

APDC-MIBK 溶媒抽出—原子吸光法による 天然水中の微量亜鉛, 銅の定量法

奥村 稔・井戸垣正俊

島根大学文理学部化学教室

(1976・9・6 受理)

Determination of a Trace Amount of Zinc and Copper in Natural Waters by Atomic Absorption Spectrophotometry Combined with APDC-MIBK Extraction

Minoru OKUMURA and Masatoshi IDOGAKI

概 要

天然水中の微量亜鉛および銅の原子吸光光度定量法を確立した。濃縮操作法としては、ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム (APDC)-メチルイソブチルケトン (MIBK) による溶媒抽出法を採用した。MIBK の水溶液への溶解度は、水溶液の塩素量に応じて変化をし、溶解度と塩素量の間には負の相関がみられた。このため塩素量の異なった天然水を試水とした場合、その塩素量の違いによる MIBK の溶解度の変化は、定量の際に誤差の原因となる。本法ではこの誤差を防ぐために、一定量の試水をあらかじめ MIBK で飽和した後、その飽和溶液に一定量の MIBK を添加した。この操作により試水の塩素量の影響を受けることなく抽出後の MIBK 相の得量は一定となり、再現性のある定量結果が得られた。本法によって塩素量の異なった天然水中の微量亜鉛および銅を同一の検量線を用いて定量することができる。

1. 緒 言

近年、重金属・有害有機物等による環境汚染の増加に伴って、天然水（河川水、湖沼水および海水等）中の重金属に非常な関心が寄せられている。それと同時に、これらの天然水中の重金属を迅速にかつ正確に分析する方法が要求されるようになった。一般に天然水中の重金属濃度は ppb オーダーであり、原子吸光光度法によって直接定量することは困難である。そのため前処理操作として、有機溶媒抽出法¹⁻⁶⁾、イオン交換法⁷⁾、共沈法⁸⁾およびこれらの方法の併用⁹⁾等による濃縮が行なわれている。

本研究は他のイオンの妨害を比較的受けにくい原子吸光光度法により、亜鉛および銅の濃度が ppb オーダーである天然水、特に塩素量の異なった天然水に適用できる分析法の確立を目的としたものである。

前処理操作としては、前述のように種々の方法が考えられるが、原子吸光光度法にとって有利な有機溶媒効果が期待できる有機溶媒抽出法を採用することにした。有機溶媒抽出法としては、今までに数多くの研究者により原子吸光光度定量法の際に用いられてきたピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム (APDC) -メチルイソブチルケトン (MIBK) による方法¹⁻⁶⁾を使用した。APDC は特に原子吸光用に開発された試薬であり、広い pH 範囲にわたって数多くの重金属と安定なキレートをつくる。MIBK は有機溶媒効果が大きいため、原子吸光測定の際にその測定感度を向上させることができる。またこの試薬は水への溶解度が大きいため、水への溶解による MIBK 相の容量の減少は、抽出された重金属の濃縮効果を一層高めることになる。しかしながら MIBK の水への溶解度は、蒸留水と電解質物質を多量に溶かし込んだ海水のような溶液とでは異なってくる^{5,6)}。そのため種々の塩素量をもった天然水を試水とした場合には、重金属の定量には標準添加法^{5,6)} によるか、あるいは Brooks らが開発した self compensating method^{1,2)} を用いる必要がある。しかし、いずれの方法も多量の試水を必要とし、さらに標準添加法では多くの時間を費すという欠点がある。

本研究では、試水をあらかじめ MIBK で飽和することにより、試水間における塩素量の差による MIBK の試水への溶解量の違いを防いだ。この方法により同一の検量線を用いて、種々の塩素量をもつ天然水中の微量亜鉛および銅の定量をすることができた。以下にその検討した結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試 薬

それぞれの標準溶液は下記のように 1000ppm の溶液を調製し、使用に際しては必要な濃度に希釈して使用した。

亜鉛標準溶液：金属亜鉛 (99.99%以上) 1.00g を少量の塩酸 (1 + 3) に溶解し、水で正確に 1l にした。

銅標準溶液：金属銅 (99.99%以上) 1.00g を少量の硝酸 (1 + 1) に溶解し、水浴上で蒸発乾固した後、塩酸 (1 + 3) 5ml を加え、再び蒸発乾固した。これに塩酸 (1 + 3) および水を加えて溶解し、水で正確に 1l にした。

MIBK：市販の試薬特級を使用した。

1% APDC 溶液：APDC 1g を水に溶解し、全量を水で 100ml とした。この溶液は使用のつど調製した。

酢酸塩緩衝溶液：酢酸ナトリウム 1モルを水に溶かし、酢酸 57ml を加えて水で全量を 500ml とした。

塩酸およびアンモニア水はいずれも超特級試薬を使用し、その他の試薬はいずれも特級試薬を使用した。

2.2 装 置

原子吸光装置：日立 508A 形原子吸光光度計を使用した。測定条件はつぎの通りである。

測定波長 亜鉛：2138Å

銅：3248Å

ランプ電流 亜鉛：10mA

銅：15mA

空気流量：13l/min

アセチレン流量：2.5l/min

pHメーター：東芝—ベックマン SS 2型ガラス電極 pHメーターを使用した。

振り混ぜ器：三田村製 MRK—マルチフィックスアジシエーカーを使用した。

2.3 亜鉛および銅の定量操作法

試水 700ml を 1l 分液ロートに取り，これを MIBK で飽和した後，水相部を 1l ポリプロピレン製三角フラスコに移す。アンモニア水を用いて中和した後，5ml の酢酸—酢酸ナトリウム緩衝溶液を加え pH を 4～5 に調整し，1% APDC 溶液 7ml を加える。さらに MIBK 25ml を加え，30分間振とうとする。これを 1l 分液ロートに移した後，MIBK 相を分離する。定量用ろ紙を用いて MIBK 相の水分を除去した後，原子吸光光度計で定量する。

3. 結果と考察

3.1 人工海水およびその希釈溶液に対する MIBK の溶解

Brooks ら²⁾は，温度が変化するときの海水に対する MIBK の溶解度の変化を明らかにし

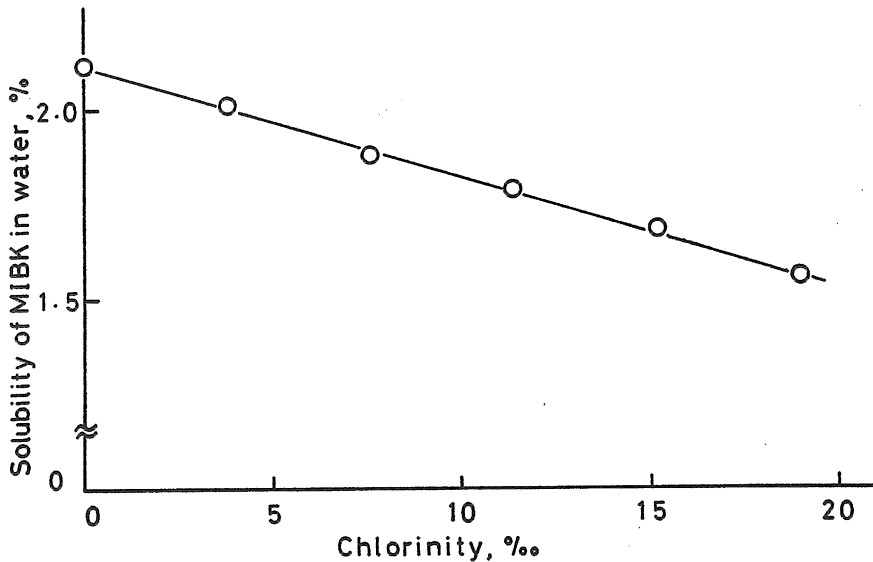


Fig. 1. Influence of Chlorinity on solubility of MIBK in water.

ている。また、海水と河川水に対する MIBK の溶解度は異なっていることが明らかにされている^{5,6)}にもかかわらず、種々の塩素量をもつ溶液に対する MIBK の溶解度の変化は明らかにされていない。

Lyman-Fleming の方法¹⁰⁾に従い人工海水をつくり、これを蒸留水で希釈していろいろの塩素量の異なる溶液をつくった。25°Cにおいて、これらの種々の塩素量をもつ溶液に対する MIBK の溶解度を検討した。図 1 にみられるように、蒸留水（塩素量が 0‰）に対する MIBK の溶解度は約 2% であるが、塩素量の増加と共に溶解度は直線的に減少する。このため一定量の試水に一定量の MIBK を添加しても、その試水の塩素量に応じて MIBK の試水への溶解量は異なるため、試水の塩素量の違いによる濃縮の差は、定量の際に大きな誤差を生ずる原因となる⁹⁾。この誤差を防ぐために、あらかじめ MIBK で試水を飽和させた後、その飽和溶液に一定量の MIBK を添加することにした。

3.2 亜鉛および銅の定量に及ぼす塩素量の影響

2.3 の標準操作において、水相と有機相の容量および試水中の亜鉛および銅の濃度を一定に保ち、試水中の塩素量を変えることによって、塩素量の亜鉛および銅の抽出に及ぼす影響を調べた。その結果を図 2 に示す。蒸留水（塩素量が 0‰）を用いた場合の原子吸光値に対する塩素量の異なるいろいろの溶液を用いた場合の原子吸光値の比を相対吸光値としてとっている。図 2 から、亜鉛は塩素量が 19‰ の場合を除いて相対吸光値がほぼ 1 に一致する。一方、銅は塩素量が 8‰ 以上でわずかではあるが減少している。しかし、3.3 で述べるように、

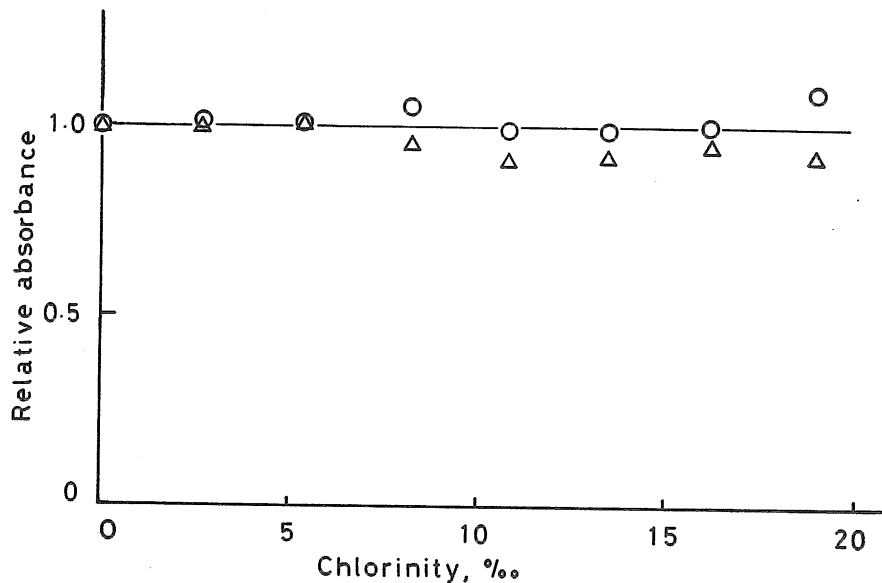


Fig. 2. Influence of chlorinity on the extraction of zinc and copper.

Organic phase: MIBK 25 ml; Aqueous phase: 700 ml

○ Zn: 10 μ g △ Cu: 10 μ g

これらはいずれも本法による定量の誤差範囲内であり、試水中の塩素量の変化は、あらかじめ試水を MIBK で飽和している限り亜鉛および銅の定量に影響を与えないと言える。

3.3 検量線

以上のようないろいろの条件を検討した結果から 2.3 の標準操作法に従って検量線を作成した。検量線は原点を通る直線になった。5 $\mu\text{g/l}$ の亜鉛濃度、および 10 $\mu\text{g/l}$ の銅濃度をもつ溶液をつくり、これについて 7 回のくり返し精度を求めた。亜鉛および銅の変動係数は、それぞれ 8% および 5% であった。また、塩素量が 19% の人工海水については、それぞれ 6% および 3% であった。

3.4 人工海水中の亜鉛および銅の定量

亜鉛および銅のいろいろの量含有した人工海水を、Lyman-Fleming の方法¹⁰⁾に従って作成した。この溶液中の亜鉛および銅を 2.3 の定量操作法に従って定量した。表 1 に示すように良好な結果を得た。

Table 1. Recovery test.

Sample No.	added (ppb)		found (ppb)		difference (ppb)	
	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu
1	1.0	2.0	0.9	2.0	-0.1	0.0
2	2.0	4.0	1.9	4.1	-0.1	+0.1
3	5.0	10.0	5.2	10.2	+0.2	+0.2

4. 天然水中の亜鉛および銅の定量

本法を実試料の分析に適用する試みとして、いろいろの塩素量をもった天然水中の亜鉛および銅の分析に応用した。

1l の試水をポリビンに採水し、試水 1l につき塩酸 10ml を添加する。これを検水として分析に供試する。検水をろ過（東洋ろ紙 No. 5c を使用）した後、700ml を 1l 分液ロートに取る。以下 2.3 の定量法に準じて操作を行う。本法を用いて、いろいろの塩素量をもつ天然水

Table 2. Results of determination of zinc and copper in natural waters.

Location	Sample No.	Chlorinity (%)	Zn (ppb)	Cu (ppb)
River (Hii-kawa)	1	<0.01	6.8	0.9
	2	<0.01	3.3	1.3
Lake (Shinji-ko)	1	0.47	4.8	0.7
	2	0.34	6.5	1.5
Lake (Naka-umi)	1	7.70	4.7	1.2
	2	10.89	8.0	1.0

(斐伊川(島根県), 宍道湖(島根県), および中海(島根県, 鳥取県))中の亜鉛および銅の分析を行った。その結果は、表2に示す通りである。

文 献

- 1) R. R. BROOKS, B. J. PRESLEY and I. R. KAPLANE: *Anal. Chim. Acta*, **38**, 321 (1967).
- 2) R. R. BROOKS, B. J. PRESLEY and I. R. KAPLANE: *Talanta*, **14**, 809 (1967).
- 3) J. A. PLATTE: "Trace Inorganics in water", in Chemistry Series. Vol. 3, American Chemical Society Publications, Washington (1968).
- 4) J. P. RILEY and D. TAYLOR: *Anal. Chim. Acta*, **40**, 479 (1968).
- 5) 山本勇麓・熊丸尚宏・林 康久・管家 惇: *分析化学*, **20**, 347 (1971).
- 6) Y. YAMAMOTO, T. KUMAMARU: *J. Hyg. Chem.*, **17**, 251 (1971).
- 7) 佐竹正忠・高木靖弘・米窪達雄・永長幸雄: *日化*, 1976, 532.
- 8) J. P. RILEY: "Chemical Oceanography," Vol. 2, Academic Press (1965).
- 9) 応和 尚・日色和夫・田中 孝: *分析化学*, **21**, 878 (1972).
- 10) G. LYMAN and G. B. FLEMING: *J. Marine Research*, **3**, 136 (1940).