

環境試料中の重金属イオンの分離濃縮－原子吸光分析法に関する研究

○南澤 宏明(教養・基礎科学系)

1. 緒言

キチンは天然多糖類の一種で、カニなどの甲殻類やイカなどの軟体動物の生体内に広く分布しているバイオポリマーの一つである。キチンの構造はセルロースに類似しており、セルロースの C-2 位の水酸基がアセトアミド基で置換されたものである。キチンは耐化学薬品性に優れており、広い pH 範囲で安定に存在する。また、酸性領域で分子内のアセトアミド基にプロトンが付加するために正電荷を持ち、陰イオン吸着体として作用することが知られている。星らは、このキチンの陰イオン吸着体としての特性を微量金属の吸光度分析における予備濃縮操作に適用する方法について報告している。

一方、ここで分析対象とした Mn は代表的な遷移金属であり、地殻中に広く分布するが、河川などの環境水中ではイオンまたはコロイドのかたちで僅かに存在している程度である。しかし、最近では河川中の Mn 濃度は増加の傾向にある。これは酸性雨により地殻中の Mn の溶出や化学肥料などによる河川の水質汚濁が原因ではないかとの指摘がある。また、富栄養化の進んだ湖沼や貯水池でも Mn 濃度の増加が認められ、環境水中の Mn 濃度の正確な把握は河川や湖沼の環境汚染の程度を知るうえで大きな指針となる。そこで、ここでは Mn が水中で過マンガン酸イオン(MnO_4^-)として安定に存在する性質と

キチンが酸性領域で陰イオン吸着体として作用する性質に注目し、環境水中の Mn を MnO_4^- に酸化処理した後にキチンに吸着濃縮させ、分離操作を伴わずに、 MnO_4^- の吸着したキチンを少量の純水に分散後、その一部を直接メタル炉に注入するサスペンション法による環境水中の極微量 Mn のフレイムレス原子吸光分析法について、分離濃縮条件の適正化および測定条件の最適化の検討をおこなった。

2. 定量操作

1.0 μ g以下の Mn を含む試料溶液(100 cm^3 以下)に、6M- H_2SO_4 2.0 cm^3 , 6M- HNO_3 2.0 cm^3 , KIO_4 粉末 0.2g を順次加えて約 30 分間煮沸し、すべての Mn を MnO_4^- に酸化させる。放冷後、メスフラスコ(100 cm^3)に移し、純水を加えて全量を 100 cm^3 とする。この溶液をビーカーに移し pH をアンモニア水 または HNO_3 を用いて 4.0 に調整した後、キチン 50mg を加え、スターラーで約 15 分間かき混ぜて MnO_4^- をキチンに吸着させる。その後、メンブラスフィルター(内径 23mm, 孔径 8.0 μ m)を用いて吸引ろ過し、 MnO_4^- の吸着したキチンをフィルターごと共栓付小型試験管に移す。純水を正確に 5.0 cm^3 加え、試験管ミキサーで均一になるように分散させ、10 秒以内に懸濁液の一部(10 μ l)をメタル炉に直接注入し、原子吸光分析法により定量を行う。測定時の諸条件は Table 1 に示した。なお、から試験溶液についても同様の操作を行い、結果を補正した。

Study on preconcentration of heavy metal ion in environmental sample and its determination by AAS

Hiroaki MINAMISAWA

3. 定量操作

1.0 μg 以下のMnを含む試料溶液(100 cm^3 以下)に、6M-H₂SO₄2.0 cm^3 、6M-HNO₃2.0 cm^3 、KIO₄粉末 0.2g を順次加えて約 30 分間煮沸し、すべてのMnをMnO₄⁻に酸化させる。放冷後、メスフラスコ(100 cm^3)に移し、純水を加えて全量を 100 cm^3 とする。この溶液をビーカーに移しpHをアンモニア水 またはHNO₃を用いて 4.0 に調整した後、キチン 50mgを加え、スターラーで約 15 分間かき混ぜてMnO₄⁻をキチンに吸着させる。その後、メンブランフィルター(内径 23mm, 孔径 8.0 μm)を用いて吸引ろ過し、MnO₄⁻の吸着したキチンをフィルターごと共栓付小型試験管に移す。純水を正確に 5.0 cm^3 加え、試験管ミキサーで均一になるように分散させ、10 秒以内に懸濁液の一部(10 μl)をメタル炉に直接注入し、原子吸光分析法により定量を行う。測定時の諸条件はTable 1 に示した。なお、から試験溶液についても同様の操作を行い、結果を補正した。

4. Mn のキチンへの吸着

Mnは多くの酸化数を持つことが知られているが、実際には+IIおよび+VIIの酸化状態が安定であり一般的である。そこで、Mn(II)およびMnO₄⁻のキチンへの吸着に及ぼすpHの影響について検討を行った。その結果をFig.2 に示す。キチンは酸性領域で陰イオン吸着体として作用するため、酸性～中性領域では陽イオンであるMn(II)はほとんどキチンに吸着されなかったが、pHの上昇に伴いMn(II)の吸着率は上昇した。同様の実験をキチン無添加の条件で行ったところ、キチン無添加の条件でもpHの上昇と伴にろ液中のMn濃度は減少した。これはMn(II)がキチンに吸着濃縮されるのではなくMn(OH)₂またはMnOなどの沈殿を生成してメンブランフィルター上に捕捉され、見かけ上のMn(II)のキチンへの吸着率が上昇したものと考えられる。

一方、MnO₄⁻はpH3.0～4.0 の範囲で最大の吸着率を示したが、その吸着率は最大でも 70% 程度であった。これはMnO₄⁻が強い酸化

剤であるために操作中に酸化還元反応が起こり、MnO₄⁻としての存在が不安定となり、陰イオン吸着体であるキチンへの吸着率が低下したものと考えられる。そこで、酸化処理を施したMnO₄⁻を用いてキチンへの吸着率を調べた。その結果、MnO₄⁻はpH3.0～5.0 の範囲でキチンにほぼ 100%吸着された。また、Mn(II)を含む溶液にも同じ酸化処理を行い、同様の実験を行ったところ、酸化処理を施したMnO₄⁻を用いて行った結果と同様にpH3.0～5.0 の範囲でほぼ 100%の安定した吸着率を示した。これらの検討結果より、Mn(II)とMnO₄⁻の分別定量は困難であるが、水中に存在するMnを酸化処理することで、水中の全Mnをキチンに濃縮できるので、本研究では環境水を酸化処理した後にpH4.0 に調整し、水中の全Mnをキチンに吸着濃縮させることにした。

5. 分離濃縮条件の検討

前述の定量操作における吸着時間、キチン量など、水中のMnをキチンに分離濃縮する際の諸条件の検討をMnとして 0.5 μg を含む試料溶液 100 cm^3 を用いて行った。MnO₄⁻のキチンへの吸着率はキチン 50mg を含む Mn0.5 μg /5.0 cm^3 H₂O懸濁液の吸光値と上記の操作により得られた懸濁液の吸光値を比較して求めた。その結果、吸着時間は 5 分以上で一定値を示したので、定量時には吸着時間を 15 分とした。吸着時間(実験時間)が長くなるとMnO₄⁻が還元される可能性も出てくるため、15 分の吸着時間は妥当であると考えた。

キチン量は 30mg 以上で一定の値を示したが、多すぎると原子吸光測定時に分散液の一部がマイクロピペットや炉内に残留して誤差の原因となるため、定量時には実試料中の Mn 量および測定時における精度を考慮してキチン量を 50mg とした。

6. 検量線

検量線はMn1.0 μg /100 cm^3 以下で原点を通る直線関係が得られた。Mn0.2 μg および 0.5 μg を含む試料溶液についての本法での繰り返し精度(n=5)はそれぞれ 4.7%、3.9%であった。

