

キレート共沈/グラファイト炉原子吸光法によるクロム (III) とクロム(VI) の分別定量

齊 文啓, 曹 杰山*, 林 淑欽, 陳 樹楡**, 酒井 馨***

(1990年8月28日受理)

天然水及び人尿中の ppb レベルのクロム(III), (VI) を金属キレートで共沈後, グラファイト炉 AAS で定量する方法を開発した. 共沈剤として次の 10 種類の金属キレートを検討した. Ni(II)-ジメチルグリオキシム, Co(II)-1-ニトロソ-2-ナフトール, Co(II)-ジチゾン, Ni(II)-ジチゾン, Fe(II)-ジチゾン, Co(II)-ピロジンジチオカルバミン酸アンモニウム (APDC), Zn(II)-APDC, Fe(III)-ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDTC), Cu(II)-DDTC, Mn(II)-DDTC. その結果, クロムの分別定量に際し, 最適 pH 条件を選ぶことにより Mn(II)-DDTC が最も適していることが確かめられた. これを用いて共沈処理した後, グラファイト炉 AAS により, 天然水及び人尿中のクロムを分別定量した. その相対標準偏差は, 河川水中のクロム(VI), (III) でそれぞれ 0.88%, 5.52% であり, 人尿中のクロム(VI), (III) でそれぞれ 1.98%, 5.78% であり, 十分実用が可能であった.

1 緒 言

クロム(III) とクロム(VI) との生理機能は大きく異なり, 特にクロム(VI) はヒトの健康に悪影響を及ぼすため, 日本の環境基準では 0.05 ppm 以下の制限値とされている¹⁾. JIS²⁾では, クロム(III) を過マンガン酸カリウムで酸化するか否かにより, クロム(VI) と全クロムを分別し, 吸光光度法かフレイム原子吸光法で定量する方法を規定しているが, それでは ppb レベルの分析はできない.

清水ら³⁾は ppb レベルの天然水中のクロムをピロジンジチオカルバミン酸 (APDC) 又はジエチルジチオカルバミン酸 (DDTC) 錯体とし, 1,2-ジクロロベンゼンでマイクロ抽出後, 硫酸セリウム(IV) 酸化法でクロムを分別し, グラファイト炉原子吸光法 (GFAAS) により定量した. 又, Subramanian⁴⁾は天然水中のクロムを, Minoia ら⁵⁾は尿中のクロムを APDC-MIBK 法の抽出条件の差で分別後, GFAAS 法で定量した. 一方, Sai ら⁶⁾は 8-キノリノール (オキシシン) を担持した活性炭をガラスカラムに充てんし, クロム(III), (VI) の吸着性を検討した.

以上に対し, 共沈法もいろいろ試みられた. 海水中のクロムの分別に際し, Cranston ら⁷⁾は水酸化鉄(III) 共沈法, 中山ら⁸⁾は水酸化ビスマス(III) 共沈法によっている. Fujiwara ら⁹⁾及び Boyle ら¹⁰⁾は APDC のコバルト錯体を共沈剤としている. 清水ら¹¹⁾は尿中のクロムの分別に水酸化鉄(III) 共沈法を選んでいる. 又, 伊藤ら¹²⁾は天然水中の重金属の共沈捕集剤として, マグネシウム-オキシシン [Mg(II)-Ox] 錯体, ニッケル-ジメチルグリオキシム [Ni(II)-DMG] 錯体, 及び Ni(II)-DMG に 1-(2-ピリジルアゾ)ナフトール (PAN) を結合した錯体などを用いた.

本報では, 以上の各種方法を参考にして, 天然水のみならず, マトリックスの多い人尿においても適用可能なこん跡クロムの分別定量法を探索すべく, 次の各種金属キレートを共沈剤として適するか否かを検討した. その際, 従来 APDC 錯体共沈法によるクロム分析例は見られるのに, 公定法で周知のジチゾン, DDTC などの例が見られないので, それらを配慮して, 以下の錯体を選んだ. Ni(II)-DMG 錯体, コバルト-1-ニトロソ-2-ナフトール [Co(II)-NNT] 錯体; ジチゾンのコバルト [Co(II)-Dz], ニッケル [Ni(II)-Dz], 鉄(II) [Fe(II)-Dz] 錯体; APDC のコバルト [Co(II)-APDC], 亜鉛 [Zn(II)-APDC] 錯体; 及び DDTC の鉄(III) [Fe(III)-DDTC], 銅 [Cu(II)-DDTC], マンガン [Mn(II)-DDTC] 錯体の 10 種類を検討したところ, Mn

* 中国環境監測總站: 中華人民共和國北京市

** 中国科学技術大学: 中華人民共和國合肥市

*** 日立計測エンジニアリング(株)テクノロジーサーチセンター: 312 茨城県勝田市市毛 882

Table 1 Operating conditions for AAS

	Channel A	Channel B
Spectrophotometer		
Hollow cathode lamp	chromium	niobium
Wavelength	357.9 nm	357.0 nm
Lamp current	5 mA	10 mA
Slit width	1.0 nm	1.0 nm
Atomizer		
Drying	1st step : 100°C, 10 s 2nd step : 120°C, 10 s	
Ashing	1st step : 900°C, 10 s 2nd step : 1000°C, 15 s	
Atomization	2600°C, 5 s	
Flow rate of Ar purge gas	160 ml/min	

(II)-DDTC 錯体が最も有効であった。これを用いて、最適の分析条件を求め、天然水や人尿試料の分析に適用したところ、良好な結果を得たので報告する。

2 実験

2.1 装置及び測定条件

原子吸光測定には、米国 IL 社製 2 チャンネル原子吸光分析装置 (IL-951, Video II) にグラファイトアトマイザー (IL 655) を装着して用いた。A チャンネルにクロムの中空陰極ランプを、B チャンネルにニオブの中空陰極ランプを用いた。ここに、測定波長はクロムの 357.9 nm, ニオブの 357.0 nm に設定し、バックグラウンド補正は近接線法¹³⁾によった。

Table 1 に本体及びアトマイザーの測定条件を示した。なお、金属キレート剤の紫外吸収の測定には、島津製作所製 UV-3000 を用いた。

2.2 試薬及び濾紙

クロム(III) 標準溶液: 清水ら⁶⁾の方法に準じて調製した。

クロム(VI) 標準溶液: 清水ら⁶⁾の方法に準じて調製した。

緩衝溶液 (pH 1~14): 次の試薬を用い、JIS¹⁴⁾に準じて調製した。

塩酸、水酸化ナトリウム: いずれも特級。

酢酸、酢酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、リン酸一水素ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、フタル酸水素ナトリウム: いずれも原子吸光用。

ジメチルグリオキシム、1-ニトロソ-2-ナフトール、ジチゾン、APDC、DDTC (ナトリウム塩): いずれも原子吸光用を水に溶かして 0.3% に調製。

妨害イオン及びその他の試薬: ナトリウム、カリウムの塩化物; カルシウム、マグネシウム、銅、亜鉛、鉄(III) の硝酸塩; 炭酸ナトリウム; ヨウ化カリウム; オルトリン酸ナトリウム; 硫酸鉄(II)。いずれも特級を水に溶かして調製。

純水: 2 回脱イオンして用いた。

濾紙: 中国杭州市新華紙場製 (東洋濾紙 No. 5C 相当)。

2.3 定量操作

以下に述べる共沈操作の検討には、水 100 ml につきクロム 50 ng を溶解して使用した。クロム(III) 及びクロム(VI) を含む水溶液 100 ml に pH 1~14 の緩衝溶液 10 ml を加え、共沈用錯体生成のための金属イオン 100 µg をあらかじめ加えて振り混ぜた後、10~30 mg DDTC を加え濾過した。濾別した沈殿を硝酸 (1+5) で溶解し、10 ml に定容した後、Table 1 の条件により吸光度を測定した。なお、純水でも同様の操作を行い、から試験液とした。グラファイト炉への注入量は通常 20 µl, 特に濃度の高い場合は 10 µl とした。又、検量線の直線範囲は約 150 µl/l までであった。

3 結果及び考察

3.1 各種キレート錯体の共沈によるクロム(III) 及びクロム(VI) の回収率の検討

共沈剤として検討した金属イオンとキレート剤との組み合わせは、Ni(II)-DMG, Co(II)-NNT, Co(II)-Dz, Ni(II)-Dz, Fe(II)-Dz, Co(II)-APDC, Zn(II)-APDC, Fe(III)-DDTC, Cu(II)-DDTC, Mn(II)-DDTC の 10 種である。検討に際しては、金属イオンとキレート剤とが容易に反応する pH を予備実験で確かめた後、その pH に設定して行った。2 回測定での回収率の検討結果を Table 2 に示す。クロム(III) を共沈する際、pH 8.5 で回収率の最も良好な共沈剤は Mn(II)-DDTC であり、その条件でクロム(VI) は全く共沈しなかった。Cu(II)-DDTC によるクロム(III) の共沈効果もかなり有効であるが、Mn(II)-DDTC より悪く、又、共沈後の酸への溶解性もよくないので Mn(II)-DDTC を選んだ。これは硝酸 (1+5) によく溶解するので、前処理として好都合であった。

ただし、著者の一人が Mn(II)-DDTC 錯体を 1-クロロトルエンに抽出した際⁵⁾、常温での錯体が溶媒中では不安定であることを経験したので、念のため次の実験を試みた。Mn(II)-DDTC 錯体を pH 1.5 から 12 まで 0.5 pH ずつ変えて観察したところ、pH 1.5~2.5 では錯

Table 2 Recoveries of Cr(III) and Cr(VI) in various chelate complex coprecipitations

Chelating reagent	Carrier ion	pH	Recovery, %	
			Cr (III)	Cr (VI)
Dimethylglyoxime	Ni ²⁺	8.5	13.82	0.77
1-Nitroso-2-naphthol	Co ²⁺	4.0	25.20	11.63
Dithizone	Co ²⁺	7.0	9.76	1.55
〃	Ni ²⁺	7.0	7.32	1.55
〃	Fe ²⁺	7.0	60.98	1.55
APDC	Co ²⁺	2.8	6.50	79.07
〃	Zn ²⁺	2.8	5.69	89.92
DDTC	Cu ²⁺	8.5	92.72	0
〃	Zn ²⁺	8.5	35.77	0
〃	Mn ²⁺	8.5	97.56	0

APDC: ammonium pyrrolidinedithiocarbamate; DDTC: sodium diethyldithiocarbamate

体は分解し溶解したが, pH 3.0~4.0 では錯体の状態で溶存し, pH 4.0~12.0 では錯体のまま沈殿した. この際, 錯体の分解は色調の変化で判断した. 錯体が分解しないときの色調は溶存状態でも沈殿時でもほとんど差が見られず, 数日間放置しても変色を認めなかった. 又, 溶存錯体は吸収スペクトル測定で, 沈殿錯体は反射スペクトル測定で確かめ同様な結果であったので, 本報の定量操作の条件下で極めて安定であることを認めた.

3・2 Mn(II)-DDTC 錯体による共沈の際の pH の影響

2・3 の定量操作に従って水溶液の pH を 1~14 の間で 0.5 pH ずつ変化させ, 共沈分離に及ぼす pH の影響を検討した. その結果を Fig. 1 に示す. これから, pH 6~7 ではクロム(VI) は 91.4~100% 共沈したが, クロム(III) は 1% 程度しか沈殿しなかった. pH 6 以下では, クロム(VI) の回収率は低下した. 一方, pH 8.5~9.5 でのクロム(III) の回収率は 92.7~100% で, クロム(VI) は 0~2.3% しか沈殿しなかった.

以上のことから, pH 6.0 でクロム(VI) を沈殿すれば 100% の回収率となり, クロム(III) は 1% の沈殿ですむ. 一方, pH 9.0 でクロム(III) を沈殿すれば, 98.5% の回収率となり, クロム(VI) は 0.8% の沈殿ですむこととなる.

3・3 その他の最適条件の検討

2・3 の定量操作に従って, DDTC を加えてよくかき混ぜた後, 沈殿熟成時間を 30 分から 1 時間まで変化させた. 回収率は 30 分で一定となるが, 40°C で加熱す

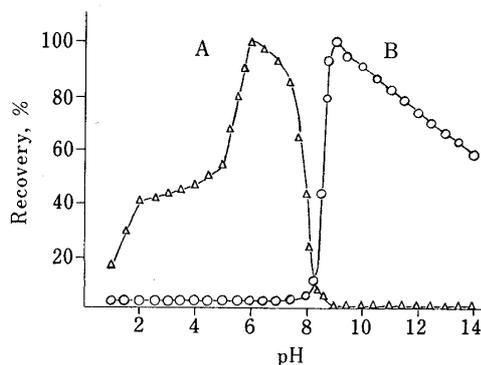


Fig. 1 pH dependence for recoveries of chromium(III) and (VI) by Mn(II)-DDTC coprecipitation

A(Δ): recovery of chromium(VI); B(\circ): recovery of chromium(III)

れば 15 分で沈殿熟成を完了した. ここでは, 常温のまま 30 分とした.

100 ml 試料溶液に 50~100 μ g マンガン(II), 及び 10~30 mg DDTC を加えると, 10~100 ng のクロム(III) あるいはクロム(VI) が完全に沈殿するが, マンガン(II) の添加量が 45 μ g 以下, DDTC のそれが 10 mg 以下では Mn(II)-DDTC 錯体の沈殿量が不足するため, クロム(III) あるいはクロム(VI) の回収率は低下した. 従って, 以後, マンガン(II) の添加量を 80 μ g, DDTC のそれを 15 mg とした.

3・4 共存イオンの影響とバックグラウンドの補正

一般に天然水中に多量存在するアルカリ金属, アルカリ土類金属, 鉄(III) などの共存は微量クロムの定量に影響しやすい. 二価のカルシウム, マグネシウム, 鉄, ストロンチウム, コバルト, ニッケルなどの共存はクロムに負の干渉を与え¹⁶⁾, アルミニウムは正の干渉を与える¹⁷⁾と言われる.

ところが, 本実験のような錯体共沈分離法の場合には, 5000 倍共存するカリウム, ナトリウム, カルシウム, マグネシウム, 及び 4000 倍共存する銅, 亜鉛, 鉄(III), 鉄(II), 塩化物イオン, ヨウ化物イオン, 炭酸イオン, リン酸イオン, 硫酸イオンなどは, 5 ppb のクロム(III), クロム(VI) の定量に妨害しなかった.

共沈の際, 共存イオンが妨害しない原因として, 共沈自体に影響を及ぼさない場合と, 共存する金属イオン自体が DDTC と錯化して共沈を助ける場合とが考えられる. ここで検討したアルカリ金属, アルカリ土類金属, 陰イオンは前者に属し, 銅, 亜鉛などは後者に属すると

Table 3 Determination of chromium (III) and (VI) in natural water and human urine

No.	Sample	Cr (VI), ppb		Recovery, %	Cr (III), ppb		Recovery, %
		Content	Added		Content	Added	
1	Pond water ^{a)}	7.43	10.00	93.6	12.31	10.00	97.4
2	River water ^{b)}	7.71	5.00	87.3	13.41	10.00	89.7
3	Tap water ^{c)}	2.85	5.00	85.4	6.00	5.00	87.8
4	Urine (A)	0.47			5.32	3.00	105.3
5	Urine (B)	0.58			4.57	5.00	94.4
6	Urine (C)	0.22	0.50	87.5	4.15		
7	Urine (D)	0.89	1.00	108.2	7.34		

Sampling points of natural water were as follows : a) Xiao Yao Jin in Hefei-city, b) Bao Gung He in Hefei-city, c) China Univ. of Science and Technology in Hefei-city

Table 4 Precision of the method for river water and human urine

Sample	Cr (VI) found, ppb	Mean, ppb	R.S.D., %	Cr (III) found, ppb	Mean, ppb	R.S.D., %
River water	6.21, 6.17, 6.19, 6.22, 6.21, 6.20, 6.20, 6.23, 6.19, 6.18, 6.20	6.20	0.88	13.4, 12.9, 13.2, 13.4, 13.6, 13.5, 13.5, 13.2, 13.2, 13.3, 12.8	13.3	5.52
Human urine	0.63, 0.60, 0.68, 0.57, 0.65, 0.61, 0.64, 0.59	0.62	1.98	5.15, 5.23, 5.22, 5.18, 5.13, 5.15, 5.20, 5.13	5.17	5.76

考えられる。

高感度で測定するために、クロム 357.9 nm のスペクトル線を用いた場合、この波長付近では D₂ ランプの発光強度は最大発光 (225 nm) でクロムのスペクトル線強度の 12% 程度に低下する。天然水試料中のクロム (III), クロム (VI) の定量の場合には、D₂ ランプによるバックグラウンド補正は、それでも一応可能であった。しかし尿中の微量クロム (III), クロム (VI) の定量の場合には、マトリックスの妨害を大きく受けて補正できなかった。そこで、本実験ではクロムの 357.9 nm を測定波長とし、D₂ ランプの代わりにニオブの 357.0 nm を近接線として選び、バックグラウンド補正を行ったところ、良好な結果を得た。

4 実試料への応用

100 ml の天然水と人尿試料に pH 6 の緩衝溶液 (リン酸水素二ナトリウム-リン酸二水素カリウム系), pH 9 の緩衝溶液 (四ホウ酸ナトリウム-塩酸系) 15 ml を加え、80 µg (濃度 40 mg/ml, 添加量 2 ml) マンガンイオンと 15 mg (濃度 0.3%, 添加量 5 ml) DDTTC を含む溶液を添加した後、かき混ぜた。次いで 30 分間放置

熟成後、濾紙で濾過し、純水で沈殿を 2 回洗浄する。次に、硝酸 (1+5, 尿の場合はマトリックスを考え 1+4) 3~5 ml を用いて沈殿を少量ずつ溶解した後、純水で少量ずつ濾紙を 3 回洗浄した。最後に完全溶解のため 60°C に加熱した後、純水で 10 ml とした。

吸光度の測定は Table 1 に従った。なお、標準添加法と検量線法との定量結果で差が見られなかったため、簡便迅速な検量線法による。実試料として、合肥市にある包公河の河川水、逍遙津の湖沼水、中国科大内の水道水、及び中国青年 4 名から別々に採取したプール人尿を用いた。それらが含有するクロム (III), クロム (VI) の定量結果と本法の回収率とを Table 3 に示した。回収率の求め方は Subramanian⁴⁾, Cranston ら⁷⁾ の手法による。人尿以外の試料では、2 回測定での平均値による。

ここで人尿試料は量が少なかったため、クロム (III), クロム (VI) の回収率は別々に測定した。Table 3 の No. 2 に示した河川水試料とプール人尿試料の相対標準偏差を Table 4 に示した。いずれも ppb レベルのクロム (III), クロム (VI) の回収率は 85% 以上であり、相対標準偏差は河川水で 0.88~5.52%, 人尿で

1.98~5.76% であり, いずれの試料に対してもクロムの高感度分別定量に適用できることを認めた.

文 献

- 1) 昭和 57 年環境庁告示第 140 号.
- 2) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1986).
- 3) 清水得夫, 鈴木 敦, 新田明弘, 四條好雄: 第 48 回分析化学討論会講演要旨集, p. 167, 鳥羽 (1987).
- 4) K. S. Subramanian: *Anal. Chem.*, **60**, 11 (1988).
- 5) C. Minoia, M. Colli, L. Pozzoli: *At. Spectrosc.*, 163 (1981).
- 6) A. Sai, K. Ohashi, K. Motojima, K. Yamamoto: *Bunseki Kagaku*, **31**, E361 (1982).
- 7) R. E. Cranston, J. W. Murray: *Anal. Chim. Acta*, **99**, 275 (1978).
- 8) E. Nakayama, T. Kuwamoto, H. Tokoro, T. Fujinaga: *Nature* (London), **290**, 768 (1981).
- 9) K. Fujiwara, S. Toda, K. Fuwa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 3209 (1981).
- 10) E. A. Boyle, J. M. Edmond: *Anal. Chim. Acta*, **67**, 289 (1973).
- 11) 清水得夫, 木本良輔, 四條好雄, 酒井 馨: 分析化学, **30**, 66 (1981).
- 12) 伊藤好二, 厚谷郁夫: 分析化学, **36**, 390 (1987).
- 13) JIS K 0121, 原子吸光分析のための通則 (1982).
- 14) JIS Z 8802, pH 測定方法 (1984).
- 15) 四條好雄, 渡辺純一郎, 秋山 聡, 清水得夫, 酒井 馨: 分析化学, **36**, 59 (1987).
- 16) T. Maruta, T. Takeuchi: *Anal. Chim. Acta*, **66**, 5 (1973).
- 17) M. Pinta, C. Riandly: *Analyst* (London), **100**, 86 (1975).



Determination of chromium(III) and (VI) by graphite furnace AAS after chelate coprecipitation. Wenqi QI, Jieshan CAO*, Shugin LIN, Shuyu CHEN** and Kaoru SAKAI*** (*China National Environmental Monitoring Center, Beijing, China; **China University of Science and Technology, Hefei-city, China; ***Techno Research Laboratory, Hitachi Instrument Engineering Co., Ltd., 882, Ichige, Katsuta-shi, Ibaraki 312)

The ppb order of Cr(III) and (VI) in natural water and human urine were determined by graphite furnace AAS after chelate coprecipitation. The following several pairs of metal ions and chelating agents were examined as coprecipitation carriers: Ni-dimethylglyoxime, Co(II)-1-nitroso-2-naphthol, Co(II)-dithizone, Ni(II)-dithizone, Fe(II)-dithizone, Co(II)-pyrrolidinedithiocarbamate (APDC), Zn(II)-APDC, Fe(III)-diethyldithiocarbamate (DDTC), Cu(II)-DDTC and Mn(II)-DDTC. Among these metal chelate carriers, it was found that Mn(II)-DDTC was the most suitable for the separation of Cr(III) and (VI) by selecting suitable pH value. After coprecipitation with Mn(II)-DDTC, the graphite furnace AAS was applied to both natural water and human urine samples. In case of natural water, the recovery of Cr(VI) was from 85.4% to 93.6%, and that of Cr(III) was 87.4% to 97.4%. In case of human urine, that of Cr(VI) was from 87.5% to 108.2%, and that of Cr(III) was from 94.4% to 105.3%. The relative standard deviations of the analytical results were as follows. In case of Cr(VI) and (III) in river water, they were 0.88% and 5.52%, respectively, and in case of those in human urine, they were 1.98% and 5.78%, respectively. The proposed method was successfully applied to the determination of trace amounts of Cr(III) and (VI) in natural water and human urine.

(Received August 28, 1990)

Keyword phrases

chelate coprecipitation; graphite furnace AAS; natural water and human urine; ppb order of Cr(III) and (VI).