原子吸光滴定法による微量塩素の定量

東福 義信，平野 四蔵*

(1970 年 5 月 29 日受理)

試料溶液数個を分取し硝酸銀の過剰をそれぞれに添加し塩化銀の沈殿を生成させた。分離後濾液を原子吸光にかけて滴定曲線を描き、から滴定と比較してその急変点を終点として過剰の銀量を求め間接的に塩素を定量した。

塩化銀の溶解度を小さくするために溶媒にエタノールを使用し、沈殿分離にザートリウスメンブランフィルター (MF-10, 0.01μ) と試作した加圧濾過器を使用した。

50 ml 中数 μg の塩素を正確に定量できた。

1 緒 言

沈殿滴定において終点を判定する場合に適当な指示薬か、あるいは適当な手段があれば中和滴定などと同様に簡便に滴定することができる。塩素イオンを硝酸銀標準溶液で滴定するときには吸着指示薬がある。しかし吸着指示薬は滴定によって生成したコロイド状塩化銀の吸着作用を利用しているのであるから、極微量の塩素イオンの滴定には応用することができない。パラジメチルアミノベンジリデンローダニン試験紙を用いる方法^{1,2)} などもあるが、多少熟練を要し個人誤差が割合に大きいことが欠点である。

微量塩素の定量法としては間接吸光光度法³⁾、原子吸光法⁴⁾ などがある。

著者らは滴定によって生成した塩化銀沈殿を濾別し、それぞれの濾液を原子吸光法で試験して銀イオンが小過剰になった点を測定し、それぞれの吸光度と銀量をグラフ上にプロットして滴定曲線を描き、その急変点を終点とする方法について研究し、50 ml 溶液中数 μg 前後の微量塩素イオンをも定量することができたので報告する。

この原理による滴定は各種試料に、また塩素イオン以外の定量にも応用しうるもので、このような原子吸光法をもって終点を決定する方法を原子吸光滴定法と称することを提案する。

2 装置および試薬

2.1 装 置

ビュレット：全量 1 ml と 2 ml のマイクロビュレット。

* 東洋大学工学部：埼玉県川越市鯨井中野台

磁気かき混ぜ機：ヤマト科学製マグミキサー MH-61 型。

加圧濾過器：当所で試作したもの。Photo. 1 参照。

Photo. 1 Filter press

① Vise; ② Polypropylene syringe; ③ Filter holder; ④ Cell

膜フィルター：ザートリウスメンブランフィルター MF10(目の大きさ 0.01μ)、直径 25 mm のものを使用した。

フィルターホルダー：ミリボア社の Swinnex-25.

シリンジ：仁丹テルモ社のポリプロピレンのディスボ

ーザブルシリンジ (25 ml)。

キャップ付きスチロールびん: 50 ml の位置に標線を付けて使用した。

原子吸光装置: 日本 Jarrell Ash AA-1E 型を使用し, 光源は Westing-house 社製の銀の中空陰極ランプとバーナーは全消費式の単口バーナー (水素-空気) を使用した。

2.2 試 薬

フッ化水素酸 1: エタノール 1 溶液, エタノールなどに微量の塩素が不純物として混在しているため, から試験値のばらつきがあるので, 試薬類は 1 l のポリエチレン洗びんに保存しておき一連の実験を行なった。

塩化ナトリウム 標準溶液: 試薬特級塩化ナトリウム 1.649 g を水で 1 l に溶解し原液 (1 mg Cl/ml) とした。使用のつどこれを 100 倍に希釈して用いた (10 μ g Cl/ml)。

硝酸銀標準溶液: 試薬特級硝酸銀 1.575 g を水で 1 l に溶解し原液 (1 mg Ag/ml) とした。使用のつどこれを 10 倍に希釈して用いた (100 μ g Ag/ml)。

3 定 量 操 作

5~7 本のキャップ付きスチロールびんに一定量の試料溶液をそれぞれとり, フッ化水素酸 1: エタノール 1 溶液 20 ml をそれぞれに加え, エタノールで約 40 ml とし, 硝酸 2 ml を溶液をかき混ぜながら添加する。エタノールを 50 ml の標線まで加えて定容とする。試料として本研究では塩化ナトリウム溶液 (塩素として 10 μ g/ml) を使用した。

次にマイクロピュレットを使用して, これら一連の溶液をよくかき混ぜながら硝酸銀標準溶液を 0, 1.0~2.0 ml と順次それぞれに滴加し, 冷蔵庫 (数 $^{\circ}$ C) 中に約 1 時間放置して塩化銀の沈殿を熟成させる。

スチロールびんと同数のシリンジを用意して, シリンジの外側や先端をエタノールでよく洗い, それぞれの溶液を吸い上げてシリンジの内部を洗ったのち, 約 10 ml を吸引し, さらに空気約 10 ml をシリンジに吸引したのち, 膜フィルターをセットしてあるフィルターホルダーにシリンジを差し込み加圧汙過器にセットして同時に加圧して汙過する。はじめの汙液数 ml は捨ててその後の数 ml をおのおの別のセルにとり, これを順次原子吸光装置を用いて 3280 Å の吸光度を測定する。

銀イオン添加後のスチロールびん中の液量は硝酸銀標準溶液を加えた液量だけ違い, 50~52 ml になっているので 50 ml の吸光度に補正する。

それぞれの吸光度を方眼紙上にプロットして滴定曲線を描きその急変点を終点とする。これから硝酸銀標準溶液の所要量を求め, 塩素量を算出する。同様の操作を行

ない, から試験値を求めて塩素算出量を補正する。

4 定 量 条 件 の 検 討

4.1 測定条件

原子吸光における銀の感度はよいが, 感度をよくしすぎるとかえって操作がむずかしかったので, 本法では光路を 3 回通すようにして感度を下げて実験した。

検討の結果, Table I に示す測定条件を定めた。

Table I Working condition for Ag

Wavelength	3280 Å
Lamp current	5 mA
Slit width	100 μ
Air pressure	1.0 kg/cm ²
Hydrogen pressure	0.2 kg/cm ²

4.2 沈殿分離と膜フィルター

本研究では塩化銀の溶解度を小さくするためにエタノールを用い, 金属タンタル, チタン, ジルコニウム中の塩素定量にも応用しうる点を考慮してフッ化水素酸の共存で検討を行なった。

硝酸銀標準溶液を滴加するとき磁気かき混ぜ機を使用してよくかき混ぜながら滴加した。

過剰の銀を測定するのであるから塩化銀の分離には簡単な分離法を考えホリプロピレンシリンジに溶液をとり, さらに空気を入れて, 空気を万力で圧縮しながら汙過することとし, 著者らが試作した加圧汉過器を用いて分離した。

膜フィルターはアルコールに溶解するが, 水やフッ化水素酸が共存すると溶解しなくなる。しかし, いくぶん膨張するらしかった。なお, 沈殿分離に関しては引き続き詳細に検討する予定である。

4.3 滴定曲線と銀量

3 の定量操作によって得た滴定曲線の 1 例を次に示す。

Fig. 1 は塩素 5 μ g に硝酸銀標準溶液 0~0.6 ml をそれぞれに添加し約 1 時間熟成したときの滴定曲線である。Fig. 1 から明らかなように, 硝酸銀標準溶液添加量が当量以下の場合はもちろん, 当量の倍量近くまで硝酸銀標準溶液を加えたときもばらつきが大きく理想的な滴定曲線が描けなかった。0.01 μ の膜フィルターを使用し 1 時間の熟成では汉別のとき塩化銀の微粒子を保留できなかったためか, イオンになっている銀かどちらが検出されているのかははっきりしなかった。

Fig. 2 は塩素 10 μ g に硝酸銀標準溶液 0~1.0 ml を

Fig. 1 Titration curves

Filter pore size : 0.01μ ; Aging time : 1 hr;
 ○ Reagent blank; △ Sample Cl $5 \mu\text{g}$

Fig. 2 Titration curves

Filter pore size : 0.1μ ; Aging time : 7 days;
 ○ Reagent blank; △ Sample Cl $10 \mu\text{g}$

それぞれに添加して7日間熟成し、 0.1μ の膜フィルターを使用したときの滴定曲線である。Fig. 2 から明らかなように理想的な作図ができた。しかし、あまりにも熟成に長時間を要し実用的でなかった。

そこで当量よりも数倍量の硝酸銀標準溶液を添加後、約1時間熟成し、 0.01μ の膜フィルターで分別し原子吸光装置の光路を3回にして測定したときの滴定曲線をFig. 3 に示す。Fig. 3 から明らかなように銀の滴加量と吸光度が直線関係になった。

4.4 回収実験

塩化銀のコロイド粒子を大きくして分離したほうが理

Fig. 3 Titration curves

Filter pore size : 0.01μ ; Aging time : 1 hr;
 ○ Reagent blank; △ Sample Cl $10 \mu\text{g}$

想的な滴定曲線が描けてよいが、熟成にあまり長時間を要するのは実際の定量分析には応用できない。また膜フィルターもいくぶん膨張し、ポアサイズが大きくなると推定されたので、なるべく小さいポアサイズのフィルターを使用する必要がある。

本実験では 0.01μ の膜フィルターを使用し、熟成時間約1時間とし、3の操作により塩素の回収率を求めた結果を Table II に示す。

Table II Recovery of chloride

Cl ⁻ added (μg)	Ag ⁺ used (μg)	Cl ⁻ found (μg)	Recovery (%)
2.0	6	2.0	100
	5	1.6	80
	7	2.3	115
5.0	15	4.9	98
	14	4.6	92
	14	4.6	92
10.0	29	9.5	95
	30	9.9	99
	28	9.2	92

5 ま と め

試料を分解後数個のびんに分液し硝酸銀標準溶液をそれぞれの試料に添加し、塩化銀沈殿を熟成後沈殿を分別し、それぞれの濃度の過剰の銀を定量しこれを作図して滴定曲線とし、その急変点を終点とし間接的に塩素を定量する方法を確立する目的で基礎検討を行なった。

試料の種類によってはフッ化水素酸を使用することがしばしばあるので、本法にフッ化水素酸共存の影響を調査するため、エタノール溶液中に一定量加え、またエタノールは塩化銀の溶解度を小にする目的で使用した。

沈殿分離には膜フィルターのポアサイズの小さい 0.01μ を使用し、当量の数倍量の硝酸銀標準溶液を添加

し塩化銀の保留をよくした。

回収率も満足できる結果が得られた。

本法では 50 ml 中数 μg の塩素が容易に定量できた。

文 献

- 1) 平野四蔵：工化，**45**，1204 (1942)。
- 2) 浦田常治，藤沼 弘，岩森優範：本誌，**14**，193 (1965)。
- 3) 服部只雄，黒羽敏明：同上，**13**，853 (1964)。
- 4) W. Reichel, L. Acs : *Anal. Chem.*, **41**, 1886 (1969)。

☆

Microdetermination of chloride by atomic absorption spectrophotometric titration. Yoshi-

nobu TÔFUKU and Shizo HIRANO (Faculty of Engineering, Toyo University, Kawagoe-shi, Saitama-ken)

A new application of atomic absorption spectrometry was devised. The titration curves obtained by atomic absorption indirectly gave the micro amounts of chloride in the sample solution. The known amounts of silver nitrate was added to several aliquots of sample solution. The formed silver chloride precipitate was press-filtered through an apparatus using Sartorius membrane filter (MF 10, 0.01 μ) with polypropylene syringe. The excess silver of the filtrate was measured by atomic absorption spectrophotometry. A few micrograms of chlorine in 50 ml solution was accurately determined from the titration curve.

The author called this method the "atomic absorption spectrophotometric titration".

(Received May 29, 1970)

スパーク放電による合金の消耗量とスペクトル線強度の関係*

高 橋 務**

(1970 年 6 月 24 日受理)

鉄合金とアルミニウム合金のようにまったく異なった合金系について、それらの合金中に含まれる銅、マンガン、ケイ素およびチタンの消耗量とスペクトル線強度の関係を検討した。スパーク放電では気相組成（消耗したもの）と固相組成（試料）が一致しているので、消耗した各元素の量は、固相組成と全電極消耗量の積を原子量で除したグラム原子として求めた。この各元素の消耗量とその元素のスペクトル線強度の間には比例関係がある。このことはマトリックス効果といわれていたスペクトル線強度の変化もある程度消耗量という概念を導入すれば説明が可能となる。

1 緒 言

発光分光分析における放電間げきへの試料導入の過程を検討する目的で、電極試料の消耗量を測定してきた^{1)~6)}。ここで消耗量測定の意義を考えてみると、スペクトル線強度はよく知られた式

$$I = NgAh\nu e^{-\frac{E}{KT}} \dots\dots\dots (1)$$

で与えられる。(1) 式中 $gAh\nu$ はスペクトル線によって一定値を与えるので、(1) 式は

$$I = \text{const } Ne^{-\frac{E}{KT}} \dots\dots\dots (2)$$

と書くことができる。(2) 式中 N は放電コラム中の原子の密度、 E は励起電圧、 K は Boltzman 定数、 T は電子温度である。試料の放電コラム中への導入過程を検討するということは、(2) 式中の N の測定および N を規定する因子を求めることである。 N が直接に求められればこれにこしたことはないが、現時点でこれは不可能である。そこで現象論的に N に最も密接な関係のある量である電極消耗量 (M) を求めるわけである。 N と M の間に比例関係があるとすればスペクトル線強度 I は消耗量 M に関係ある値であることが (2) 式から明らかである。実際のスパークプラズマ内では複雑な現象が起こっている。たとえば素過程、輸送現象、空間分布、化学反応、

* スパーク放電による電極の消耗量 (第 7 報)。前報は高橋 務：分光研究，**19**，310 (1970)

** 金属材料技術研究所：東京都目黒区中目黒 2 丁目