

An attempt was made to determine phosphorus existing at relatively low concentration in organic sample by means of the low-temperature plasma ashing for oxidative decomposition and the subsequent spectrophotometric measurement of the resultant phosphate using vanadomolybdate method. It was observed that polyphosphate derived from the orthophosphate by pyrolysis was the major product after the low-temperature ashing of the sample in spite of any temperature of the sample controlled within (120~200)°C during the ashing process and this yielded a supposition that the actual oxidation sites of the sample were sustained at unexpectedly higher temperature than the value measured as the average surface temperature of the sample. The complete hydrolysis of the polyphosphate was attained by dissolving the ash in a strong acid solution of pH 0 and heating on a water bath for 20 minutes. Recovery test of the phosphorus existing in the sample as the phosphate form revealed that closer average value

of the recoveries to 100% was obtained with the low-temperature ashing rather than with the high-temperature ashing using a porcelain crucible and at the same time considerably higher reproducibility of the recoveries was acquired with the former method than with the latter. In case of the sample containing organophosphorous compound, recovery of approximately 90% was obtained by the low-temperature ashing even though the surface temperature of the sample was controlled at 150°C, but strikingly low recovery around 10% was resulted by the high-temperature method.

(Received May 7, 1977)

Keywords

Low-temperature ashing

Phosphorus

Spectrophotometry

二酸化鉛懸濁液とシュウ酸ナトリウムの酸化還元反応の検討

——終点検出法及び反応生成物の定量——

伊藤 伸一, 松田 十四夫, 永井 外代士*

(1977 年 2 月 18 日受理)

四酢酸鉛溶液を酸性溶液中で加水分解して得られる二酸化鉛懸濁液とシュウ酸ナトリウムとの不均一系の酸化還元反応の終点検出法として, 1 対の白金電極を用いる定電流分極電位差滴定法及び目視滴定法を検討し, 反応モル比を決定した. 又, 反応生成物の二酸化炭素及び鉛(II)の定量を行った.

その結果, 定電流分極電位差滴定法及び目視滴定法が精度のよい終点検出法として適用できることが分かった. 反応モル比を 1 対 1 と考えた計算値に対して, およそ $\pm 1\%$ 以内の誤差で終点が得られ, 反応生成物の定量結果からも, 反応モル比が 1 対 1 であることが確かめられた.

1 緒 言

四酢酸鉛は分析化学の分野で酸化剤として, 多くの無機, 有機化合物の定量に用いられてきた¹⁾. 著者らは, (40~50)vol% の酢酸中の四酢酸鉛を被滴定液として用いる方法で, これまでの欠点を除いた滴定法を開拓した^{2)~4)}.

更に現在, 氷酢酸に溶かした四酢酸鉛標準溶液の一定量を酸性溶液中で希釈, 加水分解して得られる二酸化鉛

懸濁液を酸化剤として用いる酸化還元反応について検討している. このものは難溶性であり, その過剰分は容易に除ける利点がある. 又, 酢酸溶液以外の広い pH 範囲の種々の溶液中で, 酢酸溶液中の鉛(IV)では得られない反応の可能性を持ち, かつ色消失から視覚的にも判断できる. 本研究では, 還元剤としてシュウ酸ナトリウムを用いて, 二酸化鉛懸濁液との酸化還元反応の終点検出法について検討し, 同時に反応モル比を確かめた. 1 対の白金電極を用いる定電流分極電位差滴定法⁵⁾ (derivative polarographic titration method, DPT 法と略記) 及び茶かっ色の二酸化鉛懸濁液が無色透明になったところを

* 立命館大学理工学部化学教室: 京都府京都市北区等持院北町 28

終点とする目視滴定法について検討した。又、反応モル比を裏付ける目的で、反応生成物の二酸化炭素及び鉛(II)の定量を行った。

2 試薬及び装置

2.1 試薬

0.05 M 四酢酸鉛標準溶液：既報³⁾と同様にして調製、標定を行った。

(0.005~0.05) M シュウ酸ナトリウム標準溶液：JIS規格の標準試薬を用い常法により調製した。

0.05 M 水酸化バリウム溶液：市販特級品の約 8 g を約 500 ml の蒸留水に溶解させた後、上澄液を試薬びんに採り保存溶液とした。標定は常法に従って 0.05 M 塩酸標準溶液で行った。

0.01 M 硝酸鉛溶液：既報⁶⁾と同様にして調製、標定を行った。

その他の試薬は、市販特級品を用いて常法によって調製した。用いた蒸留水は、イオン交換水を再蒸留したものである。

2.2 装置

電位差計としてタケダ理研製ミニマルチメーター TR-6364、横河電機製ユニバーサルデジタルメーター 2502、堀場製 pH メーター M-7 を、定電流電源として島津製 FN-1 を使用した。ポーログラムの記録には、柳本製ポーログラフ P-8 を用いた。

滴定には 5 ml 及び 10 ml のマイクロピュレットを用いた。なお、滴定は $(25 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ の恒温そう中で行った。

白金電極は白金線をガラス管に封じ、直径 0.5 mm、長さ 20 mm のものを用いた。又、陽極、陰極ともにそれぞれの単極電位の測定には参照電極として銀-塩化銀電極（内部液：1 M 塩化カリウム）を用いたが、図中では SCE に換算した値を示した。

3 実験結果及び考察

3.1 終点検出法への定電流分極電位差滴定法の適用

3.1.1 滴定操作法及び滴定例 100 ml の電解セルに 5 M 硝酸 5 ml、1 M 硝酸カリウム 5 ml、蒸留水 39 ml を加え、十分に窒素ガスを通じて除酸素した。次に四酢酸鉛標準溶液 1.00 ml をピペットで滴加し、加水分解させた。陰極及びあらかじめ電解還元処理をした陽極を電解セルにそう入し、両極間に一定電流を流し、両極間の電位差を測定しながら滴定を行った。シュウ酸ナトリウム標準溶液添加後、1 分間窒素ガスを通気し、終点の前後では 1 分経過後、終点の近傍では 4 分経過後に電位差を読んだ。この間、電解液はスターラーでかくはんし続けた。

上述の操作法によって得られた滴定曲線を Fig. 1 に示した。Curve 1 及び Curve 2 は陽極、陰極それぞれ

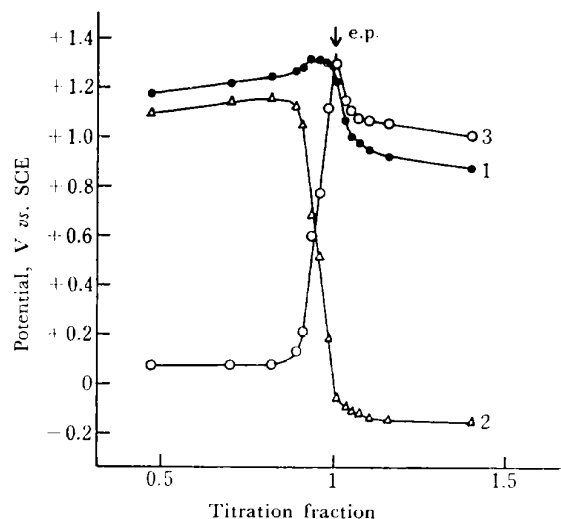


Fig. 1 Titration curve and potential changes of anode and cathode

1.00 ml of 4.27×10^{-2} M Pb(IV) in 0.5 M HNO_3 and 0.1 M KNO_3 (50 ml) was titrated with 0.01 M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ std. soln.; Current density: 19 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$; 1: Anode; 2: Cathode; 3: ΔE

の単極電位の変化である。Curve 3 は両極間の電位差 (ΔE) の変化を示す滴定曲線である。ピーク部分の両側の直線部分を延長した交点から終点を求めた。

3.1.2 回転白金電極を用いるポーログラム Fig. 1 に示した陰極及び陽極の電位変化をボルタンメトリ的な観点から調べる目的で、二酸化鉛懸濁液及びシュウ酸ナトリウム溶液について回転白金電極 (RPE) を用いるポーログラムを測定した。その結果を Fig. 2 及び Fig. 3 に示した。

二酸化鉛懸濁液のポーログラムは吸着した二酸化鉛の還元に基づくと思われるピーク状の還元波に続いて白金表面の酸化被膜の還元によるピーク状の還元波が得

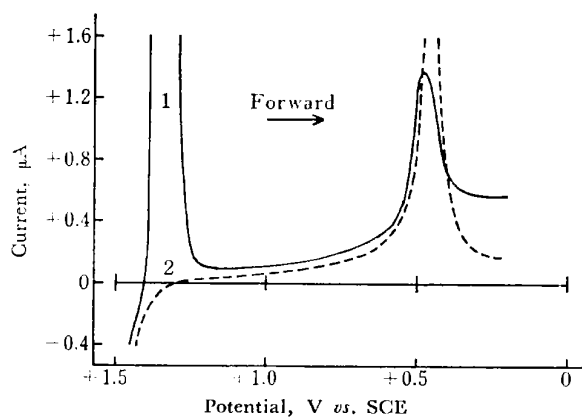


Fig. 2 Polarogram of PbO_2 suspension at a RPE, 2×10^{-3} M Pb(IV) in 1 M HNO_3 and 0.1 M KNO_3

RPE: Rotating platinum electrode; 1: PbO_2 suspension; 2: Blank soln.

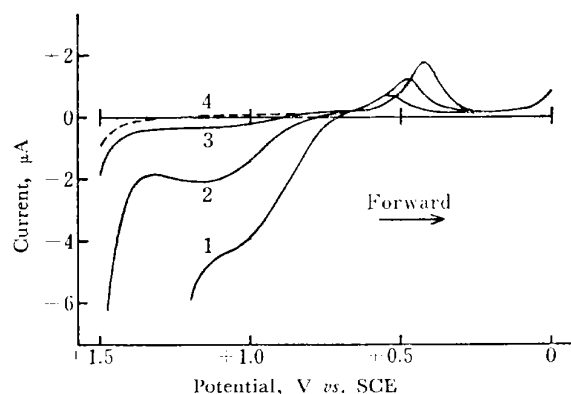


Fig. 3 Polarograms of $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ at a RPE

$3 \times 10^{-4} \text{ M Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in 1 M HNO_3 and 0.1 M KNO_3 ;
 1: Forward from $+1.2 \text{ V}$ after polarization at 0 V ;
 2: Forward from $+1.5 \text{ V}$ after polarization at 0 V ;
 3: Forward from $+1.5 \text{ V}$ after preoxidation at $+1.7 \text{ V}$;
 4: The same as in curve 3 (residual current)

られた。従って、DPT 法において陰極に一定の還元電流を与えたとき、当量点の前後で陰極の電位が二酸化鉛の還元電位から酸化被膜の還元電位に大きく跳躍することが分かった。一方、シュウ酸イオンの酸化波については、既に Lingane⁷⁾ の報告があるように、白金表面の酸化が進むにつれて一層不可逆な酸化波が得られた。従って、できるだけ白金表面の酸化を抑えるようにして DPT 法に用いれば、陽極に一定の酸化電流を与えたとき、当量点後過剰になったシュウ酸イオンの酸化電位に陽極の電位が跳躍することが分かった。

3.1.3 DPT 法における電流-電位曲線と最適電流密度の検討 RPE を用いるポーラログラムの測定条件下における電極感度と DPT 法における電極感度との違いから、直接 RPE の結果を用いて DPT 法の場合の最適電流密度は求められない。そこで、実際の DPT 法における最適電流密度を求めるため、滴定条件下での電流-電位曲線を測定した。

陰極に任意の還元電流（電流密度）を与えたときの陰極の電位の変化を Fig. 4 に示した。ブランク溶液では、酸化被膜の還元電位に相当する Curve 4 の電位を示す。Curve 4' は 15 分経過後の電位であり、水素の還元電位に相当する。そこに最終濃度で 1 mM の鉛(IV) が加水分解して懸濁すると、陰極の電位は Curve 1 に移る。この懸濁液がシュウ酸ナトリウムで 90% 還元されると Curve 2 になり、更に 95% 還元されると Curve 3 になる。Curve 3' は 15 分経過後の電位である。これらの結果から、当量点のかなり前から、陰極の電位跳躍が起こることが予測されるので、電流密度を低くしても、滴定終点の指示に陰極の電位跳躍を用いることは不適当であることが分かった。更に、低い電流密度の場合

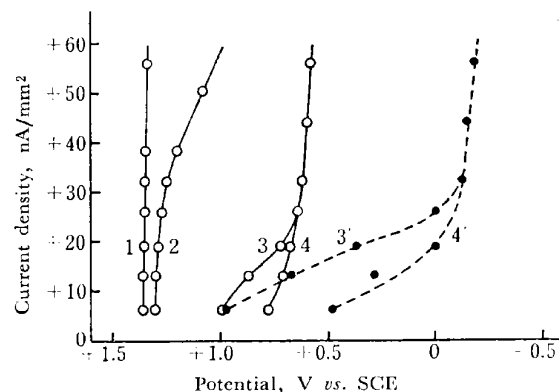


Fig. 4 Current-potential curves of PbO_2 suspension in 0.5 M HNO_3 and 0.1 M KNO_3

Titration fraction: 1 (0), 2 (0.90), 3 and 3' (0.95), 4 and 4' (blank soln.); Polarization time: 1~4 (1 min), 3' and 4' (15 min)

には、終点後の陰極の電位が酸化被膜の還元電位から水素の還元電位へ時間経過に伴って移動するために、不安定となる傾向を示した。従って、終点後の電位を速やかに水素の還元電位に移動させるために、電流密度はある程度大きいほうが良く、かつ終点近傍で少し時間をかけて電位を読む必要があると判断された。

一方、陽極の電位と電流密度との関係を Fig. 5 に示した。Fig. 5 中の各曲線の電位は、実際の DPT 法で電流密度を変えて得られた陽極のそれぞれの電位変化曲線から当量点、シュウ酸ナトリウムが 1% 過剰のとき、2% 過剰のときの各点で測定したものである。各点の電位は、シュウ酸ナトリウム添加後 (1~5) 分間ほとんど変動のない安定な値を示した。Fig. 5 中の矢印は当量点後の陽極の電位跳躍を示しており、電流密度が 19 nA/

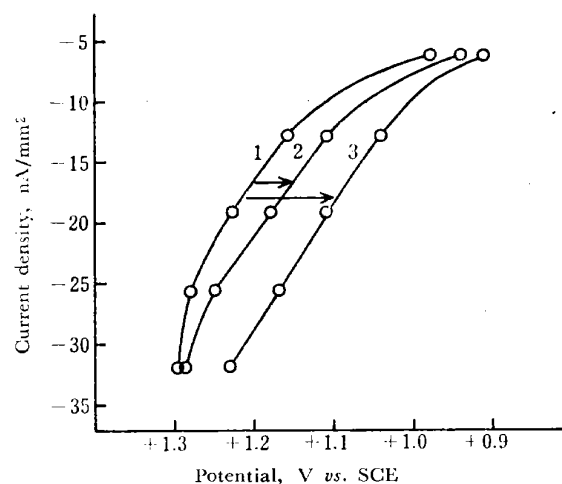


Fig. 5 Current-potential curves of $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in 0.5 M HNO_3 and 0.1 M KNO_3

1: Equivalence point; 2: 1% excess of $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$;
 3: 2% excess of $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

mm² 付近で最も大きい電位跳躍が得られた。

これらの検討から、最適電流密度として、陽極の電位跳躍が大きく、かつ陰極の電位が適当な時間待ちで速やかに水素の還元電位を示す、19 nA/mm² 付近が適当と判断できた。

3.1.4 滴定結果 DPT 法における陰極及び陽極の電位跳躍のポルタントリー的な観点からの考察ができ、又滴定に際しての最適電流密度が得られたので、3.1.1 の操作法に従って最終濃度 0.854 mM の鉛(IV)について、19 nA/mm² の電流密度で滴定を行った。その結果を Table 1 に示した。

Table 1 Results of titration

Calcd. (ml)	Found (ml)	Error (%)	
4.27	4.27	0	$\bar{x} = 4.27$ $s = 0.03$ $c. v. = 0.7\%$
	4.24	-0.7	
	4.24	-0.7	
	4.24	-0.7	
	4.32	+1.2	
	4.29	+0.5	
	4.28	+0.2	

1.00 ml of 4.27×10^{-2} M Pb(IV) in 0.5 M HNO₃ and 0.1 M KNO₃ (50 ml) was titrated with 0.999×10^{-2} M Na₂C₂O₄. Current density: 19 nA/mm²

終点の計算値に対する誤差はおよそ $\pm 1\%$ 以内であった。又、標準偏差及び相対標準偏差も小さく、再現性のよい結果が得られた。

3.1.5 滴定条件の影響 (6.4~32)nA/mm² の範囲で電流密度を変えた場合、(19~32)nA/mm² で再現性の良い、作図の容易な滴定曲線が得られ、滴定誤差は計算値に対して $\pm 1.8\%$ 以内であった。この範囲より低い電流密度では、陰極の電位が 3.1.3 の項で述べたように不安定となり、終点が不鮮明となる傾向を示した。

硝酸濃度を 0.1 及び 1 M に変えた場合、0.1 M 硝酸酸性では、0.5 M 硝酸酸性の場合と同様に (19~32) nA/mm² で良い結果が得られた。しかし、1 M 硝酸酸性では、シュウ酸イオンの酸化波の可逆性が悪くなることから、電流密度を (13~19)nA/mm² と低くしたほうが良い結果が得られた。

鉛(IV) 濃度を 2 mM 及び 5 mM と高くした場合、又液温を (45~50)°C と高くした場合には、電流密度を (25~32)nA/mm² と高くしたほうが良い結果が得られた。これは鉛(IV) 濃度の増大に伴う白金表面の酸化被膜の生成量の増大、液温の上昇に伴う酸化被膜の生成量の増大及び陰極の電極感度の増大が考えられることから、電流密度が大きいほど、陰極の電位が速やかに水素

の還元電位に移動したためと思われる。

滴定曲線はあくまでも陽極の電位変化と陰極の電位変化とのシミュレーションによって得られるのであるから、当量点直後に陽極電位は鋭く跳躍し、陰極電位は跳躍し終えて安定であることが必要で、これを満足する電流密度を使って滴定すれば、DPT 法が精度の良い終点検出法として適用できることが分かった。

3.2 終点検出法への目視滴定法の適用

二酸化鉛懸濁液の茶かっ色が無色透明になる色の変化を使って滴定の終点を判定した。1回の滴定の所要時間を (10~15) 分程度の速さで、5回の滴定を行った。その結果、平均値からのばらつきは $\pm 1\%$ 以内、終点の計算値に対する誤差も $\pm 1\%$ 以内で、通常の滴定に劣らない結果が得られた。ただ、指示薬を用いる通常の滴定に比べ、注意深く滴定する必要があるが、終点検出法としては、最も簡便な方法である。

以上の終点検出法による滴定結果においては、1対1の反応モル比を考慮して計算値を使用した。その滴定誤差から判断して、二酸化鉛とシュウ酸ナトリウムとの酸化還元反応が速やかに、しかも定量的に進行すると結論することができる。

3.3 反応生成物の定量

上述の結論を確かめる目的で、反応生成物の二酸化炭素及び鉛(II)の定量を行った。反応条件は 3.1.1 と同様にした。

二酸化炭素の定量は、常法に従い窒素ガスをキャリアーにして、生成ガスを水酸化バリウム溶液に通じ、炭酸バリウムとして固定した後、塩酸標準溶液で逆滴定する方法を用いた。この場合、反応セルから酢酸の混入が避けられないので、重量分析法における再沈殿法の考えを応用し、2段階法で行った。すなわち、第1段階として、 5×10^{-3} M 水酸化バリウム溶液 50 ml の入った吸収用トラップ2個に生成ガスを吸収させた後 (10 時間通気)、第2段階として第1段階のトラップに濃硝酸 4 ml を加えて二酸化炭素発生源として、新たな吸収用トラップ2個に吸収させ (5 時間通気)、滴定を行った。

生成する鉛(II)の定量はポーラログラフ法によった。二酸化鉛懸濁液に適当な過剰量のシュウ酸ナトリウム標準溶液を加え、反応が完結した後に 50 ml メスフラスコで標線まで希釈した。その溶液について初期標準溶液添加法の常法により (25 $\pm$ 0.2)°C の恒温そう中でポーラログラムを記録した。対極には 30% 硝酸カリウムを含む寒天塩橋で接続した銀-塩化銀電極 (1 M 塩化カリウ

ム)を用いた。

上述の操作に従って得られた3回の結果は、反応モル比を1対1として化学量論的に計算した値に対して、二酸化炭素の生成量は $\pm 7\%$ 以内の誤差、鉛(II)の生成量は3回とも $+1\%$ の誤差であった。このことから、二酸化鉛懸濁液とシュウ酸ナトリウムとの反応モル比が1対1に相当する二酸化炭素及び鉛(II)の生成が確かめられた。なお、四酢酸鉛標準溶液には(1~2)%の鉛(II)が含まれている⁶⁾が、これを考慮しても妥当な結果と思われる。

4 結 語

四酢酸鉛を加水分解して得られる二酸化鉛懸濁液とシュウ酸ナトリウムとの酸化還元反応の終点検出法として、定電流分極電位差滴定法及び目視滴定法について検討した。又、反応生成物の二酸化炭素及び鉛(II)を定量した。その結果、定電流分極電位差滴定法及び目視滴定法が精度の良い終点検出法として適用できることが分かった。滴定結果並びに鉛(II)及び二酸化炭素の定量結果から、反応が速く、しかも定量的に進行することが分かったと同時に、反応モル比が1対1であることが確かめられた。

更に現在、二酸化鉛懸濁液とEDTA類縁化合物との酸化還元反応について検討中である。

(1976年10月, 第22回ポーログラフィ)
(—及び電気分析化学討論会において講演—)

文 献

- 1) J. Zýka : *Pure Appl. Chem.*, **13**, 569 (1966).
- 2) 永井外代士, 松田十四夫 : 日化, **90**, 68 (1969).
- 3) 永井外代士, 松田十四夫, 杉井直行 : 本誌, **20**, 1412 (1971).
- 4) 永井外代士, 松田十四夫, 杉井直行 : 同上, **21**, 337 (1972).
- 5) 田中信行 : 同上, **4**, 640 (1955).
- 6) G. N. Reilly, W. D. Cooke, N. H. Furman : *Anal. Chem.*, **23**, 1223 (1951).

- 6) 永井外代士, 松田十四夫, 伊藤伸一 : 本誌, **24**, 602 (1975).
- 7) J. J. Lingane : *J. Electroanal. Chem.*, **1**, 379 (1959/60).

☆

Investigation of the redox reaction of lead dioxide suspension with sodium oxalate; The method for detecting end point and the determination of the reaction products. Shinichi ITO, Toshio MATSUDA and Toyoshi NAGAI (Department of Chemistry, Faculty of Science & Engineering, Ritsumeikan University, 28, Kita-machi, Tojiin, Kita-ku, Kyoto-shi, Kyoto)

The methods for detecting end point in the heterogeneous redox reaction system in which a suspension of lead dioxide was titrated with a standard solution of sodium oxalate, were investigated. The derivative polarographic titration method (the conventional potentiometric titration method at a constant current, so-called DPT method) using a pair of platinum electrodes, and the visual titration method in which the suspension changes to become the clear solution just at the end point, were investigated. The reaction products, CO_2 and Pb(II) , were also determined. The value of optimum current density for the DPT method was estimated from the current-potential curves obtained by the DPT method, on the basis of the polarograms using a rotating platinum electrode. It was found that the shape of the titration curve at the end point in the DPT method depends on the behavior of the anodic wave of oxalate ion, added in slight excess of the equivalent amount. From the results of this titration method, the error for the calculated value on the assumption that the equivalence point is located at the point in 1 : 1 molar ratio, was within about $\pm 1\%$, and the relative standard deviation was $\pm 0.7\%$. Effect of the titration condition, i.e., current density, concentration of HNO_3 , concentration of Pb(IV) and temperature of the solution, was investigated.

(Received Feb. 18, 1977)

Keywords

Derivative polarographic titration method
Lead dioxide suspension
Sodium oxalate