

Title	有機イオン会合体抽出多元素濃縮/液体電極プラズマ発 光分析法による水中の微量重金属の同時定量
Author(s)	中山, 慶子; 山本, 保; 波多, 宣子; 田口, 茂; 高村, 禪
Citation	分析化学, 60(6): 515-520
Issue Date	2011-06
Type	Journal Article
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/9774
Rights	Copyright (C) 2011 日本分析化学会. 中山 慶子, 山 本 保, 波多 宣子, 田口 茂, 高村 禪, 分析化学, 60(6), 2011, 515-520.
Description	

技術論文

有機イオン会合体抽出多元素濃縮/液体電極プラズマ 発光分析法による水中の微量重金属の同時定量

中山 慶子¹, 山本 保^{®1}, 波多 宣子², 田口 茂², 高村 禪³

液体電極プラズマ発光分析法 (LEP-AES) は小型化可能な元素分析法であり, ガス供給や大型電源が不要なため, 現場分析に適する。本研究では, LEP-AES と微小体積に短時間で高濃縮できる有機イオン会合体抽出法による濃縮を組み合わせ, 微量金属 (Cu, Mn, Pd, Zn, Cd, Pb) の一括濃縮/同時定量法を開発した。試料水 40 mL にキレート試薬を加え, 重金属を錯体とし, 水相から生成させた有機イオン会合体中に抽出した。この会合体の体積は μL レベルである。これをメタノールに溶解し, 硝酸溶液を加え 400 μL とした。40 μL を分取して LEP-AES で測定した。濃縮倍率は 100 倍である。以上の濃縮/定量法より, 短時間で高感度な現場元素分析が可能となり, 検出限界は数 $\mu\text{g L}^{-1}$ ~ 数百 $\mu\text{g L}^{-1}$ となった。いくつかの元素は濃縮倍率以上に感度が上昇した。また, 廃液の認証標準物質に適用したところ, 測定値は認証値の許容範囲内であった。

1 緒言

重金属の分析方法として, 原子吸光分析法 (AAS)^{1)~4)}, ICP 発光分析法 (ICP-AES)^{5)~8)} などが一般的である。しかし, これらはアルゴンガスや大電力が必要であるため維持管理費が高く, 装置が大型であるため設置場所を要する。それに対して, 著者らは, 液体中のプラズマを利用した液体電極プラズマ発光分析法 (LEP-AES: liquid electrode plasma atomic emission spectrometry) を開発し⁹⁾¹⁰⁾, 分析化学への応用を進めている^{11)~13)}。LEP-AES はプラズマガスや大電力容量を必要としないため設置場所の制約が少なく, ランニングコストが経済的で省エネルギーな分析法である。少量 (40 μL) の測定液で多元素同時定量が可能であり, 省資源, 環境調和の観点からも優れている。分析装置は小型可搬であり, 現場分析が可能である。

有機イオン会合体分離抽出法^{14)~16)} は, 試料水に有機陽イオンと有機陰イオンを会合させた有機イオン会合体を生成させた相へ微量金属イオンを抽出する方法である。相分離に, 遠心分離法を用いる。固相抽出と比較すると試薬を混ぜるだけの操作で, 簡便・迅速に抽出が行える。また, 有機イオン会合体を少量の溶媒に溶解させることにより微小体積の濃縮液が得られるという点において優れている。この利点は, 少量の測定液で分析可能な LEP-AES 分析装置

の前濃縮法として高い有用性がある。

本研究では, 有機イオン会合体抽出法は, 40 mL の試料水からの抽出過程において遠心分離により微量の沈殿を少量の溶媒に溶解することにより高濃縮倍率の 400 μL 程度の微小体積の濃縮液が得られた。LEP-AES の検出法と組み合わせることで, 迅速かつ簡便な濃縮定量法を開発したので報告する。

2 実験

2.1 試薬

金属標準溶液: Cu, Mn, Pd, Zn, Cd, Pb 溶液は, 関東化学製化学分析用標準液を用いた。酸: 塩酸, 硝酸は, 関東化学製原子吸光分析用を用いた。1 M テトラメチルアンモニウムヒドロキッド (TMAH) 溶液: 和光純薬工業製精密分析用 TMAH 25 % を水で希釈し調製した。0.4 % 2-(5-ブロモ-2-ピリジルアゾ)-5-(*N*-プロピル-*N*-スルホプロピルアミノ)フェノールのナトリウム塩 (5-Br-PAPS) 溶液: 同仁化学研究所製試験研究用 5-Br-PAPS 0.4 g を水に溶解させ 100 mL とした。0.5 M フェノールスルホン酸 (PS) 溶液: 東京化成製 *p*-フェノールスルホン酸ナトリウム 11.6 g を水に溶解させ 100 mL とした。0.1 M ベンゼトニウム (Ben) 溶液: 関東化学製塩化ジイソブチルフェノキシエトキシエチルジメチルベンジルアンモニウム 4.5 g を水に溶解させ 100 mL とした。メタノール: 関東化学製精密分析用を用いた。

2.2 器具及び装置

遠心分離器はアズワン製 CN-1050 (サイズ 290 × 320 × 245 mm, 重量 8 kg), pH メーターはハンナインストルメ

¹ 株式会社マイクロエミッション: 923-1211 石川県能美市旭台 2-13 いしかわクリエイトラボ

² 富山大学大学院理工学研究部 (理学) 生物圏環境科学専攻: 930-8555 富山県富山市五福 3190

³ 北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科: 923-1292 石川県能美市旭台 1-1

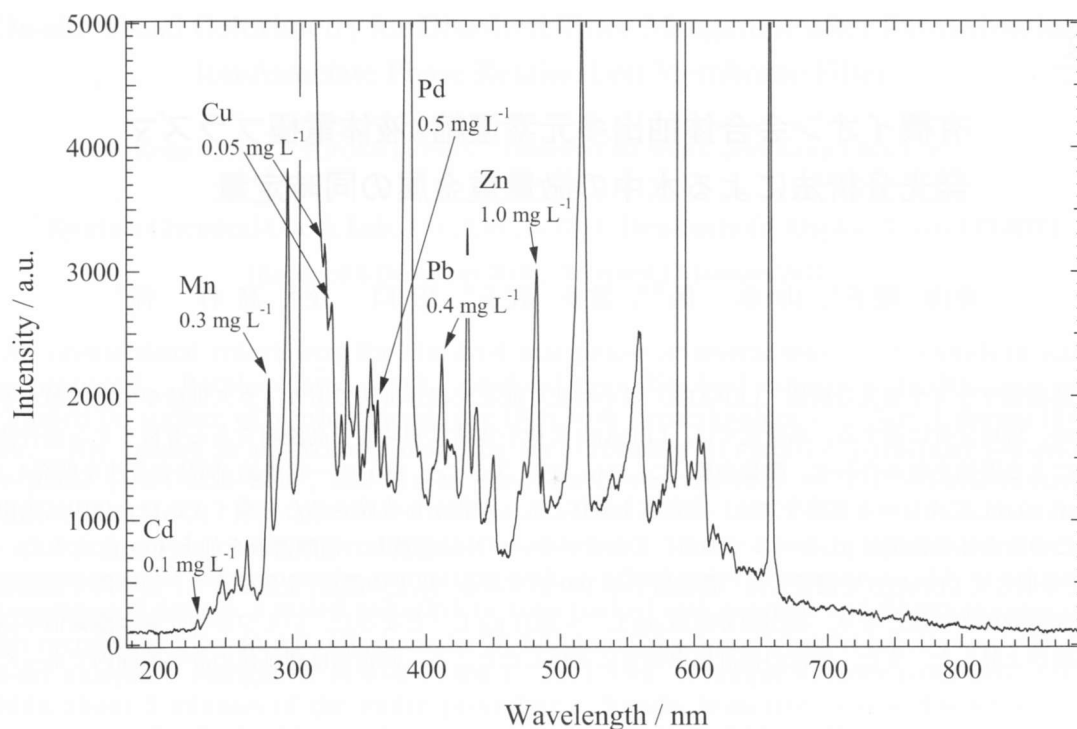


Fig. 1 Spectrum by LEP-AES

Solution : 0.1 M HNO_3 + 50 % methanol. Pulse voltage : 950 V, Pulse width : 4 ms, Pulse interval : 14 ms, Accumulation : 20 pulses

ンツジャパン製 PICCOLO を用いた。LEP-AES 装置はマイクロエミッション製 MH-5000 (AC アダプター又は乾電池駆動) を、試料を注入する LEP-AES 用の発光容器は、マイクロエミッション製 LepiCuv-02 を用いた。有機イオン会合体抽出を行う際に IWAKI 製プラスチック遠沈管 (50 mL) を用いた。

2.3 操作

試料 (pH 2, 塩酸) 40 mL を遠沈管に入れた。この遠沈管に 0.4 % 5-Br-PAPS 溶液を 2 mL, 0.5 M PS 溶液を 1.6 mL 加えた。TMAH 溶液を加え、pH 9~10 に調整した。0.1 M Ben 溶液 0.2 mL を加えた。3500 rpm で 15 分間、遠心分離した。遠心分離後、上層の水を捨てた。遠沈管の底に付着したイオン会合体をメタノール 200 μL で溶解した。1 M 硝酸溶液 40 μL を加えた後、純水 160 μL を加えた。このときの酸濃度は 0.1 M である。濃縮液 400 μL のうち 40 μL を小型発光容器に注入し、LEP-AES 分析装置で測定した。印加電圧 950 V, 1 パルスの幅は 4 ms, パルス間隔は 14 ms とした。20 パルスを連続印加し、その間の発光強度を測定値とした。1 試料につき 20 回の繰り返し測定を行い、目的元素の発光強度の平均値を用いて濃度を算出した。

3 結果及び考察

3.1 有機イオン会合体抽出法により濃縮した試料の発光スペクトル

Fig. 1 に 0.05 mg L^{-1} の Cu, 0.3 mg L^{-1} の Mn, 0.5 mg L^{-1} の Pd, 1.0 mg L^{-1} の Zn, 0.1 mg L^{-1} の Cd, 0.4 mg L^{-1} の Pb を 100 倍濃縮した液の発光スペクトルを示す。2・3 に示した条件で測定された発光強度を波長に対して示したものである。200~700 nm の波長範囲における発光スペクトル中に Cu, Mn, Pd, Zn, Cd, Pb の原子スペクトルが検出できることがわかった。

3.2 定量条件の検討

3.2.1 試薬添加量の検討 既報¹⁴⁾は環境水中の重金属を対象とした方法であり、排水中の重金属の測定には諸条件を検討する必要がある。有機イオン会合体を形成させる有機陰イオン (PS^-) 及び有機陽イオン (Ben^+) の添加量 (0.5 M PS 溶液 : 0.1~6 mL, 0.1 M Ben 溶液 : 0.05~0.8 mL) に伴う各元素の発光強度の変化を検討し、既報と同じ添加量が最適であることを確認した。排水試料には、環境水より多くの重金属が含まれているため、重金属と錯体を形成する 5-Br-PAPS 溶液の添加量を既報より多くした。5-Br-PAPS 溶液の添加量と発光強度との関係を Fig. 2 に示す。5-Br-PAPS 溶液を 4 mL 以上添加すると重金属の回収

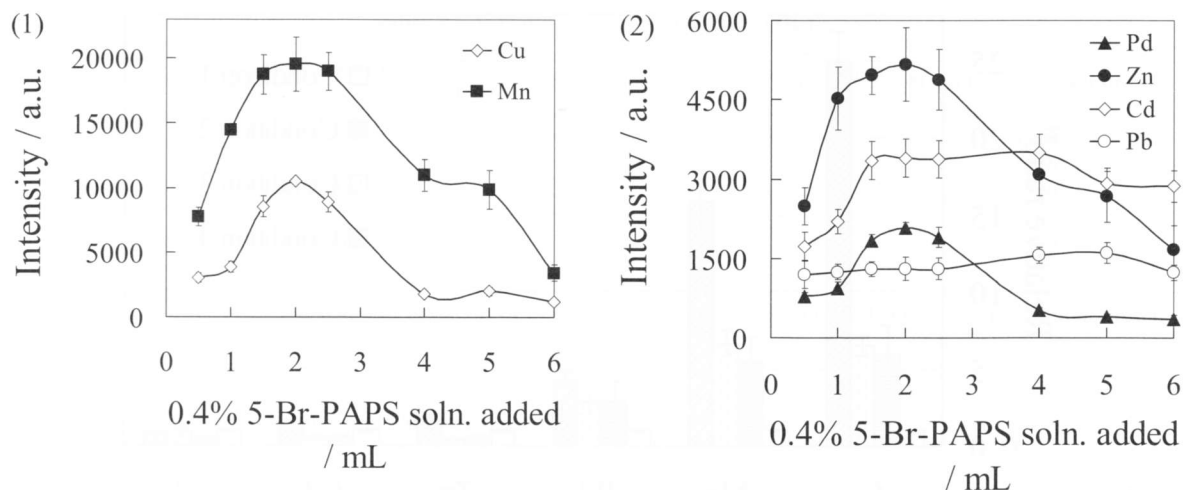


Fig. 2 Effect of the amount of 5-Br-PAPS as chelating reagent on intensity

Zn 4 mg L⁻¹, Cu 1 mg L⁻¹, Pd 2 mg L⁻¹, Cd 1 mg L⁻¹, Mn 5 mg L⁻¹, Pb 1 mg L⁻¹: sample volume 40 mL. Addition of 1.6 mL of 0.5 M PS soln., addition of 0.2 mL of 0.1 M Ben soln. Enrichment factor: 100

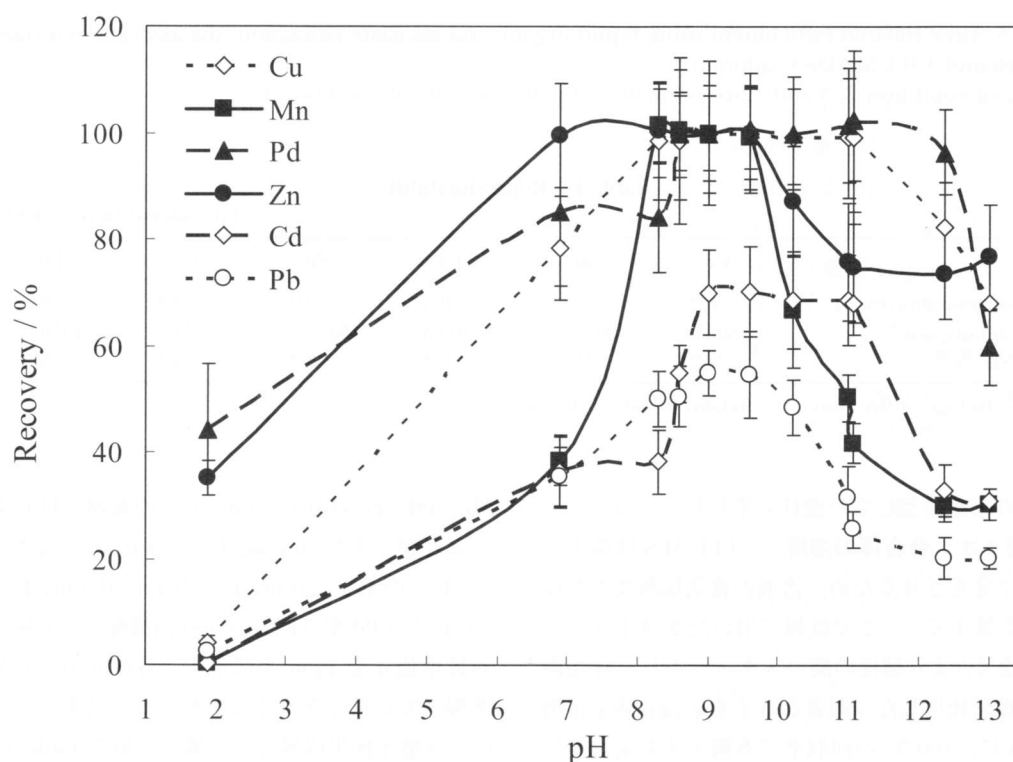


Fig. 3 Effect of pH on the recovery of each analytes

Zn 4 mg L⁻¹, Cu 1 mg L⁻¹, Pd 2 mg L⁻¹, Cd 1 mg L⁻¹, Mn 5 mg L⁻¹, Pb 1 mg L⁻¹: sample volume 40 mL. Addition of 2 mL of 0.4 % 5-Br-PAPS soln., addition of 1.6 mL of 0.5 M PS soln., addition of 0.2 mL of 0.1 M Ben soln. Enrichment factor: 100

率が低下し、液相と有機イオン会合体相が分離しにくくなった。過剰の 5-Br-PAPS の一部もイオン会合体相に抽出されたと考えられる。本法では、0.4 % 5-Br-PAPS 溶液を 2 mL 添加した。Fig. 2 に、測定値の標準偏差による誤差線を示した。20 回の繰り返し測定より、発光強度の相対標準偏差は 10 % 程度であることがわかる。

3・2・2 pH の影響の検討 重金属と 5-Br-PAPS との錯体が有機イオン会合体に高い回収率で抽出される pH を調べた。pH 2～13 の範囲における各元素の回収率を求めた。Fig. 3 から、6 元素すべてが pH 9～10 において高い回収率を示した。よって、TMAH 溶液で pH 9～10 に調整にした。有機イオン会合体を構成する有機陰イオン PS⁻ の pK_{a2} は

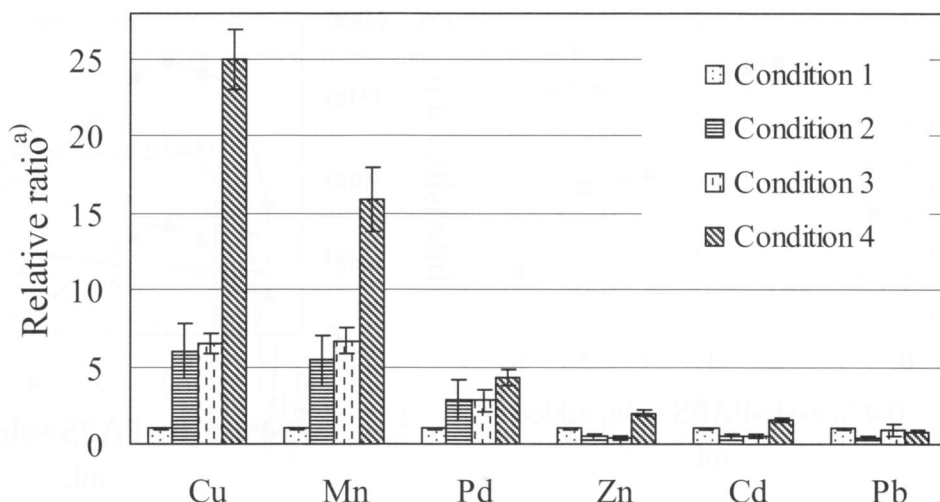


Fig. 4 Relative optical emission intensities of metal in various conditions

Condition 1 : In 0.1 M HNO_3

Condition 2 : In 3 M HCl

Condition 3 : After 100-fold enrichment using liquid organic ion associate extraction, the associate was dissolved with 3 M HCl

Condition 4 : After 100-fold enrichment using liquid organic ion associate extraction, the associate was dissolved with 50 vol% methanol + 0.1 M HNO_3 solution

a) Intensities of condition 2, 3 and 4 are normalized by the intensity of condition 1.

Table 1 Reproducibility

Enrichment factor : 100

	Cu	Mn	Pd	Zn	Cd	Pb
Concentration/ mg L^{-1}	0.2	3.0	0.5	2.0	0.8	0.6
Intensity/a.u. ^{a)}	1808.8	10973.8	509.3	3055.5	2538.8	1510.6
RSD/% ^{b)}	6.2	11.5	6.7	3.2	3.7	5.7

a) Average of five runs. b) Relative standard deviation.

約9であるため緩衝剤としての役目も果たしている。

3・2・3 有機イオン会合体の溶解 LEP-AESは微小流路中でプラズマ発光させるため、溶液の電気伝導度や粘度が発光強度に影響する。そこで既報で用いた2-メトキシエタノールではなく、より極性の高いメタノールと3 M塩酸の2種類の溶媒を使用した。両者ともイオン会合体を溶解できた。Fig. 4に、100%の回収率で有機イオン会合体に抽出されたときと同じ濃度の金属が0.1 M硝酸中に存在する場合(条件1)、3 M塩酸溶液中に存在する場合(条件2)、有機イオン会合体を3 M塩酸溶液で溶解させたとき(条件3)、有機イオン会合体をメタノールで溶解させLEP-AESに適する電気伝導度に調整するために酸を加えたとき(条件4)を示す。条件4は、有機溶媒添加により発光強度が低下すると予想されたが、逆に一部元素は発光強度が他の条件に比べて上昇し、特にCu、Mnは著しく上昇した。

3・3 定量範囲及び精度

100倍濃縮によってCu、Cd、Pbは0.05~0.5 mg L^{-1} 、

Mn、Pd、Znは0.5~5 mg L^{-1} の範囲で良好な検量線を描くことができた。0.2 mg L^{-1} のCu、3.0 mg L^{-1} のMn、0.5 mg L^{-1} のPd、2.0 mg L^{-1} のZn、0.8 mg L^{-1} のCd、0.6 mg L^{-1} のPdを5回ずつ100倍濃縮し、定量したときの相対標準偏差をTable 1に示す。各成分10%程度の相対標準偏差で定量できることがわかる。試薬ブランクの標準偏差の3倍を検出限界とした場合の値をTable 2に示す。6元素において数 $\mu\text{g L}^{-1}$ ~数百 $\mu\text{g L}^{-1}$ の検出限界が得られた。Table 2に有機イオン会合体抽出法により濃縮した場合と濃縮していない場合の検出限界の変動をまとめた。Fig. 4に示したメタノール添加に伴い、Cu及びMnの感度は約1000倍に向上し、濃縮倍率以上の感度が得られた。メタノール中でCu、Mnの発光強度が増す原因として、溶媒中の炭素の反応によりCu、Mnの酸化物の生成が妨げられたためと考えている。この点については、今後の課題である。

4 本法の応用

本法を環境分析用標準物質EnviroMATシリーズ廃液の

Table 2 Variation of detection limit (DL)^{a)}

Element	DL by the present method (100-fold enrichment)/mg L ⁻¹	DL without enrichment ^{b)} /mg L ⁻¹	Magnification of sensitivity ^{c)}
Cu	0.011	13	1200
Mn	0.012	12	1000
Pd	0.009	6	700
Zn	0.17	14	80
Cd	0.006	1	200
Pb	0.015	1	70

a) Defined as three-times the standard deviation of the blank. b) Analytes in 0.1 M HNO₃. c) [DL without enrichment]/[DL by the present method (100-fold enrichment)]

Table 3 Analyses of waste water sample^{a)}

Element	Certified values ^{b)} / mg L ⁻¹	Found/ mg L ⁻¹	Recovery/%
Cu	0.31	0.29	92.4
Mn	0.17	0.17	96.4
Pd	— ^{c)}	—	—
Zn	0.33	0.31	91.8
Cd	0.10	0.10	94.3
Pb	0.24	0.25	105.6

a) EnviroMAT Certified Reference Materials - EnviroMAT Waste Water HIGH EU-H-1. b) Results after dilution 1 : 150. c) Not contained

Table 4 Recovery tests for Cu Mn Zn Cd and Pb from waste water sample^{a)b)}

Element	Added/mg L ⁻¹	Found/mg L ⁻¹	Recovery/%
Cu	0	0.29	—
	0.1	0.41	106
	0.2	0.51	105
Mn	0	0.17	—
	0.5	0.67	101
	1.0	1.1	92
Zn	0	0.31	—
	0.5	0.83	103
	1.0	1.35	104
Cd	0	0.10	—
	0.2	0.34	111
	0.4	0.50	101
Pb	0	0.25	—
	0.1	0.31	92
	0.2	0.47	104

a) EnviroMAT Certified Reference Materials - EnviroMAT Waste Water HIGH EU-H-1. b) Results after dilution 1 : 150

分析に応用した。Table 3に示したように、測定値は認証値の許容範囲内であった。また、環境分析用標準物質 EnviroMAT シリーズ廃液を用いた添加回収実験結果を Table 4に示す。検討したすべての金属において高い回収率を得ることができた。

5 結 言

本研究では、迅速(20分/試料)かつ高倍率濃縮法と LEP-AES の組み合わせにより、元素によって異なるが検出限界が 50~1200 倍向上した。Cu, Mn, Pd, Zn, Cd 及び Pd の検出限界は、それぞれ 11, 12, 9, 170, 6 及び 15 µg L⁻¹, であり、廃液の認証標準物質の認証値と一致した分析結果を得ており、水質汚濁防止法に定める排水基準 (Cu : 3 mg L⁻¹, Mn : 10 mg L⁻¹, Zn : 5 mg L⁻¹, Cd : 0.1 mg L⁻¹, Pb : 0.1 mg L⁻¹) 以下の分析が可能であることがわかった。一部の元素では、溶媒効果によって濃縮倍率を上回る発光強度の増加が見いだされた。発光強度上昇の詳細機構、上昇が起こる元素の確認など検討中である。小型で性能の良い遠心分離器が市販されているので、今後、船上など限られたスペースにおけるオンサイト分析や、工場の工程管理などへの応用が期待できる。

(2010 年 5 月, 第 71 回分析化学
学討論会において一部発表)

文 献

- 1) S. Taguchi, S. Yamazaki, A. Yamamoto, Y. Urayama, N. Hata, I. Kasahara, K. Goto : *Analyst*, **113**, 1695 (1988).
- 2) N. Hata, H. Yamada, I. Kasahara, S. Taguchi : *Analyst*, **124**, 23 (1999).
- 3) T. Minami, Y. Sohrin, J. Ueda : *Anal. Sci.*, **21**, 1519 (2005).
- 4) 及川博史, 清水得夫, 上原伸夫 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **56**, 721 (2007).
- 5) 小倉久子 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **40**, T101 (1991).
- 6) 田口 茂, 榊原美智恵, 滝川直美, 政氏克仁, 東谷昌彦, 波多宣子, 笠原一世 : 水処理技術, **36**, 597 (1995).
- 7) 野口 修, 赤坂睦子, 大島光子, 本水昌二 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **58**, 127 (2009).
- 8) S. Kagaya, E. Maeba, Y. Inoue, W. Kamichatani, T. Kajiwara, H. Yanai, M. Saito, K. Tohda : *Talanta*, **79**, 146 (2009).
- 9) A. Iiduka, Y. Morita, E. Tamiya, Y. Takamura : *Proc. µTAS2004*, **1**, 423 (2004).
- 10) 山本 保, 高村 禪 : おんせき (*Bunseki*), **2009**, 32.

- 11) M. Banno, E. Tamiya, Y. Takamura : *Anal. Chim. Acta*, **634**, 153 (2009).
- 12) 熊井みゆき, 中山慶子, 古庄義明, 山本 保, 高村 禪 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **58**, 561 (2009).
- 13) S. Kagaya, S. Nakada, Y. Inoue, W. Kamichatani, H. Yanai, M. Saito, T. Yamamoto, Y. Takamura, K. Tohda : *Anal. Sci.*, **26**, 515 (2010).
- 14) N. Hata, S. Hieda, M. Yamada, R. Yasui, H. Kuramitz, S. Taguchi : *Anal. Sci.*, **24**, 925 (2008).
- 15) N. Hata, I. Kasahara, S. Taguchi : *Anal. Sci.*, **18**, 697 (2002).
- 16) N. Hata, E. Yuwatini, K. Ando, M. Yamada, I. Kasahara, S. Taguchi : *Anal. Sci.*, **20**, 149 (2004).

Liquid Electrode Plasma Atomic Emission Spectrometry Combined with
Multi-Element Concentration Using Liquid Organic Ion Associate Extraction
for Simultaneous Determination of Trace Metals in Water

Keiko NAKAYAMA¹, Tamotsu YAMAMOTO¹, Noriko HATA²,
Shigeru TAGUCHI² and Yuzuru TAKAMURA³

¹ Micro Emission Ltd., Ishikawa Create Lab, 2-13, Asahidai, Nomi-shi, Ishikawa 923-1211

² Department of Environmental Biology and Chemistry, Faculty of Science, Toyama University, 3190, Gofuku, Toyama-shi, Toyama 930-8555

³ School of Materials Science, Japan Advanced Institute Science and Technology, 1-1, Asahidai, Nomi-shi, Ishikawa 923-1292

(Received 10 December 2010, Accepted 28 January 2011)

Liquid electrode plasma atomic emission spectrometry (LEP-AES) is a compact elemental-analysis method, which requires no plasma gas and no high-power source, and is suitable for on-site portable analysis. In this paper, the LEP-AES is combined with the concentration method using liquid organic ion associate extraction, and a concentration/simultaneous determination method for trace metals (Cu, Mn, Pd, Zn, Cd and Pb) in water is developed. Metals were converted into a complex with a chelating reagent in a 40 mL sample solution, and were extracted into a liquid ion associate during phase formation. The volume of the ion associate was μL -scale. The ion associate was dissolved with 400 μL of a 50 vol% methanol + 0.1 M HNO_3 solution, followed by detection by LEP-AES using 40 μL of the sample. As a results, a liquid organic ion associate extraction enabled a 100-fold enrichment of trace metals, and improved the detection limits (3σ) by a few $\mu\text{L L}^{-1}$ – sub mg L^{-1} . Interestingly, for some metal elements, the magnification of the total sensitivity combined with LEP-AES resulted in more than 1000, which is more than the value of 100-fold for the enrichment. This method was applied to the determinations of Cu, Mn, Zn, Cd and Pb in certified reference materials (*EnviroMAT* EU-H-1 waste water). The values obtained in this method were nearly equal to the certified values.

Keywords : liquid electrode plasma atomic emission spectrometry ; liquid organic ion associate ; concentration ; determination of trace metals ; on-site portable analysis.