

吸光光度法による肥料中の微量ヒ素の定量

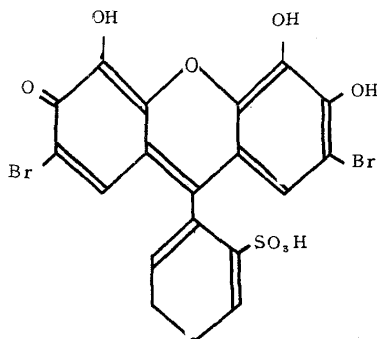
天 満 照 郎*

1 緒 言

肥料とくにリン酸アンモニウムに含有される微量ヒ素を定量する目的で本研究を行なった。従来、肥料中に含有される微量ヒ素の定量には、グッツアイト法が採用されていたが、個人差やバラツキがあり、また熟練を要する点などに欠点があった。筆者はヒ素(III)と銀を反応させて亜ヒ酸銀の沈殿を作り、銀を定量することによって間接的にヒ素の量を求める方法を調べていたが、多量のヒ素ならともかく、微量ヒ素の定量に対する良法は仲々得られなかった。たまたま、Dagnall ら¹⁾が発見した銀に対する鋭敏な比色定量法を応用してみたところ、きわめて精度よく微量ヒ素の定量を行なうことができた。

2 Dagnall らの銀に対する新比色法

Dagnall らは、ピロガロール・レッドと銀イオンとの反応を研究しているとき、偶然にオルト・フェナンスロリンをマスキング剤として加えたところ、銀イオンと試薬との間に驚く程の呈色の変化を生ずるを見出した。ピロガロール・レッドに銀イオンを加えると、赤紫色が薄れて黄色になるのであるが、これにオルト・フェナンスロリンが添加されると、青色に変化するのである。この変化は大層迅速で、かつ鋭敏であり、大量のマスキ



Bromo—Pyrogallol—Red

グ剤 (EDTA) の添加によっても全く影響を受けない。従って銀に対する選択的な比色定量法になり得るものと確信を抱くに至った。その後 Dagnall らは、ピロガロールレッドの臭素置換体であるプロモ・ピロガロールレッドを用いると更に反応が鋭敏であることを見出した。

プロモ・ピロガロールレッドとオルト・フェナンスロリン系溶液は 560m μ に吸収の極大を有するが、これに銀イオンが加わると、銀イオンの量に応じて 560m μ の吸収は次第に小さくなってゆき、代って 635m μ に新しい吸収の極大が生れるのである。(Fig.1)

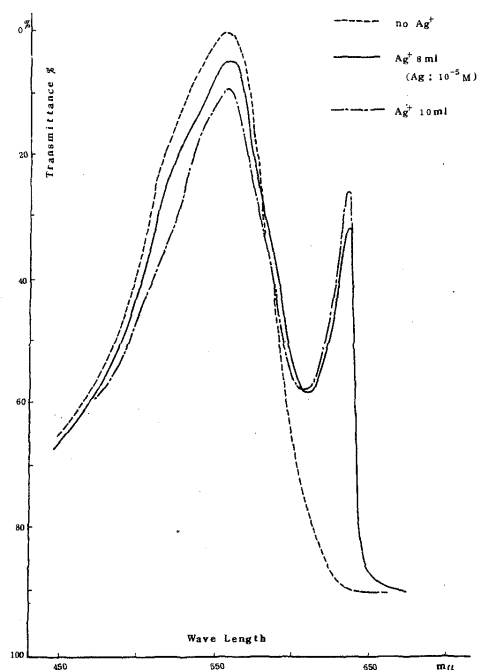


Fig.1 Transmittance Spectra

Dagnall らによると、プロモ・ピロガロールレッド (以下 BPR と記す。) とオルト・フェナンスロリン (以下 Phen と記す。) と銀イオンとの反応によって生じた青色の錯体は、次の組成式に基くものであろうと推論さ

* 大蔵省関税中央分析所 東京都千代田区霞ヶ関3の2

れている。



彼らは光度滴定法, Job の方法, 電位差滴定法によってこの構造を推論した。すなわち, BPR と銀イオンは 1:2, 銀イオンを含む BPR と Phen は 1:4, BPR を含む Phen と銀イオンは 2:1 の比であった。また, 彼らは $(\text{Phen}-\text{Ag}-\text{Phen})^+$ の膠質塩に BPR が物理的に吸着されるのではないかと推論している。

3 実 験

3.1 銀定量用試薬

10^{-5} M 硝酸銀溶液: 標準の 0.1M 硝酸銀溶液から調製した。

10^{-3} M Phen 溶液: ドータイト試薬の Phen 49.6 mg を 250ml 水溶液とした。

10^{-4} M BPR 溶液: ドータイト試薬の BPR 14mg に 2.5g の酢酸アンモニウムを加え, 250ml 水溶液とした。
約 4 日間は安定である。

20%酢酸アンモニウム溶液: 特級の酢酸アンモニウム 20g を 100ml の水溶液とした。

10^{-1} M EDTA 溶液: ドータイト EDTA · 2Na 3.723g を 100ml 水溶液とした。

3.2 器 具

日立 EPU-2A 形・分光光光度計を用いた。セルは 5 Cm 長吸収セルを用いた。

3.3 銀定量の操作

50ml のメスフラスコに, 10^{-1} M EDTA 溶液 1ml, 10^{-3} M Phen 溶液 1ml, 20%酢酸アンモニウム溶液 1ml, 10^{-4} M BPR 溶液 2ml を加え, これに 10^{-5} M の銀イオン溶液を 1~10ml 加える。秤取は厳正に行なう。50ml に満たし, よく振りまぜたのち, 1 時間以内に, 試薬ブランク (銀イオンのみを含まないもの) を対照にして, 635m μ における吸光度を測定する。1~10ml の 10^{-5} M 銀イオン溶液の検量線を Fig.2 に示す。

3.4 共存イオンの影響

Dagnall らは 25 種類の陽イオンと 11 種類の陰イオ

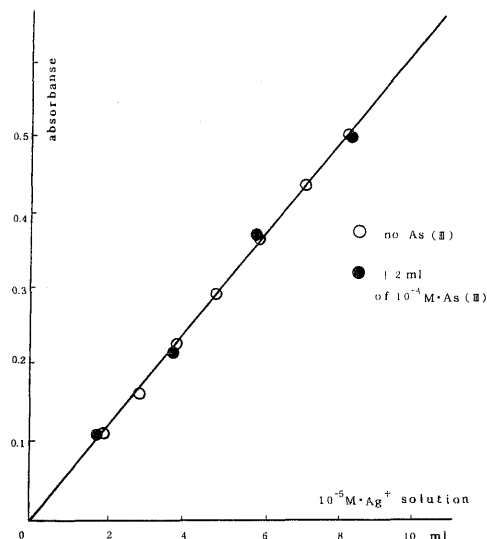


Fig.2 Calibration curve

ンについて調べている。これらのうち, ウラン, トリウム, ニオブ, 金及び銀が妨碍し, 陰イオンではシアンとチオサルフェートだけが妨碍する。筆者は Dagnall らが行なわなかったヒ素の影響について調べた。その結果, 3 価及び 5 価のヒ素は共に, 銀の比色定量に妨碍を与えないことが明らかとなった。(Fig.2)

3.5 pH の影響

pH 調節に, 始め酢酸アンモニウム溶液 (20%) を用いたところ, pH は大して変らず, 銀量が低下することがわかった。これは銀のアンミン錯塩が生成するためであ

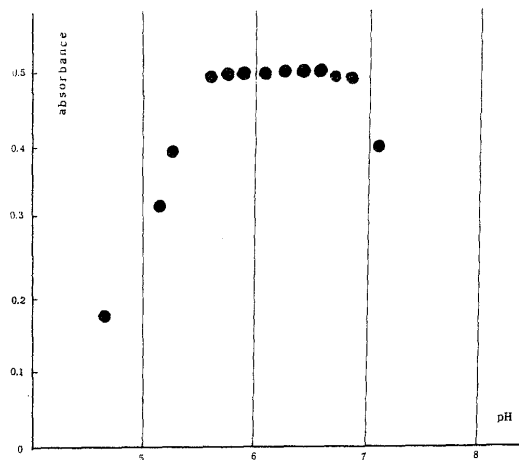


Fig.3 The Effect of pH

ろう。そこで苛性ソーダまたは硝酸を用いて pH を調節して吸光度を測定した。その結果は Fig.3 に見るとおり、ほとんど pH5~6.8 において吸光度は一定となった。

3.6 呈色の経時変化

Fig.4 に見るとおり、呈色は次第に薄れてゆくが、1 時間以内ならばほとんど変化はない。銀量が増大するに従って、経時変化は著しくなる。これは次第に沈殿を生じるためである。実際の測定に当っては、発色後 30 分で吸光度を測定した。

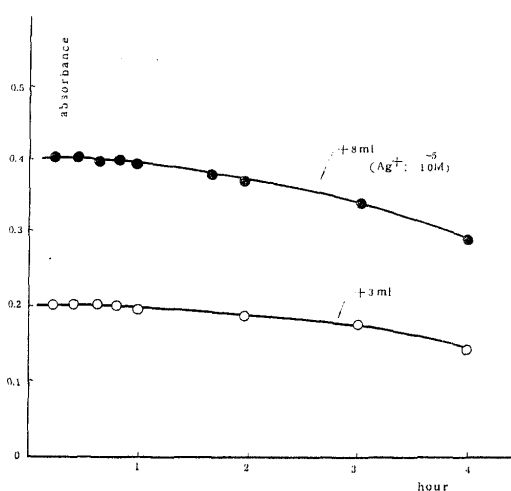


Fig.4 Influence of passage of time

3.7 ヒ素を含む試料の分析

3.7.1 ヒ素捕集装置

先ず合成試料についてヒ素の捕集、定量を行なった。装置を Fig. 5 に示す。これは Sandel がヒ素をモリブデン酸青法で定量したさい用いた装置を、筆者がモデファイしたものである。アルシン (AsH_3) 発生装置と試薬は、おおむね JIS・K8004 記載のとおりにした。

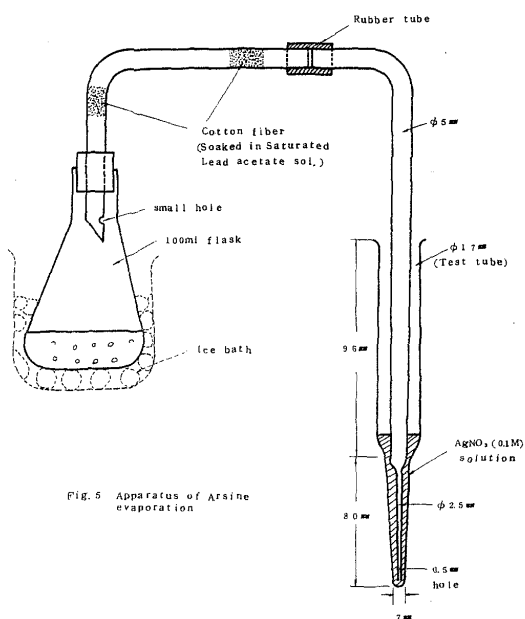


Fig.5 Apparatus of Arsine evaporation

Fig.5 Apparatus of Arsine evaporation

アルシン発生の方法は、先ず試料を発生ビンに入れ、硝酸 (1:1) を入れて溶かし、次に沃化カリウム溶液、塩化第一スズ溶液の順に加え、氷浴に浸し、亜鉛粒 (無ヒ素, 特級) を加え、 0°C で 30 分、室温に戻して 20 分アルシンを発生させる。アルシンは 0.1M の硝酸銀溶液で捕集され、亜ヒ酸銀の沈殿を生成する。

生成した沈殿は、ガラス炉過器の上に濃硝酸で処理済みのアスベストを敷いたものでこし分け (吸引口過)、水洗したのち濃硝酸でとかし出し、水で定容とする。

Table I. Result of As determination (Synthetic sample)

As (μg) taken	Absorbance	Ag (μg) determined	As (μg) calculated	difference (μg)
1.53	0.3250	6.67	1.54	+0.01
1.22	0.2233	6.44	1.47	+0.25
1.34	0.1972	5.89	1.36	+0.02
1.67	0.2668	7.00	1.62	-0.05
0.84	0.1811	3.66	0.85	+0.01

Table 2. Result of As determination in Fertilizer (Imported Ammonium Phosphate)

Sample Weight (taken, g)	Ag (μ g) determined	As determined		
		by present method		by Gutzeit method
		(μ g)	(ppm)	(ppm)
A 5.4700 ($\times \frac{1}{10}$)	3.22	0.75	1.4	2.0
B 1.6512 ($\times \frac{1}{10}$)	5.92	1.37	8.3	9.0
C 0.5329 ($\times \frac{1}{20}$)	2.11	0.49	18.4	20.5

3. 7. 2 ヒ素の定量

ヒ素として $0.5 \sim 3 \mu\text{g}$ 含むように試料溶液の一定量を秤取し、苛性ソーダ溶液で pH を $5.0 \sim 5.5$ に調節する。

あとは、前述の発色操作で銀の比色を行ない、検量線に基づいて銀を定量し、次の計算式によりヒ素量 (μg) を求める。ただし、操作毎にブランク試験を行ない、その値を差引いておかねばならない。

$$\text{As } (\mu\text{g}) = 1.0787 \times f \times x \times 0.2315$$

ここに、 x は 10^{-5} M 銀溶液の ml 数で、検量線から求める。 f は 10^{-5} M 銀溶液の力価である。

3. 7. 3 分析結果

合成試料、実際試料についての分析結果を Table 1 及び Table 2 に示す。比較のため、グッツアイト法による同一試料の定量値も併記した。

4 考 察

筆者の方法は操作の途中で沈殿口別を行なうため、やや迅速性に欠けるうらみはあるが、精度ではグッツアイト法に優ることは明らかであり、バラツキも少ない。しかし、アルセメート（ジエチルジチオカルバミン酸の銀塩、同仁薬化学研究所製）による直接定量法²⁾のほうが迅速性において筆者の方法より優れていることは否定できない。

なお本研究に当って、同仁薬化学研究所の今村寿明氏から試薬及び資料を恵与されたことと、東京税関の安池分析官から種々援助を頂いたことを付記して、感謝の意を表する次第である。

（本研究は昭和 40 年 11 月、第 14 回日本分析化学会年会、ならびに昭和 41 年 1 月、第 2 回税関分析研究

発表会において講演した。）

文 献

- 1) Dagnall & West ; *Talanta* 11, 1533 (1964)
- 2) ドータイト参考文献 № 523 (同仁薬化学研究所)

Spectro Photometric Determination of Small amounts of Arsenics in Fertilizer

TERUO TEMMA

(The Central Customs Laboratory, 3—2
Kasumigaseki, Chiyodaku, Tokyo)

(Received Feb. 15, 1966)