

氏名	佐藤洋俊
生年月日	
本籍	北海道
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第384号
学位授与の日付	平成13年3月22日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	水中微量金属の共沈濃縮・定量に関する研究
論文審査委員(主査)	上田 穰一(教育学部・教授)
論文審査委員(副査)	上田 一正(工学部・教授) 宗林 由樹(京都大学・教授) 元井 正敏(自然科学研究科・教授) 宮岸 重好(工学部・教授)

学位論文要旨

Abstract

The purpose of this study is to investigate preconcentration methods of trace metal ions in water by coprecipitation technique with inorganic or organic coprecipitants for electrothermal atomic absorption spectrometry.

Hafnium hydroxide coprecipitates both chromium(III) and chromium(VI) at pH 5.7 and chromium(III) alone at pH 11. Each of the precipitate is dissolved in nitric acid and the solution is subjected to the determination of the total amount of chromium(III) and chromium(VI) and the amount of chromium(III) alone, respectively. This method is applicable to the consecutive determination of chromium(III) and chromium(VI) in tap or river water which contains down to 0.2 ng cm⁻³ of chromium(III) and chromium(VI).

Nickel diethyldithiocarbamate(DDTC) coprecipitates quantitatively cadmium, gold, copper, lead, bismuth(III), cobalt, and molybdenum(VI) and hardly coprecipitates alkali and alkaline earth metals which often interfere electrothermal atomic absorption spectrometry. The coprecipitant is dissolved easily with nitric acid(1+1) and acetone without any digestion or heating. The recoveries of cadmium, gold, and copper from river, tap and sea water spiked with these elements are examined and satisfactory results are obtained.

Bismuth(III) DDTC has a good collecting ability for cobalt, copper, cadmium, nickel, and lead in water. The coprecipitant is bulky, soluble in concentrated nitric acid at room temperature, and hence easy to handle. Even if a large amount of bismuth(III) DDTC is used for the coprecipitation, atomic absorption spectrometry of metal ions is hardly affected. The proposed method is successfully applied to the determination of trace amounts of cobalt, copper, and cadmium in sea water.

1. 序論

環境問題のひとつである水質汚濁の原因物質のうち、重金属元素はそれぞれ注意して監視すべき項目であるが、汚染のない状態の極めて低いバックグラウンド濃度を知ることにより、人為的汚染の有無を判断することが可能になるため、迅速かつ簡便な微量分析法が必要とされる。

水中の微量元素分析に使用される機器分析法のうち、黒鉛炉原子吸光法は汎用されており、少量の試料を用いて比較的高感度に分析できる特徴を有する方法である。この方法は測定試料中のマトリックス元素から妨害を受けやすい問題点を持つが、濃縮分離法と組み合わせて目的元素とマトリックス元素を分離することによりその弱点を補うことができ、さらにバックグラウンド濃度の測定に必要な感度を得ることが可能とな

る。

これまで提出されている水中微量元素の濃縮分離法のうち、共沈法は多量の試料をろ過する場合に長時間を要し迅速性に欠ける、あるいは多量のマトリックス元素が含まれると共沈が妨害される、等の短所をもつが、目的元素を一旦沈殿として捕集するため、操作によっては高い濃縮率が得られやすく、本法によって生じる廃液の処理も比較的容易である等の利点を持っている。

以上のことから、本研究では共沈濃縮法を併用した水中微量元素の迅速簡便な黒鉛炉原子吸光光度定量法の開発を目的として、共沈能力、選択性、溶解性に優れ、しかもそれ自身黒鉛炉原子吸光法を妨害しない新しい無機及び有機共沈剤の探究を試みた。

無機共沈剤のうち、水酸化ハフニウムはそれ自身黒鉛炉原子吸光法を妨害せず、酸への溶解性も比較的良いという利点を持つため前濃縮剤として優れており、鉛、カドミウム、銅等いくつかの微量元素の捕集に利用されている。今回水酸化ハフニウムが微量クロム(III)、(VI)に対し優れた共沈能をもつことを見いだした。一般的にクロム(III)とクロム(VI)とを分別濃縮できる共沈剤は少なく、大半の共沈剤はクロム(III)かクロム(VI)のどちらか一方を、あるいは両者を同時に共沈する。しかし、本共沈剤はpH5.7でクロム(III)、(VI)の両方を捕集し、pH11ではクロム(III)のみを捕集するので、これを利用することによりクロム(III)、(VI)の逐次定量が可能となる。なお多量の陰イオンの共存は、クロム(VI)の共沈に影響を及ぼすため海水中のクロムの分析には適さないが、河川水中のクロム(III)、(VI)の分析に適用することができる。

有機共沈剤としてはニッケル-ジエチルジチオカルバミン酸 (DDTC) 錯体を検討し、本錯体がカドミウム、金(III)、銅等を定量的に共沈する一方、アルカリ金属やアルカリ土類金属等のマトリックス元素をほとんど共沈せず優れた選択性を有していること、またニッケル-DDTC錯体の沈殿溶解に硝酸とアセトンを組み合わせることで、酸温浸・攪拌を省くことができ分析操作が迅速簡便になること、さらに共沈剤自身黒鉛炉原子吸光法を妨害しない等の利点を見だし、本共沈剤を用いたカドミウム、金(III)、銅の定量法の確立を試みた。

次にビスマス(III)-DDTC錯体を取り上げ、共沈剤への適用を試みた。その結果、本錯体は硝酸により迅速に溶解できること、また共沈剤自身原子吸光法を妨害することがなく、取り扱いやすい有用な捕集沈殿であること等を認めた。また、選択性も良好で鉛、銅、カドミウム、コバルト、ニッケル等をほぼ完全に共沈捕集する一方、アルカリ金属やアルカリ土類金属類等をほとんど捕集しない。本錯体を共沈剤として利用し、水道水、河川水、海水へのコバルト、銅、カドミウムの添加・回収実験を行うとともに、これら水試料の分析を試みた。なお、本錯体はこれまで共沈剤としては報告されていない。

2. 基礎編

まず水酸化ハフニウムに関して基礎検討を行った。水酸化ハフニウムの沈殿はpH2.5付近ではコロイド状であるが、アンモニア水の添加によって溶液のpHを上げていくとゼラチン状のかさばった沈殿となる。電気泳動において本沈殿は4.5より低いpHでは陰極へと移動し正に帯電していることがうかがえるが、pH4.5付近ではほとんど移動せず、4.5より高いpHでは陽極へと泳動し負に帯電していることがうかがえる。水酸化ハフニウムの沈殿はpH5.7付近でクロム(III)、(VI)の両方を、pH11付近ではクロム(III)のみをほぼ完全に共沈捕集するので、これを利用したクロム(III)、(VI)の逐次定量が可能性である。なお、本沈殿は硝酸や塩酸で比較的容易に溶解する。水酸化ハフニウムによるクロム(III)の共沈はFreundlichの等温吸着式に従うが、クロム(VI)の場合は従わない。

ニッケル-DDTC錯体は黄緑色でかさばった沈殿である。電気泳動を行ってもほとんど移動しないことから、本錯体は電荷を持たないと推定される。本沈殿はpH 9付近において、鉛、ビスマス(III)、銅、カドミウム、コバルト、金(III)、モリブデン(VI)を定量的に共沈する一方、アルカリ金属やアルカリ土類金属をほとんど共沈せず選択性を有している(Table 1)。硝酸とアセトンを用いて容易に溶解することができ、黒鉛炉原子吸光法へ好便に適用できることを見いだした。ニッケル-DDTC沈殿によるカドミウム、金(III)の共沈は Freundlichの等温吸着式にほぼ適合し、銅では直線関係からのずれが認められた。また、ニッケルと銅の沈殿率を検討した結果、銅はほぼ均一分布則に従い同型混晶としてニッケル-DDTCの沈殿中に濃縮されることが確認された。なお、カドミウム及び銅は、DDTCと1:2のモル比で錯体を作り、いずれの錯体も単斜晶系の結晶を形成するので、これらの元素は吸着以外に同型混晶としても共沈されていると推察される。

ビスマス(III)-DDTC錯体は黄色のかさばった沈殿であり、濃硝酸によって迅速に溶解する。pH9付近において鉛、銅、カドミウム、コバルト、ニッケルを定量的に共沈捕集し、アルカリ金属やアルカリ土類金属などのマトリックス元素をほとんど共沈しないため、黒鉛炉原子吸光法のため

の前濃縮剤として適していることを認めた(Table 2)。ビスマス(III)-DDTCへのコバルトの共沈は Freundlichの等温吸着式にほぼ適合し、カドミウム及び銅の場合は適合しなかった。コバルトはビスマス(III)と同じくDDTCと1:3のモル比で錯体を形成し、両者は同型の結晶であることが報告されている。従って、コバルトの共沈は吸着だけでなく、同型混晶の生成の可能性も考えられる。カドミウム及び銅は1:2のモル比でDDTCと錯体を形成するので、異型混晶の状態でビスマス(III)-DDTCの沈殿中に取り込まれる可能性があるが、さらに詳しい検討が必要である。

3. 応用編

水酸化ハフニウムを共沈剤として用い、200 cm³までの水試料に含まれるクロム(III)、(VI)を捕集濃縮した後、黒鉛炉原子吸光法によって定量する方法を確立した。水酸化ハフニウムはpH 5.7付近でクロム(III)、(VI)の両方を捕集濃縮し、pH 11付近ではクロム(III)のみを捕集濃縮するので、これを利用することによりクロム(III)、(VI)の逐次定量が可能となる。本法を用いて、河川水中のクロム(III)、(VI)の定量を試

Table 1 Recoveries of some ions by nickel DDTC

Ion	Added/ μg	Recovery, %	Ion	Added/ μg	Recovery, %
Na ⁺	5000	1.57	Sn ⁴⁺	1	11.3
K ⁺	5000	3.08	Pb ²⁺	0.5	100.5
Mg ²⁺	5000	0.08	Sb ³⁺	5	32.9
Ca ²⁺	5000	0.67	Bi ³⁺	5	97.0
Cu ²⁺	2	104.0	Co ²⁺	1	96.7
Cd ²⁺	0.05	100.5	Au(III)	0.5	100.0
Cr ³⁺	1	17.2	Ag ⁺	5	65.9
Cr(VI)	1	65.8	Mo(VI)	1	103.1
Mn ²⁺	0.1	73.1			

Ions were coprecipitated at pH about 9.0 using 3 mg of nickel and 2 cm³ of 2 % DDTC solution from about 80 cm³ of aqueous solution.

Table 2 Recoveries of some ions by bismuth (III) DDTC

Ion	Added/ μg	Recovery, %	Ion	Added/ μg	Recovery, %
Na ⁺	5000	0.41	Cr ³⁺	1	16.7
K ⁺	5000	0.49	Cr(VI)	1	68.9
Mg ²⁺	5000	0.33	Mo(VI)	1	68.8
Ca ²⁺	5000	0.20	Mn ²⁺	0.1	80.5
Sn ⁴⁺	1	32.5	Co ²⁺	1	100.8
Pb ²⁺	0.2	101.5	Ni ²⁺	10	99.0
Sb ³⁺	5	56.2	Au(III)	0.5	65.7
Cu ²⁺	2	99.4	Ag ⁺	2	71.8
Cd ²⁺	0.02	100.7			

Ions were coprecipitated at pH about 9 from about 100 cm³ of aqueous solution.

み好結果を得た。本法の検出限界は試料溶液 200 cm³を用いた場合、0.02 ng cm⁻³であった。数種の陰イオンが多量に共存する場合クロム(VI)の共沈が影響を受けるため、海水中のクロム分析には適さないが、淡水に対してはクロム(VI)をクロム(III)に還元せずにクロム(III)、(VI)の逐次定量が行える有用な方法である。

次にニッケル-DDTCを共沈剤として用い、水試料中のカドミウム、金(III)及び銅を捕集濃縮した後、黒鉛炉原子吸光法によって定量する方法を確立した。ニッケル-DDTCは鉛の共沈剤として提出されているが、沈殿の溶解にやや時間がかかる。今回沈殿の溶解に硝酸とアセトンを用いることにより、加熱や長時間の攪拌をせず沈殿を迅速に溶解できることを見いだした。水道水、河川水及び海水を用いてカドミウム、金(III)及び銅の添加・回収実験を行ったところ、いずれの元素もほぼ完全に回収されることを認めた。また水中の各元素の定量を行った結果、河川水及び海水中的カドミウム、水道水、河川水及び海水中の銅を定量することができた。なお、海水からしばしば定量下限以下の金(III)が検出されたが定量することはできなかった。本法の検出限界であるが、カドミウムについては試料溶液 500 cm³を用いた場合1.2 pg cm⁻³、金(III)、銅は試料溶液 1000 cm³を用いた場合それぞれ6 pg cm⁻³、0.04 ng cm⁻³であった。本研究により確立した方法は選択性に優れ沈殿溶解も迅速であり、共沈剤自身による妨害もなく有用な定量法である。

新しい共沈剤であるビスマス(III) -DDTCを共沈剤として用い、500 cm³までの水試料中のコバルト、銅及びカドミウムを捕集濃縮した後、黒鉛炉原子吸光法によって定量する方法を確立した。本錯体を用いて、水道水、河川水及び海水からコバルト、銅、カドミウムの添加・回収実験を行ったところほぼ完全に回収されることを認めた。本法により、水道水、河川水及び海水中的銅及びカドミウムの、また海水中的コバルトの定量を試み好結果を得た。なお、水道水、河川水中のコバルトは検出できなかった。本法の検出限界は試料溶液 500 cm³を用いた場合、コバルト、銅及びカドミウムについてそれぞれ、0.04 ng cm⁻³、0.04 ng cm⁻³、6 pg cm⁻³であった。本研究により確立した方法は共沈剤自身による定量の妨害がなく、沈殿溶解も迅速で簡便な定量法である。

4. 結論

以上、本研究では無機及び有機共沈剤について探究し、水中の微量クロム(III)及びクロム(VI)、カドミウム、金(III)、コバルトの有用な共沈濃縮-黒鉛炉原子吸光光度定量法を確立した。本研究により開発した方法は、今後水中微量元素の分析に広く応用できるものと考えられる。

学位論文審査結果の要旨

本研究は、水中の極微量金属の濃縮定量法を開発したものである。共沈法は比較的容易に高い濃縮率が得られる濃縮法であり、高感度な黒鉛炉原子吸光法との組合せにより極微量金属の分析が可能となるが、黒鉛炉原子吸光法は共存物質の影響を受け易く、しばしば共沈剤自身の干渉を受ける。本研究は、捕集能力が優れ、かつ黒鉛炉原子吸光法に適した共沈濃縮剤を見出し、水中微量金属の簡便な高感度定量法を開発したものであり研究成果は以下の通りである。1) 水酸化ハフニウムが、クロム(III)を弱酸性からアルカリ性にかけての広いpH範囲で定量的に共沈する一方、クロム(VI)を弱酸性においてのみ定量的に共沈することを見出し、これらを利用したクロム(III)とクロム(VI)の逐次定量法を確立した。

2) ニッケル-ジエチルジチオカルバミン酸(DDTC)錯体が、カドミウム、金等を定量的に捕集し、かつ硝酸とアセトンの併用により容易に溶解し有機沈殿の溶解にしばしば必要な加熱分解を省いた、簡便な分析操作を可能にする共沈剤であること、3) ビスマス-DDTC錯体が、硝酸に易溶でありニッケル-DDTC錯体より取り扱いやすく、かつコバルト、ニッケル、銅、カドミウム等の濃縮・定量に適した共沈剤であること、などを見出した。ここで提出された方法は従来の方法の弱点を克服した汎用性のある定量法である。

以上の内容から、本論文は十分に博士(工学)に値するものと判定した。