ポーログラフ法による鉛地金中の砒素の定量

後 藤 秀 弘* 池 田 重 良*

Hidehiro Gotô and Shigerô Ikeda:
Arsenic in Lead Metal.

Polarographic studies of As^{3+} in various supporting electrolytes were made, and the method for the polarographic determination of As was established as follows: (1) In sulfuric acid solution (2.5 N) containing acetic acid (0.5 N), ethyl alcohol (50 %) and gelatin (0.01 %), $1 \times 10^{-3} \sim 0.5 \times 10^{-4}$ mol of arsenic was determined by measuring the wave height at the potential from -0.6 V to -0.8 V. (2) In sulfuric acid solution (1 N) containing manganese sulfate (1 mol), $1 \times 10^{-3} \sim 0.5 \times 10^{-4}$ mol of arsenic was determined by measuring the wave height at the potential from -0.9 V to -1.2 V. Using these results the polarographic determination of arsenic in lead metal was made and 0.003~0.1 % of arsenic was determined

(Received January 28, 1954)

I. 緒 言

砒素のポーログラムについてはすでに研究せられており Kacirkova⁽¹⁾は 1 N HCl 溶液において As^{3+} は -0.3 V と -0.6 V の半波電位をもつ複雑な還元波を表わし、かつ第二の波は極大を有することをのべている。Bayerle⁽²⁾も HCl 溶液中における As^{3+} のポーログラムを解析し同様の結果を得ている。この他 Lingane⁽³⁾によつて H_2SO_4 および HCl 溶液において砒素のポーログラフ法による定量法の研究が行われている。著者等はまず 1 N HCl および 1 N H_2SO_4 溶液を基礎液とする As^{3+} のポーログラフについて検討し、さらに従来未だ研究されていなかったアルコール溶液を基礎液とする As^{3+} のポーログラフおよび硫酸マンガン硫酸溶液を基礎液とする As^{3+} のポーログラフについて検討し As^{3+} の定量法を研究し、これによつて鉛地金中の砒素の定量を試み良好なる結果を得たので報告する。

II. 実験および結果

1. 試薬および装置

砒素溶液は 0.9928 g の大阪工業試験所製標準規格分析用 As_2O_3 を 1 N の NaOH 溶液 20 cc に溶解して 1 L としたものを使用した。この As^{3+} の濃度は 1.005×10^{-2} mol (0.75 mg/cc) である。鹽酸および蒸留水は再蒸留して用い硫酸マンガンは市販品(一級)を再結晶して用い 1.5 mol の濃度の溶液とした。またゼラチン溶液は 1 % の濃度の水溶液をつくりこれを稀釋して用いた。ポーログラフ装置は柳本製ポーログラフ装置を用いた。

2. HCl および H_2SO_4 溶液における砒素のポー

ラログラフ

0.01 % のゼラチン濃度の 1 N HCl 溶液を基礎液とした As^{3+} の還元波は明らかに 2 段の波を示す。第二の波は

Fig. 1 The polarogram of As^{3+} in HCl solution.

流は安定せず電流は直ちに増加する。1 N H_2SO_4 , 0.01 %

Fig. 2 The polarogram of As^{3+} in H_2SO_4 solution.

を示さない (Fig. 2)。

以上の如く従来砒素の定量に應用されている HCl 酸性、または H_2SO_4 酸性溶液はその定量に最も適している溶液とは考えられない。

3. アルコール-硫酸-醋酸溶液における砒素のポーログラフ

アルコールを基礎液とする砒素のポーログラフについ

極大を有しこれは Fig. 1 の如くフクシンをゼラチンの代りに添加すると著しく抑制されるが限界電流は安定せず電流は直ちに増加する。1 N H_2SO_4 , 0.01 % ゼラチン濃度においては -0.6 V より始まり、 -0.8 V に終る還元波を興えるが非常に緩慢な波を示しかつ限界電流は電圧の増加とともに増加し安定した値

* 東北大学金属材料研究所

(1) K. Kacirkova, Collec. Czecho. Chem. Comm., **1** (1929), 477.

(2) V. Bayerle, Rev. Trav. Chim., **44** (1925), 514.

(3) J. J. Lingane, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **15** (1943), 583.

ては Potanov⁽⁴⁾ が 5 N H_2SO_4 溶液についての報告があるのみである。本実験においてはアルコールと H_2SO_4 の溶液に醋酸を添加しポーラログラフをとつた。すなわち As 液と H_2SO_4 (5 N) と蒸溜アルコールを混合した溶液に醋酸を加えて H_2SO_4 を 2.5 N, アルコール 50 %, 醋酸 0.5 N の濃度に保つようにしてさらに 0.01 % の濃度となるようにゼラチンを添加し電解瓶に入れ水素を 20 分間通じたる後ポーラログラフをとりたるに Fig. 3 の如き

Fig. 3 The polarogram of As in alcoholic solution.

波を與えた還元波は -0.6 V より徐々に増加し -0.8 V より急激に變化し -1.05 V 附近にて限界電流に達する。 H_2SO_4 およびアルコールの濃度を變化させた場合および HNO_3 を添加した際の波高におよぼす影響を検討したるに Table 1 および Table 2 の如くこれらの濃度が少々變化しても影響がないことが明

Table 1 Influences of the concentration of H_2SO_4 and HNO_3 added on the waveheight of As^{3+} in H_2SO_4 -alcohol solution.

Concentration of H_2SO_4 (N)	Waveheight (mm)	Concentration of HNO_3 (N)	Waveheight (mm)
2.0	33.8	1.0	30.1
	34.3		29.7
2.5	32.0	2.0	32.3
	31.2		32.0
3.0	32.0	3.0	31.8
	32.3		31.3

$\text{As}^{3+} 3 \times 10^{-4}$ mol The drop time of mercury $t = 4.2$ sec. Temp. 20° Sensitivity $s = 1/20$ Acetic acid Ca 0.5 N Gelatin 0.01 %.

Table 2 Influences of the concentration of alcohol on the wave height of As^{3+} in alcohol- H_2SO_4 solution.

Conc. of alcohol (alc.:aq)	Wave height (mm)
1 : 1.5	30.2
	31.0
1 : 1	31.2
	32.0
1.5 : 1	30.2
	31.0

$\text{As}^{3+} 3 \times 10^{-4}$ mol $t = 4.2$ sec.
 temp. 20° $s = 1/20$
 Acetic acid Ca 0.5 N gelatin = 0.01 %

らかとなつた。しかし HCl を添加すると波を不規則にするため妨害となつた。波高は Fig. 4 に示されるように As^{3+} の濃度に比例した値を示した。

4. 硫酸マンガ硫酸溶液中の砒素のポーラログラフ

(4) Potanov, Z. Anahl. Khim, **3** (1948), 85; C. A., (1949), 7377.

1 N H_2SO_4 酸性溶液において 1 mol の MnSO_4 塩の共存にて As^{3+} を加水素を 10 分間通じて溶液中の酸素

Fig. 4 Relation between the amount of As and waveheight in alcoholic solutions.

Fig. 5 The polarogram of As in MnSO_4 - H_2SO solution.

Table 3 Influences of the concentrations of H_2SO_4 , HNO_3 and MnSO_4 on the waveheight of As^{3+} in MnSO_4 - H_2SO_4 solution.

Conc of H_2SO_4 (N)	Wave-height (mm)	Conc. of HNO_3 (N)	Wave-height (mm)	Conc. of MnSO_4 (mol)	Wave-height (mm)
0.8	8.2	0.1	8.1	0.5	Undetermined
1	8.1	0.2	8.0	0.75	7.9
2	8.2	0.4	8.0	1	8.1
4	8.1	—	—	1.5	8.2

$t = 4.2$ sec. $s = 1/20$ $\text{As}^{3+} = 1 \times 10^{-4}$

Table 4 Determination of As^{3+} in lead metals (mean value of two measurements).

No.	As added (%)	Wave-height (mm)	As determined (%)
1	0.007 ₅	9.0	0.007 ₈
2	0.003 ₈	4.5	0.004 ₀
3	0.007 ₅	8.1	0.007 ₄
4	0.003 ₈	3.8	0.003 ₃

- (1) No. 1 and 2 were determined in alcoholic solution.
- (2) No. 3 and 4 were determined in manganese sulfate solution.
- (3) 0.01 % Sb, Bi, Fe, Cu, and Sn were contained.

ある。さらに MnSO_4 および H_2SO_4 の濃度を變えた場合、波高におよぼす影響を検討したるに Table 3 の如く

H_2SO_4 の濃度 1~4 N, MnSO_4 0.75 1.5~molの間は波高は變らなかつた。 MnSO_4 の濃度が 0.5 mol 以下とな

Fig. 6 Relation between the amount of As and waveheight in MnSO_4 - H_2SO_4 solution.

5. 他種イオンの共存について

ポーログラフ法においては前放電物質が餘り多く、かつ量も大であると實際上被檢物質の定量は困難となる。以上の實驗の結果を應用して砒素を定量する際他種陽イオンの共存の影響をしらべたるにアルコール硫酸溶液では Fe, Bi, Sb, Sn, Pb, Cu および Zn は 1 mg まで定量に妨害とならなかつた (Table 4 参照)。それ以上は波高の測定を困難ならしめた。また硫酸-硫酸マンガン溶液では砒素量が 0.75 mg に對して約 5mg の Fe, Sb, Bi, Sn, Cu および Zn の存在は妨害とならなかつた。

6. 鉛地金中の砒素の定量

鉛地金 10 g を秤取し HNO_3 (1+4) 50 mL にて溶解し冷却後硫酸 (1+3) 20 mL を加え Pb 沈澱せしめ濃過洗滌後濾液を濃縮し硫酸白煙とし HNO_3 を追い出した後、硫酸ヒドラジン約 0.5 g を加えて白煙をつづけ砒素を 3 價に還元したる後冷却し、少量の水にて壁を洗い 100 cc のメスフラスコに入れる。これにアルコール 50 cc お

よび醋酸を 0.5 N, ゼラチン溶液を 0.01% の濃度となるように加えて水にて全容を 100 cc とする。5 cc を電解瓶にとり水素を 20 分間通じた後 As^{3+} のポーログラフをとり波高を測定して豫め求めた檢量曲線より砒素を定量した。硫酸マンガン-硫酸溶液を基礎液とした場合はアルコールおよびゼラチンを用いず硫酸マンガン 1 mol, 硫酸 1 N の濃度に加えて水素を通じたる後ポーログラフをとり砒素を定量した。以上二つの方法によつて合成試料について砒素を定量した結果を Table 4 に示す。表に示されるようによく一致した結果を得た。また得られたポーログラフも共存イオンの濃度が 0.01% であるにもかかわらず明瞭なる波の變化を示し波高の測定は容易であつた。

III. 總 括

(1) アルコール溶液を基礎液とする As^{3+} のポーログラフについて研究しアルコール濃度 50% H_2SO_4 酸性 2.5 N, 醋酸々性 0.5 N の溶液において $0.5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol の濃度の砒素量とポーログラフの波高との間に直線關係を得た。

(2) 硫酸マンガン-硫酸溶液を基礎液とする As^{3+} のポーログラムについて研究し、 MnSO_4 濃度 1 mol, H_2SO_4 酸性 1 N において As 量 $0.5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol の濃度において波高と直線關係を得た。

(3) アルコール、酸および硫酸マンガンの濃度變化の影響を検討しわずかの變化は波高に影響しないことが明らかとなつた。

(4) 本法を鉛地金中の砒素の定量に應用して 0.003~0.01% の程度の砒素を定量し得た。

(5) 共存イオンの影響を検討し砒素量 0.75 mg に對し 1 mg 以下の Sb, Bi, Fe, Cu および Sn, Zn は影響しないことが明らかとなつた。