

gawa)

X-Ray fluorescence (x. r. f.) method was described for the determination of heavy metals in size-separated particulate matters collected from a stationary source by an Andersen stack sampler equipped with eight collecting plates. On each of the plate, an aluminum foil was placed tightly, and the particulate matters were collected on this foil. The sample (1~5)mg was taken up from the foil, dissolved with conc. HNO_3 -30 % H_2O_2 , conc. HCl -30 % H_2O_2 or aqua regia, and if necessary, was fused with KHSO_4 . From the solution thus obtained, metals were extracted as their diethyldithiocarbamates into 5 ml of chloroform after the pH of the solution being adjusted to 5 with ammonia water in the presence of tartrate. The chloroform layer was transferred dropwise onto a filter paper (15 cm diameter), and concurrently a gentle stream of warm air was blown over the surface of the paper to speed up evaporation of chloroform. The metal complexes were then concentrated as a spot in a small central area by allowing chloroform to permeate from the edge towards the center of the paper. The spot was exposed to the

primary X-ray beam from a tungsten-target tube for X-ray fluorescence measurement. The standard samples were prepared from the standard solutions of metals. The elements determined were Cu and Zn for the particulate emissions from a metal-melting furnace, Cu, Zn, Pb, Cd, Ni and Fe for those from a glass-melting furnace, and Cu, Zn, Pb and Fe for the dust from a garbage burning plant. The results by x. r. f. method were in good agreement with those obtained by other analytical techniques, namely, by atomic absorption spectrometry and spectrophotometry. The applicability of this method to the determination of (0.1~1) % level of multi-elements in 0.5 mg of sample was discussed.

(Received Sept. 20, 1980)

Keyword phrases

determination of heavy metals in size-separated dust particles; X-ray fluorescence spectrometry; diethyldithiocarbamate solvent extraction, concentration on filter paper.

硝酸塩と共存する亜セレン酸の電流滴定と その金属セレンの定量への応用*

池田早苗®, 佐竹 弘, 篠原秀明**, 武市一孝***

(1980 年 11 月 6 日受理)

回転白金電極 (+0.15 V vs. SCE) を指示電極, SCE を対極とする電流滴定法によって, 多量の硝酸ナトリウムと共存する亜セレン酸の定量方法を検討し, 金属セレンを簡単に定量する方法を開発した。

10^{-1} M (1 M = 1 mol dm⁻³ 以下同様) 硝酸ナトリウム中の (10^{-2} ~ 10^{-4}) M の亜セレン酸及び約 (3~180) mg の金属セレンを 0.3 % 以内の相対誤差と変動係数で定量することができた。

硝酸ナトリウムと共存する亜セレン酸の定量には 5×10^{-2} % になるようポリビニルピロリドン (以下プラスドンとする) を添加し, 水酸化ナトリウムと四ホウ酸ナトリウムとで pH を 9 とした後, 硝酸銀標準液で滴定する。金属セレンは濃硝酸に溶解して定量的に亜セレン酸とした後, 亜セレン酸と同様に滴定する。

本法は多量の硝酸ナトリウム共存下で亜セレン酸を精度よく定量でき, 金属セレンを簡単に定量できるという長所を持っている。

* 回転白金電極を指示電極とする電流滴定法に関する分析化学的研究 (第 43 報). 前報は池田早苗, 佐竹 弘, 下村 滋, 日化, 投稿中

** 徳島大学工学部応用化学科: 徳島県徳島市南常三島町 2-1

*** 四国女子大学: 徳島県徳島市応神町古川

1 緒 言

著者らは先に回転白金電極を指示電極, SCE を対極とし, 硝酸銀を滴定剤とする短絡電流滴定法によって亜セレン酸¹⁾と金属セレン²⁾を定量する方法を報告した。しかし, 多量の硝酸ナトリウムが共存すると残余電流の大きい滴定曲線となり, 亜セレン酸を正確に分析することが困難であった。一方, 金属セレンを硝酸に溶解して亜セレン酸として定量する場合にも, 残余の硝酸を除く必要があり, 分析操作が煩雑で, 分析所要時間が長くなった。そこでこのような短所を改良するため, 多量の硝酸ナトリウムの共存下で亜セレン酸を精度よく定量できる方法を検討し, 迅速簡単な定量条件を確立した。更にこの方法を金属セレンの定量に応用した。

2 試薬, 装置及び実験方法

2.1 試 薬

既報¹⁾²⁾と同様なものを用いた。

2.2 装 置

滴定装置としては東波電波製 PM-18N 型高感度直流電圧電流計に回転白金電極 (1200 rpm), SCE 及び自作の加電圧装置を接続して用いた。電流-電位曲線は柳本直流ポーログラフ p8-D 型で測定した。

2.3 分析操作

2.3.1 硝酸ナトリウム共存下における亜セレン酸の定量 滴定セルに 10^{-2} M 亜セレン酸 5 ml と 1 M 硝酸ナトリウム 5 ml を正確に量り取り, 5% プラスドン 0.5 ml を添加する。 10^{-1} M 水酸化ナトリウムで pH を 10~11 とした後, 10^{-2} M 四ホウ酸ナトリウムを添加して pH を 9 とし, 水で全量を 50 ml とする。回転白金電極 (+0.15 V vs. SCE) を指示電極, SCE を対極とし, 常温でこれを 10^{-2} M 硝酸銀標準液によって滴定する。滴定に要する時間は 5 分以内である。

2.3.2 金属セレンの定量 粉碎した金属セレンの一定量をひょう量びん又は白金ボートに正確に量り取り, 濃硝酸 1 ml を添加し, (90~100)°C で完全に溶解させる (約 5 分間)。必要に応じて適当に希釈した後, その一定量を正確に量り取り, 2.3.1 と同様に滴定する。

3 結果及び考察

3.1 電流-電位曲線

多量の硝酸ナトリウム共存下で亜セレン酸を硝酸銀で電流滴定するのに適当な加電圧を知る目的で, 亜セレン酸と亜セレン酸銀の電流-電位曲線を測定した。既

報¹⁾における水酸化ナトリウム基礎液 (pH=10.2) 及び 2.3.1 と同様な基礎液を用い, 回転白金電極 (1200 rpm) を指示電極, SCE を対極としてポーログラフで (+0.25~-0.05) V の電流-電位曲線を測定したところ, Fig. 1 のような結果が得られた。

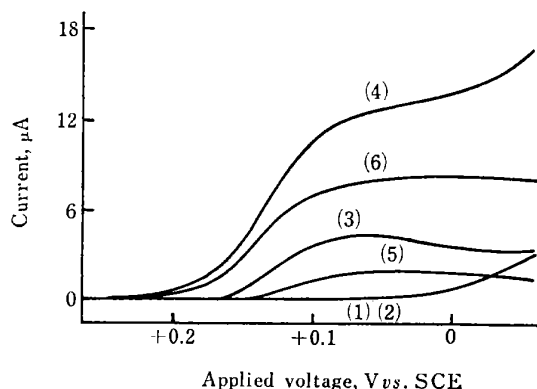


Fig. 1 Current-voltage curve of selenious acid

(1) 10^{-4} M H_2SeO_3 (Adjusted to pH 10.2 with NaOH); (2) 10^{-4} M $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 10^{-1}$ M $\text{NaNO}_3 + 5 \times 10^{-2}$ % Plasdon (Adjusted to pH 9 with NaOH and $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$); (3) (1) + 10^{-4} M AgNO_3 ; (4) (3) + 10^{-1} M NaNO_3 ; (5) (2) + 10^{-4} M AgNO_3 ; (6) (2) + 2.2×10^{-4} M AgNO_3 ; Voltage scan rate: 0.2 V/min

水酸化ナトリウム基礎液 (pH=10.2) を用いた場合, 亜セレン酸は酸化電流及び還元電流ともに記録されないが, 硝酸銀を添加して亜セレン酸銀を生成させると, Fig. 1, (3) のように +0.15 V 付近から還元電流が流れはじめる曲線が得られた。これに硝酸ナトリウムを添加すると還元電流が急激に増加することが分かった {Fig. 1, (4)}。これは硝酸ナトリウムの添加により亜セレン酸銀の溶解度が増加したものと考えられる。このことから, 既報¹⁾の滴定条件で亜セレン酸を銀滴定した場合には, 多量の硝酸ナトリウムが共存すると, 残余電流の大きい滴定曲線となり正確な分析が困難になったものと考えられる。2.3.1 と同様な基礎液を用いた場合, 亜セレン酸の酸化電流及び還元電流は記録されないが, 硝酸銀を添加して亜セレン酸銀を生成させると Fig. 1, (5) に示すように +0.13 V 付近から還元電流が流れはじめるようになった。しかし, 硝酸ナトリウムが添加されているにもかかわらず, 水酸化ナトリウム基礎液の場合と比較して波高は著しく小さい。これはプラスドンが保護コロイドとして作用し, 亜セレン酸銀の溶解度を低下させているものと考えられる。又, 亜セレン酸に対して当量以上の硝酸銀を添加すると +0.17 V 付近から銀イオンの還元電流を与えるようになった {Fig. 1, (6)}。このことより, 硝酸ナトリウムと共存する亜セレン酸を銀イ

オンで電流滴定する場合, 水酸化ナトリウム-四ホウ酸ナトリウム (pH=9) にプラスドンを添加した基礎液を用いて, 銀イオンの還元電流を (+0.17~+0.1) V の範囲で測定すれば残余電流の小さい滴定曲線が得られるものと考えられる。

10^{-3} M 亜セレン酸溶液 50 ml を硝酸銀で滴定する場合の加電圧と滴定曲線の形状との関係について検討したところ, Fig. 2 のような結果が得られた。

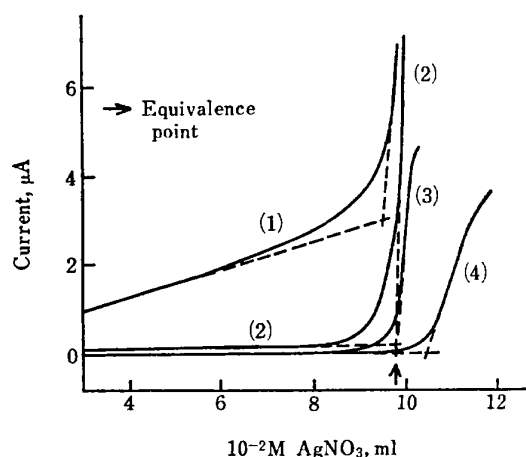


Fig. 2 Effect of applied voltage on the determination of selenious acid

Sample solution (50 ml) contains 10^{-3} M H_2SeO_3 , 10^{-1} M NaNO_3 , 5×10^{-2} % Plasdon (Adjusted to pH 9 with NaOH and $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$); Applied voltage vs. SCE: (1) 0 V, (2) +0.1 V, (3) +0.15 V, (4) +0.2 V

すなわち, (+0.1~+0.15) V において残余電流の小さい安定した滴定曲線が得られ, 多量の硝酸ナトリウム共存下においても亜セレン酸が精度よく定量できることが分かった。

3.2 プラスドン添加量の影響

亜セレン酸 (10^{-2} M, 5 ml) を用いて, プラスドン添加量の影響について検討したところ, Fig. 3 のような結果が得られた。

すなわち, 最終濃度が (3×10^{-2} ~ 10^{-1}) % の範囲で精度よく定量できた。プラスドンを添加しない場合には残余電流の大きい滴定曲線となり, ばらつきの大きい滴定値を与えた。

このことより, プラスドンを添加することにより, 終点が安定した滴定曲線となり, 精度よく定量できるようになることが分かった。

なお, 滴定時の pH の影響を検討したところ, pH が 8.2~9.5 の範囲で定量が可能であった。又, 滴定温度

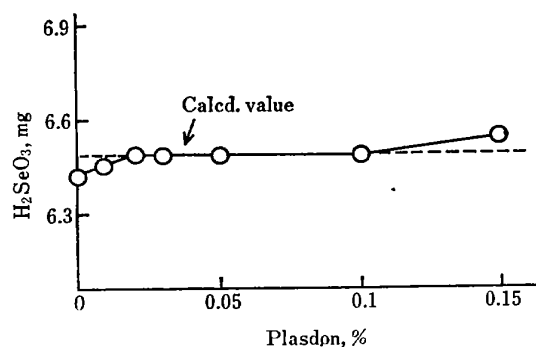


Fig. 3 Effect of Plasdon on the determination of selenious acid

Sample solution (50 ml) contains 10^{-3} M H_2SeO_3 , 10^{-1} M NaNO_3 and varying concentration of Plasdon (Adjusted to pH 9 with NaOH and $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)

は 25°C 以下において精度よく定量できた。この方法では水酸化ナトリウム-四ホウ酸ナトリウム混合液の緩衝作用を利用するために, 既報¹⁾ のように滴定中に pH の変動がなく, pH の調節も容易である。

3.3 硝酸ナトリウム添加量の影響

亜セレン酸 (10^{-2} M, 5 ml) を用いて, 硝酸ナトリウム添加量の影響について検討したところ, Fig. 4 のような結果が得られた。

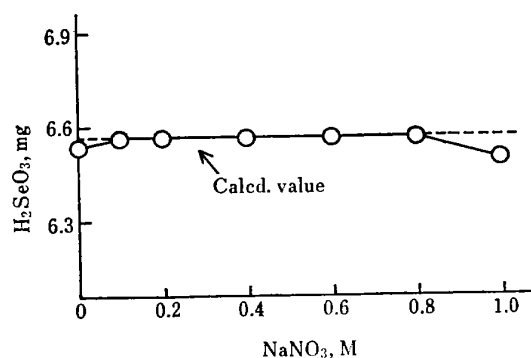


Fig. 4 Effect of sodium nitrate on the determination of selenious acid

Sample solution (50 ml) contains 10^{-3} M H_2SeO_3 , 5×10^{-2} % Plasdon and varying amounts of NaNO_3 (Adjusted to pH 9 with NaOH and $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)

最終濃度が (10^{-1} ~ 8×10^{-1}) M のように多量の硝酸ナトリウムが共存しても亜セレン酸を精度よく定量できることが分かった。又, 硝酸ナトリウムを全く添加しない場合には, 終点後の指示電流が小さくなることから, これは電流滴定における支持電解質として作用しているものと考えられる。

3.4 定量結果

亜セレン酸について定量可能な濃度範囲、正確度及び精度について検討した。

Table 1 に示すように、 $(10^{-4} \sim 10^{-2})$ M の亜セレン酸が 0.3 % 以内の相対誤差と 0.1 % の変動係数で定量できた。

Table 1 Determination of selenious acid

Concentration (M)		H ₂ SeO ₃ (mg)		Relative error (%)	Coefficient of variation (%)
H ₂ SeO ₃	AgNO ₃	Calcd.†	Found††		
10^{-2}	10^{-1}	65.44	65.29	-0.3	0.1
10^{-3}	10^{-2}	6.544	6.534	-0.2	0.1
10^{-4}	10^{-3}	0.6544	0.6531	-0.2	0.1

† Argentimetric titration¹⁾; †† Average of 4 titrations

3.5 共存物の影響

亜セレン酸 (10^{-2} M, 5 ml) を用いて、共存の可能性がある金属イオンの影響について検討したところ、Table 2 のような結果が得られた。

Table 2 Effect of diverse ions on the determination of selenious acid

Ion	Added as	Molar ratio [Ion] [H ₂ SeO ₃]	Relative error† (%)	Coefficient of variation (%)
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂ ††	1	-0.2	0.1
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ ††	1	-0.2	0.2
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂ ††	1	-0.2	0.2
Al ³⁺	Al(NO ₃) ₃ ††	1	-0.2	0.2
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	1	-0.5	0.2
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂	1	-0.4	0.1
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂	1	-0.9	0.1
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	1	-0.4	0.1
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂	20	-0.2	0.2

Sample solution : H₂SeO₃ (10^{-2} M, 5 ml); † Average of 4 titrations; †† Added 1.5 ml of 10^{-1} M EDTA·2Na and 2 ml of 10^{-1} M Ca(NO₃)₂

すなわち、20 倍モルのカルシウムイオンは滴定に影響を与えなかった。1 倍モルの鉛イオン、コバルトイオン、カドミウムイオン及びマグネシウムイオンは 0.9 % 以内の相対誤差と 0.2 % 以内の変動係数で定量できた。1 倍モルの銅イオン、鉄(III)イオン、亜鉛イオン及びアルミニウムイオンは水酸化物の沈殿を生成し、亜セレン酸の定量に影響を与えるが、過剰の EDTA を加えて金属イオンをマスクングした後、残余の EDTA を滴定の妨害とならないカルシウムイオンでマスクングすることによって亜セレン酸を 0.2 % 以内の相対誤差と変動係数で定量することができた。亜テルル酸は少量共存しても滴定に影響を与えた。

4 金属セレンの定量

亜セレン酸の分析方法を応用して、2.3.2 と同様な方法で金属セレンを濃硝酸に溶解し、亜セレン酸として定量したところ、Table 3 のような結果が得られた。

Table 3 Determination of metallic selenium

Se (mg)		Relative error (%)	Titrant AgNO ₃ (M)
Taken	Found		
184.6	184.6	±0.0	10^{-2}
164.2	164.2	±0.0	
113.2	113.2	-0.1	
68.53	68.42	-0.2	
63.74	63.76	-0.03	
72.95	72.88	-0.1	
3.935	3.923	-0.3	
3.935	3.946	+0.3	
3.905	3.918	+0.3	
0.666	0.656	-1.5	10^{-3}
0.648	0.635	-2.0	
0.566	0.543	-4.1	

約 (3~180) mg の金属セレンが 0.3 % 以内の相対誤差で精度よく定量できた。又、分析に要する時間は 15 分以内であった。

本法は多量の硝酸ナトリウムが共存しても亜セレン酸を精度よく定量できることから、他の無機塩類が多量共存する場合の亜セレン酸の定量にも適しているものと考えられる。又、硝酸ナトリウムが亜セレン酸の定量に影響を与えないことから、既報²⁾のように金属セレンを濃硝酸に溶解後、残存する硝酸を除去することなく生じた亜セレン酸を直接滴定できるので、短時間で金属セレンを定量できるという長所がある。

(1979 年 10 月、日本化学会中国四
国支部学術大会において一部発表)

文 献

- 1) 池田早苗, 本仲純子: 日化, **1975**, 1337.
- 2) 池田早苗, 佐竹 弘, 小山 健: 分化, **28**, T51 (1979).

☆

Determination of selenious acid and metallic selenium. (Studies on analytical methods by amperometric titrations using a rotating platinum electrode. XLIII.) Sanae IKEDA, Hiromu SATAKE, Hideaki SHINOHARA* and Kazutaka TAKEICHI** (*Faculty of Engineering, Tokushima University, 2-1, Minamijosanjima-cho, Tokushima-shi, Tokushima; **Shikoku Women's University, Ojin-cho, Tokushima-shi, Tokushima)

A simple method for the rapid determination of selenious acid in the presence of sodium nitrate was investigated by means of amperometric titration with silver nitrate using a rotating platinum electrode (+0.15 V vs. SCE). Selenious acid $\{(10^{-4} \sim 10^{-2})$ M}

and metallic selenium (3~180)mg were determined with a coefficient of variation about 0.1 %. Sodium nitrate did not interfere with the titration. The recommended procedure is as follows. (1) Determination of selenious acid in the presence of sodium nitrate. Place 5 ml each of 10^{-2} M selenious acid and 1 M sodium nitrate into the titration cell. Add 0.5 ml of 5 % poly(vinylpyrrolidone) and dilute to 50 ml with water after adjusting the pH to 9 with 10^{-1} M sodium hydroxide and 10^{-2} M sodium tetraborate. Titrate the resultant solution with 10^{-2} M silver nitrate solution amperometrically. (2) Determination of metallic selenium. Dissolve powdered sele-

nium (3~70)mg with 1 ml of concentrated nitric acid in a 20 ml weighing bottle at (90~100)°C using a water bath {(5~6)min}. Dilute the solution to 100 ml with water. Analyze an aliquot of the solution in the same manner as described in (1).

(Received Nov. 6, 1980)

Keyword phrases

determination of selenious acid and metallic selenium; amperometric titration; rotating platinum electrode; argentimetry; nitrate.

「分析化学」編集委員会

委員長	辻 章夫						
理事	木村 幹	関根 達也					
委員	藤枝 修子	日色 和夫	神崎 忠雄	河口 広司	倉田 忠男		
	前田 昌子	松本 宏治郎	光沢 舜明	中原 弘道	田中 昌也		
	成沢 芳男	小川 禎一郎	小友 允	大野 幸雄	大高 好久		
	酒井 馨	佐藤 寿邦	佐藤 允美	高野 穆一郎	武田 明治		
	寺前 紀夫	東原 巖	梅沢 喜夫	渡辺 寛人	由岐 英剛		

英文小委員会

堀 智孝	今井 日出夫	加藤 豊明	河 嶋 拓治	増田 嘉孝
中原 弘道	小友 允	佐藤 俊夫	関根 達也	富田 功
和田 弘子	由岐 英剛			

「技術報告」小委員会

辻 章夫 伊藤 醇一 木村 幹 大高 好久 鈴木 繁喬

分析化学 第30巻 第3号 (通巻 326)

1981年3月1日印刷 1981年3月5日発行 定価 1200円 送料 50円

編集兼発行人 梶 川 正 雄

印刷所 東京都板橋区熊野町13番11号 株式会社 双文社印刷所

発行所 東京都品川区西五反田1丁目26番2号 五反田サンハイツ内
 社団法人 日本分析化学会 (郵便番号 141)
 電話 東京 (03) 490-3351 (代) 振替口座 東京 1-180512