

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

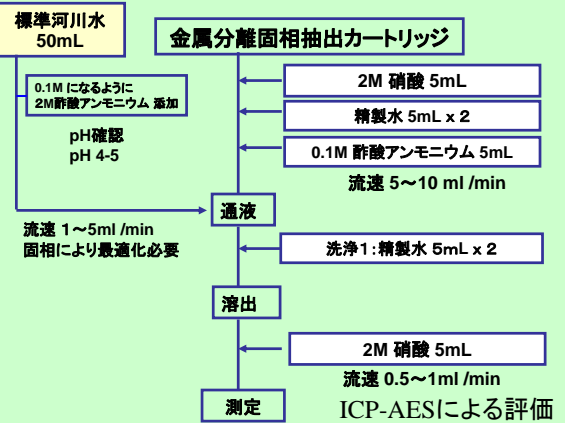
高選択性樹脂の固相抽出により脱塩濃縮

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

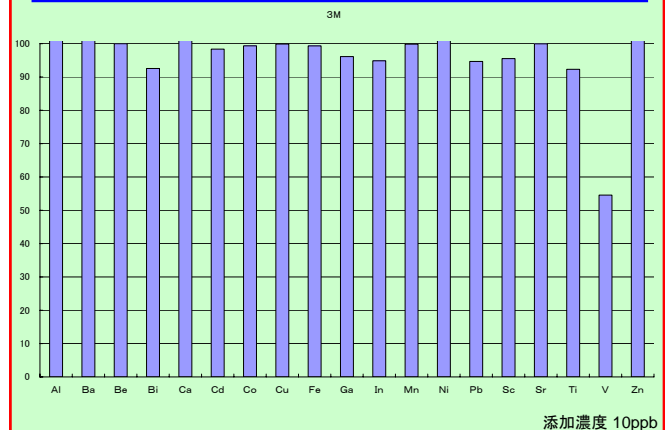


試料通液操作



回収操作

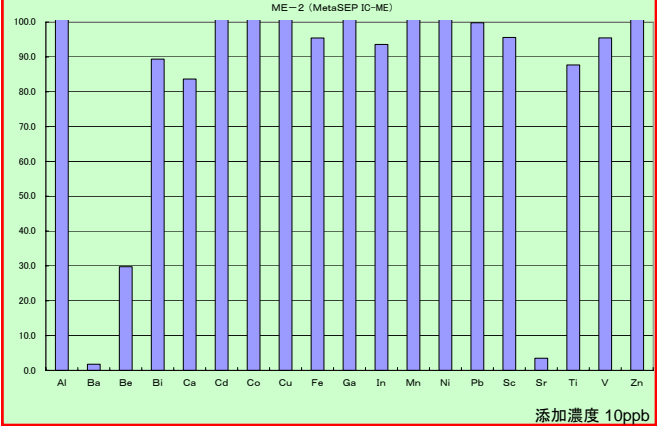
Empore Disk キレートカートリッジ 回収率評価結果



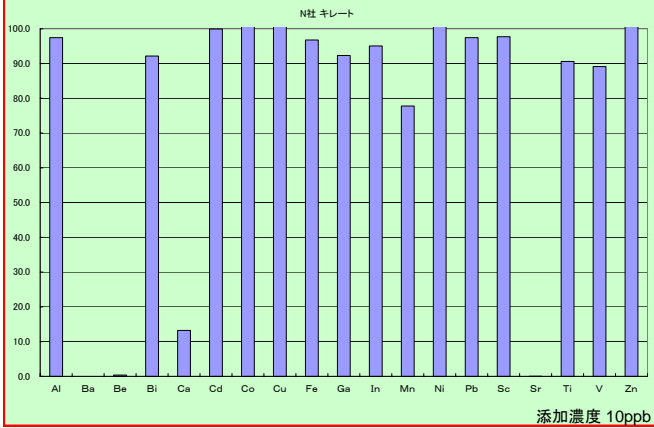
InertSep ME1 回収率評価結果



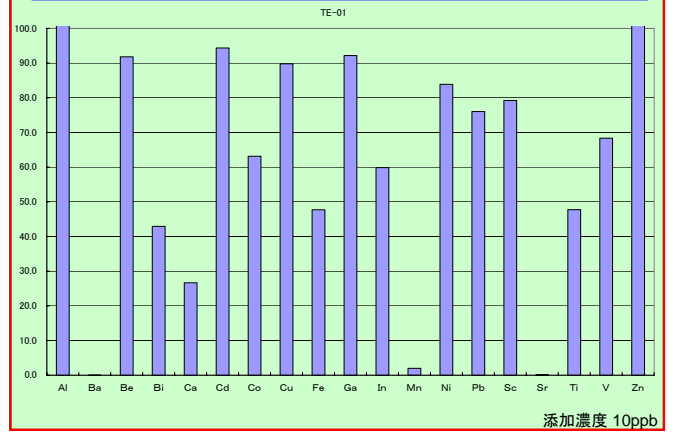
MetaSEP IC-ME 回収率評価結果



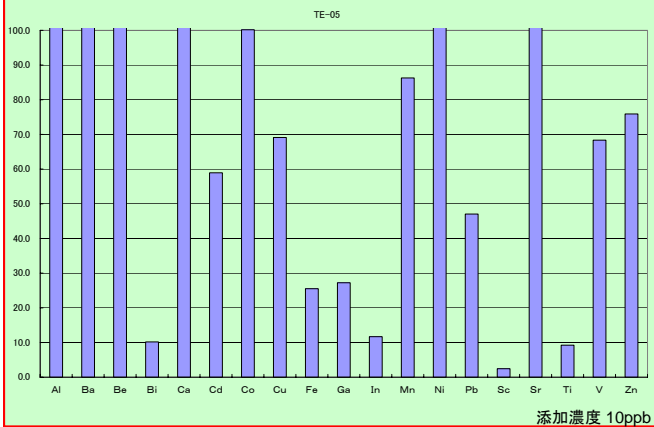
N社 キレート 回収率評価結果



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 | |

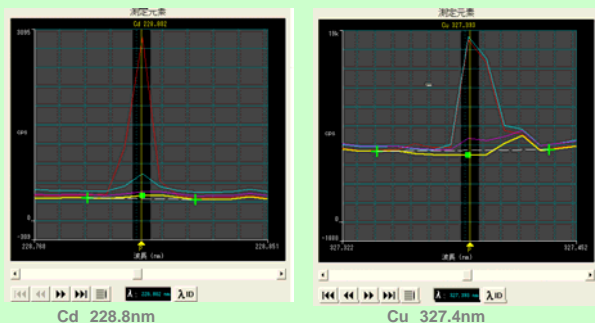
標準河川水(無添加)評価結果

表3. 試料10倍濃縮後のInertSep ME-1からの金属溶出量比較

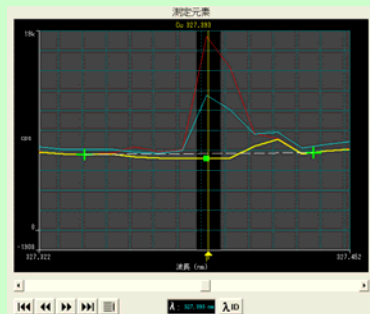
| 元素 | 認証値 (予定) | 分析値 (100倍濃縮) |
|----|-------------|-----------------|
| Cu | 0.371 | 44.4 |
| Fe | 6.44 | 630 |
| Mn | 0.20 | 3.0 |
| Al | 14.8 | 1720 |

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