微分パルスポーラログラフにおける極大波を用いた微量アンチモン(III)の定量

(1983 年 4 月 1 日 受 理)

長谷部 清*・蠣崎 悌 司・田 中 俊 逸・吉 田 仁 志

微分パルスポーラログラフ法において、アンチモン(III)は、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ シュウ酸溶液中で、アンチモン(0)への還元による極大波を現わす。この極大波を利用して微量のアンチモンを定量するための基礎的諸条件を検討した。

$1 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ アンチモン(III)のピーク電位は -0.23 V vs. SCE にあり、ピーク半値幅はパルス電圧が 100 mV のとき 56 mV であった。ピーク波高は pH に依存し、pH 2.0~2.5 の範囲において一定かつ最大であった。極大波は界面活性剤の共存によりいちじるしく減少し、アンチモン(III)の濃度が $0.1 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ から $1 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の範囲において原点を通る良好な直線関係が得られた。日間のくり返し相対標準偏差は、 2.52% ($n=25$) であり、検出限界は $0.01 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($k=2$, 信頼水準 97.2%) であった。確立した諸条件のもとに、市販試薬の硝酸カドミウム四水和物中の微量アンチモンを定量した。

1 緒 言

微量アンチモンの定量法としては、トリフェニルメタンから誘導される種々の色素、たとえばローダミンB、メチルバイオレット、ブリリアントグリーンを用いる吸光光度法がある。これらの吸光光度法は発色操作が繁雑であるために、定量にいたる操作を十分に規定しなければならない。また試薬や測定対象である呈色錯体の安定性が定量の精度を大きく支配する。

他方、微分パルスポーラログラフ法によるアンチモンの定量法^{1)~4)}は、吸光光度法⁵⁾、フレイム原子吸光法⁶⁾、フレイム原子発光法、フレイム原子蛍光法、誘導結合プラズマ発光法⁷⁾などにくらべ比較的感度も高く、定量操作も簡便である。加えて装置や定量操作に要する経費も安価であるなどの利点を有する。

微分パルスポーラログラフ法は、とくに測定電流が電極反応に関与する電子数 n の二乗に比例するので多電子反応であればあるほど、感度の面できわめて有利である⁸⁾。著者らは、さきにテル

ル(IV)について接触極大波を利用することで、定量感度および分離能を増大させ得ることを報告した⁹⁾。極大波の電流値は、通常の拡散律速の限界電流にくらべて約十倍、場合によっては百倍にも達する。したがって、定量分析にはほとんど利用されることがなかった極大波を微量分析に用いることは、定量感度の増大をもたらすばかりでなく、共存する不純物の影響を最小限にとどめることができるなどの利点がある。

本法では、アンチモン(III)が塩酸溶液中で拡散律速の波(微分パルス法(DP mode)では対応するピーク)を与えるのに対してシュウ酸溶液中で顕著な極大波(DP modeにおいても以後これを極大波という)を現わすことを見だし、その極大波をもとにアンチモン(III)の微量定量を目的として基礎条件を検討した結果、良好な感度、分離および精度を得ることができた。さらに、本法の応用として試薬、硝酸カドミウム中のアンチモンを酸化マンガン(IV)共沈分離法を用いて多量のカドミウムから分離し、極大波を利用してその微量定量を行なった。以下にその結果を報告する。

2 実 験

2.1 装 置

パルスポーラログラフ測定は、柳本製ボルタンメトリック・アナライザー P-1000 と理化電機製 X-Y レコーダー RW-101 を用いて行なった。電解系は滴水水銀電極、水銀池対極および飽和カロメル電極からなり、滴水水銀電極の特性はつぎのとおりである。

自然滴水時間 $t_d = 4.29 \text{ s}$ ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ シュウ酸中で開回路において)

9) K. Hasebe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52, 1056(1979).

北海道大学理学部化学科, 060 札幌市北区北 10 条西 8 丁目

1) E. Temmerman, F. Verbeek, *Anal. Chim. Acta*, 43, 263(1968).

2) J. Lexa, K. Šfulik, *Talanta*, 29, 1089(1982).

3) P. Lanza, *Anal. Chim. Acta*, 146, 61(1983).

4) C. McCrory-joy, J. M. Rosamilia, *ibid.*, 142, 231(1982).

5) 無機応用比色分析編集委員会編, “無機応用比色分析 4”, 共立 (1975) p. 463.

6) 不破敬一郎, 下村 滋, 戸田昭三, “最新原子吸光分析, 原理と応用 (II 元素各論)”, 廣川書店 (1980) p. 565.

7) V. A. Fassel, R. N. Kniseley, *Anal. Chem.*, 46, 1110A (1974).

8) J. Osteryoung, K. Hasebe, *Rev. Polarogr. (Jpn.)*, 22, 1(1976).

流出速度 $m=2.261\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$

水銀だめの高さ $h=82\text{cm}$

ポーログラフ供試液は、溶存酸素の妨害をさけるために、測定中も高純度窒素ガスを蒸留水を入れたトラップを介して通気した。

またポーログラフ波の温度依存性を検討する場合を除いて、ポーログラフ測定は $25\pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽中に行なった。pH の測定は日立-堀場 M-7 型 pH メーターを用いて行なった。

2.2 試薬

アンチモン(III)標準溶液は、金属アンチモン(和光純薬工業製、純度 99.999%) の 2.0427g を 40cm^3 濃硫酸に加熱溶解し、冷却後 $6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩酸溶液で 500cm^3 とした。この溶液を必要に応じて適宜希釈して用いた ($3.356\times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Sb(III))。

その他の試薬は、特級またはそれに準ずるものを使用した。水銀は、常法により精製したものを用いた。水は、脱イオン蒸留水をさらに非沸騰型蒸留装置(藤原製作所, HF-200)により精製した。

3 結果と考察

3.1 支持電解質の影響

アンチモン(III)は、種々の支持電解質中で直流法による極大波を生じることが知られている¹⁰⁾¹¹⁾。 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ シュウ酸溶液(pH 2.2) 中におけるアンチモン(III)は、ノルマルパルス法(NP mode)でも典型的な極大波を示すが、微分パルス法では、 $5\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上の濃度になると逆S字型の山と谷をとまう典型的な微分パルスポーログラムを与える。アンチモン(III)の濃度が低くなるにしたがって、負電位側の極小部分(谷の部分)は徐々に消失する。図1に典型的なポーログラムを示す。

支持電解質として $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上の塩酸を使用した場合、約 -0.1V 付近にあるアンチモン(III)のピークは水銀の溶出波と重なるため、ピーク波高を正確に測定することが困難になる。これに対して、シュウ酸を支持電解質とした場合、アンチモン(III)のピークは約 -0.23V に現われ、 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩酸中の波高にくらべてピーク波高は約十倍も大きく、水銀の溶出波の影響を受けない。

従来、アンチモン(III)のポーログラフ定量には、支持電解質として $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上の塩酸が推奨されている。Verplaetse ら¹²⁾はアンチモン(III)のサイクリックボルタンメトリーにおよぼすハロゲン化物およびチオシアン酸イオンの触媒的影響について検討した。電気的な触媒効果はヨウ化物イオンがもっとも大きく、臭化物、チオシアン酸、塩化物イオンの順に小さくなり、触媒効果を示すのは配位子橋かけ機構を形成するためであろうと結論した。また一定の配位子濃度で酸の濃度を増加させると、電極反応の速度定数が増大するとも述べている。すなわち、滴水銀電極でのアンチモン(III)の還元はハロゲン化物イオンなどの存在で可逆的に進行するとした。そこで Verplaetse らの考えにした

Fig. 1 Differential pulse polarogram of antimony(III) in $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ oxalic acid

Depolarizer concentration : $0.1\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Sb(III), Drop time, t_d : 3 s, Scan rate, v : $2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, Modulation amplitude, ΔE : -100mV , Temperature : $25\pm 0.1^\circ\text{C}$

Table 1 Effect of $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ carboxylic acid on DP peak of antimony(III)

Carboxylic acid ^{a)}	Peak current/ μA
Oxalic acid	0.252
Tartaric acid	0.045
Malonic acid	0.036
Citric acid	0.036
Glycine	0.033
Succinic acid	0.023
Iminodiacetic acid	0.024
Maleic acid	0.019

Depolarizer concentration : $1\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Sb(III)

a) Adjusted to pH 2.0~2.5 with HCl or H_2SO_4 .

がって、この点について検討したが、ヨウ化物イオンの共存下でのアンチモン(III)のポーログラムは、ヨウ化物イオンと水銀の酸化波とアンチモン(III)の還元波が併合し、ピーク電流を測定することができず、支持電解質として好ましくない。

塩化物イオンについても、すでに述べたように、支持電解質としては不適当であった。そこで、シュウ酸および数種のカルボン酸について支持電解質の適否を検討した。結果を表1に示す。

表1からも明らかなように、シュウ酸がこれらの支持電解質のうち最適であった。支持電解質の濃度について、通常 $0.1\sim 1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ がよく用いられているが、交流法や微分パルスポーログラフ法では復極剤濃度が一般に低いため比較的希薄な濃度の支持電解質を利用できることがわかっている。とくに、Osteryoung ら¹³⁾によれば、パルスポーログラフ法で、セル抵抗が

13) E. P. Parry, R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, 37, 1634 (1965).

10) B. Breyer, H. H. Bauer, "Alternating Current Polarography and Tensammetry", Interscience Publishers Inc. (1963) p. 137.

11) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, "Polarography", Interscience Publishers Inc. (1952) p. 547.

12) H. Verplaetse, P. Kiekens, E. Temmerman, F. Verbeek, *Talanta*, 28, 431(1981).

Fig. 2 Effect of oxalate buffer concentration on DP peak current

Conditions are the same as in Fig. 1 except $1 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Sb(Ⅲ).

Fig. 3 Effect of modulation amplitude on DP peak current and the peak half width, $W_{1/2}$

Conditions are the same as in Fig. 2 except $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ oxalate buffer.

2000 Ω 以下であれば、電極反応に支障をきたさず、支持電解質として十分使用に耐えると報告している。また交流ポーログラフ法¹⁴⁾やパルスポーログラフ法¹⁵⁾でも実際に $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 程度の希薄な支持電解質を適用できることが明らかにされた。希薄な支持電解質を利用する利点は、共存する復極剤のそれぞれのピークが十分に分離し電流値が正確に測定できるようになること、試薬からの汚染を最小限に押えることができることである。

図2にアンチモン(Ⅲ)の DP ピーク電流値とシュウ酸-シュウ酸カリウム緩衝溶液濃度の関係を示す。シュウ酸緩衝溶液の濃度に大きく依存されるが $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 程度あればピーク電流値も大きく、また波形も安定している。この溶液において、アンチモン(Ⅲ)のピーク電流値におよぼす滴下水銀電極と水銀池対極の電極間距離の影響を検討した結果、0.5~2.5 cm の範囲において、ピーク電位およびピーク電流値とも変化は認められなかった。また $1 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ アンチモン(Ⅲ)を含む $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ シュウ酸緩衝溶液の電導度を測定した結果、溶液抵抗は $320 \Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ であり、Osteryoung ら¹³⁾が報告している値に対しても十分に小さく、このポーログラフ試液は十分高い電気伝導度を有するといえる。

また、pH の影響について、 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ シュウ酸-シュウ酸カリウム緩衝液および $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ シュウ酸を含む $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ギ酸-ギ酸ナトリウム緩衝溶液を用いて、 $1 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ アンチモン(Ⅲ)の DP ピーク電流値におよぼす影響を検討した。

両緩衝溶液中におけるアンチモン(Ⅲ)の還元によるピーク電流値は、ともに等しく、pH 2.0~2.5 の範囲において一定かつ最大であった。また pH が 2.5 よりも大きくなると電流値は減少するが、この原因はアンチモン(Ⅲ)の水酸化物の沈殿生成などと、溶存化学種の変化によると考えられる。以上の結果から、電解液の構成をできるかぎり単純にするために、pH を 2.0~2.5 に調

整した $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ シュウ酸あるいは $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ シュウ酸緩衝溶液を支持電解質として用いることにした。

3.2 パルス電圧の影響

アンチモン(Ⅲ)のピークに対するパルス電圧の関係を図3に示す。

一般に、パルス電圧が大きいほどピーク電流値も大きく、感度はよくなる⁹⁾¹⁶⁾。したがって電極反応が可逆系であるか、非可逆系であるかを問わず、定量を主眼とする場合には、50 mV あるいは 100 mV などの大きなパルス電圧を用いる方がよい。

図3からも明らかなように、ピーク電流値はパルス電圧の増加にともなって指数関数的に増大する。また、ピーク高さの2分の1の点における電位幅であるピーク半値幅は、パルス電圧の増加にともなって減少し、パルス電圧が -100 mV のとき、それは 56 mV であった。本法においてパルス電圧を -100 mV とすることで分解能の低下を招くことなく、高い感度を得ることができる。

3.3 掃引速度の影響

アンチモン(Ⅲ)の還元ピーク電流値におよぼす掃引速度の影響を図4に示す。

掃引速度が遅ければ遅いほど、十分な感度と再現性を期待できるが、掃引速度が遅くなると分析に要する時間もそれだけ長くなる。ピーク半値幅は掃引速度の増大にともなって広がり、掃引速度の増大は、分解能の低下を招くことになる。それゆえ、アンチモン(Ⅲ)の濃度が $0.5 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 程度であれば、掃引速度は $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ が便宜的に都合がよいが、しかし、 $0.05 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のような希薄な濃度では掃引速度として $0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ を用いる方がよかった。

3.4 温度依存性

アンチモン(Ⅲ)の還元による微分パルスピーク電流値の温度依存性を 5~45°C の範囲において検討した結果、30°C 以下での相

14) T. Kambara, K. Hasebe, *Rev. Polarogr. (Jpn.)*, 14, 186(1967).

15) D. D. Gilbert, *Anal. Chem.*, 37, 1102(1965).

16) K. Hasebe, J. Osteryoung, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 2294(1978).

Fig. 4 Effect of scan rate on DP peak current of antimony(III)

Conditions are the same as in Fig. 2 except scan rate.

Table 2 Effect of maximum suppressor on DP peak of antimony(III)

	Concn. 10 ⁻⁴ %	Sb(III) concn.	
		0.1 $\mu mol \cdot dm^{-3}$	1 $\mu mol \cdot dm^{-3}$
Triton X-100	None	100 ^{a)}	100 ^{a)}
	1	95	95
	5	72	79
	10	15	41
	50	—	8
Gelatin	None	100 ^{a)}	100 ^{a)}
	1	100	98
	5	98	94
	10	98	89
	50	46	49

a) Relative value against the peak current without the maximum suppressor. Conditions are the same as in Fig. 1 except Sb(III) concentration.

対温度係数は 25°C において 0.826%・°C⁻¹ であったが、30°C 以上では負の相対温度係数 (-0.80%・°C⁻¹) であった。このことは温度の上昇にともなって吸着率が減少していること (ピーク波高が増加しないという特異性) を示すものであり、アンチモン(III) (おそらくシュウ酸錯体) が電解還元を受けたのち、還元体が選択的に吸着される。したがって還元生成物の吸着により遊離されるエネルギー分だけ還元反応が促進されるために、温度係数が負になる。吸着の評価の規範はピーク波高への界面活性剤の影響によっても説明できた。

3.5 界面活性剤の影響

ポーラログラフ極大波は、通常種々の界面活性剤の添加によって抑制されるが、本法は、アンチモン(III)の定量に極大波を利用しているため、界面活性剤の影響についてとくに検討した。結果を表 2 に示す。

0.1 mol・dm⁻³ 硝酸カリウムを支持電解質として、1 $\mu mol \cdot dm^{-3}$ カドミウム(II)を含む供試液に、最終濃度として 0.01% のゼラチンを含む場合と含まない場合について、カドミウム(II)のピー

Table 3 Effect of coexisting ions on DP peak of antimony(III)

Species	Added as	Concn./ $\mu mol \cdot dm^{-3}$	Recovery/%
As(III)	Sodium arsenite	200	106
Cd(II)	Acetate	1000	97
Co(II)	Acetate	1000	99
Cu(II)	Acetate	200	101
Fe(III)	Acetate	500	92
Mo(VI)	Ammonium molybdate	1	111
Ni(II)	Acetate	1000	100
Pb(II)	Acetate	5	112
Ti(IV)	Oxalate	10	110
Tl(I)	Nitrate	10	107
Zn(II)	Acetate	1000	99
Cl ⁻	Sodium salt	4000	91
ClO ₄ ⁻	Sodium salt	4000	88
NO ₃ ⁻	Sodium salt	4000	86
SO ₄ ²⁻	Sodium salt	5000	94

Conditions are the same as in Fig. 1 except 1 $\mu mol \cdot dm^{-3}$ Sb(III).

ク電流値の平均値に差があるかどうか、 F 検定および t 検定を行なって検討した結果、($F_0=2.33 < F(3, 3, 0.025)=15.4$, $t_0=2.21 < t(4, 0.05)=2.776$), バラツキおよび平均値の差は認められなかった。これに反して、表 2 に示すように、アンチモン(III) ピークは界面活性剤により多大の影響を受けることから、アンチモン(III)のピークが極大波としての性質を示す一つの証拠となりうる。また、界面活性剤の添加によって電極界面がそれによりおおわれるために、アンチモン(III)の吸着を阻害し、そのピーク電流値を減少させるといえる。ただし、アンチモン(III)の吸着を確かめるためには、電気毛管曲線や電流-時間曲線からの情報が必要であるが、復極剤濃度が低いために確認できなかった。したがって、既報⁹⁾と同じく、定量操作では界面活性剤の混入に注意を払う必要がある。

3.6 共存イオン影響

0.01 mol・dm⁻³ シュウ酸中でのアンチモン(III)のピーク電流値におよぼす種々の金属陽イオンおよび陰イオンの影響を表 3 に示す。アンチモン(III)濃度を 1.00 $\mu mol \cdot dm^{-3}$ とし、これに対して金属イオン濃度をモル比で 1000 倍量まで加えた。

カドミウム(II)、コバルト(II)、ニッケル(II)および亜鉛(II)については、それらのピーク電位がアンチモン(III)のピーク電位に対して十分離れているために 1000 倍量の共存でも波高に影響を与えなかった。ヒ素(III)の還元ピークはアンチモン(III)のピーク電位とほとんど同じであったが、波高の増加は 200 倍量でも微かであった。このことは、アンチモン(III)が電極過程で吸着によると考えられる極大現象をとまなうのに対して、ヒ素(III)はこの電解系において極大現象を示さないことを意味する。銅(II)および鉄(III)はアンチモン(III)よりも正電位で還元されるため残余電流が大きく変動し、アンチモン(III)の還元電流の評価が困難になるので、多量の共存は妨害となる。鉛(II)、チタン(IV)およびタリウム(I)はアンチモン(III)の還元ピークと接近しているために 5~10 倍モルでも妨害する。また、モリブデン(VI)の 5 価への還元ピーク電位がアンチモン(III)のそれとほとんど等しいために、等モルでも波高が増加した。陰イオンについては、4000~5000 倍量の共存下で波高に影響をおよぼすものがあるが、重金属イオン

に比較して、その影響は小さい。

3.7 検量線

これまでに得られた諸条件にしたがって、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ シュウ酸溶液中での $0.1 \sim 1.0 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ アンチモン(Ⅲ)の微分パルスポーラログラムを記録した。ピーク電流値と濃度の間には、原点を通る良好な直線関係が成立し、最小二乗法による回帰直線はつぎの関係式で表わされる。相関係数は $0.996 (n=24)$ であった。

$$i_p = 0.258 \times C - 0.001$$

i_p : 微分パルス法によるピーク電流値 (μA).

C : Sb(Ⅲ) 濃度 ($\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

$1 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ アンチモン(Ⅲ)の1日のくり返し相対標準偏差は、 2.52% ($n=25$) であり、最適条件下での検出限界は $0.01 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ である ($k=2$, 危険率 2.8%)¹⁷⁾。

供試液調製後の放置時間に対するピーク波高の変化について検討した。アンチモン濃度 $1 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の供試液を $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽に放置し、ピーク波高の放置時間依存性を $0 \sim 300$ 分間にわたって追跡した。ピーク波高の相対標準偏差は 0.79% ($n=12$) で、放置時間による波高変化はない。

3.8 分析的応用

本法の実用性を確かめるために、市販の特級および一級試薬の硝酸カドミウム中の微量アンチモンの定量を行なった。

試料中の微量アンチモンは、酸化マンガン(Ⅳ)共沈法¹⁾¹⁸⁾¹⁹⁾を用いて、多量のカドミウムから分離した。酸化マンガン(Ⅳ)共沈分離法によるアンチモンの回収率を、酸化マンガン(Ⅳ)共沈法によってアンチモンを除去したカドミウム溶液に既知量のアンチモン(Ⅲ)を添加して検討した。結果を表4に示す。酸化マンガン(Ⅳ)共沈分離法は、操作が比較的簡単であり、1回の共沈操作でアンチモンを十分定量的に回収できることがわかった。

以下に定量操作の手順を示す。

十分に乾燥した試料 ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) を約 10 g 精秤し、 $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硝酸溶液約 1.3 cm^3 添加したのち 130 cm^3 の水を加えて溶解する。 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 過マンガン酸カリウム溶液を 0.75 ml 加えて加熱沸騰させる。つづいて、 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硝酸マンガ(Ⅱ)溶液を 1.5 cm^3 加えて2分間沸騰させ、さらに 1 cm^3 硝酸マンガ(Ⅱ)溶液を加えて再度2分間沸騰させて、酸化マンガ(Ⅳ)の沈殿を熟成させる。液温が $50 \sim 60^\circ\text{C}$ になったとき、沈殿をミリポアフィルター (BDWP 02500) で濾過分離する。フィルター上の沈殿を 6% 亜硫酸水 20 ml で溶解し、溶液とする。この溶液を約 60°C で30分間加温し、ふたたび亜硫酸水 10 cm^3 を添加して蒸発乾固するまで加温する。このとき三酸化硫黄の白

Table 4 Recovery of antimony(Ⅲ) added to prepurified cadmium nitrate

Sb(Ⅲ) added μg	Sb(Ⅲ) found μg	Recovery ^{a)} %
1.08	1.07	99.0
0.810	0.837	103.3
0.540	0.513	95.0
0.270	0.259	95.9

a) Recovery when Sb(Ⅲ) was added to prepurified chemicals after Sb(Ⅲ) was removed by use of manganese(Ⅳ) oxide coprecipitation method.

Table 5 Determination of antimony in $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Grade	Found/ppm		
Analytical reagent, lot A	0.026	0.025	0.023
Analytical reagent, lot B	0.038	0.039	0.037
Extra pure	0.031	0.030	0.029

Sample amount used : 10 g .

煙が生じなくなるまで加温する。放冷後、残留物を $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ シュウ酸溶液 5 cm^3 で溶解し、この溶液を 10 cm^3 メスフラスコに定容とする。このポーラログラフ供試液を除酸素したのち、これまで得られた諸条件をもとにアンチモン(Ⅲ)の還元電流を測定し、検量線あるいは標準添加法によりアンチモンを定量する。

本法の操作により市販の試薬(硝酸カドミウム)を分析した結果を表5に示す。同じ特級試薬であっても製造番号が異なると、アンチモン含量が異なることと、特級試薬であるからといって一級試薬よりもアンチモン含量が少ないとはかぎらないということが示された。これらの試料を他の方法によって分析し比較して検討することはしなかった。吸光光度法によりこれらの試料を分析しようとするれば、1試料につき約 100 g の硝酸カドミウムが少なくとも必要になるからである。加えて、すでに述べたように、アンチモン(Ⅲ)の既知量を用いた酸化マンガン(Ⅳ)共沈分離法の回収率が十分定量的であること。さらに、共存するイオンのうち、同程度の共存で妨害のいちじるしいものは、鉛(Ⅱ)とモリブデン(Ⅵ)であるが、鉛(Ⅱ)は亜硫酸イオンの酸化により生成される硫酸イオンによって難溶性の硫酸鉛が沈殿するため除去でき、モリブデン(Ⅵ)はアンチモンとともに共沈する可能性はあるが、得られたポーラログラムのピーク半値幅に変化がないことから、モリブデンの共存はきわめて少ないと推測されることなどによる。

終りに、本研究は文部省科学研究助成金によって行なったものであり、記して謝意を表する。

(1983年2月, 日本分析化学会・日本化学会両北海道支部1983年冬季研究発表会(一部)発表)

17) 河口広司, ぶんせき, 1982, 2.

18) 後藤秀弘, 池田重良, 渡辺四郎, 分析化学, 3, 320(1954).

19) M. G. Tamba, N. Vantini, Analyst, 97, 542(1972).

Determination of Trace Antimony with the Maximum Wave in Differential Pulse Polarography

Kiyoshi HASEBE*, Teiji KAKIZAKI, Shun-itu TANAKA
and Hitoshi YOSHIDA

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido
University; Kita-ku, Sapporo-shi 060 Japan*

A differential pulse polarographic method by use of the maximum wave observed by D.C. mode has been studied for the determination of antimony. Well-defined differential pulse polarographic peak of Sb(III) is observed in $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ oxalic acid solution of pH 2.0~2.5 in the potential range from -0.1 to -0.4 V vs. SCE. The peak current is much larger than a diffusion-controlled one, being proportional to the concentration of Sb(III) between 1.00×10^{-7} and $1.00 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ under the representative sets of good conditions. The relative standard deviation was 2.52% ($n=25$) for $1 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ level of Sb(III) determination, calculated detection limits being $0.01 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($k=2$, confidence level 97.2%). The method was applied to the determination of Sb in the commercially available chemicals, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, by the combined use of manganese dioxide coprecipitation. The presence of Cd(II), Co(II), Ni(II), and Zn(II) did not interfere with the determination of Sb(III) to a extent of mole ratio of 1000 to 1. The presence of 200-fold As(III) and Cu(II), having the peak potential near the one of Sb(III), interfered the Sb(III) determination. The coexistence of Mo(VI) and Pb(II) showed serious interference.