

海水中の鉛の定量について (第1報)

高 木 利 治
生 重 哲 男

Determination of Lead in Sea Water [1]

Toshiharu Takagi
Tetsuo Ikushige

From the investigation of the determination of Pb by colorimetry, the following procedure has been established for sea and river water around Toyo Soda Mfg. Co., Ltd.

The sample solution is passed through cation exchange resin, Dowex A-1 (NH_4^+ form) column, then adsorbing Pb is eluted by 2N-nitric acid. The Pb in the effluent is extracted by dithizone- CCl_4 (solution), and the absorbance of the extract is measured photometrically at 525 $\text{m}\mu$, the light absorbancy of the extract is measured at 525 $\text{m}\mu$.

1 ま え が き

当社近辺の海水中の鉛の定量を試みた。海水中の微量鉛の分析法として選択吸着樹脂により濃縮分離した後、チチゾン-四塩化炭素抽出法により試験した。樹脂は Dowex A-I (NH_4^+ 型) を用いカラム法で $\text{PH} = 5.8$ にて交換吸着後 2NHNO_3 で溶離し、蒸発乾燥した後一定量の NHO_3 , NH_2OHHCl , クエン酸アンモン, KCN 溶液を加えてチチゾン鉛として抽出し四塩化炭素層を $0.03\text{ vol}\% \text{HNO}_3 25\text{ ml}$ にてしんとうして HNO_3 層に Pb をうつし再度四塩化炭素によりチチゾン鉛として抽出した色調を $525\text{ m}\mu$ にて光電分光光度計により比色した。定量結果は Fig. 5, Table 6, に示すような値を得た。

定量結果より考察できることは夜市川(湯野温泉下流)平野沖開作海に比較的多く Pb が存在する。温度測定(海面より2mの深さ)の結果場所による温度差は 1.4°C であった。

2 使用した試薬および器具

[1] 試 薬

- (1) 鉛標準溶液 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 試薬特級品を再結晶し 110°C で数時間乾燥後デシケーターに保存した。Pb として $100\ \gamma/\text{ml}$ 貯蔵液より希釈して使用した。
- (2) 四塩化炭素 試薬1級品を Sandell¹⁾ の方法により精製蒸留したもの。
- (3) チチゾン-四塩化炭素溶液 試薬特級品チチ

ンを Sandell の方法に従い精製した $100\text{ mg}/500\text{ ml}$ 四塩化炭素

- (4) 10% シアン化カリ溶液 試薬特級品 KCN $100\text{ gr}/\text{liter}$ 溶液をチチゾン四塩化炭素により重金属を除き、無色になるまで口過をくり返したもの。
- (5) 10% 塩酸ヒドロキシアミン溶液 試薬特級品 NH_2OHHCl $100\text{ gr}/\text{liter}$ 溶液をチチゾン-四塩化炭素抽出により重金属を除き口過したもの。
- (6) IMクエン酸アンモン溶液 試薬特級品クエン酸アンモン $243.23\text{ gr}/\text{liter}$ をチチゾン-四塩化炭素抽出により重金属を除き無色になるまで口過をくり返したもの。

[2] 器 具

- (1) 島津製QB50型光電分光光度計
- (2) 堀場製M-3型PHメーター
- (3) 島津製ペン記録式ポーラグラフ(主として交換容量、吸着量-PH曲線など mg オーダーのPb定量に使用)
- (4) マグネチックスターラー, イオン交換装置など

3 予 備 実 験

[1] イオン交換樹脂の最適PHと交換容量について

Dowex A-Iの交換基の特性についてFig. IはPの吸着容量とPHの関係を示すもので鉛標準溶液の一定量に理論値より一定過剰の樹脂を加えて吸着させた。最初にそのPHにおける緩衝液のみで樹脂を平衡に達せしめた後水切りしてさらに緩衝液 + Pb 標準溶液を一定量加え1時間バッチ法でかくはんした後口過

し口液の Pb をポーラログラフ法により測定した。PH調製は PH=1 は HCl+KCl イオン強度=0.15 PH=2.2 以上は HCl+KCl に NH₄OH+NH₄Cl を添加して希釈し使用した。イオン強度=0.1~0.15 吸着時間 1 hr, Dowex A-I は理論値より15%過剰に使用。

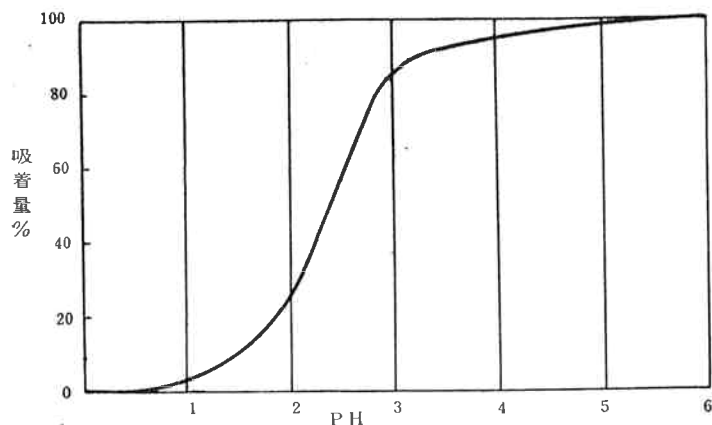


Fig. 1

〔2〕 PH = 5, 8 における Pb 吸着容量と NaCl 濃度との関係

NaCl 溶液に鉛溶液を加える場合 PH は約 6.3 で白沈を生ずる。故に完全吸着を示しかつ沈殿を生じない PH において吸着を行うため PH=5.8 において NaCl の濃度変化による Dowex A-I (NH₄⁺型) の吸着容量の変化を試験した。結果は Table 1, Fig. 2 に示す。

Table 1

No.	NaCl 濃度	波高 mm	感度 ^{tull} scale	吸着量
1	4,081N	74.9mm	5 μA	7.27 mg
2	2,040 "	87.4 "	10 "	16.97 "
3	1,020 "	132.2 "	10 "	25.67 "
4	0.510 "	82.3 "	20 "	32.09 "
5	0.255 "	95.0 "	20 "	36.89 "
6	0	103.3 "	20 "	40.12 "

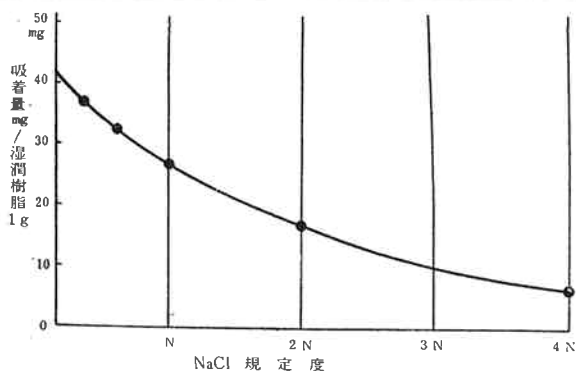


Fig. 2

湿润樹脂を同時に採取して水分および交換容量を測

定した。107°C に 3 hr 乾燥後減量を水分として秤量した結果水分=67.05%, なお交換容量=0.58mmoles/dry resin 1 g の結果を得た。NaCl の濃度が増加するにつれて Dowex A-1 の吸着容量が減少することについて²⁾ 海水中の Pb を吸着さず場合絶対多量の樹脂を用いて定量を行わなければならない。

〔3〕 人工海水について鉛の吸着実験

人工海水について Dowex A-1 を用いて Pb の吸着実験を行った。Dowex A-1 は NH₄⁺型を使用 (Na⁺型…NaOH 中の不純物をさけるため) した。なお人工海水の組成³⁾ は次のことであるが硝子容器使用のため NaF は添加しなかった。

NaCl	=23.477g/L	松永化	試薬 1 級
MgCl ₂	=4.981 "	和光純	" "
N ₂ S ₂ O ₄	=3.917 "	"	" "
CaCl ₂	=1.102 "	"	" "
KCl	=0.664 "	"	試薬特級
NaHCO ₃	=0.192 "	旭硝子	" "
KBr	=0.096 "	和光純	試薬 1 級
H ₃ BO ₃	=0.026 "	"	" 特級
SrCl ₂	=0.024 "	関東化	" 1 級
(NaF	=0.003)		

人工海水は Pb を添加し PH=2 にて 15 min. 加熱後 NH₄OH にて PH=5.8 に調製後 Dowex A-1 NH₄⁺ 型に吸着し 2NHNO₃ にて溶離後 γ オーダーのものはチチゾン-四塩化炭素抽出法により, また mg オーダーのものはポーラログラフ法により分析した結果は Table 2 のとおりである。

Table 2 No.1~3 より人工海水には約 4, 6 γ/L の Pb を含有する。No. 4~8 の分析値は 4.6 γ を差引いたものである。No. 9~18 はポーラログラフ法により分析した結果である。No. 19~20 は海水に Pb を添加後同様処理し溶離液を 1 L に希釈し 5 ml 採取後チチゾン法により定量した値である。人工海水および人工海水に Pb を添加したものについて Dowex A-1 吸着後 2NHNO₃ 溶離を行い濃縮後発光分光分析により定性試験⁴⁾ を行った結果を Table 3 に示す。

Table 3

No.	Fe	Ca	Si	Mg	Cu	Pb
(1)	+	卅	+	卅	+	
(2)	-	卅	+	卅	+	卅
(3)	-	卅	+	卅	+	卅

Table 3 (1)は人工海水 1 L を吸着させたときの空試験の結果である。(2)(3)は Pb 200 γ を人工海水 1 L

Table 2

No.	試料量	鉛添加量	樹脂量	最終PH	吸着速度	鉛検出量
1	人工海水 1 liter	0	25 g	5.8	0.9ml/min/cm ²	(4.6γ)
2	"	0	"	"	"	(4.6γ)
3	"	0	"	"	"	(4.7γ)
4	"	5γ	"	"	1.0	5.0γ
5	"	5γ	"	"	0.9	5.1"
6	"	5γ	"	"	1.0	5.0"
7	"	10γ	"	"	"	10.1"
8	"	10γ	"	"	0.9	10.1"
9	"	0.8mg	"	"	"	0.798mg
10	"	0.8mg	"	"	"	0.802 "
11	"	0.8mg	"	"	"	0.794 "
12	"	0.8mg	"	"	1.0	0.794 "
13	"	2.0mg	"	"	"	1.96 "
14	"	"	"	"	0.9	1.98 "
15	"	"	"	"	1.0	1.98 "
16	人工海水 10 liter	"	"	"	0.9	2.00 "
17	"	"	"	"	"	2.02 "
18	"	"	"	"	"	2.02 "
19	海水 10 liter	"	"	"	1.5	2.016 "
20	"	"	"	"	"	2.015 "

Table 4

No.	溶離量	Pb 溶離 %
1	0~20 ml	0 %
2	20~40 "	45.38 "
3	40~60 "	52.13 "
4	60~80 "	2.49 "
5	80~100 "	0
6	100~120 "	0

4 試料分析法および分析結果

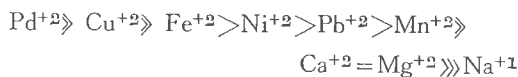
〔1〕試料の前処理

海水より直接チチゾン-四塩化炭素抽出はハロゲン、その他のため黄色の酸化生成物ができて定量できない。海面より2mの深さにおいて海水10Lを採取しHNO₃にてPH=2~2.2にし約15min煮沸して吸蔵ガスを追い出しCO₃根の分解、酸可溶分を溶解し、冷後NH₄OHにてPH=5.8に調製する。Dowex A-1は精製後NH₄⁺にして十分水洗したものを使用した。

Dowex A-1 選択吸着樹脂への吸着速度

は約0.9ml/min./cm²の速度で行った。Pbの完全吸着を行うためPbのみに対する吸着容量の1×10⁴~2×10⁴倍の樹脂を使用した。Table 5, (1)(2)は海水を処理後PH=5.8において吸着せしめた後溶離後濃縮して発光分光分析により定性試験した結果である。

に溶解しDowex A-1吸着後2NHNO₃により溶離後濃縮したものである。Dowex A-1の選択性⁵⁾については



といわれている。海水中に存在する微量のCuFeはもちろんであるがPbより選択性の低いCaMgも当然吸着される。

〔4〕溶離法について

NH₄⁺型Dowex-A-1にPbを吸着せしめた後2NHNO₃にて溶離した場合樹脂量に対する2NHNO₃使用量と溶離速度はFig. 3, Table 4のごとし。溶離速度は1.2 ml/min./2.54cm²

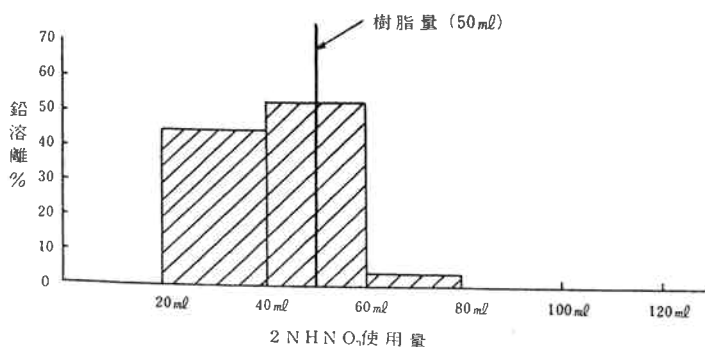


Fig. 3

Table 5

No.	Fe	Mg	Si	Ca	Al	Mn	Sn	Na
(1)	+	卍	+	卍	-	+	+	-
(2)	+	卍	+	卍	-	+	-	-
(3)	卍	卍	卍	卍	卍	+		+

Table 5 (3)は海水を酸性にして加熱後口過したものなかで西港(セメント港)中の酸不溶解分が他の海水(不溶解分ほとんどなし)に比較して多いのでその不溶解分を定性試験した結果で他の海水よりAl, Siが多い。吸着装置はFig. 4に示す装置を使用した。

〔2〕分析操作法

C点のスクリーコックで吸着速度を0.9~1.0 ml/min./cm²に加減した。吸着樹脂層は20倍量の蒸留水にて洗浄後2NHNO₃100mlにて溶離(溶離速度=1.2 ml/min./2.54cm²)した。溶離後は蒸発乾燥近くまで加熱しHNO₃1mlを加えて溶

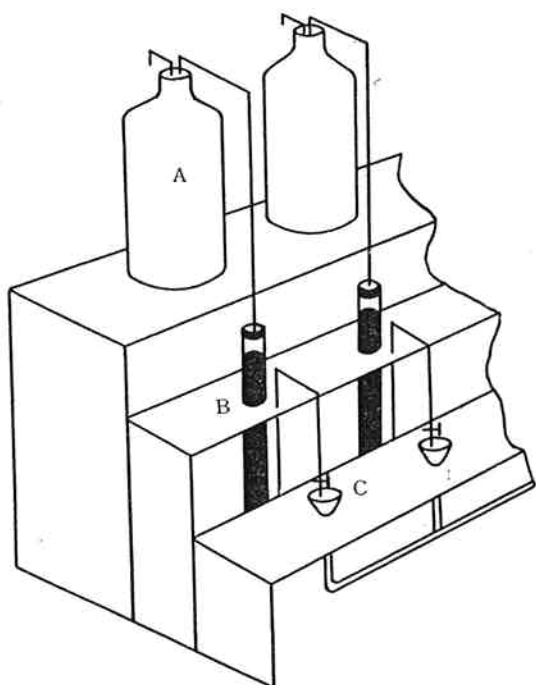


Fig. 4

- A 海水試料
- B Dowex A-1 選択吸着樹脂
- C スクリューコック

解し 50ml メスフラスコに移して標線に合わせた。その中より一定量採出し 10% NH_2OHHCl 1 ml を加えて加熱し冷後 1 M クエン酸アンモン, 10% KCN 2 ml ずつを加え過剰のチチゾン - NH_4OH 溶液 [チチゾン

溶液に等量の NH_4OH (1 : 4) を加えよくふり不純物は四塩化炭素層に抽出し水溶液を口過して使用) の等量ずつを加えて PH=10 に調製し精製四塩化炭素を加えて Pb を抽出し抽出物が無色になるまでくり返す。(普通 10 ml 四塩化炭素 2 回) Pb-チチゾネートを含む四塩化炭素層は別の分液漏斗により 10% KCN 溶液 1 滴蒸留水 10 ml を加えて洗浄する。分液後洗浄液にはチチゾン-四塩化炭素溶液 1 ml を加えて振り四塩化炭素層は先の四塩化炭素に合する。次に抽出した四塩化炭素層に 0.03 vol% HNO_3 25 ml を加え分液漏斗中で十分に振って Pb を転溶し静置して 2 層を分別する。 HNO_3 層に 10% NH_2OHHCl 1 ml, 1 M クエン酸アンモン, 10% KCN を 2 ml ずつ, およびチチゾン- NH_4OH 溶液を検量線と等量同時に加え PH=10 に調製して精製した四塩化炭素 10 ml を加えてよくふり分離後光電分光光度計により空試験対称に 525m μ で吸光度を測定する。空試験は 2 NHNO_3 100 ml を蒸発乾涸後 50 ml に希釈したものより同様操作したもので検量線も測定のたびに作成する。

〔3〕分析結果

以上の操作により当社近辺の海水河川水を分析した結果を Table 6, Fig. 5 に示す。Table 6, No. 5. の試料は夜市川尻で河川水と海水の混合する個所で Total-Cl 値低く鉛含有量も他の個所に比べて低い。

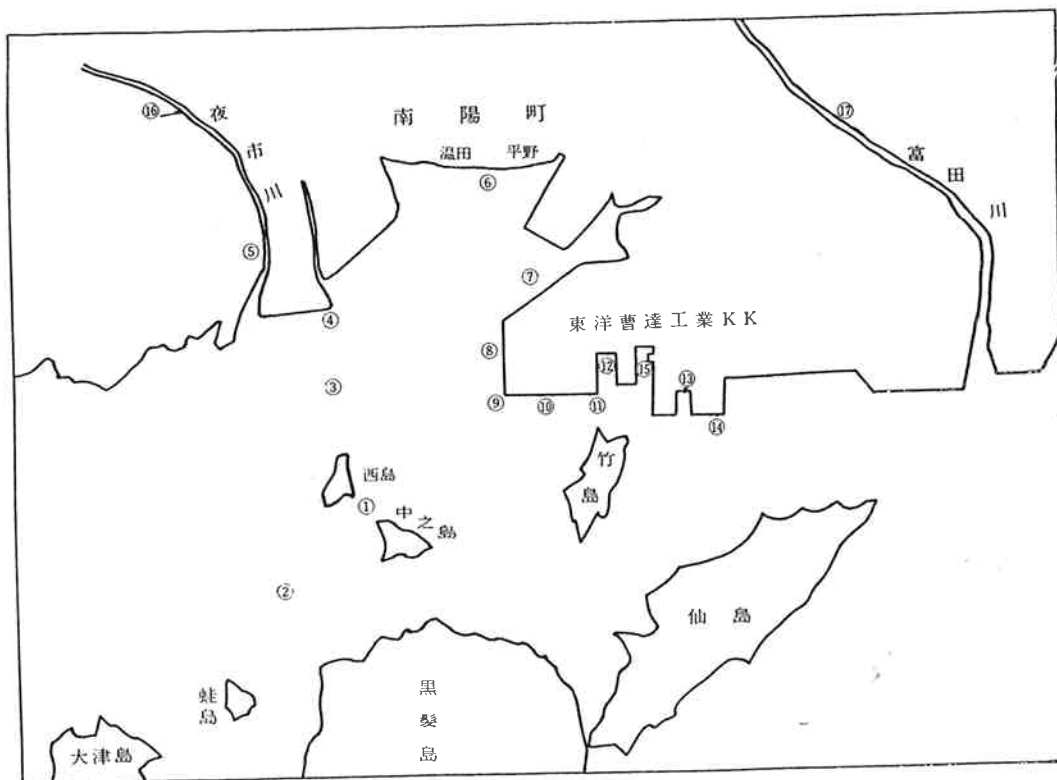


Fig. 5

Table 6

No.	PH	T-Cl g/L	鉛含有量 γ /L	備 考
1	8.31	17.88	1.22	西島と中之島の間
2	8.26	18.05	0.93	西島と蛙島の "
3	8.29	18.15	0.80	西島と福川の "
4	8.33	17.96	1.50	
5	8.24	14.59	0.60	夜市川尻
6	8.26	18.14	2.30	平野沖開作
7	8.33	18.11	2.00	
8	8.31	18.08	1.32	
9	8.31	18.11	0.91	
10	8.23	18.03	1.05	
11	8.26	18.03	0.80	
12	8.29	18.10	1.13	東曹西港(セメント港)
13	8.28	17.91	0.95	東曹東港
14	8.27	17.82	0.85	
15	8.18	18.19	0.87	東曹中央港
16	—	—	2.75	夜市川
17	—	—	1.80	富田川(川崎)

文 献

- 1) Sandell "Coloric Determination of traces of Metals. 2nd Ed. P. 107."
- 2) 分析化学 10, 126 (1961)
- 3) Harrey "The Chemistry and Fertility of sea waters P. 137"
- 4) 応用物理学会編 "分光分析" P. 126 (1955) 丸善
- 5) Dowex A-1 使用説明書
- 6) Analyst 78, 571 (1953)
- 7) 日化誌, 78, 1096~1100 (1957)
- 8) Anal. Chem. 32, 1814 (1960)
- 9) 化学実験学 第1部 第12巻 P. 448.
- 10) 科学圏 昭22.8 第2巻 第8号
- 11) 製塩および苦汁工業 福田範一 P. 19
- 12) Anal. Chem. 24, 1675 (1952)
- 13) 溶媒抽出法 田中元治 P. 204