

キレートディスクカートリッジを用いた金属分析の検討

山口県環境保健研究センター

澄田 和歌子・古谷 典子・下濃 義弘・田中 克正

Examination of Metal Analysis using Chelate Disk Cartridge

Wakako SUMIDA, Noriko FURUYA, Yoshihiro SHIMONO, Katsumasa TANAKA
Yamaguchi Prefectural Research Institute of Public Health

はじめに

現在、当センターでは県内における環境中の有害金属の濃度レベルを把握するため、ICP-MSを用いてスクリーニングを行っている。しかし、試料によっては共存マトリックス成分の干渉の影響があり、特に海水試料では高濃度の塩類による妨害やネプライザーの目詰まりなどが問題となる。また、対象とする金属は極めて微量濃度であるため、前処理として目的元素の分離・濃縮が必要となり、近年、従来の溶媒抽出法に代わる前処理方法としてイミノ二酢酸キレート膜（以下、IED膜）を用いた固相抽出法が注目されている。これまでにこのキレートディスクを用いた金属の分離・濃縮について報告されているが^{1,2)}、ここではより操作が簡便なキレートディスクカートリッジを用いた前処理方法及び実試料への適用を検討した。

調査方法

(1) 試薬

今回の試験はBe, Al, Cr, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Cd, Sb, Tl, Pb, Uの16元素について検討した。これらの金属の標準原液にはICP-MS用18元素混合標準溶液（10mg/L, AccuStandard, Inc.製）を使用し、これを精製水で希釈することで検量線標準液及び添加標準液を得。硝酸は精密分析用（和光純薬製）を、酢酸アンモニウムは試薬特級（和光純薬製）を用いた。

全ての実験器具及び容器については、硝酸に浸漬後、精製水で洗浄したものを使用した。

(2) 測定機器

誘導結合プラズマ質量分析計ICP-MS（HP4500）を使用して、16元素の分析を行った。内部標準物質

としてYを用いて定量した。

(3) 分析方法

操作は3M社の検討した方法を参考にして図1に示す分析フローチャートに従い行った。なお、今回使用したカートリッジ（3M社製）はIED膜にポリプロピレン製のリザーバー及び目詰まり防止用のプレフィルターを組み込んだ注射器型のもので、専用の吸引マニホールド（GL Sciences）と併せて使用することにより最大12検体の多検体処理を可能にした。

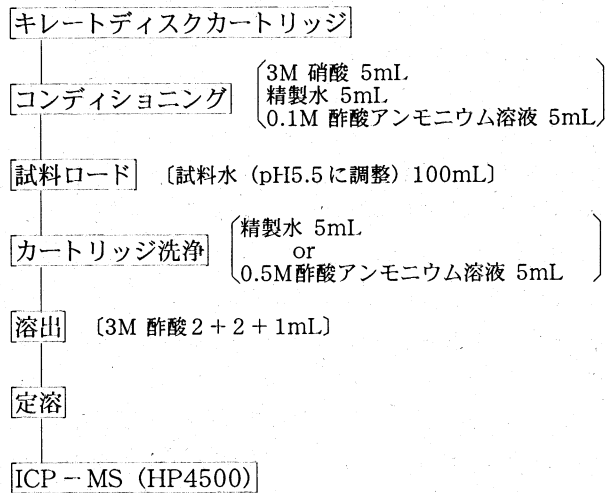


図1 分析フローチャート

結果及び考察

(1) pH条件の検討

IED膜への金属の吸着は通常試料水のpHを5.5前後に調整するが^{1,2)}、海水による影響を確認するため、試料水のpHを4.5~7.5の範囲で変化させ、各金属の回収率を検討した。図2に傾向別に抜粋した金属の回収率を示す。CoのようにpHの影響をほとんど受けない金属(Cr, Ni, Cu, Se, Sb, Tl), VのようにpHの影響を受けるが精製水と海水で同じ挙動を示す金属(Mo, Pb, U), Mn, Cdのように精製水と海水で全く吸着能が異なる金属(Be, Al, Zn)の傾向別に分かれたが、ここでは海水中の多元素同時分析という点を考慮して最適pHは5.5とした。

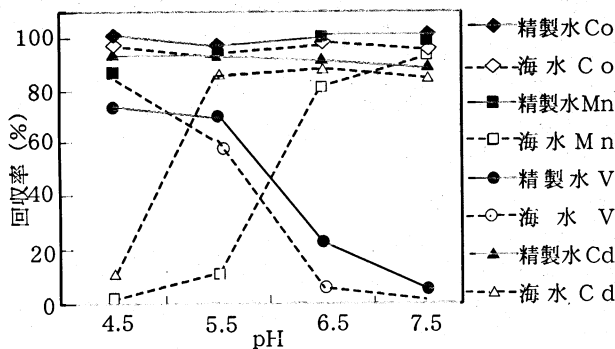


図2 試料水のpHの影響

(2) 添加回収試験

精製水及び海水各100mLに上記の金属を各5ng/mLとなるよう添加し、カートリッジ処理した検体と未処理の検体について比較した結果を表1に示す。

精製水の未処理は全ての元素について比較的良好な回収率が得られた。しかし、処理をした場合Mn, Co, Ni, Cu, Cdでは回収率93~98%と非常に良好な結果であったが、Be, Al, V, Znでは70~84%と若干負の誤差もしくはIED膜への吸着の弱さが考えられ、Pb, Uは未処理の場合と同様正の誤差が生じた。Cr, Se, Mo, Sb, Tlについては回収率0~30%でほとんど回収されなかった。操作による汚染の恐れや一度に分析可能な元素数を考慮すると精製水は未処理での測定が望ましい。河川水の添加回収試験についても精製水と同様の傾向が認められたことから、マトリックスがそれほど多くないと予想される環境水は未処理での測定が適していると言える。

一方、海水を未処理で直接分析した場合、一部は定量可能であったが多くの元素で誤差が見られ、特にNi, Cu, Znは同位体元素によって分析値に大きな差があり、

表1 精製水及び海水への添加回収試験結果

元素	精製水		海水	
	カートリッジ処理	未処理	カートリッジ処理	未処理
Be	84	99	4	149
Al	79	89	75	148
Cr	26	95	12	118
V	70	93	60	132
Mn	95	91	10	110
Co	98	94	94	98
Ni	98	93	95	89
Cu	97	94	94	132
Zn	73	84	94	81
Se	18	95	2	108
Mo	30	107	43	99
Cd	93	103	86	59
Sb	1	109	4	83
Tl	3	117	0	67
Pb	129	112	116	67
U	118	125	119	90

*) 単位 : %
*) 試料 100mL, pH5.5, 添加濃度 5ng/mL

定量が困難であった。これに対してカートリッジ処理した試料では、吸着されない元素があるのは精製水と同様であったがNi, Cu, Zn, Cd, Pb, Uにおいて定量が可能であった。また、表2に示すように未処理の場合に特に海水において同位体による差が大きかった⁶²Niは、カートリッジ処理をすることで良好な回収率、変動係数が得られ、クロスチェックが可能となった。Cu, Znについても同様に精度が向上した。

表2 前処理による同位体濃度差

サンプル	60Ni		62Ni		
	平均値 (μg/L)	変動係数 (%)	平均値 (μg/L)	変動係数 (%)	
精製水	未処理	4.6	2.8	4.4	3.0
	処理	4.8	0.2	4.9	0.0
海水	未処理	4.4	3.0	33.7	125.0
	処理	4.7	4.2	4.7	4.5

*) 添加回収試験結果, 100%回収で5 μg/L, n=3

以上の結果から、海水での金属分析においては、カートリッジへの吸着条件の違いにより試料を分けるなどの工夫が必要であり、今後さらに検討の余地があるが、吸

着能のよい金属については、この方法により海水中のマトリックスの影響を大幅に減らすことができ、精度のよい分析が可能となった。

参考文献

- 1) 栗山清治, 欧陽 通, 王 寧, 古庄義明: 工業用水, 481, 29 (1998)
- 2) 欧陽 通, 王 寧, 岩島 清, 栗山清治, 古庄義明: 環境化学, 9, 347 - 357 (1999)