

# 貝殻中微量重金属のキレート樹脂 フレーム原子吸光による分析法の検討

井上 節子 武田 三千代

貝殻中の微量金属(Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn)をChelex 100樹脂を用いて分離定量した。塩酸でH形にしたChelex100樹脂をpH6に保ち、そこへ250 ml溶液に溶かした貝殻試料を通し、微量金属を吸着させ、カルシウムから分離した。微量重金属の回収率は(70~115)%であった。

## 諸 言

わたしたちは、微量分析に最適な原子吸光分析を用いて、Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Znの6種類の重金属の貝殻に含まれる程度における分析方法を検討して来た。特に貝殻中の微量元素Cd, Pbは、濃縮しない限り測定は不可能である。また、貝殻中には炭酸カルシウムが95%も含まれているので、カルシウムの妨害を除かなくてはならない。これらの事に関して私たちは、先に硫酸による方法<sup>1)</sup>、溶媒抽出法<sup>2)</sup>、Zr共沈法<sup>3)</sup>で検討したが、硫酸による方法は再現性が非常に悪く、また、溶媒抽出法は、妨害元素からの分離、濃縮に有効であるが、操作が煩雑であるなどの点に問題があった。

前処理にキレート樹脂を利用した例<sup>2)~4)</sup>にみられるように、Chelex 100樹脂は中性付近で多くの重金属と、極めて強い親和性を示す反面、アルカリ金属、ハロゲン元素とはほとんど親和性を持たず<sup>5)</sup>、上記の3つの方法に比べて、カルシウム除去の前処理が簡単であることが知られている。そこでこの樹脂を用いて、含有元素の濃縮、カルシウムの除去という2点に注目し、前法と比較しながら検討を進めた。

## 実 験

### 1. 試 薬

塩酸：和光，SSG，硝酸：和光，SSG，酢酸アンモニウム緩衝液：酢酸（和光，SSG）に、アンモニア（和光，SSG）を加えて、pHメーターでpH6にし、Chelex-100樹脂を通して緩衝液とした。蒸留水100mlに対して、この緩衝液1mlの割合で加えて洗液とした。炭酸カルシウム：和光，特級 各種金属(Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn)標準溶液：和光，原子吸光分析用(1000 ppm)を適宜希釈して用いた。キレート樹脂：Chelex-100 (100~200

mesh)

### 2. 装 置

フレーム原子吸光：島津 AA-610形  
イオン交換カラム：内径15 mm 高さ100 mm  
のガラス製カラム。

### 3. 試 料

貝殻：シジミ（4月千葉県採取，7月山中湖採取），  
ハマグリ（7月入手）

### 4. 灰化操作

先に報告<sup>1)</sup>した方法と同じ。

### 5. カルシウム除去操作

#### 5-1 樹脂の調整

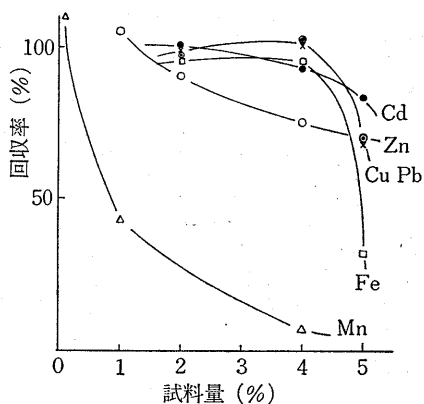
市販のNa形樹脂を2 dry gを、2.0規定塩酸を加え、1時間スターラーで攪拌して、H形にした後、よく水洗してカラムに詰めた。次に、2.0規定硝酸100mlを通し、最後にpH6の洗液で、カラム内の水素イオン濃度をpH6付近にした。pHの確認は、溶出液をpH試験紙で調べた。

#### 5-2 イオン交換処理

試料溶液（先の<sup>1)</sup>抽出法，Zr共沈法と同様）を作り、含有量の多い、Fe, Mn, Znの場合は5ml（貝殻2g相当）、含有量の少ない、Cd, Cu, Pbの場合は25ml（貝殻10g相当）取り、蒸留水250 mlを加え、次いで3mlの酢酸アンモニウム緩衝液を加えて、アンモニア水（1:1）を添加しながら攪拌し、pHメーターでpH6に調整する。流速1.8 ml/min以内で樹脂柱の中を流して、Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Znを樹脂に吸着させ、カルシウムから分離した。さらに、約50mlの酢酸アンモニウム洗液を流して、残っているカルシウムを除去した。次に、2.0規定

表1 溶液量の回収率への影響

		Cd			Cu			Pb		
CaCO <sub>3</sub> (g)	液量 (ml)	添加量 (μg)	測定量 (μg)	回収率 (%)	添加量 (μg)	測定量 (μg)	回収率 (%)	添加量 (μg)	測定量 (μg)	回収率 (%)
10	250	40.0	37.5	93.8	40.0	40.5	101	100	101	101
10	500	40.0	39.8	99.5	40.0	38.0	97.8	100	97.8	97.8
20	500	40.0	30.2	75.5	40.0	39.0	97.5	100	86.0	86.0
CaCO <sub>3</sub> (g)	液量 (ml)	Fe			Mn			Zn		
10	250	100	96.5	96.5	100	7.00	7.00	40.0	30.0	75.0
10	500	100	95.6	95.6	100	—	—	40.0	35.7	89.3
20	500	100	86.8	86.8	100	6.45	6.45	40.0	27.0	70.2



試料: CaCO<sub>3</sub> 液量 250ml  
 Cd: ●-40μg 添加 Cu: ○-40μg 添加  
 Pb: ×-100μg // Fe: □-50μg //  
 Mn: △-10μg // Zn: ○-10μg //

図1. 試料量の回収率への影響

硝酸を流して、吸着している微量元素を Cd, Cu, Pb については、20 ml のメスフラスコで定量捕集し、Fe, Mn, Zn については、50 ml のメスフラスコで定量捕集した。これを原子吸光にかけ定量した。

### 6. 測定条件

先に報告<sup>1)</sup>した方法と同じ。

### 結果と考察

#### 1. 吸着へのPHの影響

pH 5 ~ 7 の間で、Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn は樹脂に捕集される<sup>2), 5)</sup>。今後の実験は pH 6 で行った。

### 2. 試料量の影響

共存するカルシウムが、各測定元素の回収率にどのような影響するかを、炭酸カルシウムを試料として検討した。図1のように、Cd, Cu, Pb については、樹脂 2g のときは、液量 250 ml に対して、4% 試料量くらいまでが適当と思われる。Fe, Mn, Zn については、1% 試料量以下が適当と思われる。

### 3. 溶液量の影響

試料に炭酸カルシウムを使用して溶液量の影響を検討した。表1のように、溶液量は 250 ml でも 500 ml でも、回収率はほとんど同じである。しかし溶液量が多くなると、試料量が多くなると回収率が低下する。この点については、樹脂量を変えた場合の変化を現在検討中である。

### 4. 溶離剤

溶離剤として 2 規定硝酸を使用した。塩酸の場合は溶離帯の幅が広がる傾向にある<sup>2)</sup>。Cd, Pb については極微量なので、なるべく少量で溶離させる必要がある。この点について検討したところ、表2のように、2 規定硝酸 20 ml でも、溶離が可能である。

### 5. 残存カルシウムの影響

試料中にカルシウムが多量に含まれているので、Chelex-100 樹脂に目的元素とともに、カルシウムが吸着していると考えられる。事実溶離剤で溶かした最終測定試料溶液中に、約 1000 ppm くらい、含まれている。このカルシウムが、原子吸光測定時に、特定の波長領域で強い分子吸光を示す<sup>6)-11)</sup>。図2に、カルシウムを塩酸に

貝殻中微量重金属のキレート樹脂フレイム原子吸光による分析法の検討

表2 溶離剤の回収率への影響

溶離剤	Cd			Cu			Pb		
	添加量 (μg)	測定量 (μg)	回収率 (%)	添加量 (μg)	測定量 (μg)	回収率 (%)	添加量 (μg)	測定量 (μg)	回収率 (%)
2N-HNO <sub>3</sub> (ml)									
20	40.0	37.5	93.8	40.0	40.5	101	100	101	101
50	40.0	39.5	98.8	40.0	39.5	98.8	100	99.2	99.2

試所: CaCO<sub>3</sub> 10g 溶液量: 250 ml

とかしたものを、カルシウムを硝酸に溶かしたものの吸光曲線を示した。塩化カルシウム、硝酸カルシウムを蒸留水に溶かしたのも、同様な吸光曲線を示した。通常の方法で測定すると、目的元素による、原子吸光値と、カルシウムの分子吸光値との2つの値が加算されてくる<sup>12)</sup>。従って、その補正には、光源に重水素ランプを使用し、分析線の波長を、少しはずした所で吸光度を測定し、ホロカソードランプで得られた吸光度から差し引いた。このようにして、それぞれの元素の標準曲線について検討した。以下に各元素ごとの補正の結果を示す。

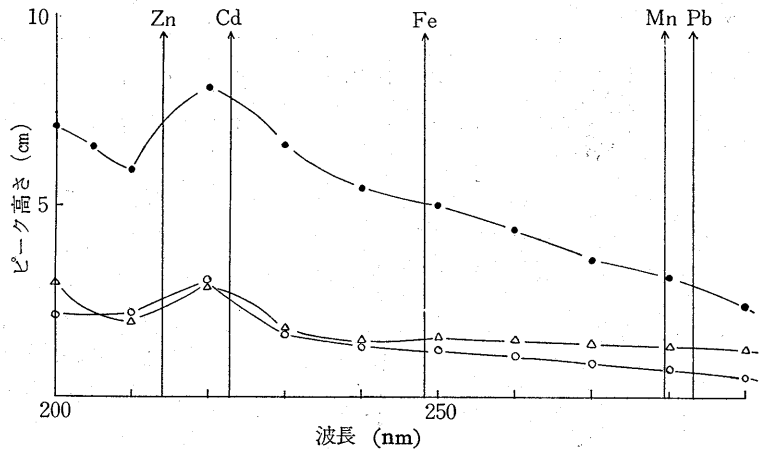


図2. カルシウムの分子吸光曲線

Ca塩酸溶液: -○-Ca 4000 ppm 添加    Ca硝酸溶液: -△-Ca 4000 ppm 添加  
Ca塩酸溶液: -●-Ca 2200 ppm 添加

5-1 Cd, Zn

塩酸溶液中でも、硝酸溶液中でも、重水素ランプを使用し、分子吸光値を差し引くことで、標準曲線と等しくなる。従って試料中のカルシウム濃度を別に測定することなく、重水素ランプによる測定値を差し引くことで、標準曲線を利用することが可能であった。

5-2 Cu

塩酸溶液中と硝酸溶液中とでは、原子吸光値が違うので、別々の標準曲線が必要である。しかしそのおのおのについて重水素ランプを使用して、カルシウムによる分子吸光値を差し引くことで、標準曲線を利用するこ

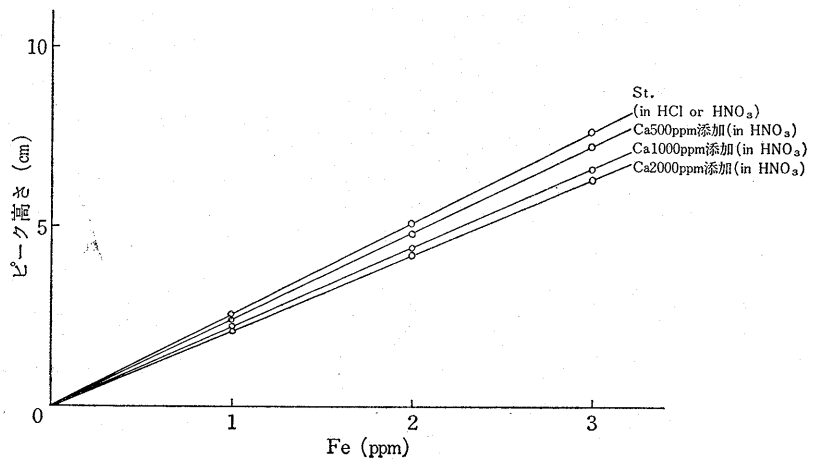


図3. Feの標準曲線

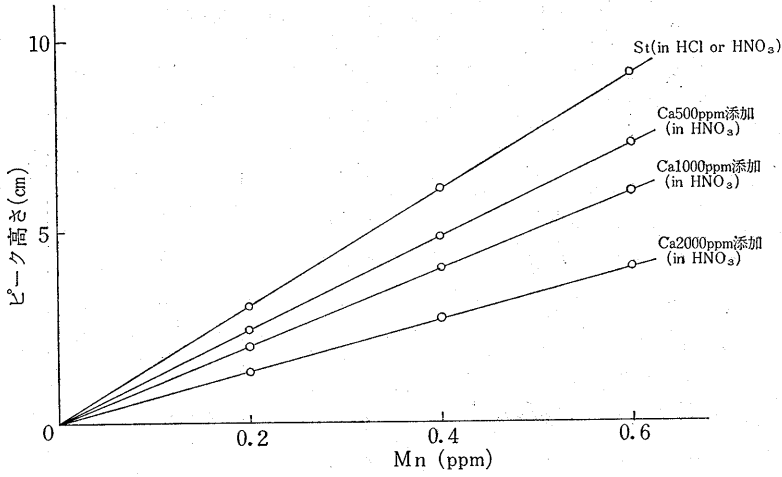


図4. Mnの標準曲線

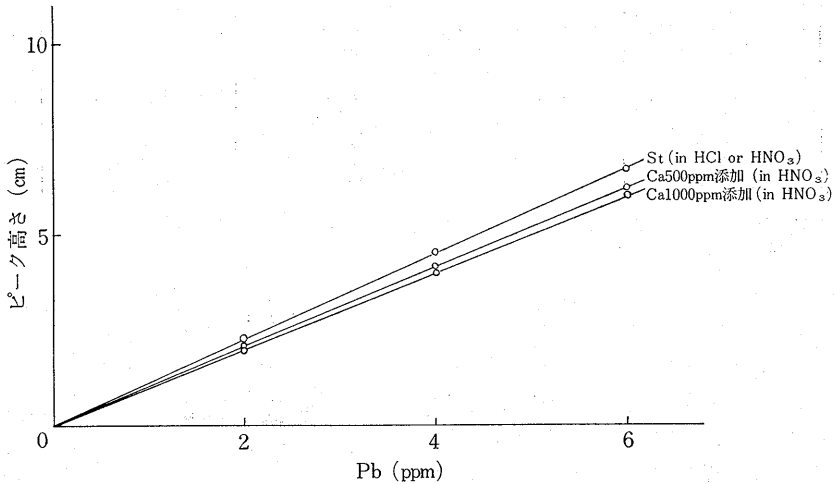


図5. Pbの標準曲線

とが可能であった。

### 5-3 Fe, Mn, Pb

塩酸にとかしたときは、重水素ランプを使用してカルシウムの分子吸光値を差し引くことで、標準曲線を利用することができるが、図3、図4、図5、に示すように、硝酸に溶かした場合は重水素ランプで、カルシウムの分子吸光値を差し引いても標準曲線と同じにならず、低い値となった。また、添加カルシウム濃度を大きく

すると、それに伴って低い値となった。それ故に、標準曲線は測定試料中のカルシウム濃度と同濃度となるように、カルシウムを硝酸中に入れ求めた。

### 6. 結果と再現性

5-2イオン交換処理の操作に従って、各測定目的元素の貝殻中濃度の測定結果を、表3に示した。今までの3方法<sup>1)</sup>に比較して、良好な回収率を得ることができた。

貝殻中微量重金属のキレート樹脂フレイム原子吸光による分析法の検討

表3 樹脂法によるシジミ、ハマグリ.analysis結果

元 素	試 料	添 加 量 ( $\mu\text{g/ml}$ )	測 定 量 ( $\mu\text{g/ml}$ )	回 収 率 (%)	試 料 濃 度 (ppm)
Cd	シジミ * <sub>1</sub>	0.09	0.09	100	0.02
	ハマグリ * <sub>2</sub>	0.09	N. D.	—	N. D.
Cu	シジミ * <sub>1</sub>	0.45	0.44	97.8	2.07
	ハマグリ	0.45	0.52	116	0.47
Pb	シジミ * <sub>1</sub>	2.25	2.20	97.8	0.65
	ハマグリ	2.25	2.05	91.1	0.82
元 素	試 料	添 加 量 ( $\mu\text{g/ml}$ )	測 定 量 ( $\mu\text{g/ml}$ )	回 収 率 (%)	試 料 濃 度 (ppm)
Fe	シジミ * <sub>3</sub>	10.0	9.00	90.0	353
	ハマグリ	10.0	9.07	90.7	4.96
Mn	シジミ * <sub>3</sub>	2.00	2.20	110	69.0
	ハマグリ	0.20	0.23	115	0.66
Zn	シジミ * <sub>3</sub>	2.00	1.48	74.0	27.7
	ハマグリ	2.00	1.71	85.5	5.26

\*<sub>1</sub>: 4月千葉県採取 \*<sub>2</sub>: 7月店頭にて入手 \*<sub>3</sub>: 7月山中湖採取  
試料濃度は補正值

ま と め

キレート樹脂によるカルシウム除去の方法は、比較的回収率がよく、操作が簡単であるが、先のZr共沈法に比べて、残存カルシウム量が2倍ほどあるので、測定時におけるカルシウムによる分子吸収が問題となってくる。今回は重水素ランプを使用して、分子吸光値を差し引くことを試みたが、この方法については、さらに検討する必要があると思われる。また、この樹脂の吸着機構を考慮したうえで、使用樹脂量と残存カルシウム量、試料中のカルシウム量と微量元素の吸着量などの化学量論的展開も進めていく予定である。

参 考 文 献

- 1) 井上節子, 武田三千代: 文教大学女子短期大学部研究紀要, 21, 6 (1977)
- 2) 佐藤彰, 及川友子, 斉藤憲光: 分化 24, 584, (1975)
- 3) 広瀬昭夫, 小堀健, 石井大道: 日化会誌, 900, (1974)
- 4) D. G. Biechler Anal. Chem 37, 1054, (1965)
- 5) "Separating Metal Using Chelex-100 Chelating Resin," Bio-Rad Laboratories Technical Bulletin, 114 (1972)
- 6) H. Haraguchi and K. Fuwa: Anal. Chem., 48, 784. (1976)
- 7) S. R. Koirtyohann and E. E. Pickett: Anal. Chem., 37, 601 (1965)
- 8) H. Haraguchi and K. Fuwa: Anal. Chem., 48, 784 (1976)
- 9) S. R. Koirtyohann and E. E. Pickett: Anal. Chem., 38, 585 (1966)
- 10) K. Fuwa and B. L. Vallee: Anal. Chem., 41, 188 (1969)
- 11) K. Fujiwara, H. Haraguchi and K. Fuwa: Anal. Chem., 47, 743 (1975)
- 12) 保田和雄, 長谷川敬彦: "原子吸光分析," 講談社 (サイエンス・フィフティック)