



Title	炭素炉原子吸光法による海水中の溶存全銅の定量
Author(s)	増田, 宣泰; MASUDA, Noriyasu
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 32(4), 425-433
Issue Date	1981-11
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/23779
Type	departmental bulletin paper
File Information	32(4)_P425-433.pdf



炭素炉原子吸光法による海水中の溶存全銅の定量

増田 宣泰

Determination of Total Dissolved Copper in Sea Water
by Carbon Furnace Atomic Absorption Spectrometry

Noriyasu MASUDA*

Abstract

Flameless atomic absorption spectrometry, because of its extremely high sensitivity, possesses many advantages for determination of copper in sea water. The conditions of carbon furnace, atomizing current, sample volume and argon gas flow rate were determined strictly. Actual detection limit is 4×10^{-11} gCu and range of working curve is 5 to 200 μ gCu/l. Interferences of acids were determined. Peak heights of signals were little interfered by HCl and slightly by HNO_3 . The possibility of direct determination of copper in sea water was examined. Accurate analysis of direct method for natural sea water samples could not achieved because of matrix interferences.

Solvent extraction (8-hydroxyquinoline-1,2-dichloroethane system) was used to determine total dissolved copper for preconcentration and removal of matrix. Vertical distributions of copper in Indian Ocean and South China Sea were investigated. Range of dissolved copper concentrations was 0.23 to 1.02 μ g Cu/l and average was 0.59 μ gCu/l.

結 言

炭素炉を用いる原子吸光法は、炭素炉の両端に電圧を加え電流を変換することにより、炭素炉中の試料を乾燥・灰化・原子化させその吸光を測定することによって金属を定量するものである。炭素炉の温度は 50°C より $3,500^\circ\text{C}$ まで任意に変換でき、また乾燥・灰化・原子化の各ステップの時間も任意に設定できる。また、水試料のみならず固体、粉末試料も取扱うことができ、近年海洋試料中の金属の定量に用いられている。海水中の銅濃度は一般に数 $\mu\text{g/l}$ といわれている。現在、海水中の銅の定量には、比色法、陽極離脱電位差法、放射化分析法、原子吸光法などが用いられている。このうちで原子吸光法が最も広く用いられているが、フレイム原子吸光法での定量範囲は $\text{mg}\cdot\text{Cu/l}$ のオーダーであり、海水中の銅を定量する場合には少なくとも100倍程度の濃縮が必要である。また、海水試料量も一回の測定には500ml程度必要である。一方、炭素炉を用いる原子吸光法の感度は $\mu\text{g}\cdot\text{Cu/l}$ のオーダーである。海水試料量も少なく済む利点があり多数の海水試料を採取・定量する場合には有効な手段である。微量な海水中の金属を測定する場合、炭素炉を用いる原子吸光法は感度および操作の簡便性からみて最良の方法と言えよう。ただ、フレイム法に比べ、測定条件特に炭素炉の各ステップでの最適条件をよく吟味しなければ再現性の良い測定値は得られない。

* 北海道大学水産学部分析化学講座
(Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

炭素炉を用いる原子吸光法の感度を考えると、海水を直接炭素炉で定量できる可能性もある。Segar and Cantillo¹⁾ は直接定量法の可能性を示唆した。直接法が可能となれば、試料量は極めて少量で済み(一回の測定に 15 μ l 程度)、また前段濃縮における汚染の危険も少なくなり非常に有効な定量法となりうる。ただしこの場合に問題になるのは塩類の干渉である。

海水中の銅は重金属の中では比較の数多く測定されているが、その濃度は低く信頼できる値を得ることは極めて難しい。Brewer and Spencer²⁾ の行った相互検定の結果、銅についても12の研究室間で 0.90~14.8 μ g/l と大きな測定値の差を生じた。このような差を生じた原因は定量法の不備によると考えられる。本研究では塩類の除去および前段濃縮として、8-ヒドロキシキノリン-ゼフィラミン-1,2ジクロロエタン系抽出³⁾を用いた。

ここでは海水中の銅を測定するときに特に問題となるであろう次の3点を取り上げた。

- 1) 炭素炉を用いる原子吸光法の最適条件の検討。
- 2) 海水中の銅の直接定量法の可能性についての検討。
- 3) 抽出法を用いて海水中の銅濃度の定量。

試薬および装置

試薬 銅標準溶液：特級硫酸銅を 3.929 g 精秤し、精密分析用硝酸を 10 ml 加えて溶解し脱イオン水で 1 l とする (1.00 g·Cu/l)。これを 2M 硝酸で順次希釈し検量線作成のための標準溶液を調製する。これらの標準溶液は測定のみで使用する。塩酸、硝酸および過塩素酸：市販の精密分析用を使用し、試薬びんごとにブランク値を測定する。pH の調製に用いる溶液：特級の酢酸ナトリウム 272 g を脱イオン水に溶解して 500 ml とする。5 \times 10⁻² M ゼフィラミン溶液：ゼフィラミン (ドータイト製 C₂₃H₄₃NCl) を 18.45 g とり、脱イオン水に溶解し 1 l とする。8-ヒドロキシキノリン (オキシシン) の 0.01M 1,2-ジクロロエタン溶液：8-ヒドロキシキノリンを 0.73 g とり、1,2-ジクロロエタン 500 ml に溶解する。アルゴンガス：分析用アルゴンガス、純度 99.999% のアルゴンガスを用いた。

装置 原子吸光分析装置は日本ジャーレルアッシュ製 AA-8200 型に、フレイムレスアトマイザー FLA-10 型、同原子化部 HU-10 型を付属させて用いた。炭素炉は外径 6 mm、内径 3 mm、長さ 30 mm の Massmann 型を使用した。原子化部の概要を図 1 に示した。マイクロピペットはギルソン社製 P-200 型、ホロカソードランプおよび重水素ランプは浜松テレビ製を用いた。

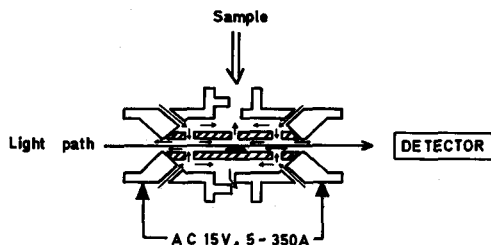


Fig. 1. Cross section of the carbon furnace. Arrow indicates argon gas flow and black spot in the center of carbon furnace is injected sample.

実験結果および考察

炭素炉の条件の検討

I. 原子化電流の検討 炭素炉を用いる原子吸光法は炭素炉内での乾燥、灰化そして原子化ステッ

ブからなっている。このうち原子化の条件が一番重要である。50 $\mu\text{g}\cdot\text{Cu}/\text{l}$ の銅標準溶液を用いて、試料注入量を 15 μl として、乾燥ステップは 20 アンペア 50 秒、灰化ステップは 50 アンペア 30 秒、炭素炉の酸化消耗を防ぐために原子化部に流すふん囲気ガスであるアルゴンガスの流量は毎分 3 l の条件の下で、原子化電流を流している時間は 8 秒とし原子化電流を 150 から 300 アンペアまで検討した。結果を図 2 に示す。ピーク高さは電流の増加とともに直線的に増加している。高電流により感度が良くなることは確かであるが、一方では炭素炉の消耗につながり再現性がすぐに悪くなる。一連の測定をする場合の炭素炉の消耗とピーク高さの相対値を考慮して原子化電流を 280 アンペアとした。

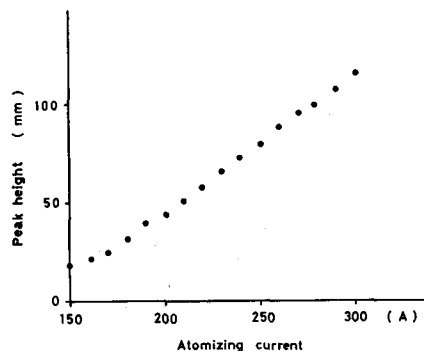


Fig. 2. Peak height as a function of atomizing current. Atomizing current was varied from 150A to 300A. Approximate temperature ($^{\circ}\text{C}$) of furnace is obtained by ten times of atomizing current. Other conditions were same as in (Table 1.).

II. 試料注入量の検討 炭素炉は 50 μl までの試料を注入できるよう設計されているが、多量の試料注入は再現性の悪化につながり、少量の試料注入では必要とするピーク高さを得ることはできない。そこで、I の条件下で炭素炉に注入する試料量を 50 $\mu\text{g}\cdot\text{Cu}/\text{l}$ の銅標準溶液を用いて、3 から 50 μl まで検討した。結果を図 3 に示す。各注入量でのピーク高さの幅は 3 回以上くり返し行った時のばらつきである。注入量 20 μl 、絶対量として 1 $\text{ng}\cdot\text{Cu}/\text{l}$ までは良い直線関係にあるが、25 μl 以上では期待されるピーク高さとはならず、また再現性も悪くなる。これは注入した試料の炭素炉内でのひろがり形状によるものである。実験結果から試料注入量を 15 μl とした。

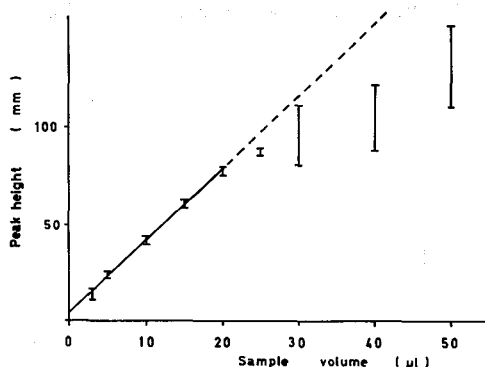


Fig. 3. Peak height and range of variance as a function of sample volume. Copper concentration was 50 $\mu\text{g}/\text{l}$ and other conditions were same as in (Table 1.).

III. アルゴンガス流量の検討 酸化消耗を防ぐためのアルゴンガスの流量を I の条件下で毎分 2l から 5l まで変化させ、ピーク高さの変化を検討した。結果を図 4 に示す。当然のことながら、原子化された銅が希釈されるためアルゴン流量の増加とともにピーク高さは低下する。そこで、感度、アルゴン消費量、炭素炉の消耗を考慮して、アルゴン流量は毎分 3l とした。表 1 に炭素炉の最適条件を示した。

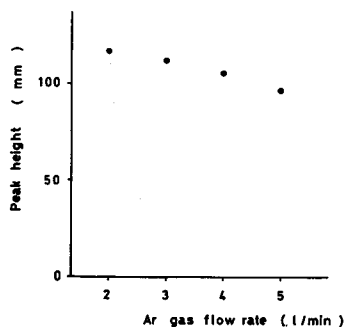


Fig. 4. Peak height vs. argon gas flow rate. Ar gas flow rate was varied from 2 l/min. to 5 l/min. and other conditions were same as in (Table 1).

Table 1. Conditions of carbon furnace.

Step name	Current (A)	Time (sec.)
Dry	20	20
Ash	50	30
Atomize	280	8

Approximate temperature of furnace is obtained by multiplication of current by ten times.

IV. 検量線の有効範囲 表 1 の条件にしたがって図 5 に示す検量線を得た。各点はすべて 3 回以上の平均の値である。200 $\mu\text{g}\cdot\text{Cu}/\text{l}$ までは良い直線性が得られるが、300 および 400 $\mu\text{g}\cdot\text{Cu}/\text{l}$ となると直線性を示さない。試料溶液中の銅濃度は 200 $\mu\text{g}\cdot\text{Cu}/\text{l}$ 以下であることが望ましい。

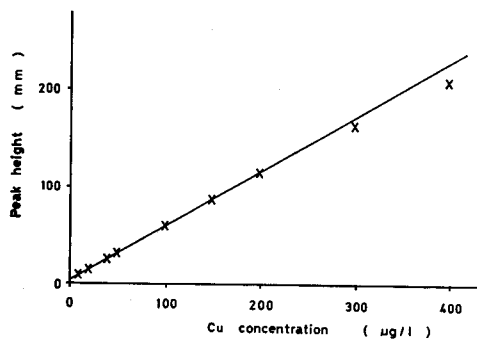


Fig. 5. Working curve for copper. Conditions are listed in (Table 1). Each spot is an average value of more than three measurements.

V. 酸類による干渉 実試料では測定溶液が酸溶液となる場合が多いので、酸による干渉を検討した。塩酸および硝酸について6M 溶液まで検討した結果を図6に示す。塩酸については6M まで干渉は認められないが、硝酸では若干の負の干渉を示している。実試料での操作では2M 塩酸を用いた。

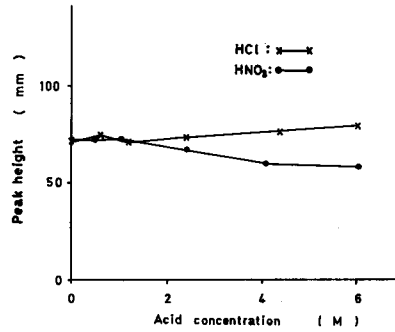


Fig. 6. Interferences of acids as a function of acid concentration. Copper concentration was $50 \mu\text{g/l}$.

海水中の銅の直接定量法の可能性

天然海水を原濃度、2分の1、10分の1、100分の1、1,000分の1、10,000分の1の濃度となるようにそれぞれ脱イオン水で希釈し、銅標準溶液を添加し $50 \mu\text{g}\cdot\text{Cu/l}$ とする。これらを試料として海水中の塩類の影響を検討した。結果を図7に示す。海水レベルの1,000分の1量の塩類の存在は吸光に干渉を示さないが、100分の1以上では塩類、主にナトリウムによると考えられる干渉があらわれる⁴⁾。同時に銅自身のピーク高さも低下するのが認められた。銅と干渉を示す物質の原子化温度に差があるので、記録紙の速度を早くして記録すると図8に示すように初めに塩類の干渉のピークがあらわれる。100分の1、10分1の希釈までは干渉のピークと銅のピークの判別は可能であるが、原海水の2分の1の塩類の存在下では重水素ランプの補正(分子吸収や散乱の補正ができる)なしでは干渉のピークと銅の吸収のピークの判別は不可能である。原海水の2分の1濃度の塩類の存在では、くり返し精度が悪くなり重水素ランプによる補正にも限度があるので直接炭素炉原子吸光法で海水中の銅の定量を行うことは困難と結論した。

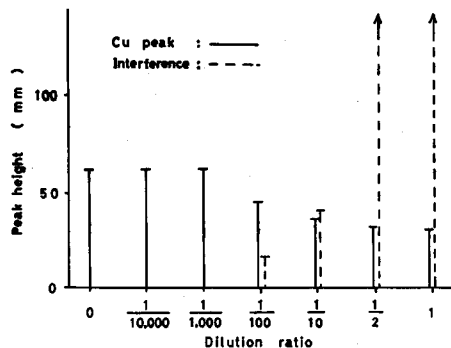


Fig. 7. Peak height and interference of sea water matrix. Sea water was diluted from natural to 10,000 times and added Cu to $50 \mu\text{g/l}$. Dilution ratio "0" indicates $50 \mu\text{g/l}$ Cu standard.

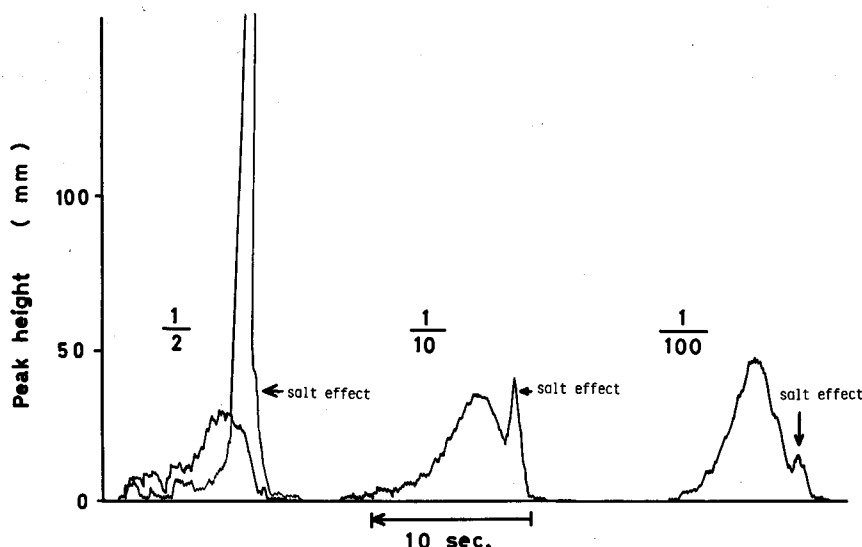


Fig. 8. Salt effect of sea water. Copper concentration of all samples was $50 \mu\text{g/l}$.

抽出炭素炉原子吸光法の実試料への応用

分析操作 海水を孔径 $0.4 \mu\text{m}$ スクレポアフィルター (Nuclepore Corporation 製) で濾過後、試水 1l に対して塩酸 3ml を加えて (pH 約 1.5) 酸性にしてある試料を 50ml 分液ロートに分取し、酢酸ナトリウム溶液 2ml を加えて pH を 4.8~5.2 に調整する。ゼフィラミン溶液 2ml、オキシニ-1, 2ジクロロエタン溶液 5ml を加え 15分間振とうする。静置後、有機層を分離し、これに 2M 塩酸 2ml を加えて 5分間振とうすることによって、銅を逆抽出する。その塩酸溶液中の銅濃度を炭素炉を用いる原子吸光法で定量する。試薬ブランクは脱イオン水を用い同様の操作で求め補正した。なお、銅はゼフィラミンの存在なしにオキシニと錯体を形成し有機層に抽出されるが、他の金属の定量も考慮してゼフィラミンの存在下で行った。

全銅定量の確認 海水中の金属類は、コロイド、強固な錯体の形成などによって、ある定量法で定量される量が全量を与えている値であるかは常に問題となっている。このことは試料の前処理、定量方法が異なれば異なる値を与える原因となる。Florence and Batrey⁵⁾ は陽極離脱電位差法によって、pH (0.7と 2.2) で定量される銅濃度に変化があると報告している。そこで、採水してすぐ濾過し、塩酸酸性としてある試水 100ml をテフロンビーカーに取り、濃硝酸 1ml、60% 過塩素酸 1ml を加え、 90°C で 3時間加熱し、pH を調整したのち銅濃度を定量した。この方法で得られた値と塩酸酸性のみで保存した試料の定量値に差があるかを検討した。結果を表 2 に示す。有意水準 5% で両者に差は認められない。したがって塩酸酸性で保存した試料を用いれば溶存全銅を本法で定量できる。Boyle et al⁶⁾ も pH 2 で保存してある試水は紫外線照射して有機物を分解したあとでも銅濃度は変化しないと報告している。

実試料の溶存全銅の定量

実試料の定量例として、東京大学海洋研究所 白鳳丸 KH-76-5 次航海で採取したインド洋 ($14^{\circ}03.5' \text{N}$, $86^{\circ}58.1' \text{E}$) と南シナ海 ($12^{\circ}58.8' \text{N}$, $113^{\circ}29.1' \text{E}$) の鉛直分布を表 3, 図 9, 図 10 に示す。採水には 25l バンドン型採水器を用いた。試水は採取後ただちに孔径 $0.4 \mu\text{m}$ のスクレポアフィルターで減

増田： 炭素炉原子吸光法による海水中の溶存全銅の定量

Table 2. Comparison between HCl and mixed acids treatment.

Treatment	Copper in sea water ($\mu\text{g/l}$)
a) Hydrochloric acid treatment.	1.45
	1.41
	1.16
	1.39
	<u>Av. 1.35</u>
b) Mixed acids treatment.	1.28
	1.36
	1.49
	<u>Av. 1.38</u>

- a) 0.3 ml of 12M hydrochloric acid was added to 100 ml of sea water and stored at room temperature.
 b) 0.3 ml of 12M hydrochloric acid, 1.0 ml of 14M nitric acid and 1.0 ml 60% perchloric acid were added to 100 ml of sea water and heated for 3 hours at 90°C.

Table 3. Analytical results of total dissolved copper in Indian Ocean and South China Sea.

Depth (m)	St-15 Indian Ocean			St-19 South China Sea				
	Total	Cu ($\mu\text{g/l}$)	<u>Av.</u>	Total	Cu ($\mu\text{g/l}$)	<u>Av.</u>		
0	0.57	0.77	0.66		0.45	0.63	0.54	
10	0.61	0.63	0.62		0.45	0.45	0.45	
20	0.58	0.74	0.66	0.69	(1.02)	0.48	0.59	
30	0.75	0.79	0.77	(1.39)	0.45	0.57	0.51	
50	0.51	0.61	0.57		0.44	0.55	0.50	
75	0.57	0.63	0.60		0.64	0.53	0.58	
100	0.39	0.36	0.38		0.30	0.25	0.28	
125	—	—	—		0.87	0.71	0.79	
150	0.41	0.39	0.40		0.58	0.56	0.57	
200	0.41	0.36	0.39		0.45	0.57	0.51	
300	0.38	0.32	0.35		0.25	0.20	0.23	
500	0.85	0.75	0.80		0.29	0.17	0.23	
750	(1.39)	0.47	0.51	0.49	0.43	0.35	0.39	
1000	0.53	0.54	0.59	0.55	0.68	(1.30)	0.65	0.67
1500	0.76	0.50	0.63		0.64	0.46	0.55	
2000	0.89	0.81	(0.44)	0.85		0.69	0.72	0.71
2500						0.99	1.05	1.02
3000						0.78	0.87	0.83
3500						0.86	1.01	0.94
4000						0.89	0.93	0.91

St-15; 14°03.5'N, 86°58.1'E. Bottom 3015 m.

St-19; 12°58.8'N, 113°29.1'E. Bottom 4300 m.

圧濾過し、濾液 1 l を事前に濃塩酸洗浄後脱イオン水で洗浄したポリエチレンビンに入れ、吸着を防ぐため精密分析用塩酸 3 ml を加えた。ポリエチレンビンをビニール袋に入れゴムバンドをして汚染を防止した。インド洋および南シナ海での濃度範囲は 0.23~1.02 $\mu\text{g/l}$ であり、全点平均 0.59 $\mu\text{g/l}$ であった。この値は分析法や採水法に非常に注意を払った最近の報告⁶⁻¹⁵⁾とよく一致する。

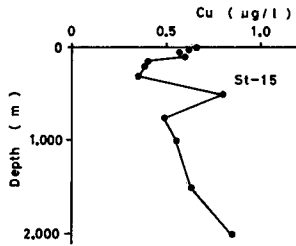


Fig. 9. Vertical distribution of total dissolved copper in St-15, Indian Ocean.

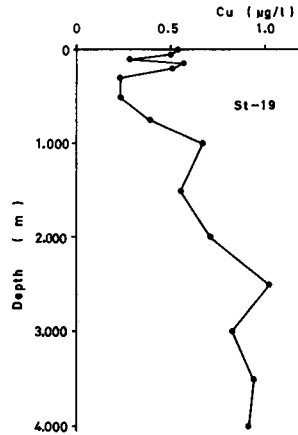


Fig. 10. Vertical distribution of total dissolved copper in St-19, South China Sea.

結 語

炭素炉原子吸光法を用いる銅の定量のための炭素炉の条件（原子化電流、試料注入量、アルゴンガス流量）を検討し最適条件を求めた。検量線の有効範囲は、試料注入量を 50 μl としたとき 5~200 $\mu\text{g}\cdot\text{Cu/l}$ であった。絶対検出限界は $4\times 10^{-11}\text{g}\cdot\text{Cu}$ であった。酸類による干渉の検討を行ったが、塩酸ではほとんど干渉は認められなかった。一方、硝酸では負の干渉が認められた。海水中の銅の直接定量法の可能性を検討した。海水レベルの 1000 分の 1 の塩類は干渉を示さないが、100 分の 1 以上の海塩の存在下では特にナトリウムと思われる干渉があらわれ、原海水では塩類の干渉ならびに再現性の点から精度の良い直接定量は困難であった。

塩類の除去および前段濃縮としてオキシシ-1, 2 ジクロロエタン抽出を行ない海水中の溶存全銅を定量した。全銅定量の確認のため、塩酸性のみで保存してある試料とさらに硝酸および過塩素酸を加え加熱したものとに差があるかどうか検討したところ、両者に差は認められなかった。本法を用いることにより溶存全銅を定量できる。応用例としてインド洋および南シナ海の溶存全銅の鉛直分布を測定した。その結果、濃度範囲は 0.23~1.02 $\mu\text{g}\cdot\text{Cu/l}$ 平均 0.59 $\mu\text{g}\cdot\text{Cu/l}$ を得た。また、南シナ海での結果は Boyle et al⁶⁾, Bruland⁷⁾ の北太平洋の報告と同様に表層付近で低濃度であり、水深とともに濃度が高くなることが観測された。

謝 辞

終始忍耐強く御指導下さった北海道大学名誉教授 西村雅吉博士に深く感謝の意を表します。貴重な助言を与えて下さった北海道大学水産学部分析化学教授角皆静男博士はじめ講座内諸氏に感謝いたします。なお、試料採取は、東京大学海洋研究所白鳳丸で行ったものでありここに記して御礼申し上げます。

文 献

- 1) Segar, D.A. and Cantillo, A.Y. (1975) Direct determination of trace metals in seawater by flameless atomic absorption spectrometry. *Analytical Method in Oceanography; Advances in Chemistry Series 147*. The American Chemical Society, Washington, D.C.
- 2) Brewer, P.G. and Spencer, D.W. (1970) Trace element intercalibration study. *WHOI Technical Report*, reference No. 70-62.
- 3) Noriki, S. and Nishimura, M. (1977) Effect of quaternary ammonium bases on valence-saturated but coordination-unsaturated chelates. Part IV. Extraction of some divalent metal 8-hydroxyquinolates. *Anal. Chim. Acta.* **94**, 57-62.
- 4) 保田和雄・広川吉之助 高感度原子吸光・発光分析. p.174, 講談社, 東京.
- 5) Florence, T.M. and Baltey, G.E. (1977) Determination of chemical forms of trace metals in natural waters, with special reference to copper, lead, cadmium and zinc. *Talanta.* **24**, 151-158
- 6) Boyle, E.A., Selater, F.R. and Edmond, J.M. (1977) The distribution of dissolved copper in the Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **37**, 38-54.
- 7) Bruland, K.W. (1980) Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel and copper in the North Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.* **47**, 176-198.
- 8) Brewer, P.G., Spencer, D.W. and Robertson, D.E. (1972) Trace element profiles from the GEOSECS-II Test station in the Sargasso sea. *Earth Planet. Sci. Lett.* **16**, 111-116.
- 9) Brooks, R.R., Presley, B.J. and Kaplan, I.R. (1967) Determination of copper in saline waters by atomic absorption spectrophotometry combined with APDC-MIBK extraction. *Anal. Chim. Acta.* **38**, 321-326.
- 10) Chester, R. and Stoner, J.H. (1974) The distribution of nickel, manganese, cadmium, copper and iron in surface waters from the world ocean. *Marine Chem.* **2**, 17-32.
- 11) Fukai, R. and Huynh-ngoc, H. (1976) Copper, zinc and cadmium in coastal waters of the N.W. Mediterranean. *Marine Pollution Bull.* **7**, 9-13.
- 12) Moor, R.M. and Burton, J.D. (1976) Concentration of dissolved copper in the eastern Atlantic Ocean 23°N to 47°N. *Nature.* **264**, 241-243.
- 13) Riley, J.P. and Taylor, D. (1972) The concentration of cadmium, copper, iron, manganese, molybdenum, nickel, vanadium and zinc in part of the tropical northeast Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.* **19**, 307-317.
- 14) Spencer, D.W. and Brewer, P.G. (1969) The distribution of copper and nickel in seawater of the Gulf of Maine and the Sargasso Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **33**, 325-339.
- 15) Spencer, D.W., Robertson, D.E., Turekian, K.K. and Folsom, T.R. (1970) Trace element calibration and profiles at GEOSECS Test station in the Northeast Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.* **75**, 7688-7696.