ポーラログラフ法による鉄鋼中のスズの定量法*

須 藤 恵美子** 小 川 春 乃**

Emiko Sudo and Haruno Ogawa: Polarographic Determination of Tin in Iron and Steel. The method of S.W. polarographic determination of tin in iron and steel is interfered with lead, chromium, etc. The authors solved this problem by using the EDTA mask-Be(OH)₂ precipitation technique. In addition, the sensitivity of this method was increased. A procedure was recommended as follows.

0.5g of iron or steel sample was dissolved in hydrochloric acid and then nitric acid was added to oxidize ferrous ion. The solution was treated with EDTA and beryllium solution for masking of iron and others. Heating just to the boiling point, ammonia water was added until the precipitation of beryllium hydroxide completed. After cooling, the precipitation was filtered and washed with (2+100) ammonia water until the red color of Fe-EDTA chelate was disappeared. The precipitate was dissolved with 25 mL of (1+1) hydrochloric acid and the solution was transferred to a 50 mL volumetric flask. After 1 mL of 0.5 v/v % polyacrylamide(PAA) aqueous solution was added and diluted to volum, tin was determined by the S.W. polarograph (-0.3V~-0.6 V vs. Hg pool). Otherwise, instead of PAA, 10 mL of 2.5×10^{-3} M tetraphenylarsoniumchloride-50% ethanol solution might be used. In this case, tin was determined by the A.C. polarograph.

Using the 0.5 g sample, it was possible to determine 0.002% tin by the S.W. polarographic method, 0.005% tin by the A.C. polarographic method with tetraphenylarsoniumchloride-hydrochloric acid supporting electrolyte and 0.01% tin by the A.C. polarographic method with hydrochloric acid supporting electrolyte.

(Received February 10, 1964)

I. 結 言

鉄鋼中のスズの塩酸支持電解質によるク形波ポーラログラフ迅速定量法⁽¹⁾は炭素鋼, 軟鋼, 低合金鋼などに対しては迅速性, 再現性ともにすぐれているが高合金鋼のように鉛, クロムなどを比較的多量に含有する試料の場合は, 妨害元素の影響が大きく問題がある。

一方, 鉄鋼中のスズの光度定量法として, 酸化ヘマトキシリン法, フェニルフルオロン法が EDTA マスク-水酸化ベリリウム共沈法⁽²⁾⁽³⁾と併用されて良好な結果を与えており, また, キレート滴定法の前処理⁽⁴⁾に利用した例が報告されている。

そこで, ポーラログラフ法にこの EDTA マスク-水酸化ベリリウム共沈法を応用し, 妨害元素の除去とスズ濃縮による感度向上を試み, 迅速性はやや劣るが, 1 回の沈澱でよく, 操作も容易で, 感度, 再現性の点でも良好な結果を得た。

スズの定量下限は, 波高 2 cm とした場合, 試料採取量 0.5 g で, ク形波ポーラログラフでは 0.002%, 交流ポーラログラフではテトラフェニルアルソニウムクロライド (以下 TPAC)-塩酸支持電解質を用い 0.005% であった。試料採取量を多くすることによりク形波ポーラログラフの場合

0.001% まで十分精度よく定量できる。

共沈条件の検討には ¹¹³Sn によるトレーサー法を使用し, ¹¹³Sn 分離後少くとも 17.4 時間放置し ¹¹³Sn と過渡平衡に達した ¹¹³In の核異性体転移による γ 線をシンチレーションカウンタで測定した。

II. 試 薬 お よ び 装 置

スズ標準溶液 (1.00 mg Sn/mL): 金属スズ (純度 99.99%) 1.00 g を塩酸 (1+1) 200 mL に溶解し, 水を加えて 1 L とする。この溶液を 10.0 μ g Sn/mL の 3 N 塩酸溶液に稀釈して使用した。

ベリリウム溶液 (1.0 mg Be/mL): 金属ベリリウム (純度 99% 以上) 0.50 g を塩酸 (1+1) 200 mL に少しずつ加え溶解し, 水を加えて 500 mL とする。

EDTA 溶液: 2 水塩 2 ナトリウム塩の 10% 溶液とする。

ポリアクリルアミド溶液 (以下 PAA): 0.5 v/v % 溶液とする。

TPAC 溶液 (2.5×10^{-3} M): TPAC 0.1047 g を水 50 mL エチルアルコール 50 mL にとかす。

¹¹³Sn 溶液: EDTA マスク-水酸化ベリリウム共沈法により精製し, 5.19×10^4 cpm/mL 溶液とした (Sn 約 30 μ g + Be 1.0 mg/3 N-HCl mL)。

その他使用した試薬はすべて特級品である。

ポーラログラフは, 柳本製作所製高感度ポーラログラフ PA-201 型およびポーラログラフ PA-102 型を使用した。放射能測定には東芝製 γ 線-シンチレーションシングルチ

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1963 年 10 月本会名古屋大会に発表

(1) 舟阪, 土居: 学振報告 19 委, (1961), 6302.
(2) 前川, 米山, 藤森: 分析化学, 10 (1961), 335.
(3) 渡辺, 佐藤: 学振報告, 19 委, (1961), 6, 453.
(4) 若松: 分析化学, 11 (1962), 1, 151.

チャンネルスペクトロメーターを使用した。

III. 分 析 操 作

300 mL コニカルビーカーに試料 0.1~0.5 g (スズとして 10 μ g 以上) を採取し、塩酸 (1+1) 20 mL に加熱溶解後、熱時硝酸 1 mL を加え鉄を酸化する。ベリリウム溶液 10 mL, EDTA 溶液を試料採取量に応じて 8~35 mL 加え、ほとんど煮沸まで加熱し、アンモニア水を滴加し、水酸化ベリリウム沈澱を生成させる。クロム 1 mg 以上含む試料の場合は pH 3~4 に調節し、数分間煮沸してキレート在完成した後アンモニアアルカリ性にする。沈澱は 2~3 分煮沸後水冷却し、ろ過する。沈澱はアンモニア水 (2+100) で鉄キレートによる赤色がなくなるまで洗浄し、塩酸 (1+1) 25 mL を数回に分けてビーカーを洗浄した後ロート上に滴下し沈澱を溶解し、溶液は 50 mL メスフラスコに受ける。最後に脱イオン水で 2 回ビーカーとロートを洗浄しそれを加える。PAA 溶液 1 mL を添加後定容とし窒素を 10 分通じて除酸素後ク形波ポーログラフまたは交流ポーログラフ (スズ 50 μ g 以上定量を行なう (-0.3V~-0.6V 対水銀池)。PAA のかわりに TPAC 溶液 10 mL 加え交流ポーログラフ定量を行なえば 25 μ g 以上のスズの定量は可能である。除酸素に際しアルコール濃度の変化を防ぐため 10% エチルアルコール溶液のトラップを通した窒素を用いる必要がある⁽⁵⁾。交流ポーログラフでは、波高が約 2 cm 以下の場合には検量線に直線性がなく不正確となるので空実験値の測定には、ポーログラフ定量前に 50.0 μ g のスズ標準溶液を添加して、ピークの高さを測定し、定量後添加量を差引いて正確な値を求める。ク形波ポーログラフの場合には検量線の直線性はより良いが、時に悪い場合も認められ

Fig. 1 Calibration curves.

*Reco. Sens. 0.200 μ A/mm
Amp. Sens. 1/2
S.W. Volt 20 mV
Time Const. 77
Gate 27
 τ 4.4 sec
**Paral. Cap. 0 μ F
Sens. 0.2 μ Ω /mm

るので同じく定量前に、20.0 μ g のスズ標準溶液を添加す

(5) 川瀬, 小川: 分析化学, 11(1962), 1, 155.

ることが望ましい。

検量線の作成は、塩酸支持電解質の場合は、ク形波ポーログラフ法でスズ標準溶液 0~60 μ g, 交流ポーログラフ法で 0~250 μ g を 50 mL のメスフラスコにとり、PAA 溶液 1 mL を加え、塩酸を加え 3 N 塩酸溶液として定容とする。TPAC-塩酸支持電解質-交流ポーログラフ法の場合は、スズ標準溶液 0~120 μ g を 50 mL メスフラスコにとり、TPAC 溶液 10 mL を加え、塩酸を加え 3 N 塩酸溶液として定容とする。Fig. 1 に検量線を示す。

IV. 検 討 実 験

1. 沈 澱 条 件

共沈条件の検討については、すでにいくつかの報告がある^{(2)~(4)}。著者らの検討によると、EDTA のある程度の過剰はアンモニア水の増加により共沈率の低下をおさえる

Fig. 2 Effect of EDTA concentration on coprecipitation.

Fig. 3 Effect of volume of ammonia water on coprecipitation.

ことが出来ること、およびアンモニア水を必要以上に加えるとスズの共沈率の低下をまねくことが判つたので、それ

らの検討を中心として報告する。

鉄がほとんど二価で存在する場合、たとえば試料を溶解

Table 1 Effect of time to let stand after heating.

Exp.No.	N.B.S. 272 g (g)	Condition	Peak height (cm)
1	0.500	0 min after heating	4.53
2	0.500	0 min after heating	5.16
3	0.500	5 min after heating	5.18
4	0.500	5 min after heating	5.18
5	0.500	10 min after heating	5.18
6	0.500	10 min after heating	5.24
7	0.500	15 min after heating	5.29
8	0.500	15 min after heating	5.18
9	0.500	water-cooled	5.29

(A.C. polarography)

Paral. Cap. 0 μ F ; Sens. 0.2 μ Ω /mm

Fig. 4 Influence of beryllium concentration on peak height.

* Reco. Sens. 0.100 μ A/mm
Amp. Sens. 1/2
S.W. Volt 20 mV
Time Conot. 59
gate 27
 τ 4.3 sec
** Sens. 0.2 μ Ω /mm

後塩酸性で EDTA を加えると、EDTA の一部が沈澱し完全にマスク出来ない場合がある。もちろん、溶液をアンモニアアルカリ性にした後、加熱していると EDTA は再溶解し、水酸化第一鉄の沈澱も徐々に溶解する。しかし加熱時間が短かいと鉄がかなり水酸化ベリリウムの沈澱に混入するため、最初の試料溶液の鉄はキレート生成定数のより高い三価の状態にしておくことが必要である。

鉄をマスクするに必要な EDTA 量は計算量より少し過剰に存在すればよく、過剰すぎるとスズの共沈率低下をひきおこす。そこでその点に関して検討を行なった結果、Fig. 2 に示すように、鉄 0, 0.2, 0.5 g にスズ約 30 μ g (5.19 $\times 10^4$ cpm)、ベリリウム 10 mg 添加した場合、いずれの場合も計算量の少なくとも約 7 mL 過剰の 10% EDTA 溶

液まではほとんど共沈率の低下はみられなかった。

一方、EDTA を過剰に加えると、ベリリウムの水酸化

Table 2 Influence of Fe³⁺.

	Sn (μ g)	Fe (μ g)	Peak height (cm)
S.W. polarography*	50.0	0	8.5
	50.0	200	8.3
	50.0	400	8.0
	50.0	600	7.9
	50.0	800	8.1
	50.0	1000	8.1
A.C. polarography**	200	0	12.9
	200	200	12.6
	200	400	13.0
	200	600	12.9
	200	800	13.4
	200	1000	13.7

* Reco. Sens. 0.100 μ A/mm; Amp. Sens. 1/5; S.W. Volt 30 mV; Time Const 77; gate 27; τ 4.4 sec.

** Paral. Cap. 0 μ F ; Sens 0.2 μ Ω /mm

Table 3 Influence of ascorbic acid on peak height.

Sn (μ g)	Fe (mg)	Ascorbic acid (g)	Peak height (cm)
4.0	0	0	12.6
"	0	2	10.6
"	200	2	10.4
"	400	2	10.7
"	600	2	10.3

(S.W. polarography)

Reco. Sens. 0.04 μ A/mm; Amp. Sens. 1/5; S.W. Volt 30 mV; Time Const. 59; gate 27; τ 4.55 sec

物生成領域はアルカリ性側に移行し⁽⁶⁾、Fig. 3 に示すように、同条件において、鉄 0.5 g に 10% EDTA 溶液 35 mL と 55 mL を加えた場合、後者は前者に比較して約 20 mL 過剰のアンモニア水を加えないと、熱時水酸化ベリリウムの沈澱が完成しない。また、Fig. 3 に示すように、一定量の EDTA を添加した場合、アンモニア水を増加するにしたがつてスズの共沈率の低下が見られた。これは過剰のアンモニア水により水酸化スズの一部がスズ酸アンモニウムに移行し、それが水溶性のために共沈が不完全になるものと考えられる。以上の結果から考えると明らかに水酸化ベリリウムの沈澱が認められたらアンモニア水の添加を止める必要がある。

アンモニア水を過剰に加えない場合、熟成に際しアンモニア揮散によるスズの再溶解が考えられるので、煮沸を 6 分および 12 分続けて行なった場合の共沈率について検討した結果それぞれ 99.7, 100.5% の共沈率が得られたので過剰のアンモニア水の必要性は認められなかった。

熱時ろ過を行なうと迅速であるが、沈澱の生成が不完全なため一部ろ液中に逃げ、ろ過後ろ液中に水酸化ベリリウムの生成によるにごりが見られる。そこで B.C.S 標準試料 No. 272 g を用いて放冷および水冷の効果の検討を行なつ

(6) P.I. Brewer: Analyst, 77(1952), 539.

た結果、Table 1 に示すように、ほとんど実験誤差範囲に入るが、放冷とともにやや波高が増加しているのが見られ

Table 4 Influence of coexisting elements on determination of tin. (Sn taken 40.0 μ g)

Element	Added (μ g)	Sn found (μ g)	Error (μ g)
Pb	2.5	41.2	+ 1.2
	5.0	43.5	+ 3.5
	10.0	43.6	+ 3.6
	15.0	47.6	+ 7.6
	20.0	50.9	+10.9
As ³⁺	25	42.6	+ 2.6
	50	43.3	+ 3.3
	100	43.9	+ 3.9
	300	44.4	+ 4.4
	500	42.7	+ 2.7
Cu	100	40.0	- 0.0
	200	39.6	- 0.4
	300	39.2	- 0.8
	500	39.2	- 0.8
	1000	38.8	- 1.2
V ³⁺	50	40.2	+ 0.2
	100	41.4	+ 1.4
	200	41.8	+ 1.8
	400	44.8	+ 4.8
	600	46.2	+ 6.2
Cr ³⁺	1000	40.5	+ 0.5
	2000	42.1	+ 2.1
	3000	43.8	+ 3.8
	4000	45.1	+ 5.1
	5000	47.5	+ 7.5
Mo ⁶⁺	1000	39.7	- 0.3
	2000	38.6	- 1.4
	3000	38.5	- 1.5
	4000	37.1	- 2.9
	5000	36.5	- 3.5

る。exp.no.1 はかなりの程度にベリリウムが、ろ液中に逃げた場合であり、以上の実験結果から考えると、スズの損失はベリリウムの損失に比較し、かなり少ないようである。故に迅速を重んずる場合は水冷せず熱時口過を行なつてもほとんど問題はない。

2. ポーラログラフ定量

ベリリウムの還元波は -1.8 V 対 S. C. E. であるので、ピーク電位の点でベリリウムの共存は問題ないが、多量に存在すると液の粘度に影響を与える。そこで塩酸支持電解質-ク形波ポーラログラフ定量、および TPAC-塩酸支持電解質-交流ポーラログラフ定量の場合についてそれぞれベリリウム量の影響を検討した結果、Fig. 4 に示通り、前者は少なくとも 20 mg の共存は問題なく、後者の場合は 15 mg まで波高は一定で、それ以後ではやや低値を示した。

第二鉄イオンは水銀と反応するために多量に存在すると波形を乱し妨害を与える。本法において水酸化ベリリウム

沈澱を希アンモニア水で 3 回洗浄した場合、数 10~数 100 μ g の鉄が吸着されて来た。そこで鉄の影響について検討し

Table 5 Effect of EDTA mask-Be(OH)₂ coprecipitation on determination of tin.

Element	Added (mg)	Sn taken (μ g)	Sn found (μ g)	Error (μ g)
Pb	10	50.0	50.2	+ 0.2
	20	"	50.6	+ 0.6
	30	"	50.2	+ 0.2
	40	"	50.8	+ 0.8
	50	"	53.0	+ 3.0
Cr ³⁺	5	50.0	51.5	+ 1.5
	10	"	49.8	- 0.2
	15	"	50.0	0
	20	"	49.2	- 0.8
	25	"	51.0	+ 1.0
Cu	5	60.0	61.4	+ 1.4
	10	"	59.6	- 0.4
	15	"	59.0	- 1.0
	20	"	60.5	+ 0.5
	25	"	60.3	+ 0.3
V ³⁺	1	60.0	60.0	0
	2	"	59.7	- 0.3
	3	"	59.9	- 0.1
	4	"	60.1	+ 0.1
	5	"	58.6	- 1.4
Mo ⁶⁺	5	60.0	57.7	- 2.3
	10	"	58.8	- 1.2
	15	"	59.0	- 1.0
	20	"	58.8	- 2.0
	25	"	58.8	- 2.0
As ³⁺	1	60.0	59.3	- 0.7
	2	"	60.9	+ 0.9
	3	"	60.0	0
	4	"	59.0	- 1.0
	5	"	61.4	+ 1.4
	10	"	59.7	- 0.3
	15	"	57.7	- 2.3
	20	"	62.9	+ 2.9
	25	"	67.0	+ 7.0

Table 6 Recovery of tin

N. B. S. 130 a (g)	Sn taken (μ g)	Sn found (μ g)
0.500	40.0	41.2
"	"	40.6
"	"	40.1
"	"	41.7
"	"	39.9
"	"	39.9
"	"	40.4
"	"	41.8
"	"	39.9
"	"	40.2
Average		40.6
Standard deviation		± 0.74
% of standard deviation		1.8%

た結果 Table 2 に示すように、3N 塩酸支持電解質を用いた場合、ク形波ポーラログラフでは、始めやや減少し、あと 1 mg までほとんど変化を示していないが、交流ポーラログラフの場合は 600 μ g までは変化なく、それ以上で

(7) W. Nemula and M. Michalski: Collection, 5 (1933), 436.

は増加を示している。沈澱を十分に洗浄すればいずれの場合もほとんど問題はない。明らかに多量の鉄が混入した場

銅 25 mg, バナジウム (III) 5 mg の検討範囲においていずれも完全に妨害を除去した。ヒ素 (III) は 10 mg まで影響

Table 7 Determination of tin in the standard samples.

Method	S.W. polarography		A.C. polarography (3NHCl)				A.C. polarography (3NHCl-5×10 ⁻⁴ M TPAC)	
	N.B.S. 36 a (0.011%)	N.B.S. 130 a (—)	B.C.S. 272 (0.020%)	B.C.S. 273 (0.06%)	B.C.S. 274 (0.020%)	B.C.S. 275 (0.040%)	N.B.S. 36 a (0.011%)	B.C.S. 272 (0.020%)
Sample taken (g)	0.500	1.00	0.500	0.300	0.500	0.500	0.500	0.500
1	0.010 ₇	0.0012 ₅	0.017 ₀	0.064 ₇	0.020 ₂	0.036 ₇	0.009 ₉	0.017 ₅
2	0.010 ₉	0.0012 ₉	0.017 ₀	0.063 ₇	0.020 ₂	0.036 ₃	0.010 ₀	0.017 ₃
3	0.010 ₈	0.0012 ₇	0.017 ₉	0.064 ₇	0.020 ₅	0.036 ₄	0.010 ₀	0.017 ₀
4	0.010 ₆	0.0012 ₅	0.017 ₃	0.065 ₀	0.020 ₈	0.037 ₀	0.010 ₀	0.018 ₂
5	0.010 ₈	0.0013 ₇	0.017 ₈	0.064 ₀	0.020 ₅	0.035 ₆	0.009 ₉	0.018 ₆
6	0.010 ₅	0.0012 ₄	0.018 ₀	0.064 ₅	0.020 ₇	0.036 ₃	0.009 ₈	0.017 ₉
7	0.010 ₅	0.0013 ₃	0.017 ₆	0.065 ₃	0.020 ₃	0.036 ₄	0.010 ₀	0.016 ₉
8	0.010 ₆	0.0012 ₄	0.017 ₈	0.065 ₃	0.020 ₉	0.036 ₅	0.010 ₀	0.018 ₀
9	0.010 ₅	0.0012 ₅	0.017 ₇	0.064 ₅	0.020 ₈	0.036 ₀	0.010 ₀	0.018 ₅
10	0.010 ₆	0.0012 ₇	0.019 ₁	0.066 ₄	0.021 ₂	0.037 ₆	0.009 ₈	0.017 ₈
Average (%)	0.010 ₆	0.0012 ₈	0.017 ₇	0.064 ₃	0.020 ₆	0.036 ₄	0.009 ₉	0.017 ₈
Standard deviation (%)	1.4×10 ⁻⁴	4.3×10 ⁻⁵	6.0×10 ⁻⁴	7.6×10 ⁻⁴	3.1×10 ⁻⁴	5.7×10 ⁻⁴	0.9×10 ⁻⁴	5.9×10 ⁻⁴
% of standard deviation	1.3	3.4	3.4	1.2	1.0	1.6	0.9	3.3

合は、1~2 g の一定量のアスコルビン酸を添加して鉄を還元すればよい。この場合に Table 3 示すように、アスコルビン酸 2 g を添加した場合明らかに波高の減少が見られるので同量のアスコルビン酸を検量線の作成においても添加する。TPAC-塩酸支持電解質を用いる場合は鉄はほとんど問題ない⁽⁵⁾。

3. 妨害元素

ポーラログラフ定量の際にピーク電位の点から妨害する元素には、鉛、ヒ素 (III)、銅、バナジウム (III)、クロム (III)、モリブデン (VI) があり、試料を溶解後直接ポーラログラフ定量を行なう場合は、試料によつてはいずれも問題となる元素である。そこで妨害の程度について検討を行なった結果 Table 4 に示す結果を得た。鉛は μg 程度で妨害を与え、ヒ素 (III)、銅、バナジウム (III) は数 100 μg 程度で妨害し、クロム (III)、モリブデン (VI) は mg 程度で明らかに妨害した。

つぎに試料溶解後 EDTA マスク-水酸化ベリリウム共沈法を併用した場合のこれらの元素の影響を検討した結果、Table 5 に示すように、鉛 40 mg、クロム (III) 25 mg、

しないが、それ以上では若干正の誤差を与えている。モリブデン (VI) は検討範囲でいずれの場合もやや低値を示した。モリブデンがポーラログラフ測定試料溶液中に混入した場合は Table 4 に示すように負の誤差を与える。一方モリブデンが試料溶液に存在する場合塩酸をろ紙上から滴下して水酸化ベリリウムの沈澱を溶解した後、ろ紙上に塩酸では溶解しない青色の不溶性残渣を残す場合があることが認められた。これにスズが吸着されるのかまたは、これがスズとの不溶性物質生成によるものかは明らかでないがスズの低値の原因の一つと思われる。

V. 回収値および標準試料の分析

N.B.S. 標準試料 No. 130 a 0.500 g に標準スズ 40.0 μg 添加して、ク形波ポーラログラフ定量法を用いて回収値を求めた。Table 6 に示すように良好な結果が得られた。

そこで各種標準試料についてク形波ポーラログラフ定量および交流ポーラログラフ定量を行なった。とくに N.B.S. 標準試料 No. 130 a (鉛 0.228%) はスズ含有量が少なかつたために試料採取量 1.00 g、10% EDTA 溶液 70 mL を使用した。以上の結果を Table 7 に示す。