

固相抽出を使用したICP-MSの前処理法の検討 (アサリ貝殻中の微量元素の定量)

隅野 隆永*, 山崎 幸彦*

Examination of Removal Salt and Separation of Trace Element in Short-neck Clam Shell by Solid Phase Extraction Treatment

Takanaga SUMINO*, Yukihiro YAMAZAKI*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa Chiba 277-0882 Japan

In the Central Customs Laboratory, we are investigating the possibility of identifying the places of origin of short-necked clams by means of quantitative analysis of trace elements in the shells. However, in this quantitative analysis, it is thought that high concentrations of elements such as Ca contained in the shells physically interfere with nebulizer introduction and adversely affect the quantitative determination. Furthermore, the elements contaminate the sample introduction system such as the sampling cone and skimmer cone. As a result, during continuous measurement, sensitivity is greatly reduced and quantitatively determined values tend to get smaller with increasing number of measurements. By simply diluting the sample solutions alone, the concentrations of trace elements attenuate close to the lower determination limit, and so the accuracy of quantitative analysis is expected to decline. Therefore, we used a solid-phase extraction cartridge using chelate resin, and could successfully remove elements selectively such as Ca contained in high concentrations. This method makes it possible to concentrate La, Ce, Nd and U, and their recovery rate was more than 90%.

1. 緒 言

2. 実 験

ICP-MSは、ppbからpptオーダーといった低濃度を測定することが可能な分析機器である。関税中央分析所では、このICP-MSを使って、アサリ貝殻中の微量元素を定量することにより、産地判別が可能かどうか目下調査中である。しかし、貝殻中の微量元素を定量するとき、Ca等の元素が高濃度に含まれ、それがネブライザー導入の物理干渉の原因となり、定量結果に影響するものと考えられる。また、サンプリングコーンやスキマーコーンといったサンプル導入系を著しく汚染する。その結果、連続測定時には測定中に大きな感度低下が見られ、定量結果が測定回数とともに低くなる傾向が見られた。試料溶液を単純に希釈するだけでは対象となる微量元素に関して定量下限付近での測定となり、定量性に問題があると思慮される。そこでキレート樹脂を使った固相抽出用カートリッジを使用し、Ca等の高濃度元素を選択的に除去し、微量元素の回収が行えるか検討した。

2.1 試料及び試薬

あさり（韓国産、中国産）
汎用混合標準溶液（30元素）（SPEX社製）
汎用混合標準溶液（16元素）（SPEX社製）
硝酸 超微量分析用（和光純薬工業株式会社）
過酸化水素 精密分析用（和光純薬工業株式会社）
酢酸アンモニウム 試薬特級（関東化学株式会社）
水は MILLIPORE 社製純水製造装置を通した超純水を使用した。

2.2 装置

固相抽出カートリッジ InertSep ME-1（ジールサイエンス株式会社製）
固相抽出用マニホールド（ジールサイエンス株式会社製）
誘導プラズマ質量分析装置（ICP-MS）7500CE（アジレント・テクノロジー株式会社製）
誘導プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES）（セイコーインスツルメント社製）

* 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

マイクロウェーブ分解装置：MILESTONE 社製試料分解装置
ETHOS PRO
デジチューブ (ジーエルサイエンス株式会社製)

2.3 実験方法

2.3.1 標準溶液による回収率の確認試験

混合標準溶液を濃度 10ppb に調製する。そこから 5ml をデジチューブに移し超純水 35ml 及び 2M 酢酸アンモニウム溶液 10ml を加え、これを固相抽出用の検討試料とした。回収率を求めるため、同様の希釈のみを行った試料をブランクとした。

2.3.2 固相抽出

固相抽出は、次の手順で行った。まず、2M 硝酸 5ml、超純水 10ml 及び 0.5M 酢酸アンモニウム溶液でカートリッジのコンディショニングを行う。次に固相抽出用の試料をカートリッジに通液した後、0.5M 酢酸アンモニウム溶液 5ml 及び超純水 5ml でカートリッジの洗浄を行う。最後に 2M 硝酸 5ml で保持されている金属を回収し、超純水で 50ml に定容を行う。

2.3.3 アサリ貝殻硝酸分解溶液の固相抽出

粉碎したアサリ貝殻 0.1 g を分解管に採取し、超微量分析用硝酸 5ml、過酸化水素 3ml を加え、マイクロウェーブ分解装置で常温から 220℃まで 25 分で昇温し、その後 15 分間保持し分解終了とする。分解液を超純水で共洗いしながらデジチューブにすべて移し、50ml に定容する。これを分解液とし、そこから 5、10、15、20、25ml 採取したものを超純水及び 2M 酢酸アンモニウム溶液で 50ml に定容したものを固相抽出用の検討試料とした。

3. 結果及び考察

3.1 標準溶液による回収率

同様の操作を 3 回行った結果、ばらつきの無い結果が得られた。比較として固相抽出を行う前の検討試料を測定し、回収率を求めた結果、Co、La、Ce、Nd 及び U についてほぼ 100%に近い回収率が得られた。また、V 及び Ga についても 90%以上の回収率を得た。(Table 1)

Table 1 Recovery of the metal in 10ppb standard solution with solid-phase extraction (%)

	1	2	3	Average
V	91.2	96.0	96.2	94.5
Co	104.7	101.2	100.9	102.2
Ga	93.4	90.9	86.3	90.2
La	101.1	100.2	99.7	100.3
Ce	101.8	100.3	100.2	100.8
Nd	101.0	100.0	100.0	100.3
U	101.8	100.0	98.1	100.0

3.2 アサリ貝殻硝酸分解溶液

回収率は、固相抽出を行わないで定量した値に対する百分率で求めた。V、La、Ce、Nd 及び U で 90%以上の回収率が得られた。

Ga については、標準液では良好な回収率が得られたが、実サンプルでは、今のところ適当な条件が得られておらず、20%から 70%であった。これは、より選択性の高い元素に吸着を阻害されているためと考えられる。分解液は硝酸を含む強酸であるため、酢酸アンモニウムが硝酸に対して十分でないと pH が 0 となり微量元素の回収は行えなかった。5ml の分解液に対して 2M 酢酸アンモニウムを 5ml 加え超純水で 50ml に希釈した溶液の pH は 4.2 であった。2M 酢酸アンモニウムを 10ml、15ml と増やしたとき、pH はそれぞれ 4.8、5.1 となったが、回収率について V、La、Ce 及び Nd では、pH による影響はあまり見られない。U については、pH が大きくなるにつれて回収率に減少の傾向が見られた。(Fig.1) 分解液からの採取量については、それぞれ分解液と同量の 2M 酢酸アンモニウムを加えて、pH をほぼ同じ 4 前後にして比較を行った。いずれの場合も概ね 100%近い値が得られている。(Table 2) これは、この濃度の範囲でまだキレートディスクは飽和しておらず、微量元素を吸着していることを示している。分解液 25ml について固相抽出を行った場合、10 倍希釈して定量を行った場合のほぼ 5 倍の微量元素が測定された。回収率が 100%を大きく超える理由としては、低濃度領域では検量線が直線性を示しておらず、定量値が実際よりも高めに示る傾向があるためと考えられる。

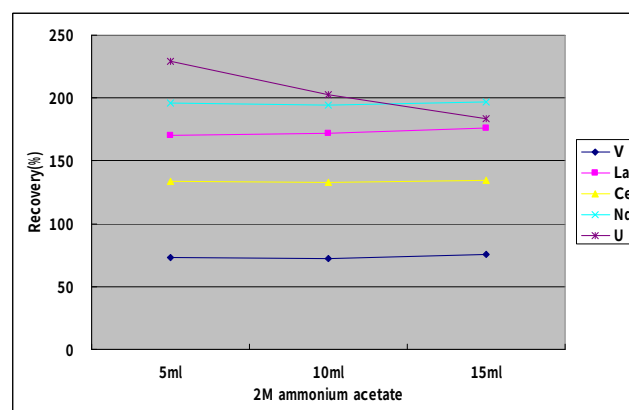


Fig.1 Relationship between the recovery of trace element in short-neck clam shell and ammonium acetate addition (for sample 5ml)

Table 2 Recovery of trace element in short-neck clam shell with solid-phase extraction

	5ml	10ml	15ml	20ml	25ml
V	98.0	94.5	96.7	101.8	98.7
La	134.9	135.8	130.3	129.4	115.2
Ce	126.8	128.4	78.2	122.9	112.9
Nd	140.5	142.6	131.6	130.5	115.0
U	141.1	146.1	140.6	99.1	84.7

3.3 ICP-MS 測定溶液中のカルシウムの影響

分解液 5ml を超純水で 50ml に希釈したものは、ICP 発光分光分析装置によるカルシウムの定量結果で 55ppm 程度含有していることがわかった。固相抽出後の測定溶液中には 5~7ppm 程度しか含まれておらず、このことから、固相抽出を行うことによってカ

ルシウムの影響が10分の1程度に軽減されるものと考えられる。分解液を10倍希釈することにより、連続測定中の急激な感度の減少は見られなくなり、サンプリングコーンやスキマーコーンの洗浄回数も軽減されるようになったが、固相抽出を行うことにより、さらに長期間の測定が可能になるものと思われる。また多量の共存元素の存在による定量値への影響（マトリクス効果）も軽減されるものと思われる。

3.4 多変量解析（主成分分析）による評価

従来関税中央分析所では、アサリ貝殻の原産地識別において、Li、V、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Rb、Ba、La、Ce、Nd及びUの16元素について定量を行ってきた。今回、そのうちLa、Ce、Nd及びUについて定量前に固相抽出による前処理を行った結果を使用し、16元素を変数とする主成分分析による得点分布図をFig.2に示した。韓国西岸産と中国産あさりで分布にまとまりが見られたが、一部重なる部分が見られた。

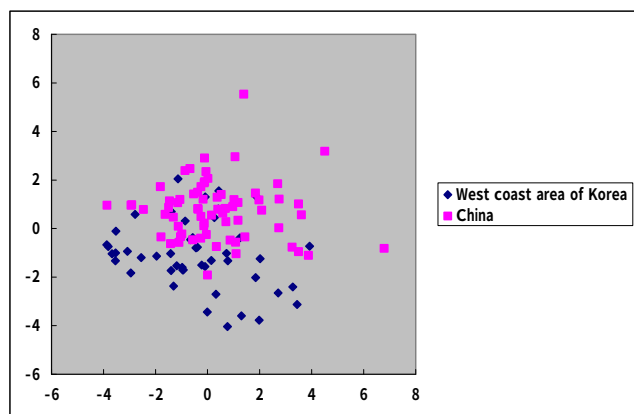


Fig.2 Score distribution map by multivariate analysis

4. 要 約

ICP-MSにより、アサリ貝殻中の微量元素を測定する際に、硝酸分解後の試料溶液をキレートタイプの固相抽出カートリッジによりカルシウムを除去し、目的元素を濃縮することができた。カルシウムの除去により、分析機器に与える影響は軽減できるものと考えられ、濃縮により広いレンジで直線性のある検量線を利用することができるようになった。