技術報告

繊維状リン酸セリウム膜を用いる ppb レベルの
鉛イオンの簡易定量法¹⁾

高橋 由紀子*・Margot A. Llosa Tanco*・David A. Pacheco Tanaka*

林 拓道*・鈴木 敏重*

キーワード：鉛イオン，ppb レベル，現場分析，リン酸セリウムファイバー，膜濃縮，膜分離

1. はじめに

鉛イオンは、脳や神経に致命的な損傷を与えることが知られており、我が国でも工業排水基準が 100 ppb (ppb = ng/ml)，人の健康保護に関する基準値が 10 ppb と定められている有害金属イオンである。近年では、従来からのニーズである工業排水のモニタリングに加えて、汚染土壌の洗浄ビジネスにおける評価や RoHS 指令にともなう素材や部品の監視など、さらに需要は高まっている。このようなニーズにおける鉛イオン分析の最優先課題としては、ppb レベルにある基準値を超えているか否かを、迅速に、その場で、判断することにある。ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析) 等の機器分析では、高感度ではあるが前処理や分析に多大な時間がかかり、共存物質による妨害の影響も大きく専門の分析者が必要である。さらに多くの会社や事業所では分析を専門機関に依頼しなくてはならず、大きなコスト負担となる。我々は、「だれでも・迅速に・その場でできる」高性能で簡易な鉛イオン分析法を目指し、鉛イオン用の濃縮濾紙を開発し、これに試料溶液を通液・濃縮、さらに発色させることで ppb レベルの鉛イオンを測定する方法を開発した。濃縮濾紙はリン酸セリウムの繊維状結晶²⁻⁴⁾ からできており、これは鉛イオンを選択的に強く吸着することが以前

から知られている^{2,3)}。また繊維状であるため不織布のように漉くことで容易に濾紙状に成形することができる。本濾紙は水とのなじみが良く、広い pH 範囲で結晶は溶解することなく安定であり⁵⁾、さらにセルロースと混合することで柔軟性に富んだ丈夫な濾紙とすることができる。膜の作製およびキャラクタリゼーションと定量の最適化条件、妨害の影響および実試料への適用を報告する。

2. 実験

2.1 リン酸セリウム濾紙の作製

6M リン酸溶液 200ml を 95℃ に加熱して攪拌しておき、ここに 0.05M 硫酸セリウム水溶液 200ml を毎分 3 ml の速度で滴下する。滴下が終了した後は攪拌を止め、反応溶液を 7 時間 95℃ に保つことで、黄色いリン酸セリウムの繊維状結晶が得られる。濾過により単離し、水洗する。

アドバンテック社製 No.5A の濾紙を碎いて作ったセルロース繊維 4.3 g を 200ml の水に懸濁させ、これとリン酸セリウム結晶 1.1 g を混合する。スラリーをゆっくり攪拌し、大きな固まりを除いた後の均一溶液をブフナー漏斗にて直径 15cm の No.2 の濾紙上に吸引濾過する。水洗し乾燥した後、リン酸セリウム-セルロース膜 (以下、リン酸セリウム膜) を濾紙から剥がし、デシケータにて保存する。

2.2 鉛イオンの濃縮と発色

鉛イオンを含んだサンプル液を一定速度で通液・濃縮させた後に、吸着された鉛を硫化ナトリ

Simple detection of trace lead (II) by enrichment on cerium phosphate membrane filter coupled with color signaling

* (独) 産業技術総合研究所東北センター Yukiko Takahashi, Margot A. Llosa Tanco, David A. Pacheco Tanaka,

Hiromichi Hayashi, Toshishige Suzuki

ウム溶液と反応させることで硫化鉛の黒色沈殿として析出させる。この色の濃淡を、簡易には目視で、あるいは反射吸光を測定することにより鉛イオンの濃度を判定する。具体的には、 $1.5\text{cm} \times 1.5\text{cm}$ に切ったリン酸セリウム膜を図-1のようなフィルターホルダーに挟み、上部のリザーバーよりポンプを用い一定速度でサンプル溶液を通過する。リザーバーとサンプル用チューブはシリコンゴム栓にて液漏れのないようにしっかり栓をする。鉛イオンを含んだサンプル溶液100mlは、モノクロロ酢酸緩衝液でpH 3.5に調整し、流速は毎分1.2~7.6mlの間で変化させた。通液する有効面積は 0.13cm^2 であった。通液後に膜を取り出し、水洗し、3%硫化ナトリウム溶液に浸すことにより、暗褐色のスポットが現れる。データ解析のためにTLCスキャナー（株）島津製作所CS-9301PC）にて $1.0\text{cm} \times 1.5\text{cm}$ のビームで発色したスポットを直線スキャンし、450 nmの吸光度を積算した。妨害金属イオンの除去のため、イミノ二酢酸をサンプル溶液に1 mMとなるように添加した。

2.3 実サンプルの分析

実サンプルとして、水道水に20 ppbの鉛イオンを添加した水と、廃鉱山Aの上流部から採取した水および廃鉱山Bの下流部から採取した水を測定し、同時にICP-MS（JEOL JMS-PLASMAX2）にてクロスチェックを行なった。これらの水は、まず市販のメンブレンフィルター（Advantec Co., セルロース混合エステルタイプ、孔径 $0.1\mu\text{m}$ ）にて濾過しコロイド粒子を取り除いた。リン酸セ

図-1 濾過濃縮用ホルダー

リウム膜へ通液する水はモノクロロ酢酸緩衝液（pH 3.5）とイミノ二酢酸（0.01M）を、ICP-MSで測定する水は0.39Mとなるように硝酸を、それぞれ添加して測定を行なった。

3. 結果と考察

3.1 リン酸セリウム膜の特性

リン酸溶液を硫酸セリウムに滴下するとただちに黄色沈殿が生じる。これを 95°C に保つことで繊維状の結晶が成長する。結晶の形状は、硫酸セリウムとリン酸の仕込み量比、反応温度および時間に依存する。繊維状の結晶は、リン酸/セリウムのモル比を100以上に、液温を 95°C 以上に、反応時間を6時間程度に制御することで得られた。電子顕微鏡による観察より、リン酸セリウムの繊維は写真1のように幅90 nm、長さ $10\mu\text{m}$ 以上であった。この結晶は広範なpH範囲で水に不溶であり、特に中性以下の酸性条件下で安定で、pH 10以上でゲル化する性質を持つ。リン酸セリウム繊維はそれ自身でも不織布のようにシート状に成形できるが、機械的強度および柔軟性を持たせるために20質量%のセルロース繊維を添加してリン酸セリウム膜を作製した。膜の直径は15cm、膜厚は平均0.6mmで、ICP-AES（誘導結合プラズマ原子発光分析）の結果より、セリウム原子に対するリン原子の量論割合は約1.8であった。

リン酸セリウムの繊維状結晶は、 $\text{CeO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot$

写真1 リン酸セリウム繊維の電子顕微鏡写真

H₂Oの層状化合物として知られており、層間にカチオン交換可能なリン酸基を向けている。X線回折法より、層間距離は10.9Åであり、鉛イオンが層間に入ると水分子を追い出し、層間距離は減少することがわかった。リン酸セリウム繊維の鉛イオンに対する選択性は、ペーパークロマトグラフィーによるイオン交換能の研究より、アルカリ金属およびアルカリ土類金属、銅イオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、銀イオンなどに比べて2～3桁高いことが知られている^{2,5)}。

3.2 鉛イオン定量の最適化および検量線

検水の通液速度、pHおよび発色条件の最適化は、サンプル量を100ml、鉛イオン濃度を50 ppbとし行なった。スポットはTLCスキャナーで、通液後の溶液は酸を添加した後ICP-MSで残存鉛量を測定した。通液速度を3.5ml/minとして、捕集率の違いに基づく吸光度のpH依存性を見たものを図-2に示す。これより、吸光度はpHに依存し、pH3～4の領域で最大となった。以降、検水のpHは3.5(モノクロロ酢酸緩衝液)とした。このpH依存性は、鉛イオンのリン酸セリウム膜への吸着能力を表している。酸側からpHが大きくなるにつれてリン酸セリウム層間のリン酸基のプロトンがなくなり、より負電荷が増加するため、一旦吸着が増加する。しかしpHが4を超えると鉛イオンの加水分解が始まり、鉛イオンの正電荷が減少するため吸着が弱まると考えられる。図-3は、50 ppbの鉛イオンを含む水100mlを通液し

た時の、通液速度と通液後の残存鉛量より見積もった膜に保持された鉛量との関係を示す。図-3より、速度を変化させることで保持割合を制御できることがわかる。最も一般的な流速3.5ml/minとした時の保持量は約60%であった。正確な速度制御が、十分な繰り返し精度を得るために重要である。発色条件としては3%硫化ナトリウムを用いることにより5分以内で十分であった。TLCスキャナーを用いた各流速における検量線は曲線となり、定量範囲はおおよそ2 ppb～500 ppbであった。写真2は実際に発色させたスポットの写真を示す。最適化した条件下で100ml検水があれば10～20分程度で5 ppbの鉛イオンを目視判定できることがわかる。

3.3 妨害の検討

表1に示した金属イオンおよびアニオンについて妨害の検討を行なった。表1より、鉄、銅、カルシウム、マグネシウムは程度の差はあれ、いず

図-2 スポットの着色とpHの関係

図-3 膜に保持された鉛量と流速の関係

写真2 鉛イオンのスポット写真

表1 20ppbの鉛イオン定量時における妨害イオンの影響

妨害イオン	[妨害イオン]/[鉛(II)] ^{注1} (ppb/ppb)	マスキング剤 ^{注2}	回収率 ^{注3} (%)
なし	—	—	100±3.3
Fe ³⁺	100	—	76
	100	IDA	102
	200	IDA	90
Cu ²⁺	100	—	484
	100	IDA	100
	500	IDA	88
Zn ²⁺	40	—	100
	40	IDA	103
	50	IDA	89
Ca ²⁺	1000	—	71
	1000	IDA	97
Mg ²⁺	1000	—	84
	1000	IDA	100
PO ₄ ³⁻	20000	—	106

注1：鉄、銅、マグネシウムは硝酸塩を、亜鉛は酢酸塩を、カルシウムは炭酸塩を用いた、注2：1 mM IDA、注3：回収率=妨害イオン添加/無添加、pH3.5、流速3.5ml/min

表2 実サンプルの測定結果^{注1}

	本法 ^{注2}	ICP-MS ^{注3}
水道水+20ppb 鉛イオン	20.0±0.8 ^{注4}	20.8±1.3
A 鉱山の upstream 水	9.1±1.3 ^{注5}	8.8±0.7
B 鉱山の downstream 水	12.7±1.8 ^{注5}	13.8±0.2

注1：n ≥ 4

注2：pH3.5、流速3.5ml/min

注3：0.39M 硝酸を添加

注4：[IDA] = 1.5 × 10⁻³ M

注5：[IDA] = 5 × 10⁻³ M

れもリン酸セリウムに吸着し妨害となった。しかしながら、マスキング剤としてイミノ二酢酸を添加することで、これらの金属イオンを水溶性錯体として除くことができた。20 ppb の鉛イオンの定量に対し、5 mM のイミノ二酢酸を添加することで1000倍以上のカルシウムおよびマグネシウム、100倍以上の鉄および銅、40倍以上の亜鉛が許容であった。塩化物イオン、硝酸イオン、硫化物イオン、酢酸イオンはいずれも影響を与えなかった。特にリン酸イオンは2万倍量加えても妨害しなかった。

3.4 実試料の定量

本定量法を、水道水に20 ppb 添加した水、休廃止鉱山の谷川水および下流水に適用した。結果、表2のように3サンプルすべてにおいて両者の値はよく一致し、本方法の有用性が示された。

4. ま と め

繊維状リン酸セリウム結晶の鉛イオンに対する高いイオン交換能を利用し、これを濾紙に成形することで鉛イオンの簡易定量法を開発した。本法は鉛イオンのリン酸セリウム膜への通液による吸着濃縮とその後硫化鉛とする発色からなり、これにより ppb レベルの鉛イオンを目視判定することが可能となった。加えて本法は妨害にも強く、まさに「だれでも・迅速に・その場でできる」高性能な簡易鉛分析法であると言える。

文 献

- 1) Toshishige M. Suzuki, Margot A. Llosa Tanco, David A. Pacheco Tanaka, Hiromichi Hayashi and Yukiko Takahashi : Simple Detection of Trace Pb²⁺ by Enrichment on Cerium Phosphate Membrane Filter Coupled with Color Signaling, *Analyst*, **130**, p.1537-1542 (2005)
- 2) G. Alberti, M. A. Massucci, E. Torracca: Crystalline Insoluble Salts of Polybasic Metals IV. Chromatography of Inorganic Ions on (Support-Free) Cerium (IV) Phosphate Sheets, *J. Chromatogr.*, **30**, p.579-583 (1967)
- 3) G. Alberti, U. Costantino, F. Gregorio, P. Galli, E. Torracca: Crystalline Insoluble Salts of Polybasic Metals- III, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 295-304 (1968)
- 4) H. Hayashi, K. Torii, S. Nakata : Hydrothermal Treatment and Strontium ion Sorption Properties of Fibrous Cerium (IV) hydrogenphosphate, *J. Mater. Chem.*, **7**, p.557-562 (1997)
- 5) G. Alberti, M. Casciola, U. Constantino, M. L. Luciani: Crystalline Insoluble Acid Salts of Tetravalent Metals XXIV. Ion-exchange Behaviour of Fibrous Cerium(IV) Phosphate, *J. Chromatogr.*, **128**, p.289-299 (1976)