

alcohol oxidase reactor. The peroxidase electrode operates at 0.0 V vs. Ag/AgCl. The peak current was linearly proportional to the ethanol concentration in the range of 0.02~10 mM; 120~140 samples per h could be processed with satisfactory precision (1~2% R.S.D.).

(Received March 4, 1985)

Keyword phrases

amperometric determination of ethanol in serum; flow injection analysis with immobilized enzymes; immobilized alcohol oxidase reactor; immobilized peroxidase electrode.

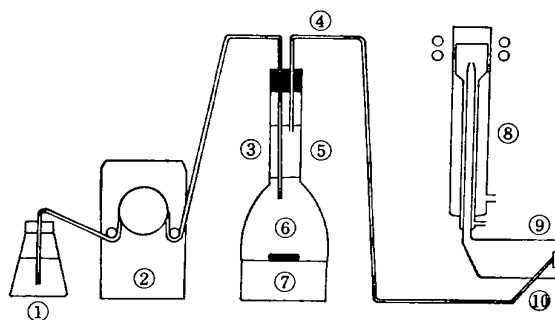


Fig. 1 Simple solvent extraction and sample introduction system by using ultrasonic nebulizer

① water, ② peristaltic pump, ③ extraction vessel, ④ Teflon tube, ⑤ organic phase, ⑥ aqueous phase, ⑦ magnetic stirrer, ⑧ i.c.p. torch, ⑨ ultrasonic nebulizer, ⑩ platinum-iridium tube (i.d. 1.0 mm)

簡易溶媒抽出-超音波 ネブライザー 法 を用いた誘導結合プラズマ発光分析に よる水中微量金属の同時定量

宮崎 章^①, 木村 明, 田尾博明, 番匠賢治*

(1985 年 4 月 23 日受理)

1 緒 言

誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析における目的成分の濃縮, 共存成分の除去などの目的で種々の前処理法が用いられているが, 溶媒抽出法は操作の簡便さや迅速性の点で優れた方法の一つである。しかし, 従来の分液漏斗によって抽出する方法では, 容器の構造上汚染を起こすことがある。そこで, この問題を解決するとともに, 水中微量金属の高感度定量を行うことを目的として簡易溶媒抽出法¹⁾により, カドミウム, 亜鉛, 銅, 鉛など 9 元素を同時抽出し, 有機相を超音波ネブライザーで霧化して ICP 中に送入する方法を検討した。

2 実 験

2.1 装 置

ICP 発光分析装置は既報²⁾と同じものを, 超音波ネブライザーは Plasma Therm 製 Model UNS-1 を改良して使用した。改良時に, 既報²⁾では試料送入用のテフロン管を白金, 又はステンレス鋼管に代えたが, 白金管では柔らかくて変形しやすく, ステンレス鋼管では長期間の使用後内部に沈着物が生じたので, 本報では白金-イ

リジウム管 (内径 1.0 mm) を使用した。抽出容器と試料送入系を Fig. 1 に示す。有機相はペリスタルティックポンプ (Mono Static Pump, Bulcher Instrument, U.S.A.) で超音波ネブライザーに送入したが, ポンプチューブが有機溶媒に耐えられなかったので置換瓶方式を用いた。

2.2 試 薬

金属標準溶液, 及びキレート試薬などは既報³⁾と同様に調製した。水は蒸留後, 脱イオンしたものを使用した。

2.3 抽出操作

300 ml ビーカーに試料 260 ml を採り, アンモニア水と硝酸で pH を 4.2 とした。次に 2% ピロリジンジチオカルバミン酸アルミニウム (APDC) 溶液 2 ml, 2% ヘキサメチレンジチオカルバミン酸ヘキサメチレンアンモニウム (HMAHMD) メタノール溶液 2 ml, 0.1 M 酢酸-酢酸アンモニウム緩衝液 (pH 4.2) 10 ml を加え, pH を再び 4.2±0.1 に調整した。溶液を簡易溶媒抽出容器に移しジイソブチルケトン (DIBK) 8 ml を加え容器にガラス栓をして磁気かき混ぜ機で 7 分間激しくかき混ぜた。ここで溶媒として DIBK を用いたのは超音波ネブライザーを用いたときには他の溶媒より良い検出下限を与えたからである²⁾。又, 既に報告した³⁾ように DIBK を用いるとモリブデン, バナジウムが抽出される pH 領域がキシレンを用いた場合よりも低くなるので, ここでは pH 4.2 を選択した。なお, 抽出容器には前述の試料量と試薬量を用いた場合, 有機相が容器の“首”の部分まで満す内容積 (標線部分まで 290 ml) を持つものを使用した。相分離のために 2 分間静置後 (有機相の深さは 45 mm となった), Fig. 1 に示す要領で

* 工業技術院公害資源研究所: 305 茨城県筑波郡谷田部町小野川 16-3

水を抽出容器に注入し代わりに押し出された有機相を超音波ネブライザーに送入し ICP 測定を行った。Fig. 1 には一つの抽出容器しか示されていないが、実際には6個の抽出容器を用いて一度に抽出し、次いで順次 ICP 測定を行った。

3 結果と考察

3.1 実験条件の最適化

抽出時のかき混ぜ時間を 2, 4, 5, 6, 7, 8, 10 分間と変化させて、カドミウム、コバルト、銅、鉄、モリブデン、ニッケル、鉛、亜鉛、バナジウムの有機相中での発光強度を検討した。その結果、どの元素の発光強度も7分間のかき混ぜで変化が見られなくなったので、かき混ぜ時間を7分間とした。又一次抽出が終わった水相を再び DIBK で抽出して抽出率を検討した結果、一度の抽出で 98% 以上が抽出されることが分かった。

超音波ネブライザーにおいては、超音波振動子の出力と試料送入口が ICP 測定時の SB 比に最も大きく影響した。Fig. 2 にカドミウムについて種々の振動子出力における試料送入口と発光強度の関係を示す。超音波振動子の出力が高くなるとカドミウムの発光強度は増加す

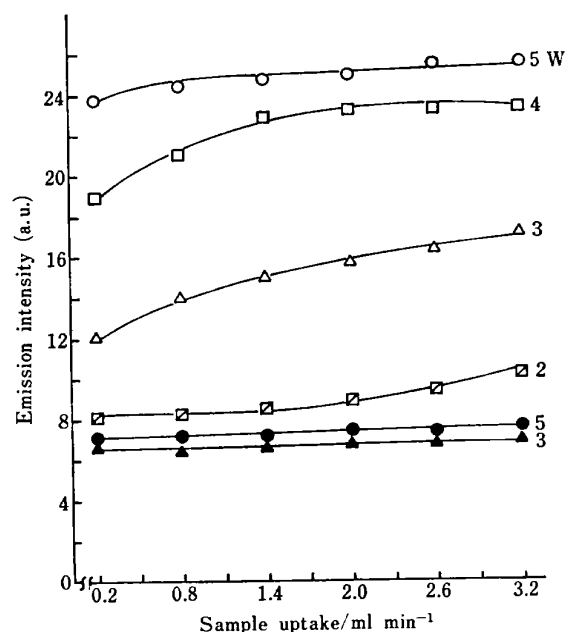


Fig. 2 Effects of sample uptake rate and ultrasonic power on the signal and background emission intensities for cadmium

Sample (260 ml) contained 20 µg Cd and 15 ml of DIBK was used. Signal emission intensities of 5 W (○), 4 W (□), 3 W (△), and 2 W (◇) of ultrasonic powers, and background emission intensities at 5 W (●) and 3 W (▲) of ultrasonic powers are illustrated. Background emission intensities at 4 W and 2 W were similar to those at 5 W and 3 W.

るがバックグラウンドはほとんど変化しなかった。しかし振動子出力を 5 W 以上にするとプラズマ中に入るエアロゾルの量が多すぎるためトーチの内部に炭素が析出した。又、低い振動子出力ではカドミウムの発光強度は試料送入口とともに増加したが 4 W 以上では試料送入口にほとんど影響されなかった。従って本実験では振動子出力 4.5 W, 試料送入口 2.0 ml/min とした。ICP の測定条件は、冷却ガス 14 l/min, 補助ガス 1.6 l/min, キャリヤーガス 0.60 l/min, 観測高さ 13 mm が最適であった。比較のために同軸型ネブライザーによる測定(この場合にはペリスタルティックポンプは用いなかった)も行ったが、その場合の条件は既報⁴⁾と同じにした。

3.2 検出下限及び検量線の直線範囲

Table 1 に、簡易溶媒抽出後超音波ネブライザーで測定した場合と同軸型ネブライザーで測定した場合の 32.5 倍濃縮(試料 260 ml, DIBK 8 ml)における検出下限 (3σ) を比較して示す。超音波ネブライザーによ

Table 1 Comparison of detection limit for ultrasonic and pneumatic nebulizer

Element	Wavelength/nm	Detection limit/(ng/ml)†	
		Via ultrasonic nebulizer	Via pneumatic nebulizer
Cd	226.50	0.039	0.073
Co	238.89	0.250	0.450
Cu	324.75	0.042	0.169
Fe	259.94	0.066	0.248
Mo	202.03	0.160	0.390
Ni	221.65	0.122	0.363
Pb	220.35	0.890	1.71
Zn	202.55	0.163	0.277
V	311.07	0.044	0.116

† Based on three times of the standard deviation (3σ) of the back emission signal ($n=10$) and being concentrated to 32.5 fold.

Table 2 Analytical results for trace elements in NBS SRM 1643a

Element	Certified value ^{a)} /(ng/g)	Amounts found/(ng/ml)
Cd	10±1	9.8 (4.0) ^{b)}
Co	19±2	19.5 (2.8)
Cu	18±2	19.2 (2.9)
Fe	88±4	86.3 (2.5)
Mo	95±6	93.8 (5.1)
Ni	55±3	53.3 (4.4)
Pb	27±1	27.6 (4.9)
Zn	68±4	67.2 (4.2)
V	53±3	51.0 (1.4)

a) To convert to ng/ml, multiply the specific gravity (1.017 g/ml, at 23°C) of SRM. b) Numerical values in parentheses are relative standard deviations(%) obtained from the four measurements.

Table 3 Analytical results for waste waters and coastal seawaters

Element	Method ^{a)}	Concentration/(ng/ml)				
		Metal plating plant waste water			Coastal seawaters	
		A	B	C	D	E
Cd	1	0.35(16.8) ^{b)}	3.5(3.3)	7.0 (3.6)	0.25(20.3)	0.09(20.8)
	2	0.4 (32.2)	2.9(3.5)	6.8 (2.8)	0.3 (35.5)	0.1 (40.2)
Co	1	2.8 (4.9)	18.2(3.5)	22.3 (3.1)	— ^{c)}	—
	2	3.1 (4.6)	19.0(3.8)	22.0 (3.2)	—	—
Cu	1	402 (3.3)	260 (4.3)	—	3.2 (10.4)	4.4 (6.8)
	2	410 (3.8)	263 (4.0)	—	3.6 (12.3)	3.8 (7.9)
	3	—	—	30.1 × 10 ³	—	—
Fe	1	310 (2.8)	2.3 × 10 ³	2.3 × 10 ³	42.9 (5.3)	14.9 (5.5)
	2	305 (2.6)	2.2 × 10 ³	2.3 × 10 ³	39.3 (6.1)	15.6 (4.2)
	3	—	2.3 × 10 ³	2.3 × 10 ³	—	—
Mo	1	2.8 (5.5)	11.4(3.6)	7.6 (4.2)	11.9 (6.3)	13.2 (4.4)
	2	3.0 (6.6)	11.0(4.1)	7.9 (4.0)	10.8 (8.8)	13.8 (6.6)
Ni	1	803 (4.2)	1.8 × 10 ³	—	1.0 (5.5)	0.42 (8.8)
	2	798 (5.5)	1.8 × 10 ³	—	0.96 (6.6)	0.50 (8.0)
	3	—	—	27.4 × 10 ³	—	—
Pb	1	10 (13.5)	112 (3.2)	113 (3.4)	3.4 (25.3)	3.2 (29.4)
	2	9.4 (15.2)	115 (3.3)	119 (2.8)	4 (39.9)	3 (30.0)
Zn	1	7.5 (5.8)	79.2(1.6)	367 (4.2)	1.3 (10.6)	—
	2	7.2 (6.4)	77.8(2.5)	373 (4.0)	1.5 (11.2)	—
V	1	n.d. ^{d)}	4.3(2.8)	5.0(10.1)	1.4 (9.6)	1.9 (3.4)
	2	n.d.	4.0(3.5)	5.1 (9.9)	1.4 (8.8)	1.8 (4.2)

a) Method 1; this method, Method 2; extraction with a separatory funnel and the pneumatic nebulization, Method 3; direct measurement by atomic absorption spectrometry. b) Numerical values in parentheses are relative standard deviations(%) obtained from the four measurements. c) Not tested. d) Not detected.

る検出下限のほうが最大4倍程度良いことが分かる。検量線は32.5倍濃縮の場合、大部分の元素に対して検出下限付近から濃縮前の濃度として少なくとも120 ng/ml (31.2 µg) まで直線となった。鉛、鉄、モリブデンに対しては400 ng/ml (104 µg) までの範囲でも直線を示した。

3.3 実試料への適用

本法の精度、正確さを評価するためにNBS標準試料1643a (trace elements in water) を分析した。試料中の目的元素の濃度が検出下限に比較してかなり高かったので試料を4倍希釈して定量した。Table 2に示すように本法による分析値は保証値と良く一致し、又精度も良好であった。Table 3に、めっき工場排水及び沿岸水の分析値を分液漏斗を用いる従来法、及び原子吸光法による値と比較して示す。分析値は良い一致を示し、本法の実用性は十分であると考えられる。特に、試料A、D、Eのカドミウムの分析値のように濃度が低い場合には本法による相対標準偏差は従来法に比較して大幅に優れていた。検討したすべての元素に対してから試験値は0.005 µg以下であり既報⁴⁾で問題となった亜鉛の汚染は、本法では観察されなかった。なお本実験では、32.5倍の濃縮倍率としたが、試料500 ml、溶媒5 ml、かき

混ぜ時間10分以上とすれば100倍程度の濃縮倍率による分析¹⁾も可能と思われる。

(1984年10月、日本分析化学会)
第33年会において一部発表

文 献

- 1) 番匠賢治, 梅崎芳美: 公害, **18**, 55 (1983).
- 2) 宮崎 章, 木村 明, 田尾博明, 番匠賢治, 梅崎芳美: 分化, **32**, 746 (1983).
- 3) H. Tao, A. Miyazaki, K. Bansho, Y. Umezaki: *Anal. Chim. Acta*, **156**, 159 (1984).
- 4) A. Miyazaki, A. Kimura, K. Bansho, Y. Umezaki: *Anal. Chim. Acta*, **144**, 213 (1982).

☆

Simple solvent extraction and ultrasonic nebulization for simultaneous determination of trace metals in water by inductively coupled plasma emission spectrometry. Akira MIYAZAKI, Akira KIMURA, Hiroaki TAO, and Kenji BANSHO (National Research Institute for Pollution and Resources, 16-3, Onogawa, Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki 305)

For the rapid and sensitive determination of metals in water by inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-ES), a combination of simple solvent extraction with a modified volumetric flask and introduction of the extract to the ICP torch by ultrasonic nebulization was investigated. Sample solution (260 ml), ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC) solution, hexamethylenammonium hexa-

methylenedithiocarbamate (HMAHMD) methanolic solution, acetate buffer (pH 4.2), and 8 ml of diisobutylketone (DIBK) were stirred vigorously in the extraction vessel for 7 min by a magnetic stirrer. The extract was introduced into the ultrasonic nebulizer by the displacement bottle method and analyzed by ICP-ES. Detection limits for Cd, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Zn, and V of the method were consistently lower than those by a pneumatic nebulizer. Metal blank was lower ($<0.005 \mu\text{g}$) than that of the separatory funnel method. The proposed method was applied to the analysis of NBS SRM 1643a, metal plating plant waste waters, and coastal seawaters.

(Received April 23, 1985)

Keyword phrases

simple solvent extraction and ultrasonic nebulization; inductively coupled plasma emission spectrometry; determination of trace metals in waste waters and coastal seawaters.

フローインジェクション-蛍光法による 河川水中のアンモニアの定量

三笠博司, 本水昌二, 桐栄恭二^{®*}

(1984 年 12 月 17 日受理)

1 緒 言

アンモニアの定量にはインドフェノール法^{1)~4)}, ネスラー法⁴⁾などがもっぱら用いられてきたが, 河川水中のアンモニアを定量するためには蒸留などの前濃縮が必要である。アミン, アミノ酸の蛍光試薬として知られる 7-クロロ-4-ニトロ-2,1,3-ベンゾキサジアゾール (DBD-Cl) や *o*-フタルアルデヒド (OPA と略記) もアンモニアと反応し発蛍光性物質を生成するが, DBD-Cl の反応速度は小さい⁵⁾。一方 OPA は 2-メルカプトエタノール (ME と略記) の共存下ではアンモニアと迅速に反応するため⁶⁾, 既にアンモニアの定量にも利用されている⁷⁾。更にフローインジェクション分析 (FIA) において, OPA 法はテフロン膜分離後のアンモニアの定量にも応用され, 好結果を与えている⁸⁾⁹⁾。アンモニアの FIA における検出法としては導伝率測定法も用いられているが¹⁰⁾, テフロン膜分離法に比べ装置が煩雑で

ある。

本報では河川水中のアンモニアの迅速, 高感度定量法の開発を目的とするため, テフロン膜分離は用いず, 又アミノ酸の妨害を防ぐために陰イオン交換樹脂を詰めたカラムを流路中に挿入する FIA-蛍光法を検討した結果について述べる。

2 実 験

2.1 装 置

FIA の流路系を Fig. 1 に示す。送液はサヌキ工業製ダブルプランジャー型ポンプにより流量 1.2 ml/min で行った。陰イオン交換カラムには内径 3 mm, 長さ 30 cm のテフロン管に Amberlite IRA-400 (粒子径 0.38~0.45 mm) を詰めたものを用いた。反応管は内径 0.5 mm のテフロン管を用いた。なお, 反応試薬側の送液管及び反応管は光を遮るために黒色のものを用いた。検出器には 18 μl フローセル付き日立 650-10S 型分光蛍光光度計を用いた。

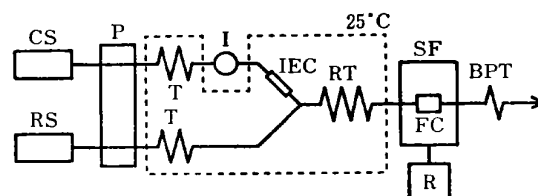


Fig. 1 Schematic diagram of flow system

CS: carrier solution (H_2O); RS: reagent solution (*o*-phthalaldehyde and 2-mercaptoethanol); P: pump (1.2 ml/min); T: Teflon tubing (i.d. 0.5 mm $\times$ 3 m); I: sample injection valve; IEC: anion exchange column (Amberlite IRA-400); RT: reaction tubing (i.d. 0.5 mm $\times$ 3 m); SF: spectrofluorometer (Hitachi 650-10S); R: recorder; BPT: back pressure tubing (i.d. 0.3 mm $\times$ 30 cm); Dotted line: water bath (25°C)

2.2 試 薬

反応試薬溶液: OPA (和光純薬工業製) のエタノール溶液 (84 mg/ml) 5 ml に, pH 9.5 の緩衝液 (0.4 M のホウ酸-水酸化ナトリウムの溶液) 300 ml を混合し, これに ME (和光純薬工業製) のエタノール溶液 (5.6 mg/ml) 5 ml, アスコルビン酸水溶液 (0.18 mg/ml) 3 ml を加え混合する。室温で約 1 時間放置後用いる。反応試薬溶液中の濃度は, OPA 1.3 mg/ml, ME 0.089 mg/ml, アスコルビン酸 1.7×10^{-3} mg/ml であり, 反応試薬溶液は調製後 1 日は十分使用できる。

標準液: 市販特級塩化アンモニウム (和光純薬工業製) を減圧下 (5 mmHg), 50°C で 8 時間乾燥し, 水に溶かして 10^{-3} M とした。使用前に適宜希釈して用いた。

3 結果及び考察

3.1 励起及び蛍光波長

励起及び蛍光波長はそれぞれ極大波長である 350 nm

* 岡山大学理学部: 700 岡山県岡山市津島中 3-1-1