

二酸化鉛水和物によるビスマス(III) 及び銅(II) の共沈

——銅地金標準試料中のビスマスの

微分パルスポーラログラフ法による定量——

伊藤 伸一, 松田 十四夫, 永井 外代士^{*⑧}

(1980 年 3 月 24 日受理)

ビスマス(III) 及び銅(II) の二酸化鉛水和物による共沈挙動を微分パルスポーラログラフ法を用いて検討した。共沈時の pH, 振とう時間及び吸着量を検討した結果, 酸性溶液中で二酸化鉛水和物がビスマスに対して優れた吸着力を有し, 銅をほとんど共沈しないことが分かった。続いて, 多量の銅 (<30 g) の共存するビスマス {(5~400)µg} 溶液からビスマスを共沈捕集後, 定量する検討を行った。共沈時の pH を 1~2 に調整し, 1 時間の振とうでビスマスはほぼ 100% 捕集された。捕集剤をシュウ酸ナトリウムを用いて溶かした後, pH 5.0~5.5 の EDTA+クエン酸ナトリウム+硝酸カリウムから成る支持電解質中で微分パルスポーラログラムを記録した。5µg/50 ml 以上のビスマスが直接, 検量線から定量できた。本法を標準銅地金中のビスマスの定量に適用し, 10⁻⁵% オーダーの微量ビスマスを定量できることが分かった。銅地金中の共存物は妨害とならなかった。

1 緒 言

従来使用されている共沈捕集剤としては, 鉄, マンガン, アルミニウム, チタン, トリウムなどの水酸化物が主である。又, 無機イオン交換体としての金属の水酸化物及び含水酸化物の吸着性についての詳細な報告¹⁾もある。しかし, 二酸化鉛水和物は強い表面吸着力を有し, 広い pH 範囲で難溶性であるにもかかわらず, 共沈挙動についての報告はこれまでに見られない。著者らは, これまでに二酸化鉛水和物の酸化剤としての適用を検討して, シュウ酸ナトリウム²⁾, クロム(III) 塩³⁾, EDTA⁴⁾などのキレート剤と室温下で速やかに定量的に酸化反応が進行することを報告した。

今回は, 二酸化鉛水和物の吸着性に注目し, ビスマス(III) 及び銅(II) の酸性溶液中での共沈挙動について, 微分パルスポーラログラフ法を用いて検討した。ビスマスに関する共沈法については, 水酸化鉄⁵⁾, 二酸化マンガン⁶⁾, 水酸化アルミニウム⁷⁾, 水酸化ジルコニウム⁸⁾などを使用して定量した報告がある。又, 銅地金中のビスマスの定量については JIS 法⁹⁾及び水酸化鉄に共沈後, けい光 X 線分析¹⁰⁾で定量した最近の報告がある。

著者らは, 酸性溶液中で二酸化鉛水和物がビスマスに対して優れた吸着力を有し, 又銅をほとんど共沈しないことを見いだしたので, これに着目して多量の銅の共存する溶液から微量のビスマスを共沈分離し定量する検討を行った。更に実試料として, 銅地金標準試料中に含まれるビスマスの定量を試みた。これらの結果について報告する。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

ビスマス標準溶液: 試薬特級硝酸ビスマス 1.2 g を濃硝酸 5 ml に溶解して, 蒸留水で 500 ml に希釈し, 5×10⁻³ M 溶液を調製した。XO を指示薬とする EDTA 滴定法により 標定した。これを貯蔵溶液として, 適宜 0.1 M 硝酸を用いて希釈して使用した。

銅溶液: 試薬特級硝酸銅を用いて, 5×10⁻³ M と 2 M の溶液を 0.1 M 硝酸酸性にして調製した。これを貯蔵溶液として, 適宜 0.1 M 硝酸を用いて希釈して使用した。又, 合成試料調製のために用いた 2 M 硝酸銅溶液は, 本法にならい二酸化鉛水和物を捕集剤としてビスマスを除去したものを使用した。

四酢酸鉛標準溶液: 調製及び標定はすべて既報¹¹⁾に従って行った。

銅地金標準試料は科学技術社(株)より購入した H-401 を用いた。

その他の試薬はすべて試薬特級の市販品を使用した。

* 立命館大学理工学部化学教室: 京都府京都市北区等持院北町 56-1

用いた水はイオン交換水に少量の過マンガン酸カリウムを加えて蒸留したものである。

2.2 装置

ポーログラフはプリンストン・アプライド・リサーチ社製 174A 型ポーログラフィック・アナライザーを、レコーダーは渡辺測器製 XY レコーダー WX 451 を、pH メーターは日立堀場製 M-7 を用いた。

3 実験及び結果

共沈実験はすべて 30 °C の恒温振とう機中で行った。微分パルスポーログラフによる測定はすべて (25 ± 0.5) °C の恒温そう中に行い、その測定条件はパルス加電圧 (ΔE) 50 mV 又は 100 mV, 滴下水銀電極の強制滴下時間間隔 (τ) 1 秒又は 2 秒, 加電圧掃引速度 (v) 2 mV/s 又は 5 mV/s で行った。

3.1 ビスマス及び銅の共沈挙動

二酸化鉛水和物に対するビスマス(III) 及び銅(II) のそれぞれ単独の酸性溶液中での共沈挙動について検討した。

3.1.1 実験方法 約 50 mM の四酢酸鉛標準溶液の 10 ml を水約 100 ml に加えて加水分解させ、これを遠心分離 (3000 rpm) し、二酸化鉛を残して上澄液を捨てる。沈殿に水約 100 ml を加えて遠心分離する操作を 3 回繰り返して洗浄した沈殿を水に懸濁させ、約 5×10^{-4} M のビスマス溶液 4 ml, pH 調整のための硝酸又は硝酸-酢酸ナトリウムの混合溶液の適当量、及び支持電解質としての 1 M 硝酸カリウム 10 ml を加え全量を 100 ml にする。適当な時間、恒温振とう機中で振とうした後、遠心分離し、上澄液について微分パルスポーログラムを記録し波高測定を行う。共沈操作を省き、同様の支持電解質で調製したビスマス溶液のポーログラムの波高との差から共沈率を算出した。銅(II) の共沈挙動についても同様の操作で検討した。

3.1.2 共沈時における pH の影響 共沈時における溶液の pH と共沈率の関係を Fig. 1 に示した。pH 0.5~4 の範囲で、ビスマスはほぼ 100 % {(99 ± 2) %} 共沈し、銅は pH 0~2 の範囲でほとんど共沈しない (0 ± 1 %) 結果が得られた。

3.1.3 振とう時間の影響 0.12 g* の二酸化鉛水和物に対して、0.4 mg のビスマス又は 0.1 mg の銅について、それぞれ振とう時間と共沈率の関係を調べた。共沈時の pH は 1.3 で行った。その結果、ビスマスは 1

* 二酸化鉛水和物を $\text{PbO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ として重量計算をした。

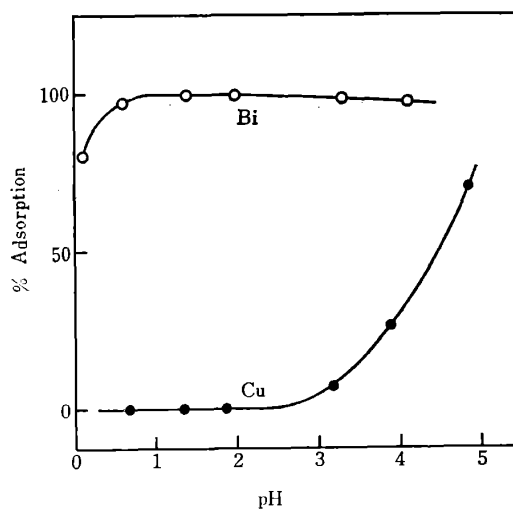


Fig. 1 Effect of pH on the adsorption of bismuth and copper on the hydrous lead dioxide (HLD)

HLD : 0.12 g; Bi : 0.4 mg; Cu : 0.1 mg; Solution volume : 100 ml; Stirring time : 1 h

時間以上振とうすれば十分に吸着平衡に達し、ほぼ 100 % の共沈率が得られた。又銅の場合、振とう時間を 1 時間から 5 時間の範囲で検討したが、いずれの場合も共沈率はほとんど 0 % であった。

3.1.4 ビスマス量及び銅量と共沈率の関係 0.12 g の二酸化鉛水和物へのビスマス及び銅の吸着量を調べた。振とう時間は 1 時間で行った。結果を Fig. 2 に示した。共沈時の pH が 2.0 のときには約 2 mg/100 ml までのビスマスがほぼ 100 % 共沈し、又 pH が 3.9 の

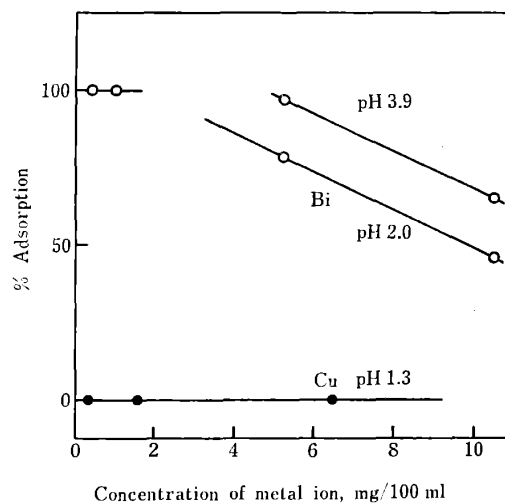


Fig. 2 Adsorption capacity of HLD to bismuth and copper

HLD : 0.12 g; Solution volume : 100 ml; Stirring time : 1 h

ときには約 4 mg/100 ml までがほぼ 100 % 共沈することが分かった。0.1~6 mg/100 ml までの銅は二酸化鉛水和物にほとんど共沈しなかった。

3.2 多量銅中の微量ビスマスの定量

多量の銅と共存する微量ビスマスを共沈分離し, 定量する操作法について検討した。

3.2.1 実験方法 多量の銅 (<30 g) と微量のビスマス {(5~400) μ g} を含む合成試料溶液 500 ml の pH を硝酸又は水酸化ナトリウムを用いて pH 1 に調整した後, 3.1.1 に従って調製した二酸化鉛水和物を加える。1 時間振とうした後, 遠心分離する。沈殿に 0.1 M 硝酸約 100 ml を加えて洗浄する操作を 3 回繰り返した後, そのまま遠心分離管内で 0.05 M シュウ酸ナトリウムを過剰にならないように滴下しながら二酸化鉛を還元, 溶解する。この溶液に 1.7 M クエン酸ナトリウム 1 ml, 0.2 M EDTA 20 ml, 1 M 硝酸カリウム 5 ml から成る複合支持電解質を加え, pH を 5.0~5.5 に調整して全量を 50 ml にする。この溶液の微分パルスポーラログラムを記録して波高測定を行う。共沈操作を省き, 同様の支持電解質で調製したビスマス溶液で得られるポーラログラムの波高と比べて共沈捕集率を算出した。

3.2.2 ポーラログラム的条件の検討 3.2.1 に述べた実験方法における試料調製段階での pH, 支持電解質濃度について検討した。銅, ビスマス, 鉛の三者が共存した試料に対する pH 及び EDTA+クエン酸ナトリウム複合支持電解質の濃度については, 既に詳細な検討の報告¹²⁾ がある。そこで, EDTA の添加量を鉛濃度を目安にして鉛濃度の約 10 倍に, 又溶液の pH を 5.0~5.5 にした。更に測定条件では, 加電圧掃引速度を 2 mV/s に, 強制滴下時間間隔を 1 秒にすることによって, ビスマス波と鉛波の分離が良好に行われた。又, パルス加電圧は高感度を得るために 100 mV を用いた。これらの条件下での微分パルスポーラログラムの 1 例を Fig. 3 の曲線 1 に示した。波高とビスマス濃度の間には, 5 μ g/50 ml 以上の濃度範囲で良好な直線関係が得られ, pH 5.0~5.5 の範囲内での波高のばらつきはそれぞれ 3 回の繰り返し実験から, 20 μ g/50 ml で ± 2 %, 10 μ g/50 ml で ± 4 %, 5 μ g/50 ml で ± 11 % であった。

3.2.3 多量の銅の共存の影響 ビスマスの共沈に対する多量の銅の共存の影響を調べた。(5~400) μ g のビスマスに 30 g の銅を共存させた合成試料 500 ml を調製し, 3.2.1 に従ってビスマスの波高測定を行い共沈捕

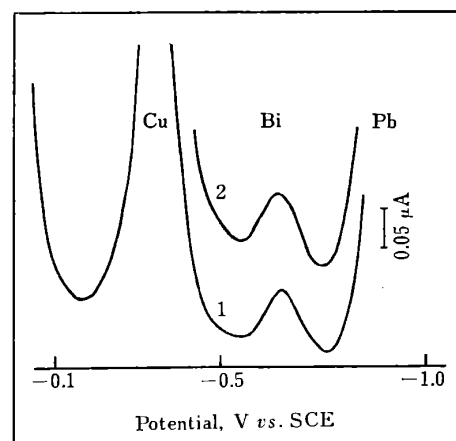


Fig. 3 Differential pulse polarograms

$\Delta E=100$ mV; $v=2$ mV/s; $\tau=1$ s; Solution volume = 50 ml; 1: 10.4 μ g Bi in a synthetic sample; 2: Bi in 20 g of copper metal standard sample + 10.4 μ g Bi

集率を求めた。その結果を Table 1 に示した。この結果から, 多量の銅の共存はビスマスの共沈に影響なく, (5~400) μ g のビスマスがほぼ 100 % の良好な値で捕集され, しかもビスマス添加量と得られたビスマス波高の間に (20~400) μ g/100 ml 及び (5~20) μ g/50 ml の濃度範囲で良好な比例性が得られることが分かった。

Table 1 Recovery of bismuth

Cu taken (g)	Bi taken (μ g)	Peak current of Bi (μ A)		Av. recovery (%)
		Before coprecipitation†	After coprecipitation††	
30	414	1.05 ^{a)}	1.03 ^{a)}	98
30	104	0.265 ^{a)}	0.254 $\pm$ 0.004 ^{a)}	96
30	20.7	0.053 ^{a)}	0.050 $\pm$ 0.005 ^{a)}	94
30	20.7	0.156 ^{b)}	0.157 $\pm$ 0.007 ^{b)}	101
30	10.4	0.074 ^{b)}	0.075 $\pm$ 0.003 ^{b)}	101
30	5.2	0.037 ^{b)}	0.038 $\pm$ 0.003 ^{b)}	103

Polarographic conditions: a) Solution volume = 100 ml, $\Delta E=50$ mV, $\tau=1$ s, $v=2$ mV/s; b) Solution volume = 50 ml, $\Delta E=100$ mV, $\tau=1$ s, $v=2$ mV/s; † Average from 3 runs; †† Average and deviation are based on (1~6) runs.

以上の検討から, JIS に規定している銅 (20 g) 中に 1×10^{-4} % 以上の含量で含まれるビスマス (>20 μ g) は, 本法によって直接, 検量線から定量しうることが分かった。

3.2.4 共存物の影響 本法の適用例として, 銅地金中のビスマスを定量することを目的として, 共存物の影響を検討した。地金中には, 銅, ビスマスの外に鉄, アンチモン, ヒ素, 硫黄, 鉛が $n \times 10^{-4}$ % 共存するので, そのうちで妨害になると思われる鉄, アンチモン, ヒ素について, 又スズについても影響を検討した。これ

らの共存元素のビスマスの共沈への影響を調べる目的で、ビスマスの約 10 倍から 30 倍のこれらの元素の共存する合成試料溶液を調製した。その合成試料溶液からのビスマスの共沈捕集率を求めた結果を Table 2 に示した。なお、用いた試薬は硝酸鉄(III)、金属アンチモン、塩化アンチモン(V)、無水亜ヒ酸、ヒ酸ナトリウム、塩化スズ(II) から調製した。これらの結果から、いずれの共存物も影響のないことが分かった。

Table 2 Effect of coexistent elements

Species	Added (μg)	Bismuth		
		Taken (μg)	Found† (μg)	Av. recovery (%)
Fe(III)	0	10.4	10.5±0.4	101
	320	10.4	11.0±0.2	106
As(III)	190	10.4	10.7±0.3	103
As(V)	210	10.4	10.1±0.4	97
Sb(III)	180	10.4	10.7±0.3	103
Sb(V)	150	10.4	10.7±0.3	103
Sn(II)	120	10.4	10.4±0.1	100

† 3 runs

又、ビスマス(III)の還元波 (-0.64 V vs. SCE) はアンチモン(III)の還元波 (-0.72 V vs. SCE) にかなり近接することから、アンチモンはポーラログラフ的に妨害が予想されたが、アンチモン単独及びビスマス共存下で二酸化鉛水和物にアンチモンが共沈せず、影響のないことが分かった。

3.2.5 銅地金中のビスマスの定量結果 試料として用いた銅地金標準試料については、分析値が表示されており、その平均値は $0.0000_2\%$ である。試料 20 g を JIS 法に従って溶解し調製した試料溶液に $5\mu\text{g}$ 及び $10\mu\text{g}$ のビスマスを初期添加しておいて、3.2.1 の操作に従ってビスマスを定量した。結果を Table 3 に示した。得られたポーラログラムの 1 例を Fig. 3 の曲線 2 に示した。又試料 50 g を溶解して、ビスマスの初期添

Table 3 Determination of bismuth in a copper metal standard sample

Cu taken (g)	Bi added (μg)	Bi	
		(μg)	($\times 10^{-5}\%$)
20	10.4	1.6	0.8
20	10.4	1.6	0.8
20	10.4	2.1	1.1
20	10.4	2.0	1.0
20	5.2	1.7	0.9
20	5.2	2.1	1.1
20	5.2	2.1	1.1
50	0	4.7	0.9
50	0	5.5	1.1
		mean	1.0

加を省いた試料溶液から得られた定量結果も合わせて Table 3 に示した。これらの試料に後期標準添加法を適用した結果も、Table 3 中の定量値とよく一致した。

4 結 語

ビスマス(III)及び銅(II)の二酸化鉛水和物による共沈挙動を pH、振とう時間、吸着量について検討した。その結果から、酸性溶液中で二酸化鉛水和物がビスマスに対して優れた吸着力を有し、銅をほとんど共沈しないことが分かった。更に、多量の銅の共存するビスマス溶液から、共沈時の pH を 1~2 に調整し、1 時間の振とうでビスマスと銅を共沈分離できることが分かった。従って、銅中の微量ビスマスの定量に本法を適用すれば、JIS に規定している銅 20 g 中に $1 \times 10^{-4}\%$ 以上の含量で含まれるビスマスを直接、検量線から定量でき、同時に銅中に共存する他の元素の妨害を受けないことが分かった。しかも、加熱濃縮や溶媒抽出などの煩雑な操作を必要とせず、分析所要時間は 7 時間以内であった。銅地金標準試料に本法を適用して $10^{-5}\%$ のオーダーの微量ビスマスを定量できることが分った。

本研究は文部省科学研究費によって行われた。厚く感謝の意を表します。又、標準試料の購入に際して、御助力いただいた日本原子力研究所橋谷 博博士に厚く感謝します。

(1979 年 10 月、日本分析化学会第 28 年会において講演)

文 献

- 1) 阿部光雄：分化，**23**, 1254 (1974).
- 2) 伊藤伸一，松田十四夫，永井外代士：分化，**26**, 687 (1977).
- 3) 永井外代士，松田十四夫，小路祥永：分化，**27**, 749 (1978); 同上，**29**, 115 (1980).
- 4) S. Ito, T. Matsuda, T. Nagai : *Talanta*, **27**, 25 (1980).
- 5) A. J. G. Smout, J. L. Smith : *Analyst* (London), **58**, 475 (1933).
- 6) 齊加実彦，小林文二郎，西野一雄：分化，**8**, 804 (1959).
- 7) 石橋道弘，永井外代士，藤永太一郎，舟阪 渡：分化，**7**, 553 (1958).
- 8) 吉村 坦：分化，**28**, 621 (1979).
- 9) JIS H 1101 (1976).
- 10) 加藤研作：分化，**29**, 94 (1980).
- 11) 永井外代士，松田十四夫，杉井直行：分化，**20**, 1412 (1971).
- 12) 石橋道弘，永井外代士，藤永太一郎，舟阪 渡：分化，**8**, 107 (1959).

☆

Coprecipitation of bismuth(III) or copper(II) with hydrous lead dioxide; Determination of bismuth in a copper metal standard sample by using differential pulse polarographic method.

Shinichi ITO, Toshio MATSUDA and Toyoshi NAGAI
(Department of Chemistry, Faculty of Science and
Engineering, Ritsumeikan University, 56-1, Kita-
machi, Tojiin, Kita-ku, Kyoto-shi, Kyoto)

Individual adsorption of bismuth and copper on hydrous lead dioxide was investigated. Using differential pulse polarographic (d.p.p.) method to determine the metal ion concentrations before and after adsorption, the effects of hydrogen ion and metal ion concentrations and stirring time on the adsorption were evaluated. In acidic solution (pH 1~2), about 100 % adsorption of bismuth (0.4 mg) and about 0 % adsorption of copper (0.1 mg) on hydrous lead dioxide (HLD, 0.12 g calculated as $\text{PbO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) were observed with stirring from one to five hours. The adsorption capacity of HLD to bismuth was about 0.02 g Bi/g HLD. And then the possibility of separating bismuth $\{(5 \sim 400) \mu\text{g}\}$ from the solution (500 ml) containing copper ($< 30 \text{ g}$) by the coprecipitation was investigated. HLD collecting bismuth was dissolved with sodium oxalate, followed by addition of the supporting electrolyte containing sodium citrate, ethylenediaminetetraacetic acid and potassium nitrate. The

solution was adjusted to pH 5.0~5.5 and filled up to 50 ml. Bismuth in the solution was analyzed by using d.p.p. method. The recovery of bismuth was about 100 % without interference from much copper and other coexistent elements, which were As(III), As(V), Sb(III), Sb(V), Fe(III) and Sn(II). This method was applied for the determination of bismuth in a copper metal standard sample, and bismuth amount shown in Table 3 was obtained. From these results, bismuth amount in the order of $10^{-5} \%$ in a copper metal could be determined without laborious procedures.

(Received Mar. 24, 1980)

Keywords

Bismuth(III)

Copper metal standard sample

Coprecipitation

Differential pulse polarographic method

Hydrous lead dioxide

種々の温度における水-アルコール類混合溶媒系中の 鉛イオン選択性電極の応答性

桜 幸子[®], 一瀬典夫*, 桜井信夫**, 佐藤 弦***

(1979 年 12 月 26 日受理)

医化学分析における基礎的データを得ることを目的として, Orion 製鉛イオン選択性電極 94-82A の応答性を $10.0^\circ\text{C} \sim 50.0^\circ\text{C}$ ($\pm 0.05^\circ\text{C}$) において, 水-アルコール (メタノール, エタノール, 1-プロパノール, エチレングリコール, グリセリン; 0.1 mol dm^{-3} 硝酸カリウム) で調べた $\{[\text{Pb}^{2+}] = (10^{-7} \sim \text{約 } 10^{-2}) \text{ mol dm}^{-3}\}$. 電極の電位応答を温度, 溶媒が異なっても統一的に示すことができるような新しいプロットを用いた. いずれの場合でも, 鉛イオン濃度がある下限より大きいときに電位は理想的応答を示した. 下限濃度は系及び温度によって異なるが, 多くの場合 $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ないし $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 程度であった. 1-プロパノールは鉛の定量を妨害するような不純物を含む場合のあることが見いだされた.

1 緒 言

広く使用されているイオン選択性電極に及ぼす妨害イ

オンの効果などについてはかなりの報告があるが¹⁾, 温度効果に対しては下記に述べる以外なされていない.

Rechnitz らはローダネース酵素活性定量に膜電極を用いる際に, $(25 \sim 43)^\circ\text{C}$ でその応答性を調べている²⁾.

一方, Bagg らは酸性溶液中のカルシウム電極の応答性を, 15°C , 25°C , 35°C で調べている³⁾.

非水溶媒と水の混合溶媒中における電極の使用に関し

* 浜松医科大学化学教室: 静岡県浜松市半田町 3600

** 浜松医科大学衛生学教室: 静岡県浜松市半田町3600

*** 上智大学理工学部化学科: 東京都千代田区紀尾井町