dylazo)-2-naphthol in methanol, 10 ml of 10% ammonium nitrate solution and allow the phases to separate. Measure the absorbance of the organic phase at 555 nm against a reagent blank. The calibration curve was linear over the concentration range of 0~100 μg cadmium(II)/50 ml, the Sandell sensitivity being 0.0044 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. The effect of diverse ions was also investigated. Almost all metal ions did not interfere with the determination. The present method was applied to the determination of trace amount of cadmium in high purity metallic zinc.

(Received Feb. 16, 1978)

Keywords

Cadmium(II)

Capriquat

1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol

Spectrophotometry

水蒸気蒸留法による河川底質中の ポリクロロビフェニルの定量

下川洪平, 高田英明, 渡辺憲人*

(1978 年 1 月 13 日受理)

1 緒 言

最近, 名種のタイプの連続抽出器を付した装置を用い, 水蒸気蒸留-液液分離の方法(以下蒸留法)により, 諸種の有機性有害物質の分析を行った報告が数多く発表されており, ポリクロロビフェニル(PCB)分析への応用についても若干の報告^{1)~4)}がある。しかし, 河川底質へ適用した場合における諸種の問題点並びに標準分析法として一般に用いられている直接溶媒抽出法⁵⁾(以下溶媒抽出法)との比較, 繰り返し精度などについて記述した報告は見当たらない。そこで著者らはこれらの点について検討し, 若干の知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 装 置

ガスクロマトグラフ装置: 日立 073 型ガスクロマトグラフを使用した。

蒸留抽出装置: Fig. 1 に示すような構造の装置を試作し使用した。

Fig. 1 Distillation apparatus for extraction of PCB

本装置を試作するに当たって考慮した点は次のとおりである。底質中の PCB を分析する場合には, サンプルング誤差の関係から比較的少量 {20~40g} の試料の適用を必要とし⁶⁾, これに蒸留法を適用する際には, 突沸と発泡の両現象は避け難い難点となるので, その悪影響をなるべく防ぐため蒸留フラスコは大型かつ長くびのものとした。装置の連続抽出器部分については, 現在ほとんど日本薬局方に示す精油定量器型のものが用いられているが, これによると発生蒸気の誘導部分が肩上がりになっているため蒸気が抽出溶媒面にじかに当たり, 溶媒の揮散, 減少を起こすことが多いので, これを防ぐため肩下がり形のものにした。冷却器部分については, 通常のものを用いるときは, 冷却された液滴は管壁に沿って流下し, 溶媒との十分な混和は期し難いと考えられるので, その下端に突起部を設け, 液滴が溶媒の中央部に落下することにより混和効率を高めるとともに, 滴下状態の観察を可能にすることにより蒸留速度の制御が容易になるようにした。

2.2 試 料

古紙再生工場の排水が流入している中小支川の底質及びこれの流入している本川の底質を採取し, 小石, 草木などの異物を取り除き, 湿潤の状態では 2 mm のふるいでふるい分けを行った後, ふるい通過物を 3000 rpm で 10 分間遠心分離を行い, 得られた沈殿物を試料とした。なお実験に供した試料の性状については, 含水率は (22.3~61.5)%, 強熱減量は (1.02~14.5)%, 土性としては中細, 細砂, 微細砂, シルトの各域にわたり, 中央粒子径で示せば, (13.5~500) μ の範囲であった。

2.3 分析操作

湿潤試料約 30 g を正確に量り取り, これを蒸留装置のフラスコへ入れ, 水 250 ml 及び水酸化ナトリウム 5 g を加える。装置の連続抽出器部分に水適量と n -ヘキ

* 岐阜県公害研究所: 岐阜県岐阜市藪田 8-58-2

サン 4 ml を入れた後、冷却器を取り付け、直火で 1 時間、1 分間約 120 滴の速度で蒸留を行う。蒸留終了後室温まで冷却した後、冷却器上部より 10 ml の水を注いで洗う。n-ヘキサン層を分取し、更に抽出器部分の内部を 1 ml ずつで 2 回洗い、洗液を先に分取した n-ヘキサン層に合わせる。以下この n-ヘキサン抽出液について常法⁵⁾によりシリカゲルカラムによるクリーンアップを行う。ただし溶出に用いる n-ヘキサン量は 90 ml とし、溶出液に更に n-ヘキサンを加えて正確に 100 ml とし、これをガスクロマトグラフ用検液とする。ガスクロマトグラフィーによる PCB の定量には係数法⁵⁾を用い、ガスクロマトグラフの条件は下記のとおりである。

検出器：ECD (⁶³Ni)，充てん剤：1.5% シリコン OV-17，クロモソルブ W {(60~80)mesh}，カラム：ガラスカラム (3mmφ×2m)，検出器温度：270°C，カラム温度：220°C，キャリアガス：N₂ (70 ml/min)

3 結果と考察

3.1 蒸留法と溶媒抽出法の比較

PCB 含量 (0.1~10)ppm の範囲の底質を選び、蒸留法と溶媒抽出法の両方を適用し、比較検討を行った結果を Fig. 2 に示す。なお、本実験に供した試料から検出された PCB のクロマトグラムのパターンはほとんど KC-300 及び KC-400 のものであった。両法による分析値間の相関は良好であり、又両者の関係式に示される

Fig. 2 Correlation of results by distillation and solvent extraction methods

Sample : Bottom sediments; Calculated regression line : $Y=1.2X+0.13$, $r=0.99$ ($n=9$, $P<0.01$); Solvent extraction method : A method using separating funnel

ように蒸留法による場合のほうが高い分析値の得られることが認められた。蒸留法と溶媒抽出法との比較については、例えば著者らが魚肉、製紙スラッジについて実施した例⁷⁾、児玉らが母乳について実施した例⁴⁾などいずれも後者の方法による場合のほうが高い分析値が得られている。底質の場合に限って、蒸留法による場合のほうが分析値が高い値を示す理由については明確ではないが、底質試料に溶媒抽出法を適用した場合には、エマルジョン形成が起こることが多く、これが PCB 回収率に影響を与えていることによるものではないかと推定される。

3.2 繰り返し精度

Fig. 2 に示す実験においては、蒸留法と直接溶媒抽出法との相関を見るために、PCB 濃度に関して比較的広範囲にわたる試料を選んだが、流域に汚染源のない通常の河川における底質中の PCB 濃度は大体 (0.1~0.10)ppm のオーダーにあり⁸⁾、又あまり高濃度の試料を用いる場合には分析の実際面におけるばらつきの状態を把握し難いと考えられる。このような理由で、Fig. 2 に示した実験において低濃度に属する PCB 含量約 0.1 ppm の底質を選び、蒸留法及び溶媒抽出法の両法を適用し繰り返し精度の検討を行った。その結果は Table 1 に示すとおりで、蒸留法による場合のほうが変動係数の値が低く、繰り返し精度においても優れていることが認められ、又分析値も高く出ることが再確認された。

PCB 分析における繰り返し精度などに関して公表されたデータは少ないが、例えば水試料について溶媒抽出法を適用した場合の変動係数 11.4%⁹⁾ (PCB 取扱量約

Table 1 Reproducibility of distillation and solvent extraction methods^{a)}

Distillation method	Solvent extraction method ^{b)}
0.107 ppm	0.094 ppm
0.110	0.098
0.112	0.104
0.117	0.106
0.120	0.110
0.124	0.112
0.125	0.112
0.126	0.116
0.129	0.120
0.130	0.124
Av.	0.120 ppm
Std. dev.	0.0077
C. V.	6.5%
	8.2%

a) The amount of sediment sample taken for each analysis was 50 g and each data were presented by dry base. b) A method using separating funnel

2 μg , 繰り返し回数 10 回), 母乳について蒸留法を適用した場合の 5%⁴⁾ (PCB 取扱量, 繰り返し回数など不明) と比較し, 又底質の場合には液状試料の場合に比して PCB の分布に関して均一性が悪い点を考慮するとき, この精度は満足すべきものと考えられる. なお蒸留法を適用する際, 回収率に影響するとされる蒸留速度を一定にするため油浴⁵⁾あるいはマントルヒーターを用いた報告などがあるが, この点注意して蒸留を行えば直火でも十分良好な精度の得られることが確かめられた.

4 結 言

本蒸気蒸留-連続液抽出の方法による PCB 分析法を底質試料に適用し良好な成績を得た. PCB 回収率, 精度ともに標準分析法である直接溶媒抽出法の場合よりもむしろ良好であり, 操作も簡易, かつ使用溶媒量も少量で済むなどの特長があり, 簡易分析法として十分実用価値があると考えられる.

本研究に関して御指導いただいた岐阜薬科大学小瀬洋喜教授に感謝します.

(1977 年 6 月, 日本薬学会東海支部例会において一部発表)

文 献

- 1) 能勢和夫: 農化, **46**, 679 (1972).
- 2) 中村俊男, 安藤和夫, 井上恒則: 北海道公害研究所年報, **1**, 121 (1975).
- 3) 岡 尚男, 松本 浩, 河村則久, 檜直大: 食衛誌, **17**, 283 (1976).
- 4) 児玉博和, 河村典久, 太田秀夫: 日衛誌, **31**, 155 (1976).
- 5) 科学技術庁研究調整局: “PCB 分析法”, (1972).
- 6) 日本分析化学研究所: “PCB 分析法と解説”, p. 47 (1973), (科学新聞社).
- 7) 渡辺憲人, 高田英明, 安田 裕, 村瀬秀也, 下川 洪平: 岐阜県公害研究所年報, **5**, p. 39 (1976).
- 8) 日本公衆衛生協会: “環境保健レポート”, No. 33, 106 (1975).
- 9) 文献 6), p. 35.

☆

Determination of polychlorobiphenyls in bottom sediments by entrainment distillation with water.

Kohei SHIMOKAWA, Hideaki TAKADA and Norito WATANABE (Gifu Prefectural Research Institute of Environmental Pollution, 8-58-2, Yabuta, Gifu-shi, Gifu)

The method of entrainment distillation with water was applied to the analysis of bottom sediments for PCB. The apparatus for volatile oil determination was slightly modified to prevent the following troubles, that is, foaming and bumping of the sample solution and evaporation of the extracting solvent during distillation of PCB from a sediment sample. Analytical results obtained by this method were in

good correlation with those by the solvent extraction method but the former gave somewhat higher results than the later. Moreover, reproducibility of the distillation method was better than that of the solvent extraction method, the coefficient of variation being 6.5% and 8.2%, respectively.

(Received Jan. 13, 1978)

Keywords

Bottom sediment
Distillation apparatus
Entrainment distillation
Gas chromatography
Polychlorobiphenyl

シュウ酸-塩酸混合溶離液を用いた 金属の陽イオン交換分離

野 崎 亨, 竹 内 清,
山 内 忠道, 野 村 武史*

(1978 年 2 月 24 日受理)

1 緒 言

シュウ酸を溶離剤とした陽イオン交換樹脂による金属の分離を, 系統的に試みたものとしては, 先に著者らが pH 2.0~5.0 のシュウ酸溶液を用いて, 19 種の金属を 3 群に大別した¹⁾ものがあるが, その他にはまだ見られない. 既報¹⁾では群と群の金属相互分離は容易にできるが, 各群の金属相互分離ができるものは二, 三の金属だけであった. そこで, シュウ酸-塩酸の混合溶離液を用いて, 主として第 1 群の金属相互分離を試みた. 本報ではこれらの結果について報告する.

2 試薬及び実験方法

金属標準溶液: 既報¹⁾と同様に, チタン(IV)は塩化物を, その他は過塩素酸塩を少量の塩酸あるいは過塩素酸を含む水に溶解し, $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ にした. これらを EDTA 滴定²⁾により標定した.

溶離液: $(0.01 \sim 1.4) \text{ mol dm}^{-3}$ の塩酸を含む $(0.005 \sim 0.1) \text{ mol dm}^{-3}$ のシュウ酸溶液を用いた.

* 愛媛大学工学部工業化学科: 愛媛県松山市文京町 3