

技術報告

テトラヒドロホウ酸ナトリウムによる溶液中からの
金属の還元析出中村栄子[®], 藤田圭子, 長谷川明彦, 並木 博*

(1991 年 2 月 7 日受理)

銀, 銅, 鉛, ニッケル, コバルト, カドミウム, 鉄などの金属イオン水溶液にテトラヒドロホウ酸ナトリウムを添加すると, それぞれの金属イオンはこれにより還元されて金属として水溶液中から析出した。析出物はかさが小さく, 金属が多量の場合でも汙過により容易に溶液中から分離された。これを銅合金の分析(銅の分離, 除去)に適用したところ, 好結果が得られた。

1 緒 言

テトラヒドロホウ酸ナトリウムはヒ素やアンチモンの定量において, 水素化ヒ素や水素化アンチモンの発生に用いられている^{1)~3)}。著者らはその強い還元力を利用し, 水溶液中の金属イオンを金属として析出, 分離することを検討した。標準酸化還元電位が $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}$ のそれより高い金属のイオンはテトラヒドロホウ酸ナトリウムにより還元されて, 水溶液中から析出した。還元条件によっては金属の選択的析出も可能であった。又, 析出物のかさが小さいため, 汉過による分離操作が極めて容易であった。

この析出, 分離方法をリン青銅中のリンの定量に利用し, 銅イオンを析出除去後, モリブデン青法で定量した。又, 黄銅については主成分の定量に利用し, 銅イオンを析出させて亜鉛と分離した後, それぞれを EDTA により定量した。鉄(III)イオンが多量に共存するカルシウム溶液について, 鉄(III)イオンを析出除去後, EDTA によりカルシウムを定量した。

2 装置及び試薬

原子吸光測定には島津製作所製 AA-610S 原子吸光光度計を, 光度滴定には平間理科製 6B 型分光光度計を, pH 計は東亜電波製 HM-5S 型を用いた。

各金属イオン溶液はそれぞれ次の塩を水に溶解して調製した。銅, コバルト, カドミウム, マンガン(II), 亜鉛は硫酸塩を, 銀, 鉛は硝酸塩を, 鉄(II), スズ(II)

は塩化物を, 鉄(III)は硫酸アンモニウム鉄を, クロム(III)は硫酸カリウムクロムを, ニッケルは硫酸ニッケルアンモニウムを, アンチモン(III)はタルタラトアンチモン酸カリウムを用いた。

テトラヒドロホウ酸ナトリウムは市販の粒状品(1粒 0.3 g)及び粉末を用いた。

アンモニア緩衝溶液として, アンモニアと塩化アンモニウムを用いて pH 8 及び 10 の 1 M 溶液を調製した。

クエン酸緩衝溶液として, アンモニアとクエン酸二アンモニウムを用いて pH 5 及び 10 の 1 M 溶液を調製した。

3 実験及び結果

3・1 金属イオン溶液からの金属の還元析出

各金属イオン溶液(0.1 M) 10 ml をビーカーに採り, 水でおよそ 50 ml とした。pH 8 又は 10 のアンモニア緩衝溶液(1 M)あるいは pH 5 又は 10 のクエン酸緩衝溶液(1 M) 5 ml を加えた後, 溶液をかき混ぜながらテトラヒドロホウ酸ナトリウム 0.3 g を加え, 約 5 分間かき混ぜを続けた。金属が析出した場合はこれをメンブランフィルターを使って吸引汉過し, 汉液中に残存する金属を原子吸光定量した。又, 緩衝溶液を加えない場合についても同様に検討した。

結果を Table 1 に示した。緩衝溶液を加えない場合, 銀, 銅, 鉛, ニッケル, コバルト, カドミウム, 鉄は金属として析出し, クロム, 亜鉛, マンガンは析出なかった。スズは金属の析出と同時に水酸化物を生成した。アンチモンの場合は金属として析出せず水素化物として揮散したと考えられた。金属の析出には錯イオンや

* 横浜国立大学教育学部化学教室: 240 神奈川県横浜市保土ケ谷区常盤台 156

Table 1 Reduction of metal ion with sodium tetrahydroborate

	Metal ion concentration/ mg l^{-1}	Concentration of residual metal ion after reduction/ mg l^{-1}				
		Without buffer	Ammonium buffer pH 8	pH 10	Citrate buffer pH 5	pH 10
Ag	2160	<0.04	<0.04	<0.04	0.04~0.1	0.06
Cu	1270	<0.04	1.4	<0.04	<0.04	0.2~0.3
Pb	4144	3.6~4.0	0.4~1.1	—	1360~3720	N.Dep.
Ni	1174	<0.1~0.7	<0.1~0.4	<0.1~0.3	<0.1	3.0~4.0
Co	1178	<0.1~0.7	<0.1	<0.1	16.2	740~880
Cd	2248	0.4~6.2	12.1~15.8	N.Dep.	820~1120	N.Dep.
Fe	1116	<0.1	<0.1~0.4	—	N.Dep.	N.Dep.
Cr	1040	N.Dep.	N.Dep.	N.Dep.	N.Dep.	N.Dep.
Zn	1308	N.Dep.	N.Dep.	N.Dep.	N.Dep.	N.Dep.
Mn	1100	N.Dep.	N.Dep.	N.Dep.	N.Dep.	N.Dep.
Sn	2374	—	—	—	—	—
Sb	2436	N.Dep.	N.Dep.	N.Dep.	N.Dep.	N.Dep.

Sodium tetrahydroborate: 0.3 g; N.Dep.: not deposited; —: hydroxide was formed.

水酸化物の生成の影響が考えられ、鉛イオンの溶液にクエン酸緩衝溶液を添加した場合は、pH 5 では析出量が少なく、pH 10 では全く析出しなかった。鉛のクエン酸錯イオンが生成し、還元反応が進みにくくなったためと推定された。又、pH 10 のアンモニア緩衝溶液を添加した場合は金属の析出と同時に水酸化物の生成が観察された。

各金属イオン溶液に EDTA あるいはシアン化物イオンを共存させた場合についても検討を行った。EDTA の共存では銀と銅のみが、シアン化物イオンの共存では銀のみが析出した。

3・2 テトラヒドロホウ酸ナトリウム添加による溶液の電位及び pH の変化

蒸留水にテトラヒドロホウ酸ナトリウム 0.5 g を加え、そのときの溶液の電位及び pH を測定した。なお、電位の測定には白金電極と甘コウ電極を用いた。蒸留水にアンモニア緩衝溶液、クエン酸緩衝溶液を加えた場合についても同様な検討を行った。結果を Fig. 1 に示した。いずれの場合も添加後約 10 分間で、電位はほぼ一定となり、その値は約 -1.1 V であった。この電位における溶液中の鉄(II)イオン、クロム(III)イオンの濃度を概算すると、鉄(II)イオンは金属として析出するがクロム(III)イオンは析出しないと推定された。

テトラヒドロホウ酸ナトリウム添加後の溶液の pH は約 8.5 となり、析出した金属の再溶解を防ぐ点で極めて好都合と考えられた。

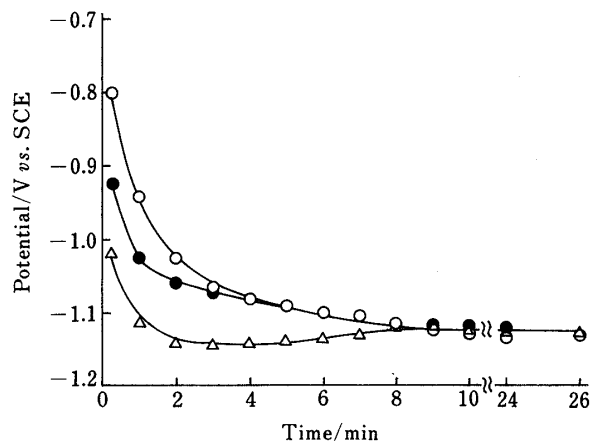


Fig. 1 Potential of the solution after the addition of tetrahydroborate

○: without buffer; ●: with citrate buffer (pH 10);
△: with ammonium buffer (pH 10); NaBH_4 : 0.5 g

3・3 鉄の析出条件

鉄イオン 200 mg を用い析出条件を検討した。テトラヒドロホウ酸ナトリウムの添加量は 0.3~0.5 g、放置時間は 5 分間で十分であった。又、鉄(III)イオン溶液 (4 mg/ml) 50 ml にテトラヒドロホウ酸ナトリウム 1 粒 (0.3 g) を加えて 5 分間後に、溶液の pH を上昇させたところ、Fig. 2 に示すように、溶液中に残存する鉄の量が減少した。この理由として次のようなことが考えられた。鉄イオンの大部分はテトラヒドロホウ酸ナトリウムの添加後数分間に金属として析出するが、わずかな鉄イオンが溶液中に残存する。これが溶液の pH の上

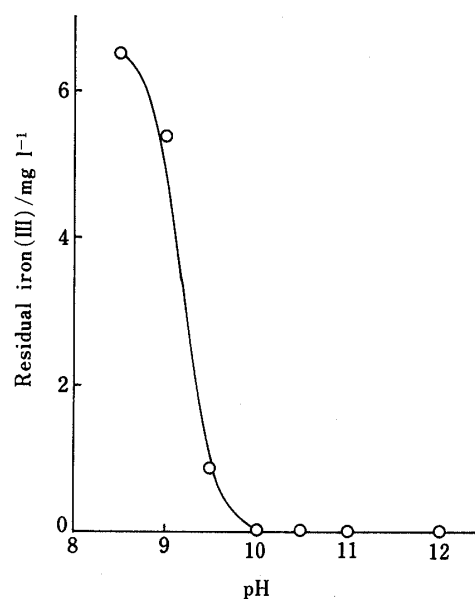


Fig. 2 Effect of pH on the removal of dissolved iron(III)

Initial concentration of iron(III): 4000 mg/l
NaBH₄: 0.3 g

昇により水酸化物となり析出鉄に吸着されてろ過された。あるいは水素イオンの還元が抑えられて未反応のテトラヒドロホウ酸ナトリウムによる鉄イオンの還元が進んだ。

Fig. 2 の結果から、鉄の析出においてはテトラヒドロホウ酸ナトリウム添加後、溶液の pH を 10 にすることとした。

3・4 金属析出に及ぼす陰イオンの影響

銅イオン溶液 (0.02 M) に硝酸イオン (0.05~1 M), 硫酸イオン (0.1 M), 塩化物イオン (0.1 M) を共存させて 3・1 と同様にろ液に残存する銅を定量した。硝酸イオンが 0.1 M 以上共存すると、銅イオンの還元が妨害された。テトラヒドロホウ酸ナトリウムにより硝酸イオンが還元されたためと考えられた。

3・5 ニッケルイオン共存下での微量銅の還元析出

低濃度の金属イオン溶液の場合、金属イオンの還元が行なわれても析出量が少ないため、ろ過による分離は不可能である。そこで分離対象とする金属イオンより標準酸化還元電位の低い金属イオンを多量に共存させて析出、ろ過することを検討した。この場合、対象とする微量の金属イオンが還元されるとともに、多量の金属イオンも還元されて析出するので、前者は後者の析出物に吸着されると推定される。0.025~0.2 mg/l の銅イオン溶液 250 ml, 1000 ml を用い、これにニッケルイオンを共存させて、テトラヒドロホウ酸ナトリウムによる還元を行った。析出金属をろ過し、これを硝酸 (1+1) で溶解して、含まれている銅を原子吸光定量した。結果を Table 2 に示した。いずれの場合も銅は析出金属中に回収され、その回収率は良好であった。0.025 mg/l と低濃度の銅イオン溶液の場合も約 300 mg のニッケルイオンを共存させて還元を行えば、水溶液からの析出分離が可能であった。他の金属イオンの場合も同様な方法が適用できると考えられた。

Table 2 Reductive deposition of copper

Cu ²⁺ taken/mg	Ni ²⁺ added/mg	Buffer solution	Volume/ ml	Copper found/mg	Recovery, %
0.050	147	ammonium	250	0.049	98
0.050	294	buffer	1000	0.051	102
0.025	294	(pH 8)	1000	0.025	100
0.050	147	ammonium	250	0.049	98
0.050	294	buffer	1000	0.050	100
0.025	294	(pH 10)	1000	0.027	108
0.050	147	citrate	250	0.047	94
0.050	294	buffer	1000	0.048	96
0.025	294	(pH 5)	1000	0.025	100
0.050	147	citrate	250	0.051	102
0.050	294	buffer	1000	0.051	102
0.025	294	(pH 10)	1000	0.026	104

Sodium tetrahydroborate: 0.3 g

3・6 リン青銅中のリンの定量

リン青銅 0.2 g を量り取り、塩酸 (1+1) 20 ml と過酸化水素水 (30%) 5 ml で溶解した後、溶液の色が銅アンミン錯体の青色を発するまでアンモニア水 (1+1) を加えた。テトラヒドロホウ酸ナトリウム 1 粒 (0.3 g) を加えて約 5 分間かき混ぜながら放置した。析出凝集した銅をメンブランフィルターを用いて吸引濾過し、フィルター上の銅を水酸化ナトリウム溶液 (0.01 M) 10 ml で洗浄した。濾液と洗浄液とを合わせ、*p*-ニトロフェノールを指示薬として硫酸 (0.5 M) で中和した後、全量を水で 200 ml とした。一定量を分取し、モリブデン青法⁴⁾でリンを定量した。結果を Table 3 に示した。Table 中には比較のため JIS H 1241 のバナドモリブデン酸法⁵⁾で定量した結果も示した。両者の結果はほぼ一致し、本法が有効であることが分かった。JIS 法では主成分である銅の除去が不可能なため、感度の低いバナドモリブデン酸法を用いているが、本法では銅の析出除去が極めて容易であり、感度の高いモリブデン青法を用いることができた。銅の析出、濾過分離後、これを水酸化ナトリウム溶液で洗浄する必要があるが、洗浄を行わないとリンの定量値が小さくなった。析出した銅の活性が強く、その表面にリンが吸着されたためと考えられ

Table 3 Determination of phosphorus in phosphor bronze

Sample taken/ g	P found μg	%
0.2074	164	0.079
0.2029	170	0.084
0.2050	167	0.082
0.2019	179	0.089
		0.082±0.002 [†]

[†] JIS H 1241 (average values of 3 determinations)

Table 4 Determination of copper in phosphor bronze

Sample taken/ g	Cu found mg	%
0.2007	187.7 ^{a)}	93.5
0.2003	187.6 ^{a)}	93.7
0.2005	185.5 ^{b)}	92.5
0.2002	185.6 ^{b)}	92.8
		93.6 ^{c)}

a) by photometric titration with Murexide (MX) indicator; b) by titration with MX indicator; c) JIS H 1241 (sample 1.0029 g)

た。

析出した銅を硝酸 (1+1) で溶解後、指示薬としてムレキシドを用い、EDTA 滴定により定量した。結果を Table 4 に示した。定量値は JIS H 1241 の電解法⁵⁾により得た値と一致した。なお、析出した銅は酸化されやすく、この質量を測定しての銅の定量は困難であった。

3・7 黄銅中の銅、亜鉛の定量

黄銅約 0.1 g を量り取り、塩酸 (1+1) 5 ml と過酸化水素水 (30%) 2 ml を加えて溶解した後、3・6 と同様にアンモニア水 (1+1) を加えた。濾紙で濾過して鉄、スズなどを分離後、濾液にテトラヒドロホウ酸ナトリウム 1 粒 (0.3 g) を加えて 3・6 と同様に銅を析出分離し、濾液と洗浄液とを合わせて一定量とした溶液を得た。これを分取し、指示薬としてエリオクロムブラック T (EBT) を用い EDTA 滴定により亜鉛を定量した。又、フィルター上の銅は硝酸 (1+1) 10 ml で溶解した後、EDTA により滴定した。結果を Table 5 に示した。亜鉛、銅の定量値とも JIS 法での定量値に一致し

Table 5 Determination of copper and zinc in brass

Sample taken/g	Copper found mg	%	Zinc found mg	%
0.1736	109.2	62.9	59.9	34.5
0.1358	85.1	62.7	46.4	34.2
0.1363	86.2	63.2	45.8	33.6
0.1568	98.5	62.8	53.0	33.8
		61.9±0.7 [†]		34.6±0.7 [†]

[†] JIS H 1211 (average values of 3 determinations)

Table 6 Determination of calcium in the presence of iron

Ca ²⁺ taken/mg	Fe ³⁺ added/mg	Ca ²⁺ found/mg	Recovery, %
2.5	200	2.38	95.2
2.5	200	2.52	100.8
2.5	200	2.52	100.8
5.0	200	4.86	97.2
5.0	200	4.79	95.8
5.0	200	4.97	99.4
7.5	200	7.38	98.4
7.5	200	7.29	97.2
7.5	200	7.37	98.3
10.0	200	9.62	96.2
10.0	200	9.70	97.0
10.0	200	10.02	100.2

ている。

率が得られた。

(1987 年 10 月日本分析化学会)
第 36 年会にて一部発表

3・8 カルシウムの EDTA 滴定における共存鉄

(III) イオンの析出除去

カルシウムイオン溶液 (0.5 mg/ml) 5~10 ml をビーカーに採り, 鉄イオン 200 mg を加えた後, 全量の水で約 50 ml とした。テトラヒドロホウ酸ナトリウム 1 粒 (0.3 g) を加え 5~10 分間後に水酸化ナトリウム溶液を加えて溶液の pH を 10 にした。析出した鉄をメンブランフィルターを用いて吸引濾過し, 濾液中のカルシウムを NN 指示薬を用いて EDTA 溶液により滴定した⁴⁾。結果を Table 6 に示した。いずれの場合も良好な回収

文 献

- 1) 池田昌彦, 西部次郎, 中原武利: 分析化学, **30**, 545 (1981).
- 2) 菅谷 功, 久我 和夫, 林 光男: 分析化学, **32**, T36 (1983).
- 3) 熊丸尚宏, 松尾 博, 池田昌彦: 分析化学, **32**, 362 (1983).
- 4) JIS K 0120, 工場排水試験方法 (1986).
- 5) JIS H 1241, りん青銅分析方法 (1977).
- 6) JIS H 1211, 黄銅分析方法 (1986).



Reductive deposition of several metals from solution using sodium tetrahydroborate. Eiko NAKAMURA, Keiko FUJITA, Akihiko HASEGAWA and Hiroshi NAMIKI (Department of Chemistry, Faculty of Education, Yokohama National University, 156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 240)

Metal ions such as silver, copper, lead, nickel, cobalt, cadmium and iron in the weak acidic or neutral solution were reduced to the metallic state with sodium tetrahydroborate. The reduced metals were easily separated from the solution by filtration using membrane filter. The adjustment of the pH and the addition of the complexing reagent enabled the selective deposition of metals. In the presence of citrate buffer (pH 10), only copper was deposited from the solution containing copper, lead and iron ions. Silver and copper were deposited even in the presence of EDTA. But, some metal ions such as chromium, zinc, manganese and tin were not deposited from any solution. Nitrate ion interfered the deposition of metals. The proposed method was applied to the analysis of the copper alloy. Phosphor bronze or brass was dissolved with hydrochloric acid and hydrogen peroxide, and the solutions were neutralized with ammonia. A tablet form of sodium tetrahydroborate (0.3 g) was added. After the deposited copper was filtrated, phosphorus and zinc in the filtrate were determined by the Molybdenum Blue method and by EDTA titration, respectively. Copper on the filter was dissolved with nitric acid and then determined by EDTA titration. These results agreed with the results obtained using the JIS method.

(Received February 7, 1991)

Keyword phrases

reductive deposition of metal from solution with sodium tetrahydroborate; separation of copper for copper alloy analysis.