

sorptivities, sensitivities and relative standard deviations are evaluated. The extracted complexes are stable in naphthalene and naphthalene-dimethylformamide solution. This method is characterized by the facts that the equilibrium distribution in the two phases is attained rapidly and that the complexes are dissolved by contact with molten naphthalene or by slightly shaking. The mixtures of metal complexes and naphthalene are soluble in dimethylformamide which is miscible with water. Various metals were determined by using different complexing reagents as follows: Cu, Bi and Ni with DDTTC, Cu, Bi and Co with APDC, Cu, Zn and Ni with 2-methyloxine, Cu with 5,7-dichlorooxine and 5,7-dibromooxine, Cu with α -benzoinoxime, Fe(III) and V(V) with *N*-benzoyl-phenylhydroxylamine and Ni with

salicylaldoxime. Copper, zinc, magnesium, cadmium and cobalt were successfully determined by using oxine as the complexing reagent and by atomic absorption spectrophotometry.

(Received Sept. 7, 1976)

Keywords

Atomic absorption spectrophotometry
Complexing reagents
Metal ions
Molten naphthalene extraction
Spectrophotometry

鉛、ビスマス及びそれらの化合物中の酸素定量

栗木武男* , 大沢敬子 , 谷口英一 , 織部秀樹 , 今枝一男**

(1976年12月3日受理)

キャリアーガス法による鉛、ビスマス及びそれらの化合物中の酸素の定量について実験した。有機化合物中の酸素の定量に使用されている方法では、鉛又はビスマス化合物中の酸素の定量は一部の化合物についてはできなかった。鉛及び鉛化合物中の酸素はナフタリンを使用する反応剤添加キャリアーガス法で、ビスマス及びビスマス化合物中の酸素は炭素を使用する固体反応剤添加キャリアーガス法でそれぞれ精度良く定量できた。鉛合金のケルメット合金及びはんだ中の酸素をそれぞれナフタリンを使用する反応剤添加キャリアーガス法及び水素を使用する反応ガス添加キャリアーガス法で定量した。1回の分析に必要な試料の量は化合物で数mg、金属及びケルメット合金で10mg前後、はんだで数gであり、又所要時間は重量法で約40分間、電量法で約20分間である。

1 緒言

鉛化合物中の酸素は、炭素を添加し、1200°Cに加熱することにより定量できることがKapronら¹⁾により報告されている。又、Pella²⁾も硝酸鉛中の酸素定量に際し、炭素を添加し1000°Cに加熱し行っているが詳細な検討はなされていない。キャリアーガス法による鉛中の酸素の定量は、米田³⁾及びKraftら⁴⁾により報告され、又竹岡⁵⁾により発表もされている。

一方ビスマス中の酸素の定量は、米田³⁾が鉛と同様にして報告しているが、ビスマス化合物中の酸素の定量に

については現在まで報告がない。

著者らは一連の金属含有化合物中の酸素の定量法の統一化を進めてきている。今回は鉛及び鉛化合物とビスマス及びビスマス化合物について試み、前者はナフタリンを使用する反応剤添加キャリアーガス法(以後ナフタリン添加法と略す)又は炭素を使用する固体反応剤添加キャリアーガス法(以後炭素添加法と略す)で、後者は炭素添加法で精度良く定量できたので報告する。

2 試料, 試薬, 装置及び操作法

2.1 試料

試料は、鉛化合物としてTable 1に記載したもの、鉛合金としてケルメット合金(福田金属箔粉工業製)、はんだ(松尾ハンダ製)、ビスマス化合物としてTable

* ヘキストジャパン株式会社総合開発研究所: 埼玉県川越市南台1-3-2

** 星薬科大学: 東京都品川区荏原2-4-41

2に記載したものをを用いた。試料の組成は炭素及び水素の定量分析で確認した。

2.2 試薬, 装置及び操作法

試薬, 装置及び操作法は, 既報⁶⁾と同じである。ただし, 電量法⁷⁾で分析したものについては, 電解電流と電解時間より炭酸ガス量を求め, 重量法と同じ記載で行った。

3 実験結果及び考察

3.1 鉛化合物中の酸素定量

有機化合物中の酸素の定量に用いてきた既報⁶⁾の定量操作に従い, 鉛化合物中の酸素の定量を行った結果を Table 1 に示した。

Table 1 Analytical results of oxygen in lead compounds by the usual method

Sample	Sample taken (mg)	CO ₂ (mg)	O-found (%)	O-calc'd. (%)	Δ%
Lead(II) oxide PbO	3.647	0.233	2.32	7.17	-4.85
	3.902	0.321	2.99		-4.18
	3.915	0.259	2.41		-4.76
Dillead(II) lead(IV) oxide Pb ₃ O ₄	5.018	0.379	2.75	9.34	-6.59
	2.922	0.151	1.88		-7.46
	2.884	0.253	3.19		-6.15
Lead(IV) oxide PbO ₂	3.242	0.707	7.93	13.38	-5.45
	3.156	0.627	7.22		-6.16
	2.986	0.701	8.54		-4.84
Bis(2,4-pentanedionato) lead Pb(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	2.942	1.161	14.35	15.79	-1.44
	1.960	0.714	13.25		-2.54
	1.863	0.685	13.37		-2.42
Lead acetate Pb(CH ₃ COO) ₂ ·3H ₂ O	1.364	1.097	29.24	29.51	-0.27
	1.761	1.437	29.67		+0.16
	1.293	1.057	29.72		+0.21
Lead benzoate Pb(C ₇ H ₅ O ₂) ₂	3.418	1.357	14.44	14.24	+0.20
	3.953	1.573	14.47		+0.23
	3.502	1.382	14.35		+0.11
Lead citrate Pb ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂	1.568	0.976	22.63	22.41	+0.22
	2.625	1.625	22.51		+0.10
	1.602	0.982	22.29		-0.12
Lead 4-cyclohexylbutyrate Pb(C ₁₆ H ₁₇ O ₂) ₂	3.180	1.030	11.78	11.73	+0.05
	3.663	1.191	11.82		+0.09
	4.003	1.309	11.89		+0.16
Lead nitrate Pb(NO ₃) ₂	3.557	2.472	25.27	28.98	-3.71
	3.331	2.422	26.44		-2.54
	3.523	2.446	25.24		-3.74
Lead oxalate PbC ₂ O ₄	3.615	1.713	17.23	21.68	-4.45
	4.035	2.053	18.50		-3.18
	4.118	2.092	18.47		-3.21
Lead salicylate Pb(C ₇ H ₅ O ₃) ₂	1.310	0.721	20.01	19.94	+0.07
	1.518	0.835	20.00		+0.06
	1.293	0.704	19.80		-0.14
Lead stearate Pb(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂	3.689	0.866	8.54	8.27	+0.27
	3.004	0.670	8.11		-0.16
	2.378	0.558	8.53		+0.26
Lead sulfate PbSO ₄	3.411	1.503	16.02	21.10	-5.08
	3.484	1.593	16.62		-4.48
	3.288	1.511	16.71		-4.39
Lead tartrate PbC ₄ H ₄ O ₆ ·H ₂ O	3.428	2.123	22.52	29.98	-7.46
	2.879	1.895	23.93		-6.05
	3.432	2.177	23.06		-6.92
Lead(IV) tetraacetate Pb(CH ₃ COO) ₄	3.623	2.859	28.69	28.87	-0.18
	3.132	2.477	28.76		-0.11
	3.357	2.678	29.01		+0.14
Lead thiosulfate PbS ₂ O ₃	1.279	0.531	15.10	15.03	+0.07
	1.679	0.707	15.31		+0.28
	1.225	0.514	15.26		+0.23

Table 1 に示すように, 酸化鉛(II), 酸化鉛(IV)二鉛(II), 酸化鉛(IV), 硝酸鉛, シュウ酸鉛, 硫酸鉛, 酒石酸鉛, ビス(2,4-ペンタンジオネート)鉛は計算値より(1~7)%低い値を得た。その他の8品目は, 良好な結果が得られた。

3.2 ビスマス化合物中の酸素定量

3.1と同様にしてビスマス化合物中の酸素の定量を行った結果を Table 2 に示した。

Table 2 Analytical results of oxygen in bismuth compounds by the usual method

Sample	Sample taken (mg)	CO ₂ (mg)	O-found (%)	O-calc'd. (%)	Δ%
Bismuth oxide Bi ₂ O ₃	3.956	0.162	1.49	10.30	-8.81
	4.331	0.091	0.76		-9.54
	4.678	0.087	0.68		-9.62
Bismuth chloride oxide BiOCl	3.481	0.136	1.42	6.14	-4.72
	3.786	0.061	0.59		-5.55
	3.178	0.047	0.54		-5.60
Bismuth citrate BiC ₆ H ₅ O ₇	4.417	3.424	28.19	28.13	+0.06
	3.908	2.996	27.87		-0.26
	4.128	3.196	28.15		+0.02
Oxo(benzoato)bismuth BiO(C ₆ H ₅ COO)	3.355	1.010	10.95	13.87	-2.92
	4.143	1.116	9.79		-4.08
	3.260	0.829	9.25		-4.62
Tris(8-quinolinolato)bismuth Bi(C ₉ H ₆ NO) ₃	3.041	0.823	9.84	9.70	+0.14
	3.210	0.862	9.76		+0.06
	4.171	1.128	9.83		+0.13

Table 2 に示すように, クエン酸ビスマス及びトリス(8-キノリノレート)ビスマスは良好な値を得たが, 他のものは計算値より(2~9)%低い値を得た。

ビスマス化合物を連続して分析すると白金炭素の活性は低下し, ビスマスとして約10mgを分析したとき, しよ糖の酸素値(計算値51.42%)は約6%低い値となった。これは試料の熱分解により一部揮発してきたビスマスが900°Cに加熱した白金炭素と反応し, そのため活性の低下が起こるものと考えられる。しかし他方, 熱分解管の末端にビスマスが析出してくることから白金炭素の加熱温度をより高くすれば, 白金炭素と反応したビスマスを追い出し, 白金炭素の活性がもとにもどると考えられる。白金炭素の加熱温度を1000°Cとしたところ, 再び分析が可能となった。

3.3 反応剤添加 キャリヤーガス法による鉛, 鉛化合物及びビスマス化合物中の酸素定量

Table 1及び2の試料中で全酸素が定量できる化合物については, 試料自身の熱分解時に生成する還元性無機ガスあるいは有機熱分解ガスによって, 鉛あるいはビスマスと結合している酸素が還元遊離され, 定量できるも

のと思われる。一方、全酸素を定量できない化合物があるのは、熱分解時に還元性ガスが生成しない、もしくは生成しても全酸素を還元するのに不十分であり、それぞれ酸化物として窒素気流中加熱温度 900°C では融解するものの沸点 {酸化鉛(II)は 1470°C, 酸化ビスマス(III)は 1900°C} に及ばないため、安定に残存するためと考えられる。

鉛化合物中の全酸素を定量するためナフタリン添加法⁶⁾の操作に従い、定量を行った。結果を Table 3 に示した。

Table 3 Analytical results of oxygen in lead and lead compounds by addition of reaction agent (About 2 mg of naphthalene)

Sample	Sample taken (mg)	CO ₂ (mg)	O-found (%)	O-calcd. (%)	Δ%
Lead(II) oxide	1.223	0.238	7.08	7.17	-0.09
	1.066	0.206	7.03		+0.14
	0.997	0.192	7.00		-0.17
Dilead(II) lead(IV) oxide	1.359	0.341	9.12	9.34	-0.22
	1.067	0.276	9.41		+0.07
	2.153	0.542	9.15		-0.19
Lead(IV) oxide	2.696	0.976	13.16	13.38	-0.22
	1.862	0.675	13.18		-0.20
	1.362	0.498	13.29		-0.09
Bis(2,4-pentanedionato) lead	3.313	1.420	15.58	15.79	-0.21
	3.548	1.524	15.62		-0.17
	3.456	1.481	15.58		-0.21
Lead nitrate	3.759	2.965	28.68	28.98	-0.30
	3.930	3.125	28.91		-0.07
	3.572	2.856	29.07		+0.09
Lead oxalate	1.341	0.796	21.58	21.68	-0.10
	1.377	0.824	21.76		+0.08
	1.470	0.885	21.89		+0.21
Lead sulfate	1.281	0.745	21.15	21.10	+0.05
	0.900	0.528	21.33		+0.23
	1.596	0.935	21.30		+0.20
Lead tartrate	3.023	2.474	29.76	29.98	-0.22
	3.482	2.886	30.14		+0.16
	3.718	3.057	29.90		-0.08
Lead	14.339	0.126	0.32		
	7.021	0.069	0.36		
	15.632	0.116	0.27		

Table 3 に示すように鉛化合物は、ナフタリン約 2mg の添加で良好な結果が得られた。

鉛化合物中の全酸素の定量が可能であったので、鉛中の酸素の定量につき、ナフタリン添加法で行った結果も Table 3 に示した。

次いで、ビスマス化合物についてもナフタリンを使用し行ったが、試料の一部が磁製の試料ボートにうわぐすり様にしみ込み、計算値より低い値を得た。

3.4 固体反応剤添加キャリアーガス法による酸化鉛、ビスマス及びビスマス化合物中の酸素定量

炭素添加法の定量操作に従い、酸化鉛中の酸素の定量を行った結果を Table 4 に示した。

Table 4 Analytical results of oxygen in lead oxides by addition of solid reaction agent (About 5 mg of carbon)

Sample	Sample taken (mg)	CO ₂ (mg)	O-found (%)	O-calcd. (%)	Δ%
Lead(II) oxide	1.232	0.235	6.94	7.17	-0.23
	1.053	0.212	7.32		+0.15
	0.597	0.118	7.19		+0.02
Dilead(II) lead(IV) oxide	1.264	0.326	9.38	9.34	+0.04
	1.015	0.257	9.21		-0.13
	0.958	0.240	9.11		-0.23
Lead(IV) oxide	1.899	0.704	13.48	13.38	+0.10
	2.211	0.809	13.30		-0.08
	1.386	0.505	13.25		-0.13

Table 4 に示すように酸化鉛は炭素約 5mg の添加により、ナフタリン添加の場合と同様に精度良く定量できた。試料の加熱温度についても検討を行い、800°C 以上に加熱すれば定量できることが分かった。

ビスマス化合物中の酸素の定量を行った結果を Table 5 に示した。

Table 5 Analytical results of oxygen in bismuth and bismuth compounds by addition of solid reaction agent (About 5 mg of carbon)

Sample	Sample taken (mg)	CO ₂ (mg)	O-found (%)	O-calcd. (%)	Δ%
Bismuth oxide	3.171	0.892	10.23	10.30	-0.07
	4.066	1.131	10.11		-0.19
	3.563	1.030	10.51		+0.21
Bismuth chloride oxide	3.959	0.683	6.27	6.14	+0.13
	3.477	0.598	6.25		+0.11
	3.888	0.690	6.45		+0.31
Oxo(benzoato)bismuth	4.070	1.541	13.77	13.87	-0.10
	3.718	1.423	13.92		+0.05
	3.039	1.158	13.85		-0.02
Bismuth powder	8.751	0.059	0.25		
	9.819	0.062	0.23		
	10.819	0.079	0.27		
Bismuth granular	7.662	0.029	0.14		
	16.323	0.076	0.17		
	14.284	0.102	0.26		

Table 5 に示すように、ビスマス化合物中の全酸素は約 5mg の炭素を添加することにより精度良く定量できた。試料の加熱温度についても検討を行い、700°C 以上に加熱すればできることが分かった。

金属ビスマス中の酸素の定量について行った結果も Table 5 に示した。

3.5 鉛合金中の酸素定量

銅化合物中の酸素定量⁹⁾はナフタリン添加法で、スズ化合物中の酸素定量⁹⁾は水素を使用する反応ガス添加キャリアーガス法(以後水素添加法と略す)で定量できることを既に報告した。

鉛-銅合金(ケルメット合金)及び鉛-スズ合金(はんだ)中の酸素の定量を前者はナフタリン添加法で, 後者は水素添加法で行った結果を Table 6, Table 7 に示した。

Table 6 Analytical results of oxygen in Kelmet alloy by addition of reaction agent (About 2 mg of naphthalene)

Sample	Sample taken (mg)	CO ₂ (mg)	O-found (%)
A	12.811	0.314	0.89
	9.999	0.234	0.85
B	15.409	1.538	3.63
	8.909	0.836	3.41
C	12.794	0.443	1.26
	6.973	0.293	1.53
D	4.790	0.483	3.67
	6.326	0.645	3.71

Table 7 Analytical results of oxygen in soft solder by addition of reaction gas (Reaction gas: Hydrogen gas)

Sample†	Sample taken (g)	CO ₂ (mg)	O-found (ppm)
A	4.7917	0.145	11.0
	7.6264	0.264	12.6
B	5.4011	0.107	7.2
	4.2895	0.086	7.3
C	2.0851	0.018	3.1
	2.0132	0.014	2.5

† A, B and C are difference in manufacturing process, A: non-treatment, B: N₂-treatment, C: CO-treatment

4 結 論

鉛, ビスマス及びそれらの化合物, 又鉛合金中の酸素の定量を行った。

鉛化合物中の全酸素の定量は, 有機化合物中の酸素の定量法では一部の試料についてはできない。

全酸素が定量できない鉛化合物について, ナフタリン添加法及び炭素添加法を行い良好な結果を得た。

ビスマス化合物中の全酸素の定量も, 有機化合物中の酸素の定量法では一部の試料についてはできない。ナフタリン添加法でも試料の一部が磁製ボートにしみ込み, 還元を受けないため全酸素は定量できない。炭素添加法を行い良好な結果を得た。

ケルメット合金中の酸素の定量をナフタリン添加法で行い, (1~4)% の値を得た。又, はんだ中の酸素の定量を水素添加法で行い, (2~12)ppm の結果を得た。

1回の分析に必要な試料の量は化合物で数mg, 金属及びケルメット合金で 10mg 前後, はんだで数g であ

り, 又所要時間は重量法で約 40 分間, 電量法で約 20 分間である。

終わりに, 貴重な試料を提供して下さった松尾仁介氏に感謝します。又, 本研究の一部は名古屋市立大学薬学部において行ったものであり, 研究に協力された成瀬圭三氏に感謝します。

(1975 年 10 月, 本会第 24 年会及び 1976 年 10 月, 本会第 25 年会において一部発表)

文 献

- 1) M. Kapron, M. Brandt: *Anal. Chem.*, **33**, 762 (1961).
- 2) E. Pella: *Anal. Chim. Acta*, **35**, 96 (1966).
- 3) 米田 登: *金属誌*, **21**, 392 (1957).
- 4) G. Kraft, A. Kahles: *Erzmetall*, **22**, 429 (1969).
- 5) 竹岡欽一: 本会第 15 年会講演要旨集, p. B 268 (1966).
- 6) 今枝一男, 栗木武男: 本誌, **23**, 47 (1974).
- 7) 今枝一男, 大沢敬子: 同上, **22**, 1573 (1973).
- 8) 今枝一男, 大沢敬子, 栗木武男: 同上, **22**, 1456 (1973).
- 9) 栗木武男, 大沢敬子, 今枝一男: 同上, **23**, 1208 (1974).

☆

Determination of oxygen in lead, bismuth and their compounds. Takeo KURIKI*, Keiko OHSAWA, Eiichi TANIGUCHI, Hideki ORIBE and Kazuo IMAEDA** (*Development Laboratories, Hoechst Japan Limited, 1-3-2, Minamidai, Kawagoe-shi, Saitama; **Hoshi College of Pharmacy, 2-4-41, Ebara, Sinagawa-ku, Tokyo)

Oxygen in lead, bismuth and their compounds and in alloys of lead was determined by carrier gas methods. Oxygen in some lead and bismuth compounds could not be determined by the usual method for organic compounds. However, oxygen in lead and in its compounds was determined accurately by a carrier gas method using naphthalene as reaction agent. A carrier gas method adding carbon as solid reaction agent was applied to lead compounds, bismuth and bismuth compounds, and favorable results could be obtained. Oxygen in alloys of lead, such as Kelmet alloy and soft solder, could be accurately determined by a carrier gas method with naphthalene and by one using hydrogen as reaction gas, respectively. One analysis took about 40 min by a gravimetric method and about 20 min by a coulometric method.

(Received Dec. 3, 1976)

Keywords

Carrier gas method
Oxygen in bismuth compounds
Oxygen in lead compounds
Total oxygen determination