Separation of arsenic in iron and steels with chloroform extraction as arsenous trichloride from hydrochloric and perchloric acid solution has been investigated. Preceding the extraction, arsenic(V) and iron(III) should be reduced to arsenic(III) and iron(II) respectively, whereby stannous chloride with titanous trichloride is recommended as a reducing agent.

The extracted arsenic(III) in chloroform is backextracted into water, and it is determined by a conventional molybdenum heteropoly blue spectrophotometry. The method was successfully applied to determine a small amount of arsenic in iron and steels of all types and was especially advantageous for high alloy steels.

(Received Jan. 5, 1962)

塩化物抽出分離-モリブデン青吸光光度法による金属中のヒ素定量法 (その2) 銅, スズ, アンチモン, 鉛地金およびその合金について

前川 静弥, 米山 善夫, 藤森 英一*

前報で塩化物抽出法によるヒ素の分離法を報告したが, 試料の分解方法や抽出前の予備分離などを改良すると, 容易に非鉄地金や合金中のヒ素分析に応用できる. 濃縮過程におけるヒ素の挙動を観察するとともに, その分析方法をも確立した. 高純度地金およびヒ素を微量含む実際試料について, 行なった結果を報告する.

1 緒 言

規格法¹⁾⁶⁾によれば, 標題の非鉄地金およびその合金中のヒ素を, 二酸化マンガン吸着沈殿法, 三塩化ヒ素蒸留法, 硫化ヒ素沈殿法などによって主成分の金属から分離したのち, ヨウ素滴定法あるいはモリブデン青吸光光度法などで定量している. これらヒ素の予備分離法は, 以後の定量操作にくらべると, 著しい複雑な操作と, 長い時間を要するうえ, 誤差の介入する度合も大きい.

著者らはさきに塩化物抽出分離法によって, 鉄鋼中のヒ素を分離し良好な結果をえたが, 本分離法を少し改良することにより, 容易に非鉄地金および合金のヒ素分離法に適用できることを確かめ, 従来の分離法よりもすぐれていることを見出した. 抽出分離後のヒ素は前報と同じく, ヒ素モリブデン青吸光光度法で定量し, 少量の試料から高精度の結果を得た. 確立した分析方法および実際試料の分析例について報告する.

2 試薬および機器

硝酸マンガナ: 和光試薬特級 4 水塩のものを 10% 溶液とした.

過マンガナ酸カリウム: 3% 溶液.

鉄ミョウバン: 12 水塩のもの約 8.3 g に硫酸 (1+1)

5 ml を加え, 水で 200 ml にうすめる (5 mg Fe/ml).

ガラス電極式 pH 計: 堀場 M3 型.

その他使用した試薬および機器はすべて前報と同一である.

3 検討実験

3.1 銅および銅合金について

ヒ素を含ませ高純度銅 0.5 g に各量のヒ素を加えて硝酸で分解し, 過塩素酸 10 ml で白煙処理した. 塩酸 15 ml で溶液を分液ロートに移したのち, 塩化第一スズ結晶 1.0 g および三塩化チタン (10%) 3 ml を加えて銅 (II) およびヒ素 (V) を還元し, ヒ素をクロロホルム 20 ml ずつで 2 回抽出した. 水で逆抽出したヒ素は前報どおり, ヒ素モリブデン青吸光光度法で定量した. いずれの場合もヒ素は 98~99% 回収されていた. しかし 0.5 mg 以上のスズが共存すると, 過塩素酸白煙処理によって生ずるスズ酸にヒ素が吸着して損失し, 結果に著しい負誤差を与える. 銅合金にはスズの含まれる機会が多いので, 過塩素酸の使用は不適当であると考えられた. それで試料を逆王水で分解し, 塩酸による濃縮をくりかえして, 大部分の硝酸を追い出し, 過塩素酸, 塩酸の混合溶液としたのちヒ素を還元し, クロロホルムで抽出することにした. 塩酸濃縮は 2 回行なえばよく, このとき残存する微量の硝酸はあとの塩化物抽出を妨害しない. ヒ素

* 株式会社日本製鋼所室蘭製作所: 室蘭市茶津町

含量が 20 ppm 以下の電解銅その他の銅合金では、あらかじめ水酸化鉄を捕集剤としてヒ素を沈殿分離して濃縮し、そのあと塩化物抽出法を適用すればよい。この分離法には田中⁷⁾が報告した pH 3 の溶液からヒ素(V)を水酸化鉄と共沈させる方法がもっともヒ素の収率が高く、ほぼ定量的である。この分離法において銅の一部が水酸化銅として随伴し沈殿を汚染するが、本法では大部分の銅が分離されておれば、あとの抽出操作に影響ないので、再沈殿を行なう必要はない。

3.2 スズ地金、アンチモン地金 および ホワイトメタル (1~3種) など

ヒ素を含めぬ高純度スズおよび高純度アンチモン各 0.50 g にヒ素を 100 μ g ずつ添加したものについて、硝酸、塩酸の等容混合溶液 15 ml で分解して濃縮し、以下 3.1 に準じてヒ素を回収し定量した。大部分のヒ素は損失しており、その残存量はわずかに 10% 程度であった。ヒ素標準溶液を各操作段階ごとに添加して回収した結果によれば、試料分解後の溶液の濃縮段階において、ヒ素はほとんど揮散することがわかった。五塩化アンチモンおよび四塩化スズの沸点はおのおの 140°C および 114°C⁸⁾と低く、このときヒ素も随伴して揮散するものと考えられた。このヒ素の揮散防止には、試料の分解にあたって、あらかじめ試料 0.5 g につきヒ素を含まない銅約 0.1 g を添加し、静かに加温濃縮すればよいことがわかった。ホワイトメタルのうちスズ基のものには本法を適用できるが、鉛基のものは抽出時に多量の塩化鉛が析出するので適当でない。

3.3 鉛地金について

鉛は一般にヒ素量が少なく、精度をあげるために多量の試料を採取する必要がある。塩化物抽出法では 0.1 g 以上の鉛が共存すると塩化鉛の沈殿が析出し、操作を不良にするので、大部分の鉛を別の方法で予備分離しておく必要があった。多量の鉛からのヒ素の分離法としては、試料を硝酸で分解して硫酸を加え、大部分の鉛を硫酸鉛として沈殿分離し、その溶液からヒ素を回収する方法⁹⁾、ヒ素を二酸化マンガんに吸着させて沈殿分離する方法¹⁰⁾などがある。硫酸塩沈殿法は口別後の液量が多くなるので、後処理が不便であり、また沈殿生成時の液量を少なくすると、沈殿にヒ素の一部が吸着し負誤差を与えるので好ましくない。そこで二酸化マンガンを分離法を適用するための検討を行なった。

3.3.1 遊離硝酸濃度とヒ素回収率との関係 ヒ素を含めぬ高純度鉛のけずり試料 5 g を 300 ml ビーカー

にとり、ヒ素を 100 μ g 加え、硝酸 (1+4) 25~100 ml の各量でこれを加熱分解した。煮沸して亜硝酸ガスを追い出し、液量を約 150 ml とし、過マンガン酸カリウム (3%) 7 ml および硝酸マンガンを (10%) 10 ml を加えてかきまぜながら煮沸し、沈殿を完成させた。この沈殿からヒ素を回収した結果を Table I に示す。

Table I Effect of nitric acid concentration for arsenic recovery on manganese dioxide coprecipitation

3N HNO ₃ added (ml)	Acidity of solution† (N)	As recovery (%)
25	0.06	99
30	0.16	96
35	0.26	87
50	0.56	85
75	1.06	77
100	1.56	79

One hundred μ g of arsenic and 5 g of high purity lead are decomposed and made up to about 150 ml.

† Concentration of nitric acid on manganese dioxide procedure.

二酸化マンガンの吸着沈殿法によってヒ素の分離を行なうときには、遊離している硝酸濃度の低いほど、ヒ素の回収率は大きい。しかし、硝酸の過剰量が少ないと試料の分解に長時間を要し、実用に供しがたい。

3.3.2 過剰硝酸の中和について 試料を迅速に分解できるほど硝酸を加えて溶解したのち、大過剰の遊離硝酸をアンモニア水で中和し、二酸化マンガンの沈殿を生成させる方法を検討した。中和のさいに生ずる硝酸アンモニウムはヒ素の共沈を妨害せず、Table II に示すように良好な結果をうることができた。

Table II Recovery of arsenic with manganese dioxide after the excess of nitric acid was neutralized by aqueous ammonia

Pb taken (g)	As added (μ g)	3N HNO ₃ added (ml)	As recovery	
			(μ g)	(%)
5.0	100	25†	98	98
5.0	100	35	99	99
5.0	100	50	98	98
10.0	50	60	49	98
10.0	50	80	48	96

† Without neutralization before the precipitation

4 定量方法

4.1 銅および銅合金

ヒ素量として 200 μ g 以下となるよう試料 0.2~0.5

g(備考)を200 ml ビーカーにはかりとり、塩酸および硝酸の等容混酸 10 ml で分解する。そのまま加熱をつづけ、乾固近くまで濃縮する。塩酸 10 ml を加えて濃縮し、ふたたびこの操作をくりかえして大部分の硝酸をおいだす。塩酸 20 ml と過塩素酸 10 ml とで塩類を溶解し、分液ロートに移す。塩化第一スズの結晶 0.5~1 g と三塩化チタン(10%) 2 ml とを加えて、銅、ヒ素などを還元し、クロロホルム 20 ml ずつで 2 回、5 ml で 1 回抽出し、同相を別の分液ロートに集める。塩酸と過塩素酸の等容混酸 10 ml でクロロホルム相を洗浄し、新しいクロロホルム 5 ml で水相に移行したヒ素を回収する。以下前報どおり、ヒ素の水相への逆抽出、酸化およびモリブデン青発色をおこない、吸光度を測定してヒ素量を算出する。

備 考

銅地金でヒ素含有量が 20 ppm 以下のときには、次の操作にしたがう。試料 5 g を 300 ml ビーカーにとり、硝酸 (1+1) 約 40 ml を加えて溶解し、加熱して亜硝酸ガスを追いだす。温水を加えて約 150 ml とし、鉄ミョウバン溶液 5 ml (Fe として約 25 mg) を加え、ひきつづき過マンガン酸カリウム (3%) を、その呈色がわずかに残存するまで滴加する。冷却後かきまぜながらアンモニア水を滴加し、pH 計をもちいて pH を 3.0 に調整する⁷⁾。約 5 分間煮沸したのち、生成した水酸化鉄などの沈殿をろ別する。温水で 3 回洗浄して沈殿をもとのビーカーに移し、硝酸 5 ml および過塩素酸 10 ml を加えて溶解し、白煙処理する。以下本文にしたがってヒ素を抽出分離し、吸光度定量する。

4.2 スズ地金, アンチモン地金など

試料 0.2~0.5 g を 200 ml ビーカーにとり、ヒ素を含まない金属銅を約 0.1~0.2 g 加え、塩酸および硝酸で加温分解する。塩酸による濃縮をくりかえしたのち、塩酸および過塩素酸で分液ロートに移す。以下 4.1 および前報によってヒ素を定量する。

4.3 鉛地金類

試料 1~5 g を 300 ml ビーカーにはかりとり、硝酸 (1+4) 15~40 ml を加えて加熱分解し、煮沸して亜硝酸ガスを追いだす。熱源からおろし、温水で約 100 ml に希釈し、過マンガン酸カリウム (3%) 7 ml を加える。ひきつづき硝酸マンガン (10%) 10 ml を加え、突沸しないようにかきまぜながら 1~2 分間煮沸する。静置後ろ過し、ろ紙および沈殿を温水で洗浄する。沈殿をもとのビーカーに移し、過酸化水素水 (3%) 5 ml、硝酸 (1+1) 5 ml および過塩素酸 (60%) 10 ml で溶解し、ろ紙を除く。濃厚な白煙が発生するまで加熱する。冷却後、塩酸

20 ml で分液ロートに移し、以下 4.1 に準じてヒ素を抽出し、吸光度定量する。全体を通じての空実験を行ない、ヒ素の補正を行なう。

4.4 検量線

前報と同一の検量線が使用できる。ただし鉛地金の場合、二酸化マンガン分離操作を加えたときには、損失分を補正するため、係数として 1.02 を乗ずるのが適当である。

Table III Analytical results on synthetic samples from high purity metals and standard arsenic solution

Sample (g)	As added (μg)	As found (μg)	Difference (μg)	Method†
Cu : 0.50	100	98	-2	A
Cu : 5.0	50	48	-2	B
Cu : 0.40 + Sn : 0.10	0	0	0	A
" "	100	99	-1	A
Cu : 0.30 + Zn : 0.20	100	100	0	A
Sn : 0.50	0	0	0	A
Sn : 1.0	50	51	+1	A
Sb†† : 0.25	0	6	-	A
" "	50	55	-1	A
Pb††† : 5.0	0	1	-	B
" "	50	52	+1	B

† A : direct extraction

B : extraction with preliminary separation

†† Certified value of As : 0.0020%

††† " : <0.0002%

Table IV Analytical results on actual samples

Sample	Taken			As found (%)	As(%) by other method	Difference (%)
	(g)	(μg)				
Copper ingot (1)	0.20	22	0.011	0.010 ^{a)}	—	−0.001
" (2)	0.20	20	0.010	0.010 ^{a)}	—	0
Phosphor bronze	0.50	16	0.003	—	—	—
Aluminum bronze	0.50	37	0.007	0.008 ^{b)}	—	−0.001
Tin metal (granular) (reagent grade)	0.25	112	0.045	—	—	—
Tin ingot (1)	0.25	114	0.046	0.040 ^{c)}	—	+0.006
" (2)	0.25	105	0.042	0.039 ^{c)}	—	+0.003
Antimony metal	0.25	126	0.050	—	—	—
Waterpipe lead (1)	5.00	4	0.0001	<0.001 ^{d)}	—	—
" (2)	5.00	5	0.0001	<0.001 ^{d)}	—	—
White metal No. 2	0.25	114	0.046	0.048 ^{e)}	—	−0.002
" No. 3	0.25	117	0.047	0.045 ^{e)}	—	+0.002

a) NH₄OH separation-molybdenum blue photometry²⁾

b) NH₄OH separation-AsCl₃ distillation-Iodimetric method³⁾

c) Certified value

d) PbSO₄ separation-AsCl₃ distillation-Iodimetric method⁴⁾

e) H₂S separation-AsCl₃ distillation-Iodimetric method⁶⁾

5 分析結果

ヒ素を含まぬ高純度地金をもちい、これにヒ素を標準溶液の形で添加した合成試料について、本法によりヒ素を定量した。またヒ素を微量含有する実際試料について本法を適用し、他方法による結果と比較した。これらの結果を Table III および IV に示す。いずれもほぼ満足できる結果であった。

終りにあたり、本研究の発表を許可された日本製鋼所室蘭製作所長常務取締役伊佐治勝利氏に感謝の意を表す。

文 献

- 1) ASTM : "Methods Chemical Analysis of Metals", (1956).
- 2) JIS H 1101, "銅地金分析方法" (1957).
- 3) JIS H 1102, "銅および銅合金分析方法" (1954).
- 4) JIS H 1121, "鉛地金分析方法" (1957).
- 5) JIS H 1141, "スズ地金分析方法" (1957).
- 6) JIS H 1501, "ホワイトメタルの分析方法" (1955).
- 7) 田中 克: 本誌, 10, 612 (1961).
- 8) 永井彰一郎編: "無機化学ハンドブック" (1960), (技報堂).

☆

Photometric determination of arsenic in metals with molybdenum blue method after separation by chloride extraction (Part 2); Application for copper, tin, antimony, lead metals and their alloys. Shizuya MAEKAWA, Yoshio YONEYAMA and Eiichi FUJIMORI (Muroran Plant, The Japan Steel Works, Ltd.)

The method proposed in the preceding report for iron and steels was applied for the determination of arsenic in nonferrous metals and their alloys with several preliminary treatments as follows. Copper and its alloys were dissolved into aqua regia and concentrated to expel the nitric acid. Arsenic were extracted from hydrochloric and perchloric acid mixture as in the case of ferrous metals.

In the case of tin and antimony, it was necessary to avoid a volatilization loss of arsenic during the concentration, and for this purpose, 0.1~0.2 g of copper was added when the sample was decomposed by aqua regia. The concentration of arsenic in lead metal was done before the extraction with manganese dioxide coprecipitation. The application of the method failed when the alloy contained large amounts of tin and lead simultaneously.

(Received Jan. 5, 1962)

磁気誘導起電力による酸化鉄の分析

吉 武 寛 人*

$\text{Fe}-\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ の 3 成分よりなる酸化鉄はその組成により電磁誘導起電力が異なることに着目、酸化鉄組成と誘導起電力の相関性、再現性、ならびに誘導起電力に影響を与える各種要因につき検討を行ない、組成と誘導起電力の間には一定の規則性が存在し、同一試料についての起電力測定値の精度が 1% 以内にあること、 $\text{Fe}\%$ は誘導起電力にかなり大きな影響を与えるが、比体積を併用することによりかなりの精度で酸化鉄組成を測定できることを認めた。この結果を応用し、従来の化学分析の補助手段として十分に実用性を有する酸化鉄の簡易分析法を考案した。本報においては $\text{Fe}^{2+}\%/\text{Fe}^{3+}\% \geq 0.5$ の場合について報告する。

1 緒 言

最近、解媒、通信機材、顔料などの原料として酸化鉄の使用量は莫大な量に上り、個々に重要な工業部門を形成している。それぞれの目的に応じて、かなり厳格な酸化度規正が要求される。すなわち、現在、工場においては適正なパイ焼管理を行なうために、化学分析により酸

化度を測定しているが、化学分析は相当長時間を必要とするうえ熟練を要するので、工場の現場において迅速なロットごとの工程管理に役立たない。そこで化学分析に代わり操作が容易かつ迅速でかなり良好な精度を持つ簡易分析法として、酸化鉄の帯磁性を応用した電磁誘導分析法を確立する目的で、種々の酸化鉄試料につき電磁誘導起電力（以下起電力と略称する）を測定し、その再現性のすぐれていることを確認し、起電力 (E) と酸化度

* 宇部興産株式会社：宇部市大字小串