

西部北太平洋亜寒帯域における 海水中テルル化学種の分布の解明に成功 － 分析法の確立に成功－

新潟大学大学院自然科学研究科博士後期課程の深澤徹さん、理学部の則末和宏准教授、松岡史郎教授、臼井聡准教授、東京大学大気海洋研究所の小畑元教授の研究グループは、海水中に超微量で存在するレアメタル（注1）であるテルル化学種（Te(IV)およびTe(VI)）の分析法を確立し、西部北太平洋亜寒帯域におけるTe(IV)およびTe(VI)濃度の鉛直分布（注2）を世界で初めて解明しました。

確立した分析法は水酸化マグネシウム（以下、 $Mg(OH)_2$ ）共沈法による前濃縮、陰イオン交換樹脂カラムによる化学分離、二重収束型のICP質量分析法による測定、 ^{125}Te 濃縮同位体（注3）を用いた補正法を組み合わせた手法です。本手法を様々な海域で得られた海水試料に適用することで、海洋におけるTeの物質循環過程の解明に寄与することが期待されます。

【本研究成果のポイント】

- 海水中の濃度が2pmol/kg以下と極めて低く従来分析が困難であった海水中Te化学種を精確に定量できる分析法を確立した。
- 確立した分析法を海水試料に適用し、世界初となる西部亜寒帯北太平洋における海水中Te化学種濃度の鉛直分布を解明した。
- Teは海底鉄マンガン酸化物（注4）中に高濃縮するレアメタルであり、今後、確立した手法を様々な海域で得られた海水試料に適用することで、海水中から海底鉄マンガン酸化物中へのTeの濃縮過程およびTeが高濃縮する海域の地理的分布の解明に寄与すると考えられる。

1. 研究の背景

テルル（Te）はDVDやソーラーパネルなどに利用される希少元素です。海洋では、海底鉄マンガン酸化物中に地殻平均濃度に対して約 10^4 倍以上高濃縮されていることが報告されています。海水中では、Te(IV)およびTe(VI)として2pmol/kg以下の極めて低濃度で存在しています。Teが海水中からどのような過程を経て海底へと高濃縮しているのか、Teの高濃縮が広い海洋

のどこで起きているのか、これらの課題を解決するには、実際の濃縮場である海水中 Te の情報が欠かせませんが、これまで海水中 Te 化学種を精確に分析できる手法は確立されていませんでした。

II. 研究の概要・成果

海水中の極めて低濃度の Te を検出するには濃縮が必要となります。従来、濃縮に用いられていた $Mg(OH)_2$ 共沈による濃縮法は、海水にアンモニア水を加えるだけで Te を濃縮できる簡便な方法ですが、操作が難しく Te の回収が完全でない点が問題でした。また、海水中に含まれる様々な元素が Te の測定を妨害するため、このような元素から Te を化学的に分離する必要があります。そこで本研究では、 $Mg(OH)_2$ 共沈による濃縮法、陰イオン交換樹脂カラムによる分離法、二重収束型 ICP 質量分析法、 ^{125}Te 濃縮同位体による補正法を組み合わせた分析手法を考案しました（図 1）。本手法の最大の利点は、 ^{125}Te 濃縮同位体を分析に適用することで、Te の回収が不完全でも精確な分析値が得られる点にあります。また、二重収束型 ICP 質量分析法は、感度が高く、低濃度な Te を精度よく検出することができます。

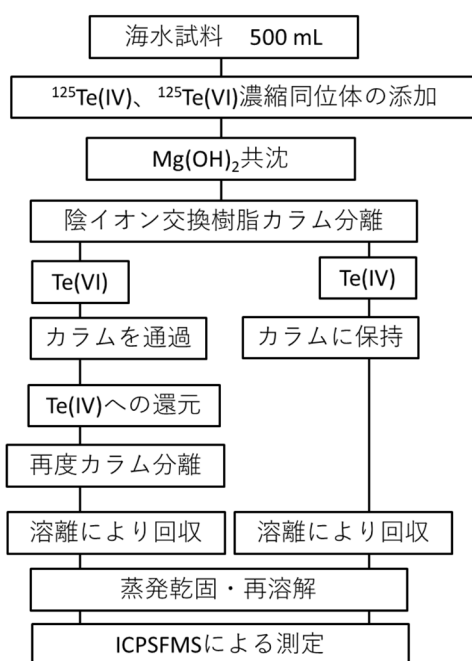


図 1. 確立した分析手法の分析フロー

まず、各分析ステップにおける基礎検討により、分析条件を最適化しました。最適化した分析法を海水試料に適用したところ、質量スペクトル干渉（注 5）、メモリー効果（注 6）を引き起こす物質の溶出によって、精確な分析が阻まれました。

質量スペクトル干渉の問題の解決には、計測装置の測定条件を検討し、Te のスペクトルのみを測定できる条件に設定するシンプルな方法を適用しました。また、質量スペクトル干渉を取り除くことができる新たな手法を開発し、その方法で得られた測定値と測定条件を変更して得た値を比較したところ、両者がよく一致することから、測定条件の変更によって質量スペクトル干渉を除去できていることを確認しました。メモリー効果の問題は、陰イオン交換樹脂カラム

ム分離における Te(IV)の溶離条件を、先行研究で用いられている 1.0M 硝酸から 0.01M 塩酸に変更することで解決しました。様々な濃度の塩酸を溶離液として適用し、0.01M 塩酸を適用すると、メモリー効果を引き起こす物質は溶出せず、Te(IV)のみが溶出することがわかりました。

分析法の精度および確度は良好であり、確立した分析法を海水試料に適用し、西部亜寒帯北太平洋 BD 7 (47°00′N, 160°08′E) における海水中 Te(IV)および Te(VI)濃度の鉛直分布を世界で初めて明らかにしました (図 2)。

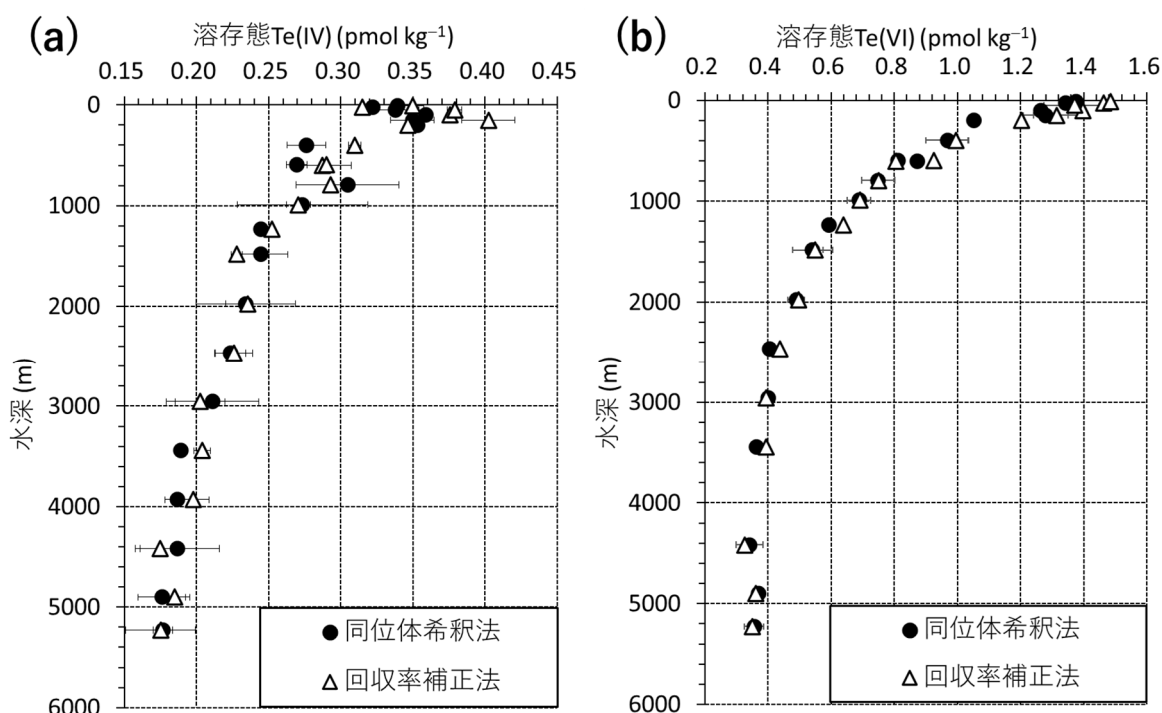


図 2. 西部北太平洋亜寒帯域 BD 7 (47°00′N, 160°08′E) における海水中溶存態 (a) Te(IV)および (b) Te(VI)濃度の鉛直分布

III. 今後の展開

様々な海域で得られた海水試料に本手法を適用することで、海洋における Te の物質循環過程の理解が深化すると考えられます。例えば、Te が海水中から海底鉄マンガン酸化物中にどのように濃縮するのか、広い海洋のどの海域で Te が高濃縮するのかを理解する上で海水中 Te 化学種の情報は有用であると考えられます。また、本手法における Mg(OH)₂ 共沈濃縮法や陰イオン交換樹脂カラム分離法は、Te 化学種別安定同位体比の分析にも適用可能であり、海洋における Te 化学種の物質循環過程の解明に寄与することが期待されます。

IV. 研究成果の公表

本研究成果は、2024 年 3 月 6 日、科学誌「Analytica Chimica Acta」に掲載されました。

論文タイトル：Determination of ultra-trace Te species in open ocean waters based on Mg(OH)₂ coprecipitation, anion exchange resin column separation and inductively coupled plasma sector-field mass spectrometry using a ¹²⁵Te-enriched isotope spike

著者：Tohru Fukazawa*, Hajime Obata, Shiro Matsuoka, Satoshi Usui and Kazuhiro

Norisuye (*筆頭・責任著者)
doi: 10.1016/j.aca.2024.342430

VI. 謝辞

本研究は、内田エネルギー科学振興財団 (No. 23、2021; 42、2022)、筑波大学放射線・アイソトープ地球システム研究センター (CRiES) Priority Joint Research (No. F-20-42、2020)、東京大学大気海洋研究所共同利用研究 (No. 111、2020; 115、2021; 114、2022; 115、2023)、JSPS 科研費 (22H03728) の支援を受けて行われました。

【用語解説】

(注 1) レアメタル：産業界での流通量が少ない金属のことをいいます。テルルは半金属としての性質を持ちますが、天然における産出量が少ないため、一般にレアメタルに分類されています。

(注 2) 鉛直分布：海洋表層から深層までの鉛直的な分布のことをいいます。元素濃度の鉛直分布には、海洋における元素の循環過程が反映されると考えられており、海洋研究における基礎となります。

(注 3) ^{125}Te 濃縮同位体：天然の同位体比組成を持つ Te の標準溶液とは異なり、 ^{125}Te を同位体的に濃縮した標準溶液です。この標準溶液を海水試料に添加して分析することで、分析における Te の回収率が不完全でも精確な分析値を得ることができます。

(注 4) 海底鉄マンガン酸化物：すべての海底に普遍的に存在する鉱物で、鉄 (Fe) やマンガン (Mn) を主要成分としています。Te やコバルト (Co) など電子製品に必要なレアメタルが含まれており、海洋資源として注目されています。

(注 5) 質量スペクトル干渉：測定において目的元素の質量スペクトルに他のスペクトルが重なって影響を与えることをいいます。質量分析法では、目的元素のスペクトルのみを得ることが重要です。

(注 6) メモリー効果：試料の測定後も、目的元素の信号が得られ続けることをいいます。メモリー効果が起こると試料導入部の長時間の洗浄が必要であるほか、目的元素の信号が精確に得られないという問題が起こります。

本件に関するお問い合わせ先

新潟大学理学部

准教授 則末和宏（のりすえ かずひろ）

E-mail : knorisue@env.sc.niigata-u.ac.jp

新潟大学大学院自然科学研究科

博士後期課程3年

深澤徹（ふかざわ とおる）

E-mail : fukazawatohru@gmail.com