

# 陰イオン交換樹脂による前濃縮を併用した微分パルス アノードック ストリッピング ボルタンメトリーに よる極微量カドミウムの定量

朴 承允, 出口俊雄<sup>®</sup>, 実政 勲, 永井英夫\*

(1984年2月23日受理)

極微量のカドミウムを含む試料水 500 ml に塩酸を加え 1.5 M 塩酸酸性溶液とし, この溶液を Dowex 1-X8 陰イオン交換樹脂カラム (25×0.5 cm) に流し, カドミウムを吸着させ, 2.0 M 硝酸アンモニウム-0.2 M 硝酸混合溶離液 10 ml で溶出させる. この溶出液中のカドミウムを, つり下げ水銀滴電極を用いた微分パルス アノードック ストリッピング ボルタンメトリーによって測定する. 前電解は, -0.8 V vs. 銀/塩化銀 (3.3 M 塩化カリウム), 200 秒, 700 rpm で, 溶出曲線の記録はパルス周期 0.1 秒, パルス波高 50 mV, 走査速度 30 mV s<sup>-1</sup> で行った. 本法を水道水及び雨水に適用し, 数十 ppt レベルのカドミウムが相対標準偏差 9% 以内で定量された. 陰イオン交換樹脂による濃縮・溶離操作を併用する本法は極微量のカドミウムのみの定量に適している.

## 1 緒 言

環境水中の有害極微量金属元素を定量する必要性は, ますます増大している. これらの元素, 例えば亜鉛, カドミウム, 銅, 鉛などの定量に対して, 最近微分パルス アノードック ストリッピング ボルタンメトリー (DPASV) が有力な手段として用いられている. この方法の特徴は, 第一に電解液中の目的元素をまず微小電極上に濃縮するため, 非常に高感度な測定ができる点である. 又第二にピークの現れる電位が元素によって異なるため, 適当な条件を選べば二つ以上の元素の同時定量が可能である. しかし第一の特徴があるにもかかわらず, 定量下限近くの濃度領域では, 検出のためのポテンショスタットの電流測定感度を上げる必要があり, 又前電解濃縮に長時間を要する. 例えば, つり下げ水銀滴電極を用いた場合, 0.01 ppb 程度のカドミウムで 60 分<sup>1)</sup>の前電解時間を要すると報告されている. 感度の向上を単に前電解時間の増加に求めるのは測定値の再現性の点から問題がある. つり下げたままの状態にある水銀滴の表面積は厳密に一定に保たれるのが望ましいが, 前電解時間を長くすると, 水銀のための気密性の不完全さのため, 水銀滴が少しずつ漏れ出して, 滴の表面積がしだいに変化

する現象がしばしば観測される. 従って測定値の精度の点から前電解時間はできるだけ短く, 又検出器の感度はあまり高くしないのが望ましい.

本研究では, DPASV で直接測定するのが困難であるような低濃度のカドミウムの定量に当たり, その前電解濃縮の時間を短縮し, 精度よく測定するために, 陰イオン交換樹脂カラムによる前濃縮を採用した. この方法は 2 段階の濃縮により感度を向上できるばかりでなく精度のよい測定が期待できる点に特徴がある. このようなイオン交換樹脂と DPASV を併用した報告には, Florence ら<sup>2)</sup>による海水中の亜鉛, カドミウム, 銅, 鉛の溶存化学種の違いによるキレート樹脂への吸着に関する基礎的研究があるにすぎない.

本研究は, 極微量のカドミウムを高感度高精度に定量する方法を確立し, 更に天然水中の数十 ppt 程度のカドミウムの定量に応用したものである.

## 2 実 験

### 2.1 試 薬

塩酸: 関東化学製精密分析用塩酸  
硝酸及び硝酸アンモニウム: 和光純薬工業製試薬特級  
過塩素酸: キンダ化学製試薬特級  
標準亜鉛, カドミウム, 銅, 鉛及びビスマス溶液: すべて和光純薬工業製原子吸光分析用標準溶液を, 使用時に適宜 1 M 塩酸で希釈して用いた.

\* 熊本大学理学部化学科: 860 熊本県熊本市黒髪 2-39-1

イオン交換樹脂: Dowex 1-X8 陰イオン交換樹脂 (100~200 メッシュ, Cl 型) を用い, 1.5 M 塩酸に 1 昼夜浸した後, カラムに充てんした. 樹脂は使用ごとに新しいものを用いた.

水: イオン交換水を全石英製蒸留器で蒸留した.

## 2.2 装置

微分パルス ストリッピング装置は, 三菱化成工業製微量金属分析装置 MCI AS-01 型を用いた. 作用電極はつり下げ水銀滴電極 (HMDE), 参照電極は銀-塩化銀電極 (銀/塩化銀), 対極には白金電極を用いた.

電解セルは, アクリル樹脂製で内容積は 10 ml である.

## 2.3 操作

一定量の試料水 500 ml に塩酸を加え 1.5 M 塩酸性にした溶液を試料容器 (0.5~1.0 l) に連結した Dowex 1-X8 樹脂カラム (25×0.5 cm) 中を自然流下 (流速: 約 0.6 ml/min) させる. 目的元素を吸着させた後, 2.0 M 硝酸アンモニウム-0.2 M 硝酸混合溶液で溶離する. 溶出液の最初の 10 ml を 10 ml メスフラスコで正確に分取する. この分取した溶液を電解セルに移した後, 電解セル内のマグネチックスターラーでかき混ぜながら窒素を通じて 300 秒間除酸素を行う. HMDE に新しく水銀滴をつり下げ (極表面積 1.41 mm<sup>2</sup>), -0.8 V *vs.* 銀/塩化銀で 200 秒間前電解を行う. そのまま 5 秒間静止した後走査速度 30 mV s<sup>-1</sup> で -0.4 V *vs.* 銀/塩化銀まで掃引した.

試料のかき混ぜ速度は, 除酸素及び前電解中ともに 700 rpm であった. 又パルス周期 0.1 秒, パルス波高 50 mV で行った. 記録計のフルスケールは, 検量線及び実試料の測定に当たっては 0.5 μA/FS, 条件検討の場合は 1.0 μA/FS で行った. なお実試料の定量は DPASV による測定段階で標準添加法により行った.

## 3 結 果

### 3.1 陰イオン交換樹脂による試料の濃縮

**3.1.1 吸着に及ぼす塩酸濃度の影響** カドミウムイオンは, その塩酸性溶液から陰イオン交換樹脂へ効果的に吸着すると報告されている<sup>4)</sup>. そこで Dowex 1-X8 樹脂への定量的吸着性を検討した. すなわちカドミウムイオンとして 0.1 ppb を含む溶液の塩酸濃度を 0.1~2.5 M 範囲で調整し, それぞれの溶液 500 ml をイオン交換樹脂カラムを通し吸着させた. その後, 3.1.2 で得られた効果的溶離液 2.0 M 硝酸アンモニウム-0.2 M 硝酸溶液で溶離した. 試料の濃縮に当たっては吸着した目的イオンをなるべく少量の溶離液で溶出する

必要があり, 又電解セルの容量が 10 ml であることから, そのイオンを溶出液 10 ml 中に溶出することが望ましい. そこで本実験では溶出液の最初の 10 ml を分取し, その溶液中のカドミウムを DPASV で定量し吸着率を求めた. その結果を Table 1 に示す.

Table 1 Effect of hydrochloric acid concentration on the percentage of cadmium adsorbed on a Dowex 1-X8 column

Hydrochloric acid concentration/M	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Percentage of adsorption, %	75.2	86.6	92.6	99.4	98.5	95.6

Cadmium concentration: 0.1 ppb

塩酸濃度 1.5 M 付近で最大の吸着を示すことから試料溶液を 1.5 M 塩酸性とすることにした.

なお再生した樹脂を使用した場合は再現性の点で劣った結果が得られたので, 使用の都度新しいものを用いた.

**3.1.2 溶離液** イオン交換樹脂を用いる試料の濃縮で重要な点は, 吸着した目的金属イオンをなるべく少量の溶離液で溶出することである. Dowex 1-X8 樹脂に対する選択係数の大きい硝酸塩を用いて検討した結果, 溶離液として硝酸アンモニウムが有効であることが分かった.

3.1.1 の実験結果に基づき, 0.1 ppb カドミウムの 1.5 M 塩酸溶液 500 ml を Dowex 1-X8 カラム (20×0.5 cm) に通し, カドミウムを吸着させた. はじめに 1~4 M の硝酸アンモニウムのみで溶離することを試みた. 溶出液の最初の 10 ml を分取し, その溶出液をそのまま電解セルに入れ, DPASV でカドミウムの回収率を測定した. その結果, 硝酸アンモニウム溶液の濃度が増加するにつれ回収率は良くなり, 4 M で 90.8% になった. しかし, その濃度が約 3 M 以上になると, 電解セル中でかき混ぜ中, 気泡が発生し測定値の再現性が悪くなった. そこで硝酸アンモニウム-硝酸混合溶離液を適用した. この場合気泡の生成は認められず好結果が得られた. この混合溶離液系を用いたときの回収率を Table 2 に示した. なお硝酸は電解セル (アクリル樹脂製) を酸化させるおそれがあるのでなるべく希薄な溶液を用いるようにした.

この結果に基づいて, 2.0 M 硝酸アンモニウム-0.2 M 硝酸の混合溶液を溶離液として用いた.

**3.1.3 銅, 鉛, 亜鉛及びビスマスの挙動** 一般に天然水中の金属イオンを DPASV によって定量する際, 亜鉛, カドミウム, 銅及び鉛の同時定量の例が多く報告

Table 2 Effect of eluent composition on percentage of cadmium recovered from the column

Eluent		Recovery, %
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> /M	HNO <sub>3</sub> /M	
0.1	0.2	0
0.5	0.2	55.9
1.0	0.2	62.2
1.5	0.2	86.2
2.0	0.1	33.0
2.0	0.2	99.1
2.0	0.4	96.2

Cadmium concentration : 0.1 ppb

されている<sup>1) 5) ~ 8)</sup>。

本法での陰イオン交換樹脂による前濃縮の際、1.5 M 塩酸酸性溶液では、銅はこの樹脂に全く吸着せず、鉛は定量的な吸着性は示さなかった。亜鉛については、溶離液である 2 M 硝酸アンモニウム-0.2 M 硝酸溶液を支持電解質とした場合、ピーク電流が得られなかった。従って本法では亜鉛の測定は不可能である。これは、本実験条件下で水素イオン濃度が高いために、その還元波に遮へいされるためであると考えられる。又 1.5 M 塩酸酸性の条件下で、ビスマスの陰イオン交換樹脂に対する分配係数の対数值 ( $\log K_d$ ) は約 3.5<sup>4)</sup> であり定量的吸着が考えられる。しかし、本法の溶離条件では、溶出液の最初の 10 ml 中にはほとんど溶出されなかった。従って本法の陰イオン交換樹脂による前濃縮の併用は、カドミウムだけを、その試料水 500 ml から 10 ml に濃縮し、かつ DPASV による定量を可能にすることが分かった。

#### 4 検量線及び標準添加法の検討

0~0.2 ppb のカドミウムを含む 1.5 M 塩酸酸性溶液 500 ml を調製し、2.3 の条件でカドミウムを測定した。その結果、このような低濃度範囲で検量線は、良好な直線性を示した。カドミウムを全く添加しないときの電流値は試薬からの混入によるものであり、その濃度は 0.005 ppb 程度であった。なお極低濃度の実試料の定量に当たっては、DPASV での測定段階で標準添加法により行った。Fig. 1 にその標準添加法による水道水中のカドミウムの定量に当たって、得られたボルタモグラムの例を示した。定量下限は 0.005 ppb であった。ここで定量下限はから試験値 (濃度 0 におけるピーク高さ) の最大ばらつきに対応する濃度とした。

#### 5 錯化剤の影響

天然水の分析において有機錯化剤の影響は無視できないものである。そこで数種のカルボン酸類、アミノ酸類

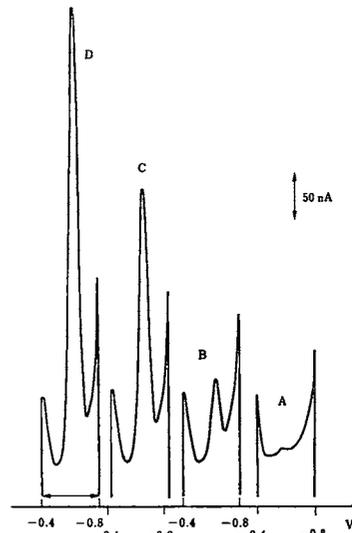


Fig. 1 Voltammograms of cadmium solution

A: Blank; B: Sample solution concentrated from tap water; C: 5 ppb Cd was added to B. D: 10 ppb Cd was added to B.

及びフミン酸の影響を検討した。

クエン酸 (5~40 ppm)、リンゴ酸 (5~40 ppm)、パルミチン酸 (0.2~2 ppm)、*p*-オキシ安息香酸 (0.2~2 ppm)、グリシン (5~40 ppm)、システイン (1~10 ppm)、アスパラギン酸 (5~40 ppm)、ロイシン (5~40 ppm) 及びフミン酸 (0.2~2 ppm) を個別に含む 0.1 ppb カドミウムの 1.5 M 塩酸酸性溶液 500 ml を調製した。

これらの試料溶液のカドミウム濃度を 2.3 の実験条件で測定し、有機物を含まない溶液から得られた値 (から試験値) と比較して、有機化合物の影響を検討した。その結果、各有機物の実験濃度範囲ではカドミウムのピークへの影響はほとんど見られなかった。1.5 M 塩酸試料溶液であるため、これらの有機物はほとんどカドミウムと錯体は生成せず、その影響はないものと思われる。

#### 6 応用例 (水道水及び雨水中のカドミウムの定量)

水道水試料 500 ml を採取後、直ちに濃塩酸 (36 % Sp. Gr. 1.18) 74 ml を加え、1.5 M 塩酸酸性とした。この試料溶液を 2.3 に従って定量した。濃縮した試料水と標準添加法を行ったもの及び試薬から試験液を測定したとき記録計で得られたボルタモグラムの一例を Fig. 1 に示した。又 DPASV による測定段階で標準添加法によって測定した結果得られた検量線の一例を Fig. 2 に

Table 3 Analytical results of cadmium in tap water

Method	Sample No.†								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
I, ppb	0.067	0.070	0.067	0.078	0.079	0.079	0.066	0.070	0.071
II, ppb	0.070	0.076	0.068	0.070	0.074	0.069	0.068	0.074	0.069

† Samples were collected from the tap water in our laboratory. Date: Jan. 4, 1983 (No. 1~4), Jan. 5, 1983 (No. 5~9). Method I: The method employed in this work. Method II: A sample solution, 500 ml, was evaporated to about 100 ml and 10 ml of  $\text{HNO}_3$ - $\text{HClO}_4$  (1:1) solution was added to the solution. The solution was evaporated to dryness, the residue was dissolved in  $\text{HCl}$  (1:1) and water was added to the solution to contain 1.5 M  $\text{HCl}$ . The solution thus obtained was treated as Method I. Blank value: Method I, 0.004~0.005 ppb; Method II, 0.012~0.014 ppb.

Table 4 Analytical results of cadmium in rain water

Method	Sample No.†								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
I, ppb	0.034	0.038	0.035	0.036	0.038	0.040	0.036	0.043	0.043
II, ppb	0.037	0.042	0.038	0.042	0.044	0.042	0.045	0.039	—

† Samples were collected on the roof of the building of our laboratory. Date: May 1, 1983 (No. 1~5), Apr. 19, 1983 (No. 6~7). Methods I and II are same as those given in Table 3. Blank value: Method I, 0.004~0.005 ppb; Method II, 0.012~0.018 ppb.

示した。水道水中のカドミウムの定量値は Table 3 に示した。

一方、試料水に共存する有機物の影響を見るために試料水 500 ml を約 100 ml に加熱濃縮した後、硝酸-過塩素酸 (1:1) 10 ml を加えて乾固した。残留物を塩酸 (1:1) で溶解し水で希釈して 1.5 M 塩酸溶液になるよう調製した。この溶液を 2.3 に従って定量し前者と比較した。その結果も Table 3 に示した。

又、雨水についても同様の実験を試みた。その結果を

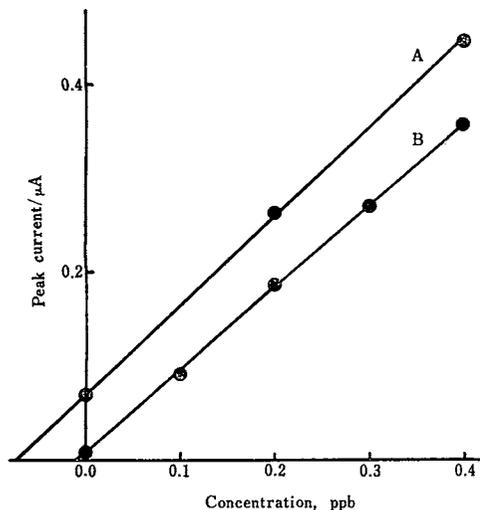


Fig. 2 Determination of cadmium in concentrated sample solution (10 ml) by the standard addition method

A: Tap water; B: Blank

Table 4 に示した。Table 3, 4 の定量値はすべてから試験値に対する補正をした値である。

本法と酸分解による定量値は誤差範囲内で一致し、5の実験結果と併せ考えると、本法による値は試料水中の全カドミウムの値に相当するものと考えられる。

## 7 考 察

3.1.3 で述べたように DPASV による亜鉛、カドミウム、銅及び鉛の同時定量の例が多く報告されている<sup>1) (6)~(8)</sup>。分析化学的観点から多元素が同時に定量されることが望ましいが、本法は陰イオン交換樹脂による分離・濃縮操作を併用しているため、カドミウムのみの定量にしか適用されない。微量金属イオンの濃縮手段として本イオン交換樹脂を用いる限り、同時定量に都合のよい効果的な溶離条件を見いだすのは困難であろう。しかし環境問題の関連において、可能な限り低濃度のカドミウムの信頼できる定量法が望まれている。

HMDE を用いた DPASV による天然水中のカドミウムの定量に当たって、試料水を直接 DPASV で測定する場合、検出下限は、0.01 ppb で、このような検出下限近くの濃度では、前電解時間に 60 分を要するとの報告がある<sup>9)</sup>。このような長時間の前電解濃縮では精度の点に問題が残されている。一方本法は陰イオン交換樹脂による濃縮を併用するため、DPASV による前電解時間は 200 秒でよく、0.04~0.07 ppb 程度の試料溶液でも対標準偏差 9% 以内で測定可能である。

## 文 献

- 1) G. Gillain, G. Duyckaerts, A. Disteche: *Anal.*

- Chim. Acta*, **106**, 23 (1979).
- 2) W. Lund, M. Salberg : *Anal. Chim. Acta*, **76**, 131 (1975).
  - 3) T. M. Florence, G. E. Batley : *Talanta*, **23**, 179 (1976).
  - 4) 日本化学会編：“化学便覧基礎編”，改訂2版，p. 1635 (1975)，(丸善)：{K. A. Kraus, F. Nelson : “Peaceful Uses of Atomic Energy, Proceedings of the International Conference at Geneva”, **7**, 133 (1955)}.
  - 5) I. Sinko, J. Dolezal : *J. Electroanal. Chem.*, **25**, 299 (1970).
  - 6) G. C. Whitnack, R. Sasselli : *Anal. Chim. Acta*, **47**, 267 (1969).
  - 7) 三輪智夫, 水池 敦 : 分化, **26**, 588 (1977).
  - 8) 北村秀樹, 大川和伸, 久下芳生, 浅田真吾 : 日化, **1979**, 1702.

☆

**Determination of ultra-trace amounts of cadmium concentrated with anion-exchange resin by differential pulse anodic stripping voltammetry.** Cheng Yun PIAO, Toshio DEGUCHI, Isao SANEMASA, and Hideo NAGAI (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Kumamoto-shi, Kumamoto, 860)

As it is apparently difficult to measure directly very low concentration of cadmium by the differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) with a hanging mercury drop electrode (HMDE), cadmium in a

solution was concentrated with anion-exchange resin, and determined by DPASV. Hydrochloric acid was added to 500 ml of a sample solution to contain 1.5 M hydrochloric acid. After passing this solution through a Dowex 1-X8 column (25×0.5 cm), the adsorbed cadmium was eluted with 10 ml of a mixed eluent consisting of 2.0 M ammonium nitrate and 0.2 M nitric acid. The effluent was transferred to an electrolytic cell, and was deaerated with nitrogen for 300 s. Pre-electrolysis potential of -0.8 V vs. Ag/AgCl (3.3 M KCl) was applied to the HMDE for 200 s with stirring. The stripping curve was then recorded under the following conditions: scan rate 30 mV s<sup>-1</sup>, pulse repetition time 0.1 s, and pulse height 50 mV. The determination of the cadmium by DPASV was carried out by the standard addition method. The method proposed here was successfully applied to the selective determination of cadmium of ca. 50 ppt concentration level contained in tap water and rain water with a relative standard deviation of less than 9%.

(Received February 23, 1984)

#### **Keyword phrases**

differential pulse anodic stripping voltammetry; pre-concentration of cadmium with anion-exchange resin; determination of trace cadmium in water; hanging mercury drop electrode.