

## ノ ー ト

4-(2-ピリジルアゾ)レソルシノール/カプリコートを保持した  
シリカゲルを用いる水試料中のカドミウムの濃縮佐藤 公俊<sup>®\*</sup>, 門田 弥久\*, 後 藤 尚\*Preconcentration of trace cadmium from water samples using  
4-(2-Pyridylazo)-resorcinol/Capriquat loaded silica gel

Kimitoshi SATO, Mitsuhsa MONDEN and Takashi GOTO\*

\*Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Nihon University, 1, Nakagawara, Tokusada, Tamura, Koriyama-shi, Fukushima 963-8642

(Received 29 July 1998, Accepted 16 October 1998)

The separation and preconcentration of trace Cd from water samples for a graphite-furnace AAS determination was studied using silica gel loaded with 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol (PAR)/Capriquat. A sample solution of 100 ~ 700 ml containing Cd was adjusted to pH 11. The solution was then passed through a column packed with 300 mg of PAR/Capriquat-loaded silica gel at a flow rate of 10 ml min<sup>-1</sup>. The Cd collected on the PAR/Capriquat-loaded silica gel column was eluted with 5 ml of 0.5 M nitric acid, and then determined by GF-AAS. In this method, over 99% of the Cd was preconcentrated at about pH 11. The calibration curve was linear over the range 0.02 to 2.5 µg/l of cadmium. The proposed method has been applied to the determination of Cd in seawater samples.

**Keywords :** cadmium; PAR/Capriquat loaded silica gel; graphite furnace AAS; seawater.

## 1 緒 言

環境水中の極微量金属を定量するには、目的金属を分離濃縮する前処理を行った後、定量を行う方法がとられている。水中の微量カドミウムの原子吸光法 (AAS) による定量の濃縮法には、溶媒抽出法<sup>1)2)</sup>、ジエチルジチオカルバミン酸 (DDTC)-亜鉛で共沈させ酢酸エチルで溶解して定量する方法<sup>3)</sup>、イオン交換樹脂を用いる方法<sup>4)</sup>や、キレート樹脂に吸着して吸着した樹脂を直接黒鉛炉に導入して定量する方法<sup>5)</sup>などが報告されている。

高分子量第四級アンモニウム塩を用いるカドミウムの

抽出法では、抽出時の錯陰イオンの形成剤<sup>6)7)</sup>が検討されている。黒鉛炉 (GF)-AAS 定量では、海水中のカドミウムをクロロ錯陰イオンにしカプリコートで抽出、過塩素酸溶液で逆抽出し定量する方法<sup>8)</sup>、カプリコートを樹脂に保持した捕集剤をカラム法に用い定量する方法<sup>9)</sup>や C<sub>18</sub>-シリカゲルに Aliquat336 を保持した捕集剤をカラム法に用い定量する方法<sup>10)</sup>などが報告されているが、捕集時の錯陰イオンはいずれも塩酸溶液を用いている。

著者らは、カプリコートをシリカゲルに保持させた捕集剤を調製し、水試料中の Mo<sup>11)</sup> や V<sup>12)</sup> の濃縮定量について報告した。又、4-(2-ピリジルアゾ)レソルシノール (PAR)/カプリコート保持シリカゲルを開発し、水試料中の Ni と Co の濃縮と GF-AAS 法による定量法<sup>13)</sup>を報

\* 日本大学工学部工業化学科: 963-8642 福島県郡山市  
田村町徳定字中河原 1

Table 1 Instrumental conditions of GF-AAS for the determination of cadmium

Wavelength	228.8 nm
Slit width	0.4 nm
Lamp current	7.5 mA
Cuvette	Pyrolytic tube
Argon carrier gas	200 ml min <sup>-1</sup>
Sample volume	20 µl
Temperature program, time	
Drying	80 ~ 150°C, 30 s
Ashing	300 ~ 700°C, 30 s
Atomizing	1500°C, 10s
Cleaning	1800°C, 3 s

告した。今回、Ni と Co の濃縮に用いた捕集剤<sup>13)</sup>を用い、水試料中の微量カドミウムをカラム法による捕集と溶離を検討した結果、試料液の pH が 11 付近で捕集され、0.5 M 硝酸溶液で溶離された。この溶離液中のカドミウムを GF-AAS 法で定量した。本捕集剤は簡便に調製でき、高い濃縮倍率で捕集できた。海水中の微量カドミウムの定量に応用して良好な結果が得られたので報告する。

## 2 実 験

### 2.1 試薬及び装置

カドミウム標準溶液：原子吸光分析用標準溶液（和光純薬製，1000 ppm）を適宜希釈して用いた。

PAR 溶液：PAR（同仁化学製）25 mg を 1% 水酸化ナトリウム溶液 10 ml に溶かした後、純水で 250 ml とし て用いた。

カプリコート溶液：カプリコート（同仁化学製）をキシレンに溶解して、0.5% カプリコート溶液として用いた。

シリカゲル：ワコーゲル C-100（和光純薬製）を 6 M 塩酸溶液で洗浄して用いた。

緩衝溶液（pH 11）：塩化アンモニウム溶液にアンモニア水を加えて pH 11 に調製した。

硝酸溶液は精密分析用（和光純薬製）を用いた。

原子吸光分析装置は、既報<sup>13)</sup>と同様、日立製黒鉛炉原子吸光度計（Z-7000 型）を使用した。なお、最適な測定条件を検討して、Table 1 に示す条件で測定した。

pH の測定は、堀場製 F-12 型を用いた。

2.2 PAR/カプリコート/シリカゲル捕集剤の調製法  
既報<sup>13)</sup>と同じく、PAR をカプリコート溶液に抽出し、

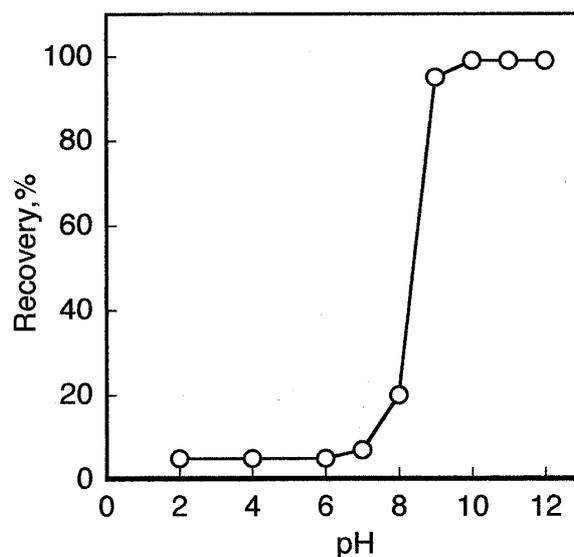


Fig. 1 Effect of pH on the collection of cadmium  
Cd: 20 µg; Adsorbent: 300 mg; Sample volume: 100 ml; Flow rate: 10 ml min<sup>-1</sup>

シリカゲルに抽出液 20 ml とキシレン 10 ml を加え、60 分間かくはんした後、80°C 付近でキシレンを揮発後、乾燥して調製した。

### 2.3 定量操作

既報<sup>13)</sup>と同じ捕集カラムを用い、捕集剤 300 mg を充填した。

カドミウムを含む試料溶液を採り、緩衝溶液を加えて試料溶液の pH を 11 付近に調整する。この試料溶液をカラム内に 10 ml min<sup>-1</sup> の流量で流してカドミウムを捕集する。純水 10 ml で洗浄後、0.5 M 硝酸溶液 5 ml を流して、カドミウムを溶離する。この溶離液中のカドミウムを Table 1 に示した測定条件で測定する。

## 3 結果と考察

### 3.1 捕集に及ぼす pH の影響

カドミウム 20 µg を含む溶液の pH を 4 ~ 12 の間で変化させて、捕集に及ぼす影響を調べた。捕集率はカラムを通過した流出液中の残留カドミウムを定量して求めた。その結果を Fig. 1 に示す。pH 10 以上で 99% の捕集率が得られた。このことから捕集時の pH は 11 付近に調整した。鈴木<sup>8)</sup>らや Akatsuka<sup>10)</sup>らは、カドミウムをクロロ錯陰イオンにしてカプリコートと反応させている。本法では pH の調整でカドミウムが捕集されることから、シリカゲルに保持されている PAR/カプリコートとの反応によって捕集されると考えられる。

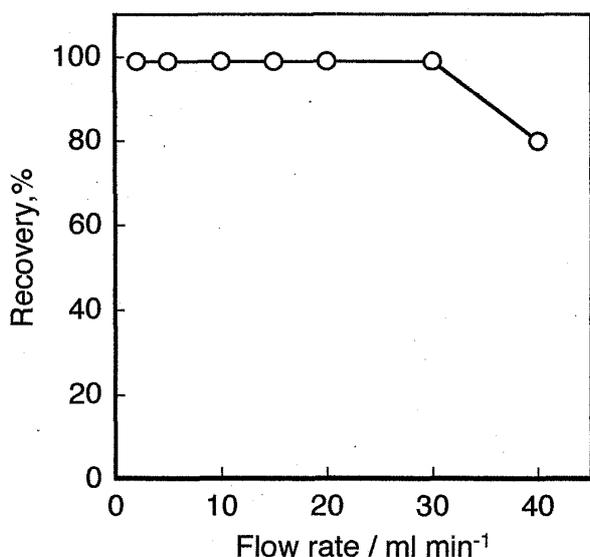


Fig. 2 Effect of flow rate on the collection of cadmium

Cd: 20  $\mu\text{g}$ ; Adsorbent: 300 mg; Sample volume: 100 ml

### 3.2 捕集時の流量の影響

カドミウム 20  $\mu\text{g}$  を含む溶液 100 ml における流量を 2~40  $\text{ml min}^{-1}$  の間に変えて調べた結果を Fig. 2 に示す。30  $\text{ml min}^{-1}$  まで 99% の捕集率が得られたので、捕集時の流量は 10  $\text{ml min}^{-1}$  とした。捕集時の流量を大きくできる。このことは、カドミウムの PAR/カブリコートとの錯体の生成が速いことによると考えられる。

### 3.3 溶離と試料溶液量の影響

カラム内に捕集されたカドミウムの溶離に、塩酸、過塩素酸及び硝酸溶液を用いて検討した結果、塩酸溶液と過塩素酸溶液は溶離率が低く、空試験液の吸光度も高かった。硝酸溶液では溶離率が 99% であったので、硝酸溶液を用い、その濃度を 0.05~1.0 M の間で調べた結果、0.1 M 以上の濃度で一定の吸光度が得られたので、溶離には 0.5 M 硝酸溶液 5 ml を 1  $\text{ml min}^{-1}$  で流して溶離することにした。

カラム法による分離濃縮は大量の試料液を扱える利点があることから試料液量の影響を検討した。カドミウム 0.1  $\mu\text{g}$  を含む試料溶液 100~1000 ml を用い 2.3 の定量操作に従ってカドミウムを定量した。その結果を Fig. 3 に示す。試料液量 700 ml まで一定の吸光度が得られた。溶離液量が 5 ml であることから濃縮倍率は最大で 140 倍となり、高い濃縮倍率が得られた。

本法は pH 11 と高いアルカリ性で捕集を行っている

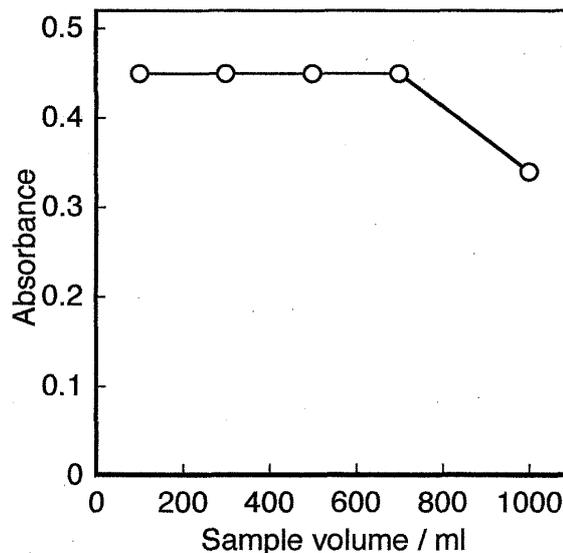


Fig. 3 Effect of sample volume on the collection of cadmium

Cd: 0.1  $\mu\text{g}$ ; Adsorbent: 300 mg

ので、シリカゲルの溶解が問題になる。この溶解を見るため、捕集剤の再生利用を検討した。カドミウム 1.0  $\mu\text{g}$  を含む溶液 100 ml を用いて、2.3 の定量操作に従って、溶離の後、捕集カラムに緩衝溶液 5 ml を流し、2.3 の定量操作を繰り返し行った結果、8 回まで 99% の回収率が得られた。それ以上の回数では回収率は逐次低下した。澤田ら<sup>9)</sup>のカブリコートを樹脂に保持させた捕集剤より再生利用回数が多い。これはシリカゲルが強くカブリコートを保持していることによると考えられる。

### 3.4 検量線

2.3 の定量操作に従ってカドミウムの標準溶液を用いて検量線を作成した。0.02~2.5  $\mu\text{g}/\text{l}$  の範囲で直線性を示した。空試験の標準偏差の 3 倍に相当する検出限界 ( $3\sigma$ ) は 0.06  $\mu\text{g}/\text{l}$  であった。カドミウム 1.0  $\mu\text{g}/\text{l}$  のときの相対標準偏差は 1.7% ( $n=6$ ) であった。再現性は良好であることが分かった。

### 3.5 共存物の影響

0.1  $\mu\text{g}$  を含む 100 ml の溶液を用い、河川水、海水中に含まれるイオンや PAR と反応する金属イオン 17 種と陰イオン 4 種のそれぞれのイオンを共存させ、2.3 の定量操作に従って、その影響を検討した。Fe(III), Cr(III), Mo(VI) が 1000 倍量共存すると負の妨害を与えたが、100 倍量では影響しなかった。Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は 1000 倍量共存しても妨害しなかった。

Table 2 Results of the determination of cadmium in seawater samples ( $n = 6$ )

Samples	Added/ $\mu\text{g}/\text{l}$	Found/ $\mu\text{g}/\text{l}$	Recovery, %
Seawater <sup>a)</sup>	0	0.11	—
	0.05	0.15	98
	1.00	1.14	106
Seawater <sup>b)</sup>	0	0.18	—
	1.00	1.17	99

Sample volume: 300 ml, a) Shinmaiko, b) Onahama port

### 3.6 海水への応用

海水中のカドミウムの定量に応用した。採水した海水はメンブランフィルター (MF) (孔径  $0.45 \mu\text{m}$ ) を用いて不溶解物を除去したものを検水として用い、2.3 の定量操作に従って定量した。同様にして試料溶液にカドミウムを加え、その回収率を求めた。その結果を Table 2 に示す。本法は ppb レベルのカドミウムを簡便、迅速に定量することができた。

本捕集剤は簡便に調製ができ、アルカリ性溶液でも使用できる。又、濃縮倍率は最大で 140 倍であった。

### 文 献

- 1) 山本勇麓, 熊丸尚宏, 林 康久, 菅家 惇: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **20**, 347 (1971).
- 2) 佐々木与志実, 小泉貞之, 吉國忠亞, 山田明文: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 1039 (1994).
- 3) 杉本 大, 前田嘉道, 安積敬嗣: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **39**, 272 (1990).
- 4) K. Anezaki, X. Chen, T. Ogasawara, I. Nukatsuka, K. Ohzeki: *Anal. Sci.*, **14**, 523 (1998).
- 5) 磯崎昭徳, 植木浩蔵, 佐々木 肇, 内海 諭: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **36**, 672 (1987).
- 6) 鈴木俊雄, 外林 武: 日本化学雑誌, **87**, 587 (1966).
- 7) K. Grudpan, C. G. Tayle: *Analyst* (London), **109**, 585 (1984).
- 8) 鈴木俊雄, 小林 啓, 澤田 清: 日本化学会誌, **1982**, 1167.
- 9) 澤田 清, 大掛 賢, 小林倫子, 鈴木俊雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **42**, 714 (1993).
- 10) K. Akatsuka, Y. Yoshida, N. Nobuyama, S. Hoshi, S. Nakamura, T. Kato: *Anal. Sci.*, **14**, 529 (1998).
- 11) 佐藤公俊, 鈴木基之, 後藤 尚: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 175 (1996).
- 12) 佐藤公俊, 鈴木基之, 後藤 尚: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 895 (1997).
- 13) 佐藤公俊, 後藤 尚: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 735 (1998).