固定発生源において分級捕集されたばいじん中の 重金属のけい光 X 線分析

岩崎 廉[®]， 田中 克， 森 修身， 足立文雄*

(1980 年 9 月 20 日受理)

固定発生源として金属溶解炉，ガラス溶融炉，じんかい焼却炉を選び，アンダーセンスタックサンプラーを用いてこれらの発生源から分級捕集したばいじん中の銅，亜鉛，鉄，カドミウム，鉛，ニッケルを定量した．粒子径別に得られた試料 (1~5)mg を (5~6)ml の硝酸-過酸化水素水，塩酸-過酸化水素水又は王水で溶解，一部を分取し，pH 5，液量約 50 ml に調節後ジェチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液を加える．生成した沈殿をクロロホルム 5 ml 中に抽出し，その全量を沓紙上直径 (7~8)cm の範囲に滴下しながら乾かす．沓紙の周りからクロロホルムを浸透させ，錯体を沓紙の中心に集中濃縮，これについてけい光 X 線測定を行った．一方，同じ試料溶液の一部を用い，原子吸光法による定量を行った結果，両者の値はよく一致した．極少量試料による多元素定量の可能性について論じた．

1 緒 言

環境調査を目的としたばいじんの分析では，数多くの少量試料について多種類の元素を分析する必要上，種々の機器分析法が検討されており，発光分光法^{1)~3)}，放射化分析法^{4)~6)}，けい光 X 線分析法などが報告されている．なかでもけい光 X 線分析法は，分析操作が簡易であることや，所要時間が短いなどの利点が注目され，ガラス繊維やセルロース製の沓紙上に捕集されたばいじんについては多数の測定例^{7)~10)}や標準試料作製の方法¹¹⁾¹²⁾が報告されている．ばいじんを分級捕集する場合，アンダーセンサンプラーを用いることが多い．このサンプラーでは，ばいじんは捕集板とバックアップフィルター上に捕集され，捕集板に採取されたばいじんに対しては従来のけい光 X 線分析法をそのまま適用することはできず，試料をメンブランフィルターなどの上に均一に移し替える必要がある．しかし，少ない試料をいったん，水や適当な有機溶媒に分散させ，沓過する操作は面倒であり，可溶性成分を損失する不安もある．このような理由から非破壊での分析は困難と思われる．

著者らは試料を酸による溶解あるいは融剤を用いた溶解によって溶液化した後，目的とする重金属成分をジェチルジチオカルバミン酸 (DDTC) 錯体としてクロロホルム中に抽出分離し，次いでその錯体を沓紙上に移し，

濃縮してけい光 X 線分析する方法を検討した．この方法についての基礎的な検討や操作の詳細，錯体の濃縮に用いられた器具などについては既に報告されている¹³⁾¹⁴⁾．

ここで分析した試料は固定発生源において分級捕集されたもので，主成分となった重金属や発生源を特徴づける元素を分析することで目的は達成され，必ずしも全元素を分析する必要がなかった．加えて粒子径の影響¹⁵⁾を含めたマトリックス効果の補正のための煩雑な実験操作や計算を要しなかった．この 2 点が本法を応用し成功した理由である．分析値の正確さを示すために，試料の量が十分なものについては，吸光光度法や原子吸光法による定量も併せて行った．

2 実 験

2.1 装 置

ばいじんの分級捕集にはアンダーセン型スタックサンプラー (ダイレック社製 AS-500 型) を使用した．ばいじん粒子は多段，多孔ノズルによる慣性衝突方式によって 8 段の捕集板上に分級捕集され，更に細かい粒子はバックアップフィルターに捕集される．ガス吸引量は 28.3 l/min であり，このとき各ステージの分級径は Table 1 のとおりである．なお，ガスの温度による補正係数は 1 に近い値であった．各捕集板上には，そのノズル孔を覆わないような円弧スリットを有する厚さ 25 μ m アルミニウムはく (Fig. 1) を密着させ，このアルミニウムはく上にばいじんを捕集した．

けい光 X 線の測定には理学電機社製 KG-X 型装置と Philips 社製タングステン対陰極の管球 (2.7 kW) を使

* 神奈川県工業試験所：神奈川県横浜市金沢区昭和町 3173

Fig. 1 Aluminum foil placed on the collecting plate of an Andersen stack sampler

The foils A and B were arranged alternately for the eight collecting plates.

Table 1 Size range of the particles collected on the each stage of an Andersen stack sampler

Stage No.	Size range (μm)
1	>11
2	7.0 ~ 11
3	4.7 ~ 7.0
4	3.3 ~ 4.7
5	2.1 ~ 3.3
6	1.1 ~ 2.1
7	0.65 ~ 1.1
8	0.43 ~ 0.65
Back-up filter	<0.43

用した。操作条件及び分析線を Table 2 に示した。又、原子吸光分析には Perkin-Elmer 社製 403 型装置を用い、常法で操作した。

Table 2 Spectrometer settings

X-Ray tube	Tungsten target (2.7 kW)
Voltage and current	50 kV, 30 mA
Analyzing crystal	LiF (200)
Collimator	Primary 0.45 mm $\times$ 10 cm, secondary 0.15 mm $\times$ 10 cm
Pulse height analyzer	Differential, base line = 80, channel width = 240
Counter	Scintillation counter (high voltage 720 V)
Mode	Fixed time counting (100 s)
Analytical line ($2\theta^\circ$)	CdK α (15.30), PbL β_1 (28.22), ZnK α (41.81), CuK α (45.02), NiK α (48.64), FeK α (57.49)
Path of X-ray	Vacuum

2.2 試薬及び汙紙

金属標準溶液 (1.00 mg/ml) はすべて純度 99.9 % 以上の金属を硝酸に溶解して調製した。使用に際し適宜これを希釈した。

DDTC 溶液 (1 w/v %) : 特級ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを使用の都度水に溶解した。

その他、酒石酸、酢酸ナトリウム、塩酸、硝酸、過酸化水素水、アンモニア水、クロロホルムなどはすべて試薬特級品を、水はイオン交換水を使用した。

汙紙は東洋汙紙 No. 5A (直径 15 cm) を使用した。

2.3 ばいじんの採取

ここで分析に供したばいじんは金属溶解炉、ガラス熔融炉及びじんかい焼却炉から発生したものである。これらの施設にはすべて集じん装置が設置されており、集じん装置の入口(ダクト)及び出口(煙突)にアンダーセンスタックサンプラーを装着し、ばいじんを採取した。採取時間はばいじん濃度に応じ (3~5) 時間としたが、じんかい焼却炉の場合以外、出口側ではこの実験で必要とする量のばいじんが得られなかった。

2.4 試料調製及び定量操作

アルミニウムはく上のばいじんをかき取り、ひょう量後、酸による溶解あるいは硫酸水素カリウムを用いた溶解によって分解する。試料溶液の全部又は一部を 50 ml ビーカーに採り、5 % 酒石酸溶液 1 ml, 10 % 酢酸ナトリウム溶液 5 ml を加え {このときの液量は (30~35) ml が適当}, アンモニア水で pH 5 に調節する。これを 100 ml 分液漏斗に移し液量を水で (50~60) ml にした後、1 % DDTC 溶液 5 ml を加え混合する。3 分後、クロロホルム 5 ml を加えて激しく振り混ぜ DDTC 錯体を抽出する。両相分離後クロロホルム相を汙紙上に滴下しながら温風を当て、クロロホルムを蒸発させた後、汙紙に残った錯体を、汙紙の端からクロロホルムを浸透させて汙紙の中心部に濃縮し、乾かす。この操作は 3 回繰り返す。DDTC 錯体の抽出における pH の値や、濃縮操作の繰り返し数は既報¹³⁾の結果に基づいて決定したものであり、この条件で抽出及び濃縮は定量的である。

集中濃縮操作を終えた汙紙を、濃縮された錯体のスポットを中心として測定用試料セルの大きさに切り取り、試料セルのわくで保持して Table 2 の条件に従い、けい光X線強度を測定した。測定中は試料面を回転させて (25 rpm) 試料面への一次X線照射の均一性を高めた。標準試料は金属の標準溶液から同様の操作で調製した。又、バックグラウンドとして未使用汙紙に対する計数値を用いた。

3 結 果

3・1 金属溶解炉

集じん装置出口側で採取したばいじんの量は極めて少なく、アルミニウムはく上にそのこん跡が認められる程度であった。入口側では十分な量の試料を得ることができた。定性分析の結果、このばいじんには主成分として亜鉛、副成分として銅、微量成分として鉄、マンガ、カルシウムが含まれていることが分かった。

試料 (5~20)mg を硝酸 5 ml と過酸化水素水 1 ml を加えて加熱、分解後、水で希釈し、わずかに残った不溶物 (亜鉛、銅は含まれていない) を汙別して定容にした。この溶液から 1/200~1/50 を分取し、2.4 の操作に従ってけい光X線法により亜鉛と銅を定量した。又この溶液から適量を分取し、原子吸光法により亜鉛を、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛-クロロホルムによる抽出吸光光度法 (0.6 N 硫酸溶液中から抽出) により銅を定量した。更に分析者を異にし、新たに試料をひょう量、分解して原子吸光法により亜鉛と銅を定量した。これらの結果は、Table 3 に示すようによく一致した。なお、けい光X線分析のための標準用紙試料は、定性分析の結果に基づき、(1) (Zn: 20 µg, Cu: 2 µg), (2) (Zn: 50 µg, Cu: 5 µg), (3) (Zn: 100 µg, Cu: 10 µg) の3種を調製した。

これらの分析結果は、各ステージに捕集されたばいじん量も含めて数値解析を行い、粒径分布曲線として表すと、大気中ばいじんの分析結果⁵⁾⁶⁾¹⁵⁾などと比較する上で便利である。藤村ら¹⁶⁾の方法に従い、粒径とひん度の関係を各元素について求めたところ、銅については 1 µm に極大、1.5 µm に肩を持つ曲線、亜鉛については 1.5 µm に極大を持つ曲線を得た。

3・2 ガラス溶融炉

集じん装置出口側で採取できた試料はこん跡量、入口側ではステージ 1~3 から数 mg の試料を得ることができた。プレコレクター上に 10 mg 程度のばいじん

Table 3 Analytical results of zinc and copper in the particulate emissions from a metal-melting furnace

Stage No.	Zn (%)			Cu (%)		
	XRF†	AA(I)	AA(II)	XRF†	Spec.	AA(II)
1	63.4±0.6	65.5	62.6	2.1±0.1	2.5	2.8
2	65.5±1.0	65.9	68.1	1.7±0.1	1.9	1.6
3	67.0±0.3	66.0	66.7	1.8±0.0	1.9	1.8
4	65.7±1.0	65.6	68.2	2.2±0.0	2.5	2.3
5	65.1±0.6	65.1	65.8	2.4±0.0	2.8	3.0
6	59.9±0.6	60.7	59.0	4.0±0.3	4.1	4.2
7	45.8±0.7	46.0	45.8	7.4±0.3	7.4	6.4
8	35.8±0.4	37.1	35.6	9.4±0.1	9.7	9.0
Back-up filter	30.7±0.5	30.1	26.2	7.7±0.3	7.6	7.6

XRF: X-Ray fluorescence spectrometry; † $n=3$; AA: Atomic absorption spectrometry, (I) Analyst I; (II) Analyst II; Spec.: Extraction-spectrophotometry based on zinc diethyldithiocarbamate-CHCl₃

(粒径 11 µm 以上の粗大粒子) が捕集されており、このものについても分析を行った。定性分析の結果、銅、亜鉛、鉛、カドミウム、ニッケル、鉄、クロム、チタン、バナジウムが検出され、前者 6 元素について定量を行った。なお、この溶融炉は燃料に C 重油を使用しており、水酸化ナトリウム溶液を処理液とする湿式洗浄法による脱硫装置を設置している。従って、ばいじんの大部分はボウ硝と想定された。

試料 (1~4)mg を王水 5 ml で加熱溶解し、大部分の王水を蒸発除去後塩酸 1 ml と水 10 ml を加えて内容物を溶解、定容 (25 ml) とした。ここから 1/10~1/5 を分取してけい光X線分析に供し、一部の試料については残りの溶液を用いて原子吸光法による分析を行った。結果は Table 4 に示すように、同一溶液から分取して分析した場合、両方法による分析値はよく一致した。けい光X線分析のための標準用紙試料は、定性分析の結果に基づき、銅、亜鉛、鉄 各 10 µg、カドミウム、鉛、ニッケル 各 1 µg から銅、亜鉛、鉄 各 50 µg、カドミウム、鉛、ニッケル 各 5 µg まで段階的に 5 枚調製した。

Table 4 Analytical results of copper, zinc, iron, cadmium, lead and nickel in the particulate emissions from a glass-melting furnace

Stage No.	Sample taken (mg)	Aliquot used	Method	Cu (%)	Zn (%)	Fe (%)	Cd (%)	Pb (%)	Ni (%)
Pre-collector	3.1	1/10	XRF	0.71	0.74	<0.2	1.5	2.6	0.22
	2.8	1/5	XRF	1.3	0.94	<0.2	1.1	2.4	0.10
			AA	1.4	0.96	<0.2	1.3	2.7	0.14
1	1.6	1/5	XRF	1.6	1.3	<0.2	0.62	0.55	<0.1
2	3.7	1/10	XRF	1.6	1.6	<0.2	0.54	0.2	0.16
3	2.1	1/5	XRF	3.1	2.4	1.5	0.24	<0.2	0.21
	2.5	1/5	XRF	2.1	2.5	1.9	0.20	<0.2	0.18
			AA	2.2	2.5	1.9	0.24	—	—

XRF: X-Ray fluorescence spectrometry; AA: Atomic absorption spectrometry

3.3 じんかい焼却炉

集じん機入口側で (10~20)mg, 出口側で (3~8)mg の試料を得ることができた。定性分析の結果, 重金属元素では鉄, 銅, 亜鉛, 鉛, ニッケル, マンガン, クロム, チタンが検出された。これらの元素の間には粒径が小さくなるに従い鉄の量が減少し, 銅, 亜鉛, 鉛の量が増加する傾向がみられた。試料 (1~2)mg を塩酸 5 ml と過酸化水素水 1 ml で溶解し, 2/5 を分取して鉄, 銅, 亜鉛及び鉛を定量した。各ステージのばいじんの分析結果は鉄は (0.3~3.0)%, 銅は (0.8~2.5)%, 亜鉛は (0.7~1.5)%, 鉛は (1.2~3.0)% の間に分布した。これらについて数値解析を行い, 粒径分布曲線として表すと, 鉄は (3~7) μm にわたり, 銅及び鉛は 1 μm 付近に, 又亜鉛は 1.5 μm と 4 μm 付近にそれぞれひん度の極大を示した。

標準汙紙試料は定性分析の結果に基づき, Table 5 の組成のものを作製した。ここでは元素間の組成比の違いが各元素のけい光X線強度に与える影響をみるために, 3.1 及び 3.2 で用いた組成比が一定なものの組み合わせではなく, 種々の組成比のものを準備した。得られた検量線は Fig. 2 の例にみられるように良い直線を示し, ここで準備した程度の組成比の違い (これは実試料にもあてはまることであるが) は問題にならないことが分かった。検量線からの各点のばらつきを便宜的に $\sigma_E = \sqrt{\sum (X_i - \bar{x}_i)^2 / (n-1)}$ で表すことがある。ここに x_i は i 番目の試料についての元素の含有量, X_i は i 番目の試料のけい光X線強度から, その検量線によって求めた元素の含有量を表す。 σ_E の値を鉄, 銅, 亜鉛, 鉛について計算するとそれぞれ 0.5, 0.5, 0.3, 0.5 となり, 3.2 の検量線における鉄, 銅, 亜鉛, 鉛の 1.0, 0.3, 0.4, 0.3 との間に大差は認められなかった。

Table 5 Composition of standard samples

Sample No.	Fe (μg)	Cu (μg)	Zn (μg)	Pb (μg)
A-1	5	5	5	5
A-2	10	10	10	10
A-3	20	20	20	20
B-1	20	5	5	5
B-2	40	10	10	10
C-1	0	20	0	20
C-2	0	40	0	40
D-1	5	10	5	10
D-2	10	20	10	20

Fig. 2 Calibration line for copper

○ A; ● B; ● C; □ D

4 考 察

4.1 試料調製

本法ではあらかじめ定性分析によってばいじんの組成を調べ, その結果に基づいて標準汙紙試料を調製した。ばいじんに含まれている元素の種類や量は発生源によって異なり, はじめから種々のばいじんに共通に利用できる標準汙紙試料を調製することは, マトリックス効果の検討を考えると効率が悪い。標準汙紙試料を調製する操作は極めて簡易で, 1時間以内で必要とするものが得られ, 分析に際して実試料に即した標準汙紙試料を準備しても, その労力は小さい。このことは本法の利点である。実試料の分析のために汙紙試料を調製するとき, 濃縮して得られた錯体のスポットが大きく, 一次X線のビームが強くと大きな誤差を生ずるので注意を要する。本実験ではスポットが直径 1.5 cm の円内に入るように試料溶液の分取量を定めた。

ばいじんの中には酸による処理では完全に溶解しないものがある。このような場合, 一般には熔融処理が必要である。しかし分析する元素が不溶物中には含まれず, 完全に溶解している場合も多い。例えば 3.3 とは別のじんかい焼却炉で採取したばいじんであるが, 塩酸-過酸化水素水で処理し不溶物 (灰黒色) を汙別した場合と,

硫酸水素カリウムで溶融した場合の鉄と亜鉛の分析値が、前道では $\text{Fe}=6.38\%$ 、 $\text{Zn}=0.63\%$ 、後者では $\text{Fe}=6.40\%$ 、 $\text{Zn}=0.65\%$ であった。この場合溶融の必要はない。不溶物が多い場合、その中に分析元素が残っているか否かは、けい光X線法で容易に確認できる。数多くのばいじんを分析した結果、若干の例外はあるが、鉄、亜鉛、銅、鉛は酸による溶解で満足すべき結果が得られたが、スズ、クロム、チタンの定量（本法では分析しない）では試料を溶融したほうが安全であった。

4.2 極微量試料による多元素定量の可能性

本法はばいじんの粒子径と組成の関係を把握するうえで、十分に正確な分析結果を与えた。操作は極めて簡易であり、得られた濾紙試料は保存ができ、必要に応じて再測定も可能であった。このことは環境調査においては便利であった。

けい光X線法の利点は本来、非破壊迅速分析にあるが、標準試料の入手難や、試料の形状、得られる量に制約がある場合、必ずしもこのことにとらわれる必要はない。本研究でばいじん試料を溶液化した理由は緒言で述べたとおりであり、溶液化後の試料調製の簡易迅速性についても4.1で論じた。本法では、Table 4の結果からも察せられるように、0.5 mg 前後の試料を用いて、その中に含まれる(0.1~1)%の重金属に対して多元素定量が可能である。又この結果は、濾紙上に濃縮されている1 μg の重金属を容易に定量できることを示している。実際に1 μg の重金属を濃縮して得られた濾紙について、けい光X線強度の変動係数($n=5$)を求めるとCd K_{α} 線を除き10%前後であった。

次に0.5 mgしか得られない試料をフレイム原子吸光法で分析する場合を考える。これを分解して10 mlに濃縮したとすると(0.1~1)%含まれていた重金属は、この溶液中(0.05~0.5)ppmの濃度となり、鉛のように感度の低い元素の定量は困難になる。しかも10 mlの溶液から分析できる元素の数も制限され、多くの元素を分析するには一滴法¹⁷⁾のような工夫がいる。著者らの使用した装置では、吸込流量は7 ml/minであり、6元素定量するのに約25 mlの溶液が必要であった。

4.3 残された問題点

この方法で残された問題は分析の方法よりも試料採取にあった。分析試料を採取する容易さや、各ステージの捕集板(ステンレス製)を保護する目的から、捕集板上にアルミニウムはくを置いたが、排出されるミストやガスの中には、このアルミニウムを腐食するものがあっ

た。又、ばいじん量が少ない場合やアルミニウムはくに硬く付着している場合には、はくを酸に浸しばいじんの溶解を試みたが、はくも一部溶解し、それに含まれている鉄が混入して鉄の定量が不可能になった。ポリエチレン⁵⁾⁶⁾やマイラー¹⁸⁾のフィルムを捕集板上に置く報告もあるが、高温の排ガスを伴うばいじんの採取には困難が予想された。一方、ステンレスの代わりにガラスや石英製の捕集板の作製も検討したが、ノズル孔の加工性に問題があった。

この研究は環境庁の委託により行われたものの一部である。発表を許可された環境庁並びに神奈川県環境部に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 長谷川利雄, 杉前昭好: 分化, **20**, 840 (1971).
- 2) 長谷川利雄, 杉前昭好: 分化, **20**, 1406 (1971).
- 3) 杉前昭好, 長谷川利雄: 分化, **22**, 3 (1973).
- 4) T. Mamuro, Y. Matsuda, A. Mizohata, T. Takeuchi, A. Fujita: *Ann. Rep. Rad. Ctr. Osaka*, **11**, 1 (1970).
- 5) A. Mizohata, T. Matsunami, T. Mamuro: *Ann. Rep. Rad. Ctr. Osaka*, **15**, 1 (1974).
- 6) A. Mizohata, T. Matsunami, T. Mamuro: *Ann. Rep. Rad. Ctr. Osaka*, **16**, 1 (1975).
- 7) T. G. Dzubay: "X-Ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples", p. 95~131 (1977), (Ann Arbor Science Publishers, Inc., Michigan).
- 8) R. H. Hammerle, R. H. Marsh, K. Rengan, R. D. Giauque, J. M. Jaklevic: *Anal. Chem.*, **45**, 1939 (1973).
- 9) D. W. Davis, R. L. Reynolds, G. C. Tsuo, Leo Zafonte: *Anal. Chem.*, **49**, 1990 (1977).
- 10) B. H. O'Connor, G. C. Kerrigan, W. W. Thomas, R. Gasseng: *X-Ray Spectrom.*, **4**, 190 (1975).
- 11) 氷見康二, 村松富美雄: 大気汚染研究, **10**, 135 (1975).
- 12) 大野勝美, 貴家恕夫, 村松富美雄, 安野モモ子, 河辺安男, 及川紀久雄: 公害と対策, **13**, 144 (1977).
- 13) 岩崎 廉, 田中 克, 高木信幸: 分化, **23**, 1179 (1974).
- 14) K. Iwasaki: *Anal. Chim. Acta*, **110**, 67 (1979).
- 15) 藤村 満, 橋本芳一: 日化, **1977**, 902.
- 16) 藤村 満, 橋本芳一: 分化, **24**, 36 (1975).
- 17) 内田哲男, 小島 功, 飯田忠三: 分化, **27**, T 44 (1978).
- 18) 深沢 力, 岩附正明, 伊藤醇一, 上柳登紀夫, 林英輔: 第40回分析化学討論会講演要旨集, p. 183 (1979).

☆

X-Ray fluorescence determination of heavy metals in size-separated dust particles from a stationary source. Kiyoshi IWASAKI, Katsu TANAKA, Osami MORI and Fumio ADACHI (Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture, 3173, Showa-machi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kana-

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)

Keywordphrases

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 $(10^{-2} \sim 10^{-4})$ 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