

# 放射化学的中性子放射化分析法による堆積岩標準試料中の微量ハロゲン元素の精密な定量



関本 俊

Sekimoto Shun

(京都大学原子炉実験所)

## 1 はじめに

ハロゲン元素は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、及びアスタチンの5元素で構成されている。しかし安定同位体を持たないアスタチンは、他の4元素と同様にハロゲン元素として分析や議論の対象になることはほぼ無いため、ここでは、フッ素からヨウ素までをハロゲン元素として扱う。ただし、アスタチンは、その同位体の1つであるアスタチン-211 ( $^{211}\text{At}$ : 半減期 7.2 時間) が、近年、 $\alpha$  線内用療法への応用が期待されており、放射性同位体 (RI) の医療応用の観点では、重要な元素の1つである<sup>1)</sup>。

さてハロゲン元素は、地殻岩石やマントル物質等、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 (1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、沈み込み等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<sup>2-4)</sup>。特にヨウ素は、地殻物質の地球化学的な循環を議論する上で重要な情報となり、Deruelle らは、地球表面、海洋地殻、大陸地殻及びマントル間におけるヨウ素の循環に関して、典型的な例を示している<sup>3)</sup>。

このようにハロゲン元素は、地球化学分野において非常に重要であるにもかかわらず、地殻岩石やマ

ントル捕獲岩等の地球の物質中の、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、(国研)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<sup>5)</sup>。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、前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<sup>6,7)</sup>、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<sup>8-10)</sup>。しかしフッ素は、中性子を捕獲した核種である  $^{20}\text{F}$  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<sup>11)</sup> 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<sup>12)</sup>。

本稿では、前述の日本の標準岩石試料のうち、堆積岩9試料及び、米国地質調査所が発行する標準物質17試料におけるRNAAによる微量ハロゲンの分析値と、同様の試料に関して、これまでに報告されている文献値とを比較した結果を説明する<sup>13,14)</sup>。その前に次章では、まず今回改良を行ったRNAAの詳細について紹介したい。

## 2 “放射化学的”中性子放射化分析法(RNAA)

中性子放射化分析法(NAA)とは、分析対象の試料に中性子を照射することにより、試料を構成する元素(標的核種)が核反応を起こし(多くの場合(n, γ)反応)、その生成核が壊変する際に放出するγ線を計測することにより、試料中の元素を定量する手法である。現在、一般的にNAAといえば、前記のスキームを非破壊で行うことをいい、もちろん試料の放射化は避けられないが、非破壊である点は、この分析手法の長所の1つでもある。ちなみに筆者が所属する京都大学原子炉実験所の研究用原子炉を用いたNAAの近年の成果の1つに、小惑星探査機「はやぶさ」が持ち帰ったイトカワの粒子の元素分析がある<sup>15)</sup>。

ここで紹介するRNAAは、中性子照射後の試料に、あえて化学処理を施すものである。照射試料から目的元素を分離精製することにより、γ線計測の際のバックグラウンド(目的核種以外からのγ線)が下がり、定量の精度が格段に良くなるという特徴がある。また、始めにハロゲンのキャリアを加えることで、化学処理の収率を正確に求められる点、いったん放射化した試料については、コンタミの恐れが低い点も、RNAAの優れているところである。

図1に岩石試料を中性子照射した後のハロゲンの分離の化学スキームを示す。基本的には従来のスキーム<sup>8-10)</sup>を踏襲しているが、ハロゲン元素、特にヨウ素の分析感度の向上を目指し、γ線計測の際のバックグラウンドの更なる低減と化学処理に要する時間の短縮を行った。それらを以下に説明する(改良した点を図1に\*、\*\*で示した)。

[γ線のバックグラウンドの低減] 中性子照射した岩石試料には、非常に高濃度の<sup>24</sup>Na(半減期: 14.96 h)と<sup>56</sup>Mn(半減期: 2.58 h)が含まれる。岩石試料をアルカリ融解した後、水を加えると、ハロ

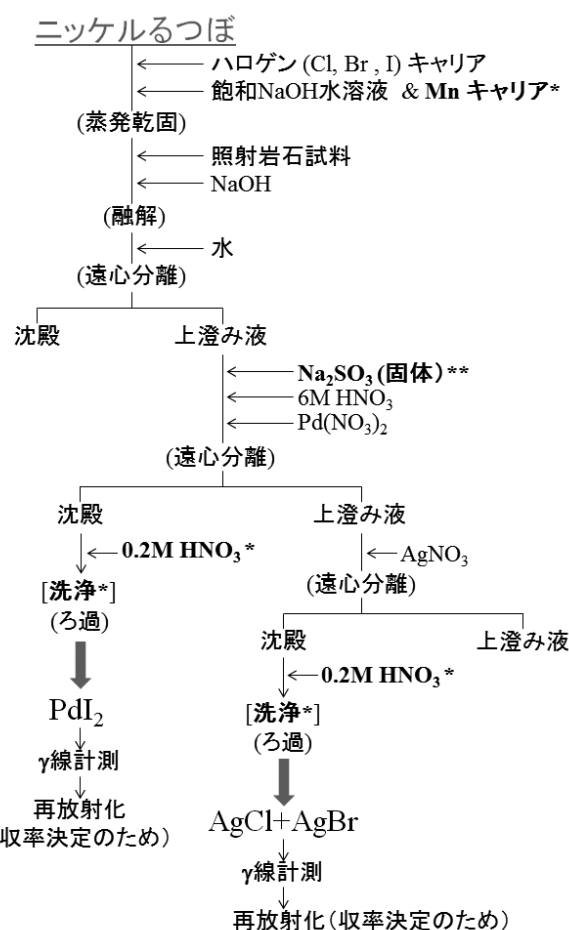


図1 RNAAにおける試料照射後の化学処理の手順

ゲンとナトリウムは上澄み液に含まれ、マンガンの多くは、岩石中の鉄と共に水酸化物として沈殿する(共沈)が、上澄み液にも一部マンガンが残る。この上澄み液に含まれるハロゲンのうち、ヨウ素は $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ を加えることにより $\text{PdI}_2$ として、塩素と臭素は $\text{AgNO}_3$ を加えることにより $\text{AgCl}$ と $\text{AgBr}$ の混合物として沈殿分離し、それら沈殿の $^{128}\text{I}$ 、 $^{38}\text{Cl}$ 、 $^{82}\text{Br}$ のγ線を計測することで各ハロゲンを定量する。つまり、上澄み液に含まれる $^{24}\text{Na}$ や一部残った $^{56}\text{Mn}$ は、前記のγ線計測の際のバックグラウンドとなる。そこでまず、アルカリ融解後の上澄み液と沈殿の分離の際に、マンガンの鉄との共沈を促進するために(できるだけ上澄み液にマンガンが残らないように)、アルカリ融解の前に、マンガンキャリアとして加えておいた(マンガンの量として約1 mg)。にもかかわらず、上澄み液には $^{56}\text{Mn}$ が検出されるので、得られた $\text{PdI}_2$ と $\text{AgCl}+\text{AgBr}$ 沈殿を

0.2 M 硝酸で洗浄することにより、沈殿から  $^{56}\text{Mn}$  と  $^{24}\text{Na}$  を除いた。図 2A, B は、JR-3 という流紋岩試料を処理した際に得られた  $\text{PdI}_2$  の  $\gamma$  線のスペクトルで、マンガンキャリアの添加と 0.2 M 硝酸による洗浄を行った場合 (B) とそうでない場合 (A) を比較したものである。明らかに、図 2B において、 $^{56}\text{Mn}$  と  $^{24}\text{Na}$  の  $\gamma$  線の計数率がそれぞれ半分、一桁以上下がったことが分かる。

〔化学処理に要する時間の短縮〕また上記の化学処理において、アルカリ融解後に得られる上澄み液を 6 M 硝酸で中和し、弱酸性にする。この過程において、上澄み液に含まれるヨウ化物イオン ( $\text{I}^-$ ) は一部、ヨウ素 ( $\text{I}_2$ ) に酸化される。この酸化によるヨウ素の損失を防ぐために、従来は亜硫酸ナトリウム溶液 (6%) を還元剤 ( $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$ ) として加えながら上澄み液の pH 調整 (弱酸性化) を行っていた。改良したスキームでは、6 M 硝酸を加える前の上澄み液に、数 mg の亜硫酸ナトリウムを (固体のまま) 加えた。この変更はヨウ素の損失を防ぐだけでなく、上澄み液の中和及び pH 調整を容易にした。つまり従来の pH 調整の際には、その終点が分かりにくく、しばしば時間がかかることがあったが、改良後は、溶液の色の変化で pH 調整の終点が分かるようになった。その結果、化学処理に要する時間が従来に比べて約 10 分短縮され、 $^{128}\text{I}$  の測定を、中

性子照射終了後の 2 半減期 (約 50 分) 以内に開始できるようになった。時間の短縮、及び前述のとおりにバックグラウンドが下がった結果、 $^{128}\text{I}$  の計数率は約 2 倍に、その計数誤差も 33% 減り、特にヨウ素に関して分析感度が上がった。

### 3 ハロゲンの分析値—他の分析法との比較—

ここではまず、日本の 9 種類の堆積岩標準試料についての RNAA によるハロゲンの分析結果を述べたい。各試料のハロゲンの分析値は、3~4 回の繰り返し分析の平均値で、 $1\sigma$  の標準偏差を誤差として伴っており、各試料の塩素は 4.76-982 ppm、臭素は 0.027-7.82 ppm、ヨウ素は 84-9,050 ppb の範囲で定量された。このように RNAA は、岩石中で、含有量として 2 桁を超える範囲を持つハロゲンの定量に適応可能である。尚、各標準試料における RNAA の分析値は文献<sup>13)</sup>に、個々の (繰り返しの) 分析値や、各ハロゲンの検出限界値を含む RNAA の適用範囲に関しては同文献の Supporting Information に記しているので、そちらを参照していただきたい。また上記の試料の一連の分析の際には、手法の再現性を保証するため、必ず以前に RNAA でハロゲンを定量した試料 (ここでは流紋岩試料 JR-1, JR-2, JR-3)<sup>8,10)</sup> も同時に分析し、得られた結果が過去のも

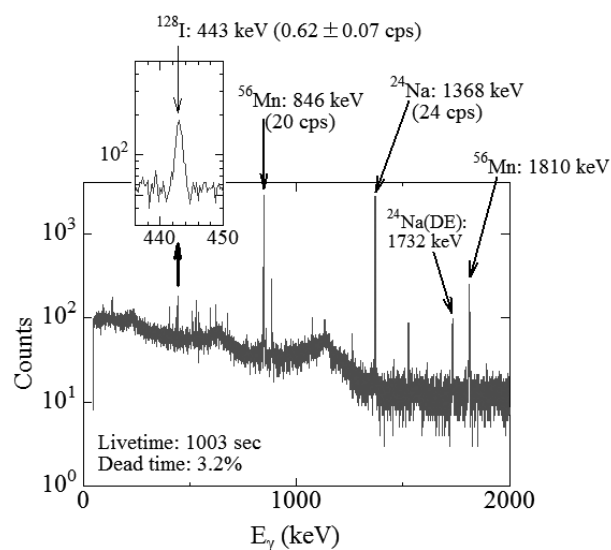


図 2A 流紋岩 (JR-3) から分離したヨウ素 ( $\text{PdI}_2$  沈殿) のガンマ線スペクトル (従来)

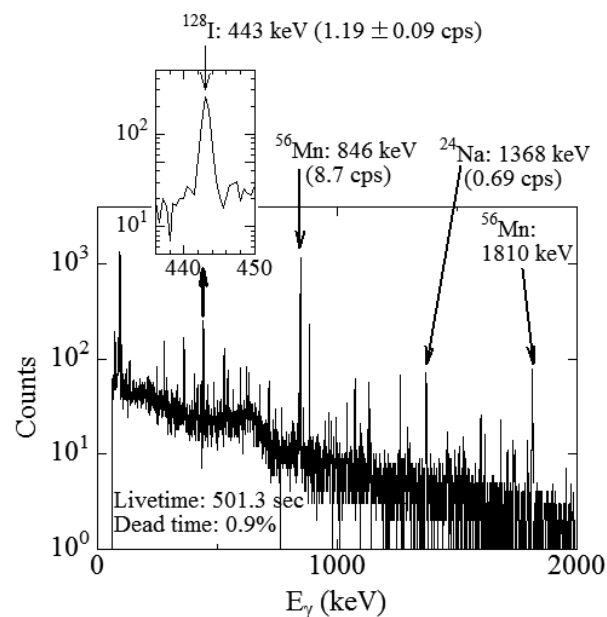


図 2B 流紋岩 (JR-3) から分離したヨウ素 ( $\text{PdI}_2$  沈殿) のガンマ線スペクトル (マンガンキャリアの添加及び硝酸による沈殿の洗浄あり)

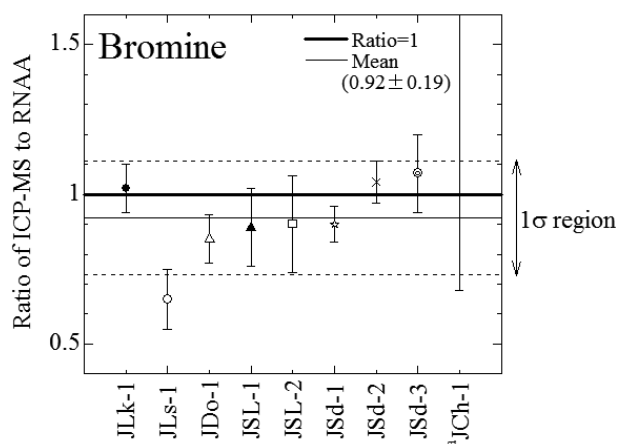


図 3A RNAA の値と ICPMS の値の比 (臭素)

\*Ratio=2.22±1.54

のと誤差範囲内で相違無いことを確認している。このように得られた結果は、その分析値の質を考慮すると、将来行われるであろう、分析値データのコンパイルの際に重要になると考えている。

次に、RNAA と ICPMS の分析値の比較であるが、冒頭でも述べたように、後者は pyrohydrolysis 法を用いることにより、臭素とヨウ素のみの定量が可能であるため、比較はそれら 2 元素に限る。その前に pyrohydrolysis 法について簡単に説明しておく。この方法は、岩石試料を五酸化バナジウム等の酸化剤と共に高温で熱し、試料中のハロゲン元素をアルカリ溶液中に抽出させるものである。通常ハロゲン元素は、岩石中では一価の陰イオン ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) として存在すると考えられ、それが pyrohydrolysis 中に酸化されハロゲン分子 ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ) になり、アルカリ溶液中に回収されると、また一価の陰イオンに戻る。この溶液が ICPMS により分析される。

さて RNAA による臭素とヨウ素の定量値は、前述の処理をされた ICPMS の結果と比べると、おおむね整合していた。図 3 は、RNAA の値に対する ICPMS の値の比を各堆積岩試料ごとにプロットしたものであり、(A) が臭素、(B) がヨウ素の場合を示している。プロットが 1 に近いほど、RNAA と ICPMS の結果が良くあっているといえる。それぞれの比に付随する誤差は、RNAA による分析値の誤差と、ICPMS による報告値の誤差から単純に算出されたものである。また各試料における両分析値の比の平均は、臭素の場合で  $0.92 \pm 0.19$ 、ヨウ素の場合で  $0.94 \pm 0.10$  で、どちらも  $\approx 1$  であり、この

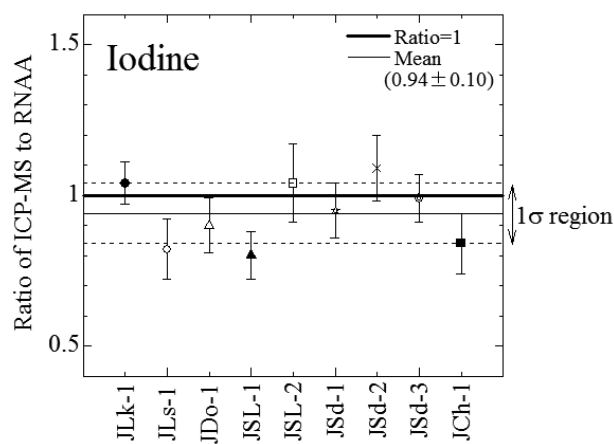


図 3B RNAA の値と ICPMS の値の比 (ヨウ素)

ことから両分析値がおおむね整合していることが分かる。尚、この比の平均に付随する誤差は、8-9 試料における比の標準偏差 ( $1\sigma$ ) である。また堆積岩の 1 つである JCh-1 の臭素における比は、他の試料における比から非常に大きくはずれたため ( $2\sigma$  以上)、比の平均値 ( $0.92 \pm 0.19$ ) を算出する際には除外した。

しかし一方で、図 3 を見ると、ICPMS の値が RNAA の値に比べると明らかに低いものがあることも分かる。臭素では JLS-1、JDO-1、JSd-1、ヨウ素では JLS-1、JDO-1、JSL-1、JCh-1 がそうである。特に、両元素において ICPMS の値が RNAA より明らかに低い JLS-1 は炭酸カルシウムを主成分とする石灰岩であり、分解しても難溶性の酸化カルシウム (融点:  $2,927\text{ K}$ ) になる。これは、ICPMS の際の試料の前処理の段階で、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ている。今後、非常に正確な微量ハロゲンの濃度が必要である試料 (例えば、標準物質、隕石試料、マントル起源岩石等) においては、RNAA が適用されることが期待される。

最後に、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触れたい。実際には 13 種類・17 試料の分析を行ったが、ここではこれらのうち、安山岩 1 試料 (AGV-2)、玄武岩 3 試料 (BCR-2, BHVO-2, BIR-1a)、マンガンノジュール 2 試料 (Nod-A-1, Nod-P-1) の合計 6 試料の分析結果、文献値を表 1 に紹介する。これら以外の 11 試料のうち、すべての試料のヨウ素、9 試料の臭素及び、5 試料の塩素は、筆者らの RNAA の



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

| 試料名     | 岩石の種類         | Cl (mgkg <sup>-1</sup> ) | Br (mgkg <sup>-1</sup> ) | I (mgkg <sup>-1</sup> ) | 分析手法 <sup>c</sup>                            | 文献                                                   |
|---------|---------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| AGV-2   | 安山岩           | <b>72.8 ± 2.7</b>        | <b>0.101 ± 0.007</b>     | <b>0.197 ± 0.038</b>    | <b>RNAA</b>                                  | Sekimoto & Ebihara (2017) <sup>14)</sup>             |
|         |               | 75 ± 3                   | - <sup>a</sup>           | -                       | IC                                           | Michel & Villemant (2003) <sup>18)</sup>             |
|         |               | -                        | 0.107-0.145 <sup>b</sup> | 0.007 ± 0.001           | ICP-MS                                       | Michel & Villemant (2003) <sup>18)</sup>             |
|         |               | 61 ± 3                   | -                        | -                       | IC                                           | Wang <i>et al.</i> (2010) <sup>19)</sup>             |
| BCR-2   | 玄武岩           | <b>112 ± 1</b>           | <b>0.144 ± 0.008</b>     | <b>0.082 ± 0.022</b>    | <b>RNAA</b>                                  | Sekimoto & Ebihara (2017) <sup>14)</sup>             |
|         |               | 98 ± 8                   | -                        | -                       | IC                                           | Michel & Villemant (2003) <sup>18)</sup>             |
|         |               | -                        | 0.157-0.175 <sup>b</sup> | 0.017 ± 0.004           | ICP-MS                                       | Michel & Villemant (2003) <sup>18)</sup>             |
|         |               | 89 ± 6                   | -                        | -                       | IC                                           | Wang <i>et al.</i> (2010) <sup>19)</sup>             |
|         |               | 101                      | -                        | -                       | XRF                                          | Hanano <i>et al.</i> (2010) <sup>20)</sup>           |
| BHVO-2  | 玄武岩           | <b>104 ± 4</b>           | <b>0.240 ± 0.013</b>     | <b>0.307 ± 0.050</b>    | <b>RNAA</b>                                  | Sekimoto & Ebihara (2017) <sup>14)</sup>             |
|         |               | 150 ± 21                 | -                        | -                       | IC                                           | Michel & Villemant (2003) <sup>18)</sup>             |
|         |               | -                        | 0.269-0.277 <sup>b</sup> | 0.016 ± 0.002           | ICP-MS                                       | Michel & Villemant (2003) <sup>18)</sup>             |
|         |               | 81 ± 11                  | -                        | -                       | IC                                           | Balcone-Boissard <i>et al.</i> (2009) <sup>21)</sup> |
|         |               | -                        | 0.29 ± 0.10              | 0.020 ± 0.012           | ICP-MS                                       | Balcone-Boissard <i>et al.</i> (2009) <sup>21)</sup> |
|         |               | 89 ± 7                   | -                        | -                       | IC                                           | Wang <i>et al.</i> (2010) <sup>19)</sup>             |
| BIR-1a  | 玄武岩           | <b>5.64 ± 0.43</b>       | <b>0.039 ± 0.012</b>     | <b>0.041 ± 0.009</b>    | <b>RNAA</b>                                  | Sekimoto & Ebihara (2017) <sup>14)</sup>             |
| BIR-1   |               | 26±6                     | <2                       | -                       | <i>Compiled values<sup>d</sup></i>           | Gladney & Roelandts (1988a) <sup>22)</sup>           |
|         |               | 44                       | -                        | -                       | IC                                           | Michel & Villemant (2003) <sup>18)</sup>             |
|         |               | -                        | 0.065 ± 0.026            | 0.014 ± 0.002           | ICP-MS                                       | Michel & Villemant (2003) <sup>18)</sup>             |
| Nod-A-1 | マンガン<br>ノジュール | <b>4,410 ± 160</b>       | <b>14.8 ± 0.5</b>        | <b>367 ± 9</b>          | <b>RNAA</b>                                  | Sekimoto & Ebihara (2017) <sup>14)</sup>             |
| -       |               | 40.9 ± 0.7               | 47.7 ± 3.2               | ICP-MS                  | Axelsson <i>et al.</i> (2002) <sup>23)</sup> |                                                      |
| Nod-P-1 |               | <b>1,380 ± 140</b>       | <b>5.93 ± 0.76</b>       | <b>157 ± 17</b>         | <b>RNAA</b>                                  | Sekimoto & Ebihara (2017) <sup>14)</sup>             |
|         |               | -                        | 30.3 ± 2.2               | 31.4 ± 0.3              | ICP-MS                                       | Axelsson <i>et al.</i> (2002) <sup>23)</sup>         |

<sup>a</sup> Not reported.

<sup>b</sup> Number of analysis was two.

<sup>c</sup> IC (Ion chromatography) and ICPMS were coupled with pyrohydrolysis.

<sup>d</sup> Analytical methods for individual data were Spark-source Mass Spectrometry, Neutron Activation Analysis, Ion Selective Electrodes, Ion Chromatography, *etc.*

結果が初の報告例であり、また過去にハロゲンの分析結果があるものについては、1 試料の塩素の文献値を除けば、RNAA の結果と文献値はほぼ整合していた。表 1 の安山岩、玄武岩試料においては、RNAA の値は、イオンクロマトグラフィー (IC) や ICPMS 等の値と、塩素、臭素では、ほぼ整合しているが、ヨウ素では RNAA の値が ICPMS の値と比べるとかなり高い。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。また塩素についてより詳細に比較するため、RNAA の値に対して、各グループにより報告された IC の値の比を調べたところ (図 4)、図 3 の臭素やヨウ素のときと同様に、pyrohydrolysis を伴った IC の値が RNAA の値に比べて、系統的に低いことが示され、塩素も pyrohydrolysis により定量的に抽出されるわけではないことが分かる。マンガンノジュール試料においては、ヨウ素は、RNAA の値が ICPMS の値より高く、臭素はその逆であった。ヨウ素における両者の不整合は、ICPMS による分析の際の試料の前処理の段階で、やはりヨウ素が失わ

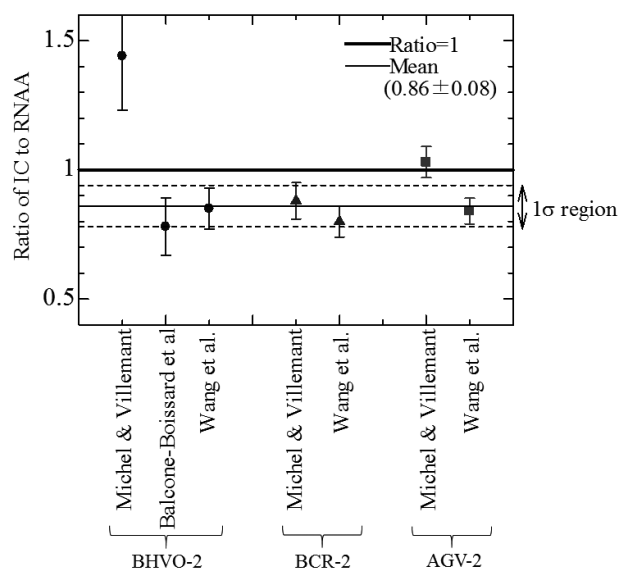


図 4 RNAA の値とイオンクロマトグラフィー (IC) の値の比 (塩素)

れている可能性が指摘される。臭素の不整合は、ICPMS による臭素の定量の際の、質量数 79 における妨害により、説明が可能である。

## 4 おわりに

本稿は、従来の RNAA を改良し、それを用いて日米の標準試料中の微量ハロゲン元素を精密に定量した結果を述べたもので、文献 13-14) のハイライトを記したものである。「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首都大学東京名誉教授により始められ、小生は 2010 年より共同研究者にさせていただき、現在も続いている。海老原教授には、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こと、深く感謝申し上げる。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 16-17) にも記されている。本成果は、京都大学原子炉実験所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、当実験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ある。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たい、また今後この研究を続けるにあたり、(公財)三菱財団、(公財)住友財団、(公財)岩谷直治記念財団にサポートしていただいております、ここに記して謝意を表したい。

## 参考文献

- 1) M.Hosono, *et al.*, *Isotope News*, **741**, 2-13 (2016)
- 2) C.K. Unni, *et al.*, *Nature*, **272**, 19-23 (1978)
- 3) B. Deruelle, *et al.*, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **108**, 217-227 (1992)
- 4) M.A. Kendrick, *et al.*, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **365**, 86-96 (2013)
- 5) <https://gbank.gsj.jp/geostandards/welcomej.html>
- 6) B. Schnetger, *et al.*, *Geostand. Newslett.*, **22**, 181-186 (1998)
- 7) B. Schnetger, *et al.*, *Analyst*, **121**, 1627-1631 (1998)
- 8) T. Shinonaga, *et al.*, *Chem. Geol.*, **115**, 213-225 (1994)
- 9) M. Ebihara, *et al.*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **216**, 107-112 (1997)
- 10) H. Ozaki, *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **583**, 384-391 (2007)
- 11) S.J. Parry, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **244**, 67-72 (2000)
- 12) T. Nakamoto, *et al.*, *Anal. Sci.*, **23**, 1113-1119 (2007)
- 13) S. Sekimoto, *et al.*, *Anal. Chem.*, **85**, 6336-6341 (2013)
- 14) S. Sekimoto, *et al.*, *Geostand. Geoanal. Res.*, **41**, 213-219 (2017)
- 15) Ebihara, *et al.*, *Science*, **333**, 1119-1121 (2011)
- 16) 海老原充, 地球化学, **47**, 139-147 (2013)
- 17) 海老原充, 地球化学, **51**, 119-133 (2017)
- 18) A. Michel, *et al.*, *Geostand. Newslett.*, **27**, 163-171 (2003)
- 19) Q. Wang, *et al.*, *Geostand. Geoanal. Res.*, **34**, 175-183 (2010)
- 20) D. Hanano, *et al.*, *Geochem. Geophys. Geosy.*, **11**, Q01004, 1-22 (2010)
- 21) H. Balcone-Boissard, *et al.*, *Geostand. Geoanal. Res.*, **33**, 477-485 (2009)
- 22) E.S. Gladney, *et al.*, *Geostand. Newslett.*, **12**, 63-118 (1988)
- 23) M.D. Axelsson, *et al.*, *Analyst*, **127**, 76-82 (2002)