報 文*

オンライン電解濃縮法を利用するテトラフェニルポルフィンテトラスルホン酸による河川水中のカドミウム(II) のフローインジェクション分析

伊藤 正司¹, 板垣 昌幸¹, 渡辺 邦洋^{®1}

Flow-injection spectrophotometry of cadmium in river water with tetraphenylporphinetetrasulfonic acid using on-line electrolytic preconcentration

Masashi ITO¹, Masayuki ITAGAKI¹ and Kunihiro WATANABE¹

¹ Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510

(Received 25 June 2003, Accepted 13 August 2003)

The determination of cadmium in river water was investigated by a flow-injection analysis. In general, it is difficult to determine cadmium in an eluate by uv-vis spectrophotometry, because the eluate includes high concentrations of acid, alkali or complex agents. Therefore, a concentration method was investigated by electrolytic deposition, which does not require an eluant. Dual electrolytic cells were used in this flow system. One of them was for removing copper ion and other ions which interfere with the determination of cadmium. The other cell was used for concentrating cadmium in river water. After cadmium was deposited on platinum electrode for 20 min at -0.8 V vs. SSE , it was eluted for 2 min at 1.5 V from the electrode. The cadmium obtained from the electrode was determined with tetraphenylporphinetetrasulfonic acid (TPPS) by spectrophotometry at 434 nm . 2,2'-Bipyridine was added into the sample solution as a catalyst for a Cd-TPPS reaction. The calibration curve was linear at over the range of 0 to 10 ppb . The determination limit of cadmium was 0.45 ppb . The RSD of 10 ppb Cd was 2.1% ($n = 5$). The proposed method was applied to the determination of river water, including a standard sample.

Keywords : electrolytic concentration cell; cadmium; TPPS; flow injection analysis; on-line concentration.

1 緒 言

カドミウムは微量ではあるが、環境に広く分布する汚染物質の一つであり、我が国では河川などの環境基準を 10 ppb に設定している。したがって、環境維持のためにカドミウムは常にモニタリングを必要とする物質である。それゆえ高感度で簡便かつ安価な分析法の開発が必要とされている。

従来のカドミウム分析はフレイムレス原子吸光法¹⁾や誘導結合プラズマ原子発光分析法 (ICP-AES) などが使用され²⁾³⁾, 多くの場合これらの方法は感度及び精度においてその目的を十分果たしている⁴⁾。しかし、ランニングコストの面や簡便さの点で十分満足するには至っていない。そのような状況から、安価であり、簡便、迅速な分析法として広く利用されている吸光光度検出によるフローインジェクション分析法 (FIA) の開発が望まれる。

一方、吸光光度法はフレイムレス原子吸光法や ICP-AES に比較し、感度が不足するという欠点を有している。これを補うためには高感度検出試薬の使用と予備濃縮の併用が

* 若手研究者の初論文特集

¹ 東京理科大学理工学部工業化学科: 278-8510 千葉県野田市山崎 2641

考えられる。本研究では、検出試薬として最も高感度とされるテトラフェニルボルフィンテトラスルホン酸 (TPPS) の利用を試みた。TPPS のカドミウム錯体は五十嵐らによりバッチ法で検討されたが⁵⁾、FIA への利用例はあまり知られていない⁶⁾。通常、金属イオンとボルフィリンの反応は遅いとされている。しかし、カドミウムの場合、2,2'-ビピリジルの共存下で反応速度は加速され、十分に FIA への利用が可能なものとして期待された⁵⁾。

本研究では一般的に使用される吸着カラムではなく、溶離液を必要としない電着濃縮カラムを利用する方法の併用について検討し⁷⁾、環境試料中のカドミウム分析に良好な結果を得たので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

Cd^{II} 標準溶液：和光純薬製の原子吸光分析用標準溶液 (1000 ppm) を一定量採取し、希硝酸溶液を加え一定量にした。これより必要に応じて一定量を採取し支持電解質として硫酸ナトリウム 1 M 5 ml を加え再蒸留水で 100 ml に希釈した。

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ボルフィンテトラスルホン酸溶液 (TPPS)：同仁化学製を再蒸留水に溶解し、 1×10^{-5} M 溶液として使用した。

水酸化ナトリウム溶液：和光純薬製 (特級) を再蒸留水で溶解し、0.2 M 溶液として使用した。

2,2'-ビピリジル溶液：和光純薬製 (特級) を再蒸留水で溶解し、 2×10^{-3} M 溶液として使用した。

その他の試薬：すべて特級試薬を使用した。

2.2 装 置

使用したフローシステムを Fig. 1 に示す。バッチ法による吸光度測定には島津製紫外可視分光光度計 UV-1600 型を使用し、FIA による吸光度測定には相馬光学製分光光度計 S-3250 を使用した。フローシステムの送液ポンプには日本精密科学製 SP-D-3201U 型、電解には北斗電工製ポテンショスタット HA-301 (2 台)、作用極に白金ブラックを電着させた白金、対極に白金、参照極には飽和 KCl 塩化銀/銀電極 (SSE) を使用した。フローシステムの配管には内径 0.5 mm の PTFE (テフロン) チューブを使用した。

2.3 基本操作

カドミウムを含む試料溶液に支持電解質として 0.05 M になるように硫酸ナトリウムを加えた。これを Fig. 1 における C から流量 1.2 ml/min で電着濃縮セルに送液した。20 分間白金電極上にカドミウムを -0.8 V で電着させた。その後試料溶液の送液を止めインジェクター (In) を

Fig. 1 Diagram of FIA system

A: 1×10^{-5} M TPPS, 0.2 M Sodium hydroxide, 2×10^{-3} M 2,2'-Bipyridyl, 0.2 ml/min; B: 0.05 M Na_2SO_4 , 0.9 ml/min; C: Cd^{2+} , pH 2, 1.2 ml/min; D: Spectrophotometer, $\lambda = 432$ nm; E: Flow through electrochemical cell; RC: Reaction coil, 150 cm; P: Pump; In: Injector

切り替えることによりキャリアー液 (B) によりセル内を洗浄し、逆電位 (+1.5 V) を 1 分間かけ溶出させた。B より流れるキャリアー (流量 0.9 ml/min) によって溶出液を押し出し、A から流れる TPPS (流量 0.2 ml/min) と反応させ検出器 D により吸光度 (432 nm) を測定した。

3 結果及び考察

3.1 検出における各パラメーターの最適条件

TPPS を利用した FIA は、銅、マグネシウム、鉛では報告されている。しかし、カドミウムに関するものはほとんど見られないため最適条件の検討を行った^{6,8)}。Fig. 1 に示すフローシステムにおいて電着濃縮セルを使用せずにインジェクターを用いサンプルループから 40 μl の試料溶液を流路に導入した。試薬流量は 0.2 ml/min、キャリアー流量は 0.9 ml/min と固定した。TPPS- Cd^{II} 錯体の測定波長は吸収極大を示す 432 nm とした。

3.1.1 反応コイル長さ Fig. 2 に反応コイル長さの影響を示す。この図より最適な反応コイル長さを 1.5 m とした。0~1.5 m の間で吸光度が低いのは反応時間が不足しているためと考えられる。また 1.5 m 以上で吸光度が減少しているのはテフロンチューブ内で試料の拡散が起るためである。これは試料量及び流量が一定にもかかわらず 1.5 m 以上ではピーク幅が大きくなったことから推定された。このように拡散の効果が大きく現れた原因は 40 μl という少量の試料が用いられたことによるものである⁹⁾。

3.1.2 TPPS 濃度 TPPS- Cd^{II} 錯体は 1:1 錯体を形成し⁵⁾、432 nm で吸収極大を示す。Fig. 3 にこの波長で測定した TPPS 濃度の影響を示す。最適な TPPS 濃度は 1×10^{-5} mol/l であった。 1×10^{-5} mol/l より高濃度では吸光度が減少した。バッチ法でも同じように試薬量が一定量を

Fig. 2 Effect of reaction coil length on absorbance

Cd 100 ppb, sample volume 40 μ l, $\lambda = 432$ nm, 1×10^{-5} M TPPS, 0.2 M Sodium hydroxide, 2×10^{-3} M 2,2'-Bipyridyl, 0.05 M Na_2SO_4

Fig. 3 Effect of TPPS concentration on absorbance

Cd 100 ppb, sample volume 40 μ l, $\lambda = 432$ nm, 0.2 M Sodium hydroxide, 2×10^{-3} M 2,2'-Bipyridyl, 0.05 M Na_2SO_4 , Reaction coil length 150 cm

Fig. 4 Effect of sodium hydroxide concentration on absorbance

Cd 100 ppb, sample volume 40 μ l, $\lambda = 432$ nm, 1×10^{-5} M TPPS, 2×10^{-3} M 2,2'-Bipyridyl, 0.05 M Na_2SO_4 , Reaction coil length 150 cm

Fig. 5 Effect of 2,2'-bipyridyl concentration on absorbance

Cd 100 ppb, sample volume 40 μ l, $\lambda = 432$ nm, 1×10^{-5} M TPPS, 0.2 M Sodium hydroxide, 0.05 M Na_2SO_4 , Reaction coil length 150 cm

超えると吸光度は減少している。FIA とバッチ法では最適試薬濃度が大きく異なり、FIA 法はバッチ法に比べ過剰量の試薬を用いている。そのことにより、非平衡で検出している FIA 法においてもバッチ法と同様に試薬濃度の変化により組成変化が起こったと考えられる¹⁰⁾。

3・1・3 水酸化ナトリウム濃度 pH のコントロールは水酸化ナトリウム溶液のみで行った。本研究で検出において pH 緩衝剤を使用しなかったのは錯形成速度と呈色の再現性に対し、それが影響することを避けるためである⁵⁾。

Fig. 4 に水酸化ナトリウム濃度 (Fig. 1 のフローシステムにおける A 中の NaOH 濃度) の影響を示す。0.2 M 以上で一定の吸光度が得られたので、最適濃度を 0.2 M とした。

3・1・4 2,2'-ビピリジル濃度 2,2'-ビピリジルによる反応速度促進の効果が報告されており⁵⁾、FIA においてもその効果が期待されることから、添加効果について調べた (Fig. 5)。その結果、著しい促進作用が確認され、2,2'-ビピリジルの最適濃度は 2×10^{-3} M であり、過剰の添加で

Fig. 6 Structure of an electrolytic concentration cell

吸光度は減少した。これは2,2'-ビピリジル添加により生成する中間体の錯体組成の変化によるものと考えられる⁵⁾。またバッチ法とFIAで比較してみると、最適濃度の範囲がFIAのほうがかなり狭い。FIAでは非平衡状態で検出を行っており、限られた時間で検出されることからバッチ法に比べ濃度の影響を受けやすいと考えられる。

3・1・5 検量線 0～500 ppbの範囲で相関係数0.999の直線が得られ、検出限界は2.0 ppbとなった。これは吸光度 Y 、Cd ppb X に関し、 $Y = 7.85 \times 10^{-4} X + 3.7 \times 10^{-4}$ という回帰直線の式で与えられる。500 ppb以上で直線からずれるが、これは錯体が二量化してしまうためである¹⁰⁾。バッチ法での定量範囲は2.6～100 ppb⁵⁾であり5倍の定量範囲が得られた。

3・2 電解セルの作製と濃縮における各パラメーターの影響

白金筒の内部に白金メッシュを詰めその中にテフロンで部分的に被覆させた白金線を通すことで電解セルを作製した (Fig. 6)。白金筒 (メッシュを含む) を作用極とし、白金線を対極とした。対極と作用極を平行に設置することで均一な電極電位分布とすることが可能となった¹¹⁾。

この電解濃縮セルを使用して濃縮における各パラメーターの影響を検討した。

3・2・1 電着電位の影響と2段階電解セルの利用 析出電位 (vs. SSE) の影響を Fig. 7 に示す。この図からカドミウムは -0.3 Vより貴な電位で析出しないことが分かる。

TPPSによるカドミウムの検出では銅や鉛が大きな影響を示す。その除去法として目的金属を捕集する電解濃縮セル E_1 の前に妨害元素を捕集するための電解濃縮セル E_2 の設置を試みた。電解セル E_2 の構造は E_1 と同一のものである。流量1.2 ml/minのとき、電解濃縮セル E_2 の電位を -0.8 Vと設定することでカドミウムも一部析出し、40%ほどの損失となるものの銅の妨害を99.9%以上除去できた。一方、電解セル E_1 の電極電位はカドミウムより卑な

Fig. 7 Effect of electrodeposition potential on collection ratio

Cd, Pb, Zn concentration 100 ppb, Elution potential +1.5 V, Flow rate 1.2 ml/min; ◆ Cd, ■ Cu, ▲ Pb

電位で電着する金属 (亜鉛, クロム, マンガン) の妨害を防ぐことができ、なおかつカドミウムイオンを捕集できる -0.8 Vとした。ところで、Fig. 7に示した捕集率 (collection ratio) は試料溶液として通過させた Cd^{2+} に対しその減少量の比をパーセント (%) で表したものである。

3・2・2 溶出電位と溶出時間 2段階目の電解セル (E_1) に対して調べた溶出電位と溶出時間の影響を Fig. 8 に示す。この図に示すように1.0 Vのときは溶出が十分にできなかったと考えられる。また1.8 Vのときは一度溶出した金属が対極に析出してしまいう速度が大きいためにこのような結果になったと考えられる。実験では溶出電位1.5 V, 溶出時間1分間を採用した。

3・2・3 硫酸ナトリウム濃度 支持電解質濃度の影響を Fig. 9 に示す。最適な支持電解質濃度は0.05 Mとした。

Fig. 8 Effect of elution time and elution potential on absorbance

Electrodeposit potential Cd -0.8 V, Concentration time, Cd 20 min, Cd concentration 10 ppb, Flow rate 1.2 ml/min; $\blacklozenge$ 1.0 V, $\blacksquare$ 1.5 V, $\blacktriangle$ 1.8 V

Fig. 9 Effect of Sodium sulfate concentration on absorbance

Electrodeposit potential, Cd -0.8 V, Concentration time Cd 20 min, Cd 10 ppb, Elution potential $+1.5$ V, Flow rate 1.2 ml/min, Elution time 60 s, $\blacklozenge$ sample, $\blacksquare$ blank, $\blacktriangle$ net

0.1 M を超えると吸光度が減少するのはカドミウムイオンが硫酸イオンと錯形成し (安定度定数 $10^{0.85}$)¹²⁾, 酸化還元電位がより卑な電位に移行したためと考えられる。また空試験値が上昇したのは硫酸ナトリウム中の不純物の影響で

Fig. 10 Effect of flow rate on collection ratio

Electrodeposit potential, Cu -0.8 V, Cu 100 ppb; $\blacklozenge$ with platinum black, $\blacksquare$ platinum wire

ある。硫酸ナトリウムの純度は 99.0% であり, 1% の不純物を含んでいる。硫酸ナトリウム濃度が増加すると不純物の量も増加する。不純物の増加がそのまま空試験値の増加と結び付くと考えられる。常に硫酸ナトリウム濃度を一定とすることにより, 空試験値も一定となり定量に影響はなかった。

3・2・4 流量 Fig. 10 に一つの電解セルを使用したときの流量と 100 ppbCu に対する捕集率の関係を示す。この結果から分かるように, 白金ブラックを電着したものでは試料流量 1.2 ml/min 以下で捕集率が 99.9% 以上であった。したがって, この流量を最適とした。なお, 捕集率は 100 ppb の Cu を電着後, 排液を ICP-AES で分析し決定した。1.2 ml/min 以上で捕集率が低下しているのは, 作用極表面に対して垂直に銅イオンは移動する必要がある, 大きい流量では作用極にたどり着く前に電解セルを通過してしまうためである。

また, Fig. 10 を見ると白金ブラックを電着させたほうが捕集率は優れている。これは, 表面積の増加が原因であり, 流量の大きいほうがその効果は大である。

3・2・5 電解濃縮を利用した検量線 検討してきた条件下で検量線を作成した。試料流量 1.2 ml/min, 濃縮電位 -0.8 V (vs. SSE), 濃縮時間 20 分, 溶出電位 1.5 V で 1 分間, その後溶出液を 0.9 ml/min, 0.05 M Na_2SO_4 で移送し, TPPS 溶液と合流させた。これにより検量線は 0~10 ppb の範囲で相関係数 0.9994 の良好な直線が得られ, 検出限界は 0.15 ppb, 定量下限は 0.45 ppb, 10 ppb での 5 回繰り返し測定における相対標準偏差は 2.1% であった。感度は濃縮なしの場合に比べ 13 倍となった。本法での 1

Table 1 Effect of foreign ions on determination of Cd(10.0 ppb)

Foreign ion	Concentration of foreign ion/ppb	Cd found/ppb	Error, %
Cu ²⁺	100	9.6	4
Fe ³⁺	100	9.4	6
Mg ²⁺	100	9.4	6
Ca ²⁺	1000	10.3	3
Zn ²⁺	100	9.7	3
Pb ²⁺	100	2.0	80
Cl ⁻	10000	7.5	25

時間当たりの処理数は2回であった。処理数は少なく、迅速分析とは言いがたいが、時間の大部分は濃縮に消費されている。したがって、数ppb以上の試料に適用する場合は分析時間を大幅に短縮することができる。また、溶離液を使用しない本法は蛍光法、化学発光法による検出にも適用でき、従来の吸着剤を使用する方法に比べ広い応用範囲が期待できる。

3・2・6 共存元素の影響 Table 1に共存イオンの影響を示す。電解セルを2段に設置することで共存元素の影響はほとんどなくなった。妨害を示したのは塩化物イオンと鉛イオンであった。鉛イオンの負の妨害の原因は鉛イオンとTPPS錯体の吸収が本研究での測定波長である432 nmでほとんど見られないこと、更にPb^{II}-TPPS錯体生成のために使われた試薬(TPPS)分が不足となりCd-TPPS錯体の生成量が減少することである。したがって、この影響は試薬を過剰(5.0×10^{-5} M)に加えることでなくすことができた。

塩化物イオンの妨害の原因を調べた結果、濃縮の際の妨害ではなく、TPPSとカドミウムの反応の際に錯形成を遅らせる効果があることが分かった。この影響は濃縮後、キャリアー液で5分間、電解濃縮セル内を洗浄することにより解消することができた。

3・2・7 環境試料水への適用 河川水への本法の適用の可能性を検討した。2・3基本操作に従い河川水標準物質(JAC0032)への適用を試みた結果、保証値 1.00 ± 0.02 ppbに対し得られた値は1.1 ppbであった。5回繰り返し測定における相対標準偏差は9.8%であった(Table 2)。

Table 2 Determinations of cadmium in river and swamp waters($n = 5$)

Sample	Cd added/ppb	Cd found/ppb
Tone canal water	0	n.d. ^{a)}
	5.0	5.0 ± 0.3
Edo river water	0	n.d.
	5.0	5.3 ± 0.2
Teganuma water	0	n.d.
	5.0	5.1 ± 0.2
JAC0032 ^{b)}	0	1.1 ± 0.1

a) Not detected; b) Certified value is 1.00 ± 0.02

更に試料水として利根運河、江戸川、手賀沼の水を採取し分析した結果をTable 2に示す。各試料を分析した結果、カドミウムは検出されなかった。また各試料にカドミウムを一定量(最終濃度5 ppb)添加し回収実験を試みた。その結果、各試料の5回繰り返し測定における回収率はほぼ100%であり、相対標準偏差は4~6%であった。本法は河川水試料に関して十分に適用できるものと考えられる。

文 献

- 1) J. Komarek, J. Holy: *Spectrochimica*, **54**, 733 (1999).
- 2) 李 啓, 大島光子, 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 529 (2000).
- 3) 稲垣和三, 高津章子, 仲間純子, 内海 昭, 岡本研作: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 829 (2001).
- 4) JIS K 0102, 工業排水試験方法 (1998).
- 5) 五十嵐淑郎, 伊藤純一, 四ツ柳隆夫, 青村和夫: 日本化学会誌, **1978**, 212.
- 6) K. Kawamura, H. Kasahara, S. Igarashi, T. Yotuyanagi: *Chem. Lett.*, **1987**, 2365.
- 7) J. A. G. Neto, A. P. Oliveira, G. P. G. Freshi, C. S. Dakuzaku, M. de Moraes: *Talanta*, **53**, 497 (2000).
- 8) 足立弘明, 五十嵐淑郎, 四ツ柳隆夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 797 (1995).
- 9) 黒田六郎, 小熊幸一: “フローインジェクション分析法”, p. 8 (1990), (共立出版).
- 10) A. D. Adler (Ed.): “*The Chemical and Physical Behavior of Porphyrin Compounds and Related Structures*”, p. 624 (1973), (R. F. Pasternack New York Acad. Sci.).
- 11) 内山俊一編: “高精度基準分析法”, p. 36 (1998), (学会出版センター).
- 12) 日本分析化学会編: “分析化学データブック”, p. 95 (1994), (丸善).

要 旨

フローインジェクション分析法 (FIA) に濃縮法を導入し, カドミウムに対し最も高感度な検出試薬であるテトラフェニルボルフィンテトラスルホン酸 (TPPS) を使用する簡便な吸光光度法の開発を試みた. 濃縮は溶離液を必要としない電解法によった. 白金ブラックを電着させた二つの電解セルを使用し, 最初のセルでは妨害の著しい銅イオンを除去し, 次のセルで Cd^{2+} を電析させ捕集した. 二つ目のセルのみから Cd^{2+} を溶出させ, これに TPPS 溶液を合流させ検出した. 検出条件は TPPS ($1 \times 10^{-5} \text{ M}$), Na_2SO_4 (0.05 M) を含む 0.2 M NaOH 溶液を 0.2 ml/min で送液し, Cd^{2+} のキャリア (0.9 ml/min) と合流させ, 1.5 m の反応コイル中で反応させた. 反応の促進剤として 2,2'-ビピリジル ($2 \times 10^{-3} \text{ M}$) を NaOH 溶液に添加した. 結果として, 試料溶液の流量を 1.2 ml/min とし, 20 分間電析させたときの検量線は $0 \sim 10 \text{ ppb}$ の範囲で相関係数 0.9994 の直線となり, 検出限界 0.15 ppb , 定量下限 0.45 ppb , 相対標準偏差は 2.1% (10 ppbCd , $n=5$) であった. 本法を河川水の Cd^{2+} の定量に適用し良好な結果が得られた.