報 文

ニトロセルロース樹脂を用いる天然水中タリウムの固相抽出と 樹脂懸濁液直接導入電熱原子吸光法による定量

堀 口 亮*, 糠塚いそし[®]*, 清 水 裕*, 関川 慎也*, 大関 邦夫*

Determination of thallium in water by electrothermal AAS with
the direct injection of a cellulose nitrate resin suspension
used for solid-phase extraction

Ryo HORIGUCHI*, Isoshi NUKATSUKA*, Yutaka SHIMIZU*, Shinya SEKIKAWA*
and Kunio OHZEKI*

*Department of Material Science and Technology, Faculty of Science and Technology, Hirosaki University, 3
Bunkyo-cho, Hirosaki-shi, Aomori 036-8561

(Received 30 April 2002, Accepted 8 July 2002)

A cellulose nitrate resin (CNR) suspension was prepared by pouring a mixture solvent of dichloromethane and tetrahydrofuran (2 : 1) containing cellulose nitrate into an aqueous solution of benzalkonium chloride under vigorous stirring, volatilizing dichloromethane and tetrahydrofuran at about 98°C, and concentrating the suspension with by centrifugation. The resulting suspension was used for the solid-phase extraction (SPE) of thallium(III) in water. The surface of CNR was supposed to be positively charged because of a remaining benzalkonium ion. It was found that thallium(III) was extracted from dilute hydrochloric acid (pH 1.6) to CNR added as a resin suspension to a sample solution, presumably as its chloride complex. The presence of ammonium pyrrolidinedithiocarbamate improved the extraction yield. Thallium(I) was not extracted without the addition of bromine water. After SPE, CNR was collected on a membrane filter by filtration under suction, was suspended again in 1.0 ml of 10 mM HNO₃ with ultrasonication, and then was injected directly into an electrothermal atomic absorption spectrometer. A linear calibration graph was obtained in the range 0 ~ 30 ng Tl^{III} using 50 ml of a sample solution. The detection limit, based on three times the standard deviation of the blank, was 0.9 ng (18 pg ml⁻¹). The repeatability was examined using 50 ml of a sample solution containing 30 ng of Tl^{III}. The relative standard deviation was 2.5% ($n = 5$). The recovery of 30 ng of Tl(III) from 50 ml of a river water sample was $95 \pm 3\%$ ($n = 3$).

Keywords: thallium; electrothermal atomic absorption spectrometry; solid-phase extraction; cellulose nitrate; water.

1 緒 言

タリウムは殺そ（鼠）剤として硫酸タリウムが利用されているほかに、半導体工業、高屈折率光学レンズの製造、また超伝導物質製造用としても需要がある。

天然水中のタリウムの濃度は非常に低いため、その定量に際し前濃縮が必要となる。電熱原子吸光法の前濃縮法として、イオン交換樹脂カラム¹⁾やポリウレタンフォームカラム²⁾を用いる固相抽出、液液抽出³⁾、水酸化鉄(III)とテトラメチレンジチオカルバミン酸鉄(III)を用いる浮選⁴⁾が報告されている。

一方、混合セルロースエステル製のメンブランフィルタ

* 弘前大学理工学部物質理工学科: 036-8561 青森県弘前市文京町 3

ー (MF) には疎水性化合物がよく吸着することが知られており、電熱原子吸光法のための前濃縮法としても利用されており、マイクロ MF の原子吸光光度計への直接導入⁵⁾や有機溶媒に溶解しての導入⁶⁾、あるいは水酸化テトラメチルアンモニウムに溶解しての導入⁷⁾が行われている。しかし、著者らの経験では、電熱原子吸光光度計に導入するために直径 25 mm の MF を 1 ml の有機溶媒に溶解すると、オートサンプラーのチューブ中で再び MF の材質が析出する現象がときとして見られた。

そこで本研究では、MF の材質の主成分であるニトロセルロースを用いて微粒子を調製し、これにタリウムを捕集する固相抽出 (SPE)/樹脂懸濁液直接導入電熱原子吸光法について検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

500 mg l⁻¹ タリウム (III) 標準溶液は酸化タリウム (III) (99.9%, 和光純薬) を 1 M 硝酸に溶解して調製した。1000 mg l⁻¹ タリウム (I) 標準溶液は原子吸光分析用標準液 (和光純薬) を用いた。実験に際し、タリウム (I) 及び (III) の溶液はそれぞれ 1 mg l⁻¹ に希釈し、1 M 硝酸溶液として用いた。臭素水 (含量 2~3%) は和光純薬のものをういた。30 mM ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム (APDC) 溶液 (原子吸光分析用, 和光純薬) は 1 週間ごとに調製した。ニトロセルロース樹脂 (CNR) 懸濁液の調製には Aldrich 製ニトロセルロース (窒素含有量 12 wt%) とナカライテスク製塩化ベンザルコニウムを用いた。また、陰イオン交換樹脂懸濁液 (ARS) は三菱化学製 DIAION PA-316 を定法によりコンディショニングした後、PTFE 製の乳棒と乳鉢を用いてすりつぶし、柴田科学機械工業製ガラスフィルター (G3) で汙過して調製した。交換容量は 11.2 μ 当量 ml⁻¹ であった。修飾剤として 1000 mg l⁻¹ Pd²⁺ (原子吸光分析用, 関東化学) を 10 倍希釈して用いた。その他の試薬は精密分析用試薬及び特級 (和光純薬) を用いた。CNR の汙別には MF (Advantec 製, 孔径 0.65 μm, 直径 25 mm, 混合セルロースエステル製) を用いた。水は、Q-Pak (ミリポア製) を備えたオートピュア WQ500 (ヤマト科学製) で精製した純水を用いた。

2.2 装 置

原子吸光光度計は黒鉛炉アトマイザー GFA-EX7 とオートサンプラー ASC-6100 を備えた島津製作所製 AA-6800 を用いた。測定条件及び温度プログラムは Table 1 に示した。

吸引汙過には柴田科学機械工業製フィルターホルダー (フィルターサイズ φ25 mm 用, フィルターベース Mesh P160, ファンネル容量 20 ml) と Eyela 製 A-3S 型アスピ

Table 1 Instrumental and working conditions for the determination of thallium by ETAAS

Lamp current	6 mA			
Wavelength	276.8 nm			
Slit width	0.5 nm			
Graphite tube	high density			
Measurement type	peak height			
Background correction	D ₂ lamp			
Furnace programmer settings				
	Dry	Ash	Atomize	Cleaning
Temperature/°C	80, 140	500	2200	2400
Time/s	10, 30	30	5	4
Argon flow rate/l min ⁻¹	1.00	1.00	0.00	1.00
Mode	ramp	step	step	step

レーターを用いた。

CNR 調製溶液のかくはんには、Eyela 製 Mazela Z 型かくはん装置を、遠心分離には、佐久間製作所製 Maruan-Superior 90-S, 45885 型遠心分離器を用いた。

加熱には柴田科学機械工業製 MGH-320 型サーモ・マグネスターを用いた。

MF で汙別した樹脂の懸濁液には Branson 製 B-42 型超音波洗浄機を用いた。

2.3 操 作

2.3.1 CNR の調製 3 l ビーカーに塩化ベンザルコニウムを 7.4 g 採り、水 1 l に溶解させた。これをホットプレート上で加熱しつつかくはんし、完全に溶解させた後、温度を 35°C 前後に保った。

次に 300 ml ビーカーにニトロセルロースを 1.5 g 採り、テトラヒドロフラン 50 ml に溶解させた。これにジクロロメタン 100 ml を加え、先に用意した塩化ベンザルコニウム溶液 (1000~1050 rpm でかくはん) にゆっくりと加えた。その後 98°C まで加熱させ、テトラヒドロフランとジクロロメタンを揮発させた。その後、遠心分離 (3000 rpm) を 15 分かけて上澄みを捨て、濃縮した。更に水で 2 回洗浄して、最終的に 100 ml の懸濁液としてポリ瓶に保存した。得られた懸濁液の濃度は 7~10 g (湿重量) l⁻¹ となった。樹脂の粒径は 10~20 μm であった。

2.3.2 固相抽出/電熱原子吸光光度定量の操作 100 ml ガラス製ビーカーに 30 ng までのタリウムを含む試料溶液 50 ml を採り、6 M 塩酸で pH 1.6 に調整した。これに固相抽出剤 CNR を 6 mg, 酸化剤として臭素水を 100 μl 加え、5 分かかくはんした。その後、30 mM APDC 1.5 ml を加え、1 分かかくはんした。次に吸引汉過により錯体を保持した樹脂を MF 上に捕集した後、MF ごと 10 ml ビーカーに移し、10 mM 硝酸 1.0 ml を加え、1 分間超音波照射し CNR を懸濁させた。この懸濁液 20 μl を原子吸光光度計へ導入した。

Fig. 1 Effect of the ashing temperature on the absorbance of thallium after solid-phase extraction
●: 30 ng of thallium(III); ▲: background

Fig. 2 Effect of the atomizing temperature on the absorbance of thallium after solid-phase extraction
Thallium(III), 30 ng

3 結果と考察

3.1 固相抽出剤の検討

陰イオン交換樹脂を微細化して懸濁液とすると、これに目的元素を捕集させ、原子吸光度計へ直接導入することが可能である⁸⁾。そこで、予備実験としてこれを使ったタリウムの固相抽出について検討したが、吸光度は得られなかった。次に、CNRを用いて検討したところ、良好な結果が得られたので、以降の実験はCNRを用いることとした。

3.2 原子吸光測定条件の検討

CNR存在下での原子吸光測定に及ぼす灰化温度及び原子化温度の効果について検討した。Fig. 1に示すように、灰化温度を200～900℃の範囲で検討したところ、吸光度は400～600℃の範囲で最大一定となったが、400℃以下ではバックグラウンドが大きくなるため、灰化温度は500℃とした。なお、CNRを含まない試料ではこのようなバックグラウンドは観察されなかったため、このバックグラウンドは未灰化のCNRに起因するものであると考えられる。次に、Fig. 2に示すように、原子化温度を1000～2400℃の範囲で検討したところ、1400℃以上で吸光度は最大一定となった。しかし、吸光度をピーク面積で測定したときには2200℃まで吸光度が上昇していることが示された。よって、原子化温度は2200℃とした。

なお、CNRを含まない試料の最適灰化温度の最大値は700℃で、最適原子化温度の最低値は1600℃であった。これらはCNRの存在下での値よりもそれぞれ100℃と200℃高い値である。すなわちCNRの存在によってタリウムの原子化が促進されているものと考えられる。

Fig. 3 Effect of the pH on the resin phase extraction of thallium
Thallium(III), 30 ng

3.3 抽出条件の最適化

試料溶液の液性の効果についてpH 0～4の範囲で検討した (Fig. 3)。このときpH調整以外は2.3.2の操作に従った。pH 0～2の範囲は塩酸を用い、pH 2.5～4の範囲は酢酸と酢酸ナトリウムを用いてpHを調整した。その結果、pH 0.5～2の範囲で吸光度は最大一定となり、pH 2.5以上ではpHの上昇とともに吸光度は減少した。したがって試料溶液のpHを1.6として固相抽出を行うこととした。

CNRの添加量について0～30 mgの範囲で検討した (Fig. 4)。ピーク面積については、CNR添加量が5 mg以上で吸光度は一定となったので、この範囲で捕集効率是一定と考えられる。また、ピーク高さについてはCNR添加量の上昇とともに吸光度はわずかに減少する傾向にあると考えられ、30 mg添加時のピーク高さは5 mg添加のそれ

Fig. 4 Effect of the amount of CNR on the resin phase extraction of the thallium
Thallium(III), 30 ng

Fig. 5 Effect of the amount of bromine water on the oxidation of the thallium(I) to thallium(III)
Thallium(I), 30 ng

と比べて 6.5% の減少が見られた。したがって、CNR 添加量は 6 mg とした。

臭素水の添加量の効果について、タリウム(I) を用いて 0~200 μl の範囲で検討した (Fig. 5)。臭素水を加えない場合はタリウム(I) は全く抽出されなかったが、臭素水 10 μl 以上加えることによって吸光度は一定となった。したがって、臭素水添加量は 100 μl とした。ここで、タリウム(III) に臭素水を加えたもの、加えないもの、タリウム(I) に臭素水を加えたものそれぞれについて比較したところ、吸光度は 0.353 ± 0.020 , 0.353 ± 0.030 , 0.360 ± 0.014 ($n=3$) となった。よって、タリウム(I) はすべてタリウム(III) へ酸化されていることが分かった。また、タリウム(III) は臭素水を添加しなくても抽出でき、これらのことを利用するとタリウム(I) と (III) の分別定量が可能になると考えられる。

Fig. 6 Effect of the amount of APDC on the extraction of the thallium
Thallium(III), 30 ng

APDC の添加量の効果について 0~5 ml の範囲で検討した (Fig. 6)。タリウム(III) は APDC を添加しない場合でも一部抽出された。タリウムのクロロ錯体の平衡定数⁹⁾から計算すると、この条件では、溶液中で TlCl_4^- の存在率が 60% と見積もられる。また、CNR の表面は残存するベンザルコニウムイオンにより正に帯電しているものと考えられる。したがって、APDC を添加しない場合での吸着にはイオン交換反応の寄与があるものと考えられる。APDC を添加すると吸光度は上昇し、1~1.5 ml の範囲で吸光度は最大一定となった。また、2.0 ml 以上添加した場合、吸光度は減少傾向にあった。したがって、APDC 添加量は 1.5 ml とした。

3.4 検量線と共存イオンの効果

検量線は 2.3.2 の操作に基づき、タリウム 0~30 ng の範囲で作成した。但し、ここでは修飾剤¹⁰⁾として 100 mg l^{-1} パラジウム (0.1 M 硝酸酸性) を試料注入後に 5 μl 添加し、灰化温度を 700 $^{\circ}\text{C}$ 、原子化温度を 2400 $^{\circ}\text{C}$ 、クリーニング温度を 2700 $^{\circ}\text{C}$ とした。得られた回帰式は $y = 0.0121x + 0.011$ (x はタリウム量 (ng), y は吸光度) で、相関係数は $r = 0.998$ であった。検出限界は空試験を 5 回測定し、その標準偏差の 3 倍から求め、0.9 ng (18 pg ml^{-1}) であった。また、タリウム量 30 ng での相対標準偏差は 2.5% ($n=5$) であった。

共存イオンの影響について、天然水中の主要成分及び APDC と錯形成すると考えられる金属イオンについて検討した (Table 2)。 Na^+ を塩化物として添加した場合はタリウム 30 ng に対して 10 万倍でも影響が見られなかった。また、硝酸塩として添加した場合は 1 万倍まで許容したが、これを超えると正の誤差を示した。 Mg^{2+} を硝酸塩として添加した場合は 5 万倍まで許容したが、これを超え

Table 2 Effect of foreign ions on the recovery of 30.0 ng of thallium(III) from 50 ml of the sample solution

Ion	Added as	Amount added/ μg	Recovery, %
Na ^I	NaCl	3000	99
Na ^I	NaNO ₃	300	101
Mg ^{II}	Mg(NO ₃) ₂	1500	95
Ca ^{II}	Ca(NO ₃) ₂	30	98
As ^{III}	Arsenite	15	98
Bi ^{III}	Bi(NO ₃) ₃	0.3	96
Co ^{II}	Co(NO ₃) ₂	0.15	97
Cu ^{II}	Cu(NO ₃) ₂	3	101
Cr ^{III}	Cr(NO ₃) ₃	3	101
Ni ^{II}	Ni(NO ₃) ₂	3	96
Pb ^{II}	Pb(NO ₃) ₂	0.3	100
Sn ^{II}	SnCl ₂	0.3	101
V ^V	Vanadate	15	100

ると正の誤差を示した。Ca^{II}を硝酸塩として添加した場合は1000倍まで許容したが、これを超えると負の誤差を示した。As^{III}は500倍、Bi^{III}は10倍、Co^{II}は5倍、Cu^{II}は100倍、Cr^{III}は100倍、Ni^{II}は100倍、Pb^{II}は10倍、Sn^{II}は10倍、V^Vは500倍まで許容した。

3・5 応用: 河川水への添加回収実験

淡水中のタリウムのレベルは4 ng l⁻¹~270 μg l⁻¹と報告されている¹¹⁾。本法に低濃度試料を適用するとすれば、500~1000 mlの試料を用いる必要がある。しかし、500 mlの試料を用いて検討したところ、CNRの捕集に40分ほど要し、また共存成分がMFに吸着してその影響が増大することが明らかとなった。そこで今回は50 mlの河川水試料を用いて添加回収実験を行うこととした。その結果をTable 3に示した。2・3・2に示した操作のCNR量を2倍にすることにより95%の回収率が得られた。

文 献

- 1) J. P. Riley, S. A. Siddiqui: *Anal. Chim. Acta*, **181**, 117

Table 3 Recovery of thallium(III) from a river water sample^{a)}

Run	Tl ^{III} added/ng	Tl ^{III} found/ng	Recovery, %
1	0.0	ND ^{b)}	—
2	0.0	ND ^{b)}	—
3	0.0	ND ^{b)}	—
4	20.0	18.4	92
5	20.0	19.6	98
6	20.0	18.9	95
	mean ± s.d.	19.0 ± 0.6	95 ± 3

a) A river water sample taken from Iwaki river was filtered through a membrane filter of 0.45 μm pore size using a polysulfone filter holder and acidified to pH 2 with the addition of 12 mol l⁻¹ hydrochloric acid. CNR, 12 mg. Sample amount, 50 ml.

b) Not detected.

(1986).

- 2) L. Fangruo, H. Xiandeng: *At. Spectrosc.*, **15**, 216 (1994).
- 3) 清水得夫, 小澤 聡, 川口 浩, 四條好雄: 日本化学会誌, **1998**, 247.
- 4) T. Stafilov, K. Cundeva: *Talanta*, **46**, 1321 (1998).
- 5) 伊藤純一, 小俣雅嗣, J. P. Susant: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 789 (1996).
- 6) 大島光子, 大崎隆史, 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 513 (1998).
- 7) N. Hata, H. Yamada, I. Kasahara, S. Taguchi: *Analyst* (Cambridge), **124**, 23 (1999).
- 8) K. Anezaki, I. Nukatsuka, K. Ohzeki: *Anal. Sci.*, **15**, 829 (1999).
- 9) R. M. Smith, A. E. Martell (Ed.): "NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database", ver.5.0, (1998), (U.S. Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg).
- 10) Q. Yang, J. Smeyers-Verbeke: *Clin. Chim. Acta*, **204**, 23 (1991).
- 11) C. L. Chou, J. D. Moffatt: "Thallium in the Environment", Edited by J. O. Nriagu, p. 121 (1998), (J. Wiley & Sons, New York).

要 旨

ニトロセルロース樹脂から調製した微粒子 (CNR) を用いて、タリウム (III) を抽出する固相抽出-樹脂懸濁液直接導入電熱原子吸光光度法について検討した。陰イオン交換樹脂を懸濁液状にしたものと CNR を比較したところ、後者で良好な結果が得られたため、CNR を固相抽出剤として用いることとした。タリウム (III) は塩酸性条件下で pH 0.5~2 の範囲において樹脂相によく抽出され、ピロリジンジチオカルバミン酸錯体とすることで捕集効率を上げることができた。タリウム (I) は樹脂相へは抽出されないが、酸化剤として臭素水を加え、タリウム (III) へ酸化させることで測定することができた。検量線は相関係数 0.998 の直線が得られ、空試験の標準偏差の3倍から求めた検出限界は 0.9 ng であった。タリウム 30 ng での相対標準偏差は 2.5% (n=5) であった。また、河川水 50 ml について添加回収実験を行ったところ、95 ± 3% の回収率を得た。