diethyldithiocarbamate-methyl-iso-butylketone (DDTC-MIBK) was used as the second step.

Recovery of cadmium was compared by using magnesium, calcium, strontium and barium carbonates as the coprecipitant. Complete recovery of cadmium was obtained from 100 ml of solution containing 50 μ g of cadmium by using 100 mg of strontium. For the atomic absorption spectrometry of cadmium, interference was observed in the presence of magnesium or calcium, while it was not in the case of strontium. Optimum amount of 20% ammonium carbonate solution was found to be 5 ml for the coprecipitation of 50 μ g of cadmium from 100 ml of solution containing 100 mg of strontium. Various washing and dissolving methods of strontium carbonate precipitate were investigated. Three times washing by warm water and dissolving the precipitate with 6 *N* hydrochloric acid after washing down it from the filter paper with a small amount of 0.12 *N* hydrochloric acid, were adopted.

A linear calibration curve was obtained within the concentration range of 10~100 ppb of cadmium after coprecipitation of it from 2000 ml of solution with 2 g of strontium and 100 ml of 20% ammonium

carbonate solution. After coprecipitation with strontium and solvent extraction with DDTC-MIBK, a sensitive calibration curve was also obtained for 1~10 ppb of cadmium. A large amount of sodium chloride did not effect on these calibration curves.

In the case of determination of cadmium in sea water, white precipitate was formed when the pH is above 8, after dissolving the strontium carbonate precipitate with hydrochloric acid and neutralizing it by ammonia water. This white precipitate was eliminated by adjusting the pH value at about 7 by using sodium diethylbarbiturate-hydrochloric acid buffer.

Small amounts of cadmium in several synthesized model sea water samples were analysed and a recoveries of about 100% were obtained for 0.5~8.0 ppb of cadmium. Determination of cadmium was performed in sea water samples obtained at several spots of Seto Inland Sea and of Japan Sea. It was found that these samples contained 0.1~0.8 ppb of cadmium. The proposed method was thus confirmed to be useful for the determination of ppb amount of cadmium in sea water.

(Received Dec. 8, 1971)

二段階フロークロメトリーによる微量金属イオンの 迅速な濃縮および定量

木原 壮林, 本島 健次*, 藤永 太郎**

(1971 年 12 月 9 日受理)

繊維状炭素を陰極とする二段階フロークロメトリーを用いて迅速な金属イオンの捕集, 分離, 定量法について検討した。0.5*M* 過塩素酸支持電解質溶液を二段階フロークロメトリー用カラム電極中に流し, 第1段 (E-I) および第2段 (E-II) カラム電極の陰極をじゅうぶん負の電位に保って 10^{-7} mol 程度の数種の金属イオンを注入し, E-I の入口付近に電着させる。ついで E-I をより正の適当な電位に変えて金属イオンを分離溶出させる。溶出した金属イオンは E-II にはいり, ここでふたたび電着する。このとき流れる電気量によって金属イオンを定量する。検討の結果, 速い酸化還元反応を行なう2種の金属の分離は酸化還元電位に 20 mV 以上の差があればじゅうぶんであり, 酸化還元電位の差のないものでも電子移動速度に差があれば分離の可能性のあることがわかった。また, 本法によって 10^{-8} *M* のウラン濃度の溶液 10 l 中に含まれる 2×10^{-7} mol のカドミウム, 鉛, 銅を濃縮, 定量できた。

1 緒 言

フローシステムでの電解による金属イオンのクロマトグラフ的分離については Blaedel らがグラファイト粒¹⁾

あるいは水銀めっきした白金粒²⁾ を作用電極すなわちカラム充てん剤として用いて検討し, 分配係数と電位の関係を理論的に考察している。藤永らは銀粒³⁾ またはグラシーカーボン粒⁴⁾ を陰極とするカラム電極に電位こう配をつけて同様のことを検討し, 岡崎⁵⁾ はこれをトレース量の放射性試料の分離に応用している。

* 日本原子力研究所: 茨城県那珂郡東海村

** 京都大学理学部化学教室: 京都市左京区北白川

著者らは既報⁶⁾に繊維状炭素を陰極とする二段階フロークロメトリーによるシュウ酸イオンの定量法を報告した。今回は既報に述べたカラム電極を改造したものをを用いて、繊維状炭素電極への各種金属イオンの析出および溶離について、特に一定電位における金属イオンの個体電極と支持電解質溶液との間の分配に注目して基礎的な検討を行なった。その結果に基づき多くの金属イオンを同時に含む場合の相互分離定量、酸化還元電位の近接した金属イオンの相互分離定量および希薄溶液からの濃縮分離定量についても検討し、興味ある知見を得た。なお、繊維状炭素を作用電極として用いると、(1) 電極表面積を増すことができ、(2) 電極電位をカラム電極全域にわたって比較的一様に印加でき、(3) 支持電解質溶液の流速をある程度均一にできるなどの利点があると考えられる。

2 装置および試薬

2.1 装置

カラム電極：用いた分離定量用カラム電極はさきに報告した二段階フロークロメトリー用カラム電極⁶⁾のカラムの長さ、参照電極、対極液などを本法の目的にあうように変えた Fig. 1 に示すようなものである。第1段カラム電極 (E-I) は捕集および分離用カラム電極である。今回は各段のセルを組み立て交換できるようになっており、E-I の長さは目的に応じて変える。第2段カラム電極 (E-II) は E-I より溶出してくる金属イオンを定量するための定電位クロメトリー用カラム電極で、通常 2 cm の長さのものでよい。(1) はフルフルール繊維状炭素 (F-carbon)⁷⁾ であり、作用電極として働く。この F-carbon は電解隔膜である内径 6 mm の素焼き円筒中に 1 cm あたり 80 mg 詰めてある。F-carbon は 1500~2000°C で熱処理した直径 10 μ 程度のものが使用に適しており、結晶構造、表面状態などはグラシーカーボンと類似している。F-carbon は電極として用いた場合、東海電極製サーモロン ST-I と近い性質を示すが、水素過電圧は F-carbon のほうがやや高い。(2) は白金線対極、(3) は 1N 硫酸を用いた硫酸第一水銀参照電極 (以下 MSE と略記) である。本研究では過塩素酸支持電解質を用いたので、塩化カリウムを避けるために MSE を用いた。この電位は +0.436V 対 SCE (25°C) である。(7) は試料注入口であり、矢印の方向に流れている支持電解質中に試料をマイクロシリンジを用いて注入する。

ポーラログラフ装置：金属イオンの定性的確認は、柳本製作所製 P8 高感度ポーラログラフ装置によって行なった。

その他、定電位電解装置、記録計、積分器、マイクロシリンジは既報⁶⁾と同様なものを用いた。

2.2 試薬

塩化第二銅、硝酸ビスマス、硝酸鉛、塩化第一スズ、

Fig. 1 Electrolytic cell

(1) Working electrode (Carbon fiber); (2) Counter electrode (Platinum wire); (3) Reference electrode (MSE); (4) Porcelain cylinder; (5) 0.5M sulfuric acid; (6) Glassy carbon lead; (7) Sample inlet

硝酸第一タリウム、塩化カドミウムの特級品をそれぞれ 0.5M 過塩素酸に溶解して $10^{-2}M$ 溶液を調製した。0.5M 過塩素酸は、フロークロメトリー用カラム電極を用いて、-1.4V 対 MSE で電解精製したものを用いた。なお、ビスマスはリン酸ビスマス法、スズはメタスズ酸法による重量分析によって標定し、スズ溶液は使用するたびに新しく調製した。

3 実験操作および考察

3.1 基礎検討

3.1.1 繊維状炭素電極の前処理 0.5M 過塩素酸中で F-carbon を +1.0V 対 MSE で 5 分間電解したのち、-1.5V 対 MSE で 5 分間電解する操作を 5 回くりかえした。

3.1.2 支持電解質の除酸素・流速の調整 あらかじめ高純度の窒素ガスによって除酸素した支持電解質 (0.5M 過塩素酸) は溶液だめより、カラム電極を通して廃液だめへと流れる。支持電解質の流速は溶液だめに窒素ガスを用いて適当な圧力を加えることによって調節した。流速の変動は $\pm 10\%$ 以内であった。

3.1.3 実験操作 除酸素した支持電解質溶液をカラム電極中に流したのち、E-I、E-II の陰極に目的金属を電解析出させるにじゅうぶんな負の電位を与える。マイクロシリンジを用いて金属イオン溶液を注入すると金属は E-I の入口付近に電解析出し捕集される。ついで、E-I の陰極電位をより正方向の適当な電位に変化させると金属は陰極電位に応じた割合で電極と溶液との間で析出、溶離をくりかえしながら E-I より溶出する。E-I より流出した金属イオンは E-II にはいり、ふたたび電

解析出するので, そのときの電流-時間曲線 (以下 $i-t$ 曲線と略記) を記録し積分することによって, 溶出してくる金属イオンを定量する。

3.1.4 $i-t$ 曲線の積分 鉛イオンの E-I における電解析出と溶離および E-II での電解析出の $i-t$ 曲線を Fig. 2 に示す。a は E-I による, b は E-II による $i-t$ 曲線である {ただし, 2 ペン式記録計を用いたので図の上では b は a より 15 秒分の距離だけ遅れている。すなわち, a, b を記録するペンは図中 (1) で示した位置より同時に発する}。 (2) は試料注入時, (3) は試料の電解開始時, (4) は E-I の電位を溶出電位へ切り替えた時点, (5) は E-I より溶出した鉛イオンの E-II への電解析出開始時を示す。この場合, E-II の電位は終始 -1.100 V に保たれているが, E-I の電位の切り替えの影響をうける (6)。今回の測定では, 斜線で示すような面積の積分を行なって電氣量を求めたが, 理論値と比べて 5% 以上の誤差を生ずることはなかった。なお, a', b' に試料を注入せずに E-I の電位のみを切り替えた場合の E-I および E-II の $i-t$ 曲線の変化を示す。曲線 b, b' より, E-I の電位を切り替えるために生ずる E-II における電流の変化は, E-I より金属イオンの流出してくる速さに比べてかなりすみやかであると考えられる。

Fig. 2 $i-t$ curves for the electrolysis of lead

Sample: $10^{-2}M$ Pb^{2+} , $20 \mu l$; Supporting electrolyte: $0.5M$ $HClO_4$; Flow-rate: $2 ml/min$; a: At E-I; b: At E-II; a': At E-I; b': At E-II (blank test); (1) Start of recorder; (2) Sample injection; (3) Start of reduction of lead at E-I (-1.100 V vs. MSE); (4) Change of E-I potential from -1.100 V to -0.500 V vs. MSE; (5) Start of reduction of lead at E-II (-1.100 V vs. MSE); (6) Change of E-II current affected by the change of E-I potential; Area integrated for the determination of lead at E-II

3.2 電位-電氣量曲線

今回用いた金属イオンの電解析出の電位 (E_I)-電氣量 (Q_I) 曲線 および 溶離の電位 (E_{II})-電氣量 (Q_{II}) 曲線を Fig. 3 に示す (以下, E-I, E-II の陰極電位を E_1 , E_2 , それぞれを流れる電氣量を Q_I , Q_{II} と略す)。この E_I - Q_{II} 曲線は, E_1 をじゅうぶん負に保って目的金属をすべて析出させたのち, E_1 をより正の適当な電位に移して金属イオンを溶出させ, これをふたたび E-II に析出させて, E-II に流れた電氣量 (Q_{II}) を E_1 に対応させて記点した曲線である。ただし, 本法は流動系で扱われているので, E-I 中では金属イオンをまったく含まない溶液が, 析出している金属と次々に接触するので, 平衡論的には, いかなる電位においてもすべての金属が溶出するはずであり, また溶離速度は電位 (E_1) に依存する。そこで次のようにして Q_{II} を求め E_I - Q_{II} 曲線を作成した。すなわち, E_1 をじゅうぶん正電位にしたとき, 金属を完全に溶離するために必要な時間を基準にして, より負な電位での溶離の場合でも, その基準時間内に溶離した量に相当するだけの電氣量をもって Q_{II} とした。たとえば, 銅の場合, 支持電解質溶液の流速 $2.0 ml/min$, 溶離電位 0.00 V 対 MSE で溶離させると 34 秒で完全に溶離することが E-II における $i-t$ 曲線よりわかる。しかし, -0.40 V 対 MSE で溶離させると, 溶離速度が非常に小さいので E-II の $i-t$ 曲線は非常になだらかになり, 電流値が 0 になるまでに 320 秒もかかる。そこで 34 秒を基準時間として, その電位における

Fig. 3 $E-Q$ curves of various metal ions

(1) $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$; (2) $Bi^{3+} + 3e \rightarrow Bi$; (3) $Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$; (4) $Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$; (5) $Tl^{+} + e \rightarrow Tl$; (6) $Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$; (7) Reduction of solvent; (1') $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$; (2') $Bi \rightarrow Bi^{3+} + 3e$; (3') $Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e$; (4') $Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e$; (5') $Tl \rightarrow Tl^{+} + e$; (6') $Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2e$; Metal ion taken: $10^{-2}M$ $10 \mu l$; Column: $4 cm$; Supporting electrolyte: $0.5M$ $HClO_4$; Flow-rate: $2 ml/min$

曲線の立ち上がりから 34 秒までの電気量のみを積分して Q_{II} とした。このような E_I - Q_{II} 曲線を作成すると電極反応速度の大小によって曲線の傾斜は異なってくるが、その点の考慮はしなかった。

3.3 電極カラムの長さ・支持電解質の流速

実験に用いたカラム電極の全域においてクロマトグラフ的過程がなりたっているかどうかを検討するために、Blaedel^らの定義によって補正保持時間の対数と電位の関係を検討した。その結果は、Fig. 4 に示したようなものになった。なお、分配係数とネルンスト式との関係は次式のようになるので、

$$D = \frac{[M^{n+}]}{[M]}$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{n+}]}{[M]} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln D$$

ただし、 D ：分配係数

2 電子の関与する反応では、分配係数の対数と電位とは直線関係を示し、理論的には、平衡電位近傍では 25°C でその傾きは 29.5 mV になるはずである。また、補正保持時間は分配係数と直線関係にあるから、上記 Fig. 4 の曲線の傾きもまた 29.5 mV でなければならない。実験の結果、試料として銅を用いた場合、Fig. 4 に示すよ

Fig. 4 Dependence of retention time on column potential

Sample: 1.00×10^{-7} mol Cu; Supporting electrolyte: 0.5M $HClO_4$; Flow-rate: 1.3 ml/min; Column length: (1) 8 cm, (2) 4 cm, (3) 2 cm

うに、支持電解質流速が 1.3 ml/min のときカラムの長さが 4 cm であれば、直線の傾きは約 30 mV になり、また、4 cm のカラムを用いて流速を変化させて検討した結果、流速 2 ml/min 以下であれば直線の傾きは約 30 mV になったので、この条件下ではクロマトグラフ的過程がカラム電極中でなりたっていると考えられる。以後の検討では 4 cm のカラム、1~2 ml/min の支持電解質流速を用いた。

3.4 金属イオンの分離定量

3.4.1 分離に及ぼす電解析出順序の影響 2 種類以上の金属を固体電極上へ析出させた場合、析出順序によって溶離挙動が影響をうけるかどうかを銅および鉛について検討した。まず、E-I および E-II 両カラム電極の陰極電位を -1.100V 対 MSE に保って、E-I 上に銅を、ついで鉛を別々に注入して電着させる（すなわち、概念上は銅上に鉛をめっきしたことになる）。その後、 E_I をまず鉛の溶出する電位 (-0.500V) にし、 i - t 曲線を、ついで銅の溶出する電位 (+0.200V) にして i - t 曲線を記録した。その結果を Fig. 5 (1) に示す。Fig. 5 および電気量 (Q_{II}) より、鉛、銅ともに定量的に分離されて溶離することがわかる。電解析出の順序を逆にしても同様であることが Fig. 5 (2) よりわかる。また、Fig. 5 (3)~(5) に示すように、電解析出の順序を交互にくりかえても同様である。これは一見奇妙なようであるが、本法にとっては好つごうな結果というべきであって、銅、鉛の析出の順序に関係なく、完全に電位のみ依存して析出、溶離が行なわれたことが示されたことになる。おそらく、さきに電解析出した金属鉛は銅イオンの注入によってまず交換溶離したのち電解析出し、さきに溶離しやすい状態で電着しているのではないかと考えられる。なお、Fig. 5 より銅の炭素電極上への析出は、すでに銅あるいは鉛の析出している炭素電極上へ析出する場合よりすみやかであることが明らかである。

3.4.2 溶出電位のじゅうぶん異なる金属相互の分離・定量 Fig. 6 (1) に示すように、-1.400V で銅、鉛、カドミウムを E-I に電解析出させたのち（曲線 a）、E-I の電位を -1.000V にするとカドミウムが、-0.500V にすると鉛が、+0.200V にすると銅が定量的に溶出する（曲線 b）。同様に、-1.400V でカドミウム、タリウム、鉛、銅をともに含む溶液より、これらを同時に電解析出させ、-1.180, -0.890, -0.500, +0.200V で溶離すると、これらの金属が次々に定量的に溶離する {Fig. 6 (2)}。なお、分離されて E-II に析出した金属は、ふたたび溶出させて、水銀滴下極を用いる高感度が

Fig. 5 Effect of electrodeposition order on separation of copper and lead

Concentration of metal ions: $10^{-2}M$; Supporting electrolyte: $0.5M$ $HClO_4$; Flow-rate: 2 ml/min ; a: $i-t$ curves at E-I; b: $i-t$ curves at E-II

ーラログラフ法によって分析し, おおのこの金属の溶出電位では, 目的金属以外の金属はほとんど溶離していないことを確認した。

3.4.3 溶離電位の近接した金属相互の分離 溶出電位の差が 20 mV 程度の鉛とスズの分離を検討した。鉛, スズについて, 種々の電位における溶離挙動を, 各種電位における溶液通過量とカラム中の残留金属量との関係として Fig. 7 に示す。

E_1 が -0.925 V の場合, 15 ml の溶離液が通過したのちには, 鉛はほぼ 100% カラム中に存在するが, スズは 40% 程度溶出する。同様に, 溶出電位の近接した(ほぼ同電位)銅, ビスマスについて検討した結果を Fig. 8 に示す。

この場合も, ある程度 of 分離が期待できる。すなわち, -0.450 V の E_1 で, 15 ml の溶離液が流出したと

Fig. 6 Separation of copper, lead, thallium and cadmium

Supporting electrolyte: $0.5M$ $HClO_4$; Flow-rate: 2 ml/min ; a: $i-t$ curve at E-I; b: $i-t$ curve at E-II

ころでは, ビスマスは約 7% , 銅は約 35% 溶出している。また, -0.450 V に $\pm 10\text{ mV}$ のく形波 (1 Hz) を重畳した場合, Fig. 8 の点線で示したようにビスマスの溶離が速くなる (Fig. 9)。鉛とスズ, 銅とビスマスがそれぞれ共存する場合の溶離挙動を Table I に示す。Table I の試料採取量と検出量の関係より, さきと同じ条件 ($E_1: -0.925\text{ V}$, 溶離液通過量 15 ml) では, スズはほぼ全部溶出し, 鉛は E-I 中に 100% 残っていると考えられる。すなわち, すみやかな電子移動反応を行なう金属イオンがそれぞれの金属と共存する場合には, 異種の金属と金属イオン間で相互に酸化還元を行ない, 溶出電位の負である金属イオンが選択的に溶出するものと考えられる。なお, 10^{-6} mol の鉛およびスズイオンを試料として -0.925 V で分離操作を行ない, 流出した溶液の最初の 15 ml を採取して, 白金電極を用いて -0.1 V 対 SCE で定電位電解したのち, 液性を $1.0M$

Fig. 7 Eluting behavior of lead and tin

Sample taken: 1.00×10^{-7} mol ($10^{-2}M$, $10 \mu l$); Supporting electrolyte: $0.5M$ $HClO_4$; Flow-rate: $2 ml/min$; E-I: $4 cm$; Potential (V vs. MSE)—Deposition: -1.20 , Elution: (1) -0.950 , (2) -0.925 , (3) -0.900 , (4) -0.875 , (5) -0.850 , (6) -0.825 , (7) -0.800 , (8) -0.700 ; —x— Pb; —o— Sn

Fig. 8 Eluting behavior of copper and bismuth

Sample taken: 1.00×10^{-7} mol ($10^{-2}M$, $10 \mu l$); Supporting electrolyte: $0.5M$ $HClO_4$; Flow-rate: $2 ml/min$; E-I: $4 cm$; Potential (V vs. MSE)—Deposition: -0.70 , Elution: (1) -0.475 , (2) -0.450 , (3) -0.425 , (4) -0.400 , (5) -0.375 , (6) -0.375 , (2') -0.450 [Square-wave potential ($\pm 0.010 V$, $1 Hz$) is superimposed]; —x— Bi; —o— Cu

水酸化ナトリウムに変え、 $-0.76 V$ 対 SCE 付近の高感度ポーログラムを記録したが、検知しうる鉛イオンは存在しなかった⁸⁾。しかし、より溶出電位の近接したビスマスと銅については、Table I に示したように、鉛、スズの場合のような現象はみられなかった。銅とビスマスの電解析出、およびじゅうぶん正電位での溶離の $i-t$ 曲線を Fig. 9 に示す。鉛およびスズは Fig. 2 に示した

Fig. 9 Effect of superimposition of square-wave potential on electrolysis of bismuth and copper

Supporting electrolyte: $0.5M$ $HClO_4$; Flow-rate: $2 ml/min$; a: At E-I; b: At E-II; * Square-wave potential ($\pm 0.010 V$, $1 Hz$) is superimposed.

ものと同様の $i-t$ 曲線を示し、ともに速い析出、溶離を行なう。一方、銅とビスマスについては、電解析出の速度はほぼ同様であるが、溶離速度はビスマスのほうがやや小さいことがわかる。ここで、この系に交流（く形波・ $1 Hz$ ）を重畳すると、銅については直流のみの場合と変わらないが、ビスマスの溶離がやや速くなる (Fig. 9)。このことと、Table I で述べた検討により、鉛とスズの分離は酸化還元電位の差によって可能になり、銅、ビスマスの分離は電子移動速度に基因するものと考えられる。

3.4.4 希薄溶液からの濃縮・分離・定量 本報に述べた電解セル ($E_I = E_{II} = -1.400 V$ 対 MSE) 中に、 $0.5M$ 過塩素酸溶液を流し、カドミウム、鉛、銅の存在しない支持電解質溶液を調製した。この溶液 $10 l$ に、カドミウム、鉛、銅をそれぞれ 2.00×10^{-7} mol 加え、電解セル ($E_I = E_{II} = -1.400 V$ 対 MSE) を通過させ、これらの金属イオンを電解濃縮したのち、前述と同様に分離しながら溶離して、カドミウム、鉛、銅を定量した結果、カドミウム 1.89×10^{-7} mol、鉛 2.02×10^{-7} mol、

Table I Separations of lead from tin and of copper and bismuth

Sample taken			Found† ($\times 10^{-3}$ coulomb) Elution potential (V vs. MSE)				
Ion	$\times 10^{-3}$ mol	$\times 10^{-3}$ coulomb	-0.450	-0.875	-0.900	-0.925	-0.950
Pb ²⁺	40.0	77.2	}	23.5	75.7	76.2	109
Sn ²⁺	20.0	38.6		21.3	73.9	77.1	99.8
				22.0	75.8	77.9	105
Pb ²⁺	20.0	38.6	}	16.3	35.9	38.7	66.2
Sn ²⁺	20.0	38.6		15.7	37.8	37.5	61.7
				15.2	37.5	38.2	67.6
Pb ²⁺	10.0	19.3	}	11.7	19.7	19.8	50.6
Sn ²⁺	20.0	38.6		12.1	19.1	19.5	51.9
				11.9	20.2	19.8	51.7
Pb ²⁺	5.00	9.65	}	6.83	8.56	12.1	45.2
Sn ²⁺	20.0	38.6		6.62	9.02	10.7	42.2
				6.91	8.77	10.2	42.5
Pb ²⁺	20.0	38.6	}	20.8	38.8	39.9	110
Sn ²⁺	40.0	77.2		20.2	39.1	38.8	110
				19.3	38.2	38.5	98.3
Pb ²⁺	20.0	38.6	}	12.9	36.8	39.9	52.7
Sn ²⁺	10.0	19.3		13.3	35.3	37.4	53.4
				13.4	35.9	36.2	53.2
Bi ³⁺	26.7	77.2	}	96.6			
Cu ²⁺	20.0	38.6		94.8			
				98.2			
Bi ³⁺	13.3	38.6	}	61.0			
Cu ²⁺	20.0	38.6		60.8			
				60.3			
Bi ³⁺	13.3	38.6	}	47.8			
Cu ²⁺	10.0	19.3		48.1			
				49.2			

Electrolyte: 0.5M HClO₄; Flow-rate: 2 ml/min; † Amount eluted after 15 ml of effluent passed.

銅 1.96×10^{-7} mol の値が得られた。また、 $10^{-3}M$ の塩化ウラニル濃度の 0.5M 過塩素酸溶液を同様に電解精製し、その 10 l にカドミウム、鉛、銅をそれぞれ 2.00×10^{-7} mol 加え、電解濃縮、分離定量した結果、カドミウム 1.92×10^{-7} mol, 鉛 1.96×10^{-7} mol, 銅 2.03×10^{-7} mol の値が得られた。この場合、支持電解質溶液の流速は、精製濃縮の場合には 10 ml/min, 分離定量には 2 ml/min でじゅうぶんであった。

4 結 語

以上の検討により、三つの事実が明らかになった。すなわち、

(1) 酸化還元反応がじゅうぶん速い 2 種の金属イオンの定量的分離は、酸化還元電位に 20 mV 以上の差があれば可能である。

(2) 酸化還元電位のほぼ同じ金属イオン相互の分離は平衡論的には不可能であるが、実際には、両者の電極反応速度にじゅうぶん差がある場合には、たとえば、交流を重畳するなどして分離できる可能性がある。また、さらに長いカラムを用いるとか、重複して電解をくりかえすことによって分離段数を増すことが考えられるので、それらについては検討中である。

(3) ウランなどの電着しないイオンを含む多量の溶液より、電着する金属イオンを濃縮、分離、定量することが可能であることもわかった。

終わりに、助言をいただいた日本原子力研究所分析センターの山本忠史氏および F-carbon を提供くださった同所、黒鉛材料研究室の本多敏雄氏に謝意を表する。

(1970 年 10 月, 第 16 回ポーラログラフ・イーおよび電気分析討論会において発表)

文 献

- 1) W. J. Blaedel, J. H. Strohl: *Anal. Chem.*, **36**, 1245 (1964).
- 2) W. J. Blaedel, J. H. Strohl: *ibid.*, **37**, 64 (1965).
- 3) 藤永太郎, 高木智香恵, 岡崎 敏: *工化*, **67**, 1798 (1964).
- 4) T. Fujinaga, K. Izutsu, S. Okazaki: *Rev. Polarog. (Kyoto)*, **14**, 164 (1967).
- 5) S. Okazaki: *ibid.*, **15**, 154 (1968).
- 6) 木原杜林, 山本忠史, 本島健次, 藤永太郎: *本誌*, **21**, 496 (1972).
- 7) 本多敏雄: *炭素*, **4**, 19 (1966).
- 8) J. J. Lingane: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 429 (1946).

☆

A rapid method for concentration and determination of micro-amounts of metal ions using two-step flow-coulometry. Sorin KIHARA, Kenji MOTOJIMA* and Taitiro FUJINAGA (*Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken; **Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto-shi)

A rapid method for concentration, separation and determination of various metal ions using two-step flow-coulometry has been developed. Carbon fiber

is used for the working electrode. Carbon fiber, of which diameter is about $10\ \mu\text{m}$, is produced from furfural and is heat-treated at 1500 to 2000°C . Supporting electrolyte solution ($0.5\ M$ perchloric acid) is passed through the flow-coulometric column electrode. The working electrode potential of first step (E-I) and second step (E-II) column electrodes are adjusted to sufficiently negative potential (*e.g.*, $-1.40\ \text{V}$ *vs.* mercurous sulfate electrode, MSE) for electrodeposition of various metal ions (*e.g.*, cadmium, thallium, lead, copper). Some 10^{-7} moles of metal ions are injected and electrodeposited near the inlet of E-I. Then, the electrode potential of E-I is changed to a proper and more positive potential to oxidize the most easily oxidizable metal (*e.g.*, $-1.180\ \text{V}$ *vs.* MSE for cadmium). The metal ion is eluted from E-I and flowed into E-II and electrodeposits there. The quantity of electricity for the electrodeposition at E-II corresponds to the amount of the metal ion. Other metal ions are separated one after another and determined by similar procedures. Micro-amounts (10^{-7} moles) of cad-

mium, lead and copper ions are separated and determined within an error of 5%. Time required for this procedure is less than 3 min.

Two kinds of metal ions (*e.g.*, lead and tin in $0.5\ M$ perchloric acid) that perform fast redox reactions can be separated when the difference of redox potentials of these metals is more than 20 mV. The possibility is presented regarding the separation of two kinds of metal ions, *e.g.*, copper and bismuth in $0.5\ M$ perchloric acid, whose redox potentials are similar but rates of reactions are different considerably. For this purpose, square-wave ($\pm 10\ \text{mV}$, 1 Hz) is superimposed on the suitable potential near the redox equilibrium.

Micro-amounts (2×10^{-7} moles) of cadmium, lead and copper ions have been concentrated and determined from 10 l of aqueous solution containing $10^{-3}\ M$ uranium. The flow-rate of supporting electrolyte is controlled to 10 ml/min for concentration and 2 ml/min for separation and determination.

(Received Dec. 9, 1971)

ガスクロマトグラフ法による光学活性アレスリンおよび フタルスリンの分析*

村野 敦，藤原 聖，小坂 憲範**

(1971 年 12 月 24 日受理)

ガスクロマトグラフ法により、光学活性アレスリンおよびフタルスリンを分析することを試みた。水素炎イオン化型検出器を装着した装置で、LAC-2R-446 あるいは DEGS を分離液相として、内標準法で全含量を求め、次に、これらの殺虫剤を加水分解して生ずる第一菊酸を *l*-メントールでエステル化してジアステレオマー誘導体とし、QF-1 のカラムで、*d*-トランス型、*l*-トランス型およびシス型(*d+l*)を分離して、ピーク面積から各異性体の割合を求めた。第一菊酸の光学異性体の分離については、すでに報告¹⁾したが、各ピークの分離が不完全であり、特に *l*-トランス型やシス型の含有量の多い試料では、ピーク面積を正確に求めることができなかったが、液相の含浸率を上げてカラムを長くすることによって各ピークはほとんど完全に分離でき、カラムにホウ酸ナトリウムを添加すると分離はさらによくなった。

1 緒 言

アレスリン (*dl*-3-アリル-2-メチルシクロペンタ-2-エ

ン-4-オン-1-イル *dl*-シス，トランス-クリサンテメート) およびフタルスリン {*N*-(3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミド)メチル-*dl*-シス，トランス-クリサンテメート} は人畜無害で、すぐれた殺虫効力を有し、かつ、速効性の優秀な合成ピレスロイド系殺虫剤で、か取り線香やエアゾール剤として広く使用されている。これらの殺虫剤は、第一菊酸部位における立体配置の違いによって幾何および光学異性体が存在し、それらの殺虫効力

* 農薬および関連化合物の分析に関する研究 (第 19 報)。前報は村野 敦，長瀬正之：本誌，21, 804 (1972)

** 住友化学工業株式会社宝塚研究所：兵庫県宝塚市高司 4 丁目