

海水等における微量金属分析技術の開発

平良直秀、植田悦史、橋本東久、島袋珠寧

海水中の微量金属を測定するため、キレート樹脂を用いた脱塩及び微量金属元素の濃縮による簡便な前処理を行い、ICP発光分析装置による定量法の検討を行った。

まず、金属添加モデル海水による回収試験を行った。その結果、金属添加モデル海水（50 µg/l）の100倍濃縮で、Cu、Zn、Ni、Mnの4元素を測定できた。また、1000倍濃縮試験では、Cu、Zn、Niの3元素が、ほぼ100%の回収率であったが、Mnは30%程度しか回収できなかった。

モデル海水による回収結果をもとに、環境の異なる3海域で採取した海水のキレート樹脂による濃縮・脱塩処理とICP発光分析を行い、各海域でのCu、Zn、Ni濃度に違いのあることを明らかにできた。

1 はじめに

近年、沖縄県内の多くの事業所で海水を原料として塩やにがり、化粧品等の工業製品が製造・販売されている。

これら多くの製品が海水を原料として使用しているのは、海水由来のミネラル成分や微量に含まれている金属元素を製品の特徴として生かしていくためである。

一方、表層の海水以外に水深数百m以下から取水される海洋深層水も工業製品の原料として用いられている。しかし、海洋深層水関連の製品の多くは、表層水を原料としたものと化学組成の上で明確な差がほとんど確認されていない。

これまで、世界各地の海域及び深度における海水の分析が行われており、海域や水深によっていくつかの微量金属の濃度が異なっており、亜鉛やニッケル等の成分は水深が深いほど濃度が高くなることが報告されている¹⁾。

これらのことから、原料とする海水や製品中の微量金属含有量を測定することで、製品の差別化や品質保証のための一つの手法が得られるのではないかと考えられる。

しかしながら、海水や塩濃度の高い製品中の微量金属の測定については、感度が低く検出がしにくいことや高マトリックスによる妨害などの課題がある。そのため、測定にあたっては、脱塩や濃縮といった前処理が必要となる。

従来よく行われてる溶媒を用いた脱塩・濃縮法では、測定中に周囲からの汚染を受けやすく、測定値が過大評価される傾向にある。また、操作が煩雑で測定に時間

がかかる他に、大量の廃液が発生するなど、処理課程で問題が生じる。

海水中の金属元素を脱塩・濃縮する方法にキレート樹脂を用いて吸着させる方法があり、オンラインによる濃縮と原子吸光法やICP-MS法を組み合わせた方法が、いくつかの元素で検討されている^{2), 3)}。

本研究では前処理の簡便な方法として、新規キレート樹脂を用いた微量金属元素の濃縮とICP発光分析法を組み合わせた定量法の検討を行った。

2 実験方法

2-1 キレート樹脂

本研究を実施する前に、これまでキレート樹脂を用いた海水中の微量金属の前処理法について予備試験を行ってきた。従来はイミノ二酢酸を金属捕捉用の官能基とする樹脂を用いた脱塩・濃縮試験を行ったが、目的金属の十分な回収率が低いことやpH依存性が高い、操作が煩雑、ナトリウムイオンが数%程度残留するためICP発光分析に影響を及ぼすといった課題があった。

今回は金属捕捉用のキレート樹脂として、(株)日立ハイテクノロジー社、ノビアスキレートを用いた。図1の構造図に示すように官能基としてイミノ二酢酸の他、エチレンジアミン三酢酸がついており、それら官能基の立体的な構造によりNa等のアルカリイオンの他、二価のCaやMgも排除できる構造とされている。

実験では、6mlのプラスチック製シリンジにキレート樹脂が240mg充填されたカラムを用いた。

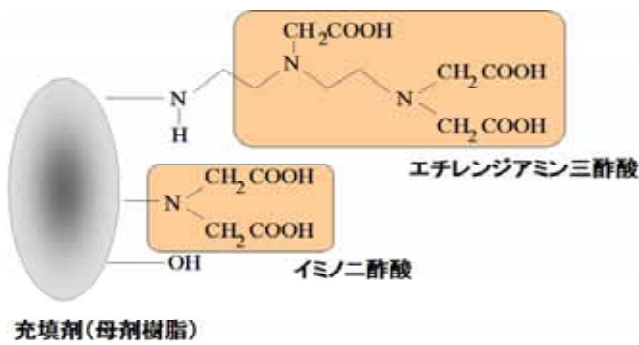


図1 キレート樹脂の構造
(樹脂:日立テクノロジーズ社ノビアス)

2-2 濃縮試験操作

樹脂カラムによる濃縮試験のフローを図2に示す。

カラムは通液する前にあらかじめ、コンディショニングを行った。まず、アセトンを加え膨潤させ、それから、超純水、硝酸、超純水の順で洗い、酢酸アンモニウムで状態を整えた。

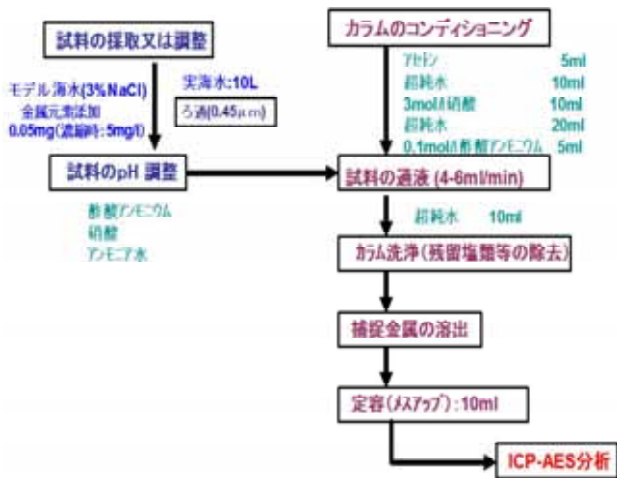


図2 キレート樹脂による試料の脱塩・濃縮操作フロー

試料は酢酸アンモニウム及び硝酸、アンモニアでpHを調整してからカラムに通液する。通液試料量が500mlの試験までは自然滴下による通液を行い、1リットル以上からはペリスターポンプを用いた。通液速度は自然滴下の際は多少の変動があったが、概ね4~6ml/minであった。

試料の通液後、残留する塩類を超純水で洗って除去し、続いて3mol/lの硝酸2mlで捕捉成分を溶出させ、溶出液を10mlに定容して分析試料とした。

Naの分析は原子吸光光度計(日本ジャーレルアッシュ(株)、SOLAAR)、金属元素の分析はICP発光分光分析

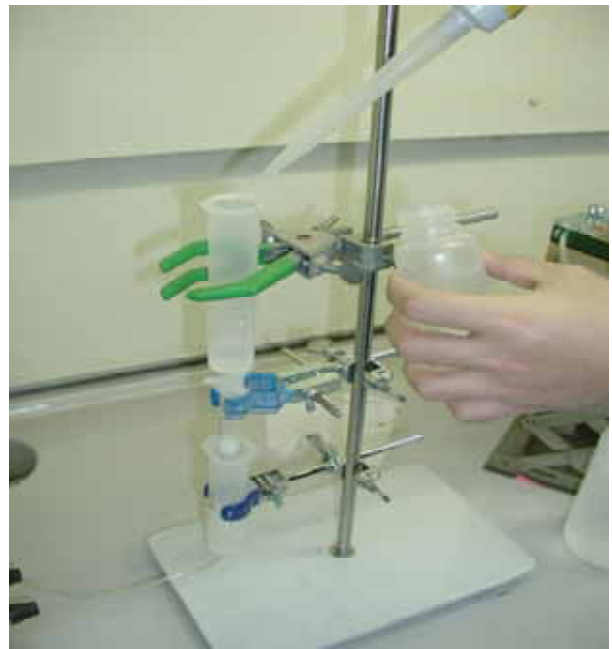


図3 キレート樹脂カラム

装置(パーキンエルマージャパン、Optima 4300DV)を用いて行った。

なお、今回、試料の調整に用いた水及び試薬類は次の通りである。

- ・イオン交換水 : 蒸留及びイオン交換法で製造
- ・超純水 : 逆浸透、蒸留及びイオン交換法に高純度用活性炭法、高純度用イオン交換樹脂法、超微量不純物除去樹脂法等を行って製造
- ・アセトン : ELグレード(電子工業用) 関東化学
- ・硝酸 : ウルトラピュア 関東化学
- ・0.1mol/l酢酸アンモニウム : 関東化学社製の無鉄5mol/lを希釈して使用
- ・アンモニア : ウルトラピュア 関東化学

2-3 モデル海水及び実海水

カラム通水試験として、まず、モデル海水に添加した金属元素の回収試験を行い、回収率からカラムによる濃縮・脱塩処理についての検証を行った。

モデル海水は、関東化学試薬特級NaClを超純水又はイオン交換水で溶解して、NaCl溶液を調製し、これに対象元素を添加して回収試験用の試料とした。

なお、MgSO₄やKCl、CaCl₂等の特級試薬を用いて調製した海水組成に近いモデル海水についても、いくつかの濃縮試験を行った。その結果、NaClのモデル海水とほとんど同じ傾向を示したので、今回行った一連の試験ではモデル海水として、3%NaClを用いた。

対象元素は、これまでの報告等で推測されている海

水中の存在量やICP発光分析装置による測定の難易度などを考慮して、今回は、Mn、Cu、Zn、Niとした。

金属元素は、濃縮後10mlに定容したときに最終的な濃度としてICP発光分析が確実にできる5mg/lとなるように添加した。

実海水は図4及び図5に示す「夢咲公園の海岸」、「泡瀬漁港」、「伊計大橋下」でポリタンクを用いて取水した。

取水した海水は直ちに沖縄県工業技術センターへ持ち帰り、0.45μmの酢酸セルロース製メンブレンフィルターで濾過したのち、硝酸を加えてpHを2付近にして保存した。



図4 海水のサンプリング地点(1)



図5 海水のサンプリング地点(2)

酢酸アンモニウム及び硝酸、アンモニアでpHを調整したのち、カラム注水を行った。

3 実験結果及び考察

3-1 10~50倍濃縮試験

金属元素を添加したモデル海水100mlを10mlに濃縮・脱塩する試験を行った。

図6はモデル海水の塩濃度と金属元素の回収率の関係を示したものである。通水時のpHは樹脂メーカーが推奨する5.6とした。

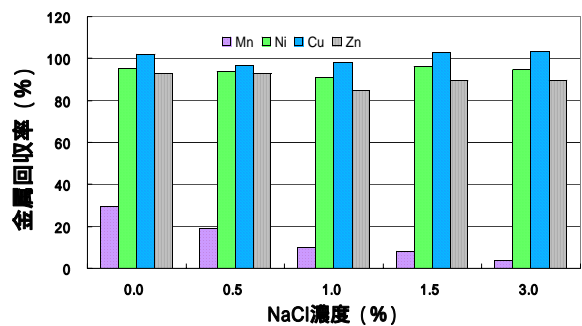


図6 添加金属の回収率に及ぼす塩濃度の影響
通流量：100ml、pH5.6

Cu、Zn、Niの3元素については、どのNaCl濃度においても90%以上の高い回収率が得られた。しかし、Mnは30%以下の低い回収率しか得られなかった。また、塩濃度が高くなるにつれて、回収率が低下する傾向が見られ、NaCl濃度が海水並の3%となると、5%程度の回収率しか得られなかった。

次に、濃縮倍率を変えて、濃縮・脱塩操作を行った。NaCl濃度は3%とし、pHは5.6とした。図7に試料溶液の調製量と金属元素の回収率の関係を示す。

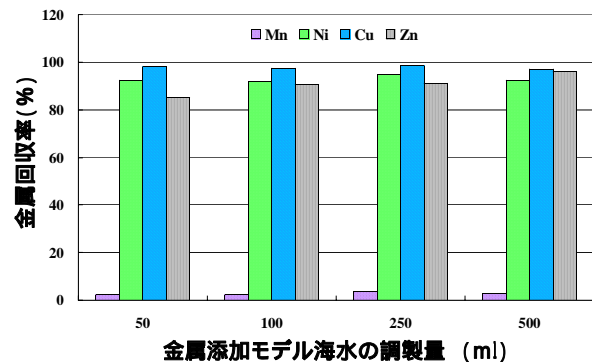


図7 各濃縮試験における金属の回収率
通流量：50ml~500ml、pH5.6

Cu、Zn、Niの3元素については、調製量500ml、すなわち、50倍濃縮を行った場合まで、90%以上の高い回収率を得ることができた。しかし、Mnはほとんど回収できなかった。

Mnの回収がうまくできなかったため、pHの影響を考え、pHを変化させてカラム注水を行った。図8にpHと回収率の関係を示す。

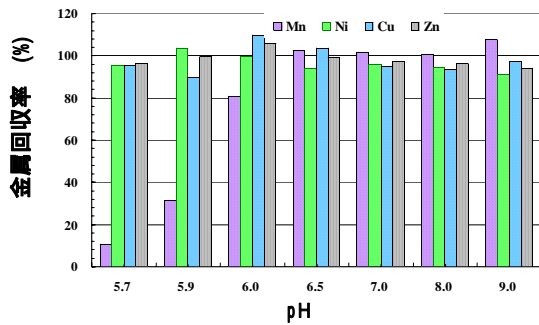


図8 金属回収率に及ぼすpHの影響
100mlを10mlに濃縮、塩濃度3.5%、pH 5.6

Cu、Zn、Niの3元素については、どのpHにおいても、100%近い回収率を得ることができた。

Mnは低pHでは回収率が低いが、pHを上昇させるに従い、回収率が高くなることがわかった。pH6.5以上ではほぼ100%の回収率を得ることができた。

以上のことから、塩濃度3%のモデル海水へ0.1mg/lとなるように金属元素を添加した場合、pHを6.5以上とすることにより、50倍濃縮して測定することが可能であることがわかった。

3-2 100倍濃縮試験

50倍濃縮操作が可能であることがわかったので、次に初発のモデル海水の溶液量を1,000ml (1L)として、金属元素をそれぞれ、50 μg添加し、10mlまで濃縮する100倍濃縮試験を行うこととした。

濃縮試験を行う際、モデル海水を調製するために用いる水や加える試薬等の持つブランク値を確認する必要がある。そこで、まず、超純水及びイオン交換水で調製したモデル海水を金属添加せずにカラム注水し、濃縮操作を行って、金属元素のブランク値を確認した。図9がそのブランクの測定結果である。特級NaClを超純水及びイオン交換水で溶解して調製したモデル海水が含んでいる金属元素濃度はそれぞれ0.1mg/l程度であった。今回の濃縮試験で金属元素の回収率が100%の場合、回収・定容後の濃度は5mg/lとなる。その場合、0.1mg/lの金属元素のブランク値としては2%程度であり、問題ないレ

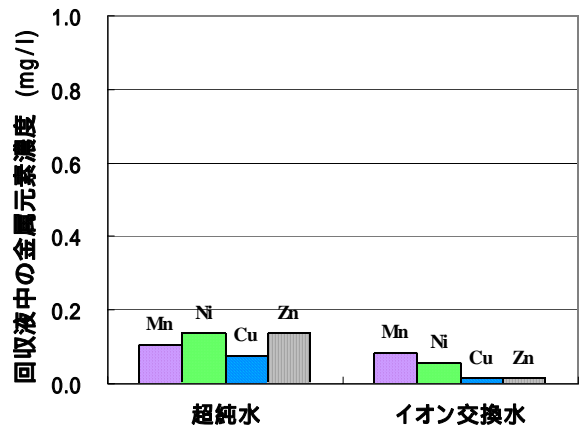


図9 モデル海水1,000ml (1L)の金属元素ブランク
調製用水：超純水、イオン交換水

ベルであることが判明した。また、超純水に比べ、イオン交換水の方が若干ブランク値が小さかったため、この後の試験ではイオン交換水を用いてモデル海水を調製することとした。

50倍濃縮試験と同様に、pHの影響を調べるため、通液する際のpHを5.7~8.5の間で調製し、濃縮試験を行った。図10がその結果である。

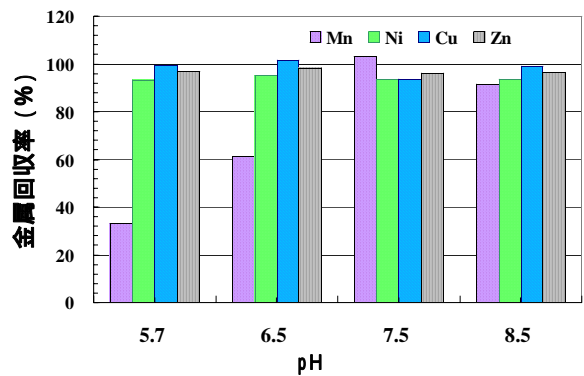


図10 添加金属回収率に及ぼすpHの影響
通液量：1,000ml (1L)

Cu、Zn、Niの3元素については、いずれのpHにおいても、100%付近の回収率を得ることができた。

一方、Mnについては50倍濃縮試験において、pH6.5以上で100%近い回収率が得られたが、今回の100倍濃縮では、60%程度にとどまった。そこで、pHをさらに上げて7.5とするとほぼ完全に回収することができた。

以上のことから、塩濃度3%のモデル海水へ50 μg/lとなるように金属元素を添加した場合、若干pHを上げて、7.5以上とすることにより、100倍濃縮して、Cu、Zn、Ni、Mnの4元素を測定することが可能であることがわかった。

3-3 1,000倍濃縮試験

続いて、1,000倍濃縮を検討した。1,000倍濃縮が行えた場合、5 µg/l濃度の金属元素が5mg/lに濃縮される。濃縮液の最終的な液量は10mlであるため、1,000倍濃縮の際の初発液量は10Lである。そのため、手で注水し通液を行うと作業的に煩雑で、汚染の心配も考えられたため、図11に示すペリスタポンプを用いて通液を行った。

まず、モデル海水10Lの金属元素のブランク値を確認した。図12が10mlに濃縮後の各金属元素ブランクの濃



図11 ペリスタポンプによる試料通液

度である。これに示されるように各金属元素は0.3~0.5mg/l含まれており、濃縮後の測定結果に大きく影響が出るものと思われた。

そこで、カラム通液により、含まれる金属元素を除いて精製する方法を検討した。

図13はカラム精製後のブランク値である。この図に示されるようにカラム通液により、ブランク値は大幅に下がり、0.02mg/l以下に低減できることがわかった。

そこで、1,000倍濃縮試験を行うために使用するモデル海水は一度カラム通液して、精製したものをを使用することとした。

100倍濃縮の際の結果を元に、pHを7.5として、1,000倍濃縮試験を行った。結果を図14に示す。

Cu、Zn、Niの3元素については、ほぼ100%の回収率が得られた。ところが、Mnは30%程度の回収率しか得られなかった。

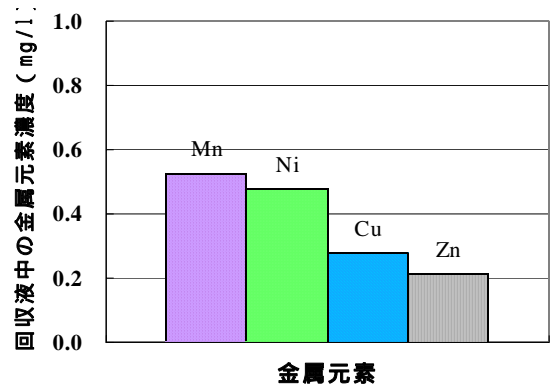


図12 モデル海水の金属元素ブランク値

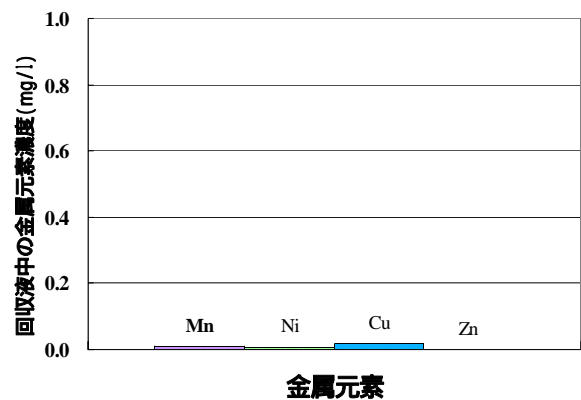


図13 カラム精製したモデル海水の金属元素ブランク値

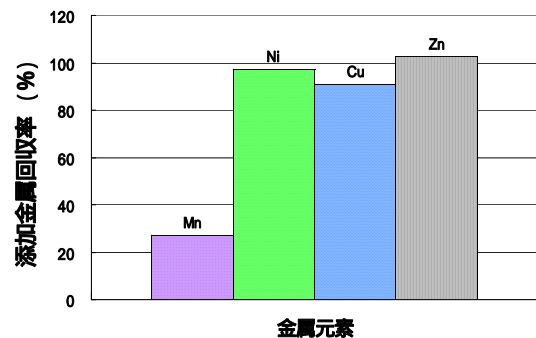


図14 1000倍濃縮試験における金属の回収率
通液量：10,000ml (10L)、pH7.5

3-4 実海水の分析

ここまで行ってきたモデル海水の結果を元に、実海水中の金属元素の濃縮及び分析を行った。

採水は2006年3月9日、9:50~11:00の間で3カ所続けて行った。採水時の状況は、いずれの場所においても天気



図15 海水採水場所1(夢咲公園)



図18 海水採水場所3(伊計大橋下)



図16 採水の様子



図17 海水採水場所2(泡瀬漁港)

: 晴れ、気温: 約24、水温: 約21であった。図15~図18に海水採水場所の様子を示す。

泡瀬漁港では漁港事務所前の漁船が停泊しているところで採水した。日常的に海水がよんだ感じで、透明度はほとんどないような感じであった。一方、夢咲公園は泡瀬漁港及び中城湾港から外洋につながる出口付近に位

置し、外洋からの海水と港内の海水が混ざり合っていると思われる。泡瀬漁港に比べると多少透明度が良かった。

また、伊計大橋は伊計島と宮城島を結ぶ橋で、今回はその橋の下、宮城島側で採水を行った。潮通しの良いところで、透明度も高く、水質は歴然として他の2カ所とは異なる状況であった。

採水は20Lのポリ容器に入れて持ち帰り、図19に示した濾過器でろ過して、懸濁物を除去した後、硝酸を加えてpHを2程度とした。



図19 メンブレンフィルターによる海水のろ過

カラム通液を行う直前に、アンモニア水等でpHを7.5付近とした。なお、今回、pH調製のために加えた硝酸、アンモニア等の試薬のブランク値はメーカー保証値によ

り今回の濃縮試験に影響がないほど小さいことを確認している。

図20に実海水を濃縮し、分析を行った結果を示す。

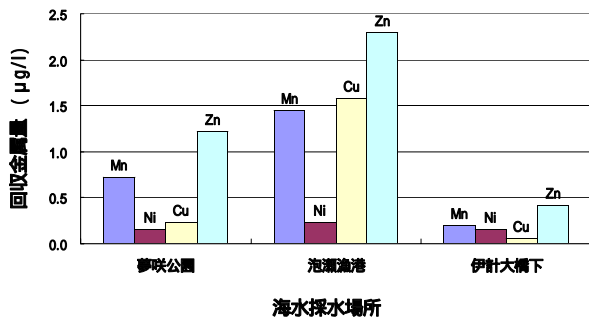


図20 実海水中の金属元素濃度
10000mL(10L)を10mlに濃縮

Cu、Znについては、採水場所により異なった値が得られた。もっとも高い値を示したのが泡瀬漁港でそれぞれ、1.5及び2.3 µg/lであった。また、伊計大橋下が最も低い値を示し、Znは約0.4 µg/l、Cuは0.1 µg/l程度であった。夢咲公園はその間の値であった。これらの元素は陸域からの影響や漁船や港の施設など人為的な影響によるものではないかと推測される。

一方、Niはどの海域においてもほぼ同じ値であった。すなわち、Niは元々海水に含まれているもので、周りの環境からの影響をあまり受けていないのではないかと考えられる。

Mnは参考値として掲載した。傾向としては、泡瀬漁港が最も高く、伊計大橋下が最も低い値であった。

Mnの測定については、回収試験の結果、確実に測定できている可能性は低い。今後、Mnを測定できる条件を検討していきたいと考えている。

4 まとめ

今回、キレート樹脂を用いた海水中のCu、Zn、Ni、Mnの濃縮・脱塩処理を行い、ICP発光分析装置による分析条件を検討した。

その結果、以下のことがわかった。

pHを6.5以上とすることにより、金属添加モデル海水(100 µg/l)を50倍濃縮して、Cu、Zn、Ni、Mnの4元素を測定することが可能である

pHを7.5以上とすることにより、金属添加モデル海水(50 µg/l)を100倍濃縮して、Cu、Zn、Ni、Mnの4元素を測定することが可能である

カラム通液精製により0.3~0.5mg/lの金属元素ブランク値を有するモデル海水の金属元素濃度を0.02mg/l以下

に低減できる

pH7.5において、1,000倍濃縮試験では、Cu、Zn、Niの3元素については、ほぼ100%の回収率が得られた。ところが、Mnは30%程度の回収率しか得られなかった。

環境の異なる3カ所の海域で採取した海水について、キレート樹脂による濃縮・脱塩処理とICP発光分析を行ったところ、Cu、Zn、Niの3元素について各海域に状況に応じた結果を得ることができた。

謝辞

本研究を実施するにあたり、独立行政法人 産業技術総合研究所 中国センター 平田静子氏より多くの技術情報及び貴重なご助言をいただいた。ここに謝意を表する。

参考文献

- 1) 西村雅吉 編、角皆静男、乗木新一郎 著、海洋化学 - 化学で海を解く、産業図書、1983
- 2) 平田静子、梅崎芳美、池田昌彦、カラム前濃縮 - 原子吸光法によるppbレベルのカドミウムの定量、分析化学、Vol.35, No.2, 106-110、1986
- 3) Shizuko Hirata, Yoshihiko Ishida, Masato Aihara, Kazuto Honda, Osamu Shikino, Determination of trace metals in seawater by on-line column preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analitica Chimica Acta* (2001) 1-10.

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

TEL (098)929-0111

FAX (098)929-0115

URL : <http://www.pref.okinawa.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターにご連絡ください。