— 論 文 —

(日本化学会誌, 1989, (12), p. 2039~2045)

© 1989 The Chemical Society of Japan

ミクロ溶媒抽出-黒鉛炉原子吸光法による天然水中の コバルトの定量

(1989年5月6日受理)

清水得夫*・小柳秀信**・四條好雄・酒井 馨***

天然水中のコバルトをチオシアン酸錯体としてトリオクチルメチルアンモニウムクロリド(カプリコート)により1,2-ジクロロベンゼンに抽出し、パイログラファイト処理管を用いる黒鉛炉原子吸光法により定量する方法について検討した。0.1 mol/l 塩酸性とした試料水 20 ml を用いて有機相 0.1 ml に抽出する 200 倍濃縮の場合、2 mol/l クエン酸水素二アンモニウム溶液 1 ml と 5 mol/l チオシアン酸カリウム溶液 0.5 ml を添加し、有機相中のカプリコート濃度を 0.01 mol/l とし、コバルトを抽出した。共存元素の影響は少なく、鉄(III)および銅(II)が多量に共存してもクエン酸塩の添加により影響は抑制された。本法の定量下限(10 σ)は 0.011 ng/ml であった。標準添加法を用いても、1 時間以内に抽出操作を終えて、黒鉛炉原子吸光測定が可能である。海水および陸水試料の採取地点において汚過または加熱処理後、本抽出法を適用した。有機相は分離後車載用冷蔵庫に保存し、研究室に持ち帰った後、コバルト濃度をその日のうちに測定した。また、採取後汚過または酸を添加して持ち帰った試料にも本法を適用し、保存中のコバルト濃度の変化を調べた。

1 緒 言

黒鉛炉原子吸光法は、多くの金属元素に対して比較的感受度が高く、天然水の分析にも広く用いられている。しかし、一部の元素を除いて、何らかの分離・濃縮操作は欠かせない¹⁾。さらに近年は、微量元素の溶存状態²⁾に関する情報も求められており、精度のよい高感受度分析法が必要となっている。また、試料の保存法は分析結果に大きな影響を与えるため、試料採取後直ちに分析することが必要である。現在、原子スペクトル分析装置の小型化により、野外での測定を可能とするものも開発されている³⁾⁴⁾が、一般的ではない。したがって、少なくとも試料の前処理と分離・濃縮操作を試料採取地点で行うことが望ましい⁵⁾が、大量の試料、試薬、器具などを研究室と同じ様に扱うことは難しい。

しかしながら黒鉛炉原子吸光法においては、通常 10 μ l または 20 μ l を黒鉛炉に注入すれば吸光度の測定が可能であり、測定試料は 1 ml 以下でも十分である。そのため著者らは試料や試薬の

使用量を減らし、有機相を 0.1 ml としたミクロ溶媒抽出法を考案し、これまでに海水中のニッケル⁶⁾、マンガン⁷⁾などを定量した。しかし、これらはジエチルジチオカルバミン酸錯体として抽出しているため、pH の調整を必要とした。その後、塩酸性下でバナジウムのチオシアン酸錯体をトリオクチルメチルアンモニウムクロリド(以下通称カプリコートを用いる)とのイオン対として抽出する方法⁸⁾のミクロ化を報告したが、本報では、天然水中では ng/ml レベル以下である微量コバルトへの適用を検討した。

ミクロ溶媒抽出法では、分液漏斗の代わりに遠心沈殿管を用いるので、器具の運搬も容易であり、pH の調整を必要としなければ操作も簡便・迅速になる。また、分析に必要な試料水の液量が少ないので、汚過などの前処理も容易である。したがって、天然水中の微量コバルトを試料採取地点で前処理後分離・濃縮し、その日のうちに分析することも可能となった。海水と河川水の分析結果については既に速報した⁹⁾。本報では、共存元素の影響など本法の詳細について報告するとともに、湖水の分析結果、コバルトの溶存状態、試料の保存などについて報告する。

一般に天然水試料は、採取後直ちに汚過して pH 2 以下の酸性とするか、酸を添加後研究室に持ち帰ってから汚過して、保存ま

宇都宮大学工学部応用化学科, 321 宇都宮市石井町

** 現在 花王株式会社東京研究所, 131 東京都墨田区文花

*** 現在 日立計測エンジニアリング株式会社, 312 勝田市市毛

- 1) R. E. Sturgeon, S. S. Berman, J. A. H. Desaulniers, A. P. Myktyuk, J. W. McLaren, D. S. Russell, *Anal. Chem.*, **52**, 1585(1980).
- 2) T. M. Florence, *Talanta*, **29**, 345(1982).
- 3) C. G. Castledine, J. C. Robbins, *J. Geochem. Explor.*, **19**, 689(1983).
- 4) K. Kitagawa, Y. Yasui, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **321**, 563(1985).
- 5) 赤木 右, 原口紘丞, 分析化学, **36**, 688(1987).

6) Y. Shijo, T. Shimizu, K. Sakai, *Anal. Sci.*, **1**, 479 (1985).7) 四條好雄, 渡辺純一郎, 秋山 聡, 清水得夫, 酒井 馨, 分析化学, **36**, 59(1987).8) Y. Shijo, Y. Kimura, T. Shimizu, K. Sakai, *Bunseki Kagaku*, **32**, E 285(1983).9) T. Shimizu, H. Koyanagi, Y. Shijo, K. Sakai, *Chem. Lett.*, 1986, 319.

たは分析されている。汙過した試料中の金属イオンは溶存状態にあるものとされ、その全量は加熱または酸化処理によって求めることになるが、長時間の酸性保存によって求め得る場合もある¹⁰⁾。酸化処理をしない試料の分析値は、例えば溶媒抽出法では、遊離イオン、無機イオン対および有機溶媒に抽出される有機錯体の合計となり¹⁰⁾、分離・濃縮法により分析値が異なることもある¹¹⁾。Florence は、溶存状態を(1)単純な水和金属イオン、(2)単純な金属イオン-無機錯体、(3)単純な金属イオン-有機錯体、(4)安定な金属イオン-無機錯体、(5)安定な金属イオン-有機錯体、(6)無機コロイドに吸着・吸蔵された金属イオン、(7)有機コロイドに吸着・吸蔵された金属イオンの7通り¹²⁾、あるいは(8)無機・有機混合コロイドに吸着・吸蔵された金属イオンを加えた8通り²⁾に分類している。このうち(1)~(3)に属する比較的遊離しやすい状態の金属イオンは、そのまま陽極溶出ポルタンメトリーで測定でき、(4)~(7)あるいは(8)の強く結合した金属イオンは紫外線照射などによって測定できるとし、キレート樹脂法と組み合わせていくつかの金属元素について化学種の推定も行っている²⁾¹²⁾。

コバルトに関しても、透析、汙過、限外汙過、遠心分離などの分離操作により粒径や分子量で分画されている^{13)~16)}。Salbu ら¹⁵⁾は、ノルウェーの地下水および湖水中の微量元素を、0.45 μm 以上の粒子状物質、0.1~0.45 μm および 0.005~0.1 μm のコロイド状物質、0.005 μm 以下の低分子量物質の四つに分類し、濁度の高い地下水では粒子状物質に含まれるコバルトが多く、湖水では分子量 1 万以下の低分子量物質に含まれるコバルトが多いと報告した。また、Tanizaki ら¹⁶⁾は多摩川について調べ、上流では粒子状物質に含まれるコバルトが多く、下流にいくほど低分子量物質に含まれるコバルトが多いと報告した。Sugimura ら¹⁷⁾は、非極性の合成吸着剤である Amberlite XAD-2 樹脂を用いて遠洋海水中の有機態金属化合物を分析し、表層付近では溶存コバルトの大部分が有機態であると報告した。さらに XAD-2 樹脂による濃縮後、ゲルクロマトグラフ法により分子量分画し、見かけの分子量 $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ の間に有機態金属化合物が分配しており、酸性下でも安定であるものが多いと報告した。しかし、無機態の銅イオンなども XAD-2 樹脂に吸着するため、定量的な扱いはできないとの報告もある¹⁸⁾。

本報では、試料採取地点で前処理するため、操作が簡便な汙過と酸性下での加熱処理を組み合わせ¹⁹⁾コバルトの溶存状態を調

べることにした。

2 実験

2.1 装置および試薬

日立製 170-50 型原子吸光度計に同社製 GA-2B 型黒鉛炉を取り付け、同社製パイログラファイト処理管と浜松ホトニクス製中空陰極ランプを用いてコバルト濃度を測定した。

遠心沈殿管はバイレックスガラス製のキャップ付き、円錐形のものを使用した。遠心分離には国産遠心器製手回し沈殿器を使用した。

試薬の添加と有機相の分取にはエッペンドルフ製マルチペット 4780 を、黒鉛炉への注入には同社製マイクロピペット (10 μl 用)を使用した。

試料水の吸引汙過はミリポア製 0.45 μm メンブランフィルターと東洋汙紙製 VT-500 型減圧装置および HP-01 型手動式吸引ポンプを用いて行った。

試薬は原子吸光用または特級品を使用した。水は蒸留・脱イオン水をさらにミリポア製 Milli-Q システムに通したものを使用した。

2.2 標準操作

200 倍濃縮の場合、汙過または後で述べる前処理を行った試料水 20 ml を 30 ml 遠心沈殿管に採り、必要に応じて塩酸を添加して、0.1 mol/l 塩酸酸性とする。これに 2 mol/l クエン酸水素二アンモニウム溶液 1 ml と 5 mol/l チオシアン酸カリウム溶液 0.5 ml を添加する。さらに 0.01 mol/l カプリコート-1, 2-ジクロロベンゼン溶液 0.1 ml を添加し、5 分間ふりまぜる。遠心分離して有機相を沈降させ、後に述べる器具を用いて有機相をバイアル瓶に分取する。これから 10 μl を黒鉛炉に注入し原子吸光測定する。試料採取地点で分離・濃縮を行う場合には、有機相を分取後車載用冷蔵庫に保存し、研究室に持ち帰ってから原子吸光測定する。

3 結果および考察

3.1 黒鉛炉原子吸光法の測定条件

人工海水²⁰⁾を用いて 2.2 の標準操作に準じて得た有機相を用い、黒鉛炉原子吸光法の測定条件を検討した。1, 2-ジクロロベンゼンの沸点は約 180°C であるが、乾燥温度を 170°C とすると突沸したため、乾燥を 160°C、20 秒とし、灰化をランプモードで行うことにした。その結果、突沸はなく、1100°C まで原子吸光シグナルは一定であった。したがって、灰化は 700°C、40 秒とした。コバルトの原子化は 1200°C 付近から始まり、温度の上昇にともない原子吸光シグナルも増大したので、原子化は 2800°C、5 秒とした。

3.2 溶媒の選択と有機相の分取

マイクロ溶媒抽出法では有機相が 0.1 ml と少ないため、ベンゼンや 4-メチル-2-ペンタノンのような比重の小さい溶媒や、比重が大きくてもクロロホルムのような水に溶解する溶媒を用いると、有機相の分取が困難になる。またイオン会合系抽出法の場合、溶媒の誘電率が抽出率に関係しているので、四塩化炭素では

19) 清水得夫, 川又勇司, 木村幸雄, 四條好雄, 酒井 馨, 分析化学, 31, 299(1982).

20) JIS K 2510, 潤滑油さび止め性能試験方法 (1980).

10) 坪田博行, “海洋無機化学”, 堀部純男編, 2 章, 東京大学出版会 (1975).

11) 清水得夫, 市川兼司, 伊澤雅幸, 四條好雄, 分析化学, 38, 201(1989).

12) T. M. Florence, G. E. Batley, *Talanta*, 24, 151(1977).

13) P. Benes, E. Steinnes, *Water Res.*, 8, 947(1974).

14) B. Salbu, *Mikrochim. Acta*, 1981 II, 351.

15) B. Salbu, H. E. Bjornstad, N. S. Lindstrom, E. Lydersen, E. M. Brevik, J. P. Rambaek, P. E. Paus, *Talanta*, 32, 907(1985).

16) Y. Tanizaki, M. Yamazaki, S. Nagatsuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 907(1985).

17) Y. Sugimura, Y. Suzuki, Y. Miyake, *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, 34, 93(1978); 杉村行勇, ぶんせき, 1981, 148.

18) D. J. Mackey, *J. Chromatogr.*, 236, 81(1982).

抽出率が悪い²¹⁾。これらのことから、2-クロロトルエン ($d_4^{20}=1.0825$) と 1,2-ジクロロベンゼン ($d_4^{20}=1.306$) を選んだ。塩分濃度が約 35‰ である人工海水の比重は約 1.028 であるが、試薬添加後には約 1.038 となるので、前者は海水よりも河川水などの比重の小さい試料水に、後者は海水などの比重の大きな試料水にも適している。したがって、本法では主に 1,2-ジクロロベンゼンを用いることにした。

ミクロ溶媒抽出法では溶媒が少ないため、抽出後の有機相は分散し、表面に浮いたり、壁面に付着するので、遠心分離を行って有機相を沈降させる必要がある。手回し沈殿器は 10 ml または 15 ml の遠心沈殿管用であるので、30 ml または 40 ml のものを用いるためにスイング型のローターを改良した。遠心沈殿管の肩とキャップの間の隙間の径に合わせたリングを針金でつくり、回転に応じて遠心沈殿管がスイングするように、金具でローターに取り付けた。遠心沈殿管のキャップをはずしてリングに通し、再びキャップをはめて固定してから、遠心分離を行った。

有機相の分取には、既報⁹⁾ではマイクロシリンジにガラス管とテフロンキャピラリーを取り付けたものを使用していたが、本法では試料採取地点で操作するため、さらに簡便な器具が必要となった。マルチベット 4780 は野外での試薬の分注に便利であり、使用済みのチップの交換も容易であるが、チップのシリンジ部分が約 77 mm と短いため 30 ml 遠心沈殿管の底部 (約 104 mm) に届かない。そのため、先端にマイクロベット用の 2 種類のチップを取り付け全長を約 113 mm と長くした。これにより、40 ml 遠心沈殿管を用いても有機相を分取できるようになった。また、レバーを操作しなければ液を吸引しないので、水相は混入しない。

分取後の有機相から 10 μ l を黒鉛炉に注入して原子吸光信号を 3 回測定する場合には有機相の液量は 50 μ l でも十分であるが、野外で迅速に操作しなければならないので、本法では有機相を分取しやすい 0.1 ml とした。

3.3 抽出条件と回収率

人工海水を用いて 2.2 の標準操作に準じ、水相中の塩酸濃度を変化させてコバルトの抽出におよぼす影響を調べた結果を図 1 に示す。松尾ら²²⁾は、親水性第四級アンモニウム塩であるテトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロリド(ゼフィラミン)/クロロホルム系で、コバルトのチオシアン酸錯体を 4 mol/l 塩酸酸性から pH 8 の範囲で定量的に抽出している。親油性第四級アンモニウム塩であるカプリコートでは、抽出範囲が約 0.04 mol/l から 0.5 mol/l 塩酸酸性と狭くなっている。しかし、通常の試料水の保存と同じ条件である、0.1 mol/l 塩酸酸性下で抽出を行えるので、実用上は極めて好都合である。

チオシアン酸-コバルト錯陰イオンの生成ならびにカプリコートとのイオン会合抽出におよぼすチオシアン酸カリウム濃度の影響について調べた。その結果、水相として水を用いた場合よりも人工海水を用いた場合の方が、高いチオシアン酸濃度を必要とした。したがって、チオシアン酸カリウムをコバルトに対してモル比で約 7×10^7 倍、すなわち 5 mol/l 溶液を 0.5 ml 添加して、水相中の濃度を約 0.12 mol/l にすることにした。

2.2 の標準操作においてカプリコートの濃度のみを変えて、コ

Fig. 1 Effect of hydrochloric acid concentration on the extraction of cobalt

○: 1,2-Dichlorobenzene, ●: 2-Chlorotoluene, Cobalt: 2 ng, Aqueous phase: Artificial seawater 20 ml, Organic phase: 0.01 M Capriquat 0.1 ml

バルトの抽出におよぼす影響について調べた。その結果、水相として人工海水を用いた場合も、カプリコートをコバルトに対してモル比で約 3×10^8 倍、すなわち有機相中の濃度を 5×10^{-3} mol/l 以上に保てば、最大一定の原子吸光信号が得られることがわかった。したがって、有機相中のカプリコート濃度を 0.01 mol/l にすることにした。

ふりまぜ時間がコバルトの抽出におよぼす影響について調べたところ、1 分以上でふりまぜることにより原子吸光信号は最大一定となったので、以後ふりまぜ時間は 5 分間とした。

2.2 の標準操作において、水相中のコバルトの絶対量、およびチオシアン酸カリウムとクエン酸水素二アンモニウムの濃度を一定に保ち、人工海水の容量を種々変化させて、 V_{aq}/V_{org} と原子吸光信号の関係を調べた。図 2 に示したように、容量比すなわち濃縮倍率が増加するにつれて原子吸光信号は徐々に低下しているが、300 倍でもコバルトの定量は可能である。しかし、それ以上になると有機相の分離が悪くなり、分取が困難になった。松尾ら²²⁾は V_{aq}/V_{org} が 15 以上になると抽出率が低下するため、試薬濃度を 2 倍にすることにより 50 倍濃縮を達成している。しかし、クロロホルムの水への溶解度は 1,2-ジクロロベンゼンよりも大きいため、100 倍以上の濃縮は望めない。1,2-ジクロロベンゼンで飽和させた人工海水と、そのままのものを用いて 2.2 の標準操作にしたがってコバルトを抽出したが、原子吸光信号には影響がなく、溶媒の水への溶解は無視できる。また、バイアル瓶に分取した有機相の保存は、室温では原子吸光信号が変動したが、冷蔵庫中であれば 72 時間後でも変化はなかった。

本法では有機相を黒鉛炉原子吸光測定しているので、標準溶液と比較して回収率を求めることはできない。したがって、有機相を硝酸を用いて逆抽出する方法⁹⁾ (以下逆抽出法と略記する) と、有機相をロータリーエバポレーターを用いて蒸発乾燥後残留物を硝酸¹⁹⁾とテトラヒドロフランに溶解する方法 (以下 RE 法と略記

21) 酒井忠雄, 本水昌二, ふんせき, 1989, 15.

22) 松尾 博, 熊丸尚宏, 原 茂樹, 分析化学, 29, 337(1980).

Fig. 2 Effect of aqueous/organic phase volume ratio on the extraction of cobalt

Cobalt: 2 ng. Aqueous phase: Artificial seawater 2~30 ml, Organic phase: 0.01 M Capriquat in 1,2-dichlorobenzene 0.1 ml

する)により求めることにした。人工海水 400 ml と有機相 2 ml を用いて 2.2 の標準操作に準じてコバルトを 200 倍濃縮し、有機相のうち正確に 1 ml を分取して逆抽出法または RE 法を行った。試薬ブランクも同様に操作した後二分し、一方にコバルトを添加した。原子吸光シグナルを比較して回収率 ($n=3$) を求めたところ、逆抽出法により $82.8 \pm 2.8\%$ 、RE 法により $81.5 \pm 1.5\%$ であった。図 2 は 20 倍濃縮における原子吸光シグナルを 100 とした相対ピーク高さで表しており、これらのことから、人工海水を用いて 200 倍濃縮した場合の抽出率は約 80% であると思われる。

3.4 共存イオンの影響

天然水中のコバルトの濃度は通常 ng/ml 以下と低いため、コバルトと共存しやすい元素、チオシアン酸錯陰イオンを生成する金属イオンについて、それらがコバルトの溶媒抽出ならびに原子吸光測定におよぼす影響について調べた。人工海水を用いたときの結果を表 1 に示す。9 種の元素について海水中的存在予想量¹⁰⁾を基に、1 倍量、10 倍量、100 倍量共存させたところ、クエン酸水素二アンモニウムを添加しないと、10 倍量では正の干渉が、100 倍量では原子吸光シグナルの変動がみられた。しかし、クエン酸水素二アンモニウムを添加すると、100 倍量でもほとんど影響はなかった。

クエン酸塩は中性からアルカリ性にかけて、多価金属イオンのマスキング剤として使われており、コバルトもモル比で 1:1 の場合、pH 6 付近では $[\text{Co}(\text{HeitH})]^-$ が大部分を占めるが、pH 1 以下ではほとんど錯体を生成しない²³⁾。表 2 に、鉄(III)または銅(II)をコバルトの 5000 倍量共存させた場合の種々のマスキング剤の影響を示す。これから EDTA がマスキング剤として優れていることがわかる。チオ尿素は銅(II)に対してはマスキング効果がある。酒石酸の添加により原子吸光シグナルは増大してお

Table 1 Effect of diverse ions on the determination of cobalt

Ions	Concentration, $\mu\text{g/l}$			
	0	1	10	100
Ti(IV)	0	1	10	100
V(V)	0	1.9	19	190
Cr(III)	0	1	10	100
Mn(II)	0	0.4	4	40
Fe(III)	0	3.4	34	340
Ni(II)	0	2	20	200
Cu(II)	0	0.9	9	90
Mo(VI)	0	10	100	1000
Cd(II)	0	0.11	1.1	11
Relative peak height				
a)	100	101.7	109.6	99.1
b)	100	100.3	100.5	101.5

Cobalt: 0.1 $\mu\text{g/l}$, V_{aq}/V_{org} : 20 ml/0.1 ml

Artificial sea water was used.

a) In the absence of diammonium hydrogentartrate.

b) In the presence of diammonium hydrogentartrate.

Table 2 Effect masking agents on the determination of cobalt

Masking agents (mol/l)	Relative peak height		
	None	Fe(III) 10 μg	Cu(II) 10 μg
None	100.0	160.1	123.8
Diammonium hydrogentartrate (0.09)	107.2	105.2	116.4
EDTA·2NH ₄ (0.005)	101.0	101.0	103.4
EDTA·2Na (0.005)	101.1	97.3	107.0
Thiourea (0.09)	100.7	140.2	101.3
Tartaric acid (0.024)	118.4	164.6	128.4

Cobalt: 2 ng, V_{aq}/V_{org} : 20 ml/0.1 ml.

り、コバルトの抽出に対して何らかの影響を与えたものと思われるが、マスキング効果はない。しかし、クエン酸水素二アンモニウムの場合も、原子吸光シグナルがわずかながら増大しており、マスキング効果も EDTA とそれほど違いはない。したがって、本法では、2 mol/l クエン酸水素二アンモニウム溶液を 1 ml 添加して、水相中の濃度を約 0.09 mol/l にすることにした。

3.5 検出限界と精度

本法 (200 倍濃縮) の検出限界 (3σ) は 0.003 ng/ml であり、定量下限 (10σ) は 0.011 ng/ml であった。コバルト濃度を 2 ng/20 ml とした人工海水を用いて 10 回のくり返し実験を行ったところ、分析精度は、相対標準偏差で 1.1% であった。

4 実際試料への適用

4.1 試料水の加熱方法

溶存状態にある金属イオンの全量を求める場合、JIS²⁴⁾では各種の酸を加えて加熱処理する方法が 4 種類規定されている。しかし、硝酸を用いるとチオシアン酸と反応するため、0.1 mol/l 程度でも有機相が着色し、0.6 mol/l では水相も着色し有機相が黄濁した。また、過塩素酸はカプリコートとイオン対を生成するため、0.2 mol/l 付近から白色沈殿が認められ、0.4 mol/l では有機

23) 藤井 知, 覚野 宏, 杉江他曾宏, 坂本千秋, 日化, 1985, 1635.

24) JIS K 0101, 工業用水試験方法 (1986); JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1986).

Table 3 Comparison of the two heating treatment methods

Samples	Cobalt found, $\mu\text{g/l}$	
	Method H 1	Method H 2
Lake water (Yunoko)		
Yumoto	0.039	0.038
Yudaki-ue	0.024	0.024
River water (Watarase)		
Ashio dam	0.163	0.197
Sunahata	0.165	0.170
Method H 1: One ml of conc. HCl was added to 100 ml of sample, and boiled for an hour.		
Method H 2: Five ml of conc. HCl was added to 100 ml of sample, and evaporated to ca. 15 ml.		

相が分離できなくなった。したがって、塩酸を用いて加熱処理する方法を比較した。試料水 100 ml に塩酸 1 ml を加えて水浴で 1 時間煮沸し、放冷後濾過してふたたび 100 ml に定容とする H 1 法と、試料水 100 ml に塩酸 5 ml を加えて液量が約 15 ml になるまで加熱蒸発し、放冷後濾過してふたたび 100 ml に定容とする H 2 法の二つである。河川水中の有機物の濃度は溶存態、粒子状ともに海水中よりも高い²⁵⁾といわれているので、湖水と河川水を用いて比較した。表 3 に示したように、分析値はほぼ一致した。足尾砂防ダムの H 2 法の値が高いのは、土砂で濁っていたの

で、これからの溶出分が H 1 法より多かったためと思われる。しかし、試料採取地点で前処理するため、また抽出時の塩酸濃度を 0.1 mol/l とするため、加熱処理には簡便な H 1 法を用いることにした。

4.2 天然水中のコバルトの溶存状態

コバルトの溶存状態を調べるために、試料採取地点で以下に示す三つの前処理 (A~C 法) を行い、2.2 の標準操作にしたがって標準添加法によりコバルトを分離・濃縮した。黒鉛炉原子吸光測定は、研究室に持ち帰ってからその日のうちに行った。

A 法: 採取した試料水 100 ml を 200 ml コニカルビーカーに分取し、塩酸 1 ml を加えて、水浴で 1 時間煮沸する。放冷後濾過し、濾液を 100 ml メスフラスコに採り、定容にする。

B 法: 採取した試料水を濾過し、そのうち 100 ml を 200 ml コニカルビーカーに分取し、塩酸 1 ml を加えて、水浴で 1 時間煮沸する。放冷後、100 ml メスフラスコに移し、定容にする。

C 法: 採取した試料水を濾過し、抽出時に塩酸を加える。さらに以下に示す二つの方法 (D, E 法) で試料水を保存し、研究室において、2.2 の標準操作にしたがって標準添加法によりコバルトを分析した。

D 法: 採取した試料水を濾過して 1 l ガラス瓶に採り、100 ml につき塩酸 1 ml を加えて、車載用冷蔵庫に保存する。

E 法: 採取した試料水を濾過せずに、10 l ポリエチレン容器に採り、1 l につき塩酸 10 ml を加えて、室温で保存する。

Table 4 Comparison of the analytical results for natural waters by the five pretreatment methods

Samples ^{a)}	Cobalt found, $\mu\text{g/l}$				
	A	B	Method C	D	E
Seawater '85.9.6					
Hitachi	0.110	0.043	0.052	0.047 $\pm$ 0.004 ^{b)}	0.116 $\pm$ 0.018
Isozaki	0.043	0.021	0.023	0.023 $\pm$ 0.002	0.028 $\pm$ 0.003
Watarase river '85.9.13					
Ashio dam	0.222	0.017	0.006	0.008 $\pm$ 0.003	0.131 $\pm$ 0.003
Honzan mine	1.17	1.25	1.16	1.23 $\pm$ 0.09	1.08 $\pm$ 0.04
Lake Chuzenji '85.10.18					
Ohjiri	0.023	0.011	0.003	0.004, 0.003	0.005, 0.005

a) 200 fold preconcentration, except Honzan mine carried out by 20 or 50 fold.

b) Mean $\pm$ standard deviation ($n=3$).

Method A: One ml of conc. HCl was added to 100 ml of collected sample, boiled for an hour, and filtered through 0.45 μm filter.

Method B: One ml of conc. HCl was added to 100 ml of filtered sample, and boiled for an hour.

Method C: Collected sample was filtered.

In methods A-C, micro solvent extraction was done at the sampling points. The organic phases were stored in a refrigerator, and determined in the laboratory within a day.

Method D: Ten ml of conc. HCl was added to 1000 ml of filtered sample, and stored in a refrigerator. Micro solvent extraction was done in the laboratory within a week for sea and river waters, ten days for lake water.

Method E: One hundred ml of conc. HCl was added to 10 l of collected sample, and stored at room temperature. Filtration and micro solvent extraction were done in the laboratory after two weeks for river waters, three weeks for seawaters, and five months for lake water.

A法とB法の差が懸濁物質中の加熱処理により抽出できるコバルトの濃度であり、B法とC法の差が溶存状態にあるコバルトのうち加熱処理により抽出できる化学種と考えられる。また、C法により容易に抽出される化学種は、Florence²⁾の分類にしたがうと、(1)に属するコバルトと、(2)~(8)に属するコバルトのうちチオシアン酸と容易に反応するか、酸の添加で容易に遊離するコバルトと考えられる。

これら5通り(A~E法)の前処理を行った天然水の分析結果を表4に示す。本山坑の試料水は20倍または50倍濃縮とした。湖水の場合、有機相がいくつかの粒状に分かれ、特にE法では細くなり分取できなかった。界面活性剤など共存成分の影響と考え種々検討したが、原因を明らかにできなかった。加熱処理を行うか、長期間保存すると有機相を分取できるようになったので、E法の値は約5か月後の分析結果である。懸濁物質中のコバルトと溶存状態にあるコバルトの濃度は、河川水を除き、同程度であった。海水では、B法、C法とD法の値にほとんど差がないことから、溶存状態にあるコバルトはすべて容易に抽出される化学種であったと考えられる。したがって、沿岸の表面水ではフミン物質²⁶⁾などと強く結合した溶存状態のコバルトはほとんどないと思われる。またA法とE法の結果から、工業港である日立の場合、懸濁物質中のコバルトは酸の添加により容易に溶出したものと考えられ、漁港である磯崎との違いが大きい。

河川水では、本山坑跡のコバルト濃度は高く、ほとんどが溶存状態にあって容易に抽出される化学種であった。足尾砂防ダムでは懸濁物質中のコバルト濃度が高く、酸の添加によってはあまり溶出しない。中禅寺湖大尻の湖水では、A法とB法以外は定量下限以下であったが、足尾砂防ダムと同様に、溶存状態にあるコバルトのうちで容易に抽出される化学種の割合は小さいと思われる。

表5に、海水と河川水中のコバルト濃度の保存による変化を示す。ここでA~C法のうち、表4から引用した値以外は、未処理・酸無添加の試料水を冷蔵庫に保存し、よくふり混ぜた後それぞれの前処理を行ったものである。これから、溶存状態にある微量コバルトの濃度は吸着などにより変化しやすいが、採取後速やかに処理して酸を添加すれば、少なくとも6か月は保存できることがわかる。

また、1986年11月から12月にかけて噴火した伊豆大島の海水を、翌年の1月1日に採取して持ち帰り、塩酸を添加して数日後に処理して分析したところ、変色海水が観察された筆島ではコバルト濃度が $0.259 \pm 0.007 \mu\text{g/l}$ ($n=3$) と、岡田と波浮のそれぞ

Table 5 Changes of cobalt contents in natural waters during the storage

Sample	Method ^{a)}	Cobalt found, $\mu\text{g/l}$			
		Within 7 or 10 days ^{b)}	2 or 3 weeks	ca. 3 months	ca. 6 months
Hitachi	A	0.110	—	0.093	0.065
	B	0.043	—	0.017	—
	C	0.052	—	0.008	0.004
	D	0.047	—	0.046	0.043
	E	—	0.115	—	0.110
Isozaki	A	0.043	—	0.022	0.020
	B	0.021	—	0.010	—
	C	0.023	—	0.005	<0.003
	D	0.023	—	0.021	0.023
	E	—	0.025	0.025	0.028
Ashio dam	A	0.222	—	0.230	—
	B	0.017	—	0.015	—
	C	0.006	—	0.003	<0.003
	D	0.008	—	0.012	0.009
	E	—	0.132	—	0.138
Honzan mine	A	1.16	—	0.97	—
	B	1.25	—	1.02	—
	C	1.17	—	1.03	1.09
	D	1.23	—	1.02	1.09
	E	—	1.10	0.95	1.00

a) Procedures of five pretreatment methods were shown in Table 4. Unfiltered and unacidified samples stored in a refrigerator were used for Methods A-C, except for b).

b) These values were quoted from Table 4.

れ $0.033 \pm 0.001 \mu\text{g/l}$ ($n=3$), $0.019 \pm 0.002 \mu\text{g/l}$ ($n=3$) に比較して高かった。

5 結 言

以上、チオシアン酸-カプリコート系イオン対抽出を利用することにより、天然水中の微量コバルトを分離・濃縮し、精度よく高感度に黒鉛炉原子吸光定量することが可能であった。本法は、少量の試料水で分析できるので、その採取と保存も容易であり、遠洋水などの貴重な試料水の分析にも適している。本法は、遠心沈殿管を用いるため器具などの運搬も容易であり、また pH の調整を必要とせず、操作も簡便・迅速であるため、溶存状態の分析に不可欠な試料採取地点での操作が可能である。

Determination of Cobalt in Natural Waters by Graphite Furnace
Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration
with Micro Solvent Extraction

Tokuo SHIMIZU*, Hidenobu KOYANAGI**, Yoshio SHIJO
and Kaoru SAKAI***

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Utsunomiya
University; Ishii-cho, Utsunomiya-shi 321 Japan*

*** Present address: Kao Corporation, Tokyo Research Laboratory; Bunka,
Sumida-ku, Tokyo 131 Japan*

**** Present address: Hitachi Instrument Engineering Co., Ltd.; Ichige,
Katsuta-shi 312 Japan*

A simple and rapid preconcentration method for the determination of cobalt in natural waters is described. The proposed method is based on the extraction with 0.1 ml of solvent in a centrifuge tube, and a preconcentration factor of 200 times is obtainable using 20 ml of sample. The optimum preconcentration conditions were examined. The surface water samples, seawater, river water and lake water, were pretreated by filtering or heating under the acidity of 0.1 mol/l hydrochloric acid. The trace amount of cobalt in sample solution was extracted as thiocyanato complex with trioctylmethylammonium chloride in 1,2-dichlorobenzene, and determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a pyrolytic graphite coated tube. At the sampling points, three methods of pretreatment and the micro solvent extraction were performed. The organic phases separated were stored in a refrigerator, and determined in the laboratory within a day (Methods A to C). And further, the stored samples, filtered/acidified and unfiltered/acidified, were supplied to the proposed method in the laboratory (Methods D and E). The untreated samples were also stored, and determined. The results show that the contents of labile or extractable species in the filtered sample do not vary so much by acidification and during the storage in a refrigerator. In the case of seashore waters, the dissolved or filterable cobalt is seemed to be almost labile or extractable. In the case of land waters, the cobalt contents in lake water are seemed to be lower than those in river water. The lower limit of determination (10σ) was found to be 0.011 ng/ml of cobalt in the initial solution. The relative standard deviation was 1.1% for 0.1 ng/ml of cobalt in artificial sea water ($n=10$). Interferences of many metal ions can be effectively reduced by masking with diammonium hydrogencitrate.

~~~~~