

FIA による海水試料中の硝酸塩分析について

岡野博文：海洋研究室

並木正治：海洋調査課

Analysis of Nitrate in Seawater Samples by Flow Injection Analysis

Hirofumi OKANO : Ocean Research Laboratory

Masaharu NAMIKI : Ocean Surveys Division

1 はじめに

海水中には種々の物質が存在しており、その化学成分を調べることによって、水塊の挙動、物質循環、海洋汚染の状況などについて重要な情報が得られる。

水路部では、南極地域観測隊 (JARE)、海洋汚染調査、西太平洋海域共同調査 (WESTPAC) 等の調査時に、一般観測項目として栄養塩 (NO_3 , NO_2 , PO_4 , SiO_2) の分析を行ってきている。

栄養塩分析においては、バッチ法が永らく用いられてきた (海象課化学係編, 1970)。バッチ法は、海水や濃度既知の標準溶液を直接又はろ過等の前処理を行った後に、試験管に一定量を分取し、試薬の添加、一定時間放置の後に吸光度を測定し、海水と標準溶液の吸光度を比較することで、海水中の濃度を求める方法である。

バッチ法は、簡単なガラス器具と機器で実施できるものの、操作が煩雑で、分析に時間を要し、反応条件を一定に保つことが難しいため、精度 (precision) と正確さ (accuracy) の高い測定値を得ることは難しいこと、分析により大量の廃液が生じることなどの問題があった。そこで旧 Technicon 社 (現 Bran+Luebbe 社) の連続流れ式自動分析法であるオートアナライザーシリーズが導入され、分析の自動化・高精度化や作業量の軽減化が図られてきた。しかしバッチ法に比べて機器操作が複雑で、機器の習熟に時間を要すること、機器の設置に広いスペースが必要であったこと、機器保守にある程度の費

用・知識が必要であったことなどから、水路部においては普及しなかった。

1993年に分析作業軽減化等のために、オートアナライザーよりも小型で操作の簡単な、フローインジェクション法 (Flow Injection Analysis : 以下 FIA) に基づく自動分析装置が水路部に導入された。そして、1993~1995年に行われた第35・36次南極地域観測隊において NO_3 , NO_2 , SiO_2 の分析に使用された (Okano and Ogawa, 1998 : Yoritaka and Namiki, 1999)。なお1995年の第37次南極地域観測隊時に、従来の問題点が改善された Bran+Luebbe 社の新型 (当時) オートアナライザー Traacs800 が導入され、これ以後は南極観測での栄養塩分析には、同機器が使用されている。また FIA は、1993年から海域の富栄養化にともなう海洋汚染状況の把握の一環として、海洋汚染調査室が直接実施する主要湾域等の海洋汚染調査航海時に、表面海水中の硝酸塩 (NO_3) 分析に使用されてきている (海上保安庁水路部, 1995-2001)。1999年2月には「水質汚濁に係る環境基準」が改正され、環境基準に「硝酸性窒素および亜硝酸性窒素」が追加されたことから、海域における NO_3 分析は、その重要性がますます高くなっている。そこで今回は、FIA を用いた海水中の NO_3 (及び NO_2) 分析について、精度の高い分析値を得るために Gordon ほか (1992) に基づく標準溶液調製法と合わせて紹介する。

2 FIA について

FIA は、細管中に空気を導入せず、液体だけが流

れる自動分析法であり (Růžicka and Hansen, 1975), 1960年代から利用されていた細管中の液体 (試薬溶液又は試料水) に気体 (通常は空気) を導入することで, 液体と気体を交互に流す空気セグメント方式 (例えばオートアナライザー) と原理が異なる。

一般にバッチ法と比較して, FIA やオートアナライザーなどの自動分析装置は, 試料水と試薬の混合や反応促進などの分析条件を厳密に制御できるため, 高精度で分析を行うことが可能である。さらに FIA においては, 試料水・試薬溶液を送液する際に送液ポンプとして, HPLC (High Performance Liquid Chromatography) で使用されているプランジャーポンプを使用することができるので, (オートアナライザーなどで使用されている) しごき式ポンプ (ペリスターポンプ) に比較して, 高圧での送液が可能である。そのため背圧コイル (back pressure coil) と併用することで, FIA の送液流路内に大気圧以上の圧力を生じさせ, 恒温槽を高温に設定して反応促進や有機物の分解反応等を行っても, 光学系において光散乱の原因になる, チューブ内での気泡の発生を防ぐことが出来る。つまり, 反応促進による分析時間の短縮及び全窒素 (T-N: Total-N) や全リン (T-P: Total-P) 分析の際に有機物分解のために使用されるオートクレーブでの高温・高圧分解をオンラインで自動化することに利用できる。

FIA については, その概要が成書にまとまっており (Růžicka and Hansen 著・石橋信彦及び与座範政, 1983: 高島良正及び与座範政, 1989: 黒田六郎及び小熊幸一, 1990), 1989年には JIS (日本工業規格) で FIA に関する通則が制定され (JIS, 1989), 現在では一般的な分析方法として広く認知されている。

3 FIA のシステム構成

FIA システムは, 基本的に送液ポンプ, 試料注入 (導入) バルブ, 恒温槽, 検出器 (分光光度計), 記録計 (又はデータ処理装置) の各機器 (ユニット) を内径 0~1.0mm の PTFE (polytetrafluoroethylene: 別名テフロン) チューブとケーブルで繋いだ

構成となっている。

現在水路部で使用している FIA システムは, 相馬光学製の分光光度計 S-3250, サヌキ工業製の FIA システム FI-3000, Yokogawa Hokushin Electric 社製のアナログレコーダー, 島津製作所製のデータ処理装置クロマトパック C-R6A の 4 つの各機器を, 内径 0.5mm の PTFE チューブやケーブルで繋いで, 1 つの分析システムを構成している (写真 1, 2)。各機器の主要目については第 1 表にまとめた。このうち FIA システム FI-3000 の恒温槽部分は, 大きく動揺することもある船上での使用を考慮して,

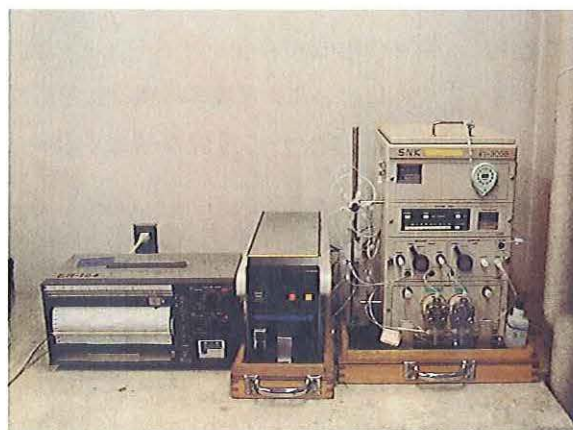


写真 1 FIA システムの写真 (左からアナログレコーダー, 分光光度計 S-3250, FIA システム FI-3000)。

Photo. 1 FIA system in JHD. From left hand side, Analog recorder, Spectrophotometer S-3250, FIA system FI-3000.



写真 2 データ処理装置 (C-R6A) の写真。

Photo. 2 Personal computer Chromatopac C-R6 A.

第1表 FIA システム構成ユニットの主要目。
Table 1 Each instrument in FIA system.

機器名	主要目
分光光度計 S-3250	フローセル (光路長 10mm, セル容量 8 μ L) 測定波長範囲 400nm~800nm
FIA システム FI-3000	プランジャー式の送液ポンプ (2式) アルミブロック式の恒温槽 (~150 $^{\circ}$ C) 試料注入用六方バルブ (sampler) 1式 脱ガス用の六方バルブ (degasser) 1式
データ処理装置 C-R6A	A/D コンバーター付
アナログレコーダー	2チャンネル \times 2ペン



写真3 FIA システム FI-3000の恒温槽部分の写真
Photo.3 Thermostat section in FIA system FI-3000.

恒温槽内に置かれているアルミブロックによる装置の破損を防止するために、アルミブロックをベイクライト材で固定するように、独自の工夫が加えられている (写真3)。

FIA が小型の各ユニット間を PTFE チューブやケーブルで繋いだのみの構成であるため、大型のユニットから成るオートアナライザー (例えば Traacs-800) に比べて、測量船などへの搬入・搬出時の取り扱いが容易であること、また実験室空間に対して各ユニットの配置を、PTFE チューブやケーブルの長さの範囲で自由に変更出来るので、オートアナライザーに比べて船内での設置が容易であること、送液ポンプの増設により、分析流路系に流すことの出来る試薬溶液等の数を増やすことのできるの

で、分析に必要な化学反応系の変更が容易であること、検出器を分光光度計から蛍光光度計に変更することが簡単にできるので、現在用いている吸光度法から、より高感度の分析法である蛍光光度法や化学発光法などへ変更することが可能である。

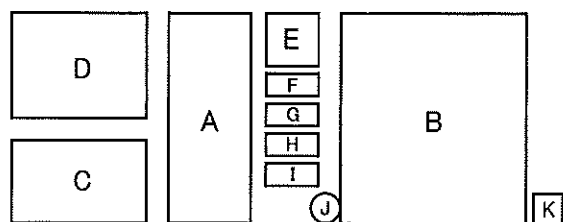
4 NO₃・NO₂分析の原理

試水中の NO₃⁻ は、銅コーティングされたカドミウム粒を詰めたカラム (還元カラム) を通すことで、NO₂⁻ に還元される。この NO₂⁻ を、塩酸酸性下でスルファニルアミドと反応 (ジアゾ化反応) させた後、さらに N-1-ナフチルエチレンジアミンと反応 (カップリング反応) させると、550nm 付近に吸収極大を持つアゾ色素化合物が生成する。この色素の 545nm における吸光度を測定することで、濃度を求めることができる。ただし、NO₃還元により生成した NO₂ と試水中に元々存在していた NO₂ は、区別できないので、上記方法で測定された濃度は、NO₃ と NO₂ を合わせた濃度 (NO₃+NO₂) である。アゾ色素生成反応は NO₃ のままでは起こらないので、試水を還元カラムに通さずに、上記試薬と反応させると、試水中に元々存在していた NO₂ だけの濃度を求めることが出来る。そこで得られた NO₃+NO₂ 濃度から NO₂ 濃度を差し引き、還元カラムの還元率を乗じて、NO₃ の正確な濃度が求められる。

5 NO₃・NO₂分析用の FIA システム

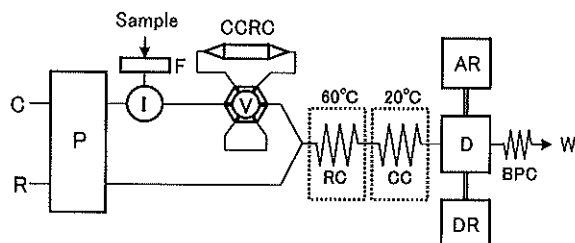
NO₃・NO₂分析用の FIA システムを設置する場合には、例えば第1図のような配置で各ユニットを実験台の上に置く。この時アナログレコーダーとデータ処理装置は、片方だけの設置で良いが、本文では両方についてその使用法を紹介するために、第1図では両方を接続した形での配置になっている。

NO₃・NO₂分析用 FIA システムの送液流路の概念図 (マニホールド) を第2図に示す。第2図の NO₃・NO₂分析用 FIA システムは、試薬溶液 (R) とキャリアー溶液 (C) の流れ (2流路) が途中で合流する「2流路系」と呼ばれる FIA である。キャリアー溶液が流れる途中に試料導入部 (I : 六方バルブ) があり、ここから ϕ 0.45 μ m のカートリッジ式メンブ



第1図 NO₃・NO₂分析用 FIA 構成ユニットの配置図
Fig. 1 Layout of units in FIA system for nitrate and nitrite analysis.

A ; Spectrophotometer S-3250. B ; FIA system FI-3000. C ; Analog recorder. D ; Digital recorder. E ; Waste bottle (large type). F ; Washing solution bottle (pure water). G ; Carrier solution bottle. H ; Reagent solution bottle. I ; Cooling coil bath. J ; Cd-Cu reduction column. K ; Waste bottle (small type).



第2図 NO₃・NO₂分析用 FIA の送液流路の概念図 (マニホルド)。

Fig. 2 Manifold of FIA system for nitrate and nitrite analysis.

C ; Carrier solution bottle. R ; Reagent solution bottle. P ; Pump. I ; Injector (valve on six sides). F ; Filter (pore size 0.45 micro-m). V ; Valve on six sides. RC ; Reaction coil. CC ; Cooling coil. D ; Detector (Spectrophotometer). AR ; Analog recorder. DR ; Digital recorder. BPC ; Back pressure coil. W ; Waste.

レンフィルター (F) でろ過された試料水が、設定した一定量ずつキャリア溶液中に導入され、テフロンチューブ中を流れて行く。切り替えバルブ (V : 六方バルブ) 部で、NO₃+NO₂分析おこなう場合は還元カラム (CCRC) に通し、NO₂分析の場合は還元カラムを迂回して流し、試薬溶液と合流した後、恒温槽中の反応コイル (RC) で化学反応が促進される。恒温槽の設定温度 (60°C) のまま、フローセルに溶液が送液されると、フローセル等の温度上昇に起因するノイズが生じる。そこで、室温の水槽に沈めた冷却コイル (CC) に流すことで、流れる溶液が室温

程度 (20~25°C) までに冷却され、分光光度計 (D) に流れる。なお恒温槽 (60°C) で加熱されるので PTFE 中に気泡が発生する場合があります、これを防止するために流路末端に内径0.25mmの PTFE チューブ製の背圧コイルが接続してある。

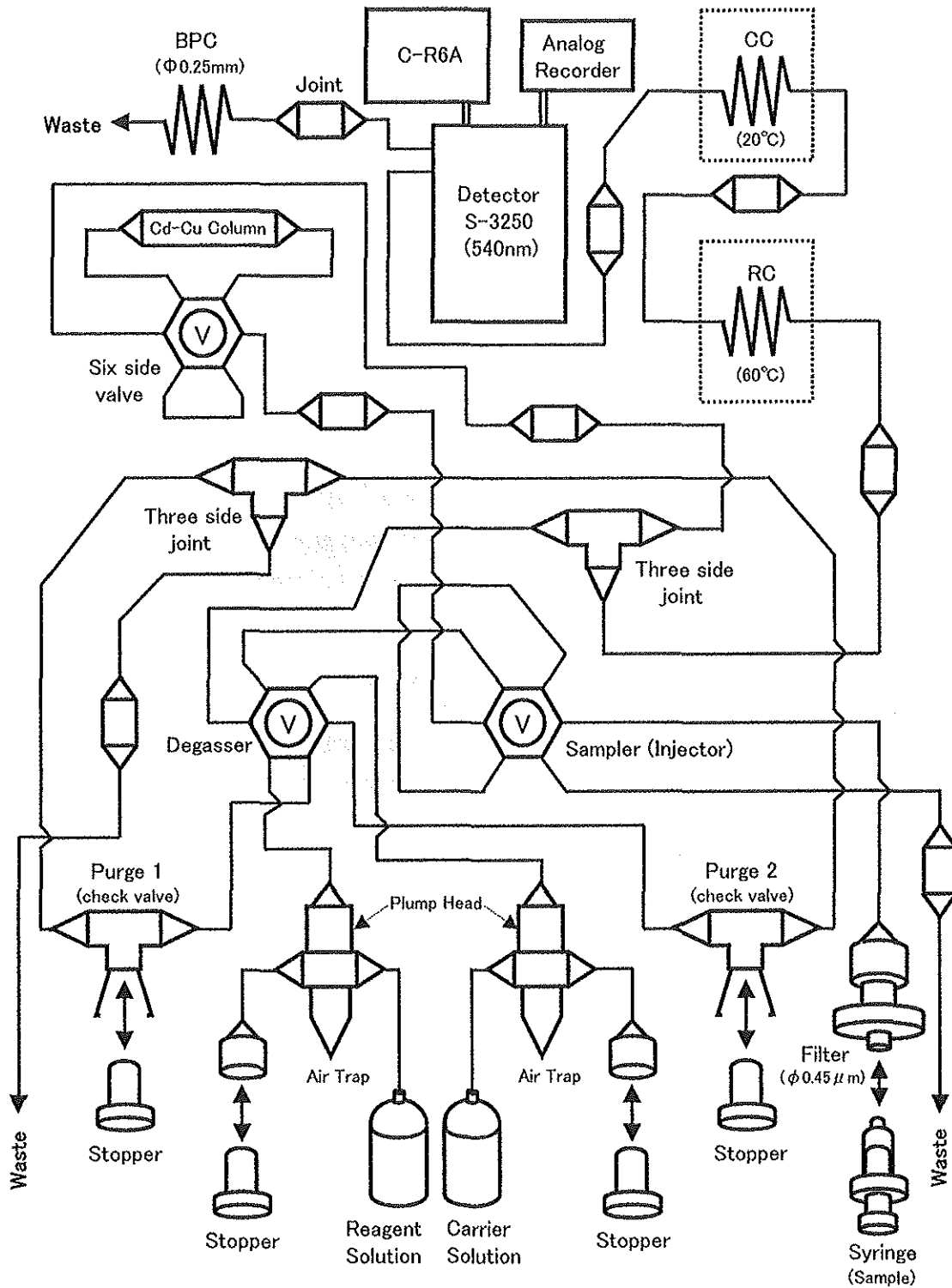
実際に流路配管を行う際の参考に、配管の詳細を FI-3000 を中心に第 3 図に示す。

6 分析試薬の調製

6.1 低栄養塩海水

海水中の栄養塩を FIA やオートアナライザーなどの流れ式の自動分析装置を用いて分析する場合、標準溶液と海水試料のマトリックスが異なると、化学反応の進行や生成した色素の発色に違いが生じることが知られている。そのために標準溶液と海水試料のマトリックスを同じにする必要がある。また試料を注入 (導入) する細管内の溶液 (キャリア溶液やサンプラー洗浄水) と試料との間でマトリックスが大きく異なると、屈折率の違いに起因するゴーストピークが生じる場合もあり、試料とキャリア溶液 (サンプラー洗浄水) のマトリックスは同じにしておく必要がある。しかし、天然の海水と同じ組成の溶液 (人工海水) を、栄養塩成分による汚染 (contamination) が無い状態で大量に調製することは困難である。

現在この問題を解決する方法として、Ocean Science 社から栄養塩濃度が 0.1μM 以下とラベルされた、低栄養塩海水 (LNSW) が市販されている。あるいは適当な観測航海時に、例えば日本周辺海域においては黒潮域~太平洋の栄養塩が枯渇している表面海水や WESTPAC 航海時の赤道周辺の表面海水 (ラ・ニーニャ時は栄養塩濃度の高い海水が表面に存在することがあるので注意) を採取し、清浄なプラスチック製の容器 (キュービティナーやロンテナー) に 2 回共洗いの後に採取し、密封・遮光して持ち帰る。その後ポアサイズ 0.22μm のメンブレンフィルターでろ過した後、清浄なプラスチック製の容器に 2 回共洗いの後に密封して保存しておいた海水を使用する。なお LNSW は取扱中に、空気中の窒素酸化物による汚染 (contamination) 等により、



第3図 NO₃・NO₂分析用 FIA システムの配管詳細図。図中の陰影部分は FI-3000 部分を表す。
 Fig. 3 Schematic configuration of PTFE tubes in FIA system.
 The shaded area stands for the FI-3000 system.

NO₂のバックグラウンド濃度が高くなることがあるので注意する。

ところでLNSW中のNO₃とNO₂のバックグラウンド濃度は、500℃以上で3～4時間焼いた塩化ナトリウム(NaCl)の3.05%水溶液をマトリックスとしたキャリアー、試薬、標準の各溶液を用いて分析し、LNSWを保存しているプラスチック容器毎にバックグラウンド濃度を把握しておく。このときCSK標準溶液(NO₃やNO₂)も同時に分析し、作業用標準溶液と比較しておく。

どうしてもLNSWが入手できない場合は、25.7gの塩化ナトリウム(NaCl)と5.7gの硫酸マグネシウム七水塩(MgSO₄・7H₂O)を純水に溶かして1Lにして調製した人工海水を使用する。船上などで、MgSO₄・7H₂Oが入手できない場合は、30.5gの塩化ナトリウム(NaCl)を純水で溶かして1Lに調製した人工海水を使用する。どちらの人工海水を調製するにしろ、バックグラウンド濃度の低い人工海水を調製することは非常に難しいため、調製に当たっては十分に注意するとともに、得られた測定値についても注意する必要がある。

6.2 キャリヤー溶液

ビーカー(1L)に、0.372gのエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水和物(EDTA2Na・2H₂O)、1gのイミダゾールをとり、LNSWで溶かして約1Lにし、0.01Mの水酸化ナトリウム(NaOH)溶液と0.1Mの塩酸(HCl)溶液を用いて、pH8.0～8.5に調整した後、ボトルに密封して保存する。

6.3 試薬溶液

ビーカー(1L)に、2.4gのスルファニルアミド、0.06gのN-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩、9.7mLの塩酸(conc.HCl)を取り、LNSWで溶かして約1Lにし、ボトルに密封した後に、アルミホイル等で遮光保存する。なお試薬溶解に超音波洗浄器を用いると急激に溶液が赤色に着色するので、超音波洗浄器による試薬の溶解促進は行わない。この試薬溶液は、日数経過と共に赤～赤褐色に着色してくるので、調製後約1週間以内に使用する。

6.4 NO₃標準原液

試薬特級の硝酸カリウム(KNO₃)を1cm²当たり

0.1g程度になるようにシャーレに取り、乾燥器により110℃で約4時間乾燥する。乾燥後無水塩化カルシウム(CaCl₂)や硫酸(H₂SO₄)入りのデシケーター(栄養塩分析用標準試薬の場合、contamination防止の観点から五酸化二リン(P₂O₅)やシリカゲル入りデシケーターの使用は好ましくない)中で放冷し、十分に室温になるまで放置する。その後、約1.01gを精秤し、その精秤値を記録した後、純水で溶かし、容量検定済みメスフラスコ(以下メスフラスコ)により1Lにする。2回共洗い後、ボトルに移し入れ、密栓の後に、冷蔵庫に保存する。このとき調製に使用した純水の水温を測り記録しておく。この標準原液は冷蔵庫に保管すれば約1ヶ月程度は安定である。この標準原液の濃度は約10mM(10,000μM)で、水温20℃における正確な濃度(C₂₀)を次式により計算しておく。

$$V_t = V_{20} \times [1 + \alpha_v \times (t - 20)] \dots\dots\dots(1)$$

V_t: 水温 t で標準原液調製時の容量 (mL)

V₂₀: 水温20℃での個々のメスフラスコの容量検定値 (mL)

α_v: 体積膨張率で、使用したメスフラスコの材質が、PyrexやHario等の硬質ガラスの場合は0.00001、ポリメチルペンテン(PMP)の場合は0.00036を使用する。

t: 標準原液調製時の純水の水温 (℃)

$$C_{20} = [m \times (\rho / 100) \times (1 / M_{KNO_3}) \times 1000000] / (V_t / 1000) \dots\dots\dots(2)$$

C₂₀: 水温20℃における標準原液の濃度 (μM)

m: 約1.01gのKNO₃の精秤値 (g)

ρ: 試薬純度 (%)

M_{KNO₃}: KNO₃の式量 (101.103 g/mol.)

ここで(2)式を変形すると、

$$C_{20} = (10^7 \times m \times \rho) / (M_{KNO_3} \times V_t) \dots\dots\dots(3)$$

6.5 NO₂の標準原液

試薬特級の亜硝酸ナトリウム(NaNO₂)を1cm²当たり0.1g程度になるようにシャーレに取り、乾燥器により110℃で4時間乾燥する。乾燥後無水塩化カル

シウム (CaCl₂) 又は硫酸 (H₂SO₄) 入りのデシケーター中で放冷し,十分に室温になるまで放置する。その後,約0.69 gを精秤し,その精秤値を記録した後,純水で溶かし,1 Lのメスフラスコの標線まで希釈する。2回共洗い後ボトルに移し入れ,密栓して,冷蔵庫中に保存する。この時,調製に使用した純水の水温を測り記録しておく。この標準原液は冷蔵庫中に保管すれば約1ヶ月程度は安定である。この標準原液の濃度は約10mM (10,000μM)で,水温20℃における正確な濃度 (C₂₀) を次式により計算しておく。

$$C_{20} = [m \times (\rho/100) \times (1/M_{\text{NaNO}_2}) \times 1000000] \times (1000/V_t) \dots\dots\dots(4)$$

V_t: 水温 t で標準原液調製時の容量 (mL) で(1)式参照

C₂₀: 水温20℃における標準原液の濃度 (μM)

m: 約0.69 gの NaNO₂の精秤値 (g)

M_{NaNO₂}: NaNO₂の式量 (68.995 g/mol)

ρ: 試薬純度(%). NaNO₂は,純度がメーカーのラベル値と異なることがある。そこで NaNO₂の純度は過マンガン酸カリウムを用いた滴定法により求める (JIS, K8019).

6.6 NO₃標準溶液

NO₃標準原液と LNSW を室温で放置し,同一水温にした後,対象試料の濃度範囲を考えて適宜希釈し,検量線作成用の標準溶液系列(作業用標準溶液, Working Standard, C Standard などと呼ばれる)を調製する。希釈調製の一例を以下に示す。

NO₃標準原液を検定済みピペット (ホールピペット及び Eppendorf 社やユニフレックス社のピペッターを検定したもの:以下ピペット)で5 mL分取し,250mLのメスフラスコに入れて,LNSWで標線まで希釈し,この時のLNSWの水温を記録しておく。この標準溶液(2次標準溶液)のNO₃濃度は約200μMである。2次標準溶液の0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10,20mLをピペットで順次分取し,それぞれ100mLのメスフラスコに入れて,LNSWで標線まで希釈し,この時のLNSWの水温を記録しておく。調製した標準溶液(作業用標準溶液)のNO₃濃度は順次,

約1, 2, 5, 10, 20, 40μMである。このとき希釈に使用したLNSWも,同一材質のメスフラスコに約100mL分け取り,NO₃濃度約0 μMとして分析に供する。

ここで調製した各標準溶液の水温20℃における正確な濃度 (CA₂₀) は以下により求める。

$$VP_t = VP_{20} \times [1 + \alpha_v \times (t - 20)] \dots\dots\dots(5)$$

VP_t: 水温 t で標準原液又は標準溶液をピペットで分取した時の分取容量 (mL)

VP₂₀: 水温20℃での個々のピペットの容量検定値 (mL)

α_v: 体積膨張率で,使用したピペットの材質が,Pyrex等の硬質ガラスの場合は0.00001,ピペッターのチップの場合は0.00036を使用する。

t: 標準原液又は標準溶液とLNSWは同じ温度であるとの条件で,分取・希釈時のLNSWの水温(℃)

$$CA_{20} = [C_{20} \times (VP_t/1000) + \Delta C_{20} \times \{1000/(VM_t - VP_t)\}] \times (1000/VM_t) \dots\dots\dots(6)$$

CA₂₀: 水温20℃における希釈調製した標準溶液の濃度(μM)

C₂₀: 水温20℃における分取する標準原液又は標準溶液の濃度(μM)

ΔC₂₀: 水温20℃におけるLNSW中のバックグラウンド濃度(μM)

VM_t: 水温 t で希釈調製時のメスフラスコの容量 (mL), 前述(1)式のV_tをVM_tとして求める。

6.7 NO₂の標準溶液

NO₂標準原液とLNSWを室温で放置し,同一水温にした後,対象試料の濃度範囲を考えて適宜希釈し,検量線作成用の標準溶液系列を調製する。希釈調製の一例を以下に示す。

NO₂標準原液をピペットで1 mL分取し,500mLのメスフラスコに入れて,LNSWで標線まで希釈し,この時のLNSWの水温を記録しておく。この標

準溶液（2次標準溶液）のNO₂濃度は約20μMである。2次標準溶液の0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10, 20mLをピペットで順次分取し、それぞれ100mLのメスフラスコに入れて、LNSWで標線まで希釈し、この時のLNSWの水温を記録しておく。調製した標準溶液（作業用標準溶液）のNO₂濃度は順次、約0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 4 μMである。このとき希釈に使用したLNSWも、同一材質のメスフラスコに約100mL分け取り、NO₂濃度約0 μMとして分析に供する。

ここで調製した各標準溶液の水温20℃における正確な濃度（CA₂₀）は(5)式と(6)式により求める。

6.8 還元率計算用標準溶液

NO₃分析の際に使用する還元カラムの還元率は変動することがあるので、NO₃分析毎に適当なNO₃標準溶液とNO₂標準溶液を分析して還元率を求める。還元率が95%以下になったら、還元カラムの活性化や銅（Cu）の再コーティング（海象課化学係編，1970）、還元カラムの交換を行う。FIAで使用する還元カラムは市販品があるので、還元率に異常が見られるときは新品に交換することが簡単な解決法である。

還元率計算用標準溶液の濃度は、分析に使用する作業用標準溶液の最高濃度の1/2～4/5程度が、分光光度計のFull Scale変更の必要が無いので分析操作上便利である。還元率計算用標準溶液の調製例を次に示す。

NO₃の2次標準溶液（約200μM）10mLをピペットで分取し、100mLのメスフラスコに入れて、LNSWで標線まで希釈する。この時のLNSWの水温を記録しておく。この溶液（以下還元率用NO₃溶液）のNO₃濃度は約20μMである。

NO₂の標準系列希釈時に調製したNO₂の2次標準溶液（上記で用意したNO₃溶液と同濃度で約20μM）を、還元率用NO₂溶液としてそのまま使用する。

$$CAL_{NO_3} = [C_{NO_3} \times (VP_1/1000) + (\Delta C_{NO_3} + \Delta C_{NO_2}) \times \{1000/(VM_t - VP_1)\}] \times (1000/VM_t) \dots\dots\dots(7)$$

CAL_{NO₃}：水温20℃における希釈調製した還元率

用NO₃溶液の計算濃度(μM)

C_{NO₃}：水温20℃における分取するNO₃の2次標準溶液の正確な濃度(μM)

VP₁：水温tでNO₂の標準原液又は標準溶液をピペットで分取した時の正確な分取容量(mL)

ΔC_{NO₃}：水温20℃におけるLNSW中のNO₃の正確なバックグラウンド濃度(μM)

ΔC_{NO₂}：水温20℃におけるLNSW中のNO₂の正確なバックグラウンド濃度(μM)

VM_t：水温tで希釈調製時のメスフラスコの容量(mL)、前述(1)式のV₁をVM_tとして求める。

還元カラムの還元率は次式から求める。

$$R = (CAL_{NO_2} \times M_{NO_3} \times 100) / (CAL_{NO_3} \times M_{NO_2}) \dots\dots\dots(8)$$

R：還元率 (%)

CAL_{NO₂}：NO₂の標準系列希釈時に調製したNO₂の2次標準溶液（約20μM）の計算濃度(μM)。

CAL_{NO₃}：前述(7)式から求めた、還元率用NO₃溶液の計算濃度(μM)。

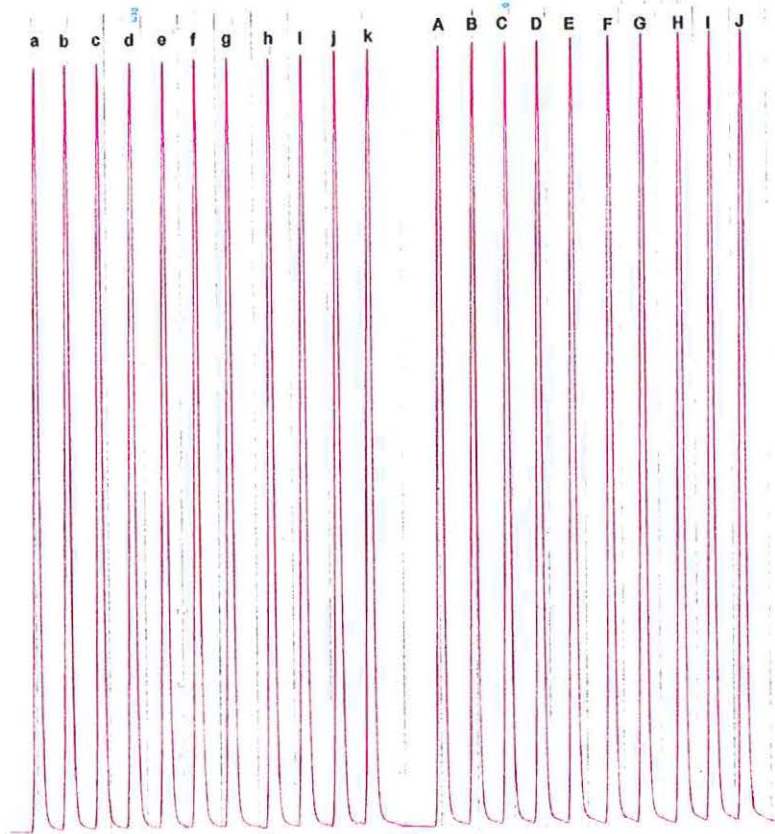
M_{NO₂}：還元率用NO₂溶液のNO₃分析により得られた測定濃度(μM)。

M_{NO₃}：還元率用NO₃溶液のNO₃分析により得られた還元率未補正の測定濃度(μM)。

7 FIAを用いた分析例

7.1 分析精度と還元率

分光光度計のFull Scaleを0.1ABSに設定し、NO₃分析流路で20μMのNO₃標準溶液と20μMのNO₂標準溶液の繰り返し分析を行ったときのアナログチャートを第4図に示す。この時の繰り返しNO₃分析(n=11)におけるピーク高さの標準偏差(SD)は1.0mm(0.0005ABSに相当)、相対標準偏差(RSD)は0.49%、NO₂分析(n=10)におけるピーク高さの標準偏差(SD)は1.1mm、相対標準偏差(RSD)は0.51%、なおこの時のCd-Cu還元カラムの還元率は97.8%であった。



第4図 NO₃標準溶液 (20μM : a~k) と NO₂標準溶液 (20μM : A~J) 分析時のアナログチャート。

Fig. 4 Peaks of nitrate standard solution (20μM : a~k) and nitrite standard solution (20μM : A~J) on analog chart paper, measured by FIA system. Analytical condition is as follows : FI-3000 ; flow rate 0.7mL/min×2, reaction temp. 50°C, injection vol. 200μL, reaction coil φ 0.5mm×2 m, cooling coil φ 0.5mm×1 m, back pressure coil φ 0.25mm×0.3m. S-3250 ; wavelength 540nm, flow cell 8 μL×10mm, absorbance scale 0.1ABS. Analog recorder; range 0.5mV/cm, chart speed 20cm/h.

7.2 実試料の分析例

FIA システムを用いて、一般に清浄な外洋海水と、光学的に分析を妨害するプランクトンや懸濁物等の多い沿岸海水を分析した例を次に示す。

(1) 外洋海水の分析例

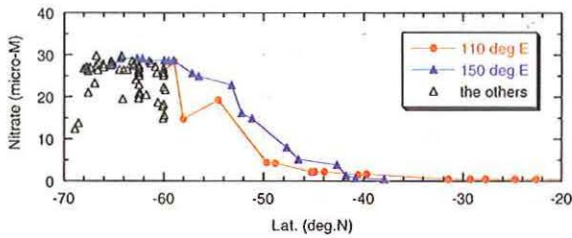
第35次南極地域観測隊の観測航海時に、海水中の NO₃分析に FIA システムを用いた。この時の表面海水中の NO₃分析結果を3つのグループに分けて第5図に示す。第1のグループは往路 (フリーマントル~昭和基地間)における東経110度上の採水点での表面海水中 NO₃濃度であり、復路 (昭和基地~シドニー間)における東経150度上の採水点での表面海水中 NO₃濃度を第2のグループ、この両経線上以外のその他の採水点 (南極周辺海域)における表面海水中 NO₃濃度を第3のグループとした。NO₃濃度は、

採水点の緯度に対してプロットしたものである。

第36次南極地域観測隊の観測航海時にも、海水中の NO₃分析に FIA システムを用いており、この時の各層採水における NO₃分析結果を第6図に示す。第36次隊の観測航海では、生物部門の基礎生産に関する研究のために、通常の観測点の他に、表面~200 m層 (表層)の採水を行う観測点があり、多数の NO₃データが得られた。

第5図から、南緯40~45度付近に南極収束線があり、これを境に南と北では表面海水中の NO₃濃度が異なること、さらに南極周辺海域では南極発散線により底層海水が湧昇され、表面海水中の NO₃濃度が高いことが、従来の観測結果と同様に FIA による分析結果からも見ることが出来ている。

第6図も同様に、南極収束線を境に南と北の観測



第5図 第35次南極地域観測隊の観測航海時の表面海水中のNO₃濃度分布。

Fig.5 Distribution of nitrate in surface seawater measured during the JARE 35 cruise.

点では表・中層海水中のNO₃濃度が異なることが、従来の観測結果と同様にFIAによる分析結果からも見ることが出来ている。

これらのことから、FIAによる外洋海水中のNO₃分析は、従来からの分析と同様に、測定できていたと考えられる。

(2) 沿岸海水の分析例

1993年からFIAを用いて行われた、仙台湾、東京湾、駿河湾、伊勢湾、大阪湾、紀伊水道、瀬戸内海、豊後水道の8海域の表面海水中のNO₃分析結果と、1975~1976年にバッチ法で行われた分析結果を第7図に示す。

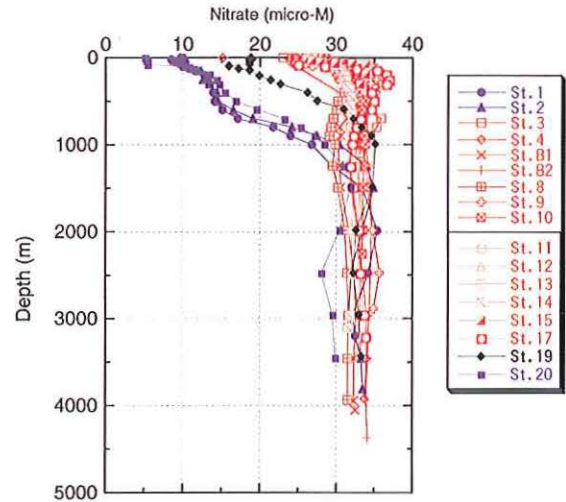
1977年~1992年の間はNO₃分析が中断していたため、1975年頃のデータと1993年以降のデータを単純に比較は出来ないが、このNO₃データで見ると、同海域における富栄養化状況の改善は大きく進んではないようである。

8 まとめ

本報告では、FIAによるNO₃分析を中心に、NO₃・NO₂分析用FIAシステムの詳細、試薬等の調製法、外洋海水・沿岸海水の分析例についての紹介をおこなった。

FIAシステムは小回りが利き、中型測量船等への搭載が容易な自動分析システムであることから、今後も主要湾域等の調査において、高精度な分析データの収集に役立つべきである。

最後に、LNSW分析に際して齊藤千鶴博士(海洋科学技術センター)から貴重なアドバイスをいただいた。また試料採取等でご協力していただいた、碎



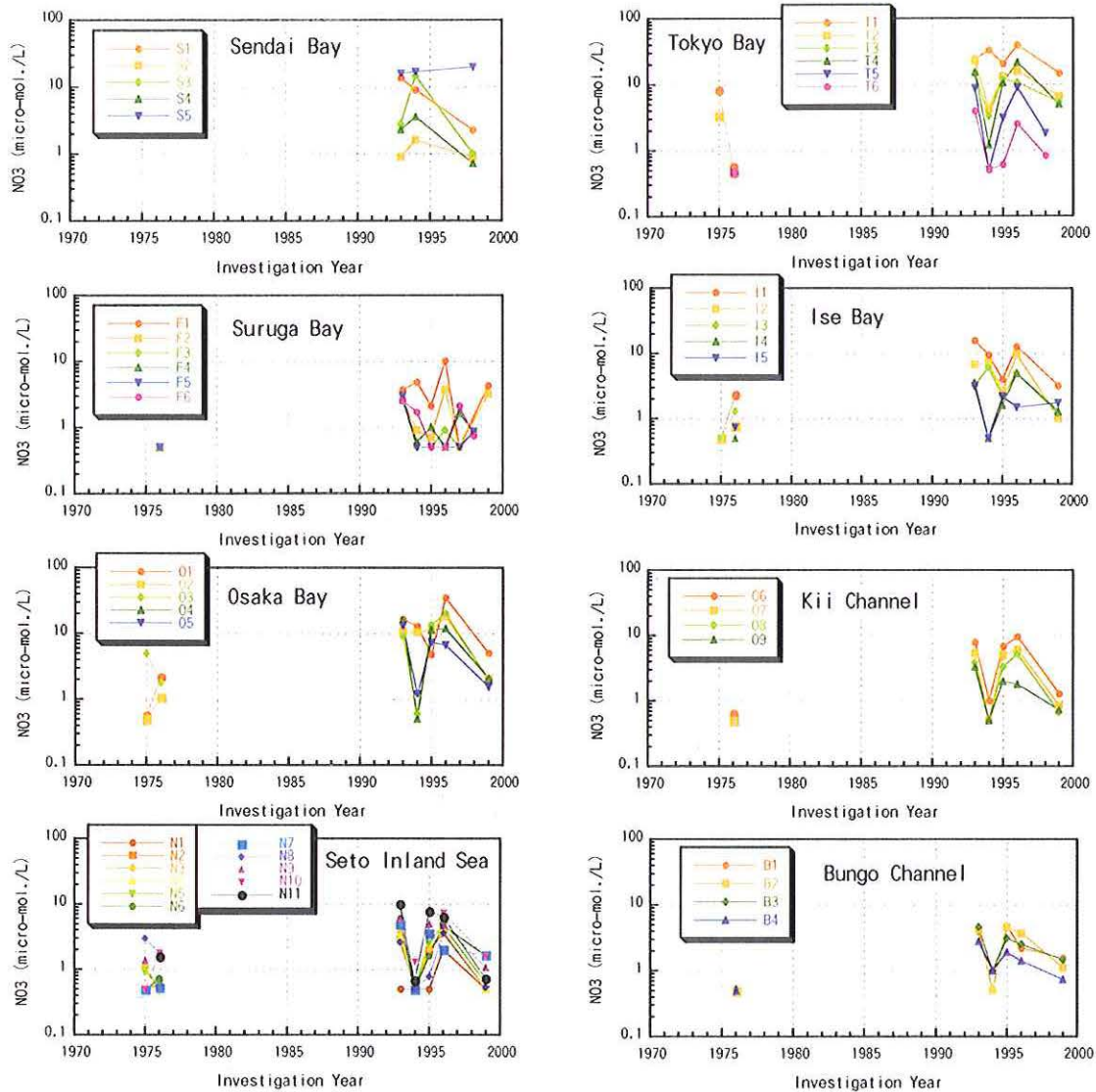
第6図 第36次南極地域観測隊の観測航海時の各層海水中のNO₃濃度の鉛直分布。

Fig.6 Vertical profiles of nitrate in seawater measured during the JARE 36 cruise.

氷艦「しらせ」の乗組員の方々、第35・36次南極地域観測隊のメンバーの方々、水路部所属の各測量船の船長及び乗組員の方々に感謝いたします。

参考文献

海上保安庁水路部海象課化学係編：海水分析法，8-21 (1970).
 Gordon, L.I., Jennings, Jr. J. C., Ross, A. A. and Krest, J. M. : An suggested protocol for Continuous Flow Automated Analysis of seawater nutrients (Phosphate, Nitrate, Nitrite and Silicic Acid) in the WOCE Hydrographic Program and the Joint Global Ocean Fluxes Study, OSU Coll. of Oc. Descr. Chem. Oc. Grp. Tech. Rpt. (1992).
 H. Okano and A. Ogawa : Oceanographic Data of the 35th Japanese Antarctic Research Expedition from November 1993 to March 1994, JARE DATA REPORTS, NO. 235, Oceanography 18 (1998).
 H. Yoritaka and M. Namiki : Oceanographic Data of the 36th Japanese Antarctic Research Expedition from November 1994



第7図 主要湾域における表面海水中のNO₃濃度の経年変化。
 Fig. 7 Annual change of nitrate concentration in surface seawater in major bays.

to March 1995, JARE DATA REPORTS, NO. 244, Oceanography 19 (1999).

- 海上保安庁水路部：海洋汚染調査報告, 3 (1977).
- 海上保安庁水路部：海洋汚染調査報告, 4 (1978).
- 海上保安庁水路部：海洋汚染調査報告, 21 (1995).
- 海上保安庁水路部：海洋汚染調査報告, 22 (1996).
- 海上保安庁水路部：海洋汚染調査報告, 23 (1997).
- 海上保安庁水路部：海洋汚染調査報告, 24 (1998).
- 海上保安庁水路部：海洋汚染調査報告, 25 (1999).
- 海上保安庁水路部：海洋汚染調査報告, 26 (2000).
- 海上保安庁水路部：海洋汚染調査報告, 27 (2001).
- J. Růžicka and E. H. Hansen 著・石橋信彦及び与

座範政訳：フローインジェクション分析法, 化学同人 (1983).

- 高島良正, 与座範政：図説・フローインジェクション分析法, 廣川書店 (1989).
- 黒田六郎, 小熊幸一, 中村洋：フローインジェクション分析法, 共立出版 (1990).
- フローインジェクション分析方法通則 JIS K0126 (1989).