the equation. Particles of 10 and 20 μm were flowed out within 48 h (the predicted time is 34.6 h) and 96 h (the predicted time is 71.6 h) respectively.

(Received March 24, 1984)

Keyword phrases

sedimentation of particle; size classification method of hydrophilic gel particles for aqueous gel chromatography; hydrodynamic chromatography.

アパタイト鉱物中のサマリウムの溶媒抽出- 誘導結合プラズマ発光分析法による定量

藤野 治[®], 米谷欣宣, 杉山雅人, 松井正和*

(1984 年 2 月 6 日受理)

溶媒抽出-誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析によるアパタイト鉱物中のサマリウムの定量法についての基礎的検討を行った。硝酸溶解したアパタイト試料にはリン酸カルシウムがマトリックス成分として存在し、これがサマリウムの発光強度測定に対して分光干渉と減感干渉を同時に示した。これらの干渉除去に対し溶媒抽出法を用いるために、シクロアルカンやアルカン系など有機溶媒種の ICP への適応性を調べた。その結果、これらの溶媒系では炭素数の多いものほど ICP は安定となり、石英トーチへの炭素の付着も生じにくいことが認められた。又ジ-2-エチルヘキシルリン酸をサマリウムの抽出剤に用いたとき、各種有機溶媒間ではサマリウムの発光強度にかなりの差が認められたが、これは主として溶媒の粘性に基づくものであることが判明した。天然アパタイト中のサマリウムを測定するときシクロオクタンが各種有機溶媒の中で最高の検出限界 ($S/N=3$) $0.3 \mu\text{g}/\text{ml}$ を示したので、これを抽出溶媒に用いて定量した。

1 緒 言

希土類元素の誘導結合プラズマ (以下 ICP と略記) 発光分析法は感度、精度及び迅速性に優れ、種々の実試料への適用が試みられている^{1)~9)}。

著者らはリン酸塩鉱物中の希土類元素含量とその分布に興味をもち、ICP 発光分析法によるこれら希土類元素の定量法についての基礎的検討を行っている。イットリウム族やセリウム族を主成分としたゼノタイムやモナズ石中のサマリウムは硫酸溶解¹⁰⁾した試料をそのまま ICP に導入することにより、直接定量が可能であった。そこでカルシウムを主成分としたリン酸塩鉱物であるアパタイト中のサマリウムにも適用したところ、これらマクロ成分によってサマリウムは大きな分光干渉と減感干渉を受けたので、これらからの分離が必要となった。ここではその分離法に溶媒抽出法を採用したが、これらを併用した ICP 発光分析に関する報告は極めて少な

く^{12)~14)}、特に希土類元素については皆無である。アパタイトのマクロ成分より希土類元素を分離する溶媒抽出系としては抽出剤としてジ-2-エチルヘキシルリン酸 (以下 HDEHP と略記) を、又抽出溶媒には分配比の大きいシクロヘキサンが用いられている¹⁵⁾。しかしシクロヘキサンは瞬時にして ICP を消滅させるので、本研究では ICP を維持することが可能な有機溶媒種の選択について、次いでこれら溶媒に対するサマリウム-HDEHP 錯体の抽出挙動、測定条件及び感度などについて詳細な検討を行った後、天然アパタイト分析に適用したので報告する。

2 試薬、装置及び測定条件

2.1 試 薬

標準希土類元素溶液は Alpha Products 製酸化物 (99.999 %) を、セリウムのみは Merck 製の硫酸セリウム (IV) をそれぞれ硝酸で加熱溶解したものを用いた。有機溶媒、無機酸類は和光純薬工業製の特級及び精密分析用を、HDEHP は半井化学薬品製をそれぞれ使用した。

* 京都大学化学研究所: 611 京都府宇治市五ヶ庄

2・2 装置と測定条件

使用した ICP 発光分析装置は日本ジャーレル・アッシュ社製高周波プラズマ分光分析装置 ICAP-500 型を用いた。高周波発生部は 27 MHz, 最大出力 2 kW, プラズマトーチ部は石英ガラストーチを、又ネブライザーにはクロスフロー型を使用した。分光部は焦点距離 0.5 m のエバート・マウンティング型, 回折格子は 1180 溝数/mm を用いた。

水と有機溶媒を使用したときのそれぞれの測定条件は Table 1 に示した。又水溶液中のサマリウムのみ発光強度 (I_w) は 443.43 nm においてサマリウムを含む水溶液の発光強度から水溶液のバックグラウンドを差し引き、又 3・2 の溶媒抽出操作後の各有機相中のサマリウムのみ発光強度 (I_o) は抽出後の有機相の発光強度より 0.1 M-HDEHP を含む有機溶媒からのバックグラウンドを差し引くことにより求めた。

Table 1 Inductively coupled plasma (ICP) operating conditions for measurements of samarium in water and organic solvents

Plasma parameter	Water	Organic solvent
R. F. power	1.6 kW	2.0 kW
Carrier gas	0.51 l/min	0.48 l/min
Plasma gas	1.0 "	1.2 "
Coolant gas	14 "	20 "
Observation height (above top of coil)	13 mm	17 mm
Wavelength	443.43 nm	443.43 nm

3 実験操作

3・1 リン酸塩鉱物の溶解

アパタイト鉱物 (1 g) は濃硝酸 10 ml で 30~60 分間加熱溶解, 冷却後, No. 5 C 濾紙にて濾過, 濾液を蒸発乾固した後過塩素酸 (70 %) で 100 ml とした。

3・2 溶媒抽出操作

3・1 で作製したアパタイト試料溶液 (10 mg/ml) 又は標準サマリウム (0.2 µg/ml) の過塩素酸溶液をそれぞれ 5~20 ml 分液漏斗に取り, これに 0.1 M-HDEHP を含むシクロオクタン (又は Table 5 に示す有機溶媒) 2 ml を加える。約 15 分間振り混ぜた後, 有機相を遠心分離管に取り, 遠心分離し, 測定試料又は標準溶液とした。

4 結果と考察

4・1 共存元素による干渉

実試料分析を行う際の測定波長の選択については被検元素の定量が可能な発光強度を有し, かつ小さなノイズと低いバックグラウンドをもち, 更に共存元素の干渉の

ないものが望まれる。本研究でもこれらの条件に沿うと考えられるサマリウムの発光線を 10 種選び, これらの波長における共存希土類元素やアパタイト鉱物中でサマリウムと等量以上含まれているであろう元素¹¹⁾の影響について詳細な検討を行った。得られた結果のうち, 443.43 nm における結果を Table 2 に示した。これらの数値は実験的に得られたデータより各共存元素とサマリウムが等濃度のときのそれぞれの発光強度 I_x と I_{sm} との比を百分率で表示している。

Table 2 Effect of coexisting elements on emission intensity of samarium†

Coexisting element	I_x/I_{sm} , %	Coexisting element	I_x/I_{sm} , %
Sc	0.059	Yb	0.090
Y	0.035	Lu	0.012
La	0.12	U	1.63
Ce	0.22	Th	0.32
Pr	0.74	Na	<0.001
Nd	0.34	K	< "
Eu	1.26	Mg	< "
Gd	0.14	Ca	0.176
Tb	3.13	Sr	0.007
Dy	0.44	Ba	<0.001
Ho	0.11	Mn	0.01
Er	0.041	Fe	0.001
Tm	0.039	Al	"

† Concentration ratio of coexisting element to samarium is 1.
 I_x : Intensity of coexisting element, I_{sm} : Intensity of samarium

本研究で検討するアパタイト鉱物は全希土類元素として約 1 % 程度を含有している¹¹⁾。特にランタン, セリウム, プラセオジム及びネオジムなどが多いが, これらの含有量もサマリウムの 10 倍前後に過ぎない。又 Table 2 において, 等量で 1 % 以上の干渉を示すユーロビウムやテルビウムはサマリウム含量以下である。同様にウランも 0.5~2 倍, マンガン, 鉄, アルミニウムで 50~200 倍, アルカリ金属で 100~500 倍, 又アルカリ土類ではマグネシウムとバリウムが 20~30 倍, ストロントリウムで数百倍であり¹¹⁾, 実試料分析においてはこれらの干渉をほぼ無視することができる。しかしアパタイト鉱物にはカルシウムがサマリウムの約 10^4 倍前後¹¹⁾と極めて大過剰に存在しており, Table 2 の結果からも大きな分光干渉を示すであろうことが予測された。

そこでこのマクロ成分であるリン酸カルシウムの影響, すなわちサマリウムに対する合成アパタイト $\{Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2\}$ の干渉挙動を詳細に調べた。その結果を Fig. 1 に示す。(1)はサマリウム (2 µg/ml) の発光強度に対するアパタイトの影響 (I_{sm+apa}) を示したもので

Fig. 1 Effect of synthetic hydroxyapatite concentration on samarium intensity

(1) $I_{\text{Sm+Apa}}$, (2) I_{Apa} , (3) $I_{\text{Sm+Apa}} - I_{\text{Apa}}$; Sm: 2 $\mu\text{g/ml}$

あり, (2) はアパタイトのみの溶液からの発光 (I_{Apa}), (3) は (1) から (2) を差し引いたもの, すなわち $I_{\text{Sm+Apa}} - I_{\text{Apa}}$ である。これらの結果はサマリウムに対するカルシウムの分光干渉と多量のリン酸カルシウム共存によるサマリウムの発光強度の減少, すなわち減感干渉が同時に生じることを示している。

又 443.43 nm 以外の波長について検討したが, 得られた共存元素の発光強度と実試料中に含まれるであろう含有量¹¹⁾より, 各波長において, 5% 以上干渉すると推定される元素を Table 3 に示した。Table 3 に示したすべての波長において何らかの元素が干渉することを示しているが, 443.43 nm 以外は希土類元素の干渉がある。又マクロ成分であるリン酸カルシウムの影響はカルシウムによる分光干渉が存在しない波長においても, マクロ成分による減感干渉はすべての波長において, Fig. 1 に示すものと同程度であった。

以上の結果から, Table 3 に示したいずれの波長を用いても, マクロ成分からの分離が必要であるが,

Table 3 Elements interfering with the ICP determination of samarium at different wavelengths

Wavelength/nm	Interfering element
359.26	Nd, Gd
442.43	Ce, Pr, Nd
360.95	Ce, Nd, Ca
363.43	Pr, Nd, Ca
428.08	Ce, Nd, Ca
446.74	Ce
367.09	Ce, Pr, Nd
373.13	La, Ce, Pr, Nd, Ca
443.43	Ca
388.53	Ce, Pr, Nd, Ca

443.43 nm 以外の波長を用いると共存希土類元素の困難な分離操作の必要がある。従って, 本研究では緒言でも述べた溶媒抽出系を用いてマクロ成分から分離し, 443.43 nm を用いて定量する方法を採用することにした。

4.2 溶媒抽出分離法の ICP への適用

4.2.1 有機溶媒種の選択

希土類元素を HDEHP により有機溶媒に抽出する際には分配比の大きいシクロヘキサンが用いられる¹⁵⁾。しかし緒言でも述べたように, この溶媒は ICP に適用することができない。そこでここでは主としてシクロアルカンやアルカン系の有機溶媒について, ICP を維持することのできる溶媒種を選択を行った。

有機溶媒導入によるプラズマ維持には, 著者らが使用したネブライザーと石英トーチにおいては高周波出力と冷却ガス流速が大きな要因となった。そこでまずシクロアルカン系であるシクロペンタン, シクロヘキサン, シクロヘプタン, シクロオクタンについて, 出力 1.5~2.0 kW, 冷却ガス流速 14~20 l/min の範囲で検討した。その結果の一部は Table 4 にも示しているが, シクロペンタンとシクロヘキサンはいかなる条件下においてもインピーダンス整合が大きくずれ, その調整は極めて困難であり, プラズマの維持は不可能であった。シクロヘプタンでは出力とガス流速が 1.5 kW 以上と 18 l/min 以

Table 4 Stability of the plasma to the organic solvents

Organic solvents	Plasma†	Carbon deposition
Cyclopentane	extinguishment	—
Cyclohexane	"	—
Cycloheptane	unstable	fair
Cyclooctane	stable	none
<i>n</i> (iso)-Pentane	extinguishment	—
<i>n</i> (iso)-Hexane	"	—
<i>n</i> (iso)-Heptane	"	—
iso-Octane	"	—
<i>n</i> -Octane	unstable	fair
<i>n</i> (iso)-Nonane	stable	slight
Decane	"	none
Undecane	"	"
Dodecane	"	"
Tridecane	"	"
Tetradecane	"	"
Pentadecane	"	"
Hexadecane	"	"
Decalin	stable	none
Tetralin	"	"
HDEHP††	"	"

† R. F. power: 2.0 kW, Coolant gas: 20 l/min, Carrier gas: 0.48 l/min, Plasma gas: 1.2 l/min; †† Di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid

上でプラズマの維持は可能となったが、しかし石英トーチへの炭素の付着が生じた。一方、シクロオクタンでは 1.3 kW 以上、15 l/min 以上においてインピーダンスの変化は小さく、かつ整合も容易であり、プラズマ維持は十分可能であった。又連続 1 時間噴霧しても石英トーチへの炭素の付着はほとんど生じなかった。なお出力、冷却ガス流速ともに高いほどプラズマフレームは安定であり、炭素の付着も生じ難いことが認められた。

更にアルカン系についても検討し、Table 1 の測定条件下における結果を Table 4 に示した。ペンタンからイソオクタンまではシクロペンタンやシクロヘキサンと、又オクタンやノナンはシクロヘプタンと同様の挙動を示した。これらに対し、デカン以上になるとシクロオクタンと全く同様でプラズマの維持は極めて容易であった。

以上の結果によれば、ICP の維持が可能で石英トーチに炭素が付着しない有機溶媒種としては炭素数の多い高級炭化水素はどよいことになる。従って Table 4 にも示しているようにデカリン (*cis*-, *trans*-混合物) やテトラリン及び HDEHP についても試みた結果、極めて良好であった。

又炭素数の少ない炭化水素において ICP 維持が困難となることについては噴霧後の有機溶媒の蒸気圧、粒子径、分解生成物あるいは外の物理的要因が関与していると考えられるがこの理由については明らかでない⁽¹²⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。各種有機溶媒からのバックグラウンドはサマリウムの測定波長 443.43 nm において調べた結果、水溶液からの発光強度に比べ 0.27~0.57 倍と極めて低いことを示した。又ノイズ幅は水溶液に比べシクロオクタンにおいては若干小さいことが認められたが、外はほぼ同程度で、デカンのみ 2 倍の大きさであった。

4.2.2 各種有機溶媒に対するサマリウムの抽出条件
HDEHP によるサマリウムの抽出挙動に対しシクロオクタンを用いたときの結果を Fig. 2 に示した。過塩素酸が 1 M 以下で濃度が減少するに従いサマリウムの分配比は上昇するが同時にカルシウムも抽出され、更に 0.1 M 以下では実試料からの沈殿が生じた。これに対し過塩素酸が 10~11 M においては分配比が 50~300 となり、98% 以上の抽出率で、しかもカルシウムは全く抽出されず、又試料溶液からの沈殿も生じなかった。同様にデカン以上のアルカン系とデカリン (*cis*-, *trans*-混合物) について過塩素酸 10.5 M 以上で検討した結果、サマリウムはいずれの溶媒においても定量的に抽出された。

又抽出後、デカン、シクロオクタン及びペンタデカン中のサマリウム錯体の安定性について、発光強度の経時変化を調べたが、一昼夜放置してもその変化は認められ

Fig. 2 Dependence of distribution ratio in extraction of samarium with 0.1 M-HDEHP into cyclooctane

○ Samarium, ● Calcium

なかった。

4.2.3 溶媒抽出操作後の測定条件 シクロオクタン及びデカンを抽出溶媒としたときのサマリウムの発光強度と測定条件の関係を調べ、水の場合と比較した。高周波出力の影響についての結果を Fig. 3 に示す。なお Fig. 3 の縦軸は各種の溶媒において 2.2 で述べた方法により得られたサマリウムの発光強度 (I_0) と Table 1 の条件で得られた水溶液 (0.1 M 硝酸溶液) 中でのサマリウムの発光強度 (I_w) との比 (I_0/I_w) で表示した。水に比べ有機溶媒中のサマリウムの発光強度は出力増加に伴って増大し、ノイズは逆に小さくなるという出力依存性が極めて高く、最大出力 2.0 kW が最適であった。

次にキャリアーガス流速についての結果を Fig. 4 に示した。最大発光強度比を示す流速に水と有機溶媒間で若干差が認められる。又冷却ガス流速は直接感度には影響しないが、ICP の維持には本装置における最大の流速である 20 l/min が望ましい。又有機溶媒の導入により ICP のフレームの形状が大きくなり、従って石英トーチの溶解や炭素の付着を避けるために、プラズマガスの流速を有機溶媒の場合 (1.2 l/min) には水 (1 l/min) より若干大きくする必要があった。次に ICP のフレ-

Fig. 3 Effect of radio frequency power on intensity ratio

○ Distilled water (0.1 M-HNO₃), ● Cyclooctane, ◐ Decane; Sm : 2 μg/ml

Fig. 4 Effect of carrier gas flow rate on intensity ratio

○ Distilled water, ● Cyclooctane, ◐ Decane; Sm : 2 μg/ml

ムの中でのサマリウムの垂直分布を調べた。その結果は Fig. 5 に示すように、水 (13 mm) の場合に比べ有機溶媒では最大の発光強度を示す位置 (17 mm) にかなりの変化が認められた。

4・2・4 各種溶媒におけるサマリウムの感度 種々の有機溶媒と水溶液中におけるサマリウムの発光強度及び

Fig. 5 Effect of observation height above top of coil on intensity ratio

○ Distilled water, ● Cyclooctane; Sm : 2 μg/ml

検出限界 ($S/N=3$) を Table 5 に示した。発光強度は Table 1 の条件下において各有機溶媒における発光強度 (I_o) と水溶液中におけるサマリウムの発光強度 (I_w) との比 (I_o/I_w) で表示している。4・2・2 で述べたようにこれら種々の有機溶媒に対し、サマリウムは定量的に抽出されているにもかかわらず、ICP における発光強度にはかなりの差が認められ、更にこれらの有機溶媒は水に対し 1~2.2 倍の増感効果を示している。又シクロオクタンの増感効果はこれら溶媒の中では中位程度であるにもかかわらずそれ自身のノイズが極めて小さいため最も良い検出限界を示している。

Table 5 Intensity and detection limit of samarium in various organic solvents^{a)}

Solvents	Intensity ratio (I_o/I_w)	Detection limit ^{c)} / μg ml ⁻¹
Distilled water ^{b)}	1.0	0.66
Decane	2.17	0.33
Undecane	1.96	0.48
Dodecane	2.05	0.38
Tridecane	1.72	0.96
Tetradecane	1.75	0.90
Pentadecane	1.11	1.47
Hexadecane	0.96	1.80
Cyclooctane	1.47	0.30
Decalin	1.39	0.78

a) Carrier gas : 0.48 l/min, R. F. power : 2.0 kW; b) Carrier gas : 0.51 l/min, R. F. power : 1.6 kW; c) $S/N=3$, wavelength : 443.43 nm

先の各有機溶媒間におけるサマリウムの発光強度の差については各溶媒のネブライザーへの吸い上げ速度と発光強度との関係を調べ、その結果を Fig. 6 に示した。これらは少なくとも吸い上げ速度の小さい領域では直線

Fig. 6 Relations between sample uptake rate and emission intensities

Solvent: (1) Decane, (2) Undecane, (3) Dodecane, (4) Tridecane, (5) Tetradecane, (6) Pentadecane, (7) Hexadecane, (8) Cyclooctane, (9) Decalin, (10) Water

関係にあることを示しており、主として溶媒の粘性に基づくものであることが確認された。なお吸い上げ速度が大きくなったときの直線からのずれ及び水溶液の大きなずれは噴霧後の粒子径が相対的に大きくなっていることによるのであろう。

4.3 アパタイト鉱物中のサマリウムの分析

種々の産出地におけるアパタイト 鉱物試料は 3.1 と 3.2 の操作後、Table 1 の測定条件で測定、定量した。得られた結果は Table 6 に示した。アメリカ産試料では試料量 100 mg に対し標準サマリウムを 0.5~2 µg の範囲で添加したが定量的に回収された。更に試料量も 50~200 mg の範囲において含有率は(1.74~1.88) × 10⁻³ % とよく一致し、その相対標準偏差は約 3 % であり、満足すべきものであった。

Table 6 Contents of samarium in apatite minerals determined by ICP-AES combined with HDEHP-cyclooctane extraction

Place of production	Sm in apatite, 10 ⁻³ %
Florida, U. S. A.	1.76
China	0.26
Vietnam	0.52
Jordan	0.53
Israel	0.46
Morocco	1.03

(1983 年 10 月, 日本分析化学会)
(第 32 年会において一部発表)

文 献

- 1) A. Bolton, H. Hwang, A. V. Voet : *Spectro-*

- chim. Acta*, **38B**, 165 (1983).
- 2) R. Ni-chung, C. Wu-min, J. Zu-Cheng, Z. Yue-e : *Spectrochim. Acta*, **38B**, 175 (1983).
- 3) 田中俊徳, 山田鉄男, 城ノ口隆, 山田淳郎, 熊本和夫, 服部荘寛 : 分化, **31**, 385 (1982).
- 4) J. G. Crock, F. E. Lichte : *Anal. Chem.*, **54**, 1329 (1982).
- 5) J. A. C. Brockaert, F. Leis, K. Laqua : *Spectrochim. Acta*, **34B**, 73 (1979).
- 6) J. A. C. Brockaert, F. Leis, K. Laqua : *Spectrochim. Acta*, **34B**, 167 (1979).
- 7) R. T. N. Newland : *ICP Information Newsletter*, **3**, 263 (1977).
- 8) 水池 敦, 河口広司 : 日化, **1981**, 172.
- 9) K. L. Wong : *Anal. Chem.*, **53**, 2148 (1981).
- 10) 重松恒信, 西川泰治, 平木敬三 : 分化, **15**, 493 (1966).
- 11) D. McConnel : "Apatite", (1973), (Springer-Verlag, New York).
- 12) A. Miyazaki, A. Kimura, Y. Umezaki : *Anal. Chim. Acta*, **127**, 93 (1981).
- 13) A. W. Boorn, R. F. Browner : *Anal. Chem.*, **54**, 1402 (1982).
- 14) P. J. H. Seevers, E. J. M. Klaassen, F. J. M. Massen : *Spectrochim. Acta*, **38B**, 727 (1983).
- 15) L. Roelandts, G. Duyckaerts : *Anal. Chim. Acta*, **18**, 131 (1974).
- 16) A. W. Boon, M. S. Cresser, R. F. Browner : *Spectrochim. Acta*, **35B**, 823 (1980).
- 17) M. S. Cresser, R. F. Browner, *Spectrochim. Acta*, **35B**, 73 (1980).

☆

Determination of samarium in apatite minerals by solvent extraction-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Osamu FUJINO, Yoshinobu KOMETANI, Masahito SUGIYAMA, and Masakazu MATSUI (The Institute for Chemical Research, Kyoto University, Gokasho, Uji-shi, Kyoto, 611)

Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) was applied to the determination of samarium in calcium apatite minerals. The detection limits($S/N=3$) of samarium in distilled water and in cyclooctane were 0.66 µg/ml and 0.30 µg/ml, respectively. The effect of coexisting elements other than the matrix components on the samarium emission intensity was scarcely observed at 443.43 nm. However, a large amount of calcium phosphate showed high spectral interference and signal suppression. Hence, the separation of samarium from the matrix by solvent extraction was studied with alkanes and cycloalkanes as solvents. Cyclohexane, a more commonly used solvent, was useless in this case, because it extinguished the ICP flame soon after the introduction. The ICP operating conditions with the organic solvents were 2.0 kW R.F. power, 0.48 l/min carrier gas, 20 l/min coolant gas, and 1.2 l/min plasma gas. The experimental results showed that the stability of the ICP flame is higher for higher hydrocarbons. Thus, cyclooctane was used as an extraction solvent in the present work. The apatite minerals(1 g) were dissolved in hot nitric acid, evaporated to dryness, and dis-

solved in perchloric acid (10~11 M, 100 ml). Samarium was then extracted into cyclooctane containing 0.1 M-HDEHP, and determined by ICP-AES. The samarium content in the apatite minerals was found to be $(0.26\sim1.81)\times 10^{-3}\%$.

(Received February 6, 1984)

Keyword phrases

determination of samarium in apatite minerals; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; solvent extraction method.

アルブミン膜被覆型エポキシ樹脂含浸炭素電極の電気化学的挙動とアスコルビン酸電極への応用

和佐 保[®], 秋元健吾, 植田光一, 八尾俊男*

(1984 年 2 月 13 日受理)

エポキシ樹脂含浸炭素電極の表面アミノ基をアンカーとするアルブミン膜電極を試作し、サイクリックボルタンメトリーによって電気化学的特性を明らかにした。更にアルブミン膜を伸介としてアスコルビン酸酸化酵素 (EC 1.10.3.3) を固定したアスコルビン酸電極を開発し、アスコルビン酸の定量法について検討した。測定は、電極上での酵素反応 ($L\text{-ascorbate} + 1/2 O_2 \longrightarrow \text{dehydro-}L\text{-ascorbate} + H_2O$) によって消費される酸素量を電流測定 (-0.7 V vs. SCE) によって追跡した。電極応答は $0.02\sim0.8\text{ mM}$ の濃度範囲で良好な直線関係 $\{ \Delta i (\mu A) = 6.58 c (\text{mM}) - 0.08; r = 0.9996 \}$ を示すことから、この濃度域でのアスコルビン酸の定量が可能であった。電極の応答時間は、測定したすべての濃度域で 5 秒以内であり、極めて速い応答特性を示した。又、用いた酵素膜は優れた安定性を示し、90 日間経過後も初期活性の約 80% を保持した。オレンジジュース及び医薬品中のアスコルビン酸の定量を行い、直流ポーラログラフの結果と比較検討した。試作したアスコルビン酸電極は、今後、生体試料中のアスコルビン酸の特異的、迅速定量法として、又、フローインジェクション分析の検出器としての発展が期待される。

1 緒 言

炭素素材の電導性、化学的安定性及び電気化学的特性に着目して、カーボンペースト電極¹⁾及びワックス含浸グラファイト電極²⁾が電気化学測定の作用電極として導入されて以来、炭素素材の結合剤及び含浸剤として各種の合成樹脂 (エポキシ樹脂^{3)~5)}, スチレン樹脂⁶⁾, テフロン⁷⁾⁸⁾, 共重合体⁹⁾など)を用いる電極特性の改善方法が検討されてきた。一方では炭素電極の表面に水酸基、カルボキシル基、アミノ基などを導入し、塩化チオニル、カルボジイミド、ケイ素化剤などとの反応を介して、種々の活性物質を結合させた機能性電極¹⁰⁾及び酵素電極^{11)~15)}の開発も盛んに行われるようになってきた。アスコルビン酸酸化酵素 (酵素反応: $L\text{-ascorbate} +$

$1/2 O_2 \longrightarrow \text{dehydro-}L\text{-ascorbate} + H_2O$) を用いる酵素電極の開発については、ナイロンネットを支持体とする酵素膜とクラーク型酸素電極を組み合わせる方法¹⁶⁾¹⁷⁾, 酸素透過性テフロン膜上にコラーゲン膜を介して酵素を結合する酸素電極法¹⁸⁾¹⁹⁾などが報告されている。しかし、これらの方法はいずれも疎水性テフロン膜の酸素透過性を利用しているため、比較的遅い応答特性 (1~5 分) を示すのが難点と考えられる。

本報では、エポキシ樹脂含浸炭素電極及びその表面の遊離アミノ基をアンカーとするアルブミン膜被覆電極を試作し、電流-電位曲線に及ぼすアルブミン膜の効果と膜の安定性について検討した。更に、アルブミン膜表面にアスコルビン酸酸化酵素を結合させたアスコルビン酸電極を試作し、最適膜組成と応答特性について検討した結果を報告する。

* 大阪府立大学工学部応用化学教室: 591 大阪府堺市百舌鳥梅町 4-804