

3D09

トータルエバポレーションTIMSと ^{204}Pb - ^{207}Pb ダブルスパイク法を併用した極微量鉛同位体分析手法の開発

○深海雄介¹、飛田南斗²、横山哲也²、森脇涼太²、臼井寛裕²
(¹JAMSTEC、²東京工業大学)

^{204}Pb - ^{207}Pb ダブルスパイク法は鉛 (Pb) 同位体分析時の同位体分別を補正する方法として広く利用されている。数ナノグラム以下の極微量 Pb 同位体分析時に分析精度に大きく影響するのは、存在度の最も低い同位体である ^{204}Pb (~1.4%)の信号強度の低さであり、極微量 Pb について Pb イオン信号強度を最大化する事が分析精度の向上に重要である。本研究では、極微量 Pb (< 2 ng) に対して同位体分析手法の最適化を行い、表面電離型質量分析計(TIMMS)を用いてトータルエバポレーション法と ^{204}Pb - ^{207}Pb ダブルスパイク法を併用した高精度 Pb 同位体分析手法の開発を行った。Pb 信号強度の最大化と測定精度向上のために、イオン化促進剤の量、試料塗布幅、フィラメント電流値変化、測定値の計算方法の検討を行った。

測定はすべて東工大設置の TIMS (TRITON *plus*)を用い、測定試料として NIST981 を使用した。分析条件の最適化の結果、1 μL のコロイド状ケイ酸[1]をイオン化促進剤として使用しレニウムフィラメント上に 2.1 mm 幅で試料を塗布した場合に最も強い信号強度が得られた。フィラメント電流値制御は、90 mA/min の割合で電流値を増加させ、連続的に加熱を行った場合に ^{204}Pb を含まない同位体比について最も良い精度が得られた。また、450 mA/min の変化率を適用した場合に最も強い信号強度が得られ、 ^{204}Pb を含む同位体比について最も精度が高くなった。同位体比の計算方法については、5 mV を超える信号のみを採用し、各々の同位体の信号強度の積分値比を同位体比測定値とした。本研究の手法における 450 mA/min の変化率を適用した場合の $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比の繰り返し再現性 (2S.D.) として、0.16‰ (2 ng)、0.45‰ (0.5 ng)、1.3‰ (0.1 ng)が得られた。分析値の確度について議論の余地が残るものの、繰り返し再現性については、 ^{204}Pb 信号の検出に近年開発された $10^{13} \Omega$ の抵抗を組み込んだ増幅器を用いた従来法による Pb 同位体分析精度(5 ng に対して $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比で 0.11‰)[2]と同程度の精度であり、本研究の手法は極微量 Pb の高精度同位体分析に適しているといえる。また、数秒の積分時間による同位体比取得を行わない本研究の測定法は、異なる抵抗値を持つ増幅器間の反応時間差の影響を受けにくいと考えられるため、これらを併用することにより更に精度の向上が期待できる。

文献 : [1] Gerstenberger and Haase, 1997, Chem. Geol., **136**, 309-312. [2] Klaver et al., 2016, JAAS, **31**, 171-178.

Development of Precise Isotope Analysis for Sub-nanogram Lead by Total Evaporation Thermal Ionization Mass Spectrometry (TE-TIMS) Coupled with ^{204}Pb - ^{207}Pb Double Spike Method.

*Y. Fukami¹, M. Tobita², T. Yokoyama², R. Moriwaki² and T. Usui² (¹JAMSTEC, ²Tokyo Tech.)

3D10

起源分析のための河川堆積物を用いた広域 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比分布図の妥当性と有効性の評価

城森由佳¹、南雅代¹、後藤（桜井）晶子²、○太田充恒³

(¹名大・宇地研、²金沢大・理工、³産総研)

【はじめに】

我々は、Sr 同位体比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) を指標とした、農作物・考古学試料(土器・骨など)の産地・生育地推定を目指し、 $<180\ \mu\text{m}$ の細粒河川堆積物を用いた広域 Sr 同位体比分布図の作成を進めてきた。これまで、Sr 同位体比分布図には、背景地質の違いを忠実に反映した変動が認められることを報告してきた。しかし、岩石の代わりに河川堆積物を用いること(風化における同位体比分別問題)、細粒砂を試料に用いること(粒度問題)、動植物組織への Sr 取り込み過程時の同位体比分別、など実際に起源分析に適応する前に、解決すべき問題が多く残されていた。そこで、本研究では、花崗岩、堆積岩、安山岩、変成岩など様々な岩種が出現する松山地方重信川水系を例に、河川水・湧水や粒度別に分けた河川堆積物試料を対象に、背景地質の影響、粒径効果、可溶性成分と溶存性成分の Sr 同位体比の関係などについて詳細な検討を行った。

【実験方法】

河川堆積物試料をHF-HClO₄分解した溶液(バルクSr)、試料に1M酢酸アンモニウム溶液を加え2時間振とう抽出した後、上澄み液を回収した溶液(交換態Sr)を、それぞれ乾固した後に塩酸に溶解し、陽イオン交換樹脂カラムによってSrを分離した。水試料は現場で $0.45\ \mu\text{m}$ のフィルターで濾過した。水試料は蒸発濃集し、硝酸を加えて分解後、乾固した。その後の処理は河川堆積物と同様である。Sr同位体測定は名古屋大学の表面電離型質量分析計(Sector 54-30)を用いた。

【結果と考察】

花崗岩や安山岩が主な背景地質の試料では、粒径別($1000\text{--}500\ \mu\text{m}$, $500\text{--}300\ \mu\text{m}$, $300\text{--}180\ \mu\text{m}$, $180\text{--}125\ \mu\text{m}$, $125\text{--}75\ \mu\text{m}$, $<75\ \mu\text{m}$)の Sr 同位体比変動は 0.0003 程度であったが、堆積岩が主な背景地質の試料では、大きな変動(0.001–0.003)が認められた。これに対し、背景地質が違った場合の Sr 同位体比変動は 0.003 以上あり、粒度別 Sr 同位体比変動よりも地質の違いによる同位体比変動の方が大きかった。次に、日本の地球化学図作成に使用される $<180\ \mu\text{m}$ 細粒砂の Sr 同位体比組成と、各河川流域に分布する地質の面積比率に対して重回帰分析を行った。その結果、各岩相が 100%流域に分布した時の(仮想的な)河川堆積物 Sr 同位体比は、それぞれの母岩(領家花崗岩・石鎚層(安山岩)・緑色片岩・和泉層群)の Sr 同位体比と良く一致した。この結果より、広域 Sr 同位体図作成にあたり、岩石の代わりに $<180\ \mu\text{m}$ の細粒河川堆積物を用いることの有効性が証明された。しかし、土器などと異なり、動植物の起源推定を行う場合、その組織体に取り込むのは固体(鉱物)中の Sr ではなく、交換態 Sr と考えられる。そこで、河川堆積物のバルク Sr・交換態 Sr および河川水・湧水の Sr 同位体比の関係を調べた結果、交換性 Sr 同位体比はバルクの値より低い値を示し、河川水や湧水の値とほぼ一致した。この結果より、生体試料の起源推定には交換態 Sr 同位体比が有効であることが明らかとなった。

Evaluation of the application and efficacy of spatial distribution map of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio using stream sediment for provenance analysis

Y. Jomori¹, M. Minami¹, A.S. Goto², *A. Ohta³ (¹ISEE, Nagoya Univ., ²Inst. Sci. Eng., Kanazawa Univ., ³Geological Survey of Japan, AIST)

【序論】ハロゲンはマントルにほとんど含まれていない一方、沈み込み帯から沈み込む海水・堆積物・海洋地殻・間隙水中に高濃度に含まれている。それらの起源物質間で元素比が異なるため(John et al., 2011)、マントルの物質循環のトレーサーとして有用である(Kendrick et al., 2012)。しかし、中央海嶺玄武岩のBr/Cl比とI/Cl比は間隙水のそれと類似し、元素比による起源の判別は難しい。そこで、塩素同位体比($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$)を組み合わせた起源物質の識別に注目した。塩素同位体組成は標準平均海水(Standard Mean Ocean Chlorine: SMOC)を標準物質として $\delta^{37}\text{Cl}$ (‰)で表記され、マントルは $-0.5 \sim 4$ ‰、間隙水は $-8 \sim 0.5$ ‰とされている(John et al., 2010)。塩素同位体組成によるマントルと間隙水との区別は難しいように見えるが、沈み込み帯の間隙水はマントルに比べて有意に低く($-8 \sim -4$ ‰: Ranson et al., 2015)、塩素の起源を十分判別できる可能性がある。従来塩素同位体組成測定法(二次イオン質量分析装置: SIMS、表面電離型質量分析: TIMS、安定同位体比質量分析: IRMS)では、 $\delta^{37}\text{Cl}$ が実際よりも高く測定されたり、マトリックス効果によって正しい測定ができない等の問題点が報告されている(Sharp et al., 2007; 2013)。本研究では塩素の加熱分離法と塩化銀沈殿を用いた塩素の濃縮法、フェムト秒レーザー(FsLA)二重収束型多重検出 ICP 質量分析(MC-ICP-MS)を組み合わせ、新たな高精度塩素同位体組成分析法を確立した。分析手法の精度と確度を確かめるため、現世の死海の岩塩試料と中新世末期の地中海の岩塩試料(MH1, MH2)の直接分析、及び、塩化銀試薬と標準岩石試料(JB-1a)から分離濃縮した塩化銀試料の分析を行った。

【分析法】JB-1a 試料中の塩素は加熱分離法を用いて純水中に捕集し、硝酸銀溶液を加え塩化銀沈殿を精製しペレットを形成した。岩塩試料と塩化銀試薬は化学処理を行わず、そのままFsLA-MC-ICP-MSで塩素同位体組成を測定した。測定はブラケットティング法を適用し、岩塩分析の標準物質には現世の地中海塩田で採取された岩塩を、塩化銀試薬と標準岩石試料の分析には標準海水(IAPSO)から作成した塩化銀ペレットを使用した。

【結果・考察】IRMS法による $\delta^{37}\text{Cl}$ 分析の再現性は、 $\pm 0.11 \sim 0.15$ ‰ (2SD)であるが、本研究の測定法では、死海の岩塩で $\delta^{37}\text{Cl} = \pm 0.18$ ‰ (2SD; $n=14$)、塩化銀試薬で ± 0.05 ‰ (2SD; $n=12$)となり、従来法より良い再現性を得た。岩塩と塩化銀間のマトリックス効果も無視できる範囲で従来法よりも精度良く安定したデータが得られた。中新世末期の地中海の岩塩は、MH1: 0.21 ± 0.17 ‰ 2SD ($n=5$)、MH2: -0.22 ± 0.11 ‰ 2SD ($n=5$)で、結晶時の生成環境の違いを示す(Fig. 1)。JB-1aは -0.94 ± 0.43 ‰ (2SD; $n=5$)で、先行研究(-0.96 ± 0.16 ‰ IRMS [Bonifacie et al., 2007])と誤差範囲で一致した。

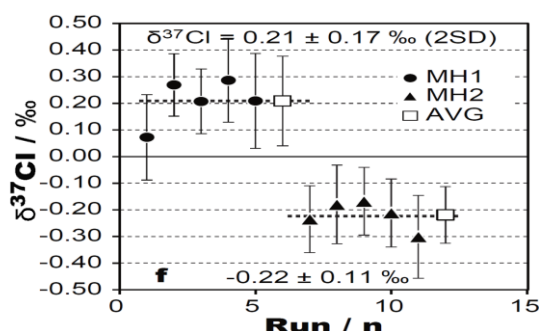


Fig. 1 中新世末期の地中海で析出した岩塩の塩素同位体比

A high-precision analysis for stable chlorine isotopes using UV-FsLA-MC-ICP-MS

*C. Toyama¹, JI. Kimura¹, Q. Chang¹, B.S. Vaglarov¹, and J. Kuroda¹ (¹JAMSTEC)

○石川厚, 成田進, 保柳康一, 加藤慎, 明山裕保, 竹内あかり,
大木寛, 吉野和夫 (信州大学理学部)

【測定原理】塩素同位体比は表面電離質量分析 (TIMS) により測定できる。金属フィラメント上に CsCl を塗布し, これを黒鉛で被覆後, このフィラメントに電流を流し 300°C にすると Cs₂Cl⁺分子イオンが生成する。塩素同位体が置換した分子イオンについて信号強度比($[^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+]/[^{133}\text{Cs}_2^{37}\text{Cl}^+]$)を測定すると塩素同位体比が得られる。

【測定法の量子化学的検証】分子イオン生成に関し塩素同位体効果が測定値に含まれているかどうかを調べるため, Cs₂Cl⁺分子について分子軌道法計算を行った[1]。計算には Sapporo 基底関数[2]を使い, 電子相関と相対論の効果を取り入れた。分子軌道計算の結果から熱力学関数を算出したところ, この分子の生成や分解の塩素同位体効果は極めて小さく, 実際の測定値の誤差範囲内であった。

【測定法の実験的検証】改良した方法[3]で黒鉛塗布を行えば, 塩素同位体比の測定値は高精度であった。しかし, 温度が 360°Cを越えると黒鉛被覆が剥離し, 塩素同位体比は低下した。また, 試料から Cl を抽出し CsCl に変換した際, この CsCl に有機物やケイ酸イオンが少量残ると被覆黒鉛は剥離し, 大量ならば Cs₂Cl⁺イオンは生成しなかった。

【検証結果】①Cs₂Cl⁺イオンは塩素同位体比の精密測定値を与える。②CsCl 分子が黒鉛結晶の層間を通り Cs₂Cl⁺になる。③CsCl 試料の共存物質は, 黒鉛結晶の層間を閉塞する。

【海底堆積物の測定】ニュージーランド南島の東側大陸棚の堆積物試料について塩素同位体比を測定した。試料は国際統合深海掘削計画(IODP)Expedition317のものである。浅い海の掘削試料に関する塩素同位体比の年代変化はユースタシー曲線 of 海進・海退周期に対応した。一方, 深い海の掘削試料では掘削深度が進むと徐々に ³⁵Cl の割合が増加し, 深いところで塩素同位体比は一定値に近づき, 海水よりも ³⁵Cl の割合が高くなった。

【火山地域の温泉水の測定】塩化物濃度と遊離二酸化炭素濃度が高い温泉水について, 御嶽山周辺にある温泉の塩素同位体比を測定した。測定した温泉の塩素同位体比は海水より ³⁷Cl の割合が高かった。温泉水中の Cl⁻イオンのほとんどは, 地下のマグマから蒸発した HCl が直上の高温岩石と接触してから地下水に移行したものと解釈している。

[1] 石川, 成田, 山村, 竹内, 大木, 吉野, 日本地球化学会, 第 62 回年会 2015 年 (横浜).

[2] T. Noro, M. Sekiya, and T. Koga, Theoret. Chem. Acc. 132, 1363 (2013).

[3] 石川, 山崎, 梅元, 三浦, 保柳, 吉野, 日本地球化学会, 第 61 回年会 2014 年 (富山).

Verification of the method of the chlorine isotope ratio determination, and the application of this method for marine sediments, and for some springs located in a volcano region,

*A. Ishikawa, S. Narita, K. Hoyanagi, S. Kato, Y. Akeyama, A. Takeuchi, H. Ohki, and
K. Yoshino (Fac. Sci. Shinshu Univ.).

溶存硫化ジメチル濃度測定に用いられるサンプリング手法の再評価

○稲川満穂実¹、亀山宗彦^{1,2}、藤原 周³、西野 茂人³(¹ 北大院環境、² 北大院地球環境、³ 海洋研究開発機構)

《 背景と目的 》 海洋生物活動により生成された硫化ジメチル (dimethylsulfide: DMS) は、大気中の雲凝結核の前駆物質の一つとして知られ、放射収支に寄与することから、局地的に気候へ影響を与える微量気体として注目されている (CLAW 仮説、Charlson et al. 1987)。現在 DMS 測定に用いられる試料採取方法は複数あり、その違いによって測定される DMS 濃度が異なる場合がある (Bell et al. 2012)。従って、これまでに収集された DMS データは、その分析方法や試料採取手法が十分に整理されているとは言えない。そこで本研究では、北極海を対象に海域 (特に植物プランクトン相) の違いを含めて、従来用いられている複数のろ過手法を用いて、測定される DMS 濃度の違いの有無を検証し、各手法の利用可能条件や各手法で得られたデータの意味合いについて再検討する。

《 方法 》 2015 年に北極海で行われた「みらい」MR15-03 航海において、沿岸域 (I、II) と外洋 (III、IV)、計 4 つの観測海域の水深 5 m の海水試料をニスキンボトルで採取し、設定した方法を用いて試料を分取した。試料分取は、①フィルターをせずに分取 (Non Filtration: NF)、②ニスキンボトルに直接 GF/F フィルターを挿入したフィルターホルダーを通して分取 (Direct Filtration: DF)、フィルターをせずに分取した後、実験室で③シリンジと GF/F ディスクフィルターを用いたろ過 (Syringe Filtration: SF) 及び④マグネティックフィルターホルダーと GF/F フィルターを用いた重力ろ過 (Gravity Filtration: GF) という 4 つの手法を用いて、各ろ過方法を比較した。分取した試料を冷蔵庫に保存し、時間をあけて試料分析を行うことで、それぞれの手法で採取した試料の保存性についての評価も行った。分取された試料を自動抽出装置と GC-FPD を用いて DMS 濃度を測定した。

《 結果・今後の予定 》 各海域で分取後すぐに測定した結果を比較したところ、NF、SF は同海域内で DF の最大 3.6 倍高い DMS 濃度を示したことから、ろ過手法による違いが確認された。また、海域毎に DF:NF、DF:SF の濃度比は一様でなかった。沿岸域の濃度比が外洋より大きいことから、生物生産の高い沿岸域ではろ過方法による見積もりの違いが大きいことが予想される。時間経過による DMS の保存性に関して、沿岸域ではろ過手法によって濃度比が大きく変動していた。一方、外洋の濃度比は時間が経過してもほとんど変化しないことから、海域による保存性の違いがあることがわかった。

今後、MR15-03 航海で得られた生物および環境パラメータも考慮して各海域の DMS 濃度の特徴とサンプリング手法との関係性を明らかにする。発表時は、DMS 濃度と植物プランクトン群集組成との関連性について報告する予定である。

Reevaluation of sampling technique used for dissolved dimethylsulfide concentration measurement

*M. Inagawa¹, S. Kameyama^{1,2}, A. Fujiwara³, S. Nishino³ (¹Grad. School of Environ. Sci., Hokkaido Univ., ²faculty of Environ. Sci., Hokkaido Univ., ³JAMSTEC)

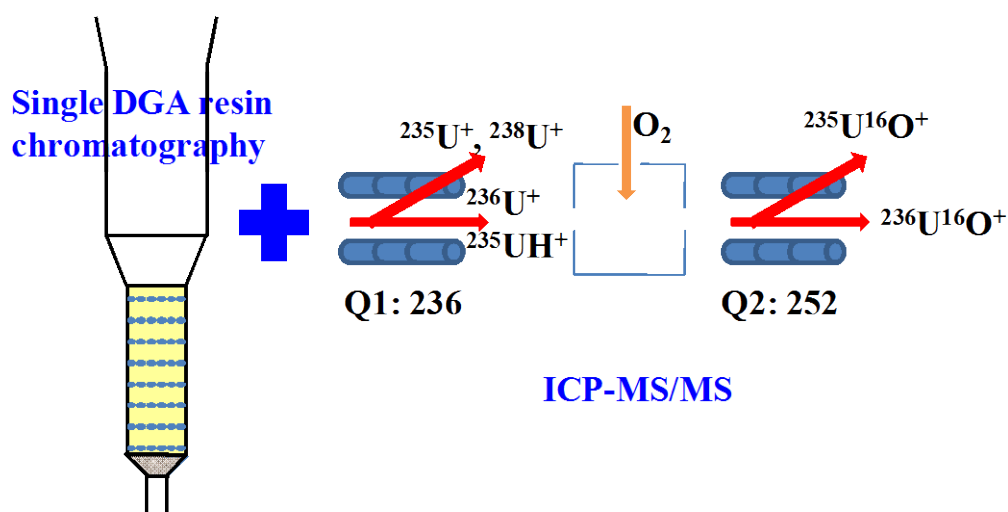
3D14

Determination of ^{236}U in environmental samples by single extraction chromatography coupled to triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry

○Guosheng Yang¹, Hirofumi Tazoe¹, and Masatoshi Yamada¹

(¹Institute of Radiation Emergency Medicine, Hirosaki University)

In order to measure trace ^{236}U in environmental samples with a high matrix effect, a novel and simple method was developed that makes the digestion and purification procedures compatible with advanced triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry. A total digestion of sample with $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ was followed by chromatographic separation with a single column containing normal type DGA resin. The analytical accuracy and precision of $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratios, measured as $^{236}\text{U}^{16}\text{O}^+ / ^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$, were examined by using the reference materials IAEA-135, IAEA-385, IAEA-447, and JSAC 0471. The low method detection limit makes it possible to perform routine monitoring of environmental ^{236}U due to global fallout and the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. Finally, the developed method was successfully applied to measure $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratios and ^{236}U activities in 46 soil samples contaminated by the accident. The low $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ atom ratios of $(0.992\text{--}13.5) \times 10^{-8}$ and ^{236}U activities of $(0.469\text{--}24.4) \times 10^{-2}$ mBq kg^{-1} indicate ^{236}U contamination was mainly derived from global fallout in the examined samples.



For U isotopes analysis in high matrix samples

Determination of ^{236}U in environmental samples by single extraction chromatography coupled to triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry

*G. Yang¹, H. Tazoe¹ and M. Yamada¹ (¹Institute of Radiation Emergency Medicine, Hirosaki University)

ICP-MS/MSによる高感度極微量放射性同位体
分析法の開発と福島環境放射能研究への応用

○大野 剛¹、赤嶺 暁¹、佐藤直輝¹、角田紳一郎¹、坂田周平¹
(¹ 学習院大学理学部化学科)

ICP-MS はほとんどの元素について高いイオン化効率が得られることから微量元素・同位体分析の分野において重要な分析手法となっている。その一方、安定同位体に対し、同位体比が 10^{-6} 以下の極微量放射性同位体を測定するような分析はこれまで十分に行えなかった。これは安定同位体のピークの裾がテーリングし、極微量放射性同位体に干渉するためである。極微量放射性同位体を測定する場合、アバundance感度が重要になってくる。通常の ICP-MS のアバundance感度は 10^{-6} 程度であるが、近年開発されたトリプル四重極型 ICP-MS(ICP-MS/MS)は四重極を二つ持つため、アバundance感度は理論上掛け合わせられ 10^{-12} まで改善されることになる。このため、安定同位体のテーリングによるスペクトル干渉の問題が解決できる。また、ICP-MS/MS は二つの四重極の間にコリジョン・リアクションセル(CRC)を持つため、一段目の四重極を用いて CRC に導入されるイオンを選別することができ、同重体イオンや分子イオンなどのスペクトル干渉を効果的に低減することも可能となる。これにより、加速器質量分析法(accelerator mass spectrometry, AMS)での測定が必要だった極微量放射性同位体の測定が分析上様々な利点を持つ ICP-MS で可能となった(e.g. Ohno et al., 2013; Tanimizu et al., 2013)。

本研究では、福島原発事故により放出された極微量放射性同位体を調べることを目的に、学習院大学設置の ICP-MS/MS (Agilent 8800) を用いてウラン ^{236}U 測定法の検討をおこなった。ICP-MS/MS による ^{236}U の測定では、天然に存在する ^{235}U の水素化物イオンによるスペクトル干渉が問題となる。本研究では、Tanimizu et al. (2013)を参考に、試料溶液導入時に溶媒である水を除去することで ^{235}U 水素化物イオンの低減化を行った。さらに、ICP-MS/MS 内の反応セルに O_2 ガスを流し、 ^{235}UH は ^{235}UO 、 ^{236}U は ^{236}UO へとマスシフトさせ、妨害イオンの影響を低減した。水素化物による干渉は脱溶媒試料導入装置と反応セルを組み合わせることにより、従来の ICP 質量分析法を用いた場合の約 $1/400$ となり、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ が低い現在の海水が測定可能なレベルまで低減化することができた。

本発表では福島原発事故により汚染された土壌及び大気降下物試料の測定例を紹介し、ICP-MS/MS を用いた極微量放射性同位体分析の現状と環境放射能研究への応用について議論を行う。

Determination of ultratrace radionuclides by ICP-MS/MS and its application to environmental radioactivity research in Fukushima

*T. Ohno¹, S. Akamine¹, N. Sato¹, S. Kakuta¹ and S. Sakata¹ (¹Faculty of science, Gakushuin Univ.)