

標準河川水中微量元素のICP発光分析のための各種固相抽出剤による干渉分離、元素濃縮法

○古庄義明、小野壮登(ジーエルサイエンス)
大橋和夫、古川真(パーキンエルマージャパン)
本水昌二(岡山大学自然科学研究科)



背景と目的



環境水中重金属分析の精度管理

精度管理のための認証標準物質の有効利用

ICP発光分析の極微量濃度測定、干渉除去の検討

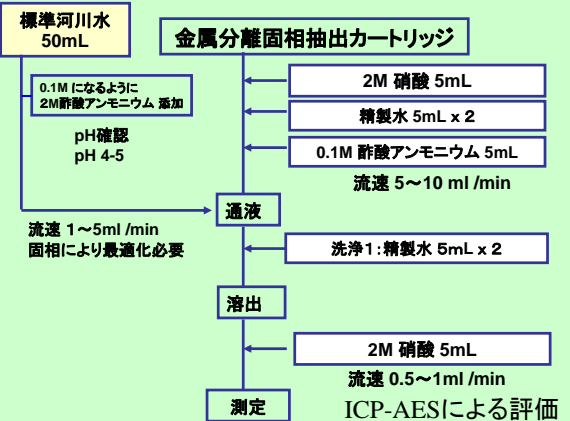
高選択性樹脂の固相抽出により脱塩濃縮

検討に用いた固相抽出カートリッジ

- 3M社製：エムポアディスクキレートカートリッジ 10mm/6mL
イミノ二酢酸基導入 SDB樹脂膜(キレート樹脂タイプ)
- GLS社製：InertSep ME-1 250mg/6mL
イミノ二酢酸基導入 メタクリレート樹脂(キレート樹脂タイプ)
- GLS社製：MetaSEP IC-ME 250mg/6mL
イミノ二酢酸基+陽イオン反発基導入 メタクリレート樹脂(キレート樹脂タイプ)
- GLS社製：MetaSEP AnaLig TE-01 200mg/6mL
大環状官能基導入 シリカゲル(分子認識タイプ)
- GLS社製：MetaSEP AnaLig TE-05 200mg/6mL
大環状官能基導入 シリカゲル(分子認識タイプ)

Al, Cu, Cd, Pb, Zn を含む19元素を評価

河川中微量元素回収固相抽出メソッド



固相抽出操作



河川水 pH調製



ICP発光測定

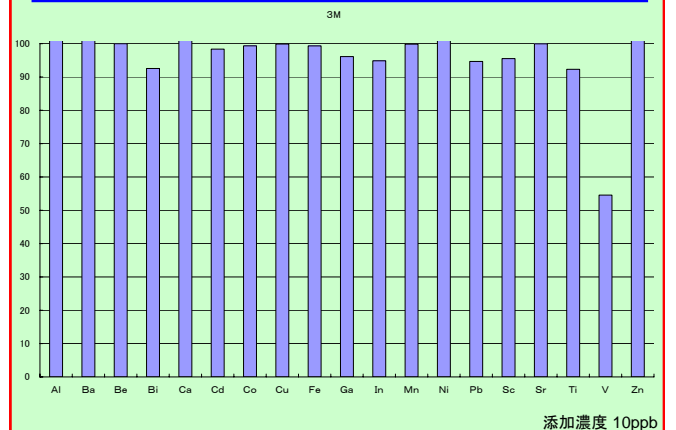


試料通液操作

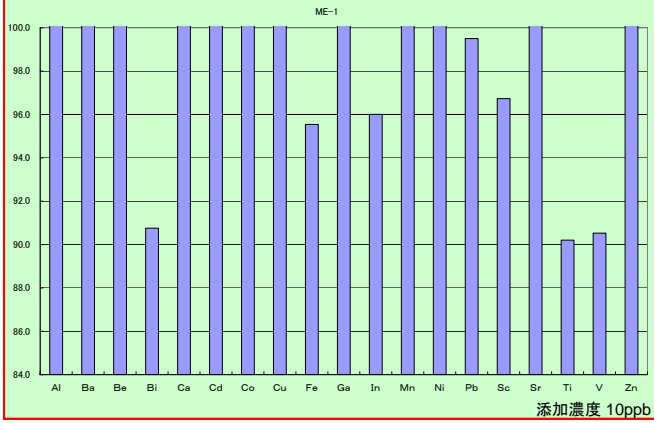


回収操作

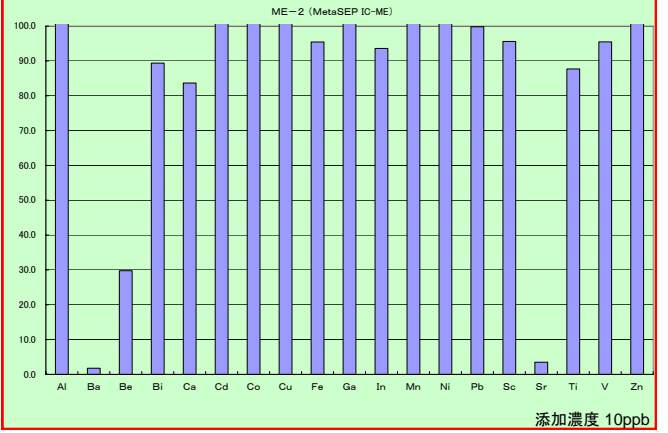
Empore Disk キレートカートリッジ 回収率評価結果



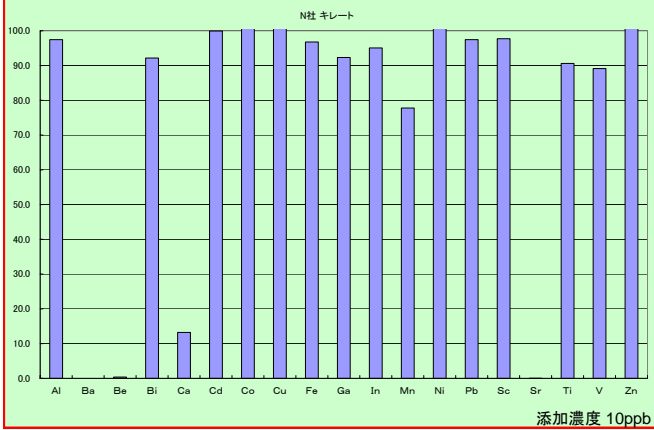
InertSep ME1 回収率評価結果



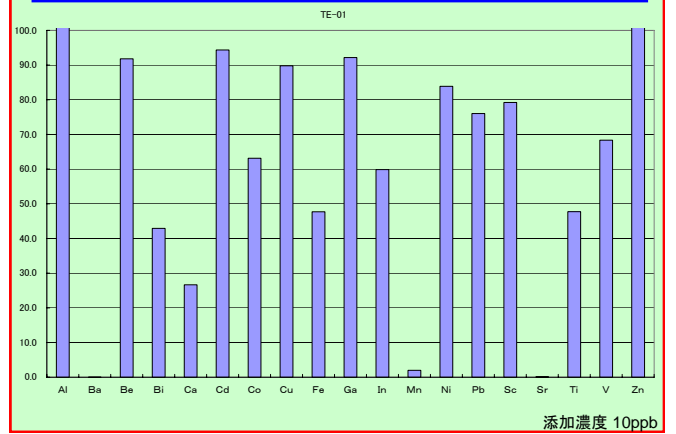
MetaSEP IC-ME 回収率評価結果



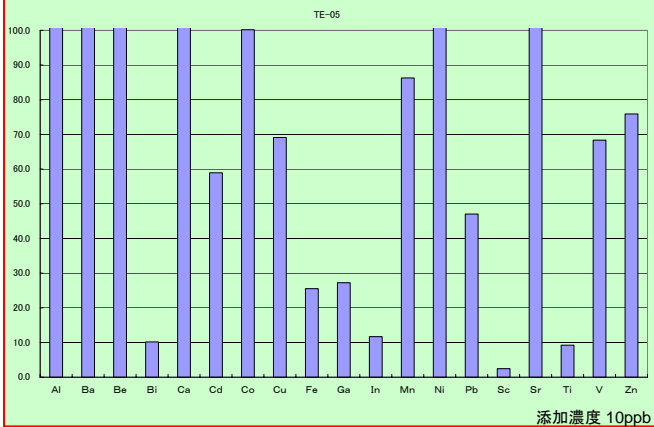
N社 キレート 回収率評価結果



MetaSEP AnaLig TE-01 添加回収率評価結果



MetaSEP AnaLig TE-05 添加回収率評価結果



認証標準河川水 認証値(参考)

分析化学会 作成 新ロット 添加タイプ

単位 ($\mu\text{g/L}$: ppb)

Pb	9.93±0.16	Mn	5.070±0.059
Cd	0.999±0.020	Zn	9.84±0.20
Cu	9.94±0.13	Al	66.3±1.1
Fe	57.71±0.84	Ni	9.53±0.26
Be	0.524±0.014	Mo	0.2899±0.0038
Mg	3.319±0.058	Ca	13.03±0.13

標準河川水(添加タイプ)評価結果

表1. 試料通過後の固相カートリッジ通過液中金属溶出量比較

測定元素	標準河川水 実測値	GLS		GLS		N社		3M
		ME-1	IC-ME	TE-01	TE-05	Chelate	Empore	
Al	78.92	2.90	5.10	64.51	1.61	70.79	5.84	
Ba	0.57	0.29	0.38	0.46	0.17	0.42	0.26	
Be	1.09	0.14	0.89	1.06	0.03	1.08	0.10	
Bi	1.20	18.14	22.85	17.26	16.40	19.98	18.92	
Ca	13740.32	5194.06	10890.00	12300.25	5418.29	11961.43	7905.43	
Cd	0.62	-0.76	-1.01	0.15	-0.74	-1.03	-0.78	
Cu	11.28	-0.26	-0.70	-0.66	0.13	-1.26	-0.63	
Fe	59.99	0.57	0.83	25.41	2.42	11.85	1.14	
In	0.68	1.53	1.08	0.27	0.87	0.18	1.04	
Mg	3310.83	2291.58	2884.48	3039.92	1953.68	3010.58	2374.57	
Mn	5.19	0.48	3.38	4.82	0.07	4.60	1.31	
Ni	11.52	2.07	2.57	10.09	3.07	8.09	2.43	
Pb	17.38	3.27	4.87	15.28	7.03	6.15	4.02	
Sr	18.68	8.43	15.23	16.83	10.72	16.34	11.75	
V	10.98	2.00	2.10	2.34	1.05	1.63	1.67	
Zn	10.73	0.40	1.17	10.76	0.71	0.64	0.54	

標準河川水(添加タイプ)評価結果

表2. 試料10倍濃縮後の固相カートリッジからの金属溶出量比較

測定元素	実測値 10倍濃度	GLS		GLS		N社		3M
		ME-1	IC-ME	TE-01	TE-05	Chelate	Empore	
Al	789.21	778.1	737.0	120.0	215.2	23.2	705.6	
Ba	3.71	3.7	0.4	0.0	2.8	0.1	1.9	
Be	10.90	7.9	1.5	0.1	9.9	0.0	9.1	
Bi	16.81	2.2	1.6	0.0	3.7	0.0	4.6	
Ca	137403.23	70014.2	8900.1	53.3	72611.3	57.0	44640.4	
Cd	9.99	8.36	9.57	0.69	7.83	9.42	8.65	
Cu	112.78	105.6	112.0	114.3	93.9	112.7	104.8	
Fe	599.91	553.3	610.8	309.2	24.3	450.9	548.7	
In	23.03	11.6	4.45	1.07	12.43	1.58	9.96	
Mg	33108.31	7343.9	1049.0	6.8	11146.3	8.3	6961.9	
Mn	51.95	43.4	11.7	0.2	49.1	1.3	35.3	
Ni	115.20	90.6	98.0	12.0	87.6	33.9	89.3	
Pb	99.30	104.7	104.7	4.8	93.1	93.3	104.3	
Sr	186.76	82.7	10.2	0.1	64.8	0.1	52.6	
V	109.78	73.3	74.1	62.6	76.7	60.5	72.7	
Zn 206.200 nm	107.25	100.6	110.3	7.3	98.4	103.3	98.8	
Zn 213.857 nm	111.18	104.6	111.9	7.9	103.3	103.3	103.0	
Zn 202.548 nm	83.57	94.5	108.9	8.3	89.0	104.5	94.2	

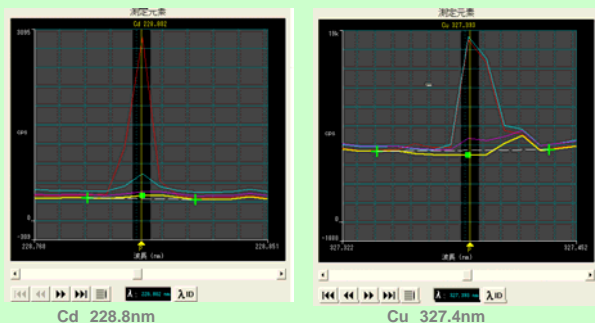
標準河川水(無添加)評価結果

表3. 試料10倍濃縮後のInertSep ME-1からの金属溶出量比較

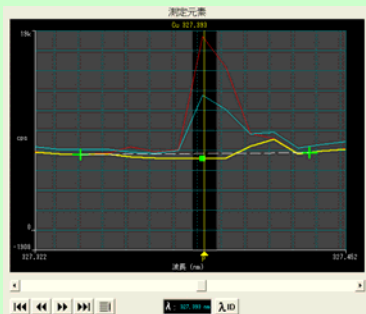
元素	認証値 (予定)	分析値 (100倍濃縮)
Cu	0.371	44.4
Fe	6.44	630
Mn	0.20	3.0
Al	14.8	1720

無添加河川水のスペクトルプロファイル

標準液 100 μg/L 無添加河川水 10倍濃縮液



無添加河川水のスペクトルプロファイル



標準液100 μg/L
無添加河川水100倍濃縮

- 高倍率濃縮では汚染管理に注意が必要
- 測定元素ごとに捕集率が若干異なることがある

まとめ

- キレート樹脂固相によりPb、Cd、Zn、Niなどの回収が可能
- 分子認識固相により、より選択的な濃縮が可能
- 標準河川水を用いたCa、Mg脱塩効果が確認された

今後の課題

- 0.5M 酢酸アンモニウムによるCa、Mg脱塩効率向上
- より選択性の高い、Pb専用、Cd専用カートリッジの検討
- 濃縮率の増加と、保持容量の評価
- 自動化および、繰り返し再現性確認