研 究 速 報

ポリプロピレンによる前濃縮を利用する 極低濃度のリンの吸光光度定量

**Spectrophotometric Determination of Trace Phosphorus by Preconcentration
Method Using Polypropylene.**

田口 茂*・天野 聖子*・後藤 克己*

1. 緒 言

湖沼や湾の富栄養化の問題に端を発して、最近水中の極低濃度のリンの定量法の開発が望まれている。

リンの定量法で最もよく用いられているのはモリブデンブルーによる吸光光度法であるが¹⁾、ppbレベルのリンを定量するためには感度が不足である。溶媒抽出を併用すると感度の点で幾分改善されるが、逆に精度が低下する欠点がある^{1,2,3)}。

さて、われわれは極低濃度のリンをモリブデンブルーに変えた後、カラムにつめたオクタデシル化ガラスビーズにすべて吸着させ、その後、N-ジメチルホルムアミド(DMF)で溶出し、溶出液の吸光度をマイクロフローセルで連続的にモニターして定量する方法を開発し、すでに報告した⁴⁾。この方法は、少量の試料でppbレベルのリンを精度よく定量できる優れた方法である。しかし、特別な検出器や精度のよい微量定量ポンプを必要とし、また、吸着剤が市販されていないなど、汎用法としては改良の余地があると思われた。そこで、できるだけ安価な装置で、また、容易に入手できる吸着剤を用いて、同様の原理に基づき極低濃度のリンを定量する方法を検討した。その結果、ポリプロピレン繊維を吸着剤として用いる改良法を確立することができたので報告する。

2. 実 験

2.1 装置と試薬

送液ポンプ：大洋科学社製 150 N型チュービングポ

ンプ 分光光度計：東芝ベックマン社製スペクター40型 吸着剤とカラム：大和紡績社製ポリプロピレン繊維（アイソタックテック型、太さは15.53デニール、カール有り）を1～2 mmの長さに細断し、内径8 mm、長さ150 mmのガラスカラムに130 mmの高さまでつめて用いた。この繊維は街の金魚屋で、水槽の濾材として売っているので容易に、安価で入手できる。

Mo-Sb試薬：文献⁵⁾を参考にして調製した。つまり、モリブデン酸ナトリウム4.2 gを300 mlの水に溶解したものに、濃硫酸を42 ml加えて放冷する。これと酒石酸アンチモニルカリウム0.67 gを160 mlの水に溶解したものを混合する。

ヒ素(V)の還元試薬：文献^{6,7)}を参考に調製した。つまり、3.6 Nの硫酸20 mlと14%のメタ重亜硫酸ナトリウム40 mlと、1.4%のチオ硫酸ナトリウム40 mlを混合する。この溶液は使用時調製する。

アスコルビン酸：和光純薬製特級を粉末のまま用いた。溶離液：ジメチルスルホキシド(DMSO)と2.5 Nの硫酸を同量ずつ混合して調製する。

リンの標準溶液：和光純薬製特級リン酸二水素カリウム0.4394 gを1 lの水に溶かし、Pとして100 ppmの原液を調製し、使用時には1 ppmに希釈した。

その他の試薬はいずれも和光純薬製特級あるいは精密分析用を用い、水は二回蒸留水を用いた。

2.2 定量操作

4 μg以下のリンを含む試料水100 mlにヒ素(V)の還元試薬10 mlを加え15分間放置する。その後Mo-Sb試薬10 mlを加える。試料の量が異なる場合には、常に

* 富山大学理学部化学科

Shigeru Taguchi, Seiko Amano and Katsumi Goto
Department of Chemistry, Faculty of Science, Toyama University

試料量の1/10のヒ素(V)の還元試薬とMo-Sb試薬を加えるとよい。次にアスコルビン酸約10mgを加え、約15分後に10ml/min(もっと速くてもよい)程度の速さで、送液ポンプでカラムに通す、通し終わったら約1ml/minの速さで溶離液を通し、溶出液の呈色部分2mlを分取し、波長710nmで吸光度を測定する。

3. 結果と考察

3.1 呈色の条件

モリブデンブルーの生成は、酸、モリブデン酸塩および酒石酸アンチモニルカリウムの濃度によって著しく影響を受けることが知られている⁸⁾。本法における呈色の条件はほぼ文献⁵⁾に従った。この条件では呈色はアスコルビン酸添加後約10分で最大一定となり、その後も一時間以上安定である。ただし、後で述べるようにケイ酸が50ppm以上共存すると時間の経過と共に正の誤差が大きくなるので、本法では15分後にカラムに通し始めることにした。

3.2 吸着剤

本法において最も重要なのは吸着剤の選択である。先に報告したオクタデシル化ガラスビーズを用いる方法では、吸着剤の単位質量当りの吸着量は小さいが、高感度の検出器を用いることによってこの欠点を補うことができた。しかし、本法の目的のように特別の検出器を用いず、溶出液の一部を分取して吸光度を測定したい場合には、もっと吸着容量の大きいものが好ましい。従来、水中の無電荷成分を捕集するためには、しばしばアンバーライトXAD-2やXAD-7が用いられてきた^{9,10)}。そこで、今回もこれらの吸着剤を試験したところ、大変よく吸着するが、容易に溶出しないために高度の濃縮は困難であった。種々の材料について試験した結果、モリブデンブルーはポリプロピレン繊維によく吸着し、含酸素溶媒で容易に溶出することがわかった。この繊維を細断してカラムにつめて用いることにした。

図-1 溶離液の酸濃度と呈色の安定性

3.3 溶離液

溶離液の選択も吸着剤と同様に重要である。モリブデンブルーをよく溶解し、溶出後の呈色が安定であることが必要な条件となる。メタノール、エタノール、アセトンおよびDMFを用いた場合、溶出液に濁りが生じた。DMSOでは濁りはないが呈色が不安定であった。

モリブデンブルーの呈色は酸の濃度に影響されることが知られているので、硫酸とDMSOの混合溶媒について酸濃度を変え、溶出液の呈色の安定性を調べた。その結果が図-1である。2～3N硫酸とDMSOの1:1の混合溶媒を用いると安定な呈色が得られる。本法では2.5N硫酸との混合溶媒を用いた。

なお、この混合溶媒中でモリブデンブルーは波長710と880nmに極大吸収を示す。880nmで測定した方が14%程度感度がよいが、今回は汎用機種で測定可能な710nmで測定した。

3.4 定量精度

リンの量、試料量を種々変えたときの測定例を表1に示す。ppbレベルのリンを定量する場合、200～500mlの試料水を用いると良好な結果が得られる。溶出液の2mlを採取しているから、この場合、100倍以上濃縮されたことになり、通常の溶媒抽出に比べはるかに

表1 種々のリン量、試料量のときの測定例

リンの量 (μg)	試料量 (ml)	リンの濃度 ($\mu\text{g}/\text{l}$)	測定回数	710 nmでの 吸光度の平均値	変動係数 (%)
0.50	100	5.0	10	0.119	3.0
1.00	100	10.0	10	0.223	2.0
1.00	200	5.0	5	0.217	2.5
1.00	500	2.0	5	0.213	2.4
2.00	100	20.0	3	0.458	—
3.00	100	30.0	10	0.700	2.6
4.00	100	40.0	3	0.903	—

感度が上がっていることになる。

3.5 共存イオンの影響

モリブデンブルー法で、リンと同様に呈色する成分として、ヒ素、ケイ酸、ゲルマニウムなどが知られている^{6,7,11)}。この中で、天然水中に存在して、妨害が予想されるのはヒ素とケイ酸である。ヒ素で呈色するのはAs (V) なので、2.1で述べた還元試薬を加えてAs (III)にすることによってヒ素の妨害を除くことができる。2・2の操作に従うと1ppmのヒ素が共存しても妨害しない。また、ケイ酸が50ppm以上共存すると、アスコルビン酸添加後の放置時間が長いほど正の誤差が著しくなった。たとえば50ppbのリンを定量する際に、20分間放置すると50ppmのケイ酸は約5%の誤差を与える。10分後にリンの呈色は一定になるから、本法では15分後にカラムに通すことにした。この時の誤差は2%程度である。

3.6 天然水への応用

本法を用いて富山県内を流れる神通川および沿岸の海水中のリンの定量を試みた。試料はあらかじめ0.45μmのメンブランフィルターで濾過した。添加したリンの回収実験の結果を表2に示す。加えたリンはほぼ定量的に回収されている。

4. 結 語

このように本法では、市販のごくありふれた材料を吸着剤として用い、モリブデンブルー法と組み合わせることによって極低濃度のリンを精度よく定量できた。

天然水中の全リンを定量するためには過硫酸カリウムであらかじめ処理する方法¹²⁾が有効と思われるが、この点については、今後さらに検討を進める予定である。

本法をさらに応用拡大すれば、微量のケイ酸やヒ素を濃縮・分離・定量することも十分可能であると思われる、その有用性は大きい。

表2 天然水に添加したリンの回収実験結果

リンの 添加量 (μg)	リンの 定量値 (μg)	添加したリンの回収量と率	
		回 収 量 (μg)	回 収 率 (%)
海水*			
0	0.59	—	—
1.00	1.54	0.95	95.0
2.00	2.51	1.92	96.0
3.00	3.82	3.23	106
河川水*			
0	0.68	—	—
1.00	1.69	1.01	101
2.00	2.58	1.90	95.0
3.00	3.56	2.88	96.0

* 試料量：50ml

参 考 文 献

- 1) JIS K 0101. 「工業用水試験法」 43. 1 (1979)
- 2) C. H. Kueck and D. F. Boltz, *Anal. Chim. Acta*, **28** 1168 (1956)
- 3) H. L. Goldman, *International Biological Program Handbook, No. 8 "Method for Chemical Analysis of Fresh Waters"* Blackwell, p 69 (1969)
- 4) S. Taguchi, K. Goto and H. Watanabe, *Talanta*, in press
- 5) E. Kitazume, N. Shibata and N. Hashimoto, *Anal. Chim. Acta*, **91** 375 (1977)
- 6) J. C. van Schauwenburg and I. Walinga, *Anal. Chim. Acta*, **37** 271 (1967)
- 7) D. L. Johnson, *Environmental Science and Technology*, **5** 411 (1971)
- 8) J. E. Goings and S. J. Eisenreich, *Anal. Chim. Acta*, **70** 96 (1974)
- 9) 高山雄二, “化学総説” No. 28, P 185 (1980)
日本化学会編
- 10) 杉村行勇, “ぶんせき” 3号 P 44 (1981)
- 11) J. Murphy and J. P. Riley, *Anal. Chim. Acta*, **27** 31 (1962)
- 12) “海洋観測指針” P 191 (1978), 気象庁編