

ノ ー ト

硝酸希薄標準溶液の保存方法の検討

田中 龍彦, 吉森 孝良*

(1978年4月20日受理)

1 緒 言

環境試料分析において汚染物質, 特に重金属塩などの標準溶液の安定性は最近かなり研究されており, それらの希薄標準溶液の調製及び保存法についての詳細は藤本の解説¹⁾の外, 例えば Smith の検討²⁾ などもある. 一般に希薄標準溶液の濃度は変化しやすいが, その原因として, 保存容器壁への吸着あるいは器壁からの不純物の溶出, 加水分解などの化学的変化による沈殿又はコロイドの生成, 大気中への揮散や分解などがある.

黒羽によるプラスチック容器に含まれる介在粒子の除去法の検討³⁾, Karin らのポリエチレン容器の硝酸洗浄で浸出する微量不純物の検討⁴⁾, Green らのホウケイ酸塩ガラス試薬びんからのホウ素の溶出量の測定⁵⁾ など, 容器への吸着やそれからの浸出不純物についての研究は多い. しかし, 窒素酸化物の分析でしばしば必要な硝酸は, 若干安定度が劣るともいわれている⁶⁾ にもかかわらず, その希薄標準溶液の安定性の検討はまだ行われていない. そこで, その希薄標準溶液を各種容器に保存したときの濃度変化の程度と保存法について検討した.

2 実験方法

2.1 装置及び試薬

硝酸の定量には絶対定量法である電量滴定法を用いたが, 装置は既報⁷⁾と同じである. 電解セルは容量 150 ml のポリスチレンビーカーであり, 隔膜には塩化カリウム飽和寒天を詰めたポリエチレン管を用いた. 発生極及び対極はともに白金であり, 終点検出はガラス電極 pH 計を用いた電位差法によった.

硝酸標準溶液: 特級硝酸を約 60°C に加温した後, グラスウールで汙過した空気を 1 夜通すことにより亜硝酸を除き, アルカリ性過マンガン酸カリウムを添加して作製した蒸留水で希釈することにより M/1000 ($8.68 \times 10^{-4} M$) 及び M/200 ($4.41 \times 10^{-3} M$) 標準溶液を調製した. なお, これらの標準溶液は日本環境測定分析協会における“クロスチェック方式確立のための研究”で使

われたものである⁸⁾.

2.2 実験操作

標準溶液の保存容器として, 並質ガラス {平和硝子(株)}, パイレックスガラス, 低密度ポリエチレン {日本医理化プラスチック(株)} 及びテフロン製の 500 ml 細口試薬びんと共せん付き 300 ml の透明石英製三角フラスコのいずれも新しいものをそれぞれ 1 個用いた. これらの容器は使用に先立ち, 1 昼夜硝酸 (1+1) を満たし, それから脱イオン水でよく洗浄後蒸留水で再度洗浄した. 標準溶液を 500 ml 詰めた容器 (ただし石英容器は 300 ml) は, 密せんして日の当たらない実験台内に静置した.

電解セルに 1 M 塩化カリウム電解液約 100 ml を採り, 少量の酸を添加してから精製した窒素を液中に通じて二酸化炭素を除去した. 電解を開始して電解液の pH を 7.00 にした後, M/1000 及び M/200 標準溶液をそれぞれ 25 ml 及び 10 ml のピペットで分取してセル中に注入し, 電量中和滴定法で酸を滴定した. 電解には約 20 mA の定電流を用い, 終点は作図法で求めた. 又, 各条件下での測定は 1 回である.

3 実験結果及び考察

3.1 M/1000 硝酸標準溶液

M/1000 標準溶液の濃度の経時変化を Fig. 1 に示す. Fig. 1 から明らかなように, ポリエチレン, テフロン及び石英容器中に貯蔵した標準溶液は, 2 年半以上もの間その濃度変化は全くみられなかった. しかし, ポリエチレン及びテフロン容器中の溶液では 2 段の滴定曲線が得られた. Fig. 1 のそれら溶液の滴定値は, 第 1 段の終点から求めたものである. これはプラスチック容器壁の二

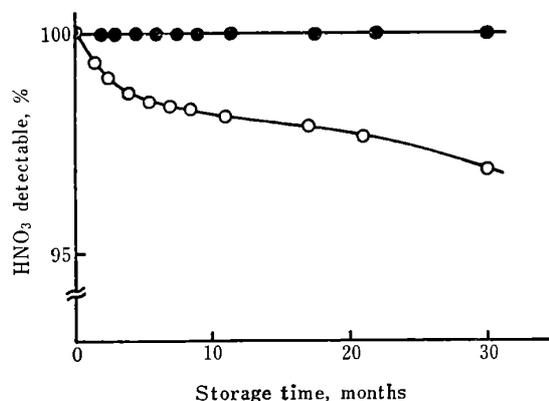


Fig. 1 Stability of M/1000 nitric acid solutions

—●— Polyethylene, Teflon and quartz containers;
—○— Pyrex container

* 東京理科大学工学部: 東京都新宿区神楽坂 1-3

酸化炭素の透過性によるものと思われる。

滴定曲線の第1段と第2段との差から溶液中の二酸化炭素量を求めると、2年間を経たものは約 6×10^{-9} mol CO_2/ml であり、硝酸濃度の約 0.7% に相当する。従って酸標準溶液として第2段の当量点を採用すると、誤差は約 1.5% になる。なお、低密度ポリエチレン（密度 0.922 g/cm^3 ）の二酸化炭素透過係数は $2.8 \times 10^{-9} \text{ cc cm/s cm}^2 \text{ cmHg}$ であるという⁹⁾。仮りに空気中の二酸化炭素含有量を 0.03 v/v% とし、ポリエチレンびんの壁厚を平均 1 mm と仮定して2年間に透過する二酸化炭素量を計算すると、著者らの場合は約 1.4×10^{-6} mol CO_2/ml となる。しかし、二酸化炭素の水に対する溶解度を考慮に入れると、室温で平衡にある希酸あるいは水に含まれる二酸化炭素量は約 1.5×10^{-8} mol CO_2/ml であるという¹⁰⁾から、前記のポリエチレン容器に保存した溶液中の二酸化炭素量とオーダーはほぼ一致している。

パイレックス容器では1か月後に約 0.5% の濃度減少が認められ、2年半後には約 3% の減少がみられた。

一方、並質ガラス容器に貯蔵した標準溶液はかなり不安定で著しい濃度減少がみられた。この溶液濃度の経時変化を追跡した結果を Fig. 2 に示す。1日で (1~2)% もの減少があり、10日及び1か月後にはそれぞれ 4% 及び 9% の減少がみられた。その後は約 4.7%/月の割合でほぼ直線的に変化し、2年半後には約 97% の減少であった。

この特に顕著な濃度減少の原因は、一般にガラス容器

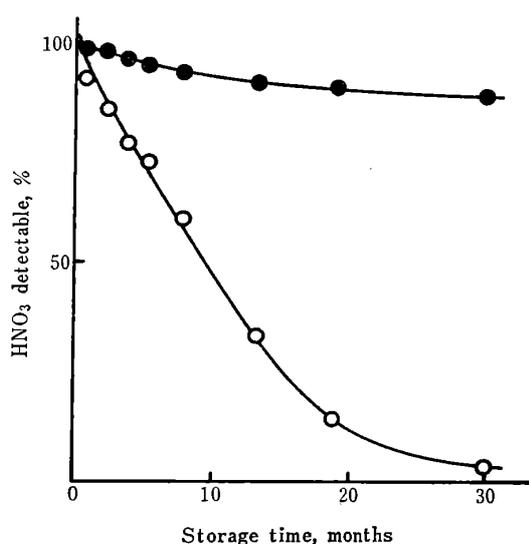


Fig. 2 Stability of nitric acid standard solutions stored in soft glass containers
—○— M/1000; —●— M/200

に酸を貯蔵した場合にみられる器壁及びびんの部分のすり合わせ面の摩耗からのアルカリの溶出によると考えられる。2.2 で述べたように、容器は使用前に強酸を1昼夜満たしておいたが、あまり効果はないようであった。ただし、本研究では硝酸イオン濃度ではなく酸濃度を測定しているから、硝酸イオン濃度の変化は比較的少ないと思われるが、それでも並質ガラス製容器は使用しないほうがよさそうである。

3.2 M/200 硝酸標準溶液

並質ガラス容器にこの濃度の標準溶液を貯蔵したときの経時変化を Fig. 2 に示す。上述の M/1000 標準溶液の場合とほぼ同様な濃度の変化傾向が得られた。並質ガラス容器以外の容器では全く濃度変化がみられず、M/1000 標準溶液のとき多少の減少が認められたパイレックス容器でも2年半後に約 0.2% 低下した程度であった。

文 献

- 1) 藤本昌利：本誌，**22**，1281 (1973).
- 2) A. E. Smith: *Analyst* (London), **98**, 65, 209 (1973).
- 3) 黒羽敏明：本誌，**21**，506 (1972).
- 4) R. W. Karin, J. A. Buono, J. L. Fasching: *Anal. Chem.*, **47**, 2296 (1975).
- 5) G. H. Green, C. Blincoe, H. J. Weeth: *J. Agr. Food Chem.*, **24**, 1245 (1976).
- 6) H. A. Laitinen, W. E. Harris: "Chemical Analysis", 2nd Ed., p. 108 (1975), (McGraw-Hill, New York).
- 7) 吉森孝良, 樋川いく子：本誌，**16**，927 (1967).
- 8) 岩村栄之介, 荒木 峻, 吉森孝良, 藤森利美, 久代 勝：日本分析化学会第 37 回分析化学討論会講演要旨集, p. 33 (1976).
- 9) "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 6, p. 301 (1967), (Interscience, New York).
- 10) Ref. 6), p. 109.

☆

Preservation of dilute standard solutions of nitric acid. Tatsuhiko TANAKA and Takayoshi YOSHIMORI (Faculty of Engineering, Science University of Tokyo, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo)

The stability of dilute standard solutions of nitric acid (M/1000 and M/200) was investigated for a period of more than two years by coulometric titration. The bottles made from soft glass, Pyrex, low-density polyethylene and Teflon, and also quartz Erlenmeyer flasks were tested as their containers of the solutions. Prior to use, these containers were filled with 1:1 nitric acid for a day and rinsed thoroughly with deionized water and then with distilled water. The concentrations of the solutions stored in polyethylene, Teflon and quartz containers did not change more than two years. A serious decreases of acidities could be found for the

standard solutions stored in the soft glass containers. The decreases after about two and a half years were about 97 and 12% in M/1000 and M/200 solutions, respectively. The acidity of M/1000 solution in Pyrex bottle also decreased during long storage (about 3%/2.5 y). The main source of these decreases is attributed to neutralization of some alkaline materials from the glass containers. Teflon and quartz are advisable as the best container materials. Polyethylene bottle is also suitable for the storage of dilute standard solution of nitric acid. Amount of carbon dioxide, which permeated through the plastic containers and was absorbed by the solution, was also measured and was nearly the same as that of the equilibrium concentration of the dioxide in water or dilute acid solution exposed in air.

(Received Apr. 20, 1978)

Keywords

Container
Dilute standard solution
Nitric acid solution
Solution preservation

鉄(III) と水素化ホウ素ナトリウムを用いた総水銀の原子吸光定量法

三橋隆夫, 森田秀芳, 下村 滋*

(1978年4月3日受理)

1 緒 言

還元気化原子吸光法による水銀の定量法としては、原理的に吸引法¹⁾²⁾と循環法³⁾⁴⁾の2法が知られている。ここでは、以前報告した閉鎖型セル⁵⁾を改良したものを用い、バックグラウンド補正を行って還元気化による水銀の定量法を検討した。この方法によれば、発生してくる水銀蒸気の時間的変化を追跡することができ、又、気液平衡に達するまでの時間を知ることができる。この装置を用いた水銀の定量の研究中に還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを用い、鉄(III)を添加することにより有機水銀が直接還元気化により定量できることを見いだした。

* 徳島大学薬学部：徳島県徳島市庄町 1-78

2 装置及び試薬

2.1 装置

日本ジャーレル・アッシュ社製 AA-8500 型 2 チャンネル原子吸光光度計を使用し、浜松テレビ社製水銀中空陰極ランプ及び重水素ランプを取り付けた。Fig. 1 に水銀蒸気の発生装置の概略を示した。セルの窓板は石英、他の部分はバイレックスガラス製。

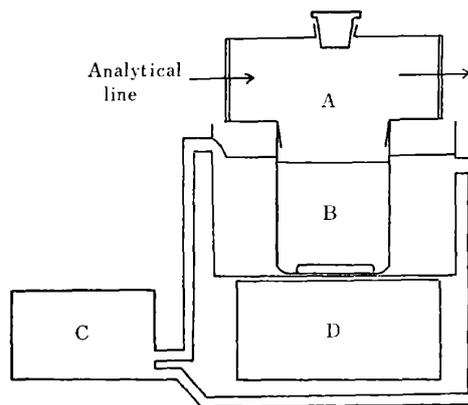


Fig. 1 Diagram of mercury generation

A: Absorption cell (light path length: 10 cm); B: Reaction vessel; C: Constant temperature bath; D: Magnetic stirrer

2.2 試薬

無機水銀標準溶液：関東化学製原子吸光分析用 1000 ppm Hg 標準溶液（塩化第二水銀）を用いた。

有機水銀標準溶液：塩化メチル水銀（MMC）及び酢酸フェニル水銀（PMA）は和光純薬製品を水に溶解し水銀として 50 ppm に調製した。

これらの水銀標準溶液はいずれも使用時に適宜希釈した。なお、日立 501 型ゼーマン水銀分析計を用いて水銀濃度の確認を行った。

鉄(II) 標準溶液：硫酸第一鉄アンモニウム（和光純薬特級）を 0.1 M 硝酸溶液に溶解し鉄として 1.00×10^3 ppm に調製した。

鉄(III) 標準溶液：硫酸第二鉄アンモニウム（和光純薬特級）を 0.1 M 硝酸溶液に溶解し、鉄として 1.00×10^4 ppm に調製した。

水素化ホウ素ナトリウム溶液：水素化ホウ素ナトリウム（和光純薬）を水に溶解し、1% (w/v) になるように調製した。又、溶液は調製後 2 時間以内に使用した。

3 操 作

水銀溶液 150 ml を反応容器に採り、吸収セルに装着した。次に、上部の口から標準溶液より調製した各種濃度の鉄(II)又は鉄(III)溶液 1.5 ml と水素化ホウ素ナトリウム溶液 1 ml を添加し、せんをした後、溶液をかくはんしながら、還元気化した水銀蒸気の 253.7nm に