

発表番号 17 (0503)

## 内標準併用迅速共沈分離-ICP 発光分析による海洋深層水を用いた 塩製品中の微量元素含有量の迅速計測

加賀谷 重浩 (富山大学工学部)

長谷川 淳 (富山大学工学部)

### 【目的】

塩中微量元素を正確かつ精度よく計測するためには、目的微量元素の分離が必須である。共沈法は広く利用される分離法の一つであるが、目的元素の定量のためには煩雑な沈殿の分離回収操作が必要であった。この点について我々は、沈殿の完全な回収を必要としない内標準併用迅速共沈技術を開発し、操作の迅速・簡便化を図ってきた。今回、塩濃度の高い試料溶液中でイッテルビウム、ガリウム及びマグネシウムを水酸化物として同時に沈殿させることにより、多元素を同時に捕集可能であることを見いだした。これをもとに、迅速共沈技術と ICP 発光分析とを結合させた塩中微量元素の計測法を検討した。

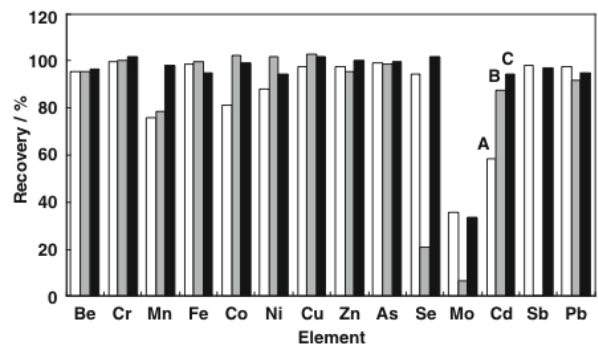
### 【実験】

各微量元素を含む 150 mL 以下の試料溶液に、イッテルビウム 50 mg、ガリウム 10 mg、さらに必要に応じてマグネシウム 50 mg を担体元素として、100 µg のイットリウムを内標準元素として添加する。この溶液の pH を水酸化ナトリウム溶液にて約 9 に調整する。生成した沈殿を約 5 分間放置した後、上澄み液の一部をデカンテーションにより除去する。この際、沈殿が多少損失しても特に問題とならない。残った沈殿を 50 mL 遠沈管に移し、3,500 rpm で 5 分間遠心分離した後、沈殿を Milli-Q 水 10 mL で洗浄し、再度遠心分離する。得られた沈殿を塩酸で溶解し、この溶液中の各元素を ICP 発光分析にて、イットリウムを内標準として定量する。

### 【結果と考察】

各元素を添加した海水にイッテルビウムを加え pH 9 で

沈殿させた場合、Be, Cr, Fe, Cu, Zn, As, Se, Sb, Pb が定量的に捕集された。イッテルビウムとガリウムとを添加することにより、上記元素に加えて Mn, Co, Ni, Cd も定量的に捕集可能であった。なおガリウムの添加により試料溶液に含まれるマグネシウムの一部も沈殿しており、Mn, Cd の捕集率向上への寄与が示唆された。沈殿分離にデカンテーションを用いた場合、沈殿の一部が流出、損失したが、沈殿、内標準元素及び各微量元素の損失量の間には良好な相関が認められたことから、試料溶液に含まれる目的微量元素量は、共沈後の測定溶液に含まれる微量元素量と内標準元素量とから見積もることが可能であった。本法を認証標準試料及び市販塩中の微量元素の定量に応用し、良好な結果を得た。



**Fig.** Recoveries of some elements from spiked seawater samples.  
A: Yb only. B: Ga only. C: Yb+Ga(+Mg).



助成番号 0503

## 内標準併用迅速共沈分離-ICP 発光分析による海洋深層水を用いた 塩製品中の微量元素含有量の迅速計測

加賀谷 重浩 (富山大学工学部物質生命システム工学科)

長谷川 淳 (富山大学工学部物質生命システム工学科)

### 1. 研究目的

富山県では海洋深層水利用に関する研究開発が盛んである。しかし、深層水を用いる意義については必ずしも科学的に解明されているとはいえないのが現状のようである。深層水を原料とした塩製品が市場をにぎわし、その味が話題となる中、我々はそれらに含まれる微量元素量の差異について検討すべく、迅速かつ簡便な塩中微量元素含有量計測法について検討することにした。

塩中微量元素を正確かつ精度よく計測するためには、脱塩処理、即ち微量元素の分離が必須である。種々の分離法の中で、金属水酸化物等の無機沈殿を生成させこれに微量元素を捕集する共沈法は広く利用されているが、これはこの方法が有害な有機溶媒等を使用せず、また分離・計測後に発生する廃液の処理も容易であるという利点を有するからであろう。しかし、高塩濃度試料を分析する場合、生成する沈殿がしばしば微細となるため沈殿の分離操作が煩雑となり、迅速性に欠ける点が問題であった。この点について申請者らは研究を重ね、沈殿の完全な回収を必要としない内標準併用迅速共沈技術を確認してきている<sup>[1,2]</sup>。本技術では、共沈後の溶液(以下、測定溶液)に含まれる微量元素量と共沈剤量・内標準元素量との比が、共沈前の溶液(以下、試料溶液)に含まれる微量元素量と用いる共沈剤量・内標準元素量との比に等しい、という原理を利用する。従って、既知量の内標準元素 ( $IS_0$ ) を用い、計測溶液中の微量元素量 ( $M_1$ ) と内標準元素量 ( $IS_1$ ) とを計測することにより、試料溶液中微量元素量 ( $M_0$ ) を求めることが可能となる (Eq. 1)。

$$M_0 = M_1 / IS_1 \times IS_0 \quad (1)$$

本技術においては沈殿分離にデカンテーション等を利用することが可能となり、共沈操作は迅速・簡便化されることから、分析技術に習熟していない技術者等でも正確かつ精度よい計測が可能となる。また本技術は、原理的には従来提出されている共沈法に適用可能である。このような背景を踏まえ、本研究では、塩製品中の微量元

素含有量を迅速かつ簡便に分離・計測する方法を開発することを目的とし、内標準併用迅速共沈分離技術と多元素同時計測法として汎用される ICP 発光分析とを結合させた分離・計測法を設計、確立することにした。

海水や塩製品中の微量元素の定量において、水酸化マグネシウムは優れた共沈剤であることが知られている<sup>[3-8]</sup>。本研究ではまず、この水酸化マグネシウム共沈法への内標準迅速共沈技術の適用について検討した。しかし、水酸化マグネシウムの生成には試料溶液の pH を高く設定する必要があるためいくつかの元素の捕集率が不十分となり、また生成沈殿が極めて微細であるためその分離回収が困難である等の問題が明らかとなった。

そこで、ICP 発光分析に対する新たな共沈剤を探索したところ、水酸化イッテルビウム<sup>[9]</sup>が優れた微量元素捕集能を有することを見いだした。また、イッテルビウムに加え、ガリウム<sup>[6,7,10-13]</sup>及びこれに付随して沈殿するマグネシウムを担体元素として用い、生成する複合水酸化物を共沈剤として用いることにより、より多くの元素を同時に分離捕集できることを見いだした。ここでは、イッテルビウム、ガリウム及びマグネシウムを用いるハイブリッド水酸化物共沈法による微量元素の捕集挙動、本法への内標準迅速共沈技術の適用性、塩製品分析への応用について報告する<sup>[14]</sup>。

### 2. 研究方法

#### 2.1 装置

微量元素の定量には、Perkin Elmer 製 Optima3000XL ICP 発光分析装置を使用した。各元素の測定波長を Table 1 に示す。また、pH の測定には堀場製作所製 F-22 pH メーターを使用した。沈殿の分離には久保田商事製 5400 型遠心分離機を使用した。

#### 2.2 試薬

本研究に使用した水は、蒸留し、イオン交換樹脂により生成した後、日本ミリポア製 Milli-Q Labo にて再度精製した。担体元素であるイッテルビウム (10 g/L)、ガリウム (10 g/L) 及びマグネシウム (10 g/L) の溶液は、それぞれ酸化イッテルビウム (99.95%, 関東化学)、金属ガリウム

**Table 1** Analytical wavelengths (nm) for ICP-AES determination of some elements

Be, 313.107	Cr, 206.149	Mn, 257.610	Fe, 238.204	Co, 228.616
Ni, 221.647	Cu, 324.754	Zn, 213.856	As, 188.979	Se, 196.026
Cd, 214.438	Sb, 206.833	Pb, 220.353	Y, 371.030 (internal standard)	

(99.9999%, ナカライテスク)及び酸化マグネシウム(特級, 和光純薬工業)を塩酸で加温溶解して調製した。各元素の標準溶液として、ICP multi-element standard solution XVI(Be, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Pb 等含有, 100 mg/L, Merck)及びイットリウム標準原液(化学分析用, 関東化学)を適時希釈して使用した。それ以外の試薬は、有害金属測定用あるいは特級品をそのまま使用した。

### 2.3 操作

各元素を含む 150 mL までの試料溶液に、イッテルビウム 50 mg、ガリウム 10 mg、さらに試料溶液のマグネシウム含有量が少ない場合にはマグネシウム 50 mg を担体元素として、そして 100 µg のイットリウムを内標準元素として添加する。この溶液の pH を、pH メーターを用いて、1 mol/L あるいは 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液にて約 9 に調整する。生成した沈殿を約 5 分間放置した後、上澄み液の一部をデカンテーションにより除去する。この際、沈殿が多少損失しても特に問題とならない。その後、残った沈殿を 50 mL ポリエチレン製遠沈管に移し、3,500 rpm で 5 分間遠心分離する。上澄み液を除去し、水 10 mL を加え、手で振とうし洗浄した後、再度遠心分離する。得られた沈殿を約 1 mol/L 塩酸 3 mL で溶解する。この溶液中の各元素を ICP 発光分析にてイットリウムを内標準として定量する。

## 3. 研究結果と考察

### 3.1 水酸化イッテルビウム共沈による微量元素の捕集挙動

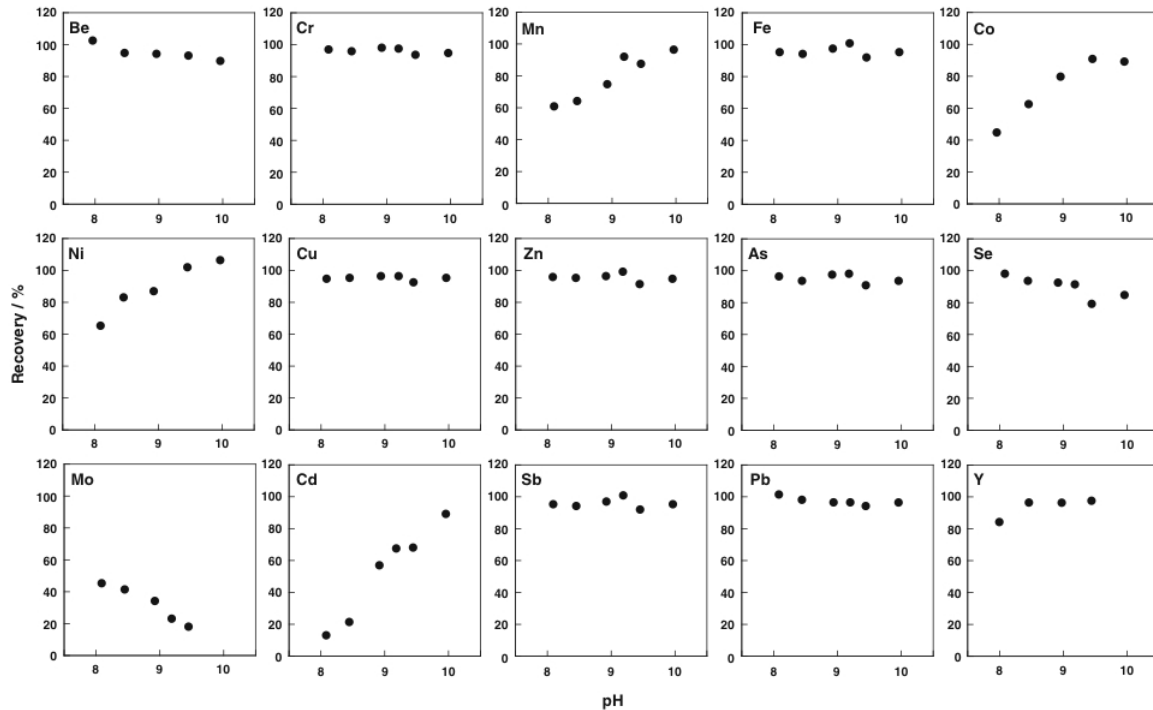
まず、水酸化イッテルビウムによる各微量元素の共沈捕集挙動について検討した。本検討においては、試料溶液として 100 mL の海水を用い、イットリウムを添加して共沈した後、メンブレンフィルター(日本ミリポア製オムニポアメンブレン, 孔径 0.2 µm)を用いた吸引ろ過により沈殿を捕集、溶解して測定溶液とした。pH 9 で共沈した場合、Be, Cr, Fe, Cu, Zn, As, Se, Sb 及び Pb においては、30 mg 以上のイッテルビウムの添加によりほぼ定量的に捕集可能であった。Mn, Co, Ni, Mo 及び Cd の回収率は、イッテルビウム添加量の増加とともに増大したが、100 mg の添加においても 90%未満であった。そこでイッテルビウ

ム添加量を 50 mg とし、pH を変化させて共沈し、各元素の回収率について検討した。得られた結果を Fig. 1 に示す。Mn, Co, Ni 及び Cd の回収率は pH の上昇とともに増大したが、Mo 及び Se においてはその回収率は減少する傾向にあった。また、pH の上昇とともに生成沈殿量が増加し、沈殿分離が困難となった。以上の結果より、本法においては、イッテルビウム添加量を 50 mg とし、pH 9 で各元素を共沈することにした。

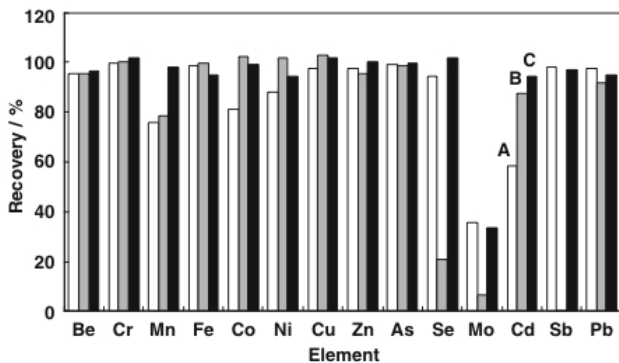
### 3.2 水酸化ガリウム及び水酸化マグネシウムの併用

Mn, Co, Ni, Mo 及び Cd の回収率を改善するため、イッテルビウム以外の担体元素の併用について検討した。試料溶液として各微量元素を添加した海水 100 mL を用い、様々な担体元素の有効性を評価した結果、ガリウムの併用が最も優れていることを認めた。Mn, Co, Ni 及び Cd の回収率は、ガリウム添加量の増加とともに増大し、7.5 mg 以上の添加でほぼ定量的となった。本法では、ガリウム 10 mg をイッテルビウムと共に添加することにした。なお Mo においては、ガリウムを併用しても定量的な回収は達成できなかった。

ここで各元素を添加した海水 100 mL にイッテルビウムのみ、ガリウムのみ、そしてイッテルビウムとガリウムとを添加した場合の各元素の回収率を Fig. 2 に示す。イッテルビウムとガリウムとを併用した場合、Mo を除く 13 元素が定量的に捕集可能であった。このとき、海水 100 mL に含まれていた 74 mg のマグネシウムのうち、10.5 mg がともに沈殿していた。Se や Sb の回収率は、ガリウムのみ添加した場合では極めて低く、またイッテルビウムのみを添加した場合のマグネシウム沈殿量は 0.5 mg と少なかったことから、Se 及び Sb の共沈には、主として水酸化イッテルビウムの能力が寄与していると推測される。一方、Co 及び Ni の回収率は、イッテルビウムのみでは不十分であったが、ガリウムのみでの添加ではほぼ定量的であった。なお、ガリウムのみの場合、マグネシウム 9.9 mg が沈殿していた。ここで、マグネシウムを含まない試料溶液として、10 %w/v 塩化ナトリウム溶液及び 2.5 %w/v 硫酸ナトリウム溶液 100 mL に両元素を添加し、同様に共沈したところ、いずれもガリウムのみでの添加で定量的に捕集することが可能であった。このことより、Co 及び Ni の捕集には水酸化ガリウムの能力が寄与していると推測される。



**Fig. 1** Effect of pH on the recoveries of some elements by ytterbium(III) hydroxide.  
Sample, seawater (100 mL); each element, 5  $\mu$ g (except for Y(III), 100  $\mu$ g); Yb(III), 50 mg.



**Fig. 2** Recoveries of some elements by coprecipitation with hydroxides of ytterbium(III) and/or gallium(III) associated with magnesium(II).

Sample, seawater (100 mL); each element, 5  $\mu$ g; Yb(III), 50 mg; Ga(III), 10 mg; pH, 9. Only ytterbium(III) ion (A), only gallium(III) ion (B), and both ytterbium(III) and gallium(III) ions (C) were added to the sample solution.

一方、Mn 及び Cd においては、イッテルビウムのみ、ガリウムのみ添加では海水からの回収率はいずれも不十分であった。塩化ナトリウム溶液及び硫酸ナトリウム溶液を用いた検討においては、イッテルビウムとガリウムの両者を加えても両元素同時の定量的回収は達成できなかった。従って、Mn 及び Cd の共沈には、イッテルビウム、ガリウムに加え、マグネシウムの水酸化物も貢献している

ものと推測される。

### 3.3 迅速共沈法の適用

次いで、沈殿分離操作の簡便化を図るため、イッテルビウム、ガリウム及びマグネシウムを担体元素として用いるハイブリッド水酸化物共沈法への内標準併用-迅速沈法の適用について検討した。

内標準元素としては、イットリウムが最適であった。迅速共沈法に適用する内標準元素は、(1) 試料に含まれる量が無視できるほど小さいこと、(2) 沈殿に定量的に捕集されること、(3) 沈殿分離の際における損失が目的元素の損失に比例すること、(4) 簡便に定量できること、等の条件を満たす必要がある。イットリウムは、海水やそれを原料とする塩製品における含有量は極めて小さく、Fig. 1 に示すとおり pH 9 付近ではハイブリッド水酸化物共沈法により定量的に回収されており、ICP 発光分析により簡便に定量可能である。また、イットリウムと各微量元素とを添加した海水 100 mL を用いて共沈し、生成した沈殿の一部をわざと逃がした後に沈殿を分離、溶解し、得られた溶液中のイットリウム量と各元素量との関係について検討したところ、良好な比例関係が得られた。これらの結果より、イットリウムは、ハイブリッド水酸化物共沈法における内標準元素として適用可能であると考えられる。

沈殿の分離には、デカンテーションと遠心分離とを併用した。海水 100 mL を用いた場合、生成沈殿の沈降界

面は、pH 調整後5分間程度で溶液高さの半分以下となった。その後、デカンテーションにより上澄み液を除去することにより、沈殿の大部分を遠沈管に移すことが可能であった。3,500 rpm で5分間遠心分離することにより、沈殿の約80%を回収できたが、これを塩酸で溶解し、測定に供した場合、元素によっては低い回収率を示した。これは遠心分離により母液を完全に除去しきれず、結果として母液に含まれる塩類による影響を受けるのだと考えられる。しかしこの影響は、遠心分離後、沈殿を水10 mLで洗浄することにより大幅に軽減することが可能であった。

試料溶液量について検討した結果を Table 2 に示す。Be, Cr, Fe, Cu, Zn 及び Pb においては、各元素を添加した海水 750 mL から定量的に回収できた。一方、その他の元素については、液量の増加とともに回収率は減少する傾向にあったが、Co 及び Ni においては少なくとも 500 mL 以下、Mn, As 及び Se においては 200 mL 以下、Sb においては 150 mL 以下で 90%以上の回収率が得られた。なお、液量の増加とともに生成した沈殿の沈降に、より長い時間を要した。本法では、試料溶液量の上限を 150 mL とすることにした。

**Table 2** Recoveries of 13 elements from various volumes of initial sample solution

Element	Recovery <sup>a</sup> / %			
	150 mL	200 mL	500 mL	750 mL
Be(II)	94	92	92	94
Cr(III)	101	100	101	94
Mn(II)	100	97	54	51
Fe(III)	102	103	106	103
Co(II)	107	102	96	85
Ni(II)	101	101	92	81
Cu(II)	99	101	98	102
Zn(II)	103	102	98	102
As(V)	106	103	68	60
Se(IV)	94	94	59	44
Cd(II)	100	97	51	35
Sb(III)	95	86	15	5
Pb(II)	99	101	102	101

a: n=2.

### 3. 4 検量線

本法では、試料溶液中の各微量元素量と、共沈後の測定溶液を ICP 発光分析に供し得られた内標準元素イットリウムに対する各微量元素の発光強度比を用いることにより検量線を作成することが可能であった。各元素に

おける直線範囲を Table 3 に示す。なお Table 3 には、空試験 (n=10) により得られた溶液の測定から求めた検出限界 (3σ) も併せて示している。

**Table 3** Ranges of calibration curves and detection limits for 13 elements

Element	Range of calibration curve <sup>a</sup> / µg	Detection limit <sup>b</sup> / µg
Be(II)	0.01 - 100	0.003
Cr(III)	0.05 - 100	0.017
Mn(II)	0.2 - 100	0.039
Fe(III)	0.2 - 100	0.051
Co(II)	0.3 - 100	0.077
Ni(II)	0.3 - 100	0.086
Cu(II)	0.1 - 100	0.025
Zn(II)	0.5 - 100	0.13
As(V)	0.2 - 100	0.041
Se(IV)	0.4 - 100	0.12
Cd(II)	0.1 - 100	0.018
Sb(III)	0.4 - 100	0.12
Pb(II)	0.5 - 100	0.11

a: The amount in initial sample solution. b: 3σ. n=5.

イッテルビウム、ガリウム及びマグネシウムを添加して空試験を行い、その溶液を定量した結果、Mn 量として 0.40 µg、Fe 量として 0.70 µg、Co 量として 0.16 µg 及び Zn 量として 0.38 µg が検出された。一方、イッテルビウム及びガリウムのみを添加した空試験による定量においては、Mn 量として 0.35 µg、Fe 量として 0.21 µg、Co 量として 0.15 µg 及び Zn 量として 0.24 µg が検出された。従って本法では、試料のマグネシウム含有量が低い場合にはイッテルビウム、ガリウムに加えてマグネシウムを担体元素として添加するが、その定量の際には、検量線の作成においても3種の担体元素を添加する必要がある。なお、その他の元素においては検出限界以下の値を示した。

### 3. 5 応用

本法の塩製品中微量元素の定量への適用に先立ち、Milli-Q 水、海水、10 %w/v 塩化ナトリウム溶液、2.5 %w/v 硫酸ナトリウム溶液各 100 mL に各元素を添加し、回収を試みた。得られた結果を Table 4 に示す。海水以外の試料においては、マグネシウムを含まないことから、イッテルビウム、ガリウムに加えてマグネシウムを添加して共沈を行った。いずれの元素においても回収率は 90-110 %の範囲となり、また5回繰り返し測定による標準偏差も、試料溶液の違いによる顕著な差異は認められな

かった。なお、3. 2で述べたように、塩化ナトリウム溶液、硫酸ナトリウム溶液からの Mn 及び Cd の回収率は、イッテルビウムとガリウムのみ添加では不十分であったが、マグネシウムを併せて添加することによりほぼ定量的回収することができた。

次いで、認証標準物質中の各微量元素の定量を試みた。EnviroMATTM (SCP Science) の wastewater 及び ground water を定量したところ、認証値とほぼ同等の値を得ることができた (Table 5)。これらは海水等に比べ共存成分濃度が低いと推察されることから十分な評価とは言い難いが、本法は少なくともこのような試料水の分析に応用可能であると考えられる。

以上の結果を踏まえ、市販の塩製品中の各微量元素の定量を試みた。2種の製品の結果を Table 6 に示す。ここで用いた塩製品は、いずれも海洋深層水を原料としたものである。Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As 等が検出されており、それらの含有量においては製品間に若干の差異が見受けられた。また、各試料に微量元素を 5 µg ずつ添加し、回収したところ、いずれの元素においても 90-110 % の範囲内の回収率が得られた。なお本共沈操作に要した時間は 20 分程度と短く、操作も簡便であった。

**Table 4** Recoveries of 13 elements from spiked water samples

Elements	Recovery <sup>a</sup> / %			
	Milli-Q water <sup>b</sup>	Seawater <sup>c</sup>	10%w/v NaCl <sup>b</sup>	2.5%w/v Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>b</sup>
Be(II)	102±5	96±1	92±1	99±2
Cr(III)	100±3	102±2	97±2	102±2
Mn(II)	100±3	98±2	97±2	91±2
Fe(III)	101±4	95±2	92±1	101±5
Co(II)	96±5	99±2	102±1	107±3
Ni(II)	93±3	94±1	97±2	101±2
Cu(II)	102±6	102±2	109±3	104±2
Zn(II)	100±2	100±1	110±2	109±4
As(V)	94±3	100±1	91±2	101±3
Se(IV)	92±2	102±1	102±2	103±3
Cd(II)	94±5	95±2	102±2	108±2
Sb(III)	103±2	97±4	107±2	102±1
Pb(II)	102±2	95±3	94±2	101±3

Sample volume, 100 mL.

a: Mean ± standard deviation (n=5).

b: Yb(III), 50 mg; Ga(III), 10 mg; Mg(II), 50 mg. c: Yb(III), 50 mg; Ga(III), 10 mg.

**Table 5** Results of determination of 13 elements in the certified reference materials

Element	EU-L-1 (Wastewater)		ES-L-1 (Ground water)	
	Found <sup>a</sup> / mg L <sup>-1</sup>	Consensus value / mg L <sup>-1</sup>	Found <sup>a</sup> / mg L <sup>-1</sup>	Consensus value / mg L <sup>-1</sup>
Be(II)	0.034±0.000 <sub>4</sub>	0.03	0.055±0.002	0.052
Cr(III)	0.154±0.002	0.15	0.021±0.001	0.020
Mn(II)	0.274±0.006	0.30	0.094±0.003	0.096
Fe(III)	0.104±0.002	0.11	0.020±0.001	0.021
Co(II)	0.216±0.003	0.20	0.055±0.002	0.051
Ni(II)	0.211±0.004	0.20	0.011±0.001	0.010
Cu(II)	0.262±0.016	0.26	0.021±0.001	0.020
Zn(II)	0.056±0.001	0.06	0.020±0.000 <sub>4</sub>	0.021
As(V)	0.217±0.003	0.21	0.009±0.001	0.011
Se(IV)	0.070±0.002	0.07	N.D.	(0.001) <sup>b</sup>
Cd(II)	0.069±0.001	0.06	0.011±0.000 <sub>2</sub>	0.010
Sb(III)	0.054±0.001	0.06	0.006±0.001	0.006
Pb(II)	0.101±0.002	0.10	(0.002±0.001) <sup>c</sup>	(0.002) <sup>b</sup>

Sample volume, 100 mL. N.D.: Not detected.

a: Mean ± standard deviation (n=5).

b: The values are not certified; they are listed for information only.

c: The result was estimated by the extrapolation of the calibration curve.

**Table 6** Results for determination of 13 elements in some commercially available salts

Element	Added / $\mu\text{g}$	Salt 1 <sup>a</sup>		Salt 2 <sup>b</sup>			
		Conc. / $\mu\text{g g}^{-1}$	Found <sup>c</sup> / $\mu\text{g}$	Recovery / %	Conc. / $\mu\text{g g}^{-1}$	Found <sup>c</sup> / $\mu\text{g}$	Recovery / %
Be(II)			N.D.				
	5		5.0±0.2	101		4.7±0.2	94
Cr(III)			N.D.				
	5		5.2±0.3	103		4.8±0.1	95
Mn(II)		0.04	0.4 <sub>0</sub> ±0.1 <sub>0</sub>		0.05	0.2 <sub>4</sub> ±0.0 <sub>8</sub>	
	5		5.7±0.1	105		5.0±0.2	95
Fe(III)		(0.00 <sub>8</sub> )	(0.0 <sub>8</sub> ±0.0 <sub>6</sub> ) <sup>d</sup>		0.07	0.3 <sub>5</sub> ±0.0 <sub>9</sub>	
	5		5.5±0.3	108		5.4±1.0	102
Co(II)			N.D.				
	5		5.2±0.1	103		4.7±0.2	93
Ni(II)		0.03	0.2 <sub>6</sub> ±0.0 <sub>5</sub>			N.D.	
	5		5.2±0.2	99		4.8±0.1	95
Cu(II)		0.14	1.3 <sub>7</sub> ±0.0 <sub>9</sub>		(0.0 <sub>1</sub> )	(0.0 <sub>6</sub> ±0.1 <sub>4</sub> ) <sup>d</sup>	
	5		6.8±0.5	108		5.0±0.2	98
Zn(II)			N.D.		(0.0 <sub>3</sub> )	(0.1 <sub>6</sub> ±0.1 <sub>0</sub> ) <sup>d</sup>	
	5		5.2±0.4	106		4.8±0.2	93
As(V)		(0.00 <sub>7</sub> )	(0.0 <sub>7</sub> ±0.0 <sub>1</sub> ) <sup>d</sup>		0.03	0.1 <sub>7</sub> ±0.0 <sub>5</sub>	
	5		5.4±0.3	106		5.0±0.1	96
Se(IV)			N.D.				
	5		5.1±0.2	104		4.7±0.1	95
Cd(II)			N.D.				
	5		4.8±0.3	97		4.6±0.1	93
Sb(III)			N.D.				
	5		5.4±0.2	107		4.8±0.1	98
Pb(II)			N.D.				
	5		5.0±0.3	100		4.6±0.1	91

Conc.: Concentration. N.D.: Not detected.

a: Sample, 10.00 g in 100 mL. b: Sample, 5.00 g in 100 mL. c: Mean ± standard deviation (n=3).

d: The result was estimated by the extrapolation of the calibration curve.

#### 4. 今後の課題

本研究では、海洋深層水を原料とした塩製品に含まれる微量元素含有量を迅速に計測することを目的とし、イッテルビウム、ガリウム、マグネシウムを担体元素とする複合水酸化物をを用いて共沈する方法を開発した。本法では、Be, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sb及びPbの13元素を同時に定量することが可能であった。また、イットリウムを内標準元素として用いる迅速共沈技術を適用することにより、共沈法の最大の問題となる沈殿分離の煩雑さを軽減し、操作に要する時間を大幅に短縮した。認証標準物質及びいくつかの塩製品中の微量元素の定量において好結果が得られていることから、本法は様々な塩製品の微量元素含有量の差異に関する知見集積に利用可能であると考えられる。本法における課題は、イッテルビウム、ガリウム、そして必要であればマグネシウムと、共沈のために添加する試薬の種類及び量が多く、結果として空試験においていくつかの元素が検出される

点であろう。操作の簡便性、微量元素の正確な定量という観点から、今後改善したいと考えている。

また1.でも述べたように、海水や塩製品に含まれるマグネシウムを担体元素とする水酸化マグネシウム共沈法<sup>[3-8]</sup>は、用いる試薬の種類が少なく、魅力的な方法である。しかし、生成する沈殿が微細であること、より多くのマグネシウムを沈殿させるためには高pHに調整が必要であること、その高いpHではいくつかの微量元素の回収率が低下すること、等の問題が本研究により明らかになった。さらに、検量線をどのように作成するか、空試験によるブランク補正をどのように行うか、等も検討の余地が残されているように思われる。これらについても今後検討を進めていく予定である。

#### 文献

[1] S. Kagaya, Z. A. Malek, Y. Araki, and K. Hasegawa, *Anal. Sci.*, 18, 923 (2002).



- [2] S. Kagaya, Y. Hosomori, H. Arai, and K. Hasegawa, *Anal. Sci.*, 19, 1061 (2003).
- [3] A. S. Buchanan and P. Hannaker, *Anal. Chem.*, 56, 1379 (1984).
- [4] P. Andersson and J. Ingri, *Water Res.*, 25, 617 (1991).
- [5] H. Sawatari, T. Hayashi, E. Fujimori, A. Hirose, and H. Haraguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 69, 1925 (1996).
- [6] B. Ouddane, M. Skiker, J. C. Fischer, and M. Wartel, *Analisis*, 25, 308 (1997).
- [7] T. Akagi, K. Fuwa, and H. Haraguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 3823 (1989).
- [8] T. Yabutani, T. Kanazawa, A. Fukuda, and J. Motonaka, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, 58, 36 (2004).
- [9] K. Atsumi, T. Minami, and J. Ueda, *Anal. Sci.*, 21, 647 (2005).
- [10] T. Akagi, K. Fuwa, and H. Haraguchi, *Anal. Chim. Acta*, 177, 139 (1985).
- [11] T. Akagi and H. Haraguchi, *Anal. Chem.*, 62, 81 (1990).
- [12] H. Sawatari, E. Fujimori, and H. Haraguchi, *Anal. Sci.*, 11, 369 (1995).
- [13] K. Morishige, M. Yoshida, T. Inuishi, and Y. Nishikawa, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, 55, 313 (2001).
- [14] S. Kagaya, T. Sagisaka, S. Miwa, K. Morioka, and K. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 79, 717 (2006).

0503

## Development of determination method for trace elements in salt made from deep seawater by ICP-AES after separation using an international standardization-assisted rapid coprecipitation technique

Shigehiro Kagaya and Kiyoshi Hasegawa  
Faculty of Engineering, University of Toyama

### Summary

Coprecipitation technique has been investigated for separation of some trace elements in salt prior to their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Beryllium(II), chromium(III), manganese(II), iron(III), cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II), arsenic(V), selenium(IV), cadmium(II), antimony(III), and lead(II) ions in concentrated salt solutions, such as seawater or sodium chloride and sulfate solutions, were collected quantitatively by coprecipitation with hydroxides of ytterbium(III), gallium(III), and magnesium(II). In this method, a rapid coprecipitation technique combined with internal standardization was applied to simplify the operation; yttrium was used as an internal standard. The 13 elements collected were readily determined by ICP-AES using internal standardization. The detection limits ( $3\sigma$ ,  $n=10$ ) were in the range of 0.003  $\mu\text{g}$  (for beryllium(II)) to 0.13  $\mu\text{g}$  (for zinc(II)) in the initial sample solution (up to 150 mL). The proposed method was applied to analyses of some commercially available salts as well as the certified reference materials; the elements ranging from 0.03-0.14  $\mu\text{g g}^{-1}$  in the salts or 0.006-0.30  $\text{mg L}^{-1}$  in the certified reference materials could be determined with the relative standard deviation of 7-33 % or 2-17 %, respectively. The time required for the separation was approximately 20 min.