

天然水分析のための感温性高分子を用いる水中微量重金属の 分離・濃縮

田中智一*・穴田博之**

Preconcentration of trace heavy metals in aqueous solutions by thermoresponsive polymer-mediated extraction for the analysis of natural water

Tomokazu Tanaka and Hiroyuki Anada

In the preconcentration of trace heavy metals in aqueous solutions with poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm), the synthetic method of PNIPAAm was investigated to reduce the dissolution time of precipitated polymer phase with *N,N*-dimethylmethanamide (DMF) and to improve the measurement reproducibility of graphite-furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS). PNIPAAm was synthesized by using NIPAAm in the range of 8 to 11.5 g. The dissolution time of precipitated polymer phase increased when the amount of NIPAAm was less than previously used weight (11.5 g). PNIPAAm was synthesized by changing the addition amount of *N,N,N',N'*-tetramethylethane-1,2-diamine (TEMED) from 0.5 to 50 ml. Both the dissolution time and the viscosity of dissolved solution were greatly reduced by adding 50 ml of TEMED. The sample solution containing analytes of 0.5 ng ml⁻¹ each was concentrated with the PNIPAAm synthesized by using 11.5 g of NIPAAm and 50 ml of TEMED. A 5- μ l aliquot of the resulting solution was measured by GF-AAS. The determined concentrations of analytes were ranging from 20 to 30 ng ml⁻¹, and relative standard deviations (RSDs, $n = 3$) were *ca.* 4%. Although the RSDs significantly improved compared to previously obtained values (more than 15%), the loss of metal chelates was found during the measurement of GF-AAS. Further investigation on the measurement of GF-AAS, such as the use of different chelating agents and the addition of a matrix modifier, is required in order to apply the proposed method to the analysis of natural water.

Keywords: water analysis, preconcentration, polymer-mediated extraction, *N*-isopropylacrylamide, trace heavy metal ion, pyrrolidinedithiocarbamate

1. 緒言

環境問題の一つとして、廃棄物の不法投棄や最終処分場等からの有害重金属の漏出による河川や地下水など天然水の汚染が懸念されている。しかしながら、一般的に天然水中の重金属の濃度

* 環境生命化学科 ** 応用理化学専攻院生

は極めて低く、定量が困難な場合が多いため、測定に先立って目的元素の分離・濃縮が必要となる。このような分離・濃縮のための媒体として、水溶性高分子である poly(*N*-isopropylacrylamide) (P-NIPAAm) が注目されている¹⁾。P-NIPAAm は、分子内に親水性のアミド基と疎水性のイソプロピル基の両方を持つモノマーの重合体であり、臨界温度(32°C)以下では水に可溶であるが、その温度を超えると疎水性が増大して凝集し、水と相分離を起こす²⁾。この際、金属錯体など疎水性の物質を取り込んで凝縮するため、錯形成剤を用いれば水中の金属イオンでも固液分離できるという特徴がある³⁾。

当研究室では、この P-NIPAAm を用いた水中微量重金属の分離・濃縮を検討している⁴⁾が、析出した P-NIPAAm を *N,N*-dimethylmethanamide (DMF) を用いて再溶解する際に長時間を要することや、溶解した溶液の粘性が高いために黒鉛炉原子吸光分析法 (GF-AAS) の測定精度を大きく劣化させることなどが問題となっている。そこで本研究では、NIPAAm 量ならびに重合促進剤である *N,N,N',N'*-tetramethylethane-1,2-diamine (TEMED) の添加量を変化させて P-NIPAAm を合成することにより、これら問題点の改善を試みた。

2. 実験

2.1 P-NIPAAm の合成

NIPAAm 8~11.5 g を水 175 ml に溶解させた後、重合開始剤として ammonium peroxodisulfate 0.25 g、重合促進剤として TEMED 0.5~50 ml を添加した。低温恒温水槽中において、0°C、窒素雰囲気中で 24 時間攪拌することにより、P-NIPAAm を合成した。その後、真空凍結乾燥機を用いて 4 日間乾燥させた。乾燥後、各 P-NIPAAm を 20 mg ml⁻¹ となるように水に溶解して、分離・濃縮に用いた。低温恒温水槽は東京理化学器械製 PSL-1400 を、真空凍結乾燥機は同社製 FDU-1200 を使用した。試薬は、次の分離・濃縮も含めて、いずれも特級 (和光純薬工業製) を用いた。

2.2 分離・濃縮

各目的元素 (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni) の濃度が 0.5 もしくは 100 ng ml⁻¹ の試料溶液 100 ml を pH 3 に調整した。この試料溶液に、2 mg ml⁻¹ の ammonium 1-pyrrolidinedithiocarbamate (APDC) 水溶液 10 ml を添加し、溶液中の金属イオンを疎水性錯体とした。20 mg ml⁻¹ の P-NIPAAm 水溶液 3 ml を加えた後、凝集促進剤として 170 mg ml⁻¹ の NaNO₃ 水溶液 5 ml を添加した。試料溶液を 60°C に加熱し、白濁した溶液を激しく振り混ぜて、水相と P-NIPAAm 凝集相を分離させた。分離した凝集相をテフロン製スパチュラで取り出して 1 ml メスフラスコに入れ、DMF で溶解・定容した。この一連の操作を、条件を変えて合成した P-NIPAAm を用いてそれぞれ行い、DMF による溶解時間および溶解後の溶液の粘性を測定した。この溶液を GF-AAS 装置の黒鉛炉に注入し、目的元素の吸光度および相対標準偏差 (RSD) を求めた。粘度計は CBC 製 VM-10A-M を、GF-AAS 装置はパーキンエルマー製 Aanalyte 600 を使用した。

3. 結果および考察

3.1 溶解時間および粘性に及ぼす NIPAAm 量の影響

NIPAAm 量を 8~11.5 g の範囲で変化させて合成したそれぞれの P-NIPAAm について、各目的元素の濃度が 100 ng ml^{-1} の試料溶液を用いて分離・濃縮操作を行い、得られた凝集相が DMF に完全に溶解するまでの時間ならびに溶解後の溶液の粘

性を比較した。その結果を Table 1 に示す。NIPAAm を従来用いていた量 (11.5 g) よりも少なくすると、むしろ溶解時間が長くなる傾向を示した。一方、粘性についてはほとんど変化がないことから、NIPAAm 量を減少させてもあまり効果がないことがわかった。溶解時間が 5 時間を超える 8 g の場合を除いて、水相中に残存する重金属の濃度を GF-AAS で定量し、回収率を求めた。回収率は、Co, Cu, Fe および Ni で 95%以上、Cd および Cr で約 90%であり、ほぼ定量的に P-NIPAAm に捕集されることが確認できた。

3.2 溶解時間および粘性に及ぼす TEMED 量の影響

NIPAAm 11.5 g を用い、TEMED 量を 0.5~50 ml の範囲で変化させて P-NIPAAm を合成した。各 P-NIPAAm について、前項と同様な実験により測定した溶解時間および粘性の値を Table 2 に示す。TEMED 量を 50 ml まで増加させると、溶解時間・粘性のいずれも大幅に減少し、従来よりも大きく改善することができた。以上の結果から、本実験では NIPAAm 量 11.5 g, TEMED 量 50 ml で合成した P-NIPAAm を用いることにした。

3.3 GF-AAS による目的元素の定量

各目的元素の濃度が 0.5 ng ml^{-1} の試料溶液を用いて分離・濃縮操作を行い、凝集相を DMF で溶解した後、溶液中の目的元

Table 1 Effects of the amount of NIPAAm on the dissolution time of condensed phase and the viscosity of obtained solution

NIPAAm added (g)	Dissolution time (h)	Viscosity (mPa·s)
8	5.1	27
9.25	4.3	27
10	4.3	19
11.5	3.5	26

Table 2 Effects of the amount of TEMED on the dissolution time of condensed phase and the viscosity of obtained solution

TEMED added (g)	Dissolution time (h)	Viscosity (mPa·s)
0.5	4.2	54
3	2.6	26
10	2.4	19
20	1.8	<10
50	1.3	<10

素を GF-AAS で定量した。黒鉛炉への試料注入量は $5 \mu\text{l}$ とした。標準溶液から調製した水溶液試料を用いて検量線を作成し、濃度を求めた。その結果、各目的元素の定量値は $20 \sim 30 \text{ ng ml}^{-1}$, RSD ($n = 3$) は約 4% であった。測定精度に関しては、従来 (RSD で十数%以上) に比べて大きく改善することができたが、濃縮倍率は $40 \sim 60$ 倍となった。本実験では、 100 ml の試料溶液を 1 ml に濃縮しているため、本来ならば濃縮倍率は 100 倍になることから、この原因について検討した。目的元素は P-NIPAAm に定量的に捕集されているため、定量値が下回る原因は、主に GF-AAS 測定にあると考えられた。そこで、検量線作成に用いた水溶液試料 (各 10 ml) に APDC を添加して、吸光度を測定し

た。その結果を、Ni を例に Fig. 1 に示す。APDC を 0.1 ml 添加しただけで検量線の傾きがほぼ 2 分の 1 に減少した。APDC を添加した水溶液試料に濃硝酸を加えて錯体を解離させた後、再度 GF-AAS で定量したところ、直線の傾きが回復し、APDC 無添加の場合とほぼ一致した。このことから、APDC 錯体が GF-AAS の乾燥や灰化の段階で揮散し、目的元素の損失が生じたと考えられる。硝酸の添加が APDC 錯体の解離に有効であることから、凝集相中の錯体についても硝酸による解離を試みたが、一旦 P-NIPAAm に取り込まれた錯体の解離には効果がなかった。また、凝集相中の目的元素の定量結果を向上させるため、GF-AAS の温度プログラムを系統的に変化させて検討したが、目的元素の揮散を抑えることはできなかった。本分析法のさらなる実用化を図るためには、錯形成剤の変更やマトリックスモディファイヤーの添加など、GF-AAS の定量に関して引き続き検討が必要といえる。

文献

- 1) 齊藤 徹, 松原チヨ, 平出正孝 : 分析化学, **2003**, 52, 221.
- 2) 竹原真紀, 太田裕治 : 生活工学研究, **2007**, 9, 144.
- 3) T. Tanaka, Y. Ando, T. Saitoh, M. Hiraide : *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **2002**, 17, 1556.
- 4) 穴田博之, 八田 隼, 山口喜彦, 田中智一 : 平成 18 年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会講演要旨集, **2006**, 63.

(平成 23 年 3 月 31 日受理)

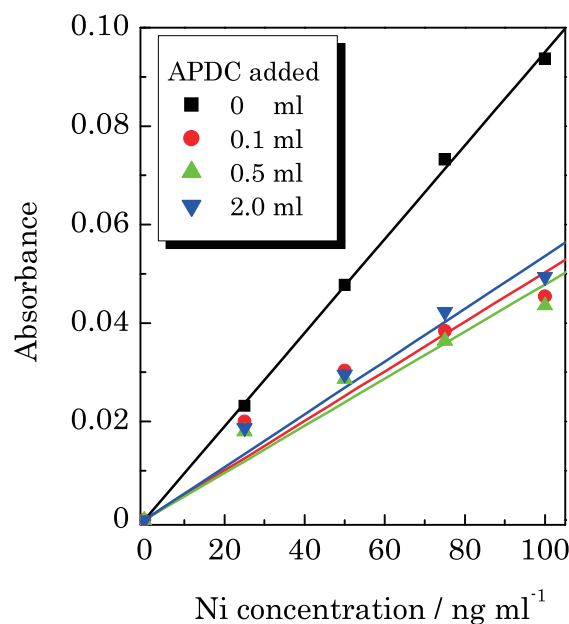


Fig. 1 Effect of the amount of APDC on the absorbance of nickel