

Flame emission spectrophotometric determination of lanthanum, europium and ytterbium in air-acetylene flame. Isao SANEMASA, Hiroshi NODA, Akira HISANAGA, Toshio DEGUCHI and Hideo NAGAI (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Kumamoto-shi, Kumamoto)

The flame spectrophotometric behavior of lanthanum (monoxide band spectrum), europium and ytterbium (atomic line spectra) were studied in commonly utilized air-acetylene flame.

A Hitachi Model 508 atomic absorption/flame emission spectrophotometer and premixed slot burner were used.

Working curves for lanthanum (0~10), europium (0~3), ytterbium (0~5) ppm were obtained under optimum conditions selected.

The effects of inorganic acids {(0.05~4)N} on the emission intensities of the three elements were investigated. Nitric acid does not show serious interference. Perchloric acid gives enhancing effects, while hydrochloric and sulfuric acids give depressing effects in moderately high concentrations. Phosphoric acid shows

serious interference owing to its background emission. Ytterbium is liable to be influenced by acids.

Interferences of coexisting rare earth elements for ytterbium were found to be large, while those for lanthanum and europium were not serious.

This method was applied to the examination of a gel-chromatographic separation of lanthanum, europium and ytterbium using α -hydroxyisobutyric acid as a complexing agent. Percent recovery of the three elements ranged from 93 to 104%.

The present method is rapid and simple, and applicable to the preliminary examination of any separation method for the rare earth elements.

Keywords

Europium

Flame photometry

Gel chromatography

Lanthanum

Ytterbium

キレート樹脂-無炎原子吸光法による沿岸水中の重金属分析

佐藤 彰, 及川 友子, 斉藤 憲光*

(1975 年 3 月 24 日受理)

沿岸水中の銅, 鉛, カドミウムを対象とし, Chelex-100 キレート樹脂を用いてナトリウム及びカリウムなどと分離した後, 無炎原子吸光法で定量した。

塩酸及び蒸留水で精製した H 形 Chelex-100 を pH 6 に保ち, 樹脂柱に海水 250 ml を通し, 銅, 鉛, カドミウムを吸着させ, アルカリ金属, アルカリ土類金属などの妨害元素から分離した。溶離剤として 2.0N 硝酸を用いた。

イオン交換樹脂カラム法による回収率は (94~104)% である。この方法を沿岸水に適用した分析例としての分析結果は, 銅 1.39, 6.75 ppb, 鉛 0.32, 4.08 ppb, カドミウム 0.01, 0.12 ppb であった。

1 緒 言

近年, 海洋汚染により沿岸海域の重金属濃度が増大し, その水質は握のため測定の実用性が強く要求されている。海水中の溶存微量元素の ppb オーダーの測定は濃縮しないかぎり不可能であるが, 海水中のカドミウムの定量法として応和ら¹⁾はストロンチウムによる共沈-抽出濃縮, 日色ら²⁾はイオン交換濃縮法により測定して

いる。吉村^{3,4)}は水酸化ジルコニウム共沈-ポーラログラフにより銅, 鉛の定量をしている。溶媒抽出-原子吸光法は妨害元素からの分離, 濃縮に有効な手段で一般化されているが, 操作が煩雑で熟練を要するため, 環境汚染調査の目的には不適當である。

前処理にキレート樹脂を利用した例^{5,6)}にみるように Chelex-100 の樹脂は中性付近で多くの重金属と極めて強い親和性を示す反面, アルカリ金属, アルカリ土類金属, ハロゲン元素とはほとんど親和性を持たず⁷⁾, 又,

* 岩手県衛生研究所: 岩手県盛岡市内丸

操作が簡単のため多数の試料を取り扱うときの前処理に適している。

近年, 化学炎を用いない原子吸光分析装置の開発⁹⁾¹⁰⁾とともに海水, 陸水への応用例も多数報告されている^{10)~16)}。

そこで著者らは, 微量の試料量わずかな分析試薬の使用, いわゆる clean analysis という目的で無炎原子吸光法を沿岸水中の重金属の分析に応用した。海水試料のように多量の塩類が存在する場合は著しい干渉を受け¹⁰⁾¹¹⁾, これら塩類の除去に Chelex-100 の樹脂を用いて前処理をした。溶離液は直接, 無炎原子吸光装置により測定し, 好結果を得た。

2 装置及び試薬

2.1 装 置

日立 207 型原子吸光装置にパーキンエルマー社製 (HGA 70) 加熱グラファイト管アトマイザーを原子化部としてセットした。光源には日立製 HCL 単元素ランプを, 記録計には日立製 056 卓上記録計を用いた。試料採取にはエッペンドルフ社製のマイクロビペットで 50 μ l 容量のものを使用した。

又, イオン交換カラムは内径 15 mm, 高さ 120 mm のガラス製カラムを用い, 海水の汙過には東洋汙紙 GA-200 を同社のメンブランフィルターホルダーにセットして行った。

2.2 試 薬

キレート樹脂: Chelex-100 {(100~200) mesh}

酢酸アンモニウム緩衝液: 試薬特級の酢酸にアンモニア水を加えて pH メーターで pH6 にし, Chelex-100 樹脂を通したものを酢酸アンモニウム緩衝液とする。蒸留水 100 ml に対し, この緩衝液を 1 ml の割合で加え, 洗液として用いた。

銅標準液 (1000 ppm): 純金属銅を特級硝酸に溶かし, 水で希釈した。

鉛標準液 (1000 ppm): 純金属鉛を特級硝酸に溶かし, 水で希釈した。

カドミウム標準液 (1000 ppm): 純金属カドミウムを硝酸に溶かした後, 水浴上で蒸発させ, 再び塩酸に溶解後水で希釈した。

硝酸: 関東化学製 UGR 硝酸の中からブランクの少ないものを選び使用した。

塩酸洗液: 試薬特級塩酸 5% 溶液, 約 40°C のものを用い, 器具類などの洗浄に使用した。

その他の試薬はすべて特級品を用い, 又, 標準液は使用時に適宜希釈して用いた。

3 実験方法

3.1 樹脂の調製

市販の Na 形樹脂を塩酸洗液で処理したビーカーに移

し, これに 2.0N 塩酸を加え 1 時間スターラーでかくはんして H 形にした後, よく水洗してオープン内で 60°C, 5 時間乾燥させ, そのうちの 1.0 g を水で十分湿潤し, カラムに詰めた。次に 2.0N 硝酸 100 ml を通し, 最後に pH 6 の洗液を通してカラム内の水素イオン濃度を pH 6 付近にした。カラム内の pH 6 確認は溶離液を pH 試験紙で調べ, これを海水分離用樹脂柱とした。

3.2 測定条件

銅, 鉛, カドミウムの分析線は数本ずつあるが, ノイズが少なく高感度な条件を選び出せることから, 銅 324.8nm, 鉛 283.3nm, カドミウム 228.8nm の共鳴線を用いた。

又, 無炎原子吸光操作部のプログラムを一定とし, 電圧 (原子化温度) と吸光度の関係を調べた。結果は Fig. 1 のとおりである。これより銅 10V, 鉛 6V, カドミウム 5V を原子化温度として用いた。その他の条件は Table 1 に示すような最適条件を選んだ。

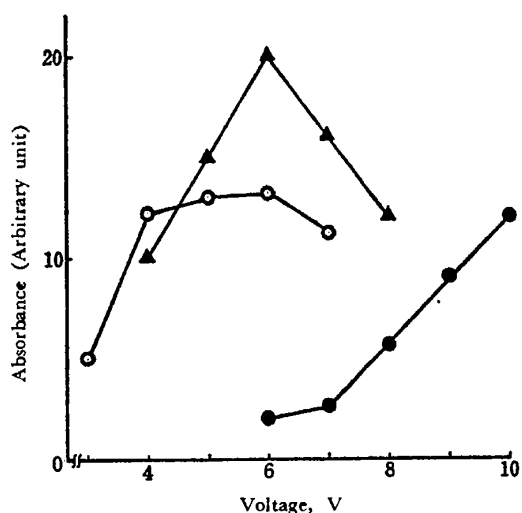


Fig. 1 Effect of voltage on metal ion's absorption at constant program

—○— Cd at 5 program; —●— Cu at 7 program; —▲— Pb at 6 program

3.3 測定方法

試料 50 μ l をアトマイザー部の中心の小穴に注入し, Table 1 に示す条件で乾燥, 灰化, 原子化を順次行う。測定中はアトマイザー部に窒素ガス 3.0 l/min の流量で流し, 各金属の濃度を検量線法で直接求めた。測定は 3 回行い, 吸光度の平均値を用いた。

3.4 沿岸水の採取及び貯蔵

沿岸水を採取する場合, 容器は 20 l ポリ容器を用い,

Table 1 Optimum conditions for the determination of Cu, Pb and Cd

	Cu	Pb	Cd
Analytical line (nm)	324.8	283.3	228.8
Slit width (mm)	0.1	0.1	0.1
Lamp current (mA)	5	5	3
Nitrogen flow (l/min)	3.0	3.0	3.0
Program (—)	7	6	5
Voltage (V)	10	6	5
Dry (40 s) (°C)	100	100	100
Ash (30 s) (°C)	1100	750	490
Atomize (10 s) (°C)	2500	2050	1600

Injecting volume : 50 μ l

採水点は岸から約 50m, 水深 20cm 付近で, 直接ポリ容器を水中に沈めて採水した. この場合注意することはポリ容器からの汚染であり, 著者らは新しいポリ容器を塩酸洗液 1 l で処理して器壁に付着している重金属を洗い落とし蒸留水で洗浄したものを用いた. 又, 採水直後 UGR 塩酸を加えて pH 1 付近にし, 重金属がポリ容器の器壁に付着するのを防いだ. 持ち帰った沿岸水はメンブランフィルターでろ過し, 酸処理したガラスびん(ポリびんでも可)に入れてこれを保存試料とした. 使用時, 酢酸アンモニウム緩衝液を加え pH 6 にしてカラムに通した.

3.5 海水のイオン交換処理

250 ml の海水を pH 6 にし, 流速 1.5 ml/min 以内で通して銅, 鉛, カドミウムを樹脂柱に吸着させ, ナトリウム, カリウム, ハロゲン元素などから分離した. 更に 50 ml 程度の酢酸アンモニウム洗液を流して樹脂内に残っていた妨害イオンを除去した. 妨害イオンの除去は, 硝酸銀溶液を溶離液に加えて, 塩素イオンが除去されたことで確認できた. 次に 2.0N 硝酸を通して, 目的元素を 50 ml のメスフラスコで定量的に捕集し, これを無炎原子吸光で測定した.

4 実験結果及び考察

4.1 吸着への pH の影響

流入液の水素イオン濃度を pH 3~7 まで変化させ, それに銅, 鉛, カドミウムを 1 μ g ずつ添加し, カラム内での各元素の挙動を調べた. その結果を Fig. 2~Fig. 4 に示す. pH 5~7 の間では, 目的元素は樹脂に捕集できる. しかし, pH 3 以下になると樹脂に捕集されずそのまま溶離してしまう. pH 4 では各元素は溶離するが一部は樹脂に吸着され漏出が早い. pH 6 では吸着は完全である.

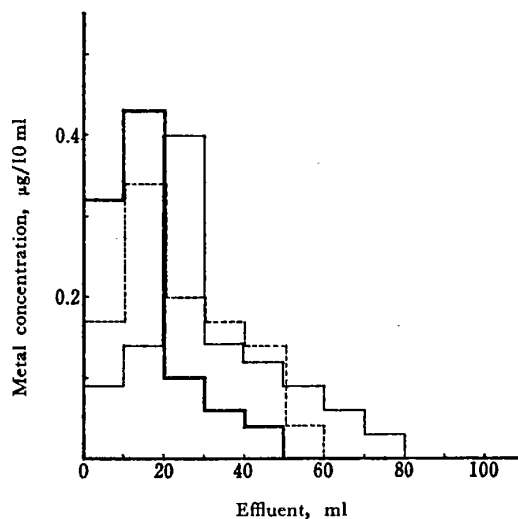


Fig. 2 Elution curves of metal ion in pH 3 solution

— Cd, ---- Pb, — Cu; 1 μ g of each metal was added. The rates of recovery were 93% of copper, 106% of lead and 95% of cadmium

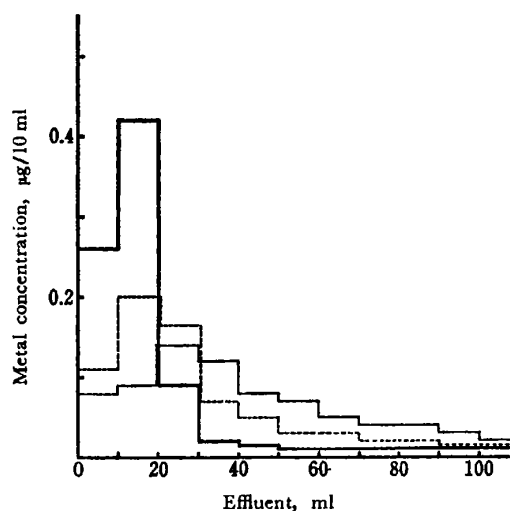


Fig. 3 Elution curves of metal ion in pH 4 solution

— Cd, ---- Pb, — Cu; 1 μ g of each metal was added. The rates of recovery were 71% of copper, 71% of lead and 79% of cadmium

次に溶離を行う場合, pH 3~4 で溶離するが, 溶離帯が広がるという難点がある. そこで 2.0N 硝酸を用いて溶離した.

4.2 溶離剤

無炎原子吸光法は従来の原子吸光法と比較して(100~1000) 倍の高感度を持ち, 使用器具類からの汚染(器具類汚染は塩酸洗液で処理することにより除去される)はもちろんのこと, 溶離剤の純度が問題となる. 試薬は製造番号により純度の差があるので本法では UGR 硝酸の

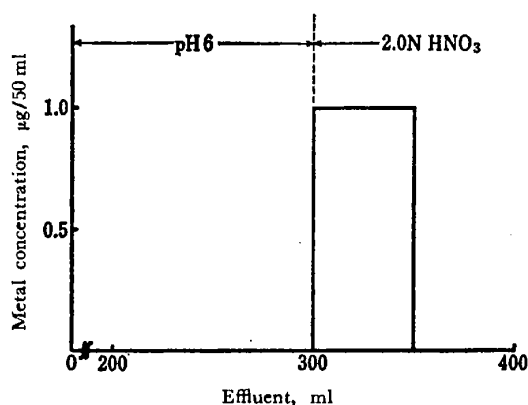


Fig. 4 Elution curves of metal ion in pH 6 solution

— Cd, Pb, Cu; 1 μg of each metal was added.
The rates of recovery were 105% of copper, 102% of lead and 104% of cadmium.

中からブランクの少ないものを選び, 溶離剤として使用した. 1例として特級以上の硝酸を2.0Nに希釈した場合, Cu 5.4 ppb, Cd 0.24 ppb もブランクとして検出し, 使用に耐えないものもあった. なお, 溶離剤としては塩酸でもよいが硝酸に比べ, 溶離帯の幅が広がる傾向がみられた.

4.3 共存元素の影響

銅 10 ppb, 鉛 60 ppb, カドミウム 1.0 ppb の溶液に各イオン 50 ppm 及び 100 ppm 添加し, 吸光度の変化を調べた. 対象とした共存元素は, 目的元素とともに Chelex-100 に吸着, 溶離すると思われる Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cr(VI) , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} など, 及びイオン交換処理が不完全なときに混入すると思われる Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H_2SiO_4^- , SO_4^{2-} などである. 銅は原子化温度が 2360°C 付近と他の元素に比べて高いため, 他の元素の妨害はほとんどない. 鉛については H_2SiO_4^- , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} などが 50 ppm 混入すれば著しい正の妨害がみられ, カドミウムについては更に Cr^{3+} , Cr(VI) が妨害してくる. しかしクロムについては樹脂への捕集率及び回収率が小さいので, 海水を処理した場合は無視できる量と思われる. 溶離剤の濃度については, 硝酸, 塩酸とも (0~3) N までの影響を調べたが, 各元素ともなんら妨害は受けなかった.

4.4 マイクロピペッターの精度

無炎原子吸光に試料を注入するとき用いるマイクロピペッターの精度と再現性について検討した. 対象としたのは 50 μl と 10 μl のマイクロピペッターであり, ひょ

う量びんにマイクロピペッターで蒸留水を注入しその重量をセミマイクロ天秤で測定することにより 30 回の繰り返し操作を行った. 変動係数は 50 μl ピペッターでは 0.34%, 10 μl では 1.15% であった. 一方, 銅 10 ppb 標準液を 30 回注入し, 記録計の波高についても検討したが, 50 μl では 2.19%, 10 μl では 2.53% の変動係数であった. 同様に, 50 ppb 鉛標準液については, 50 μl で 2.93%, 10 μl で 4.96%, 3 ppb カドミウム標準液では 50 μl で 1.66%, 10 μl で 1.45% であった.

4.5 人工試料からの回収

人工試料 (塩化ナトリウム 28 g, 塩化カリウム 1.0 g, 塩化マグネシウム 0.5 g, 塩化カルシウム 1.2 g を 1 l の水に溶かし, 更に pH 6 で Chelex-100 を通して重金属を除去したもの) 250 ml に銅, 鉛, カドミウムを各 0.5 μg 及び 1.0 μg ずつ添加し回収率を検討した. その結果は Table 2 のとおりであり, いずれの元素も 100 ml の溶離液でほぼ回収できた.

Table 2 Analytical results for artificial samples contained metal ions

Run	Copper		Lead		Cadmium	
	Added (μg)	Recovery (%)	Added (μg)	Recovery (%)	Added (μg)	Recovery (%)
1	0.5	104	0.5	103	0.5	98
2	0.5	103	0.5	103	0.5	101
3	1.0	100	1.0	102	1.0	103
4	1.0	98	1.0	95	1.0	102

5 沿岸水への応用

沿岸水 250 ml に酢酸アンモニウム緩衝液 2.5 ml を加え pH メーターで pH 6 にしたものを Chelex-100 カラムに通した. 溶離開始後 50 ml でほぼ溶出してしまいうが, 確認のため 100 ml まで溶離液を捕集すれば完全と思われる.

重松⁽¹⁾⁽²⁾らは海水 50 ml を DIBK 1 ml に抽出して無炎原子吸光法により測定しているが, 本法は溶離液の

Table 3 Recovery of copper, lead and cadmium in 250 ml estuarine water

Metal	Sample station	Concentration (μg/250 ml)	Added (μg/250 ml)	Found (μg/250 ml)	Recovery (%)
Copper	A-bay	1.69	1.0	2.66	97
	B-bay	0.35	1.0	1.33	98
Lead	A-bay	1.02	1.0	2.00	98
	B-bay	0.08	1.0	1.02	94
Cadmium	A-bay	0.030	0.1	0.134	104
	B-bay	0.002	0.1	0.102	100

Sample station: About 50 m distant from the shore, 20 cm depth

50 μ l を注入した。更に同じ海水について各元素 1 μ g を添加し、添加回収実験も行った。Table 3 がその結果である。海水からの添加実験では各元素とも $\pm 5\%$ 内外の回収率であり、十分ルーチンワークに使用できるものと思われる。

6 結 言

従来の原子吸光法では、数リットルの海水からの濃縮操作を必要とするが、無炎原子吸光法では数百倍以上の感度を示すので多量の試料を必要とせず、本法では 250 ml の海水を用いたにすぎない。妨害イオンの除去に Chelex-100 を前処理として用いることは、多量の試料と分析試薬を必要とせず、操作が簡易であるという利点がある。

なお、Chelex-100 の交換容量を実測すると、銅については 1.79 mmol/g ぐらいであるから、樹脂 1.0 g で沿岸水 (1~2) l の使用には十分耐えうるものと思われる。

本法は環境汚染が問題にされている現在われわれ実験室の排水処理、実験者の健康管理の問題、更には分析操作の簡易性、迅速性が要求される今日の分析法として一指向を示すものではないかと思われる。

最後に、沿岸水採取に協力をいただいた岩手県公害センター水質科長熊谷昭輔氏に深く感謝します。

(1974 年 4 月、日本薬学会 94 年会において発表)

文 献

- 1) 応和 尚, 日色和夫, 田中 孝: 本誌, **21**, 878 (1972).
- 2) 日色和夫, 川原昭宣, 田中 孝: 同上, **22**, 1210 (1973).
- 3) 吉村 坦: 同上, **22**, 1346 (1973).
- 4) 吉村 坦: 同上, **23**, 1005 (1974).
- 5) D. G. Biechler: *Anal. Chem.*, **37**, 1054 (1965).
- 6) 広瀬昭夫, 小堀 健, 石井大道: 日化会誌, **1974**, 900.
- 7) "Separating Metal Using Chelex-100 Chelating Resin", Bio-Rad Laboratories Technical Bulletin, 114 (1972).
- 8) B. V. L'vov: *Spectrochim. Acta*, **24B**, 53 (1969).
- 9) H. Massmann: *ibid.*, **23B**, 215 (1968).
- 10) D. A. Segar, J. G. Gonzalez: *Anal. Chim. Acta*, **58**, 7 (1972).
- 11) 重松恒信, 松井正和, 藤野 治: 本誌, **22**, 1162 (1973).
- 12) 重松恒信, 松井正和, 藤野 治, 木下喜代三: 日化会誌, **1973**, 2123.
- 13) F. Doinsek, J. Stupar: *Analyst*, **98**, 841 (1973).
- 14) 安田誠二, 垣山仁夫: 本誌, **23**, 406 (1974).
- 15) 安田誠二, 垣山仁夫: 同上, **23**, 670 (1974).

- 16) 富永 衛, 木村 明, 宮崎 章, 梅崎芳美: 同上, **24**, 61 (1975).

☆

Resin treatment for the analysis of trace heavy metals in estuarine water by flameless atomic absorption spectroscopy. Akira SATO, Tomoko OIKAWA and Norimitsu SAITOH (Iwate Prefectural Institute of Public Health, Uchimarui, Morioka-shi, Iwate)

The practical and simple method for the analysis of trace amount of copper, lead and cadmium in estuarine water was investigated. These metals of ppb order were determined by flameless atomic absorption spectroscopy using a carbon tube atomizer. The analysis of trace heavy metals has been proposed recently for water samples and sea water samples by various methods. However coprecipitation of solvent extraction in the preliminary treatment needs large amount of organic solvent and sample solution with troublesome handling.

This method met the requirement of simplicity and rapidity by combining the high sensitive flameless atomic absorption spectroscopy with preliminary treatment by chelating resin. Chelating resin (H-form) was put into a column of 1.5 cm in diameter and 12 cm in length. Then 250 ml of the estuarine water was passed through the column. Above pH 5.0, copper, lead and cadmium were absorbed on the resin and were separated from sodium, potassium, calcium, magnesium and other anions which interfere with the determination by flameless atomic absorption spectroscopy. Then copper, lead and cadmium were eluted completely with 50 ml of 2 N nitric acid. The concentrations of metal ions were determined by flameless atomic absorption spectroscopy. A sample solution (50 μ l) was placed in the cavity of the atomizer. The solution was dried, ashed and atomized by passing a high electric current through the atomizer. Nitrogen gas was employed instead of argon gas as an inert sheath at a flow rate of 3.0 l/min. The concentration was calculated directly from the calibration curves by measuring the absorbance at 324.8 nm for copper, at 283.3 nm for lead and at 228.8 nm for cadmium, respectively.

Two samples of the estuarine water taken from A bay and B bay (about 50 m distant from the shore, about 20 cm depth) were analyzed, and 1.39, 6.75 ppb of copper, 0.32, 4.08 ppb of lead and 0.01, 0.12 ppb of cadmium were found.

(Received Mar. 24, 1975)

Keywords

Chelating resin
Estuarine water
Flameless atomic absorption
Heavy metal ions
Pollution
Sea water