

# カラム前濃縮—原子吸光法のオンライン化

—カドミウム—

平田静子 梅崎芳美<sup>1</sup> 池田昌彦<sup>2</sup>

1. 中国工業技術試験所：呉市広町15000
  2. 日本ジャーレル・アッシュ株式会社：京都府京都市伏見区  
下鳥羽浄春ヶ前町28
- 

Determination of cadmium of ppb level by column preconcentration-atomic absorption spectrometry.

S. Hirata, Y. Umezaki<sup>1</sup> and M. Ikeda<sup>2</sup>

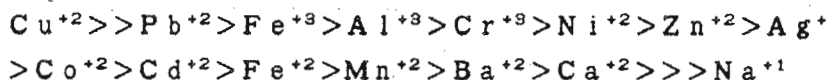
1. Department of Environmental Chemistry, Government Industrial Research Institute, Chugoku, 15,000 Hiro-machi, Kure 737-01 Japan.
  2. Nippon Jarrell-Ash Co., Ltd., 28, Joshungamae-cho, Shimotoba, Fushimiku, Kyoto 612
- 

## Abstract

A method utilizing a miniature ion-exchange column of Chelex-100 has been developed to increase the sensitivity for cadmium measurement by atomic absorption spectrometry (AAS). Separate samples (pH 2-5) are mixed with ammonium acetate buffer (pH 7), pumped through a column and sequentially eluted with 2M nitric acid directly to the AAS by using a flow injection analysis (FIA) system. This method gives cadmium detection limit which is over 15 times better than that for conventional continuous aspirated system and 0.3 ppb (S/N=2), by using 4 ml of a sample solution. Precision of the method is better than 1.7% R.S.D. (n=10) at the 30 ppb level for aqueous standards and the sampling rate is 24 samples h<sup>-1</sup>. This method was successfully applied to the analysis of a biological standard reference material (Pepperbush, NIES No. 1).

# 1. 緒言

フローインジェクション分析法 (FIA)<sup>8-9</sup> は試料を注入してから検出するまで、一定の条件下で操作的に行うことができるため、分析精度が高く、迅速で経済的な方法として使用されている。検出器として分光光度計を用いるFIAは様々な方面で使用され、研究が進められている。近年では、FIAはフレーム原子吸光法 (AAS)<sup>10-12</sup> や誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP)<sup>13-16</sup> のための試料導入の手段としても使用されている。しかし、少量の試料 (20 $\mu$ l - 500  $\mu$ l) を使用したFIA-AAS法は通常の連続噴霧法と比較して検出感度が劣るため、何らかの方法による検出感度の向上が要求される。種々のマトリックスから微量金属元素を分離・濃縮するためにイオン交換法を用いる方法は古くから数多く報告されている<sup>17-19</sup>。その中でキレート樹脂の優位性は1) イオン交換反応に選択性がある、2) 交換容量が大きい、3) 吸着力が強い、4) 樹脂は再生により繰り返し使用できるなどの点があげられる。キレート樹脂はナトリウム、カリウム、カルシウムやマグネシウムのようなアルカリ金属、アルカリ土類金属に較べて、銅やカドミウムなどの重金属とはるかに選択的に結合する性質をもっている。固有のシステムにおける実際の金属元素の選択性はpH、イオン強度や他の錯体を形成している種の存在に依存する。Bio-Rad Bulletin 2020 報告は Chelex-100 の硝酸塩又は塩化物溶液からのカチオンの選択性のおおよその順序は



と報告している<sup>20</sup>。

Chelex-100は Dowex A-1の精製品であり、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体からなり、官能基としてイミノ二酢酸をもったキレート樹脂である。したがってChelex-100の金属に対する選択性はイミノ二酢酸の選択性と同等なものと考えることができる。イミノ二酢酸と金属の安定度定数を以下に示す<sup>21-22</sup>。

表1. イミノ二酢酸と金属の安定度定数 (生成定数) ; log K

Al	8.16	Fe <sup>3+</sup>	10.42
Ba	1.67	Hg	11.76
Ca	2.59	Mg	2.94
Cd	5.73	Ni	6.50
Co	6.97	Pb	7.45
Cu	10.6	VO <sup>2+</sup>	9.01
Fe <sup>2+</sup>	5.8	Zn	7.27

これらキレート樹脂の優位性を生かして Olsen et al.<sup>1</sup>, Fang et al.<sup>2</sup>と Hartenstein et al.<sup>6</sup> は Chelex-100 を使用して重金属を有効に濃縮し、Malamas et al.<sup>3</sup> と Fang et al.<sup>4</sup> は多孔性ガラスに 8-キノリノールを固定化した樹脂を使用して更に高濃縮率で重金属を濃縮した。

本法では、キレート樹脂カラム (Chelex-100, 3.2 mm i.d., 16 mm) を F I A 中に挿入し、連続送液の中で試料液中のカドミウムをキレート樹脂に吸着させた後、2 M 硝酸で溶出させてフレイム原子吸光法で定量する方法をオンライン化した<sup>7</sup>。

## 2. 実験

### 2.1 試薬

金属標準液は原子吸光分析用 (和光純薬工業製) を用い、Chelex-100 (50-100 wet mesh, N a 形) は Bio-Rad 製のものを 2 M 硝酸で洗浄して用いた。緩衝液は 0.5 M 酢酸アンモニウム溶液 (p H 7)、溶離液には 2 M 硝酸溶液を用いた。水はイオン交換水を蒸留したものを用い、その他の試薬類は、特級又は精密分析用のものを用いた。

### 2.2 F I A マニホールド

使用した F I A マニホールドを Fig. 1 と Fig. 2 に示す。Fig. 1 では試料の注入はサンプルループを用い、F I A 装置は日本分光製 F I U-300 型を使用した。Fig. 2 では試料はポンプにより自動サンプリングを行い、更に六方バルブ

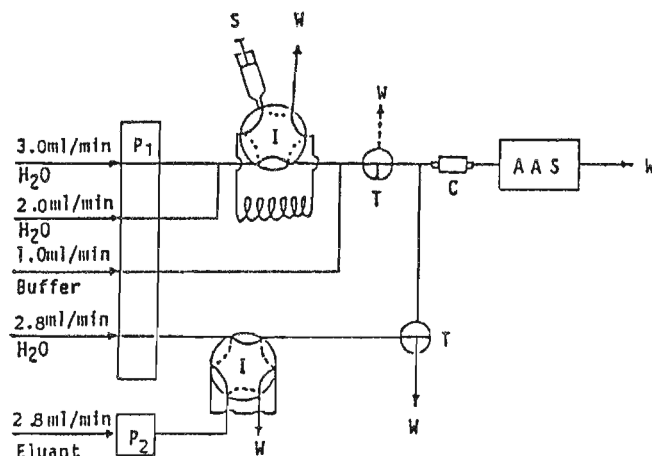


Fig. 1 Manifold for determination of metals: (P<sub>1</sub>) reciprocal pump; (P<sub>2</sub>) peristaltic pump; (S) sample (4 ml); (I) injection valve; (C) Chelex-100 column (3.2 φ X 16 mm); (AAS) atomic absorption spectrometer; (W) waste; (T) 3-way stopcock.

(東京理化学器械製) 1個と、微量定量ポンプ(東洋科学産業製、TMP-15E) 1台と三方コック3個を付け加えた。原子吸光分析装置は日本ジャーレル・アッシュ製AA-1を使用した。ポンプからマイクロカラムまでの送液管は内径1mmのテフロンチューブを用い、カラムからAAS装置までは内径0.5mmのものを用いた。

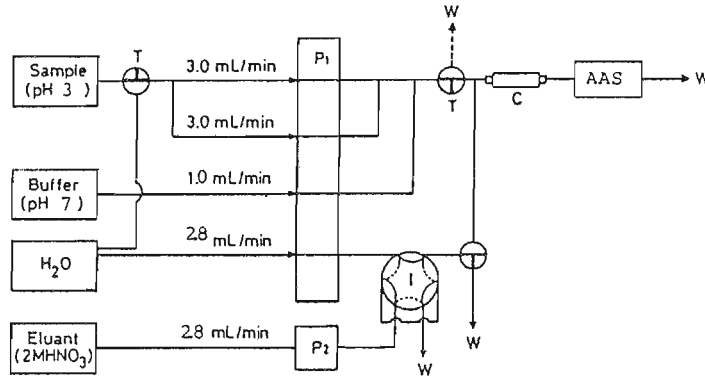


Fig. 2 Manifold for determination of metals: ( $P_1$ ) reciprocal pump; ( $P_2$ ) peristaltic pump; (C) Chelex-100 column (3.2 mm i.d., 16 mm); (AAS) atomic absorption; (W) waste; (T) 3-way stopcock.

### 2. 3 マイクロカラム

マイクロカラムは内径3.2mm、長さ20mmのタイゴンチューブ(Fig. 3)を用い、カラムの下端には内径1.6mm、長さ約12mmのタイゴンチューブを付けた後、内径0.5mmのテフロンチューブを取り付けた。チューブの下端に石英ウールを詰めた後、H形のChelex-100のスラリーを注入し、上端には内径1.6mm、長さ約12mmのタイゴンチューブを付けた後、内径1.0mmのテフロンチューブを取り付けた。

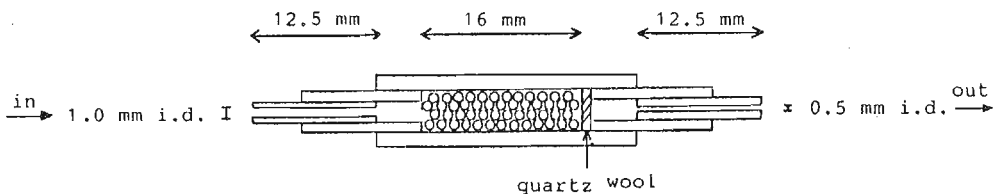


Fig. 3 Construction of microcolumn.

## 2. 4 標準操作

試料液はインジェクター又はポンプにより一定量注入し、緩衝溶液と混合した後、一定のpHでキレート樹脂に吸着させる。樹脂に吸着された金属元素は三方コックを切り換えて、一定量の2M硝酸を流して溶離させ、AAS装置で測定する。測定条件をTable 2に示す。

Table 2 Operating conditions

Flame atomic absorption spectrometer	
Wavelength	: Cd 228.8nm
Lamp current	: 10 mA
Sensitivity	: X3
Damping	: X2
Sample size	: 4 ml (1mm i.d., 5m)
Flow injection system	
Carrier flow rate	: 5.0 mlmin <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O
Buffer flow rate	: 1.0 mlmin <sup>-1</sup> 0.5M ammonium acetate(pH 7)
Eluant flow rate	: 2.8 mlmin <sup>-1</sup> 2M HNO <sub>3</sub>

## 3. 結果と考察

### 3. 1 濃縮条件の検討

Fig. 1のシステムでは試料量はサンプルループ(内径1mmテフロンチューブ)の長さを変えることにより調整し、試料量の増加に対する濃縮率の増加を検討した。Table 2の条件下で測定したときのカドミウム、亜鉛、銅とマンガンの濃縮率の増加(オンラインで前濃縮してAASで検出される微量金属元素のピークの高さを通常の連続噴霧法で検出されるピークの高さで割った値)をFig. 4に示す。Fig. 4からサンプルループの長さを5m、試料約4ml以上使用すればカドミウム、亜鉛、銅とマンガンは通常のAASの検出感度の10倍以上が得られることがわかる。この条件下で試料量を増加させると分析時間も増大する。

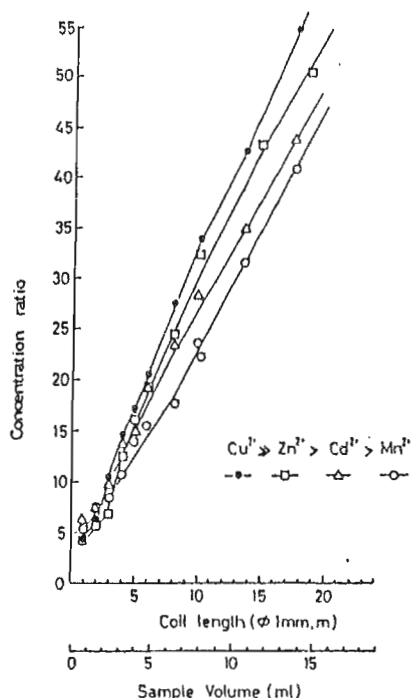


Fig. 4 Relationship between concentration ratios of metals and sample volume.

Fig. 2のシステムで試料の流速を $6\text{ ml min}^{-1}$ 、1分間流した場合の1検体の分析時間は1.5分で、濃縮率が約10倍が得られ (Fig. 5)、分析時間を2.5分とした場合には約25倍の濃縮率が得られた (Fig. 6)。

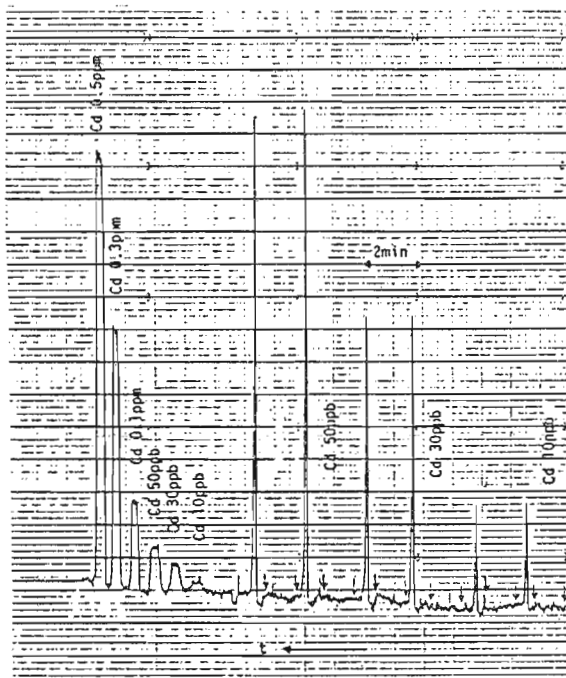


Fig.5 Signals of cadmium by both FIA-AAS method and conventional aspiration method.

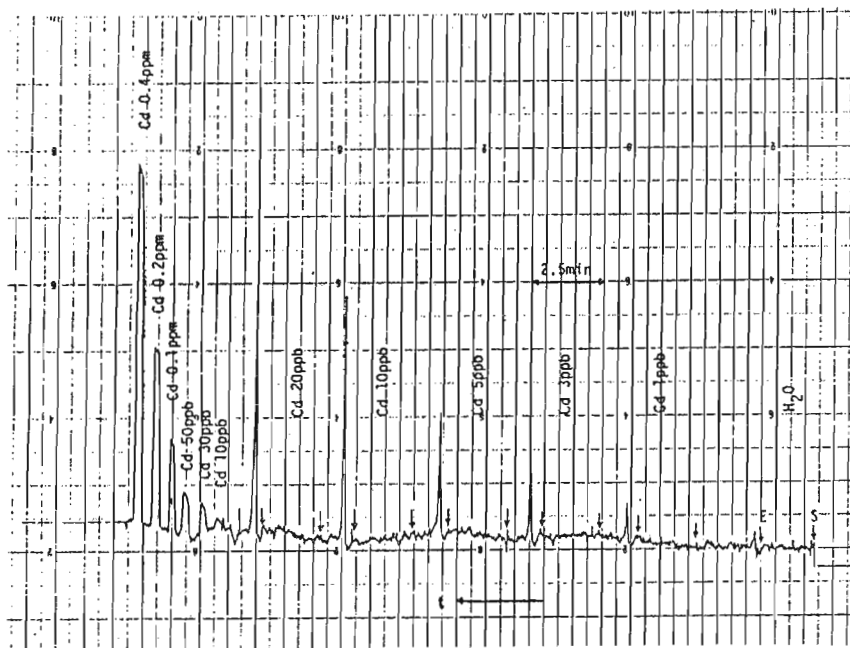


Fig. 6 Signals of cadmium by both FIA-AAS method and conventional aspiration method.

### 3. 2 試料及び緩衝液のpHの検討

キレート樹脂へのカドミウムの吸着量を緩衝液のpHを3から7に変えて、ナトリウム塩、アンモニウム塩について検討を行なった。緩衝液にナトリウム塩を用いた場合には、炎のゆらぎなどによるノイズが大きいのに対し、アンモニウム塩ではノイズが小さかった。また、カドミウムの吸着量は0.5Mアンモニウム塩と0.1Mナトリウム塩では大きな差はなく、pH 3.3の緩衝液では少し低目の値であった。pHの低い緩衝液では2M硝酸でカドミウムを溶出させた後、樹脂のpHを最適pHにもっていくまでに時間を要する。また、そのために分析値の再現性も悪くなるので、本法では緩衝液として0.5M酢酸アンモニウム液(pH 7)を用いることにした。0.5M酢酸アンモニウム液(pH 7)と混合する前の試料溶液のpHは2から5.5で最も高いピークが得られ、中性になるに従ってピークが減少したので、試料液のpHは2-5.5の範囲内とした。

### 3. 3 共存元素の影響

共存元素の影響は、カラムのサイズや試料流量などによって影響を受ける。したがって、ここでの共存元素の影響はTable 2の条件下における共存元素の影響である。ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムの影響は小さく(Fig. 7)、2価と3価の金属元素の中では銅とアルミニウムの影響が大きかった(Fig. 8, 9)。共存元素の影響はイミノ二酢酸との錯体の安定度定数の大きいもの程、影響が大きいことが予想される(Table 1)。

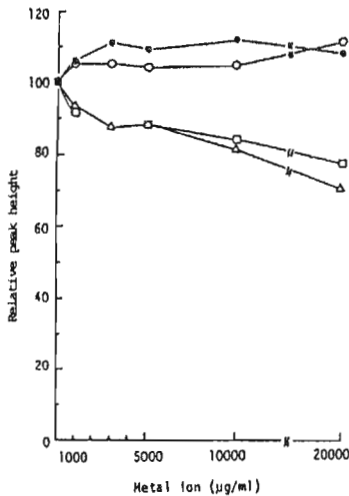


Fig. 7 Effect of alkali and alkali earth metal ions on recovery of cadmium by Chelex-100.

● Na<sup>+</sup>, ○ K<sup>+</sup>, □ Ca<sup>2+</sup>, △ Mg<sup>2+</sup>.

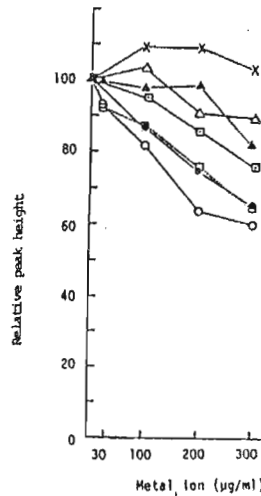


Fig. 8 Effect of bivalent metal ions on recovery cadmium by Chelex-100.

X Mn<sup>2+</sup>, ○ Pb<sup>2+</sup>, △ Co<sup>2+</sup>, ● Zn<sup>2+</sup>, □ Ni<sup>2+</sup>, ○ Cu<sup>2+</sup>

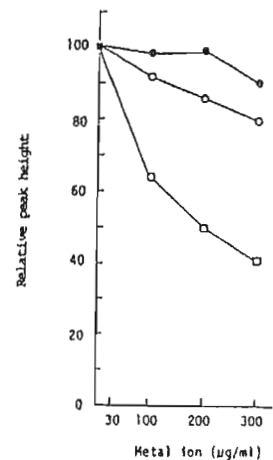


Fig. 9 Effect of trivalent metal ions on recovery of cadmium by Chelex-100.

● Cr<sup>3+</sup>, ○ Fe<sup>3+</sup>, □ Al<sup>3+</sup>.

### 3. 4 カラムの内径の検討

試料の流速が $4.0 \text{ ml min}^{-1}$  ( $1 \text{ min}$ ) の場合のカラムの内径と得られるピークの高さの関係を検討した。内径 $2 \text{ mm} - 4 \text{ mm}$  の範囲では大きな差はなく、内径 $5 \text{ mm}$  ではピークは減少した (Fig. 10)。

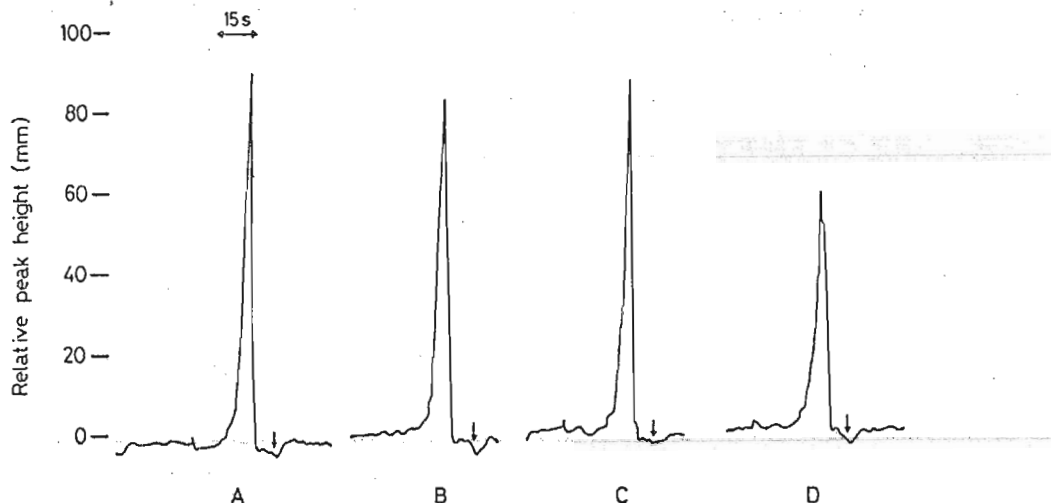


Fig. 10 Elution profiles of cadmium by the columns of various inner diameters with FIA-AAS method. Cd  $30 \text{ ng ml}^{-1}$  (pH 3); sampling rate:  $4.0 \text{ ml min}^{-1}$ ; sample loading time: 60-s; Buffer solution:  $1.0 \text{ ml min}^{-1}$ ; Elution:  $2.8 \text{ ml min}^{-1}$ .  
(A) 2mm i.d., 15mm; (B) 3.2mm i.d., 16mm; (C) 4mm i.d., 13mm; (D) 5mm i.d., 8mm.

### 3. 5 分析精度と検出限界

カドミウム  $30 \text{ ng ml}^{-1}$  (pH 3) の溶液を用いて、本法の分析精度と検出限界を測定した。その結果、相対標準偏差 ( $n = 10$ ) は 1.7% であり (Fig. 11)、検出限界は  $0.3 \text{ ng ml}^{-1}$  であった。

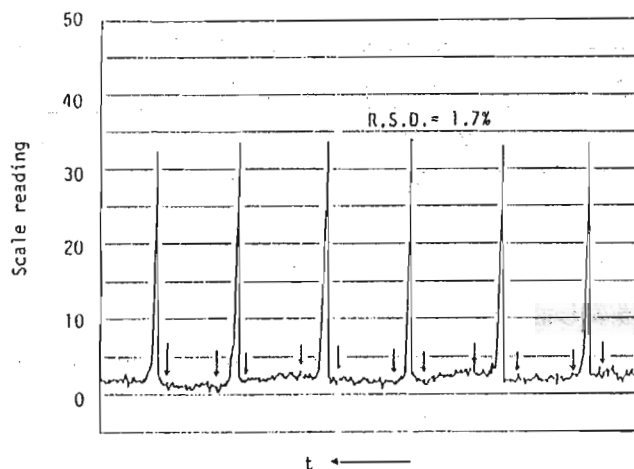


Fig. 11 Signals of cadmium ( $30 \text{ ng/ml}$ ) by an on-line pre-concentration-FIA-AAS method at a wavelength of  $228.8 \text{ nm}$ . A carrier  $\text{H}_2\text{O}$  flow:  $5.0 \text{ ml/min}$ ;  $0.5 \text{ M CH}_3\text{COONH}_4$  (pH 7) flow:  $1.0 \text{ ml/min}$ ;  $2 \text{ M HNO}_3$ :  $2.8 \text{ ml/min}$ .



## 4. 実試料の分析

本法の実試料への適用性を調べる目的で、2. 4の標準操作に従い、検量線法によって国立公害研究所の環境標準試料NIES No. 1リュウブ中のカドミウムの定量を行なった。生物試料0.5gを、硫酸：硝酸（1：4）15mlを用いて220-240°Cで湿式分解後、飽和シュウ酸アンモニウム溶液を加え、加熱、灰化した<sup>23</sup>。酸の白煙がではじめたら加熱を止め、水で50mlに希釈した。そのうち10mlを取り出し、水を加えて20mlとしたのち、アンモニア水でpHを調整した。分析結果をTable 3に示す。分析値はpH2.0-4.5の範囲内で保証値とよく一致し、満足できる結果であった。

Table 3 Analytical results of Peppurbush (NIES No. 1)

Sample	Certified value	Present method			
		pH of the solution			
		1.6	2.0	3.2	4.5
Peppurbush (NIES No.1) ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	6.7±0.5	0.4	7.1	6.7	6.7
Recovery (%)	-	6.3	106	100	100

## 5. 結言

本法はFIAの特長を生かし、比較的少量の試料で短時間に測定でき、かつ分析精度が高い。いままで通常のAASでは測定できなかった試料に対して、非常に有効な手法と考えられ、種々の樹脂を使用することにより、環境試料、臨床試験のみならず、希有金属等の分析への応用が考えられる。

本研究に際し、有益な御助言をいただいた広島大学総合科学部熊丸尚広教授に感謝の意を表します。

(1985年10月、日本分析化学会第34年会において一部発表)

参考文献

- (1) S.Olsen, L.C.R.Pessenda, J.Růžička, and E.H.Hansen, *Analyst* (London), 1983, 108, 905.
- (2) O.F. Kamson, and A.Townshend, *Anal. Chim. Acta*, 1983, 155, 253.
- (3) Z.Fang, J.Růžička, and E.Hansen, *Anal. Chim. Acta*, 1984, 164, 23.
- (4) F.Malamas, M.Bengtsson, and G.Johansson, *Anal. Chim. Acta*, 1984, 160, 1.
- (5) Z.Fang, S.Xu, and S.Zhang, *Anal. Chim. Acta*, 1984, 164, 41.
- (6) S.D.Hartenstein, J.Růžička, and G.D.Christian, *Anal. Chem.*, 1985, 57, 21.
- (7) S.Hirata, Y.Umezaki, and M.Ikeda, *Bunseki Kagaku*, 1986, 35, 106.
- (8) J.Růžička, and E.H.Hansen, *Anal. Chim. Acta*, 1975, 78, 145.
- (9) J.Růžička, and E.H.Hansen, "Flow Injection Analysis".  
Wiley-Interscience, New York, 1981.
- (10) E.A.G.Zagatto, F.J.Krug, F.H.Bergamin, S.S.Jørgensen and B.F.Reis,  
*Anal. Chim. Acta*, 1979, 104, 279.
- (11) W.R.Wolf, and K.K.Stewart, *Anal. Chem.*, 1979, 51, 1201.
- (12) J.F.Tyson, and A.B.Idris, *Analyst*, 1981, 106, 1025.
- (13) A.O.Jacinto, E.A.G.Zagatto, F.H.Bergamin, F.J.Krug, B.F.Reis, R.E.Bruns,  
and B.R.Kowalski, *Anal. Chim. Acta*, 1981, 130, 243.
- (14) E.A.G.Zagatto, A.O.Jacinto, F.J.Krug, B.F.Reis, R.E.Bruns, and M.C.U.  
Araujo. *Anal. Chim. Acta*, 1983, 145, 169.
- (15) S.Greenfield, *Spectrochim. Acta*, 1983, 38B, 93.
- (16) K.E.Lawrence, G.W.Rice, and V.A.Fassel, *Anal. Chem.*, 1984, 56, 292.
- (17) D.E.Leyden and A.L.Underwood, *J. Phys. Chem.*, 1964, 68, 2093.
- (18) H.M.Kingston, I.L.Barnes, T.J.Brady, T.C.Rains and M.A.Champ, *Anal.  
Chem.*, 1978, 50, 2064.
- (19) L.G.Danielsson, B.Magnussen and K.Zhang, *At. Spectrosc.*, 1982, 3, 39.
- (20) Bio-Rad Laboratories, Product Information 2020, March, 1981.
- (21) L.G.Sillen and A.E.Martell, *Stability Constants, Special Publications  
No.17*, The Chemical Society, London, 1964.
- (22) 同仁化学研究所、ドータイト試薬、14版、p76.
- (23) 熊丸 尚宏、松尾 博、池田 昌彦、*分析化学*、1983, 32, 357.