

令和 4 年 6 月 23 日現在

機関番号：64303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K11630

研究課題名(和文) 環境標準試料を用いた多元素安定同位体用セカンダリ標準物質への挑戦

研究課題名(英文) Challenge to secondary standard materials for multi-element stable isotopes using environmental standard samples

研究代表者

申 基チヨル (SHIN, Ki-Cheol)

総合地球環境学研究所・研究基盤国際センター・准教授

研究者番号：50569283

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では環境標準試料について試料分解法及び元素分離法の検討、精密同位体比測定法の検討、安定同位体比のデータベース作成を行った。Mg (^{26}Mg)、Zn (^{66}Zn)、Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 同位体比測定とこれらをまとめたデータベース作成した。

試料分解法の検討では有機物に有効な低温灰化装置のコンタミネーションの可能性が高いことが分かって、微量試料の場合にはクリーンルームで行われるきれいなテフロン容器を使った濃酸による分解が有効であることが分かった。特にZnとMgの測定値の不安定性は測定条件を設定する際に干渉イオンの生成を抑えることで安定した測定値を得ることができるようになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で作成された様々な環境標準試料を用いた多元素安定同位体のデータベースは多くの研究者が必要性は考えても実際実行できていなかった研究である。国際的な基準になる同位体標準物質の普及が限られた状況で、このような既存の標準試料を用いたデータベースの作成は多くの場面で有効活用できると期待される。シンポジウムや国際学会などで発表をしているこのデータベースは他の研究者が同位体分析を行う際に参考値として扱い、今後の新しい元素の測定を含めてさらなる更新を重ねていく計画である。これらの研究をもとにして、今後多元素同位体のデータベースに関する研究が発展することを期待している。

研究成果の概要(英文)：The main objectives of this study are (1) evaluation of sample decomposition method, (2) upgrade of element separation protocol, (3) examination of how to analyze precise isotope ratio, and (4) creation of these isotope database for various environmental standard materials. The isotope ratios of Mg (^{26}Mg), Zn (^{66}Zn), and Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) were measured for an isotope database of the above materials.

Examination of the sample decomposition method revealed a high possibility of contamination of the low-temperature ashing machine which is effective for organic materials. In the case of trace samples, decomposition with concentrated acid using a Teflon container in a clean room is a more effective method. In particular, the instability of the measured values of Zn and Mg has made it possible to obtain stable measured values by suppressing the generation of interfering ions when setting the measurement conditions.

研究分野：同位体地球化学

キーワード：環境標準試料 多元素同位体 同位体データベース

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2000年代に入ってマルチコレクター誘導結合プラズマ質量分析装置(MC-ICP-MS)の技術進歩と共に様々な金属元素の安定同位体比を精度よく測れるようになり、これらの分野の研究は急激に発展していた。しかし、分析の信頼度を評価するために必要不可欠である認定標準物質は限られている。機器分析においてその信頼性を担保する認定標準物質は言うまでもなく重要である。

同位体分析用に使われる標準物質はプライマリとセカンダリの2つがある。分析装置の精度を評価するためのプライマリ標準物質(Reference Materials; RMs)は物質であり、高純度で分離精製しその同位体組成が認定されているがその供給が遅れている中で、研究用試料と同じ物質又は組成を持っている同位体分析用の標準物質の開発及び普及は相当な時間がかかると予想される。また、植物や魚介類等の生体試料を安定同位体用標準物質として作製・供給している事例はない。プライマリ標準物質は研究者レベルでは開発及び普及が極めて難しいが、セカンダリ標準物質の普及は対応可能と考えられる。すでに色々な目的で開発・普及されている環境標準物質は岩石を始め植物や魚介類など多数存在する。これらの中で特定の微量成分の標準物質として使われているものの多元素に対して高精度安定同位体比を決定すればセカンダリ標準物質として使えることを目指した。

2. 研究の目的

本研究においては様々な環境試料の認定標準物質を対象にし、試料分解法の検討、元素分離法の検討、精密同位体比測定法の検討を通して、各物質の安定同位体比のデータベースを作成するのが主な目的である。一般的な元素濃度測定用の前処理法は多く報告されているが、同位体測定の観点からの適切な試料処理法及び正しく確実な元素分離精製過程、信頼できる同位体測定法の確立については明確な基準がないため、これらの評価基準についての検討も同時に行うことが今後の環境試料を用いた同位体トレーサービリティ研究の進展には重要である。

3. 研究の方法

市販されている様々な環境試料の標準物質を購入して次の評価を行った。試料の分解法については混酸によるマイクロ波分解装置を用いた方法と、有機物を酸素プラズマ下で燃やして除去する低温灰化装置での検討を行った。分解された試料について元素分離法を通して試料の性質と分離法の適切性及び分離法の改良を行った。多くは従来のイオン交換樹脂を用いた元素分離プロトコルを用いてきたが、選択制樹脂による迅速で簡便な方法への改良を試みた。精密同位体比測定法の検討も行い、元素別の同位体比測定法の適切な条件を探した。分析装置の種類による比較検討も行うことで、より正確な測定法の検討も行った。これらの検討からできた各物質の安定同位体比のデータベースを構築とそれを公開することで同位体トレーサービリティの拡大を期待した。

4. 研究成果

本研究では多元素の安定同位体としてMg、Zn、Cu、Feのような非伝統的な安定同位体とSr、Pb、Ndのような放射起源同位体をターゲットとし、精密な分析手法の改良を行った。試料の分解法では混酸によるマイクロ波分解と酸素プラズマを用いた低温灰化装置による無機化も大きな差はなかった。ただし、低温灰化装置では定量測定が難しく、周囲からのコンタミネーションの可能性が高いことが分かった。そのため、微量試料の場合にはクリーンルームできれいなテフロン容器とマイクロ波分解装置を用いた酸分解が有効であることが分かった。

Mg安定同位体比の測定については陽イオン交換樹脂を用いた1回の操作で高純度の精製法を確立することができた。また回収率が95%以下になるとカラム内部で同位体分別が起き、測定値が変わることが確認できたのですべての測定試料は回収率の確認が必要であることが明らかになった。また陰イオン交換樹脂を用いたZn-Fe-Cuの同時分離法を改良することができた。これらの安定同位体はMgと同じく高い回収率とマトリックスの除去が重要であることが分かった。Sr選択制樹脂を用いたSr-Pbの同時分離法とSr-REE-Pb分離法も確立できた。

同位体比の測定法としてはMC-ICP-MSを中心に測定を行った。Mg測定では大気や溶液中の炭素や酸素由来の干渉イオンの除去が安定した測定に大きな影響を与えていることが確認できた。また、Zn同位体測定では内標準としてCuを添加し安定した測定ができることが確認できた。Zn/Cuは測定値に1:1で安定した。MC-ICP-MSでの測定は標準試料-未知試料-標準試料の挟み込み法(bracketing)を採用しているが、どの元素でも試料/標準の濃度比が1.0~1.5の範囲で安定することが確認できた。

分析装置の種類による比較検討ではSr同位体比測定を通して表面電離型質量分析装置(TIMMS)とMC-ICP-MSを用いた。両装置共に誤差範囲以内で一致する値を出しているが、MC-ICP-MSの方が繰り返し測定の誤差が2倍大きいのが確認できた。特にMC-ICP-MSを用いた微量Sr測定についてはプラズマガス由来の同重体干渉が起きて的確な測定値を得られなかった。プラズ

マガス由来の同重体干渉イオン（クリプトン、Kr）を除去する新たな技術開発が必要である。
これらの測定結果はまとめて数回にわたる同位体環境学シンポジウムや日本地球惑星科学連
合大会で発表を行い、安定同位体を用いた同位体トレーサビリティに関する普及を行った。
本研究の成果を用いて幾つかの国際雑誌への発表も行っているので成果の発信は予想通り普及
していると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Ki-cheol SHIN
2. 発表標題 Making a database of stable Isotope for Environmental Reference Materials
3. 学会等名 JpGU (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K.N.Nitzsche, K.Yamashita, S. WAKAKI, K.-C. SHIN, Y. KATO, H. KAMAUCHI, I. TAYASU
2. 発表標題 Analysis of Ca isotope ratios ($^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$) in stream food webs: methodological requirements and first results.
3. 学会等名 9th Symposium on Environmental Isotope Study, Research Institute for Humanity and Nature (RIHN), Kyoto, Japan
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 日下 宗一郎、SHIN Ki-Cheol
2. 発表標題 Zinc isotope analysis on human tooth enamel samples to reconstruct diet of the Jomon period
3. 学会等名 日本惑星連合2019年大会 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nitzsche K.N., Kato Y., Shin K.-C., Kamauchi H. and Tayasu I.
2. 発表標題 Magnesium and zinc stable isotopes in stream ecology
3. 学会等名 日本惑星連合2019年大会 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 SHIN Ki-Cheol
2. 発表標題 Zinc stable isotope analysis of environmental reference materials
3. 学会等名 日本惑星連合2019年大会（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shin K.-C.
2. 発表標題 脱溶媒装置を用いたSr同位体分析中に起きるKr不純物の影響
3. 学会等名 9th Symposium on Environmental Isotope Study, Research Institute for Humanity and Nature (RIHN), Kyoto, Japan
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shin K.-C.
2. 発表標題 環境標準試料の多元素安定同位体比測定
3. 学会等名 9th Symposium on Environmental Isotope Study, Research Institute for Humanity and Nature (RIHN), Kyoto, Japan
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nitzsche K.N., Kato Y., Shin K.-C., Kamauchi H. and Tayasu I.
2. 発表標題 Non-traditional isotopes in stream ecology
3. 学会等名 The 66th Annual Meeting of the Ecological Society of Japan, Kobe, Japan, March 2019, poster presentation
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yamashita K., Wakaki S., Inoue M., Nietzsche K.N. and Shin K.-C.
2. 発表標題 Method for Ca isotope analysis using TIMS
3. 学会等名 8th Symposium on Environmental Isotope Study, Research Institute for Humanity and Nature (RIHN), Kyoto, Japan, December 2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nietzsche K.N., Kato Y., Shin K.-C. and Tayasu I.
2. 発表標題 Mg isotopes reveal bedrock impacts on stream organism
3. 学会等名 8th Symposium on Environmental Isotope Study, Research Institute for Humanity and Nature (RIHN), Kyoto, Japan, December 2018, poster presentation
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kusaka S., Shin K.-C.
2. 発表標題 Development of zinc isotope analysis on human tooth enamel samples of the Jomon period
3. 学会等名 8th Symposium on Environmental Isotope Study, Research Institute for Humanity and Nature (RIHN), Kyoto, Japan, December 2018, poster presentation.
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shin K.-C.
2. 発表標題 Magnesium isotope analysis of environmental samples (II)
3. 学会等名 JpGU 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nitzsche K.N., Kato Y., Shin K.-C. and Tayasu I.
2. 発表標題 Understanding bioaccumulation of metals by aquatic organisms in streams of different bedrock geology using Sr and Mg isotopes
3. 学会等名 JpGU 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------