

# 素材の個体識別情報を微量元素の 濃度と同位体存在度から探る

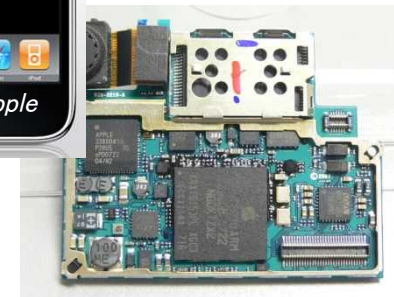
関西学院大学 理工学部 環境・応用化学科  
教授 谷水 雅治

# 素材中の微量無機元素の定量の目的

## 周期表

hydrogen 1 H 1.0079																	helium 2 He 4.0026
lithium 3 Li 6.941	beryllium 4 Be 9.0122											boron 5 B 10.811	carbon 6 C 12.011	nitrogen 7 N 14.007	oxygen 8 O 15.999	fluorine 9 F 18.998	neon 10 Ne 20.180
sodium 11 Na 22.990	magnesium 12 Mg 24.305											aluminum 13 Al 26.982	silicon 14 Si 28.086	phosphorus 15 P 30.974	sulfur 16 S 32.065	chlorine 17 Cl 35.453	argon 18 Ar 39.948
potassium 19 K 39.098	calcium 20 Ca 40.078	scandium 21 Sc 44.956	titanium 22 Ti 47.867	vanadium 23 V 50.942	chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	copper 29 Cu 63.546	zinc 30 Zn 65.39	gallium 31 Ga 69.723	germanium 32 Ge 72.61	arsenic 33 As 74.922	selenium 34 Se 78.96	bromine 35 Br 79.904	krypton 36 Kr 83.80
rubidium 37 Rb 85.468	strontium 38 Sr 87.62	yttrium 39 Y 88.906	zirconium 40 Zr 91.224	niobium 41 Nb 92.906	molybdenum 42 Mo 95.94	technetium 43 Tc [98]	ruthenium 44 Ru 101.07	rhodium 45 Rh 102.91	palladium 46 Pd 106.42	silver 47 Ag 107.87	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82	tin 50 Sn 118.71	antimony 51 Sb 121.76	tellurium 52 Te 127.60	iodine 53 I 126.90	xenon 54 Xe 131.29
caesium 55 Cs 132.91	barium 56 Ba 137.33	lanthanum 57 La 138.91	cerium 58 Ce 140.12	praseodymium 59 Pr 140.91	neodymium 60 Nd 144.24	promethium 61 Pm [145]	samarium 62 Sm 150.36	europium 63 Eu 151.96	gadolinium 64 Gd 157.25	terbium 65 Tb 158.93	dysprosium 66 Dy 162.50	holmium 67 Ho 164.93	erbium 68 Er 167.26	thulium 69 Tm 168.93	ytterbium 70 Yb 173.04	radon 86 Rn [222]	
francium 87 Fr [223]	radium 88 Ra [226]	actinium 89 Ac [227]	thorium 90 Th 232.04	protactinium 91 Pa 231.04	uranium 92 U 238.03	neptunium 93 Np [237]	plutonium 94 Pu [244]	americium 95 Am [243]	curium 96 Cm [247]	berkelium 97 Bk [247]	californium 98 Cf [251]	einsteinium 99 Es [252]	fermium 100 Fm [257]	mendelevium 101 Md [258]	nobelium 102 No [259]		
		* Lanthanide series															
		** Actinide series															

工業製品



Nikkei Technology

- ・有害金属元素の定量
- ・物性評価のための不純物定量
- ・素材の産地に関する情報

# 素材中の微量無機元素の定量例

## 素材のマテリアルフロー(鉄の例)

## 素材 & 製品中の有害金属元素濃度の測定



# 従来技術とその問題点

- ・原材料はどこからくるのか？ 産地表示は正しいか？
  - \* 不純物濃度のみの情報では産地特定が難しい
- ・素材中の有害金属濃度が規制基準を本当に下回っているか？  
(RoHS指令、WEEE指令)
  - \* X線分析などにより大量に分析をこなす必要があるが  
素材に応じた標準試料の作成が必要  
しかし実際には基材ごとの標準試料は供給されていない
- ・機能性発揮のために添加した金属の濃度分布をどうやって知るか？
  - \* 相対的な濃度の濃淡は表面分析から取得可能だが  
その絶対値を決めるには基材に応じた標準試料が必要

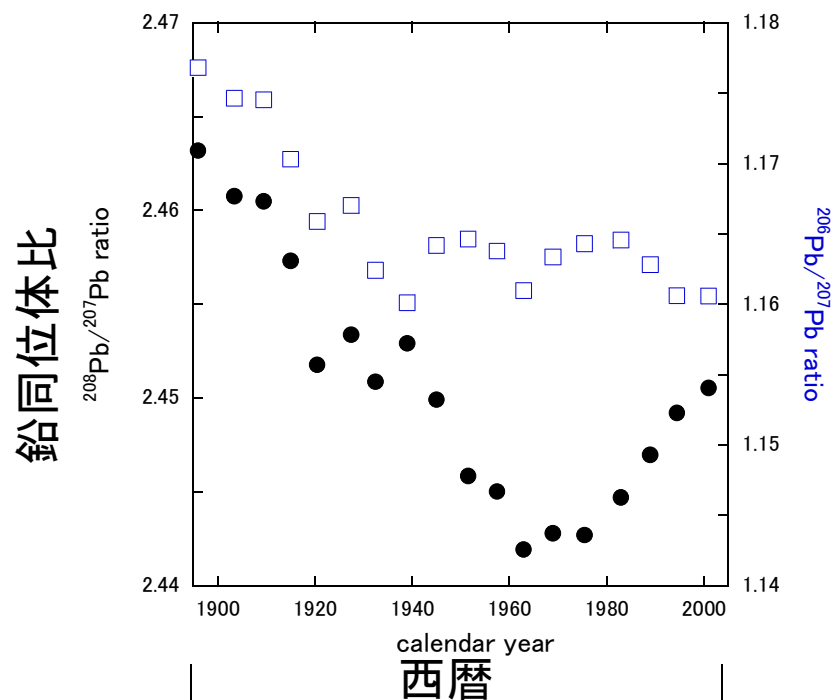
# 新技術の特徴・従来技術との比較

極微量元素濃度の定量にはICP質量分析法が不可欠だが、  
基材からの妨害(干渉)が大きく、正確な定量は難しい  
一方で、化学分離を伴う湿式分析は敷居が高い技術

我々が有する**新技術(湿式分析を基礎としたICP質量分析による  
ごく微量の元素の定量、同位体分析技術)**により、

- ・湿式化学分析を駆使し、標準試料の作成をサポートします
- ・微量元素の同位体存在度情報から、元素の由来を推定します
- ・最適な分析法について、ハードウェア改良を含めてアドバイスします

# 実践例1

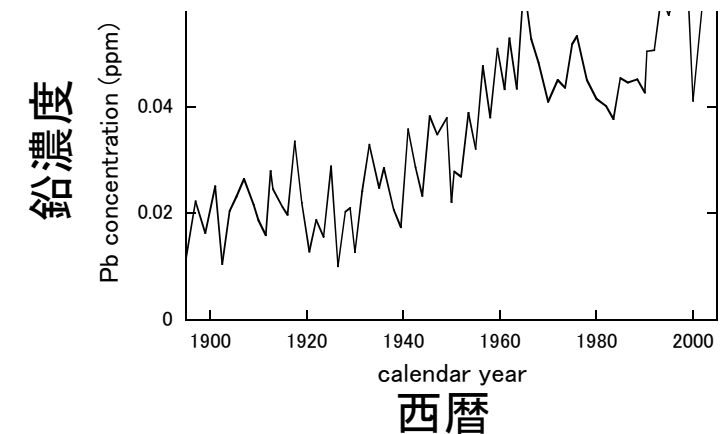


珊瑚に含まれる0.1ppm程度の鉛の濃度と同位体分析から過去100年間の鉛の起源の変遷を把握

*Inoue&Tanimizu (2008)*

CaCO<sub>3</sub>試料から化学分離により鉛を単離  
質量分析装置により0.1%の精度で  
 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 同位体比を測定

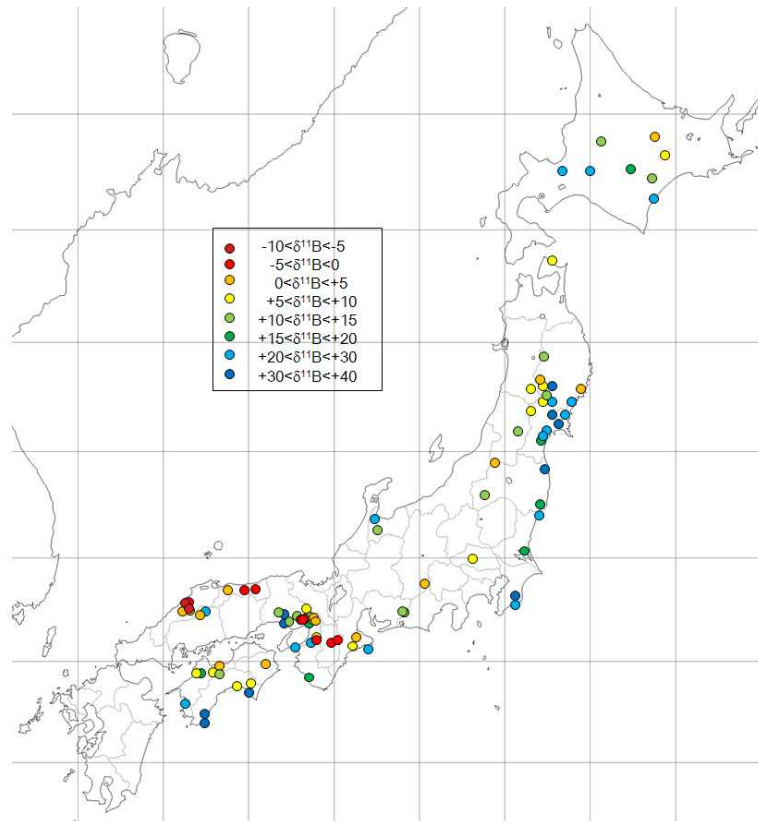
小笠原諸島の珊瑚は1980年を境にして鉛の供給源が変化していることが判明



⇒ 工業原料や農産物の産地判定に応用可能

# 実践例2

陸水(河川水・地下水)の起源を知るために  
試料中に含まれる極微量のLiとBを化学単離し同位体測定



温泉水の $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比分布

地域ごとに特徴ある値を示す

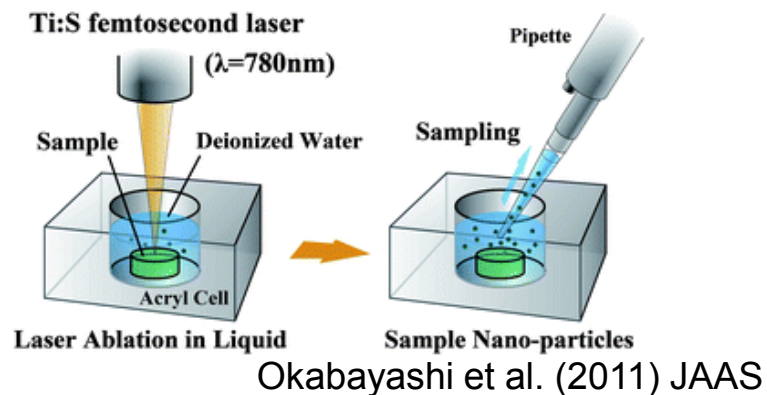
=> 工業原料や農産物の産地判定に応用可能

# 実践例3

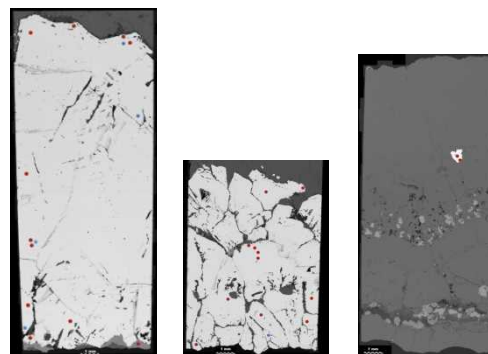
## 液中レーザー掘削技術を応用した 高空間分解かつ高精度の濃度・同位体分析

試料から出た粉末試料を液中にトラップし、  
これを化学処理することにより、高精度鉛同位体分析を実施

### 液中レーザー掘削技術



約1cm幅のPbSの同位体分析を  
30ミクロン径の掘削により行った



SEM BSE image

tr.  
SiO<sub>2</sub>, ZnS

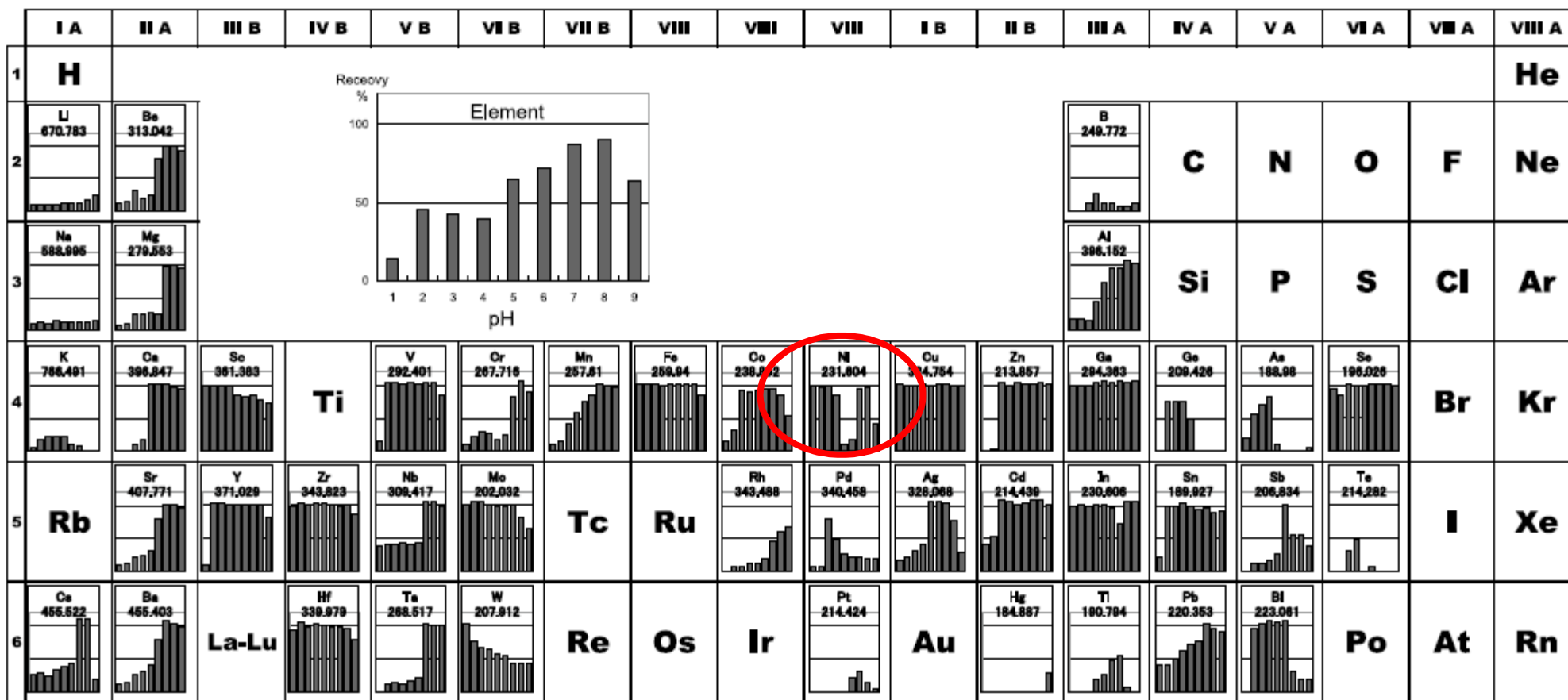
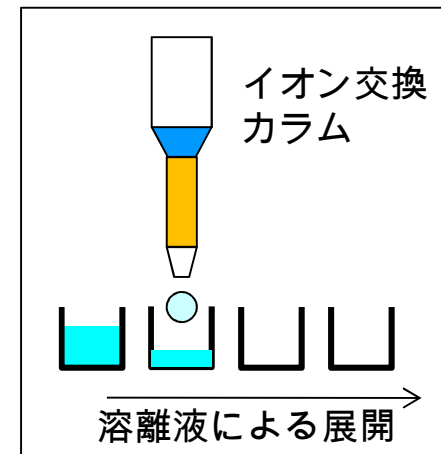
=> 基材に依存しない標準試料の作成



# 実践例4

ケイ酸塩試料からのNiの単離技術を確立

主成分元素であるTiとMgは特に分離が難しいが  
キレート樹脂を用いたイオン交換により定量的に分離回収



# 実践例5

金属含有有機化合物をICP質量分析法を用いて化学種ごとに分離し定量

有機質量分析と異なり、ICPにより金属元素として検出し定量精度が向上  
また、目的元素が結合した他の有機化合物の探索にも有用

(参考研究) 栽培稲中の有機水銀の化学種特定

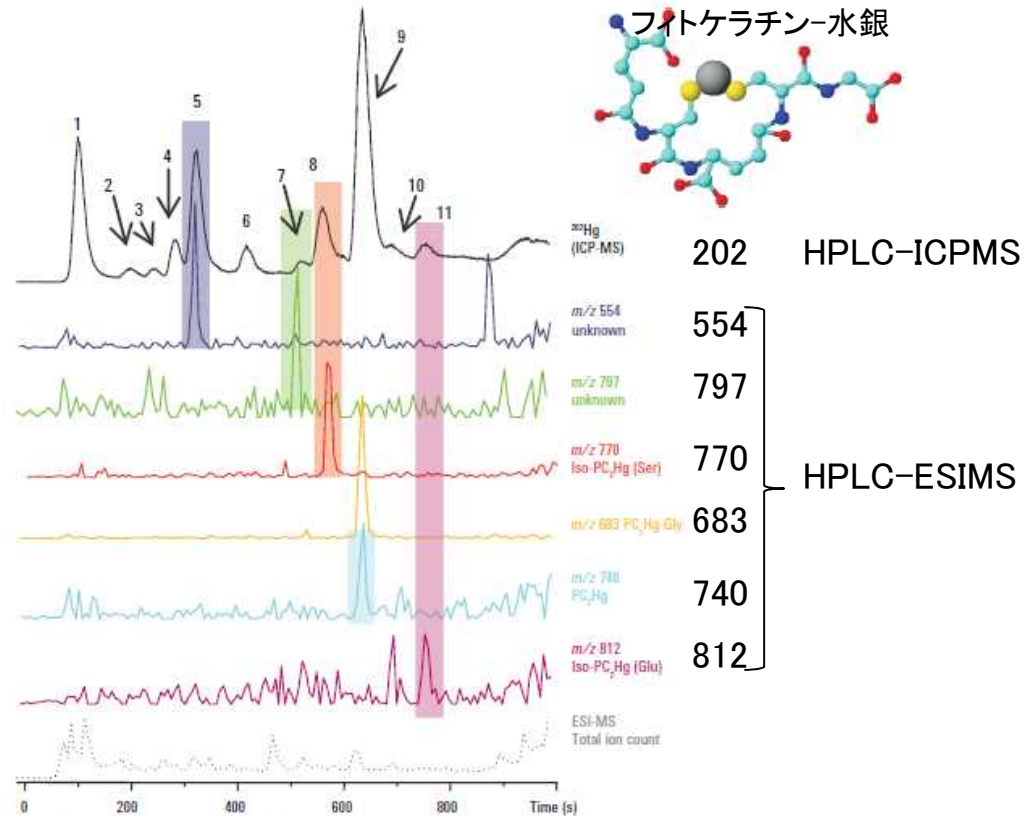


Figure 1. RP-HPLC-ICP-MS/ESI-MS chromatogram of a root extract from rice exposed to inorganic mercury showing mercury-specific and molecular-specific signals simultaneously. PC<sub>27</sub>Hg is illustrated as a stick and ball model: Hg — gray; S — yellow; N — blue; O — red; C — cyan; H — not shown.

=> 金属含有有機化合物の探索

# 想定される用途

- 素材や食品そのもの、またはその原料の産地判定への応用
  - ・DNA的には同じ農産物の産地判定が可能
  - ・環境と調和した素材の調達先を選択できる
- 有害金属元素に係る各種法規制対応への応用  
(例えば、新素材の海外輸出への対応)
- 素材の物性を決める微量元素の添加量に対する物性変化の応答性解析への応用
  - ・素材に合わせた標準試料の作成
  - ・素材と定量元素に合わせた最適な分析法の検討

# 実用化に向けた課題

○重元素の高精度同位体測定による素材の産地判定に関して:



- ・産地判定に利用できる元素は、いまのところ限られている  
起源ごとに同位体比に差異があることが必要
- ・元素ごとに化学分離(単離)手法が異なるため、手法の最適化が必要  
化学的挙動が複雑な元素は単離プロセスも複雑

○素材中の微量元素濃度定量のための標準試料の作成に関して:

- ・液中レーザー掘削による定量的な回収法のさらなる確立

など、応用展開については課題がいくつかありますが、  
基礎的な分析技術は確立済です。

# 企業への期待

- 我々は分析技術、とくに湿式分析を基礎としたICP質量分析によるごく微量の元素の定量、同位体分析技術を持っています。  

- 本技術により、素材中の微量元素が正確に定量できない、素材や素材中の不純物がどこに由来するかわからない、などの事例への対応が可能です。  

- 新素材を開発している材料系メーカー、農産物や工業原料の産地判定が必要な企業等の、本技術が活用可能な企業様との共同研究を希望します。

# お問い合わせ先

関西学院大学  
研究推進社会連携機構

TEL : 079-565-9052

FAX : 079-565-7910

e-mail: [ip.renkei@kwansei.ac.jp](mailto:ip.renkei@kwansei.ac.jp)