

同時前処理によるモリブデン、クロムの同時定量(第1報)

— 共存夾雑物の影響について —

Simultaneous Determination of Molybdenum and Chromium by the Same Pretreatment (1)

— Influence of Several Matrix Components —

川波 誉大

Yoshihiro KAWANAMI

Abstract

A possibility of the simultaneous determination of molybdenum and chromium by the same pretreatment was examined. The matrix components, alkaline-alkaline earth metals (Na, K, Ca) and Fe, interfere little with measurement of electrothermal atomic absorption spectrometry. The about 20% decrease response occurred at addition of Na corresponding seawater. The recovery of chromium complex extracted with butyl acetate solution from standard water ranges about 65%, and from standard seasediment ranges about 50%. Those results show the issues (pH adjustments, matrix components, redox reactions, partition ratio) of extraction process of chromium complex.

はじめに

平成5年3月、有害物質による公共用水域、地下水の汚染を未然に防止する観点から、モリブデン等の有害金属や農薬類等の25物質が要監視項目となった。要監視項目には近年その安全性が議論されている物質もあり、環境、体内中での残存性、挙動が注目されている。県内においても環境調査として数種の要監視項目の測定を実施しており、また環境庁が実施している環境測定分析統一精度管理調査においても要監視項目を測定対象とする割合が増加している。分析対象物質の増加に伴い分析系統がますます増加する中、同時前処理による複数元素の同時分析法の確立は意義のあることである。

モリブデンの自然界での存在量は、クラーク数 $1.3 \times 10^{-3}\%$ ¹⁾、土壤中 1.3mg/kg ²⁾、河川水中 $0.035 \sim 1 \mu\text{g/l}$ ²⁾、海水中 $10 \mu\text{g/l}$ ²⁾であり、微量であるが広く存在している。この微量金属の測定法として水質試料については、ICP、ICP/MS、電気加熱原子吸光法が採用されており、海水など塩類濃度、夾雑物質濃度の高い試料については、1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム/ヘキサメチレンアンモニウムヘキサメチレンカルボモジチオ酸キレート体形成後、キシレンによる抽出操作を行っている。底質試料については公定法はない。クロムの定量法としては海水や底質など夾雑物質を多く含有して

いる試料については、トリオクチルアミン-酢酸ブチルによる抽出操作後、フレイム原子吸光分析に供している。このようにこの2種の元素については分析法が異なるが、共に遷移金属6B族に属する元素であり、同時処理、同時定量が可能ではないかと考えた。そこで今回、底質でのクロム分析前処理法によりモリブデン、クロムの同時定量分析の可能性について検討した。この検討に先立ち標準水質試料を作成し、抽出条件および共存成分としてNaを代表とするアルカリおよびアルカリ土類金属、Feについてその影響を調べた。また、標準底質試料を用いて一連のクロムアルカリ溶融法により水溶液化した後、1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム/ヘキサメチレンアンモニウムヘキサメチレンカルボモジチオ酸キレート体からの回収について検討し、その課題が明らかとなったので報告する。

調査方法

1. 試薬、試料

金属標準液：Mo, Cr, Fe, Na, K, Ca (和光純薬原子吸光用標準液100および1000ppm)

標準底質試料：PACS-2 (NRC-CNRC, Marine Sediment, カナダ国立研究所)

NaCl : 模擬海水調整用 (和光純薬試薬特級)

分解用, 酸調整用試薬: 硝酸, 硫酸, 過塩素酸 (和光純薬有害金属測定用), フッ化水素酸 (和光純薬試薬特級)

キレート体形成試薬: 1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム (和光純薬原子吸光分析要), ヘキサメチレンアンモニウムヘキサメチレンカルボモジチオ酸(MERCK, pro Analyti)

マトリックスモディファイアー: 硝酸パラジウム(II) 溶液 (和光純薬原子吸光分析用), 硝酸マグネシウム (パーキンエルマー10000mg/l at20°C)

2. 試験試料の調整

底質調査法³⁾に準ずる。

(分解) 標準底質試料PACS-2を105~110°C/2Hr乾燥後, デシケーター内で冷却, 保存し, その1.0gを白金ろつばに秤取り分解操作に用いた。550°C/2Hr加熱, 灰化後, 硫酸-フッ化水素酸分解し, 放冷後, 炭酸ナトリウム-硝酸ナトリウムにより加熱溶解し, その融解物から温水少量を用いて塩類を浸出させ, 濾紙5種Bにより濾過した濾液を硫酸で中和後, 100mlに定容した。

(抽出) 抽出については, 底質調査法では硫酸-過マンガン酸カリウムにより酸化状態を保ってトリオクチルアミン-酢酸ブチル溶液により抽出しているが, 酢酸ブチル等の有機溶媒を直接電気加熱原子吸光法に適用すると原子化ステップの変更やグラファイトチューブの劣化が早くなること, またトリオクチルアミン錯体を水溶液化するの非常に困難であることから, 今回の同時定量の抽出法として, JIS K 0102工場排水試験方法にも指定されている1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム/ヘキサメチレンアンモニウムヘキサメチレンカルボモジチオ酸キレート化による方法を用いた。

3. 装置

パーキンエルマ社製SIMAA6000型交流ゼーマングラファイトファーネス原子吸光分析装置を使用した。

測定条件

測定波長 : Mo 313.3nm
 : Cr 357.9nm
マトリックスモディファイアー : 50 µgPd/ml + 30 µgMg(NO₃)₂/mlを10 µl添加
ランプ : 2 ランプモード
試料注入量 : 10 µl

繰り返し注入回数: 2回

ファーネスゲース :

ステップ	温度 (°C)	昇温時間 (sec)	保持時間 (sec)	ガス流量* (ml/min)
Drying	110	1	20	250
	130	5	30	250
Ashing	1400	10	20	250
Atomizing	2500	0	5	0
Cleaning	2600	1	3	250

*不活性ガスはアルゴンを使用した。

結果と考察

1. 同時前処理, 同時定量分析のために, 電気加熱原子吸光分析時の共存成分の影響を検討した。

1. 1 電気加熱原子吸光分析時の共存成分の影響

フレイム原子吸光分析においては, Mo分析時, 多燃料空気-アセチレンフレイムでは, アルカリ, アルカリ土類金属や陽・陰イオンの干渉が著しく, Cr分析時にはFeの干渉がある。このため, JIS K 0102工場排水試験方法では, MoについてはICP発光分光分析に先立ち, 抽出操作によりアルカリ, アルカリ土類金属を除去しなければならない。またCrについてもトリオクチルアミン錯体を酢酸ブチルで抽出後, 定量している。さらに底質試料については前処理操作におけるアルカリ融解後, Feを水酸化物として除去している。

ここでは, これら共存成分の電気加熱原子吸光分析における影響を調べた。方法としてモリブデン・クロム混合50 µg/l標準液 (0.2%硝酸溶液) に, アルカリ, アルカリ土類金属Na, K, CaおよびFeを1/10~1000倍量およびNaについてはさらに海水中Na濃度と同程度量を添加し, ピーク面積の変化を調べた。尚, Mgについてはマトリックスモディファイアー成分として使用したため, 本検討からは除外した。

Table 1に無添加時を1とした時の各成分添加時のピーク面積を示した。無添加時のMo, Cr 50 µg/lの繰り返し変動係数 (5回) が各4.53%, 4.42%という結果で得られたことから, Na, K, Caについては多少結果にばらつきはあるものの, ほとんど影響はないと思われる。Feについても概ね90%以上の応答を示しているが影響を否定することはできない。干渉が小さかった原因としてNaやKは原子化温度が約1500°Cと低いため

Ashing時 (1500°C) に、またFeの原子化温度も約2000°CであるためにAtomizing時 (2500°C) , MoやCr (各原子化温度2500, 2300°C/マトリックスモディファイアー使用時) が原子化する前にグラファイトチューブ内から大部分揮散したためだと思われる。Caについては原子化温度は2300°Cと高いが、モディファイアー成分であるMgと同じアルカリ土類金属に属するため、炉内でMgと同様のモディファイアー的挙動を示したために影響が小さかったと考えることもできるが、原因は不明である。海水を想定した模擬海水による影響についても調べ

た。この試料については、Naの絶対量比は約236000となっている。ピーク面積の減少はMo約20%、Cr約15%と大きく影響を及ぼしていることがわかる。高濃度NaClによる粘性増加のため試料の吸い上げ、吐出の変化という物理的要因がまず挙げられるが、環境試料中の数~数十ppb オーダーという微量成分の分析には濃縮操作は不可欠であり、この高濃度NaClによる影響は、海水や工場排水等の高濃度マトリックス成分含有試料の抽出操作の必要性を示しているものと思われる。

Table 1. 各元素に対するMo, Crの吸光度 (ピーク面積)

	マトリックス 元 素	各マトリックス元素絶対量/Mo, Cr 絶対量						
		0	1/10	1	10	100	1000	模擬海水*
Mo ピーク面積	Na	1	0.929	0.830	0.777	0.912	0.871	0.808
	K	1	0.940	0.826	1.010	0.856	0.947	
	Ca	1	0.993	0.866	0.872	0.917	0.987	
	Fe	1	0.966	0.993	0.979	1.040	1.006	
	(Cr)	1	1.062	1.083	1.213	1.236	1.131	
Cr ピーク面積	Na	1	0.988	0.930	0.872	0.973	0.930	0.852
	K	1	0.980	0.873	1.034	0.927	1.026	
	Ca	1	0.988	0.944	0.932	0.984	1.076	
	Fe	1	0.914	1.007	0.918	0.992	1.011	
	(Mo)	1	0.968	0.951	0.953	0.956	-	

*模擬海水：試薬特級NaClにより調整。絶対量比は約236000 (計算値)

1. 2 電気加熱原子吸光分析時のMo, Crの相互干渉について

次に1. 1と同様にして定量対象元素間の干渉について検討した。その結果をTable 1各下段に示す。Crに対するMoの干渉はほとんどないが、Moについてはピーク面積が次第に大きくなっていく傾向がみられた。この原因としてメモリー効果が挙げられる。他の成分の影響を除外するためにMoのみの各濃度標準溶液を作成し、このMo標準液を測定した後、3回超純水を注入したときのMo残存率をTable 2に示した。

Table 2. Mo残存率 (%)

	1回目注入Mo濃度 (ppb)		
	50	30	10
洗浄1回目	4.8	5.4	8.4
2回目	2.5	3.1	6.2
3回目	1.8	2.4	4.6

Table 2. から30~50ppbでは直後に約5%、3回目でも約2%、さらに低濃度の10ppbでは3回目でも約5%残存していることがわかる。残存率 (%) としては低濃度ほど高くなる傾向にあるが、残存量としては高濃度ほど高い傾向にある。このことは次試料に正の誤差を与える原因となる。クリーニング温度をさらに高く設定するか、試料間から焼き、あるいは水洗浄をすることが必要であると思われるが、これらの操作はチューブの劣化を早め、分析時間を倍増させることでもある。有効なマトリックスモディファイアーの開発や他の有用な手段の開発が望まれるところである。

Table 2. の結果からまたさらに1. 1について考察を加えると、NaやKの添加実験についてもメモリー効果を考慮すれば応答値は次第に高くなる傾向として表れるはずであるが、その結果には反したため、やはり干渉があるといえるであろう。

1. 1, 1. 2の検討をしているうちにCrピークに

変化が表れたのでここで触れておく。図1がその様子である。

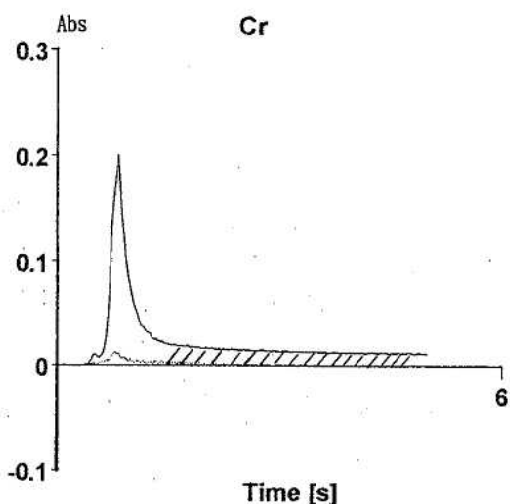


図1. グラファイトチューブの劣化に伴うCrピークの変化

Moは耐火性金属であり、このため灰化、原子化温度も高く炉内でマトリックスモディファイアーと安定な複合体を形成する。繰り返し注入による炉内での難揮発成分の貯留、グラファイトチューブの劣化等でCrピークに変化が生じたものと思われる。この後チューブの交換によりこの現象は解消された。このピークのようにベースが浮いてしまうと余分にピーク面積をカウントし正の誤差の原因となるため、この現象が表れたときには速やかにチューブ交換をするべきである。

2. 共存成分の影響、相互干渉の結果、抽出操作の必要性が見いだされた。抽出について検討した。

2.1 標準Mo, Crの抽出溶媒による回収率の検討
小倉ら⁴⁾によると、種々の分解法により得られた共存塩含有試験溶液の電気加熱原子吸光分析では炭素炉内でのMoの炭化物生成に対し、共存塩量はその抑制効果を左右するとあり、そのため定量には標準添加法を採用している。

今回の検討では標準添加法による共存成分の影響補正の検討は実施しなかった。本検討では50ppb Mo, Cr混合標準液50mlに酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液(pH5)を添加後、pH5.2に調整し、1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム/ヘキサメチレンアンモニウムヘキサメチレンカルボモジチオ酸によりキレート化後、①キシレン(JIS K 0102法)②酢酸ブチルにより、各25ml1回抽出し、溶媒揮散後、硝酸-過塩素酸によりキレート分解

後、水溶液化し、50mlに定容したものについてその回収率を調べた。その結果をTable 3に示した。

Table 3. 抽出溶媒による標準50ppbMo, Cr回収率(%)と変動係数 5回平均値

	キシレン	酢酸ブチル
Mo	83.0	82.4
(CV%)	(3.94)	(1.76)
Cr	91.4	64.1
(CV%)	(7.11)	(12.2)

この回収率試験に酢酸ブチルを使用した理由であるがキシレンの場合キシレン層を分離後、砂浴上で溶媒揮散する行程で、キシレン層に溶解した微量の水分が突沸する事があった。これはキシレンの沸点が135~145°C(酢酸ブチル124~125°C)あること、粘性が高いことによるものと思われる。そのため今回のキシレンによる回収率検討時は、無水硫酸ナトリウムにより分離キシレン層を脱水し溶媒揮散を実施した。また沸点や粘性等から溶媒揮散時間も酢酸ブチルの2倍程度の時間を要した。これらのことから分析行程の削減、取り扱いやすい点から酢酸ブチルを検討溶媒として選択した。

Moについてはキシレン、酢酸ブチル共に80%強の回収率を得ることができ、その変動も小さく安定していた。Crについてはキシレン抽出では91.4%(CV7.11%)と良好であったが、酢酸ブチルでは約60%と低く回収変動も大きかった。共存成分のない試料でこのような結果となった原因について、pHによる水酸化物Cr(OH)₃生成による影響を考えたが、キシレンによる抽出が良好であったことを考慮すると、やはりCrキレート体の溶媒による分配率の違いではないかと考えられる。この抽出法は先にも述べたように、JIS K 0102法によるものであり、抽出時のpHは5.2である。これはMoの抽出最適pHであるが、同時抽出という観点からの最適pHを探索する必要があると思われる。

2.2 標準底質試料、模擬海水の分析

標準底質試料、模擬海水を使用し、実試料想定による一連の操作を行った後Mo, Crの分析を行った。標準底質試料PACS-2については2.1試験試料の調整により分解後、上記2.1の方法で酢酸ブチルにより抽出したものを水溶液化した後分析に供した。模擬海水につ

いては50ppbMo, Cr標準液50mlに試薬特級NaCl 1.5gを添加し, 硝酸5mlを加え, 10分間砂浴上で処理した後, 上記2.1の方法で酢酸ブチルにより抽出したものを水溶液化した後分析に供した。

結果をTable 4に示す。

底質試料PACS-2についてはCrの回収率が約50%と低くバラツキも大きい, 模擬海水については上記2.1の結果に反して良好な回収結果を得た。NaClによる塩析効果がこの結果をもたらしたのであろうか。

抽出前の両者の液性について考えてみると, PACS-2については, 中性に酢酸緩衝液を添加したのに対して, 模擬海水については硝酸酸性下に酢酸緩衝液を添加してからの処理である。この後 pH5.2に調整する過程で加える酸, アルカリの量は異なってくる。この量も抽出率に影響を与えているのであろうか。今回検討した結果ではまだこの抽出時の回収を変動させる要因をつかむことはできていない。今後の課題である。

Table 4. PACS-2, 模擬海水の分析結果

		Mo (回収率%)	Cr (回収率%)
PACS-2	1	4.74mg/kg(87.2)	35.6mg/kg(39.2)
	2	5.36 (98.7)	38.4 (42.3)
	3	5.06 (93.1)	60.4 (66.6)
	4	4.50 (82.8)	54.0 (59.5)
	保証値	<u>5.43 ± 0.28</u>	<u>90.7 ± 4.6</u>
模擬海水	1	50.5 μg/l(101)	50.4 μg/l(101)
	2	53.0 (106)	51.0 (102)
	3	47.7 (95.4)	48.1 (96.2)
	設定値	<u>50.0</u>	<u>50.0</u>

まとめ, 今後の課題

i. 共存成分の影響

電気加熱原子吸光分析時, Mo, Crに対するアルカリ・アルカリ土類金属, Feの干渉については絶対量比1000倍でもほとんどその影響は見られなかった。しかし海水に相当する高塩濃度では約20%応答値の減少がみられた。

ii. 相互干渉

電気加熱原子吸光分析時, Mo, Crの相互干渉については, 繰り返し注入によるMoのメモリー効果, およびCrのベースライン上昇がみられた。両者とも正の誤差を与える原因となる。

iii. 溶媒抽出

Mo分析の公定法であるキシレン抽出ではMo, Cr共に良好な抽出結果であったが, 酢酸ブチルではCrの回収率低下がみられた。原因については不明であ

り今後の課題である。

iv. 実試料を想定した標準底質試料, 模擬海水からの一連の操作による回収(酢酸ブチル溶媒)

模擬海水からの回収はMo, Cr共に良好であった。標準底質試料からの回収はやはりCrについて約50%で有り, またバラツキも大きかった。今後pH, 酸化剤等の違いによる回収率の検討や条件の見直しを必要とする。

参 考 文 献

- 1) (社)日本化学会編：新実験化学講座 9 分析化学 I, 294(1976)
- 2) 環境庁企画調整局研究調整課監修：環境測定分析法註解, 3, 255, (社)日本環境測定分析協会(1985)
- 3) 環境庁水質保全局水質管理課編：底質調査方法とその解説, 19, (社)日本環境測定分析協会
- 4) 小倉光夫, 齊藤好一：電気加熱原子吸光法による底質中のモリブデン分析, 水環境学会誌, 18(12), 969-975 (1995)