

助成番号 0604

マグネシウム担体を用いるハイブリッド共沈法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

富山大学工学部物質生命システム工学科

概要 【目的】共沈法は、塩中微量元素のマトリクス成分からの分離に有用な方法の一つである。中でも水酸化マグネシウム共沈法は、多元素同時分離能に優れており、海水や塩製品等の試料の分析に適用する際にはそれら試料に含まれるマグネシウムを担体元素として利用できるため、添加する試薬の種類、量ともに少ない等の特徴を有する。しかし、生成する沈殿が微細であるため、沈殿分離操作が煩雑となる場合が多い。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・簡便化を図ってきている。今回、水酸化マグネシウム共沈法にイットリウムを内標準として用いる迅速共沈法を考案し、ICP 発光分析と結合させた塩中微量元素定量法について検討した。

【実験】微量元素を含む海水あるいは市販塩溶液 100 mL (いずれもマグネシウム含有) を 175 mL 遠沈管 (Nalgene 製) に取り、 2.0 mol L^{-1} 硝酸 5 mL、内標準としてイットリウム 1 mg をそれぞれ添加する。次いで 3 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム溶液 3.7 mL を加え、沈殿を生成させて微量元素を共沈させる。約 10 分間の放置後、沈殿を遠心分離 (3,500 rpm, 5 分間) し、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、イットリウムを内標準として各微量元素を定量する。

【結果と考察】硝酸酸性とした海水及び塩溶液に 3 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム溶液 3.7 mL を添加すると試料に含まれるマグネシウムの一部が沈殿した。この沈殿に Be, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb が、水酸化ナトリウム溶液の添加から少なくとも 10 分間の放置後には定量的に共沈捕集された。沈殿分離後、生成した水酸化マグネシウム沈殿、内標準であるイットリウム及び各微量元素の回収率の間には良好な相関が認められたことから、沈殿を完全に回収しなくても内標準法を適用することにより試料中微量元素量を見積もることが可能であった。なお Milli-Q 水 100 mL を試料水の代わりに用いた場合、内標準として添加したイットリウムが水酸化物として沈殿し、これに微量元素が定量的に捕集されることから、ほぼ同様の操作により検量線溶液及び空試験用溶液の調製が可能であった。本法の検出限界 (3σ , $n = 10$) は、試料溶液中元素量として $0.0016 \text{ } \mu\text{g}$ (Mn) $\sim 0.22 \text{ } \mu\text{g}$ (Zn) の範囲であった。本法を認証標準物質及び数種の市販塩製品の分析に適用し、好結果を得た。

1. 研究目的

塩中微量元素を正確かつ精度よく定量するためには、微量元素の分離が必須であることはいままでもない。数ある分離法の中で、金属水酸化物などの無機沈殿に微量元素を捕集する共沈法は、有害な有機溶媒などを使用せず、また分離・定量後に発生する廃液の処理も比較的容易であるという利点を有することから、広く用いられている。しかし、本法においては、微量元素を沈殿に捕集することから、その沈殿を全量回収して定量に用いる必要があり、この沈殿回収操作が煩雑であ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

必要としない迅速共沈技術を確立してきている^[1-7]。本技術では、適当な担体元素 (C_0) (あるいは内標準元素 (IS_0)) を添加し、これらを沈殿させて微量元素を共沈する。次いで沈殿の回収であるが、本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) (あるいは内標準元素量 (IS_1)) とを測定する。このとき、微量元素量と担体元素量 (あるいは内標準元素量) 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 (M_0) と添

加した担体元素量(あるいは内標準元素量)との比に等しいことから、**Eq. 1** あるいは **Eq. 2** 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。

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

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

本技術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 発光分析 (ICP-AES) とを結合させた分離・定量法を設計、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^[8-13]。しかし、水酸化マグネシウム共沈法においては、沈殿生成のために試料溶液の 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回収が困難であるなどの問題を有する。また、本共沈法では、試料に含まれるマグネシウム自身を担体元素として用いることが可能である。この場合、用いる試薬の種類・量が極めて少ない点が有利である反面、空試験値を得ることが困難となる。

そこで本研究では、この水酸化マグネシウム共沈法を軸とし、迅速共沈技術を適用した簡便な共沈法を設計した。この方法では、ICP-AES において内標準元素として広く用いられているイットリウムを 1 mg と若干多めに試料溶液に添加することにした。この場合、試料溶液にもともと含まれるマグネシウムと添加したイットリウムとがともに水酸化物として沈殿して微量元素を共沈することから、水酸化マグネシウムのみを使用する場合に比べより低い pH での共沈捕集が可能になると考えられる。また、空試験溶液ではイットリウムのみが沈殿して微量元素を共沈できることから、容易に空試験値を得ることが可能となると予想される。さらに、微細沈殿生成による操作性の悪さを克服するため、共沈操作をすべて 175 mL 遠沈管内で行うことにした。ここでは水酸化イットリウム-水酸化マグネシウムを用いるハイブリッド共沈法による微量元素の捕集条件の最適化と、本共沈法と ICP-AES とを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を報告する^[14]。

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。

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 |

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)。イットリウム溶液(1 g L⁻¹)は、酸化イットリウム(99.99%, ナカライテスク)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)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

共沈条件の最適化に関する検討において、各微量元素を添加した海水と市販塩溶液を試料溶液として用いた。海水は、富山湾沿岸の表層水を採取し、実験直前に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

Table 2 Analytical wavelengths, blank values, detection limits, and ranges of calibration curves for 11 elements

| Element | Analytical wavelength | Detection limit ^a | Range of calibration curve | |
|----------------|-----------------------|------------------------------|----------------------------|------|
| | / nm | / μg | / μg | |
| Be | 313.107 | 0.001 ₈ | 0.007 | - 10 |
| Ti | 334.940 | 0.032 | 0.10 | - 10 |
| Cr | 267.715 | 0.005 ₄ | 0.02 | - 10 |
| Mn | 257.610 | 0.001 ₆ | 0.015 | - 10 |
| Fe | 239.562 | 0.029 | 0.10 | - 10 |
| Co | 228.616 | 0.005 ₅ | 0.015 | - 10 |
| Ni | 232.003 | 0.017 | 0.070 | - 10 |
| Cu | 224.700 | 0.080 | 0.20 | - 10 |
| Zn | 206.200 | 0.22 | 0.70 | - 10 |
| Cd | 228.802 | 0.006 ₃ | 0.02 | - 10 |
| Pb | 220.353 | 0.063 | 0.20 | - 10 |
| Y ^b | 360.073 | | | |

a. 3σ ($n = 10$). b. Internal standard element.

径 0.45 μm , 直径 47 mm)を用いて吸引ろ過した後で使用した。市販塩溶液は、石川県産の市販塩 5.00 g を純水 100 mL に溶解して調製した。各微量元素は、実験直前に添加した。

2. 3. 2 微量元素の分離・定量

試料溶液 100 mL をポリスチレン製遠沈管 (Nalgene 製, 175 mL) に取り、2.0 mol L⁻¹ 硝酸 5 mL を添加した。この溶液にイットリウム溶液 1 mL (1 mg) を添加した後、3 mol L⁻¹ 水酸化ナトリウム溶液 3.7 mL を加えることでイットリウムおよび試料溶液にもともと含まれるマグネシウムを沈殿生成させ、微量元素を共沈した。約 10 分間放置した後、沈殿を遠心分離 (3,500 rpm, 5 分間) し、上澄み液を除去した。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、添加したイットリ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 水酸化イットリウム共沈による微量元素の捕集挙動

まず、純水 100 mL にイットリウム 1 mg と各微量元素 5 μg とを添加し、水酸化ナトリウムで pH を上昇させた後、生成した沈殿を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 , 直径 25 mm) を用いて分離し、溶解後 ICP-AES に供したところ、イットリウムは pH 11.1 以上で定量的に沈殿していた。そこで pH 11.1 以上に

おいて各微量元素の共沈捕集について検討したところ、Be, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd が検討した pH 11.1-12.1 の範囲で定量的に (90 - 111%) 捕集された。Zn および Pb においては、pH 11.1 - 11.3 の範囲ではほぼ定量的に共沈捕集されたが、それ以上の pH ではそれらの回収率は減少した。以上の結果から、純水を用いた場合、pH 11.1 - 11.3 の範囲で沈殿を生成させて微量元素を共沈することにより、イットリウムの定量的な沈殿と 11 種の微量元素の同時捕集が達成できることが明らかとなった。

3. 2 海水および市販塩溶液からの水酸化イットリウム-水酸化マグネシウム共沈による微量元素の捕集挙動

次いで、海水および市販塩溶液 100 mL を用い、3. 1 と同様の検討を行った。イットリウムは、いずれの溶液からも pH 9.6 以上で定量的に沈殿した。このとき、pH の上昇とともに沈殿量は増加した。これは試料溶液に含まれるマグネシウム (今回用いた海水 100 mL には 72.4 mg、市販塩溶液 100 mL には 5.8 mg 含有) の一部が水酸化物として沈殿したことによる。11 種の微量元素の定量的共沈を達成する pH 範囲は、試料溶液により若干異なり、海水では pH 9.6 - 10.0、市販塩溶液では pH 10.5 - 11.4 であった。この pH 範囲の違いは、各試料溶液での生成した水酸化マグネシウム沈殿量の違いに起因するものと考えられる。これ以上の pH とした場合、いくつかの元素で回収率の低下が認められた。従って、これら試料溶液からの微量元素の共沈においては、適した範囲に pH を調整する必要がある。しかし、pH メーターなどを使用する pH 調整は、操

作が若干煩雑である。そこで本法では、 3 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム溶液の一定量を添加することにより pH を調整することにした。あらかじめ 2.0 mol L^{-1} 硝酸 5 mL とイットリウム、各微量元素を添加した純水、海水および市販塩溶液に水酸化ナトリウム溶液を 3.7 mL 加えた場合、pH はそれぞれ 11.3, 9.7 および 10.7 となった。このとき、イットリウムは定量的に沈殿しており、また各微量元素の回収率も 90 - 110% の範囲内であった。以上のことから、本法では、 3 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム溶液 3.7 mL を添加して pH を調整することにした。このことより、純水、試料溶液にかかわらず、添加する試薬の種類および量は一定となる。これは、試料溶液として純水を用いることにより、空試験値を容易に得ることができることを意味する。

なお、各微量元素の回収率は、少なくとも沈殿生成から 10 分間経過後において 93 - 105% の範囲に達した。この回収率は少なくとも 4 時間までの放置では有意な変化を示さなかった。このことから沈殿生成後の放置時間は、4

時間までの範囲であれば特に気にする必要はないと判断した。

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。本技術の適用にあたり、用いる担体元素・内標準元素においては、以下の条件を満たす必要がある^[1-7]。

- 1) 試料溶液に含まれる担体元素(内標準元素)は無視できるほど少量であること。
- 2) 添加した担体元素(内標準元素)は溶液中で定量的に沈殿(共沈)すること。
- 3) 沈殿回収の際、担体元素(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) 担体元素(内標準元素)は容易に定量可能であること。

今回、設計した水酸化イットリウム-水酸化マグネシウム共沈法においては、イットリウムが担体元素兼内標準元素

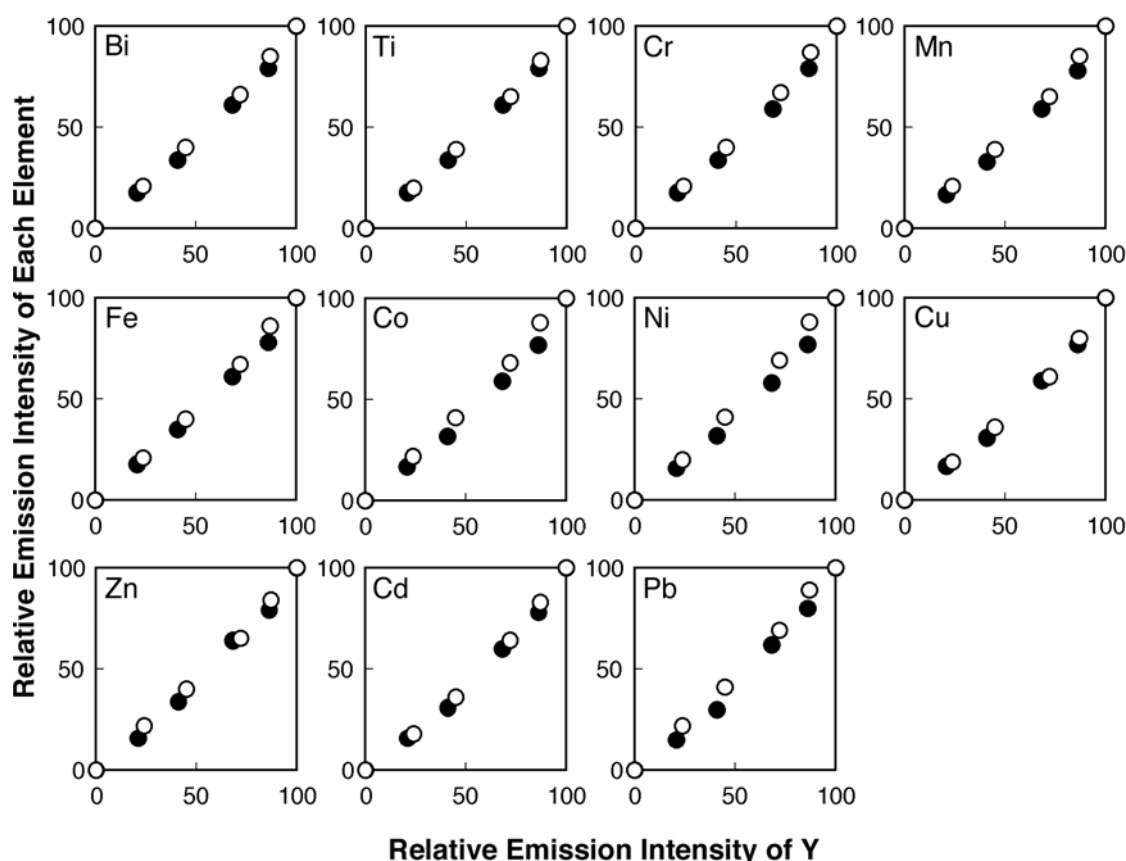


Fig. 1 Relationship between the emission intensity of yttrium and that of each element after coprecipitation. Sample solution, table salt solution (○) or purified water (●); sample volume, 100 mL; 2.0 mol L^{-1} HNO_3 , 5 mL; Y, 1 mg; each element, 5 μg ; 3 mol L^{-1} NaOH, 3.7 mL.

として機能すると予測されることから、上記四つの条件を満たすか、検証した。

イットリウムは、海水、市販塩など、一般的な試料にはほとんど含まれず、また ICP-AES 定量において内標準元素として広く用いられていることからわかるように容易に定量できる。さらに、3. 1および3. 2の結果から、純水、海水、市販塩からイットリウムはほぼ定量的に沈殿する。これらより、上記 1)、2)および 4)の条件を満たしている。条件 3)については、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. 1あるいは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、この溶液中のイットリウムと各微量元素を測定したところ、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. 1)。

このことから、上記 3)の条件を満たすことが確認された。以上のことから、水酸化イットリウム-水酸化マグネシウム共沈法においても、迅速共沈技術を適用できることが明らかとなった。

ここで、迅速共沈技術を適用した場合の市販塩溶液に含まれるマトリックスイオンの除去について Table 3 に示す。ナトリウム、カリウムおよびカルシウムにおいては、沈殿を遠心分離した後、純水 10 mL で洗浄し、再度遠心分離することによりほぼ完全に除去可能であった。マグネシウムにおいては、試料溶液にもともと含まれる量の約 3 割程度が ICP-AES 測定に供するための溶液に残存していたが、

定量には顕著な妨害を引き起こさなかった。

3. 4 検量線

試料溶液に含まれる微量元素量と各微量元素/イットリウムの発光強度比による検量線を、純水 100 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。また、空試験を 10 回繰り返して、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 に併せて示している。空試験値は、Cr で $0.024 \pm 0.002 \mu\text{g}$ (平均値 \pm 標準偏差, $n = 10$)、Mn で $0.003 \pm 0.0005 \mu\text{g}$ 、Fe で $0.18 \pm 0.01 \mu\text{g}$ 、Ni で $0.038 \pm 0.006 \mu\text{g}$ であり、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 応用

本法を評価するため、まず認証標準物質の定量を行った。EnviroMAT™ 地下水 (ES-L-1, SCP Science) を定量した結果を Table 4 に示す。得られた値は、いずれも認証値とほぼ一致していた。今回用いた試料は、海水など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、市販塩中の微量元素の定量を試みた。2 種の製品の結果を Table 5 に示す。Be, Cr, Mn, Fe, Co, Ni の検出・定量が可能であった。また、各試料溶液に添加した各微量元素の回収率も良好であった。なお、本共沈操作に要した時間は 30 分程度と比較的短く、操作も簡便であった。

Table 3 Removal of some matrix ions after the coprecipitation and the centrifugation

| Matrix ion | Content / mg | | |
|------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| | Sample solution ^a | Centrifugation ^b | Re-centrifugation ^c |
| Na ⁺ | 2950 | 13 | 0.2 |
| K ⁺ | 24 | 0.2 | N.D. |
| Mg ²⁺ | 5.8 | 2.2 | 1.8 |
| Ca ²⁺ | 4.6 | 0.1 | N.D. |

a. A table salt (5.00 g) was dissolved with 100 mL of purified water.

b. The precipitate was centrifuged after the coprecipitation.

c. The centrifuged precipitate was re-centrifuged after washing with 10 mL of purified water.

N.D.: Not detected.

Table 4 Results for determination of 11 elements in certified reference material, ES-L-1 (ground water)

| Element | Found ^a / mg L ⁻¹ | Certified value / mg L ⁻¹ |
|---------|--|--------------------------------------|
| Be | 0.052 ± 0.000 ₃ | 0.052 |
| Ti | N.D. | - |
| Cr | 0.019 ± 0.000 ₂ | 0.020 |
| Mn | 0.099 ± 0.001 | 0.096 |
| Fe | 0.019 ± 0.000 ₃ | 0.021 |
| Co | 0.049 ± 0.000 ₃ | 0.051 |
| Ni | 0.010 ± 0.000 ₀ | 0.010 |
| Cu | 0.019 ± 0.000 ₃ | 0.020 |
| Zn | 0.020 ± 0.000 ₃ | 0.021 |
| Cd | 0.010 ± 0.000 ₁ | 0.010 |
| Pb | (0.002 ± 0.000 ₀) ^c | (0.002) ^b |

a. Mean ± standard deviation (n=3).

b. The value is not certified; it is listed for information only.

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

N.D.: Not detected.

Table 5-1 Results for determination of 11 elements in table salts

| Element | Added / µg | Salt 1 ^a | | Recovery, % |
|---------|---------------|----------------------------|-------------------------------|----------------|
| | | Found ^b / µg | Conc. / µg g ⁻¹ | |
| Be | | (0.009±0.001) ^c | (0.002) | |
| | 5 | 5.1±0.0 ₆ | | 101 |
| Ti | | N.D. | | |
| | 5 | 5.1±0.2 | | 102 |
| Cr | | 0.59±0.04 | 0.12 | |
| | 5 | 5.5±0.1 | | 99 |
| Mn | | 0.40±0.01 | 0.080 | |
| | 5 | 5.2±0.1 | | 96 |
| Fe | | 3.2±0.2 | 0.65 | |
| | 5 | 8.3±0.2 | | 100 |
| Co | | (0.012±0.001) ^c | (0.002) | |
| | 5 | 4.7±0.1 | | 94 |
| Ni | | 0.79±0.06 | 0.16 | |
| | 5 | 6.1± 0.1 | | 107 |
| Cu | | N.D. | | |
| | 5 | 4.6±0.1 | | 92 |
| Zn | | N.D. | | |
| | 5 | 4.9±0.1 | | 98 |
| Cd | | N.D. | | |
| | 5 | 5.3±0.2 | | 105 |
| Pb | | N.D. | | |
| | 5 | 4.7±0.1 | | 94 |

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

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

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

Table 5-2 Results for determination of 11 elements in table salts

| Element | Added / μg | Salt 2 ^a | | Recovery, % |
|---------|--------------------------|--|---------------------------------|----------------|
| | | Found ^b / μg | Conc. / $\mu\text{g g}^{-1}$ | |
| Be | | (0.014±0.002) ^c | (0.001) | |
| | 5 | 5.1±0.0 ₈ | | 101 |
| Ti | | N.D. | | |
| | 5 | 5.1±0.0 ₄ | | 101 |
| Cr | | 0.28±0.01 | 0.028 | |
| | 5 | 5.2±0.0 ₄ | | 99 |
| Mn | | (0.037±0.000 ₇) ^c | (0.004) | |
| | 5 | 4.9±0.0 ₁ | | 98 |
| Fe | | 0.89±0.02 | 0.089 | |
| | 5 | 5.7±0.2 | | 96 |
| Co | | N.D. | | |
| | 5 | 4.7±0.0 ₁ | | 95 |
| Ni | | 0.53±0.02 | 0.053 | |
| | 5 | 5.9±0.0 ₃ | | 107 |
| Cu | | N.D. | | |
| | 5 | 4.8±0.0 ₄ | | 96 |
| Zn | | N.D. | | |
| | 5 | 5.1±0.1 | | 101 |
| Cd | | N.D. | | |
| | 5 | 5.0±0.0 ₁ | | 99 |
| Pb | | N.D. | | |
| | 5 | 5.2±0.0 ₃ | | 105 |

a. Sample, 10.00 g in 100 mL.

b. Mean ± standard deviation (n = 3).

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

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

4. 今後の課題

本研究では、マグネシウムを含む塩製品の微量元素含有量を迅速に計測することを目的とし、数々の問題点を有する水酸化マグネシウム共沈法に改良を加え、水酸化イットリウム-水酸化マグネシウムハイブリッド共沈法を開発した。本法では、Be, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd および Pb の 11 元素を同時に分離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の煩雑さを軽減し、操作に要する時間を大幅に短縮した。本法を ICP-AES と組み合わせることにより、認証標準物質や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。

しかし、本法においても、まだ課題は残されている。すなわち、本法で生成する沈殿は依然として微細なままであり、取り扱いにくいことは問題である。そのため本法では遠

沈管内で沈殿を生成させ、遠心分離により強制的に沈殿を回収することで、沈殿沈降を待つことを不要としている。しかしながら、遠沈管使用のため、試料溶液量を増加させることができず、100 mL の適用に限定されている。もし生成する沈殿を、沈降性のよい粗大沈殿とすることができれば、液量を増加させることはもとより、操作性・迅速性も改善されると予想される。この点については、今後検討を進めていく予定である。

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] A. S. Buchanan and P. Hannaker, *Anal. Chem.*, **56**, 1379 (1984).
- [9] P. Andersson and J. Ingri, *Water Res.*, **25**, 617 (1991).
- [10] H. Sawatari, T. Hayashi, E. Fujimori, A. Hirose, and H. Haraguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1925 (1996).
- [11] B. Ouddane, M. Skiker, J. C. Fischer, and M. Wartel, *Analisis*, **25**, 308 (1997).
- [12] T. Akagi, K. Fuwa, and H. Haraguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3823 (1989).
- [13] T. Yabutani, T. Kanazawa, A. Fukuda, and J. Motonaka, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **58**, 36 (2004).
- [14] S. Kagaya, S. Miwa, T. Mizuno, and K. Tohda, *submitted*.

No. 0604

Development of Hybrid Coprecipitation Method Using Magnesium as a Carrier and Its Application to Determination of Trace Metals in Salts

Shigehiro Kagaya

Faculty of Engineering, University of Toyama

Summary

In this work, a simple separation method based on the rapid coprecipitation technique using yttrium and magnesium as a carrier has been developed for determination of 11 trace metals in 100 mL of saline water such as seawater and table salt solution. The sample solution, which contains magnesium, was taken into a 175 mL of polystyrene centrifuge bottle. To the solution, 5 mL of 2.0 mol L⁻¹ nitric acid and 1 mg of yttrium were added. Precipitate was formed after adding 3.7 mL of 3 mol L⁻¹ sodium hydroxide solution; Be, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb could be quantitatively coprecipitated with formed precipitates, hydroxides of yttrium and magnesium. The solution was allowed to stand for approximately 10 min. After centrifugation at 3,500 rpm for 5 min, supernatant solution was discarded. Purified water (10 mL) was added to the centrifuge bottle, and then it was shaken by hand. The precipitate was re-centrifuged and dissolved with 5 mL of 1 mol L⁻¹ nitric acid. The metals in the solution were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; yttrium was used as an internal standard. In this method, a blank test was easily carried out because yttrium also plays a role as a carrier. The detection limits ranged from 0.001₆ µg (Mn) to 0.22 µg (Zn) in 100 mL of sample solutions. Operation time required for separation of 11 elements was approximately 30 min. The proposed coprecipitation method was applicable to separation of 11 metals in certified reference material (ground water, ES-L-1) and table salt solutions.