

ICP-MSによる海水中のコバルトの分析法の検討

環境分析課

名嘉山 隆
桑 江 義 之
知 念 高 子

1. はじめに

海水中の重金属成分のうちコバルトは、低レベルであること、他元素の干渉や高い塩濃度に伴うマトリックスの影響による感度の低下等が考えられることから妨害成分を除去する適切な分離操作が必要である。今回は、①溶媒抽出法、②キレート樹脂 (Chelex100) を用いる方法、③固相抽出ディスク (エムポアTMキレートディスク) による方法について分離操作を実施し、それぞれについてICP質量分析計を用いて定量し、比較検討を行ったのでその結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬

コバルトの標準試薬液 (100mg/L) は、原子吸光分析用標準液 (関東化学製) を適宜、純水にて希釈して使用した。抽出の際使用するジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDTC)、1-ピロリジルカルボジチオシアン酸アンモン (APDC)、クエン酸水素二アンモニウム、酢酸ブチル、アンモニア水は、いずれも原子吸光分析用 (関東化学製) を使用した。DDTC溶液 (1W/V%)、APDC溶液 (2W/V%)、クエン酸水素二アンモニウム溶液 (10W/V%) 及びメタクレゾールパープル溶液 (0.1W/V%) は、JIS K 0102¹⁾ に準拠して調整した。キレート樹脂は、Chelex 100 Resin 200-400 mesh

(Bio-Rad Laboratories製) を用い、使用前に5M塩酸で洗浄後純水にて湿潤させた後、カラムコンディショニングを行い使用した²⁾。固相抽出ディスクは、エムポアTMキレートディスク (ジーエルサイエンス製) を使用した。尚、用いた純水は、イオン交換水を更に日本ミリポアリミテット製milli-Qシステムで精製したものを使用した。

2.2 装置

ICP質量分析計は、横河アナリティカルシステムズ社製HP4500を使用した。コバルトの測定条件は表1に示すとおりである。

表1 ICP-MS測定条件

プラズマ部	
高周波出力	
Forward (RFパワー)	1200W
Reflected (RFマッチング)	2.04W
ガス流速	
冷却ガス	1.50mL/min
キャリアガス	1.0mL/min
質量分析部	
形式	四重極型
対象質量数	Co-59
	Y-89 (内部標準)
積分時間	3 sec
積分回数	3

2.3 実験操作

溶媒抽出法は、JIS K 0102 に従いDDTC-酢酸ブチル抽出及びAPDC-キシレン抽出法によって行った。キシレン抽出法については、酢酸ブチル抽出法と同様に溶媒を揮散させた後、硝酸-過塩素酸分解を行ない測定に供した。

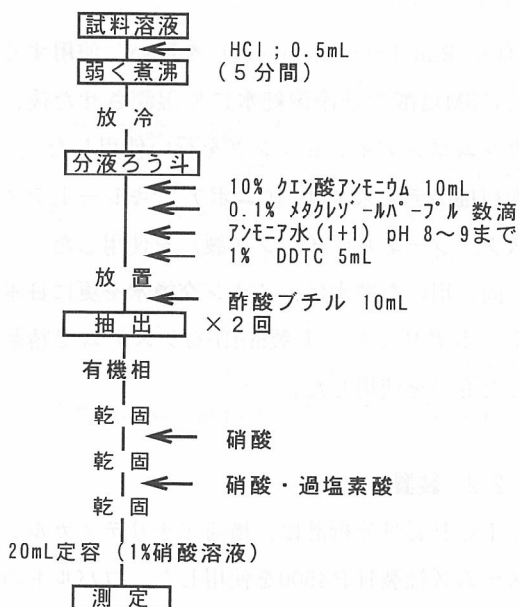


図1 DDTC-酢酸ブチル抽出法

Chelex100は、ガラス製のカラム（径10mm、長さ30cm）につめて使用した。エムボア™ディスクは、吸引ろ過器（分離型）を用いてファンネルとフィルターベースにはさんで使用した。実験操作フローを図1～図4に示す。

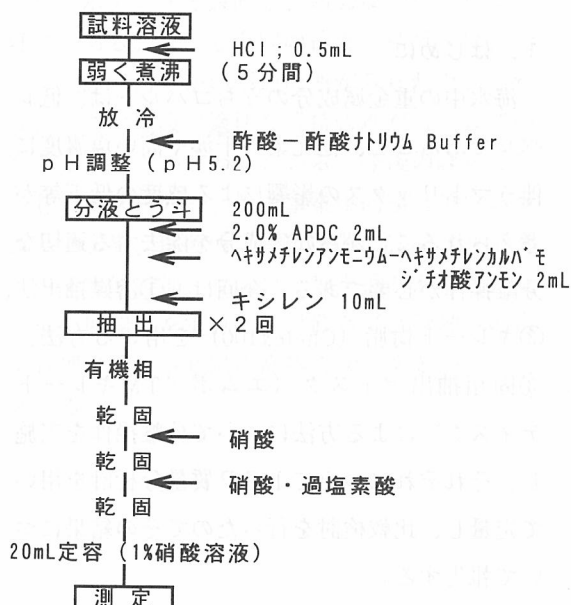
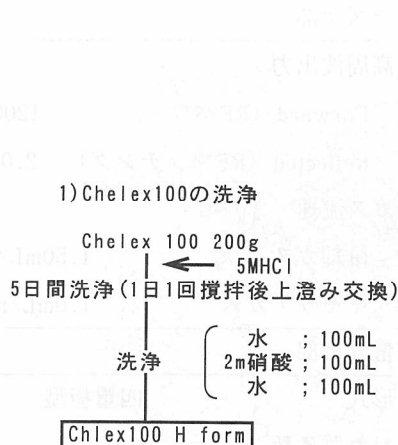


図2 APDC-キシレン抽出法



2) カラム

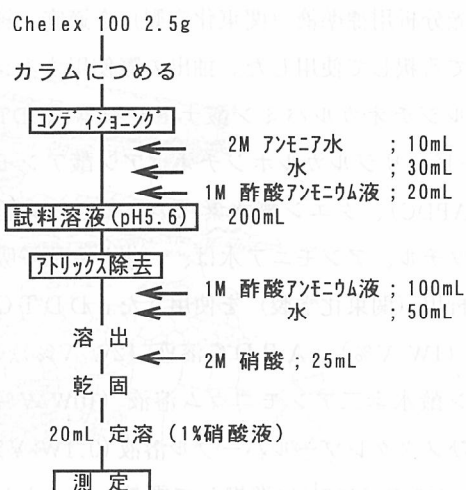


図3 Chelex100（キレート樹脂）による方法

ディスクをホルダーにセット

コンディショニング

- ← アセトン ; 2mL
- ← 3M 硝酸 ; 20mL
- ← 水 50mL × 2 回
- ← 0.1M硝酸アンモニウム (pH5.6) 50mL

試料溶液 (pH5.6)

洗 浄

溶 出

20mL 定 溶

測 定

← 3M 硝酸 5mL × 2 回

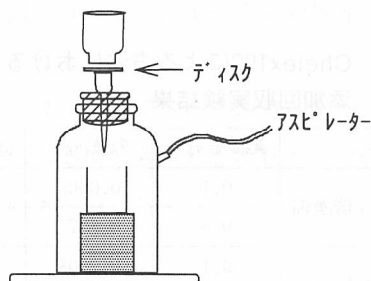


図 4 固相抽出法

2.4 試料溶液の調整及び定量方法

試料溶液は、純水及び海水中にコバルト標準液を添加し、濃度が $0.1^{\ast} \sim 2 \mu\text{g/L}$ となるように調整した。(※海水中的コバルトの濃度がほぼ $0.1 \mu\text{g/L}^{3)}$)

測定は、イットリウム ($5 \mu\text{g/L}$) を内部標準元素として検量線を作成し定量した。

3. 結果及び考察

3.1 溶媒抽出法

表 2、表 3 に DDT C-酢酸ブチル抽出法及び APDC-キシレン抽出法による添加回収実験の結果を示す。海水への添加回収実験は、コバルトを添加しない海水の分析値を Blank 値として差し引き回収率を求めた。

DDT C-酢酸ブチル抽出時において、濃縮なしの場合は、回収率が 40%~90% の範囲にあり、特に低濃度の場合に回収率が顕著に低下した。低濃度における回収率の悪い原因は、試薬あるいは器具の汚染等による Blank 値が相対的に高いことによるものと考えられる。それを改善するために試料を 5 倍濃縮し、回収試験を行ったところ $0.1 \mu\text{g/L}$ において回収率が約

81% と改善された。

APDC-キシレン抽出法では、回収率 92.3% と良好な結果が得られた。

純水と海水の回収率については、両抽出法とも有意な差は認められなかった。

表 2 DDT C-酢酸ブチル抽出法における添加回収実験結果

	調整濃度 ($\mu\text{g/L}$)	測定値 ($\mu\text{g/L}$)	回収率 (%)
純水濃縮なし	0.1	0.0402	40.2
	1.0	0.740	74.0
	2.0	1.956	97.8
海水濃縮なし	0.1	0.0569	56.9
	1.0	0.745	74.5
純水 5 倍濃縮	0.1	0.0815	81.5
海水 5 倍濃縮	0.1	0.0807	80.7

表 3 APDC-キシレン抽出法における添加回収実験結果

	調整濃度 ($\mu\text{g/L}$)	測定値 ($\mu\text{g/L}$)	回収率 (%)
純水 2.5 倍濃縮	0.04	0.0369	92.3
	0.4	0.362	90.6
海水 2.5 倍濃縮	0.04	0.369	92.3
	0.4	0.403	100.8

3.2 キレート樹脂(Chelex100)による方法

Chelex100を用いた場合の添加回収実験の結果を表4に示す。

表4 Chelex100による方法における
添加回収実験結果

	調整濃度($\mu\text{g/L}$)	測定値($\mu\text{g/L}$)	回収率(%)
純水 5 倍濃縮	0.1	0.0908	90.8
	0.5	0.517	103.4
海水 5 倍濃縮	0.1	0.0908	90.8
	0.5	0.4965	99.3

Chelex100を用いてコバルトを分離・抽出した時の回収率は、いずれも90%以上を示し良好な結果がえられた。又、純水と海水の回収率について有意な差はみられなかった。

Chelex100を用いる場合、試料液をカラムに流し、目的成分であるコバルトを吸着させた後、マトリックス塩を除去するため酢酸アンモニウム溶液(100mL)と水(50mL)で洗浄するが、その中にコバルトが溶出していないかを調べるために、コバルト10 μg を添加し、それぞれの分画における回収率を調べた。その結果を表5に示す。

表5 Chelex100による方法における
洗浄液及び硝酸中のコバルト溶出量

	酢酸アンモニウム溶液	水洗浄液	5M HNO_3 液
純 水	0.0023 μg	0.00105 μg	11.184 μg
海 水	—	0.0023 μg	10.652 μg

※海水の場合、酢酸アンモニウム溶液中にCaも多く含まれるため測定しなかった。

純水、海水いずれの場合も、洗浄液中にコバルトの溶出はなく、5M HNO_3 で完全に溶出されることが確認された。

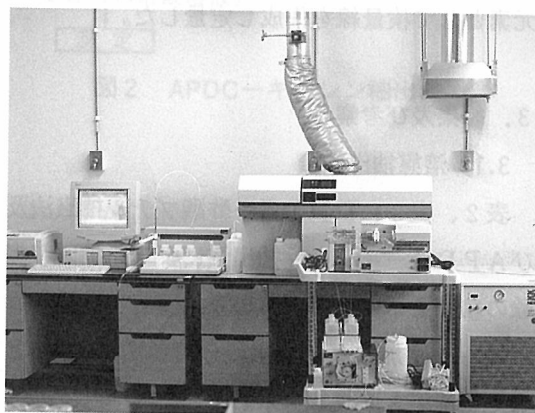
3.3 固相抽出ディスク (エムポアTMディスク) による方法

エムポアTMディスクを用いた時の添加回収実験結果を表6に示す。

表6 エムポアTMディスクによる方法における
添加回収実験結果

	調整濃度($\mu\text{g/L}$)	測定値($\mu\text{g/L}$)	回収率(%)	変動係数(%)
純水10倍濃縮	0.1	0.1006	100.6	—
	0.5	0.514	102.8	—
海水10倍濃縮	0.1	0.104 $\pm$ 0.01	103.9	10.2
	0.5	0.477 $\pm$ 0.01	95.4	2.2

添加回収実験の結果は、回収率がすべて95%以上のよい結果が得られた。又、海水に対する添加回収実験では、調整濃度0.1 $\mu\text{g/L}$ において変動係数は10.2%、0.5 $\mu\text{g/L}$ においては変動係数2.2%と精度よい分析結果となった。



4. まとめ

- ・適切な分離操作を行い ICP-MS で測定することにより、海水中的のコバルトを精度良く分析できた。
- ・溶媒抽出法及びChelex100、エムポアTMディスクを用いる方法のいずれにおいても、純水と海水による回収率のちがいは認められなかった。
- ・溶媒抽出法では、DDTC-酢酸ブチル抽出法により、APDC-キシレン抽出法が回収率がよかった。しかし、DDTC-酢酸ブチル抽出の際のpH値の影響等に関する検討は今後の課題である。
- ・Chelex100及びエムポアTMディスクによるイオン交換分離法は、回収率も良く有効な方法であるといえる。
- ・前処理に要する時間は、抽出法では約2.5時間、

Chelex100法では約4時間（但し樹脂の洗浄に時間がかかる）、エムポアTMディスク法約40分と、エムポアTMディスク法はかなり前処理時間を短縮でき、ルーチン分析等において有効である。

- ・今回は、コバルトについて検討したが、他の金属類にも応用できると思われるので今後検討していきたい。

参考文献

- 1) 日本工業規格：JIS K 0102
- 2) CHU Jia Cheng, Tasuku Akagi, and Hiroki Haraguchi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 3229-3234 (1985)
- 3) 杉浦吉雄：海洋と化学、共立出版株式会社、1970

