

微量元素の分離濃縮における選択性の向上

愛知工業大学大学院工学研究科材料化学専攻 三木雄太

微量元素の定量分析には、原子吸光分析法、ICP 発光分析法、ICP 質量分析法等が使用されるが、共存元素によるスペクトル干渉低減や検出感度向上のため、採取試料の精製や測定対象元素の濃縮などの前処理が必要となる。微量元素の濃縮には、旧来から共沈法が用いられてきたが、その煩雑さゆえに敬遠されがちであった。加賀谷[1]は、担体元素を内標準元素として用いることにより、沈殿の定量的な回収を必要としない迅速かつ簡便な共沈技術について報告している。この研究は、共沈法の有用性を再認識させるものであるが、共沈法に元素選択性を付与することは困難であり、夾雑元素を高濃度に含む実試料の測定への適用には課題が多々残されている。

微量元素の抽出・濃縮には共沈法と共に溶媒抽出法が多用されてきたが、近年ではキレート樹脂を用いる固相抽出法が用いられるようになっており、JIS K 0102 工場排水試験方法[2]にも採用されている。しかしながら、汎用のイミノ二酢酸型キレート樹脂ではカルシウムやマグネシウムなども捕捉されるため、抽出後に酢酸アンモニウムによる固相の洗浄操作が必要とされており、十分な元素選択性を有していないことが示唆される。

加賀谷らは、長鎖官能基型のカルボキシメチル化ポリエチレンジアミン (CM-PEI) 樹脂 (図 1) を開発し、その捕捉機構の解明に関して報告している[3]。CM-PEI 樹脂は、EDTA 並みの高い錯形成能と、アルカリ及びアルカリ土類元素に対する排除能を併せ持つキレート樹脂である。基材樹脂に導入した鎖長の異なる PEI (DETA, TETA, TEPA, PEHA, PEI 300 及び PEI 600) のアミノ基及びイミノ基を CM 化し、多数のアミノカルボキシル基を有する自由度の高い長鎖型官能基を生み出した。この CM-PEI 樹脂は高い錯生成能力を持ち、主な遷移金属に対して pH 2~3 においても高捕捉率を達成している。

一方、アルカリ及びアルカリ土類元素に対する排除機能は、CM 化度の抑制によりイミノ基のプロトネーション性を調節し、陽イオンに対する静電排除能を生み出している。

一般に、PEI の CM 化度を高めることにより錯形成能が向上するが、アルカリ土類元素に対する錯形成も向上してしまう。そこで、CM 化度を抑えることにより、等イオン点を高 pH 側に移行させて、イミノ基のプロトネーション能を確保するようにしている。一般に、PEI は分岐構造を有しているが、加賀谷らはこの分岐度も重要であるとしている。三級アミンは CM 化されないためプロトネーション能を有しており、分岐部位の存在もアルカリ土類元素に対する静電排除能に大きく寄与している。副次的効果であるが、分岐部位や残存イミノ基は陰イオン交換能を発現し、水溶液中でオキソアニオンとして存在する V や Mo を、酸性下でイオン交換的に捕捉することが可能である。

以上の知見から、PEI 600 を導入後、CM/N = 0.131 (N 含有量に対する CM 基の量比) で CM 化した CM-PEI 樹脂が、pH 5.5 の弱酸条件下でアルカリ土類元素を含む試料中から最も好適に微量元素を抽出可能であることを示した。また、認証標準物質を用いた固相抽出結果は保証値と一致し、食卓塩中の微量元素も高回収率で抽出可能であった。さらに、CM-PEI 樹脂を焼結化したモノリス様固相抽出剤の開発 [4] も行っており、選択性の向上と共に吸着剤形態の多様化など今後の発展が期待される。

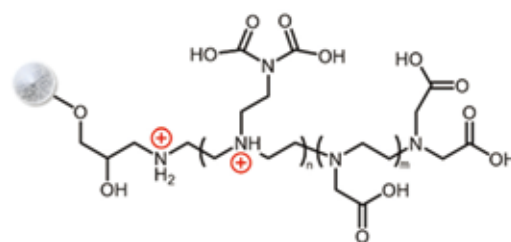


図 1 新規な長鎖官能基型キレート樹脂

- [1] 加賀谷重浩, 分析化学, **65**, 13 (2016).
- [2] JIS K 0102, 工場排水試験方法, p. 215 (2016).
- [3] S. Kagaya, T. Kajiware, M. Gemmei-Ide, W. Kamichatani, Y. Inoue, *Talanta*, **147**, 342 (2016).
- [4] S. Kagaya, T. Katoh, M. Saito, M. Ohki, R. Shirota, Y. Saeki, T. Kajiware, S. Nakada, H. Miyazaki, M. Gemmei-Ide, Y. Inoue, *Talanta*, **188**, 665 (2018).