

6) 三輪智夫, 水池 敦: 分化, **26**, 588 (1977).

☆

Determination of trace amounts of zinc, lead and bismuth in high purity aluminum by anodic stripping voltammetry. Hideo KAWAI, Shinobu HARADA, KOZO ARAI and Shigeo INOUE (Showa Aluminium K. K., 6-224, Kaisan-cho, Sakai-shi, Osaka)

Differential pulse anodic stripping voltammetry with a hanging mercury drop electrode (HMDE) was applied to the determination of trace amounts of Zn, Pb and Bi in high purity aluminum. High purity aluminum (1.0 g) was dissolved in 40 ml of acid mixture (90 ml H₂SO₄, 200 ml HCl, 200 ml HNO₃ and 500 ml water). The solution was heated until white H₂SO₄ fume is liberated. After cooled, the solution was diluted to 200 ml. An aliquot of 50 ml was diluted to 100 ml and used for the determination of Zn and Pb. The electrolysis was carried out for 150 s at -1.20 V *vs.* Ag/AgCl and the anodic stripping curves were recorded under scan rate of 30 mV s⁻¹, pulse repetition of 0.1 s, pulse amplitude of 50 mV. The stripping peak current of Zn and Pb appeared at -1.01

V and -0.40 V *vs.* Ag/AgCl, respectively. After adding 10 ml of 12 M HCl to 50 ml of the solution, the solution was diluted to 100 ml, and used for the determination of Bi. The electrolysis was carried out for 150 s at -0.18 V *vs.* Ag/AgCl and the anodic stripping curves were recorded under scan rate of 10 mV s⁻¹, pulse repetition of 0.1 s and pulse amplitude of 10 mV. The stripping peak current of Bi appeared at -0.09 V *vs.* Ag/AgCl. The lower limits of determination were 0.5 ppm for Zn and 0.1 ppm for Pb and Bi. The elements ordinarily contained in high purity aluminum did not interfere the determination. The time required was about one to two h.

(Received Aug. 2, 1979)

Keywords

Aluminum
Anodic stripping voltammetry
Bismuth
Lead
Zinc

酸化亜鉛粉末を用いる微量リン酸及びヒ酸の捕集

平出 正孝, 田中 誠一, 水池 敦*[Ⓔ]

(1979年7月30日受理)

水, 人工海水, 重金属硝酸塩溶液中の μg 量のリン酸を, 酸化亜鉛粉末で定量的に捕集した. この分離方法は迅速簡便で, 金属鉛中の微量ヒ素とリンの吸光光度定量に適用し, 満足すべき結果を得た. 試料を硝酸に溶解し, ヒ素とリンを酸化した. 溶液の半分は EDTA を加えて鉛をマスクングした後, 酸化亜鉛粉末でヒ素とリンを捕集し, 粉末を塩酸で溶解した. モリブデン酸アンモニウムと硫酸ヒドラジンを加え, 生成したヘテロポリブルーの吸光度 ($A_{\text{As+P}}$) を測定した. 溶液の他の半分についても同様の操作を行ったが, ヒ素は捕集後臭化水素酸で完全に蒸発除去した. 得られた吸光度 (A_{P}) からリン量を求め, ($A_{\text{As+P}} - A_{\text{P}}$) からヒ素量を求めた. 定量下限は, 鉛中 0.02 ppm, 分析所要時間は約 2 時間であった.

1 緒 言

河川水, 海水中のリン酸又はヒ酸の濃度は一般に極めて低く, 定量に先立って濃縮する必要がしばしば生ずる. 又, 金属イオンを多量に含む溶液から微量のリン酸又はヒ酸を分離しなければならぬ場合もある. これらの目的に水酸化物共沈法 {担体元素: アルミニウム, 鉄

(III), マグネシウムなど} がしばしば利用されるが, 母液からの沈殿の汙別が困難な場合が多い. そこで著者らは, リン酸とヒ酸の捕集に従来使用されていない酸化亜鉛粉末¹⁾を捕集剤として用い, 分離操作の迅速化を試みた. まず各種水溶液中の微量リン酸を対象として本捕集法の有用性を調べた. 酸化亜鉛粉末を溶液に添加して短時間かき混ぜるだけでリン酸はほぼ完全に回収でき, 又酸化亜鉛粉末の母液からの汙別及び洗浄も極めて容易で

* 名古屋大学工学部: 愛知県名古屋市千種区不老町

あった. なお硝酸鉛溶液中のリン酸回収率は鉛の吸着のために低かったが, これは EDTA で鉛をマスクングすることにより解決できた.

次いで, 同一の捕集条件下でヒ酸も硝酸鉛溶液から定量的に回収できること, 又両元素のヘテロポリブルー吸光光度定量に捕集剤が妨害を与えないことを見いだしたので, 本捕集法とヘテロポリブルー吸光光度法とを組み合わせ金属鉛中のヒ素とリンの定量方法を確立した. ヘテロポリブルー吸光光度法は高感度で精度も良く²⁾, しばしば用いられるが, 水酸化鉄(III) でヒ素を共沈捕集後ベンゼン中に抽出し, 再び水中に逆抽出して発色させる方法³⁾ や, 1-ブタノール-酢酸エチル混合溶媒中にヒ素を抽出後有機相中で発色させる方法⁴⁾ は, いずれも操作がかなり煩雑であり, 又定量下限も鉛中のヒ素含有率約 1 ppm で高純度鉛の分析には適用できない. 開発した酸化亜鉛粉末捕集-ヘテロポリブルー吸光光度定量法は簡便で定量下限も低く, ヒ素及びリン含有率 0.02 ppm 以上の鉛試料に適用できる.

2 装置及び試薬

日立 200-20 ダブルビーム分光光度計 (2cm セル) を使用した.

標準リン(V) 溶液: リン酸二水素カリウムを 110°C で乾燥して恒量にした後, 0.439 g を水に溶解し, 100 ml とした⁵⁾ {1 mg P(V)/ml}. この溶液を使用直前に適宜水でうすめた.

標準ヒ素(V) 溶液: 三酸化二ヒ素 0.132 g を 1 M 水酸化ナトリウム溶液 5 ml に溶解し, 3 M 硫酸で中和後, 水で 100 ml とした²⁾ {1 mg As(III)/ml}. この溶液 0.5 ml を 14 M 硝酸 30 ml に加え, 静かに煮沸してヒ素(III) を酸化⁶⁾ した後蒸発乾固し, 残留物を 0.1 M 硝酸に溶解して 50 ml とした {10.0 µg As(V)/ml, 少なくとも 2 週間は安定}. これを使用直前に適宜 0.1 M 硝酸でうすめた.

酸化亜鉛粉末: E. Merck 社製, 品番 8849 GR 試薬で, 粒径は約 5 µm (顕微鏡測定) であった. なお, 他社製品でも純度が良好であれば使用できる.

EDTA 二ナトリウム塩: 二水和物, 同仁薬化学製ドータイト試薬.

人工海水: Lyman 及び Fleming の調製方法⁷⁾ によった.

液体シンチレーター: POPOP 0.1 g と PPO 8 g をトルエン 2000 ml に溶解後, トリトン X-100 1000 ml を加えた.

試薬は特級品をそのまま使用した.

3 トレーサー実験

³²P 又は ⁷⁶As ラベル付きリン酸又はヒ酸を含む試料溶液 50 ml を 100 ml ビーカーに採り, 酸化亜鉛粉末

(50~100) mg を添加した. 磁気かき混ぜ機 (400 rpm, 3 cm のかくはん子) で 5 分間かき混ぜた後, ガラス濾過器 (No. 4, 半融ガラス板直径 2 cm) で吸引濾過し, 濾別した酸化亜鉛粉末を水 5 ml で洗浄した. 6 M 塩酸 3 ml で酸化亜鉛粉末を溶解し, 5 ml メスフラスコ中に吸引した後, ガラス濾過器を水で洗浄し, 標線までうすめた. この溶液 1 ml を採り, ³²P の場合は液体シンチレーター 10 ml を加えて液体シンチレーション検出器で, ⁷⁶As の場合はヨウ化ナトリウム (タリウム) シンチレーション検出器でそれぞれ放射能を測定し, リン酸又はヒ酸の回収率を求めた. なお, 放射能測定の統計的変動に基づく回収率の標準偏差は ± 2% 以内であった.

4 水溶液中の微量リン酸の捕集

各種水溶液 (0.1 M 硝酸で溶液の pH を約 3 にあらかじめ調節) 中の微量リン酸を 3 に従って捕集し, 酸化亜鉛粉末捕集法の有用性を検討した.

Table 1 に示すように, 水, 人工海水, 硝酸ニッケル及び硝酸亜鉛溶液各 50 ml 中のリン酸が 95% 以上の回収率で捕集できた. 人工海水では水より多量の酸化亜鉛粉末を必要とした. なお酸化亜鉛粉末の濾別, 洗浄, 溶解は極めて容易であった. 硝酸鉛溶液 (Pb 1 g 含有) 50 ml 中のリン酸 (P として 1 µg) を酸化亜鉛粉末 100 mg で捕集したところ, 回収率は 78% と低く, 又鉛の吸着量も多く酸化亜鉛粉末を塩酸に溶解したときかなりの量の塩化鉛が沈殿した. しかし, これらの問題は後述するように EDTA で鉛をマスクングすることによって解決できた.

Table 1 Collection of phosphate ions with zinc oxide powder

Sample solution (50 ml)†	ZnO added (mg)	Stirring time (min)	³² P recovered (%)
Water	50	10	97
		5	97
		1	95
Artificial seawater	100	10	95, 95
		5	88
		1	80
Nickel nitrate (1 g Ni)	50	5	99
Zinc nitrate (1 g Zn)	50	10	96
		5	97

† 1 µg P added as labeled PO₄³⁻

5 高純度金属鉛中のヒ素及びリンのヘテロポリブルー吸光光度定量への応用

著者らは鉛を塩化物又は硫酸塩として沈殿させ, 溶液

中に残留したヒ素とリンをヘテロポリブルー吸光光度法で定量しようとしたが、両元素とも約 10% の共沈損失があった。一方、ヒ酸はリン酸と化学的性質がよく似ている⁹⁾ため、酸化亜鉛粉末により両者の同時分離が期待できた。そこで鉛からのヒ素とリンの分離に酸化亜鉛粉末捕集法を適用し、簡便な分析方法の確立を試みた。

5.1 定量操作

後述の諸検討の結果、次のような定量操作を確立した。

鉛 4 g を 200 ml ビーカーに採り、7 M 硝酸 20 ml を徐々に加えて加熱分解²⁾⁵⁾した後、静かに煮沸して酸化窒素を除く。沈殿した硝酸鉛は、水を加えて溶解する。0.3% 過マンガン酸カリウム溶液を少量加えて溶液を微紅色とし、加熱して目的元素を完全に酸化した後、1% 過酸化水素水で過剰の過マンガン酸カリウムを分解する。磁気かき混ぜ機でかき混ぜながら 15 M アンモニア水を用いて pH を約 3 に調節し、水で 100 ml にうすめこれを試料溶液とする。

試料溶液の 1/2 を 100 ml ビーカーに移し、EDTA 二ナトリウム塩 (3.6~3.7) g を添加し、かき混ぜる (pH は約 1 に低下し、凝集した白色沈殿が生成する)。かき混ぜながら 5 M アンモニア水を徐々に加え、pH 4 に調節して沈殿を溶解する。酸化亜鉛粉末 100 mg を添加し、3 に従い、かき混ぜ及び酸化亜鉛粉末の汙別・洗浄を行う。6 M 塩酸 3 ml で酸化亜鉛粉末を溶解し、30 ml ビーカーに採り、水 2 ml で半融ガラス板を洗浄する。9 M 臭化水素酸 1 ml を加え、加熱して静かに蒸発乾固した後、放冷する。1 M 塩酸 1.5 ml で残留物を溶解後 5 ml メスフラスコに移し、ビーカーの洗液 (水約 2 ml) を加える。1% モリブデン酸アンモニウム溶液 0.25 ml と 1% 硫酸ヒドラジン溶液 0.25 ml を添加し、水で標線までうすめた後、沸騰水浴中に約 15 分間浸す。流水で冷却後、水を対照にして 830 nm の吸光度 (A_P) を測定し、リンの検量線を用いてリン量を求める。

試料溶液の残り半分については、9 M 臭化水素酸の添加だけを除き上と同様の操作を行い、吸光度 (A_{As+P}) を測定し、ヒ素による吸光度 ($A_{As+P} - A_P$) とヒ素の検量線からヒ素量を求める。

検量線：ヒ素(V) (0~2.00) μg 又はリン (0~1.50) μg を 5 ml メスフラスコに採り、1 M 塩酸 1.5 ml を加える。1% モリブデン酸アンモニウム溶液添加以降前述のように操作して吸光度を測定し、作成する。

5.2 硝酸鉛溶液中のヒ酸とリン酸の捕集

トレーサー実験により、酸化亜鉛粉末捕集法によるヒ酸とリン酸の回収率を求めた。 μg 量の ^{76}As 又は ^{32}P ラベル付きヒ酸又はリン酸を含む硝酸鉛溶液 {鉛 (1.0~5.0) g, 0.1 M 硝酸で約 pH 3 に調節} 50 ml に、鉛と等モルの EDTA 二ナトリウム塩 (Pb 1 g 当たり 1.8 g) を添加し、かき混ぜながら 5 M アンモニア水で pH 4 に調節した。酸化亜鉛 100 mg を添加し、以下 3 に従って操作した。

Table 2 に示すように、鉛 (1~2) g の硝酸鉛溶液 50 ml 中のヒ酸とリン酸が酸化亜鉛粉末 100 mg、かき混ぜ時間 5 分で 96% 以上の回収率で捕集できた。しかし、鉛が 3 g 以上では回収率が低下した。酸化亜鉛粉末への鉛の吸着は EDTA によりマスキングでき、酸化亜鉛粉末を塩酸に溶解しても塩化鉛は全く沈殿せず、鉛の量は約 50 μg 以下であった。酸化亜鉛粉末はかき混ぜ中に (10~20) mg 溶解し、過剰の EDTA により更に溶解した。しかし EDTA 二ナトリウム塩 0.1 g の過剰までは、ほぼ完全な回収率を得ることができた。一方、EDTA 量が少ないと操作中 pH を 4 に調節したとき、沈殿が溶解しなかった。又、酸化亜鉛粉末添加時の pH が高いと、回収率は低下した (^{32}P 回収率は pH 5 で 87%, pH 6 で 23%, pH 8 で 17%)。

Table 2 Collection of arsenate and phosphate ions in lead nitrate solution (50 ml) with zinc oxide powder (100 mg)

Lead (g)	EDTA 2Na (g)	Trace element† (μg)	^{76}As or ^{32}P recovered (%)	
1.0	1.8	P 1	96	
2.0	3.6	As {	0.1	99
			1	98
		P {	10	100
			0.1	98
3.0	5.4	P {	1	99, 99, 100
			2	100
			10	100
5.0	9.0	P 1	46	

† Added as labeled AsO_4^{3-} or PO_4^{3-}

5.3 ヒ素(V) とリンの吸光光度定量

ヒ素(V) 又はリンが単独に存在する場合、830 nm における検量線の方程式は、ヒ素(V) 0~2.00 μg 、リン 0~1.50 μg の範囲でそれぞれ (吸光度) = 0.105 × (ヒ素量/ μg)、(吸光度) = 0.325 × (リン量/ μg) であり、ばらつきはヒ素(V) $\pm 0.04 \mu\text{g}$ 、リン $\pm 0.03 \mu\text{g}$ 以内であった。

酸化亜鉛粉末にはヒ酸とリン酸が同時に捕集されるため、互いに吸光光度定量を妨害する。まず酒石酸イオン

がリンモリブデン酸アンモニウムを沈殿させるときにヒ素のマスク剤になる⁹⁾ことに着目し, 酒石酸ナトリウムによりヒ素(V) をマスク剤リンを定量することを試みた。しかしヒ素(V) の吸光が無視できる条件ではリンの吸光度が 1/4 に低下すること, 及びヒ素(V) 共存量が増加すると正誤差が著しくなることから, この試みは不成功に終わった。そこで, 5.1 に述べたようにヒ素を臭化物として蒸発除去¹⁰⁾することにした。トレーサー実験により, 9 M 臭化水素酸 1 ml を加えて蒸発乾固すれば, ヒ素(V) は完全に除去でき, リンは 100% 残留すること, 又臭化水素酸を加えなければ蒸発乾固後も 99% 以上のヒ素(V) とリンが残留することを確認した。

ヒ素(V) とリンのヘテロポリブルー吸光度の加成性を調べた結果を Fig. 1 に示す。各直線は互いに平行であり, 直線の間隔とヒ素(V) 濃度の関係は, ヒ素(V) の検量線と一致した。従って, 吸光度の加成性が成り立つことが確認できた。

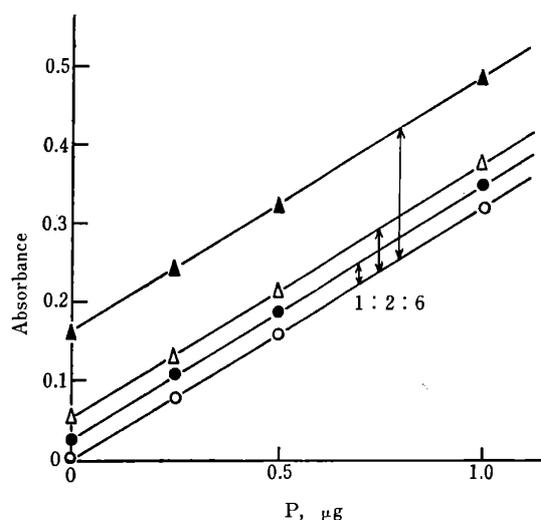


Fig. 1 Additive property of heteropoly molybdenum blue absorbance due to phosphorus and arsenic(V)

Solution volume: 5 ml (0.3 M HCl); 2-cm cell;
 —▲— 1.50 µg As(V); —△— 0.50 µg As(V); —●—
 0.25 µg As(V); —○— 0 µg As(V)

ヒ素とリンの吸光度定量時に共存する亜鉛約 80 mg (酸化亜鉛 100 mg) も, 又鉛 500 µg, ビスマス 200 µg, ケイ素 2 µg, ゲルマニウム(IV) 1 µg も定量を妨害しなかった。なお, 塩酸濃度 (0.15~0.35) M で一定の吸光度を示した。

5.4 定量結果

Table 3 に, 金属鉛 (純度 99.9%) の分析結果を示す。全操作を通じての空試験値を高純度鉛 (純度 99.99%) を用いて求めたところ, 定量下限 (鉛中含有率に換算してヒ素 0.02 ppm, リン 0.02 ppm) 以下であった。又トレーサー実験によれば, 全操作を通しての回収率は 95% 以上であった (⁷⁶As: 95%, 96%, ³²P: 95%, 97%)。分析所要時間は, 約 2 時間であった。

Table 3 Determination of arsenic and phosphorus in lead metal (99.9% purity)

Sample taken (g)	Found in 1/2-aliquot (µg)		ppm in sample	
	As	P	As	P
4.01	0.28	0.18	0.14	0.09
4.02†	1.72	0.25	0.11	0.12
4.02††	0.25	0.67	0.12	0.08
4.02†††	1.69	0.70	0.09	0.10
			Av. 0.12±0.02	0.10±0.02

† 3.00 µg As(V) added; †† 1.00 µg P added; ††† 3.00 µg As(V) and 1.00 µg P added

(1978年6月13日, 第39回分析化学討論会において一部講演)

文 献

- 1) T. S. West: *Anal. Chim. Acta*, **25**, 405 (1961).
- 2) 無機応用比色分析編集委員会編: “無機応用比色分析”, 1, p. 135 (1973), (共立出版).
- 3) 田中 克: *分化*, **10**, 612 (1961).
- 4) JIS H 1121 (1974).
- 5) 無機応用比色分析編集委員会編: “無機応用比色分析”, 4, p. 127 (1975), (共立出版).
- 6) 横須賀繁: *分化*, **5**, 395 (1956).
- 7) H. U. Sverdrup, M. W. Johnson, R. H. Fleming, “*The Oceans: Their Physics, Chemistry, and General Biology*”, p. 186 (1942), (Prentice-Hall, N. J.).
- 8) 田中元治, 曾根興三訳 (G. Charlot 著): “定性分析化学”, II, p. 411 (1974), (共立出版).
- 9) 田中元治, 曾根興三訳 (G. Charlot 著): “定性分析化学”, II, p. 535 (1974), (共立出版).
- 10) JIS G 1214 (1969).

☆

Collection of traces of phosphate and arsenate ions with zinc oxide powder. Masataka HIRAIDE, Seiichi TANAKA and Atsushi MIZUIKE (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi)

Microgram quantities of phosphate ions are quantitatively collected with zinc oxide powder {diam. 5 µm, (20~100)mg} from 50 ml each of water, artificial seawater, and heavy metal nitrate solutions. This simple and rapid technique of separation has been successfully applied to the spectrophotometric determination of traces of arsenic and phosphorus in

lead metal. A 4-g sample is dissolved in nitric acid, and arsenic and phosphorus are oxidized with potassium permanganate. To a 1/2 aliquot of the solution, EDTA is added to mask lead, and arsenic and phosphorus are collected with zinc oxide powder, which is then filtered off and dissolved in hydrochloric acid. Ammonium molybdate and hydrazinium sulfate are added, and the absorbance (A_{As+P}) of the resulting heteropoly molybdenum blue due to arsenic and phosphorus is measured at 830 nm. The same procedure is carried out on the other 1/2 aliquot, except that arsenic is completely removed by evaporation with hydrobromic acid after the collection of arsenic and phosphorus. Phosphorus is determined from the absorbance (A_P) on the latter aliquot, and arsenic

determined from the difference ($A_{As+P} - A_P$). The limit of determination is as low as 0.02 ppm in lead, and the time required for an analysis is about 2 h.

(Received July 30, 1979)

Keywords

Arsenic
Adsorption
Lead
Phosphorus
Spectrophotometry
Zinc oxide powder

ジルコニウム形陽イオン交換樹脂カラムを用いた 天然水中の低濃度フッ化物イオンの濃縮

國分 信英[®], 小林 稔季, 山崎 昶^{*}

(1979年7月17日受理)

イオン電極法による測定下限に近い濃度のフッ化物イオンを含む天然水試料のフッ化物イオンの定量のための前濃縮法として、ジルコニウム(IV)を吸着させた陽イオン交換樹脂カラムによるイオン交換吸着法を検討した。従来の加熱濃縮-蒸留法に比べてはるかに簡便である。塩化物イオンや硝酸イオンの共存もほとんど影響せず、フッ化物イオンのみの濃縮を行うことができる。アルミニウムイオンはフッ化物イオンと同時に吸着され、大量に存在すると測定時にマスキングできなくなるため妨害となる。実際の天然水試料についての結果をも示した。0.02 ppm F^- 程度の天然水試料については、回収率は(95±5)%となる。

雨水、河川水などの中のフッ化物イオンの定量においては、イオン電極法の普及した今日でも、まだ幾つかの困難な点がある。その一つは、濃度自体が低いために直接測定が極めて困難であることである。イオン電極による測定限界は、メーカー、機種によってそれぞれに差はあるが、ほぼ 10^{-6} M、すなわち 0.02 ppm 程度とされている。しかし、上記のような天然水試料においては、この程度のフッ化物含量は珍しくない。従って、多くの場合は前処理として濃縮操作を必要とする。従来よく用いられているのは、水酸化ナトリウムなどを加えてアルカリ性とし、水浴上で濃縮、蒸留分離を行う方法である。プロセスは単純であるが、大量の水試料を汚染を防ぎ

つ濃縮するのは、かなりの注意を長時間にわたって要するので、必ずしも最善の方法とはいえない。

最近、森ら¹⁾及び仙石ら²⁾によって、ジルコニウムを吸着させた陽イオン交換樹脂がフッ化物イオンをよく吸着し、又、2M 水酸化ナトリウムによって容易に脱着できることが示された。分配係数、吸着イオン種の推定なども行われている。著者らはこのジルコニウム形のイオン交換樹脂による低濃度フッ化物イオンの分離、濃縮を天然水を対象として試み、ほぼ満足すべき結果を得たのでここに報告する。

1 実 験

1.1 試薬、測定器

水：水は、スズ張り銅製蒸留水製造装置で蒸留したも

* 電気通信大学応用化学教室：東京都調布市調布ヶ丘 1-5-1