得られた発色溶液の吸光度を測定する。なお、検量線作成に際しては、上記のフッ化ナトリウム溶液及びシアン化カリウム溶液の各々所定量を添加した。又、実試料から抽出分離した後、希塩酸溶液中に回収された Fe に随伴する Zn 量は $3\mu\text{g}$ 以下 (AAS による) であったこと、及び添加した Fe(III) の回収率が 98% 以上であったことなどから、用いた前処理操作は適切であると考えられる。

3・10・2 分析例 実試料の定量値は Table 1 に見られるように AAS¹³⁾、又は 1,10-フェナントロリン吸光度法¹³⁾によるそれとはほぼ一致する良好な結果を示した。なお、本法では実試料 0.5 g の採取により、0.0002% 以上の Fe が定量可能である。

(1987 年 7 月, 第 24 回化学関連支部合同九州大会において一部発表)

文 献

- 1) K. Morishige : *Anal. Chim. Acta*, **72**, 295 (1974).
- 2) K. Morishige : *Anal. Chim. Acta*, **73**, 245 (1974).
- 3) 出口正一, 難波克之, 森重清利, 奥村逸男: 分析化学, **29**, 91 (1980).
- 4) 出口正一, 和田和人, 森重清利, 奥村逸男, 山口研二: 分析化学, **33**, 223 (1984).
- 5) 善木道雄, 堀 和子, 榎木記子: 分析化学, **27**, 570 (1978).
- 6) 善木道雄, 岩城勝二: 分析化学, **28**, 710 (1979).
- 7) M. Zenki, K. Hori : *Okayama Rika Daigaku Kiyō*, **16**, 101 (1980).
- 8) 出口正一, 菊地祥泰, 森重清利: 広島大学工学部研究報告, **32**, 41 (1983).
- 9) 出口正一, 戎屋典次, 森重清利: 分析化学, **33**, 678 (1984).
- 10) 出口正一, 久保賢司, 森重清利: 第 22 回化学関連支部合同九州大会講演予稿集, p. 36 (1985).
- 11) 出口正一, 平林由起, 森重清利, 奥村逸男, 山口研二, 福原啓聡: 広島大学工学部研究報告, **35**, 87 (1986).
- 12) 無機応用比色分析編集委員会編: “無機応用比色分析”, 2 巻, p. 316 (1974), (共立出版).
- 13) JIS H 1111, 亜鉛地金分析方法 (1975).

☆

Spectrophotometric determination of iron(III) with 2-hydroxy-5-sulfoaniline-*N*-salicylidene and Zephiramine. Masakazu DEGUCHI, Hiroshi ICHIOKA*, Kiyotoshi MORISHIGE**, Itsuo OKUMURA, Kenji YAMAGUCHI and Keiso FUKUHARA*** (*Faculty of Engineering, Hiroshima University, Shitami, Saijo-cho, Higashihiroshima-shi, Hiroshima 724; **Faculty of Science and Technology, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka 577; ***Hiroshima Municipal Industrial Technology Center, 3-8-24, Senda-machi, Naka-ku, Hiroshima-shi, Hiroshima 730)

Iron(III) reacts quantitatively with 2-hydroxy-5-

sulfoaniline-*N*-salicylidene (HSS) to form a yellow complex in the presence of zephiramine at pH 4.0~5.2. The complex in an aqueous solution has an absorption maximum at 406 nm and the absorbance is stable for at least 24 h. The analytical procedure is as follows: To a sample solution containing less than 40 μg of iron (III), were added 5 ml of buffer solution (0.5 M CH_3COOH -0.5 M CH_3COONa), 3 ml of 0.5 w/v% zephiramine solution and 2 ml of 0.3 w/v% HSS solution in DMF. Then the mixture was diluted to 25 ml with water (the final pH: 4.7±0.1). After 30 min, the absorbance was measured at 406 nm against the reagent blank. The calibration curve was linear up to 40 μg of iron(III) in 25 ml of the final solution. The relative standard deviation ($n=5$) on the absorbance for 30 μg of iron(III) was 0.48%. The apparent molar absorptivity at 406 nm was $2.42 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The molar ratio of iron (III) to HSS in the complex was estimated to be 1:2 by the continuous variation method. Aluminum(III), gallium(III) and copper(II) interfered seriously. The proposed method was applicable to the determination of iron in high purity zinc with satisfactory results, where the iron had been separated from interfering elements by extracting with isopropylether before the determination.

(Received June 1, 1987)

Keyword phrases

spectrophotometric determination of Fe (III) with 2-hydroxy-5-sulfoaniline-*N*-salicylidene and zephiramine; spectrophotometric determination of Fe in high purity Zn; separation of Fe(III) by isopropylether extraction.

電界シールド型チャンバーによるヒ素

酸化物の定量のための低温灰化

真野孝子, 村端紀代子, 大村有美子,

中司真二, 穂積啓一郎*

(1987 年 6 月 13 日受理)

1 緒 言

酸素プラズマによる有機物質の低温灰化¹⁾²⁾は緩やかな条件で行われるため、一般に無機元素の回収率は高いとされている。しかし、先に塩化ナトリウムのほか各種ハ

* 京都薬科大学: 607 京都府京都市山科区御陵中内町 5

ロゲン塩を含ませたセルロースパウダーに応用したところ、ハロゲン塩類の定量値は低い値を得、又、同塩類の一部がハロゲン酸塩に変換していることを見いだした³⁾⁴⁾。

このように、通常のプラズマチャンバーの放電域における低温灰化において、無機元素の揮散を起こす原因としては、原子状酸素の化学作用以外に高速電子やイオン衝撃のエネルギーが作用しているとも考えられたので、放電域を独立させた電界シールド型のチャンバーを作製し、ハロゲン塩 (Br, Cl) を含ませた有機試料の低温灰化を行った結果、ハロゲン塩をほとんど定量的に回収することができた⁵⁾。今回は、医薬品の純度試験や食品、特にひじきや昆布などの海藻類で測定対象となることが多い As について基礎実験を試みたところ、類似のシールド効果が認められた。

2 実 験

2.1 有機試料の灰化

電界シールド型チャンバーを使用した装置は、既報⁵⁾と同じ外径 8 cm、長さ 25 cm のパイレックスガラス製チャンバー内に約 20 メッシュのステンレス鋼製バスケットを入れ、チャンバーの一端にコイルを巻き付けたプラズマ発生部 (外径 4 cm、長さ 10 cm) を取り付け、出力 100 W (13.56 MHz) の高周波を加えながら、ロータリーポンプでチャンバー内を減圧し、一方ボンベからは 10 ml/min の酸素を供給してチャンバー内を 1.5 mmHg に調節した。

灰化試料は、 $2.5 \times 4.5 \times 0.5 \text{ cm}^3$ の大きさのパイレックスガラス製平底ボート上にセルロースパウダー (東洋濾紙製 200~300 メッシュ) を約 200 mg 量り、均等に広げ、この上から計算量のヒ素酸化物水溶液をビュレットで少量ずつ滴下後乾燥を繰り返した試料を灰化試料とした。灰化ボートは、チャンバーのコイル中央部より約 10 cm 離れた地点に位置させ、3 時間低温灰化処理を施した。

2.2 灰化試料のイオンクロマトグラフィー

イオンクロマトアナライザー：横河北辰電機製 IC 100 型

分離カラム：陰イオン分離用カラム SAX 1 (横河北辰電機製) $4.6 \phi \times 250 \text{ mm}$

サブレッサーカラム：陽イオン交換膜チューブ系

溶離液：4 mM Na_2CO_3 -4 mM NaHCO_3

除去液：50 mM ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBS)

流量：溶離液，除去液とも 2 ml/min

注入量：100 μl ⁶⁾

3 結果と考察

3.1 As(V) 含有試料の灰化条件と回収率

0.1 M ヒ酸ナトリウム水溶液 2 ml 及び 3 ml {As(V) にしてそれぞれ 15.0 mg, 22.5 mg} を含浸、乾燥させたセルロースパウダーを入れたボートをチャンバーに入れ、灰化処理を行った。処理後、試料を 100 ml の水溶液とし、わずかの固形物を遠心分離した後、水相部を試料溶液として IC に注入した。定量には内標準法を用い、塩化ナトリウムを内標準物質としてクロマトグラムに示される各ピークの高さの相対比を、あらかじめ作成したヒ酸ナトリウム/塩化ナトリウムの検量線によりヒ酸量に換算した。電界シールドをした場合としない場合についてヒ酸塩の回収率を測定した結果を Table 1 に示す。

Table 1 Recovery of arsenate using modified plasma reactor

As(V) in 200 mg cellulose powder	Electrostatic shield	Recovery of arsenate
15.0 (mg)	none	61 (%)
22.5	none	62
15.0	installed	95
15.0	installed†	95
22.5	installed	99
22.5	installed†	97

Ashing condition: 100 W, 3 h. † Ashing time: 4 h

電界シールドをしない場合はヒ酸塩としての回収率は低く、シールド型を用いた灰化では、いずれの As(V) 含量でもほぼ定量的に回収されることが分かった。又、灰分のクロマトグラムにはヒ酸イオンの単一ピークしか認められなかった。なお、比較のためのつぼを用いる高温灰化法を As(V) 15.0 mg の試料に適用したところ、約 30% の低い回収率が得られた。いずれにしても、電界シールド型チャンバーは既報のハロゲン塩と同様、ヒ酸塩の回収にも効果があることが証明された。

3.2 As(III) 含有試料の分析

三価のヒ素酸化物含有試料についても同様の方法で検討した。予試験によれば三価のヒ素酸化物すなわち亜ヒ酸塩は IC において極めて感度が悪く、Table 1 相当量の As ではわずかなピークしか生じず、定量はほとんど不可能であった。かつ、その保持値は As(V) とほとんど同じである。しかし、試みに 0.1 M 亜ヒ酸ナトリウム水溶液 4 ml 及び 5 ml {As(III) にしてそれぞれ

30.0 mg, 37.5 mg} をセルロースパウダーに含浸させた後、電界シールドを用いずに低温灰化を行ったところ、予期せざるの大きさのピークが認められた。このことは酸素プラズマによって As(III) が As(V) に酸化されたことを意味する。As(V) の検量線を用いて測定した As の回収率は Table 2 に示すとおり 70% 以上の値が得られた。一部に As(III) の残存も考えられるが、Table 1 の事例より As の揮散がかなりあったものと想像される。なお、As(V) の生成はマグネシア混液による定性試験でも確認した。

Table 2 Recovery of arsenite as a form of arsenate

As(III) in 200 mg cellulose powder	Electrostatic shield	Recovery as arsenate As(III)→As(V)
30.0 (mg)	none	73
37.5	none	72
30.0	installed	7
37.5	installed	7

一方、電界シールドをしたものでは小さなピークしか得られず、ほとんど As(III) のまま残存しているのではないかと思われた。そこで、灰分中の As(III) を As(V) に MnO_2 を触媒として過酸化水素水で酸化し、全 As の回収率を測定したところほとんど定量的に回収されたため、電界シールドの有効性が確認された。

3.3 低含量の As の回収率

以上の基礎実験では比較的量の多い As を対象として検討を行ってきたが、実試料では一般にその量は極めて微量である。そこで本法により定量できる限界を知るために、五価の As 含量を 1.5 mg, 0.15 mg とし、それぞれシールドをしない場合とした場合について比較検討した。Table 3 にその結果を示す。含有量が低いと、回収率も下がるが、シールド効果はかなり認められる。しかし、0.15 mg ではシールド法を用いても 70% に達しなかった。そこでセルロースパウダーに 400 mg の炭酸アルカリを添加して⁴⁾、回収率の向上を検討したところ、

Table 3 Recovery of arsenate in low concentrations

As(V) added	Electrostatic shield			
	none (%)		installed (%)	
0.15 mg	45	75†	66	75†
1.50 mg	60	73†	85	98†

† Ashed under coexistence of Na_2CO_3

1.5 mg の As の場合はほぼ定量的であったが 0.15 mg では 75% にとどまった。なお、今回の実験は、シールド効果の有無を検討したもので、金属網のメッシュ、材質、形状、装置構造などについては今後検討の余地が多く残されている。

文 献

- 1) J. R. Hollahan, A. T. Bell: "Techniques and Applications of Plasma Chemistry", p. 229 (1974), (John Wiley Inc., New York).
- 2) 穂積啓一郎: "低温プラズマ化学", 化学の領域増刊 111 号, p. 79 (1976), (南江堂).
- 3) 穂積啓一郎, 北村桂介, 西川孝子, 青木京子, 渡辺正彦: 分析化学, **32**, 525 (1983).
- 4) T. Nishikawa, K. Hozumi: *Microchem. J.*, **35**, 201 (1987).
- 5) 西川孝子, 穂積啓一郎: 分析化学, **36**, 412 (1987).
- 6) 武藤義一, 及川紀久雄編: "イオンクロマトグラフィ", p. 17 (1983), (講談社).

☆

Plasma ashing in electrostatically shielded chamber for determination of arsenic oxides.

Takako MANO, Kiyoko MURAHATA, Yumiko OMURA, Shinji CHUSHI and Keiichi Hozumi (Kyoto Pharmaceutical University, 5, Nakauchi-cho, Misasagi, Yamashina-ku, Kyoto-shi, Kyoto 607)

Determination of arsenic oxides after plasma ashing of organic materials encountered with a difficulty, i.e., significantly low recovery of the oxides. A modified plasma apparatus having an electrostatically shielded chamber has been employed to overcome this difficulty: The organic materials were essentially oxidized by atomic oxygen without violent bombardments of energetic electrons and ions moving in the glow discharge region. A known amount of sodium arsenate {15~30 mg As(V)} impregnated in 200 mg cellulose powder was plasma ashed and the ash residue was subjected to an ion chromatography. Nearly quantitative recovery was obtained with the modified apparatus while the recovery was approximately 60% when the electrostatic shield was eliminated. Arsenite ion was practically insensitive to the ion chromatography. However, when the arsenite-containing cellulose powder {40~50 mg As(III)} was plasma ashed without the electrostatic shield, a recovery of about 60% was obtained as the form of arsenate. On the otherhand, when the same arsenite-containing cellulose powder was processed with the electrostatic shield, the recovery of arsenate was only 7%. Further oxidation of the latter ash material with hydrogen peroxide gave the quantitative recovery as the arsenate. Samples containing very low concentration of arsenate yielded somewhat low recoveries even with the use of electrostatic shield, but the recoveries were significantly raised by the addition of sodium carbonate as a fixative.

(Received June 13, 1987)

Keyword phrases

plasma ashing of cellulose powder; plasma asher with electrostatically shielded chamber; ion chromatography for determination of As-containing organic sample; oxidation states of As after plasma ashing of organic sample.

炭酸プロピレン抽出/微分パルス ポーログラフィーによる銅(II) の簡易定量

永長 幸雄^①, 佐藤 演義*

(1987 年 6 月 25 日受理)

1 緒 言

溶媒抽出を組み合わせたポーログラフ分析法では, 試料水溶液中の目的成分を少量の抽出溶媒に濃縮したり, 又マトリックス元素や多量の前放電物質を分離除去することから, 水溶液で行う通常のポーログラフ法より高感度及び高選択的に分析できる点で興味深い^{1)~4)}. しかし, この方法は従来実験操作がやや煩雑になることが欠点であった. これを改善するために, 著者らは先に試料水溶液と炭酸プロピレンの二相に窒素を通じ乳濁させることで溶媒抽出操作を行い, 分相後 3 電極を溶媒相に直接差しこんでポーログラフ定量する方法を考案した⁵⁾. 本法は抽出操作と除酸素を同時に行い得ることから, 簡便な溶媒抽出/ポーログラフ分析法と言える. ここでは, 8-キノリノールを用いる溶媒抽出/ポーログラフィーによる Cu(II) の定量について種々の条件を検討し, 特に環境試料の分析に適用できることが分かったので報告する.

2 試薬と装置

微分パルスポーログラフィーには柳本製 P-1100 型ポーログラフィックアナライザー, 理化電機製 RW-11 型 X-Y レコーダー, 作用電極には滴下水銀電極(DME), 対極には白金線, 参照電極には銀/塩化銀電極を使用した. DME の特性は炭酸プロピレン中開回路の条件下で, 水銀だめの高さが 65.0 cm のとき水銀流出速度は 1.196 mg s^{-1} , 滴下時間は 5.72 s であった.

* 福井大学工学部: 910 福井県福井市文京 3-9-1

pH の測定には東亜電波工業製 HM-5A 型 pH メーターを使用した. 電解セルは本研究のために特別に製作した. その断面図を Fig. 1 に示す.

銅(II) 標準溶液: 和光純薬工業製 AAS 用 (100 ppm) 溶液を適宜精製水で希釈して使用した.

過塩素酸テトラブチルアンモニウム (以下 TBAP と略記) は東京化成工業製のものを使用した.

その他の試薬はすべて市販の特級品をそのまま使用した.

Fig. 1 Polarographic cell

1: nitrogen inlet for extraction and deoxygenation; 2: nitrogen inlet for protection from oxygen; 3, 4: tubes for circulation of water (20 °C)

3 定量操作

電解セルに $15 \mu\text{g}$ 以下の Cu(II) を含む試料溶液を採り, マスキング剤として 0.1 mol dm^{-3} EDTA $\cdot 2\text{Na}$ 溶液 1.0 cm^3 を加える. これに 0.1 mol dm^{-3} 酢酸ナトリウム溶液 2.0 cm^3 と精製水を加えて全量を 5.0 cm^3 とし, 更に抽出溶媒として 0.1 mol dm^{-3} 8-キノリノール及び 0.1 mol dm^{-3} TBAP を含む炭酸プロピレン溶液 5.0 cm^3 を加える. セルジャケット内に恒温水を循環させて溶液温度を $20 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ にした後, 高純度窒素を流量約 $70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ で 5 分間通じる. 約 1 分間静置して分相後, 3 電極を下相の炭酸プロピレンに差し込んで微分パルスポーログラムを測定する. 測定条件は次のとおりである. パルス電圧: 25 mV , 水銀滴下時間: 2 s , 電位掃引速度: 5 mV s^{-1} , 得られた電流-電圧曲線から作図法によってピーク電流値を求める.

4 結果及び考察

4.1 溶媒の選択

窒素を通じて, 水とよく乳濁する有機溶媒には炭酸プロピレンのほか酢酸エチル, メチルエチルケトンなどがあり, これらはいずれも水に対する溶解度が 5% 以上と