

ドデシル硫酸ナトリウム/活性炭による  
固相抽出を用いた微量重金属の原子吸光分析

平成 28 年度

三重大学大学院工学研究科

分子素材工学専攻 分析環境化学講座

古川 真衣

# ～ 目 次 ～

## 第 1 章 序論

1.1	本研究の目的	1
1.2	微量元素の前濃縮	2
1.3	原子吸光分析法	3
1.3.1	特徴	3
1.3.2	原理	5
1.3.3	装置	7
1.4	吸着と脱着	8
1.5	固相抽出	9
1.6	関連化学物質	10
1.6.1	カドミウム	10
1.6.2	インジウム	12
1.6.3	活性炭	13
1.6.4	ドデシル硫酸ナトリウム	15

## 第 2 章 実験

2.1	試薬	17
2.2	使用機器	19
2.3	実験手順	22
2.3.1	カドミウムのフレイム原子吸光分析	22
2.3.2	インジウムの黒鉛炉原子吸光分析	23
2.3.3	メチレンブルー壁面付着法	24
2.4	器具・試料処理	25
2.5	濃縮倍率と回収率	26

## 第 3 章 特性評価

3.1	窒素吸脱着等温線	27
3.2	FT-IR 測定	32
3.3	SEM 及び TEM 測定	33
3.4	陰イオン界面活性剤測定	35
3.5	反応メカニズム	36

## 第4章 カドミウムのフレイム原子吸光分析法

4.1	界面活性剤	37
4.2	試料溶液の pH	41
4.3	溶離剤	43
4.4	干渉元素	44
4.5	試料容量	45
4.6	再利用性	46
4.7	流速	47
4.8	分析性能	48
4.9	吸着容量	50
4.10	実試料中のカドミウムの定量	51

## 第5章 インジウムの黒鉛炉原子吸光分析法

5.1	活性炭充填量	52
5.2	界面活性剤	53
5.3	試料溶液の pH	57
5.4	流速	59
5.5	溶離剤	60
5.6	試料体積	63
5.7	干渉元素	64
5.8	再利用性	65
5.9	黒鉛炉加熱プログラム	66
5.10	分析性能	68
5.11	実試料中のインジウムの定量	70
5.12	考察	71

## 第6章 結論

## 参考文献

## 本研究に関連する論文

## 謝辞

# 第1章 序論

## 1.1 本研究の目的

重金属元素による環境汚染は、超低濃度でも人間、動物、植物、水生生物に有毒な化合物を形成する可能性のある、重要な問題の一つである。

カドミウムは、顔料、二次電池（ニッカド電池）の電極などに、また、インジウムは、化合物半導体、ITO（酸化インジウムスズ）など様々な工業製品に利用されている。一方、人体には有害な物質であることが報告されている。

カドミウムの人体被害としては、イタイイタイ病が代表例として挙げられる。カドミウム汚染について極端な高濃度汚染はなくなったと言われているが、低濃度汚染は広範囲に及ぶとされる。インジウムは、これまで安全な金属として認識されていたが、近年、ガンなどの症状の報告例がある。

よって、カドミウムやインジウムを監視する意義は大きく、たとえ微量であったとしても、定量できる方法を確立しておく必要がある。

現在、微量重金属の定量のための一般的な分析法として、原子吸光分光法、ICP 発光分光分析法、ICP 質量分析法などがある。中でも原子吸光分析法は、低コスト、操作性の良さ、優れた試料処理量、高い選択性などの利点を持ち、幅広く利用される。一方で、干渉現象や微量元素に対する低感度に悩まされる。この欠点は、測定前に試料の前濃縮を行うことで克服することができる。

前濃縮技術としては、固相抽出、液液抽出、共沈、膜濾過、浮上分離などがある。中でも固相抽出法は、比較的簡便な前濃縮法であり、活性炭は汎用性と細孔組織をもつ優れた吸着剤として注目されている。

本研究では、吸着剤として活性炭を使用し、(1) カドミウムの前濃縮／フレイム原子吸光分析、(2) インジウムの前濃縮／黒鉛炉原子吸光分析を行った。また、修飾剤としてのドデシル硫酸ナトリウムの有効性を検証するとともに、重金属元素の新規定量法の開発を試みた。

## 1.2 微量元素の前濃縮

分析対象の低濃度化に伴い、高感度の機器分析法をもってしても分析に先立って目的成分を濃縮する必要のある場合が増加し、濃縮法の重要性も増加してきた。分析化学で用いられる濃縮は2種類あり、①単純に目的成分の濃度を大きくする方法と、②選択的濃縮法である。

濃度レベルが ppm ( $\mu\text{g/mL}$ ) にある元素や成分は比較的容易に定量することができるが、ppb ( $\text{ng/mL}$ ) や ppt ( $\text{pg/mL}$ ) レベルのより低濃度なものと、定量を妨害するようなマトリックスを多く含む試料については、目的成分を分析機器の定量限界内に入る、最も精度の高い測定値を得ることができる濃度範囲にまで濃縮する必要がある。この操作を、前濃縮 (preconcentration) と呼ぶ。その際、マトリックスを除去する分離操作を組み込むことにより、濃縮とマトリックスの除去を同時に行うことができれば最も好都合である。

濃縮および分離の操作は、分析過程において重要なステップであり、目的とする成分や、マトリックスの種類、濃度、使用機器などによって異なるが、分離法の多くは、この目的のために適用することができる。

本研究では、吸着体を用いたカラム分離法を利用している。各種吸着体を用いる微量成分の分離濃縮法は、近年めざましい発展を遂げつつある。これらの方法は、特殊な試薬を必要とせず、簡便迅速に高い濃縮倍率で微量成分を分離できるという利点をもっている。(詳細は、「1.5 固相抽出」を参照。)

## 1.3 原子吸光分析法

### 1.3.1 特徴

原子吸光分析法は、金属元素分析を行うにあたり、最初に考慮される分析法である。特定元素に対して高い選択性を示す原子吸光分析は、高精度な分析法として、環境化学を初めとした多分野で用いられている。

原子吸光法（AAS; atomic absorption spectrometry）とは、高温中で熱解離を起こして原子化した目的元素に、その元素固有の波長を照射した際に生じる光の吸収（原子吸光; atomic absorption）を測定することで定量する分析法である。その利点と欠点は、以下の通りである。

<利点>

- (a) 近接線との分離が十分でなくても、決められた波長の放射線しか出さない中空陰極ランプを用いるため、放射線干渉が少ない。
- (b) 目的元素をその化合物的結合から解離することが必要で、励起する必要はないので、化学的干渉が少ない。
- (c) バックグラウンドに対する信号の強度を測定するものではないので、バックグラウンドが受ける試料マトリックスの影響が少ない。
- (d) 溶液分析であるので、検量線の作成が容易である。

<欠点>

- (a) 原則として測定元素が異なると、中空陰極ランプ（ホロカソードランプ）を交換する必要があり、同時に複数の元素を測定するには適さない。測定元素の種類だけランプが必要になるということでもある。
- (b) 原子化の方法として、試料溶液をフレーム中に噴霧する方法が用いられる場合、それに付随する変動因子をもつ。
- (c) 真空紫外領域に共鳴線をもつ元素（リン、硫黄など）の測定が不可能である。

測定方式として、試料を炎中に置いて気化させるフレーム法と、黒鉛炉中での電熱によって気化させるファーネス法に大別される。本研究では、カドミウムに対しては、原子化部にアレチレン炎を用いたフレーム原子吸光分析法（FAAS; flame atomic absorption spectrophotometer）、インジウムに対しては、黒鉛炉原子吸光分析（GFAAS; graphite furnace atomic absorption spectrophotometer）を使用した。

フレーム中で試料を原子化するためには、溶液の形で噴霧器を用いてフレーム中に噴霧する。このことにより、安定した、時間に無関係な信号を生じさせることができる。信号は、吸光度信号の波形の高さが測定元素の濃度に比例し、噴霧している間存在する。ファーネス法と比較して、安価であり、操作が簡便であるため、経験が比較的乏しい者でも良

好な測定値を得ることができるという利点がある。一方で、原子の生成が不十分であり、微量元素の定量に劣るなどの欠点がある。

黒鉛炉中での試料を原子化は、マスマン型 (Massmann type) が基本である。試料を黒鉛炉上部の細孔からピペットで注入し、約 80~120°C で数秒間水分を 300~1200°C で数秒~数十秒灰化 (炭化) する。その後、1000~2800°C で数秒~数十秒加熱し、分析対象の目的元素を原子化する。フレームでは原子化が不十分なものでも、より効率的に原子化を行えるため、感度も良い。試料注入はマイクロピペットあるいはオートサンプラーで行われるが、現在、プログラム化の進歩により、試料注入からデータ取得まで自動で行われるため、安定的に値を得ることが出来る。

ただし、黒鉛炉はアルゴン雰囲気に含まれて加熱されるが、密閉容器内におかれていないため、使用回数が増加するにつれて巻き込まれる空気によって酸化され、消化・劣化し、抵抗値が変化する。一般的に、数百回程度の繰り返し加熱に使用できるが、使用条件によっては少ない回数でも劣化する場合がある。そのため、フレームと比較すると黒鉛炉の交換部分で高価となる。また、測定に時間がかかり、精度が劣ることも欠点である。

### 1.3.2 原理

厚さが 1 の原子蒸気層に対し入射された振動数 $\nu$ の光によって原子吸光が起こる場合、入射光の強度 $I_\nu^0$ と透過光の強度 $I_\nu$ との間には次式の関係が成立する。

$$I_\nu = I_\nu^0 \exp(-K_\nu l)$$

ここで  $K_\nu$  は吸光係数で、遷移の種類、温度、圧力、電場などの物理的条件によって定まる変数である。振動数 $\nu_0$ で $K$ は極大 $K_0$ をとり、その値は周囲に広がる吸光線を示す。その積分吸光係数と吸収に関与する原子数との間には、理論的に次式の関係が示されている。

$$\int K_\nu d\nu = \left( \frac{\pi e^2}{mc} \right) N_\nu f$$

$e$ : 電子の電荷、 $m$ : 電子の質量、 $c$ : 光の速度、 $f$ : 振動数強度

$N_\nu$ :  $\nu \sim \nu + d$  の範囲で吸収に関与する単位体積中当たりの原子数

振動数強度 (oscillator strength) とは、光によって励起され得る一原子当たりの平均電子数であって、スペクトル線の強さを示し、また各原子のスペクトル線ごとの固有値である。右辺は $N_\nu$ 以外が定数なので、分析条件が一定の場合、上式は積分吸光定数が対象とする原子密度に比例することを示している。原子吸光では、 $N_\nu$ を対象の原子密度 $N$ に変えて式を示している。

原子吸光分析では、一般に積分吸光係数を求める代わりに、吸光線の中心における吸光係数 $K_0(\text{max})$ を測定する。吸光線の幅を広げる因子として知られているのは、原子の不規則な熱運動に基づくドップラー広がり、異なった種類の原子相互の衝突によるローレンツ広がり、同種類の原子同士の衝突によるホルツマーク効果、電場による広がりとしてのシュタルクの効果などである。ここで、吸光幅が広がると仮定すれば、中心線の振動数 $\nu_0$ において $K_0$ は次式の様に表示される。(この場合、基底状態の原子が励起状態の原子と比較して遥かに多いので、基底状態の原子密度 $N_0$ は $N$ で表し得る。)

$$K_0 = KNf$$

但し、

$$K = \left( \frac{2}{\Delta\nu} \right) \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \left( \frac{\pi e^2}{mc} \right)$$

また、吸光度は、

$$A = \log \left( \frac{I_{0\nu}}{I_\nu} \right) = 0.4343 K_\nu l$$



$K_{max}(K_0)$  については、

$$A = K_{max}I$$

としても良い。

一方で、 $K_{max}$  を試料中の目的原子濃度  $c$  で除したものは、原子吸光率  $E_{AA}$  (Lambert-beer 則の  $\epsilon$ ) に相当し、 $A = E_{AA}cI$  で示される。 $E_{AA}$  は目的原子に固有の定数であるから、 $A$  を測定することによって原子密度  $c$  が求められる。

定量方法としては、先ず分析試料の目的元素濃度に応じて調製した数種類の濃度を持つ標準溶液について、吸光度に相当する指定値を求め、濃度と吸光度との関係を示す検量線を作製する。次にこれを用いて、測定した試料中の目的元素の吸光度に相当する指定値を読み取る。この方法は検量線法と呼ばれ、機器分析では最も一般的な手法である。この他、標準添加法と内標準法があり、これらは共存物質の影響などの影響を受ける系や、検量線が直線関係を示さない時などに用いられることが多い。

### 1.3.3 装置

原子吸光分析は、目的元素の蒸気に固有な波長の光を当てて吸光度を測定する。その構造は、目的元素を原子蒸気にする「試料原子化部」、光を発する「光源部」、光をプリズムで分光する「分光部」、そして吸光度を測定する「測光部」によって構成される。

光源は、一般的に測定元素に対応した中空陰極ランプ (hollow cathode lamp) が用いられる。

原子化には、バーナーによる化学炎が最も広く用いられている。一般的に多くの元素には空気-アセチレン炎が用いられるが、炎中で難解離性の化合物をつくるアルミニウムなどの元素は、その原子化に相当な高温を要するので、比較的温度の高い一酸化二窒素-アセチレン炎が用いられる。また、電気加熱の場合は、管状黒鉛炉に電流を流して発生するジュール熱によって加熱し、高温を得る。

分光部と測光部は、一般的な可視、紫外分光装置と同様である。

中空陰極ランプは、原子吸光分析や原子蛍光分析の際に用いられる光源である。測定する目的元素の輝線スペクトルを特異的に強く発する性質を持つ電球である。その形状は、通常直筒形で、内部は電極と極低圧の希ガスが封入され、外部は接点部が金属、それ以外の箇所はガラスによって構成されている。

電極部は、内径 10 mm 程度の中空二重管に整形されており、内管が陰極、つまりホロカソード (HCD; hollow cathode) である。電極間に高電圧をかけることで発生するグロー放電により発光する。電極に目的元素、またはその合金を用いることで特性を得ている。つまり、陰極部の電極に用いた元素の種類によって測定できる元素が決まり、電極に銀を用いれば銀の輝線スペクトルを得ることができる。このことは、基本的に一本の中空陰極ランプが元素の輝線スペクトルを発することを意味しており、前述 (「1.3.1 特徴」を参照) した通り、測定元素の数だけランプを必要とする。

## 1.4 吸着と脱着

吸着とは、様々な相の組み合わせの相間界面で、互いに接触する物質相が界面で化学変化を起こさない場合、いずれかの相の物質、あるいはその相の中に溶解している溶質の界面における濃度が、バルク（bulk; 界面科学での物質）のそれよりも大きい場合を指す。ほとんどの吸着現象では、界面での濃度はバルクよりも高くなる。これを正吸着という。逆に、電解質水溶液の場合に見られるように、電解質溶質の濃度が、気相—液相界面で低くなる場合を、負吸着と呼ぶ。

吸着される物質を吸着質、吸着する物質を吸着剤という。通常、吸着質は分子、イオンなどのように吸着剤と比較してはるかに小さい粒子を意味するが、高分子などの場合には吸着質の大きさが吸着剤と同等になる場合も存在する。

吸着量は、気相の圧力または液相や固相の溶質の濃度、および温度に依存し、その量的関係は吸着剤の基本的な性質である。温度一定で吸着量と圧力（気相）または濃度（液相）との関係を吸着等温式といい、吸着量を示す方法として一般的に用いられる。吸着等温式は吸着質と吸着剤の組み合わせによって様々な形の曲線となり、その形は固体表面の物理的・化学的状態を表す。

吸着質が界面から離れ、吸着量が減少する現象を、脱着という。実際には、界面では吸着質の分子やイオンなどは、動力的に見ると時間的には吸着と脱着を統計的に繰り返している。吸着する量と脱着する量が、統計的に等しくなった平衡状態を、吸着平衡という。

吸着された物質を吸着の物理的・化学的条件と同一の条件で脱着させた場合、脱着量が吸着量に等しい場合を可逆吸着という。吸着剤が変化しない範囲で温度を上げてても脱着量の方が少ない場合を非可逆吸着という。一般的に、前者の場合には界面での吸着剤—吸着質の間の相互作用は弱く、後者の場合には相互作用は強く、化学変化を起こしている場合が多い。また、弱い吸着を物理吸着、強い吸着を化学吸着と区別することもある。

## 1.5 固相抽出

固相抽出（SPE; solid phase extraction）は、前濃縮の吸着法の一つである。気体あるいは液体中の化学成分を固体によって捕捉する方法であり、近年、微量金属の分離・前濃縮法として盛んに用いられるようになってきている。

沈殿粒子をメンブランフィルターで濾過・分離後、濾液を固相に流し、目的金属を固相に吸着された後、固相を酸性溶液に浸ける、あるいは流すことで目的金属を溶離させることで処理を行う。

固相抽出における捕捉機構は、用いる固体や捕捉される化学種によっていくつかに分類され、順相、逆相、イオン交換などがある。

溶媒抽出と比較して、試料容量と溶出液の比率を変えることで濃縮倍率を用意に調節できることが多い。これは、高い濃縮倍率を得ることに繋がる。また、溶離剤として、少量の酸や塩類水溶液、アルコールなどが用いられることが多いため、有害な溶媒を必要とせず、作業環境や廃液の管理、処理の点で優れている。フィールドワークにおいては、試料採取現場で目的成分を採取してカラムカートリッジだけを持ち帰り、実験室で溶出し、測定することも可能である。一方で、固体の性能が製造元によって異なることや、種類が少ないこと、使用中に性能が低下することが欠点として挙げられる。

表面に吸着した化学成分は、時間経過に伴って固相内部や細孔部にまで浸透、あるいは拡散する。しかし、短時間での分離操作では、化学成分は固体の表面に存在していると考えられ、多くの場合、吸着平衡は吸着等温式によって表される。

固体抽出系を設計する上で、吸着平衡を理解することや、バッチ法の測定データを解析して飽和吸着量や吸着定数を求めることは重要である。

固相抽出では、バッチ法とフロー法、膜抽出法が利用される。

バッチ法では、微粉末の固体を溶液中に分散させ、よく攪拌して目的成分を固体に捕集し、その後、固体を遠心分離あるいは濾過によって溶液から分離する。続いて、分離した固体に捕集されている目的成分を溶出する。

フロー法では、円筒に固体を重点したものに試料を通過させ、目的成分を捕集する。その後、溶離液を通して捕集した目的成分を溶出する。同じ固体量ならば、バッチ法よりもカラム法のほうが効率的だが、操作はバッチ法のほうが迅速である。

多孔質膜を固体とする迅速簡便な膜抽出法がある。これは、カラムの断面積を極端に広くし、カラム長を極端に短くした一種のフロー法と見ることができる。

本研究では、固相として活性炭を用いて、カドミウムとインジウムに対して各フロー法の最適条件を検討することで、その回収率、濃縮倍率を調査した。

## 1.6 関連化学物質

### 1.6.1 カドミウム

原子番号 48、原子量 112.41、青みを帯びた銀白色の光沢を有する卑金属である。柔らかいので、刃物などで容易に削ぐことができる。化学的挙動は亜鉛に類似する。融点は 320.9°C、沸点は 767°C である。構造は六方最密格子を取り、格子定数は  $a$  2.973 Å、 $c$  5.607 Å、原子半径  $1.413 \times 10^{-10}$  m、イオン半径  $1.03 \times 10^{-10}$  m、クラーク数  $5 \times 10^{-5}$  である。

原子吸光分析では感度の高い元素の一つであり、測定に用いる共鳴線は  $2288.0 \times 10^{-10}$  m ( $5^1S_0 - 5^1P_1$ ; 0-43692 K) で、低温フレイムが向いている。陽イオンの干渉はあまり認められていない。

空気中では表面のみが酸化されて酸化皮膜を形成するため、内部は侵されない。希硝酸には容易に、熱塩酸には徐々に溶解、冷硫酸にはほとんど侵されないが、熱硫酸には溶解する。硝酸アンモニウム溶液には溶解するが、亜鉛と異なり、塩基溶液には不溶である。

使用用途としては、仕上がり面がきれいで耐食性に富むことから、メッキとして利用される。また、可融合金、軸受合金、ハンダなどに加えて、最近では、中性子を吸収する性質から、原子炉内反応の制御材料としても使用される。中でも最も多く利用されているのが、ニッカド電池（ニッケル-カドミウムアルカリ電池）である。繰り返し充電することができ、鉛蓄電池よりも長寿命で軽量なため、コードレスフォンやラジコンなどによく使用される。

カドミウムは、人体に有害な金属で、体内に取り込まれると中毒を起し、嘔吐、呼吸困難、肝機能障害などの症状が出る。また、カドミウムには動植物内に蓄積される性質があり、食物から汚染されることがある。ヒトの体内には約 30 年間残留すると言われ、一度暴露されてしまうと、長期間、その毒性に晒される危険を伴う。植物には 0.2~9 mg/L、人間には 3~300 mg/day で有毒で、致死量は 1.5~9 g/day となっている。亜鉛と同族元素であるため、生体内での挙動が類似しており、カドミウムを除去する時に、生体に必須である亜鉛も同時に除去してしまう可能性がある。

富山県の神通川流域で発生した公害病「イタイイタイ病」は、あまりにも有名なカドミウムによる公害である。カドミウム汚染について極端な高濃度汚染はなくなったと言われているが、2000 年までカドミウム生産量が世界一であった日本における低濃度汚染は広範囲に広がっているとされ、その監視の意義は大きい。

カドミウムの生物圏への人為的発生源は、鉱山、金属精錬、化石燃料燃焼、焼却、リン酸肥料、下水汚泥、自動車排気ガスなどがある。

Bowen によれば、カドミウム濃度は海水で 0.00011 mg/L、淡水で 0.0001 mg/L とされる。

河川水は、上流に鉱山があったり、また水質の pH が低かったりするとカドミウム濃度が上昇する傾向にある。しかし、一般の灌漑水として水田にしようされている河川のカドミウム濃度（バックグラウンド濃度）は 0.00005 mg/L 程度で、規制値よりはかなり低い。

雨水も低濃度ではあるが、カドミウムを含んでいる。最近の測定結果によると、雨水のカドミウム濃度は年次による変動や季節による変動が認められるものの、雨水を通じて農耕地に負荷されるカドミウム量は年間で 650 mg/ha 程度となる、この量は、水田では、一般河川の灌漑水を通じて負荷されるカドミウム量よりも大きな値であった。

また、日本において、「水質汚濁防止法施行規則等の一部を改正する省令」が公布され、平成 26 年 12 月 1 日から施行された。省令改正は、カドミウム及びその化合物について、排水基準を 0.1 mg/L から 0.03 mg/L に、地下水の浄化措置命令に関する浄化基準を 0.01 mg/L から 0.003 mg/L に改正する、というものである。

カドミウムがもつ危険性と、今後も取締りが強化されていく可能性などから、より微量濃度のカドミウムを定量する方法を確立することは重要である。

## 1.6.2 インジウム

原子番号 49、原子量 114.82、銀白色の卑金属である。電解精製されたインジウムは、99.99%の純度を有する。小刀で切ることができ、常温で安定な固体金属としては最も柔らかい。加工性に富み、圧縮すると、ほとんど無限に変形する。水溶液中では 3 価の陽イオン  $\text{In}^{3+}$  となる。共有結合においても 3 価であり、トリアルキル化合物が安定である。融点は  $156.4^{\circ}\text{C}$ 、沸点は  $2100^{\circ}\text{C}$  である。格子定数は  $a\ 4.588\ \text{\AA}$ 、 $c\ 4.938\ \text{\AA}$ 、クラーク数  $1 \times 10^{-5}$  である。

空气中で比較的安定で、長くおいても白色光沢を失わない。鉄が共存する水に触れると錆びやすい。酸に溶けやすく、アルカリには溶けない。

使用用途としては、主に、酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) と酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ ) の混合物である酸化インジウムスズ (Indium tin oxide; ITO) として、液晶ディスプレイや薄型テレビなどの半導体産業にて透明電極として用いられる。また、摩擦係数が小さいので、軸受の内面にメッキすると潤滑性と油に対する耐食性を増すことができる。メッキの仕上がり面が綺麗なもので装飾的な意味でも使用される。

インジウムは高価であり、存在量と産出地が限られているため、安定供給に懸念がある。また、柔らかく加工しやすい反面、曲げ耐性が低く脆弱である。これらの理由などから、代替物質や、効率の良い回収方法の研究が進められている。

インジウムがもつ毒性については、当初、影響がないとされていた。しかし、急性毒性として、眼、気道への刺激、嘔吐などがある。塩化インジウムは眼、皮膚、気道に対して腐食性を示す。ヒトへの影響としては、呼吸器関連の死亡事故などが報告されており、発がん性なども指摘されているが、研究につき不透明な部分が未だ多い。

日本においては、インジウム及びその化合物の平成 22 年度における環境中への総排出量は約 0.69 t となり、そのうち届出排出量は約 0.66 t で全体の 96%であった。届出排出量の中で 0.24 t が大気、約 0.42 t が公共用水域へ排出されるとしており、公共用水域への排出量が多い。この他に下水道への移動量が 0.003 t、廃棄物への移動量が約 40 t であった。

また、インジウム化合物、エチルベンゼン並びにコバルト及びその無機化合物に係る労働者の健康障害防止対策を強化すること等を目的として、「労働安全衛生法施行令の一部を改正する政令」(平成 24 年政令第 241 号) が平成 24 年 9 月 20 日に、「労働安全衛生規則等の一部を改正する省令」(平成 24 年厚生労働省令第 143 号) が平成 24 年 10 月 1 日に公布された。内容としては、規制内容にインジウム化合物、エチルベンゼン、コバルト及びその無機化合物を追加するというものである。これは、労働安全衛生関係法令上、製造工程等の管理が未規制の化学物質であって、がん等の労働者に重篤な健康障害を及ぼすおそれのあるものについて、労働者の当該物質へのばく露の状況等の情報に基づきリスク評価を行った上で必要な規制を行われる。

よって、今後インジウムの毒性が解明され、取締りが強化されていく可能性などから、より微量濃度のインジウムを定量する方法を確立することは重要である。



### 1.6.3 活性炭

活性炭は種々の炭素質物質を炭化、賦活（activation; 原料に細孔を生成させる過程）して製造される多孔質構造の無定形炭素である。細孔容積、孔径分布、比表面積などの細孔構造と炭素面上に存在する官能基に起因する表面特性に特異性があり、優れた吸着能、イオン交換能あるいは触媒能を有する。

活性炭は脱色、脱臭、ガス吸着、触媒などの様々な工業用途に用いられている。汎用分野での使用比率は、粒状炭素が約 6 割を占める。最近では、従来からの活性炭に各種の機能を付与した機能性活性炭の開発が進んでいる。主なものとして、抗菌活性炭、生物活性炭、分子ふるい機能を高めたガス分離精製用活性炭などがあり、従来の活性炭にない特徴を生かした用途展開が進んでいる。

活性炭は、無定形炭素の一種である。その構造中には、X 線回折によって、黒鉛様の極微結晶粒子が含まれることが確認されている。

この黒鉛結晶部分は、炭素網平面の規則的な積層構造と異なり、層が乱雑に積み重なった無秩序乱層構造をとる。無定形炭素には、加熱処理によって容易に黒鉛化するものと黒鉛化しないものがある。しかし、活性炭の大きな表面積や細孔容積を満足に説明できる構造モデルはまだなく、乱層構造をとる結晶子が、 $sp^3$  混成軌道の四面体炭素による鎖状構造である非晶質炭素により、互いに架橋された構造をとっており、この非晶質部分や結晶子間の表面が吸着のサイトになると推測される。

表面構造としては、大部分が炭素で構成されているため、表面の化学的な性質は疎水性であるが、若干の親水性も兼ね備えている。これは、酸素原子が数%含まれることに起因する。酸素は、主に結晶子と結晶子の連結部の非晶質領域に有機官能基の構成原子として存在している。よく検出される官能基としては、カルボキシル基、フェノール性ヒドロキシル基、キノン形カルボニル基などがある。カルボキシル基やフェノール性ヒドロキシル基は水溶液中で弱酸性を、キノン形カルボニル基は弱塩基性を示すため、これらのサイトは酸性、塩基性化合物を吸着する。

表面官能基の種類と量は、活性炭の製造時の温度の影響を大きく受け、酸性官能基の数は賦活温度が高くなるほど減少する。塩基性官能基の量は、 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$  で最も多く、温度の低下に伴って減少する。

活性炭の細孔は、結晶子と結晶子の隙間や連結部に存在していると考えられているが、原料、賦活法、賦活条件などによって結晶子の集合状態が変化し、細孔の形状や大きさにも変化が起こる。細孔の形状は円筒形と仮定されることが多いが、インク壺形の入口をもつもの、毛細管の形で両端が開いているもの、一端が閉じているもの、スリット状のもの、V 字形をしたものなど、様々なものが存在していることが考えられる。

活性炭中の細孔分布形式の 1 つとして、マクロ孔の内壁にメソ孔が分布し、メソ孔の内壁にマイクロ孔が分布しているものがある。通常の吸着はマイクロ孔で起こるため、吸着



が起こるためにはマクロ孔やメソ孔内を吸着質が拡散してこなければならず、一般的に吸着速度が遅い。よって、マイクロ孔は、比較的分子サイズの小さなものを対象とする気相吸着に適している。

本法では、カドミウムとインジウム含有水溶液に対して活性炭を用いたが、疎水性の強い吸着剤であるため、水溶液からの吸着に適している。

溶媒が水であり、吸着剤が活性炭のような疎水性が強い物質を用いた系で起こる吸着は、疎水性吸着である。疎水性吸着とは、溶質が共有結合、水素結合、イオン結合のような強い力ではなく、ファンデルワールス力のような弱い力で吸着剤表面に引き付けられ、疎水性分子が水溶液中で不安定なために水から弾き出されるようにして吸着するような吸着を指す。対象となる吸着質は、炭化水素のような無極性分子の他に、分子の一部に炭化水素鎖のような疎水基とヒドロキシ基のような親水基を併せ持った分子がある。

活性炭の細孔構造と、吸着特性の関係はおおまかには次式で表される。

$$\log X = A_1 \times A_s + A_2 \times d_p + A_0$$

$X$ ; ある吸着質の吸着量を様々な細孔径分布をもった活性炭について測定した値

$A_s$ ; 比表面積、 $d_p$ ; 平均細孔直径（円筒形と仮定）、 $A_0 \sim 2$ ; 定数

表面積は大きいほど、細孔径は小さいほど、吸着量が多くなる。 $A_s$ は吸着サイト数に、 $d_p$ は吸着量に関係している。吸着はおもに分散力によって起こるため、細孔径の小さな吸着剤ほど強い吸着力を有することになる。

また、有機化合物に対する親和性も大きい。例えば、キサントゲン酸エチル、ピロリジンジチオカルバミン酸サンモニウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、8-キノリノール、1,5-ジフェニル-3-チオカルバゾンなどのキレート試薬を試料水に添加して金属キレートを形成させることにより、多数の金属を活性炭に吸着することができる。これは濾過後、捕集された金属を酸処理によって溶液にして定量できる。

#### 1.6.4 ドデシル硫酸ナトリウム

本法で用いた界面活性剤は、ドデシル硫酸ナトリウム（SDS; sodium dodecyl sulfate）と呼ばれる、アルキル硫酸塩の一種で、代表的な陰イオン界面活性剤である。構造式を、Fig. 1 に示す。

白色粉末で、142～145°C で半融、水とエタノールに可溶である。急激に溶解度が大きくなる温度であり、これ以下の温度では実質的に界面活性剤は水に不溶となることを表すクラフト点は9°C、臨界ミセル濃度は約 0.008 mol/L（25°C）である。

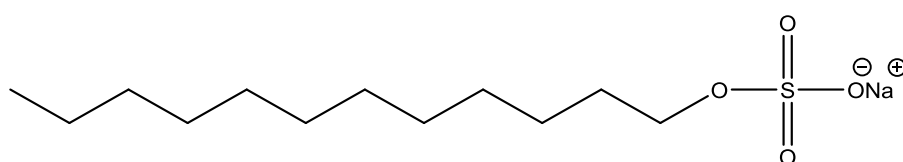


Fig. 1 Structure of sodium dodecyl sulfate (SDS).

界面活性剤とは、物質の界面に働きかけて、その性質を変化される化合物のことである。界面は日常生活および産業活動のありとあらゆるところに存在するので、界面活性剤はありとあらゆる場面に活躍の場がある。

界面活性剤の分子構造には、親水基（極性基）と疎水基（無極性基）と呼ばれる、性質の異なる基がある。親水基は水などのように極性の大きい溶媒に対して親和性が大きく、溶解性がある。しかし、鉱油などのように極性の小さい溶媒に対しては親和性がなく、不溶解性である。疎水基はこの逆の性質を示す。

親水基と疎水基は、強い種類のものであり、適当な力関係をもって界面活性剤の分子を構成している。このバランス（HLB; hydrophile-lipophile balance）によって比較的水に溶けやすいものから解け難いものまで溶解性の異なる界面活性剤がある。

分子内に、溶媒に対して溶解性が異なる 2 種類の基を有する物質を、両溶媒性物質という。界面活性剤はその一種であり、親水基と疎水基の溶解性が大きく、均衡した両溶媒性構造であるため、他の物質の溶液とは異なった特性を示す。

界面活性剤の疎水基は、水溶液表面、油や疎水性固体の表面に吸着するが、この吸着は、通常の吸着とはメカニズムが異なる。

通常の吸着では、物質との間に何らかの引力相互作用が存在することに起因する。一方、界面活性剤分子が水溶液表面に吸着する場合は、疎水基が空気との間に引力や、水との間に斥力を働かせているわけではなく、水分子同士の凝集力の強さに関わってくる。水分子同士には、水素結合という強い凝集力（引力）が働くため、水分子にとっては、隣に炭化水素などの水素結合を形成しない相手があるより、同じ水分子が隣接するほうが安定化する。結果として、水分子が集まって疎水基を排除し、排除された疎水基は溶液や他の物質表面に吸着することになる。

ただし、疎水基同士の相互作用はファンデルワールス力であり、炭化水素基と水分子との間でもほぼ同様に働く。したがって、疎水基にとっては隣接する基が疎水基か水分子であるかは関係しない。

固—液界面への吸着をもたらす現象は、濡れと分散である。固体表面上に水滴を置いたとき、水表面、固体表面、固—液界面には、それぞれ表面張力と界面張力が存在するが、これら2つの力が3者の接触点で釣り合う。このつり合いの式は、Youngの式と呼ばれる。

$$\gamma_s = \gamma_{sw} + \gamma_w \cos \theta$$

$\gamma_s$ ; 固体の界面張力、 $\gamma_w$ ; 水の界面張力、 $\gamma_{sw}$ ; 固—液界面の界面張力、 $\theta$ ; 接触角

この水滴の中に界面活性剤が溶けると、界面活性剤は水の表面および固—液界面に吸着し、これらの界面張力を低下させる。Youngの式の右辺の第2項が小さくなり、濡れが進行する。

疎水性の粉体を水へ加えても、すぐに浮かび上がって水に混ざらない。これは、粉末粒子間に水が浸入せず、粒子を分散させられないことが原因である。粒子間隙への水の浸入を支配するのが、浸漬濡れと呼ばれる現象であり、固体の表面張力と固—液の界面張力の大きさによって決まる。

疎水性の粉体と水を混合したとき、固—液の界面張力のほうが固体の表面張力より大きいため、粒子間隙に水が侵入しない。ところが、界面活性剤が存在すると、分子中の疎水基を固体の表面に向けて吸着することで、表面を浸水化させる。結果として、固—液の界面張力が低下し、固体の表面張力のほうが大きくなり、水が粒子間隙に侵入することになる。粒子間への水の浸入は、粒子をバラバラにし、水中に分散させる働きがある。

界面活性剤の分散作用への寄与は、濡れの促進だけではなく、一度分散した粒子が再び接触し、凝集や沈殿などを防ぐ働きも担う。イオン性界面活性剤が吸着すれば、粒子間に静電的反発力が生じるため、粒子同士が付着し難くなる。

## 第2章 実験

### 2.1 試薬

本研究に用いた試薬は、以下の通りである。

活性炭	DarcoKB-G	SIGMA-ALDRICH®
ドデシル硫酸ナトリウム	NaC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub>	関東化学(株) 鹿 1 級
ポリオキシエチレン(10) オクチルフェニルエーテル	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>10</sub> C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O 略称 OPE	和光純薬工業(株) 化学用
臭化ヘキサデシルトリメチル アンモニウム	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> BrN 略称 CTAB	和光純薬工業(株) 試薬特級
カドミウム標準溶液	Cd	ナカライテスク(株) 試薬特級
インジウム標準溶液	In	和光純薬工業(株) 試薬特級
濃硝酸	HNO <sub>3</sub>	和光純薬工業(株) 試薬特級
塩酸	HCl	Merck Suprapur®
酢酸	CH <sub>3</sub> COOH	Vetec™ AR
水酸化ナトリウム	NaOH	ナカライテスク(株) 試薬特級
塩化マグネシウム	MgCl <sub>2</sub>	ナカライテスク(株) 試薬特級
塩化ナトリウム	NaCl	ナカライテスク(株) 試薬特級
硝酸アルミニウム九水和物	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	関東化学株式会社 特級
硝酸カリウム	KNO <sub>3</sub>	和光純薬工業(株) 試薬特級
硝酸カルシウム	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ナカライテスク(株) 試薬特級
硝酸鉄Ⅲ九水和物	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	和光純薬工業(株) 試薬特級
硝酸ニッケル	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	和光純薬工業(株) 試薬特級
塩化銅Ⅱ二水和物	CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	ナカライテスク(株) 試薬特級
硝酸鉛	PbNO <sub>3</sub>	和光純薬工業(株) 試薬特級
塩化スズ二水和物	SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	ナカライテスク(株) 試薬特級
硝酸亜鉛六水和物	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	ナカライテスク(株) 試薬特級

カドミウム標準溶液は実験に際し、高純度蒸留水を用いて、 $10\ \mu\text{g/mL Cd} / 0.1\ \text{N HNO}_3$ に調製してから使用した。

インジウム標準溶液は実験に際し、高純度蒸留水を用いて、 $1\ \mu\text{g/mL In} / 0.1\ \text{N HNO}_3$ に調製してから使用した。

濃硝酸は、溶離剤と pH 調整剤として蒸留水で  $1$ 、 $0.1\ \text{mol/L}$  に調製したものをを用いた。  
干渉元素を含む塩は、高純度蒸留水を用いて各  $10\ \text{mg/L}$  に調製した。

## 2.2 使用機器

本研究に用いた機器は、以下の通りである。

フレーム原子吸光分光計	Thermo	Solaar S2
黒鉛炉原子吸光分光計	島津製作所	AA-7000F
走査型電子顕微鏡	HITACHI	S-4000
透過型電子顕微鏡	HITACHI	JEM-1011
フーリエ変換赤外分光光度計	Perkin Elmer	Spectrum 100
自動比表面積／細孔分布測定装置	日本ベル(株)	BELSORP-miniII
吸着測定用前処理装置	日本ベル(株)	BELPREP-vacII
電子天秤	METTLER TOLEDO	AG135 DualRange
pH 計	HORIBA	pH/DO METER D-55
超純水製造装置	Advantec	CPW-102
蒸留水製造装置	Advantec	RFD260
エアポンプ	Iwaki	APN-215MV-1-50
Cd ホロカソードランプ	浜松ホトニクス	
In ホロカソードランプ	浜松ホトニクス	
紫外可視分光光度計	島津製作所	UV-2450

フレイム原子吸光分析において、試料はストローで吸い上げることで、噴霧器へと注入された。熱源の燃料ガスとしては、アセチレン/空気フレイムを使用した。バーナーのためのスリット長さは5 cmであった。バックグラウンド補正は、重水素ランプ方式を用いた。光源には、波長 228.8 nm のカドミウムホロカソードランプを用いて、シグナルを測定した。

黒鉛炉原子吸光分析において、試料はオートサンプラーのピペットで吸い上げることで、黒鉛炉に注入された。熱源の炉は、パイロ化黒鉛炉を使用した。バックグラウンド補正は、重水素ランプ方式を用いた。光源には、波長 303.94 nm のインジウムホロカソードランプを用いて、シグナルを測定した。黒鉛炉の加熱プログラムは、Table 2-1 に示す通りである。

Table 2-1 Graphite furnace temperature program.

<b>Step</b>	<b>Temp (°C)</b>	<b>Time (sec)</b>	<b>Mode</b>	<b>Ar Flow (mL/min)</b>
1	60	3	Ramp	0.10
2	120	20	Ramp	0.10
3	250	10	Ramp	0.10
4	500	10	Ramp	1.00
5	500	10	Step	1.00
6	500	3	Step	0.00
7	2200	3	Step	0.00
8	2500	2	Step	1.00

カドミウムのフレイム原子吸光分析の研究で用いた吸引濾過装置を Fig. 2-1 に示す。濾過フィルターは、テフロンメンブレンフィルターを用いた。

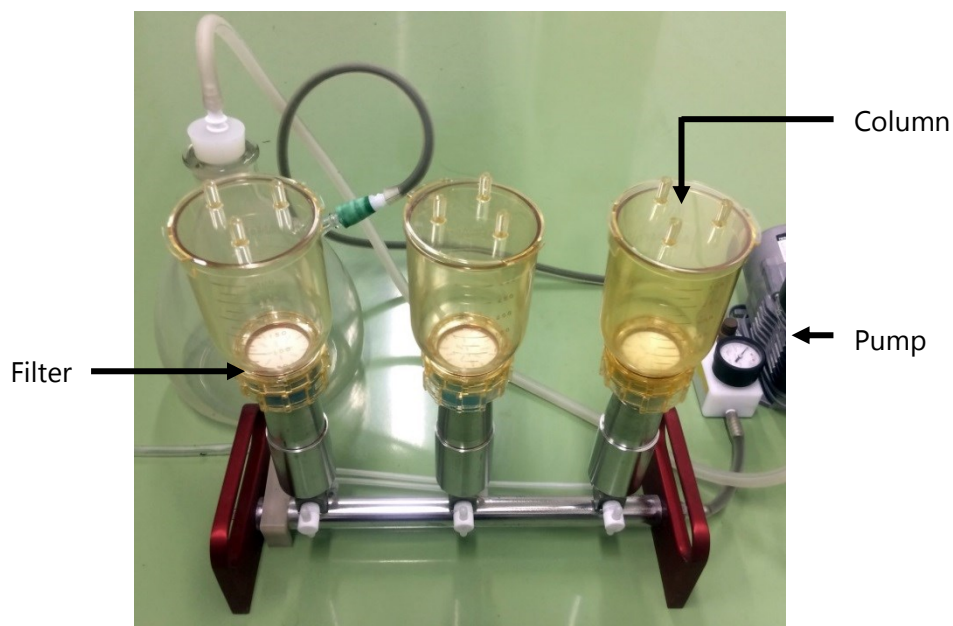


Fig. 2-1 Filtration device for pre-concentration of cadmium by solid phase extraction.

インジウムの黒鉛炉原子吸光分析の研究で用いた吸引濾過装置を Fig. 2-2 に示す。濾過フィルターは、ポリエチレン製のフリットを敷いた、テフロンメンブレンフィルターを用いた。

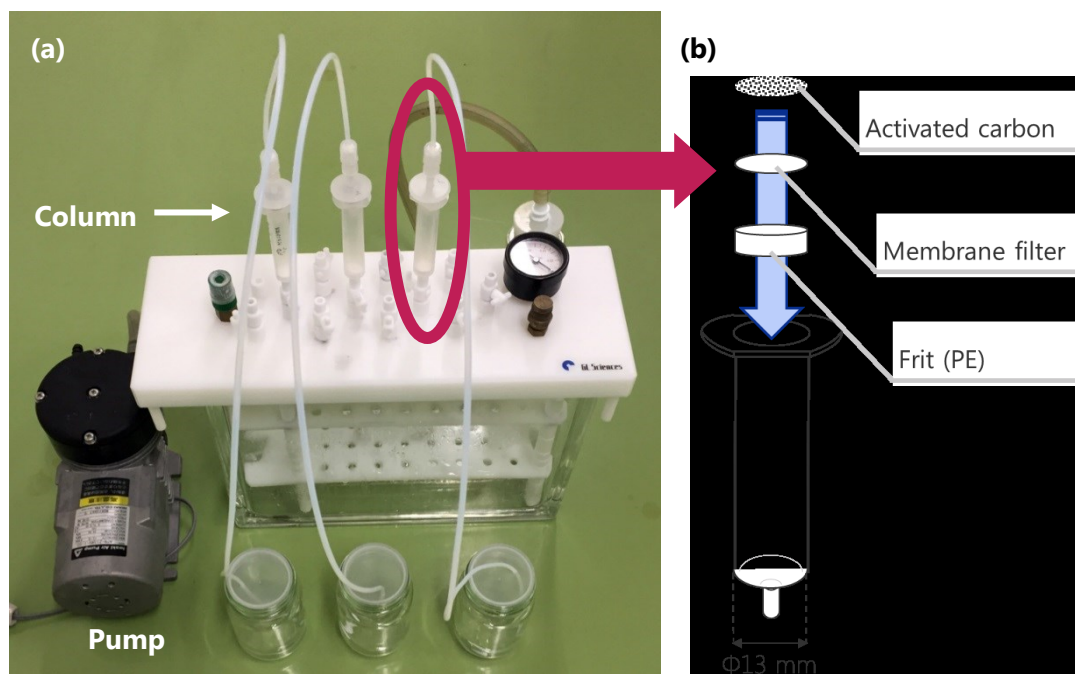


Fig. 2-2 (a) Filtration device for pre-concentration of indium by solid phase extraction and (b) the column.



## 2.3 実験手順

### 2.3.1 カドミウムのフレイム原子吸光分析

操作手順を Fig. 2-3 に示す。

50 mg の活性炭を量り取り、50 mL の蒸留水に加えて攪拌することで懸濁させた。この溶液を吸引濾過し、テフロンメンブレンフィルターを備え付けたカラムに活性炭を充填した。

カドミウム溶液に SDS を溶解させ、10 ng/mL となるような試料溶液を調製した。pH を調整後、カラムに注ぎ入れ、通過させた。

通過後、蒸留水での洗浄を行い、溶離剤でカドミウムを脱着し、濃縮した。

得た溶出液中に含まれるカドミウムは、フレイム原子吸光分析によって測定した。

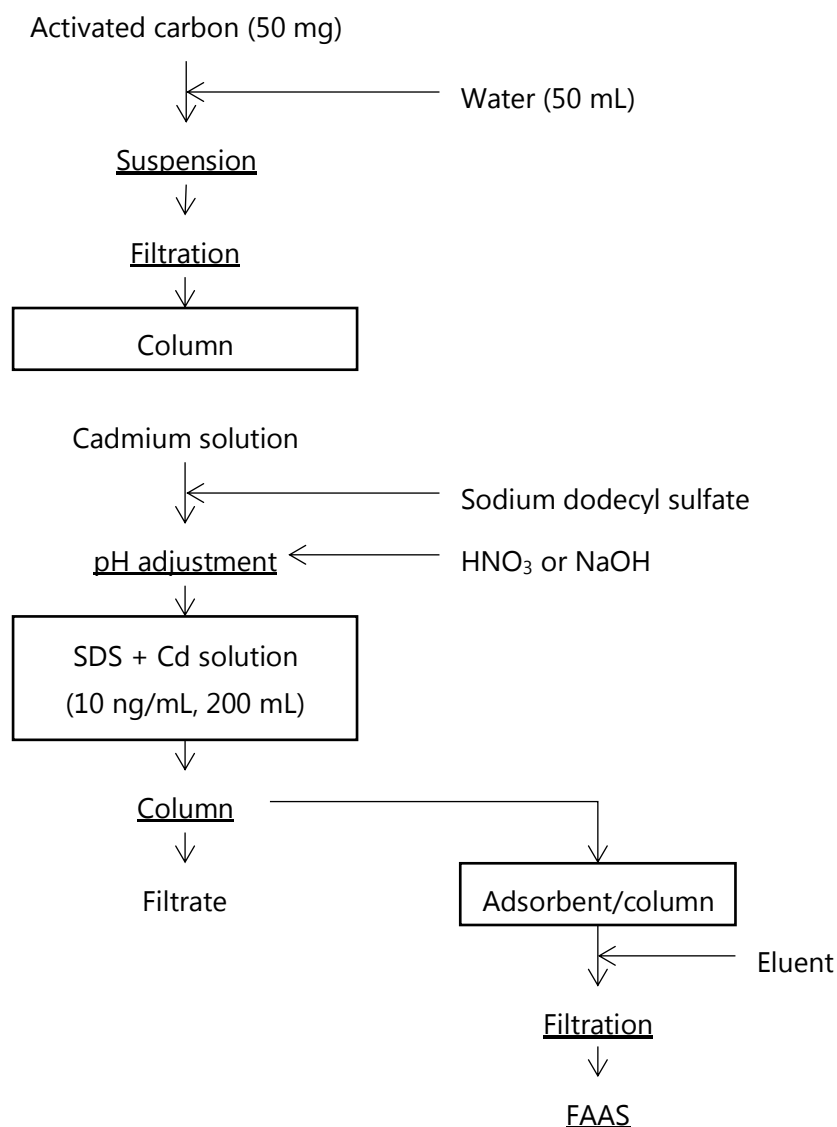


Fig. 2-3 Flowchart of cadmium experimental procedure.

### 2.3.2 インジウムの黒鉛炉原子吸光分析

操作手順を Fig. 2-4 に示す。

1 mg の活性炭を量り取り、5 mL の蒸留水に加えて攪拌することで懸濁させた。この溶液を吸引濾過し、ポリエチレン製フリットと、テフロンメンブレンフィルターを備え付けたカラムに活性炭を充填した。

インジウム溶液に SDS を溶解させ、1 ng/mL となるような試料溶液を調製した。pH を調整後、カラムに注ぎ入れ、通過させた。

通過後、蒸留水での洗浄を行い、溶離剤でインジウムを脱着し、濃縮した。

得た溶出液中に含まれるインジウムは、黒鉛炉原子吸光分析によって測定した。

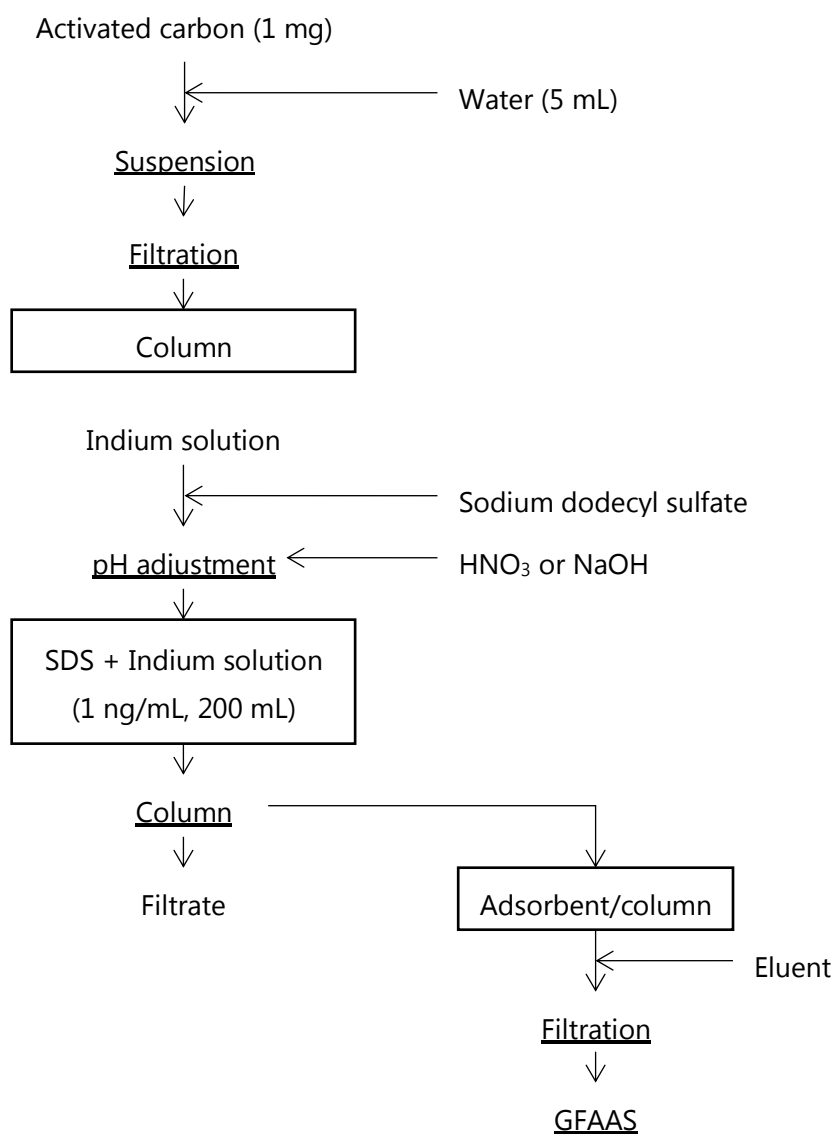


Fig. 2-4 Flowchart of indium experimental procedure.

### 2.3.3 メチレンブルー壁面付着法

界面活性剤の中でも、陰イオン界面活性剤の定量には、メチレンブルー吸光光度法、エチルバイオレット吸光光度法、溶媒抽出-フレイム原子吸光法、メチレンブルー発色による流れ分析法を適用する。

メチレンブルー吸光光度法は、陰イオン界面活性剤がメチレンブルー（3,7-ビス(ジメチルアミノ)フェノチアジン-5-イウムクロリド）と反応して生じるイオン会合体を、クロロホルムで抽出し、その吸光度を測定し、ドデシル硫酸ナトリウムとして表すものである。この手法は、JIS K 0102:2013 に記載されている。

メチレンブルー壁面付着法は、上記メチレンブルー吸光光度法を簡易化したものであり、実験手順は以下に示す通りである。

1. 蓋のできるポリエチレン製チューブに試料溶液を 20 mL 入れ、 $2 \times 10^{-3}$  mol/L メチレンブルーを 0.1 mL 滴下した。
2. 蓋をして、30 秒間激しく振り混ぜた。
3. 中の試料溶液を捨て、容器内の水気をよく取り除いた。
4. 60%エタノールを 1.5 mL 加えて蓋をして、チューブ壁面全体に行き渡るように激しく振り混ぜた。
5. 得られた溶液をセルに移し、紫外可視分光光度計によって吸光度を測定した。

試料溶液は、最適条件下において濃縮作業後、活性炭から SDS を取り除くための流し入れたアセトニトリルから 100  $\mu$ L を分取し、蒸留水で 20 mL まで希釈することで作製した。紫外可視分光光度計の分析波長は、60%エタノールで補正を行った後、660 nm で行った。

## 2.4 器具・試料処理

- 器具処理

実験に使用する全てのプラスチック、ガラス製品は、希硝酸と中性洗剤を混合した溶液へ浸すことで洗浄した。使用前に、溶液を洗い流し、蒸留水ですすいだ。

この操作を行うことは、汚染を防ぎ、微量元素を正確に定量する環境を整えるために大切である。

- 試料処理

採取した雨水は、孔径 0.45  $\mu\text{m}$  のセルロースメンブレンフィルターと、孔径 0.2  $\mu\text{m}$  のテフロンメンブレンフィルターで濾過し、浮遊物を取り除いた。また、保存のために、試料 1 L に対して  $\text{HNO}_3$  を 10 mL 加えて酸性化した。

## 2.5 濃縮倍率と回収率

目的対象物がどの程度濃縮されたかを示す指標として、濃縮倍率（Enrichment factor: EF）を用いる。濃縮倍率を求める式は、以下の通りである。

$$\text{Enrichment factor} = \frac{C}{C_0}$$

C: 濃縮後の溶液における Cd 濃度

C<sub>0</sub>: 濃縮前の溶液における Cd 濃度

また、試料溶液中に存在していた目的対象物が、吸着－濃縮過程を経て、どの程度回収されたかを示す指標として、回収率（Recovery）を用いる。これは、物質を定量する際、あらかじめ含有量が判明している標準物質を、一定量試料に添加した後で濃縮操作を行い、目的物質を定量することで、添加した物質がどれだけ回収されるかを示す指標である。回収率により、定量法の正確性の指標にもなる。回収率を求める式は、以下の通りである。

$$\text{Recovery (\%)} = \frac{\text{EF} \times V_{\text{eluent}}}{V_{\text{sample}}} \times 100$$

V<sub>eluent</sub>: 溶離剤容量

V<sub>sample</sub>: 試料容量

## 第3章 特性評価

### 3.1 窒素吸脱着等温線

本研究で用いた吸着剤は、SIGMA-ALDRICH 社製の DarcoKB-G と呼ばれる活性炭である。活性炭と、SDS 修飾活性炭の窒素吸脱着等温線を Fig. 3-1 に示す。測定前に行う加熱処理は、真空下 400°C、4 時間であった。

窒素の吸着等温線と脱着等温線が一致しないヒステリシス現象が観測され、その波形は、IUPAC の等温線分類で IV 型を表した。また、de Boer が分類した細孔の形の違いによる 4 つのヒステリシスループタイプのうち、両端が開いたシリンダー状細孔をもつ場合に認められる型を示した。SDS を添加することにより、吸着曲線は下方向にシフトした。これは、SDS が活性炭表面に付着したことに起因すると考えられる。

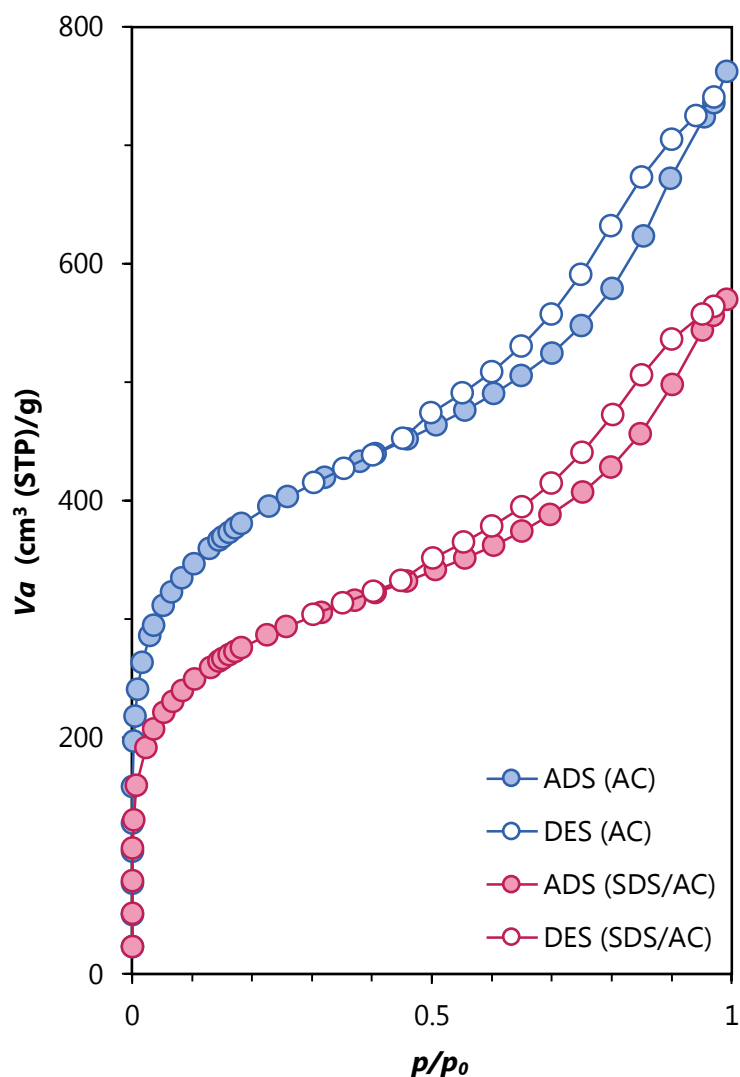


Fig. 3-1 Nitrogen adsorption/desorption isotherm of activated carbon; DarcoKB-G.

比表面積の計算方法として最も有名な理論として BET 法があり、1938 年、Brunauer、Emmett、Teller の 3 名が単分子層吸着説である Langmuir 理論を多分子層に拡張した理論である。表面エネルギーが均一であり、吸着分子間の相互作用はなく、2 層目以上の吸着エネルギーが全て凝集エネルギーに等しいと仮定して Langmuir 式を成立させる。

Table 3-1 に、BET 法を用いて算出した結果を示す。

比表面積が 1000 m<sup>2</sup>/g 以上であることは、一般的な活性炭が示す値と一致する。平均細孔直径は 3.3 nm であり、メソ孔を有することを確認した。

BET 法の解析結果においても、Fig. 3-1 の窒素吸脱着等温線から得たような SDS 修飾による変化があり、単分子層の吸着量、BET 比表面積、全細孔容積が減少した。このことから、活性炭がもつ孔に SDS が入り込んだことが予測される。平均細孔直径は僅かながら増加していたが、全体の変化量を考慮すると、誤差とされる。

Table 3-1 Surface area and porosity of activated carbon; DarcoKB-G.

	$V_m$ (cm <sup>3</sup> (STP)/g)	$a_{sBET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ ( $p/p_0=0.990$ ) (cm <sup>3</sup> /g)	$d_p$ (nm)
AC	325	1414	1.18	3.35
SDS/AC	234	1019	0.88	3.45

$V_m$ : monomolecular layer adsorption volume

$a_{sBET}$ : BET specific surface area,

$V_p$ : total pore volume

$d_p$ : average pore diameter.

続いて、 $t$ 法を用いた DarcoKB-G の評価を行った。結果を Fig. 3-2 に示す。

$t$ 法とは、吸着量を吸着層の厚み  $t$  で表した規格化の方法である。吸着量は、気体の圧力、吸着温度、吸着質気体及び吸着剤固体の性質に依存する。ここでの 0.354 nm は、単分子層の厚みを表している。

$$t \text{ (nm)} = \frac{V_a}{V_m} \times 0.354$$

$V_a$ : 試料 1 g あたりの吸着量

$V_m$ : 単分子層吸着量

I 型の典型例として、一般的な活性炭の  $t$ -プロットを表示した。 $t$  が 0.5 に至るまでに一気に吸着量が増加し、その後の上昇はあまり見られない曲線を描いている。

IV 型の典型例としては、Develosil 100 (シリカゲル固定相) の  $t$ -プロットを表示した。始めの方は緩やかに吸着量が増加し、 $t$  が 1.1 を過ぎたあたりで傾きが増加し、1.4 を過ぎたあたりで再び初期の傾きに戻るような曲線を描いている。

本研究で用いた DarcoKB-G は、前述の  $t$ -プロットの 2 種類を掛け合わせたような曲線を描いていることが見て取れた。このことから、マイクロポアとメソポアを、その特徴が発現する程度に併せ持つことが予測される。

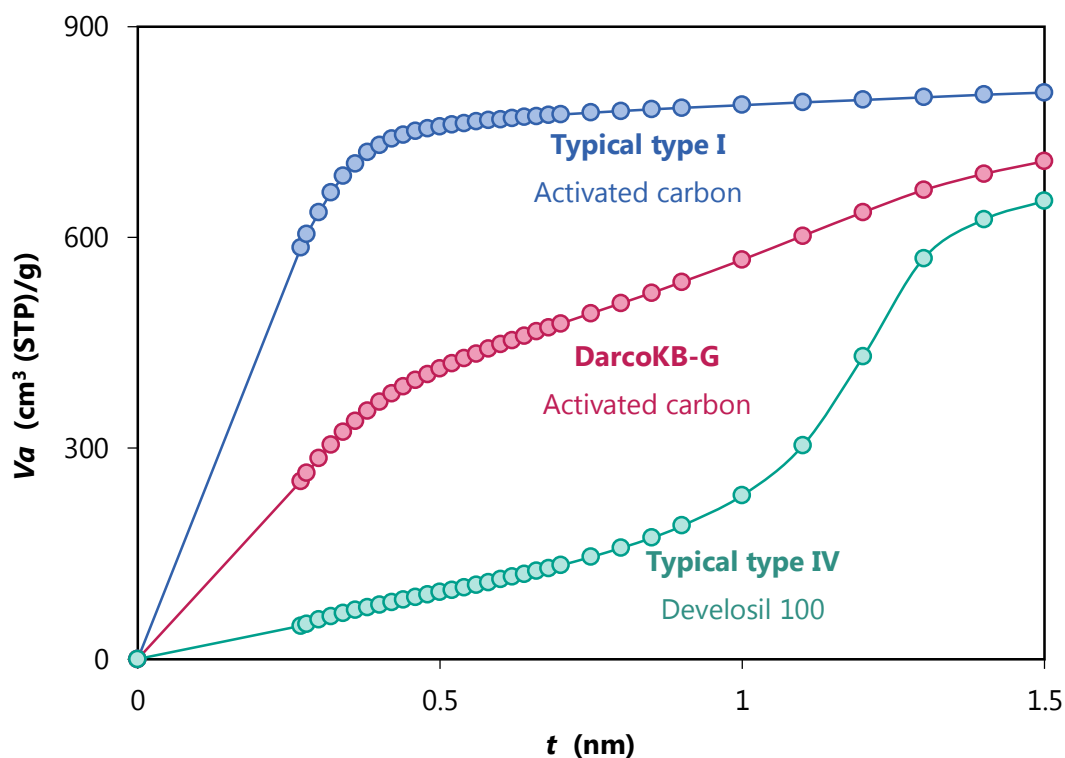


Fig. 3-2 Evaluation of DarcoKB-G by  $t$ -method using typical type I and IV for comparison.



IV型の吸着等温線で生じるヒステリシスの形状が、メソポアの形状に依存することは既述した。ヒステリシスが存在する場合には常に、脱離時の平衡吸着量の方が吸着時の平衡吸着量よりも大きい値を示す。これは、メソポアへの窒素ガスの毛管凝縮が起こり、吸着時と脱離時では、容器の表面との相互作用によって形成される屈曲であるマニスカスに違いが生じるためである。毛管凝縮が起こす細孔径と圧力との関係を表した Kelvin 式に基づき、メソポアの形状がシリンダー状であると仮定し、細孔分布と脱着等温線を利用して算出する方法に BJH 法がある。DarcoKB-G は、窒素吸脱着等温線の形状から、両端が開いたシリンダー状をとるメソ孔が存在することが分かっており、この方法はよく当てはまると考えられる。

Fig. 3-3 に、DarcoKB-G に対して BJH 法を用いた細孔分布曲線を示した。

細孔直径のピークは 2.43 nm にあり、そこから 100 nm 付近まで減少している曲線を得ることができた。

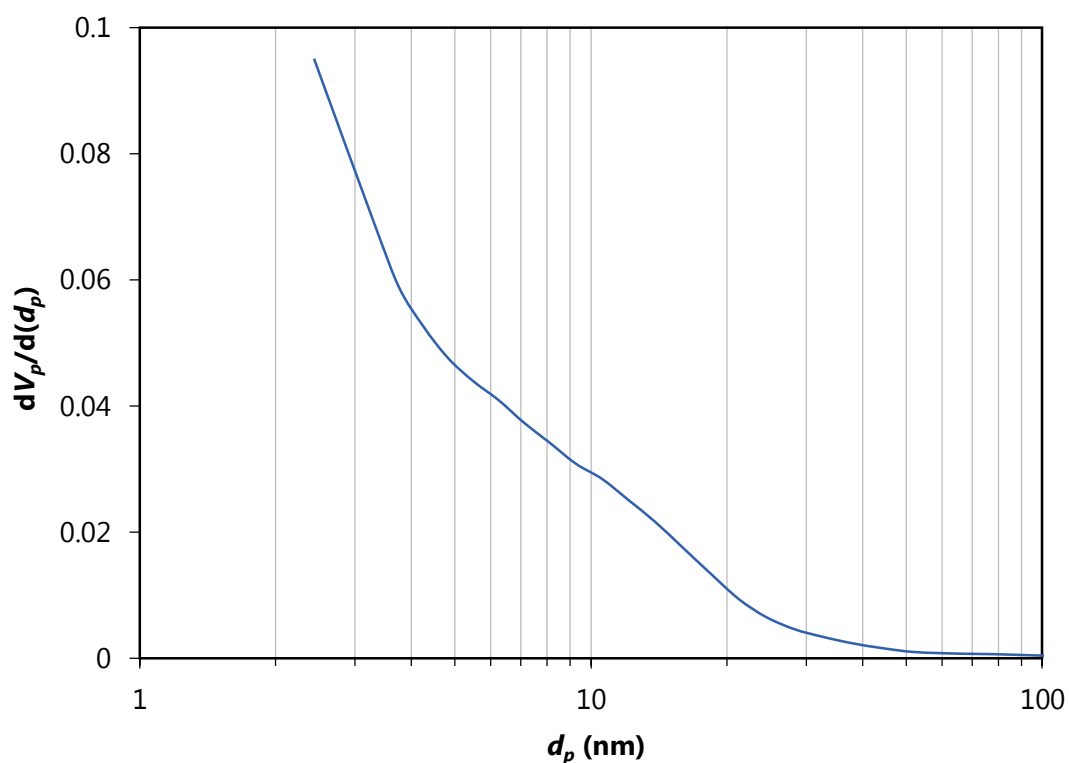


Fig. 3-3 Meso pore in BJH method of activated carbon; DarcoKB-G.

マイクロポアをもつ試料では、t-プロットの傾きが減少する。ここで、マイクロポアのサイズが均一と仮定すると、プロットは2本の直線で存在する。つまり、マイクロポアへの重点が完了した時点でプロットは屈折すると考えられる。しかし、実際にはプロットは曲率を有し、細孔径に分布があることを示す。この曲率から分布を求める方法が、MP法である。

DarcoKB-Gの場合、I型とIV型の両方の特徴を示すようなt-プロットを示したため、プロットを2本の直線で表すのは難しいと考えられる。

Fig. 3-4に、DarcoKB-Gに対してMP法を用いた細孔分布曲線を示した。

グラフから、細孔直径のピークが0.9 nmにあることが分かった。

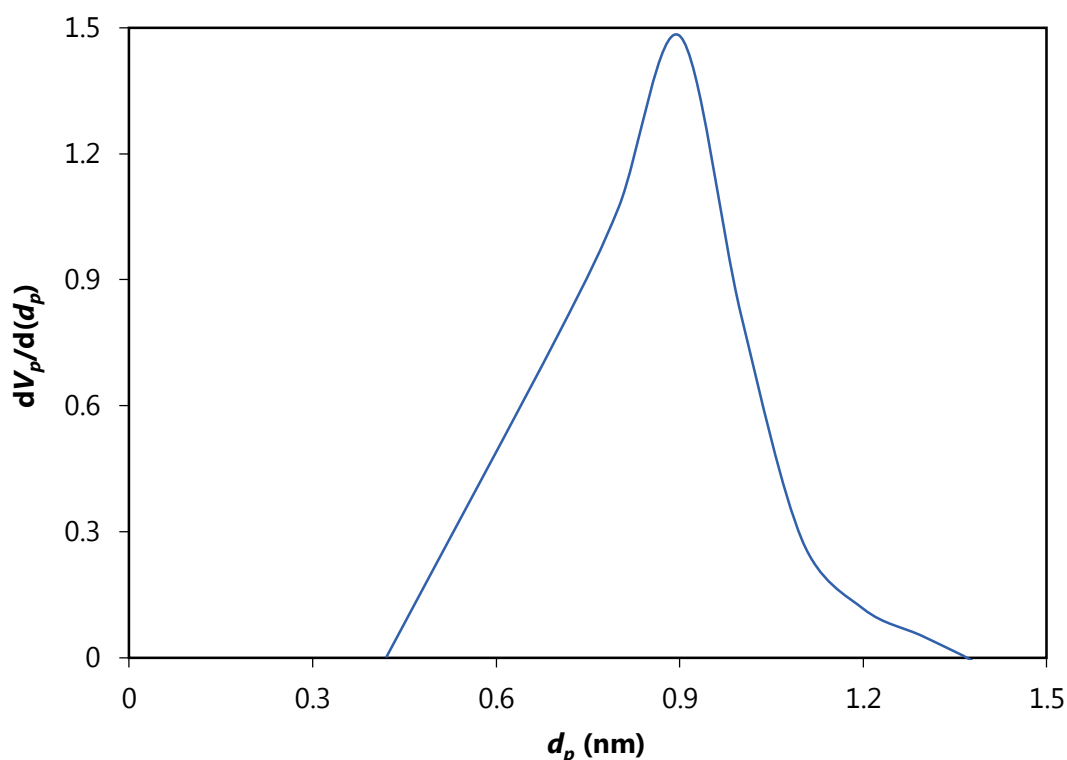


Fig. 3-4 Micro pore in MP method of activated carbon; DarcoKB-G.

以上のことから、本法で用いた活性炭である DarcoKB-G は、両端が開いたシリンダー状をとるメソポアを中心に、メソポアとマイクロポアで分類がされる細孔直径（2 nm）付近の大きさをもつ細孔を多くもつため、I型とIV型の両方の性質を示したと予測される。

## 3.2 FT-IR 測定

無修飾の活性炭、SDS、SDS を修飾した活性炭の FT-IR スペクトルの測定結果を Fig. 3-5 に示す。

2914、2851  $\text{cm}^{-1}$ にあるバンドは、それぞれ非対称と対称の  $\text{CH}_2$  伸縮振動によるものである。これは、SDS の疎水基部分であるアルキル基に起因するものだと考えられる。

また、1200~600  $\text{cm}^{-1}$ の範囲では、波形が大きくは変化していないが、SDS/AC の吸収が強くなっている部分がある。1195 と 1058  $\text{cm}^{-1}$ にあるバンドは、それぞれ非対称と対称の  $\text{SO}_3$  伸縮振動、984 と 801  $\text{cm}^{-1}$ にあるバンドは、それぞれ  $\text{CO}$  と  $\text{SO}$  伸縮振動によるものである。これは、SDS の親水基部分である、硫酸エステルに起因するものだと考えられる。

これらの結果から、SDS が活性炭に修飾していることを確認した。

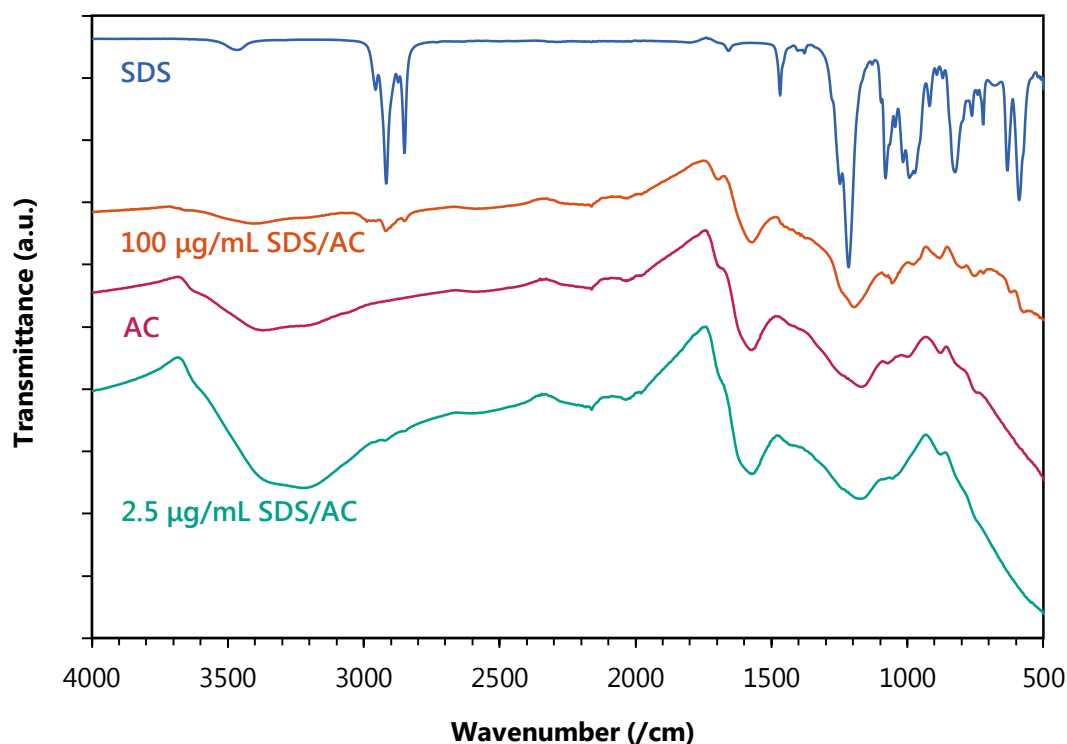


Fig. 3-5 FT-IR spectrum of activated carbon and SDS/AC.

### 3.3 SEM 及び TEM 測定

活性炭と SDS/AC の SEM 画像を Fig. 3-6 に、TEM 画像を Fig. 3-7 に示す。

SEM 画像では、活性炭表面の様子を観察することができる。多くの凹凸をもち、その部分を拡大すると、更なる凹凸が形成されていた。(a) と (c) との比較では、大きな変化が見られず、SDS が修飾されていることを視認することはできなかった。

TEM 画像では、内側から外側に向けて影が薄くなっている様子を観察できる。これは、多くの細孔が点在して起こる現象であった。

2.5、100  $\mu\text{g/mL}$  の SDS を修飾した活性炭は、SDS 修飾を確認することができなかった。しかし、濃度を上げて作製した 2 mg/mL SDS/AC の表面は、未修飾の活性炭にある薄い部分や、凹凸が見えにくくなっていた。これは、SDS が活性炭に多く付着することで透過性が落ちたためだと考えられ、100  $\mu\text{g/mL}$  SDS/AC でも、同様の現象が起こっていることが予想される。

これらの画像から、SDS が活性炭の凹凸を潰すことなく、形状に沿った修飾をすることが確認した。

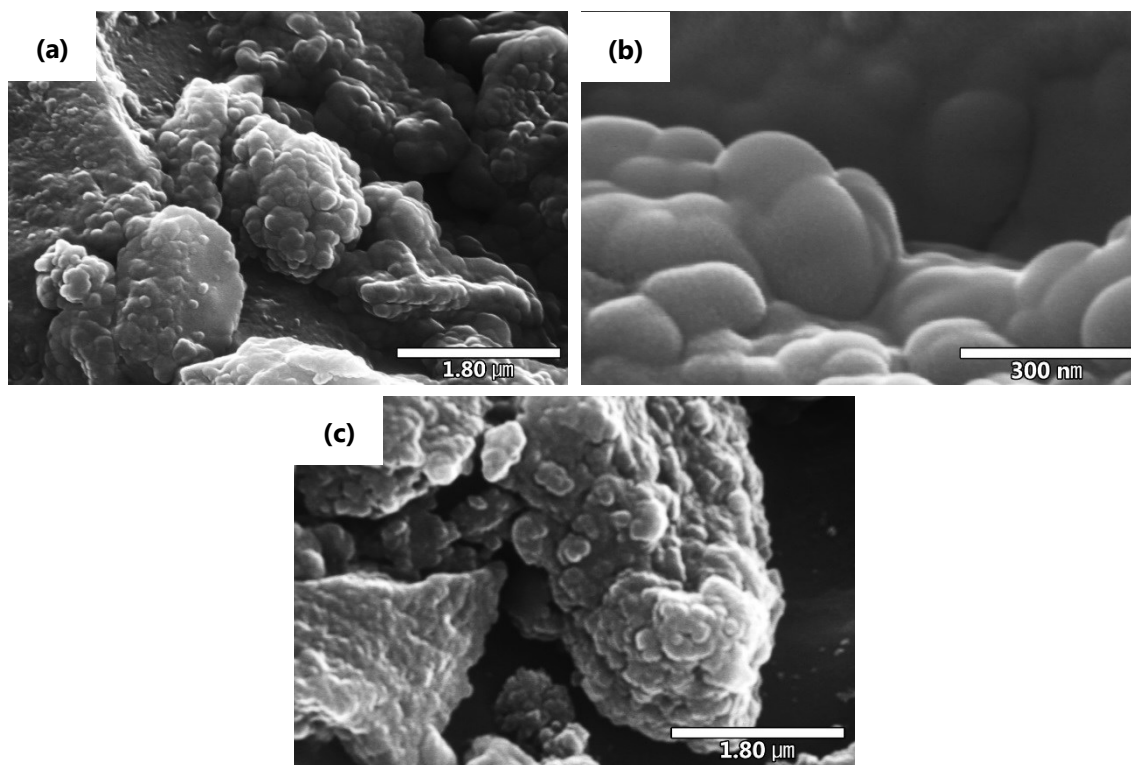


Fig. 3-6 The scanning electron microscope (SEM) images of (a, b) activated carbon and (c) 100  $\mu\text{g/mL}$  SDS/AC.

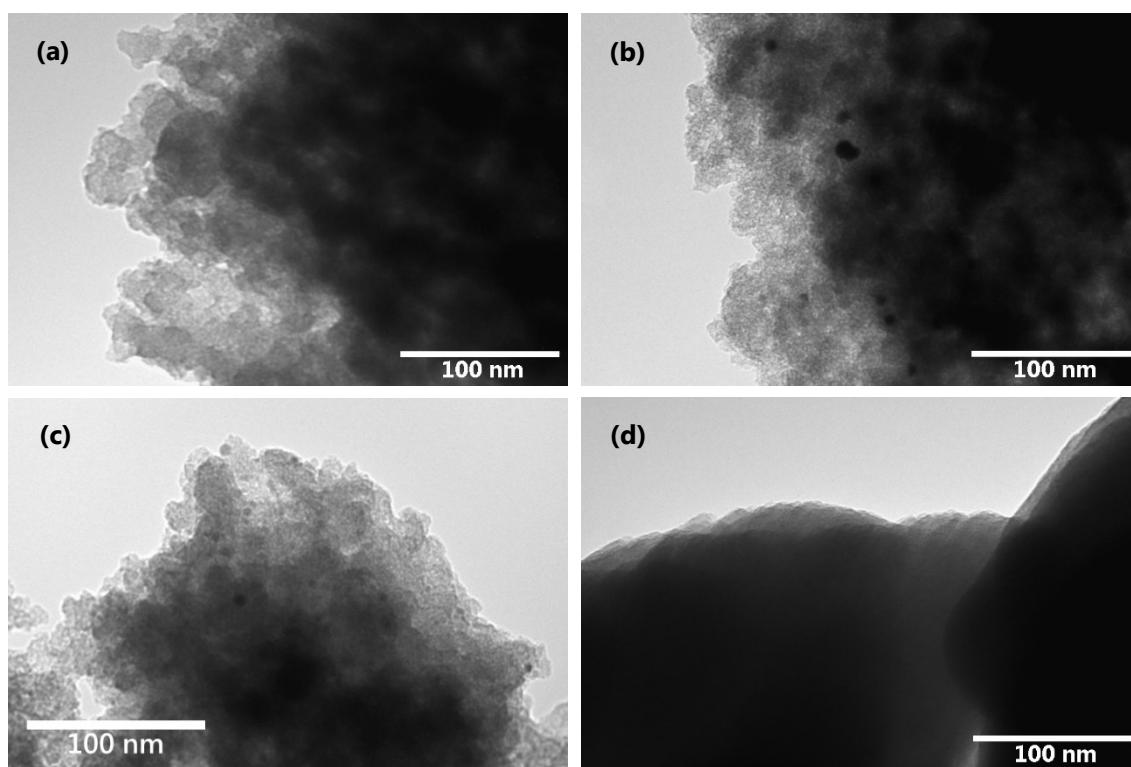


Fig. 3-7 The transmission electron microscope (TEM) images of (a) activated carbon, (b) 100  $\mu\text{g/mL}$ , (c) 2.5  $\mu\text{g/mL}$  and (c) 2  $\text{mg/mL}$  SDS/AC.

### 3.4 陰イオン界面活性剤測定

陰イオン界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) の量を調査するため、紫外可視分光光度計法によるメチレンブルー壁面付着法を用いた。

カドミウムのフレイム原子吸光分析については、濃縮作業後の活性炭から 332.4  $\mu\text{g}$  の SDS を得た。これは、添加量の約 0.7% である。また、活性炭 1 mg あたりに、6.6  $\mu\text{g}$  の SDS が付着することが分かった。

インジウムの黒鉛炉原子吸光分析については、濃縮作業後の活性炭から 4.0  $\mu\text{g}$  の SDS を得た。これは、添加量の約 0.4% である。また、活性炭 1 mg あたりに、4.0  $\mu\text{g}$  の SDS が付着することが分かった。

窒素吸脱着等温線から、活性炭 1 mg あたりの比表面積は 1.4  $\text{m}^2/\text{mg}$  (Table 3-1 参照) である。また、SDS 分子の大きさは、長さ約 2.1 nm であり、硫酸塩の S=O 結合が 149 pm であることから、親水基部分の幅は 298 pm である。

カドミウムのフレイム原子吸光分析について、SDS (分子量 288.4 g/mol) が 6.6  $\mu\text{g}$  であることから、活性炭 1 mg 上の分子数 (個) は、

$$\frac{6.6 \times 10^{-6}}{288.4} \times 6.0 \times 10^{23} \cong 1.4 \times 10^{16}$$

と求められる。

全ての SDS 分子の疎水基が活性炭に付着し、親水基を水溶液側に向け、隙間無く立って存在していると仮定すると、活性炭 1 mg あたりの占有率は、

$$\frac{(298 \times 10^{-12})^2 \times 1.4 \times 10^{16}}{1.4} \times 100 \cong 0.4\%$$

となる。同様にインジウムの黒鉛炉原子吸光分析について計算すると、活性炭 1 mg 上の分子数は、約  $8.3 \times 10^{15}$  個であり、活性炭 1 mg あたりの占有率は、約 0.05% である。実際には、SDS 親水基同士は静電反発を起こすため、広く分布していることが予想される。

### 3.5 反応メカニズム

本法の反応メカニズムを検討した。

SDS の疎水基であるアルキル基 ( $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ) が活性炭側、負に帯電した親水基である亜硫酸イオン ( $-\text{SO}_3^-$ ) が、水溶液側に配置される。すると、試料溶液中に浮遊する正に帯電した金属イオンは、静電的引力によって親水基に引き寄せられる。活性炭の近くへと引き寄せられた金属イオンは、活性炭の吸着サイトに接近することになり、物理的な吸着が生じる。つまり、SDS は細孔をもつ AC への金属イオンの接近を効率化することによって、吸着能力を向上させる効果を果たしているものと考えられる。(Fig. 3-8 pattern 1)

他に、SDS を介さない活性炭と金属イオンによる疎水性吸着 (Fig. 3-8 pattern 2) や、修飾された SDS への静電的な吸着 (Fig. 3-8 pattern 3)、金属イオンが静電的に吸着した SDS による活性炭への吸着 (Fig. 3-8 pattern 4) など、様々なパターンが予測される。これらの挙動が同時に起こることで、安定した回収率を得ることができたと考えられる。

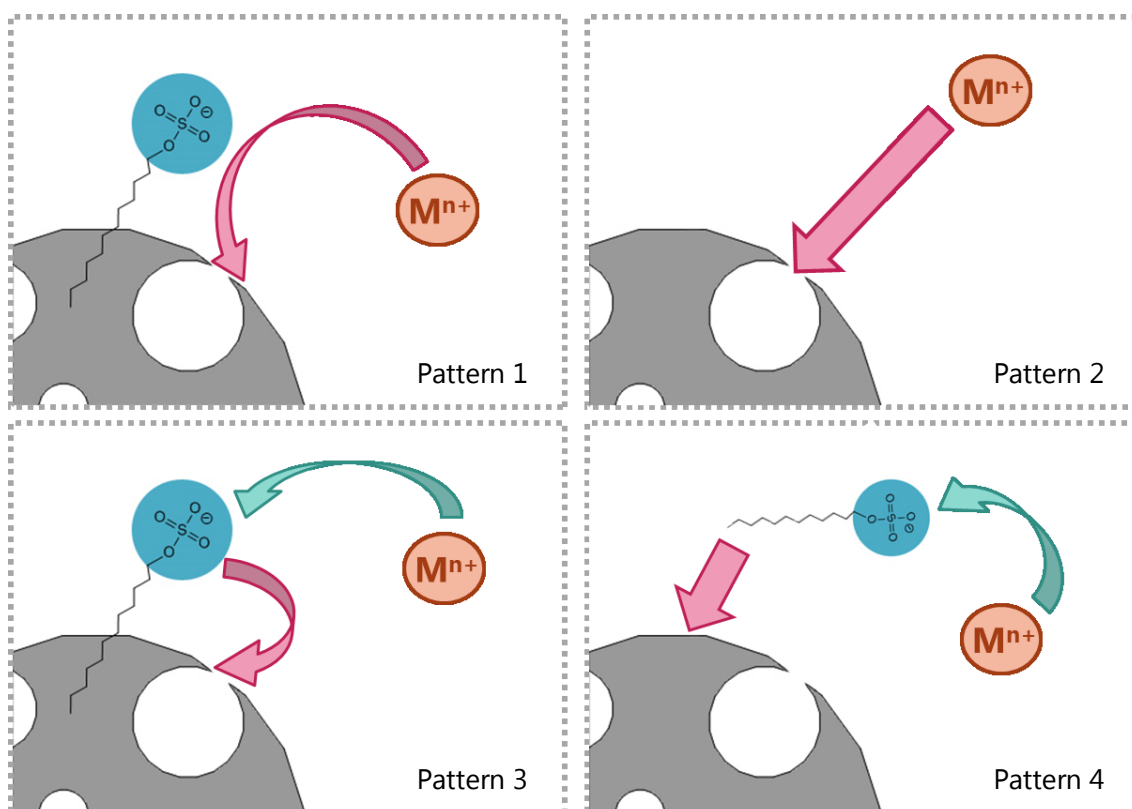


Fig. 3-8 Mechanism of metal ions ( $M^{n+}$ ) adsorption onto SDS/AC.

## 第4章 カドミウムのフレイム原子吸光分析法

### 4.1 界面活性剤

陰イオン界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) が濃縮に及ぼす影響を調査した。比較として、非イオン界面活性剤であるポリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテル (octyl phenol ethoxylate; OPE)、陽イオン界面活性剤である臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (cetyl trimethyl ammonium bromide; CTAB) と蒸留水を用い、添加量はそれぞれ 1 mg/mL とした。結果を Fig. 4-1 に示す。

先行実験として行ったバッチ法での結果を、Fig. 4-2 に併せて示す。

バッチ法については、陰イオン界面活性剤は、何も添加しない場合と比較して、回収率が約 2 倍になっていた。陽イオンと非イオン性の界面活性剤は、何も添加しなかった場合よりも、回収率を下げる方向に働いた。

フロー法では、何も添加しなかった場合より、全ての界面活性剤において、添加すると回収率が減少する結果となり、バッチ法とは異なる挙動を示した。OPE は、最も減少した割合が小さかったが、OPE の分子が修飾されても吸着能力を向上させず、逆に活性炭の吸着サイトを妨害する方向に働いたためだと考えられる。バッチ法よりもその効果が小さく済んだのは、試料溶液と活性炭との接触時間が短くなったためだと予測される。また、CTAB は、正に帯電した親水基と、同じく正に帯電したカドミウムイオンと静電反発を起こすため、吸着を妨害したと考えられる。

SDS が何も添加しない場合より回収率が減少した理由として、溶液がカラム内の固相部分を通過する時、泡が生じ、十分に吸着剤表面に接触することができなくなっていたことが考えられる。



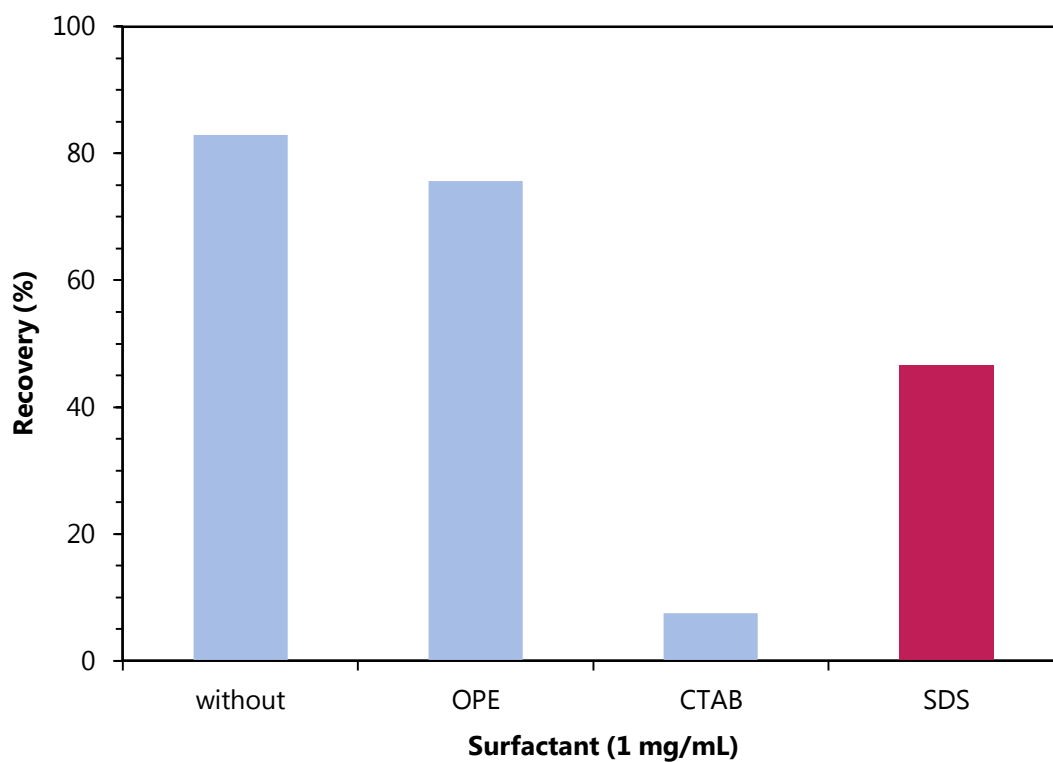


Fig. 4-1 Influence of various surfactants on cadmium recovery by flow method.

Experimental conditions: Cd 10 ng/mL; AC 50 mg; surfactants 1 mg/mL; pH 5; sample volume 200 mL; flow rate 1 mL/sec; eluent 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 3 mL.

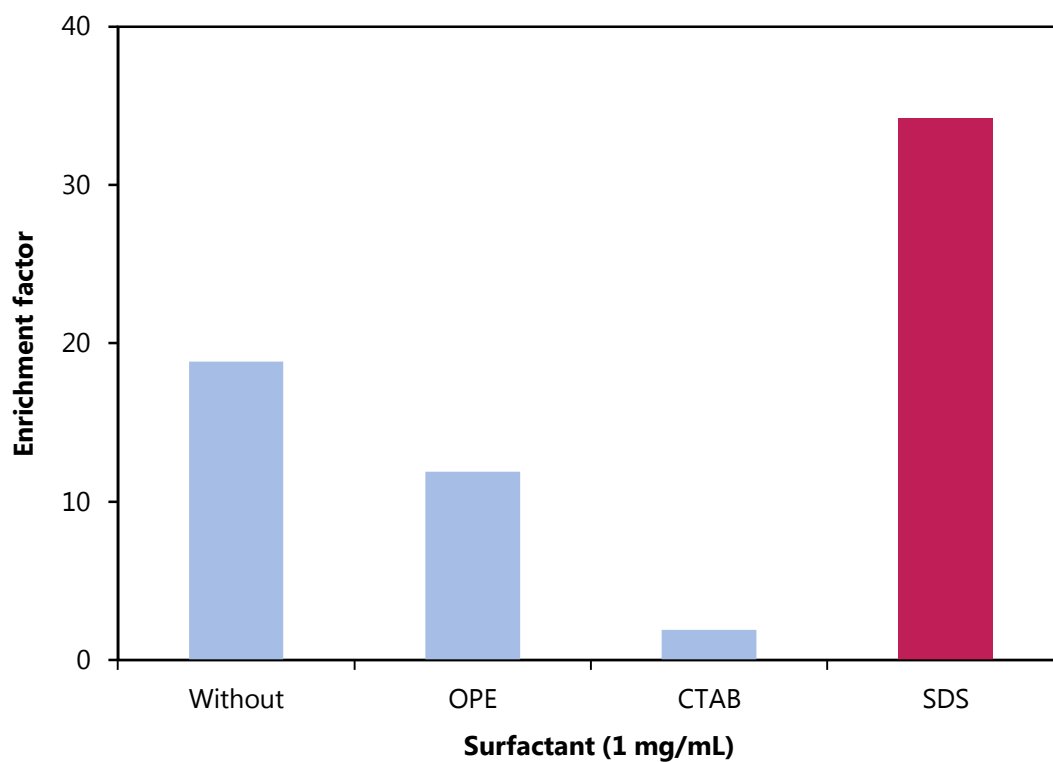


Fig. 4-2 Influence of various surfactants on cadmium recovery by batch method.

Experimental conditions: Cd 10 ng/mL; AC 50 mg; surfactants 1 mg/mL; pH 6; sample volume 200 mL; stirring time 5 min; eluent 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 5 mL.

続いて、SDS の最適濃度を調査した。結果を Fig. 4-3 に示す。

SDS の濃度を変化させることで得た濃縮倍率の曲線から、SDS の濃度が上昇するにつれて回収率が緩やかに減少していくことが分かった。

一方で、干渉イオンの一つであるカルシウムを添加した場合には、SDS の濃度が上昇するにつれて回収率が増加し、100  $\mu\text{g/mL}$  付近で最大値を示し、その後の効果上昇は見られなかった。このことから、SDS が活性炭に修飾されることにより、カドミウムイオンに対する選択性が向上したと予測される。

界面活性剤の泡の影響および、干渉元素の影響を十分に抑えられる SDS の濃度である 100  $\mu\text{g/mL}$  を、SDS の最適濃度とした。

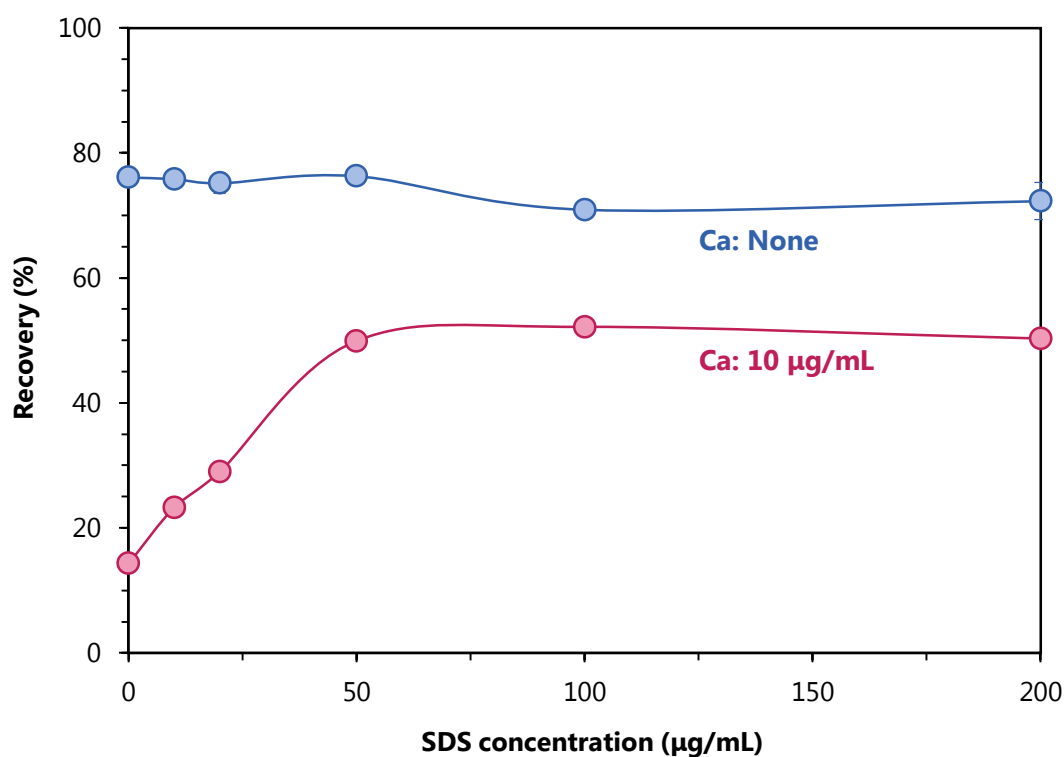


Fig. 4-3 Influence of sodium dodecyl sulfate concentration on cadmium recovery.

Experimental conditions: Cd 10 ng/mL; AC 50 mg; pH 5; sample volume 200 mL; flow rate 1 mL/sec; eluent 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  3 mL.

## 4.2 試料溶液の pH

水溶液試料の pH は、金属イオンの固相抽出研究において重要な分析因子である。

SDS 濃度 100  $\mu\text{g/mL}$  で、10  $\text{ng/mL}$  のカドミウムイオンを含む試料溶液の初期 pH を、3~10 の範囲で調整することにより、pH が濃縮に及ぼす影響を調査し、最適 pH を決定した。結果を Fig. 4-4 に示す。

グラフから、pH 5 を境に、回収率が低下することが分かった。これは、活性炭表面の特性によるものであると考えられる。

一般に、水系において固体表面が加減する原因としては、固体表面に存在する解離性官能基の解離や、イオンの吸着などがある。活性炭の場合、炭素前駆体からの炭化、賦活を通じて生成する表面官能基の解離および、 $\text{H}_3\text{O}^+$  や  $\text{OH}^-$  の吸着によって荷電すると考えられている。活性炭の多くは、全 pH 領域で負電荷か、中性 pH より酸性側で正電荷を有する。したがって、正も負も示さない pH である等電点が存在する場合がある。このことから、本法で用いた活性炭あるいは SDS/AC の等電点は、5 付近にあると予測することができる。

pH が等電点より酸性側に寄ると、活性炭の表面は正に帯電する。同じく正電荷を帯びるカドミウムイオンとでは、静電反発を起こしやすくなり、吸着能力が低下する。一方、pH が等電点より塩基側に寄ると、活性炭の表面は負に帯電する。吸着能力を向上させる効果をもつ SDS は負に帯電した親水基をもつので、静電反発を起こし、SDS の修飾が阻害される。

また、グラフから、酸性側に寄るよりも、塩基性側に寄るほうが濃縮倍率減少の傾きが大きい。原因として、pH の変化によって活性炭表面の疎水性が変化することが考えられる。それは、疎水性吸着（1.6.3 項参照）を利用した濃縮機構であり、塩基性側に寄るにつれて、活性炭の疎水性が落ちれば、カドミウムイオンが吸着しづらくなるためである。

加えて、水溶液中のカドミウムの形状変化が考えられる。pH が約 8 以上で、 $\text{Cd}^{2+}$  で存在していたカドミウムイオンは減少していき、 $\text{CdOH}^+$  や  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  が増加する。すると、正の帯電が減少し、吸着能力を低下させる。pH 10 以降を調査していないのは、多くのカドミウムイオンが水酸化物になってしまうためである。

以上の原因から、pH が 5 前後のとき、最も高い吸着能力を獲得し、グラフの最大値となったと考えられる。したがって、最適 pH を 5 とした。

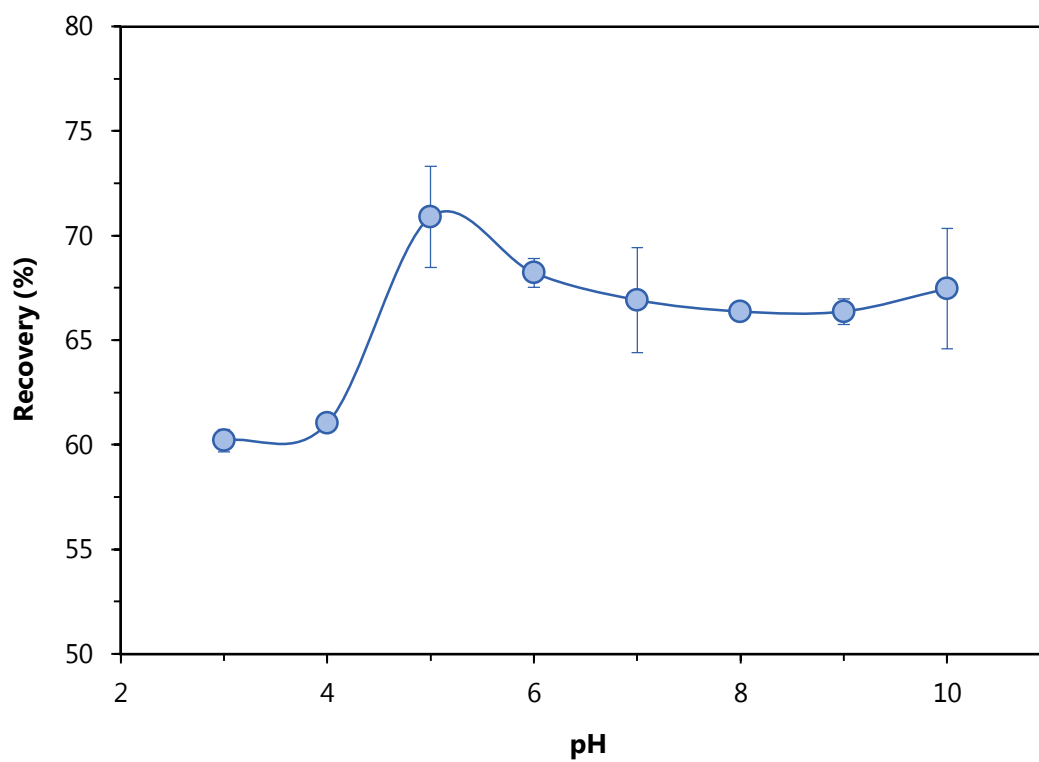


Fig. 4-4 Influence of initial pH in sample solution on cadmium recovery.

Experimental conditions: Cd 10 ng/mL; AC 50 mg; SDS 100  $\mu\text{g/mL}$ ; sample volume 200 mL; flow rate 1 mL/sec; eluent 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  3 mL.

### 4.3 溶離剤

吸着剤からカドミウムイオンを効率良く溶出させるため、最適な溶離剤の検討を行った。結果を、Table 4-1 に示す。

種類を比較したとき、硝酸単体で効果が得られることが分かった。続いて、その濃度については、1 mol/L が値としては良かったものの、突出した値の差はなかった。体積では、5 mL が最も回収率が高くなったが、体積を増やしても良い結果は得られなかった。また、同じ 3 mL であっても、加え方を変化させると、回収率を向上させることができ、酸を混合する手間がなく、流出する酸の濃度を抑えながら、高い濃縮倍率と回収率を得ることができた。

したがって、最適な溶離剤の条件は、0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> で 2+1 mL であるとした。

Table 4-1 Influence of type, concentration and volume of eluent on cadmium enrichment factor and recovery.

Experimental conditions: Cd 10 ng/mL; AC 50 mg; SDS 100 µg/mL; pH 5; sample volume 200 mL; flow rate 1 mL/sec.

Type	Concn. (mol/L)	Vol. (mL)	EF <sup>(1)</sup>	Rec. <sup>(2)</sup> (%)	RSD <sup>(3)</sup>
HNO <sub>3</sub>	0.1	6	26.5	79.5	5.4
		5	35.3	88.3	2.9
		3	47.3	70.9	7.0
		2+1	58.9	88.4	0.3
	1	3	62.5	93.8	1.3
HCl	0.1	3	51.6	77.5	3.9
		3	52.1	78.1	3.9
HCl : HNO <sub>3</sub>	0.1 : 0.1	3	58.2	87.3	5.5

1) EF; enrichment factor

2) Rec.; recovery

3) RSD; relative standard deviation

## 4.4 干渉元素

最適条件下で、吸着剤上のカドミウムイオンの吸着に対する一般的な共存イオンの影響を調査した。結果を Table 4-2 に示す。

若干ばらつきが出たものの、Table 4-2 に示した濃度において、各干渉元素は、前濃縮時の吸着能力と、その後の定量に影響を及ぼさないことが分かった。

Table 4-2 Influence of interfering ions on the recovery of Cd<sup>2+</sup> ion.

Experimental conditions: Cd 10 ng/mL; AC 50 mg; SDS 100 µg/mL; pH 5; sample volume 200 mL; flow rate 1 mL/sec; eluent 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 2+1 mL.

Foreign ion	Concn. (µg/mL) <sup>(1)</sup>	R <sup>(2)</sup> ± S <sup>(3)</sup> (%)
K <sup>+</sup>	5	96.1 ± 5.7
Mg <sup>2+</sup>	3	84.9 ± 3.7
Ca <sup>2+</sup>	3	96.9 ± 0.8
Al <sup>3+</sup>	2	108.1 ± 1.5
Fe <sup>3+</sup>	1	107.3 ± 7.1
Ni <sup>2+</sup>	5	95.4 ± 5.3
Cu <sup>2+</sup>	5	100.1 ± 3.3
Zn <sup>2+</sup>	5	104.1 ± 0.4
Cl <sup>-</sup>	8	84.9 ± 3.7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9	96.9 ± 0.8

1) concentration

2) recovery = EF<sub>Cadmium in matrix</sub>/EF<sub>Cadmium</sub>

3) standard deviation

## 4.5 試料容量

高い前濃縮倍率は、脱着剤の量を減少させる、あるいは、試料の量を増やすことで、脱着剤に対する試料の容積比を大きくすることで得られる。そこで、試料容量を 200、500、1000 mL で変化させ、試料容量の与える濃縮倍率への影響を調査し、最適試料容量を決定した。結果を Fig. 4-5 に示す。

干渉元素が添加されていない場合、試料容量の大きさは濃縮倍率にあまり影響しないことが分かった。しかし、干渉元素を添加するにつれて、若干の濃縮倍率の減少が見られた。1000 mL において、カルシウム濃度が 3  $\mu\text{g/mL}$  のとき、何も入っていない場合と比較して回収率が半分になったが、500 mL においては、2 割に抑えられていた。

したがって、最適試料容量を 500 mL とした。

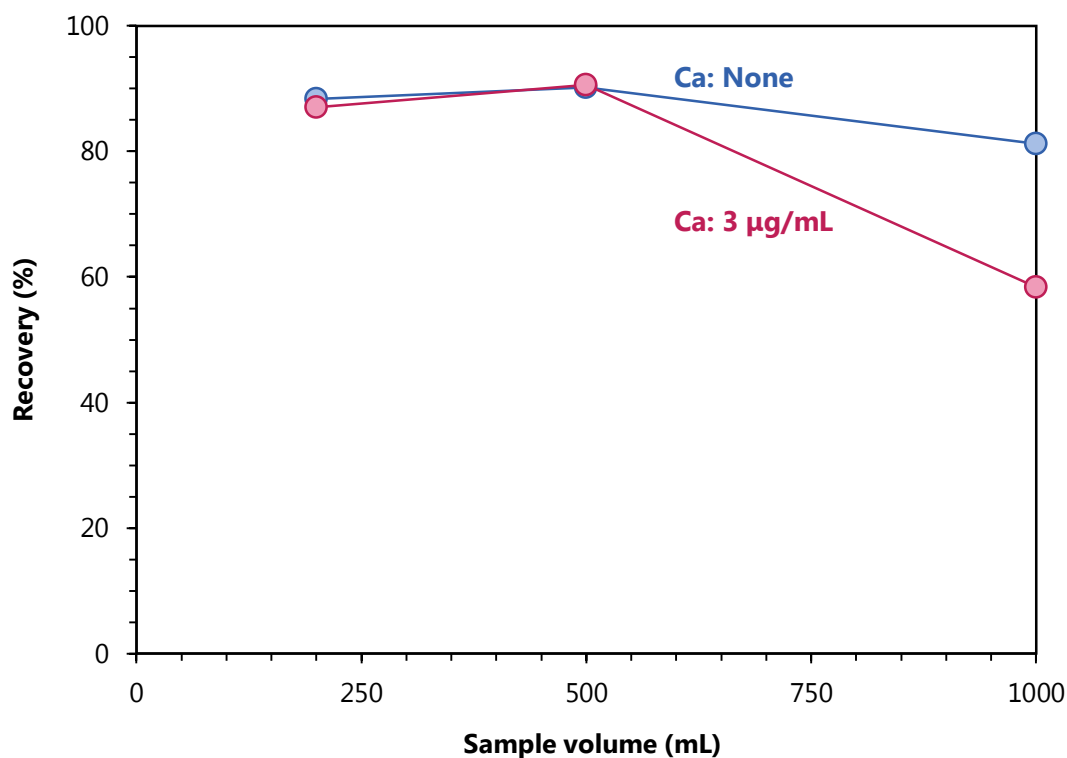


Fig. 4-5 Influence of sample volume on cadmium recovery.

Experimental conditions: Cd 10 ng/mL; AC 50 mg; SDS 100  $\mu\text{g/mL}$ ; pH 5; flow rate 1 mL/sec; eluent 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  2+1 mL.



## 4.6 再利用性

本研究のカラムの再利用性することによって、回収率に与える影響と、その限界を調査した。最適条件下において試料溶液を調製し、濃縮後、カラムに残留しているカドミウムイオンを取り除くため、0.1 mol/L HNO<sub>3</sub>を5 mL 通過させた。結果を Fig. 4-6 に示す。濃い青は、2+1 mL の溶離剤を用いることで得られた回収率で、薄い青は、洗浄用に加えた 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 5 mL から得られた回収率を表している。

溶離剤と、洗浄用の酸によって、カラムの中のカドミウムイオンは完全に回収できたが、施行回数 4 回を超えると、回収率に減少が見られた。また、同時に、徐々に流速が減少している。これらは、活性炭に SDS が過剰に付着して粘性を帯びたことが関与していると考えられる。

したがって、安定した定量が実行可能なサイクルは、4 回とした。

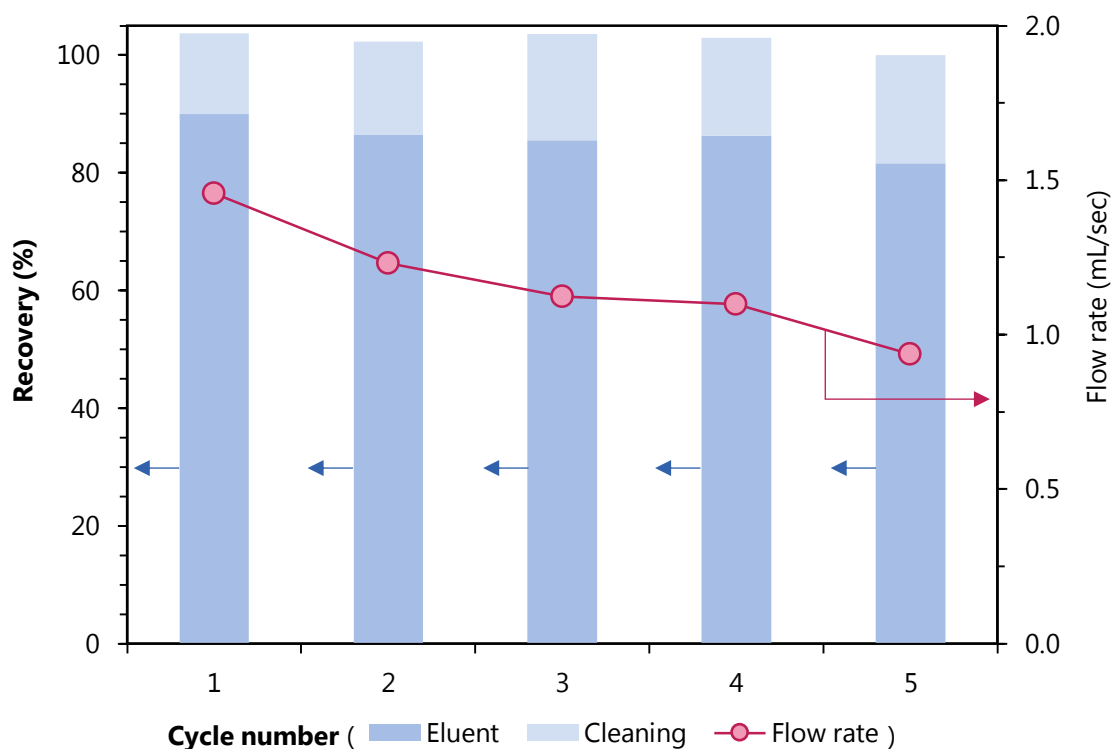


Fig. 4-6 Reusability of absorbent for cadmium preconcentration.

Experimental conditions: Cd 10 ng/mL; AC 50 mg; SDS 100 µg/mL; pH 5; sample volume 500 mL; flow rate 1 mL/sec; eluent 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 2+1 mL.

## 4.7 流速

再利用性の検討において、カドミウムイオンが完全に回収されることを確認した。流速は真空ポンプによって管理していたが、機械が出し得る最大の吸引力をもってこの実験を行っていた。

定量にかける時間は短時間の方が好ましいので、流速の検討は行われなかった。

## 4.8 分析性能

Table 4-3 に示す最適条件に従い、0.5、1、5、10、15  $\mu\text{g/mL}$  のカドミウム濃度の試料溶液を用いて検量線の検討を行った。得られた結果を Table 4-4 にまとめた。

検量線の線形範囲において、その相関関数 ( $R^2$ ) が 0.99 と、非常に良い直線性が得られた。また、繰り返し精度を示す RSD 値は、施行回数 12 回において、2.82%と低い値を示し、再現性のある安定した定量を実行できることが分かった。

検出限界は 17  $\text{pg/mL}$  であり、本法のバッチ法を上回った上に、黒鉛炉原子吸光分析 (GAAS) の検出限界約 10  $\text{pg/mL}$  に劣らない値となった。

Table 4-3 Optimum conditions of cadmium preconcentration by activated carbon modified by SDS.

Adsorption	
<b>Sample solution</b>	Cd (10 $\text{ng/mL}$ , 500 mL)
<b>Surfactant</b>	100 $\mu\text{g/mL}$ SDS
<b>Adsorbent</b>	Activated carbon (50 mg)
<b>Temperature</b>	Ambient temperature
<b>pH</b>	5
<b>Flow rate</b>	~1 mL/sec
Desorption	
<b>Eluent</b>	0.1 mol/L $\text{HNO}_3$ (2+1 mL)
<b>Flow rate</b>	0.5 mL/sec

Table 4-4 Analytical performance of cadmium preconcentration by activated carbon modified by SDS.

<b>Linear range</b>	0.5~15 $\text{ng/mL}$
<b><math>R^2</math></b>	0.999
<b>Repeatability</b>	RSD 2.82 % (10 $\text{ng/mL}$ , $n=12$ )
<b>Detection limit</b>	17 $\text{pg/mL}$ (3S/N)
<b>Enrichment factor</b>	150.3
<b>Recovery</b>	90.2%
<b>Reusability</b>	4 times

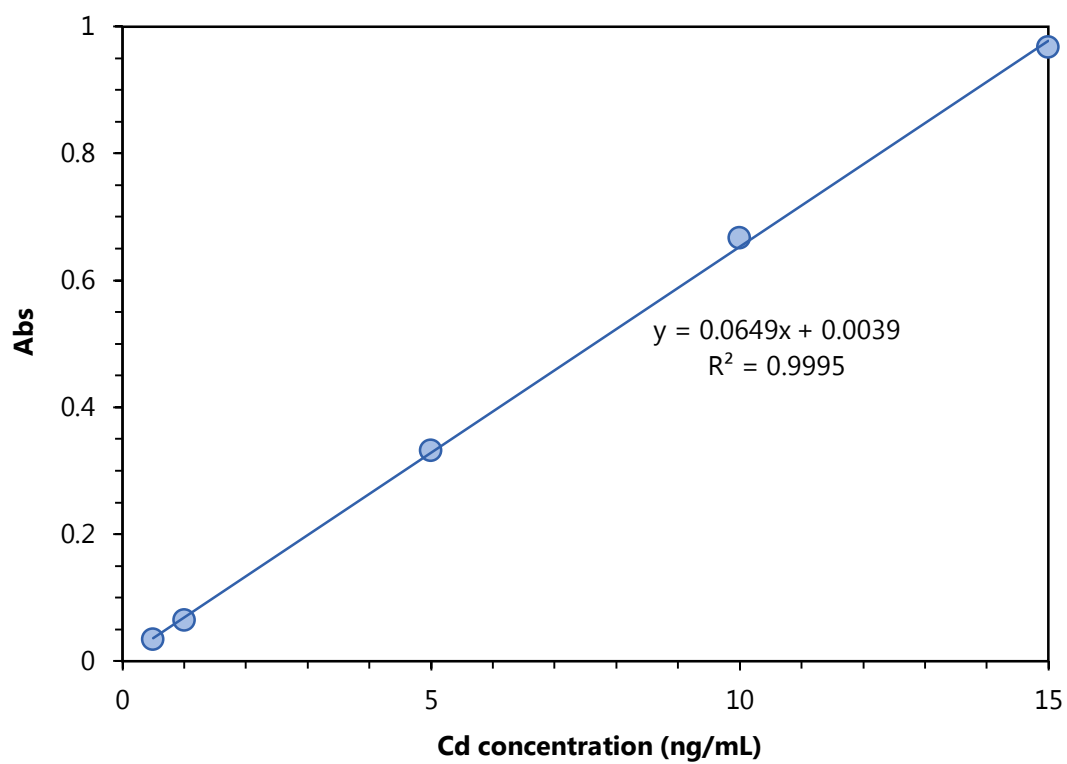


Fig. 4-7 Calibration curve of flow method for cadmium pre-concentration by activated carbon modified by SDS.

## 4.9 吸着容量

試料溶液からカドミウムを定量的に濃縮するため、活性炭 50 mg に対する吸着容量を調査した。0~4  $\mu\text{g/mL}$  の範囲でカドミウムイオン濃度を変化させ、活性炭 50 mg を加えて 30 分間攪拌して濃縮を行った。結果を Fig. 4-8 に示す。横軸はカドミウムの濃度で、縦軸は吸着されたカドミウムの重量を表す。

濃度が上昇すると、吸着されるカドミウムの重量はほぼ比例的上昇しているが、高濃度域では傾きが減少している。結果から、吸着容量は 500 mg 付近にあることが予想され、本法の実験濃度範囲のカドミウム量では、飽和状態にならないことが分かる。

本研究の目的は微量元素の定量であり、本法で用いた活性炭は、定量を実行するには問題のない吸着量を有すると考えられる。

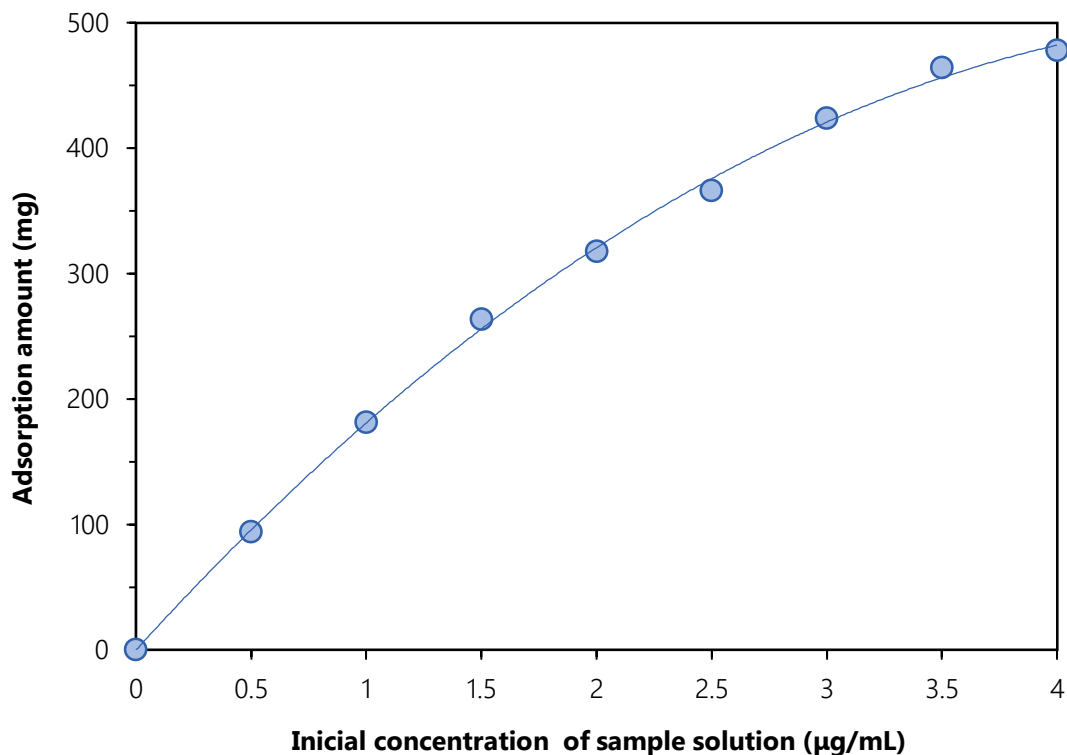


Fig. 4-8 Adsorption capacity of cadmium on SDS/AC.

## 4.10 実試料中のカドミウムの定量

最適化された条件下 (Table 4-3 参照) での実試料への応用を行った。実試料としては、雨水と、市販のミネラルウォーター2種類を採用した。結果を Table 4-5 に示す。

ここでの Spk/rec. (Spike/recovery) は、どれだけ正確に定量ができたかを示す回収率である。式は以下の通りである。

$$\frac{C_{\text{found}} - C_{\text{original}}}{C_{\text{spiked}}} \times 100$$

$C_{\text{found}}$ : 検量線を用いて濃縮液から算出した添加後の濃度

$C_{\text{original}}$ : 試料濃度

$C_{\text{spiked}}$ : 添加した既知溶液濃度

雨水と軟水について、本法を用いて正確な定量ができることが確認された。

一方で、硬水については、4割近く精度が減少する結果となった。これは、カルシウムやマグネシウムのアルカリ土類金属による干渉の影響が大きく出たためだと考えられる。

従って、本法は、雨水や、硬度の低い水に対して有効であるが、高マトリックス中のカドミウムの定量では、精度が減少することが分かった。

Table 4-5 Determination of cadmium in real samples.

Sample	Spiked concn. (ng/mL)	Found (ng/mL)	Spk/rec. (%)
Rainwater 1	—	N.D.	
	5.0	5.80 ± 0.02	116
Rainwater 2	—	N.D.	
	5.0	5.32 ± 0.10	106
Mineral water (soft)	—	N.D.	
	5.0	5.21 ± 0.09	104
Mineral water 2 (hard)	—	N.D.	
	5.0	2.90 ± 0.01	58
Mineral water 3 (hard)	—	N.D.	
	5.0	2.51 ± 0.06	50

N.D.; Not detected.

## 第5章 インジウムの黒鉛炉原子吸光分析法

### 5.1 活性炭充填量

カラムに充填する活性炭の量の検討を行った。カラムは、「第2章 2.2 使用機器」の Fig.2-2を参照。内径が13 mmで、全体体積は6 mLである。ポリエチレン製フリットを入れ、その上にテフロンメンブレンフィルターを敷き、活性炭を充填した。結果を、Fig. 5-1 に示す。

結果から、活性炭1 mgで最大の回収率を得て、充填量が増加するにつれて回収率が減少した。これは、活性炭の層が厚くなることで、試料溶液に含まれるインジウムとの接触効率が減少したためだと考えられる。

フリットとテフロンメンブレンフィルターのみでの結果を表す充填量0 mgでは、約2割程度の吸着量を示した。あらかじめ行っていたフリットのみでの実験では、回収率を得ることができなかったため、テフロンメンブレンフィルターにインジウムが吸着している可能性がある。ただし、実際には、テフロンメンブレンフィルター上に活性炭を充填するため、実験に大きく影響しないと考えられる。

結果から、カラムに充填する最適な活性炭充填量を、1 mgとした。

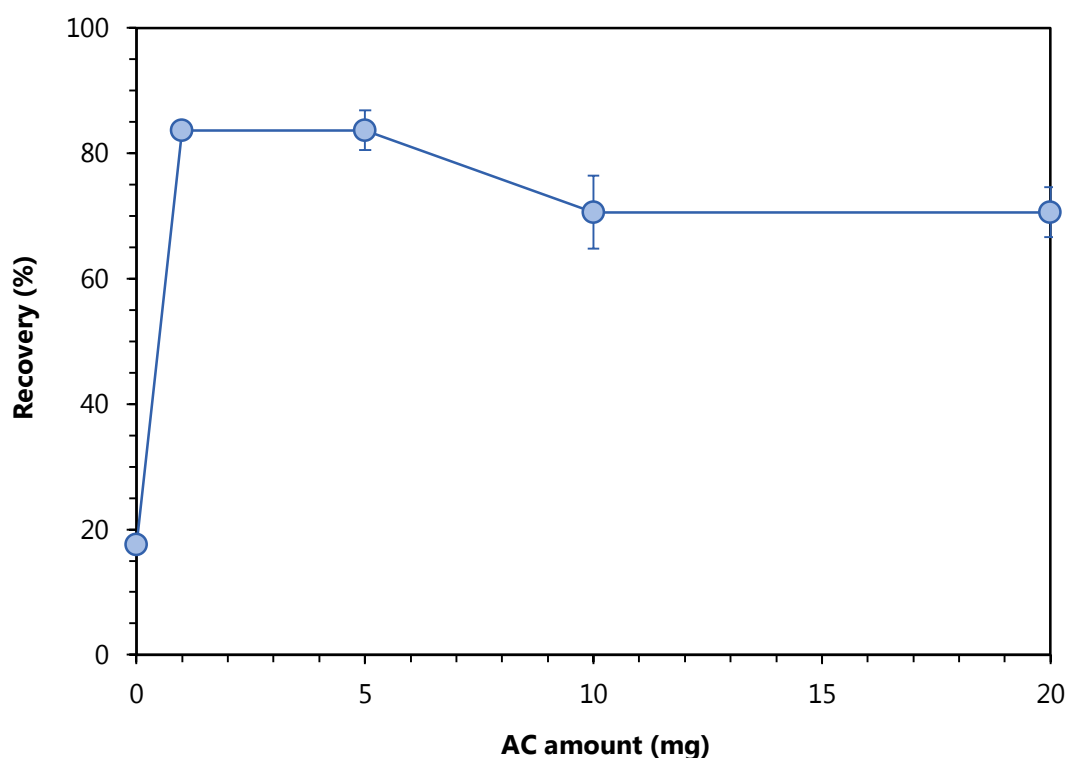


Fig. 5-1 Effect of activated carbon amount in the column on indium recovery.

Experimental conditions: In 1 ng/mL; SDS 100  $\mu$ g/mL; pH 5; sample volume 200 mL; flow rate 7 mL/min; eluent 0.6 mol/L HNO<sub>3</sub> 3 mL.

## 5.2 界面活性剤

陰イオン界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) が濃縮に及ぼす影響を調査した。比較として、非イオン界面活性剤であるポリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテル (octyl phenol ethoxylate; OPE)、陽イオン界面活性剤である臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (cetyl trimethyl ammonium bromide; CTAB) と蒸留水を用い、添加量はそれぞれ 100 µg/mL とした。結果を Fig. 5-2 に示す。

カルシウム非存在下での実験において、何も添加しなかった場合と SDS を添加した場合を比較すると、大きな回収率の差は見られなかった。OPE を添加した場合は、減少した割合が小さかった。CTAB の添加した場合は、大きく回収率を減少させたが、これは正に帯電した親水基と、同じく正に帯電したインジウムイオンと静電反発を起こし、吸着を妨害したことが考えられる。また、カルシウム存在下での実験においては、何も添加しなかった場合と OPE を添加した場合では、挙動に変化を示さなかった。カルシウム非存在下での実験結果と合わせると、OPE の分子を修飾しても吸着能力を向上させず、むしろ、溶液がカラム内の固相部分を通過する時に生じる泡が、活性炭の吸着サイトを妨害することが予測される。

SDS、あるいは CTAB を添加した場合は、カルシウム存在下の方が回収率は高かった。これは、カルシウムが過剰に吸着することによって、正方向の干渉現象を示したためだと予測される。

よって、陰イオン性界面活性剤の SDS の添加は、干渉を取り除く上で効果がある。



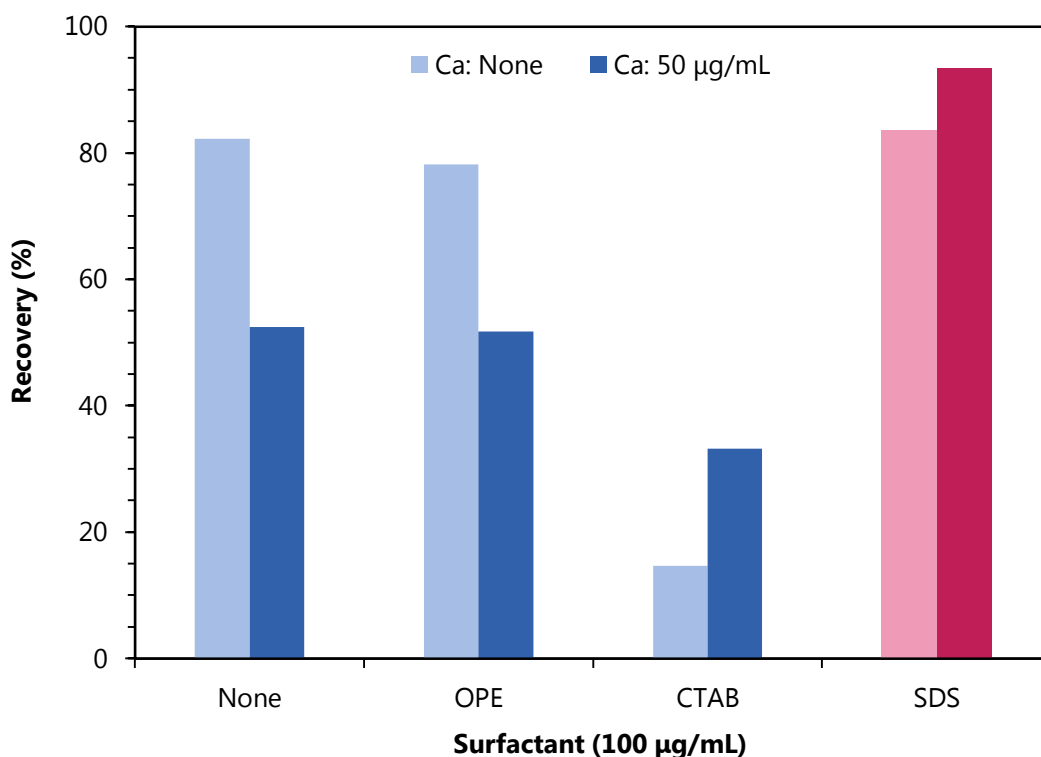


Fig. 5-2 Effect of various surfactant on indium recovery.

Experimental conditions: In 1 ng/mL; AC 1 mg; surfactants 100 µg/mL; pH 5; sample volume 200 mL; flow rate 7 mL/min; eluent 0.6 mol/L HNO<sub>3</sub> 3 mL.

続いて、SDS の最適濃度を調査した。結果を Fig. 5-3 に示す。(a) は、SDS 濃度 0~100 µg/mL、(b) は、(a) の拡大であり、0~25 µg/mL の結果である。

SDS の濃度を変化させることで得た回収率の曲線から、SDS の濃度が上昇しても回収率には大きな変化がないことが分かった。

一方で、干渉イオンの一つであるカルシウムを添加した場合には、SDS の濃度が上昇するにつれて回収率が増加したが、25 µg/mL になると、カルシウム非添加の場合を超え、その後の値上昇はほとんど見られなかった。このことから、適切な SDS を活性炭に修飾することにより、干渉元素存在下におけるインジウムイオンに対する回収効率を向上させることができると予測される。

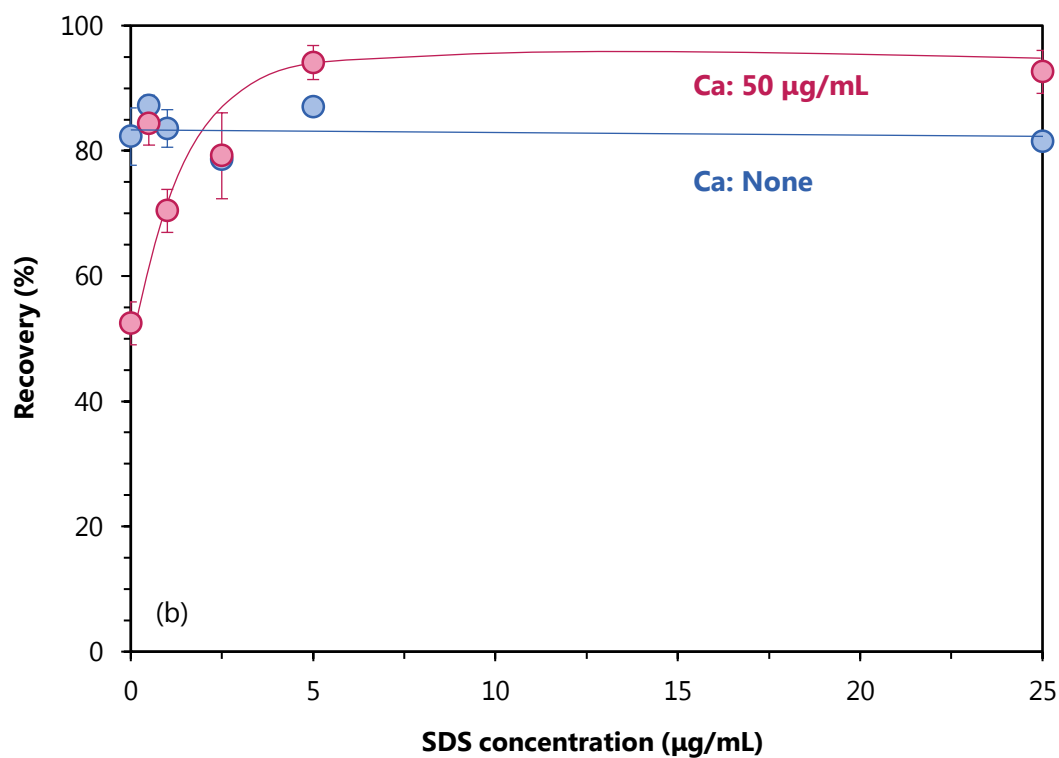
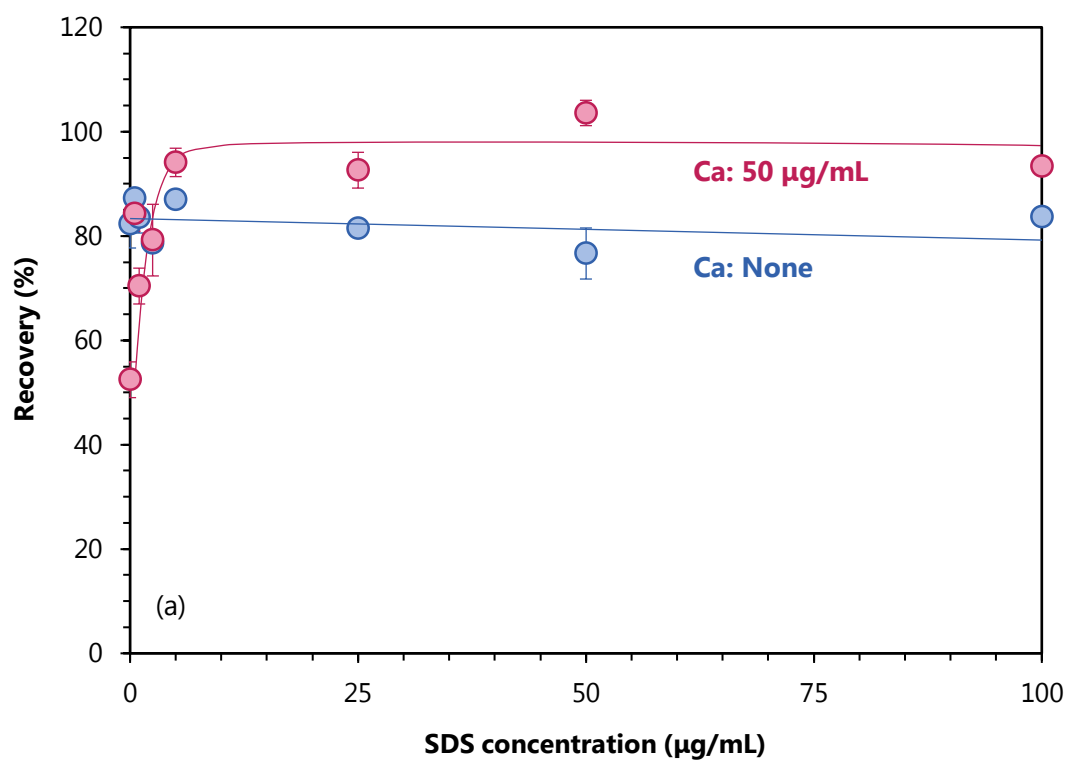


Fig. 5-3 Effect of sodium dodecyl sulfate concentration on indium recovery in the range of (a) 0 to 100 and (b) 0 to 25 µg/mL.

Experimental conditions: In 1 ng/mL; AC 1 mg; pH 5; sample volume 200 mL; flow rate 7 mL/min; eluent 0.6 mol/L HNO<sub>3</sub> 3 mL.

溶離剤の最適化を行った後に、再度 SDS 濃度についての調査を行った。結果を Fig. 5-4 に示す。Fig. 5-3 と大きく変わっている実験条件は、溶離剤の条件（5 章 5.5 溶離剤を参照）である。

比較すると、カルシウム非存在下において、SDS 濃度が 0 mg の値が減少したが、その後の推移は Fig. 5-3 と同様であった。カルシウム存在下においては、0~5  $\mu\text{g/mL}$  範囲でカルシウム非存在下の値を超えることはなく、干渉の影響は、SDS 濃度 5  $\mu\text{g/mL}$  で最も小さくなった。

以上のことから、最適な SDS 濃度を 5  $\mu\text{g/mL}$  とした。

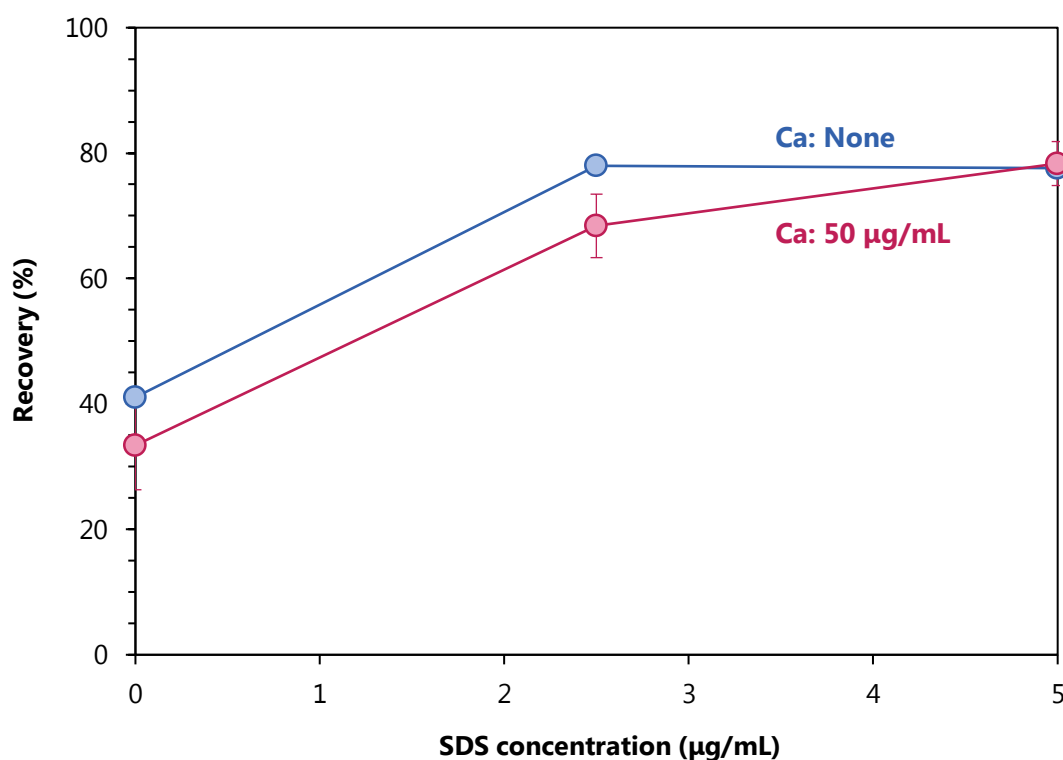


Fig. 5-4 Effect of sodium dodecyl sulfate concentration on indium recovery in the range of 0 to 5  $\mu\text{g/mL}$ .

Experimental conditions: In 0.1 ng/mL; AC 1 mg; pH 4; sample volume 200 mL; flow rate 15 mL/min; eluent 1 mol/L  $\text{HNO}_3$  0.5 mL.

### 5.3 試料溶液の pH

水溶液試料の pH は、金属イオンの固相抽出研究において重要な分析因子である。

SDS 濃度 100  $\mu\text{g/mL}$  で、10  $\text{ng/mL}$  のカドミウムイオンを含む試料溶液の初期 pH を、3~10 の範囲で調整することにより、pH が濃縮に及ぼす影響を調査し、最適 pH を決定した。結果を Fig. 5-5 に示す。

グラフから、pH 4 を境に、回収率が低下することが分かった。これは、活性炭表面の特性によるものであると考えられる。詳細は、「4 章 4.2 試料溶液の pH」項を参照。

pH が等電点より酸性側に寄ると、活性炭の表面は正に帯電する。同じく正電荷を帯びるインジウムイオンとでは、静電反発を起こしやすくなり、吸着能力が低下する。一方、pH が等電点より塩基側に寄ると、活性炭の表面は負に帯電する。吸着能力を向上させる効果をもつ SDS は負に帯電した親水基をもつので、静電反発を起こし、SDS の修飾が阻害される。

また、グラフから、酸性側に寄るよりも、塩基性側に寄るほうが濃縮倍率減少の傾きが大きい。原因として、pH の変化によって活性炭表面の疎水性が変化することが考えられる。それは、疎水性吸着（1.6.3 項参照）を利用した濃縮機構であり、塩基性側に寄るにつれて、活性炭の疎水性が落ちれば、インジウムイオンが吸着しづらくなるためである。

加えて、水溶液中のインジウムの形状変化が考えられる。インジウムの特長として、塩基性水溶液には不溶であることがある。pH が 4 以降で、 $\text{In}^{3+}$  で存在していたインジウムイオンは減少していき、水酸化物に変化する可能性がある。すると、正の帯電が減少し、吸着能力を低下させる。pH 10 以降を調査していないのは、多くのインジウムイオンが不溶、あるいは水酸化物になってしまうためである。

以上の原因から、pH が 4 前後のとき、最も高い吸着能力を獲得し、グラフの最大値となったと考えられる。したがって、最適 pH を 4 とした。

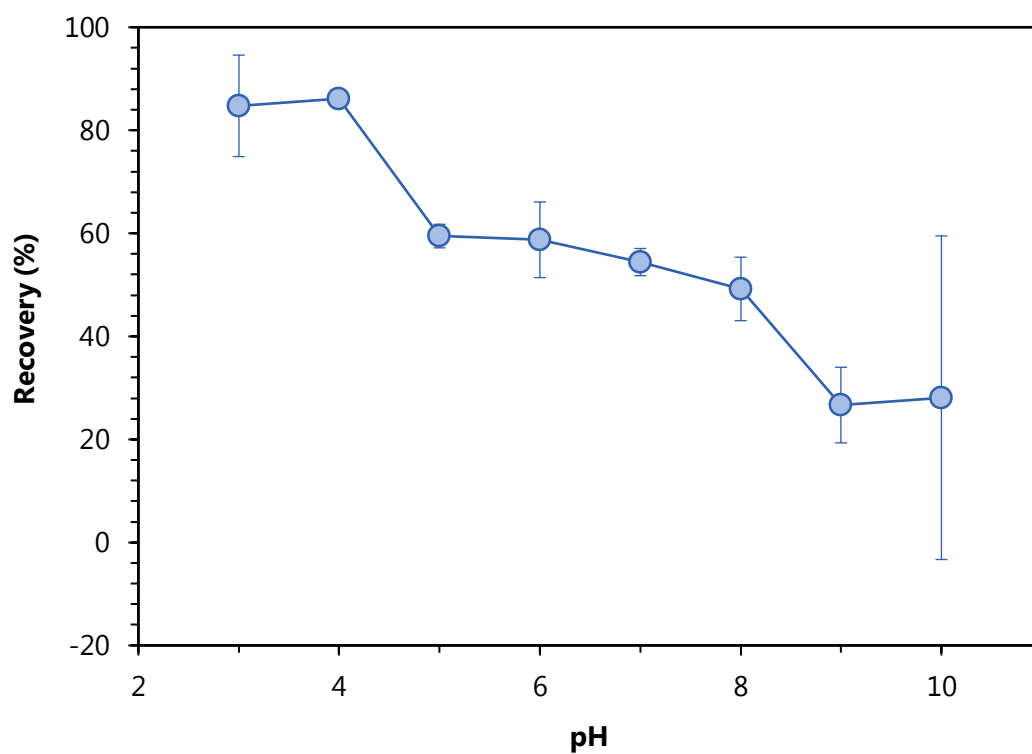


Fig. 5-5 Effect of pH on indium recovery.

Experimental conditions: In 1 ng/mL; AC 1 mg; SDS 2.5  $\mu\text{g/mL}$ ; sample volume 200 mL; flow rate 7 mL/min; eluent 0.6 mol/L  $\text{HNO}_3$  3 mL.

## 5.4 流速

吸着剤の元素保持は、試料溶液の流速に依存する。

試料流速を最適化するために、流速 1.5~22 mL/min の範囲でカラムに試料溶液を通過させた。結果を Fig. 5-6 に示す。

1.5~15 mL/min の範囲での試料流速の変動は、SDS 修飾活性炭上でのインイウムの回収にほとんど影響を及ぼさないことが証明された。しかし、流速が 15 mL/min より速くなると、回収率に減少が見られた。

よって、最適的な試料流速を 15 mL/min とした。

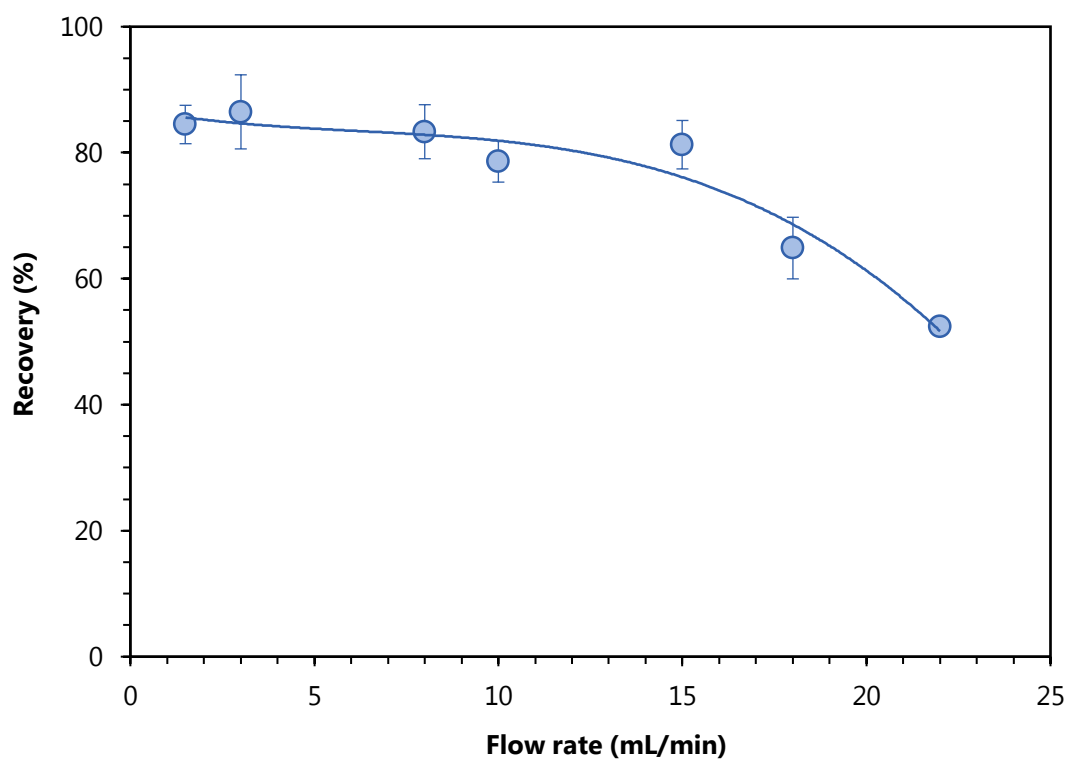


Fig. 5-6 Effect of flow rate on indium recovery.

Experimental conditions: In 1 ng/mL; AC 1 mg; SDS 2.5  $\mu$ g/mL; pH 4; sample volume 200 mL; eluent 0.6 mol/L HNO<sub>3</sub> 3 mL.

## 5.5 溶離剤

より高い前濃縮倍率は、溶離剤の量を減少させる、あるいは、試料の量を増やすことによって、脱着剤に対する試料の容積比を増やすことで得られる。ここでは、溶離剤の条件（種類、濃度、体積）について述べる。

始めに、溶離剤の種類についての結果を、Table 5-1 に示す。用いた酸の種類は、硝酸、塩酸、その混合溶液の3種類である。

結果から、硝酸で最も高い回収率を得ることができた。よって、SDS 修飾活性炭からインジウムを溶出させるための最適な酸の種類を硝酸とした。

Table 5-1 Effect of eluent type on indium recovery.

Experimental conditions: In 1 ng/mL; AC 1 mg; SDS 2.5 µg/mL; pH 4; sample volume 200 mL; flow rate 15 mL/min; eluent 3 mL.

	Type		
	HNO <sub>3</sub>	HCl	HNO <sub>3</sub> :HCl
<b>Concn. (mol/L)</b>	0.6	0.6	0.6 : 0.6
<b>Vol. (mL)</b>	3	3	3
<b>EF (a.u.)</b>	55.6	27.2	38.6
<b>Recovery (%)</b>	83.4	40.7	57.9

次に、硝酸の濃度についての結果を、Fig. 5-7 に示す。調査範囲は、0.1～1.5 mol/L である。結果から、硝酸 1 mol/L まで回収率は上昇し、それ以降の変化は見られなかった。また、硝酸濃度が濃いほど、値が安定することが分かった。

排出される酸の濃度と、回収率の安定性を考慮し、最適な硝酸濃度を 1 mol/L とした。

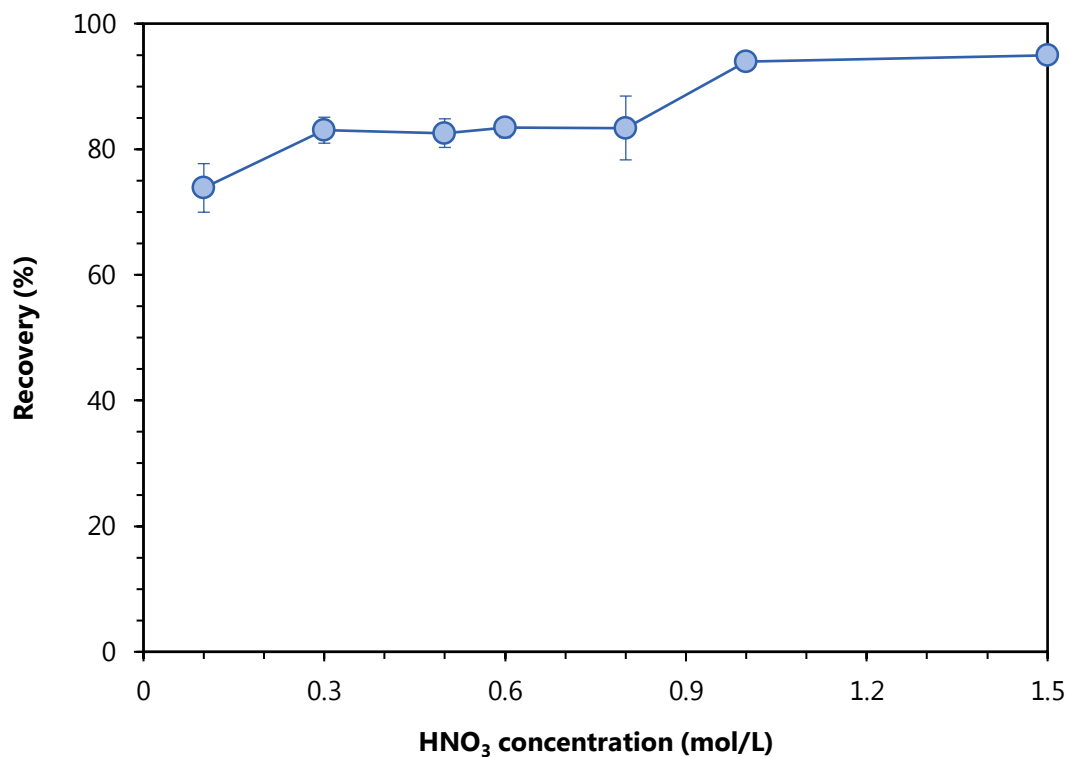


Fig. 5-7 Effect of HNO<sub>3</sub> concentration on indium recovery.

Experimental conditions: In 1 ng/mL; AC 1 mg; SDS 2.5 μg/mL; pH 4; sample volume 200 mL; flow rate 15 mL/min; eluent HNO<sub>3</sub> 3 mL.



最後に、1 mol/L 硝酸の体積についての結果を、Fig. 5-8 に示す。棒グラフは左縦軸の濃縮倍率、折れ線は右縦軸の回収率に対応している。

本黒鉛炉原子吸光分析においては、1回 10  $\mu$ L で最大 3 回測定後の 2 回平均を取ることで値を得ている。よって、測定に必要な試料溶液量は 40  $\mu$ L 以上である。また、本固相抽出で使用した直径 13 mm のカラム底面を十分満たすためには、0.5 mL (深さ約 4 mm) は必要であった。そのため、0.5~5 mL の範囲で調査を行った。

溶離剤の体積を減少させても、回収率が大きく変化しなかったことから、体積の減少に伴って、濃縮倍率が向上した。0.5 mL において、濃縮倍率は 365 倍であった。

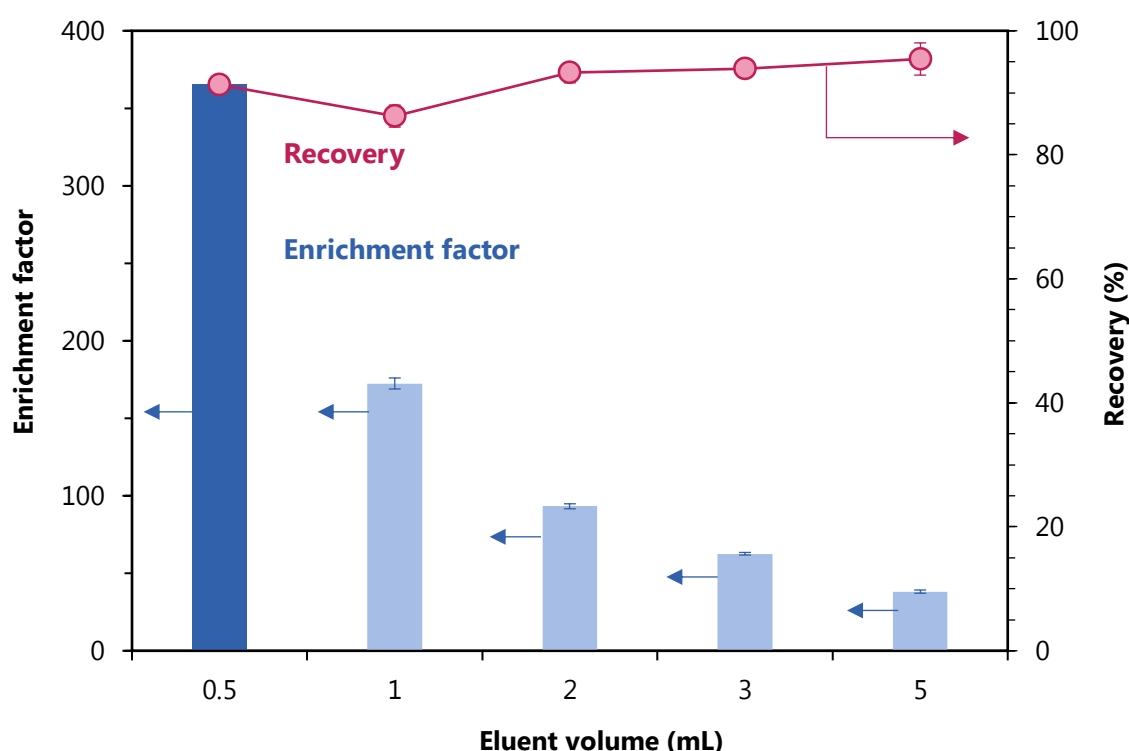


Fig. 5-8 Effect of eluent volume on indium recovery.

Experimental conditions: In 1 ng/mL; AC 1 mg; SDS 2.5  $\mu$ g/mL; pH 4; sample volume 200 mL; flow rate 15 mL/min; eluent 1 mol/L HNO<sub>3</sub>.

以上の結果から、最適な溶離剤の条件を、1 mol/L 硝酸 0.5 mL とした。

## 5.6 試料体積

最大体積を測定することは、高容量の希薄液から、回収率を低下させずに微量金属イオンを濃縮する能力を向上するために重要である。

棒グラフは左縦軸の濃縮倍率、折れ線は右縦軸の回収率に対応している。回収率は変化しなかったため、体積上昇に従って濃縮倍率が向上した。ただし、1000 mL を処理する際にかかる時間は、1 時間以上となる。

したがって、少なくとも 1000 mL までは定量的な結果を得ることができる。

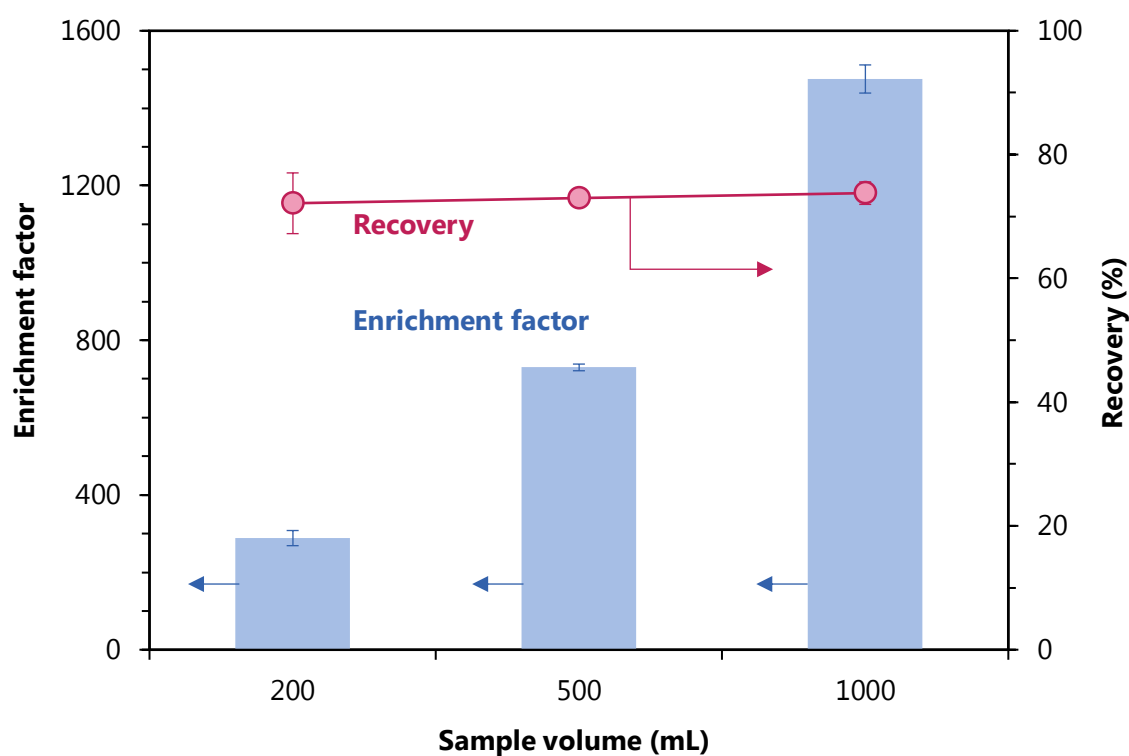


Fig. 5-9 Effect of sample volume on indium recovery.

Experimental conditions: In 0.1 ng/mL; AC 1 mg; SDS 5  $\mu\text{g/mL}$ ; pH 4; flow rate 15 mL/min; eluent 1 mol/L  $\text{HNO}_3$ .

## 5.7 干渉元素

最適条件下で、吸着剤上のインジウムイオンの吸着に対する一般的な共存イオンの影響を調査した。結果を Table 5-2 に示す。

若干ばらつきが出たものの、Table 5-2 に示した濃度において、各干渉元素は、前濃縮時の吸着能力と、その後の定量に影響を及ぼさないことが分かった。

Table 5-2 Effect of interfering ions on the recovery of indium.

Experimental conditions: In 0.1 ng/mL; AC 1 mg; SDS 5 µg/mL; pH 4; sample volume 200 mL; flow rate 15 mL/min; eluent 1 mol/L HNO<sub>3</sub> 0.5 mL.

Foreign ion	Tolerable concn. ratio <sup>(1)</sup>	R <sup>(2)</sup> ± S <sup>(3)</sup> (%)
Na <sup>+</sup>	500,000	87.1 ± 1.2
Mg <sup>2+</sup>	500,000	94.2 ± 6.2
K <sup>+</sup>	500,000	95.8 ± 4.5
Ca <sup>2+</sup>	500,000	102.2 ± 2.7
Cu <sup>2+</sup>	10,000	103.3 ± 2.1
Zn <sup>2+</sup>	50,000	89.8 ± 3.5
Pb <sup>2+</sup>	10,000	90.1 ± 2.9
Cl <sup>-</sup>	1,500,000	94.2 ± 6.2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	800,000	102.2 ± 2.7

1) tolerable concentration ratio

2) recovery = EF<sub>indium in matrix</sub>/EF<sub>indium</sub>

3) standard deviation

## 5.8 再利用性

本研究のカラムの再利用性を評価することによって、回収率に与える影響と、その限界を調査した。最適条件下において試料溶液を調製し、濃縮後、カラムに残留しているインジウムイオンを取り除くため、1 mol/L HNO<sub>3</sub>を0.5 mL通過させた。結果を Fig. 5-10 に示す。

結果から、再利用回数6回までにおいて、大きな回収率の変化は見られなかった。したがって、少なくとも6回は再利用できることが分かった。

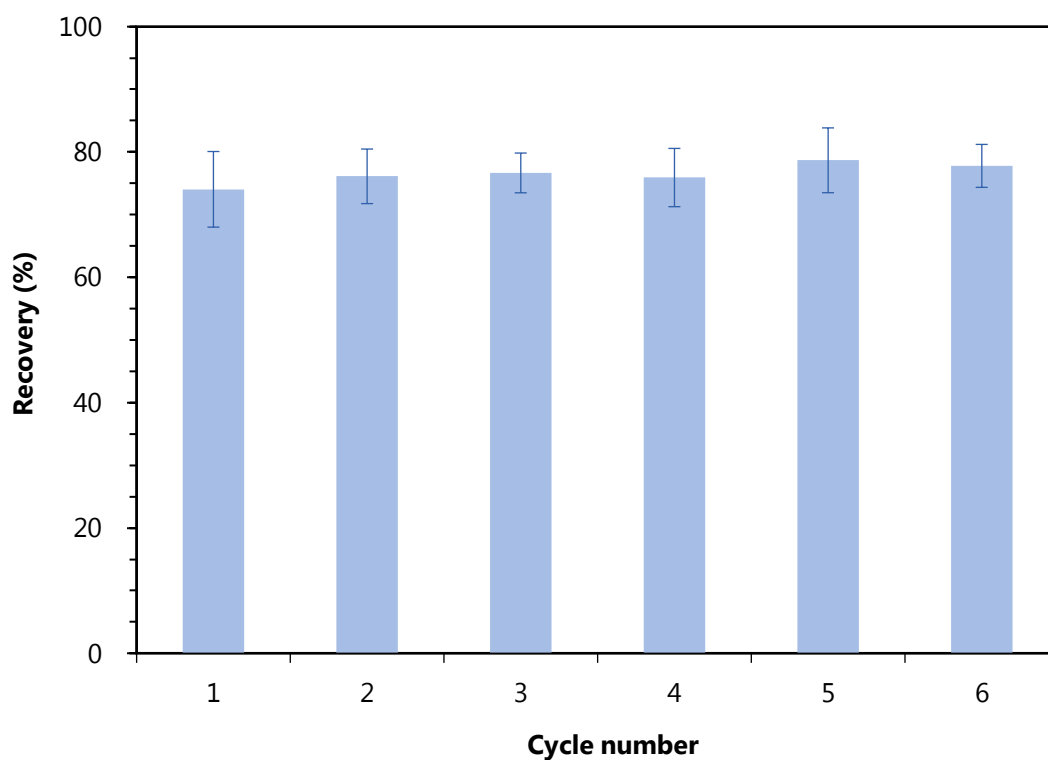


Fig. 5-10 Reusability of absorbent for Indium preconcentration.

Experimental conditions: In 0.1 ng/mL; AC 1 mg; SDS 5 µg/mL; pH 4; sample volume 200 mL; flow rate 15 mL/min; eluent 1 mol/L HNO<sub>3</sub> 0.5 mL.

## 5.9 黒鉛炉加熱プログラム

黒鉛炉の加熱プログラムは、試料溶液の溶媒を除去する「乾燥」、共存物の排除と分析目的元素の安定化を行う「灰化」、目的対象元素を原子化させる「原子化」、炉内の洗浄を行う「クリーニング」の4つで構成されている。中でも灰化と原子化過程の温度設定は、黒鉛炉原子吸光分析の感度に密接に関わっている。

灰化過程は、目的対象元素が蒸発しない程度の温度に設定する必要があるが、灰化が不十分であれば、バックグラウンド吸収の上昇の原因になる。Fig. 5-11 に、300~900°C の範囲で灰化温度を変化させた場合の吸光度の結果を示す。300°C から 600°C にかけて緩やかに吸光度は上昇したが、600°C から 800°C に温度を上げても、大きな変化は見られなかった。900°C になると、急激に吸光度が減少した。これは、800°C 以上でインジウムが原子化し始めたためだと考えられる。

高い温度は、黒鉛炉を傷める原因になるため、効率良く灰化を行うことができる温度を、400~600°C とした。

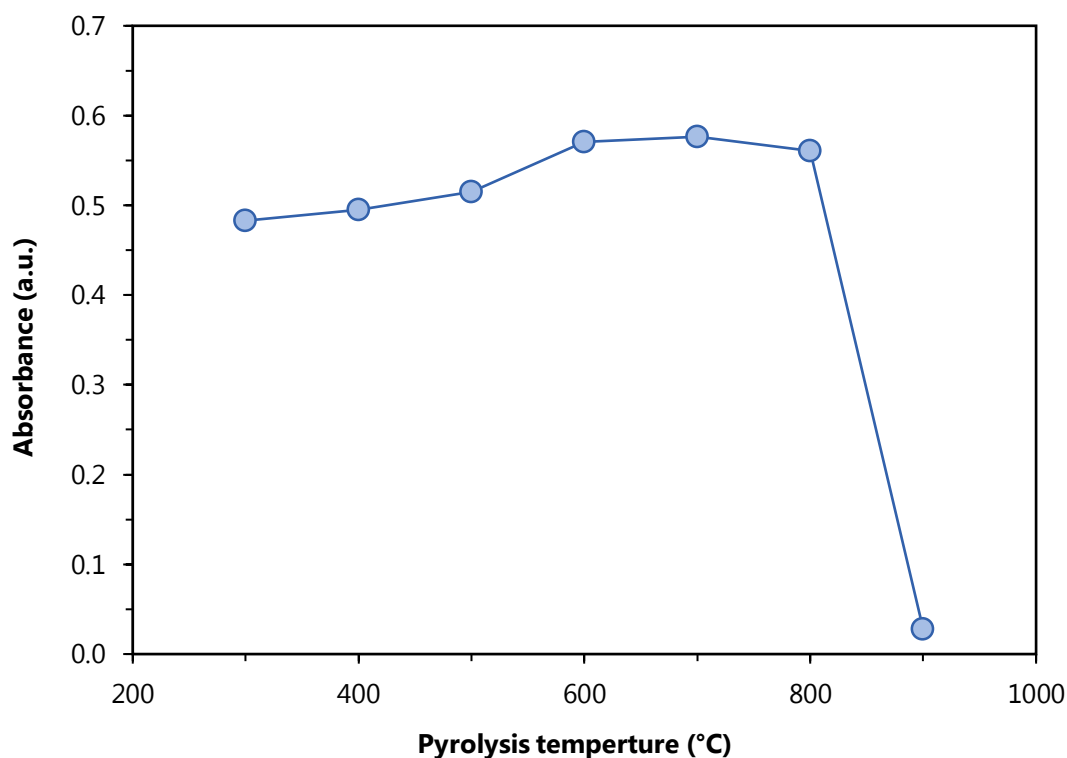


Fig. 5-11 Effect of pyrolysis temperature on the determination of Indium.

原子化過程は、目的対象元素が完全に原子化する温度に設定するが、必要以上に高い温度を設定すると、原子化蒸気の炉内滞留時間が減少し、感度が低下する。Fig. 5-12 に、1900~2400°C の範囲で灰化温度を変化させた場合の吸光度の結果を示す。結果から、測定した温度範囲において、大きな吸光度の変化は見られなかったが、高い温度になるにつれて値は僅かに向上した。

したがって、原子化温度を、メーカー推奨であった 2200°C とした。

結果として、「第 2 章 2.2 使用機器」の Table 2-1 に示した加熱プログラムとなった。

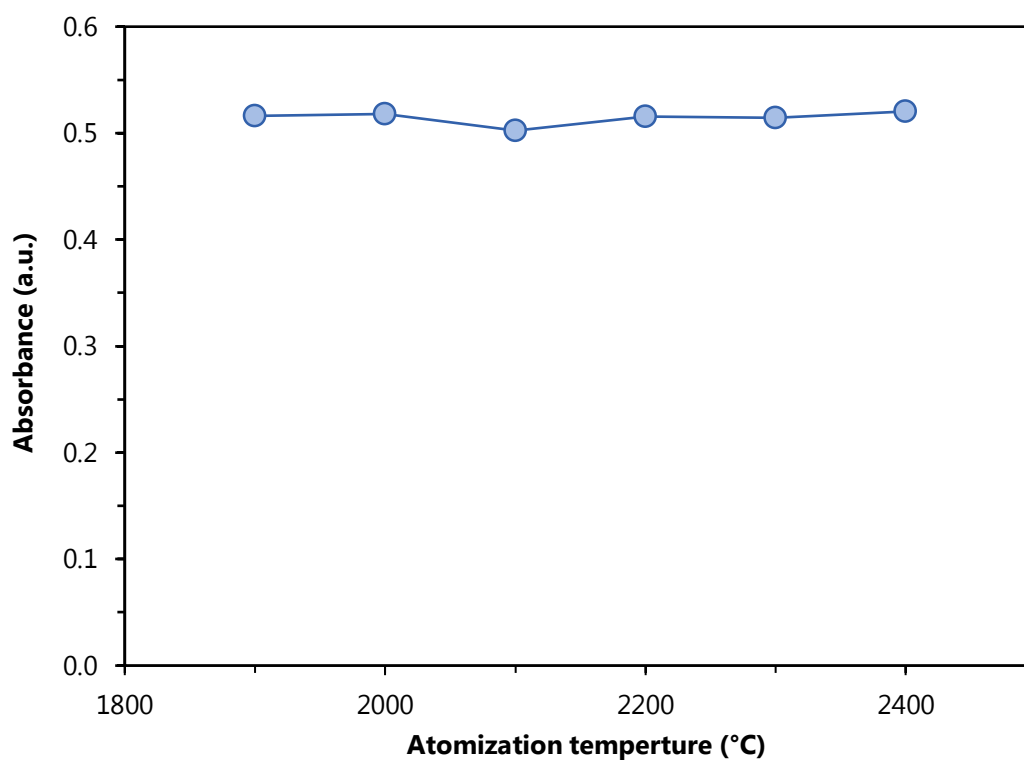


Fig. 5-12 Effect of atomization temperature on the determination of Indium (0.5 ng/mL).

## 5.10 分析性能

Table 5-3 に示す最適条件に従い、0.5、1、5、10、15  $\mu\text{g/mL}$  のカドミウム濃度の試料溶液を用いて検量線の検討を行った。得られた結果を Table 5-4 にまとめた。

検量線の線形範囲において、その相関関数 ( $R^2$ ) が 0.99 と、非常に良い直線性が得られた。また、繰り返し精度を示す RSD 値は、施行回数 5 回において、7.46% と低い値を示し、再現性のある安定した定量を実行できることが分かった。

検出限界は 0.2  $\text{pg/mL}$  であり、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) の検出限界である約 2  $\text{pg/mL}$  より良い値となった。

Table 5-3 Optimum conditions of indium preconcentration by activated carbon modified by SDS.

Adsorption	
<b>Sample solution</b>	Indium
<b>Sample volume</b>	200 (~1000) mL
<b>Surfactant</b>	SDS 5 $\mu\text{g/mL}$
<b>Adsorbent</b>	AC 1 mg
<b>Temperature</b>	Ambient temperature
<b>pH</b>	4
<b>Flow rate</b>	~15 mL/min
Desorption	
<b>Eluent</b>	1 mol/L $\text{HNO}_3$ 0.5 mL
<b>Flow rate</b>	~15 mL/min

Table 5-4 Analytical performance of indium preconcentration by activated carbon modified by SDS.

<b>Linear range</b>	0.1~1 ppb
<b>R<sup>2</sup></b>	0.998
<b>Repeatability</b>	RSD 7.46% (Indium: 0.1 ng/mL, n=5)
<b>Detection limit</b>	0.2 pg/mL
<b>Enrichment factor</b>	296.2
<b>Recovery</b>	74.0%
<b>Reusability</b>	≥ 6 times

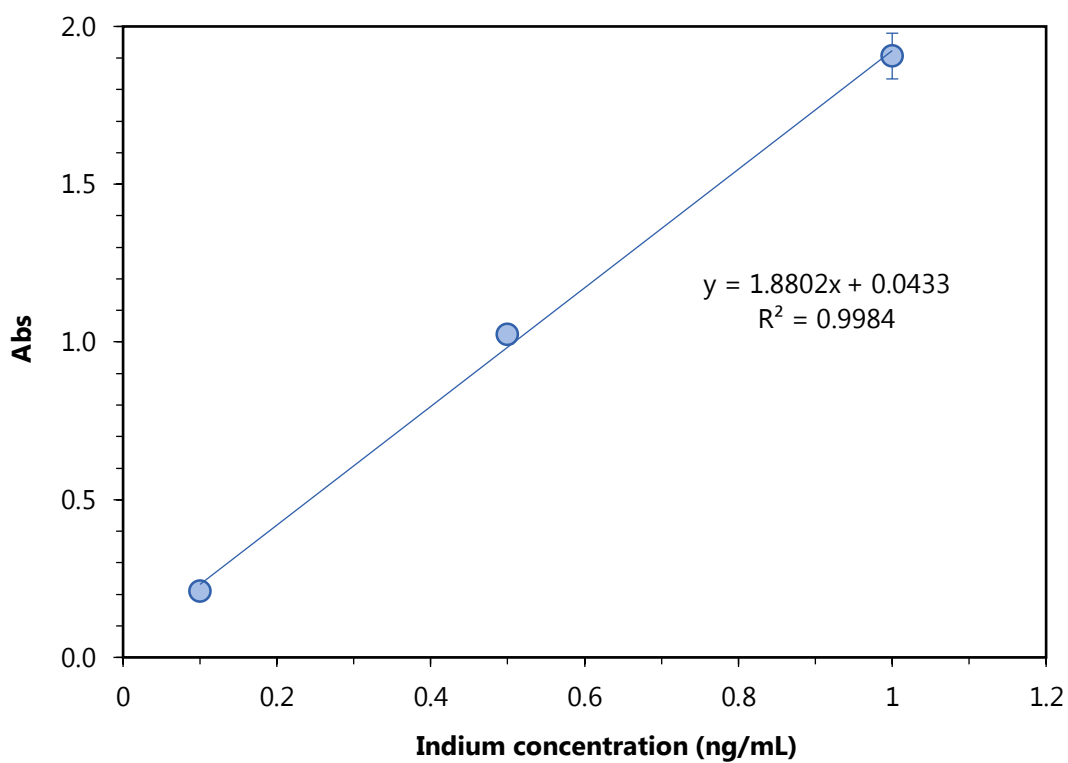


Fig. 5-13 Calibration curve of indium preconcentration by activated carbon modified by SDS.



## 5.11 実試料中のインジウムの定量

最適化された条件下 (Table 5-3 参照) での実試料への応用を行った。実試料としては、雨水と、市販のミネラルウォーター2種類を採用した。結果を Table 5-5 に示す。

ここでの Spk/rec. は、どれだけ正確に定量ができたかを示す回収率である。(式は「第4章 4.10」を参照。)

雨水と軟水について、本法を用いて正確な定量ができることが確認された。

Table 5-5 Determination of indium in real samples.

Experimental conditions: AC 1 mg; SDS 5  $\mu\text{g/mL}$ ; pH 4; sample volume 200 mL; flow rate 15 mL/min; eluent 1 mol/L  $\text{HNO}_3$  0.5 mL.

<b>Sample</b>	<b>Spiked concn.</b> (ng/mL)	<b>Found</b> (ng/mL)	<b>Spk/rec.</b> (%)
Rain water	—	N. D.	
(Dec. 12, 2016)	0.5	0.46 $\pm$ 0.10	92.7
Mineral water A	—	N. D.	
	0.5	0.49 $\pm$ 0.08	97.2
Mineral water B	—	N. D.	
	0.5	0.50 $\pm$ 0.04	99.6

N.D.; Not detected.

## 5.12 考察

本法で用いた活性炭は IV 型の性質を強く示す I 型と IV 型の複合型であったが、実験条件を最適化することで、利点が見えてきた。

それは、溶離剤として用いる酸の濃度が希薄で、少量で済むことである。微量金属の濃縮などのよく用いられるのは、マイクロ孔をもつ I 型が多いが、小さい細孔の方が吸着力は強く、吸着剤の奥でも反応を起こすが、溶離剤に強い脱着力が求められる。過去に報告されている論文では、活性炭から元素を脱着させるため、強い酸とその体積を要している。本法の目的は分析で、排水処理とは異なり、目的物質を吸着した後に、的確に脱着する必要がある。強い酸を取り扱うには危険が伴い、処理にも慎重にならなければならない。また、実験に用いる機器類の腐食の原因となる。

メソポアであれば、マイクロポアよりも吸着に時間を要するとされるが、バッチ法の攪拌時間や、フロー法の流速から判断できるように、メソポアに対しても短時間で吸着させることができている。

## 第6章 結論

全体を通して得られた結論をまとめると次のようになる。

ドデシル硫酸ナトリウム修飾活性炭 (SDS/AC) が、カドミウムとインジウムに対して、それぞれ効率的な分離と測定のための効果的な吸着剤として用いられた。

本法が定量的で、再現性のある条件を調査、最適化された結果、カドミウムのフレイム原子吸光分析では 150.3 倍、インジウムの黒鉛炉原子吸光分析では 296.2 倍の濃縮倍率を得た。また、検出限界がカドミウム 17 pg/mL、インジウム 0.2 pg/mL であり、原子吸光分析法での超微量重金属定量を可能にするものとなった。

本法は簡便で正確、迅速、濃縮倍率において優れており、有機溶媒を使用しないため、環境負荷が小さい分析法である。

実試料へ応用した結果、雨水や軟水の定量では満足の結果が得られた。

今後、更なる研究において、本法は実用的な手法となることが期待される。

## 参考文献

- 「役にたつ化学シリーズ 4 分析化学」太田清久・酒井忠雄（2004/10/15 初版第 1 刷）
- 「原子吸光分析法」鈴木正己（1985/12/25 初版第 2 刷）
- 「原子吸光分光分析」竹内次夫・鈴木正己（1975/06.01 改稿第 1 版第 2 刷）
- 「基礎分析化学」本浄高治（2011/03/01 第 14 刷）
- 「化学大辞典 2 縮刷版」化学大辞典編集委員会（1975/12/01 縮刷版第 18 刷）
- 「日本の水環境行政 改訂版」社団法人日本水環境学会（2009/03/31 初版）
- 「農と環境と健康に及ぼすカドミウムとヒ素の影響」陽捷行（2008/07/11）
- 「界面活性剤ハンドブック」吉田時行・進藤信一・大垣忠義・山中樹好（2000/05/20 第 4 刷）
- 「吸着の科学」近藤精一・石川達雄・安部郁夫（1997/04/20 第 5 刷）
- 「若手研究者のための機器分析ラボガイド」澤田清（2006/03/01 第 1 刷）
- 「分析化学実験ハンドブック」社団法人日本分析化学会（1992/07/15 第 2 刷）
- 環境省ホームページ（<http://www.env.go.jp/index.html>）
- 井田巖; 小塚祥二; 望月正, *ぶんせき*, **5**, 206 (2008).
- H. Tamai; M. Sasaki; H. Yasuda, *TANSO*, **184**, 219 (1998).
- M. R. Nabid; R. Sedghi; M. Behbahani; B. Arvan; M. M. Heravi; H. A. Oskooie, *J. Mol. Recognit.*, **27** (7), 421 (2014).
- M. Ghaedi; M. Montazerzohori; M. Sajedi; M. Roosta; M. Nickoosiar Jahromi; A. Asghari, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19** (6), 1781 (2013).
- Ragheb E.; Hashemi P.; Alizadeh K.; Ganjali M. R., *Anal. Sci.*, **31**, 119 (2015).
- T. Çetina; Ş. Tokaloğlu; A. Ülgena; S. Şahana; İ. Özentürkb; C. Soykanb, *Talanta*, **105**, 340 (2013).
- S.L. Zhao; F.S. Chen; J. Zhang; S.B. Ren; H.D. Liang; S.S. Li, *J. Ind. Eng. Chem.*, **27**, 362 (2015).
- M. Soylak; Z. Topalak, *Arab. J. Chem.*, **8** (5), 720 (2015).
- E. Amiri Shadmehri; M. Dehghani; M. Abadi; M. Chamsaz, *Russ. J. Appl. Chem.*, **87** (6), 689 (2014).
- F. Raoufi; S. Bagheri; E. Niknam; K. Niknam; H. R. Farmani, *J. Phys. Theor. Chem. IAU Iran*, **12** (3), 265 (2015).
- K. Kocot; R. Sitko, *Spectrochim. Acta. B*, **94**, 7 (2014).
- H. Liu; C. Chang; C. Wu; J. Wei; W. Chen; C. Yeh, *J. Sep. Sci.*, **35**, 846 (2012).
- G. Hou, Y.Li, Y. Cheng: *Anal. Lett.*, **46**, 1978 (2013).
- R. B. Viana, A. B. F. da Silva, A. S. Pimentel, *Adv. Phys. Chem.*, **2012**, Article ID 903272 (2012).
- P. Saad, C. R. Flach, R. M. Walters, R. Mendelsohn, *Int. J. Cosmetic Sci.*, **34**, 36 (2012).
- X. Gao, J. Chorover: *J. Colloid Interf. Sci.*, **348**, 167 (2010).
- 釜谷美則; 土屋富雄; 岡内完治; 瓦林孝夫, *用水と廃水*, **41**, 3, 34 (1999).

## 本研究に関連する論文

1. “Application of SDS/AC onto the preconcentration of trace cadmium prior to FAAS determination”  
Furukawa M.; Katsumata H.; Suzuki T.; Kaneco S.  
TAMIE 4 (2015).
2. “Application of sodium dodecyl sulfate/activated carbon onto the pre-concentration of trace cadmium prior to flame atomic absorption spectrometric determination”  
Furukawa M.; Katsumata H.; Suzuki T.; Kaneco S.  
DF 9, IS2EMU (2015).
3. “SDS/活性炭前濃縮法を併用した環境試料中カドミウムの原子吸光分析”  
古川真衣、勝又英之、鈴木透、金子聡  
1106, 第 46 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (2015).
4. “添加剤/活性炭を用いた微量重金属元素の前濃縮法”  
古川真衣、勝又英之、鈴木透、金子聡  
P23, 「分析中部・ゆめ 21」若手交流会第 15 回高山フォーラム (2015).
5. “Determination of trace cadmium in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry with pre-concentration using sodium dodecyl sulfate/activated carbon”  
Furukawa M.; Katsumata H.; Suzuki T.; Kaneco S.  
ANYL 370, Pacifichem (2015).
6. “フレイム原子吸光分析のためのドデシル硫酸ナトリウム/活性炭による微量 Cd の前濃縮法の開発”  
古川真衣、勝又英之、鈴木透、金子聡  
F1018, 第 76 回分析化学討論会 (2016).
7. “SDS/AC 前濃縮を併用した水試料中微量 In の黒鉛炉原子吸光分析”  
古川真衣、勝又英之、鈴木透、金子聡  
第 35 回分析化学中部夏期セミナー (2016).
8. “Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of Indium after solid phase extraction on sodium dodecyl sulfate/activated carbon”  
Furukawa M.; Katsumata H.; Suzuki T.; Kaneco S.  
DF 9, IS2EMU (2016).

9. “黒鉛炉原子吸光分析のための新規微量 In 前濃縮法の開発”  
古川真衣、勝又英之、鈴木透、金子聡  
**1E04**, 第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (2016).
10. “Application of sodium dodecyl sulfate/activated carbon into preconcentration of trace indium by graphite furnace atomic absorption spectrometry”  
Furukawa M.; Katsumata H.; Suzuki T.; Kaneco S.  
**OP22-H**, NMS-XI (2016).
11. “Trace determination of Indium by graphite furnace atomic absorption spectrometry using sodium dodecyl sulfate/activated carbon in solid phase extraction”  
Furukawa M.; Katsumata H.; Suzuki T.; Kaneco S.  
**P164**, ASIANALYSIS XIII (2016)
12. “黒鉛炉原子吸光分析のための新規微量 In 前濃縮法の開発”  
古川真衣、勝又英之、鈴木透、金子聡  
分析化学, **Vol. 65, No. 8, pp. 419-424** (2016)

## 謝辞

本研究を進めるに当たり、ご指導を賜った金子聡教授、勝又英之准教授、鈴木透助教に厚く御礼申し上げます。また、研究室の諸先輩及び同級生各位におかれましても、ご協力、ご助言を頂戴し、公私を問わずお世話になりましたことを御礼申し上げます。

最後に、学生生活を送るにあたり、温かく見守り、そして、辛抱強く支援して下さった両親に対しましては、深い感謝の意を表して謝辞と致します。