

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550099

研究課題名(和文) 触媒反応を利用する有害元素の高感度オンサイト測定法の開発と実用化

研究課題名(英文) Development of sensitive on-site catalytic determination method of toxic elements and its practical application

研究代表者

川久保 進 (KAWAKUBO, Susumu)

山梨大学・総合研究部・教授

研究者番号：90143958

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：有害元素の高感度オンサイト測定法の実用化を目指し、接触反応を利用する分析法を開発した。水銀は研究者らが開発した新規反応系を利用して定量し、カドミウムはカドミウムを触媒とする亜鉛ポルフィリン錯体の生成反応を利用して定量した。水銀の定量では、微量拡散分離によって水銀を妨害成分から分離し、水道水や河川水などに応用できるようにした。カドミウムの定量では、カルシウムとマグネシウムの影響を抑えるため、多量のカルシウム試薬を加える方法を開発し、河川水のオンサイト測定に成功した。

研究成果の概要(英文)：Catalytic determination methods were developed for sensitive on-site determination of toxic mercury and cadmium in environmental waters. A new catalytic reaction system was developed for the determination of mercury. For on-site separation, the Conway's microdiffusion separation was used to eliminate interfering ions. Cadmium was determined by using its catalytic effect on the formation of zinc porphyrin. Interference of calcium and magnesium was effectively inhibited by addition of calcium reagent. This method can be applied to on-site analysis of tap-, river- and industrial wasted water samples.

研究分野：化学

キーワード：環境分析 オンサイト分析 反応速度法 触媒反応

1. 研究開始当初の背景

様々な環境水に含まれる有害元素の調査や監視のために、試験紙、パックテスト、検知管などを使う目視比色法が市販され、携帯比色計を使うオンサイト計測も行なわれるようになってきた。一方、水質の管理はバックグラウンドレベルからの監視が重要であるにもかかわらず、ヒ素、カドミウム、水銀、鉛については、従来の方法では水質基準濃度の検出さえ困難であった。これらの方法は、目的元素と発色試薬との錯形成を利用する平衡反応を主に使い、高感度化のために濃縮法が考案されているが、操作が煩雑になり、濃縮率に限界があった。このような背景から、本研究は、目的元素の触媒作用を利用する計測法に着目し、通常の比色法に比べて3、4桁低いppb (ng/ml)レベル或いはそれ以下の有害元素のオンサイト計測法の開発とその実用化を目指した。

2. 研究の目的

本研究は、分析成分の触媒作用に着目した高感度なオンサイト計測法(現場分析法)の開発とその実用化を目的とする。この研究は、従来のオンサイト計測法では分析感度が不足して応用できなかった低濃度の有害元素を試料採取現場で計測する点で有用であり、水質の監視や調査への利用を通して環境保全や汚染防止の進展に貢献する研究である。

本研究では、水銀とカドミウムの高感度なオンサイト計測のために、水銀については、二つの触媒反応系を利用する新規な定量法を開発し、現場分析用に小型の微量拡散分離器を用いる分離法と組み合わせることを研究した。カドミウムについては、既存の触媒反応系[1]を使い、妨害成分の影響を抑制する方法を考案して実用的な分析法を可能にした。また、反応温度、カドミウム濃度、吸光度の関係式を求め、試料採取現場の水温(反応温度)で測定した吸光度を、実験室で検量線を求めたときの吸光度に換算することに成功し、現場で検量線を作成したり、反応温度を制御する必要がないようにした。

3. 研究の方法

(1) 水銀の分離定量操作

微量拡散分離操作 コンウェイ微量拡散容器(図1)

の吸収部に過マンガン酸カリウム硫酸溶液、発生部に試料(水銀標準溶

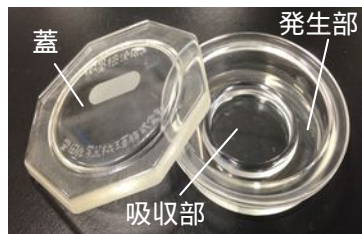


図1 コンウェイ微量拡散容器

液)とチオ尿素溶液と硫酸スズ()硫酸溶液を置き、蓋をして密封した後、40 の温浴で10分間加温して水銀を還元気化させて吸収溶液中に吸収した。吸収溶液に含まれる過マンガン酸イオンを塩酸ヒドロキシルアミンで分解して洗浄液とともに反応容器(ガラス小瓶)に移した。

水銀の定量操作 上記の反応容器中の溶液を60 で加温し過マンガン酸イオンを分解した。反応溶液を25 に冷却した後、ヘキサシアノ鉄()酸カリウム溶液を加え、60 に加温し水銀の触媒反応を進めた。反応溶液を25 まで冷却後、N,N-ジメチルアニリン(DMA)硝酸溶液と3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾン(MBTH)溶液、過酸化水素溶液を加えて鉄を触媒とした酸化カップリング反応を開始させて反応溶液を発色させた。これをガラスセルに分取し、水を対照として反応開始から5分後の吸光度を590 nmで測定した。得られた吸光度と水銀濃度との比例関係から水銀を定量した。

(2) カドミウムの定量操作

定量の前に試料水、反応試薬溶液、水は恒温水槽を使って反応温度($T_s=25$)に保った。反応容器(ガラス小瓶)に試料水を採り、カルシウム()溶液、亜鉛()溶液とBis-tris溶液を順次加えた後、TPPS溶液を加えて反応を開始させた。反応開始から8分後の吸光度 A_s を422nmで測定した。カドミウムの検量線は、試料水の代わりにカドミウム()標準溶液を加えて作成した。

(3) カドミウムのオンサイト定量操作

カドミウムの検量線は、実験室において上記の操作で作成した。オンサイト定量では、採取した試料、反応容器、セル、試薬溶液、水と同じ場所に置いて平衡温度にした後、その水温 T を測定した。検量線の作成と同様の手順で反応させ、市販の小型比色計(図2、三紳工業製 miniphoto 10, 干渉フィルターを使って420nm、半値幅10nmでカット)で吸光度 A を測定した。 A と反応温度 T を、換算式に代入して25 の吸光度 A_s を計算した。得られた値を検量線の式に代入してカドミウム濃度を求めた。



図2 小型比色計

4. 研究成果

(1) 二つの触媒反応を利用する水銀の定量 比較的高感度で信頼性のある水銀の定量法として水銀を触媒とするヘキサシアノ鉄()酸イオンのシアン化物イオンを水分子と置換する反応と、遊離する鉄()を発色試薬で

発色させる方法が信頼性のある接触法として提案されている[2]。しかし、この方法は、反応に時間がかかり、毒性の高いシアン化物イオンを遊離するという問題があった。本研究では、鉄()の指示反応に鉄を触媒する反応を選び、指示反応の高感度化によってシアン化物イオンの使用量を排水基準以下に抑えることに成功した。

分析感度(検量線の傾き)、試薬ブランクの吸光度、検量線の直線性の点から、ヘキサシアノ鉄()酸イオンからの鉄(II)の解離反応における塩酸濃度、ヘキサシアノ鉄()酸カリウム濃度、反応温度を最適化し、遊離の鉄の接触反応におけるDMA濃度、MBTH濃度、過酸化水素濃度、反応条件を最適化した結果、水銀の検量線は40ng/Lまで直線性があり、検出限界2ng/mLを得た。共存成分の影響を調べた結果、河川水に含まれる還元性有機物質、鉄()、鉄()、銅()とチオ硫酸イオンの妨害があり、その影響を除く必要があることが明らかになった。

(2) 水銀の微量拡散分離-接触定量

水銀を妨害成分と分離する方法として微量拡散分離法を用いた。微量拡散分離の吸収溶液の表面積が水銀の回収率に影響したために、容器が傾くことによって溶液の表面積が小さくならないようにした。さらに、発生溶液中の硫酸スズと硫酸の濃度の拡散分離への影響を調べ、拡散温度40、分離時間10分で95%以上の水銀が分離できるようにした。一方、環境水試料中に含まれる塩化物イオンも水銀の定量を妨害することが分かった。これについては発生溶液にチオ尿素を添加することでその妨害を抑えることができた。本法を環境水試料に応用した結果、試料に添加した水銀が $101 \pm 4\%$ ($n=9$)の回収率で定量でき、水道水、河川水、工場廃液の分析に応用できることが分かった。

(3) 亜鉛ポルフィリン錯生成反応を利用するカドミウムの接触定量

試薬としてカルシウムを加えないとき、カルシウムとマグネシウムの許容量はそれぞれ2ppm、0.2ppmと低く、河川水への応用は難しかった。吸光度Aへのカルシウムの影響を調べると(図3)カルシウムの濃度[Ca]が上昇するにつれて吸光度は減少するが、カルシウムの濃度が大きいほど吸光度への影響 $\Delta A/\Delta [Ca]$ が小さくなっていくことが分かった。そこで試薬として50ppmのカルシウムを添加して反応させ、カルシウムの影響を小さくすることにした。この結果、本法のカルシウムとマグネシウムの許容量はどちらも5ppmと大きくなった。本

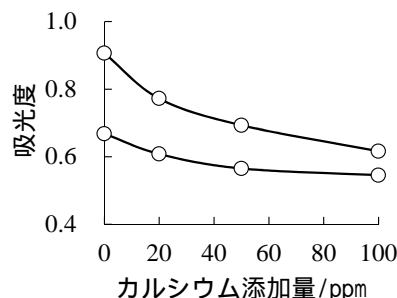


図3 カルシウムの吸光度への影響

法を河川水や水道水に応用した結果、カドミウムの定量値は検出限界(4ppb)以下であった。カドミウムを試料に添加して回収率を調べた結果、95%以上の回収率が得られ、信頼性のある定量ができることがわかった。

(4) カドミウムのオンサイト接触定量

上記の条件下で、小型比色計を使い、共存成分の影響、反応温度と吸光度の関係式を求め、定量性能を評価した。20ppbのカドミウムの定量するとき、許容濃度はCa(II)で10ppm、Mg(II)で5ppm、Zn(II)で500ppb、Fe(III)とAl(III)で100ppb、Hg(II)で0.5ppbであった。反応温度と吸光度の関係式は、 $A = cTs + d + (A - cT - d)(aTs + b) / (aT + b)$ の関係が成り立った(a, b, c, dは係数)。本現場分析法の検出限界は反応溶液5mL中で2ng/mLで、貯水池水や河川水の分析に応用したところ、カドミウムは検出できなかったが(試料中4ppb未滿)、添加したカドミウムの回収率は95%以上であり、信頼できるオンサイト定量が可能であることが分かった。

<引用文献>

- [1] 渡辺 邦洋、岡島 亜起子、四反田 功、板垣 昌幸、亜鉛(II)とアニオン性ポルフィリンの錯生成を指示反応とする微量カドミウム(II)の吸光度定量、分析化学、59巻、2010、589-595.
- [2] Y.L. Feng, H. Narasaki, L.C. Tian, S.M. Wu, H.Y. Chen, Flow-Injection Spectrophotometric Determination of Mercury(II) in Water by the Catalytic Decomposition of Ferrocyanide, Analytical Sciences, Vol. 15, 1999, 915-918.

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計1件)

Yuya Sasaki, Natsuki Yamamoto, Yasutada Suzuki, Ikuo Ueta, Susumu Kawakubo, Kinetic Spectrophotometric Determination of Trace Cadmium in Environmental Fresh Water with 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphinetetrasulfonic Acid, Analytical

Sciences, 査読有, 31 巻, 2015 (印刷中).

[学会発表](計 7 件)

Kawakubo Susumu, Sasaki Yuya, Yamamoto Natsuki, Suzuki Yasutada, Ueta Ikuo; “On-site determination of trace cadmium in environmental fresh water with 5,10,15,20-tetraphenyl-21H, 23Hporphinetetrasulfonic acid”, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, 2015.12.15-20.

山本夏樹, 佐々木裕也, 鈴木保任, 植田郁生, 川久保進; “ポルフィリン試薬を用いる淡水試料中のカドミウムの接触定量” 第 75 回分析化学討論会, C2001, 山梨大学, 甲府, 2015 年 5 月 24 日.

小松悠介, 塩畑りま, 佐々木裕也, 川久保進; “環境水中の水銀の微量拡散分離-接触定量” 第 75 回分析化学討論会, Y1047, 山梨大学, 甲府, 2015 年 5 月 23 日.

佐々木裕也, 山本夏樹, 鈴木保任, 植田郁生, 川久保進, “ポルフィリン試薬を用いる環境水中のカドミウムの現場分析とその実用化” 第 75 回分析化学討論会, P1035, 山梨大学, 甲府, 2015 年 5 月 23 日.

山本夏樹, Wan Normi Wan Sauzi, 佐々木裕也, 鈴木保任, 川久保進, ポルフィリン試薬を用いる河川水中のカドミウムの現場分析, 第 74 回分析化学討論会, Y2022,p.137, 日本大学, 郡山, 2014 年 5 月 25 日.

Susumu Kawakubo, Yasutada Suzuki, Wan Normi Wan Suzi, Natsuki Yamamoto, Yuya Sasaki; “Reflection Spectrophotometric Determination of Trace Cadmium in Water Samples”, The 12th Asian Conference on Analytical Sciences, 2L-P28, Kyushu University, Fukuoka, 2013.8.23.

塩畑りま, 佐々木裕也, 川久保進, 環境水中の水銀の接触定量のための簡易分離法の開発, 日本分析化学会第 61 年会, 金沢大学(金沢市), 2012 年 09 月 19 日.

[その他]

ホームページ

<http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~iueta/Index.html>

研究者総覧

http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A_DisplInfo.Scholar/2_10/F72418E702CD81BE.html

6 . 研究組織

(1)研究代表者

川久保 進 (KAWAKUBO, Susumu)

山梨大学・総合研究部・教授

研究者番号 : 9 0 1 4 3 9 5 8

(2)研究分担者

鈴木 保任 (SUZUKI, Yasutada)

山梨大学・総合研究部・准教授

研究者番号 : 2 0 2 6 2 6 4 4

植田 郁生 (UETA, Ikuo)

山梨大学・総合研究部・助教

研究者番号 : 5 0 5 9 8 6 8 8