

was obtained under the following conditions. To a 500 ml of sample solution containing more than 0.002 μg of mecury, 50 mg of AC and 5 ml of 1 N hydrochloric acid was added, the mixture was shaken for 70 min. Under the optimum condition, the recovery of mercury(II) and methyl mercury(II) was 96 % or better. The recovery of mercury(II) decreased in the present of more than 0.2 M NaCl, but improved by the addition of sodium iodide to a sample solution. Interference from foreign substance such as K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} , Pd^{2+} , NH_4^+ , Br^- , I^- , IO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , sulfide ion, ABS, glucose, L-glutamic acid and humic acid were not so serious but Au^{3+} and $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ was interfered with the recovery of mercury (II). The proposed method and flameless atomic absorption method was compared with the determi-

nation of mercury (II) and methyl mercury (II) at ppb level in the sample solution such as water, river water, 3 % NaCl water and sea water. The recovery was $(92.3 \pm 10)\%$ for the proposed method and $(95 \pm 9)\%$ for the flameless atomic absorption method respectively. The detection limit of mercury was 0.5 ng on 10 mg of AC when the signal to noise ratio was 2.

(Received July 4, 1979)

Keywords

Activated carbon
Atomic absorption
Mercury
Preconcentration
Zeeman effect

二酸化鉛懸濁液を用いる酸化前処理を伴う電位差滴定法による クロム (III) 溶液の標定法の検討

永井 外代士[Ⓡ], 松田 十四夫, 小路 祥永*

(1979 年 8 月 23 日受理)

四酢酸鉛標準溶液を加水分解して得られる二酸化鉛懸濁液を用いる酸化前処理によってクロム (III) 溶液の標定法を検討した。アルカリ性溶液中で二酸化鉛懸濁液とクロム (III) とを反応させた後、塩酸性にして過剰の二酸化鉛を還元し、生成したクロム (VI) を鉄 (II) 標準溶液で電位差滴定する操作法を行った。その結果、本法により $(0.5 \sim 2) \times 10^{-2} \text{ M}$, クロム量にして $(4 \sim 16) \text{ mg}$, の濃度範囲のクロム (III) を相対誤差 $\pm 0.3\%$ 以内, 標準偏差パーセント 0.2% 以内で定量できた。

本滴定法は、過剰の二酸化鉛を塩酸性にすることによって速やかに還元除去でき、従来法に比べ操作が簡便でクロム (III) 溶液の標定法としてより有用であると思われる。

1 緒 言

著者らは、四酢酸鉛を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適用例を検討してきた¹⁾²⁾。既報²⁾では、クロム (III) 塩との反応を検討し、pH 11 ~ 13 のアルカリ性溶液中で室温下でも速やかに、クロム (III) : 鉛 (IV) = 2 : 3 の反応モル比で反応することを報告した。今回は、この反応を酸化前処理としてクロム (III) の滴定に適用することを検討した。

クロム (III) の容量分析法として、従来キレート滴定

法³⁾あるいはクロム (VI) への酸化前処理を伴う酸化還元滴定法⁴⁾が知られている。キレート滴定法の場合、指示薬法あるいは電位差滴定法⁵⁾が用いられているが、指示薬法の場合には終点の変色の確認、又、電位差滴定法の場合には電極の処理法及び EDTA の添加量の調節、などの点でかなり熟練を要する点が多く、更に適用濃度範囲が比較的低濃度側に限定されている。一方、高濃度側にも適用できる酸化還元滴定法の場合、酸化前処理剤として過マンガン酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過塩素酸などが主に用いられている⁶⁾。これらの場合、酸化剤の添加過程及び過剰の酸化剤の除去操作の条件が限定されており、又、操作時間が長くなるなどの問題点が

* 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 28-1

見られる。

これらの種々の方法に対して、本研究では、一定量の四酢酸鉛を加水分解後生成する二酸化鉛懸濁液とクロム(III)とをアルカリ性溶液中で反応させた後、塩酸酸性にすることにより過剰の二酸化鉛を還元除去し、生成したクロム(VI)を鉄(II)標準溶液で電位差滴定する操作法を検討した。その結果、正確さと精度とも従来の方法と変わりなく、かつ簡便な操作(前処理時間約30分以内)で適用濃度範囲も比較的広く、標定法として十分満足できる結論が得られた。

2 装置及び試薬

2.1 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型を使用した。指示電極には白金線電極(直径0.5mm,長さ15mm)を、参照電極には30%塩化カリウム寒天塩橋を通してSCEを使用した。ピュレット及びピペットなどの測容器具はすべて20°Cを基準として補正した後使用した。滴定は(25±0.5)°Cの恒温槽中で行った。

2.2 試薬

0.05 M 四酢酸鉛標準溶液：既法⁷⁾と同様に調製・標定を行った。

0.03 M クロム(VI)標準溶液：JIS標準試薬の二クロム酸カリウムを用いて常法により調製した。

0.02 M クロム(III)標準溶液：市販特級試薬の金属クロム(純度99%以上)を塩酸及びエーテルで洗浄し乾燥後、ひょう量し、(1+1)塩酸50mlで加熱溶解後水浴上で蒸発乾固した後、0.05N硫酸酸性溶液となるように硫酸を加え水で1lに希釈した。濃度はDopplerらの電位差滴定法⁵⁾を用いるキレート滴定法により決定した。この溶液は冷暗所に保存して約1か月間安定であった。なお、各濃度のクロム(III)溶液は0.02 M標準溶液を0.05N硫酸溶液で希釈して調製した。

0.05 M 鉄(II)標準溶液：市販特級試薬の硫酸鉄(II)アンモニウムを用いて調製し、濃度は実験の都度JIS法により決定した。

その他の試薬は、市販特級品を用いて調製した。用いた水は、イオン交換水に少量の過マンガン酸カリウム及び水酸化ナトリウムを加えて蒸留したものである。

3 実験結果及び考察

3.1 滴定操作

次のような操作法でクロム(III)の滴定を行った。すなわち、300ml容ビーカーに水120mlを加え、マグネチックスターラーでかくはんしながら0.05M四酢酸鉛標準溶液10.00mlをピペットで滴下し、十分加水分解させ、10M水酸化ナトリウム溶液約20mlを加えpH12付近に調節し、水を加えて全量150mlとした。こ

のように調製した二酸化鉛懸濁液に所定濃度のクロム(III)標準溶液15.00mlを加え、液温(70~90)°Cで約5分間反応させクロム(III)をクロム(VI)に酸化した。次に、濃塩酸25mlを徐々に加え過剰の二酸化鉛を還元除去して塩酸酸性にした後、生成した塩素を95°C付近で15分間煮沸して除去した。その後、この溶液を全量200mlに希釈して被滴定液として、25°Cで鉄(II)標準溶液で電位差滴定を行った。電極電位は溶液をかき混ぜたまま(1~2)分後に安定する電位を読み取った。

得られた代表的な滴定曲線をFig. 1に示した。滴定曲線の上限電位と下限電位との差は約500mVであり、終点付近の電位変化は $\Delta E/\Delta V = (100\sim 200) \text{ mV}/0.10 \text{ ml}$ であった。終点は作図法及び示差法で求めたが、両法による差はなかった。本文中での終点の値は示差法で求めた値である。なお、白金電極は使用後水洗するだけの処理で繰り返し用いたが、滴定曲線、滴定結果に差はなかった。

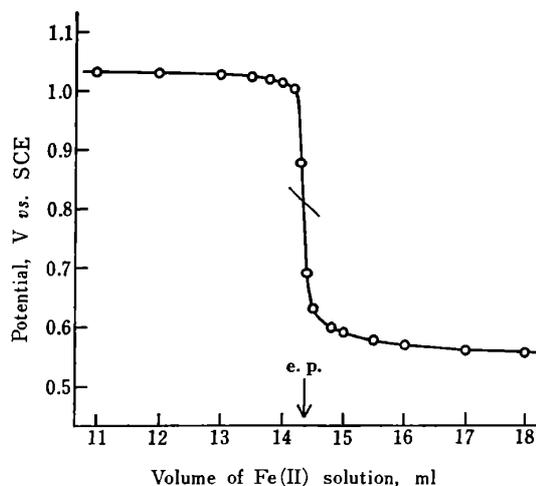


Fig. 1 Titration curve

Cr(VI) oxidized from 15.00 ml of 1.596×10^{-2} M Cr(III) solution in initial volume of 200 ml was titrated with 5.000×10^{-2} M Fe(II) solution.

3.2 滴定結果

クロム(III)標準溶液の濃度を $(0.5\sim 2.0) \times 10^{-2}$ M、クロム量にして(4~16)mgの範囲で変化させ、3.1で述べた操作法により滴定を行った。その結果をTable 1に示した。終点の計算値は、クロム(III)標準溶液の濃度から生成するクロム(VI)に対して化学量論的に計算した鉄(II)標準溶液の必要量であり、測定値は終点における鉄(II)標準溶液の消費量である。終点の計算値に対する測定値の相対誤差は±0.3%以内、標準偏差は

Table 1 Results of determination of Cr(III)^a

Concentration of Cr(III) solution ($\times 10^{-2}$ M)	Taken of Cr(III) (mg)	End point		
		Calcd. (ml)	Found ^{b)} (ml)	Relative error (%)
0.5330	4.157	4.797	4.798 \pm 0.012	± 0.0 s=0.01, c.v.=0.2%
1.063	8.29	9.57	9.59 \pm 0.01	+0.2 s=0.01, c.v.=0.1%
1.596	12.45	14.36	14.35 \pm 0.03	-0.1 s=0.02, c.v.=0.2%
2.021	15.76	18.19	18.21 \pm 0.03	+0.1 s=0.02, c.v.=0.1%

a) Cr(VI) oxidized from 15.00 ml of Cr(III) solution in initial volume of 200 ml was titrated with 5.000×10^{-2} M Fe(II) solution;

b) 5 titrations

ーセントは 0.2% 以内で, 正確さと精度とも十分満足できる結果が得られた。

3.3 定量操作条件の検討

3.3.1 クロム(VI)の鉄(II)による滴定 クロム(VI)と鉄(II)との反応については種々検討されているが⁴⁾⁹⁾⁹⁾, 塩酸酸性溶液中での電位差滴定について, その滴定条件及び滴定結果についての記述がない。そこで, 塩酸酸性溶液中での電位差滴定について塩酸濃度及びクロム(VI)濃度の影響, 更に 95°C 付近で煮沸後滴定を行い煮沸の影響を調べた。Table 2 に示すように, 検討した塩酸及びクロム(VI)濃度範囲内では良好な結果が得られ, 更に煮沸する条件はなら影響を与えないことが分かった。なお, 被滴定液中のクロム(VI)濃度が高くなると電位が不安定となる傾向がみられたが, 全量を 200 ml として被滴定液中のクロム(VI)濃度を低くすると電位も安定となり良好な滴定曲線を与えた。従って, 塩酸酸性溶液中での鉄(II)標準溶液による電位差滴定

Table 2 Effect of various conditions on the titration of Cr(VI) with Fe(II) in HCl^{a)}

Conditions	Taken of Cr(VI) (mg)	End point			
		Calcd. (ml)	Found ^{e)} (ml)	Relative error (%)	
A) Concentration of HCl (M)					
0.5	8.92	10.28	10.28 \pm 0.02	± 0.0	
1	3.576	4.081	4.081 \pm 0.011 ^{b)}	± 0.0	
1	8.92	10.28	10.30 \pm 0.01 ^{c)}	+0.2	
1	17.78	20.49	20.50 \pm 0.04 ^{d)}	+0.1	
2	8.92	10.28	10.28 \pm 0.02	± 0.0	
B) Boiling time (min) HCl (M)					
20	1	8.92	10.19	10.18 \pm 0.02	-0.1
20	2	8.92	10.19	10.20 \pm 0.04	+0.1
20	2	17.78	20.32	20.36 \pm 0.03	+0.2

a) Cr(VI) in initial volume of (100~200) ml was titrated with A) 5.005×10^{-2} M, B) 5.049×10^{-2} M Fe(II) solution; b) s=0.01, c.v.=0.2% (n=5); c) s=0.01, c.v.=0.1% (n=5); d) s=0.04, c.v.=0.2% (n=5); e) 3 titrations

により, 酸化前処理によって生成するクロム(VI)を 3.1 の条件下で正確にかつ精度良く定量できることが分かった。なお, 電位差滴定中の電位の安定性は良く, (1~2) 分以内で一定の値を示した。

3.3.2 過剰の二酸化鉛の還元除去過程 二酸化鉛懸濁液とクロム(III)とを反応させた後, 過剰の二酸化鉛を還元除去する操作について検討した。この際用いる還元剤の条件としては, 二酸化鉛と速やかに反応すること, 更にクロム(VI)と鉄(II)との反応に影響を与えないことなどが考えられる。種々の還元剤について検討した結果, 塩酸酸性にすることにより二酸化鉛は速やかに還元され, かつクロム(VI)との反応もないことが分かった。更に, 二酸化鉛とクロム(III)との反応によって生ずる鉛(II)とクロム(VI)との沈殿生成反応を, 適当な塩酸濃度にするにより防ぐことができた。そこで, クロム(III)標準溶液の代わりにクロム(VI)標準溶液を加え, 更に一定過剰の二酸化鉛を加え, 酸化前処理後とほぼ同一条件の溶液を調製し, 濃塩酸の一定量を加え, 過剰の二酸化鉛の還元除去及び生成する塩素の除去の操作条件の影響について調べた。なお, 濃塩酸はアルカリを中和しかつクロム酸鉛の沈殿生成を防ぐことができるよう約 25 ml を加え pH 約 0.5 とした。

その結果, Table 3 に示すように, 今回用いた操作でかなりの過剰量の二酸化鉛を速やかに還元除去でき, かつ, この条件下で生成する塩素を除去するのに, その生成量が増加しても煮沸 10 分間程度で十分除去できることなどが判明した。

Table 3 Results of titration by the method without prior oxidation process^{a)}

Excess PbO ₂ (%)	Boiling time (min)	Taken of Cr(VI) (mg)	End point		
			Calcd. (ml)	Found ^{d)} (ml)	Relative error (%)
A)					
20	10	8.92	10.29	10.30 \pm 0.01	+0.1
40	10	8.91	10.28	10.28 \pm 0.01	± 0.0 ^{b)}
60	10	8.91	10.28	10.27 \pm 0.01	-0.1
60	20	8.92	10.29	10.29 \pm 0.03	± 0.0
B)					
22	10	17.78	20.33	20.30 \pm 0.02	-0.1 ^{c)}
22	20	17.78	20.33	20.31 \pm 0.02	-0.1

a) Cr(VI) in initial volume of 100 ml was titrated with A) 5.000×10^{-2} M, B) 5.047×10^{-2} M Fe(II) solution; b) s=0.01, c.v.=0.1% (n=5); c) s=0.02, c.v.=0.1% (n=5); d) 3 titrations

3.3.3 酸化前処理過程 二酸化鉛懸濁液によるクロム(III)の酸化後の処理過程は前項の操作を適用し, 酸化前処理過程の操作条件の影響を調べた。

既報²⁾では pH 12.5 付近のアルカリ性溶液中で室温

下で十分酸化反応が進行することを述べたが、今回の操作では 3・1 で述べたように還元除去過程で加熱・煮沸する操作を伴うことから、反応時間の短縮を考慮して酸化前処理の操作から加温条件を用いることとした。四酢酸鉛標準溶液の一定量を加水分解後、pH を調節した二酸化鉛懸濁液約 150 ml を調製し、所定濃度のクロム(III) 標準溶液を加え、反応温度・時間及び二酸化鉛の過剰量などの影響を調べた。その結果を Table 4 に示した。これらの結果から、反応温度を高くすることによって短時間に十分酸化反応を完結でき、かつ、二酸化鉛の過剰量も 7% 以上で十分であることなどが分かった。すなわち、3・1 で述べた条件下で十分酸化反応が進行すると判断できた。

Table 4 Effect of various conditions of the prior oxidation process^{a)}

Conditions	Taken of Cr(III) (mg)	End point		
		Calcd. (ml)	Found ^{a)} (ml)	Relative error (%)
A) Reaction temp. (°C) ^{b)}				
70	12.79	14.80	14.80±0.04	±0.0
90	12.79	14.80	14.82±0.03	+0.1
B) Excess PbO ₂ (%) ^{c)}				
7	12.45	14.44	14.44±0.01	±0.0
22	12.45	14.44	14.42±0.02	-0.1
38	12.45	14.44	14.43±0.03	-0.1
C) Reaction time (min) ^{d)}				
1	12.79	14.78	14.79±0.03	+0.1
4	12.79	14.78	14.82±0.01	+0.3
10	12.79	14.78	14.78±0.04	±0.0

a) Cr(VI) oxidized from 15.00 ml of Cr(III) solution in initial volume of 200 ml was titrated with A) 4.985×10^{-2} , B) 4.973×10^{-2} , C) 4.990×10^{-2} M Fe(II) solution; b) PbO₂: (20~30)% excess, reaction time: 10 min; c) Reaction temp.: (70~90)°C, reaction time: 5 min; d) Reaction temp.: (70~90)°C, PbO₂: 22% excess; e) 3 titrations

3.3.4 塩酸の添加量及び煮沸時間の影響 3.3.2 で過剰の二酸化鉛の還元除去過程について述べたが、クロム(III) 標準溶液を用いてその酸化前処理過程を含めた操作で更に還元除去過程について検討した。クロム(III) 標準溶液の一定量を添加後、3・1 に従い酸化前処理を行った後、過剰の二酸化鉛を還元除去するのに加える塩酸量及び生成する塩素を除去するための煮沸時間の影響について検討した。その結果、Table 5 に示すように濃塩酸の添加量及び煮沸時間の変化の影響は少なく、3・1 の操作条件にかなりの許容範囲があることが確かめられた。

3.3.5 クロム(III) 標準溶液の硫酸濃度の影響 クロム(III) 標準溶液を硫酸酸性溶液として調製したが、その際の硫酸濃度の影響を調べた。その結果、(0.05~

Table 5 Effect of amount of HCl added and boiling time^{a)}

Conditions	Taken of Cr(III) (mg)	End point		
		Calcd. (ml)	Found ^{d)} (ml)	Relative error (%)
A) Conc. HCl added (ml) ^{b)}				
20	12.79	14.80	14.82±0.03	+0.1
25	12.79	14.80	14.84±0.01	+0.3
40	12.79	14.80	14.81±0.01	+0.1
B) Boiling time (min) ^{c)}				
5	12.79	14.84	15.05±0.17	+1.4
10	12.79	14.84	14.88±0.01	+0.3
15	12.45	14.44	14.43±0.03	-0.1
20	12.45	14.44	14.42±0.02	-0.1

a) Cr(VI) oxidized from 15.00 ml of Cr(III) solution in initial volume of 200 ml was titrated with A) 4.985×10^{-2} , B) 4.973×10^{-2} M Fe(II) solution; b) Boiling time: 15 min; c) Conc. HCl: 25 ml; d) 3 titrations

1) N の濃度範囲で滴定結果への影響は認められなかった。

4 結 論

一定量の四酢酸鉛標準溶液を加水分解して得られる二酸化鉛懸濁液による酸化前処理を利用するクロム(III) 溶液の標定法について検討した。アルカリ性溶液中で二酸化鉛懸濁液とクロム(III) とを反応させた後、塩酸性にして過剰の二酸化鉛を還元除去し、生成したクロム(VI) を鉄(II) 標準溶液で電位差滴定する操作法を行った。その結果、本法で $(0.5 \sim 2) \times 10^{-2}$ M の濃度範囲のクロム(III) 溶液を相対誤差 $\pm 0.3\%$ 以内、標準偏差パーセント 0.2% 以内で定量できることが分かった。

本滴定法は、過剰の酸化剤の除去法として塩酸で還元除去する方法を用いるので、前処理の煩雑さが少なく、還元後の塩酸性溶液で直接電位差滴定でき連続した操作が行えることから操作時間が短縮でき、従来法に比べ操作手順の煩雑さが解消できる。又、従来の標定法の適用濃度範囲を十分満足しており、クロム(III) 溶液の標定法として、より有用であると思われる。

(1979年4月、日本化学会第39春季年会において講演)

文 献

- 1) 伊藤伸一, 松田十四夫, 永井外代士: 分化, **26**, 687 (1977).
- 2) 永井外代士, 松田十四夫, 小路祥永: 分化, **27**, 749 (1978).
- 3) 上野景平: “キレート滴定法”, p. 248 (1960), (南江堂).
- 4) I. M. Kolthoff, P. J. Elving: “*Treatise on Analytical Chemistry*”, Part II, Vol. 8, p. 273, 323 (1963), (Interscience Publishers Inc., New York).

- 5) G. Doppler, R. Patzak: *Z. Anal. Chem.*, **152**, 45 (1956).
- 6) JIS G 1217 (1969).
- 7) 永井外代士, 松田十四夫, 杉井直行: 分化, **20**, 1412 (1971).
- 8) G. F. Smith, W. W. Brandt: *Anal. Chem.*, **21**, 948 (1949).
- 9) G. F. Smith: *Anal. Chem.*, **23**, 925 (1951).

☆

Investigation of the standardization of chromium(III) solution by the potentiometric titration involving the prior oxidation with lead dioxide suspension. Toyoshi NAGAI, Toshio MATSUDA and Yoshinaga Kouji (Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University, 28-1, Kita-machi, Tojiin, Kita-ku, Kyoto-shi, Kyoto)

The standardization of chromium(III) solution was investigated by potentiometric titration with an iron(II) standard solution involving the prior oxidation of chromium(III) to chromium(VI) with the lead dioxide suspension. The proposed procedure is as follows: 10 ml of 5×10^{-2} M lead tetraacetate in glacial acetic acid solution was added dropwise to about 120 ml of distilled water. After lead tetraacetate was sufficiently hydrolyzed, the pH of the suspension was adjusted to about 12 by adding 10 M sodium hydroxide solution. 15.00 ml of $(0.5 \sim 2.0) \times 10^{-2}$ M chromium(III) solution was added to the

suspension, and the mixture was shaken occasionally for 5 min at $(70 \sim 90)^\circ\text{C}$ to complete the quantitative oxidation of chromium(III) to chromium(VI). This mixture was made acidic by adding concentrated hydrochloric acid until a clear solution was obtained as a result of the reduction of excess lead dioxide, and boiled for 15 min to remove chlorine, which was produced by the reaction between excess lead dioxide and hydrochloric acid. Then, dichromate produced was titrated with the standard solution of ammonium iron(II) sulfate by potentiometry using platinum electrode and SCE. $(5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2})$ M chromium(III) solution {amounts of chromium taken; $(4 \sim 16)$ mg} could be determined within the relative error of $\pm 0.3\%$ and within the coefficient of variation of 0.2%. This method is useful for the standardization of chromium(III) solution, because it can be made rapidly (within 30 min for the prior oxidation) without laborious filtration of excess lead dioxide and gives accurate results.

(Received Aug. 23, 1979)

Keywords

Chromium(III) solution standardization
Lead dioxide suspension
Potentiometric titration
Prior oxidation

空気-アセチレン炎によるアルミニウムの 原子吸光定量時含窒素化合物の増感効果

吉村 長蔵[®], 秦 幸弘^{*}

(1979年3月5日受理)

空気-アセチレンフレイムを用いるフレイム原子吸光分析においてアルミニウムの定量を行う場合、耐火性酸化物生成のために、非常に感度が低い。そこで、高温の酸化二窒素-アセチレンフレイムが多用される。しかし、空気-アセチレンフレイムを使用する場合に、試料に含窒素化合物を添加すると感度が増大することを発見したので検討した。添加する含窒素化合物としては、有機アミン類(トリエタノールアミン、トリエチルアミンなど)、アンモニウム塩(酢酸アンモニウム、塩化アンモニウム)、及び複素環状含窒素化合物(オキシシン、ピリジンなど)を用いた。その結果、有機アミン類を添加したときが最も効果的であった。その中でも脂肪族アミンのほうが芳香族アミンよりも、又3級アミンのほうが1級アミンよりも増感効果が大きかった。又、DMF溶液とするだけでも水溶液の約4倍に増感した。特に0.7N塩酸溶液にトリエタノールアミンを0.3M添加した場合、無添加の場合と比較して約10倍の増感が見られた。

* 近畿大学工学部応用化学科: 大阪府東大阪市小若江 3-4-1