

## 海水の微量元素分析を可能にする凍結濃縮-X線蛍光分析法

原田 誠

東京工業大学理学院

**概要** 凍結濃縮は塩の種類やドープ氷の温度によって濃縮率が変化するため、これらを調節することによって濃縮率を任意に選択できる。凍結濃縮は溶質の排除効率が高く、コンタミネーションや加熱濃縮法に見られるような物質の分解の恐れが極めて低い手法であるが、これまでほとんど分析法の前処理法としては用いられてこなかった。その要因は濃縮された液相が氷全体に分散しているためである。本研究では、凍結濃縮法の微量元素分析への展開を目指すため、シンクロトロン放射光を利用した蛍光 X 線分析法(XRF)を用い、凍結濃縮法による定量性に関する試行を行った。凍結濃縮した液相を取り出さずに、そのまま XRF により多元素同時計測することで、凍結濃縮を高感度分析に利用する方法を検討した。

海水への応用を目指すため、NaCl 水溶液をベースとし、この水溶液にマンガン、コバルト、銅、亜鉛の各硝酸塩を数  $\mu\text{M}$  になるように添加した。この水溶液を凍結してドープ氷とした。単に凍結させるだけでは濃縮液相はドープ氷中に分散するため、キャピラリーを使ってドープ氷に空孔を作成し、液相が空孔へ流入し、収集できるように工夫した。シンクロトロン-XRF 測定は高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設のビームライン BL-4A および BL-15A1 を用いた。予め、共焦点蛍光顕微鏡による $-8^{\circ}\text{C}$ のドープ氷中空孔の観測を行ったところ、空孔が  $\Phi 420 \mu\text{m}$  では空孔内は水溶液で満たされているが、空孔サイズが増すにつれ、空孔内の蛍光強度が弱まり、水溶液相の収集量が減少していることがわかった。これは試料氷中の水溶液相の量が空孔サイズよりも少なかったか、あるいは水溶液相がドープ氷中を移動できる範囲が限定的であるためと思われる。これより、ドープ氷に作成する空孔サイズは  $\Phi 400 \mu\text{m}$  以下とした。シンクロトロン-XRF により、温度は $-1^{\circ}\text{C}$ で遷移金属の硝酸塩を微量含む  $68 \text{ mM NaCl}$  水溶液のドープ氷を観測した。濃縮率は 5 倍であり、空孔サイズは  $\Phi 150 \mu\text{m}$  である。水溶液相の分布であるとみなしている塩素の分布に対し、各遷移金属の分布はほぼ一致しており、グレインバウンダリーの水溶液の移動に伴い、遷移金属イオンも移動したと考えられ、ドープ氷中に分散していた水溶液相が空孔に収集されたことが観測できた。ドープ氷温度を $-4.5$ 、 $-8.0$ 、 $-12.0$ 、 $-16.5^{\circ}\text{C}$ の順に低下させると、空孔内で塩素が濃縮されていく様子を観測することができた。空孔内の蛍光 X 線強度を測定し、濃縮率から見積もられる計算値と比較したところ、 $-12.0^{\circ}\text{C}$ までは計算値とよい比例関係にあるものの、 $-16.5^{\circ}\text{C}$ になると計算値を下回った。これはドープ氷の温度低下によって濃縮が進み、空孔中の液相体積が減少したことが要因と考えられる。空孔内が十分に液相で満たされている場合は定量的な関係があることが示唆された。高感度測定のためには高濃縮が必要となるが、液量は減少する。XRF による定量的な濃度測定を行うには、空孔内を十分に水溶液相で満たす必要がある。これには空孔サイズを小さくする、もしくは液量を増やす必要がある。水溶液相の収集量を増やすために、空孔から離れた位置にある液相も収集できるように空孔形状を工夫する、セルを大型化し、ドープ氷体積を増やす、ドープ氷自体の形状を変え、中央の空孔に液相が流れ込みやすくする、といった新たな工夫によって一層の高感度検出が可能となる。

### 1. 研究目的

電解質などの溶質を含む水溶液を凍結させると、溶質

を内部に含有する、いわゆるドープ氷を生じる。ドープ氷

は巨視的には水中に溶質を含むが、微視的にはドープ氷

は一辺が 100  $\mu\text{m}$ 程度の溶質を含まない純粋な氷微結晶とそれら氷微結晶の隙間であるグレインバウンダリーに存在する水溶液で構成されている。このグレインバウンダリーの水溶液は微結晶氷に溶媒である水分子が奪われ、溶媒量が減少することによって濃縮される。いわゆる凍結濃縮である。このような凍結濃縮は塩の種類やドープ氷の温度によって濃縮率が変化するため、これらを調節することによって濃縮率を任意に選択できる。凍結濃縮は溶質の排除効率が非常に高く、コンタミネーションや加熱濃縮法に見られるような物質の分解の恐れが極めて低い手法である。このように凍結濃縮法は非常に有用な手段であるにもかかわらず、これまでほとんど分析法の前処理法としては用いられてこなかった。その要因は濃縮された液相が氷全体に分散しているためである。図 1 は 10  $\mu\text{M}$  フルオレセインを含む 10 mM KCl 水溶液を凍結させ、測定温度を $-5^{\circ}\text{C}$ とし、共焦点蛍光顕微鏡を用いて観測した結果である。フルオレセインは水溶液中で蛍光を発することが知られているので、図 1 中の緑色の部分が水溶液であり、黒く見える部分が微結晶氷である。水溶液は微結晶氷間、つまりグレインバウンダリーに存在している。図から明らかなように、水相、すなわち濃縮液は氷全体にわたって分散しているために、濃縮液をドープ氷中から取り出して用いることが困難であり、凍結濃縮法の活用を妨げている要因である。よって、凍結濃縮法を分析化学的に活用するためにはドープ氷の分散した濃縮液相そのものを直接観測するか、もしくは濃縮液相を効率よく収集する方法を確立する必要がある。本研究では、シンクロトロン光を利用した蛍光X線分析法(XRF)を用いて以下のような項目を目標とした。

1. 凍結濃縮を利用して XRF の感度を 100 倍程度に高める。
2. X 線照射位置での凍結濃縮液相の深さを制御することにより、定量分析を可能にする。
3. 海水、または脱塩水溶液への適用性を明らかにする。

凍結濃縮では氷中液相の塩濃度は温度にのみ依存し、凍結前の水溶液の塩濃度が濃縮率に反映されるので、希薄な塩溶液ほど高い凍結濃縮率を達成することができる。凍結濃縮を XRF の前段に用いることにより、0.05 M 程度の NaCl 水溶液を凍結すると 100 倍程度の感度増加が期待できる。また、XRF の多元素同時分析の特性を生かして、遷移金属イオンなどの一括高感度分析を可能にす

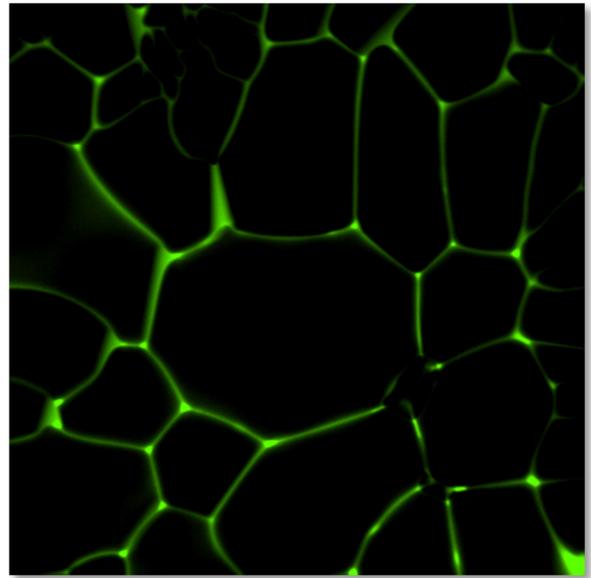


図 1. ドープ氷中の液相の観察

る。このためには、照射 X 線のしみこみ深さの制御が重要である。これまでの研究から自然凍結した氷表面での XRF 測定により、自発的に液相に濃縮された遷移金属イオンの測定が可能であることを示している。しかし、X 線照射位置での液相深さが制御できないため、定量分析には利用できていない。本研究では、この方法の海水等に含まれる微量元素分析への展開を目指すため、本手法の定量性の確保、すなわち X 線照射位置での液相深さの制御を可能にする。海水への直接適用では濃縮限界が 10 倍程度に制限されるが、電気透析排水等ではより高い濃縮率が実現できると期待できる。

## 2. 研究手法と結果

### 2.1 凍結濃縮法

凍結によって水溶液は、温度が溶質の共晶点以上であればグレインバウンダリーに水溶液相を持つドープ氷となり、溶質は濃縮される。このような状態変化は塩の種類と温度に依存する。一例として図 2 に NaCl-水系の相図を示す。NaCl-水系の共晶点は $-21.3^{\circ}\text{C}$ であり、この共晶点以上凝固点以下では氷と水溶液が共存する領域(図 2 中 FCS 部分)が存在する。NaCl の存在によって NaCl 水溶液の凝固点は降下し、図中に現れる凝固点降下曲線として示される。この相図から NaCl ドープ氷中の水溶液相の濃度が見積もられる。たとえば、 $-11.5^{\circ}\text{C}$ で NaCl 水溶液を凍

結させると液相濃度は 3.0 M となる。したがって、凍結前の NaCl 水溶液濃度を 0.1 M とすれば液相は 30 倍に、10 mM NaCl 水溶液を凍結させると 300 倍に濃縮されることになる。このとき、水溶液に含まれる微量成分は、氷に特異的に取り込まれることがなければ、NaCl 同様に液相に濃縮される。凍結前の NaCl 濃度が氷中の液量を決定するので、液相への 100 倍程度の濃縮が可能である。しかしながら前段で述べたように、ドープ氷中に水溶液相が分散しているため、水溶液相だけを選択的に取り出すことは困難である。これまでに本研究グループでは微量の液相を主に氷表面に集めてキャピラリー電気泳動に導入すること (*Anal. Methods*, 2013, 5, 5912) や液相が氷に分散した状態のまま、蛍光顕微鏡や電気化学法で計測することで凍結濃縮を高感度分析に展開することに成功している (*Anal. Chem.* 2011, 83, 3950; 2015, 87, 4314)。しかし、いずれの測定法を採用しても液相の生成、成長の位置制御は極めて重要であり、凍結のような確率過程を決定論的に扱うには、凍結方法、温度履歴、伝導などを適切にコントロールしなければならない。

本研究では、凍結濃縮した液相を取り出さずに、そのまま XRF により多元素同時計測することで、凍結濃縮を高感度分析に利用する方法を検討した。

## 2.2 シンクロトン蛍光X線分析による微量共存物質の検出

図1に示したように、グレインバウンダリーの水溶液相は数~数十  $\mu\text{m}$  程度の幅を持ち、ドープ氷中に分散している。蛍光X線分析装置はラボレベルの装置も存在するが、空間分解能、照射するX線の単色化および単位面積当たりの光子数、温度制御装置の組み込みやすさなどシンクロトン放射光施設の XRF 測定用ビームラインには多くの利点がある。これまで、遷移金属イオンを含む 17 mM NaCl 水溶液のドープ氷について、高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設のビームライン BL-4A にて元素毎の分布測定を行ってきた。図3はその一例である。青→緑→赤の順に観測された蛍光X線強度が強いことを示している。亜鉛イオンを除くと遷移金属イオンはおおよそ塩素と同じような分布をしている。塩素は水溶液のベースとなる NaCl の元素であり、水溶液相の分布と一致していると見なすと、マンガンやコバルト、銅の各元素は塩素の分布とよく一致しているために、これらの元素(イオン)はグレ

インバウンダリーの水溶液相に分布していると推察される。亜鉛は他の元素分布と比べ、特異な分布をしている。図3の視野範囲内ではドープ氷内の数カ所で特異濃縮している様子が観察される。このように水溶液相での元素毎の分布状況が異なることはドープ氷内での各元素の状態が異なるか、あるいは蛍光 X 線の脱出深さ、言い換えると液相の深さに依存すると考えられる。表1に元素毎の水溶液相

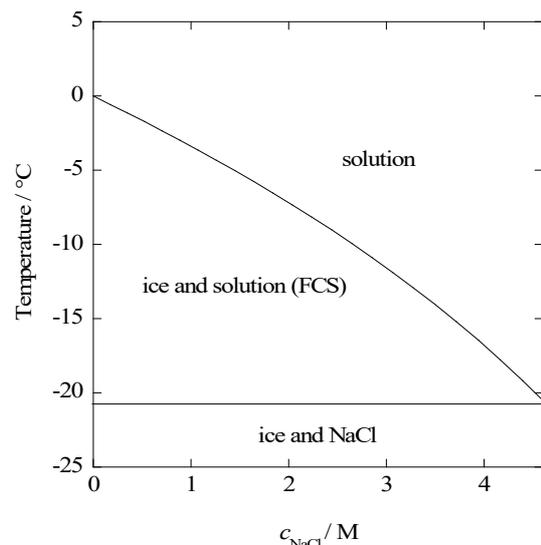


図2. NaCl-水系の相図

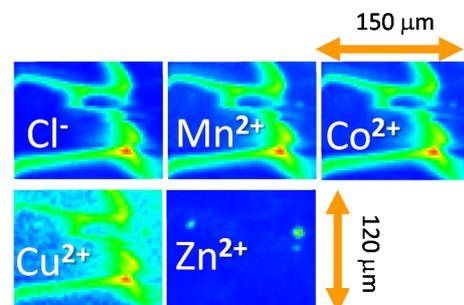


図3. 凍結 17 mM NaCl 水溶液の二次元 XRF 画像

表1 X線のエネルギーおよび水溶液相からの脱出深さ

| excitation                         | Cl K $\alpha$ | Mn K $\alpha$ | Co K $\alpha$ | Cu K $\alpha$ | Zn K $\alpha$ |
|------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| energy of X-ray / keV              |               |               |               |               |               |
| 10.0                               | 2.621         | 5.894         | 6.924         | 8.040         | 8.630         |
| attenuation length / $\mu\text{m}$ |               |               |               |               |               |
| 1229                               | 35.7          | 264           | 420           | 650           | 799           |

からの脱出深さの目安を示す。Cl では脱出深さが 36  $\mu\text{m}$  程度でありほぼ表面からのシグナルのみを検出しているのに対し、Zn では 1 mm 程度の深さからの XRF も観測している。図 3 のように自然凍結した試料では、液相深さが数十  $\mu\text{m}$  であると予想され、また液相の深さを適切に制御することが困難である。以上より、本研究では以下のアプローチにより凍結濃縮 XRF の定量性を確保することを検討した。

1. ドープ氷上に 0.6 mm 程度の水溶液相溜まり(空孔)を生成した。
2. 1 の空孔を利用して水溶液相を収集し、温度による凍結濃縮効果を確認した。
3. 1 と 2 に基づいて凍結濃縮-XRF の定量性を検討した。

#### ・ドープ氷中に水溶液相収集するための空孔形成

ドープ氷では水溶液相が網目状に分布しているため、ドープ氷中に適切な空孔を作成すれば、水溶液相を空孔内へ導く可能性がある。図 4 はその空孔の形成法である。まず、キャピラリー( $\Phi 150, 375, 660 \mu\text{m}$ )をドープ氷に差し、 $-15^\circ\text{C}$ で凍結し、20 分間放置後、キャピラリーを引き抜き、空孔を作成した。セル温度を $-1^\circ\text{C}$ に設定し、氷中の水溶液相を空孔へ移動させた。30 分後、空孔内に流入した液相をシンクロトン-XRF によって測定し、元素毎の分布状況を観測した。

#### ・シンクロトン-XRF 測定に用いた測定セル

シンクロトン放射光施設で使用した氷温セルの模式図を図 5 に示す。この図はセルを俯瞰した図である。シンクロトン放射光は水平方向へ出射されるので、試料は鉛直に立てておく必要がある。直径 5 mm 高さ 8 mm のガラスディッシュに試料水溶液を入れ、ペルチェユニットで温度を $-15^\circ\text{C}$ にして水溶液を凍結させた。このペルチェユニットの温度を正確に制御するために、本助成金によって購入したペルチェコントローラ(TDC-2030R, Cell System 社製)を用いて行った。凍結後、キャピラリーを引き抜き、空孔を作成した。

試料氷の表面に対し、 $45^\circ$ でシンクロトン放射光を照射し、照射光に対して $90^\circ$ に置いたSDDによって放出された蛍光X線強度を測定した。試料氷が大気と直接接触すると、大気中の水分が凝固し、試料氷表面に付着するため、試料の入ったガラスディッシュをアクリルカバーで覆い、内部を乾燥ヘリウムで置換した。X線はカバーに取り付けた

カプトン窓を經由して入射・出射できるようにした。この測定セルを図 5 に示した X-Y 方向に自動ステージで動かし、ドープ氷に対して照射するX線の位置を変えながら XRF 測定を行った。

これらの XRF 測定は高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設のビームライン BL-4A および BL-15A1 を用いた。



図 4. ドープ氷への空孔形成

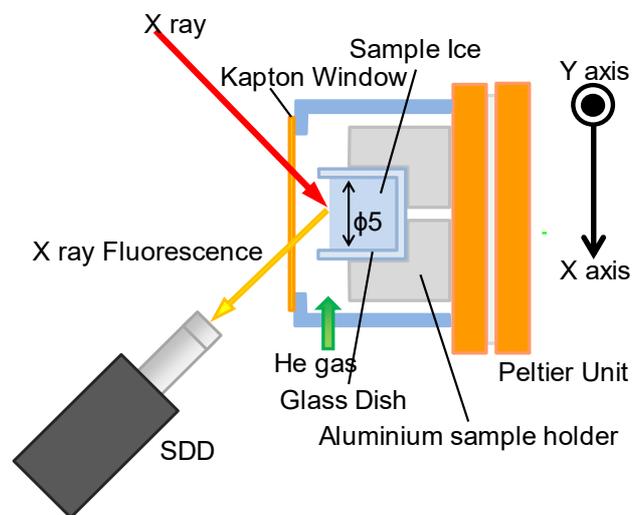


図 5. シンクロトン-XRF 測定用氷温セル

BL-4A は XRF により試料中に含まれる元素のマッピング測定ができるビームラインである。KBミラーを備え、シンクロトロン放射光を  $4 \times 4 \mu\text{m}$  の矩形に成型できるため、試料中での詳細な元素分布状況を計測することができる。一方、BL-15A1 はアンジュレータ光源によるX線を利用するため、非常に高輝度のX線(BL-4A の数百倍。BL-4A はベンディングマグネット)を利用できるが、X線サイズは  $20 \times 20 \mu\text{m}$  である。

#### ・ドーブ氷作成に用いる水溶液

XRF 測定に用いた水溶液は NaCl 水溶液に、遷移金属としてマンガン、コバルト、銅、亜鉛の硝酸塩を濃度がそれぞれ 25, 15, 5,  $5 \mu\text{M}$  になるように添加した。また、温度設定や空孔サイズの変更にに対応できるように、各塩濃度が2倍である試料も併せて調製した。これらの水溶液は添加した硝酸塩濃度が極めて低く、pH は極弱酸性であった。この pH 測定のために pH メータ(HM-42X, 東亜ディーケーケー(株)社製)を本助成金により購入した。また氷中での pH 測定を行うために、氷用 pH 電極取り付けのための改造を行った。

#### ・共焦点蛍光顕微鏡によるドーブ氷中空孔の観測

図6に  $17 \text{ mM NaCl}$  と  $10 \mu\text{M}$  フルオレセインナトリウム水溶液を凍結して  $-2^\circ\text{C}$  に設定して共焦点蛍光顕微鏡にて観察した結果を示す。水溶液相の NaCl 濃縮率は約30倍である。試料氷中に  $\Phi 150 \mu\text{m}$  のキャピラリーで空孔を作成した(図中の白点線)。図からも明らかなように、時間が経過するにつれ、周囲のグレインバウンダリーに分散していた水溶液相が空孔内に徐々に流入していく様子が観測された。逆に周囲のグレインバウンダリーの水溶液相は空孔内の液相が増大するのに反して減少していった。

図7はドーブ氷に作成した空孔のサイズの違いによって水溶液相がどのように収集されるか、共焦点蛍光顕微鏡によって観察した結果である。試料として  $1 \mu\text{M}$  フルオレセインナトリウムを含む  $17 \text{ mM NaCl}$  水溶液を凍結させ、 $-8^\circ\text{C}$  で観測した。 $\Phi 420 \mu\text{m}$  では空孔内は水溶液で満たされているが、空孔サイズが増すにつれ、空孔内の蛍光強度が弱まり、水溶液相の収集量が減少していることがわかった。これは試料氷中の水溶液相の量が空孔サイズよりも少なかったか、あるいは水溶液相がドーブ氷中を移動できる範囲が限定的であるためと思われる。これより、ドーブ氷に作成する空孔サイズは  $\Phi 400 \mu\text{m}$  以下とした。

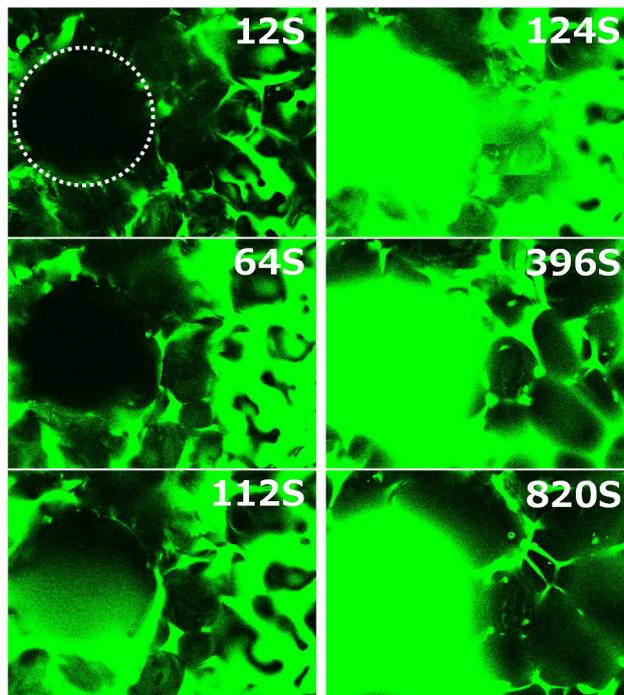


図6. 共焦点蛍光顕微鏡による水溶液相の観察

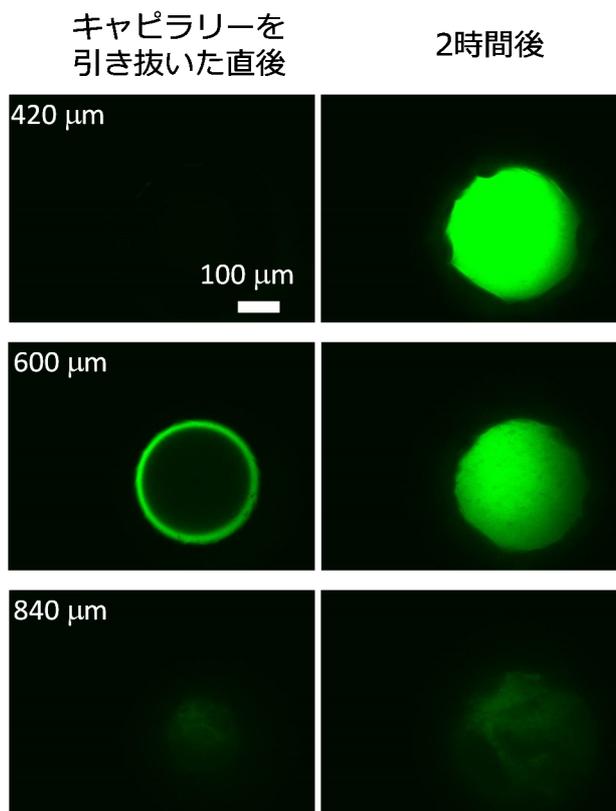


図7. 空孔サイズの違いによる水溶液相収集の違い  
図中の数値はキャピラリー直径

・シンクロトロン-XRF による観察

図8は 25 μM Mn, 15 μM Co, 5 μM Cu, 5 μM Zn 各硝酸塩を含む 68 mM NaCl 水溶液のドープ氷のシンクロトロン-XRF による観測結果である。測定温度は-1°Cであり、濃縮率は 5 倍である。空孔サイズは Φ150 μm であるが、観測結果はかなり横に広がった形状を示している。これは図 5 に示したように、氷に対して X 線を 45°で入射し蛍光 X 線の測定でもディテクタである SDD を入射 X 線に対して 90°の位置で観測しており、観測される領域が水平方向に広がったためである。水溶液相の分布であるとみなしている塩素の分布に対し、各遷移金属の分布はほぼ一致しており、グレインバウンダリーの水溶液の移動に伴い、遷移金属イオンも移動したと考えられる。すなわち、ドープ氷中に分散していた水溶液相が Φ150 μm の空孔に収集されたことが観測できた。図 8 下段はドープ氷調製後に 210 分経過した試料の元素分布である。空孔への水溶液相の流入が続き、液量が増大したことによって蛍光 X 線強度が増大している。

空孔に収集された水溶液相(図 8)の塩素が、空孔内で温度変化によってどのように濃縮されるか観測した結果を図 9 に示す。温度の低下に伴い、濃縮率が上がり、空孔内で塩素が濃縮されていく様子をはっきりと観測することができた。図 9 の赤枠で囲った領域の蛍光 X 線強度を積算し、ドープ氷温度変化による蛍光 X 線強度、すなわち枠内に存在する塩素量がどのように変化するのを見積もったグラフを図 10 に示す。

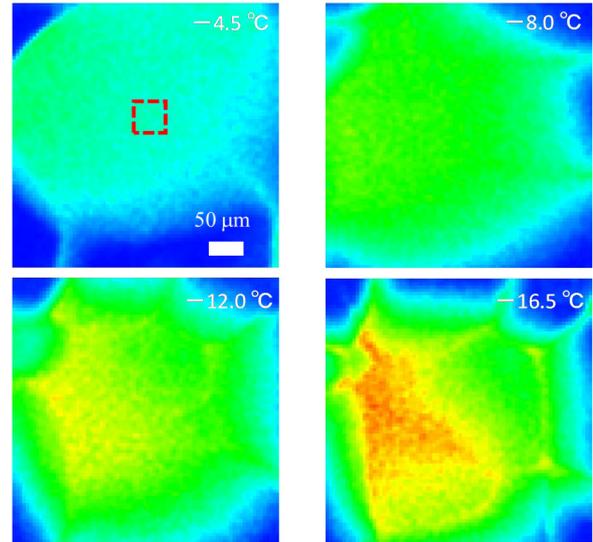


図 9. ドープ氷に作成した空孔内に収集した水溶液相の温度依存性

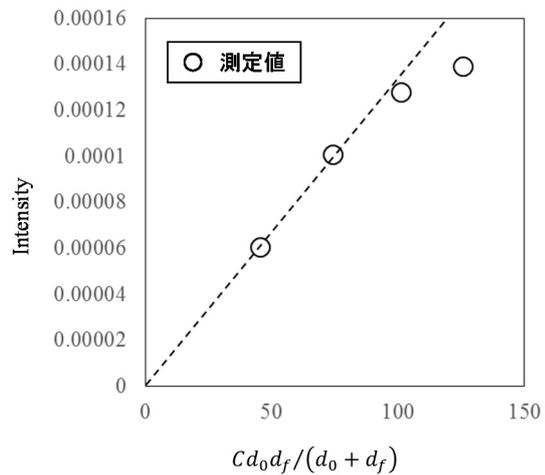


図 10. ドープ氷中に作成した空孔での XRF 強度と予想される蛍光強度の関係

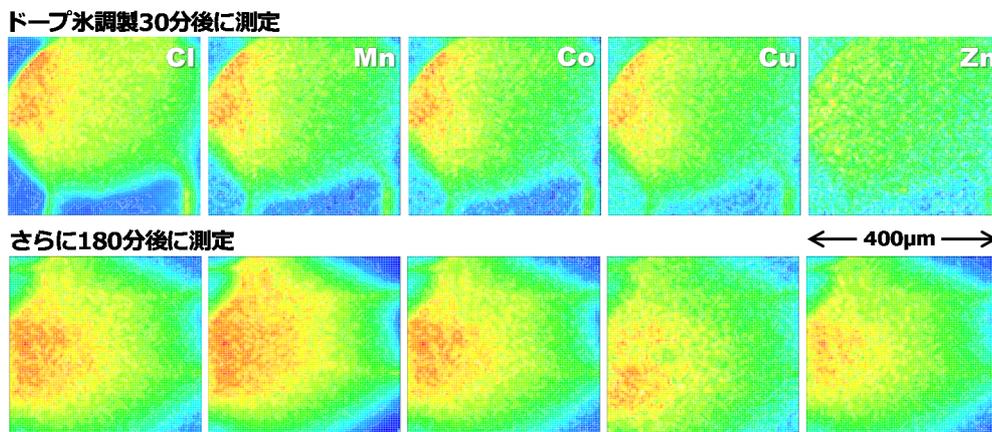


図 8. シンクロトロン-XRF による Φ 150μm の空孔を設けたドープ氷の元素毎の分布状況  
水溶液試料として 68 mM NaCl, 25 μM Mn, 15 μM Co, 5 μM Cu, 5 μM Zn 各硝酸塩を用い、測定温度を-1°Cとした。

縦軸に積算された蛍光 X 線強度、横軸に濃縮率から見積もった水溶液相での塩化物イオン濃度  $C$  から予想される蛍光 X 線強度を取りプロットした。蛍光 X 線強度は以下のような式で計算される：

$$\frac{I_f}{I_0} = C \frac{d_0 d_f}{d_0 + d_f}$$

ここで、 $d_0$ は照射 X 線の浸入深さ、 $d_f$ は照射 X 線の吸収によって生じた蛍光 X 線の脱出深さ、 $I_0$ は照射 X 線強度、 $I_f$ は観測された蛍光 X 線強度を示す。 $I_f / I_0$ は照射 X 線強度によって規格化された蛍光 X 線強度を表している。つまり図 10 の X 軸は設定した温度によって期待される濃縮率に対する蛍光強度に対応する。図 10 の測定値は左から順に、-4.5、-8.0、-12.0、-16.5°Cの測定結果から見積もった蛍光 X 線強度積算値を示している。グラフから -12.0°Cまでは予想値とよい比例関係にあるものの、-16.5°Cになると蛍光 X 線強度予想値を下回っている。これはドープ氷の温度低下によって濃縮が進み、空孔中の液相体積が減少したことが要因と考えられる。液相が減少すると、

1. 照射 X 線の照射領域が減少するため、蛍光 X 線強度が減少する。
2. 空孔内の液上面が低下し、X 線の照射位置が変わる。
3. 液が空孔内で均一に分布しなくなる。

などの影響が考えられ、観測される蛍光 X 線強度の低

下を引き起こす。

空孔に収集された水溶液相の量が空孔サイズに比べて少ない例を図 11 に示す。これは 50  $\mu\text{M}$  Mn, 30  $\mu\text{M}$  Co, 10  $\mu\text{M}$  Cu, 10  $\mu\text{M}$  Zn 各硝酸塩を含む 34 mM NaCl 水溶液を凍結させ、 $\Phi 375 \mu\text{m}$  の空孔を作成したドープ氷の XRF 観測結果である。塩素の分布状況を見ると、空孔内の下半分に分布している。セルは縦置きになっているため、空孔内に流入した水溶液量が空孔サイズの半分程度であればこのように下半分に溜まると考えられる。34 mM NaCl 水溶液を -8°Cとしてドープ氷を調製したため、濃縮率は 63 倍であり、空孔サイズと比べると液量が不足している可能性が高い。このように液量が少ない場合、空孔内の水溶液の分布が不均一となり、各繊維金属元素の分布もかなりのばらつきが見られる。このことから、空孔サイズと液量は XRF での観測結果に非常に重要な要因と言える。

高濃縮になると、当然のことながら、液量は減少する。XRF による定量的な濃度測定を行うには、空孔内を十分に水溶液相で満たす必要がある。これには空孔サイズを小さくする、もしくは液量を増やす必要がある。今回、本研究では XRF 測定としてシンクロトロン放射光を利用したが、凍結濃縮法による濃度検出はむしろラボレベルでの XRF に適用できることが望まれる。よって空孔サイズを小さくするとシンクロトロン放射光のように照射 X 線サイズを十分集光できないラボ XRF では測定感度の向上が望めないの

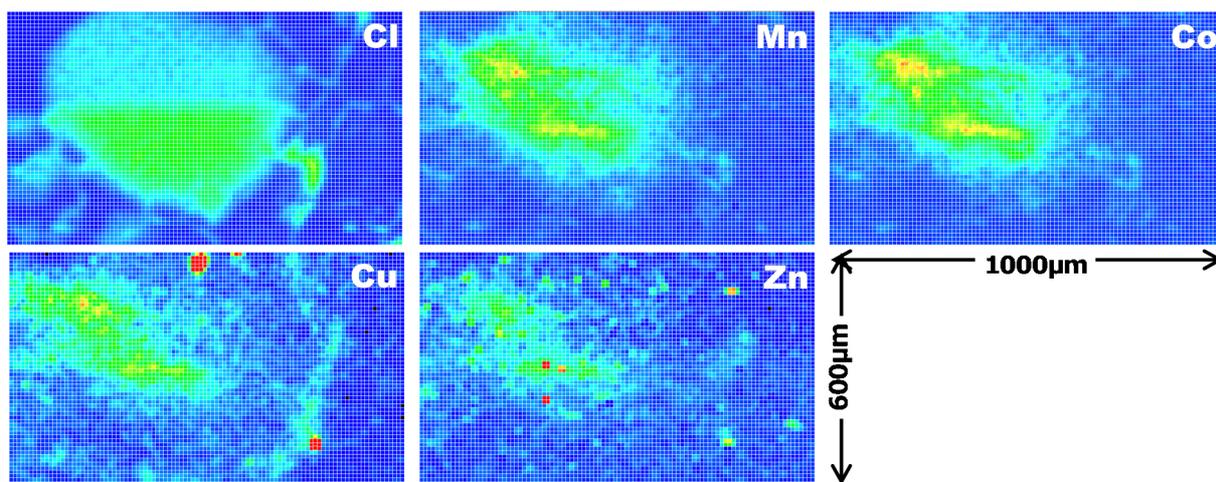


図 11. シンクロトロン-XRF による  $\Phi 375 \mu\text{m}$  の空孔を設けたドープ氷の元素毎の分布状況  
水溶液試料として 34 mM NaCl, 50  $\mu\text{M}$  Mn, 30  $\mu\text{M}$  Co, 10  $\mu\text{M}$  Cu, 10  $\mu\text{M}$  Zn 各硝酸塩を用い、測定温度を -8°Cとした。

で、濃縮率を下げなくてはならず、結果として感度低下を招く。水溶液相の収集量を増やすため、

1. 空孔から離れた位置にある液相も収集できるように空孔形状を工夫する。
2. セルを大型化し、ドープ氷体積を増やす。
3. ドープ氷自体の形状を変え、中央の空孔に液相が流れ込みやすくする。

などが考えられる。1 では、今回はキャピラリーを用いて円柱状の空孔を作成したが、星型にするなど、グレインバウンダリーと空孔との接点を増やすことが考えられる。今回の測定でドープ氷は  $\Phi 5$  mm、長さ 8 mm の円柱状であった。試料体積は  $157$  mm<sup>3</sup> であり、濃縮率が 60 倍であるとする、濃縮液量は全体でも  $2.6$  mm<sup>3</sup> である。 $\Phi 375$   $\mu$ m のキャピラリーを用いて空孔を作成するとその体積は  $2.2$  mm<sup>3</sup> となり、空孔内を濃縮液で満たすにはセル内ほぼすべての液相を空孔に収集しなければならないので、2 のように溶質そのものをある程度増やしておく必要がある。本研究で用いたセルは小さく、大型化によってドープ氷中の液相を増大させることは容易である。ドープ氷大型化によ

って 3 で指摘した氷形状をデザインすることは容易になる。

### 3. まとめ

ドープ氷中にキャピラリーによって空孔を作成し、ドープ氷に分散していた水溶液相を空孔へ収集することに成功した。空孔の液相を XRF で観測した結果、濃縮率に応じた蛍光 X 線強度を観測することができた。凍結濃縮法によって XRF 分析感度を向上させることが可能となった。凍結濃縮法を広く応用するにはドープ氷に作成する空孔サイズやドープ氷形状、氷の大きさを調製することで濃縮率や液相の収集能を高め、さらなる高感度化を図る可能性を示唆した。

### 4. 謝辞

本研究の推進にあたり、助成いただいた公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団に深く感謝いたします。またシンクロトン-XRF 測定にさまざまなご協力やアドバイスをいただいた高エネルギー加速器研究機構の飯田厚夫先生に深く感謝いたします。

## Micro-Analysis for Sea Water by Freeze Concentration and X-Ray Fluorescence Method

Makoto Harada

Tokyo Institute of Technology

### Summary

Concentration rate in freeze concentration depends on type of solute and the temperature of sample ice, that is, the concentration rate can be arbitrarily determined by adjusting these. Although the freeze concentration method is useful, it has rarely been used as a pretreatment method of analytical methods so far. The reason is that the liquid phase is dispersed throughout the doped ice. In this study, X-ray fluorescence (XRF) method using synchrotron radiation was adopted as a means for performing high sensitivity measurement by freezing concentration, in order to apply the freeze concentration method to trace element analysis. The freeze-concentrated liquid phase, which was not taken out from doped ice, was directly and simultaneously multi-element-detected by synchrotron-XRF method. Sodium chloride was used as a main solute in sample solutions. In addition to NaCl, the several  $\mu\text{M}$  transition metal nitrates (Mn, Co, Cu and Zn) were included in solutions. The aqueous solution was frozen to prepare doped ice with a hole prepared using a capillary. Liquid phase in doped ice flows into the hole in doped ice, whereby the dispersed liquid phase was collected in the hole. Synchrotron-XRF measurement was performed at beamline BL-4A and BL-15A1, Photon Factory, High Energy Accelerator Research Organization, Tsukuba. When the hole in doped ice at  $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$  was observed using confocal fluorescence microscopy, the hole ( $\text{O}420\text{ }\mu\text{m}$ ) was filled with solution. The observed fluorescence X-ray intensity weakened as the size of the hole increased. This result indicates that the amount of the collected aqueous phase in the sample ice was smaller than the hole size or the neighboring aqueous solution moved to the hole. As a result, the hole size to be made on doped ice was set to  $400\text{ }\mu\text{m}$  or less.  $68\text{mM}$  NaCl doped ice with some transition metal nitrates was observed by Synchrotron-XRF measurements at  $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The hole size in the doped ice was  $\text{O}150\text{ }\mu\text{m}$ . The distributions of fluorescence X-ray intensities for Mn, Co, Cu and Zn were almost agreement with that for Cl. It could be regarded that these metal ions moved to the hole with the aqueous solutions at the grain boundaries. That is, we were able to collect aqueous solutions dispersed in the doped ice and detect it by Synchrotron-XRF measurement.