

を迅速に行えることも判明した。

## 6 結 言

ガスパーミエーション・ガスクロマトグラフィーを用いる尿中アンモニアの迅速簡便な定量法を確立した。本法は、試料の前処理を必要とせず、操作及び測定を迅速簡便に行え、実用的である特長を有する。

アンモニアの日常検査には血液試料が用いられるが、血液試料の場合その溶液の pH はおよそ 7.4 であり尿試料のそれが約 6.5 であるのと比べて、アンモニアの平衡関係を考えた場合測定は容易に行えると思われる。血中アンモニアの定量については現在研究中である。

本研究は文部省特定研究「化学分析による動的病態の解析」の資金援助により行われた。

(1977 年 10 月, 日本分析化学会第 26 年会にて一部発表)

## 文 献

- 1) 奥田拓道, 藤井節郎: 最新医学, **21**, 622 (1966).
- 2) E. J. Conway, R. Byrne: *Biochem. J.*, **27**, 419 (1933).
- 3) 石井幹太, 大高 宏, 勝目卓朗: 分化, **25**, 561 (1976).
- 4) 石井幹太, 鈴木繁喬: 臨床病理, **26**, 263 (1977).
- 5) 石井幹太, 鈴木繁喬: 分化, **30**, 341 (1981).
- 6) 石井 暢編: “臨床検査技術全書 6, 臨床化学検査 II”, p. 67 (1975), (医学書院).

☆

**Rapid determination of ammonia in urine by gas permeation • gas chromatography.** Mikita ISHII\* and Shigetaka SUZUKI\*\* (\*Chemistry Section, Kyorin University School of Health Science, 476 Miyashita, Hachioji-shi, Tokyo; \*\*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo Metropolitan University, 2-1-1 Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo)

Rapid determination of ammonia in urine was investigated. The apparatus was mainly composed of a gas chromatograph and a thermostat in which a permeation plate assembly was installed. The gas permeation membrane used in the assembly was Fluoropore (Sumitomo Electric Ind., Tokyo) of 0.45  $\mu\text{m}$  pore size. The membrane was sandwiched in between two stainless steel plates. Passage for gas or liquid was an U-shaped ditch carved in a circle on the surface of the each steel plate. Two thin plates of silicone rubber for gas tight sealing were inserted separately between the steel plate and the membrane. An urine sample of 500  $\mu\text{l}$  was injected into the stream of 1/15 M phosphate buffer solution (pH 6.5) and carried in two the permeation plate assembly with the buffer solution. Ammonia in the sample was permeated from the buffer solution through the membrane into GC carrier gas(He). The permeated ammonia was determined by GC. The precision for

the measurement was good and within 6% in terms of coefficient of variation. A detection limit was 10  $\mu\text{g}$  to amount of ammonia in the injected sample. An analytical time required for ammonia determination was within 20 min and it was 25 min shorter in comparison with that of the indophenol method. A correlation between the both methods was also good and the correlation coefficient was 0.97 ( $n=12$ ).

(Received Nov. 2, 1981)

## Keyword phrases

rapid and easy determination of ammonia in [urine; gas permeation • gas chromatography.

## ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛を用いる鉛地金中の微量の銅及びビスマスの逐次吸光光度定量

山 根 兵\*

(1981 年 9 月 18 日受理)

## 1 緒 言

鉛地金中の銅の定量法としてはジエチルジチオカルバミン酸鉛<sup>1)</sup>やジチゾン<sup>2)</sup>を用いる吸光光度法が、又ビスマスの定量法としてはそのチオ尿素錯体<sup>3)</sup>やプロモ錯体<sup>4)</sup>の生成を利用する吸光光度法が報告されている。JIS 鉛地金分析方法<sup>5)</sup>では銅はネオクプロイン吸光光度法が、又ビスマスについては DDTc 吸光光度法が用いられているが、いずれの場合もめんどろな pH 調節が必要で、特に後者の場合にはあらかじめ鉛からビスマスを抽出分離する必要があり、しかもシアン化カリウムなどのマスク剤を添加したりして、操作がかなり複雑である。

著者は既にジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛 (Zn-DBDTC と略記)を用いる銅<sup>6)</sup>及びビスマス<sup>7)</sup>の抽出吸光光度法について報告したが、今回これらを鉛地金中の銅及びビスマスの定量に応用したところ、定量試薬として塩酸と Zn-DBDTC を用いるだけで、しかも鉛の予備分離なしに数 ppm までのこれら二成分の逐次定量が可能となった。本法の選択性は良好で、操作も簡単であ

\* 山梨大学教育学部化学教室：山梨県 甲府市 武田 4-4-37

る。

## 2 試薬及び装置

銅標準溶液：硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 99.98%) 0.982 g を少量の水に溶解し, 0.1 N 硝酸を用いて 500 ml にうすめたものを原液とした (500  $\mu\text{gCu/ml}$ )。

ビスマス標準溶液：金属ビスマス (99.99%) 0.250 g を少量の 6 N 硝酸に溶解した後, 1 N 硝酸を用いて 500 ml にうすめたものを原液とした (500  $\mu\text{gBi/ml}$ )。

Zn-DBDTC 溶液：B.D.H. 製 Zn-DBDTC 0.15 g を特級四塩化炭素 500 ml に溶解した。

その他の試薬は特に断らない限りすべて特級品を使用した。

分光光度計：日立 100-50 型分光光度計及び光路長 1 cm のガラスセルを使用。

振り混ぜ器：イワキ KM シェーカー。

## 3 定量操作

(i) 試料 1 g 前後をトールビーカーに量り採り, 15 ml の 3 N 硝酸を加えて穏やかに加熱して溶解する。放冷後, 溶液を容量 100 ml の分液漏斗 (1) に移し, 水を加えて液量を約 25 ml とする。これに Zn-DBDTC 溶液 10 ml を加えて 2 分間振り混ぜる。二相に分離後, 大部分の有機相を 7 N 塩酸 20 ml を入れてある別の容量 100 ml の分液漏斗 (2) に移し, 水相はそのまま保存する。分液漏斗 (2) を 2 分間振り混ぜ, 二相に分離後有機相を乾いた濾紙で濾過してセルに移し, 四塩化炭素を対照に 438 nm の吸光度を測定して銅量を求める。分液漏斗 (2) の中の残留有機相は捨て, ビスマスを含む水相は残す。

(ii) 分液漏斗 (1) の水相に四塩化炭素約 5 ml を加えて良く振り混ぜ, 有機相を分液漏斗 (2) に移して再び 2 分間振り混ぜた後, 有機相を捨てる。分液漏斗 (2) に Zn-DBDTC 溶液 10 ml を加えて 2 分間振り混ぜ, 有機相を捨てる (アンチモンの除去)。残った水相を水で湿らせた濾紙で濾過して, 濾液を 100 ml の分液漏斗 (3) に入れる。更に分液漏斗 (2) の内部を 0.7 N 塩酸 30 ml で洗い, 同様に濾紙上に加え, 濾液は分液漏斗 (3) に入れる。これに Zn-DBDTC 溶液 10 ml を加え, 2 分間振り混ぜる。有機相を乾いた濾紙で濾過してセルに移し, 四塩化炭素を対照に 370 nm の吸光度を測定し同様に操作して得られたブランクを差し引いた後, 検量線よりビスマス量を求める。

## 4 結果及び考察

### 4.1 銅の抽出及び塩酸による逆抽出

多量の鉛が共存した場合の Zn-DBDTC による銅の

抽出について検討した。塩酸又は硫酸酸性では塩化鉛や硫酸鉛の沈殿を生成するため抽出操作に支障があるだけでなく, ビスマスが沈殿に吸着されるおそれもある<sup>8)</sup> ので硝酸酸性で抽出を行い, 438 nm (Cu-DBDTC 錯体の極大吸収波長) における吸光度を測定した。その結果, 硝酸濃度が 2 N 以下であれば (1~2) g の鉛 (硝酸鉛として添加) が共存しても 2 分間の振り混ぜで 20  $\mu\text{g}$  の銅を支障なく抽出できることが分かった。この抽出条件ではビスマスも同様に抽出されるが<sup>9)</sup>, 4 N 以上の塩酸で逆抽出されるので<sup>9)</sup>, その際銅が逆抽出されなければビスマスとの分離が可能となる。10  $\mu\text{g}$  の銅を抽出した後の有機相を各種濃度の塩酸と 2 分間振り混ぜたときの 438 nm における吸光度を測定した結果, (1~9) N の塩酸では銅は全く逆抽出されないことが分かった。又, 1 回の逆抽出で効率よくビスマスを分離するための塩酸の濃度及び使用量について検討した結果, 7 N 塩酸 20 ml で 2 分間振り混ぜれば十分であることが分かった。

### 4.2 銅及びビスマスの逐次定量

前述の結果から, 試料溶液中の銅とビスマスを同時に Zn-DBDTC 溶液で抽出した後, 20 ml の 7 N 塩酸で有機相を洗浄した後, 有機相の吸光度を 438 nm にて測定して銅を定量することとした。ビスマスは 4 N 以下の塩酸溶液から Zn-DBDTC により抽出定量できるので<sup>7)</sup>, 先の有機相を洗浄した後の水相 (7 N 塩酸) に希塩酸を加えて酸濃度を (3~3.5) N に下げた後, 再び Zn-DBDTC で抽出し, 370 nm における有機相の吸光度を測定し, ビスマスを定量することとした。硝酸鉛溶液 (Zn-DBDTC で銅とビスマスを抽出除去したもの) に銅及びビスマスの標準溶液を添加した合成試料について, 3 の操作に従い定量した結果を Table 1 に示す。

Table 1 Recovery of copper and bismuth in synthetic samples

Element	Added ( $\mu\text{g}$ )	Found ( $\mu\text{g}$ )	Recovery (%)	Element	Added ( $\mu\text{g}$ )	Found ( $\mu\text{g}$ )	Recovery (%)
† {Cu	5.0	5.0	100	†† {Cu	10.0	9.9	99.0
† {Bi	60.0	60.2	100.3	†† {Bi	30.0	30.2	100.7
† {Cu	15.0	15.2	101.3	† {Cu	150	—	—
† {Bi	10.0	10.2	102.0	† {Bi	30	29.8	99.3
†† {Cu	20.0	20.0	100.0	† {Cu	10.0	10.1	101.0
†† {Bi	80.0	79.6	99.5	† {Bi	200	—	—

Synthetic sample solutions contained 1.0 g of lead (†) or 1.5 g of lead (††).

このように (1~1.5) g の鉛が共存しても銅及びビスマスの回収率は良好で, しかも Cu/Bi が 0.05~5 の範囲で定量できた。

### 4.3 共存元素の影響

鉛地金中の主要不純分のうち、アンチモン(III)はDBDTCと無色の錯体を生成して同様に抽出され<sup>9)</sup>、波長370 nmで若干の吸収を示してビスマスの定量に影響を及ぼす(波長438 nmでは吸収を示さない)、銅の定量には影響を及ぼさない。そこで3で述べたようにビスマスを逆抽出後の水相(7 N 塩酸溶液)からアンチモンをZn-DBDTC溶液で抽出除去する操作を加えた。銅10 µgとビスマス30 µgを採り、これに他種イオンを加えたものを試料溶液として3の操作に従って銅及びビスマスを定量した。その結果、カドミウム(II)、亜鉛(II)、鉄(III)、ニッケル(II)、コバルト(II)、マンガン(II)、マグネシウム(II)、カルシウム(II)、ヒ素(III)、スズ(IV)、アルミニウム(III)、クロム(III)、チタン(IV)、タングステン(VI)、モリブデン(VI)、バナジウム(V)の各500 µg及び銀(I)の200 µgの共存は両者の定量にほとんど影響しなかった。アンチモン(III)は銅に対しては500 µg、ビスマスに対しては100 µgの共存で影響しなかった。

### 4.5 検量線

銅及びビスマス標準溶液を用いて、3の操作に従って作成した検量線は0~25 µgの銅及び0~80 µgのビスマスの範囲で良好な直線となった。銅のモル吸光係数は約17000、ビスマスのモル吸光係数は約12000であった。

### 4.6 実際試料の分析

本法の実試料への応用例としてJIS試薬(特級及び1級)の鉛2試料を分析した結果をTable 2に示す。

このように試料量を変え、又銅及びビスマス標準溶液を添加した場合も精度、回収率とも良好な結果が得られた。本法では試料を硝酸に溶解後、直ちに抽出定量できるという特長があり、しかも鉛をあらかじめ分離除去することなく塩酸とZn-DBDTC溶液だけで銅及びビスマスを逐次定量することができた。

### 文 献

- 1) K. Asen: *Rudodob. Metal.*, **24**, 37 (1969); *Anal. Abstr.*, **19**, 2174 (1970).
- 2) H. Jędrzejewska, M. Malusecka: *Chem. Anal.*, **12**, 579 (1967); *Anal. Abstr.*, **15**, 4636 (1968).
- 3) V. Armeanu, P. Costinescu, C. G. Calin: *Chim. Anal.*, **2**, 182 (1972); *Anal. Abstr.*, **25**, 125 (1973).
- 4) I. Tsukahara, T. Yamamoto: *Anal. Chim. Acta*, **64**, 337 (1973).
- 5) JIS H-1121 (1974).
- 6) T. Fukasawa, T. Yamane: *Anal. Chim. Acta*, **84**, 195 (1976).
- 7) T. Yamane, T. Suzuki, T. Mukoyama: *Anal. Chim. Acta*, **62**, 137 (1972).
- 8) J. Bassett, J. C. H. Jones: *Analyst* (London), **91**, 591 (1966).
- 9) T. Yamane, T. Mukoyama, T. Sasamoto: *Anal. Chim. Acta*, **69**, 347 (1974).

☆

**Successive spectrophotometric determination of micro amounts of copper and bismuth in lead metal with zinc dibenzylthiocarbamate.**  
Takeshi YAMANE (Department of Chemistry, Faculty of Education, Yamanashi University, 4, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi)

A spectrophotometric method has been developed for the successive determination of copper and bismuth in lead metal. Sample was dissolved in 3 N nitric acid and the solution was diluted to ca. 25 ml with water. Copper and bismuth were extracted with zinc dibenzylthiocarbamate (Zn-DBDTC) in carbon tetrachloride solution. After the back-extraction of bismuth with 7 N hydrochloric acid, copper was determined by measuring the absorbance of the organic phase at 438 nm. The aqueous phase was diluted to ca. 50 ml with 0.7 N hydrochloric acid and then bismuth was reextracted with the Zn-DBDTC solution and determined by measuring the absorbance at 370 nm. Without requiring preliminary separation of lead, this method has the advantages of being able to determine both copper and bismuth selectively only with Zn-DBDTC and hydrochloric acid. The results by the method for two samples were 3.2 ppm of Cu and 17 ppm of Bi with the relative standard deviations of 3.1% and 1.2%, respectively, and 8.5 ppm of Cu and 1 ppm of Bi with the relative standard devi-

Table 2 Determination of copper and bismuth in JIS reagent grade lead metals by the proposed method

Sample	Taken (g)	Cu		Bi			
		Added (µg)	Found		Added (µg)	Found	
			(µg)	(ppm)		(µg)	(ppm)
A	1.014		8.6	8.5	1.0	1.0	
	1.405		11.8	8.4	2.3	1.6	
	1.343		11.4	8.5	2.2	1.6	
	1.007	5.0	13.4	8.3	10.0	11.2	1.2
	0.628	10.0	15.4	8.6	20.0	20.8	1.3
	1.145	5.0	14.6	8.4	30.0	31.5	1.3
			$\bar{x}=8.5$ ppm $s=0.1$		$\bar{x}=1.3$ ppm $s=0.2$		
B	0.998		3.2	3.2	16.7	16.7	
	1.456		4.7	3.2	24.7	17.0	
	0.697		2.4	3.4	11.9	17.0	
	1.153		3.5	3.0	20.0	17.3	
	1.001	5.0	8.1	3.1	10.0	27.2	17.1
	0.997	10.0	13.3	3.3	20.0	36.8	16.9
	1.000	15.0	18.3	3.3	30.0	46.7	16.7
			$\bar{x}=3.2$ ppm $s=0.1$		$\bar{x}=17.0$ ppm $s=0.2$		

ations of 1.2 % and 15 %, respectively.

(Received Sept. 18, 1981)

### Keyword phrases

successive determination of Cu and Bi in lead metal; extraction-spectrophotometry with zinc dibenzyl-dithiocarbamate; zinc dibenzyl-dithiocarbamate.

## 燃焼-赤外線吸収法による鉛石及び フェロアロイ中の硫黄の定量

伊藤 真二<sup>Ⓔ</sup>, 大河内春乃\*

(1981年10月13日受理)

### 1 緒 言

鉛石中の硫黄の定量方法はJIS法として、鉄鉛石は硫酸バリウム重量法(以下、重量法と略す)、及び熱分解ヨウ素酸カリウム滴定法<sup>1)</sup>が、マンガン鉛石は重量法<sup>2)</sup>が、そしてクロム鉛石は重量法、及び熱分解ヨウ素酸カリウム滴定法又は熱分解中和滴定法<sup>3)</sup>が用いられている。又フェロアロイについては、フェロマンガンは重量法、及び燃焼中和滴定法<sup>4)</sup>が、フェロクロムは燃焼中和滴定法<sup>5)</sup>が用いられている。

重量法は化学量論的基準法として位置づけられているが、煩雑な操作で長時間を必要とする難点があり、鉄鋼分析では硫化水素発生法や燃焼法<sup>6)</sup>などの簡便な方法が開発されている。

そこで著者らは、鉛石及びフェロアロイ中の硫黄の定量に日常作業分析法として燃焼-赤外線吸収法の適用を試み、簡単な前処理及び最適な助燃剤の選択などにより満足すべき結果を得たので報告する。

### 2 装置及び試薬

実験には高周波誘導加熱炉と赤外線吸収方式の炭素硫黄同時定量装置より成るLECO-CS44を用いた。これは燃焼ガス積分方式で感度は1ppmである。前処理加熱用にはマッフル炉を、燃焼するつぼはLECO製セラミックるつぼを使用した。助燃剤にはLECO製タングス

テン、鉄、及び粒状スズと小宗化学製銅チップを、又緩燃剤として小宗化学製酸化チタン、酸化クロムを用いた。

### 3 検量線

燃焼法を適用する際、基準試料が必要であるが、鉛石及びフェロアロイ試料では適当な標準試料がなかったので、通常の鉄及び鋼中の硫黄の定量に使用されている炭素鋼、銑鉄、及び合金鋼の標準試料を用いた。装置をJSS 241-4 (0.0213 %S) で校正し、JSS 240-7 (0.0058 %S), 430-8 (0.0293 %S), BCS 295 (0.055 %S), NBS 4j (0.061 %S), 6f (0.105 %S) を用いて検量線を作成した。この検量線は良い直線性を示した。

### 4 実験及び結果

#### 4.1 鉛石中の硫黄の定量

**4.1.1 化合物の影響** 鉛石中には通常数パーセント程度の化合物が含まれている。赤外線吸収法では多量の水蒸気による硫黄回収率の低下やばらつき、試薬(脱水剤)の劣下、装置への悪影響が考えられる。配管の改良、脱水剤の増量、少ない試料量などによりこの問題を解決した報告<sup>7)</sup>もあるが、著者らはマッフル炉による予備加熱法の検討を行った。JSS 800-3 ロンピン赤鉄鉛 0.5g を燃焼するつぼに量りとり、マッフル炉内で予備加熱を行い、るつぼをとり出してタングステン 2.0g + 鉄 1.0g を添加し、硫黄を定量した。鉄及び鋼中の硫黄の定量ではタングステンのみを用いているが、鉛石の場合は燃焼状態も悪く若干低値を示した。鉄添加量を検討した結果、鉄 0.5g ではやや低値を示し、1.0g 以上を必要とした。そこで本実験ではタングステン 2.0g + 鉄 1.0g を用いた。

**4.1.2 予備加熱温度の検討** 加熱温度を(500~800)°Cの範囲で加熱時間20分で行った。Fig. 1に示すように(600~680)°Cにおいて硫黄定量値はほぼ一定であった。600°C以下では硫黄の揮散損失はないが化合物が残留し、又680°C以上では化合物の残留はないが硫黄の揮散損失があると考察した。これにより加熱温度を630°Cとした。

**4.1.3 予備加熱時間の検討** 化合物含有率の異なる2種類の鉄鉛石を用いて加熱温度630°Cで検討した。Fig. 2に示すように化合物含有率の高いJSS 800-3 ロンピン赤鉄鉛では(10~20)分で、又化合物含有率の低いJSS 850-3 マルコナペレットでは(5~20)分いずれも硫黄定量値はほぼ一定であった。これにより本実験では加熱時間を15分とした。

予備加熱温度630°C, 加熱時間15分, 助燃剤にタン

\* 科学技術庁金属材料技術研究所: 東京都目黒区中目黒 2-3-12