

発表番号 20

## ゲル抽出法を併用する黒鉛炉原子吸光分析法を用いる 食塩中の極微量金属元素の定量法の開発

助成研究者：松崎浩司（山口大学工学部応用化学工学科）

共同研究者：遠藤宣隆（山口大学工学部応用化学工学科）

**1. 緒言** クロムアズロール S(CAS)は種々の金属イオンと鋭敏に反応して錯陰イオンを作る。その錯陰イオンはゼフィラミンとイオン対を生成し有機溶媒へと同様にポリビニルメチルエーテル(PVME)ゲルへ抽出される。PVMEは水溶性であるが、塩析により室温でゲル化する。このゲルは容器壁に吸着するので、溶液との分離が容易である。分離したゲルは少量のN,Nジメチルホルムアミド(DMF)溶解され、そのDMF溶液中の金属は黒鉛炉原子吸光分析法(GFAAS)で定量可能である。この方法は、アルカリ金属イオンやハロゲン化物などの影響が少なく、また、GFAASでは必要な試料溶液量が少量で良いので高濃縮が可能である。この方法の応用として岩塩や市販食塩などに含有される極微量金属イオンの定量法を開発した。

**2. 実験** 金属イオンを含有する試料水溶液 5.0 ml を遠沈管にとり、これに 0.1 M CAS 水溶液 1.5 ml、緩衝液(酢酸系またはホウ酸系) 1.0 ml、0.05 M Zephiramine 1.5 ml、1 % PVME 水溶液 0.1 ml を注入しよく混合した後、50°Cで3分間加温した。これに飽和塩化ナトリウム 1.0 ml を添加し、2000 rpm で30分間遠心分離した。ゲルが器壁に付着していることを確認した後、デカンテーションし溶液を取り除いた。器壁に付着したゲルを DMF 1.0 ml に溶解させ、この DMF 溶液中の金属イオンを GFAAS で定量した。ただし、実試料を用いた際は、試料溶液中の塩濃度が塩析に十分な濃度であるので、飽和塩化ナトリウムは添加しなかった。塩化ナトリウムの濃度が高くなるとその影響が現れるので、実際試料の定量の際には標準添加法を用いた。

**3. 結果と考察** 用いる試薬の添加量の影響を検討し、上記の最適量を決定した。pH については、それぞれの金属イオンごとにその影響を検討した。鉄(II)を除いて、ほとんどの金属イオンが中性で抽出される。これは、種々の金属が同時抽出可能であることを示しており有利である。単独の金属を定量する際はそれぞれの最適 pH に調整して定量操作を行った。実際試料としては、岩塩、市販食塩、特級試薬の食塩および海水中の金属を定量した。特級試薬食塩の結果を Table に示す。ppb レベルの金属が含有されていることがわかった。この様に試薬にも極微量の金属が含有されているので、試薬を吟味しブランク補正をする必要がある。その他の試料についても良好な結果が得られた。本方法は簡便で迅速であり、GFAAS の併用により ppb ~ppt レベルの金属の定量に実用的である。

**Table** Determination of metals in reagent sodium chloride

Metal	Sample taken / g	Metal found / ng	Metal in sample / ng g <sup>-1</sup>
Cu	2.00	23.6 ± 1.1	11.8 ± 0.6
Al	1.00	30.4 ± 3.0	30.4 ± 3.0
Mn	1.00	4.32 ± 0.40	4.32 ± 0.40
Co	5.00	ND	ND
Ga	2.00	ND	ND



12

助成番号 0412

## ゲル抽出法を併用する黒鉛炉原子吸光分析法を用いる 食塩中の極微量金属元素の定量法の開発

助成研究者：松崎浩司（山口大学工学部応用化学工学科）

共同研究者：遠藤宣隆（山口大学工学部応用化学工学科）

### 1. 緒言

近年健康志向の面から食塩中の微量金属の存在が着目されている。その存在量は通常 ppb レベルであり、高感度な分析法でも直接定量は困難であり、通常前処理として目的金属の分離濃縮操作を伴う。助成者は食塩中の微量金属を黒鉛炉原子吸光分析法（GFAAS）で定量する際の前処理としての簡便なゲル抽出法による分離濃縮法を検討した。GFAAS は他の金属の干渉は少ないが、高感度であるがゆえに共存塩の干渉を受ける。特に八口ゲン化物の干渉は良く知られている<sup>1)</sup>。このように、高濃度の塩化ナトリウム水溶液や海水中の金属を GFAAS で直接定量することは困難である。よって何らかの方法で目的金属イオンを分離する必要がある。またその金属濃度が GFAAS の定量下限以下であれば濃縮も必要である。海水などからの金属イオンの濃縮にはキレート樹脂が良く利用されている<sup>2~4)</sup>。GFAAS では測定に必要な試料溶液は 1 ml もあれば十分であり、高濃縮が期待できる。

ポリビニルメチルエーテル（PVME）は温度感応性高分子である。その下限臨界共溶温度である 31°C より低い温度では水に溶解している。しかし、それ以上の温度になると脱水和して水から分離しゲルとして析出する。このとき、PVME ゲルは水溶液中の疎水性物質を取り込む性質がある。このゲルは容器壁に吸着するので、ゲル相と水相の分離は容易である。この場合高濃度の塩が共存すれば、その塩析効果により室温でもゲルが析出する。このゲルを有機溶媒に溶解させ、その溶液を用いて定量することが可能である。高村ら<sup>5,6)</sup>はこの性質を利用して水溶液中の化学物質の PVME ゲル抽出を行い、そのゲルを有機溶媒に溶解させ分析に応用している。ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)やポリ(N-イソプロピルメタクリルアミド)も同様に温度感応性高分子である<sup>7)</sup>。斎藤ら<sup>8,9)</sup>はこのポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)を用いて同様に水溶液中からの金属錯体などを捕集している。またポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)はキレート感応基を持つので、それにより水中の重金属イオンの直接抽出<sup>10)</sup>が可能であり、河川水と海水中の極微量金属イオンの定量に応用されている。

本研究では抽出用のゲル材としては市販品として入手可能な PVME を用いた。クロムアズロール S（CAS）は種々の金属イオンと錯陰イオンを生成し、この錯陰イオンとゼフィ

ラミン (ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウム塩化物) は水溶液中でイオン対を形成し、これは PVME ゲルへ抽出される。ゲルは N,N ジメチルホルムアミド (DMF) に溶解させ、この DMF 溶液中の銅を GFAAS で定量する。この方法を利用して、銅イオンの水溶液からの分離・濃縮を既に報告<sup>1)1)</sup>している。今回はこの方法を食塩中の極微量金属の定量へ応用した。

## 2. 実験

### 2.1 試薬

試料の調製及び器具の洗浄には再蒸留水を使用した。CAS はナカライテスク株式会社製のものを、PVME は東京化成工業株式会社製のものをを用いた。金属イオン標準液としては市販原子吸光分析用標準溶液を用いた。その他の試薬は特に断らない限り、市販の特級試薬をそのまま用いた。試薬の保存には、ポリエチレン製の容器を使用した。

### 2.2 装置

日立社製 180-30 型原子吸光分析装置に、同社製 GA-2B 型原子化装置と同社製オートサンプラーを取り付けて使用した。黒鉛炉としては、日立社製グラファイトチューブをパイロコーティングしたものをを使用した。光源として日立社製中空陰極ランプを使用した。金属の原子吸光測定時には全て重水素ランプによるバックグラウンド補正を行った。吸収信号は、日立社製 D-2500 CHROMATO INTEGRATOR で記録した。溶液の pH の測定は、堀場社製の M-8 型 pH メーターを用い、試料溶液の遠心分離には日立社製の SCB-4BD 型遠心機を用いた。

### 2.3 イオン対のゲルへの抽出

金属イオンを含有する水溶液 5 ~ 100 ml を遠沈管に採り、これに 0.1 M CAS を 1.0 または 1.5 ml 添加する。緩衝液を加え pH を所定の値に保たせ、0.05 M ゼフィラミン水溶液を 1.5 ml、1% PVME 水溶液を 1.0 ml 注入し、50°C に保った恒温槽中で 3 分間加温した。これに飽和塩化ナトリウム 1.0 ml を注入し、よく混合した。これ 2,000 rpm で 30 分間遠心分離した。ゲルが器壁に付着していることを確認した後、デカンテーションし溶液を取り除いた。器壁に付着したゲルを DMF 1.0 ml に溶解させた。この DMF 溶液中の金属イオン濃度を、GFAAS で定量した。

### 2.4 岩塩および食塩中の微量金属の定量

試料を 100°C で 24 時間以上乾燥させた。試料 5.0 g を 1.0 M 塩酸 2.5 ml および水で溶解し、メンブランフィルターを用いて濾過した。これを水酸化ナトリウムで中和し、全量を 250.0 ml にした。この試料溶液 50.0 ml を 2.3 と同様に処理した。ただし、試料溶液中の塩濃度が塩析に十分な濃度であるので飽和塩化ナトリウムは添加しなかった。定量は標準添加法で行った。定量の際はブランクも測定し、必要に応じて補正を行った。

## 2.5 海水中の微量金属イオンの定量

山口県宇部市丸尾海岸で採取した海水試料をメンブランフィルターを用いて濾過した。それを2.4と同様に処理した。このような処理は、試料採取後直ちに行った。この場合も飽和塩化ナトリウムは添加しなかった。定量は標準添加法で行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 試薬の添加量

CAS、ゼフィラミン、PVME などの最適添加量を検討した。

#### 3.1.1 CAS の添加量

他の条件を一定にし、0.1 M CAS の添加量を変化させ、2.3の方法で抽出を行い、DMF 溶液中の金属の原子吸収を測定した。アルミニウムの場合の結果を Fig. 1 に示す。0.1 M CAS の添加量が 1.5 ml のとき最大の吸光度を示した。よって、アルミニウムの場合には 0.1 M CAS を 1.5 ml 添加することにした。その他の金属の場合には 1.0 ml で十分であり、1.0 ml とした。

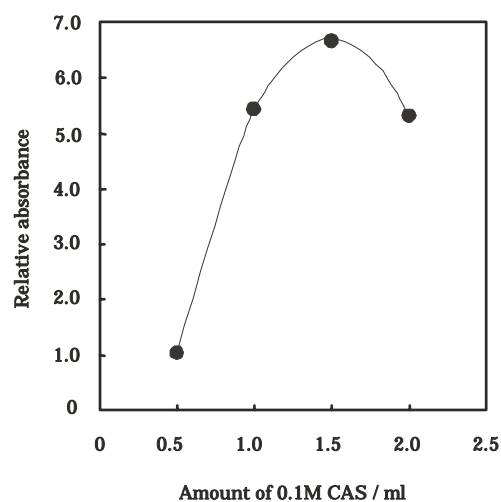


Fig.1 Effect of added CAS on the collection of aluminium

#### 3.1.2 ゼフィラミンの添加量

同様に他の条件を一定にし、0.05 M ゼフィラミンの添加量を変化させ、2.3の方法で抽出を行い、DMF 溶液中の金属の原子吸収を測定した。アルミニウムの場合 Fig. 2 に示すように、0.5 から 1.5 ml の間で一定の値を示した。他の金属の場合も似た結果が得られた。これらの結果から 0.05 M ゼフィラミンを 1.5 ml 添加することにした。

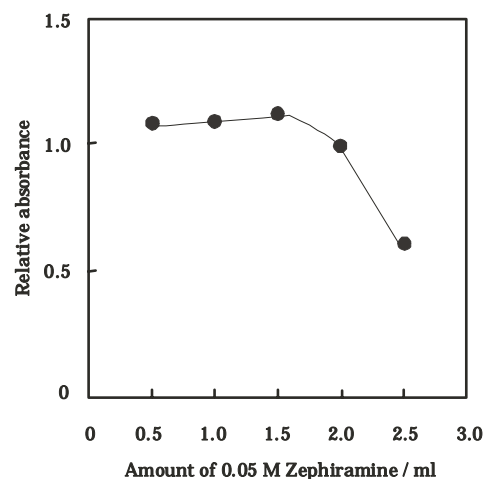


Fig.2 Effect of added Zephiramine on the collection of aluminium

#### 3.1.3 PVME の添加量

試料体積が小さい場合には 1% PVME の添加量が大きいとゲルの形成がうまくいかず、結果として高い回収率を得ることができなかった。試料体積が大きい場合には、1% PVME の添加量を変化させてもほぼ一定の値が得られた。少量の DMF に溶解させるには、PVME は少量が望ましいので、1% PVME の添加量を 1.0 ml とした。

#### 3.1.4 溶解 DMF 量

ゲル溶解のための DMF 量としては必要最小量の 1.0 ml を用いた。

### 3.2 pHの影響

イオン対のゲル抽出への試料溶液の pH の影響を調べた。酢酸系緩衝液, ホウ酸系緩衝液およびクエン酸系緩衝液を用いて、pH を変化させた。結果を Fig. 2 と Fig. 3 に示す。鉄( )を除いてはいずれも中性で抽出されることがわかった。このことは種々の金属の同時抽出が可能であることを示している。

### 3.3 加温および遠心分離

PVME は温度感応性高分子であるので、31°C 以上に加温すればゲル化するが、溶液の塩濃度が高くなれば、室温でも塩析のためゲル化する。しかしゲル化を速めるため、50°C 恒温槽中で3分間加熱した。混合溶液をそのまま静置すればゲルが析出し、容器壁に吸着する。しかし完全に析出させようとするれば、長時間を要する。そのために、回収率はやや劣るが、遠心分離することにした。

### 3.4 検量線

2.4の方法で検量線を作成した。アルミニウムの場合には50 ng まで良好な直線が得られた。他の金属の場合も同様な結果が得られた。

### 3.5 濃縮率

2.3の方法で、目的金属イオンの含有量を一定にしその試料体積を変化させ濃縮率の影響を調べた。銅の場合の結果を Table 1 に示す。試料 10 ml の場合を基準としたが、100 ml までその影響は認められなかった。すなわち本方法で100倍の濃縮が可能であり、水溶液中 ppb から ppt レベルの金属の定量が可能である。他の金属の場合も同様な結果が得られた。

### 3.6 共存金属の影響

他の金属イオンを共存させて、その影響を調べたが、その影響はほとんど認められなかった。アルミニウムの場合を Table 2 に示す。コバルトやニッケルなどの重金属が共存すれば増感干渉

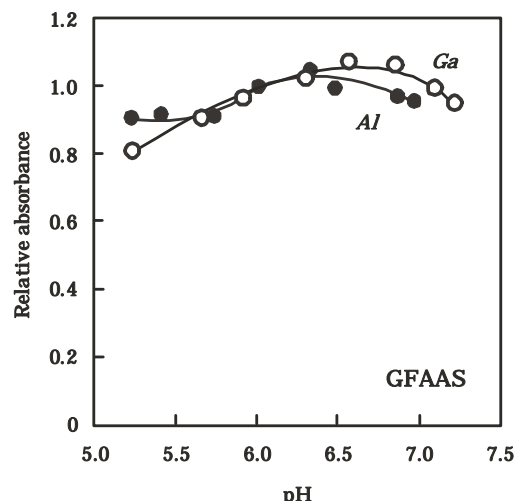


Fig.3 Effect of pH on the collection of aluminium and gallium

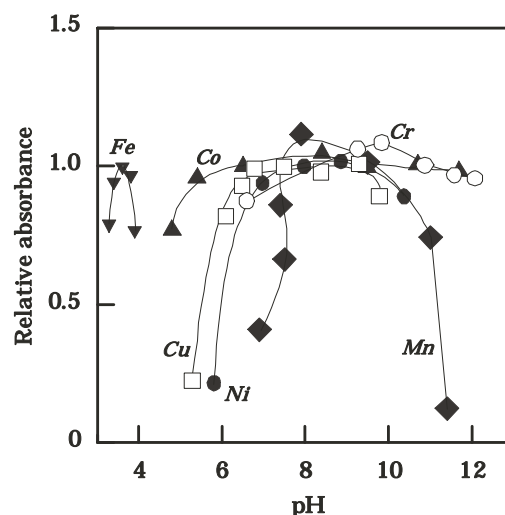


Fig.4 Effect of pH on the collection of metals

Table 1 Effect of sample volume on the recovery of copper

Sample volume / ml	Conc. ratio	Recovery
10	10	1.00
20	20	0.93
60	60	1.04
100	100	1.00

Cu: 150 ng; DMF: 1.0 ml

が認められた。これは GFAAS で定量する際に、同時に抽出されたこれらの金属がアルミニウムに対してマトリックス修飾材として作用しているためである。そのため最も増感効果を示すニッケルをあらかじめ試料中に添加した。この場合他の金属の影響は認められなくなった。このようにアルミニウムやガリウムのような軽金属の場合はニッケルのようなマトリックス修飾材の添加が必要であるが、重金属の場合は不要である。本研究での対象試料である食塩などには、重金属の含有は少ないので、マトリックス修飾剤は使用しなかった。このように本方法は選択性が非常に良い。これはゲル抽出の選択性によるのではなく GFAAS の選択性に依存しているのであろう。

### 3.7 イオン対の抽出に対する塩化ナトリウムの影響

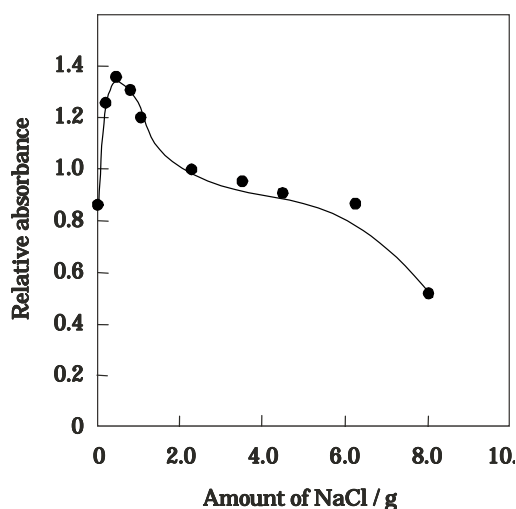
試料溶液が塩化ナトリウムを含有しない場合は、室温で PVME をゲル化させるためには飽和塩化ナトリウム水溶液を 1.0 ml 添加すれば十分なので、1.0 ml 添加した。しかし、岩塩、市販食塩および海水中の金属の定量を行う際には、試料溶液中の塩化ナトリウムの濃度が高濃度となる。高濃度の塩化ナトリウム存在下では、金属イオンの PVME への抽出に対して影響が生じると考えられる。そこで、PVME への銅( )の抽出に対する塩化ナトリウムの影響を検討した。結果を Fig. 4 に示す。

塩化ナトリウムが高濃度になると感度が減少する。これは PVME のゲル化に影響しているものと思われる。塩化ナトリウムが非常に高濃度になると PVME がゲル化しにくくなる現象が認められた。このため、検量線を使う場合、測定用に用いる検量線用の溶液には試料と同濃度の塩化ナトリウムを添加する必要がある。しかし、高濃縮の場合、添加試薬である塩化ナトリウム中からも金属が抽出される恐れがある。よって、実試料中の金属を定量する際には、標準添加法を用いるのが望ましく、本研究では標準添加法を用いた。

**Table 2** Effects of anther cations on the recovery of aluminium

Cation <sup>a)</sup>	[M <sup>n+</sup> ]/[Al <sup>3+</sup> ]	Recovery	
		(1)	(2)
Mn <sup>2+</sup>	100	0.94	1.07
Ni <sup>2+</sup>	100	1.79	-
Co <sup>2+</sup>	100	1.60	1.01
Zn <sup>2+</sup>	100	1.23	1.05
Cu <sup>2+</sup>	100	1.38	1.03
Mg <sup>2+</sup>	1000	1.16	0.95
Ca <sup>2+</sup>	1000	1.16	1.04
K <sup>+</sup>	1000	1.06	1.02

Al: 250 ng; a): Added as chloride;  
(1): without Ni; (2): 5.5×10<sup>-2</sup> mg Ni added



**Fig.5** Effect of added sodium chloride on the collection of copper.  
Sample: 200 ng/ml Cu 50 ml.

## 3.8 岩塩中の微量元素の定量

岩塩中の銅、アルミニウム、ガリウム及びコバルトの2.4の方法で定量を試みた。試料としては Mexico 産、Australia 産及び India 産の岩塩を用いた。試料溶液の pH を銅では 7.5、アルミニウムでは 6.3、ガリウムでは 6.4、コバルトでは 7.0 に調整した。濃縮は 50~100 倍とした。Table 3 に示されるように、固体試料中 ppb レベルの金属が定量可能である。アルミニウムは銅に比べてその存在比が海水の場合より高くなっている。

Table 3 Determination of metals in halite samples

Sample	Metal	Sample taken / g	Metal found / ng	Metal in sample / ng g <sup>-1</sup>
Mexico	Cu	1.00	16.3±1.5	16.3±1.5
	Al	0.300	161±5	537±16
Australia	Cu	1.00	38.2±0.5	38.2±0.5
	Al	0.300	202±10	637±33
	Ga	5.00	ND	ND
	Co	5.00	ND	ND
India	Cu	2.00	22.3±0.8	11.1±0.4
	Al	0.200	210±7	1050±34

## 3.9 市販食塩中の微量元素の定量

同様に市販の食卓用食塩および試薬特級食塩中の極微量元素の定量を2.4の方法で行った。試料溶液の pH は上記と同じにしたが、マンガンでは pH 8.4 とした。濃縮は 50~100 倍とした。結果を Table 4 と Table 5 に示す。銅は、市販食塩全てから検出された。アルミニウムも市販食塩全てから検出された。どの食塩についても銅に比べて高い含有量を示した。アルミニウムは海水中でも銅より高濃度であるためであろう。また、銅、アルミニウム及びマンガンは特級塩化ナトリウム中にも極微量ではあるが含有されるという結果が得られた。よって、本ゲル抽出法を用いて金属の定量を行う際は、塩析用を使用する塩化ナトリウム中に含まれる分析目的金属量を考慮する必要がある。鉄、クロムおよびニッケルの定量についても同様に検討したが、これらの金属は CAS 中にブランク補正ができないほどの量が含有されていたので中止した。本研究のように微量成分分析を行う際には、使用する試薬をあらかじめ吟味する必要がある。



**Table 4** Determination of metals in common salt sample

Sample	Metal	Sample taken / g	Metal found / ng	Metal in sample / ng g <sup>-1</sup>
A	Cu	5.00	24.9±2.0	4.98±0.20
	Al	5.00	277±7	55.4±1.5
	Mn	2.50	10.9±1.9	4.36±0.77
	Co	5.00	ND	ND
B	Cu	5.00	19.1±2.0	3.82±0.13
	Al	5.00	362±23	72.4±4.7
	Mn	2.50	16.7±0.5	6.68±0.21
C	Cu	5.00	22.9±1.0	4.58±0.19
	Al	5.00	167±1	33.4±0.2

## 3.10 海水中の微量金属の定量

同様に2.4の方法で海水中の銅、アルミニウム、マンガン及びコバルトの定量を試みた。試料は山口県宇部市丸尾海岸で採取した。濃縮は50~100倍とした。結果をTable 6に示す。測定した海水試料中には、銅が $0.22 \pm 0.01$ 、アルミニウムが $1.65 \pm 0.06$ 、マンガンが $1.04 \pm 0.01$  ng/ml含まれていることがわかった。コバルトは検出限界以下であった。文献値に比べ、銅やアルミニウムは妥当であるが、マンガンは高い値が得られた。

**Table 5** Determination of metals in reagent sodium chloride

Metal	Sample taken / g	Metal found / ng	Metal in sample / ng g <sup>-1</sup>
Cu	2.00	23.6±1.1	11.8±0.8
Al	1.00	30.4±3.0	30.4±3.0
Mn	1.00	4.32±0.40	4.32±0.40
Co	5.00	ND	ND
Ga	2.00	ND	ND

**Table 6** Determination of metals in sea water

Sample	Metal	Sample taken / ml	Metal found / ng	Metal in sample / ng ml <sup>-1</sup>
Maruo	Cu	100.0	21.6±0.3	0.22±0.01
	Al	100.0	165±6	1.65±0.06
	Mn	50.0	142±2	2.85±0.04
	Co	100.0	ND	ND

#### 4. 結 言

CAS とゼフィラミンを用いる PVME ゲルへの金属イオンの抽出法が、GFAAS への前処理として優れており、この方法と GFAAS の組み合わせで食塩や海水中の極微量金属の定量が可能であることが確かめられた。この方法は簡便であり、測定時間も短く実用的である。ただし、微量成分元素分析となるため、器具等の洗浄を十分に行い、使用する試薬が汚染されていないかを確認する必要がある。

#### 参考文献

- 1) K. Matsusaki: *Anal. Chim. Acta*, **141**, 233 (1982)
- 2) P.-H. Lin, K. Suresh Kumar Danadurai and S.-D. Hung: *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 409 (2001)
- 3) K. Zih-Perenyi, A. Lasztity and A. Kelko-Levai: *Microchem. J.*, **67**, 181 (2000)
- 4) T. Suzuki, K. Saito, T. Sugo, H. Ogura and K. Oguma: *Anal. Sci.*, **16**, 429 (2000)
- 5) C. Matsubara, N. Kikuchi, I. Denpouya and K. Takamura: *Chem. Lett.*, **1993**, 849
- 6) 大山智久、荒井健介、中川玉紀、松原チヨ、高村喜代子: *分析化学*, **46**, 59 (1997)
- 7) S. Fujishige, K. Kubota and I. Ando: *J. Phys. Chem.*, **93**, 3311 (1989)
- 8) T. Saitoh, M. Haga, T. Sakurai, T. Kaise and C. Matsubara: *Anal. Sci.*, **14**, 929 (1998)
- 9) T. Saitoh, T. Ohyama, T. Sakurai, T. Kaise, K. Takamura, Y. Suzuki and C. Matsubara: *Talanta*, **46**, 541 (1998)
- 10) T. Saitoh, F. Satoh and M. Hiraide, *Talanta*, **61**, 811 (2003)
- 11) K. Matsusaki, N. Endo and M. Higa :*Anal. Sci.*, 17(Supplement), i1101 (2001)

## Determination of Trace Metals in Salt by Use of Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Gel Collection

Koji Matsusaki and Nobutaka Endo

Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering,  
Yamaguchi University

### Summary

Various metal ions form complex anions with Chrome Azurol S (CAS). The ion pair of this metal complex anion with CAS and Zephiramine (benzyltrimethyltetradecyl-ammonium chloride) was quantitatively collected into the gel of poly(vinyl methyl ether) (PVME). Applying this phenomenon, trace metal ions in aqueous solution could be separated and concentrated into the PVME gel. The gelation of aqueous PVME solution was made by salting-out techniques. Mixture solution was centrifuged and the gel was separated from the bulk aqueous solution and dissolved into small amount of N,N-dimethylformamide (DMF). The metals in the DMF solution were determined by the graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). Using this method, 100 times concentration of metal was established and good separation of metal ion from another metal ions were observed. This result shows that this collection by PVME gel is very useful for the pre-concentration for the GFAAS determination. Because alkaline and alkaline earth metal ions can not be collected in PVME gel, this GFAAS determination with gel collection was applied to determination of trace metals in halite, common salt, reagent sodium chloride and sea water. The method of standard addition was applied. After 50-100 times concentration, the ppb-level determination of metals in these samples could be successfully established.