

ICP発光分析法による貝殻中の多元素定量 に関する基礎的研究

有田伸也, 藤野 治*, 前川雅彦

The Basic Study on Determination of Multi-Elements in Shell by ICP-Atomic Emission Spectrometry

Shinya ARITA, Osamu FUJINO and Masahiko MAEKAWA*

*Research Institute for Science and Technology, Kinki University,
3-4-1, Kowakae, Higashi-Osaka 577-8502, Japan
E-mail address: ofujino@rist.kindai.ac.jp*

(Received, December 25, 2008)

Abstract

Determination of sodium, potassium, strontium, magnesium, manganese, iron, copper, zinc and phosphorus in the shell by ICP atomic absorption spectrometry was examined using solvent extraction or standard additions extrapolated method.

Keywords: ICP atomic emission spectrometry, alkali and alkali earth metal elements, heavy metal elements, solvent extraction, standard additions extrapolated, shell

1. 緒言

近年, 環境汚染を見出す物質種において, 汚染物を吸収・蓄積する生体, 即ち, 環境汚染指標生物〈以後指標生物と略記〉に興味が持たれている¹⁻²⁾。特に, 多くの生物種の中でも水圏に広く分布する貝類が指標生物として注目されており, 未来の環境の維持, 保全のためにもこれら貝中のマクロおよびミクロ成分多元素の現時点における含量や分布挙動に対す

る知見を得ておく必要がある¹⁻⁴⁾。またこれら貝中における微量元素の含有量と生息環境水との関わりに関する知見も環境科学や生物地球科学分野において極めて重要であり, さらに石灰化された貝殻や真珠の硬組織に取り込まれた物質の拡散度はきわめて低く, 過去の環境汚染の指標としての有用性もある²⁻⁵⁾。

このような、貝中の微量元素，特に貝殻における高感度および高精度な定量法を確立するため，著者らは測定系にICP発光分析法（以後，ICP-AESと略記する）を用いて，多元素定量に関する分析化学的基礎検討と実試料貝殻分析への適用を目的に研究を行ってきた^{4,5)}。

本報は上記の研究の一環として，貝殻中のマクロおよびミクロ成分多元素の定量に対し，35 %以上含有されているマクロ成分Caの干渉挙動に関する基礎検討

を行い，次いで得られた干渉結果を下にして，各元素の測定定量法および微量重金属元素の測定前分離処理法⁶⁾（以後，前処理法と略記）に対し，溶媒抽出法の適用を試みた⁷⁻⁹⁾。

なお，天然に比較的多量存在するアルカリ金属（Na，K）やアルカリ土類金属（Mg，Ca，Sr）並びに環境汚染元素として重要な微量重金属元素（Mn，Fe，Cu，Zn）およびリン(P)の10種を測定対象元素とした。

2. 試薬・測定装置および実験操作

2-1. 試薬

標準溶液はナカライテスク株式会社製および関東化学株式会社製の原子吸光分析用標準溶液（1 mg/ml）を使用した。

その他の試薬類はナカライテスク株式会社製および東京化成工業株式会社製の特級品を使用した。

2-2. 測定装置

発光強度測定には日本ジャーレルアッシュ株式会社製高周波アルゴンプラズマ発光分析装置ICAP-575 II型（発振周波数：27.12 MHz，回折格子：1800溝数/mm，スリット幅：10 μm）を，ネブライザーは同社のクロスフロー型を用いた。詳細な測定条件は既報で述べた⁵⁾。

2-3. 実験溶液の作成と測定操作

2-3-1. ミクロ成分元素類に対する共存カルシウムの影響のための溶液準備

Table1のデータを下にして，Srの場合には，Caとの最大含有比率が1532倍であ

ることから，実験を行う際の溶液中の濃度比（Ca/Sr）は1～10000倍までの比率とし，測定に供し，他元素についても同様の方法で行った。

また3-1において基礎実験を行うが，高濃度のCaの市販品溶液が無い場合，高濃度のCaイオン溶液を準備する必要がある。ここではAldrich社製の炭酸カルシウム（純度99.995 %）50 gに硝酸を加え，十分に加熱，溶解後，これを100 mlメスフラスコに入れ，純水で定容とし，0.2 g/ml (2×10^5 ppm)のカルシウム溶液とした。これを実験の都度，必要に応じて希釈し使用した。

2-3-2. 測定操作

各イオンを含む標準溶液を作成し，それぞれの元素の発光強度は既報のデータを下にて測定した^{4,5)}。

2-3-3. 溶媒抽出基礎データを得るための実験操作

溶媒抽出に関する基礎データを得る

Table 1. The largest content ratio of Ca for each element in the shell

Na	K	Mg	Sr	Mn	Fe	Cu	Zn	P
143	25772	386000	1532	94650	386000	469250	705833	87437

ための実験操作は3-2において詳細に述

べる。

3. 結果と考察

3-1. ミクロ元素に対する共存マクロ成分カルシウムの影響

貝殻中の多元素の測定に関する基礎検討結果はすでに報告した^{4,5)}。よって、ここではICP-AESにおいて測定定量する際の共存マクロ成分Caによる影響について詳細な検討を行った。

まず参考文献により種々の貝類（アコヤガイ・イケチョウガイ・ハマグリなど）における平均含有値をもとに、貝殻中のマクロ成分Caと共存する被検元素との含量比率を算出し、その結果に基づいて、最も大きい値を最大含有比率と定めた。ここではその値の10倍濃度まで検討することにし⁵⁾、なお、最大含有比率の計算結果はTable1に示している。

3-1-1. ナトリウムおよびアルカリ土類金属に対するカルシウムの影響

ここではNa, MgおよびSrに対するCaの濃度の影響について検討し、得られた結果をFig. 1に示した。Srは検討したCa

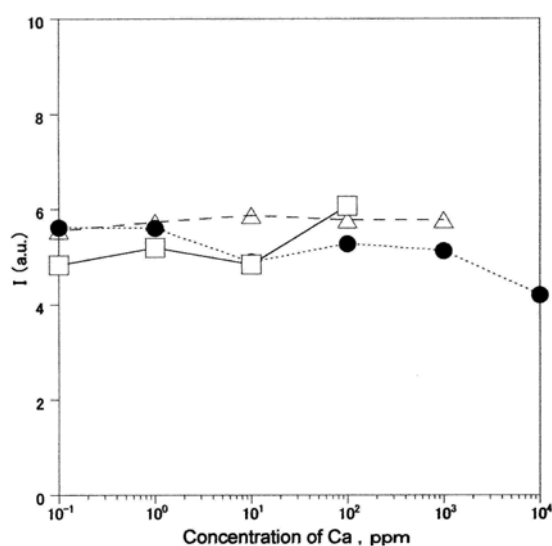


Fig. 1 Effect of concentration of Ca for Na, Mg and Sr

□Na; 0.1ppm (4.35×10^{-6} mol/L), ●Mg; 0.01ppm (4.11×10^{-7} mol/L),
△Sr; 0.1ppm (1.14×10^{-6} mol/L), nitric acid; 0.10mol/L

Wavelength: Na; 588.995nm (I), Mg; 279.553nm (II),
Sr; 407.771nm (II), Carrier gas; 1.5[kgf/cm²], RF power; 1.5[kW]

の濃度範囲において全く干渉を示さなかった。しかし、NaはCaが1000倍共存することにより正の干渉を受け、また逆にMgに対しては10倍以上のCaが共存すると、濃度増加に伴って、負の干渉が増大した。従って、ICP-AESにより直接計測するだけでは、正確な定量値を得るのは困難であった。そこでこれらの測定値を補正するには標準添加外挿法により行うのが最適であると考えられた。

なお、ここで用いる標準添加外挿法は大過剰のカルシウムによる干渉を考慮し、Na又はMgを、既知濃度の貝殻試料溶液に、異なった量のこれら元素を添加し、測定後、得られた検量線の勾配の変化に基づいて、定量する方法であり、ここではこの方法を用いることにした。

3-1-2. カリウムに対するカルシウムの影響

Kに対する結果はFig. 2に示すが、Fig. 1において検討した元素とは異なり、Ca濃度が100倍まで正の干渉を、それ以上

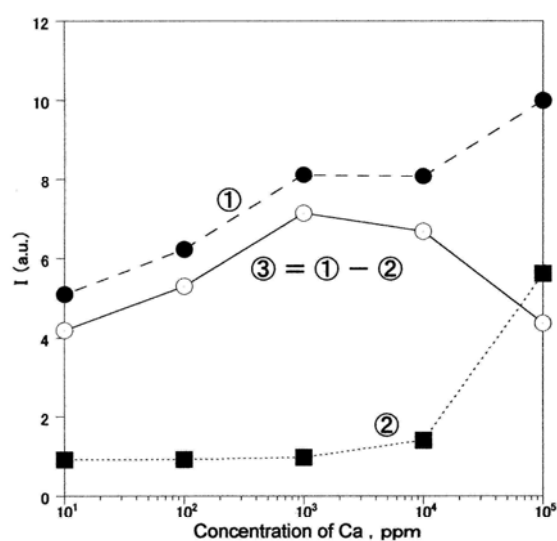


Fig. 2 Effect of concentration of Ca for K

①—●K; 10ppm (2.56×10^{-4} mol/L) + Ca, ②—■Blank (Ca only),
③—○K_{net}; ($I_{K, net} = I_K - I_{Blank}$)

Wavelength; 466.491[nm] (I), Carrier gas; 2.0[kgf/cm²],
RF power; 1.5[kW]

では負の干渉を示している。正の干渉では、Kイオンが多量のCaから放出された電子により、中性原子に還元されるため、Kの原子線における発光スペクトル強度が増大するものと考えられる。また、逆にCa量がさらに増加することにより、プラズマの温度の低下やプラズマの形状の変化により負の干渉が生じたのではないかと考えられる。これらの結果によれば天然貝殻試料中Kは多量共存するCaから容易に干渉をうける。よって、MgやSrと同様にKも標準添加外挿法を用いる必要があった。

3-1-3. 微量重金属およびリンに対するカルシウムの影響

Mn, Fe, Cu, Zn, およびPに対するCa濃度の影響について検討した結果をFig. 3に示した。全5元素において、Ca濃度が1～1000倍までは徐々に減少し、10000倍以上になると大きな負の干渉がみられる。

よって、実試料貝殻分析ではこれらの元素の定量には何らかの分離処理が必要であった。アルカリ金属・アルカリ土類金属類に対しては、標準添加外挿法により定量を行うことにしたが、しかし、

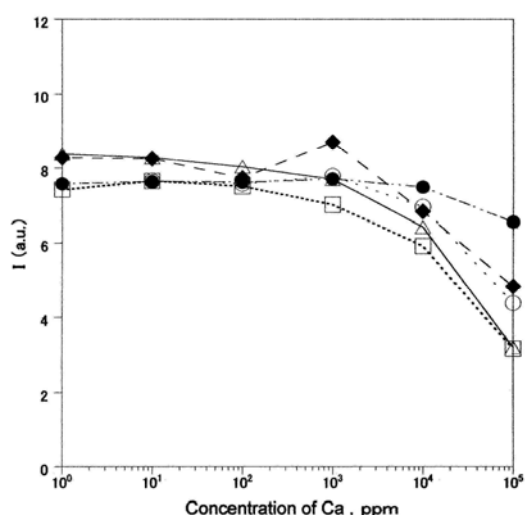


Fig. 3 Effect of concentration of Ca for Mn, Fe, Cu, Zn and P

□Mn: 0.1ppm (1.82×10^{-6} mol/L), △Fe: 1ppm (1.79×10^{-5} mol/L),
●Cu: 1ppm (1.59×10^{-5} mol/L), ◆Zn: 1ppm (1.54×10^{-5} mol/L),
○P: 10ppm (3.22×10^{-4} mol/L), nitric acid: 0.10mol/L
Wavelength: Mn: 257.61nm (Ⅱ), Fe: 238.204nm (Ⅱ), Cu: 324.754nm (Ⅰ),
Zn: 213.856nm (Ⅰ), P: 213.62nm (Ⅰ), Carrier gas: 1.5[kg/cm²],
RF power: 1.5[kW]

重金属元素は天然貝殻試料において、その含有量が非常に低く、測定感度の点から、標準添加外挿法を用いて測定を行うのは困難であった。従って、測定前の濃縮と分離の両者の方法が必要であると考えられた⁶⁾。

そこで、これらの元素の濃縮・分離を同時に行う化学的方法としてはイオン交換、共沈および溶媒抽出法など種々考えられるが^{6,8)}、ここでは濃縮・分離が同時に可能な溶媒抽出法による前処理法について、以下検討を加えた⁷⁻⁹⁾。

3-2. 溶媒抽出法

前処理分離法として溶媒抽出法を用いる際、精密な抽出を行うためにはキレート試薬と抽出有機溶媒の選定がまず重要であり、次いでキレート試薬濃度、及び抽出時のpHは大きなファクターとなる。よって、定量的な値を得るためには最適抽出条件を調べておく必要がある。

ここではキレート剤として、DDTC (ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム) を使用することにした。このDDTCは、重金属元素と反応性が良く、極めて安定なキレートを形成し、逆に、アルカリ金属およびアルカリ土類金属に対する反応性は低く、従って、ここで目的とするマクロ成分カルシウムと重金属イオンとの濃縮分離は十分可能であることを示唆している。

さらに抽出有機溶媒については既に報告されているように、高分子量のエステルやケトン系はプラズマを消滅させず、水に対する溶解度が小さく遷移金属キレートを抽出し易いなど、大きな特長を持つ酢酸へキシルをここでは採用することにした⁷⁾。

3-2-1. 抽出時のpHの影響

DDTCキレート剤を使用するにあたり、まずpHの影響について1～9の範囲で変化させ、Mn, Fe, Cu, Zn, およびCa

の抽出挙動を調べた。それぞれの元素のpHと抽出率に対する実験結果をFig.4に示した。これらの結果によればいずれの元素においても、pH 6で定量的に抽出されCaは全く抽出されないことを示している。pH 6以下では水素イオン濃度が高すぎ、 $\text{HL} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{L}^-$ の反応において高濃度のHLが生成されてしまい金属イオンとの競争反応によりキレート形成が困難となるためであろう^{8, 9)}。

また逆に、FeはpHが7以上に上昇すると、水酸化鉄を形成するためか、抽出率は低下しており、さらに天然貝殻試料溶液においてはイオン類の沈殿物が生成される可能性がある。このように水酸化鉄などの沈殿が生成するとアモルファス状の結晶により、他元素の微量イオン類を共沈し、定量値に大きな誤差を与える可能性がある。

よって、本研究においては、これらイオン類が定量的に抽出され、かつ酢酸が

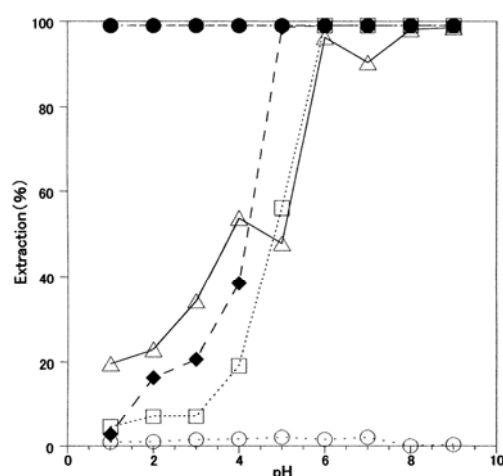


Fig. 4 Effect of pH on solvent extraction for various elements in DDTC-hexyl acetate system

□Mn: 1.82×10^{-4} mol/L (10ppm), Δ Fe: 1.79×10^{-4} mol/L (10ppm),
●Cu: 1.59×10^{-5} mol/L (1ppm), ◆Zn: 1.54×10^{-5} mol/L (1ppm),
○Ca: 2.50×10^{-4} mol/L (10ppm)
Buffer solution: formic acid: 0.10mol/L (pH=1.2-3),
acetic acid: 0.10mol/L (pH=4.5-6.7), ammonium chloride: 0.10mol/L (pH=8-9),
citric acid: 4.31×10^{-3} mol/L, DDTC: 4.44×10^{-3} mol/L (0.1%),
shaking time: 10min, volume specific: $V_o/V_w=1$

pH緩衝剤として十分に作用するpH 領域6が最適であると考えられた。

なお、試みに本系におけるPの抽出挙動を調べたが全く抽出されずCaとの分離は困難であった。

3-2-2. 抽出時のDDTC試薬の影響

次に、キレート剤であるDDTC濃度の最適条件について、濃度範囲は 4.44×10^{-5} mol/l $\sim 1 \times 10^{-1}$ mol/lで検討した。得られた結果はFig.5に示す。元素により抽出率が異なるが、DDTC濃度が0.01 mol/l (0.23 %) において、全4元素の抽出率が99 %以上であった。

今後は上記で得られた標準添加外挿法や溶媒抽出前処理法による濃縮分離および現在検討中のデータを下にして、種々の実試料貝殻中の多元素の定量を試みる予定であり、得られた定量結果や分布およびリンの前処理法などについては他の機会に報告する。

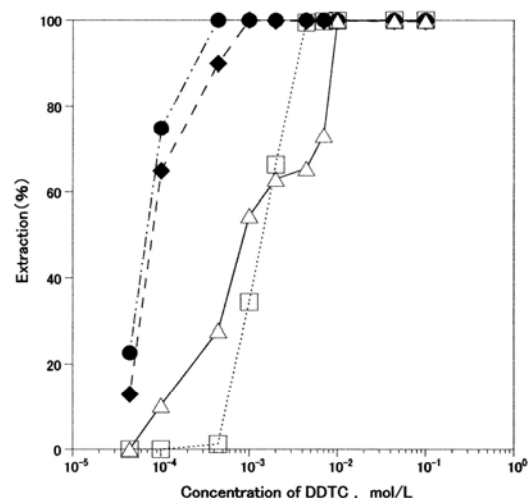


Fig. 5 Effect of concentration of DDTC on solvent extraction for various elements at pH6

□Mn: 1.82×10^{-4} mol/L (10ppm), Δ Fe: 1.79×10^{-4} mol/L (10ppm),
●Cu: 1.59×10^{-4} mol/L (10ppm), ◆Zn: 1.54×10^{-4} mol/L (10ppm)
acetic acid: 0.10mol/L, citric acid: 4.31×10^{-3} mol/L,
shaking time: 10min, volume specific: $V_o/V_w=1$

参考文献

- 1) H. J. M. Bowen, "Environmental chemistry of the elements", Academic Press, London (1987).

- 2) Kitano, " *Geochemistry of the carbonate sediment* ", Tokaidai-gaku Syupankai, Tokyo (1990).
- 3) R. B. Lorenz and M. L. Bender, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 1265 (1980).
- 4) O. Fujino, M. Kitatani, T. Yoshida and S. Umetani, *Bunseki Kagaku*, **56**, 47 (2007).
- 5) O. Fujino, K. Orimi, M. Maekawa, *Science and Technology*, No. 20, 17 (2008).
- 6) 三島昌夫, " 環境中の微量金属の測定 ", 東京化学同人 (1985).
- 7) 原口紘子ら, " ICP発光分析法 ", p. 164, 共立出版 (1988).
- 8) Z. B. Alfassi, C. M. Wai, " *Preconcentration techniques for trace elements* ", CRC Press, London (1992).
- 9) 赤岩英夫, " 抽出分離分析法 ", 講談社 (1972).