

未利用資源を利用する環境試料中の微量金属元素の 高感度モニタリング法の開発

南澤 宏明（教養・基礎科学系）

1. 緒言

高度な産業活動は我々の生活を快適なものにしてきたが、効率性を重視しすぎたために、また、環境への影響をあまりにも考慮しなかったために、近年、資源の枯渇や環境への多大な影響が重要な問題となってきた。我が国でも自然破壊や環境汚染物質の人体への影響が深刻な問題となっており、そのような状況の中、我々は私たちを取り巻く環境の正確な理解が必要となっている。種々の優れた分析機器の開発により環境中に微量に存在する環境汚染物質の正確な分析が可能になってきたが、環境ホルモンやヒ素のように装置の測定範囲以下の極微量の存在で人体に影響を及ぼすものも少なくなく、そのような成分を分析するためには装置による測定の前にそれらを装置の測定範囲まで濃縮する必要がある。このような予備濃縮操作において、イオン交換樹脂やキレート樹脂などは優れた微量成分の濃縮剤であるが、高価であったりその廃棄方法などに多少の問題点を含んでいるため、安価でしかも環境に調和した新しい濃縮剤の開発が望まれている。また、我が国は周知のように石油などの資源に乏しいため、今まで利用されていなかったような未利用資源に新しい付加価値を見出し、その有効利用法の検討も急務である。

このような社会的背景のもと、本研究では未利用資源を用いた環境汚染物質、特に重金属イオンの高感度なモニタリング法の開発を目的とし、主に測定の前に実施する予備濃縮操作の検討を行う。予備濃縮操作としては、蒸発、溶媒抽出法、浮選、イオン交換、共沈、固相抽出法など様々な方法があるが、本研究では今まで廃棄されていたカニの甲殻の主成分であるキチンや環境調和型の材料として注目を浴びている天然ゼオライトなどに代表される未利用資源、さらには、種々の産業廃棄物などの予備濃縮操作における重金属イオンの濃縮剤としての利用の可能性について検討を行う。また、これらの濃縮剤は極微量成分を装置の測定範囲内まで濃縮して極微量成分の定量を可能にするだけでなく、環境汚染物質の除去、さらには、工場廃液などからの有価資源の回収も期待できることから、資源の乏しい我が国にとって非常に有意義であると考えられる。

2. 結果および考察

2-1 活性炭を用いた環境試料中の微量ガリウムの分離濃縮／原子吸光分析

活性炭が脱臭、脱色などの優れた機能を有することは以前より知られている。最近では反応触媒や水処理の分野でも広く用いられるようになってきた。しかし、これほどの優れた機能を持っているのにも関わらず、分析化学の分野で活性炭を金属イオンの分離濃縮に用い始めたのは1970年代に入ってからである。その理由として、いったん吸着した化学種を活性炭から定量的にかつ容易に離脱あるいは溶出させることが比較的困難であったためと推察される。本研究では活性炭に化学修飾を行って選択的な金属吸着能を有する新規な吸着剤を調整し、得られた吸着剤を用いて環境試料中の微量金属イオンを濃縮後、タングステンメタル炉原子吸光法により定量を行う。なお、本法では、最近、人体への影響が懸念されはじめているガリウムを分析対象金属とした。

① オキシシタン担持活性炭の調整：塩酸で十分洗浄した活性炭を乾燥させて得た洗浄済み活性炭を、ガリウムと錯生成能が高いオキシシタン(8-quinolinol)を溶解したメタノール溶液に投入し、約1時間かき混ぜて活性炭にオキシシタンを担持させる。吸引ろ過により活性炭相を液相から分離し、低温で十分

乾燥させてオキシシ担持活性炭(以下、AC-0X)を調整した。

② **定量操作**：2.50 μg 以下のガリウムを含む100mlの試料溶液のpHを5.0に調整した後、30mgのAC-0Xを加え、超音波洗浄機で約15分間振動させてガリウムをAC-0Xに吸着させる。吸引ろ過により水相と分離したAC-0X相を栓付遠心管に移し純水を5.0mlを加える。これを手で振りながら均一分散させ、その一定量(10 μl)を直接タングステンメタル炉に注入し、波長294.4nmで測定を行う。なお、測定における温度プログラムは乾燥：150 $^{\circ}\text{C}$ (20s)、灰化：800 $^{\circ}\text{C}$ (12s)、原子化：2600(4s)とした。

③ **ガリウムのAC-0Xへの吸着に及ぼす水相のpHの影響**：

一定量のガリウムを含む水溶液にAC-0Xを添加して水相のpHを変化させ、ガリウムのAC-0Xへの吸着における水相のpHの影響について検討した。その結果、ガリウムは水相のpH3.0~9.0の範囲でAC-0Xに定量的に吸着された。なお、比較のためにオキシシの担持していない活性炭を用いて同様の実験を行ったところ、最大でも70%程度の吸着率しか得ることができなかった。【図1】よって、本研究では水相のpH5.0でガリウムをAC-0Xに吸着濃縮することとした。

④ **測定条件の検討**：一般に固相抽出法を金属イオンの予備濃縮操作に用いる際には固相からの金属イオンの溶離操作を必要とする。本法ではガリウムがAC-0Xに強固に吸着しているために希硝酸による溶離は困難であったが、濃硝酸を用いることでガリウムの溶離が可能となった。しかし、タングステンメタル炉を用いた場合、硝酸濃度が高いとガリウムの吸光度が低下することが知られているため、本法ではガリウムの吸着したAC-0Xを少量の水に分散させ、その一部をタングステンメタル炉に直接注入することとした。また、タングステン以外の炉材についても検討を行った。その結果、モリブデン炉もタングステン炉と同様に良好な結果を示したが測定回数の増加と共に吸光値は減少した。また、タンタル炉を用いた場合もガリウムの吸光値は減少したために本法ではタングステンメタル炉を使用することにした。

一方、ガリウムは原子化温度が低いために原子吸光分析では測定が困難な元素の一つであり、ガリウムの測定にはマトリックスモディファイヤーを添加するのが一般的である。そこで、モディファイヤー添加時の吸光値および本法で得られた分散液の吸光値を比較検討した。その結果、パラジウムなどのモディファイヤーの添加によりガリウムの吸光値は増大したが、本法で得られた分散液の吸光値が最も良好であった。【図2】この結果は溶液中に存在するAC-0Xがガリウムの吸光値に何らかの増感作用を与えたものと考えられる。

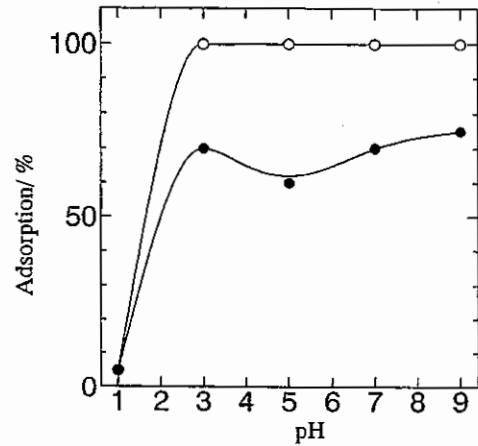


図1 ガリウムの吸着に及ぼす水相のpHの影響
○：AC-0X，●：活性炭のみ

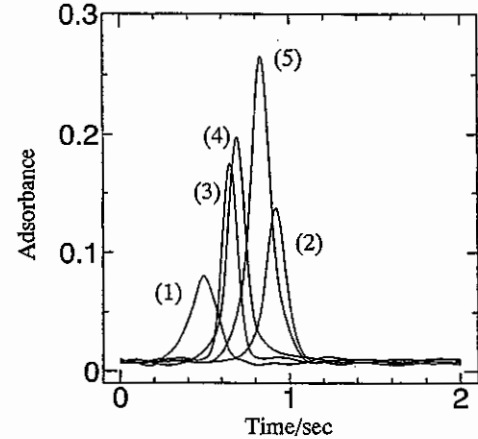


図2 原子吸光プロファイル
(1) Ga標準溶液, (2) Co添加, (3) Ni添加, (4) Pd添加, (5) 本法(AC-0X)

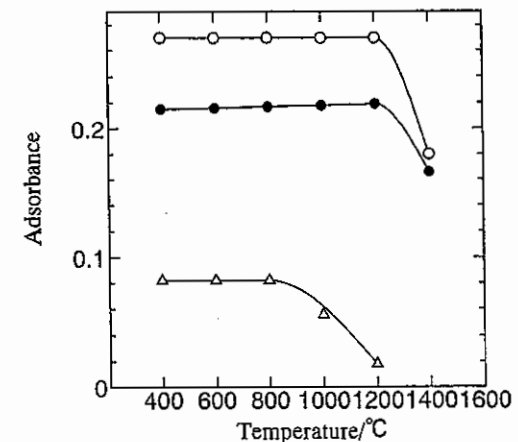


図3 吸光値に及ぼす灰化温度の影響
○：本法(AC-0X)，●：Pd添加，△：Ga標準溶液

さらに、測定時における灰化温度についても検討した。ガリウム標準溶液は吸光値が低く、しかも灰化温度が800℃以上になると急激に吸光値は減少した。しかし、パラジウムをモディファイヤーとして添加した溶液と本法で得られた分散液の吸光値はいずれも1200℃まで安定した吸光値を示し、特に本法での分散液は最も高い吸光値を示した。【図3】 これらの種々の検討結果よりガリウムの測定にはAC-0Xが有効に作用することがわかった。

⑤実試料への応用：幾つかの水試料について本法を応用した結果を【表1】に示す。なお、水試料はメンブランフィルターを用いて浮遊物を取り除いた後に測定を行った。その結果、いずれの水試料からもガリウムは認められなかった。このことより、これらの水試料中に存在するガリウムは本法の定量限界以下、すなわち、0.20ppb以下である。しかし、標準添加法による回収率は良好な値を示していることから、本法は水試料中の微量ガリウムの定量に有効であると考えられる。

2-2 合成ゼオライトを用いた環境試料中の微量カドミウムの分離濃縮/原子吸光分析

固相抽出法は原子吸光分析における予備濃縮操作の一つとして有効な方法であるが、前述したように固相に吸着した微量金属イオンの分離操作が必要となる。最近では分離操作を伴わずに金属イオンの吸着した担体をそのまま炉へ注入する方法が主流になっているが、ここでは固相の直接注入ではなく、固相を酸に溶解後、その溶解液を炉に注入する方法について検討する。金属イオンの分離濃縮剤に使用した合成ゼオライトはガスクロマトグラフィーにおける担体や石油化学における固体触媒など広い範囲で用いられているアルミノケイ酸塩の一つで、優れた金属吸着能を有していることが知られているが、合成ゼオライトを微量金属イオンの固相抽出法における濃縮剤に用いた例はない。そこで、本研究では合成ゼオライトの有する優れた金属吸着能と一部の合成ゼオライトが酸に可溶である性質を利用した環境試料中の微量金属イオンの分離濃縮—黒鉛炉原子吸光分析について検討を行う。なお、本法では以前より人体への影響が問題となっているカドミウムを分析対象金属とした。

①合成ゼオライトの選択：本研究で用いる合成ゼオライトは環境試料中の微量カドミウムを吸着濃縮後、少量の酸に容易に溶解する必要がある。そこで、数種類の合成ゼオライトについて、カドミウムの吸着能、酸への溶解性および得られた溶液の粘性、金属汚染などを詳細に調べ、本研究ではA-4型合成ゼオライトを微量カドミウムの濃縮剤に用いることにした。

表1 水試料中の微量ガリウムの定量結果

Sample	Added (μg)	Found (μg)	Recovery / %
River water (Yoro, Chiba-prf.)	-	N.D.	-
	0.25	0.247	98.8
	0.50	0.508	101.6
Spring water (Chonan, Chiba-prf.)	-	N.D.	-
	0.25	0.250	100.0
	0.50	0.510	102.0
Sea water (Ohara, Chiba-prf.)	-	N.D.	-
	0.25	0.243	97.0
	0.50	0.505	101.0

表2 黒鉛炉原子吸光分析におけるカドミウムの測定条件

Wavelength	228.8 nm
Slit width	1.3 nm
Lamp current	4.0 mA
Flow-rate of alternate gas (Ar: 80%, H ₂ : 20%)	1.0 dm ³ min ⁻¹
Injection volume	10 μl
Injection speed	2.0 $\mu\text{l sec}^{-1}$
Cuvette	pyrocoated graphite cuvette tube-type
Drying conditions	100 °C/30sec ramp mode 100 °C/20sec step mode
Ashing conditions	400 °C/20sec ramp mode 400 °C/10sec step mode
Atomization conditions	1500 °C/ 0sec ramp mode 1500 °C/ 5sec step mode
Cleaning	1800 °C/ 5sec step mode

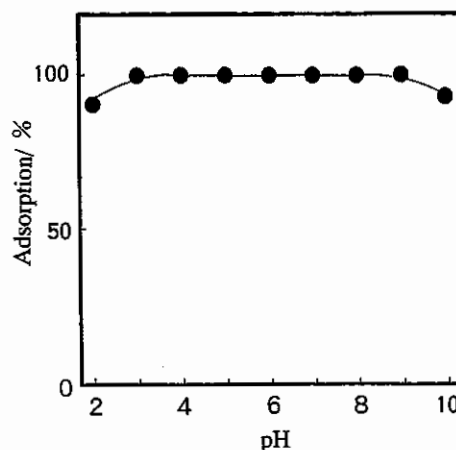


図4 カドミウムの吸着に及ぼす水相のpHの影響

② 定量操作 : 0.05 μg 以下のカドミウムを含む100mlの試料溶液のpHを6.0に調整した後、A-4型合成ゼオライトを100mg加え、マグネチックスターラーで約20分かき混ぜてカドミウムをA-4型合成ゼオライトに吸着させる。吸引ろ過後、カドミウムの吸着したA-4型合成ゼオライトを栓付遠心管に移し、2.0mol/l HNO_3 を2.0mlを加えて溶解する。得られた溶液の一定量(10 μl)をオートサンプラーを用いて黒鉛炉に注入し、原子吸光分析により測定を行う。

表3 水試料中の微量カドミウムの定量結果

Sample	Added (μg)	Found (μg)	Recovery / %
Lake water	-	0.008	-
(Noziriko, Nagano-prf.)	0.03	0.039	102
	0.01	0.019	103
River water	-	0.019	-
(Morioka, Iwate-prf.)	0.03	0.049	101
	0.01	0.029	101
Eeperimental wastewater	-	0.011	-
(Mimomi campus)	0.03	0.040	98
	0.01	0.021	99

③ カドミウムのA-4型合成ゼオライトへの吸着に及ぼす水相のpHの影響 : カドミウムは水相のpH3.0~9.0の範囲でA-4型合成ゼオライトに良好に吸着した。【表4】 pH2.0付近になるとA-4型合成ゼオライトが溶解し始めるために濃縮剤として作用できなくなりカドミウムの吸着量は低下した。

④ 測定条件の検討 : 本法で得られた溶液は分析目的元素の他に溶解した SiO_2 と Al_2O_3 を含んでいるため、測定を繰り返すうちに不十分な熱分解による熱分解生成物が黒鉛炉内に析出し、測定誤差の原因になった。しかし、アルゴンガスの代わりに酸素を含むオルタネートガスをシースガスに用いることによりこれらを取り除くことができ精度良い測定が可能となった。その他、灰化温度などの検討を行い、本法における黒鉛炉原子吸光分析測定条件を【表2】に示すように決定した。

⑤ 実試料への応用 : 幾つかの水試料について本法を応用した結果を【表3】に示す。なお、水試料は前述と同様にメンブランフィルターを用いて浮遊物を取り除いた後に測定を行った。その結果、いずれの水試料からも微量カドミウムが定量できた。また、標準添加法による回収率も良好な値を示していることから、本法は水試料中の微量カドミウムの定量に有効であると考えられる。

「研究成果物」

【論文】

- “Determination of Trace Amounts of Gallium by Tungsten Metal Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration on Activated Carbon Impregnated with 8-Quinolinol” Atsushi Uzawa, Hiroaki Minamisawa and Tadao Okutani, Anal.Sci., 16, 2000, 1085~1088.

【講演発表】

- “Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Determination of Cadmium after Coprecipitation with Synthetic Zeolite” Hiroaki Minamisawa, Ryoko Okunugi, Mayuki Minamisawa, Atsushi Uzawa, Nobumasa Arai and Tadao Okutani, The 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, 2000, Dec., 16.
- “Studies on Trigonelline and Nicotinic Acid in Green and roasted Coffees” Mayumi Minamisawa, Sugiko Nakajima, Hiroaki Minamisawa, Shoichiro Yoshida and Nobuharu Takai, The 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, 2000, Dec., 17.
- “合成ゼオライトを用いる微量カドミウムの分離濃縮—黒鉛炉原子吸光分析” 南澤宏明, 小樽涼子, 渋川雅美, 新井信正, 奥谷忠雄, 日本分析化学会第49年会, 2000年 9月26日.
- “水相二相分配を利用した高選択的金属イオン抽出システムの開発” 塩澤広嗣, 南澤宏明, 中山恵子, 渋川雅美, 日本大学生産工学部第33回学術講演会, 2000年12月 2日.
- “合成ゼオライトを分離濃縮材とする微量Cd(II)の黒鉛炉原子吸光分析” 南澤宏明, 田中 智, 新井信正, 奥谷忠雄, 日本化学会第79春季年会, 2001年 3月29日.