

報 文

## ジチオカルバミン酸型キトサン樹脂の合成と金属の捕集挙動

二宮 崇彦<sup>1</sup>, 大下 浩司<sup>1</sup>, 大島 光子<sup>®1</sup>, 本水 昌二<sup>1</sup>

### Synthesis of dithiocarbamate-chitosan resin and its adsorption behavior for trace metals

Takahiko NINOMIYA<sup>1</sup>, Koji OSHITA<sup>1</sup>, Mitsuko OSHIMA<sup>1</sup> and Shoji MOTOMIZU<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushimanaka, Okayama-shi, Okayama 700-8530

(Received 8 May 2003, Accepted 22 May 2003)

A chitosan-based resin possessing the dithiocarbamate moiety (DTC-chitosan resin) was synthesized using cross-linked chitosan as a base material. The adsorption behavior of trace metal ions on the DTC-chitosan resin was systematically examined by packing it in a mini-column (1 ml of the resin) and measuring the recovery by ICP-MS. The resin could adsorb almost 100% of 7 kinds of metals (Cu, Mo, Ag, Te, W, Hg and Bi) at pH ranges from acidic to neutral. However, elution of these metals from the resin was difficult. In this study, we improved the recovery efficiency by a pretreatment of the resin: the resin was added to 100 ml of a 0.1 M copper sulfate solution, stirred for 24 h and washed sufficiently with 1 M nitric acid and water. With this pretreatment, metals adsorbed on 1 ml of the resin were readily eluted with 1 M nitric acid (10 ml). This method was applied to the determination of metals in river-water samples; the RSDs (10-fold preconcentration) were within 5%.

**Keywords** : chitosan resin; dithiocarbamate; heavy metals; elution method; preconcentration.

## 1 緒 言

水溶液中の種々のイオンを簡便かつ高倍率で分離・濃縮する目的に固相を用いる方法は、人体への害や環境汚染を引き起こす有機溶媒をほとんど使用しないクリーンな分離・濃縮法として広く利用されている<sup>1)</sup>。

誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) 及び誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) は装置の高感度性、多元素同時測定能という優位性から、微量成分分析に大きな期待が寄せられてきた<sup>2)</sup>。しかし、ICP-MS や ICP-AES でさえ河川水、海水のような天然水中の ppb ( $10^{-9}$  g ml<sup>-1</sup>) から ppt ( $10^{-12}$  g ml<sup>-1</sup>) レベルの多元素同時分析に当たって、直接定量では妨害共存物質の影響を受け、測定感度が不足する微量元素も多い。このため妨害共存物質を取り除くと同時に微量成分を選択的に分離、濃縮する効果的な前

処理剤の開発が必要である。

金属イオンの前処理剤として利用されるキレート樹脂の代表例として、イミノ二酢酸基を有するポリスチレン-ジビニルベンゼン共重合体を基材とした Chelex 100 が挙げられる<sup>3)</sup>。しかし、Chelex 100 樹脂の体積は、溶離液の pH 変化に伴い大きく膨潤、収縮するという致命的な短所を持っている。著者らは既報<sup>4)</sup>で、架橋キトサンを基材とするイミノ二酢酸基を有するキトサンキレート樹脂を開発し、樹脂の性質について Chelex 100 と比較した。キトサンキレート樹脂では pH 変化に伴う体積変化はなく、金属とのキレート生成速度が速いという利点があった。

また環境保全の目的から水溶液中の有害な金属イオンを除去しようとするときは、特に人体に有害な重金属イオンを選択的に捕集するキレート剤を開発することが好ましい。一般に有毒重金属イオンはソフトなルイス酸であるので、これと選択的に結合するキレート剤としては硫黄を配位原子とするものが望ましく、ジチオカルバミン酸基をキ

<sup>1</sup> 岡山大学理学部化学科: 700-8530 岡山県岡山市津島中 3-1-1

レート官能基としても樹脂が多く報告されている<sup>5)~9)</sup>。しかし、硫黄原子を金属配位原子としても樹脂は、窒素や酸素原子を配位原子とするものと比べて重金属に対する選択性に優れているが、目的金属を樹脂から回収するのが困難であり、樹脂を酸分解するか、溶離液として濃硝酸、濃塩酸等を用いて回収する必要がある。このように樹脂に吸着した金属の回収が困難な例は、陰イオン交換樹脂に吸着した貴金属の回収の際にも報告されている<sup>10)11)</sup>。平野らは強塩基性陰イオン交換樹脂に吸着した金属を回収するために、樹脂をアルミナ製るつぼ中で灰化し、これを王水に溶解している<sup>10)</sup>。このようにキレート樹脂及びイオン交換樹脂等の固体状分離剤を利用した金属の分離・濃縮においては、しばしば金属の回収についての検討が必要である。

Riccardらはジチオカルバミン酸をキトサンのアミノ基に導入した<sup>12)</sup>。しかし、架橋していないキトサンは酸に溶けやすいため金属の捕集剤として不便である。これまでに著者らは、キトサンをエチレングリコールジグリシジルエーテル (EGDE) を用いて架橋した架橋キトサンを合成し、それを基材とした種々のキトサンキレート樹脂を合成した<sup>4)13)~16)</sup>。合成した架橋キトサンは、濃い酸溶液にも溶けず、キレート樹脂の基材として有用であった。合成したキトサンキレート樹脂の主な特徴は、(1) 膨潤・収縮しない、(2) キレート生成速度が速い、(3) 誘導体化が容易である等が挙げられる。本研究では、ジチオカルバミン酸基を架橋キトサンに導入したジチオカルバミン酸型キトサン樹脂 (DTC-chitosan resin) を合成し、金属の捕集挙動について検討した。銅、モリブデン、銀、テルル、タンゲステン、水銀、ビスマスは幅広い pH 範囲で樹脂に吸着されたが、樹脂内部の吸着サイトに強く捕集された金属は溶離が困難であった。これを解決するために、あらかじめ高濃度の銅溶液を用いて樹脂を処理し、強い吸着サイトに銅を吸着させた。その後酸、水で洗浄した樹脂を用いて捕集された金属は 1 M 硝酸 10 ml で溶離が可能となった。この前処理をした樹脂を用いてカラム前濃縮法の信頼性と有用性を確認し、河川水中の微量金属の定量に応用した。

## 2 実 験

### 2.1 装 置

ICP-MS 装置はセイコー電子製四重極型 Model SPQ8000H を用いた。分析条件を Table 1 に示す。自動滴定装置は京都電子製 Model AT-310J を使用した。キレート樹脂充填用カラムにはポリプロピレン製ミニカラム (容量 1 ml, 5.0 mm i.d. × 50 mm, 室町化学製) を用いた。また本実験に用いたすべてのプラスチック製容器、PTFE 製容器は、1 M 硝酸に 2 日間以上浸し、超純水で洗浄した後使用した。

Table 1 Operating conditions for ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry)

Instrument	Seiko SPQ 8000H: Quadrupole type
Frequency	27 MHz
Incident power	1.1 kW
Reflected power	<5 W
Plasma gas	Ar 15 l min <sup>-1</sup>
Carrier gas	Ar 0.45 l min <sup>-1</sup>
Auxiliary gas	Ar 1.0 l min <sup>-1</sup>
Sampling depth	10 mm from load coil
Sampling cone	Copper 1.1 mm orifice diameter
Skimmer cone	Copper 0.35 mm orifice diameter

### 2.2 試 薬

重金属、希土類混合標準溶液の調製には、ICP-MS 測定用 10 µg ml<sup>-1</sup> 多元素混合標準溶液 (XSTC-13, Spex CertiPrep Inc. 製) 及び原子吸光分析用単元素標準溶液 (和光純薬製, 1000 µg ml<sup>-1</sup>) を用い、0.1 M 硝酸で正確に希釈した。各種試薬の希釈や容器の洗浄に用いた超純水 (18.3 MΩ cm<sup>-1</sup>) は Elix 3/Milli-Q Element 装置 (日本ミリポア製) で精製した。微量重金属成分の溶離、カラムの洗浄、標準液の調製等に用いた硝酸は、関東化学製の Ultrapure (60%, Cica-MERCK) を超純水で希釈して調製した。カラム操作に用いた酢酸アンモニウム溶液は、関東化学製の電子工業用酢酸 (min. 96%) とアンモニア水 (29%) を用いて、それぞれの pH に調整した。

合成原料にはカタクラフーズ製キトサンを使用した。他の合成試薬はすべて特級品を使用した。基材として用いた架橋キトサンは既報に従って合成を行った<sup>13)</sup>。合成スキームを Fig. 1(1) に示す。フレック状のキトサンを粉碎し、ふるいを用いて 100~300 µm のサイズのキトサンを分取した。この 20 g をエタノール 200 ml に懸濁し、次にベンズアルデヒド 80 g を加え、12 時間室温でかくはんし、キトサンのアミノ基をシッフ塩基として保護した。未反応のベンズアルデヒドを取り除くため、生成物を汙過し、エタノールと水で十分洗浄した。次に生成物をジオキサン 300 ml に懸濁し、EGDE 30 g と 1 M 水酸化ナトリウム水溶液 40 ml を加えて 3 時間還流した。生成物を汉過し、エタノールと水で十分に洗浄した。アミノ基を脱保護するために室温で 12 時間、0.5 M 塩酸 1000 ml 中でかくはんした。得られた架橋キトサンをジチオカルバミン酸型キトサン樹脂の基材として用いた。

ジチオカルバミン酸型キトサン樹脂の合成は、Riccardの合成法に従った [Fig. 1(2)]<sup>12)</sup>。架橋キトサン 5 g をメタノール 100 ml に懸濁し、二硫化炭素 10 g を加え、しばらくかくはんした後、29% アンモニア水 100 ml を少しずつ加えた。室温で 24 時間かくはんした後生成物を汉過し、メタノールで数回洗浄し、更にメタノール中で 24 時間かくはんした。これを汉過し、メタノールで十分洗浄した。

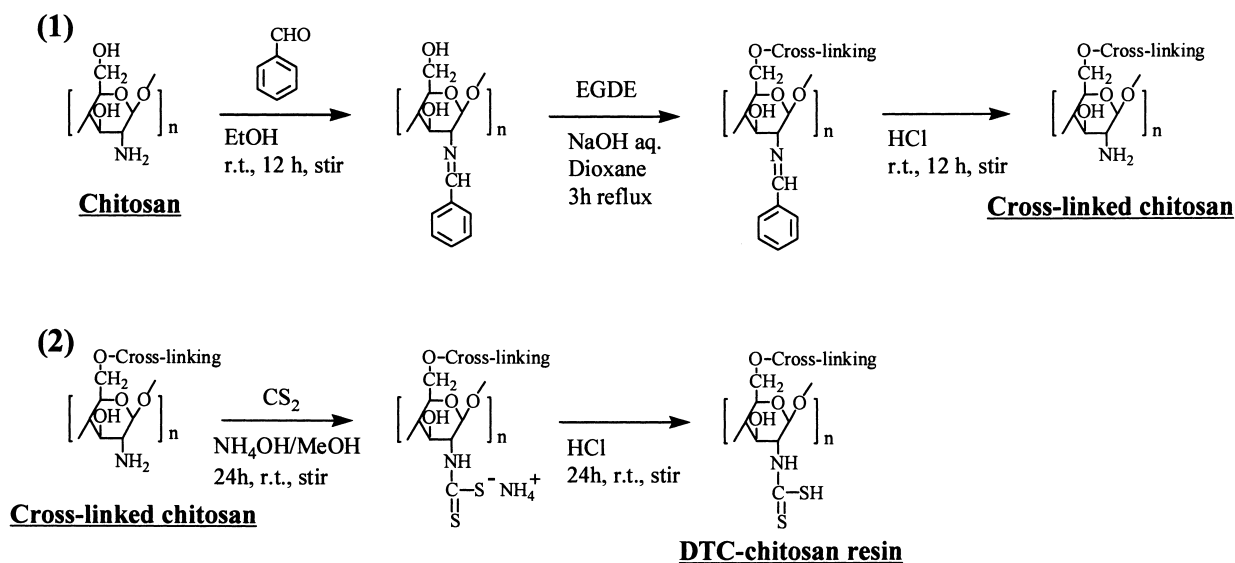
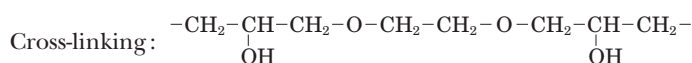
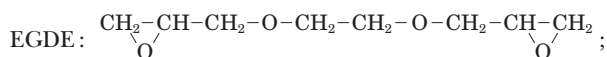


Fig. 1 Scheme for the synthesis of DTC-chitosan resin



次に 0.01 M 塩酸中で 24 時間かくはん後、蒸留水で十分に洗浄した。合成したジチオカルバミン酸型キトサン樹脂の精製は、ぬれたままの樹脂 20 ml を 100 ml のプラスチックビーカーに移し、2 M 硝酸 80 ml を加え 6 時間ゆっくりとかくはんした後、超純水で十分に洗浄して行った。精製操作は 2 度行った。

### 2.3 樹脂前処理操作

ジチオカルバミン酸型キトサン樹脂を pH 4 に調整した 0.1 M 銅溶液 100 ml に懸濁させ、24 時間室温でかくはんした。懸濁液を汙過し、樹脂を 1 M 硝酸 100 ml に懸濁させて 1 時間かくはんした。これを汉過し、1 M 硝酸と超純水を用いて十分に洗浄し、カラム操作に使用した。

### 2.4 カラム操作

ジチオカルバミン酸型キトサン樹脂 1 ml をミニカラムに充填し、2 M 硝酸 10 ml を通した後、超純水 10 ml で洗浄した。次に 5 ml の 0.5 M 酢酸アンモニウム溶液 (pH 3~7) 及び硝酸 (0.1 M, 0.01 M) を通してカラム内の pH を調整した。カラム内と同じ pH に調整した金属試料溶液をカラムに通し、続いて 0.2 M 酢酸アンモニウム溶液 (pH 3~7) 及び硝酸 (0.1 M, 0.01 M) をカラムに通した。更にカラムに残留している酢酸アンモニウムを洗い流すために、超純水 5 ml を流した。最後に 10 ml の硝酸 (1 M) を用いてキトサン樹脂に捕集されている金属成分を溶出させた。これらのすべての段階における流量は、コントロー

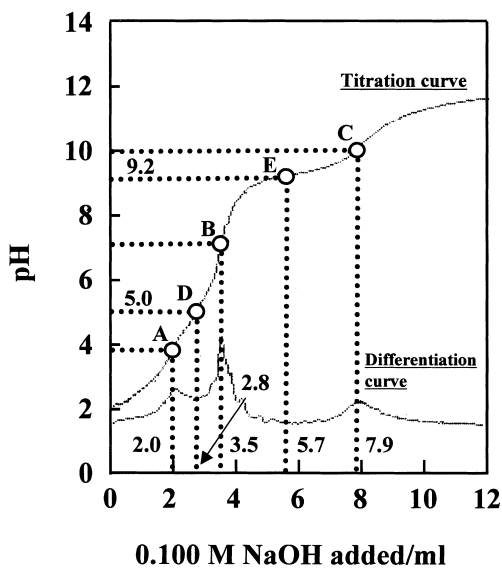
ラーを用いて約  $1 \text{ ml min}^{-1}$  に固定した。カラム操作の所要時間は 1 時間以内であり、その間樹脂の体積変化はほとんど見られなかった。

## 3 結果と考察

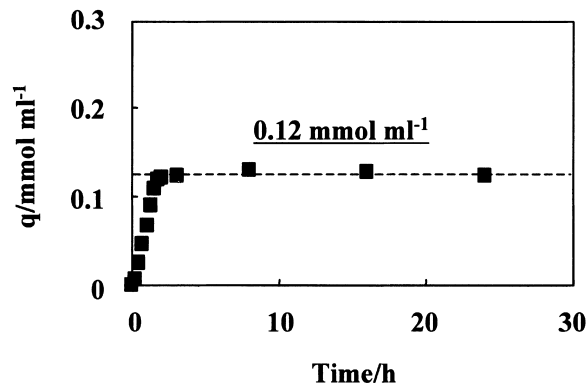
### 3.1 酸解離定数と吸着容量

Fig. 2 にジチオカルバミン酸型キトサン樹脂の酸解離定数を求めるために行った酸塩基滴定の結果を示す。樹脂 1 ml に樹脂を酸型にするために 0.1 M 塩酸 2 ml を加え、水 28 ml を加えて被滴定液とし、0.100 M の水酸化ナトリウム水溶液で滴定した。点 A は塩酸の当量点に相当する。樹脂中にはジチオカルバミン酸基とアミノ基が存在するので、相当する酸解離定数は半当量点 D, E よりそれぞれ 5.0 と 9.2 と考えられる。また、ジチオカルバミン酸基の滴定に要した水酸化ナトリウム水溶液は 1.5 ml であり、アミノ基に要した水酸化ナトリウム水溶液は 4.4 ml であった。この結果から計算すると、樹脂 1 ml 中にジチオカルバミン酸基とアミノ基は、それぞれ 0.15 mmol と 0.44 mmol 存在すると考えられ、ジチオカルバミン酸基とアミノ基の割合は、およそ 1 : 3 であった。

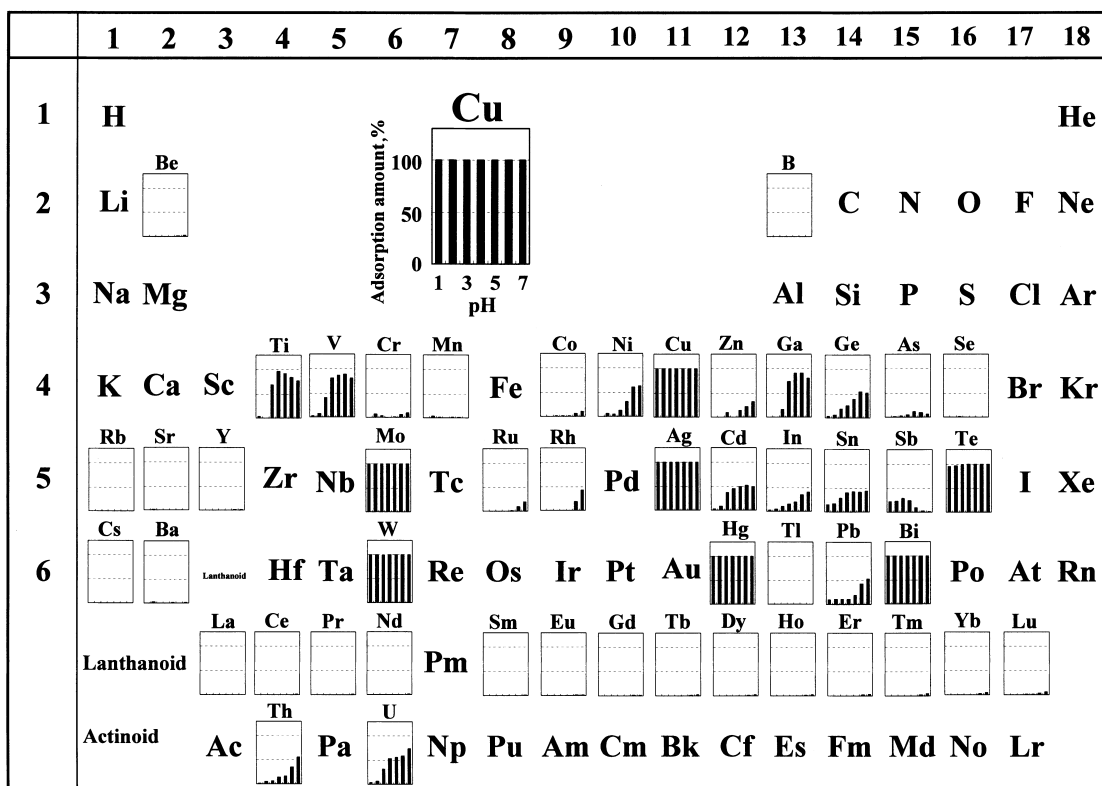
Fig. 3 はジチオカルバミン酸型キトサン樹脂への銅の吸着容量を検討した結果である。一般的に銅イオンは、あらゆるキレート試薬と安定なキレートを形成することが知られていることから銅イオンを用いた。本実験では 1 ml の樹脂に含まれるジチオカルバミン酸基の量に対して大過剰の銅を含む水溶液 (0.1 M, 100 ml) を用い、一定時間振



**Fig. 2** Acid-base titration curve of DTC-chitosan resin  
 Sample solution: DTC-chitosan resin, 1 ml; 0.1 M hydrochloric acid, 2 ml; water, 28 ml. Titrant: 0.100 M NaOH. A: the inflection point of hydrochloric acid; B, C: the inflection points of DTC-chitosan resin; D, E: a half point of the each equivalent point



**Fig. 3** Capacity of DTC-chitosan resin at pH 4  
 DTC-chitosan resin: 1 ml; Cu<sup>2+</sup> added: 0.1 M, 100 ml



**Fig. 4** Adsorption behavior of trace elements at various pHs on DTC-chitosan resin  
 Sample volume: 10 ml; concentration of each element: 10 ng ml<sup>-1</sup>; resin volume: 1 ml. Oxidation numbers of some specific metals in a sample solution are as follows; Ti(IV), V(V), Cr(VI), Mn(II), Ge(IV), As(III), Se(IV), Mo(VI), Ru(III), Rh(III), In(III), Sn(II), Sb(III), Te(IV), W(VI), Hg(II), Tl(I), Bi(III). Elements with small Figs were tested ones and each small Figs scale was represented by the upper example of Cu.

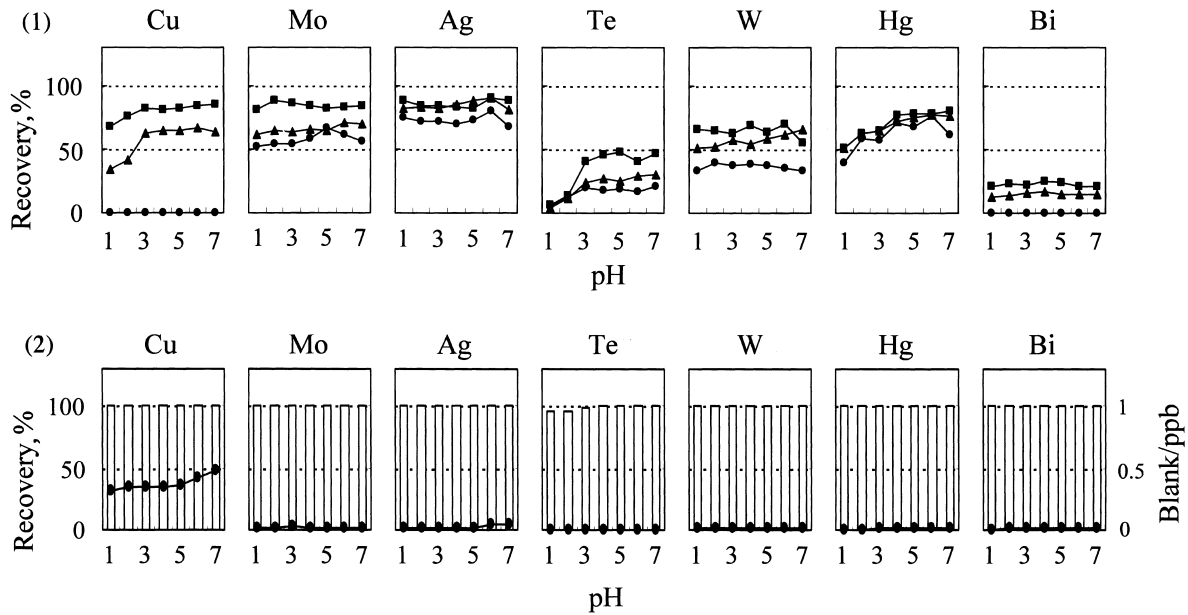


Fig. 5 Recovery of elements adsorbed on DTC-chitosan resin at various pHs

The column conditions were the same as in Fig. 4. (1): without Cu pretreatment: ●, 1 M nitric acid; ▲, 2 M nitric acid; ■, 4 M nitric acid. (2) with pretreatment by 0.1 M Cu<sup>2+</sup> solution: bar graphs, recovery of each elements; ●, blank level

り混ぜ後に上澄み液中の銅イオン濃度を測定した。この結果から得られたジチオカルバミン酸型キトサン樹脂の吸着容量は  $0.12 \text{ mmol ml}^{-1}$  であり、金属の濃縮捕集剤として十分な容量を持っている。

### 3.2 金属の捕集挙動

Fig. 4 にジチオカルバミン酸型キトサン樹脂への各種元素の吸着百分率と pH との関係を示す。幅広い pH 範囲で Cu, Mo, Ag, Te, W, Hg, Bi をほぼ定量的に吸着することが分かった。それらの金属のうち、Cu, Ag, Te, Hg, Bi は水溶液中で陽イオンとして存在し、ジチオカルバミン酸基とキレートを生じて吸着されると考えられる。一方で Mo, W のような酸素酸となる元素は酸性溶液中で  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4$  のように電氣的に中性もしくは  $\text{H}_3\text{MoO}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{WO}_4^+$  のように正電荷を持っていると考えられる。この状態はプロトン化したアミノ基との反応は考えられない。硫黄を含むジチオカルバミン酸基は非常に安定なキレートを生ずるため、酸性溶液中での吸着はそのような化学種とのキレート生成により捕集できると考えられる。また中性付近では、これらはオキソ酸陰イオンとして存在し、プロトン化したアミノ基によるイオン交換による吸着も考えられる。

### 3.3 溶離法の検討

Fig. 5(1) に樹脂に吸着された金属の溶離について、1~4 M の硝酸 10 ml を用いて検討した結果を示す。いずれの

金属も硝酸濃度が高くなるほど回収率も高くなっているが、最大でも 90% 程度である。これは樹脂内部に、周りをジチオカルバミン酸基やアミノ基で囲まれた金属が強く吸着されるサイトが存在するためであると考えられる。そこで安定なキレートを生ずることが知られている銅イオンをあらかじめ樹脂に吸着させ、1 M 硝酸で十分に洗浄を行った。この前処理後、試料をカラム処理して吸着させ、1 M 硝酸を用いて溶離、回収した結果を Fig. 5(2) に示す。金属の回収は大幅に改善し、ほぼ 100% となった。また樹脂中の強い吸着サイトに銅を吸着させる処理をした場合、銅以外の金属の空試験値を低く抑えることができた。一般的に、陰イオン交換樹脂の内部にクロロ錯体として強く吸着された貴金属や水銀の回収は困難であるため、樹脂の灰化により金属を回収する方法がとられているが、本法を用れば、簡単な操作で金属の回収が可能となる。

### 3.4 河川水への応用

河川水中に含まれる重金属イオンの濃度は sub ppb レベルで濃縮が必要な場合が多く、ICP-MS による定量ではマトリックス成分の影響が問題となる。そこでまず高濃度成分の影響について検討した。目的金属の濃度がそれぞれ 1 ppb である標準溶液に、高濃度成分として Na 20, K 10, Ca 50, Mg 15 ppm ( $10^{-6} \text{ g ml}^{-1}$ ) を添加した人工河川水を調製した。添加した高濃度成分の濃度は、日本の河川水の平均含有値より数倍高い濃度である。試料 100 ml, 溶離液として 1 M 硝酸 10 ml を用い、カラム処理による濃

Table 2 Recovery of heavy metals on DTC-chitosan resin at pH 4

Elements	Recovery, % <sup>a)</sup>		
	Standard soln. <sup>b)</sup>	Artificial river water (A) <sup>c)</sup>	Artificial river water (B) <sup>d)</sup>
Cu	101.3 ± 1.7	100.5 ± 1.7	100.4 ± 2.2
Mo	100.3 ± 1.5	100.9 ± 0.6	100.2 ± 1.0
Ag	100.2 ± 0.6	101.1 ± 0.5	101.5 ± 1.4
Te	98.8 ± 1.8	99.8 ± 0.9	98.9 ± 1.9
W	101.6 ± 1.1	99.6 ± 1.1	100.4 ± 2.5
Hg	100.6 ± 1.2	100.6 ± 2.2	100.6 ± 13.1
Bi	100.9 ± 0.7	101.7 ± 0.8	99.3 ± 2.6

Sample solution of 100 ml was passed through the resin column and metals collected on the resin eluted with 10 ml of 1 M HNO<sub>3</sub>. a) Mean values with ± σ. b) The sample solution contained 1 ng ml<sup>-1</sup> of each metal in 0.1 M nitric acid solution. c) The sample solution contained: each metal, 1 ng ml<sup>-1</sup>; Na, 20 μg ml<sup>-1</sup>; K, 10 μg ml<sup>-1</sup>; Mg, 15 μg ml<sup>-1</sup>; Ca, 50 μg ml<sup>-1</sup>. d) The sample solution contained: Cu, 500 pg ml<sup>-1</sup>; Mo, 500 pg ml<sup>-1</sup>; Ag, 100 pg ml<sup>-1</sup>; Te, 100 pg ml<sup>-1</sup>; W, 10 pg ml<sup>-1</sup>; Hg, 10 pg ml<sup>-1</sup>; Bi, 10 pg ml<sup>-1</sup>; Na, 20 μg ml<sup>-1</sup>; K, 10 μg ml<sup>-1</sup>; Mg, 15 μg ml<sup>-1</sup>; Ca, 50 μg ml<sup>-1</sup>.

Table 3 Blank values and LODs obtained by the proposed method

Element	Blank/pg ml <sup>-1</sup>	LOD/pg ml <sup>-1a)</sup>
Cu	360	10
Mo	13.3	0.6
Ag	12.5	0.3
Te	2.3	0.8
W	6.5	0.3
Hg	11	4
Bi	5.5	0.6

The sample solution, 100 ml; eluent (1 M HNO<sub>3</sub>), 10 ml.

a) Limit of detection, 3σ

縮倍率を 10 倍で検討した結果を Table 2 に示す。人工河川水 (A) に示すように良好な結果が得られたので、目的金属の濃度を実際の河川水に含まれる平均濃度に近い濃度に調製して同様の検討を行った。Table 2 人工河川水 (B) に示すように、水銀を除く金属の回収率の相対標準偏差は 5% 以内であった。したがって、本樹脂ではこれら高濃度成分の影響はほとんどないことが分かった。

10 倍濃縮でのジチオカルバミン酸型キトサン樹脂カラム処理法による ICP-MS 定量の空試験値と検出限界値を Table 3 に示す。銅の空試験値は他の金属と比較すると高い値となったが、環境水中に銅イオンは比較的高濃度で存在するため問題のないレベルである。本法を河川水中の重金属の定量に応用した結果を Table 4 に示す。前処理なしの ICP-MS 直接測定による定量結果とよく一致している。一方で河川水試料中の W と Hg は検出限界以下であり、本研究で開発したジチオカルバミン酸型キトサン樹脂を用いる濃縮が有効であった。以上の結果から、今回合成した

Table 4 Analytical results for trace metals in river waters

Element	Found/pg ml <sup>-1a)</sup>			
	Direct by ICP-MS		This method <sup>b)</sup>	
	Asahi River <sup>c)</sup>	Zasu River <sup>c)</sup>	Asahi River <sup>c)</sup>	Zasu River <sup>c)</sup>
Cu	638 ± 41	1200 ± 126	660 ± 15	1193 ± 22
Mo	642 ± 33	730 ± 38	648 ± 11	715 ± 13
Ag	86 ± 9	190 ± 21	81 ± 2	199 ± 5
Te	81 ± 4	80 ± 5	77 ± 1	81 ± 2
W	n.d.	n.d.	10.1 ± 0.2	9.8 ± 0.3
Hg	n.d.	n.d.	11 ± 2	12 ± 2
Bi	11 ± 3	10 ± 3	11.3 ± 0.3	10.2 ± 0.2

a) Mean values with ± σ; n.d.: not determined. b) The sample solution, 100 ml; eluent (1 M HNO<sub>3</sub>), 10 ml. c) Asahi River and Zasu River waters were sampled in Okayama on 6 August, 2002.

ジチオカルバミン酸型キトサン樹脂は環境水中の微量金属捕集濃縮剤として有用である。

#### 4 結 言

重金属の捕集・濃縮のために、ジチオカルバミン酸基を架橋キトサンに導入したジチオカルバミン酸型キトサン樹脂を合成した。この樹脂をカラム法により金属の捕集挙動について ICP-MS により評価したところ、Cu, Mo, Ag, Te, W, Hg, Bi がほぼ 100% 回収可能であった。また、あらかじめ高濃度の銅溶液を用いて樹脂を処理した後、試料の捕集を行うことにより、1 M 硝酸 10 ml で溶離可能となり、従来の方法と比べて目的金属の溶離を簡素化できた。本法の主な利点は、(1) 幅広い pH 範囲で Cu, Mo, Ag, Te, W, Hg, Bi を捕集できること、(2) 樹脂内部の強い吸着サイトに銅を吸着させることにより溶離困難な金属の回収率の改善、(3) 10 倍濃縮が可能である点である。本法を河川水中の微量 Cu, Mo, Ag, Te, W, Hg, Bi の捕集濃縮に応用したところ、高濃度成分の妨害もなく、良好な結果が得られた。

#### 文 献

- 1) H. Matsunaga: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 89 (2001).
- 2) H. Haraguchi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 1163 (1999).
- 3) 伊藤彰英, 岩田浩介, 紀 杉, 藪谷智規, 木全千泉, 猿渡英之, 原口紘丞: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 109 (1998).
- 4) Y. H. Gao, K. Oshita, K. H. Lee, M. Oshima, S. Motomizu: *Analyst*, **127**, 1713 (2002).
- 5) R. M. Barnes, J. S. Genna: *Anal. Chem.*, **51**, 1065 (1979).
- 6) A. Ramesh, K. R. Mohan, K. Seshiah: *Talanta*, **57**, 243 (2002).
- 7) M. C. Yebra-Biurrun, A. Bermejo-Barrera, M. P.

- Bermejo-Barrera: *Analyst*, **116**, 1033 (1991).
- 8) A. Lezzi, S. Cobianco: *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 889 (1994).
- 9) S. Imai, M. Muroi, A. Hamaguchi: *Anal. Chim. Acta*, **113**, 139 (1980).
- 10) 平野四蔵, 水池 敦, 飯田芳男: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **9**, 423 (1960).
- 11) 赤塚邦彦, 星 座, J. W. McLaren, S. S. Berman: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 61 (1994).
- 12) A. Riccard, T. Fabio, M. Sabina, E. Monica: *Carbohydrate Research*, **104**, 235 (1982).
- 13) K. Oshita, Y. H. Gao, M. Oshima, S. Motomizu: *Anal. Sci.*, **17**, Supplement, a317 (2001).
- 14) K. Oshita, M. Oshima, Y. H. Gao, K. H. Lee, S. Motomizu: *Anal. Sci.*, **18**, 1121 (2002).
- 15) K. Oshita, M. Oshima, Y. H. Gao, K. H. Lee, S. Motomizu: *Anal. Chim. Acta*, **480/2**, 239 (2003).
- 16) K. Oshita, J. Xu, Y. H. Gao, K. H. Lee, M. Oshima, S. Motomizu: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press.

---

## 要 旨

キレート官能基としてジチオカルバミン酸を架橋キトサンに導入した樹脂を合成した。ジチオカルバミン酸型キトサン樹脂への金属捕集挙動はカラム法を用いて誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) により評価した。銅, モリブデン, 銀, テルル, タングステン, 水銀, ビスマスは幅広い pH 範囲で樹脂に捕集された。これらのうち, 水溶液中に陽イオンとして存在する銅, 銀, テルル, 水銀, ビスマスは, キレート生成により樹脂に捕集され, モリブデン, タングステンのように酸素酸として存在する金属は, キレート生成とイオン交換により吸着していると考えられる。この樹脂は通常の溶離酸濃度では金属の溶離が困難であったので, 試料処理前に樹脂をあらかじめ 0.1 M の銅イオン溶液とかくはんし, 樹脂内部の強い吸着サイトに銅を吸着させておくことで, 金属の溶離を改善することに成功した。この前処理をした樹脂 1 ml を用いて捕集した金属は, 1 M 硝酸 10 ml でほぼ 100% 回収可能であった。本法を河川水中の微量金属の定量に応用したところ, 相対標準偏差 5% 以内で定量可能であった。