

accelerator). (4) The absorbance measured with accelerator is used as that for total bilirubin.

(Received July 1, 1981)

Keyword phrases

determination of serum bilirubin; Jendrassik-Cleghorn; conjugated and free bilirubin; azo dye; accelerator.

ジチオカルバメート固定シリカゲルを用いる水中の 超微量水銀の分離濃縮と高感度原子吸光定量

八尾 俊男[®], 秋野 勝, 武者 宗一郎*

(1981 年 6 月 29 日受理)

ジチオカルバメート固定シリカゲルを用いた水中の微量水銀の分離濃縮と高感度定量法について検討した。シリル化剤との反応を経て、キレート配位子としてジチオカルバメート基を固定したシリカゲルは、各種金属イオンに対して選択的な分離濃縮能を示し、特に水銀は無機及び有機水銀にかかわらず、多量のマトリックスを含む強酸溶液からでも定量的に捕集分離された。人工海水中の濃度 $\mu\text{g/ml}$ レベルの水銀を、50 mg の配位子固定シリカゲルを充てんした石英製ミニカラムに分離濃縮した後、これをゼーマン水銀分析計の原子化炉内に直接そう入することにより、無機及び有機水銀を総水銀として定量した。本法による再現性は 50 $\mu\text{g/ml}$ 溶液 100 ml の場合で、変動係数 3.4% であった。又、検出下限 ($S/N=3$) は試料液量 1 l の場合で 0.9 $\mu\text{g/ml}$ であった。

1 緒 言

水中の微量の金属イオンを分離濃縮する場合、種々のイオン交換樹脂が用いられてきているが、これらは比較的选择性に乏しい。そこで選択性を高めるために、Bio-Rad の Chelex 100 などのキレート樹脂や Corning Glass の 8-ヒドロキシキノリンやエチレンジアミン三酢酸を固定した Controlled Pore Glass などが開発されてきた。他方、種々の担体にキレート配位子を表面修飾する研究が盛んに行われてきており、その方法としてキレート化可能な有機物質をグラファイト粒に吸着させる方法¹⁾や共有結合的に配位子を固定させる方法があり、配位子の結合の安定性から考えれば、後者がより優れている点が多いと考えられる。共有結合的に配位子を固定したものとして、ジメチルグリオキシム²⁾、ヘキシルチオグリコレート³⁾、チオカルバメート⁴⁾⁵⁾、8-アミノキノリン⁶⁾、8-ヒドロキシキノリン⁷⁾⁸⁾などが種々の担体に固定され、その金属イオンに対する分離濃縮機能が検討さ

れてきた。

この研究では、水中の多量のマトリックス共存下での超微量 ($\mu\text{g/ml}$ ~ ng/ml) 水銀を選択的に分離濃縮するために、配位子としてジチオカルバメート基を固定したシリカゲルを合成し、水銀や他の金属イオンに対する分離濃縮挙動を検討した。次いで、分離濃縮に用いたシリカゲルをゼーマン水銀分析計の原子化炉内に直接そう入することにより、分離濃縮した無機及び有機水銀を総水銀として定量する高感度定量法について検討した。

2 実 験

2.1 装置及び試薬

水銀の定量には日立ゼーマン水銀分析計 501 型を用い、他の金属イオンの定量には日立 207 型フレーム原子吸光装置と扶桑製作所製 312 型ポーラログラフ (微分パルス法) を用いた。pH の測定には、日立-堀場 F-7AD 形 pH メーターを用いた。試料溶液の送液には、アトー製定流量ペリスタポンプ SJ-1215 形を使用した。

水銀標準溶液 (1000 $\mu\text{g/ml}$) : 塩化水銀(II) 1.354 g を濃硝酸 20 ml 及び蒸留水に溶解し、全量を 1 l とした。

有機水銀標準溶液 (100 $\mu\text{g/ml}$) : 塩化メチル水銀(II),

* 大阪府立大学工学部応用化学教室：大阪府堺市百舌鳥梅町 4-804

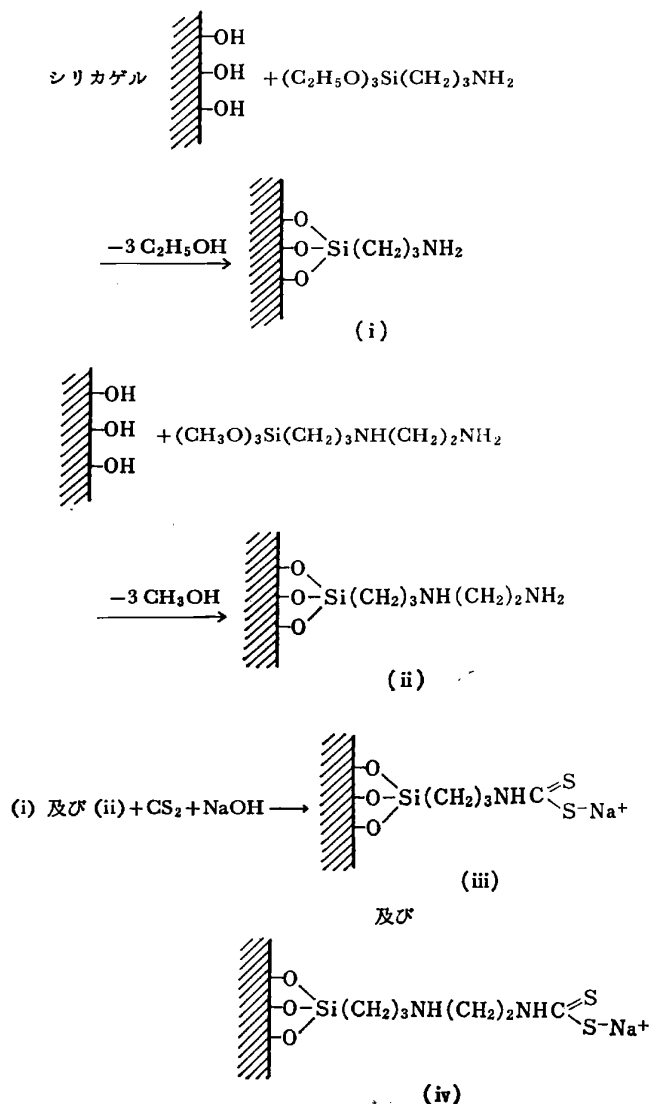
塩化エチル水銀(II) 及びジエチル水銀(II) のそれぞれを塩化水銀(II) の場合に準じて調製し, 同様に硝酸溶液とした。

人工海水は既存の方法¹⁰⁾に準じて特級試薬のみで調製した。シリル化剤としての γ -アミノプロピルトリエトキシシランと N -(2-アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシランは東京化成品を用いた。

その他の試薬はすべて市販特級品を使用した。

2.2 ジチオカルバメート 固定シリカゲル (SIDT と略記) の合成

シリカゲル (Wakogel C-200) を 6 M 塩酸中で約 5 時間煮沸する。これを蒸留水で塩化物イオンが検出されなくなるまで洗浄し, 減圧乾燥する。次にこれを γ -アミノプロピルトリエトキシシランあるいは N -(2-アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシランの 10 v/v % トルエン溶液中で約 10 時間加熱還流し, 配位子末端をアミンあるいはエチレンジアミンとする{(i), (ii)}。これらをトルエンで洗浄した後, エタノール, 水の順に



十分洗浄する。次にこれらを, 1 M 水酸化ナトリウムと 1.5 M 二硫化炭素を含むエタノール中で約 10 時間加熱還流し, 配位子末端をジチオカルバメート基に変換する{(iii), (iv)}。これらを水洗後, 真空乾燥し, ポリエチレン容器に入れて密せんし, デシケーター内に保存した。

2.3 蒸留水及び試薬の精製

蒸留水, 人工海水及び塩酸溶液中の微量の水銀を次の操作により除去した。

SIDT をガラスカラム (内径 5 mm, 長さ 15 cm) に充てんし, ペリスタポンプで毎分 5 ml の流量で送液する。初めの流出液 (約 100 ml) を捨て, 残りの流出液を採り, これを硝酸 (1:1) で洗浄したガラス容器に入れ密せんする。大気及びガラス容器からの汚染を防ぐために, 精製後 1 週間以内に使用した。

2.4 実験操作

配位子固定シリカゲルの各種金属イオンに対する捕集挙動を次のようにして検討した。フロー系の概略図を Fig. 1 に, 濃縮カラムを Fig. 2, (A) に示す。配位子固定シリカゲル 150 mg をテフロン製カラムに詰め, テフロン製キャップをして流路に連結する。これに金属イオン濃度が 5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の塩酸-酢酸緩衝溶液又は塩酸溶液 10 ml を, ペリスターポンプにより一定流量 (2 ml/min) で送液し, 流出液中の金属イオン濃度をフレイム原子吸光法及び微分パルスポーログラフ法により定量し, 捕集効率を求めた。この場合試料溶液を通液する前に, 試料溶液と同じ緩衝液又は塩酸溶液 10 ml を通液し系内を洗浄した。

トレース量 (pg/ml ~ ng/ml) の水銀の分離捕集には Fig. 2, (B) の石英カラムを使用した。石英カラムに

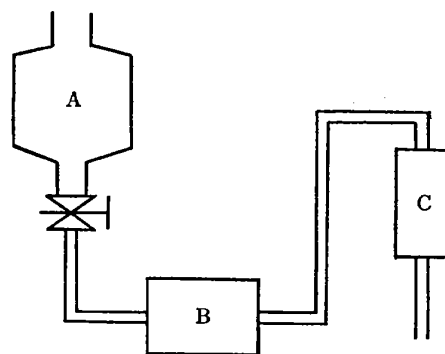


Fig. 1 Schematic diagram of preconcentration system

A : Sample reservoir; B : Peristaltic pump; C : Preconcentration column

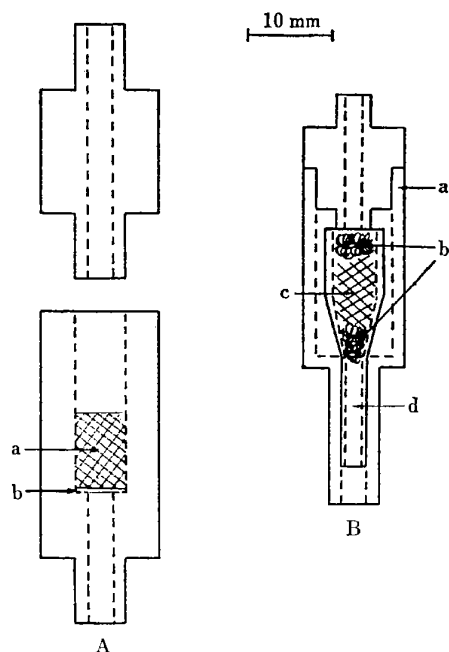


Fig. 2 Preconcentration column

A: Teflon column, a: Modified silica gel, b: Filter paper, B: Quartz column, a: Teflon holder, b: Quartz wool, c: Modified silica gel, d: Quartz column

SIDT 50 mg を詰め、その両端に石英綿を置き、テフロン製ホルダー内に装着して、試料溶液を入れた分液漏斗に連結する。試料溶液を流量 30 ml/min でアスピレーター吸引し、更に 0.1 M 塩酸 20 ml を流し、水銀をカラムに捕集する。この石英カラムを 100 °C の恒温そう内で 10 分間乾燥した後、ホルダーに取り付けてゼーマン水銀分析計の原子化炉内にそう入することにより水銀を定量する。なお、石英カラムはゼーマン水銀分析計の原子化炉内にそう入できる大きさにしてある。ゼーマン水銀分析計の測定条件は、原子炉温度 900 °C、酸素流量 0.5 l/min とした。

3 結果と考察

3.1 水銀と他の金属イオンの捕集挙動

Fig. 3 に、配位子固定シリカゲルの種々の金属イオンに対する捕集挙動を、各 pH における捕集率で示す。鉄(III)、亜鉛(II)、ニッケル(II)、コバルト(II)は、特定の pH 以上で定量的に捕集され、又捕集後に溶出させることも可能であった。固定された配位子と金属イオンとの反応は不均一界面での錯形成反応であり、次の一般式で書くことができる。

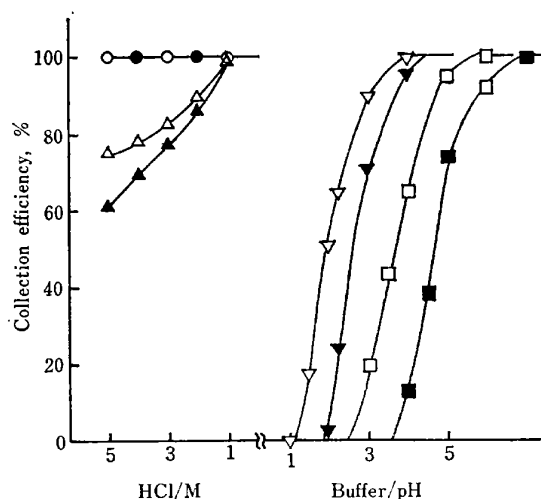
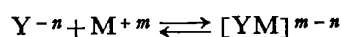
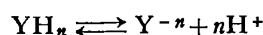


Fig. 3 Collection efficiency as a function of pH for the immobilized dithiocarbamate

○ Hg(II); ● Cu(II); △ Cd(II); ▲ Pb(II); ▽ Fe(III); ▼ Zn(II); □ Ni(II); ■ Co(II)

ここで、 Y^{-n} は固定された配位子、 M^{+m} は金属イオン、 $[\text{YM}]^{m-n}$ は金属錯体である。従って、金属錯体の生成は酸濃度（又は pH）に依存することになる。しかし水銀(II)、銅(II)、カドミウム(II) 及び鉛(II) と固定化したジチオカルバメートとの錯形成は非常に強固でもあり、特に水銀(II) と銅(II) は 5 M 塩酸中においても定量的に捕集され、溶出も全くしないことが分かった。

3.2 有機水銀の捕集挙動

塩化メチル水銀(II)、塩化エチル水銀(II)、ジエチル水銀(II) などの有機水銀の修飾シリカゲルに対する捕集挙動を種々の pH で検討した。有機水銀と SIDT との錯形成は、水銀イオンの場合と同様非常に強固なものであり、有機水銀は 5 M 塩酸溶液中においても定量的に捕集されることが分かった。

3.3 配位子固定シリカゲルの交換容量と安定性

Fig. 2, (A) に示したテフロンカラムに SIDT を 150 mg 充てんし、400 µg/ml の水銀(II) を含む 0.1 M 酢酸緩衝溶液 (pH 4.6) 100 ml を流量 1.5 ml/min で通液することにより、吸着総水銀量を求め、水銀(II) に対する交換容量を求めた。その結果、2.2 で示したタイプ (iii) 及びタイプ (iv) のシリカゲルの交換容量はそれぞれ 0.634 mmol/g 及び 0.593 mmol/g とかなり大きな値を示した。又未処理のシリカゲル及び塩酸処理したシリカゲルについて、同じ実験を行ったところ、水銀(II) に対する交換容量はいずれの場合もほぼ 0 であった。

ジチオカルバメート基は通常酸溶液中で不安定であることが知られているので, 合成した配位子固定シリカゲルの安定性について検討した. 合成した2種のSIDTを, 水及び0.1 M 塩酸中に15日間浸せきした後, 同様に水銀(II)に対する交換容量を求めたところ, 交換容量の低下はほとんど認められなかった. 又合成後2年以上経過した現在でも, その性能の劣化は認められない.

3.4 SIDT の汚染水銀量

合成したSIDTを用いて超微量水銀を定量する場合, SIDTに既に吸着されている水銀量すなわち汚染水銀量が問題となる. 未処理のシリカゲルの汚染水銀量は検出限界以下であり, ほとんど無視できる程度であった. しかし, 合成したタイプ(iii)及び(iv)のシリカゲル1g当たり, それぞれ30 ng 及び42 ng の水銀が既に吸着されており, これは合成時における試薬からの汚染によるものと考えられた. そこで用いる合成試薬及び洗浄水をすべてSIDTで精製して合成したところ, 汚染水銀量を5 ng/g 以下にすることができた. 又, 合成したシリカゲルを長時間にわたって空気中に放置しておく, 大気からの汚染により汚染水銀量はかなり増加した. 従って, 合成後の保存にも十分な注意が必要であった.

3.5 シリカゲル量と流量

Fig. 2, (B) に示した石英カラムを用いて, 無機及び有機水銀を定量的に捕集分離するのに必要なシリカゲル量と流量について検討した. SIDTとしては, タイプ(iii)のものを使用した. 各種の水銀1 ng/ml を含む0.1 M 塩酸溶液20 ml を流量2 ml/min で通液した場合, SIDTを30 mg 以上充てんすれば捕集はほぼ完全であった. そこで, 以下の実験ではSIDT量を50 mg とした.

水銀溶液の流量を(2~38) ml/min の間で変化させた場合, 捕集はどの流量においてもほぼ定量的であったので, 以下の実験では流量30 ml/min 付近で行った.

3.6 共存イオンの影響

水銀の定量に及ぼす共存イオンの影響については, 二通りの場合が考えられる. 一つは水銀の分離捕集に及ぼす影響, 他方は水銀定量時における干渉である. 前者については, Table 1 に示した共存塩について検討した結果, これらの塩は無機及び有機水銀の捕集にほとんど影響しなかった. 又, 塩化ナトリウムについては濃度5 w/v % まで検討したが, 水銀の捕集分離に全く影響しないことが分かった. 後者については, Fig. 3 に示したよ

うにSIDTには, 水銀の外に銅(II), 鉛(II), カドミウム(II)も同様に捕集されるので, 無機及び有機水銀の0.1 M 塩酸溶液に, 水銀濃度(5 ng/ml)に対して200倍量の銅(II), 鉛(II)及びカドミウム(II)のそれぞれを添加し, 共存する重金属イオンの影響について検討した. その結果, これらのイオンの共存は水銀の捕集及び検出シグナルに全く影響を与えなかった.

Table 1 Effect of foreign substances

Salt	Recovery (%)	Salt	Recovery (%)
Na ₂ CO ₃	100	NaCl	99
Na ₂ C ₂ O ₄	101	NaBr	101
Na ₂ SO ₃	98	NaI	103
Na ₂ SO ₄	97	NaBrO ₃	98
NaNO ₂	98	NaBO ₃	99
NaNO ₃	102	KCl	100
NaSCN	98	MgCl ₂	101
Na ₂ S	96	CaCl ₂	97
NaH ₂ PO ₄	99	BaCl ₂	97
Na ₄ P ₂ O ₇	101	CH ₃ COONa	100
NaClO ₃	100	CH ₃ COONH ₄	98
NaClO ₄	98	Tartrate	97
NaF	98	Citrate	98

Sample: 10 ml of 5 ng/ml Hg(II) solution; Salt concentration: 0.05 M

3.7 人工海水中の総水銀の定量

0.1 M 塩酸酸性にした人工海水に既知量の水銀(II)を添加し, これを2.4 に示した操作で水銀(II)を定量し回収量を求めた. その結果をFig. 4 に示す. 良好な直線関係を示し, 添加量と回収量との相関係数は0.985であった. 又有機水銀についても同様の直線関係が得られ, 相関係数は塩化メチル水銀(II)に対して0.989, 塩化エチル水銀(II)に対して0.992, ジエチル水銀(II)に対して0.979であった. これらの相関係数が1.0に非常に近いことは, 水銀がSIDTに定量的に捕集されていることを示している. 又, 原子吸光測定時のシリカゲル表面の配位子の燃焼による妨害もほとんど無いものと考えられる.

ゼーマン水銀分析計による無機及び有機水銀の相対的な検出感度はほぼ同一であったことから, 本法によってトレース量の総水銀の定量が可能であった. (20~500) pg/ml の種々の水銀(II)濃度の人工海水溶液(0.1 M 塩酸酸性)を調製し, これらの溶液の100 ml をカラムに通液した場合の検量線は良好な直線関係を示したが, 厳密には原点を通らない. この原点での正のシグナルの大部分は, 3.4 で述べたSIDTに既に吸着されている水銀によるものであり, その大きさは0.3 ng の水銀量に相当した.

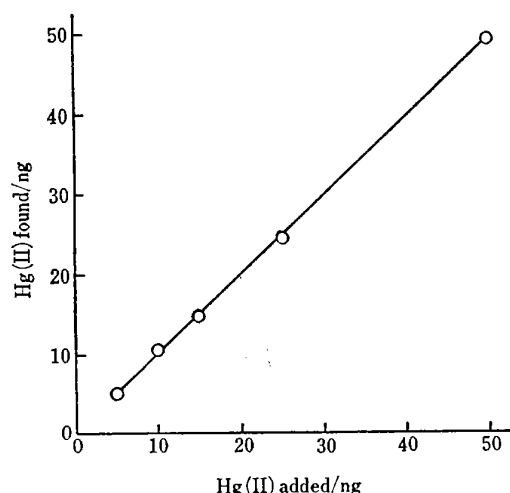


Fig. 4 Standard curve for recovery study

50 pg Hg/ml 溶液を 100 ml 通液した場合の再現性は、変動係数で 3.4 % であり、5 pg Hg/ml 溶液を 1 l 通液した場合には 4.0 % であった。又、本法による水銀の検出下限は $S/N=3$ のとき、試料液量が 100 ml で 9 pg/ml、試料液量が 1 l で 0.9 pg/ml であった。

4 結 言

本研究で合成した SIDT は、各種金属イオンに対して特有の分離濃縮挙動を示した。特に水銀については無機及び有機水銀を問わず、強酸溶液中においても濃度 pg/ml レベルの水銀を定量的に捕集し、又共存イオンの影響を受けないため、ほとんどの天然水中の微量の水銀の捕集に適用できる。又水銀の捕集に用いた石英カラムをゼーマン水銀分析計の原子化炉内に直接そう入することにより、水中の微量の水銀を高感度定量できた。本法は簡単な操作で、濃度 pg/ml 濃度レベルの微量総水銀を濃縮定量する方法として有用と考えられる。

本研究は文部省科学研究費補助金 {特定研究 (2) トレースキャラクターゼーション} によって行った。

(1979 年 10 月, 日本分析化学会)
第 28 年会において一部発表

文 献

- 1) J. L. Hern, J. H. Strohl : *Anal. Chem.*, **50**, 1954 (1978).
- 2) D. W. Lee, M. Halmann : *Anal. Chem.*, **48**, 2214 (1976).

- 3) E. M. Moyers, J. S. Fritz : *Anal. Chem.*, **48**, 1117 (1976).
- 4) D. E. Leyden, G. H. Luttrell : *Anal. Chem.*, **47**, 1612 (1975).
- 5) D. E. Leyden, G. H. Luttrell, A. E. Sloan, N. J. DeAngello : *Anal. Chim. Acta*, **84**, 97 (1976).
- 6) I. I. Antokolskaya, G. V. Myaesoedova, L. I. Bolshakova, O. P. Shvoeva : *J. Chromatogr.*, **102**, 287 (1974).
- 7) K. F. Sugawara, H. H. Weetall, G. D. Schucker : *Anal. Chem.*, **46**, 489 (1974).
- 8) Z. Slovak, S. Slovakova, M. Smrz : *Anal. Chim. Acta*, **75**, 127 (1975).
- 9) J. R. Jezorek, H. Freiser : *Anal. Chem.*, **51**, 366 (1979).
- 10) 化学大辞典編集委員会編 : “化学大辞典”, 2, p. 250 (1967), (共立出版).

☆

Atomic-absorption spectrometric determination of mercury in water at the picogram-per-milliliter levels after preconcentration onto dithiocarbamate bonded silica gel. Toshio YAO, Masaru AKINO and Soichiro MURASHI (Department of Applied Chemistry, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, 4-804, Mozu-Umemachi, Sakai-shi, Osaka)

Dithiocarbamate bonded silica gel was used to preconcentrate mercury ions present in aqueous solutions in the concentration level of pg ml^{-1} . Several amino groups were chemically bonded on silica gel by using silylation reagents and then were converted to the dithiocarbamates. These immobilized chelates, whose capacities were about 0.6 mmol g^{-1} , were evaluated for their ability to preconcentrate metal ions under various pH conditions. These materials were useful for the selective preconcentration of metal ions, especially of mercury ions. Small sized quartz columns were packed with 50 mg of the dithiocarbamate bonded silica gel and a sample solution was passed through the column at a flow rate of 30 ml min^{-1} . Then the column was directly inserted in the furnace of a Zeeman Effect Mercury Analyzer and total mercury (inorganic and organic mercurys) contents were determined. The detection limit of this method was 0.9 pg ml^{-1} when 1 l of sample solution was applied, with a relatively standard deviation of less than 4 %.

(Received June 29, 1981)

Keyword phrases

preconcentration of Hg using silica gel-immobilized dithiocarbamate; determination of traces of inorganic and organic mercury in water; Zeeman effect atomic absorption spectrometry.