

## 微量元素分析に資するオンライン前処理法

吉備国際大学 文化財学部 文化財修復国際協力学科 大下 浩司

微量元素の分析は、生化学、環境科学、工業分析、考古学など幅広い分野において重要な役割を担っている。生体活動に関わる元素の機能解明、環境動態の把握、先端産業における品質管理、産地推定や異同識別など、微量元素分析の果たす役割は大きい。その分析には ICP-MS、ICP-AES、AAS などが利用される。しかしながら、高濃度塩成分のトーチやネブライザーへの析出や測定を妨害するマトリックスの検出器への導入は、測定の妨げとなる。また、分析目的の金属イオンが極微量しか水試料中に存在しない場合には、感度不足を補うために前濃縮操作が必要である。そのため、目的の金属イオンを選択的に吸着できるキレート樹脂を用いて水試料を前処理し、極微量な金属イオンを濃縮して高濃度の塩成分やマトリックスを分離した後、分析に供する。そのような前処理法は多数報告されており、マニュアル操作による前処理法（バッチ法）と流れを利用した前処理法（オンライン法）の二つの方法がある。

バッチ法では、水試料の入ったビーカーにキレート樹脂を入れ攪拌し目的の金属イオンをキレート樹脂に濃縮するビーカーバッチ法と、カラムにキレート樹脂を充填し水試料を通液して金属イオンを濃縮するカラムバッチ法がある。前者は一度に数百～数千 mL の水試料を扱い、少量の溶離液に金属イオンを溶出するため高倍率濃縮が可能であるが、操作は煩雑であり、コンタミネーションに注意しなければならない。カラムバッチ法は、キレート樹脂を充填したカラムに水試料を通液して金属イオンを濃縮した後、カラムに溶離液を通液して金属イオンを溶出するため、コンタミネーションを受けにくい、カラムに充填するキレート樹脂は pH 変化に伴う体積変化の小さいものが適している。目的に応じて前処理法を選択することが大切である。

更に、そのような前処理操作、測定、データ処理の全自動化を視野にいれ、流れを利用したオンライン前処理法の研究もすすんでいる。ペリスタポンプやダブルプランジャーポンプを用いて、緩衝液、試料、溶離液等の各種溶液を連続的に送液する FI 前処理装置や、シリンジポンプを用いて各種溶液を非連続的に送液する SI 前処理装置が開発されている。ICP-MS、ICP-AES、AAS とカップリングして、煩雑な前処理の迅速・簡便化と、分析の高再現性を達成している。オンライン前処理装置の一例として SI 前処理装置の概略を Fig. 1 に示す。キレート樹脂を充填したカラムに、pH 調整のための緩衝液、試料、樹脂に吸着した金属イオンを溶出するための溶離液をシリンジポンプで送液して、金属イオンを濃縮しマトリックスを分離した後、カラムに濃

縮した金属イオンを ICP-MS、ICP-AES、AAS 等の検出器に導入するオンライン前処理装置が開発されている。オンライン前処理はコンタミネーションを抑えることができ再現性もよい。前処理プロセスにおけるバルブの切替えや各種溶液の流量制御によって、分離・濃縮・溶離条件を適切に制御でき、試料の前処理、測定、データ処理までの一連の分析プロセスを、コンピュータ制御によって全自動化したオンライン前処理装置も開発されている。また、SI 前処理装置を並列に連結すれば、一度に多数の試料を前処理することも可能で、分析前処理の一層の迅速化も図られている。

そのようなオンライン前処理装置を用い、分析目的に応じてキレート樹脂を適切に選択することによって、分析目的の金属イオンのみを選択的に濃縮、測定し、高感度定量を達成できる。例えば、IDA 基を有する Muromac A-1<sup>1)</sup> は重金属イオンや希土類イオン、ジアミルアミルホスホン酸基を有する UTEVA<sup>2)</sup> は U(VI) や Pu(IV)、ビス-4,4'-(5')-[tert-ブチルシクロヘキサノ]-18-クラウン-6 を含浸させた Pb-Spec<sup>3)</sup> は Pb、アミノメチルリン酸基を有する Chelate P<sup>4)</sup> は Cd(II)、Pb(II)、Zn(II)、チオール基を有する Duolite GT-73<sup>5)</sup> は Hg(II) の分離・濃縮用前処理剤として有効であり、それらを利用したオンライン前濃縮法と ICP-MS、ICP-AES、AAS をカップリングした研究が多数報告されており、一層の高感度化を狙った研究もすすめられている。

以上、分析プロセスの自動化を達成しつつ、迅速・簡便・高感度化と高再現性を実現すべく、FI・SI 技術に基づくオンライン前処理法の研究開発がすすめられている。

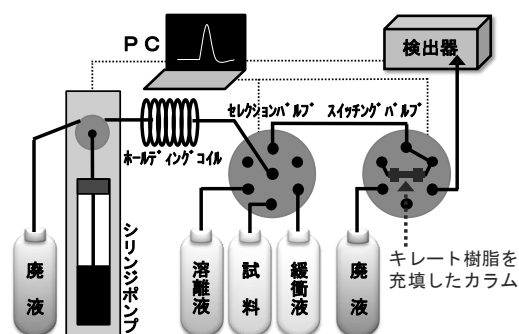


Fig. 1 オンライン前処理装置の一例 (SI 前処理装置)

- 1) 平田静子, 加治屋寛, 相原将人, 本多和人, 豊野修: *分析化学(Bunseki Kagaku)*, **52**, 1091 (2003).
- 2) Y. Ohtsuka, Y. Takaku, J. Kimura, S. Hisamatsu, J. Inaba: *Anal. Sci.*, **21**, 205 (2005).
- 3) T. Seki, H. Takigawa, Y. Hirano, Y. Ishibashi, K. Oguma: *Anal. Sci.*, **16**, 513 (2000).
- 4) M. C. Yebra, M. F. Enriquez, A. Garcia, A. Moreno-Cid: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370**, 64 (2001).
- 5) P. Pohl, B. Prusisz: *Anal. Sci.*, **20**, 1367 (2004).