2.2 実験

試験管に試料液とチオシアン酸カリウム溶液 (10%) とエチルエーテルを各 5 ml 加え、振とう後静置するとエーテル層が上層に分離した。次にそのエーテル層から 1 滴を取り、あらかじめ硫酸鉄 (III) アンモニウム溶液 (0.1M) を吸収、乾燥させたろ紙上に落とすと赤かっ色を呈した。Table I に実験結果として得られた検出限量と限界濃度を示す。

Table I Detection of acid by thiocyanate

Acid		Limit of detection (μg)	Limit of dilution
Sulfuric acid	H ₂ SO ₄	0.004	1:12,500,000
Boric acid	H ₃ BO ₃	0.95	1:5,300
Acetic acid	CH ₃ CO ₂ H	0.01	1:5,000,000
Oxalic acid	(CO ₂ H) ₂	0.5	1:100,000
Mandelic acid	C ₆ H ₅ CH(OH)CO ₂ H	0.85	1:60,000
Tartaric acid	[CH(OH)CO ₂ H] ₂	1	1:50,000
Gallic acid	C ₆ H ₂ (CO ₂ H)(OH) ₃	0.7	1:70,000
Malonic acid	CH ₂ (CO ₂ H) ₂	1	1:50,000
Succinic acid	HO ₂ CCH ₂ CH ₂ CO ₂ H	1	1:50,000
Salicylic acid	C ₆ H ₄ (OH)(CO ₂ H)	1	1:50,000
Phthalic acid	C ₆ H ₄ (CO ₂ H) ₂	1	1:50,000
Benzoic acid	C ₆ H ₅ CO ₂ H	2	1:25,000
Phenol	C ₆ H ₅ OH	2.2	1:23,000

文 献

- 1) F. Feigl: "Spot Test in Organic Chemistry", p. 117 (1960).
- 2) F. Feigl: *ibid.*, p. 119 (1960).

☆

Detection of acid by thiocyanate. Isamu TSUBAKI and Tsutomu NAKANISHI (Osaka Electro-Communication University, Hatsu-cho, Neyagawa-shi, Osaka-fu)

Thiocyanate is not extractable into ether, benzene etc. from an alkaline solution, but, in an acidic solution, the free thiocyanic acid is readily extracted into organic solvents. The formation of red complex of this extracted thiocyanic acid with ferric iron was applied to the detection of acidic compounds as follows.

Potassium thiocyanate (10%) solution and ether were added to a sample solution in a test tube. The mixture was shaken and allowed to stand for separating the two layers. A drop was drawn from the ether layer and put on a dried filter paper impregnated with ferric ammonium alum. The appearance of a brown spot indicated the acid substance.

(Received Sept. 27, 1969)

吸光光度法による硫化鉍中の ビスマスの定量

矢口 公彦, 兼 子 潤*

(1969 年 11 月 22 日受理)

1 緒 言

最近になって硫化鉍中の微量のビスマスの定量を行なう機会が多くなった。鉍石中のビスマスの定量は JIS¹⁾では重量法および容量法が規定されているが、微量の分析法としては適当でない。微量のビスマスの定量法にはヨウ化ビスマス^{2)~4)}やジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDTC)^{5)~7)}による吸光光度法などがある。前者は通常ビスマスを他金属から分離する操作が必要なため複雑であるので著者らは DDTC による吸光光度法を検討した。実験の結果、クエン酸アンモニウム、EDTA、シアン化カリウムおよび亜硫酸ナトリウムをマスキング剤として用いてもなお多量の鉄および鉛が妨害することが明らかとなった。よって、DDTC-四塩化炭素抽出法の併用を試みたところ満足する結果を得たので報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

(1) ビスマス、銅、亜鉛、鉄、および鉛の標準溶液：すべて金属 (99.9%) を鉍酸に溶解して原液とし、使用の際は適宜うすめて用いた。

(2) DDTC 溶液 (0.2%)：特級ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを使用のつど水に溶かす。

(3) その他の試薬は 1 級品をそのまま用いた。

2.2 装 置

(1) 分光光度計：日立 EPU2 型 セル 10 mm.

(2) けい光 X 線装置：理学電機製けい光 X 線装置 (高圧発生部 D-6C, 分光系本体 KG-3, 記録計 ECP-Ts)。

3 実験結果

3.1 通常の DDTC 法について

DDTC 法⁶⁾は通常次のように行なわれている。試料を分解し、これにクエン酸アンモニウム溶液および EDTA 溶液を加えたのち、アンモニア水を加えてアル

* 日本鉍業株式会社日立鉍業所：茨城県日立市宮田町

カリ性とし、次にシアン化カリウム溶液および DDTC 溶液を加え、四塩化炭素で抽出して吸光度を測定する。この方法で銅、亜鉛、鉛および硫化鉄のそれぞれの浮選精鉱を分析した。また同じ試料をけい光 X 線装置を用いて定性分析を行なった。その結果は鉛および硫化鉄の浮選精鉱はけい光 X 線による定性分析ではビスマスが検出されないにもかかわらず吸光度分析法では異常に高い値を示した。

3.2 妨害元素の検討

3.2.1 銅、亜鉛、鉄および鉛の影響 DDTC 法⁶⁾によると、ある種の試料は異常に高い結果を示したので妨害元素の検討を行なった。

銅、亜鉛、鉄および鉛の標準溶液を Table I に示すようにとり、これにビスマス 100 μg を加えて 3.1 の方法でビスマスを定量した。その結果は Table I に示したように銅および亜鉛は影響はないが、鉄と鉛は著しく妨害することがわかった。

Table I Effect of Cu, Zn, Fe and Pb

Element	Element added (mg)	Bi found (μg)
Cu ²⁺	30	100.0, 99.5
Zn ²⁺	50	99.0, 101.0
Fe ³⁺	50	790.0, 680.0
Pb ²⁺	50	138.0, 150.0

Bi added: 100 μg

3.2.2 マスキング剤に対する 亜硫酸ナトリウムの併用の効果 妨害イオンのマスキング剤としてはクエン酸アンモニウム、EDTA、およびシアン化カリウムが用いられるが、これに亜硫酸ナトリウムの併用を試みた。その結果は Table II に示すとおりで、鉄および鉛の影響を軽減することはできたが不完全であった。しかし、亜硫酸ナトリウムの効果も大きいので、以後の実験では

Table II Effect of addition of Na₂SO₃

Bi added (μg)	Na ₂ SO ₃ (15%) (ml)	Fe added (mg)	Pb added (mg)	Cu added (mg)	Zn added (mg)	Bi found (μg)
20	—	—	—	—	—	20.1
"	5	—	—	—	—	20.0
50	—	—	—	—	—	49.8
"	5	—	—	—	—	50.2
100	—	—	—	—	—	100.0
"	5	—	—	—	—	99.8
"	"	50	—	—	—	116.7
"	"	—	50	—	—	127.0
"	"	—	—	30	—	100.2
"	"	—	—	—	50	99.8

これらのマスキング剤を併用することにした。

3.2.3 鉄および鉛の妨害の除去について

鉄の妨害の除去方法としては酢酸ブチル法⁹⁾あるいは MIBK 法⁹⁾が知られているが、これらの方法では鉛の妨害を除くことはできない。著者らは最初に DDTC-四塩化炭素で抽出して、ビスマスを大部分の鉄、鉛およびその他の妨害元素から分離し、抽出した有機相は鉱酸で分解し、ふたたび DDTC-四塩化炭素で抽出することにした。まず最初の抽出での鉄および鉛の残存量を実験により確かめた。

ビスマス 500 μg を取り、これに鉄および鉛をそれぞれ 50 mg 加え、DDTC 法で抽出し、これに硝酸および硫酸を加えて蒸発乾固する。これから鉄はジピリジル吸光光度法で、鉛はポーラログラフ法で定量した。その結果を Table III に示す。この結果は日を変えて 4 回行なったものであるが、1 回の DDTC-四塩化炭素の抽出によりビスマスとともに抽出される鉄は 0.02~0.03 mg および鉛は 1~2 mg にすぎない。

Table III The amount of Fe and Pb extracted accompanying with Bi by first stage extraction

Element	Element added (mg)	Found (mg)
Fe ³⁺	50	0.025, 0.023, 0.027, 0.023
Pb ²⁺	50	1.81, 1.33, 1.19, 1.94

3.2.4 鉄および鉛の許容限界について

ビスマス 500 μg をとり、これに鉄および鉛 1~5 mg を加え、3.2.2 の方法でビスマスを定量した。結果は Table IV に示すとおりで鉄および鉛いずれも 3 mg までの共存は影響がない。

Table IV Interference from Fe and Pb with the determination of Bi

Element	Element added (mg)	Bi found (μg)	Bi recovered (%)
Fe ³⁺	1	498	99.6
	2	502	100.4
	3	500	100.0
	4	505	101.0
	5	510	102.0
Pb ²⁺	1	500	100.0
	2	500	100.0
	3	503	100.6
	4	509	101.8
	5	525	105.0

Bi added: 500 μg

4 分析方法

試料 1 g をビーカーにはかりとり、希王水 (HNO₃ 1 +

HCl 3-H₂O 3) 50 ml を加えて加熱分解する。放冷後クエン酸アンモニウム溶液 (25%) 20 ml を加えて可溶性塩類を溶解し、メスフラスコ (100 ml) に移し入れ、水を標線まで加えて振り混ぜる。乾燥濾紙を用いてこし分け、濾液より 2~10 ml を正確に分液漏斗 (100 ml) に分取する。これに EDTA (6%) 10 ml, フェノールフタレイン溶液 (1%) 1 滴を加えアンモニア水で中和する。シアン化カリウム溶液 (20%) 20 ml, 次に亜硫酸ナトリウム溶液 (15%) 5 ml を加え水で約 70 ml にうすめる。DDTC 溶液 (0.2%) 5 ml を加え、四塩化炭素 10 ml を加えて約 1 分間振り混ぜ抽出する。四塩化炭素相はもとのビーカーにとり、水相に四塩化炭素 5 ml を加えて洗浄し、四塩化炭素相は前の四塩化炭素溶液に合する。硝酸 (1+1) 20 ml, 硫酸 (1+3) 5 ml を加え加熱して乾固する。放冷後塩酸 (1+1) 5 ml およびクエン酸アンモニウム溶液 (25%) 5 ml を加えて加熱溶解する。放冷後分液漏斗に移し入れ、EDTA (6%) 10 ml を加え、以下前記同様に操作して四塩化炭素相を分離し、366 m μ の吸光度を測定する。定量範囲は 0.5~15 μ g/ml CCl₄ である。

5 実際試料の分析

実際試料およびこれにビスマスを追加し、4 の分析方法でビスマスを定量した。その結果は Table V に示すようにほぼ満足できる定量値が得られた。

Table V Results of analysis of sulfide ore

Sample	Bi added (μ g)	Bi found (μ g)	Bi recovered (%)	Bi (%)
A metal mine Cu conc.	—	8, 9 109, 108	101, 100	0.008
A metal mine Zn conc.	—	7, 7 108, 108	101, 101	0.007
A metal mine S conc.	—	12, 12 113, 111	101, 99	0.012
B metal mine Cu conc.	—	178, 180 278, 280	99, 101	0.179
C metal mine ore	—	33		0.033
D metal mine ore	—	21		0.021

6 結 言

DDTC 法による硫化鉱中のビスマスの定量を検討し

たが、その結果多量の鉄および鉛が妨害することがわかった。この影響を除くため、常法^{6,7)}に従って DDTC-四塩化炭素で 2 回抽出すれば正確な分析値が得られた。なお DDTC 法を行なう際のマスキング剤としてクエン酸アンモニウム、EDTA、およびシアン化カリウムを用いているが⁸⁾、これに亜硫酸ナトリウムを併用すると、よりよいマスキング効果があることがわかった。

文 献

- 1) JIS M 8133 (1961).
- 2) JIS M 1101 (1961).
- 3) 後藤秀弘, 鈴木節子: 日化, **74**, 142 (1953).
- 4) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3 Ed., p. 338 (1965).
- 5) JIS H 1181 (1964).
- 6) 宮本益夫: 本誌, **10**, 317 (1961).
- 7) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3 Ed., p. 338 (1965).
- 8) 前川静弥, 米山善夫, 藤森英一: 本誌, **10**, 345 (1961).
- 9) 前川静弥, 米山善夫, 千葉和郎: 同上, **16**, 488 (1967).

☆

Spectrophotometric determination of bismuth in sulfide ore by DDTC extraction method.
Kimihiko YAGUCHI and Jun KANEKO (Hitachi Smelter & Refinery, Nippon Mining Co. Ltd., Miyata-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken)

The content of Bi in sulfide ore is determined by two stage extraction with sodium diethyl-dithiocarbamate and carbon tetrachloride (Na-DDTC-CCl₄).

The ordinary method, which extracts Bi by Na-DDTC-CCl₄ from a basic solution of sample containing NH₄-citrate, EDTA and KCN, gives a large positive error owing to the co-existence of Fe³⁺ and Pb²⁺. But the extracted amount of Fe and Pb accompanying with Bi is so small that the second Na-DDTC-CCl₄ extraction for the solution obtained by decomposition of the first extract with HNO₃-H₂SO₄ gives an accurate result. Sodium sulfite is added to the sample solution together with other masking agents because it is effective for suppressing the influence of Fe³⁺.

The relation of the absorbance at 366 m μ and the amount of Bi is linear within the range of 0.5~15 μ g Bi/ml CCl₄. Accurate results are obtained for 0.00n% Bi.

(Received Nov. 22, 1969)