吸着濃縮/単粒子光音響測定法による カドミウムの定量

薛 育明[®]， 宮村一夫， 澤田嗣郎， 合志陽一^{*}

(1987 年 6 月 20 日受理)

水溶液中の微量金属成分を定量する方法として，吸着濃縮法と光音響法を組み合わせた分析法について検討した。金属イオンとして Cd^{2+} を水に不溶な 8-キノリノール錯体として XAD 樹脂に吸着させた粒状試料をレーザー励起光音響法により，粒子一粒を用いて定量分析を試みた。その結果 Cd^{2+} 吸着量と光音響信号の間に直線関係が見いだされ，粒子一粒当たり 7~190 ng の Cd^{2+} が定量できることが分かった。これは濃縮率 2000 倍の前処理を行う場合，元の試料溶液中のカドミウム濃度 0.15~4.15 ppm に対応する。一般に，粉体の光音響信号の解析は複雑な取り扱いを必要とするので，粒子一粒で分析できる本結果は実用的にも有用であると判断された。

1 緒 言

水溶液中の微量金属元素を定量する際には，目的元素の濃度が低いことや妨害物質が共存していることが検出下限及び分析精度に大きく影響を及ぼす。このため，より高選択性，高感度な測定系の開発が重要である。その一法として試料の濃縮法を各種分光法と組み合わせることが試みられている。例えば，溶液中の微量金属イオンを 8-キノリノールによって錯体にし，XRF 分析法¹⁾，ICP-AES²⁾，ポーラログラフ³⁾，光音響分光法 (PAS)⁴⁾⁵⁾，などの検出法で定量する方法が報告されている。いずれの場合もそれぞれの分析法が持つ検出能力より，前処理を併用することにより一けたから二けたの検出感度の向上が見られている。このように現存する分析法の持つ能力の限界を補うために，これと組み合わせ可能な前処理法を用いることは極めて有用である。

目的元素の分離濃縮法については，蒸発法，溶媒抽出法，電気泳動法，吸着法など様々な手法がある。この中で固形吸着剤を用いる濃縮法は他の濃縮法と比較して，より高い濃縮率 (2000~4000 倍) を得ることができ，又吸着剤と吸着補助剤の組み合わせによって，濃縮する化学種に選択性を持たせうるなどの特徴がある⁶⁾。この吸着濃縮法による金属イオンの捕集を目的として，種々のキレート試薬を吸着補助剤として利用する研究がなされ

てきた⁷⁾。中でも 8-キノリノールは多くの金属イオンと安定な錯体を形成し，又生成する錯体が非イオン性で XAD などの疎水性ポリマーに良く吸着するため，優れた補助剤である¹⁾。8-キノリノールを補助剤とする吸着濃縮法は極めて良い前処理系であるが，このようにして出来上がった試料は固体の粒子状であるので，従来の測定法では定量的に取り扱える方法が少ないという難点がある。

一方，最近研究が進んできた PAS は試料の形状を問わず定量分析が可能であるという特徴を持っている。これは PAS が光を吸収した物質が緩和過程において，その吸収した光エネルギーの全部または一部を無放射遷移により熱エネルギーとして周囲に放出する現象を利用し，密封容器内の物質に断続光を照射し，容器内に生ずる周期的圧力変化をマイクロホンで検出する分析法であり，原理的に被測定物質の形態を問わず高感度で分析できるためである⁸⁾。PAS を用いれば，吸着濃縮法から得られる粒子状の試料でもそのまま測定に用いることが可能であり，測定操作の簡略化が期待される。又，最近高感度性が注目されているレーザー誘起光音響法 (LIPAS) を使って試料を一粒だけにすれば，絶対量が微小な試料で定量でき，更に複数の粒子間での光散乱効果による分析精度の低下^{9)~12)}を考慮することなく高感度で分析できると考え，吸着濃縮法と一粒子の LIPAS 測定を組み合わせ， Cd^{2+} の分析を行った。

^{*} 東京大学工学部工業化学科：113 東京都文京区本郷 7-3-1

2 実 験

2.1 測定試料の調製

Fig. 1 に示す手順に従って試料を調製した。まず Cd (II) イオンを含む水溶液に吸着補助剤として 8-キノリノールを加え、アンモニア水又は水酸化ナトリウムと塩酸で pH を調整し錯形成をさせ、吸着剤の XAD-2 を入れる。1 時間かき混ぜ、十分にカドミウム-8-キノリノール錯体を XAD-2 に吸着させた後濾別する。その後で真空デシケーターに移し減圧乾燥を 1 時間行い、更に乾燥シリカゲルにてデシケーター中で 12 時間乾燥した。出来上がった試料を一粒取り、光音響測定を行った。又、粒子に吸着された金属の量及び錯形成を行わない遊離の配位子の量は濾液に対してそれぞれ AAS と透過吸収法(UV-VIS)により別途求めた。

2.2 試 薬

カドミウム標準溶液：関東化学製，AAS 用カドミウム標準溶液 (1000 ppm) を蒸留水で 10 倍希釈したものを保存溶液とし，実験に際してはこれを適宜希釈して使用した。

8-キノリノール標準溶液：和光純薬工業製，特級 8-キノリノール 0.13 g を時計皿に正確にひょう量し，乾燥したピーカーに入れる。これに少量の水酢酸 (約 5 ml) を加え，ヒーターで緩やかに加温し 8-キノリノールを溶解する。室温まで放冷した後，100 ml メスフラスコに移し蒸留水で定容とした。この溶液は冷暗所に保存し，調製後 1 週間以内で使用した。

アンモニア水：関東化学製，有害金属測定用のものを 5% に希釈して pH の調整に用いた。

水酸化ナトリウム：関東化学製，特級のものを 0.1 M

に調製して pH の調整に用いた。

塩酸：関東化学製，有害金属測定用のものを 10% に希釈して pH の調整に用いた。

固形吸着剤：三菱化成製ダイヤイオン HP204D06，スチレンジビニルベンゼンを骨格とするポーラスポリマーである。ふるいにより粒径を 300~500 μm (平均粒径 350 μm) にそろえたものを用いた。

2.3 装 置

光音響測定装置は Fig. 2 に示す。励起光源としては，アルゴンイオンレーザー 488 nm (Spectra-Physics 製，164 型) を用いた。セル (石英製，内径 10 mm，高さ 5 mm，ホルダー部真ちゅう製，ガス容量約 0.5 cm³) に入射するレーザー光は光変調器 (IntraAction 製 AOM-40 型) にて変調を行い，又試料の直前に設置したピンホールにてビームサイズを 300 μm に調整した。又マイクロホン (日本ケミコン製 ERM-10 エレクトレットコンデンサー型) で検出した光音響信号はロックインアンプ (NF 製 LI-574 型) により周期増幅した。

Fig. 2 Schematic diagram of instrumental arrangement for photoacoustic measurement

3 結果及び考察

3.1 実験条件の検討

実際の分析を行う場合，8-キノリノール濃度やかき混ぜ時間などのパラメーターに対して，その最適条件を定める必要があるが，その際設定した条件がたとえ最適であっても，許容範囲が狭いのは望ましくない。このことに留意して，本法における金属イオンの捕集率を最適化するために，各実験条件に関する検討を次のように行った。

3.1.1 8-キノリノール濃度 8-キノリノール濃度と XAD-2 に対する金属の収率の関係を AAS で求めた。金属の収率は 8-キノリノール濃度が当量の 2 倍で 20%，当量の 5 倍で 60%，と増加してゆき，当量の 10 倍以

上加えれば 99% 以上吸着され、一定になることが分かった。従って本実験は 8-キノリノールの添加量を当量の 10 倍以上に設定した。

3.1.2 pH 種々の金属イオンに対する 8-キノリノールの錯形成能は pH により大きく変化する。又、金属イオンの種類によっても異なるため、測定対象により最適な pH 値が違って来る。Cd-8-キノリノール錯体の場合、完全沈殿を得るための pH 範囲は 5.4~14.6⁽³⁾であるので、本実験では pH を 6.0 になるように調整した。pH 値は実験操作の過程で ± 0.5 程度変動するが、pH を 6.0 に設定することにより定量的に Cd-8-キノリノール錯体を形成させることができる。

3.1.3 かき混ぜ時間 かき混ぜ時間は吸着量に大きく影響する。吸着量はかき混ぜ時間 10 分で 50%, 20 分で 70% と増加してゆき、40 分以上で 99% 以上吸着することが分かった。従って本実験はかき混ぜ時間を 1 時間に設定した。

3.2 光音響測定条件

3.2.1 変調周波数 光音響信号は用いるマイクロホンや試料セルの周波数特性などに強く影響を受ける。種類の共振周波数を知り、最適な変調周波数を求めるため、光のチョッピング周波数を変えて光音響信号を測定した。結果を Fig. 3 に示す。光音響信号は光のチョッピング周波数が増加するにつれて単調に減衰し、レーザー出力 1 mW のもとで 300 Hz まで周波数に対して -1 乗の依存性を示す。このことはこの周波数領域では系の周波数特性による影響がないことを意味している。試料

Fig. 3 Relation between photoacoustic signal and chopping frequency

Concentration of Cd : 8.3 mg/g resin; Laser power : 1 mW

は一粒のみを光音響測定に用いるため、信号は非常に弱くなる。従って光音響信号を強めるため、光のチョッピング周波数は可能なかぎり低く設定したいが、低すぎる場合信号が飽和してしまう。又、50 Hz の倍数の周波数では電源由来の雑音が入る。これらの点を勘案し、光のチョッピング周波数を 212 Hz に設定した。

3.2.2 入射光強度 光音響測定では一般に、光音響信号は光吸収の飽和が起こる領域まで入射光の強度に比例する。従って吸収の弱い試料に対する光音響信号の測定用光源として、高出力の光が得られるレーザーが有効である。本実験に用いる XAD-2 粒子は機械的強度が比較的高いものの、レーザー光強度 1.2 mW 以上では破壊されてしまう。そこで測定を行う際、セルに入射する光強度を 0.6~1.0 mW に調整した。

3.2.3 粒径及びビームサイズ 顕微鏡で断面を調べた結果、本実験に用いた試料粒子では Cd 錯体が粒子の表面にのみ吸着されていた。同一吸着操作を行った粒子について、表面に吸着された錯体の試料表面での濃度が粒径によらず一定とすれば、光音響信号は粒子がレーザー光に照射される面積に比例する。従って粒径よりもビームサイズが大きければ光音響信号が粒径の影響を受けてしまう。本実験に用いた XAD-2 粒子の粒径は 300~500 μm であるので、光音響測定に際し、ビームサイズをピンホールで 300 μm とし、XAD 粒子の一部に光照射するようにした。こうすることにより、同一吸着操作から得られた粒子の信号強度が一定するようになった。

3.3 定量分析

以上検討した諸条件に従って、2.1 に述べた試料調製法により調製した Cd-8-キノリノール-XAD-2 試料について光音響信号強度を測定した。Fig. 4 に XAD-2

Fig. 4 Calibration curve

Laser power : 1 mW; Chopping frequency : 212 Hz

吸着剤に吸着された Cd 量と信号強度との関係を示す。この結果, 1 g の吸着剤に対し Cd の吸着量 0.3~8.3 mg の範囲にわたって直線となることが判明した。これは平均粒径 350 μm , 密度 1 g/ml として, 一粒子当たりに換算すれば 7~190 ng/particle に相当する。相関係数は 0.997 で Cd 量に対し $y=24.8x+7.2$ の関係がある。これは試料溶液の質量 (極希薄溶液の場合は容積に等しい) と吸着剤の質量の比で表される濃縮率が 2000 倍の前処理を行う場合, もとの試料溶液中の Cd 濃度 0.15~4.15 ppm に対応する。通常の操作では 1000~4000 倍の濃縮率は比較的容易に達成できるため, 0.08~8.3 ppm の範囲の定量が可能である。

文 献

- 1) 吉永 敦, 合志陽一: 投稿準備中。
- 2) Y. Nojiri, T. Kawai, A. Otsuki: *Res. Rep. Natl. Inst. Environ. Stud., Jpn.*, No. 79, 63 (1985).
- 3) F. C. Meng, Z. F. Zhao: *Fenxi Huaxue*, **13**, 170 (1985).
- 4) 杉谷嘉則, 中村勇児, 野村 宏, 長島弘三: 分析化学, **32**, 16 (1983).
- 5) 川本正司, 横山 友, 池田重良: 分析化学, **28**, 144 (1979).
- 6) 大井尚文: ぶんせき, **1985**, 785.
- 7) R. E. Van Grieken: *Anal. Chim. Acta.*, **143**, 3 (1982).
- 8) 澤田嗣郎: “光音響分光法とその応用”, (1982), (学会出版センター)。
- 9) J. J. Freeman, R. M. Friedman, H. S. Reichard: *J. Phys. Chem.*, **84**, 315 (1980).
- 10) Per Helander: *J. Appl. Phys.*, **54**, 3410 (1983).

- 11) R. S. Davidson, D. King: *Anal. Chem.*, **56**, 1409 (1984).
- 12) J. P. Monchalin, L. Bertrand, G. Rousset: *J. Appl. Phys.*, **56**, 190 (1984).
- 13) 関戸栄一: 日化, **80**, 375 (1959).

☆

Determination of cadmium using preconcentration with adsorbent followed by photoacoustic examination of one particle. Yu-Ming HSUEH, Kazuo MIYAMURA, Tsuguo SAWADA and Yohichi GOHSHI (Department of Industrial Chemistry, University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113)

Laser induced photoacoustic spectroscopy (LIPAS) was applied to determine the microamount of Cd^{2+} in aqueous solution by combining the preconcentration procedure of Cd^{2+} , which is adsorbed onto solid resin XAD-2 as an 8-quinolinol complex. The optimum conditions were discussed for the preconcentration procedure and the LIPAS measurement. To avoid the unclear dependence of PA signal for the multi-particle samples, one particle examination by using well focused Ar^+ laser as a light source revealed useful. A linear response was obtained over the concentration range from 7 to 190 ng Cd^{2+} per particle. This amount corresponds to the solution concentration of 0.08~8.3 ppm depending on the rate of preconcentration. Consequently the combination of preconcentration with adsorbent and one particle LIPAS measurement proved to be an effective method for the analysis of Cd^{2+} in aqueous solution.

(Received June 20, 1987)

Keyword phrases

preconcentration with adsorption; laser induced photoacoustic spectroscopy; one particle measurement; determination of Cd.