

ノ ー ト

アノードックストリッピングボルタンメトリーによる 水中の微量金属の定量における汚染排除計算法及び その雨水試料への適用

水島耕成[®], 馬越啓介, 今倉康宏, 近森憲助,
村田勝夫, 荒川久雄, 山下伸典*

(1990年8月13日受理)

1 緒 言

雨水中の微量金属をアノードックストリッピングボルタンメトリーで測定する場合, 試料雨水中の金属濃度が ppb レベルと極めて低いため, 支持電解質溶液や標準添加溶液からの汚染も無視できないことがある. とりわけ超純水の入手が困難な場合には, なんらかの汚染除去の手法が必要となる. 本報では標準添加法における応答信号と溶液組成の関係を解析し, 化学的操作では除去しきれない汚染に由来する信号を計算的手法で除去することを試みた. 本法と検量線法を比較した結果, 本法の有効性が認められたので報告する.

2 理 論

標準添加法¹⁾における応答信号と溶液組成の関係は Fig. 1 のように解析できる. 添加濃度 (x) は, 添加された目的物質質量 nw を溶液体積で除したものである. 応答信号, $f(x)$ は, 全目的物質濃度に比例するので, 各成分中の目的物質量の合計を溶液体積で除したものに応答係数 (A) を乗じたものとなる.

$$x = nw / (V + V_E + nV_S) \quad (1)$$

$$f(x) = A \cdot (CV + C_E V_E + nC_S V_S + nw) / (V + V_E + nV_S) \quad (2)$$

式(1), (2)から n を消去すると, $f(x)$ と x の関係が求まる.

$$f(x) = A \left[\left\{ C_S - (CV + C_E V_E) / (V + V_E) \right\} (V_S / w) + 1 \right] x + A (CV + C_E V_E) / (V + V_E) \quad (3)$$

* 鳴門教育大学: 772 徳島県鳴門市鳴門町高島

他方, $f(x)$ と x の関係は試料水への標準添加により, 回帰直線

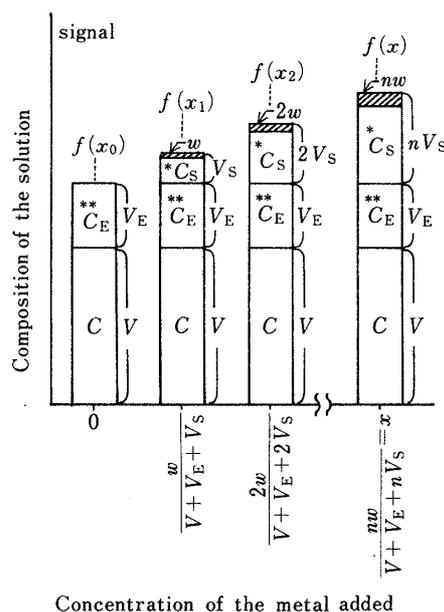


Fig. 1 Analysis of the standard addition solution
 $f(x)$: signal height/ A ; w : mass of the added metal/ μg ; C : concentration of the metal in the sample/ $\mu\text{g l}^{-1}$; C_E : concentration of the metal in the supporting electrolyte solution/ $\mu\text{g l}^{-1}$; C_S : concentration of the metal in the standard solution/ $\mu\text{g l}^{-1}$; V : volume of the sample/ml; V_E : volume of the supporting electrolyte solution/ml; V_S : volume of the standard solution added/ml; n : number of additions. *, **: concentrations of the metal in V_S and V_E are not evaluated in the usual standard addition method.

$$f(x) = ax + b \quad (4)$$

としても求まる。

式(3), (4)の係数比較により, C , C_E , C_S の関係が求まる。

$$A \{ C_S - (CV + C_E V_E) / (V + V_E) \} (V_S/w) + 1 = a \quad (5)$$

$$A (CV + C_E V_E) / (V + V_E) = b \quad (6)$$

式(5), (6)より応答係数 (A) を消去する。

$$C = - (V_E/V) C_E + (1 + V_E/V) (V_S/w) \{ 1 / (a/b + V_S/w) \} C_S + (1 + V_E/V) \{ 1 / (a/b + V_S/w) \} \quad (7)$$

式(7)が汚染排除計算法の式である。右辺の第一項は支持電解質溶液中の汚染除去の項であり, 第二項は添加溶液中の汚染除去の項である。 V_E/V の値は本報の場合, 0.02 以下にはできなかった。これは支持電解質の溶解度には限度があることと測定には一定量の支持電解質を加える必要があるためである。汚染濃度 C_E , C_S をあらかじめ求めておくと, 式(7)により汚染の影響を除去した試料濃度 (C) が求まる。

3 実 験

3.1 試薬・装置

Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II)の1000 ppm 標準溶液及び酒石酸, 酢酸アンモニウム支持電解質溶液は和光純薬工業製特級試薬を用いて調製した。ストリッピングボルタンメトリーは柳本製作所製 P-1100 に同社のオートタイマー AST-110F 型を接続して用いた。つり下げ水銀滴電極には Metrohm 製 EA-290 を使用した。

3.2 実験操作

既報²⁾に従い, 支持電解質溶液に $7.68 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 酒石酸と $3.84 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 酢酸アンモニウムの混合溶液を用い, 銅, 鉛, カドミウム及び亜鉛の同時定量を行った。標準添加溶液は1000 ppm の標準溶液を使用時に純水で希釈し, Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II)の各々の濃度が0.40 ppm となる混合溶液を用いた。検出ピーク電位は飽和カロメル電極に対して Cu: -0.03 V , Pb: -0.43 V , Cd: -0.60 V , Zn: -1.04 V であった。

4 結果と考察

4.1 汚染濃度 C_E , C_S の測定

測定に使用する支持電解質溶液中に含まれる金属によ

る汚染濃度 (C_E) と標準添加溶液調製に用いた蒸留水中に含まれる金属による汚染濃度 (C_S) を求めた。測定はアノードックストリッピングボルタンメトリーによって行った。

4.2 検量線法との比較

雨水中の銅, 鉛, カドミウム及び亜鉛濃度を汚染排除計算法と検量線法³⁾で求め比較した。雨水は採取後6時間以内に測定を終了した。

検量線法の場合, 低濃度測定のためばらつきが大きく, 又, から試験液中の汚染濃度の分だけ偏差を含むこ

Table 1 Concentration of the metal contaminated

		ppb	R.S.D., %	<i>n</i>
Supporting electrolyte solution	Cu	11.43	6.8	4
	Pb	0.90	13.6	3
	Cd	0.01	4.9	3
	Zn	2.64	6.7	4
Standard addition solution	Cu	1.19	14.8	5
	Pb	0.53	7.5	3
	Cd	0.05	3.4	3
	Zn	1.44	2.9	3

Table 2 Comparison of the values from the proposed method with those obtained from the calibration method

	Proposed method		Calibration method	
	ppb	R.S.D., %	ppb	R.S.D., %
Rain water 1 ^{a)}				
Cu	5.92	5.8	5.89	20.0
Pb	0.67	1.6	0.66	32.8
Cd	0.48	2.9	0.48	17.7
Zn	14.63	1.8	14.59	5.9
Rain water 2 ^{b)}				
Cu	3.46	5.6	3.43	15.8 ^{d)}
Pb	1.52	7.0	1.51	9.3
Cd	0.06	1.5	0.06	22.2
Zn	10.47	5.4	10.43	31.2
Rain water 3 ^{c)}				
Cu	1.63	2.1	1.60	36.7
Pb	2.01	3.9	2.00	20.1 ^{d)}
Cd	0.33	1.2	0.33	14.4
Zn	3.78	2.8	3.74	18.1

Rain water samples collected at Naruto (1989); a) October 30, b) September 2, c) September 3. RSD values are calculated from the data of 3 replicate analyses except for d) ($n=4$).

となる。他方、汚染排除計算法の場合には、標準添加により濃度の高い範囲で測定ができ、又回帰直線から濃度を求めるため精度が高まる。又、汚染もすべて排除されることになる。

文 献

- 1) J. P. Franke, R. A. de Zeeuw: *Anal. Chem.*, **50**, 1374 (1978).
- 2) 鈴木繁喬, 吉森孝良: “電気分析法”, p. 90 (1987), (共立出版).
- 3) 鈴木繁喬, 吉森孝良: “電気分析法”, p. 94 (1987), (共立出版).



Compensation formula for the determination of trace metals by anodic stripping voltammetry and its application to the analysis of metals in rain water. Kousei MIZUSHIMA, Keisuke UMAKOSHI, Yasuhiro IMAKURA, Kensuke CHIKAMORI, Katsuo MURATA, Hisao ARAKAWA and Shinsuke YAMASHITA (Naruto University of Education, Takashima, Naruto-cho, Naruto-shi, Tokushima 772)

For the determination of trace metals in a sample, such as rain water, contamination from the supporting electrolyte solution and the standard solution are not negligible. In this study, the relationship between the composition of the solution in the standard addition method and the response signal was analyzed. It was concluded that two correction terms for eliminating contamination were added to the usual formula used to determine. The trace metals, such as Cu(II), Pb(II), Cd(II) and Zn(II) in rain water were determined by anodic stripping voltammetry with the supporting electrolyte solution containing 7.68×10^{-2} M tartaric acid and 3.84×10^{-2} M ammonium acetate. The proposed method can be used to determine ppb level of trace metals with good precision.

(Received August 13, 1990)

Keyword phrases

trace metal contamination; anodic stripping voltammetry.