

1. 緒言

20世紀のめざましい産業の発達は我々の生活を快適かつ向上させてきたが、無計画でしかも無軌道であったために地球環境に大きなダメージを与える結果になってしまった。21世紀に入り、環境保全と環境修復を視野に入れた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の環境を意識した新しい認識が重要視されはじめている。このように環境を考えた場合、正確な環境理解は重要な意味を持つ。そのためには環境汚染状況および環境汚染物質の存在量の正確な把握は必要不可欠である。水銀、鉛、カドミニウムなどは少量でも人体に影響を与える有害重金属であるが、人類にとっての必須元素であっても多量の存在で人体に影響を与えるものも少なくない。いずれにしても、環境中に存在する重金属類の正確な存在量の把握は環境を理解する上で非常に重要である。環境試料中の重金属イオンの分高感度モニタリング法として原子吸光分析法は非常に有効な方法であるが、最近ではICP発光分析法（誘導プラズマ発光分析法）およびICP発光質量分析法がより高感度な分析法として用いられるようになってきたがコストがかかる、装置が高価であるなどの理由からまだまだ一般的とはいえず、原子吸光分析法は最も汎用な分析方法の一つである。原子吸光分析法にはフレーム法とフレームレス法の2つの方法がある。フレーム法は液体試料を霧状にした後にアセ

チレンを助燃剤として燃焼させてそのフレーム中の金属元素の存在量を定量する方法である。一方、フレームレス法はフレームを形成することなく、直接、試料を黒鉛やタングステンなどを素材とした炉に注入し、炉を高温に加熱することで原子蒸気を形成させ、この原子蒸気中の金属元素の存在量を定量する方法で、液体試料以外にも固体試料への適用が可能である。いずれの方法もホロカソードランプを用い、金属元素の存在量に比例する吸光度から金属元素の濃度を定量するものである。しかしながら、実際の分析では、分析対象金属の定量時におけるマトリックスの影響の排除およびより高感度な分析のために溶媒抽出法や固相抽出法などの予備濃縮操作を併用するのが一般的である。本講演会では予備濃縮操作に溶媒抽出法を用いたフレーム原子吸光法による環境試料中の微量鉄の定量法および固相抽出法を予備濃縮操作に用いたフレームレス原子吸光法による環境試料中の微量マンガンについて検討した結果を述べる。

2. フレーム原子吸光分析法による環境試料中の微量鉄の定量法

2. 1. はじめに

2,4,6-トリ-2-ピリジル-1,3,5-トリアジン（以下、TPTZと略記）はFe(II)と青色の錯体を生成することからTPTZを比色定量試薬とする微量Fe(II)の吸光度法の報告がある。しかし、Fe(II)の存在量が極微量の場合は吸光度法に

Study on separation and determination of heavy metal ion
in environmental sample

Hiroaki MINAMISAWA

よる定量は困難になるため、このような場合は原子吸光分析法が用いられるが、種々の予備濃縮操作を併用することでより高感度な定量が可能になる。

本報告では水中の Fe(II)-TPTZ 錯体が過塩素酸とイオン対を形成してニトロベンゼンに抽出され、フレイム原子吸光法により定量できることを見出したので、溶媒抽出および原子吸光分析法における最適条件の検討、抽出されるイオン対錯体の組成等について検討を行った結果を述べる。

2. 2. 定量操作

5.0 μ g 以下の Fe(II)を含む試料溶液に 10⁻²M-アスコルビン酸溶液 3.0cm³, 10⁻²M-TPTZ 溶液 2.0cm³, 1M-NaClO₄ 溶液 2.5cm³ を加え、希 HCl 及び希 NaOH 水溶液を用いて水相の pH を 4.0 に調整後、全容を 50cm³ とする。これを分液ロートに移し、抽出溶媒であるニトロベンゼン 5.0cm³ を加え、振り混ぜ機で焼く 5 分間振り混ぜる。しばらく静置後、水相から有機相を分離し、得られた有機相は遠心分離機 (3,500r.p.m) にかけて水相と完全に分離し、この有機相中の Fe(II)濃度を原子吸光分析法により測定した。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。原子吸光分析における測定条件は、分析波長 248.3nm, ランプ電流 10mA, バックグラウンド補正 D2 ランプ, 10cm スリットバーナー(水冷式), 光束位置はバーナー上 8.0mm, アセチレン流量 1.3dm³/min, 空気流量 7.0dm³/min とした。

2. 3. 結果および考察

2. 3. 1. 定量条件の検討

溶媒抽出-原子吸光分析法における抽出溶媒は生成した金属キレート抽出率が良好である他に溶媒の燃焼に際して有毒ガスを発生しない、不完全燃焼を起こさない、燃焼時のフレイムの吸光値が安定であるなどの条件を備えていることが望ましい。よく用いられ溶媒としてメチルイソブチルケトン (MIBK) などのケトン類、酢酸ブチル

などのエステル類、n-ブチルアルコールなどのアルコール類がある。そこで、抽出溶媒に MIBK, ニトロベンゼン, n-ブチルアルコール, m-キシレンを用いて前述の定量操作を行った。その結果、MIBK, ニトロベンゼンを用いた場合に Fe(II)の吸収が認められ、生成した Fe(II)-TPTZ 錯体が抽出されていることがわかった。なお、得られた吸光値はニトロベンゼンの方が安定した値を示した。溶媒抽出法では有機溶媒の水に対する溶解度が大きいと水相と有機相の割合の違いによって、抽出前後の溶媒量が増えるために吸光値に影響を与える。ここで、水に対する溶解度はニトロベンゼンが 0.21g/100cm³(20 \square), MIBK が 2.0g/100cm³(20 \square) であることから、ニトロベンゼンの方が水への溶解度が小さくために水相の量の変化による吸光値の影響を受け難く、定量する際に十分なサンプル量を確保することができる。一方、MIBK は水への溶解度が大きく抽出後の溶媒量が増える、比重が小さいために水相の上層に有機相がきて分離操作に時間がかかるなどの問題点がある。したがって、本法ではニトロベンゼンを抽出溶媒とした。

その他、抽出時の水相の pH, 試薬の添加量, 試料溶液の液量, 共存イオンの影響などについて検討を行い、定量操作を決定した。

2. 3. 2. 検量線

検量線は Fe(II)5.0 μ g/50cm³ 以下で原点を通る直線関係が得られた。Fe(II)1.0 μ g および 5.0 μ g を含む試料溶液についての本法での繰り返し精度(n=10)はそれぞれ 2.6%, 2.9%であった。なお、本法での定量下限は S/N \geq 3 で、Fe(II)0.4 μ g/50cm³, すなわち、8.0ppb である。

2. 3. 3. 錯体の組成

Fe(II)は TPTZ と錯体を生成して過塩素酸イオンとイオン対を形成してニトロベンゼンに抽出される。そこで、連続変化法と平衡移動法によりニトロベンゼンに抽出される Fe(II)錯体の組成比を求めた。その結果、その組成比は Fe(II) : TPTZ : ClO₄⁻ = 1 : 2 : 2 であった。Fig.1 に抽出錯体の構造式を示した。

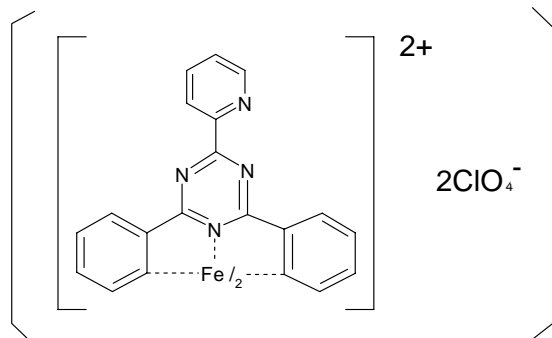


Fig.1 Schematic representation of Fe(II)-TPTZ-ClO₄⁻ complex

3. フレームレス原子吸光分析法による環境試料中の微量マンガンの定量法

3. 1. はじめに

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(MnO₄⁻)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 MnO₄⁻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、MnO₄⁻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 のフレー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。

3. 2. 定量操作

1.0μg 以下の Mn を含む試料溶液(100cm³以下)に、6M-H₂SO₄2.0cm³, 6M-HNO₃2.0cm³, 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(100cm³)に移し、純水を加えて全量を 100cm³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、メンブラフィルター(内径 23mm, 孔径 8.0μm)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 5.0cm³ 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(10μl)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。

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 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 の上昇に伴い液中の 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 の範囲でキチンにはほぼ 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 の範囲ではほぼ 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。

3. 2 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 0.5μg 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 Mn0.5μg/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。

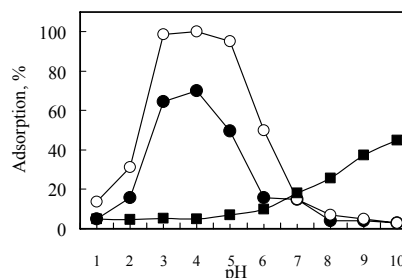


Fig.2 マンガンのキチンへの吸着における水相のpHの影響

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

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。

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. 4 検量線

検量線は Mn1.0μg/100cm³ 以下で原点を通る直線関係が得られた。Mn0.2μg および 0.5μg 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 ≥ 3 で、Mn0.05μg/100cm³, すなわち、0.5ppb である。