

## 熊本大学学術リポジトリ

### Kumamoto University Repository System

Title	ポリテトラフルオロエチレンフィルムによる水溶液中の無電荷金属錯体の濃縮
Author(s)	実政, 勲; 牛嶋, 隆士; 林田, 禎子; 栃原, 拓夫; 石橋, 和也; 出口, 俊雄
Citation	分析化学, 42(8): 479-484
Issue date	1993-08-05
Type	Journal Article
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2298/10997">http://hdl.handle.net/2298/10997</a>
Right	社団法人日本分析化学会

## ポリテトラフルオロエチレンフィルムによる水溶液中の 無電荷金属錯体の濃縮

実政 勲<sup>®</sup>, 牛嶋 隆士, 林田 禎子,  
栃原 拓夫, 石橋 和也, 出口 俊雄<sup>\*</sup>

(1993年2月1日受理)

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製シールテープ (幅 1.3 cm, 厚み 0.1 mm, 長さ 20 cm) を浮かべた約 500 ml の試料水溶液中にクロロホルム蒸気を 30 分間通気・循環し, その後, ピンセットでテープを取り出し, 有機溶媒に浸してテープに捕そくされている溶質を溶離した。溶質として, 水銀 (II), 鉛 (II), 銀 (I) 及びカドミウム (II) のジチゾン錯体並びにコバルト (II), ニッケル (II), カドミウム (II) 及び亜鉛 (II) の PAN {1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール} 錯体を用いたところ, 良好な捕そく率が得られた。本法は単色法によるジチゾン錯体の定量にも適用できる。カドミウム (II)-PAN 錯体ではクロロホルムの代わりにベンゼン蒸気を, 又, 亜鉛 (II)-PAN 錯体ではクロロホルム蒸気を 1 時間通気・循環した。

### 1 緒 言

疎水性溶質を含む試料水溶液にポリテトラフルオロエチレン (テフロン, 以下 PTFE と略記) 製テープを浮かべ, その中にクロロホルム蒸気を通気・循環すると, 溶質がテープ表面並びに容器壁に捕そくされることを既報で述べた<sup>1)</sup>。溶質として 2 種類の無電荷金属錯体と 3 種類の多環芳香族炭化水素を用いた。無電荷金属錯体でも鉄 (III)-8-キノリノール (オキシシ) の捕そく率は高いが, ニッケル (II)-ジメチルグリオキシシのそれは低かった。両者の捕そく率の違いは, 錯体のクロロホルム-水間の分配係数の大小 (前者は  $1 \times 10^5$ , 後者は  $4 \times 10^2$ ) に関係しているものと考えられる。

本研究では, クロロホルム-水間の分配係数の大きなジフェニルチオカルバゾン (ジチゾン) 及び 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール (PAN) の金属錯体を対象とした。これらの金属錯体の水相から有機相への溶媒抽出法は既に確立されているので, PTFE テープによる捕そく率を従来の抽出法と比較するのに都合がよい。

分配係数の大きな溶質は容器壁よりもテープのほうに選択的に捕そくされることが期待される。テープによる捕そく率が高ければ, テープのみを取り出して少量の有機溶媒に浸して溶質を溶離することによって, 操作が簡

便化でき, しかも, 濃縮率を大きくすることができる。

近年, 溶媒抽出剤としてのクロロホルムの使用が制限される方向にあり, それに代わる適当な溶媒が模索されている。その一方で溶媒を用いない溶質の濃縮法の開発が行われている。例えば, 水溶液中の微量アルミニウムイオンを無電荷複合体として透明なフィルム上に吸着・濃縮し, 色を比べる手法が Kaneko らによって開発された<sup>2)</sup>。著者らの方法では有機溶媒を使用しなければならないが, その量は通常の溶媒抽出に比べて極めてわずかでよいので, 作業環境に与える影響は小さい。又, 本報では最終的な定量法として吸光光度法を使ったが, 著者らの方法は他のいろいろな機器分析法のための前濃縮法としても利用できるであろう。

### 2 実 験

#### 2・1 試 薬

水は脱イオン水を蒸留して用いた。

鉛, 銀, コバルト, カドミウム標準溶液: 和光純薬工業製標準液 (1000 ppm) を適宜希釈して用いた。

水銀, ニッケル, 亜鉛標準溶液: 和光純薬工業製試薬特級の酸化水銀 (II) (赤色), 硫酸亜鉛七水和物, 硫酸ニッケル六水和物から, それぞれ 1000 ppm 標準溶液を調製し, 適宜希釈して用いた。

和光純薬工業製試薬特級ジチゾン及びドータイト PAN は市販品をそのまま用いた (ジチゾン・クロロホ

\* 熊本大学理学部化学科: 860 熊本県熊本市黒髪 2-39-1

ルム溶液は亜硫酸水で覆い、褐色瓶中に保存した)。

## 2.2 濃縮装置と実験操作

既報<sup>1)</sup>に記した濃縮装置と PTFE 製テープを用いた。試料水溶液 (2.3 で述べる) を筒型分液漏斗 (容量 600 ml) に入れ、そこに長さ 20 cm の PTFE 製テープ (シールテープ、幅 1.3 cm、厚さ 0.1 mm) を浮かべ、クロロホルム蒸気を 30 分間通気・循環させる。テープをピンセットで取り出し、一定量のクロロホルムを入れた試験管に入れ、テープに捕そくされている溶質を溶離する。更に、無水硫酸ナトリウムを加えて脱水した後、光路長 10 mm のセルを用いて吸光度を測定した。カドミウム-PAN 錯体ではクロロホルムの代わりにベンゼン蒸気を通気し、ベンゼンで溶離した。亜鉛-PAN 錯体ではクロロホルム蒸気を 1 時間通気・循環した。

## 2.3 試料水溶液の調製並びに実験条件

一定量の被抽出液に、一定量の錯化剤溶液 (ジチゾン・クロロホルム溶液あるいは PAN・アルコール溶液) を加えて、それぞれ、ジチゾン錯体あるいは PAN 錯体の試料水溶液を調製した。対照実験として従来の溶媒抽出法を文献<sup>3)</sup>に記載されている実験条件を参考にして実施した。文献で設定されている被抽出液量は数 10 ml 程度であるが、本法では 400~500 ml とした。ただし、テープに捕そくされている溶質を溶離する有機溶媒の液量 (本法では 5 ml で十分である) は、従来の溶媒抽出法で用いられている有機溶媒の液量と同じにした。有機溶媒の液量を等しくすれば、テープへの捕そく率を対照実験の吸光度測定値から直接決定するのに便利である (ジチゾン・クロロホルム溶液を単にジチゾン溶液、クロロホルムを  $\text{CHCl}_3$  と記す)。

**2.3.1 水銀-ジチゾン錯体 (混色法, 測定波長 603 nm)**  $\text{Hg}^{2+}$  0, 0.5, 1.0, 1.5  $\mu\text{g}$  を含む 0.5 M 硫酸溶液を被抽出液とした。

本法: 被抽出液 500 ml に 6 M 酢酸 10 ml, 0.01% ジチゾン溶液 0.5 ml を溶かした。

溶媒抽出法: 被抽出液 20 ml に 6 M 酢酸 2 ml, 0.001% ジチゾン溶液 5 ml を加え、抽出した後、 $\text{CHCl}_3$  5 ml で再抽出し、 $\text{CHCl}_3$  で 10 ml とした。

**2.3.2 水銀-ジチゾン錯体 (単色法, 測定波長 487 nm)**  $\text{Hg}^{2+}$  0.5, 1.0, 1.5  $\mu\text{g}$  を含む中性の溶液を被抽出液とした。

本法: 被抽出液 400 ml に 0.01 M EDTA 溶液 2 ml, 20% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 1 ml, (1+2) 酢酸 4 ml を加え、(1+1) アンモニア水で pH 4.8~5.5 に調整

し、0.01% ジチゾン溶液 1 ml を溶かした。 $\text{CHCl}_3$  蒸気を 30 分間通気後、テープをアンモニア洗浄液 (0.15 M アンモニア水 100 ml に対して 0.01 M EDTA 5 ml を加えて調製) 500 ml の入った別の分液漏斗に移し、再び  $\text{CHCl}_3$  蒸気を 30 分間通気した。

溶媒抽出法: 被抽出液 50 ml に本法と同じ濃度の EDTA (1 ml), 塩酸ヒドロキシルアミン (0.5 ml) 及び酢酸 (2 ml) を加え、アンモニア水で pH 4.8~5.5 に調整し、0.001% ジチゾン溶液 10 ml で 1 回抽出し、アンモニア洗浄液 10 ml で洗浄水が無色になるまで洗浄した。

**2.3.3 鉛-ジチゾン錯体 (混色法, 測定波長 520 nm)**  $\text{Pb}^{2+}$  25, 50, 75, 100  $\mu\text{g}$  を含む 0.15 M 硝酸溶液 25 ml にアンモニア性亜硫酸ナトリウム・シアン化カリウム溶液 {アンモニア水 375 ml, 亜硫酸ナトリウム溶液 (1%) 150 ml, シアン化カリウム溶液 (10%) 30 ml を混合し水で 1000 ml に希釈} 75 ml を加えて被抽出液を調製した。

本法: 被抽出液を水で 500 ml に希釈後、0.1% ジチゾン溶液 2 ml を溶かした。

溶媒抽出法: 被抽出液 100 ml に 0.1% ジチゾン溶液 2 ml を加え、 $\text{CHCl}_3$  5 ml で 3 回抽出後、 $\text{CHCl}_3$  で 20 ml とした。

**2.3.4 銀-ジチゾン錯体 (混色法, 測定波長 603 nm)**  $\text{Ag}^+$  0, 10, 20, 30, 40  $\mu\text{g}$  を含む 0.25 M 硫酸溶液を被抽出液とした。

本法: 被抽出液 500 ml に 0.01% ジチゾン溶液 1 ml を溶かした。

溶媒抽出法: 被抽出液 25 ml に 0.01% ジチゾン溶液 1 ml を加え、 $\text{CHCl}_3$  3 ml で 3 回抽出後、 $\text{CHCl}_3$  で 10 ml とした。

**2.3.5 銀-ジチゾン錯体 (単色法, 測定波長 463 nm)**  $\text{Ag}^+$  10, 20, 30  $\mu\text{g}$  を含む 0.25 M 硫酸溶液を被抽出液とした。

本法: 被抽出液 500 ml に 0.01% ジチゾン溶液 1 ml を溶かした。 $\text{CHCl}_3$  蒸気を 30 分間通気後、テープを取り出し、(1+499) アンモニア水 500 ml の入った別の筒型分液漏斗に移し、再び  $\text{CHCl}_3$  蒸気を 30 分間通気した。

溶媒抽出法: 被抽出液 25 ml を本法と同じ濃度のジチゾン溶液 (1~2 ml) と振り、 $\text{CHCl}_3$  相の緑色が変わらなくなるまで新たなジチゾン溶液で抽出を繰り返す。すべての  $\text{CHCl}_3$  抽出液を合わせ、(1+10) アンモニア水 10 ml ずつを用い、水相が無色になるまで洗浄を繰り返した後、 $\text{CHCl}_3$  で 10 ml とした。

**2・3・6 カドミウム-ジチゾン錯体 (単色法, 測定波長 520 nm)**  $\text{Cd}^{2+}$  2.5, 5.0, 7.5, 10  $\mu\text{g}$  を含む 0.1 M 塩酸溶液を被抽出液とした。

本法: 被抽出液 400 ml に 40% 水酸化ナトリウム溶液 80 ml を加え, 500 ml に水で希釈した後, 0.1% ジチゾン溶液 1 ml を溶かした。

溶媒抽出法: 被抽出液 10 ml に本法と同じ濃度の水酸化ナトリウム (5 ml) とジチゾン (1 ml) 溶液を加え,  $\text{CHCl}_3$  3 ml で 3 回抽出し,  $\text{CHCl}_3$  で 10 ml とした。

**2・3・7 コバルト-PAN 錯体 (測定波長 640 nm)**  $\text{Co}^{2+}$  2.5, 5.0, 7.5, 10  $\mu\text{g}$  を含む 0.5 M 塩酸溶液を被抽出液とした。

本法: 被抽出液 400 ml に 50% 酢酸アンモニウム溶液 5 ml, 飽和過ヨウ素酸カリウム溶液 0.25 ml, pH 4.5 で 0.1% PAN・エタノール溶液 0.5 ml を加えた。

溶媒抽出法: 被抽出液 10 ml を用い, 上述の操作後,  $\text{CHCl}_3$  5 ml で 1 回抽出した。

**2・3・8 ニッケル-PAN 錯体 (測定波長 570 nm)**  $\text{Ni}^{2+}$  2.5, 5.0, 7.5, 10  $\mu\text{g}$  を含む中性の溶液を被抽出液とした。

本法: 被抽出液 10 ml に酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 (0.2 M 酢酸ナトリウム溶液に酢酸を加え pH 4 としたもの) 5 ml と 0.2% PAN・エタノール溶液 0.5 ml を加え, 水浴上で 5 分間加熱後 500 ml に希釈した。

溶媒抽出法: 被抽出液 10 ml を用い, 上述の操作後, 希釈せずに,  $\text{CHCl}_3$  5 ml で 2 回抽出し,  $\text{CHCl}_3$  で 10 ml とした。

**2・3・9 カドミウム-PAN 錯体 (ベンゼン抽出, 測定波長 555 nm)**  $\text{Cd}^{2+}$  5, 10, 20, 30  $\mu\text{g}$  を含む 0.1 M 塩酸溶液を被抽出液とした。

本法: 被抽出液 400 ml に 10% 酢酸ナトリウム溶液 10 ml, 0.1% PAN・メタノール溶液 0.5 ml を加え, 水酸化ナトリウムで pH 9.5 に調整した。

溶媒抽出法: 被抽出液 50 ml を用い, 上述の操作後, ベンゼン 20 ml で 1 回抽出した。

**2・3・10 亜鉛-PAN 錯体 (測定波長 556 nm)**  $\text{Zn}^{2+}$  10, 20, 30, 40  $\mu\text{g}$  を含む中性の溶液を被抽出液とした。

本法: 被抽出液 500 ml にマレイン酸緩衝溶液 (1 M マレイン酸水溶液を 50% NaOH で中和した後, 0.1% ジチゾン溶液で不純物を抽出・除去し, 水を加えてマレイン酸として 0.5 M としたもの) 10 ml を加え, 0.25% PAN・エタノール溶液 0.4 ml を 0.1 ml ずつ分けて加え, 加えるたびに振り混ぜた。

溶媒抽出法: 被抽出液 10 ml に緩衝溶液 5 ml, PAN

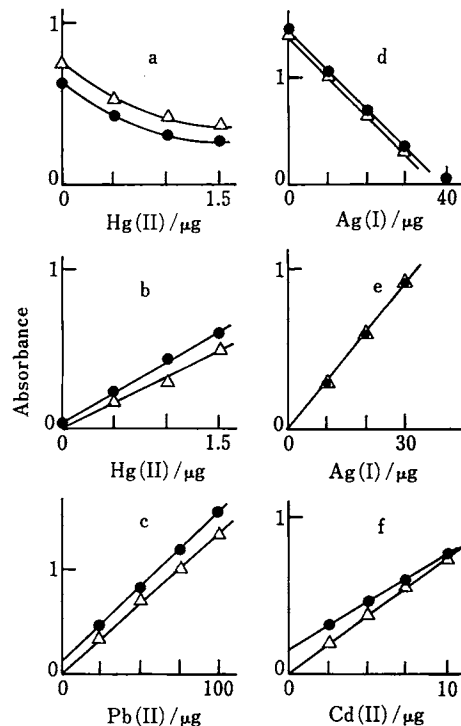
溶液を上述のように加え,  $\text{CHCl}_3$  10 ml で 2 回抽出し, 抽出液にエタノール 10 ml を添加した後  $\text{CHCl}_3$  で 50 ml とした。

### 3 実験結果と考察

#### 3・1 PTFE テープによるジチゾン錯体の捕そく

クロロホルムは 25°C で 100 ml の水に 0.55 ml 溶けるので, 400~500 ml 程度の被抽出液に対して, 1~2 ml のジチゾン・クロロホルム溶液を用いるのが適当である。クロロホルム中のジチゾン濃度は, 被抽出液が酸性の場合は低く, アルカリ性の場合はそれよりも一けた高く設定した。クロロホルム蒸気の通気・循環時間は, 60 分以上通気しても, 捕そく率の著しい向上が認められなかったので, 30 分に設定した。

本研究で対象とした金属-ジチゾン錯体の検量線を本法と溶媒抽出法の両方について Fig. 1 に示す。



**Fig. 1** Calibration curves for metal-dithizone complexes

a: Hg(mixed color); b: Hg(mono-color); c: Pb(mixed color); d: Ag(mixed color); e: Ag(mono-color); f: Cd(mixed color);  $\triangle$ : present method;  $\bullet$ : solvent extraction method

ジチゾンによる溶媒抽出法には混色法と単色法があるが、通常、操作の簡単な混色法が使用される。混色法において、金属錯体の極大吸収波長でのジチゾンのモル吸光係数が小さい場合は遊離のジチゾンの吸光度を切片とする検量線が得られる。しかし、アルカリ性溶液ではジチゾン自身あまり抽出されないで、切片は原点に近く (Fig. 1c, f)。一方、酸性溶液からはジチゾン自身よく抽出されるので、ジチゾンの極大吸収波長で測定する方法が採用される。この場合、存在する金属イオン濃度が増加すると遊離のジチゾンの吸光度が減少するので、検量線は負の傾きとなる (Fig. 1a, d)。

単色法では、酸性溶液から金属錯体を抽出した有機相をアルカリ溶液と振り混ぜ、遊離のジチゾンを除去してから、金属錯体のみを測定する。水銀及び銀は単色法が都合よく適用される代表的な例であるが、過剰のジチゾンを除く操作が煩雑である。本法は、単色法にも都合よく適用でき (Fig. 1b, e)。しかも、操作は溶媒抽出法に比べて簡単である。

溶媒抽出法による錯体の抽出率を基準値 (100%) とし、から試験値の補正をして、テープによる錯体の捕そく率を求めた。結果を Table 1 に示す。混色法による鉛、単色法による水銀、銀及びカドミウムのテープへの捕そく率は良好である。カドミウム錯体の捕そく率が 100% を超えるのは、溶媒抽出法によるこの錯体の抽出

率が、3 回抽出にもかかわらず、100% に達しないためであろう。有機相を強アルカリ性溶液と長時間、接触させると、カドミウムのジチゾン錯体が分解し、抽出率が低下する<sup>3)</sup>。

酸性条件下での混色法では、錯体のテープ捕そく率は求められないが、遊離のジチゾンのテープによる捕そく状況を知ることができる。検量線 (Fig. 1a, d) から、本法による遊離のジチゾンの吸光度は、従来の溶媒抽出法で 2 回抽出したときの吸光度より高く、3 回抽出したものに匹敵することが分かる。被抽出液量は溶媒抽出法に比べて本法のほうが 20-25 倍多いことを考慮すると、遊離のジチゾンが酸性条件下で極めて効果的にテープに捕そくされることが分かる。ちなみに、既知濃度のジチゾン・クロロホルム溶液の吸光度を基準にして、遊離のジチゾンの回収率を測定したところ、99% であった (500 ml の酸性溶液にクロロホルム蒸気を 30 分間通気したときの 20 cm 長のテープからの回収率)。一方、アルカリ性溶液からは、検量線 (Fig. 1b, c, e, f) が原点を通ることから判断して、遊離のジチゾンはテープに全く捕そくされないことが分かる。

ジチゾンによる通常の溶媒抽出法では、有機相の液量に対して被抽出液量の割合は小さい。本法では、400-500 ml の被抽出液を用いることができ、しかも、テープに捕そくされた溶質を溶離する有機溶媒の液量を 5 ml 程度に減らすことも比較的容易であるから、濃縮率は従来の溶媒抽出法に比べて飛躍的に大きくすることができる。ジチゾンは比較的酸化されやすいので、有機溶媒蒸気を通気・循環している間に、酸化が起きる可能性がある。そこで、有機溶媒蒸気を通気する前と後でジチゾンを水相からクロロホルムで抽出し、その吸収スペクトルを測定した。吸収スペクトルに変化が認められなかったため、本実験条件下ではジチゾンの酸化は起きていないと思われる。

### 3・2 PTFE テープによる PAN 錯体の捕そく

本法及び溶媒抽出法による PAN 錯体の検量線を Fig. 2 に示す。コバルト、ニッケル、亜鉛錯体の本法による検量線は原点を通る。カドミウム錯体の場合、有機溶媒としてベンゼンを用いているが、溶媒抽出法ではクロロホルムにも抽出される。本法ではクロロホルム蒸気を用いたときにはテープにほとんど捕そくされなかった。この錯体のクロロホルム-水間の分配係数がベンゼン-水間のそれに比べて小さいからであろう。

テープによる錯体の捕そく率をジチゾン錯体の場合と同様にして求めた。結果を Table 1 に示す。亜鉛錯体

Table 1 Recoveries of metal dithizone and PAN complexes by PTFE film from 400 to 500 ml aq. solutions after circulation of chloroform vapor for 30 min<sup>a)</sup>

Metal complex	Recovery <sup>b)</sup> , %
Dithizone complex	
Hg(II), mono-color	85
Pb(II), mixed color	89
Ag(I), mono-color	100
Cd(II), mixed color	120
PAN complex	
Co(II)	80
Ni(II)	85
Cd(II)	104 <sup>c)</sup>
Zn(II)	92 <sup>d)</sup>

a) the PTFE film used was 20 cm long, 1.3 cm wide, and 0.1 mm thick. b) the recovery by PTFE film was estimated by assuming that the recovery of the metal complex by solvent extraction was 100%. c) benzene vapor was circulated in the place of chloroform. d) chloroform vapor was circulated for 1 h.

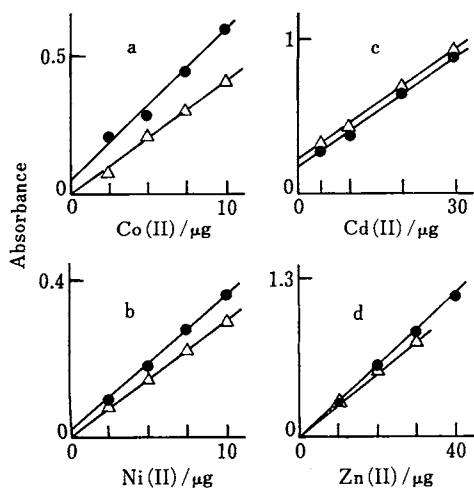


Fig. 2 Calibration curves for metal-PAN complexes

a: Co; b: Ni; c: Cd; d: Zn;  $\Delta$ ,  $\bullet$ : see Fig. 1

の場合, 30 分間の通気では 60% 程度の回収率しか得られなかった. PAN・アルコール溶液を被抽出液に加えると, PAN の微粒子が析出するが, 錯体のテープへの捕そくはそれによって影響を受けない.

### 3.3 本濃縮法の機構と特徴

本濃縮法の機構は通常の溶媒抽出法と本質的に同じものと考えている. 水溶液は常に補給されているクロロホルムによって飽和され, 疎水性の PTFE テープはその表面がクロロホルムの薄い液層で皮膜される. 溶質はこの相と水相との間で分配される. 有機皮膜層の体積が極めて小さいため, テープによる溶質の捕そく率は有機相-水相間の分配係数の大小を敏感に反映すると考えられる.

本実験で対象とした金属錯体のテープからの回収率が高いのは, これらの錯体の分配係数が大きいためである. なお, 鉛-ジチゾン錯体のクロロホルム-水間の分配係数は, それぞれの相におけるこの錯体の溶解度か

ら<sup>4)</sup>,  $1.4 \times 10^5$  と見積もられる. 又, 遊離のジチゾンのクロロホルム-水間の分配係数は  $8 \times 10^5$  と報告されている<sup>4)</sup>.

クロロホルム蒸気の代わりに空気のみを通気・循環しても, 本研究で対象とした金属錯体をテープに捕そくできなかった. これから, 溶質はテープ表面に単に吸着しているのではないと考えられる. ジチゾン錯体の溶媒抽出では四塩化炭素を有機相に用いることが多いので, 試料水溶液中に四塩化炭素蒸気を通気・循環したが, ジチゾン錯体はテープに捕そくされなかった. PTFE の表面がある程度の厚みで有機溶媒によって被膜されるためには, 有機溶媒と PTFE との馴染みやすき, あるいは有機溶媒の水溶解度 (四塩化炭素の水溶解度はクロロホルムに比べけた小さい) が関係しているものと思われる.

本法では, 有機溶媒蒸気を通気・循環に 30 分程度を要するが, 通常の溶媒抽出では不可欠な相分離のための静置過程を必要としない. 従って, 濃縮に要する時間は従来の溶媒抽出法と同程度である. 閉じられた系内で蒸気としてのクロロホルムを循環する本法は, 試料水溶液中に液体としてのクロロホルムを共存させる従来の溶媒抽出法に比べて, クロロホルム使用量を格段に減少させることができる; テープに捕そくされた溶質を溶離するのにクロロホルムを用いる必要はなく, 適当な有機溶媒 (例えば, シクロヘキサン) を用いることができる.

本研究では容器壁からの錯体の回収については調べていない. テープによる錯体捕そく率の相対標準偏差は既報<sup>1)</sup>とほぼ同じ 6% であった.

## 文 献

- 1) 実政 勲, 栃原拓夫, 出口俊雄: 分析化学, **39**, 239 (1990).
- 2) E. Kaneko, H. Tanno, T. Yotsuyanagi: *Mikrochim. Acta*, **1988**, 333.
- 3) 平野四蔵編: “無機応用比色分析”, (1973), (共立出版).
- 4) E. B. Sandell, H. Onishi: “*Photometric Determination of Traces of Metals, General Aspects*”, (1978), (John Wiley & Sons Inc., New York).

☆

**Concentration of metal ions in water as electrically neutral complexes on a polytetrafluoroethylene film.** Isao SANEMASA, Takashi USHIZIMA, Teiko HAYASHIDA, Takuo TOCHIHARA, Kazunari ISHIBASHI and Toshio DEGUCHI (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Kumamoto-shi, Kumamoto 860)

A PTFE-seal-tape of 20 cm long, 1.3 cm wide and 0.1 mm thick was placed on the surface of an aq. solution of 400 to 500 ml. Chloroform vapor was introduced into the solution and circulated in a closed system for 30 min. Then, the film was picked up and the solute held on it was eluted with  $\text{CHCl}_3$ . As solutes,  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Ag(I)}$  and  $\text{Cd(II)}$ -dithizonates and  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  and  $\text{Zn(II)}$ -PAN complexes were used (dithizone: diphenylthiocarbazone; PAN: 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol). For  $\text{Cd(II)}$ -PAN benzene vapor was circulated, and for  $\text{Zn(II)}$ -PAN,  $\text{CHCl}_3$  vapor was circulated for 1 h. Recoveries of metal dithizonates and PAN complexes were more than 80%. In an acidic solution, free dithizone is collected almost completely by the PTFE film, but can be removed from the film while keeping metal dithizonates on the film by circulating  $\text{CHCl}_3$  vapor in an alkaline solution. When air or carbon tetrachloride vapor was circulated, metal complexes were not collected by the PTFE film. The PTFE film surface is assumed to be covered with a thin layer of liquid  $\text{CHCl}_3$  upon circulating  $\text{CHCl}_3$  vapor in aq. solution. The present method is applicable to solutes with a large chloroform/water partition constant.

(Received February 1, 1993)

***Keyword phrases***

concentration of metal complexes on polytetrafluoroethylene film; metal-diphenylthiocarbazone complexes; metal-1-(2-pyridylazo)-2-naphthol complexes; chloroform/water partition.

---