

分析化学総説

活性炭による水中の金属イオンの濃縮分離法

奥谷 忠雄^{®*}, 鵜澤 惇^{**}

(1995年4月11日受付)

優れた吸着能を持つ活性炭は水溶液中の微量化学成分の選択的濃縮分離に有効に利用できる。本稿では、微量金属の定量法を中心に、その予備濃縮及び分離法として活性炭を用いる固相吸着法について特徴並びに応用例についても述べ、最近の研究成果を紹介する。

1 はじめに

木炭の利用は非常に古く、紀元前より薬用や防腐剤などとして用いられていたと言われている。著者の一人は子供のころ、胃腸の弱い方が木炭の粉末を口にしていたことを今でも記憶しているが、これもその名残りであったのであろうか。

18世紀に入ってから木炭へのガス吸着あるいは液相における溶質の吸着が認められた。19世紀以降に骨炭の強力な脱色力が認められ、その後ヤシ殻などの植物炭を用いた吸着に関する研究が系統的に行われるようになり、植物炭あるいは動物炭を活性化し、いわゆる活性炭(以下 activated carbon, AC と略記)の製造と利用に関する技術が急速に発展した。現在では分離プロセス、精製過程更には水処理過程や医療用吸着剤等と利用範囲も拡大し、人類にとって最も古くから用いられていた吸着剤であるとともに今後とも AC の役割は計り知れないものがある。

これほどの吸着能を有しながら、分析化学の領域で今まであまり用いられることがなかったのは、いったん吸着した化学種を AC から定量的に、かつ簡単に脱離あるいは溶出することが比較的困難であったからであろう。

近年高純度物質、機能性材料、環境試料並びに生体などに含まれる微量成分の影響や挙動についての研究が盛んであり、簡易迅速な分析法の研究も進んでいる。例えば固体試料の黒鉛炉への直接導入法¹⁾等もその一例であ

る。しかし不特定多数の共存物質を含む試料については、目的成分の分離並びに濃縮という過程が不可欠の場合が多い。従って、現在でも溶媒抽出、共沈分離法やイオン交換分離法等が広く用いられている。しかし、いずれの操作も煩雑性、迅速性や濃縮倍率、更に有機溶媒の処理など幾つかの問題点がある。近年では、シリカゲルや各種のポリマー等で表面修飾した捕集剤を用いる、いわゆる固相吸着分離法の研究も盛んである²⁾。

AC を用いる分離・濃縮法については、1973年 Jackwerth ら³⁾が、金属マグネシウムや硫酸マグネシウム中の微量金属元素をジチゾン錯体として AC に吸着捕集した後、脱離して原子吸光法(AAS)で定量して以来、その共同研究者らにより、活発な研究が展開された。その後の報告を含めて、1970年代の報告については木村の優れた解説がある⁴⁾。その後、ICP 発光分析法、発光分析法、蛍光 X 線分析法等最近の高感度分析法の予備濃縮法として、AC の利用範囲も広がりつつある。著者らも不特定多数の共存物質を含む試料中の微量金属を選択的に分離濃縮する目的で検討を重ね、数十 mg の AC に各種金属イオンを吸着させて分離し、AAS で定量する方法を幾つか報告した。

本稿では、予備濃縮法の一環としての AC の分析化学への利用について、1980年代以降に報告された論文並びに著者らが行った研究に基づいて、水中の微量金属イオンの吸着捕集を中心に分析化学的方法論の観点から概説する。なお、AC 吸着分離法については Mizuike⁵⁾及び Alfassi²⁾の成書並びに Terada⁶⁾の Review にも一部記載されているので参照されたい。

2 活性炭の基本構造と吸着特性

活性炭は特異な吸着剤として広く用いられているわり

* 日本大学理工学部工業化学科: 101 東京都千代田区神田駿河台 1-8

** 千葉工業大学化学教室: 275 千葉県習志野市芝園 2-1-1

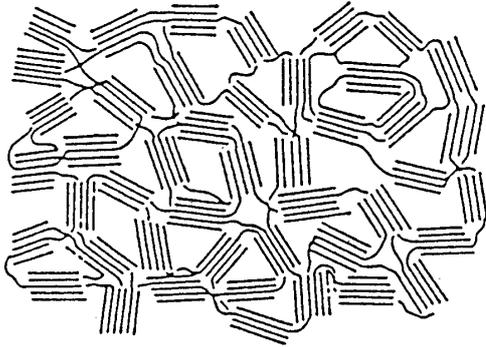


Fig. 1 Structural model of non-graphite carbon

には、その化学構造などについては、多孔構造に由来する同定の困難なことから、研究例は少ないが一般的に推定されている構造と特性は次のように要約される。

黒鉛は規則的な積層構造を有し、この構造の乱れた構造を持つ活性炭、カーボンブラック、すすあるいは炭素繊維などは乱層構造を持つと言われている。又、活性炭を加熱処理すると規則的な積層構造となり黒鉛化が進むことも知られている。従って程度の差はあるが、上記乱層構造を持つ炭素も黒鉛と類似の構造と成分を持っている。Franklin は、Fig. 1 に示したように微結晶炭素が構成している結晶子が二次元的に配向している易黒鉛化炭素と三次元的に配向している難黒鉛化炭素に区別されると、そのモデルを提案した。これらのことや大きな細孔分布などの特徴から、AC の構造は難黒鉛性炭素の構造モデルに類似した構造と言われている。

更に、表面に存在が予想されるカルボキシル基、水酸基及び他の酸化物等の構造モデルを Fig. 2 に示したが、構造並びに表面の組織の相互作用により、AC への吸着は次のように考えられている。

i) 表面の細孔により、その毛管中に入り得る小さい分子の毛管凝集。

ii) 一般に AC は疎水性であり、その表面は主として基底面から成り立つと考えることができる。従って非極性有機分子を選択的に吸着するのは、その表面化学構造に起因する。

iii) 極性を持つ化学種の吸着については、AC 表面の官能基が極性サイトと作用する。

iv) 表面で加水分解反応が起こり水酸化物として物理吸着する。

v) 錯化合物や金属イオンが AC 表面で還元され、物理吸着する。

AC の内部構造は定かではないが、一般的には広い細

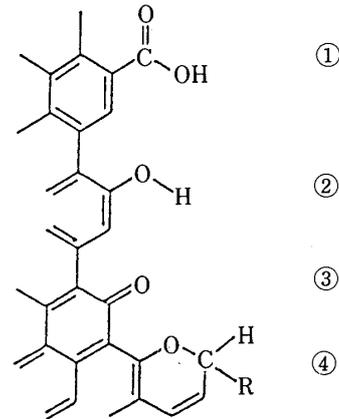


Fig. 2 Surface oxides of activated carbon

①: carboxyl group; ②: phenolic hydroxyl group; ③: quinonoid carbonyl group; ④: chromene structure

孔分布と表面に多種の官能基を持つ吸着剤である。

3 基本操作

目的化学種 AC に吸着捕集し、更にこの化学種を検出するためには、目的に応じて溶出、脱離や懸濁液とするかあるいは電極を作製する等の処理をしなければならない。これには一般に次のような方法が広く用いられる。

3.1 AC 吸着捕集

3.1.1 汙床法 メンブランフィルター上に AC 又はキレート化合物を担持した AC を一定量（一般には 50~100 mg）しき、試料溶液を通過させて目的化学種を吸着捕集する（汙床法と呼ぶことにする）。

3.1.2 バッチ法 試料溶液中に AC 又はキレート担持 AC を加え、一定時間かき混ぜて目的化学種を吸着捕集して汙過する。一方、試料溶液にキレート試薬を加えてキレートを生成させてから、AC を加える方法もある。

3.2 測定準備

汙紙上の AC へ捕集された化学種は以下のように処理され、吸光度法、原子吸光法、ICP 発光分析法をはじめ蛍光光度法、ポーラログラフ法や放射化分析法等で測定される。

(1) 脱離法 AC を汙紙ごとビーカーに移し、少量の濃硝酸を加えて加熱し蒸発乾固して金属を脱離させ、更に希硝酸を加えて溶出させた後汙過する。

(2) 溶出法 AC から容易に溶出できる化学種では, 濾紙上の AC に, 又は AC を濾紙ごとピーカーに入れ, 酸又は塩基等の溶液を加えて化学種を溶出させる. 又, カラム法でも同様な方法で溶出させる.

これらの方法を脱離法及び溶出法と呼ぶことにし, 区別して用いた.

(3) 懸濁液直接導入法 AC を濾紙ごと小型共栓付き試験管に入れ, 水又はグリセリン等の分散剤を含む溶液を一定量加えてよく振り混ぜる. 又, 超音波槽中で振動を与えるか, かき混ぜ機でかき混ぜながらその一定量を採り黒鉛炉又は金属炉に直接導入する. いずれにしてもこの懸濁液は時間と共に AC が沈降するので, 均一に分散させた後約 20 秒以内に一定量を採り炉に導入することが必要である.

この方法は溶出及び脱離の困難なとき特に有効で, 煩雑な操作を伴わないことが特色であるが, 原子吸光法における自動サンプラーが利用できないことが短所でもある.

(4) その他の方法 捕集後の AC に純粋なグラファイトを加えてペレットにする (発光分析法), セルロース類を加えてペレットにする (蛍光 X 線法), 更にポリエチレン袋に密封する (放射化分析法) 等目的に適した処理法が用いられている.

3・3 底質, 生体等固体試料の分解

常法に従い試料を採取し乾燥した後, 一般には硝酸-塩酸-過塩素酸によるか, 又はフッ化水素酸の併用による分解法が用いられる. 更に As や Pb 等の定量を目的とする場合のように塩酸や硫酸が用いられない場合もあり, それぞれ目的に応じた分解法を選ばなければならない.

4 AC への単独吸着による分離法

AC への吸着法には補助錯化剤 (一般にはキレート試薬) を併用する方法と, これらを用いず AC にそのまま吸着して捕集する方法に大別される. 前者は選択性があるが目的によっては後者の方法も有用である.

Rennie ら⁷⁾は, 水試料中の硝酸イオンの定量に AC 分離法を適用した. AC 粉末 500 mg を径 60 mm の 2 枚の濾紙に挟んで濾過器にセットし, 試料溶液に水酸化ナトリウムを加えて pH 12 とした溶液をこれで濾過する. この濾液に硫酸-スルファミン酸よりなる混合液を加えて pH を 2 以下とし, 水を対照液として硝酸イオンの吸光度を 275 nm で測定する. あらかじめ硝酸イオンの標準液でこの操作によって得られた検量線から硝酸

イオンの濃度を求めている. 吸着濾過に際し, pH 10.4 以下では硝酸イオンの一部が AC に吸着されるが, pH 12~12.6 では吸着されない. 試料中に存在する Fe(II), Fe(III) や Mn(II) 等は沈殿として濾紙上に残り, 又界面活性剤 (ドデシルベンゼンスルホン酸塩) は AC に吸着されるので, これらの共存は妨害しない. この方法による硝酸態窒素としての検出下限は 6 ppbN で, 29 か所の下水処理水について 0.2~38 ppmN を定量するとともに, 他の方法と比較してよい結果を得ている. AC に吸着した金属をそのまま蛍光 X 線で測定する方法は簡易に多元素が定量できるので好都合である. Harry ら⁸⁾は, Se(IV) を AC の存在で L-アスコルビン酸で金属セレンにまで還元して AC に吸着捕集した. Se(VI) は同条件で還元されないので, 溶存全セレンは硫酸酸性で AC 共存中チオ尿素を加え, 還流器をつけ加熱して Se に還元して AC に捕集する. この AC 層についてエネルギー分散型蛍光 X 線 (Se K_{α} 線) を用いて Se を定量している. しかし回収率が 80~94% と低い点に問題を残しているが, 検出下限が 0.05 ppb で水試料の分析に適用の可能性があろう.

同様に L-アスコルビン酸の添加で Cu, Zn, Pb 及び Fe の AC への吸着率が向上し Cu, Pb, Fe は pH > 6, Zn は pH > 9.5 で定量的に吸着された⁹⁾. 彼らは金属アスコルベートの形成を推定しているが, 現在のところ定かでない. この AC 層にポリビニルアルコールを加えて乾燥し蛍光 X 線測定する. 本法を海水の分析に応用し良好な値を得ている.

Hg 及びメチル水銀の定量にも AC が用いられた¹⁰⁾¹²⁾. 吸着捕集後加熱気化して原子吸光測定すれば高感度分析が可能となる¹²⁾. しかし, 例えばメルク製 GR grade AC 中に 3.5 ngHg/g AC が存在するので, AC の精製が検討された¹⁰⁾. 6~16 M HNO₃ 溶出で残留 Hg は 1.1~2.2 ng/1 g AC, 350°C, 2 h 加熱処理で 0.1 ng 以下/1 g AC を得ている. 精製 AC を用い各濃度の H₂SO₄, HNO₃ 及び HCl 溶液, 並びに人工海水中の Hg とメチル水銀を 95~100% で回収できることを確認し, 茨城県大洗海岸の海水分析に応用した¹⁰⁾. 一方, 種々の carbon について Hg とメチル水銀の吸着能が比較検討されている¹¹⁾. 10 種類の carbon についてまず比表面積, C, H, O, N, S 並びに灰分が分析され, 更に吸着率及び精度についていずれも AC 粉末 (比表面積 871 m²/g) が良好であったと述べている.

AC は多くの水和金属イオンを吸着することに着目して, 木村ら¹²⁾は, Ag, Bi, Co, Cu, Cd ほか 10 元素について濾床法により pH 6.0 で 90% 以上の捕集率でこ

これらの元素を同時捕集が可能であることを示し、その方法で NaClO_4 特級試薬中 ppb~サブ ppb の各種の微量不純物を定量した。ここで Hg については吸着した AC をそのまま $500\sim 1000^\circ\text{C}$ に加熱し Hg を気化し AAS で測定している。更に Hg 溶液の保存による濃度の減少、器壁への吸着等を詳細に検討するとともに水銀(II)イオンの AC への吸着機構を考察している。同様な手法により金属マグネシウム及び硝酸マグネシウム中の極微量の Hg, Au, Cu 等 8 元素が定量された¹³⁾。Koshimura¹⁴⁾¹⁵⁾は Fe(III), Ga(III), Sb(III), Sb(V) 及び Tl(III)¹⁴⁾, 更に Au(III) と Tl(III)¹⁵⁾の吸着と溶出条件を検討しているが、いずれも吸着に 2~20 h を要するという難点がある。一方, Amberlite XAD-4, Amberlite XAD-7 及び AC について 19 種類の金属イオンの捕集率が検討された¹⁶⁾。AC では Bi(III) が $0\sim 0.1\text{ M}$, Tl(I) が $3\sim 4\text{ M}$ の HCl 酸性で 90% の捕集率である。

Hall¹⁷⁾は Pt と Pd を塩酸酸性で AC に吸着捕集し AC を 650°C で灰化した後金属を王水で溶解し ICP-MS によって定量するという方法を提案した。すなわち試料溶液 1 l に HCl を加えて $0.1\sim 0.2\text{ M}$ HCl 酸性とし, AC 300 mg を用いて Pt, 96~97%; Pd, 93~94% の捕集率を得ている。測定は NEB (nebulization) ICP-MS と ETV (electrothermal vaporization) ICP-MS が用いられ、前者では特に共存物の酸化物及び水酸化物の影響、後者では Ni の影響などが詳細に検討されている。又, Pt, Pd とも希薄溶液 (75 ppt) の濃度の減少と保存について検討され, 0.1 M HCl 酸性では約 2 週間安定であることが明らかにされた。本法の検出限界では 0.8 ppt (Pd), 0.4 ppt (Pt), ETV-ICP-MS では 0.3 ppt (Pd) 及び 0.6 ppt (Pt) といずれもサブ ppt レベルの定量が可能であり, 河川水及び湖沼水の分析に応用されている。操作がやや煩雑であることが難点であるが, Pt や Pd の定量又は ICP-MS を利用されている方へはよい参考となる。

一方, 有機化合物の AC への吸着は古くから利用されているが, 定量のための予備濃縮にはいったん AC に吸着された化合物を溶出しなければならない。しかし化合物及び溶媒の種類によっては一般に溶出が困難である。門上¹⁸⁾は, 環境試料中の 2,4,6-トリアミノ-1,3,5-トリアジン(メラミン)を AC に吸着した後溶出して GC/MS で定量する方法を報告した。溶出はメラミンを吸着した AC を取り出し, メタノールでソックスレー抽出する。この溶液をロータリーエバポレーターで減圧乾燥後, 最終的にトリフルオロ酢酸と *N,O*-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミドを加えシリル化

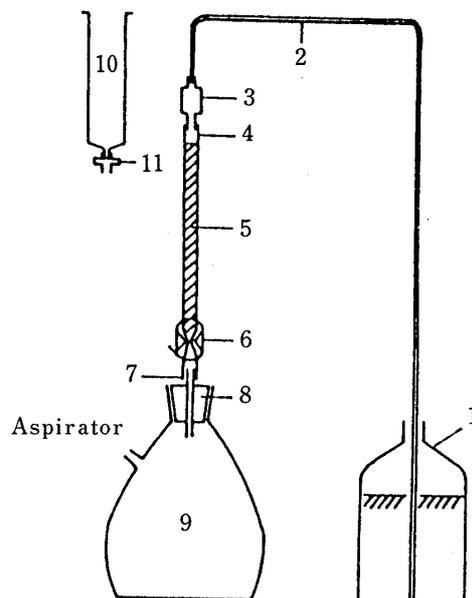


Fig. 3 Apparatus for adsorption with activated carbon column

1: 1-liter sample bottle; 2: Teflon tube; 3: Sep-Pak C_{18} ; 4: Teflon tube; 5: activated carbon column, $400\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ i.d.; 6: tube stopper; 7: glass tube; 8: silicone rubber stopper; 9: 1-liter suction bottle; 10: 70-ml reservoir; 11: adapter

の後 GC/MS で定量する。溶出条件, シリル化及びその質量スペクトル, 更に添加回収実験など詳細に検討し, 環境中に広く拡散, 残留している ppb レベルのメラミンを定量した。

同じ著者らは更に吸着並びに溶出法を一部改良し, 環境水中の親水性有機化合物 15 成分の分離濃縮並びに GC/MS 測定法を完成させた¹⁹⁾。Fig. 3 に示すカラムに試料水 1 l を通過させて目的成分を吸着し, アセトン 3 ml 及びジクロロメタン 70 ml で溶出し 10 ml 濃縮された後 GC/MS に供される。本法で海水及び河川水中の ppb 以下の *p*-ジオキサン, 1-プロパノール, *N*-ニトロソジメチルアミン, *N*-ニトロソジエチルアミン, *N,N*-ジメチルホルムアミド及び *N,N*-ジメチルアセトアミドが定量された。

5 金属キレートによる吸着分離

前項で述べたように AC を単独で用いても多くの金属が吸着し捕集できるが, 一般に多量の共存物質を含む試料への適用には難点がある。従って選択的な分離法として各種のキレート試薬を用い(この目的で用いられる試薬は補助吸着剤とも呼ばれている)金属キレートとし

て吸着分離する研究が多数報告されるようになった⁴⁾²⁰⁾. AC に吸着した金属錯体は 3・2 に述べた方法に従って処理された後, 各種の方法で測定されるが, その概要について述べる.

5・1 金属キレート吸着-溶出法

5・1・1 8-キノリノール錯体 AC に吸着した金属を溶出して測定する場合, まず AC に含まれる不純物の溶出により高い空試験値を与えることがある. 齊ら²¹⁾は, カラム法で AC 中の含有金属量について検討し, 3.0 M HNO₃ 40 ml で洗浄すれば金属イオンはほぼ完全に溶出されると述べている. その上で最も古くから用いられている 8-キノリノール (Ox と略記) を担持させた AC {以下 AC(Ox) と略記} を用いてカラム法で Mo(VI) の吸着率を比較検討した結果, pH 3~1.0 M HNO₃ 酸性で定量的に吸着され, AC に比べ約 2 倍量の Mo(VI) を捕集している. このことから AC 表面の吸着層の一部を占めている吸着 HOx に対して, Mo が (1~2): 1 で結合していると推定した. 更に Mo の化学種と吸着種について考察し, 低い pH では Mo₇O₂₄⁶⁻ 又は Mo₈O₂₄⁴⁻ など重合度の大きい化学種として吸着されているものと考察している. 同じく pH 3.3~4.0 で Mo(VI) は 90% 以上 AC に捕集されるが, EDTA, シュウ酸ナトリウムや塩化カリウム等の錯形成剤や金属塩類の共存では捕集率が大幅に低下する. しかし Ox 錯体では良好に捕集され, 又 0.1 M/l 水酸化ナトリウム溶液で容易に溶出できることを木村ら²²⁾は見だし, 最終的に 1 ml に濃縮された場合の検出限界が 0.0011 ppb の, 高感度な定量法を確立し, 河川及び海水の実試料へ適用している. 同様に Cr(III) 及び Cr(VI) について, AC と AC(Ox) を用いてその吸着と脱離条件が検討されている²³⁾. Cr(VI) は HOx と反応しないが, pH 1.7~2.6 で最大の吸着量を示すのは, AC によって Cr(VI) が Cr(III) に還元され, Ox と錯形成するものと推察している. しかし Cr(III) と Cr(VI) の分別吸着並びに脱離は困難であり, 予備濃縮として現在のところ AC が利用されていないのが残念である. パナジウム(V) も Ox を添加すると吸着率, 吸着量ともに著しく向上することが見いだされた²⁴⁾. 更に希薄溶液から 1 成分が単分子層の吸着をする場合の吸着等温曲線に対し, Langmuir 式及び Freundlich 式を適用し吸着能を議論している.

$$\text{Langmuir 式: } q^{-1} = \frac{1}{b} + \frac{1}{bK} c^{-1}$$

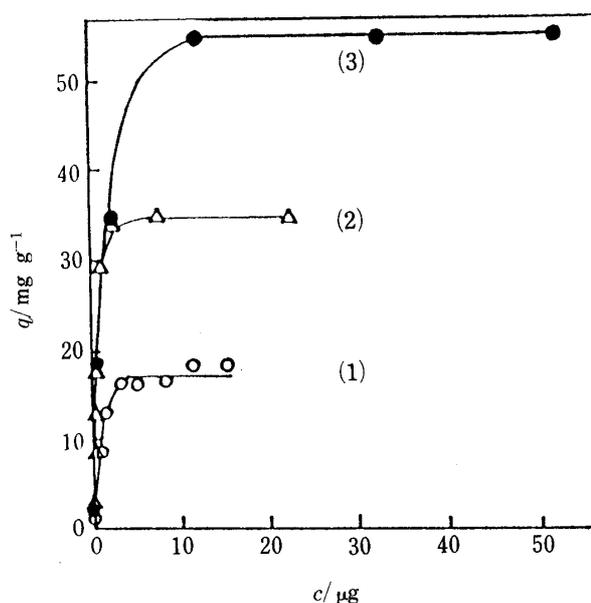


Fig. 4 Adsorption isotherm plots at room temperature

(1) Solutions containing various amounts of vanadium (V) at pH 4.8~5.0 were stirred for 30 min with 50 mg of activated carbon. (2) Same as (1); except for the presence of 2.5 mg of 8-quinolinol (oxine). (3) Solution of 100 ml containing various amounts of vanadium(V) at pH 4.5~5.0 were filtered through 58.7 mg of AC(Ox), i.e., activated carbon (AC) adsorbed with 8.7 mg of oxine.

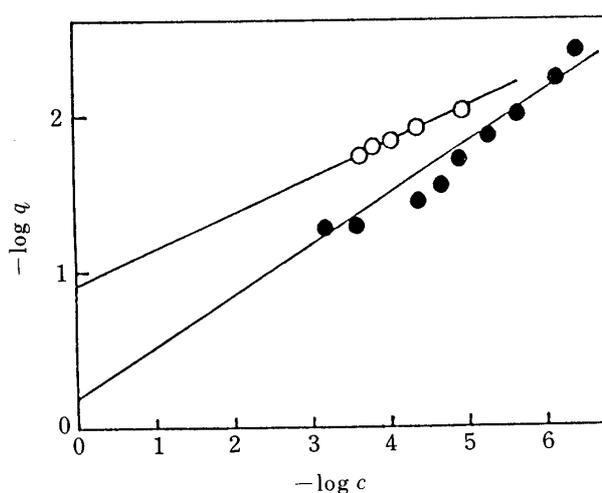


Fig. 5 Freundlich plots for curves (1) and (3) in Fig. 4

Units for q and c are g g^{-1} and mol dm^{-3} , respectively.

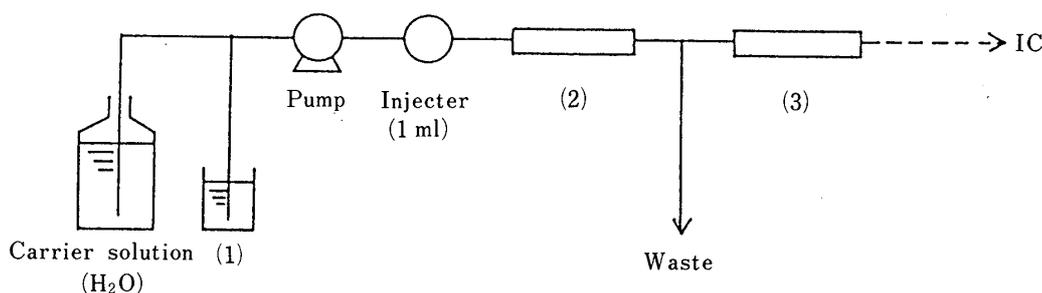


Fig. 6 Flow system and operation conditions for pretreatment

(1) Sample volume: ≤ 100 ml (pH 9.5 adjust with 1 M-ammonia buffer solution); (2) Adsorption column: size, 4.0 mm i.d., 60 mm long; packing AC(Ox), 0.25 g. (3) Anion exchange column: size, 8.0 mm i.d., 90 mm long; packing resin, 0.80 g (dry); Eluent volume, 1 ml (0.5 M HCl); Regenerate volume, 1 ml (2 M ammonium solution); concentration volume, 5 ml; flow rate, 2.5 ml/min; tubing, 1.0 mm i.d. (PTFE)

$$\text{Freundlich 式: } \log q = \log k + \frac{1}{n} \log c$$

ここで, q : 吸着剤 1 g 当たりの吸着物質の量 (g g^{-1} 又は mol g^{-1}), c : 吸着平衡時の溶液中の吸着物質の濃度 (g ml^{-1} 又は mol dm^{-3}), K : 吸着平衡定数 (ml g^{-1} 又は $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$), b : 最大吸着量 (mg g^{-1} 又は mol g^{-1}), k 及び $1/n$: 任意のパラメーター.

吸着能と, Freundlich 吸着等温線の結果を Fig. 4 及び Fig. 5 に示す. これらの結果より得られた各パラメーターを求めて議論を展開しているが, Fig. 4 の (3) では (1) 及び (2) に比べ K が 5.8×10^4 , b が 55 といずれも大きく $1/n$ が 0.36 と小さく, AC(Ox) は吸着能, 吸着容量とも良好であることが認められた. この吸着機構は, Ox 分子中のベンゼン環及びピリジン環の π 電子系の疎水部分が AC に強く吸着し, OH 基及び N 原子でバナジウムイオンと化学結合して捕集されるものと考察している. 本法では pH 4.5~5 で 1 l よりの濃縮及び 0.045 ppb の検出が可能で, 水道水 (1.2 ppb) 及び河川水 (2.9 ppb) 中の V(V) を簡易に定量している. 一方, Ox 錯体を同様に吸着捕集し, スパークイオン源質量分析 (SSMS) で 40 元素の定量が試みられた²⁵⁾. 試料水 1 l にアセトンに飽和した Ox と AC を加え, pH 8 で金属イオンを捕集する. この AC を低温で灰化し, 高純度濃硝酸で溶出し, 内標準として In を添加する. 更に純粋なグラファイト 300 mg を加えて 50°C 以下で減圧乾燥して電極を作製し SSMS により定量した. 地下水及び河川水中の ppb オーダーの V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Zr, Mo, As, Cd, La 及び Pb が定量され, 更にそのうち, 数種類の金属については蛍光 X 線法と比較している. このように

AC は多くの金属の同時定量のための捕集法として優れているが, 捕集後の操作がやや煩雑である. AC(Ox) をカラム (2×100 mm) に詰め, pH 8.5 で Cd を吸着し, 0.5 M HCl 1 ml で溶出した後, ICP-AES 測定するオンライン法が開発された²⁶⁾. 検出限界は 0.25 ppb で, 植物試料の分析に応用されたが, 本法は多くの水試料への適用も可能であろう. 食塩中の Ca と Mg の定量には公定法としてキレート滴定法並びに原子吸光法が採用されている. 前者は経済的であるが, Ca や Mg の含有率が比較的高い試料に適用が限られている. 又, 後者では主成分の塩化ナトリウムによる影響が大きく, 煩雑な前処理操作を行わなければならない. 更にイオンクロマトグラフィーや高速液体クロマトグラフィーによっても, このようなマトリックス中の微量成分の定量は一般には困難である. 著者らは AC(Ox) カラム分離濃縮法を用い, 食塩中の Ca と Mg を分離濃縮しイオンクロマトグラフィーに適用する方法を報告した²⁷⁾. 80~100 メッシュの AC 2 g に Ox のメタノール溶液 (2 g Ox/50 ml) を加え, 24 時間かき混ぜて Ox を吸着させる. これを汙過洗浄し 40°C で 1 時間減圧乾燥して AC(Ox) を調整した. AC(Ox) をカラムに詰め, Fig. 6 のようなフローシステムに組み込む. 一定量の食塩を含む溶液の pH を 9.5 とし, 50 ml 以内を送液して Ca と Mg を吸着する. 水洗した後, 0.5 M HCl 1 ml を注入し金属イオンを溶出し, OH 型陰イオン交換樹脂カラムで Cl を除去し, その一定量を採り通常のイオンクロマトグラフィーに注入する. pH 8~11 (Ca^{2+}), pH 9~11 (Mg^{2+}) で吸着は定量的に起こる. 吸着並びに溶出時のアルカリ性並びに酸性においても Ox は溶出されない. 又, 陰イオン交換樹脂は適宜 2 M NH_3 水 1 ml 注

入して簡易に再生できる. このいずれのカラムも少なくとも 1000 回は繰り返し使用することができた. 本法は粗製塩並びに市販品の食塩に含まれる程度の金属並びに有機酸などの妨害もなく, 1 回の分析に 20 分程度要するが, 煩雑な操作を必要としない点並びに固体食塩中の ppm~サブ ppm レベルの Ca と Mg が精度よく定量できるのが特長である.

5・1・2 チオカルバミン酸塩錯体 ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム (APDC) 並びにジエチルジチオカルバミン酸塩 (DDTC) は約 30 種類の金属と錯体を形成し抽出試薬としても古くから用いられている. Kimura ら²⁸⁾は, 高純度金属の Ni 及び Co とその硝酸塩中の Ag と Bi を APDC 錯体として AC 汚床法で分離濃縮した. 試料として金属は 10 g, その硝酸塩は 50 g を溶解し 0.01 mg/ml の APDC 溶液 5 ml を加え, pH 4 として汚床法で AC に吸着し, この AC を濃硝酸中で加熱して金属を脱離し, 更に硝酸酸性として FI-AAS 測定した. 検出限界は金属試料で Ag 2 ppb, Bi 40 ppb, 硝酸塩で Ag 3 ppb, Bi 4 ppb であった. 同様な手法が飲料水中の微量金属の濃縮分離に用いられている²⁹⁾. ⁵⁷Co, ¹⁰⁸Cd の同位体を用いて測定された捕集率は pH 3~10.2 で 93% 以上であった. AC に捕集された金属は前法と同様に HNO₃ により脱離され, FI-AAS 及び ICP-AES で定量される. 本法では 21 より 1.5 ml への濃縮が可能で ppm~サブ ppm の Cd, Cu, Ni, Pb, Co 及び Zn が定量された. 又高濃度セレン中の Cd, Co, Cu をはじめ 7 元素が DDTC 錯体として pH 7~7.5 で捕集³⁰⁾され, 金属イッテルビウム中の不純物も同様な手法で分離され ICP-AES で定量されている³¹⁾. Santell ら³²⁾は, カラムスイッチング法を AC 吸着-溶出に初めて適用した. そのフローシステムを Fig. 7 に示した. 0.1 M HNO₃ 酸性中 2~170 µgCu/ml 試料溶液と 0.1% APDC 溶液を AC カラムに通じ Cu(II) を吸着した後, 流路を切りかえて 200 µl の MIBK でこの錯体を溶出し FI-AAS 測定する. 溶出溶媒に無機及び有機溶媒を用いたときの溶液挙動を Fig. 8 に示した. 最適の溶媒である MIBK によれば 200~300 µl で溶出される (Fig. 9). 試料 4.5 ml (吸着時間 3 分) では検出限界 0.6 ppb (Cu) で 100 倍の濃縮率が達成されている. 水道水, 地下水, 河川水及びプール中の 1.5~538 ppb の Cu(II) が簡易迅速に定量されている. このように容易な溶出法が見いだされれば, AC 吸着濃縮カラムによるフローシステムが可能で, 今後の展開が期待される.

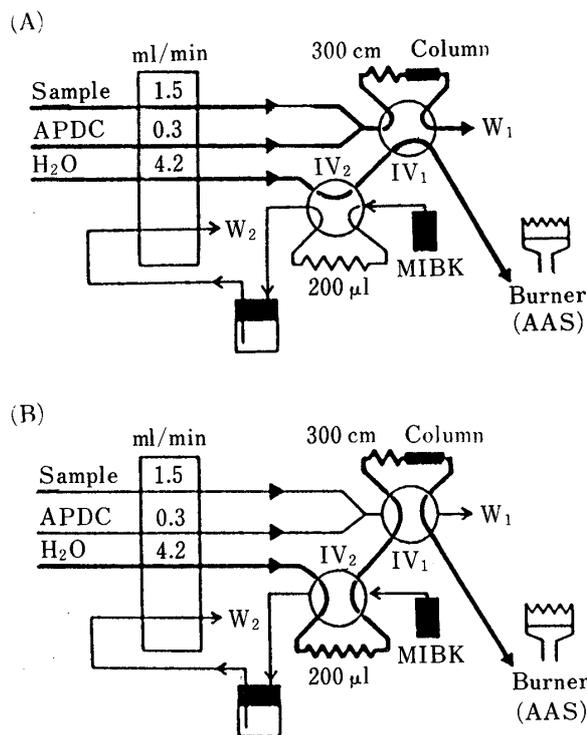


Fig. 7 Flow injection manifold for preconcentration of copper

A and B denote adsorption and elution steps, respectively. The marked broad lines carry relevant streams in the individual stages. IV: injection valve; W: waste; APDC: ammonium pyrrolidine-dithiocarbamate; MIBK: methyl isobutyl ketone

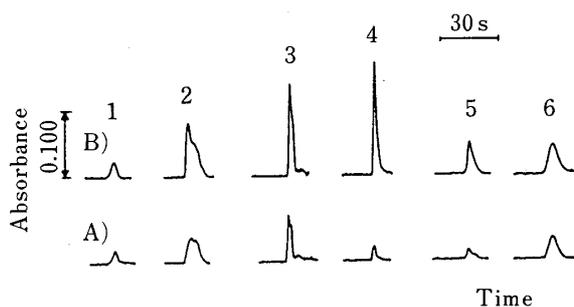


Fig. 8 FIA peaks obtained from different injected eluting solutions

A and B, blank and sample signal, respectively. Sample concentration: 50 ng/ml copper; Peaks: 1, ethanol or methanol (726; 714); 2, methyl ethyl ketone (4514; 2343); 3, 1,2-dichloroethane (3643; 1977); 4, methyl isobutyl ketone (3707; 534); 5, 0.5 M KBrO₃ in 2 M nitric acid (1856; 610); 6, 0.5 M K₂Cr₂O₇ in 2 M nitric acid (2829; 1697). Peak areas (in µV×s) are given in brackets for sample and blank, respectively. Sample volume: 3.0 ml

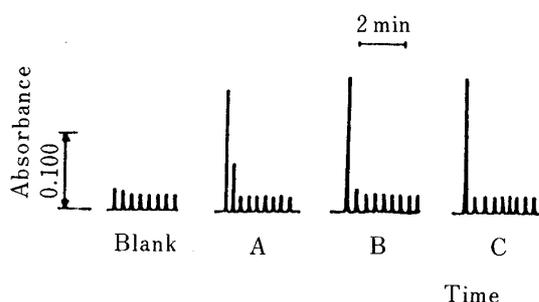


Fig. 9 Absorbance vs. time plot for the desorption of 50 ng/ml copper solutions obtained by sequential injection of methyl isobutyl ketone

Blank: 0.1 M nitric acid; A, B and C: 100, 150 and 200~300 μ l MIBK; Sample volume: 3.0 ml

5・1・3 ジチゾン錯体 ジチゾン (Dz) は抽出試薬並びに吸着補助剤として古くから用いられているが、改めてセルロースから得られた AC を素材として Pb, Cd, Zn, 等十種類の金属-Dz 錯体の吸着性が HCl 及び HNO₃ 酸性で検討された³³⁾. 吸着された金属は硫酸で脱離され最終的に 1 ml として AAS あるいは GF-AAS 測定されるので 1000 倍の濃縮も可能であり, HNO₃, HCl, KCl, Al₂(SO₄)₃・18H₂O の各試薬及び金属 Al 中の不純物が定量されている。

5・1・4 キサントゲン錯体 ジチオ炭酸 *O*-エチルカリウム (エチルキサントゲン酸カリウム, KEtX と略記) も AC 吸着補助試薬として優れ, 広く用いられている⁴⁾²⁰⁾. Ramadevi ら³⁴⁾ は, ^{110m}Ag を用いて Ag-KEtX 錯体が pH 5 で 98% 吸着することを確認した. 又, プチルキサントゲン酸塩を用いて水中の Cd と Pd を同様に吸着分離した報告もある³⁵⁾. しかし底質のような多量の Fe や Al のほか, 不特定多数の共存における KEtX 錯体の AC への吸着分離に関する研究例はないので, 著者ら³⁶⁾は Fe(III) 及び Al(III) 各 100 mg, その他底質中に含まれると考えられる金属を多量に共存させたときの選択的な吸着分離法について検討した. マスキング剤として酒石酸カリウムナトリウムの共存で, それぞれの微量金属の吸着時の pH は Cu (4~5), Pd (4~6), Cd 及び Co (4~6) で吸着率はいずれも 95% 以上であった. このことより池底質標準試料のほか, 河川及び海域の底質を酸で分解し本法で吸着した後, 硝酸で脱離しこれらの金属が FI-AAS で測定された. 本法の結果は DDTC 溶媒抽出法の値とよく一致しており, AC 吸着分離法が, このように不特定多数の共存塩を含む試料中より目的金属の選択的分離に有効であることが

初めて明らかにされた.

5・1・5 その他の金属キレート 2,4,6-トリ-2-ピリジル-1,3,5-トリアジン (TPTZ と略記) は Fe(II) の高感光度定量試薬として用いられている³⁷⁾³⁸⁾. この TPTZ は AC に容易に吸着し, AC-TPTZ が予備濃縮の吸着剤として利用できることが見いだされた³⁹⁾. TPTZ は 3 M HNO₃ 酸性で AC に吸着する. 吸着後洗浄乾燥して用いれば 2 年間も吸着能に変化が見られない. 試料溶液に過剰の KI と AC(TPTZ) を加え以下通常の操作で金属を吸着し, 3 M HNO₃ を用いて 10 分間超音波槽中で振動を与え溶出して FI-AAS 測定する. 吸着に及ぼす pH の影響を Fig. 10 に示した. Cu と Cd が pH 5~9 で定量的に捕集されている. 本法を底質試料の分析に適用する目的で過剰の Fe(III) と Al(III) 共存における吸着を AC だけの吸着と比較したのが Fig. 11 であり, これらの妨害もなく, pH 5~7 で Cd と Cu が定量的に同時に吸着捕集できる. なお I⁻ が存在しないときは, 吸着率がいずれも大幅に低下し, I⁻ の配位した錯体の形式が示唆された. 従ってこの錯体の組成については Fe(II)-TPTZ 錯体の構造⁴⁰⁾⁴¹⁾及び溶媒抽出法で分配比を測定した. 平行移動法により得られた Cu(II), Cd(II) 錯体の結合モル比は M:TPTZ:I=1:1:2 [但し M=Cu(II) 又は Cd(II)] であった. これより AC には [MI·TPTZ]⁺·I⁻ のイオン対として吸着されていると推定された. 本法で底質中の微量 Cu と Cd が簡易に分離定量できた. ジメチルグリオキシムをはじめジオキシム系キレート試薬は Ni(II) の特異的試薬として古くから用いられている. 中でも Ni-1,2-シクロヘキサジオキシム (DOx) は 1:2 の難溶性錯体を生成する. そこで, 0.5% DOx 水溶液 100 ml につき AC 1 g を加えてよくかき混ぜ, AC(DOx) を調整してそれが Ni(II) の吸着捕集に用いられた⁴²⁾. 試料溶液 1000 ml 中 Co(II), Cu(II) や多量の Fe(III) 等が共存しても酒石酸ナトリウムカリウムのマスキング剤の共存で, pH 6~9 の範囲で 0.5 ng 以下の Ni(II) が定量的に吸着捕集されている. 溶出は 1 M HCl 5 ml で容易に行われ濃縮倍率も 200 倍に達している. この溶出液についてはメタル炉 (MF) AAS が適用され, 検出限界は 0.03 ppb (S/N=3) で河川, 地下水等中の ppb レベルの Ni(II) が定量された. Mo は生態系における必須元素であり, 植物中に広く分布し少量含まれている. 5・1・1 にも述べたように水溶液中では多様な化学種を形成し, 特に多量の共存物質が存在する系からの選択的分離は比較的困難である. Monte ら⁴³⁾は, ジチオリン酸 *O,O*-ジエチルエステル (NH₄DDTP) 錯体を 1 M HCl

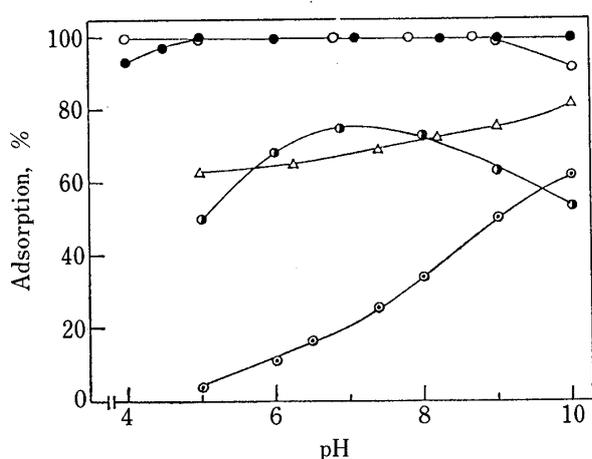


Fig. 10 Effect of pH on adsorption of various metals by batch with TPTZ-AC in the presence of tartrate

Metal ions (μg): ●, Cd^{2+} (0.5); ○, Cu^{2+} (20); ○, Pb^{2+} (20); △, Ni^{2+} (20); ○, Co^{2+} (20). Volumes: test solution, 100 cm^3 ; 10% tartrate solution, 10 cm^3 ; 2% potassium iodide solution, 5 cm^3 ; TPTZ-AC used for adsorption, 50 mg; Adsorption time: 15 min

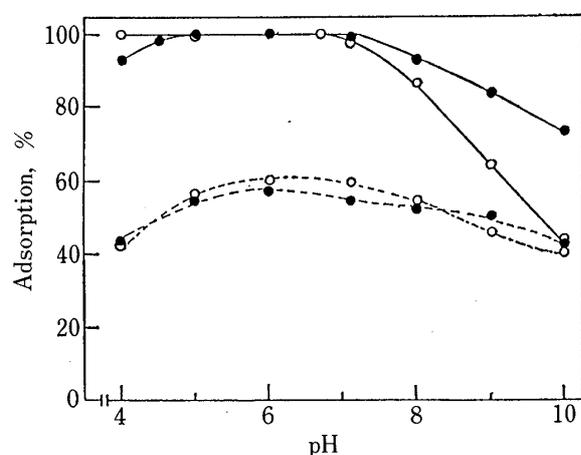


Fig. 11 Effect of pH on the adsorption of copper (II) and cadmium(II) in the presence of iron(III) and aluminum(III)

Metal ions (μg): ●, Cd^{2+} (0.5); ○, Cu^{2+} (20); $\text{Fe}(\text{III})$, 50 mg; $\text{Al}(\text{III})$, 50 mg; —: TPTZ-AC; ---: activated carbon; Volumes test solution: 100 cm^3

酸性で汙床法で AC に吸着し, 常法により HNO_3 溶出し $\text{Mo}(\text{VI})$ を GF-AAS で定量した. Ca, Si, Al 及び Mg は 200 倍, Fe はアスコルビン酸で還元すれば 10 mg でも妨害しない. 本法を地質及び植物の標準試料に

適用し保証値と一致した値を得ている. 同じ著者らは, Ag-DDTP 錯体を汙床法で AC に吸着捕集し, GF-AAS で Ag を定量する方法を提案し, 河川, 海水及び土壌の分析へ応用した⁴⁴⁾. すなわち 100~200 ml の試料水に 1% NH_4DDTP 溶液を 1 ml 加え, HNO_3 で pH を 1.0 とし 10 分間かき混ぜ生成した錯体を汙床法で AC に吸着捕集する. この AC を 110°C で 20 分間乾燥し, 濃 HNO_3 1 ml を加え, 再び蒸発乾燥し, 更に 4.5% HNO_3 2 ml で溶出し GF-AAS で測定する. 本法での Ag の回収率は脱イオン水と海水でそれぞれ 70% 及び 40% と低い値を示した. この原因については, 特に海水においてはシリカ (平均 2.8 ppm) によるもので, H_3SiO_3 のコロイド状沈殿の生成により Ag-DDTP 錯体の吸着を妨害するものと推定している. 従って, 次のようにあらかじめ精製した海水と脱イオン水についての標準操作による検量線を作成し, 実試料の分析に適用している. 特に海水では 700 ml に 1% NH_4DDTP 2 ml を加え, pH 1.0 で Ag-GGTP 錯体を四塩化炭素に抽出し Ag を除去する. このようにして得られた海水に標準添加法を適用し, 本法で 97~105% の回収率を得ている. 又, 土壌の分析ではアスコルビン酸で $\text{Fe}(\text{III})$ を $\text{Fe}(\text{II})$ に還元した後操作を行う. 本法を標準試料水 (NIES, SRM 1643b) 及び標準土壌 (IAEA, Soil 5) に適用し保証値との一致を確認し, 河川水中の Ag の定量に応用している. 同じ試薬を用い, 1 M HNO_3 酸性から $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$ 及び $\text{Cd}(\text{II})$ が吸着された (吸着率 >95%)⁴⁵⁾. AAS 測定では HNO_3 で溶出し, 一方, AC にグラファイトを混合して電極を作製し直流アーク発光分析法で金属 Zn 中のこれらの金属が定量されている. イオン対の吸着として Be のクロムアズロール S 錯体とセチルピリジウムクロリドのイオン対を pH 10 で生成させ AC に吸着し, 2 M HCl で溶出後 pH 5.0 とし 605 nm で吸光度を測定する方法が報告された⁴⁶⁾. 実試料ではマスキング剤として EDTA を加えておくので多くのイオンは mg オーダで妨害なく 0~0.7 $\mu\text{g}/100\sim 500\text{ ml}$ の Be が定量されている. めっき液, コバルト精錬及び鉍山の各廃液中の Be が精度よく定量されている. $\text{Cu}(\text{I})$ -2,2'-ピキノリノール錯体を AC に吸着し, アセトニトリル- HClO_4 の混合溶媒で抽出し, 0.2 M-KCSN 支持電解質としパルスポーラログラフイーで Cu を定量している⁴⁷⁾. 検出限界は 0.3 ppb で, 海水 1 l より濃縮し, 1.36 ppt の Cu を定量した.

5・2 金属キレート吸着-懸濁液直接導入法

5・1 で述べたように AC に吸着した金属を脱離あるいは

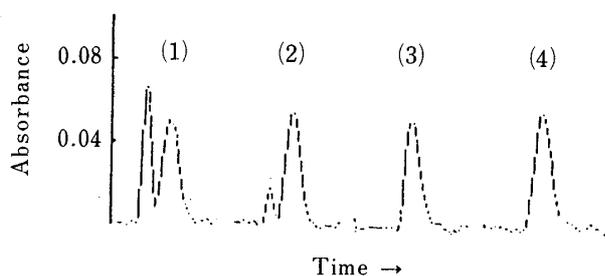


Fig. 12 Effect of ashing temperature on absorbance

Pd: 0.25 μg ; Volume of test solution: 10 μl ; Ashing temperature ($^{\circ}\text{C}$): (1) 600, (2) 800, (3) 1000, (4) 1200

は吸着する方法は操作が煩雑であるばかりか、脱離の困難な場合もある。そこで3・2(3)で述べた懸濁液をGFあるいはMFに直接導入する方法が多数報告された。

5・2・1 ニオキシム錯体 著者らはAC(DOx)によるNi(II)の吸着捕集に引き続いてPd(II)も同様な手法により吸着できることを見いだした⁴⁸⁾。しかし、いったん吸着したPdは、通常の酸及び塩基により脱離溶出されなかった。そこで吸着後のAC(DOx)を濾紙ごと水に分散させた懸濁液をそのまま10 μl 採りMFに注入することを試みた。AC共存時の灰化温度とPdの原子吸光シグナルの関係をFig. 12に示した。シースガスとしてAr-H₂(6:1 l/min)の混合ガスを用いたとき、800 $^{\circ}\text{C}$ 以下ではPdのピークの前にACに起因するピークが現れているが、Pdの定量には影響を及ぼさない。これらのことより、捕集された金属をACから溶出することなく水に分散させ、懸濁液として注入すれば簡易迅速な操作で定量できることを見いだした。AC(DOx)への定量的な吸着最適pHは、Pd(II)で1~4、Co(II)⁴⁹⁾では6~8であった。一方、ACのみではいずれも80~90%の捕集率であり、更に試料溶液の体積増加に伴い、特にPd(II)の捕集率が大幅に低下した。これに比べ、AC(DOx)法では25 mg AC(DOx)を用いてバッチ法による十数分のかき混ぜだけで、1000 ml中0.005 μg Pd(II)及び0.08 μg Co(II)が定量的に吸着捕集でき、極微量の定量法として極めて有効である。又、Pd(II)の定量ではmgオーダーのNi(II)、Co(II)及びPt(II)など、Co(II)の定量ではNi(II)やCu(II)等の10 μg レベルの共存は影響しない。本法はめっき廃液並びに原子吸光用Pt標準溶液(1000 $\mu\text{g/l}$)中のppbレベルのPdの定量に応用された。又、湖沼水、河川水のほか地下水等中の0.01~0.04 ppbの極微

量のCo(II)の定量に応用された。更に上記の方法が底質中のNiとCoの定量に応用された⁵⁰⁾。すなわち、底質中には一般に多量のFeとAlが含まれるので、これらが各30 mg/100 ml共存する系におけるNi(II)とCo(II)の吸着捕集率が検討された。多量のこれらのイオンが共存しない場合⁴²⁾⁴⁹⁾に比べ、pHの許容範囲が小さいが、Ni(II)はpH 7~8、Co(II)はpH 6~7で定量的に吸着捕集され、簡易に分離された。常法に従い河川、及び海域の各3か所の底質が分析され、Ni(16~43 ppm)、Co(10~17 ppm)が定量されている。

5・2・2 キサントゲン酸塩錯体 5・1・4に述べた方法³⁶⁾と同様な方法でBi⁵¹⁾とTl⁵²⁾がキサントゲン酸塩錯体としてACに吸着捕集された。KEXは配位基に硫黄を持つ配位子であり、このような錯体は一般的にACからの脱離が困難である³⁶⁾ことより、懸濁液直接導入法によりGF-AASによる定量が試みられた。吸着はBi(III)でpH 4~8、Tl(I)及びTl(II)はいずれもpH 8~10で、Fe(III)及びAl(III)が多量共存しても妨害なく定量的である。従って本法は底質や鉱石試料等への適用が可能である。まず、GF-AASにおけるACの揮散がAC(DOx)⁴⁸⁾と同様に検討されたが500 $^{\circ}\text{C}$ 以上で完全に揮散した。これは本法のGF-AASではシースガスにArを用いており、又MF⁴⁸⁾及び装置上の違いなどによるものと考えられるが、600 $^{\circ}\text{C}$ 以上の灰化で操作すればACによる影響は認められないことが再認識された。一方、Tlは揮散しやすい元素であり、GF-AASでは一般にマトリックス修飾剤が用いられるので種々検討し、硝酸ロジウムとアスコルビン酸が選ばれた。その増感効果をFig. 13に示した。以上の結果より懸濁液の灰化は650 $^{\circ}\text{C}$ で行った。Tlは硫酸塩として殺鼠剤や殺蟻剤としても用いられ、近年は各種の電子材料にも用いられている。そのため人体への影響、環境汚染などの問題も生じ、Tl中毒の診断のための生体試料の分析例⁵³⁾もみられるが、土壌や底質中の定量例は見当たらない。そこでこれらの試料への分析に適用するため、まずJG-1, JLK-1, CRM-No. 2 (NIES)及びJA-1などの標準試料の分析に本法を適用し、Bi, Tlの定量値が保証値とよく一致することを確認した。その上、千葉県市川市内の河川底質7か所、東京湾底質4か所のそれぞれの底質の分析を行い、Bi(0.10~2.34 ppm)、Tl(0.18~0.51 ppm)の値を得た。

5・2・3 ビスチオール II 錯体 ビスチオール II (Bis II と略記)はセレンの高感度定量試薬としてよく知られている。セレンの高感度定量法として水素化物-AASが広く用いられており⁵⁴⁾、Bis II 担持イオン交換

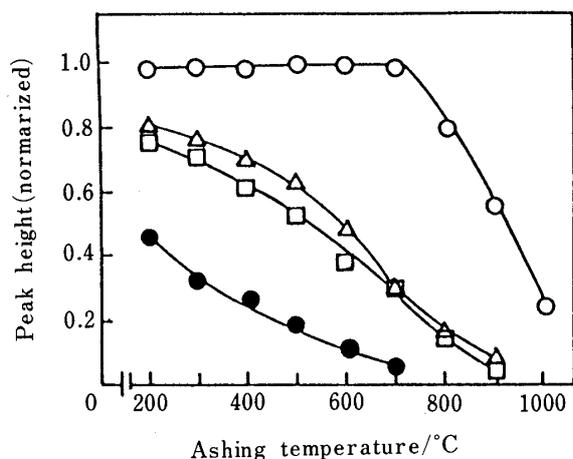


Fig. 13 Effect of matrix modifiers on the AAS signal of thallium

Tl(III): 0.5 μg ; ●: nonc; □: 500 ppm Rh(III);
 △: 100 ppm V(V); ○: 200 ppm Pd(II) + 10%
 ascorbic acid

樹脂で吸着捕集し、ペニシルアミンで溶出した後、水素化物-AASで測定された報告もある⁵⁵⁾。セレンは有害な元素であり、1993年水道水質に関する基準項目にも追加され簡易迅速な微量の定量法が望まれている。AC吸着法⁵⁶⁾ではSe(IV) < 0.5 μg の試料溶液1000 ml以下に1.5 MになるようにHClを加え、Bis IIを添加し錯体を生成させ、以下ACに吸着捕集し常法に従ってGF-AASで測定する。吸着時3 M HCl酸性~pH 1の範囲でSe(IV)は定量的に捕集されるが、Se(VI)は吸着されない。又、Se(VI)はKBr共存下1~2 MのHCl酸性で90°C、30分の加熱でSe(IV)に定量的に還元されるのでそのまま前述の吸着操作により捕集され、Se(IV)とSe(VI)が容易に分別定量できる。検出限界は0.02 ppbと極めて微量であり、共存イオンの妨害も小さく、そのまま海水の分析にも適用できる。本法で、各種の水試料中のサブ-ppbレベルのSe(IV)及びSe(VI)が良好な精度で定量された。更に本法は底質並びに環境試料へ応用された⁵⁷⁾。すなわち、底質試料はHNO₃、HClO₄及びHFで加熱分解されるが、多量のAlが存在しAlF₃が生成してSe(IV)の吸着を妨害したので、冷却後H₃BO₄とHClO₄を加え加熱しF⁻をマスクングした。又、湖沼水等は有機物並びに有機セレンをH₂SO₄酸性としKMnO₄で酸化分解し、前法に従いSe(VI)をSe(IV)に還元してACに吸着捕集しGF-AAS測定された。本法により、99~101%の回収率で海水中の0.19 ppb、湖沼中0.15 ppbのSeが定量

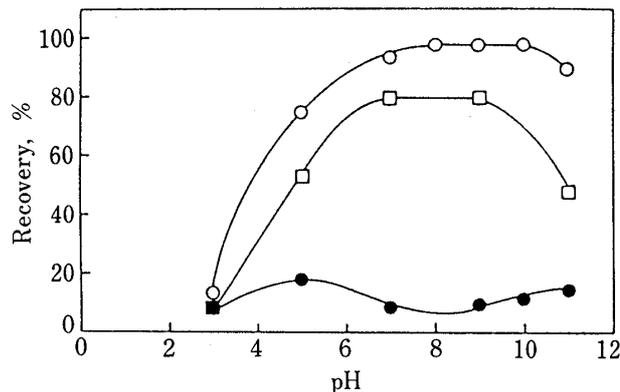


Fig. 14 Effect of pH on adsorption of the beryllium-acac complex

○: proposed method; □: only AC; ●: AC and EDTA. Beryllium amount: 0.025 μg ; AC amount: 50 mg

された。更に底質としてNIES No. 2, 0.95 \pm 0.04 ppm, NIST SRM1646, 0.68 \pm 0.03 ppmといずれも既に報告された値に近い値を得た。本法は、汚染度の大きい環境試料中の極微量Seの定量法としても良好である。

5.2.4 アセチルアセトナト錯体 アセチルアセトン(acac)は多くの金属と錯形成するが、なかでもBe(II)の定量試薬としてよく知られている。Be(II)は毒性が強くバーゼル条約の規制の対象でもあり、近年はGF-AASによる定量法も幾つか報告されている^{58)~61)}。著者らは、Be(acac)₂錯体がpH 8~10で定量的にACに吸着され予備濃縮に利用できることを見いだした⁶²⁾。acacの存在しない系と、マスクング剤としてのEDTAの影響並びにBe(acac)₂についての吸着率をFig. 14に示した。特にマスクング剤としてのEDTA共存におけるBe(II)のACへの吸着率は低いだが、同条件においてもBe(acac)₂錯体はpH 8~10で定量的に捕集されている。更にpptレベルの希薄濃度の錯体の吸着にはACの粒度が大きく影響することが見いだされた。この結果をFig. 15に示した。従って300メッシュ以下のACを用い、Fig. 15に示した条件のそれぞれについての吸着能についてFreundlich吸着等温式を適用した結果とそのパラメーターをFig. 16並びにTable 1に示した。本法は100~500 mlの試料水に5% acac 2 ml, pH 8~10とし50 mgのACを加え、数秒間かき混ぜ、以下常法に従ってGF-AAS測定するという簡易な操作で0.1 μg 以下のBe(II)が定量できる。定量下限は0.6 pptで、妨害イオンもほとんどない。海水や雨水中のBe(II)の定量結果をTable 2に示した。In(III)の

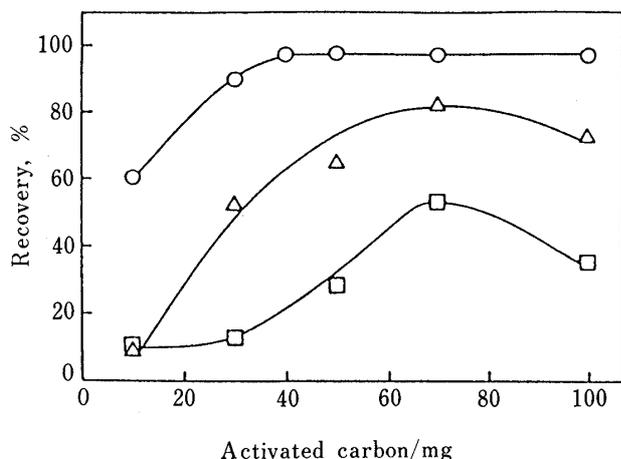


Fig. 15 Relationship between amount of activated carbon and recovery of beryllium

○: less than 300 mesh; △: 200~300 mesh; □: more than 200 mesh. Beryllium amount: 0.025 μg ; 5 ml of 5% acetylacetone solution; pH 9

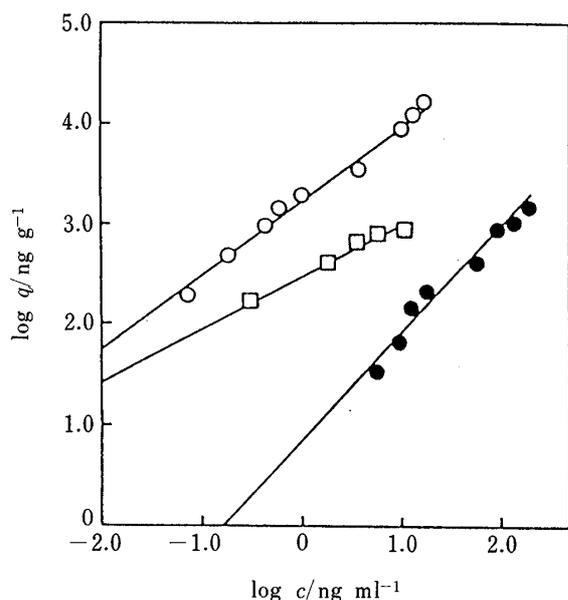


Fig. 16 Freundlich's adsorption isotherms

○: proposed method; □: only AC; ●: AC and EDTA. AC amount: 50 mg, pH 9; c : solute amount in the solution; q : adsorption amount

AC への吸着は既に木村ら¹²⁾¹³⁾によって報告されているが, $\text{In}(\text{acac})_3$ も AC に pH 6~8 で定量的に吸着分離されることを見いだした⁶³⁾. In は揮散しやすいので一般には修飾剤として $\text{Pd}^{64)}$ や $\text{La}^{65)}$ が用いられているが, AC, acac 及びグリセリンの共存で揮散も防止され, 大

Table 1 Freundlich's adsorption isotherm parameters

	$k/\text{ng g}^{-1}$	$1/n$
Proposed method	1.8×10^3	0.75
Absence of EDTA and acac	3.2×10^2	0.5
Presence of EDTA	6.8	1.1

Table 2 Determination of beryllium in seawater and rainwater

Sample (vol)	Be added/ ng	Be found/ ng	Rec., %	RSD ^{a)} , %
Seawater ^{b)} (200 ml)		0.76 ± 0.033		4.3
June 1991	1.0	1.77	101	($n=7$)
	2.5	3.23	96	
Rainwater ^{c)} (100 ml)		0.83 ± 0.030		3.6
June 1991	1.0	1.81 ₃	98	($n=8$)
	2.5	3.37 ₅	105	

a) Relative standard deviation. b) Tokyo Bay, Inage Harbor, Chiba Prefecture. c) College of Science and Technology, Nihon University (Surugadai campus)

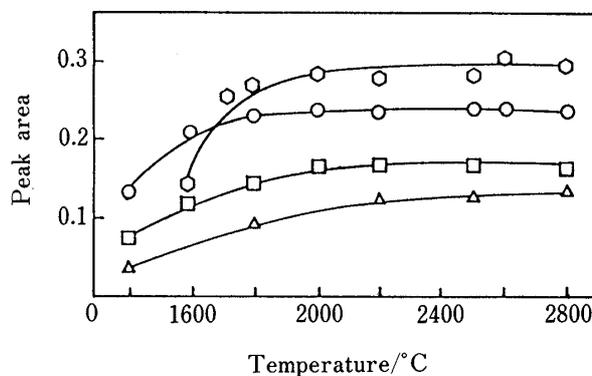


Fig. 17 Effect of the temperature of atomization

In, 0.20 $\mu\text{g}/\text{ml}$; AC, 60 mg. In only (1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$) (△); with AC and acac (□); with AC, acac and glycerin (○); with Pd, AC, acac and glycerin (◻)

きく増感することが見いだされた (Fig. 17). acac を用いないときの吸着率は約 80% であり, $\text{In}(\text{III})$ 及び $\text{In}(\text{acac})_3$ 錯体の吸着における Freundlich 等温吸着線は $\text{Be}(\text{II})$ と同様な傾向を示した. 試料 100~1000 ml 中 1.0 μg 以下の In が定量的に吸着捕集できるが, 海水中に含まれる程度の NaCl , $\text{Mg}(\text{II})$ 及び $\text{Ca}(\text{II})$ が妨害するので海水の分析に応用できないのが難点である.

又, In は天然水中にはほとんど含まれていないため, 本法ではこれらの水中の濃度は確認されなかったが, 良好な回収率を得ているので, 工場排水等の分析には十分応用できるものと思われる.

5・2・5 その他のキレート化合物としての吸着

AC の懸濁液直接導入法では AC の均一な分散液を得るためには, AC の粒度によるが, よく振り混ぜて 15 秒以内にマイクロピペットで一定量採取する必要がある⁴⁸⁾⁵¹⁾. 懸濁液中で AC 粒子の沈降を防ぐ目的でグリセリンや界面活性剤の溶液に分散するのも効果がある. ppb~ppt レベルの希薄溶液についてバッチ法で定量的に吸着捕集するには 300 メッシュ以下の粒度が要求される⁶²⁾. Ambrose ら⁶⁶⁾は, まず AC をジルコニアビーズで 1~4 時間粉碎し粒度分布を調べた. 4 時間では 4.0 μm 以下が約 87% そのうち 2.52 μm 以下が 27% であったので, 4 時間粉碎 AC を用いて Cu-クロムアズロール S 錯体を吸着した. 20% KNO_3 , 30% D-グルコース共存中 pH 5.5 で 100% の吸着率が得られている. この AC 層を乾燥し 1% トリトン 100 に分散し FI-AAS 及び ICP-AES で微量の Cu を定量したと述べているが詳細は記述されていない. 同様に著者ら⁶⁷⁾は, 比表面積の異なる 3 種の AC を用いて Dz を吸着した AC(Dz) による Ag の吸着能をバッチ法で検討した. Table 3 に示すように, AC 粒度の小さいものほど比表面積が大きく, 従って Dz を吸着した AC(Dz) のそれが極度に小さくなっていることも当然のこととし, バッチ法による Ag の吸着率は $\text{Be}(\text{acac})_3$ 錯体の吸着 (Fig. 15) と同様に AC の粒度により大きく異なる. これは AC の空孔により多くの Dz が吸着され, これが吸着平衡に関与していると考えられる. この AC(Dz) を用いて, Ag(I) と Au(III) を吸着分離し MF-AAS 測定する方法を確立し, 岩石及び底質等の分析に適用した. MF による灰化では AC 共存で Ag は約 800°C, Au は約 1100°C で AC を含まないときに比べていずれも約 200°C 高温まで安定であった. 又, 原子化温度も高温側にシフトしかつ 10~20% 増感した. 吸着時の pH は Ag(I) 1~2 及び 8~10, Au(III) 2~5 で定量的であった. 本法は多くの金属及び多量の Fe や Al が共存しても妨害もなく, 試料溶液 100 ml 中 $\text{Ag} < 0.1 \mu\text{g}$, $\text{Au} < 0.5 \mu\text{g}$ が定量できる. 本法で岩石, 底質及び廃液中の極微量 Ag と Au を定量して良好な結果を得ている. AC 懸濁液直接導入法は操作が簡易で迅速であるという特徴を持つが, AC 中に測定元素と同じ不純物元素が多量に含まれている場合, 空試験値が大きくなる. 又, 精製によっても完全に除去できない元素もある⁴⁾のが欠点でも

Table 3 Specific surface area of AC

Grain size/ mesh	Specific surface area/ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	
	AC ^{a)}	AC ^{b)}
100~200	799.03	743.23
200~300	801.52	754.35
less than 300	819.31	761.14
AgDz-AC ^{c)} (less than 300)	700.69	

Devaporizing temperature: 110°C; Devaporizing time: 10 min; Specific surface area meter: Yuasa Quantachrome. a) AC was purified with hydrochloric acid. b) commercially available (Merck. No. 2186), c) Ag-Dz complex-adsorbed onto a)

ある. Koshino ら⁶⁸⁾は, パイロコーティング管にグラファイトの一定量を入れ, 0.2% HNO_3 20 μl を加え 800~850°C で灰化した後, 目的金属の最適条件下で原子化させて 8 種の金属の含有量を求めた. 日本原子力研究所 (JABRI) 製 G3, G5 及び G6 のそれぞれについて Li, Na, K, Mg, Al, Fe, Ni 及び Cr を定量している. 特に Fe は 0.3~39 ppm, Ni は 25 ppm と多量存在するが, その他はおおむね 1 ppm であった.

5・3 金属キレート吸着その他の検出法

AC は多種類の金属を同時に吸着捕集できるということに着目し, エネルギー分散型蛍光 X 線 (EDXRF) による希土類元素の同時定量に応用された例がある⁶⁹⁾. pH 9.0 で希土類元素を AC に捕集し, この AC にエチルセルロースを加えてペレットを作製し EDXRF 測定する. Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm 及び Lu の 50~300 μg を含む試料液 500 ml を 4 種類作製し, その回収率を求めている. いずれも 98~100% であり, 同時濃縮及び定量法として有効であるが, 低濃度及び実試料への適用について検討されていないのが残念である.

同様にチオ尿素錯体として Au を吸着し, EDXRF 測定する方法が鉱石中の ppm オーダーの Au の定量に用いられた⁷⁰⁾. 鉱石 500 g を 570°C でばい焼し 10 g のチオ尿素, 3.5 g の硫酸鉄(III) 及び水 500 ml を加え, 0.22 M H_2SO_4 酸性 (pH 0.5) としてかき混ぜ一夜放置して Au 溶出し, 以下常法に従い AC に吸着する. 標準試料 Canmet MA-1b に適用し L_α 線及び L_β 線を用いたときの定量値 ($\mu\text{gAu/g sample}$) と回収率はそれぞれ 4.90 ± 0.37 , 5.00 ± 0.48 並びに $98 \pm 8\%$ 及び $100 \pm 10\%$ であり本法は有用であると述べている.

その他, 酒井ら⁷¹⁾は熱中性子照射後半減期 3.75 分の

Table 4 The performance of some of activated carbon

Activated carbon	Form/mesh	Raw material	Activated method	Zr loaded ^{a)} / (gZr/10 gC [*])	F adsorbed ^{b)} / (mgF/0.5 gZrC [*])	F/Zr (mol/mol)
No. 1	powder (~325)	wood	ZnCl ₂	0.48	4.2	0.85
No. 2	powder (~325)	wood	steam	0.30	3.3	1.1
No. 3	grain (32~100)	coconuts	steam	0.14	2.1	1.5
No. 4	grain (10~32)	coconuts	steam	0.09	1.2	1.3
No. 5	fiber			0.11	1.3	1.1

a) loading capacity of Zr: 10 gC^{*}, 1.0 g Zr/100 ml, stirring for 72 h, b) adsorption of F: 0.5 g Zr-C^{*}, 5.0 mg F/100 ml

⁵²V からの 1434 keV の γ 線を分析線とし γ 線スペクトルを測定している。まず水道水中の 0.22 ppb の V が精度よく (RSD=4.2%) 定量できることを確認し、北海道から九州に至る全国各地の水道、地下、飲料、井戸、河川、海水、雨水及び雪水中の ppt~ppb レベルの V を定量し、地質、火山及び環境科学の議論を展開した。

6 その他の方法

Mo(VI)-AC 並びに Fe(III)-AC でリン酸の吸着が試みられた⁷²⁾。すなわち 5 g の AC を詰めたカラムに Mo(VI) 又は Fe(III) を吸着させ、それにリン酸を捕集している最適吸着 pH は 5~7 で、0.1 M NaOH で溶出される。リン酸吸着の AC 中の P-Mo 比は 1:12 で Mo-AC では (H_{3-n}PO₄Mo₁₂O₃₆ⁿ⁻) を形成しているものと推定した。

Hashitani ら⁷³⁾は Zr(IV)-AC に微量フッ化物のイオンが pH 4.7 以下で吸着され、水酸化ナトリウムで溶出できることを見だし、更に微量 F⁻ の定量条件を詳細に検討している⁷⁴⁾。硝酸酸化ジルコニウム(IV) 溶液 (pH 1.6) に AC を加え Zr-AC を調整する。この汙床で pH 3.7 の試料溶液を汙過しフッ化物イオンを捕集する。溶出は 0.02 M NaOH 40 ml を流し、汙液についてランタンアリザリンコンプレクソン法で吸光光度定量した。このときの AC について 4 種類を選びその表面積並びに吸着状況を調べている (Table 4)。表面積が大きいほど Zr の担持量並びに F⁻ の吸着量が大きく、繊維状 AC ではこれらの値がいずれも小さい。しかし表面積及び Zr 量の大小に関係なく、F/Zr 比はほぼ 1 に近いという興味ある事実を見だしている。又、繰り返し 6 回の使用で吸着容量が 50% に減少するが、これは AC-Zr に水酸化物イオンが吸着し、F⁻ の吸着サイト

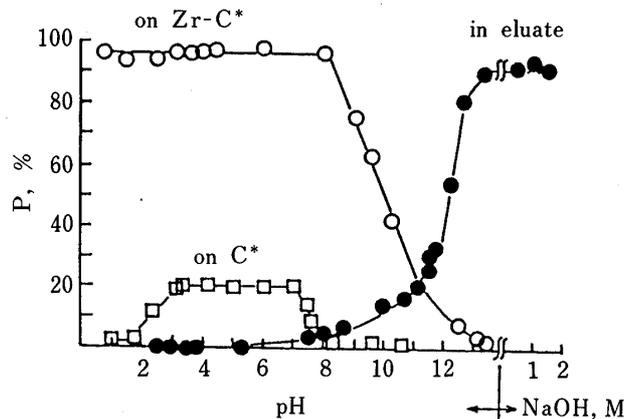


Fig. 18 Effect of pH on the adsorption or desorption of phosphate

○, □ adsorption; Phosphate solution: 0.2 mgP/100 ml; Zr-C^{*} (○) or C^{*} (□), 0.5 g; ● desorption Zr-C^{*} adsorbing 0.2 mgP, 0.5 g

を減少させたためと推定している。この方法が水道水、井戸水及び河川水中の数十 ppb のフッ化物イオンの定量に適用された。

同様な方法でオルトリン酸も吸着濃縮された⁷⁵⁾。吸着及び溶出時の条件を Fig. 18 に示した。本法による F⁻ は 10⁻⁵ M まで妨害せず、他のイオンの影響も小さい。pH 3.5 において 100~1000 ml の試料溶液中の 0.1~3.0 mg の P が定量的に捕集され、NaOH 40 ml で定量的に溶出された。PO₄³⁻ の吸着容量は 3.8 mg P/0.5 g Zr-AC であった。更にピロリン酸、メタリン酸及びトリポリリン酸は pH 1.5 で溶出されるので、リン酸と分離できると述べている。

同様に Zr-AC を用いて Se(IV) と Se(VI), As(III)

Table 5 Classification of separation and concentration system on periodic table

1	H																		He
2	Li	Be																	Ne
3	Na	Mg																	Ar
4	K	Ca																	Kr
5	Rb	Sr																	Xe
6	Cs	Ba																	Rn
7																			
8																			
9																			
10																			
11																			
12																			
13																			
14																			
15																			
16																			
17																			
18																			

La: Lanthanides	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac: Actinides	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

○ : activated carbon only. □ : activated carbon impregnated with adjunct adsorbent. △ : activated carbon in the presence of adjunct adsorbent. ◎ : activated carbon impregnated with metal ion.

と As(V) 及び Hg(I) と Hg(II) の吸着が検討された⁷⁶⁾。吸着された Zr-AC は 2 枚の濾紙に挟み、室温で一晩乾燥し EDXRF 法で測定する。pH 4~10 で 0.1~10 mg/100 ml の Se(IV) と Se(VI), As(III) と As(V) 及び Hg(I) と Hg(II) がそれぞれ定量的に吸着捕集されている。検出限界は As と Se で 0.01 ppm, Hg では 5 ppb オーダーである。しかし試料溶液量が 1 l では捕集率が As(III) は 7.5%, Hg(I) 26% 及び Hg(II) は 53% に減少する。又、Hg(I) の捕集時 As(III) と As(V), Hg(II) では Se(IV) と Se(VI), As(III) と As(V) 及び Se(IV) と Se(VI) は妨害しないが、As の捕集における Hg と Se, 又 Se の捕集における As の妨害が著しいのが難点である。

最後に、以上述べた方法並びに 1970 年代の報告⁴⁾等に基づいて、各元素につき AC 単独 (○), 補助吸着剤担持 (□), 補助吸着剤共存 (△) 及び金属イオン担持 AC (◎) を用いる吸着分離法を周期表上に分類して示した (Table 5)。まだ検討されていない元素も幾つかみられるが、非常に多くの元素について AC による吸着分離法が適用されている。

7 おわりに

活性炭への吸着現象は古くから知られており、各方面で活用されていたが、微量化学物質のための予備濃縮に用いられるようになったのは 1970 年代からである。原子吸光法や ICP 発光分析法等の最近の機器分析の進歩とあいまって、一方では、電子材料をはじめとする高純度物質や機能性材料の開発と微量化学物質の物性への寄与、更には生命にかかわる環境の諸問題を含め、限りなき微量成分の確認が追求されるようになった。

このような要求に答え得る技術の一環として、分析化学において、予備濃縮法は重要な意義を持っている。

本稿では著者らが行った研究を中心に、歴史的経緯を含めて、主として 1980 年代以降に報告された代表的な方法についてはやや詳しく紹介した。AC への吸着分離法は操作が簡易であり、多成分の同時吸着捕集も可能であると同時に各種補助吸着剤並びにマスク剤を併用すると、選択的分離法としても優れている。近年は AC 充てんカラムによるフローシステムの開発並びに自動化の試みも活発になりつつある。AC は環境にやさしい天然素材であるが、その構造や機構についてはいまだ不明な点が多い。又、2. v) に述べたように AC による還元作用は古くから知られていたが、その機構に関する研究例は少ない。最近 Kimura ら⁷⁷⁾⁷⁸⁾は、活性炭ラジカル (AC⁺) の存在を見だし AC-AC⁺ サイクルによる活

性炭触媒機構に関して報告している。

このように AC に関する研究は吸着剤としての研究にとどまらず、多方面の研究も広がりつつある。本稿では分析化学への応用について述べたが、本法は今後とも多種多様な試料中のこん跡量の化学成分の分離定量のための前処理法として利用されるのであろう。この拙文が読者への幾分かのお役に立てれば望外の喜びである。

文 献

- 1) 厚谷郁夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 661 (1994).
- 2) Z. B. Alfassi, C. M. Wai: "Preconcentration Techniques for Trace Element", p. 212 (1992), (CRC press, Inc).
- 3) E. Jackwerth, J. Lohmer, G. Wittle: *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **226**, 1 (1973).
- 4) 木村 優: *ぶんせき (Bunseki)*, **1981**, 297.
- 5) A. Mizuike: "Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis", p. 92 (1983), (Springer-Verlag).
- 6) K. Terada: *Anal. Sci.*, **7**, 187 (1991).
- 7) P. J. Rennie, A. M. Sumner, F. B. Basketter: *Analyst (London)*, **104**, 837 (1979).
- 8) H. J. Robberecht, R. E. Van Grieken: *Anal. Chem.*, **52**, 449 (1980).
- 9) 斉藤裕美, 宇井倬二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **31**, 349 (1982).
- 10) H. Koshima, H. Onishi: *Talanta*, **27**, 795 (1980).
- 11) H. Koshima, H. Onishi: *Bunseki Kagaku*, **31**, E421 (1982).
- 12) 木村 優, 川波和子: 日化, **1981**, 1.
- 13) M. Kimura, S. Egawa: *Talanta*, **29**, 329 (1982).
- 14) H. Koshima, H. Onishi: *Anal. Sci.*, **1**, 237 (1985).
- 15) H. Koshima, H. Onishi: *Anal. Sci.*, **9**, 143 (1993).
- 16) X. G. Yang, E. Jackwerth: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **331**, 588 (1988).
- 17) G. Wendy, E. M. Hall, J. C. Pelchat: *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 1059 (1993).
- 18) 門上希和夫, 篠原亮太: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **35**, 875 (1986).
- 19) K. Kadokami, M. Koga, A. Otsuki: *Anal. Sci.*, **6**, 843 (1990).
- 20) 奥谷忠雄: *ぶんせき (Bunseki)*, **1993**, 670.
- 21) 斉 敦子, 大貫敦子, 大橋弘三郎, 本島健次, 山本勝己: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **30**, 804 (1981).
- 22) 木村 優, 後藤千晴, 谷 桃子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **38**, 529 (1989).
- 23) A. Sai, K. Ohashi, K. Motojima, K. Yamamoto: *Bunseki Kagaku*, **31**, E361 (1982).
- 24) 木村 優, 吉見有美子: 日化, **1991**, 361.
- 25) B. M. Vanderborcht, R. E. Van Grieken: *Talanta*, **27**, 417 (1980).
- 26) Y. Okamoto, A. Murata, T. Kumamaru: *Anal. Sci.*, **7**, 879 (1991).
- 27) 奥谷忠雄, 馬場浩輝, 櫻川昭雄, 石坂裕之: 日本海

- 水学会誌, 投稿中.
- 28) M. Kimura, K. Kawanami: *Talanta*, **26**, 901 (1979).
 - 29) H. Berndt, U. Harms, M. Sonneborn: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **322**, 329 (1985).
 - 30) E. Beinrohr, H. Berndt: *Microchim. Acta*, **1**, 199 (1985).
 - 31) L. Zhenhuan, J. Zucheng, L. Lin, G. Yirong: *Wuhan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **1**, 87 (1988); {(Chem. Abstr., **109**, 221529a (1988))}.
 - 32) R. E. Santell, M. Gallego, M. Valcarcel: *Talanta*, **41**, 817 (1994).
 - 33) E. Beinrohr, J. Rojcek, J. Gadaj: *Analyst* (London), **113**, 1831 (1988).
 - 34) P. Ramadevi, U. V. Naidu, G. R. K. Naidu: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **128**, 257 (1988).
 - 35) U. V. Naidu, G. R. K. Naidu: *Indian J. Environ. Prot.*, **11**, 282 (1991).
 - 36) 奥谷忠雄, 長沼 明: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **36**, 216 (1987).
 - 37) P. F. Collins, H. Diehl, G. H. Smith: *Anal. Chem.*, **31**, 1862 (1959).
 - 38) 中島高賢, 酒井 馨: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **11**, 73 (1962).
 - 39) 奥谷忠雄, 大石保雄, 内田圭一, 新井信正: 日化, **1986**, 853.
 - 40) G. K. Pagenkopf, D. W. Margerum: *Inorg. Chem.*, **7**, 2514 (1968).
 - 41) F. H. Fraser, P. Epstein, D. J. Macero: *Inorg. Chem.*, **11**, 2031 (1972).
 - 42) 奥谷忠雄, 鶴澤 惇, 吉村 坦: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **38**, 120 (1989).
 - 43) V. L. A. Monte, A. J. Curtius: *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**, 21 (1990).
 - 44) A. K. Avila, A. J. Curtius: *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 543 (1994).
 - 45) L. Elci: *Anal. Lett.*, **26**, 2667 (1993).
 - 46) Q. Xing-chu, Z. Ying-quan, C. Jun: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **342**, 172 (1992).
 - 47) M. E. Carrera, A. Momborg, M. I. Toral, P. Richter: *Anal. Lett.*, **24**, 83 (1991).
 - 48) 鶴澤 惇, 三田真司, 岩本葉子, 吉村 坦, 奥谷忠雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **38**, 434 (1989).
 - 49) 鶴澤 惇, 三田真司, 岩本葉子, 吉村 坦, 奥谷忠雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **39**, 493 (1990).
 - 50) 鶴澤 惇, 岩本葉子, 吉村 坦, 奥谷忠雄: 日本分析化学会第 39 年会講演要旨集, p. 32 (1990).
 - 51) A. Naganuma, T. Okutani: *Anal. Sci.*, **6**, 77 (1990).
 - 52) 長沼 明, 奥谷忠雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **40**, 251 (1991).
 - 53) C. W. Fuller: *Anal. Chim. Acta*, **81**, 199 (1976).
 - 54) K. C. Thompson, D. R. Thomerson: *Analyst* (London), **99**, 595 (1974).
 - 55) K. Itoh, M. Chikuma, M. Nishimura, T. Tanaka, M. Tanaka, M. Nakayama, H. Tanaka: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **333**, 102 (1989).
 - 56) 奥谷忠雄, 久保田敏夫, 杉山伸夫, 鶴田保博: 日化, **1991**, 375.
 - 57) T. Kubota, K. Suzuki, T. Okutani: *Talanta*, in press.
 - 58) D. C. Paschal, G. G. Bailey: *At. Spectrosc.*, **7**, 1 (1986).
 - 59) W. E. Schmidt, F. Diotl: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **326**, 40 (1987).
 - 60) W. G. Ellis, V. F. Hodge, D. A. Darby, C. L. Jones: *At. Spectrosc.*, **9**, 181 (1988).
 - 61) X. Q. Shan, Z. Yian, Z. M. Ni: *Anal. Chim. Acta*, **217**, 271 (1989).
 - 62) T. Okutani, Y. Tsuruta, A. Sakuragawa: *Anal. Chem.*, **65**, 1273 (1993).
 - 63) J. Wei, Q. Liu, T. Okutani: *Anal. Sci.*, **10**, 465 (1994).
 - 64) P. Liu, L. Wei, K. Matsumoto, K. Fuwa: *Anal. Sci.*, **1**, 257 (1985).
 - 65) 齊加実彦, 矢崎引明, 藤沼 弘: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **34**, T109 (1935).
 - 66) A. J. Ambrose, L. Ebdon, P. Jones: *Anal. Proc.* (London), **26**, 377 (1989).
 - 67) 鶴澤 惇, 吉村 坦, 奥谷忠雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 391 (1995).
 - 68) Y. Koshino, A. Narukawa: *Analyst* (London), **117**, 967 (1992).
 - 69) V. Bhagavathy, M. L. P. Reddy, P. S. T. Sai, T. Prasada Rao, A. D. Damodaran: *Anal. Chim. Acta*, **242**, 215 (1991).
 - 70) S. Peraniemi, J. Parkkinen, K. Smolander, H. Mustalahti, M. Ahlgren: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **343**, 292 (1992).
 - 71) 酒井陽一, 木下一政, 戸村健児, 興水達司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 919 (1994).
 - 72) K. Ohashi, T. Saito, A. Sai, K. Motojima, K. Yamamoto: *Bunseki Kagaku*, **31**, E367 (1982).
 - 73) H. Hashitani, M. Okumura, K. Fujinaga: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **320**, 774 (1985).
 - 74) 橋谷 博, 奥村 稔, 藤永 薫: 日化, **1986**, 847.
 - 75) H. Hashitani, M. Okumura, K. Fujinaga: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **320**, 774 (1985).
 - 76) S. Peraniemi, S. Hannonen, H. Mustalahti, M. Ahlgren: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **349**, 510 (1994).
 - 77) M. Kimura, I. Miyamoto: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 2136 (1994).
 - 78) M. Kimura, I. Miyamoto: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 2357 (1994).



Separation and concentration of metal ions in aqueous media using activated carbon (Review). Tadao OKUTANI* and Atsushi UZAWA** (*Department of Industrial Chemistry, College of Science and Technology, Nihon University, 1-8, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101; **Department of Chemistry, Chiba Institute of Technology, Shibazono, Narashino-shi, Chiba 275)

Activated carbon(AC) has excellent adsorbability which is useful for the separation and concentration of trace amounts of chemicals in aqueous solution. This article describes preconcentration and separation methods which can be applied to AC determination of trace amounts of metal ions. The results, characteristics and applications of various AC preparations are also discussed.

(Received April 11, 1995)

Keywords

Activated carbon; adsorption onto activated carbon; separation and preconcentration with activated carbon.
