



テルで抽出した。F. N. Ward, H. W. Lakin氏<sup>(12)</sup>なども1~2M 塩酸溶液から、イソプロピルエーテルを用いて岩石中のSb定量に応用している。F. C. Edwards, A. F. Voigt氏<sup>(13)</sup>によつて3~9M 塩酸溶液からイソプロピルエーテルで、Sb<sup>III</sup>から98%以上のSb<sup>V</sup>を分離している。その他アンチモンの比色法として、メチルバイオレット<sup>(14)</sup> Gossyol<sup>(15)</sup>などを用いる方法がある。

### 〔III〕装置と試薬

#### (1) 装置

日立分光光度計 (EPB-U型) を使用した。装置についてはすでに詳細に説明<sup>(1)(2)</sup>してあるので省略する。

#### (2) 鉛中の不純物

ケーブル鉛被に使用される鉛地金は JIS H 2105 (1950) の第3種以上で、既報の通りであるので省略するが、アンチモンは錫との分量で0.002%以下と規定されている。

#### (3) 試薬の調整

##### (a) アンチモン標準溶液

金属アンチモン (関東化学製 99.98%) 0.1g を硫酸 10cc にとかし、冷却してから 1*l* にうすめ、これより 10cc を分取して正確に蒸留水により 1*l* とする。

##### (b) その他の標準溶液は第1報<sup>(1)</sup>に準ずる。

##### (c) ローダニン B 溶液 (0.02%)

ローダニン B (関東化学特級) 0.1g を少量の蒸留水にとかし、1*l* までうすめる。

##### (d) 塩酸ヒドロキシルアミン (1%)

塩酸ヒドロキシルアミン (関東化学特級) 1g を 10cc の水にとかし、100cc とする。

##### (e) 硫酸第2セリウム (0.1N)

硫酸第2セリウム (関東化学1級) 3.3g を 0.5M 硫酸により 100cc とす。

### 〔IV〕実験と結果

#### (1) 酸化および抽出時の塩酸濃度の影響

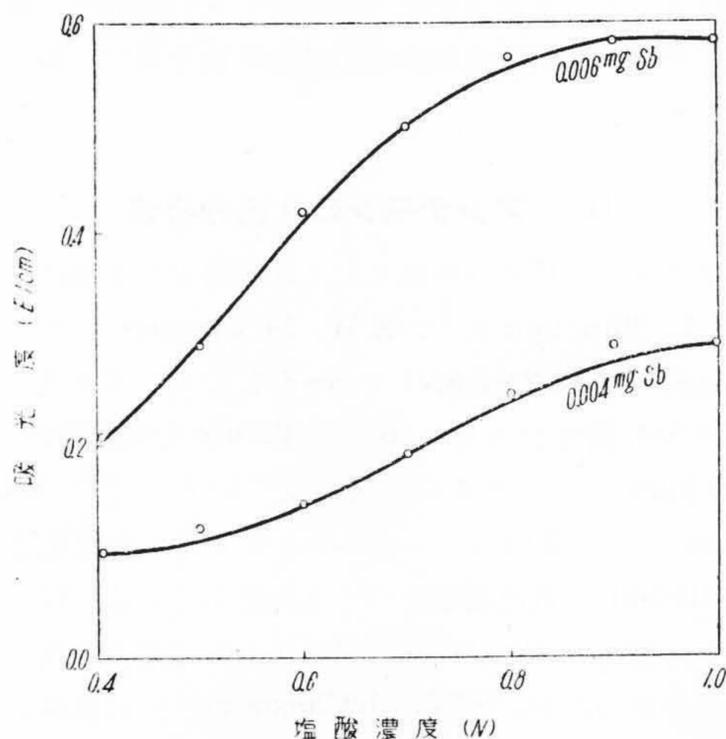
アンチモンローダニン B の錯塩の生成には Sb<sup>V</sup> が塩酸々性が塩化物を含んだ比較的濃度の高い硫酸々性で処理し、Sb<sup>III</sup> は Sb<sup>V</sup> まで酸化されていなければならない。これについて T. H. Maren 氏<sup>(11)</sup> は種々の状態でくわしく検討した結果、試料の処理酸によつて Sb は Sb<sup>III</sup>, Sb<sup>IV</sup>, Sb<sup>V</sup> となる割合が異なり、硫酸処理は Sb をすべて Sb<sup>III</sup> にするが、硫酸+硝酸では Sb<sup>V</sup> 10%, Sb<sup>III</sup> 30%, Sb<sup>IV</sup> は 60% となる。また硫酸+硝酸+過塩素酸混合液では Sb のすべてが Sb<sup>V</sup> になるとしている。Sb<sup>IV</sup> はどんな酸化剤によつても Sb<sup>V</sup> になることは難かしいので、一旦 Sb<sup>III</sup> に還元してから酸化させなくてはならない。したがつて鉛中の Sb 定量には、試料の前処理は

Sb を Sb<sup>III</sup> にすることと、鉛を硫酸鉛として除去するために硫酸が適当しているが、Sb<sup>III</sup> を Sb<sup>V</sup> まで酸化する必要がある。

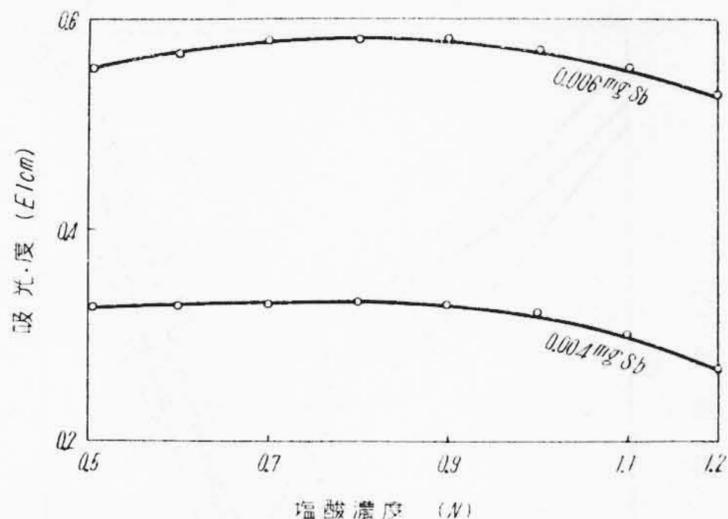
そこでまず発色には硫酸々性で、塩化物として塩化リチウムを用いたが、塩化リチウムと硫酸との間では定量的関係が得難いので、つぎに硫酸-塩酸系について酸化および抽出時の酸濃度の関係を調べた。

実験は濃硫酸を 3cc 一定とし、塩酸濃度を 0.1~1.2N まで変え呈色状態を測定した。すなわち 50cc のメスフラスコに硫酸 (36N) 3cc と Sb 標準溶液 (1cc ≡ 0.001mg) の 4cc (0.004mg), 6cc (0.006mg) をそれぞれとり、塩酸濃度を全液が 20cc で 0.1~1.2N 相当量になるように調整し、20°C に冷却する。これに硫酸第2セリウム溶液の 0.1cc を加えて酸化し、過剰の硫酸第2セリウムの黄色を塩酸ヒドロキシルアミン 0.5cc で分解する。つぎに抽出時の酸濃度を一定にするため、それぞれ 0.9N 相当量の塩酸を加え、蒸留水で 50cc としてから 300cc の分液漏斗に移した。これにローダニン B (0.02%) 4cc を加えてよく混合し、つぎにベンゾール 15cc を加えて 100~110 回振りまぜて抽出した。対照液は蒸留水を用いセル 1cm, スリット幅 0.04mm のときに波長 565m $\mu$  で測定し、酸化時の酸濃度について検討した結果を第1図に示した。同図から硫酸 3cc を使用したとき塩酸濃度 0.9N より一定した値を示し、これより低い濃度では完全に酸化されないことがわかつたので、酸化時の塩酸濃度は 0.9N に調整することにした。なお文献によれば 6M<sup>(17)</sup>, 8M で行つた報告がある。

つぎに抽出時の酸濃度の影響を実験した。すなわち Sb 0.004mg, 0.006mg に硫酸 3cc を加え、酸化時の塩酸濃度を 0.9N に一定とし、全容を 20cc までうすめ



第1図 酸化時の塩酸濃度による影響  
Fig. 1. Effect of Contained Acid on Oxidation



第2図 抽出時の塩酸濃度による影響  
Fig. 2. Effect of Contained Acid on Extraction

て酸化後過剰の酸化剤を還元した。抽出時の塩酸濃度は0.1~1.2 N になるように調整してから、50 cc まで蒸留水でうすめ、これを300 cc の分液漏斗に移し、ローダニンB (0.02%) 4 cc を加えてよく混合し、つぎにベンゾール15 cc を加えて100~110 回ふりまぜた。抽出後565m $\mu$  で測定した結果を第2図に示したが、同図から0.9 N の塩酸濃度まで一定した値を示すので、抽出時の酸濃度は0.9 N が適当である。

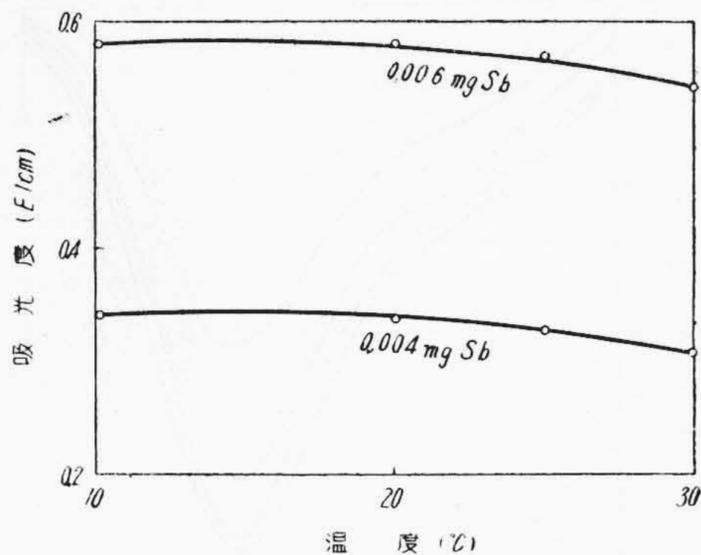
以上の実験結果から硫酸3 cc を含む溶液でのSb<sup>III</sup>の酸化および抽出の塩酸濃度はいずれも0.9 N がよい。なお文献では塩酸のみの場合で6M<sup>(17)</sup>、3M などの報告がある。

### (2) 試薬添加量

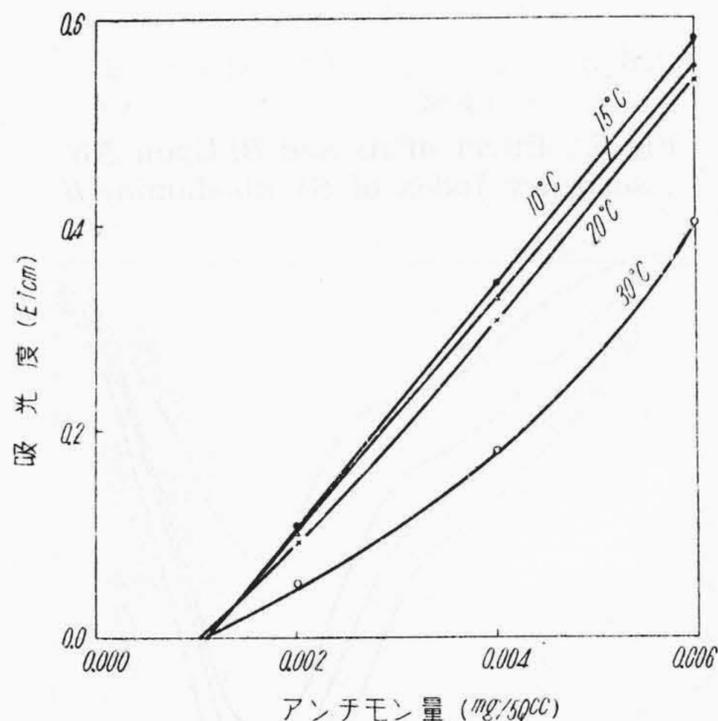
試薬濃度は0.2% を使用している例もあるが、われわれは0.02% 濃度のときの添加量による呈色状態を実験したところ、添加量の増加につれて吸光度を増加した。したがって試薬は正確に一定量を加えるようにしなければならない。ただし3 cc 以下では完全発色が困難で、抽出溶液の色は薄く定量的でないので4 cc を加えることにした。

### (3) 酸化および抽出温度の影響

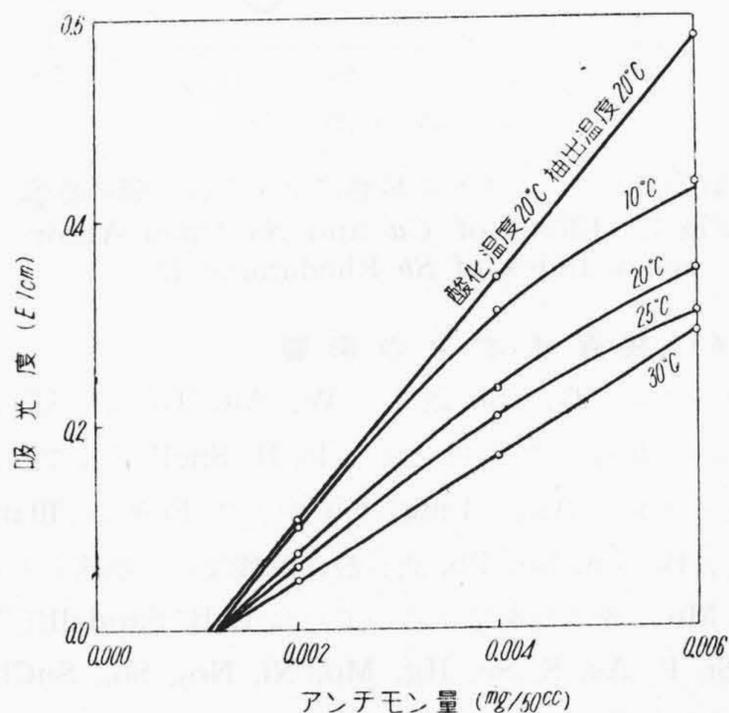
ローダニンB—Sb<sup>V</sup>の錯塩はW.G. Frederick氏<sup>(8)</sup>は10°C 以下で、F.D. Snell, C.T. Snell<sup>(16)</sup>, E.B. Sandell氏<sup>(17)</sup>などは23°C, T.H. Maren氏<sup>(11)</sup>は20~23°C で不溶性になり、抽出温度はF.N. Ward氏<sup>(12)</sup>は25°C 以下を適温としている。第3図は酸化温度を10~30°C まで変えた以外はすべて前項(1)と同条件で測定した結果で酸化時の温度の影響を示し、第4図は同様に抽出温度の影響を0.02, 0.04, 0.06 mg の3種について吸光度との関係から呈色変化をあきらかにした結果である。すなわち第3図および第4図から酸化および抽出時の適温は20°C ± 2°C で、これより高い温度は不適當である。第5図は酸化温度30°C の場合で25°C 以上は定量に不適當であることの一例として示した。



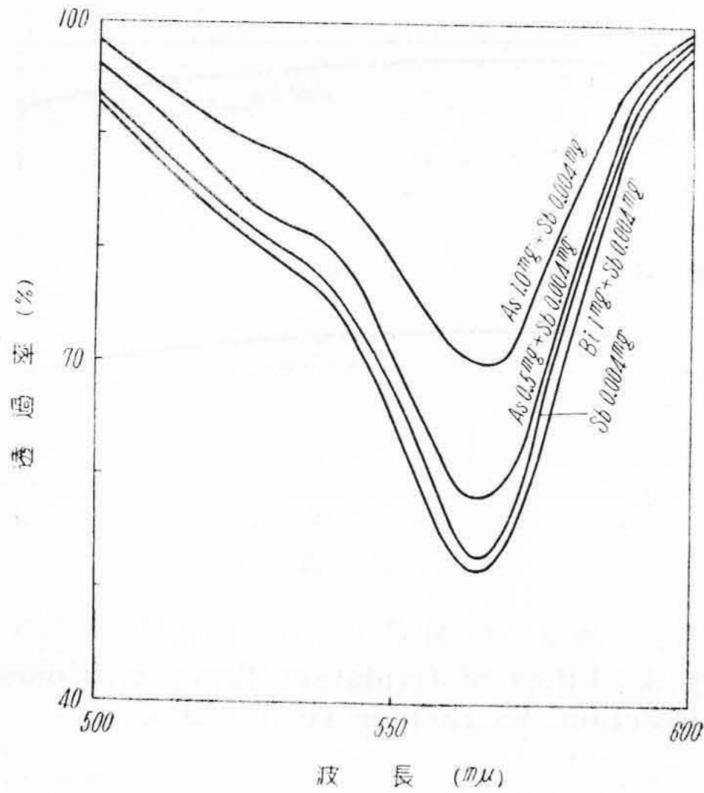
第3図 抽出温度20°C における酸化温度の影響  
Fig. 3. Effect of Oxidation Temp. on Colour Reaction (Extraction Temp.: 20°C)



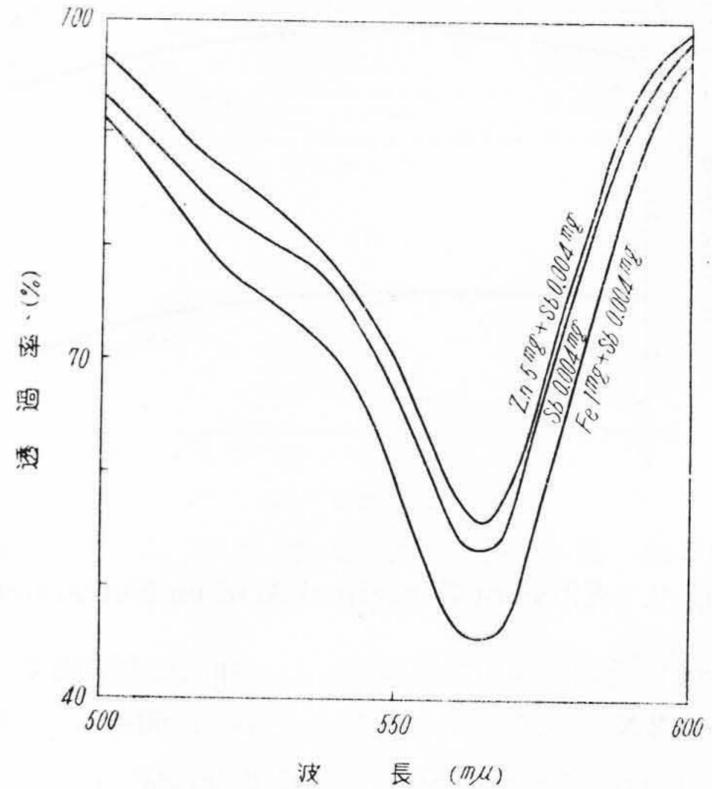
第4図 酸化温度20°C における抽出温度の影響  
Fig. 4. Effect of Extraction Temp. on Colour Reaction (Oxidation Temp.: 20°C)



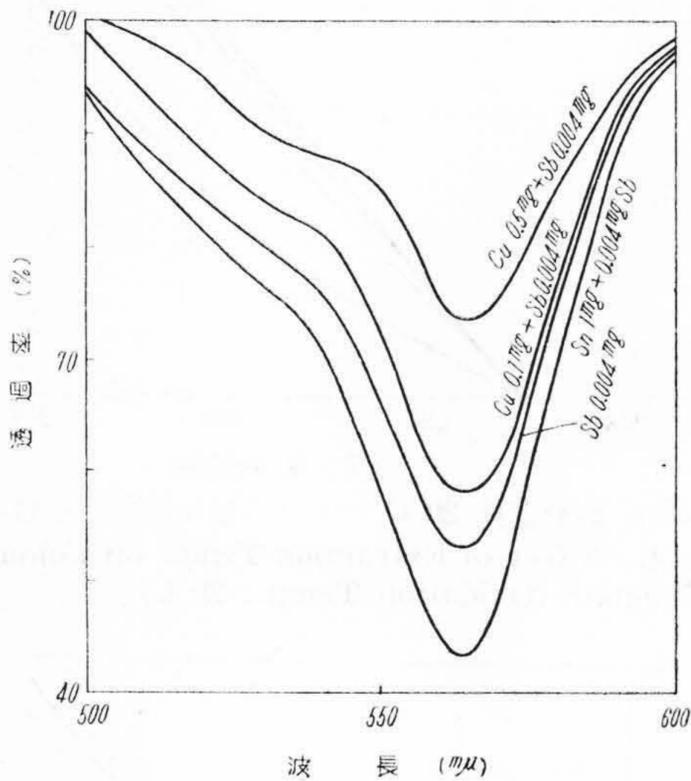
第5図 酸化温度30°C における抽出温度の影響  
Fig. 5. Effect of Extraction Temp. on Colour Reaction (Oxidation Temp.: 30°C)



第6図 アンチモンの呈色に対するヒ素とビスマスの影響  
Fig.6. Effect of As and Bi Upon Absorbency Index of Sb-Rhodamine B



第8図 アンチモンの呈色に対する亜鉛鉄の影響  
Fig.8. Effect of Zn and Fe Upon Absorbency Index of Sb-Rhodamine B



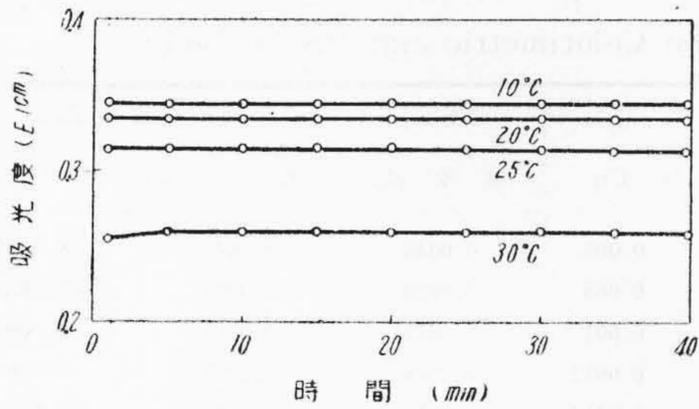
第7図 アンチモンの呈色に対する銅と錫の影響  
Fig.7. Effect of Cu and Sn Upon Absorbency Index of Sb-Rhodamine B

(4) 共存イオンの影響

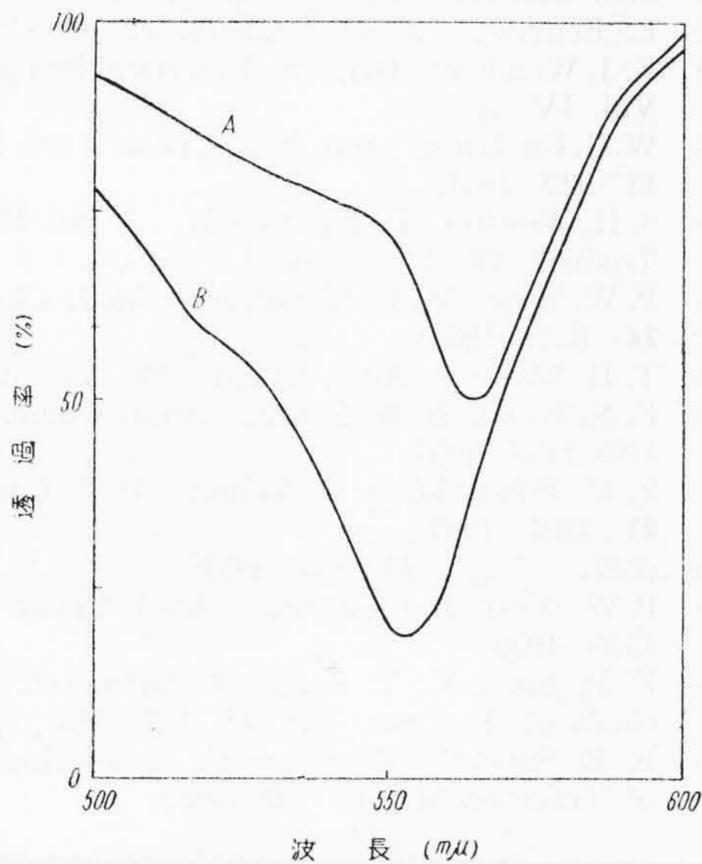
ローダニンBはSb以外にW, Au, Taなどと反応するので共存はゆるぎされない。F. D. Snell氏によれば妨害イオンのAsは1 mg, CuおよびFe<sup>III</sup>は10 mgまで, Bi, Zn, Sn, Pb, 酒石酸, 燐酸などは妨害しないが, Moは深赤色を呈する。またはE. B. Sandell氏<sup>(17)</sup>はSi, P, As, S, Se, Hg, Mo, Ni, No<sub>3</sub>, So<sub>4</sub>, SnCl<sub>2</sub>, Znなどは数mgまで影響しないとしている。しかしT. H. Maren氏<sup>(11)</sup>によればAs, Fe<sup>III</sup>, Snの100 mgの共存はSbの2 mgに相当する着色があり, Bi,

Zn, Pb, Hg, Mo, Co, Cuなどは100 mg程度まで無視できる。Fe<sup>III</sup>の干渉を防ぐ方法に, イソプロピルエーテルをベンゾールの代りに用いると効果がある。これは過剰の酸化剤(硫酸第2セリウム)を塩酸ヒドロキシルアミンで分解して, Fe<sup>III</sup>がFe<sup>II</sup>に還元されるとFe<sup>II</sup>はベンゾールで抽出されるがイソプロピルエーテルには抽出しないからである。F. N. Ward氏とH. W. Lakin氏<sup>(12)</sup>もFe 300 ppm, As 250 ppm, AuおよびTa 300 ppmの共存溶液からイソプロピルエーテルを用いて抽出し, 岩石中のSb定量に応用している。その他W. G. Fredrick氏<sup>(8)</sup>のベンゾール抽出を行う前にHg, Cu, Ni, Cd, ZnなどをPH 8.5でチチゾンにより抽出して影響を防ぐ方法もある。

鉛中の不純分は第1報<sup>(1)</sup>のようにAg, Bi, Cu, Sn, Zn, Fe, Asなどがあり, その含有量によつては妨害が考えられるので, 不純分の干渉状態と許容量についてあきらかにし, 鉛中のSb定量に応用できるかを確かめた。すなわち50 ccのメスフラスコにSb 0.004 mgと共存イオンのそれぞれをとり, 硫酸3 ccを加え, 実験(1)(2)(3)に準じて試料を調整し発色抽出した。これを500~600 mμの波長で吸光特性を測定し, 第6図~第8図に示した。同図からFeおよびSnは着色反応, AsおよびCuは減色反応がみられ, ZnおよびBiは普通鉛中に含有する100倍量でも干渉しない。Fe, Sn, Cu, Asは不純分としての最高許容量の10倍以上まで干渉しないから, 十分ベンゾールで抽出できると考える。また実際の試料採取量は0.5 gなのでほとんど無視して差支えない。なおAgは塩酸を使用しているため, AgClが沈澱した



第9図 抽出温度の変化による安定性  
Fig. 9. Stability of Colour at Various Extraction Temperature



第10図 吸収曲線  
A. アンチモン-ローダニンB錯塩のベンゾール溶液  
B. ローダニンB水溶液  
Fig. 10. Absorption Curves  
A. Benzene Solution of Antimony-Rhodamin B Complex  
B. Aqueous Solution of Rhodamin B

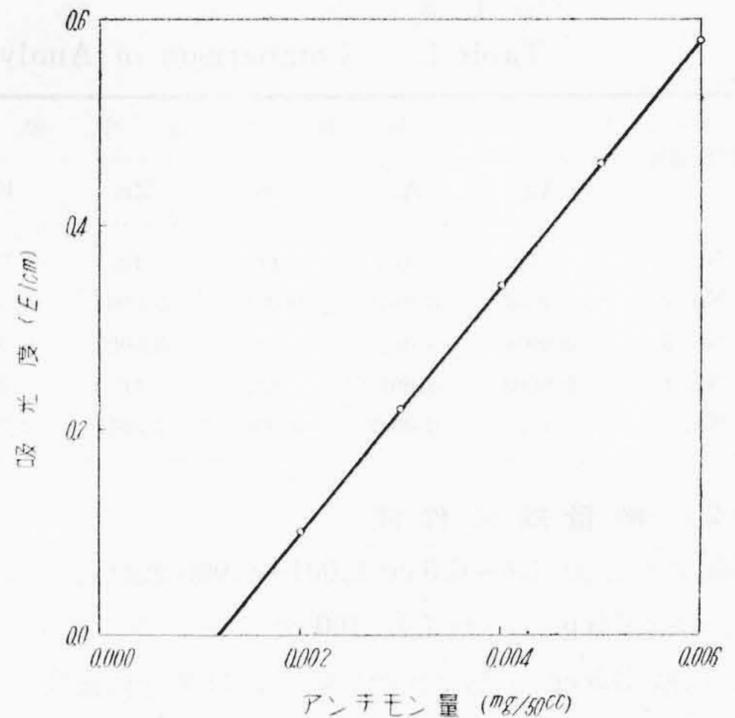
とき濃過すればよい。

(5) 温度による呈色安定性

ローダニン B-Sb<sup>V</sup> のベンゾール錯塩は非常に安定で、イソプロピルエーテル中でも3時間は安定であるとされているが、抽出温度の変化によつて安定性が変わるか、実験(1)(2)(3)に準じて Sb 0.002, 0.004, 0.006 mg を含む試料を調整し、抽出温度を 10°, 20°, 25°, 30°C に変えて抽出し、時間の経過による呈色変化をみた。その結果は第9図のように温度の変化に対して非常に安定であることを示している。

(6) 使用波長の選択

ローダニン B-Sb<sup>V</sup> 錯塩(Sb 0.007 mg)のベンゾール抽出溶液の吸収特性をセル 1 cm, スリット幅 0.04 mm



第11図 アンチモン定量の検量線  
Fig. 11. Calibration Curve for Sb Determination

で対照溶液に蒸留水を用いて 500~600 mμ で測定し、第10図に示す結果をえた。すなわち 565 mμ 附近に吸収が認められるので測定には 565 mμ を使用した。

[V] 分析方法と結果

以上の実験から酸化および抽出時の酸濃度、試薬添加量、酸化および抽出時の温度、共存元素の影響、使用波長などについてその最適条件を確めた。試料は硫酸で分解し鉛を硫酸鉛として除去して、Sb<sup>III</sup> を Sb<sup>V</sup> に酸化しなければならない。酸化時の塩酸濃度は 0.8~0.9N, 抽出時は 0.9N が適当で分析操作を簡単にするため、試料溶液は 50 cc, 塩酸濃度は 0.9N に調整し、20°C に冷却してから 300 cc の分液漏斗に移して酸化、還元する方法をとつた。また試料 0.5 g の分解には硫酸(36N) 3.5cc を使用すると、遊離硫酸として 3cc が残る。なお定量範囲は 0.001~0.006 mg である。

(1) 分析操作

試料 0.5 g を 100 cc のビーカーにとり、硫酸(36N) 3.5 cc を加え加熱分解する。完全に分解後冷却し、水 20 cc を加え 50 cc のメスフラスコに注意しながらこしわけ。沈澱は温水で洗い、液量を 45 cc 以内とする。つぎに塩酸 0.9N 相当量を加え、50 cc までうすめ 20°C に冷却する。つぎに 300 cc の分液漏斗に移し、塩酸第2セリウムの 0.1 cc を加え酸化してから、過剰の黄色を塩酸ヒドロキシルアミン 0.5 cc で分解する。これにローダニン B 溶液 4 cc を加えてよくまぜ、ベンゾール 15 cc を正確に加えて 100~110 回ふりまぜる。しばらく静置してからベンゾール層を 1 cm セルにとり、スリット幅 0.04 mm, 波長 565 mμ で蒸留水を対照液として測定し、あらかじめ求めた検量線から含有量を求める。

第1表 分析結果の比較  
Table 1. Comparison of Analytical Data on Colorimetric and JIS Method

試料番号	試料の化学成分 (%)							Sb の分析値 (%)		
	Ag	As	Sn	Zn	Fe	Bi	Cu	従来法	本法	誤差
No. 1	tr.	tr.	tr.	tr.	0.0025	0.004	0.005	0.0040	0.0042	+0.0002
No. 2	0.0041	0.0008	0.001	0.0004	0.0033	0.011	0.065	0.0020	0.0021	+0.0001
No. 3	0.0016	0.001	tr.	0.0005	0.0015	0.003	0.001	0.0010	0.0011	+0.0001
No. 4	0.0008	0.001	tr.	tr.	0.0010	0.009	0.0012	0.0008	0.0007	-0.0001
No. 5	tr.	0.0008	0.001	0.0011	0.0009	0.011	0.0018	0.0012	0.0015	+0.0003

### (2) 検量線の作成

Sb 標準溶液 1.0~6.0 cc (0.001~0.006 mg) とメルク製金属鉛 0.5 g をそれぞれ 100 cc のピーカにはかりとり、塩酸 3.5 cc を加え加熱分解し、以下分析操作にしたがって操作し、Sb 量と吸光度の関係をえた。その結果は第11図で 0.006 mg までベールの法則が成立する。

### (3) 分析結果

本法と JIS による分析結果を第1表に示したが ±0.0003% 以内で定量できる。

## [VI] 結 言

日立分光光電光度計を用い、鉛地金中のアンチモンをローダニン B で比色分析する方法を検討し、つぎのことをあきらかにした。

- (1) Sb<sup>III</sup> を酸化、抽出する酸濃度は硫酸 3cc を使用したときの塩酸濃度は 0.9N がよい。
- (2) 酸化、抽出時の温度は 20±2°C が適当で、これより高いと呈色は減少する。
- (3) 放置時間による呈色安定性は温度の変化によっても 60 分は安定で、565 mμ に最高の吸収特性をもっている。
- (4) 鉛地金中に含まれている共存元素はいずれも微量なので無視できる。
- (5) 試薬添加量、ベンゾールは正確に一定量を加えなければならない。
- (6) アンチモン量は 0.001~0.006 mg の範囲では波長 565 mμ でベールの法則が成立する。

終りに終始御指導、御鞭撻を戴いた日立製作所日立電線工場試作課長久本博士に厚く感謝の意を表し、実験に協力された檜村、馬目両氏ならびに試作課の方々にお礼申上げる。

### 参 考 文 献

- (1) 下山田, 橋, 古渡: 日立評論 36 529-537 (昭29)
- (2) 下山田, 橋: 日立評論 36 1565-1572 (昭29)
- (3) M. L. Fauchon: J. Pharm. Chim. 25 537 (1937)

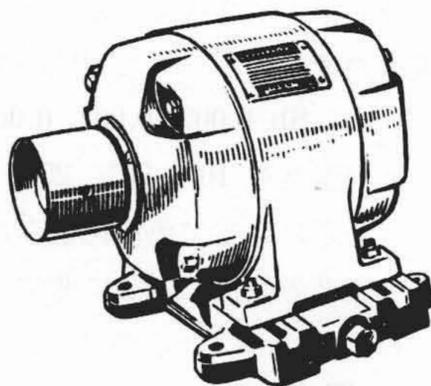
- (4) E. W. McChesney: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18 146 (1946)
- (5) S. G. Clarke: Analyst 53 373 (1928)
- (6) E. Eegriwe: Z. Anal. Chem. 70 400 (1927)
- (7) F. J. Welcher: Organic Analytical Reagents Vol. IV 551
- (8) W. G. Fredrick: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13 922 (1941)
- (9) S. H. Webster, L. T. Fairhall: J. Ind. Hyg. Toxicol 27 183 (1945)
- (10) P. W. West, W. C. Hamilton: Anal. Chem. 24 1025 (1952)
- (11) T. H. Maren: Anal. Chem. 19 487 (1947)
- (12) F. N. Ward, H. W. Lakin: Anal. Chem. 26 1168-1173 (1954)
- (13) F. C. Edwards, A. F. Voigt: Anal. Chem. 21 1204 (1949)
- (14) 後藤: 日化誌 73 165 (1953)
- (15) P. W. West, L. J. Canrad: Anal. Chem. 22 1336 (1950)
- (16) F. D. Snell, C. T. Snell: Colorimetric Methods of Analysis Vol. II 345~355 (1949)
- (17) E. B. Sandell: Colorimetric Determination of Trace of Metals 155 (1950)

## 日立モートルの評判は どこへ行つても絶対です。



日立モートルは各方面に於ける愛用者の方々へのゆきとどいたサービスと共に独特の一貫作業により安心して使つて頂ける力の強いそして寿命の永い優秀品であります

日立モートルの生産高と販売高がモートル界の第一位にある事によつてもその評判はおわかりでしょう



日立製作所