

高純度金属カドミウム中の酸化カドミウムの定量

木羽 敏泰, 松本 健, 清水 源治*

(1974年10月8日受理)

100 ml 分液漏斗に 1M 塩化アンモニウム-アンモニア水溶液 (pH 10) 50 ml, 水銀 2.5 ml を入れ, 窒素ガスを通じ脱酸素してから, 試料の高純度金属カドミウム片を加え振り混ぜると, 金属はアマルガムとなって水銀中に溶解し, 酸化物はアンミン錯イオンとなって水溶液中に溶ける. 水銀を分離した後, 水溶液についてカドミウムの量を原子吸光法で定量すれば酸化物を求められる. 本法は精度は高く, 金属表面及び内部の酸化物を分別的に定量できることにも特長がある.

1 緒言

高純度金属中にはしばしばその金属の酸化物の微量が含まれていて, 金属の諸性質に微妙な影響を与えることがある¹⁾. 金属中の酸化物を定量する方法は古くから研究されているが²⁾, 主成分である金属を定量し, 試料採取量との差をもって酸化物とみなす方法が多くとられているので, 十分な精度を期待できない. 酸化物の直接定量法の一つとして真空溶融法³⁾があるが高度の熟練を要する. 微量の金属酸化物を主成分である金属から分離し, 酸化物そのものについての定量操作を実施することが望ましい. 東原ら⁴⁾⁵⁾は臭素メタノール溶液で銅合金を溶解し, 不溶の酸化物を分離し, これについて酸化スズ(IV)などの定量を行っている. 目的とする酸化物が金属と同時に試薬溶液に溶解する場合には, 一般に酸または酸化剤による試料処理は適しない. 別途の方法を考えねばならない. 先に著者らの研究室において, 高純度亜鉛中の酸化亜鉛を分離する方法として, 脱酸素した 1M 塩化アンモニウム溶液と水銀を入れた分液漏斗中の空気を窒素ガスで置換し, これに試料金属亜鉛を投入し, 振り混ぜると, 金属はアマルガムとなって水銀中に溶解し, 一方酸化亜鉛は塩化アンモニウム溶液に溶解し, 相互に分離されることを見いだした⁶⁾. この方法は更に工業分析の立場から検討を加えられ⁷⁾, 現在実用されている. 本報はこれと同じ操作法を用いて, 高純度カドミウム中の酸化カドミウムの定量を実施したものであり, 金属表面の酸化カドミウム及び内部に含まれるものの分別も可能になり, 更にカドミウムの定量に原子吸光法を用いることにより, 高い精度が得られるようになったので

ここに報告するものである.

2 試薬と装置

2.1 試薬

金属カドミウム: 三津和化学薬品製金属カドミウム (99.999% 表示) を用いた. 発光分光分析により調べた結果, 他元素の分析線でその存在を認めうるものはなかった.

カドミウム標準溶液: 三津和化学薬品製金属カドミウム (99.999%) の表面を希塩酸, アセトン, エチルエーテルの順で洗浄し, 真空乾燥したものの 1g を精ひょうし, 塩酸 (1+1) 20 ml に溶解, 水で 1 l の定容とし, Cd^{2+} 1mg/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.

0.01M EDTA 溶液: JIS K 8005 により調製, 標定した.

水銀: 試薬水銀をガス洗浄びんに取り, 0.1M 硫酸鉄(III) アンモニウム溶液で覆い, 空気を十分に通気して水銀に含まれる単金属を酸化溶解して除去した. 水銀を取り出し, 希硝酸を満たした洗浄管中を数回滴下させてから水でよく洗った後, 使用の直前に分液漏斗中で脱酸素した 1M 塩化アンモニウム溶液 (下述) と振り混ぜた後用いた.

1M 塩化アンモニウム溶液 (pH 10): 試薬 1 級塩化アンモニウム 53.5g を水に溶解, 試薬特級アンモニア水を滴下して pH を 10 に調節した後, 水を加えて 1 l とした. 1M 塩化アンモニウム溶液中への酸素の溶解度は各種塩類溶液のうち最小 (0.07 ml/l, 25°C) であるが⁸⁾, 使用に際して上記溶液をそのまま用いた場合と窒素ガスを通気して酸素を除いたものも用いた場合がある. 0.5 l/min で 4 min 以上窒素ガスを通ずることにより, 本研究に影響を与えない程度に脱酸素される (後述).

酸化カドミウム: 市販の試薬酸化カドミウムにはしばしば微量の他金属の酸化物を含むことを発光分光分析による試験で知りえたので, 次のように調製した. 上述の

* 金沢大学理学部化学教室: 石川県金沢市丸の内 1-1

純金属カドミウムを 6N 硝酸の少量に溶解し, 水を加えて希釈し, 希アンモニア水を加えて pH 8 とし, 炭酸アンモニウム飽和溶液を滴下し, 炭酸カドミウムの沈殿を形成させる. 沈殿のあるまま溶液を蒸発乾固し, 電気炉で 300~400°C に熱するとかっ色となる. 更に 500~600°C で恒量になるまで熱する. 得られた酸化カドミウムにつき X 線回折図を求めたが ASTM カード記載のものとは一致し, また発光分光分析によっても存在を確認できるほどの他元素の分析線は認められなかった.

窒素ガス: 市販の窒素ボンベから得られるものを, ピロガロール 20 g, 水酸化カリウム 20 g を 60 ml の水に溶解した溶液に通して, 酸素を除いて用いた.

2.2 装 置

原子吸光装置: パーキンエルマ 303 型, 同社製中空陰極ランプ (カドミウム用: 2288 Å), アセチレン-空気炎を用いた.

X 線回折装置: 理学電機製 GEIGER FLEX

ガスメーター: 品川製作所 WK-1 型湿式ガスメーター

振とう機: イワキ KM 万能シェーカー, 288 ストローク/min

3 実験, 結果, 討論

3.1 酸化カドミウムの塩化アンモニウム溶液への溶解

100 ml 分液漏斗に 1M 塩化アンモニウム溶液 50 ml を取り, 窒素ガスを 0.5 l/min の速度で 10 min 通じ, 酸化カドミウム 10mg を投入した後, せんをして種々の時間振り混ぜる. 水溶液中のカドミウム量を BT を指示薬として 0.01M EDTA 標準溶液で滴定して求めた. Table 1 は 10mg の酸化カドミウムが 4 min の振り混ぜで完全に溶解すること, 及び振り混ぜ時間を 5 min にすると 100mg の酸化カドミウムも完全に溶解するこ

Table 1 Dissolution of CdO by shaking with 1M NH₄Cl

CdO taken (mg) (Cd calcd.)	1M NH ₄ Cl (ml)	Shaking (min)	Cd found in the solution (mg)	Recovery of Cd (%)
10.20 (8.93)	50.0	0	6.49	72.7
10.12 (8.85)	"	1	7.98	90.2
10.23 (8.95)	"	2	8.44	94.3
10.21 (8.93)	"	3	8.89	99.6
10.29 (9.00)	"	4	8.99	99.9
10.10 (8.84)	"	5	8.84	100.0
10.26 (8.98)	"	10	8.97	99.9
1.01 (0.88)	"	5	0.88	100.0
1.36 (1.19)	"	"	1.19	100.0
10.21 (8.93)	"	"	8.93	100.0
10.42 (9.12)	"	"	9.12	100.0
101.5 (88.3)	"	"	88.3	100.0
102.0 (89.2)	"	"	89.2	100.0

とを示す.

次に上と同じ実験において 5 ml の水銀を分液漏斗内に共存させたが Table 2 に示すように, その影響は全くない.

Table 2 Dissolution of CdO by shaking with 1M NH₄Cl in the presence of 5 ml Hg

CdO taken (mg) (Cd calcd.)	1M NH ₄ Cl (ml)	Shaking (min)	Cd found in the solution (mg)	Recovery of Cd (%)
1.32 (1.15)	50	5	1.15	100.0
2.60 (2.27)	"	"	2.27	100.0
10.32 (9.03)	"	"	9.03	100.0
10.38 (9.08)	"	"	9.07	99.9
100.0 (87.5)	"	"	87.5	100.0
101.7 (88.9)	"	"	88.9	100.0

3.2 金属カドミウムと塩化アンモニウム溶液との反応

1M 塩化アンモニウム溶液に窒素ガスを十分に通じ脱酸素したものに金属カドミウムの切削片を投入し, 窒素ふんい気として 100 ml 分液漏斗中で振り混ぜると, 表面の酸化カドミウムは 3.1 に示したように洗い去られるであろう. この溶液を取り去り, 続いて同じ脱酸素した 1M 塩化アンモニウム溶液 50 ml を加え, 10 min 振り混ぜた後, 溶液中のカドミウムを 0.01M EDTA 標準溶液により滴定して定量した. Table 3 に示すようにカドミウム金属は全く溶出しなことが分かる. 一方, その後溶液を取り去り, 窒素を通さない塩化アンモニウム溶液に置き換えて, 空気中で振り混ぜると金属カドミウムは塩化アンモニウム溶液にわずかではあるが溶出することが同じく Table 3 により分かる. 従って, 1M 塩化アンモニウム溶液に窒素ガスを通じて脱酸素しておくことはカドミウム金属を溶出させない必要条件である.

Table 3 Dissolution of Cd metal in 50 ml of 1M NH₄Cl soln. after shaking for 10 min

Cd metal taken (mg)	Amounts of Cd dissolved (mg)	
	in deoxygenated soln. in atmosphere of N ₂	in ordinary NH ₄ Cl soln. in air
1140	0.00	2.62 (0.23%)
803	0.00	1.88 (0.23%)
544	0.00	1.26 (0.23%)
325	0.00	0.67 (0.21%)
120	0.00	0.24 (0.20%)

3.3 水銀の存在における金属カドミウムと塩化アンモニウム溶液との反応

水銀の存在において 1M 塩化アンモニウム溶液中にカ

ドミウム金属を投入して、振り混ぜると直ちにアマルガムを生成する。従って、本研究の目的からはカドミウムアマルガムからの溶出が問題になる。よって 4%(w/w) カドミウムアマルガムを作成して、これを対象として実験を進めた。約 71 g (5 ml) のアマルガムを脱酸素した 1M 塩化アンモニウム溶液 50 ml とともに 100 ml 分液漏斗に入れ、空気を窒素ガスで置き換えた後、せんをして振り混ぜて表面の酸化カドミウムを洗浄除去し、別に脱酸素の不十分な 1M 塩化アンモニウム溶液 50 ml を入れた窒素ふんい気の 100 ml 分液漏斗を用意し、先の分液漏斗からアマルガムを移し入れ、せんをして 10 min 振り混ぜる。静置後溶液を分取して、その中に溶解しているカドミウムの量を EDTA 滴定によって求めた。Table 4 はその結果を示すもので、塩化アンモニウムの溶液についてはそれぞれ 0.5 l/min の流速で 0~10 min 窒素ガスを通じたものを用いた。この結果から 4 min 以上窒素ガスを通じたものについてはカドミウムの溶出が認められなかった。前掲 2.1 に示した脱酸素するための窒素ガス通気時間を 4 min 以上としたのはこの結果に基づく。また Table 5 はより高濃度のカドミウムアマルガムについて脱酸素した 1M 塩化アンモニウム溶液と振り混ぜた場合について示してあり、空気中で振り混ぜるとカドミウムは溶出するが窒素気中では全く溶出しないことを示している。

Table 4 Dissolution of Cd from 71 g of 4% Cd-Hg after shaking with 50 ml of 1M NH_4Cl soln. deoxygenated in varying grade

1M NH_4Cl soln. deoxygenated by passing N_2 gas for (min)	Cd dissolved after 10 min shaking (mg)
0	52.6
1	1.02
2	0.40
3	0.03
4	0.00
5	0.00
10	0.00

Table 5 Dissolution of Cd from various Cd-amalgam after shaking for 10 min with 50 ml of 1M NH_4Cl soln.

Cd-Hg (%)	taken (g)	Cd found in 50 ml 1M NH_4Cl (mg)	
		in deoxygenated soln. in atmosphere of N_2	in ordinary NH_4Cl soln. in air
6.7	72.7	0.00	52.6
12.5	77.5	0.00	52.8
17.6	82.3	0.00	52.8

3.4 金属カドミウムと酸化カドミウムの混合物の処理

3.1~3.3 の実験の結果、金属カドミウムと酸化カドミウムの分離の可能なことが分かったので、混合物について次の実験を行った。100 ml 分液漏斗中の十分に脱酸素した 1M 塩化アンモニウム溶液に、既知量の金属カドミウムを投入し、窒素ふんい気として振り混ぜ、表面の酸化カドミウムを洗い去る。この溶液を取り去り、続いて同じ脱酸素した 1M 塩化アンモニウム溶液 50 ml を加え、既知量の酸化カドミウムを投入する。更に水銀 5 ml (68 g) を加え、5 min 振り混ぜた後、アマルガムを抜き出し、溶液中のカドミウムを 0.01M EDTA 標準溶液により滴定して定量した。Table 6 にその結果を示した。金属カドミウムと酸化カドミウムの混合割合による違いは認められず、いずれも酸化カドミウムは塩化アンモニウム溶液に溶解し、その回収率は満足すべきものであった。

Table 6 Determination of CdO in Cd metal-CdO mixture after shaking for 5 min with 50 ml of O_2 -free 1M NH_4Cl soln. and 5 ml of Hg

Cd metal taken (mg)	CdO taken (mg)	CdO found (mg)	Recovery of CdO (%)
1500	1.56	1.56	100
1280	2.60	2.60	100
677	1.34	1.33	99.9
510	0.30	0.30	100
201	1.92	1.92	100.5
41.3	4.49	4.49	100
12.4	1.03	1.03	100

3.5 金属カドミウム中の酸化カドミウムの定量

三津和化学薬品製の切削片状金属カドミウム (99.999%) と粉末状金属カドミウム (99.9%, 100 メッシュ) を使用して、酸化カドミウムの定量を行った。

100 ml 分液漏斗に十分に脱酸素した 1M 塩化アンモニウム溶液の 50 ml を入れ、窒素ふんい気のもとで水銀 2.5 ml を投入し、精ひょうした金属カドミウムの一定量を加えて、5 min 振り混ぜる。分液漏斗よりアマルガムを抜き去り、溶液中のカドミウムを原子吸光法と 0.01M EDTA 標準溶液により滴定して定量した。Table 7, 8 にその結果を示すが、得られた値は金属カドミウム中の酸化カドミウムの総量である。Table 7 から分かるように、原子吸光法と EDTA 滴定法による結果はよい一致を示しており、 σ 値は (0.00188~0.00298)% と精度よく、よい再現性で定量できた。供試量によ

Table 7 Determination of total CdO in Cd metal (flinders)

Cd metal taken (mg)	CdO found		
	(μ g)	(%)	
787.8	279	0.0354	by AAS $n=7$, $\bar{x}=0.0347\%$, $\sigma=0.00193\%$ c. v. = 5.56%
673.3	231	0.0342	
760.5	264	0.0346	
20.0	6.85	0.0342	by EDTA titn. $n=11$, $\bar{x}=0.0345\%$, $\sigma=0.00188\%$ c. v. = 5.45%
30.0	11.4	0.0377	
29.2	10.3	0.0351	by AAS $n=7$, $\bar{x}=0.0358\%$, $\sigma=0.00298\%$ c. v. = 8.32%

Table 8 Determination of total CdO in metal (powder)

Cd metal taken (mg)	CdO found		
	(mg)	(%)	
477.8	7.16	1.50	by EDTA titn. $n=13$, $\bar{x}=1.50\%$, $\sigma=0.0055\%$ c. v. = 0.37%
547.0	8.18	1.50	
517.5	7.79	1.50	

Table 9 Determination of CdO attaching on Cd metal (powder)

Cd metal taken (mg)	CdO found		
	(mg)	(%)	
720.6	8.92	1.23	by EDTA titn. $n=8$, $\bar{x}=1.24\%$, $\sigma=0.0079\%$ c. v. = 0.64%
607.4	7.55	1.24	
501.2	6.21	1.24	

り酸化カドミウムのわずかな違いは、試料金属の表面積の違いによると考えられる。一方、粉末試料についてはその表面積は大きく、酸化カドミウムの含有率はより大になっている。精度、再現性ともに十分であることが分かる。

また、十分に脱酸素した 1M 塩化アンモニウム溶液の 50 ml を 100 ml 分液漏斗に取り、精ひょうした試料金属の一定量を投入し、窒素ふんい気中で 5 min 振り混ぜた後、分液漏斗のコックをわずかに開いて溶液だけを取り出す。この溶液中のカドミウムの量を原子吸光法あるいは EDTA 滴定法により定量した。得られたカドミウム量は試料金属カドミウムの表面に存在した酸化カドミウムの量に相当するものである。他方、分液漏斗中の試料金属を脱酸素した 1M 塩化アンモニウム溶液とともに振り混ぜ、洗浄し、その溶液を取り去り、続いて同じ脱酸素した 1M 塩化アンモニウム 50 ml を加え、水銀 2.5 ml を投入し、5 min 振り混ぜる。生成したアマルガムを抜き出し、溶液中のカドミウムの量を原子吸光法あるいは EDTA 滴定法により定量した。このカドミウム量

は試料金属カドミウムの内部に存在した酸化カドミウムの量に相当する。切削片状の金属カドミウムについて、表面と内部に存在する酸化カドミウムの量を定量した結果、表面における酸化カドミウムの定量値は Table 7 の結果と同じであった。しかしながら内部の酸化カドミウムの量は原子吸光法の検出限界以下であった。このことは使用した金属の純度がファイブナインの高純度のため、酸化カドミウムのほとんどは金属の表面に存在することを示している。Table 9 は粉末状の金属カドミウムの表面に存在する酸化カドミウムの量を示すものである。金属が粉末のため内部に存在する酸化カドミウム量は直接定量できないが、前掲の Table 8 の定量値 1.50% との差になるから、0.26% の量が内部の酸化カドミウムである。上記のいずれの定量法でも使用した水銀 2.5 ml に対し、金属試料総量 5.3 g に達するまでは水銀 (アマルガム) を代えることなく連続使用できた。

4 結 言

本法によれば高純度の金属カドミウム中に含まれる微量の酸化カドミウムの総量、並びに金属表面と内部に存在する酸化カドミウムを分別定量することが、少量の試料を用いて短時間で再現性よく、高い精度で定量することができる。

(1974年 6月, 第35回分析化学討論会において発表)

文 献

- 1) G. Tölg: *Talanta*, **21**, 327 (1974).
- 2) H. F. Beeghly: *Anal. Chem.*, **24**, 1713 (1952).
- 3) 多田格三, 水池 敦編: "超微量成分, 分析 2", p. 431 (1971), (産業図書).
- 4) 東原 巖, 山本寿美, 外村高志: 本誌, **18**, 1229 (1969).
- 5) 東原 巖: 同上, **21**, 370 (1972).
- 6) 山崎 豊, 木羽敏泰: 金沢大理分析化学研究室報告, (1955).
- 7) 吉田正雄, 荒田 実: 本誌, **15**, 442 (1966).
- 8) W. F. Linke, Ed.: "Seidel: Solubility of Inorganic and Metal Organic Compounds", Vol. 2, p. 1231 (1965), (ACS. Washington).

☆

Determination of cadmium oxide in and on the surface of high purity cadmium metal.
Toshiyasu KIBA, Ken MATSUMOTO and Genji SHIMIZU
(Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanazawa University, 1-1, Marunouchi, Kanazawa-shi, Ishikawa)

In a 100 ml separating funnel were added 50 ml of 1 M ammonium chloride-aqueous ammonia buffer solution (pH 10) and 2.5 ml mercury; after passing nitrogen gas sufficiently to remove oxygen from the vessel and also from the aqueous solution, several pieces of cadmium metal of high purity were put into the vessel.

The content was shaken vigorously; the metal went into mercury forming cadmium-amalgam, while the cadmium oxide dissolved itself in the aqueous solution to form cadmium tetrammine complex cations. After removal of mercury from the funnel, the solution was submitted to the determination of cadmium dissolved in it by means of the atomic absorption spectrophotometry or the EDTA titration. By the above procedure a minute amount of cadmium oxide could be determined precisely with high reproducibility. The critical experiments were also done to clarify the behaviors of cadmium metal and cadmium oxide in this separa-

tion process for the purpose of establishing a suitable procedure.

(Received Oct. 8, 1974)

Keywords

Cadmium metal
Cadmium oxide
Atomic Absorption
Amalgam Separation

イオン交換分離-反応速度法によるタンタル，ニオブ中の極微量マンガンの定量

深沢 力，山根 兵*

(1974年9月4日受理)

タンタル及びニオブ中の極微量マンガンを陽イオン交換法により分離濃縮した後，感度のよい反応速度法により定量する方法について研究した。

試料をフッ化水素酸と硝酸を用いて溶解し，水で希釈した後，陽イオン交換カラム {Amberlite CG-120, (100~200)メッシュ, 10mmφ×50mm}に通し，マンガンを樹脂に吸着させ，タンタルやニオブを流出させる。吸着されたマンガンを塩酸(1+1)で溶離し，溶離液の一部をとり，既に報告した過ヨウ素酸カリウムによるマラカイトグリーン¹⁾の酸化反応における触媒作用を利用した反応速度法によりマンガンを定量した。鉄やアルミニウムが共存すると反応速度法による定量を妨害するが，イオン交換法による分離濃縮の過程でこれらは除去できる。

本法により，約0.05 ppmまでのマンガンを簡単に定量することができた。

1 緒言

タンタル中のマンガンの定量法としては，過ヨウ素酸酸化吸光度法によるものがJIS規格¹⁾となっているが，5cmセルを用いても定量下限は約10 ppmである。発光分光法を用いた報告もあるが，やはり定量下限は10 ppm程度である²⁾。また酸化ニオブ中のマンガンの定量に発光分光法を用いて1 ppm程度まで定量した例がある³⁾。最近では，これら金属中の不純物レベルが更に低くなり，より高感度で，簡便な分析法が必要とされ，種々検討されている⁴⁾。

著者らは既に報告した高感度な反応速度法による極微

量マンガンの定量方法⁵⁾の応用の1例として，タンタルやニオブ試料をフッ化水素酸と硝酸で溶解後，強酸性陽イオン交換樹脂柱に通してマンガンを分離濃縮すると同時に鉄，アルミニウムなどの妨害元素も除き，この方法で定量することについて種々検討した。

その結果，金属タンタルやニオブ中の0.05 ppm程度までのマンガンを簡便に定量できた。

2 試薬及び装置

マンガン標準溶液：金属マンガン(99.99%)0.500gを硝酸(1+1)5mlに溶解し，加熱して酸化窒素を追い出した後，硝酸8mlと蒸留水を加えて1lとしたものを原液とした(500 µg Mn/ml)。この原液を希釈して0.25 µg Mn/ml及び0.05 µg Mn/mlのものを調製して用いた。

* 山梨大学工学部応用化学科：山梨県甲府市武田4-3-11