ジエチルジチオカルバミン酸銀塩法による 無機製品中の微量ヒ素の定量

兼 重 正， 滝 沢 宗 治， 永 井 博*

ヒ素をヨウ化カリウム，塩化第一スズおよび金属亜鉛によりヒ化水素 (AsH_3) に還元し，これをジエチルジチオカルバミン酸銀塩ピリジン溶液に吸収させ，その錯体を $562 \text{ m}\mu$ の波長で測定して，9種の無機物質製品中の微量ヒ素を精度よくかつ迅速に定量することができた。

本法による各製品中のヒ素定量の精度は，変動係数で銅中 (ヒ素含量 0.52 ppm に対し) 22.5% ，鉛中 (0.051 ppm に対し) 31.0% ，スズ中 (54.2 ppm に対し) 5.8% ，ビスマス中 (0.36 ppm に対し) 22.2% ，セレン中 (2.7 ppm に対し) 17.0% ，テルル中 (0.19 ppm に対し) 28.4% ，硫酸銅中 (11.0 ppm に対し) 7.0% ，硫酸ニッケル中 (0.11 ppm に対し) 2.7% ，硫酸中 (0.042 ppm に対し) 9.5% であった。微量のアンチモンは，ヨウ化カリウムと塩化第一スズによって還元され無視することができ

1 緒 言

微量ヒ素の定量法としては，古くから Gutzeit¹⁾²⁾ 法が，また近くではモリブデン青法³⁾⁴⁾ が JIS あるいは公定法として採用されてきた。さらにそのほかの方法として，*p*-サルファモイル安息香酸銀錯塩法⁵⁾や，最近ではジエチルジチオカルバミン酸銀塩法 (以下 Ag-DDC 法と略記する)^{6)~10)} が生化学的試料について試み始められた。このうち Gutzeit 法は感度は高いが精度が劣る欠点があり，またモリブデン青法も最近リン，ケイ素などの妨害ヘテロポリ酸を抽出除去する良法が研究され，おおむね満足する結果を得ているが，きわめて微量なヒ素を定量するには，操作の煩雑さなどにやや難点がある。Ag-DDC 法は従来，血液⁸⁾，尿⁹⁾，石炭，タール¹⁰⁾およびナフサ¹¹⁾¹²⁾など，有機物質の特定なものを対象として研究され，無機物質については，鉄鋼¹³⁾の例がある程度でその研究文献も少ない。著者らはすでに 1961 年より，本法により従業員特殊健康診断時における血液および尿中の微量ヒ素の定量を行ってきたが，今回わが社製品 (高純度を含む) について，本法を試験したところ感度，精度とも良好結果を得たので報告する。

2 実 験

2.1 装 置

(1) ヒ化水素発生装置：装置は，Fig. 1 に示すように，ヒ化水素発生びん，接続管および吸収管の主要部

分かなり，ガラス部は，あらかじめ濃硫酸で洗浄し，ガラス綿は酢酸鉛溶液に浸して常温で乾燥したものを用いた。そのほかのガラス器具も同様に硫酸で洗浄した。発生装置は，Fig. 1 A (簡易型) および B (標準型) について比較実験したが，差が認められなかったので本実験では A を使用した。

Fig. 1 Arsine evolution apparatus (mm)

- (A) Simplified type (B) Standard type
① Granular zinc ② Sample soln. ③ Evolution flask (50~100 ml capacity) ④ Glass wool
⑤ Receiving test tube (5 ml capacity)
⑥ Ag-DDC pyridine soln. ⑦ Rubber stopper
⑧ Joint

(2) 日立分光光度計 EPV-II 型および平間光電比色計：セル，10 mm。

(3) IR-120 型陽イオン交換樹脂：樹脂柱は，風乾状態で乾燥し，底部にガラス綿をつめた内径 20 mm，高さ 400 mm カラムに樹脂 (50~100 メッシュ) 約 150

* 日本鉱業(株)佐賀製錬所分析課：大分県北海部郡佐賀町

ml をつめ, 実験にあたっては 6 N 硫酸で処理後, 2 N 塩化ナトリウム溶液を用いて Na 型に再生して使用した。

2.2 試 薬

硫酸, 硝酸, 臭化水素酸: 特級品を蒸留精製した。

塩酸, 過塩素酸混液: 特級品を蒸留精製後, 混液としたのち, 臭化水素酸を少量加えて, クロロホルムでヒ素を抽出除去した。

硫酸カリウム溶液: 特級品 5% 水溶液。

ヨウ化カリウム溶液: 特級品 15% 水溶液。

塩化第一スズ溶液: 特級品塩化第一スズ 40 g を塩酸 100 ml に溶かした。

粒状亜鉛: 無ヒ素亜鉛を希塩酸で洗浄した。粒度約 20 メッシュ。

クロロホルム: 特級品。

酢酸鉛溶液: 特級品。10% 水溶液。

蒸 留 水: 純水を蒸留した。

ヒ素標準溶液: 亜ヒ酸 1.32 g を 40% 水酸化ナトリウム溶液に溶かし, 蒸留水で 1 l に希釈した。この溶液 1 ml はヒ素 1 mg に相当する。本溶液を必要に応じて希釈して使用した。再現性試験を行なうときは, As^{5+} に酸化して用いた。

Ag-DDC ピリジン溶液: ドータイトアルセノン [$Ag_2S_2CN(C_2H_5)_2$] 0.5 g を特級ピリジン 100 ml に常温で溶かし, かつ色びんに保存した。

2.3 基礎実験

Fig. 2 に示す簡単なフローシート (分析行程) に従い定量系につき諸条件の検討を行なった。

Fig. 2 Flow sheet of analytical procedure

2.3.1 吸収曲線 Fig. 2 のフローシートに従い吸収曲線を作成し Fig. 3 を得た。このとき錯体の極大吸収は 540 m μ であった。

2.3.2 ヒ化水素発生時間 ヒ素標準溶液 4 μ g について下記の条件により発生時間の検討を行なったところ, Table I に示すように 60 分間以上必要であった。

2.3.3 呈色液の安定性 呈色液の安定性について検討したところ, Table II に示すように長時間安定であった。

2.3.4 粒状亜鉛の添加量 粒状亜鉛 2 ~ 4 g につき検討したところ, Table III に示すように変化がな

Fig. 3 Absorption spectra

① Ag-DDC in pyridine

② Complex compound of As and Ag-DDC in pyridine

Table I Effect of generating time of AsH_3

Condition	No.	As added (μ g)	Generating time of AsH_3 (min)	Absorbance ($-\log T$)
Liquid volume	30ml	1	4	0.149
Conc. H_2SO_4	5ml	2	4	0.161
KI sol. (15%)	2ml	3	4	0.171
$SnCl_2$ sol. (40%)	0.5ml	4	4	0.170
Granular zinc metal 3g				

Table II Stability of color intensity of the complex

No.	As added (μ g)	Time of standing (min)	Absorbance ($-\log T$)
1	4	30	0.171
2	4	60	0.171
3	4	90	0.168
4	4	120	0.168

Table III Effect of the amount of zinc for generating AsH_3

No.	As added (μ g)	Zinc (g)	Absorbance ($-\log T$)
1	4	2	0.161
2	4	3	0.171
3	4	4	0.168

った。

2.3.5 検量線の作成 ヒ素標準溶液 2 個をそれぞれ段階的にとり, Fig. 4 フローシートに従って操作し, 検量線を作成したところ Fig. 5 に示すように直線的な検量線を得た。

2.3.6 妨害元素アンチモン, 銅の影響 文献⁽⁴⁾によるとヒ化水素の発生を妨害するものとしては, コバルト, 水銀, ニッケル, 銀, パラジウム, 銅, クロム, モリブデンがあげられている。またアンチモンは, アンチ

Fig. 4 Preparation of calibration curve

Fig. 5 Calibration curve

Table IV Effect of the amount of Sb and SnCl₂

No.	As added (μ g)	Sb added (μ g)	SnCl ₂ added (ml)	Estimated as As (μ g)
1	0	100	0	27.0
2	0	100	0.5	6.0
3	0	100	1.0	1.3
4	0	100	1.5	1.0
5	0	100	2.0	0.4
6	0	20	0.5	0.9
7	0	40	0.5	2.0
8	0	60	0.5	4.0

Table V Effect of the amount of Cu

No.	As added (μ g)	Cu added (mg)	As found (μ g)
1	4	10	4.0
2	4	20	4.0
3	4	30	3.9
4	4	40	3.7
5	4	50	4.0
6	4	1000	1.0

モン化水素を発生して 510 m μ に極大吸収をもち正誤差を与えると考えられる。しかし、今回われわれの実験した製品中にはアンチモン、銅以外はほとんど含有していないと考えられるので、妨害元素としては、この 2 成分についてのみ検討を行なった。

アンチモンについて：微量のアンチモンは、ヨウ化カリウムおよび塩化第一スズ溶液を添加することによって還元され抑制できることがわかった。すなわち Table IV に示すように、アンチモンと塩化第一スズ溶液の関係を調べたところ、40% 塩化第一スズ溶液 0.5 ml を添加することにより、アンチモン約 20 μ g までは無視することができた。

銅について：ヒ素標準溶液に銅を加え検討したところ、Table V に示すように、多量の銅は影響するが、50 mg 程度の銅は影響しないことがわかった。また多量の銅は、イオン交換分離を行なえば影響のない量まで容易に除去できる。

2.3.7 測定条件の決定 上記条件の検討結果から、測定条件を次のように定めた。

(1) 測定波長の極大吸収は 540 m μ であるので、この波長を用いる。平間光電比色計を使用する際は 562 m μ フィルターを用いる。

(2) ヒ化水素発生時間は常温 (約 20°C) で 60 分間とし、発色後 1 時間以内に測定する。

(3) 粒状亜鉛は約 3 g を使用し、このときの酸濃度は溶液量 30 ml 中濃硫酸約 5 ml とする。

(4) アンチモンの妨害を少なくするため、還元剤としては、ヨウ化カリウム溶液 (15%) 2 ml, 塩化第一スズ溶液 (40%) 0.5 ml を使用する。

3 試料の分析

3.1 ビスマス、テルル、硫酸銅、硫酸ニッケルについて

ビスマス、テルル、硫酸銅および硫酸ニッケル中の微量ヒ素の定量法としては、あまり報文が見あたらないので、われわれはクロロホルム抽出法¹⁴⁾¹⁵⁾による分離系を検討した。ヒ素の分離法としてはこのほかベンゼン抽出法¹⁶⁾¹⁷⁾があるが、両者を比較した場合取り扱いの簡便さからクロロホルム法を選んだ。

3.1.1 クロロホルム分離法の検討 濃塩酸および 10N 塩酸+70% 過塩素酸 (1+1) の液性でヒ素をクロロホルム 20 ml を用いて抽出分離後、水で逆抽出を行ない硫酸 5 ml を加え Ag-DDC 法によりヒ素を測定した。抽出回数は、1 回でもほとんど良好であるが念のため 2 回くり返し実施した。また抽出液性の選択につい

ては Table VI に示すように塩酸より塩酸+過塩素酸のほうがすぐれているように考えられる。この実験はモリブデン青法についても同様に検討を行なったが、同一の傾向を示した。

このとき水層中に溶けるクロロホルムの影響について検討したが、ガラス綿が湿る程度でガラス綿を毎回取替えれば結果に影響はなかった。

Table VI Extraction of As^{3+} from HCl or HCl and HClO_4 mixture with chloroform

Kinds of solution		Chloro- form (ml)	No. of times of extraction	As added (μg)	As found (μg)	As recovery (%)
Conc. HCl	{ 20ml 20ml	20 20	1 2	5.0 5.0	4.4 4.7	88 94
10N HCl+	{ 20ml 20ml	20 20	1 2	5.0 5.0	4.8 5.0	96 100
70% HClO ₄ (1+1)						

3.1.2 回収率試験 試料にそれぞれヒ素標準溶液を添加して、回収率の試験を行ない Table VII を得た。

Table VII Recovery tests of As added to practical samples

No.	(a)			(b)			(c)		
	As added (μg)	As found (μg)	As recovery (%)	As added (μg)	As found (μg)	As recovery (%)	As added (μg)	As found (μg)	As recovery (%)
1	0	0.6	—	0	0.2	—	0	0.2	—
2	1.0	1.6	100	1.0	1.0	80	1.0	1.1	90
3	2.0	2.0	70	2.0	1.8	80	2.0	2.4	110
4	3.0	3.9	110	3.0	2.8	87	3.0	3.5	110
5	4.0	4.8	105	4.0	4.1	98	4.0	4.2	100

Sample: (a) Electrolytic bismuth, 2g (b) Tellurium, 2g (c) Nickel sulphate, 2g

3.1.3 他分析方法との比較 硫酸銅の同一試料につき、他分析方法（クロロホルム分離-モリブデン青法*）との比較を行ない Table VIII を得た。いずれも精度は良好であるが、両法間に若干のカタヨリがみられた。

* 試料 0.5g をはかりとり、10N 塩酸+70% 過塩素酸 (1+1) 20ml および臭化水素酸 5ml を加えて溶かし、クロロホルム 20ml にてヒ素を抽出分離する。クロロホルム層は水を加えて逆抽出したのち、水層に硝酸混酸 4ml を加えて白煙が発生するまで加熱する。可溶性塩を水に溶かし、硫酸 JIS K 1306 (1960) に準じ過マンガン酸カリウム、モリブデン酸アンモニウムおよびアスコルビン酸の一定量を加え、水溶液中で発色させ標準溶液と比較した。

Table VIII Comparative results with an other method

No.	Ag-DDC method As (ppm)	Mo-Blue method† As (ppm)
1	12	9
2	12	9
3	10	9
4	10	9
5	11	—
6	11	9
7	12	9
8	10	10
9	11	10
10	11	8
Mean	11.0	9.1
Standard deviation	0.77	0.57
Coefficient of variation(%)	7.0	6.3

† After extraction of As^{3+} from HCl + HClO_4 mixt. with chloroform

3.1.4 操 作

ビスマス、テルル：試料 2g をビーカー (100ml) にはかりとり、硝酸 (1+1) 20ml を加えて加熱溶解し、さらに硫酸 (1+1) 10ml を加えてほとんど乾固させる。次に 10N 塩酸+70% 過塩素酸 (1+1) 20ml を加えて可溶性塩を溶かし、分液ロート (100ml) に移し入れる。これに臭化水素酸 2.5ml とクロロホルム 20ml を加え、振りまぜヒ素を抽出し、クロロホルム層は別の分液ロート (50ml) に移し入れ、さらに新しくクロロホルム 20ml を加えて抽出をくり返す。クロロホルム層は合併し、ふたたび 10N 塩酸+70% 過塩素酸 (1+1) 10ml を加えて振りまぜ、ヒ素を洗浄して残存するビスマスと分離する。

クロロホルム層に水 20ml を加えて振りまぜ、ヒ素を逆抽出してクロロホルム層を捨て、水層に硫酸 (1+1) 10ml を加える。

液を発生ビンに移し入れ、水を加えて液量を約 30ml に調節する。次にヨウ化カリウム溶液 (15%) 2ml と塩化第一スズ溶液 (40%) 0.5ml を加え、静かに振りまぜたのち約 15 分間放置する。粒状亜鉛約 3g をびん内に入れ、ただちに接続管を用いて Ag-DDC ピリジン吸収管に連結する。常温 (約 20°C) で約 60 分間ヒ化水素を発生させ、発生が終わったら、吸収液を 10mm セルに移し波長 540m μ で吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線によって錯体を対照液としてヒ素の量を求める。

硫酸銅、硫酸ニッケル：試料 (硫酸銅 0.5g, 硫酸ニッケル 5g) をビーカーにはかりとり、10N 塩酸+70% 過塩素酸 (1+1) 20ml を加え分解し、以下の操作は

ビスマスに同じ。ただし洗浄操作を省く。

3.1.5 定量結果と所要時間 4種の試料の定量結果および1個あたりの分析所要時間を Table IX に示す。

Table IX Analytical results of As in electrolytic bismuth, tellurium metal, copper sulphate and nickel sulphate

No.	(a) As found (ppm)	(b) As found (ppm)	(c) As found (ppm)	(d) As found (ppm)
1	0.3	0.2	12	0.1
2	0.5	0.2	12	0.1
3	0.4	0.2	10	0.1
4	0.4	0.3	10	0.2
5	0.3	0.1	11	0.1
6	0.3	0.2	11	0.1
7	0.4	0.2	12	0.1
8	0.4	0.2	10	0.1
9	0.2	0.1	11	0.1
10	0.4	0.2	11	0.1
Mean	0.36	0.19	11.0	0.11
Standard deviation	0.080	0.054	0.77	0.003
Coefficient of variation (%)	22.2	28.4	7.0	2.7
Time required for an analysis (min)	130	130	100	100

Sample: (a) Electrolytic bismuth, 2g (b) Tellurium metal, 2g (c) Copper sulphate, 0.5g (d) Nickel sulphate, 5g

3.2 電気銅について

銅中の微量ヒ素の定量については、モリブデン青吸光度法³⁾¹³⁾¹⁹⁾、ポーラログラフ法²⁰⁾、発光分光分析法²¹⁾²²⁾、ケイ光X線分析法²³⁾がある。また分離法としてはクロロホルム抽出法¹⁴⁾²⁴⁾、ベンゼン抽出法¹⁹⁾が検討されているが、われわれは、電気銅についてクロロホルム抽出分離法とイオン交換分離法を比較したところ、回収率でイオン交換法のほうがややすぐれていた。

3.2.1 イオン交換分離法の検討 陽イオン交換樹脂を用いて、銅を吸着させ、ヒ素を通過させる実験を試みた。すなわちヒ素を加えた電気銅溶液の硫酸濃度を換え、IR 120, Na 型 (樹脂量 150 ml) 中を 2~3 ml/min の速度で通過させたものにつき、ヒ素を定量したが、Table X に示す硫酸 0.05~1.00 N では変化がなかった。このときの銅の溶出は肉眼で判定できない程度である。

イオン交換分離法を行なうとき、試料中に Fe^{3+} が共存すると As^{5+} が樹脂中に捕そくされ、分離が不十分であることを述べた報文²⁵⁾があるが、これにつき 0.2N 硫酸酸性にて、ヒ素 4 μg にそれぞれ Fe^{3+} 10, 20, 30, 40, 50 μg を添加して実験したが影響はなかった。

3.2.2 回収率試験 試料にそれぞれヒ素標準溶液

Table X Effect of H_2SO_4 concentration on the elution of As through cation exchanger

No.	As added (μg)	H_2SO_4 (N)	As found (μg)
1	5	0.05	5.1
2	5	0.10	5.2
3	5	0.20	5.6
4	5	0.50	5.1
5	5	1.00	5.6

Table XI Recovery test of As added to electrolytic copper

No.	As added (μg)	As found (μg)	As recovery (%)
1	0	0.7	—
2	1.0	1.4	70
3	2.0	2.4	85
4	3.0	3.5	93
5	4.0	4.8	102

Sample: Electrolytic copper, 2g

を添加して、回収率の試験を行ない Table XI を得た。

3.2.3 操作 試料 2g をビーカー (100 ml) にはかりとり、硝酸 (1+1) 10 ml を加え加熱分解し、ついで硫酸 (1+1) 10 ml を加えて蒸発乾固させる。これに 0.2 N 硫酸 80 ml を加え徐熱して可溶性塩を溶かしたのち冷却する。液をアンバーライト IR 120-Na 型陽イオン交換樹脂 (樹脂量約 150 ml) 中に、2~3 ml/min の速度で通したのち、水約 80 ml で洗浄する。通過液は、約 10 ml になるまで加熱蒸発し、これに硫酸 (1+1) を添加する。以下 3.1.4 に同じ。

3.2.4 定量結果と所要時間 定量結果と所要時間を Table XII に示す。

Table XII Analytical results of As in electrolytic copper

No.	As found (ppm)
1	0.8
2	0.5
3	0.8
4	0.4
5	0.4
6	0.4
7	0.4
8	0.4
9	0.6
10	0.5
Mean	0.52
Standard deviation	0.117
Coefficient of variance (%)	22.5
Time required for an analysis (min)	180

Sample: Electrolytic copper, 2g

3.3 セレンについて

セレン中の微量ヒ素の定量法としては沈殿分離, 蒸留または *n*-ブタノール酢酸エチル抽出後, モリブデン青法^{26)~28)}, または発光分光分析法²⁹⁾ などが報告されているが, われわれは最も簡単な揮散法について検討した。

3.3.1 揮散法の検討 金属セレン 2 g をビーカー (容量 50 ml) にはかりとり, 硝酸を加えて加熱分解させたのち硫酸および硫酸カリウム溶液を加えて加熱し, 約 300°C で蒸発乾固して大部分のセレンを揮発させた。この際 0.2~0.3 mg 程度のセレンが残存するので, これの影響を調べたところ, Table XIII に示すようにほとんど影響がないことがわかった。

Table XIII Effect of the amount of Se

No.	As added(μ g)	Se added(mg)	As found(μ g)
1	3.5	0	3.6
2	3.5	0.5	3.5
3	3.5	1.0	3.6
4	3.5	2.0	3.6

3.3.2 回収率試験 試料にそれぞれヒ素標準溶液を添加して回収率の試験を行ない Table XIV を得た。

Table XIV Recovery test of As added to selenium metal

No.	As added(μ g)	As found(μ g)	As recovery(%)
1	0	5.2	—
2	1.0	6.1	90
3	2.0	7.2	100
4	3.0	8.0	93

Sample: Selenium metal, 2g

Table XV Analytical results of As in selenium metal

No.	As found (ppm)
1	3
2	3
3	3
4	3
5	2
6	2
7	2
8	3
9	3
10	3
Mean	2.7
Standard deviation	0.46
Coefficient of variance (%)	17.0
Time required for an analysis (min)	140

Sample: Selenium metal, 2g

3.3.3 操 作 試料 2 g をビーカー (50 ml) にはかりとり, 硝酸 (2 + 1) 20 ml を加えて加熱溶解させたのち, 硫酸および硫酸カリウム溶液 (5%) 10 ml を加えて約 300°C の温度で蒸発乾固し, セレンを揮散させる。これに硫酸 (1 + 1) 10 ml を加えて徐熱し可溶性塩を溶かす。以下 3.1.4 に同じ。

3.3.4 定量結果と所要時間 定量結果と所要時間を Table XV に示す。

3.4 電気鉛について

鉛地金中の微量ヒ素の定量法としてはポーラログラフ法³⁰⁾, *n*-ブタノールと酢酸エチル混合溶媒で抽出後モリブデン青吸光度法³¹⁾, 発光分光分析法³²⁾ が報告されている。著者らは Ag-DDC 法の前処理として鉛を硫酸鉛として分離した。

3.4.1 回収率試験 試料にそれぞれヒ素標準溶液を添加して回収率の試験を行ない Table XVI を得た。

Table XVI Recovery test of As added to electrolytic lead

No.	As added(μ g)	As found(μ g)	As recovery(%)
1	0	0.1	—
2	0	0.1	—
3	0	0.1	—
4	4.0	3.7	90
5	4.0	3.7	90
6	4.0	3.8	92

Sample: Electrolytic lead, 2g

3.4.2 操 作 試料 20 g をビーカー (500 ml) にはかりとり, 硝酸 (1 + 4) 約 150 ml を加えて加熱分解したのち, 水 200 ml および硫酸 (1 + 3) 35 ml を加えて硫酸鉛を沈殿させ, そのままメスフラスコ (500 ml) に移す。水を加えて液量を規正し, 5 g 相当量の上澄み液をビーカー (100 ml) に分取し加熱して蒸発乾固させる。

硫酸 (1 + 1) 10 ml を加えて徐熱し, 可溶性塩を溶かす。以下 3.1.4 に同じ。

3.4.3 定量結果と所要時間 定量結果と所要時間を Table XVIII に示す。

3.5 電気スズについて

スズ地金中のヒ素の分析法としては炭酸ガス気流中で還元し硫化物沈殿分離後, さらに蒸留してヨウ素滴定法またはモリブデン青吸光度法³³⁾があるが, この方法は操作が煩雑で実用的でない。われわれは分離操作を省略して, ただちにヒ化水素を発生させ Ag-DDC ピリジン

Table XVII Analytical results of As in electrolytic lead

No.	As found (ppm)
1	0.08
2	0.04
3	0.05
4	0.03
5	0.05
6	0.04
7	0.05
8	0.04
9	0.08
10	0.05
Mean	0.051
Standard deviation	0.0158
Coefficient of variance (%)	31.0
Time required for an analysis (min)	130

Sample: Electrolytic lead, 5g

溶液に吸収させる実験を試みた。

3・5・1 試料の採取について スズ地金中のヒ素は 50 ppm 程度含有しているので採取量は少なくする必要がある。しかし粒状試料を少量とる場合の偏析を考慮して、これをローラーを用いてハク状にしたのちはさみで切断し、よくまぜあわせて試料に供した。

3・5・2 回収率試験 試料にそれぞれヒ素標準溶液を添加して回収率の試験を行ない、Table XVIII を得た。

Table XVIII Recovery test of As added to electrolytic tin

No.	As added(μg)	As found(μg)	As recovery(%)
1	0	4.8	—
2	1.0	5.8	100
3	2.0	7.2	120
4	3.0	7.8	100
5	4.0	9.6	120

Sample: Electrolytic tin, 0.1g

3・5・3 操作 ハク状試料 0.1g をビーカー (100 ml) にはかりとり、硝酸 (1 + 1) 10 ml を加えて加熱分解したのち、硫酸 (1 + 1) 12 ml を加えて硫酸の白煙を発生させる。冷却後、水約 5 ml を加えふたたび加熱し硝酸を除去したのち、水約 20 ml を加えて希釈する。以下 3・1・4 に同じ。

3・5・4 定量結果と所要時間 定量結果と所要時間を Table XIX に示す。

3・6 硫酸について

精製硫酸中のヒ素の定量法としては、加熱して蒸発揮散後モリブデン青法、Gutzeit 法¹⁾があるが、前者は操

Table XIX Analytical results of As in electrolytic tin

No.	As found (ppm)
1	59
2	59
3	52
4	52
5	58
6	54
7	56
8	51
9	52
10	58
Mean	54.2
Standard deviation	3.12
Coefficient of variance (%)	5.8
Time required for an analysis (min)	110

Sample: Electrolytic tin, 0.1g

作がやや煩雑で後者は精度不良の傾向がある。このためわれわれは本法を適用する実験を試みた。

3・6・1 操作 試料 10g をビーカー (100 ml) にはかりとり、硝酸 (1 + 1) 約 5 ml および硫酸カリウム溶液 (5%) 5 ml を加えて加熱し、ほとんど蒸発乾固させる。これに硫酸 (1 + 1) 10 ml を加えて可溶性塩を溶かす。以下 3・1・4 に同じ。

3・6・2 他分析法との比較 同一試料につき本法と JIS 法*により定量を行ない Table XX を得た。

Table XX Comparative results with other method

No.	Ag-DDC method As found (ppm)	JIS K 1306 (1960) As found (ppm)
1	0.04	0.09
2	0.05	0.07
3	0.05	0.07
4	0.04	0.06
5	0.04	0.07
6	0.04	0.08
7	0.04	0.08
8	0.04	0.06
9	0.04	0.07
10	0.04	0.06
Mean	0.042	0.071
Standard deviation	0.004	0.0094
Coefficient of variance (%)	9.5	13.2

3・6・3 定量結果と所要時間 定量結果と所要時間を Table XXI に示す。

* 硫酸 JIS K 1306 (1960): 一定量の硫酸を含む試料に過マンガン酸カリウム、モリブデン酸アンモニウム、およびアスコルビン酸の一定量を加え水溶液中で発色させ標準溶液と比較した。

Table XXI Analytical results of As in sulfuric acid

No.	As found (ppm)
1	0.04
2	0.05
3	0.05
4	0.04
5	0.04
6	0.04
7	0.04
8	0.04
9	0.04
10	0.04
Mean	0.042
Standard deviation	0.004
Coefficient of variation (%)	9.5
Time required for an analysis (min)	110

Sample : Sulfuric acid, 10 g

4 結 言

Ag-DDC 法により各種製品中の微量ヒ素の定量を試みたところ, 比較的簡易にかつ精度よく定量することができた。

微量分析の原則として分析行程の簡易化は必要なことであり, 本法は前処理法としてクロロホルム抽出分離, イオン交換樹脂分離, そのほか適当な簡易分離法を併用すれば測定操作もきわめて簡便で精度よく, また感度的にも ppb オーダーのヒ素の定量が可能である。この点本法はヒ素の微量分析法としては従来の Gutzeit 法, モリブデン青法の両法よりすぐれていることがわかった。

ただ, アンチモンが存在すると正誤差を与えるので, これを抑制するため塩化第一スズ溶液の量を調節する必要がある。

終りに, 本研究の発表を許可された鶴本多門所長ならびに関係各位に感謝するとともに, 実験に協力された植田益雄, 池田 章両君に謝意を表します。

{ 昭和 38 年 5 月 14 日, 日本鉱業協会第
13 回全国鉱山製錬所現場担当者会議分析
分科会; 昭和 39 年 2 月 7 日, 九州支部第
13 回研究発表会においてそれぞれ発表 }

文 献

- 1) JIS K 1306 (1960): 精製硫酸試験方法。
- 2) 厚生省編: “衛生検査指針”, p.100 (1950), (協同医書出版社)。
- 3) JIS H 1101 (1961): 銅地金分析方法。
- 4) JIS H 1121 (1961): 鉛地金分析方法。
- 5) G. Ciuhandu, M. Rocsin : *Z. anal. Chem.*, **172**, 268 (1960); *Anal. Abstr.*, **7**, 3704 (1960)。
- 6) ドータイト参考文献, No. 523 (1962), “ドータイト・アルセノンによるヒ素の定量”(同仁薬化学研究所)。

- 7) 中尾正三: “ドータイト・ニュースレター”**10**, 2 (1962), (同仁薬化学研究所)。
- 8) L. A. Dal Cortino, M. Cefola, C. J. Umberger: *Anal. Biochem.*, **1**, 491 (1960); *Anal. Abstr.*, **8**, 4280 (1961)。
- 9) T. C. Roddy, S. M. Wallace : *Amer. J. Clin. Path.*, **36**, 373 (1961); *Anal. Abstr.*, **9**, 1153 (1962)。
- 10) Z. Flum : *Paliva*, **37**, 33 (1957); *Anal. Abstr.*, **4**, 3710 (1957)。
- 11) G. W. Powers, R. L. Martin, F. J. Piehl, J. M. Griffin : *Anal. Chem.*, **31**, 1583 (1959)。
- 12) D. K. Albert, L. Granatelli : *ibid.*, **31**, 1593 (1959)。
- 13) Z. Vecera, B. Bieber : *Slevarentstvi*, **4**, 366 (1956); *Anal. Abstr.*, **4**, 2614 (1957)。
- 14) 前川静弥, 米山善夫, 藤森英一: 本誌, **11**, 493 (1962)。
- 15) 日本分析化学会編: “新分析化学講座”, 第 5 卷 (有機試薬による分離分析法, 上), p. 115 (1960), (共立出版)。
- 16) 田中 克: 本誌, **10**, 1087 (1961)。
- 17) 田中 克: 同上, **9**, 574 (1960)。
- 18) 横須賀 繁: 同上, **5**, 395 (1956)。
- 19) 田中 克: 同上, **10**, 612 (1961)。
- 20) K. J. Cathro : *Aust. J. Appl. Sci.*, **9**, 255 (1958); *Anal. Abstr.*, **6**, 121 (1959)。
- 21) 斎 加実彦: 金属誌, **24**, 718 (1960)。
- 22) N. Tomingas : *Applied Spectroscopy*, **14**, 72 (1960)。
- 23) 平野四蔵, 氏平祐輔: 本誌, **12**, 747 (1963)。
- 24) V. A. Nazarenko *et al.* : *Zavod. Lab.*, **23**, 891 (1957); *Anal. Abstr.*, **5**, 2954 (1958)。
- 25) 吉野諭吉: 本誌, **3**, 124 (1954)。
- 26) J. F. Reed : *Anal. Chem.*, **30**, 1122 (1958)。
- 27) N. P. Strelnikova *et al.* : *Zavod. Lab.*, **28**, 1319 (1962); *Anal. Abstr.*, **10**, 3669 (1963)。
- 28) 田中正雄, 白川彰一: 本誌, **12**, 961 (1963)。
- 29) V. L. Ginsburg : *Zhur. Anal. Khim.*, **17**, 1096 (1962); *Anal. Abstr.*, **10**, 4631 (1963)。
- 30) 後藤秀弘: 東北大研, **9**, 91 (1957)。
- 31) N. Dreulle : *Chim. Anal.*, **43**, 165 (1961); *Anal. Abstr.*, **8**, 4582 (1961)。
- 32) J. L. Jimenez-Seco *et al.* : *An. Real Soc. Esp. Fis. Quim.*, **B 58**, 657 (1962); *Anal. Abstr.*, **10**, 3645 (1963)。
- 33) JIS H 1141 (1958), スズ地金分析方法。

☆

Photometric determination of microgram quantities arsenic in inorganic materials with silver diethyl-dithiocarbamate method. Tadashi KANEISHIGE, Muneharu TAKIZAWA and Hiroshi NAGAI (Saganoseki Smelter and Refinery, Nippon Mining Company, Ltd., Oita)

An accurate and rapid procedure for the microdetermination of arsenic in inorganic materials has been devised utilizing the silver diethyl-dithiocarbamate method. Arsenic is converted to arsine by reducing with KI+SnCl₂ and zinc metal, and determined spectrophotometrically at 562 mμ with silver diethyl-dithiocarbamate in pyridine.

By an application of this method, arsenic in 9 kinds of inorganic manufactures can be determined within the following coefficients of variation; in electrolytic copper, 22.5% (at the level of 0.5 ppm); in electrolytic lead, 31.0% (at the level of 0.05 ppm); in electrolytic tin, 5.8% (at the level of 54 ppm); in electrolytic bismuth, 22.2% (at the level of 0.4 ppm); in selenium,

17.0% (at the level of 3 ppm); in tellurium, 28.4% (at the level of 0.2 ppm); in copper sulfate, 7.0% (at the level of 11 ppm); in nickel sulfate, 2.7% (at the level of 0.1 ppm); in sulfuric acid, 9.5% (at the level of 0.4 ppm), respectively.

The interference of small amount of Sb can be neglected by adding KI and SnCl_2 .

(Received Apr. 8, 1964)

ク形波ポーラログラフによる微量ヒ素の定量

萩原 一芳*, 村瀬 郁雄**

ク形波ポーラログラフによって、高純度物質中の微量ヒ素を定量する目的で、諸種の支持塩を検討した。硫酸、リン酸、過塩素酸、硝酸溶液中ではヒ素の第1波と第2波の分離が不完全で、また波高の測定が困難な波形となった。塩酸溶液中では二つの波は明らかに分離された。この場合第2波の波形は第1波よりも良好で、また妨害する金属イオンも少なくて定量目的に適していると認められたので、これらについて若干の検討を行なった。

2 M塩酸溶液中において、ヒ素の第1波は -0.42 V (vs. S.C.E.), 第2波は -0.63 V (vs. S.C.E.) にピークをもち、第2波の波高を測定することによって、 $2 \times 10^{-6} \sim 1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ のヒ素が定量できることがわかった。

さらに本法を各種の方法で精製した黄リン中のヒ素の直接定量に適用して好結果を得たので、ここに詳細を報告する。

1 緒 言

ヒ素のポーラログラフによる定量には、今までに多くの支持塩について研究がなされており¹⁾²⁾、塩酸³⁾⁴⁾、リン酸⁵⁾⁶⁾、硫酸⁷⁾⁸⁾、硫酸-硫酸マンガ¹⁰⁾¹¹⁾などがよく用いられている。

ヒ素はこれらの支持塩溶液中で二つの波を生じ、第1波は亜ヒ酸から金属ヒ素へ、第2波は金属ヒ素からアルシンへの還元であるとされており、定量の目的には第1波がよく使われている。

今回著者は高純度物質中の微量のヒ素をク形波ポーラログラフによって定量するために、諸種の支持塩について検討を加えた。

交流ポーラログラフィーでは、ヒ素は一般に不可逆であり、感度もよくないが¹²⁾¹³⁾、ク形波ポーラログラフを用いる場合、塩酸支持塩溶液における二つの波のうち、第2波の波形が第1波よりも鋭く、良好であり、また妨害する金属イオンも少なくて、定量に適していると認められたので、これらについて若干の基礎的検討を行な

た。

その結果、塩酸の1~2.5 M 溶液中で、 $2 \times 10^{-6} \sim 1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ のヒ素が定量できることがわかった。

さらに本法を各種の方法で精製した黄リン中のヒ素の直接定量に適用して好結果を得たので、ここに詳細を報告する。

2 装置および試薬

柳本製高感度ポーラログラフ PA 201 型を使用した。電解セルは通常のポーラログラフセルを用い、分析には水銀池を対極とした。また特に飽和甘ウコ電極を用いた場合は、 $200 \mu\text{F}$ のコンデンサーで水銀池と交流的に短絡した。

両端電圧は1 V とし、実験にはすべてゲート2~9, タイムコンスタント 5.2, ク形波重畳電圧 20 mV を用い、滴下同期装置は使用していない。使用した水銀滴下電極は、 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、閉回路 (0 加電圧) において、 $t=3.55 \text{ sec}$, $m=1.205 \text{ mg/sec}$ であった。

ヒ素(III)標準溶液: 当所製の標準試薬亜ヒ酸の0.989 gを少量の水酸化ナトリウム溶液で溶解し、希硫酸酸性としたのち、水で 500 ml に希釈し、 $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ 溶液

* 大阪工業技術試験所: 大阪市大淀区大仁西2

** 岐阜県金属試験場: 関市南春日町