

カラム前濃縮/原子吸光法による微量の ニッケルとコバルトの定量

平田 静子^{®*}, 本多 和人^{**}, 熊丸 尚宏^{***}

(1987 年 6 月 19 日受理)

AAS 装置の噴霧器に直接接続できるミニカラム (内径 4 mm, 長さ約 21 mm) を試作し, オンラインで溶液中の Ni 及び Co をミニカラムに濃縮させ, 少量 (約 800 μ l) の 2 M 硝酸で溶出させて AAS で定量する方法を検討した. 溶離液の分散を少なくするために, 溶離液を流す前に Ar による分節を試みた. 溶液中の Ni 及び Co は pH 3~6 の範囲内で定量的に吸着された. 試料量 20 ml を用いた場合, 通常の AAS と比較して Ni 及び Co について約 100 倍の増感効果を得ることができた. 本法の分析精度は Ni が 2.7% ($n=10$), Co が 2.5% ($n=3$) であり, 検出限界 (3σ) は Ni が 4.1 ppb, Co が 2.9 ppb であった. 又, 本法を環境標準試料 (NIES No. 1) に適用し, 満足する結果を得た.

1 緒 言

著者らはこれまでに, FIA¹⁾ を基本としてカラム前濃縮/AAS²⁾ による Cd³⁾⁴⁾ 及び Zn⁵⁾ の高感度分析法の開発を行ってきた. シリンジによる試料注入法は試料量が 5 ml 以上になると内部圧の上昇のために, 手動で迅速に試料を注入することは困難である. 又, 検体数が増大すると手動による操作は困難となる. 試料量が比較的多量 (5~30 ml) の場合には, ポンプで一定時間吸引させると操作が簡単である. サクショフロウ・カラム前濃縮/ICP-AES⁶⁾ では, 容易に微量から多量の試料を注入することができる. ポンプで試料を一定時間 (30 秒~3 分間) 吸引させ, カラム前濃縮/ICP-AES⁷⁾ により Cr(III), Ti, V, Fe(III) 及び Al の高感度分析法の開発を行い, 30~110 倍の増感効果を得ることができた⁸⁾.

本法ではテフロンチューブ内での目的元素の分散を避けるために, 濃縮用のミニカラムは直接 AAS 装置の噴霧器に取り付けるように工夫し⁹⁾, かつ, 溶離液を流す前に, Ar による分節を試み, Ni 及び Co について約

100 倍の増感効果を得ることができた. 又, 本法を環境標準試料 (NIES No. 1) へ応用し, 満足する結果を得たので報告する.

2 実 験

2.1 装 置

FIA 装置は 2 連のプランジャー式ポンプ (サヌキ工業製 DM7U-1077 型) と, 微量定量ポンプ (東京理化学器機製 MP-3 型) 1 台を用い, 三方電磁弁 (高砂電気工業製 MTV-31) 7 個と, Ar 用減圧弁を 1 個付け加えた. AAS 装置は日本ジャーレル・アッシュ製 AA-860 型を使用した. Ni と Co を定量するための流路図を Fig. 1 に示す. 溶離の際のポンプの脈流を少なくする¹⁰⁾ ために溶離液には 2 連のプランジャー型ポンプを用い, かつ途中にダンパー (内径 2 mm, 長さ 1 m のテフロンチューブ) を取り付けした. 又, 最適な測定条件を Table 1 に示す.

2.2 試 薬

ニッケル及びコバルト標準液: Merck 製 ICP 標準液 (Ni 50 mg kg⁻¹, Co 20 mg kg⁻¹) を適宜希釈して用いた.

キレート樹脂: ムロマック A-1 (50~100 メッシュ, Na 形) は室町化学工業製のものを活性化させ, 濾過し, 70 °C で乾燥後 50 mg をひょう量して用いた.

緩衝液は 0.5 M 酢酸アンモニウム溶液 (pH 7) を用い, 溶離液は 2 M 硝酸を用いた. 水はイオン交換水を用い, その他の試薬類は特級又は精密分析用のものを用いた.

* 工業技術院中国工業技術試験所: 737-01 広島県呉市広町 15000

** 日本ジャーレル・アッシュ株式会社: 612 京都府京都市伏見区下鳥羽浄春ヶ前町 28

*** 広島大学理学部: 730 広島県広島市中区東千田町 1-1-89

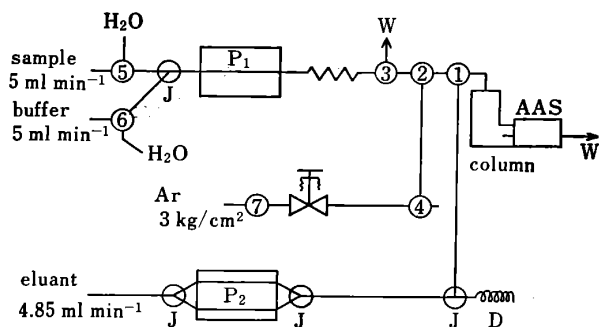


Fig. 1 Schematic manifold for determination of Ni and Co

P₁: peristaltic pump; P₂: plunger pump; ①~⑦: solenoid valve; J: 3-way joint; D: damper; Column: Muromac A-1 (50~100 mesh, 4 mm×7 mm); AAS: atomic absorption spectrometer; W: waste

Table 1 Operating conditions

Atomic absorption spectrometer	
Wavelength	Ni 232.0 nm Co 240.7 nm
Lamp current	10 mA
Sensitivity	0.5 Abs/full scale
Damping	0.25 s
Slit	300 μm
Sample volume	5~20 ml
Flow system	
Carrier flow rate	5.0 ml min ⁻¹ H ₂ O
Buffer flow rate	5.0 ml min ⁻¹ 0.5 M ammonium acetate
Eluant flow rate	4.85 ml min ⁻¹ 2 M HNO ₃

2.3 ミニカラム

ミニカラムの概略図を Fig. 2 に示す。内径 4.0 mm, 長さ 7 mm, カラムの上下端に石英ウールを詰めた。ムロマック A-1, 50 mg は薬包紙を用いて挿入した。横向きの突出筒部は AAS 装置の噴霧器に直接接続するためのものである。

2.4 標準操作

2 M 硝酸で 3 秒間キレート樹脂を洗浄後, pH 3~6 に調整した試料はペリスタ型ポンプ P₁ で 1 分間吸引される。緩衝液と混合した後, 一定の pH で試料中の Ni と Co はミニカラムに吸着される。三方電磁弁を切り換え, Ar で 15 秒間分節を行った後, 再び三方電磁弁を切り換え, プランジャー型ポンプ P₂ により 10 秒間 2 M 硝酸を流し, 樹脂に吸着した Ni と Co を溶離させて, AAS 装置で定量する。

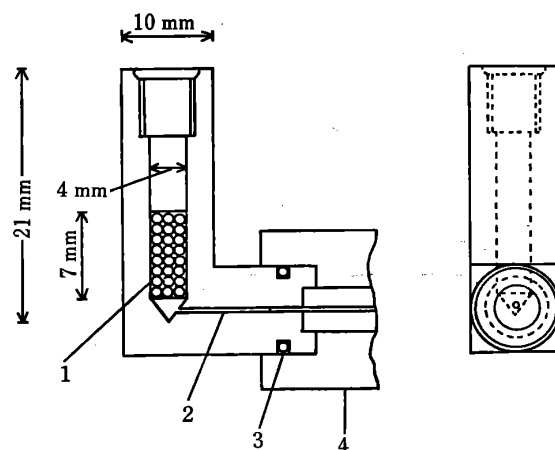


Fig. 2 Design of the microcolumn for column preconcentration/AAS system

1: microcolumn; 2: liquid stream tube; 3: O-ring; 4: aspiration chamber of AAS

3 実験結果及び考察

3.1 試料量の検討

試料量の増加³⁾⁷⁾⁸⁾と共にキレート樹脂に吸着される Ni 及び Co の量は増大する。通常の連続噴霧法で検出される Ni 及び Co のピークの高さと, 試料量の増加につれて, オンラインでカラム前濃縮して AAS で検出されるピークの高さの比から求めた濃縮率を Fig. 3 に示す。Fig. 3 から試料量 20 ml を用いれば通常の AAS の検出感度の約 100 倍が得られることが分かる。又, その場合の Ni 及び Co の検量線の測定例を Figs. 4, 5 に示す。試料量 20 ml の分析時間は 1 検体 5 分 33 秒であり, 1 時間当たり 11 検体の分析ができる。しかし,

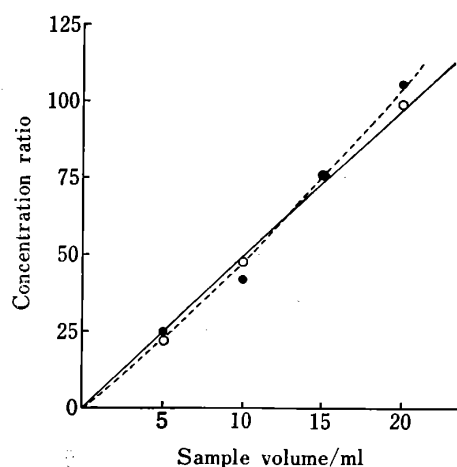


Fig. 3 Relationship between sample volume and concentration ratios

● Ni (30 ppb), ○ Co (40 ppb)

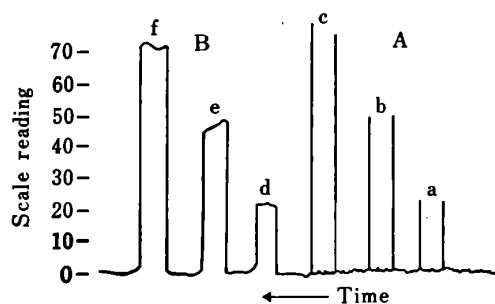


Fig. 4 Response of Ni by (A) column preconcentration-AAS and (B) conventional continuous aspiration AAS

a, b and c: 10, 30 and 50 ppb, respectively;
d, e and f: 1, 3 and 5 ppm, respectively;
sample volume: 20 ml

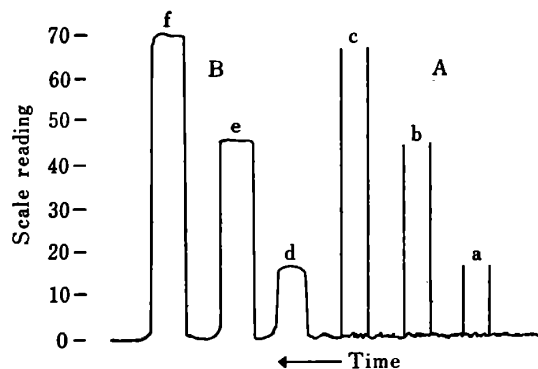


Fig. 5 Response of Co by (A) column preconcentration-AAS and (B) conventional continuous aspiration AAS

a, b and c: 10, 30 and 50 ppb, respectively;
d, e and f: 1, 3 and 5 ppm, respectively;
sample volume: 20 ml

試料量を増加させると分析時間も増大するため、日常分析では試料量 5 ml を用いることにした。試料量 5 ml の分析時間は 1 検体 2 分 33 秒であり、1 時間当たり 24 検体の分析ができる。

3.2 試料の pH の検討

試料液の pH によってキレート樹脂に吸着される Ni と Co の量は異なる³⁾⁷⁾⁸⁾。Ni 及び Co 100 ppb を含む溶液の pH を、硝酸及びアンモニア水で調整して、Table 1 に示した測定条件下でムロマック A-1 に吸着される Ni と Co の量を検討した (Fig. 6)。Fig. 6 に示した pH 値は 0.5 M 酢酸アンモニウム液 (pH 7) と混合する前の試料液の pH であり、Ni は pH 1~6 で、Co は pH 3~6 で定量的に吸着され、中性からア

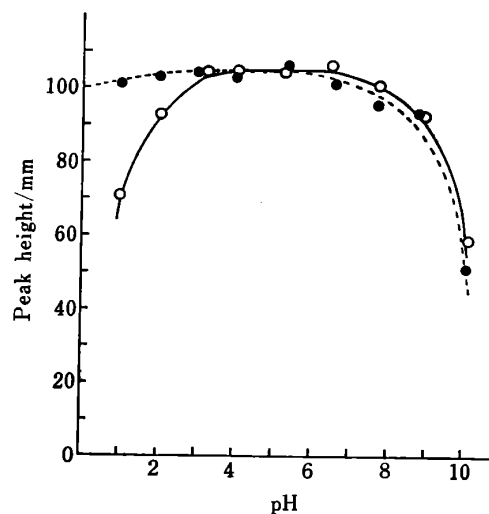


Fig. 6 Relationship between pH of solution and peak heights of Ni and Co

● Ni (100 ppb), ○ Co (100 ppb)

ルカリ性 (pH 8~10) ではピークが減少した。Fig. 6 から試料及び標準液の pH は 3~6 に調整することにした。

3.3 共存元素の影響

Ni 50 ppb 溶液 (pH 2.5) を用いて共存元素の影響を検討した (Table 2)。その結果、Ni の 10^3 倍共存下では Na, K, Ca と Mg は 10% 以上の誤差を与えなかったが、 10^4 倍共存下では、Ca と Mg が 25% の正の干渉を示した。 10^5 倍共存下では、4 元素とも 10% 以上の誤差を与えなかった。Ni の 10^3 倍共存下では Co, Cu, Fe(II), Pb は 10% 以上の誤差を与えなかったが、Cd, Mn, Zn と Cr(III) は 11~27% の正の干渉を示し、Al は 38% の負の干渉を示した。 10^4 倍共存下では Cd と Fe(II) は 10% 以上の誤差を与えなかったが、Mn が 98% の顕著な正の干渉を示したほかは、Co, Cu, Pb, Zn, Al と Cr(III) は 14~61% の負の干渉を示した。その中で、Cu と Al が最も顕著な負の干渉を示した。又、Co 50 ppb 溶液 (pH 3.0) を用いて共存元素の影響を検討した (Table 3)。その結果、Co の 10^3 倍共存下では Na, K, Ca と Mg は Ni の場合と同様に 10% 以上の誤差を与えなかったが、 10^4 倍共存下では Mg は 34% の正の干渉を示した。 10^5 倍共存下では Na と K は 10% 以上の誤差を与えなかったが、Ca と Mg は 19~56% の正の干渉を示した。Co の 10^3 倍共存下では Fe(II), Mn, Pb と Cr(III) は 10% 以上の誤差を与えなかったが、Cd は 37%, Zn は 29% の正の干渉を示した。そのほかでは、Ni, Cu と Al は

Table 2 Effect of foreign metal ions on recovery of Ni by the chelate resin, Muromac A-1

Foreign ion	Conc., ppm	Recovery ^{a)} , %
None	—	100
Na ⁺	50	100
	500	106
	5000	102
K ⁺	50	107
	500	102
	5000	101
Ca ²⁺	50	106
	500	125
	5000	92
Mg ²⁺	50	108
	500	125
	5000	110
Cd ²⁺	5	109
	50	114
	500	108
Co ²⁺	5	95
	50	98
	500	62
Cu ²⁺	5	97
	50	93
	500	39
Fe ²⁺	5	97
	50	101
	500	106
Mn ²⁺	5	105
	50	127
	500	198
Pb ²⁺	5	103
	50	102
	500	86
Zn ²⁺	5	103
	50	116
	500	65
Al ³⁺	5	87
	50	62
	500	43
Cr ³⁺	5	99
	50	111
	500	78

a) Peak height of Ni²⁺ 50 ppb (pH 2.5) = 100%

Table 3 Effect of foreign metal ions on recovery of Co by the chelate resin, Muromac A-1

Foreign ion	Conc., ppm	Recovery ^{a)} , %
None	—	100
Na ⁺	50	96
	500	105
	5000	107
K ⁺	50	104
	500	103
	5000	106
Ca ²⁺	50	94
	500	99
	5000	119
Mg ²⁺	50	103
	500	134
	5000	156
Cd ²⁺	5	118
	50	137
	500	168
Ni ²⁺	5	89
	50	68
	500	23
Cu ²⁺	5	94
	50	64
	500	26
Fe ²⁺	5	102
	50	98
	500	127
Mn ²⁺	5	107
	50	108
	500	149
Pb ²⁺	5	101
	50	104
	500	94
Zn ²⁺	5	117
	50	129
	500	56
Al ³⁺	5	101
	50	68
	500	47
Cr ³⁺	5	106
	50	100
	500	99

a) Peak height of Co²⁺ 50 ppb (pH 3.0) = 100%

32~36% の負の干渉を示した。10⁴ 倍共存下では Pb と Cr(III) は 10% 以上の誤差を与えなかったが, Cd, Fe(II) と Mn が顕著な正の干渉を示したほかは Ni, Cu, Zn と Al は 44~77% の顕著な負の干渉を示した。

アルカリ土類金属及びその他の金属による正の干渉は分光干渉及び相乗効果による吸着率の増加と考えられ, 負の干渉はこれら金属の結合サイトの占有により目的金属元素の吸着率の減少によるものと考えられる。

3.4 分析精度

本法の繰り返し測定の実験精度は Ni 50 ppb 標準液で 2.7% ($n=10$), Co 40 ppb 標準液で 2.5% ($n=3$) であった。又, 本法の検出限界 (3σ) は Ni が 4.1 ppb, Co が 2.9 ppb であった。

4 実試料の分析

本法の実試料への適用性を調べる目的で, 2.4 の標準操作に従い, 検量線法により国立公害研究所の環境標準

試料 NIES No. 1 のリョウブ中の Ni と Co の定量を行った。標準試料 0.1 g と硫酸：硝酸 (2:5) 7 ml をテフロン耐圧容器⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ に入れ、160 °C で1 昼夜湿式分解した。冷却後、アンモニア水で pH 3 に調整した後、100 ml に希釈し、分析に供試した。分析結果を Table 4 に示す。分析値は保証値と良く一致し、満足できる結果であった。

Table 4 Analytical results of Pepperbush (NIES No. 1)

Sample		Certified value, $\mu\text{g g}^{-1}$	Present method, $\mu\text{g g}^{-1}$
Pepperbush (NIES No. 1)	Ni	8.7 ± 0.6	9.2 ± 0.4 ($n=2$)
	Co	23 ± 3	24.3 ± 0.4 ($n=2$)

本研究に際し、有益な御助言をいただいた堀場製作所池田昌彦博士に感謝の意を表します。

文 献

- 1) J. Růžicka, E. H. Hansen : *Anal. Chim. Acta*, **78**, 145 (1975).
- 2) S. Olsen, L. C. R. Pessenda, J. Růžicka, E. H. Hansen: *Analyst* (London), **108**, 905 (1983).
- 3) 平田静子, 梅崎芳美, 池田昌彦 : 分析化学, **35**, 106 (1986).
- 4) 平田静子, 梅崎芳美, 池田昌彦 : FIA 研究会会誌, **3**, 8 (1986).
- 5) 平田静子, 本多和人 : 分析化学, **36**, 213 (1987).
- 6) T. Kumamaru, H. Matsuo, Y. Okamoto, M. Ikeda : *Anal. Chim. Acta*, **180**, 171 (1986).
- 7) S. D. Hartenstein, J. Růžicka, G. D. Christain : *Anal. Chem.*, **57**, 21 (1985).
- 8) S. Hirata, Y. Umezaki, M. Ikeda : *Anal. Chem.*, **58**, 2602 (1986).
- 9) 平田静子, 本多和人 : 実用新案共同出願中.
- 10) 内田哲男, 後藤敬典, 飯田忠三 : 分析化学, **36**, 54 (1987).

- 11) B. Bernas : *Anal. Chem.*, **40**, 1682 (1968).
- 12) C. Iida, T. Uchida, I. Kojima : *Anal. Chim. Acta*, **113**, 363 (1980).

☆

Determination of trace amounts of nickel and cobalt by column preconcentration/AAS. Shizuko HIRATA*, Kazuto HONDA** and Takahiro KUMAMARU*** (*Government Industrial Research Institute, Chugoku, 15000, Hiro-machi, Kure-shi, Hiroshima 737-01; **Nippon Jarrell-Ash Co., Ltd., 28, Joshun-gamac-cho, Shimotoba, Fushimi-ku, Kyoto-shi, Kyoto, 612; ***Faculty of Science, Hiroshima University, 1-1-89, Higashisenda-machi, Naka-ku, Hiroshima-shi, Hiroshima 730).

A method utilizing a microcolumn of chelate resin, Muromac A-1, has been developed to increase the sensitivity for Ni and Co by AAS. A sample (pH 3~6) solution at the flow rate of 5.0 ml min⁻¹ was merged with ammonium acetate buffer (pH 7) at the flow rate of 5.0 ml min⁻¹ and made to pass through the column. After segmented by Ar at the flow rate of 0.2 l min⁻¹, chelated Ni and Co were eluted sequentially with 2 M nitric acid at the flow rate of 4.85 ml min⁻¹ and determined directly by the AAS, using a FIA system. This on-line preconcentrating FIA/AAS system using a 20 ml sample gave enhanced sensitivities for Ni and Co which were about 100 times better than those obtained by the conventional continuously aspirated AAS. Relative standard deviations of the method were 2.7% ($n=10$) for 50 ppb of Ni and 2.5% ($n=3$) for 40 ppb of Co standards, and detection limits (3σ) were 4.1 ppb for Ni and 2.9 ppb for Co. The sampling rate was 11 samples h⁻¹. This method was successfully applied to the analysis of standard reference material (NIES No. 1).

(Received June 19, 1987)

Keyword phrases

column preconcentration/AAS; FIA; Ni; Co; chelate resin microcolumn; standard reference materials.