



# Studies of seawater analysis by capillary isotachopheresis

福土, 恵一

---

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

1989-03-17

(Date of Publication)

2007-09-26

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙1269

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2001269>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏名・（本籍）	福 士 憲 一 （静 岡 県）
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博ろ第13号
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位授与の日付	平成元年3月17日
学位論文題目	Studies of Seawater Analysis by Capillary Isotachophoresis (細管式等速電気泳動法による海水分析に関する研究)
審査委員	主査 教授 関 戸 榮 一 教授 斎 藤 篤 義 教授 世 良 明

#### 論 文 内 容 の 要 旨

海水中の各種成分を定量するための新しい分析の法開発、あるいはこれによる各種成分の全量測定及び状態分析は、地球科学的、環境科学的及び資源科学的に非常に重要である。

一方最近、細管式等速電気泳動法（CITPと略す）が自然科学のあらゆる分野において、種々の成分の定量に幅広く用いられているが、海水分析に応用された例はない。

そこで、CITPの海水分析への応用に関する研究を行った。CITPを海水分析に応用する場合、高濃度の共存物質から目的成分を分離あるいは濃縮するために、適当な前処理が必要である。本研究では、前処理法として、共沈濃縮、チューブ状の多孔性四フッ化エチレン（PTFEと略す）製膜による気液分離及びイオン交換分離を用いた。

1章では、CITPを海水分析に適用するに先立ち、予備的な検討を行った。最初に、各種硫黄オキソ酸イオンを同時定量するために、電解液システムと等速電気泳動装置への試料導入量について検討した。その結果、今までCITPによる測定例のないペルオキシ二硫酸イオンの定量可能な電解液を新たに見いだした。このリーディング液はアセトンを添加した水酸化ナトリウム溶液であり、これにより、ペルオキシ二硫酸イオンと硫酸イオンとの分離定量が可能となった。さらに、この電解液により、現在までCITPによる定量法が確立されていない二硫酸イオンとテトラチオン酸イオンとの分離定量も可能であった。本法により、ペルオキシ二硫酸塩の分解速度に対する温度、ペルオキシ二硫酸塩の種類、濃度、共存物質の影響などについて検討したところ、種々の興味ある結果が得られた。ついで、今までメタノール溶媒電解液でのみ分離可能であったアンモニウムイオンとカリウムイオンとが、これらイオンと18-crown-6との相互作用の差を利用することにより、水溶媒の電解液でも分離可能となった。その結果、より長い泳動管の使用が可能となり、

今までに例のない多量の250  $\mu$ lの試料を導入することにより、2.0 mg/lまでの低濃度のこれらイオンが定量可能となった。最後に、各種金属-EDTA錯体を定量するために、プレカラムとメインカラムの長さ、粘性剤、カウンターイオン及びターミナル液の種類、リーディング液のpH及び試料量の影響について検討した。その結果、長さ40cmのメインカラムを採用し、粘性剤としてメチルセルロースをリーディング液に添加することにより、今まで困難とされていたMg(II)-EDTAとCa(II)-EDTAとの分離定量が可能となった。さらにこの条件により、Cu(II)-EDTAとMn(II)-EDTAとの分離定量も可能であった。

2章では、CITPによる海水中のハロゲンイオンの定量に関する研究について述べた。最初に、海水中のフッ化物イオン定量のためのCITPを開発した。共存する高濃度の塩化物及び硫酸イオン等からフッ化物イオンを分離濃縮するための前処理として、水酸化マグネシウムによる共沈を用いた。本法により、少量の海水試料を用い、妨害イオンの影響をほとんど受けずに、比較的簡単な操作で短時間に試料中のフッ化物イオンが定量可能であった。ついで、海水中の臭化物イオン定量のためのCITPを開発した。臭化物イオンを分離濃縮するための前処理として、多孔性PTFE製チューブによる気液分離に酸化還元反応を組み合わせた興味ある新しい方法を採用した。本法は、妨害物質がほとんどなく、分析操作の簡便な方法であることが判明した。さらに、本法により、海水試料中の臭化物イオン濃度を求めたところ、臭化物イオン濃度と塩化物イオン濃度とは良好な直線関係を示すことが確認された。

3章では、海水中の硫化物定量のためのCITPを開発した。硫化物を分離濃縮するための前処理として、多孔性PTFE製チューブによる気液分離に酸塩基平衡を組み合わせた方法を用いた。本法は、妨害物質のほとんどない興味ある新しい方法であることがわかった。

4章では、海水中の三リン酸、二リン酸及びオルトリン酸イオン等の各種リン酸イオンを定量するための前処理として、水酸化マグネシウムによる共沈を用いた。本法により、従来の方法では不可能であった海水中の各種リン酸イオンの分離定量が可能となった。

5章では、CITPによる海水中のアルカリ金属イオンの定量に関する研究について述べた。最初に、今までCITPにおいてまったく用いられたことのない電解液を開発した。このリーディング液は水酸化セシウム、18-crown-6、メタノールを含む強アルカリ性溶液であり、この電解液を用いることにより、多量のアンモニウムイオンを含む試料中のカリウムイオンとナトリウムイオンとの分離定量が可能となった。そこで、前処理として、塩化アンモニウム溶液を溶離液とするイオン交換分離を採用し、この電解液を用い、海水中のカリウムイオン定量のためのCITPを開発した。本法は、試料量が0.5 mlと非常に少なくして良いという長所がある。さらに、本法により、海水試料中のカリウムイオン濃度を求めたところ、カリウムイオン濃度と塩分とは良好な直線関係を示すことが確認された。ついで、海水中のアンモニウムイオン定量のためのCITPを開発した。共存する高濃度のナトリウム及びマグネシウムイオン等からアンモニウムイオンを分離濃縮するための前処理として、多孔性PTFE製チューブによる気液分離に酸塩基平衡を組み合わせた方法を用いた。本法では、2章で用いた気液分離器を改良し、1章で提案したアンモニウム及びカリウ

ムイオン定量のための電解液システムを少し改良して採用した。本法は、高感度、高精度かつ妨害物質のほとんどない簡便な方法であることが判明した。さらに、本法により、海水試料中のアンモニウムイオン濃度を求めたところ、アンモニウムイオン濃度と塩分とは良好な直線関係を示すという興味ある結果が得られた。

6章では、CITPによる海水中のアルカリ土類金属イオンの定量に関する研究について述べた。最初に、海水中のマグネシウム及びカルシウムイオンの同時定量のためのCITPを開発した。前処理として、エチレンジアミン四酢酸(EDTAと略す)を溶離液とするイオン交換分離を採用し、1章で確立した各種金属-EDTA錯体定量のための分析条件を用いた。本法は、試料量が1.0mlと非常に少なくても良いという長所がある。また本法により、海水試料中のこれらのイオン濃度を求めた結果、これらのイオン濃度と塩分とは良好な直線関係を示すことが確認された。ついで、各種キレート剤とアルカリ土類金属イオンとのキレート化合物をCITPで分析したところ、グリコールエーテルジアミン四酢酸(GEDTAと略す)を用いればカルシウム、ストロンチウム及びバリウムイオンがキレート化合物として分離可能であることが判明した。そこで、前処理として、EDTA溶液とGEDTA溶液とを溶離液としたイオン交換分離を採用し、海水中のストロンチウムイオン定量のためのCITPを開発した。本法は、妨害物質のほとんどない比較的簡便な方法であることがわかった。

7章では、海水中の全炭酸( $\text{TCO}_2$ と略す)定量のためのCITPを開発した。前処理として、多孔性PTFE製チューブによる気液分離に酸塩基平衡を組み合わせた方法を用いた。本法は、妨害物質のほとんどない簡便な方法であることが判明した。また本法により、表面及び海底付近の海水試料中の全炭酸濃度を求め、さらに計算により、各種炭酸塩化合物の濃度を決定した。その結果、両試料について、炭酸濃度と溶存酸素との間に各々負の相関関係が確認された。この相関関係を求めることにより、表面海水中の植物プランクトン量と海底の有機物量の多少についてある程度推定することが可能であろう。

## 論文審査の結果の要旨

この研究は細管式等速電気泳動法(CITPと略す)を初めて海水分析へ適用したものである。この場合、高濃度の共存物質から目的成分を分離或は濃縮するために適当な前処理が必要である。本研究では前処理法として共沈、濃縮、チューブ状の多孔性四フッ化エチレン製膜及びイオン交換分離などを用いた。

1章では、CITPを海水分析に適用するに先立ち、予備的な検討を行った。各種硫黄オキソ酸イオン中ペルオキソ二硫酸イオンを定量するにはリーディング液としてアセトン、トリトンXを添加した水酸化ナトリウム溶液がよいことを見だし又、今までメタノール溶媒電解液でのみ分離可能であったアンモニウムイオンとカリウムイオンについて、これらイオンと18-crown-6との相互作用の差を利用すれば水溶液の電解液でも分離可能となり、今までに例のない多量の $250\mu\text{l}$ の試料溶液を導入することにより、 $2.0\text{mg/l}$ の低濃度まで定量することが可能となった。更に、

より長い泳動管を用いて粘性剤としてメチルセルロースをリーディング液に添加することにより、今まで困難とされてきたMg(II)-EDTAとCa(II)-EDTAとの分離定量も可能となった。

2章における海水中のハロゲン化物イオンの定量に関する研究では、高濃度の塩化物及び硫酸イオン等からフッ化物イオンを分離濃縮するために、水酸化マグネシウムによる予備的な共沈を用いた。又、臭化物イオンを分離濃縮するために、前処理として多孔性PTFE製チューブによる気液分離に酸化還元反応を組み合わせた興味ある新しい方法を採用した。この方法は妨害物質がほとんどなく、分析操作が簡単であることが分かった。

3章における海水中の硫化物のためのCITPの開発研究は前処理として多孔性PTFE製チューブによる気液分離に酸塩基平衡を組み合わせた方法を用いた妨害物質のほとんどない新しい方法である。

4章において確立した海水中の各種リン酸イオン（三リン酸イオン、二リン酸イオン及びオルトリン酸イオン）の定量法は、フッ化物イオンの定量法と原理的に同じであり、本法によって従来の方法では不可能であった海水中の各種リン酸の同時定量が可能となった。

5章のアルカリ金属イオンの定量に関する研究では、今までCITPで全く用いられなかった電解液を開発した。このリーディング液は水酸化セシウム、18-crown-6、メタノールを含む強アルカリ性溶液であり、この電解液を用いることによって多量のアンモニウムイオンを含む試料中のカリウムイオンとナトリウムイオンの分離定量が可能となった。イオン交換分離を前処理に用い、この電解液を用いた海水中のカリウムイオンの定量法は、試料量が0.5mlと非常に少なくてよいという長所がある。海水中のアンモニウムイオンの定量は共存する高濃度のナトリウム及びマグネシウムイオン等からの分離濃縮のための前処理として、多孔性PTFE製チューブによる気液分離に酸塩基平衡を組み合わせた方法を用いた。本法は高感度、高精度、かつ妨害物質の殆どない簡便な方法であることが判明した。

6章に述べたアルカリ土類金属イオンの定量に関する研究では、海水中のマグネシウム及びカルシウムイオンの同時定量の前処理としてEDTAを溶離液とするイオン交換分離を採用し1章で確立した各種金属-EDTA錯体定量のための分析条件を用いた。又、グリコールエーテルジアミン四酢酸(GEDTA)を用いれば、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムイオンが分離可能であることが明かとなった。EDTA溶液とGEDTA溶液とを溶離液としたイオン交換分離を採用し、海水中のストロンチウムイオンの定量のためのCITPを開発した。

7章では海水中の全炭酸(TCO<sub>2</sub>)定量のためのCITPを開発した。この方法は硫化物の定量法と原理的に同じ方法であり、本法により海の表面及び海底付近の海水試料中の全炭酸濃度を求め、計算により各種炭酸塩化合物の濃度を決定した。

以上述べた様に本研究は海水中の種々の成分——ハロゲン化物イオン、硫化物イオン、各種リン酸イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルカリ土類イオン、全炭酸——を共沈濃縮、気液分離及びイオン交換分離等の前処理法を巧みに組み合わせ、はじめて細管式等速電気泳動法によって定量する方法を確立したものであり、有意義な価値ある研究である。

よって、学位申請者福土恵一は、理学博士の学位を得る資格があると認める。