

フローインジェクション法による 海水中のコバルトの定量

千葉大学工学部 小熊幸一

海水中のコバルトは主としてCo(II)イオンとしてクロロ錯体および炭酸錯体として存在し、その濃度は表層水中で最高で約10-20 ng/l、1000 mより深い所では1 ng/l未満である。一方、海底の熱水には227 ng/lのコバルトが認められたこともあり、深海水中のコバルトの異常濃度を検知することによって熱水活動を化学的に知ることができる。したがって、深海水中のコバルトを迅速かつ高感度・高選択的に、しかも船上で測定可能な方法を開発することは、地球化学的観点から意義深い。

海水中の微量金属の定量に対して吸光検出を用いる連続流れ分析法及びフローインジェクション(FI)分析法を適用する研究が進展しているが、これらの分析法は迅速・高精度で用いる装置が小型であるため船上での海洋化学的研究に適している。これまで海水中のコバルトの船上定量に応用可能と思われる流れ分析システムがいくつか開発され、報告されてきた。それらの多くは接触反応を吸光光度法でモニターするものである。例えば、Nakayamaら¹⁾はタイロン-過酸化水素系を用いて3-5000 ng/lのコバルト(II)の定量に成功した。サンプリング速度は毎時40試料、相対標準偏差(n=10)は100 ng/lで1%、10 ng/lで3%と高精度である。また、Yamaneら²⁾が用いたプロトカテキユ酸-過酸化水素系は感度と選択性の改善のため予備分離・濃縮用のカラムを必要とし、検出感度は5 ng/lであった。また、過酸化水素による没食子酸の酸化反応を利用した化学発光検出FIシステムも提案されているが³⁾、選択性と感度の点から海水中のコバルトを直接定量することができず、固定化した8-キノリノールのカラムによるFIシステム内での予備分離・濃縮を必要とする。

過酸化水素によるN-フェニル-p-フェニレンジアミンの酸化反応は、コバルトにより接触作用を受け、タイロンがactivatorとなる。Kawashimaら⁴⁾はこの反応を利用して40-200 ng/lのコバルトの定量を可能にしたが、実際の海水中のコバルト濃度として従来の報告値よりやや高い値を得ている。最近、Malahoffら⁵⁾によって開発された方法は、同じくactivatorとしてのタイロン共存のもと、過酸化水素によるN,N'-ジエチル-p-フェニレンジアミンの酸化反応を利用するもので、前処理無しで毎時50試料の測定が可能である。標準海水による正確さの確認、ICP-MSとの比較も行っている。検出限界は1 ng/lで、10-100 ng/lでの相対標準偏差は2-8%(n=5)である。

- 1) K. Isshiki, E. Nakayama: *Talanta*, **34**, 277 (1987).
- 2) T. Yamane, K. Watanabe, H. A. Mottola: *Anal. Chim. Acta*, **207**, 331 (1988).
- 3) C. M. Sakamoto-Arnold, K. S. Johnson: *Anal. Chem.*, **59**, 1789 (1987).
- 4) T. Kawashima, T. Minami, M. Ata, M. Kamada, S. Nakano: *J. Flow Inject. Anal.*, **2**, 40 (1985).
- 5) A. Malahoff, I. Y. Kolotyorkina, L. K. Shpigun: *Analyst*, **121**, 1037 (1996).