Analytical Applications of the High Sensitive Polarograph (Part 1.)

Determination of Zinc in High- purity Cadmium Metal

Hirofumi Uehara

Mitsui Mining & Smelting Co.,
Central Research Laboratories.

1. 緒 言

カドミウム地金中の亜鉛の定量法としては従来もつばら硫化水素による亜鉛とカドミウムとの分離法が使用されていたが最近では水銀陰極定電位電解法¹⁾, イオン交換樹脂法²⁾などの報告がなされている。

亜鉛のチオシアン酸塩による抽出についてはすでに報告³⁾があるが、ここではカドミウム地金に応用し抽出分離後高感度ポーラログラフによる定量を行いほぼ満足すべき結果を得たので報告する。この方法は 1 ppm 程度迄の亜鉛の定量を目的とした。

2. 試薬および装置

亜鉛標準溶液：亜鉛地金 (99.99%) 1.000 g を塩酸約 10ml を用いて溶解し 1~2 分間煮沸し放冷後 1 l とし、この溶液を 10 倍および 100 倍にうすめ 100 μ g/ml および 10 μ g/ml の溶液をそれぞれ調製する。

チオシアン酸アンモニウム：和光純薬特級

チオシアン酸カリウム：和光純薬特級

リン酸：和光純薬特級

エチルエーテル：和光純薬特級

イソプロピルエーテル：和光純薬 1 級

その他の塩酸、硝酸、などは和光純薬特級を使用した。

使用したポーラログラフは交直両用ガルバレコーダー（交流ポーラログラフは自動平衡型、柳本製）に加電圧装置を附加したものおよび高感度ポーラログラフ（柳本製）で、電解セルは

高感度ポーラログラフの応用 (第 1 報)

高純度カドミウム地金中の 亜鉛の定量

上 原 博 義

三井金属鉱業株式会社
中央研究所

通常の型のものを用い対極は水銀プールとした。液温は $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ とし滴下極は 1 M リン酸溶液中で $t = 2.4 \text{ sec}$, $m = 1.59 \text{ mg/sec}$ である。

重畳交流電圧は前者は 50c/sec, 30mV の正弦波、後者は 200c/sec, 30mV の矩型波を使用した。本実験中亜鉛の濃度が 100 μ g/50ml 以上の場合は前者を、亜鉛の濃度が 100 μ g/50ml 以下の場合は後者を主として使用した。

また抽出の際の振とう時間は 1 分間とした。

3. 実 験

3.1 抽出によるカドミウムと亜鉛との分離

3.1.1 チオシアン酸塩による亜鉛の抽出条件

チオシアン酸アンモニウムとチオシアン酸カリウムとでは前者の方が優れており、また抽出に用いるエーテルはイソプロピルエーテルよりもエチルエーテルがよい。

チオシアン酸塩の濃度による抽出率の変化を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 より亜鉛の抽出はチオシアン酸アンモニウムの濃度が 3 または 5 M がよいことがわかる。抽出の際の酸は塩酸がよくその濃度は 1 M 程度が適当でそれ以上の酸度ではチオシアン酸塩が多少分解される。

3.1.2 エチルエーテルの使用量と亜鉛およびカドミウムの抽出量

亜鉛を抽出するのに必要なエチルエーテルの使用量を調べるためにエチルエーテルを 1 回に 15 ml ずつ使用して抽出を行った。

また多量に存在するカドミウムが同様の抽出

Fig. 1 チオシアン酸塩の濃度による抽出率の変化.

Zn, 500 µg

エチルエーテル 45ml 使用

Fig. 2 抽出回数による亜鉛, カドミウムの抽出

1 回にエチルエーテル 15ml 使用, 水層 30ml

Zn 500 µg : Cd 2.00g

液性 1N HCl

操作によつて抽出される状態を調べた結果を Fig. 2 に示す.

Fig. 2 より亜鉛は抽出操作 2 回で 97%, 3 回では 99% が抽出されることがわかる.

またカドミウムは 3 回の抽出操作により約 30 mg (約 1.5%) が抽出されることがわかる.

3.1.3 共存する他元素の挙動

カドミウム地金中の不純物としては亜鉛のほか鉄, ニッケル, コバルト, タリウム, 錫, 鉛銅および銀などであるが, これらの元素のうちエチルエーテルにより亜鉛とともに抽出されるものは鉄, コバルト, 錫および銅などであり, そ

のはかのニッケル，タリウム，鉛および銀などはほとんど抽出されない。

3.2 基礎液について

亜鉛の基礎液として一般に使用されているもののうちで 1 MNaOH° ， $1\text{ MNH}_3\cdot 1\text{ MNH}_4\text{Cl}^{\circ}$ ， 1 MKCl° ， $1\text{ MH}_3\text{PO}_4^{\circ}$ などについて調べた結果直流ポーラログラフでは基礎液による波高差は余り見られないが交流ポーラログラフではその差が著しくそのうちでも特に $1\text{ MH}_3\text{PO}_4$ は非常に感度がよく，高感度ポーラログラフの場合は 1 MKCl などの約 2.6 倍の波高を示した。

3.2.1 抽出後の処理による影響

抽出液は加温蒸発したのち硝酸 5 ml を用いてチオシアン酸塩などを分解したのち乾固する。これに 1 M のリン酸を加えてポーラログラムを求める場合チオシアン酸塩の影響が非常に大きくその波高は一般に低くなる。

従つてチオシアン酸塩の妨害をなくすことが必要である。

* 白煙が出なくなるまでの加熱が必要である。

この目的で硫酸または過塩素酸などを加え加熱処理（白煙を立てる）を追加したが効果がなかった。しかし王水を使用し加熱乾固*の処理を行なうことによりその妨害を除くことができた。Table 1 にその状態を示す。

Table 1 処理による影響

Zn $\mu\text{g}/50\text{ ml}$	処理 ⁺	測定量	誤差	
		Zn (μg)	Zn (μg)	(%)
500	—	134	-366	73.2
500	H_2SO_4 (1:1) 5ml 白煙	118	-382	76.4
500	HClO_4 5ml 白煙	107	-393	78.6
500	王水 10ml 乾固	489	-11	2.2
500	王水 10ml 乾固	492	-8	1.6
これを 2 回繰返す				

⁺処理とは硝酸 5ml と $6\text{ MNH}_4\text{SCN}$ 4ml，および亜鉛を加え乾固したのちの操作を示す。

3.2.2 共存する他元素の影響

鉄，コバルト，錫，鉛，銅，ニッケル，タリウムおよび銀などのうち亜鉛の半波電位と近接している元素はコバルトとニッケルである。鉄，錫，鉛，銅，タリウムおよび銀などは亜鉛の 5

Fig. 3 交流，直流ポーラログラフによる Ni, Co の影響

a,b,c,d D.C. Polarogram (感度 $0.01\text{ }\mu\text{A}/\text{mm}$)
 e,f,g,h A.C. " (A.C. 30 mV , $50\text{ }\omega$)
 a,e ; Co. $100\text{ }\mu\text{g}/50\text{ ml}$ c,g ; Zn $100\text{ }\mu\text{g}/50\text{ ml}$
 b,f ; Ni $100\text{ }\mu\text{g}/50\text{ ml}$ d,h ; Zn, Co, Ni 各 $100\text{ }\mu\text{g}/50\text{ ml}$

倍量存在していても妨害しない。

コバルトは約60%抽出され、ニッケルはほとんど抽出されないがこれらの影響を調べた結果を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 よりニッケルおよびコバルトの妨害は直流ポーラログラフでは大きいが交流ポーラログラフではそれらの非可逆反応のために妨害しないことがわかる。

なおこれ等元素の影響について調べた結果を Table 2 に示す。

3.2.3 カドミウムの影響

カドミウムと亜鉛とはその半波電位が約 0.5 V 離れているが、約 30mg のカドミウムが亜鉛と共に抽出されるのでその妨害を調べた結果 Fig. 4 に示すようにその影響は無視できた検量線は直線とみなすことができる。

Fig. 4 カドミウムの影響と亜鉛濃度と波高との関係

—・— Cd を含まず
—x— Cd 30mg を含む

Table 2 不純物の影響

Zn (μg)	他元素		測定量 Zn(μg)	誤差 (%)
	添加元素	添加量 (μg)		
200	Ni	100	203	1.5
200	Co	100	196	2.0
400	Ni	100	405	1.2
400	Co	100	413	3.2
200	Cu, Fe, Sn, Ni, Co 各	100	201	0.5
400	"	"	410	2.5
10	Ni, Co	各 50	9.4	6.0
20	"	各 50	18.7	6.5

また 1 M リン酸液による亜鉛の半波電位は -1.00V (vs S.C.E.) であるが、カドミウム地金より抽出処理を行つたものはその半波電位が -1.22V (vs S.C.E.) となり約 0.2V ずれる。

4. 分析操作および分析結果

4.1 カドミウム地金中の亜鉛分析法

試料 2g をビーカー (容量 100ml) にはかりとり、時計ザラでおい塩酸約 10ml および硝酸 2ml を用いて溶解する。溶解後加熱して蒸発乾固する。放冷後、6 M 塩酸 5ml を加え塩を溶解したのち分液ロート (容量 100ml) に移し入れ、ビーカーは水約 10ml を用いて洗滌する。

この溶液に 6 M チオシアン酸アンモニウム溶液 15ml とエチルエーテル 15ml とを加え 1 分間振とうする。

しばらく放置後エーテル層と水層とを分離する。水層は別の分液ロートに移し再びエチルエーテル 15ml を加えて振とうする。この操作を合計 3 回繰返し、エーテル層は全部を一緒にしてコニカルビーカー (容量 300ml) に移し入れ徐熱してエーテルを完全に蒸発する。これに硝酸 5ml を加え蒸発乾固する。

さらに王水 10ml を加え乾固したのち水を用いて溶解し、50ml のメスフラスコに移し入れ 2.5M リン酸溶液

20ml を加えたのち 水を用いて正しく 50ml とする。

この溶液を十分に振りまぜ、一部を電解瓶に取り酸素ガスを約10分間通じて容存酸素を追いつ出し、 $-1.0V \sim -1.5V$ 間のポーラログラムを求める。

4.2 分析結果

以上の方法により亜鉛の定量を行つた結果を Table 3 に示す。

Table 3 亜鉛分析結果

試 料	分析値%
N社製品	0.00023
M社製品(A)	0.00010
〃 〃 (B)	0.00012
〃 〃 (C)	0.00070

文 献

- 1) J.J. Lingane : Electroanalytical Chemistry, Interscience Publishers., Inc., New York, 1958
2nd Ed., p. 430
- 2) 藤永 : ポーラログラフイーの研究, 2, 78 (1954)
- 3) 吉野 : 分析化学, 4, 311 (1955)
- 4) T.S. West : Metallurgia, Vol. LIII, 133 (1956)
- 5) G.H. Morison and H. Friser : Solvent Extraction in Analytical Chemistry, p.136, John Wiley & Sons, Inc., New York
- 6) I.M. Kolthoff and J.J. Lingane : Polarography 2nd Ed. p.504
- 7) G.W.C. Milner and L.J. Snee : Analyst Vol. 82, 139 (1957)

(Received May 25, 1959)