

標準手順
溶存態および酸可溶態 Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb の定量

Ver. 2.0 2008年5月20日

京都大学化学研究所水圏環境解析研究部門

1. 器具の洗浄

1.1. 通常洗い

- (1) 5% に希釈したアルカリ性洗剤 SCAT (20X-PF) に室温で 24 時間以上浸漬.
 - (2) 水道水で洗浄し, 4 M HCl (特級) に室温で 24 時間以上浸漬.
 - (3) MQW ですすぐ.
- 洗剤洗い, HCl 洗いとも, 加熱または長時間化により効果が増す.

1.2. 低密度ポリエチレン (LDPE) 瓶

- (1) 通常洗い後, 5 M HF (特級, 和光) を満たして軽くふたを閉め, 電子レンジで 80°C に加熱し, MQW で 10 回すすぐ.
 - (2) 1 M HCl (Ultrapur-100) を満たして同様に加熱洗浄し, MQW で 10 回すすぐ.
 - (3) 1 M HNO₃ (Ultrapur-100) を満たして同様に加熱洗浄し, MQW で 10 回すすぐ.
 - (4) MQW を満たして同様に加熱洗浄し, MQW で 10 回すすぐ.
- 溶液の入れ替え, MQW でのすすぎなどは全てドラフトに設置した簡易クリーンボックス内で行う.
 - ポリプロピレンのふたは, 触媒として AlCl₃ が使われている可能性があるので, 通常洗いでよく洗うこと.

1.3. ポリプロピレン製マイクロピペット用チップ

通常洗い後, 適量を LDPE 瓶に入れ, 1.2.(2)~1.2.(4)に準じて洗浄.

1.4. ガラス器具, テフロン器具, PFA チューブ

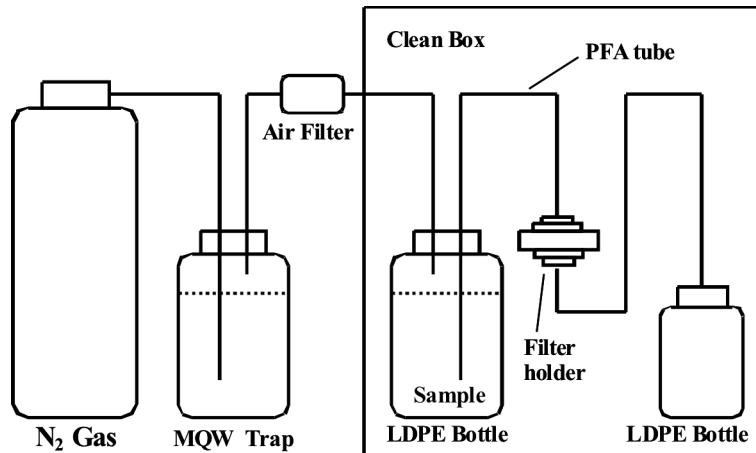
- (1) 通常洗い後, HNO₃ (有害金属測定用), H₂SO₄ (有害金属測定用), HClO₄ (有害金属測定用) をそれぞれ等重量混合した溶液に浸し, 200°C で 2~3 時間加熱洗浄.
 - (2) MQW ですすいだ後, 同様に 4 M HCl (有害金属測定用), MQW で順次 3 時間以上加熱洗浄.
- 加熱にはテフロンシートを敷いたホットプレートを使用.
 - 器具はガラスビーカーに入れ, ラップフィルムでふたをする.

1.5. ポリカーボネイト製ニュクリポアフィルター (Whatman)

- (1) 1 M HCl (有害金属測定用) と 5.0×10^{-2} M アスコルビン酸 (特級) の混合溶液に 30°C で 24 時間浸漬し, MQW ですすぐ.
- (2) 1 M HCl (Ultrapur-100), 0.5 M HNO₃ (Ultrapur-100), 0.5 M フッ化水素酸 (Ultrapur-100) の混合酸溶液に浸し, ホットプレート上 80°C で 24 時間加熱洗浄.
- (3) MQW に浸し, ホットプレート上 50°C で 24 時間加熱洗浄.
- (4) MQW でよくすすぎ, 容器に MQW を満たして保存.

2. ろ過

2.1. ろ過系の概略図



2.2. ろ過系の洗浄

- (1) 1 M HCl (Ultrapur-100) ,1 M HNO₃ (Ultrapur-100) と 1 M HF (Ultrapur-100) の混合溶液 500 mL を窒素加圧で系に流す.
- (2) 12 時間後に MQW ですすぐ.
- (3) 0.5 M HNO₃ (Ultrapur-100) 500 mL を窒素加圧で系に流す.
- (4) 12 時間後に MQW ですすぐ.

2.3. ろ過操作

- (1) フィルターホルダー外部と内部を MQW ですすぎ, 洗浄したニュクリポアフィルターを取り付ける.
 - (2) 送り側の空の LDPE 瓶をはずし, PFA チューブを MQW ですすいだ後, 試料原水の入った瓶を取り付ける.
 - (3) フィルターホルダーの空気抜きをゆるめる.
 - (4) マニホールドのコックを開き, N_2 ガスの二次弁を開く.
 - (5) レギュレーターを調節し, 適量の N_2 ガスを流す. ガスの量は MQW トラップ中の気泡の量で確認.
 - (6) フィルターホルダーから空気が抜けた後, 空気抜きを締める.
 - (7) 10 mL 程度で共洗いした後, 受け側の LDPE 瓶をろ過試料用瓶と取り替える. このときふたは少し緩めておく.
 - (8) 必要であれば, 共洗いの液量を測定し, 記帳する.
 - (9) 必要な体積までろ過試料を集めたら, マニホールドのコックを閉める. 全てのコックを閉にするときは, 二次弁を先に閉める.
 - (10) 送り側のふたを緩めて N_2 ガスを抜く.
 - (11) 試料原水とろ過試料の瓶を取り外す.
 - (12) フィルターを取り外す.
- どこにどの程度の圧がかかっているか常に注意すること. 特に, N_2 ガスの出口を完全に閉じた状態で N_2 ガスの二次弁を開かないように.
 - 孔径 0.2 μm のフィルターで清澄な外洋水をろ過する場合, ろ過速度は 50 mL/min 程度である.
 - 目詰まりのため, ろ液が滴滴としか流れなくなったら, フィルターを交換する方が早い場合がある.

3. 酸添加

海水中金属を安定に溶存させるため、HCl (TAMAPURE AA-10) を添加する.

- 20% HCl ($d=1.0957 \text{ g/mL at } 25^\circ\text{C}$)

$$\frac{0.20\text{g/g} \times 1000\text{g/kg}}{36.46\text{g/mol}} \times 1.0957\text{kg/L} = 6.01\text{M}$$

- 添加後濃度を 10^{-2} M , pH2.2 とする場合, 海水 1 L 当たり 1.67 mL, 海水 1000 g 当たり 1.83 g を添加.
- 添加後濃度を 0.012 M, pH1.8 とする場合, 海水 1 L 当たり 2.00 mL, 海水 1000 g 当たり 1.93 g を添加.

4. NOBIAS CHELATE-PA1 カラム濃縮

4.1. 試薬調製

4.1.1. 3.6 M HAcO-NH₄AcO 緩衝液

HAcO (TAMAPURE AA-100; 5.19 M) 100 g と NH₃ (TAMAPURE AA-100; 10.8 M) 44.3 g を混合する.

4.1.2. 0.05 M HAcO-NH₄AcO 緩衝液

(1) 3.6 M HAcO-NH₄AcO 5.75 g と MQW 400 g を混合.

(2) 精製用 NOBIAS CHELATE-PA1 カラムに流速 2.7 mL/min で流す.

4.2. 試料調製

(1) 10⁻² M HCl 添加海水の一部 ($b = 125$ g) を LDPE 瓶に分取.

(2) 3.6 M HAcO-NH₄AcO 緩衝液 1.80 g を添加 (0.05 M になるように), 少量の試料を別に容器にとって pH を測定.

(3) 試料溶液の pH が 6.00±0.05 になるように, 1 M NH₃ (TAMAPURE AA-100) または 1 M HCl (TAMAPURE AA-10) を加えて調整.

● この過程はコンタミネーションが起こりやすいので注意.

● pH ガラス電極を浸した試料溶液は必ず汚染されるので, 濃縮には用いない.

4.3. キレート樹脂の洗浄

(1) 市販の NOBIAS CHELATE-PA1 シリンジを鉛直方向に固定し, 洗浄試薬を重力により流せるようにする.

(2) メタノール 50 mL, アセトン 50 mL, 3 M HNO₃ (特級) 100 mL, 1 M HCl (有害金属測定用) -1.0×10^{-2} M アスコルビン酸 (特級) 50 mL を順次流す.

(3) シリンジから樹脂を取り出し, 1 M HCl (Ultrapur-100) に 24 時間浸漬.

(4) 細かい粒子をデカンテーションで除いた後, 樹脂を PFA チューブのカラムに詰める.

(5) カラムを濃縮系に取り付けた後, 溶離液側から 1 M HNO₃ (Ultrapur-100) 50 mL を流速 1 mL/min で流してカラムを洗浄.

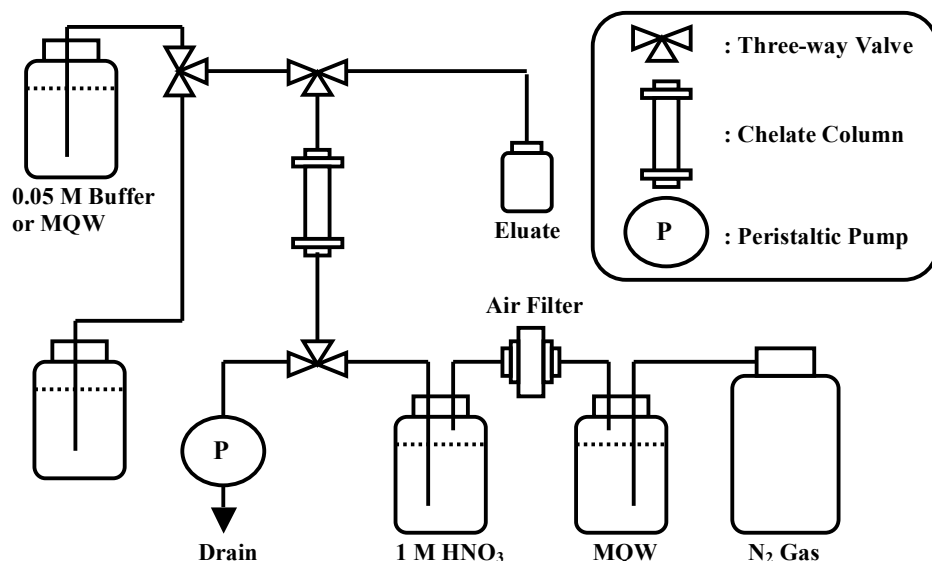
(6) 溶離液 1 M HNO₃ (Ultrapur-100) 15 mL を流速 1 mL/min で流し, 溶出液を回収する. これを数回繰り返す.

(7) 溶離液と溶出液の金属濃度を測定する. 溶出液中濃度が有意に高い場合は, さらにカラムを洗浄する.

● カラムの洗浄が終わるまで緩衝液および試料側とカラムを通じないこと.

4.4. 手動システムによる濃縮操作

4.4.1. 濃縮装置の概略図



- 濃縮用カラムは、内径 6 mm，ベッド高さ 30 mm.
- 流路は、内径 1 mm のテフロン PFA チューブで構成.
- 試料，緩衝液方向からの送液にはペリスタルティックポンプを使用．ポンプチューブはファームドまたはタイゴンを使用.
- 溶離液は窒素加圧で送液.

4.4.2. 濃縮系の洗浄

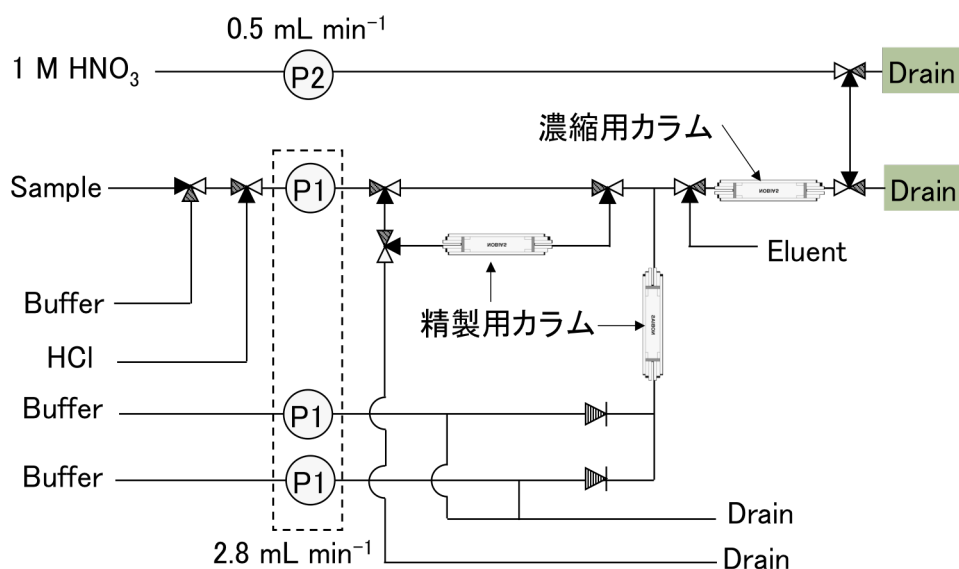
- (1) カラムの洗浄後，1 M HNO₃ (Ultrapur-100) を Sample→Drain，Buffer→Drain および Eluent→Eluate 方向にそれぞれ 100 mL 通液する．1 M HNO₃ を系に満たして 24 時間放置.
 - (2) 系全体を MQW ですすぎ，MQW で満たしておく.
- 洗浄後系を放置する場合，三方コックは Eluent→Eluate 側にする.

4.4.3. 濃縮操作

- (1) 洗浄：Eluent→Eluate 方向に 1 M HNO₃ (TAMAPURE AA-10) 15 mL (1 mL/min) を流す.
- (2) コンディショニング：Buffer→Drain 方向に MQW 30 mL (3 mL/min)，次に 0.05 M HAcO-NH₄AcO 緩衝液 40 mL (3 mL/min) を流す.
- (3) 捕集：Sample→Drain 方向に試料 120 mL (3 mL/min) を流す.
- (4) 脱塩：Buffer→Drain 方向に 0.05 M HAcO-NH₄AcO 緩衝液 40 mL (3 mL/min) を流す.
- (5) 溶離：Eluent→Eluate 方向に 1 M HNO₃ (TAMAPURE AA-10) 15 mL (1 mL/min) を流す.

4.5. 自動システムによる濃縮操作

4.5.1. 濃縮装置の概略図



- 濃縮用カラムは、内径 6 mm, ベット高さ, 30 mm.
- 流路は内径 1 mm の PFA チューブで構成.
- 流路の切り替えには、スウェーヂロック式の三方ソレノイドバルブを使用.
- 送液用ポンプには、ペリスタルティックポンプを使用. ポンプチューブは、タイゴンチューブを使用.
- 逆流防止には、逆止弁を使用.

4.5.2. 濃縮系の洗浄

- (1) 全てのラインに 0.1 M アスコルビン酸を含む 1 M HCl を通液し、24 時間浸漬.
- (2) 全てのラインに 1 M HNO₃ と 1 M HCl の混合溶液を通液し、24 時間浸漬.
- (3) 全てのラインに MQW を通液.

4.5.3. 濃縮操作

- (1) コンディショニング : 0.05 M HAcO-NH₄AcO 緩衝液 720 sec (2.8 mL/min) (ポンプ P1)
 - (2) 濃縮 : 試料 1500 sec (2.8 mL/min) (ポンプ P1)
 - (3) 脱塩 : 0.05 M 緩衝液 660 sec (2.8 mL/min) (ポンプ P1)
 - (4) 溶離 : 1 M HNO₃ (TAMAPURE AA-10) 1080 sec (0.5 mL/min) 濃縮方向と逆向き (ポンプ P2)
- この系ではポンプチューブからのコンタミネーションがあるため、毎回の溶離に先だってポンプチューブの洗浄が必要.

5. ELAN DRC II による測定

5.1. 元素のグループ分けと同位体の選択

5.1.1. グループ分け

- 測定する元素に応じて、STD モードと DRC モードを使い分ける。Table 1 に対応表を示す。
- ^{55}Mn は ArNH, ^{54}Fe は ArN, ^{56}Fe は ArO の干渉を受けるので、DRC モードで測定する。
- Mn, Fe 以外の 7 元素については STD モードで同時に測定できる。
- 多数の試料を分析する場合、一方のモードでの測定を終了した後、他方のモードでの測定を行う。

5.1.2. 同位体の選択

- 存在比が大きく、同重体がなく、分子イオンの干渉が小さい同位体を選択する。
- 可能であれば、クロスチェックのために同位体を 2 つ以上選択する。
- 分子イオンの干渉が避けられない場合、干渉元素も同時に測定し計算で補正する。
- 各元素同位体の存在比、干渉元素と分子イオンなどを Table 2 に示す。

Table 1 各元素と測定モードの対応

Element	測定モード	
	STD mode	DRC mode
Al	○	--
Mn	○	○
Fe	×	○
Co	○	--
Ni	○	--
Cu	○	--
Zn	○	--
Cd	○	--
Pb	○	--

--は未確認

Table 2 各元素同位体の存在比と干渉元素 / 分子イオン

Element	m/z	Abundance(%)	Interferences*1	測定に用いる同位体	補正の必要
Al	27	100	--	○	なし
Mn	55	100	ArN	○	なし
Fe	54	5.8	Cr, ArO, ArN	○	なし
	56	91.8	ArO, CaO	○	あり。CaO
	57	2.1	CaO, ArO		
	58	0.3	Ni, CaO, ArO		
Co	59	100	CaO	○	なし
Ni	58	68.1	Fe, CaO, ArO		
	60	26.2	CaO	○	なし
	61	1.1	--	○	なし
	62	3.6	TiO	○	なし
	64	0.9	Zn, TiO, CaO		

*1・・・NOBIAS を用いて海水を濃縮・測定する際に干渉となりうる元素 / 分子イオンのみ示してある。

Table 2 (continue) 各元素同位体の存在比と干渉元素 /分子イオン

Element	m/z	Abundance(%)	Interferences*1	測定に用いる同位体	補正の必要
Cu	63	69.2	ArNa, TiO	○	なし
	65	30.8	ArMg, TiO, Ba ⁺⁺	○	なし
Zn	64	48.6	Ni, CaO		なし
	66	27.9	VO	○	なし
	67	4.1	VO	○	なし
	68	18.8	VO	○	なし
	70	0.6	Ge, Ce ⁺⁺		
Cd	106	1.3	--		
	108	0.9	MoO		
	110	12.5	MoO	○	あり。 ⁹⁴ MoO
	111	12.8	MoO	○	あり。 ⁹⁵ MoO
	112	24.1	MoO, Sn	○	あり。 ⁹⁶ MoO
	113	12.2	MoO	○	あり。 ⁹⁷ MoO
	114	28.7	MoO, Sn	○	あり。 ⁹⁸ MoO
116	7.5	MoO, Sn	○	あり。 ¹⁰⁰ MoO	
Pb	204	1.4			
	206	24.1		○	なし
	207	22.1		○	なし
	208	52.4		○	なし

*1・・・NOBIASを用いて海水を濃縮・測定する際に干渉となりうる元素 /分子イオンのみ示してある。

5.2. 標準溶液

- 標準溶液は、試料と同じ液性とする。
- 試料の濃度を挟み込むように低濃度側、高濃度側それぞれの標準溶液を調製して測定する。
- 分析する試料の濃度をあらかじめ知ることはできないので、海洋における各元素の濃度や鉛直分布を考慮に入れて計画する。Table 3 に各元素の濃度範囲を示す。
- Table 4 に、標準溶液の濃度を一例として示す。これは、濃縮倍率を 10 倍程度と仮定し、さらに NASS のような濃度が高めの海水も分析することを考えて設定した。

Table 3 各元素の濃度範囲

Element	unit;	value	
		min	max
Al	nmol / kg	<0.1	5
Mn	nmol / kg	~0.2	2
Fe	nmol / kg	<0.1	0.7
Co	pmol / kg	10	60
Ni	nmol / kg	2	10
Cu	nmol / kg	1	5
Zn	nmol / kg	<0.1	8
Cd	nmol / kg	<0.1	1
Pb	pmol / kg	10	70

(Ref. Vertical Profiles of Elements in the North Pacific Ocean, Y. Nozaki, 2001)

Table 4 スタンダード濃度の一例

unit; [ppt]	Al	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Fe	Co
STD 1	500	500	1000	500	1000	250	125	350	30
STD 2	1000	1000	2000	1000	2000	500	250	700	60
STD 3	2000	2000	4000	2000	4000	1000	500	1400	120
STD 4	10000	10000	20000	10000	20000	5000	2500	7000	600

5.3. CaO, MoO による干渉の補正

- これら分子イオンは, Fe, Cd に干渉を与える. イオン化ポテンシャルが低いいため, DRC でその影響を除くことができない.
- NOBIAS を用いて海水中微量元素を pH 6.0 で濃縮すると, 溶出液に Ca が 0.5 ppm 程度, Mo が 10 ppb 程度共存する.
- このため, サブナノモルオーダーの Fe や Cd の定量を行う場合, CaO, MoO による干渉を計算で補正する.

5.3.1. Fe に対する CaO の干渉の補正

(1) Ca のみを含む標準溶液 (Fe の汚染がないこと) を用意する.

(2) ^{56}Fe の強度補正を行う場合, Ca 標準溶液において ^{44}Ca と $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$ の強度をモニターし, その比を算出する. このとき強度 I は, 1 M HNO_3 で測定したブランクを差し引いたものを用いる. ^{44}Ca の強度を $I_{\text{Ca, std}}$, $m/z = 56$ の分子イオンの強度を $I_{\text{m, std}}$ とすると, 強度比 r は次式で表される.

$$r = I_{\text{m, std}} / I_{\text{Ca, std}}$$

(3) 実試料について, ^{56}Fe と ^{44}Ca の強度を測定し, 以下の式に従って補正を行う. 測定した ^{44}Ca の強度を I_{Ca} , ^{56}Fe の強度を I_{Fe} とすると, ^{56}Fe による真の強度 I'_{Fe} は次式で表される.

$$I'_{\text{Fe}} = I_{\text{Fe}} - r \times I_{\text{Ca}}$$

- Ca 同位体の天然存在比と干渉を Table 5 にまとめた. 補正に用いる Ca 同位体には, 干渉があってはならない.

Table 5 Ca 同位体比とCaに対する干渉

m/z	Abundance(%)	Interferences	測定に用いる同位体
40	96.94	ArO	
42	0.68	MgO	○
43	0.14		○
44	2.09		○
46	0.004		
48	0.19	Ti	

5.3.2. Cd に対する MoO の干渉の補正

手順はほぼ 5.3.1. と同様である. 補正用の Mo 同位体の選択に注意する. 5.1.2. Table 2 を参照.

6. 定量計算

- 目標とする相対標準偏差は、2-3%.

6.1. 溶出液中金属濃度

金属濃度は mol/kg の単位で表現する.

- 分母は溶液の質量. 溶媒ではない.

6.1.1. 検量手順

- (1) ゼロ濃度標準溶液の cps 値を用いてバックグラウンドの経時変化を計算し、各試料の cps 値からバックグラウンドを差し引く.
- (2) 検量線の傾きの経時変化を計算する.
- (3) 各試料の金属濃度 (y mol/kg) を求める.

6.2. 海水中金属濃度

金属濃度は mol/kg の単位で表現する.

- 分母は溶液の質量. 溶媒ではない.

6.2.1. 計算

計算は次の式に基づいて行う.

海水中金属濃度は次式で与えられる.

$$x = \frac{e}{z} \times y$$

x mol/kg 海水中金属濃度
 y mol/kg 溶出液中金属濃度
 z g 濃縮に用いた海水量
 e g 溶出液量

本法では、 z を直接測定することはできない. 測定できるのは以下の量である.

a g 海水 1000 g 当りに添加した HCl 量
 b g pH 調節に用いる HCl 添加海水の全量
 c g HCl 添加海水 b g に添加した緩衝溶液, HCl 溶液, NH₃ 溶液の全量
 d g カラムを通過した試料溶液量

$$d = \left(z + \frac{z}{1000} \times a \right) \left(1 + \frac{c}{b} \right)$$

したがって,

$$z = \frac{d}{\left(1 + \frac{a}{1000} \right) \left(1 + \frac{c}{b} \right)}$$

6.3. 操作ブランク

操作ブランクは, MQW を試料として分析を行い, 上記と同様に計算して求める. 6.2.1. の海水中金属濃度から操作ブランクを引いた値が, 確からしい海水中金属濃度である.

- これにより, 雰囲気, 試薬, 容器からのコンタミネーションを補正できる. ただし, MQW 中金属濃度が無視できることが前提.