of hydrochloric acid. The titration required about 5 min. Selenious acid {(0.6~12)mg} was determined with a relative error and a coefficient of variation of less than 0.2 %. Metallic selenium reacts with concentrated nitric acid to produce selenious acid, which can be titrated similarly after decomposing the excess of nitric acid with urea. The whole procedure required (10~15) min. Metallic selenium {(6~130) mg} was determined with a relative error of less than 0.3 %. The recommended procedures are as follows. (1) Determination of selenious acid: Place 10 ml of (5×10^{-4} ~ 10^{-2}) M selenious acid into the titration cell. Add 20 ml of 10 M hydrochloric acid and dilute to 50 ml with water. Titrate the resultant solution with 10^{-1} M sodium thiosulfate standard solution amperometrically. (2) Determination of metallic selenium: Dissolve powdered selenium {(6~120)mg} with (1~2)

ml of concentrated nitric acid in a 20 ml weighing bottle at (90~100)°C using a water bath in (4~6) min. Dilute the solution with water to make exactly 100 ml of the sample solution. Place an aliquot of the sample solution into the titration cell. In the case of sampling weight of selenium less than 6 mg, use the whole dissolved solution for the determination. Titrate the resultant solution in the same manner as described in (1) after adding (1~2)g of urea.

(Received October 4, 1983)

Keyword phrases

determination of selenious acid and metallic selenium; amperometric titration; rotating platinum electrode; sodium thiosulfate.

フローインジェクション濁度分析法による 河川水中の塩化物イオンの定量

財津 剛久, 前原 雅子, 桐栄 恭二®*

(1983 年 9 月 28 日受理)

硝酸銀と塩化物イオンとが反応してできる塩化銀の沈殿の濁度を測定して塩化物イオンを定量するフローインジェクション分析法について検討した。2 個のブランジャー型ポンプによりキャリアー液 (0.2 M 硝酸) と反応試薬液 (硝酸銀, 硝酸及びポリビニルアルコール) を送液しキャリアー液流中に試料を注入する。キャリアー液と反応試薬液は混合され, 塩化物イオンと硝酸銀とが反応して生成した塩化銀の沈殿がフローセル (18 μ l) を通過する際の濁度を測定する (測定波長 440nm)。河川水中に存在する主なイオンのうち 10^{-3} M のケイ酸イオンと 10^{-3} M の炭酸イオンはこの方法を妨害するが, 弱酸性陽イオン交換樹脂 (Amberlite IRC-50, H 形) のカラムを流路系内 (試料注入点と混合点の間) に装着することによりこの妨害を除去できる。検量線は 0~14 ppm の範囲で直線性を示した。毎分 1.2 ml で送液し, 試料注入量 500 μ l, 反応コイル 1.0 mm i. d. $\times$ 2 m としたとき分析速度は 1 時間当たり 15 試料である。

1 緒 言

河川水中にある塩化物イオンを測定する方法として, JIS K 0101, 工業用水試験方法 (1979) では硝酸銀滴定法を利用している。一方わが国における全国 225 河川水の平均塩化物イオン濃度は 5.8 ppm である¹⁾。上記の滴定法は, 煩雑な操作を要し, 又本邦河川水に適用した場合にはその滴定値は低く, 正確な値を求めることは

困難である。

塩化物イオンのフローインジェクション分析法 (FIA) として, 塩化物イオンがチオシアン酸水銀と反応してチオシアン酸イオンを遊離し, 鉄 (III) イオンが存在すると鉄チオシアン酸錯体を形成し, その吸光度 (480 nm) を測定して塩化物イオン濃度を定量する方法がある²⁾。しかしこの方法は水銀化合物を利用するため環境汚染のおそれがある。

塩化物イオン電極を用いる FIA が発表されている³⁾。

* 岡山大学理学部: 700 岡山県岡山市津島中 3-1-1

しかしこの方法による塩化物イオンの測定可能な下限濃度は 2 ppm で、検量線の直線性が得られる下限濃度は (4~5) ppm である。

著者らは硝酸銀と塩化物イオンとが反応してできる塩化銀の沈殿の濁度を測定する FIA によって河川水中にある塩化物イオン濃度を精度良く定量することができた。本法は沈殿生成の濁度を測定するということが及び妨害イオンの除去のために流路系に弱酸性陽イオン交換樹脂カラムを装着したがそのための拡散とにより、キャリアオーバー（相互汚染）が大きく、測定回数が 1 時間当たり 15 回と FIA としては幾分迅速さに欠けるが、JIS 法のように煩雑でなく又チオシアン酸水銀法のように水銀化合物による環境汚染のおそれもない。定量範囲は 0~14 ppm であり日本の河川水中の塩化物イオンの平均濃度が 5.8 ppm であることから本法は十分実用的である。

2 実 験

2.1 装 置

FIA 装置の流路系を Fig. 1 に示す。ポンプは協和精密 KHU-W-52 型ダブルプランジャーマイクロポンプを用い、両ポンプによる送液は 1.2 ml/min で行った。吸光度の測定は島津 UV-140-02 型光電分光光度計を使用し 18 μ l (1.5 mm i. d. $\times$ 10 mm) フローセルを用いた。恒温槽は小松ソリデート Coolnics Thermobath CTE-2 型を使用した。

Fig. 1 Schematic diagram of flow system

CS: Carrier solution; RS: Reagent solution; P₁ and P₂: Pump (flow rate 1.2 ml/min); DC: Damper coil (1.0 mm i. d. $\times$ 7 m); I: Sample injection valve (500 μ l); C: Cation exchange resin column; M: Mixing joint; RC: Reaction coil (1.0 mm i. d. $\times$ 2 m); D: Spectrophotometer (440 nm); R: Recorder; BPC: Back pressure coil (0.25 mm i. d. $\times$ 1 m); W: Waste; Dotted line: Water bath (25 $^{\circ}$ C)

2.2 試 薬

反応試薬液：諸条件を検討の結果、 10^{-2} M 硝酸銀 500 ml, 1.6 M 硝酸 75 ml, 1 g/l ポリビニルアルコール (PVA)-217EE 25 ml を混合して反応試薬液とした。

キャリアー液：0.2 M 硝酸

塩化物イオン標準液：50 $^{\circ}$ C で一昼夜減圧乾燥した特級塩化ナトリウムを再蒸留水に溶かし 200 ppm 液を調製した。用途に応じ正確に希釈して用いた。

陽イオン交換樹脂カラム：Amberlite IRC-50 {H 形 (35~45) mesh} を再蒸留水でかき混ぜ、洗浄し内径 2.0 mm, 長さ 30 cm のテフロンチューブに充てんして用いた。

2.3 操 作

試料をサンプルループ (500 μ l) に充てんし六方切り換えバルブによりキャリアー液流中に注入する。注入された試料は、弱酸性陽イオン交換樹脂カラムを通過した後反応試薬液流と T 字型ミキシングジョイントで混合される。混合された試料は、反応コイルを通過して検出部のフローセルに達する。そのときの濁度による吸光度の変化を 440 nm で測定し記録する。

3 結 果

3.1 測定波長

本実験は生成した塩化銀の濁度を測定し塩化物イオンを定量するものである。ここではその測定波長の変化による吸光度の変化から測定波長を検討した。

測定波長 (340~600) nm で 10 ppm 塩化物イオン標準液のピーク高さを測定した結果を Fig. 2 に示す。短波長ではピーク高さが大きくなり高感度で測定できるが再現性が悪く、長波長では再現性は良いが感度が低かった。

Fig. 2 Effect of wavelength on the peak height ($\sim 15^{\circ}$ C)

Cl⁻: 10 ppm; RS: 0.2 M HNO₃, 8×10^{-3} M AgNO₃, 0.04 g/l PVA-217EE; CS: Water; Flow rate: 1.2 ml/min

日本の河川水中の平均塩化物イオン濃度が 6 ppm であることを考慮して測定範囲を 15 ppm 以下としたので測定波長として 440 nm を選んだ。

3.2 硝酸銀濃度

反応試薬液中の硝酸銀濃度の影響について調べた。反応試薬液中の硝酸銀濃度 $(0.4 \sim 17) \times 10^{-3} \text{ M}$ で 5 ppm 及び 10 ppm の塩化物イオン標準液を注入しそのピーク高さを測定した。結果を Fig. 3 に示す。硝酸銀濃度が低くなるほどピーク高さは大きくなるが 5 ppm のピーク高さと 10 ppm のピーク高さの比が 1:2 とならず又再現性も悪かった。硝酸銀濃度 $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 以上でピーク高さの比が 1:2 となり再現性も良かった。本実験では反応試薬液中の硝酸銀濃度を $8 \times 10^{-3} \text{ M}$ とした。

Fig. 3 Effect of silver nitrate concentration on the peak height ($\sim 15^\circ \text{C}$)

○: 10 ppm Cl⁻; ●: 5 ppm Cl⁻; RS: 0.2 M HNO₃, 0.04 g/l PVA-217EE; CS: Water; Flow rate: 1.2 ml/min; Wavelength: 440 nm

3.3 硝酸濃度

反応試薬液中の硝酸濃度の影響について調べた。反応試薬液中の硝酸濃度 0~0.4 M で 6 ppm 及び 10 ppm の塩化物イオン標準液のピーク高さを測定した。結果を Fig. 4 に示す。硝酸濃度 0.1 M 以上でピーク高さが一定となり、6 ppm と 10 ppm のピーク高さの比も 3:5 となる。又再現性も良かった。本実験では、反応試薬液中の硝酸濃度を 0.2 M とした。

3.4 保護コロイド

本法は塩化銀生成による濁度を測定し塩化物イオンを定量するものであるから再現性良く定量するには、均一

Fig. 4 Effect of nitric acid concentration on the peak height ($\sim 15^\circ \text{C}$)

○: 10 ppm Cl⁻; ●: 6 ppm Cl⁻; RS: $8 \times 10^{-3} \text{ M}$ AgNO₃, 0.04 g/l PVA-217EE; CS: Water; Flow rate: 1.2 ml/min; Wavelength: 440 nm

な濁りが得られ又流路系への塩化銀の付着を防がねばならない。そのために反応試薬液に加える保護コロイドとして PVA, PEO (ポリエチレンオキサイド), セラチンをそれぞれ試みた。PEO は酸性域における安定性が悪く時間経過とともに粘度が低下し、セラチンはかなりの濁りをもち時間経過とともに銀イオンと反応した。本実験では無色で安定性の良い PVA-217EE を保護コロイドとして加えることにした。

反応試薬液 115 ml に対して 0~10 g/l の PVA-217EE 5 ml を加えて 6 ppm 及び 10 ppm の塩化物イオン標準液のピーク高さを測定した。結果を Fig. 5 に示す。PVA を加えない場合再現性が非常に悪かった。反応試

Fig. 5 Effect of polyvinyl alcohol concentration on the peak height ($\sim 15^\circ \text{C}$)

○: 10 ppm Cl⁻; ●: 6 ppm Cl⁻; RS: 0.2 M HNO₃, $8 \times 10^{-3} \text{ M}$ AgNO₃, 115 ml; CS: Water; Flow rate: 1.2 ml/min; Wavelength: 440 nm

薬液に加える PVA 溶液の濃度が 2 g/l まではピーク高さは一定であり再現性も良かった。又 PVA 濃度が 2 g/l 以上になるとピーク高さが減少する。この結果より本実験では反応試薬液 115 ml に対して 1 g/l PVA-217EE 5 ml を加えて反応試薬液とした。

3.5 共存イオン

河川水中の塩化物イオンを定量するに当たり河川水中に存在する主なイオンについてその影響を調べた。結果を Table 1 に示す。

Table 1 Effect of co-existing ions on determination of chloride

Ion	Added as	Average value in Japan ¹⁾ (M)	Concentration (M)	Recovery† (%)
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂	2.1×10 ⁻⁴	10 ⁻²	102
Mg ²⁺	MgSO ₄	7.8×10 ⁻⁵	10 ⁻³	100
Na ⁺	Na ₂ SO ₄	2.9×10 ⁻⁴	10 ⁻²	101
K ⁺	KNO ₃	3.0×10 ⁻⁵	10 ⁻²	99
HCO ₃ ⁻	NaHCO ₃	5.1×10 ⁻⁴	10 ⁻³	92
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1.1×10 ⁻⁴	10 ⁻²	101
SiO ₃ ²⁻	Na ₂ SiO ₃	3.2×10 ⁻⁴	10 ⁻³	35
Fe ³⁺	Fe ₂ (SO ₄) ₃ (NH ₄) ₂ SO ₄	4.3×10 ⁻⁶	10 ⁻⁴	100
H ₂ PO ₄ ⁻	NaH ₂ PO ₄	2.1×10 ⁻⁷	10 ⁻⁴	97
NO ₃ ⁻	Ca(NO ₃) ₂	1.9×10 ⁻⁵	10 ⁻²	102
NH ₄ ⁺	(NH ₄) ₂ SO ₄	3.6×10 ⁻⁶	10 ⁻²	99

† Cl added : 10 ppm

共存するイオンのうちで炭酸イオン及びケイ酸イオンは、本法を妨害する。本実験では H 形弱酸性陽イオン交換樹脂を充てんしたカラムを流路系内に装着し、更にキャリア液を 0.2 M 硝酸溶液とすることによりこの妨害を除去した。すなわち試料溶液とともに注入された炭酸水素ナトリウム及びケイ酸ナトリウムはアルカリ性であるため、H 形弱酸性陽イオン交換樹脂を通すことにより中和されるとともに、0.2 M 硝酸溶液によりイオン交換樹脂は再び H 形に再生される。従って数か月使用してもイオン交換樹脂の機能の低下は認められなかった。10 ppm の塩化物イオンを注入してその回収率を求めた結果は、炭酸イオンが共存する場合が 101 %、ケイ酸イオンが共存する場合が 98 % であった。

3.6 温度の影響と検量線

本法は塩化銀の沈殿生成による濁度を測定して塩化物イオンを定量するものであるから測定する際の温度の影響が非常に大きい。温度の影響により、生成する塩化銀の濁度の均一性が左右され精度、再現性が非常に悪くなる。そこで恒温槽で流路系、反応試薬液、キャリア

液、注入試料の温度を一定とした。15 °C、20 °C、25 °C それぞれの温度で定量操作に従い検量線を作成した。25 °C における検量線用のシグナルを Fig. 6 に示す。

Fig. 6 Flow signals at 25 °C

Cl⁻ (ppm) : A 0; B 2.0; C 4.0; D 6.0; E 8.0; F 10.0; G 12.0; H 14.0

Table 2 Determination of chloride in river and city waters

Sample†		Cl ⁻ (ppm)			Recovery (%)	Cl ⁻ in sample†† (ppm)
		Found		Re-covered		
		None	Added 8 ppm			
Asahi river	1	1.4	9.5	8.1	101	2.3
	2	1.9	10.1	8.2	103	3.1
	3	1.9	9.9	8.0	100	3.1
	4	—	—	—	—	5.8
	5	—	—	—	—	6.1
Yoshii river	1	1.3	9.1	7.8	98	2.1
	2	1.8	9.4	7.6	95	2.9
	3	1.6	9.4	7.8	97	2.8
Takahashi river	1	1.5	9.4	7.9	99	2.3
	2	1.2	9.4	8.2	102	2.1
	3	1.2	9.0	7.8	97	2.1
	4	—	—	—	—	5.8
	5	—	—	—	—	5.1
	6	—	—	—	—	4.7
City water		4.5	12.7	8.2	103	7.5

† Sample taken : 1, 2, and 3 on July 29th 1983 (after rain), 4, 5, and 6 on July 22nd 1982. †† Sample solution was prepared by addition of 15 ml of sample and 8 ppm of chloride ion to 25 ml of volumetric flask, and Cl⁻ in sample is average of three measured values.

それぞれの温度で検量線は 0~10 ppm の範囲で良い直線性を示すが, 温度の検量線に及ぼす影響は大きく, 温度が高いほうが検量線の傾きが大きい. 又 25 °C では定量範囲が 0~14 ppm となり, この温度が室内温度とはほぼ同じであったので本実験では系の温度を 25 °C とした. 又温度を一定とすることにより再現性が非常に良くなった.

3.7 実試料の分析

岡山県下の三大河川である旭川, 吉井川, 高梁川及び水道水について塩化物イオンの定量を行った. 結果を Table 2 に示す.

終わりに, 本研究費の一部は財団法人日産科学研究振興財団・学術研究助成金によった. 又ポリビニルアルコールは(株)クラレから寄贈をうけた. ここに感謝の意を表する.

文 献

- 1) 小林 純: 農学研究, **48**, 91 (1960).
- 2) J. Růžicka, E. H. Hansen: "Flow Injection Analysis", p. 156 (1981), (John Wiley & Sons, New York).
- 3) 古谷 博, 中山敬三郎: 水道協会雑誌, **52**, 51 (1983).

☆

Flow injection analysis by using turbidimetry for chloride in river water. Takahisa ZAITSU, Masako MAEHARA, and Kyoji TÔEI (Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Okayama-shi, Okayama, 700)

Carrier solution (0.2 M nitric acid) and reagent solution (500 ml of 10^{-2} M silver nitrate, 75 ml of 1.6 M nitric acid, and 25 ml of 1 g/l polyvinyl alcohol) were propelled by double plunger pump (flow rate 1.2 ml/min), and sample solution (500 μ l) was injected into the carrier stream. The two streams were mixed in 2 m Teflon tubing (1.0 mm i.d.) and the turbidity in stream was measured through a flow cell (18 μ l) at 440 nm. Among ordinary co-existing ions in river water, 10^{-3} M silicate ion and 10^{-3} M carbonate ion interfered with the determination of chloride. This interference could be eliminated by fitting ion-exchanger (Amberlite IRC-50, H type) column into a carrier line and running a stream through it. The linear relationship between the peak height and concentration of chloride was obtained at the range of 0 to 14 ppm. The sampling rate was 15 samples per hour.

(Received September 28, 1983)

Keyword phrases

turbidimetric determination of chloride by flow injection analysis; river and city waters samples; flow injection analysis of natural waters for chloride.

熱分解ガスクロマトグラフィーによる多成分系 アクリル酸エステル共重合体の組成分析

山口 茂彦, 横山 伸一[Ⓐ]*

(1983 年 10 月 28 日受理)

多成分のアクリル酸エステル, メタクリル酸エステルを構成単位として含む共重合体の組成をパイログラムのピーク面積比より簡便に求める分析法について検討した. 共重合体の熱分解によって生成するアクリル酸エステル/メタクリル酸エステルのモノマー量の比は両者の組成比によって変化するため, モノマー量の比から組成比を求めるためには補正が必要である. この補正係数の決定にアクリル酸エステルのモノマー/ダイマー量の比を用いることを考えた. 検討の結果, 熱分解によって生成するアクリル酸エステルのモノマー/ダイマー量の比は, 組成既知の試料について求められた補正係数と一義的に対応することが分かった. 従って, 多成分系共重合体においてもパイログラムから組成比の決定が可能である. 本法を用いて, アクリル酸エチル(EA)-メタクリル酸エチル(EMA)-メタクリル酸ブチル(BMA)共重合体, 及び EA-アクリル酸ブチル(BA)-EMA 共重合体の組成を分析したところ, 良好な結果が得られた.

* 日本油脂(株)筑波研究所: 244 神奈川県横浜市戸塚区下倉田町 296