砒素の定量法の研究(第8報) 液状アマルガム使用による砒素の定量法

柿田 八千代* 並木 美智子*

Yachiyo Kakita and Michiko Namiki : Studies on the Determination of Arsenic (VIII).

Reduction of arsenic was studied by the use of chromous, titanous and molybdenum solutions reduced with liquid zinc amalgam. Arsenic was reduced to metallic state with chromous solution in hydrochloric acid or hydrochloric acid solution containing sulfuric acid but not with titanous or molybdenum solution reduced. Arsenic obtained by reduction was estimated by iodimetry and gravimetry. [Applying this method, the arsenic in iron was determined accurately and rapidly.]

(Received March 10, 1952)

I. 緒 言

第3報において次亜磷酸ソーダ⁽¹⁾, 第4報において鹽化第一錫⁽²⁾を用いて砒素を還元し金屬砒素として分離し定量することをすでに報告した。本報ではクロム, チタン等を

液状亜鉛アマルガムを用いて還元し, この還元された溶液を用いて砒素を還元し, 金屬砒素として沈澱せしめて分離し, 定量することを試みた。クロムを用いる時満足すべき結果を得た。

II. クロムによる還元

1. 基礎實驗

* 東北大學金屬材料研究所

(1) 柿田, 本誌, 8 (1944), 451.

(2) 柿田, 本誌, 9 (1945), No. 4, 6.

(1) 実験方法

10% クロム明礬水溶液の一定量を アマルガム 還元器に入れ、 H_2SO_4 (1:1) 1.5 mL を加え液状亜鉛アマルガムにて還元し、この溶液を迅速な濾紙にて濾過しアマルガム等の粒子の混入を防ぎ、これを直ちに還元すべき Na_2HAsO_4 の HCl 性溶液を入れた三角フラスコ中に注ぎ、還流冷却器をつけて沸騰水浴上に 30 分間加熱し、水にて冷却後、小型ゲーチ坩堝を用い精製アスベストにて吸引濾過し 6 N HCl にて 5 回、水にて 5~8 回洗滌後、坩堝のまゝビーカーに入れ過剰の N/50 I_2 標準液を加えて砒素を溶解し直ちに N/50 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標準液にて過剰の I_2 を適定する。アスベストは HCl にて洗滌後 500° 前後にて 1 時間熱灼したものを用いる。

(2) クロムの量

Na_2HAsO_4 溶液 5 mL (As 3.20mg: 鹽化第一錫還元法による値) をとり HCl 60 mL を加え全量 100 mL にて Cr の量を變化し実験を行った。結果は Table 1 に示す。

Table 1 (As taken: 3.20mg)

10 % Chrome Alum Added (mL)	Titre of N/50 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mL)	As Found (mg)	Error(mg)
30	8.67	3.16	-0.04
30	8.54	3.20	0.00
20	8.32	3.26	+0.06
20	8.55	3.18	-0.02
10	8.84	3.28	+0.08
10	9.18	3.17	-0.03

N/50 I_2 (F=1.0357) added: 20mL; N/50 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (F=1.1380); Blank: 0.30mL.

すように 10% クロム明礬 10~30 mL にていずれもよい結果を示している。

(3) HCl の濃度

Na_2HAsO_4 溶液 5 mL をとり全量 100 mL にて HCl の濃度を變化して実験を行った。

Table 2 に示すように 100 mL 中 HCl 70 mL にては幾分高値を示し、35~60 mL にて一致した値を示す。30 mL にては低値を示し定量不可能である。

(4) Fe 添加による実験

Na_2HAsO_4 溶液 5 mL をとり、 FeCl_3 溶液 10 mL (Fe 1g) を加え同様に実験した。結果を Table 3 に示す。なお HClO_4 または H_2SO_4 を加えて蒸發乾涸したものについても同様に実験し Table 3 に合せて示す。

Table 3 に示すように Fe を添加したとき Cr の量を増加すればよい結果を得る。 HClO_4 にて白煙としたのは As の沈澱を妨害する。 H_2SO_4 白煙によるときは幾分低値を示す傾向があるが實際の定量には使用出来ると思われる。

(5) 重量法による定量

以上の実験は還元析出した As を濾過した後、沃素滴定法により定量したが、2 cc を重量法によつて定量が可能かどうか実験を試みた。 Na_2HAsO_4 溶液 5 mL をとり、HCl 40 mL、10% クロム明礬 10 mL、全量 100 mL にて沸騰水浴上に 30 分間加熱して As を析出せしめた後

Table 2 (As taken: 3.20mg)

10% Chrome Alum Added (mL)	HCl Added (mL)	Titre of N/50 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mL)	As Found (mg)	Error (mg)	Notes
20	70	8.37	3.24	+0.04	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ F=1.0906 Blank: 0.78
20	70	8.17	3.31	+0.11	
20	70	8.43	3.11	-0.09	
20	60	8.32	3.26	+0.06	---
20	60	8.55	3.18	-0.02	
20	60	8.54	3.20	0.00	
10	70	8.75	3.20	0.00	---
10	70	7.40	3.62	+0.42	
10	70	6.80	3.73	+0.53	
10	60	9.18	3.17	-0.03	---
10	60	8.84	3.28	+0.08	
10	60	8.83	3.29	+0.09	
10	50	8.47	3.30	+0.10	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ F=1.0514 Blank: 0.80
10	50	8.50	3.29	+0.09	
10	50	8.52	3.29	+0.09	
10	40	9.39	3.19	-0.01	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ F=1.0365 Blank: 0.34
10	40	9.33	3.21	+0.01	
10	40	9.37	3.20	0.00	
10	35	8.80	3.16	-0.04	---
10	35	8.80	3.16	-0.04	
10	35	8.30	3.32	+0.12	
10	30	9.87	2.75	-0.45	---
10	30	10.06	2.72	-0.48	
10	30	10.07	2.68	-0.52	

N/50 I_2 (F=1.0357) added: 20mL.

Table 3 (As taken: 3.20mg)

10 % Chrome Alum Added (mL)	HCl Added (mL)	Titre of N/50 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mL)	As Found (mg)	Error (mg)	Notes
10	50	no ppt.	---	---	---
30	50	"	---	---	---
40	50	"	---	---	---
50	50	9.71	3.23	+0.03	---
50	50	10.20	3.15	-0.05	
60	55	9.82	3.20	0.00	---
60	55	9.76	3.21	+0.01	
70	60	9.73	3.26	+0.06	---
70	60	9.63	3.27	+0.09	
60	55	no ppt.	---	---	HClO_4 added: 10mL. fume
60	60	9.44	3.06	-0.14	H_2SO_4 added: 10mL. fume
60	60	9.56	3.02	-0.18	

N/50 I_2 (F=1.0357) added: 20mL; N/50 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (F=0.9675); Blank: 0.55mL.

ガラス濾過坩堝にて濾過し 6 N HCl、次に水にてよく洗滌した後、110°, 120°, または 130° にて 1 時間乾燥し冷却後秤量した。結果を Table 4 に示す。なお乾燥して秤量した後、これに沃素滴定法を試みたが溶解に長時間を要するため滴定が行いにくい。いずれも低値を示すため表示は省略する。

Table 4 に示すように重量法によるものは 110° 乾燥に

よるものは容量法より高値を示し乾燥不十分である。120°~130°の乾燥がよい結果を示している。しかし数 mg 程度の秤量となるため不正確がまぬかれない。

2. 鐵鋼中の砒素の定量法

以上の基礎實驗より鐵鋼について次のような分析操作を案出した。

Table 4 (As taken: 3.20mg)

Temp. of Drying °C	As Found (mg)	Error (mg)	Notes
110°	4.2	+1.0	Blank: 0.7mg
110°	4.2	+1.0	
120°	3.2	0.0	Blank: 0.4mg
120°	3.3	+0.1	
120°	3.1	-0.1	
120°	3.1	-0.1	
130°	3.3	+0.1	
130°	3.2	0.0	
130°	3.2	0.0	
130°	3.4	+0.2	

(1) 分析操作

試料 0.5~1 g をビーカーにとり水または HNO₃ の適量に加熱溶解し H₂SO₄ 10 mL を加えて加熱をつけ、白煙となし、HNO₃、HCl を除去する。冷却後水約 20 mL にて稀釋の三角フラスコに移し HCl 60 mL を加える。別に 10% クロム明礬 60 mL をアマルガム還元器にとり H₂SO₄ (1:1) 1.5~2 mL を加え、空気を CO₂ にて置換した後、亜鉛アマルガムにて還元する。次に還元した溶液を迅速な濾紙で濾過し、これを直ちに試料液中に注加する。全量を約 170 mL とし、これに還流冷却器をつけて沸騰水浴上に約 30 分間加熱し次に水で冷却する。還元析出した As を小型のグーチ坩堝を用い精製アスベストにて吸引濾過し 6 N HCl にて約 5 回、次に水にて數回洗滌後坩堝のままビーカーに入れ、過剰の N/50 I₂ 標準液を加えて As を溶解し、澱粉溶液を指示薬として直ちに N/50 Na₂S₂O₃ 標準液にて過剰の I₂ を滴定する。全過程について空實驗を行い、次式により As 量を求める。

$$\frac{\left[\frac{N/50 I_2 - (N/50 Na_2S_2O_3 + \text{空實驗値})}{(mL)} \right] \times 0.030}{\text{試料 g}} = \text{As\%}$$

(N/50 I₂ 標準液 1 mL は As 0.0033 g に相當する)

(2) 分析結果

上の操作により含砒鉄につき分析を行った結果を Table 5 に示すようにやゝ結果のはらつきがみとめられるが定量可能と思われる。

Table 5

Sample	Sample Taken (g)	As Found (%)	Mean Value of As (%)	Error (%)
Pig-Iron As: 0.7 %	0.5003 0.5000 0.5003 0.5000	0.69 0.74 0.66 0.75	0.71	+0.01

III. チタン及びモリブデンによる還元

1. チタンによる還元

Cr による還元と同様に Ti を用い還元を行った。HCl 濃度 2~7 N (全量 100 mL) においてチタン溶液 (1 mL 中 Ti 0.015 g, H₂SO₄ 溶液) 10 mL および種々の量を用いたが、いずれも全く As の沈澱を生ぜず定量不可能である。

2. モリブデンによる還元

同様に Mo を用いて實驗を行った。10% モリブデン酸ソーダ水溶液 5 mL をとり 2N H₂SO₄ 10 mL および水 5 mL を加え亜鉛アマルガムにて還元を行い、以下 Cr のときと同様に行ったが、全量 100 mL にて HCl 添加量 50 mL 以上のときは全く沈澱せず HCl の添加量が少いときは As の沈澱とはちがつた呈色沈澱が生成する。Mo による還元にては As の定量は不可能である。

IV. 總括

(1) クロム、チタン、モリブデンを液状亜鉛アマルガムを用いて還元し、これを用いて HCl 酸性溶液において砒素を還元し金属砒素として沈澱分離し定量することを試みた。

(2) この方法においてクロムのみよい結果を示し、チタン、モリブデンによるときは砒素の定量は不可能である。

(3) クロムを使用するとき、As 約 3 mg のみのときは全量 100 mL にて HCl 35~60 mL、10% クロム明礬 10~30 mL にて砒素の還元が完全である。

(4) As 約 3 mg に對し、Fe 約 1 g 添加の際 10% クロム明礬溶液 60 mL 以上が必要である。またこの際 HClO₄ の共存は As の沈澱を妨害し、H₂SO₄ の存在は妨害しない。

(5) 以上の結果より鐵鋼についてのクロム明礬使用による砒素の分析操作を示しこの方法によつて鉄鐵について實驗を行った結果を示した。

終りに終始御懇切な御指導を賜つた後藤秀弘先生に厚く感謝致します。