- 12) N. Tanaka and M. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Japan, **24**, 132 (1951).
 13) J. E. B. Randles, Discussions Faraday Soc.

- 1947, 11.
 14) L. Gierst and Andre L. Juliard, J. Phys. Chem. **57**, 701 (1953).

寄 書

定電位電解法によるビスマスおよび カドミウム地金の分析方法*

森本良雄・齊加實彦・長尾三省・鈴木福之輔**

最近定電位電解法の研究が種々紹介され、また各種の自動定電位電解装置が市販されている。筆者等はビスマス地金およびカドミウム地金中の不純分の定量に定電位電解法を応用し、主成分を除去したる残存電解液について、微量成分をポーログラフ法によつて定量を行い良好な結果を得のでここに報告する。

1. ビスマス地金中の鉛、砒素、アンチモンおよび鉄の定量法

ビスマス地金中の不純分としては鉛、銅、砒素、アンチモン、鉄などであるが、従来の分析法はビスマスを加水分解させて鉛、銅、鉄と分離し、また硫化水素により硫化物として沈澱させ、硫化カリにより砒素アンチモンを分離する様な甚だ面倒な操作法である。

定電位電解法による鉛、銅、ビスマスの定量には酒石酸ソーダ溶液を支持電解質とした分析法が報告^{1) 2)}されているが、ビスマス地金の不純分の定量に應用するには種々障害があるので、硝酸溶液中で白金陰極法によりビスマスを除去し、残存電解液についてポーログラフ分

析を行い鉛、砒素、アンチモンおよび鉄を定量した。

実験法

〔装置〕電解槽並びに電解用兩極としては JIS 規格のものを図に示すように約 250 cc のビーカーに直径約 40mm の円筒状白金陰極と直径約 10mm のラセン状白金陽極を挿入し、陰極電位測定用の対極には飽和甘汞電極を用い、電

定電位電解槽

解液の攪拌にはマグネティックスターラーを用いた。

〔操作〕用いた試料はメルク製金属ビスマス 10g を硝酸 (1:1) に溶解し加熱して亜硝酸ガスを追出し第 1 表に示す様に鉛、銅、砒素、アンチモンおよび鉄を添加した。

* Analysis of Bismuth and Cadmium Metals on the Application of Controlled Potential Electrolysis

** Yoshis, Morimoto, Kamihiko Itsuki, Mitsuyoshi Nagao and Fukunosuke Suzuki. 三菱金属鉱業株式会社

第 1 表

試料 No.	Bi g	Pb 添加量 mg	Cu 添加量 mg	As 添加量 mg	Sb 添加量 mg	Fe 添加量 mg
1	10.0	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
2	10.0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
3	10.0	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
4	10.0	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

上記試料を蒸気浴上で軽く乾涸し之に硝酸（比重1.40）5ccを加え水を加えて150ccとして陰極電位を-0.15V 対 S. C. E. に限定して電解を行う。約5時間で電解電流は90mAを示し一定値となり99.9%のビスマスが析出する。電解残液を濃縮して約100ccとし苛性ソーダ溶液（20%）でアルカリ性とし硫化ソーダ溶液（10%）40ccを加えて煮沸後温所に静置して濾過する。濾液は砒素、アンチモンの定量のため保存する。沈澱は温塩酸と塩素酸カリに溶解後濃縮し塩酸濃度を0.3Nとして硫化水素ガスを通じて鉛と鉄とを分離し鉛の沈澱は温硝酸（1:1）お

よび臭素水に溶解後乾涸し 1N HCl-0.01%ゼラチン基礎液でポーログラフ分析を行い、鉄はアンモニア水で分離し、1Mクエン酸アルカリ基礎液でポーログラフ分析を行う。砒素、アンチモンを含む硫化ソーダ溶液は硫酸（1:1）30ccを加え蒸発乾涸して 1NHCl-1MNa₂SO₄-0.01%ゼラチン基礎液でポーログラフ分析を行う。

実験結果

上記方法によつて分析を行つた結果は第2表に示す通りである。

第 2 表

試料 No.	電解 時間 分	Pb		As		Sb		Fe	
		添加量 mg	検出量 mg	添加量 mg	検出量 mg	添加量 mg	検出量 mg	添加量 mg	検出量 mg
1	300	0.50	0.47	0.50	0.45	0.50	0.48	0.50	0.53
2	300	1.00	1.01	1.00	0.96	1.00	0.95	1.00	0.90
3	300	1.50	1.43	1.50	1.41	1.50	1.44	1.50	1.54
4	300	2.00	1.90	2.00	1.85	2.00	1.92	2.00	1.93

（註）検出量は何れも空試験を差引いた数値である。

尚微量の鉛は残存ビスマスとともに硫化物として完全に沈澱した。

2) カドミウム地金中の亜鉛の定量法

カドミウム地金中から微量の亜鉛を硫化水素法その他の方法によつて分離することは困難であるが、定電位電解法によれば容易に分離する事が出来ると報告²⁾されている。筆者等はその方法に準じ水銀陰極法によりカドミウムを除去し残存電解液についてポーログラフ分析を行い亜鉛を定量した。

実験法

〔装置〕電解装置は前図に示す電解槽の下部に水銀を入れて陰極とし電解後電解残液を取出す側管を取付けラセン状白金陽極を挿入し、陰極電位測定用の対極には飽和甘汞電極を用い、電

解液の攪拌には水銀の攪拌に適した特殊の回転子を用いたマグネティックスターラーによつた。

〔操作〕用いた試料はカドミウム地金 5g をを硝酸（比重1.40）に溶解して加熱し亜硝酸ガスを追出し第3表に示す様に亜鉛を添加した。

上記試料に硫酸（1:1）約15ccを加えて蒸発乾涸し、水約150ccと硫酸ヒドラジン約4.5gを加えて溶解した後陰極電位を-0.85V 対 S. C. E. に保ち2時間電解を続けてカドミウムを析出させる。電解残液に硝酸（比重1.40）約20ccを加え、蒸発乾涸してヒドラジンを分解し残渣は数滴の塩酸（1:1）で湿し水に溶解して1MNH₄Cl-

第 3 表

試料 No.	Cd g	Zn 添加量 mg
1	5.0	0
2	5.0	0.1
3	5.0	0.2
4	5.0	0.3
5	5.0	0.4
6	5.0	0.5
7	5.0	10.0

1NNH₄OH-0.01% ゼラチン基礎液でポーラログラフ分析を行う。

第 4 表

試料 No.	電解 時間 分	Zn 添加量 mg	Zn 検出量 mg	Zn 再現量 mg
1	120	0	0.04	
2	"	0.10	0.14	0.10
3	"	0.20	0.22	0.18
4	"	0.30	0.33	0.29
5	"	0.40	0.41	0.37
6	"	0.50	0.51	0.47
7	"	10.00	9.90	9.86

実験結果

上記方法によつて分析を行つた結果は第 4 表に示す通りである。

以上ビスマス地金およびカドミウム地金中の不純分の定量に定電位電解法を応用し、主成分を除去したる後残存電解液について、微量成分をポーラログラフ法により定量すれば、煩雑な操作が省略され精度も比較的良く短時間で分析可能である事を認めた。

文 献

- 1) 石橋, 藤永: 分析化学, 2, 342 (1953).
- 2) J. J. Lingane: Electroanalytical Chemistry, P.326, Interscience Publ. Inc., N. Y.(1953).
- 3) 藤永: ポーラログラフイヤーの研究, 2, 82 (1954).
- 4) J. J. Lingane: Electroanalytical Chemistry, P. 329, Interscience Publ. Inc., N.Y.(1953).

ポーラログラフに依る鑛石中のウラン定量*

石 原 義 博・小 南 文 四 郎**

ウラン含有量の低い鉍石中のウランの分析を目的としてポーラロ法を検討した。ウランのポーラログラフについては今迄既に多くの報告があり、基礎液についても^{1) 2) 3)} 塩酸、硫酸、塩化アルカリ、炭酸アルカリ、酒石酸、枸橼酸、蔞酸、塩酸ヒドロキシルアミン、醋酸+醋酸ソーダ、等種々の液性のものが用いられており、又感度の高い方法として硝酸根の接触波を利用した方法等もあるが、D. I. Legge⁴⁾ は比較的感度が高く他元素の妨害が少なく且良好な波形

が得易い基礎液として蔞酸を挙げている。筆者等も塩酸性塩化カリ、炭酸アンモン、塩酸ヒドロキシルアミン、酒石酸及び蔞酸基礎液について簡単な比較実験を行つたが蔞酸基礎液が最も感度が高く波形も良好とおもわれたので D. I. Legge の報告にもとづいて福島県水晶山ウラン鉍の分析を行い良結果を得たので以下其概要を述べる。尙ウランを他元素から分離するには硝酸ウランが硝酸エーテルによく溶解する性質を利用してセルローズカラムを用い、クロマトグラフ的にウランを溶出分離するのが最も簡単である^{5) 6)} 筆者等の行つた分析法の概要は次の如くである。

* Polarographic Determination of uran in mineral

** Yoshihiro Ishihara and Bunshiro Kominami,
三菱金属鉍業株式会社研究所