

発表番号 16 (0501)

## 塩及びにがり中のオキソ酸陰イオン形成微量元素の定量

伊藤 彰英 (琉球大学教育学部)

## 1. 研究目的

塩中に取り込まれる Fe, Co, Cu, Zn など微量金属元素は、人体への必須微量元素供給源としても注目されている。これまでも、このような塩中の微量金属成分の分析のために様々な検討がなされてきたが、海水中に陰イオン形態で存在する V, Cr, As, Sb, Mo, W, U などの塩及びにがり中での濃度や製塩時の分配に関して十分な知見が得られていない。これらの元素は海水中では酸素と結合したオキソ酸陰イオンとして比較的安定に存在し、他の微量金属と比較しても相対的に濃度が高いため、海塩中にもオキソ酸陰イオンとアルカリ金属イオンと結合した形態で取り込まれている可能性が高い。塩中に取り込まれているオキソ酸陰イオン形成微量元素はその濃度レベルによって摂取したときの生理的作用が異なる可能性があり、塩中濃度の把握は重要と考えられる。そこで本研究では、塩及びにがり中のオキソ酸陰イオン形成微量元素の分析法を開発し、塩中濃度を明らかにすると共に、これらの元素の塩-にがり間の元素分配についても検討することを目的とする。

## 2. 研究方法

塩試料は沖縄県石垣島の海水から低温乾燥法で製塩された海塩とにがりを用いた。塩試料にはにがり分を取り除かずに製塩した“自然海塩”とにがり分を取り除いて製塩した“海塩”の2種類ある。塩試料は純水と硝酸で

3.5%の 0.1 M の硝酸を含む塩水とした後、また、にがりには 0.1 M の硝酸を含む溶液とした後、それぞれ分析に供した。微量元素の測定は、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)により行った。前処理は、海水中微量元素の脱塩濃縮法として開発されたキレート樹脂法と、水酸化ランタン共沈法を、塩及びにがり試料に適用した。

## 3. 研究結果及び考察

塩水試料についてキレート樹脂/ICP-MS における微量元素の添加回収率を求めたところ、V, U の回収率は 50%, 105%と比較的良好であったが、Cr, As, Mo の回収率は数%から10 数%と低かった。一方、水酸化ランタン共沈法では、V, As, Sb, W の回収率はいずれも 80%以上となり、塩試料の脱塩濃縮法として有効性が確認された。しかし、共沈担体であるランタンが試料溶液中に残るため、濃縮率が低いという問題があり、塩中濃度に関しては測定が困難であった。ここでは、キレート樹脂濃縮/ICP-MS 法による定量結果について報告する。にがり分を含む“自然海塩”中の V, U の濃度はそれぞれ  $9.88 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $19.7 \text{ ng g}^{-1}$  であり、にがり分を含まない“海塩”中濃度の  $5.41 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $5.64 \text{ ng g}^{-1}$  に比べていずれも高い値を示した。一方、にがり試料中の V, U の濃度は  $19.1 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ ,  $29.8 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$  であり、両元素とも石垣島沿岸の海水中濃度 (V:  $1.28 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ , U:  $3.22 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ ) の約 10 倍含まれていることが明らかになった。



助成番号 0501

## 塩及びにがり中のオキソ酸陰イオン形成微量元素の定量

伊藤 彰英 (琉球大学教育学部)

## 1. 研究目的

塩中に取り込まれる Fe, Co, Cu, Zn など微量元素は、人体への必須微量元素供給源としても注目されている。これまでも、このような塩中の微量元素成分の分析のために様々な検討がなされてきたが、海水中に陰イオン形態で存在する V, Cr, As, Sb, Mo, W, U などの塩及びにがり中での濃度や製塩時の分配に関して十分な知見が得られていない。これらの元素群は海水中では酸素と結合したオキソ酸陰イオンとして比較的安定に存在し、他の微量元素と比較しても相対的に濃度が高いため、塩中にもオキソ酸陰イオンとアルカリ金属イオンと結合した形態で取り込まれている可能性が高い。塩中に取り込まれているオキソ酸陰イオン形成微量元素はその濃度レベルによって摂取したときの生理的作用が異なる可能性があり、塩中濃度の把握は重要と考えられる。そこで本研究では、塩及びにがり中のオキソ酸陰イオン形成微量元素の分析法を開発し、塩中濃度を明らかにすると共に、

これらの元素の塩-にがり間の元素分配についても検討することを目的とする。

## 2. 研究方法

## 2.1 装置及び測定法

本実験における塩及びにがり中の微量元素の測定には、高感度多元素迅速測定が可能な誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS : サーマエレクトロン社製 VG PQ  $\Omega$ ) を使用した。pH 調整に用いた pH メータは、電極からの不純物汚染を防ぐために、試料水中に直接つけ込まずに測定できる簡易型 pH メータ (堀場製作所製 Twin pH メータ) を用いた。表 1 に ICP-MS の測定条件をまとめる。

## 2.2 試薬

検量線作成用の標準溶液および回収率測定用の添加溶液には、市販の原子吸光分析用標準溶液 (和光純薬工業製、関東化学製) を適宜希釈して使用した。ただ

表 1 ICP-MS の仕様と測定条件

ICP 部	高周波電力	1.25 kW	
	周波数	27.12 MHz	
	トーチ	ファッセル型	
	スプレーチャンバー	スコット型	
	ネブライザー	マインハード型 (ガラス製同軸型)	
	プラズマガス流量	Ar 14.0 L/min	
	補助ガス	Ar 0.90 L/min	
	キャリアガス	Ar 0.85 L/min	
	インターフェイス部	サンプリングコーン	ニッケル製 オリフィス径 1.1 mm
		スキマーコーン	ニッケル製 オリフィス径 0.7 mm
サンプリングデプス		10 mm	
イオンレンズ		静電型	
質量分析部	形式	四重極質量分析計	
	質量範囲	3~250 amu	
	分解能	M/ $\Delta$ M > 2M	
	スキャンスピード	3~250 amu 200 ms 以下	
定量分析時の測定条件	データ数	3 チャンネル/amu	
	デュエルタイム	10 ms	
	測定時間	30 s/測定	
	積算回数	3 回	

し、Cr(III)、As(V)、Sb(III)と(V)の添加溶液はそれぞれ高純度試薬あるいは高純度金属を以下のように溶解して調製した。Cr(III)は金属クロム(Guaranteed reagent: ナカライテスク製)0.100 g を 1M HCl 100 ml に溶解し、As(V)は  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  (化学用: 和光純薬工業製)0.240 g を純水 100 ml に溶解して用いた。Sb(III)は  $\text{K}_2[\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (特級: 和光純薬工業製)0.274 g を純水 100 ml に溶解し、Sb(V)は  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  (Guaranteed reagent: ナカライテスク製)0.216 g を 6M HCl 100 ml にした。

また、ICP-MS 測定での補正に必要な内標準元素溶液は SPEX 製の水質分析用標準溶液 XSTC-538(6 元素, Be, Te 1  $\mu\text{g}/\text{ml}$ , Co, In, Tl, Y 0.5  $\mu\text{g}/\text{ml}$ )を希釈して作製した。Mo の標準溶液は関東化学製の原子吸光分析用標準溶液(1,000  $\mu\text{g}/\text{ml}$ )を希釈して作製した。いずれの標準溶液も内標準元素(Be, Te 10  $\mu\text{g}/\text{ml}$ , Co, In, Tl, Y 5  $\mu\text{g}/\text{ml}$ )を含む 2 M  $\text{HNO}_3$  に調製した。

酢酸およびアンモニア水は関東化学製の電子工業用試薬を使用した。酢酸アンモニウムとして使用する場合は、酢酸とアンモニア水を等モル量ずつ混合し、pH 6.0 になるように調整して用いた。硝酸は関東化学製の電子工業用試薬を用いた。共沈担体用のランタン溶液は関東化学製の  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を用いた。試料溶液の調製および希釈に用いた純水は、アドバンテック製の GSR-200 で製造した。

キレートディスクは 3M 製の Empore キレートディスク(直径 47 mm)を使用した。キレートディスクは 2 M  $\text{HNO}_3$ 、純水、0.1 M 酢酸アンモニウムで十分に洗浄してから使用した。

### 2.3 試料

塩試料は沖縄県石垣島の海水から低温乾燥法で製塩された塩とにがりを用いた。

塩試料には、にがり分を取り除かず製塩した“自然海塩”、試料とにがり分を取り除いて製塩する“海塩”試料の2種類がある。塩試料は純水と硝酸で3.5%の0.1 Mの硝酸を含む塩水とした後、また、にがりは0.1 Mの硝酸を含む溶液とした後、分析に供した。

### 2.4 キレートディスク濃縮法

微量元素の濃縮のために行うキレートディスク濃縮法の操作手順は、海水、湖水、あるいは海塩中の微量元素濃度測定に用いたバッチ式キレート樹脂濃縮法の操作条件を改良して行った。<sup>1-7)</sup> 塩水試料は 1,000 ml に、にがり試料は 100 ml をガラスビーカーに分け取り、マグネチックスターラーで攪拌しながら、酢酸とアンモニア水を緩衝液とした後、酢酸とアンモニア水で pH 6.0 に調整し

た。

次に、洗浄済みのキレートディスクをガラスろ過セットに装着し、海水試料を吸引ろ過することでディスクに微量金属成分を吸着させた。このとき、キレートディスクに海水中の主成分である  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ も少量吸着する。これらの元素はICP-MSで微量元素を測定する際にマトリックス干渉を与えるため、pH 6.0 に調整した 1 M 酢酸アンモニウム 10 ml でディスクに残存しているアルカリ土類金属を洗浄、除去した。次に、イオン交換水 10 ml を 3 回吸引ろ過してさらにディスクを洗浄した。最後に、2M  $\text{HNO}_3$  10 ml を 5 ml ずつ 2 回に分けて流下し、ディスクに吸着した微量元素を溶出した。本法によって、塩水試料は 100 倍、にがり試料は 10 倍の脱塩濃縮を行った。

また、キレートディスク濃縮法における元素の回収率を確認するために、試料海水に一定量の標準溶液を添加して試料と同様の分析操作を施す添加回収率実験も行った。

### 2.5 水酸化ランタン共沈法

ランタン共沈法は海水中微量元素の脱塩濃縮法<sup>8)</sup>を参考にして次のような手順で行った。まず、塩水試料 250 ml あるいはにがり試料 50 ml に共沈担体として  $\text{La } 10 \text{ g l}^{-1}$  溶液を 2 ml あるいは 0.4 ml 添加した。5 分攪拌後、アンモニア水で pH を 9.5 に調整した。沈殿を熟成するために 2 時間静置した。従来の水酸化ランタン共沈法では沈殿を回収するために、吸引ろ過法を用いていた。しかし、この方法はフィルターが目詰まりにより、沈殿の回収に時間がかかってしまう。そこで本研究では、短時間で複数の試料を処理できる遠心分離法により、沈殿と母液の迅速な分離を行った。遠心分離は 10,000 rpm で 5 分間行い、その後、沈殿を酢酸アンモニウム緩衝液で洗浄後、1 M 硝酸溶液で沈殿を溶解した。ICP-MS 測定では、試料溶液中の共存主成分イオンの総量が 100 ppm 以上だと、測定値の信頼性が低くなるため、共存主成分イオンの総量(本法では、ランタン沈殿も共存主成分イオンに含め、それらの総量を考慮する)を 100 ppm 以下となるようにするために、沈殿の溶解に用いた 1 M の硝酸は塩水試料については 100 ml、にがり試料の場合は 20 ml とした。本法では ICP-MS におけるマトリックス効果を抑制するために、脱塩効果に主眼をおいたため、濃縮倍率としては 2.5 倍と低くなった。上記のそれぞれの脱塩濃縮試料に内標準元素を添加した後、ICP-MS により測定した。

## 3. 研究結果及び考察

### 3.1 キレートディスク濃縮/ICP-MS 法

表 2 にはキレートディスク濃縮/ICP-MS 法における添

加回収率を示す。表2ではオキソ酸陰イオン形成元素以外の元素についても示し、海水中でオキソ酸陰イオンを形成している元素(V, Cr, As, Mo, U)は太字で示している。キレートディスク中に含まれるキレート樹脂は、陽イオン交換樹脂の一種であるため、陰イオン形化学種の回収率は一般に低い。表2のオキソ酸陰イオン形成元素の添加回収率は、V, Uの回収率は50%, 105%と比較的良好であるが、Cr, As, Moの回収率は数%から10数%と比較的低かった。

表2 キレートディスク濃縮/ICP-MS法における添加回収率

元素 <sup>a)</sup>	m/z <sup>b)</sup>	回収率/%	
		海塩	にがり
Al	27	143	40
<b>V</b>	51	50	28
<b>Cr</b>	52	16	1.6
Mn	55	66	43
Fe	57	120	30
Co	59	132	99
Ni	60	115	100
Cu	65	132	110
Zn	66	53	97
Ga	71	103	65
<b>As</b>	75	2.7	5.4
<b>Mo</b>	98	15	7.0
Cd	111	99	23
La	139	90	38
Ce	140	105	46
Pr	141	109	49
Nd	144	100	44
Pb	208	88	22
Bi	209	79	37
<b>U</b>	238	105	72

a)太字はオキソ酸陰イオン形成元素 b) m/z: 測定同位体

### 3.2 水酸化ランタン共沈/ICP-MS法

一方、水酸化ランタン共沈法では、 $\text{HVO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ ,  $\text{HWO}_4^-$ などの化学種を塩水試料溶液に、溶液中で各  $10 \text{ ng ml}^{-1}$  となるように添加して濃縮を行い、添加回収率の検討を行った。ICP-MS測定により添加回収率を求めたところ、Crの回収率は30%以下と低かったものの、V, As, Sb, W, などの他の元素の回収率は80%以上となり、塩試料中の脱塩濃縮法として有効性が確認された。しかし、共沈担体であるランタンが試料溶液中に残るため、ランタン濃度を下げるためにある程度の溶液量を必要とし、濃縮率を高くできないという問題があり、塩中濃度に関しては測定ができなかった。したがって、以下の結果と考察では、キレートディスク濃縮/ICP-MS

法の結果を中心に示す。

### 3.3 塩及びにがり中の微量元素濃度

図1に石垣島海塩と他の塩中の微量元素濃度を比較したものを示す。図1では他の微量元素と合わせて28元素についてプロットしているが、今回用いた石垣島の“海塩”試料は、多くの元素でJT塩より、1~2桁程度高い濃度を示し、福建省産の天日塩とほぼ同レベルかやや高い濃度の元素が多いことがわかった。

表3にキレートディスク濃縮/ICP-MS法による塩及びにがり試料の定量結果を示す。表3からわかるように、“自然海塩”中のV, Cr, As, Mo, Uの濃度は、数  $\text{ng g}^{-1}$  から  $100 \text{ ng g}^{-1}$  レベルであり、Crを除いて“海塩”よりも高濃度を示した。一方、にがり試料については、塩試料に比べて検出限界以下あるいは定量下限以下の元素が多いが、V, Cr, As, Mo, Uについては、Crを除いていずれも比較的高い濃度を示した。このことは、オキソ酸陰イオン形成微量元素がにがり中に分配しやすいことを示唆している。Crはキレートディスク濃縮時の回収率が低く、定量値の評価はしにくいことに加え、キレートディスクでは  $\text{CrO}_4^{2-}$  よりも  $\text{Cr}^{3+}$  の方が回収されたため、他の元素と異なる傾向を示したことが考えられる。

キレートディスク濃縮/ICP-MS法において回収率が良好であったV, Uに着目してさらに考察すると、にがり分を含む“自然海塩”中のV, Uの濃度はそれぞれ  $9.88 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $19.7 \text{ ng g}^{-1}$  であり、にがり分を含まない“海塩”中濃度の  $5.41 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $5.64 \text{ ng g}^{-1}$  に比べていずれも高い値を示した。一方、にがり試料中のV, Uの濃度は  $19.1 \mu\text{g l}^{-1}$ ,  $29.8 \mu\text{g l}^{-1}$  であり、両元素とも石垣島沿岸の海水中濃度(V:  $1.28 \mu\text{g l}^{-1}$ , U:  $3.22 \mu\text{g l}^{-1}$ )の約10倍含まれていることが明らかになった。

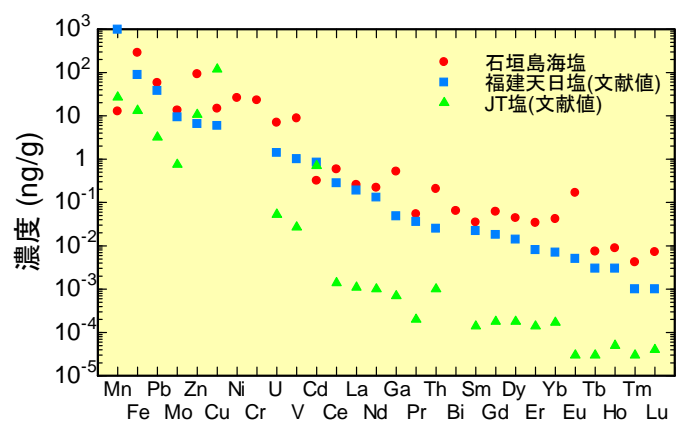


図1 石垣島海塩と他の塩中の微量元素濃度の比較

表3 キレートディスク濃縮/ICP-MS 法における定量結果

元素 <sup>a)</sup>	m/z <sup>b)</sup>	自然海塩 ng g <sup>-1</sup>	海塩 ng g <sup>-1</sup>	にがり μg L <sup>-1</sup>
Al	27	n.d. <sup>c)</sup>	n.d. <sup>c)</sup>	57.1
V	51	9.88	5.41	19.1
Cr	52	14.7	41.3	n.d. <sup>c)</sup>
Mn	55	20.1	12.4	< 0.98 <sup>d)</sup>
Fe	57	273.1	248.8	< 6.57 <sup>d)</sup>
Co	59	3.10	1.83	1.37
Ni	60	58.6	35.0	21.9
Cu	65	79.3	18.4	45.5
Zn	66	807.8	(303.6) <sup>e)</sup>	249.6
Ga	71	n.d. <sup>c)</sup>	n.d. <sup>c)</sup>	< 0.03 <sup>d)</sup>
As	75	4.92	n.d. <sup>c)</sup>	1.55
Mo	98	135.8	19.1	209.9
Cd	111	0.34	0.29	0.15
La	139	(0.034) <sup>e)</sup>	n.d. <sup>c)</sup>	n.d. <sup>c)</sup>
Ce	140	(0.044) <sup>e)</sup>	n.d. <sup>c)</sup>	0.019
Pr	141	(0.0024) <sup>e)</sup>	n.d. <sup>c)</sup>	n.d. <sup>c)</sup>
Nd	144	(0.013) <sup>e)</sup>	n.d. <sup>c)</sup>	n.d. <sup>c)</sup>
Pb	208	42.9	40.4	0.28
Bi	209	(0.013) <sup>e)</sup>	n.d. <sup>c)</sup>	< 0.0050 <sup>d)</sup>
U	238	19.7	5.64	29.8

a) 太字はオキソ酸陰イオン形成元素. b) m/z:測定同位体. c) n.d.: not detected. d) 定量下限以下 e) (定量値):空試験が定量値の10%以上

#### 4. 今後の課題

キレートディスク濃縮/ICP-MS 法では、U、V は比較的良好な回収率を示すが、Cr、As、Mo の回収率が低く、定量値の信頼性にやや問題がある。これを補うために水酸化ランタン共沈/ICP-MS 法を行った。水酸化ランタン共沈法では V、Sb、As、Mo、W の回収率は 80%以上と良好であった。しかし、ICP-MS において塩試料及びにがり試料の分析を行うためには、脱塩濃縮液中のランタン量を最小にする必要がある。また、製塩時に取り出せるにがり量が正確に求められていない。今後、製塩時の塩とにがりの量的関係を把握できれば、海水から塩、にがり間の元素分配挙動を定量的に示すことができると考えられる。

#### 参考文献

1. 伊藤 彰英, 岩田 浩介, 紀 杉, 藪谷 智規, 木全 千泉, 猿渡 英之, 千葉 光一, 原口 紘丞: 分析化学, **47**(2), 109-117 (1998).
2. 原口 紘丞, 伊藤 彰英, 紀 杉, 藪谷 智規: 環境科学会誌, **13**(3), 313-328 (2000).
3. T. Yabutani, S. Ji, F. Mouri, H. Sawatari, A. Itoh, K. Chiba, H. Haraguchi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**(10), 2253-2260 (1999).
4. 紀 杉, 藪谷 智規, 伊藤 彰英, 原口 紘丞: 日本海水学会誌, **52**(2), 117-125 (2000).
5. T. Yabutani, F. Mouri, A. Itoh, H. Haraguchi: *Anal. Sci.*, **17**(3), 399-405 (2001).
6. Y. Zhu, M. Hoshino, H. Yamada, A. Itoh, and H. Haraguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**(10), 1835-1842 (2004)
7. 山田 浩, 紀 杉, 伊藤 彰英, 千葉 光一, 原口 紘丞: 分析化学, **50**(6), 433-439 (2001).  
T. Yabutani, S. Ji, F. Mouri, A. Itoh, K. Chiba, and H. Haraguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73** (4), 896 (2000).

0501

## Determination of trace elements forming oxoanion in salt and bittern

Akihide Itoh

University of the Ryukyus

### Summary

In the present study, the analytical method for determination of trace elements forming oxoanion in salt and bittern was developed. The concentrations of trace elements such as V, Cr, As, Mo, W, U in natural salts of Ishigaki Island were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after preconcentration by chelating disk or lanthanum coprecipitation, and then the partitioning of trace elements between salt and bittern was also investigated. In chelating disk preconcentration, the recoveries of V and U were relatively high, although those of Cr, As, Mo were less than 20 %. On the other hand, in the lanthanum hydroxide coprecipitation, the recoveries of V, As, Sb, W were larger than 80 %. This means that these elements were effectively preconcentrated by lanthanum coprecipitation. However, it was difficult to determine the elements forming oxoanion in salts and bittern, since the concentration factors was not so high. Therefore, the analytical result by chelating resin preconcentration was reported here. The concentrations of V and U in natural salts involving bittern were  $9.88 \text{ ng g}^{-1}$  and  $19.7 \text{ ng g}^{-1}$ , respectively. These concentrations were larger than those in natural salt removing bittern. On the other hand, the concentrations of V and U in the bittern were  $19.1 \text{ mg l}^{-1}$  and  $29.8 \text{ mg l}^{-1}$ , respectively, which was corresponding to 10-fold of those in the coastal seawater collected in Ishigaki island.