

報 文

キトサンを用いる液液界面への微量銅(II)の
分離濃縮と黒鉛炉原子吸光法による定量南澤 宏明^{®1}, 伊藤 豊彦², 南澤磨優寛³, 安藤 正信¹,
齊籐 和憲², 渋谷 雅美², 新井 信正¹

キトサンを含む水溶液と有機相の間に生成する疎水性膜状物質に水中の微量 Cu(II) を分離濃縮後, 黒鉛炉原子吸光分析により定量を行う高感度モニタリング法について検討を行った. 微量 Cu(II) を含む水試料に 0.2 % キトサン溶液 5.0 cm³ を加え pH を 8.5 に調整後, ニトロベンゼン 3.0 cm³ を加えて振り混ぜると水相と有機相の二相間界面に疎水性の膜状物質が生成する. Cu(II) は水相からこの膜状物質に分離濃縮され, この Cu(II) を含む膜状物質を 10 M-CH₃COOH 2.0 cm³ で溶解後, その一定量 (20 μl) を黒鉛炉に注入し, 原子吸光分析により定量を行った. 検量線は 0.006 ~ 0.3 μg Cu(II)/100 cm³ の範囲で原点を通る直線関係 ($r = 0.992$) を示し, 検出限界 (3 σ) は Cu(II) 0.002 μg/100 cm³ (0.02 ppb) であった. 本法を幾つかの水試料中の微量 Cu(II) の定量に応用し, 良好な結果を得ることができた.

1 緒 言

石油資源の枯渇が世界レベルで叫ばれる今日, 資源の乏しい我が国では, 今まで使用されていなかった未利用資源及びゴミとして処理されていた各種廃棄物に注目が集まっている. カニ殻もその一つで, 今まで肥料などに用いる以外は不用不益のゴミとして扱われていたが, 近年では安価でしかも大量に利用可能なバイオマス資源として, その重要性が認識されはじめている¹⁾²⁾. キチンはカニ殻の主成分で, 2-アセトアミド-2-デオキシ-D-グルコース (N-アセチル-D-グルコサミン) が 1,4-β 結合した多糖類の一種であり, 強酸にも不溶な強固な構造を有している. このキチンの 2 位のアセトアミド基を脱アセチル化して得られる誘導体がキトサンである. キトサンはアミノ基を有する高分子電解質で塩酸や酢酸などの希酸に溶解するために様々な化学修飾が容易であり, 新たな性質を付加した種々のキトサン誘導体が合成され, 選択的な金属イオンの分離に用いられている^{3)~14)}. また, キチン及びキトサンはそのままの状態でも金属イオンに対して優れた吸着特性を有するため, クロマトグラフィー用の吸着剤や原子吸光分析における金属イオンの予備濃縮剤として未処理の状態で行う報告もある^{15)~25)}.

著者らは, キトサン溶液が金属イオンの共沈試薬として有効であることを²⁶⁾²⁷⁾, また, キトサン溶液とイオン対試薬を用いた微量金属イオンの溶媒抽出及び逆抽出について検討し, 水中の微量金属イオンが有機溶媒及び逆抽出相にはほとんど抽出されず, そのほとんどが水相と有機相の間に生成する疎水性膜状物質に捕捉されることを既に報告した²⁸⁾. 本報告では水試料中の微量 Cu(II) がイオン対試薬を用いることなく, キトサン溶液とニトロベンゼンの二相間界面に生成する疎水性膜状物質に濃縮されることを見いだしたので, この界面への Cu(II) の分離濃縮における諸条件及び原子吸光分析における測定条件等について検討した結果を報告する.

2 実 験

2.1 試 薬

Cu(II) 標準溶液: 和光純薬製原子吸光分析用試薬 (1000 ppm) を 0.1 M-HNO₃ で希釈し, 1 ppm 溶液を調製し, これを原液として, 使用の都度, 0.1 M-HNO₃ で適宜希釈して使用した.

キトサン溶液 (0.2%): フナコシ製キトサン 10B (脱アセチル化度 100%) 1.0 g を 1 M-CH₃COOH 500 cm³ に溶解して調製した.

緩衝液 (pH 8.5): Sørensen の緩衝液 (0.2 M ホウ酸ナトリウム水溶液及び 0.1 M 塩酸を混合して調製) を用いた.

ニトロベンゼン: Aldrich Chemical 製のものをそのまま使用した.

¹ 日本大学生産工学部教養・基礎科学系: 275-8576 千葉県習志野市新栄 2-11-1

² 日本大学生産工学部応用分子化学科: 275-8575 千葉県習志野市泉町 1-2-1

³ 東京医薬専門学校生命工学技術科: 134-8530 東京都江戸川区東葛西 6-5-12

Table 1 Instrumental operating conditions for Cu determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry

Element	Cu
Wavelength	324.8 nm
Background correction	Zeeman effect
Slit width	1.3 nm
Lamp current	9.0 mA
Sheath gas	Ar
Cuvette	tube type pyrolytic graphite-coated cuvette
Injection volume	20 μ l
Injection speed	10 μ l s ⁻¹
Measurement mode	Peak height
Drying	80°C/40 s (ramp mode) 140°C/10 s (step mode)
Ashing	500°C/20 s (ramp mode) 500°C/10 s (step mode)
Atomization	2200°C/0 s (ramp mode) 2200°C/5 s (step mode)
Cleaning	2300°C/4 s (step mode)

その他の試薬はすべて特級又は精密分析用を使用した。

超純水: オルガノ製純水装置システム Puric S で精製した水を用いた。

2.2 装置

原子吸光分析装置は日立製偏光ゼーマン原子吸光光度計 Z-5700 型にオートサンプラーを装着して使用した。黒鉛炉には同社のチューブ型パイロキューベットを用い、光源にも同社のホロカソードランプ Cu 用を使用した。

pH 測定には堀場製 M-8L 型 pH メーターを用い、試料溶液のかくはんにはアドバンテック製マグネチックスターラー SR-50 型を使用した。

振り混ぜ操作による膜状物質の生成及び溶解にはイワキ製 V-S 型 KM 式万能シェーカーを用い、水相と有機相の分離には国産遠心器製 H-11C 遠心分離機を使用した。

3 標準操作

Cu(II) 0.3 μ g 以下を含む試料溶液 100 cm³ に 0.2% キトサン溶液 5.0 cm³ を加え、水相の pH を緩衝液を用いて pH 8.5 に調整する。これをスキープ型分液漏斗 (100 cm³) に移し、ニトロベンゼン 3.0 cm³ を加え、シェーカーで約 10 分間振り混ぜる。しばらく静置後、水相の大部分を取り除き、残った有機相とわずかに残った水相を共栓付き遠心管に移し、遠心分離機に用いて水相と有機相を完全に分離する (4000 rpm)。このとき、水相と有機相の間に疎水性の膜状物質の生成が確認される。パスツールピペットを用いて水相を完全に取り除き、得られた膜状物質と有機相をスキープ型分液漏斗 (20 cm³) に移し、10 M-CH₃COOH を 2.0 cm³ 加え、約 10 分間シェーカーで振り混ぜ、膜状物質の溶解を行う。これを遠心分離機を用いて

溶解液相と有機相を完全に分離後 (4000 rpm)、溶解液を取り出し、オートサンプラーを用いて、一定量 (20 μ l) を黒鉛炉に注入し、原子吸光分析により、溶解液中の Cu の吸光度を測定する。なお、測定時における最適条件を Table 1 に示した。

4 結果及び考察

4.1 有機溶媒の選択と Cu(II) の分離濃縮における水相の pH の影響

本研究はキトサンを含む水相と有機相の二相間界面に生成する疎水性の膜状物質に水試料中の微量 Cu(II) を分離濃縮するものである。そこで、クロロホルム、ニトロベンゼン、メチルイソブチルケトン (MIBK) 及び *m*-キシレンを用いて水相から二相間界面への Cu(II) の分離濃縮について検討を行った。実験は以下の方法に従って行った。Cu(II) 10.0 μ g を含む試料溶液に 0.2% キトサン溶液 10 cm³ を加えて所定の pH (pH 2, 4, 6, 8, 10) に調整後、全量を 100 cm³ とする。これを分液漏斗へ移し、有機溶媒を 5.0 cm³ を加え、シェーカーで約 20 分間振り混ぜる。その後、水相と有機相を分離し、水相中の残存 Cu(II) 濃度を原子吸光分析により測定し、各有機溶媒を用いた際の膜状物質の生成及び Cu(II) の分離濃縮について検討を行った。その結果、MIBK 及び *m*-キシレンを用いた場合はいずれの pH 領域においても二相間に膜状物質は生成せず、しかも、実験操作前後の水相中の Cu(II) の濃度変化はほとんど認められなかった。しかし、クロロホルム及びニトロベンゼンを用いた場合は、水相の pH 6.0 以上で水相と有機溶媒の二相間に膜状物質の生成が認められ、しかも、水相中の残存 Cu(II) がほとんど認められなかったことから、水相中の Cu(II) は水相とこれら有機溶媒の二相間に生成する疎水性の膜状物質に分離濃縮されたものと考えられる。

そこで、ニトロベンゼン及びクロロホルムを用いて、Cu(II) の分離濃縮における水相の pH の影響を詳細に検討した。その結果を Fig. 1 に示す。いずれの有機溶媒を用いた場合も pH 5.0 付近から塩基性領域にかけて、二相間に膜状物質が生成し、水中の微量 Cu(II) はこの膜状物質に分離濃縮される。しかしながら、Cu(II) を分離濃縮した膜状物質を酸に溶解し、その溶解液中の Cu(II) 濃度を原子吸光分析により測定したところ、ニトロベンゼンを用いた場合は安定した一定の吸光度を得ることができたが、クロロホルムを用いた場合は安定した一定の吸光度を得ることができなかった。したがって、本法ではニトロベンゼンを用いて疎水性膜状物質を生成することにした。水中の微量 Cu(II) は pH 7.0~10.0 でほぼ 100% が分離濃縮されたが、二相間の膜状物質は pH の上昇とともに生成量が増加するため、本法では膜状物質の溶解を考慮し、水相

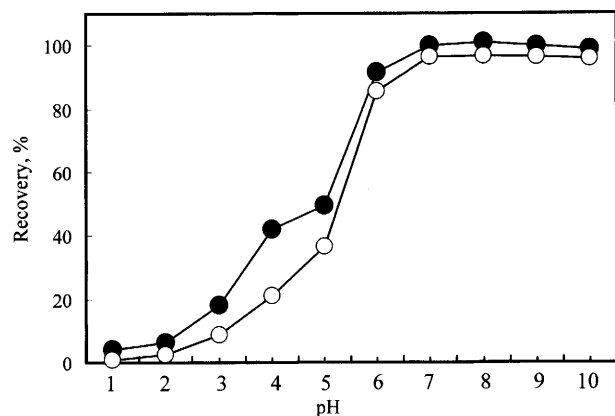


Fig. 1 Effect of pH on the recovery of Cu(II) onto the hydrophobic membrane material

●: Nitrobenzene, ○: Chloroform, Organic solvent: 5.0 cm³, Cu(II) 10 μg/100 cm³, 0.2% chitosan solution: 5.0 cm³, Shaking time: 10 min

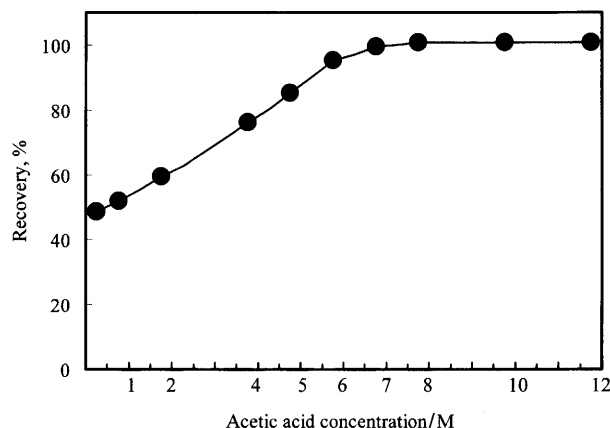


Fig. 2 Effect of acetic acid concentration on the recovery of Cu(II)

Acetic acid: 2.0 cm³, Nitrobenzene: 3.0 cm³, Shaking time: 10 min

の pH を 8.5 として Cu(II) を水相から分離濃縮することにした。

なお、前述のように本法は水相と有機相の間に生成する疎水性膜状物質に Cu(II) を分離濃縮するもので、溶媒抽出を行うものではない。したがって、使用する有機溶媒量は少ないほうが望ましいので、本実験では使用するニトロベンゼン量は 3.0 cm³ とした。

4.2 膜状物質の溶解

本法における標準操作は微量 Cu(II) を含む膜状物質を少量の溶解液に溶解後、その溶解液中の Cu(II) 濃度 (吸光度) を原子吸光分析により測定を行うものである。そこで、Cu(II) 0.1 μg を含む試料溶液 100 cm³ を用い、3 の標準操作における溶解液の種類 (HNO₃, HCl, CH₃COOH) とその濃度を変えて、膜状物質の溶解及び溶解液を原子吸光分析により定量する際の吸光度への影響について検討を行った。その結果、膜状物質は上記のいずれの酸にも溶解したが、HNO₃ を用いた場合は空試験値が高く、また、HCl を用いた場合は膜状物質の溶解に時間がかかるため、本実験では容易に溶解した CH₃COOH を用いることにした。キトサンは無機酸よりも有機酸に溶解しやすいことから、二相間に生成する膜状物質の主成分はキトサンであると考えられる。

溶解液である CH₃COOH の濃度についても検討した。その結果、7~12 M の濃度範囲で最大かつ一定の吸光度を得ることができた (Fig. 2)。7 M 以下での吸光度の低下は膜状物質の溶解が不十分なために溶解液中の Cu(II) 濃度が低下したためと考えられる。本実験では黒鉛炉への影響も考慮し、10 M-CH₃COOH で膜状物質を溶解することにした。なお、溶解液量は少量であるほど濃縮倍率は上

がるが、操作に伴う誤差も大きくなるため、本実験では濃縮倍率、測定誤差、操作性等を考慮し、溶解液量を 2.0 cm³ とした。

4.3 Cu(II) の分離濃縮における最適条件の検討

前述した水相の pH、溶解液以外の Cu(II) の分離濃縮におけるその他の条件について検討を行った。

実験は 0.1 μg の Cu(II) を含む試料溶液 100 cm³ を用い、3 の標準操作に従って行った。その結果、0.2% キトサン溶液 3.0 cm³ 以上の添加で最大かつ一定の吸光度を得ることができたので、定量時には実試料中の Cu(II) の存在量も考慮し、キトサン溶液の添加量は 5.0 cm³ とした。なお、既報²⁶⁾でキトサンを共沈試薬として水中の重金属イオンを分離濃縮した際は 2.0% キトサン溶液 10.0 cm³ を必要としたが、本法は 0.2% キトサン溶液 5.0 cm³ で十分に水中の微量 Cu(II) を分離濃縮できたことから、共沈法に比べ、水相と有機溶媒との二相間界面への分離濃縮のほうがキトサンが有効に重金属イオンを捕捉するものと考えられる。膜状物質の生成による Cu(II) の分離濃縮及びこれらの溶解における振り混ぜ時間はいずれも 5 分以上で最大かつ一定の値を得ることができたので、本法ではシェーカーによる振り混ぜ時間をそれぞれ 10 分とした。

以上のような Cu(II) の分離濃縮における諸条件について詳細な検討を行い、3 の標準操作を決定した。

4.4 原子吸光分析における測定条件の検討

黒鉛炉原子吸光分析では安定した吸光度を得るために、乾燥、灰化、原子化の 3 段階の温度制御が行われており、実際の測定では測定元素の存在状態を考慮し、これらの温度プログラムの詳細な検討を行う必要がある。本実験で測

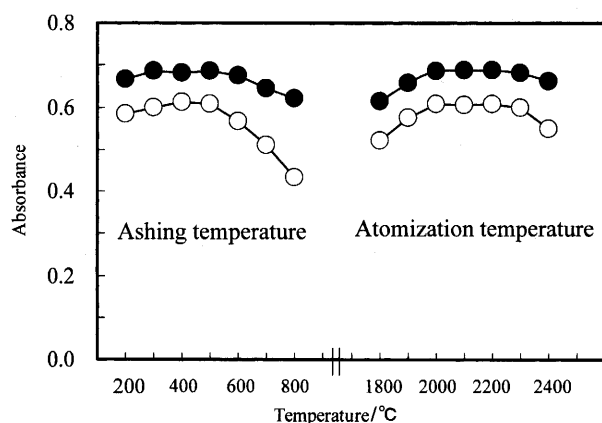


Fig. 3 Effect of ashing and atomization temperature on the absorbance of Cu

●: Proposed method, ○: Standard solution

定に用いる溶液は Cu(II) のほかに溶解したキトサンを主成分とする膜状物質と水への相互溶解度をわずかに有するニトロベンゼンを少量含む 10 M-CH₃COOH であるため、一般的な水試料中の Cu を対象とした標準的な測定条件は適応できない。そこで、Cu(II) 0.1 μg を含む試料溶液 100 cm³ について 3 の標準操作を行い、得られた溶液を用いて本法における灰化温度及び原子化温度の最適条件について検討を行った。灰化温度は原子化温度を 2200℃ とし 200～800℃ の範囲で、原子化温度は灰化温度を 500℃ とし 1800～2400℃ の範囲で、それぞれ吸光度に及ぼす影響を調べた。なお、原子吸光分析用試薬を希釈した Cu(II) 標準溶液 (100 ppb) についても同様の測定を行い吸光度を比較した。その結果、本法により得られた溶液を用いた場合、灰化温度は 300～600℃ の範囲で、原子化温度は 2000～2300℃ の範囲でそれぞれ最大かつ一定の吸光度を示した (Fig. 3)。灰化温度 300℃ 以下では共存物質の熱分解が不十分なために吸光度の再現性が劣る傾向があった。更に、400℃ までは原子化時の原子吸光プロファイルの前に小さなピーク (バックグラウンド吸収) が認められたが、吸光度に影響は認められなかった。この小さなピークは前述と同じように共存物質の不十分な分解に起因するものと考えられる。600℃ 以上では灰化時に Cu の一部が飛散損失するために吸光度は低下した。したがって、本法では灰化温度を 500℃ とした。原子化温度は 2000℃ 以下では Cu の原子化が不完全なため吸光度は低い値を示したが、2000℃ 以上で安定した最大かつ一定の吸光度を得ることができた。したがって、測定時における黒鉛炉の消耗等も考慮し、本法では原子化温度を 2200℃ とした。

なお、灰化温度、原子化温度ともに比較のために用いた Cu(II) 標準溶液に比べ、本法で得られた溶液のほうがわずかに高い吸光度を示した。これは測定溶液が溶解したキ

トサンを主成分とする膜状物質を含んでいるため、これらが熱分解時に炭素となりマトリックスモディファイヤーとして吸光度の増感効果を示したものと考えられる。この傾向はキトサンを共沈試薬として用いた際の傾向と類似している²⁶⁾。

4.5 検量線と再現性

検量線は 0.006～0.3 μg Cu(II)/100 cm³ の範囲で原点を通る良好な直線関係を示した ($r = 0.992$)。Cu(II) 0.05 μg 及び 0.10 μg を含む試料溶液についての本法での繰り返し精度 ($n = 5$) はそれぞれ、4.2, 3.1% であった。

試薬空試験値 ($n = 5$) の標準偏差 (σ) の 3 倍を検出限界 (3 σ)、10 倍を定量下限 (10 σ) とした場合、本法における検出限界及び定量下限はそれぞれ、Cu(II) 0.002 μg/100 cm³ (0.02 ppb), Cu(II) 0.008 μg/100 cm³ (0.08 ppb) である。

4.6 試料溶液量と濃縮効果

多量の水試料からの濃縮を目的として、0.1 μg の Cu(II) を含む試料溶液量を変化させてその影響について検討した。その結果、溶液量 500 cm³ まではほぼ 100% の回収率が得られたが、それ以上になると回収率は低下しはじめ、溶液量 800 cm³ ではほぼ 76% であった。膜状物質を生成するために用いたニトロベンゼンは水に溶解するために、溶液量の増加とともにニトロベンゼンの体積は減少する。ニトロベンゼン相の体積減少による膜状物質の生成に大きな問題はないが、10 M-CH₃COOH で溶解後に CH₃COOH 相とニトロベンゼン相を分離する際の操作が煩雑になる。したがって、本法により試料溶液 500 cm³ からの微量 Cu(II) を分離濃縮する際はニトロベンゼンの量を 5.0 cm³ とした。試料溶液量を 500 cm³ としたときの濃縮倍率は 250 倍であり、本法は多量の水試料中の微量 Cu(II) の定量も可能である。

4.7 共存イオンの影響

Cu(II) 0.1 μg を含む試料溶液 100 cm³ に共存イオンを添加し、本法における許容範囲を回収率の誤差 $\pm 5.0\%$ 以内として定量に及ぼす影響について検討を行った。その結果、Al(III), Bi(III), Cd(II), Co(II), Cr(III), Mg(II), Mn(II), Pb(II), Sb(III), Sn(II), Zn(II) などの陽イオンは Cu(II) の 100 倍程度の共存で、K(I), Ca(II), Na(I), Fe(III) などは 1000 倍程度の共存でも影響を与えなかった。

4.8 実試料への適用

3 の標準操作に従い、本法を幾つかの環境水試料の微量 Cu(II) の定量に応用した結果を Table 2 に示す。なお、

Table 2 Determination of Cu(II) in water samples

Sample	Cu(II) added/ μg	Cu(II) found/ μg	Recovery, %	R.S.D. (n = 5), %
River water	—	0.168	—	4.8
(Kitakamigawa, Iwate-pref.)	0.05	0.216	96.4	5.2
	0.10	0.263	98.0	4.3
River water	—	0.082	—	5.1
(Shinkawa, Chiba-pref.)	0.05	0.142	104.6	4.8
	0.10	0.174	96.8	4.2
River water	—	0.021	—	4.2
(Chikumagawa, Nagano-pref.)	0.05	0.072	100.3	4.9
	0.10	0.121	99.9	3.7
Lake water	—	0.011	—	3.8
(Noziriko, Nagano-pref.)	0.05	0.064	104.6	5.1
	0.10	0.109	97.0	4.7

N.D. ≤ 0.002 μg Cu(II), sample volume: 100 cm³

各水試料はメンブランフィルター（内径 50 mm, 孔径 0.45 μm）を用いて浮遊物を取り除いた後, 1 M-HNO₃ 酸性になるように HNO₃ を加えてポリエチレン製容器に保存した. 本法によりいずれの試料からも微量 Cu(II) を定量することができた.

5 結 言

キトサン溶液を含む水溶液の pH を弱塩基性付近に調整後, ニトロベンゼンと振り混ぜると疎水性の膜状物質が両相の界面に生成し, この膜状物質に水試料中の微量 Cu(II) が分離濃縮される. Cu(II) を分離濃縮した膜状物質を少量の酢酸溶液に溶解後, 溶解液中の Cu(II) 濃度を黒鉛炉原子吸光分析により測定することで, 環境試料水中の微量 Cu(II) を定量することができた. クロロホルムを用いた場合も膜状物質の生成が認められ Cu(II) が分離濃縮されたが, 酸に溶解後の溶解液の原子吸光分析における Cu の吸光度にばらつきが認められたため, 本研究ではニトロベンゼンを用いることにした. 本法では 0.2% キトサン溶液 5.0 cm³ の添加で水中の微量 Cu(II) を分離濃縮できたことから, 既報²⁶⁾の共沈法 (2.0% キトサン溶液 10.0 cm³ の添加) に比べ, キトサンが Cu(II) の分離濃縮に有効に作用することが分かった.

本法は少量ではあるが有機溶媒を用いるという点で問題点があるが, 他の黒鉛炉原子吸光分析による水試料中の微量 Cu(II) の定量法と同程度又はそれ以上の定量下限を有しており¹⁷⁾²⁹⁾, しかも, キトサン溶液と少量の有機溶媒を用いた際に二相界面に生成する疎水性膜状物質に水試料中の微量 Cu(II) を分離濃縮する新しいキトサンの利用法の提案として有効であると考えられる.

文 献

- 1) 井上勝利, 吉塚和治, 馬場由成: 日本イオン交換学

- 会誌, **8**, 180 (1997).
- 2) 浦上 忠: 日本イオン交換学会誌, **9**, 93 (1998).
- 3) 山川聡子, 大下浩司, A. Sabarudin, 大島光子, 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 1039 (2004).
- 4) 二宮崇彦, 大下浩司, 大島光子, 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 811 (2003).
- 5) K. Oshita, J. Xu, Y. H. Gao, K. H. Lee, M. Oshima, S. Motomizu: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 1555 (2003).
- 6) K. Oshita, M. Oshima, Y. H. Gao, K. H. Lee, S. Motomizu: *Anal. Sci.*, **18**, 1121 (2002).
- 7) 李 啓螢, 大島光子, 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 529 (2000).
- 8) Y. Gao, K. H. Lee, M. Oshima, S. Motomizu: *Anal. Sci.*, **16**, 1303 (2000).
- 9) 吉田弘之: 日本海水学会誌, **57**, 265 (2003).
- 10) K. Ohga, Y. Kurauchi, H. Yanase: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 444 (1987).
- 11) Y. Baba, H. Noma, R. Nakawama, Y. Matsushita: *Anal. Sci.*, **18**, 359 (2002).
- 12) Y. Baba, N. Matsumura, K. Shiomori, Y. Kawano: *Anal. Sci.*, **14**, 687 (1998).
- 13) 井上勝利: 分離技術, **20**, 286 (1996).
- 14) K. Inoue, Y. Baba, K. Yoshizuka: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 2915 (1993).
- 15) 櫻川昭雄, 高野芳太郎, 鈴木理能, 奥谷忠雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 477 (1995).
- 16) R. A. A. Muzzarelli, R. Rocchetti: *Anal. Chim. Acta*, **69**, 35 (1974).
- 17) H. Minamisawa, N. Arai, T. Okutani: *Anal. Sci.*, **15**, 269 (1999).
- 18) H. Minamisawa, H. Iwanami, N. Arai, T. Okutani: *Anal. Chim. Acta*, **378**, 279 (1999).
- 19) 小森一徳, 五十嵐淑郎, 四ッ柳隆夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **35**, 890 (1986).
- 20) A. Hase, T. Kawabata, K. Terada: *Anal. Sci.*, **6**, 747 (1990).
- 21) S. Hoshi, K. Konuma, K. Sugawara, M. Uto, K. Akatsuka: *Talanta*, **44**, 1473 (1997).
- 22) S. Hoshi, K. Konuma, K. Sugawara, M. Uto, K. Akatsuka: *Anal. Sci.*, **13**, 863 (1997).
- 23) S. Hoshi, T. Tomizuka, C. Enjp, Y. Haga, M. Uto, K. Akatsuka: *Anal. Sci.*, **11**, 729 (1995).
- 24) S. Hoshi, S. Kanagami, M. Uto, M. Matsubara: *Anal.*

- Sci.*, **8**, 103 (1992).
 25) S. Hoshi, Y. Kamada, S. Inoue, M. Matsubara: *Anal. Sci.*, **4**, 227 (1988).
 26) H. Minamisawa, H. Kuroki, N. Arai, T. Okutani: *Anal. Chim. Acta*, **398**, 289 (1999).
 27) H. Minamisawa, K. Murashima, M. Minamisawa, N. Arai, T. Okutani: *Anal. Sci.*, **19**, 401 (2003).
 28) 新井信正, 南澤宏明: 日本大学生産工学部ハイテク・リサーチセンター平成13年度研究報告書, p. 2 (2001).
 29) N. Tokman, S. Akaman, C. Ozeroglu: *Talanta*, **63**, 699 (2004).

Preconcentration of Trace Amounts of Cu(II) into the Liquid - Liquid Interface with Chitosan and Its Determination by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

Hiroaki MINAMISAWA¹, Toyohiko HITOH², Mayumi MINAMISAWA³, Masanobu ANDO¹,
 Kazunori SAITOH², Masami SHIBUKAWA² and Nobumasa ARAI¹

¹ Department of Basic Science and High Technology Research Center, College of Industrial Technology, Nihon University, 2-11-1, Shin-ei, Narashino-shi, Chiba 275-857

² Department of Applied Molecular Chemistry, College of Industrial Technology, Nihon University, 1-2-1, Izumi-cho, Narashino-shi, Chiba 275-8575

³ Department of Bio Technology, Tokyo College of Medico-Pharmaco Technology, 6-5-12, Higashikasai, Edogawa-ku, Tokyo 134-8530

(Received 13 March 2006, Accepted 1 June 2006)

The properties of chitosan to form a metal complex and dissolve in acetic acid were applied to the preconcentration of Cu(II) in water samples and their determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. A hydrophobic membrane material was formed in the interface between the aqueous phase and nitrobenzene, and trace amounts of Cu(II) in the aqueous phase were quantitatively concentrated in this hydrophobic membrane material at pH range 7.0 ~ 10.0 from the aqueous phase. A hydrophobic membrane material containing Cu(II) was separated and dissolved in 2.0 cm³ of 10 mol dm⁻³ acetic acid. An aliquot of the resulting solution (20 µl) was injected into the graphite furnace. The atomic absorbance of copper in the resulting solution was measured by GFAAS and the ashing temperature and atomizing temperature were selected as 500°C and 2200°C, respectively. The calibration curve was linear in the range of 0.006 ~ 0.3 µg of Cu(II) 100 cm³ ($r = 0.992$). The detection limit (3σ) for Cu(II) was 0.002 µg/100 cm³. The relative standard deviation ($n = 5$) was 4.2% for 0.50 µg Cu(II)/100 cm³ and 3.1% for 0.10 µg Cu(II)/100 cm³. The proposed method has been successfully applied to the analysis of trace amounts of Cu(II) in environmental water samples.

Keywords : copper(II); chitosan; interface concentration; nitrobenzene; graphite furnace atomic absorption spectrometry.