たピーク高さによる絶対検量線を Fig. 9 に示した。この方法によりじゅうぶんに良好な直線性が得られた。

5 結 語

N-アルキルピリジニウム塩をガラス封管中 300°C で加熱分解すると、低級アルキル基を持つものではラーゼンブルグ転位反応を起こすが、界面活性剤領域の高級アルキル基を持つものでは、アルキルハライド、*n*- α -オレフィンおよびピリジンを生成し、転位成績体は生成しない。一方、ガスクロマトグラフ試料室中での分解においては、アルキル基の大小を問わずアルキルハライドおよびピリジンのみを生成した。このアルキルハライドのピークを用いて、*N*-アルキルピリジニウム塩の親油性基分布の定性および定量的取り扱いが可能となった。またこの際同時に生成するピリジンのピークを用いれば、*N*-アルキルピリジニウム塩の総量の定量も可能であると考えられる。また、*N*-アルキル- α -ピコリニウム塩についても同様の分解機構が推察された。

(昭和40年11月22日、本会第14年会において講演)

文 献

- 1) 宇野豊三, 宮嶋孝一郎, 中川照真: 本誌, **15**, 584 (1966).
- 2) A. Ladenburg: *Ann.*, **247**, 1 (1888).
A. Ladenburg: *Ber.*, **16**, 1410, 2057 (1883).

☆

Pyrolysis gas chromatography of alkylpyridinium salts. (Determination of surface active agents. X.) Toyozo UNO, Koichiro MIYAJIMA and Terumichi NAKAGAWA (Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto)

Ordinary pyrolysis (pyrolysis in a sealed glass tube) and pyrolysis gas chromatography of alkylpyridinium salts with a long chain alkyl group, such as cetylpyridinium bromide, laurylpyridinium bromide etc. were carried out. Pyridine, alkyl halide and α -olefine were obtained by usual pyrolysis, whereas pyridine and alkylhalide were detected by pyrolysis gas chromatography. Ladenburg rearrangement did not take place in both cases. Based upon these facts, qualitative and quantitative analysis of alkylpyridinium salts was devised with the peak of alkyl halide. The mechanism of pyrolysis was also discussed.

(Received Oct. 31, 1966)

質量分析法による酸素中の不純物の分析

山口 直治*, 荒 木 峻**

酸素の電子衝撃法による質量スペクトルには酸素自身の分子イオンおよび断片イオンのピーク以外に $M/e=12, 14, 28, 44$ などにピークが観察されるが、これらは酸素とイオン源および電離真空計などのフィラメント中の炭素との反応によって生成した一酸化炭素および二酸化炭素によること、およびそれらのピークのパタン係数の再現性がわるいことを確認した。

酸素の質量スペクトルには上述のような現象があるため、酸素中の微量不純物は試料の前処理なしには質量分析法で分析することはできない。そこで金属銅吸収法 (700°C) によって不純物を濃縮し、内標準としてヘリウムを用い質量分析計で分析する方法を検討した。市販の工業用圧縮酸素中には窒素: 0.02~0.2%, アルゴン 0.01~0.4% が検出された。なお本法による窒素, アルゴンの定量下限は 5 ppm である。

1 緒 言

質量分析法は微量試料で全成分を高感度で短時間に分析できるので、広い分野で利用されている。スパーク法による金属の分析、加熱蒸発・電子衝撃法による固体有

機化合物の分析および構造解析などと急速な進歩をしてきた。このような複雑なイオン化機構、あるいは複雑なスペクトルを示すこれらの金属および有機化合物の質量分析にはまだ解明されていない現象が多いが、単純なスペクトルを示し、そのイオン化機構も簡単だと考えられている無機ガスの質量分析においてもまだ残された問題が多い。

酸素は分子量 32 で、電子衝撃によって生成するイオ

* 現在: 八幡製鉄(株)東京研究所: 神奈川県川崎市市井田

** 東京都立大学工学部: 東京都世田谷区深沢町

ンとしては $^{18}\text{O}_2^+$ ($M/e=36$), $^{18}\text{O}^{17}\text{O}^+$ ($M/e=35$), $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^+$ ($M/e=34$), $^{17}\text{O}^{16}\text{O}^+$ ($M/e=33$), $^{16}\text{O}_2^+$ ($M/e=32$), $^{18}\text{O}^+$ ($M/e=18$), $^{17}\text{O}^+$ ($M/e=17$), $^{16}\text{O}^+$ ($M/e=16$) などが考えられるが, 測定された質量スペクトル上には, これら以外に $M/e=44$, 29, 28, 14, 12 にもピークが観察される. また酸素の感度およびパタン係数の再現性はほかの物質よりもわるい. そこでこれらの現象について検討するとともに, 化学的分析法では困難な酸素中の微量不純物の定量分析について検討した.

2 酸素の質量スペクトル

2.1 標準酸素および質量分析計

2.1.1 標準酸素 標準試料としての酸素を得るには, (1) 空気液化法, (2) 水の電気分解, (3) 化学反応の利用などの方法があるが, (2) の方法によるものが最も純度が高く, 実験室で容易に製造できるので, 主としてこれを使用して, 質量スペクトルの検討を行なった. この電解酸素の純度は後述する金属銅吸収-質量分析法によれば 99.99% であった. なお, 空気液化法によって製造されている工業用圧縮酸素の純度についてはあとで詳しく述べる.

2.1.2 質量分析計 本実験に使用した装置は東京大学工学部総合試験所に設置してある CEC 21-103A 型質量分析計で, 測定条件は次のとおりである.

電子電流: 95 μA および 10.5 μA

電子加速電圧: 90V および 70V

イオン加速電圧: $M/e=32 \rightarrow 1300\text{V}$,

$M/e=28 \rightarrow 1500\text{V}$

走査方式: 電気走査

試料圧測定: マイクロマンメーター (隔膜型)

イオン源温度: $250 \pm 0.25^\circ\text{C}$

2.2 酸素の質量スペクトル

酸素を測定して得られる質量スペクトルを Fig. 1 に模式的に図示した. このスペクトルの中で $M/e=12$, 14, 28, 29, 44 のピークは前述したように酸素自身に基づくものでなく, 二次的に生成したものと考えられるが, これらの成因および挙動について検討した結果を次に述べる.

2.2.1 $M/e=28$ のピークについて $M/e=28$ のピークに導入された酸素が関与しているとすれば, 一酸化炭素の二次的生成が考えられる.

Bleas¹⁾ はバックグラウンドの $M/e=28$ のピークは, 分析系内に残留している水の分子がフィラメントに衝突し, 水の酸素原子と炭化物を形成しているフィラメント

Fig. 1 Mass spectrum of oxygen

中の炭素原子とが反応して生成した一酸化炭素によるものと報告している. もしそうであるとすれば酸素を導入したときも同じ反応が起こり, フィラメント中に炭素が多ければ一酸化炭素の生成も多くなることが考えられる. そこでこれを確認するために, タングステンフィラメントのブテンによる炭化処理の前後に酸素を測定し, そのパタン係数を比較した. その結果, Table I に示すように, $M/e=28$ のパタン係数は処理前に比べ, 処理後は 1.6 倍も増加し, フィラメント中の炭素が寄与していることが認められた. また一酸化炭素の他の生成箇所としてイオン源を加熱するヒーターが考えられる. それを確かめるためにヒーター電流を増減してヒーター自身の温度の高低の状態で測定したところ, Table I に示すように処理前はほとんど差がないが, 処理後は高温で大きい増加を示している. Crable²⁾ はヒーターの影響とともに, イオン源のブロックについて検討し, Table II の結果を得ている. そしてヒーターを切った直後にすでに 62.4% 落ち, ブロックの温度による変化はみられず, 一酸化炭素の大部分はヒーターかあるいはそれに近接した表面で生成すると報告している.

Table I Pattern coefficients of oxygen before and after the treatment of the ion source filament with butenes

M/e	Block temp.			
	<250°C† Before treatment		<250°C† After treatment	
14	0.01	0.01	0.03	0.03
16	18.03	18.08	16.92	17.63
28	2.69	2.81	3.73	4.64
32	100	100	100	100
34	0.40	0.43	0.40	0.39
44	0.07	0.40	0.06	0.37

† Run made at minimum of the heater dial.

Table II Mass spectra of oxygen runs at a series of ion source temperature

Heater	Temp. (°C)	m/e 28
Connected	250	127.7 div.
Disconnected	†	49.8 "
	198	48.5 "
	192	48.4 "
	186	49.8 "

† Run immediately after the disconnection of heater

なお、イオン源以外にフィラメントを使用している箇所として電離真空計があるが、そのフィラメント上でも当然反応が起こっているはずであるが、装置のつごうでその検討はできなかった。

また、 $M/e=28$ と 14 のピークの比が一酸化炭素のそれとほとんど同じであることから、酸素導入により一酸化炭素が生成したと考えられる。また、 $M/e=28$ のピークの高さが Fig. 2 のように酸素の試料圧に比例することも同様のことを示唆する。なお $M/e=12$ は一酸化炭素の断片イオンによるものであろう。

Fig. 2 Peak height vs. oxygen pressure

M/e— a: 32, b: 28, c: 16, d: 44

2.2.2 $M/e=44$ のピークについて $M/e=44$ のピークも $M/e=28$ と同様に酸素のスペクトル中にあらわれる。酸素中に二酸化炭素が不純物として存在していることも考えられるが、酸素の導入により装置内で生成した一酸化炭素がさらに酸化されて二酸化炭素になる可能性はじゅうぶんにある。そこで酸素中の二酸化炭素の影響を除去するために試料を液体酸素で冷却し、冷却時間による $M/e=44$ のピークの高さの変化を観察したところ、Table III 左の結果を得た。50 分冷却したときの

Table III Variation of $M/e=44$ peak height on the samples cooled by liquid oxygen

Pure oxygen			Argon+carbon dioxide		
Time (min)	Peak height of $M/e=44$ (div.)	CO_2 † (%)	Time (min)	Peak height of $M/e=44$ (div.)	CO_2 † (%)
0	19.4	0.15	0	1814	7.46
"	17.0	0.13	15	0.1	0.000 ₅
15	13.7	0.10	30	0.2	0.000 ₉
"	15.3	0.12	45	0.4	0.001 ₆
50	15.2	0.12			
"	14.9	0.12			
Sample pressure 30 μ Hg			50 μ Hg		

† Calculated from peak height of $M/e=44$ assumed to be carbon dioxide.

ピークの高さは約 0.12% の二酸化炭素に相当する。この場合、液体酸素の温度 (-183°C) における二酸化炭素の蒸気圧を考慮しなければならないが、アルゴンに二酸化炭素を混合し、液体酸素で冷却したところ、Table III の右のように二酸化炭素はほとんど完全に除去された。このことから酸素のスペクトルにあらわれる $M/e=44$ のピークは $M/e=28$ と同様に酸素の導入により装置内で生成された二酸化炭素によるものと思われる。

試料導入後 1 分でピークの高さは一定になるのが普通であるが、酸素スペクトルの $M/e=44$ のピークは導入後徐々に増加し、約 3 分後に導入直後の高さの約 2 倍になり、一定となる。このような現象は亜硫酸ガス、メチルメタアクリル酸などのような吸着性ガスにみられるが、ほかのガスにはほとんどみられず、アルゴンに二酸化炭素を混合した場合でも 1 分以内に $M/e=44$ のピークは最大となる。酸素の $M/e=44$ の場合は吸着性によるものでなく、反応による二酸化炭素の生成が定常状態になるのに約 3 分を要するためと考えられる。

熱電子放射効率がよく、炭化処理を必要としないレニウムがイオン源のフィラメントとして最近多く用いられているが、フィラメントが新しい場合には $M/e=28$ のパタン係数はタンゲステンフィラメントの未炭化処理の場合とほぼ同じで、使用期間が長くなるにしたがって大きくなっていく傾向がある。本装置では電離真空計のフィラメントがタンゲステンであるため、レニウムフィラメントのみの挙動を詳しく調べることはできなかった。

2.3 パタン係数および感度

パタン係数の変動について検討したところ、Table IV のようになり、1 日内のくりかえし測定ではそれほど再現性はわるくないが、経日変動はほかの物質に比較して非常にわるい。これは酸素測定前に他試料を測定した

Table IV Reproducibility of pattern coefficients of oxygen

M/e	Day to day†			In one day††		
	Patt. coef.(average)	Standard deviation	Relative st'd div.(%)	Patt. coef.(average)	Standard deviation	Relative st'd div.(%)
14	0.05	0.01 ₃	26.0	0.05	0.00 ₄	8.0
16	18.79	0.46	2.45	19.52	0.05 ₂	0.27
28	5.21	0.07 ₁	1.37	5.16	0.02 ₄	0.47
32	100			100		
44	0.27	0.01 ₁	4.07	0.27	0.00 ₄	1.48

† Measured three times in every five days

†† Measured five times

か, 測定しなかったか, またそのときの測定試料の種類などによって, フィラメントの表面状態が異なるためと考えられる。

感度についても, Table V のような結果が得られ, ほかの物質に比較し再現性がわるい。これもパタン係数の場合と同様なことが考えられる。

Table V Reproducibility of sensitivities

Gases	M/e	Sensitivity (div./ μ)	Standard deviation	Relative st'd div. (%)	Period (days)
Oxygen	32	305.7	6.50	2.13	5
	32	297.7	1.14	0.38	1
n-Butane	43	528.0	6.50	1.23	3
	43	535.4	3.7	0.69	1
Nitrogen	28	434.1	4.2	0.97	3
Hydrogen	2	245.1	4.9	1.99	3

3 酸素中微量不純物の分析

酸素の純度検定法としては, 酸素を銅アンモニア溶液に吸収させ, 未吸収のガス量を測定する JIS 法(K1101-1958) があるが, 不純物の個々の成分を知ることは不可能であり, 高純度の場合は分析困難である。通常の無機ガスならば質量分析法によって微量成分の分析が可能であるが, 酸素の質量スペクトルには前述のように装置内で生成したイオンのピークがあらわれ, 微量の定量分析が困難な成分もある。たとえばアルゴン, 水素のようにスペクトルが酸素のスペクトルと重ならない成分は試料の直接測定によって, 10~20 ppm まで分析可能であるが, 窒素は $M/e=28$ が酸素スペクトルのそれと重なり, 酸素のパタン係数の再現性がわるいのと, バックグラウンドの存在のため 0.2% 以下では精度が非常にわるい。そこで主成分の酸素を除去し, 残留ガスをヘリウム内標準で分析する方法を試みた。

3.1 酸素吸収装置

試作した酸素吸収装置の系統図を Fig. 3 に示す。装置はから試験値の点で, 真空度が 10^{-4} mmHg 以上が

Fig. 3 A schematic diagram of absorption apparatus of oxygen

a: Sample tube, b: Electric furnace (700°C), c: Silica tube (O. D. 30mm, L. 300mm), d: 3 way cock, e: Vent, f: Collecting tube for M. S., g: Metallic copper (40g), h: To rotary pump, i: Mercury diffusion pump, j: Töpler pump

必要なので排気に水銀拡散ポンプを用いた。

酸素の吸収剤としては, 吸収が完全で迅速であること, 吸収剤がほかのガスを発生しないこと, ほかのガスが共存していても吸収作用が阻害されないこと, また保存中分解しないことなどの性質を備えていることが要求されるが, 一般にアルカリ性没食子酸溶液³⁾⁴⁾, チオ硫酸ナトリウム溶液³⁾⁴⁾, 銅アンモニア溶液³⁾⁵⁾ などの液体および黄リン³⁾⁴⁾ などの固体が用いられている。しかし前者は溶液のため真空系内での使用は不可能であり, また黄リンは水分の共存が必要であり, 50% 以上の酸素分圧では直接吸収しないなどの難点がある。そこで本実験では金属銅を用いることにした。銅は酸化銅(メルク社製, 線状) 50 g を石英反応管中で水素で還元したものをを用いた。

酸素の試料びんとしては Fig. 4 (a) に示す大容積部 (300 ml) と小容積部 (3 ml) からなるものを用いた。大容積部に酸素をほぼ常圧で採取し, 小容積部に内標準のヘリウムを約 10 mmHg の圧力で入れた。検量線, その他のために窒素の配合試料を必要とする場合は, 小容積部に窒素を一定量とり, ヘリウムは Fig. 4 (b) の

Fig. 4 Sample tubes

- (a) For the helium internal standard method
(b) For the synthetic mixture

平行管の一方に入れて、両者を連結して装置へ取り付けた。試料びんの各部の容積はあらかじめ水あるいは水銀を用いて正確に求めておく。吸収後の残留ガスはテブラーポンプで 50~100 ml の捕集びんに捕集し、質量分析計で測定する。

3・2 吸収温度

酸素に対する金属銅の吸収能力、吸収速度は温度によって異なるので、その最適温度を見いだす必要がある。そこで吸収時間を 12 分とし、反応管温度を一定に保ち (300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C の各温度)、酸素を 300 ml ずつ、次々に送りこみ、各 300 ml ごとに未吸収の酸素量を測定して吸収能力を検討した。その結果を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 から明らかなように 800°C における吸収量が最も大きい。反応後の酸化銅の色を観察すると、黒っぽい色を呈している。これは酸素と反応していったん形成された酸化第一銅が、高温減圧のため分解し酸化第二銅に変化したためと思われる。酸化第一銅の分解温度は 1026°C であるが、酸化第一銅を 800°C に加熱し、じゅうぶん排気したあとの残留ガス中に酸素が検出されることから、800°C ですでに分解が起こっていることが推定できる。また 800°C では銅表面が一部溶解し、吸収剤同士および反応管への融着が起こり好ましくない。

600°C においても時間を長くすれば吸収量は増すが、12 分では 600 ml しか吸収せず、能率がわるい。

Fig. 5 Absorption of oxygen by metallic copper

Amount of Cu : 40g

a : 300°C, 400°C, b : 500°C, 600°C, c : 700°C, d : 800°C

700°C では 800°C よりわずかに吸収能力が低い、分解、融着が起こらないので、実験条件として 700°C を選んだ。もちろん銅量を増せば、700°C 以下でもじゅうぶん吸収は行なわれる。

反応後の酸化銅は水素によって還元した。水素を約 300 ml/min で流し、炉温を 300~400°C に上げれば約 5 分で還元は終了する。その後さらに温度を 600°C に 30 分保ち、生成した水を除去する。ついで、水、水素、窒素などのから試験値を小さくするため 700°C で 2 時間排気する。そのときのから試験値は窒素 : 0.005 ml, 水素, 水, 炭酸ガスはそれぞれ 0.1 ml 程度であった。

3・3 分析方法

試料酸素および内標準ヘリウムを試料びんの大容積部、小容積部にそれぞれ正確にはかりとり、酸素吸収装置 (真空度 : 10^{-4} ~ 10^{-5} mmHg, 反応管温度 : 700°C) に取り付け、接続部の空気を排気したのち、コックをあける。約 12 分間吸収を行なわせたのち、残留ガスをテブラーポンプで捕集用試料びんに捕集する。捕集したガスは常法に従い質量分析計で測定する。

得られた質量スペクトルから $M/e=4$ (He), $M/e=28$ (N_2 : もし酸素、二酸化炭素が存在すれば $M/e=32$ および 44 のピークの高さから、おのおののバタン係数を用いて $M/e=28$ への寄与分を差し引く), $M/e=40$ (Ar) およびその他不純物のピークの高さを読みとり次式に従って計算する。

$$\text{不純物 (\%)} = \frac{V_s \times \frac{P_i}{P_s} \times \frac{S_s}{S_i}}{V_0} \times 100$$

ここで、 V_0 : 試料酸素量 (ml)

V_s : 内標準ヘリウム量 (ml)

P_s : $M/e=4$ (He) のピークの高さ (div.)

P_i : 不純物のピーク (N_2 : $M/e=28$, Ar: $M/e=40$ など) の高さ (div.)

S_s : ヘリウムの $M/e=4$ の感度 (div./ μ Hg)

S_i : 不純物のそれぞれのピークの感度 (div./ μ Hg)

3.4 実験結果

3.4.1 窒素の回収率 前述のような条件で 0.01~0.3% の窒素を含む配合試料につき, その回収率を検討したところ, Table VI の結果が得られた. 0.038 ml を除いてはほぼ完全に回収され, ほとんど損失は認められない. 微量の場合の大きい誤差は配合時の計量の誤差によるものと思われる.

Table VI Recovery of nitrogen from synthetic mixtures

Oxygen(ml)	Nitrogen			Recovery (%)
	Added(ml)	Found(ml)	Difference(ml)	
294.9	0.037	0.039	+0.021	155
307.6	0.116	0.125	+0.009	108
293.9	0.277	0.289	+0.012	104
295.1	0.642	0.611	-0.031	95
308.9	1.048	1.038	-0.010	99

3.4.2 工業用圧縮酸素の分析結果 工業用の圧縮酸素の純度は JIS K 1101 で 99.5% 以上と規定されているが, この酸素を本法で分析したところ, Table VII の結果が得られた. 不純物としては窒素以外にアルゴンが含まれていた.

Table VII Determination of impurities in commercial compressed oxygen

Sample	Mass spectrometer		Absorption method O ₂ (%)
	N ₂ (%)	Ar (%)	
A	0.134	0.0065	
	0.134	0.0064	
	0.134	0.0065	
B	0.053	0.020	
C	0.050	0.113	99.7
	0.052	0.109	
D	0.021	0.390	99.5
E	0.150	0.180	99.7

3 回くりかえしの分析値もよく一致し, 再現性はよい. また銅アンモニア吸収法の結果と比較してみると, 割合よく一致している. 純度の高い場合に差がみられるものがあるが, これは吸収法での吸収不完全のためと考えられる.

4 結 論

酸素の電子衝撃法による質量スペクトルには酸素自身から生ずるイオン以外に $M/e=12, 14, 28, 44$ などにピークが観察されるが, これらは装置に導入された酸素とイオン源および電離真空計のフィラメント中の炭素とが反応して生成した一酸化炭素および二酸化炭素によることを確かめた. また感度, パタン係数の再現性もほかのガスに比較してわるい.

一般に高純度ガス中の微量不純物は質量分析法によって容易に分析できるが, 酸素の質量分析には上述のような現象があり, 不純物のスペクトルが酸素のそれと重なり, 微量不純物は試料の前処理なしに, 直接測定しては分析できない場合がある. そこで 700°C に加熱した金属銅によって酸素を吸収除去し, その残留ガスをヘリウムの内標準によって, 質量分析法で分析する方法を試みたが, 窒素の回収率もよく, 再現性もよかった. 市販の工業用圧縮酸素中の不純物は主として窒素, アルゴンでそれぞれ 0.02~0.2%, 0.01~0.4% であった. なお, 本法による窒素およびアルゴンの定量下限は 5 ppm である.

(昭和35年4月, 日本化学会第13年会において発表)

文 献

- 1) J. Blears, *et al.*: Unpublished communication to G. P. Barnard.
- 2) G. F. Crable, N. F. Kerr: *Anal. Chem.*, **29**, 1281 (1957).
- 3) 松井明夫: “瓦斯分析法”, p. 174 (1946), (丸善).
- 4) P. W. Mullen: “Modern Gas Analysis”, p. 127 (1955), (Interscience Publishers Inc., N. Y.).
- 5) JIS K 1101 (1955).

☆

Mass spectrometric analysis of impurities in oxygen. Naoharu YAMAGUCHI* and Shun ARAKI**
(*Present address, Tokyo Research Institute of Yawata Iron & Steel Co., Ida, Kawasaki-shi; **Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, Setagaya-ku, Tokyo)

In the mass spectrum of pure oxygen, peaks which do not belong to those based on oxygen itself were observed at $M/e=12, 14, 28$ and 44. These peaks were believed to be attributed to carbon monoxide and carbon dioxide formed by oxygen decarbiding the tungsten filaments in the ion source and ionization vacuum gage.

Because the spectrum of oxygen contributes to the spectra of impurities, it is difficult to determine small amounts of impurities in oxygen by a mass spectrometer without concentrating impurities. Therefore, highly pure oxygen was analyzed by a mass spectrometric

measurement of residual gases after absorption of oxygen with metallic copper (700°C) using helium as the internal standard. Nitrogen, 0.02~0.2%, and argon,

0.01~0.4%, were found in commercial compressed oxygen.

(Received Nov. 4, 1966)

塩化第一スズ還元-ヨウ素滴定法による鉄鋼中ヒ素定量 における酸の種類、その濃度および共存イオンの影響

前川 静弥，加藤 清敏*

強塩酸酸性溶液から塩化第一スズを用いて鉄鋼中のヒ素を金属ヒ素として析出させ、ヨウ素滴定法で分析する際のヒ素の析出率に及ぼす酸の種類やその濃度および共存イオンの影響を検討した。実験は硫酸、リン酸、塩酸などに過酸化水素水を併用する分解法や試料を硝酸で分解し、過塩素酸または硫酸を加えて白煙処理する方法から求め、その結果を考察した。実験の結果、前者は酸濃度および共存イオンの影響は少なく定量条件は有利であるのに対し、後者ではこれらの妨害は大きく、特に過塩素酸を使用し還元温度が高いほど顕著であった。また、塩化第一スズ還元法における定量下限を硫酸-過酸化水素法によって求めたところ 0.005% であった。

1 緒 言

Bettendorf 反応^{1,2)} ($\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} + 3\text{SnCl}_2 = 2\text{As} + 3\text{SnCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$) を利用して鉄鋼中のヒ素を他元素から析出分離し、ヨウ素滴定する方法は古くから試みられ³⁾、これについての報告^{4)~13)} も多く見られる。たとえば、試料を硝酸で分解し、過塩素酸または硫酸を用いて白煙処理し硝酸を完全に除去したのち、ヒ素を還元する方法^{3)~5)}が最も普及されてきたが、同法についてはヒ素析出時の塩酸濃度を高めたり、塩化第一スズの添加量を増加してヒ素の析出率を向上させ^{6)~7)}、かつ 45°C の低温で還元して⁸⁾ チタンの妨害を軽減させるなどのくふうがなされてきた。著者らもその一つとして硫酸と過酸化水素水とを併用する分解法を開拓したが⁹⁾¹⁰⁾、それによってチタンの影響は大幅に減少し、分析所要時間も硝酸分解法の 1/2~1/3 に短縮することができた。これらの方法はいずれも JIS 法¹¹⁾ に定められており、このほか塩酸-過酸化水素水分解法¹²⁾、リン酸-過酸化水素水分解法¹³⁾ (鉄鉱石の分析に適用されている) など知られている。いろいろな鋼種について JIS 法¹¹⁾ とヨウ化ヒ素抽出-モリブデン青吸光度法¹⁴⁾¹⁵⁾ との定量結果を比較したが、炭素鋼やチタンを含まない銑鉄試料ではいずれ

もよく一致した値が得られた。しかし合金鋼において、硝酸-過塩素酸分解法が他方法の値に比較して負のかたよりを与えた。この原因はヒ素析出時の酸の種類やその濃度および共存イオンの影響によるものと判断し検討を加えた。その結果、硝酸分解法はヒ素の析出に多くの不つごうな面がみられたが、過酸化水素水を併用する分解法では定量値の信頼性が高いことが明らかになった。以下その実験経過ならびに結果の考察について記述する。

2 実験結果

2.1 実験要領

以下の実験に用いた分析方法を次に示す。

2.1.1 硝酸分解法 試料 2 g を硝酸 5 ml と過塩素酸あるいは硫酸 (1+1) との混酸で分解し、白煙処理して硝酸を完全に除去する。放冷後塩酸 40 ml および塩化第一スズ溶液 (塩化第一スズの結晶 500 g を塩酸 500 ml に溶解し、金属スズ約 2 g を加える) 30 ml を加え、還流冷却器をつけて 45°C あるいは沸騰している水浴中で 30 分間加熱する。約 1 時間放置したのち、水を加えて約 2 倍量に希釈し、ろ紙 (5 種 B) を用いてろ過し、塩酸 (1+1) で 5 回、次に水で 8 回洗浄する。金属ヒ素は $N/50$ ヨウ素標準溶液の過量を加えて溶解し、炭酸水素ナトリウム 2 g を加え、でん粉溶液 (0.5w/v%) を指示

* 株式会社日本製鋼所室蘭製作所：室蘭市茶津町