

重元素同位体の前処理から測定まで

申 基 澈
(総合地球環境学研究所)

金属元素はほとんどの物質に様々な割合で含まれています。その含有量の多少で主成分元素や微量成分元素に分類します。岩石の場合はその構成元素の中で1%以上の割合を占める元素を主成分元素 (major element) といいます。学校の地学で学ぶシリカ (Si)、アルミニウム (Al)、鉄 (Fe)、カルシウム (Ca)、マグネシウム (Mg)、ナトリウム (Na)、カリウム (K) などがここに該当します。一方で非常に少ない割合で含まれている元素を微量元素 (trace element、ppm 濃度以下の含有量) といいます。重元素同位体比測定によく用いられるストロンチウム (Sr)、鉛 (Pb)、ネオジミウム (Nd) などがここに含まれていますが、他の元素も多く存在しており、我々の日常生活に幅広く使われています。

ある物質に含まれている金属元素に対して同位体比測定を行うためには、測定する元素を他の元素から分離・精製する必要があります。軽元素の場合は試料を装置に導入して燃やすなどの方法で気化させ、そこから測定元素のみを選択することができますが、金属元素の場合はそれが出来ません。目的元素のみを試料から取り出して分析装置に導入する必要があります。

すべての物質は元素の集合体でもありますので何らかの方法を使って試料を元素やイオン単位に分解して分離・精製します。特に違う元素なのに同じ質量数を持つ同重体 (isobar) の除去は細心の注意を払わなくてははいけません。重元素同位体を測定するための試料前処理から測定までの流れを図1で表しました。試料の種類と測定元素によって前処理期間は異なりますが、多くは1週間程度でできますが、長くかかる試料は1カ月以上を必要とする場合もあります。

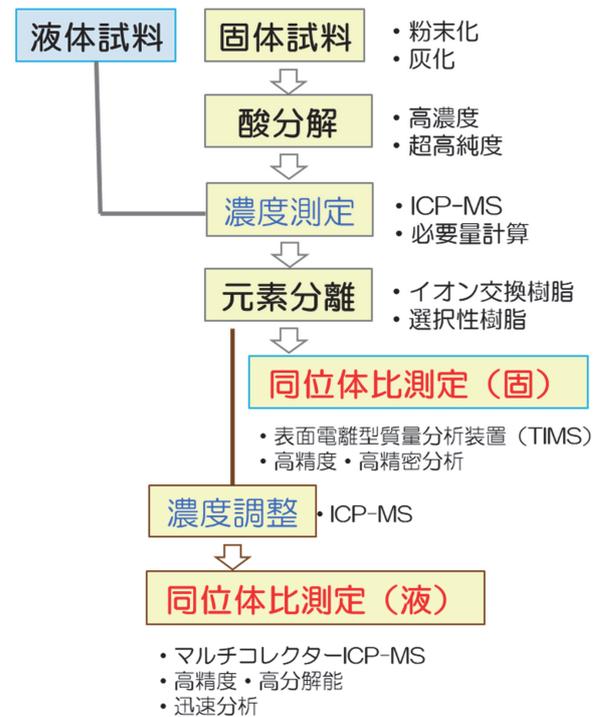


図1. 重元素同位体比測定の流れ

1. 試料の分解 (溶液化)

河川水などの溶液試料は試料自体が溶液状態なので前処理としては、まずフィルターを用いて不純物や粒子などを取り除きます。試料に有機物成分が多く含まれている場合には硝酸などを用いて酸処理を行い次の濃度測定に進みます。

固体試料を効率的に溶液化にするためにはまず粉末化する必要があります。岩石や堆積物及び土壌のような無機試料なら切断機や粉碎装置を使って大きさを数 μm 以下になるように完全につぶします。生物 (動・植物) 試料は乾燥又は凍結してから粉碎装置で粉末にします。完全に粉にしてから試料を十分な量を用いて溶液化に進みます。生物試料は有機物で構成されているため溶液化の段階で大量のガス (主に二酸化炭素や水蒸気) が発生し、完全な分解を妨害することがあります。その

ため、生物試料を酸で分解する前に燃やして灰化することで有機物を効率よく取り除くことができます。この灰化で金属の測定元素が失われることを防ぐためにも 500℃ くらいの高温で灰化するマッフル炉（又は電気炉）を使うより 100~130℃ 前後のより低い温度で灰化できる低温灰化装置を用いるのをお勧めします。

粉末になった試料は高純度かつ高濃度の酸を用いて溶液化します。試料を溶液化するということは、強く結合している元素同士を切り離してイオンの状態にすることを意味します。多様な元素同士が様々な形態で結合して一つの物質を構成しているため、それらの結合を切り離すためにはその結合に合わせた酸を使う必要があります。ケイ酸塩が中心になっている岩石や土壌はシリカ結合を切り離せるフッ化水素酸 (HF) が必要ですし、有機物は炭素結合を中心に形成されているため強い酸化力を持っている硝酸 (HNO_3) を使用します。

一般的に岩石・鉱物のような無機試料はフッ化水素酸 (HF) - 過塩素酸 (HClO_4) - 硝酸 (HNO_3) - 塩酸 (HCl) などを組み合わせて 180℃ 以上の高温・高圧状態で分解します。試料に対して使用する酸の種類と量は実験環境によって様々な方法がありますので自分の研究目的と試料に合った方法を選択します。一方、有機物試料は硝酸 (HNO_3) と過酸化水素水 (H_2O_2) を用いることで簡単に分解することができます。最近は危険なフッ化水素酸の代わりにテトラフルオロホウ酸 (HBF_4) を用いることもあります。

高濃度酸は非常に反応性が高いためわずかなミスでもすぐ周囲の物質を溶し込んで汚染されてしまいます。高濃度酸を使用する際には細心の注意を払いながら安全かつきれいな環境が整った実験室が必要ですので、空気中の微粒子の量が制限されているクリーンルームで実験を行います。また使う実験道具は酸と反応しないテフロン製の器具を使います。酸の純度も不純物が非常に少ない超高純度酸を使うこととなります。超高純度酸は高価なため、安価な酸を購入し実験室で非沸騰蒸留

を行うことで不純物を取り除き、超高純度酸を精製して使うこともあります。この際には、2 回蒸留することが多いです。

試料は通常はホットプレートで加熱しますが、一連の分解過程を終えるには 1 週間程度かかります。そのため、短時間で効率よく加熱・分解するためマイクロ波分解装置（家庭用電子レンジと同じ仕組みですが実験用に開発されたもの）を用いることが多くなっています。

このように高濃度酸を用いて溶液化された試料は一旦酸溶液中の要らない成分を取り除くため蒸発・乾固を行った後に ICP-MS を用いて元素濃度を測定するために再び硝酸で溶解します。

2. 濃度測定と必要な量

まず、ICP-MS などを用いて試料に含まれている金属元素の濃度を測定することにより（詳細は「元素濃度」を参照）、同位体分析に必要な元素の量に合わせて、溶液化された試料から分析に必要な量を計算します。一つの例として河川水試料を考えてみます。Sr 同位体比測定に必要な Sr 元素の量は 100 ng 程度です。河川水に含まれている Sr 濃度が 100 ppb (ng/mL) なら 1 mL あれば Sr 同位体比の測定ができます。しかし含有量が少ない Pb が 2 ppb (ng/mL) くらいの濃度だとするとその必要な試料量は 50 mL になります。そのため ICP-MS や ICP 発光装置などで同位体比の測定に必要な試料量を取り分けて元素分離工程に進みます。この際に硝酸溶液にした試料をもう一度蒸発乾固して再調整することもあります。

3. 元素分離

試料の溶液化を通してイオン化された元素は、イオン交換樹脂を用いたクロマトグラフィー法で分離・精製します。イオン交換樹脂は樹脂の表面にあらかじめイオンを吸着させているもので、溶液中に存在するイオンを吸着する代わりに樹脂が持っていたイオンを離すことでイオン交換反応が起きます。樹脂に吸着されるイオンの種類は溶液

の種類と酸濃度によって変化するので目的元素（イオン）のみが吸着される条件を作り出して元素分離を行います。元素によっては1回の分離過程で終わるものもありますが、似たような工程を2～3回繰り返さなければきれいに分離・精製できないものもあります。樹脂表面に陰イオンが吸着されるのが陰イオン交換樹脂であり、陽イオンが吸着されるのが陽イオン交換樹脂です。このイオン交換樹脂は比較的安価で、1回の工程で複数の元素分離ができますし、綺麗に洗浄すれば繰り返して使うことができるメリットがありますが、必要な樹脂量と溶液量が多くて時間がかかるデメリットもあります。また使用状況によって分離状況が悪くなることがあるので気を付けて使う必要があります。

目的の元素のみを分離する選択性樹脂も広く使われています。Sr樹脂やPb樹脂、REE（Rare-earth elements：希土類元素）樹脂のような選択性樹脂は決まった条件で決まった元素のみを吸着して、他の元素はそのまま流します。このような選択性樹脂は必要な樹脂の量も少なく、必要な溶液も少量でできるので、作業時間が短く分離状況も良いというメリットがありますが、高価で、かつ1回しか使えないので、費用が掛かるというデメリットがあります。最近では費用が掛かっても作業効率が良い選択性樹脂を使うことが多いです。地球研で行われている元素分離の工程を図2にまとめました。

ここで注意が必要なのが、同位体比を標準物質に対する偏差（ δ 値）で表す元素（例えばMgやFeなどの金属元素）を分離する場合です。元素分離過程で、樹脂に投入した元素の“一部だけ”が回収されると、同位体分別によって試料が持つ本来の同位体比から大きくずれてしまいます。それを防ぐために、樹脂に投入した量と回収された量を確認して、回収率が95%以上になっていることを確かめなければなりません。

分離・精製された同位体比測定用試料は、塩酸溶液又は硝酸溶液状態で回収されます。分析装置

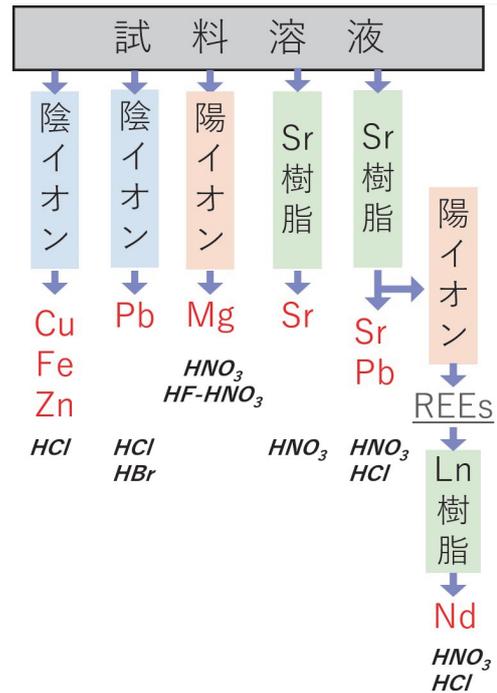


図2. 元素分離で使用する樹脂と溶液の種類。複数の溶液種類を使ったり、同じ溶液を濃度を変えて使ったり、一つの工程を繰り返して行ったりして目的元素のみを綺麗に分離・精製します。(REES：希土類元素)

の種類に合わせて濃度調整もしくは蒸発乾固を行い、同位体比測定に移ります。

4. 同位体比測定

図1で示したように同位体比の測定は表面電離型質量分析装置（TIMS; Thermal Ionization Mass Spectrometry）又はマルチコレクター ICP-MS（MC-ICP-MS）を用いて行います。TIMSはイオン化エネルギーが高い金属のフィラメントの上に測定試料を載せて蒸着させて測定します。フィラメントとして使われるものは超高純度（99.999%以上）のレアメタルであり、レニウム（Re）とタンタル（Ta）とタングステン（W）が広く使われます。測定用試料が載っているフィラメントに電流を流すと高温の熱が発生するのでその熱で元素をイオン化させます。電流の強さで測定する元素の信号強度を調整できるので非常に安定した信号強度を得ることができますが、測定が進行すると僅かではありますがイオン化される同位体

の割合が軽い同位体と重い同位体で差が生じます。つまり、軽い同位体が重い同位体よりイオン化されやすいので時間が経過するとその差は大きくなっていきます。このように、装置内部で起きる同位体分別によって、測定された同位体比は試料自体が持っている同位体比を示さないこととなります。そのため同位体分別によるずれを直す内部補正ができる元素については非常に安定した高精度測定ができます。

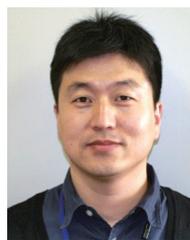
一方、時間経過による同位体分別が起きないのが溶液試料で測定する MC-ICP-MS です。MC-ICP-MS は高温のアルゴンプラズマ (約 6,000~7,000℃) で元素をイオン化させ同位体比を測定します。測定用試料は均質な溶液であるため測定の最初と最後で差が生じません。また内部補正ができない元素に対しては内部補正を可能にする別の元素を添加することができるので、そのような元素は安定した測定ができます。例えば Pb の測定にタリウム (Tl) を添加すると同位体分別の補正ができます。しかし、アルゴンプラズマが持っている振動のため、イオン化された元素の信号強度は常に変化します。そのため TIMS のような高い安定性が確保できません。また測定元素の信号強度は試料の濃度によって決定されるため測定試料の濃度調整が必要になります。元素分離で回収された試料から ICP-MS を用いて元素濃度を測

定し、標準物質の濃度に合わせます。同じ試料を両装置で測定したときに測定値の精度は TIMS の方が MC-ICP-MS より 3~4 倍くらい良い結果を出します。

TIMS での測定は高真空条件で行うため試料を装置に導入してから 6 時間以上の真空引きが必要ですし、一度に装置にセットできる試料数 (21 個) に制限があるため迅速分析はできません。しかし MC-ICP-MS は大気圧下で溶液試料を流すだけなので真空引きが要らず、迅速分析が可能です。

以上のように金属元素の同位体比を測定には TIMS と MC-ICP-MS の 2 種類の装置が使われていますが、装置それぞれの特徴を理解した上で自分の研究目的に合った装置を選択する必要があります。

著者情報



申 基澈 (総合地球環境学研究所 研究基盤国際センター)、2008 筑波大学大学院生命環境科学研究科 博士課程終了、博士 (理学)、2009 筑波大学 研究基盤総合センター研究員、総合地球環境学研究所技術補佐員、2011 産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門 特別研究員を経て、2012 年より現職。

(2023 年 3 月 31 日掲載)