

微量有害元素分析における妨害成分除去処理へのキレート樹脂の利用

山崎正夫*¹⁾ 後藤典子*²⁾ 中川清子*²⁾ 福地良一*²⁾ 白子定治*²⁾

The Application of Chelating Resin to the Elimination of Interferences in the Analysis of Trace Hazardous Elements

Masao YAMAZAKI, Michiko GOTO, Seiko NAKAGAWA, Ryouichi HUKUCHI, and Sadaharu SHIRAKO

Abstract In general, digestion with nitric and sulfuric acids are applied in the analysis of trace elements in solid materials like industrial products and soils. This causes the digested solution to contain high concentrations of sulfate ion. In addition, silicate, chloride and other interferences, which are contained in the material itself, can also be included. These interfering matrices are separated generally through solvent extraction.

In stead of the solvent extraction method, we applied the solid phase extraction method using chelating resin, which has a functional group of iminodiacetic acid, for the analysis of trace hazardous metals such as Cd and Pb in industrial products, soils, and other materials containing high concentrations of matrix components. In the presence of high concentrations of interfering ions, over 80% of Cd and Pb were extracted, with one exception that the recovery of Cd from seawater decreased to 60-30% in the presence of 19g/L of chloride ion. On the other hand, Cr, As, and Se were extracted at a low recovery rate with this type of chelating resin.

Keywords Trace element, Cadmium, Lead, Chelating resin, Solid phase extraction

1. はじめに

工業製品や土壌試料等に含まれる微量元素のうち、Cd (カドミウム) や Pb (鉛) などは、EU における WEEE (廃電気電子機器) 及び RoHS (有害物質使用制限) 指令で規制されている。また、U (ウラン) や Th (トリウム) などは電子部品のソフトエラーの原因になる元素として低減化が求められている。これらの元素を含む固体物質は、一般に湿式分解処理を経て溶液化後、各種測定器で測定される。得られる溶液中には、試料自身が含有する成分、あるいは試料を分解するために加える硫酸など、いずれも多量のマトリックス成分 (例えば硫酸イオン、ケイ酸イオンなどの妨害成分) が含まれる。また、液体試料でも海水のような試料では、高濃度の塩化物イオンを含有する。このため、測定器で微量元素類を測定する前に、これら妨害成分の除去処理を施す必要がある。通常、対象となる微量元素類に対し、錯体形成-溶媒抽出法を適用して妨害成分との分離を図るが、この溶媒抽出法よりも効率的で環境負荷の少ないと考えられる「固相抽出法」を応用した前処理方法について検討した。

キレート樹脂を用いた重金属類の捕集例は、水道水など、

水試料に対するものがほとんどである^{1,2)}。工業製品や土壌試料の場合には、水試料よりも高濃度の妨害成分を含むことが多く、この手法の適用性については知見が乏しい。本研究では、粒状のキレート樹脂を空のカラムに充填したものと、粒子同士をフッ素系繊維で結合し、ろ紙のような形態に成型したもの (キレートディスク) について、それらの性能を検討した。

2. 実験方法

2.1 試薬類

2.1.1 水及び試薬

水道水をイオン交換樹脂で精製したイオン交換水を原水とし、これを石英製 2 段蒸留装置で蒸留した超純水を試験に用いた。

硝酸は、関東化学製超高純度品を用いた。また、酢酸アンモニウム緩衝液は、試薬特級の酢酸及びアンモニア水を混合して調製し、予めキレート樹脂に通じて不純物を除去して使用した。

硫酸イオンの妨害を試験するための添加液は、農薬試験用の硫酸ナトリウムを超純水に溶解し調製した。ケイ酸イオン添加液は、試薬 1 級のケイ酸ナトリウムを超純水に溶解し、モリブデン黄吸光光度法により濃度を確定した。く

*¹⁾ 企画調整課 *²⁾ 放射線応用技術グループ

えん酸水素二アンモニウムは、試薬特級品の適量を量り、そのまま試験溶液に添加し溶解した。

Cd, Pb など、合計 25 種類の元素を含む混合標準液 (GENERAL STORAGE 社製, ICP Multi-Element SAMPLE2) を定量用の標準液、及び回収率試験用添加液として、適宜希釈あるいは適量を添加するなどして用いた。この混合標準液は 5%硝酸を含み、いずれの元素も 10 μg/mL の濃度であった。

2.1.2 キレート樹脂

有害元素類を捕集するための固相として、イミノ二酢酸系のキレート樹脂 (Bio-Rad 社製 Chelex100 及び 3M 社製 エムポアディスクカートリッジ Chelator) を用いた。Chelex100 は 50-100 メッシュのもので、予め 5M 硝酸、超純水、0.1M 酢酸アンモニウム緩衝液の順に洗浄、コンディショニングし、内径 12mm のプラスチック製カラムに高さ 20-30mm となる量 (2-3mL) を充填して使用した。

市販のキレートディスクは、樹脂の微細な粒子をフッ素樹脂繊維で結合し厚さ 0.5mm のディスク状に整形し、内径 12mm のプラスチック製カラムに取り付けたものである。樹脂量の加減はできないが、バックグラウンドが低く、取扱いが簡便である。また、試料液を滴下した際の樹脂の舞い上がりがなく、安定した回収率が期待できる。

いずれの樹脂も、試験液を通じる直前に 1M あるいは 3M 硝酸による洗浄、水洗、緩衝液による調整を行った。試料液は、予め緩衝液を加えて pH 調整してから通じた。試料液通過後、少量の緩衝液を通じて残存する試料液を除去後、適量の硝酸で溶離した。図 1 に装置例を示す。

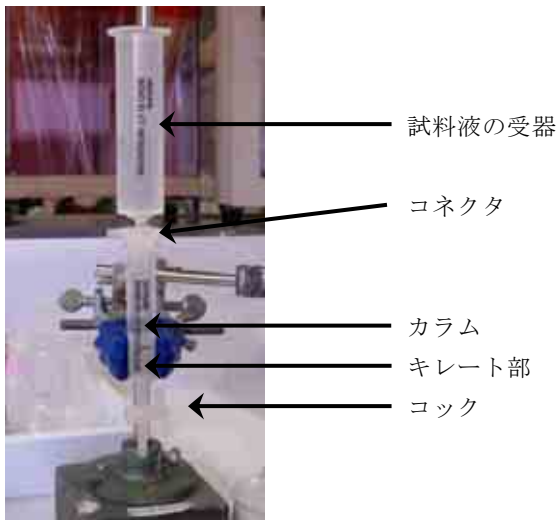


図 1 固相抽出の組立て例

2.2 器具類

2.2.1 試験器具類

ガラス製及びプラスチック製の容器、ビーカー類などは、水道水、中性洗剤、水道水、(1+1)硝酸、水道水、超純水の順に洗浄した。ガラス製品は乾燥機で乾燥後、ポリエチレン製の袋に封入し、埃などの付着を防いだ。また、プラスチック製品は、洗浄後よく水を切った後ポリエチレン製

の袋に入れそのまま自然乾燥させた。

2.2.1 ICP-質量分析計

横河アナリティカルシステムズ社製 HP4500 型 ICP-質量分析計を用いて各種元素を定量した。溶離液は 50 又は 100mL のメスフラスコに採り、超純水で定容とした。この際、100mL 当たり 2mL の割合で硝酸を含むように調製した。

3. 結果

固相自身に含まれる各種元素のバックグラウンド量、及び各種元素の回収率とそれに及ぼす硫酸イオンなどの妨害成分の影響について検討した。

(1) キレート樹脂のバックグラウンド

キレート樹脂を 5M 硝酸溶液で洗浄した際の洗浄液に含まれる元素量を測定した結果を表 1 に示す。いずれの樹脂に関しても、Cd 及び Pb は含まれないことがわかった。未洗浄の Chelex-100 樹脂には Ca(カルシウム)、Cu(銅)、Ba(バリウム)、Fe(鉄)などが含まれたが、試料液を通じる前に適量の硝酸で洗浄することにより、十分除去できることが明らかとなった。

表 1 5M-硝酸により樹脂から溶出した元素量(μg)

元素	Chelex100		レトディスク
	(未精製)	(精製済)	(未精製)
Ca	75.1	0.6	0.3
Cu	3.9	0.0	0.2
Ba	2.9	0.0	0.0
Fe	1.1	0.0	0.3
Mg	1.0	0.1	0.1
Al	0.2	0.5	0.1
Ni	0.1	0.0	0.0
Mo	0.1	0.0	0.1
Se	0.1	0.0	0.0
Zn	0.0	0.1	0.0
Mn	0.0	0.0	0.0
Co	0.0	0.0	0.0
As	0.0	0.0	0.1
Th	0.0	0.0	0.3
V	0.0	0.0	0.1
Cr	0.0	0.0	0.1
Sb	0.0	0.0	0.0
Be	0.0	0.0	0.0
Cd	0.0	0.0	0.0
Tl	0.0	0.0	0.0
U	0.0	0.0	0.0
Pb	0.0	0.0	0.0
Ag	0.0	0.0	0.0
5M-HNO ₃ 溶離液 (mL)	12	10	5

(2) 溶離液の酸濃度と回収率

Chelex-100 樹脂に吸着させた元素類各 1 μg の溶離に必要な硝酸濃度について、異なる硝酸濃度 (1,2,3,5M) の溶液をそれぞれ 2mL ずつ 5 回、合計 10mL を通じて検討した。その結果、最も薄い 1M の硝酸濃度でも 8~10mL を通じれば、ほぼ完全に回収できることがわかった。これ以降の実験では、安全のため、3M 硝酸 10mL で溶離することにした。一例として、Pb について得られた結果を図 2 に示す。縦軸は、2mL ずつの各フラクションに含まれた元素濃度値である。

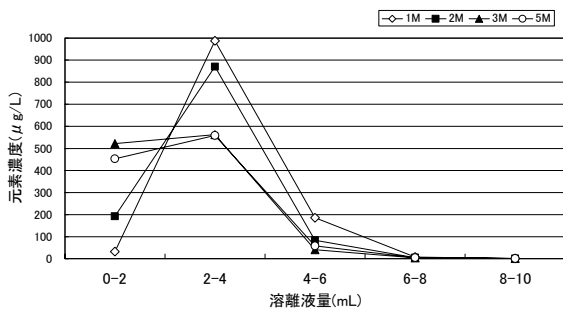


図2 異なる濃度の硝酸による鉛の溶離パターン

(3) 妨害物質濃度と回収率

①硫酸イオン (SO₄²⁻)

プラスチック試料の溶液化処理では硝酸単独での分解は困難なため、通常、硫酸が併用されることが多く、その添加された硫酸イオンが問題となる。

本研究で使用したキレート樹脂は、pH5 付近での使用が推奨されているが、この pH 領域では Fe が多く含まれる試料の場合、水酸化鉄の沈殿が生成し妨害することが予測された。そこで、その恐れが少ない pH4、及び推奨される pH5 の条件で試験を行った。

Chelex-100 で検討した結果、表2のように、硫酸イオンを含まない溶液の場合には pH4 の方が pH5 の条件よりも回収率は高いが、硫酸イオンの添加による減少は pH5 より顕著であることがわかった。これは硫酸イオンを流した際の pH 低下がその原因と推測される。pH5 では硫酸イオンの増加による Pb, Cd, U などの回収率変化が小さく、実用的と考えられた。

表2 キレート樹脂からの回収率に及ぼす硫酸イオンの影響

pH条件	回収率					
	pH5.0			pH4.0		
	0	17280	33600	0	17280	33600
SO ₄ ²⁻ (mg/L)						
元素	%	%	%	%	%	%
Be	95	89	83	102	76	55
Mg	102	31	15	98	19	7
Al	100	112	100	104	109	89
Ca	96	37	19	97	25	3
V	93	95	96	98	99	93
Cr	33	28	30	94	76	44
Mn	95	81	67	99	42	21
Fe	82	85	85	96	91	83
Co	94	93	93	98	90	81
Ni	93	92	90	98	91	85
Cu	91	91	89	98	94	88
Zn	82	83	82	99	91	83
As	8	4	4	1	0	1
Se	2	1	1	1	1	1
Mo	90	91	91	97	96	84
Ag	89	58	39	92	32	25
Cd	84	83	80	98	84	66
Sb	35	20	18	51	49	32
Ba	90	35	16	98	24	10
Tl	22	4	2	23	4	2
Pb	85	83	79	97	88	80
Th	68	75	78	97	95	86
U	83	86	82	98	95	87

②ケイ酸イオン (SiO₃²⁻)

ケイ酸 (SiO₂) は、鉱物試料中に約 60%含まれる³⁾。土壌や岩石などの試料 100mg を完全溶解処理すると仮定すれば、そこに含まれるケイ酸の量は 60mg となり、最終液

量を 25mL にすれば、ケイ酸イオン濃度としては約 3000mg/L となる。そこで、ケイ酸イオン濃度を 2960 及びその倍量の 5930mg/L 含む条件で、各種元素濃度 200 μg/L の溶液をキレート樹脂に通じ、回収率を求めた。表3に結果を示す。試験した濃度範囲では、Pb, Cd の回収率は安定しており、この手法が適用可能であることがわかった。一方、Th は顕著な、U も明らかな低下が見られ、ケイ酸イオンの影響が大きいことがわかった。

表3 キレート樹脂からの回収率に及ぼすケイ酸イオンの影響

SiO ₃ ²⁻ (mg/L)	0	2960	5930
	添加回収率		
元素	%	%	%
Be	85	46	26
Mg	89	96	109
Al	98	10	12
Ca	88	158	257
V	89	36	24
Cr	13	4.6	2.7
Mn	89	91	99
Fe	89	87	89
Co	90	87	90
Ni	90	87	89
Cu	89	87	89
Zn	83	84	89
As	0.5	0.2	0.1
Mo	87	82	86
Ag	83	64	64
Cd	87	83	85
Sb	39	3.0	1.3
Ba	91	94	104
Tl	15	8.2	8.4
Pb	88	84	87
Th	86	35	21
U	87	71	54

③Fe 及び Al (アルミニウム) イオン

これらの金属イオンは、金属製品や鉱物試料中に多く含まれる。一般に、Fe, Al を多く含む試料に対しては、くえん酸水素二アンモニウムをマスキング剤として添加する。しかし、くえん酸水素二アンモニウムはキレート形成剤の一種であり、キレート樹脂との競争が生じる恐れがある。そこで、この試薬の存在下での回収率の変化について Chelex-100 を用いて検討した。結果を表4に示す。

Fe, Al はそれぞれくえん酸水素二アンモニウム未添加の場合に 96%の回収率であったものが、2000mg/L の濃度でも 9 及び 1 %の回収率に激減し、マスキング効果が高いことが確認された。全く同様の効果が U と Th にも見られ、これらの元素に対してはこの手法が適さないことがわかった。一方、Pb, Cd は 4000mg/L でもほぼ 100%の回収率であり、Fe, Al を多く含む試料に対してくえん酸水素二アンモニウムのようなマスキング剤を添加しても影響を受けることなく抽出分離できることが明らかとなった。ただし、Pb に関しては、さらに高濃度のくえん酸水素二アンモニウムを加えると、回収率が明らかに減少したため、使用濃度には留意しなければならないと考えられる。

表4 キレート樹脂からの回収率に及ぼすくえん酸水素二アンモニウムのみスキング効果

元素	くえん酸水素二アンモニウム (mg/L)			
	0	2000	4000	10000
	回収率 (%)			
Be	97	20	16	8
Mg	80	25	15	5
Al	96	1	1	1
Ca	100	39	20	4
V	99	14	9	4
Cr	32	26	16	11
Mn	100	68	35	10
Fe	96	9	4	3
Co	94	98	85	35
Ni	100	82	66	27
Cu	101	81	83	91
Zn	110	107	100	42
As	7	1	0	0
Mo	78	3	1	1
Ag	0	0	0	0
Cd	107	104	105	99
Sb	3	0	0	0
Ba	99	71	45	14
Tl	1	1	1	1
Pb	102	95	95	47
Th	99	2	1	1
U	102	2	1	2

④塩化物イオン (Cl⁻)

各種元素の標準液を東京湾多摩川河口部で採取した海水に添加した模擬試料について、Chelex-100 とキレートディスクを用いて回収率を求めたところ、表5に示すように、Pb, U, Th は高い回収率であったが、Cd は低く、30-60%程度であることがわかった。これは、Cd が塩化物イオンとカドミウムクロロ錯体を形成することが原因と推測される。

Chelex-100 とキレートディスクを比較すると、Cd など一部の例外を除くとキレートディスクの方が回収率は高い。これは Chelex-100 のような粒状の樹脂の場合と比べ、微細な粒径の樹脂を繊維で結合させたディスク型の方が溶離効率が高いためではないかと推測される

いずれの樹脂を用いても、ほぼ同一の海水中元素濃度を得ることができた。他の海水分析例と共に、結果を表6に示す。

4. まとめ

妨害成分除去へのキレート樹脂の利用は対象元素と妨害成分の種類に依存するため、一つの条件であらゆる元素に対応することは困難であったが、とくに Pb と Cd に対しては、キレート樹脂を用いた分離手法の実用性が高いことが確認された。

表5 海水に添加した各種元素の回収率

元素	Chelex-100		キレートディスク	
	添加濃度 (μg/L)		添加濃度 (μg/L)	
	20	40	20	40
回収率 (%)				
Be	21	24	3	9
Al	69	80	58	62
V	85	85	108	108
Cr	-1	0	3	22
Mn	28	32	3	5
Fe	82	80	109	141
Co	83	83	108	105
Ni	82	81	108	101
Cu	80	80	108	104
Zn	77	76	114	106
As	0	0	0	2
Mo	86	85	85	100
Ag	1	1	0	1
Cd	62	64	27	27
Sb	4	4	0	2
Ba	5	5	0	2
Tl	0	0	0	1
Pb	78	79	103	96
Th	73	76	95	82
U	81	83	108	97

表6 海水中の元素濃度

元素	東京湾海水		北太平洋西部表面水
	Chelex-100	キレートディスク	杉村 ⁴⁾
	(μg/L)	(μg/L)	
Al	1.6	1.0	0.9
V	1.6	1.9	1.7
Mn	0.4	0.1	0.3
Fe	0.6	0.7	1.3
Co	0.05	0.08	0.1
Ni	0.6	0.8	0.5
Cu	0.4	0.5	0.6
Zn	4.2	6.8	3.9
Mo	8.6	9.7	9.4
Ag	0.42	0.32	0.09
Cd	0.27	0.31	0.04
Pb	0.4	0.5	
Th	0.8	0.6	
U	2.6	3.1	3.5

参考文献

- 1) 古屋 博:キレート樹脂充填ミニカラムを用いた水道原水及び水道水中微量金属の濃縮方法の検討,水道協会雑誌,63,41-47(1994).
- 2) 三浦 勉, 他:キレートディスク予備濃縮/誘導結合プラズマ発光分析法による水試料中ウランの定量,BUNSEKI KAGAKU, 49, 245-249(2000).
- 3) ATSUSHI ANDO et al.: 1974 compilation of data on the GSJ geochemical reference samples JG-1 granodiorite and JB-1 basalt, Geochemical Journal, 8, 175-192 (1974).
- 4) 杉村行勇: 海水中の溶存元素の状態分析, ぶんせき, 148-155(1981).

(原稿受付 平成17年8月4日)

