

報 文

改良型イミノ二酢酸キレート樹脂をオンライン濃縮カラムに用いる 海水中希土類元素の ICP-MS 定量法の開発と東京湾海水試料への応用

経 遠 篤¹, 鈴木 美成¹, 古庄 義明², 古田 直紀^{®1}

海水中に含まれる高濃度のマトリックス元素から極微量の希土類元素を分離・濃縮できるカラムを誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) に接続し、オンラインで希土類元素を定量するための最適な条件を検討した。カラムは、従来型のイミノ二酢酸基を導入したポリメタクリレート共重合体に、含窒素カチオン型アルキル基によって電荷を負荷したキレート樹脂を充填し、希土類元素の吸着率とマトリックス元素の除去率を比較した。その結果、pH 5 の条件下で改良型のキレート樹脂を用いた際に、マトリックス元素である Ca, Mg を最も除去でき、尚且つ希土類元素においても十分な吸着率が得られた。本法を海水の標準物質である NASS-5 に含まれる希土類元素の定量に応用した結果、参照値と良く一致したことから、実試料にも応用できると判断した。東京湾海水中に含まれる希土類元素は、低分子体として存在する Gd において濃度異常が観測された。Gd の濃度異常は、磁気共鳴イメージング (MRI) の造影剤として用いられている Gd 化合物が河川水又は海水中に放出されたことに起因すると考えられる。

1 緒 言

希土類元素はエレクトロニクス、磁性材料、光学材料といったハイテク産業において幅広く利用されており、近年その使用量は急速に拡大してきた¹⁾。それに伴い環境中への放出が増加し、人体や生態系への影響が懸念される。現在環境水中の希土類元素を定量した結果は、ヨーロッパ^{2)~8)}、アジア^{9)~22)}、北アメリカ^{23)~25)}、オーストラリア²⁶⁾、南極海²⁷⁾など世界中で報告されており、特に Gd の濃度異常は数多く観測されている^{2)~8)10)~13)17)23)24)26)}。河川水、湖水、海水などに含まれる希土類元素の存在量は極微量であるが、環境負荷を考える上で希土類元素を高感度かつ正確に定量することが求められている。

環境水の中でも特に海水は、マトリックス元素となる Na, K, Ca, Mg の濃度が極めて高いため、海水試料を直接装置に導入することは干渉や汚染などの問題を起こす恐れがある。これらの問題を解決するために、高濃度に存在するマトリックス元素を除去し、希土類元素を分離・濃縮する必要がある。環境水中の重金属を濃縮し、マトリックス元素を除去する方法として、溶媒抽出⁹⁾¹⁰⁾、共沈¹¹⁾、固相抽出^{2)~8)12)~22)24)25)27)~30)}などの方法が行われてきた。溶媒抽出や共沈は、多量の試料を必要とすることや、開放系で

の作業によるコンタミネーションの影響が問題視されている。また固相抽出としては、主に金属を吸着・溶離させる官能基を固定したキレート樹脂を用いる方法が知られており、バッチ法とオンライン法とがある。バッチ法は高い濃縮倍率を得ることができるが、コンタミネーションの原因につながる可能性がある。その一方で、オンライン法は一連の操作を閉鎖系で行うため、コンタミネーションによる影響が少ないことや前処理に必要な時間の短縮、少ない試料量による測定が可能といった利点が挙げられる。オンラインカラムとして、イミノ二酢酸キレート樹脂 (Muromac A-1^{12)~14)28)}、Chelex-100^{15)~19)25)}、エムポアTM キレートディスク²⁰⁾²¹⁾²⁹⁾及び 8-ヒドロキシキノリンを固定化した MAF-8HQ²⁰⁾をマイクロカラムに充填する方法や、C₁₈ カートリッジ^{2)~8)24)}を使用した報告がある。試料導入前の錯形成が不要である点や市販されている点からイミノ二酢酸キレート樹脂をカラムの充填剤として用いることが望ましい。イミノ二酢酸キレート樹脂は 2 価以上の金属元素に対して高い選択性を示し、アルカリ金属<アルカリ土類金属<遷移金属の順に安定な錯体を生成する²⁹⁾。そのため、アルカリ金属の Na, K を十分に除去することは可能であるが、アルカリ土類金属の Ca, Mg を一部吸着させてしまうという欠点もある。

本研究ではキレート樹脂として、スチレンジビニルベンゼン共重合体にイミノ二酢酸基を導入した Muromac A-1 及び、基材に疎水性樹脂を使用した Muromac A-1 や Chelex-100 で問題であった通液する溶液の pH が変化した際に発生す

ICP-MS: 誘導結合プラズマ質量分析

¹ 中央大学理工学部応用化学科: 112-8551 東京都文京区春日 1-13-27

² ジーエルサイエンス株式会社: 163-1130 東京都新宿区西新宿 6-22-1

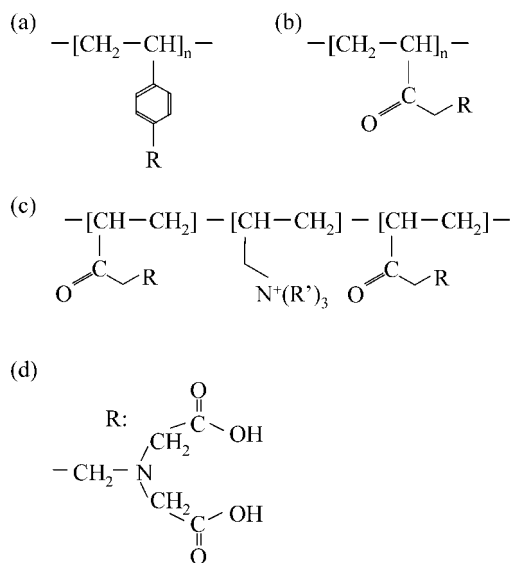


Fig. 1 Chemical structures of chelate resins used in this study

(a) Muromac A-1; (b) MetaSEP ME-1; (c) MetaSEP ME-2; (d) R, iminodiacetic acid group

る膨潤・伸縮現象が相対的に低いメタクリレート共重合体にイミノ二酢酸キレート樹脂を導入した MetaSEP ME-1 を選択した。加えて、高濃度のマトリックス元素を除去することを目的に開発された改良型のキレート樹脂である MetaSEP ME-2 を用いたオンラインカラム濃縮法を検討した。MetaSEP ME-2 は、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} を反発する効果を得るため、MetaSEP ME-1 に含窒素カチオン型アルキル基を導入させた開発試作品である。MetaSEP ME-2 を他のイミノ二酢酸キレート樹脂と同時評価し、含窒素カチオン型官能基の導入が Ca、Mg の除去にどれだけ効果があり、そのことによって希土類元素の回収が海水マトリックス試料において有効かどうか仮説を立てて実験をして比較した。これらのキレート樹脂を充填したカラムを誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) に接続し、オンライン濃縮法により海水中に含まれる希土類元素を定量するための最適な条件を検討した。更に本法を用いて、以前より希土類元素の定量を行ってきた神田川¹²⁾の終着点である東京湾勝どきにて海水試料を採取し、懸濁態 ($>0.45 \mu\text{m}$)、高分子体 ($>10 \text{kDa}$) 及び低分子体 ($<10 \text{kDa}$) に分離後のそれぞれの形態に含まれる希土類元素を定量し、その動態を把握することを目的とした。

2 実験

2.1 装置

オートサンプラー (ASX500, Cetac 製)、インテグレート試料導入装置 (ISIS, Yokogawa Analytical Systems 製) 及び ICP-MS (HP4500, Yokogawa Analytical Systems 製) をテフロンチューブ (内径 0.5 mm) で接続することにより、

全自動オンラインカラム濃縮 ICP-MS を構築した。ISIS は 2 つのペリスタルティックポンプと 2 つの六方バルブから成っており、イミノ二酢酸キレート樹脂を充填したカラムは両バルブの間に設置されている。測定中の試料に対する空気からの汚染を防ぐため、オートサンプラーは High Efficiency Particulate Air (HEPA) フィルターで class-100 のクリーン度に保たれたサンプルフード内に設置して用いた。六方バルブの仕組み及び試料の導入方法の詳細は以前の論文に従った¹²⁾。

2.2 試薬

キレート樹脂には、イミノ二酢酸基が樹脂に固定された Muromac A-1 (室町化学製)、MetaSEP ME-1 (GLサイエンス製) 及び MetaSEP ME-2 (GLサイエンス製) を用いた。これらの樹脂の反応基には、イミノ二酢酸基として 2 つのカルボキシル基を持っている。更に MetaSEP ME-2 は、イミノ二酢酸基の間に窒素を含んだカチオン型アルキル基が付加されており、アルカリ土類金属を反発することによって遷移金属に対する選択性の増加を図っている (Fig. 1)。これらの樹脂に試料を導入することで陽イオンを吸着し、高濃度の酸を導入することで溶離することができる。これらの樹脂を内径 1.5 mm、長さ 50 mm のテフロンチューブに 0.04 g 充填し、両端にスポンジを小さくちぎったもので栓をし、カラムとして用いた。本法は検量線法で測定を行い、希土類元素の標準溶液は $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ 標準溶液 (Superior Quality, SPEX CertiPrep 製) を希釈し、調製した。カラムの洗浄、溶離には硝酸 (68% TAMAPURE-AA-100, 多摩化学工業製) を超純水にて希釈した $1.5 \text{mol L}^{-1} \text{HNO}_3$ を用いた。カラムの pH 調整に用いた 0.7mol L^{-1} 酢酸アンモニウム緩衝液は、酢酸 (30%, TAMAPURE-AA-100, 多摩化学工業製) 及びアンモニア水 (20%, TAMAPURE-AA-100, 多摩化学工業製) を等モルずつ混合し、硝酸で pH の調整を行った。Ca、Mg の標準溶液には、 CaCl_2 (95.0% 和光純薬工業製)、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, MERCK 製) を用いた。Ba の標準溶液は、 $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ 標準溶液 (原子吸光分析用、関東化学製) を希釈し、調製した。酸分解には硝酸と過酸化水素 (30%, 電子工業用、関東化学製) を使用した。海水の標準物質は、NASS-5 (National Research Council of Canada 製) を用い、分析手法の妥当性を検討した。

2.3 サンプリング

試料を採取した地点は、隅田川が東京湾に流れ込む地点である東京湾勝どきにて行った。試料の採取日は 2008 年 7 月 15 日及び 2008 年 8 月 18 日である。採水器は、ポリテトラフルオロエチレン製の容器 (Economy Bailers, Nowell 製) を用い、海水は採取後すぐに 5mol L^{-1} 硝酸及び超純水で洗浄したポリエチレン製の容器に保存した。

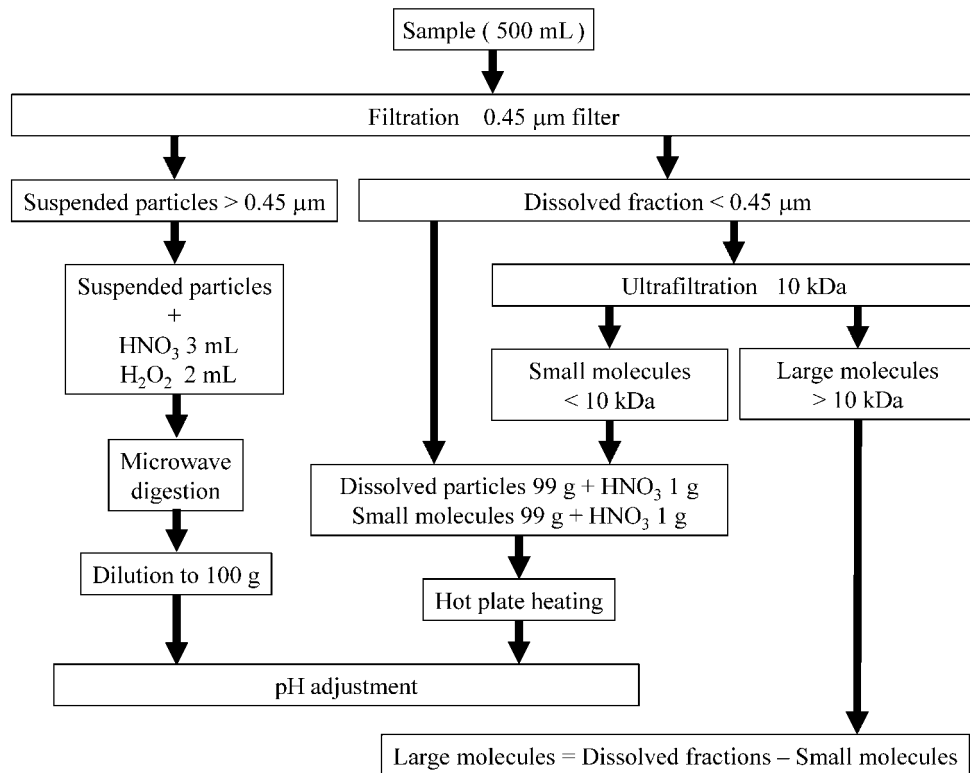


Fig. 2 Preparation procedures for seawater samples collected at Tokyo Bay

2.4 試料調製

分析条件の検討に用いた標準溶液は、実際の海水に含まれるCa, Mgの濃度(Ca: $420 \mu\text{g mL}^{-1}$, Mg: $1300 \mu\text{g mL}^{-1}$)に近づけるために、 CaCl_2 を1.1098 g、及び $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を10.7701 g量り採り、超純水を用いて1 Lに調製した。また、超純水に希土類元素の添加量が 50 pg mL^{-1} になるよう調製した試料を用意した。スペクトル干渉補正に必要なBaの標準溶液は、超純水にBaの添加量が 1 ng mL^{-1} になるように調製した。希土類元素の添加回収実験は、東京湾勝どきにて採取した海水を $0.45 \mu\text{m}$ フィルター(HAWP 04700, Millipore製)でろ過し、ろ液99 gに硝酸1 gを添加し、時計皿でふたをしてホットプレートで加熱処理(200°C , 2.5時間)後、99 gに再定容した。この溶液に希土類元素の添加量が 50 pg mL^{-1} になるよう調製した試料を用いた。

東京湾勝どきに含まれる希土類元素の定量において、試料の前処理方法をFig. 2に示す。採取した海水は3種類の画分に分けた。試料を $0.45 \mu\text{m}$ フィルターを用いてろ過し、フィルター上に残った画分を懸濁態、フィルターを通過したろ液を溶存態とした。溶存態は、エタノール(特級、関東化学製)、超純水、実試料での共洗いをした、カットオフ値が10 kDaの限外ろ過膜(Q0100 062E, 東洋濾紙製)を用いて再度限外ろ過し、フィルター上に残った画分を高分子体、フィルターを通過した画分を低分子体とした。懸

濁態は硝酸3 mL、過酸化水素2 mLを添加し、マイクロ波分解装置(Microwave Labstation MLS-1200 mega; Milestone製)で酸分解した後超純水で100 mLに定溶した。溶存態及び低分子体はろ液99 gに硝酸1 gを添加し、時計皿でふたをしてホットプレートで加熱処理(200°C , 2.5時間)後、99 gに再定容した。高分子体の濃度は、溶存態の濃度から低分子体の濃度を引くことによって算出した。

2.5 試料マトリックスの分離、希土類元素の濃縮及び溶離の操作手順

試料マトリックスの分離、希土類元素の濃縮及び溶離の操作手順をTable 1に示す。ステップ1及び2で、 1.5 mol L^{-1} HNO_3 及び超純水を用いてカラムを洗浄後、ステップ3で 0.7 mol L^{-1} 酢酸アンモニウム緩衝溶液を用いてカラムのpHを調整した。そして、ステップ4で試料をカラムに導入し、目的元素である希土類元素を吸着させた。その際、一部のマトリックス元素がカラムに吸着されるため、ステップ5で 0.7 mol L^{-1} 酢酸アンモニウム緩衝溶液でカラムを洗浄し、マトリックス元素を除去した。次いで超純水にてカラムを洗浄し、ステップ7で0.25 mL ループに充填されている 1.5 mol L^{-1} HNO_3 をカラムに導入し、カラムに吸着した希土類元素を溶離した後、オンラインでICP-MSに導入して測定を行った。本法での1回の試料処理から分析までに要する時間は、15分30秒である。以前の論文¹²⁾

Table 1 Operating sequences of ISIS for matrix separations, REEs pre-concentration and elution for the determination of REEs in seawater by automated on-line column pre-concentration ICP-MS

Step	Solution	Flow rate/ mL min ⁻¹	Time/s
1	1.5 mol L ⁻¹ nitric acid	2.5	90
2	Ultra pure water	2.5	60
3	Ammonium acetate buffer solution	2.5	60
4	Sample	2.0	300
5	Ammonium acetate buffer solution	1.0	240
6	Ultra pure water	1.0	60
7	1.5 mol L ⁻¹ nitric acid	0.35	120

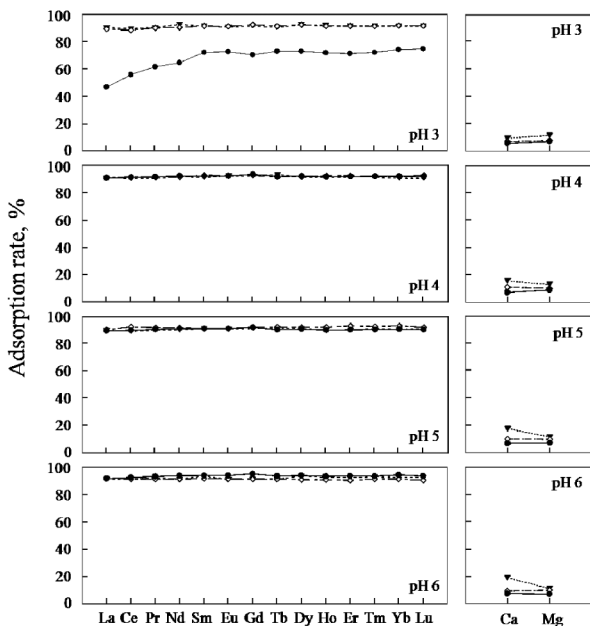


Fig. 3 Adsorption rate of Ca, Mg and REEs to different resins under various pH conditions
 ▼, Muromac A-1 ; ◇, MetaSEP ME-1 ; ●, MetaSEP ME-2

に従いスペクトル干渉を補正した後、超純水を空試験とし差引いた値を最終的な元素濃度とした。

3 結果及び考察

3.1 キレート樹脂の比較と pH の最適化

キレート樹脂を用いて海水中の希土類元素を定量する際の問題点として、高濃度に含まれる Ca, Mg が希土類元素の吸着を妨害することが考えられる。そこで、Muromac A-1, MetaSEP ME-1 及び MetaSEP ME-2 の三種類のキレート樹脂を用いて、希土類元素を十分に吸着させ、マトリックス元素である Ca, Mg をより多く取り除ける最適な pH 条件を検討した。超純水に希土類元素の添加量が 50 pg mL⁻¹ になるように調製した標準溶液と Ca, Mg を混合した標準溶液を、pH 3, 4, 5, 6 の条件下でキレート樹脂に

それぞれ導入した。各 pH 条件で試料を導入したときのそれぞれのキレート樹脂における希土類元素及び Ca, Mg の吸着率を Fig. 3 に示す。希土類元素の吸着率に着目すると、Muromac A-1 及び MetaSEP ME-1 に関しては pH 3 から 6 にかけて 90~100% に近い吸着率が得られた。MetaSEP ME-2 では、pH 3 の条件下において希土類元素の吸着率が 100% を大きく下回ったが、pH 4 から 6 の範囲では改善され、90~100% の吸着率が得られた。Ca, Mg の吸着率に着目すると、pH 3 から 6 のすべてにおいて、MetaSEP ME-2 の吸着率は Muromac A-1 及び MetaSEP ME-1 の吸着率よりも低く、マトリックス元素である Ca, Mg をより多く除去できることが分かった。このうち、pH 5 の条件下で MetaSEP ME-2 を用いたときに Ca, Mg の吸着率が最も低い値となったことから、Ca, Mg をより多く除去でき、希土類元素を十分に吸着させる最適な pH は 5 であると言える。以下の実験はすべて pH 5 の条件に設定した。

3.2 マトリックス元素の影響

キレート樹脂を用いて海水中の希土類元素を測定する際の問題点として、先に述べた高濃度のマトリックス元素が希土類元素の吸着を妨害することに加え、ICP-MS 内での干渉が挙げられる。高濃度の Ca, Mg を ICP-MS に導入することは、干渉や装置内での汚染を引き起こすことが懸念される。更に、多くの希土類元素は Ba からスペクトル干渉を受けるため、ICP-MS に導入する前に Ba を除去することが望ましい²⁰⁾。そこで、Ca, Mg を混合した標準溶液及び Ba の標準溶液をカラムに 10 mL 通過させ、各元素におけるカラムへの吸着率、酢酸アンモニウムによる除去率及び ICP-MS に導入される濃度を検討した。その測定結果を Table 2 に示す。尚、標準溶液 10 mL に含まれる各元素の絶対量は、Ca が 4460 µg, Mg が 13500 µg, Ba が 0.010 µg であった。Table 2 より、カラムに吸着した Ca, Mg の絶対量は、MetaSEP ME-2 の方が Muromac A-1 よりも、Ca に関して 10.4%, Mg に関して 5.0% 低く、同様に MetaSEP ME-1 よりも、Ca に関して 3.4%, Mg に関して 2.9% 低い

Table 2 Adsorption and removal rates of Ca, Mg and Ba for each resin

		Adsorbed to resin/ μg	Adsorption rate, %	Removed by ammonium acetate/μg	Removal rate, %	Eluted by HNO ₃ ^{a)} / μg mL ⁻¹
Muromac A-1	Ca	780	17	800	100	0
	Mg	1600	12	1600	100	0
	Ba	0.010	100	0.0085	85	5.6 × 10 ⁻³
Metasep 1	Ca	450	10	460	100	0
	Mg	1300	9.9	1400	100	0
	Ba	0.0098	96	0.0097	99	4.8 × 10 ⁻⁴
Metasep 2	Ca	290	6.6	290	100	0
	Mg	940	7.0	930	99	40
	Ba	0.0077	74	0.0075	98	4.8 × 10 ⁻⁴

The absolute amounts of Ca, Mg and Ba in standard solutions were 4460 μg, 13500 μg and 0.010 μg, respectively. a) The concentration introduced into ICP when adsorbed matrix elements were eluted by 0.25 mL of 1.5 M HNO₃.

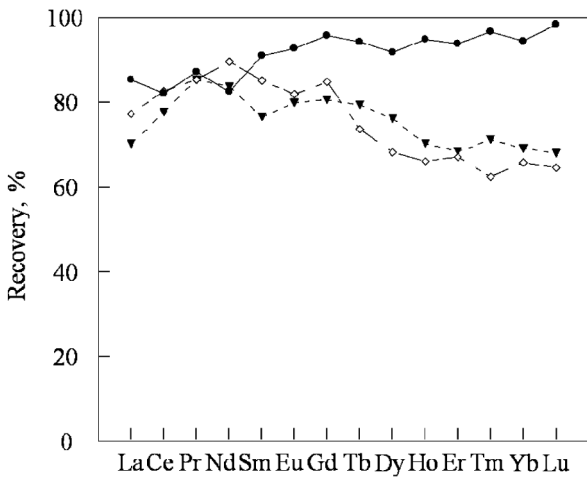


Fig. 4 Recovery obtained by adding 50 pg mL⁻¹ of REEs into seawater
 ▼, Muromac A-1 ; ◇, MetaSEP ME-1 ; ●, MetaSEP ME-2

結果が得られたことから、MetaSEP ME-2 は、Ca, Mg の吸着を抑制していることが分かった。Ca, Mg の合計のモル濃度は、海水中に含まれる希土類元素の全モル濃度の約 5.8 億倍であり、Muromac A-1, MetaSEP ME-1 及び MetaSEP ME-2 において、吸着した Ca と Mg の合計のモル濃度は海水中希土類元素の合計のモル濃度の約 7800 万倍、5900 万倍及び 4200 万倍であった。MetaSEP ME-2 は、Ca と Mg の吸着を抑制することで、希土類元素の吸着サイトを確保していると考えられた。更に、カラムに吸着した Ca, Mg は酢酸アンモニウムによってほぼ完全に除去されることから、硝酸で溶離されて ICP-MS に導入される Ca, Mg は存在しないと言える。よって、Ca, Mg は装置内の汚染や干渉には影響を与えず、吸着過程において吸着サイトを妨害することが、希土類元素の定量を困難にする原因であると考えられる。また、スペクトル干渉が問題となる Ba にお

いて、カラムに吸着した Ba の絶対量は MetaSEP ME-2 の方が Muromac A-1 よりも 27%、MetaSEP ME-1 よりも 22% 低いことが分かった。カラムに吸着した Ba は、酢酸アンモニウムによって Muromac A-1 では 85%、MetaSEP ME-1 及び MetaSEP ME-2 では 98% 以上が除去されることから、硝酸で溶離されて ICP-MS に導入される Ba の濃度は MetaSEP ME-1 及び MetaSEP ME-2 の方が Muromac A-1 よりも 10% 以上低いことが分かった。MetaSEP ME-1 及び MetaSEP ME-2 を比較すると、溶離される Ba の絶対量に大きな差は見られなかった。

続いて、海水マトリックス存在下での各キレート樹脂における希土類元素の添加回収実験を行った。海水マトリックス存在下での各キレート樹脂における希土類元素の回収率を Fig. 4 に示す。この図より、MetaSEP ME-2 は Muromac A-1 及び MetaSEP ME-1 の回収率をほとんどの希土類元素に関して上回り、その差は特に重希土において顕著であることが分かった。MetaSEP ME-1 と Muromac A-1 の回収率は同様の傾向を示した。これらのことから、MetaSEP ME-2 が Muromac A-1 及び MetaSEP ME-1 よりも希土類元素の回収率が優れているのは、ポリマー樹脂の膨潤・収縮による目詰まりや、捕集効率の低下のためではなく、窒素含有カチオン型アルキル基を導入したことにより Ca, Mg を除去することで希土類元素の吸着過程での妨害を受けにくいためであると考えられる。また、MetaSEP ME-2 を用いたときの回収率と Chelex-100 を用いて添加回収実験を行った結果¹⁹⁾とを比較すると、La, Ce, Pr のような軽希土における回収率は 85% 付近で近い値であったが、重希土に関しては改善が見られた。また、MAF-8HQ を用いた結果²²⁾との比較においては、両樹脂共に軽希土で 85% 付近、重希土で 90% 以上の回収率と非常に似た結果を示した。

3.3 海水標準物質の測定

本法を海水標準物質 NASS-5 に含まれる希土類元素の定

Table 3 Analytical results for the concentration of REEs in NASS-5 and detection limits obtained by automated on-line column preconcentration ICP-MS using MetaSEP ME-2 as a resin

Element	This method			Willie and Sturgeon ²⁵⁾	Rahmi <i>et al.</i> ¹⁹⁾	Kijiya <i>et al.</i> ²²⁾
	MetaSEP ME-2			Chelex-100	Chelex-100	MAF-8HQ
	Blank value	Detection limit	Analytical value	Analytical value	Analytical value	Analytical value
La	0.44	0.34	13.6 ± 0.9	12.8 ± 1.2	12.2 ± 0.5	3.63 ± 0.22
Ce	0.51	0.37	5.4 ± 0.4	4.0 ± 0.6	4.6 ± 0.6	2.02 ± 0.19
Pr	n.d.	0.09	1.9 ± 0.1	1.5 ± 0.2	1.8 ± 0.3	0.98 ± 0.07
Nd	0.38	0.30	11.7 ± 1.2	9.9 ± 1.8	9 ± 1	3.39 ± 0.20
Sm	n.d.	0.06	4.7 ± 0.16	4.0 ± 0.3	4.3 ± 0.3	3.41 ± 0.09
Eu	n.d.	0.15	0.19 ± 0.04	0.24 ± 0.05	0.27 ± 0.02	0.41 ± 0.08
Gd	n.d.	0.14	1.69 ± 0.21	1.53 ± 0.28	1.57 ± 0.04	1.03 ± 0.07
Tb	0.09	0.05	0.26 ± 0.05	0.29 ± 0.05	0.25 ± 0.04	0.50 ± 0.02
Dy	n.d.	0.30	2.14 ± 0.24	1.61 ± 0.17	1.71 ± 0.09	0.95 ± 0.80
Ho	0.03	0.02	0.33 ± 0.06	0.36 ± 0.05	0.39 ± 0.04	0.51 ± 0.01
Er	0.16	0.16	1.5 ± 0.3	1.24 ± 0.24	1.35 ± 0.03	0.75 ± 0.03
Tm	n.d.	0.07	0.11 ± 0.02	0.15 ± 0.03	0.16 ± 0.02	0.41 ± 0.05
Yb	n.d.	0.11	1.3 ± 0.1	1.22 ± 0.29	1.14 ± 0.05	1.33 ± 0.03
Lu	0.08	0.06	0.18 ± 0.03	0.20 ± 0.04	0.18 ± 0.02	0.49 ± 0.04

n.d. : not detected ; Units : pg mL⁻¹

量に応用した。定量の際には、希土類元素のMetaSEP ME-2による回収率による補正は行わなかった。測定結果をTable 3に示す。NASS-5には希土類元素の保証値が存在しないため参照値¹⁹⁾²²⁾²⁵⁾との比較を行った。また、超純水を試料溶液とし、本法で得られた空試験値及び検出下限(3σ)も併せて示す。本法で得られた空試験値は、最小は検出下限値以下であり、最大値はCeの0.51 pg mL⁻¹であった。この値は、他の文献²²⁾²⁵⁾と比較して、Laを除く13元素で空試験値が低かった。本法で得られた検出下限はHoの0.02 pg mL⁻¹からCeの0.37 pg mL⁻¹であり、定量値と比較して十分に低い値が得られた。本法の定量値とChelex-100を用いてNASS-5に含まれる希土類元素を定量した結果¹⁹⁾²⁵⁾とを比較したところ、WillieとSturgeon²⁵⁾の測定値との比較では、Ce及びPrは2σの範囲内で一致し、Smは3σの範囲内で一致した。他の元素に関しては、1σの範囲内で一致した。また、相対標準偏差から求めた繰返し精度は、本法によって14元素中11元素で改善された。Rhamiら¹⁹⁾の測定値との比較では、Nd, Eu, Dy, Tm, Ybは2σの範囲内で一致し、他の元素に関しては、1σの範囲内で一致した。繰返し精度は、14元素中4元素で本法の方が良好であった。特に軽希土の繰返し精度が良好であった。また、Rhamiら¹⁹⁾の定量法では、カラム内での損失を補正している。MetaSEP ME-2を使用して希土類の吸着率を上昇させることでカラムでの損失率の補正を省略できた点は、本法の利点といえる。また、MAF-8HQを用いた結果²²⁾は、イミノ二酢酸基の樹脂を用いた手法に比べて軽希土の値が低くなる傾向がみとめられたが、重希土の元素に関しては近い値が得られた。

海水マトリックス存在下における希土類元素の添加回収

実験の結果と海水標準物質の測定結果から、MetaSEP ME-2は他の濃縮カラムよりも、カラムの回収率による補正をする事無く海水中の希土類元素をより高い精度で定量できた。

3.4 東京湾勝どきに含まれる希土類元素の定量

Table 4に東京湾勝どきに含まれる懸濁態(>0.45 μm)、高分子体(>10 kDa)、及び低分子体(<10 kDa)中の希土類元素の定量値を示す。懸濁態として存在する希土類元素に着目すると、軽希土の方が重希土と比較して濃度が高いことが分かった。また、低分子体として存在する希土類元素において、Gdの濃度が他の元素よりも高いことが分かった。東京湾勝どき及び神田川河川水¹²⁾における希土類元素の濃度をC1コンドライトに含まれる希土類元素の濃度を用いて規格化した希土類元素の存在度パターンをFig. 5に示す。C1コンドライトの希土類元素濃度は、地球全体の希土類元素存在度の指標となるため、本来環境中に存在する希土類元素の濃度と比較して高いのかどうかを検討するために用いた。尚、水戸らのデータ¹²⁾と比較できるように、低分子体と高分子体の和である溶存態の濃度を用いて比較を行った。懸濁態として存在する希土類元素の存在度パターンは、軽希土で高く重希土で低くなり、地殻³¹⁾や底質³²⁾の存在度パターンと同様の傾向を示した。このことから、懸濁態の希土類元素は地殻の影響が大きいことが示唆された。一方で、溶存態として存在する希土類元素の存在度パターンにおいて、Gdの正の異常が観測されたことが分かった。溶存態として存在する希土類元素は、ほぼ100%が低分子体であったことから、低分子体として存在する希土類元素においてもGdの正の異常が観測され

Table 4 Determination of REEs in seawater collected at Tokyo Bay after separating into each fraction

Element	Suspended particles	Dissolved fractions		
		Large molecules ^{a)}	Small molecules	Total
La	17	0.043	1.4	1.4
Ce	32	n.d.	3.1	3.1
Pr	3.1	n.d.	0.73	0.73
Nd	11	n.d.	2.8	2.8
Sm	2.0	n.d.	1.4	1.4
Eu	0.44	0.041	0.30	0.34
Gd	2.07	0.90	8.2	9.1
Tb	0.24	0.042	0.26	0.30
Dy	1.3	0.087	1.7	1.8
Ho	0.23	0.041	0.46	0.50
Er	0.60	n.d.	1.2	1.2
Tm	0.053	0.065	0.23	0.30
Yb	0.32	n.d.	0.95	0.95
Lu	0.030	0.069	0.32	0.39

a) Large molecules = Dissolved fractions – Small molecules ; Units : pg mL^{-1} seawater ; n.d. : not detected

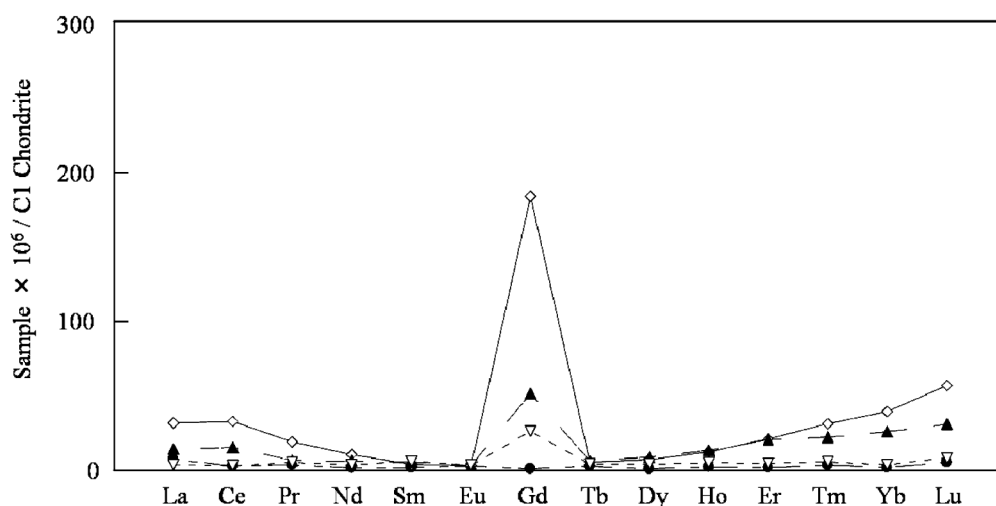


Fig. 5 Chondrite-normalized distribution patterns of REEs for dissolved fraction in river and sea water

Units of REEs concentration in the Chondrite, river and sea water are $\mu\text{g kg}^{-1}$, pg mL^{-1} and pg mL^{-1} , respectively. ●, Inogashira Park (river); ◇, Shin-edogawa Park (river); ▲, Sumida river; ▽, Kachidoki Tokyo Bay (seawater)

た. 更に, 東京湾勝どきにおける海水中溶存態中の希土類元素濃度を国内6地点と比較した結果を Table 5 に示す^{10) 15)~18)}. この表中の1996年東京湾お台場, 2001年名古屋港においてはGdの濃度異常が観測されたという記述があった. 本研究で得られたGdの濃度は, 他地域と比較して3.5から4.8倍と高濃度であったことから, 東京湾はGd汚染地域と考えられた. また, 軽希土のLaやCe濃度を比較すると, 1996年東京湾お台場における値と近い結果が得られたが, その他の地域よりも濃度が低いことが分かった. 重希土に関しては他の地域と類似した値が得られたことから, 2008年東京湾勝どきにおける希土類元素はGdについ

てのみ著しい汚染が観測されたと言えた. しかし, 以前の研究で測定を行った勝どき上流地点の値¹²⁾と比較すると, 新江戸川公園から新大橋におけるGdの異常値よりも小さかったが, 源泉である井の頭公園の異常値よりも大きかったことから, 神田川新江戸川公園から隅田川新大橋において観察されたGdの正の異常が河口まで拡散していることが示唆された.

また, 時間的な変化に着目しほぼ同地点である1996年東京湾お台場と比較すると, 本研究で観測されたGd濃度は3.5倍と増加したことから, 近年, 東京湾においてGdの汚染が進行していると考えられる.

Table 5 Comparison of REEs concentration in the Japanese seawater

Element	Concentration in dissolved fraction/pg mL ⁻¹					
	Kachidoki Tokyo Bay in 2008	Odaiba ^{10) a)} Tokyo Bay in 1996	Nagoya Port ¹⁷⁾ in 2001	Nagoya Port ¹⁵⁾ in 1992	Take Island ¹⁸⁾ in 2004	Nie coast ¹⁶⁾ in 1998
La	1.4	1.9	6.2	11.5	6.0	6.0
Ce	3.1	3.3	4.7	9.5	3.9	5.0
Pr	0.73	0.31	0.98	1.9	1.1	1.3
Nd	2.8	1.5	4.3	8.6	4.3	6.0
Sm	1.4	0.43	1.0	1.7	1.5	1.3
Eu	0.34	0.12	0.18	0.30	0.43	0.3
Gd	9.1	2.6	2.2	2.3	2.4	1.9
Tb	0.30	0.12	0.28	0.38	0.25	0.4
Dy	1.8	1.1	2.1	2.9	2.9	2.4
Ho	0.50	0.37	0.55	0.80	0.60	0.6
Er	1.2	1.5	1.8	2.8	2.0	1.9
Tm	0.30	0.28	0.27	0.47	0.35	0.3
Yb	0.95	2.4	1.7	3.4	2.7	1.7
Lu	0.39	0.50	0.39	0.6	0.54	0.3

a) The unites were changed from pmol kg⁻¹ to pg mL⁻¹.

Gdの濃度異常は、医療現場で磁気共鳴イメージング(MRI)の造影剤として用いられているGd-diethylenetriamine-pentaacetic acid [Gd(DTPA)²⁻]が、下水処理場を通じて環境水中に放出されたことが原因であると考えられている²⁾。Gdは伸展活性化チャンネルのプロッカーであり、魚の精子の運動性を濃度依存的に低下させるという報告もされているため³³⁾、更なるGdの放出は海洋生物の生態系を乱すことにつながる恐れがある。ゆえに、今後も環境水中の希土類元素をモニタリングしていくことは環境負荷を考える上で重要である。

6 結 言

イミノ二酢酸キレート樹脂にプラスの電荷を帯びた官能基を付加したMetaSEP ME-2は、海水中に含まれる高濃度のCa、Mgをより効率的に除去することが可能であり、その効果はpH5の条件下において最も顕著に現れた。pH5の条件下でMetaSEP ME-2を用いた場合、Ca、Mgに加えスペクトル干渉の原因となるBaの吸着も抑制することが可能であった。キレート樹脂へのCa、Mg及びBaの吸着を抑制した結果、希土類元素の回収率が改善された。本分析手法を東京湾勝どきに含まれる希土類元素の定量に応用した結果、低分子体として存在する希土類元素の存在度パターンにおいて、Gdの正の異常が認められた。このGdの濃度異常は、医療現場でMRIの造影剤として用いられているGd(DTPA)²⁻が下水処理場から放出され、神田川を通じて東京湾に流入したためであると考えられる。

文 献

1) 足立吟也：“希土類の科学”，p. 34 (1999)，(化学同人)。

- 2) M. Bau, P. Dulski : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **143**, 245 (1996).
- 3) S. Kulaksiz, M. Bau : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **260**, 361 (2007).
- 4) P. Moller, P. Dulski, M. Bau, A. Knappe, A. Pekdeger, C. Sommer-von Jarmersted : *J. Geochem. Explor.*, **69-70**, 409 (2000).
- 5) F. Elbaz-Poulichet, J.-L. Seidel, C. Othoniel : *Water Res.*, **36**, 1102 (2002).
- 6) A. Knappe, P. Moller, P. Dulski, A. Pekdeger : *Chem. der Erde-Geochem.*, **65**, 167 (2005).
- 7) M. Rabiet, F. Brissaud, J.-L. Seidel, S. Pistre, F. Elbaz-Poulichet : *Appl. Geochem.*, **20**, 1587 (2005).
- 8) G. Morteani, P. Moller, A. Fuganti, T. Paces : *Environ. Geochem. Health*, **28**, 257 (2006).
- 9) M. B. Shabani, T. Akagi, H. Shimizu, A. Masuda : *Anal. Chem.*, **62**, 2709 (1990).
- 10) Y. Nozaki, D. Lerche, D. Alibo, M. Tsutsumi : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 3975 (2000).
- 11) T. Ogata, Y. Terakado : *Geochem. J.*, **40**, 463 (2006).
- 12) 水戸誠哉, 大畑昌輝, 古田直紀 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 575 (2003).
- 13) 隅田 隆, 中里哲也, 田尾博明 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 619 (2003).
- 14) 平田静子, 加治屋資, 相原将人, 本多和人, 敷野修 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 1091 (2003).
- 15) H. Sawatari, T. Toda, T. Saizuka, C. Kimata, A. Itoh, H. Haraguchi : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 3065 (1995).
- 16) S. Ji, T. Yabutani, A. Itoh, H. Haraguchi : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 1179 (2000).
- 17) Y. Zhu, M. Hoshino, H. Yamada, A. Itoh, H. Haraguchi : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1835 (2004).
- 18) Y. Zhu, A. Itoh, E. Fujimori, T. Umemura, H. Haraguchi : *J. Alloys Compd.*, **408-412**, 985 (2006).
- 19) D. Rahami, Y. Zhu, E. Fujimori, T. Umemura, H. Haraguchi : *Talanta*, **72**, 600 (2007).
- 20) 高久雄一, 工藤友華, 木村盛児, 林 匠馬, 太田郁子, 長谷川英尚, 植田真司 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 539 (2002).
- 21) N. Sakamoto, N. Kano, H. Imaizumi : *Appl. Geochem.*,

- 23) 23, 2955 (2008).
- 22) T. Kajiya, M. Aihara, S. Hirata : *Spectrochim. Acta Part B*, **59**, 543 (2004).
- 23) P. L. Verplanck, H. E. Taylor, D. K. Nordstrom, L. B. Baeber : *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 6923 (2005).
- 24) M. Bau, A. Knappe, P. Dulski : *Chem. Erde-Geochem.*, **66**, 143 (2006).
- 25) S. N. Willie, R. E. Sturgeon : *Spectrochim. Acta Part B*, **56**, 1707 (2001).
- 26) M. G. Lawrence, B. S. Kamber : *Mar. Chem.*, **100**, 147 (2006).
- 27) Y. Sohrin, S. Iwamoto, S. Akiyama, T. Fujita, T. Kugii, H. Obata, E. Nakayama, S. Goda, Y. Fujishima, H. Hasegawa, K. Ueda, M. Matsui : *Anal. Chim. Acta*, **363**, 11 (1998).
- 28) E. Vassileva, N. Furuta : *Spectrochim. Acta Part B*, **58**, 1541 (2003).
- 29) 古庄義明, 小野壯登, 山田政行, 大橋和夫, 北出崇, 栗橋清治, 太田誠一, 井上嘉則, 本水昌二 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **57**, 969 (2008).
- 30) M. Murakami, E. Hamanaka, T. Takada : *Anal. Lett.*, **38**, 2449 (2005).
- 31) 松本和子 : “希土類元素の化学”, p. 27 (2008), (朝倉書店).
- 32) 関本紋乃, 堀江健作, 松本友和, 原口紘丞 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 1075 (2002).
- 33) Z. Krasznai, M. Morisawa, Z. T. Krasznai, S. Morisawa, K. Inaba, Z. K. Bazsane, B. Rubovszky, B. Bodnar, A. Borsos, T. Marian : *Cell. Motil. Cytoskeleton*, **55**, 232 (2003).

Development of the Determination Method of Rare Earth Elements in
Seawater by ICP-MS with an On-Line Preconcentration Column of
Improved Iminodiacetate Resin and Its Application to Tokyo Bay Seawater

Atsushi TSUNETO¹, Yoshinari SUZUKI¹, Yoshiaki FURUSHO² and Naoki FURUTA¹

¹ Faculty of Science and Engineering, Department of Applied Chemistry, Chuo University, 1-13-27, Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8551

² GL Science Inc., 6-22-1, Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo 163-1130

(Received 27 February 2009, Accepted 19 May 2009)

In order to determine rare earth elements (REEs) in seawater by using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with an on-line preconcentration column, we used the improved iminodiacetate chelate resin (MetaSEP ME-2) that had a cation-type alkyl group. Its operating conditions were optimized, and the recoveries of REEs and the removal rates of matrix elements were compared with other resins. Ca and Mg were removed more efficiently under a buffer solution of pH 5.0. The removal efficiencies of Ca and Mg using MetaSEP ME-2 were better than those using other resins. We determined REEs in a seawater reference material (NASS-5) with MetaSEP ME-2. The obtained results were in good agreement with the reference values. We applied this method to the determination of REEs in seawater collected from Tokyo Bay, and evaluated the distribution patterns of REEs. Consequently, the positive anomaly of Gd in the small-molecule fraction was observed. The positive anomaly of Gd can be attributed to the outflow of Gd compounds, which are used for a magnetic resonance imaging contrast medium.

Keywords : rare earth elements ; gadolinium anomaly ; sea water ; on-line column preconcentration ; iminodiacetate chelate resin.