

イオンクロマトグラフィーによる銅電解液中の セレン酸及び亜セレン酸の定量

(昭和61年5月29日 原稿受付)

金属工学科 野口文男
伊藤秀行
中村崇
植田安昭
自然科学教室 大田弘毅

Ion Chromatographic Determination of Selenate and Selenite in Copper Electrolyte

by Fumio NOGUCHI*
Hideyuki ITO*
Takashi NAKAMURA*
Yasuaki UEDA*
Koki OTA**

Abstract

An ion chromatographic method for the determination of selenate and selenite ions in the copper electrolyte and the waste water was investigated. A Dionex Model 2010i Ion Chromatograph designed for anion analysis was used in this studies. The optimum eluent was 6 mM Na_2CO_3 for the sample solution coexisted low SO_4^{2-} ion such as waste water. In this case, coexisting of Cl^- and F^- ions had a harmful influence on the detection of selenite ion. However, in case of the copper electrolyte coexisted strong sulfuric acid on the practical operation, when the SO_4^{2-} ion concentration in the testing solution was diluted until under 200ppm, the 3.5mM Na_2CO_3 -0.8mM NaOH eluent was suited, and the Cl^- and F^- ions had a minor effect. Selenium in the anode copper was dissolved into the electrolyte as the selenite ion during copper electrorefining.

Keyword; Selenate ion, Selenite ion, Ion chromatography, Copper electrolyte, Chemical phase analysis.

*Department of Metallurgy, Kyushu Institute of Technology.

**Department of Chemistry, Kyushu Institute of Technology.

1-1, Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu, Fukuoka, 804.

1. 緒言

前報¹⁾では、地熱熱水や実操業の銅電解液中のヒ素は、

適当な溶離液を選択してやれば試料溶液の前処理を施すことなく、イオンクロマトグラフィーにより簡単に分別定量できることを示したが、今回は引き続き銅の電解過程

で、電解液中に溶解あるいはスライムとして残留するなど複雑な挙動を示すセレン²⁾をとりあげ、その形態別分析を試みた。

セレンの分析法には、これまで環境試料や鉱石、金属中のセレンの分析例として、鉄共沈分離後ジアミノベンジジン抽出吸光度法を用いる JIS 法³⁾や鎌田ら⁴⁾、寺島⁵⁾、田中ら⁶⁾、Rann ら⁷⁾の原子吸光法、あるいは、気化分離後硝酸銀紙上に捕集し、ケイ光 X 線分析を行う加藤らの方法⁸⁾、さらにチオ硫酸ナトリウムで直接滴定する池田ら⁹⁾の方法などが提案されているが、このなかでも JIS 法か原子吸光法が一般的手法のようである。また、これらの分析法はいずれも亜セレン酸の形態にし、総量を分析する方法で、形態別の分析例は全く見当たらない。イオンクロマトグラフィーにおいてもセレンの分析例は見られない。イオンクロマトグラフィーは各種形態の際、陽陽イオンを ppm~ppb レベルで迅速に、しかも形態別に同時に分別定量できることから、近年、各分野で広く応用¹⁰⁾されるようになった手法である。

そこで、本研究ではこの手法を用い、銅電解液、工場排水中のセレンを前処理なしに Se (IV)、Se (VI) の分別定量を行うための最適分離条件を種々検討してみた。これから、Se (IV)、Se (VI) を同時に迅速に分別定量できることがわかったので、これらの結果について報告する。

2. 試薬及び実験方法

実験に用いた試薬類はすべて関東化学製の特級試薬で Se (IV) 標準溶液には二酸化セレン (無水亜セレン酸: SeO_2) を 0.7026g 精秤し水に溶解して 500ml とした (以後、この溶液を Se (IV) 溶液と記す)。また、Se (VI) 標準溶液は、高純度金属セレン (99.999%) を 0.500g 精秤し、炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウム混合塩に混和し、ニッケルルツボ中でゆっくり加熱溶解後、水で浸出し、500ml にメスアップした (以後、この溶液を Se (VI) 溶液と記す)。これら標準溶液はいずれも 1000ppm の濃度で、実験にはそのつど希釈して用いた。なお、希釈水は前報¹⁾と同様イオン交換蒸留した精製水を Ar ガスでバブリング-超音波洗浄脱気後使用した。

溶離液として Na_2CO_3 および NaOH を目的濃度になるよう調整後これらを組合せて使用した。除去液には今回 0.05M ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBS) を用いたが、0.25 NH_2SO_3 とほとんど同じ作用と効果を示す。

その他、共存元素の影響や pH の調整には NaCl, NaF, NaOH, HCl, H_2SO_4 等を用いた。

なお、溶離液や除去液は 0.2 μm メンブランフィルターで濾過後使用した。実験方法は前報¹⁾と同様の装置ならびに手法で行った。即ち、分離カラムに DIONEX 社製 HPIC, ANION AS_4 を、ガードカラムに G_4 を直列に組合せたものを用いた。

3. 実験結果

3-1. Se-H₂O 系溶液における Se の存在形態

まず、Se が水溶液中でどのようなイオン形態で溶存するかを知る必要がある。そこで、Latimer¹¹⁾、江口ら¹²⁾が示した熱力学的数値及び手法を用いて計算してみると Fig. 1 のようになる。

これは溶液温度 25°C、活量を 1 とした場合の結果で、Se (IV) は pH = 2 以下では大部分が H_2SeO_3 (aq) の形で存在するが、pH = 2 以上になると HSeO_3^- イオン

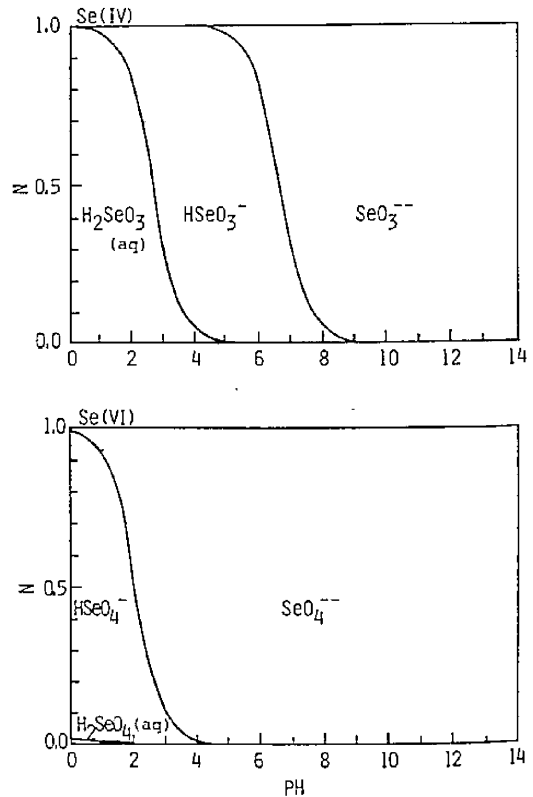


Fig. 1 Existing ratio-pH diagrams for the system selenium-water, at 25°C.

に移行していき、 $\text{pH} = 4 \sim 5$ 付近ではほとんど HSeO_3^- イオンのみとなる。さらに pH が高くなると SeO_3^{2-} イオンが共存するようになるが、 $\text{pH} = 9$ 以上では完全に SeO_3^{2-} イオンのみとなる。一方、 Se(VI) の場合は $\text{pH} = 1$ 以下で $\text{H}_2\text{SeO}_4(\text{aq})$ が若干見られるがほとんど大部分は HSeO_4^- イオンとして存在する。 $\text{pH} = 2 \sim 4$ 以上では完全に SeO_4^{2-} イオンのみとなり広い pH 領域において安定に存在することがわかる。

このように Se は水溶液中で pH 領域によって各種イオン形態を示し、複雑な分布を示すことがわかり、 As の場合¹⁾と同様イオンクロマトグラフィーで分析する場合には、溶液中の pH によって電気伝導度が異なることが予想される。従って、最適イオン種において分析する必要があることがわかる。

3-2. Se(IV) , Se(VI) 溶液のイオンクロマトグラム

$\text{Se}-\text{H}_2\text{O}$ 系における Se の存在形態がわかったので、次に実際に Se(IV) , Se(VI) 溶液のイオンクロマトグラムを求め、最適溶離条件を明らかにした。溶離液は $2 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3$ 溶液を用い、 Se 濃度はいずれも 1 ppm とし Se(IV) 溶液の pH は 5.0 , Se(VI) 溶液の pH は 8.4 とした場合の結果を Fig. 2 に示す。

図は Se(IV) イオンと Se(VI) イオンの溶離時間を比較するため Se(IV) の結果と Se(VI) からの結果を重ねて図示したが、これから、 Se(IV) は、即ち HSeO_3^- イオンは 3.4 分にピークがみられ、 Se(VI) の SeO_4^{2-} イオンは 11.4 分にピークが表れ、 Se(IV) と Se(VI) は完全に分離していることがわかる。従って、この結果から Se(IV) , Se(VI) の分別定量は十分行なえることが予想される。そこで、 Se(IV) 及び Se(VI) を同時に感度よく定量するために溶離液の組成、試料溶液の pH , 共存イオンの影響などのついで種々検討した。

3-3. 溶離液 (Na_2CO_3) 濃度の影響

溶離液には Na_2CO_3 を用いたが、溶離液濃度が各種イオンの電気伝導や溶離時間、共存イオンとの分離性等に影響を及ぼすことが考えられることから、 Na_2CO_3 濃度を $2 \sim 10 \text{ mM}$ まで種々変化させ、 Se(IV) 及び Se(VI) 各イオンの電気伝導度、溶離時間に及ぼす影響を調べた。得られた結果を Fig. 3 に示す。

Se 溶液濃度ならびに pH は前節と同じ条件で行った。図から、 Se(IV) の場合、溶離液の Na_2CO_3 濃度が 6 mM までは電気伝導度が $0.75 \mu\text{S}$ とあまり変化しないが、

Na_2CO_3 濃度がこれよりも高くなると電気伝導度は低下して行くことがわかる。その際の溶離時間は Na_2CO_3 濃度が 2 mM で 3 分程度を示したが、 Na_2CO_3 濃度の増加と共に若干短くなり、 $6 \sim 7 \text{ mM}$ 以上の濃度では 2 分とほぼ一定になる。一方、 Se(VI) の場合は、 Na_2CO_3 濃度の増加と共に電気伝導度も急激に上昇し、 Na_2CO_3 濃度 8 mM で $1.38 \mu\text{S}$ と最高値を示すようになる。そし

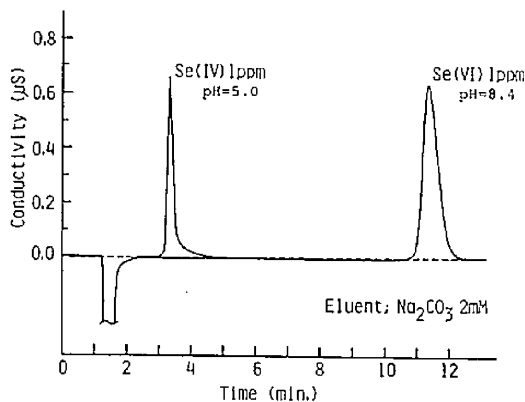


Fig. 2 Relation between conductivity and retention time.

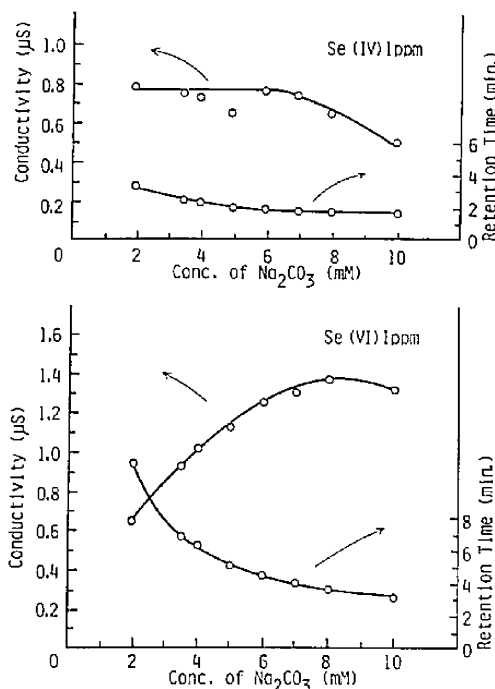


Fig. 3 Relation between conductivity, retention time and concentration of Na_2CO_3 .

て、これよりもさらに濃度を高くすると電気伝導度は低下してくる。溶離時間は、 Na_2CO_3 濃度が 2 mM で 11 分を示したものが、 Na_2CO_3 濃度の増加と共に急激に短くなり 8-10 mM でおよそ 4 分程度に溶離してくることがわかる。

以上のことから、Se (IV)、Se (VI) を同時に感度よく定量するためには Na_2CO_3 濃度を 6-8 mM 程度にすれば、いずれのイオン種も十分な感度が得られ分別定量が可能なことがわかった。

3-4. 試料溶液の pH の影響

Se (IV)、Se (VI) は溶液の pH によって種々のイオン形態を示すことを Fig. 1 に示したが、これら各種イオン形態によって電気伝導度も異なり、溶離時間にも影響を及ぼすことが考えられる。そこで、Se (IV)、Se (VI) 各試料溶液の pH を 2-10 程度まで種々変化させ、電気伝導度と溶離時間を測定してみた。得られた結果を Fig. 4 に示す。なお、溶離液は Se (IV)、Se (VI) の分別定量に適する 6 mM Na_2CO_3 溶液について検討した。また、Se (IV)、Se (VI) 溶液濃度はいずれも 1 ppm とし、Se (IV) 溶液の pH 調整には H_2SO_4 、 NaOH を、Se (VI) 溶液の場合は HCl 、 NaOH を用いた。

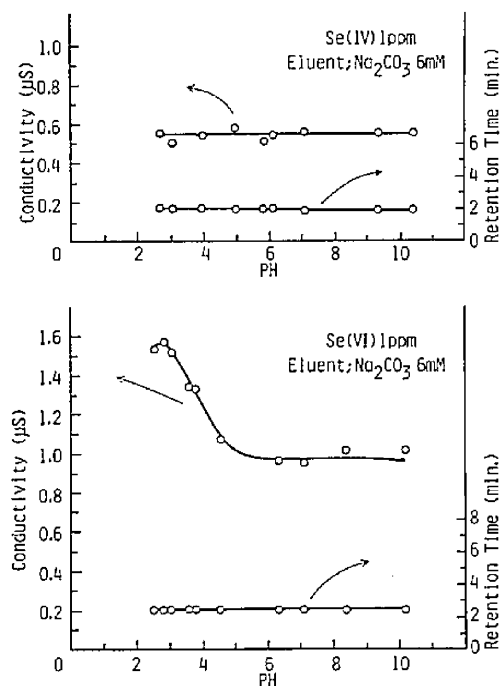


Fig. 4 Relation between conductivity, retention time and pH.

これから、Se (IV) の場合、試料溶液の pH を 2.6-10.5 まで変化しても電気伝導度は $0.55 \mu\text{S}$ とほぼ一定の値を示し pH には影響されないことがわかる。即ち、この pH 領域での Se (IV) のイオン形態は HSeO_3^- または SeO_3^{2-} の 2 つのイオン種を示すが、このような溶離液を用いた条件では電気伝導度に差異はなく、ほとんど同じ電気伝導度を示したものと考えられる。また、この場合の溶離時間も pH 値には全く影響はなく 2 分で溶離した。

Se (VI) の場合は、 $\text{pH}=2.5-3$ 付近で $1.5 \mu\text{S}$ と比較的高い電気伝導度を示すが、pH 値がこれ以上になると電気伝導度は急激に低下し、 $\text{pH}=6$ 以上で約 $1.0 \mu\text{S}$ とほぼ一定の値を示すようになる。これは、Fig. 1 からわかるように $\text{pH}=2-3$ と酸濃度が高い場合には Se (VI) は HSeO_4^- イオンの形態を示し、これ以上になると SeO_4^{2-} イオンに移行するため、Se (VI) の場合はイオン種によって電気伝導度に明瞭な差異があるためと考えられる。溶離時間は pH の変化には全く影響がなく約 2.5 分と一定の値を示すことがわかった。

以上の結果から、試料溶液の pH による影響を受けずに、しかも安定して Se (IV)、Se (VI) を分別定量するためには、試料溶液の pH を 6 以上にすればよいことがわかる。

3-5. 共存イオンの影響

実際の銅電解液や廃液、その他供試溶液を分析する場合、共存すると考えられる陰イオンとして主に SO_4^{2-} 、 F^- 、 Cl^- 等のイオンがある。ここでは、これら共存イオンが Se (IV)、Se (VI) の各ピークに及ぼす影響について検討してみた。溶離液は 3-4 節と同様、6 mM Na_2CO_3 溶液を用い、各 Se 溶液濃度は 1 ppm と一定にし、pH は Se (IV) 溶液で 5.0、Se (VI) 溶液で 8.4 と一定にした。

F^- 、イオン及び Cl^- イオンの影響について、得られた結果をまとめてみると Fig. 5 のようになる。 F^- イオンならびに Cl^- イオンはいずれも溶離時間が 1.5 分程度と短時間で溶離され、感度も良くシャープなピークを示すことから溶離時間の早い Se (IV) イオンに対し影響を及ぼすことが考えられる。即ち、Se (IV) の場合は F^- イオン、 Cl^- イオンいずれのイオンが微量共存しても Se (IV) の電気伝導度は影響され、共存濃度の増加と共に急激に高い値を示し、特に Cl^- イオン濃度が 0.5 ppm 以上共存すると Se (IV) イオンのピークと全く

重さなり分離できなくなることがわかった。

一方、Se (VI) はF⁻やCl⁻イオンの溶離時間に対し、かなり遅く溶離されるため、全く影響を受けずF⁻、Cl⁻いずれのイオンが100ppm まで共存しても分析には全く問題のないことがわかった。

次にSO₄²⁻イオンが共存した場合について示すと次のようになる。実際の銅電解液は硫酸酸性溶液でSO₄²⁻イオン濃度が15~20%と非常に高く、この影響が十分考えられる。そこで、Se (IV)、Se (VI) に及ぼすSO₄²⁻イオンの影響を調べてみると、Fig. 6 のようになる。溶離条件は前述と同一条件で行った。

SO₄²⁻イオンの溶離時間が3.5分程度であることから、これより早く溶離するSe (IV) に対してはほとんど影

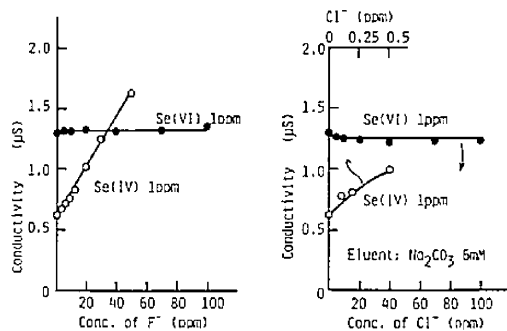


Fig. 5 Relation between conductivity and concentration of F⁻ and Cl⁻ ions.

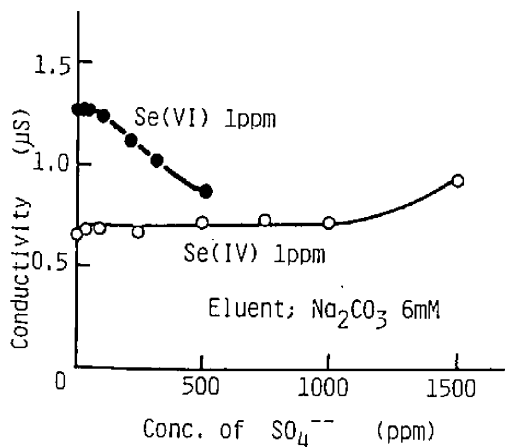


Fig. 6 Relation between conductivity and concentration of SO₄²⁻ ion.

響はみられず、1000ppm 程度までは電気伝導度は0.7μS程度と一定値を示した。しかし、これよりも高い濃度のSO₄²⁻イオンの共存では、SO₄²⁻イオンのピークのすその広がりを受けて若干高い電気伝導度を示すようになる。しかしながら、Se (VI) イオンの場合はSO₄²⁻イオンの溶離時間と非常に近接しているため、その妨害を受けやすくSO₄²⁻イオン濃度100ppm までは、1.4μS とほぼ一定の電気伝導度を示し影響はみられないが、100ppm 以上共存すると電気伝導度は急激に低下してくることがわかった。

このように6 mMNa₂CO₃ 溶液を溶離液としてSe (IV)、Se (VI) イオンを同時に分別定量しようとする場合の共存元素の許容量はF⁻、Cl⁻イオンに対しては全く共存しないこと、またSO₄²⁻イオンはその濃度が100ppm 以下となるように希釈などの処理が必要なることがわかる。しかしながら銅電解液のようにSO₄²⁻イオン濃度の高い溶液の場合、希釈率を高くするとセレンの定量が困難となる。

そこで、溶離液組成を変化し、SO₄²⁻イオンの影響をできるだけ除去し、Se (IV)、Se (VI) の分別定量が可能かどうかを検討してみた。Fig. 3 では、Se (IV) の電気伝導度はNa₂CO₃ の濃度が6 mM以下ではほぼ一定値を示すが、Se (VI) のそれはNa₂CO₃ 濃度が低くなると溶離時間も長くなり溶出が遅くなることを明らかにしたが、ここではNa₂CO₃ の濃度をSe (IV) とSe (VI) の電気伝導度がほぼ等しくなる3.5mM 程度まで下げ、更にSO₄²⁻イオンとSe (VI) のピーク的分離性を良くするためNaOH を0.8mM 程度添加した溶離液を調製してみた。この溶離液を用いた場合のイオンクロマトグラムを示すとFig. 7 のようになる。

図はSe (IV) 1 ppm 溶液にSO₄²⁻イオンを100ppm 共存させた試料溶液の結果で、点線のように6 mM Na₂CO₃ 単味溶液の場合はSO₄²⁻イオンのピークのすその上にSe (VI) ピークは重なっているが、実線のようにNa₂CO₃-NaOH 混合溶液を用いるとSO₄²⁻イオンとの分離が非常に良くなることがわかった。このように、Se (IV) およびSe (VI) を分別定量する際のSO₄²⁻イオンの妨害を小さくするためには溶離液としてNa₂CO₃-NaOH 混合溶液の方が適することがわかったが、この場合、NaOH 濃度の変化は、Se (VI) ピークには著しい影響は及ぼさないことがわかり、およそ0.8~1 mM 程度添加しておけばよいことがわかった。

次に、この3.5mMNa₂CO₃-0.8mMNaOH 混合溶液を溶離液とした場合のSO₄²⁻イオン濃度の影響を調べてみるとFig. 8 のようになる。これからわかるようにSe (IV) の場合はSO₄²⁻イオン濃度が1000ppm まで影響なく、Na₂CO₃ 単味の溶離液の場合と同様の結果を示したが、Se (VI) イオンはSO₄²⁻濃度200~250ppm 程度まで影響を受けないことがわかり、Na₂CO₃ 単味の場合よりも影響の少ないことがわかった。そして、200ppm 以上SO₄²⁻イオンが共存すると電気伝導度は

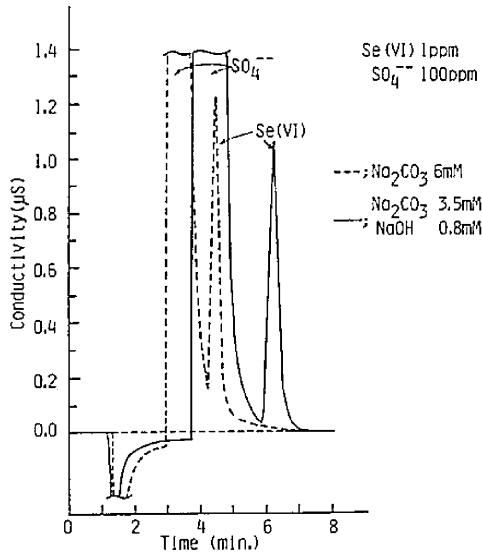


Fig. 7 Relation between conductivity and retention time.

徐々に低下してることがわかった。このようにNa₂CO₃-NaOH 混合溶液を用いるとSO₄²⁻イオンの影響の少ないことがわかったが、この溶液に対してF⁻、Cl⁻イオンの影響はどのようであるかを検討してみるとFig. 9 のようになる。

F⁻、Cl⁻イオンの影響はFig. 5 で示したNa₂CO₃ 単味溶液を溶離液とした場合、Se (IV) に対して著しかったが、このようにNa₂CO₃-NaOH 混合溶液にすると、いずれの共存イオンに対しても影響は極めて小さくなり、F⁻イオンの場合は20ppm まで、Cl⁻イオンでは8 ppm までは全く影響しなくなることがわかる。

以上の結果から、Na₂CO₃-NaOH 混合溶液を溶離液として用いれば、Se (IV)、Se (VI) を同時に分別定量

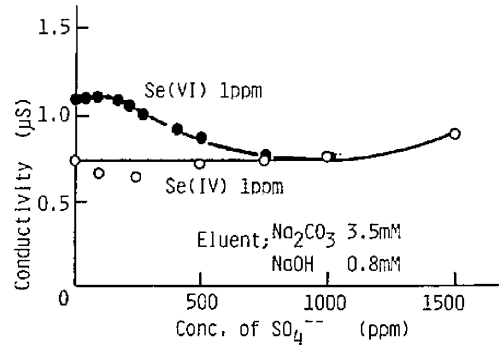


Fig. 8 Relation between conductivity and concentration of SO₄²⁻ ion.

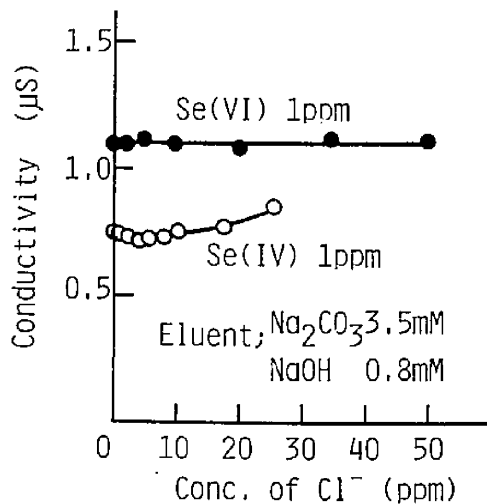
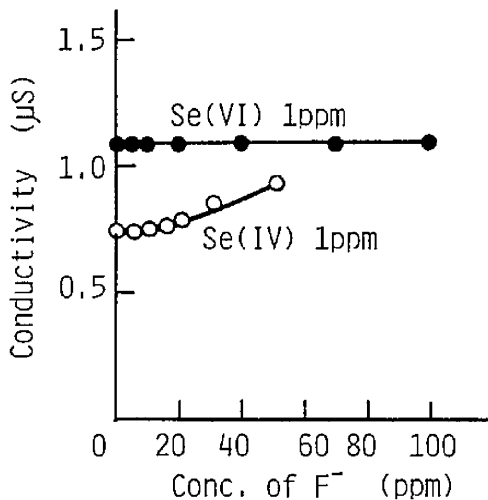


Fig. 9 Relation between conductivity and concentration of F⁻ and Cl⁻ ions.

が可能であるが、共存イオンの濃度を SO_4^{2-} イオンは 200ppm 以下、 F^- イオンは 20ppm 以下、 Cl^- イオンは 8 ppm 以下にしておく必要があるといえる。

3-6. 検量線

セレンの形態別分析には、最適溶離液として 3.5mM Na_2CO_3 - 0.8mM NaOH 混合溶液を使用すれば良いことがわかった。そこで、実際の銅電解液中に含まれる Se (IV)、Se (VI) イオンの分別定量を行なうための検量線を作成した。一般に銅アノード中のセレンは Cu_2Se として結晶粒界に偏析しており、これを電解した場合、そのほとんどが電解液中に溶解することなくそのままスライム化するといわれている²⁾。その際、 Cu_2Se から一部の Cu が溶出し、 Cu_3Se_2 に更に Cu_9Se_5 、 Cu_5Se_2 、 CuSe 等に変化するという報告¹³⁾もあるが、実際の製錬所から得られたスライムには、 Cu_2Se のほか CuAgSe や、 Ag_2Se 形態のものがあるといわれている¹¹⁾。しかしながら、実際の電解液中のセレンの分析を行った報告は見当らず、またこのようにセレンは電解液中ではほとんどがスライムとして存在し、イオンとして溶解している量はごくわずかであると思われるので、Se (IV)、Se (VI) 溶液の濃度を 0.05~0.3ppm まで種々変化させて、これに SO_4^{2-} イオンをそれぞれ 200ppm 添加共存させた標準溶液を作成し、それぞれの電気伝導度を求め検量線とした。結果を Fig.10 に示す。

図から、Se (IV)、Se (VI) とともに 0.3ppm 程度まで電気伝導度と Se 濃度の間には良好な直線関係が得られ、これを用いて実際の試料について分析を行なうことにした。

3-7. 銅電解液中の Se の分析結果

先の結果から、 SO_4^{2-} イオンが共存した場合の Se (IV)、Se (VI) の最適溶離条件がわかったので、ここでは実際に銅精錬所で操業されている銅電解液についてセレンの分別定量を行ってみたが、まず、Se (IV) 溶液と Se (VI) 溶液を各種濃度割合になるよう理論的に混合した溶液について分別定量性を検討してみた。得られた結果を Table 1 に示す。各溶液の配合比は Se (VI) 濃度を 0.2ppm と一定にし、これに Se (IV) 濃度が 0.2~0.8ppm になるように添加したものと Se (IV) 濃度を 0.2ppm と一定にし、Se (VI) 濃度が 0.2~0.8ppm になるよう添加した 2 種類の混合溶液を用いた。なお、この場合 SO_4^{2-} イオンを 200ppm 共存させた。

これから、Se (IV) 及び Se (VI) に対する結果は、試料番号 3, 4, 6, 7 のように配合比を増加させた方

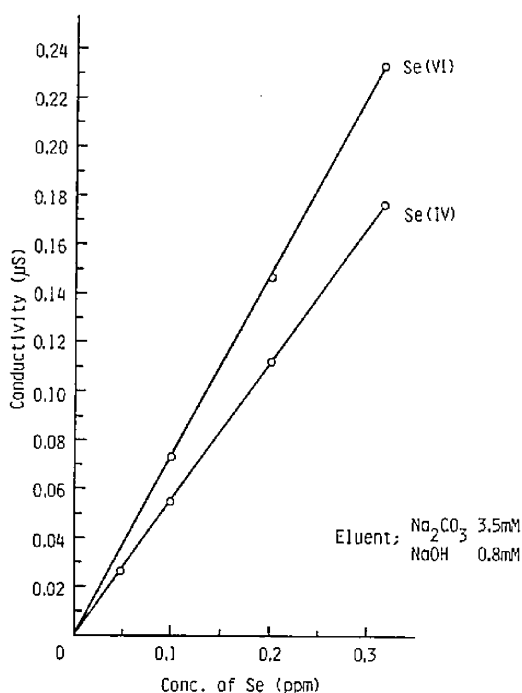


Fig.10 Calibration curves for 0~0.3ppm Se (Include SO_4^{2-} 200ppm).

のイオンが、理論混合比よりも若干低い値を示したが、5~8%の誤差範囲で定量できることがわかった。このように分析精度が若干劣るが、これは SO_4^{2-} イオンを 200ppm 共存させたためと考えられる。

次に 2~3 の精錬所から採集した銅電解液 A, B, C ならびに実験室的スケールで Se を 1% 含有させた銅陽極を用いて 24 時間電解を行った直後に採集した電解液 D についてセレンの分別定量を試みた。得られた結果を Table 2 に示す。

いずれの実験の電解液中にも Se (IV)、Se (VI) 共に全く検出されず存在しないことがわかる。これは銅中の Se が電解液中に溶解しにくく、大部分がスライム化するといわれていることや採集してから日数が経過していることから、電解液中に溶解したごく一部の Se も共存不純物と共にセレン化合物として沈殿析出したものと考えられる。この電解液中には多量のスライムが沈殿しており、その乾燥物の X 線回折の結果 Cu_2Se が検出されたことから理解される。

しかしながら、電解直後の電解液中のセレンの分析結

Table 1 Determination of Se(IV) and Se(VI) ions in synthetic solutions.

Sample No.	Conc. of sample		Theoretical conc. (ppm)	Analytical conc.		
	Se(IV) (ppm)	Se(VI) (ppm)		Se(total) (ppm)	Se(IV) (ppm)	Se(VI) (ppm)
(1)	0.20	0.20	0.40	0.42	0.21	0.21
(2)	0.40	0.20	0.60	0.58	0.39	0.19
(3)	0.60	0.20	0.80	0.77	0.56	0.21
(4)	0.80	0.20	1.00	0.94	0.74	0.20
(5)	0.20	0.40	0.60	0.60	0.21	0.39
(6)	0.20	0.60	0.80	0.78	0.20	0.58
(7)	0.20	0.80	1.00	0.97	0.21	0.76

Table 2 Analysis of Se(IV) and Se(VI) ions in Copper electrolytes.

Sample	Ion - Chromato.		I. C. A. P. (ppm)
	Se(IV) (ppm)	Se(VI) (ppm)	
A	0.0	0.0	0.0
B	0.0	0.0	0.0
C	0.0	0.0	0.0
D	4.0	0.0	3.5

果では、Se(IV)が4.0ppm存在することがわかり、Se(VI)は全く存在しないことがわかった。このことから、銅中のセレンは電解過程でCu₂Seとしてスライム化するほか、一部はSe(IV)として電解液中に溶解していくことが明らかになった。また表にはI. C. A. P法で分析した結果も併せ示したが、イオンクロマトグラフィーで求めた分析結果と比較的よく一致することがわかった。

4. 結 言

イオンクロマトグラフィーを用いて、銅電解液や工場排水中のSeの形態別分析法の検討を行った。とくに、硫酸酸性の強い銅電解液について、電解過程で溶解するセレンの形態を明らかにするため、最適溶離条件等を求めた。その結果、SO₄²⁻イオンの比較的少ない工場排水の場合では6mMNa₂CO₃単味の溶離液を用い、試料溶液のpHを6程度にしてやればSe(IV)、Se(VI)ともに同時に分別定量することが可能であることがわかった。その場合、共存イオンとしてCl⁻イオンが0.5ppm程度共存してもSe(IV)に対し影響を及ぼすことがわ

かった。

またSO₄²⁻イオンが多量共存する銅電解液のような場合は、3.5mMNa₂CO₃-0.8mMNaOH混合溶液を用いた方が、SO₄²⁻イオンとの分離性もよくCl⁻やF⁻イオンに対しても共存許容量が大きく、適していることがわかった。そして、いずれの場合も試料溶液はほとんど前処理なしにそのまま測定に供することができることを示し、銅電解過程で銅中のセレンはCu₂Seとしてスライム化するほか一部はSe(IV)として電解液中に溶解していくことを明らかにした。

なお、本研究遂行に際し、直接実験に協力された中條聡君(現、九工大大学院)に深く感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 野口、伊藤、中村、植田、大田：九州工大研究報告52, 3, 9-16 (1986)
- 鈴木：日本鉱業会誌, 82, 937, 445 (1965)
- JIS K0102 (1971), JIS M8134 (1961)
- 鎌田、熊丸、山本：分析化学, 24, 89 (1975)
- 寺島：分析化学, 33, 561 (1984)
- 田中、高木、辻村：分析化学, 18, 319 (1969)
- C. S. Rann, A. N. Hambly: Anal Chim. Acta., 32, 345 (1965)
- 加藤、村野：分析化学, 23, 1292 (1974)
- 池田、佐竹：分析化学, 33, 144 (1984)
- 例えば、武藤、及川：イオンクロマトグラフィー(講談社)サイエンティフィック (1983)
- W. Latimer: Oxidation Potentials, 2nd., ed., (1952) Prentice-Hall
- 江口、矢沢：硫酸と工業, 3, 82 (1972)
- 浅野、和瀬：日本鉱業会誌, 87, 1004, 156 (1971)
- 浅野、和瀬、野村：日本鉱業会誌, 87, 1000, 485 (1971)