

カルボキシメチル化ポリエチレンイミン型キレート樹脂を用いる海水および塩製品中 微量元素の固相抽出分離／定量法の開発

加賀谷 重浩, 遠田 浩司

富山大学大学院理工学研究部(工学)

概要【緒言】 キレート樹脂を用いる固相抽出法は、操作が簡便であり、微量元素の有用な分離濃縮法の一つである。我々は長鎖アミノカルボン酸基を有するカルボキシメチル化ポリエチレンイミン(CM-PEI)型キレート樹脂がNi、Cu、Moなどを広いpH範囲で捕捉する一方、酸性から中性領域にかけてアルカリ土類元素を捕捉しない優れた元素捕捉特性を有していることを見出してきている^[1]。しかしながら、この樹脂の元素捕捉特性の発現機構は明らかとなっていない。本研究では、PEI鎖長およびCM化率の異なるCM-PEI型樹脂を調製し、これら樹脂の元素捕捉特性を詳細に検討した。また、CM-PEI型樹脂を用いて塩製品中微量元素を分離し、ICP発光分光分析(ICP-AES)により定量する、脱塩効率に優れた定量法を開発した。

【実験】 懸濁重合法により調製した基材樹脂(グリシジルメタクリレート/エチレンジメタクリレート共重合体)に鎖長の異なるポリエチレンイミン(PEI, n=1-13)を導入した。次いで、導入したPEIを様々な量のクロロ酢酸ナトリウム(MCA)を用いてカルボキシメチル(CM)化し、CM-PEI型樹脂を得た。この樹脂を固相抽出カートリッジに充填し、コンディショニングした後、各元素(Ca, Ni, Moなど)をそれぞれ0.1 mg/Lの濃度で含むpH 2-10の5 mM酢酸アンモニウム溶液100 mLを通液し、各元素を樹脂に捕捉させた。純水で洗浄後、捕捉させた元素を3 mol/L硝酸3 mLで溶出した後、純水で10 mLとした。この溶液中の各元素をICP-AESにて定量した。

【結果及び考察】 元素捕捉特性について検討したところ、PEI鎖が長くなるほどNiなどの重金属元素の元素捕捉性は向上したが、アルカリ土類元素のそれは顕著な差異を示さなかった。一方、CM化率が高いほど多くの元素の捕捉性が向上し、より酸性側から捕捉される傾向を示した。これらの結果より、長鎖PEIの適度なカルボキシメチル化が、効率的な重金属元素の捕捉、アルカリ土類元素の除去の両者を達成するために極めて有効であることが明らかとなった。捕捉した元素は、硝酸により容易に脱離でき、ICP-AESにて定量可能であった。CM-PEI型樹脂を用いた固相抽出分離法とICP-AESとを結合させた方法を塩製品中の微量元素定量に応用したところ、良好な結果が得られた。

【文献】 [1] S. Kagaya, E. Maeba, Y. Inoue, W. Kamichatani, T. Kajiwara, H. Yanai, M. Saito, K. Tohda, *Talanta*, 2009, 79, 146-152.

1. 研究目的

塩製品に含まれる微量元素を正確・精密に定量するためには、脱塩操作、すなわち微量元素の分離操作が必須である。多くの分離法が提案されているが、キレート樹脂を用いる固相抽出分離法は、操作が簡便であり、広く用いられている。現在、多種多様なキレート樹脂が国内外のメーカーから市販されているが、中でもイミノ二酢酸(IDA)

などを導入したアミノカルボン酸型キレート樹脂は、多元素同時捕集が可能であることから、最も利用されるキレート樹脂の一つである^[1-4]。しかし、この樹脂を海水および塩製品中微量元素の分離に応用する場合、アルカリ土類元素が弱酸性領域から捕捉されてしまうことから^[5,6]、これらからの微量元素の分離が不十分となる。このため、定量が妨害され正確かつ精度よい定量値を得ることができな

い場合が多い。

このような背景を受け、我々は、微量元素捕捉能力とアルカリ・アルカリ土類元素の排除能力とを同時に兼ね備えた新奇なキレート樹脂について研究を進め、これまで、高分子官能基を元素捕捉基として導入することにより、従来のキレート樹脂にはない機能を発現できることを見出している^[7-12]。特に、高分子基材にポリエチレンイミン (PEI) を導入し、この窒素部位をカルボキシメチル (CM) 化した「カルボキシメチル化ポリエチレンイミン (CM-PEI) 型キレート樹脂」が、微量元素の捕捉とアルカリ・アルカリ土類元素の排除に優れた能力を有することを最近見出した^[12]。一般に、アミノカルボン酸と金属イオンとの錯形成において、アミノカルボン酸鎖が長くなることにより、金属イオンとの錯形成定数は増加する傾向にあることが知られている^[13]。これは、すべての元素に対していえることであり、したがって長鎖アミノカルボン酸を導入した樹脂はアルカリ土類元素も例外なく捕捉されやすくなると予想される。しかしながら、我々が調製したキレート樹脂^[12]は、アルカリ土類元素の排除に長けており、この原因は現在のところわかっていない。この原因を究明することができれば、より高効率な脱塩を達成できるキレート樹脂を設計・調製することが可能であると考えられる。

そこで本研究では、PEI 鎖長ならびに CM 化率がそれぞれ異なる樹脂を調製し、これらの元素捕捉特性について詳細に検討することで、CM-PEI 型キレート樹脂の優れた元素分離能力の発現機構について考察した。また、調製した CM-PEI 型樹脂を、塩製品中微量元素の ICP 発光分光分析 (ICP-AES) による定量に応用した。

2. 研究方法

2.1 装置

調製したキレート樹脂の元素分析にはエレメンタール社製 varioMICRO-cube 全自動元素分析装置を、Cu 吸着容量の測定には日立製 U-1800 型レシオビーム分光光度計を用いた。

また、各元素の定量には、PerkinElmer 製 Optima 3000DV および Optima7300DV ICP 発光分光分析 (ICP-AES) 装置を使用した。宮本理研工業製 MW-SRV 振とう機は、キレート樹脂のイオン交換容量を求める際に用いられた。

2.2 試薬

CM-PEI 型キレート樹脂の調製において、基材樹脂の調製には、glycidylmethacrylate (GMA, 95.0%, 和光純薬)、ethyleneglycoldimethacrylate (EGDM, >97%, 東京化成)、*n*-butylacetate (BuAcO, 98.0%, 和光純薬)、3-methyl-1-butanol (IAA, 98.0%, 和光純薬)、2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, 和光純薬)、methylcellulose (MC, 50cP, 和光純薬)、sodium dodecylbenzenesulfonic acid, hard (東京化成) を使用した。また、基材樹脂に導入するエチレンイミン類は、diethylenetriamine (DETA, 合成用, ≥98%, Merck)、triethylenetetramine (TETA, 合成用, ~95%, Merck)、tetraethylenepentamine (TEPE, 合成用, ≥95%, Merck)、pentaethylenehexamine (PEHA, 和光純薬)、polyethyleneimine 300 (PEI300, MW = ca. 300, 純正化学)、polyethyleneimine 600 (PEI600, MW = ca. 600, 純正化学) を使用した。さらに、カルボキシメチル化においては、sodium monochloroacetic acid (MCA, 和光純薬) を用いた。

キレート樹脂の元素捕捉特性評価ならびに固相抽出分離/定量法の開発においては、元素混合標準液である ICP multi-element standard solution XVI (V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Pb を含む 21 元素を各 100mg/L で含有, Merck) を使用した。

それ以外の試薬は、いずれも特級品あるいは有害金属測定用を使用した。

2.3 操作

2.3.1 キレート樹脂の調製

CM-PEI 型キレート樹脂の調製の概要を Fig. 1 に示す。キレート樹脂は、既報^[12] に準じて調製した。基材樹脂は、GMA、EGDM、IAA、BuOAc、AIBN からなる有機相と、純水に MC と DBS とをあらかじめ加えた水相とをビーカーにいれ、20 min 攪拌した。その後、80°C で 7 h 反応させ、基材樹脂を得た。得られた樹脂を、純水、2-propanol、各種エチレンイミンを含む溶液に加え、50°C で 20 h 反応させ、PEI 型樹脂を得た。さらにこの樹脂を、MCA を含む 1 mol/L 水酸化ナトリウムに添加し、50°C で 6 h 反応させ、CM-PEI 型キレート樹脂を得た。

2.3.2 元素分離・定量操作

CM-PEI 型キレート樹脂の評価および微量元素の固相

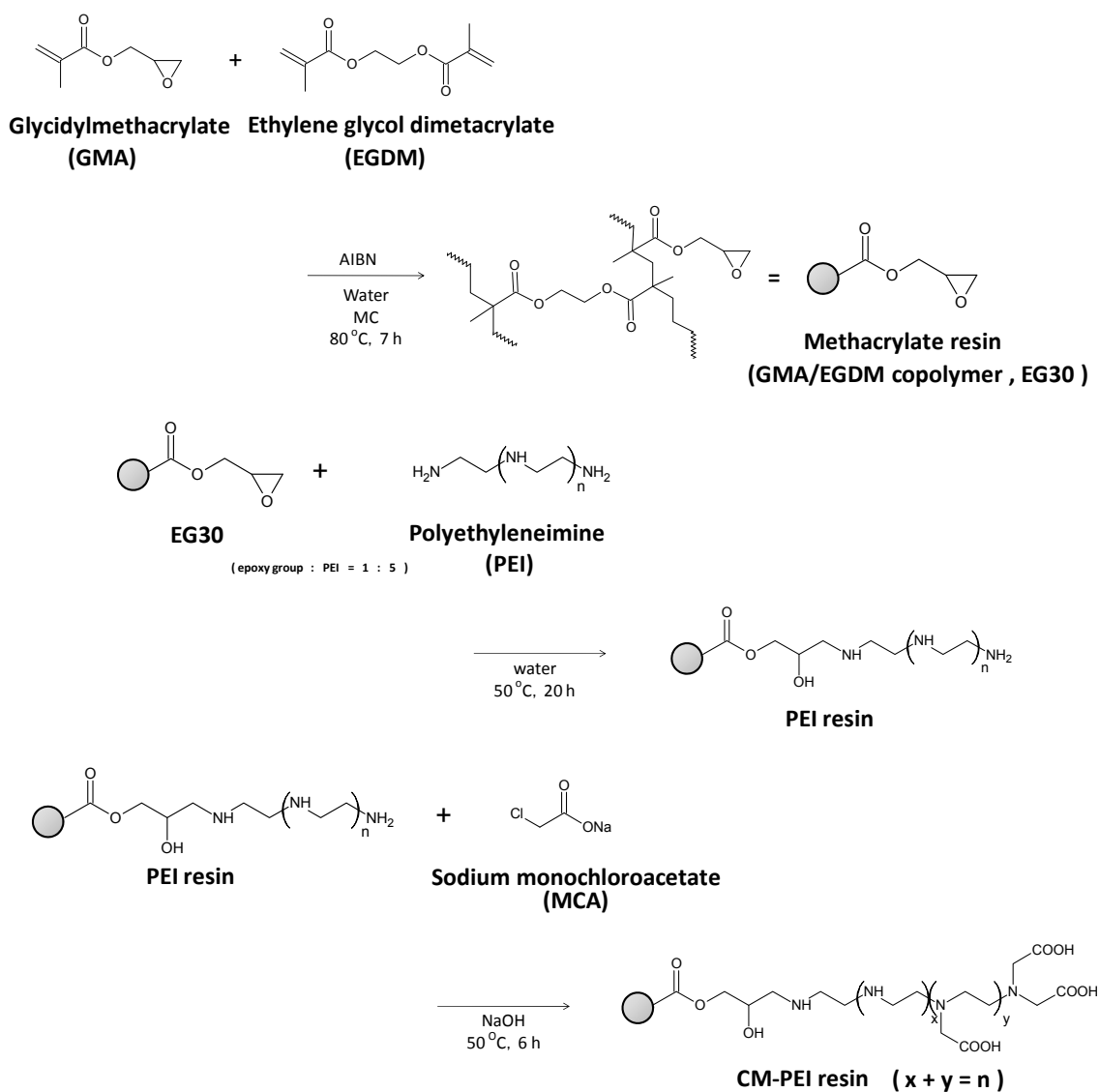


Fig. 1. Preparation of CM-PEI resin

抽出分離は、樹脂 0.25 g (乾燥重量として)を固相抽出カートリッジ(6 mL 容量, GL Science)に充填し、acetonitrile、純水、 HNO_3 および $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 水溶液を用いてコンディショニングしたものをを用いて行った。

キレート樹脂の評価には、各元素 10 μg を添加した 5 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液を用いた。この溶液を固相抽出カートリッジに通液した。純水で洗浄した後、3 mol/L HNO_3 で溶出し、溶出液中の各元素を ICP-AES にて定量した。

また、キレート樹脂のイオン交換容量は、0.1 mol/L NaOH 溶液を用いた回分式操作による Na のイオン交換量をもとに求めた。得られたイオン交換容量が樹脂中のカルボキシル基にもとづくものと仮定し、この値と樹脂中の窒

素含有量とから、CM 化率 (CM/N) を求めた。

3. 研究結果と考察

3.1 CM-PEI 型キレート樹脂の元素捕捉特性

調製した基材樹脂は球状多孔質であり、平均粒径 70.9 μm 、比表面積 228 m^2/g 、細孔容量 0.541 mL/g 、平均細孔径 10.8 nm であった。また、元素分析により求めた調製した PEI 型樹脂の窒素含有率は、2.21 - 4.29%であり、エチレンイミン鎖が長くなるにつれて増大する傾向にあった。この PEI 型樹脂をカルボキシメチル化に供する際、添加する MCA 量を変化させることで CM 化率を変化させた。得られた CM-PEI 型樹脂を用い、21 元素の捕捉特性におよぼす PEI 鎖長の影響ならびに CM 化率の影響について検討

し、元素捕捉特性発現機構について考察した。なお、ここでは特徴的な挙動を示した Ni、Cu、Cd、Mg、Ca、Sr、V、Mo の結果のみを示す。

(1) PEI 鎖長の影響

CM-PEI 型樹脂の CM 化率をほぼ一定とし、PEI 鎖長を変化させたときの元素捕捉特性について検討した。Ni、Cu、Cd は、PEI 鎖が長くなるにつれより低い pH においても捕捉されやすくなる傾向を有していた。一方、Mg、Ca、Sr は、CM 化率が高い場合には同様の傾向を示したが、CM 化率が低い場合には PEI 鎖長の顕著な影響は認めら

れなかった。V、Mo は、最も長い鎖長を持つ PEI ($n=13$) での酸性領域における捕捉挙動が乱れたものの、それ以外では大きく影響を受けてはいなかった。なお、捕捉挙動の乱れの理由は現在のところ不明であり、今後詳細に検討する必要がある。

(2) CM 化率の影響

CM-PEI 型樹脂の PEI 鎖長を一定にし、CM 化率を変化させたときの元素捕捉挙動について検討を行った。鎖長の最も長い PEI600 ($n=13$) を導入した樹脂を用いた場合のいくつかの元素の捕捉挙動を Fig. 2 - 4 に示す。Ni、

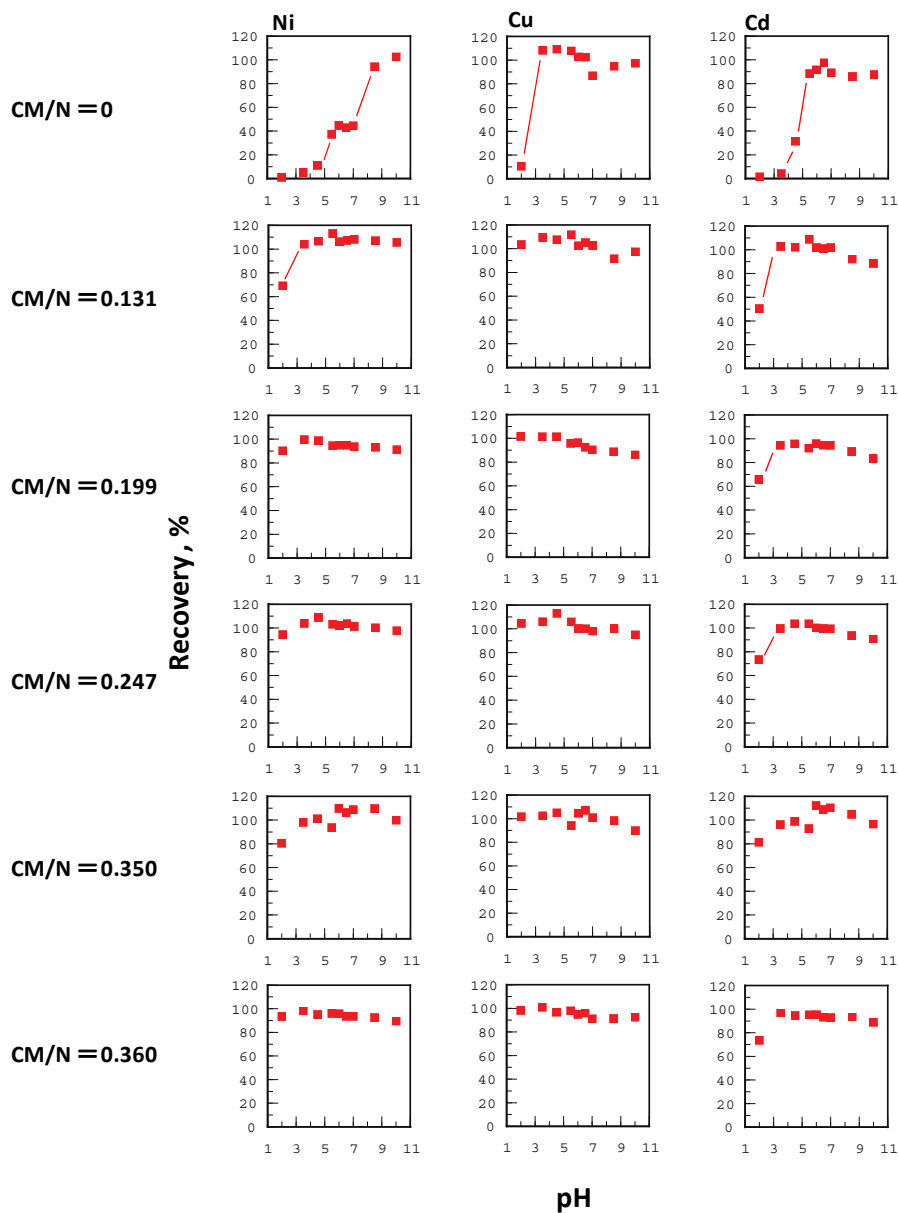


Fig. 2. Effect of carboxymethylation rate on the recoveries of Ni, Cu and Cd. Extraction: sample volume, 100 mL; each element, 10 μ g; flow rate, 3 mL/min. Elution: 3 mol/L HNO₃, final volume, 10 mL.

Cu, Cd, Mg, Ca, Sr は、CM 化率が高くなるにつれ、より低い pH でも捕捉されるようになった。一方、V、Mo は、CM 化率が高くなるにつれ、定量的捕捉可能な pH 範囲が低 pH 側に狭まった。

(3) 元素捕捉特性発現機構の考察

以上、得られた結果をもとに、CM-PEI 型キレート樹脂の元素捕捉特性発現機構について考察する。

先にも述べたように、アミノカルボン酸の金属イオンとの錯形成定数は、鎖が長くなるにつれ増大することが知られている^[13]。一般的に、キレート樹脂においては、官能基

であるアミノカルボン酸が基材樹脂に固定されているため、溶液に存在する場合は異なり、立体的な制約を受け、多座配位による錯形成は難しいと考えられているが^[14]、長鎖 PEI を導入することにより、これがスペーサーの役割を果たし、多座配位による錯形成を可能にするのではないかと考えられる。よって、鎖長が長くなることにより、元素捕捉能力が増大し、より低い pH からの捕捉が可能になると予想される。しかしながら、Fig. 3 をみると、アルカリ土類元素の捕捉特性は、鎖長の影響を顕著に受けていない。このことから、PEI 鎖長以外の要因が元素捕捉特性に影

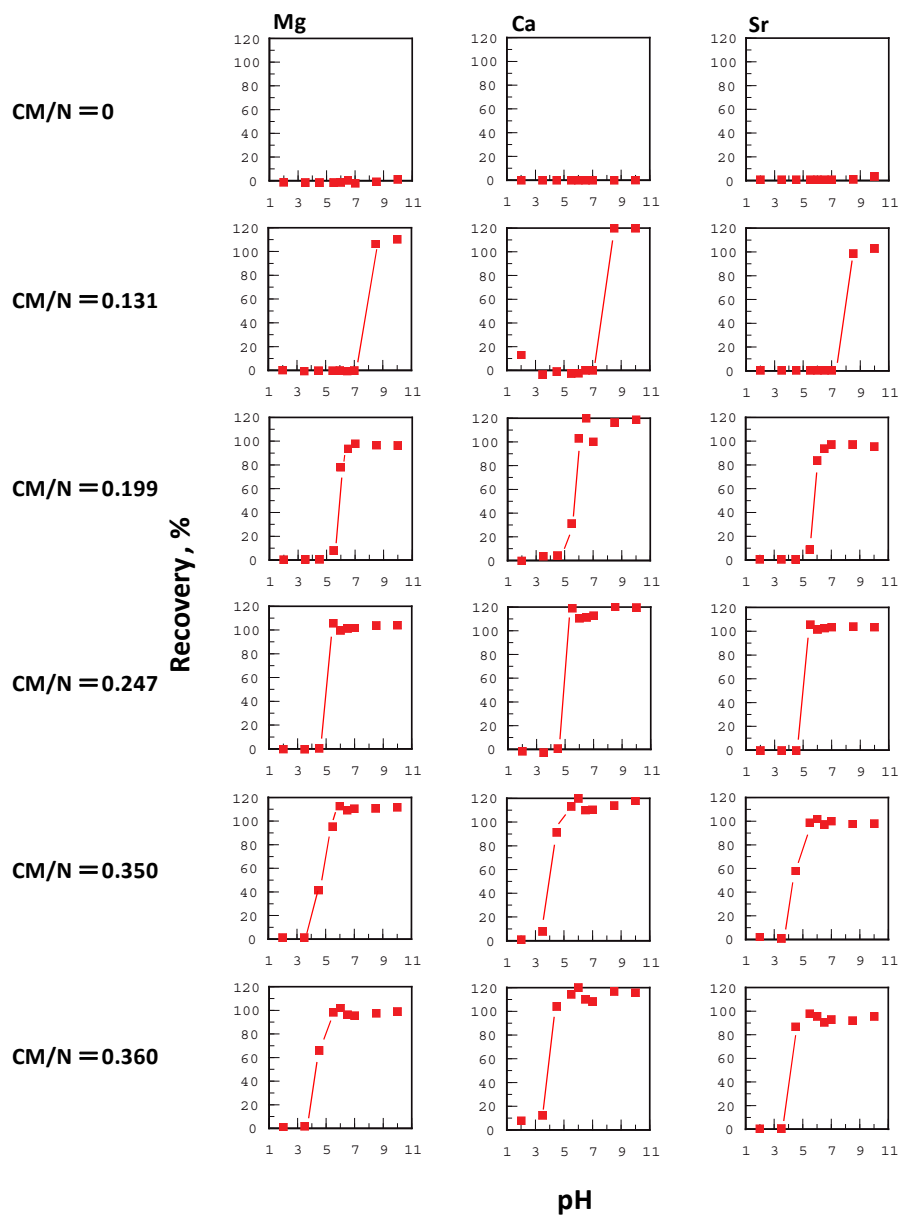


Fig. 3. Effect of carboxymethylation rate on the recoveries of Mg, Ca, and Sr. Extraction: sample volume, 100 mL; each element, 10 μ g; flow rate, 3 mL/min. Elution: 3 mol/L HNO₃, final volume, 10 mL.

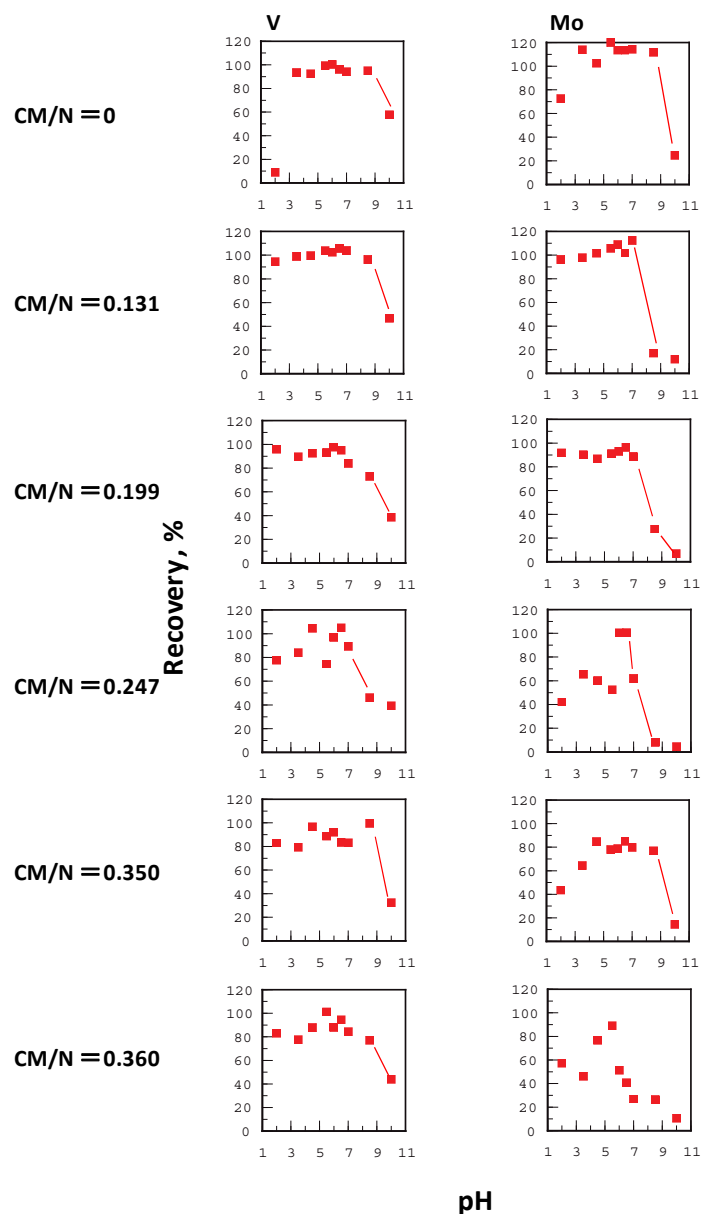


Fig. 4. Effect of rate of carboxymethylation on the recoveries of V and Mo. Extraction: sample volume, 100 mL; each element, 10 μg ; flow rate, 3 mL/min. Elution: 3 mol/L HNO_3 , final volume, 10 mL.

響をおよぼしていることが示唆される。

一方、CM 化率を変化させた場合、官能基中のカルボキシル基数が変化する。アミノカルボン酸においては、カルボキシル基と第二級・第三級アミノ基とが錯形成に寄与することから、CM 化率が増加すると錯形成能力は高くなると予想される。ここで、CM 化していない PEI 型樹脂の場合、官能基は、酸性から中性領域においてアミノ基のプロトン化によって正電荷を帯びており、アミノ基に対し大きな親和性を示さない陽イオンを静電的に反発すると考えられる。この PEI 型樹脂に対し、CM-PEI 型樹脂はアミノ基の

プロトン化とカルボキシル基の脱プロトン化によって両性イオン型となる (Fig. 5)。このとき、静電場は、アミノ基のプロトン化とカルボキシル基の脱プロトン化に由来するものであるため、pH に依存する。正電荷と負電荷との差がほぼなくなる pH を等イオン点とすると、pH が等イオン点よりも低いときは静電的に正に傾いており、陽イオンを反発し、陰イオンを引き付けやすいと考えられる。さらに、等イオン点は、CM 化率が増加するにつれてカルボキシル基が増加しアミノ基も第三級化されることから、より低い pH 側にシフトすると考えられる。

このことをふまえて、CM-PEI 型樹脂への各元素の捕捉挙動を考察する。アミノ基との親和性が小さく、アミノカルボン酸との錯形成定数も重金属イオンに比べ小さい Mg、Ca、Sr などのアルカリ土類元素は、CM 化率が低い場合、酸性から中性にかけてアミノ基のプロトン化にもとづく正電荷により静電的に反発され捕捉されないと考えられる。この考察は、CM 化率の増大とともにその回収率も増大することと矛盾しない。また、Ni、Cu、Cd などは、アルカリ土類元素に比べアミノ基への親和性も高く、アミノカルボン酸との錯形成定数も大きいいため、アミノ基のプロトン化にもとづく正電荷による影響を大きく受けず、より酸性領域からアルカリ性領域にかけて捕捉されると考えられる。このとき、PEI 鎖が長い方がより安定に捕捉されるため、さらに低い pH での捕捉が可能となると考えられる。一方、V、Mo は、水溶液中ではオキソ酸イオンの形で陰イオンとして存在することから、酸性から中性領域にかけて、プロトン化によ

り正電荷を持ったアミノ基に、主として陰イオン交換的に捕捉されると考えられる。この場合、CM 化率が增大することにより、等イオン点がより低い pH 側にシフトすることから、V、Mo の定量的捕捉が可能となる pH 領域も酸性側に狭まると考えられる。これらをまとめると、Fig. 6 のようになる。

以上のことから、CM-PEI 型樹脂において、導入する PEI 鎖とその CM 化率が元素捕捉特性を決める重大な因子となっていることが推察された。ここで、海水および塩製品中の微量元素を分離するために適した CM-PEI 型樹脂の PEI 鎖長、CM 化率を考えてみる。長鎖 PEI ($n=13$) を導入し、CM 化率を低く ($CM/N=0.131$) した樹脂は、弱酸性から中性領域で Ni、Cu、Cd、V、Mo などを捕捉し、アルカリ土類元素を捕捉しないキレート樹脂になっていることから、弱酸性あるいは中性領域で固相抽出分離することにより、海水および塩製品中の微量元素を効率よく分離できると考えられる。また長鎖 PEI ($n=13$) を導入し、CM 化率を

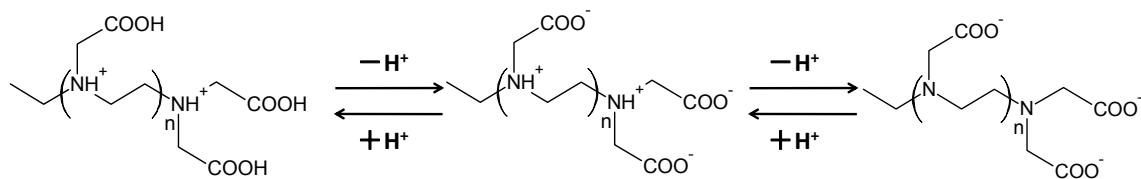


Fig. 5. Estimated structure of CM-PEI at various pHs

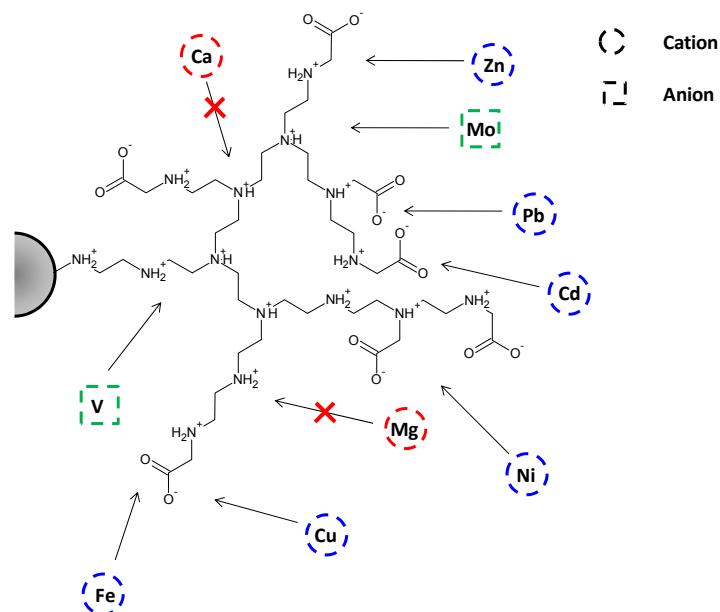


Fig. 6. Estimated mechanism for adsorption of each element on CM-PEI resin

高く(CM/N=0.360)した場合、酸性条件で同様の分離が達成できると考えられる。

3. 2 塩製品中微量元素定量への応用

3. 1において、長鎖 PEI を導入し、CM 化率を低くした樹脂が、Ni、Mo など広い pH 範囲で捕捉し、かつ酸性および中性領域においてCaなどのアルカリ土類元素を捕捉しない、優れた能力を持つことを明らかにした。この樹脂($n=13$, CM/N=0.131)には、3. 1で示した Ni、Cu、Cd、V、Mo の他に、Co、Fe、Mn、Pb、Ti、Zn も定量的に捕捉可能であった。そこで、この樹脂を用い、固相抽出分離条件を最適化して、これを塩製品中のこれら 10 元素の ICP-AES 定量に応用した。なお、固相抽出分離時の試料溶液の pH は3. 1の結果から 5.5 に設定した。

(1) 固相抽出分離条件の最適化

まず、試料通液時の流速の影響について検討した。Fe、Pb、Ti においては流速 1 - 10 mL/min でほぼ定量的回収が可能であったが、20 mL/min とした際、回収率が若干減少し、80% 程度となった。その他の元素においては 20 mL/min でも定量的回収が可能であった。以上より、流速 1 - 10 mL/min の範囲であれば通液速度の影響を受けることなく分離濃縮が可能であることが明らかとなった。

次いで、試料液量の影響について、液量を 100 - 1,000 mL と変化させて検討した。この時、各元素添加量はいずれも 10 μg としており、したがって試料液量の濃度は 0.01 - 0.1 mg/L となる。すなわち、液量が増加するにつれて各元素濃度は低くなることから、低濃度溶液への適用性についても併せて検討できる。その結果、この範囲で液量を増加させても各元素の定量的回収が可能であった。このことから 100 - 1,000 mL の範囲であれば液量の影響を受けず、かつ濃度が 0.01 mg/L であっても捕捉可能であることが明らかとなった。

(2) 検量線と検出限界

CM-PEI 型樹脂を用いる固相抽出分離法と ICP-AES とを結合させた微量元素定量法における検出限界および定量下限について、各元素を添加していない $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 水溶液 100 mL および 500 mL を用いて検討した。ここでは、得られた定量値(空試験値)の標準偏差を 3 倍に相当する値を検出限界(Limit of detection, LOD)、10 倍に相当する値を定量下限(Limit of quantification, LOQ)と定義した。結果を **Table 1** に示す。

なお、**Table 1** 中では、装置の検出限界より低い空試験値を N.D.と表している。いずれの元素においても空試験値は装置の検出限界未満であった。検出限界および定量下限は、100 mL よりも 500 mL の試料溶液を用いた場合の方が低い値を示したが、絶対量に換算したそれらは Fe、V、Mo を除く元素において 100 mL と 500 mL とではほとんど差はなかった。

次に、各元素の検量線範囲について、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 水溶液 100 mL に添加する元素を 0.01 - 10 μg と変化させ、元素添加量と固相抽出分離操作後の溶出液中各元素の発光強度との直線関係について検討した。その結果、検討したすべての元素において、検量線の相関係数(R^2)が 0.998 以上であった。 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 水溶液 500 mL を用いた検量線においても、ほぼ同等の傾きが得られた。検出限界および定量下限の絶対量が試料溶液量により大きな差が認められなかったことから考えると、100 mL の溶液を用いて作成した検量線を用いて定量することが可能であると考えられる。

(3) 認証標準物質の分析

定量方法の水分析への適用性を評価するため、認証標準物質 Wastewater (EU-L-1)ならびに Ground water (ES-L-1)を定量した。Ground water (ES-L-1)の結果を **Table 2** に示す。得られた定量値と認証値とをもとに、有意差検定を行った結果、得られた t 値は、Fe を除きいずれも信頼水準 99% における t 値 9.925 を下回っていたことから、有意な差はないことが明らかとなった。また、Wastewater (EU-L-1)を用いた場合においても、良好な結果が得られた。このことより、固相抽出分離法を併用した本定量法は、水分析に十分適用できると考えられる。

(4) 塩製品の分析

市販塩に含まれる微量元素を定量した。市販塩に純水および少量の HNO_3 を加え、10%(w/v) 溶液を調製した後、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ を加えさらに NH_3 水で pH 5.5 に調整した試料溶液を用いたときの定量値と添加回収実験により得られた回収率を **Table 3** に示す。Cd、Co、V においては検出限界未満であったが、その他の元素においては定量可能であった。なお、添加回収実験における Mo の回収率は $65 \pm 7.4\%$ と低い値となってしまったが、その他の元素においては良好な回収率が得られた。以前の研究^[12]において、Mo は、Na、K、Ca、Mg などが多量に共存する場

合、定量的に回収可能な pH 範囲は 2.0 - 4.5 と、純水の場合に比べ狭まること報告されている。そこで試料溶液の pH を 4.0 に調整し、再検討を行った。その結果を **Table 4** に示す。pH 5.5 の時と同様、Cd、Co、V は検出限界以下であった。Mo の回収率は $90 \pm 5.3\%$ と改善が見られたが、Mn は $1 \pm 0.7\%$ とほとんど回収できなかった。

以上より、pH 4.0 および pH 5.5 のいずれにおいても市販塩中の Cd、Co、Cu、Fe、Ni、Pb、V、Zn を定量できることが明らかになった。また、Mo においては pH 4.0、Mn においては pH 5.5 に調整することで定量可能であることも明らかとなった。

Table 1. Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) for each element with solid phase extraction using CM-PEI resin

Elements	SPE using 100 mL (<i>n</i> =8)			SPE using 500 mL (<i>n</i> =8)		
	Blank, µg	LOD, µg	LOQ, µg	Blank, µg	LOD, µg	LOQ, µg
	(Blank, µg/L)	(LOD, µg/L)	(LOQ, µg/L)	(Blank, µg/L)	(LOD, µg/L)	(LOQ, µg/L)
Cd	N.D.	0.002 (0.02)	0.006 (0.06)	N.D.	0.0015 (0.003)	0.005 (0.010)
Co	N.D.	0.003 (0.03)	0.009 (0.09)	N.D.	0.0016 (0.003)	0.005 (0.011)
Cu	N.D.	0.034 (0.34)	0.11 (1.1)	N.D.	0.0285 (0.057)	0.095 (0.19)
Fe	N.D.	0.035 (0.35)	0.12 (1.2)	N.D.	0.0099 (0.020)	0.033 (0.066)
Mn	N.D.	0.003 (0.03)	0.011 (0.11)	N.D.	0.0015 (0.003)	0.005 (0.010)
Mo	N.D.	0.037 (0.37)	0.12 (1.2)	N.D.	0.0023 (0.005)	0.008 (0.015)
Ni	N.D.	0.017 (0.17)	0.057 (0.57)	N.D.	0.013 (0.027)	0.045 (0.089)
Pb	N.D.	0.031 (0.31)	0.10 (1.0)	N.D.	0.013 (0.026)	0.044 (0.087)
Ti	N.D.	0.005 (0.05)	0.016 (0.16)	N.D.	0.015 (0.030)	0.050 (0.099)
V	N.D.	0.002 (0.02)	0.007 (0.07)	N.D.	0.0003 (0.001)	0.001 (0.002)
Zn	N.D.	0.038 (0.38)	0.13 (1.3)	N.D.	0.041 (0.082)	0.14 (0.27)

Extraction: Sample volume, 100 mL or 500 mL; pH, 5.5; flow rate, 3 mL/min.

Elution: 3 mol/L HNO₃, 3 mL; final volume, 10 mL.

Table 2. Results for determination of 10 elements in certified reference material (ES-L-1, Ground Water, $n=3$)

Elements	Found, mg/L	R.S.D,%	Certified value, mg/L	Confidence interval, mg/L	Tolerance interval, mg/L	t
Cd	0.010 ± 0.0003	2.9	0.010	0.009-0.011	0.007-0.013	1.860
Co	0.052 ± 0.0017	3.3	0.051	0.050-0.052	0.043-0.059	0.657
Cu	0.022 ± 0.0007	2.9	0.020	0.018-0.022	0.009-0.031	6.048
Fe	0.017 ± 0.0006	3.7	0.021	0.019-0.023	0.007-0.035	10.873
Mn	0.097 ± 0.0075	7.7	0.096	0.093-0.099	0.073-0.119	0.262
Mo	0.013 ± 0.0008	6.2	0.011	0.010-0.012	0.008-0.014	4.547
Ni	0.011 ± 0.0004	4.0	0.010	0.0096-0.0104	0.007-0.013	4.859
Pb	0.002 ± 0.0001	4.2	0.002	-	-	0.192
V	0.012 ± 0.0003	2.8	0.010	0.009-0.011	0.007-0.013	9.173
Zn	0.021 ± 0.0007	3.2	0.021	0.020-0.022	0.013-0.029	0.687

Extraction: sample volume, 300 mL; pH, 5.5; flow rate, 3 mL/min.

Elution: 3 mol/L HNO₃, 3 mL; final volume, 10 mL.

Table 3. Results for analyses of salts sample (pH 5.5, $n=3$)

Elements	Found, µg/g	Recovery,%
Cd	N.D.	98 ± 0.6
Co	N.D.	98 ± 0.3
Cu	0.414 ± 0.0059	93 ± 9.3
Fe	0.019 ± 0.0008	80 ± 1.8
Mn	0.039 ± 0.0002	94 ± 1.8
Mo	0.007 ± 0.0010	65 ± 7.4
Ni	0.067 ± 0.0002	98 ± 0.3
Pb	0.015 ± 0.0015	101 ± 0.4
V	N.D.	88 ± 2.3
Zn	0.086 ± 0.0021	103 ± 1.4

Extraction: sample volume, 300 mL; pH, 5.5; flow rate, 3 mL/min.

Elution: 3 mol/L HNO₃, 3 mL; final volume, 10 mL.

Table 4. Results for analyses of salts sample (pH 4.0, $n=3$)

Elements	Found, µg/g	Recovery,%
Cd	N.D.	96 ± 3.6
Co	N.D.	97 ± 3.3
Cu	0.440 ± 0.0041	100 ± 3.8
Fe	0.022 ± 0.0004	80 ± 2.0
Mn	N.D.	1 ± 0.7
Mo	0.005 ± 0.0010	90 ± 5.3
Ni	0.069 ± 0.0009	102 ± 3.5
Pb	0.004 ± 0.0002	107 ± 3.8
V	N.D.	87 ± 3.7
Zn	0.082 ± 0.0014	99 ± 4.1

Extraction: sample volume, 300 mL; pH, 4.0; flow rate, 3 mL/min.

Elution: 3 mol/L HNO₃, 3 mL; final volume, 10 mL.

4. まとめ

本研究では、PEI 鎖長ならびに CM 化率がそれぞれ異なる CM-PEI 型キレート樹脂を調製し、これらの元素捕捉特性について詳細に検討し、CM-PEI 型キレート樹脂における元素捕捉特性の発現が CM-PEI 官能基が両性イオン型であることによる静電場の pH 依存性に起因していることが推察された。また、海水および塩製品中の微量元素

の分離には、鎖の長い PEI を導入し、CM 化率を低くした CM-PEI 型樹脂が効果的であると考えられた。この樹脂を用い、微量元素の固相抽出分離条件を最適化し、認証標準物質および塩製品の分析に応用したところ、これらに含まれる 10 元素の一斉定量ができることが明らかとなった。CM-PEI 型樹脂を用いる固相抽出分離法と ICP-AES とを結合させた微量元素定量法は、海水や塩製品の分析に

有用であると考えられる。

文 献

- [1] 伊藤彰英, 岩田浩介, 紀杉, 藪谷智規, 木全千泉, 猿渡英之, 原口紘丞, *分析化学*, **1998**, *47*, 109.
- [2] 山田浩, 紀杉, 伊藤彰英, 千葉光一, 原口紘丞, *分析化学*, **2001**, *50*, 433.
- [3] 水戸誠哉, 大畑昌輝, 古田直紀, *分析化学*, **2003**, *52*, 575.
- [4] 野口修, 赤坂睦子, 大島光子, 本水昌二, *分析化学*, **2009**, *58*, 127.
- [5] R. A. Nickson, S. J. Hill, P. J. Worsfold, *Anal. Chim. Acta*, **1997**, *351*, 311.
- [6] 栗山清治, *環境と測定技術*, **2004**, *35*, 37.
- [7] S. Kagaya, D. Kodajima, Y. Takahashi, T. Kanbara, K. Hasegawa, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 2442.
- [8] T. Kanbara, S. Takase, R. Hayashi, S. Kagaya, K. Hasegawa, T. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2002**, *40*, 2637.
- [9] S. Kagaya, E. Sato, I. Masore, K. Hasegawa, T. Kanbara, *Chem. Lett.*, **2003**, *32*, 622.
- [10] S. Kagaya, E. Tanaka, N. Kawai, I. Masore, E. Sato, K. Hasegawa, M. Kishi, T. Kanbara, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **2009**, *19*, 67.
- [11] S. Kagaya, H. Miyazaki, M. Ito, K. Tohda, T. Kanbara, *J. Hazard. Mater.*, **2010**, *175*, 1113.
- [12] S. Kagaya, E. Maeba, Y. Inoue, W. Kamichatani, T. Kajiwara, H. Yanai, M. Saito, K. Tohda, *Talanta*, **2009**, *79*, 146.
- [13] A. Ringbom, "Complexation in Analytical Chemistry", John Wiley & Sons, New York, 1963.
- [14] 松永英之, *分析化学*, **2000**, *50*, 89.

Determination of Trace Elements in Seawater and Table Salt after Solid Phase Extraction using a Chelate Resin Immobilizing Carboxymethylated Polyethyleneimine

Shigehiro Kagaya and Koji Tohda

Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama

Summary

Chelate resins immobilizing carboxymethylated (CM) polyethyleneimine (PEI) were synthesized, and their extraction abilities for 21 elements were investigated. Various ethyleneimine compounds, which had the different number of ethyleneimine units, were immobilized on the methacrylate resin, and then the ethyleneimine compounds on the resins were carboxymethylated using various amounts of sodium monochloroacetate. With increasing the number of ethyleneimine units, the extraction abilities for some elements such as Ni, Cu, and Cd were improved, whereas those for alkaline earth elements were little affected. On the other hand, the increase of carboxymethylation rate, which was defined as the ratio of the number of carboxyl group to that of nitrogen in the resin, CM/N, significantly improved the abilities for the elements such as Ni, Cu, and Cd and also for alkaline earth elements. The quantitative extraction of Ni and Mo were achieved using PEI resin, which was not carboxymethylated, at pH above 8.5 and below 8.5, respectively, whereas Ca was scarcely extracted over the pH range of 2-10. When PEI on the resin was carboxymethylated, the pH range in which Ni could be extracted widened to the acidic region, however, that for Mo narrowed. For CM-PEI resin with 0.36 of CM/N, the extraction percentage of Mo decreased and Ca was extracted at pH above 4.5. These results suggested that the extraction behavior of these elements seems to be closely related to the improvement of the coordinating ability and the decrease of the anion-exchanging ability of the resins with increasing CM/N. These results also indicated that the use of the chelate resin that was immobilized polyethyleneimine (MW = ca. 600) and then carboxymethylated (CM/N = 0.13) was preferable to the separation of trace elements in seawater and commercially available table salt. Therefore, the solid phase extraction using this resin was applied to the determination of 10 elements, including Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, and Zn, using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. The limits of detection were 0.001 $\mu\text{g/L}$ (V) - 0.082 $\mu\text{g/L}$ (Zn) when 500 mL of the sample solution was used. The proposed method was applicable to the analyses of certified reference materials (wastewater EU-L-1 and ground water ES-L-1) and commercially available table salt.