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-硫酸マンガン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っ

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

とした。

実験にはこの溶液を適当に希釈して用いた。

ヒ素(V) 標準溶液: 同上の亜ヒ酸に硝酸および少量の過酸化水素を加え、水浴上で加熱して溶解、酸化を行ない、水を加えて蒸発乾固をくり返し、過剰の硝酸、過酸化水素を除き、水で希釈して $1 \times 10^{-2} M$ 溶液とした。なお、ヨウ素滴定によって本溶液の標定を行なった。

そのほかの試薬は特級品を用いた。

3 実験および結果

3.1 実験操作

20 ml のメスフラスコに、ヒ素(III) の溶液を最終濃度が $2 \times 10^{-6} \sim 1.6 \times 10^{-5} M$ になるようにとり、これに 6 M 塩酸 6.7 ml を加え、水で標線まで希釈する。この溶液の一部をポーラログラフ用セルに移し、水素ガスで除酸素したのち、水銀池を対極としてク形波ポーラログラムを記録し、第2波の波高を測定する。

なお第1波のピークは $-0.42 V$ (vs. S. C. E.), 第2波は、 $-0.63 V$ (vs. S. C. E.) に現われる。

3.2 支持塩の検討

上記塩酸のほか、ヒ素の支持塩として数種の酸について検討した。

Fig. 1 に示すように、硫酸、リン酸、過塩素酸、硝酸などの場合は、第1波と第2波の分離が不完全であり、また測定しにくい波形となった。塩酸を用いたときは、第1波と第2波は明らかに分離される。また第2波の波形は第1波よりも良好であり、定量目的に適していると思われる。

Fig. 1 Polarograms of As(III) in various acids as supporting electrolyte

As: $1 \times 10^{-4} M$ Acid: $1 M$

3.3 塩酸濃度の影響

支持塩として塩酸を用いた場合、その濃度を变化させたときに、ヒ素のピーク電位および波高に与える影響を検討した。

塩酸の濃度とピーク電位の関係は Fig. 2 のようになった。なお参考のために、直流ポーラログラフによって測定した半波電位も Fig. 2 に示した。

Fig. 2 Effects of hydrochloric acid concentration on the peak and the half-wave potential

—○— 2nd wave of sq. wave
—●— 1st wave of sq. wave
---○--- 2nd wave of D.C., half-wave potential
---●--- 1st wave of D.C., half-wave potential

Fig. 2 から明らかなように、第1波、第2波とも塩酸濃度の増加につれてピーク電位が正側にずれるが、その傾向は第1波のほうが著しかった。

また、この場合の波高を測定すると Fig. 3 のようになり、第1波は塩酸が約 $1.5 M$ のときを極大とする山形を示して波高は一定にならないが、第2波は塩酸が $1 \sim 2.5 M$ の範囲で一定値を示した。また Fig. 3 に点線で示した直流ポーラログラフの場合は、第1波と第2波の波高がク形波の場合と逆になったが、塩酸 $1 M$ 以上で両波とも一定の波高を示した。

これらの結果から、ヒ素の定量には塩酸の濃度を $1 \sim 2.5 M$ とし、第2波の波高を測定することが適当と思われる。

3.4 温度の影響

ヒ素の濃度を $1 \times 10^{-5} M$ とし、塩酸の濃度を $2 M$ とし、 $15 \sim 34^\circ C$ の間における第2波の温度係数の平均を求めたところ、 0.8% であった。

3.5 検量線

3.1 の操作法にしたがって検量線を作製したところ、

Fig. 4 に示すように、ヒ素は $2 \times 10^{-6} \sim 1.6 \times 10^{-5} M$ の範囲でヒ素量と波高との間に比例関係のあることが認められた。

Fig. 3 Effects of hydrochloric acid concentration on the wave height

—●— 2nd wave of sq. wave
—○— 1st wave of sq. wave
---○--- 2nd wave of D.C.
---●--- 1st wave of D.C.

As: $1 \times 10^{-5} M$ for sq. wave, $4 \times 10^{-5} M$ for D.C.

Fig. 4 Calibration curve for As

3.6 共存塩類の影響

ヒ素 $1 \times 10^{-5} M$ 、塩酸 $2 M$ の溶液に各種の塩および酸を共存させて、そのときのヒ素の波高を測定したところ、Table. I のような結果が得られた。Table. I から明らかなように、 $0.2 M$ 程度の各塩類、 $1 M$ 程度のリン酸、過塩素酸および $0.5 M$ 程度の硫酸の存在はヒ素の定量に影響を与えないことが判明した。しかし硝酸塩の存在は、ヒ素の波が十分下がりきらないうちに最終上昇が始まるので、ヒ素の波高の測定を困難にする。

そのほかの金属イオンのうち、鉄 (III)、銅、ビスマス、アンチモン (III) などはヒ素よりも前放電であるの

Table I Effect of diverse salts and acids on the wave height of As ($1 \times 10^{-5} M$)

Diverse salt or acid	Concentration (M)	Wave height (cm) (0.01 $\mu A/mm$)
—	—	9.9
K ₂ SO ₄	0.2	9.4
KCl	0.2	10.3
KNO ₃	0.2	not measurable
"	0.02	9.5
KH ₂ PO ₄	0.2	9.9
H ₃ PO ₄	0.2	9.9
"	0.5	9.2
"	1.0	9.2
"	1.5	8.5
H ₂ SO ₄	0.2	9.9
"	0.5	9.1
"	1.0	8.5
"	1.5	7.9
"	2.0	6.6
HClO ₄	0.2	10.4
"	0.5	10.2
"	1.0	10.0
"	1.5	9.5
"	2.0	8.9

Table II Peak potentials of diverse metallic ions

Metallic ion	Ep, V (vs. S. C. E.)
Pb ²⁺	-0.47
Se ⁴⁺	-0.44
Te ⁴⁺	-0.75
Cd ²⁺	-0.68

で、ほとんど妨害しないものと考えられる。また、ヒ素波の比較的近くに波を生ずる金属イオンのピーク電位は Table II のとおりである。

これらのイオンの種々の濃度のものをヒ素と共存させた場合、それらがヒ素の波高に及ぼす影響の程度を検討した。結果を Table III に示す。

Table III から明らかなように、セレン、テルル、鉛は $3 \times 10^{-6} M$ 程度存在してもさしつかえないが、カドミウムは $1 \times 10^{-6} M$ 程度存在しても、ヒ素の波高の測定に若干の正誤差を与える。これはヒ素波の十分下がりきらないうちに、カドミウム波の上昇が始まるためである。これらの金属が上記以上に含まれているような場合は、あらかじめ分離除去する必要がある。

3.7 ヒ素 (V) の還元

実際試料の分析にあたってはヒ素を3価にしておく必要があり、そのために5価のヒ素の標準溶液を用いて、還元の条件を検討した。

Table III Effect of diverse metallic ions concentration on the wave height of As ($1 \times 10^{-5} M$)

Metallic ion	Concentration (M)	Wave height (cm) ($0.01 \mu A/mm$)
—	—	9.8
Se ⁴⁺	1×10^{-6}	9.6
"	3×10^{-6}	9.7
"	4×10^{-6}	8.6
"	5×10^{-6}	7.0
Te ⁴⁺	1×10^{-6}	9.6
"	2×10^{-6}	9.4
"	3×10^{-6}	9.2
"	4×10^{-6}	8.9
"	5×10^{-6}	8.2
Pb ²⁺	1×10^{-6}	9.5
"	2×10^{-6}	9.6
"	3×10^{-6}	9.3
"	4×10^{-6}	9.5
"	5×10^{-6}	9.0
Cd ²⁺	1×10^{-6}	10.4
"	2×10^{-6}	10.5

Table IV Reduction of As(V)

As(V) taken (M)	As(III) found (M)
5.0×10^{-6}	5.5×10^{-6}
5.0×10^{-6}	4.5×10^{-6}
8.0×10^{-6}	7.8×10^{-6}
8.0×10^{-6}	8.5×10^{-6}
10.0×10^{-6}	10.4×10^{-6}
10.0×10^{-6}	9.3×10^{-6}

種々検討の結果, 還元剤として硫酸ヒドラジン⁷⁾を用い, 次のような操作を行なった.

ヒ素(V)の標準溶液に 4 M 硫酸 2 ml と硫酸ヒドラジン 0.2 g を加え, ホットプレート上で硫酸の白煙の出るまで加熱し, さらに約 180°C で約 10 分加熱を続け, 冷却後塩酸を添加し, 水で希釈したのちポーラログラムを記録する. 実験結果の一例を Table IV に示す.

3.8 黄リン中のヒ素の定量

本法を各種の方法によって精製した黄リン中のヒ素の直接定量に適用した.

実験操作は次のとおりである.

黄リンの試料を, あらかじめ少量の水を入れた 100 ml のビーカーにひょう取し, 硝酸 10 ml を添加して水浴上で徐々に加温して分解する. 分解後加温を続けて蒸発させ, さらに少量の水を加えて蒸発をくり返し, 硝酸を追いつく.

次に 4 M 硫酸 2 ml と硫酸ヒドラジン 0.2 g を加え, 3.7 の操作のようにしてヒ素を還元する. 冷却後塩酸を加え, 以下 3.1 に述べたようにヒ素のポーラログラムを

記録し, あらかじめ作製した検量線よりヒ素の定量を行なう.

実際試料について実験した結果を Table V に示す.

なお比較のために, グッツアイト法¹⁴⁾による定量値も示した.

Table V Determination of As in white phosphorus

Sample	Sample taken (g)	As determined (ppm)	As content (ppm) (by Gutzeit method)
A	0.5	24	20
A	1.0	24	
A	1.0	23	
A	1.0	24	
B	0.5	14	20
B	1.0	18	
C	0.5	9	7.5
C	1.0	8.7	

A: Steam distillation of white phosphorus.

B: Distillation of red phosphorus after melting with lead.

C: Vacuum distillation of white phosphorus after melting with indium.

(All original phosphorus contains about 70 ppm As.)

4 結 言

1. ポーラログラフによる, 塩酸溶液中のヒ素の二つの波のうち, 第2波を用いることによって, 鉄, 銅, ビスマス, アンチモンなどの妨害を受けることなくヒ素を定量することができた. また, 鉛, セレン, テルルなども少量ならば妨害しない.

2. 本法は直流ポーラログラフの場合の数倍の感度でヒ素を定量することができ, また比色法¹⁵⁾などと比較しても, 操作の簡便さ, あるいは妨害イオンの少ないことなどの点においてすぐれているものと思われる.

本実験を行なうにあたり, ご指導を賜った京都大学理学部藤永太郎先生ならびに当所第5部三宅義造部長に深く感謝します.

(昭和39年4月, 日本化学会第17年会にて発表)

文 献

- 1) 石橋雅義, 藤永太郎: “ポーラログラフ分析法” (1956), (丸善).
- 2) J. J. Lingane: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 583 (1943).
- 3) K. Bambach: *ibid.*, **14**, 265 (1942).
- 4) 江淵勝也, 山崎四明, 吉川光彦, 高橋 襄, 小嶋紀夫: 日本化学会第15年会講演, (1962).
- 5) T. A. Krynkova: *Zavod. Lab.*, **6**, 1385 (1937); *Chem. Abstr.*, **32**, 2455 (1938).
- 6) 川畑正夫, 望月平一, 梶山緑郎, 入倉一馬: 本誌, **11**, 973 (1962).
- 7) A. H. M. Cosijn, H. J. Molen: *Anal. Chim. Acta*, **18**, 259 (1958).
- 8) K. J. Cathro: *Aust. J. Appl. Sci.*, **9**, 255 (1958); *Anal. Abstr.*, **6**, 2043 (1959).

- 9) R. E. Coulson: *Analyst*, 82, 161 (1957).
- 10) 立木正泰: 電化, 29, 42 (1961).
- 11) 後藤秀弘, 池田重良: *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, A 9, 91 (1957).
- 12) 斎藤篤義: 日化, 81, 212 (1961).
- 13) 斎藤篤義: 同上, 81, 715 (1961).
- 14) J. Rosin: "Reagent Chemicals and Standards", p. 7, 303 (1946), (D. Van Nostrand Company, Inc., New York).
- 15) 日本分析化学会編: "有機試薬による分離分析法", 上, p.116 (1960), (共立出版)
- 16) 日本分析化学会編: "微量光分析法", p.129 (1960), (共立出版).

☆

Determination of trace amounts of arsenic by square-wave polarography. Kazuyoshi HAGIWARA* and Ikuro MURASE** (* Government Industrial Research Institute, Oyodo-ku, Osaka; ** Gifu Prefectural Institute of Metal, Seki City, Gifu)

Several acids as supporting electrolyte have been tested for square-wave polarographic determination of trace amounts of arsenic in highly pure substances.

In sulfuric, phosphoric, perchloric and nitric acid solutions, the separation of the first and the second wave of arsenic was incomplete. But in hydrochloric acid solution, two waves have been separated clearly. The shape of the second wave is better than the first, and was scarcely affected by a number of diverse metallic ions.

The peak of the first wave appeared at -0.42 V (vs. S. C. E.) in $2M$ hydrochloric acid solution, and that of the second wave at -0.63 V (vs. S. C. E.). Calibration lines were linear in the range of $2 \times 10^{-6} \sim 1.6 \times 10^{-5} M$ of arsenic.

The proposed method was applied for the determination of arsenic in white phosphorous as follows: phosphorous was dissolved with nitric acid by warming on a water bath, and heating was continued to expel the excess nitric acid. Two ml of $4M$ sulfuric acid and 0.2 g of hydrazine sulfate was added to it, and was heated to fume. After the cooling, hydrochloric acid was added and polarogram was recorded. Good results were obtained.

(Received Apr. 2, 1964)

有機溶媒による無機塩中の水分の分別定量法*

岡 宗次郎**, 間宮真佐人***

無機塩中の付着水と結晶水とを分別定量するために、付着水は抽出により、結晶水は還流抽出または試料を溶解することにより水分を有機溶媒中に移し、近赤外吸収スペクトル法からそれらを定量する方法について検討した。抽出法の溶媒としてはメタノール、アセトンおよびメチルエチルケトンを使用した。いずれの溶媒でも付着水を完全に抽出することはできるが、含水量の多い試料では結晶水の一部も抽出される。また試料の一部は溶解するので付着水としては大きめの値となる。これによる誤差はメタノール>アセトン>メチルエチルケトンの順である。付着水を抽出する速度は非常に速く数分間で十分であるので、アセトンを使い抽出時間を短くすれば付着水のみを定量することができる。メタノールまたはジオキサンとともに試料中の水分を還流抽出すれば、弱い結合の結晶水を抽出することはできるが、その結合の種類は定めることはできない。溶解法はジメチルホルムアミドおよびジメチルスルホキシドを溶媒として使用した。これらの溶解能は重水より劣り一部の試料は測定できないものもあるが、水分定量の精度はすぐれ、無機塩中の全水分を定量するには迅速で確実、また経済的な分析法である。

1 ま え が き

無機塩中に含まれている水には配位、構造、結合など結晶の成分となっている水分と、単に付着しているものとがある。大部分の水分定量法では水分の全量を測定することはできるが、これらを分別定量することはむずか

しい。これを行なうには熱てんびん、示差熱測定装置による(1)乾燥、熱分解法¹⁾、(2)等温吸収法²⁾、水素の結合状態の差を使用した(3)広幅核磁気共鳴吸収法³⁾などがある。しかし、(1)の方法では正確な分別定量値を得ることはむずかしく、(2)の測定では非常に時間がかかる欠点があり、また(3)の方法は水分の分別、測定時間ともにすぐれているが、装置の高価さと定量精度に不満がある。

著者らは前報⁴⁾において、近赤外領域に生じる H_2O

* 近赤外吸収による結晶水の定量(その2)

** 神奈川大学工学部: 横浜市神奈川区六角橋町

*** 東京工業試験所: 東京都渋谷区本町1丁目