

技術論文

オンライン試料前濃縮 - キャピラリー電気泳動法による
溶存態全アルミニウムの高感度測定成 泳 植¹, 田宮さやか², 崔 以 松³

キャピラリー電気泳動法 (CE) による試料中のアルミニウムイオンの分離及び定量は、分析装置が市販された 1990 年代から様々な分析が行われてきた。しかし、通常キャピラリー電気泳動法は測定感度が低いため、これまで試料中のアルミニウムの微量分析には、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) と黒鉛炉原子吸光法 (GFAAS) 等が用いられてきた。本研究ではスタッキング法 (field-amplified sample stacking) を適用したオンライン試料前濃縮 (on-line preconcentration) を用い、キャピラリー電気泳動法によって 3 つの試料 (降水, 土壌溶液, 渓流水) 中の全アルミニウム濃度を高感度 (検出限界: 1.59 ppb) で測定することができた。

1 緒 言

アルミニウムは土壌に (平均 7.1%) 多く含まれており、世界の金属生産量の中で最も高い増加率を示している¹⁾。これらの背景と共に、自然及び人為起源から大気中に放出される重金属の中でアルミニウムが最も多く、大気由来のアルミニウム量より土壌由来のアルミニウムも含まれていると思われる河川由来のアルミニウム量が約 500 倍多く推定された²⁾。生物に及ぼすアルミニウムの影響の側面では、植物にとって毒性を持ち^{3)~5)}、ヒトの脳においてもアルミニウム濃度の増加はアルツハイマー病気で生じるニューロンの神経原繊維の変質を引き起こす可能性がある⁶⁾と指摘された⁶⁾。アルミニウムは酸性及びアルカリ性の条件下で溶存しやすい性質を持つため、試料中の微量分析の一つの元素として注目されている。キャピラリー電気泳動法は絶対感度・分析の迅速性・メンテナンス・ランニングコストなどの点で優れた分析法であり⁷⁾、アルミニウムを含む様々な陰イオン・陽イオンの分析に用いられてきた^{8)~11)}。キャピラリー電気泳動法ではこれまでアルミニウムの測定感度 (検出限界: 120 ppb) が低いため、低濃度を含む幅広い範囲の濃度を持つ試料にあまり実用化されていない。本研究は著者によって近年開発されたスタッキング法 (field-amplified sample stacking) を適用したオンライン試料前濃縮 (on-line preconcentration) のキャピラ

リー電気泳動法 (CE) による土壌溶液中の溶存態全アルミニウムの測定方法¹²⁾を様々な試料 (降水, 土壌溶液, 渓流水) に適用し、検討を行った。

2 実 験

2.1 試 料

アルミニウム標準試料は和光純薬製原子吸光度計用試薬 (1000 ppm) を蒸留純水 (distilled deionized water) で 0~1000 ppb に希釈し、希釈硝酸を加えて pH 2.3 になるように調整した。蒸留純水は東洋化学製の AQUARIUS GS-60S で調製したものをを用いた。

試料は東京農工大学農学部フィールドサイエンスセンター FM 津久井の降水 (採草地)¹³⁾、土壌溶液 (桑畑の桑のステムから約 30 cm 離れた地点の深さ 20 cm の地点から

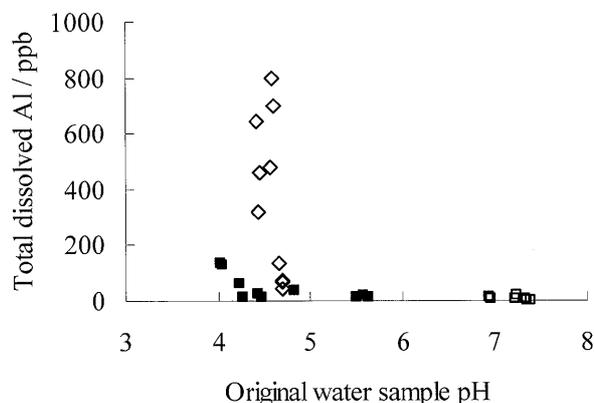


Fig. 1 The total dissolved Al concentration and pH in rainfall (closed box), soil solution (open diamond) and streamwater (open box)

¹ 武蔵工業大学環境情報学部環境情報学科: 224-0015 神奈川県横浜市都筑区牛久保西 3-3-1

² 東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻: 277-8583 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

³ 慶熙大学校環境応用化学部環境学及び環境工学専攻: 449-701 韓国京畿道龍仁市器興邑書川里 1

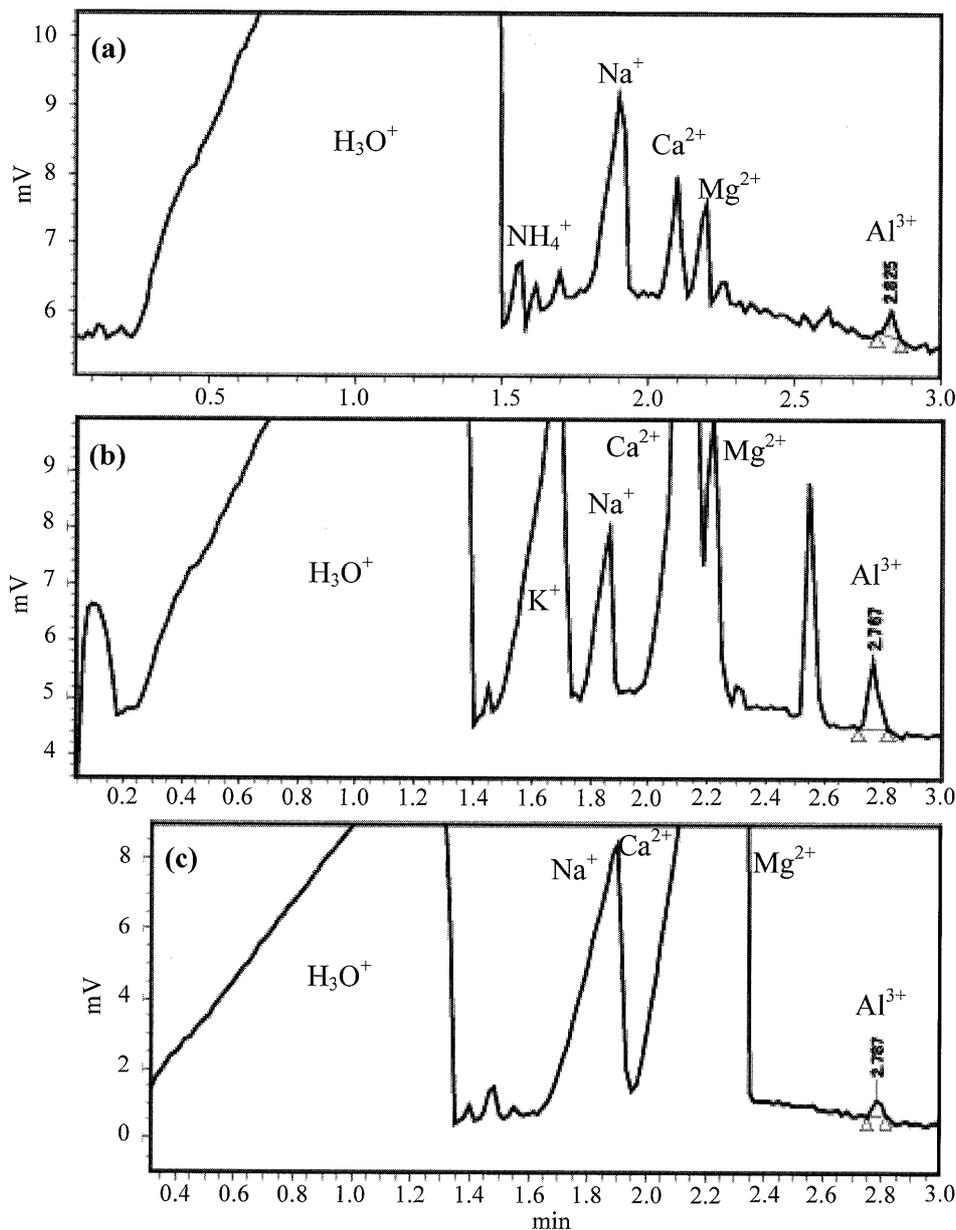


Fig. 2 Selective electropherograms of (a) a rainfall sample (10.1 ppb), (b) soil solution sample (42.1 ppb) and (c) streamwater sample (6.07 ppb) adjusted to pH 2.3 by the addition of diluted HNO_3 [sample: diluted HNO_3 (pH 0.3)= 99:1 (v/v)]

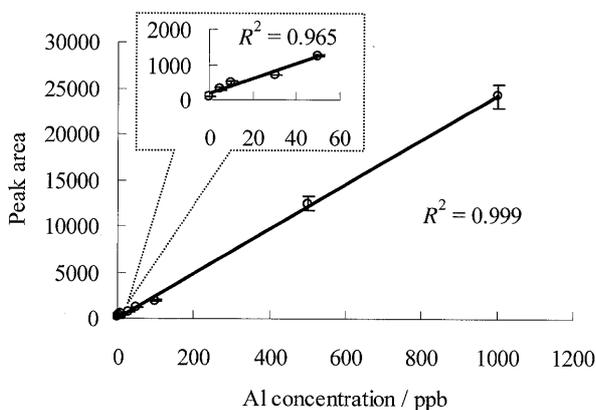


Fig. 3 The linear calibration curve of Al standard solution and its determination coefficient

採水)¹²⁾, 渓流水 (雨乞山^{あまごいやま}) を採取し, アドバンテック製のメンブレインフィルター (孔径: 0.45 μm , 直径: 47 mm) で汙過して溶存態試料とした. 希釈硝酸溶液 (pH 0.3) 0.1 mL に溶存態試料及び空試験試料 (蒸留純水) を加え, 全体の体積を 10 mL とした. この試料は, 約 pH 2.3 になり, スタッキング法を適用したオンライン試料前濃縮のキャピラリー電気泳動法により溶存態全アルミニウムの測定に用いられた.

分析に使われる泳動緩衝液は希釈硝酸で pH 3 になるように調整した 5 mM のメトール (*p*-methylaminophenol sulfate) バッファーを用い¹²⁾, アドバンテック製のメンブレインフィルター (孔径 0.45 μm , 直径 47 mm) で汙過

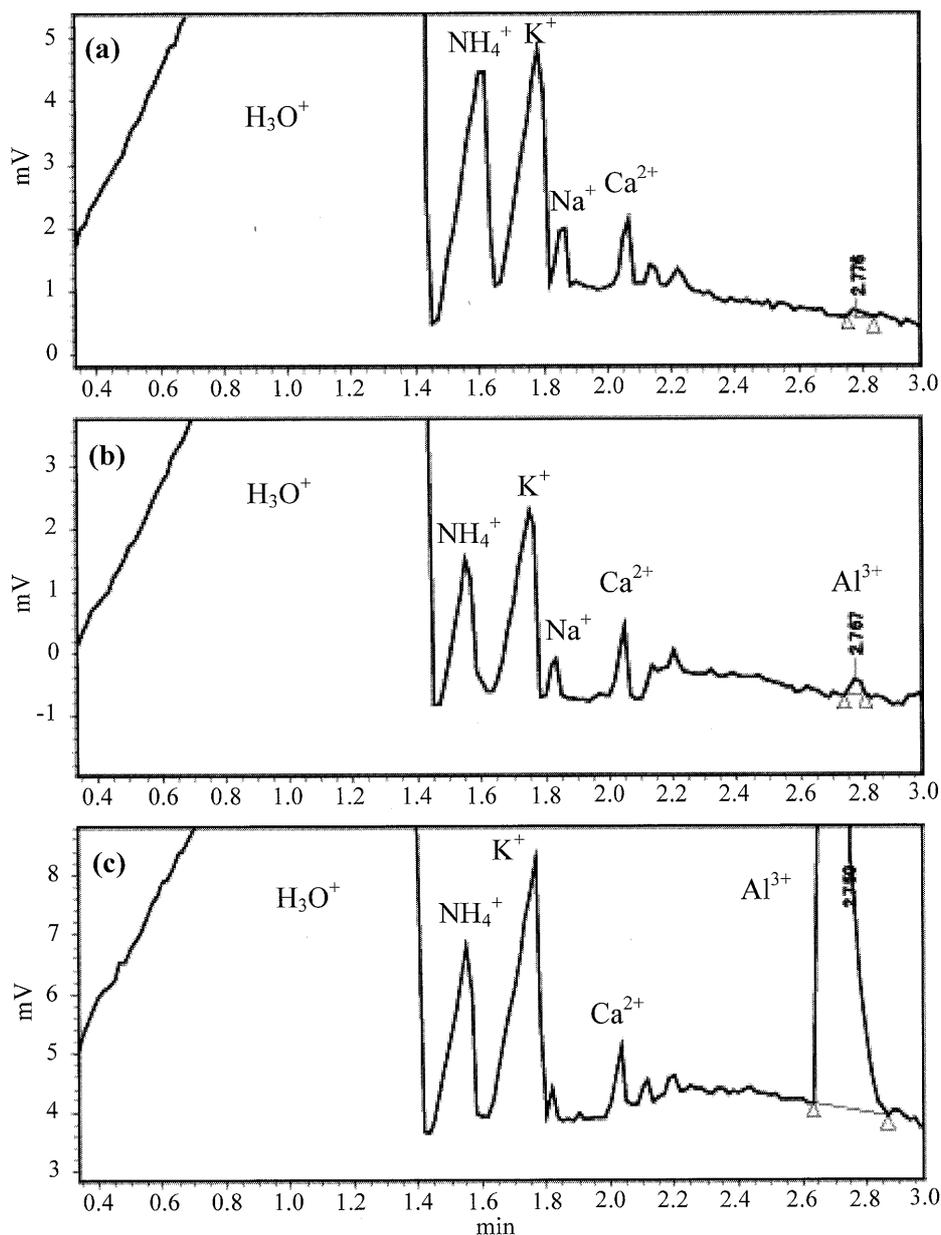


Fig. 4 Selective electropherograms of (a) a blank sample (distilled deionized water), (b) Al standard solution (5 ppb) and (c) Al standard solution (1000 ppb) adjusted to pH 2.3 by the addition of diluted HNO_3

したものを用いた。

2.2 電気泳動装置と分析条件

試料中の溶存態全アルミニウムを測定するため、キャピラリー電気泳動装置 (Waters 製, Quanta 4000) を用い、データは Millennium 32 ver. 3.06.01 Chromatography Manager (Waters 製, Milford) にて処理した。キャピラリーは内径 75 μm 、長さ 35 cm (有効長 27.5 cm) の同社製の溶融シリカ素管を用いた。検出にはオンラインカラム検出の装置内臓の間接紫外吸収検出法により、214 nm の亜鉛ランプを用いた。泳動電圧は 20 kV (正電荷) を用い、試料は落差法によって 160 秒間、205 nL が注入された。

スタッキング法 (field-amplified sample stacking) を適用したオンライン試料前濃縮 (on-line preconcentration) により、試料中のアルミニウムイオンがキャピラリーの中で濃縮・検出された。アルミニウムイオン標準試料で検量線を作成し、ピーク面積 (時間補正) 法により定量した。分析操作中、キャピラリーは 0.1 M 水酸化ナトリウム溶液で 1 分洗浄後、蒸留純水で 1 分洗浄した。泳動緩衝液のパーキング時間は 2 分を用いた。

2.3 回収率実験

標準添加法により、50 ppm のアルミニウム標準溶液 (pH 0.3) 0.1 mL に降水、土壌溶液、渓流水を加え、全体

Table 1 Spike recoveries of Al in samples

Samples	Range, %	Average, (% ± SD)	Range ^{a)} /ppb
Rainfall	86~94	91 ± 4 (n = 3)	14.6~37.8
Soil solution	85~91	87 ± 3 (n = 3)	73.3~477
Streamwater	84~93	89 ± 4 (n = 3)	0~13.4

a) The range of original sample Al concentration

の体積を 10 mL とした。この試料を本法により測定し、アルミニウムの回収率を求めた。

3 結果及び考察

3・1 試料中の溶存態全アルミニウム濃度

降水中の溶存態全アルミニウム濃度は 10.1~136 ppb (平均: 45.8 ppb, $n = 10$) を示し、pH が低いほど高くなる傾向にあった。この結果は、自然 (岩石風化・火山噴火による大気放出物)・人為起源 (工業活動・化石燃料)²⁾ のアルミニウムが雨に溶け、更に pH が低いほど濃度が高くなったためであると考えられる。土壌溶液中の溶存態全アルミニウム濃度は 42.1~796 ppb (平均: 371 ppb, $n = 10$) であり、降水中のアルミニウム濃度の変化に比べて pH の低下により急激に上昇した傾向を示した (Fig. 1)。渓流水中の溶存態全アルミニウム濃度は 0~20.1 ppb (平均: 6.72 ppb, 10 個の試料のうち、3 個の試料からは検出されなかった) を示した。渓流水は一部土壌に接して流れているものであるが、pH 6.94~7.39 (平均: 7.23, $n = 10$) の中性であるために多くのアルミニウムが沈殿したものであったと考えられる。以上の結果から、溶存態全アルミニウム濃度は pH に大きく依存していたと考えられる。3 連で行った試料中の溶存態全アルミニウム濃度の測定において、パーセント変動係数 $\{\%CV = (\text{標準偏差}/\text{平均値}) \times 100\}$ は平均して 6.3% (降水), 7.2% (土壌溶液), 9.1% (渓流水) であった。今回測定した降水、土壌溶液、渓流水の溶存態全アルミニウム濃度のうち、最も低い濃度のエレクトロフェログラムを Fig. 2 に示した。以上の結果から、比較的到低アルミニウム濃度の領域でも分析ができた。

3・2 検量線、検出限界及び再現性

スタッキング法を用いたオンライン試料前濃縮のキャピラリー電気泳動法による溶存態全アルミニウムの検量線は 0~1000 ppb の範囲で良好な直線性 ($r^2 = 0.999$) を示した (Fig. 3)。空試験試料 (蒸留純水) と標準溶液に対す

る溶存態全アルミニウムのエレクトロフェログラムは Fig. 4 に示した。検出限界は空試験試料 (蒸留純水) を 30 回繰り返し測定し、 $S/N = 3$ (S : 検出限界の signal, N : ベースラインの noise) から 1.59 ppb と求められた。本法により求められた検出限界はスタッキング法を用いたオンライン試料前濃縮を行わない既存のキャピラリー電気泳動法による検出限界 (120 ppb)⁹⁾ より約 75 倍、スタッキング法を用いたオンライン試料前濃縮の既存のキャピラリー電気泳動法による最小 Al 標準 (10 ppb)¹²⁾ より約 6 倍改善された。3 連で行ったアルミニウム標準試料と試料中の溶存態全アルミニウム濃度の測定においてパーセント変動係数はそれぞれ平均して 4.9%, 6.4% であった。降水、土壌溶液、渓流水の試料のアルミニウムの回収率はそれぞれ平均して 91%, 87%, 89% であった (Table 1)。

4 結 言

本研究は、スタッキング法を用いたオンライン試料前濃縮のキャピラリー電気泳動法によって試料中の溶存態全アルミニウム濃度を高感度 (測定した最低濃度: 6.07 ppb) で測定することができた。本法によるキャピラリー電気泳動法が様々な分野において低濃度の微量分析に応用できることを期待している。

文 献

- 1) H. J. M. Bowen (Ed.): "Environmental Chemistry of the Elements", (1979), (Academic Press, London).
- 2) R. J. Lantzy, F. T. Mackenzie: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 511 (1979).
- 3) E. Brenes, R. W. Pearson: *Soil Sci.*, **116**, 295 (1973).
- 4) T. Wagatsuma, Y. Ezoe: *Soil Sci. Plant Nutr.*, **31**, 547 (1985).
- 5) G. Weber-Blaschke, K. E. Rehfues: *Forest Ecology and Management*, **167**, 173 (2002).
- 6) D. R. Crapper, S. S. Krishnan, A. J. Dalton: *Science*, **180**, 511 (1973).
- 7) 廣川 健, 岡本 光, 徐 中其, 育田夏樹: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 1069 (2003).
- 8) W. R. Barger, R. L. Mowery, J. R. Wyatt: *J. Chromatogr. A*, **680**, 659 (1994).
- 9) A. Göttlein, R. Blasek: *Soil Science*, **161**, 705 (1996).
- 10) A. Göttlein: *European J. Soil Science*, **49**, 107 (1998).
- 11) T. Hiissa, H. Sirén, T. Kotiaho, M. Snellman, A. Hautajärvi: *J. Chromatogr. A*, **853**, 403 (1999).
- 12) Y.-S. Ham, M. Okazaki, S. Suzuki, N. Nakagawa: *Soil Sci. Plant Nutr.*, **49**, 9 (2003).
- 13) Y.-S. Ham, M. Okazaki, I.-S. Choi, Y. Yagasaki, Y. Kurokawa, S. Suzuki: *Grassland Science*, **49**, 109 (2003).

Highly Sensitive Determination of Total Dissolved Aluminum in Water Samples Using Capillary Electrophoresis with On-Line Preconcentration Method

Young-Sik HAM¹, Sayaka TAMAYA² and I-Song CHOI³

¹ Faculty of Environmental and Information Studies, Musashi Institute of Technology, 3-3-1, Ushikubo-nishi, Tsuzuki-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 224-0015

² Institute of Environmental Studies, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 5-1-5, Kashiwanoha, Kashiwa-shi, Chiba 277-8583

³ Department of Environmental Science and Engineering, Kyung Hee University, 1, Sochen-ri, Giheung-eup, Yongin, Gyeonggi, 449-701, Korea

(Received 8 December 2006, Accepted 26 March 2007)

The separation and quantification of aluminum ion in water samples by capillary electrophoresis (CE) have been performed with various analyses since the 1990s when analysis equipment was marketed. However, to date, the inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) and the graphite furnace atomic absorption spectrophotometer (GFAAS) have often been used for the analysis of trace elements, including aluminum, because CE has low sensitivity. This study suggests that aluminum in water samples (rainfall, soil solution and streamwater) can be effectively determined by CE employing an on-line preconcentration method involving field-amplified sample stacking. This method can measure the total dissolved aluminum with a high sensitivity (detection limit: 1.59 ppb) and a small sample volume requirement (<100 μ L). A linear calibration curve of an Al standard solution was obtained with a good determination coefficient of 0.999, ranging from 0 to 1000 ppb

Keywords : capillary electrophoresis; field-amplified sample stacking; on-line preconcentration; total dissolved aluminum; on-line preconcentration.