

地球化学への応用

ミニファイルではマイクロ・ナノの分析化学が取り上げられており、多くの分野で分析化学が重要な役割を演じていることが再認識できる。今月のミニファイルではナノ粒子の元素・同位体分析を取り上げる。ナノ粒子分析技術が、宇宙・地球化学分野でも大きく注目されていることを紹介したい。

宇宙・地球化学分野では、46億年前の太陽系や地球の誕生と進化、生命の起源などを研究している。「夢のある研究」とお感じになる方も多いと思う。しかしこの夢のある研究においても、新規分析手法の開発と実用化は、新知見の獲得には不可欠である。筆者らの研究グループも世界の強豪を相手に新規分析手法の開発に注力している。

私達が目指しているのは、隕石に含まれているナノ粒子の化学組成・同位体組成分析である。隕石は今から46億年前につくられた太陽系で最も古い岩石である。隕石中にはmmから5nm以下サイズの様々なサイズの微粒子が含まれており、そのほとんどは太陽系内で形成されたものである。しかしごく少数ではあるが(100万個に1個程度)、太陽系が形成される以前につくられた粒子(太陽系ができる前ということでプレソーラー粒子とよばれる)が存在する¹⁾。この粒子の形成過程や起源を調べることで、太陽系の原料物質がどのようなものだったのか、銀河の化学組成はどのように変化してきたのか、さらには元素がどのように合成されてきたのかなど、これまで得られなかった新しい情報を引き出すことができる。ここでナノ粒子の個別化学分析が重要となる。

ナノ粒子の分析には、透過型電子顕微鏡(TEM)や動的光散乱(DLS)、さらにその応用といえるナノ粒子トラッキング法(NTA)などが用いられている²⁾。しかしこれらの分析法ではナノ粒子の個別の元素組成・同位体組成情報を引き出すことはできない。さらにプレソーラー粒子の研究では、その存在頻度が低いため、多数の粒子を高速で処理し、膨大なデータからごく少数の粒子情報をマイニングする必要がある。この目的で筆者らの研究グループでは、ICP質量分析計(ICP-MS)を用いたナノ粒子の高速・個別分析に取り組んでいる³⁾⁴⁾。

ICP-MSは様々な微量元素の濃度、同位体組成分析に広く活用されている⁵⁾。イオン源であるICPは大気圧で動作するため、様々な試料導入法が適用できる。ナノ粒子分析に際しては、溶液試料(溶媒にナノ粒子を分散させた試料)に対しては液体噴霧導入(Solution Nebuliza-

tion)法⁶⁾⁷⁾が、また固体試料に対してはレーザーアブレーション(LA)法⁸⁾が用いられている。

イオン源であるICPは、励起温度と運動温度がともに高いため、1 μ m程度までの固体粒子であれば、構成元素を完全に気化・イオン化できる。これは、ICP-MSで得られる元素信号とナノ粒子の直径に比例関係があることから確認できる^{9)~11)}。

ナノ粒子の個別分析を行うには、ナノ粒子を1個ずつICPに導入する必要がある。溶液試料中のナノ粒子個数濃度を10⁵~10⁶個/mL程度に調整すると、ICPには毎秒数100個程度が導入される。ナノ粒子1個がICP-MSに導入されると、持続時間0.2~0.5ms程度の過渡的な信号として観測される。ナノ粒子の個数濃度が高くなると、複数のナノ粒子の信号が重なり合い、ひとつの粒子として観測される可能性がある。信号の持続時間が0.5ms程度と仮定した場合、1秒間に100個の粒子を導入すると複数の粒子信号が重なる確率は2~5%程度となる¹²⁾。筆者らの研究では、粒子の個別元素分析が必要であるため、分析に際しては粒子個数濃度を10⁴個/mL以下に抑えるとともに、独自の処理ソフト¹³⁾を用いて、ナノ粒子由来の全ての信号に対して重なるの有無を確認して

る。個別のナノ粒子から得られる信号は持続時間が1ms以下の過渡的信号である。ICP-MSに広く用いられている四重極型質量分析計(QMS)では、観測対象イオンの切り替え(通過させるイオンの質量の切り替え)に1ms以上の間隔を設ける必要がある。この時間を設けることでQMSが安定し、目的の質量をもつイオンが通過できる。したがって複数の元素・同位体を観測する場合、QMSでは元素信号が1msよりも長い時間にわたって継続する必要がある。換言すればナノ粒子から得られる過渡的信号では、複数の元素を観測することは困難である(過渡的信号を引き延ばすことで複数の元素・同位体信号を測定することも可能であるが、この場合、信号の重なるの影響を受けやすくなるためナノ粒子の個数濃度を下げる必要があり、分析処理能力が著しく低下する)。

こうした問題から、筆者らの研究グループでは、多重検出器磁場型ICP-MS(MC-ICP-MS)を用いてナノ粒子の個別同位体組成分析を行ってきた¹⁴⁾¹⁵⁾。MC-ICP-MSでは観測するイオン信号を同時に検出できるため、過渡的信号からでも高い同位体分析精度が得られる。その一方で質量分散(一度に観測できる質量範囲)は20%程度に限られており(例えば m/z 100~120Daの範囲、あるいは200~240Daの範囲)、軽元素から重元素ま

での広い元素を同時に分析することはできない。

そこで重要となるのが飛行時間型質量分析計 (TOF-MS) である。最近の TOF-MS は、質量分離の際に分解能低下の原因となるマトリックスイオン (Ar^+ や O^+ , Ar_2^+ , 試料の主要構成元素のイオン等) を効果的に除去する技術 (例えば、コリジョンセルを用いたエネルギー弁別法やノッチフィルター等) が向上してきた。さらに ICP で生成されたイオンを TOF 内に導入する効率も大幅に改善されてる。TOF 内にイオンを引き込む回数は、毎秒 3 万回以上にまで高速化しており (1 秒間に 3 万枚以上の質量スペクトルが取得できる)、イオンの取りこぼし (TOF に引き込めないイオン) はほとんどなくなっている。

ICP で生成されたイオンを毎秒 3 万回で TOF-MS 内に抽出した場合、0.03 ms ごとに質量スペクトルが取得できることになる。この時間間隔は、ナノ粒子から得られる信号の持続時間 (0.2~0.5 ms) よりも十分に短いため、ナノ粒子の過渡信号からも多元素同時分析が可能である。

一方で ICP-TOF-MS では、短時間に膨大な数のスペクトルを取得するため、処理すべき情報量も多くなる。ICP-TOF-MS の実践的使用には、膨大な情報から、必要な元素情報を的確に引き出し、さらに可視化する新しいソフトウェアの開発が重要となる。筆者らの研究グループでは、ICP-TOF-MS を用いたナノ粒子分析を目的としたソフトウェア (NP Shooter)¹⁶⁾ を開発した (無料で公開している)。ICP-TOF-MS と NP Shooter の組み合わせにより、岩石や隕石中のナノ粒子の高速個別分析が可能となった。

まだ試験的実験ではあるが、隕石からナノ粒子を回収し、粒子個別の元素分析を開始している。未分化な隕石 (変成、熔融等の影響を受けていない隕石) の多くには、 μm 以下の微粒子からなる「マトリックス (matrix)」が存在する。プレッシャー粒子の大部分は、このマトリックス中に存在する。この微粒子をレーザーを用いて掘削・回収し、ICP-TOF-MS を用いて、粒子個別の元素組成を分析した¹⁷⁾。得られた結果を Si-Al-(Fe+Mg) を頂点とする三角ダイヤグラムに示す (図 1: ○印が粒子 1 個のデータを表す)。この結果、マトリックスがスピ

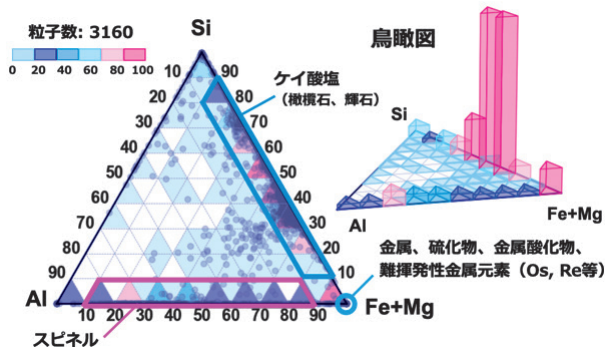


図 1 隕石に含まれるナノ粒子の個別元素分析の例

ネルや^{かんらん}橄欖石、輝石、金属粒子などから構成されていることが明らかとなった。マトリックスの存在は 50 年以上前から知られていたが、粒子ごとの鉱物解析は初めてである。さらに、オスミウムやレニウム、白金等の難揮発性金属元素 (Os, Re, Ir, W, Re, Ta 等) から構成される多様な金属質ナノ粒子 (図 1 では右下にプロットされている) の存在も確認できた。これらの微粒子の中には、太陽系と同位体組成が大きく異なるプレッシャー粒子が隠れているはずである。この粒子の分析から、隕石が記憶する銀河内での物質進化や、私達の太陽系の普遍性 (あるいは特異性) に関する全く新しい知見が引き出せる。

ここで開発したナノ粒子分析技術は、宇宙・地球化学分野に限らず、生体内でのナノ粒子の動態解析や毒性評価、環境中での PM0.1 の起源同定、さらには電子材料の品質評価 (規格外粒子の存在確率評価) などに応用できる。銀河の化学進化を探るナノ粒子解析技術は、将来的には生命化学研究や最先端材料開発を支える基盤分析技術となる。

文 献

- 1) S. Amari, X. Gao, L. R. Nittler, E. Zinner, J. Jose, M. Hernandez, R. S. Lewis: *Astrophys. J.*, **551**, 1065 (2001).
- 2) 一村信吾, 飯島善時, 山口哲司, 叶井正樹, 白川部喜春, 伊藤和輝, 藤本俊幸: “ナノ粒子計測 (分析化学実技シリーズ—応用分析編)”, 日本分析化学会 (編集), (共立出版) (2018).
- 3) 小林恭子: *ぶんせき (Bunseki)*, **2016**, 414.
- 4) 稲垣和三, 宮下振一, 藤井紳一郎, 藤本俊幸: *ぶんせき (Bunseki)*, **2017**, 105.
- 5) 田尾博明, 飯田豊, 稲垣和三, 高橋純一, 中里哲也: “誘導結合プラズマ質量分析 (分析化学実技シリーズ—機器分析編)”, 日本分析化学会 (編集), (共立出版), (2015).
- 6) S. Miyashita, H. Mitsuhashi, S. Fujii, A. Takatsu, K. Inagaki, T. Fujimoto: *Anal. Bioanal. Chem.*, **409**, 1531 (2017).
- 7) 宮下振一, 藤井紳一郎, 稲垣和三: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **66**, 663 (2017).
- 8) S. Yamashita, Y. Yoshikuni, H. Obayashi, T. Suzuki, D. Green, T. Hirata: *Anal. Chem.*, **91**, 4544 (2019).
- 9) S. Yamashita, M. Nakazato, T. Hirata: *Anal. Sci.*, **37**, 1637–1640 (2021).
- 10) S. Yamashita, K. Yamamoto, H. Takahashi, T. Hirata: *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **37**, 178 (2022).
- 11) S. Yamashita, A. Miyake, T. Hirata: *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **35**, 2834 (2020).
- 12) P. Shaw, A. Donard: *J. Anal. At. Spectrom.*, **31**, 1234 (2016).
- 13) 鈴木敏弘, 山下修司, 吉國由希久, 平田岳史: 質量分析, **67**, 147 (2019).
- 14) S. Yamashita, M. Ishida, T. Suzuki, M. Nakazato, T. Hirata: *Spectrochim. Acta Part B*, **169**, 105881 (2020).
- 15) T. Hirata, S. Yamashita, M. Ishida, T. Suzuki: *Mass Spectrometry*, **9**, 1 (2021).
- 16) 栗原かのこ, 堀越 洗, 中里雅樹, 高橋宏明, 平田岳史: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **71**, 277 (2022).
- 17) 栗原かのこ, 中里雅樹, 赤宗 舞, 平田岳史: 日本地球化学会第 69 回年会 (高知大学) PR0056 (2022).

[東京大学 平田 岳史]