

助成番号 0701

マグネシウム担体を用いるハイブリッド共沈法にもとづく微量元素の迅速分離技術 の開発とその塩製品中微量元素含有量計測への応用

加賀谷 重浩, 遠田 浩司

富山大学大学院理工学研究部(工学)

概要 【目的】共沈法は、塩製品中微量元素のマトリックス成分からの分離に有用な方法の一つである。中でも水酸化物共沈法は、多元素同時分離能に優れているが、塩製品を溶解した試料溶液に適用した場合には生成沈殿が微細となることが多く、沈殿分離操作が煩雑となる点が問題であった。今回、塩製品溶液にごく少量のリン酸を添加して沈殿を生成させることで、沈降性に優れた沈殿が生成し、この沈殿に微量元素が高回収率で共沈捕集されることを見いだした。また、インジウムを補助担体元素として用いることで、微量元素回収率をさらに向上させることに成功した。これを利用し、これまで開発してきている、沈殿の完全な回収を必要としない、操作の簡便な迅速共沈技術にもとづく微量元素の簡便な分離法を考案し、ICP 発光分析と結合させた塩製品中微量元素定量法について検討した。

【実験】微量元素、マグネシウムおよびカルシウムを含む塩製品を超純水 300 mL および 2.0 mol L⁻¹ 硝酸 15 mL を添加して溶解する。この溶液にインジウム 5 mg、0.3 mol L⁻¹ リン酸 0.5 mL を加え、水酸化ナトリウム溶液で pH を 10 に調整して沈殿を生成させて微量元素を共沈する。沈殿沈降後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、残った沈殿を含む溶液を 50 mL 遠沈管に移し、沈殿を遠心分離する(3,500 rpm, 5 分間)。上澄み液を除去した後、Milli-Q 水 10 mL で洗浄する。再び遠心分離し、得られた沈殿を 1 mol L⁻¹ 硝酸 5 mL で溶解する。この溶液を ICP 発光分析に供し、インジウムを内標準として各微量元素を定量する。

【結果と考察】5–10 %w/v 塩製品溶液に 0.3 mol L⁻¹ リン酸 0.5 mL を添加して pH を上昇させると、沈降性に優れたマグネシウム、カルシウムおよびリン酸を含む沈殿が生成した。pH 10 で生成させた沈殿には、Be, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu の 27 元素が 80% の回収率で共沈された。これら元素の回収率は、リン酸添加時に併せてインジウム 5 mg を加えることで、定量的となった。沈殿を分離回収し溶解した溶液に含まれる微量元素量とインジウム量との間には良好な相関が認められたことから、沈殿をすべて回収しなくてもインジウムを内標準元素として用いることにより共沈前溶液に含まれる微量元素量を見積もることが可能であった。本法の検出限界 (3σ, n = 10) は、試料溶液中元素量として 0.0010 μg (Lu) ~ 0.11 μg (Zn) の範囲であった。本法を数種の塩製品の分析に適用し、好結果を得た。

1. 研究目的

塩に含まれる微量元素を正確・精密に定量するためには、脱塩操作、言い換えると微量元素の分離操作が必須である。多くの分離法が提案されているが、中でも金属水酸化物、金属硫化物、金属リン酸塩などの無機沈殿に微量元素を捕集する共沈法は、有害な有機溶媒等を使用しない点、分離・定量後に発生する廃液の処理が比較的容

易な点、などの特長を有する優れた方法であり、古くから利用されてきている。この法では、微量元素を沈殿に一旦捕集することから、その沈殿の全量を分離回収する操作が必須となるが、この操作が煩雑であり、時に長時間を要するという問題があった。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迅速共沈技術を確立してきている^[1-8]。この技術では、適当な担体元素(C₀)

を試料溶液に添加し、これを沈殿させて微量元素を共沈する。次いで沈殿の分離回収であるが、この技術では沈殿の完全な回収を必要とせず、従ってデカンテーションや短時間の遠心分離などで7-8割の沈殿を分離回収することで十分となる。沈殿回収後、酸に溶解し、この溶液(以下、測定溶液)に含まれる微量元素量(M_1)、担体元素量(C_1)を測定する。このとき、微量元素量と担体元素量との比が、一般に共沈前の試料溶液に含まれる微量元素量(M_0)と添加した担体元素量との比に等しいことから、Eq. 1を用いることにより微量元素含有量を求めることが可能となる。

$$M_0 = M_1 / C_1 \times C_0 \quad (1)$$

なお、この技術は、試料溶液自体に担体元素が含まれるような場合、添加した担体元素が定量的に沈殿しない場合などには適用が困難となる。また、共沈後の測定溶液中の担体元素量を測定する際、その含有量の多さから正確な測定が困難となることも少なくない。これらの点に対し申請者らは、内標準法を応用することで問題を解決することに成功した^[5-8]。すなわち、試料溶液に内標準元素(IS_0)を添加してこれを定量的に共沈し、測定溶液に含まれる内標準元素量(IS_1)を測定することにより、Eq. 2により微量元素含有量を求める。

$$M_0 = M_1 / IS_1 \times IS_0 \quad (2)$$

迅速共沈技術の適用により共沈操作は迅速・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などでも正確かつ精度よい定量が可能となる。またこの内標準法を適用した迅速共沈技術は、原理的には従来提出されているすべての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計測する方法を開発することを目的とし、迅速共沈分離技術と多元素同時定量法として汎用されるICP発光分光分析(ICP-AES)とを組み合わせた分離・定量法を設計、確立することにした。

これまで申請者らは、イッテルビウム、ガリウム、マグネシウムを同時に添加し、これらを担体元素として用いるハイブリッド水酸化物共沈法を考案し、塩製品中微量元素の分離に有用であることを明らかにした^[7]。この方法は、As、Seを含む13元素を同時に分離捕集できる点で優れていたが、添加する試薬量の種類および量が大きく、結果として

空試験値が高くなる問題を有していた。これを克服するため、塩製品に含まれるマグネシウムをそのまま担体元素として利用し、イットリウムを補助担体元素ならびに内標準元素として添加するハイブリッド共沈法を考案し、塩製品中11元素の分離捕集に適用できることを明らかにした^[8]。この方法の操作は極めて簡便であり、微量元素の迅速な分離が可能であった。しかしながら、この方法において生成する沈殿が微細であり、100 mL以上の試料溶液に適用することは困難であったことから、分析に供する塩製品量が10 g程度以下と限定され、検出できない元素が認められた。

そこで本研究では、まず生成する沈殿の沈降性改善について検討した。その結果、少量のリン酸を添加した後、pH調整することにより、沈降性の良好な沈殿が生成することを見いだした。この結果を受け、迅速共沈技術にもとづき、塩製品に含まれるマグネシウムなどを担体元素とし、内標準元素としてインジウムを用いる簡便なハイブリッド共沈法を設計した。この方法における微量元素分離条件を最適化し、ICP-AESと組み合わせた方法の塩製品中微量元素量計測への適用性について検討した結果について報告する。

2. 研究方法

2.1 装置

微量元素の定量には、Perkin Elmer製Optima3000DV ICP発光分光分析装置を使用した。操作条件はTable 1にまとめたとおりである。各元素の測定波長はTable 2に示している。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(以下、純水)。インジウム溶液(5 g L^{-1})は、塩化インジウム(99%, 三津和化学)を5 mLの濃塩酸(有害金属測定用, 関東化学)で加温溶解し、純水で100 mLに希釈して調製した。各元素の標準溶液として、ICP multi-element standard solution XVI(Be, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb 他含有, 100 mg L^{-1} , Merck)、Plasma CAL multi-element standard(Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy,

Table 1. Operating conditions for ICP-AES

Radio frequency output	1.3 kW
Argon gas flow rate	
Plasma gas	15 L min ⁻¹
Auxiliary gas	0.5 L min ⁻¹
Neblizing gas	0.8 L min ⁻¹
Pump parameter	
Sample flush time	10 s
Sample flush flow rate	4.0 mL min ⁻¹
Sample flow rate	1.2 mL min ⁻¹
Read delay time	30 s
Reading time	auto (min. 0.2 s - max. 20 s)
View mode	axial

Table 2. Analytical wavelengths, detection limits, and ranges of calibration curves for elements

Element	Analytical wave length / nm	Detection limit ^a / µg in 300 mL	Range of calibration curve / µg in 300 mL
Be	313.107	0.001 ₃	0.005 - 50
Ti	334.940	0.015	0.05 - 50
Cr	267.716	0.005 ₀	0.02 - 50
Mn	257.610	0.014	0.05 - 50
Fe	239.562	0.061	0.3 - 50
Co	228.616	0.008 ₂	0.02 - 50
Ni	232.003	0.050	0.3 - 50
Cu	224.700	0.048	0.3 - 50
Zn	206.200	0.11	0.3 - 50
Cd	228.802	0.007 ₃	0.02 - 50
Pb	220.353	0.066	0.3 - 50
Sc	357.253	0.002 ₂	0.008 - 50
Y	360.073	0.052	0.1 - 50
La	379.478	0.098	0.3 - 50
Ce	418.660	0.037	0.1 - 50
Pr	390.844	0.032	0.1 - 50
Nd	406.109	0.048	0.1 - 50
Sm	359.260	0.017	0.05 - 50
Eu	412.970	0.004 ₆	0.02 - 50
Gd	342.247	0.031	0.1 - 50
Tb	350.917	0.022	0.08 - 50
Dy	353.170	0.016	0.05 - 50
Ho	345.600	0.024	0.08 - 50
Er	349.910	0.091	0.3 - 50
Tm	346.220	0.005 ₈	0.02 - 50
Yb	369.419	0.035	0.1 - 50
Lu	291.139	0.001 ₀	0.005 - 50
In ^b	230.606		

a. 3σ (n = 10).

b. Internal standard element.

Ho, Er, Tm, Yb, Lu, 100 mg L⁻¹, SCP Science)、Sc 標準原液(原子吸光分析用, 1,000 mg L⁻¹, 関東化学)および La 標準原液(原子吸光分析用, 1,000 mg L⁻¹, 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

2.3.1 試料溶液の調製

市販塩を秤量し、純水 100 - 300 mL および 2.0 mol L⁻¹ 硝酸 5 - 15 mL を添加して溶解し、5 - 10 %w/v 市販塩溶液を調製した。また、基礎条件の検討については、純水 100 - 300 mL に 2.0 mol L⁻¹ 硝酸 5 - 15 mL を添加したもの(以下、純水試料溶液)も使用した。

2.3.2 微量元素の分離・定量操作

純水試料溶液あるいは市販塩溶液 100 - 300 mL をビーカーにとり、インジウム溶液 1 mL、0.3 mol L⁻¹ リン酸溶液 0.5 mL を添加した後、8 mol L⁻¹ および 1 mol L⁻¹ 水酸化ナトリウム溶液を加えて pH 10 に調整し、インジウムおよび試料溶液にもともと含まれるマグネシウム、カルシウムを沈殿生成させて微量元素を共沈した。沈殿沈降の後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ビーカーに残った沈殿を含む溶液をポリプロピレン製 50 mL 遠沈管に移し、沈殿を遠心分離(3,500 rpm、純水の場合 20 分間、試料溶液の場合 5 分間)した。上澄み液を除去し、ここに純水 10 mL を入れ、遠沈管のフタを締め、手で激しく振った。沈殿を再度遠心分離(3,500 rpm、5 min)した後、1 mol L⁻¹ 硝酸 5 mL で溶解した。この溶液中の各微量元素を ICP-AES により定量した。なおこの際、添加したインジウムを内標準元素

として利用した。

3. 研究結果と考察

3.1 沈殿の沈降性ならびに微量元素共沈におよぼすリン酸添加の影響

5 %w/v 市販塩溶液 100 mL にリン酸を添加し、pH を上昇させて生成する沈殿を観察した。0.3 mol L⁻¹ リン酸溶液を添加しなかった場合には pH 9.5 付近まで上昇させないと沈殿が生成せず、またその沈殿も微細であったが、リン酸溶液 0.1 mL 以上を添加した場合には pH 7 付近から沈降性の良好な沈殿が生成した。10 %w/v 市販塩溶液 100 mL にリン酸溶液 0.5 mL を添加したときの沈殿沈降の様子を Fig. 1 に、沈殿生成後の上澄み液の透過率の経時変化を Fig. 2 にそれぞれ示す。リン酸を添加しなかった場合に比べ、添加した場合には速やかに透過率が增大した。リン酸添加により生成した沈殿のろ過は、リン酸を添加しなかった場合に比べ、極めて容易であった。しかしながら、リン酸添加量の増加とともに生成する沈殿量が増大し、1 mL 以上の添加では沈殿沈降に要する時間も長くなる傾向にあった。

この結果を受け、5 %w/v 市販塩溶液 100 mL にリン酸溶液添加量の増加とともに生成する沈殿量が増大し、1 mL 以上の添加では沈殿沈降に要する時間も長くなる傾向にあった。液 0.5 mL を添加し、pH 10.0 で生成させた沈殿をろ別し、硝酸で溶解して、この溶液に含まれる元素を ICP-AES にて測定したところ、Table 3 に示すように、この沈殿は主としてマグネシウム、カルシウム、リンで構成されてい

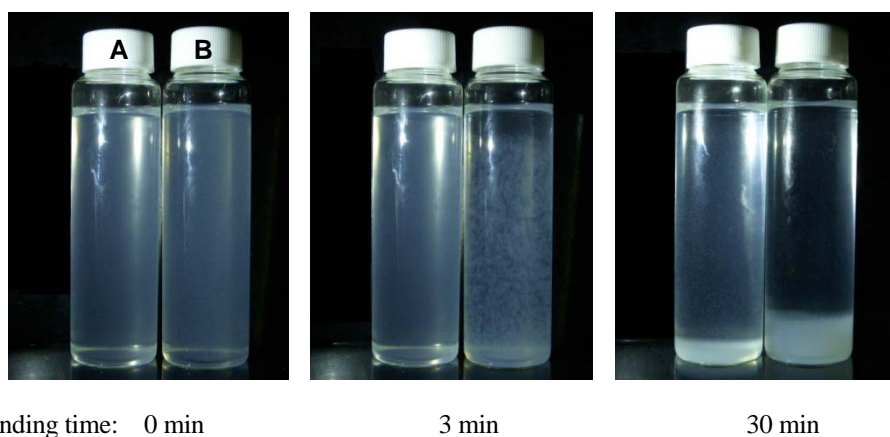


Fig. 1. Photographs for sedimentation of precipitate without (A) or with (B) phosphoric acid. Sample solution, 10 %w/v table-salt solution; sample volume, 100 mL; 0.3 mol L⁻¹ H₃PO₄, 0.5 mL.

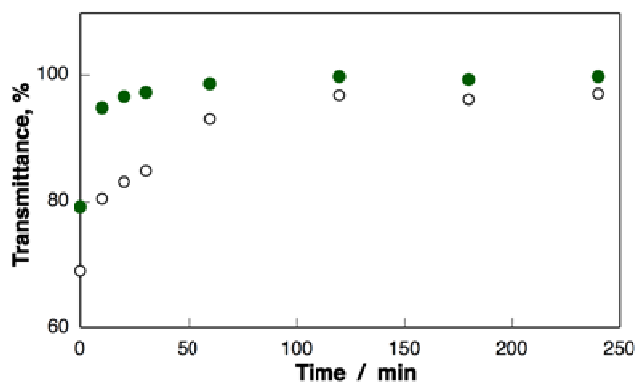


Fig. 2. Transmittance of supernatant solution as a function of standing time.

Sample solution, 10 %w/v table-salt solution; sample volume, 100 mL; 0.3 mol L⁻¹ H₃PO₄, 0.5 mL; wavelength, 660 nm.

ることがわかった。リン酸を添加しなかった場合の結果も Table 3 に併せて示しているが、この場合、pH 10.0 ではカルシウムはほとんど沈殿せず、またマグネシウム沈殿量も

少なかった。リン酸を添加することで両者の沈殿量は顕著に増加した。ここで、5 %w/v 塩化ナトリウム溶液 100 mL にマグネシウムあるいはカルシウムを 5 mg 添加し、リン酸溶液 0.5 mL を添加して pH 10.1 に調整したところ、マグネシウムはほとんど沈殿せず、カルシウムのみが 58% 沈殿した。これらのことから、生成沈殿の良好な沈降性は、主としてカルシウムとリン酸との沈殿によるものと考えられる。

次いで、生成する沈殿の微量元素共沈能力について検討した。微量元素 5 μg を添加した 5 %w/v 市販塩溶液 100 mL へのリン酸添加量を変化させ、種々の pH において共沈し、沈殿を吸引ろ過により全量分離回収して溶解したときのいくつかの微量元素の回収率は、リン酸量の増加とともに増大した。これは、先に述べたリン酸添加量増加による生成沈殿量の増加に起因するものと考えられる。それ以外の元素の回収率においては、リン酸溶液 0.1 mL 以上の添加により、顕著な変化は認められなかった。Fig. 3 に 5 %w/v 市販塩溶液 100 mL あるいは 300 mL にリン酸

Table 3. Precipitation of Mg, Ca, and P from 5% w/v table-salt solution at pH 10

Element	Initial amount /μmol	With H ₃ PO ₄		Without H ₃ PO ₄	
		Precipitated amount /μmol	Recovery, %	Precipitated amount /μmol	Recovery, %
Mg	170	24	14	8.2	4.8
Ca	85	47	55	0.5	0.6
P	150	55	37	-	-

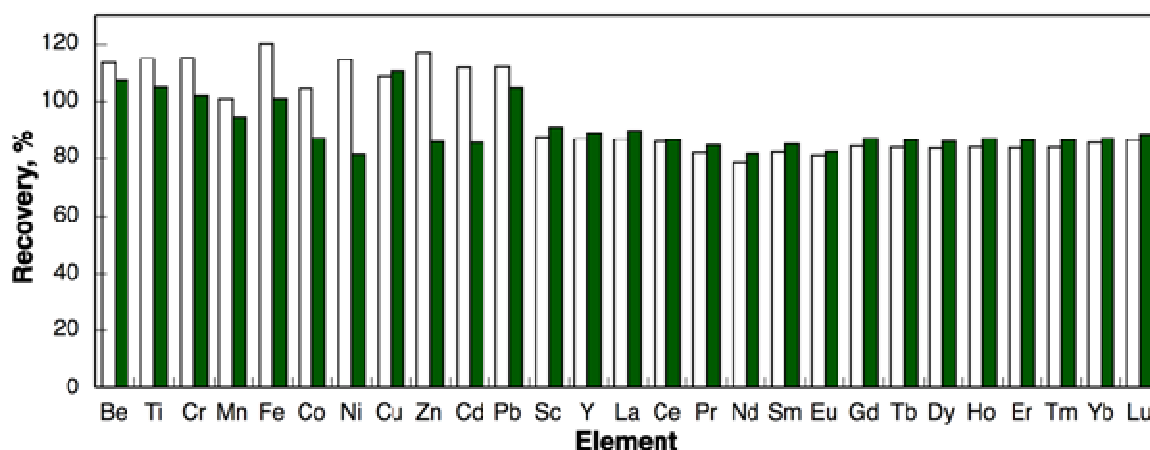


Fig. 3. Coprecipitation of 27 elements with the precipitate of magnesium and calcium in the presence of phosphoric acid. Sample, 5 %w/v table-salt solution; sample volume, 100 mL (□) or 300 mL (■); 0.3 mol L⁻¹ H₃PO₄, 0.5 mL; each element, 5 μg; pH, 10.0.

溶液 0.5 mL を添加して共沈したときの 27 元素の回収率を示す。いずれの元素においても 80% 以上の回収率が得られた。これらの結果より、リン酸添加により生成する沈殿は、微量元素の共沈剤として機能することが明らかとなり、以後の実験では、0.3 mol L⁻¹リン酸溶液 0.5 mL を添加することにした。しかし、この条件ではいくつかの微量元素においては定量的な捕集が達成されておらず、回収率の改善に向けた検討が必要である。

3.2 微量元素の共沈条件

微量元素共沈に補助的な役割を果たす担体元素の添加について検討した。いくつかの担体元素について検討した結果、インジウムの添加が効果的であることを見いだした。水酸化インジウムは、有用な微量元素の共沈剤として知られている^[2,9-22]。本検討において、各微量元素 5 μg を添加した 5% w/v 市販塩溶液に 0.3 mol L⁻¹リン酸溶液 0.5 mL を加え、インジウム添加量を変化させて pH 10 で共沈したところ、少なくともインジウム 1 mg 以上の添加により Fig. 3 に示した 27 元素が定量的に共沈された。ここで、純水試料溶液ならびに 5% w/v 市販塩溶液にインジウム 1 mg を添加したときの各 pH におけるインジウムの沈殿量を Fig. 4 に示す。リン酸溶液を添加しなかった場合インジウムの定量的な沈殿はいずれの溶液からも pH 6 以上で達成されたのに対し、リン酸存在下においては pH 4 で純水試料溶液から定量的に、また市販塩溶液からも 50% 程度が沈殿していた。このときのリンの沈殿量を Fig. 4 に併せて示す。リ

ンの沈殿量は pH 4-6 の範囲ではインジウム沈殿量にほぼ等しかった。マグネシウム、カルシウムは、この pH 範囲においてほとんど沈殿していなかったこと、インジウムは難溶性のリン酸塩を生成することが知られていることなどから、インジウムはこの pH 範囲ではリン酸塩として沈殿すると考えられる。純水試料溶液と市販塩溶液とにおけるインジウム沈殿挙動の差異は、主としてイオン強度増加に起因するものと考えられる。ここで純水試料溶液のリン酸沈殿量の結果に注目すると、沈殿量は pH の上昇とともに減少しており、これは pH 上昇につれ水酸化物として沈殿するインジウムが増加することを示唆している。従って、pH 10 で共沈した場合、リン酸インジウムに加え水酸化インジウムが存在しており、この両者が共沈剤として働いている可能性が高いと考えられる。ここで、インジウムのみを担体元素として用いたときの共沈能力についても評価した。5% w/v 塩化ナトリウム溶液 100 mL および 300 mL に各微量元素 5 μg を添加し、インジウム 5 mg、リン酸溶液 0.5 mL を加えて pH 10.0 で共沈した結果を Fig. 5 に示す。鉄および亜鉛をのぞいた 25 元素が定量的に共沈されたことから、インジウムのみでも十分に微量元素を共沈できる能力を有することが明らかになった。

以上の結果から、市販塩溶液にインジウム 5 mg、0.3 mol L⁻¹リン酸溶液 0.5 mL を添加して pH 10 で共沈することにより、27 元素の共沈分離を達成することに成功した。

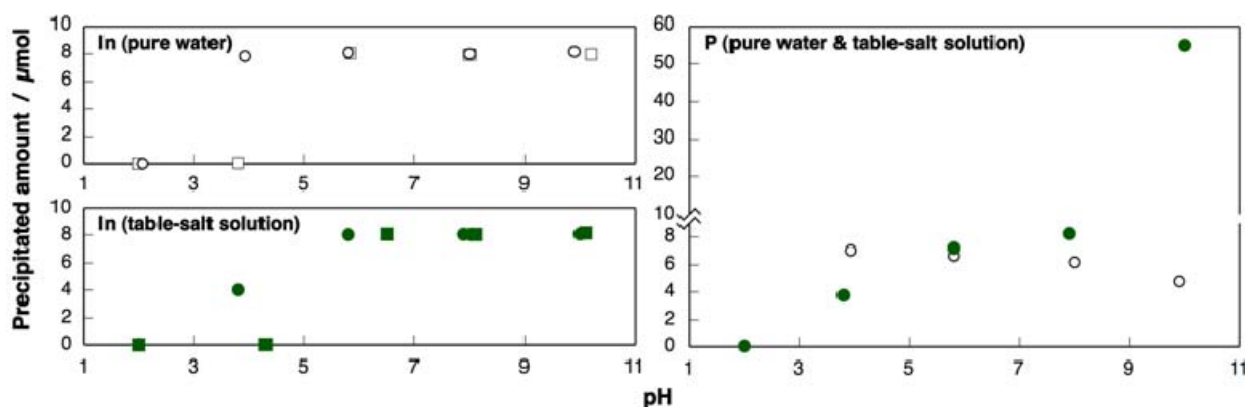


Fig. 4. Precipitation of indium and phosphate.

Sample volume, 100 mL of purified water (○, □) or 5% w/v table-salt solution (●, ■); In, 1 mg; 0.3 mol L⁻¹ H₃PO₄, 0.5 mL (□, ■) or not added (○, ●).

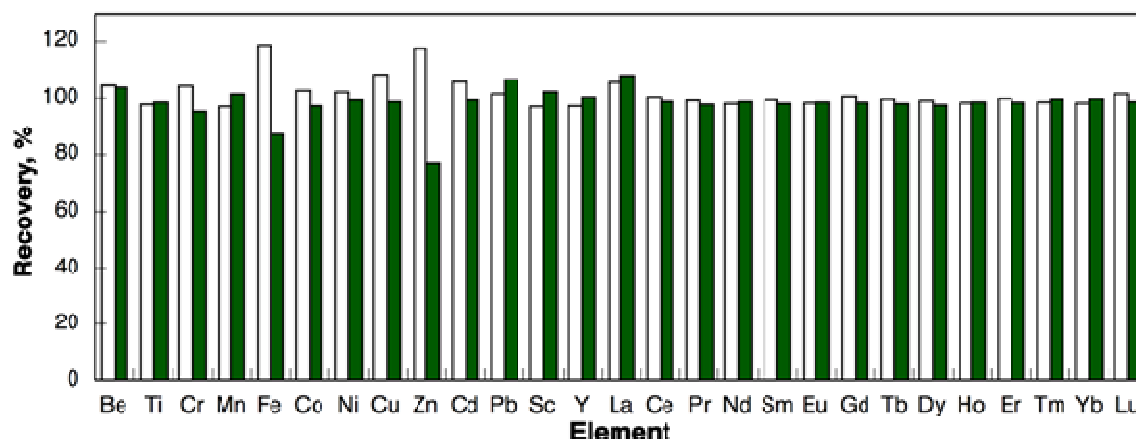


Fig. 5. Coprecipitation of 27 elements with the precipitate of indium in the presence of phosphoric acid.

Sample, 5 % w/v NaCl solution; sample volume, 100 mL (□) or 300 mL (■); In, 1 mg (100 mL) or 5 mg (300 mL); 0.3 mol L⁻¹ H₃PO₄, 0.5 mL; each element, 5 µg; pH, 10.0.

3.3 迅速共沈技術の適用

共沈条件の決定を受け、迅速共沈技術の適用について検討した。本研究において設計した共沈法においては、補助担体元素として添加しているインジウムが内標準元素として機能すると予測される。迅速共沈技術において用いる内標準元素は、以下の条件を満たす必要がある^[1-8]。

- 1) 試料溶液に含まれる内標準元素は無視できるほど少量であること。
- 2) 添加した内標準元素は溶液中で定量的に沈殿する、あるいは共沈されること。
- 3) 沈殿の分離回収の際、内標準元素の損失量は定量目的とする各微量元素の損失量に比例すること。
- 4) 内標準元素は容易に定量可能であること。

これら4つの条件をインジウムが満たすか検証した。インジウムは、市販塩およびその原料となる海水など、一般的な試料にはほとんど含まれず、また ICP-AES 定量において容易に定量可能である。また、3.2の結果から、インジウムは純水、市販塩溶液のいずれからもほぼ定量的に沈殿する。これらのことより、インジウムは上記1)、2)および4)の条件を満たしており、ここでは条件3)について以下の実験を行い、検証した。すなわち、純水あるいは市販塩溶液 100 mL を用い、3.2で決定した条件に従って各微量元素を共沈した。沈殿回収の際、デカンテーションにより沈殿の一部をわざと流出させ、残った沈殿をろ別、溶解し、

この溶液中のインジウムと各微量元素とを測定したところ、それぞれの発光強度間には良好な比例関係が認められた (Fig. 6)。このことから、上記3)の条件を満たすことが確認された。以上のことより、今回設計した共沈法において、迅速共沈技術を適用できることが明らかとなった。

なお、3.2でも述べたように、共沈後の測定溶液には、市販塩に含まれるマグネシウム、カルシウムの一部が含まれている。マグネシウム、カルシウムの存在は、ICP-AES など原子スペクトル分析による微量元素の定量をしばしば干渉することが知られている。しかしながら、ここで開発した方法では、マグネシウム、カルシウムの存在は、微量元素定量に顕著な影響をおよぼさなかった。これは、インジウムを内標準元素とすることにより、生じる干渉を補正可能であるためであると考えられる。よって、本法においてマグネシウム、カルシウムが沈殿し、共沈後の測定溶液に残存することは、ネガティブな事実ではなく、むしろ沈殿沈降性の向上と微量元素の共沈捕集とに貢献するポジティブな事実ととらえてよいと考えられる。また、本法における市販塩に含まれるナトリウム、カリウムの回収率はそれぞれ 0.06%、0.1%であり、効率よくこれらの元素を排除できていることが明らかになった。

3.4 検量線と検出限界

試料溶液に含まれる微量元素量と各微量元素/インジウムの発光強度比とによる検量線を、純水 300 mL を用い、2.3.2の操作に従って作成したところ、Table 2に示す範囲で直線関係が得られた。

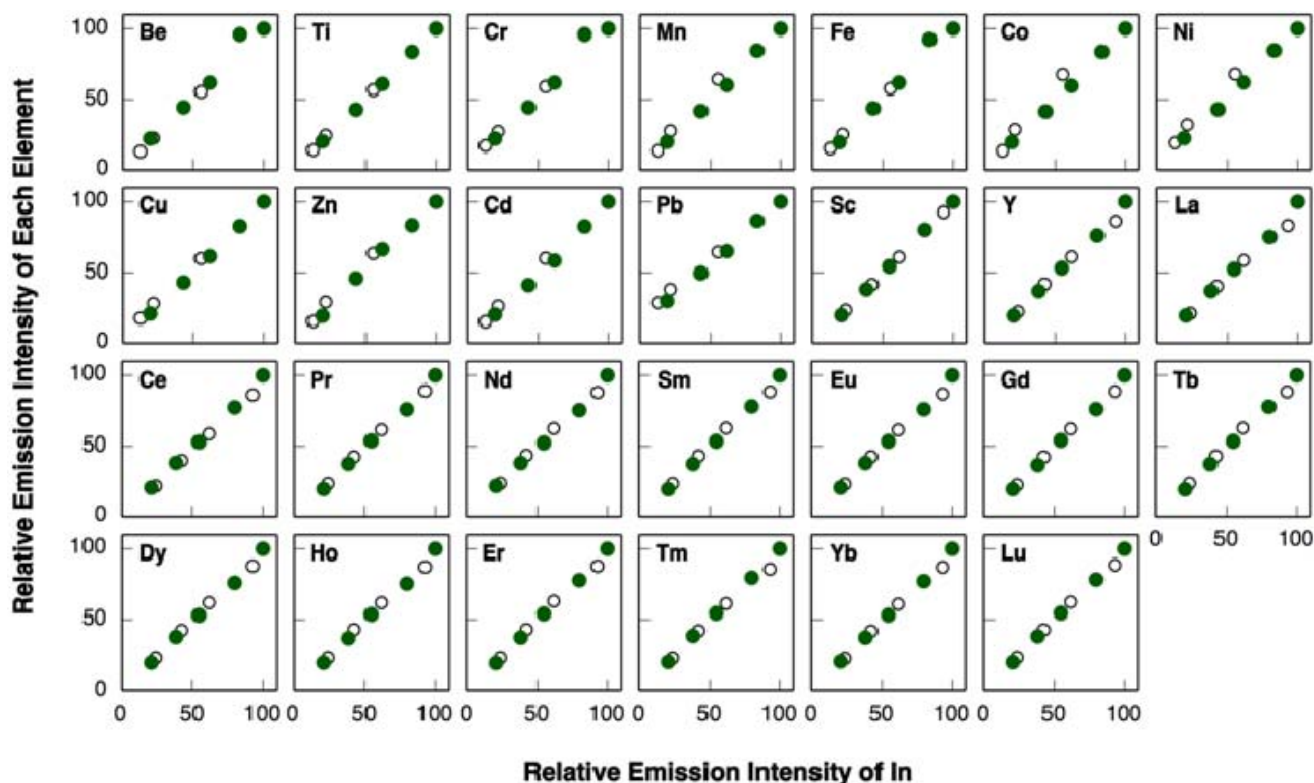


Fig. 6. Relationship between the emission intensity of indium and that of each element after coprecipitation. Sample solution, purified water (○) or table-salt solution (●); sample volume, 300 mL; 2.0 mol L⁻¹ HNO₃, 15 mL; In, 5 mg; 0.3 mol L⁻¹ H₃PO₄, 0.5 mL; each element, 5 μg; pH, 10.0.

また、空試験を 10 回繰り返し、得られた空試験値の標準偏差の 3 倍に相当する値と定義した検出限界を Table 2 に併せて示す。空試験値は、Yb で $0.071 \pm 0.022 \mu\text{g}$ (平均値 \pm 標準偏差, $n = 10$) であったが、それ以外の元素は Table 2 に示す検出限界未満であった。

3. 5 塩製品中微量元素含有量計測への応用

以上の結果を踏まえ、市販塩中の微量元素の定量を試みた。3 種市販塩を用い、10 % w/v 溶液 300 mL を調製して微量元素の定量を行った結果を Table 4 に示す。市販塩の種類にもよるが、複数の元素の検出・定量が可能であった。また、各試料溶液にそれぞれ 5 μg 添加した各微量元素の回収率も良好であった。

4. まとめ

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計測することを目的とし、市販塩に含まれるマグネシウム、カルシウムならびに添加するインジウムを担体元素として用いるハイブリッド共沈法を開発した。本法において、ごく少量のリン酸を添加することにより沈降性の良好な沈殿を生成可能であることを見だし、さらにその沈殿が 27 元素を同時に共沈分離可能であることを明らかにした。また、添加するインジウムを内標準元素として利用することにより、共沈法の最大の問題である沈殿分離操作の煩雑さを軽減することに成功した。本法を ICP-AES と組み合わせることにより、いくつかの塩製品中の微量元素の定量において良好な結果が得られた。このことより、本法は様々な塩製品の微量元素含有量の計測に利用可能であると考えられる。

Table 4. Results for determination of elements in table salts

Element	Salt 1		Salt 2		Salt 3	
	Found ^a	Recovery ^b ,	Found ^a	Recovery ^b ,	Found ^a	Recovery ^b ,
	/ $\mu\text{g g}^{-1}$	%	/ $\mu\text{g g}^{-1}$	%	/ $\mu\text{g g}^{-1}$	%
Be	N. D.	102 ± 3	N. D.	92 ± 2	N. D.	96 ± 2
Ti	N. D.	103 ± 2	N. D.	92 ± 2	N. D.	97 ± 2
Cr	0.014 ± 0.001	103 ± 1	0.048 ± 0.002	92 ± 3	0.10 ± 0.00 ₄	110 ± 3
Mn	0.042 ± 0.003	102 ± 3	0.012 ± 0.000 ₄	93 ± 0.8	0.048 ± 0.000 ₄	94 ± 6
Fe	0.043 ± 0.008	106 ± 2	0.22 ± 0.02	95 ± 8	0.75 ± 0.04	106 ± 3
Co	N. D.	104 ± 2	N. D.	99 ± 2	0.005 ± 0.000 ₃	97 ± 4
Ni	0.044 ± 0.004	103 ± 2	0.027 ± 0.002	102 ± 0.7	0.080 ± 0.001	107 ± 10
Cu	0.32 ± 0.03	108 ± 5	0.007 ± 0.000 ₁	93 ± 3	0.024 ± 0.006	96 ± 2
Zn	0.050 ± 0.006	108 ± 4	(0.008 ± 0.003) ^c	94 ± 3	0.032 ± 0.002	102 ± 1
Cd	(0.0004 ± 0.0001) ^c	104 ± 3	(0.0007 ± 0.0003) ^c	93 ± 2	0.004 ± 0.000 ₁	95 ± 4
Pb	0.070 ± 0.007	107 ± 1	N. D.	93 ± 2	(0.007 ± 0.001) ^c	98 ± 3
Sc	N. D.	102 ± 1	N. D.	104 ± 0.6	N. D.	103 ± 0.6
Y	N. D.	109 ± 0.4	N. D.	109 ± 0.7	N. D.	108 ± 0.6
La	N. D.	112 ± 2	N. D.	111 ± 4	N. D.	107 ± 5
Ce	N. D.	111 ± 0.7	N. D.	109 ± 2	N. D.	109 ± 0.4
Pr	N. D.	109 ± 0.6	N. D.	107 ± 4	N. D.	109 ± 1
Nd	N. D.	109 ± 0.5	N. D.	111 ± 2	N. D.	109 ± 2
Sm	N. D.	109 ± 0.9	N. D.	109 ± 0.8	0.003 ± 0.000 ₂	109 ± 1
Eu	N. D.	108 ± 0.4	N. D.	109 ± 0.7	N. D.	109 ± 0.7
Gd	0.043 ± 0.006	106 ± 2	0.076 ± 0.006	103 ± 3	0.10 ± 0.01	102 ± 4
Tb	0.004 ± 0.001	108 ± 1	0.004 ± 0.002	108 ± 3	0.003 ± 0.001	107 ± 2
Dy	N. D.	110 ± 0.4	N. D.	110 ± 0.3	0.003 ± 0.000 ₂	109 ± 2
Ho	N. D.	109 ± 0.2	N. D.	110 ± 1	N. D.	108 ± 2
Er	N. D.	108 ± 0.4	N. D.	109 ± 0.6	N. D.	108 ± 0.7
Tm	N. D.	101 ± 2	N. D.	102 ± 0.1	N. D.	102 ± 0.6
Yb	N. D.	108 ± 0.5	N. D.	108 ± 0.9	N. D.	108 ± 0.6
Lu	0.0003 ± 0.0001	107 ± 0.3	0.0005 ± 0.0002	106 ± 0.8	0.0005 ± 0.0001	106 ± 1

a. Mean ± standard deviation (n = 3).

b. Each element (5 μg) was added to the sample solution. Mean ± standard deviation (n = 3).

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

N. D.: Not detected.

文 献

- [1] J. Ueda and S. Kagaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 65, 1496 (1992).
- [2] S. Kagaya, S. Kosumi, and J. Ueda, *Anal. Sci.*, 10, 83 (1994).
- [3] S. Kagaya, Y. Araki, and K. Hasegawa, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 366, 842 (2000).
- [4] S. Kagaya, Y. Araki, Y. Hori, and K. Hasegawa, *J. Ecotech. Res.*, 11, 7 (2005).
- [5] S. Kagaya, Z. A. Malek, Y. Araki, and K. Hasegawa, *Anal. Sci.*, 18, 923 (2002).
- [6] S. Kagaya, Y. Hosomori, H. Arai, and K. Hasegawa, *Anal. Sci.*, 19, 1061 (2003).
- [7] S. Kagaya, T. Sagisaka, S. Miwa, K. Morioka, and K. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 79, 717 (2006).
- [8] S. Kagaya, S. Miwa, T. Mizuno, and K. Tohda, *Anal. Sci.*, 23, 1021 (2007).
- [9] H. Yamazaki, K. Ishii, Y. Takahashi, S. Matsuyama, Y. Kikuchi, T. Amartaivan, T. Yamaguchi, G. Momose, S. Abe, K. Inomata, Y. Watanabe, and A. Ishizaki, *Int. J. PIXE*, 15, 241 (2005).
- [10] U. Sahin, S. Tokalioglu, S. Kartal, and A. Uelgen, *Chem. Anal. (Warsaw, Pol.)*, 50, 529 (2005).
- [11] M. Hiraide, Z. S. Chen, and H. Kawaguchi, *Mikrochim. Acta*, 127, 119 (1997).
- [12] M. Hiraide, Z.-S. Chen, and H. Kawaguchi, *Anal. Sci.*, 11, 333 (1995).
- [13] M. Hiraide, T. Shima, and H. Kawaguchi, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 345, 780 (1993).
- [14] M. Hiraide, N. Ozaki, Y. N. Pak, T. Tanaka, and H. Kawaguchi, *Anal. Sci.*, 9, 367 (1993).
- [15] Z. S. Chen, M. Hiraide, and H. Kawaguchi, *Bunseki Kagaku*, 42, 759 (1993).
- [16] M. Hiraide, T. Usami, and H. Kawaguchi, *Anal. Sci.*, 8, 31 (1992).
- [17] Y. Iwata, Y. Ishibasi, N. Gunji, and H. Yoshikawa, *Bunseki Kagaku*, 40, 361 (1991).
- [18] M. Hiraide, H. Hommi, and H. Kawaguchi, *Anal. Sci.*, 7, 169 (1991).
- [19] M. Hiraide, Z. S. Chen, and H. Kawaguchi, *Anal. Sci.*, 7, 65 (1991).
- [20] M. Hiraide, K. Sakurai, and A. Mizuike, *Anal. Chem.*, 56, 2851 (1984).
- [21] M. Hiraide, and A. Mizuike, *Bunseki Kagaku*, 29, 84 (1980).
- [22] M. Hiraide, T. Ito, M. Baba, H. Kawaguchi, and A. Mizuike, *Anal. Chem.*, 52, 804 (1980).

No. 0701

Development of Rapid Separation Technique Based on Hybrid Coprecipitation Method Using Magnesium as a Carrier and Its Application to Determination of Trace Elements in Salts

Shigehiro Kagaya and Koji Tohda

Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama

Summary

In this work, a simple separation method based on the rapid coprecipitation technique using magnesium, calcium, and indium as carrier element has been developed for determination of 27 trace elements in salt containing magnesium and calcium. To a sample solution (300 mL) containing 5 or 10 %w/v of table salt and 15 mL of 2.0 mol L⁻¹ nitric acid solution, 5 mg of indium and 0.5 mL of 0.3 mol L⁻¹ phosphoric acid solution were added. The pH in the solution was adjusted to 10 by using approximately 8 and 1 mol L⁻¹ sodium hydroxide solution; the formed precipitate, which contained magnesium, calcium, indium, and phosphate, has good sedimentation property and could coprecipitate 27 trace elements (Be, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu) quantitatively. After the solution had been allowed to settle, supernatant solution was discarded. The remaining solution containing large portion of the precipitate was transported to a 50 mL centrifuge tube and then centrifuged at 3,500 rpm for 5 min. Purified water (10 mL) was added to the tube after discarding the supernatant solution; the tube was shaken by hand. The precipitate was re-centrifuged and dissolved with 5 mL of 1 mol L⁻¹ nitric acid solution. The elements in the solution could be determined readily by inductive coupled plasma atomic emission spectrometry; indium was used as an internal standard element. The detection limits ranged from 0.001 µg (Lu) to 0.11 µg (Zn) in 300 mL of sample solutions. Operation for separation of the trace elements in the proposed method was quite simple. The proposed method was applicable to separation of the trace elements in some commercially available table salts.