

## 環境試料中の微量カドミウムの分離濃縮／黒鉛炉原子吸光分析

新井 信正(教養・基礎科学系)

南澤 宏明(教養・基礎科学系)

### 1. 緒言

カドミウムは代表的な環境汚染物質の一つであり、人体におけるカドミウムの蓄積は腎機能障害や骨軟化症を引き起こす原因とされている。そのため、環境中に存在するカドミウムの正確な存在量の把握は重要な意味を持つ。原子吸光分析法は優れた感度を有するため、河川水などの環境水試料中に存在する微量カドミウムの定量法として非常に有効な方法の一つであるが、装置の検出限界以下の極微量の存在で人体への影響を及ぼす場合もあり、実際の分析では装置による分析の前に予備濃縮操作を行うのが一般的である。予備濃縮操作には共沈法、溶媒抽出法などがあるが、本研究では固相抽出法を用いて検討を行った。活性炭、シリカゲル、イオン交換樹脂、キトサン、メンブランフィルターなどが固相抽出法における吸着剤として使用されているが、高選択性を発現させるために、これらの吸着剤にキレート試薬を担持させた新規な吸着剤の開発も行われている。

本研究では無機系機能性材料として多くの分野で注目を浴びているハイドロタルサイトおよびキレート樹脂より反応速度が速いとされるキレート繊維を吸着体として用いた固相抽出法を予備濃縮操作とする黒鉛炉原子吸光分析法による環境水試料中に微量カドミウムの定量法について基礎的検討を行った。

### 2. キレート繊維を用いた極微量カドミウムの分離濃縮－黒鉛炉原子吸光分析

キレート繊維は天然繊維であるセルロースに架橋剤を介してキレート官能基を化学結合させた吸着剤である。セルロースが主鎖、キレート官能基が側鎖の綿状構造を有するため、自由度が高く、金属イオンに配位しやすい構造を持っている。また、水溶液との親和性も良好である。本研究ではキレート官能基としてイミノ酢酸を化学結合したキレート繊維(品名:キレストファイバーIRY)を使用した。キレー

ト繊維はその優れた金属吸着能を生かし、土壌や河川などに含まれる有害重金属類などの除去に用いられているが、原子吸光分析における予備濃縮操作に用いた報告はない。ここでは、水試料中の微量カドミウムのキレート繊維へ吸着する際の水相のpHなどの予備濃縮における最適条件、炉の形状や灰化温度などの原子吸光分析における最適測定条件等について検討した。

#### ① 定量操作

Cd(II)  $\leq$  1.0ng を含む試料溶液 100ml を pH5.0 に調整後、キレストファイバーIRY300mg を加え、スターラーで約 30 分間かき混ぜ、Cd(II)をキレストファイバーIRY に吸着させる。しばらく静置後、水相と固相を吸引ろ過により分離し、得られた固相をフィルターごと小型ビーカー(50ml)に移す。このビーカーに溶離液 2.0MHCl:5.0ml を加え、超音波洗浄機で2分間振動させて、キレストファイバーIRYに吸着した Cd(II)の溶離を行う。再度、吸引ろ過により固相と液相(溶離液)を分離し、得られた溶離液をオートサンプラーを用いて黒鉛炉に注入し、液相中のCd(II)濃度を原子吸光分析により測定する。

#### ② Cd(II)の分離濃縮条件の検討

キレストファイバーIRY の構造および Cd(II)の吸着機構を Fig.1 に記す。構造中の窒素とカルボキシル基が Cd(II)の配位に関与しているものと考えられる。

上記の定量操作を決定するために、Cd(II)のキレストファイバーIRY への吸着条件およびキレストファイバーIRYに吸着したCd(II)の溶離条件等について検討を行った。

Cd(II)がキレストファイバーIRY へ吸着する際の水相のpHの影響について検討した結果を Fig.2 に示した。PH4.0 以下でCd(II)は低い吸着率を示した。これは低 pH 領域ではキレストファイバーIRY中のキレート官能基のプロトン解離が不十分なために Cd(II)が配位できないためと考えられる。Cd(II)は pH4.0 以上ではキレストファイバーIRY に良好

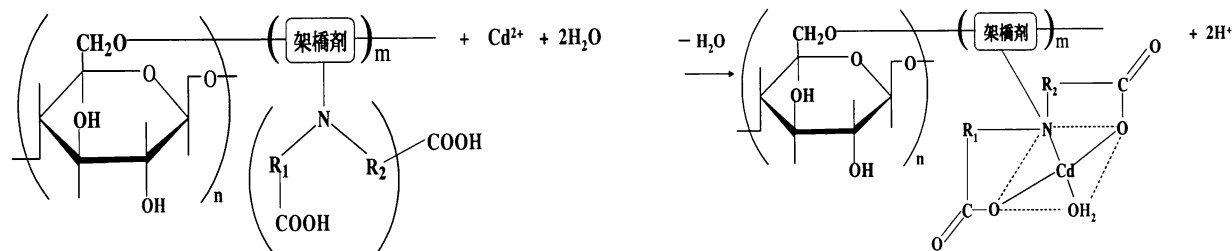


Fig.1 Structure of Chelest Fiber IRY and their adsorption mechanism with Cd(II)

に吸着した。しかしながら、Cd(II)は塩基性領域で水酸化物を生成することが知られている。そこで、キレストファイバーIRY 無添加の条件で Cd(II)の除去率を調べたところ、pH の上昇に伴い除去率は上昇したため、塩基性領域での Cd(II)の高い吸着率は水酸化物の生成によるものと考えられる。よって、Fig.2 には水酸化物の生成を考慮した値を示した。このような検討結果より、Cd(II)をキレストファイバーIRY に分離濃縮する際の水相の pH は 5.0 とした。

キレストファイバーIRY に捕捉された Cd(II)を原子吸光分析で定量するためには Cd(II)をキレストファイバーIRY から溶離する必要があるため、次は、その溶離液について検討した。その結果、キレストファイバーIRY に吸着された Cd(II)は酢酸、塩酸、硝酸などの一般的な酸で容易に溶離することができた。そこで、最も試薬ブランク値の低かった塩酸を溶離液に選び、その濃度、液量について検討した。酸濃度が高ければ溶離時間は短縮できるが炉の寿命は低下する、液量は少ないほど濃縮倍率は向上するが精度が低下するなどの問題点があるため、これらを考慮し、本法では溶離液を 2.0M-HCl5.0cm<sup>3</sup>とした。その他、吸着時間、キレストファイバーIRY の量も検討し、Cd(II)を分離濃縮する際の最適条件を決定した。

### ③ 測定条件の検討

黒鉛炉の炉材と炉の形状について検討した。実際に検討した黒鉛炉を Table 1 に記した。測定溶液のしみ込みを防ぐためにパイログラファイトを使用する場合もあるが、本法ではパイログラファイトを用いた際に測定溶液が炉内に拡散し、測定値にバラツキが生じたため、以降の操作では一般的なグラファイトキュベットを使用することにした。形状についても市販されている3つのタイプについて検討を行い、最も安定した吸光値を示したカップ型を使用することにした。

Table 1 Graphite cuvette

| Name           | Cuvette | Sectional view | Feature                                                                 |
|----------------|---------|----------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Pyrolytic type |         |                | Inhibition of carbonide formation.                                      |
| Cup type       |         |                | Defensive of diffusion sample solution.                                 |
| Tube type      |         |                | Amount of maximum temperature of 2800°C.                                |
| Platform type  |         |                | Defiance bond conjugate substance and specified element in the in pile. |

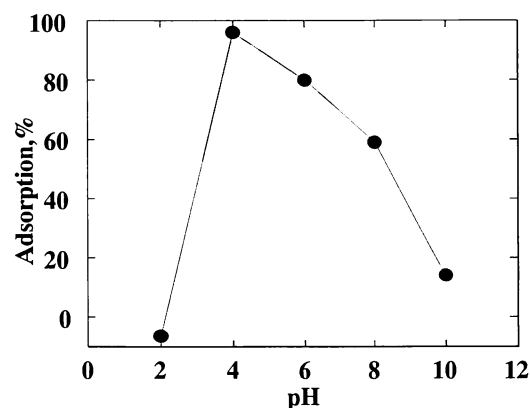


Fig.2 Effect of pH on the adsorption of Cd(II)

その他、灰化温度、原子化温度についても検討し、最適測定条件を決定した。主な測定条件は、分析波長: 228.8nm、灰化: 300°C/20s、原子化: 1500°C/5s、クリーンアップ: 1800°C/4s である。

### ④ 検量線

前述した分離濃縮条件および原子吸光分析測定条件の検討結果より、定量操作を決め、その定量操作により検量線を作成した(Fig. 3)。(●)はカップ型キュベットを使用した際の検量線、(◆)はチューブ型キュベットを使用した際の検量線である。僅かにチューブ型キュベットを用いた際の吸光度はカップ型キュベットを用いた場合に比べて高い値を示したが、

前述のように安定性を考慮し、本法ではカップ型キューベットを使用した。本法による検量線は水相のCd(II)濃度として、200ppt－10ppb の範囲で直線関係を示した。

今後は共存イオンの影響等の検討を行い、実際の環境水中の微量 Cd(II)の定量へ応用する予定である。

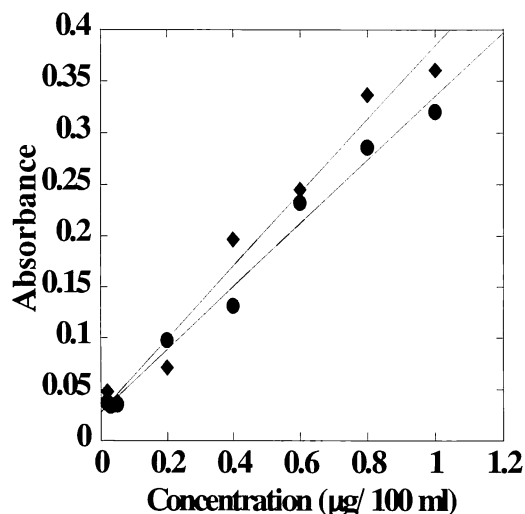


Fig. 3 Calibration curve of Cd(II)

### 3. ハイドロタルサイトを用いた極微量カドミウムの分離濃縮－黒鉛炉原子吸光分析

ハイドロタルサイトはイオン交換反応に基づく吸着剤であり、その構造式は  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  で示される。構造中の Mg(II)の一部が Al(III)で置換されているために正電荷を持ち、そこに陰イオンが結合しているため他の陰イオンとの交換が可能である。また、Mg(II)自身も陽イオン交換が可能のため、ハイドロタルサイトは陰イオンおよび陽イオンの両方のイオン交換性を有する。その一方で、ハイドロタルサイトは酸に可溶性性質も有しているため、これらの性質を利用して、ここでは、水環境試料中の微量 Cd (II)をハイドロタルサイトに吸着濃縮後、少量の酸に溶解させ、得られた溶液中の Cd(II)濃度を原子吸光分析により定量する方法について検討を行った。

#### ① 定量操作

Cd(II) ≤ 5.0ng を含む試料溶液 100ml を pH4.5 に調整後、ハイドロタルサイト 50mg を加え、スターラーで約 20 分間かき混ぜ、Cd(II)をハイドロタルサイトに吸着させる。しばらく静置後、水相と固相を遠心分離により分離し、得られた固相を栓付の試験管に移す。この試験管に 1.0MHCl: 1.0ml を加えて超

音波洗浄機を用いて溶解させる。さらに純水を加えて全量を 5.0ml とし、得られた溶液中の Cd(II)濃度を原子吸光分析により測定する。

#### ② Cd(II)の分離濃縮条件の検討

上記の定量操作を決定するために、Cd(II)の分離濃縮における諸条件について検討を行い、前述の定量操作を決定した。ハイドロタルサイトは弱酸性から塩基性領域にかけて良好に Cd(II)を吸着するが、酸性領域になると一部が溶解し始め、吸着体として作用できなくなり吸着率は低下した。また、吸着時間が長くなると、構造中の OH 基の解離により、水相の pH が上昇して Cd(II)の生成が行われるようになる。したがって、本法では水酸化物生成の影響を受けない pH4.5 で Cd(II)を吸着させることにした。

Cd(II) を吸着したハイドロタルサイトは硝酸および塩酸に容易に溶解することができたが、本法ではブランク値が最も低かった塩酸を用いることにした。塩酸濃度が高いと溶解時間が短縮され、しかも液量が少量で済むために高い濃縮倍率が期待されるが、得られた溶液は粘性を有しているため、サンプラーチューブ内に残存して測定誤差の原因になる可能性がある。また、炉への影響も懸念されるため、本法では濃縮倍率は低下するが、1.0MHCl: 1.0ml に溶解後純水を加えて全量を 5.0ml とすることにした。その他、ハイドロタルサイトの量、吸着時間などについて詳細な検討を行い、前述の定量操作を決定した。

#### ③ 原子吸光測定条件の検討

本研究で原子吸光測定時に用いる溶液は微量の Cd(II)と溶解したハイドロタルサイトを含んでいるため通常の水試料溶液の測定条件では正確な吸光値を得ることは難しい。そこで、炉の材質およびその形状について、材質はタングステン、タンタル、モリ

Table 2 Metal furnace

| 形状  | 材質                                                                                    | 適用元素    |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| U 型 |  | W,Mo,T  |
| V 型 |  | W,Mo,Ta |
| 大容量 |  | W       |

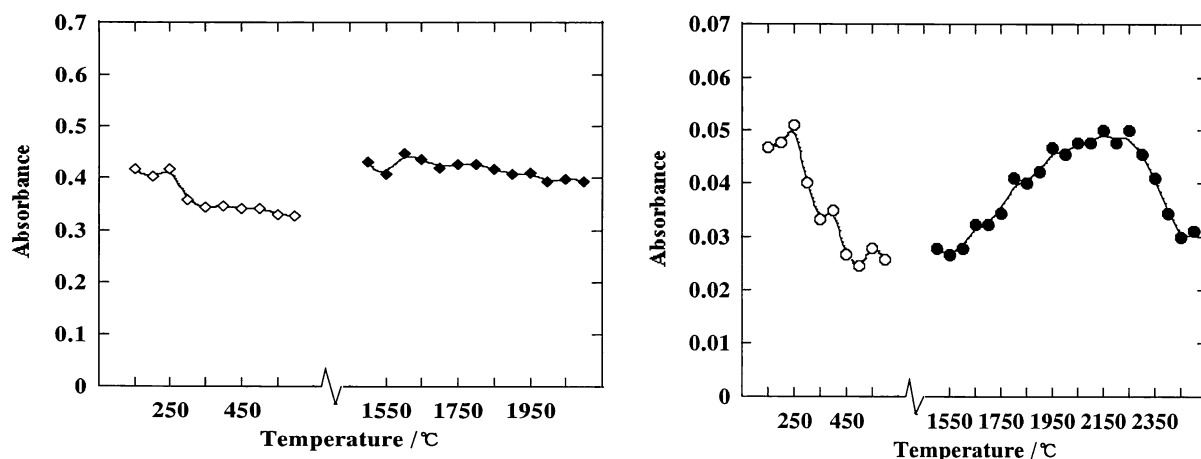


Fig.4 Effect of ashing temperature on the absorbance of Cd

ブデン、グラファイト、パイログラファイトを、形状はメタル炉ではV型、U型、大容量型、黒鉛炉ではキューベット型、カップ型、プラットホーム型についてそれぞれ検討した。その結果、メタル炉ではV型タングステン炉が、黒鉛炉ではカップ型グラファイト炉が最も高く安定した吸光値を示した。なお、グラファイト炉については Table 1 に示したので、検討したメタル炉を Table 2 にまとめた。次に、上記により決定した各炉を用いて、測定時における灰化および原子化温度の吸光値へ及ぼす影響について検討を行った。その結果を Fig.4 に示す。カップ型グラファイト炉を用いた場合は灰化温度は 150–280°Cの範囲で、原子化温度は 1600–1800°Cの範囲でそれぞれ最大一定の安定した吸光値を示した。一方、V型タングステンメタル炉を用いた場合は灰化温度は 250°C前後、原子化温度は 2000–2200°Cの範囲でそれぞれ最大一定の吸光値を示したが、グラファイト炉を用いた場合に比べ、温度変化の吸光値への影響は大きく、しかも、吸光値は低い値を示した。よって、実際の測定ではカップ型グラファイト炉を用い、灰化条件は 250°C/15s、原子化条件は 1600°C/8sとした。なお、測定後に  $\text{Al}(\text{OH})_3$  等に起因する熱分解生成物が残らないよう、2700°C/6s の条件で炉のクリーニングを行った。

#### ④ 検量線

前述した分離濃縮条件および原子吸光分析測定条件の検討結果より、定量操作を決め、その定量操作により検量線を作成した(Fig. 5)。本法による検量線は水相の Cd(II)濃度として、200ppt–10ppb の範囲で直線関係を示した。

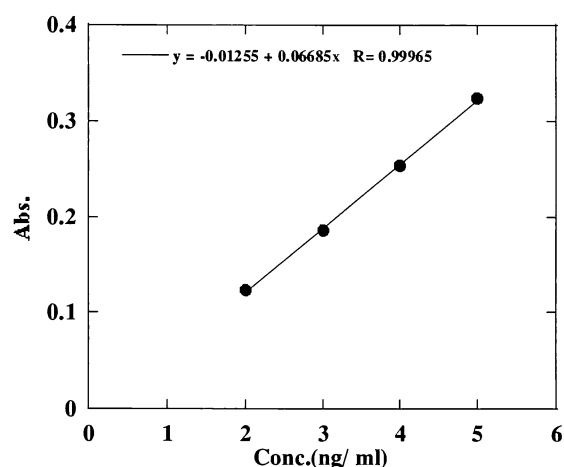


Fig. 5 Calibration curve of Cd(II)

#### 4. まとめ

本研究では環境汚染物質の代表である Cd(II)を分析対象として、無機系機能性材料として多くの分野で注目を浴びているハイドロタルサイトおよびキレート樹脂より反応速度が速いとされるキレート繊維を吸着体として用いた固相抽出法を予備濃縮操作とする黒鉛炉原子吸光分析法について基礎的検討を行った。その結果、ハイドロタルサイトを用いた場合は Cd(II)を吸着後に固相を溶解させることで、キレート繊維を用いた場合は Cd(II)を吸着後に溶離することで、装置の測定範囲以下に存在する極微量の Cd(II)を定量することが可能になった。

今後は共存イオンの影響等の検討を行い、実際の環境水中の微量 Cd(II)の定量へ応用する予定である。