

キサントゲン酸修飾シリカゲルを用いる微量 マンガン及び鉛の予備濃縮/原子吸光定量

相原 将人^{Ⓐ*}, 渡部 英雄^{Ⓑ**}, 木ト 光夫^{*}

(1986 年 12 月 9 日受理)

キサントゲン酸基をシリカゲル表面に化学修飾した担体（シリルザンセイトと略記）を合成し、これを配位子として用いる Mn(II) 及び Pb(II) の予備濃縮/AAS について検討した。定量目的金属イオンを含む試料溶液の一定量を、定量ポンプを用いてシリルザンセイトを詰めたカラムに通じて捕集する。純水で洗浄後、0.2 M 塩酸溶液により溶離した流出液を定容量として、AAS により定量した。Mn(II) 及び Pb(II) とともに、pH 5.5 付近で最大捕集量が得られ、それぞれ $0.111 \text{ mmol g}^{-1}$ 及び $0.122 \text{ mmol g}^{-1}$ であった。担体として用いたシリカゲルは、4 種類について検討したが、細孔直径の小さいものほど捕集量が大きいたことが分かった。本法の応用例として、海水及び河川水中に目的金属イオンを標準添加してその回収率を求めた結果、海水中の Mn の定量以外は満足する結果を得た。

1 緒 言

近年、種々の担体表面を化学修飾して様々な機能性を付与したものが数多く報告されている。

担体としてのシリカゲルは、固体吸着剤に求められる性質を満たしており¹⁾、その表面修飾化学種も金属イオンに対して配位子として働くものとして、8-キノリノール²⁾、エチレンジアミン³⁾、ジチオカルバミン酸⁴⁾など比較的多くの報告がある。著者らは、従来よりキサントゲン酸塩を錯化剤とする微量金属イオンの溶媒抽出/AAS について、基礎的な諸条件を明らかにして応用例中の目的金属の定量結果についても報告してきた⁵⁾。この中で、微量の目的金属イオンが比較的精度良く定量できることや、応用例における他の方法を用いた場合との比較においても良く一致した結果を得た。しかし、抽出操作がバッチ法であるため、分析操作上多少の煩雑さを避けることはできない。その点このザンセイト基を化学修飾したシリカゲルをカラムに詰めて用いることにより、微量金属イオンの濃縮分離が容易に行えるものと考えられるので、シリカゲルの表面シラノール基を直接ザンセイト化したザンセイト化シリカゲル（以下シリルザンセイトと略記）を合成し、微量の Mn(II) 及び Pb(II) の予備濃縮/AAS での基礎的諸条件を調べ、海水及び河川水中の

定量に応用した結果を報告する。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

Mn(II) 及び Pb(II) 標準溶液：市販の AAS 用標準溶液を目的の濃度に純水で希釈して使用した。

水酸化テトラメチルアンモニウム：Kodak 製 25% メタノール溶液を市販試薬特級のメタノールで希釈して 10% 溶液として用いた。

シリカゲル：和光純薬工業製 ワコーゲル C-200, Whatman 製クロメディアタイプ LPS-1 及び LPS-2, 富士デヴィソン化学製シリカゲル CQ-3 を常法による酸処理を行い使用した。

シリルザンセイト：Leyden ら⁴⁾の方法に従って合成した。すなわち、市販シリカゲルを 30 g 採りこれにベンゼン 100 ml, 2-プロパノール 20 ml, 二硫化炭素 20 ml, 水酸化テトラメチルアンモニウム (10% メタノール溶液) 5 ml を加えて 15 分間かき混ぜた。汙別した後、ベンゼンで洗浄後真空デシケーター中で放置して乾燥した。

その他の試薬：市販試薬特級をそのまま用いた。

2.2 装 置

AAS 装置：日本ジャーレル・アッシュ製 AA-1 Mark II 型を用い、空気-アセチレンフレーム法により測定を行った。

その他：東亜電波工業製 HM-5BS 型 pH メーター、東京理化器械製 MP-3 型マイクロチューブポンプを使用した。

* 近畿大学工学部：737-01 広島県呉市広町 1000

** 広島県西部工業技術センター：737 広島県呉市西中央 3-6-21

3 実験結果及び考察

3.1 実験操作

目的金属イオンを含む試料溶液を塩酸又は水酸化カリウムを用いて pH 5.5 付近に調整後、その一定容量をペリスタポンプを用いてシリルゼンセイト又はシリカゲルを 0.50~1.00 g 詰めたカラム (内径 5 mm) に一定の流量を通じて金属イオンを捕集する。純水を 20 ml 通じてカラムを洗浄した後、0.1 M 塩酸溶液 25 ml を通じて、捕集されていた目的金属イオンを溶離する。流出液をメスフラスコに採り、純水で定容としたものを AAS 用試料として、塩酸濃度を同じにした目的金属標準溶液列を対照にして Mn 及び Pb 濃度を求めた。なお、シリルゼンセイトカラムを用いた場合の値から、シリカゲルカラムによる値を差し引いたものを捕集量とした。

3.2 シリカゲルの種類による最大捕集量への影響

ゼンセイト基を化学修飾するシリカゲルの種類を変えて、最大捕集量への影響について調べた。用いたシリカゲルは 2・1 に示した 4 種類である。目的金属イオンの濃度、pH、液量、流量、カラムへの充てん量などの諸条件を同じにして検討した結果を Table 1 に示した。最大捕集量において、Mn 及び Pb のどちらの場合も LPS-2 と CQ-3 において大きい値が得られた。この 2 種類は、粒径、比表面積、細孔容積などはほぼ等しい。しかし、細孔直径は CQ-3 が 75 Å であるのに対して LPS-2 は 60 Å であることから、細孔直径の小さいものが良いことが推察される。しかし、これが 10 Å 程度のものについても検討した結果捕集量は著しく小さくなり、それにも限度がある。この点については更に検討中である。

Table 1 Preconcentration capacity of silyl xanthate from various silica gels

Silica gel	Preconcentration capacity (mmol g ⁻¹)	
	Mn	Pb
Wakogel C-200	0.063	0.083
Whatman LPS-1	0.062	0.063
Whatman LPS-2	0.111	0.122
Fuji-Devicon CQ-3	0.089	0.115

3.3 流量の影響

カラムに通じる試料溶液の流量の影響を調べた。Fig. 1 に示すように、Mn(II) では 1.0~8.0 cm³ min⁻¹、又

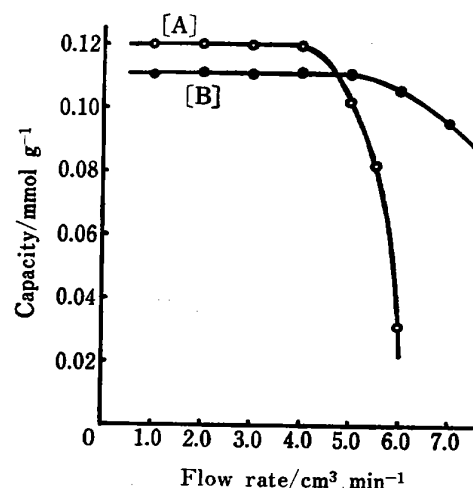


Fig. 1 Effect of sample flow rate on capacity for Mn and Pb

[A]: Pb, [B]: Mn

Pb(II) では 1.0~6.0 cm³ min⁻¹ の範囲について検討した結果、それぞれ 4.0 及び 5.0 cm³ min⁻¹ までは最大一定の捕集量が得られることが分かった。従って最適流量を 4.0 cm³ min⁻¹ として以後の操作を行った。ただし、この条件はシリルゼンセイトを 1.00 g 詰めたカラムを用いた場合の結果であり、充てん量やカラムの長さが変われば最適流量値が異なることは予想できる。

3.4 pH の影響

目的金属イオンの捕集に及ぼす pH の影響について調べた。Fig. 2 に示すように、Mn(II) は pH 5.0~6.0 において、又 Pb(II) は pH 5.2~5.8 において最大一定の捕集量が得られた。ゼンセイト類は酸性溶液中

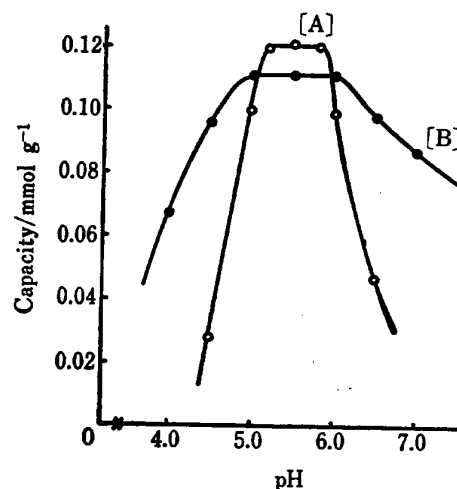


Fig. 2 Effect of pH on capacity for Mn and Pb

[A]: Pb, [B]: Mn

では不安定で, pH 4 以下では分解速度が速くなり, pH 1.1 では1分間以内でほぼ完全に分解されるといわれている⁶⁾. Fig. 2 での結果で, 弱酸性域からの捕集量の低下は, 化学修飾されているザンセイト基が同じように酸分解を受けるためと考えられる. 一方, 中性から弱塩基性域においては, 特に pH 8 以上では担体としてのシリカゲル自身がアルカリと反応して, 可溶性ケイ酸塩となり捕集量の低下が予想されるが, シリルザンセイトカラムによる見掛け上の捕集量は増加する. しかし対照として用いたシリカゲルカラムにおいても捕集量は著しく増加し, その値を差し引いた結果, Fig. 2 に示すように真の捕集量は減少する. このことは, 目的金属イオンの一部が水酸化物を生成し, それが単純過されるのではないかと考えられる.

3.5 共存する塩及びイオンの影響

共存塩として塩化カリウム及び塩化ナトリウムを任意の量添加共存させてその影響を調べた. Table 2 に示したように, Mn の捕集において約 15 倍量以上の塩が共存すると負の干渉を示した. 一方 Pb については, 最大 200 倍量まで検討したが, 塩化ナトリウムがわずかに負の干渉を示すものの, その他はほとんど影響しないことが分かった. その他の共存イオンについては, Table 3 及び Table 4 に示したが, Mn では陽イオンのほとんどが同量程度共存していると定量値に負の影響を与えた. 又, Pb では Cu(II) 及び Fe(II, III) が著しい干渉を示すほかは, 約 100 倍量共存していても影響しない.

3.6 低濃度溶液からの捕集

空気-アセチレンフレイムを用いる AAS で Mn(II)

Table 2 Interference of coexisting salts on preconcentration of Mn and Pb

Coexisting salt	Added amount/mg	Mn recovery, %	Pb recovery, %
KCl	0.0	99.0	98.7
	15.0	95.6	99.0
	30.0	93.0	96.0
	45.0	91.0	97.3
	60.0	81.6	96.0
NaCl	0.0	99.0	98.7
	15.0	97.8	98.0
	30.0	94.8	97.0
	45.0	92.6	95.7
	60.0	85.4	92.7

Initial amount of Mn(II) : 2000 µg; Initial amount of Pb(II) : 300 µg

Table 3 Interference of diverse ions on preconcentration of Mn

Diverse ion	Added amount/mg	Mn recovery, %
None	0.0	99.0
Mg(II)	2.0	62.5
Ni(II)	2.0	81.2
Co(II)	2.0	78.4
Cu(II)	2.0	80.0
Fe(II)	2.0	41.9
Fe(III)	2.0	39.6
NO ₃ ⁻	40.0	96.0
NO ₂ ⁻	60.0	94.6
SO ₄ ²⁻	40.0	94.6

Initial amount of Mn(II) : 2000 µg

Table 4 Interference of diverse ions on preconcentration of Pb

Diverse ion	Added amount/mg	Pb recovery, %
None	0.0	98.7
Mg(II)	50.0	98.3
Ni(II)	60.0	94.7
Co(II)	50.0	98.7
Cu(II)	2.5	95.3
Fe(II)	1.0	95.0
Fe(III)	0.5	21.0
NO ₃ ⁻	30.0	96.3
NO ₂ ⁻	20.0	93.7
SO ₄ ²⁻	20.0	97.7

Initial amount of Pb(II) : 300 µg

及び Pb(II) を直接定量するのには困難であるような低濃度の溶液からの捕集について検討した. Table 5 に示したように, 回収率は 100% に近く, ほぼ完全に捕集されており, カラムに流す試料溶液と, 塩酸で溶離後の流出液との容量比は任意に設定できるため, 濃縮比をかなり大きくとることが可能であり, より微量濃度の目的金属イオンを定量することができた.

Table 5 Preconcentration ability for trace amounts of Mn and Pb

Cation	Concn./µg cm ⁻³	Volume/cm ³	Found/µg	Recovery, %
Mn(II)	0.10	1000	99.9	99.9
Pb(II)	0.30	1000	296.1	98.7

Flow rate of sample solution : 4.0 cm³ min⁻¹

3.7 天然水への応用

本法を天然水中の目的金属イオンの定量に応用した. 試料として用いた天然水は, 呉市で採取した広湾の海水

及び黒瀬川の河川水に既知量の目的金属イオンを添加したのについて、3.1の実験操作法に従って定量し、その回収率を求めた。Table 6に示したように、Mnにおいては海水中からの回収率は著しく低値を示した。これは、Table 2で示したように多量の塩が共存することにより、負の干渉を大きく受けたものと考えられる。又、河川水中の回収率は100%を越える結果が得られ、添加したMn以外に河川水中での存在が予想された。そこで、河川水だけを500 cm³ 通じた後Mnを定量したところ、0.011 µg cm⁻³の値が得られ、標準添加した場合の結果とも良く一致した。一方、Pbについては海水中及び河川水中とも良い回収率が得られた。

Table 6 Recovery of added Mn and Pb in natural water

	Mn(II)			Pb(II)		
	Added/	Found/	Recovery,	Added/	Found/	Recovery,
Hiro bay						
1000	18.3	1.8		300	292.4	97.4
Kurose river						
100	101.2	101.2		300	294.6	98.2

Taken volume of sample solution : 100 cm³, Determination of Mn in 500 cm³ Kurose river water : 0.011 µg cm⁻³

以上、シリルザンセイトを合成してカラムに詰めたものを利用して、微量Mn(II)及びPd(II)の予備濃縮/AASについて検討した。最大一定の捕集量が得られる最適pH範囲はどちらの場合もpH 5.0~6.0であり、シリルザンセイトの最大捕集量は、Mn 0.111 mmol g⁻¹, Pb 0.122 mmol g⁻¹であった。本法を用いて天然水中ppbレベルの目的金属の定量が可能であった。

終わりに、本研究は近畿大学学内研究助成金によって行われたものであり、記して謝意を表す。

(1986年10月、日本分析化学会)
(第35年会において一部発表)

文 献

- 1) 加藤正直, 浅田栄一: 表面, **24**, 248 (1986).
- 2) J. M. Hill: *J. Chromatogr.*, **76**, 455 (1973).
- 3) D. E. Leyden, G. H. Luttrell, A. E. Aloan,

N. J. DeAngelis: *Anal. Chim. Acta*, **84**, 97 (1976).

- 4) D. E. Leyden, G. H. Luttrell: *Anal. Chem.*, **47**, 1612 (1975).
- 5) 相原将人, 木ト光夫: 分析化学, **30**, 295, 390, 394 (1981).
- 6) I. Iwasaki, S. R. B. Cooke: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 285 (1958).

☆

Preconcentration/AAS determination of Mn and Pb with xanthate modified silica gels. Masato AIHARA*, Hideo WATANABE** and Mitsuo KIBOKU* (*Faculty of Engineering, Kinki University, 1000, Hiro-machi, Kure-shi, Hiroshima 737-01; **Industrial Research Institute of Hiroshima Prefecture, 3-6-21, Nishi-chuou, Kure-shi, Hiroshima 737)

Preconcentration/AAS determination of trace Mn(II) and Pb(II) was investigated with xanthate immobilized silica gels (Silyl Xanthate : SX) as the chelating functional groups. Xanthate groups are chemically bonded directly to the surface-OH of four kinds of silica gels which differ in particle diameter, specific surface area, pore volume and pore diameter. Preconcentration procedure were made for small glass columns packed with 500 mg of SX. The glass columns were about 10 cm long and 0.5 cm inside diameter. The sample solutions flowed through the small columns with the aid of a peristaltic pump to maintain a constant flow rate. After washing with 20 ml of pure water, the metal ions were eluted from the SX columns with 25 ml of 0.1 M hydrochloric acid solution. The pH dependence of a preconcentration is considerably similar in the optimum pH region that is at pH 5.0 to 6.0 for Mn(II) and at pH 5.2 to 5.8 for Pb(II). At pH 5.5 of sample solutions, the maximum capacity per 1.0 g of SX is about 0.11 mmol for Mn(II) and 0.12 mmol for Pb(II). The presence of a 15-fold amount of chloride ion interferes in the preconcentration efficiency of Mn(II), and almost equal amounts of Mg(II), Ni(II), Co(II), Cu(II) and Fe(II or III) gives a poorer efficiency. This method was applied to natural waters where known amounts of Mn(II) or Pb(II) were added, and was performed to determine those metal ions in seawater and river water where very low concentrations cannot be determined directly with AAS method, except for Mn(II) in seawater.

(Received December 9, 1986)

Keyword phrases

preconcentration/AAS determination of Mn(II) and Pb(II); xanthate modified silica gel; natural water.