

## 海水等の高マトリックス環境試料に含まれる有害元素類分析法の検討

山崎正夫・東野和雄

\*\*\*\*\*

【要約】海水等の高マトリックス水試料に含まれる有害元素類分析の前処理法として近年注目されているキレート樹脂を用いた固相抽出法の適用性を明らかにするため、模擬試料を調製して各元素の回収率について検討した。市販の25元素混合標準液を用いた結果、安定して高い回収率が得られたのはCd, Co, Cu, Ni, Pb, U, Znの7元素であった。東京湾の海水試料に適用した結果、海域による汚染状況の差が具体的な数値として把握できた。

\*\*\*\*\*

### 【目的】

河川水試料中の有害元素類は、試料水を酸処理・ろ過したろ液を直接ICP-質量分析装置に導入して測定されている。しかし、例えば高濃度の塩分を含む海水のようないわゆる「高マトリックス試料」では河川水試料と同様の処理だけで導入すると様々な妨害が生じるため、マトリックス成分の除去処理が必要である。候補の一つとしてキレート樹脂を用いた固相抽出法が考えられるが、我々はこれまでの使用実績がなく、海水などの試料への対応力については改善の余地があった。

そこで、キレート樹脂を用いて模擬試料及び実際の海水試料の分析を試み、キレート樹脂により捕集可能な元素の種類や回収率を把握するなど、実試料への適用範囲の概要を明らかにし、行政検体への対応力の向上や将来の研究業務へ展開するための基礎的情報を得ることを目的とした。

### 【方法】

模擬試料溶液は表1に示す組合せで、超純水にHNO<sub>3</sub>(硝酸)、AcNH<sub>4</sub>(酢酸アンモニウム)緩衝液、25元素混合標準液等を添加・混合し、最終的にアンモニア水でpH5.5前後に調整した。マトリックス成分としては、NaCl(塩化ナトリウム)又はCaCO<sub>3</sub>(炭酸カルシウム)を採用した。それぞれ海水と貝殻試料を想定して選択した。調製した模擬試料は、減圧マニホールド等を利用して、予めアセトン(10mL)、3M-HNO<sub>3</sub>(10mL)、超純水(20mL)、0.1M-AcNH<sub>4</sub>(10mL)でコンディショニングしたキレート樹脂に通し、0.1M-AcNH<sub>4</sub>(5mL)で洗浄した後3M-HNO<sub>3</sub>(3mL)と超純水(3mL)で溶離し、超純水で10mLにメスアップしてICP-MS(Agilent Technologies社製7800 ICP-MS)で測定した。キレート樹脂としては、イミノ二酢酸・エチレンジアミン三酢酸型(ノビアス-キレートPA1(日立ハイテクサイエンス社製))樹脂を用いた。

### 【結果の概要】

- (1) 模擬試料からの回収試験結果(回収率平均値、変動係数等)を表2に示す。  
今回試験した25元素の内、アルカリ金属元素(Na等)、アルカリ土類金属元素(Ca等)、及び酸素と結合し陰イオンとして振る舞う元素(Cr, As, Sb, Se)は樹脂に捕集されなかったが、主な有害元素(Ni, Cu, Zn, Cd, Pb)は高い回収率であった。Co, Uも回収率が高かった。表2の評価欄に△を付した元素類は、処理ごとに回収率が顕著に変動するケースがあり、今回採用した処理条件(主にpHなど)が適正でなかった可能性が考えられる。今後の検討課題としたい。また、Ni, Cu, Znでは模擬試料実験でブランク値が高い事例があったので、樹脂の取扱い方法等に留意する必要がある。
- (2) 東京湾の奥に位置する台場と湾口近くの観音崎で採取した海水試料に適用した結果を表3に示す。外洋水中の平均濃度が3.3μg/Lであることが知られているUを除く6元素は、いずれも観音崎よりも台場において高い濃度であった。

### 【今後の展開】

過去に採取した貝殻試料も併せて分析することにより、沿岸海域の水質環境の変遷を把握できる可能性がある。一方、キレート樹脂は微量元素類の濃縮法としても期待できる。今後の自主研究等へ活用していきたい。

表 1 模擬試験水試料の調製内容

模擬試料	超純水	塩化ナトリウム (残留農薬 試験用)	炭酸カルシウム (試薬特級)	硝酸 (超高純度)	25元素混合標準液 (各100 μg/L)	5M-酢酸アンモニウム 緩衝液 (試薬特級)	アンモニア水 (超高純度)
試料1 ブランク	50mL	-	-	0.5mL	-	1mL	1.3mL
試料1	50mL	-	-	0.5mL	1mL	1mL	1.4mL
試料2 ブランク	50mL	1.75g	-	0.5mL	-	1mL	1.4mL
試料2	50mL	1.75g	-	0.5mL	1mL	1mL	1.4mL
試料3 ブランク	50mL	-	250mg	0.83mL	-	1mL	1.3mL
試料3	50mL	-	250mg	0.83mL	1mL	1mL	1.3mL

pH5.5に調整

表 2 キレート樹脂を用いた 25 元素の回収試験結果

元素	試験液 名称	超純水			超純水+NaCl			超純水+CaCO <sub>3</sub>			キレート樹脂による 回収率と再現性の 評価
		平均回収率 (%)	変動係数 (%)	試験回数	平均回収率 (%)	変動係数 (%)	試験回数	平均回収率 (%)	変動係数 (%)	試験回数	
Ag	銀	72	48	4	6	16	3	21	67	3	△
Al	アルミニウム	41	140	4	48	140	3	16	450	3	△
As	ヒ素	0	58	3	0	96	3	0.1	48	3	×
Ba	バリウム	-13	-81	3	-5	-110	3	-1.0	-85	3	×
Be	ベリリウム	-39	-210	4	3	20	3	2.0	60	3	×
Ca	カルシウム	-190	-190	4	-100	-110	3	1900	140	3	×
Cd	カドミウム	94	4	4	92	2	3	93	5	3	◎
Co	コバルト	92	3	4	91	1	3	90	5	3	◎
Cr	クロム	1.7	62	4	1.5	8	3	1.3	20	3	×
Cu	銅	97	5	4	96	5	2	97	1	3	◎
Fe	鉄	85	11	5	52	46	3	66	24	3	△
K	カリウム	-45	-92	3	-25	-138	3	-0.4	-370	3	×
Mg	マグネシウム	-2	-180	4	-5	-37	3	1.0	220	3	×
Mn	マンガン	99	2	3	66	24	3	71	23	2	△
Mo	モリブデン	88	8	4	82	6	3	75	10	3	△
Na	ナトリウム	-67	-58	3	1900	180	3	2	3000	3	×
Ni	ニッケル	100	10	4	96	1	2	100	10	3	◎
Pb	鉛	98	3	4	96	0	3	92	4	3	◎
Sb	アンチモン	1	270	3	0	290	3	0.5	150	3	×
Se	セレン	2	86	3	1	94	3	4	58	3	×
Th	トリウム	85	5	4	65	23	3	75	12	3	△
Tl	タリウム	0	210	3	1	150	3	-0.1	-370	3	×
U	ウラン	99	3	4	91	1	3	80	2	2	◎
V	バナジウム	68	5	4	58	2	3	59	12	3	△
Zn	亜鉛	96	10	3	83	7	2	90	17	3	◎

表 3 キレート樹脂処理を用いた東京湾海水試料の分析例

元素	名称	台場 (2019/6/4)	観音崎 (2019/10/28)	濃度比 (台場/ 観音崎)
		μg/L	μg/L	
Cd	カドミウム	0.014	0.009	1.6
Co	コバルト	0.18	0.07	2.5
Cu	銅	1.7	0.73	2.4
Ni	ニッケル	2.8	1.0	2.7
Pb	鉛	0.087	0.054	1.6
U	ウラン	1.6	2.5	0.64
Zn	亜鉛	8.3	1.0	8.3

注) 予め孔径0.45 μmのメンブレンろ紙でろ過したろ液を分析した