

# 微量重金属元素定量のための前濃縮技術

三重大学工学部工学研究科技術部

古川真衣

maif@chem.mie-u.ac.jp

## 1. はじめに

重金属元素による汚染は、人間、動植物に有毒環境を生じる、深刻な問題の一つであり、生体内での微量成分の役割が明らかになるにつれて、それを計測する手法が求められている。また、産業の発展に伴って、高品質な工業材料の必要性は日々増加しており、存在量を正確に把握する必要がある。

微量元素の定量のための一般的な分析法には、原子吸光分析法、吸光光度計、ICP 発光分光分析法などがある。しかし、各装置の検出限界や、試料中のマトリックス干渉のような限界や欠点が存在する。よって、正確な分析を行うためには、適切な前処理、前濃縮を併用することが重要である。前濃縮技術を適切に用いることで、定量困難な試料でさえ、定量を行うことができるようになる。

本発表では、微量重金属元素定量のために行う前濃縮技術の紹介を行う。

## 2. 前濃縮について

前濃縮とは、測定試料を分離・濃縮・調製する手法であり、測定の妨げとなる成分から目的対象物質を取り出すことで、試料を高純度化、高濃度化できる。前濃縮技術としては、固相抽出、液液抽出、共沈、浮選分離法などが挙げられる。ここでは、固相抽出、液液抽出、バイオソープションを取り挙げる。

固相抽出（SPE; solid phase extraction）は、気体あるいは液体中の化学成分を固体によって捕捉する方法である。また、固体を溶液中に分散させるバッチ法、固体を充填したカラムに溶液を流すフロー法に分けられる。さらに、固相の吸着能と選択性を向上させるために、キレート剤などの修飾剤を活性炭表面に付加する研究が報告されている。

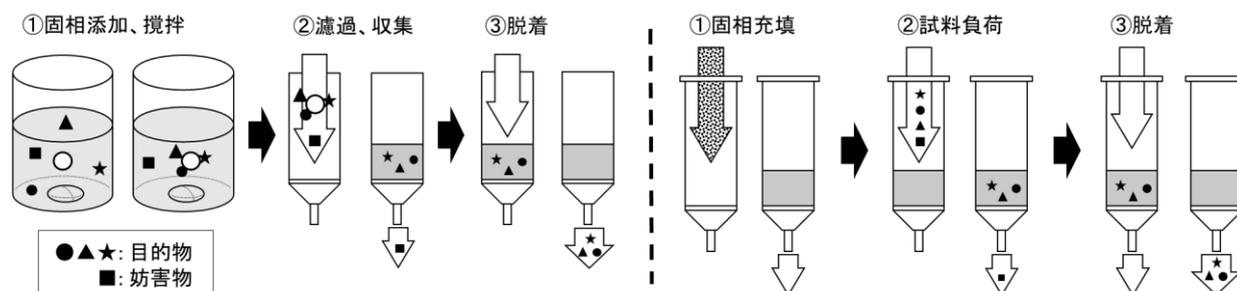


Figure 1. Solid phase extraction procedures of (left) batch and (right) flow method.

生物吸着（biosorption）は、生体物質（微生物、タンパク質など）を用いて金属イオンを吸着する手法である。生体物質表層には、リン酸基やカルボキシル基などの官能基が多く存在し、イオン交換体として作用するため、金属元素を試料から回収することができる。金属元素の吸着に関するタンパク質は遺伝子を基に形成されるため、特定金属を吸着する生体物質が作製可能で、研究が進められている。

液液抽出（LLE; liquid-liquid extraction）は、液体中の化学成分を液体によって捕捉する方法である。有機溶媒の消費量が多いことが欠点であったが、近年、凝固浮遊有機液滴に基づく分散液液微量抽出法（DLLME-SFOD; dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop）が報告されている。これは、室温以下で簡易に凝固する有機層を使用し、試料中に分散させることで、化学成分を収集する手法である。試験管レベルでの実験が可能であり、従来の LLE と比較して環境低負荷である。

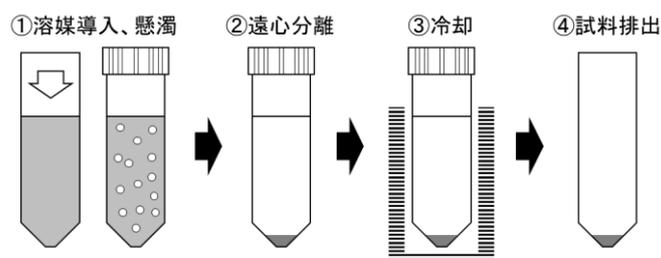


Figure 2. Dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop procedures.

### 3. 前濃縮法の紹介

#### 3. 1. 活性炭を用いた SPE<sup>1)</sup>

活性炭を用いた固相抽出法とフレイム原子吸光分析法を組み合わせ、カドミウムを定量する手法の提案である。修飾剤として、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を用いた。

SDS を加えた試料溶液を pH 5 に調整した。活性炭による固相抽出過程を経た後、希硝酸を加えてカドミウムを脱着し、フレイム原子吸光分析法で定量した。バッチ法では、試料溶液に活性炭 50 mg を加え、5 分間攪拌させた。フロー法では、活性炭を充填したカラムを作製し、試料溶液を流し入れた。

#### 3. 2. タンパク質を用いたバイオソープション<sup>2)</sup>

タンパク質を用いた生物吸着前濃縮法と黒鉛炉原子吸光分析法を組み合わせ、銀を定量する手法の提案である。タンパク質には、ヌトロース (カゼインナトリウム) を用いた。

試料溶液 50 mL にヌトロース 10 mg を加え、pH 10 に調整した。一定時間攪拌した後、濃硝酸を 0.8 mL 加え、ヌトロースを析出させた。その溶液を 1500 rpm で 15 分間遠心分離した。上澄み溶液を取り除き、28% アンモニア水 30  $\mu$ L を加え、ヌトロースを溶解した。最終的に、1.7 mL に希釈し、黒鉛炉原子吸光法で定量した。

#### 3. 3. DLLME-SFOD

融点 19°C のウンデカノールを用いた DLLME-SFOD と黒鉛炉原子吸光分析法を組み合わせ、鉛を定量する手法の提案である。キレート剤としてジチゾン、分散剤としてアセトンを用いた。

ウンデカノール 150  $\mu$ L、ジチゾン溶液 100  $\mu$ L、アセトン 500  $\mu$ L の混合溶液を、蓋つき遠沈管に入れた試料溶液 50 mL へ注入した。振盪によって懸濁溶液を形成後、4000 rpm で遠心分離した。氷浴で冷やした後、水相を除去した。アセトンを用いて有機層を希釈後、黒鉛炉原子吸光法で定量した。

### 4. まとめ

微量重金属元素定量の必要性の高まりに伴い、前濃縮法の重要性は高い。したがって、試料形態によって様々な手法が開発され、簡便、正確、迅速、高い濃縮倍率、環境負荷が小さいなどの利点をもつ新たな組み合わせの探求が行われている。今後も、発展する工業社会のニーズに応じて新たな前濃縮法が提案されるだろう。

### 謝辞

本研究全般において、三重大学大学院工学研究科の金子聡教授と勝又英之准教授、国際環境教育研究センターの鈴木透助教授にご指導ご助言頂きました。この紙面を借りまして深く御礼申し上げます。

### 参考文献

- 1) Mai F.; Hideyuki K.; Tohru S.; Satoshi K.: *BUNSEKI KAGAKU*, **65**, 8, 419-424 (2016).
- 2) Kiyoyuki E.; Satoshi K.; Yoshimasa K. et al.: *BUNSEKI KAGAKU*, **59**, 12, 1113-1117 (2010).