

現場型自動分析装置を用いた海水中の極微量鉄(II)分析法の開発 Determination of picomolar Fe(II) in seawater using an automated in-situ flow analyzer

小畑元^{1*}, 脇山 真¹, 馬瀬 輝¹, 蒲生 俊敬¹, 丸尾 雅啓², 岡村 慶³, 紀本 英志⁴

OBATA, Hajime^{1*}, WAKIYAMA, Shin¹, MASE, Akira¹, GAMO, Toshitaka¹, MARUO, Masahiro², OKAMURA, Kei³, KIMOTO, Hideshi⁴

¹ 東京大学大気海洋研究所, ² 滋賀県立大学, ³ 高知大学, ⁴ 紀本電子工業

¹ AORI Univ. Tokyo, ² Univ. Shiga Prefecture, ³ Kochi Univ., ⁴ Kimoto Electronics

1. はじめに

植物プランクトンにとっての必須元素である鉄は、酸化された海水中では主に Fe(III) として存在し、その大部分は有機リガンドと錯生成していると考えられている。さらに、近年の研究では、海水中には Fe(II) も微量ながら存在することが明らかになってきた。Fe(II) と Fe(III) では植物プランクトンによる利用性が異なるため、それぞれの化学種の分布と挙動を把握することが重要な課題となっている。しかし、外洋海水中での Fe(II) 濃度は pM レベルと報告されており、分析には高感度な検出法が必要である。また、酸素を豊富に含む海水中において、Fe(II) が半減するのに掛かる時間は数分程度と言われており、正確に Fe(II) を測定するには酸化される前に濃度を測定する必要がある。この困難な分析を可能にするため、本研究では現場型自動分析装置を用いて、海水中の Fe(II) の分析法の開発を行った。

2. 方法

現場型自動分析装置にはフロー系を用いたルミノール化学発光法 (King et al., 1995) を適用した。分析システムは、海水中の Fe(II) とルミノールを反応させるフロー反応系と、光電子増倍管によって発光強度を測定する検出系から構成される。本研究では現場測定装置としてすでに開発されている Geochemical Anomaly Monitoring System (GAMOS, Okamura et al., 2001) を Fe(II) 測定用に改造した。GAMOS は被圧部、耐圧部、バッテリー、試薬バックに分けられる。ペリスタリックポンプのモーターと流路を切り替える 2 方テフロンバルブは、シリコンオイルを満たした被圧容器内に配置した。光電子増倍管は耐圧容器内に収納し、アクリル製窓を通して発光強度を測定した。装置の制御、データの取り込みを行う CPU についても耐圧部に入れた。流路は全てテフロンチューブによって接続し、分析はすべて自動で行った。こうして開発した分析法は、白鳳丸 KH-09-5 次研究航海 (西部インド洋)、KH-11-7 次研究航海 (西部北太平洋)、KH-11-10 次研究航海 (東部南太平洋) において観測に用いた。

3. 結果と考察

インド洋の観測においては、海水中の Fe(II) の鉛直的な濃度変化を把握できることを確認した。しかし、キャリブレーション用システムが完成されておらず、濃度を正確に見積もることは難しかった。また、海水の pH 調整法によっては Fe(II) 濃度を過剰に見積もってしまう可能性があった。

これらの問題を解消するため陸上の実験室において検討を行い、海水を直接ルミノール溶液と混合しても外洋海水を分析するのに十分な感度を得られることを明らかにした。さらに、観測現場において海水に Fe(II) 標準溶液を添加し、キャリブレーションを行うシステムを構築した。これらの基礎検討をもとに現場型自動分析計を改良し、西部北太平洋および東部南太平洋において水深 1000m までの海水中の鉄(II) 測定を行った。検出限界は 20pM 以下であり、海洋表層における鉄の循環過程の研究に利用できる分析法となった。

キーワード: 現場型自動分析装置, 海水, 鉄(II), 太平洋

Keywords: In-situ autoanalyzer, seawater, Fe(II), Pacific Ocean