

## 3

助成番号 0003

## 海水・濃厚塩水溶液中の超微量金属元素をルーチンに分析するためのバルブスイッチング/高速液体クロマトグラフ法の開発

助成研究者：上原 伸夫 (宇都宮大 工学部 応用化学科)

## 1. 研究目的

海水中に存在する微量元素をルーチンに分析する場合、使用される分析法には測定対象となる元素に対して十分な感度を有するだけでなく、メンテナンスが容易であること、測定コストが低いという条件も要求される。この観点からすると現在微量元素の高感度分析法として使用されている機器分析法である黒鉛炉原子吸光法(GF-AAS)、誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)あるいは誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)などは海水への適用性が十分であるとはいえない。そこで申請の研究では、高速液体クロマトグラフィーを用いてルーチンに海水及び濃厚塩溶液中に存在する微量重金属元素を計測する方法を開発することを目的とした。

## 2. 研究方法

キレート試薬には HPLC 用の誘導体化試薬として定評のある 2-(5-ブromo-2-ピリジリアゾ)-5-[*N*-*n*-プロピル-*N*-(3-スルホプロピル)アミノ]フェノール(5-Br-PAPS), 8-キノリノール, およびピロリジンジチオカルバミン酸(APDC)を用いた。

海水あるいは海塩中に存在する微量元素を直接分析する方法を以下に記述する。バルブスイッチングシステムにおいても同様に行なった。メスフラスコに海水あるいは海塩を適量採取してキレート試薬(5-Br-PAPSなど)を溶解した溶液を加える。この時必要があれば可溶化剤としてメタノール等を加える。更にpH緩衝液を加えて至適pHに調整した後に全量を所定量に合わせる。

## 3. 結果と考察

検討したキレート試薬のうち、5-Br-PAPSを用いた時にバナジウム、コバルト、銅、鉄、およびニッケルを検出することができた。8-キノリノールとAPDCでは5-Br-PAPSに比べ検出される元素数が少なかったため、以後5-Br-PAPSによる検討を行なった。

バルブスイッチングシステム構築に先立ち、直接注入による方法について検討した。両者を比較するとコバルトを定量するには、バルブスイッチングシステムが直接注入による方法より高感度であることが分かった。しかし、多元素同時定量を目的とする場合には、直接注入による方法が、より実用的であることが明らかとなった。

実試料として海水・海塩を分析した結果、コバルト、銅、およびニッケルを定量することができた。鉄とバナジウムは夾雑物質の妨害により定量することは出来なかった。製塩法として煮沸法と凍結乾燥法を比較した。その結果、煮沸による方法の方がコバルト、銅、およびニッケルの分析値が低くなった。おそらく、煮沸時に発生する飛沫同伴あるいは揮散により失われたものと思われる。この結果は、この方法が製塩工程の管理にも適用できることを示唆している。



## 3

助成番号 0003

## 海水・濃厚塩水溶液中の超微量金属元素をルーチンに分析するためのバルブスイッチング／高速液体クロマトグラフ法の開発

助成研究者：上原 伸夫（宇都宮大 工学部 応用化学科）

## 1. 研究目的

海水あるいは海塩中に超微量にしか存在しない重金属元素を正確に定量することは、環境汚染のモニタリングのみならず製塩工程のプロセス管理ひいては品質保証にきわめて重要である<sup>1)</sup>。

海水あるいは海塩中に存在する微量元素をルーチンに分析する場合、使用される分析法には測定対象となる元素に対して十分な感度を有するだけでなく、メンテナンスが容易であること、測定コストが低いという条件も要求される。これらに加えて、前処理まで含めた全分析プロセスが簡便かつ迅速に行なえるということも重要な条件である<sup>2)</sup>。

この観点からすると現在微量元素の高感度分析法として使用されている機器分析法である黒鉛炉原子吸光法(GF-AAS)<sup>3)</sup>、誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)<sup>4)</sup>あるいは誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)<sup>5)</sup>などは海水への適用性が十分であるとはいえない。なぜなら、これらの方法では高価なアルゴンガスを多量に消費しなければならず、分析コストの上昇や環境負荷につながる。また、共存物質の影響を受けやすいため、感度的には十分であっても前段分離が不可欠であり、全体的な分析操作が煩雑になりやすい。

これに対して、フローインジェクション法(FIA)<sup>6)</sup>、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)<sup>7)</sup>やキャピラリー電気泳動法(CE)<sup>8)</sup>といった流れを分離や反応の場として利用する流れ分析法は、ルーチン分析においてコスト、操作性、および感度といった点から GF-AAS、ICP-AES あるいは ICP-MS を越える可能性を持つ。すなわち、これらの流れ分析法は比較的安価にシステムを構築することができ、またランニングコストも低く抑えることができる。また、高感度検出器の出現によりこれまで吸光光度法の欠点と言われてきた感度についても飛躍的な向上を達成している。

流れ分析法の中でも高速液体クロマトグラフィーはカラムという分離デバイスを有し多元素同時計測が可能であるといった特徴を持つ。カラムは分析対象物の相互分離だけでなく、共存マトリックスの除去や目的成分をオンライン濃縮するためのデバイスとしても使用することができる。これらの特長は FIA や CE にはない。

これまで我々は HPLC を用いて各種金属イオンの高感度分析法を開発してきた。<sup>9-11)</sup> その成果の一部を海水中に存在する微量のコバルト定量に適用し、良好な結果を得ている<sup>9)</sup>。そこで本研究では、これまで

高速液体クロマトグラフィーによる微量元素計測に関する研究から得られた成果に基づいて、高速液体クロマトグラフィーを用いてルーチンに海水及び濃厚塩溶液中に存在する微量重金属元素を計測する方法を開発することを目的とした。

## 2. 研究方法

### 2.1 試薬

2-(5-ブロモ-2-ピリジルアゾ)-5-[*N,n*-プロピル-*N'*(3-スルホプロピル)アミノ]フェノール(5-Br-PAPS)は同仁化学製をそのまま用いた。ピロリジンジチオカルバミン酸(APDC)は和光純薬製をそのまま用いた。8-キノリノールは関東化学製をメタノール-水で再結晶してから用いた。これらの試薬の構造を図1に示す。ここでは、本研究で主に用いた5-Br-PAPSによる方法について詳述する。その他の方法も5-Br-PAPSによる方法に準じて行なった。

5-Br-PAPS 溶液 ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) は、5-Br-PAPS を水に溶解して調製した。各種重金属標準溶液 ( $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) は、硝酸塩(関東化学製)を水に溶解し、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  となるように硝酸を添加して調製した。これをEDTA 滴定により標定した後、使用した。メタノールは、特級メタノールを蒸留したものを使用した。水は、蒸留-脱イオン水を Milli-Q 超純水製造システム (Millipore 製) で精製して使用した。その他の試薬は全て特級あるいは分析試薬級を使用した。

### 2.2 装置

#### 2.2.1 HPLC システム

HPLC システムは、日立製 L-6000 型 ポンプ、Rheodyne 製 サンプルインジェクター ( $0.1 \text{ cm}^3$  サンプルループ付き)、日立製 L-4200 型 UV-VIS 検出器、及び日立製 D-2500 型 インテグレーターから構成した。カラムは YMC 製 YMC-Pack ODS-AM ( $150 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm i.d.}$ , 粒径  $5 \mu\text{m}$ ) を使用した。検出波長は  $589 \text{ nm}$ 、流速は  $1.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  とした。

溶離液には  $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$  エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA)、 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

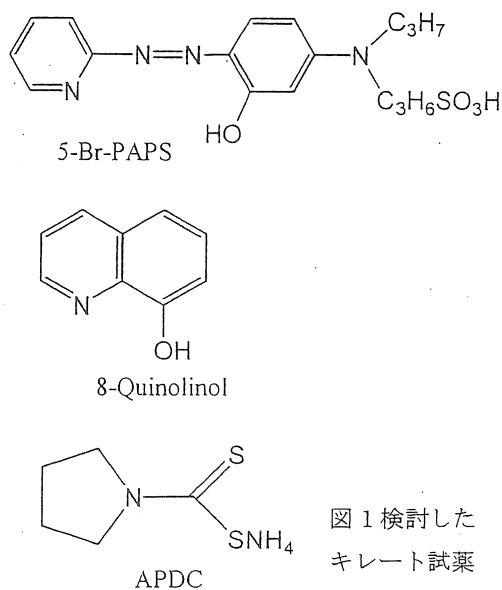
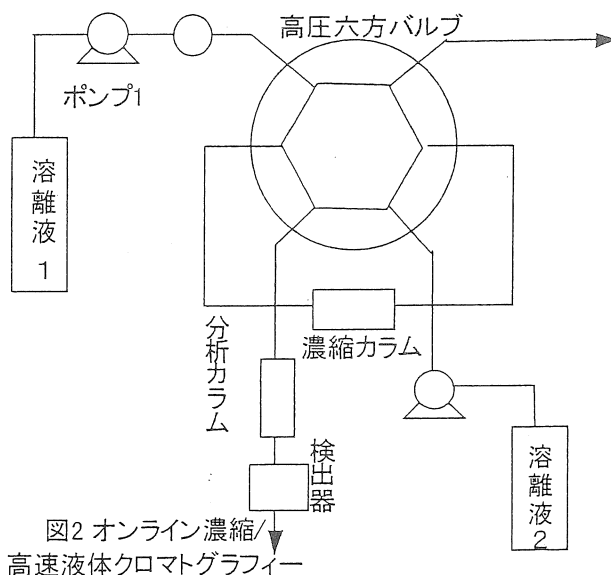


図1 検討したキレート試薬



$\text{kg}^{-1}$ 臭化テトラブチルアンモニウム (TBA·Br)、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$  酢酸緩衝液 (pH 4.0) を含む水-メタノールの混合溶液 (40 : 60 w/w) を使用した。

## 2.2.2 バルブスイッチング HPLC システム

バルブスイッチング HPLC システムは日立製 L-4200 型 UV-VIS 検出器, 日立製 561-0219 型レコーダー, 日本精密科学製 NPDX-8U 高圧送液ポンプ, 日本精密科学製超高压六方バルブで構成した。分析カラムには資生堂製 CAPCELL C18 SG-120 (150mm x 4.6 mm i.d.), 濃縮カラムには東ソー製 TSKgel ODS-80TM (150mm x 4.6 mm i.d.) を使用した。構築したシステムを図 2 に示す。

溶離液には  $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$  エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA)、 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$  臭化テトラブチルアンモニウム (TBA·Br)、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$  酢酸緩衝液 (pH 4.0) を含む水-メタノールの混合溶液 (40 : 60 w/w) を使用した。キャリアー液には  $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$  エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA)、 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$  臭化テトラブチルアンモニウム (TBA·Br)、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$  酢酸緩衝液 (pH 4.0) を含む水-メタノールの混合溶液 (20 : 80 w/w) を使用した。

## 2.2.3 その他の装置

試料溶液の pH 調整には、堀場製 F-13 型 pH メーターを使用した。溶液の吸収スペクトル及び吸光度の測定には日立製 U-2000A 型吸光光度計を使用した。

## 2.3 実験方法

海水あるいは海塩中に存在する微量元素を直接分析する方法を以下に記述する。バルブスイッチングシステムの操作方法もこれに準じた。メスフラスコに海水あるいは海塩を適量採取してキレート試薬 (5-Br-PAPS など) を溶解した溶液を加える。この時必要があれば可溶化剤としてメタノール等を加える。更に pH 緩衝液を加えて至適 pH に調整した後に全量を所定量に合わせる。

## 3. 研究結果, および考察

### 3.1 HPLC における最適分離条件の確立

#### 3.1.1 プレカラム誘導体化キレート試薬の探索

金属イオンを誘導体化してその錯体を HPLC 分離する場合、プレカラム誘導体化キレート試薬の選択が重要となる。そこで、これまで我々が検討してきたキレート試薬の中でもプレカラム誘導体化試薬として、定評のある 3 種類のキレート試薬 [2-(5-ブロモ-2-ピリジルアゾ)-5-[*N*-*n*-プロピル-*N*-(3-スルホプロピル)アミノ]フェノール(5-Br-PAPS)<sup>9)</sup>, ピロリジンジチオカルバミン酸 (APDC)<sup>10)</sup>, および 8-キノリノール<sup>11)</sup>] を取り上げ、その適用性について検討した。5-Br-PAPS

は N,N,O 配位のアゾ色素であり、高感度な水溶性キレート剤分子として、バナジウム、銅、コバルト、鉄、ニッケル及び白金族元素を同時分析に使用されている<sup>9)</sup>。APDC は S,S 配位のキレート剤分子であり、ほとんど全ての重金属元素と反応し、主に白金族元素の HPLC 分離検出に用いられてきた<sup>10)</sup>。また、8-キノリノールは N,O 配位の分析試薬であり、Al, Fe, Co, および V などの HPLC 分離が報告されている<sup>11)</sup>。

本研究では、2 価の重金属イオンを目的元素としてその分離分析を検討した。その結果、5-Br-PAPS において、Co, Cu, Ni, および Fe を同時分析することができた。これに対して、APDC 及び 8-キノリノールでは 2 価の重金属イオンを良好に分離検出することができなかった。そこで、5-Br-PAPS について詳細な検討を行った。重金属-5-Br-PAPS 錯体の典型的なクロマトグラムを図 3 に示す。図 3 においてはバナジウム(V)もソルベントフロント近くに検出された。しかし、この位置は実試料を定量する際に共存物質の影響を受けやすいため、実試料に含まれるバナジウム(V)を定量することは困難であった。検出された元素の中で、Co 錯体の溶離が早いのは、Co 錯体が 3 価であり、錯体が -1 に荷電しているためである。

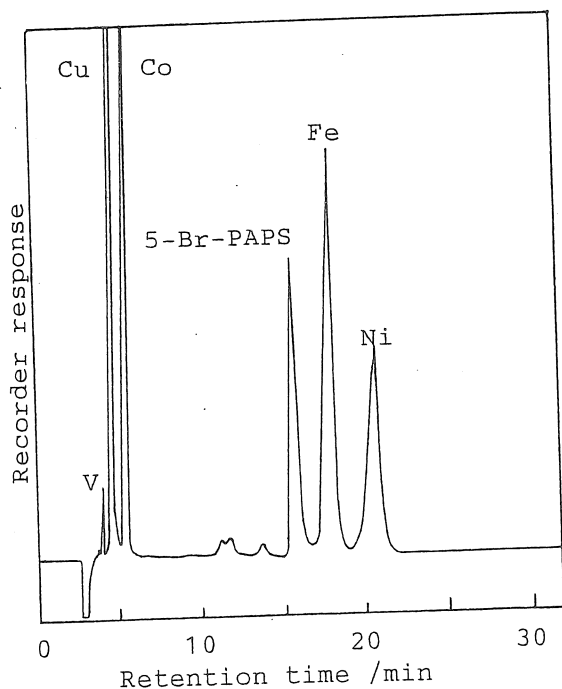


図 3 重金属-5-Br-PAPS 錯体の典型的なクロマトグラム

### 3.1.2 5-Br-PAPS をプレカラム誘導体化試薬とする高速液体クロマトグラフィー

HPLC 分離では溶離液の組成が重要な因子となる。その中でも、溶離液に含まれる有機溶媒分率、対イオン濃度、および溶離液の pH が錯体の分離を大きく左右する。そこでこれらのパラメータが各ピークに及ぼす影響について検討した。結果を図 4, 5 に示す。

溶離液に添加するメタノール分率を検討した結果、メタノール分率が上昇するにつれて、各

ピークの保持時間は減少した。これは、逆相分配 HPLC ではメタノール分率の上昇により、溶離液の溶出力が強まるためである。一方、対イオンの濃度の増加により、錯体の保持時間は長くなった。溶離液中における対イオン濃度の増加は生成したイオン会合体の保持を強める。各ピークとも保持時間が長くなるとピーク幅が広がるため、ピーク高さは低下した。

また、溶離液の pH を 3.5–6.5 の範囲で検討した。しかし、この範囲では pH による各ピークに対する影響はなかった。しかし、pH を高くすると各ピーク間の分離が悪くなる傾向が見られた。このため、pH を 3.5 として行なうことにした。

図 3 のクロマトグラムを得た条件でクロマトグラムを測定した。その結果、Fe, Co, Ni 及び Cu においては  $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  レベルまでの範囲で検量線は直線となった。得られた検量線から算出した検出限界は、Fe:  $4.4 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$  ( $0.25 \mu\text{g l}^{-1}$ ), Co:  $1.3 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$  ( $0.074 \mu\text{g l}^{-1}$ ), Ni:  $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$  ( $0.60 \mu\text{g l}^{-1}$ ), 及び Cu:  $2.5 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$  ( $0.16 \mu\text{g l}^{-1}$ )であった。

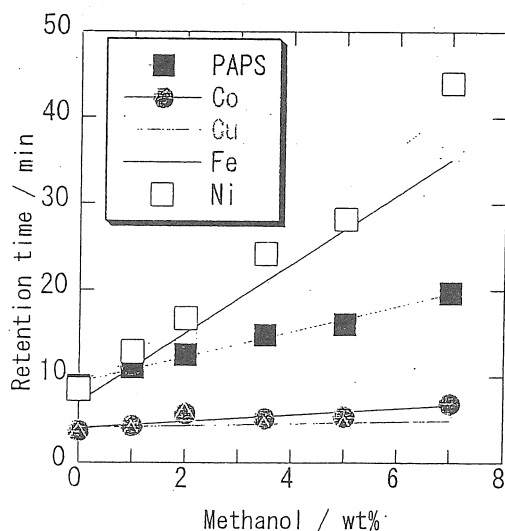


図 4 保持時間に及ぼすメタノール分率の影響

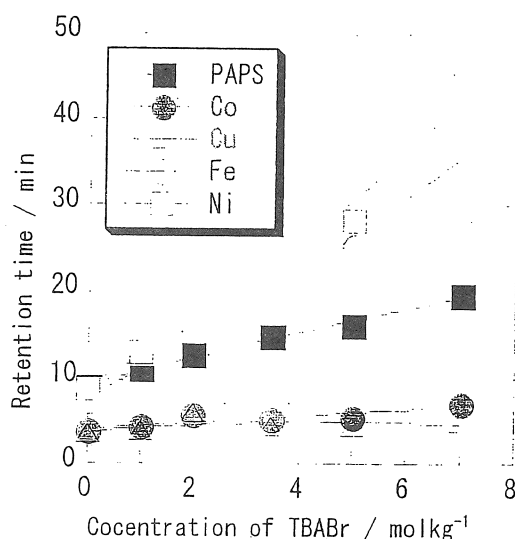


図 5 保持時間に及ぼす対イオン濃度の影響

### 3.1.2 コバルトを分析するための HPLC 条件の確立

コバルトは海水および海塩に含まれる量が他の元素に比べて極めて低い。このため、3.1.1 で得た検出限界では、直接分析は十分ではない。そこで、ここではコバルトを高感度に検出できるように溶離条件を再検討した。この検討は、後述するバルブスイッチングシステムのための予備検討としても重要である。

コバルトに対する感度を向上させるために、ここでは溶離液へ 5-Br-PAPS を添加しないことにした。これによりベースラインを安定化することができる。通常、金属錯体を分離する場合には錯体の解離を防止するために、溶離液に配位子を通過する。しかし、 $\text{Co}^{\text{III}} - 5\text{-Br-PAPS}$  錯体は解離不活性であるため配位子を含まない溶離液を用いて分離しても良好なピークを与える。また、ここでは妨害元素による影響を考慮して、マスキング剤としてエチレンジアミン四酢酸を添加した。さらに、感度を向上させるために、測定溶液の注入量を 0.2ml から 1ml へと増やした。この

結果、 $10^{-8}$  mol dm<sup>-3</sup> レベルまでの範囲で検量線は直線となり、この検量線から算出した検出限界は  $2.2 \times 10^{-10}$  mol dm<sup>-3</sup> (7.5 ng l<sup>-1</sup>) となった。この値と 3.1.1 の結果とを比較すると約 6 倍の感度向上を達成できた。

### 3.2 海水・濃厚塩溶液への適用性を高めるためのバルブスイッチングシステムの構築

HPLC を汎用分析法として利用するために克服しなければならない問題点は、分析カラムの劣化を抑えることにある。バルブスイッチングシステムはこのための有力な方法の一つであり、廉価な濃縮カラムによるマトリクス除去と予備濃縮を同時に行なうことで、分析カラムの劣化を防ぐことができる。ここでは、先に選択的定量法として最適化した Co 錯体の HPLC について、バルブスイッチングシステムの構築を試みた。このシステムにより測定した典型的なクロマトグラムを図 6 に示す。

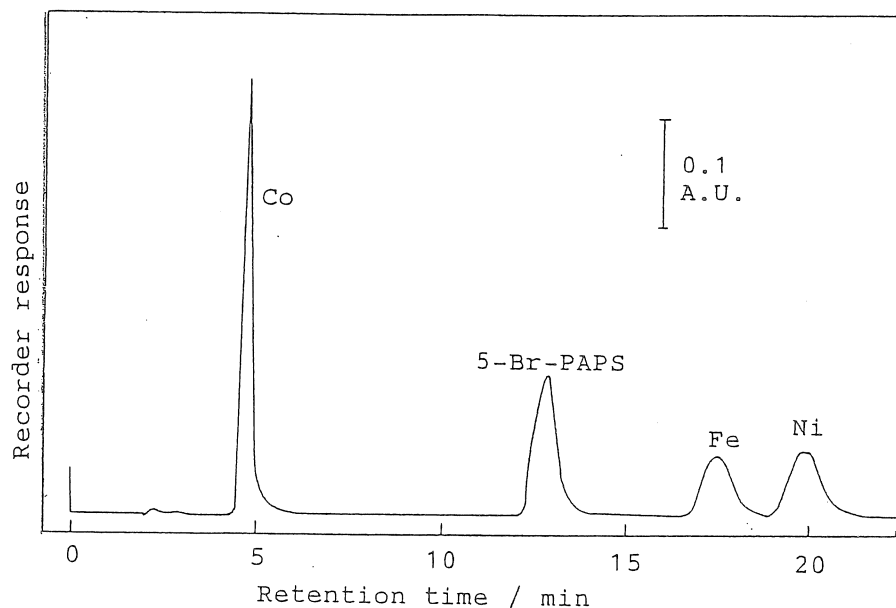


図 6 バルブスイッチングシステムにより得られたクロマトグラム

#### 3.2.1 濃縮カラム使用のための条件探索

バルブスイッチングにより、濃縮カラムと分析カラムを接合するためには、キャリアー液の条件設定が重要である。中でもメタノール分率と対イオン濃度が最も主要なパラメータとなる。溶離液のメタノール分率とキャリアー液のメタノール分率との間に差が大きいと、両者が混和する際に気泡を生じて分析結果の再現性を低下させる。対イオン濃度においても両者における極端な違いは再現性低下の一因となる。そこで、濃縮カラムにおけるキャリアー液中のメタノール分率と対イオン濃度とを検討した。

その結果、図 4、図 5 と同様に、キャリアー液中のメタノール分率が上がるにつれて、あるいは対イオンとして添加したテトラブチルアンモニウムイオンの濃度が下がるにつれて、Co 錯体お



よび 5-Br-PAPS の保持時間は減少した。

錯体の保持時間とピーク形状を考慮して、キャリアー液の組成を  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$  臭化テトラブチルアンモニウム (TBA·Br)、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$  酢酸緩衝液 (pH 4.0) を含む水-メタノールの混合溶液 (20 : 80 w/w) とした。

### 3.2.2 検量線

Co に関する検討の結果、構築したシステムでは 7ml までの試料を注入できることがわかった。1ml, 2.5ml, および 5ml における検量線は、 $10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$  レベルでも直線となり、各々の検量線から算出した検出限界は、それぞれ  $4.0 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $2.3 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$ , および、 $2.0 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$  であった。この値は、直接注入法に比べるとおよそ 1 桁ほど感度がよいことになる。

Co 定量については生成する錯体の安定度が高いことから、比較的容易に高感度システムを構築することができた。しかし、多元素同時分析についてバルブスイッチングを適用するためには、更なる条件の探索が必要になる。これに加えて操作の簡便性や排出液の低減といった観点からすると、実分析の際にはシステム複雑なバルブスイッチング法よりも直接注入法が良いと結論した。

### 3.2.3 共存イオンの影響

海水には微量ながら多種類の重金属イオンや多量の塩化ナトリウムをはじめとするアルカリ金属・アルカリ土類金属塩が含まれている。そこで先ず、これらの重金属イオンなどを単独で共存させた時の Co 錯体のピークに及ぼす影響を検討した。その結果、多くの重金属イオンは Co 濃度の 100 から 1000 倍まで共存しても Co の定量には妨害を与えないことが分かった。また、アルカリ金属・アルカリ土類金属塩は Co に対して  $10^6$  倍以上共存しても妨害を与えず、海水および海塩中の Co を定量する際に妨害を受けないことが分かった。

また、実試料における妨害の程度を見積もるために、標準溶液から作成した検量線の傾きと標準添加曲線の傾きを比較した。その結果、ほとんどの実試料において、両者の傾きは一致した。このことから、この方法は実試料においても共存物質による妨害を受けないことが分かった。従って、実試料の分析には測定に時間が掛からない検量線法を用いることにした。

## 3.3 海水・濃厚塩溶液の実分析

実試料として、2000 年 11 月 23 日に山形県加茂港にて採水した海水と 5 種類の食塩に含まれる Fe, Co, Ni 及び Cu を分析した。採取した海水は直接分析した他に、煮沸あるいは凍結乾燥により製塩した。

実試料を分析する前に、開発した方法に対する妨害イオンの影響を検討した。一般的には元素毎に妨害の程度を検討することが多いが、ここでは測定対象が限定しているため検量線と標準添加曲線の傾きの比較から総合的な妨害の影響を検討した。この方法の利点は単独では妨害しないものが複合因子として妨害する場合にその影響を見積もることができる。

Co, Ni 及び Cu では、検量線の傾きと標準添加曲線の傾きとの間には違いがなかった。しかし、

Fe においては両者の間には大きな違いが生じた。この様子を図 7a,b に示す。現在の所、この原因は明らかになっていない。おそらく、フミン物質などの有機化合物が Fe と錯体を形成したために、5-Br-PAPS と Fe との反応に妨害を及ぼしたものと考えられる。この妨害を克服するために酸を添加した後に煮沸するなどの検討を行なったが良好な結果は得られなかった。したがって、実試料における Fe の定量を行うことが出来ないものと判断した。

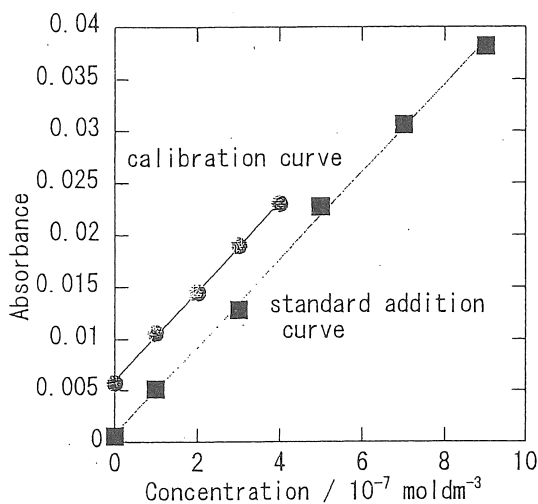


図 7-1 鉄の検量線および標準添加曲線

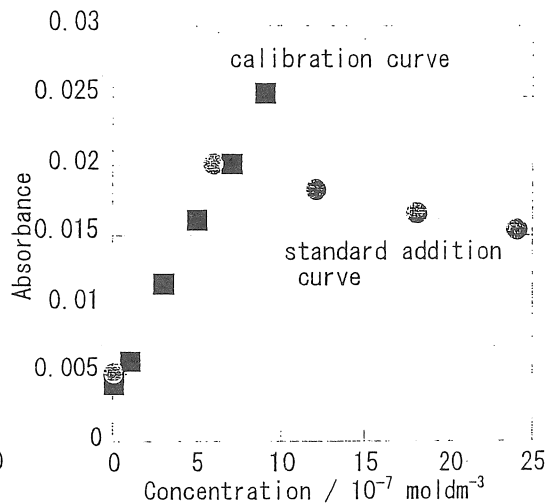


図 7-2 銅の検量線および標準添加曲線

海塩を分析したときの典型的なクロマトグラム、標準溶液を測定した時に比べ複雑なクロマトグラムとなった。しかし、Cu 及び Ni のピークは夾雑ピークから分離しているので、その定量には妨害を受けないことがわかった。また、Co を定量したクロマトグラムにおいても Co のピークは夾雑ピークから分離されている。

得られたクロマトグラムのピーク高さをもとに、各試料を分析した結果を表 1,2 に示す。本研究では、製塩方法の比較として凍結乾燥と煮沸により採取した海水を製塩した。表 2 の結果から、凍結乾燥による方が煮沸によるものより多くの金属を含んでいることがわかる。これは、煮沸時に発生する飛沫により同伴されたことが主因と考えられる。また、無機塩のまま揮散した可能性もあるが、加熱温度が約 300 度であるためその割合は低いものと推測される。

海水 11 に対して約 33g の海塩を採取することができる。このことに基づいて、表 1 と表 2 を比較すると海水で測定された銅含量の約 80% しか製塩では測定できなかった。この原因を明らかにすることは出来なかったが、おそらく、製塩工程により濃縮された有機成分が金属イオンと錯体を形成したためにキレート剤分子と錯形成できなくなったためであると推測できる。このことは化学種分析の可能性を示唆している。

食塩についてみると、コバルトは各食塩でほぼ等しい値が得られているのに比べ、ニッケルと銅では値の違いが大きい。これは採取、製塩場所の違いによるものより、製塩の際に用いた器具の材質に依存するのではないかと考えられる。

表1 海水試料中の重金属濃度

	Cu( $\mu$ g/l)	Co( $\mu$ g/l)	Ni( $\mu$ g/l)
海水	1.81	N.D.	N.D.
海水(0.1 M 硝酸酸性)	2.13	N.D.	N.D.

表2 塩 100g (乾燥状態) 当りの金属含有量

	Cu( $\mu$ g)	Co( $\mu$ g)	Ni( $\mu$ g)
海塩			
煮沸	4.74	N.D.	N.D.
凍結乾燥	5.02	0.252	N.D.
海塩(0.1 M 硝酸酸性)			
煮沸	4.20	0.188	N.D.
凍結乾燥	4.31	0.279	N.D.
食塩 1	8.59	0.0245	12.1
食塩 2	2.66	0.0246	N.D.
食塩 3	13.2	0.0236	2.14
食塩 4	3.71	0.0214	N.D.
食塩 5	5.09	N.D.	9.89

#### 4.今後の課題

本研究により高速液体クロマトグラフィーが海水および海塩中に含まれる微量金属イオンの定量法として有用であることを明らかにした。そして、この方法により製塩工程における微量元素のモニタリングの可能性を見出した。

この方法は重金属イオンとキレート剤分子との錯形成にその原理をおいているため、錯生成に関与しない重金属化学種は測定されない。このことは原子スペクトル法との併用により化学種分析の可能性を示唆している。

本研究では限られたキレート剤分子しか検討できなかったが、吸光光度法用のキレート剤分子は数多く報告されているので、今後この方法の発展が期待される。

文献

- 1) 山口勝三, 菊地立, 斎藤絢一: 環境の科学, 培風館, (1998).
- 2) 中山英一郎, ぶんせき, 1999, 475.
- 3) 鈴木正巳, 原子吸光分析法, 共立出版 (1984).
- 4) 原口紘き, 久保田正明, 森田昌敏, 宮崎章, 不破敬一郎, 古田直紀, 原子吸光分析法, 共立出版 (1984).
- 5) 山崎慎一, ぶんせき, 1994, 290.
- 6) 手島紀雄, 長谷部隆, 河嶋拓治, ぶんせき, 1996, 128.
- 7) 日本分析化学会編: 高速液体クロマトグラフィーハンドブック改訂2版, 丸善, (2000).
- 8) 本田進, 寺部茂: キャピラリー電気泳動, 講談社サイエンティフィック, 1995.
- 9) N. Uehara, K. Fukuda, Y. Shijo: Analytical Sciences, Vol. 14, NO.2 (1998)
- 10) Y. Shijo, H. Yoshida, T. Kitamura, E. Yoshimoto, N. Uehara: Analytical Sciences, 12, 761-766 (1996).
- 11) H. Ohashi, N. Uehara, Y. Shijo: Journal of Chromatography, 539, 225-231 (1991).

Determination of trace amount of heavy metal elements in sea water and highly salinity solution by high performance liquid chromatography combined with valve switching system

UEHARA Nobuo

Utsumoniya University, Faculty of Engineering, Department of applied Chemistry

### Summary

#### 1. Introduction

Highly sensitive determination methods of heavy metal elements in sea water and highly salinity solution have been required in the environmental protection and the factory process of salt. Most instrumental analyses are not always highly sensitive for sea water and highly salinity solution because of the effect of matrix. In this work, we aimed to develop a highly sensitive determination methods of heavy metal elements using high performance liquid chromatography (HPLC).

#### 2. Experiment

2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-[N-n-propyl-N-(3-sulfopropyl)aminolphenol (5-Br-PAPS), 8-quinolinol, and ammonium pyrrolidine-N-dithiocarbamate (APDC) were examined as chelating reagents for HPLC. The procedure for the determination of heavy metal elements is as follows: Sea water or highly salinity solution was taken into a 10 ml of volumetric flask. A solution of chelating reagent and pH buffer solution were added into the flask. Then, final volume was adjusted with water. An aliquote of the solution was injected into the HPLC system.

#### 3. Results and discussion

5-Br-PAPS gave the best results among the chelating reagents examined. The peaks of V, Fe, Co, Ni, and Cu were observed on the chromatogram by direct injection method. Seawater and high salinity solution were analyzed as real sample by both methods (the direct injection method and the valve switching method). Co, Ni, and Cu could be determined successfully by the direct injection method, but V and Fe could not be, due to the effect of matrix in the seawater and the high salinity solution. Compared with two factory processes, the freeze-dry method could suppress the loss of the heavy metal elements better than the boiling method.