

南極氷床コア中における超微量元素分析のための、氷表面汚染の除去に関する前処理方法の研究

Study of pretreatment methods on removing ice surface contamination for ultra trace elements analysis in Antarctic ice core

寺澤 友理恵 [1]; 島村 匡 [2]; 高久 雄一 [3]; 東 久美子 [4]

Yurie Terasawa[1]; Tadashi Shimamura[2]; Yuichi Takaku[3]; Kumiko Goto-Azuma[4]

[1] 北里大院・医療・環境分析; [2] 北里大・医療衛生; [3] (財) 環境科学技術研究所; [4] 極地研

[1] Analytical Environmental, Medical, Kitasato Univ.; [2] Allied Health, Kitasato Univ.; [3] IES; [4] NIPR

南極氷床コア中の超微量元素を定量する上で最も重要なことは、コア表面の汚染を如何に除去するかということである。そこで、本研究では実験室で汚染させた氷を作製し、その付表面の汚染を軽減させる前処理方法の検討を行った。テストサンプルとして、その前処理方法を用いてアラスカ氷河の氷中における微量元素の測定を行った。

汚染氷は、超純水を凍らせた氷をそれぞれの汚染溶液 (1. 溶解実験 1 回目は Co、Zn、Cs、Ba、Pr、Pb の 6 元素を用いて、10ppb の汚染溶液を調整した。2. 2 回目と 3 回目は 6 元素に Sn、Sb を加え 8 元素を用いて 100ppb の汚染溶液を調整した。) に浸し、氷の表面を凍らせたものを作製して溶解実験を 3 回行った。1 回目の溶解実験では、1. BLANK 氷を全量溶解、2. 汚染氷を全量溶解、3. 超純水を用いて汚染氷の表面を 50% 洗浄・溶解、4. 3. と同様に 60% 洗浄・溶解、5. セラミックナイフを用いて氷の表面を 50% 削る、6. セラミックナイフを用いて氷の表面を 10% 削り、さらに氷表面を超純水を用いて 50% 洗浄・溶解する方法を用いた。2 回目の溶解実験では、方法 1. と 2. は 1 回目の溶解実験同様に行い、3. 超純水を用いて氷の表面を 10% 洗浄・溶解、4. 3. と同様に 20% 洗浄・溶解、5. 3. と同様に 30% 洗浄・溶解、6. 3. と同様に 50% 洗浄・溶解する方法を用いた。3 回目の溶解実験では、方法 1. と 2. は 1 回目の溶解実験同様に行い、3. 超純水を用いて氷の表面を 50% 洗浄・溶解する方法を汚染氷 (n=3 : A、B、C とした) を用いてクリーンブース内で行った。それぞれの溶解実験で得られた溶液は、200ml 石英ビーカーに入れ、100 に温度設定したホットプレートで乾固させ、3% 高純度 HNO₃ 20g で洗い出しをし、これを測定用サンプルとした。分析は、四重極型 ICP-MS (PQ-ExCell-S, Thermo 社製) を用いて測定を行った。

1 回目の 10ppb 濃度の汚染氷の溶解実験では、氷の表面を 60% 洗浄・溶解した試料は、汚染させていない BLANK 氷の元素の濃度と比較して、ほぼ同濃度と見ることができるところから汚染がほぼ除去されていると考えられた。2 回目の 100ppb 濃度の汚染氷の溶解実験では、氷の表面を何%まで洗浄すれば、表面汚染が除去できるかを試みた。その結果、氷の表面を 50% 洗浄・溶解すれば、BLANK 氷の元素濃度と比較してほぼ同濃度と見ることができるところから、汚染がほぼ除去されていると考えられた。3 回目の 100ppb 濃度の汚染氷の溶解実験では、氷の表面を 50% 洗浄・溶解することで汚染が除去できるかどうかの再現性の確認を行った。超純水で洗浄・溶解した汚染氷 B の濃度が A、C よりも高かった。これは、氷にクラックが入ってしまい、その中に汚染溶液が染み込んだと考えられる。超純水で洗浄・溶解した汚染氷 A、C は BLANK 氷と比較してほぼ同じ元素濃度であったことから、表面の汚染がほぼ除去されていると考えられる。

以上の結果から、氷の表面を超純水で 50% 洗浄・溶解する方法を用いてテストサンプルである市販のアラスカ氷河の氷の溶解実験を行った。

アラスカ氷河の氷の溶解実験では、大きいブロック氷と小さいブロック氷のものを用意した。試料として、1. 超純水 (BLK)、2. 大きいブロック氷を超純水で表面を約 10% 洗浄し、残りの氷の重量の約 50% まで溶解した水、3. 2. の残りの氷を超純水で約 60% 再洗浄し、全量溶解した水、4. 複数の小さいブロック氷、一つ一つを重量が 50% になるまで洗浄した後に、全量溶解した水、5. 複数の小さいブロック氷を全量溶解した水、6. 大きいブロック氷を全量溶解した水であった。溶解溶液は、汚染氷溶解実験と同じ手順で測定用サンプルとした。分析は、四重極型 ICP-MS (PQ-ExCell-S, Thermo 社製) を用い、apex 脱溶媒システムを使用し測定し 63 元素を測定した。その結果 BLANK 氷では、Al が 6ppt、Sn が 11ppt、Ba が 1ppt であり、これら元素を除く他の元素濃度は 1ppt 以下であった。実試料では 50% 洗浄・溶解した、小さいブロック氷の試料 4. の元素濃度が低いことが分かった。Sr が 5.6ppt、Cu が 3.8ppt、Zn が 16.4ppt、Pb が 3.3ppt、最も低い濃度としては、Er が 0.02ppt、Yb が 0.01ppt であった。

一連の溶解実験の結果から、南極の氷床コアの表面汚染除去には氷の表面を 50% 洗浄・溶解する前処理を行うことが有効であると考えられた。