

陽極泥中のセレン定量法の改良

藤 田 徹
大 野 豊

(昭和38年10月5日受理)

Improved method for determination of selenium in anode slime copper electrolytic refiners

By Toru FUJITA and Yutaka OHNO

Abstract

Selenium in anode slime, was determined by the following treatment. After treating anode slime with KClO_3 -1:1 (Vol.) HCl, selenium is quantitatively precipitated in the hydrochloric acid filtrate by addition of FeSO_4 -1:1 HCl solution and warming on water-bath ($>80^\circ\text{C}$) for 2 hours.

The selenium is redissolved with fuming nitric acid and warmed to expel nitrogen oxides. In the solution, 1 drop of Phenolphthalein solution, 50% (Wt.) KOH, 0.1 N- HNO_3 , and 0.1 N-KOH are successively and dropwise added until faint pink colour appears in the solution (pH nearly equals 8.5), then potassium selenite solution is obtained. Add 0.1 N- AgNO_3 to the potassium selenite solution, and the selenium is quantitatively precipitated as silver selenite. After cooling with ice, silver selenite is filtered off and washed with cold water.

The excess silver nitrate in the filtrate is potentiometric back-titrated with 0.1 N-KSCN. (Indicatorelectrode is Ag, using KNO_3 -bridge.)

Selenium was determined with the following accuracy. For metallic selenium, the error was ± 0.0001 (g.) and for selenium in anode slime, it was less than ± 0.0003 (g.).

1. 緒 言

陽極泥中のセレンは、現在でも主として重量分析法で定量されている。すなわち、陽極泥を硝酸処理後、蒸発乾固により過剰の硝酸を駆逐し、その後強塩酸酸性溶液にし、亜硫酸ガスでセレンを還元沈澱させる方法である。またセレンの従来の容量分析法として、亜セレン酸の中和滴定法、過マンガン酸カリ滴定法、沃素滴定法などがある。

著者らは陽極泥中のテルルの湿式製錬について研究中であるが、この場合セレンがテルルと同時に回収されるので、セレンの回収率も問題となる。セレンについても、種々の条件下における回収率を常時求める必要が生じた。これに伴うセレンの定量を、上に述べた従来の分析法で行なった場合には、簡易・迅速の点で著しく不便を感じた。

以上の理由より、従来の分析法に改良を加え、分析所要時間は2日以内を目標にして、陽

極泥中のセレン定量法の簡素化と迅速化をはかった。

2. 実 験

2.1. 陽極泥中のセレンの定量法

陽極泥中のセレンを一度金属セレンにして分離し、再溶解後容量分析で定量する方法を採った。また分析時間を短縮するために、溶液の濃縮特に蒸発乾固、あるいは沈澱生成のため一夜放置などの操作を用いないように考慮した。

2.1.1. 分析操作

i) 陽極泥中のセレンの分離

陽極泥を塩素酸カリ-塩酸で処理後、硫酸第一鉄を還元剤として用いた場合には、加温2時間で、セレンを塩酸溶液より定量的に沈澱させることができた。此の理由は下記(a)~(d)による。

(a) セレンの一部がセレン酸になっても、塩酸溶液を加温すれば、還元されて亜セレン酸になる¹⁾。(b) 既に知られている如く、硫酸第一鉄は、塩酸溶液中の亜セレン酸或いは亜セレン酸塩を還元してセレンにする。(c) セレンは塩素を含む塩酸に可溶である。塩素酸カリ-塩酸処理で生じた塩素の一部は、塩酸に溶解しているので、この塩素を除去する必要がある。硫酸第一鉄は塩素として反応して塩化第二鉄となり、溶液中の塩素を除去する。(d) しかも(a),(b),(c)の反応は同時に行なわれる。

ii) 金属セレンの容量分析

亜セレン酸および亜セレン酸塩の沈澱反応について、種々予備実験を行なった。其の結果亜セレン酸カリ溶液より、亜セレン酸銀にしてセレンを沈澱させる方法が、最も簡易・確実であることがわかったので、この方法を採用した。

iii) 分析操作は第1表に示す通りである。

第 1 表 分 析 法

陽極泥	$\xrightarrow[\text{① 口過洗浄}]{\text{KClO}_3\text{-1:1 (Vol) HCl 処理}}$	口液 ($\text{H}_2\text{SeO}_3\text{-HCl}$ 溶液)	$\xrightarrow[\text{湯煎上加温 (>80^\circ\text{C}) 2 時間}]{\text{② FeSO}_4\text{-1:1 HCl (Vol) 溶液添加}}$	(金属 Se, Au)	$\xrightarrow[\text{口過洗浄}]{\text{③}}$	(金属 Se, Au)	→ 以下金属 Se の分析	
金属 Se	$\xrightarrow[\text{加温 (NO}_2\text{ 等区逐)}]{\text{発煙 HNO}_3\text{ 溶解}}$	($\text{H}_2\text{SeO}_3\text{-HNO}_3$ 溶液)	$\xrightarrow[\text{KOH 溶液で中和}]{\text{④}}$	(K_2SeO_3 溶液)	$\xrightarrow[\text{⑤}]{\text{AgNO}_3\text{ 規定液添加}}$	(Ag_2SeO_3 沈澱)	$\xrightarrow[\text{⑥ 冷却 濾過, 冷水洗浄}]{\text{口液 (AgNO}_3\text{)}} \rightarrow$	電位差滴定

電位差滴定; 0.1 N KSCN 溶液を用いて過剰の AgNO_3 を逆滴定, 指示電極 Ag, KNO_3 ブリッジ使用

2.1.2. 分析操作上の注意

i) 塩素酸カリ-塩酸で処理後、次の濾過操作を容易にするために、処理液を30分間加温し、塩素ガスの大部分を駆逐する。溶液中の残留塩素を除去するためには、操作②で硫酸第一鉄の使用量を増加すればよい。

ii) (a) 硫酸第一鉄を用いてセレンを定量的に還元沈殿させるためには、塩酸濃度を 30% (Vol) 以上に保つ必要がある²⁾。また金はセレンと共沈するが、発煙硝酸溶解の操作で残るのでセレンの分析値に影響を及ぼさない。

(b) 操作②で塩化鉛の析出を阻止するために、濾液 ($\text{H}_2\text{SeO}_3\text{-HCl}$ 溶液) および $\text{FeSO}_4\text{-1:1 HCl}$ 溶液をあらかじめ 80°C 以上に加温しておく必要がある。析出した塩化鉛をセレンが包込んだ場合には、③の洗浄で熱湯 2ℓ を用いても Cl^- が検出された。

(c) 操作②のセレンの還元に要する加温時間は 2 時間で十分である (2.3.2. 参照)。

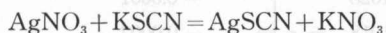
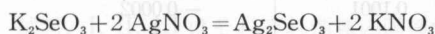
iii) 特にアンチモン、テルルの加水分解を阻止して洗出すために、①③の濾過は熱時行ない、引続き熱 1:1 (Vol) HCl で洗浄する。操作③ではさらに Cl^- が検出されなくなるまで、熱湯洗浄する。アンチモン、テルルは操作⑤で硝酸銀と沈殿反応³⁾ し、正の誤差の原因となる。

iv) ①③⑥の濾過は No. 4 グラスフィルターを用いての吸引濾過である。

v) 亜セレン酸カリ水溶液は加水分解により弱アルカリ性を呈するが、いわゆる遊離カ性アルカリが共存してはならない。遊離カ性アルカリは、硝酸銀と反応し酸化銀の沈澱を生成するため、正の誤差の原因になる。操作⑨は次の如くに行なう。フェノールフタレン溶液を 1 滴加え、50% (Wt) カ性カリを液が赤変するまで添加して、遊離硝酸を中和除去し、同時に亜セレン酸を亜セレン酸カリにする。次に 0.1 N 硝酸を滴下し過剰のカ性カリを中和する (液無色)。引続き 0.1 N カ性カリを滴下し、溶液を弱アルカリ性にする。溶液にごく僅かに桃色が認められる状態 ($\text{pH} \approx 8.5$) が適当であるが、薄赤色でもかまわない。

vi) 亜セレン酸銀は冷水にはほとんど不溶であるが、熱湯にはかなり溶解する⁴⁾ ので、操作⑥では氷を用いて十分冷却し、また洗浄には冷水を用いる。

vii) 亜セレン酸銀の沈殿生成および電位差滴定の反応式は次に示す通りである。



{ 指示電極: Ag

{ KNO_3 ブリッジ使用

亜セレン酸銀の冷水洗浄などのために、被験液量は 200~250 cc 位となる。このために電位の跳びは、シャープではない。しかし確実に 70 mV 位の跳びがあり、反応終止点を見誤ることはない。

2.2. 試 薬

Se: 市販 99.99% 粒状金属 Se を一度溶融し凝固後、表面の部分を削り捨て、内部の部分をメノー乳鉢で破砕し、これを分析試料とした。

AgNO_3 及び KSCN ; 和光純薬 (特級品)

2.3. 金属セレンの分析結果

2.3.1. 2.1 の (金属セレンの分析法) によった分析結果は第 2 表に示す通りである。

第2表 分析結果

Se (g)	Se 分析値 (g)	誤 差 (g)
0.1026	0.1027	+ 0.0001
0.1082	0.1082	0.0000
0.1016	0.1015	- 0.0001
0.1025	0.1025	0.0000

分析結果は明らかに許容誤差以内で一致している。これより、2.1の(金属セレンの分析法)は妥当であると考えられる。

2.3.2. 金属セレンのみについて、2.1の(陽極泥中のセレンの分析法)によった分析結果は、第3,4表に示す通りである。

第3表 分析結果

FeSO_4 -1:1 (Vol) HCl 添加後、湯煎上で1時間加温し、一夜放置。

Se (g)	Se 分析値 (g)	誤 差 (g)
0.1010	0.1013	+ 0.0003
0.1043	0.1043	0.0000
0.1011	0.1014	+ 0.0003
0.1023	0.1022	- 0.0001

第4表 分析結果

FeSO_4 -1:1 (Vol) HCl 添加後、湯煎上で2時間加温し、直に濾過。

Se (g)	Se 分析値 (g)	誤 差 (g)
0.1003	0.1001	- 0.0002
0.1029	0.1028	- 0.0001
0.1020	0.1018	- 0.0002

分析値は明らかに許容誤差以内で一致している。第4表より、還元剤として硫酸第一鉄を用いた場合、湯煎上加温2時間で、塩酸溶液よりセレンは定量的に沈澱することが明らかである。

2.4. 陽極泥中のセレンの分析

2.4.1. 既知試料による分析

日本鉱業佐賀閩製錬所陽極泥(組成; Au, 0.3. Ag, 10.5. Cu, 12.8. As, 2.35. Sb, 4.36, Bi, 1.50. Se, 3.03. Te, 2.44. SiO_2 , 5.26. Cl, 0.24. 全 H_2SO_4 , 21.29%, 分析; 佐賀閩製錬所)を参考にし、第5表の如く試料を調製した。

分析結果は第6表に示す通りである。

第 5 表

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
Ag: 10.5	0.1052	0.1062	0.1064	0.1065	0.1064
Cu: 12.8	0.1293	0.1300	0.1299	0.1303	0.1301
Pb: 21.8	0.2381	0.2379	0.2394	0.2384	0.2388
As: 2.35	0.0236	0.0249	0.0229	0.0231	0.0229
Bi: 1.50	0.0225	0.0227	0.0207	0.0206	0.0207
Sb: 4.36	0.0470	0.0484	0.0502	0.0501	0.0505
Te: 2.44	0.0268	0.0261	0.0256	0.0265	0.0271
Se: 3.03	0.0304	0.0308	0.0301	0.0310	0.0307

第 6 表 分析結果

	Se (g)	Se 分析値 (g)	誤 差 (g)
No. 1	0.0304	0.0303	- 0.0001
No. 2	0.0308	0.0309	+ 0.0001
No. 3	0.0301	0.0301	0.0000
No. 4	0.0310	0.0310	0.0000
No. 5	0.0307	0.0303	- 0.0004

2.4.2. 未知試料による分析結果

実際の陽極泥中のセレンを、2.1 の分析法に従って分析した結果は、第 7 表に示す通りである。

試料：生の陽極泥を BaCl_2 で SO_4^{2-} が検出されなくなるまで水洗し、遊離 H_2SO_4 、 CuSO_4 を洗出し、その後 100°C で乾燥した。篩別して混在している小木片等を除去し、50 メッシュ篩下を用いた。試料、I, II, III はそれぞれ別種の陽極泥である。

第 7 表 分析結果

試 料	陽 極 泥 (g)	Se 分析値 (g)	Se (%)
I	2.5230	0.0973	3.86
	2.5123	0.0972	3.87
	2.5071	0.0974	3.88
II	2.5020	0.1044	4.20
	2.5035	0.1059	4.23
	2.5120	0.1062	4.23
III	2.5003	0.0978	3.91
	2.5007	0.0982	3.93
	2.5006	0.0981	3.92
III	2.5003	0.0983	3.93
	2.5009	0.0978	3.91
	2.5017	0.0983	3.93

分析値は明らかに許容誤差以内で一致している。陽極泥の組成には極端な差がないことを考慮すると、2.1の分析法は妥当であると考えられる。

分析所定時間は、一回にあつかう試料の数で異なる。しかし試料6件迄は、1日目で発煙硝酸溶解まで進めることができるので、所期の目標通り2日以内に分析値を求めることができた。

2.5. 電位の跳びおよび直接滴定

2.5.1. 間接的である逆滴定より、セレンを直接に滴定する方が望ましい。また分析時間を短縮する目的もあり、2.1の分析法の操作⑤で、亜セレン酸カリ溶液を硝酸銀溶液で電位差滴定した(指示電極:銀)。其の結果は、当量点付近で、硝酸銀溶液約10滴の範囲にわたり、同程度の大きさの跳びが現われ、反応終点を定めることができなかつた。また亜セレン酸銀を濾別しないで、過剰の硝酸銀をKSCN, NaCl, KBrで電位差滴定した場合には、電位の跳びが極めて不明瞭か、または当量点を行き過ぎてから跳びが現われた。これらの電位の跳びの不明瞭は、主として亜セレン酸銀の吸着作用によるものと考えられる。

2.5.2. 亜セレン酸銀は硝酸に易溶である。第8表に示す如く、亜セレン酸銀の硝酸溶液は硫シアンカリと定量的に反応するので、硫シアンカリ溶液のセレン相当量を求めておくと、Volhard法により、セレンを直接に滴定できる。しかしこの場合には、亜セレン酸を一度濾別した後硝酸溶解しなければならないので、逆滴定ではあるが、2.1の分析法の方が能率的である。

第8表 Volhard法により銀を定量する場合
共存するセレンの影響

	0.1092 N AgNO ₃ (cc)	0.2174 N KSCN (cc)
	10.00	19.90
	10.00	19.92
	10.00	19.91
	10.00	19.91
SeO ₂ 0.16 g 添加	10.00	19.92
	10.00	19.92

3. 結 論

1) 金属セレンの容量分析法として、2.1の(金属セレンの分析法)は妥当であるとの結論を得た(第2表参照)。

2) 陽極泥をKClO₃-HCl処理後、FeSO₄を用いて、セレンを塩酸溶液より定量的に還元沈澱させるためには、湯煎上加温(>80°C)2時間で十分であった(第3,4表参照)。

3) 実際の陽極泥中のセレンを、2.1の分析法に従って分析した結果は、分析値は許容誤差以内で極めてよく一致した(第7表参照)。陽極泥の組成には大差はないことを考慮し、2.1の分

析法は妥当であるとの結論を得た。また試料6件までは、所期の目標通り、2日以内に分析結果が得られた。

終りに陽極泥を御寄贈下さいました日本鉱業株式会社佐賀関製錬所に衷心より感謝の意を表します。

(日本化学会, 北海道支部大会, 講演 昭和38年8月21日)

文 献

- 1) Treadwell: Analytical chemistry, 9th Ed. Vol. 1, 509 (1959)
- 2) 日本分析化学会編: 分析化学便覧, 504 (1961)
- 3) 柴田雄次監修: 無機化学全書 (アンチモン), 15 (1959)
- 4) Mellor's handbook (S,Se) 504.

Abstract

The condensation of substituted glycidyl ethers with tertiary butoxy compounds were studied up using boron trifluoride catalyst. 500 mg. of alcohol were needed for condensation and when using 1 mole-% catalyst, yields of substituted products were about 50-80%. Synthesized compounds have two perfumeing groups (butoxy, phenyl ethyl & Cinnamyl ethyl Methyl) and are symmetrically either identical or non-identical.

Six propamols were synthesized as acetates and benzoates. It is expected that synthesized propamols and their derivatives can be used as a perfume and some of them have the fragrance of natural flower.

1. 緒 言

芳香性エーテルは香料として用いられる。その中でも、



芳香性エーテルとして、従来のアルカリ性、酸性、塩化第二スズなどを用いた方法による芳香性エーテルの合成は、その原料の純度や反応条件の厳密な制御が必要である。また、芳香性エーテルの合成には、芳香性アルコールを用いる方法があるが、この方法も原料の純度や反応条件の厳密な制御が必要である。

本報告は、芳香性エーテルの合成に、芳香性アルコールを用いる方法の改良について述べる。芳香性アルコールの純度を高めるために、芳香性アルコールを精製する方法を提案する。また、芳香性アルコールの反応条件を最適化する方法を提案する。