

# マクロポーラス型陽イオン交換樹脂を用いる PIXE 分析用標準物質の開発

岩田吉弘、杉山聡

秋田大学教育文化学部  
010-8502 秋田市手形学園町 1-1

## 1 はじめに

PIXE は機器分析法であるため、装置の校正や分析値の相互比較のために分析目的元素を正確量含有する標準物質が必要である。これまで多くの生体試料分析用標準物質が作成・頒布されてきた。これらの標準物質の多くは、生体試料を均質化し、化学分析、機器分析によって試料中の目的元素の含有量を保証していた。このため分析対象となる元素の種類や含有量の正確さに制限があった。そこで生体試料に類似した化学組成を持つアクリル酸やアクリアミドゲル中に正確量の分析目的元素を添加し、乾燥させる方法で標準物質を調製する方法を検討してきた。これまで植物試料に類似した組成を持ち、正確な含有量の 45 元素からなる合成標準試料を調製し、原子吸光分析、荷電粒子放射化分析、中性子放射化分析等に対する有効性を示した<sup>1)</sup>。PIXE 分析は、液体試料またはバルク状の固体試料を対象としているこれらの分析法とは異なり、薄膜状試料や微量試料が対象となる場合が多いため、従来の標準試料および合成標準試料はそのまま利用することはできない。

これまでの研究で、PIXE による生体試料分析用標準物質として、生体試料に含まれる主要および微量元素の塩の水溶液をいくつかを有機薄膜にスポット状に滴下、乾燥させたスポット試料、真空蒸着法で金属塩を均一に有機薄膜上に付着させた蒸着試料、球状のイオン交換樹脂に一定量の金属イオンを付着させた粒子状試料を検討した<sup>2,3)</sup>。スポット試料では、付着させた塩の不均一な乾燥、照射中での蒸発、剥離がおこった。蒸着試料の場合は、均一性では優れているものの、蒸着量が多いためビーム強度を極端に絞る必要があり、しかも蒸着できる元素の種類にも制限があった。粒子状試料の場合は、イオン交換樹脂の粒径が 100-200  $\mu\text{m}$  と大きいため、発生する特性 X 線の自己吸収が起こり、また樹脂の表面のみに目的元素が付着する現象がみられた。

そこで本研究では、粒子状試料について検討を進めることとし、粒径が 25 および 50  $\mu\text{m}$  で、多孔質の構造を持つマクロポーラス型イオン陽イオン交換樹脂に微量元素を付着させた標準物質を作成し、生体試料分析に対する有効性を調べた。

## 2 実験

### 2.1 樹脂への金属イオンの吸着

2 種の BIORAD 製マクロポーラス型イオン交換樹脂 (Macro Prep 50CM : イミノ二酢酸型 粒径 50  $\mu\text{m}$ , Macro Prep 25S : スルホン基型 粒径 25  $\mu\text{m}$ ) を約 12.5 ml 用意し、純水で洗浄した。これを懸濁状態のまま 25 ml メスシリンダーに移し一昼夜沈降させ、樹脂の体積を測定した。これを 25 ml メスフラスコに移し、懸濁液の体積を 25 ml とした。樹脂 0.5 ml 含むけんだく液 1 ml をガラスバイアルにとり、0.01M 硝酸溶液に調製した金属イオンの標準溶液を 0.5-2.0 ml 加え、15 時間以上振とうした。添加する金属イオン量は、Macro Prep 50CM では、樹脂体積あたり  $\text{Ca}^{2+}$  を 400 ppmv (ppmv : 体積あたり 1/1000,000) と一定とし、 $\text{Cu}^{2+}$  を 0-60 ppmv

添加した。Macro Prep 25S では、樹脂体積あたり  $\text{Ca}^{2+}$  を 400 ppmv と一定とし、 $\text{Cu}^{2+}$  は 10 ppmv~60 ppmv、 $\text{Zn}^{2+}$  は 20 ppmv~100 ppmv、 $\text{Sr}^{2+}$  は 100 ppmv~400 ppmv 添加した。いずれの樹脂も、懸濁状態のまま保存した。

## 2. 2 マイクロPIXE分析

厚さ 5  $\mu\text{m}$  マイラー膜を貼り付けたターゲットホルダー上に、樹脂のけんだく液を付着させ、こよりで水分を吸い取った。実体顕微鏡下で、樹脂が重なり合わないよう、楊子を使って樹脂をばらまいた。日本原子力研究所高崎研究所 TIARA のマイクロPIXE システムにより 3MeV p ビームをサブミクロンに絞った。スキヤンエリアを 60 x 60 あるいは 30 x 30  $\mu\text{m}$  とし大気中 100-250 nC の照射を行った。

## 2. 3 ノーマルPIXE分析

直径 25 mm メンブランフィルター用の濾過装置に、孔径 10.0  $\mu\text{m}$  Nuclepore ポリカーボネートフィルターをセットし、装置のチムニーに約 5 ml の純水を入れる。これに金属イオンを添加した樹脂 0.8  $\mu\text{l}$  含む懸濁液を添加し、さらに約 5 ml の純水をそそぎ懸濁液を均質化する。これを直ちに吸引濾過し、そのまま 1 分間吸引を続ける。フィルターは風乾後、ターゲットホルダーに貼り付けた。Zn を 20 ppmv~80 ppmv および Ca を 400ppmv 添加した Macro Prep 25S のターゲットは、日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンターのサイクロトロンからの 3MeV p ビーム (ビーム径 2 mm) で照射した。電流値は 30 から 60 nA、照射電荷量は 6 から 50  $\mu\text{C}$  とした。測定した X 線スペクトルの解析は SAPIX で行った

## 3. 結果と考察

### 3. 1 マクロポーラス型陽イオン交換樹脂への金属イオンの添加

陽イオン交換樹脂の金属イオンの吸着反応はよく研究されており、分離、濃縮技術に利用されてきた<sup>4)</sup>。今回対象とした、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  といった二価陽イオンは、陽イオン交換樹脂への親和性が高く、0.01M 硝酸溶液から定量的に樹脂へ吸着していると考えられる。このため一定体積の樹脂と目的元素の標準溶液を混合するだけで、調製することができた。この方法は大部分の+2、+3 の陽イオンに適用できる。また、マイクロPIXE、ノーマルPIXE とも照射試料の準備も簡便であった。

### 3. 2 イミノ二酢酸型 Macro Prep 50CM とスルホン基型 Macro Prep 25S イオン交換樹脂のマイクロPIXE 像

50CM、25S に添加した Ca および Cu からの特性 X 線を測定し、イオン交換樹脂に含まれるそれぞれの元素の分布画像を得ることができた。このうち 50CM に含まれる Ca および Cu の画像はドーナツ状となり、樹脂の中心部まで金属イオンが浸透せず、不均一な分布をしていることが伺えた。また樹脂にはもともと Na が含まれている。50CM は、イオン交換樹脂の直径が 50  $\mu\text{m}$  とやや大きいことから、画像には特性 X 線の自己吸収によるものと思われる影が出た。イミノ二酢酸型の Macro Prep 50CM は、遷移金属イオンに対して選択性が高いという特性がある。しかし以上の理由から、今後は粒径 25  $\mu\text{m}$  と小さな Macro Prep 25S を用いることとした。

Macro Prep 25S はスルホン基をイオン交換基として含有しているため、S の分布から樹脂内でのイオン交換基の分布を見ることが出来る。図 1 下に S の PIXE 画像を示す。中心部ほど濃い画像となっている。樹脂の中心部を通る横断面にそった Count / Pixel を図 1 上にしめす。この樹脂には Ca を 400ppmv 添加した

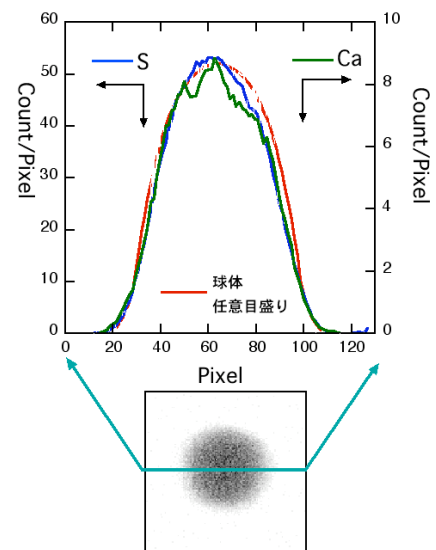


図1 MP25S中のカルシウムおよび硫黄の分布図  
カルシウム400ppmv (体積あたり)

が、スルホン基と反応するCaとSの分布パターンがよく一致していることがわかる。また両者の分布は、樹脂が球体とした場合とよく一致しており、樹脂内にCaが均一に分布していることが確かめられた。

Znを40, 60, 80および100 ppmv添加したMacro Prep 25SのマイクロPIXE画像を図2に示す。スキャン範囲は30 x 30  $\mu\text{m}$ 、照射電荷量は200~340 nCであった。Zn添加量20 ppmvから画像化でき、濃度が高くなるにしたがい画像が濃くなり、球形のイメージが得られていることがわかる。

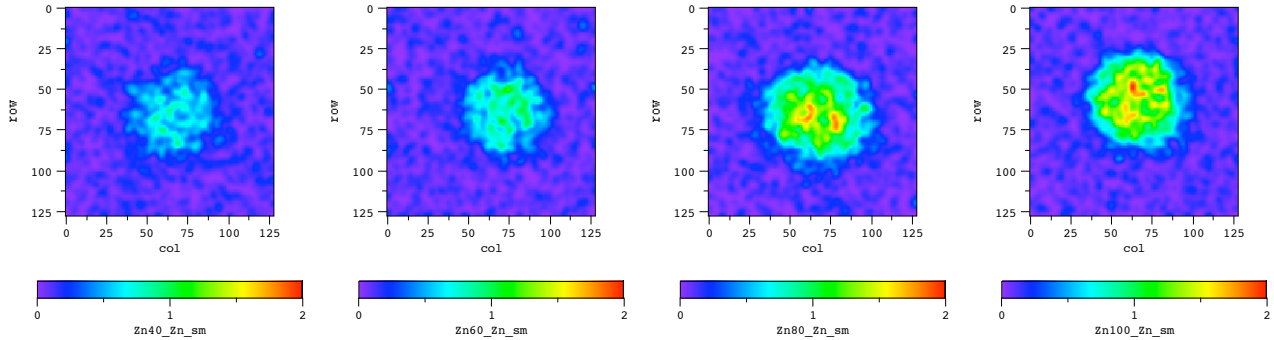


図2 Macro Prep 25Sに付着させたZnの元素分布図

Macro Prep 25S中のZnの分布を定量的に比較するために、添加濃度と樹脂中心部でのZnからの特性X線の強度 (Count / Pixel) との関係を図3に示す。Zn添加濃度80 ppmv付近まではX線強度と良い直性関係が得られている。同様の結果は、Cuについては60 ppmv付近まで確認できた。Srについては感度が低く、定量性のある結果は得られなかった。

目的元素の添加濃度と特性X線強度が比例することは、この樹脂がマイクロPIXE分析での標準物質として利用できるかどうかのスタートポイントとなる。今回の結果をふまえ、繰り返し再現性や、他の陽イオン等について詳細に調べる予定である。

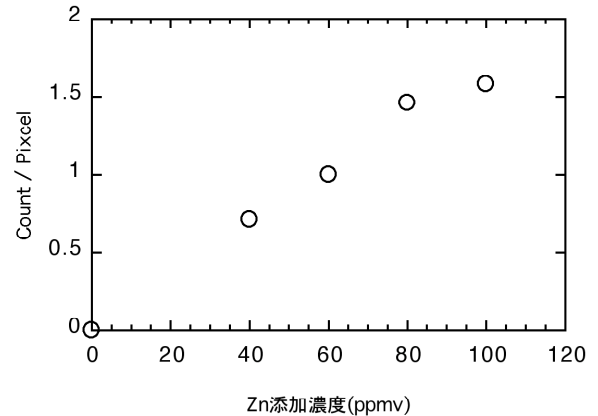


図3 Macro Prep 25Sに添加したZn濃度と樹脂中心部のZnからの特性X線との関係

### 3. 3 ノーマルPIXE分析に対するMacro Prep 25Sイオン交換樹脂の標準物質としての有用性

Macro Prep 25Sイオン交換樹脂は、粒径25  $\mu\text{m}$ の程度であるため、これをフィルター状に均一に漉し取ることで、薄膜標準として利用することができる。実験2.3において、樹脂量や濾過方法を検討した結果、上記の方法で、薄膜化できることがわかった。Nucleporeポリカーボネートフィルター上のMacro Prep 25Sの顕微鏡写真を図4に示す。

粒子状のイオン交換樹脂がフィルター上に均一に分布していることがわかる。写真の条件で、フィルター上のMacro Prep 25Sの質量厚さは、約0.4mg/cm<sup>2</sup>となり、薄膜状となっているが、樹脂量を1/4とした場合も均一に付着させることがで

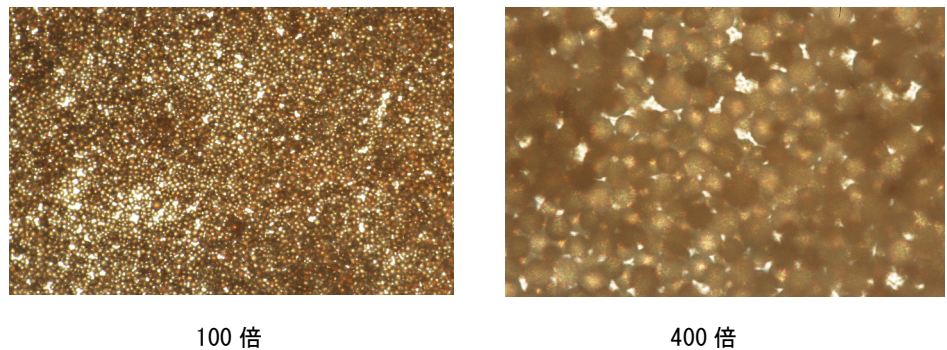


図4 Nuclepore ポリカーボネートフィルター上のMacro Prep 25Sの顕微鏡写真

きることを確かめており、この場合の質量厚さは、約0.1mg/cm<sup>2</sup>とすることができる。このようにイオン交換樹脂の粒径が小さいため、粒子状試料であると同時に、薄膜試料としても扱えることがわかった。

3.3において、添加量と特性X線強度が直線関係となったZnを20ppmv~80ppmvおよびCaを400ppmv添加したMacro Prep 25Sを薄膜状とし、NMCCサイクロトロンでPIXE分析を行った。Ca、ZnおよびSの結果を図5に示す。3枚ターゲットを作成し、それぞれの定量結果の標準偏差をエラーバーで示した。繰り返し再現性の誤差は数%程度で、均一な薄膜試料が調製できたことが確かめられた。Caは一定量加えているが、Zn添加量にかかわらず、一定の特性X線強度が得られている。ZnについてはマイクロPIXEで得られた結果同様、添加量に対して特性X線強度は比例しており、この薄膜試料が標準物質としての基本的な特性を有していることがわかった。

Znを60ppmvおよびCaを400ppmvを含む薄膜試料を繰り返し照射した結果を表1に示す。Sは6μCの照射後にカウントが減少しており、一部揮散していることがうかがえるが、添加したZn, Caともカウントに変動がほとんどなかった。このことから添加した金属イオンは照射中でも安定に樹脂内にとどまっていることが確かめられた。

#### 4. まとめ

以上の検討から、マクロポーラス型イオン交換樹脂をマイクロPIXEならびにノーマルPIXEの標準物質として基本的な特性、すなわち添加元素の定量的な付着と樹脂内での均一な分布および照射安定性を備えていることが確かめられた。また、樹脂への金属イオンの添加は簡便で、薄膜化の操作は再現性の高いこともわかった。イオン交換樹脂は、炭化水素が骨格になっており、生体試料のマトリックスに近い組成を有している。今回は、生体に含まれる主要元素としてCa、微量元素としてCu、ZnおよびSrについてその適用範囲を調べたが、今後は、他の元素について検討する。

**謝辞** 本研究を進めるにあたり御協力下さった、日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンターのスタッフに感謝申し上げます。

#### 文献

- 1、Y. Iwata and N. Suzuki, J. Radioanal. Nucl. Chem., 1998(233)49
- 2、岩田吉弘、石澤邦彦、第11回NMCC共同利用研究成果発表会要旨集
- 3、Y. Iwata, K. Ishizawa, T. Sakai, T. Satoh, M. Oikawa, TIARA Annual Report 2003, 278
- 4、日本分析化学会編、分析化学ハンドブック、丸善株式会社、1987年、p359

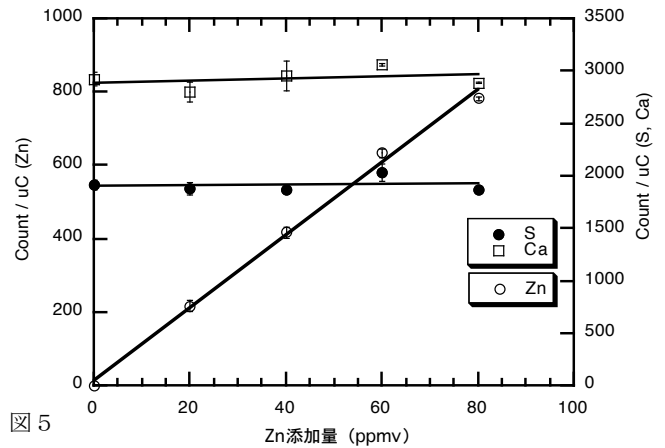


図5

NMCCにおけるノーマルPIXEでのMacro Prep 25Sに添加したZnおよびCa、ならびにイオン交換基に含まれるSからの特性X線Count / μC

表1 照射電荷量の累積値と単位照射電荷量あたりのカウント数 (Count/μC)

元素	照射電荷量の蓄積(照射電荷量)		
	0-6 μC (6.0 μC)	6-46 μC (40.0 μC)	46-52 μC (6.0 μC)
Zn	650	660	670
Ca	3070	3200	3260
S	2140	1380	1230

## **Development of standard reference material for PIXE analysis made by macroporous type cation exchange resin**

Yoshihiro Iwata and Satoshi Sugiyama

Department of Chemistry, Faculty of Education and Human Studies, Akita University  
1-1 Gakuen-Machi, Tegata, Akita 010-8502, Japan

### **Abstract**

Standard Reference Material is indispensable to the calibration of apparatus and the evaluation of the accuracy and precision of analytical technique. PIXE is well suited for trace analysis of a small or thin target on a thin film support with organic specimens. PIXE has so unique and particular suitability to properties of analytical sample. New Standard Reference Materials are necessary for PIXE analysis.

In this work, we made Standard Reference Material for PIXE by smaller ion exchange resins, Macro-Prep 25S (Bio-rad). These resins are macroporous type. Concentration of elements in the resin was given by volumetric concentration such as ppmv and concentration of Ca in resin was 400 ppmv and Zn, Cu and Sr were 10-400 ppmv.

Zn, Cu and Sr distributes uniformly of in the resin. It was found the macro porous nature of the resin allows cations to access the exchange sites located throughout the matrix. Standard Reference Material made of macroporous resin has a possibility for use as pseudo-biological Standard Reference Material for micro beam and normal PIXE analysis.