

# 原子吸光分析法による海水中の微量重金属の同時定量 (第 1 報)

戸 村 吉 治  
本 村 昭 治  
矢 田 公 彦

## Simultaneous Microdetermination of Heavy Metals in Sea Water by Atomic Absorption Spectrophotometry [I]

Yoshiji Tomura  
Shoji Motomura  
Kimihiko Yada

A method was proposed for the simultaneous determination of trace amounts of heavy metals (Pb, Cd, Zn, Mn) in sea water. The heavy metals in a solution (pH 8.0–9.5) were extracted into carbon tetrachloride as dithizonates, from which they were stripped into 0.1N HCl. The stripping solution was subjected to atomic absorption measurement.

Here, the method for lead determination is presented as the first report. Hitachi Atomic Absorption Spectrophotometer 207 was used. The spectrum line employed was 2833A°. The calibration curve from 0.025 ppm to 0.125 ppm in 30% NaCl solution was almost straight and the sensitivity was 0.004 ppm. (minimum working concentration) The recovery of the added lead in real sea water was satisfactory for practical purposes. The results obtained agreed well with those other method already presented.

### 1. ま え が き

工場廃水中には重金属が少なからず存在し、これらが直接前面海域に放出されることを防止しなければならない。いわゆる海域の水質保全の立場から廃水処理の計画あるいは、海域汚染調査にとっても、廃水あるいは海水中の重金属の定量には増々高感度で、信頼性、迅速性に優れた方法が要求された。

従来重金属の定量には、一般にジチゾンの金属キレート化合物の安定度が著るしく大きく、きわめて稀薄な溶液からの金属の抽出が可能であることから、これを目的金属の微量存在状態からの捕集と濃縮の手段とし、主として比色分析法と組合わせた方法が使われてきた。しかし比色分析法はそのキレート剤があまりにも多くの金属と結びつき、それらの着色が金属一つ一つに対して特異的でないために、特定の波長で吸光度を測定しても、分

光的干渉があるため、目的の金属を他の金属から完全に分離する必要があり、抽出時の pH 調節、マスク剤の使用、back washing などの面倒で注意を用するテクニックを必要とした。したがって最近では選択性の良い、原子吸光分析法、発光分析法、ポーラログラフ法、放射化分析法との組合わせによる方法が多く報告されている。そのうちでも発光分析法と放射化分析法は感度の点で劣り、ポーラログラフ法は有機物の分解除去や電解液の調製を用する等の欠点があった。

これに対して原子吸光分析法は、最近の機器の発達と同時にその原理から、一般に金属に対する感度および選択性は他の分析法に比べて高く、未知の多種金属溶解液からある種の金属を直接同時定量するにおいてきわめて優れた信頼性と迅速性を備えている。したがってこの分析法とジチゾン金属キレートの優れた抽出性とを組合せることによって効果的な分析方法を得る可能性が十分

にあった。

重金属のうちで鉛、カドミウム、亜鉛、マンガン等がアルカリ性溶液からジチゾンキレート化合物として同時に抽出されることが知られているところから、海水、廃水等の多種金属溶解溶液を対象に、それらを同時定量する目的で実験を進めた。

今回はその一報として鉛について検討し、その結果が良好なので報告する。

2. 装置および試薬

[1] 装置

原子吸光装置：HITACHI 207 Atomic Absorption Spectrophotometer

中空陰極ランプ：HITACHI HLA-3 lead

バーナー：HITACHI Standard Burner

[2] 試薬

鉛標準溶液：硝酸鉛（試薬特級）を用いて pb として 100 μg/ml の標準液を調製し、これを原液とし、必要に応じ各濃度の標準溶液を調製した。

ジチゾン四塩化炭素溶液：ジチゾン約100mgを四塩化炭素に溶かし、アンモニア水（2%）および塩酸（1+10）で交互に数回洗浄精製し、最後に酸性状態で四塩化炭素500mlに抽出したものを原液とし、この原液を四塩化炭素で約5倍に薄すめた。

塩酸溶液（0.1N）：試薬特級塩酸（sp. gr. 1.18）を純水で約15倍に薄すめた。

アンモニア水（1+10）：試薬特級アンモニア水（28%）1容に対して純水10容の割合で混合した。

その他、この実験に使用した試薬はすべて特級品である。

3. 実験

[1] 測定条件の設定

(1) 分析線

鉛の測定に使用できる分析線は 2170, 2833 Å があるが、スペクトル線の吸光度の点では前者が約2倍高いという報告があったが、本装置では S/N と共に後者が良好なので2833 Åを用いた。

(2) 中空陰極ランプの作動電流およびスリット幅

Fig. 1 に示したようにランプ電流は 8 mA で最大の吸光度を示し、電流値の増加に伴ない吸光度は徐々に低下する傾向を示した。しかし電流値は 8 mA 以下になるとノイズが大きくなり、極微量の定量には不都合なので 9 mA とした。

分光器のスリット幅は0.18mm（固定）とした。

(3) ガス流量とバーナー高さ

空気とアセチレンの流量の比率を変化させてその感度を比べた結果、Fig. 2 に示した通り、アセチレンの比率を増す程感度は上昇した。実際に使用する空気流量は 14 l/min, アセチレン流量は 3.0 l/min. とした。

バーナーの高さは、光軸がバーナーの先端より約 5 m

Table 1 Optimun conditions for determination of lead

wave length	2833 Å
lamp current	9 mA
slite width	0.18 mm
pressure and flow-rate of acetylene	0.5kg/cm <sup>2</sup> 3.0l/min.
pressure and flow-rate of air	2.8kg/cm <sup>2</sup> 14l/min.
height of light beam above burner	5 mm

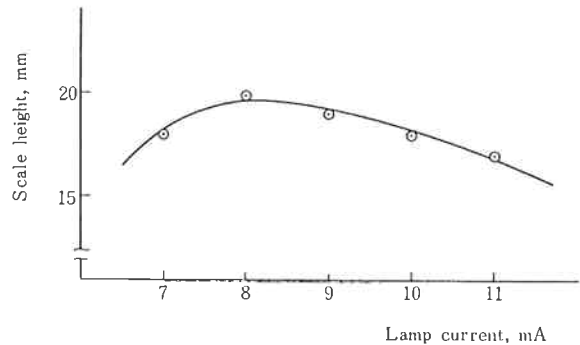


Fig. 1 Effect of lamp current for lead Pb 2 PPM

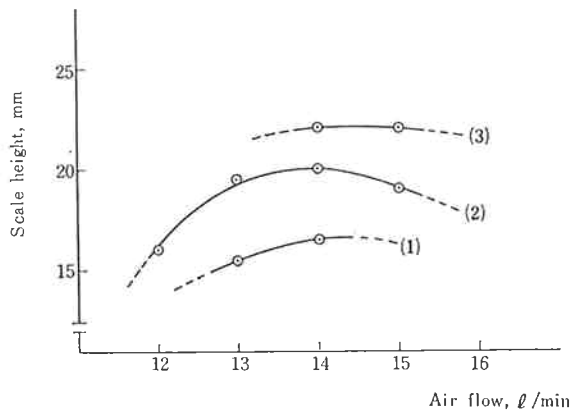


Fig. 2 Effect of flow rate of Air and Acetylene Pb 2 PPM  
Flow rate of Acetylene (1) 2.5 (2) 3.0 (3) 3.5 l/min

mの位置にすると最も高い吸光度を示した。

以上のことから本報で使用した測定条件をTable 1に示した。

〔2〕酸および共存元素、混入有機物質の影響

鉛 2ppM を含む水溶液の塩酸濃度の原子吸光感度への影響を調べた結果、Fig. 3 に示したように、塩酸濃度が低いところと高いところとで吸光度の低下が認められたが、0.01から0.5Nの範囲では吸光度は一定であった。

さらに鉛 2ppM を含む水溶液にカドミウム、亜鉛、クロム、マンガン、および鉄を各々別々に 0 から 50ppM 含ませた溶液について吸光度変化を調べた結果 Fig. 4 に示した通り、水溶液ではこれらの元素の共存によって一様に吸光度は上昇した。しかしこれらの溶液を0.1Nの塩酸酸性にしたところ、吸光度は一定となり、共存元素の影響は認められなくなった。Fig. 4 は、Zn についての場合だけをグラフとして示したが、他の Cd, Cr, Mn, Fe の場合もその傾向はほとんど同じであった。

また、抽出に使用する四塩化炭素とジチゾンの影響を調べた。鉛 2ppM を含む0.1N塩酸溶液を等量の四塩化炭素とよく振とうさせた後に分離したものと、同様にジチゾン四塩化炭素溶液とよく振とうさせた後に分離したものについて、振とう前後の吸光度の差はほとんどない

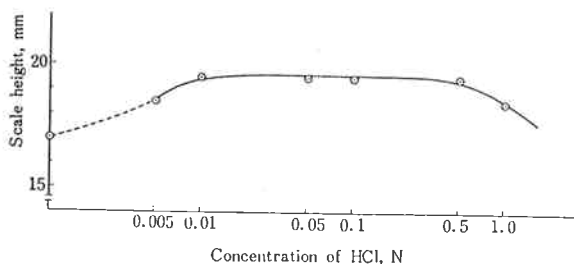


Fig. 3 Effect of HCl on the absorbance of lead Pb 2 PPM

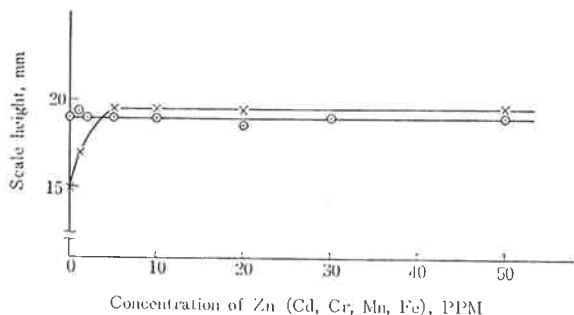


Fig. 4 Effect of coexisting elements on the absorbance of lead

—x— in pure water } Pb 2 PPM  
—o— in 0.1 N HCl }

ところから、それら有機物質の影響は無いとみなせた。

〔3〕抽出率

鉛の標準溶液を使ってジチゾン四塩化炭素溶液による抽出率と0.1N塩酸による逆抽出率を確かめた。抽出は1回につきジチゾン四塩化炭素溶液 5 ml, 逆抽出は1回につき0.1N塩酸 5 ml とした。

抽出時の pH を変えて抽出率を確認したところ、Fig. 5 に示すように pH 8.0~9.5において抽出率はほぼ一定であった。

また液量100ml中に鉛 10μg および 20μg を含む標準液の各々100mlについて抽出回数と逆抽出回数を変えて抽出率を調べたところ Table 2 に示したように鉛 10μg に対しては、抽出、逆抽出共に 2 回でほぼ 100%近い抽出率を得るのに充分であったが、20μg に対しては抽出は 3 回以上必要であった。液量を 200ml にした場合は抽出回数を 4 回にしても抽出率は 75%程度しか得られなかった。

なお、ここで抽出率とは添加した鉛が検液中に 100% 回収されたとしたときの理論上の鉛濃度が与えた吸光度に対する各々が与えた吸光度の比率として計算したものである。

Table 2 Percent extraction of lead as dithizonate

num. of extractions	num. of strippings	vol. 100ml		vol. 200ml
		pb 10μg	pb 20μg	pb 10μg
1	3	90 %	85 %	42 %
2	3	95	92	45
3	3	95	96	67
4	3	95	95	75

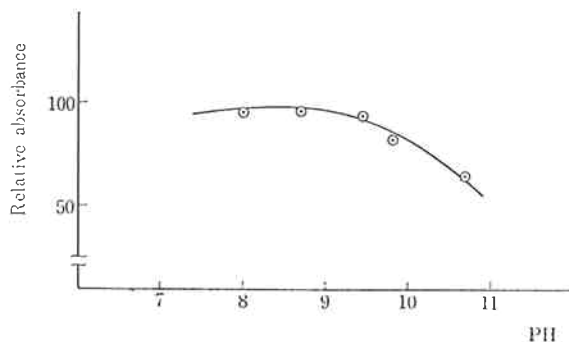


Fig. 5 Effect of pH on lead-dithizone extraction Pb 10 μg

## 4. 結 果

## 〔1〕 定量操作

以上の検討結果から定量操作を以下のように決定した。

- 1) 鉛量が 10 $\mu$ g 以下になるように試料溶液 (100ml 以内) を分液ロートに取る。
- 2) アンモニア水 (1+10) を加えて pH を 8.0~9.5 にする。
- 3) ジチゾン四塩化炭素溶液約 5 ml を加えて 5 分間振とうし抽出する。(2回繰返す)
- 4) 分液した四塩化炭素層を別の分液ロートに移し、0.1N 塩酸 5.0ml を加えて 5 分間振とうし逆抽出する。(2回繰返す)
- 5) 逆抽出液を集めて小さな容器 (10ml) に保存し、これを原子吸光光度計により測定する。
- 6) 試薬ブランクを平行して行ないサンプルとブランクによって得られた吸光度の差から検量線法、または標準添加比較法、内部相殺法により鉛量を求める。

## 〔2〕 検 量 線

30% NaCl 溶液 100 ml 中に鉛を 2.5  $\mu$ g から 12.5  $\mu$ g まで含む標準試料について、4-[1]に述べた操作通りに行ない得られた検量線 Fig. 6 に示した。縦軸は記録計の感度レンジ (5 mV) におけるチャートの波高を読みプロットした。この検量線はそれぞれの鉛濃度につき

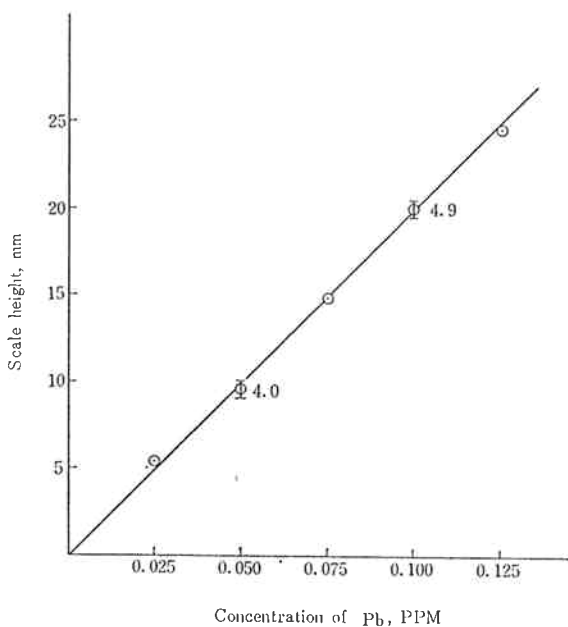


Fig. 6 Calibration curve

6回ずつ繰返し測定した平均値より作成したもので、測定の際の標準偏差は各点に短かい縦の線分で示し標準偏差率 (%) をそのそばに数値で示した。

## 〔3〕 実際試料からの回収率

ろ過した海水を実験試料として用い、本法の回収率を調べた結果を Table 3 に示した。各試料 100ml につき一定量の鉛を添加したものとししないものについて得られた結果の差から添加鉛の回収率を計算した。この結果から本法の回収率はいずれも 100% 近く、本法が実際に使用できるものであることを示した。

Table 3 Recovery of lead added to sea water

sample	added pb ( $\mu$ g)	found pb ( $\mu$ g)	Recovery (%)
A-1	—	1.6	
"	5	6.5	98
"	10	11.3	97
A-2	—	0.9	
"	5	5.8	98
A-3	—	0.7	
"	5	5.8	102

## 〔4〕 他分析法との比較

ろ過した海水 1 l に鉛を 20 $\mu$ g 添加した試料を作り、その 100ml ずつを取って、本法と比色法 (産業廃水分析法による) により定量した値を比較し、その結果を Table 4 に示した。それらはよく一致した。

Table 4 Comparison of the results with those by other method on the same samples

Sample		This method	Spectrophotometric method
Added lead to sea water	1	2.6 ( $\mu$ g)	2.6 ( $\mu$ g)
	2	2.8	2.5
	3	2.5	2.6
2 $\mu$ g/100 ml	Av.	2.6	2.6

## 〔5〕 実際試料の分析

海水中の鉛の含有量をバックグラウンド値として知るために、徳山湾内外の 5 点から表面海水を採取し、その分析結果を Table 5 に示した。

海水中の鉛濃度は本法の分析感度ぎりぎりのため、試料 1 l に濃塩酸 1 ml を加えて煮沸濃縮して、ろ過したものを試験溶液とした。濃縮過程における鉛のロス等も考え、試料と同時に一定量の鉛を添加した同一試料を

平行して濃縮処理および抽出を行ない、内部相殺法によって定量した。

また海水は陸地に近いものは浮遊物が多く、これらを先に濾過してから塩酸酸性で煮沸した試験液と、煮沸後に濾過した試験液とで分析結果が、かなり異なる海水があった。ここに報告した値は塩酸酸性煮沸を先に行なったものである。

Table 5 The analytical results of lead in sea water (at Tokuyama-Bay)

Sampling spot	nt	Concentration of pb (PPM)
A	2	0.005
B	2	0.004
C	2	0.002
D	3	0.005
E	3	0.006

nt Number of measurements

## 5. 結 び

- 1) 比色法に比べて妨害金属をマスクする等の手間がなく定量値の信頼度は高く分析時間は30分程度であった。
- 2) 分析感度は試料を濃縮する等の手段を使わずに、

S/N=2を与える鉛の最低作用濃度は約0.004PPMであった。

- 3) 分析精度は0.05 PPMの鉛含有量に対して標準偏差( $\sigma$ )は0.003 PPMであった。
- 4) 応用できる試料は海水に限らず廃水等の多種金属溶解液にも有効であると思われる。

以上のことから本法は感度および精度において劣らず、迅速性および作業性の面で有効である。

また同様に、他の重金属 Cd, Zn, Mn 等が同時に定量できるとすれば、さらに効果的な分析法となるが、その検討は続報とする。

## 文 献

- 1) 武内次末, 鈴木正巳; “原子吸光分光分析法”, (1964), (南江堂).
- 2) 田中 保, 飯田忠三; “分析化学”, 18, 492 (1968).
- 3) 遠藤芳秀, 畑 俊彦, 他; “分析化学”, 18, 833 (1968).
- 4) 山田淳郎, 飯田忠三, 他; “分析化学”, 18, 1088 (1969).
- 5) 用水廃水便覧編集委員会編; “用水廃水便覧”, P. 1614(1964), (丸善).