

## 9607 海水及び海塩中の全微量元素分析法の開発

助成研究者：原口 紘丞(名古屋大学 大学院工学研究科)  
 共同研究者：千葉 光一(名古屋大学 大学院工学研究科)  
 猿渡 英之(名古屋大学 大学院工学系究科)  
 伊藤 彰英(名古屋大学 大学院工学研究科)

キレート樹脂を用いる濃縮法とICP-AES法およびICP-MS法を組み合わせ、天日塩中に含まれる主成分から超微量成分にいたる元素の定量を行った。キレート樹脂(Chelex 100)濃縮法を適用することにより微量成分元素の濃度を50倍に濃縮し、同時に、ICP-MS測定に対してマトリックス効果等の影響を及ぼす主成分元素(Na, K, Mg, Caなど)を除去した。その結果、天日塩中に%からpg/gレベルで存在する36元素を定量することができた。天日塩試料をそれぞれ純水および0.1M硝酸に溶解した場合、Fe, Al, Mn, 希土類元素などの多くの元素の溶存濃度が両溶液において異なり、ほとんどの元素が0.1M硝酸溶液中で高濃度に溶存することが明らかになった。その原因として天日塩中の粒子成分の存在が確認され、各元素の寄与について検討した。本実験により定量された元素は、天日塩の乾燥重量ベース濃度で表すと、次のように分類される。

主成分元素 (>1%): Na

少量成分元素 (1~0.01%): K, Mg, Ca

微量元素 (0.01~0.0001%): Sr, (Fe), (Mn)

超微量元素 (<0.0001%): その他の元素

ここで、括弧で示したFeとMnは0.1M硝酸溶液中での定量値である。

さらに、天日塩中元素濃度と海水中元素濃度を比較し、海水から天日乾燥により作られる塩の結晶化過程について検討した。Al, Fe, Mn, Ti, Pb, Thなどの元素は、塩の結晶化過程において粒子成分として取り込まれるために、海水中の濃度に比べて相当に濃縮される。これに対し、Cd, Mo, V, U, アルカリ元素およびアルカリ土類元素は、塩の結晶化過程で液層に残り、塩中の存在度は低い。天日塩中および海水中の希土類元素分布パターンは、軽希土類元素では互いに類似したパターンを示すが、重希土類元素では大きく異なっている。本研究結果は天日塩の結晶化過程において、各元素で海水と塩との間にそれぞれ特徴的な分配が生じることを示唆している。



## 9607 海水及び海塩中の全微量元素分析法の開発

助成研究者：原口 紘丞(名古屋大学 大学院工学研究科)  
 共同研究者：千葉 光一(名古屋大学 大学院工学研究科)  
 猿渡 英之(名古屋大学 大学院工学系究科)  
 伊藤 彰英(名古屋大学 大学院工学研究科)

## 1. 研究目的

海水は地球上の生命の起源と考えられており、海水から生成される海塩は古くから人間の食生活に欠かすことのできないものである。海水はNaClが約3%含まれる高濃度の塩水であるが、このほかKCl, MgSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>などの塩類もかなり高濃度で含まれている。また、近年の微量分析技術の進歩により、海水中には周期表中の全元素(安定同位体)が測定され、その濃度が報告されている<sup>1)</sup>。しかし、海水中の元素は上記の塩類を除けば、その存在濃度は微量ないし超微量レベルであり、そのような極低濃度で存在する元素は「微量元素」、「超微量元素」と呼ばれる。

一方、海塩は従来法では塩田において天日乾燥によって濃縮され、NaClを結晶化させて製造される。このようにして製造された海塩は、天日塩または自然天日塩と呼ばれ、岩塩と区別される。さらに、最近では隔膜電気透析法による食塩製造が工業的には主流となりつつある。本研究では、天日塩を研究対象とする。天日塩についての成分分析は、主成分、微量成分についての研究例の報告があり<sup>2,5)</sup>、また放射化分析による希土類元素の研究例<sup>6)</sup>もある。しかしながら、これらの研究では測定元素数は数元素から10元素程度であり、元素の濃度レベルを示す程度となっている。

著者の研究室では、これまでICP-AES(誘導結合プラズマ発光分析法)やICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析法)による海水中微量および超微量元素の多元素分析法の開発を行ってきた<sup>7,8)</sup>。その中で、キレート樹脂を用いる濃縮法を併用し、ICP-AESとICP-MSによる定量を行う方法は40元素を超える海水中元素分析法として有効であることを示してきた。そこで、本研究ではキレート樹脂濃縮/ICP-MS法を用いて天日塩中の微量元素分析法の開発を行うことを目的とした。後述のように、天日塩の多元素分析は、海水中の元素濃度と比較することにより、天日塩の生成過程や海水中の元素の溶存状態についても化学的情報を得る、興味ある研究方法であることが明らかになった。

## 2. 研究方法

## 2.1 装置

本実験では、主成分および少量成分元素の定量にICP-AES分析装置(Jarrell-Ash社製 model Plasma AtomComp MK II; Franklin, MA, USA)を、微量元素および超微量元素の定量に

ICP-MS分析装置(セイコー電子工業社製 model SPQ8000A)を用いた。ここで用いたICP-AES装置は40元素同時分析装置であるが、本実験ではNa, K, Ca, Mg, Sr, Ba, Al, Mn, Feの9元素の定量を行った。一方、ICP-MS装置は四重極型質量分析計を用いた、いわゆるQ-MSタイプの装置であり、測定元素イオンのm/z値(m:質量、z:電荷)を掃引しながら、1回の測定で約30元素の同時定量が可能である。ICP-AESおよびICP-MSの測定条件をTable 1にまとめておく。

## 2.2 試薬

実験に用いた試薬はすべて特級である。塩水中の微量元素の濃縮に用いたキレート樹脂はChelex 100(100-200メッシュ; Bio Rad Laboratories, Richmond, CA, USA)である。キレート樹脂は使用前に、5M塩酸、2M硝酸、そして最後に純水で順に洗浄した。また、キレート樹脂

Table 1. Instrumental operating conditions for ICP-MS and ICP-AES measurements.

ICP-MS	Seiko SPQ 8000A
Plasma conditions :	
Incident power	1.0 kW
RF frequency	27.12 MHz
Coolant argon gas flow rate	16 L /min
Auxiliary argon gas flow rate	1.0 L/min
Carrier argon gas flow rate	1.0 L/min
Sampling depth	12 mm
Data acquisition conditions :	
Number of scans	20 s × 5
Points per peak	3 points
Dwell time	10 ms
ICP-AES	Jarrell-Ash Plasma AtomComp MK II
Plasma conditions :	
Incident power	1.0 kW
RF frequency	27.12 MHz
Coolant argon gas flow rate	20 L / min
Auxiliary argon gas flow rate	1.01 L / min
Carrier argon gas flow rate	0.48 L / min
Observation height	18 mm
Integration times	10 s × 3

に捕集された  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  の洗浄除去に用いる酢酸アンモニウム溶液は、酢酸とアンモニア水を混合して調製した。

### 2.3 海塩試料

本実験で用いた天日塩試料は中国福建省で生産され、地球科学研究所(名古屋市)から「海水の素」として市販されているものである。この天日塩は、日本とほぼ同じように塩田における天日乾燥によって生成されたものである。

後述の微量元素の濃縮と分析法の信頼性を検討するための試験溶液は、市販の原子吸光分析用標準溶液(1000 ppm)を混合、希釈して調製した。この試験溶液中の元素濃度は次の通りである。

- ・ Al, Ti, Mn, Cu, Fe, Zn, Co, Ga, Mo, Sn, Pb, Th : 5 ppm (1 ppm =  $10^{-6}$  g/ml)
- ・ Cd, Y, La, Ce, Pr, Nd, Yb, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, U : 500 ppb (1 ppb =  $10^{-9}$  g/ml)

### 2.4 微量元素のキレート樹脂による濃縮法

天日塩溶液として、まず天日塩試料約 30 g (使用前に  $110^{\circ}C$  で 6 時間乾燥) を (A) 0.1 M 硝酸 1 l に溶解、(B) 純水 1 l に溶解、した 2 種類の溶液を調製した。この場合天日塩溶液の塩分は海水とほぼ同じになるようにしてある。溶解後、(A)、(B) いずれの溶液も孔径  $0.45 \mu m$  のメンブランフィルターでろ過し、ろ液を以下の分析に使用した。ろ過後、(B) のろ液は硝酸を加えて、pH を 2 に調整した。なお、今回使用した天日塩は、NaCl 97.7%、粒子成分 0.02% であった。

キレート樹脂濃縮は以下の手順によって行った:

(A)、(B) のいずれの溶液にも酢酸 5 ml, アンモニア水 5 ml を添加した後、キレート樹脂 (Chelex 100) 0.8 g を加えた。さらに酢酸とアンモニア水で溶液の pH を 4.0 または 6.0 に調整した後、スターラーを使って 2 時間攪拌した。その後溶液をガラスフィルターでろ過し、キレート樹脂をフィルター上に捕集した。以上の操作によって塩中の主成分、少量成分であり、ICP-MS による微量成分、超微量成分の定量においてマトリックス効果を与える可能性のある  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  をかなりの程度除去することができるが、キレート樹脂には  $Mg^{2+}$  と  $Ca^{2+}$  がまだ合計 100 ppm 以上吸着されている。この  $Mg^{2+}$  と  $Ca^{2+}$  を除去するためにキレート樹脂を 1 M 酢酸アンモニウム水溶液 (pH 4 または 6) 20~30 ml で洗浄した。これにより、 $Mg^{2+}$  と  $Ca^{2+}$  の合計は 50 ppm 以下となり、この程度の濃度の場合には後述の内標準補正法によるマトリックス効果の補正は可能であった。樹脂に捕集された微量金属元素を 2 M 硝酸 20 ml で溶出させた。これにより、最初の天日塩溶液の 50 倍濃縮を行なったことになる。最後に、ICP-MS による微量金属元素の定量におけるマトリックス効果の補正のために、内標準元素 Ge, In, Re, Tl (各 100 ppb) を含む溶液 2 ml を上記の溶出液に加えて、測定試料溶液とした。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 濃縮操作における pH の最適化

これまでの海水の分析における研究から、キレート樹脂 Chelex 100 による微量金属元素の捕集効率には溶液の pH に依存することが知られている。また、その場合微量金属元素によって pH 4.0 または 6.0 において回収率がよくなるとの報告がある<sup>8)</sup>。そこで、本研究においても天日塩水溶液中の微量金属元素のキレート樹脂による回収率を pH 4.0 および 6.0 において検討した。キレート樹脂濃縮法は実験の項で記述した方法と同じである。回収率に関する実験結果を Table 2 にまとめる。これから分かるように回収率は Mn, Zn, Co, Cu, Ga, Y, Cd, Pb は pH 6.0 において良好であり、Al, Ti, V, Fe, Mo, Sn, Th, U, および希土類元素は pH 4.0 でよい結果が得られた。また、相対標準偏差で表した分析精度は、上記の回収率が良い結果が得られた pH においてそれぞれの元素について良好であった。これらの結果から、本実験では Mn, Zn, Co, Cu, Ga, Y, Cd, Pb は pH 6.0 において、それ以外の元素は pH 4.0 においてキレート樹脂による濃縮処理を行った。

#### 3.2 検出限界とブランク値

本実験の以上の実験操作によって得られる主成分、少量成分、微量成分元素の検出限界とブランク値を Table 3 にまとめる。

Table 3 の検出限界は「分析検出限界(analytical detection limit)」と呼ばれ、「装置検出限界(instrumental detection limit)」を濃縮倍率 50 で割った値である。ここで、装置検出限界はブランク溶液 (0.1 M硝酸溶液) を噴霧しながら ICP-MS 測定を行ない、測定元素の m/z 値においてブランク信号強度の標準偏差 ( $\sigma$ ) の 3 倍に相当する大きさの信号に相当する分析元素濃度である。主成分および少量成分元素に対する ICP-AES による検出限界も ICP-MS の場合と同様に求めた濃度である。Table 3 から分かるように、分析検出限界は、K に対する 1400 ppb から Tm に対する 0.00005 ppb の範囲にあり、これらの検出限界は天日塩中の多くの元素の定量を行なうのに十分に低い値である。Table 3 のブランク値は、前述の天日塩溶液 (A)、(B) の溶解に用いた 0.1 M硝酸および純水に対して、天日塩溶液のキレート樹脂濃縮と全く同じ実験操作を行って得られた値である。これらのブランク値は、0.1 M硝酸溶液 (A) の場合の K, Ba, Al, Fe, Ga, Zn を除いたすべての元素について、分析検出限界値とほぼ同じか、やや大きい値であった。一方、純水試料溶液 (B) の場合には、Na, Zn, Sn, Pb についてだけはかなり大きいブランク値となった。Table 3 の結果から、硝酸は分析溶液に多くの種類の元素のコンタミネーションを与えるが、純水ではコンタミネーションは少ないことが分かる。コンタミネーションの原因は室内の空気塵またはキレート樹脂中の不純物によると思われる。しかし、このようなブランク値は、後述のように、その値が試料の分析値より大きい場合のみ問題になる。

Table 2. Dependence of recoveries of trace elements on eluent volumes in chelating resin preconcentration.

Element	pH	10 ml Eluent <sup>a</sup>		20 ml Eluent <sup>a</sup>	
		Recovery / %	RSD / %	Recovery / %	RSD / %
Al <sup>b</sup>	4	91.9	7.1	97.7	2.4
Ti	4	76.2	5.5	80.5	3.7
V	4	71.1	5.6	76.3	1.8
Fe <sup>b</sup>	4	75.6	12	82.0	3.0
Mn <sup>b</sup>	6	79.5	13	85.3	2.8
Co	6	90.0	0.3	90.9	1.5
Cu	6	91.1	2.0	92.1	0.8
Zn	6	95.2	1.7	96.1	0.6
Ga	6	76.6	1.5	82.2	1.5
Y	6	81.8	4.3	85.6	0.6
Mo	4	77.5	8.7	83.0	6.0
Cd	6	93.5	1.4	94.8	0.3
Sn	4	46.3	9.6	54.2	7.4
La	4	84.7	4.4	88.5	0.7
Ce	4	77.3	3.6	80.9	2.4
Pr	4	83.6	4.2	87.3	0.8
Nd	4	83.5	4.0	87.4	0.7
Sm	4	86.3	3.8	90.3	0.7
Eu	4	87.0	4.0	91.0	0.7
Gd	4	90.5	3.9	94.5	0.9
Tb	4	88.7	3.7	92.7	0.6
Dy	4	87.5	4.0	91.5	0.6
Ho	4	87.0	4.1	90.9	0.7
Er	4	88.1	3.8	92.2	0.9
Tm	4	87.3	3.8	91.3	0.5
Yb	4	87.2	3.9	91.3	0.4
Lu	4	89.9	3.9	94.1	0.6
Pb	6	89.9	7.6	95.4	2.1
Th	4	63.7	3.5	67.6	3.2
U	4	75.6	5.4	80.4	0.6

a) As the eluent, 2 M HNO<sub>3</sub> was used.

b) These elements were measured by ICP-AES after preconcentration.

Table 3. Analytical detection limits and blank values for analyte elements.

Element	wavelength <sup>c</sup> or m/z	Analytical detection limit / ng g <sup>-1</sup>	Blank value / ng g <sup>-1</sup>	
			0.1M HNO <sub>3</sub>	pure water
Na <sup>a</sup>	589.0 nm I	300	2200	1330
K <sup>a</sup>	766.4 nm I	1400	n.d.	n.d.
Ca <sup>a</sup>	396.8 nm II	100	360	n.d.
Mg <sup>a</sup>	279.5 nm II	340	620	n.d.
Sr <sup>a</sup>	407.7 nm II	2.0	10	n.d.
Ba <sup>a</sup>	493.4 nm II	5.0	n.d.	n.d.
Al <sup>b</sup>	308.2 nm I	18	n.d.	n.d.
Mn <sup>b</sup>	334.9 nm II	0.30	0.285	n.d.
Fe <sup>b</sup>	259.9 nm II	2.2	n.d.	n.d.
-----				
Ti	49	0.27	1.19	n.d.
V	51	0.03	0.244	0.19
Co	59	0.005	0.019	0.053
Cu	63	0.14	0.911	n.d.
Zn	66	0.25	2.77	2.6
Ga	71	0.0005	n.d.	n.d.
Y	89	0.0002	0.007	0.0016
Mo	98	0.001	0.020	0.025
Cd	111	0.001	0.007	0.012
Sn	120	0.0004	0.193	0.100
La	139	0.0002	0.005	0.0018
Ce	140	0.0004	0.014	n.d.
Pr	141	0.00008	0.001	n.d.
Nd	143	0.0008	0.008	n.d.
Sm	147	0.0003	0.0005	n.d.
Eu	151	0.0002	n.d.	n.d.
Gd	157	0.0002	0.001	n.d.
Tb	159	0.00004	0.0002	n.d.
Dy	163	0.0002	0.0009	n.d.
Ho	165	0.00006	0.0002	n.d.
Er	167	0.0002	0.0005	n.d.
Tm	169	0.00005	0.0001	n.d.
Yb	173	0.0003	0.001	n.d.
Lu	175	0.00005	0.0001	n.d.
Pb	208	0.0004	1.01	0.640
Th	232	0.003	0.031	n.d.
U	238	0.00009	0.002	0.0008

a) These elements were measured by ICP-AES.

b) These elements were measured by ICP-AES after preconcentration.

c) The signs I and II indicate atomic and ionic emission lines, respectively.



### 3.3 天日塩中の微量元素の定量

0.1 M硝酸溶液 (A) と純水溶液 (B) に溶かした天日塩に対する分析値を、繰り返し測定  
の相対標準偏差 (RSD) とともに、Table 4 にまとめる。Table 4 には、試料溶液 (A) と (B)  
に対する濃度の比 [ (A) / (B) ] も示してある。前述のように、ICP-AESで定量  
した元素 (Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba, Al, Mn, Fe) を加えると、今回の実験では天日塩中に $\mu\text{g/g} \sim \text{pg/g}$   
の濃度範囲にある36元素の定量することができた。

Table 4に見られるように、0.1 M硝酸溶液 (A) の場合には、Sn と Th の RSD が5%を越  
えている以外、他の元素では精度のよい定量値を得ることができた。しかし、純水溶液 (B)  
の場合には、分析の精度 (再現性) は硝酸溶液に比較して、やや悪い結果であった。このこ  
とは、天日塩中に含まれる微粒子によると考えられ、そのよう微粒子の存在が天日塩中で不  
均一であるため、メンブランフィルターによるろ過時にフィルターを通過する微粒子の量が  
一定でないことが精度の悪い原因である。一方、0.1 M硝酸溶液の場合は微粒子がかなり溶解  
され、均一な組成溶液となると考えられる。

特筆すべきことは、0.1 M硝酸溶液 (A) と純水溶液 (B) について、アルカリ元素とアル  
カリ土類元素ではいずれの溶液の場合もほぼ同じ濃度であるのに対して、他の多くの微量金  
属元素では硝酸溶液の方が純水溶液よりもかなり高濃度になることである。Table 4 から分か  
るように、硝酸溶液と純水溶液中の濃度を比較すると、Cu, Mn, Pb では約2倍、Al, Ti, Co, Zn,  
Ga, Sn, Tl では5~7倍、Fe, Y, 希土類元素(La~Lu)では15~20倍も大きな値となった。この  
ような濃度の違いも天日塩中の微粒子によると考えることができる。一般に、親石元素 (Al,  
Fe, Ti, Mn, Co など) は水溶液中で安定な酸化物を生成するが、これらの元素は0.1 M硝酸溶  
液中でかなり大きな値であった。このような結果は、親石元素は海水中の微粒子中に多く含  
まれており、塩結晶の生成時に微粒子も取り込まれることを示唆する。このようにして取り  
込まれた塩中の親石元素は0.1 M硝酸で容易に溶解するのであろう。

一方、天日塩中の Cd, V, Mo, U の濃度は硝酸溶液 (A) と純水溶液 (B) いずれの場合も  
ほぼ同じであった。これらの元素は海水中の主な化学種が水溶性のオキソ酸化合物であるこ  
とが知られており<sup>9)</sup>、塩結晶時に塩中に取り込まれないためである。

### 3.5 天日塩と海水中の微量元素濃度の比較

天日塩中の元素濃度とそのもととなる海水中の元素濃度を比較することは、塩の生成過程  
における元素の挙動と、海水中微量元素の塩への取り組みを知る上で興味ある。この比較の  
ために、次式 (1) を用いて、海水中の元素濃度を海水中の塩類濃度の総量にもとづいて塩  
中相当濃度に変換した。

$$S = C \times 1 \text{ (g)} / G \quad (1)$$

式 (1) で、C (ng/g) は海水中の平均元素濃度、1 (g) は海水 1 g、G は海水 1 g に含まれる  
主成分 (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Br<sup>-</sup>) の総量 (g)、S (ng/g) は海水  
中元素濃度の変換濃

Table 4. Concentrations and their ratios of analyte elements in natural solar salt dissolved in pure water and 0.1 M nitric acid.

Element	Dissolved in 0.1 M HNO <sub>3</sub> (A)		Dissolved in pure water (B)		Conc. ratio A/B
	Conc. <sup>a</sup> / ng g <sup>-1</sup>	RSD / %	Conc. <sup>a</sup> / ng g <sup>-1</sup>	RSD / %	
Na <sup>b</sup>	3.89×10 <sup>8</sup>	2.1	3.84×10 <sup>8</sup>	0.5	1.01
K <sup>b</sup>	7.82×10 <sup>5</sup>	2.6	8.02×10 <sup>5</sup>	1.0	0.975
Ca <sup>b</sup>	0.96×10 <sup>6</sup>	1.5	0.99×10 <sup>6</sup>	2.2	0.970
Mg <sup>b</sup>	1.71×10 <sup>6</sup>	3.8	1.77×10 <sup>6</sup>	2.2	0.966
Sr <sup>b</sup>	2.77×10 <sup>4</sup>	4.1	2.86×10 <sup>4</sup>	2.6	0.969
Ba <sup>b</sup>	212	4.4	196	5.8	1.08
Al <sup>c</sup>	300	2.6	54.9	1.5	5.46
Mn <sup>c</sup>	1810	2.7	974	3.3	1.86
Fe <sup>c</sup>	1810	4.6	87.9	2.7	20.6
Ti	10.9	2.5	1.45	6.0	7.52
V	2.18	2.1	1.02	9.8	2.14
Co	0.679	4.2	0.113	3.5	6.01
Cu	14.4	4.4	5.89	6.5	2.44
Zn	36.1 <sup>d</sup>	1.4 <sup>d</sup>	6.48	2.6	5.57
Ga	0.195	3.7	0.048	5.5	4.63
Y	1.72	1.2	0.100	1.4	17.2
Mo	9.80	3.6	9.28	6.8	1.06
Cd	0.969	2.3	0.844	3.4	1.15
Sn	1.15	6.5	0.216	9.0	5.32
La	2.85 <sup>d</sup>	0.3 <sup>d</sup>	0.191	10	14.9
Ce	5.75	1.4	0.282	2.2	20.4
Pr	0.654	4.0	0.036	3.8	18.2
Nd	2.46	2.4	0.131	3.1	18.8
Sm	0.468	0.8	0.022	2.1	21.3
Eu	0.095	0.3	0.0047	3.7	20.9
Gd	0.434	3.0	0.018	7.0	24.1
Tb	0.058	1.1	0.0027	4.0	21.5
Dy	0.310	1.6	0.014	2.2	23.6
Ho	0.059	2.2	0.0029	2.7	20.3
Er	0.151	1.5	0.0078	11	19.4
Tm	0.018	0.4	0.0012	10	15
Yb	0.119	1.1	0.0072	9.9	16.5
Lu	0.017	0.2	0.0010	5.5	17
Pb	86.7	4.5	38.0	4.6	2.28
Th	0.171	7.8	0.025	17	6.84
U	2.33	0.8	1.40	4.9	1.66

a) Mean values of 3-times measurements.

b) These elements were measured by ICP-AES.

c) These elements were measured by ICP-AES after preconcentration.

d) Mean value of 2-times measurements.

度である。海水中の平均元素濃度としては、文献1)より外洋海水のデータを用いた。

Fig.1に、塩中元素濃度と海水中元素濃度(S)の比をプロットした図を示す。まず、純水に溶解した塩中の元素濃度と海水中元素濃度を比較すると、次のことが結論される。

- (1) Naは塩中と海水中ではほぼ同じであるが、その他のアルカリ元素およびアルカリ土類元素の濃度は、塩中でかなり低くなっている。
  - (2) Al, Ti, Fe, Mn, Co, Cu, Zn, Ga, Sn, Pb, Thは海水中よりも塩中にかなり高濃度となっている。一方、Mo, V, U, Cdの塩中濃度は低くなっている。
  - (3) 希土類元素(REEs)については、軽希土類元素(La~Eu)は塩中で高濃度であるが、重希土類元素(Gd~Lu)は海水中に多くなっている。
- 0.1 M硝酸に溶解した塩中元素濃度と海水中元素濃度の比較からは、次の点が結論される。
- (4) アルカリ元素およびアルカリ土類元素は、硝酸溶液の場合でも海水中濃度よりかなり低くなっており、純水に溶解した場合とほとんど同じであった。
  - (5) その他の重金属元素は硝酸溶液の方が海水よりもかなり高い濃度である。
  - (6) Mo, V, U, Cdについては、硝酸溶液中濃度は純水溶液中濃度とほとんど同じであるが、海水中濃度と比較するとかなり低くなっている。

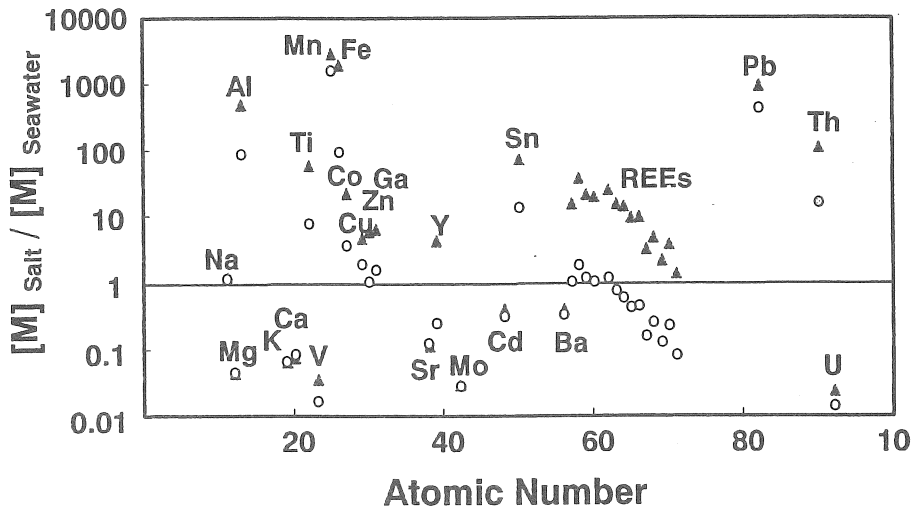


Figure 1. Comparison of Concentration Ratios of Analyte Elements in Natural Solar Salt and Seawater.

- ▲ : Concentration ratios of the elements in natural solar salt dissolved in 0.1 M nitric acid to those in seawater.
- : Concentration ratios of the elements in natural solar salt dissolved in pure water to those in seawater

以上の実験結果から、いくつかの興味ある結論が得られる。まず、アルカリ元素とアルカリ土類元素（イオン）は水溶性であるので、塩の結晶化が起こる際に液相に残り、塩に取り込まれる割合が小さくなる。Mo, V, Uについては海水中に1~10 ng/ml レベルで存在することが知られているが<sup>1)</sup>、これらの元素は塩中では低い濃度となっている。このことは、これらの元素が海水中で溶存し易い化学種として存在することを示唆し、 $\text{MO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $[\text{U}(\text{CO}_3)_3]^{2-}$  で表されるオキソ酸陰イオンが主な化学形であることが分かる。これらのオキソ酸イオンは海水中に溶存できるので、塩が結晶析出する際に液相に残ると考えられる。一方、Al, Fe, Mn, Ti, Pb, Thなどが塩中に高濃度となっているのは、これらの元素が塩中に粒子成分として存在し、塩の結晶析出時に塩中に取り込まれることを示す。

### 3.6 天日塩中の希土類元素濃度分布の特徴

前述のように、天日塩中の希土類元素濃度は純水または0.1 M硝酸に溶解した、いずれの場合にも興味ある挙動を示した。以下に、Fig. 1を参考に天日塩中の希土類元素の特徴をまとめる。

まず、いずれの溶液の場合も軽希土類元素(La~Eu)の方が重希土類元素(Ga~Lu)よりもやや高い濃度となる。純水溶液と0.1 M硝酸溶液を比較すると、0.1 M硝酸溶液の方がかなり高濃度となる。この結果は、希土類元素が塩の結晶析出時に取り込まれた粒子成分として塩中に存在していることを示す。

次に、それぞれの試料溶液および海水に含まれる希土類元素濃度を、隕石（Leedey コンドライト）中の希土類元素濃度で規格化した希土類元素分布パターン（以下、希土パターンと略す）<sup>10)</sup>を作成して比較した。純水溶液と0.1 M硝酸溶液では、濃度レベルの違いはあるものの、軽希土類元素から重希土類元素に向けて漸次減少する同一の希土パターンが得られた。これに対し、海水中の希土パターンは、軽希土類元素(La~Eu)では天日塩と類似した漸減パターンを示すが、重希土類元素(Gd~Lu)では一定あるいは若干の増大傾向が認められ、天日塩のものとは逆のパターンを示した。このことは、天日塩中の重希土類元素の相対的存在度が海水中に比べて低く、塩の結晶化過程において重希土類元素が相対的に取り込まれにくいことを示している。すなわち、重希土類元素は軽希土類元素に比べてより溶存し易い化学種として海水中に存在することを示唆し、海水中に溶存する有機物とより安定な錯化合物を形成しているものと考えられる。

## 4. 結論

キレート濃縮／ICP-MS法を用いて天日塩中に $\mu\text{g/g}$ ~ $\text{pg/g}$ の濃度範囲で存在する36元素を定量することができた。Al, Fe, Mn, Ti, Pb, Thなどの元素は、塩の結晶化過程において粒子成分として取り込まれるために、海水中の濃度に比べて相当に濃縮される。これに対し、Cd, Mo, V, U, アルカリ元素およびアルカリ土類元素は、塩の結晶化過程で液層に残り、塩中

の存在度は低い。天日塩中および海水中の希土類元素分布パターンは、軽希土類元素では互いに類似したパターンを示すが、重希土類元素では大きく異なっている。本研究で開発された天日塩中の多元素分析法とその分析結果は、塩の結晶化過程や天日塩中微量元素の栄養学的な効果などに関する研究に有力な手法と有効な知見を提供するものである。

#### 5. 今後の課題

本研究では、天日塩組成と外洋海水組成を比較したが、天日塩の生成過程や海水中の元素の溶存状態について明らかにする目的からは、分析した天日塩とそのもとになった海水を分析し、両組成を比較することが重要である。また、栄養学的な興味からは、様々な地域で様々な方法により作られる天日塩、あるいは工業的に生産される塩を分析し、相互に比較することにより、塩中の微量元素の生理的あるいは味覚的な効果について検討することが出来る。

#### (謝 辞)

本研究の実施にあたり、天日塩試料を提供いただいた渡辺嘉人氏 (地球科学研究所) に感謝致します。

#### (参考文献)

1. Nozaki Y : Trace elements in seawater ; Their mean concentrations and North Pacific profiles. *Chikyu Kagaku* 26 : 25-39, 1992.
2. Soto K, Akama Y, Tanaka S, Nakai T : Determination of alkaline earth metal ions in solar salt by ion chromatography after solvent extraction with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone. *Bunseki Kagaku* 36 : 552-556, 1987
3. Akama Y, Tong AJ : High performance liquid chromatographic determination of aluminium and iron (III) in solar salt in form of their 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone chelates. *J. Chromatogr.* 633 : 129-133, 1993.
4. Akama Y, Nakai T, Kawamura F : Determination of traces of cobalt, copper, manganese, nickel, and lead in solar salt by atomic absorption spectrometry combined with extraction. *Nippon Kaisui Gakkaishi* 34 : 196-199, 1980.
5. Ogiwara K, Oi T, Mukaida M, Honda T : Determination of uranium and thorium in solar salts by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 191: 273-278, 1995.
6. Oi T, Ogiwara K, Yui M, Osaka T, Mukaida M, Honda T : Rareearth elements in solar salts. *Nippon Kaisui Gakkaishi* 49 : 27-32, 1995.
7. Cheng CJ, Akagi T, Haraguchi H : Simultaneous multielement analysis for trace metals in sea water by inductively coupled plasma/atomic emission spectrometry after batch preconcentration on a chelating resin. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58 : 3229-3234, 1985.

8. Sawatari H, Toda T, Saizuka T, Kimata C, Itoh A, Haraguchi H : Multielement determination of rare earth elements in coastal seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after preconcentration using chelating resin. Bull. Chem. Soc. Jpn. 68 : 3065-3070, 1995.
9. Bowen HJM : Environmental Chemistry of the Elements. Academic Press, London, 1979.
10. Masuda A, Nakamura M, Tanaka T : Fine structure mutually normalized rare earth patterns of chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta 37 : 239-248, 1973.

## Development of Analytical Method for All Trace Elements in Seawater and Solar Seawater Salt

Hiroki Haraguchi, Koichi Chiba, Hideyuki Sawatari and Akihide Itoh  
Graduate School of Engineering Nagoya University

### Summary

The elements at the concentration range from the major to trace level in natural solar salt, which was dissolved in pure water and 0.1 M nitric acid, were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with and without preconcentration using a Chelex 100 resin. In preconcentration procedure, the elements at the trace concentration level were concentrated by a concentration factor of 50, and at the same time matrix elements (Na, K, Mg, and Ca) were eliminated to reduce matrix effects in ICP-MS analysis. Consequently, 36 elements in natural solar salt were determined in the concentration range from the % level to the pg/g level. The different concentrations were observed for many elements such as Fe, Al, Mn, rare earth elements (REEs) and so forth, when the salt sample was dissolved in pure water and 0.1 M nitric acid. In general, most of the elements determined were at the higher concentration levels in 0.1 M nitric acid than in pure water. The elements determined in the present experiment are classified as follows, depending on their concentration levels on the dry weight basis of salt;

Major element ( > 1% ) : Na

Minor element ( 1 ~ 0.01% ) : K, Mg, Ca

Trace element ( 0.01 ~ 0.0001% ) : Sr, (Fe), (Mn)

Ultratrace element ( < 0.0001% ) : All other elements,

where Fe and Mn in the parentheses are the case dissolved in 0.1 M nitric acid.

Furthermore, the relationship between the concentrations of the elements in natural solar salt and seawater was examined to characterize the crystallization process of common salt from seawater produced under solar radiation. The present experimental results suggest that some characteristic partitionings of the elements between seawater and natural solar salt may occur during the crystallization processes.