

高純度金属スズ中の酸化スズ(IV)の定量

松本 健[®], 奥石 秀美, 寺田喜久雄*

(1983年11月21日受理)

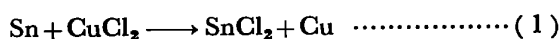
100 ml 分液漏斗に 14% 塩化銅(II)カリウム溶液 50 ml を入れ、窒素を通じ脱酸素してから、試料の高純度金属スズ片を加えて振り混ぜると、金属スズは溶解し、酸化スズ(IV)は不溶残留物となる。酸化スズ(IV)を汙別した後、ヨウ化アンモニウム融解法によって迅速、簡便に分解する。昇華分離したヨウ化スズ(IV)を捕集し、0.5 M 塩酸で溶解した溶液中のスズ量を黒鉛炉原子吸光法で定量して酸化スズ(IV)量を求める。本法はイオン化傾向の差を利用した置換溶解法であり、選択溶解性は良好であった。数百 mg の試料を用い、微量の酸化スズ(IV)を短時間に高い精度で正確に定量できる。

1 緒言

金属スズ中の酸化スズ(IV)を分離、定量するための分析化学的研究は極めて少なく、二、三の報告があるにすぎない。例えば、Ruf¹⁾は酸化スズ(IV)中の金属スズ及び酸化スズ(II)を塩素酸カリウムと塩酸によって溶解し、その総スズ量を抽出吸光光度法で定量した。この方法は抽出の繰り返しと有機相の洗浄の繰り返し操作を必要とする。Spauszusら²⁾は硫酸鉄(III)-硫酸溶液を用いる置換溶解法によって酸化スズ(IV)中の金属スズを定量した。彼らは、二酸化炭素気流下でかき混ぜながら3時間加熱するか、耐圧容器中で3時間振り混ぜて金属スズを溶解している。東原ら³⁾は銅-スズ合金中の酸化スズ(IV)を臭素-メタノール法及び酸分解法で定量する際の最適条件を検討した。酸化スズ(IV)の回収率は95~97%程度であり、試料の分解に長時間を必要としかつ酸化スズ(IV)の分解とスズの定量操作は大変に煩雑である。いずれの方法も操作は煩雑で長時間を必要とするなど多くの共通した問題があり、いまだ満足する定量法が確立されていないのが現状である。

著者らは各種の高純度金属中の母金属酸化物の定量について報告^{4)~10)}を行ってきたが、今回はその一連の研究として高純度金属スズ中の酸化スズ(IV)の定量を試みた。既報¹⁰⁾において高純度金属ニッケル中の酸化ニッケル(II)の塩化銅(II)カリウム溶液を用いる置換溶解法による定量法を報告した。本研究はこれに引き続き塩化銅(II)カリウム溶液を用いる置換溶解法による定量法に

ついて検討した。すなわち、金属スズはイオン化傾向の差により式(1)に従って選択的に置換溶解するが、酸化スズ(IV)は全く溶解せずに残留物となることを知り得たので、高純度金属スズ試料を脱酸素した14%塩化銅



(II)カリウム溶液で処理した後、不溶残留物となる酸化スズ(IV)を汙別した。酸化スズ(IV)の分解は、これまで分解容器の損傷による汚染や操作が煩雑などの問題がある水酸化ナトリウムあるいは過酸化ナトリウム融解法に頼らざるを得なかったが、本研究では著者らが先に確立したヨウ化アンモニウム融解法¹¹⁾を適用することにより、酸化スズ(IV)を迅速、簡便に分解し、黒鉛炉原子吸光法を用いて高い精度と再現性をもって定量できたのでここに報告する。

2 試薬と装置

2.1 試薬

金属スズ：片山化学工業製粉末金属スズ(試薬一級)、Alfa Division Ventron社製板状金属スズ(99%以上表示、厚さ0.33 mm)、同社製切削片状金属スズ(99.997%表示)及び同社製針金状金属スズ(99.999%表示、径0.5 mm)を用いた。

スズ標準溶液：金属スズ(99.999%)1 gを精ひょうし、濃塩酸20 mlに加熱溶解後、2 M塩酸を加えて1 lに定量とし、Sn 1 mg/mlの溶液を得た。この溶液をストック溶液とし、使用の都度適当に希釈して用いた。

酸化スズ(IV)：金属スズ(99.999%)を用い、文献¹²⁾に従って調製したものをを用いた。得られた酸化スズ(IV)についてX線回折図を求めたが、ASTMカード

* 金沢大学理学部化学科：920 石川県金沢市丸の内1-1

記載のもの一致し、又蛍光X線分析では不純物は検出できなかった。

14% 塩化銅(II)カリウム溶液：試薬特級塩化銅(II)カリウム 140 g を水に溶解し、試薬特級酒石酸 4 g を加えて溶解した後、水を加えて 1 l とした。使用に際して窒素を通じ酸素を除いたものを用いた。

ヨウ化アンモニウム：試薬特級品を用いた。

酸化スズ(IV)-石英粉末希釈試料：既報¹¹⁾の方法に従って調製した。得られた希釈試料の組成は SnO₂ 0.5 mg/g 石英であり、光学顕微鏡観察と化学分析によりその均質性を確かめて用いた。

窒素：市販の窒素ボンベ（純度 99.9% 以上）から得られるものを、既報⁹⁾の方法に従って酸素を除いて用いた。

水は純水を用い、その他の試薬は特級品を用いた。

2.2 装置

原子吸光装置：日立製 170-50 型原子吸光計に同社製 GA-2 型グラファイトアトマイザーを取り付け、原子吸光シグナルは同社製 056-1001 型記録計に記録した。浜松テレビ社製中空陰極ランプ (Sn: 224.6 nm), 原子化時のバックグラウンド補正には同社製高輝度重水素ランプを用いた。試料の注入には Eppendorf 社製マイクロピペット (10 μl) を用いた。又、別に島津製 AA-646 型原子吸光計に空気-アセチレンフレームを用いた。

X線回折装置：理学電機製 Geiger Flex

エネルギー分散型蛍光 X線装置：Edax 社製 920D

ガスメーター：品川製作所製 WK-1 型湿式ガスメーター

濾過装置：小型のガラスフィルター (G4) を共すりとした漏斗足と組み合わせて用いた。Fig. 1 に概略を示す。

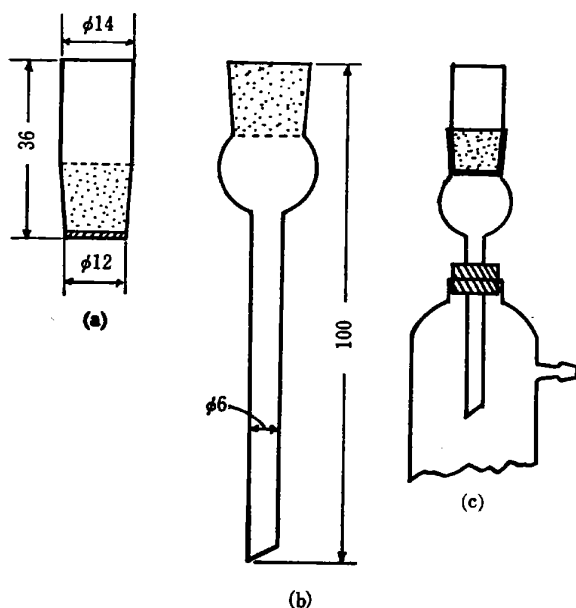


Fig. 1 Apparatus for filtration

(a) Sintered glass filter (G4), with ground glass joint; (b) Adapter, (c) Assembled form; Figures are expressed in mm.

す。ガラスフィルターの大きさは融解容器の反応管中に入るように作製した。

融解容器：酸化スズ(IV)を分解するための既報¹¹⁾の装置を Fig. 2 のように改良して用いた。なお、加熱温度は約 350 °C 程度であり、ガラスフィルター (G4) は繰り返し用いることができた。

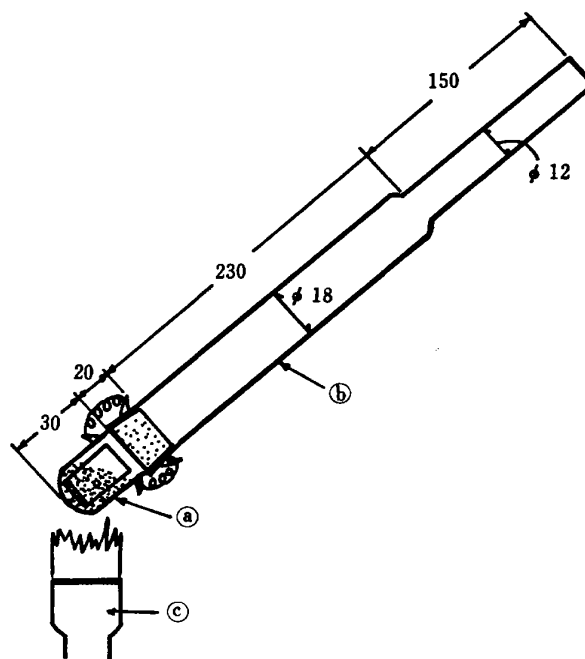


Fig. 2 Apparatus for decomposition of tin(IV) oxide

Ⓐ: Decomposition tube (sintered glass filter with SnO₂, ammonium iodide and platinum); Ⓑ: Cold trap tube; Ⓒ: Fish-tail burner

3 定量操作

100 ml 分液漏斗に 14% 塩化銅(II)カリウム溶液 50 ml を採り、窒素を 0.7 l/min の流速で 10 分間通じて脱酸素した後、精ひょうした試料金属を投入し、窒素雰囲気中で 30 分間振り混ぜる。分液漏斗のcockを開いて溶液を抜き出し、ガラスフィルター (G4) を通して吸引濾過すると、不溶残留物の酸化スズ(IV)はフィルター上に捕集される。分液漏斗及びガラスフィルターを 14% 塩化銅(II)カリウム溶液で十分洗浄した後、水で十分に洗浄し、更にガラスフィルターを精製エタノールで洗浄して乾燥する。濾別した酸化スズ(IV)をガラスフィルターごと融解容器の反応管中に入れ、これにヨウ化アンモニウム 2 g と白金線の小片を加える。冷却管を取り付け、冷却管の上部を手で持ち、回しながら魚尾形ガスバーナーの上で反応管と冷却管の接続部分を加熱した後、反応管の底部を静かに加熱する¹¹⁾。直ちに反応生成物のヨウ化スズ(IV)が昇華して冷却管の内壁に

付着するが, ヨウ化アンモニウムがすべて昇華するまで加熱する. 反応は約1分間で終了する. 冷却後, 冷却管を取り外し, 内壁に付着した昇華物を 0.5 M 塩酸で溶解し, メスフラスコに移し入れ, 0.5 M 塩酸を加えて定容とする. この溶液中のスズの濃度を黒鉛炉原子吸光法で定量し, 酸化スズ(IV) 量を求める.

4 実験, 結果及び討論

4.1 金属スズの塩化銅(II)カリウム溶液への溶解

塩化銅(II)カリウムのみを溶解した水溶液に金属スズを加えて振り混ぜると, 金属スズの溶解に従って金属表面に淡緑色沈殿物が析出し始め, 金属スズの溶解が大変遅くなるか完全に溶解しないことを予備実験で知り得た. 加水分解反応によると考えられるこの現象は既報の金属ニッケルについても見られ, 酒石酸を添加することによって解決できた¹⁰⁾. そこで, 本研究でも, 酒石酸を加えた塩化銅(II)カリウム溶液を用いてその効果を調べた結果, 酒石酸を 0.4% 以上の濃度に加えた溶液では沈殿物の析出は認められなかった. 酒石酸の添加は沈殿物の生成を防ぐために必ずであることが分かった. 前掲 2.1 で示した塩化銅(II)カリウム溶液の酒石酸濃度を 0.4% としたのはこの結果に基づく. 一方, 金属スズの溶解速度は塩化銅(II)カリウム溶液の濃度に依存することを知り得たので, 以下の実験を行った. すなわち, 100 ml 分液漏斗に 5~30% の塩化銅(II)カリウム溶液 50 ml を採り, 窒素を 0.7 l/min の流速で 10 分間通じて脱酸素した後, 金属スズ (99.999%) の一定量を投入し, 栓をして振り混ぜ, 金属スズが完全に溶解するまでの時間を測定した. 栓をする際に分液漏斗内に空気が混入する場合がありますので, 窒素導入管付きプラスチック製キャップを分液漏斗にかぶせて, 活栓の脱着を行った⁹⁾. 塩濃度が 10% 以下の溶液では, 20 分間以上の振り混ぜを必要とし, ときには完全に溶解しない場合もあった. 又, 20% 以上の濃度では, 比較的短時間(約 10 分間)で金属スズは溶解したが, その後に続く操作の簡便さを考えて既報¹⁰⁾ と同じ 14% 塩化銅(II)カリウム溶液を用いることにした.

4.2 金属スズの溶解に及ぼす振り混ぜ時間と溶液の脱酸素の効果

金属スズは 14% 塩化銅(II)カリウム溶液に溶解することが分かったので, 完全溶解に必要な振り混ぜ時間について定量的に調べた. 100 ml 分液漏斗に 14% 塩化銅(II)カリウム溶液 50 ml を採り, 窒素を 0.7 l/min の流速で 10 分間通じて脱酸素した後, 金属スズ

(99.999%) の一定量を投入し 所定の時間振り混ぜた. 分液漏斗のcockを開いて溶液を抜き出し, ガラスフィルター(G4)を通して吸引濾過した. 濾液の 2 ml を分取してメスフラスコに移し入れ, 0.5 M 塩酸を加えて定容とした後, 溶液中のスズの濃度を空気-アセチレンフレイムを用いた原子吸光法で定量した. Fig. 3 にその結果を示す. 金属スズは 10 分間の振り混ぜで完全に溶解することが分かったが, 本研究では振り混ぜ時間を 30 分間とした.

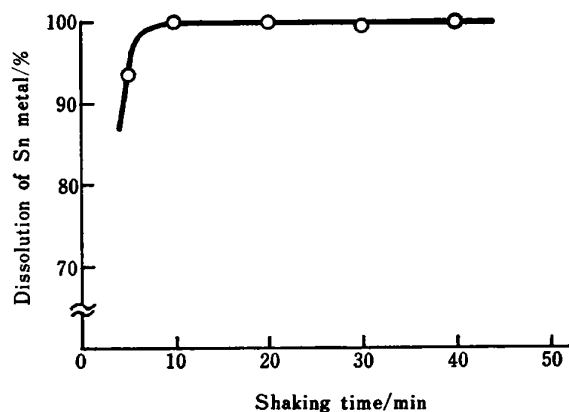


Fig. 3 Effect of shaking time on dissolution of tin metal

Tin metal (wire, purity 99.999%): 200 mg; 14% potassium copper(II) chloride solution: 50 ml; Passing time of nitrogen: 10 min (700 ml min⁻¹)

一方, 塩化銅(II)カリウム溶液の脱酸素が不十分な場合, 振り混ぜ中に残留酸素によって金属表面が酸化され, 多量の酸化スズ(IV)が生成することを予備実験で知り得た. 本研究の目的からは金属スズが酸化されることは問題であり, 塩化銅(II)カリウム溶液に窒素を通じて脱酸素しておくことは必要条件であると考えられる. そこで, 脱酸素の必要時間を求めるために, 金属スズ (99.999%) の一定量を 0.7 l/min の流速で 0~18 分間窒素を通じた 14% 塩化銅(II)カリウム溶液 50 ml と 30 分間振り混ぜた. 溶液をガラスフィルター(G4)を通して吸引濾過し, 不溶残留物を捕集した. その後, 3 の操作に従って不溶残留物を分解し, 得られた溶液中のスズの濃度を定量した. Fig. 4 にその結果を示す. 10 分間以上窒素を通じた溶液については酸化スズ(IV)は一定値となった. この値は用いた金属スズ中の酸化スズ(IV)に相当すると考えられ (Table 3), 窒素を 10 分間通じれば脱酸素は十分であることが分かる.

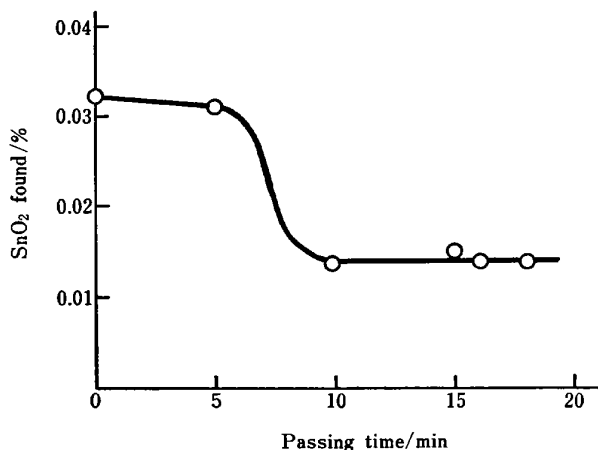


Fig. 4 Effect of passing time of nitrogen on deoxygenation of potassium copper(II) chloride solution

Tin metal (wire, purity 99.999%) : 100 mg; 14% potassium copper(II) chloride solution : 50 ml; Passing rate of nitrogen : 700 ml min⁻¹; Shaking time : 30 min

4.3 酸化スズ(IV) と 14% 塩化銅(II) カリウム溶液との反応

窒素を通じて十分に脱酸素した 14% 塩化銅(II) カリウム溶液に既知量の酸化スズ(IV) を投入し、窒素雰囲気とした 100 ml 分液漏斗中で 30 分間振り混ぜた。不溶残留物を 3 の操作に従って分別、分解した後、得られた溶液中のスズの濃度を定量した。Table 1 に示すように酸化スズは全く溶解せず、定量的に回収できることが分かった。なお、金属スズ中には酸化スズ(IV) 以外に酸化スズ(II) などの存在が考えられ、金属スズの熱履歴によって無定形、酸化スズ(II) 及び酸化スズ(IV) が存在するという報告^{13)~15)}、あるいはすべて酸化スズ(IV) であるか酸化スズ(II) が存在しても微量であるという報告³⁾がある。そこで、酸化スズ(II) について上述の操作に従って実験を行った結果、全く溶解せず、定量的に回収された。従って、本法では酸化スズ(II) をもすべて酸化スズ(IV) として定量しているとい

Table 1 Recovery of tin(IV) oxide after reaction with 14% potassium copper(II) chloride solution

SnO ₂ taken/mg	SnO ₂ found/mg	Recovery of SnO ₂ /%
0.152†	0.145	95.4
0.190†	0.192	101
4.18	4.06	97.1
5.08	5.18	102
6.22	6.11	98.2

† Synthetic sample, diluted with quartz powder (SnO₂ 5.0 mg/g quartz)

える。

4.4 金属スズと酸化スズ(IV) の混合物の処理

4.1~4.3 の実験の結果、金属スズと酸化スズ(IV) の分離の可能なことが分かったので、混合物について 3 の操作に従って実験を行った。Table 2 にその結果を示す。いずれも金属スズは 14% 塩化銅(II) カリウム溶液に完全に溶解し、酸化スズ(IV) の回収率は良好であった。

Table 2 Determination of known quantities of tin(IV) oxide added to tin metal

Sn metal taken†/mg	SnO ₂ taken/mg	SnO ₂ found/mg	Recovery of SnO ₂ /%
36.2	2.56	2.59	101
28.4	3.24	3.44	106
47.4	5.90	5.67	96.1

† Purity of tin wire : 99.999%

4.5 金属スズ中の酸化スズ(IV) の定量

板状金属スズ (99% 以上)、粉末金属スズ (試薬一級)、切削片状金属スズ (99.99%) 及び針金状金属スズ (99.999%) 中の酸化スズ(IV) を本法により定量した。結果を Table 3 にまとめて示す。

Table 3 Determination of tin(IV) oxide in tin metal

Sn metal (purity/%) (mg)	SnO ₂ found		
	(µg)	(%)	
Foil (99)			
196.3	62.2	0.0317	} $\bar{x}=0.0314\%$ $\sigma_{n-1}=0.000922$ R.S.D.=2.94%
197.4	60.9	0.0309	
197.4	64.1	0.0325	
200.5	60.9	0.0304	
Powder (E. P.)			
99.7	980	0.983	} $\bar{x}=1.01\%$ $\sigma_{n-1}=0.0807$ R.S.D.=7.99%
100.7	1100	1.09	
103.8	940	0.906	
107.5	1130	1.05	
Flinders (99.997)			
201.5	42.9	0.0213	} $\bar{x}=0.0205\%$ $\sigma_{n-1}=0.00435$ R.S.D.=21.2%
202.2	36.2	0.0179	
202.3	33.1	0.0164	
202.7	53.2	0.0262	
Wire (99.999)			
99.2	13.6	0.0137	} $\bar{x}=0.0139\%$ $\sigma_{n-1}=0.00157$ R.S.D.=11.3%
99.4	13.6	0.0137	
99.4	15.9	0.0160	
100.2	12.2	0.0122	

粉末金属スズは比較的純度が低く、その表面積が大きいことから、酸化スズ(IV) の含有率は 1.01% と極めて高いものであった。切削片状金属スズについては、供試料の表面積の違いから定量値の相対標準偏差は大きく

なつたと考えられる。板状及び針金状金属スズについては、定量の精度及び再現性ともに十分であった。

(1983年10月, 日本分析化学
会第32年会において一部発表)

文 献

- 1) E. Ruf : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **162**, 9 (1958).
- 2) S. Spauszus, G. Lanz : *Chem. Tech.* (Berlin), **14**, 111 (1962); *Chem. Abstr.*, **57**, 1541g (1962).
- 3) 東原 巖, 山本寿美, 外村高志 : 分化, **18**, 1229 (1969).
- 4) 木羽敏泰, 松本 健, 清水源治 : 分化, **24**, 116 (1975).
- 5) 松本 健, 小泉貞之, 木羽敏泰 : 分化, **28**, 20 (1979).
- 6) K. Matsumoto, S. Koizumi, T. Kiba : *Anal. Chim. Acta*, **115**, 149 (1980).
- 7) K. Matsumoto : *Anal. Chim. Acta*, **123**, 297 (1981).
- 8) K. Matsumoto : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **305**, 370 (1981).
- 9) 松本 健, 木羽敏泰 : 分化, **30**, 12 (1981).
- 10) K. Matsumoto, M. Matsuki, K. Terada : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **309**, 398 (1981).
- 11) 松本 健, 西尾 学, 三崎ゆかり, 寺田喜久雄 : 分化, **31**, 141 (1982).
- 12) 日本化学会編 : “新実験化学講座” 8, p. 257 (1976), (丸善).
- 13) 島岡五朗, 山井 巖 : 日化, **76**, 965 (1955).
- 14) S. C. Britton, K. Bright : *Metallurgia*, **56**, 163 (1957); *Chem. Abstr.*, **52**, 220i (1958).
- 15) S. C. Britton, J. C. Sheslock : *Brit. Corros. J.*, **9**, 96 (1974); *Chem. Abstr.*, **81**, 85218x (1974).

☆

Determination of tin(IV) oxide in high purity tin metals. Ken MATSUMOTO, Hidemi KOSHISHI, and Kikuo TERADA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanazawa University, 1-1, Marunouchi,

Kanazawa-shi, Ishikawa, 920)

A simple, fast and accurate method for the determination of tin(IV) oxide in high purity tin metals has been developed. A 50 ml of 14 % (w/v) potassium copper (II) chloride solution containing 0.4 % (w/v) of tartaric acid was put in a 100 ml separatory funnel, and nitrogen was passed through for 10 min at a rate of 700 ml min⁻¹ to remove oxygen. In a nitrogen atmosphere a sample of tin metal, usually 200~300 mg in weight, was added and the funnel was stoppered and immediately shaken vigorously for 30 min : the metal dissolved in the solution, while the oxide remained as insoluble residue. The tin(IV) oxide was collected quantitatively on a small sintered glass filter (G4) (3.6 cm × 1.4 cm o.d.) under suction and washed first with potassium copper (II) chloride solution, then with water, and finally with ethanol, and dried. The filter and tin (IV) oxide were placed in a decomposition tube (borosilicate-glass, 5 cm × 1.8 cm o.d.); 2 g of ammonium iodide was then added in the same tube, followed by a small piece of platinum wire as catalyst, and the tube was attached to a cold trap (borosilicate-glass, 40 cm × 1.8 cm o.d.). The decomposition tube was gently heated with a fish-tail burner for about 1 min; the sublimate, tin(IV) iodide, was quantitatively collected in the trap. After evolution of iodine had ceased, the tin(IV) iodide was dissolved with 0.5 M hydrochloric acid and the concentration of tin in the resulting solution was determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry at the 224.6 nm. This method was applied to commercial high purity tin metal of various forms, and 0.014 to 1.01 % of tin (IV) oxide could be determined with good reproducibility.

(Received November 21, 1983)

Keyword phrases

determination of tin (IV) oxide in tin metal; selective dissolution of tin metal by potassium copper(II) chloride solution; decomposition of tin(IV) oxide by fusion with ammonium iodide; graphite furnace atomic absorption spectrometry for tin (IV).