

(ONSA 奨励賞受賞講演)

放射化分析法を用いた固体地球化学試料中のハロゲン 及び微量元素の定量

京都大学複合原子力科学研究所

関本 俊

1. はじめに

ハロゲン元素は、地殻岩石やマントル物質など、地球化学分野において興味深い試料中で、重要な情報となることが知られている。それは、ハロゲンが元素間で揮発性が大きく異なることから、上記の試料中における、その含有量や相対的な存在度（一つのハロゲンに対する他のハロゲンの存在度）を知ることが、試料そのものの生成過程やその後の変成、つまりそれらの地上への堆積や溶融、沈み込みなどの地球化学的な現象を議論する上で役に立つからである[1]。しかし、地殻岩石やマントル捕獲岩などの地球の物質中の、その存在度に関する正確な値はあまり報告されていない。このことは、産業技術総合研究所の地質調査総合センターが発行する標準岩石試料の標準値一覧データベースを見ても明らかである。ほとんどの火成岩、堆積岩試料において、ハロゲンの認証値はほとんど無く、いくつかの参考値が与えられているだけで、値の記載が無いものもある。これは、上記のような固体試料中の微量ハロゲン元素の定量分析が困難であることに起因する。通常、岩石試料中の微量ハロゲンの定量分析には、誘導結合プラズマ質量分析法(Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICPMS)や中性子放射化分析法(Neutron activation analysis, NAA)が用いられてきた。ICPMSの場合、臭素やヨウ素は、pyrohydrolysis法により試料からそれらの元素を抽出することにより定量可能であるが、フッ素、塩素の定量は不可能である。一方 NAA では、原理的に4つのハロゲン元素の定量分析が可能であり、特に塩素、臭素、ヨウ素は、放射化学的な手法(中性子照射後の試料における各元素の化学分離)を伴った NAA(Radiochemical NAA, RNAA)により、ルーチン的に定量可能である[2]。しかしフッ素は、中性子を捕獲した核種である ^{20}F の半減期が 11 秒と非常に短いため、RNAA での定量は実質的には不可能である。尚、フッ素は、短寿命核種の分析に特化した NAA か、放射化学的な手法を伴った光量子放射化分析を用いると、定量可能である[3]。

2. 放射化学的中性子放射化分析法 (RNAA) による微量ハロゲン元素の定量

近年、筆者らは、従来の RNAA を改良し、それを用いて堆積岩標準試料中の微量ハロゲン元素(塩素、臭素、ヨウ素)を精密に定量した。得られた堆積岩標準試料中の臭素、ヨウ素の定量値と、現在、一般的な元素分析法として汎用的に用いられる ICPMS により得られた定量値を比較すると、後者が系統的に低くなる

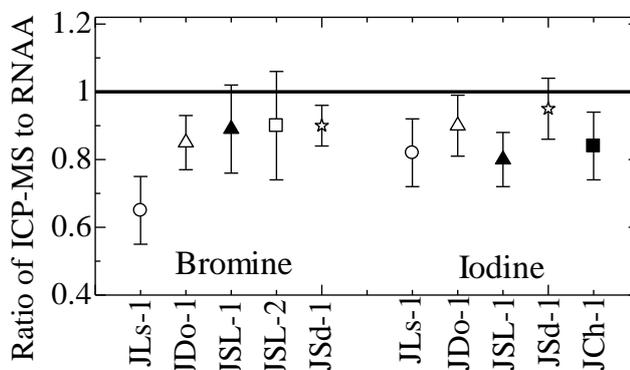


図1 RNAA の値と ICPMS の値の比

傾向が示され、ICPMS の際の試料の前処理 (pyrohydrolysis 法) の段階で、臭素、ヨウ素が定量的に回収されていない可能性を示唆した(図 1)。上記の内容は、RNAA における改良点や分析値と共に、文献[4]及び[5]に詳細に説明されている。今後、本研究で用いられた RNAA が宇宙・地球化学分野において、微量ハロゲン濃度が重要である試料(隕石試料、マントル起源岩石など)に適用されることが期待される。

3. RNAA による米国地質調査所が発行する標準岩石試料の分析

次に、米国地質調査所が発行する標準物質の RNAA によるハロゲンの分析結果について述べる。13 種類・17 試料の分析を行ったが、本稿ではこれらのうち、玄武岩 3 試料 (BCR-2, BHVO-2, BIR-1a)、安山岩 1 試料 (AGV-2)、マンガンノジュール 2 試料 (Nod-A-1, Nod-P-1) の合計 6 試料の結果を示す。これら以外の 11 試料のうち、5 試料の塩素、9 試料の臭素及び、すべての試料のヨウ素は、筆者らの RNAA の結果が初の報告例であった (2016 年 8 月の時点)。また過去にハロゲンの分析結果があるものについては、粗粒玄武岩 1 試料 (DNC-1a) の塩素の文献値を除けば、RNAA の結果と文献値の間には矛盾は無かった。表 1 に、米国の標準物質のハロゲンの分析結果と文献値を示す。玄武岩、安山岩試料においては、RNAA の値は、イオンクロマトグラフィーや ICPMS などの値と、塩素、臭素では矛盾は無いが、ヨウ素では ICPMS の値が RNAA の値と比べるとかなり低い。これは pyrohydrolysis 後の溶液を ICPMS で分析する前に濃縮した結果、ヨウ素が損失したからであると考えられる。

また塩素について両者の値をより詳細に比較するため、RNAA の値に対して、イオンクロマトグラフィーを用いた文献値の比を調べたところ (図 2)、図 1 の臭素やヨウ素のときと同様に、pyrohydrolysis を伴ったイオンクロマトグラフィーの値が RNAA の値に比べて、系統的に低く、塩素も pyrohydrolysis により定量的に抽出されるわけでは無いことが示された。

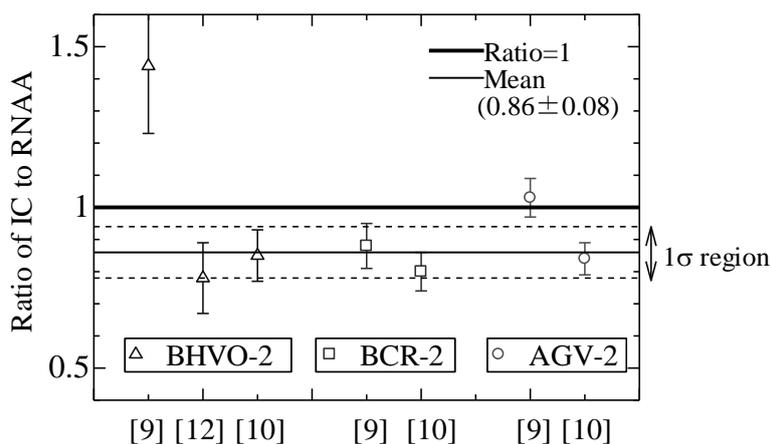


図 2 RNAA の値とイオンクロマトグラフィー (Ion Chromatography, IC)の値の比

マンガンノジュール試料においては、臭素は、ICPMS の値が RNAA の値がより高く、ヨウ素はその逆であった。臭素における両者の矛盾は、ICPMS により臭素を定量した際の、質量数 79 における、 $(^{40}\text{Ar}^{39}\text{K})^+$ 、 $(^{63}\text{Cu}^{16}\text{O})^+$ 、 $(^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H})^+$ などの分子イオンの妨害で説明できる。またヨウ素における矛盾は、ICPMS による分析の際の試料の前処理の段階で、適切でない酸・加熱処理を行ったことにより、やはりヨウ素が失われてしまったことに起因すると考えられる。尚、米国の標準物質に関する上記の内容は、改良された RNAA による分析値や、それらが文献値と比較された結果と共に、文献[6]に詳細に説明されている。

表 1 米国地質調査所が発行する標準物質におけるハロゲンの分析値

岩石の種類	試料名	Cl (mg kg ⁻¹)	Br (mg kg ⁻¹)	I (mg kg ⁻¹)	分析手法 ^c	文献
玄武岩	BCR-2	112 ± 1	0.144 ± 0.008	0.082 ± 0.022	RNAA	6
		98 ± 8	- ^a	-	IC	9
		-	0.157-0.175 ^b	0.017 ± 0.004	ICP-MS	9
		89 ± 6	-	-	IC	10
		101	-	-	XRF	11
	BHVO-2	104 ± 4	0.240 ± 0.013	0.307 ± 0.050	RNAA	6
		150 ± 21	-	-	IC	9
		-	0.269-0.277 ^b	0.016 ± 0.002	ICP-MS	9
		81 ± 11	-	-	IC	12
		-	0.29 ± 0.10	0.020 ± 0.012	ICP-MS	12
		89 ± 7	-	-	IC	10
	BIR-1a	5.64 ± 0.43	0.039 ± 0.012	0.041 ± 0.009	RNAA	6
	BIR-1	26 ± 6	<2	-	<i>Compiled values^d</i>	13
		44	-	-	IC	9
-		0.065 ± 0.026	0.014 ± 0.002	ICP-MS	9	
安山岩	AGV-2	72.8 ± 2.7	0.101 ± 0.007	0.197 ± 0.038	RNAA	6
		75 ± 3	-	-	IC	9
		-	0.107-0.145 ^b	0.007 ± 0.001	ICP-MS	9
		61 ± 3	-	-	IC	10
マンガンノジュール	Nod-A-1	4410 ± 160	14.8 ± 0.5	367 ± 9	RNAA	6
		-	40.9 ± 0.7	47.7 ± 3.2	ICP-MS	14
	Nod-P-1	1380 ± 140	5.93 ± 0.76	157 ± 17	RNAA	6
		-	30.3 ± 2.2	31.4 ± 0.3	ICP-MS	14

^a Not reported.

^b Number of analysis was two.

^c IC (Ion chromatography) and ICPMS were coupled with pyrohydrolysis.

^d Analytical methods for individual data were Spark-source Mass Spectrometry, Neutron Activation Analysis, Ion Selective Electrodes, Ion Chromatography, etc.

4. おわりに、まとめ

この研究を進めるにあたり、海老原充 早稲田大学教授（首都大学東京名誉教授）には、実験を始めるところから論文執筆に至るまで、丁寧にご指導頂いた事、深く感謝申し上げます。「RNAAによるハロゲンの分析」というテーマは、30年以上前から海老原充教授により始められ、筆者は2010年より共同研究者にして頂き、現在も続いています。この手法による分析値の信頼性が高いこと、またそのことが宇宙・地球化学分野において重要であることが、文献[7-8]にも記されています。マンガンノジュール中の臭素の分析値に関して重要な助言を頂いた京都大学複合原子力科学研究所（京大複合研）の福谷哲 准教授、大阪大学の藤井俊行 教

授に感謝いたします。米国地質調査所が発行する標準物質は、清水建設株式会社との共同研究を通じて提供を受けました。共同研究に際しご尽力頂きました木下哲一博士、谷本祐一博士（現 いであ株式会社）、大石晃嗣博士（現 株式会社日本環境調査研究所）に深謝いたします。本成果は、京大複合研の研究用原子炉及びホットラボラトリを用いて得られた結果であり、当研究所が推進している共同利用研究の中でも、本実験所の特長を最大限に生かした研究の成果です。共同利用や原子炉・ホットラボの関係者に深い謝意を表します。また今後この研究を続けるにあたり、三菱財団、住友財団、岩谷直治記念財団及び科学研究費補助金にサポートして頂いており、ここに記して謝意を表します。

5. 今後の展望等

上記の研究は、論文の執筆期間も含め2010年度から2016年度のはじめにかけて行われた。放射化分析を行うにあたり必要不可欠であった京大炉(KUR)については、原子力規制委員会による試験研究用原子炉への親規制基準対応のため、2014年6月より運転を休止していたが、2017年後期より運転が再開された。再開後は、カナダの標準岩石試料を中心にハロゲンの分析を進めており、発表では、その結果についても紹介したい。

参考文献

- [1] M.A. Kendrick et al., *Earth Planet. Sci. Lett.*, 365, 86-96 (2013)
- [2] H. Ozaki and M. Ebihara, *Anal. Chim. Acta*, 583, 384-391 (2007)
- [3] T. Nakamoto et al., *Anal. Sci.*, 23, 1113-1119 (2007)
- [4] S. Sekimoto and M. Ebihara, *Anal. Chem.*, 85, 6336-6341 (2013)
- [5] S. Sekimoto, *Isotope News*, 754, 26-31 (2017)
- [6] S. Sekimoto and M. Ebihara, *Geostand. Geoanal. Res.*, 41, 213-219 (2017)
- [7] 海老原充, *地球化学*, 47, 139-147 (2013)
- [8] 海老原充, *地球化学*, 51, 119-133 (2017)
- [9] A. Michel and B. Villemant, *Geostand. Newslett.*, 27, 163-171 (2003)
- [10] Q. Wang et al. *Geostand. Geoanal. Res.*, 34, 175-183 (2010)
- [11] D. Hanano et al. *Geochem. Geophys. Geosy.*, 11, Q01004, 1-22. (2010)
- [12] H. Balcone-Boissard et al. *Geostand. Geoanal. Res.*, 33, 477-485. (2009)
- [13] E.S. Gladney and I. Roelandts, *Geostand. Newslett.*, 12, 63-118 (1988)
- [14] M.D. Axelsson et al. *Analyst*, 127, 76-82. (2002)