

総合論文

無機超微量成分分析のための予備濃縮

水 池 敦*

(1987 年 7 月 27 日受理)

無機超微量成分分析において、目的微量元素の予備濃縮は低含有率領域で十分な精度と正確さで定量を行うために不可欠である。本稿では予備濃縮における汚染と損失の管理、大量試料溶液からの微量元素の予備濃縮、マイクロスケールで行うミリグラム量高純度物質中の不純物の予備濃縮、天然水中の微量重金属元素の存在状態分析のための予備濃縮など、著者がこの分野で重要と考えて近年研究を進めてきた事項について、実例を挙げつつ、現状と問題点、将来の展望を述べる。

1 はじめに

近年、地球化学的試料、生体試料、環境試料、高純度材料などに含まれる低 $\mu\text{g/g}$ (ppm) レベル, ng/g (米式 ppb) レベル, あるいは pg/g (米式 ppt) レベルの微量元素の定量が科学技術の諸分野で盛んに行われるようになった。これに用いる分析方法には次のようなことが要求される。

(1) 低含有率領域において十分な精度と正確さを有する信頼度の高い分析値が得られるものであること。一般に含有率が低くなるほど、分析操作中に起こる外部からの汚染や目的微量元素の損失、あるいは予想外の共存物質による定量妨害などによって分析誤差が大きくなる。

(2) 簡単迅速に行えるものであること。これは日常分析法の場合特に問題になることで、分析操作の簡易化、自動化などが要求される。同一試料中に存在する多種類の微量元素間の相関や相互作用(きっこう作用など)を調べるためには多元素同時分析法が有用であるが、この場合しばしば、単一元素分析と比較して定量下限、精度、正確さを犠牲にしなくてはならないことがある。

(3) 微量元素の存在状態についての情報が得られること。微量元素がどのような化学形や物理的状态で試料中に存在するか、又分布状態はどのようなものであるかなどについての情報を得ることの重要性は最近ますます増加しつつある。

無機超微量成分分析において、試料をそのままの形で直ちに分析機器にかけ、特に試料になんらの変化も起こさせないで(いわゆる非破壊で)分析できれば、汚染や損失のおそれが少なく、簡単迅速で、又目的微量元素の存在状態に変化を与えない点からも、これが最も望ましい。しかし、優れた定量下限や精度や選択性を持った各種の機器分析法が存在する現在でも、下記のような場合には、これらを直接適用することは困難又は不可能である。

(1) 目的微量元素の含有率が直接定量法の定量下限より低い場合。

(2) 試料中に目的微量元素の定量を妨害する成分が存在する場合。

(3) 試料の毒性や放射能が高かったり、高価であるため、これを飛散あるいは消耗させたくない場合。

(4) 試料中に目的微量元素が均一に分布していない場合。

(5) 検量線作成用の標準試料が得られない場合。

(6) 試料の形態や化学的状态が直接定量に適しない場合。

(7) 定量方法に同一元素の異なった存在状態に対して選択性がない場合。

従って、一般に試料の分解や目的微量元素のマトリックスからの予備濃縮を行うことによって、はじめて低含有率領域で十分な精度と正確さを持った分析値が得られるようになる。

予備濃縮とは目的微量元素とマトリックスとの比を増大させることである。この場合 Fig. 1 に示すように、

* 名古屋大学工学部 : 464 愛知県名古屋市千種区不老町

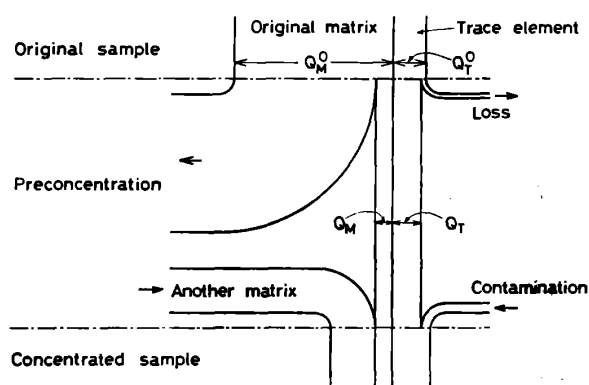


Fig. 1 Material balance in preconcentration

一般に他のマトリックスが導入されて定量により適した状態に変えられる。例えば金属試料 1 g が目的微量元素とミリグラム量の元のマトリックスを含む水溶液 10 ml に変換される。従って予備濃縮は必ずしも目的微量元素の含有率の増大にはならない。予備濃縮の選択と評価に当たっては

- (1) 目的微量元素の回収率 $(Q_T/Q_T^0) \times 100\%$
- (2) 濃縮係数 $(Q_T/Q_M)/(Q_T^0/Q_M^0)$
- (3) 汚染
- (4) 操作の簡易迅速性
- (5) 試料採取量

などを考慮に入れる必要がある。予備濃縮に用いられる主な方法を Table 1 に示す。多元素同時濃縮は、多元素同時定量法の前処理として適しているばかりでなく、単元素の迅速定量法と組み合わせても有用である。

無機超微量成分分析のための予備濃縮については、既に幾つかの成書や総説などで論じた^{1)~8)}が、本稿では、予備濃縮における汚染と損失、大量試料からの予備濃縮、マイクロスケールで行う予備濃縮、天然水中の微量重金属元素の存在状態分析のための予備濃縮など、著者がこの分野で重要と考えて近年研究を進めてきた事柄について述べてみたい。

2 汚染と損失

汚染とは、目的微量元素あるいは分析に有害な影響を与える他物質が、外部から分析系に導入されることを言い、実験室雰囲気中の粒子状物質や有害ガス、容器器具の侵食、試薬中の不純物、分析者などが原因となる。一方微量元素の損失が、容器壁や溶液中の粒子状物質への吸着、試料分解の際の蒸発、試料の不完全分解、不完全分離、分析者の不注意などによって生ずる。これらの現象は無機超微量成分分析において分析値の精度と正確さを著しく悪くする。

Table 1 Preconcentration techniques for inorganic trace analysis

Sample state	Separated substances	Techniques
Solid or molten	particles†	manual selection under the microscope. sieving. magnetic separation. heavy liquid separation. flotation.
	constituents	selective dissolution. electrolytic dissolution. sublimation. extraction of gases in metals at high temperatures. dry oxidation of organic samples. zone melting. fire assay. filtration. centrifugation. flotation.
Solution	particles†	precipitation. electrodeposition. adsorption. molecular sieving. ion exchange. liquid-liquid extraction. volatilization. flotation. freezing. electrophoresis. dialysis. ultrafiltration. ultracentrifugation.
	solutes	precipitation. electrodeposition. adsorption. molecular sieving. ion exchange. liquid-liquid extraction. volatilization. flotation. freezing. electrophoresis. dialysis. ultrafiltration. ultracentrifugation.
Gas	particles†	filtration. impaction. sedimentation. centrifugation. thermal precipitation. electrostatic precipitation.
	gaseous constituents	absorption. adsorption. condensation. permeation.

† Particle diameter >ca. 0.5 μm

2.1 汚染と損失の評価と補正

汚染の評価には一般に、試料だけを用いないで分析の全操作を行う、いわゆるから試験が用いられる。しかし分析値からから試験値を差し引くという補正方法は、簡単ではあるが、下記の三つの理由から満足すべきものではない。

(1) 汚染は再現性の悪い現象である。例えば雰囲気からの汚染は時間的及び空間的に変動する。容器壁の侵食の程度は、容器の使用歴、洗浄方法、溶液組成、接触時間、温度などに依存する。一般に実試料分析とから試験では液性などの条件に大きな差がある。又、固体試薬中の不純物の分布が不均一であることもある。

(2) 分析値 A の標準偏差を σ_A 、から試験値 B の標準偏差を σ_B とすると、補正值 $(A-B)$ の相対標準偏差は $100\sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_B^2}/(A-B)\%$ となる。 $A \gg B$ で $\sigma_A \gg \sigma_B$ の場合には相対標準偏差は $100\sigma_A/A\%$ で、これは普通十分小さな値になる。 A と B の差が少なくなるに従って相対標準偏差は増大し、 $A \approx B$ で $\sigma_A \approx \sigma_B$ では $141\sigma_A/(A-B)\%$ となるが、これは大きな値である。すなわち、たとえ汚染の再現性が良くても分析値とから試

験値が同程度の大きさの場合の補正值の相対標準偏差は大きい。

(3) 目的微量元素の損失が汚染と共に分析の各段階で起こり、その程度は実試料分析とから試験とで異なる。従って実際には汚染があるのにもかかわらず、損失と偶然打ち消し合って、から試験値がゼロになったり、分析値がそのまま真の値を与えたりすることがあり得る。

汚染をより正確に評価するには、標準試料を分析したり、あるいは試料採取量を変えて分析を行い、分析値を試料採取量ゼロに外挿するなどすればよい。又、汚染を分析の各段階ごとに微量元素の損失と共に測定したり、汚染源別に測定し、これらの値を組み合わせて補正することも行われる。例えば、試薬中の不純物に基づく汚染は、実試料分析の場合より大量の試薬を用いることによって雰囲気や容器からの汚染を無視しうる条件にして、より正確に測定できる。しかしこれらの補正方法はいずれもかなり面倒であり、しかも十分に満足すべきものでもない。

従って汚染と損失を小さくすることが無機超微量成分分析で正確な分析値を得るために最も大切である。から試験値は一般に分析値の一けた以上小さいことが望ましい。

目的微量元素の損失は放射性同位体をトレーサーとして測定するのが最もよい。この測定においては汚染の影響が無視できるのが特長である。固体試料中の目的微量元素に放射能標識を付けるのは一般に面倒であるが、場合によっては原子炉中で熱中性子で放射化する方法が有用である。溶液の場合にはトレーサーの化学形にさえ留意すれば一般に極めて簡単であるが、目的微量元素の濃度レベルに変動を起こさせないように十分に比放射能の高いトレーサーを用いる必要がある。適当な放射性同位体を得られなければ、標準試料やいわゆる標準添加法を用いて回収率を求めるが、この場合には汚染に十分な注意を払う必要がある。

2.2 汚染と損失を減少させる方法

2.2.1 雰囲気 雰囲気からの汚染を減少させるためには、クリーンルームを用いることが望ましい。クリーンルームは HEPA (high-efficiency particulate air の略) フィルターで汙過した空気を供給し、室内を正圧に保って外気の侵入を防止し、又室内の構造、内装材料、気流などを十分に吟味して、室内の粒子状物質の量を極度に少なく保つようになっている。米国連邦規格 209a でクラス 100 の清浄度と規定されるものは、空気 1 ft³ (約 28 l) 当たり径 0.5 μm 以上の粒子が 100 個以内、

径 5 μm 以上の粒子が存在しない状態であって、成層圏の清浄度にほぼ匹敵するといわれ、クリーンルームの標準的清浄度となっている。この場合径 0.5 μm 以下の粒子の数は非常に多いが、質量としては全粒子の 2% 以下に過ぎない。クリーンルーム中の空気 1 m³ 当たりに含まれる Fe, Cu, Pb などは、例えば各 1 ng 程度以下であって、これは普通の実験室中の 1/10~1/1000 のレベルである。なお汚染の原因になるガスが存在する場合には別に活性炭フィルターで除去する必要がある。

クリーンルームは、しかし、建設及び管理保守に多額の費用を要するし、又分析者が入室に当たって専用の衣服、履物などを着用せねばならぬなど使用しにくい点がある。従って次善の策として普通の実験室中で HEPA フィルターを用いた層流型クリーンフード (クリーンベンチ) やグローブボックスや Fig. 2 あるいは後述の多くの例で見られるような閉鎖容器などを用いることになる。このような局所清浄空間や閉鎖系を巧みに活用すれば、クリーンルームなしに同等の効果を得ることも決して不可能ではない。

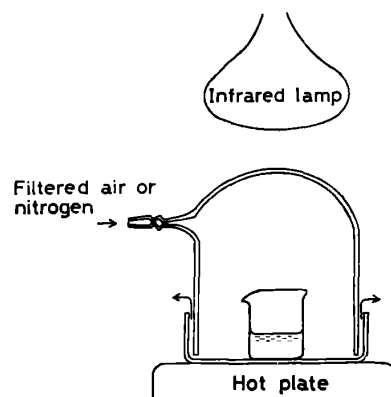


Fig. 2 Glass evaporation chamber

2.2.2 容器 無機超微量成分分析で普通用いられる容器材質はパイレックス、パイコール、石英ガラス、白金、グラッシーカーボン、ポリエチレン、ポリプロピレン、テフロンなどである。これら材質の主成分ばかりでなく、不純物も汚染源となるし、又吸着による損失もある。更に、化学的、熱的及び機械的強さ、価格などをも考慮すると無機超微量成分分析で万能で理想的な容器材質は存在しないので、目的に応じ使い分ける必要がある。

汚染や損失を減少させるのに容器の表面処理が有効であることがある。パイレックスは安価で使いやすい材質であるが、その組成 (重量%) は 81 SiO₂-13 B₂O₃-4

$\text{Na}_2\text{O}-2\text{Al}_2\text{O}_3$ であるので, B, Na, Al の汚染を起こしやすく, 又銀イオンの容器表面層内部への拡散現象に基づく損失もある. これらを防止するために次のような表面処理方法が有効であることが, 未処理パイレックスや石英ガラスを用いての分析結果との比較や, SIMS 及び中性酸素分子衝撃質量分析による使用前後の容器表面層深さ方向分析によって確かめられた.

(1) アルコキンドを用いて, 表面に 50 nm 程度の厚さの $78\text{SiO}_2-21\text{ZrO}_2-1\text{Na}_2\text{O}$ (mol%) の膜を生成させることによって, 植物試料の乾式灰化における B の汚染や硝酸の蒸発における Al の汚染を防止することができた⁹⁾.

(2) 80 硝酸カリウム-20 硝酸カルシウム (mol%) 混合溶融塩で表面処理をして, ガラス表面層の Na を K と Ca で置換することによって, 植物試料の湿式灰化の際の Na の汚染を防止することができた¹⁰⁾.

(3) 溶融硝酸カリウムで表面処理をして, ガラス表面層の Na を K で置換することによって, 有機物試料の灰化や希薄水溶液の蒸発乾固の際の Ag の拡散損失が防止できた¹¹⁾.

2.2.3 試薬 現在化学分析用や電子工業用として各種の高純度試薬が市販されているので, これらのうちから適当なものを選べばよいが, 目的微量元素に関して純度が不十分であることも多く, この場合には分析者自身で試薬を精製あるいは調製する必要がある. この目的には非沸騰蒸留, 等温蒸留, 昇華, ガス溶解, イオン交換, 沝過, 再結晶, 共沈, 電解, 液-液抽出, 帯域溶融などが用いられる. 簡単迅速な方法を考案することもでき, 例えば, 海水中の Ag の共沈浮選法による予備濃縮に使用する有機試薬 2-メルカプトベンゾチアゾール中の不純物 Ag はアセトン溶液に少量の Hg を添加してかき混ぜるだけでアマルガムとして 95% 以上が除去できた¹²⁾.

なお汚染については既に別に総説などを執筆している^{6)13)~15)}ので, 更に詳しくはこれらを参照されたい. 又, 損失は容器と分析操作の適正化によってこれを減少させることができる.

3 大量試料からの予備濃縮

無機超微量元素分析では, 一般に試料採取量は, 固体の場合 0.1~10 g, 液体の場合 10~1000 ml 程度である. より大量の試料から目的微量元素を分離濃縮することによって, 定量下限を低下させ, 又試料中の目的微量元素の不均一分布の影響を小さくできる. 理屈の上では試料採取量を増大させれば, 無限に定量下限を低下させる

ことができるはずである. 実際には汚染の影響, 目的微量元素の損失, 共存微量他成分の影響などが目的微量元素の含有率の低下と共に増大するため定量下限に限界が生ずる. 又, 試料採取量が増すほど分析操作が困難になり, 時間もかかるようになる. 以上のうち, どれが制限因子になるかは場合場合によって異なる.

共沈法は大量の水溶液試料中の微量元素の多元素同時濃縮又は単元素選択濃縮に有用な方法であり広く用いられてきた. 少量の無機あるいは有機の捕集沈殿への微量元素の定量的共沈捕集は一般に簡単迅速であるが, その後沈殿を大量の母液から沝過あるいは遠心分離で分離するのが面倒で長時間を要することが多い. 著者らは浮選法^{16)~19)}をこの目的に利用している.

Fig. 3 に示すような浮選セルの中で径 0.1~0.5 mm の小気泡を多数発生させるが, この場合水と混ざる有機溶媒 (メタノール, エタノール, アセトン, メチルセロソルブなど) を 1% 程度添加して, ガラスフィルター (孔径 5~10 μm) の隣接した小孔から出る気泡の合による大気泡の発生を防ぐことが大切である. これら多数の小気泡は綿状の疎水性沈殿の表面や間げきに付着してこれを速やかに液面に浮上させる. 浮選可能な捕集沈殿の例を Table 2 に示す. 一般に有機沈殿は疎水性であるが, 無機沈殿は親水性である. そこで後者においては沈殿表面電荷と逆の電荷を持った界面活性剤イオンを添

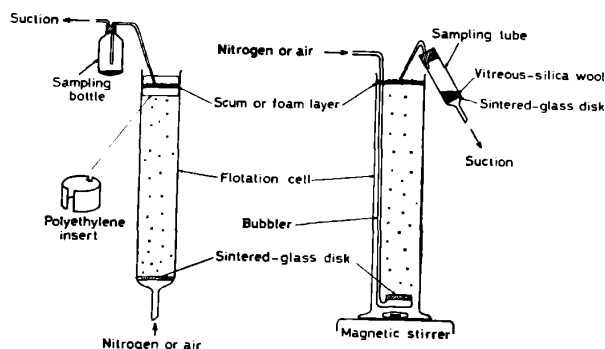


Fig. 3 Flotation cells

Table 2 Floatable collector precipitates

Inorganic
Fe(OH) ₃ , Al(OH) ₃ , Cr(OH) ₃ , Ti(OH) ₄ , Zr(OH) ₄ , Mg(OH) ₂ , Sn(OH) ₄ , Bi(OH) ₃ , In(OH) ₃ , Fe(OH) ₂ , Co(OH) ₂ , Ni(OH) ₂ , Cu(OH) ₂ , Zn(OH) ₂ , Sb(OH) ₃ , Th(OH) ₄ , CdS, PbS
Organic
thionalide, dithizone, <i>p</i> -dimethylaminobenzylidenerhodanine, 1-nitroso-2-naphthol, 2-mercaptobenzimidazole, 2-mercaptobenzothiazole, α -benzoin oxime

加して疎水化する必要がある。

共沈浮選法は天然水中の微量重金属元素の多元素同時濃縮や高純度金属中の不純物の濃縮に広く応用できたが、液量が 5 l 以上になるとバッチ法が困難になる。いま水中の微量元素の 1000 倍の濃縮を目指して、最終的に 10 ml の溶液（多元素同時定量には一般的にこの程度の液量が必要である）を得ようとする、10 l の試料を処理しなくてはならない。そこで 10~100 l の試料溶液の共沈浮選のために Fig. 4²⁰⁾, Fig. 5²¹⁾ に示すようなフローシステムの装置を考案した。これらを用いると、操作の初めと終わり以外、分析者の手を煩わせず連続共沈浮選を行うことができる。例えば Fig. 4 の装置により、20 l の水の中の pg/g レベルの Cd を pH 9.5 で水酸化インジウムに定量的に共沈捕集し、界面活性剤で沈殿表面を疎水化して浮選を行った。液面上の沈殿を取り出し 8.5 M 臭化水素酸に溶解し、ジイソプロピルエーテルで In 及び界面活性剤を抽出除去した後、水相を蒸発濃縮した。最終液量は 10 ml であるから 2000 倍の濃縮を行ったことになる。回収率は 93% 以上であり、全操作に要する時間は約 2.5 時間（内訳は共沈浮選 40 分、抽出 20 分、蒸発 90 分）であった。この方法は水中の Cd, Cr(III), Co, Cu, Mn(II), Ni, Pb などの ICP-AES による同時定量などに応用できる。

4 マイクロスケールで行う予備濃縮

超高純度材料などいろいろな人工物質や天然物の中に

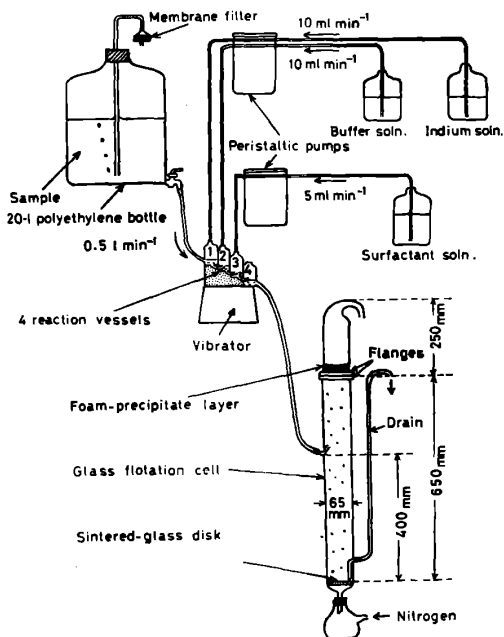


Fig. 4 Continuous-flow coprecipitation-flotation apparatus

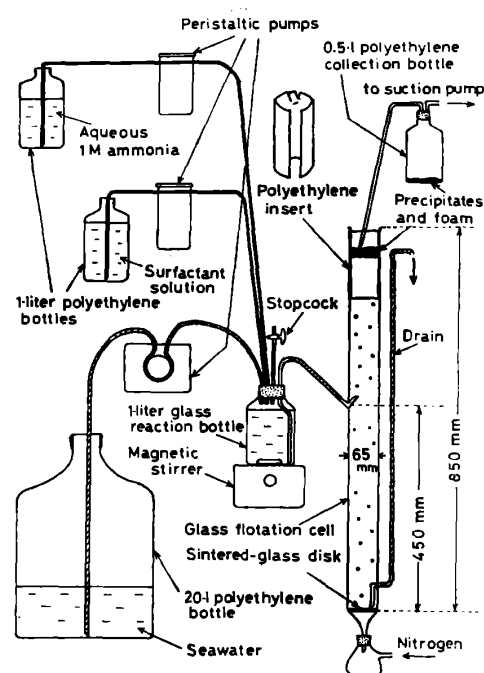


Fig. 5 Continuous-flow coprecipitation-flotation apparatus

は、非常に高価あるいは貴重で、ミリグラム量しか試料を採取できない場合がある。又、固体試料中の微量元素の不均一分布を調べるために局所分析を行う場合の試料採取量も一般に小さい。最近の各種の機器分析法の定量下限質量は ng レベルや pg レベルであるので、ミリグラム量の試料を用いて低 $\mu\text{g/g}$, ng/g レベルの微量元素を定量することは困難ではない。この際、試料分解、予備濃縮の全操作を μl レベルで行い、最大試料採取量が低 μl レベルの定量方法（黒鉛炉 AAS, スパークイオン源 MS, FIA, 各種のマイクロプローブ分析など）を適用することは、次のような点で有利である。

- (1) 高純度試薬の量が少なくてすむ。
- (2) 実験廃液の量が少ない。
- (3) 操作時間が短縮できる。
- (4) ベンチスペースが少なくてすむ。

一般にマイクロスケールの操作では、通常のマクロ操作の場合と同等の分析値の精度と正確さを保証するために、普通の操作に比べ分析者の熟練と注意を一層必要とすると考えられる。しかし適当な器具と操作を考案すれば容易にこの問題を解決することができる。従って試料の均一性が十分でさえあれば、試料採取量に制限のない場合においても、上述の利点を持ったマイクロスケールの予備濃縮操作が推奨できる。

以下若干の例を挙げよう。

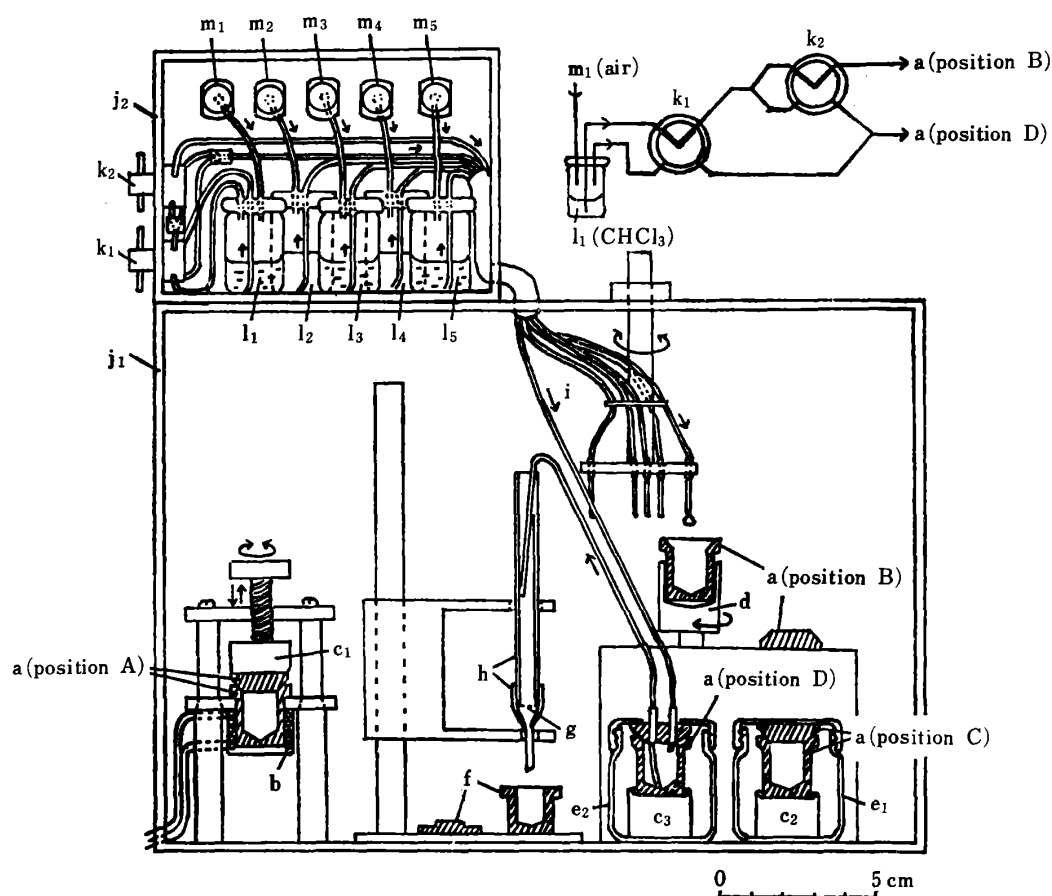


Fig. 6 Apparatus

a: Teflon decomposition microvessel (2 ml) with lid; b: heater; c₁~c₃: Teflon spacers; d: rotator (motor-driven, *ca.* 200 rpm); e₁, e₂: polyethylene bottles; f: Teflon evaporation microvessel (1 ml) with lid; g: Teflon filter (0.5 μ m pore); h: polyethylene filter holder (5 mm i.d.); i: Teflon tubing (0.5 mm i.d.); j₁, j₂: acrylic resin boxes; k₁, k₂: 4-way Teflon stopcocks; l₁~l₅: reagent solutions; m₁~m₅: syringes (2 ml)

4.1 酸化チタン中の V の液-液抽出による予備濃縮²²⁾

試料 5~10 mg を容量 2 ml のテフロン密閉容器中で 28 M フッ化水素酸 40 μ l で加熱分解した後、同一容器中で V をジエチルジチオカルバミン酸塩としてクロロホルム 100 μ l に抽出した。有機相を遠心分離とテフロンフィルター透過により水相から分離し、40~50 °C で蒸発乾固後、残留物を 7 M 硝酸 100 μ l に溶解し、その 30 μ l を黒鉛炉に導入して AAS で定量した。分析値の正確さは約 2 μ g/g の V について 10% 以内である。分析所要時間は 1 時間以内でマクロ法の 3 時間に比べてはるかに迅速であり、又試薬や廃液の量も約 1/30 であった。Fig. 6 はこの方法で用いた器具である。

4.2 Pb 中の Ag の吸着による予備濃縮²³⁾

試料の分解と濃縮の全操作を Fig. 7 に示す U 字管中

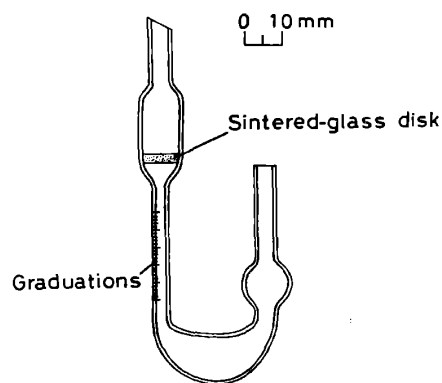


Fig. 7 Decomposition/separation U-tube

で行うことにより、汚染と損失を減少させると共に操作を簡単迅速ならしめた。試料 2~5 mg を 7 M 硝酸 200 μ l で加熱分解し、中和後、Ag をジチゾン粉末 (径約 5 μ m) 0.5 mg に選択的に吸着させた。U 字管を倒立させ

て粉末をこし分け、管を元の位置に戻し 14 M 硝酸 200 μl とアセトン 300 μl に溶解した。再び管を倒立させて液量を測定した後、20 μl を分取して黒鉛炉 AAS を行った。吸着と沈殿再溶解の促進には超音波照射を、又溶液の導入、汙過、沈殿洗浄などには注射筒による加圧あるいは減圧を利用した。この方法によって 1~3 $\mu\text{g/g}$ の Ag を 10% 以内の精度で 20 分以内で定量することができた。

4.3 Ta 中の Cu のイオン交換分離による予備濃縮²⁴⁾

Ta 粉末試料 10 mg をフッ化水素酸と硝酸で加熱分解し、得られた 1.4 M フッ化水素酸-0.28 M 硝酸溶液 500 μl を強酸性陽イオン交換樹脂カラム {(100~200) メッシュ, 2 mm ϕ $\times$ 35 mm} に通し, Cu を吸着させて Ta から分離した。6 M 塩酸 200 μl で Cu を溶離し, これを蒸発乾固し, 0.005 M 塩化カリウム-0.05 M 塩酸 10 μl を加えて溶解し, 2 μl を分取してタングステンフィラメントの先端に乗せた。溶媒を蒸発させた後, 大容量コンデンサー (220000 μF , 10 V) の放電によって大電流をパルス的に流し試料を蒸発させ, Ar 中のマイクロ波無電極放電 (2450 MHz, 70 W) に導入して発光分光分析を行った。この方法によれば 0.2 $\mu\text{g/g}$ レベルの Cu を 15% 程度の精度で定量でき, 分析所要時間は 2~3 時間であった。なお試料分解と予備濃縮の全操作は, Fig. 8 に示すような窒素气流を流した小型のアクリル樹脂ボックス内で行った。

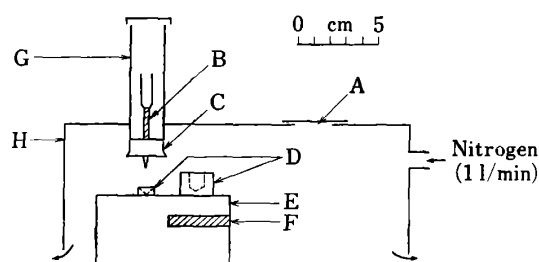


Fig. 8 Apparatus

A : window for operation; B : ion exchange microcolumn; C : silicone rubber stopper; D : Teflon microvessels; E : aluminium block; F : heater; G : acrylic resin tubing; H : acrylic resin box

4.4 酸化チタン中の Pb のマイクロスケールストリッピングボルタンメトリー²⁵⁾

試料分解, 電解濃縮, ストリッピングの全過程を Fig. 9 に示すように同一容器で行った。試料 1~10

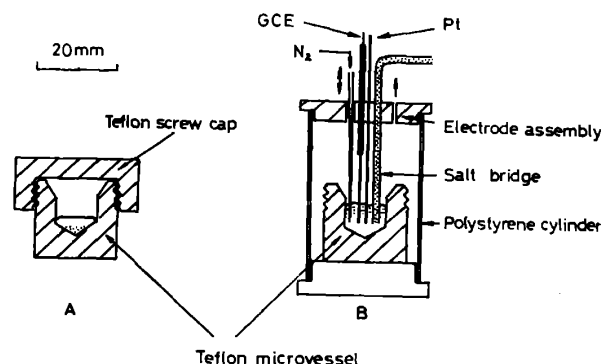


Fig. 9 Decomposition/electrolysis microvessel

A : decomposition; B : pre-electrolysis and stripping

mg と 28 M フッ化水素酸 35 μl を密閉テフロン容器中で加熱分解した後, 炭酸ナトリウム溶液を加え pH 4.3 の電解液 250 μl を調製した。溶液中の Pb を微小グラシーカーボン電極上に 95% 以上電着濃縮した後示差パルスアノードックストリッピングボルタンメトリーで定量した。本法によって 1~10 $\mu\text{g/g}$ の Pb が精度 5% 以内で 1 時間以内に定量できた。

マイクロスケールストリッピングボルタンメトリー用の電解セルとしては Fig. 10²⁶⁾²⁷⁾ に示すようなもののほうが内部の観察が行いやすい点で優れているが, 試料の加熱分解を別の容器で行わなければならない。

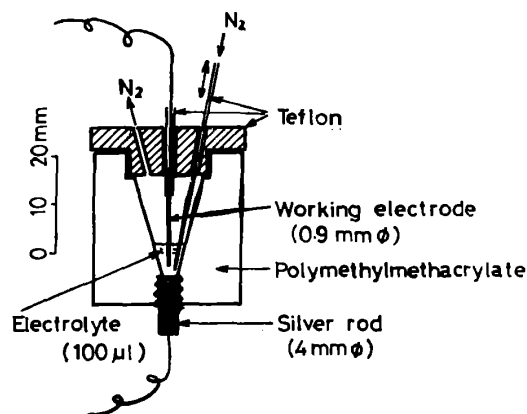


Fig. 10 Microcell for stripping voltammetry

5 存在状態分析のための予備濃縮

地球化学や環境科学で関心が持たれている河川水など陸水中の微量重金属元素の存在状態分析²⁸⁾について述べよう。陸水中の微量重金属元素は, 例えば Table 3 に示すようにいろいろな物理的あるいは化学的状态で存在

Table 3 Physicochemical forms of copper in fresh water

Form	Example	Approximate size/nm
Hydrated ions	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	1
Other inorganic ions and complexes	CuHCO_3^+ , CuCO_3 , CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_2$	1~3
Organic complexes	Cu-amino acid, Cu-fatty acid, Cu-fulvic acid	2~6
Associated with colloidal species	Fe_2O_3 , MnO_2 , clay, humic acid, humic acid- Fe_2O_3	10~500
Adsorbed on suspended particulate matter	clay, soil, microorganisms	>500

し、地球化学的挙動や生物への影響などもそれぞれ異なる。又、これらの存在状態に注意を払わないで分析を行うことはなほ危険である。イオン選択性電極によれば Cu などの水和イオンが選択的に検出できるが定量下限が不十分である。又、吸光光度法やストリッピングボルタンメトリーなどもある程度の選択性を有する。しかし、その他大部分の機器分析法は存在状態分析では選択性を全く有しない。このため、天然水中の重金属の存在状態分析においては予備濃縮が不可欠となってくる。この目的に用いられる方法としては、汙過、透析、ゲル汙過、遠心分離、浮選、共沈、電着、吸着、イオン交換、液-液抽出、蒸発などがある。以下著者らの研究室で開発した諸方法を述べよう。

5.1 懸濁粒子の予備濃縮

5.1.1 汙過法²⁹⁾ 試料水を孔径 12, 5, 0.4 μm の Nuclepore ポリカーボネートメンブレンフィルターで逐次汙過して、懸濁粒子の粒度分画を行った。汙過後各フィルターを Fig. 11 のようにして試験管中でクロロホルム 1 ml と脱着液 (1 M 酢酸アンモニウム溶液あるいは 0.1 M 塩酸) 0.5 ml で 1 分間超音波照射処理した。フィルターは完全に有機相に溶解するが、懸濁粒子は水相に残留し Cr, Cu, Cd などの速やかな脱着が行われる。この方法ではフィルターを溶解しない脱着法と比較し、少量の脱着液ですむために、黒鉛炉 AAS の定量下限をより下げることができる。

5.1.2 遠心分離法 粒度分画のためには遠心分離法は汙過法に比べ次の 2 点で本質的に劣っている。

(1) 分画は $d^2(\rho-1)$ に依存する。ここで d は粒径、

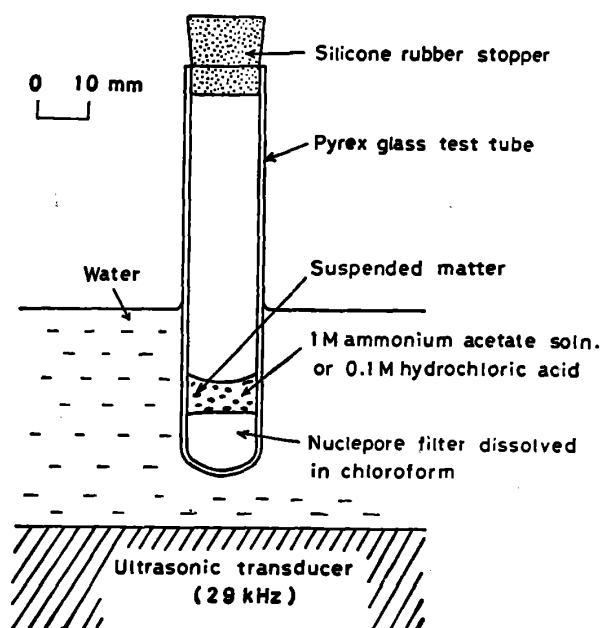


Fig. 11 Apparatus

ρ は粒子の密度である。陸水中には密度の異なる各種懸濁粒子が存在する。

(2) 密度が同じ粒子でも、ある粒径以上の粒子を完全に沈降させるときには必然的に遠心管下部に存在する、より小さな粒子も沈降する。

しかし他方、遠心分離は沈降現象を評価するのに役立つ、又汙過法に比べ汚染のおそれが少なく、重金属元素を粒子から脱着するときの液量も少なくてすむという利点を持つ。

Table 4 に試料水 40 ml を用い、脱着液 300 μl を用いて行った遠心分離法 ($\rho=1.8 \text{ g/cm}^3$ を仮定) と試料水 50 ml を用い、脱着液 4 ml を用いた汙過法との比較を示す³⁰⁾。両方の結果はかなりよく一致している。

又、Fig. 12³¹⁾ に示すような器具を用いて、試料水 50 ml を用いて懸濁粒子 (<1 mg) を遠心分離し、これを過塩素酸-硝酸-フッ化水素酸の 2 : 10 : 10 混酸 22 μl で分解後、0.06 M 過塩素酸 300 μl 中でつり下げ水銀滴電極を用いるマイクロスケール示差パルスアノードックストリッピングボルタンメトリーで Cu, Pb, Cd, Zn を同時定量する方法も単一のテフロン容器を全分析過程を通じて使用するために簡単迅速である。

5.1.3 浮選法³²⁾ 負の電荷を持った粘土粒子は、試料水に陽イオン界面活性剤 (セチルジメチルベンジルアンモニウムクロリド) と塩化ナトリウムを添加してかき混ぜることによって凝結させた後、浮選セルに入れ、径 0.1~0.5 mm の小気泡を 15 秒間通じて液面に浮上させ

Table 4 Selective leaching of adsorbed heavy metals after size fractionation of suspended particulate matter in fresh waters

Particle size/ μm	Particle concentration/ mg l^{-1}	Technique	Metal ($\mu\text{g/l}$) desorbed from particles with					
			0.1 M HCl			1 M HNO_3		
			Cu	Pb	Cd	Cu	Pb	Cd
River water								
>5.0	27	centrifugation	0.5	0.7	0.03	1.0	1.2	0.03
		filtration	0.6	0.5	0.02	1.0	0.9	0.04
>0.4	35	centrifugation	0.8	1.1	0.03	2.1	1.9	0.04
		filtration	1.1	0.7	0.04	1.8	2.0	0.04
<0.4		centrifugation	—	—	—	0.7	0.3	n.d.
		filtration	—	—	—	0.6	0.4	n.d.
Pond water								
>5.0	27	centrifugation	0.6	0.4	n.d.	1.1	1.3	0.05
		filtration	0.4	0.7	n.d.	1.2	1.1	0.03
>0.4	32	centrifugation	1.4	1.0	n.d.	1.8	2.0	0.1
		filtration	1.1	1.6	n.d.	2.2	2.6	0.05
<0.4		centrifugation	—	—	—	0.8	0.5	n.d.
		filtration	—	—	—	0.8	0.5	n.d.

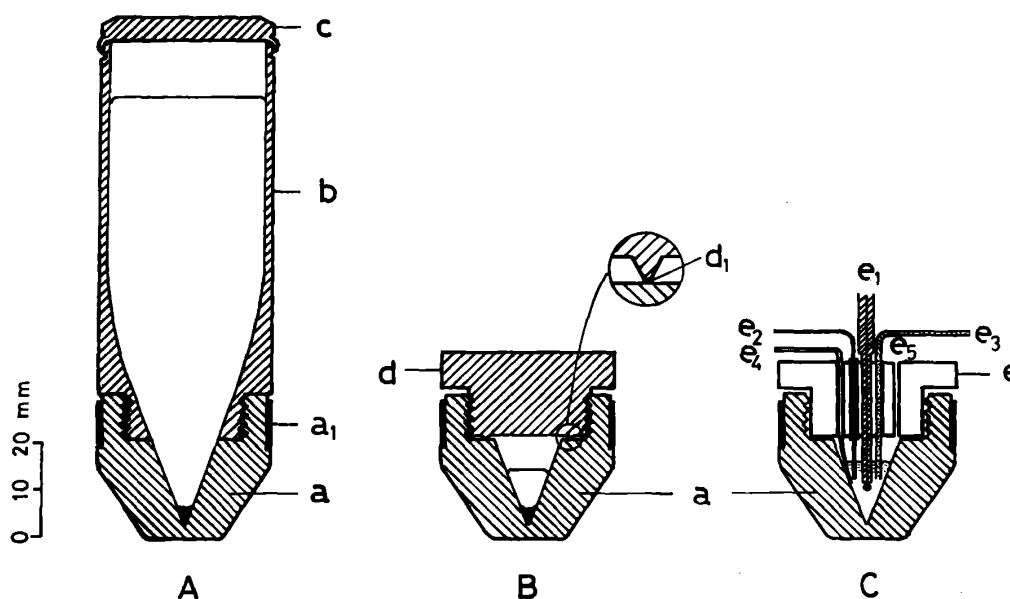
Centrifugation : 350 rpm, 7.7 min for $5.0\mu\text{m}$; 3500 rpm, 12.0 min for $0.4\mu\text{m}$; n.d. : not detected

Fig. 12 Teflon microvessel and ancillaries

A : centrifugation, B : decomposition, C : stripping voltammetry; a : Teflon microvessel, a_1 : stainless steel band, b : Teflon centrifuge tube, c, d : Teflon lid, d_1 : circular protrusion, e : acrylic resin electrode assembly, e_1 : hanging mercury drop electrode, e_2 : platinum counter electrode, e_3 : salt bridge (saturated potassium nitrate-3% agar gel) to saturated calomel electrode, e_4 : nitrogen inlet (0.1 mm i. d.), e_5 : nitrogen outlet

た。イオン、フミン錯体、無機コロイドなどは浮上しない。液面の粒子を取り出し、4 M 硝酸で Cd, Cr, Cu, Pb, Mn などを超音波脱着して黒鉛炉 AAS で定量した。本法は汙過法や遠心分離法より迅速簡便で、Table 5 に示すように Mn と Pb を除き他方法とよく一致した分析結果が得られた。

5.2 コロイド粒子の予備濃縮

5.2.1 遠心分離法^{33) 34)} 電子顕微鏡は個々のコロイド粒子の形態や構造を観察したり元素分析を行うのに適した装置であるが、水中のコロイド粒子に適用するためには、原形を損わずに観察、分析に適した支持体上に十分な数を集める必要がある。著者らは Fig. 13 に示す

Table 5 Traces of heavy metals adsorbed on suspended particulate matter in fresh and waste waters

Particle concentration/mg l ⁻¹	Metal	Found (µg/l) after separation by		
		Flotation	Centrifugation	Filtration
River water				
42	Cr	1.6	1.4	2.0
	Mn	20.0	18.4	31.6
	Cu	0.4	0.6	0.6
	Cd	0.0	0.0	0.0
	Pb	7.8	7.8	13.6
Pond water				
24	Cr	0.6	0.6	0.4
	Mn	80.8	78.6	85.2
	Cu	10.6	10.8	10.2
	Cd	0.2	0.2	0.2
	Pb	7.6	8.0	7.2
Industrial waste water				
54	Cr	0.2	0.2	0.6
	Mn	22.4	25.8	42.6
	Cu	0.6	0.6	0.6
	Cd	0.0	0.0	0.0
	Pb	8.6	7.8	11.0

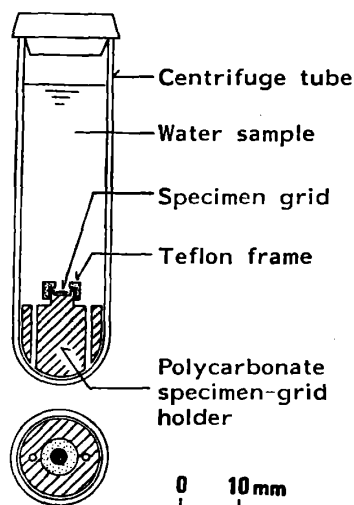


Fig. 13 Centrifuge tube

ように遠心管の底部に置かれた透過電子顕微鏡用グリッド (200 メッシュ) 上の厚さ 10~20 nm の炭素膜上に遠心沈降させる方法を考案して好結果を得た。Fig. 14 にその例を示す。

5.2.2 吸着法によるフミン物質コロイドの濃縮 フミン物質は金属イオン、金属水酸化物、粘土鉱物などと結合して、コロイド粒子として陸水中に広く存在している。フミン物質と結合した重金属をイオンや無機コロイドなどから分離濃縮するために二つの方法を考案し

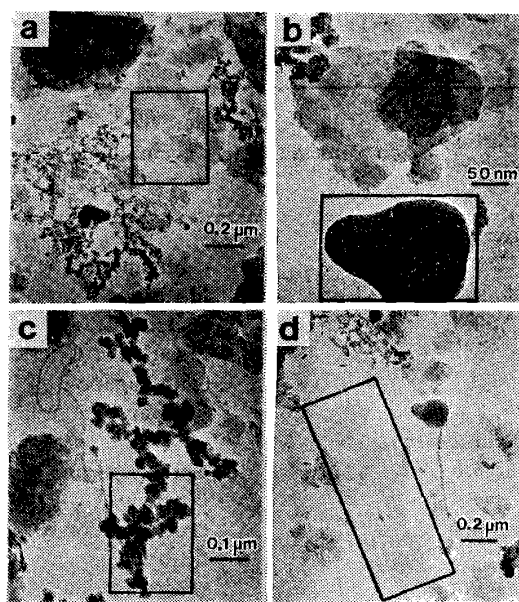


Fig. 14 Transmission electron microscopic images of typical particles in pond water

a: aluminosilicate (Al:Si=4:5, Fe<5%); b: quartz (Si>95%); c: fine-particle aggregate (Fe:Si=2:1, Al<5%); d: microorganism (P, Ca: detected, Fe, Si, Al: negligible). Atomic % (for elements heavier than sodium) given in parentheses.

た³⁵⁾³⁶⁾。

第一の方法は弱塩基性陰イオン交換体 DEAE-Sephadex A-25 (ジエチルアミノエチル基を持ったデキストランゲル, 50~100 μm 径) の 16 mm 径×5 mm のカラムに汙過した試料水 100 ml (pH 3~9) を 20 ml/min の流量で通しフミン物質を吸着させるものである。もし負の電荷を持った無機コロイドや EDTA 錯イオンなどが存在すればこれも一緒に吸着される。陽イオンや Fe や Al の水酸化物コロイドなどはカラムを素通りする。A-25 に吸着されている重金属 (フミン物質と結合したもの) は 4 M 硝酸 3 ml でバッチ法で超音波照射下で脱着させた (フミン物質自身は脱着しない) 後黒鉛炉 AAS で定量した。

第二の方法は XAD-2 樹脂 (スチレン-ジビニルベンゼン共重合体) への物理吸着に基づくものであるが、この樹脂を 1~10 μm に粉碎した後、こん跡量存在する陽イオン交換基をインジウムイオンで飽和させて、フミン物質の選択吸着性を増大させた。16 mm 径×5 mm のカラムに詰め、汙過した試料水 (pH 5) を 2 ml/min の流量で通してフミン物質を選択的に吸着させた。バッチ法で 0.5 M 硝酸 3 ml を用いて樹脂から重金属を選択的に超音波脱着させた後黒鉛炉 AAS で定量した。

これら二つの方法で2種類の河川水の分析を行った結果を Table 6 に示す。これらの水の中には、フミン物質は 400 nm における吸光度約 0.004/cm (フミン酸として約 500 µg/l), 又 Fe 約 20 µg/l が存在していた。両法の結果はかなりよく一致しているが、このことは A-25 法におけるフミン物質以外の負の化学種に基づく正の誤差とインジウム処理 XAD-2 法におけるフルボ酸の不完全吸着に基づく負の誤差がいずれも無視しうる程度であることを示している。なお大部分の Fe (約 90%) もフミン物質と結合した形で存在した。

Table 6 Toxic heavy metals in river water†
(µg metal/l)

Sample	Element	Humic complexes determined by the		Total
		A-25 method	In-treated XAD-2 method	
I	Cu	1.1	1.0	1.5
	Pb	0.3	0.2	1.2
	Cd	0.01	0.01	0.09
II	Cu	1.0	0.9	1.5
	Pb	0.3	0.2	0.7
	Cd	0.04	0.02	0.11

† Suspended particles were removed by filtration through 0.4-µm filters.

Table 7 Toxic heavy metals in fresh water†
(µg metal/l)

Metal	Humic complexes and other negatively charged species	Positively charged inorganic colloids	Cations
River water			
Cu	1.32	0.11	0.5
Pb	0.19	0.05	<0.1
Cd	0.04	<0.01	<0.1
Pond water			
Cu	0.93	0.18	0.3
Pb	0.10	0.07	<0.1
Cd	<0.003	0.04	<0.1
Tap water			
Cu	0.16	0.13	1.3
Pb	0.04	0.02	<0.1
Cd	<0.003	<0.01	<0.1

† Suspended particles were removed by centrifugation and filtration through 0.4-µm filters.

5.2.3 汙過法による無機コロイドの濃縮³⁷⁾ フミン物質を主体とした有機コロイドを5.2.2で述べた吸着法で除去した後、0.015 µm 孔径の Nuclepore ポリカーボネートメンブレンフィルターによる汙過で無機コロイドを捕集し、1 M 硝酸 5 ml で10分間超音波照射して重

金属を溶出させて示差パルスアノードックストリッピングボルタンメトリーで定量した。Table 7 にその結果を示す。

6 おわりに

以上、無機超微量成分分析のための予備濃縮に関して著者が重要と考え、近年共同研究者とともに研究を進めてきた事柄について概説した。無機超微量成分分析において、試料をそのままの形で分析機器にかけたり、更に進んで非破壊分析によって目的微量元素の定量ができればこれにこしたことはない。しかしこのことは既に述べたように現状ではとても達成できないし、又将来現れるであろう新しい分析機器を用いても当分は不可能と考えられる。従って、無機超微量成分分析においては今後、優れた定量下限、精度、選択性、多元素同時定量性を持った分析機器の開発と共に、これらの有する欠点を補って応用範囲を拡大するために、回収率、濃縮係数、汚染、多元素同時濃縮、簡易迅速性などの観点から優れた性能を持つ予備濃縮方法の研究が極めて重要となろう。このために役立つ有機試薬や吸着剤などにもまだまだ知られていない優れたものがあるろうし、又全く新しい原理に基づく濃縮方法が出現する可能性もある。存在状態分析のための濃縮、日常分析のための簡単な自動濃縮装置、マイクロスケールでの濃縮、大量試料からの濃縮などに多くの問題が残されているので、今後の研究が待たれる次第である。

終わりに、この方面の研究に協力下さった多くの方々に心から感謝の意を表する。

文 献

- 1) A. Mizuike : "Trace Analysis : Physical Methods", Edited by G. H. Morrison, p. 103 (1965), (J. Wiley & Sons, Inc., New York).
- 2) 水池 敦 : "トレースアナリシス—微量成分元素の分離と定量", (1968), (東京化学同人).
- 3) E. Jackwerth, A. Mizuike, Y. A. Zolotov, H. Berndt, R. Höhn, N. M. Kuzmin : *Pure & Appl. Chem.*, **51**, 1195 (1979).
- 4) 水池 敦, 平出正孝 : 化学総説, No. 28, 175 (1980).
- 5) A. Mizuike, M. Hiraide : "Nature, Aim and Methods of Microchemistry", Edited by H. Malissa, M. Grasserbauer, R. Belcher, p. 315 (1981), (Springer-Verlag, Wien).
- 6) A. Mizuike : "Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis", (1983), (Springer-Verlag, Berlin); {ロシア語版} "Metody Kontsentrirvaniya Mikroelementov v Neorganitscheskom Analize", (1986), (Khimiya, Moskva)}.
- 7) A. Mizuike : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **319**, 415 (1984).

- 8) A. Mizuike : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **324**, 672 (1986).
- 9) A. Mizuike, A. Iino : *Anal. Chim. Acta*, **111**, 251 (1979).
- 10) A. Mizuike, A. Iino : *Anal. Chim. Acta*, **124**, 427 (1981).
- 11) 水池 敦, 飯野 顕 : 分析化学, **27**, 358 (1978).
- 12) M. Hiraide, A. Mizuike : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 3753 (1975).
- 13) A. Mizuike, M. Pinta : *Pure & Appl. Chem.*, **50**, 1519 (1978).
- 14) 水池 敦 : 環境と測定技術, **5**, No. 12, 23 (1978).
- 15) 水池 敦 : ぶんせき, **1980**, 314.
- 16) 水池 敦, 平出正孝 : 表面, **19**, 32 (1981).
- 17) A. Mizuike, M. Hiraide : *Pure & Appl. Chem.*, **54**, 1555 (1982).
- 18) M. Hiraide, A. Mizuike : *Rev. Anal. Chem.*, **6**, 151 (1982).
- 19) 水池 敦, 平出正孝 : ぶんせき, **1983**, 688.
- 20) A. Mizuike, M. Hiraide, K. Mizuno : *Anal. Chim. Acta*, **148**, 305 (1983).
- 21) M. Hiraide, K. Sakurai, A. Mizuike : *Anal. Chem.*, **56**, 2851 (1984).
- 22) 川久保 進, 山口重敏, 水池 敦 : 分析化学, **30**, 594 (1981).
- 23) A. Mizuike, M. Hiraide, S. Kawakubo : *Mikrochim. Acta*, **1979** II, 487.
- 24) 北爪英一, 坂本武志, 河口広司, 水池 敦 : 分析化学, **27**, 566 (1978).
- 25) L. Jin, J. Xu, T. Miwa, A. Mizuike : *Mikrochim. Acta*, **1983** III, 245.
- 26) T. Miwa, Y. Nishimura, A. Mizuike : *Anal. Chim. Acta*, **140**, 59 (1982).
- 27) T. Miwa, R. Shue, A. Mizuike : *Bunseki Kagaku*, **32**, E49 (1983).
- 28) A. Mizuike : *Pure & Appl. Chem.*, **59**, 555 (1987).
- 29) S. Tillekeratne, M. Hiraide, A. Mizuike : *Mikrochim. Acta*, **1984** III, 69.
- 30) T. Miwa, S. Tillekeratne, A. Mizuike : *Anal. Sci.*, **2**, 591 (1986).
- 31) T. Miwa, L. Jin, A. Mizuike : *Mikrochim. Acta*, **1984** III, 259.
- 32) M. Hiraide, J. Mizutani, A. Mizuike : *Anal. Chim. Acta*, **151**, 329 (1983).
- 33) T. Nomizu, A. Mizuike : *Mikrochim. Acta*, **1986** I, 65.
- 34) T. Nomizu, T. Nozue, A. Mizuike : *Mikrochim. Acta*, in press.
- 35) M. Hiraide, S. Tillekeratne, K. Otsuka, A. Mizuike : *Anal. Chim. Acta*, **172**, 215 (1985).
- 36) M. Hiraide, Y. Arima, A. Mizuike : *Anal. Chim. Acta*, in press.
- 37) S. Tillekeratne, T. Miwa, A. Mizuike : *Mikrochim. Acta*, **1985** III, 289 (1986).

☆

Preconcentration techniques for inorganic trace analysis. Atsushi MIZUIKE (Faculty of Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464)

Modern instrumental analytical techniques are highly sensitive and selective, still their direct applications to inorganic trace analysis are limited only to some favorable cases because of various effects of the matrix. Preconcentration, therefore, is frequently required to determine trace elements at the pg/g, ng/g or low µg/g levels in a variety of inorganic and organic matrices with sufficient precisions and accuracies of the analytical results. The present review surveys the present status and future prospects of preconcentration techniques. Based on recent studies carried out in the author's laboratory, the following topics are mainly discussed; control of contamination and losses of trace elements, preconcentration from large volumes of aqueous solutions, microscale preconcentration techniques for microsamples of high-purity materials, and preconcentration in trace metal speciation in natural waters.

(Received July 27, 1987)

Keyword phrases

inorganic trace analysis; preconcentration technique; review.