

16

助成番号 0116

海水・塩試料中微量元素の多元素迅速定量法の開発

助成研究者 藪谷 智規(徳島大学工学部 化学応用工学科)

共同研究者 本仲 純子(徳島大学工学部 化学応用工学科)

1. 緒言

近年、生体必須微量元素との関連から海水中無機成分(ミネラル)が世間の注目を集めている。さらに、ごく最近の話題として、2002年4月に食用塩の輸入自由化が施行され、品質管理および食品の安全確保の観点からも塩試料の迅速な分析法の開発が急務といえる。

本研究では、主成分元素の除去を伴う微量元素の濃縮法にマグネシウム共沈法を用いた。本研究におけるこの共沈法は、共沈剤を添加するのではなく試料中のマグネシウムを共沈担体とするものである。Mg共沈法は、共沈担体からのコンタミネーションの軽減と、共沈操作の省力化が可能となるものと考えられる。塩試料中の微量元素の測定には、誘導結合プラズマ原子発光分析法(以下ICP-AES)を用いた。

2. 実験

塩試料5gを遠心分離管に秤取し、純水約50mlに溶解した。濃硝酸約0.35mlを添加し、0.1 HNO₃ mol l⁻¹溶液にした後、3 mol l⁻¹ NaOHを添加した。沈殿生成後10分以上放置した後、遠心分離を行った。3回のデカンテーション操作を行って沈殿の洗浄を行い、濃硝酸3mlで沈殿を溶解した。さらに、内標準元素を含む溶液を添加した後、最終溶液量を10mlとしたものを測定溶液とした。

3. 結果と考察

本研究では迅速かつ簡便な塩の定量法の開発を目的としてマグネシウム共沈/ICP-AES法の実験条件の最適化を試みた。

ICP-AES測定時のMgの及ぼす分光干渉については、測定溶液中Mg濃度が1000 μg ml⁻¹程度まで影響を及ぼさないことが確認された。また、Mg濃度の増大とともに測定対象元素の信号強度がやや増感する傾向を示した。

Mg共沈時の回収率は7元素(Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn)について80%以上であり、その相対標準偏差はCoを除き7%以内の結果が得られた。また、塩試料の主要な構成元素であるNa, K, Ca, Srの除去率はほぼ100%であった。本実験における空試験値は測定対象とした全元素において検出限界以下となった。この結果により、本方法における実験時のコンタミネーションの低さが確認された。

16

助成番号 0116

海水・塩試料中微量元素の多元素迅速定量法の開発

助成研究者 藪谷 智規(徳島大学工学部 化学応用工学科)

共同研究者 本仲 純子(徳島大学工学部 化学応用工学科)

1. 緒言

現代社会においてはあらゆる元素が大量に使用され、水、大気の循環を通じて地球規模での元素の移動拡散が起こっており、生体への影響とも関連して、海洋における時空間的に高密度な濃度分布解析が求められている。また、深層水を利用した塩・ミネラルウォーターなどの製品に代表されるように、近年、生体必須微量元素との関連から海水中無機成分(ミネラル)が世間の注目を集めている。さらに、ごく最近の話題として、2002年4月に食用塩の輸入自由化が施行され、品質管理および食品の安全確保の観点からも塩試料の迅速な分析法の開発が急務といえる。

これまで塩試料中の微量元素定量法としてキレート樹脂濃縮/ICP-AES、ICP-MS法が報告されている。^{1,2)}この方法は40元素近くを同時に定量可能な方法として注目されるが、試料前処理の煩雑さが問題となっており、使用試料量の少量化と前処理の省力化が課題として残っている。

本研究では、塩試料中微量元素の簡便かつ迅速な定量法の開発と測定可能元素の拡張を目標とした。塩試料中の微量元素の測定には、誘導結合プラズマ原子発光分析法(以下ICP-AES)を用いた。ICP-AESの特徴としては、検量線の直線範囲が広く、共存成分による干渉が少ないことと、かつ多元素分析が可能なが挙げられる。³⁾

主成分元素の除去を伴う微量元素の濃縮法には、マグネシウム共沈法を用いた。本研究におけるこの共沈法は、共沈剤を添加するのではなく試料中のマグネシウムを共沈担体とするものである。通常、共沈法において共沈担体起因のコンタミネーションがしばしば問題視される。しかし、本法では共沈担体として塩試料自体に含まれるMgを使用することにより、コンタミネーションを大幅に抑制できるものと考えられる。また、Mgは強アルカリ溶液下で沈殿を生じるため、煩雑なpH調整を必要としないことと、微量元素を含む沈殿を遠心分離操作で分離可能であり、きわめて簡易かつ短時間に分離濃縮操作が完了する利点を有する。したがって、Mg共沈法は、共沈担体からのコンタミネーションの軽減と、共沈操作の省力化が可能となるものと考えられる。

2. 実験

2. 1. 装置

本研究で用いた ICP-AES は、島津製作所製 ICPS-5000 である。この装置で最大 16 元素まで同時定量が可能である。Na, K, Mg, Ca, Sr など塩中で比較的濃度が高い元素は、塩を溶解・希釈後直接 ICP-AES で定量を行った。また、その他微量元素は Mg 共沈操作後の試料を測定した。ICP-AES の使用と測定条件を Table 1 に示す。

本研究では、試料導入量の軽減を考慮し、ネブライザーは試料導入量 $500 \mu\text{l min}^{-1}$ である Glass Expansion 製の Micromist Nebulizer P/N AR35-1-F05 を用いた。

2. 2. 試薬・試料

本研究に使用した水は全て Milli-Q 水を使用した。検量線および回収率補正用添加溶液には原子吸光分析用の標準溶液を使用した。

HNO_3 は、関東化学製の有害金属測定用試薬を使用した。また、3 M NaOH は最高純度試薬である Ultrapure Grade(関東化学)を使用した。

Mg 共沈における分析条件の最適化実験には、市販食塩中主成分元素を参考に調製した 4 種類(Mg 含有量約 0 - 0.5 w/w%)の疑似食塩を使用した。⁴⁾この疑似食塩試料の組成を Table 2 に示す。

Table 1 Operating condition for ICP-AES

ICP-AES:	Shimadzu ICPS-5000
Plasma conditions:	
RF frequency	27.12 MHz
RF power	1.2 kW
Coolant gas flow	Argon 12.0 l min^{-1}
Auxiliary gas flow	Argon 1.2 l min^{-1}
Carrier gas flow	Argon 1.0 l min^{-1}
Observation height:	16 mm above work coil
Nebulizer:	Concentric type (Glass Expansion Micromist Nebulizer P/N)
Sample uptake rate	$500 \mu\text{l min}^{-1}$
Monochromator:	Czerny-Turner mounting
Focal length	50 cm
Grating	$1800 \text{ grooves mm}^{-1}$
Entrance slit width	12 μm
Exit slit width	30 μm

Table 2 Concentrations of major components in the salts used to optimize operating condition.

Salt No.	Concentration % (w/w)				
	Mg	Ca	Sr	Na	K
No. 1	0.003	1.951	0.00013	38.579	0.057
No.2	0.004	2.796	0.00008	37.805	0.163
No.3	0.098	2.686	0.00008	37.769	0.105
No.4	0.460	2.588	0.00011	37.130	0.069

疑似食塩 1, 2, 3, 4 中 Mg 含有量はそれぞれ、約 0, 0.005, 0.1, 0.5 % であり、このマグネシウム濃度範囲には市販食塩 66 種の内 64 種類が含まれることとなる。⁴⁾

2. 3. Mg 共沈法/ICP-AES 測定

Mg 共沈法は次のような手順で行った。なお、以下には最適化した条件を記載した。まず、塩試料 5 g を遠心分離管に秤取し、純水約 50 ml に溶解した。濃硝酸約 0.35 ml を添加し、 0.1 mol l^{-1} 溶液にした後、 3 mol l^{-1} NaOH を添加した。沈殿生成後 10 分以上放置した後、遠心分離を行った。3 回デカンテーション操作を行って沈殿の洗浄を行い、濃硝酸 3 ml で沈殿を溶解した。さらに、内標準元素を含む溶液を添加した後、最終溶液量を 10 ml となるように純水を加えた試料を測定溶液とした。

3. 結果及び考察

3. 1. ICP-AES における Mg による分光干渉

共沈法では、測定試料中に高濃度の担体物質が残存するため、ICP-AES 測定時の種々の干渉が問題となる。本実験では ICP-AES 測定時の Mg の及ぼす分光干渉について調査した。なお、分光干渉とは測定元素の発光線に対してプラズマガス成分や共存物質に由来する分光学的な原因によって、その発光強度が変動するために生じる分析上の妨害のことである。

Table 3 に Mg による分光干渉濃度を、Table 4 に分光干渉補正係数を示す。本実験では、Mg のみを含む溶液 (Mg 濃度 $1\text{-}10000 \mu\text{g ml}^{-1}$) を ICP-AES に導入し、被干渉元素の見かけの元素濃度を測定した。分光干渉濃度および分光干渉補正係数の算出式は以下の通りである。

分光干渉濃度 = 干渉元素溶液導入時の見かけの被干渉元素濃度 (ng ml⁻¹)

分光干渉補正係数 = 分光干渉濃度 (ng ml⁻¹) / 干渉元素濃度 (μg ml⁻¹)

Table 3 Apparent concentrations of trace elements observed in introduction of a magnesium solution to ICP-AES.

Mg Concn. μg ml ⁻¹	Apparent concentrations								
	Zn	Pb	Co	Ni	Fe	Mn	Cu	Al	Cd
1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
100	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1000	n.d.	n.d.	26.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
10000	9	n.d.	n.d.	n.d.	38	5	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. : not detected

Table 4 Spectral interference correction coefficients of for trace elements in ICP-AES analysis.

Mg Concn. μg ml ⁻¹	Correction coefficients								
	Zn	Pb	Co	Ni	Fe	Mn	Cu	Al	Cd
1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
100	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1000	n.d.	n.d.	0.027	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
10000	0.001	n.d.	n.d.	n.d.	0.004	0.001	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. : not detected.

Mg 濃度が 10000 μg ml⁻¹ になると Zn, Fe, Mn の 3 元素において多少の分光干渉が見られたが、その値は Mg 1 μg ml⁻¹ あたり 0.001 ng ml⁻¹ 以下と小さく、Mg の及ぼす分光干渉は測定に重大な影響を及ぼさないことが確認された。

3. 2. Mg の及ぼすイオン化干渉

試料中にイオン化されやすい元素が共存する場合に、イオン平衡がずれて発光強度が変化する。この現象がイオン化干渉である。本実験では、一定濃度の分析対象元素と各濃度の Mg を含む溶液を ICP-AES に導入したときに得られる信号強度の変化を調査した。その結果を Fig.1 に示す。その信号強度の変化は Pb と Co を除いて、おおむね Mg 濃度の増大とともに増感傾向を示している。

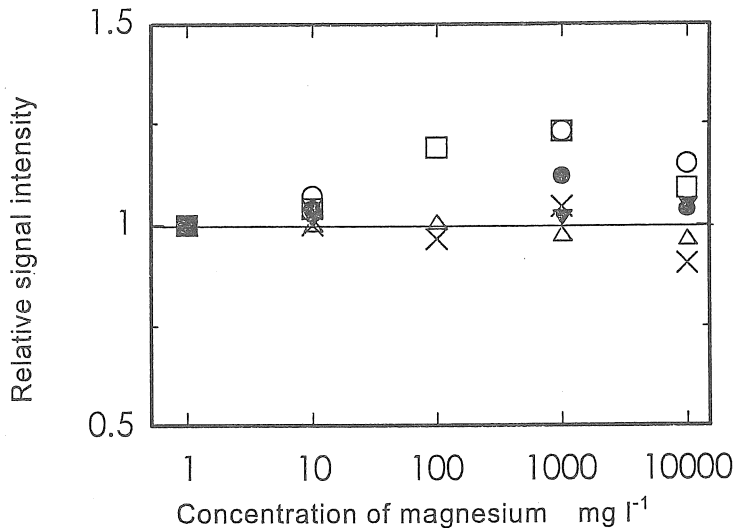


Fig. 1 Relative signal intensity of analyte elements obtained in various concentrations of magnesium solution which was introduced to ICP-AES.

Zn; ●, Pb; △, Cd; □, Ni; ×, Fe; ○, Mn; ▼

る。Mg 濃度が 1000 mg l⁻¹ 以上で、Ni, Cd, Zn, Cu の各元素は 10% を超える増感が見られた。

以上の結果から、信号強度の変化を補正するために、内標準補正法を適用した。³⁾内標準元素として、Y あるいは Sc の使用を試みているが、現在のところすべての元素に対して有効な補正法の確立にはいたっていない。なお、複数の内標準元素を使用する内標準補正について調査を行っている。

3. 3 Mg 共沈法における元素回収率の pH 依存性

Mg 共沈時の pH の最適化実験を行った。本実験では、塩 5 g を 0.1 mol l⁻¹ HNO₃ 50 ml 溶液に溶解し、3 M NaOH を加えた場合の各分析対象元素の回収率を求め

た。その結果を Table 5 に示す。なお、3 M NaOH はそれぞれ 1, 2, 3, 4, 5 ml を加え、その際の pH はそれぞれ 1.2, 11.9, 12.5, 12.8, 13.0 であった。

pH 1.2 時にはほとんどの元素の回収率が 10%前後である。pH12 より高い pH 域では Zn, Pb を除く各元素で 80%を超える回収率が得られた。しかし、pH 13 では Co, Ni, Fe の 3 元素と pH 12.8 時の Ni において 100 % 上回る結果となった。この原因としては、NaOH 起因のコンタミネーションが考えられる。

以上の結果により最適 pH を 12 (3 M NaOH 添加量 2 ml) とした。

Table 5 Dependence of recovery for trace elements on the pH in coprecipitation procedure.

pH	Recovery %							
	Zn	Pb	Co	Ni	Fe	Mn	Cu	Al
1.2	1	17	1	2	0	0	0	0
11.9	68	53	88	90	91	80	97	80
12.5	56	63	79	88	82	72	73	65
12.8	59	63	93	103	95	72	90	79
13.0	63	84	112	125	112	75	90	93

Table 6 Recoveries of trace elements in magnesium coprecipitation.

Element	pH	Recovery ^{a)} %	
		Mean	RSD
Zn	12.1	75.7	6.1
Pb	12.1	31.6	6.8
Co	12.1	86.4	2.6
Ni	12.1	80.4	13
Fe	12.1	79.1	4.6
Mn	12.1	82.9	2.2
Cu	12.1	81.2	3.3
Al	12.1	87.5	6.4

a)n=3

最適 pH を約 12 として、添加回収率を求めた。結果は Table 6 に示す。Pb を除く 7 元素において回収率 70 %以上の値を得た。また、これらの元素における回収率の相対標準偏差 Ni を除くすべての元素で 7 %以下と良好な再現性が得られた。

3. 4. Mg 共沈法における主成分元素除去率

微量元素の測定の際に測定溶液に含まれる高濃度の主成分元素は、感度の低下、装置への負荷、特定元素への干渉などの種々の問題を引き起こす。そのため、前濃縮法は微量元素の回収率だけでなく主成分元素の除去率も考慮した評価が必要となる。共沈時の pH を 12 として、測定溶液中に残存する主成分元素の濃度および溶解した塩試料から換算した主成分元素の残存率について求めた。実験結果は Table 7 に示す。なお、主成分元素除去率の算出法は以下の通りである。

Table 7 Concentrations and removal efficiencies of major elements in the resulting solution after magnesium coprecipitation^{a)}

Salt No.	Concentration (removal efficiencies) $\mu\text{g ml}^{-1}$ (%)				
	Na	K	Ca	Sr	Mg
1	0.2 (99.9 ₉)	0 (100)	0.1(99.9 ₉)	n.d. (100)	3(99.94)
2	0.4(99.9 ₉)	0 (100)	0.1(99.9 ₉)	n.d. (100)	32(99.23)
3	0.2(99.9 ₉)	1.4 (99.9 ₉)	0.3(99.9 ₉)	n.d. (100)	640(99.48)
4	12(99.9 ₉)	26(99.9 ₄)	2.5 (99.9 ₉)	n.d. (100)	8400(98.57)

a)Data in the parentheses are removal efficiencies of the elements in the coprecipitation.

主成分元素除去率 ($\text{g g}^{-1} \%$)

$$= [1 - \{C_C(\text{g g}^{-1}) \times M_C (\text{g})\} / \{C_S(\text{g g}^{-1}) \times M_S (\text{g})\}] \times 100$$

(C_C : Mg 共沈後の主成分元素濃度, C_S : 疑似食塩中の主成分元素濃度,
 M_C : Mg 共沈後の最終試料量, M_S : 採取した塩試料量)

結果は Na, K, Ca, Sr 全ての元素が約 100 %の除去率を示した。したがって Mg 共沈法は、Mg を除く塩中の主成分元素であるアルカリ金属元素および Ca の分離に有用であることが示された。

3. 5. 空試験値と検出限界

Table 8 に本法によって得られた検出限界と空試験値をまとめた。ここで用いた検出限界の定義は、ブランク溶液 ($n = 10$) のカウントの標準偏差を 3 倍にしたものを濃度に換算したものとする。また、空試験値は、純水に対して塩試料と同様の操作および測定を行うことにより求めた。

すべての元素で空試験値は検出限界以下であった。この空試験値を低く抑えることのできた理由として次のことが考えられる。本実験では使用した試薬が高純度の硝酸、水酸化ナトリウムのみであること、また、遠心分離による分離操作を用いることにより、実験雰囲気に対して閉鎖系による分離が可能であることによるものと思われる。

濃縮倍率を考慮に入れた分析検出限界は Pb の 40 ng ml^{-1} から Cu, Fe, Mn の 0.4 ng ml^{-1} までの範囲である。

Table 8 Analytical figures of merit in magnesium coprecipitation / ICP-AES

Element	Wave length nm	Analytical detection limit ng ml ⁻¹	Blank value ng ml ⁻¹
Al	396.153 I	0.8	n.d.
Co	228.616 II	2	n.d..
Cu	324.754 I	0.4	n.d.
Fe	238.204 II	0.4	n.d.
Mn	259.373 II	0.4	n.d.
Ni	231.604 II	4	n.d.
Pb	220.353 II	40	n.d.
Zn	213.856 I	1	n.d.

n.d. : not detected, I : Atomic line, II : Ionic line

結言および今後の展望

本研究では迅速かつ簡便な塩の定量法の開発を目的として MG 共沈/ICP-AES 法の実験条件の最適化を試みた。その結果、Mg 共沈時の回収率が 7 元素について 80%以上で得られた。また、共沈時の空試験値は、測定対象とした全微量元素において検出限界以下であった。この結果により、本方法における実験時のコンタミネーションの低さが確認された。

今後の課題としては、ICP-AES 測定において、高 Mg 含有試料導入時の測定対象元素の信号強度の増感現象を補正するための方法が確立する必要がある。この問題に対しては、複数の内標準元素を用いる補正もしくはマトリックスマッチング法による定量を試みる。その上で市販食塩等の実試料に対して本法を適用し、方法の有用性と分析値の精確さを検証する。しかし、塩試料については分析値の保証されている国際標準物質が頒布されておらず、標準物質の分析による分析値の正確さの評価が困難である。したがって、今後は異なる複数の分析法（同位体希釈法-ICP-MS, 放射化分析など）による分析値のクロスチェックを行う必要がある。

引用文献

1. S. Ji, C. Kimata, T. Yabutani, A. Itoh, E. Fujimori, K. Chiba, and H. Haraguchi ,
Biomed. Res. Trace Elements, **8**(1), 37-46, (1997).
2. 紀 杉, 藪谷智規, 伊藤彰英, 原口紘 , 日本海水学会誌, **54**, 117-125
(2000).
3. 原口紘、 ICP 発光分析の基礎と応用, 講談社サイエンティフィック.(1986)
4. 新野靖、西村ひとみ、古賀明洋、篠原富男、伊藤浩士、日本調理学会誌、**32**,
(1999).

Rapid multielement determination of trace elements in common salts by ICP-AES after coprecipitation preconcentration with magnesium in the salt

Tomoki Yabutani

Junko Motonaka

Department of Chemical Science and Technology, The University of Tokushima

Summary

Rapid multielement determination method for trace elements in common salts has been examined by ICP-AES (inductively coupled plasma atomic emission spectrometry) after coprecipitation preconcentration with magnesium in the salt. Optimum pH condition and other experiment procedures for coprecipitation were investigated in order that the method for multielement determination was evaluated.

In this experiment procedure, trace elements in the salt sample were coprecipitated with magnesium derived from magnesium in salt itself. The salt sample was diluted with 50 ml of 0.1 M HNO₃, and then the pH of the salt solution was adjusted to 12 with 3 M NaOH. After the solution was centrifuged for 5 min, the precipitate was washed by 3 times decantation. The precipitate was dissolved with 10 ml of 2 M HNO₃. This solution was used as the analysis solution to the ICP-AES measurements.

The recoveries of 7 trace elements (Fe, Zn, Ni, Cu, Pb, Co, Cd,) were in the range of 75-100 %, and major constituents of common salt such as Na, Mg, K, and Ca were significantly reduced in the concentrated solutions. The spectral interference caused by magnesium ion in analytical solution after coprecipitation was negligible from 1 to 10000 µg ml⁻¹ for magnesium. It was confirmed that the increase of signal intensity of some analytes was observed when high contents of magnesium solution was introduced into plasma. However, the interference correction of signal has not been established yet. Using magnesium in the analytical salts as coprecipitant, the blank values of analyte were lower than the analytical detection limits. Therefore, it has been found that the contamination from coprecipitant reagents could be significantly reduced.