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, 橋直大: 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

カラム：(60~100) メッシュの Amberlite IR-120 H 型陽イオン交換樹脂を、内径 0.9cm, 高さ 10cm に充てんしたカラムを用いた。

金属の定量：溶出液中の金属の定量は、既報¹⁾と同様にして 10% の過硫酸アンモニウムでシュウ酸を分解した後、EDTA 滴定によった。

分布係数曲線：既報¹⁾と同様にして、溶離液の塩酸濃度と分布係数との関係を求めた。

溶離曲線：金属標準溶液 5.00cm³ ずつをカラムに通して、各金属を樹脂に吸着させ、(5~10)cm³ の水で洗淨した後、流速 0.5cm³ min⁻¹ で溶離した。流出液 10cm³ ずつをフラクシオンコレクターで分取し、その中の金属を定量した。

3 結果と考察

3.1 分布係数曲線

分離条件の目安を見いだすために、チタン(IV)、ジルコニウム(IV)、鉄(III)、アルミニウム(III)、ガリウム(III)、インジウム(III)、銅(II)及び亜鉛(II)の分布係数曲線を作成した。0.05 mol dm⁻³ シュウ酸-(0.1~1.0) mol dm⁻³ 塩酸溶液中で測定したものを Fig. 1 に示す。又、0.02 mol dm⁻³ シュウ酸-(0.04~0.2) mol dm⁻³ 塩酸溶液中でのチタンとジルコニウムの分布係数曲線も付記した。

Fig. 1 Distribution coefficients on Amberlite IR-120 (H⁺) in oxalic acid hydrochloric acid mixtures

— 0.05 M H₂C₂O₄, A; ---- 0.02 M H₂C₂O₄, B

3.2 シュウ酸及び塩酸の濃度の影響

溶離液のシュウ酸濃度を (0.005~0.1) mol dm⁻³, 塩

酸濃度を (0.01~1.4) mol dm⁻³ の間で変化させ、単一金属の溶離曲線を作成して、溶離位置に及ぼす影響を調べた結果の一部を Table 1 に示す。塩酸濃度 0.6 mol dm⁻³ 以下では、その影響はシュウ酸濃度の影響より一般に小さいが、シュウ酸錯体の安定度³⁾が小さいインジウム、銅、亜鉛では溶離曲線の位置がかなり変化した。このことは Fig. 1 の分布係数曲線からも分かる。

Table 1 Effect of hydrochloric acid and oxalic acid concentration on elution range (cm³)

	HCl (M)			
	0.2		0.4	
	H ₂ C ₂ O ₄ (M)		H ₂ C ₂ O ₄ (M)	
	0.02	0.05	0.02	0.05
Ti(IV)	40~110	10~50	40~110	10~50
Zr(IV)	0~30	0~30	0~30	0~30
Fe(III)	0~70	0~40	0~60	0~30
Al(III)	120~	70~	120~	70~
Ga(III)	0~100	0~60	0~50	0~50
In(III)	100~	100~	0~30	0~30
Cu(II)	100~	100~	90~	70~120
Zn(II)			160~	140~

M : mol dm⁻³

3.3 溶離曲線

以上の結果から分離が可能と推定された金属の相互分離を試みた。分離ができたものの溶離曲線の例を Fig. 2 に示す。Fig. 2 の各組の金属の分布係数 K_d の対数値は、一方の値が 1 より大きく、他方の値が 1 より小さい。しかもその差は、チタン-ジルコニウムの組で最も小さく、0.40 であった。従って、これらがこのカラムでの分離の目安と考えられる。なお、ガリウム-鉄系では $\Delta \log K_d = 0.26$ で、このカラムでは分離できなかったが、高さ 60cm のカラムを用いて、0.02 mol dm⁻³ シュウ酸-1.4 mol dm⁻³ 塩酸溶離液で、鉄とガリウムを分離することができた。このときアルミニウムは 380 cm³ から溶出した。

文 献

- 1) T. Nozaki, O. Hiraiwa, C. Henmi, K. Koshiba : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **42**, 245 (1969).
- 2) 上野景平 : “キレート滴定法”, p. 208, 238, 253, 259, 267, 316, 326 (1972), (南江堂).
- 3) L. G. Sillén, A. E. Martell : “*Stability Constant of Metal-Ion Complexes*”, Its Supplement, p. 360, 361, 362 (1964), No. 1, p. 246, 248 (1971), (Chem. Soc. London).

Fig. 2 Elution curves

Eluant—*a*: 0.05 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -0.4 M HCl, *b*: 0.05 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -0.2 M HCl, *c*: 0.05 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -0.6 M HCl, *d*: 0.02 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -0.12 M HCl, *e*: 0.01 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -0.02 M HCl, *f*: 0.05 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -0.01 M HCl, *g*: 0.2 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, pH 4.0, *h*: 0.1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, pH 4.0, *i*: 0.05 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -1.0 M HCl, *j*: 0.1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, pH 2.0, *k*: 0.02 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -1.4 N HCl

Cation-exchange separation of metals in mixed oxalic acid-hydrochloric acid media. Toru NOZAKI, Kiyoshi TAKEUCHI, Tadamichi YAMAUCHI and Takeshi NOMURA (Faculty of Engineering, Ehime University, 3, Bunkyo-cho, Matsuyama-shi, Ehime)

Two component separations involving titanium(IV), zirconium(IV), iron(III), aluminum(III), gallium(III), indium(III), copper(II) and zinc(II) were carried out by using a column (i.d. 0.9 cm, height 10 cm) of Amberlite IR-120 {(60~100) mesh} in the

hydrogen form. 5×10^{-5} mol each of metallic element was loaded on to the top of the column. After washing the column the eluant was passed down the column at a flow rate of $0.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, and the metal in each fraction (10 cm^3) of the effluent was determined chelatometrically after decomposition of the oxalato complex and excess oxalic acid with ammonium peroxodisulfate. Complete separations were achieved of titanium from aluminum, titanium from copper, zirconium from aluminum, iron from

aluminum with 0.05 M oxalic acid-0.4 M hydrochloric acid, gallium from indium with 0.05 M oxalic acid-0.2 M hydrochloric acid, indium from zinc with 0.05 M oxalic acid-0.6 M hydrochloric acid, zirconium from titanium with 0.02 M oxalic acid-0.12 M hydrochloric acid, zirconium from copper with 0.01 M oxalic acid-0.02 M hydrochloric acid, and zirconium from iron with 0.005 M oxalic acid-0.01 M hydrochloric acid.

(Received Feb. 24, 1978)

Keywords

Cation-exchange separation

Gallium

Hydrochloric acid

Indium

Oxalic acid

Titanium

Zirconium

水銀定量に使用される試薬類の精製法 と試薬空試験値の求め方

内野栄治, 小西繁樹, 西村雅吉*

(1978 年 1 月 5 日受理)

1 緒 言

環境試料中における水銀濃度は一般に非常に低く、汚染がないと考えられる川水¹⁾、海水²⁾では ng/l のオーダーである。水銀の分析はフレイムレス原子吸光光度法が主体であり、長吸収セルの使用、あるいは、金、銀粒子などへの前段濃縮などにより定量限界を下げるができるが、感度が上がれば使用試薬からの水銀の汚染が障壁となり、ときには試薬空試験値のほうが真の含量より大きいことも起こりうる。著者らの実験室で通常使用している純水(蒸留後イオン交換樹脂法)は数 ng/l の水銀を含み、これは試料水と同程度の濃度である。Table 1は、水銀 5 ng/l の海水試料を 500 ml 採った場合、0.2 M 硫酸酸性、塩化スズ(II) 添加という操作だけのときの空試験値を示す。精密分析用硫酸中の水銀含量は、一般にはもっと少ないとはいえ、Table 1 に示すよ

Table 1 Hg in seawater and an example of the blank

		Hg (ng)
Seawater (5 ng Hg/l)	500 ml	2.5
		Blank
36 N H ₂ SO ₄ (8.4 ng Hg/ml)	6 ml	50
5% SnCl ₂ soln. (0.42 ng Hg/ml)	2 ml	1

うな硫酸もあり、最小限の操作だけで試薬空試験値が試料中の水銀の 20 倍にもなることがある。試料水に酸化処理を行えば、試薬類からの汚染は更に大きいものとなる。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

5% 塩化スズ(II) 溶液: 塩化第一スズ二水合物 15 g を約 150 ml の純水に溶解し、20 ml の濃塩酸を加えた後純水で 250 ml にする。

キレート樹脂: ユニチカ(株)、ユニセレクト UR-100H

活性炭: 和光純薬(株)粒状活性炭をめのう乳鉢で約 200 メッシュの粉末にしたもの

銀粒子: 半井化学(株)元素分析用、(20~30)メッシュ多孔質銀

硫酸は精密分析用、その他の試薬は特級を使用した。

2.2 装 置

原子吸光光度計: 日本ジャーレルアッシュ AA 8200

3 試薬の水銀空試験値を求める方法

水銀の定量法は既報の方法³⁾に従ったが、ある試薬の空試験値を求めるためには空試験液として水銀を含む水その他の試薬を用いなければならないので若干の工夫をした。すなわち、純水 400 ml を還元容器にとり、0.2 M になるように硫酸を加え、5% 塩化スズ(II) 溶液 2 ml を加える。この溶液に窒素ガスを約 1 l/min の速度で 6 分以上通気して還元容器内溶液の水銀を完全に除去する。その溶液へ水銀を定量しようとする試薬溶液を一定量加えて窒素を同様の条件で通気し、発生した水銀蒸気を 0.5 g の銀粒子に捕集する。500°C に調節した電気炉に銀粒子を移し、フレイムレス原子吸光分析法で定量する。その後、還元容器内の溶液に更に水銀を 10 ng 添加して同様に測定し、この水銀が完全に回収されていることを確認する。過マンガン酸カリウム、過硫酸カリウム溶液中の水銀を測定する場合には、純水に硫酸、塩酸ヒドロキシルアミン、塩化スズ(II) を加えた液に窒素ガスを通気して、それらからの水銀を除去したうえで同様の実験を行う。

* 北海道大学水産学部水産化学科: 北海道函館市港町 3-1-1