

## アルミニウム中のビスマスのケイ光X線分析

(昭和52年9月26日 原稿受付)

金属工学教室 大 楠 弘  
杉 之 原 幸 夫

## X-ray fluorescence analysis of bismuth in aluminium

by Hiroshi OKUSU  
Yukio SUGINOHARA

Two simple methods for analysis of bismuth in aluminium by using hydride generation and precipitation method were proposed.

Hydride generation method: gaseous bismuth hydride was generated by using a reduction with sodium borohydride in diluted hydrochloric acid solution, collected on silver nitrate filter paper. The filter paper was used for X-ray fluorescence spectrometry.

Various factors effected on the generation of bismuth hydride were investigated in detail. The method has disadvantage of remarkable interference by presence of copper with determination.

Precipitation method: bismuth reacted APDC to form water-insoluble complex quantitatively. The precipitates were filtered with membrane filter, dried and analysed by X-ray fluorescence spectrometry. The effects on pH, aging time and additional amount of precipitant (APDC) on formation of APDC-complex were examined systematically.

Bismuth was successfully analysed in spite of presence of copper by using this method. The coefficient of variation of precipitation method was better than that of hydride generation method.

These two methods were applied to analysis of synthetic aluminium sample. The results were in good agreement with each other.

## 1. 緒 言

アルミニウム中のビスマス定量法については、JIS によって EDTA 滴定法、ポーラログラフ法、チオ尿素による吸光光度法が制定されている<sup>1)</sup>が、いずれの方法も操作が煩雑のようである。ケイ光X線法は、操作が比較的簡易で、試料の保管が可能な点など有利な点があることより1)還元気化法2)沈殿法の2つの方法で検討した。

1)の還元気化法に関しては、公害問題に関連してヒ素、アンチモン、セレンなどを亜鉛または、水素化ホウ素ナトリウムによって水素化物に還元気化・分離し原子吸光分析する方法に関して多くの報告があり<sup>2)3)4)5)6)</sup>、ビスマスについては、亜鉛末では還元気化が不可能でもっと強い還元剤である水素化ホウ素ナトリウムによって還元気化—原子吸光分析する方法が最近二・三<sup>4)5)6)</sup>報

告されている。

本法では、水素化ホウ素ナトリウムでビスマスを水素化ビスマスとして気化分離後、硝酸銀を含んだ濾紙に捕集しそれをケイ光X線法によって定量する方法<sup>7)8)9)</sup>について検討した。

2)の沈殿法は、Lukeら<sup>10)11)</sup>によって開発された方法でAPDC(ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム)、DDTC(ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム)などの有機試薬を使って目的金属を沈殿させメンブランフィルターで濾過しその沈殿をケイ光X線分析する方法で、さらに山本ら<sup>12)</sup>によってAPDCがアルミニウム本体とは反応・沈殿せずに、酸性側で多くの金属と沈殿をつくることより、アルミニウム中の微量の銅、亜鉛、鉄、ニッケルの定量に応用されている。

## 2. 装置および試薬

### 2.1. 装置

ケイ光X線分析装置：

理学電機社製 KG-X 型

管球はタングステン (philips 社製) を使用し、気化法では、50 kv-50 mA、沈殿法では、40 kv-20 mA、30 kv-10 mA であった。また分光結晶はフッ化リチウムを使用し Bi-L $\alpha$  ( $2\theta$ : 33.03°), Se-K $\alpha$  (31.91°) を定時法 (気化法では、80 秒、沈殿法では 40 秒) で測定した。

比色分析装置：

平間理化研究所製 photo meter type 6 型

気化装置：

還元気化法に使用した装置は 200 ml 三角フラスコに濾過装置 (東洋・硝子ホルダー KG-25, 断面積約 2.0 cm<sup>2</sup>) をつなぎ硝子ホルダーに硝酸銀濾紙をはさみ一方より吸引した。(吸引速度 4 l/min)

濾過装置：

沈殿法に使用した装置は、東洋・硝子ホルダー KG-47 (濾過面積約 9.6 cm<sup>2</sup>) で、濾紙は、東洋濾紙社製メンブランフィルター TM-2 (直径 47 mm, 目孔 0.45  $\mu$ ) である。

### 2.2. 試薬

ビスマス標準溶液：

Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5 H<sub>2</sub>O 2.321 g を秤量し少量の硝酸を加えて、水で 1 l とする。この 1000 ppm 標準溶液を適当に希釈して使用した。

セレン標準溶液：

金属セレン (99.999%) 1 g を硝酸で加熱溶解し水で 1 l とする。この 1000 ppm 標準溶液を適当に希釈して使用した。

水素化ホウ素ナトリウム：

水素化ホウ素ナトリウム (メルク社製) は、吸湿性が強いことよりシリカゲル入りデシケーター中に保存し使用にあたっては、乳ばちで粉碎・粉末化しオブラート (直径 90 mm の半分を使用) で包んで使用した。

APDC 溶液 (0.2%)：

APDC 0.2 g を水 100 ml に溶解し、メンブランフィルターで濾過し、濾液を使用した。

硝酸銀濾紙：

硝酸銀溶液 (20%) をつくり、東洋濾紙 5 C を浸した後、空气中に放置・乾燥させ、褐色デシケーター中に保存した。使用にあたっては、直径 28 mm の円状に切って使用した。

## 3. 実験

### 3.1. 還元気化法の検討

#### 3.1.1. 還元気化量と塩酸濃度および時間との関係

ビスマス 50  $\mu$ g を含む溶液に塩酸 (無ヒ素) 0.25~4 ml まで種々添加し、50 ml に希釈する。この塩酸濃度の異なった溶液に、水素化ホウ素ナトリウムを 8 分間隔で 4 回に分けて添加し、気化条件を検討した。

水素化ホウ素ナトリウムは、酸性溶液では、激しく反応し、溶液状態または、粉末そのままで使用すると、添加時の発生ガスのロスをはさめることが困難であるので、オブラートに粉末を包んだものを使用した。

オブラートに包んだ水素化ホウ素ナトリウムを投入するとしばらく試料溶液の上に浮いており、その間にすばやく栓をし、スターラーを回転させ、反応を起させながら、3分、6分、12分、15分、……後に逐次新しい硝酸銀濾紙に取り換え各時間内に捕集したビスマスをケイ光 X 線で分析を行なった。

例として 1 包の水素化ホウ素ナトリウム 100 mg、塩酸 1 ml および 4 ml 添加した時のヒストグラムを図-1 に示した。

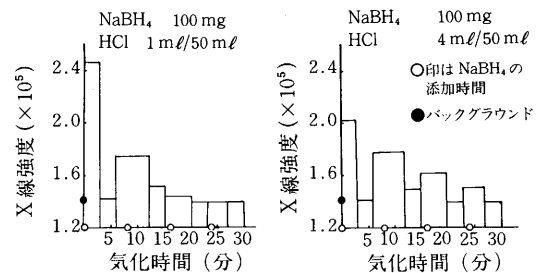


図-1 還元気化量と塩酸濃度および時間との関係

同様な実験を 1 包の水素化ホウ素ナトリウム 30 mg、50 mg、200 mg 添加についても行なった。

例として 1 包の水素化ホウ素ナトリウム 200 mg、塩酸 1 ml 添加した結果を図-2 に示す。

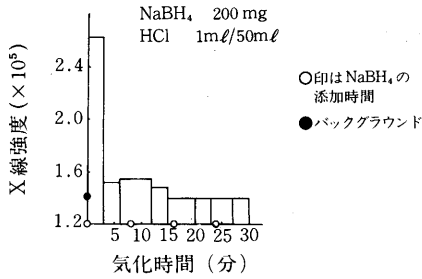


図-2 還元気化量と時間との関係

これより塩酸 1 ml 添加では、水素化ホウ素ナトリウム 200 mg 2 個の添加で十分であり、それ以上添加してもビスマスは、検出されないことがわかる。

次に、いずれの条件においても水素化ホウ素ナトリウムの添加回数が多くなるに従って気化するビスマス量が減少していく傾向があることより、水素化ホウ素ナトリウム 1 個添加し、気化時間 (0~3) 分間に検出されたビスマス量および 2 個目を添加し、気化時間 (6~12) 分間に検出されたビスマス量の塩酸濃度による影響を、1 包の水素化ホウ素ナトリウム 200 mg 添加の場合について示すと図-3 のようになる。1 個添加分 (0~3) 分間および 2 個目添加分 (6~12) 分間に気化したビスマス量の合計を 1 回に添加する水素化ホウ素ナトリウムが 30 mg, 50 mg, 100 mg および 200 mg の添加について示すと図-4 のようになる。これより塩酸濃度が高くなるに従い気化効率が、悪くなる傾向があり、水素化ホウ素ナトリウム添加量が少ないほど、その傾向が強くなるが、水素化ホウ素ナトリウム 200 mg 2 個添加してやれば、塩酸 0.5

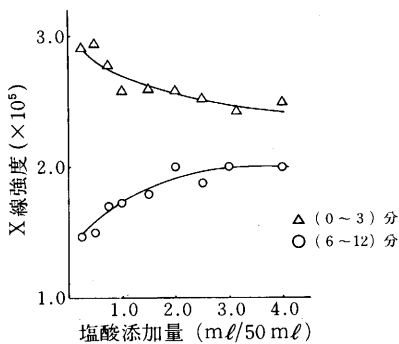


図-3 還元気化量におよぼす塩酸濃度の影響

ml 以上 4 ml 以下の範囲では、ほとんど塩酸濃度の影響はなく、一定の値を示すことがわかった。そこで塩酸濃度としては、1 包の水素化ホウ素ナトリウム 100 mg, 50 mg および 30 mg 2 個添加した時最大値を示す 1 ml (液量 50 ml に対して) 添加が適当と思われる。これらのことより以下の実験では、液量 50 ml に対して 1 ml の割合で塩酸を添加し、水素化ホウ素ナトリウム一定量 1 個投入後、5 分間気化させ、さらにもう 1 個投入して 5 分間計 10 分間気化させることとした。

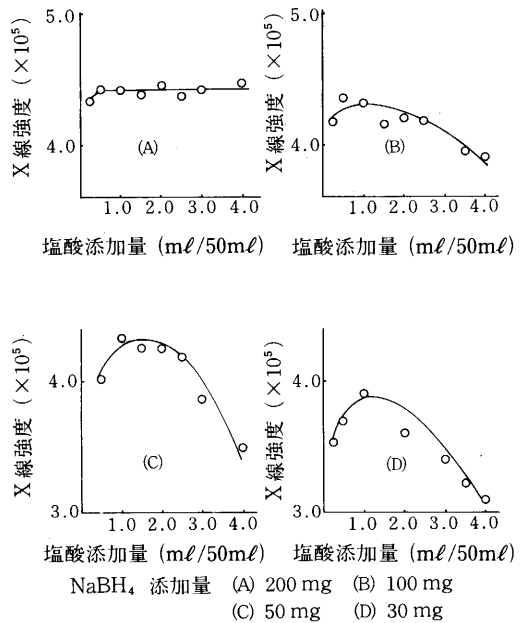


図-4 還元気化量におよぼす塩酸濃度の影響

### 3.1.2. 還元気化量におよぼす水素化ホウ素ナトリウムの添加量および液量の影響

10  $\mu$ g 間隔で 100  $\mu$ g までビスマスを含む溶液に、塩酸 0.4 ml 添加し、20 ml に希釈する。3.1.1 と同様に水素化ホウ素ナトリウム 200 mg, 100 mg, および 50 mg 各計 2 個ずつ添加し気化捕集したビスマスの X 線強度を調べることに、還元気化量におよぼす水素化ホウ素ナトリウム添加量および液量の影響について検討し、その結果を図-5 に示した。これより液量 20 ml, 50 ml においては、液量の違いによる有意差は、ほとんど認められず、水素化ホウ素ナトリウム 200 mg では、100  $\mu$ g まで、100 mg では、60~70  $\mu$ g まで、50 mg では、40  $\mu$ g まで、それぞれ良好な直線関係が成立することがわかる。

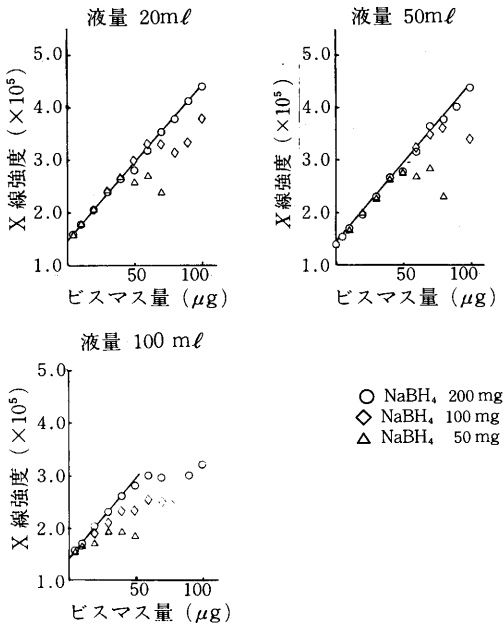


図-5 気化量におよぼす水素化ホウ素ナトリウムの量および液量の影響

しかし液量 100 ml においては、水素化ホウ素ナトリウム 200 mg 添加で 40  $\mu\text{g}$  位までは、直線関係が成立するが、100 mg, 50 mg では、ほとんど直線関係が成立しないことがわかる。これらのことより液量としては、少ない方が有利で、50 ml 以下が適当と思われる。また水素化ホウ素ナトリウム添加量としては、多い程直線関係が広がることわかる。

以上のことより標準操作として次のようにした。100  $\mu\text{g}$  以下のビスマスを含む溶液に塩酸 0.4 ml 添加後 20 ml に希釈する。これに水素化ホウ素ナトリウム 200 mg 1 個投入後、スターラーを回転させながら 5 分間気化させさらに 200 mg 1 個追加し、5 分間計 10 分気化させその濾紙をケイ光 X 線分析によりビスマスを定量する。

### 3.1.3. 回収率および繰返し精度の検討

3.1.2. において直線領域にある試料溶液中のビスマスを気化捕集した濾紙を少量の硝酸で加熱溶解して銀中のビスマス定量法<sup>13)</sup>に従ってヨウ化ビスマス抽出-吸光分析することにより、回収率を調べたところほとんど 100% の回収率が、得られ本法により定量しうることが明らかとなった。またビスマス 50  $\mu\text{g}$  を含む試料 10 個について標準操作に従って測定し標準誤差 1.94  $\mu\text{g}$ 、変動係数 3.6% を得た。

### 3.1.4. 共存元素の影響

アルミニウム合金には、いろんな微量成分が含まれていることより、アルミニウム、鉄、銅、マンガン、亜鉛、マグネシウム、カドミウムなどの共存元素の影響を調べた。また試料処理に水酸化ナトリウムを使用する場合があるため、ナトリウムの影響も検討した。

ビスマス 50  $\mu\text{g}$  を含む溶液に上述の元素を共存させ標準操作に従って処理し、共存元素がない場合の X 線強度を標準として比較した。この場合、測定試料は、同一条件で 3 個つくり、その平均値を取った。

ナトリウム 500 mg (1 万倍量)、アルミニウム 10 mg (200 倍量)、鉄 (III)、マンガン、亜鉛、マグネシウム、カドミウムなど (アルミニウムは、硫酸塩、その他は、塩化物の形態) は、それぞれ 5 mg (100 倍量) 共存してもほとんど影響を与えないが ( $\pm 10\%$  以内)、銅は著しい負の影響を与え、10  $\mu\text{g}$  では、ほとんど影響を与えないが、50  $\mu\text{g}$  (同量程度) になれば、負の影響を与える。また鉛は、100  $\mu\text{g}$  (2 倍量) では、影響を与えないが 500  $\mu\text{g}$  (10 倍量) になれば、負の影響を与える。

山本ら<sup>9)</sup>によっても水素化ホウ素ナトリウムによるヒ素の還元気化・原子吸光法において、過マンガン酸、銅、銀、鉛などが共存すれば、著しい負の影響があり、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、マンガン、亜鉛などは、影響が少ないことが、指摘されている。この結果は、本実験と同様の傾向を示している。また共存元素の標準電位が高い程、負の影響を受けやすく、低い程、受けにくい傾向があることより、標準電位が共存元素の影響を知るための目安となると思われる。これらのことより銅、鉛イオンが共存すれば、水素化ホウ素ナトリウムによりこれらイオンの金属への還元反応が優先的に起こるか、または生成金属のためビスマスの還元気化が妨害されるものと推察される。

## 3.2. 沈殿法の検討

### 3.2.1. 沈殿法の標準操作

ビスマスを含む溶液にセレン 50  $\mu\text{g}$  を添加し、次に APDC 溶液 (0.2%) 5 ml 添加後、水酸化ナトリウム溶液、塩酸で pH メーターを使用し、pH を 3 に調整後、蒸留水で 100 ml とする。20~30 分間放置後メンブランフィルターで沈殿を吸引濾過する。沈殿を洗浄液 (pH3 に調整した 0.02% APDC 溶液) で洗浄後、放置乾燥させる。この沈殿を濾紙ごとケイ光 X 線分析装置で Bi-La、Se-K $\alpha$  のそれぞれの X 線強度を測定する。

### 3.2.2. 沈殿生成におよぼす pH の影響

ビスマス 20  $\mu\text{g}$ , 200  $\mu\text{g}$ , 1000  $\mu\text{g}$  および山本ら<sup>12)</sup>が提案している内部標準物質としてセレン 50  $\mu\text{g}$  を含むそれぞれの溶液に APDC 溶液 (0.2%) 5 ml 添加し pH を 1~6 まで変化させ、生成した沈殿を吸引濾過し、乾燥後その X 線強度を測定することにより沈殿生成におよぼす pH の影響について検討した。その結果を図-6 に示した。ビスマス 20  $\mu\text{g}$ , 200  $\mu\text{g}$ , 1000  $\mu\text{g}$  セレン 50  $\mu\text{g}$  のいずれにおいても pH 1~6 において一定値を示すことがわかる。なおビスマス 20  $\mu\text{g}$ , 200  $\mu\text{g}$ , 1000  $\mu\text{g}$  におけるビスマス量と X 線強度は、良好は直線関係を示した。マトリックスであるアルミニウムは、約 pH 5 以上になると加水分解を起こすことおよび銅、亜鉛、鉄、ニッケルの同時定量を考慮に入れて、以下の実験では、山本ら<sup>12)</sup>の提案した pH3 で行なった。

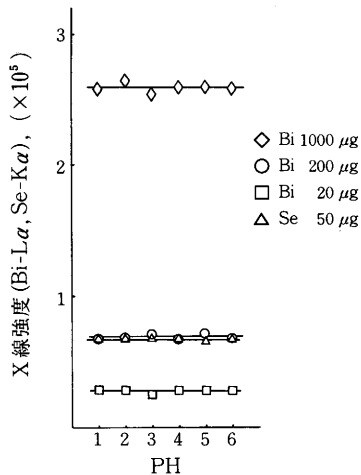


図-6 沈殿生成におよぼす pH の影響

### 3.2.3. 熟生時間の影響

ビスマス 200  $\mu\text{g}$  およびセレン 50  $\mu\text{g}$  を含むそれぞれの溶液に APDC 溶液 (0.2%) 5 ml 添加後 pH を 3 に調整し、放置時間を 10 分, 20 分, 30 分と変えて濾過後、沈殿の X 線強度を測定することにより、熟生時間の影響をみた。その結果を図-7 に示した。ビスマス, セレン共に実験範囲内では、有意差がみとめられないことより、放置時間は、20~30 分とした。

### 3.2.4. APDC 添加量の影響

ビスマス 200  $\mu\text{g}$ , 1000  $\mu\text{g}$ , およびセレン 50  $\mu\text{g}$  をそれぞれ含む溶液に APDC 溶液 (0.2%) の添加量を 1 ml,

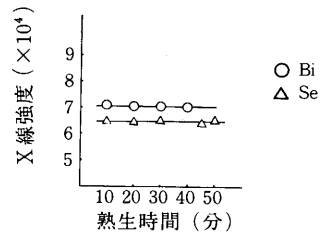


図-7 熟生時間の影響

2 ml, 3 ml ……と変化させ APDC 添加量の影響を検討した。その結果を図-8 に示した。ビスマス 200  $\mu\text{g}$  およびセレン 50  $\mu\text{g}$  では、1 ml 以上添加すれば、一定の X 線強度が得られるが、ビスマス 1000  $\mu\text{g}$  含む場合は、1 ml では、X 線強度は下り、添加量不足であることがわかり、ビスマス 1000  $\mu\text{g}$  含む場合は、最少 1.5 ml 必要なことがわかる。

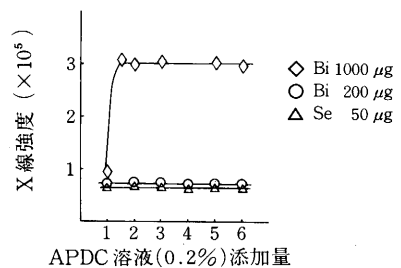


図-8 APDC 添加量の影響

### 3.2.5. 回収率および繰返し精度の検討

ビスマス, セレン共に 200  $\mu\text{g}$  を含む (吸光分析の感度を考慮に入れて 200  $\mu\text{g}$  とした。)それぞれの溶液について標準操作に準じて操作し、その濾液をそれぞれヨウ化カリウム法<sup>14)</sup>および 3・3'ジミノベンジジン法<sup>14)</sup>で吸光分析することにより、回収率の検討をしたところ、ほぼ 100% 沈殿捕集されていることが、わかった。

また、ビスマス, セレン共に 50  $\mu\text{g}$  含む溶液 10 個を標準操作で処理し、ビスマス, セレンの X 線強度比を取って標準誤差, 変動係数を求めたところ、おのおの 0.51  $\mu\text{g}$ , 1.1% であった。

### 3.2.6. 共存元素の影響

アルミニウム, マグネシウム, 鉄 (III), 銅, マンガン, 亜鉛, ニッケル, 鉛の共存元素の影響を検討した。

ビスマス, セレン共に 50  $\mu\text{g}$  含む溶液にアルミニウム 10 mg, マグネシウム 5 mg, 鉄 (III), 銅, マンガン, 亜鉛,

ニッケル、鉛いずれも 50  $\mu\text{g}$  および 500  $\mu\text{g}$  を添加し、標準操作に従って処理したところ、いずれもほとんど影響がみられなかった。(±5%以内)

### 3.2.7. 検量線の作成

内部標準物質としてセレン 50  $\mu\text{g}$  を含む溶液にビスマス 500  $\mu\text{g}$  までビスマス添加量を変え、標準操作に従って検量線を作成したところ良好な直線性を示した。その結果を図-9に示した。なお縦軸には、ビスマスの X 線絶対強度を取るよりもセレンの X 線絶対強度との比を取った方が、当然良好な直線関係が得られる。さらにこの検量線の相関係数は、内部標準法、絶対強度法でそれぞれ 0.9993, 0.993 であった。

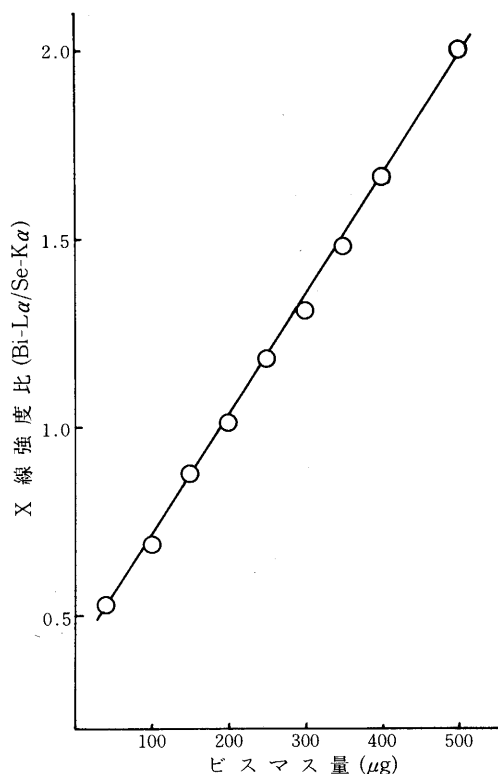


図-9 検量線

### 3.3. 還元気化法と沈殿法との比較

アルミニウム中のビスマスの定量を還元気化法および沈殿法について検討したところ次の点で沈殿法の方が有利と思われる。

- 1) 還元気化法の方が、アルミニウム中にしばしば含有されている銅、鉛の影響を受けやすい。

- 2) 沈殿法は、内部標準物質を利用することにより繰返し精度の向上が見られた。すなわち標準誤差、変動係数は、沈殿法でそれぞれ 0.51  $\mu\text{g}$ , 1.1% であり、還元気化法では、それぞれ 1.94  $\mu\text{g}$ , 3.6% であった。(ビスマス 50  $\mu\text{g}$ )

- 3) 還元気化法では、水素化ホウ素ナトリウムの強い吸湿性のため、取扱いが繁雑である。

3.4. 実際試料への還元気化法および沈殿法の適用  
金属アルミニウム、金属ビスマスを使ってビスマス含有率約 0.06% および 0.5% の試料を調製し、還元気化法および沈殿法を適用し比較してみた。その分析結果を表-1に示した。

表-1 分析結果

	還元気化法(%)	沈 殿 法(%)
試 料 (約0.06%)	0.063	0.064
	0.063	0.062
		0.063
試 料 (約0.5%)	0.40	0.40
	0.40	0.40
		0.39

ビスマス含有率約 0.06% および 0.5% アルミニウム試料を、それぞれ 1g, 0.2g 秤量し塩酸 (1+1) と硝酸 (1+1) の等量混合液 40 ml で加熱溶解し、100 ml メスフラスコに正確に希釈する。以下、1)還元気化法、2)沈殿法を適用する。

- 1)還元気化法では、標準添加法を使ってビスマスとして 50  $\mu\text{g}$  以下になるように分取し、水酸化ナトリウム溶液でわずかに水酸化アルミニウムの沈殿が生ずるまで中和し、以下、標準操作に従った。2)沈殿法では、検量線法を使ってビスマスとして 500  $\mu\text{g}$  以下になるように分取し以下、標準操作に従った。

## 4. 結 言

アルミニウム中のビスマスを還元気化法、沈殿法の2つの方法を利用し、ケイ光 X 線分析する方法について検討したところ次の結果を得た。

- 還元気化法に関しては、1)塩酸濃度としては、0.3 N 付近が最も気化効率が良い。2)還元剤である水素化ホウ素ナトリウムの添加量が多い程また試料液量が少ない程検量線の直線域が広がる傾向がある。3)銅などの共存元素の影響を受けやすいので、共存している場合は、分離

その他の処理が必要である。

沈殿法に関しては、4)最適沈殿 pH 域が1~6 と広い。  
5)銅などの共存元素の影響を受けにくい。6)内部標準物質を利用することにより気化法に比べて標準誤差、変動係数の向上がみられた。

また、銅などが共存していないアルミニウム金属試料について2つの方法を適用したところ良い一致がみられた。

#### 参 考 文 献

- 1) JIS. H 1364 (1975).
- 2) 山本勇麗, 態丸尚広, 林康久, 鎌田俊彦: 分析化学 **22**, 876 (1973).
- 3) 山本勇麗, 態丸尚広, 江戸哲夫, 竹本淳司: 同上 **25**, 770 (1976).
- 4) K.C. Thompson, D.R. Thomerson: *Analyst* **99**, 595 (1974).
- 5) E.J. Knudson, G.D. Christian: *Anal. Lett.* **6** 1039 (1973).
- 6) A.E. Smith: *Analyst* **100**, 300 (1975).
- 7) 加藤研作, 村野正躬: 分析化学 **22**, 1312 (1973).
- 8) 加藤研作, 村野正躬: 同上 **23**, 1292 (1974).
- 9) 加藤研作, 村野正躬: 同上 **25**, 65 (1976).
- 10) C.L. Luke: *Anal. Chim. Acta* **41**, 237 (1968).
- 11) H.Watanabe, S.Berman, D.S. Russell: *Talanta* **19**, 1363(1972).
- 12) 山本善一, 山岸英樹, 上田俊三: 日化会誌 **1975**, 78.
- 13) "非鉄金属材料 JIS 分析ハンドブック(上)" p. 86 (1966) (アルム出版).
- 14) JIS. K 0102 (1974)