

博士論文要録

溶媒抽出-逆抽出/黒鉛炉原子吸光法による天然水中の
13 族元素の高感度分析に関する研究

川 口 浩

学位授与：宇都宮大学 (2000 年 3 月 24 日)

天然水中の超微量元素の存在量を正確に知ることは、地球環境の変化を把握する上で重要である。本研究では 13 族元素のうち、ホウ素とアルミニウムを除く、ガリウム、インジウム、タリウムを対象とする高感度な分析法の開発を目的とした。これら 3 元素の天然水中の濃度は ng/l レベルといわれており、その分析例はほとんどない。また、これら 3 元素は、半導体、発光ダイオード、高温超伝導体として、年々需要が増えているが、タリウムは有毒であり、ガリウムとインジウムについても毒性が知られている。このため、天然水中のバックグラウンドレベルの定量が可能な分析法が求められている。このような背景から、本研究では、天然水中のガリウム、インジウム、タリウムを溶媒抽出-逆抽出法により 1000 倍以上に分離・濃縮し、黒鉛炉原子吸光法 (GFAAS) を用いて定量するための基礎的諸条件を明らかにし、有用な分析法を確立する目的で研究を行った。

第 1 章 “緒論” では、本研究の目的と意義を明確にするために、ガリウム、インジウム、タリウムの性質と用途について述べ、各種試料中のこれら 3 元素の分析法及び分離・濃縮法について現状を示した。また、種々の機器分析法について述べ、GFAAS の特徴と有用性について示した。

第 2 章 “実験” では、本研究で用いた装置、試薬、及び典型的な操作について述べた。

第 3 章 “黒鉛炉原子吸光法におけるガリウム、インジウム、タリウムの測定条件の検討” では、GFAAS を用いるガリウム、インジウム、タリウムの測定条件について述べた。マトリックス修飾剤を用いることにより、いずれの場合も感度を向上させることができ、特にガリウム及びインジウムに対する修飾剤の効果は著しいものであった。

第 4 章 “溶媒抽出-逆抽出/黒鉛炉原子吸光法による天然水中の超微量ガリウムの定量” では、天然水中の超微量ガリウムの定量法について述べた。Ga(III) に有効な配位元素である窒素と酸素を持つ抽出試薬として、8-キノリノール (HQ) 及び 6 種類の HQ 誘導体を検討した結果、5-スルホ-8-キノリノール (H₂QS) を用いるイオン対抽出系が有望であった。そのため、7 種類のイオン対試薬及び

5 種類の抽出溶媒について検討を行い、塩化テトラデシルジメチルベンジルアンモニウム (ゼフィラミン) を用いて四塩化炭素に抽出し、更に硝酸で逆抽出することにより、Ga(III) の選択的かつ高感度な分析法が確立できた。このイオン対抽出系によりガリウムを分離・濃縮するための諸条件を検討し、最適化を行った。逆抽出操作をマイクロ化することにより、数百 ml の試料水から、0.3 ml の逆抽出液に 1000 倍以上の濃縮が可能となる。更に、抽出錯体の組成を検討した結果、結合比は Ga(III) : H₂QS : ゼフィラミン = 1 : 3 : 3 と推定され、抽出平衡についても考察した。本法では計算上約 5000 倍の濃縮が可能であり、共存元素の影響もほとんどなかった。試料水 500 ml を用いる 1500 倍濃縮における Ga(III) の検出限界 (3σ) は 0.29 ng/l であり、実際試料に適用したところ、河川水中に ng/l レベルで存在するガリウムの分析が可能であった。

第 5 章 “溶媒抽出-逆抽出/黒鉛炉原子吸光法による天然水中の超微量インジウムの定量” では、天然水中の超微量インジウムの定量法について述べた。In(III) に有効な配位元素である窒素と酸素を持つ抽出試薬として、HQ を用いるキレート抽出系と、H₂QS とゼフィラミンを用いるイオン対抽出系の比較を行った。キレート抽出系とイオン対抽出系の抽出及び逆抽出の諸条件について最適化を行った結果、いずれの系でも 1000 倍以上の濃縮が可能であることが分かった。イオン対抽出系 (試料水 800 ml, 2000 倍濃縮)、キレート抽出系 (試料水 600 ml, 1500 倍濃縮) における In(III) の検出限界 (3σ) は、それぞれ 0.28, 0.95 ng/l であり、イオン対抽出系のほうが有用であることが分かった。また、イオン対抽出系において、オゾン層破壊物質として規制されつつある四塩化炭素に代わる抽出溶媒を検討したところ、キシレンが有効であることを見いだした。イオン対抽出系を実際試料に適用したところ、河川水中のインジウムは検出限界以下であったが、添加回収実験の結果、ng/l レベルの In(III) の定量に適用できることが分かった。

第 6 章 “溶媒抽出-逆抽出/黒鉛炉原子吸光法による天然水中の超微量タリウムの定量” では、天然水中の超微量タリウムの定量法について述べた。タリウムは、同じ 13 族元素であるガリウム、インジウムとは異なり、天然水中では一価と三価の化学種が存在すると考えられる。また、一価のほうが毒性は強いので、酸化状態別の分析が必

要となるが、天然水中の一価と三価のタリウムを分別定量した報告はない。初めに、ガリウム、インジウムの場合と同様に H_2QS とゼフィラミンを用いるイオン対抽出系について検討したところ、Tl(III) のみを選択的に抽出できたが、種々の逆抽出液を検討したものの、抽出後の有機相から逆抽出できなかった。そのため、タリウムにより有効な配位元素である硫黄を持つ抽出試薬として、ジエチルジチオカルバミド酸ジエチルアンモニウム (DDDC) 又は 1,5-ジフェニルチオカルバゾン (ジチゾン) を用いるキレート抽出系の検討を行った。いずれの系でも Tl(I) は定量的に抽出-逆抽出され、1000 倍以上の濃縮が可能であったが、DDDC を用いると Tl(III) も同じ条件で抽出されるため、分別定量はできなかった。一方、ジチゾン抽出系の場合、クエン酸存在下で Tl(III) は抽出されず、Tl(I) のみを選択的に抽出できることが分かった。したがって、アスコルビン酸を用いる Tl(III) の還元と組み合わせると、全タリウム濃度を求めることができるため、分別定量が可能と

なった。ジチゾン抽出系 (試料水 400 ml, 1000 倍濃縮) による Tl(I) の検出限界 (3σ) は 1.1 ng/l であり、クエン酸はマスクング剤としても働くため、共存元素の影響も抑制することができた。実際試料に適用した結果、河川水中の Tl(III) の存在量は明確にできなかったが、ng/l レベルで存在する Tl(I) の定量が可能であった。

第 7 章 “総括” では、本研究の目的と意義を明確にした上で、得られた結果の概要を各章ごとに示し、更に、本研究の今後の課題と展望、そして高感度な分析法を確立する重要性について述べた。

公表論文

- 1) H. Kawaguchi, T. Shimizu, T. Shirakashi, Y. Shijo: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 647 (1998).
- 2) 清水得夫, 小澤 聡, 川口 浩, 四條好雄: 日本化学会誌, **1998**, 247.
- 3) H. Kawaguchi, T. Okamoto, K. Miura, T. Shimizu, T. Shirakashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 2445 (1999).

☆

Digest of Doctoral Dissertation

Determination of ultratrace metals of group-13 elements in natural water by graphite-furnace AAS after preconcentration with solvent extraction and back extraction

Hiroshi KAWAGUCHI

Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd., Corporate R&D Center, 1333-2, Haraichi, Ageo-shi, Saitama 362-0021

(Awarded by Utsunomiya University dated March 24, 2000)

The need for highly sensitive and reliable methods for the determination of ultratrace elements has been recognized in analytical chemistry and/or environmental science. The author has developed micro-volume back-extraction methods for the ultratrace analysis of gallium, indium and thallium. At first, the determination of gallium and indium at $ng\ dm^{-3}$ levels in natural water samples was investigated. Gallium or indium was extracted into carbon tetrachloride as an ion pair of 5-sulfo-8-quinolinol chelate anion with tetradecyldimethylbenzyl-ammonium chloride, and subsequently back-extracted into $0.3\ cm^3$ of nitric acid solution for determination by GFAAS. In the case of indium, the extraction behavior of the ion associate was compared with that of the 8-quinolinolato complex. Secondly, the determination of thallium at $ng\ dm^{-3}$ levels in natural water samples was investigated. Thallium is extracted into chloroform as the dithizonate complex, and subsequently back-extracted into $0.3\ cm^3$ of a nitric acid solution. A speciation analysis of Tl(I) and Tl(III) is performed by the masking of Tl(III) with citrate and/or the reduction of Tl(III) to Tl(I) with ascorbic acid. The detection limits obtained for these elements are sub $ng\ dm^{-3}$ levels, based on more than 1000-fold preconcentration.

(Received June 21, 2000)

Keywords : solvent extraction and back extraction; graphite-furnace AAS; 5-sulfo-8-quinolinol; tetradecyldimethylbenzylammonium chloride; 1,5-diphenylthiocarbazone.