

Shinichi ITO, Toshio MATSUDA and Toyoshi NAGAI (Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University, 56-1, Kitamachi, Tojiin, Kita-ku, Kyoto-shi, Kyoto)

Individual adsorption of bismuth and copper on hydrous lead dioxide was investigated. Using differential pulse polarographic (d.p.p.) method to determine the metal ion concentrations before and after adsorption, the effects of hydrogen ion and metal ion concentrations and stirring time on the adsorption were evaluated. In acidic solution (pH 1~2), about 100% adsorption of bismuth (0.4 mg) and about 0% adsorption of copper (0.1 mg) on hydrous lead dioxide (HLD, 0.12 g calculated as $PbO_2 \cdot 2H_2O$) were observed with stirring from one to five hours. The adsorption capacity of HLD to bismuth was about 0.02 g Bi/g HLD. And then the possibility of separating bismuth $\{(5\sim 400)\mu g\}$ from the solution (500 ml) containing copper (<30 g) by the coprecipitation was investigated. HLD collecting bismuth was dissolved with sodium oxalate, followed by addition of the supporting electrolyte containing sodium citrate, ethylenediaminetetraacetic acid and potassium nitrate. The

solution was adjusted to pH 5.0~5.5 and filled up to 50 ml. Bismuth in the solution was analyzed by using d.p.p. method. The recovery of bismuth was about 100% without interference from much copper and other coexistent elements, which were As(III), As(V), Sb(III), Sb(V), Fe(III) and Sn(II). This method was applied for the determination of bismuth in a copper metal standard sample, and bismuth amount shown in Table 3 was obtained. From these results, bismuth amount in the order of $10^{-6}\%$ in a copper metal could be determined without laborious procedures.

(Received Mar. 24, 1980)

Keywords

Bismuth(III)
Copper metal standard sample
Coprecipitation
Differential pulse polarographic method
Hydrous lead dioxide

種々の温度における水-アルコール類混合溶媒系中の鉛イオン選択性電極の応答性

桜 幸子[Ⓡ], 一瀬典夫*, 桜井信夫**, 佐藤 弦***

(1979年12月26日受理)

医化学分析における基礎的データを得ることを目的として, Orion製鉛イオン選択性電極 94-82Aの応答性を $10.0^\circ C \sim 50.0^\circ C$ ($\pm 0.05^\circ C$) において, 水-アルコール (メタノール, エタノール, 1-プロパノール, エチレングリコール, グリセリン; 0.1 mol dm^{-3} 硝酸カリウム) で調べた $\{[Pb^{2+}] = (10^{-7} \sim \text{約 } 10^{-2}) \text{ mol dm}^{-3}\}$. 電極の電位応答を温度, 溶媒が異なっても統一的に示すことができるような新しいプロットを用いた. いずれの場合でも, 鉛イオン濃度がある下限より大きいときに電位は理想的応答を示した. 下限濃度は系及び温度によって異なるが, 多くの場合 $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ないし $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 程度であった. 1-プロパノールは鉛の定量を妨害するような不純物を含む場合のあることが見いだされた.

1 緒 言

広く使用されているイオン選択性電極に及ぼす妨害イ

オンの効果などについてはかなりの報告があるが¹⁾, 温度効果に対しては下記に述べる以外なされていない.

Rechnitz らはローダネース酵素活性定量に膜電極を用いる際に, $(25\sim 43)^\circ C$ でその応答性を調べている²⁾.

一方, Bagg らは酸性溶液中のカルシウム電極の応答性を, $15^\circ C, 25^\circ C, 35^\circ C$ で調べている³⁾.

非水溶媒と水の混合溶媒中における電極の使用に関し

* 浜松医科大学化学教室: 静岡県浜松市半田町 3600

** 浜松医科大学衛生学教室: 静岡県浜松市半田町3600

*** 上智大学理工学部化学科: 東京都千代田区紀尾井町

ては多くの報告がなされていて¹⁾, 最近は無水酢酸中及びアセトン中で銀イオン選択性電極を用いて塩化物イオンを銀イオンによって電位差滴定すること⁴⁾が発表された. アルコール-水の混合溶媒中においては, ヨウ化物及び塩化物イオン選択性電極を用いてそれぞれのイオンの定量が検討された⁵⁾. しかし, 非水溶媒中での温度効果を調べた例はない.

医化学分析などでは, いろいろな温度で種々のアルコールを含んだ系中の鉛を定量する必要がある. このような場合の基礎的データをを得ることを目的として, 本実験では, 生化学, 医化学で用いられることの多いアルコール類と水との混合溶媒中における鉛イオンに対する市販の鉛イオン選択性電極の応答を調べた. 1価アルコールとしてメタノール (MeOH), エタノール (EtOH), 1-プロパノール (PrOH), 2価アルコールとして組織の凍結防止などによく使われるエチレングリコール, 3価アルコールとしてグリセリンを用いた.

2 実験

2.1 溶液の調製

アルコールは特級の市販品 (半井化学製) をそのまま用いた. 鉛イオンの標準溶液は, Orion 製 94-82-06 過塩素酸鉛(II) 溶液 (0.1000 ± 0.005) mol dm⁻³ を水又は必要量のアルコールを含む溶媒で希釈し, 1.000×10^{-4} mol dm⁻³ 過塩素酸鉛(II) + 0.100 mol dm⁻³ 硝酸カリウム溶液及び 3.33×10^{-2} mol dm⁻³ 過塩素酸鉛(II) 溶液として用いた. なお, 用いた硝酸カリウムに塩基性不純物が含まれていないことを確かめた. 測定溶液のアルコール含有量は, 体積分率 (混合前のアルコールの体積を溶液の体積で割ったもの) にして, 25%, 50%, 75% とした. なお, これらの混合溶媒中のアルコールの質量分率は次のとおりであった. 各アルコールについて, 25%, 50%, 75% の順に示す. メタノール 0.196, 0.416, 0.669; エタノール 0.192, 0.423, 0.673; 1-プロパノール 0.205, 0.435, 0.676; エチレングリコール 0.261, 0.500, 0.750; グリセリン 0.236, 0.462, 0.703.

2.2 測定

鉛イオン選択性電極は Orion 製 94-82 A を使用し, Orion 製ダブルジャンクション基準電極 90-02 (外部液には 10% 硝酸カリウム水溶液, Orion 製 90-00-03 を使用) と組み合わせ, Orion 製 701 A デジタル pH/mV 計により電位を読み取った (701 A のアナログ出力に日立 056 記録計を接続して電位の時間変化を監視した). 上記基準電極の内部構造は不明であるが, 0.1 mol dm⁻³ 硝酸カリウム中 25.0 °C において飽和カロメル電極と同じ電位 (差 < 0.1 mV) を示した. 測定に当た

っては, 200 cm³ ビーカーに正しく 100 cm³ の 0.100 mol dm⁻³ 硝酸カリウム溶液を採り, ビーカーを恒温そう中 (± 0.05 °C) に浸し電極系をそう入して電位が安定するのを待って (10 分間前後), これに鉛標準溶液を順次加えて電位を測定した (鉛イオン濃度が $10^{-7.0}$ mol dm⁻³ から $10^{-2.02}$ mol dm⁻³ までになるように, 鉛標準溶液を添加量に応じてビュレット, ホールピペット及びマイクロシリンジによって添加した). 溶液を磁気かき混ぜ機でかき混ぜながら, 電位が前記デジタル pH/mV 計 (最小表示値は 0.5 mV) の表示が変動しなくなったときの電位を読み取った.

3 実験結果の表し方

イオン選択性電極の実験結果を示すには通常, 電極電位を問題のイオンの濃度 (又は活量) の対数に対してプロットしたグラフが用いられる. しかし, 本実験のように温度及び溶媒を変える場合には, 理想的な応答を示す場合でも, このグラフは, 切片, 傾斜の異なる直線群となり, 必ずしも一目りょう然ではない. そこで次のような方法を用いることにした.

理想的な鉛イオン選択性電極は, Nernst 型の応答を示すことが期待される. 本実験ではイオン強度を一定に保っているから, 次式が成り立つであろう.

$$\frac{2F}{2.303RT} (E - E^{\circ}) = \log([Pb^{2+}]/c^{\circ}) \quad \dots (1)$$

ただし, E は鉛イオンのモル濃度が $[Pb^{2+}]$ であるときのイオン選択性電極の基準電極に対する電位, E° は $[Pb^{2+}] = c^{\circ}$ (c° は任意に定めた標準モル濃度) のときの E の値, R は気体定数, F はファラデー定数である. 従って, $(2F/2.303RT)(E - E^{\circ})$ を式 (1) の右辺に対してプロットすれば, 電極が理想的に作動しているときには, 原点を通る傾き 1 の直線が得られるはずである. このようにすれば, 温度, 溶媒が異なっても理想的特性からのずれを統一的に示すことができる.

実験のデータにこの方法を適用するに当たっては, c° として理想的応答 (少なくとも近似的に) を示す濃度範囲内の値を選ぶのが適当である. 本実験では $c^{\circ} = 1$ mmol dm⁻³ とした.

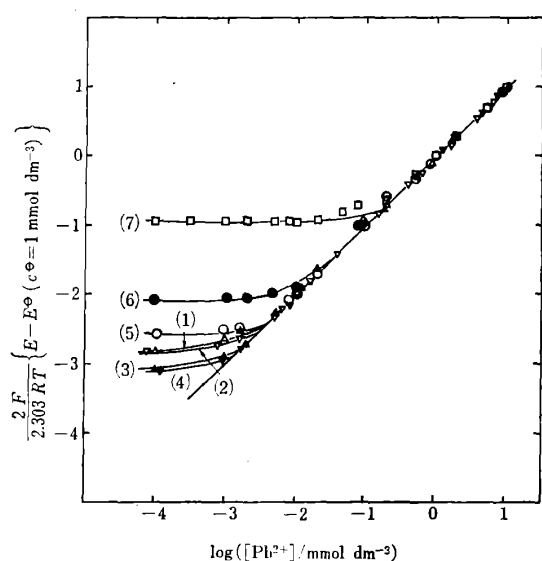
4 結果と考察

4.1 電位応答と再現性

幾つかの系についての上述のプロットの典型的なものを Fig. 1 に示す. 次のような一般的な傾向が認められた (PrOH 系については後述).

Table 1 Approximate values of the lowest lead(II) ion concentrations for the ideal response expressed as $-\log([\text{Pb}^{2+}]/\text{mol dm}^{-3})$

Temperature (°C)	System											
	methanol-water			ethanol-water			ethylene glycol-water			glycerol-water		
	25 %	50 %	75 %	25 %	50 %	75 %	25 %	50 %	75 %	25 %	50 %	75 %
10.0	4.7	4.4	5.3	3.7	5.4	5.1	3.9	3.8	4.6	3.7	3.5	3.8
25.0	4.9	5.2	5.4	4.8	5.5	5.9	3.9	4.0	4.5	3.7	4.2	4.3
35.0	4.8	5.6	5.6	4.8	5.8	≤6.0	3.9	5.6	4.6	4.1	5.9	3.3
45.0	4.7	5.5	5.9	≤6.0	5.9	≤6.0	3.8	5.5	4.3	3.0	≤6.0	3.8
50.0	4.7	5.5	5.8	4.7	5.9	≤6.0	3.8	≤6.0	4.2	3.8	≤6.0	3.8

Fig. 1 Examples of the plots of $(2F/2.303RT)(E - E^*)$ against $\log([\text{Pb}^{2+}]/\text{mmol dm}^{-3})$

(1) \triangle 50 % ethanol, 10.0°C; (2) ∇ 50 % ethanol, 25.0°C; (3) \blacktriangle 50 % ethanol, 35.0°C; (4) \blacktriangledown 50 % ethanol, 50.0°C; (5) \circ 75 % methanol, 25.0°C; (6) \bullet 75 % ethylene glycol, 25.0°C; (7) \square 75 % glycerol, 10.0°C; Ionic strength: 0.1 mol dm⁻³ (KNO₃)

i) E 及び E^* の値の再現性は必ずしもよくないが, $E - E^*$ の値は再現性よく, 理想的応答を示す範囲内では異なる日の実験でも (2~3) mV 以内で一致した。

ii) $1 \text{ mmol dm}^{-3} \leq [\text{Pb}^{2+}] \leq 10 \text{ mmol dm}^{-3}$ ではないずれの場合も, $E - E^*$ は理想的応答を示した。[Pb²⁺] が小さくなると理想的応答からのずれを示す場合があり, そのずれ方は常に $E - E^*$ の絶対値が理想的応答より小さくなる方向であった。このずれの始まる [Pb²⁺] の値は系によって異なる。

理想的応答から約 3 mV のずれが認められる濃度はおよそ Table 1 のとおりであった。Table 1 の値の再現性はそれほどよくないので一つの目安と考えるべきものであるが, 若干の例外はあるものの, 温度が高いほうが理想的応答範囲は広がる傾向が認められるようであ

る。又, アルコールの種類によって大きく異なり, 同じアルコールについては含量によってそれほど左右されない。いずれにしても, このずれの原因はまだ明らかでない。

なお, 25.0°C 水系については, Kivalo ら⁶⁾ が報告しているとおおり, $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ まで理想的応答を示した。35.0°C でも同様であったが, 45.0°C, 50.0°C 及び 10.0°C では理想的応答を示す下限濃度が高くなるような傾向が認められた。

4.2 その他

75 % グリセリン系の場合を除き, いずれの場合も過塩素酸鉛(II) 溶液を加えてから, 電位の表示値が一定になるまでに要する時間は高々 5 秒であった。これは本実験においてかき混ぜによって溶液が均一になるに要する時間と同程度であるから, 電極そのものの応答は十分速やかであったと考えられる (ただし, 75 % グリセリン系においては, 電位が一定になるまでに要する時間は一般には長く, 特に低温ほど長くなり, 10.0°C では約 2 分を要した。これは単に溶液の粘度が高いためかき混ぜに長時間を要したからであろう)。

本電極の使用説明書には, 電極を保存する際は洗浄後風乾し, 使用直前に調製溶液 { $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 過塩素酸鉛(II) 溶液} にしばらく浸潤するよう指示されている。これに要する時間は, その前の使用状況により異なるようであったが, 本実験の場合 (2~3) 時間浸潤すれば再現性よく測定できた。調製溶液中に浸潤したままにしておくことは差し支えなく, むしろよい結果を与えたが, 数週間ないし 1 か月程度にわたって調製溶液に浸潤したままにしておくると正しい応答を示さなくなり, これを回復させるには酸化アルミニウムの粉末に水を加えたもので表面をみがいてから, 調製溶液に (2~3) 時間浸潤させておく必要があった。しかし, 更に長時間にわたって調製溶液に浸潤させたままにしておくると, この処理でも回復しなかった。

PrOH-水系においては、PrOH の試料によって異なる結果が得られた。Fig. 2 のプロット A は半井化学製の特級 1-プロパノールを用いた場合の 75% PrOH 系の応答関係である (他の温度でも、又、関東化学製の特級品を用いても、同じ形の応答曲線が得られた)。この際、 $[\text{Pb}^{2+}] > \text{約 } 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ では溶液が白濁したことから、鉛イオンと沈殿を生成するような不純物が含まれていると推定される。事実、この 75% PrOH 系に鉛イオンを加えて直流ポーラログラムの波高と $[\text{Pb}^{2+}]$ との関係を見ると、 $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の点で濃度軸を切る直線の検量線が得られた。試みに鉛イオンと 1:1 の難溶性塩 PbX (溶解度積 K) を生成するような不純物 X が c_x の濃度で含まれており、かつ全濃度領域で、電極が理想的応答を示すと仮定して計算してみたところ、 $c_x = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $K = 3.1_6 \times 10^{-12} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ とすると、Fig. 2 の曲線に示すように実験結果とよく一致した。この不純物 X は同定できなかったが、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン、水素化カルシウムを加えて蒸留⁷⁾ しても取り除くことのできない物質であった。又、PrOH 含量が 50% 以下のときには $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ 付近まで理想的応答を示したことから考えて、 PbX は水溶性の物質である。

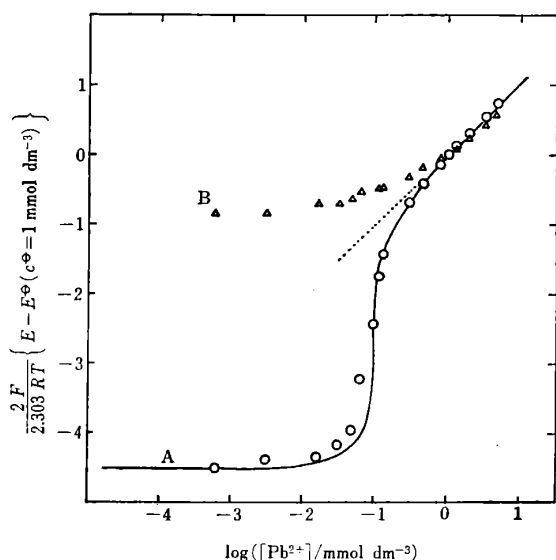


Fig. 2 Examples of anomalous response curves of 75% 1-propanol-water systems

A: Prepared with G. R. reagent (Nakarai Kagaku K. K.), the solid line is calculated by assuming that lead ion and the impurity react to form a 1:1 precipitate with a solubility product of $3.1_6 \times 10^{-12} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ and the solution contains the impurity at a concentration of $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 25.0°C; B: Prepared with S. U. Sequenation solvent (Tokyo Kasei K. K.), 25.0°C

一方、東京化成製アミノ酸配列分析用溶媒 QO 47 を用いた 75% PrOH 系では、Fig. 2 のプロット B のように理想的応答を示す範囲は極めて狭かった。しかし、上述のような沈殿は認められなかった。又、前記の 1-プロパノールが 260 nm 付近に吸収端を示すのに対し、この 1-プロパノールの吸収端は 250 nm であった (文献⁸⁾ によれば、1-プロパノールの吸収端は 210 nm である)。以上の結果からみて、この PrOH も又なんらかの不純物を含んでいるものと推定される。

5 結 語

(1) イオン選択性電極の応答特性を異なる温度で比較するには、式 (1) のように、 $(nF/RT \ln 10) (E - E^0)$ を $\log(c/c^0)$ に対してプロットすることが便利である。

(2) 本実験で用いた鉛イオン選択性電極は、10.0°C から 50.0°C において、水-アルコール (メタノール、エタノール、1-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン) 混合溶媒系で Table 1 に示す下限から約 $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ までの範囲の鉛イオンに対して理想的応答を示した。ただし、電位の絶対値は必ずしも一定でないから、その都度鉛標準溶液を用いて校正すべきである。このようにすれば、理想的応答の範囲外でも 75% グリセリン系以外では $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ 程度までは実用できると思われる。

(3) PrOH 系では溶媒中の不純物が鉛イオンの定量を妨害する場合がありますので注意を要する。

文 献

- 1) R. P. Buck: *Anal. Chem.*, **46**, 28R (1974).
- 2) G. A. Rechnitz, R. A. Llenado: *Anal. Chem.*, **44**, 1366 (1972).
- 3) J. Bagg, R. Vinen: *Anal. Chem.*, **44**, 1773 (1972).
- 4) W. Selig: *Microchem. J.*, **21**, 291 (1976).
- 5) N. A. Kazaryan, L. M. Bykova, N. S. Chernova: *Zh. Anal. Khim.*, **31**, 334 (1976). A. P. Kreshkov, N. A. Kazaryan, T. M. Syrykh: *ibid.*, **29**, 1025 (1974).
- 6) P. Kivalo, R. Virtanen, K. Wickstroem, M. Wilson, E. Pungor, G. Horvai, K. Toth: *Anal. Chim. Acta*, **87**, 401 (1976).
- 7) J. A. Riddick, W. B. Bunger: "Organic Solvents", Edited by A. Weissberger, 3rd Ed., p. 649 (1970), (Wiley-Interscience, New York).
- 8) "分析化学辞典", 分析化学辞典編集委員会編, p. 2062 (1971), (共立出版).

☆

Response of a lead ion selective electrode in water-alcohol systems at different temperatures. Sachiko SAKURA, Norio ICHINOSE*, Nobuo SAKURAI**

and Gen P. SATO*** (*Department of Chemistry, Faculty of Medicine, Hamamatsu University School of Medicine, 3600, Handa-cho, Hamamatsu-shi, Shizuoka; **Department of Hygiene, Faculty of Medicine, Hamamatsu University School of Medicine, 3600, Handa-cho, Hamamatsu-shi, Shizuoka; ***Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Sophia University, 7, Kioi-cho, Chiyoda-ku, Tokyo)

The response of an Orion Lead Electrode 94-82A at 10.0 °C, 25.0 °C, 35.0 °C, 45.0 °C and 50.0 °C (± 0.05 °C) was examined in aqueous 0.1 mol dm⁻³ KNO₃ systems containing alcohols (methanol, ethanol, 1-propanol, ethylene glycol and glycerol). The results were conveniently analyzed by means of a new type of plot in which $(2F/2.303 RT) \times (E - E^\ominus)$ is plotted against $\log([\text{Pb}^{2+}]/c^\ominus)$, where E is the potential of the electrode when lead ion concentration is $[\text{Pb}^{2+}]$, E^\ominus is the potential observed ($[\text{Pb}^{2+}] = c^\ominus$), and the other symbols have their usual meanings. The advantage of this plot is that it gives a straight line with a slope of 1 passing through the origin when the response is nernstian

irrespective of temperature and junction potential, if c^\ominus is rightly chosen. In the present case the value of c^\ominus was 10⁻³ mol dm⁻³. At lead ion concentrations ranging between 1 and 10 mmol dm⁻³ the response was nernstian in every case. At concentrations lower than a certain limit, which was around (10⁻⁴~10⁻⁵) mol dm⁻³ in the majority of cases, the magnitude $|E - E^\ominus|$ became smaller than the ideal response. Some samples of 1-propanol contained unknown impurities that interfered with the response of the electrode.

(Received Dec. 26, 1979)

Keywords

Alcohol-water systems
Lead(II) ion
Lead ion selective electrode
Temperature dependence

14 MeV 中性子放射化法によるケイ素, 炭化ケイ素, 窒化ケイ素中の酸素の定量

千葉 実[Ⓞ], 安藤 勉*

(1980年2月8日受理)

ケイ素, 炭化ケイ素, 窒化ケイ素中の酸素を 14 MeV 中性子放射化法で分析するときの問題点について検討した。

ケイ素からは ²⁸Si(n, p) 反応で多量の ²⁸Al を生成するので, 分析の感度, 精度向上の目的で試料を過剰にとり, 14 MeV 中性子束密度を上げる, 又は大型のヨウ化ナトリウム検出器を使用するなどのときは偶然計数によって ¹⁶N の測定を妨害するおそれがある。このため ²⁸Al の飽和壊変率を目安として試料採取量, 14 MeV 中性子束密度を定め, 特に著しく ¹⁶N の測定を妨害する三重偶然計数を生じないようにした。

偶然計数で問題となるのは ²⁸Al-²⁸Al で, その見掛けの半減期は 69.3 s で, この値を γ 線の壊変曲線を解析する際の因子に追加して良好な結果を得た。

分析には外部標準法を用い, 1 試料約 4.5 分間で分析できた。

1 緒 言

近年エネルギー問題に関連して, 超耐熱材料としてケイ素系の無機化合物, 特に炭化ケイ素, 窒化ケイ素がその優れた高温特性, 特に耐熱衝撃性から注目されてい

る。

耐熱衝撃性はその中の二酸化ケイ素の量に関係あるとされるが, その中の酸素は真空融解法¹⁾²⁾, オージェ電子分光法³⁾, 14 MeV 中性子放射化法^{2)4)~9)}などで定量されている。

真空融解法, 不活性気流中融解法をこれらの試料の分析に用いるには問題が多い。Kubachewski ら¹⁰⁾の熱化

* 金属材料技術研究所金属化学研究部: 東京都目黒区中目黒 2-3-12