

酸化状態識別キレート吸着剤の創製と有害金属スペシエーションへの適用

(課題番号 13440218)

平成 13 年度～平成 15 年度科学研究費補助金
(基盤研究(B) (2))

研究成果報告書

平成 16 年 3 月

研究代表者 小熊幸一
(千葉大学・工学部・教授)

はしがき

本報告書は、平成13年度～平成15年度科学研究費（基盤研究(B)(2)）（課題番号：13440218）によって行った研究成果をまとめたものである。

本研究では、キレート試薬ビスムチオール II を強塩基性陰イオン交換樹脂に担持させて固定化し、これを用いて天然水中のセレンのスペシエーションに成功した。その際、操作の簡便性、迅速性に配慮してフローインジェクション法を採用した。さらに、アミノ酸の錯形成能に着目し、チオール基を有するアミノ酸を用いてポリマー樹脂を修飾し、新規キレート吸着剤の開発を試みた。これについては吸着性に関する基礎データを収集した段階であり、残念ながら完成に至っていないが、分配係数の追加測定により有効な用途が多数見いだせるものと考えられる。

本研究の遂行にあたり研究分担者の千葉大学工学部（現 那珂珂インスツルメンツ株）をはじめ、鷲巢正人氏（大学院生）および中條 勝氏（大学院生）のご助力を戴いた。ここに付記して厚くお礼申し上げたい。

平成16年3月

小 熊 幸 一

研究組織

研究代表者：小熊幸一（千葉大学・工学部・教授）

研究分担者：平野義博（千葉大学・工学部・講師）（平成15年3月まで）

交付決定額（配分額）

（金額単位：千円）

	直接経費	間接経費	合計
平成13年度	11,900	0	11,900
平成14年度	1,700	0	1,700
平成15年度	1,400	0	1,400
総計	15,000	0	15,000

1 フローインジェクション-前濃縮-接触分析法による セレンのスペシエーション

1.1 緒言

生物の生存には、主要元素(カリウム、リン、カルシウム等)と微量元素(銅、亜鉛、鉄等)など多くの無機質を必要とする。これらは生存に不可欠なため必須元素とされているが、その必要量は元素によって大きく異なる。特に微量必須元素の量は重要であり、過剰な摂取は逆に悪影響を及ぼす可能性がある。また、近年の環境科学や生物学の研究の進展により、生物に対する元素の作用が、その元素の化学種によって異なることが明らかになってきた。従って、環境中の金属の全濃度を測定するだけでなく、その元素の化学種ごとに正確な濃度を求める、いわゆるスペシエーション法の開発が注目され、現在までに多くの研究例が報告されている。

セレンはクラーク数 1×10^{-5} (第70位)の地球上に広く分布する元素であるが、その量は非常に少ない¹⁾。自然界では単体で存在するが、多くはセレン化物として存在し、多くの金属とセレン化物をつくる。セレンは酸素、硫黄族に属する元素であり、銅、銀、ニッケルなどの硫化物鉱物中にわずかに存在し、これらの金属を生産する際にセレン化合物として副産される。工業におけるセレンの特色は、半導体性、光伝導性を有することである²⁾。光伝導は固体に光を当てると、固体内の電子が励起して電気伝導度が増大する現象であり、セレンは特にオレンジや赤の光に敏感である³⁾。この光伝導性を利用した光電池⁴⁾、乾式複写式の感光ドラムなどがセレンの主な用途である。その他には、快削鋼の添加剤、ガラスの赤色着色剤、ペンキやプラスチックの赤色顔料、フケ止めシャンプー等⁵⁾に用いられている。

一方、生物に対してセレンは必須であることが証明されている。セレン欠乏症として、中国で発見された克山病などが知られている。これとは逆に過剰のセレンを摂取した場合、セレン化合物が生体内で代謝されると、たんぱく質や核酸、複合タンパク質中の硫黄原子がセレン原子に置き換えられ、結果として正常な機能を発現できなくなり、硫黄化合物の代謝が拮抗的に制御されるため、毒性につながるものと考えられている⁶⁾。セレン単体やセレン化合物は毒性が強く、セレン化合物はACGIH(American Conference of Governmental Industrial Hygienists)推奨毒性粉塵とされている⁷⁾。セレンを多く含む土壌などでは、植物がセレンを吸収してしまうが、“植物は比較的大量にセレンを吸収しても目に見える損傷はないが、それでも動物を殺傷することができる”という言葉から動物は植物より遥かにセレンに対し敏感であることが伺える⁸⁾。

セレンは、水質汚濁防止法、廃棄物処理法、水道法などで規制されている。環境庁の土壌汚染に係る環境基準にはカドミウムや鉛と同様にセレンについても規定さ

れており、土壌溶出試験法の検液では 0.01 mg L^{-1} 以下であることとされている⁹⁾。また、同様に水質汚濁に関する環境基準としてセレンの基準値を 0.01 mg L^{-1} 以下としている。なお、セレンのJIS定量方法としては工業排水、水質-セレンの定量-の項^{10, 11)}で詳しい記載がある。これらの規定では、3,3'-ジアミノベンジジン吸光光度法、水素化物発生原子吸光法又は水素化物原子発光分析法が適用されている。

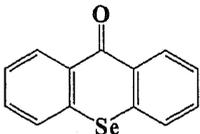
これまでセレンの定量に関しては多くの報告があり、検出法は吸光光度法¹²⁾、蛍光化学法¹³⁾、電気化学的方法^{14, 15)}、原子吸光分析法^{16, 17)}、ICP-発光分析法¹⁸⁾、ICP-質量分析法¹⁹⁾など多岐にわたる。また、これらの検出方法をフローインジェクション(FI)法を組合せた測定法²⁰⁻²⁴⁾も報告されている。

セレンはセレン化合物をつくりやすいように、多様な化学種として存在する。主なセレン種をTable 1-1に示す²⁵⁾。大別すると無機セレンと有機セレンとなる。無機セレンは有機セレンと比較して毒性が高く、その毒性の強さはSe(VI), Se(IV)の順である。フケ止めシャンプー、食卓塩への添加など、人体に対し使用されるもののセレンは必ずSe(IV)の化合物である。無機セレンの主要な酸化数は-2, 0, +4, +6であり²⁶⁾、地下水、河川水等の環境水中のセレンはSe(IV)またはSe(VI)として存在しているが、どちらが多く存在するかで、人体に及ぼす影響は大きく異なる。そのため、化学種ごとに正確な濃度を知ることが重要となってくる。これらの事情を背景にセレンに限らず、ヒ素、クロム等のスペシエーションに関する報告例は多い²⁷⁻³⁰⁾。

キレート試薬であるビスムチオール-IIは酸性領域においてSe(IV)と安定な錯体を形成することが知られている³¹⁾が、Se(VI)とは錯体を形成しない。そこで、本研究では、ビスムチオール-IIを強塩基性陰イオン交換樹脂Bio-Rad AG1-X8に担持させ、Se(IV)選択樹脂を調製した³²⁾。さらにこの樹脂を充填したカラムをFIシステム内に組み込みSe(IV)の前濃縮、他成分からの分離後にSe(IV)を検出、定量するシステムを構築した。一方、Se(VI)は高濃度塩酸中で煮沸することにより、容易にSe(IV)へと還元することができる¹¹⁾ため、同一試料において、塩酸処理をした試料と未処理試料中のSe(IV)を定量し、その差を求めることにより、Se(VI)の濃度を求めることができた。

また、本FIシステムにおけるSe(IV)の検出には、従来バッチ法においてSe(IV)の選択的な定量法として報告されている、Se(IV)の接触還元効果とメチレンブルーの退色反応を利用した吸光光度法³³⁻³⁵⁾を用いた。この検出法は反応機構の複雑さから、FI分析に利用された例はない。この検出法をバッチ法で用いると測定に長時間を要し、人体に有害なホルムアルデヒドを大量に使用しなければならない。FI分析に応用することにより、測定時間の短縮、有害試薬の使用量の大幅な削減に成功した。本法におけるSe(IV)定量範囲は $0.02 \sim 0.9 \mu\text{g}$ であり、検出限界は、 6.7 ng であった。また、1時間あたり約10回の測定が可能であり、本法の精度は $0.1 \mu\text{g Se(IV)}$ の測定($n=10$)

Table 1-1 Species of selenium

Species	Structure
Inorganic selenium	
Se(-II)	HSe ⁻ or H ₂ Se
Se(0)	
Se(+IV)	HSeO ₃ ⁻ or SeO ₃ ²⁻
Se(+VI)	SeO ₄ ²⁻
Volatike alkylselenides	
DMSe	CH ₃ -Se-CH ₃
DMDSe	CH ₃ -Se-Se-CH ₃
DEtSe	C ₂ H ₅ -Se-C ₂ H ₅
DEtDSe	C ₂ H ₅ -Se-Se-C ₂ H ₅
Dimethyl selenone	(CH ₃) ₂ SeO ₂
	etc.
Selenoamino acids	
Se-Cys	CH ₃ -Se-CH ₂ -CH(NH ₂)-COOH
Se-Met	CH ₃ -Se-(CH ₂) ₂ -CH(NH ₂)-COOH
	etc.
Trimethylselenonium ion	
TMSe ⁺	(CH ₃) ₃ Se ⁺
Organic selenium compounds	
Slenourea	Se=C(NH ₂) ₂
Selenoxanthone	
	etc.

で1.8%であり、0.6 μg Se(IV)の測定($n=10$)で0.8%であった。本法を用いて地下水中セレンの定量を行い、添加回収実験の結果、回収率並びに再現性の良好な結果を得ることができた。

1.2 実験

1.2.1 試薬

ビスムチオール-IIは東京化成製を用いた。その構造をFig.1-1に示す。ビスムチオール-IIの担体には、強塩基性陰イオン交換樹脂 Bio-Rad AG1-X8 (100-200 mesh, Bio-Rad Laboratories, Richmond, CA, USA)または疎水性樹脂Bio-Beads SM-2 Adsorbent(20-50 mesh, Bio-Rad Laboratories, Richmond, CA, USA)を使用した。また、FIシステムでは強酸性陽イオン交換樹脂Bio-Rad AG-50W-X8 (200-400 mesh, Bio-Rad Laboratories, Richmond, CA, USA)を使用した。

その他の使用した試薬は特級品である。

金属標準液は、以下のように調製し、実験にはこれらの溶液を適宜希釈して使用した。

Se(IV)標準液(1 mg mL^{-1})は、亜セレン酸ナトリウムを 0.2159 g はかり取り、水に溶解して 100 mL とした。

Se(VI)標準液(10 mg mL^{-1})は、セレン酸ナトリウムを 2.4158 g はかり取り、水に溶解して 100 mL とした。

Al(III)標準液(1 mg mL^{-1})は、アルミニウム粉末を 0.1013 g はかり取り、塩酸(2+1) 3 mL を加えて加熱溶解後、水で 50 mL とした。

Ca(II)標準液(1 mg mL^{-1})は、塩化カルシウムを 0.2769 g はかり取り、5 M 塩酸 2 mL を加え、水で 100 mL とした。

Cd(II)標準液(1 mg mL^{-1})は、硫酸カドミウム・8水和物を 0.2299 g はかり取り、硝酸(1+2)25 ml に溶解し、水で 100 mL とした。

Co(II)標準液(1 mg mL^{-1})は、硝酸コバルト・6水和物を 0.4945 g はかり取り、硝酸(1+1) 10 ml で加熱溶解し、水で 100 mL とした。

Cu(II)標準液(3 mg mL^{-1})は、硫酸銅・5水和物を 1.1793 g はかり取り、0.1 M 塩酸に溶解し 100 mL とした。

Fe(III)標準液(10 mg mL^{-1})は、鉄線 1.042 g をはかり取り、硝酸(1+2)20 ml に溶解し、水で 100 mL とした。

K(I)標準液(1 mg mL^{-1})は、塩化カリウムを 0.1912 g はかり取り、水に溶解して 100 mL とした。

Na(I)標準液(1 mg mL^{-1})は、塩化ナトリウムを 0.2543 g はかり取り、水に溶解し

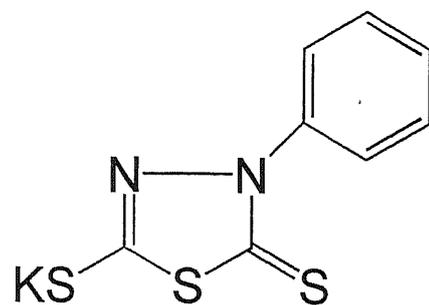


Fig.1-1 Structure of Bismuthiol-II

て 100 mL とした。

Mg(II)標準液(1 mg mL^{-1})は、硫酸マグネシウム・7水和物を 1.0147 g はかり取り、 5 M 塩酸 2 mL を加え、水で 100 mL とした。

Zn(II)標準液(1 mg mL^{-1})は、粒状亜鉛を 0.1017 g はかり取り、塩酸(1+3) 10 mL に加熱溶解し、水で 100 mL とした。

Sb(III)と Te(VI)標準溶液は、市販の原子吸光分析用標準溶液を使用した。

溶離液として用いた 0.01 M ペニシラミン溶液は、*D*-ペニシラミンを 0.373 g はかり取り、 0.1 M 塩酸に溶解して 250 mL とした。

メチレンブルー(MB)保存溶液は、 $\text{MB} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業(株)製・特級)を 0.025 g はかり取り、水に溶解して 250 mL とした。

Triton X-100 保存溶液は、Triton X-100 を 1 mL はかり取り、水に溶解して 100 mL とした。

臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)保存溶液は、CTAB を 0.25 g はかり取り、水に溶解して 50 mL とした。

FI システムに使用する MB 溶液は、上記の保存溶液(MB, CTAB および Triton X-100)を分取、混合し、それぞれについて 100 倍希釈となるようにし、硝酸を最終的に 0.1 M となるように添加して使用した。

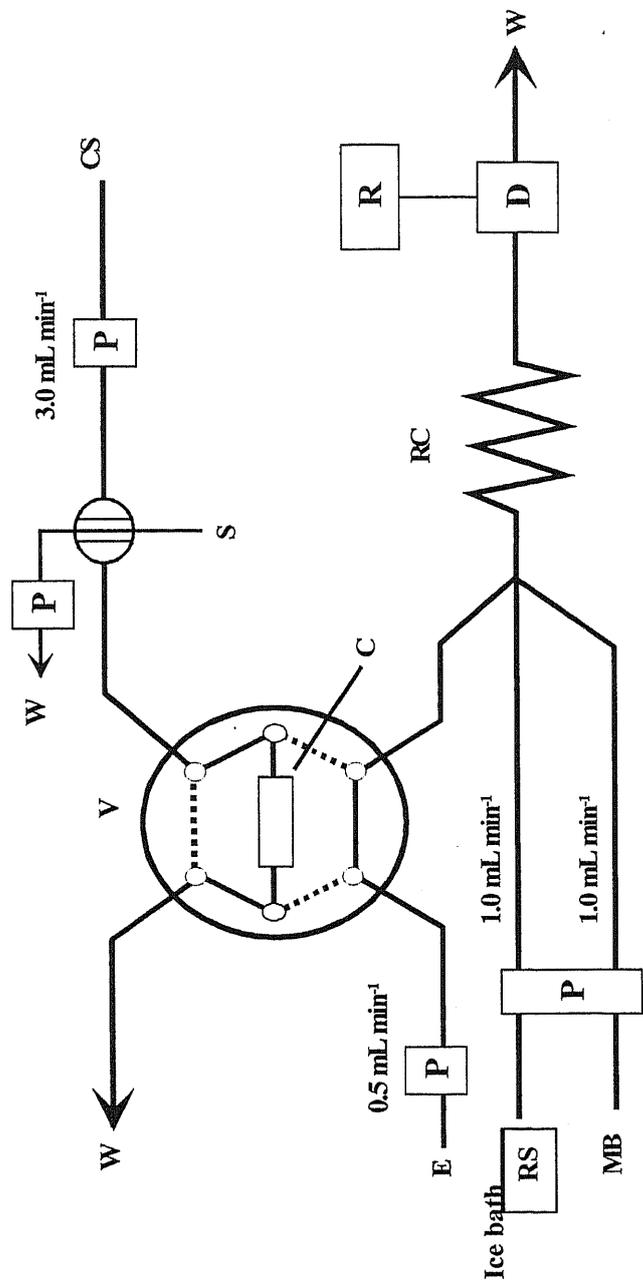
Sulfide-Sulfite 溶液は、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を 6.7 g 、 Na_2SO_3 を 2.4 g 、 NaOH を 4 g はかり取り、水に溶解して 100 mL とした。この溶液は遮光し、冷蔵庫中に保管した。また、この保存溶液は最低 1 ヶ月間安定である。FI システムに使用する際は、水 : HCHO : Sulfide-Sulfite 溶液 = 24 : 6 : 2 の体積比で混合し、pH を 6 M 水酸化ナトリウム溶液で 11.5 に調整し、氷水で冷却しつつ使用した。

黒鉛炉原子吸光法によるセレンの測定には、マトリックス修飾剤としてパラジウム (関東化学製・原子吸光分析用、 1 mg mL^{-1} in $15\% \text{ HNO}_3$)を使用した。

なお、試薬溶液を調製した水は、蒸留しイオン交換樹脂で脱イオンした後、Milli-Q 超純水製造装置(日本ミリポア製)により精製したものである。

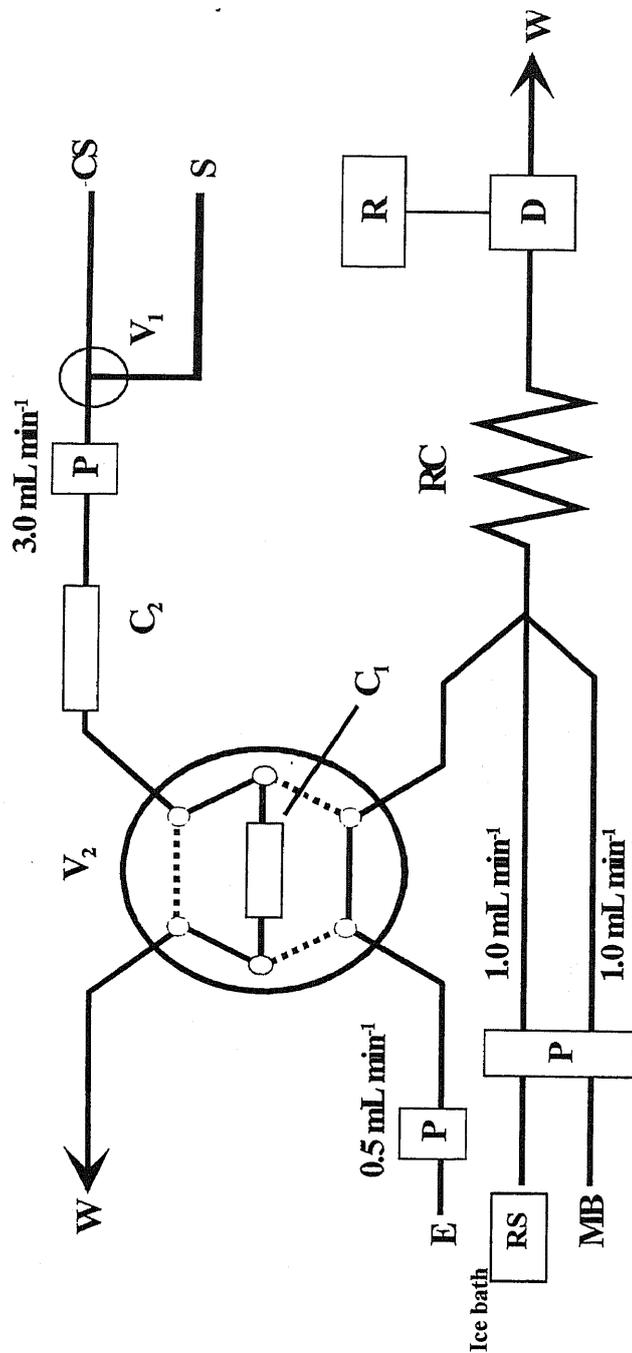
1.2.2 装置

本研究で用いた FI システムの構成を Fig.1-2 に示す。マニホールドは内径 0.5 mm のテフロンチューブで作製し、サンプルループは内径 2 mm 、長さ 22 cm 、内体積 $700 \mu\text{L}$ 、カラムは内径 2 mm 、長さ 50 mm のテフロンチューブで作製した。試料導入、流路の切り換えはサヌキ工業製の六方バルブ SVM-6M2 を用い、試料溶液の充填にはアトー製ペリスタ型ポンプ SJ-1211H を用いた。キャリアー溶液の送液にはジールサイエンス製 PUD-16 無脈流ポンプを流量 3.0 mL min^{-1} で、溶離液の送液にはサヌキ工業製ダブルプランジャー型ポンプ RX-704T を流量 0.5 mL min^{-1} で、MB



P: pump ; D: detector ; R: recorder ; RC: reaction coil(4m) ; W: waste ;
 C: Bisumthiol-II resin column ; V: six-way valve ; S: sample ; CS: carrier 0.1 M HCl ;
 E: 0.01 M penicillamine in 0.1 M HCl ; RS: $5.5 \times 10^{-2} \% S^2$, 18.8 % HCHO, pH 11.4 cooled by a ice bath ;
 MB: $1.0 \times 10^{-4} \%$ methylene blue, $5 \times 10^{-2} \%$ ethyltrimethylammonium . bromide, 0.01 M HNO₃

Fig. 1-2 Schematic diagram FIA system for determination for Se(IV)



P: pump ; D: detector ; R: recorder ; RC: reaction coil(4m) ; W: waste ;
 C₁: Bisuruthiol-II resin column ; C₂: Cation ion-exchange resin column ;
 V₁: three-way valve ; V₂: six-way valve ; S: sample ; CS: carrier 0.1 M HCl ;
 E: 0.01 M penicillamine in 0.1 M HCl ; RS: 5 × 10⁻² % S²⁻, 18.8 % HCHO, pH 11.4 cooled by a ice bath ;
 MB: 1.0 × 10⁻⁴ % methylene blue, 5 × 10⁻² % cetyltrimethylammonium .bromide, 0.01 M HNO₃.

Fig.1-3 Schematic diagram FIA system for sensitive determination for Se(IV)

溶液、試薬溶液の送液にはサヌキ工業製ダブルプランジャー型ポンプ RX-5000 を流量 1.0 mL min^{-1} でそれぞれ使用した。検出には相馬光学製 VISIBLE DETECTOR / S-3250 を用い、島津製作所製 U-135 ペン記録計で記録した。また、Fig. 1-3 に示す FI システムでは、システムを内径 1mm のテフロンチューブで作製し、サヌキ工業製三方バルブを使用した以外、Fig. 1-2 に示す条件と同様である。

予備実験における吸光度測定には日立製自動分光光度計 U-3210 を用いた。

セレンの原子発光分析にはセイコーインスツルメンツ製誘導結合プラズマ(ICP)発光分析装置 SPS1700H を用いた。セレンの原子吸光分析には日立製作所製のゼーマンバックグラウンド補正付き原子吸光装置 Hitachi Z-5000 または Hitachi Z-8200 を使用し、光源にはホロカソードランプを使用した。ICP 発光分析および黒鉛炉原子吸光分析の測定はメーカー指定の条件下で行った。

pH の測定には、東亜電波工業製ガラス電極式 pH メータ HM-7E を用いた。

1.2.3 操作

(1) ビスマチオール-II 担持樹脂の調製

強塩基性陰イオン交換樹脂 Bio-Rad AG1-X8 は 60°C で一晩乾燥し、飽和臭化カリウム溶液を入れたデシケータ中に保存した。Bio-Beads SM-2 はメタノール、水の順で洗浄後、飽和臭化カリウム溶液を入れたデシケータ中に保存した。

ビスマチオール-II 担持樹脂は次の三つの方法で調製した。

(a) ビスマチオール-II 0.16 g を 50 mL ビーカーにはかり取り、アセトン約 10 mL に溶解した。次に、Bio-Rad AG1-X8 を 3 g 加え、アセトンで全量を 20 mL とした後、マグネティックスターラで 2 時間攪拌した。続いて、ナス形フラスコに移し、エバポレータを用いて約 45°C でアセトンを減圧除去し、樹脂を水及びメタノールで洗浄し、吸引ろ過後デシケータ中に保存した。

(b) Bio-Rad AG1-X8 の代わりに Bio-Beads SM-2 を用いた以外は(a)と同様に操作した。

(c) ビスマチオール-II 0.16 g を 50 mL ビーカーに秤量し、エタノール約 20 mL に溶解させた。次に Bio-Beads SM-2 を 3 g 加え、赤外線ランプでエタノールを蒸発、除去した。その後、樹脂を水及びメタノールで洗浄し、吸引ろ過後デシケータ中に保存した。

(2) ビスマチオール-II 担持樹脂への Se(IV)および Se(VI)の吸着・溶離挙動

調製した 3 種のビスマチオール-II 担持樹脂に対する Se(IV)の吸着率をバッチ法により測定した。Se(IV) 100 μg を含む塩酸溶液(0.1 - 2 M) 20 mL を樹脂 0.1 g に加え、 25°C の恒温槽中で 5 時間振盪した。振盪後、上澄み液中の Se(IV)濃度を ICP 発光分析法により測定し、それぞれの樹脂に対する Se(IV)の吸着率を求めた。

Bio-Rad AG1-X8 にビスムチオール-II を担持させた樹脂に対しては、溶液系を塩酸、硝酸として各濃度(0.1 – 2 M)での Se(IV)の吸着率をバッチ法により求めた。バッチ操作、測定は上記と同様に行った。

さらに、Bio-Rad AG1-X8 にビスムチオール-II を担持させた樹脂をガラスカラムにつめ、Se(IV)および Se(VI)の吸着・溶離挙動を検討した。すなわち、Se(IV)または Se(VI)100 μg を含む 2 M 塩酸溶液を、ビスムチオール-II 担持樹脂カラム(2.0 g, 51 \times 10 mm i.d.)に毎分 1.0 mL の流量で流した。2 M 塩酸でカラムを洗浄後、40 mL の 0.1 M ペニシラミン/0.1 M 塩酸溶液を流してセレンを溶離し、溶出液中のセレンを黒鉛炉原子吸光法により定量した。なお、マトリックス修飾剤としてパラジウムを 800 $\mu\text{g mL}^{-1}$ となるように試料溶液に添加し、測定した。

(3) Se(VI)の Se(IV)への還元

Se(VI)を含む試料では、常法により試料を 4 M 塩酸溶液として約 30 分間煮沸し、Se(VI)を Se(IV)に還元した。

(4) フローインジェクション分析

Fig.1-2 に示すシステムでは、キャリアー溶液(CS, 流量: 3.0 mL min⁻¹)でカラムをコンデショニング後、試料 (S: 700 μL)をキャリアー流れに注入し、ビスムチオール-II 担持樹脂を詰めたカラムに Se(IV)を吸着させ、引続きキャリアー溶液でカラムを洗浄した。続いて六方バルブを切り換えペニシラミン溶液(E, 流量: 0.5 mL min⁻¹)をカラムに流して、Se(IV)を溶離した。溶離した Se(IV) を試薬溶液(RS, 流量: 1.0 mL min⁻¹)と MB 溶液(流量: 1.0 mL min⁻¹)と混合し、MB の退色の程度を分光光度計で測定し、Se(IV)を間接定量した。

試薬濃度、FI 変数について最適化を行い、得られた最適条件下で極大吸収波長を求めた。

(5) 高感度フローインジェクション分析

Fig.1-3 に示す高感度分析システムでは、キャリアー溶液(CS, 流量: 3.0 mL min⁻¹)でカラムをコンデショニングの後、三方バルブを切り換え、試料溶液(S, 流量: 3.0 mL min⁻¹)を一定時間流して Se(IV)をカラムに吸着させた後、もう一度キャリアー溶液をカラムに流して洗浄した。その後は(4)に記した操作と同様にして Se(IV)を溶離、定量した。

(6) 河川水模擬試料の分析

河川水模擬試料を作成し、セレンの定量を行った。模擬試料に Se(IV)と Se(VI)を添加し、そのまま、または必要に応じ、1.2.3.(3)に記述した塩酸処理を行い、Se(VI)を Se(IV)とした後、FI システムに導入し、Se(IV)および全セレンを定量した。

(7) 環境水の分析

環境水分析として、地下水を対象としてセレンの定量を行った。千葉大学内の地

下水を水源とする水道から試料を採取した。試料は採取後、0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、試料 2 L に対し濃塩酸を約 40 mL 加えた後、冷暗所で保管した¹⁾。測定には試料を 100 mL 分取し、ホットプレート上で少量蒸発させ、必要に応じ、Se(IV)を添加し、最終的に 100 mL の 0.5 M 塩酸溶液となるように調製して FI システムに導入した。全セレンの定量は 1.2.3.(3)に記述したように塩酸処理を行い、Se(VI)を Se(IV)に還元した後、上記と同様に必要に応じて Se(IV)を添加し、最終的に 0.5 M 塩酸溶液となるようにして FI システムに導入した。

1.3 結果と考察

1.3.1 ビスマチオール-II 担持樹脂調製法、調製樹脂への Se(IV)の吸着

ビスムチオール-II を固定化する担体として、陰イオン交換樹脂と疎水性樹脂を比較し、さらに疎水性樹脂への固定化法については溶媒を変えた 2 方法を試み、調製した各樹脂に対する Se(IV)の吸着率を測定した。測定結果を Fig.1-4 に示す。陰イオン交換樹脂 Bio-Rad AG1-X8 に担持させた樹脂では 90 %以上の高い吸着率であったが、疎水性樹脂 Bio-Beads SM-2 では 30 %以下の低い吸着率であった。また、Bio-Beads SM-2 に対しては 2 種類の方法でビスムチオール-II を担持させたが、調製法による吸着率の違いは見られなかった。

樹脂にビスムチオール-II を担持させた際、疎水性樹脂では水洗浄時にビスムチオール-II が樹脂から流出するのが認められた。よって、十分な量のビスムチオール-II を樹脂に固定化できていなかったため、Se(IV)の吸着率が低くなったものと推察される。よって、疎水性樹脂はビスムチオール-II を担持させ、Se(IV)吸着剤として利用することは不適切と判断した。

一方、陰イオン交換樹脂を用いた場合、樹脂上に強く固定化することができたため、Se(IV)の高い吸着率を得ることができたものと考えられる。ビスムチオール-II の陰イオン交換樹脂への固定化は疎水性相互作用によるものであるという報告例がある³²⁾。なぜなら、調製した樹脂を高濃度の塩酸、塩化ナトリウム溶液系で使用しても、ビスムチオール-II は樹脂から溶出せず、樹脂が繰り返し使用可能であるからである。しかし、樹脂を完全に疎水性とした場合、樹脂への固定化が不十分だったこと、陰イオン交換樹脂で強く固定化できたことを考えると、ビスムチオール-II の樹脂への固定化には、疎水性相互作用、イオン性相互作用の両方が必要であると考えられる。よって、ビスムチオール-II を樹脂上に固定化する樹脂として、陰イオン交換樹脂が有効であり、このように調製した樹脂は Se(IV)吸着剤として優れている。したがって、以下のすべての実験に使用したビスムチオール-II 担持樹脂とは、陰イオン交換樹脂 Bio-Rad AG1-X8 にビスムチオール-II を担持させたもの

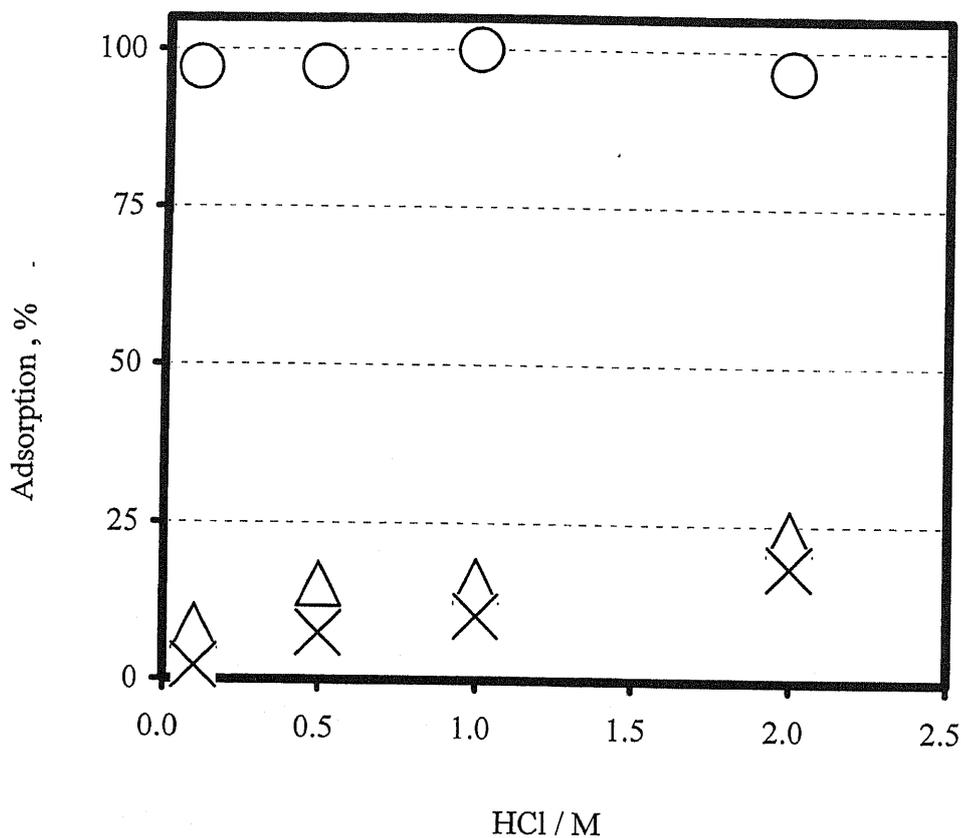


Fig.1-4 Adsorption of Se(IV) on Bimuthiol-II-loaded resin

Sample : 100 μg Se(IV) in 20 mL

- : Bismuthio-II loaded on Bio-Rad AG1[®]-X8 in acetone
- △: Bismuthio-II loaded on Bio-Beads[®] SM-2 in acetone
- ×: Bismuthio-II loaded on Bio-Beads[®] SM-2 in ethanol

である。

陰イオン交換樹脂上のビスムチオール-II 担持量は、ビスムチオール-II にのみ含まれる硫黄の元素分析により求めた。その結果、ビスムチオール-II 担持樹脂 1 g 中に約 0.18 mmol のビスムチオール-II が保持されていることを確認し、このように調製した樹脂を 0.2 mmol ビスマチオール-II/g 樹脂とした。なお、元素分析は物質工学工業技術研究所の分析センターに依頼した。

さらに、Se(IV)の吸着に対する酸の影響を調べた。Se(IV)はビスムチオール-II と酸性領域で錯体を形成することが知られている。そのため、酸性条件として塩酸と硝酸を選択し、それぞれ 0.1–2.0 M の範囲における Se(IV)のビスムチオール-II 担持樹脂に対する吸着率を求めた。結果を Fig.1-5 に示す。いずれの酸においても 80 %以上の高い吸着率を示し、0.1 M では酸による差が若干生じているが、それより高濃度ではほとんど差が認められなかった。したがって、Se(IV)の捕集には 0.5M 以上であれば塩酸、硝酸どちらを用いてもよい。しかし、本実験では以下の二つの理由により塩酸を選択した。まず Se(IV)は塩酸溶液で安定であり、硝酸溶液にした場合、一部が酸化され Se(VI)となる可能性がある。次に Se(IV)と Se(VI)の含量を求めるには Se(VI)を塩酸中で煮沸し Se(IV)へ還元する必要がある、試料処理の上からも塩酸を用いる方が好都合である。

1.3.2 カラム法によるセレンの吸着・溶離

上述のように、ビスムチオール-II 担持樹脂は Se(IV)を吸着することをバッチ法で確認した。次いでカラム法により本樹脂に対する Se(IV)と Se(VI)の挙動の相違について検討した。各セレン種の溶離挙動を Fig.1-6 に示す。Se(IV)の吸着条件として用いた 2 M 塩酸系では、Se(VI)は全く樹脂に吸着せず、2 M 塩酸 15 mL でカラムを洗浄すると 100 %溶出した。一方、Se(IV)はこの条件において樹脂に強く吸着し、15 mL の 2 M 塩酸によって洗浄しても溶出は見られなかった。

また、樹脂に吸着した Se(IV)の溶離剤としてペニシラミンを使用する³²⁾ことにより、定量的に Se(IV)を回収することができた。樹脂に吸着した Se(IV)を溶離する方法は 2 種類考えられ、一つは陰イオン交換樹脂に担持させているビスムチオール-II ごと Se(IV)と共に溶離する方法、もう一つは、Se(IV)のみを溶離する方法である。前者の方法を用いた場合は樹脂の再利用が不可能となるが、後者を用いた場合は樹脂の繰り返し使用が可能であり、FI 分析への適用とコストの上から適切な方法である。使用したペニシラミンは後者であり、Se(IV)の溶離剤として適している。

1.3.3 フローインジェクションシステム

Se(IV)を選択的に吸着するビスムチオール-II 担持樹脂のカラムを導入した FI シ

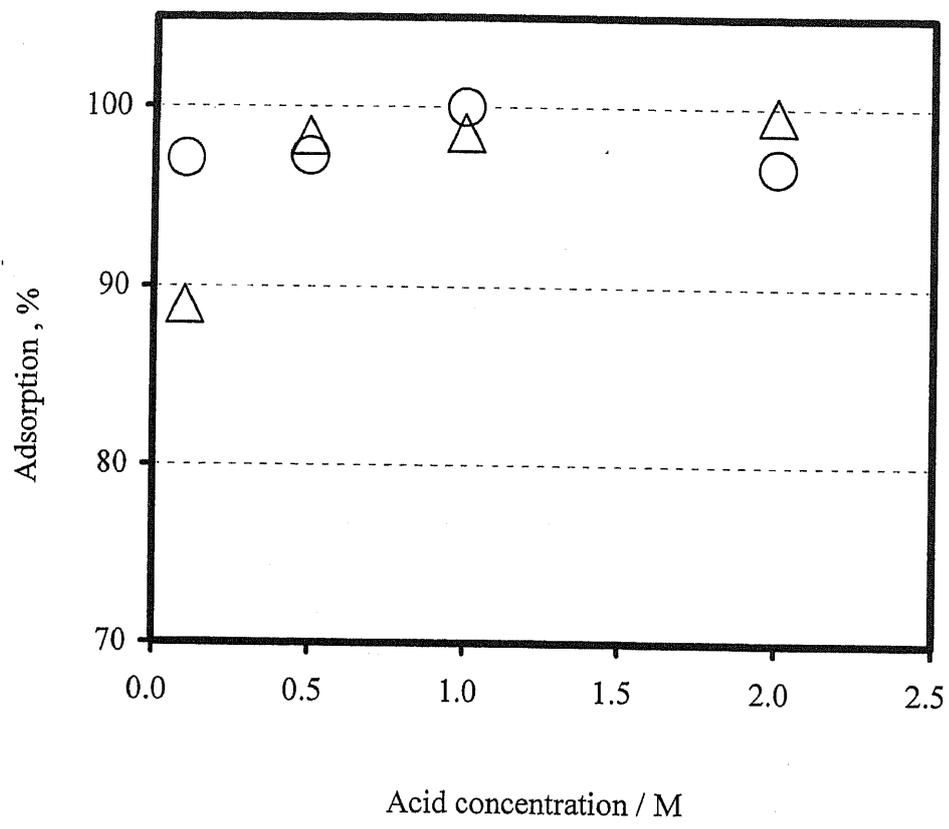


Fig.1-5 Adsorption of Se(IV) in acidic media

Sample : 100 μg Se(IV) in 20 mL

○ : HCl, △ : HNO₃

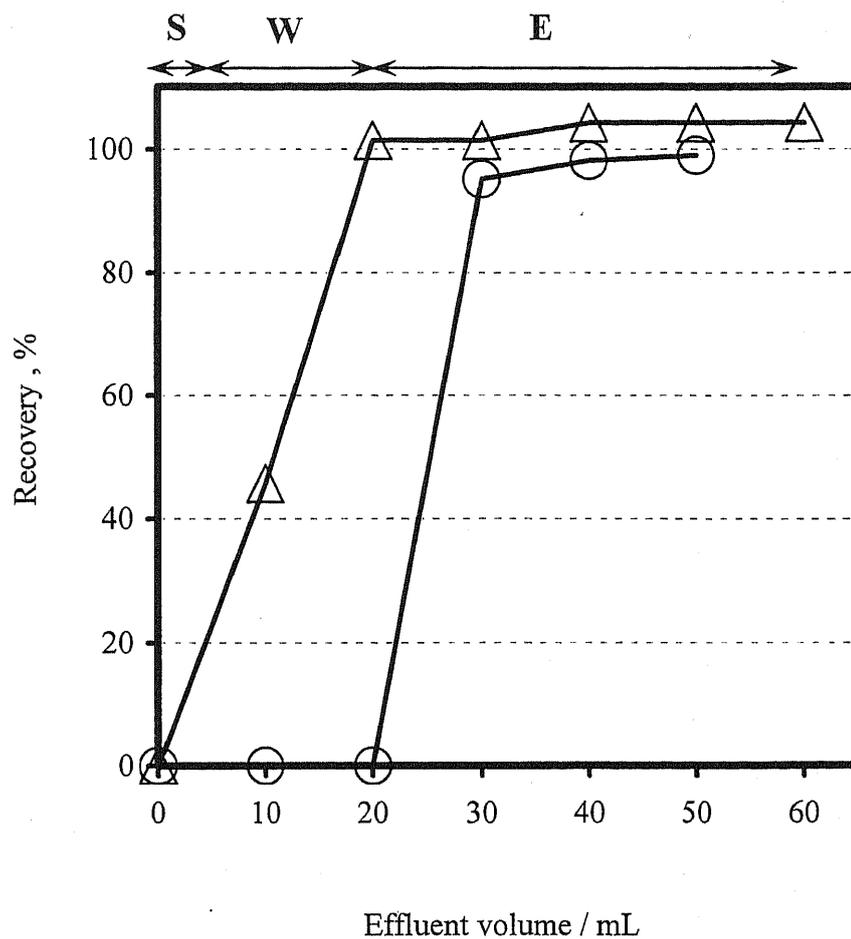


Fig.1-6 Elution behavior of Se(IV) and Se(VI)

Column: 2.0 g Bismuthiol-II loaded resin (51×10 mm i.d.)

Sample(S): 100 μg Se(IV) or Se(VI) in 5 mL of 2 M HCl

Washing(W): 15 mL of 2 M HCl

Elution(E): 0.1 M Penicillamine in 0.1 M HCl

○: Se(IV), △: Se(VI)

システムを構築した。フローシステムを Fig.1-2 に示す。

Se(IV)の検出には Se(IV)の接触効果を利用した吸光光度法を用いた。MB は青色を示しているが、還元されると無色となる。MB の退色の程度は Se(IV)の濃度に比例するため、MB の退色の程度を測定し、Se(IV)を間接定量した。MB の構造式³⁶⁾を Fig.1-7 に、MB の酸化還元反応式³⁶⁾を Fig.1-8 に示す。

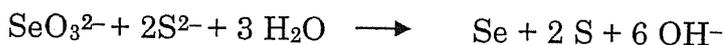
Se(IV)と MB の反応式³⁵⁾は以下のとおりである。

〈S²⁻ による MB の還元〉

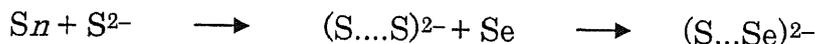


《 Se(IV)共存下による MB の還元 》

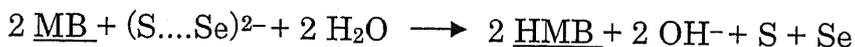
〈S²⁻ による Se(IV)の Se への還元〉



〈セレンスルフィドの生成〉



〈セレンスルフィドによる MB の還元〉



S²⁻はそれ自体で MB を還元し、退色させることもできるが、非常に弱い還元剤であるため、この反応は非常に遅い。この反応場に Se(IV)を加えると、まず Se(IV)は S²⁻と反応し、強い還元剤であるセレンスルフィドを形成する。このセレンスルフィドと MB とを反応させると、MB は還元され退色する。この反応は S²⁻だけの場合と異なり、非常に速い。また、反応式から分かるように、Se(IV)は繰り返し反応に関与することができる。この Se(IV)検出法は従来バッチ法で行われているが、FI へと応用された報告例はない。

Se(IV)の定量にあたって、FI システムの各パラメータ（各溶液の試薬濃度と流量、測定波長等）について最適化を行った。

(1) 試薬濃度の検討

(a) キャリヤー溶液　キャリヤー溶液には塩酸を選択し、その濃度の影響を調べた。塩酸濃度が高いほど、Se(IV)は強く樹脂に吸着する(Fig.1-5)。よって、カラム法で使用した濃度(2 M)を用いたところブランク値が高く、Se(IV)の測定を行うことができなかった。溶離液中の塩酸濃度が 0.1 M であるのに対し、キャリヤー溶液が 2 M では濃度差が大きいため、このような影響が出たものと考えられる。よって、キャリヤー溶液の塩酸濃度は溶離液の塩酸濃度と同じ 0.1 M とした。

(b) MB 溶液　MB 溶液には MB の他、界面活性剤と硝酸を加えている。界面活性剤は、疎水性の強い MB がテフロンチューブに吸着するのを防止するために加えた。また、硝酸はポンプシリンジへの MB の吸着を抑制するために加えた。

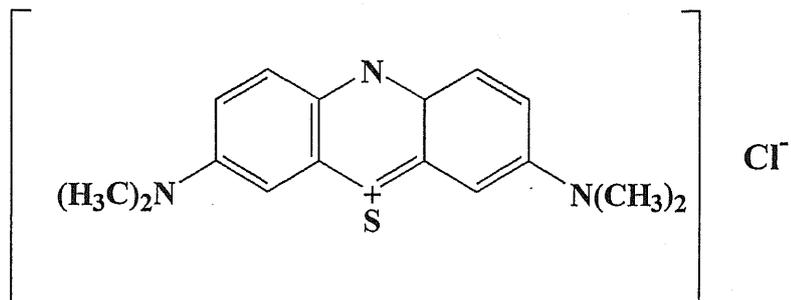


Fig.1-7 Structure of Methylene Blue

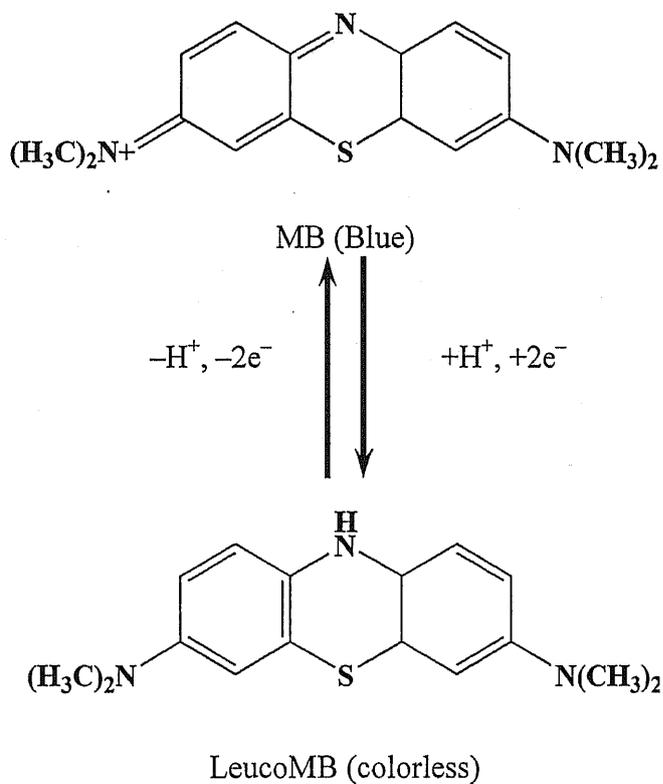


Fig.1-8 Reaction for the reduction of MB

界面活性剤は、中性の Triton X-100 とカチオン系の CTAB を比較した。それぞれのピーク形状を Fig.1-9 に示す。CTAB のピークでは Triton X-100 と比較し、わずかながらピーク高さが増加した。また、ピークのテーリングがなくなり、ピーク幅を減少することができた。これは CTAB から生じたカチオン性ミセルが MB とセレンスルフィド間の反応を促進し³⁵⁾、試料の分散を抑制した結果、このようなピーク形状の違いが生じたと考えられる。よって、以後の実験では CTAB を使用した。

CTAB 濃度の検討結果を Fig.1-10 に示す。CTAB 濃度が高いほど、Se(IV)のピークは高くなった。しかし、高濃度(7.5×10^{-3} %以上)の CTAB をシステムに導入すると、ポンプが溶液を吸い込まなくなり、測定が不可能となった。そのため、CTAB 濃度は測定に支障がなく最も高濃度となる 5×10^{-3} %とした。

(c) 溶離液 ペニシラミンを 0.1 M 塩酸に溶解し、溶離液として使用すると、ビスムチオール-II 担持樹脂に吸着している Se(IV)を定量的に回収することができる³²⁾。塩酸濃度を固定し、ペニシラミン濃度の最適化を行った。結果を Fig.1-11 に示す。最もピークが高くなったのは 0.01 M のときであった。ペニシラミン濃度が高いほど、樹脂から Se(IV)を効率良く溶離できると考えられたが、ペニシラミン濃度を高くするにつれ、ピーク高さは減少していった。これは、Se(IV)とペニシラミンとの錯形成反応が進み、Se(IV)と MB との還元反応が進みにくくなってピーク高さが減少したものと考えられる。よって、溶離液中のペニシラミン濃度を 0.01 M、塩酸濃度を 0.1 M とした。

(d) 試薬溶液 試薬溶液は pH、ホルムアルデヒド濃度、 S^{2-} 濃度について検討した。Se(IV)と MB の反応は塩基性領域で生じ、バッチ法による反応での最適な pH 範囲は 10.6~11.1 の範囲と報告されている³³⁾が、FI 分析に応用した場合、若干、反応条件が異なるため、改めて最適化を行った。本実験では、FI システムで試薬溶液を冷却しながら連続使用している。試薬溶液を一定の体積比で混合した後、pH を調整し、溶液をよく冷却後、システムに導入し最適化を行った。試薬溶液の pH は 10.2 から 11.8 まで変えた。結果を Fig.1-12 に示す。試薬溶液の pH が 11.0 より下ではピークを検出できなかった。試薬溶液の pH が 11.0 以下では、FI システムの最終廃液が酸性であった。そのため、Se(IV)と MB 間の反応が進行せず、ピークが検出できなかったものと考えられる。ピークが検出できた pH 範囲で最も高いピークを得たのは 11.4 であったため、以後の試薬溶液の pH は 11.4 ~ 11.5 に調整した。

続いて、ホルムアルデヒド濃度を検討した。ホルムアルデヒドは S^{2-} の還元力を抑制するため添加しているが、これの添加により安定したブランク値を得ることができる。ホルムアルデヒド以外の有機溶媒(アセトン、エタノール、メタノール等)についても比較し検討したが、文献³³⁾と同様にホルムアルデヒドが最も安定性があった。ホルムアルデヒド濃度の検討結果を Fig.1-13 に示す。ホルムアルデヒド濃度が高い

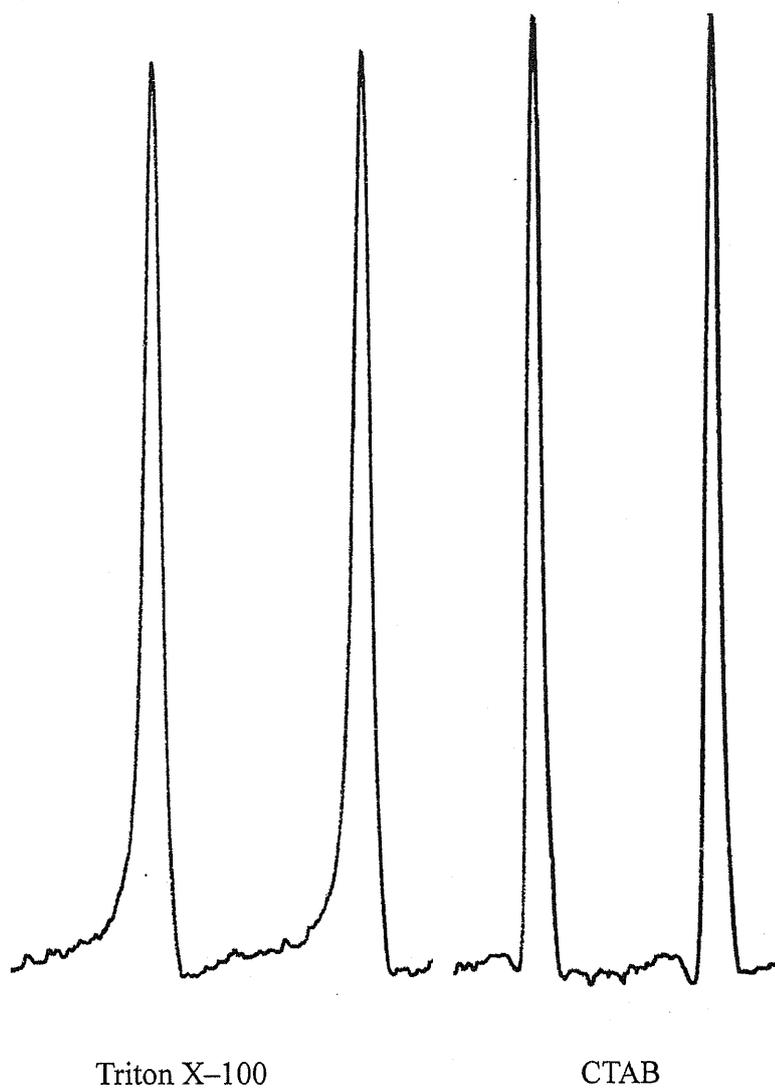


Fig.1-9 Shape of signals

Sample : $5.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ Se(IV) in 0.1 M HCl, 250 μL
 Carrier: 0.1M HCl
 Eluent: 0.02 M penicillamine in 0.1 M HCl
 RS: 5.5×10^{-2} % S^{2-} , 25 % HCHO, pH 11.3
 MB: 2.0×10^{-4} % MB, 0.01 M HNO_3 , 1×10^{-3} % surfactant

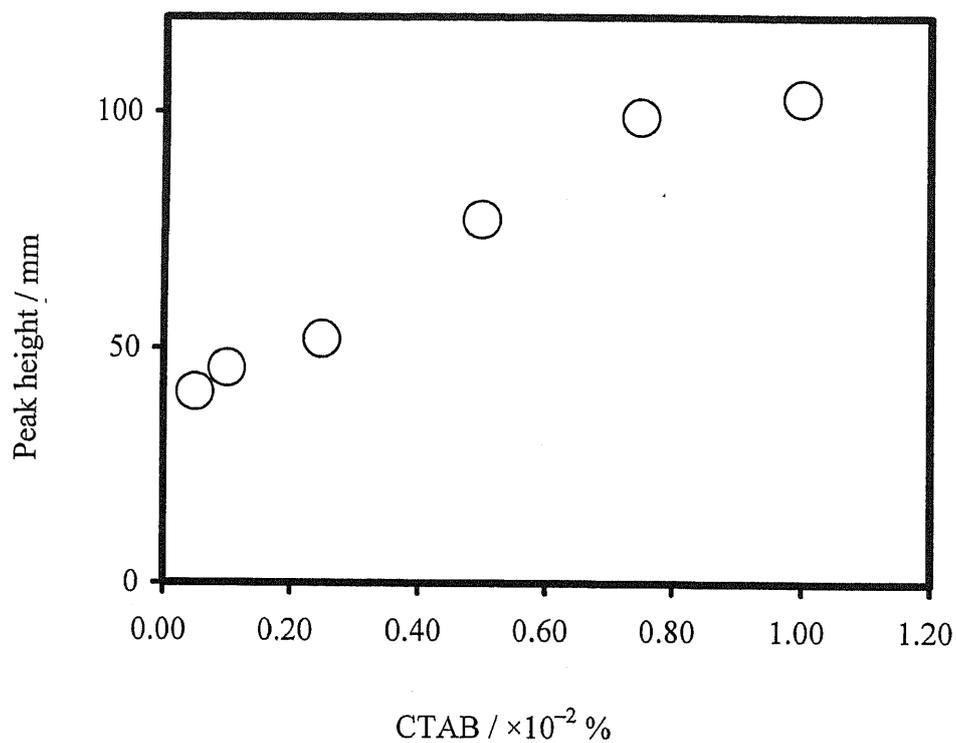


Fig.1-10 Effect of cethyltrimethylammonium bromide concentration

Sample: $3.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ Se(IV) in 0.1 M HCl, 250 μL

Carrier: 0.1M HCl

Eluent: 0.025 M penicillamine in 0.1 M HCl

RS: $5.5 \times 10^{-2} \%$ S²⁻, 25 % HCHO, pH 11.3

MB: $1.5 \times 10^{-4} \%$ MB, 0.01 M HNO₃

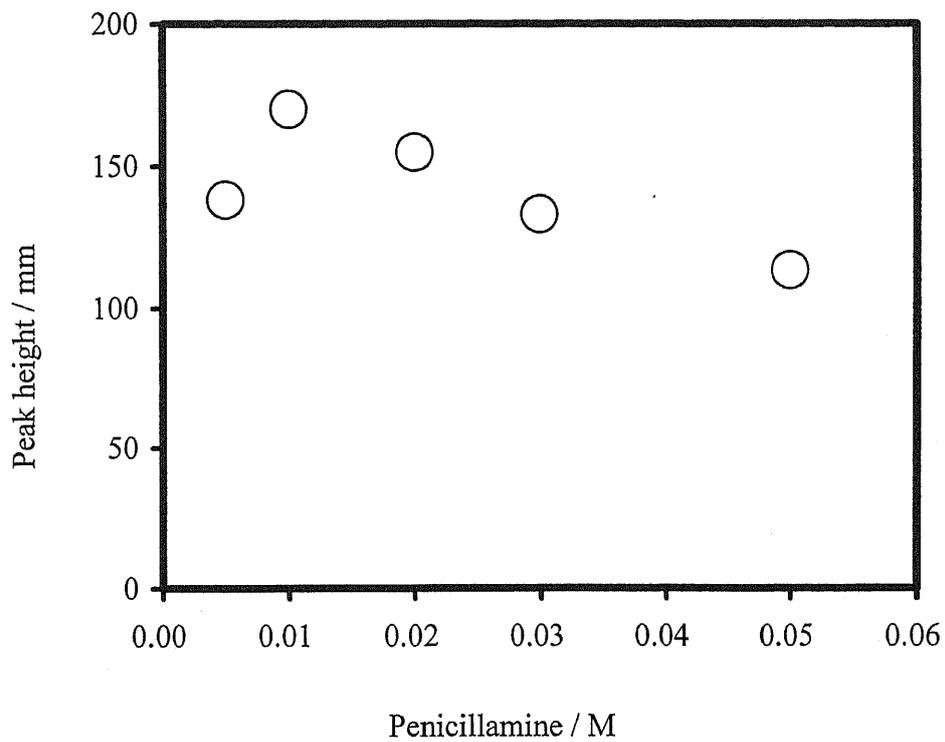


Fig.1-11 Effect of penicillamine concentration

Sample: $3.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ Se(IV) in 0.1 M HCl, 250 μL

Carrier: 0.1M HCl

RS: $5.5 \times 10^{-2} \%$ S^{2-} , 25% HCHO, pH 11.5

MB: $1.5 \times 10^{-4} \%$ MB, $5 \times 10^{-3} \%$ CTAB, 0.01 M HNO_3

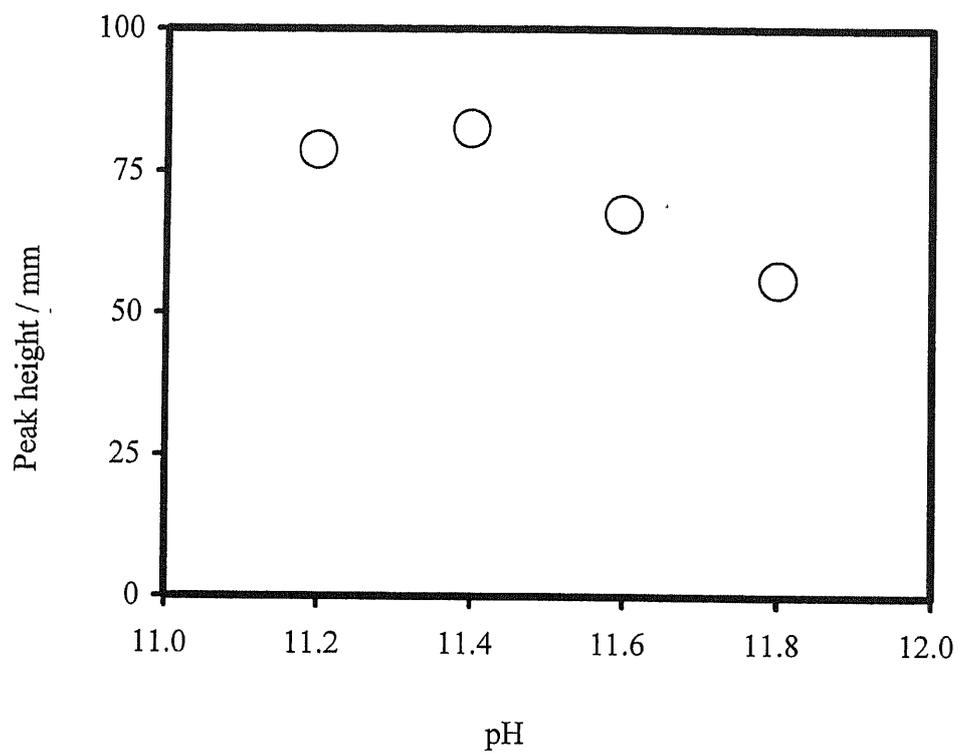


Fig.1-12 Effect of pH of sulfide-sulfite solution

Sample: $3.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ Se(IV) in 0.1 M HCl, 250 μL

Carrier: 0.1M HCl

Eluent: 0.01 M penicillamine in 0.1 M HCl

RS: $5.5 \times 10^{-2} \%$ S^{2-} , 25 % HCHO

MB: $3.0 \times 10^{-4} \%$ MB, $5 \times 10^{-3} \%$ CTAB, 0.01 M HNO_3

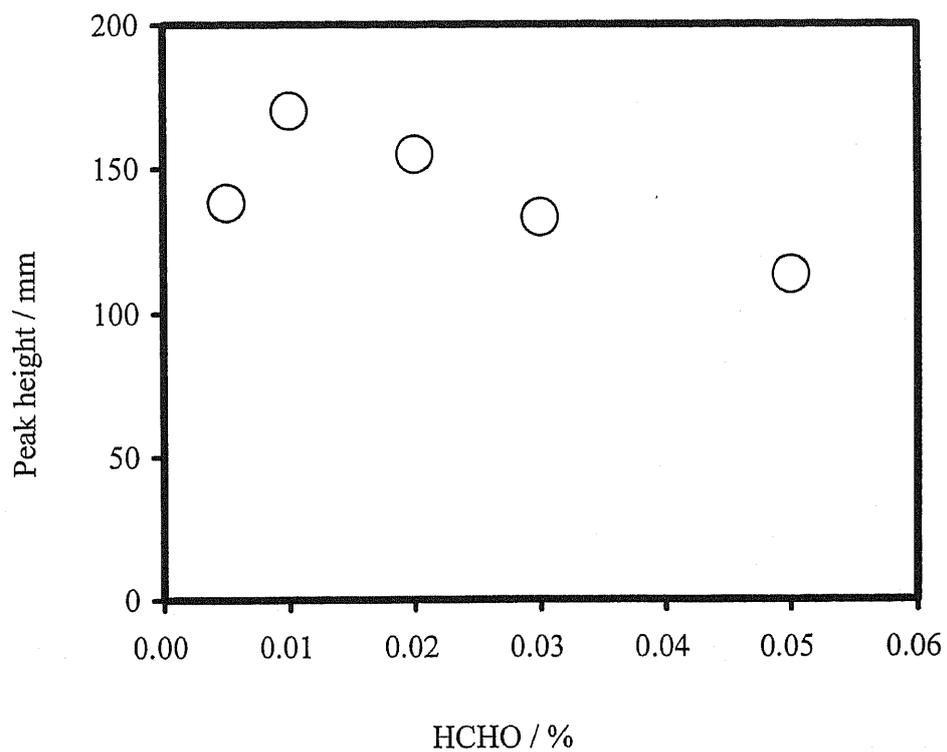


Fig.1-13 Effect of HCHO concentration -1

Sample: $3.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ Se(IV) in 0.1 M HCl, 250 μL

Carrier: 0.1M HCl

Eluent: 0.01M penicillamine in 0.1 M HCl

RS: $5.5 \times 10^{-2} \%$ S^{2-} , pH 11.5

MB: $1.5 \times 10^{-4} \%$ MB, $5 \times 10^{-3} \%$ CTAB, 0.01 M HNO_3

ほどベースラインが安定し、高いピークを得ることができた。この時点ではホルムアルデヒド濃度として25%を選択した。しかし、ホルムアルデヒドは有害な化学物質であるため、できる限り使用量を少なくすることが望ましい。よって、FIパラメータの最適化が終了した時点で再度検討した。その結果を Fig.1-14 に示す。これより18.8%まで低減することが可能となった。ホルムアルデヒド濃度を低くしても、ベースラインも安定し、ピークも高くなった。しかし、この濃度よりも低くすると、ピークは高くなるもののベースラインが乱れ、再現性が悪くなった。よって、ホルムアルデヒド濃度は18.8%とした。

Sulfide-Sulfite 溶液は、文献³⁵⁾に従って調製した。Se(IV)は S^{2-} と反応し、強い還元剤であるセレンスルフィドを形成する。よって、 S^{2-} 濃度の影響を調べたが、検討範囲での違いは見られなかったため、 S^{2-} 濃度は文献どおり $5.5 \times 10^{-2}\%$ とした。また、Sulfide-Sulfite 溶液には S^{2-} としての硫化ナトリウム他、亜硫酸ナトリウムを加えてポリスルフィドの生成量を適正化した³⁵⁾。

以上の結果に基づき、試薬溶液は、水：HCHO：Sulfide-Sulfite 溶液=24：6：2の体積比で混合し、pHを11.5に調整した。しかし、この試薬溶液は常温では硫黄が析出するため長時間の保存はできない。よって、FI分析での長時間測定を可能にするため、この試薬溶液を氷水で冷却し、硫黄の析出を抑制した²⁰⁾。

最後に、MB濃度の最適化を行った。結果を Fig.1-15 に示す。MB濃度が薄い($0.5 \times 10^{-4}\%$)場合は、Se(IV)のピークを検出できなかった。MB濃度が高くなるにつれピークは高くなったが、同時にベースラインの乱れが生じた。また、テフロンチューブおよびポンプシリンジ部などへのMBの吸着を考慮すると、MB濃度はできる限り低濃度で使用する事が望ましい。よって、MB濃度は $1.0 \times 10^{-4}\%$ とした。

以上の試薬濃度最適化の結果をまとめて Table 1-2 に示す。

(2) FIパラメータの最適化

(a) カラム洗浄時間 カラム洗浄時間の検討には、Se(IV)にFe(III)を共存させた試料を用いて行った。Fe(III)は、本樹脂には吸着しない³²⁾が、Fe(III)は塩基性領域では加水分解し、赤色を示す。試料溶液の通液後、カラムの洗浄が不十分でFe(III)が存在すると、Se(IV)のピークが乱れる。よって、Fe(III)をSe(IV)に対し1000倍共存させた試料を調製し、Fe(III)が完全に除去できて干渉が生じない時間をカラムの最適洗浄時間とすることとした。結果を Fig.1-16 に示す。カラム洗浄時間が75秒より短いと、Fe(III)の影響によりSe(IV)を検出できなかった。しかし、洗浄時間を90秒以上とするとFe(III)の影響が見られなくなったため、カラム洗浄時間は安全をみて100秒とした。

(b) キャリヤ流速 キャリヤ流速は $2.0-4.0 \text{ mL min}^{-1}$ の範囲で検討したが、大きな違いは見られなかった。しかし、流速を 2.0 mL min^{-1} とするとカラム洗浄時

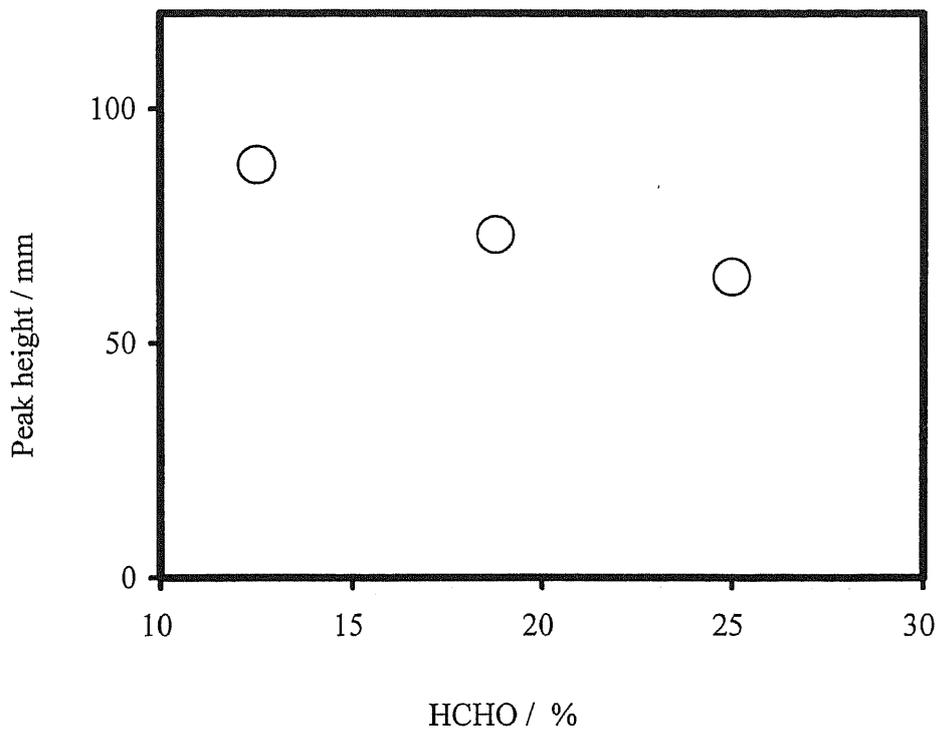


Fig.1-14 Effect of HCHO concentration -2

Sample: $1.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ Se(IV) in 0.1 M HCl, 250 μL

Carrier: 0.1M HCl

Eluent: 0.01 M penicillamine in 0.1 M HCl

RS: 5.5×10^{-2} % S^{2-} , pH 11.5

MB: 1.0×10^{-4} % MB, 5×10^{-3} % CTAB, 0.01 M HNO_3

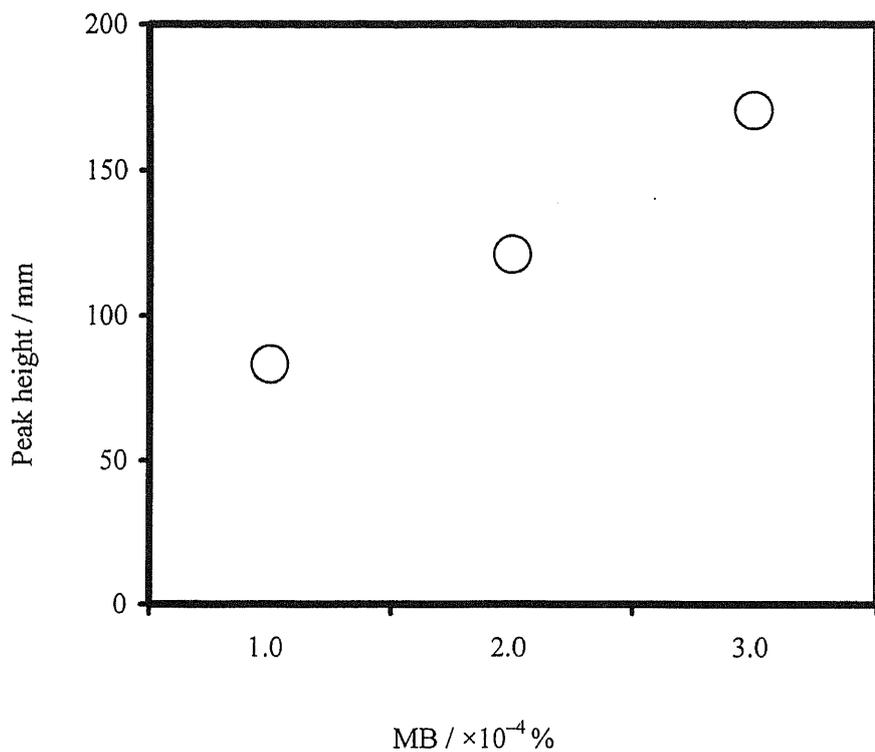


Fig.1-15 Effect of Methylene blue concentration

Sample: $2.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ Se(IV) in 0.1 M HCl, 250 μL

Carrier: 0.1M HCl

RS: $5.5 \times 10^{-2} \%$ S²⁻, 18.8 % HCHO, pH 11.5

MB: $5 \times 10^{-3} \%$ CTAB, 0.01 M HNO₃

Table 1-2 Optimization of reagent variable parameters

Parameters	Range tested	Optimum value
Carrier concn / mol L ⁻¹	0.1 – 2	0.1
Eluent concn / mol L ⁻¹	0.005 – 0.05	0.01
Reagent soln		
pH	10.2 – 11.8	11.4
HCHO concn, %	6.25 – 25	18.8
S ²⁻ concn, %	4.2×10^{-2} – 7.5×10^{-2}	5.5×10^{-2}
Methylene Blue soln		
Methylene Blue concn, %	5.0×10^{-5} – 3.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}
HNO ₃ concn / mol L ⁻¹	0 or 0.01	0.01
Surfactant reagent	Triton X-100 or CTAB	CTAB
Surfactant concn, %	0.0005 - 0.01	0.005

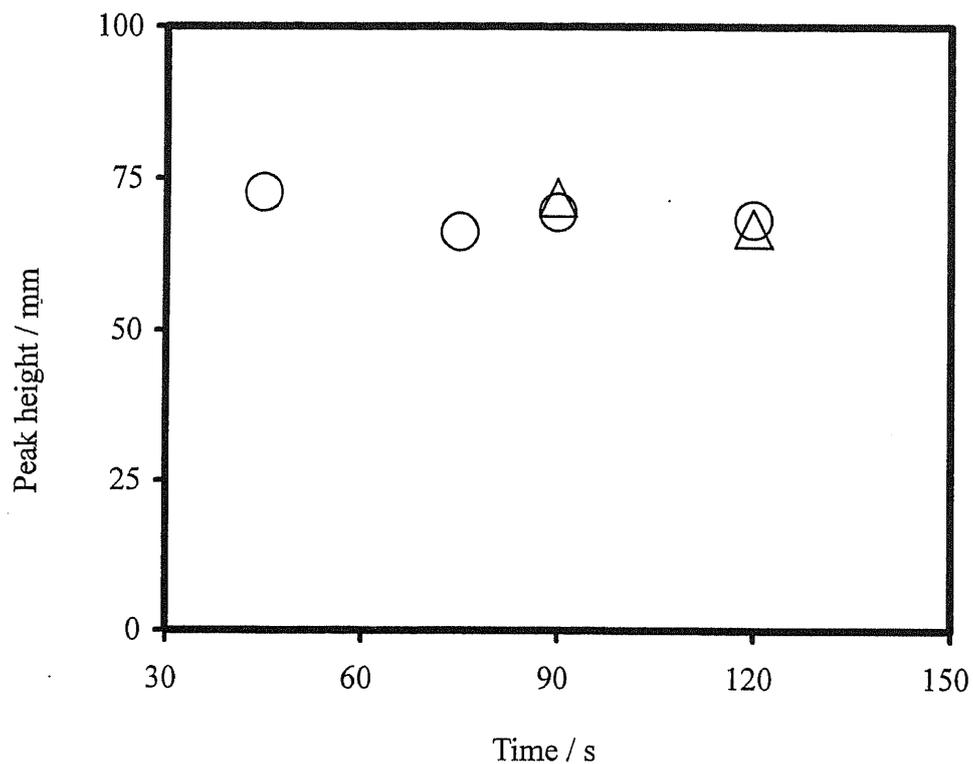


Fig.1-16 Effect of column washing time

○: $1.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ Se(IV) in 0.1 M HCl

△: $1.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ Se(IV) and $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ Fe(III) in 0.1 M HCl

Carrier: 0.1M HCl

Eluent: 0.01 M penicillamine in 0.1 M HCl

RS: $5.5 \times 10^{-2} \%$ S^{2-} , 18.8 % HCHO, pH 11.5

MB: $1.0 \times 10^{-4} \%$ MB, $5 \times 10^{-3} \%$ CTAB, 0.01 M HNO_3

間に長時間を要し、他方、 4.0 mL min^{-1} とすると試薬消費量が多くなるため、中間の 3.0 mL min^{-1} とした。

(c) 溶離液流速 溶離液として使用しているペニシラミンは比較的高価であるため、消費量を考慮し、溶離液流速は 0.5 mL min^{-1} とした。

(d) 試料体積 試料体積は通常の FI 分析で用いられるものよりも大きくした。環境中セレンは極微量であるため、前濃縮率を高めることが必要である。試料体積の決定は、カラム洗浄時間決定のように試料に Fe(III)を共存させた試料を用いて、キャリアー流速、カラム洗浄時間を固定して行った。カラム洗浄時間を 100 秒としたまま、試料体積を増加させていった。試料体積を 1 mLとした時点で、Fe(III)の干渉が生じたため、試料体積は $700 \mu\text{L}$ とした。

(e) 反応コイル長さ 反応コイル長さを 1~5 m の範囲で変化えた。結果を Fig.1-17 に示す。反応コイルが短すぎると、Se(IV)と MB の混合が不十分となるため、再現性が低下した。また、反応コイルを長くすると、チューブ内で試料の拡散が生じるため、ピーク高さの減少、ピークの広がりが生じた。よって、最も高いピークを得た 4 m を最適値とした。

(f) 測定波長の検討 すべての変数を最適化した後、検出器通過後の溶液を採取し、分光光度計で吸収スペクトルを測定した。測定結果を Fig.1-18 に示す。665.4nm で最も高い吸光度が得られたため、以後この波長で吸光度を測定した。

以上の FI パラメータ最適化の結果を Table 1-3 示す。

1.3.4 Se(IV) - Se(VI)のスペシエーション

(1) Se(IV)と Se(VI)混合物中の Se(IV)の定量

Se(IV)と Se(VI)の混合物中の Se(IV)を分離、定量した結果を Table 1-4 に示す。Se(IV)に対し Se(VI)が大過剰に共存しても、Se(IV)を正確に定量することができた。

(2) Se(VI)還元による全セレンの定量

前述したように Se(VI)は高濃度塩酸中で煮沸処理することによって Se(IV)に還元することができる。Se(VI)の還元反応式は以下の通りである。



本実験では、塩酸濃度を 4 M、煮沸時間を 30 分間とした。Se(VI)のみの試料または Se(IV)と Se(VI)を含む混合試料について還元処理した試料についての定量結果を Table 1-5 に示す。いずれの場合も試料中セレンを Se(IV)として全セレン濃度を求めることができた。

1.3.5 干渉イオンの検討、定量パラメータ

Se(IV)の定量に影響があると思われる金属元素について検討した。結果を Table 1

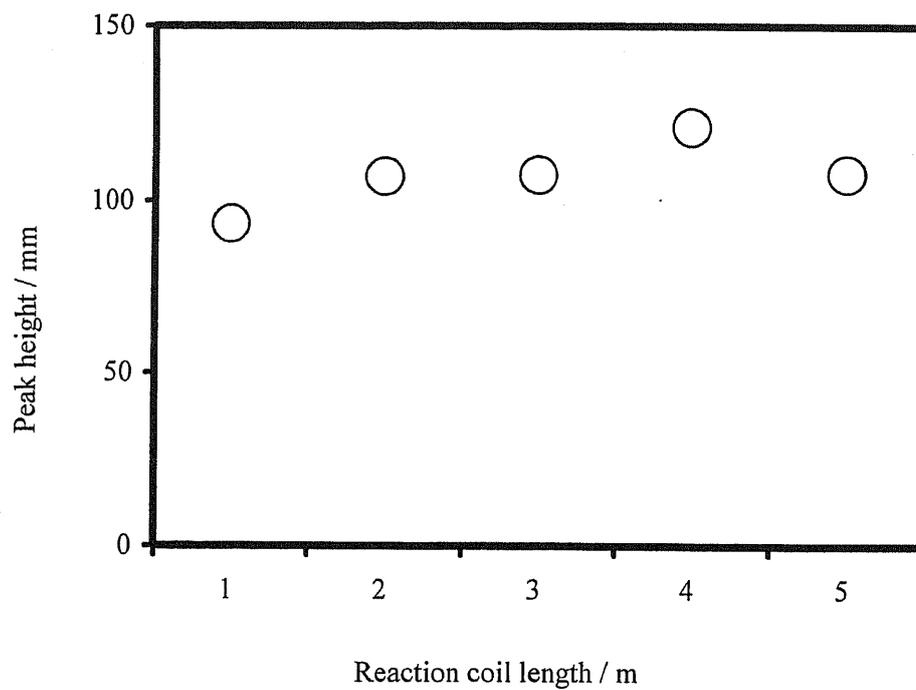


Fig.1-17 Effect of reaction coil length

Sample: $2.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ Se(IV) in 0.1 M HCl, 250 μL

Carrier: 0.1M HCl

Eluent: 0.01 M penicillamine in 0.1 M HCl

RS: 5.5×10^{-2} % S^{2-} , 18.8 % HCHO, pH 11.5

MB: 1.0×10^{-4} % MB, 5×10^{-3} % CTAB, 0.01 M HNO_3

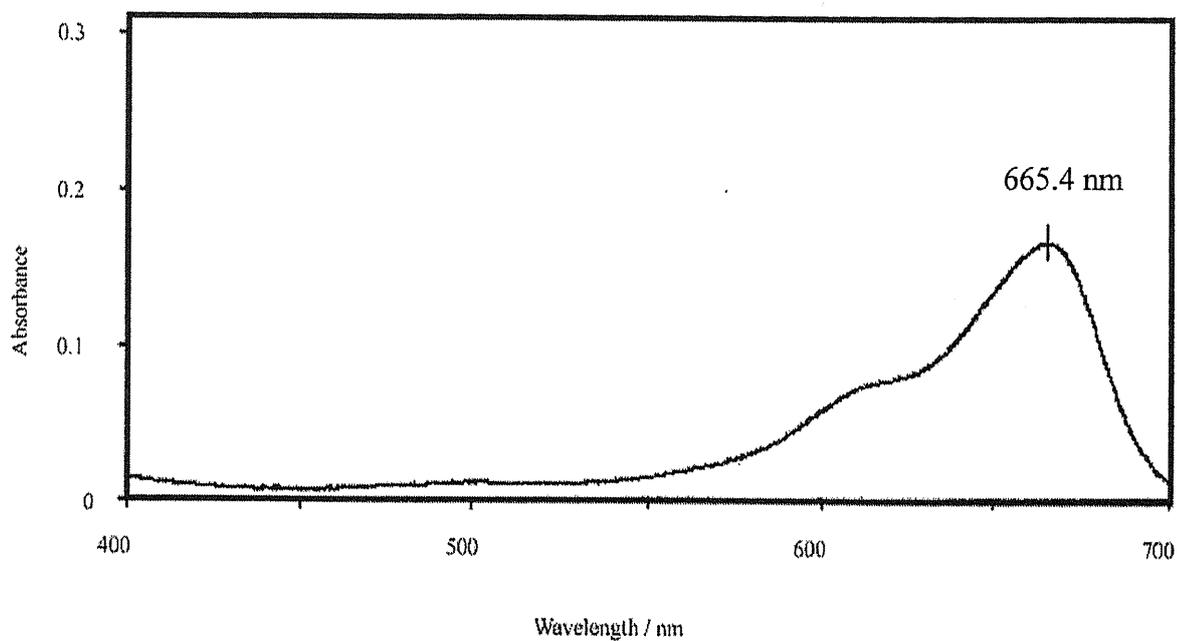


Fig.1-18 Absorption spectrum of Methylene blue

Eluent: 0.01 M penicillamine in 0.1 M HCl

RS: 5.5×10^{-2} % S^{2-} , pH 11.5

MB: 1.0×10^{-4} % MB, 5×10^{-3} % CTAB, 0.01 M HNO_3

Table 1-3 Optimization of FI variable parameters-1

Parameters	Range tested	Optimum value
Carrier flow rate / mL min ⁻¹	2.0 – 4.0	3.0
Eluent flow rate / mL min ⁻¹	0.5 – 1.0	0.5
Column Pre-washing / s	10 – 35	20
Column Washing / s	10 – 120	100
Sample volume / μ L	200 – 1000	700
Reaction coil / m	1 – 5	4
Monitoring wavelength / nm	400 – 700	665.4

Table 1-4 Determinatin of Se(IV) in mixtures of Se(IV)–Se(VI)

Se(IV) added / $\mu\text{g mL}^{-1}$	Se(VI) added / $\mu\text{g mL}^{-1}$	Se(IV) found / $\mu\text{g mL}^{-1}$
0.50	0.50	$0.49 \pm 0.00_7^*$
	5.0	$0.49 \pm 0.00_2$
	50.0	$0.49 \pm 0.00_2$
	100.0	$0.52 \pm 0.01_9$
	200.0	$0.45 \pm 0.01_1$
1.0	1.0	$0.99 \pm 0.00_0$
	10.0	$0.96 \pm 0.01_1$
	100.0	$1.05 \pm 0.01_4$
	200.0	$0.91 \pm 0.03_0$

* a.v. \pm S.D. (n=3)

Table 1-5 Determination of total selenium after reduction of Se(VI) with HCl

Se(IV) added / $\mu\text{g mL}^{-1}$	Se(VI) added / $\mu\text{g mL}^{-1}$	Total Se calculated / $\mu\text{g mL}^{-1}$	Total Se found / $\mu\text{g mL}^{-1}$
0	0.25	0.25	$0.25 \pm 0.00_3^*$
0	0.50	0.50	$0.54 \pm 0.00_8$
0	1.00	1.00	$0.98 \pm 0.02_9$
0.25	0.25	0.50	$0.50 \pm 0.00_0$
0.25	0.50	0.75	$0.77 \pm 0.01_9$
0.50	0.25	0.75	$0.78 \pm 0.02_7$
0.50	0.50	1.00	$0.98 \pm 0.04_6$

*a.v. \pm S.D. (n=3)

ー6に示す。本システムでは、Se(IV)を選択的に吸着する樹脂をシステム内に組み込み、Se(IV)の濃縮とマトリックス成分からの分離を行っている。そのため、実試料定量に際して考えられる妨害はビスムチオールーII担持樹脂に吸着するものに限られる。よって、ビスムチオールーIIと錯形成する金属について検討した。その結果、Cu(II)とSb(III)はビスムチオールーIIと強く錯形成するため、特に影響が大きかった。また、妨害はすべて負の妨害であった。

本システムにおけるSe(IV)の検量線をFig.1-19に示す。検量線には2次近似を用いた。1回の測定時間は5分程度であり、本法の再現性は $0.5 \mu\text{g mL}^{-1}$ Se(IV)の測定($n=10$)で2.4%であり、 $1.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ Se(IV)の測定($n=10$)で2.5%であった。また、ブランク測定の標準偏差($n=10$)の3倍とした検出限界は 8 ng mL^{-1} であった。

1.3.6 模擬河川水試料の分析

本法の正確さを確認するため、模擬河川水試料を調製し、これにSe(IV)とSe(VI)を添加し、添加回収試験を行った。結果をTable 1-7に示す。Se(IV)の定量、全セレンの定量ともに良好な結果を得ることができた。しかしながら、環境水中のセレンは低濃度であり、また、環境基準ではセレン濃度は $0.01 \mu\text{g mL}^{-1}$ 以下であるため、本システムは感度が不十分で環境水中セレンの定量を行うことはできない。

1.3.7 高感度FIシステム

感度を改善するために新しく構築したFIシステムをFig.1-3に示す。Fig.1-2に示すシステムでは試料注入体積を固定していたが、新しいシステムでは、サンプルループを用いず、試料注入体積を任意に変えられるようにした。試料体積は、ポンプの流量と時間の積によって求める。試料注入体積を自由に変えることができるため、試料を大量(10~20 mL)にシステムに導入し、前濃縮率を上げることができる。試料が低濃度の場合に有効な手法である。

陽イオン交換樹脂はSe(IV)を吸着しないが、Cu(II)、Cd(II)といった金属イオンを吸着する。本法での定量を著しく妨害するCu(II)、Cd(II)などの金属イオンは陽イオン交換樹脂カラムで除去可能と考え、ビスムチオールーII担持樹脂カラムの上流に陽イオン交換樹脂カラムを組み込んだ。

キャリアー流量を $1.09 \sim 5.00 \text{ mL min}^{-1}$ の範囲で変え、その影響を調べた。流量が高ければ、一定時間内に分析システムに導入できる試料体積を増加させ、前濃縮率を上げることができるため、流量は高い方がよい。流量を変えたときの検量線をFig.1-20に示す。流量が高くなるにつれ検量線の傾きは大きくなり、流量が 3.15 mL min^{-1} を超えると傾きは小さくなった。流量が高すぎると、Se(IV)とビスムチオールーIIとが十分に反応できず、したがってビスムチオールーII担持樹脂上にSe(IV)

Table 1-6 Tolerance ratios of interfering elements
on the determination of $1\mu\text{g mL}^{-1}$ Se(IV)*

Element	Tolerance ratio
Cu(II)	1
Zn(II)	10
Sb(III)	0.5
Cd(II)	5
Te(VI)	5

*The highest ratios giving relative errors
less than $\pm 5\%$

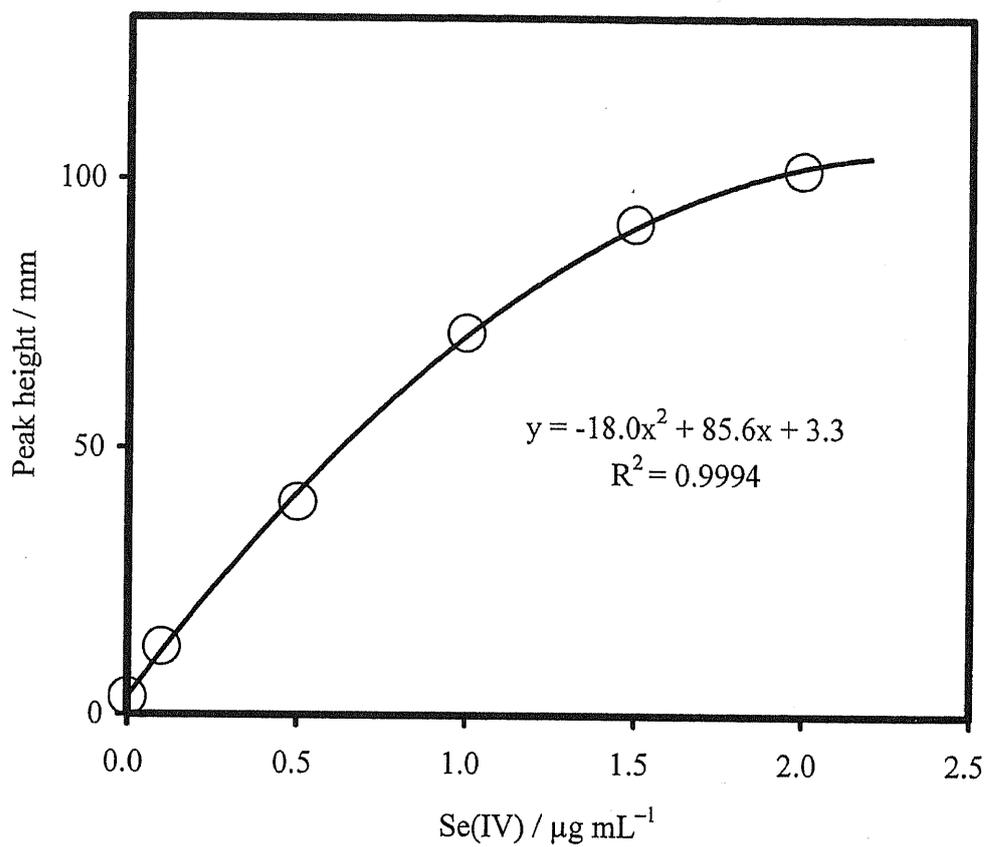


Fig.1-19 Calibration curve for Se(IV) -1

Table 1-7 Determination of Se in mock river-water solution*

Recovery of Se(IV)			
Se(IV) added / $\mu\text{g mL}^{-1}$	Se(VI) added / $\mu\text{g mL}^{-1}$	Se(IV) found / $\mu\text{g mL}^{-1}$	Recovery, %
0.5	0	$0.51 \pm 0.01_3^{**}$	102
	0.5	$0.53 \pm 0.02_3$	106
1.0	0	$1.04 \pm 0.02_8$	104
	1.0	$1.03 \pm 0.02_3$	103

Recovery of Total Se			
Se(IV) added / $\mu\text{g mL}^{-1}$	Se(VI) added / $\mu\text{g mL}^{-1}$	Total Se found / $\mu\text{g mL}^{-1}$	
0.10	0.10	$0.20 \pm 0.00_8$	100
0.20	0.10	$0.31 \pm 0.02_6$	103

* Al^{3+} $0.40 \mu\text{g mL}^{-1}$, Ca^{2+} $4.0 \mu\text{g mL}^{-1}$, Co^{2+} $0.67 \mu\text{g mL}^{-1}$, K^+ $4.0 \mu\text{g mL}^{-1}$,
 Mg^{2+} $4.0 \mu\text{g mL}^{-1}$, Na^+ $9.0 \mu\text{g mL}^{-1}$,
 Cl^- $14.4 \mu\text{g mL}^{-1}$, SO_4^{2-} $4.0 \mu\text{g mL}^{-1}$

** a.v. \pm S.D. (n=3)

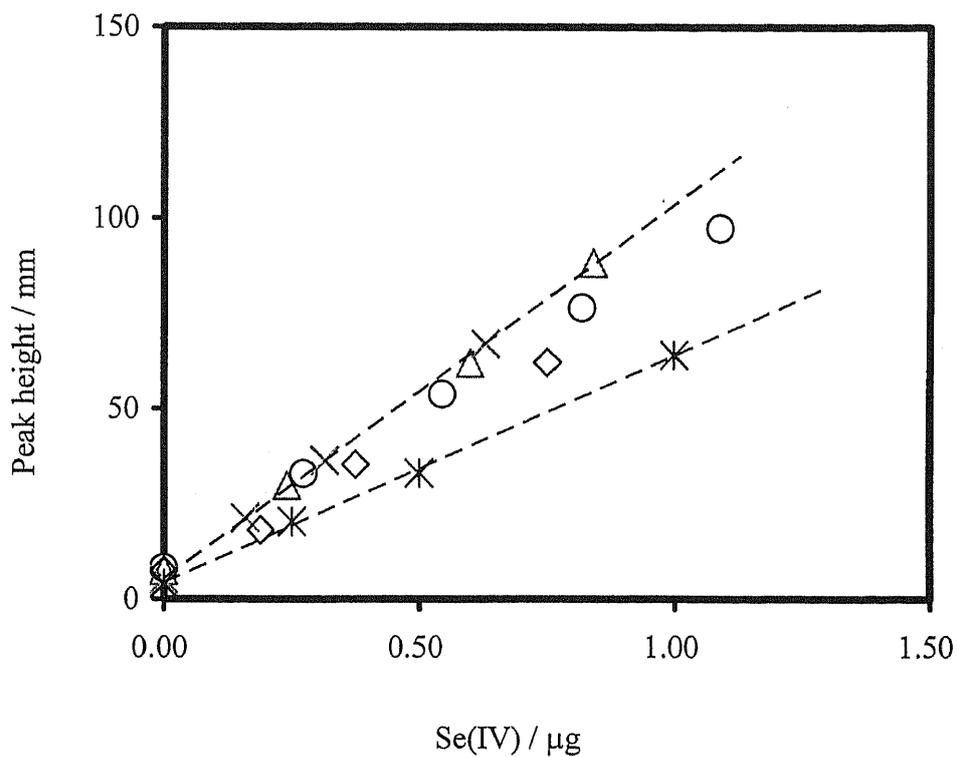


Fig.1-20 Effect of carrier flow rate

○	: 1.09 mL min ⁻¹	y=81.5x + 9.3	r ² =0.9991
△	: 2.40 mL min ⁻¹	y=95.0x + 7.0	r ² =0.9982
×	: 3.15 mL min ⁻¹	y=98.1x + 5.4	r ² =0.9998
◇	: 3.75 mL min ⁻¹	y=74.5x + 6.3	r ² =0.9958
*	: 5.00 mL min ⁻¹	y=59.6x + 4.3	r ² =0.9987

Sample: 50.0 ng mL⁻¹ Se(IV) in 0.1 M HCl

Carrier: 0.1M HCl

Eluent: 0.01 M penicillamine in 0.1 M HCl

RS: 5.5 × 10⁻² % S²⁻, 18.8 % HCHO, pH 11.5

MB: 1.0 × 10⁻⁴ % MB, 5 × 10⁻³ % CTAB, 0.01 M HNO₃

が定量的に吸着できなくなって検量線の傾きが減少したと考えられる。検量線の傾きが最も大きかった 3.0 mL min^{-1} をキャリアー流量とした。

また、カラムのコンデショニング及び洗浄時間は、チューブ内径、長さからチューブ内体積を求め、さらにキャリアー流量と Table 1-3 で得た洗浄時間値(20 秒、100 秒)をもとに計算によって求めた。

以上の結果を Table 1-8 に示す。

(1) 試料溶液中の塩酸濃度

試料体積が増したため、試料溶液中の塩酸濃度の影響を調べた。塩酸濃度が高いほど Se(IV)をより強く樹脂に吸着させることができる。試料の塩酸濃度を変えたときの結果を Fig.1-21 に示す。0.1 M のときと比較し 0.5 M では約 2 倍高いピークを得た。しかし、0.5 M 以上では大きな変化は見られなかったため、試料中の塩酸濃度は 0.5 M とした。試料の塩酸濃度に合わせてキャリアー塩酸濃度を上げるとブランク値が増大したため、キャリアーの塩酸濃度は 0.1 M のままとした。

(2) サンプル体積

試料体積の増加による影響を検討した。検量線溶液の最大注入体積を 3 mL として、検量線を作成した。結果を Table 1-9 に示す。注入試料体積を 10 mL, 20 mL, 40 mL, 50 mL, 100 mL と変化させ、Se(IV)の回収を行った。試料体積が 10 mL までは定量的に Se(IV)を回収することができた。しかし、試料体積が 20 mL 以上では、回収率が 95%以下となってしまった。カラム内で樹脂に吸着している Se(IV)が拡散したためと考えられる。したがって、注入試料体積は 10 mL 程度が適切であるといえる。なお、サンプル注入体積を 25 mL として、検量線を作成したところ、 $y=2.6x + 8.1$ $r^2=0.9952$ (y はピーク高さ、 x は Se(IV)濃度、 r^2 は相関係数) の直線性の良い式を得た。試料中セレンが低濃度で前濃縮率を上げる必要がある場合、検量線溶液も試料体積と同量注入することにより、Se(IV)を定量することができる。

(3) システムの性能

本システムにおける Se(IV)の検量線を Fig.1-22 に示す。0.1 μg Se(IV)の測定 ($n=10$)で 1.8%であり、0.6 μg Se(IV)の測定 ($n=10$)で 0.8%であった。ブランク測定の標準偏差 ($n=10$)の 3 倍とした検出限界は試料注入体積 10 mL において 6.7 ng であった。測定時間は、試料注入体積に依存するが、注入体積を 10 mL とした時、1 回の測定時間は 8 分であった。

1.3.8 地下水中 Se の定量

地下水試料をそのままシステムに導入して Se(IV)のみの定量、または塩酸処理によって全セレンの定量を行った。結果を Table 1-10 に示す。試料注入体積を 10 mL または 20 mL としたが、本法では地下水中からセレンを検出できなかった。しかし、

Table 1-8 Optimization of FI variable parameters-2

Parameters	Range tested	Optimum value
Carrier flow rate / mL min ⁻¹	2.0 – 4.0	3.0
Eluent flow rate / mL min ⁻¹	0.5 – 1.0	0.5
Column Pre-washing / s	0 – 60	0
Column Washing / s	60 – 240	150
Reaction coil / m	1 – 5	4
Monitoring wavelength / nm	400 – 700	665.4

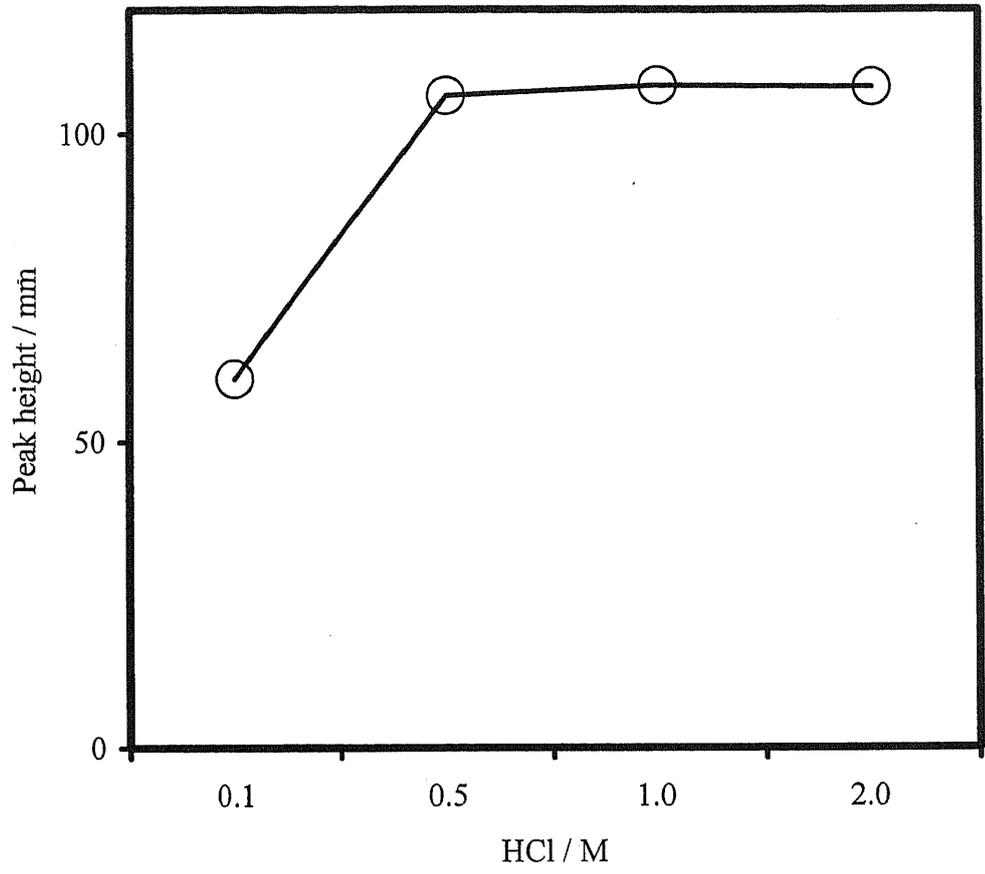


Fig.1-21 Effects of sample media concentration

Sample: 0.6 µg Se(IV)

Table 1-9 Effect of sample volume

Se(IV) added / ng mL ⁻¹	Sample volume / mL	Se(IV) found / μg
10.0	10	0.097±0.006 ₄ *
	20	0.196±0.002 ₅
5.0	20	0.092±0.003 ₇
	40	0.189±0.011 ₅
2.0	50	0.086±0.005 ₀
	100	0.178±0.003 ₀

* a.v.±S.D. (n=3)

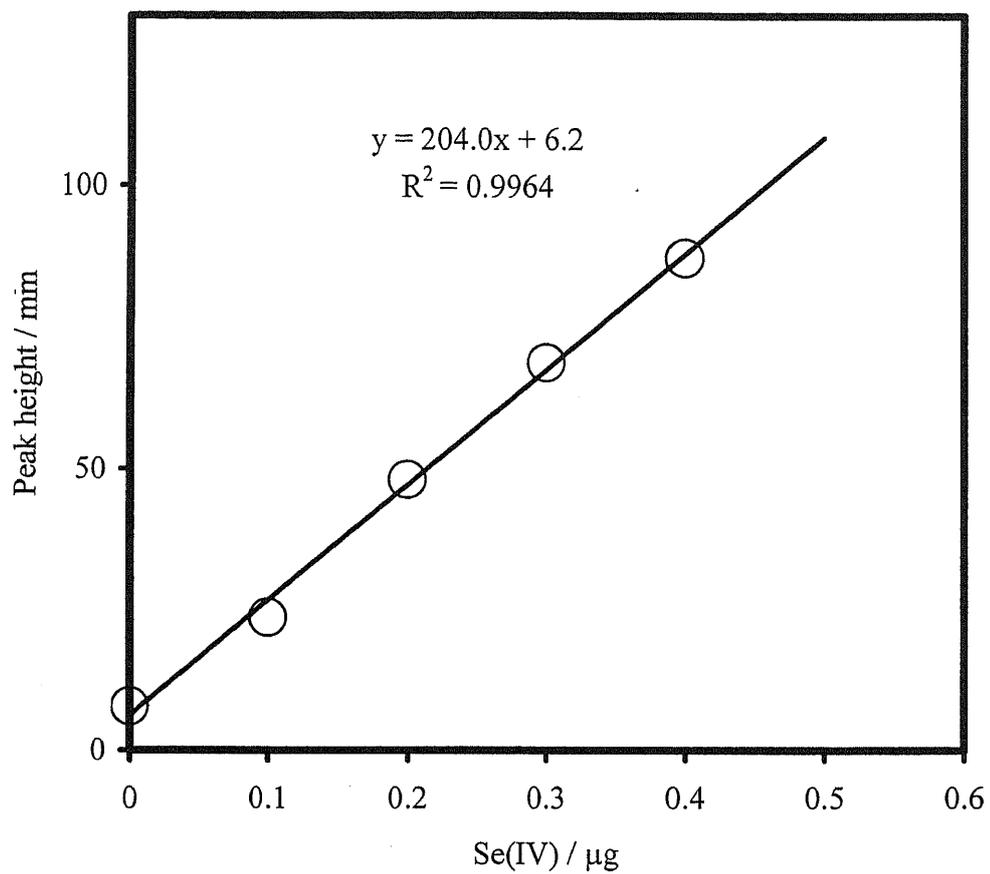


Fig.1-22 Calibration curve for Se(IV) -2

Table 1-10 Analytical results for Se in ground water

Determination of Se(IV)

Injection volume / mL	Se(IV) added / ng mL ⁻¹	Se(IV) found / ng mL ⁻¹	Recovery, %
10	0	N.D.*	
	20.0	20.4±0.9 ₆ **	102
20	0	N.D.	
	5.0	4.8±0.2 ₇	96

Determination of Total Se

Injection volume / mL	Se(IV) added / ng mL ⁻¹	Total Se found / ng mL ⁻¹	Recovery, %
20	0	N.D.	
	5.0	4.8±1.2 ₁	96

*Not detection

** a.v.±S.D. (n=3)

試料に Se(IV)を添加し行った添加回収実験では 96–102%と良好な回収率を得ることができた。

1.4 結言

本研究では、Se(IV)と安定な錯体を形成するビスムチオール-II を担持した樹脂を調製し、この樹脂を充填したカラムを FI-前濃縮に用いたセレンのスペシエーション法を開発した。

本法を地下水中セレンの定量に応用し、添加回収実験の結果、回収率並びに再現性の良好な結果を得ることができた。

文 献

- 1) 日本分析化学会編 : “周期表と分析化学” p.246, (1975), (丸善株式会社)
- 2) 後藤 佐吉 : “金属の化学” p.202, (1971), (大日本図書)
- 3) 桜井 弘 : “元素 111 の新知識” p.183, (2001), (講談社)
- 4) 日本分析化学会編 : “周期表と分析化学” p.247, (1975), (丸善株式会社)
- 5) 桜井 弘 : “元素 111 の新知識” p.184, (2001), (講談社)
- 6) 桜井 弘 : “元素 111 の新知識” p.185, (2001), (講談社)
- 7) 無機応用比色分析編集委員会編 : “無機応用比色分析 5” p.2, (1980), (共立出版)
- 8) ウィークス, レスター 著 / 大沼 正則 監訳 : “元素発見の歴史” p.344, (1988), (朝倉書店)
- 9) 環境庁告示第四十六号
- 10) JIS K 0102 工場排水試験法
- 11) JIS K 0400-67-20 水質-セレンの定量- 原子吸光法(水素化物発生法)
- 12) 無機応用比色分析編集委員会編 : “無機応用比色分析 5” p.6, (1980), (共立出版)
- 13) 無機応用比色分析編集委員会編 : “無機応用比色分析 5” p.12, (1980), (共立出版)
- 14) C. Elleouet, F. Quentel, C. Madec: *Wat. Res.*, 30 (1996) 909
- 15) K. Pyrzyńska: *Talanta*, 55 (2001) 657
- 16) T. Näykki, P. Perämäki, J. Kujala, A. Mikkonen: *Anal. Chim. Acta*, 439 (2001) 229
- 17) J. Stripeikis, J. Pedro, A. Bonivardi, M. Tudino: *Anal. Chim. Acta*, 502 (2004) 99
- 18) L. D. Martinez, M. Baucells, E. Pelfort, M. Roura, R. Olsina: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 357 (1997) 850

- 19) M. C. Paul, R. F. Toia, E. I. von Nagy-Felsobuki: *Spectrochim. Acta PartB*, 58 (2003) 1687
- 20) M. F. Mousavi, A. R. Ghiasvand, A. R. Jahanshahi, *Talanta*, 46 (1998) 1011
- 21) A. Safavi, M. Mirzas: *Talanta*, 51 (2000) 225
- 22) M. Yamamoto, M. Yasuda, Y. Yamamoto: *Anal. Chem*, 57 (1985) 1382
- 24) J. Stripeikis, P. Costa, M. Tudino, O. Troccoli: *Anal. Chim. Acta*, 408 (2000) 191
- 25) X. Dauchy, M. Potin-Gautier, A. Astruc, M. Astruc: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 348 (1994) 792
- 26) 日本分析化学会編 : “周期表と分析化学” p.253, (1975), (丸善株式会社)
- 27) I. Ipolyi, P. Fodor: *Anal. Chim. Acta*, 413 (2000) 13
- 28) Y. Zhang, W. T. Frankenberger Jr.: *The Science of the Total Environment*, 269 (2001) 39
- 29) M. Bueno, M. Potin-Gautier: *J. Chromatogr. A*, 963 (2002) 185
- 30) Y. Cai: *Anal. Chem.*, 19 (2000) 62
- 31) 無機応用比色分析編集委員会編 : “無機応用比色分析 5” p.3, (1980), (共立出版)
- 32) M. Nakayama, K. Itoh, M. Chikuma, H. Sakurai, H. Tanaka: *Talanta*, 31 (1984) 269
- 33) P. W. West, T. V. Ramakrishna: *Anal. Chem.*, 40 (1968) 966
- 34) J. L. Brenal, M. J. Del Nozal, L. Deban, F. J. Gomez: *Talanta*, 37 (1990) 931
- 35) B. Arikan, M. Tuncay, R. Apak: *Anal. Chim. Acta*, 335 (1996) 155
- 36) 分析化学辞典編集委員会編 : “分析化学辞典” p.1865, (1971), (共立出版)

2 アミノ酸修飾ポリマーの合成とその金属イオン吸着特性

2.1 緒言

アミノ基、カルボキシル基、側鎖などの配位子を持つアミノ酸は様々な金属と錯体を形成することが知られている。このアミノ酸と金属との錯形成能力を考慮すると、アミノ酸を金属吸着剤として利用する可能性が考えられる。しかし、アミノ酸は水溶性であるため、不溶性化合物に官能基として導入する必要がある。

現在、吸着剤の骨格物質としてポリヒドロキシエチルメタクリレート(PHEMA)が注目され、多くの研究例が報告されている (Fig.2-1参照)。このポリマーの利点は、①合成が容易である、②比較的簡単な構造である、③人体に対し安全である、ことである。①については、高分子合成で一般的に使用される機材を用いて合成することが可能であり、使用する試薬の種類も少ない。②については、簡単な構造であるため、合成後のポリマーに対し様々な修飾が可能である。これにより、金属に対する選択性、ポリマーの強度、融点の上昇等の付加価値を加えることができる。③について、PHEMAは人体へ安全なポリマーとして、現在も研究が進められている。たとえば、コンタクトレンズの主成分として使用され、また、人工血管としての利用について現在研究されつつあり、本ポリマーは人体に対し安全かつ魅力的な素材である。

ところで、アミノ酸はPHEMAのようなポリマーに官能基として導入することによって、固相抽出剤としての可能性が見出される。また、PHEMAもアミノ酸を修飾するのに修飾方法、修飾後のポリマー構造を考慮すると被修飾基材として適している。本研究では、PHEMAに各種アミノ酸(グリシン、メチオニン、システイン、アスパラギン酸)を修飾し (Fig.2-2参照)、合成した各ポリマーに対する金属の吸着特性を明らかにした。

2.2 実験

2.2.1 試薬

使用した試薬は全て市販特級品を使用した。

PHEMAマイクロビーズの合成には、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル(HEMA)、エチレングリコールジメタクリレート(EGDMA)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、酸化マグネシウムを使用した。

アミノ酸修飾ポリマーの合成には、グリシン、L-メチオニン、L-システイン、L-アスパラギン酸、水酸化ナトリウムを使用した。

緩衝液調製には、酢酸アンモニウム、酢酸、塩酸を使用した。

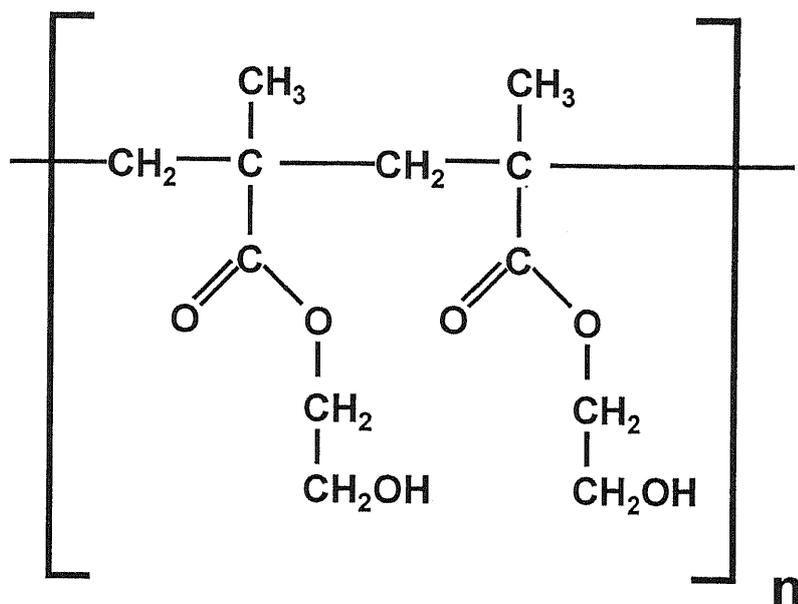


Fig.2-1 Structure of Poly(hydroxyethylmethacrylate) PHEMA

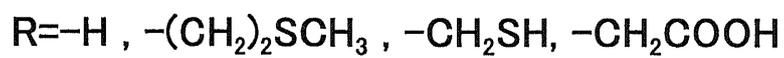
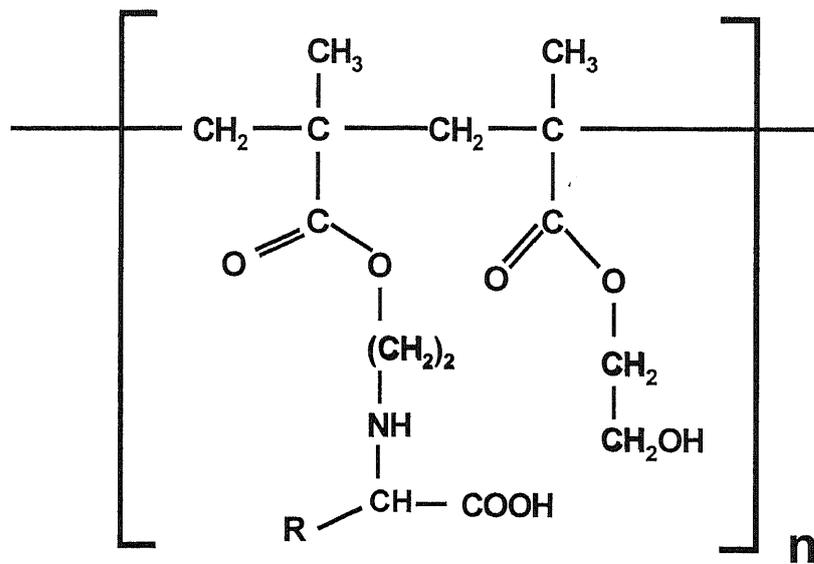


Fig.2-2 Structure of amino acid modified PHEMA

金属標準液は1.2.1に記載したものを使用した。

試薬溶液を調製した水は、蒸留しイオン交換樹脂で脱イオンした後、Milli-Q 超純水製造装置(日本ミリポア製)により精製したものを使用した。

2.2.2 装置

原子発光分析にはセイコーインスツルメンツ製誘導結合プラズマ(ICP)発光分析装置SPS1700H を用いた。また、原子吸光分析には島津製作所製フレイム原子吸光装置AA-6500F を使用した。

pH の測定には、東亜電波工業製ガラス電極 pH メータ HM-7E を用いた。

2.2.3 操作

(1) PHEMA マイクロビーズの調製

PHEMA マイクロビーズは懸濁重合法によって調製した。モノマー相は HEMA, EGDMA, AIBN からなり、分散媒は水、酸化マグネシウムからなっている。酸化マグネシウムは水に可溶性 HEMA の溶解度を減少させるために添加する。分散媒を三口フラスコ(体積 500 mL)内に入れた後、溶媒を常に攪拌しながらガラス管を用いて、モノマー相を加えた。モノマー相の添加後、70°C で 3 時間、90°C で 1 時間攪拌した。冷却後、マイクロビーズ(PHEMA)を取り出し、水及びエタノールで洗浄し、シリカゲルを入れたデシケータ中に保存した。

ポリマーがある程度均一になるように、合成したポリマーを 500 μm (32 mesh)のフルイにかけ、粒径が大きなポリマーは除去し、以後の実験には粒径 500 μm 以下のものを使用した。フルイにかけたポリマーは 1 M HCl で洗浄し、酸化マグネシウムを除去した。塩酸で洗浄後、再び水及びエタノールで洗浄し、デシケータ中に保存した。

(2) アミノ酸修飾

三口フラスコに水 100 mL を入れ、アミノ酸(グリシン、システイン、メチオニン、アスパラギン酸) 500 mg、水酸化ナトリウム 4 g をはかり取り、溶解した。その後、PHEMA 3 g を加え、80°C、400 rpm で 24 時間攪拌した。反応終了後、取り出したポリマーを水及びメタノールで洗浄後、シリカゲルを入れたデシケータ中に保存した。

(3) 分配係数の測定

調製した各樹脂について、pH 2 ~ 7 における Mg(II), Al(III), Ca(II), Sc(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), As(III), Se(IV), Mo(VI), Pd(II), Ag(I), Cd(II), Tl(I), Pb(II), Bi(III)の計 19 種類の金属イオンの分配係数を pH の関数として、バッチ法により求めた。

各 pH(1~7)でそれぞれの金属イオン 100 µg、各緩衝溶液 2mL を含む溶液 20 mL を調製した樹脂 0.1 g に加え、25°Cの恒温槽中で 60 rpm で振盪した。振盪後、上澄み溶液中の金属イオン濃度を FAAS または ICP 発光分析法により測定し、金属イオンの分配係数を求めた。

分配係数は次式より求めた。

$$K_d = \frac{\text{樹脂中の金属量}(\mu\text{g}) / \text{樹脂重量}(\text{g})}{\text{溶液中の金属量}(\mu\text{g}) / \text{溶液の体積}(\text{ml})}$$

(4) 混合溶液における吸着率の測定

2 価金属混合溶液での各ポリマーの吸着率を求めた。pH 5 ~ 7 における Mg(II), Ca(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) の計 9 種類の金属イオンの吸着率を求めた。

Ca(II), Mg(II) 500 µg、その他の金属 20µg、各緩衝溶液 2mL を含む溶液 20 mL を調製した樹脂 0.1 g に加え、25°Cの恒温槽で 60 rpm で 2 時間振盪した。振盪後、上澄み液中の金属イオン濃度を ICP 発光分析法により測定した。その際、イットリウムを内標準に用いた。

2.3 結果と考察

2.3.1 PHEMA マイクロビーズの調製

ポリマーの粒径の大きさは、各試薬(HEMA, EGDMA, AIBN 等)の混合比と攪拌速度で決まる。以下に実際に行った条件を記す。

分散相： 水 160 mL, 酸化マグネシウム 約 0.03 g

モノマー相： HEMA 4 mL, EGDMA 12 mL, AIBN 0.01 g

攪拌速度： 800 rpm

酸化マグネシウムは用いた溶媒に難溶性のため、少量で十分である。モノマー相は試薬全てをよく混合し、均一になるようにした(AIBN は溶ける)。三口フラスコには最初水を 100 mL だけ入れておき、モノマー相のビーカー、ガラス管等を残り 60 mL の水で洗い入れた。

加熱時間は 2 段階としたが、70°C で長時間高速で攪拌を行うことによってポリマーを均一にした。その後、温度を上げると細かい粒子が硬化した。したがって、初期温度が高過ぎたり、攪拌が不十分であると大きな粒子ができる傾向があった。

2.3.2 アミノ酸修飾

アミノ酸修飾における実験条件、すなわち、固定化させるアミノ酸の量、反応時間などは文献に従った。

反応が進むと、アミノ酸の種類に限らず、溶液の色が黄色を帯びてきた。ただし、システイン、メチオニンがグリシンと比較すると黄色が強かった。硫黄が含まれるためであると考えられる。

調製したアミノ酸修飾ポリマーの元素分析を行ったところ、修飾していない PHEMA とほぼ同じ数値であった。しかし、分配定数の測定を行うと修飾したものと修飾していないものとの明らかな差が生じているため(Fig.2-3~Fig.2-9 参照)、アミノ酸は固定化され、機能していると考えられる。

2.3.3 金属吸着特性

(1) 個別の吸着特性

Fig.2-3、2-4 に未修飾の PHEMA、Fig.2-3~Fig.2-9 にアミノ酸で修飾した PHEMA に対する金属イオンの分配係数を示す。一見して分かるように、未修飾の PHEMA とアミノ酸修飾 PHEMA とでは分配係数に差がみられるが、固定化したアミノ酸の種類によって吸着性が大きく異なることはなかった。一般的に 2 価及び 3 価の金属イオンは中性付近(pH 5 以上)で強く吸着した。なお、中性付近で 2 価金属イオンは加水分解していなかったが、3 価金属イオンのうち Fe(III)と Bi(III)は加水分解が認められた。よって、沈殿生成のために見かけ上分配係数が大きくなった可能性がある。特に Bi(III)は加水分解が激しく pH 2 付近から沈殿し、pH 1(0.1 M HCl, HNO₃)の条件では吸着しなかった。

オキソ酸(As, Se)はアミノ酸と錯形成しないため全く吸着しなかった。

1 価金属のうち Ag(I)は他の金属と比較すると吸着が弱くなっており、Tl(I)は吸着が見られなかった。

(2) 混合物における吸着特性

合成したポリマーは中性付近(pH 5 以上)でしか吸着しなかったため、中性付近で加水分解が生じない二価金属を混合し、多金属条件における吸着性を調べた。結果を Fig.2-10~Fig.2-12 に示す。実試料に環境水を想定したため、Ca, Mg が多く(共存金属の 25 倍)存在する条件では、重金属の方に選択性があり、Pb, Cu が強く吸着し、特に Pb は pH 7 でほぼ 100%吸着した。したがって、調製した樹脂は環境水中鉛の濃縮に適用可能と推察される。

今後の課題

以上のように、これまでに測定した分配係数は、いずれも自然界で最も安定な酸化状態の金属イオンのものである。従って、スペシエーションへの適用上、2 番目

以降の安定な酸化状態のイオン種についての分配係数を系統的に測定する必要がある。その結果を踏まえ、スペシエーションへの適用を試みるべきである。

参考文献

- 1) A. Disbudak, S. Bektas, S. Patir, O. Genc, A. Denizli: *Sep.Sci. Tech.*, 26, 273 (2002).
- 2) B. Salih, R. Say, A. Denizli, O. Genc, E. Piskin: *Anal. Chim. Acta*, 371, 177 (1998).

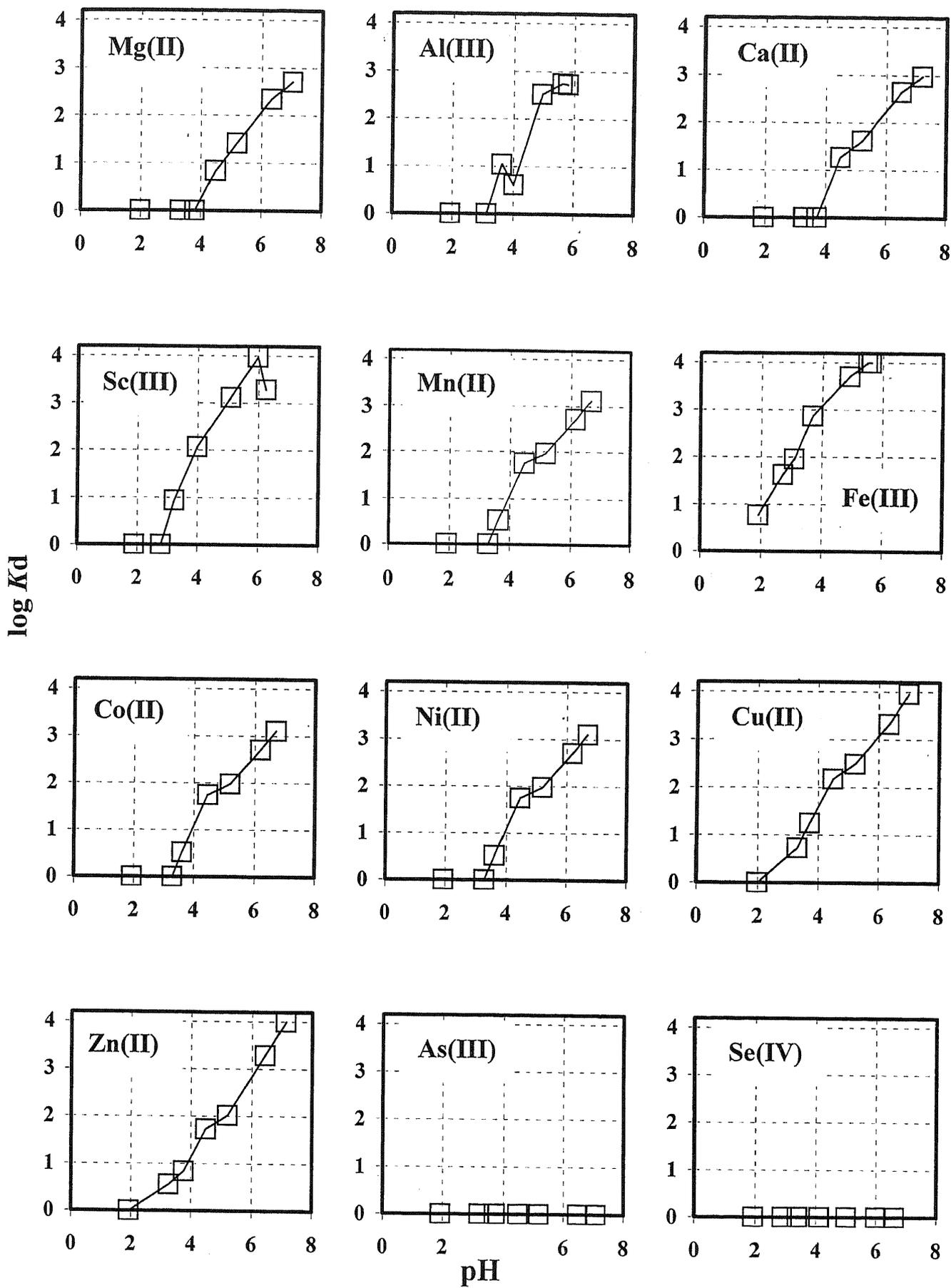


Fig.2-3 K_d on glycine modified PHEMA(1)

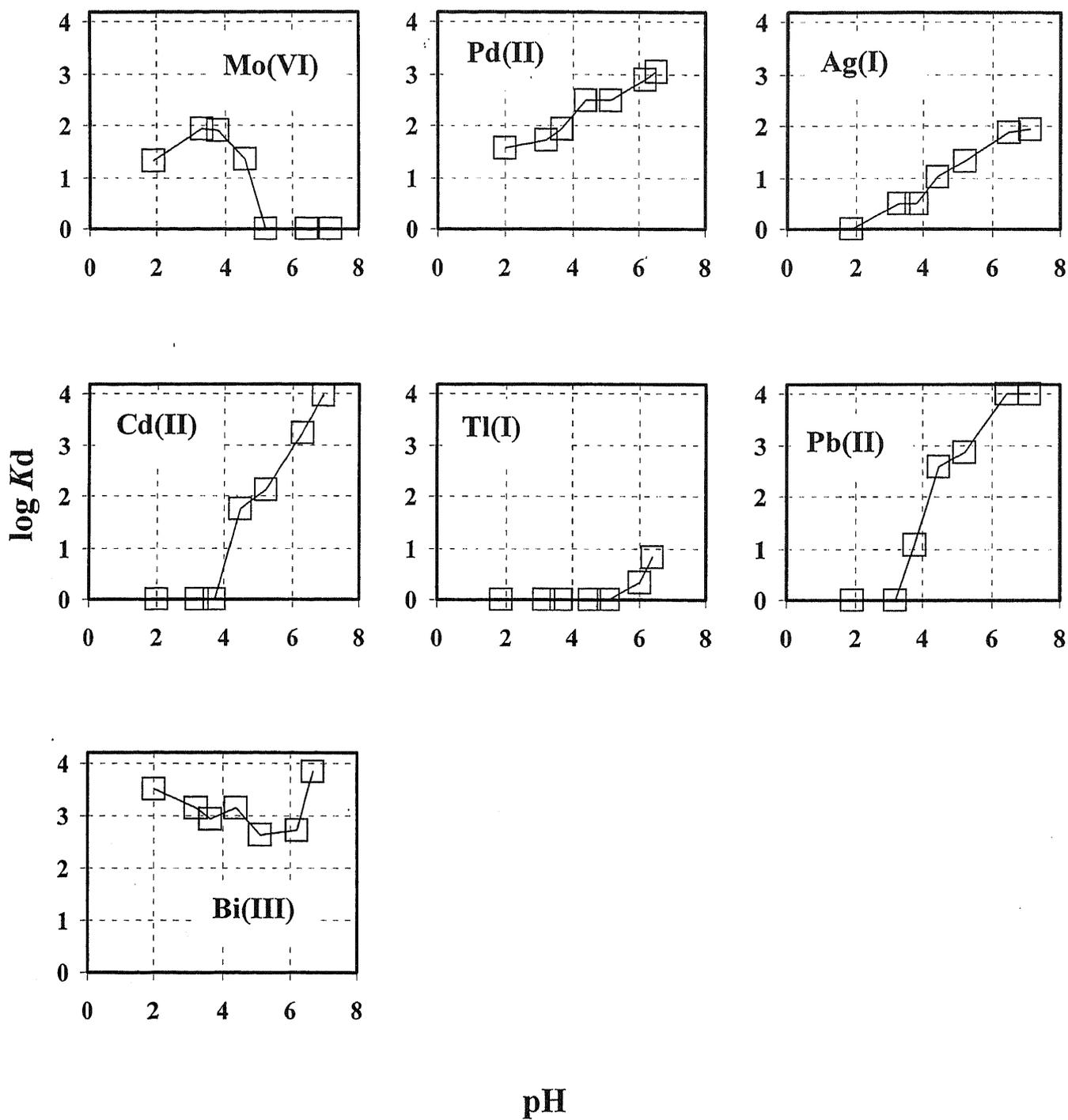


Fig.2-4 K_d on glycine modified PHEMA (2)

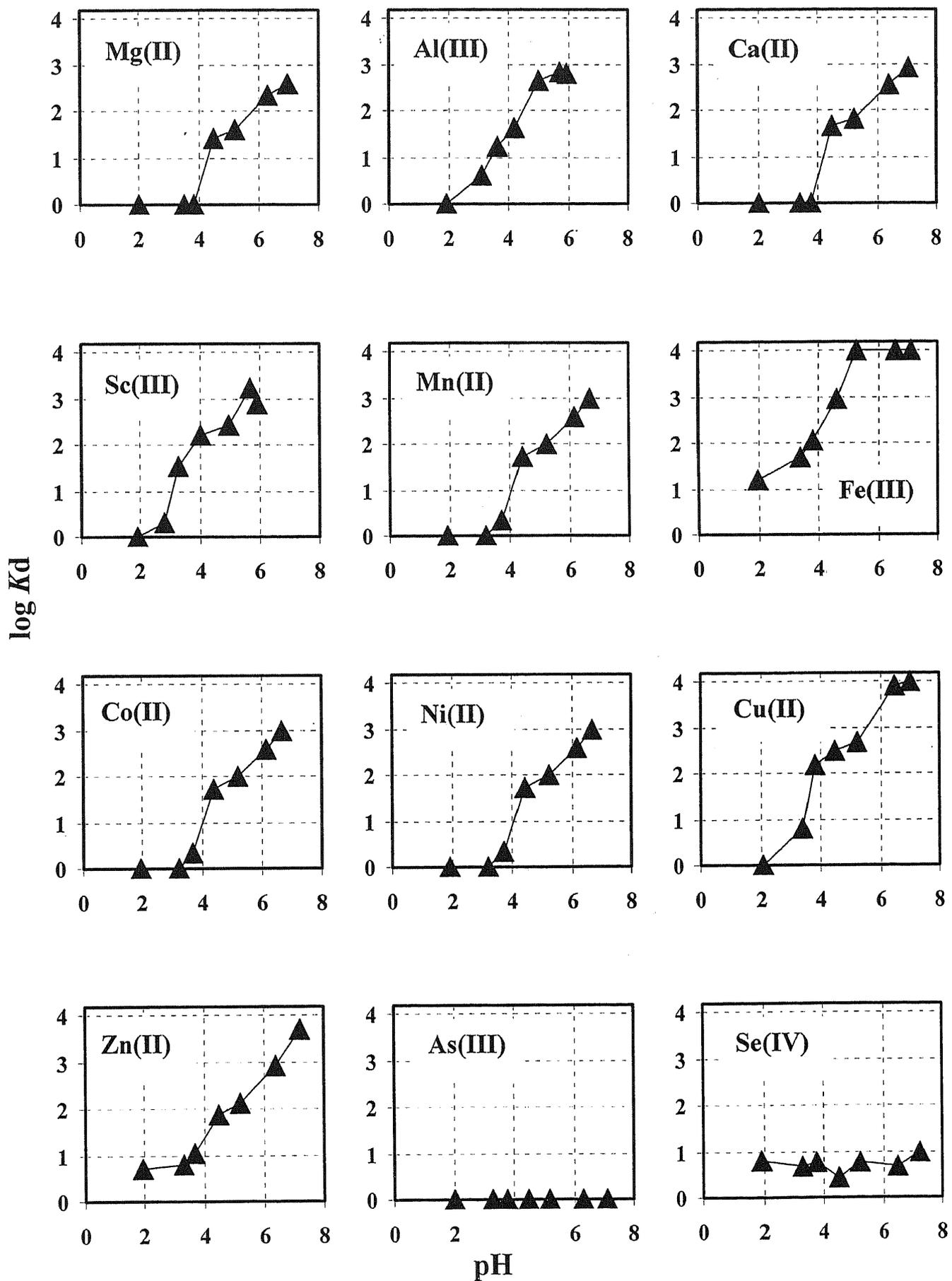


Fig.2-5 K_d on methionine modified PHEMA(1)

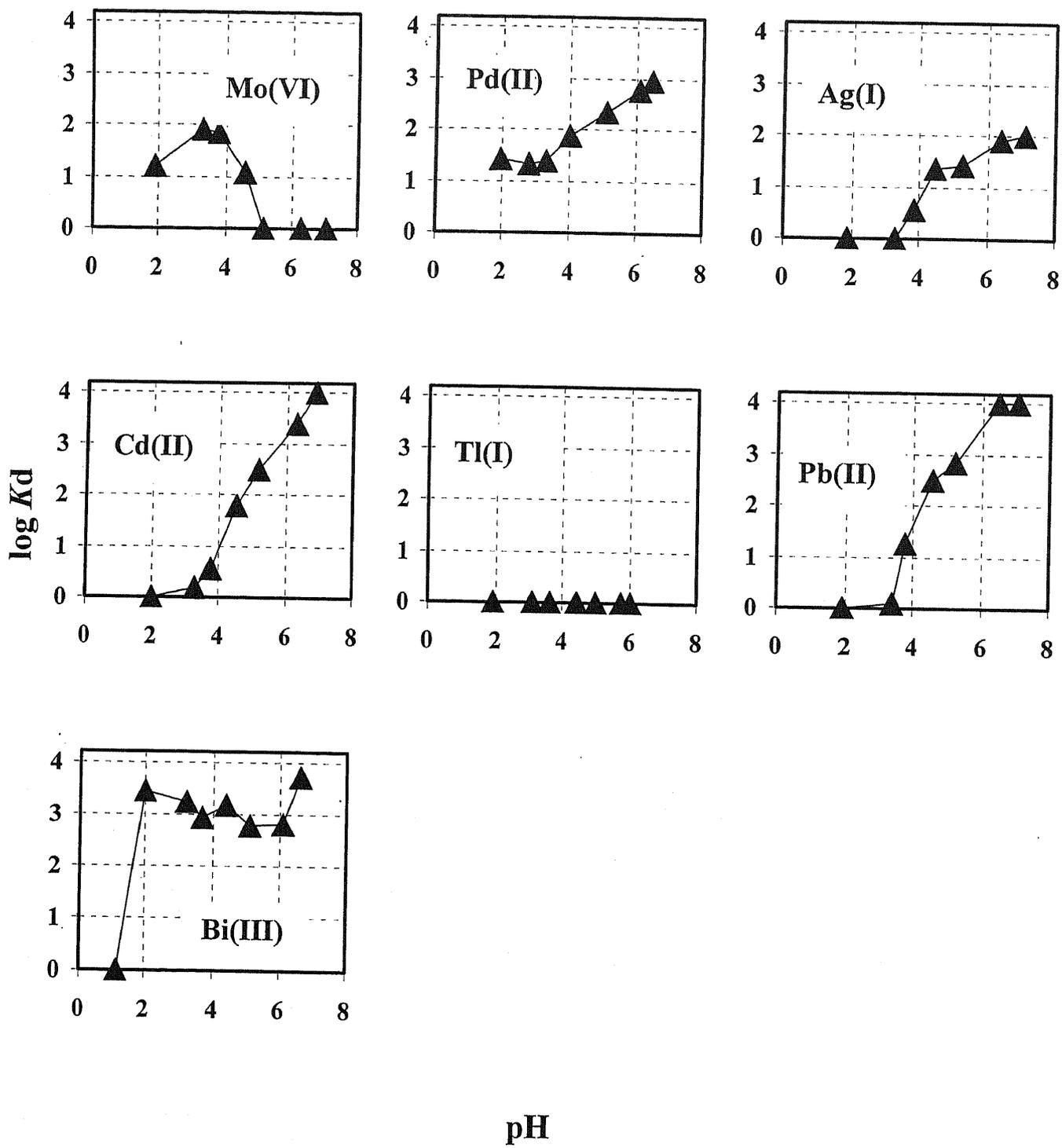


Fig.2-6 K_d on methionine modified PHEMA(2)

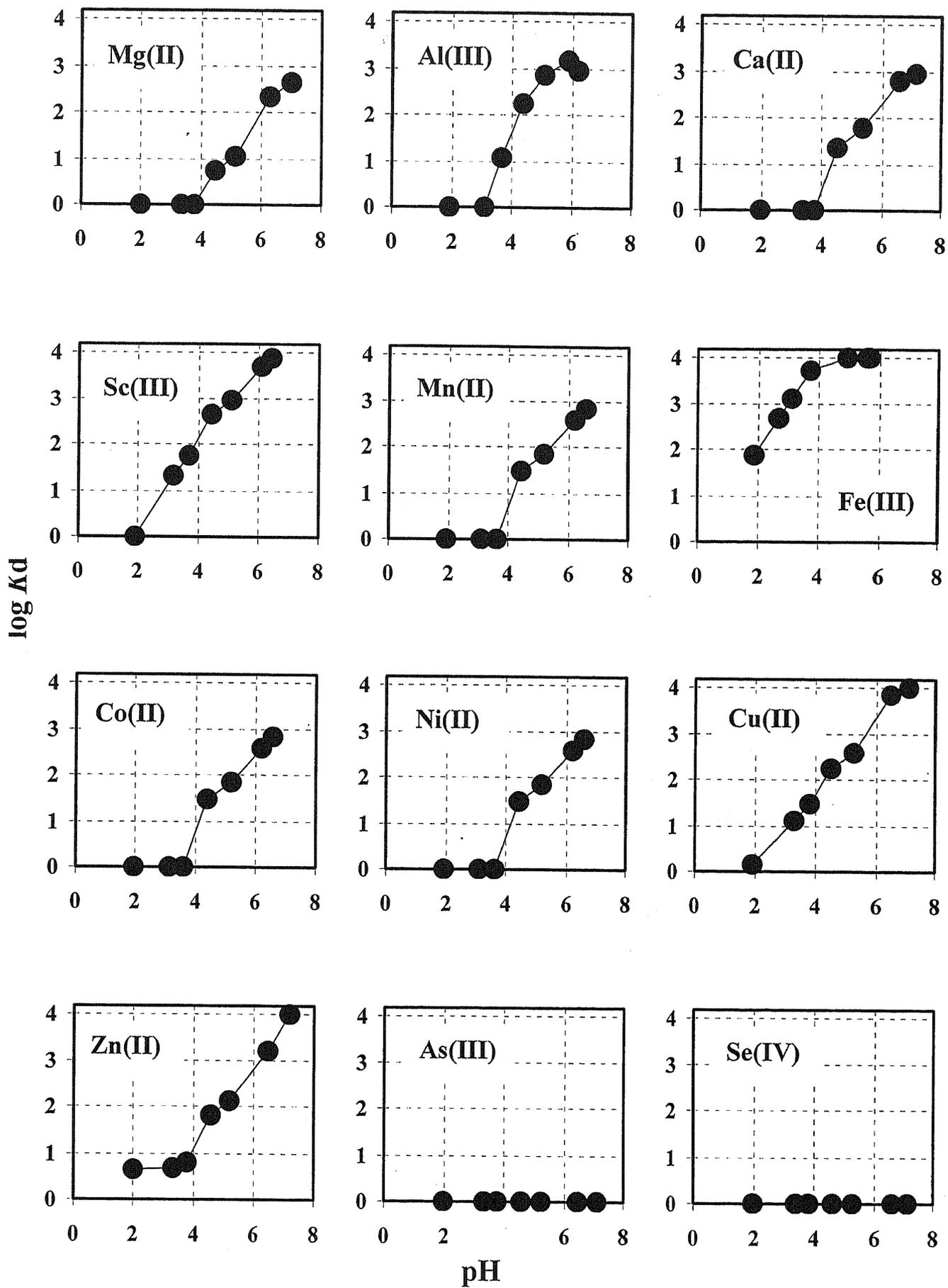


Fig.2-7 K_d on cysteine modified PHEMA(1)

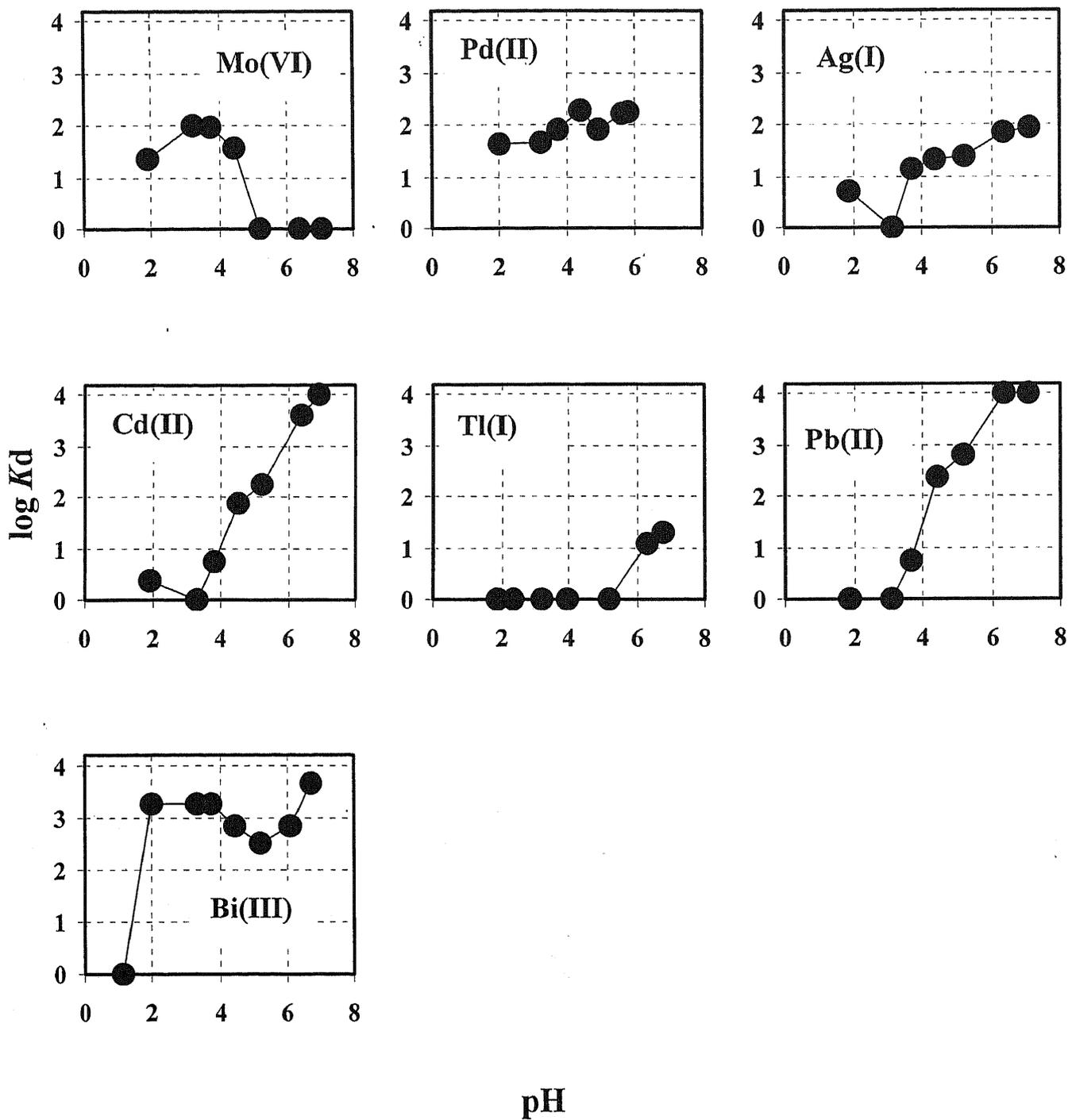


Fig.2-8 Kd on cysteine modified PHEMA(2)

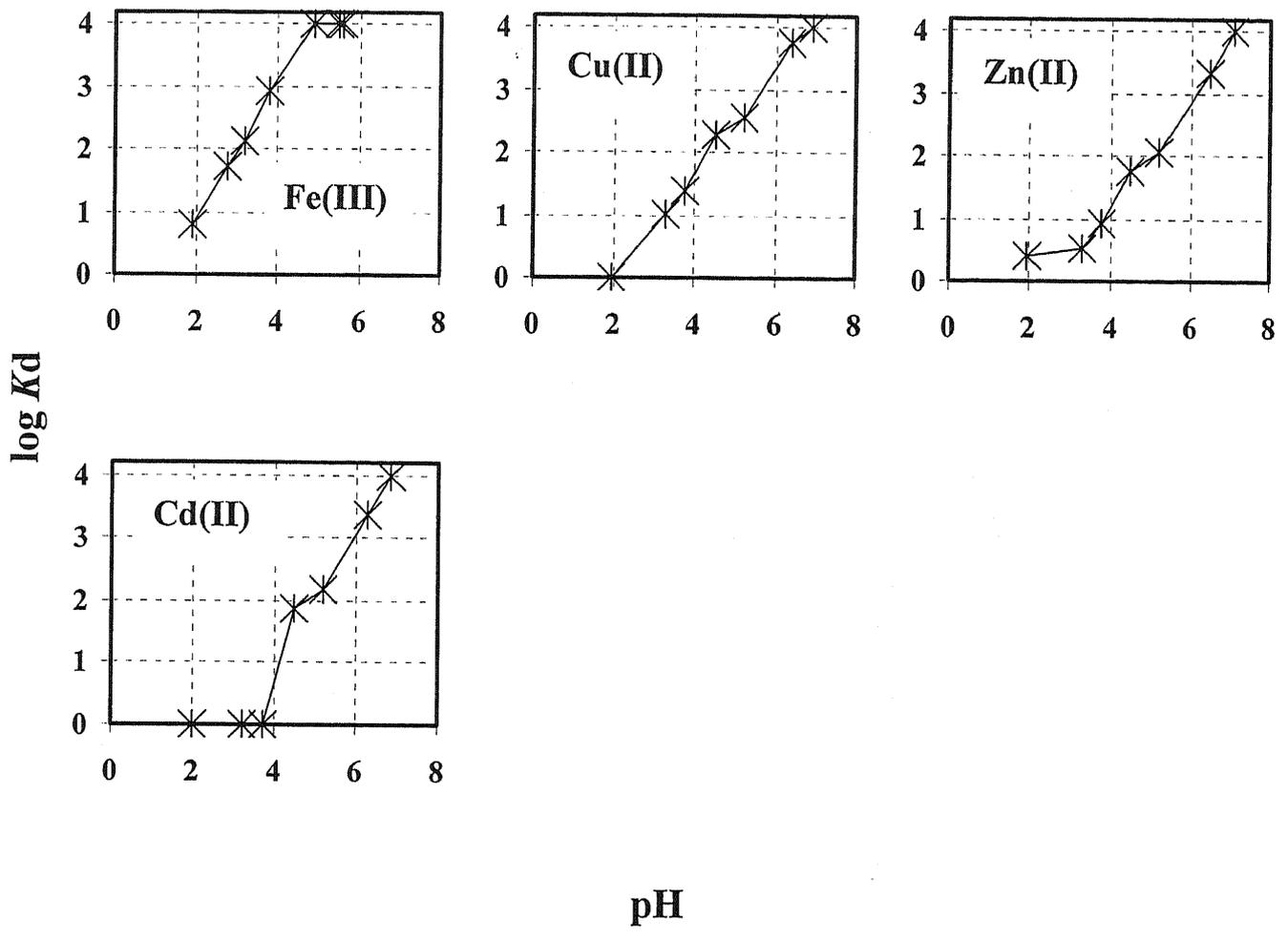


Fig.2-9 Kd on aspartic acid modified PHEMA

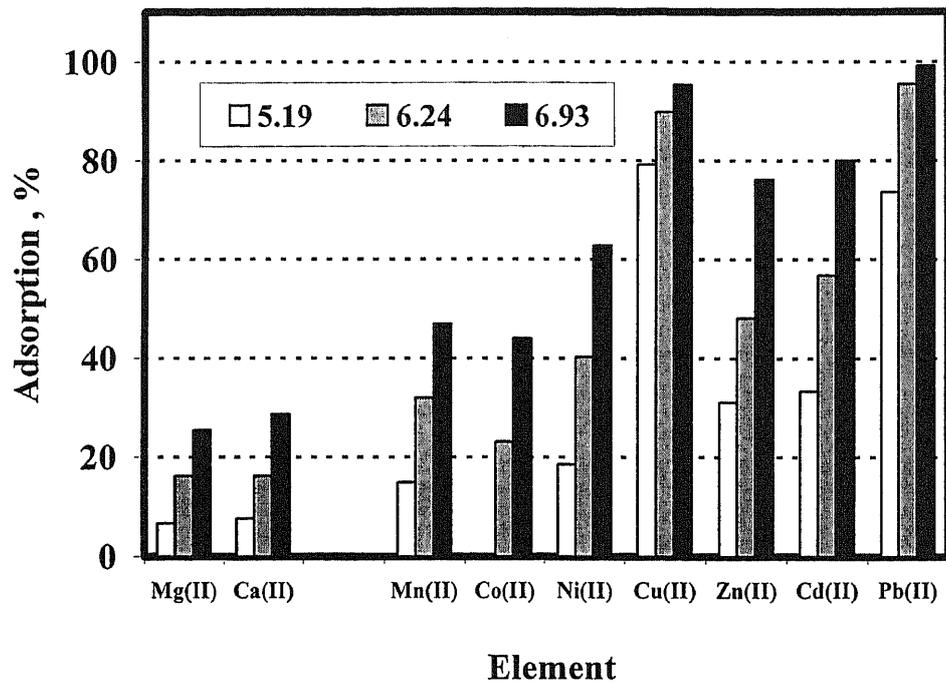


Fig.2-10 Adsoption of metals on glycine modified PHEMA

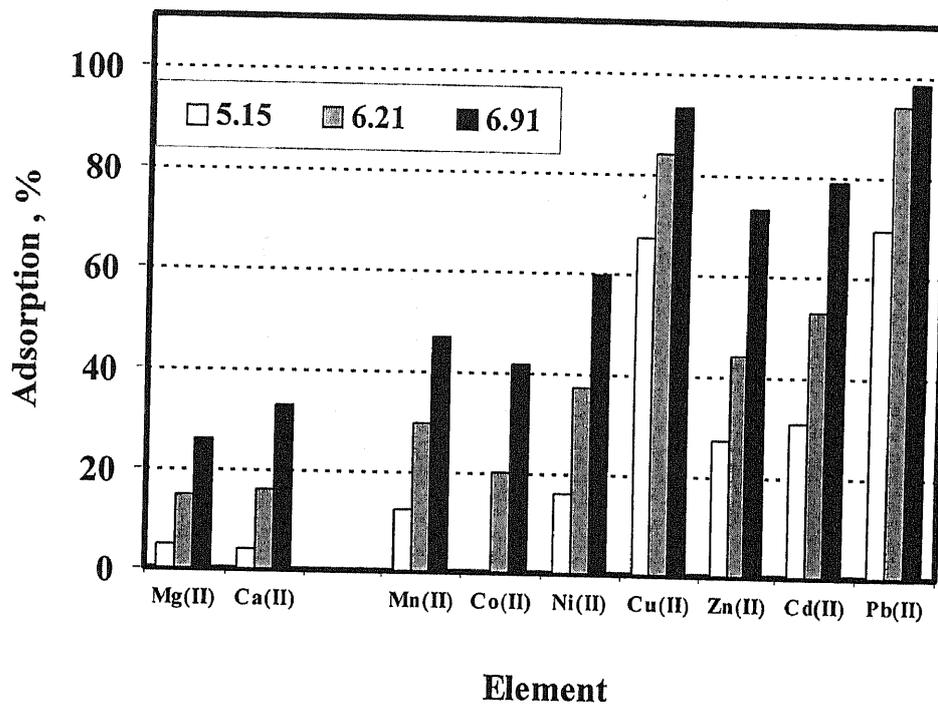


Fig.2-11 Adsorption of metals on methionine modified PHEMA

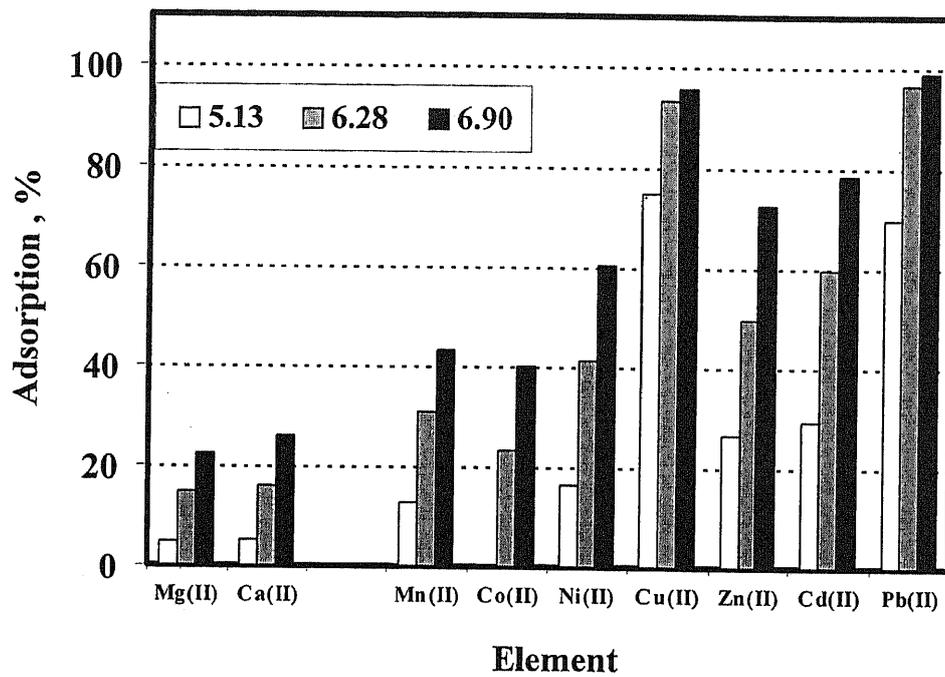


Fig.2-12 Adsorption of metals on cysteine modified PHEMA

業績目録

論文

- (1) Y. Hirano, J. Nakajima, K. Oguma, Y. Terui : Determination of traces of cadmium in natural water samples by flow injection on-line preconcentration-graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Sci.*, **17**, 1073-1077 (2001).
- (2) T. Seki, K. Oguma : Determination of Thorium in High Purity Aluminium by ICP-Mass Spectrometry after Matrix Removal by On-line Solid Phase Extraction, *J. Flow Injection Anal.*, **18**, 140-143 (2001).
- (3) 善国信隆, 竹野博巳, 小熊幸一 : 陰イオン交換樹脂を用いるガリウム(III)イオン選択性電極の作製とその工業材料分析への適用, *分析化学*, **50**, 753-757 (2001).
- (4) 平野義博, 櫻井裕樹, 遠藤晃洋, 小熊幸一, 照井 康 : フローインジェクションオンライン前濃縮/黒鉛炉原子吸光法によるヒ素(III)及びヒ素(IV)の分別定量, *分析化学*, **50**, 885-981 (2001).
- (5) Y. Hirano, K. Yamamura, K. Oguma, K. Harada: Direct Determination of Vanadium on Hair by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Using Air Ashing in the Graphite Furnace, *Anal. Sci.*, **17**, 1351-1354 (2001).
- (6) H. Wu, R.YU, K. Oguma : Trilinear Component Analysis on Modern Analytical Chemistry, *Anal. Sci.*, **17**, Supplement, i483-i486 (2001).
- (7) Y. Hirano, K. Yamamura, K. Oguma, K. Harada : Direct Determination of Tin in Human Hair by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Using Air Ashing in the Graphite Tube, *Anal. Sci.*, **17**, Supplement, i1295-i1298 (2001).
- (8) T. Seki, Y. Hirano, K. Oguma : On-line Preconcentration and Determination of Traces of Lead in River-water and Seawater by Flow Injection-Flame Absorption Spectrometry and ICP-Mass Spectrometry, *Anal. Sci.*, **18**, 351-354 (2002).
- (9) 五来裕子, 小熊幸一, 小松 優 : キレート樹脂に対する金属イオンの塩酸酸性溶液からの選択的吸着挙動とその高純度亜鉛分析への応用, *分析化学*, **51**, 729-734 (2002).
- (10) K. Oguma, O. Yoshioka: Flow-injection simultaneous determination of iron (III) and copper (II) and of iron (III) and palladium (II) based on photochemical reactions of thiocyanato-complexes, *Talanta*, **58**, 1077-1087 (2002).
- (11) Y. Hirano, Y. Ogawa, K. Oguma: Simultaneous Spectrophotometric Determination of Uranium and Thorium by Flow Injection Analysis Using Selective Masking, *Anal. Sci.*, **19**, 303-307 (2003).
- (12) 篠原敏雄, 松原寛和, 善国信隆, 小熊幸一 : *分析化学*, **52**, 851-853 (2003).
- (13) J. Nakajima, Y. Hirano, K. Oguma: Determination of Lead in Seawater by Flow-Injection On-line Preconcentration-Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry after Coprecipitation with Iron (III) Hydroxide, *Anal. Sci.*, **19**, 585-588 (2003).

- (14) K. Tomioka, K. Oguma, T. Seki: Flow Injection On-line Separation and Spectrophotometric Determination of Traces of Lead in Environmental Samples, *Environmental Chem.*, **22**, 211-214 (2003).
- (15) T. Baba, M. Shibukawa, T. Heya, S. Abe, K. Oguma: Liquid chromatography and differential scanning calorimetry studies on the states of water in polystyrene-divinylbenzene copolymer gels, *J. Chromatogr. A*, **1010**, 177-184 (2003).
- (16) On-Column Derivatization Using Redox Activity of Porous Graphitic Carbon Stationary Phase: An Approach to Enhancement of Separation Selectivity of Liquid Chromatography, *Anal. Chem.*, **75**, 2775-2783 (2003).
- (17) 関 達也, 小熊幸一, 石橋耀一: フローインジェクション-オンラインイオン交換前濃縮-ICP 発光分析法による鉄鋼中モリブデンの高感度定量, *鉄と鋼*, **89**, 939-942 (2003).

著書

- (1) 高田芳矩, 小熊幸一, 平野義博, 坂田 衛(共著): 環境分析と分析機器, pp. 83-150, 日本環境測定分析協会 (2003).

口頭発表

- (1) 馬場崇行, 渋谷雅美, 小熊幸一: 液体クロマトグラフィーおよび水性二相抽出による親水性高分子分離錯体の分離機能の検討, 第 62 回分析化学討論会, 講演要旨集, p. 60, 2001 年 6 月 2 日.
- (2) 平野義博, 櫻井裕樹, 遠藤晃洋, 小熊幸一, 照井 康: オンラインカラム分離-黒鉛炉原子吸光法による環境水中 As(III), As(V)の定量, 第 62 回分析化学討論会, 講演要旨集, p. 109, 2001 年 6 月 2 日.
- (3) Koichi Oguma, Tatsuya Seki: Determination of Traces of Thorium and Uranium by On-line Combination of Flow Injection Preconcentration and ICP-MS, IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2001, Abstracts, p. 215, 2001 年 8 月 7 日.
- (4) 五来裕子, 和田景子, 猪瀬匡生, 鷹巣正人, 平野義博, 小熊幸一: 高選択的分離系の創出と超微量分析への応用, 第 5 回分析化学東京シンポジウム 2001 機器分析東京討論会, 講演要旨集, p. 139, 2001 年 9 月 6 日.
- (5) 馬場崇行, 渋谷雅美, 小熊幸一: 親水性高分子分離媒体中の水の状態に関する研究, 第 5 回分析化学東京シンポジウム 2001 機器分析東京討論会, 講演要旨集, p.197, 2001 年 9 月 7 日.
- (6) 平野義博, 中島淳一, 小熊幸一, 照井 康: 水酸化鉄共沈-オンライン濃縮黒鉛炉原子吸光法による天然水中の鉛の定量, 日本分析化学会第 50 年会, 講演要旨集, p. 83, 2001 年 11 月 23 日.
- (7) 吉岡 修, 小熊幸一: チオシアナト錯体の光分解反応を利用した金属の 2 成分同時定量, 日本分析化学会第 50 年会, 講演要旨集, p.86, 2001 年 11 月 23 日.
- (8) Koichi OGUMA, Tadashi NARA, Osamu YOSHIOKA: FLOW INJECTION ANALYSIS BY USE OF PHOTO-INDUCED REACTIONS, 11th International Conference on Flow Injection Analysis, Including Related Techniques, Abstracts, pp.43, Chiang Mai, Thailand, 2001 年 12 月 20 日.
- (9) 中條 勝, 鷹巣正人, 小熊幸一: フローインジェクション法によるセレンのスペシエーション及び高感度定量, 日本分析化学会第 51 年会, 講演要旨集, p.45, 2002 年 9 月 19 日.
- (10) 平野義博, 小川祐一, 真貝政也, 小熊幸一: 選択的マスクングを利用したウラン及びトリウム FI 同時定量, 日本分析化学会第 51 年会, 講演要旨集, p.45, 2002 年 9 月 19 日.
- (11) C. Boonpanaid, H. Kirita, M. Nakajo, K. Oguma: Determination of copper by use of fluorescence quenching of Anisidine blue by flow injection analysis, 日本分析化学会第 51 年会, 講演要旨集, p.298, 2002 年 9 月 19 日.
- (12) K. Oguma, K. Tomioka, T. Seki: Flow injection on-line separation on Pb-Spec and spectrophotometric determination of traces of lead in environmental samples, 2002 China-Japan symposium on environmental analytical chemistry, Abstracts p.4, 北京, 2002 年 10 月 24 日.
- (13) 小熊幸一, 吉岡 修: キシレノールオレンジとの錯形成速度の違いを利用した V(V)と V(IV)

の同時定量, 第 42 回フローインジェクション分析講演会, 講演要旨集, p.58, 2002 年 11 月 30 日.

(14) 小熊幸一, 田中千恵, 樋口慶郎: 鉄(II)-1,10-フェナントロリン錯体に対する酸化反応を利用したフローインジェクション分析, 第 42 回フローインジェクション分析講演会, 講演要旨集 p.60, 2002 年 11 月 30 日.

(15) 中島 淳一, 小熊幸一: コロイダルシリカの凝縮を利用した微量金属の分離濃縮, 日本分析化学会第 52 年会, 講演要旨集, p.106, 2003 年 9 月 23 日.

(16) 田中弘明, 小熊幸一: ICP-OES によるシリコンウエーハー研磨剤であるコロイダルシリカ中の Fe, Cu, Ni の迅速分析法, 日本分析化学会第 52 年会, 講演要旨集, p.115, 2003 年 9 月 25 日.

(17) 柴田和也, 小熊幸一: PDCA 溶液系における金属イオンの陰イオン交換特性とその分析への応用, 日本分析化学会第 52 年会, 講演要旨集, p.188, 2003 年 9 月 24 日.

(18) 小野澤直樹, 小熊幸一: イオン交換分離を利用する強磁性体中の鉄及びネオジム定量, 日本分析化学会第 52 年会, 講演要旨集, p.189, 2003 年 9 月 24 日.

(19) 中條 勝, 小熊幸一: アミノ酸修飾ポリマーの合成と金属イオンの吸着特性, 日本分析化学会第 52 年会, 講演要旨集, p.311, 2003 年 9 月 24 日.

(20) C. Boonpanaid, K. Oguma: Indirect determination of uranium by on-line reduction and Fluorimetric detection of cerium (III), 第 44 回フローインジェクション分析講演会, 講演要旨集, p.37, 2003 年 11 月 7 日.

(21) 田中美由紀, 小熊幸一: 吸着指示薬の蛍光消光を利用する塩化物イオンのフローインジェクション定量, 第 44 回フローインジェクション分析講演会, 講演要旨集, p.43, 2003 年 11 月 7 日.

(22) K. Oguma, C. Tanaka: Flow Injection Analysis Using Oxidative Reaction of Halates with Iron(II)-1,10-Phenanthroline Complex, 12th International Conference on Flow Injection Analysis, Abstracts, p.42, Merida, Venezuela, 2003 年 12 月 8 日.