

●——海洋における白金の現場前処理法の開発

海水中に極微量にしか存在していない白金の測定には、同位体希釈-ICP 質量分析法が使われる。同位体希釈法を適用することで、固相抽出による回収率が 100% でなくても濃度を算出でき、ICP 質量分析計 (ICP-MS) を用いることで、fM~pM レベルでしか存在しない白金を高感度に測定することが可能である。ただ濃度が低い故に、分析には大量の海水サンプルが必要となることや、採水・実験操作すべてに汚染の心配が付きまわっている。さらに、海塩の除去や干渉元素の分離をするための濃縮分離操作も煩雑なことから、船上で簡便に濃縮する方法の開発が求められていた。

そこでテフロン製のチューブやカラムをつなぎ合わせ、チャンネル切り替え可能なポンプを連動させることによって、低濃度の白金を船上で効率的に濃縮する方法が開発された。Fischer *et al.* (2018) では、100 mL の海水サンプルを 2 mL/min の流量で樹脂に濃縮し、硝酸/塩酸の混合溶液で溶離することで、4 サンプル同時に濃縮するシステムを開発した (図 1)。LDPE とテフロン製品のみで接続し、Ar ガスで個々のボトルに圧力をかけることで、サンプル溶液、Milli-Q 水、洗浄液、酸溶離液をカラムに通液し、白金を回収した。濃縮後のサンプルを陸上に持って帰り、ICP-SFMS で分析し同位体希釈法を用いて濃度を算出した。検出限界は 0.02 ± 0.01 pmol/kg、定量限界は 0.08 ± 0.02 pmol/kg となり、極微量な白金の分析が可能であった。そこで北太平洋の外洋海水の分析を行ったところ、 $0.2 \sim 0.4$ pmol/kg の保存型の分布を示し、先行研究と整合性を得られた。また、Liu *et al.* (2018) でも Fischer 同様にテフロン製のチューブやカラムをポンプにつなげ、2 サンプル同時に濃縮するシステムを開発したと報告された。硝酸や塩酸、超純水でカラムを洗浄し、サンプルをカラムに流して濃縮

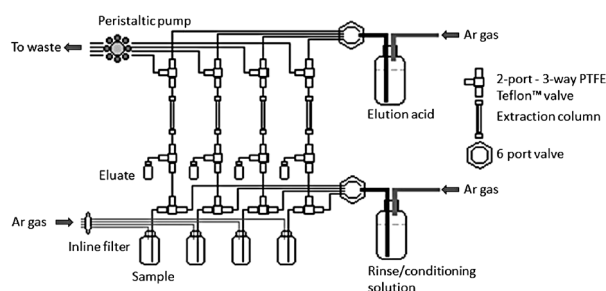


図 1 Fischer ら (2018) で報告されたオフライン濃縮システム

させた後、硝酸溶液で溶離した。操作はすべてバルブの切り替えのみで行い、濃縮後のサンプルは ICP-MS で分析した。この方法での検出限界は 0.08 pmol/L、定量限界は 0.28 pmol/L であった。

前濃縮に大量のサンプルが必要な白金分析は、時間や労力が必要となるためマンパワーでしか解決できないとされていた。今回、自動濃縮装置が開発されたことで、汚染の心配をすることなく効率的に前処理を行うことができ、なおかつ船上で濃縮分離操作が終了となるため、数例しかなかった白金の濃度分布が、様々な海域で報告できるのではないかと期待される。

- 1) L. Fischer, G. Smith, S. Hann, K. W. Bruland : *Mar. Chem.*, **199**, 44 (2018).
- 2) K. Liu, X. Gao, L. Li, C. A. Chen, Q. Xing : *Chemosp.*, **212**, 429 (2018).

[金沢大学理工研究域 眞塩麻彩実]

●——ナノ炭素材料を用いた分離媒体

フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェンに代表されるいわゆるナノ炭素材料は、その物理・化学的な特徴から電子部品や高強度材料として広く用いられている。一方で、 sp^2 炭素からなるナノ炭素材料は、特異的な分子間相互作用 (π 相互作用) を発現することから、分離化学においても多くの研究が展開されている。本稿では、特に液相分離におけるナノ炭素材料の応用について紹介する。

古典的な炭素材料として、活性炭を基材とする吸着剤は現在においても固相吸着剤として用いられている。しかし、活性炭はナノ炭素材料とは異なり、不均一な化学構造を有するため特異的な選択性や再現性を得ることが容易ではない。近年の固相抽出剤開発においては、磁性を有するナノ粒子 (Fe_3O_4 等) 表面に酸化グラフェン (GO_x) を固定化することで、グラフェンの比表面積に起因する吸着容量と吸着選択性、及び磁性粒子を用いたマグネティックデカンテーションによる効率的な分析前処理が実現している。例えば、Huang らは GO_x を共有結合で Fe_3O_4 粒子表面に固定化したハイブリッド基材 ($GO_x@Fe_3O_4$) を用いて、農薬残留物としての benzoylurea 類の効率的な回収に成功している¹⁾。同様のアプローチとして、Wang らは、磁性ナノ粒子に対して多層カーボンナノチューブ (MWCNTs) を結合した新規材料 (MWCNTs@ Fe_3O_4) を利用して、下水試料中の多種の β ブロッカーの選択的な回収に成功している。この際、カーボンナノチューブの不斉認識能に基づく選択的なエナンチオ分離にも成功している。これらの新たな固相抽出剤では、ナノ炭素材料の特異な吸着機能に加えて、マグネティックデカンテーションによる極めて効率的な濃縮が実現しており、既存法に替わる新たな吸着剤

としての利用拡大が期待できる。

また、ナノ炭素材料はガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、キャピラリー電気クロマトグラフィー等の精密分離場としても注目を集めている。これらの精密分離においては、強固な π 相互作用を利用して、オクタデシル基結合型シリカ(C₁₈)などの汎用の疎水性分離剤では分離が困難な芳香族溶質の高分解能分離が実現している。

このように、ナノ炭素材料の分離剤としての応用は、既存の分離機構では不可能であった分離を可能とすることから、今後、 π - π 、ハロゲン- π 、CH- π 、OH- π など

の微弱な相互作用を利用した分離への展開が期待され、糖鎖、重水素化合物、ハロゲン化芳香族分離など医薬・環境における新規分離手法としての活用が見込まれる。

- 1) X. Huang, K. Qiao, L. Li, G. Liu, X. Xu, R. Lu, X. Gao, D. Xu: *Sci. Rep.*, **9**, 8919 (2019).
- 2) Z. Wang, X. Zhang, S. Jiang, X. Guo: *Talanta*, **180**, 98 (2018).
- 3) X. Liang, X. Huo, J. H. M. Chan, Y. Guo, E. F. Hilder: *Trends Anal. Chem.*, **98**, 149 (2018).

[京都大学大学院工学研究科 久保拓也]

標準物質頒布のお知らせ

『有害金属成分化学分析用プラスチック認証標準物質 (Pb, Cd, Cr, Hg)』

JSAC 0601-2, JSAC 0602-2 (チップ状)

頒布価格：50 g 瓶入り各1本、本会団体会員：29,400 円、その他：44,100 円。

『有害金属成分蛍光 X 線分析用プラスチック認証標準物質 (Pb, Cd, Cr) JSAC 0611~0615 (ディスク状)』

頒布価格：ディスク5枚入り1セット、本会団体会員：105,000 円、その他：157,500 円。

『水銀成分蛍光 X 線分析用プラスチック認証標準物質』

JSAC 0621~0625 (ディスク状)

頒布価格：ディスク5枚入り1セット、本会団体会員：73,500 円、その他：110,250 円。

『有害金属成分蛍光 X 線分析用プラスチック認証標準物質 (Pb, Cd, Cr, Hg)』

JSAC 0631, 0632 (ディスク状)

頒布価格：ディスク2枚入り1セット、本会団体会員：31,500 円、その他：47,250 円。

『金属成分分析用土壌認証標準物質』

JSAC 0401 (添加), JSAC 0411 (無添加)

頒布価格：50 g 瓶入り各1本、本会団体会員：52,500 円、その他：78,750 円。

『無機成分分析用土壌認証標準物質 (環境省告示 19 号対応)』

JSAC 0402, JSAC 0403

頒布価格：50 g 瓶入り各1本、本会団体会員：52,500 円、その他：78,750 円。

『無機成分分析用河川水認証標準物質』

JSAC 0301-1 (無添加), JSAC 0302 (添加)

頒布価格：JSAC 0301-1, JSAC 0302 の1セット、本会団体会員：52,500 円、その他：78,750 円。

『農薬成分分析用土壌認証標準物質 (シマジン、ディルドリン)』

JSAC 0441 (シマジン-高濃度), JSAC 0442 (シマジン-低濃度)

頒布価格：60 g 瓶入り各1本、本会団体会員：52,500 円、その他：78,750 円。

『ダイオキシン類分析用フライアッシュ認証標準物質』

JSAC 0501 (高濃度), JSAC 0502 (低濃度)

頒布価格：50 g 瓶入り各1本、本会団体会員：105,000 円、その他：157,500 円。

『ダイオキシン類分析用焼却炉ばいじん認証標準物質』

JSAC 0511, JSAC 0512

頒布価格：60 g 瓶入り各1本、本会団体会員：52,500 円、その他：78,750 円。

『ダイオキシン類分析用土壌認証標準物質』

JSAC 0421 (低濃度), JSAC 0422 (高濃度)

頒布価格：60 g 瓶入り各1本、本会団体会員：105,000 円、その他：157,500 円。

『ダイオキシン類・PCB 同族体分析用河川底質認証標準物質 JSAC 0431 (低濃度), JSAC 0432 (高濃度)』

頒布価格：60 g 瓶入り各1本、本会団体会員：105,000 円、その他：157,500 円。

『ダイオキシン類・PCB 同族体分析用海域底質認証標準物質 JSAC 0451 (低濃度), JSAC 0452 (高濃度)』

頒布価格：60 g 瓶入り各1本、本会団体会員：105,000 円、その他：157,500 円。

『ダイオキシン類分析用排水標準物質 JSAC 0311』

頒布価格：3 L 入り褐色ガラス瓶2本1組1セット、本会団体会員：31,500 円、その他：47,250 円。

『微量元素分析用鉄鋼認証標準物質 JSAC 0111』

頒布価格：瓶入り1個、本会団体会員：15,750 円、その他：23,625 円。

『微量金属成分分析用アルミニウム認証標準物質』

JSAC 0121-B (ブロック状), JSAC 0121-C (チップ状)

頒布価格：各形状とも本会団体会員：12,600 円、その他：18,900 円。

『LSI 分析用二酸化ケイ素認証標準物質』

JAC 0011~0013

頒布価格：1セット、本会団体会員：157,500 円、その他：210,000 円。

『LSI 分析用高純度アルミニウム認証標準物質』

JAC 0021~0023

頒布価格：1セット、本会団体会員：157,500 円、その他：210,000 円。

『栄養成分等分析用粉乳管理試料 JSAC PT0711』

頒布価格：50 g 瓶入り1本、本会団体会員：9,450 円、その他：14,000 円

* 詳細は下記申込先までお問い合わせください。

申込方法 標準物質名 (製品番号も明記)、数量、申込者氏名、送付先 (郵便番号、住所、所属、電話番号)、団体会員 (会員番号)・その他の別、料金、請求書宛名を明記のうえ、下記にお申し込みください。なお、価格は消費税及び送料込みです。

申込先 〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2 五反田サンハイツ304号 (公社)日本分析化学会社会貢献活動部門事務局 [電話：03-3490-3351, FAX：03-3490-3572, E-mail：shomu2@jsac.or.jp]