

海水（微量金属）

高野 祥太郎

1 はじめに

海洋化学における基礎的なパラメーターである塩分、pH、溶存酸素濃度、栄養塩濃度の観測についての歴史は長く、現場分析や連続流れ分析によって迅速かつ高精度な分析が可能となっている。近年では、これらの成分に加えて、微量金属に関する研究が活発になされている。海洋においてFe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pbなどの微量金属は、生物に必須もしくは毒性を持ち、固体地球との相互作用、生物活動、海洋循環、酸化還元などの生物地球化学的過程によって循環する。海水中微量金属の分析によって、人間活動による汚染が未来の海洋に与える影響を評価できるほか、海底堆積物から過去の海洋環境を復元することが可能となる。このような重要性から、海洋の微量金属分布と循環の解明を目的とした国際研究計画GEOTRACESが発足した¹⁾。この計画では、キーパラメーターとして6種の微量金属が指定され（表1）、それらの海洋における濃度分布の観測が進められている。微量金属濃度の海水中鉛直分布は、野崎らによって周期律表の形式でまとめられているので、そちらを参照されたい²⁾。

さらに近年では、機器分析、分離濃縮技術の進歩によって微量金属の同位体比分析が可能になった。海洋における微量金属同位体比の鉛直分布の例を図1に示す。同位体比は、生物への取り込み、粒子への吸着、酸

化還元によって変化するため、微量金属の供給源や反応過程を反映する。そのため、濃度とともに同位体比を知れば、微量金属の供給源や除去源および海洋内部の生物地球化学循環をより詳細に知ることができる。しかし、海水中微量金属については、いまだその分析は難しく、分析操作次第で大きな誤差が生じることが珍しくない。ここでは、現在広く用いられている誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）を用いた海水中微量金属濃度・同位体比分析について概説する。

2 クリーン技術

海水中微量金属分析は、その微量さから試料採取や分析操作の過程で生じる汚染の影響を強く受ける。海水中微量金属の分析には、器具、試薬、実験環境などからの汚染を評価し、対処することが必須である³⁾。クリーン技術が成熟されていなかった1980年以前には、それらの汚染に気づかず、現在正しいとされている濃度よりもはるかに高い微量金属濃度が報告されていた。汚染源の一つに、大気中の塵^{ちり}があげられる。これを防ぐのに最も適した方法は、実験をクリーンルーム内で行うことである。クリーンルームがない場合には、HEPAフィルターユニットを搭載したクリーンブースで代用が可能である。実験に用いる試薬も汚染源となり得る。分析に用いる試薬には、蒸留などにより不純物を除いたものを用いるか、市販の微量金属分析用高純度試薬を用いる。実験者からの汚染にも注意する。実験者の手を介した汚染を防ぐため、手袋を着けて実験を行う。手袋には使い捨てのポリエチレン手袋がよく用いられる。ゴム手袋はすべりにくく、操作性が高いが、分析したい元素によっては手袋自体からの汚染が問題となる。手袋をクリーンに保つために、手袋を着けた手で髪の毛やドアノブなどを触らないように注意する。容器などの器具類にも注意が必要である。試薬、試料を保管する容器には、安価で不純物含有量の少ない低密度ポリエチレンボトルが適している。しかし、ポリエチレンボトルは、高濃度の酸、熱に弱く、高濃度酸の保管、試料の蒸発乾固には適しない。それらの目的には、パーフルオロアルコキシエチレン（PFA）などのフッ素樹脂製容器が用いられる。ポ

表1 GEOTRACES 国際共同計画で指定されたパラメーターの一部*

	役割, 利用例
Fe	微量栄養素
Cu	微量栄養素, 高濃度では毒性を持つ可能性
Zn	微量栄養素, 高濃度では毒性を持つ可能性
Cd	微量栄養素, 古海洋における栄養塩分布のプロキシ
Mn	酸化還元循環のトレーサー
Al	鉱物ダストのトレーサー

* GEOTRACES Science Plan より改変¹⁾

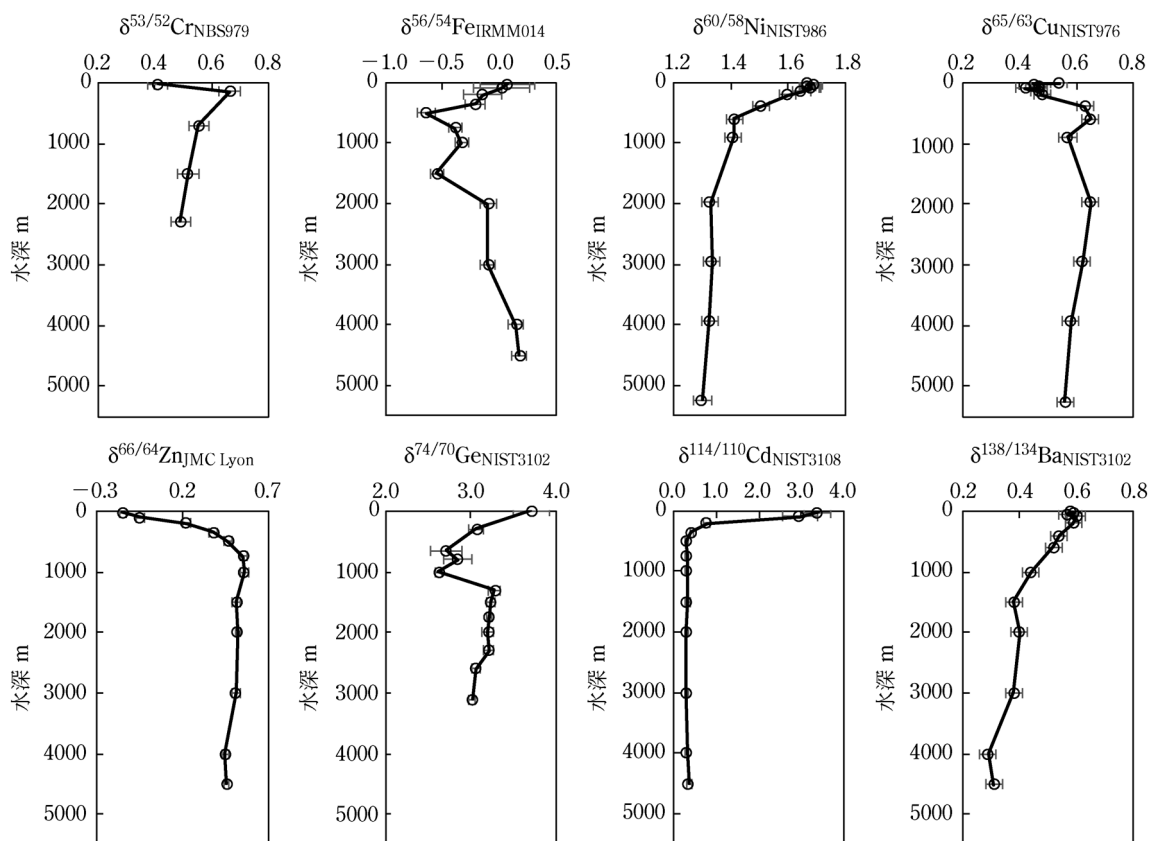


図1 海水中微量元素同位体比の鉛直分布^{5)8)~10)}

リエチレンボトルの洗浄は、ボトルをアルカリ性洗剤に一晩浸漬した後、超純水で洗剤をすすぎ、3 M 程度の塩酸に一晩浸漬することで行われる。この洗浄で不十分な場合は、1 M 程度のフッ化水素酸や硝酸、塩酸をボトルに満して 80 °C 程度で加熱した後、超純水ですすぐ。紹介した洗浄法は一例であり、使用目的に応じて洗浄法を適宜変更する。

3 海水試料の採取

海水をクリーンに採取するためにさまざまな改良がなされてきた³⁾。現在、微量元素分析用の海水試料の採取には、採水器の内部に金属部品が使われていないニスキン X 型採水器が用いられることが多い。採水器からの汚染を最小限にするには、採水器内部をフッ素樹脂でコーティングし、採水口、O リングをフッ素樹脂、フッ素ゴム製のものに変更する。採水器は、使用前にアルカリ性洗剤、希塩酸などで洗浄する必要がある。洗浄した採水器は、上下の蓋を開いた状態でチタンアーマードケーブルもしくはケブラーワイヤーに取り付けて、海に投入される。ケーブルを繰り出し、採水したい深度にまで沈んだところでメッセンジャーを投入し、採水器の蓋を閉じる。また、カローセル採水システムの設備が整っていれば、エポキシ樹脂コーティングされたフレームに数十本の採水器を一度にセットでき、効率的に海水試料を採取できる (写真 1)。この場合、船上から電気信号



写真1 カローセル採水装置 エポキシ樹脂コーティングされたアルミニウム製フレームに 24 本のニスキン X 採水器が架けられている。下部に見える機械類は、塩分、水温、水深などを測定するセンサー (CTD) である。

を送ることで、それぞれの採水器の蓋を閉じることができる。海洋表層の海水は、テフロン製ペローズポンプにつないだチューブを海洋へ投入し、海水を直接引き上げることで採取できる。採水器から海水を分注するときにも、クリーンな空間で行うなど、汚染に対して細心の注意を払う必要がある。

海水中の溶存態微量金属の分析には、海水を孔径 0.4 μm 程度のフィルターで汙過する必要がある。海水試料の変質を防ぐため、海水採取後なるべく迅速に汉過を行う必要がある。汉過には、高流量で大容量海水の汉過が可能なアクロバックカプセルフィルター (Pall) がよく用いられる。このフィルターを採水器に直接取り付け、採水器内を窒素ガスやコンプレッサーで加圧することで、迅速な汉過が可能となる。フィルターについても、使用前に酸洗浄を行う必要がある。汉過後の試料を保管するには、試料の変質を防ぐために、pH 1.8 以下となるように塩酸を添加する。試料の入ったボトルは外部からの汚染を避けるため、チャック付きポリエチレン袋に入れて保管する。

4 ICP-MS を用いた海水中の微量金属の濃度分析

海水中微量金属の濃度分析には、電気化学分析法、蛍光光度法など様々な方法が用いられている。ここでは、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) を用いた分析法について概説する。ICP-MS は、1980 年代から普及し始め、今では半導体工学、地球化学、環境化学、生化学などの広い分野で用いられている。ICP-MS の強みは、1) 非常に高感度であり、ppt レベルの元素を定量可能、2) 磁場または電場を高速で掃引することで多元素の一斉測定が可能、3) 試料溶液をキャピラリーで吸い上げて装置に導入できるため、測定が迅速かつ簡易である点にある。

ICP-MS を用いた海水中微量金属の分析には、いくつかの難点がある。一つは、分析元素濃度の低さである。元素によっては海水中濃度が ICP-MS の検出限界よりも低いため、測定に先立って分析元素を濃縮する必要がある。二つめは、ICP-MS 測定における干渉である。干渉は、スペクトル干渉と非スペクトル干渉に大別される。スペクトル干渉は、目的元素イオンの質量スペクトルに他の原子・分子イオンの質量スペクトルが重なることで起こる。表 2 に微量金属の測定に干渉しうる原子・分子イオンの例を示した。例えば、海水に多量に含まれる Na は、ICP にて $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ を形成し、 $^{63}\text{Cu}^+$ の測定に干渉する。非スペクトル干渉は、試料の導入効率、空間電荷効果、イオン化効率の変化に起因し、試料中の共存元素濃度が高いときに生じる。海水には高濃度の塩が含まれており、大きな非スペクトル干渉を引き起こす。これらの干渉を防ぐには、化学分離によって干渉

表 2 ICP-MS におけるスペクトル干渉の例*

測定元素	核種	干渉しうるイオン
Al	27	$^{11}\text{B}^{16}\text{O}^+$, $^1\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^+$
Mn	55	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{1}\text{H}^+$, $^{23}\text{Na}^{32}\text{S}^+$, $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$
Fe	54	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$
	56	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$
	57	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$
	58	$^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}^+$
Co	59	$^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$
Ni	58	$^{58}\text{Fe}^+$, $^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}^+$
	60	$^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}^+$, $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$
	61	$^{24}\text{Mg}^{37}\text{Cl}^+$, $^{45}\text{Sc}^{16}\text{O}^+$, $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$
	62	$^{31}\text{P}_2^+$, $^{25}\text{Mg}^{37}\text{Cl}^+$, $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$
64	$^{64}\text{Zn}^+$, $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^1\text{H}^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}_2$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}_2^+$	
Cu	63	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2^+$, $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}^+$, $^{26}\text{Mg}^{37}\text{Cl}^+$, $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$
	65	$^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{130}\text{Ba}^{2+}$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^{1}\text{H}^+$
Zn	64	$^{64}\text{Ni}^+$, $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^1\text{H}^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}_2$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}_2^+$
	66	$^{33}\text{S}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^+$, $^{132}\text{Ba}^{2+}$
	67	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_2^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^{1}\text{H}^+$, $^{51}\text{V}^{16}\text{O}^+$, $^{134}\text{Ba}^{2+}$
	68	$^{34}\text{S}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}_2^+$, $^{136}\text{Ba}^{2+}$
	70	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$, $^{35}\text{Cl}_2^+$, $^{54}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$

* Inorganic Mass Spectrometry より改変¹¹⁾

を起こす元素を除くのが一般的である。

4・1 海水中の微量金属の濃度分析にかかわる分離濃縮

これまで、海水中微量金属の分離濃縮には、共沈法、溶媒抽出法、固相抽出法などが用いられてきた。近年では、操作の簡便性、クリーン性、海塩の除去効率に優れるキレート固相抽出法が主流である。キレート樹脂には、8-ヒドロキシキノリン基、イミノ二酢酸基、ニトリロ三酢酸基、エチレンジアミン三酢酸基などを有するものが用いられる。これらのキレート樹脂は、海水試料の pH を酸性～中性に調整することで海水試料から多種の重金属を濃縮しつつ、アルカリ金属、アルカリ土類金属を除去できる。

ここでは、エチレンジアミン三酢酸基型を有する NOBIAS Chelate PA1 樹脂を用いた海水中 Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb の分離濃縮法を紹介する⁴⁾。この方法は、GEOTRACES で定められたキーパラメーターを一斉に分離濃縮できるため効率的である。NOBIAS Chelate PA1 樹脂はプラスチック製のカラムに充填し、PFA チューブなどからなる半閉鎖系の濃縮系に取り付けて用いるのが望ましい (図 2)。濃縮手順の例を表 3 に示す。海水試料は、分離濃縮する直前に酢酸-酢酸アンモニウム緩衝液を用いて pH を 6 前後に調整する。カ

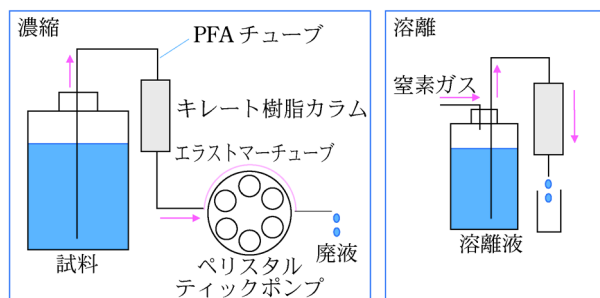


図2 キレート樹脂カラムを用いた分離濃縮系

表3 キレート樹脂 NOBIAS Chelate PA1 を用いた海水中微量金属の分離濃縮*

	溶 液	液量
1	1 M 硝酸	20 mL
2	超純水	30 mL
3	0.05 M 酢酸-酢酸アンモニウム緩衝液	40 mL
4	海水試料	100 mL
5	0.05 M 酢酸-酢酸アンモニウム緩衝液	40 mL
6	1 M 硝酸	9 mL

ラムに酢酸-酢酸アンモニウム緩衝液を流してカラム内の pH を整えた後、試料を導入し、キレート樹脂に微量金属を捕集させる。その後、酢酸-酢酸アンモニウム緩衝液をカラムに流し、カラム内に残存する塩を除去する。樹脂に捕集された微量金属は、1 M 硝酸によって溶離する。この分離濃縮では、Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb の 9 元素を定量的に濃縮できるとともに海水に含まれるアルカリ金属、アルカリ土類金属を 99.9 % 以上除去できる。また、溶離液が希硝酸であるため、ICP-MS にそのまま導入できる。

4.2 ICP-MS による濃度測定

海水から分離濃縮した微量金属の濃度は、ICP-MS を用いて測定できる。定量には検量線法や内標準法、同位体希釈法が用いられる。測定に際しては、前述した干渉に気を付けなければいけない。測定したい元素の質量スペクトルに干渉が認められる場合にはその干渉を分離または補正する必要がある。ICP の生成に使われるアルゴンガスは、装置内で $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ を作り、 $^{56}\text{Fe}^+$ の測定に干渉する。 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ と $^{56}\text{Fe}^+$ は、セクターフィールド型の ICP-MS であれば、質量分解能を 3000 程度に上げることで分離できる。四重極型の ICP-MS であれば、コリジョンセルまたはリアクションセルを使うことで、 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ の干渉を低減できる。また、海水中の Cd 測定には、しばしば Mo 酸化物による干渉が問題となる試料に含まれる Mo は、装置内で一部が Mo 酸化物となる。ICP-MS における Mo 酸化物の生成率は、一般的に 1 % に満たないが、多量の Mo が含まれると深刻な

干渉が生じる。海水中の Mo 濃度は、約 100 nM と遷移金属の中で最も高い一方、Cd 濃度は 0.01~1 nM 程度である。そのため、化学分離を行っても Mo を十分に除くことができず、干渉を生じる場合がある。MoO の補正には、Mo 標準液の測定から Mo 酸化物の生成率を求め、Cd の測定信号に干渉する Mo 酸化物の寄与を見積もり、差し引く方法がとられる。

4.3 海水中の微量金属の濃度分析に対する評価法

海水中微量金属濃度は、分離濃縮の外部からの汚染、回収率、測定時の干渉などが影響し、正しく定量できない場合がある。そのため、分析の精確さをあらかじめ評価しておくことが重要である。分析操作時の汚染の程度は、超純水を海水試料と同じように分析し、操作ブランク値を求めることで評価できる。操作ブランク値が高い場合には、器具の洗浄方法、試薬のグレードを見直す。操作ブランク値が海水中微量金属濃度に比べて無視できない場合には、分析された金属濃度から操作ブランク値を差し引く。大きな操作ブランク値を差し引くと、分析の精度が悪くなるため、操作ブランクはできるだけ小さいほうがよい。分離濃縮における回収率は、既知量の金属標準液を添加した海水試料と、未添加の同海水試料を分離濃縮し、回収された金属量の差を添加金属量で割ることによって求められる。もちろん、回収率が 100 % に近いほど精確な分析が可能となる。回収率が悪ければ、分離濃縮法を見直す。どうしても回収率が良くならなければ、濃度分析に同位体希釈法の適用を試みる。同位体希釈法は、分析元素の濃縮同位体物質を添加し同位体比の変化から分析したい元素の定量を行う。分離濃縮における同位体比の変動は大きく見積もっても数 % であるため、濃縮同位体物質を試料へ添加後に分離濃縮すれば、分析値に与える回収率の影響を小さく抑えることができる。

全分析操作を通しての精確さは、市販の微量金属分析用海水標準物質 NASS-7, CASS-6 (National Research Council of Canada) を分析し、認証値と比較することで評価できる。

5 海水中の微量金属の同位体比分析

複検出器型 ICP-MS (MC-ICP-MS) の誕生によって、重金属同位体比の精密測定が可能となり、さまざまな分野で重金属の同位体比が分析されるようになった。MC-ICP-MS は、前述の ICP-MS に検出器が複数設置されているものであり、複数の核種を同時に検出できるため、同位体比を高精度で測定できる。MC-ICP-MS が登場する以前は、熱イオン化質量分析 (TIMS) を用いた金属の同位体比測定が主流であったが、イオン化効率が低く、イオン化ポテンシャルの高い元素については測定できなかった。MC-ICP-MS はイオン化効率

が高く、ほとんどの金属元素の同位体比を分析できる。

海水中微量金属同位体比の多くは、それぞれの金属の同位体比標準物質からの千分率偏差 (δ 値) で表される (式 1, Fe 同位体比の例)。

$$\delta^{56}\text{Fe} = \left[\frac{({}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{試料}}}{({}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{標準物質}}} - 1 \right] \times 1000 \dots\dots\dots (1)$$

海水中微量金属同位体比の変動幅はほとんどの元素で 3% 以下と非常に小さく、高精度な分析が必要とされる。

5.1 海水中の微量金属の同位体比分析にかかわる分離濃縮

高精度な同位体比分析を達成するには、以下のことが要求される。1) 同位体比測定時のノイズの影響を抑えるため、目的元素を高濃度 (10~1000 ppb) に濃縮する必要がある。2) 濃度測定の際には無視できるような小さな干渉であっても、同位体比測定においては致命的な誤差を生むため、干渉を起こす元素 (表 2) をより高度に分離する必要がある。海水中に多量に存在するアルカリ金属、アルカリ土類金属による干渉には特に注意が必要である。

海水中微量金属同位体比を分析するには、濃度分析の時と比べて、大量の海水 (1~10 L) から微量金属を濃縮するとともに、干渉する元素をより徹底的に除去することが必要とされる。そのため、濃度分析で用いるような一段階の分離濃縮では不十分であり、追加の分離濃縮操作が必要となる。多くの場合、一段階目の分離濃縮で、海水中微量金属を濃縮するとともに、主要元素をあらかじめ除去し、二段階目以降で、干渉を引き起こす元素をさらに除去する。一段階目の分離濃縮には、前述したキレート固相抽出法のほかに溶媒抽出法、共沈法などが用いられる。二段階目以降の分離濃縮は、主にイオン交換法を用いて行われる。重金属の分離には、第四級アンモニウム基を持つ強塩基性陰イオン交換樹脂がよく用いられる。樹脂はプラスチック製のカラムに充填される。ここでは、陰イオン交換樹脂を用いた Ni, Cu, Fe, Zn の分離について簡単に紹介する⁵⁾。Ni, Cu, Fe, Zn を含む試料を 10 M の塩酸に溶解し、カラムに通液する。この時、Ni 以外の元素については、クロロ錯体として陰イオン交換樹脂に吸着する。その後、4 M 塩酸を通液し、Cu を溶離する。さらに 1 M の塩酸を通液し、Fe を溶離する。最後に、1 M の硝酸を流し、Zn を溶離する。

分離したい元素によって試料、溶離液に用いる酸の種類・濃度を変える。塩酸や硝酸の他に、フッ化水素酸、臭化水素酸、酢酸などが用いられることがある。陰イオン交換には、高濃度の酸を比較的大量に使うため、試薬のブランクをしっかりと評価する必要がある。試薬ブ

ラックが無視できない場合には、試薬のグレードを見直す。または、カラムのサイズを小さくし、試薬使用量を減らすことも効果的である。

これらの分離濃縮における同位体比の変動は、天然の同位体比変動と比べて大きく、分析元素の回収率が低い場合には、天然の同位体比変動を正しく分析することができなくなる。実試料を濃縮する前に、分離濃縮の回収率が 100% に近いかどうか、干渉する元素が十分に除かれているかどうかを調べておく必要がある。どうしても回収率が低い場合には、分離濃縮における同位体変動の補正 (後述のダブルスパイク法など) が必要となる。また、干渉する元素を完全に除去することが不可能な場合には、MC-ICP-MS の測定条件を工夫し、干渉を軽減する必要がある。

5.2 MC-ICP-MS による同位体比測定

海水から分離濃縮した微量金属を MC-ICP-MS に導入し、同位体比測定を行う。MC-ICP-MS の導入系には、試料消費量の少ない自然吸引式のマイクロフローネブライザーがよく用いられる。また、脱溶媒装置を導入系に用いる場合がある。脱溶媒装置は、試料の溶媒を除去することによって検出感度を向上させると同時に、酸化物イオンの生成率を低減する。MC-ICP-MS の質量分解能を上げれば、分子イオンによる干渉を低減できるが、感度が低下するため、干渉イオンの有無、測定したい元素の濃度によって適切な分解能を選択する必要がある。

MC-ICP-MS の測定では、質量差別効果によって重い核種が軽い核種に比べて検出感度が高い。質量差別効果の主な原因は、装置内で生じる空間電荷効果によってインターフェース部にて軽い核種が弾かれ、重い核種が優先的に検出器へ到達することにある。質量差別効果のため、分析元素を MC-ICP-MS で測定したときに得られる核種の信号強度比がそのまま同位体比にはならず、正しい同位体比を得るには質量差別効果の補正が必須である^{6)~7)}。質量差別効果の補正には、挟み込み法、内標準法、外部補正法、ダブルスパイク法が知られている。挟み込み法は、最もシンプルな方法である。同位体比標準物質と試料を交互に測定し、試料と標準物質で同程度の質量差別効果を仮定する。この方法は、式 1 の分子に試料の測定から得た同位体の信号強度比を、分母に試料の直前直後に測定した標準物質から得た信号強度比の平均値を代入することで試料の同位体比 (δ 値) を簡単に計算できる。しかし、試料のマトリックスに起因する質量差別効果の変化を補正できないため、高度な化学分離によって試料と標準物質の溶液組成を同じにする必要がある。内標準法は、分析元素の一対の同位体から補正係数を求め、分析元素の同位体組成を規格化する方法である。この方法は、放射壊変による同位体比変動を精確

に観測するためによく用いられる。しかし、補正係数を求める際に、分析元素の一組の同位体比を定数と仮定するため、内標準法で質量依存性の同位体変動を観測することはできない。外部補正法は、試料に分析元素と質量の近い他の元素（外部補正用元素）を添加し、測定することで行う。外部補正用元素の信号強度比から質量差別効果を見積もり、分析元素の同位体比を補正する方法である。内標準法と異なり、質量依存性同位体比変動も観測できる。分析元素と外部補正用元素の質量差別効果の違いをあらかじめ求めておく必要がある。ダブルスパイク法は、分析元素の2種の濃縮同位体からなるダブルスパイクを試料に添加し、測定することで行う。ダブルスパイクと試料の混合曲線から試料の同位体比を求める。ダブルスパイクを化学分離前に添加することで、化学分離における同位体比変動を補正することもできる。海水中微量金属の同位体比分析では、高倍率の濃縮と複雑なマトリックスの分離に多段階の分離濃縮を行うため、しばしばその過程で同位体比が変動してしまう。その補正にダブルスパイク法が用いられる。

5.3 海水中の微量金属の同位体比分析に対する評価法

同位体比分析においても濃度分析の時と同じように分析操作による汚染の程度と分離濃縮における回収率を求めておくことは重要である。これらに加えて、同位体比分析では、共存元素によるスペクトル干渉が問題となる場合が多い。干渉する元素をどの程度まで除けば干渉しないかを調べ、分離濃縮によってその元素を十分に除けているか確認する。微量金属同位体比が値付けされた海水標準物質は、現在まで市販されておらず、分析の正確さを直接評価する方法はない。分析の正確さを評価する方法の一つは、キレート樹脂カラムなどによって微量金属を除いた海水を準備し、そこに同位体比既知の標準物質を添加した試料を分析することである。

6 まとめ

以上、海水中微量金属分析のための試料の採取、目的元素の分離濃縮、分析機器の測定条件などを紹介した。

ただ、上に述べたような注意点を知っていたとしても、実際に分析を行うと予期せぬ問題が発生することがある。海水試料の採取には大きな労力と費用がかかり、場合によっては同じ試料が二度と手に入らないことさえある。そのため、実際に貴重な試料を分析する前には、時間をかけて分析操作に熟練するとともに分析法の問題点を一つずつ解決しておくことが必要である。

先人達の努力によって、以前よりも簡便に海水中微量金属が分析できるようになった。しかしながら、試料保管期間や溶存有機物が分析に与える影響などまだよくわかっていない部分もあり、現在も分析法の改良が進められている。

文 献

- 1) SCOR Working Group : *Chemie der Erde – Geochemistry*, **67**, 85 (2007).
- 2) Y. Nozaki : *EOS. Trans*, **78**, 221 (1997).
- 3) 藤永太郎 監修, 宗林由樹, 一色健司 編, “海と湖の化学 微量元素で探る”, (京都大学学術出版会), (2005).
- 4) Y. Sohrin, S. Urushihara, S. Nakatsuka, T. Kono, E. Higo, T. Minami, K. Norisuye, S. Umetani : *Anal. Chem.*, **80**, 6267 (2008).
- 5) S. Takano, M. Tanimizu, T. Hirata, K.-C. Shin, Y. Fukami, K. Suzuki Y. Sohrin : *Anal. Chim. Acta*, **967**, 1 (2017).
- 6) 平田岳史 : *分析化学*, **45**, 465 (1996).
- 7) 大野 剛, 平田岳史 : *分析化学*, **53**, 631 (2004).
- 8) T. M. Conway, S. G. John : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **164**, 262 (2015).
- 9) M. Guillermic, S. V. Lalonde, K. R. Hendry, O. J. Rouxel : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **212**, 99 (2017).
- 10) T. J. Horner, C. W. Kinsley, S. G. Nielsen : *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **430**, 511 (2015).
- 11) C. Barshick, D. Duckworth, D. Smith : “*Inorganic Mass Spectrometry : Fundamentals and Applications*”, (Taylor & Francis), (2000).



高野祥太郎 (Shotaro TAKANO)

京都大学化学研究所 (〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄 京都大学化学研究所 M250)。京都大学大学院理学研究科修士。博士 (理学)。《現在の研究テーマ》海洋における微量金属の生物地球化学循環。《趣味》山登り。

E-mail : takano.shotaro.3r@kyoto-u.ac.jp