

## 交流ポーラログラフ法によるリン酸液中の微量の銅, 鉛, カドミウムおよび亜鉛の同時定量

戸 村 吉 治  
本 村 昭 治  
田 中 和 安

Simultaneous Determination of Trace Amounts of Copper, Lead, Cadmium, and Zinc in Phosphoric Acid Media by A. C. Polarographic Method

Yoshiji Tomura  
Shoji Motomura  
Kazuyasu Tanaka

Polarographic determination of copper, lead, cadmium, and zinc by use of phosphoric acid as a supporting electrolyte was studied.

The above metals gave respective waves suitable for the determination in phosphoric acid media.

The half wave potentials with 7.5M phosphoric acid were  $-0.12V$  for copper,  $-0.57V$  for lead,  $-0.73V$  for cadmium, and  $-1.15V$  for zinc (vs, Hg pool).

Linear relations were obtained between ionic concentrations and the wave heights, and simultaneous determination of copper, lead, cadmium, and zinc were possible under a limited condition.

Moreover, the determination of the above metals in phosphoric acid (1.0M) solution containing calcium chloride was investigated.

The presence of calcium chloride shifted the half wave potentials to positive side and altered the wave heights.

### 1. ま え が き

リン酸液中の微量金属は通常比色法によって定量されているが、迅速性に欠けており必ずしも良法とは言えない。もっと簡単迅速な分析手段として交流ポーラログラフの採用を試み、製品リン酸およびリン鉱石溶解液中の微量金属の定量を目的として実験を進めた。すなわち、支持電解質としてリン酸を単独に使用した場合、リン酸と塩化カルシウム混合溶液を用いた場合について種々実験を行い、分析の可能性を検討した。その結果、条件をある範囲に定めることにより銅、鉛、カドミウムおよび亜鉛の同時定量をきわめて迅速に行うことができたので、その大要を報告する。

### 2. 使用機器及び試薬

#### [1] 機 器

交直両用ポーラログラフPA-102型(柳本製)

$t : 3.5 \sim 4 \text{ sec}$

回路: A, C

#### [2] 試 薬

リン酸 : 試薬特級

塩化カルシウム溶液 : 試薬特級の炭酸カルシウムを当量の塩酸に溶解して500g/l溶液とする。

#### [3] 標準液

銅 : 金属銅1gを濃硝酸20mlに溶解

し、純水で1ℓに希釈する。  
 鉛 : 酢酸鉛 1.83/gを純水に溶解して1ℓに希釈する。  
 カドミウム : 酢酸カドミウム 2.370gを純水に溶解して1ℓに希釈する。  
 亜鉛 : 金属亜鉛 1gを濃塩酸 20mlと濃硝酸 10mlの混酸に溶解し、純水で1ℓに希釈する。

3. 実験—1 製品リン酸について

〔1〕リン酸単独支持塩のポーラログラム

製品リン酸中の微量金属を定量する場合、試料をいちじるしく希釈することはそれだけ目的成分を希釈することになり好ましくない。

できる限り濃厚な状態で分析することが望まれるので、まずリン酸濃度と各金属の半波電位の関係を調べ、分析可能なリン酸の濃度範囲について検討した。その結果はTable-1の如く、リン酸濃度の増加は各金属の半波電位を(+)側に移動させる傾向が認められた。

Table-1からも推察されるように、リン酸濃度が増すと銅の半波電位は零電位に接近し、12Mにおいてはもはや分析不可能となる。

また、亜鉛はリン酸濃度が増加するほど波形に乱れを

Table 1 Half wave potentials in phosphoric acid

Concentration of phosphoric acid		Half wave potential of Metals			
		cu	pb	cd	zn
2	Mol	-0.22	-0.64	-0.83	-1.25
4.5	〃	-0.17	-0.61	-0.78	-1.21
7.5	〃	-0.12	-0.57	-0.73	-1.15
10	〃	-0.08	-0.54	-0.70	-1.13
12	〃	—	-0.52	-0.67	—

生じ10M以上では分析困難となる。

Pb, Cd についてはほとんど問題はない。

なお、リン酸 7.5M におけるポーラログラムの1例をFig-1に示す。

〔2〕スパン電圧について

スパン電圧は2Vにする方が操作が簡単で迅速性もあるが、Znの波形におよぼす影響が大きく、精度の面からは1Vにする方が好ましい。

実際に、2Vと1Vで同一試料の再現性を比較検討した結果、1Vの方がはるかにすぐれており本実験はスパン電圧を1Vに設定した。

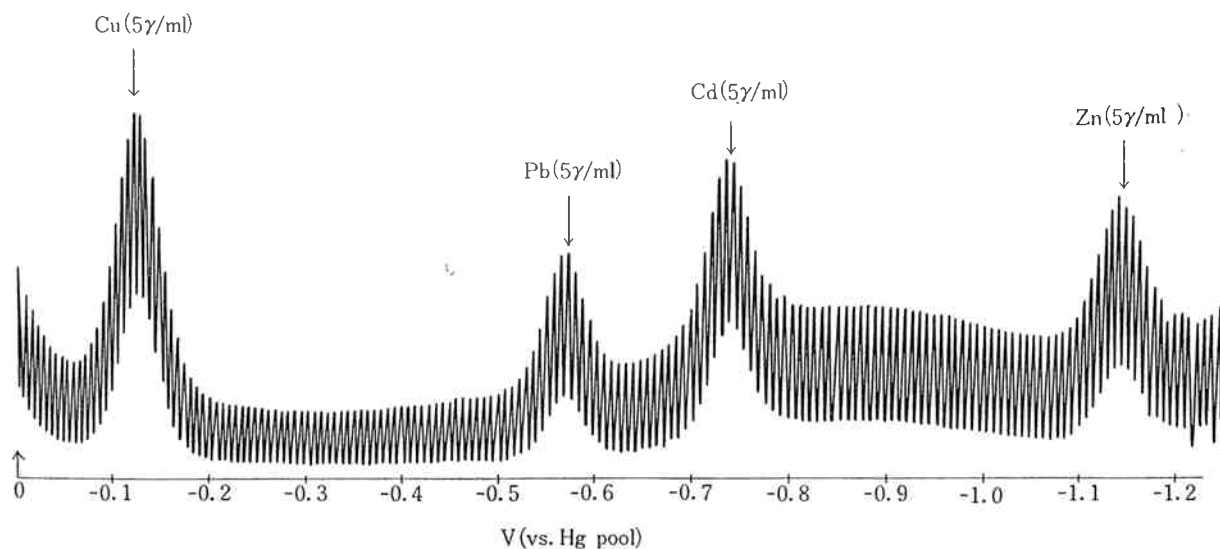


Fig. 1 Polarograms of Copper, Lead, Cadmium, and Zinc in phosphoric acid (7.5M.) solution.

〔3〕リン酸濃度と波高の関係

リン酸濃度が波高に影響をおよぼすことは十分予想されるので次のような添加実験を行った。

すなわち、各金属を 5γ/ml となるよう添加しリン酸

濃度 2~10Mの範囲にてポーラログラムをとり各成分の波高を測定した。

その結果は Fig-2 に示すように、リン酸の低濃度範囲では各金属の波高におよぼす影響が大きく、7.5M 近

辺ではかなりゆるやかになっている。実際の分析は 7.5 Mにて行うことにした。なお 7.5M とした理由は、当社の 85%リン酸を容量で 1 : 1 に希釈するとその濃度が約 7.5M となり、分析上好都合だからである。

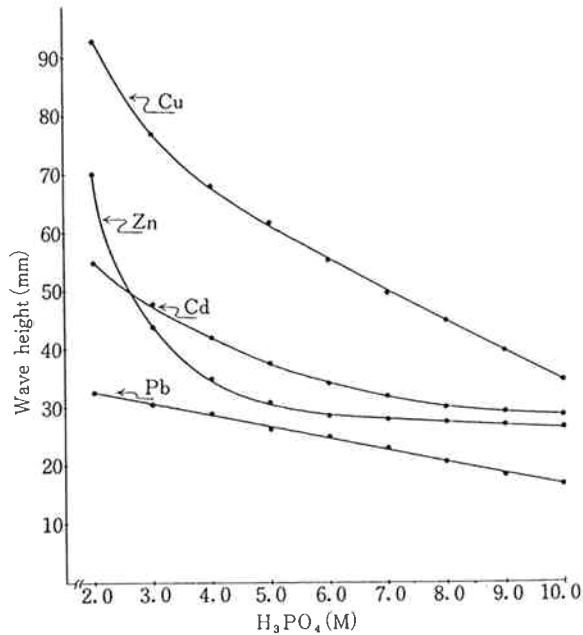


Fig. 2 Effect of phosphoric acid concentration on the wave height.

#### [4] 塩酸，硝酸の影響

製品リン酸中にこれらの酸が混入することはないが、検量線作成のための標準溶液には多少入ることになるのでその点について検討した。

すなわち、一定量の金属を含有する 7.5M リン酸に、上記の酸を段階的に加え波高への影響を調べた。

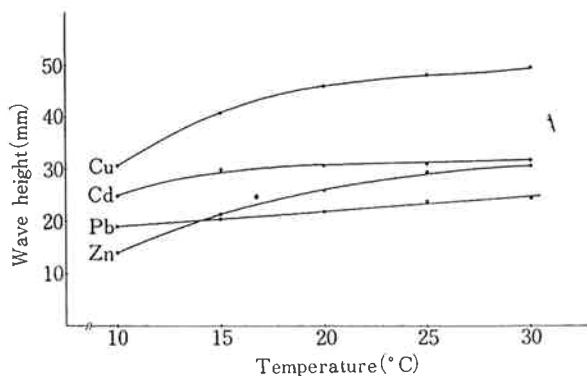


Fig. 3 Effect of temperature on the wave height in phosphoric acid (7.5M) solution.

その結果、電解液中の塩酸、硝酸濃度が 0.1M 以下ならば誤差の原因とはならないことが判明した。

#### [5] 電解液温度と波高の関係

7.5M リン酸液中に各金属が 5 $\gamma$ /ml 含有されている試料を調製し、電解液温度と各金属の波高の関係を検討した。その結果を Fig-3 に示す。

これからわかるように 20°C 以上では波高に大きな影響がないので、操作条件として 25 $\pm$ 1°C の範囲をとることとした。

#### [6] 検量線の作成

100ml メスフラスコ 5 本に各金属を 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8mg ずつ添加し、85%リン酸 50ml を加え、水で標線近くまで希釈し冷却後標線を合わしよく混合する。それより 2~4 ml を電解瓶にとり、25°C の恒温槽につけ窒素ガスを約 50ml/min で 5 分間通気して溶存酸素を除去する。

水銀の滴下間隔を 3.5~4 秒に保ち、25°C の恒温槽中で各々のポーラにグラムをとり各金属の波高を測定して検量線とした。(Fig-4)

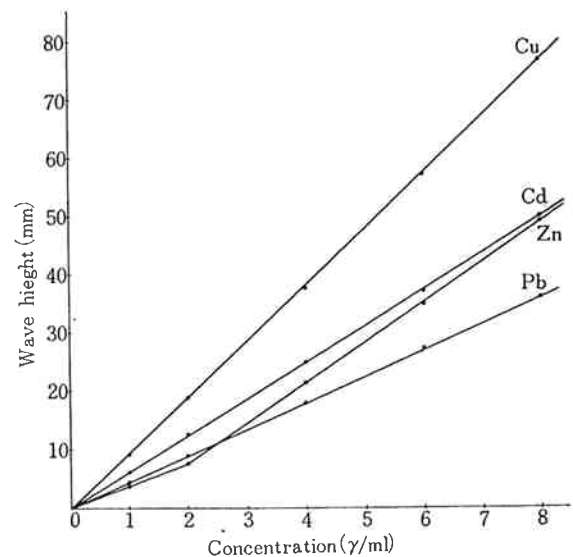


Fig. 4 Calibration curve

Sensitivity : 1.0 $\mu$ V/mm

Basic solution : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (7.5M)

#### [7] 製品リン酸への添加実験

2種の製品リン酸に本法を適用し各金属の添加実験を試みた。その結果を Table-2 に示す。

Table 2 Recoveries of each metals.

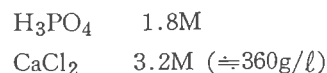
Exp. No.	Elements	Added (ppm)	Found (ppm)	Recovered (ppm)	Difference (ppm)
No. 1 (Sample: I)	Cu	0	0	—	—
		0.6	0.6	0.6	0
		2.4	2.4	2.4	0
		6.0	5.8	5.8	-0.2
	Pb	0	0	—	—
		0.6	0.6	0.6	0
		2.4	2.3	2.3	-0.1
		6.0	6.2	6.2	+0.2
	Cd	0	4.2	—	—
		0.6	4.6	0.4	-0.2
		2.4	6.5	2.3	-0.1
		6.0	9.9	5.7	-0.3
Zn	0	7.6	—	—	
	0.6	8.0	0.4	-0.2	
	2.4	10.5	2.9	+0.5	
	6.0	12.6	7.0	+1.0	
No. 2 (Sample: II)	Cu	0	0.7	—	—
		0.6	1.3	0.6	0
		2.4	3.0	2.3	-0.1
		6.0	6.5	5.8	-0.2
	Pb	0	0	—	—
		0.6	0.6	0.6	0
		2.4	2.3	2.3	-0.1
		6.0	6.2	6.2	+0.2
	Cd	0	4.3	—	—
		0.6	5.1	0.8	+0.2
		2.4	6.7	2.4	0
		6.0	10.3	6.0	0
Zn	0	5.7	—	—	
	0.6	6.7	1.0	+0.4	
	2.4	8.0	2.3	-0.1	
	6.0	11.7	6.0	0	

4. 実験—2 リン鉱石溶解液について

支持電解質としてリン酸以外に他の電解質が入っているものの一つとしてリン鉱石溶解液をとり、これに含まれる Cu, Pb, Cd および Zn を前記製品リン酸の分析法に準じて定量するため、次の様な実験を行なった。

〔1〕支持電解質として希薄リン酸に塩化カルシウムを添加した場合のポーラログラム

リン鉱石溶解液の主成分は  $H_3PO_4$  と  $CaCl_2$  であり大体次のごとき割合である。



上記組成の溶液を特級試薬を使用して調整し、それを支持電解質とした場合の Cu, Pb, Cd および Zn のポーラログラムについて検討した。

その結果、上記電解質にては Zn の波が現われない上に Cu の波高がきわめて小さく、分析上不適当であることがわかった。そこで、この電解液を蒸留水で 1 : 1 に希釈したところ、Zn の波が現われ Cu の波高も大きくなり、分析上きわめて好都合なポーラログラムを得ることができた。

さらに、実際のリン鉱石溶解液を 1 : 1 に水で希釈してポーラログラムを求めたところ、調整電解液の場合とほとんど同一の半波電位、波形を示した。

以上の実験により、電解液濃度としては  $H_3PO_4$  1M,  $CaCl_2$  1.6M 程度が適当と考えられるので新たに、この濃度の混合溶液を調製し、これを基礎液として以後の実験に供した。

この基礎液によるポーラログラムの一例を Fig-5 に示す。

〔2〕リン鉱石溶解液と調製基礎液の比較

リン鉱石溶解液を純水で 1 : 1 に希釈したものと前記の調製基礎液との間において、ポーラログラムの半波電位及び波高に差があっては検量線の作成も困難となり、好ましくない点について種々検討した。

その結果、半波電位については全然問題はなく波高についても各金属の同一添加量ではほぼ等しい波高を与え、条件を一定に保つ限り双方の電解液についてはっきりした差は認められなかった。

〔3〕波高に及ぼす諸条件

(1) 塩化カルシウム濃度と波高の関係

リン鉱石溶解液中の塩化カルシウムは 360g/l 程度の濃度であり、これを 1 : 1 に希釈した場合に 180g/l となる。それでもなおかなり高濃度であり、波高に及ぼす影響が十分考えられる。

そこで、リン酸濃度を 1M に保ち  $CaCl_2$  を段階的に加え、各金属 5 $\gamma$ /ml の濃度にて波高への影響を調べた。

その結果は Fig-6 に示すように、各金属によって影響の度合がかなり異っているが、 $CaCl_2$  が高濃度になってくるとあまり著しい変化は与えないようである。

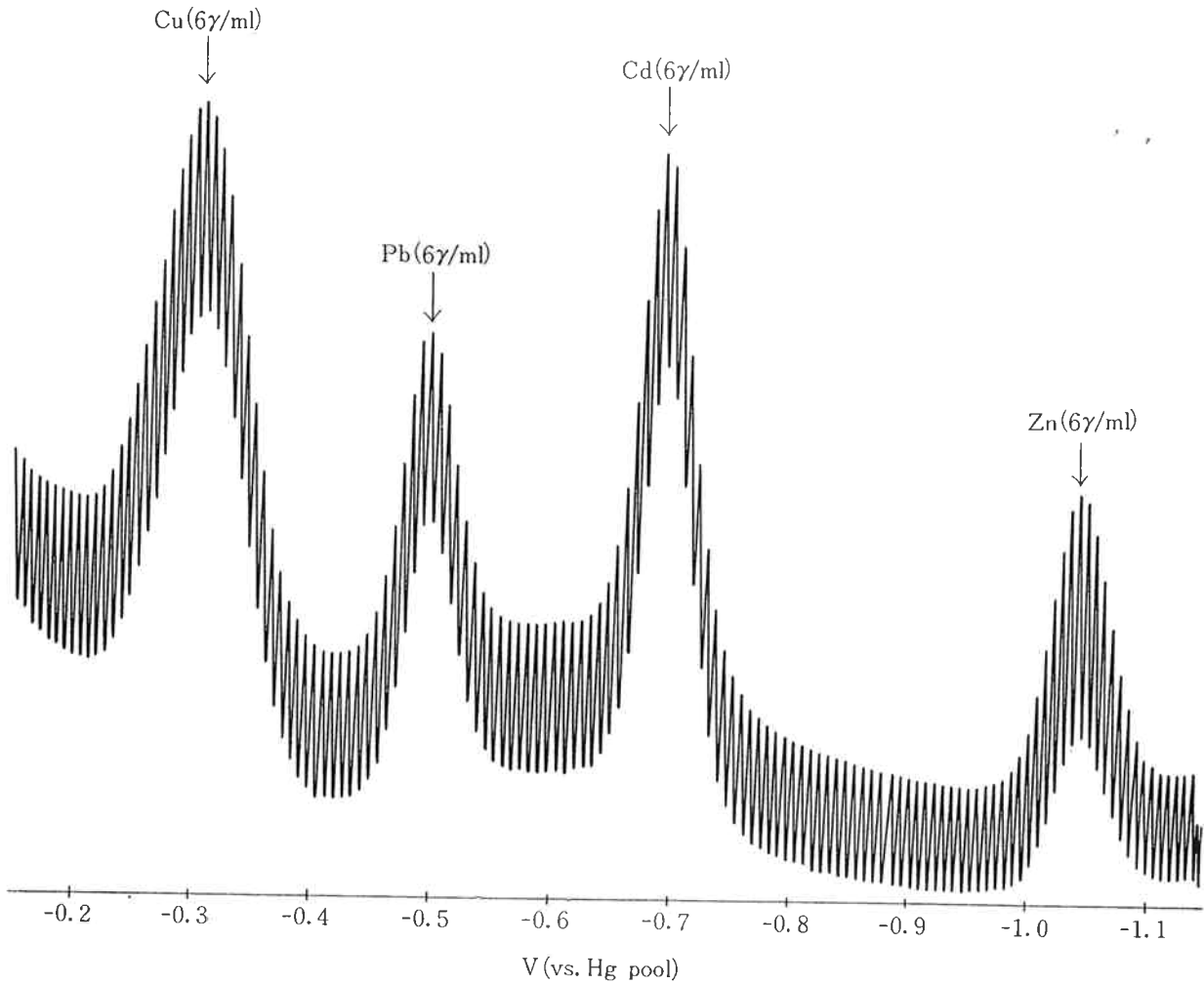


Fig. 5 Polarograms of Copper, Lead, Cadmium, and Zinc in phosphoric acid (1.0M) solution containing calcium chloride (1.6M).

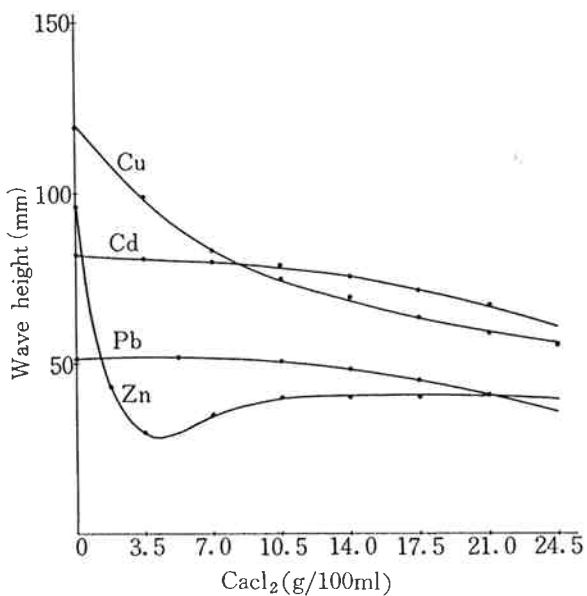


Fig. 6 Effect of calcium chloride concentration on the wave height in phosphoric acid (1.0M) solution.

### (2) リン酸濃度と波高の関係

リン酸濃度も多少変動する事が推定されるのでその濃度と波高の関係を求めたところ、Fig-7 に示した様な結果が得られた。これよりわかるように、リン酸濃度 0.8 ~ 1.2M において波高に及ぼす影響はほとんど無く、リン酸濃度がかなり変動しても問題にならないことが判明した。

### (3) 塩酸濃度の影響

リン鉱石溶解液中には過剰の塩酸が多少存在しているのでその影響を検討した。

リン酸、塩化カルシウムの共存においてはそれらの濃度、温度等の条件により塩酸の濃度が多少変化しその判定も困難である。それ故、はっきりした影響を調べるに至らなかったが、塩酸の0.5Mまでは大きな影響はなく、それ以上になると Zn の波形が乱れるようである。実際の試料を分析する場合にはほとんど問題にならない。

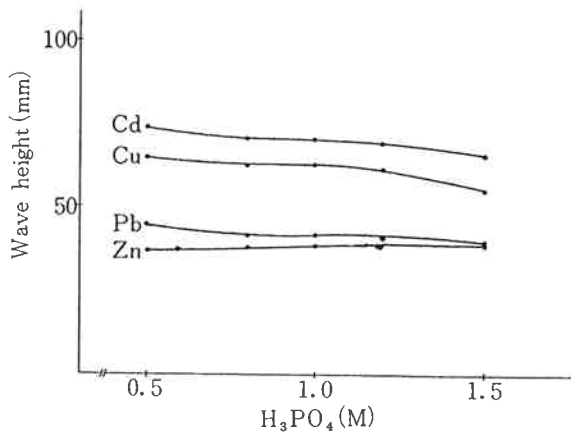


Fig. 7 Effect of phosphoric acid concentration on the wave height in calcium chloride (1.6M) solution.

(4) 電解液温度と波高の関係

電解液の温度と波高の関係を Fig-8 に示す。

いずれの成分も温度と共に波高が多少高くなるようであるが、 $25 \pm 1^\circ\text{C}$  の温度範囲をとればほとんど影響はない。なお電解液の組成は  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1 M,  $\text{CaCl}_2$  1.6M, (約 18g/100ml) で、各金属添加量は  $5\gamma/\text{ml}$  で行った。

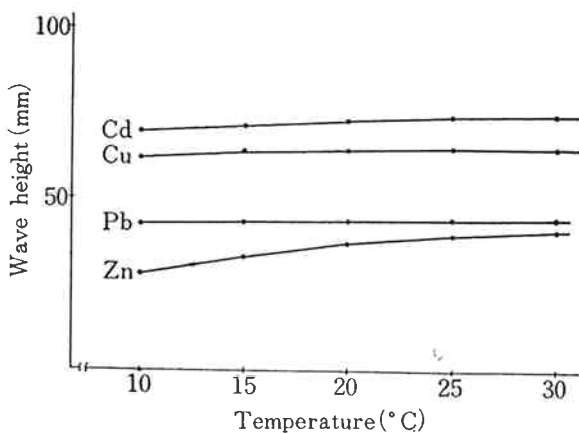


Fig. 8 Effect of temperature on the wave height in phosphoric acid (1.0M) solution containing calcium chloride (1.6M)

[4] 検量線の作成

リン鉱石溶解液を分析する目的で次の様な操作により検量線を作成した。

100mlメスフラスコ5本を用意し、各金属を0.1.0.2, 0.4, 0.6, 0.8mgずつ添加し、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  (10M) 10mlと  $\text{CaCl}_2$  を1.6Mとなる様に加える。次に、これを適量の

蒸留水で希釈し冷却後標線を合わしよく混合する。

液温を $25^\circ\text{C}$ に保ち、この試料のポーログラムを求め、各金属の濃度と波高の関係をプロットして検量線とした。Fig.-9にその検量線を示す。

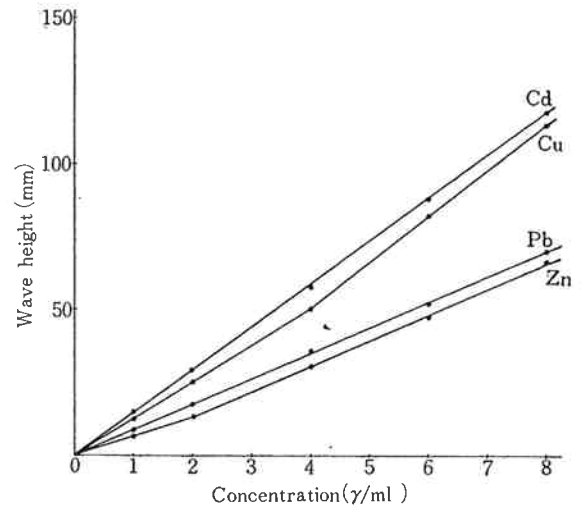


Fig. 9 Calibration Curve

Sensitivity :  $1.0\mu\text{V}/\text{mm}$

Basic solution :  $\begin{cases} \text{H}_3\text{PO}_4 (1\text{M}) \\ \text{CaCl}_2 (1.6\text{M}) \end{cases}$

[5] リン鉱石溶解液への添加実験

3種のリン鉱石溶解液をとりその試料について各金属の添加実験を行なった。

その結果を Table-3 に示す。

5. 製品リン酸及びリン鉱石溶解液中の Cu, Pb Cd, および Zn の分析法

[1] 機器設定条件

AC回路を使用し次の条件に設定する。

Span VOLT	1.0V
Initial VOLT	-0.5V (-0.8Vより加える)
t	3.5~4sec
Temp	$25 \pm 1^\circ\text{C}$
Sense	$1.0\mu\text{V}$

[2] 操作

(1) 製品リン酸の場合 100mlメスフラスコを使用して7.5Mに希釈(85%リン酸は1:1に希釈)する。

溶解液の場合は100mlメスフラスコに試料50mlをとり、水で希釈し冷却後標線を合わしよく混合する。

(2) この希釈試料2~4mlを電解瓶にとり、 $25^\circ\text{C}$ の恒温槽につけ窒素ガスを約50ml/minで5分間吹き込む。

(3) SpanVOLT 1.0Vにて-0.05Vから-0.8V

Table 3 Recoveries of each metals.

Exp. No.	Elements	Added (ppm)	Found (ppm)	Recovered (ppm)	Difference (ppm)
No. 1 (Sample-A)	Cu	0	5.1	—	—
		1.5	7.1	2.0	+0.5
		4.5	10.1	5.0	+0.5
	Pb	0	1.9	—	—
		1.5	3.2	1.3	-0.2
		4.5	6.7	4.8	+0.3
	Cd	0	4.5	—	—
		1.5	5.9	1.4	-0.1
		4.5	8.6	4.1	-0.4
	Zn	0	22.0	—	—
		1.5	24.2	2.2	+0.7
		4.5	26.6	4.6	+0.1
No. 2 (Sample-B)	Cu	0	3.8	—	—
		4.5	9.1	5.3	+0.8
		7.5	10.5	6.7	-0.8
	Pb	0	1.8	—	—
		4.5	5.9	4.1	-0.4
		7.5	8.6	6.8	-0.7
	Cd	0	2.2	—	—
		4.5	7.2	5.0	+0.5
		7.5	9.5	7.3	-0.2
	Zn	0	16.0	—	—
		4.5	19.2	3.2	-1.3
		7.5	22.7	6.7	-0.8
No. 3 (Sample-C)	Cu	0	5.3	—	—
		4.5	9.5	4.2	-0.3
		7.5	12.4	7.1	-0.4
	Pb	0	1.3	—	—
		4.5	5.8	4.5	0
		7.5	8.5	7.2	-0.3
	Cd	0	2.6	—	—
		4.5	6.8	4.2	-0.3
		7.5	9.5	6.9	-0.6
	Zn	0	21.8	—	—
		4.5	27.0	5.2	+0.7
		7.5	30.4	8.6	+1.1

のポーログラムをとり一応ストップする。次に Initial VOLT を  $-0.5V$  にして加電圧ドラムの目盛を6の位置に合わせた後、再びスタートさせて  $-1.3V$  までのポーログラムをとる。

(4) 得られたポーログラムより各成分ピークの波高を求め、検量線より試料中の濃度を算出する。

## 6. 結 び

リン酸を主体とした支持電解質におけるポーログラフィーを検討し、次のような結論を得た。

リン酸を単独に支持電解質とした場合、リン酸濃度1~10Mにおいて Cu, Pb, Cd 及び Zn の同時定量が可能である。リン酸濃度が増加するに従って Zn の波形に乱れを生じ、またリン酸濃度を下げるほどその濃度の波高に及ぼす影響が大きくなり、分析上好ましくない。

製品リン酸を分析する場合には7.5M 近辺が適当と思われる。スパン電圧を1Vにすれば精度も良好であり、微量金属の分析を迅速に行うことができる。

また、低濃度リン酸に塩化カルシウムが共存する場合も、分析上大きな問題はなく同時定量も可能である。本法は迅速性において比色法よりはるかにすぐれておりその点でも十分満足できるものと思う。

## 文 献

1. 川畑正夫 望月平一 梶山緑郎 入倉一馬：分析化学 11.973 (1962)
2. 石橋雅義 藤永太郎：ポーログラフ分析法