ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛によるタリウムの光度定量

萩原 一芳， 鈴木 博， 村木 勇夫*

タリウム (III) は，0.5N 硫酸酸性溶液からジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛の四塩化炭素溶液によって抽出され，438 m μ の波長に吸収極大をもつ安定な呈色を示し，0.1~1.5 mg/10 ml の範囲で，タリウム量と吸光度との間に，ベールの法則にしたがう直線関係が得られる。本法において，銅とビスマスはとくに大きな妨害を与えるが，あらかじめタリウムを1価に還元しておき，同試薬溶液で銅，ビスマスのみを抽出除去することにより，その妨害を除くことができる。またタリウムと試薬の組成比を検討したところ，その組成は 1:2 であった。

本定量法を硫酸亜鉛製造時の残サ中のタリウムの分析に応用して，好結果を得た。

1 緒 言

タリウムの光度定量には従来より，ヨウ化カリウムを用いる方法¹⁾，またメチルバイオレット^{2)~6)}，ブリリアントグリーン⁷⁾⁸⁾，ローダミン B⁹⁾¹⁰⁾などの試薬と TiCl_4^- とを反応させたのち有機溶媒で抽出し，比色する方法，あるいはジチゾン¹¹⁾¹²⁾，アミノピリン¹³⁾，オキシシンやその誘導体¹⁴⁾，パラフェネチジン¹⁵⁾などの試薬を用いる方法が報告されている。

著者らはタリウムが半微量程度存在している場合の定量法として，ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛による光度定量法の検討を行なった。同試薬は銅と鋭敏に反応するので銅の比色試薬としても用いられている¹⁶⁾¹⁷⁾。

さらに Foley ら¹⁸⁾ はタリウムの分離および容量法，比色法，クーロメトリーなどによる定量に関する報告のなかで，本試薬によりタリウムの比色定量が可能であることを指摘しているが，詳細な定量条件ならびに妨害イオンの対策などについては検討されていない。われわれはこの定量法について，測定波長，酸濃度，試薬の添加量，その他の条件につき検討を加え，0.1~1.5 mg/10 ml のタリウム量について，吸光度との間に直線関係があることを認めた。さらに共存塩の影響についても検討を加え，とくに妨害のいちじるしい銅とビスマスについてはあらかじめ，タリウムを1価に還元しておき，本試薬溶液で銅あるいはビスマスのみを抽出除去し，そののちタリウムを酸化して，抽出，比色することによって，それらの妨害を除くことができた。また本定量法を硫酸亜鉛製造時の残サ中のタリウムの分析に応用して好結果を得た。

* 大阪工業技術試験所：大阪市大淀区西大仁2丁目

2 試薬および装置

2.1 試 薬

タリウム標準溶液：関東化学製の硫酸第一タリウム 3.088 g を水に溶解して 500 ml に希釈し，1 ml 中 5 mg のタリウム (I) を含む溶液を調製し，その標定は重クロム酸カリウムによる重量法¹⁹⁾で行なった。さらにこの溶液の一定量を取り，希硫酸酸性としてから，臭素水を加えてタリウムを酸化し，つぎに 1% フェノール溶液を滴下して残存している臭素を除き，水で希釈して 1 ml 中 0.5 mg のタリウム (III) を含む標準溶液を調製し，以後の実験に用いた。

ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛溶液：関東化学製の同試薬を四塩化炭素に溶解して 0.1% 溶液とした。以下本溶液を便宜上，略して試薬溶液と称する。

2.2 装 置

吸収曲線の作製および組成比の検討には日立製の分光光度計 EPU-2A 型，測定用セルは光路長 10mm の角型のものを使用し，その他の吸光度の測定には，コタキ製 AKA 光電比色計 5 号 D 型，セルは 10mm，フィルターは S43 を使用した。

3 実験および結果

3.1 操作法

タリウム標準溶液の適当量を 100 ml の分液ロートにとり，硫酸 (1+1) 1.4 ml を添加し，水で約 50 ml とする。つぎに試薬溶液 10 ml を正確に加え，常法により手で約 1 分間ふりまぜ，しばらく静置したのち，四塩化炭素層を乾燥口紙で口過して，混入している水分を除き，セルに移し，別に空実験によって得た溶液を対照として透光度を測定する。

3.2 吸収曲線

タリウム 1.5 mg につき、上の操作法にしたがって抽出を行ない、得られた着色四塩化炭素層について、四塩化炭素を対照として、390~510 m μ の波長範囲における吸光度を測定したところ、Fig. 1 に示すように 438 m μ 付近に吸収の極大が認められた。

Fig. 1 Absorption spectra

—○— 1.5mg Tl/10ml of CCl₄ soln.
—●— 1.5mg Tl/50ml of CCl₄ soln.
--○-- Blank

3.3 硫酸濃度の影響

タリウムの 0.5 mg および 1.5 mg について、抽出時の硫酸の濃度を变化させて、その影響をしらべた結果は、Fig. 2 に示すように 0.05N 以上の相当広い濃度範囲で、一定の吸光度を得た。

Fig. 2 Effect of sulfuric acid concentration

—○— 1.5mg Tl —●— 0.5mg Tl

3.4 試薬の添加量の影響

試薬の適当な使用量を知るために、タリウムの 0.5mg および 1.5 mg の場合につき、抽出溶媒としての四塩化炭素 10 ml 中に含まれる試薬の量を変化させてその影響

を検討した。その結果、Fig. 3 に示すように、いずれの場合も 10 mg の試薬を用いれば十分であることを認めた。

Fig. 3 Effect of reagent concentration

—○— 1.5mg Tl —●— 0.5mg Tl

3.5 抽出時のふりませ時間の影響

抽出のためのふりませ時間につき、常温において検討した結果は、Fig. 4 に示すとおりで、30 秒以上ふりませで一定の吸光度が得られた。

Fig. 4 Effect of time of shaking

—○— 1.5mg Tl —●— 0.5mg Tl

3.6 抽出時の温度の影響

タリウムの 0.5 mg および 1.5 mg について、10~35°C の間で一定の温度に保った試料溶液を、同温度の試薬溶液で抽出し、その吸光度を測定したところ、Fig. 5 のようになり、この程度の液温の差による吸光度の変化はほとんどなかった。

Fig. 5 Effect of temperature
—○— 1.5mg Tl —●— 0.5mg Tl

3.7 呈色の安定性

呈色の安定性をみるために、放置した時間と吸光度との関係をしらべたところ、少なくとも2時間までは吸光度に変化を認めないが、20時間後には吸光度は約15~20%減少した。実験結果をFig. 6に示す。

Fig. 6 Effect of time of standing
—○— 1.5mg Tl —●— 0.5mg Tl

3.8 その他の条件

抽出時の水層の量を25 ml から 100 ml まで変化させて実験した結果、その影響は認められなかった。また抽出に用いる試薬溶液の量を2倍の20 ml とした場合も定量的な結果が得られた。Foley ら¹⁸⁾は溶媒にクロロホルムを用いた。著者らの検討の結果によればクロロホルムを用いて得られた吸光度は四塩化炭素を用いた場合とほとんど同じである。使用する酸の種類については硫酸のほかに、塩酸および硝酸について検討したが、いずれも1N程度の酸性では硫酸の場合と一致した結果が得られた。

3.9 抽出性の検討

タリウム 1.5 mg をとり、抽出後の四塩化炭素層を蒸発し、硫酸と硝酸を加えて加熱し、有機物を破壊してから硫酸の白煙を出し、水でうすめ、少量の亜硫酸ナトリウムでタリウムの還元を行なったのち、煮沸して亜硫酸を追出し、塩化カリウムを加えて、水銀池対極で交流ポーラログラムを記録し、その波高よりタリウム量を求めたところ、1.43 mg を検出した。したがってタリウムの抽出はほぼ完全であると考えられる。本実験には柳本製ベン記録式ポーラログラフ PB-4 型を使用した。

3.10 検量線

3.1 の操作法にしたがって検量線を作ったところ、タリウムの 0.1~1.5 mg/10 ml 四塩化炭素の範囲で、タリウム量と吸光度との間に直線関係が得られた。結果をFig. 7に示す。

Fig. 7 Calibration curve

Fig. 8 Absorption spectra of Cu and Bi-reagent complexes

—○— 20γ Cu —●— 10γ Bi

3-11 共存塩の影響

タリウムと共存する各種塩類の影響について検討を行った。まず銅とビスマスは、タリウムを抽出する場合と同じ条件で試薬溶液と鋭敏に反応し、Fig. 8 に示すような吸収曲線を持つ着色溶液となる。これらのイオンとタリウムとの分離については後述する。

タリウム 0.5 mg に各種塩類を共存させて、その影響を検討した結果を Table I に示す。ニッケル、コバルト、バナジウム、モリブデンなどは比較的大きな影響を与えるが、そのほかのものはあまり大きな妨害を与えなかった。また鉛は硫酸鉛として沈殿し、スズ、アンチモンは一部加水分解したが、いずれもタリウムの抽出にはさしつかえなかった。また硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、酒石酸、クエン酸、シュウ酸ナトリウム、リン酸なども本実験の範囲内ではほとんど妨害しなかった。

Table I Effects of diverse ions

Diverse ions	Added (g)	Added as	Absorbancy (Tl 0.5mg)
—	—	—	0.244
Al ³⁺	0.5	Sulfate	0.242
As ⁵⁺	0.5	"	0.238
Cd ²⁺	0.5	Chloride	0.244
Co ²⁺	0.002	Sulfate	0.284
"	0.001	"	0.248
"	0.0005	"	0.242
Cr ³⁺	0.5	Ammon. sulfate	0.242
Fe ³⁺	0.1	"	0.268
"	0.05	"	0.248
"	0.01	"	0.240
In ³⁺	0.5	Chloride	0.244
Mn ²⁺	0.5	Sulfate	0.242
Ni ²⁺	0.01	Ammon. sulfate	0.259
"	0.005	"	0.256
"	0.002	"	0.248
Pb ²⁺	0.5	Nitrate	0.248
Sb ⁵⁺	0.5	Chloride	0.222
"	0.2	"	0.246
Sn ⁴⁺	0.5	"	0.244
Zn ²⁺	0.5	Sulfate	0.244
MoO ₄ ²⁻	0.001	Ammon salt	0.284
"	0.0005	"	0.276
VO ₃ ⁻	0.005	"	0.284
"	0.001	"	0.246
WO ₄ ²⁻	0.1	Na salt	0.244
Na ₂ SO ₄	5		0.244
NaCl	5		0.244
NaNO ₃	5		0.244
(NH ₄) ₂ SO ₄	5		0.242
Tartaric acid	5		0.242
Citric acid	5		0.244
Na oxalate	2		0.237
H ₃ PO ₄ (85%)	5 (ml)		0.244

3-12 銅およびビスマスの分離除去

銅あるいはビスマスをタリウムより分離除去するには 1 価のタリウムが試薬溶液によって抽出されないで、あらかじめタリウムを還元しておき、銅またはビスマスを同試薬溶液で抽出除去することにし、種々検討の結果つぎのような操作を行なった。

まず種々の量の銅あるいはビスマスを含む試料溶液を分液ロートにとり、約 0.5N 硫酸酸性とし、これに 0.5 % 亜硫酸ナトリウム溶液を約 0.5 ml 加え、軽くふりまぜてタリウムを還元する。つぎに試薬溶液約 5 ml で抽出を行ない、銅あるいはビスマスによる四塩化炭素層の着色がなくなるまで抽出をくり返す。銅の 0.5 mg、ビスマスの 0.2 mg 程度は約 4 回の抽出でほとんど除去できる。つぎに水層に臭素水を滴下してタリウムを酸化し、過剰の臭素は 1% フェノール溶液を加えて除き、試薬溶液 10 ml でタリウムの抽出を行なう。

このようにして実験した結果を Table II, III に示す。

Table II Elimination of copper

Tl taken(mg)	Cu added(mg)	Absorbancy	Tl found(mg)
0.50	0	0.244	0.50
0.50	0.1	0.248	0.51
0.50	0.3	0.244	0.50
0.50	0.5	0.244	0.50
1.50	0	0.721	1.50
1.50	0.1	0.721	1.50
1.50	0.3	0.727	1.51
1.50	0.5	0.716	1.49

Table III Elimination of bismuth

Tl taken(mg)	Bi added(mg)	Absorbancy	Tl found(mg)
0.50	0	0.244	0.50
0.50	0.1	0.252	0.53
0.50	0.2	0.250	0.52
1.50	0	0.721	1.50
1.50	0.1	0.710	1.48
1.50	0.2	0.721	1.50

3-13 くり返し精度

本定量法におけるくり返し精度を、3 価のタリウム標準溶液を用いた場合と、1 価のタリウム溶液を別々にとって、それぞれ酸化した場合とについて、タリウム 1 mg につき、各 10 回のくり返し実験を行なって検討した。その結果、Table IV に示すように、同じ 3 価の標準溶液を用いた場合の標準偏差は 0.004、1 価の標準溶液をそれぞれ別個に酸化した場合は 0.014 mg であった。

Table IV Reproducibility of the results

Expt. No.	Tl ³⁺		Tl ⁺	
	Absorbancy	Tl found(mg)	Absorbancy	Tl found(mg)
1	0.478	1.00 ₂	0.482	1.00 ₉
2	0.475	1.00 ₀	0.472	0.99 ₈
3	0.478	1.00 ₂	0.475	1.00 ₀
4	0.482	1.00 ₉	0.472	0.99 ₈
5	0.478	1.00 ₂	0.475	1.00 ₀
6	0.478	1.00 ₂	0.482	1.00 ₉
7	0.482	1.00 ₉	0.475	1.00 ₀
8	0.485	1.01 ₂	0.478	1.00 ₂
9	0.482	1.00 ₉	0.478	1.00 ₂
10	0.478	1.00 ₂	0.482	1.00 ₉
Mean		1.00 ₄₉		1.00 ₂₇
Std. deviation		0.004		0.014

3-14 組成比の検討

タリウムと試料との間の組成比について、モル比法により検討を行なった。

タリウムの濃度を $5 \times 10^{-6} M$ として、これに対する試薬のモル比を変化させた場合 Fig. 9 に示すような結果が得られ、タリウムと試薬との比は 1:2 であると考えられる。

Fig. 9 Mole ratio method (at 438 mμ)

3-15 硫酸亜鉛製造時の残サの分析

本定量法を硫酸亜鉛製造時の残サ中に含まれるタリウムの定量に応用した。

鉄を多量に含む試料については、あらかじめ大部分の鉄を分離除去する必要があるため、このために 2N 塩酸酸性で、イソプロピルエーテルによりタリウム (III) のみを抽出することにした²⁰⁾。この操作では実験の結果鉄は約 0.06% しか抽出されず、また同時に銅、ビスマスの大部分も抽出されないで好都合である。

3-16 分析操作

試料を 0.5~1g はかりとり、塩酸と少量の硝酸で溶解し、水浴上で蒸発乾固してから、残サを硫酸 (1+1) 1.5 ml と少量の水で溶解し、0.5% 亜硫酸ナトリウムを加えてタリウムを還元し、試薬溶液で銅、ビスマスを抽出除去し、以下前述のようにタリウムの定量を行なう。

試料中に鉄が約 50 mg 以上含まれている場合は、試料を塩酸、硝酸で分解し、蒸発乾固した残サを 2N 塩酸で溶解し、臭素水を滴下してタリウムを酸化してから、イソプロピルエーテル約 20 ml でタリウムの抽出を行なう。抽出は 3 回くり返し、エーテル層は水浴上で蒸発したのち、硫酸 (1+1) 1.5 ml と少量の水を加え、つぎに亜硫酸ナトリウム溶液を加えてから、試薬溶液で、混入している銅、ビスマスの抽出除去を行ない、以下タリウムの抽出、定量を行なう。以上の 2 操作法により実際試料を分析した結果の一例を Table V に示す。

Table V Determination of Tl in sediments in zinc sulfate refining

Sample	Sample taken (g)	Tl found (mg)	Tl content (%)	Note
A	0.50	0.57	0.11 ₄	
"	0.50	0.56	0.11 ₀	
"	1.00	1.09	0.10 ₉	
"	1.00	1.11	0.11 ₁	
"	0.50	0.84	0.10 ₈	0.3mg Tl added
"	0.50	1.13	0.10 ₆	0.6mg Tl added
"	0.50	0.53	0.10 ₆	Tl separated by isopropyl ether extraction
"	0.50	0.54	0.10 ₈	
B	0.50	0.14	0.028	Tl separated by isopropyl ether extraction
"	0.50	0.14	0.028	
"	1.00	0.27	0.027	
"	1.00	0.28	0.028	

本研究にあたり、御懇切なる御教示を賜った京都大学化学研究所重松恒信先生に厚く感謝の意を表す。またポーログラフによる測定に助力された当所第 5 部斎藤俊英技官に謝意を表す。

(昭和 35 年 11 月 6 日、本会第 9 年会一部発表)

文 献

- 1) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 831 (1959), (Interscience Publishers, Inc., New York).
- 2) I. A. Blyun, I. A. Uliyanova: *Zavodskaya Lab.*, 23, 283 (1957).
- 3) N. T. Voskresenskaya: *Zhur. Anal. Khim.*, 11, 585 (1956).
- 4) G. G. Shemeleva, V. I. Petrasher: *Referat. Zhur., Khim.*, No. 19562 (1957); *Anal. Abstr.*, 4, 3600 (1957).

- 5) S. D. Gurev, E. P. Shkrobot: *Analiz Rud Tsvetnykh Metal. i Produktov ikh Pereabotki*, No. 12, 79 (1956); *Chem. Abstr.*, 51, 6428 (1957).
- 6) S. D. Gurev: *Referat. Zhur. Khim.*, No. 4155 (1956); *Anal. Abstr.*, 3, 3301 (1956).
- 7) N. V. Reïs: *Lab. Delo.*, 3, 12 (1957); *Anal. Abstr.*, 5, 4229 (1958).
- 8) L. N. Lapin, V. O. Gein: *Referat. Zhuř., Khim.*, No. 11982 (1956); *Anal. Abstr.*, 4, 3630 (1957).
- 9) H. Onishi: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29, 945 (1956); 30, 567 (1957).
- 10) F. Rappapart, F. Eichhorn: *Clin. Chim. Acta*, 2, 16 (1957).
- 11) A. Dyfverman: *Anal. Chim. Acta*, 21, 357 (1959).
- 12) R. S. Clarke, F. Cuttitta: *ibid.*, 19, 555 (1958).
- 13) 亀本雄一郎: 日化, 78, 604 (1957).
- 14) 本島健次, 橋谷 博: 本誌, 9, 151 (1960).
- 15) 飯島俊一郎, 亀本雄一郎: 日化, 75, 1294 (1954).
- 16) R. I. Martens, R. E. Githens: *Anal. Chem.*, 24, 991 (1952).
- 17) S. Andrus: *Analyst*, 80, 514 (1955).
- 18) W. T. Foley, R. F. Pottie: *Anal. Chem.*, 28, 1101 (1956).
- 19) W. F. Hillebrand, et al.: "Applied Inorganic Analysis", 2nd Ed., p. 478 (1953), (J. Wiley & Sons. Inc., New York).
- 20) H. M. Irving, F. J. C. Rossotti: *Analyst*, 77, 801 (1952).

☆

Photometric determination of thallium with zinc dibenzylidithiocarbamate. Kazuyoshi HAGIWARA, Hiroshi SUZUKI and Isao MURAKI (Osaka Industrial Research Institute)

A photometric method for the determination of thallium has been investigated in which thallium is extracted with zinc dibenzylidithiocarbamate in carbon tetrachloride from the 0.5N sulfuric acid solution.

The colored thallium-reagent compound had a maximum absorption at 438 m μ in carbon tetrachloride solution, and a lineal proportion was observed between the absorbancy and the concentration for 0.1~1.5 mg of thallium in 10 ml of the solution.

The fundamental experiments showed that a stable compound was formed between 1 mole of thallium and 2 moles of the reagent.

Copper and bismuth interfered seriously, but they could be eliminated by a preliminary extraction with the same reagent in carbon tetrachloride solution after the reduction of thallium with sodium sulfite.

The method was applied to the determination of thallium in sediments of zinc sulfate refining and good results were obtained.

(Received Dec. 5, 1960)

水酸化鉄共沈-ベンゼン抽出分離-モリブデン青 光度法による鉄, 銅, 鉛中のヒ素の定量*

田 中 克**

はじめに水酸化鉄によるヒ素の共沈率を検討した。その結果溶液の pH によって、またヒ素(III)とヒ素(V)ではいちじるしくことなり、結論としてヒ素(V)を酸性側、すなわち、pH 2.8~3.0 付近で共沈させるのがもっとも効果的であることが明らかになった。

これにもとづいて鉄、銅および鉛中のヒ素を分離定量した。pH 2.8~3.0 付近でおこなうと 1 mg のヒ素(V)は 10~20 mg の鉄(III)とともに数分間の煮沸で完全に共沈し、銅、鉛その他の金属の随伴は少ない。この共沈ヒ素を塩酸に溶解、ヨウ化物を加えてベンゼンで抽出、ついで水中に逆抽出し、モリブデン青を発色させて光度定量すれば鉄中 100 ppm, 銅, 鉛中 1 ppm のヒ素が正確に定量できる。

1 緒 言

ヒ素を濃縮あるいは分離する手段として水酸化鉄と共沈させる方法がある。たとえば銅地金¹⁾や海水²⁾中の微

量ヒ素がそれである。しかしこの方法は従来経験的に用いられており、もっとも効果的に共沈分離させるための条件が検討されていない。

著者は主として共沈させるときの溶液の pH につき検討した。その結果ヒ素が酸性側で生成しやすく、共沈率も pH 2.8~3.0 付近で最大であることがわかった。従来、銅地金中のヒ素の分離では過量のアンモニア水を

* ベンゼン抽出分離法によるヒ素の分析化学的研究 (第3報)

** 神奈川県工業試験所: 横浜市金沢区富岡町