

海洋環境における微量生元素の多元素同時定量法の開発

Development of multi-elementary analysis for trace elements in the marine environments

研究代表者 金沢大学工学部 助教授 宗林 由樹
Associate Professor, Faculty of Technology, Kanazawa University
Yoshiki SOHRIN

8-Hydroxyquinoline immobilized on fluorinated metal alkoxide glass (MAF-8HQ) was prepared under metal-free conditions and used for separation of trace elements from seawater matrix. Trace elements in 250 ml of seawater were collected with a MAF-8HQ column (bed volume, 0.85 ml; total exchange capacity, 0.08 mmol for Cu(II)), eluted with 25 ml of 0.5 M nitric acid, and determined by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS). This procedure allowed the determination of V, Co, Ni, Ga, Y, Mo, Cd, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, W and U, of which the concentrations ranged over six orders (100 nM–0.1 pM). The precision was less than 10%. The detection limit of most elements depended not on the performance of HR-ICP-MS but on the level of contamination. This technique was successively modified for the determination of Zr, Hf, Nb and Ta in seawater. The first depth profiles of Nb and Ta were observed in northwest Pacific.

1. 研究目的

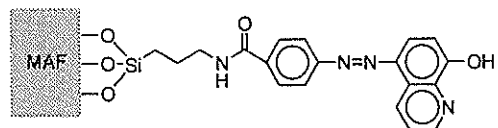
地球表層部における物質循環を考えるうえで、海洋生態系は重要な要素のひとつである。大気中の炭酸ガス固定においても海洋生態系は大きな役割を果たしており、グローバルな気候変動に影響をおよぼす可能性がある。近年、Martinらは海域によっては海水中のFeの不足によって生物生産が制限されると主張した。その後の研究において、別の海域ではZnが枯渇することにより、生物が増殖できない可能性が示された。したがって、海水中の微量生元素の循環と生物活動との関連を明らかにすることはきわめて意義深い。自然界における元素と生物との相互作用は、それぞれの作用が独立に働くものではなく、種々の元素がさまざまな様式で、有機的に関連した相互作用であると考えられる。このような過程を明らかにするためには、微量元素の多元素同時解析が不可欠であるが、そのような研究は数少ない。

本研究の目的は、キレート吸着体カラム濃縮-高分解能 ICP 質量分析法による多元素同時定量法の開発である。海水中の微量生元素はその濃度がきわめて低いため、分析にあったってコンタミネーションを抑えることが大切である。とりわけ、

Fe, Znなどは人工的に多用されているためコンタミネーションを抑えることが難しい。市販のキレート樹脂はnMレベルの微量元素の定量を想定していないため、製造過程で多くの不純物元素を含んでいる。そこで無汚染のキレート吸着体を合成し、クローズドシステムのカラム濃縮系を構築した。

2. 研究経過

本研究ではキレート吸着体として8-ヒドロキシキノリン固定化フッ素メタルアルコキシドガラス (MAF-8HQ) を用いた。



この合成はクリーンボックス内で、酸洗した器具を用いて行った。まずオルトケイ酸テトラエチルをエタノール、塩酸、およびフッ化水素酸の存在下、加水分解してヒドロゲルとした。これらの試薬はすべて蒸留精製したもの、または超高純

度試薬である。ヒドロゲルを粉碎、乾燥、加熱してMAFを得た。これをすりつぶして、70-166メッシュに粒径をそろえた。8-ヒドロキシキノリンは、Hillの方法に従ってMAFの表面に導入した。

MAF-8HQをPFAチューブに詰めてカラムを作成した。内径を6mm、ベッド高さを30mmとした。濃縮ラインは内径1mmのPFAチューブとテフロン三方コックで構成し、送液にはペリスタルティックポンプを用いた。

希薄緩衝液を流してカラム内のpHを整えた後、試水をカラムに通した。カラム中に残った海水を希薄緩衝液で洗い流し、次に溶離液を流して目的元素を回収した。カラムは溶離液と純水で洗浄して次の分析に用いた。流速は溶離時のみ1 ml min⁻¹、そのほかは2.5 ml min⁻¹とした。

3. 研究成果

カラム濃縮法

MAF-8HQは、従来報告されている8-ヒドロキシキノリン固定化シリカゲルに比べて、金属の溶出がほとんど起こらない、交換容量が大きいなどの点で優れていた[1]。Cu(II)に対するMAF-8HQの交換容量は0.25-0.30 mmol g⁻¹であって、ふつ

うのシリカゲルに8-ヒドロキシキノリンを固定化した場合の約4倍である。カラム1本あたりのCu(II)の交換容量は0.08 mmolである。

1-6 ppmの分析元素を個々に添加した人工海水を用いて、捕集率のpH依存性を調べた。結果を図1に示す。pH5付近で30以上の元素が定量的に捕集された。捕集された元素のほとんどは0.5 M硝酸20 mlを捕集時とは逆向きにカラムに流すことで溶離された。pH5で10倍濃縮するとき、溶離液中のアルカリ金属、アルカリ土類金属の総濃度は約20 ppm、海水中の100分の1以下となった。従って本法は海塩の除去にも有効である。

MAF-8HQカラムは50回以上繰り返し用いることができた。

Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, Wの同時分析

海水試料に応用した例として、Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, Wの分析について述べる。実試料の分析にあたっては、試薬や容器の選択、器具の洗浄や試薬溶液の調製にも細心の注意を払った。試薬として用いた硝酸、酢酸、アンモニア水などはすべて多摩化学の超高純度試薬AA-100である。海水試料、濃縮用試薬などはナルゲン製低密度ポリエチレンボトルまたはPFAボトル中に保存した。溶離

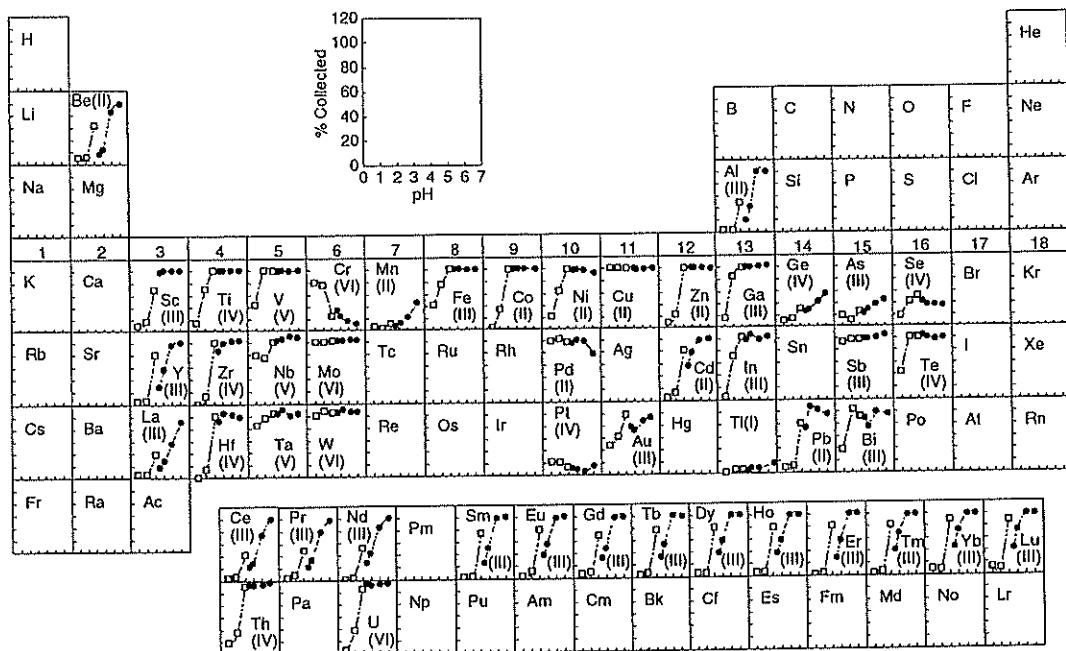


図1 人工海水からの元素の捕集率のpH依存性。□、硝酸、●、酢酸バッファーでpHを調節。

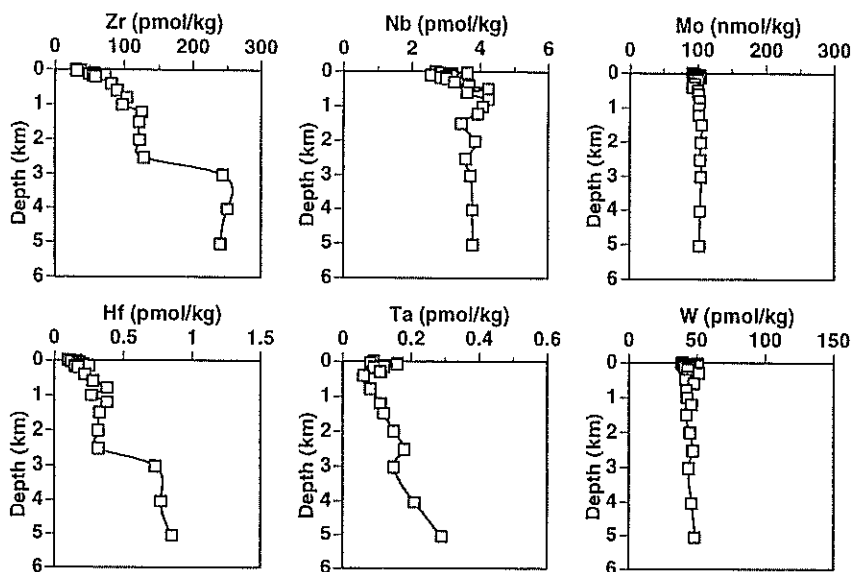


図2 北西太平洋における6元素の分布。測点は東大海洋研白鳳丸によるKH-95-3航海のStn. A (45°00' N, 164°59' E; depth 5962 m; Oct. 24, 1995)。

液はPFAジャー中に保存した。緩衝液や溶離液など試薬溶液の調製にもこれらの容器を用い、濃度は重量に基づいて求めた。PFAおよびテフロン製品はすべて硝酸-硫酸-過塩素酸の混酸中で加熱洗浄したのち、さらに熱4M塩酸(有害金属測定用)、熱純水で順次洗浄した。その他の材質の製品は熱4M塩酸(有害金属測定用)、熱純水で順次洗浄した。測定に用いた高分解能ICP質量分析装置は、日本電子製PLASMAXIである。試料は超音波ネブライザーで導入した。

Zr, Hf, Nb, Taは0.5M硝酸のみでは溶離が不完全であったが、0.5M硝酸- 10^{-2} Mシウ酸の混合溶液を用いると定量的に溶離された。海水濃度レベルの回収実験でも6元素は定量的に回収され、分析精度は10%以下であった。北西太平洋の測点で得られた6元素の鉛直分布を図2に示す。Nb, Taの分布は世界で初めて得られたものである[2]。

Al, Fe, Znなどの同時分析

これらの元素は陸源物質の指標として、あるいは微量元素として海洋学的に注目されるが、コンタミネーションを起こしやすく、測定が困難である。Nb, Taなどに用いた濃縮システムでは、ペリスタルティックポンプのしごきチューブが著しい汚染源となることがわかった。そこで、送液を窒素ガスによる加圧で行うシステムを開発中である(図3)。

系の洗浄もさらに徹底することで、ブランク値を大きく低減することができた(表1)。この方法を用いて、National Research Council of Canadaの標準海水を分析したところ、保証値のあるFeとZnについて、測定値は保証値とよく一致した(表2)。

表1 ふたつの送液方法によるカラム濃縮時のブランク値の比較

	Al	Fe	Zn
m/Z	27	56	65
海水中平均濃度 (ppt)	27	34	390
A (ppt)	220±72	16±6.9	5100±3200
B (ppt)	1.8±0.61	2.1±0.58	1.3±0.18

A, ペリスタルティックポンプ式ブランク値の平均

B, 窒素加圧式ブランク値の平均

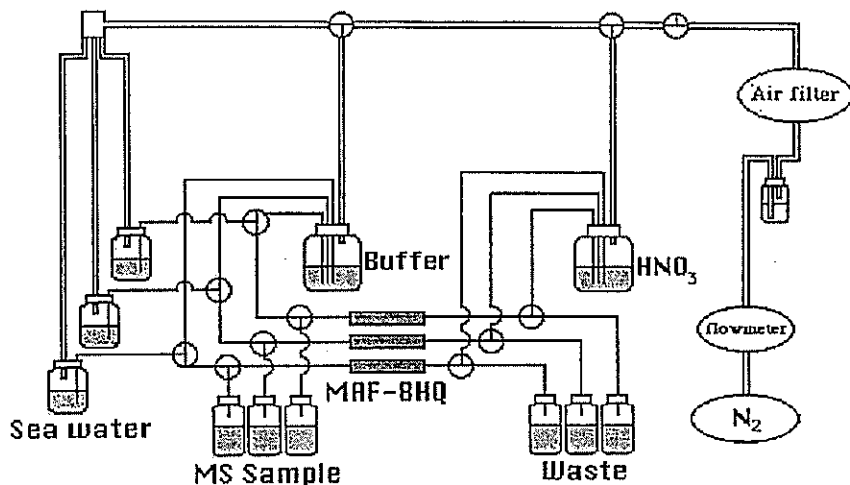


図3 窒素加压式の無汚染濃縮システム。同時に3つの試料を処理することができる。

4. 今後の課題と発展

現在、分析法の信頼性を高めるべく改良を重ねている。最も難しいのはコンタミネーションを抑えることである。コンタミネーションの源には、室内の塵、試薬、器材などがあるが、これらひとつひとつを確認し、排除しなければならない。

海水中微量元素の時空間的に密なデータを得るために、開発した方法を用いた観測を始めている。これまでに、南極海オーストラリアセクター、北太平洋、東インド洋、オホーツク海、日本海などで試料を採取している。微量元素と生物活動の関係を検討するために、海洋生物・生化学の専門家との共同研究を計画している。

白金族元素など第2、第3遷移系列元素の海洋における分布に関するデータはきわめて乏しい。MAF-8HQはこれらの元素の捕集にはあまり効果的でない。現在、白金族元素の捕集に適したキレート繊維の合成とその評価に着手している。

5. 発表論文リスト

- [1] Sohrin Y., Iwamoto S., Akiyama S., Fujita T., Kugii T., Obata H., Nakayama E., Goda S., Fujishima Y., Hasegawa H., Ueda K., and Matsui M. (1998) Determination of trace elements in seawater by fluorinated metal alkoxide glass-immobilized 8-hydroxyquinoline concentration and high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry detection. *Anal. Chim. Acta* **363**, 11-19.
- [2] Sohrin Y., Fujishima Y., Ueda K., Akiyama S., Mori K., Hasegawa H., and Matsui M. (1998) Dissolved niobium and tantalum in the North Pacific. *Geophys. Res. Lett.* **25**, 999-1002.
- [3] Sohrin Y., Iwamoto S., Matsui M., Obata H., Nakayama E., Handa N., Suzuki K., and Ishii M. (1998) The distribution of Fe in the Australian sector of the Southern Ocean. *Deep-Sea Res.*, submitted.

表2 標準海水試料の分析結果 (ppb)

		Fe	Zn
CASS	保証値	1.26±0.17	1.24±0.25
	実測値	1.2±0.07	1.2±0.02
NASS	保証値	0.105±0.016	0.115±0.018
	実測値	0.12±0.01	0.11±0.01

CASS, Nearshore Seawater Reference Material for Trace Metals

NASS, Open Ocean Seawater Reference Material for Trace Metals