

氏名	隅田 隆
授与した学位	博士
専攻分野の名称	理学
学位授与番号	博甲第3262号
学位授与の日付	平成18年 9月30日
学位授与の要件	自然科学研究科物質分子科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Studies on Highly Sensitive and Selective Method for Determination of Trace Metals by On-Line Column Pretreatment / Inductively Coupled Plasma Spectrometry and Its Application to Seawater Analysis (オンラインカラム前処理-高周波誘導結合プラズマ分光分析法による微量金属の高感度高選択的定量法及び海水への応用に関する研究)
論文審査委員	教授 本水昌二 教授 山本峻三 助教授 大島光子

学位論文内容の要旨

海水中には多量成分あるいは超微量成分として、ほとんどすべての元素が存在している。海水中の微量元素の濃度は極めて低いにもかかわらず、その濃度変動は海洋の物理化学的あるいは生化学的变化に大きく関連している。したがって、海水中の微量元素の正確な定量は海環境汚染を評価し、あるいは元素の挙動を解明するために極めて重要である。本研究では、簡易かつ実用的なキレート樹脂ミニカラムを用いた高周波誘導結合プラズマ質量スペクトル法 (ICP-MS)、発光スペクトル法 (ICP-AES) による海水中微量元素の定量方法の開発、及びその手法の海水への適用により海水の基本的特性のための季節変動や溶存濃度を解明することを目的とした。

海水中の微量元素定量のために、イミノ二酢酸基形キレート樹脂を詰めたミニカラムを試作した。濃縮処理の後、カラムを酢酸アンモニウム溶液、水で洗浄しカルシウム、マグネシウム等マトリックス成分を除去し、希硝酸で分析対象元素を溶出した。溶離液を ICP-MS/AES で測定し、11 元素 (Al, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Th, U) の定量を可能とした。本分析システムの精度、確度は海水標準物質 NASS-4 (NRC, カナダ) を用いて確認した。本法は室戸海洋深層水の季節変動測定に有効に用いられた。本システムのカラムは 1 年以上の使用においても性能低下は認められなかった。

上記のミニカラム濃縮/ICP-MS 法で海水中希土類元素の挙動を検討するために、本法を室戸海洋深層水に適用した。深層水中の希土類元素濃度を規格化しそのパターンを調べたところ、海洋深層水では、Ce(III) が酸化されて Ce(IV) となり、粒子態として除去されている現象を裏付ける新しい知見を得た。

更に、キレート樹脂を充填した 2 つのミニカラムを用いることにより、クロムの形態別定量法を開発することに成功した。本測定システムでは、試料中の Cr(III) は第一キレート樹脂カラムに捕集され、カラムを通過した Cr(VI) は Cr(III) に還元後、第二カラムで捕集された。それぞれの形態のクロムは希硝酸で溶離し、ICP-AES で測定された。本システムの信頼性確認は、河川水標準物質 SLRS-4 を用いて行なわれた。また、実試料の河川水、水道水、排水に応用することができた。

上記のシステムは、海水中のクロムスペシエーションに適用された。本分析システムの精度・確度は海水標準物質 CASS-4 (NRC, カナダ) および回収率試験より確認された。本法を海洋深層水の測定に使い、総クロムに対する Cr(III) の割合を外洋、沿岸海水と比較することにより海洋深層水の評価した。その結果、深層水は外洋の表層水と水質が類似しているという新しい知見を得た。

論文審査結果の要旨

海水中には多量成分あるいは超微量成分として、ほとんどすべての元素が存在している。海水中の微量元素の濃度は極めて低いにもかかわらず、その濃度変動は海洋の物理化学的あるいは生化学的変化に大きく関連している。したがって、海水中の微量元素の正確な定量は海的环境汚染を評価し、あるいは元素の挙動を解明するために極めて重要である。本研究では、簡易かつ実用的なキレート樹脂ミニカラムを用いた高周波誘導結合プラズマ質量スペクトル法 (ICP-MS)、発光スペクトル法 (ICP-AES) による海水中微量元素の定量方法の開発、及びその手法の海水への適用により海水の基本的特性のための季節変動や溶存濃度を解明することを目的とした。

海水中の微量元素定量のために、イミノ二酢酸基形キレート樹脂を詰めたミニカラムを試作した。濃縮処理の後、カラムを酢酸アンモニウム溶液、水で洗浄しカルシウム、マグネシウム等マトリックス成分を除去し、希硝酸で分析対象元素を溶出した。溶離液を ICP-MS/AES で測定し、11 元素 (Al, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Th, U) の定量を可能とした。本分析システムの精度、確度は海水標準物質 NASS-4 (NRC, カナダ) を用いて確認した。本法は室戸海洋深層水の季節変動測定に有効に用いられた。本システムのカラムは 1 年以上の使用においても性能低下は認められなかった。

上記のミニカラム濃縮/ICP-MS 法で海水中希土類元素の挙動を検討するために、本法を室戸海洋深層水に適用した。深層水中の希土類元素濃度を規格化しそのパターンを調べたところ、海洋深層水では、Ce(III)が酸化されて Ce(IV)となり、粒子態として除去されている現象を裏付ける新しい知見を得た。

更に、キレート樹脂を充填した 2 つのミニカラムを用いることにより、クロムの形態別定量法を開発することに成功した。本測定システムでは、試料中の Cr(III)は第一キレート樹脂カラムに捕集され、カラムを通過した Cr(VI)は Cr(III)に還元後、第二カラムで捕集された。それぞれの形態のクロムは希硝酸で溶離し、ICP-AES で測定された。本システムの信頼性確認は、河川水標準物質 SLRS-4 を用いて行なわれた。また、実試料の河川水、水道水、排水に応用することができた。

上記のシステムは、海水中のクロムスペシエーションに適用された。本分析システムの精度・確度は海水標準物質 CASS-4 (NRC, カナダ) および回収率試験より確認された。本法を海洋深層水の測定に用い、総クロムに対する Cr(III)の割合を外洋、沿岸海水と比較することにより海洋深層水の評価した。その結果、深層水は外洋の表層水と水質が類似しているという新しい知見を得た。

以上、本論文はオンラインカラム前処理・高周波誘導結合プラズマ分光分析法により微量金属の高感度高選択的定量法を確立し、海水・海洋深層水分析への応用を可能とするもので、海洋の物理的、生化学的解明に大きく貢献するものであり、博士 (理学) に値するものと認定する。