

## 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 2 報)

戸 村 吉 治  
本 村 昭 治  
矢 田 公 彦  
片 岡 美 男

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

Yoshiji Tomura  
Shoji Motomura  
Kimihiro Yada  
Yoshio Kataoka

A method was proposed for the simultaneous micro-determination of heavy metals in sea water by atomic absorption spectrophotometry. This method is connected with solvent extraction and stripping of dithizonates as pre-concentration to bring the concentration to the working range of the sensitivity of the apparatus.

Here, a study of simultaneous determination of lead, cadmium and zinc is presented as the second report of the series. The results of this study is as follows: The sensitivity is 0.005 ppm for Pb, 0.0005 ppm for Cd and 0.0005 ppm for Zn in a sample solution. The standard deviations for 0.1 ppm of Pb, 0.01 ppm of Cd and 0.01 ppm of Zn are about 0.0005 ppm, 0.0003 ppm and 0.0005 ppm, respectively. The determination is interfered by Fe and Mn (co-existing 1 mg or more) and phosphoric ion (10 mg or more). The recovery of the added Pb, Cd and Zn in sea water and marine sediments test solution is satisfactory for practical purposes. Also the analytical results of real sea water and marine sediments are shown.

#### 1. ま え が き

最近、特に重金属に関する環境基準あるいは排出基準等の決定が相次、海域の水質保全に係る措置、対策は急を用する国家的問題として、調査分析の頻度が増加した。現在、それらの重金属の定量に対してジチゾン抽出一分光光度法がJISで規定されている。しかし、それらの重金属は、相互に分光的妨害を及ぼすために、おのおのほとんど同様な操作をしながら、マスキング等のテクニックを使ってそれらを分離しつつ、別々に行なわな

ければならない。このような現況にあって数種類の微量重金属を迅速にしかも同時に定量する方法として、ジチゾン金属キレートの優れた溶媒抽出性を目的重金属の捕集と濃縮の手段に利用し、選択性の極めて高い原子吸光を検出手段とする分析法を検討した。その結果、前報<sup>1)</sup>で鉛についてのみ報告したが、そこに述べたほぼ同様な条件でカドミウムおよび亜鉛の抽出および逆抽出が容易であることを知り、それら三元素の同時定量性について基礎的な諸条件を検討し、それら微量域の同時定量方法を確立した。本法を実際に、海水、排水混入海水および

海泥の分析に適用し、おのおの添加回収実験によってその信頼性を確かめ、精度のよい分析結果を得ることができたので報告する。

## 2. 装置および試薬

### [1] 装置

前報で述べたものと同一の装置を使用した。

### [2] 試薬

鉛標準溶液： $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  を用いて Pb として  $1000\mu\text{g}/\text{ml}$  の標準原液を作製し、必要に応じた濃度の標準溶液を調製した。(塩酸濃度 1 N)

カドミウム標準溶液： $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  を用いて Cd として  $1000\mu\text{g}/\text{ml}$  の標準原液を作製し、必要に応じた濃度の標準溶液を調製した。(塩酸濃度 1 N)

亜鉛標準溶液： $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  を用いて Zn として  $1000\mu\text{g}/\text{ml}$  の標準原液を作製し、必要に応じた濃度の標準溶液を調製した。(塩酸濃度 1 N)

ジチゾン四塩化炭素溶液：ジチゾン 100mg を四塩化炭素に溶かし、アンモニア溶液 (2%) および塩酸溶液 (1+1) で交互に数回洗浄精製し、最後に酸性状態からジチゾン四塩化炭素 500ml に抽出したものを原液とした。(この原液を約15倍に希釈したものの吸光度 ( $600\text{m}\mu$ , 10mm cell) はおよそ1であった。ジチゾンの分子吸光係数  $40.6 \times 10^3$  から計算すると、この原液のジチゾン濃度は約  $100\text{mg}/\text{l}$  となる。)

アンモニア溶液 (1+10)：アンモニア水 (28%) と純水を 1:10 の容積比で混合した。

クエン酸アンモニウム溶液 (20%)： $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$  100g を純水 500ml に溶かした。

塩酸溶液 (1 N)：塩酸 (Sp, gr, 1.18) を使っておよそ 1 N になるように純水で希釈した。

## 3. 実験操作方法

前報で述べた Pb の定量操作を実験操作法とした。

## 4. 実験、結果および考察

### [1] 原子吸光測定

#### (1) 測定機器条件

分析線は Pb :  $2833\text{\AA}$ , Cd :  $2288\text{\AA}$ , Zn :  $2138\text{\AA}$  を使用した。各元素の  $1\mu\text{g}/\text{ml}$  標準溶液を使って中空陰極ランプ電流の影響、アセチレン空気流量の影響、バーナー高さ等、基本的な最適条件を調べた。その結果 Fig. 1 および Fig. 2 に示したようにランプ電流、ガス流量比、バーナー高さと共にそれら三元素に対する最適値はほとんど等しく、それら三元素の測定条件は、ランプおよび

分析線の変更を行なう他はすべて共通に設定することができた。Table I にその測定条件を示した。その条件における三元素の原子吸光感度は、S/N比2を与える水溶液濃度 (検出限界) で表わすと、おおよそ Pb : 0.05 PPM, Cd : 0.005 PPM, Zn : 0.005 PPM であった。

### (2) 共存物質の干渉

アセチレン-空気フレーム中で原子化された Pb, Cd, Zn の原子吸光感度に影響する他元素あるいは化合物の干渉を調べた。Pb, Cd, Zn おおの  $1\mu\text{g}/\text{ml}$  に対して

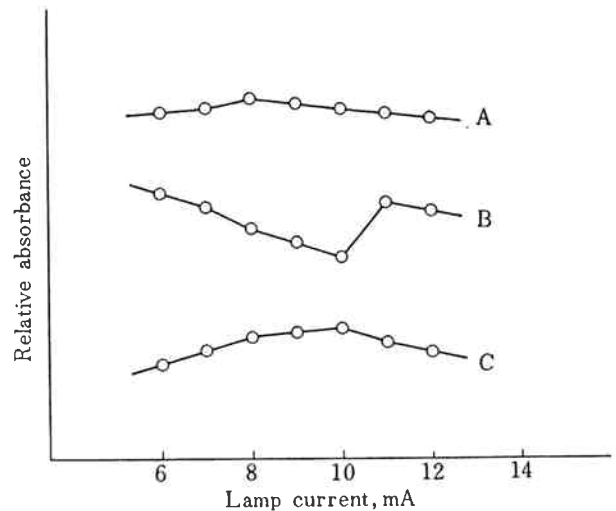


Fig. 1 Effect of lamp current for atomic absorbance

A: Lead, B: Cadmium, C: Zinc

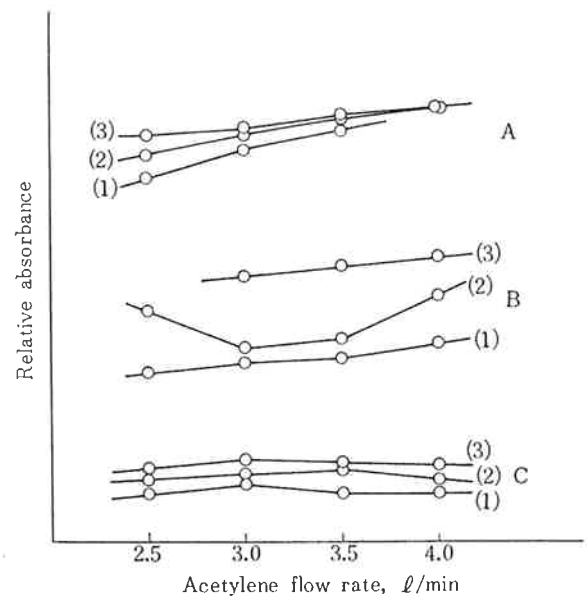


Fig. 2 Effect of flow rate of acetylene and air for atomic absorbance

A: Lead, B: Cadmium, C: Zinc  
Air flow rate (1): 12.0 l/min  
(2): 13.0 l/min  
(3): 14.0 l/min

**Table 1** Working condition for lead, cadmium and zinc

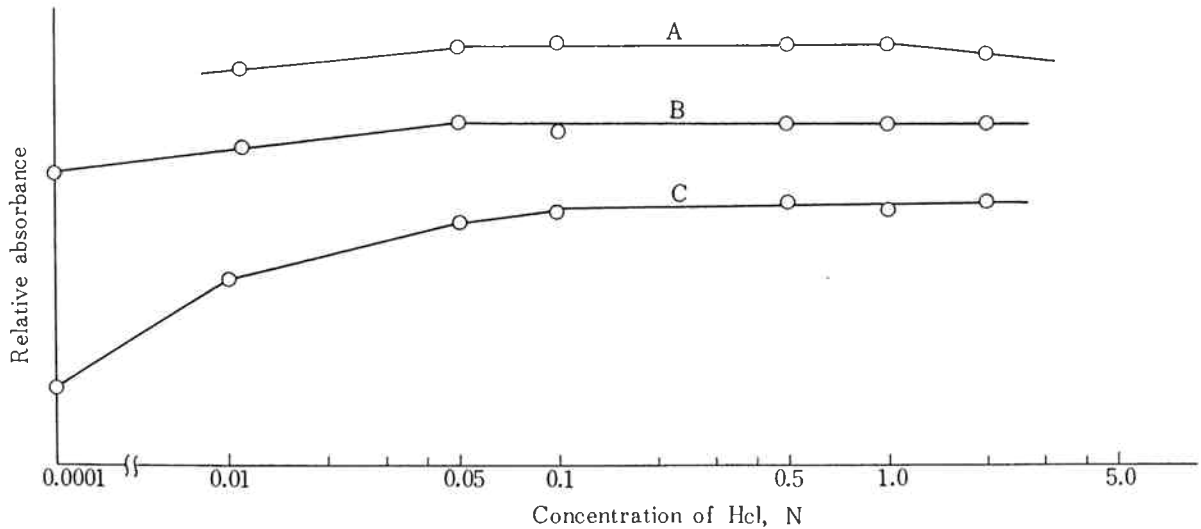
wave length	
lead	2833A°
cadmium	2288A°
zinc	2138A°
lamp current	8 mA
slite width	0.18mm
pressure and flow-rate of acetylene	0.5kg/cm <sup>2</sup> , 3.5l/min
pressure and flow-rate of air	2.8kg/cm <sup>2</sup> , 14l/min
burner head setting	5 mm

それら相互に 50 $\mu$ g/ml, 他に Mn, Co, Ni, Sn, Cr, Mg を 50 $\mu$ g/ml, Fe を 100 $\mu$ g/ml, NaCl を 1000 $\mu$ g/ml まで, さらにジチゾン, 四塩化炭素, NH<sub>4</sub>Cl, クエン酸アンモニウムを微量加えて, 測定した結果では, 無添加の

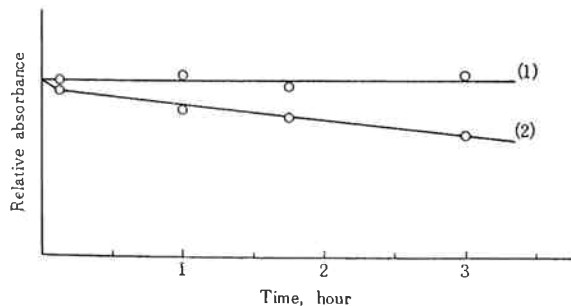
場合の感度とそれらを添加した場合の感度には有意差が認められなかった。したがって, それらの物質が共存しても, その濃度以内であれば, 何んの干渉もないとみなせた。

(3) 酸濃度の影響

逆抽出液に塩酸を使用することから, 塩酸の濃度がおよぼす Cd, Zn の原子吸光感度への影響を調べた。その結果は Fig. 3 に示した通り, 前報の Pb の場合と同様に Cd および Zn とともに塩酸濃度が 0.1~2.0N の範囲においては感度は一定であったが, それ以下の塩酸濃度では感度がかかなり低下した。Zn は特に塩酸濃度が低いと再現性の悪い現象を示した。(Zn 1 $\mu$ g/ml に対して塩酸濃度 0.01N と 1.0N とについて経時変化を調べたところ Fig. 4 に示したように Zn は 0.01N の塩酸中において時間の経過とともに感度が低下した。このことから酸濃度が低いと Zn はガラス器壁に吸着するのではないかと思われる。)したがって Pb, Cd, Zn とともにその標準液は常に 1N の濃度になるように塩酸を加え, 逆抽出液は 1N の塩酸溶液を使用することに決定した。



**Fig. 3** Effect of concentration of hydrochloric acid for atomic absorbance  
A: Lead, B: Cadmium, C: Zinc



**Fig. 4** Effect of HCl for The stability of standrd solution of Zinc (1 PPM)  
(1) in 1.0 N HCl (2) in 0.01 N HCl

(4) 検量線の直線性

原子吸光分析における検量線の直線性は光源の共鳴線のプロフィール, 近接線の強度, 同位元素の量, パーナーヘッドの構造などむづかしい問題がある。本装置での Pb, Cd, Zn について検討した結果では, Fig. 5 に示した通り高い吸光度にいたるまでそれらの検量線の直線性は良好であった。

[2] 抽出および逆抽出

(1) pH の影響

Pb, Cd, Zn を同時抽出するための最適 pH 域を調べ

るために 3.の実験操作法に従って水層の pH を変化させて抽出し、さらに逆抽出した溶液の原子吸光度を測定し、検量線から抽出率をもとめた。その結果、Fig. 6 に示した通り、前報の Pb の場合と同様に Cd, Zn 共に pH 8.5~9.0 において最大の抽出率を示した。

### (2) 抽出回数

約 10mg/l のジチゾン四塩化炭素溶液を使って Cd,

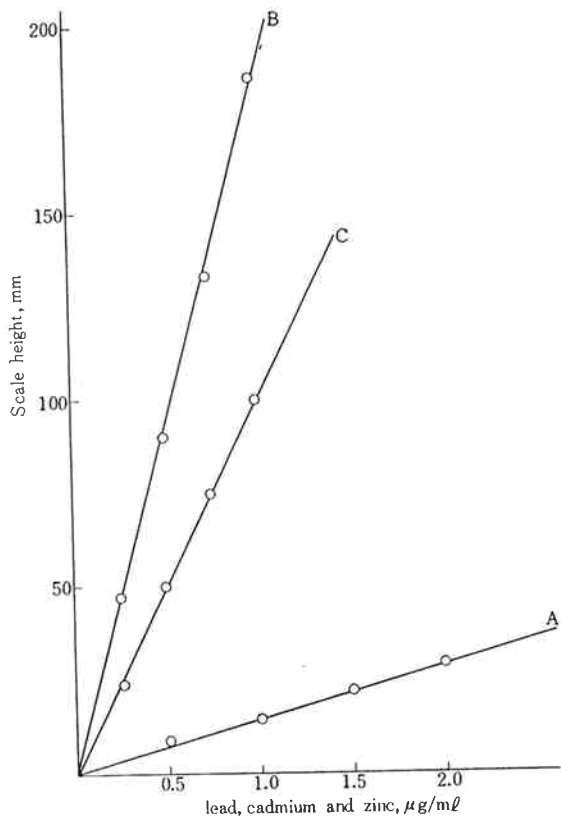


Fig. 5 Calibration curve  
A: Lead (rec. sens. 5 mV), B: Cadmium (10 mV), C: Zinc (20 mV)

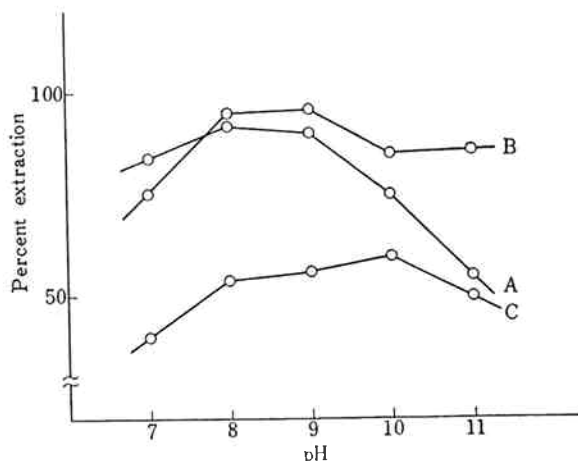


Fig. 6 Effect of PH for extraction of lead, cadmium and zinc  
A: Lead, B: Cadmium, C: Zinc

Zn おおの 10 $\mu$ g が単独に存在する標準試料からそれらを完全に抽出するために必要な抽出回数を調べた結果 Fig. 7 に示した通り、Cd は前報の Pb 場合と同様に 2 回で、Zn は抽出率が低く 3~4 回の抽出操作が必要であった。しかし、Pb, Cd, Zn おおの 10 $\mu$ g が共存する標準試料からそれらを完全に抽出するためには、非常に多数回の抽出操作が必要であった。これはジチゾン抽出試薬の不足によるものと考えられた。

### (3) ジチゾン濃度の影響

10 $\mu$ g ずつの Pb, Cd, Zn を同時抽出するときのジチゾン四塩化炭素溶液の濃度を増してそれらの抽出率の変化を調べた結果 Fig. 8 に示したようにジチゾン濃度が濃ければ濃い程、1 回の抽出操作による抽出率が増加した。ジチソンの四塩化炭素に対する溶解度には限度があり、約 100mg/l のジチゾン四塩化炭素原液を使って 10 $\mu$ g ずつの Pb, Cd, Zn の同時抽出を行なった結果では、

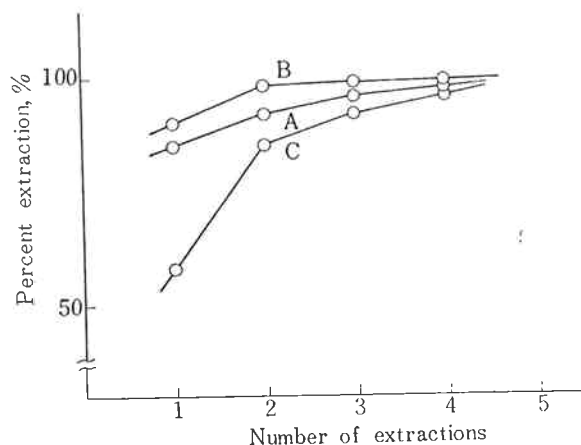


Fig. 7 Effect of number of extractions  
A: Lead (10  $\mu$ g), B: Cadmium (5  $\mu$ g), C: Zinc (5  $\mu$ g)

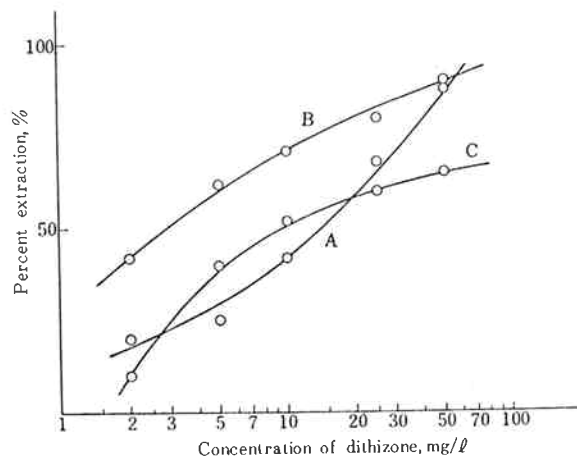


Fig. 8 Effect of the concentration of dithizone for extraction  
A: Lead, B: Cadmium, C: Zinc

3回の抽出操作で Pb, Cd, Zn 共にほとんど100%抽出された。実際の試料には目的元素以外にジチゾン消費する金属が存在するであろうから実際にはさらに多数回の抽出が必要であることが想像された。しかし都合のよいことに、必要な抽出回数は抽出後の四塩化炭素層の赤色が消えるまで行なうことによって知ることができた。

(4) 逆抽出率に対する容積比の影響

抽出回数が増すことによって四塩化炭素層の量が増し、その四塩化炭素層と逆抽出塩酸層の容積比が逆抽出率におよぼす影響を調べた。Pb, Cd, Zn おのおの 10 $\mu$ g について逆抽出層を 1N塩酸 5ml に一定として四塩化炭素層を変化させた。その結果 Table 2 に示した通り、

Table 2 Effect of volume of carbontetrachloride for stripping

Vol. of CCl <sub>4</sub>	Percent of stripping		
	Pb	Cd	Zn
5	85%	87%	87%
10	90	86	90
20	86	86	97
30	87	85	81
40	82	86	83
50	82	83	90

四塩化炭素層が 5ml から 50ml に変化しても1回の逆抽出率はほとんど変わらず約85%であった。このことから逆抽出を完全に行なうには2回の逆抽出操作で充分であることが確かめられた。しかし逆抽出回数はこの分析法の直接の検出感度に影響する(逆抽出回数が増すと逆抽出液中の目的元素の濃度が低下する)ので、Pb, Cd, Zn が微量(1 $\mu$ g 以下)の場合は逆抽出操作を1回にした方が感度が約2倍増し好都合であった。

(5) 抽出におよぼす共存イオンの影響とその除去

ジチゾン抽出に対する妨害イオンを調べた。その結果は Table 3 に示したように、陰イオンでは Po<sub>4</sub><sup>3-</sup> が 10 mg 以上存在すると抽出率が低下した。陽イオンでは各々単独には相当の濃度まで妨害作用は示さなかった。しかし既報<sup>2)</sup>によれば Fe と Mn の共存が Cd のジチゾン抽出を妨害することが報告されており、この現象をトレースしてみた結果確かに Fe と Mn が共存する場合はそれが微量であっても Pb, Cd, Zn 共に抽出率が低下した。そこで Fe のマスク剤としてしばしば用いられるクエン酸アンモニウムを加えたところ Fig. 9 に示した通り、Fe-Mn おのおの 1000 $\mu$ g ずつの共存までは妨害を取り除くことができた。

(6) 抽出の定量性

10% NaCl 溶液 100ml に Pb を 0 から 20 $\mu$ g, Cd, Zn を 0 から 10 $\mu$ g 段階的に加えた標準試料にクエン酸アン

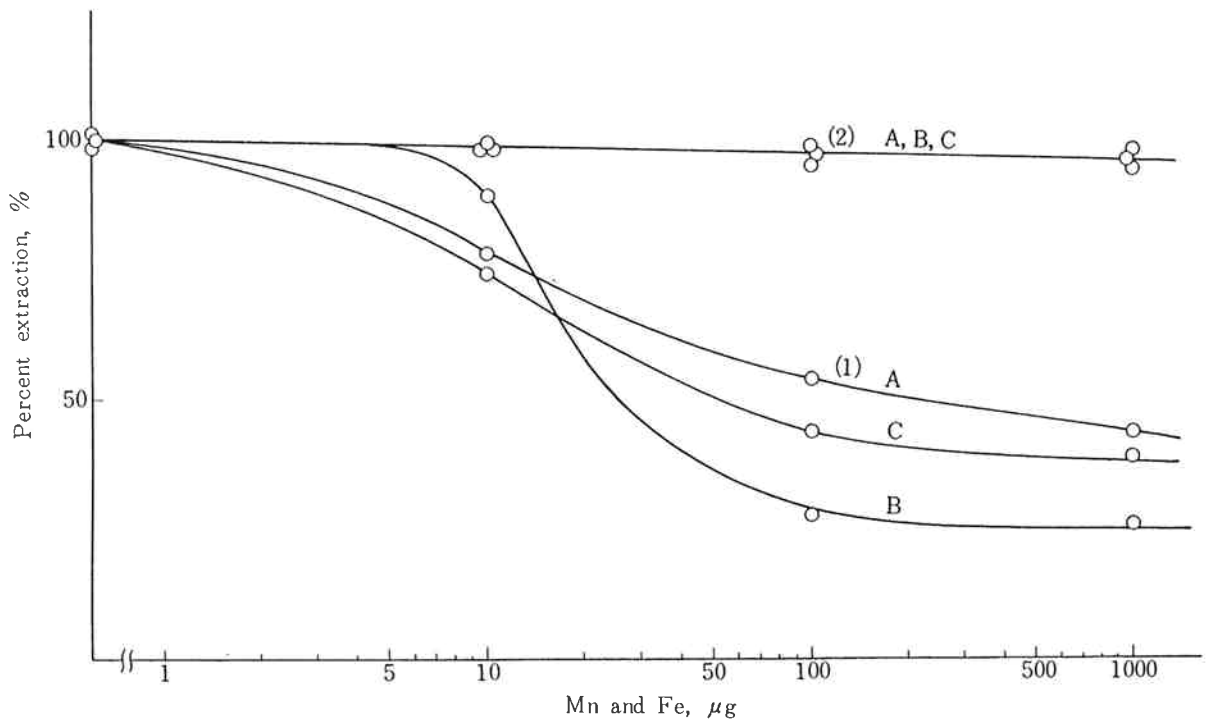
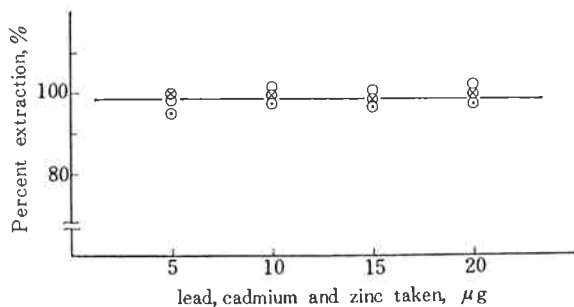


Fig. 9 Duplicate interference of Mn and Fe for extraction  
 (1) A: Lead (10  $\mu$ g), B: Cadmium (5  $\mu$ g), C: Zinc (5  $\mu$ g)  
 (2) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (20%) 5ml added

**Table 3** Effect of co-existing elements for extraction of lead, cadmium and zinc

Element	added (mg)	Pb ( $\mu\text{g}$ )		Cd ( $\mu\text{g}$ )		Zn ( $\mu\text{g}$ )	
		added	found	added	found	added	found
$\text{NO}_3^-$	1.4	5	4.8	2.5	2.4	2.5	2.6
"	14	5	5.0	2.5	2.5	2.5	2.6
"	140	5	4.9	2.5	2.4	2.5	2.5
$\text{SO}_4^{2-}$	1.8	5	5.0	2.5	2.6	2.5	2.6
"	18	5	4.8	2.5	2.4	2.5	2.6
"	180	5	4.8	2.5	2.4	2.5	2.4
$\text{PO}_4^{3-}$	1.7	5	4.9	2.5	2.5	2.5	2.5
"	17	5	4.2	2.5	2.2	2.5	2.1
"	170	5	4.1	2.5	1.8	2.5	2.2
Fe	0.1	10	9.8	5	4.7	5	5.2
"	1	10	10.2	5	4.8	5	5.0
"	10	10	9.8	5	4.6	5	5.1
Mn	0.1	10	9.7	5	5.0	5	5.2
Co	0.1	10	9.8	5	5.0	5	5.3
Ni	0.1	10	10.0	5	5.0	5	5.2

**Fig. 10** Quantitative extractions of lead, cadmium and zinc

—●— Lead, —⊗— Cadmium,  
—○— Zinc

モニウムを加え、pH を8.5にした後ジチゾン同時抽出を赤色が消えるまで繰返し、逆抽出を2回行ない、それを原子吸光測定し、おのおのの添加量に対する検出率を検量線からもとめた結果、Fig. 10 に示したように検出率はほぼ100%に近く、抽出の定量性は極めて良好であった。このことから、実際の分析に当ってはPb, Cd, Znの標準溶液による数点の原子吸光測定から検量線を求めて検量することができることを確認した。

### 5. 同時定量操作法

- 1) 300ml分液ロートに試料溶液を適量とり、液量を約100mlとする。
- 2) クエン酸アンモニウム溶液約5mlを加え、アンモ

ニア溶液と塩酸溶液によりpHをpH試験紙を使って8.0~9.0に調製する。

- 3) ジチゾン四塩化炭素液約5mlを加えて5分間振とうし、抽出する。これを四塩化炭素層の赤色が消えるまで繰返し、抽出四塩化炭素層を別の300ml分液ロートに集める。
- 4) 集めた四塩化炭素層に1N塩酸5.0mlを加えて5分間振とうし、逆抽出する。これを2回行ない逆抽出液を集めて、原子吸光測定に供する。
- 5) 原子吸光測定はPb, Cd, Znの順に、ランプおよび分析線を切り替え4.[1]の(1)の条件で行ない、各々の標準溶液を用いて検量線を作成し定量する。
- 6) 試薬によるブランクテストは必ず行ない補正する。

### 6. 実際試料の分析結果

本法の応用例として実際の海水および海泥を採取し、その試験溶液を調整したものについて、添加回収実験の結果Table 4からその定量値の信頼性を確かめた後に、検量線法により2回繰返し定量した。その結果をTable 5に示した。試験溶液の調整は、海水については試料1mlに対して塩酸5mlを加えて2倍に加熱濃縮し、ろ紙(5A)を使ってろ過したろ液100mlを分析に供した。海泥については100°Cで約5時間乾燥させた試料10gを500mlビーカーにとり、純水40ml、硝酸40ml、硫酸20mlを加えて約1時間静かに煮沸させ、冷却後ろ紙(5B)を使ってろ過したろ液を250mlのメスフラスコに受け、洗液と合わせて標線を合わせ、その25mlを分析に供した。なお、海泥中のZnは本法の検出範囲よりはるかに多いため、逆抽出液の1mlを10mlに

**Table 4** Recovery of lead, cadmium and zinc added to sea water and marine sediments test solution

Sample (taken)	Pb ( $\mu\text{g}$ )		Cd ( $\mu\text{g}$ )		Zn ( $\mu\text{g}$ )	
	added	found	added	found	added	found
Sea Water (100ml)	0	0.5	0	0.0	0	3.8
"	5.0	5.3	2.5	2.6	2.5	6.1
"	10.0	10.2	5.0	4.9	5.0	8.2
Sea Water (100ml)	0	0.6	0	0.0	0	3.0
"	5.0	5.5	5.0	5.3	10.0	14.2
"	10.0	10.0	10.0	10.4	20.0	22.1
Marine Sediments(1g)	0	13.2	0	0.3	0	105
"	5.0	17.8	5.0	5.0	25.0	142
"	10.0	22.4	10.0	9.8	50.0	168

**Table 5** Analytical results of lead, cadmium and zinc in sea water and marine sediments

Sample	Pb (PPM)	Cd (PPM)	Zn (PPM)	
Sea Water	S-1	0.004	0.001	0.035
		0.007	0.000	0.034
	S-2	0.005	0.000	0.020
		0.005	0.000	0.023
	E-1	0.005	0.000	0.027
		0.004	0.000	0.033
	E-2	0.003	0.000	0.738
		0.007	0.000	0.750
	W	0.003	0.000	0.025
		0.004	0.000	0.029
N	0.005	0.001	0.022	
	0.007	0.000	0.025	
Marine Sediments (dry base)	A	12.0	0.23	97
		13.5	0.18	103
	B	12.3	0.35	116
		12.7	0.37	125
	C	39.1	1.24	196
		24.0	1.16	202

メスフラスコを用いて1N塩酸で希釈したものを検液とした。

## 7. ま と め

1) 本法は水質汚染物質の中でも特に有害と目されるPb, Cd, Znを同時に微量定量できる方法として水質調査等にとって有効な分析法である。最大液量100mlに対して検出限界はおよそPb 0.5 $\mu$ g, Cd 0.05 $\mu$ g, Zn 0.05 $\mu$ gという極めて微量である。それら元素の正常海水中の濃度の報告値の1つにPb 0.003 PPM, Cd 0.0001 PPM, Zn 0.01 PPMがある。したがってPb, Cdについては、本法の検出限界はそれらバック

グラウンドの値よりやや高い。しかし環境基準として定められたPb 0.1 PPM, Cd 0.01 PPMの濃度域に対しては本法は充分の感度を有している。

- 2) 同一試料溶液による繰返し精度はPd 0.1 PPM, Cd 0.01 PPM, Zn 0.01 PPMの近傍において標準偏差はR/d<sub>2</sub>の値から推定してPd 0.004 PPM, Cd 0.0003 PPM, Zn 0.0005 PPMという微量域にあつては満足のゆく精度である。
- 3) 本法の妨害イオンとしてFe-Mnが共存して1mg以上, Po<sub>4</sub><sup>3-</sup>が10mg以上, 存在する場合にはジチゾン抽出が妨害され, 低い定量値を与える。
- 4) 本法の分析対象物は, 海水ばかりでなく, 排水混入海水, 海泥等に対して充分適用可能である。  
ただし, 試料の前処理(乾燥, 灰化, 中和, 濃縮)については分析以前の問題として, 特にCdの揮発性, Znのガラス器壁への吸着等目的重金属のロスおよび汚染には充分注意する必要がある。
- 5) 分析所用時間は試験溶液を調製する時間は別として, 約1時間でPd, Cd, Znが同時に定量される。

## 文 献

- 1) 戸村, 本村, 矢田; “東洋曹達研究報告” 14, No. 2, 67 (1970).
- 2) 矢口, 兼子; “分析化学”, 18, 1505 (1969).
- 3) 武内, 鈴木; “原子吸光分光分析”, 南江堂, (1969).
- 4) 田中; “溶媒抽出分析法”, 丸善, (1960).
- 5) 保田; “分析化学”, 17, 289 (1968).
- 6) 菅野; “分析化学”, 19, 877 (1970).
- 7) “官公庁公害専門資料”, 5, No. 3 (1970).
- 8) J. B. Willis; *Anal. chem.*, 34, 651 (1962).
- 9) J. P. Riley, D. Taylor; *Anal. chim. Acta*, 40, 479 (1968).