

環境試料中の微量金属の分離濃縮に関する研究(その1)

南澤 宏明(教養・基礎科学系)

1. はじめに

グリーンケミストリー, サステイナブル, ゼロエミッションなど, 環境を注視した新しい認識が広く認知されはじめています。その中で, 環境調和型未利用資源を用いた環境汚染物質の除去に関する研究はこれらを実現するための重要な意味を持つ。環境調和型資源として, カニの甲羅の主成分であるキチンやビール酵母などの生物系バイオマス, コーヒー粕や茶殻などの植物系バイオマス, 天然ゼオライトや粘土などの無機系未利用資源などが注目されている。その一方では, 環境中に存在する有害物質の正確な存在量を把握するための高感度モニタリング法の開発は環境を理解する上で非常に重要である。

本報告では環境調和型生物系バイオマスであるキチンと金属イオンの分析法として有効な原子吸光法を組み合わせた環境水試料中の Mn の正確な高感度モニタリング法の開発における基礎的検討を行った結果を述べる。

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。地球上の生物生産量は年間 10^{11} トンとも推定されるが, 類似の構造を持つセルロースが多様な応用技術の開発に使用されてきたのとは対照的にキチンはそのほとんどが廃棄されているのが現状である。しかし, キチンについての研究が進むにつれて生物適合性などの優れた種々の特性を有することが明らかになってきた。最近では, 資源の乏しい我が国でも大量に利用可能な未利用生物資源(バイオマス)としてキチンに注目が集まり, 化学工業, 医療, 食品等の広い範囲で開発が行われている。

キチンの構造はセルロースに極めて近く, 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(図1)。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³⁾。

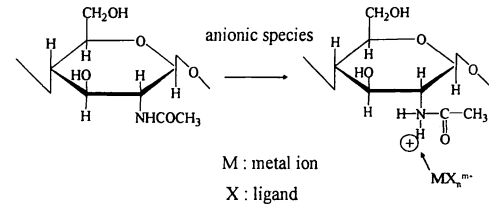


図1 キチンへの金属イオンの吸着機構

一方, 本研究で分析対象とした 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。環境試料中の Mn を定量する際, 吸光光度法⁴⁾, 原子吸光分析法^{5), 6)}などが広く用いられているが, 前述のように増加の傾向があるとはいえ, 環境水中に存在する Mn は極微量であるため, 実際の定量操作では溶媒抽出法⁷⁾や固相抽出法⁸⁾などの予備濃縮操作を併用するのが一般的である。固相抽出法における吸着担体としてはイオン交換樹脂などが良く使用されているが, そのほとんどが溶離操作を伴うものである。最近の固相抽出法では, 水試料中の微量金属イオンを活性炭などの固相に分離濃縮させた後, 溶離操作を伴わないで, 黒鉛炉などに直接注入するサスペンション法¹⁰⁾なども行われているが Mn についての報告はない。

そこで, 本研究では 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、溶離操作を伴わずに、 MnO_4^- の吸着したキチンを少量の純水に分散させ、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 のタングステンメタル炉原子吸光分析について、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。黒鉛炉原子吸光分析が一般的なのに対し、メタル炉原子吸光分析はそれほど一般的ではない。メタル炉はタングステンやモリブデンなどを材質とした金属炉であり、分析対象金属によっては材質である金属と合金を作るものもあるため、メタル炉を用いる場合はこの点に注意が必要であるが、黒鉛炉を用いた際の試料溶液のしみ込みが無く、均一な原子化が行えるなどの利点がある。

2. 実験

2.1 装置

原子吸光分析装置はセイコー電子工業製 SAS7500 型に同社のフレームレス電源 PS-200、メタルアトマイザーヘッド PS-001、大容量タングステンメタルボードを取り付けて使用した。光源には浜松ホトニクス製 L-233 型中空陰極ランプ (Mn 用) を、バックグラウンド補正には同社の重水素ランプをそれぞれ使用した。パージガスには測定時におけるタングステンメタルボードの酸化抑制のために Ar と H_2 の混合ガスを用いた。

2.2 試薬

Mn(II)標準溶液($1000 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$): 金属マンガンの (99.99%)1.000g を塩酸(1+1)20 cm^3 に溶解した後、純水で正確に 1000 cm^3 とした。これを原液として、使用の際は適宜純水で希釈して使用した。

MnO_4^- 標準溶液($1000 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$): MnO_4^- の標準溶液は過マンガン酸カリウムを用いて調製した。過マンガン酸カリウム溶液は強い酸化力を持つために MnO_4^- は Mn(II)や Mn(IV)まで容易に還元される。したがって、標準溶液は以下の方法⁷⁾で酸化処理後、保存した。市販の過マンガン酸カリウム 0.719g を純水 150 cm^3 に溶解後、conc. H_2SO_4 10 cm^3 , conc. HNO_3 10 cm^3 , H_3PO_4 10 cm^3 , KIO_4 0.5g を順次加えて約 30 分間煮沸し、冷却後、純水を用いて正確に 250 cm^3 とした。これを原液とし、使用の際は適宜純水で希釈して使用した。なお、濃度は和光純薬製原子吸光分析用試薬 (Mn:1000 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)を用いて補正をおこなった。

キチン: ナカライテスク製キチン粉末を 300mesh 以下に微粉碎後、以下の方法で精製したものを使用した。キチン 5g を 2mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩酸 200 cm^3 に入れ、約 6 時間かき混ぜる。吸引ろ過後、純水でろ液が AgNO_3 溶液を加えても白濁しなくなるまで洗浄し、70 $^\circ\text{C}$ で 24 時間乾燥した。

その他の試薬はすべて精密分析用試薬または特級試薬を使用した。なお、本実験で用いる水はすべてオルガノ製 PURIC-MXII 超純水装置により調製した超純水を使用した。

2.3 標準操作

1.0 μg 以下の Mn を含む試料溶液(100 cm^3 以下)に、6M $\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ 2.0 cm^3 , 6M $\cdot\text{HNO}_3$ 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、メンブランフィルター(内径 23mm, 孔径 8.0 μm)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 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、空試験溶液についても同様の操作を行い、結果を補正した。

3. 結果および考察

3.1 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 MnO_4^- 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。実験は所定の pH に調整した試料溶液 100 cm^3 (Mn として 0.5 μg を含む)にキチン 50mg を添加して室温で 30 分間かき混ぜた後、メンブランフィルターを用いて吸引ろ過を行い、ろ液中の Mn の残存濃度を測定し、吸着前後の濃度差からキチンへの Mn の吸着率を求めた。その結果を図 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 の上昇に伴って液中の 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¹⁰⁾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。

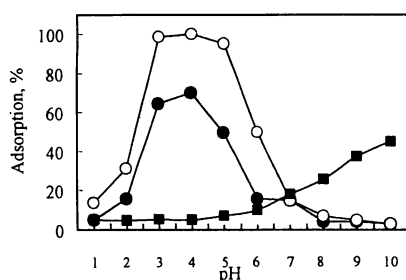


図2 マンガンのキチンへの吸着における水相のpHの影響

○: MnO₄⁻(oxidation treatment), ●: MnO₄⁻(without treatment),
■: Mn(II), Mn 0.5 μg/100cm³, chitin: 50mg, adsorption time: 30min.

3. 2 分離濃縮条件の検討

2. 3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 100cm³ 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/5.0cm³H₂O 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、キチン量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。なお、粒度の大きなキチンを用いた場合は分散後の沈降が早く、しかもマイクロピペットでの分取が不均一になるため、本実験では 300mesh 以下のキチンを用いることにした。

原子吸光分析における分散液についても検討を行った。サスペンション法(分散法)においては、比重の大きな吸着担体を用いる際は沈降を防ぐためにグリセリン溶液などを使用することもあるが、キチンは比較的比重が小さいために純水でも十分安定した均一な懸濁液を得ることができたので、本研究では純水を分散液とした。なお、分散液量が少ないほど濃縮倍率は上昇するが、操作による誤差も大きくなるため、本実験では安定した懸濁状態が得られる 5.0cm³ を分散液量とした。このようにキチンは安定した懸濁状態をつくるが、それでも分散後の放置時間が長くなると放置時間の経過と共にキチンが沈降するため、測定誤差が大きくなる。よって、本実験では分散後、10 秒以内に分散液の液面下 1cm からマイクロピペットで分取することにした。

3. 3 原子吸光分析測定条件の検討

金属イオンを吸着濃縮した吸着担体や固体試料を直接メタル炉に注入して原子吸光分析により吸光度を測定する際は、通常の水試料と異なるために灰化および原子化温度などの原子吸光分析における測定条件の検討が重要になる。そこで、Mn として 0.5 μg を含む試料溶液 100cm³ について、2. 3の定量操作を行い、得られた懸濁液を用いて検討を行った。その結果、灰化温度は 400~800℃の範囲で最大一定の吸光値を示した。灰化温度 400℃以下では原子化時の Mn の吸収シグナルの前に灰化段階におけるキチンの不十分な熱分解に起因すると考えられるバックグラウンド吸収が認められたが、測定時の吸光値に影響は与えなかった。灰化温度 800℃以上では Mn の一部が灰化

時に飛散するために原子化時における吸光値は低下し始め、1100℃になると灰化時に Mn の大部分が飛散してしまい、原子化時に Mn の吸収シグナルはほとんど認められなかった。したがって、測定時の灰化温度を 600℃とした。また、原子化温度は 1900～2500℃の範囲で最大一定の吸光値を示したので、測定時には原子化温度を 2300℃として操作を行うことにした。

3. 4 検量線

検量線は $Mn1.0 \mu g/100cm^3$ 以下で原点を通る直線関係が得られた。 $Mn0.2 \mu g$ および $0.5 \mu g$ 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。なお、本法での定量下限は $S/N \geq 3$ で、 $Mn0.05 \mu g/100cm^3$ 、すなわち、0.5ppb である。

3. 5 共存イオンの影響

$Mn0.5 \mu g$ を含む試料溶液 $100cm^3$ に各種金属イオンを共存させ、2.3 の定量操作に従って、Mn の定量に及ぼす共存イオンの影響について検討を行った。その結果を Table 2 に示す。Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) などの多くの金属イオンは Mn の 10 倍程度の共存で、K (I), Ca(II) などは 200 倍程度の共存でも影響を与えなかった。その他、多くの陰イオンも 2000 倍程度の共存でも影響を与えなかった。

4 まとめ

天然多糖体である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を利用して水中の全 Mn を MnO_4^- としてキチンに分離濃縮後、直接メタル炉に注入する環境水中の微量 Mn の原子吸光分析法について基礎的諸条件の検討を行った。

試料水に酸化処理を施し、水中の全 Mn を安定化した MnO_4^- とすることで pH3.0～5.0 の範囲でほぼ 100%キチンに吸着濃縮することができた。 MnO_4^- の吸着したキチンを少量の水 ($5.0cm^3$) に分散させ、その一部 ($10 \mu l$) をメタル炉に注入する方法で検量線を作成したところ、 $Mn1.0 \mu g/100cm^3$ 以下で原点を通る直線関係が得られた。 $Mn0.2 \mu g$ および $0.5 \mu g$ 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。Mn の定量時において Cu(II), Co(II) などの多くの金属イオンは Mn の 10 倍程度の共存で、K (I), Ca(II) などは 200 倍程度の共存でも影響を与えなかった。一般的な水道水などの水試料にはこれらの金属イオンはそれほど多く存在して

いないため、本法は金属イオンなどの共存イオンの影響を受けることなく、環境水中の全 Mn の定量に応用できるものと考えられる。

[参考文献]

- 1) キチン・キトサン研究会編, キチン、キトサンハンドブック, 技報堂, 1995 年.
- 3) Suwaru HOSHI, Norikazu NOTOYA, Masayuki UTO, and Mutsuya MATSUBARA, Spectrophotometric Determination of Bismuth after Collection and Elution of Its Thiourea Complex on Chitin, Analytical Science, vol.7, 1991, p657～660.
- 4) Kenji MOTOJIMA, Hiroshi HASHITANI, and Tsuyoshi IMAHASHI, Spectrophotometric Determination of Microgram Quantities of Manganese in Uranium and Aluminum with 8-Hydroxyquinoline, Analytical Chemistry, vol.34, 1962, p571～575.
- 6) 久我和夫, 黒鉛炉原子吸光法によるポリイミド樹脂中の銅, 鉄, マンガンの迅速定量, 分析化学, vol.29, 1980, p342～345.
- 7) 今枝一男, 桑垣幸人, 大沢敬子, 佐野倫男, 横山哲也, 堤 紀夫, 大谷良樹, 田村宏平, 横田 嘩, 酸抽出—原子吸光法によるヒト胎盤中の亜鉛, 銅, 鉄, カルシウム及びマンガンの定量, 分析化学, vol.33, 1984, T103～T107.
- 8) 四條好雄, 渡辺純一郎, 秋山 聡, 清水得夫, 酒井 肇, ミクロ溶媒抽出—黒鉛炉原子吸光法による海水中のマンガンの定量, 分析化学, vol.36, 1987, p59～62.
- 9) 西田正志, 園田美和子, 石井大道, 吉田 烈, ヒドロキシカリックス[4]アレーン-p-スルホン酸ナトリウムと塩化トリオクチルメチルアンモニウムを用いるマンガン(II)の抽出光度定量法, 分析化学, vol.47, 1998, p853～895.
- 10) Erdal KENDUZLER, and Rehber TURKER, Determination of iron, manganese and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration with solid-phase extraction onto Ambersorb 572, Analytical Science, vol.18, 2002, p917～921.