

(410) ボルタンメトリーによる Sn<sup>2+</sup> と Sn<sup>4+</sup> の分離定量

住友金属工業(株) 中央技術研究所 猪熊康夫 蔵保浩文

1. 緒言

溶液中の Sn イオンは、2 価、4 価 2 つの酸化数をとることが知られている。したがって、単に Total Sn を求めるだけでは不十分で、Sn<sup>2+</sup>、Sn<sup>4+</sup> の態別定量法が必要となる。一方、ボルタンメトリーは、比較的簡単に溶液中のイオンを高感度で測定できる方法である。そこで、ボルタンメトリーを適用して、溶液中 Sn<sup>2+</sup>、Sn<sup>4+</sup> の分離定量法を検討したので以下に報告する。

2. 実験

Sn<sup>2+</sup>、Sn<sup>4+</sup> の経時変化を観察するために Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>4+</sup> を共存 (Sn<sup>2+</sup> + 2Fe<sup>3+</sup> → Sn<sup>4+</sup> + 2Fe<sup>2+</sup>) させたので、定量法の検討も Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup> の存在を考慮に入れて行なった。また、Sn<sup>2+</sup>、Sn<sup>4+</sup> 分析値の確認のために、ICP を用いて Total Sn を求め、Sn<sup>2+</sup> + Sn<sup>4+</sup> と比較した。

なお、ボルタンメトリー装置は、三菱化成工業(株)製微量金属分析装置 AS-01 を使用した。

3. 結果及び考察

(1)アスコルビン酸添加で Fe<sup>3+</sup> を Fe<sup>2+</sup> に還元 (Sn<sup>4+</sup> は還元されない) して、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> で Sn<sup>4+</sup> をマスクした後、DPASV 測定によって得られる Sn<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> ⇌ Sn(Hg) ピークより Sn<sup>2+</sup> を定量することができる。

Fig. 1 に検量線の一例を示す。

(2)アスコルビン酸添加後、ピロガロール溶液中で DPV 測定を行ない、Sn<sup>2+</sup> 及び Sn<sup>4+</sup> の両方が示す Sn<sup>4+</sup> + 2e<sup>-</sup> ⇌ Sn<sup>2+</sup> ピークから、前項で求めた Sn<sup>2+</sup> 濃度に対応する量を補正することにより Sn<sup>4+</sup> を求めることができる。

Fig. 2 に検量線の一例を示す。

(3)合成試料の分析結果を Table 1 に示す。Sn<sup>2+</sup> + Sn<sup>4+</sup> は Total Sn (ろ過有) と良く一致した。ろ過の有無での Total Sn の差は加水分解した沈澱 Sn と考えられる。また、Sn<sup>2+</sup> → Sn<sup>4+</sup> → 加水分解という Sn の経時変化が良くとらえられた。

Table 1. Analytical results of synthetic samples

	Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>4+</sup>	Sn <sup>2+</sup> +Sn <sup>4+</sup>	Total Sn	Total Sn
	Voltammetry			ICP	
	with filtration			without filtration	
①	22 ppm	1 ppm	23 ppm	24 ppm	32 ppm
②	14	10	24	24	30
③	3	14	17	18	29
④	1	12	13	14	28

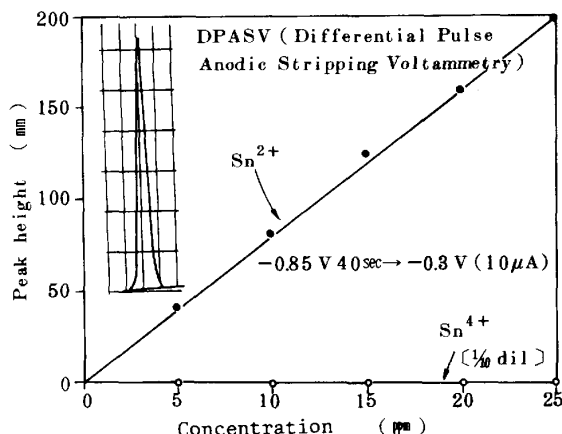


Fig. 1 Calibration curve of Sn<sup>2+</sup>

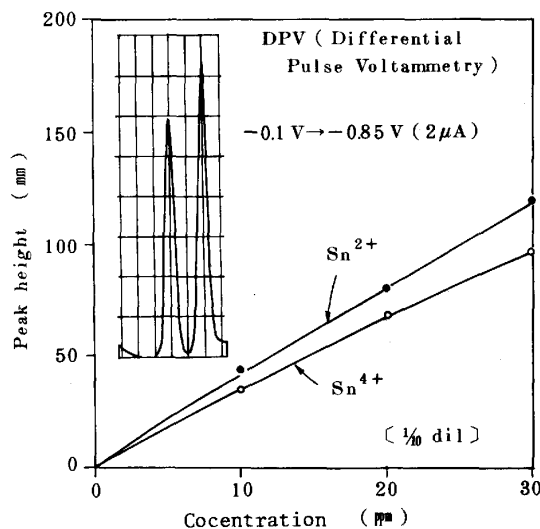


Fig. 2 Calibration curve of Sn<sup>4+</sup> and Sn<sup>2+</sup>