報 文

環境水中の希土類元素のイミノ二酢酸キレート樹脂ディスク 予備濃縮/誘導結合プラズマ質量分析法による定量

高久 雄一^{®*}, 工藤 友華^{**,***}, 木村 盛児^{**}, 林 匠馬^{**},
太田 郁子^{**}, 長谷川英尚^{*}, 植田 真司^{*}

Determination of rare-earth elements in environmental water using chelating resin disk separation/ICP-MS

Yuichi TAKAKU^{*}, Yuka KUDO^{**,***}, Jyoji KIMURA, Takuma HAYASHI,
Ikuko OTA^{**}, Hidenao HASEGAWA and Shinji UEDA^{*}

^{*}Institute for Environmental Sciences, Department of Radioecology, 1-7, Ienomae, Obuchi, Rokkasho-mura, Kamikita-gun, Aomori 039-3212

^{**}Tohoku Nuclear LTD., Advanced Technology of Science, 2-41-14, Higashi Okamisawa, Misawa-shi, Aomori 033-022

^{***}Present Address Hokkaido University, N10, W5, Kita-ku, Sapporo 060-0810

(Received 10 December 2001, Accepted 26 April 2002)

A pre-concentration method for rare-earth elements in environmental water samples using chelating resin disk was developed. All rare-earth elements plus Th and U in environmental water samples were determined by ICP-MS. The preconcentration of all rare-earth elements, (Th and U) and the removal of major elements in seawater, such as alkali and alkaline-earth elements, could be carried out quickly by adjusting the sample's pH to 3. By this method barium could be removed along with other alkaline-earth elements from the sample. This reduced the interference of BaO when using ICP-MS, which allowed the analysis of europium with good precision. Using this method, rare-earth elements in four environmental standard samples (river water standard sample, JAC0031 (Japan Society for Analytical Chemistry), SLRS-3 (NRC Canada), seawater standard sample CASS-3, NASS-4 (NRC Canada)) and five environmental samples in Aomori (seawater 1, sea mingled with brackish water 3, fresh water 1) were measured.

Keywords : Rare-earth elements; Environment water; Chelating resin disk separation; ICP-MS.

1 緒 言

環境試料の分析は目的元素の濃度範囲が幅広く、超微量分析になることも少なくない。また、今日環境水試料中の重金属を分析する際、様々な分析装置が用いられているが、中でも誘導結合プラズマ質量分析法（以下 ICP-MS）

は高感度イオンスペクトル分析法であり、また多元素同時測定が可能のため広く用いられている¹⁾。しかし、環境水試料のマトリックス成分の濃度範囲は以上に広く、海水試料のように直接分析を行うことが困難な試料も数多く存在する。一般にこれらの高マトリックス試料を装置に導入しようとする場合、測定感度の低下や装置の安定性の悪化といったいわゆるマトリックス効果を強く引き起こす場合が多い。また、共存する塩類に起因する分子イオンが、目的元素の測定を妨害する場合もあり、多くの場合、マトリックス分離や目的元素の濃度が低い場合には予備濃縮が必要となる。

^{*} (財)環境科学技術研究所: 039-3212 青森県上北郡六ヶ所村尾駱字家ノ前 1-7

^{**} 東北ニュークリア株式会社: 033-022 青森県三沢市東岡三沢 2-41-14

^{***} 現在 北海道大学大学院地球環境科学研究科: 060-0810 北海道札幌市北区北 10 条西 5 丁目

Fig. 1 Effect of pre-washing on contamination from chelating disk

これらのマトリックス分離を行う手法として、従来からよく用いられてきた溶媒抽出法やイオン交換樹脂法に加えて、近年では固相抽出法²⁾³⁾が注目されている。本法には様々な素材が固相として用いられており、イオン交換吸着剤⁴⁾、官能基を樹脂に結合させたキレート樹脂、及び逆相吸着材に関する研究は多数報告されている。このうちキレート樹脂を用いた抽出法は、キレート官能基を有する共重合体の多孔質体をミニカラムに充填して用いるカラム法⁵⁾や、試料に直接キレート樹脂を添加し、平衡吸着後に樹脂を汙過して分離するバッチ法⁶⁾が一般的である。特に最近では、重金属の固相抽出剤として非常に有効であり、かつ迅速、簡便であるイミノ二酢酸キレート樹脂を用いた報告が多く見られるようになってきている。著者らは、特にこのキレート樹脂をポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の繊維中に密充填した多孔性のディスク⁷⁾⁸⁾に注目し、主として希土類元素及びウランの吸着特性を検討し、環境水試料を対象としてマトリックス分離及び目的元素の濃縮を試みたところ、良好な結果を得ることができたのでここに報告する。

2 実験

2.1 試薬及び器具

キレートディスクとして、スリーエム製エムポアTMキレートディスク、47 mmを使用した。分離作業に際しては、本ディスクを通常水試料の汉過等に用いる Advantec 製のパイレックス製ディスクホルダーに固定し、吸引汉過を行った。実験に使用したガラス器具は、すべて 10% 硝酸で煮沸洗浄したのち純水で洗浄し使用した。

金属類の標準原液には、Spex 製混合標準溶液 XSTC1, 8, 331 を使用した。化学分離の際に用いる酢酸、硝酸は

多摩化学製超高純度分析試薬を、アンモニアは関東化学製超高純度試薬を使用した。その他洗浄等には、三菱化学製電子工業用硝酸及び塩酸を用いた。また、人工海水試料としては、愛玩魚類飼育用の人工海水キットである八洲薬品製 Aquamarin を用いた。

2.2 分析試料

分析試料は、プラスチック容器で採水し、ポリプロピレン製容器に入れ実験室に持ち帰った。帰室後、直ちに 0.45 µm のメンブランフィルターで汉過し、pH、電気伝導率 (EC) を測定した後、約 5°C で保存した。

2.3 装置条件及び条件

希土類元素及びウランの測定に用いた ICP-MS は、横河アナリティカルシステムズ製 HP4500 及び Thermo Elemental 製 PQ-ExCell-S である。また、マトリックス元素の測定には、Varian 製 ICP 発光分光分析装置 (以下 ICP-AES) Liverty Series II を用いた。

3 結果及び考察

3.1 膜の予備洗浄

一般に、出荷時点でのキレート樹脂には多くの元素が吸着しており、使用前に予備洗浄が必要である。そこで、まず膜の洗浄方法の検討を行った。キレートディスクをホルダーに装着し、はじめに 50 ml の純水を流したあと、3 M 硝酸 20 ml ずつ 6 回通液し (計 120 ml)、通過液を随時回収して各希土類元素の濃度を測定した。その結果のうち軽希土類元素 (以下 R. REE) として La を、中希土類元素 (以下 M. REE) として Sm を、重希土類元素 (以下 H. REE) として Lu を Fig. 1(a) に示す。通水直後、2~0.2

Fig. 2 Sample pH dependence of recoveries for REEs, Th and U

pg g^{-1} レベルの各希土類元素が検出され, 洗浄に伴って徐々に濃度が低下した. しかし, 濃度は低下するものの 120 ml を通水した段階では, M. REE 及び H. REE では, 今回の定量下限である 0.02 pg g^{-1} レベルまで低下したものの, R. REE の La, Ce 共 0.2 pg g^{-1} 程度検出され, 十分に洗浄されているとは言えない状態であった. そこで, ディスクを装着前に一晚, 3 M 硝酸に浸した後に同様の実験を行った. この結果を Fig. 1(b) に示す. この場合には, La を除き (0.2 pg g^{-1}) 各元素とも定量下限以下であった. この濃度レベルは以降の実験を行うに当たって十分に低い値である. 以上の結果から, 今後実験に用いるディスクは, 使用前に一晚 3 M 硝酸に浸した後に実験に用いることとした.

3.2 サンプルの pH の検討

各元素の膜への吸着特性の pH 依存性を調べるために, 分析試料の pH を 2~9 の範囲で変化させ, 各元素の回収率を求めた. 膜のコンディショニング及び洗浄に用いた酢酸アンモニウム溶液の pH は, 試料の pH と同様にして実験を行った. サンプルは, 各元素の濃度が 1 ng g^{-1} の標準溶液を 50 ml 用いた. また, コンディショニングには 50 ml, 洗浄には 50 ml の酢酸アンモニウムを通水し, 1.5 M 硝酸 10 ml で溶離を行った.

Fig. 2 に pH と回収率との関係を示す. 図より pH 3.0 以上であれば目的の希土類元素は 100% 前後の回収率を得ることができた. しかし, U 及び Th に関しては pH が高くなるに従って回収率が悪くなる傾向が見られた. 従来の遷移金属元素⁷⁾及び希土類元素⁵⁾についての報告では, 試料の pH を 5.5 としているが, 対象をアクチニドにまで広げる場合には, pH を従来よりもやや低めに設定する必要がある.

以上の結果から, 試料の pH としては pH 3.0~5.0 の範囲が最適である.

Fig. 3 nitric acid concentration of elution dependence of recoveries for REEs, Th and U

Fig. 4 Elution volumes dependence of recoveries for REE

3.3 溶離液の検討

ICP-MS を用いて測定を行う場合, 測定試料としては薄い硝酸酸性溶液が望ましい. そこで, 溶離液として硝酸を用いた場合の溶離液の最適濃度についての検討を行った. 溶離液の硝酸濃度を 10^{-2} M から 3 M まで変化させ, 希土類元素及び Th, U の回収率を求めた結果を Fig. 3 に示す. 1 M 以上ですべての目的元素をほぼ 100% 回収することが可能であった. 各元素の測定を ICP-MS で行うことを考慮し, 今後溶離液としては 1.5 M 硝酸溶液を用いることとした.

次に溶離液の量の検討を行った. 結果を Fig. 4 に示す. 5 ml の段階ですべての元素がおおよそ 70% 以上回収され, 10 ml ではほぼ 90% 以上溶離できることが分かった. そこで以後, 溶離液の量は 10 ml とした.

3.4 共存マトリックスの影響

試料にマトリックス成分が加わったときの各元素の回収率の変動について検討を行った. 試料に塩濃度として海水の 1/10 になるように人工海水を添加し, 3.2 で行った実験と同じ操作で検討した. 結果を Fig. 5 に示す. マトリ

Fig. 5 Sample pH dependence of recoveries for REEs, Th and U in artificial sea water

Fig. 6 Sample pH dependence of matrix elements

ックスを加えた場合でも加えなかった場合とはほぼ同様の傾向が見られ、この程度のマトリックス量であれば十分に分離が可能ながことが分かった。

次にマトリックス成分の除去率についての検討を行った。3・2で行った実験と同じ操作を行い、溶離液中の Na と Mg, Ca の濃度を求めた。各元素の測定には ICP-AES を用いた。測定結果を Fig. 6 に示す。その結果、Mg, Ca 等のアルカリ土類金属に関しては、pH が高くなる (pH 3 以上) に従って除去されにくくなり、アルカリ元素も同様に pH 4 以上の領域では少量ながら樹脂に保持されることが分かった。このことは、従来から多く用いられている pH 5.5 では、海水のようにマトリックス成分の多い試料では、マトリックス成分の除去が不完全となる可能性がある。ICP-AES に比べて、マトリックスの影響をより受けやすい ICP-MS で測定を行う場合には、より厳密なマトリックス除去が要求されることから、マトリックス成分の分離が十分にでき、目的元素を高い回収率で捕集できる pH 3.0 で以後の分離作業を行うこととした。

一般的にアルカリ、アルカリ土類元素はキレート樹脂への結合力が弱く、試料通水後、大過剰の洗浄液を流すことにより除去できることが知られている。そこで、試料通水

Fig. 7 Washing volumes dependencies for concentration of major elements in artificial sea water

• Pre-treatments

Water Sample

Filter (0.45 μm)

200ml Water sample

← Conc. CH₃COOH 6g
← Conc. NH₄OH 6g
← Y 100ng/g 2ml (for internal standard)
← Conc. HNO₃ (sample pH = 3)
Sample for separation (0.5M CH₃COONH₄, pH3)

• Chemical separation

Disk (with overnight pre-wash (1M HNO₃))

← H₂O 50ml
← 3M HNO₃ 100ml
← H₂O 50ml
← 0.5M CH₃COONH₄ 50ml (pH3)
← Sample (0.5M CH₃COONH₄ pH3 solv.) 200ml
← 0.5M CH₃COONH₄ 300ml (pH3)
← H₂O 20ml
← 1.5M HNO₃ 18ml
20ml
↓
ICP-MS

Fig. 8 Chemical separation procedure of REE in water sample

後の洗浄液の最適量について検討を行った。試料として人工海水 11 を通水した後、500 mM 酢酸アンモニウム (pH 3) 溶液を 50 ml ずつ 6 回、計 300 ml 流し、溶離液中の Na, Mg 及び Ca の濃度を ICP-AES で、Sr 及び Ba の濃度を ICP-MS で測定した。測定結果を Fig. 7 に示す。洗浄液を 300 ml 流すことにより、各マトリックス成分の濃度を 5 けた以上落とすことが可能である。以上の検討結果を基に作成した分離手順を Fig. 8 に示す。

3.5 回収率の検討

環境水（特に海水）中の希土類元素の濃度は pg g^{-1} レベルと非常に低く、四重極型の ICP-MS を用いて定量を行うためには、マトリックス成分の除去を行うとともに 10 倍程度の濃縮が必用である。そこで、実際の濃縮領域での各元素の回収率についての検討を行った。試料としては、奥入瀬川河川水試料 100 ml を用い、各希土類元素を 100 pg 添加し回収率を算出した。結果を Fig. 9 に示す。各希土類元素とも良好な回収率が得られ、本法が実試料の分析に耐えうる手法であることが確認できた。

4 実試料への応用

これまでの実験を基に四つの環境標準試料 {河川水標準物質, JAC 0031 (日本分析化学会), SLRS-3 (NRC Canada), 海水標準試料 CASS-3, NASS-4 (NRC Canada)} 中の希土類元素を測定した。Table 1 に測定結果を示す。これはそれぞれの標準試料をキレート膜を用いて 10 倍に濃縮したものを、ICP-MS で測定した結果である。これらの標準試料には希土類元素の保証値はついていない。しか

し表中に示すように、JAC 試料については過去に報告されている分析値⁹⁾との比較を行ったところ、非常に良い一致が得られており、本法の有効性を確認することができた。

青森県内の湖沼及び六ヶ所村沿岸海域（沖合 2.5 km）において水試料を採取し、各試料中の希土類元素の濃度を本法を用いて定量した。測定結果を Table 2 に示す。各試料における希土類元素の濃度はおよそ pg g^{-1} レベルであり、海水と湖沼水の濃度はほぼ同じであるが、河川水については 1 けた程度高い値を示している。本法を用いることにより、アルカリ土類金属全般を除去することができ、試料中の Ba も Ca と同時に分離されることから、ICP-MS の測定の際に BaO の妨害の影響を受ける Eu についても定量が可能である。本法は、従来の分離濃縮法に比べて分離時間が短く（1 試料当たり 15 分程度）、高倍率の濃縮も可能なことから、今後の希土類元素分析において有効な分離手段の一つになりうるものと考ええる。

本研究は、青森県からの受託事業により得られた成果の一部である。

（2000 年 6 月，第 61 回分析
化学討論会にて一部発表）

Fig. 9 Recovery of REEs evaluated by using spiked river water sample

Table 1 Analytical results of standard samples

Elements	JAC 0032/ pg g^{-1}		SLRS-3/ pg g^{-1}	CASS-3/ pg g^{-1}	NASS-4/ pg g^{-1}
	This work	Ref. 9			
La	1.20 ± 0.06	1.30	169 ± 2	10.7 ± 0.1	8.00 ± 0.08
Ce	1.93 ± 0.07	1.80	206 ± 4	4.44 ± 0.04	3.29 ± 0.01
Pr	0.46 ± 0.02	0.47	47.6 ± 0.1	1.77 ± 0.01	1.47 ± 0.01
Nd	2.63 ± 0.08	2.40	204 ± 2	8.1 ± 0.2	7.3 ± 0.2
Sm	0.75 ± 0.02	0.68	42.6 ± 0.2	6.7 ± 0.1	3.64 ± 0.06
Eu	0.31 ± 0.01	0.27	6.66 ± 0.05	0.37 ± 0.02	0.30 ± 0.01
Gd	1.07 ± 0.02	1.00	65.6 ± 2.0	3.09 ± 0.02	2.73 ± 0.07
Tb	0.18 ± 0.01	0.13	6.10 ± 0.01	0.38 ± 0.01	0.32 ± 0.01
Dy	1.01 ± 0.01	0.92	20.6 ± 0.1	2.02 ± 0.03	1.72 ± 0.05
Ho	0.25 ± 0.01	0.24	4.08 ± 0.01	0.50 ± 0.01	0.43 ± 0.01
Er	0.86 ± 0.03	0.73	15.2 ± 0.3	1.73 ± 0.01	1.52 ± 0.01
Tm	0.13 ± 0.01	0.12	1.64 ± 0.04	0.23 ± 0.01	0.20 ± 0.01
Yb	1.01 ± 0.03	0.82	11.7 ± 0.2	1.60 ± 0.04	1.33 ± 0.01
Lu	0.19 ± 0.01	0.16	1.73 ± 0.03	0.26 ± 0.01	0.20 ± 0.01