Application of "Pribil method,,

「いわゆるPribil法」の応用

Kazuo Matsumoto

松本和夫

(Gifu Public Health Laboratory)

(岐阜県衛生研究所)

Trilon A, Trilon B (EDTA), Complexone IV などの錯形成剤がポーラログラフィーの新しい支持電解質として有効なことが認識され、多くの研究報告、綜説¹⁾²⁾が発表されている。

この錯形成剤のポーラログラフィーへの応用研究の中で、新しい前処理法を研究している筆者にとって大変興味深く感じたのは R. Pribil³⁾によつて発表された尿中、血液中のカルシウムの EDTA を用いる間接定量法である。

筆者はこの方法の原理⁴⁾にもとづいて定量する方法のことを前処理の綜説⁵⁾では EDTA 金属錯塩法と分類し、日常、"いわゆる Pribil 法"と名づけて呼び、現在、その応用面の研究を行っているが、その応用面が意外に広く、現在までに日常の業務の困難な 2~3^{*1}の問題を解決した。

ここに、筆者の研究の概要を "いわゆる Pribil 法" の応用の発展のために筆をとつた次第である。

§ 1. 原 理

"いわゆる Pribil 法" の原理というのは、亜鉛は Trilon A, Trilon B (EDTA), Complexone IV などの錯形成剤とほとんど非解離性の錯塩を形成し、アンモニア溶液中において、この錯塩はポーラログラフ波を現わさないが、4~6 N アンモニア溶液中において、Zn-EDTA 錯塩はアルカリ土類の金属イオン (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} など) によつて定量的に置換されるから

*1 パルプ工場廃水の硬度測定および SO_4^{2-} および硫化物の定量、亜鉛引き鉄管を使用した水道水の硬度測定など。

(Y は錯形成剤、 M^{2+} は Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} など) Zn と錯形成剤の当量を含む液に (この液はポーラログラフ波を現わさない) Ca, Mg, Ba などの溶液を加えると、これらに当量の Zn^{2+} が遊離し、(この液はポーラログラフ波を現わす) この Zn^{2+} を定量することによつて間接的に Ca, Mg, Baなどを定量するのである。

したがつて、この原理によつて Ca, Mg, Ba の無機、有機塩類はもちろん、これらと塩を作るような陰イオン、有機化合物も定量することが出来る。

筆者はこの応用研究をつぎのごとく直接法と間接法の二つの方法に分類している。

1. 直接法

直接法というのは Ca, Mg, Ba などのアルカリ土類の金属イオンを含む試料に Zn-錯形成剤を加えて遊離する Zn^{2+} を定量して、間接的に Ca, Mg, Ba などを定量する方法をいう。

2. 間接法

間接法というのは Ca, Mg, Ba などと難溶性の塩類を形成する陰イオン、有機化合物などの試料に Ca, Mg, Ba などの濃度既知の溶液を加えて、一定の条件下で難溶性の沈澱を定量的に生成させ、その際の過剰の Ca, Mg, Ba などを Zn-錯形成剤を加えて遊離する Zn^{2+} を定量して間接的に Ca, Mg, Ba などを定量し、さらに間接的に陰イオン、有機化合物などを定量する方法をいう。

§ 2. 応用研究の概要

1) 水の硬度測定法⁶⁾

[試液]

1. Zn-EDTA 試液

EDTA 2-ナトリウム塩 3.6g, 硫酸亜鉛 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 2.89g を蒸留水 100 cc に溶かし、これに濃アンモニア水 (28%) 275 cc を加え、さらに蒸留水を加えて全量を 1 l とする。

あるいはまた、Zn-EDTA (ドータイト試薬^{*3}) 約 4g を蒸留水 100 cc に溶かし、これに濃アンモニア水 (28%) 275 cc を加え、さらに蒸留水を加えて全量を 1 l とする。

2. 亜鉛標準液

硫酸亜鉛 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.5g を蒸留水 100cc に溶かし、これに濃アンモニア水 275 cc を加え、さらに蒸留水を加えて全量を 1 l とする。

3. 炭酸カルシウム標準液

炭酸カルシウム 1g を N 塩酸 50cc に溶かし、蒸留水を加えて全量を 1 l とする。

4. 1%ゼラチン液

5. 塩化アンモニウム

6. 4Nアンモニア水

濃アンモニア水 (28%) 275 cc に蒸留水を加えて全量を 1 l とする。

〔操作法〕

i. 一般飲料水、工場用水などの場合

検水 50 cc を 100 cc のビーカーに入れ、これに濃塩酸 1 cc, 塩化アンモニウム約 0.5 g を加えて水浴上で蒸発乾涸させる。

この残留物に Zn-EDTA 試液 10cc, 1%ゼラチン液 0.5 cc を加え、これを電解びん^{*3}に入れ、水素、または窒素を通せずに、そのまま -1.0 ~ -1.6V の間を自記させ、その亜鉛アンミン波 (亜鉛はアンモニア溶液中では錯塩を生成し、亜鉛アンミンとして溶解している) の波高を H_1 とし、つぎに亜鉛標準液を用う場合には亜鉛標準液 10cc に 1%ゼラチン 0.5cc を加えたものおよび、Zn-EDTA 試液 10cc に 1%ゼラチン液を加えたものを同様に自記させ、その波高をそれぞれ H_2 , H_3 とすると、その検水の硬度は

$$\text{硬度(ppm)} = \frac{\text{亜鉛標準液 10 cc 中の Zn の量}}{0.654 \times H_2} \times \frac{(\text{単位mg}) \times (H_1 - H_3)}{1} \times 20$$

*2 同二葉化研究所で製造し和光純薬工業KKで発売されている。

*3 本研究には実験の便宜上、電極は杉山⁷⁾の銀線電極を用い、水素、窒素ガスを通じる必要がない関係で電解びんは普通の径 1.5cm の試験管を用いた。

また、炭酸カルシウム標準液を用う場合には、炭酸カルシウム標準液 5 cc, 4 cc, 3 cc, 2 cc 1cc をビーカーに入れて水浴上で蒸発乾涸させ、その中に Zn-EDTA 試液 10cc および 1%ゼラチン液 0.5cc を加え、同様に自記させて検量線を作成し、直接にその波高から CaCO_3 の量を計算し、検水の採取量を 1 l に換算すると硬度の ppm が算出される。

ii. 工場廃水、高硬度の水などの場合

硬度 100 ppm 以下の場合には検水 50cc を、また 100ppm 以上の場合には計算して 25cc, 20cc, 10 cc, 5 cc と適量を 100cc のビーカーに入れ、以下 i の場合に準じて定量する。

iii. Zn^{2+} を含む水の場合

(たとえば、水道水のごとく鉄管を通じて来た水のような場合)

検水 50cc を 100cc のビーカーに入れ、これに濃塩酸 1 cc, 塩化アンモニウム約 0.5 g を加え、水浴上で蒸発乾涸させる。この残留物に 4Nアンモニア水 10cc を加え、これを電解びんに移して、水素、または窒素を通せずに、そのまま -1.0 ~ -1.6V の間を自記させ、その亜鉛の量を P_1 (単位mg) とする。

つぎに、この電解びんに Zn-EDTA 試液 10cc, 1%ゼラチン液 0.5cc を加え、これを検水の蒸発乾涸に用いたビーカーに移し、つぎに電解びんに移したビーカーに移し、この操作を 2 ~ 3 度繰返してこれを電解液として先と同様にして亜鉛を定量し、その亜鉛の量を P_2 (単位 mg) とする。

また、Zn-EDTA 試液 10 cc に 1%ゼラチン液 0.5cc を加え、先と同様にしてその亜鉛の量を定量し、その量を P_3 (単位 mg) とすると、その水の硬度は

$$\text{硬度(ppm)} = \frac{2P_2 - (P_1 + P_3)}{0.654} \times 20$$

で算出される。

2) 水中の Ca^{2+} , Mg^{2+} の分離定量法⁸⁾

〔試液〕

1. Zn-EDTA 試液

1) の場合と同じ。

2. 亜鉛標準液

1) の場合と同じ。

3. 1%ゼラチン液

4. 塩化アンモニウム

5. 磷酸アンモニウム

〔操作法〕

硬度が 100 ppm 以下の場合は検水 50 cc を、また 100ppm 以上の場合には 25cc を 100cc のビーカーに入れ、以下 1) i の場合に準じて $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ の総量を定量して、これを Ca として計算し、その量を x (単位 ppm) とする。

つぎに、電解びんの中に磷酸アンモニウム約 1 g を加え、よく攪拌して溶解させ、一夜放置後、前と同様の方法で Ca を定量し、その量を y (単位 ppm) とすと、その水中の Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の量は

$$\text{Ca}^{2+}(\text{ppm}) = y$$

$$\text{Mg}^{2+}(\text{ppm}) = (x - y) \times 0.607$$

で算出される。

3) 水中の SO_4^{2-} の定量法⁹⁾

〔試液〕

1. Zn-EDTA 試液

Zn-EDTA (ドータイト試薬) 約 4 g を蒸留水 100 cc に溶かし、これに濃アンモニア水 (28%) 550 cc を加え、さらに蒸留水を加えて全量を 1 l とする。

2. 塩化バリウム試液

塩化バリウム ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 約 2.444 g を蒸留水に溶かして全量を 1 l とする。

3. 硫酸標準液 N/10硫酸を用う。

4. N/2 塩酸

5. 1%ゼラチン液

6. アンバライト IR-120*4

〔操作法〕

検水 50 cc を 200 cc のビーカーに入れ、これにアンバライト IR-120 (H 型) 約 5 cc を加えてパッチ法で水中の陽イオンを吸着させ、一夜放置後、ろ紙を用いてろ過し、蒸留水約 50 cc を用いてろ紙上の樹脂を洗滌し、ろ液と洗液とを合して水浴上で約 20 cc になるまで濃縮しこれに N/2 塩酸 1 cc を加え、水浴上で加温しつつ塩化バリウム試液 5 cc を加え、さらに 30 分間加温して BaSO_4 の沈澱を熟成させ、一夜放置後、この液を 25 cc メスフラスコに移し、蒸留水を加えて全量を 25 cc とする。この液を東洋濾紙 No 5c を用いてろ過し、このろ液 5 cc を電解びんに入れ、これに 1%ゼラチン液 0.25 cc、Zn-EDTA 試液 5 cc を加え、よく攪拌し、水素または窒素を通せずに、そのまま -1.0 ~ -1.6 V の間を自記させ、その亜鉛アンミン波の波高 H_1 とする。

別に塩化バリウム試液 5 cc を 25 cc のメスフラスコに入れ、蒸留水を加えて全量を 25 cc とし、その液 5 cc を電解びんにとり、先と同様にして亜鉛アンミン波の波高を測定し、その波高を H_3 とする。

つぎに N/10 硫酸 1.0 cc, 0.8 cc, 0.6 cc, 0.4 cc, 0.2 cc を 100 cc のビーカーにとり、これに蒸留水 20 cc を加え、先と同様にして BaSO_4 の沈澱を熟成させ、一夜放置後、この液を 25 cc のメスフラスコに移し、蒸留水を加えて全量を 25 cc とし、その液 5 cc を電解びんにとり、先と同様にして亜鉛アンミン波の波高を測定し検量線を作成する。

その水中の SO_4^{2-} は測定した H_1 , H_2 , H_3 を用いて

$$\text{SO}_4^{2-}(\text{ppm}) = \frac{(H_2 - H_1) \times \text{N/10 硫酸 1 cc 中}}{(H_2 - H_3)}$$

$$\text{に含まれる } \text{SO}_4^{2-} \text{ の量 (単位 mg)} \times 20$$

で算出される。

4) 日本薬局方、国民医薬品集に収載された無機、有機カルシウム塩およびその製剤の定量法¹⁰⁾

現在、公定書にはつぎのような無機、有機カルシウム塩およびその製剤が収載されている。

・日本薬局方 (第六改正)

(無機) ブロムカルシウム、沈降炭酸カルシウム、塩化カルシウム、沈降磷酸カルシウム、焼石膏
(有機) グルコン酸カルシウム、グリセロ磷酸カルシウム、乳酸カルシウム、サリチル酸カルシウム
(製剤) リンゲル液、ロック液、塩化カルシウム注射液

・国民医薬品集 (第二改正)

(無機) 次亜磷酸カルシウム、水酸化カルシウム、第一磷酸カルシウム、
(有機) パラアミノサリチル酸カルシウム、ペントバルビタールカルシウム
(製剤) 塩化ナトリウム塩化カルシウム注射液、カルシウムジフエンヒドラミン散、乳酸カルシウム、パスカカルシウム

〔試液〕

1. Zn-EDTA 試液

1) の場合に同じ。ただし、濃アンモニア水の量の 275 cc を 550 cc とする。

2. 亜鉛標準液

1) の場合に同じ。

3. 炭酸カルシウム標準液

1) の場合に同じ。

*4 強酸性陽イオン交換樹脂 (日本オルガノ商会発売)

4. 1%ゼラチン液

〔操作法〕

i. 水に可溶性の塩類の場合

試料を Ca として約 4 mg を含むように秤取し、それを蒸留水に溶かして 100cc とし、その 10cc を電解びんに入れ、それに Zn-EDTA 試液 10cc および 1%ゼラチン液 0.5cc を加え、亜鉛アンミン液を定量して間接的にその試料を定量する。

標準としては亜鉛標準液、炭酸カルシウム標準液の何れを用いてもよい。

ii. N塩酸に可溶性の塩類の場合

試料を Ca として約 4 mg 含むように秤取し、それを N塩酸約 50cc に溶かし、これに蒸留水を加えて全量を 100 cc とし、その 10cc を電解びんに入れ、以下 i の場合に準じて定量する。

文 献

- 1) 石橋、藤永：ポーラログラフ分析法，P 381
- 2) 守永：ポーラログラフイー，**4**，21 (1956)
- 3) R. Pribil, Z. Roubal : Collection, **19**, 252 (1954)
- 4) R.L. Pecsok, R.S. Juvert : J.A.C.A., **75**, 1202 (1953)
- 5) 松本：ポーラログラフイー，**6**，66 (1958)
- 6) 松本：日本薬学会東海支部例会で（7月）発表（1958）
- 7) 杉山：ポーラログラフイー，**4**，72 (1956)
- 8) 松本：未発表
- 9) 松本，早川：未発表
- 10) 松本：未発表

おことわり

前号に R. Pribil 博士の訪日についておしらせし、その際委員会からも御講演を御願ひして快諾を得たことを会告し、その後藤永委員を通して分析化学会と連絡をとつて具体的計画を立案中でしたが、同博士には健康上の御都合から今秋御予定の国外旅行を中止され、事情が許せば来年に延期されたい御意向の由、同仁薬化研の上野博士及び藤永博士を通して御連絡がありました。徒つて Pribil 博士の訪日も今年は中止ということになつたわけで、大変残念ですが、近い将来御元気な Pribil 博士をお迎え出来る日をおまちしたいと存じます。以上おしらせいたします。

Collection of Czechoslovak Chemical Communications の新発足について。

上記学術雑誌は従来チェッコ語（もしくはスロバキヤ語）の学術雑誌 Chemiske listy に発表の原報を西欧語等に翻訳したものを掲載したものでしたが、来年度第24巻第1号から次のように変更することになつた由会告が出されました。

1. 原報は今後英、独もしくは露語で上記 Collection にのみ直接掲載する。
2. チェッコ語の雑誌 Chemicke listy には綜説 Collection に出たいくつかの原報をまとめたもの、実験室ノート、新刊紹介、一般的な会告等を掲載する。