

報 文

ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウムを用いる
曇点抽出/黒鉛炉原子吸光法による河川水中のクロム(III)と
クロム(VI)の分別定量海老原祐介¹, 清水 得夫^{®1}, 神野 憲一^{1,2}, 上原 伸夫¹

非イオン性界面活性剤を用いる曇点抽出法と黒鉛炉原子吸光法とを組み合わせた河川水中のクロム(III)とクロム(VI)の分別定量法を開発した。pH 3.0においてクロム(VI)はピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム(APDC)と速やかに錯形成し、曇点以上に加温することにより相分離したポリオキシエチレン(8)オクチルフェニルエーテル(Triton X-114)の界面活性剤相に選択的に抽出される。APDC濃度を増加させ、pHを5.0にすることで、酸化剤を用いることなく、クロム(III)をクロム(VI)とともに界面活性剤相に抽出できる。クロム(III)濃度は全クロム{Cr(III)+Cr(VI)}濃度からクロム(VI)濃度を差し引くことで算出した。試料水30 mLを30倍濃縮した場合のクロム(VI)及び全クロムの検出限界(3 σ)はそれぞれ2.5, 3.7 ng/Lであった。本法を河川水の認証標準物質JSAC 0302に適用したところ、認証値とよく一致した結果を得た。

1 緒 言

クロムは、めっき、ステンレス鋼、皮なめし剤など工業的に幅広く用いられている元素である。クロムは数種の酸化数をとる元素であるが、天然水中においてはクロム(III)及びクロム(VI)として存在しており、pH 6以下ではクロム(III)が、pH 7以上ではクロム(VI)が安定であることが知られている¹⁾。クロム(III)は必須微量元素の一つではないかといわれており、現在も議論されている²⁾。一方、クロム(VI)は毒性が強く、発がん性が高いことが知られている³⁾。これらのことから、クロムの総量のみではなく、価数ごとに分別定量する必要がある。また、天然水中のクロム濃度はサブ $\mu\text{g/L}$ レベルであることから、なんらかの分離・濃縮操作が必要となる⁴⁾。クロム(III)とクロム(VI)の分離・濃縮法としては、溶媒抽出法⁵⁾、共沈法⁶⁾、固相抽出法⁷⁾などがある。また、イオンクロマトグラフと誘導結合プラズマ質量分析装置をオンラインで組み合わせた分析法も提案されている⁸⁾。

近年、クロム^{9)~13)}やヒ素など^{14)~16)}の酸化状態別定量法として、非イオン性界面活性剤を抽出試薬として用いる曇点抽出法による研究が報告されている。非イオン性界面活性剤の水溶液は臨界ミセル濃度(CMC)以上でミセルを

形成し、曇点と呼ばれる相転移温度以上に加温すると白濁する。このとき、溶液はCMC付近の界面活性剤を含む相(水相)と高濃度の界面活性剤を含む相(界面活性剤相)とに相分離し、疎水性物質は界面活性剤相に分離・濃縮される。無機イオンの場合は、キレート試薬を添加して疎水性錯体を形成させることで抽出可能である。曇点抽出法による微量元素の分析方法については、既に詳細な総説^{17)~19)}がある。

クロムの価数別に用いられるキレート試薬の一つに、ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム(APDC)⁵⁾がある。Honmaは、クロム(VI)とAPDCとの錯体は主生成物がビス{[N,N-ピロリジン(ジチオカルバメイト-S,S')] [N,N-ピロリジン(ジチオペルオキソカルバメイト-O,S)]}クロム(III)錯体{Cr(PDC)₂(OPDC)}、及び副生成物がトリリス{[N,N-ピロリジン(ジチオカルバメイト-S,S')]クロム(III)錯体{Cr(PDC)₃}であり、クロム(III)とAPDCとの錯体はCr(PDC)₃のみであることを報告している²⁰⁾。また、APDCがクロム(VI)と速やかに錯形成することを利用するワンポット溶媒抽出法によるクロム(III)とクロム(VI)の分別定量法を報告している²¹⁾。一方、pH、APDC濃度、反応温度、振とう時間などを変化させることによりクロム(III)とクロム(VI)を価数分別する方法も報告されている²²⁾。これらの方法²¹⁾²²⁾では、分別定量においてよく用いられている酸化剤(又は還元剤)が不要であり、試薬による汚染の低減や分析時間の短縮が可能である。

PaleologosらはAPDCを用いてクロム(VI)を曇点抽出

¹ 宇都宮大学工学部応用化学科: 321-8585 栃木県宇都宮市陽東7-1-2

² 栃木県保健環境センター: 329-1196 栃木県宇都宮市下岡本町2145-13

Table 1 Operating conditions for graphite furnace atomic absorption spectrometry

Instrumental conditions		
Analytical line		359.3 nm
Lamp current		9 mA
Slit width		1.3 nm
Argon gas flow		
Sheath		3.0 L/min
Carrier		0.2 L/min
		(during atomization 0 L/min)
Graphite cuvette		Pyrolytic graphite tube
Injection volume		20 μ L
Temperature program		
Drying	ramp	80~140°C, 40 s
Ashing	step	300°C, 20 s
Atomizing	step	2800°C, 5 s
Cleaning	step	2800°C, 5 s

し、クロム(III)は8-キノリノールを用いる⁹⁾か、加温温度を高くする¹⁰⁾ことにより曇点抽出した。Shemiraniら¹¹⁾はシッフ塩基を、LiangとLi¹²⁾は1-フェニル-3-メチル-4-ベンゾイル-5-ピラゾロンを用いてクロム(III)を曇点抽出し、クロム(VI)は還元してから曇点抽出した。しかし、いずれの方法も黒鉛炉原子吸光法を用いていないため、クロム濃度が μ g/Lレベル以上の水試料にしか適用していない。Zhuら¹³⁾は、ジプロモフェニルフルオロンを用いてクロム(VI)を曇点抽出し、黒鉛炉原子吸光測定することにより、50倍濃縮で検出限界0.01 μ g/Lを得ている。

本研究では非イオン性界面活性剤としてポリオキシエチレン(8)オクチルフェニルエーテル(Triton X-114)を、キレート試薬としてAPDCを用いる曇点抽出法により、酸化剤を必要としない、河川水中のサブ μ g/Lレベルのクロム(III)とクロム(VI)の分別定量法の開発を目的とした。

2 実験

2.1 装置及び試薬

原子吸光測定には、日立製Z-5700型偏光ゼーマン黒鉛炉原子吸光装置を使用し、ピーク高さ法を用いた。黒鉛管にはパイログラファイト処理管を用い、測定溶液の注入にはオートサンプラーを使用した。

紫外可視分光測定には、1 cm石英セルを装備した日本分光製V-560型紫外可視分光光度計を使用した。

pH調整には、堀場製F-13型pHメーターを使用した。

クロム(VI)標準溶液(1 mg/mL)は、関東化学製原子吸光分析用クロム標準原液を用いた。クロム(III)標準溶液(1 mg/mL)は関東化学製硫酸クロムカリウムを用いて調製した。これらの溶液は実験の都度、目的濃度に希釈して使用した。

pH緩衝液は、関東化学製電子工業用酢酸(99.7%)から調製した2 M酢酸溶液に、関東化学製特級水酸化ナト

リウムを添加してpH 3.0又はpH 5.0としたものを用いた。

4% APDC溶液は、和光純薬製原子吸光分析用APDCから調製した。

5% Triton X-114溶液は、和光純薬製生化学用ポリオキシエチレン(8)オクチルフェニルエーテルから調製した。

硝酸(70%)は電子工業用を、その他の試薬はすべて特級又は分析化学級を使用した。水は蒸留・脱イオン水をミリポア製Milli-Qシステムに通したものを使用した。

2.2 クロム(VI)の定量操作

試料水30 mLを遠心沈殿管に取り、酢酸緩衝液(pH 3.0)を300 μ L添加した後、硝酸を用いてpHを3.0に調整する。次に4% APDC溶液650 μ L及び5% Triton X-114溶液500 μ Lを添加した後、5分間振とうする。40°Cで15分間加温した後、5分間遠心分離することで水相と界面活性剤相とを相分離させ、界面活性剤相の粘度を増大させるために氷冷する。水相を除去した後、界面活性剤相を乾燥器中で乾燥させ、これに0.1 M硝酸(メタノール溶液)1 mLを添加して再溶解させたものを黒鉛炉原子吸光測定する。また、試薬空試験についても同様の操作を行う。このときの濃縮倍率は30倍である。

検討の結果、得られた黒鉛炉原子吸光法の測定条件をTable 1に示す。

2.3 全クロムの定量操作

試料水30 mLを遠心沈殿管に取り、酢酸緩衝液(pH 5.0)を300 μ L添加した後、水酸化ナトリウム溶液を用いてpHを5.0に調整する。次に4% APDC溶液800 μ L及び5% Triton X-114溶液500 μ Lを添加した後、5分間振とうする。その後、2.2と同様の操作を行う。このときの濃縮倍率は30倍である。得られた全クロム濃度からクロム(VI)濃度を差し引くことによりクロム(III)濃度を求

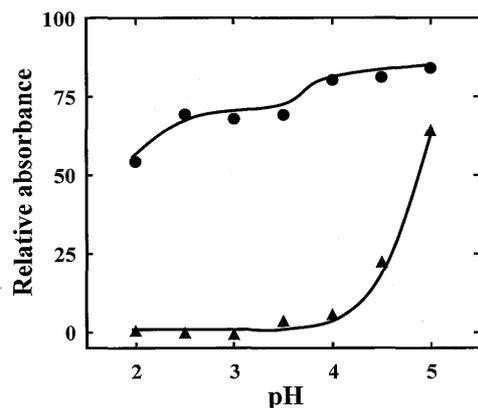


Fig. 1 Effect of pH on the extraction of 6 ng of chromium from 30 mL of water

●: Cr(VI); ▲: Cr(III); APDC: ca. 0.06%; 5% Triton X-114 soln added: 1000 μ L; Heating: 40°C, 15 min

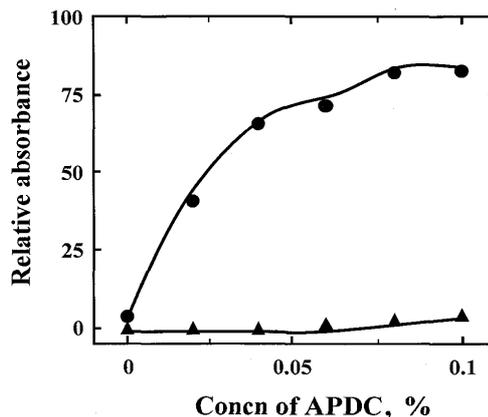


Fig. 2 Effect of the concentration of APDC on the extraction of 6 ng of chromium from 30 mL of water

●: Cr(VI); ▲: Cr(III); pH: 3.0; 5% Triton X-114 soln added: 500 μ L; Heating: 40°C, 15 min

める。

3 結果と考察

3.1 界面活性剤相の溶解液

非イオン性界面活性剤としては Triton X-114^{9)~11)} のほかに, ポリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテル (Triton X-100)¹²⁾¹³⁾ も用いられているが, 曇点が 64~65°C²³⁾ と高いことから, ここでは, 比較的低温で白濁する Triton X-114 (22~25°C)²³⁾ を用いることにした。また, 加温温度の影響を調べた結果, 取り扱いが容易な 40°C を選択した。

Triton X-114 は粘度が高く, このままでは黒鉛炉に注入しにくいので, 相分離した界面活性剤相を再溶解する必要がある。溶解液として硝酸(メタノール溶液)を用いたとき, 界面活性剤相を容易に溶解することができた。また, 硝酸水溶液を用いて溶解した場合に比べると, 50% 程度のシグナルの増感効果がみられた。そこで, 溶解液として 0.1 M 硝酸(メタノール溶液)を用いることにした。

3.2 クロム(VI)の抽出条件の最適化

3.2.1 クロム(VI)の抽出に及ぼす pH の影響 クロム(III)は強酸性条件下において不活性な $\text{Cr}(\text{OH})_6^{3+}$ として存在するため, 酸性条件下における pH の影響を調べた。相対吸光度 100 の基準には, 空試験溶液を用いて抽出操作を行って得た測定溶液に, クロム(VI)又はクロム(III)を添加したのを用いた。Fig. 1 に示したように, pH の上昇に伴ってクロム(VI)の相対吸光度は増大した。これは, pH の上昇に伴い, APDC の酸解離 ($\text{p}K_a = 3.29$)²⁴⁾ が促進され, 遊離の PDC^- 濃度が増加したためと考えられる。一方, クロム(III)は pH 3.5 からわずかに抽出され, それ以上の pH では急激に相対吸光度が増大した。このよう

な抽出挙動を示した要因については後述する。以上のことから, クロム(VI)を抽出するための最適 pH を 3.0 とした。

3.2.2 クロム(VI)の抽出に及ぼす APDC 濃度の影響

Fig. 2 に示したように, APDC 濃度の増加に伴ってクロム(VI)の相対吸光度は増大し, APDC 濃度 0.08% 以上ではほぼ一定となった。このときのクロム(VI)と遊離の PDC^- とのモル比は $1:4 \times 10^5$ であることから, 非常に過剰量の APDC がクロム(VI)の抽出に必要であることが分かった。一方, 検討した APDC 濃度域において, クロム(III)はほとんど抽出されなかった。そこで, クロム(VI)を抽出するための最適 APDC 濃度を 0.08% とし, 試料水 30 mL に対して 4% APDC 溶液を 650 μ L 添加することにした。

3.2.3 Triton X-114 溶液の添加量の影響

Triton X-114 溶液の添加量は, 十分に Cr-PDC 錯体を取り込めるだけの量が必要である一方, 濃縮倍率を高くするため, 及び最終溶液のマトリックスを低減するためにはできるだけ少なくすることが望ましい。Fig. 3 に示したように, Triton X-114 溶液の添加量を変化させても, クロム(VI)の相対吸光度にはあまり影響していない。次に, 水相中に残存する Triton X-114 濃度を紫外可視分光測定 ($\lambda_{\text{max}} = 275 \text{ nm}$) によって求めたところ, 添加量 750 μ L 以上において, Triton X-114 の CMC (0.01~0.02%)²³⁾ 以上となった。このことから, 添加量 750 μ L 以上において, 一部のミセルが界面活性剤相を形成せず, 水相に分散しているものと考えられる。したがって, 5% Triton X-114 溶液の添加量は 500 μ L とした。

3.2.4 加温時間の影響

曇点抽出法は, 相分離させるために曇点以上の温度に加温する必要がある。加温時間が短いと十分に相分離が達成されない可能性がある。一方, APDC によるクロム(VI)の選択的な抽出には,

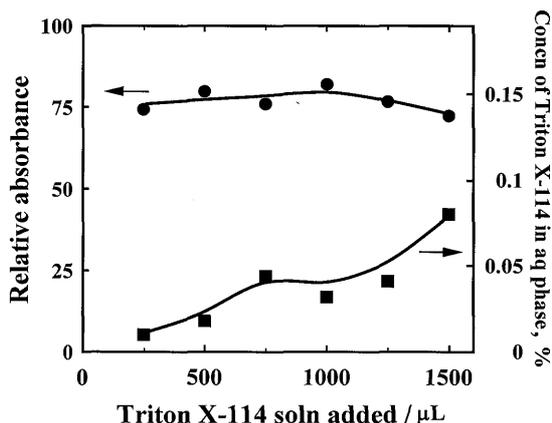


Fig. 3 Effect of the volume of Triton X-114 solution added on the extraction of 6 ng of chromium(VI) from 30 mL of water

●: Relative absorbance of Cr(VI); ■: Concentration of Triton X-114 in aqueous phase; Triton X-114 soln added: 5%; pH: 3.0; APDC: *ca.* 0.08%; Heating: 40°C, 15 min

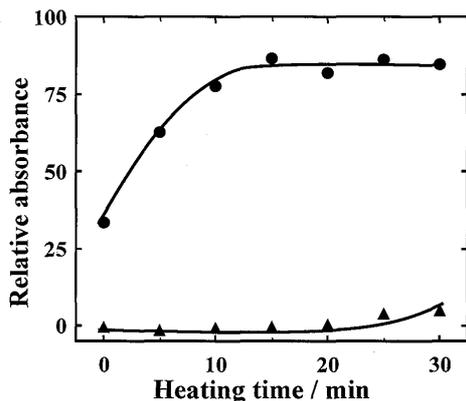


Fig. 4 Effect of the heating time on the extraction of 6 ng of chromium from 30 mL of water

●: Cr(VI); ▲: Cr(III); pH: 3.0; APDC: *ca.* 0.08%; 5% Triton X-114 soln added: 500 μL ; Heating: 40°C

APDCとクロム(VI)又はクロム(III)との反応速度差を利用しているため、加温時間を長くするか、加温温度を高くすると、クロム(III)の錯形成が進んで抽出されてしまう恐れがある。Fig. 4に示したように、加温温度40°Cの場合、15分間以上の加温でクロム(VI)の相対吸光度はほぼ一定となった。一方、加温時間を長くすると、クロム(III)がわずかに抽出されてしまうことが分かった。したがって、加温時間は15分間とした。

3.3 全クロムの抽出条件の最適化

曇点抽出法によりクロム(III)とクロム(VI)を同時に抽出できる条件を探索したところ、加温温度を80°Cにす

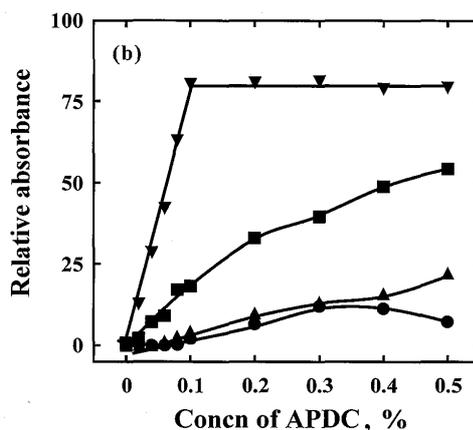
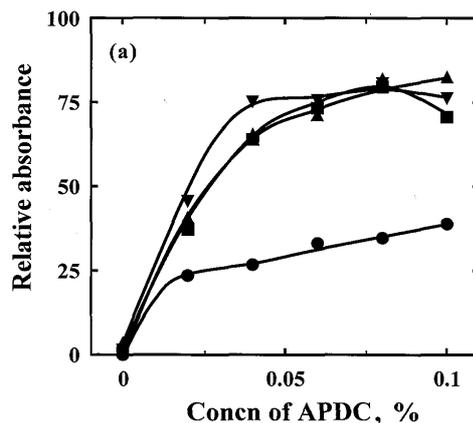


Fig. 5 Effect of pH and the concentration of APDC on the extraction of 6 ng of (a) chromium(VI) and (b) chromium(III) from 30 mL of water

●: pH 2.0; ▲: pH 3.0; ■: pH 4.0; ▼: pH 5.0; 5% Triton X-114 soln added: 500 μL ; Heating: 40°C, 15 min

ることでAPDCとクロム(III)の錯形成反応速度を増大させることができた。しかし、加温温度を高くすると、遠心沈殿管の底部に界面活性剤相が形成せず、相分離しなかったため、遠心分離前に溶液を放冷する必要があった。この現象はAPDC濃度が0.1%以上で、かつ加温温度が80°Cのときに観察された。このことから、より操作を簡便にするため、pH及びAPDC濃度を最適化することでクロム(III)とクロム(VI)を同時に抽出できる条件の探索を試みた。

クロム(VI)及びクロム(III)の抽出に及ぼすpH及びAPDC濃度の影響をFig. 5に示す。pH 5.0, APDC濃度0.10%以上においてクロム(III)の相対吸光度はほぼ一定となり、同じ条件でのクロム(VI)の相対吸光度とはほぼ一致した結果が得られた。また、このときのクロム(III)と遊離のPDC⁻とのモル比は1:1.6 $\times 10^6$ となり、クロム(VI)よりも4倍高い濃度のPDC⁻が必要であることが分かった。したがって、全クロムの抽出におけるpHを5.0, APDC濃度は0.10%とし、試料水30 mLに対して4%

Table 2 Effect of diverse ions on the determination of Chromium(III) and chromium(VI) in river water

Ions	Concentration/ $\mu\text{g L}^{-1}$				
	0	0	20	60	100
Al(III)	0	0	20	60	100
V(V)	0	0	1	3	5
Fe(III)	0	0	50	150	250
Co(II)	0	0	0.2	0.6	1
Ni(II)	0	0	0.5	1.5	2.5
Cu(II)	0	0	5	15	25
Zn(II)	0	0	10	30	50
As(III)	0	0	1	3	5
Se(IV)	0	0	0.1	0.3	0.5
Cd(II)	0	0	0.1	0.3	0.5
Sn(IV)	0	0	0.015	0.045	0.075
Sb(III)	0	0	0.015	0.045	0.075
Pb(II)	0	0	3	9	15
Bi(III)	0	0	0.002	0.006	0.01
Artificial river water ^{a)}	None	Add	Add	Add	Add
Relative absorbance					
Cr(VI)	100	94	101	102	107
Cr(III)	100	91	92	99	97

Cr: 0.2 $\mu\text{g/L}$; a) Composition of artificial river water (in mg/L) is Ca^{2+} : 7.41, Mg^{2+} : 1.87, Na^+ : 6.50, K^+ : 1.20, SO_4^{2-} : 11.97, Cl^- : 6.39, PO_4^{3-} : 0.02, $\text{NH}_4^+\text{-N}$: 0.05, $\text{NO}_3^-\text{-N}$: 0.26, SiO_2 : 19.0

APDC 溶液を 800 μL 添加することにした。

Fig. 5 に示した各 pH における抽出挙動に着目すると、クロム(VI) では pH 3.0~5.0 において同様の抽出挙動を示したのに対し、クロム(III) では各 pH における抽出挙動が異なった。このような違いは、APDC とクロム(III) 又はクロム(VI) との反応に影響を与える因子の違いによるものであると考えられる。クロム(III) は、 10^{-6} M 以下の濃度では $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$, $\text{Cr}(\text{OH}_2)_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH}_2)_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 及び $\text{Cr}(\text{OH}_2)_2(\text{OH})_4^-$ と存在しており、酸解離定数は $\text{p}K_{a1} = 3.57$, $\text{p}K_{a2} = 6.27$, $\text{p}K_{a3} = 6.35$, $\text{p}K_{a4} = 11.46$ と報告されている²⁵⁾。このことから、pH 2 及び 3 では $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ が、pH 4 及び 5 では $\text{Cr}(\text{OH}_2)_5(\text{OH})^{2+}$ が優勢な化学種であると考えられる。したがって、pH の上昇に伴ってクロム(III) の化学種の電荷は +3 から +2 に減少する。クロム(III) は置換不活性であることが知られているが、電荷の減少によってクロムと水分子との結合力が弱まるため、化学種の活性は増大すると考えられる。これらのことから、クロム(III) の抽出には遊離の PDC^- だけでなく、溶存化学種の影響が示唆された。一方、クロム(VI) は 10^{-2} M 以下の濃度では H_2CrO_4 , HCrO_4^- , CrO_4^{2-} と存在しており、酸解離定数は $\text{p}K_{a1} = 0.745$, $\text{p}K_{a2} = 6.49$ である²⁶⁾。これより、pH 2~5 におけるクロム(VI) の優勢な化学種は HCrO_4^- であり、クロム(VI) の抽出には遊離の PDC^- 濃度が大きく寄与すると考えられる。

3.4 共存元素の影響

河川水中の共存元素がクロムの抽出並びに原子吸光測定に及ぼす影響について、人工河川水を用い存在予想量²⁷⁾²⁸⁾ の 1 倍量, 3 倍量及び 5 倍量を共存させて調べた。人工河川水は本邦の河川水の平均組成²⁹⁾ を基に調製した。結果を Table 2 に示す。共存元素が 5 倍量まで若干の干渉を示しただけで、大きな影響はなかった。

塩分濃度の高い試料に適用できるか調べるため、塩化ナトリウム濃度を变化させて検討を行ったところ、0.5 M のとき吸光度が約 20% 減少した。したがって、海水試料などに適用する場合には、試料水を希釈するか、Triton X-114 溶液の添加量を増やす必要がある。

3.5 検量線と検出限界

30 倍濃縮における検量線を、クロム(III) 又はクロム(VI) について 0~0.5 $\mu\text{g/L}$ の範囲で作成したところ、共に直線性(相関係数は共に 0.999)を示した。試薬空試験値 ($n = 6$) の標準偏差 (σ) の 3 倍と定義した検出限界 (3σ) はクロム(VI), 全クロムでそれぞれ 2.5, 3.7 ng/L であり、10 倍と定義した定量下限 (10σ) は、それぞれ 8.2 ng/L, 12 ng/L であった。

3.6 実際試料への適用

本法を栃木県宇都宮市内の鬼怒川河川水に適用した。河川水試料は採水後 0.45 μm ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製メンブランフィルターを用いて汙過し、その日のうちに標準添加法を用いて分析した。その結果 ($n = 3$),

クロム(VI)濃度は $0.090 \pm 0.005 \mu\text{g/L}$, 全クロム濃度は $0.093 \pm 0.010 \mu\text{g/L}$ となり, クロム(III)濃度は $0.003 \mu\text{g/L}$ と算出され, クロム(VI)が優勢であった. 次に日本分析化学会の河川水認証標準物質JSAC 0302(添加)を100倍希釈したものに本法を適用したところ, 認証値 $10.1 \pm 0.2 \mu\text{g/L}$ に対して定量値は $9.9 \pm 0.6 \mu\text{g/L}$ となり, 誤差範囲内で一致した.

4 結 言

抽出試薬として Triton X-114 を, キレート試薬として APDC を用いる曇点抽出法と黒鉛炉原子吸光法とを組み合わせることにより, 河川水中のクロム(III)とクロム(VI)の分別定量が可能になった.

(2006年9月, 日本分析化学会
第55年会上において一部発表)

文 献

- 1) J. Kotas, Z. Stasicka: *Environ. Pollut.*, **107**, 263 (2000).
- 2) A. Levina, P. A. Lay: *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 281 (2005).
- 3) A. Zhitkovich: *Chem. Res. Toxicol.*, **18**, 3 (2005).
- 4) 松岡史郎, 吉村和久: *ぶんせき (Bunseki)*, **2007**, 87.
- 5) 清水得夫, 鈴木 敦, 新田明弘, 四條好雄: *日本化学会誌*, **1991**, 380.
- 6) J. Ueda, H. Satoh, S. Kagaya: *Anal. Sci.*, **13**, 613 (1997).
- 7) 岩崎祐樹, 狩野直樹, 大森和宏, 今泉 洋, 石塚紀夫: *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **53**, 1015 (2004).
- 8) F. A. Byrde, L. K. Olson, N. P. Vela, J. A. Caruso: *J. Chromatogr. A*, **712**, 311 (1995).
- 9) E. K. Paleologos, C. D. Stalikas, S. M. Tzouwara-Karayanni, G. A. Pilidis, M. I. Karayannis: *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 287 (2000).
- 10) E. K. Paleologos, C. D. Stalikas, M. I. Karayannis: *Analyst*, **126**, 389 (2001).
- 11) F. Shemirani, S. D. Abkenar, A. A. Mirroshandel, M. S. Niasari, R. R. Kozania: *Anal. Sci.*, **19**, 1453 (2003).
- 12) P. Liang, J. Li: *At. Spectrosc.*, **26**, 89 (2005).
- 13) X. Zhu, B. Hu, Z. Jiang, M. Li: *Water Res.*, **39**, 589 (2005).
- 14) F. Shemirani, M. Baghdadi, M. Ramezani: *Talanta*, **65**, 882 (2005).
- 15) Z. Fan: *Microchim. Acta*, **152**, 29 (2005).
- 16) B. Chen, B. Hu, M. He: *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **20**, 2894 (2006).
- 17) E. K. Paleologos, D. L. Giokas, M. I. Karayannis: *Trends Anal. Chem.*, **24**, 426 (2005).
- 18) M. de A. Bezerra, M. A. Z. Arruda, S. L. C. Ferreira: *Appl. Spectrosc. Rev.*, **40**, 269 (2005).
- 19) M. F. Silva, E. S. Cerutti, L. D. Martinez: *Microchim. Acta*, **155**, 349 (2006).
- 20) Y. Honma: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 2415 (2002).
- 21) Y. Honma: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 1397 (2003).
- 22) K. S. Subramanian: *Anal. Chem.*, **60**, 11 (1988).
- 23) W. L. Hinze, E. Pramauro: *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **24**, 133 (1993).
- 24) K. Ueno, T. Imamura, K. L. Cheng: "Handbook of Organic Analytical Reagents", 2nd ed., p. 464 (1992), (CRC Press, Boca Raton).
- 25) J. W. Ball, D. K. Nordstrom: *J. Chem. Eng. Data*, **43**, 895 (1998).
- 26) M. S. El-Shahawi, S. S. M. Hassan, A. M. Othman, M. A. Zyada, M. A. El-Sonbati: *Anal. Chim. Acta*, **534**, 319 (2005).
- 27) 小倉紀雄, 福島和夫: *ぶんせき (Bunseki)*, **1990**, 180.
- 28) 小山忠四郎, 半田暢彦, 杉村行勇: "湖水・海水の分析", p. 259 (1972), (講談社).
- 29) 北野 康: "地球環境の化学", p. 122 (1984), (裳華房).

Speciation of Chromium(III) and Chromium(VI) in River Water
by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Cloud Point
Extraction with Ammonium Pyrrolidinedithiocarbamate

Yusuke EBIHARA¹, Tokuo SHIMIZU¹, Ken'ichi JINNO^{1,2} and Nobuo UEHARA¹

¹ Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Utsunomiya University, 7-1-2, Yoto, Utsunomiya-shi, Tochigi 321-8585

² Tochigi Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences, 2145-13, Shimo-okamoto-chou, Utsunomiya-shi, Tochigi 329-1196

(Received 9 April 2007, Accepted 5 June 2007)

A sensitive and selective method for the determination of sub $\mu\text{g/L}$ levels of inorganic chromium species in river water is described. The proposed method is based on the cloud point extraction (CPE) with non-ionic surfactant and graphite furnace atomic absorption spectrometry. Hydrophobic chromium chelates in a 30 mL of water sample were extracted into a surfactant-rich phase of polyoxyethylene (8)octylphenyl ether (Triton X-114) after heating over the cloud point temperature (kept in a thermostated water bath at 40°C for 15 min). Separation of the aqueous and surfactant-rich phases was accomplished by centrifugation and cooling in an ice bath. The surfactant-rich phase was dehydrated in a drying oven, and the residual extract was dissolved in a 1.0 mL of 0.1 M nitric acid/methanol solution to decrease the viscosity of the extract. A 20 μL aliquot of the resulting solution was injected into a graphite furnace. In this study, we used ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC) as a chelating agent which reacts with both Cr(III) and Cr(VI). The CPE behavior of Cr(III) and Cr(VI) according to the variation of pH and APDC concentration in sample solution was investigated. The results indicated that the major factor of CPE is the concentration of dissociated PDC⁻ and the chemical species of chromium, $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{OH})^{2+}$ and HCrO_4^- . Cr(VI) was selectively extracted at pH 3.0, and total Cr {Cr(III) + Cr(VI)} was extracted at pH 5.0 without an oxidation process. The optimum concentration of APDC was 0.08% for Cr(VI) and 0.10% for total Cr. The linear calibration curves of Cr(VI) and total Cr for *ca.* 30-fold preconcentration were obtained over the range of 0 to 0.5 $\mu\text{g/L}$ in the initial solution. The detection limit (3σ) was 2.5 ng/L for Cr(VI) and 3.7 ng/L for total Cr. The proposed method was successfully applied to river water and certified reference material.

Keywords : chromium(III) and chromium(VI); cloud point extraction; ammonium pyrrolidinedithiocarbamate; river water; graphite furnace AAS.