- 6) K. L. Cheng: *Anal. Chem.*, **28**, 1738 (1956).
- 7) 後藤秀弘, 柿田八千代, 古川 洸: 日化, **79**, 1513 (1958).
- 8) 伊藤三郎, 林謙次郎, 太秦康光: 本誌, **12**, 257 (1963).
- 9) 神森大彦, 小野昭紘: 同上, **15**, 290 (1966).
- 10) Y. Uzumasa, K. Hayashi, S. Ito: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 301 (1963).
- 11) 角本 進: 本誌, **13**, 1016 (1964).
- 12) R. Bock, H. Kusche, E. Bock: *Z. anal. Chem.*, **138**, 167 (1953).
- 13) N. P. Strel'nikova: *Zavodsk. Lab.*, **28**, 1193 (1962); *Chem. Abstr.*, **58**, 11937 (1963).
- 14) 稲荷田万里子: 日化, **79**, 696, 721 (1958); **80**, 273, 280 (1959).
- 15) Z. T. Hu: *Acta Chim. Sinica*, **30**, 426 (1964); *Anal. Abstr.*, **12**, 5758 (1965).
- 16) Z. T. Hu, S. C. Shi: *Acta Chim. Sinica*, **30**, 352 (1968); *Anal. Abstr.*, **12**, 5014 (1965).
- 17) 中川元吉: 日化, **81**, 1258 (1960).
- 18) N. Iordanov, L. Putekov: *Talanta*, **12**, 37 (1965).
- 19) A. I. Busev, N. L. Babenko, M. N. Chepik: *Zh. Analit. Khim.*, **19**, 871, 1057 (1964).
- 20) R. Bock, E. Bock: *Ger.* 937,644, Jan. 12, 1956 (Cl. 12i 17).
- 21) H. Bieling, W. Wagenknecht: *Z. Anal. Chem.*, **201**, 419 (1964).

☆

Solvent extraction of selenium(IV) and tellurium(IV) from mineral acid media containing hydrobromic acid. Katu TANAKA (Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture, Kanazawa-ku, Yokohama-shi)

Extractabilities of selenium(IV) into benzene from hydrobromic acid or HBr-containing hydrochloric, sulfuric or perchloric acid and of tellurium(IV) into nitrobenzene from HBr-containing sulfuric or perchloric acid have been given. Under equal volumes of phases, selenium(IV) of 0.01M in aqueous phase is extracted to the extent of greater than 90% from 0.87N HBr-9.6N HCl, and greater than 99% from the following media: 1.0N HBr->14.0N H₂SO₄, 0.5N HBr->16.3N H₂SO₄, 0.2N HBr->16.3N H₂SO₄, 0.5N HBr->6.6N HClO₄ and 0.2N HBr->7.5N HClO₄. Tellurium(IV) does not come into benzene but does into nitrobenzene to the extent of greater than 99% from the following media: 0.1N HBr->18.6N H₂SO₄, 0.05N HBr->17.5N H₂SO₄, and 0.05N HBr->7.4N HClO₄. The extractability of both elements, especially of tellurium(IV), decreases with the increase in hydrobromic acid concentration owing to the formation of their acid bromo-complexes. Influences of some other cations on the extraction of selenium(IV) and tellurium(IV) were also examined.

(Received July 19, 1968)

鉄鋼中のセレンの抽出分離定量

田中 克, 高木 信幸, 辻村 博*

(1968年7月19日受理)

鉄鋼中のセレンを臭化水素酸が 0.2~0.3N に保たれた塩酸と過塩素酸との 1:1 混酸中からベンゼンに1回抽出して他成分から分離する。ベンゼン相を亜硝酸ナトリウム水溶液, 希水酸化ナトリウム溶液と順次振り混ぜ, セレンを亜セレン酸として取り出し, 過量の亜硝酸を尿素で分解したのち, リン酸溶液中でヨウ化カリウムと反応させ, 遊離したセレン(IV)と当量のヨウ素をでん粉を指示薬として 1/100N チオ硫酸ナトリウム標準液で滴定する。この方法で快削鋼, ステンレス鋼, 耐熱鋼中のセレンを定量した結果, 所要時間 40 分, 誤差はセレン含有量が 1, 0.1 および 0.01% につき標準偏差はそれぞれ約 0.004, 0.0013 および 0.00023% である。

1 緒 言

鉄鋼中のセレンの定量方法は分離手段と定量手段にわたって種々提案されている。常法¹⁾²⁾としては試料の塩

酸溶液中から亜硫酸, 塩化スズ(II)などの還元剤を作用させて金属セレンを析出させ, 分別して重量を測定するか,あるいはこれを硝酸に溶解して亜セレン酸となし, チオ硫酸ナトリウム標準溶液でヨウ素滴定する方法が行なわれている。ところで 3,3'-ジアミノベンチジン

* 神奈川県工業試験所: 横浜市金沢区富岡町

による微量セレンの光度定量法が Hoste²⁾ とその協同研究者⁴⁾ によって案出され、ついで Cheng による基礎研究⁵⁾ とステンレス鋼、銅中のセレンの定量⁶⁾ に拡張されて以来、この試薬による光度定量法の実用面への応用は枚挙にいとまがないほど多岐にわたって発展した。本邦における鉄鋼分析の分野においてもよく検討がなされ、現在学振法²⁾ としてその優秀性が認められている。

上記ジアミノベンチジン法の特徴はセレンの予備分離を必要とせず、ほとんどの鋼種に適用できる点である。ところがセレン量が 0.01% 以下の場合にはやはり分離が必要で、ヒ素、テルル⁷⁾ を共沈剤として用い注意深く還元析出がなされている。他の分離手段としてセレン化水素⁸⁾、臭化物の蒸留^{9,10)} も適用しうるのである。

一方有機溶媒による抽出分野においては、塩酸中における鉄 (III) とセレン (IV) のメチルイソブチルケトンに対する分配比の違い¹¹⁾ を利用して大部分の鉄 (III) を除いたのち、ジアミノベンチジンで純鉄中の極微量セレンがうまく定量された¹²⁾。その他塩化物-メチルエチルケトン-クロロホルム系¹³⁾ をはじめセレン (IV) に対する種々の抽出系が与えられているが、いずれも鉄鋼中のセレンの分離に適合するかどうか不明である。

著者らのひとりとはセレン (IV) の新しい抽出系として、セレン (IV) を少量の臭化水素酸を含む塩酸、硫酸または過塩素酸からベンゼン抽出する系について研究し、抽出率¹⁴⁾ および実用性を検討したが、特に塩酸中から抽出する場合、抽出率は 90% をこえ、その際ヒ素 (III)、ゲルマニウム以外の鉄 (III)、銅 (II)、テルル (IV)、その他の金属元素はほとんどまったく抽出されないことを示した¹⁵⁾。その後さらに検討した結果、セレン (IV) を臭化水素酸-塩酸-過塩素酸からベンゼンに抽出する場合、抽出率が 99% 以上に達することが判明した (Table I)。この事実を鉄鋼中のセレンの分離に活用し、有機相中のセレン (IV) を亜セレン酸として振りもどしたのち、ただちにマイクロヨウ素滴定法¹⁶⁾ で定量することを試みた。結果はきわめて良好で、鉄鋼中 0.01% までのセレンがうまく定量できた。なおマイクロヨウ素滴定を少量の鉄 (III) 共存のまま行なうくふうをし、リン酸使用の有効性をも示した。

2 実 験

2.1 試薬および装置

臭化水素酸：特級試薬 (比重 1.48) をそのまま使用。
ヨウ化カリウム：特級試薬を乳ばちですりつぶし、密栓して保存する。

でん粉溶液：1% 溶液を毎日常法により作製。

その他ベンゼン、リン酸、亜硝酸ナトリウム、尿素な

どはすべて特級試薬を使用。

セレン (IV) 標準液：金属セレン (純度 99.9%) 1g を硝酸に溶解し水浴上で蒸発乾固する。これを水に溶出し 100 ml にする。使用に際して適宜水でうすめた。

1/100N チオ硫酸ナトリウム標準液：特級試薬 (5 水塩) 2.5 g を蒸留水に溶解して 1 l とする。この液の価は次のようにして定めた。上に作成したセレン (IV) 溶液より 1 ml (10 mg) を正確に分取して 200 ml のトールビーカーに移し、リン酸 (85%) 5 ml を加え水で約 50 ml とする。よく混合し、液温を約 20°C にする。炭酸水素ナトリウム結晶の約 1 g を加え、すばやく時計ざらでおおい混合する。炭酸ガスが発生し終わったら時計ざらとビーカーの内面を少量の水で洗い、ヨウ化カリウム約 1 g を投入し、ただちによく混合してこれを溶かし時計ざらでおおって 2 分間放置する。時計ざらとビーカー内面を水で洗い液量を 150~200 ml とする。ただちにでん粉溶液 2~3 ml を加え、ガラス棒でゆっくりかき混ぜながらチオ硫酸ナトリウム標準液で滴定する。終点は遊離した赤かった色の単体セレンによってみくい。そこで終点に近づいたらガラス棒のさきに滴定液の少量をつけ、これを静かに被滴定液表面の中央に浸してゆっくりガラス棒を動かし、その部分と他の部分との間でヨウ素-でん粉による呈色の濃淡が生ずるかいなかを確かめながら滴定する。このとき要したチオ硫酸ナトリウム溶液量から、この溶液 1 ml に対するセレン量を算出しておく。1/100N チオ硫酸ナトリウム溶液の 1 ml はセレン 0.20 mg に相当する。

滴定には 50 ml ビュレットおよび 1 ml メスビペットも使用。

2.2 定量操作

(1) 試料 1 g を 300 ml のコニカルビーカー中で硝酸 (1+1)、またステンレス鋼などでは塩酸との混酸 (1+1) に溶解する。過塩素酸 20 ml を加え、時計ざらでおおうことなく加熱する。この際クロム不存の試料では過塩素酸の白煙が激しく発生しはじめるまで加熱してもよいが、ステンレス鋼などではクロム (III) が重クロム酸になる少し前に加熱をやめて冷却する。

(2) 濃塩酸 20 ml を用いて内容物の全部を分液漏斗に移す。ベンゼン約 30 ml、つづいて臭化水素酸約 1 ml を加え、せんをして 1 分間振り混ぜる。数分放置して相分離を完全にしたのち水相を捨てる。分液漏斗に濃塩酸と過塩素酸をそれぞれ 5 ml、臭化水素酸 0.2~0.3 ml を入れ、30 秒間振り混ぜて静置し、水相を捨てる。このとき 0.3 mg 以上のセレンがあればベンゼン相が黄かった色を呈する。

(3) 分液漏斗に亜硝酸ナトリウム 0.2~0.3 g を含む水約 15 ml を入れ、一気に 20 秒間激しく振り混ぜる。両相分離後、水相を 200 ml のトールビーカーに移す。ついで希水酸化ナトリウム溶液 10 ml (10% 溶液

の 3~5 滴を含む程度), 最後に水 10 ml を順次用いて 20 秒間振り混ぜて洗い, これらの洗液をビーカーに移す。

(4) リン酸 (85%) 5 ml を入れて混合し, 時計ざらでおおい, 1 分間沸騰させたのち尿素 0.2~0.3 g を加えてさらに 1 分間加熱する。時計ざらとビーカー内面を水で洗い液量を約 50 ml にし, 冷水中で約 20°C に冷却する。以下 2.1 の操作を行なってセレン量を求める。

3 結果および考察

3.1 セレン (IV) の抽出率

この定量法の基礎はセレンを臭化水素酸を含む塩酸と過塩素酸との混酸中からベンゼンによって抽出分離するにある。今塩酸と過塩素酸の混合比を 1 とし, 臭化水素酸添加量と抽出率の関係を求めると Table I に示す結果が得られる {抽出されたセレン (IV) の定量法は前記定量操作による}。これにみるように抽出率は臭化水素酸の広い濃度範囲, すなわち約 0.1~0.5N において 99% かそれ以上に達しており, したがって試料を分解してほぼこの組成の溶液にしたものから 1 回抽出すればセレンは定量的に抽出分離されると思われる。

Table I Extractability of selenium(IV) into benzene

8.7N HBr (ml)	Aqueous phase			Extraction (%)
	35% HCl (ml)	60% HClO ₄ (ml)		
0	20	20		33
0.5	"	"		99.6
1.0	"	"		99.3
2.0	"	"		99.0
3.0	"	"		98.9
4.0	"	"		97.9

Selenium(IV) added : 1 ml (10 mg); Benzene : 40 ml

3.2 リン酸溶液中におけるセレン (IV) のマイクロ滴定

ヨウ素滴定による場合, 酸化剤, 還元剤は妨害する。ここで問題となるのは鉄 (III), 銅 (II), ヒ素 (III, V), アンチモン (III, V), テルル (IV), バナジウム (V) であろう。これらのうちヒ素は 3 価の塩化物または臭化物としてそのほとんどが抽出され, 後述のように主として 5 価の状態に移ってくる。鉄 (III) その他の金属成分は既報¹⁵⁾で示したようにほとんど抽出されない。しかし完全に除去するには分液漏斗内部を抽出したときとほぼ同じ組成の溶液で何度も洗浄しなければならないのでめんどうである。そこで主として鉄 (III) による影響を緩和させる目的でリン酸溶液中でセレン (IV) とヨ

ウ化カリウムを反応させてみた。リン酸は鉄 (III) の酸化還元電位を下げる効果があるからである¹⁷⁾。その場合の滴定値のばらつきを, 上記のイオンなどの共存する場合とそうでない場合について調べた結果を Table II に示す。

Table II Titration in phosphoric acid medium

Se(IV) present	Interfering elements added				1/100N thiosulfate soln.† (ml)
	Fe(III)	Cu(II)	As(V)	Te(IV)	
10.0 mg					49.8, 49.6, 49.8
1.00 "					4.95, 4.95, 5.00
100 μg					0.50, 0.51, 0.50
"	50 mg				0.54, 0.55
"	20 "				0.51, 0.52
"	10 "				0.50, 0.50
"		100 μg			0.55, 0.56
"		50 "			0.53, 0.52
"		30 "			0.51, 0.50
"			5 mg		0.53, 0.54
"			1 "		0.51, 0.52
"				120 μg	0.53, 0.56
"				90 "	0.50, 0.52
"				30 "	0.50, 0.52
1.00 mg	50 mg	100 μg	1 mg	120 "	5.22, 5.20
100 μg	10 "	30 "	"	30 "	0.51, 0.51

† Selenium(IV) titer : 0.20 mg/ml; Phosphoric acid concentration : 5 ml of 85% acid in 50 ml

妨害イオンの共存しない場合にはセレン (IV) 量とチオ硫酸ナトリウム溶液滴定量との間にほとんど完全な比例関係がみられ, 塩酸中でマイクロ滴定がなされたデータ¹⁸⁾と一致し, 実用的にはじゅうぶんな精度で滴定できることを示している。一方鉄 (III) などの共存においては鉄 (III), 銅 (II), ヒ素 (V), テルル (IV) のそれぞれ 10 mg, 30 μg, 1 mg, 30 μg の同時共存は, たとえ 100 μg のセレン (IV) に対しても影響を与えていない。アンチモン (III, V) はヒ素 (III, V) よりもやや影響が大きかったが, 鉄鋼中にはほとんど含まれず, また抽出されてこないので問題とならない。バナジウム (V) は銅 (II) よりも影響が大きく 20 μg 以下にすることが望ましい。以上の事実からこれらの成分を許容量以下にしなければならないが, 前記定量操作によればヒ素以外の成分は, はじめの存在量の 1/300 程度に減少するはずでたいいていの場合問題とならない。もし許容量を過ぎるおそれのある場合には洗浄をくりかえす必要がある。ただし洗浄するごとにセレン存在量の 0.3~0.5% が失われることを認めた。マイクロ滴定に際して炭酸水素ナトリウムの添加は溶存酸素の除去¹⁹⁾に有効で, これを省略すると滴定値が 0.05~0.1 ml 多くなることを認めた。

3.3 逆抽出操作

有機相中のセレン(IV)はこの際単に水を加えて振り混ぜるのみでは全部を振りもどすことはできず、長く続けると、ときにはセレンが単体として析出した。アルカリ性水溶液を用いると簡単に水相に移る。しかしセレン(IV)の全部をそのままの原子価状態で取り出すことに難点があり、ベンゼンによる抽出が完全であること、および振りもどし後の有機相にはもはやセレンが存在しないことを種々確認したにもかかわらず定量値は5~10%低くなった。その理由を調べた結果、有機相には常に少量の遊離臭素が抽出されており、これが振りもどし操作中(臭素も Br^- , BrO^- , BrO_3^- として水相に移る)、あるいはこの操作後の液がリン酸で酸性にされるやいなや(ふたたび臭素を遊離する)セレン(IV)を6価に酸化してしまうことがわかった。この影響を避けるため種種検討した結果、亜硝酸が遊離臭素に対して強い還元剤であること、セレン(IV)の原子価に変化を与えないこと、あるいはその過量が尿素で簡単に分解できることなどの理由で、この際用いるべき唯一の試薬であるように思われた。そこで最初亜硝酸ナトリウム水溶液と振り混ぜて大部分のセレン(IV)を振りもどし、ついで希水酸化ナトリウム溶液で全部のセレン(IV)を取り出すことにした。亜硝酸ナトリウムの使用量は1.5~2.5%水溶液の約15 ml でじゅうぶんであった。なおヒ素(III)はこの操作によっても5価に酸化されるようであった。

3.4 セレンの回収率

鉄鋼中のセレンの抽出回収率を臭化水素酸添加量との関連で調べた。電解鉄またはセレン不存のステンレス鋼(18-8Cr-Ni 鋼)1 g をとり、セレン10 mg を添加し、2.2によって定量した。この際水相の容積は約35 ml になるがベンゼン相は30 ml とした。念のため水相に残留したセレンを再抽出して定量し、前後の関係を調べた。

結果はTable IIIに示すように、臭化水素酸添加量が0.5~3 ml において少なくとも98% かそれ以上のセ

Table III Recovery of selenium in the presence of iron

8.7N HBr added (ml)	Selenium† found		
	1st extraction (%)	2nd extraction (%)	Total (%)
0.5	98.8	0.85	99.6
1.0	98.6	0.89	99.5
2.0	98.4	1.13	99.5
3.0	98.0	1.37	99.4
1.0	Extracted twice with each 30 ml of benzene		99.6

† 10 mg of selenium is added to 1 g of electric iron.

ンが1回の抽出で分離定量されている。前記定量操作では1 ml を使用するように定めてあるので、この条件ではセレン(IV)の抽出率として99.0%を与えるのが妥当であろう。この結果とTable Iとを比較するに両者到大差のないことがわかるが、試料採取量が1 g 以下でもセレンがじゅうぶん抽出回収されることを示している。なおステンレス鋼についてもまったく同じ結果が得られている。ただし、分液漏斗中に塩化クロム(III)がいくらか析出する。

3.5 試料の処理方法

試料の処理方法と定量値の関係をTable IVに示す。この結果から定量値に最も大きい影響を与える原因は、試料の過塩素酸処理の不手際による硝酸、亜硝酸および遊離塩素のふじゅうぶんな除去にあるということが出来る。これらの酸化剤が分液漏斗に移されると臭化水素酸を分解して遊離臭素を発生させる。この臭素が与える影響の一部については3.3に述べたが多量に存在すると $\text{SeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$ で示される反応の平衡が分液漏斗内に存在し、じゅうぶんな酸濃度にもかかわらずセレン(IV)への還元が不完全となるであろう。このときセレン(VI)は抽出されないので結局その回収率を低くする。この意味でステンレス鋼などでは過塩素酸と加熱しすぎてクロム(III)を重クロム酸にしてはならない。もししてしまった場合には塩酸と硝酸

Table IV Treatment of sample

No.	Sample† (1 g)	Dissolution with	Treatment with HClO_4	Modifications	Recovery (%)
1	Electric iron	HNO_3 (1:1)	Weak fumes		98.9
2			Strong fumes		99.6
3	Stainless steel (18-8Cr-Ni)	$\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (1:1)	Weak fumes		98.3
4			"	With cover glass	97.3, 97.8
5			Strong fumes $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(VI)}$		80
6				HCl (1:1) 5 ml followed by exp. No. 1	98.0
7				Expel majority of Cr(VI) with NaCl	95
8				$\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (1:1) 5 ml followed by exp. No. 1	98.3

† 10 mg of selenium is added.

Table V Determination of selenium in iron and steels

Sample (1g)	Foreign element added	Se added	Se found
Electric iron		0	0
		10.0 mg	9.91, 9.87, 9.93 mg
		1.00 "	0.98, 0.97, 0.99 "
		100 μ g	102, 98, 103 μ g
	As(III) 1 mg, Te(IV) 1 mg	"	104, 103 μ g
	Cu(II) 10 mg	"	102, 105 "
Stainless steel (18-8Cr-Ni)		0	0
		10.0 mg	9.90, 9.80, 9.85 mg
		1.00 "	1.01, 0.97, 0.99 "
		100 μ g	98, 103 μ g
	W(VI) 20 mg, V(V) 10 mg, H ₃ PO ₄ 1 ml	"	105, 103 μ g
18-8Cr-Ni steel ^{a)}			0.285, 0.293, 0.283%
17Cr-6~8Ni steel ^{b)}			0.131, 0.132, 0.127 "
Iron ^{c)}			0.049, 0.046, 0.048 "

a), b), c) Standard samples cross-checked by members of the Japan Steel Maker's Association. Recommended values for selenium are a) 0.29, b) 0.13 and c) 0.050%.

の混酸 (1+1) を加えて重クロム酸を還元したのち加熱をくりかえす。もしクロムを事実上含まない試料では硝酸のみに溶解し、過塩素酸と強く加熱して硝酸、亜硝酸をよく除去して行なったほうがよい結果が得られる。

4 定量結果

主として電解鉄とステンレス鋼を用い、いくらかの他元素と一定量のセレンを添加して定量しその収支をみた。結果を Table V に示す。これらの分析結果からこの方法の誤差をみるに、常量の銅、ヒ素、テルルなどを含む快削鋼、ステンレス鋼なら、試料 1g の場合セレン量 1, 0.1 および 0.01% につき標準偏差はそれぞれ約 0.004, 0.0013 および 0.00023% である。またこの定量法には負の誤差を生ずる因子を持っているが含有量 1% のセレンに対して有意で、その値はほぼ -0.012% である。

5 結 語

鉄鋼中のセレンを定量するために抽出分離-ヨウ素滴定法を確立した。この方法は迅速性ではジアミノベンチジン法²⁾に劣るが、特別に用意すべき試薬類を必要としないのでより一般的であると考ええる。また 0.01% 以下の微量セレンに対してはここで述べた簡単な抽出分離法がジアミノベンチジン光度定量法に大きく便宜を与えるであろう。さらにこの抽出系による Table I に示した結果は他の種類の試料中に含まれる微量セレンの分離にも役立つものと考ええる。

終わりに、貴重な試料を提供してくださった八幡製鉄株式会社東京研究所の神森大彦博士に深謝します。

(昭和 43 年 10 月, 本会第 17 年会において講演)

文 献

- 1) ASTM: "Methods for Chemical Analysis of Metals", p. 119 (1960).
- 2) 学振製鋼第 19 委員会編: "新版鉄鋼化学分析全書", 7 巻, p. 135 (1963), (日刊工業新聞社).
- 3) J. Hoste: *Anal. Chim. Acta*, **2**, 402 (1948).
- 4) J. Hoste, J. Gillis: *ibid.*, **12**, 158 (1955).
- 5) K. L. Cheng: *Anal. Chem.*, **28**, 1738 (1956).
- 6) K. L. Cheng: *Chemist-Analyst*, **45**, 67 (1956).
- 7) R. Boyadzhieva: *Anal. Abstr.*, **11**, 3074 (1964).
- 8) T. Kiba, I. Akaza, H. Hashino: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 454 (1954).
- 9) 白石唯一, 斎藤 実: 岩手大工, **10**, 46 (1957).
- 10) L. Barcza: *Z. Anal. Chem.*, **199**, 10 (1963).
- 11) 後藤秀弘, 柿田八千代, 古川 洗: 日化, **79**, 1513 (1958).
- 12) 神森大彦, 小野昭紘: 本誌, **15**, 290 (1966).
- 13) N. Iordanov, L. Putekov: *Talanta*, **12**, 37 (1965).
- 14) 田中 克: 本会第 16 年会講演要旨集, p. B342 (1967).
- 15) 田中 克: 本誌, **18**, 315 (1969).
- 16) H. Bieling, W. Wagenknecht: *Z. Anal. Chem.*, **201**, 419 (1964).
- 17) 木羽敏泰: 化学の領域, **12**, No. 2, 38 (1967).

☆

Extraction and iodometric determination of selenium in iron and steels. Katu TANAKA, Nobuyuki TAKAGI and Hiroshi TSUZIMURA (Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture, Kanazawa-ku, Yokohama-shi)

A new technique for determining selenium in iron and steels has been established, which involves the extractive separation of selenium by benzene and the iodometric microtitration with starch as an indicator. The recommended procedure is as follows. Dissolve 1g of sample in nitric acid or that combined with hydrochloric acid, and heat to gentle fumes with

20 ml of perchloric acid. Transfer the residue into a separatory funnel with 20 ml of concentrated hydrochloric acid. Add about 30 ml of benzene and 1 ml of hydrobromic acid ($d=1.48$), and then shake for 1 min. Discard the aqueous layer and wash inside of the funnel once by shaking with a mixture of 5 ml of concentrated hydrochloric acid, 5 ml of 60% perchloric acid and 0.2~0.3 ml of hydrobromic acid. Discard the washings. Back-extract selenium(IV) successively with 15 ml of 2% sodium nitrite, 10 ml of extremely dilute sodium hydroxide solution and

finally with 10 ml of water. Boil the combined extracts for a few min. in the presence of 5 ml of 85% phosphoric acid and 0.3 g of urea. Cool to about 20°C and expel dissolved oxygen by treating with 1 g of sodium bicarbonate. Titrate iodometrically with 0.01N thiosulfate solution.

Selenium more than 0.01% in ordinary iron, stainless steels and heat resisting steels was determined successfully. The relative errors were -3% and $\pm 5\%$ for, respectively, 1% and 0.1~0.01% of selenium.

(Received July 19, 1968)

直流アーク法によるガラスの定量分光分析

田 中 保 , 山崎 一雄*

(1968 年 7 月 26 日受理)

岩石, ガラスなどのケイ酸塩試料に炭酸ナトリウムと希釈剤 (二酸化ゲルマニウム + 2 倍黒鉛粉末) を 1:1:2 (低濃度元素用), または 1:1:40 (高濃度元素用) の割合で加え, 直流アーク (200V, 8A) と炭素極により 2490~3500 Å の波長範囲のスペクトル線を用いて発光分光分析を行なう。Ge 3067.0 Å または Ge 2829.0 Å (鉄の多い試料の場合) を内部標準線として用いると, SiO₂ は約 5%, 他の Ag, Al, Bi, Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn および Ti はそれぞれ約 10% の相対偏差で定量することができる。定量できる濃度範囲は微量成分ではたとえば Ag 0.001% から Ti 0.6%, ガラスの主成分である SiO₂ では約 15~100%, PbO では約 10~75% である。本法は古代ガラスの研究に応用するのがおもな目的である。

1 緒 言

発光分光分析法では, 周知のように試料の基体組成の変動が分析元素の線強度に与える影響を小さくすることが正確な分析値を得るために必要である。このため, 希釈法¹⁾をはじめ各種の方法が用いられており, 二酸化ゲルマニウムが良好な希釈剤であり, またゲルマニウムの輝線が内部標準線としても適当であると報告されている²⁾。しかしこれらを希釈剤として用いてガラス中の主成分および微量成分を統一的に定量した例は少ないようである³⁾。ガラス, 特に考古学的試料である古代ガラスを研究対象とする場合には, 組成がまったく未知でしかも少量の試料しか入手できないという困難がある。

本報告は二酸化ゲルマニウムを希釈剤として用いてガラス中の主成分および微量成分 15 元素 (Ag, Al, Bi, Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Si, Sn,

Ti) を定量する際の測定条件を検討したもので, 特に古代ガラスの分析に応用することがおもな目的である。

2 実 験

2.1 装 置

分光器: 島津大型水晶分光器 QL-170 に透過率 4, 20, 100% 3 段階のフィルターをつけて使用した。

光源: 直流アーク (200V, 8A)。

測光装置: 島津直読式マイクロフォトメーターとキップ製のガルバノメーター (AH-70C) とを組み合わせ使用した。

2.2 発光および測光の条件

後述の 2.3 (実験条件の検討) の結果によって定められた諸条件は次のとおりである。

分光器のスリット幅: 20 μ 。

電極: 日本カーボン S 級, 外径 5 mm, 形状は Fig. 1 のとおりで, 1 本の極に詰められる試料の量は約 10 mg

* 名古屋大学理学部化学教室: 名古屋市中千種区不老町