

海水中の重金属の溶存状態の解明を目的とした、キャピラリー電気泳動とESI-MSとの接続による1価、2価および3価の金属イオンの相互分離に関する測定方法の開発

高橋（田中） 美穂

東京海洋大学海洋科学部

概要 海水中の重金属の溶存状態の解析を行うためには、海水中の塩を効率良く取り除き、重金属の溶存状態に関する情報を得るための測定手法の開発と、その測定条件を求めることが重要である。海水中の金属の溶存状態を測定するためには、質量分析計とそれにふさわしいイオン化法が必要である。現状では、Electrospray Ionization Mass spectrometer (ESI-MS) が一番条件がよいと考えられるが、この方法では高塩濃度に適応できない。そこで、ESI-MS に試料を導入する前に、前処理としてキャピラリー電気泳動 (Capillary Electrophoresis; CE) を接続し、CE-ESI-MS (CE-MS) として必要な ESI インターフェースを設計、作製した。測定の対象金属を海水の濃度に近いストロンチウムとし、溶液中に存在する化学種を CE-MS で測定するために、CE の泳動液を酢酸、スプレー流量を補填するためのシース液に超純水を選定した。得られた CE-MS の結果と CE を接続しない、ESI-MS の結果を比較し、溶存状態に関する評価を行った。

1-3価の金属の CE-MS による測定 CE-MS で同定された化学種は、ESI-MS およびこれまでに報告されている他の分析手法で得られたと結果と一致したが、それに加え泳動液に用いた酢酸が結合した化学種も確認された。他の有機酸を加えた実験から、ストロンチウムと酢酸の結合がイオン化の際の付加によって生じることを明らかにした。さらに、ストロンチウム以外の1価-3価の金属について、CE-MS によって測定し、その金属の結合している化学種を得たが、「本当に溶液中で存在している溶存化学種」を測定し、評価するためには、泳動液を含め分析条件のさらなる工夫が必要であることもわかった。

CE-MS による高塩濃度の試料に対する溶存状態 シンプルなストロンチウム水溶液とマトリックス (NaCl, KCl) の濃度を段階的に変化させた試料を測定し、CE-MS の検出機構および分離メカニズムを考察した。CE-MS は、マトリックスが含まれる試料溶液に適用でき、マトリックスの種類、濃度変化に依らずストロンチウム化学種を分析できた。同一の試料を ESI-MS で測定すると、塩濃度の増加に伴いストロンチウムのイオン化が阻害された。一方、CE-MS は、塩の影響が排除され、ストロンチウムをイオン化でき、化学種を検出可能であることがわかった。CE-MS で測定した全ての試料において、同定されたストロンチウム化学種は完全に一致した。このことから、CEによりマトリックスと分離された目的とする金属は、分離に伴うイオン強度の変化に依存することなく、本来の溶存状態を維持でき、海水中の金属の溶存状態について情報が得られると考えられる。

1. 研究目的

海水中の金属の溶存状態に関するキャラクタリゼーションは、海水に溶解している金属の濃度が著しく低いために、感度の高い分析手法が必要である。溶存化学種のキャラクタリゼーションとしては、微量金属の濃度、測定感

度の点からも、拡張性、汎用性に富んだ測定方法の開発が必要である。そこで、質量分析計を検出部に用い、イオン化効率の高いエレクトロスプレーイオン化質量分析法 (ESI/MS) を用いることにした。ESI/MS は、アルミニウム¹⁾、鉄⁴⁾、ランタノイド⁵⁾などの金属元素、セレン、ヒ素な

どの半金属元素など、幅広い元素のイオン化が可能である。実際にこれらの元素の化学状態別分析は特にタンパク質との結合を主として研究され、新しい情報が報告されつつある。溶液中の元素の化学状態別分析に関するESI-MSの研究は、試料として主にシンプルな金属の溶液が用いられており、海水中の微量元素のキャラクタリゼーションに適用されなかった。海水には、約10.8 g/Lものナトリウムイオン(Na^+)が含まれる。この多量の Na^+ が含まれる試料は、ESI/MSにおいて、微量元素のイオン化が妨げられ、検出強度が極端に低下することが報告されている。これは、 Na^+ と微量元素がESI-MSで同時にイオン化されることに由来する。すなわち、一定の電圧の下でイオン化されると、高濃度の Na^+ のイオン化に大部分の電圧が使われ、目的とする微量元素をイオン化し、検出させることが困難となる現象を示す(イオンサプレッション)。他の問題点として、様々な元素を含む試料は、イオン化において脱溶媒過程が含まれるので、装置内に塩を析出させること、複数のイオンが共存した場合にマススペクトル上に同じ m/z に相当するピークの重複を生じさせ、マススペクトルの解析を複雑にすることが挙げられる。したがって、海水などの溶液中の微量元素の溶存化学種をESI-MSで測定するためには、金属の「溶存状態を保った」まま、マトリックスを排除することが要求される。

天然水中に含まれる金属を測定するための新たな分析方法として、まず、ESI-MSに分離手法であるキャピラリー電気泳動(CE)を組み合わせたCE-ESI-MS(CE-MS)を設計、検討した。この方法は、装置も既に市販されているが、溶存状態の解析に適していなかったため、本研究は2つの装置を接続し、システムを構築した。

分離手法として、CEに求められることは以下の2点である。

- 試料中のマトリックスを排除すること。
- 試料中の溶存状態を保持したまま、金属それぞれが分離されること。

CEでは、分離された成分を吸光度、または電気伝導度で検出、測定することが一般である。分離手法としてのCEに着目すると、河川水中の金属の定量¹⁸⁾に用いられていることもあり、天然水試料に対して適応できる。また、この方法は、化学修飾された固定相を用いる高速液体クロマトグラフィー(HPLC)やイオンクロマトグラフィー(IC)とは異

なり、電場を利用して分離しているので、これらの方法よりは分離の際に金属に生じる化学状態の変化が少ないとされる。さらに、分離に用いる泳動液を単純にすることにより、イオン化が抑えられ先に述べたイオンサプレッションの影響を少しでも抑えることができる。このようなCEの特徴をESI-MSに組み合わせることで、塩などのマトリックスを除きつつ、金属の溶存状態をできる限り、保持した形で分離を行い、海水中の溶存化学種を検出することを考えた。

CE-MSによる金属の分析に関しては、複数の金属イオンの一斉分析や有機金属の状態分析が報告されている。これらの報告では、MSの位置付けはCEの高感度かつ選択的な検出器とされている。一方、本研究は、高濃度の塩が含まれる溶液中の溶存化学種をESI-MSで測定するための前処理法としてCEを用いた。

2. 研究方法

塩化ストロンチウム(SrCl_2)は和光純薬製一級、塩化リチウム(LiCl)、塩化セシウム(CsCl)、硝酸ストロンチウム($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)、塩化バリウム二水和物($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、塩化カルシウム二水和物($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、塩化マグネシウム六水和物($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、塩化イットリウム六水和物($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、塩化ランタン六水和物($\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)は関東化学製特級、塩化ナトリウム(NaCl)、塩化カリウム(KCl)、は和光純薬製特級、HIBAは東京化成製特級の試薬、シュウ酸は関東化学製0.05 mol/L溶液、酢酸は関東化学製0.1 mol/L溶液を用いた。試料の調製および希釈は、超純水(18.2 M Ω)を用いた。その他は、特級試薬を用いた。

ESI-MSはLCMS-2010A(SHIMADZU)を用いた。ESI-MSは、ポジティブイオンモードを使用し、 m/z 10-500までスキャンモードによってマススペクトルを測定した。試料導入は、フローインジェクション法(FIA)で行った。LCカラムは用いず、単純なESI-MSとして使用した。ESI-MSの詳細な分析条件は、Table 1に示した。

CEは、CAPI-3300(Photal)を用いた。CEとESI-MSの接続は、LCMS-2010AのESIインターフェースを改造し、中心に分離キャピラリーが通る同軸3層構造(泳動試料、シース液、窒素ガス)とし、自作した。インターフェースの構成、泳動液、シース液の条件設定を検討した。シース液は、LCポンプ(LC-10ADvp, SHIMADZU)を用いて送液した。分離キャピラリーは、未処理のフューズドシリカキャ

ピラリー (I.D. 75 μm , O.D. 375 μm , total length 105 cm, GL Science)を用いた。キャピラリーの ESI 末端は、ESI との電氣的な接続を向上させるため、表面のポリイミド被膜を幅約 1 cm ほど焼きとった。測定に際して、このキャピラリーは超純水、0.1 M 塩酸 (HCl)、超純水、0.1 M 水酸化ナトリウム (NaOH)、超純水、泳動液でそれぞれ 5 分間ずつ洗浄した。また、測定毎に泳動液で 3 分間洗浄を行った。マススペクトルの測定は m/z 10-500 までとし、CE の電圧印加後 1 分後に開始した。Table 2 に CE-MS の分析条件を示す。

3. 実験結果および考察

3. 1 CE-MS の分析条件と ESI-MS と CE-MS で得られた結果の比較

CE-MS では ESI-MS と異なり、試料の分離、イオン化の際に泳動液とシース液と混和される。泳動液は、電気伝導

体として用いられる。ESI-MS 分析では泳動液は用いられないため、金属化学種に対して泳動液がどのように影響を与えるかを評価する必要がある。泳動液の影響は、金属化学種の液相反応による状態変化 (泳動液との錯形成) と気相反応による検出ピークの変化 (気相での泳動液の付加反応) が考えられた。そこで、1 mM SrCl_2 水溶液を試料に用いて、検出される試料の化学種に最も影響 (錯形成または付加反応) を与えると考えられる泳動液を検討し、試料のイオン化に大きく関与するシース液の選定を検討した。泳動液は、酢酸 (HOAc)、酢酸アンモニウム (NH_4OAc)、塩化ナトリウム (NaCl)、塩化カルシウム (CaCl_2)、塩化アンモニウム (NH_4Cl)、ヨウ化ナトリウム (NaI)、炭酸水素アンモニウム (NH_4HCO_3) およびアンモニア水 (NH_4OH) の 8 種類で測定を試みた。シース液は、超純水、酢酸 (HOAc)、酢酸アンモニウム (NH_4OAc)、塩化アンモニウム (NH_4Cl)、硝酸アンモニウム (NH_4NO_3) お

Table 1. ESI-MS の実験条件

ESI-MS の条件	
ESI voltage	4.5 kV
Mobile phase	Purified water
Sample volume	5 μL
Nebulizing and Drying gas	N_2
Nebulizing gas flow	1.5 L/min
Drying gas pressure	0.1 MPa

Table 2. CE-MS の実験条件

CE の条件	
Capillary	uncoated fused silica capillary
Electrolyte	5 mM acetic acid (pH 3.5)
Voltage	30 kV
Sample injection	Pressure (5 kPa, 3 s)
Sample volume	18 nL
ESI-MS の条件	
ESI voltage	4.5 kV
Sheath liquid	Purified water
Sheath liquid flow rate	10 $\mu\text{L}/\text{min}$
Nebulizing and Drying gas	N_2
Nebulizing gas flow	0.8 L/min
Drying gas pressure	0.02 MPa

よび過塩素酸アンモニウム(NH₄ClO₄)の6種類の溶液を検討した。

CE-MS によって得られたストロンチウム化学種とESI-MS で得られた結果を比較した。CE-MS の結果は、ESI-MS の結果と以下の2点が異なった。

i) 試料由来の陰イオンとの化学種が検出されないこと

CE-MS ではストロンチウムと試料由来の陰イオンの化学種は検出できず、EXAFS や分子シミュレーションが示す結果と一致した。そのため、ESI-MS で検出された Sr-Cl および Sr-NO₃ という化学種は、ESI-MS 中の気相反応で生じた化学種と考えられる。これは、試料中の陰イオンより泳動液由来の酢酸(イオンまたは分子)が豊富に存在したこと、Sr-Cl、Sr-NO₃ という化学種の生成(気相反応)が電気泳動の過程を経たことで抑制されたためと考えられる。

ii) 泳動液成分と結合したストロンチウム化学種

CE-MS の測定では、泳動液に用いた酢酸とストロンチウムが結合した化学種が検出された。この方法では、目的とする化学種が泳動液の影響(ここでは錯形成または付加反応)を強く受けることがわかった。酢酸は、試料溶液に含まれておらず、かつ、天然水中にはほぼ存在しない物質であることから、実際に天然水を測定する際には検出された酢酸と金属が結合した化学種は泳動液由来であると判断した。また、キャピラリー中に導入した試料の pH(pH 5.1)が泳動液の pH(pH 3.5)と異なるために、pH が低くなることで影響(ここでは錯形成)を受けることも考えられる。つまり、電気泳動中において試料の状態変化が生じる可能性がある。理想的には、酢酸が i) で示した試料中の錯体の解離、会合を抑制または促進することがなければ、泳動液として最も望ましい。しかし、実際には全ての条件に当てはまる泳動液がなく、現状では酢酸を用いざるを得ない。

3.2 CE-MS によるストロンチウム以外の金属化学種の測定

1 mM 塩化リチウム(LiCl)、1 mM 塩化セシウム(CsCl)、1 mM 塩化マグネシウム(MgCl₂)、1 mM 塩化カルシウム(CaCl₂)、1 mM 塩化バリウム(BaCl₂)、1 mM 塩化イットリウム(YCl₃)、1 mM 塩化ランタン(LaCl₃) および 1 mM 塩化アルミニウム(AlCl₃) 水溶液を調製し、測定した。CE-MS は Table 2 と同じ条件で行った。

1 mM LiCl 水溶液の測定では、リチウム化学種が検出

されなかった。これは、測定したマスペクトルの条件が m/z 10-500 であり、リチウム化学種が Li⁺(m/z 7)として測定されたことが原因と考えられる(すなわち、[Li(H₂O)_n]⁺では検出されなかった)。1 mM CsCl 水溶液の測定から得られたマスペクトルでは、セシウム化学種 Cs⁺(m/z 139)が同定された。1 mM MgCl₂ 水溶液では、マグネシウムの水和した2価の化学種および、マグネシウムと酢酸の化学種が同定された。ストロンチウムとは異なり、マグネシウムの2価の水和した化学種の強度は低かった。1 mM CaCl₂ および 1 mM BaCl₂ 水溶液の各測定でも、これら金属の水和した2価の化学種および、カルシウム、バリウムと酢酸の化学種が同定された。また、1 mM YCl₃、1 mM LaCl₃ および 1 mM AlCl₃ 水溶液の測定では、酢酸との多様な化学種が確認された。全ての溶液で、金属と試料由来の塩化物イオンとの化学種は検出されなかった。測定した2価および3価の金属には、泳動液に用いた酢酸が結合した化学種が観察された。ストロンチウムと、マグネシウム、カルシウム、バリウムは、溶液中で主に2価の水和した化学種で存在するとされるが、CE-MS では、同じ濃度、試料量で測定したにもかかわらず、2価の水和化学種が検出される割合は金属ごとに異なった。さらに、検出されたイットリウム化学種は全て酢酸と結合しており、酢酸の影響を非常に強く受けることがわかった。

金属に対する酢酸の結合を評価するため、得られたマスペクトルから、同定された全化学種中の酢酸の影響が及んでいない(酢酸と結合していない)化学種の割合を算出した。

酢酸の影響が及んでいない化学種の割合 =

$$\frac{\sum([M(H_2O)_n]^{2+} + [M(OH)]^+)}{\sum [M_{all\ species}]} \dots\dots\dots (1)$$

式(1)を用いて計算した結果、2族、3族の金属で酢酸が結合していない化学種の割合は、Y < Mg < La < Ca < Sr < Ba の順であった。物理化学的な性質(価数、イオン半径、伝導度)、式(1)から得られた割合、安定度定数の大きさを比較したが、これらの値には関連性が認められなかったことから、酢酸-金属の化学種は気相反応、すなわちスプレー時に生じた付加反応により生成された可能性が高いことが示唆された。

2族の金属を比較すると、式(1)で得られた割合と、イ

オン半径との間に整合性がみられた。すなわち、小さいイオンほど酢酸が付加し、検出されやすい傾向にある。3族の金属にも同様の傾向がみられたが、同じ周期に位置する、ストロンチウムとイットリウム、バリウムとランタンにはこの傾向が当てはまらなかった。これは、酢酸との安定度定数が示す通り、2族、3族の金属の反応性の違いに由来すると考えられる。また、アルミニウムの測定においても酢酸と結合した化学種の割合が高かった。このことから、泳動液の酢酸は2価の金属よりも、3価の金属に対して顕著に結合しやすいことがわかった。

3.3 CE-MS による有機酸錯体の測定

1 mM SrCl₂ および 1 mM Sr(NO₃)₂ 水溶液を CE-MS で測定したとき、ストロンチウム化学種と酢酸の結合が確認された。この酢酸-金属の化学種は、付加反応(つまり気相反応)で生じることが示唆された。そこで、ストロンチウムと有機酸(シュウ酸(H₂C₂O₄)または α -ヒドロキシイソ酪酸(HIBA))を共存させた試料を測定した。

SrCl₂ を含む 3 種類の溶液、1 mM SrCl₂ [a]、1 mM SrCl₂ + 1 mM H₂C₂O₄ [b]、1 mM SrCl₂ + 1 mM HIBA [c] を CE-MS でそれぞれ測定した。試料の導入時間は 5 秒とし、Table 2 と同じ条件で行った。各試料の測定で得られた

トータルイオンエレクトロフェログラム(TIE)を Fig. 1-[a]~[c]に示す。全ての試料で、6.5 分にピークが確認された。6.5 分に観測されたピークは水および酢酸と結合したストロンチウム化学種によるピークと判断した。試料[b]、[c]の測定では、6.5 分にみとめられるピークが検出された後に、検出強度がバックグラウンドまで低下することなく再び上昇した。これらをピーク B-2 およびピーク C-2 とした。ここで、全ピークのマスペクトルから、試料中のストロンチウムの挙動を解析し、ピーク B-2、C-2 で、同定されたストロンチウム化学種に変化がみられないことを確認した。その結果、ピーク B-2、C-2 において、H₂C₂O₄ または HIBA とストロンチウムが試料溶液中で錯形成したと考えた。安定度定数において、ストロンチウムと H₂C₂O₄ (log K=1.25) または HIBA (log K=0.55) は酢酸 (log K=0.43) より高い。ストロンチウムがこれらの有機酸と錯形成したと仮定すると、ストロンチウム錯体の価数は、電荷密度という点で、2価で存在するストロンチウム化学種より低く、泳動時間が遅くなり、ピーク B-2、C-2 が生じたと説明できる。これらのピークが異なる泳動時間で検出されたことは、キャピラリー中において状態の違う錯体(Sr-H₂C₂O₄ または Sr-HIBA) が存在していたことを示している。さらに、ピーク B-2、C-2 のピ

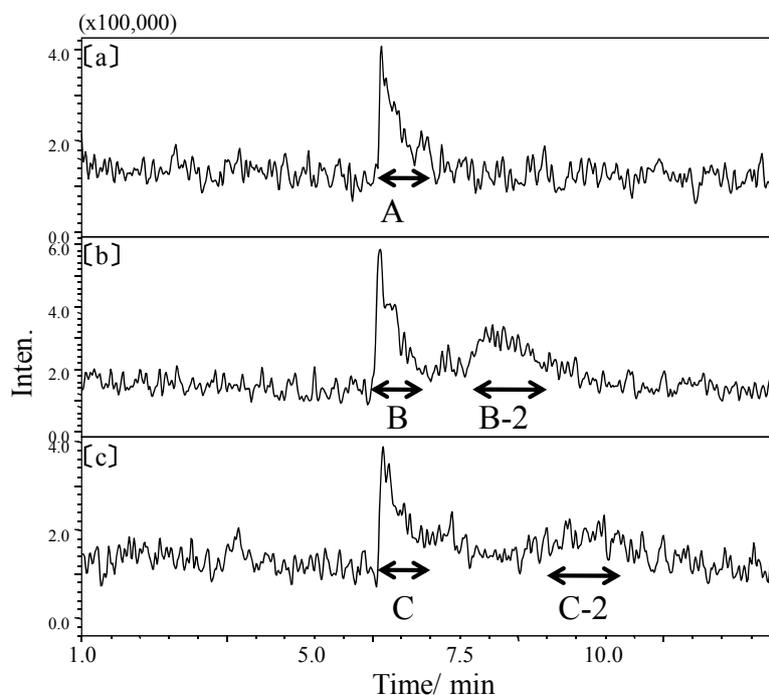


Fig. 1. 1 mM SrCl₂ [a], 1 mM SrCl₂ + 1 mM H₂C₂O₄ [b], 1 mM SrCl₂ + 1 mM HIBA [c] のトータルイオンエレクトロフェログラム(TIE)

ーク高さの違い、泳動時間の違いは、Sr-H₂C₂O₄ と Sr-HIBA の安定度定数の差異に由来するものと考えた。

以上から、CE-MS では、試料中での金属化学種の状態を決定するために、マススペクトルだけでなく TIE を含め、溶液中の金属の状態を考察することが必要と考えた。

最終的に検出されたマススペクトルでは、ストロンチウムに対する H₂C₂O₄、HIBA の結合よりも、泳動液として用いた酢酸の結合が強く反映した結果が確認された。マススペクトルの結果と TIE の変化を併せると、ピーク B-2、C-2 から同定された酢酸-ストロンチウムの化学種は、スプレ-の過程(イオン化の過程)で有機酸が一度外れて酢酸が付加したと考えると矛盾がない。つまり、一連の測定で同定されたストロンチウム化学種への酢酸の付加は、キャピラリー中の試料と泳動液の混合域にあたる部分がスプレ-されることによって生じたと考えられる。ESI-MS においても、金属と溶媒の付加反応が生じることは報告³⁴⁾されており、CE-MS にみられた酢酸-金属の化学種は、これと非常に類似したプロセスで生成されたと考えた。

3. 4 マトリックスを含む溶液からのストロンチウム化学種の同定

マトリックスを段階的な濃度で加えた試料を測定した。

対象金属はストロンチウムとし、マトリックスは塩化カリウム(KCl)、塩化ナトリウム(NaCl)を用いた。CE-MS が価数の異なる金属を分離(マトリックスを排除)し、ストロンチウム化学種を検出できるかを確認した。1 mM SrCl₂に、1、2、3、5、10 mM KCl、1、2、3、5、10、50、100 mM NaClをそれぞれマトリックスとして共存させた溶液を CE-MS で測定し Table 2 と同じ条件で行った。

KCl マトリックス溶液

CE-MS を用いて KCl を含む混合溶液を測定した。全ての混合溶液の測定において、ストロンチウム化学種が検出された。得られたマススペクトルからストロンチウム化学種を同定した結果、試料にマトリックスを共存させたにもかかわらず、ストロンチウム化学種に変化は確認されなかった。また、これらの化学種はマトリックスの濃度変化に依存することはなかった。

ストロンチウム化学種とカリウム化学種のピークの分離は、それぞれの化学種 [Sr(H₂O)₆]²⁺(*m/z* 98)、K⁺(*m/z* 39) が示す各イオンエレクトロフェログラムによって観察された。Fig. 2 に各 KCl 濃度における [Sr(H₂O)₆]²⁺(*m/z* 98)、K⁺(*m/z* 39) のエレクトロフェログラムを示す。カリウム濃度により、ストロンチウム、カリウム化学種のピーク形状に違いが

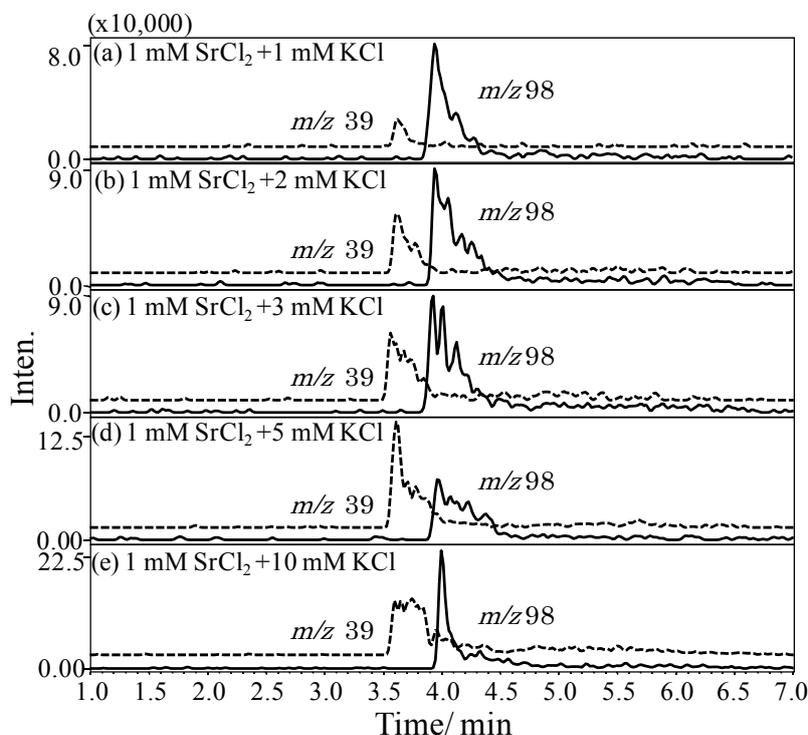


Fig. 2. KCl 濃度における [Sr(H₂O)₆]²⁺(*m/z* 98)、K⁺(*m/z* 39) のエレクトロフェログラム

みられたが、今回の濃度範囲では全ての混合溶液の測定においてストロンチウム化学種を分離できた。ESI-MSではカリウムの濃度の増加に伴い、ストロンチウム化学種 $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (m/z 98) の検出強度に顕著な低下がみられた。これは、KCl が試料溶液中に含まれることで、ストロンチウムのイオン化が阻害されていることを示している(イオンサプレッション)。一方、CE-MSでは、イオンエレクトロフェログラムにおいてストロンチウム化学種 $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (m/z 98) の強度は顕著な低下を示さなかった。すなわち、今回の条件では CE-MS は、マトリックスによるイオンサプレッションの影響を排除し、ストロンチウムをイオン化できることを示している。CE-MS においてイオンサプレッションが生じなかったことは、試料の導入量が CE-MS で 18 nL、ESI-MS で 5 μL であることに起因するかもしれないが、目的のピークの検出が効率良く成されれば、目的には合致すると考えた。

NaCl マトリックス溶液

NaCl を含む全ての混合溶液を CE-MS で測定した。KCl の混合溶液の分析と同様に、得られたマスペクトルからストロンチウム化学種が確認された。CE-MS は、NaCl、KCl を含む試料溶液中において、マトリックスの種類、濃度変化の影響を排除し、一貫したストロンチウム化学種を検出可能であることが確認された。ナトリウム化学種は、 $[206+\text{Na}]^+$ (m/z 229)、 $[248+\text{Na}]^+$ (m/z 271)、つまり、 Na^+ (m/z 23) として検出されず、 m/z 206、248 に相当するバックグラウンドピークに付加した形で観察された。これらのピークは、測定機器由来で ESI-MS の装置内に付着し、供給されている中性分子であることがわかっている。さらに、50 mM、100 mM NaCl 混合溶液の測定では、 $[206+\text{Na}]^+$ 、 $[248+\text{Na}]^+$ に加えて、酢酸イオンとのクラスター $[\text{Na}(\text{Na}(\text{OAc}))_n]^+$ が形成し、検出された。ストロンチウム化学種とナトリウム化学種の分離は、それぞれの化学種 $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (m/z 98)、 $[248+\text{Na}]^+$ (m/z 271) が示す各イオンエレクトロフェログラムによって観察された。1 - 5 mM の NaCl 混合溶液の測定では、ナトリウム化学種のピーク (m/z 271) が示す強度は、イオンエレクトロフェログラム上で顕著な変化を示さなかった。10 - 100 mM の NaCl 混合溶液の測定では、ストロンチウム化学種のピーク後に、ナトリウム化学種のピークの検出が確認された。全ての NaCl 混合溶液の測定において、MS で検出されたナトリウム化

学種のピーク強度は低く、それに比べストロンチウム化学種のピーク強度は高かった。特に、50 mM、100 mM の混合溶液では、高濃度の NaCl が共存することで、ストロンチウム化学種のピークが明瞭となり、ストロンチウム化学種とナトリウム化学種の分離が改善されることがわかった。以上のことから、CE-MS は、0 - 100 mM の NaCl の濃度変化に適応できることが確認された。また、得られたストロンチウム化学種から、CE によりマトリックスと分離された目的の金属は、分離に伴う、イオン強度の変化に依存することなく、本来の溶液中の状態を維持できると考えられる。

CE-MS 測定で観測された KCl、NaCl の挙動

マトリックスとして混合させた 1 - 10 mM KCl、1 - 100 mM NaCl の CE-MS における挙動を考察した。CE-MS の測定において、カリウム、ナトリウムのそれぞれの化学種はバックグラウンドの中性分子に付加した形で観察された(中性分子としては m/z 206、248 に相当する)。すなわち、カリウムでは K^+ (m/z 39)、 $[206+\text{K}]^+$ (m/z 245) および $[248+\text{K}]^+$ (m/z 287)、ナトリウムでは、 $[206+\text{Na}]^+$ (m/z 229) および $[248+\text{Na}]^+$ (m/z 271) という化学種がそれぞれ検出された。50、100 mM の NaCl 混合溶液の測定を除いて、これらの金属に対しては泳動液に用いた酢酸の付加は観察されなかった。この結果から、ナトリウム、カリウムは CE-MS を用いることで主に 1 価イオンとして検出されることがわかった。これは、試料を電気泳動させることで、陽イオンと結合していない陰イオンがキャピラリー中で分離されたことが原因と考えられる。

一方、ESI-MS のみで 1 mM KCl、NaCl 水溶液をそれぞれ測定した。これらの試料からはそれぞれ、 $[\text{K}(\text{KCl})_n]^+$ (m/z 39+74n) および $[\text{Na}(\text{NaCl})_n]^+$ (m/z 23+58n) という金属イオンと塩化物イオンとのクラスターが形成され、検出された。これは、ESI-MS の FIA 分析において試料中の電氣的に等量な陽イオンと陰イオンが同時にスプレーされ、イオン化へ導かれることに由来する人為的なイオンである。

CE-MS と ESI-MS にみられたナトリウム、カリウムの挙動を比較すると、CE-MS は、多量の塩が含まれる試料を測定しても、ESI-MS にみられる塩の析出を防ぐことが可能であると考えられる。その理由として以下の2点が挙げられる。

1) 試料がスプレーされる際は、電気泳動により陽イオンと陰イオンが分離されている。つまり、試料はそのままの

組成でスプレー、脱溶媒されないため塩が生成されない。泳動液由来の陰イオンが存在するが、スプレーされる際には電気泳動により陽イオンが過剰な状況なため、電氣的に中和しにくいと考えられる。

2) 多量の NaCl を CE-MS に導入した場合、 $[\text{Na}(\text{Na}(\text{OAc}))_n]^+$ が形成されるが、CE-MS への導入量は非常に少ない。さらにシース液である超純水により、塩として形成されると予想される酢酸ナトリウムが凝縮しにくい状況であるといえる。

以上のことから、CE-MS は、塩の析出を回避できると期待される。

4. 結言と今後の課題

金属の溶存状態分析法として、従来の ESI-MS と考案した CE-MS を比較することで以下の点を明らかにした。

1) CE-MS は、マトリックスとして NaCl、KCl が含まれる試料溶液に対応し、ストロンチウム化学種を検出可能であった。この方法は、ESI-MS の測定で生じるイオンサプレッションの影響を排除することができ、マトリックス試料に対して有用であった。

2) CE-MS で検出されたストロンチウム化学種は、溶存状態の測定方法である ESI-MS や他の測定法と一致する結果が得られた。しかし、その化学種には泳動液に用いた酢酸の影響が認められたため、分析条件、特に泳動液の組成、溶存状態を保持した分離を行うための pH についてさらに詳しく検討することが必要である。実験では、水和した金属の状態を観察し、溶存状態を測定するための基礎データを収集した。今後、溶液中の金属錯体を検出するためには、CE-MS が金属の溶存状態へ与える影響を評価しなければならない。これは、例えば、試料としてストロンチウム以外の金属、特に、陰イオンとの反応性が高い遷移金属などを用いることで、包括的に判断できると考えた。

本研究では、CE-MS の基礎的な実験条件、マトリックス試料への適応性を判断するため、マトリックスは単一成分とした。さらに試料中の各金属の濃度は、海水中の濃度よりも、ストロンチウムは高く、マトリックスは低い溶液とした。しかし、100 mM NaCl 混合溶液を測定できたことは、海水中の濃度 (Na^+ : 約 10.8 g/L) に比較的近く、まず海水の条件に近付けたものと考えられる。海水中の濃度に相当するストロンチウムと塩化ナトリウムの混合溶液を測定するためには、まず、極低濃度のストロンチウム検出できる感度を得る必要がある。これらの問題点を解決するために、CE のオンライン濃縮法(スタッキング)を考慮すべきである。同時に天然水においては、今回実験に用いたナトリウムとカリウム以外にも、マグネシウム、カルシウムが分析のマトリックスとなり、これらは複数かつ高濃度で存在する。今回は、ストロンチウムを扱った。1価の金属や3価であるイットリウム、アルミニウムなども CE-MS によって化学種の測定ができることがわかったが、これらの溶存状態について研究を進めるためには泳動液との錯形成の問題を解決しなくてはならない。将来、CE-MS を天然水への応用させるためには、複数のマトリックスが混在した溶液へ適応させることが課題である。

文献

- 1) T. Urabe, M. Tanaka, S. Kumakura, T. Tsugoshi: *J. Mass Spectrom.*, **42**, 591 (2007).
- 2) T. Urabe, T. Tsugoshi, M. Tanaka: *J. Mol. Liq.*, **143**, 70 (2008).
- 3) T. Urabe, T. Tsugoshi, M. Tanaka: *J. Mass Spectrom.* **44**, 193 (2009).
- 4) Z. L. Chen, M. Megharaj, R. Naidu: *Microchem. J.*, **86**, 94 (2007).
- 5) T. Oikawa, T. Urabe, S. Kawano, M. Tanaka, *J. Solution Chemistry*, in press.

The Study on the Separation among +1, +2 and +3 Valences of Metals using CE and ESI-MS for the Detection of Metal Species in Seawater

Miho (Tanaka) Takahashi

Tokyo University of Marine Science and Technology

Summary

It is very difficult to characterize metal species in seawater, because it contains a lot of metals. These metals prevent the measurement of the minor metal species. Therefore, the measurement system to remove the salts from seawater efficiently is required. The concentration of metal in seawater is so low that Electrospray Ionization Mass spectrometer (ESI-MS) was required to detect metal species in solution. Therefore, capillary electrophoresis (CE) was adopted, because the separation condition of metal species from salts by the capillary should be milder than that of HPLC and ion chromatography.

In order to characterize metal species in seawater, the coupling of CE and ESI-MS (CE-MS) has been developed. To measure metal species, ESI interface was required with the facility. ESI voltage is simultaneously applied with nebulizing at the tip. Therefore, an ESI interface was modified to connect CE and ESI-MS. In this study, strontium was used as a metal speciation target.

1) A solution containing strontium was measured by ESI-MS and CE-MS, respectively. And cesium, magnesium, calcium, barium, yttrium, lanthanum and aluminum ions could be observed by both ESI-MS and CE-MS. In this study, strontium was used, because the strontium concentration in seawater is 7-8 ppm. To measure seawater, strontium should to be a probe to detect metal species. Although some of strontium species observed by CE-MS agreed with those observed by ESI-MS, some complexes derived from CE electrolyte, which is acetic acid, were also observed by CE-MS. It was confirmed that the composition and condition of the CE electrolyte gave highly effective influences in metal species by CE-MS analysis, and should be improved to detect metal species while keeping their original chemical forms in the solution.

2) NaCl or KCl was added to a strontium solution, and these matrix solutions were measured by ESI-MS and CE-MS. In analysis by ESI-MS, the ionization of strontium species was prevented by the coexisting matrix, such as KCl, in solution. However, the strontium species could be detected by CE-MS without suppression caused by the component of the matrix.

Therefore, It should be expected that the CE-MS will become a useful technique to examine the metal species by removing matrix (*e.g.* NaCl, KCl and other salts), and will have a potential to obtain information of metal species in natural water.