りつかむことは現在の段階では困難である。

(4) 浮遊粉じんは、交通量もその一つの原因を持っているが、それよりも他の因子の影響の方が大きいということが判った。

(5) 交通量と汚染物間についての相関関係は、それぞれの時間、週、月、季節によって変動が大きいために、それに用いる測定は、比較的長期間で、しかも24時間連続測定の必要がある。

文 献

- 1) 東京都首都整備局都市公害部：東京都大気汚染調査の概要, p 180, (1966).
- 2) 小林義隆, 阿部龍之, 竹野博, 菅野三郎, 福井昭三, 内藤昭治：分析化学, **12**, 1057 (1963).
- 3) 厚生省環境衛生局公害課：自動車排気ガス人体影響調査結果報告, p. 1 (1966).

4) 外村正治, 山手昇, 辻楠雄：大気汚染研究全国協議会第5回抄録集, p. 30 (1964).

5) OECD : Direction des affaires scientifiques cooperation international dans la recherche scientifique pollution de l'air, DAS/CSI/66.95 p. 26 (1966).

6) 国立衛生試験所環境衛生化学部：東京都内3ヵ所大気汚染測定網測定結果の概要, p. 2 (1964).

7) 山手昇：大気汚染研究全国協議会第4回抄録集 p. 34 (1963).

8) S. Koshi : Ind. Health, **2**, 55 (1964).

9) S. Yanagisawa, N. Yamate, S. Misuzawa, M. Mori : Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 2173 (1966).

10) R. S. Brief : J. Air Poll. Contr. Assoc., **10**, 384 (1960).

水質試験における金属の分析 I^{*1}

ジチゾン抽出-薄層クロマト法による金属の一斉定性分析

山根靖弘, 宮崎元一, 岩瀬 広, 村松早苗

(千葉大学薬学部^{*2})

Analysis of Metals in Water. I

Total Analysis of Metals by Dithizone-Extraction and Thin Layer Chromatography.

Yasuhiro Yamane, Motoichi Miyazaki, Hiroshi Iwase and Sanae Muramatsu

(Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of Chiba^{*2})

The metals, Hg, Bi, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pb, Sn and Cd, in water were extracted and separated at pH 3.0 and pH 9.0 with dithizone-chloroform solution. Each extracted solution was concentrated on the water bath and then back-extracted with 0.5 ml of 10 N-nitric acid.

The separation and identification of metallic ions in the nitric acid solution were performed with thin layer chromatography using two kinds of developing solvents, that is, acetone : 3N-HCl (99 : 1) and n-butanol : benzene : 1N-HNO₃ : 1N-HCl (50 : 46 : 2.7 : 1.3).

The metals extracted at pH 3.0 were Hg, Bi, Cu, Zn, Sn and at pH 9.0 were Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Pb, Zn, Sn.

The excess of Fe³⁺ gave the interference in dithizone-extraction, but did not when NH₂OH·HCl was added.

The anions, PO₄³⁻, BO₃³⁻, Cl⁻, C₂O₄²⁻, SO₄²⁻ and S₂O₃²⁻, did not interfere in dithizone-extraction up to 100ppm.

The sensitivity of this method was about 0.5ppm of each metal.

(Received May 29, 1967)

*1 第22回および第24回日本薬学大会で発表 (1966, 1967)

*2 千葉市弥生町 1-33 : 1-33, Yayoi-cho, Chiba-shi.

水中の金属はその有害性のため重要な問題である。従来の金属の分析は各々単独に行なわれ、その操作においてかなりの時間と熟練を要するものである。本法はジチゾン抽出と薄層クロマト法を組合せて微量の多数の金属を短時間で一斉分析する方法である。

一般に多量の試料水を分析に供するためには濃縮しなければならぬがその場合に多くの時間を要し、さらにいろいろの塩類も析出し、分析上困難をきたす場合が多い。

ジチゾンは多くの微量金属とキレートを形成し有機溶媒（クロロホルム）への抽出が容易で、この抽出液の濃縮も容易である。またジチゾンは金属とキレートを形成し緑色から赤色系へ変化するので金属抽出の指示薬としての働きもある。

このようなことからジチゾン抽出の特徴を基にして、試料水中の微量の金属をジチゾン抽出することにより濃縮し、さらに濃縮液を 10N-HNO₃ 0.5ml で逆抽出すると、試料水中の微量の金属を結局 0.5ml に濃縮できる。なお逆抽出を硝酸で行なうと、金属はすべて硝酸塩となるので、薄層クロマトにおいて、陰イオンの妨害なく展開できる。さらにジチゾン抽出時に妨害となる酸化剤、とくに Fe³⁺ の過剰も塩酸ヒドロキシルアミンを添加することにより妨害をなくすることができ、また陰イオンとして PO₄³⁻、BO₃³⁻、Cl⁻、C₂O₄²⁻、SO₄²⁻、S₂O₃²⁻なども抽出時に影響しないことを確かめた。

この方法により水銀、ビスマス、銅、鉛、カドミウム、コバルト、鉄、ニッケル、亜鉛、マンガン、スズの11種の金属を短時間で、簡単に一斉分析できる。なおこの方法による感度は各金属約 0.5ppm である。

分 析 法

〔試 薬〕

- ① 0.1%ジチゾン-クロロホルム溶液：用時調製。
- ② 0.1N NaOH, 1N NaOH, 10N NaOH, 1N HCl, 3N HCl, 1N HNO₃, 3N HNO₃：特級試薬を用いて調製。
- ③ 可溶性デンプン：特級試薬を用いる。
- ④ シリカゲル：Merck 製 (0.08mm 以下) 500g を濃塩酸：水 (1:1) 1L 中で一昼夜放置後ろ別し、さらに水で3回洗浄し、硝酸銀溶液で白濁しなくなるまで水洗し、さらにベンゼンまたはメタノール300ml で洗いシャーレに移して風乾後、120°C、2時間乾燥する。
- ⑤ メタノール：蒸留したものを用いる。
- ⑥ クロロホルム：蒸留したものを用いる。
- ⑦ 展開溶媒：各溶媒は精製したものを用いる。
 - i) アセトン：3N 塩酸 (99:1)
 - ii) n-ブタノール：ベンゼン：1N 硝酸：1N 塩酸 (50

: 46:2.7:1.3)

⑧ 呈色試薬

- i) 0.05%ジチゾン-クロロホルム溶液
- ii) チオ尿素：飽和水溶液
- iii) ルベアン酸：0.2%エタノール溶液
- iv) ロジゾン酸ナトリウム：1%水溶液、用時調製
- v) ホルムアルドキシム：トリオキシメチレン20g と塩酸ヒドロキシルアミン40g とを水100ml に加え、透明になるまで煮沸する。2~3倍に希釈して用いる。
- vi) オキシシン：1%エタノール溶液
- vii) フェロシアン化カリウム：5%水溶液
- viii) 濃アンモニア：洗気ビンを用いて噴霧する。

〔方 法〕

1) 金属イオンの抽出濃縮

i) pH3.0における抽出 (Hg, Bi, Cu, Zn, Sn)
試料水を1Lのビーカーにとり、硝酸で約pH1とし、0.1%ジチゾン-クロロホルム液 (Dz-CHCl₃) 60ml を加え、スターラーで攪拌しながら NaOH を用いて pH3.0 にする。この液を1Lの分液ロートに入れ、5分間激しく振ると、ジチゾン層が緑色から赤色系に変化する。ジチゾン層を分取した水層にさらに0.1% Dz-CHCl₃ 30ml を加えて5分間振ると、ジチゾン層はほとんど緑色になる。このジチゾン層を分取した水層に0.1% Dz-CHCl₃ 15ml を加えて5分間振るとき、ジチゾン層は完全に緑色になる。Dz-CHCl₃ 層を分取した液全部を iii) の濃縮操作を行なう。なおこの水層はつぎの ii) の操作で抽出を行なう。

ii) pH9.0における抽出 (Fe, Co, Ni, Mn, Pb, Cd, Zn, Sn)

i) の水層に0.1% Dz-CHCl₃ 60ml を加えて、スターラーで攪拌しながら NaOH を用いて pH9.0 にし i) と同様に操作する。

iii) 濃縮と逆抽出

上記 i) ii) の Dz-CHCl₃ をそれぞれ水浴上でほとんど蒸発乾固し、これにクロロホルム液約5ml を加えて10ml の共栓遠沈管に洗い移す。これに 10N HNO₃ 0.5ml を加えて10分間激しく振り混ぜ静置後、上層の酸液を検液とし薄層クロマト法を適用する。

2) 薄層クロマトの作製

シリカゲルは Seiler の方法¹⁾により塩酸で金属を除去し精製した。プレートは 50×200×0.25mm を用いた。プレート作製には可溶性デンプン0.1g を乳鉢に入れ水4~5ml を加えて、その中に精製シリカゲル2g を少量ずつ加え、ペーストを作り薄層をひく。110°C で40分間活性化した後、気密な乾燥箱中に保存する。

TABLE I Color and Rf Value

Developer		A						B					
reagent	metal	Fe	Co	Ni	Cu	Mn	Pb	Fe	Hg	Zn	Bi	Cd	Sn
Rubeanic acid, NH_3			Y	B. p	G. b								
Formaloxime, NH_3						B. n							
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$		B. e			R. b			B. e					
Sodium rhodizonate							P						
Dithizone									O. y	R	R. p	R. p	R. p
NH_3 , dithizone									O. y	R		R. p	
Thiourea											Y		
Oxine, NH_3 , U. V										Y. r		Y. f	
Rf value		0.63	0.35	0.06	0.47	0.27	0.32	0.36	0.84	0.73	0.40	0.16	0.65

A : Acetone : 3NHCl (99 : 1)B : n-Butanol : Benzene : 1NHNO_3 : 1NHCl (50 : 46 : 2.7 : 1.3)

Y : yellow

B. p : blue-purple

B. e : blue

B. n : brown

G. b : green-black

P : purple

R : red

R. p : red-purple

O. y : orange-yellow

R. b : reddish brown

Y. f : yellow(fluorescence)

3) 薄層クロマトによる展開

展開溶媒, 呈色剤は滝谷ら²⁾の方法にしたがった。試料をキャピラールでプレートの原線(下端から2.5cm)に直径1×2mmのスポットを作る。つぎに10~15分間風乾後, アセトン系およびブタノール系の2種の展開溶媒につきそれぞれ展開する。展開距離は12cmである。また展開の際には各種イオンの標準溶液について同時に対照試験を行なう。この際の呈色, Rf値などについてTABLE Iに示した。

鉄はアセトン系, ブタノール系の両系で展開, 同定できるが, ブタノール系のほうが, よりよい結果がえられた。つぎに抽出pHと展開溶媒との関係を示した。

pH 3	アセトン系 : Cu
	ブタノール系 : Hg, Zn, Bi, Sn
pH 9	アセトン系 : Co, Ni, Mn, Pb, Fe
	ブタノール系 : Cd, Zn, Sn, Fe

実験および考察

1 ジチゾン抽出に関する検討

1) ジチゾン抽出液の量

試料液中に各金属 2 ppm が含まれる場合, 抽出する0.1% Dz- CHCl_3 の量を検討した。すなわち, 試料水に0.1% Dz- CHCl_3 60 mlを加えて5分間分液ロート中で激しく振ると, Dz- CHCl_3 層が緑色から赤色系になる。この1回の操作で各金属の大部分が抽出されるが, なおDz- CHCl_3 層を分取し, さらに0.1% Dz- CHCl_3 30mlを加えて5分間振ると, ニッケル, 鉛, 亜鉛, スズが抽出された。さらにDz- CHCl_3 15ml層を分取し, さらに0.1

% Dz- CHCl_3 15mlを加えて抽出すると検出される金属はなかった。以上により各金属を2ppm添加した場合には, 0.1% Dz- CHCl_3 で3回抽出(60ml, 30ml, 15ml)すれば十分である。

2) 抽出時 pH の設定

各金属を同時に抽出できるpH, すなわちアルカリ性でDz- CHCl_3 で抽出し薄層クロマト法で展開すると, Rf値の変動や同じような呈色をする金属があり同定し難いので, 抽出pHの差により分離抽出し薄層クロマト法で同定する方法を検討した。ジチゾンによる金属の抽出pHはWichmannの抽出曲線³⁾を基にした。この抽出曲線によるとpH6.0において, 水銀, スズ, ビスマス, 銅, 亜鉛, 鉛が抽出されているが, 実際TABLE IIのAにおいてpH6.0では上記金属のほか, 鉄, カドミウムが抽出

TABLE II Effect of pH on Extraction of Metals

A	pH 6.0	Hg, Cu, Bi, Cd, Zn, Sn, (Fe), (Pb)
	pH 11.5	Co, Ni, Mn, (Fe), (Pb)
B	pH 4.0	Hg, Cu, Bi, Zn, Sn, (Cd), (Pb)
	pH 11.5	Co, Ni, Mn, Fe, (Cd), (Pb)
C	pH 4.0	Hg, Cu, Bi, Zn, (Pb), (Cd), (Sn)
	pH 9.0	Co, Ni, Mn, Fe, (Pb), (Cd), (Sn)
	pH 11.5	— — — — — — —
D	pH 3.5	Hg, Cu, Bi, (Pb), (Cd), (Zn), (Sn)
	pH 9.0	Co, Ni, Mn, Fe, (Pb), (Cd), (Zn), (Sn)
E	pH 3.0	Hg, Cu, Bi, (Zn), (Sn)
	pH 9.0	Co, Ni, Mn, Fe, Cd, Pb, (Zn), (Sn)

Metals in parentheses were detected in both pHs.

された。さらにこの水層から $Dz-CHCl_3$ で pH11.5 で抽出すると、マンガン、コバルト、鉄、鉛、ニッケルが抽出された。このように A では鉛と鉄が pH6.0 と pH11.5 の両方の pH で抽出されるので、B において pH4.0 と pH11.5 で検討したところ、鉄は pH11.5 でのみ抽出され pH4.0 では抽出されないが、鉛とカドミウムが両方の pH で抽出された。なお pH11.5 では金属の水酸化物の沈でんが生じ抽出が不十分であるので、アルカリ側として pH9.0 での抽出をこころみた。すなわち C で pH4.0, pH9.0 および pH11.5 で抽出したところ、pH11.5 で抽出された金属が pH4.0 と pH9.0 で抽出された。しかし pH4.0 と pH9.0 での抽出においては、鉛、スズ、カドミウムが両 pH において抽出されたので、つぎに pH3.5 と pH9.0 において抽出を行なったところ、亜鉛、鉛、カドミウム、スズが両 pH で抽出された。つぎに pH3.0 と pH9.0 で抽出を検討したところ、亜鉛とスズは両 pH で抽出され、鉛とカドミウムは pH9.0 でのみ抽出され pH3.0 では抽出されなかった。以上 pH 設定に対して A ~ E の検討を行なったが、薄層クロマトによる分離同定と結びつけると、E 法すなわち pH3.0 および pH9.0 における抽出が最適であった。

2. 薄層クロマトについての検討

薄層クロマトにおいて、一般的にシリカゲルを活性化したものを用いるが、その際、活性化後、ただちに使用する必要がある。古いシリカゲルを用いると Rf 値に再現性のあるデータは得られない。

11種金属のうち、亜鉛、スズは pH3.0 と pH9.0 の両 pH で抽出され、またカドミウムは pH9.0 で抽出されるが、亜鉛と同じような呈色、Rf 値を示すこともあるので各々について検討した。

1) 亜鉛について

亜鉛は pH3.0 と pH9.0 の両方の pH で抽出されカドミウムはジチゾンあるいはオキシシンで亜鉛と同様な呈色反応を行なうが、カドミウムは pH3.0 では抽出されないで、亜鉛は pH3.0 で同定したほうが確実である。

2) カドミウムについて

カドミウムは pH9.0 で抽出され、さきに述べたように亜鉛と同様な呈色または Rf 値を示すこともあるが、展開槽を十分に飽和することにより亜鉛と分離できた。すなわち展開槽にプレートを入れ、展開溶媒で室温 20°C で 30 分間飽和後、展開すると亜鉛とカドミウムは分離同定できる。この場合の Rf 値は、カドミウム 0.16、亜鉛 0.73 である。

3) スズについて

スズは pH3.0 と pH9.0 の両方の pH で抽出される。

TABLE III Effect of Anions

	PO_4^{3-}	BO_3^{2-}	Cl^-	$C_2O_4^{2-}$	SO_4^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	EDTA
Fe^{3+}	+	+	+	+	+	+	+
Co^{2+}	+	+	+	+	+	+	-
Ni^{2+}	+	+	+	+	+	+	-
Cu^{2+}	+	+	+	+	+	+	+
Mn^{2+}	+	+	+	+	+	+	-
Pb^{2+}	+	+	+	+	+	+	+
Hg^{2+}	+	+	+	+	+	+	+
Zn^{2+}	+	+	+	+	+	+	+
Cd^{2+}	+	+	+	+	+	+	+
Bi^{3+}	+	+	+	+	+	+	+
Sn^{4+}	+	+	+	+	+	+	+

スズはジチゾンにより呈色し、水銀、亜鉛、ビスマスも同様に呈色するが、Rf 値の差により分離同定できる。しかし水銀、ビスマスは pH3.0 でのみ抽出され pH9.0 では抽出されないで、スズは pH9.0 で同定したほうが好ましい。

3. 妨害物質についての検討

1) 陰イオン

試料水 500 ml に各金属 2 ppm を添加し、陰イオン PO_4^{3-} , BO_3^{2-} , Cl^- , $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, EDTA を各々 100ppm を添加し、0.1% $Dz-CHCl_3$ で抽出し、薄層クロマト法で同定したところ、TABLE III の結果をえた。+ は金属が検出されたものを表わす。

このようにジチゾン抽出時には陰イオンの影響はほとんどない。ただし EDTA 100ppm 添加の際には、コバルト、ニッケル、マンガンに妨害したが、20ppm 添加の際には妨害はなかった。また銅は EDTA 添加の際 pH3.0 および pH9.0 の両方の pH において抽出確認された。

2) 酸化物 (Fe^{3+})

各金属 2ppm, Fe^{3+} 100ppm を添加し、抽出したところ水銀、ビスマス、銅、亜鉛、鉄、カドミウムは検出されたが、他の金属は検出されなかった。このように酸性側で抽出される金属は検出されるが、アルカリ側で抽出される金属は検出されなかった。このようなことから、塩酸ヒドロキシルアミンを添加し、 $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ にすると、ジチゾン抽出に妨害なく、すべての金属が検出された。また塩酸ヒドロキシルアミンの過剰は金属の抽出に妨害を与えなかった。

4. 感 度

各金属を各々 0.5ppm および 0.1ppm 添加し、0.1% $Dz-CHCl_3$ で抽出したところ TABLE IV の結果をえた。

0.5ppm の際の逆抽出は 10N- HNO_3 0.5ml を用いたが 0.1ppm の際は 10N- HNO_3 0.2ml を用いた。

TABLE IV Sensitivity of Metals

	Fe	Cu	Hg	Cd	Co	Ni	Mn	Pb	Zn	Bi	Sn
0.5 ppm	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
0.1 ppm	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-

5. 逆抽出の鉍酸

逆抽出の鉍酸は 10N-HNO₃, 10N-HCl の2種について検討した。塩酸による逆抽出は酸層と Dz-CHCl₃層との分離が悪いので硝酸を用いた。硝酸の濃度はなるべく早くしかも十分に逆抽出するという目的で, 10N-HNO₃を用いた。10N-HNO₃の量は 0.5ml である。ジチゾネートを 10N-HNO₃ 0.5ml で逆抽出し硝酸層を分取し, さらに 10N-HNO₃ 0.2ml を添加して逆抽出した酸層には金属は検出されなかった。以上により逆抽出は 10N-HNO₃ 0.5ml で十分である。

総 括

水質試験において, 金属の抽出にジチゾンクロロホルムを用い, pH3.0 と pH9.0 において抽出し, それぞれ

の抽出液を濃縮後, 0.5ml の 10N-HNO₃ で逆抽出することにより試料水を可成り濃縮することができ, またこれを薄層クロマトで展開することにより簡単に短時間で金属の一斉定性分析ができるようになった。なお Fe³⁺ はジチゾン抽出時に妨害を与えるが, 塩酸ヒドロキシルアミンを加えることにより, その妨害を除くことができる。また PO₄³⁻, BO₃³⁻, Cl⁻, C₂O₄²⁻, SO₄²⁻, S₂O₃²⁻ などの陰イオンがそれぞれ 100ppm 共存した場合にも妨害を与えなかった。確認限界は各金属とも約 0.5ppm である。

文 献

- 1) H. Seiler, M. Seiler : *Helv. Chim. Acta*, **43**, 1939 (1960).
- 2) 滝谷昭司, 深沢ミチ子, 長谷川 齊 : *分析化学*, **12**, 1156 (1963).
- 3) H. J. Wichmann : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **11**, 66 (1939).