

共沈法を用いた水中微量元素の濃縮・定量に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/16160

氏名	加賀谷 重 浩
生年月日	
本籍	秋田県
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博乙第154号
学位授与の日付	平成10年3月25日
学位授与の要件	論文博士(学位規則第4条第2項)
学位授与の題目	共沈法を用いた水中微量元素の濃縮・定量に関する研究

論文審査委員 (主査) 上田 穰一
(副査) 本淨 高治, 松本 健, 早川 和一, 小森 友明

学位論文要旨

The coprecipitation method with gallium phosphate was investigated for the preconcentration of trace elements in water prior to the electrothermal atomization atomic absorption spectrometric determination. Gallium phosphate coprecipitated quantitatively lead(II), chromium(III), indium(III), and tin(IV). Although chromium(VI) was hardly coprecipitated with gallium phosphate, it could be collected almost completely as chromium(III) after reduction by hydroxylamine. The coprecipitation of lead(II), chromium(III), indium(III), and tin(IV) followed the Freundlich adsorption isotherm and that of lead(II) and indium(III) further did the logarithmic distribution law. The coprecipitated elements could be determined sensitively by the electrothermal atomization atomic absorption spectrometry without any interference from gallium phosphate. This method was applicable to the determination of lead(II) in tap and river water and that of chromium(III) and chromium(VI) in river water. In the determination of indium(III) and tin(IV), the use of graphite furnace impregnated with hafnium remarkably reduced the interference from diverse ions and improved the sensitivity of the determination. The detection limits (signal / noise = 2) were 0.095 ng cm⁻³ of lead(II), 0.11 ng cm⁻³ of chromium(III) or chromium(VI), 0.30 ng cm⁻³ of indium(III), and 0.23 ng cm⁻³ of tin(IV) in 500 cm³ of the initial sample solutions.

The rapid and simple coprecipitation technique which does not require filtration or complete collection of the precipitate was also studied, using a known amount of coprecipitant and measuring the amounts of both trace element coprecipitated and the coprecipitant in the final sample solution

prepared for the determination. The technique was applied to the preconcentration of arsenic(III) and arsenic(V) by the coprecipitation with hafnium hydroxide for the hydride generation atomic absorption spectrometric determination and that of lead(II) with indium hydroxide for the differential pulse polarographic determination, respectively.

共沈法は微量成分の分離濃縮に有効な方法であり、いろいろな定量法と併用して広く用いられている。環境水の分析では高感度な黒鉛炉原子吸光法との併用がしばしば試みられているが、黒鉛炉原子吸光法は共存物質の影響を受けやすく、用いた共沈剤自身が干渉を生じることが多いので、測定前に抽出法等により共沈剤の分離を行うこと、あるいは測定時マトリックスモディファイヤーの添加により干渉除去を行うこと等が必要な場合も少なくない。本研究において、黒鉛炉原子吸光法の前濃縮剤として新しい共沈剤を検討したところ、リン酸ガリウムが鉛(II)、クロム(III)、インジウム(III)、スズ(IV)等を選択的、定量的に共沈し、しかも多量のガリウムの共存下でもこれらの定量は妨害されず、リン酸ガリウムが黒鉛炉原子吸光法の前濃縮剤として優れているのを見いだした。そこで、このリン酸ガリウムによる微量金属の共沈に関する基礎検討を行うと共に、本共沈法を併用する水中微量金属の濃縮-黒鉛炉原子吸光光度定量法の開発を行った。

なお共沈法は有用な濃縮分離法であるが、沈殿の完全な回収という煩雑な操作が必要であると共に試料溶液が多量の場合には沈殿の分離に長時間を要する。本研究では、共沈操作をより迅速・簡便化するため工夫を加え、沈殿の完全な回収を必要としない迅速共沈法の開発を試みた。

リン酸ガリウム共沈濃縮-黒鉛炉原子吸光法による水中微量元素の定量

リン酸とガリウムを含む水溶液にアンモニア水を添加することにより pH 3-5 付近で生成するリン酸ガリウムは、リン酸とガリウムがほぼ 1 : 1 で結びついた無定形の沈殿で、ろ過が容易であると同時に塩酸や硝酸等の通常の鉱酸に易溶であり共沈剤として取り扱いやすい。このリン酸ガリウムは、Table 1 に示したように、pH 3 付近でインジウム(III)、スズ(IV)、鉛(II)等をほぼ完全に共沈捕集する一方、黒鉛炉原子吸光法をしばしば干渉するアルカリ金属やアルカリ土類金属等をあまり捕集せず、幾分選択性を有する共沈剤であった。なお、Fig. 1 に示したように、リン酸ガリウムによるいくつかの金属の回収率は pH の上昇と共に増大し、pH 5 付近における共沈ではクロム(III)も定量的に捕集された (Table 1)。本共沈剤によるインジウム(III)、スズ(IV)、鉛(II)、クロム(III)等の共沈は Freundlich の吸着等温式に従い、インジウム(III)及び鉛(II)の場合は更に対数分布則に従うことから、共沈過程では吸着がおこり、インジウム(III)と鉛(II)については引き続き固溶体が形成されるものと推測された。なお、各金属リン酸塩の溶解度を、それぞれの溶解度積をもとに比較したところ、共沈回収率の高い金属のリン酸塩は、回収率の低い金属のリン酸塩に比べいずれも溶解度が小さい傾向にあり、共沈は Fajans-Paneth-Hahn の法則

に従うものと考えられた。従って、リン酸ガリウムの選択性ある共沈には、金属リン酸塩の溶解度の相違が重要な因子の一つになっていると推察された。

このリン酸ガリウムを共沈剤として Table 2 に示す金属を捕集濃縮した後、黒鉛炉原子吸光法によって定量する方法を確立した。即ち、試料溶液にガリウムを 15 mg, 0.5 mol dm⁻³ のリン酸溶液を 3 cm³ 添加し、アンモニア水で溶液の pH を調節する。得られた沈殿を吸引ろ過により 3G4 ガラスフィルター上に集め酸で溶解した後 25 cm³ に希釈し、黒鉛炉原子吸光法に供する。本法によれば、鉛(II)の場合、共存イオンによる影響がほとんどなく、水道水及び河川水中の鉛(II)を良好に定量できる。またクロムの場合、クロム(VI)はリン酸ガリウムにほとんど捕集されないが、塩酸ヒドロキシルアミンによりクロム(VI)をクロム(III)に還元することで定量的に捕集でき、この方法を河川水中のクロム(III)及びクロム(VI)の逐次定量に応用した。なお、インジウム(III)及びスズ(IV)の原子吸光測定の際、ハフニウム含浸処理を施した黒鉛炉を使用することにより定量の感度が向上すると同時に共存する金属からの妨害も大きく軽減できることを見いだした。インジウム(III)及びスズ(IV)の添加・回収実験を水道水、河川水及び海水について試みたところ、ほぼ完全に回収することができた。本法の検出限界は、試料溶液 500 cm³ の場合、鉛(II)は 0.095 ng cm⁻³、クロム(III)及びクロム(VI)は 0.11 ng cm⁻³、インジウム(III)は 0.30 ng cm⁻³、スズ(IV)は 0.23 ng 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、従来の方法の欠点を大きく改善したものであり、今後水中微量金属の分析に広く応用できるものと考えられる。

迅速共沈法の開発

共沈操作をより迅速・簡便にするため、既知量の共沈剤を用いて目的金属を共沈した後、調製した測定試料溶液中の目的金属量と共沈剤量の両者を測定することにより、沈殿の完全な回収を必要としない迅速共沈法を考案した。本法に適用するための共沈剤としては、共沈剤として用いる元素が試料溶液中にほとんど含まれておらず無視できる程微量であること、共沈剤が完全に沈殿すること、そして共沈剤量の簡便な定量が可能であること、等の条件が必要である。本研究では、まず、これらの条件を満たす水酸化ハフニウム及び水酸化インジウムの適用を試みた。

水酸化ハフニウムが pH 6.0-10.5 の広い pH 範囲でヒ素(III)及びヒ素(V)をいずれも定量的に捕集可能であることを見だし、これを利用するヒ素の迅速共沈-水素化物発生-原子吸光光度定量法を確立した。即ち、10-120 ng のヒ素(III)及びヒ素(V)を含む 300 cm³ までの試料溶液にハフニウムを 20 mg 添加して沈殿を生成させヒ素(III)及びヒ素(V)を共沈させる。沈殿沈降の後、デカンテーションにより上澄み液を捨て、沈殿を酸で溶解する。得られた溶液の一部を分取し、水素化ホウ素ナトリウムによりヒ素(III)をアルシンに還元し、アセチレンフラームによる加熱石英セルを用いてヒ素(III)を測定する。別に、得られた溶液の一部を分取し、この溶液中に含まれるハフニウム量をキシレノールオレンジを指示薬とした熱時直接キレート滴定法により測定し、得られた量と最初に添加したハフ

ニウム量との比から、試料溶液中に含まれていたヒ素量を求める。沈殿の溶解に塩酸を用いた場合、担体元素であるハフニウムの共存によりアルシンの生成が妨害されたが、この妨害は水素化物発生-原子吸光法において干渉抑制剤として広く用いられているヨウ化カリウムを添加することにより除去可能であった。一方、ハフニウムによる妨害は、沈殿の溶解に過塩素酸を用いることによって除去できることを見いだした。なお、ヨウ化カリウムを用いた場合、ヒ素(V)はヒ素(III)に還元されるためヒ素(III)及びヒ素(V)の合量を、また過塩素酸を用いた場合にはヒ素(V)はアルシンに還元されないためヒ素(III)量のみを求めることになる。本法を河川水中のヒ素(III)及びヒ素(V)の逐次定量に適用し良好な結果を得た。

水酸化インジウムが鉛(II)に対し優れた共沈剤であることを利用し、これを鉛(II)の迅速共沈-示差パルスポーラログラフ定量に適用した。本法では、鉛(II)とインジウムをポーラログラフの測定レンジを切り替えるだけで測定可能であるため、定量操作は一段と簡易になった。なお本法では、スズ(IV)の共存により鉛(II)の定量が大きく妨害されたが、リン酸を添加することによりその妨害を軽減することが可能であった。

ここで開発した迅速共沈法を併用する定量法は、沈殿の分離操作が簡便であり、分析時間が迅速共沈法を用いない場合の半分程度にまで短縮された。本迅速共沈法は、水酸化ハフニウム及び水酸化インジウム以外の共沈剤にも適用可能であり、また、水素化物発生-原子吸光法並びに示差パルスポーラログラフ以外の様々な測定法との併用も可能であるので、今後多方面への応用が期待される。

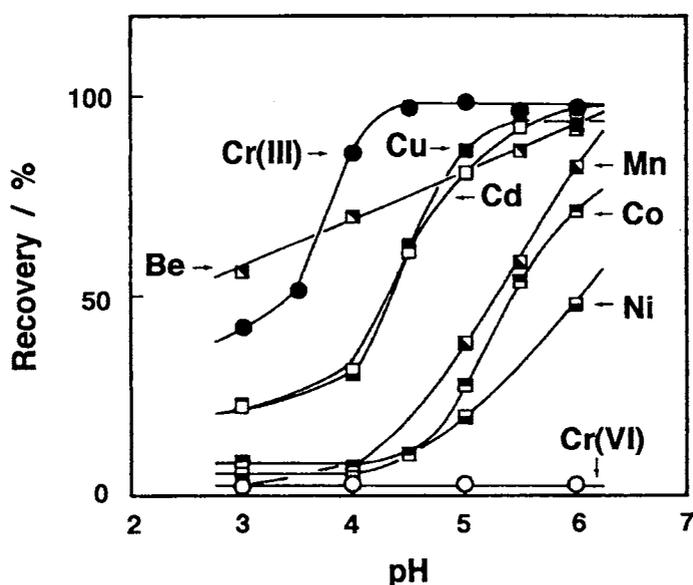


Fig. 1. Effect of the pH on the recoveries of some metal ions.

Ga, 15 mg (Cr(III)(●) and Cr(VI)(○)) or 10 mg (Be(II)(■), Mn(II)(□), Co(II)(■), Ni(II)(□), Cu(II)(■), and Cd(II)(□)); 0.5 mol dm⁻³ H₃PO₄, 3 cm³; concd HNO₃, 1 cm³; final volume, 25 cm³.

●) Cr(III), 4 μg. ○) Cr(VI), 4 μg. ■) Be(II), 0.2 μg.
 □) Mn(II), 0.25 μg. ■) Co(II), 25 μg. □) Ni(II), 25 μg.
 ■) Cu(II), 12.5 μg. □) Cd(II), 0.25 μg.

Table 1. Recoveries of Some Ions by Gallium Phosphate

Ion	Added	Recovery / %		Ion	Added	Recovery / %	
	μg	pH ca.3	pH ca.5		μg	pH ca.3	pH ca.5
In(III)	10.0	100.6	102.0	Ni(II)	25.0	5.8	20.5
Sn(IV)	25.0	100.6	94.0	Be(II)	1.25	56.3	81.7
Pb(II)	2.5	100.8	96.3	Li(I)	5 mg	6.5	10.1
Sb(III)	12.5	98.3	99.3	Na(I)	5 mg	1.2	16.3
Bi(III)	25.0	94.8	84.9	K(I)	5 mg	6.9	16.7
Cr(III)	5.0	42.5	99.0	Rb(I)	5 mg	0.0	0.9
Ge(IV)	2.5	2.1	1.0	Cs(I)	5 mg	2.6	6.1
Cu(II)	12.5	23.1	86.5	Mg(II)	5 mg	0.3	4.5
Au(III)	1.25	10.0	13.2	Ca(II)	5 mg	9.1	15.7
Cd(II)	0.25	22.5	81.6	Sr(II)	5 mg	14.6	21.9
Mn(II)	0.25	2.6	38.7	Ba(II)	5 mg	25.0	57.8
Co(II)	25.0	8.7	27.8				

Sample volume, ca. 100 cm³; Ga, 10 mg; 0.5 mol dm⁻³ H₃PO₄, 3 cm³.

Table 2. Electrothermal Atomization Atomic Absorption Spectrometric Determination of Trace Elements after Coprecipitation with Gallium Phosphate

Ion	Amount of ion / μg	Sample volume / cm ³	pH for coprecipitation	Acid for dissolution of precipitate
Pb(II)	0.1-2.0	100-500	3.0	HCl, 2 cm ³
Cr(III)	0.2-7.5	100-500	5.0	HNO ₃ , 1 cm ³
In(III)	0.5-7.5	100-500	3.0 ^a) or 3.5 ^b)	HNO ₃ , 1 cm ³
Sn(IV)	0.5-5.0	100-500	3.0	HCl, 2 cm ³

Ga, 15 mg; 0.5 mol dm⁻³ H₃PO₄, 3 cm³.

The pH of the solution was adjusted with ca. 7 mol dm⁻³ ammonia solution.

a) Sample solution, tap and river water. b) Sample solution, sea water.

学位論文審査結果の要旨

平成9年12月16日に第1回論文審査会を開催し口頭発表・審査を行い、各審査委員が提出論文等に関する修正および意見を本人に伝えた。平成10年1月20日に第2回審査会を行い、口頭発表の後に協議し以下のように判定した。

本論文は、リン酸ガリウムが水中微量金属の優れた共沈剤であることを見出し、その共沈機構を調べ、水中微量金属を共沈濃縮後に定量する新しい方法を確立し、また共沈操作の簡易化を図るため、沈澱の完全な回収を必要としない迅速な共沈法を創案している。研究成果は以下の通りである。

1) リン酸ガリウムによりCr(Ⅲ)、Pb、In、Sn(Ⅳ)を選択的に共沈捕集し、ついで黒鉛炉原子吸光法で定量する高感度な方法を確立した。Crの場合、Cr(Ⅵ)は共沈されないので、Cr(Ⅵ)をCr(Ⅲ)に還元することによりCr(Ⅲ、Ⅵ)の逐次定量を可能にしており、Pbの定量法と共に、河川水中のCr、Pbおよび水道水中のPbの定量に適用し好結果を得ている。InおよびSn(Ⅳ)の場合、原子吸光測定にハフニウム含浸処理黒鉛炉を使用すれば、分析感度が増大し、共存する金属イオンからの妨害も大きく軽減できることを見出ししている。添加・回収実験においても、InおよびSn(Ⅳ)は、ともに海水からほぼ完全に回収でき、検出限界はそれぞれ0.7および0.6ngcm⁻³である。

また、リン酸ガリウムによる各金属の共沈はFreundlichの等温吸着式にしたがっていることを確認する一方、分配則の検討からPb、Inの共沈では吸着後固溶体が形成されることを明らかにし、さらにリン酸ガリウムの選択性ある共沈には、金属リン酸塩の溶解度の相違が重要な因子の一つになっていることを言及している。

ここで確立した方法はいずれも従来の方法の弱点を克服した有用な定量法である。

2) 既知量の共沈剤を用いて共沈した後、目的成分量と共沈剤量とを測定することにより沈澱の完全な回収を必要としない迅速な共沈法を考案し、この手法を用いてAs(Ⅲ、Ⅴ)を水酸化ハフニウムで共沈濃縮し次いで水素化物発生・原子吸光法によって、またPbを水酸化インジウムで共沈濃縮し次いで示差パルスポーラログラフィーによって定量する方法を開発した。両定量法とも従来の方法に比べて簡便迅速である。ここで考案した迅速共沈法はいろいろな測定方法との併用が可能であるので、その応用範囲は今後ますます広がるものと期待される。

以上の内容から、本論文は十分に博士論文に値するものと判定した。