

資 料

## キレート樹脂固相抽出法による重金属分析

竹本 光義, 藤井 敬洋, 大原 俊彦, 山本 竜治, 寺内 正裕

### Analysis of heavy metals by chelating-resin solid-phase extraction

MITSUYOSHI TAKEMOTO, TAKAHIRO FUJII, TOSHIHIKO OHARA, RYUJI YAMAMOTO  
and MASAHIRO TERAUCHI

(Received November 20, 2018)

3M™エムポア™ディスクEZカートリッジキレートをを用いたキレート樹脂固相抽出法による脱塩効果、溶媒抽出法との比較、回収率等についての検討を行った。溶媒抽出法との比較では、ブランク値、検出下限値について比較し、溶媒抽出法に比べより低いブランク値及び、より低い検出下限値を示した。また、海水、工場排水に対する添加回収試験では、鉄を除いて概ね80~100%と溶媒抽出法と同等の回収率を示した。

キレート樹脂固相抽出法は、目的の金属イオンを分離し定量するための比較的簡便な精製方法であり、ICP-MS等での測定上の妨害となる塩類の迅速な除去方法として有用であった。本法を使用することにより、環境基準値レベルでの測定をより高感度・高精度に実施することが可能となった。

キーワード：固相抽出、溶媒抽出、重金属、ICP-MS、塩類除去

#### 諸 言

近年、微量重金属の分析には一般的に誘導結合プラズマ質量分析法 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) が用いられるが、実試料を測定する上では、スペクトル干渉、非スペクトル干渉に分類される様々な干渉を受ける。特にアルカリ金属や、アルカリ土類金属はイオン化エネルギーが低いため容易にイオン化され、測定目的元素のイオン化が抑制されるイオン化干渉が起きる。また、海水のように塩濃度が高い試料では、溶液の粘度が高いため、試料の導入効率に影響する。このような干渉を除去する目的で、溶媒抽出といった前処理法が適用されてきた [1]。

工場試験方法JIS K0102の2013年の改正 [2] では、金属分析においてキレート樹脂による分離濃縮法 (以下、固相抽出法とする) が追加された。固相抽出法により、高塩濃度試料の前処理の簡素化・迅速化が期待できるが、キレート樹脂の種類によって、妨害物質除去に関する特性や取扱い方法が異なる [3-5] ことから、試料に含まれる分析妨害物質の種類や濃度等についての適用範囲を把握しておく必要がある。

そこで、キレート樹脂固相として3M™エムポア™ディスクEZカートリッジキレートをを用いた固相抽出法と従来法である溶媒抽出法におけるブランク値及び検出

下限値を比較した。また、両法を海水及び工場排水に適用した場合の回収率について検討した。

#### 実験方法

##### 1 試料

広島湾沖合で採水した海水、県内事業場において採水した工場排水 (金属めっき業) を使用した。

##### 2 試薬

###### (1) 標準品

- ・混合標準液XSTC-1668 (SPEX社製)
- ・ロジウム標準原液1000ppm (関東化学製)
- ・ナトリウム標準液1000ppm (関東化学製)
- ・カリウム標準液 1000ppm (関東化学製)
- ・カルシウム標準液1000ppm (関東化学製)

###### (2) キレート樹脂固相

- ・3M™エムポア™ディスクEZカートリッジキレート (イミノニ酢酸型キレート樹脂固相; カートリッジ型)
- ・3M™エムポア™ディスクキレート (ディスク型)

###### (3) その他試薬

- ・超純水 (メルク製, Milli-Q Integralにより製造)
- ・クエン酸水素二アンモニウム溶液 (和光純薬製, 原子吸光分析用)
- ・メタクレゾールパープル (和光純薬製, 特級)

- ・アンモニア水 (和光純薬製, 特級)
- ・ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム (和光純薬製, 原子吸光分析用)
- ・酢酸ブチル (和光純薬製, 原子吸光分析用)
- ・塩酸 (シグマアルドリッチ製, 有害金属測定用)
- ・硝酸 (関東化学製, 電子工業用)
- ・過塩素酸 (シグマアルドリッチ製, 有害金属測定用)
- ・2M酢酸アンモニウム溶液; 酢酸アンモニウム (関東化学製, 特級) を超純水に溶解し, 2Mに調製後, 3M™エムボア™ディスクキレートを浸漬し, ブランク低減化処理をした[6]. これを超純水で希釈し0.1M及び0.5M酢酸アンモニウム溶液を調製した.

### 3 装置

ICP-MS装置は, Agilent Technologies製7500cxを用いた. 分析モードはHeコリジョンモード (5 mL/min) を使用した.

内部標準としてロジウムm/z 103を使用した. 測定対象質量は鉄m/z 56, コバルトm/z 59, ニッケルm/z 60, 銅m/z 63, 亜鉛m/z 66, カドミウムm/z 111, 鉛m/z 208とした.

誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES) 装置は, セイコーインスツルメンツ製SPS5000を使用した. 測定対象波長はナトリウム (589.592nm), カリウム (769.897nm), カルシウム (396.847nm) とした.

送液ポンプは, Waters製コンセントレータを使用した.

### 4 検量線の作成

混合標準溶液XSTC-1668を2 (v/v) %硝酸溶液で希釈し, 検量線を0.1~200µg/Lの範囲で作成した.

### 5 操作手順

#### (1) キレート樹脂固相抽出法 [2, 6]

##### (a) 試料の調製

試料を1 Lに対し硝酸10mLを添加し, 10分間煮沸した. その後, 試料溶液1 Lに対し2M酢酸アンモニウム溶液50mLを添加し, アンモニア水を加えpH5.6になるように調整した.

##### (b) キレート樹脂固相の洗浄・活性化

製品使用説明書 [7] に従い, 2M硝酸を5 mL×2回, 超純水10mL×2回, 0.1M酢酸アンモニウム溶液10mLの順に通水速度10mL/minで通水し, キレート樹脂固相の洗浄・活性化を行った.

##### (c) 測定溶液の調製

洗浄・活性化したキレート樹脂固相に, pH調整後の試料を送液ポンプにより吸引しながら通水速度10mL/minで通水した. 次にこのキレート樹脂固相を0.5M酢酸

アンモニウム溶液10mL及び超純水5 mLで洗浄後 (通水速度2 mL/min), 2M硝酸5 mLでキレート樹脂に捕集した重金属元素を溶出させ, 超純水で50mLに定容し測定溶液とした.

#### (2) 溶媒抽出法 [2]

##### (a) 試料の調製

試料100mLに対し塩酸5 mLを加え, 5分間煮沸した. 放冷後, 分液漏斗1000mLに移し, クエン酸水素二アンモニウム溶液 (100 g/L) を10mL, メタクレゾールパープル溶液 (1 g/L) を2, 3滴加えた後, アンモニア水 (1 + 1) を溶液の色がわずかに紫色になるまで加え, pH9に調整した.

##### (b) 溶媒抽出

ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム (NaDDTC) 溶液 (10 g/L) 5 mLを加え, 振り混ぜた後, 酢酸ブチル10mLを加え, 振とう機で垂直方向に1分間振とう後静置した. 酢酸ブチル層と水層が分離した後, ガラス製ビーカーに酢酸ブチル層を分離した. 水層に酢酸ブチル10mLを加えもう一度抽出操作を行い, 分離した酢酸ブチル層を合わせた.

##### (c) 測定溶液の調製

酢酸ブチル層をホットプレート上で加熱揮散させた後, 放冷し, 硝酸2 mLを加え再び加熱した. 褐色のガスが発生しなくなるまで硝酸による酸分解を行った後, 放冷し過塩素酸2 mLを加えて再度加熱し, 有機物を分解した. 溶液をほとんど乾固した後, 放冷し, 2 (v/v) %硝酸溶液で50mLに定容し測定溶液とした.

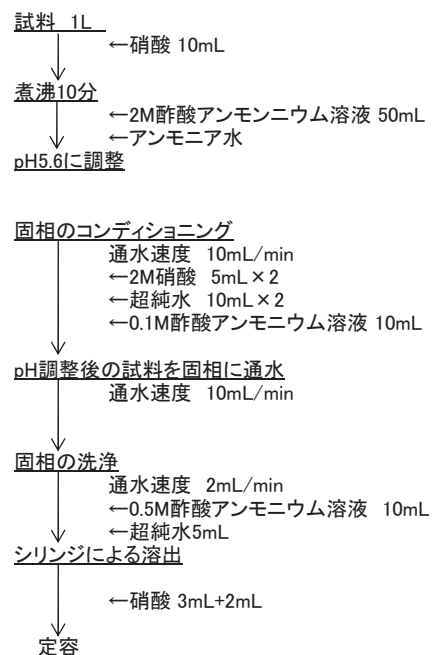


図1 固相抽出法フロー

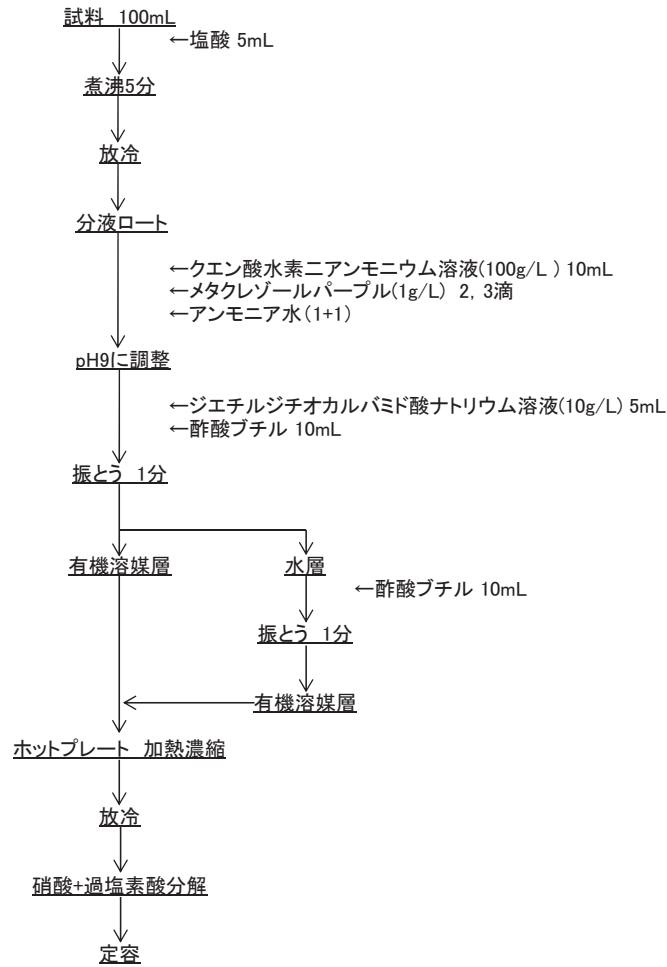


図2 溶媒抽出法フロー

## 6 固相抽出法及び溶媒抽出法のブランク値確認試験及び検出下限値の比較

超純水100mLを固相抽出法又は溶媒抽出法により前処理し、ICP-MSにより定量し、ブランク値の確認を行った。またブランク操作の繰り返し試験により検出下限値を算出し、両法を比較した。(溶媒抽出法n=5, 固相抽出法n=5)

## 7 固相抽出法及び溶媒抽出法による添加回収試験

### (1) 海水試料への適用

海水に対して各金属元素を50 $\mu$ g/L添加し、固相抽出法と溶媒抽出法での回収率を比較した。(溶媒抽出法n=6, 固相抽出法n=4)

### (2) 工場排水への適用

工場排水(金属めっき業)に対してニッケルを5000 $\mu$ g/L, 鉄, 銅, 鉛を1000 $\mu$ g/L, コバルト, 亜鉛, カドミウムを50 $\mu$ g/L添加し、固相抽出法と溶媒抽出法での回収率を比較した。(溶媒抽出法n=6, 固相抽出法n=4)

## 8 固相抽出法による海水の脱塩効果

海水に含まれるナトリウム, カリウム, カルシウムについてICP-AESにより定量した。また, この海水を固相抽出法によって処理した後に, 同様にICP-AESにより各元素を定量し, 固相抽出による脱塩効果について評価した。

## 9 前処理時間の比較

固相抽出法及び溶媒抽出法により, 試料100mL $\times$ 5検体を処理した時の各工程における処理時間を比較した。

## 結果及び考察

### 1 固相抽出法及び溶媒抽出法のブランク値確認試験及び検出下限値の比較

結果を表1に示す。固相抽出法のブランク値は, コバルトを除き溶媒抽出法と比べ, 全体的に低かった。溶媒抽出法では固相抽出法と比べて亜鉛, 銅について特にブランク値が高かった。ブランク操作の繰り返し試験によって算出した固相抽出法の方法検出下限値は各基準と

表1 ブランク値及び検出下限値の比較

		ICP-MSによる測定結果 (µg/L)						
		Fe	Co	Ni	Cu	Zn*	Cd**	Pb**
固相抽出法	ブランク値平均 (n=5)	<0.50	0.12	0.28	0.77	0.63	0.086	0.30
	CV (%)	0	10	7	65	35	0	24
	検出下限値	0.80	0.04	0.06	1.5	0.70	0.001	0.22
溶媒抽出法	ブランク値平均 (n=5)		<0.006	0.82	4.0	7.9	0.25	1.2
	CV (%)		0	32	25	26	4	12
	検出下限値		0.014	0.80	3.0	6.0	0.03	0.4

\* 生活環境の保全に関する環境基準: Zn 30µg/L  
 \*\* 人の健康の保護に関する環境基準: Cd 3µg/L, Pb 10µg/L

比べて十分に低く、環境基準レベルの分析に有用であった。

2 固相抽出法及び溶媒抽出法による添加回収試験

(1) 海水試料への適用

結果を図3に示す。固相抽出法の回収率は81~104%であり、CV%は0.3~1.4%であった。溶媒抽出法の回収率は86~105%であり、CV%は0.7~3.2%であった。溶媒抽出法では、マスキング剤(クエン酸水素二アンモニウム)により鉄は回収できないので、回収率は評価しない。固相抽出法では、鉄が81%回収されることが溶媒抽出法と異なる。

固相抽出法による脱塩効果を表2に示す。ナトリウム、カリウム、カルシウムは固相抽出により効果的に除去できることを確認した。

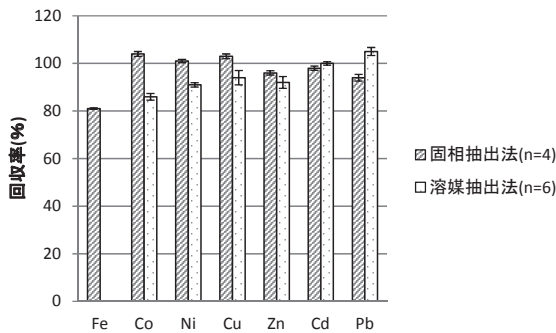


図3 海水試料 添加回収試験

表2 固相抽出法による脱塩効果

	残存量 (mg/100mL)		
	Na	K	Ca
海水	996.0	40.5	35.7
固相抽出後	0.0	0.0	0.1

(2) 工場排水への適用

結果を図4に示す。固相抽出法の回収率は69~104%であり、CV%は0.3~5.7%であった。溶媒抽出法の回収率は87~102%であり、CV%は2.4~7.3%であった。

溶媒抽出法の亜鉛の回収率については、ブランク値が高く、本検討においては亜鉛の添加量が適切でなかったため評価できなかった。

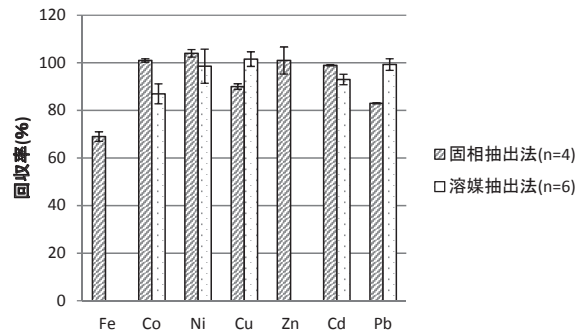


図4 工場排水試料 添加回収試験

3 前処理時間の比較

前処理に係る所要時間の概要を表3に示す。検体100mL×5検体処理に要する処理時間は、固相抽出法で1時間、溶媒抽出法で3時間~4時間ほどであり、固相抽出は溶媒抽出と比べ迅速性に優れていた。固相抽出法の処理時間は試料のpH調整及び通水に係る時間が主であるのに対し、溶媒抽出法ではICP-AESやICP-MSに供するための溶媒除去及び酸分解に、より多くの時間を要した。

表3 前処理所要時間の比較

工程	前処理所要時間 (min)	
	溶媒抽出法	固相抽出法
酸煮沸	5	10
pH調整	10	10
試料通水	-	15
固相洗浄	-	10
酸溶出	-	15
溶媒抽出	20	-
濃縮乾固	10	-
硝酸・過塩素酸分解	180	-
所要時間 計	225	60

## ま と め

キレート樹脂固相抽出法は、金属類を固相に保持または通過させることで溶媒抽出法と同等の性能を実現するものであるが、使用されている固相の形状や材質により適用条件や操作方法が異なる。そこで本研究では、3M™エムポア™ディスクEZカートリッジキレートによる脱塩効果、溶媒抽出法との比較、回収率等についての検討を行った。

脱塩効果については、海水試料を用いた検討により、ナトリウム、カリウム、カルシウムといったアルカリ金属及びアルカリ土類金属の除去効果が確認できた。

溶媒抽出法との比較では、ブランク値、検出下限値について比較し、溶媒抽出法に比べより低いブランク値や、より低い検出下限値を示した。また、海水、工場排水に対する添加回収試験では、鉄を除いて概ね80~100%と溶媒抽出法と同等の回収率を示した。

前処理に要する時間についての比較では、100mL程度の検体を処理する場合、固相抽出法のほうが迅速性に優れていた。

これらのことから、キレート固相抽出法は、ICP-MS等での測定上の妨害となる塩類の除去が可能であり、迅速性に優れ、環境試料の環境基準値レベルでの測定に有用であることが示された。

固相抽出法では、その特性上、金属類の保持能力に上限がある。また、イミノ二酢酸キレート樹脂はアルカリ土類金属を吸着することが知られている [3, 6]。このことはアルカリ土類金属が多い試料や極端に高濃度の試料（例えば廃棄物試料）等は不向きであることを示唆しており、使用に際しては注意が必要となる。

## 文 献

- [1] 上本道久 (2008年) : ICP発光分析・ICP質量分析の基礎と実際 (第1版), 社団法人 日本分析化学関東支部
- [2] JIS K 0102 : 2013, 工場排水試験法, (一財) 日本規格協会
- [3] 古庄義明 (2012年) : 固相抽出ガイドブック (初版), ジーエルサイエンス株式会社
- [4] 藤森英治, 分析化学 (BUNSEKI KAGAKU), Vol. 65, No. 5, pp. 275-281 (2016)
- [5] 経遠篤, 鈴木美成, 古庄義明, 古田直紀, 分析化学 (BUNSEKI KAGAKU), Vol. 58, No. 7, pp. 623-631 (2009)
- [6] キレート樹脂固相の上手な使い方2014改訂版, ジーエルサイエンス株式会社
- [7] 3M™エムポア™ディスクEZカートリッジキレート取り扱い説明書, スリーエムジャパン株式会社