

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（その2）

新井信正・南澤宏明（教養・基礎科学系）

1. 緒言

自然界に存在する環境汚染物質の正確な存在量の把握およびそれらの除去、また、未利用資源や廃棄物に新しい付加価値を与える研究等が注目を浴びている。このような背景のもと、今まで廃棄されていたカニの甲殻などに含まれるキチンおよびその誘導体であるキトサンを固相抽出や共沈、さらには界面濃縮などの重金属類の予備濃縮に使用する水中の極微量重金属イオンの原子吸光分析について検討を行った。また、粘土や天然ゼオライトなどの無機系未利用資源、コーヒー粕やビール粕、茶殻などの生物系廃棄物に種々の化学処理を行い、より安価でしかも環境に不可を与えない新しい重金属イオンの分離濃縮剤の開発を検討中である。

本報告では、上記の中から、キトサンを共沈試薬として用いる微量インジウムの定量、稀薄なキトサン溶液と有機溶媒の間に生成する膜状物質に水中の銅イオンを濃縮する方法、生物系廃棄物への金属イオンの濃縮挙動について述べる。

2. キトサンを分離濃縮試薬に用いる環境試料中の微量インジウムの定量

インジウムは半導体産業に於いて重要な役割を有しているが、アルミニウムや亜鉛などに含まれるとそれらの金属固有の性質に大きな影響を与えることが知られている。よって、これらの金属に含まれる微量インジウムの定量方法の開発は非常に重要な意味を持つ。原子吸光法は微量金属イオンの定量に効果的な方法であるが、インジウムを分析対象とする場合は感度の低さからあまり有効な方法とは言い難いが、イオン交換、溶媒抽出、固相抽出、共沈などの種々の予備濃縮操作を組み合わせることにより極微量の定量が可能になる。一方、キトサンを酢酸に溶解させたキトサン溶液を水中に添加し、その溶液のpHを中性から塩基性にするることにより、キトサンは難溶性の沈殿を生じる。このとき水中のインジウムは生成するキトサン沈殿に容易に捕集され、水相から分離される。ここでは、キトサン溶液を共沈試薬として水中の微量インジウムを分離濃縮後、黒鉛炉原子吸光分析により定量する方法について検討した。

① **定量操作** 0.3 μ g以下のInを含む試料溶液(500mL以下)に2.0%キトサン溶液10.0mLを添加し、水相のpHを8.0にする。約10分間スターラーでかき混ぜた後、しばらく放置して水相と沈殿相を分離する。デカンテーションにより大部分の水相を取り除き、残った少量の水相と沈殿相を遠沈管に移し、遠心分離により水相と沈殿相を完全に分離する。得られた沈殿は5.0M酢酸溶液3.0mLに溶解後、マトリックスモディファイヤーとして1000ppmランタン溶液を1.0mL添加し、さらに、純水を加えて全量を5.0mLにする。この溶液を測定試料溶液とし、一定量20 μ Lをオートサンプラーを用いて黒鉛炉に注入し、波長325.6nmで吸光値を測定する。

② **インジウムの共沈濃縮における最適条件の検討** 水中の微量インジウムは水相のpH7.0-9.0の範囲で良好にキトサン沈殿に捕捉された【Fig. 1】。pH7.0以下ではキトサン沈殿の生成が不十分なためにインジウムの捕捉率が低下し、高pH領域では生成するキトサン沈殿の形態が変化するためにインジウムの捕捉率が低下したと考えられる。その他、キトサン溶液の添加量、かき混ぜ時間、キトサン沈殿の溶解における酸の種類や濃度、試料溶液量等について詳細な検討を行い、上記のような定量操作を決定した。

③ 測定条件の検討 インジウムはその酸化物が原子化時に気化するため、原子吸光法では測定困難な元素の1つに挙げられる。そこで、インジウムの測定感度を向上させる目的で、マトリックスモディファイヤーの添加や黒鉛炉の化学修飾などの検討が行われている。これらの中で、マトリックスモディファイヤーの添加は測定元素の原子化前に化学修飾剤を加えて、その気化を抑制する方法であり、インジウムの場合はパラジウム、タングステン、ランタンなどが効果的であった【Fig. 2】。したがって、本研究ではこれらの中で最も良好な結果を示したランタンをマトリックスモディファイヤーに用いることにした。一方、黒鉛炉原子吸光分析では原子化時に黒鉛炉の耐久性を維持するためにアルゴンガスをパージガスとして用いるのが一般的であるが、本研究では測定溶液にキトサンを含んであるため、アルゴンガスを用いた場合は測定回数の増加に伴い、黒鉛炉内に炭素を主成分とする熱分解生成物が残り、それらが測定誤差の要因となった。そこで、アルゴンガスの代わりにオルタネートガス（酸素：10%，アルゴン：90%）を用いたところ、熱分解生成物の生成がなくなり、安定した吸光値を得ることが出来たため、本研究ではオルタネートガスをパージガスに用いることにした。さらに、黒鉛炉原子吸光分析では灰化温度も吸光値に大きな影響を与えるため、これらについても検討を行った。その結果、灰化温度は750～850℃の範囲で最大一定の吸光値を得ることが出来たので、測定時には灰化温度を800℃とした【Fig. 3】。同様に原子化温度についても検討を行い、2000～2200℃の範囲で最大一定の吸光値を得ることが出来たので、測定時には原子化温度を2100℃とした。

④ 検量線と実試料への応用 本法によるインジウムの定量下限は0.04 μgIn/100mLであり、相対標準偏差数(S/N ≥ 3)は1.0 μgIn/100mLで3.5～4.5%である。本法を実際の水試料に適用するに先立ち、一般的な水試料中に存在するいくつかの陽イオンおよび陰イオンのインジウムの定量におよぼす影響について検討を行った。その結果、Na(I), K(I), Ca(II), Mg(II)などは1mg, Cl⁻, NO₃⁻, PO₄²⁻などは5mgの存在でも影響を与えなかった。実験に供する水試料は採取後、0.45 μmのメンブランフィルターを通過させ、浮遊物などを取り除いたものを使用した。【Table 1】に定量結果および標準添加法による回収実験の結果を示す。いずれの水試料からもインジウムは測定できなかったことから今回用いた水試料中のインジウムの存在量は0.04 μg/100mL以下であることが示唆される。しかし、標準添加法による回収率が良好であることから、本法は一般的な水試料中に含まれる0.040～3.0 μg程度の微量インジウムの定量に有効である。

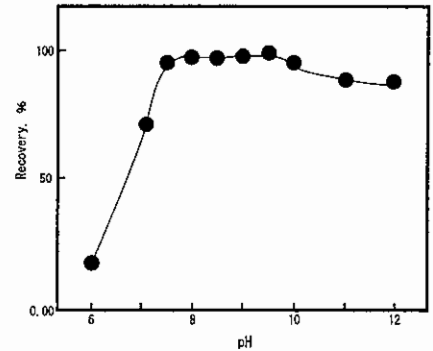


Figure 1 Effect of the pH on the recovery of indium from sample solution

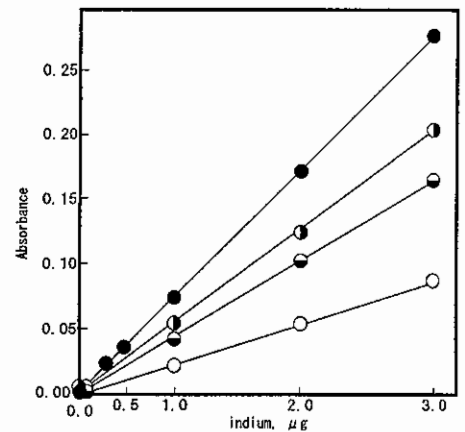


Figure 2 Calibration graph of indium in the presence of the chemical modifier

chemical modifier: added 1.0 cm of 1000 ppm standard solution, (●) indium with lanthanum, (⊙) indium with tungsten, (⊙) indium with palladium, (○) indium only

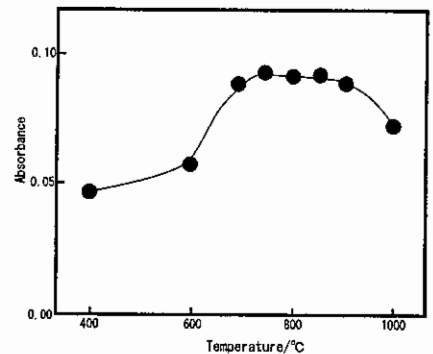


Figure 3 Effect of the ashing temperatures on the atomic absorbance of indium by the proposed procedure
1.0 μg In/5.0 cm of the test solution (containing lanthanum)

Table 1 Determination of indium in water samples

Sample	added/μg	found/μg	Recovery/%
River water (Kitakemigawa, Iwate-pref.)	-	N.D.	-
	0.5	0.47	93
	1.0	0.95	95
River water (Shinkawa, Chiba-pref.)	-	N.D.	-
	0.5	0.49	95
	1.0	0.96	96
Well water (Funabashi, Chiba-pref.)	-	N.D.	-
	0.5	0.51	103
	1.0	1.01	101
Lake water (Noziriko, Nagano-pref.)	-	N.D.	-
	0.5	0.49	98
	1.0	0.98	98

N.D. ≤ 0.04 μg In / 500 cm³
Sample volume : 500cm³

3. 微量銅の界面濃縮／原子吸光分析

キトサンが金属イオンと反応して錯体を生成する性質に注目し、対イオン共存下での逆抽出法による金属イオンの予備濃縮を試みたが、有効な結果は殆ど得られなかった。しかし、水相と有機溶媒の界面に膜状物質が生成し、この膜状物質に金属イオンが濃縮されることがわかったので、ここでは、金属イオンの界面への濃縮条件および原子吸光分析における測定条件について検討した。共沈法の場合は比較的高い濃度のキトサン溶液を必要としたが(2.0%のキトサン溶液:10.0mL)、この方法では共沈法に比べ約 1/20 程度のキトサン溶液濃度で金属イオンの濃縮が可能となった。

① 標準操作 0.3 μg 以下の Cu(II) を試料溶液 (500mL 以下) に 0.2% キトサン溶液 5.0mL, $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 過塩素酸ナトリウム溶液 5.0mL を順次添加し、水相の pH を 8.5 に調整する。

この溶液を分液ロートに移し、ニトロベンゼンを 5.0mL を加えて、約 10 分間振とう機で振り混ぜる。しばらく静置後、エマルジョンを含んだ有機相と水相の一部を遠沈管に移し、遠心分離により二相を完全に分離させる。この際、水相と有機相の界面に膜状物質が形成される。水相を取り除いた後、膜状物質と有機相を小型分液ロートに移し、 $10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 酢酸 2.0mL を加え、約 10 分間振とう機で振り混ぜて膜状物質の溶解を行う。再度、遠心分離機にかけて有機相を完全に取り除いた後、得られた酢酸溶液中の Cu(II) 濃度を原子吸光分析により測定する。

② Cu(II) の界面濃縮における最適条件の検討

はじめは、逆抽出法による予備濃縮を想定したが Cu(II) の抽出率は低い値を示した。そこで、水相と有機相の界面に生成する膜状物質を溶解し、その吸光値を測定したところ、高い吸光値を示したことから、水中の Cu(II) の大部分はこの疎水性膜状物質に濃縮されることがわかった【Fig.4】。有機溶媒に MIBK を用いた場合は膜状物質の生成はほとんど認められなかったが、クロロホルムを用いた場合はニトロベンゼンの場合と同様に疎水性の膜状物質を生成した。しかし、溶解後の測定時に安定した吸光値を得ることが出来なかったため、本研究ではニトロベンゼンを使用した。Cu(II) は水相の pH8.0~10.0 の範囲で良好に膜状物質に濃縮されたが、低 pH 領域では膜状物質の生成が不十分なために Cu(II) の濃縮率は低下した【Fig.5】。この膜状物質は塩酸、硝酸にも溶解したが、得られた溶液の吸光値は酢酸を用いた場合が最も高く安定した値を示した。

また、ガラクトサミン、シクロデキストリンなどのキトサン以外の糖類を用いて同様の検討

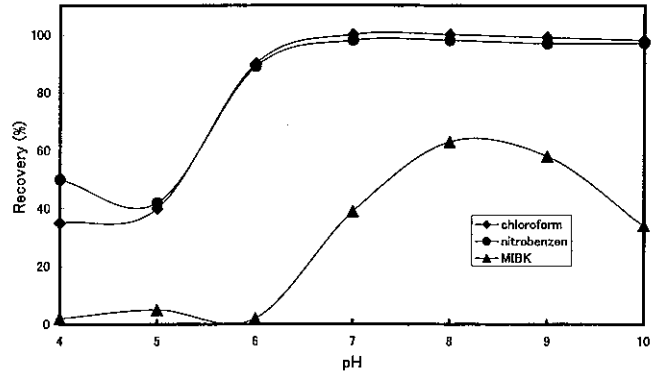


Fig.4 Effect of pH on the recovery of copper(II)

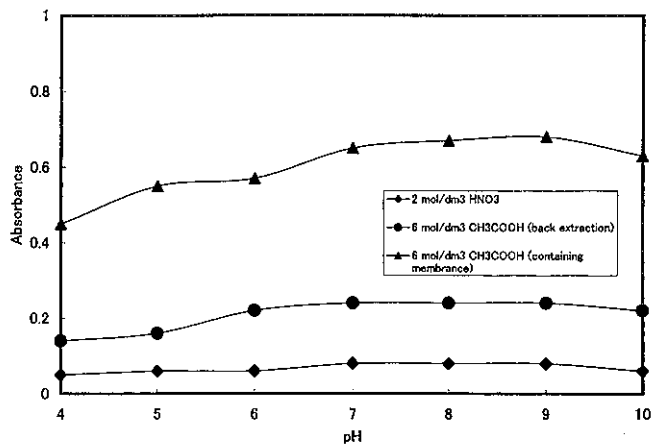


Fig.5 Acid solution of back extraction

Table 2 Determination of copper (II) in water samples

Sample	Cu (II) added (μg)	Cu (II) found (μg)	Recovery (%)
River water (Kitakamigawa, Iwate-prefecture)	-	0.168	-
	0.05	0.206	95
	0.10	0.263	98
River water (Shinkawa, Chiba-prefecture)	-	0.082	-
	0.05	0.142	104
	0.10	0.174	96
River water (Chikumagawa, Nagano-prefecture)	-	0.021	-
	0.05	0.072	100
	0.10	0.121	100
Lake water (Noziriko, Nagano-prefecture)	-	0.011	-
	0.05	0.064	104
	0.10	0.105	95

Detection limit : $0.0^3 \mu\text{g Cu (II)} / 100-500\text{cm}^3$ (sample volume)

を行ったが、これらを用いた場合は膜状物質の生成が不十分なため、Cu(II)の濃縮率は低い値を示した。

③ **検量線と実試料への応用** 水相の量を 500mL として本法により検量線を作成したところ、Cu(II)0.3 μ g 以下で原点を通る直線関係を示した。本法での定量下限は 0.01 μ gCu(II)/100mL である。なお、本法は水相 500mL からの濃縮(250 倍濃縮)も可能である。Cu(II)の定量時に Ca(II)や Fe(III)などは 100 μ g 程度共存しても影響を与えなかった。本法を河川水や湖沼水中の微量 Cu(II)の定量に応用し、良好な結果を得た。また、各試料に対する添加回収実験の結果も良好であった【Table 2】。

4. 生物系廃棄物による金属イオンの吸着

資源の有効利用という視点から、多くの生物系廃棄物が注目を浴びている。ここでは、使用済みコーヒー殻を使用して、洗浄および乾燥と Cu(II)の吸着率の関係、焙煎およびコーヒーの種類と Cu(II)の吸着率の関係について検討した。

① **Cu(II)の吸着実験** 通常の使用済みコーヒー殻を用い、水洗浄および乾燥(A)、乾燥のみ(B)、水洗浄のみ(C)、抽出後そのままのコーヒー殻(D)の4種類について Cu(II)の吸着実験を行った。その結果、A > C > B > D の順に吸着量は減少し、吸着の速さも同様の傾向を示した【Fig. 6】。この結果より、コーヒー殻を金属イオンの吸着剤に用いる場合は水による洗浄や乾燥が有効であることが示唆された。この洗浄と乾燥による吸着容量の増大は、コーヒー殻に残存して Cu(II)の吸着を阻害している有機物の溶出、乾燥による細孔数や細孔径の変化が起因していると考えられる。

また、焙煎度の異なる4種類(ブラジル、グアテマラ、コロンビア、インドネシア)の使用済みコーヒー殻を水洗浄・乾燥し、得られた吸着剤を用いて Cu(II)の吸着実験を行った。その結果、いずれも 90%以上の吸着率を示し、焙煎およびコーヒーの種類による吸着量の変化は認められなかった【Table 3】。

これらの結果より、コーヒー殻は廃棄物としての絶対量が多く、市販品の多くがブレンドされた状態で商品化されている現状をふまえると、焙煎度やコーヒーの種類に影響を受けず、しかも水洗浄や乾燥などの簡単な処理で Cu(II)などの重金属イオンの吸着剤として使用でき、今後、価格面も含め環境保全に寄与できる資源として大いに期待される。

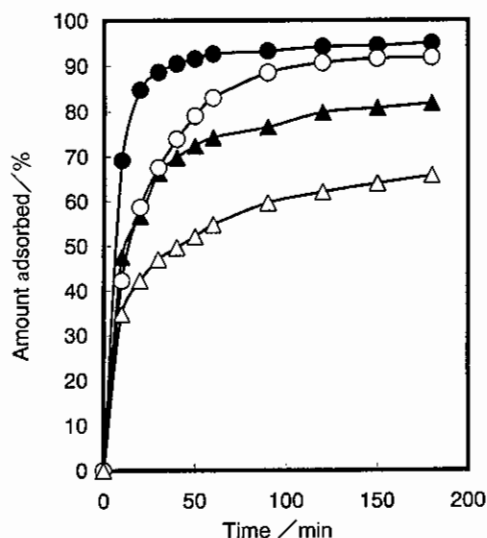


Fig.6 Adsorption of Cu(II) ion on indonesia robusta coffee .

● : washed and dried coffee (A) ▲ : dried coffee (B)
○ : washed coffee (C) △ : untreated coffee (D)

Table 3 Batch capacities of Cu(II) ion for the various roasted coffees.

Coffee	Amount adsorbed 却 % ^{a)}				
	Light	Medium	City	Fullcity	French
Brazil	92.3	94.7	95.5	94.9	91.4
Columbia	95.1	93.0	95.3	93.5	92.4
Guatemala	93.3	91.6	95.4	94.5	95.2
Indonesia	92.2	92.2	93.0	91.0	92.6

a) At 180min after adsorption experiments.