

REVIEW

基礎から学ぶマススペクトロメトリー／質量分析の源流
第10回 同位体の質量分析Fundamentals of Mass Spectrometry
—Isotope Ratio Mass Spectrometry—

長尾敬介

Keisuke NAGAO

東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設 *Geochemical Research Center, Graduate School of Science, University of Tokyo, Bunkyo-ku, TOKYO, JAPAN*

The basic physical aspects of atoms and isotopes, as well as the physical and chemical processes responsible for variations in isotopic ratios are overviewed. The major techniques in current use for isotope ratio measurements are stable isotope mass spectrometry (MS), noble gas MS, thermal ionization MS, inductively coupled plasma MS, secondary ion MS, and accelerator MS. The types of ion sources suitable for use in isotope ratio MS are electron ionization for gases, thermal ionization for non-volatile elements, inductively coupled plasma ionization for the majority of elements, and sputtering ionization by means of a high energy positive or negative ion beam for solid target elements. A variety of ion detection methods using a Faraday cup, a Daly collector system, and an ion counting system with a secondary electron multiplier are capable of covering a wide dynamic range of ion beam intensity, from $\sim 10^{-8}$ to $< 10^{-19}$ A. Methods used for data processing and for evaluating the reliability of data for the isotope ratios that are obtained using MS are described.

(Received September 9, 2010; Accepted January 14, 2011)

1. はじめに

もし宇宙と地球を構成するあらゆる物質中の同位体比が、それぞれの元素で常に一定であれば、同位体比を精密に測定する質量分析法が活躍する場はほとんどなかったであろう。幸運なことに、現実にはいろいろな元素の同位体比がさまざまな物理化学的要因によって、場所、物質、時間に関して変化していることがわかってきた。われわれは、その同位体比の違いや変化の大きさなどをもとに、他の手法ではうかがい知ることのできないさまざまな情報を得ることができるため、同位体を用いた研究手法は、宇宙地球科学、考古学、環境科学などでは欠くことのできないものとなっている^{1)~7)}。さらに、生物学、医学・薬学、また食物の産地推定など生活に密接にかかわる領域にも広がりつつある¹⁾。宇宙地球科学においては、放射性同位体の規則的な壊変を時計として利用する年代測定^{2), 4)~6)}、同じ元素の物質間における同位体組成や濃度の違いを利用した物質の形成過程の解明^{3), 7)}、特定の同位体を目印とした物質

移動など⁶⁾、多様な研究に利用されている。同位体には、壊変しない安定同位体と、壊変して他の同位体になる放射性同位体がある⁶⁾。質量分析法で測定されるものは、安定同位体と、放射能測定よりも個数を直接測定したほうが迅速に、または精度良く測定できる長寿命放射性同位体である。

2. 同位体

本章では、原子核としての同位体、および同位体比の変動要因について述べる。種々の元素の同位体組成を正確かつ精密に測定する質量分析法では、測定対象となる同位体の質量はわかっていて、質量スペクトルの高さ（すなわちイオンビーム強度）を正確に測定することが最も重要であり、質量スペクトルの m/z 値の違いに重点を置いて大まかな相対強度を検出する有機物の質量分析法などと異なる点である。同位体質量分析法は絶対的な同位体存在度とそれらの存在比を最も高感度かつ高精度で測定する手段であり、いわゆる“横軸”よりも“縦軸”に注目する分析法である。信頼度の高い同位体分析を行うためには、装置自体を分析対象元素以外の物質の汚染から守り、安定な質量スペクトルを得るようにイオン源・分析管・イオン検出器のすべての部分を真空度の良い清浄な状態に保ち、さらには質量分析装置自体を清浄で温度変化の少ない環境に置くなどの配慮を欠くことができない。

Correspondence to: Keisuke NAGAO, *Geochemical Research Center, Graduate School of Science, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, JAPAN*, e-mail: nagao@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

長尾敬介, 東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設, 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

2.1 原子核と同位体^{6), 8)}

宇宙全体の物質を構成する原子核のうち、水素とヘリウム以外の原子核は、恒星内部で進行した核合成反応の産物が超新星爆発などで宇宙空間に放出されたものであり、現在も恒星内部ではさまざまな原子核が作られている。宇宙の中の微小な世界である、われわれが住む太陽系内部ではさまざまな分化が起こって、岩石、液体、ガスなど元素組成が異なる多様な物質が形成されている。しかし、地球物質や隕石など地球外物質の研究から、大局的には同位体組成の極めて均質な物質から太陽系が作られたことがわかっている。よく知られているように、陽子数が同じで中性子数が異なる原子核をもつ原子を互いに同位体という。すなわち、同じ元素で原子質量が異なるものであり、化学的性質がよく似ているため、質量分析法のような物理的方法で分離検出される。

安定同位体の発見は、1912年のJ. J. Thomsonがパラボラ正電荷分析器を用いてNeの質量数20ラインのほかにも22のラインを検出したときであった。このラインに対して二酸化炭素(CO₂)の2価イオンやNeの水素化物(NeH₂)の可能性などを慎重に検討し、またNe測定においては常に20と22ラインの強度比が一定であることなどから、化学的手法で分離できないが質量が異なるものであると結論づけた。その後、Neの正確な原子量や分離、後に考案された収束型質量分析器による原子質量の正確な測定などにより、質量数22の同位体の存在が受け入れられるようになった⁹⁾。

原子核は中性子と正の電荷($e=1.60217733\times 10^{-19}$ C)をもった陽子からなり、中性子数(N)と陽子数(Z)の和を核子数(A)で表す。すなわち、 $A=Z+N$ である。それぞれの核子の静止質量は $m_n=1.67493\times 10^{-27}$ kg および $m_p=1.67262\times 10^{-27}$ kg である。陽子に比べて重い中性子は、より高いエネルギー状態にあるため、単独で存在する場合は、半減期約10分で電子と反電子ニュートリノを放出して陽子に壊変する。原子は陽子の電荷と絶対値が正確に等しい負の電荷をもち、質量がずっと小さい電子(静止質量 $m_e=9.10939\times 10^{-31}$ kg $=0.511$ MeV)を陽子と同数伴っており、全体としては電氣的に中性である。原子の化学的性質は核外電子によって決まるため、その電子の個数と等しい Z を原子番号、また原子の重さは中性子と陽子の総数で近似できるため、整数 A を質量数と呼ぶ。同位体はこれらの文字を用いて、

$${}^A[\text{元素記号}] \quad \text{または} \quad {}_Z^A[\text{元素記号}]$$

のように書かれる。

原子質量の単位は、中性の¹²C原子の静止質量 $m_a({}^{12}\text{C})$ を用いて、以下のように定義されている。

$$\begin{aligned} m_u &= 1 \text{ u} = m_a({}^{12}\text{C})/12 = 1.6605402 \times 10^{-27} \text{ kg} \\ &= 931.494 \text{ MeV} = 1.49242 \text{ J} \end{aligned}$$

この、1個の陽子や中性子の質量 m_n および m_p より小さい原子質量単位は、陽子6個と中性子6個から構成されている¹²C原子核の結合エネルギーのためである。一般に Z 個の陽子と N 個の中性子から構成される原子核の質量 m_k

と、陽子と中性子の質量の和との差、

$$\Delta m = (Z m_p + N m_n) - m_k$$

を質量欠損といい、結合エネルギー ΔE と $\Delta E = \Delta m c^2$ というEinsteinの質量とエネルギーの等価則の関係がある。ここで c は真空中の光速(2.99792×10^8 m/s)である。

原子核質量は以下のようなWeizsäcker-Betheの半実験的質量公式で近似できる。

$$\begin{aligned} M(A, Z) &= 0.991955A - 0.000840Z + 0.018500A^{2/3} \\ &\quad + 0.10000(A/2 - Z)^2/A + 0.000750Z^2/A^{1/3} \\ &\quad + \delta(A, Z) \end{aligned}$$

この式で、第1項と第2項は核子の質量の和から核子の結合エネルギーの体積効果分を差し引いたもの、第3項は結合エネルギーの小さい表面効果、第4項は中性子と陽子の対が作れず結合エネルギーが小さくなる効果、第5項は核内陽子同士の電氣的斥力効果、第6項は A と Z の偶奇による安定性の違いで以下のように表されている。

$$\begin{aligned} \delta(A=\text{偶}, Z=\text{偶}) &= -0.036A^{-3/4} && \text{：最も安定} \\ \delta(A=\text{偶}, Z=\text{奇}) &= +0.036A^{-3/4} && \text{：最も不安定} \\ \delta(A=\text{奇}, Z=\text{任意}) &= 0 && \text{：中位に安定} \end{aligned}$$

この式は、質量数(A)が15より大きい原子核の質量をかなりよく近似している。原子核の安定性は核子同士の結合の強さによっており、

$$\{M(A, Z) - (Z m_p + N m_n)\} / A$$

$$(m_p = 1.0072765, m_n = 1.0086649)$$

が小さいほど1核子当たりの結合エネルギーが大きいいえる。原子核の安定性は陽子数(Z)と中性子数(N)の偶奇に大きく依存しており、安定同位体の数は、Table 1に示すように Z と N が偶数の同位体が165個で最も多く、 Z と N の両方が奇数の場合は、質量数の小さい²H, ⁶Li, ¹⁰B, ¹⁴Nの4同位体のみである⁶⁾。

2.2 同位体比変動の要因

われわれの身の周りの物質中の元素にも同位体比が異なるものが多数存在する。海辺に降る雨と高山に降る雨の酸素(¹⁸O/¹⁶O)や水素(²H/¹H)、いま呼吸している空気中のヘリウムと足下に転がっている石の中のヘリウム(³He/⁴He)、指輪に載っているダイヤモンドと焼鳥屋の備長炭の炭素(¹³C/¹²C)などもその例である^{2), 3), 7), 10)}。ここでは、同位体比の変動を引き起こす要因のいくつかを記す。

2.2.1 原子核壊変による同位体比変動

Fig. 1は横軸に中性子数(N)、縦軸に陽子数(Z)をとった原子核図¹¹⁾の一部を示したものである。この図で、ある元素(Z が一定)で N が異なる、すなわち横に並んでいる核種を互いに同位体(isotope)という。また、右下がり斜め

Table 1. 安定同位体の数

陽子数 (Z)	中性子数 (N)	質量数 (A)	安定同位体の数
偶数	偶数	偶数	165
偶数	奇数	奇数	55
奇数	偶数	奇数	55
奇数	奇数	偶数	4

海老原(2005)⁶⁾による。

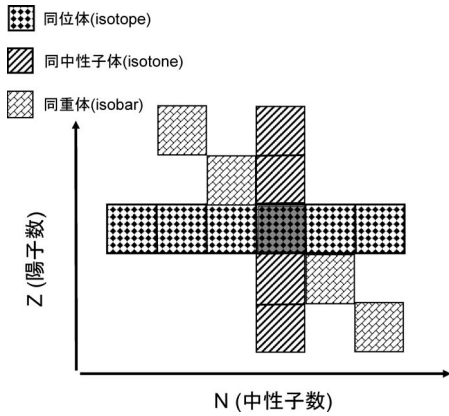


Fig. 1. 縦軸に陽子数，横軸に中性子数を示した原子核図。陽子数 Z が同じで中性子数が異なる原子核を互いに同位体という。また，陽子数と中性子数の和が一定の原子核を同重体，中性子数が一定で陽子数が異なるものを同中性子体という。

45度の線上に並ぶ核種は，陽子数 (Z) と中性子数 (N) の和が一定 (すなわち A が一定) であり，これらを互いに同重体 (isobar) という。 α 壊変では ${}^4\text{He}$ の原子核 ($Z=2, N=2$) と同等の粒子が原子核から放出されるため， Z と N が2だけ少ない核種に変化する。原子核内の中性子が核外に電子を放出する β^- 壊変では，中性子が1個減って陽子が1個増えた同重体 (斜め左上) に変化する。逆に，陽電子を放出する β^+ 壊変や核外の K 殻電子を捕獲する電子捕獲壊変では陽子が1個減り中性子が1個増えた同重体 (斜め右下) に変化する。例えば ${}^{235}\text{U}$ (半減期 7.04×10^8 年) や ${}^{238}\text{U}$ (半減期 4.47×10^9 年) はそれぞれ7回と8回の α 壊変，4回と6回の β^- 壊変を経て安定な ${}^{207}\text{Pb}$ と ${}^{208}\text{Pb}$ になる⁶⁾。

先に述べた Weizsäcker-Bethe の半実験的質量公式を使って β^- 壊変について考える。この式で A を固定すると A が奇数核の場合は $\delta=0$ となり， Z に関して1本の放物線になる (Fig. 2a)。放物線の極小値近傍にくる安定核は1核種しか存在しない。 A が偶数核の場合は， Z が偶数と，それより 2δ だけ上にある Z が奇数の2本の放物線ができる (Fig. 2b)。下の放物線 (Z が偶) の極小値近傍にくる複数の核の中には，より安定な質量の低い核に移るためには間にある Z が奇数のもっと重い核を経由する必要があるために，壊変できないものが存在する。このような事情のため， A と Z が偶数の同重体は複数存在することができる⁶⁾。

しかし，これらの核の中には， β 線を同時に2個放出して隣の Z が奇数の核を経由せずに，より安定な Z が偶数の核に壊変するものもある。この壊変様式を二重 β 壊変 (double beta decay) といい，壊変確率が極めて低いため非常に長い半減期をもつ核種である。例としては ${}^{130}\text{Te}$ から ${}^{130}\text{Xe}$ (半減期 7.5×10^{20} 年) や ${}^{82}\text{Se}$ から ${}^{82}\text{Kr}$ (半減期 9×10^{19} 年) などがある⁶⁾ (Table 2)。二重 β 壊変が起こる確率はニュートリノの質量など素粒子の性質に深く関係しているため，その半減期を決める研究は核物理学的興味のため古くから行われている^{6), 12)}。

重い核種 Th や U などは α 壊変を経由しないで自発的に，または中性子を吸収して核分裂を起こす。核分裂片は

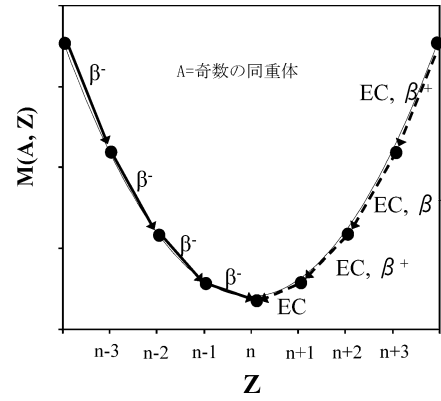


Fig. 2a. Fig. 1 の同重体を横軸にとった原子核の質量の模式図。 A が奇数核の場合，放物線の最下点付近にある1個の核が安定であり，他の質量の大きい原子核は β^- 壊変や電子捕獲 (EC) 壊変により安定な核に変換される。

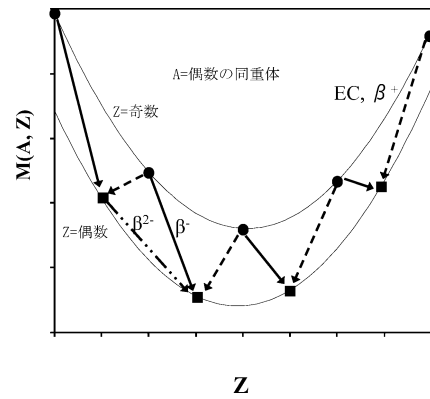


Fig. 2b. A が偶数核の場合， Z の偶奇により2本の放物線上に位置する。 Z が偶数の場合に安定な原子核が二つ存在しうのに対して， Z が奇数の安定な核は存在しない。 Table 1 に示す， A と Z が偶数の安定同位体が165個存在するのに対して， A が偶数で Z が奇数 (N も奇数) の安定同位体が4個しか存在しないことに対応している。この4個の同位体 (${}^2\text{H}$, ${}^6\text{Li}$, ${}^{10}\text{B}$, ${}^{14}\text{N}$) は Weizsäcker-Bethe の半実験的質量公式の近似が良くない $A < 15$ の軽い原子核である。

Table 2. 二重 β 壊変する核種とその娘核種

親核種	半減期 (年) ^{a)}	娘核種
${}^{48}\text{Ca}$	5×10^{19}	${}^{48}\text{Ti}$
${}^{76}\text{Ge}$	1.6×10^{21}	${}^{76}\text{Se}$
${}^{82}\text{Se}$	$(1.0 - 1.5) \times 10^{19}$	${}^{82}\text{Kr}$
${}^{96}\text{Zr}$	2×10^{19}	${}^{96}\text{Mo}$
${}^{100}\text{Mo}$	8×10^{18}	${}^{100}\text{Ru}$
${}^{110}\text{Pd}$		${}^{110}\text{Cd}$
${}^{124}\text{Sn}$		${}^{124}\text{Te}$
${}^{130}\text{Te}$	8×10^{20} ^{b)}	${}^{130}\text{Xe}$
${}^{136}\text{Xe}$		${}^{136}\text{Ba}$
${}^{130}\text{Ba}^{\text{c)}$	2×10^{21}	${}^{130}\text{Xe}$
${}^{150}\text{Nd}$	7×10^{18}	${}^{150}\text{Sm}$

海老原 (2005)⁶⁾ による。

a) 測定値または推定値。いまだに不確定な値もある。

b) Takaoka (2004)¹²⁾ の総説による。

c) $2\beta^+$ 壊変

中性子過多で結合エネルギーの低い不安定な状態にあるため、安定な核種になるまで β^- 壊変を繰り返す。Table 3に示すように α 壊変に比べて自発核分裂を起こす割合は、 ^{238}U および ^{244}Pu でそれぞれ 5.45×10^{-7} と 1.25×10^{-3} のようにたいへん小さいが¹³⁾、生成される同位体によっては無視できない同位体組成の変動を引き起こし、地球惑星科学で有用な情報をもたらすことがある。

以上のような原子核壊変は、特定の元素の特定の同位体存在度の変動を引き起こすため、同位体組成の違いからその元素の起源を調べるトレーサーとしての役割や、同位体組成の変動を引き起こした時期や期間を調べる年代測定などさまざまに応用されている^{1), 2), 4)}。このような特定の同位体の崩壊と生成核種のいくつかをTable 4に示す。

2.2.2 質量の違いに依存する同位体分別による変動

これまでは同位体の性質や壊変について見てきたが、複数の安定な同位体からなる元素においても、微小な同位体組成の変動が観測される。このような同位体組成の変動は主として同位体間の質量の違いに起因しており、質量依存型同位体分別として知られている。

常温で化学結合している2原子分子の振動エネルギーはほぼ基底状態 $(1/2)h\nu$ にあり、その振動数 ν は換算質量の平方根に逆比例する。このため、質量の異なる同位体で

作られる分子の基底状態のエネルギー準位は軽い同位体の分子のほうが重い同位体からなる分子よりも高い。したがって、軽い同位体と重い同位体からなる元素を含む2種の分子が同位体交換平衡にある場合には、それぞれの分子の同位体比はわずかに異なる。このような化学結合の安定性に支配される同位体比変動は、溶けた岩石が冷却して2種類の鉱物が形成されるときなどに、両者の鉱物に分配される元素の同位体にも起こるため、鉱物間での同位体比の違いを測定して平衡が達成された温度の推定などにも利用されている。よく調べられた元素および鉱物組み合わせは、同位体地質温度計ともいわれている。元素を外界から体内に取り込んだりエネルギー源とする生物によっても顕著な同位体比変動が引き起こされることが知られている^{3), 7)}。このような交換平衡における同位体変動幅は一般に低温の場合のほうが大きい、生体で起こるような変動でも5%を超えるような変動はまれである。

これに対して、あるリザーバー（等エネルギー）に存在する2種の同位体が、蒸発や拡散でその一部が失われていくときのような非可逆的過程で起こる同位体比変動もある。2種の同位体 i と j の質量を m_i と m_j 、最初と一部が失われた後の同位体比をそれぞれ R_{ji} と r_{ji} 、同位体 i の個数を N_i と n_i とすると、以下のようなレイリー分別(Rayleigh fractionation)の式で表される¹³⁾。

$$\ln(r_{ji}/R_{ji}) = [(m_i/m_j)^{1/2} - 1] \ln(n_i/N_i)$$

このような同位体比の変動は、赤道付近の海洋から蒸発した水が一部降水として失われながら南北の極に移動するような、地球規模での水の循環にかかわる水素や酸素の同位体比変化としても観測される。

2.2.3 原子核反応による同位体比変動（核破碎反応、中性子捕獲反応など）¹⁴⁾

宇宙空間には銀河宇宙線(galactic cosmic ray)と呼ばれる、主として陽子からなる高エネルギー($\sim\text{GeV}$)粒子が

Table 3. 核分裂を起こす核種の例

核種	様式 ^{a)}	分岐比 ^{b)}
$^{232}\text{Th}^{\text{c)}$	sf	1.40×10^{-11}
^{235}U	sf	7.04×10^{-11}
$^{238}\text{U}^{\text{c)}$	sf	5.45×10^{-7}
^{244}Pu	sf	1.25×10^{-3}
^{252}Cf	sf	
^{235}U	nf	

a) sf: 自発核分裂, nf: 中性子誘導核分裂

b) Ozima and Podosek (2002)¹³⁾

c) 中性子捕獲断面積は小さいが、nfも起こす。

Table 4. 放射性核種とその娘核種、半減期および壊変様式の例

放射性核種	娘核種	半減期(年)	壊変様式
^3H	^3He	12.32	β^-
^{10}Be	^{10}B	1.5×10^6	β^-
^{14}C	^{14}N	5,715	β^-
^{26}Al	^{26}Mg	7.1×10^5	β^+ , EC
^{36}Cl	^{36}Ar , ^{36}S	3.01×10^5	β^- , EC
^{39}Ar	^{39}K	269	β^-
^{40}K	^{40}Ar , ^{40}Ca	1.27×10^9	EC, β^-
^{53}Mn	^{53}Cr	3.7×10^6	EC
^{87}Rb	^{87}Sr	4.88×10^{10}	β^-
^{129}I	^{129}Xe	1.57×10^7	β^-
^{138}La	^{138}Ce	1.05×10^{11}	β^-
^{146}Sm	^{142}Nd	1.03×10^8	α
^{147}Sm	^{143}Nd	1.06×10^{11}	α
^{176}Lu	^{176}Hf	3.78×10^{10}	β^-
^{187}Re	^{187}Os	4.3×10^{10}	β^-
^{232}Th	^{208}Pb	1.40×10^{10}	α
^{235}U	^{207}Pb	7.04×10^8	α
^{238}U	^{206}Pb	4.47×10^9	α , sf
^{244}Pu	$^{131-136}\text{Xe}$ etc.	8.0×10^7	sf, α

海老原(2005)⁶⁾を改変。

存在し、隕石や大気のない小惑星の表面から 1 m 以上の深さまでの原子核と衝突して核破砕反応を引き起こす。この結果、破壊された原子核の破片は元の原子核より小さい原子核、すなわちさまざまな同位体を生成する。また、核破砕反応で生成された中性子が中性子捕獲断面積の大きい原子核（ハロゲンや ^{149}Sm , ^{157}Gd などは、keV 程度以下の中性子に対する吸収断面積が大きい）に吸収される中性子捕獲反応を引き起こす。このような核反応によって生成される同位体は、ほとんどの元素については無視できるが、隕石中の存在度が極端に少ない希ガスでは、その同位体比が大きく変化する。希ガス同位体のうち生成率が高い ^3He は、1 グラムの隕石中に 100 万年当たり約 $1.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP}$ ($\sim 7 \times 10^{-13}$ モル) 蓄積される。このような核反応では、安定同位体ばかりでなく放射性同位体も隕石中に作られ、 ^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{41}Ca , ^{35}Mn などは後述する加速器質量分析法で測定される。これら宇宙線照射起源同位体を測定することにより、隕石が母天体から放出されて地球に落下するまでの期間（宇宙線照射年代）、宇宙線に対する遮蔽の深さによって同位体ごとに生成率が変化するを利用した隕石のサイズ、放射壊変による減衰を利用した地球に落下した時期（落下年代）など、隕石の歴史に関するさまざまな情報が得られる²⁾。

3. 質量分析法による同位体測定^{1), 15)}

同位体分析の目的は、主として特定の元素の同位体組成の変化や特定の同位体の定量であり、使用している質量分析装置の基本的な部分は現在ほとんど既製品である。高精度同位体比測定を目的として現在使用されている質量分析計は、扇型磁場を用いた単収束型か磁場および電場を組み合わせた二重収束型質量分析計で、分析対象元素や分析方法によって使い分けられている。基本的には、電子イオン化による安定同位体測定や熱イオン化による固体元素測定のように、エネルギーの揃ったイオンを生成するイオン源には、質量分解能がたかだか 1,000 程度の単収束磁場型質量分析計が通常用いられている。これに対して、誘導結合プラズマや二次イオン質量分析のようにイオンのエネルギーの広がり大きい場合や種々のイオンが同時に生成する場合には、妨害イオンを質量分離できる高分解能が要求されるため二重収束型質量分析計が用いられ、質量分解能 10,000 程度を達成する装置もある。

イオン検出器は、ファラデーカップや二次電子増倍管を用いた直流電流測定法と、イオンカウンティング法である。また、イオン検出器には、複数の同位体イオン電流を一つの検出器で時間的に切り替えて測定するものと、複数の検出器を用いて複数の同位体のイオンビーム電流を同時に測定するものがある。最初に述べたように、同位体比測定のためには質量分離されてイオン検出器に到達するそれぞれの同位体のイオン電流強度を精度良く測定することが必要である。このためには、a) 安定に効率良くイオンを生成するイオン源、b) 磁場・電場強度が安定していてイオンの透過率が良く、解像度の良い収束したイオンビームをイオン

検出器に到達させる質量分析部、c) イオンの検出効率がよくノイズの少ない、かつ入力に対する出力の直線性の良い検出器などが要求される。質量スペクトルの高さを精度良く測定するためには、平らな頂上“フラットトップ”をもつ質量スペクトルが得られる性能も重要である。フラットトップは、磁場または電場掃引中に収束した特定質量のイオンビームがすべてコレクタースリットを通して検出器に達するときに得られるスペクトルの形状である。掃引磁場や電場に微小な揺らぎがあっても、イオンビーム強度にその変動が現れないため、安定した電流強度の測定ができる。

同位体比を正確に測定するためには、ある質量数 m の同位体スペクトルの裾引きや散乱イオンが質量数が異なる隣接質量スペクトルに及ぼす影響を可能な限り低減することが重要である。存在度が大きく異なる二つの同位体を測定する場合に、存在度の低い同位体イオン強度が存在度の高い同位体のイオンに妨害されて正確に測定できなくなる目安として、アバundance感度 (abundance sensitivity) が用いられている。これは (質量数 m におけるイオン電流強度) / (質量数 $m \pm 1$ におけるイオン電流強度)、またはその逆数で定義されており、質量数 m の同位体に比べて質量数が 1 だけ異なる同位体の存在度を識別する能力を表す。

3.1 種々の同位体質量分析法

同位体の質量分析は、対象とする元素の物理化学的性質（固体か気体か、イオン化エネルギー、正イオンか負イオンのどちらになりやすいかなど）や、固体試料に分布する元素を直接イオン化して分析するか、元素を抽出・精製して分析するかなどで、適合する分析方法や質量分析装置も異なる。以下に、代表的な同位体質量分析法について、イオン化法を含めて述べる。質量分離されたイオンの検出器は、これら分析法に共通であるので、まとめて後述する。

3.1.1 気体元素の同位体分析^{1), 2), 15), 16)}

気体を質量分析計に導入して分析する方法であり、イオン化には通常電子イオン化 (electron ionization) イオン源を用いる。この方法では、イオン源に導入された気体の中で選択的に分析対象元素（または分子）のみをイオン化することができないことと、共存する分析対象外の気体が分析値や質量分析計を劣化させる妨害要素として働くため、通常は分析対象元素・分子のみを抽出・精製して質量分析計に導入する。このような分析には、水素 ($^2\text{H}/^1\text{H}$)、窒素 ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$)、酸素 ($^{16}\text{O}/^{17}\text{O}/^{18}\text{O}$)、硫黄 (主として $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) などを対象とする、いわゆる安定同位体質量分析や希ガス質量分析がある^{2), 10)}。

イオン源¹⁵⁾: 電子イオン化イオン源は、電子を中性ガスに衝突させて外殻電子をはぎ取ることにより正の電荷にイオン化するものであり、Nier が改良したイオン源であるため Nier 型イオン源とも呼ばれ、高真空から超高真空領域で作動する (Fig. 3)。電子のエネルギーが 70~100 eV のときに多くの元素のイオン化断面積が大きいので、タングステンなどのフィラメントで生成する熱電子を電位差 70~100 V で加速して、細いビームとしてイオン化箱中の等電位面を通過させ、ビームライン上にあるガスをイオン

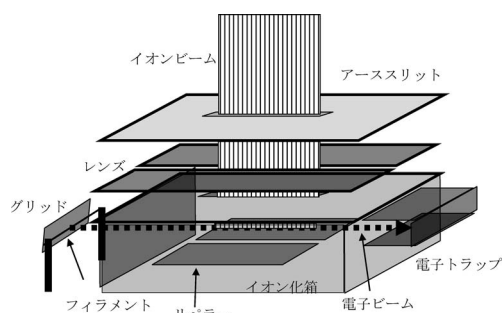


Fig. 3. Nier 型イオン源. ガス状元素の同位体分析に用いられ、Nier 型イオン源、または電子イオン化イオン源とも呼ばれる。イオン化は、70~100 eV 程度の電子を気体に衝突させる、いわゆる電子イオン化 (EI) である。フィラメントとイオン化箱間の電位差で加速されイオン化箱中の等電位面を通過する電子ビームに沿って正イオンが生成される。イオン化箱は正の電位 (数百 V から数千 V) に、レンズはアースとの中間電位に保たれる。イオン化箱内のイオンはレンズ電極で引き出されて収束され、アース電位の射出スリットを通過してイオンビームとして分析部に入る。構造が比較的単純で、エネルギーの揃ったイオンビームが得られるのが特徴である。

化する。イオンは電子ビームと直角方向に引き出された後に数 kV の電位差で加速されて分析管内を飛行して分析磁場に入る。室温に近いイオン化箱中のガスの熱エネルギー約 0.03 eV に比べて加速されたイオンのエネルギーは十分に大きく、ガスの熱エネルギーに起因するイオンのエネルギーの広がりは無視できるため、単収束磁場型で質量分析が可能である。イオンのエネルギーの広がり、むしろ電子ビームがイオン化箱内で広がって等電位でない場所でイオンを生成することに起因する 경우가多い。これを避けるために外部に磁石 (ソースマグネット) を置き、電子ビームが通過する領域に平行に数百ガウスの磁場をかけて電子が磁力線に巻き付いて広がらないようにしている。この磁場の効用は、電子ビームの通過位置を制御して最適なイオン引き出し位置でイオンを生成させて感度を向上させることにもある。

(注) 電子が磁力線に巻き付いてらせん運動をするために、電子の飛行距離が伸びてイオン化の効率が上がると誤解する可能性がある。イオン化領域はただだか 10 mm 程度なので、実際に電子のらせん運動の回転角を計算すると、1 周も回転しないうちにこの領域から出てしまう。

Fig. 3 に示してあるイオン化箱内のリペラーという電極は、名前からするとイオン化箱内で生成したイオンを高い電位のリペラーでイオン引き出しスリット方向に押し出す効果をもつように思われる。実際には軽い電子がリペラーに引きつけられる効果が大きいため、イオン化箱より高い電位にすると感度が落ちる場合が多く、むしろ低い電位にして電子ビームを引き出しスリットのほうに偏向するほうが感度が上がる場合が多い。同位体比分析に必須である安定なイオン強度を得るためには、設定した電子ビーム強度を一定に保ち、イオン引き出しと加速電圧を長期間一定に保つような、安定制御電源が必須である。

安定同位体質量分析法: いわゆる安定同位体質量分析

は、主として物理・化学的過程に起因する微小な同位体比変動を調べる研究に用いられており、地球化学においては“安定同位体地球化学 (stable isotope geochemistry)”という重要な分野を担っている。安定同位体質量分析計では、精製されたガスと標準ガスを粘性流の条件を満たすキャピラリーを通して交互にイオン源に導入してマルチコレクターで分析し、標準ガスとの差を検出するようになっている (McKinny 型)^{2), 16)}。このためには、水の水素・酸素は分解して水素ガスや酸素ガス (CO₂ ガスにすることもある) に、固体中の窒素や硫黄は化学的方法で抽出・精製してガスとする。隕石中のケイ酸塩鉱物の酸素同位体比測定には、後に述べる二次イオン質量分析法もあるが、1 mg 程度のケイ酸塩試料を用いることができれば、最も精度の高い方法はこの安定同位体質量分析法である。この測定のためにはケイ酸塩を化学的に分解して酸素ガスを得る必要があり、レーザーを熱源としてケイ酸塩を BrF₅ の作用で分解し、三つの酸素同位体を測定する方法が文献 17 に述べられている。

この複式試料導入方式に比べて飛躍的に微量の試料分析が行える連続フロー型同位体比質量分析計が、1990 年代から本格的に実用化され始めた。この装置では、試料ガスはキャリアガス (通常はヘリウム) に混合されてキャピラリーを通して連続的にイオン源に導入される。このようにして連続的に測定された各同位体イオン電流の積分値の比が同位体比となる。この装置はクロマトグラフ装置と併用して用いられることが多く、この場合は種々の化学種の同位体比を連続的に測定することも可能となる³⁾。

希ガス質量分析法^{10), 17)}: 希ガス (He, Ne, Ar, Kr, Xe) も電子イオン化イオン源を用いた気体質量分析法の範疇に入る。しかし、10⁻⁷ から 10⁻¹⁶ cm³ STP 程度のごく微量希ガス同位体比分析は、分析ガスの準備から質量分析計への導入方法まで、上述の安定同位体質量分析法と異なるため希ガス質量分析法と呼ばれている。希ガスは 5 元素と 23 の安定同位体、場合によっては³⁷Ar と³⁹Ar や隕石中の宇宙線照射起源⁸¹Kr などのような放射性同位体の分析も行う。希ガスは隕石・岩石・鉱物など固体試料、大気や火山ガスなどの気体試料、温泉や海水など液体試料中に微量であるが存在しており、それらの同位体比は試料の起源や歴史を反映して、場合によっては数術も異なる。微量の希ガス同位体分析には、最も大きな汚染源である大気を遮断した超高真空中 (<10⁻⁷ Pa) で希ガス抽出および精製操作を行う必要がある。真空ラインを構成するステンレス鋼、固体試料を加熱溶解する炉の材料であるタンタルやモリブデンなどの金属に含まれる希ガスの漏出も汚染やブランク増加の原因となる。また、微量のヘリウム (10⁻⁸ cm³ STP 以下) を扱う場合は、大気中のヘリウムがガラスを透過して真空ラインに侵入するのを防ぐために、ガラスの使用を極力避けることも肝要である。希ガス以外の活性ガス (N₂, CO₂ など) を除去する精製は 800°C 程度に加熱した Ti や Zr に活性ガスをさらして分解・化合させて行う。

極微量の希ガス質量分析は静作動分析法で行う。この方

法では、真空ポンプから切り離れた質量分析計に、同様に真空ポンプから切り離れた精製ラインで抽出・精製して希ガス元素ごとに分離した希ガスを導入して、場合によっては1時間以上の時間をかけて分析する。分析中の希ガスの圧力はたかだか 10^{-5} Pa である。このような分析を可能にするためには、真空ポンプから切り離れた状態で数日以上、 10^{-6} Pa 程度の真空度を保つことができる、質の良い真空を達成することが必須である。高感度かつ低ブランクの希ガス質量分析装置を用いれば、 10^5 原子 (10^{-18} モル) 程度の希ガス同位体測定が可能であり、後述するレーザー共鳴イオン化法を用いた 10^3 個程度の Xe 同位体比測定も行われている^{18), 19)}。

3.1.2 固体元素の同位体分析

熱イオン化質量分析法 (thermal ionization mass spectrometry)^{1), 16)}: いわゆる TIMS であり、このイオン化法を用いたものは表面電離型質量分析計と呼ばれている。多くの場合、岩石・鉱物など固体試料や海水・湖水など液体に含まれる、常温で固体である元素の同位体分析に用いられ、地球惑星科学において重要な元素には、ストロンチウム ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)、ネオジウム ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ など)、鉛 ($^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$) などがある。

イオン源は高真空から超高真空領域で作動する。化学処理した分析元素を溶解した液をレニウムやタングステンフィラメントに塗布して、乾燥させた後にイオン源にセットする。質量分析計の電流制御回路によりフィラメントに電流を流し、温度を徐々に上げる (例えば数百°C から 2,500°C 程度まで) と、分析対象元素が蒸発し、その一部はイオンとして出てくる。このイオンを高電圧を印加したイオン源レンズ系を通してイオンビームにして質量分析する。比較的イオン化エネルギーの低い元素 (Rb や K) などに有効であるが、シリカゲルやリン酸塩と一緒に塗布することによりイオン化エネルギーの高い元素の分析もできる場合がある。さらに、電子親和力の高い元素 (Cl, Br, I, Se, S など) を負のイオンとして質量分析することもできる。TIMS の特徴は、ng 程度以下という微量の元素を用いて、質量分析法の中で最も精度の高い (<0.01%) 同位体比測定ができることである。

微量元素抽出のための化学操作過程では、使用する薬品・水・器具・実験室の環境などからの汚染、さらには操作過程で引き起こされる可能性のある同位体分別を極力避けることが必須である。このため、特に微量の分析のためには、特別に設計されたクリーンルームや特殊な薬品と化学操作を要するため、分析データの信頼度が分析者の技術力や実験環境に大きく依存する場合がある。最終的に抽出された分析元素は溶液として、イオン源の清浄なレニウムフィラメントなどに塗布されて、イオン源にセットされる。

誘導結合型質量分析法 (inductively coupled plasma mass spectrometry)^{1), 16)}: ICP-MS と呼ばれている。通信以外の用途専用に開放されている周波数帯である周波数 27.12 MHz または 40.68 MHz の高周波電流 (1~2 kW) を印加したらせん状誘導コイルの中心軸上に置かれたトーチ

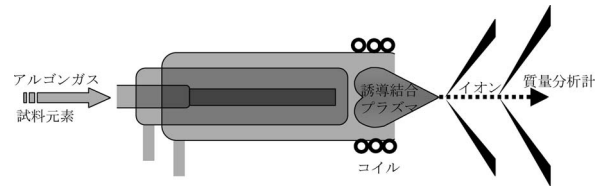


Fig. 4. 誘導結合プラズマ用トーチ。ICP-MS のイオン源であり、アルゴンガス中に混合されてトーチに導入された試料元素が高温のアルゴンプラズマ中でイオン化され、スキマー・コーンを通して分析部に導入される。プラズマは、コイルに流される高周波電流に誘導されて発生する。

に供給される大気圧の希ガス (主として Ar) に、誘導コイルから発生する高周波電磁場を通じて電子にエネルギーを供給して高温のプラズマを生成・維持する (Fig. 4)。プラズマ発生には、最初に高圧放電などで Ar ガス中に電子を発生させる (点火) 必要があるが、いったん電子が発生すると、高周波電磁場からエネルギーを得てプラズマになる。プラズマの温度は 5,000~8,000 K、電子の温度は 8,000~10,000 K で 10^{15} cm^{-3} 程度の原子密度になる。化学操作を経て溶液とした分析試料はネブライザーを通してプラズマ領域に注入される。また、固体試料をレーザー照射することにより、任意の測定領域の物質をガス化や微粉末化してヘリウムなどのキャリアガスに浮遊したエアロゾルとしてプラズマ領域に送ることもできる。プラズマ領域に注入された試料は、プラズマの高温のために粒子や分子も分解されてイオンとなる。ICP の特徴の一つは高いイオン化率であり、イオン化エネルギーが 8 eV 以下の元素はほぼ 100% イオン化されるが、8 eV から 11 eV になるにつれて 90% から 10% 程度に減少するとの報告がある。ICP のイオン化効率、熱イオン化 (TI) に比べると極めて高い (モリブデンの第一イオン化エネルギーは 7.1 eV であり、TI では 2,500 K でのイオン化効率が約 10^{-5})¹⁾。大気圧のプラズマ中のイオンはサンプリング・オリフィス (直径 0.8~1.2 mm) を通って差動排気された領域にジェットとして流入し、この中心部がさらにスキマーコーンの小孔 (直径 0.4~1.0 mm) を通過してさらに良い真空に保たれた質量分析部に流入する。しかし、この高いイオン化効率にもかかわらず、実際にプラズマ中のイオンが質量分析部を通過してイオン検出器に到達する割合は 1 万分の 1 から 100 万分の 1 にすぎない。質量分析部に導入されるイオンビームはエネルギーに広がりがあることと、時間的にビーム強度に揺らぎがあるため、精度の高い同位体比測定にはマルチコレクター付きの二重収束型質量分析装置を用いる²⁰⁾。

3.1.3 固体試料中の元素の同位体分析

二次イオン質量分析法 (secondary ion mass spectrometry)^{1), 16)}: SIMS と呼ばれているこの質量分析法では、真空中で数十 kV で加速されたイオン (一次イオン) を固体表面に衝突させたとき、固体表面付近から中性原子・クラスターなどとともに放出される正負の二次イオンを質量分析する。一次イオンとしては Ar, Cs, Ga, O などとを細く収

束したビームを用い、固体表面の任意の部分照射することができる。分析領域の空間分解能はこの一次イオンビームのサイズに依存しており、同位体分析に用いられる装置では、機種により数十ミクロンから0.1ミクロンである。一次イオンのエネルギーや照射される固体物質の状態によるが、1~10 nm程度の深さまで進入して、その領域の物質をスパッターする。大部分は中性粒子として放出されるが、1%程度が二次イオンとして放出される。この二次イオンを電場とレンズ系を用いて加速収束されたイオンビームとして質量分析部に導入する。この分析法では目的の元素のイオンを選択的に抽出して分析部に導入することができないため、二重収束質量分析などで場合によっては質量分解能を数千に上げるにより妨害イオンと質量分離して測定する。スパッターされた粒子の利用効率を上げるために、スパッターされた中性粒子を電子衝撃やレーザーなどでイオン化して質量分析する、さらに高感度の sputtered neutral mass spectrometry (SNMS) も実用がされつつある。また、波長帯域を絞ったレーザーをスパッター領域に照射して、目的元素のみをイオン化して質量分析計に導入する方法の開発も進められている。

通常の分析には、エポキシ樹脂などで固定されて表面をダイヤモンドペーストなどで平らに研磨され、イオン照射による帯電を避けるため金などでコーティングされた平らな研磨面をもつ固体試料を用いる。二次イオンの生成効率は分析元素およびその元素を含む領域の元素組成や結晶構造などに左右される（マトリックス効果）ため、分析試料と類似した標準試料を同じ条件で分析して比較する必要がある。一次イオンで固体表面を二次元的に分析できるため、表面の元素および同位体の分布を測定できるばかりでなく、一次イオンで掘り進みながら深さ方向の分布も測定できる。一次イオンに用いる元素により二次イオンとして得られる元素の種類と電価が大きく異なる。酸素を一次イオンとした場合、アルカリ金属など正イオンになりやすい元素の感度が高いのに対して、セシウムの正イオンを一次イオンとした場合は、ハロゲンなど電子と親和力のある元素が負イオンとして感度良く現れる。

3.1.4 同位体存在度が極端に異なる元素の同位体分析

加速器質量分析法 (accelerator mass spectrometry)^{11, 16)}: AMS と呼ばれるこの質量分析法は、放射性¹⁴Cを測定して古い木材や土器に付着した炭素の年代を決定するなどの考古学への応用で知られている。分析元素は通常、試料から抽出・精製の後に金属粉と混合した小さいペレットとしてイオン源の試料ホルダーに装着される。ここでは、タンデム型加速器を用いる装置で¹⁴C/¹²Cを測定する場合を例に挙げる。古い木材や骨など過去の生体試料から抽出された炭素は、最終的にグラファイトにして金属粉と混合したペレットとしてイオン源に装着する。イオン源では、数十 keV のセシウムイオン (Cs⁺) ビームで照射して炭素の負イオンを生成することにより、負イオンになりにくい¹⁴Nを除去して¹⁴Cの同重体である¹⁴Nの妨害を大幅に軽減できる。扇型磁場の質量分析部を通して $m/z=12, 13, 14$ 以外の妨害イオンを除去したの

ち、加速器に導入してターミナル電圧 (2 MeV 程度) まで加速する。ここで荷電変換ガス中を通過させて電子をはぎ取り、負イオンから正イオンに変換してアース電位まで加速することにより、さらにターミナル電圧分だけエネルギーを得る。この分析法で重要な利点は、荷電変換時のガスとの衝突により、第一段加速まで共存していた分子イオンを原子レベルまで分解して¹⁴Cへの分子イオンの妨害を除くことである。加速器を通過した炭素イオンビームは、磁場を使って存在度の高いイオン (通常は3価) のみを選別し、¹²C³⁺ と¹³C³⁺ をファラデーカップで測定し、微量の¹⁴C³⁺ は重イオン検出器で計数する。この検出器では、原子番号によって物質中でのエネルギー損失率が違うことを利用して妨害となる¹⁴N³⁺ など同重体を識別する。

この方法は、同位体存在比が10桁以上も違う (したがって存在量の低い同位体はごく微量) 同位体比を高精度で測定する質量分析法であり、ベリリウム (¹⁰Be/⁹Be)、炭素 (¹⁴C/¹²C)、アルミニウム (²⁶Al/²⁷Al)、カルシウム (⁴¹Ca/⁴⁰Ca)、ヨウ素 (¹²⁹I/¹²⁷I) など種々の同位体比が測定されている。これら¹⁰Be、¹⁴C、²⁶Al、⁴¹Ca、¹²⁹I などごく微量放射性同位体の大部分は地球大気に侵入して一部は地表にまで達する宇宙線による核反応生成核種であるが、原水爆実験で生成した人為起源も含まれる。地表水が浸透して地下水になって現在に至る年代を測定する目的で使われる¹²⁹Iなどは、地下水中の含有量が低いため、場合によっては数トンの地下水からヨウ素を抽出する必要がある。

3.1.5 高いイオン化効率のイオン源による同位体分析

共鳴イオン化質量分析法 (resonance ionization mass spectrometry)¹¹⁾: RIMS と呼ばれているこの方法では、特定の原子や分子の励起エネルギー準位に相当する波長のレーザー光を、気体化された試料に照射して共鳴的にイオン化する方法である。光子の共鳴的吸収による選択的かつ高効率なイオン化が行えるため、共存する複数元素の中から分析対象元素のみを超高感度で分析することが可能であるばかりでなく、波長幅の非常に狭いレーザーを用いて特定の同位体のみイオン化することも可能になりつつある。固体試料をレーザーで加熱ガス化して、共鳴用レーザーで目的元素をイオン化する手法により、微小領域や微小試料の迅速な分析も試みられている。また、TOF-MSを含む真空容器中に閉じこめた 10^3 個程度のごく微量Xeに対して、微小低温域への吸着とレーザー加熱ガス化および共鳴イオン化を繰り返して同位体分析を行う方法も開発されている^{18), 19)}。共鳴イオン化質量分析法は現在も技術開発途上にあり、レーザーの性能向上に伴って応用分野の拡大が期待されている。

3.2 イオン検出

イオン源から射出されて質量分離部で質量の違いに応じて経路を変えられたイオンビームは、質量分析計の焦点面においてそれぞれ収束する。各同位体のイオン電流強度は、それぞれの焦点位置に置かれたコレクタースリットを通過するイオン電流を直接、または増幅器を介した直流電流として測定する。イオン電流強度が弱い場合にはイオン

計数法で単位時間に到達するイオンの個数を数える。イオン電流強度を安定に測定するためには、収束した同位体イオンビームの全体がコレクタースリットを通過して、フラットトップをもつスペクトルが得られるようにする。イオンビーム強度は、ピークから完全にはずれたベースの出力とフラットトップにおける出力との差となる。

一つの検出器（シングルコレクター）で複数の同位体を測定する場合は、磁場強度やイオン源の加速電圧を連続的に、または段階的に変化させて、異なる同位体ピークを次々に測定する。後者の測定法をピークジャンピング（またはピークホッピング）法といい、それぞれのスペクトルのフラットトップを確実にとらえるためには、磁場強度や加速電圧の高い再現性が要求される。複数の同位体スペクトルを同時に測定するためには、多重検出器（マルチコレクター）を焦点面に配置する。測定元素によって同位体の数や焦点面上の収束位置が異なるため、個々の検出器を適当な位置に移動する方式と、主磁場など質量分離部とコレクター間にズーム作用をもつ静電レンズのような機構を設けて、焦点面に到達するビーム位置を調整することにより位置が固定された複数の検出器にそれぞれのビームを到達させる方法が既製品の装置には採用されている。

3.2.1 イオン検出器の種類^{1), 15)}

イオン検出器に到達するイオン電流はたかだか 10^{-9} A という極めて微弱であり、場合によっては 10^{-19} A（1秒間に1個程度のイオンが検出器に到達）を割る場合もある。 10^{-15} A 程度までは、検出器に到達するイオン電流を増幅作用なく捕集するファラデーカップと低ノイズ高性能増幅器との組み合わせで直流電流として測定できるが、さらに弱いシグナルは二次電子増倍管などの増幅器を組み込んで、増幅された直流電流として、または単位時間に到達するイオンの数を計数するイオンカウンティング法で測定する。以下にそれぞれの検出器について概説する。

ファラデーカップ (Faraday cup): コレクタースリットの後ろに置かれ、スリットを通過したイオンがすべて入るような口をもったカップ状の構造をしており (Fig. 5)、カップの中に入ったイオンの電荷量を電気的に定量する。構造と電荷の測定法が原理的に単純であるため、信頼度の高い検出器とされている。入射したイオンは通常数 keV のエネルギーをもっているため、カップの内面に衝突して跳ね返って外に出ることによる電荷量の減少や、イオンの衝突により作られた二次電子がカップから飛び出すことに起因する電荷量の見かけ上の増加が起こる。これを避けるために、ファラデーカップは通常深い形状をもち、カップ入り口の前に負の電位（数十から 100 V 程度）のサブレッサー電極を置いて二次電子の飛び出しを押さえている。

カップに捕集された電荷は真空外に導かれて測定される。数十年前までは、振動容量型電位計が使われていたが、OP アンプの性能向上によって、OP アンプを用いた電気回路に取って代わられた。イオン電流は高抵抗 (10^8 から 10^{11} Ω) を通してアース電位に流され、その抵抗の両端に発生する電圧が測定される。ファラデーカップで測定されるデータ

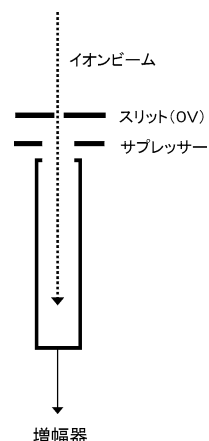


Fig. 5. ファラデーカップ. 同位体比分析に使用される、構造が最も単純であり信頼度の最も高いイオン電流検出器である。カップに入ったイオンは増幅器に導入されて、電流として測定される。イオンがカップ壁面に衝突して放出される二次電子がカップ外に逃げることによるイオン電流の見かけ上の増加を防ぐため、サブレッサーを負の電位に保つ。

の質は、この部分の電気回路の良し悪しに大きく依存している。高抵抗はノイズが低く抵抗値の温度係数が小さいものの、電圧を検出するアンプは入力インピーダンスが高抵抗に比べて十分高く、低ノイズで温度および時間的なドリフトが小さいことが要求される。高級な装置では、検出器全体が真空容器に入れられて一定温度に保たれている。

二次電子増倍管 (secondary electron multiplier): 構造の概略を Fig. 6 に示す。二次電子の放出効率が良いベリリウムをドープした銅 (Cu-Be) などからなる 10 から 20 段の電極と、電極間に電位差を与えるための抵抗、増幅された電子流を取り出す電極からなる。高真空から超高真空中に置かれ、各電極間に 100 V 程度の電位差が与えられていると、初段に入射したイオンによって発生した二次電子が、次段との間の電位差で加速されて衝突しそれぞれの電子が複数の二次電子を発生させる。これらの二次電子が次の段との電位差で加速されて二次電子を放出することを繰り返すと、1 個の電子が r 個 ($r > 1$) の二次電子を放出すれば、 n 段の電極で最終的に r^n 個の電子の集団にまで増幅される。通常 r は 2~3、 n は 15~20 段なので、1 個のイオンの電荷 (1.6×10^{-19} C) が、 10^6 から 10^8 倍に増幅される。入射イオンに対する出力の応答時間はナノ秒から数十ナノ秒程度である。この電子の集団を真空外に取り出して適当な方法で検出すれば、入射イオンが少ないときには、入射イオンに対応する電子集団のパルスが観測され、入射イオンが多い場合には時間的に変動する直流電流として観測される。パルスは、後述するカウンティング法、直流電流はファラデーカップと同様の直流電流増幅器で測定できるため、ファラデーカップより微弱なイオン電流の測定が可能である。

二次電子増倍管は、真空度の悪い環境で使用すると電極の劣化が起こり、増幅度の低下やノイズレベルが増加する。また、強いイオン電流を照射した場合も劣化が速く、

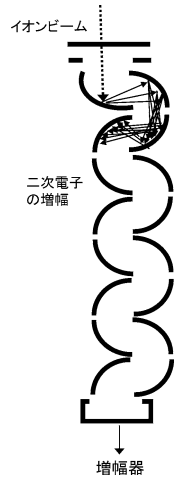


Fig. 6. 二次電子増倍管. フェラデーカップで正確に測定できない弱いイオン電流を測定するための増幅器として用いる. 電極間には分割抵抗を用いて 100 V 程度の電位差が保たれ, 初段に入射したイオンにより生成する二次電子が次段の電極に向けて加速される. このようにして増幅された電子流が最終的にコレクターに集められて増幅器で電流として測定される. さらに微弱なイオン電流の場合には, コレクターに入射する電子束は個々の入射イオンに対応してパルス状になるため, パルスカウンティング法でイオンを計数することができる. ダイノードから放出された二次電子が次のダイノードに向かう軌道は, 増倍管の形状やダイノード間の電位差で決まる曲線を描く.

寿命が短くなる.

(注) ノイズは, 電極を固定している絶縁体を通しての電極間の電流リークや, 入射イオンに無関係に二段以下の電極から突発的に放出される二次電子が増幅されるため, また印加している高電圧 (1.5~3 kV) により二次電子増倍管を納めている真空容器壁面との放電などに起因する.

Daly 検出器: 微弱イオン電流を増幅する装置であるが, Fig. 7 に示すように, 二次電子増倍管と構造が異なる. コレクタースリットを通過した正イオンは, 負の高電圧 (10~15 kV) を印加された金属面 (Daly knob) に引きつけられて衝突し, 複数の二次電子を放出する. これら二次電子が, Daly knob 電極と対面してアース電位にあるシンチレータに引きつけられて衝突し, 発光する. この光を透明な窓を通して真空外に導いて光電子増倍管で増幅することにより, 直流電流として測定する. また, 微弱イオン電流値の場合には, 応答の早いシンチレータを用いてカウンティング法で測定できる. この検出器は, イオンを電子に変換する Daly knob 電極に高電圧を印加するため, 電気的な絶縁に注意する必要があるが, 電極にステンレス鋼のような金属を用いても作動するため劣化がほとんどなく, 頑丈で安定に働く. 検出器のノイズや測定電流値のダイナミックレンジは, 光電子増倍管の性能に負うところが大きい. 比較的強いイオン電流測定の場合のように, 高い増幅度が必要のない領域に使用目的を限って暗電流が低く直線性の良い光電子増倍管を使えば, 10^7 程度のダイナミックレンジが得られるため, イオンカウンティングと併用することにより 10 桁以上にわたるイオン電流強度をカバーすることができる^{21), 22)}.

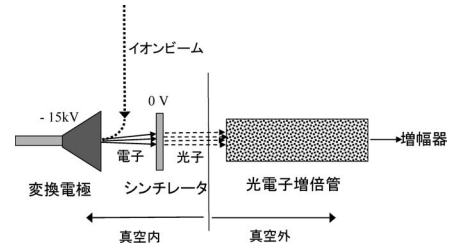


Fig. 7. Daly 検出器. 強度の弱いイオンビームを測定するための増幅器として用いる. 入射したイオンは負の高電圧をかけた金属製の変換電極に衝突して複数の二次電子を発生させる. この電子はアース電位にあるシンチレータに向かって加速され, 衝突してシンチレータを発光させる. この光を光学的に透明な窓を通して真空外に置かれた光電子増倍管に導き, 増幅して電流量として測定する. 二次電子増倍管同様に, 微弱イオン電流のパルスカウンティングにも使用できる.

3.2.2 イオン検出における誤差

イオン電流を測定する場合, 検出器への単位時間当たりの入射イオン個数の統計的な揺らぎのため, シグナル強度に揺らぎがある. イオン数の完全にランダムな揺らぎに対しては, その統計誤差は $n^{-1/2}$ (n はカウント数) なので, 微弱なイオン電流測定において誤差を小さくするためにはカウント数 (測定時間) を稼ぐ必要がある. また, 検出器自体のノイズレベルはイオン電流の検出限界と測定値の安定度を左右する重要なファクターなので, 安定度の良い低ノイズレベルの検出器を用いることが, 精度の高い測定を行うための必須の条件である. 通常は, このような揺らぎのある複数の同位体スペクトルのシグナルを繰り返し測定 (場合によっては 100 回以上) して, 多数の同位体比測定値を得る. これらを統計的に処理して平均値や標準偏差などを求めて, 同位体比の測定値と測定誤差として表す. 同位体比が測定中に時間とともに系統的に変化していく場合には, 平均値ではなく最小自乗法で求めた外挿値などを採用することもある.

イオンカウンティング (ion counting): 1 秒間に検出器に到達するイオンの数が 100 万個程度以下 ($< 10^{-13}$ A) のように微弱なイオンビームを正確に測定するのは, フェラデーカップでは無理である. さらに微弱なイオン電流量測定に, 二次電子増倍管を直流電流モードで使用したり Daly 検出器を用いても, アンプ自体のノイズや光電子増倍管の暗電流に起因するノイズレベルのため, 10^{-17} A 程度までが限度である. 上述したように, 入射イオン数が少ない場合には二次電子増倍管の出力は入射イオンに対応してパルスになるので, パルスを数えることが入射イオン数を計数することになる. このようなパルスカウンティングの方式は, Fig. 8 に示すように放射線測定などの分野で確立している. Fig. 9 のパルス波高分布 (pulse height distribution) は, 二次電子増倍管からの出力パルス強度と頻度を示しており, 出力の高いシグナルが実際の入射イオンの数に対応している. 低い出力は二次電子増倍管電極の途中の段から放出される二次電子が増幅されたもので暗電流に相

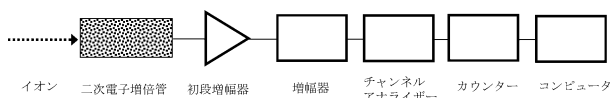


Fig. 8. パルスカウンティング装置の構成。1秒間に100万個程度以下の微弱イオン電流 ($<10^{-14}$ A) を測定する場合に用いる。1個のイオンを二次電子増倍管などを通して増幅し、多数の電子の塊として数える。二次電子増倍管の出力パルス、近傍に置いた高速プリアンプを通してS/N比を上げたのち、増幅器・整形アンプ・ノイズとシグナルを区別するウィンドウをもつチャンネルアナライザーを通して、単位時間に到達する電圧パルスをカウンターで数える。コンピュータはカウンターを制御して、計数時間を設定し、その間に到達したパルスの数を読み込む。ノイズレベルの低い二次電子増倍管や増幅器を使うことにより、10秒間に1個以下のような極めて微弱なイオンの計測も可能である。

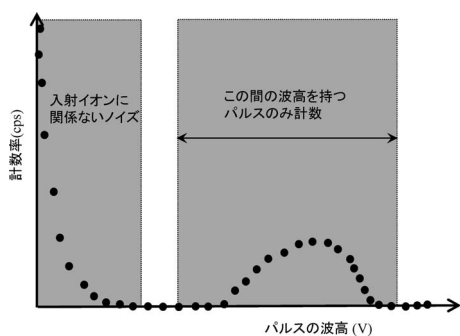


Fig. 9. パルス波高分布。Fig. 8の増幅器を通して出力される電圧パルスの、単位時間当たりの個数とそれぞれのパルスの電圧を示す。パルスカウンティングのシステムが理想的に作動している場合には、この図のように、二次電子増倍管から増幅器までの電気回路に起因する多数の低電圧パルスが存在する。一方、二次電子増倍管にイオンが1個入射した場合は、その全段で増幅された強度の強いパルスが増幅器で増幅されるため、その増幅度に応じた電圧の高いパルスが出力される。チャンネルアナライザーは、下限と上限の電圧を設定して、この間の“窓”を通過するパルスのみを選択してカウンターに出力する。

当する。カウンティングでは、パルス高の上限や下限を決めるウィンドウを設定して意味のあるシグナルに相当するパルスのみを読み出すことができる。出力パルスが Fig. 9のような理想的な分布をもてば、暗電流に相当する低いパルスを完全に除去してイオンに対応するパルスのみをカウントできるため、S/N比が非常に良い測定ができる。筆者が希ガス質量分析計に用いているカウンティング装置では、ノイズパルスは100秒間に1個程度以下なので、10秒間に1個程度 ($\sim 10^{-20}$ A) の極微弱イオン電流の測定も可能である。

イオンカウンティングの弱点は、2個のイオンが短時間間隔で入射したときに、後で入射したイオンが認識できなくなる点である。最初のイオンで作られたパルスが十分に減衰しないうちに次のイオンが入射すると、先のパルスと次のパルスを区別できずに1個のパルスとして計数するため、数え落としが起る。このような区別して認識できない時間間隔を不感時間 (τ : dead time) といい、実際の計

数率は不感時間を補正する必要がある。最も単純な補正は以下のような式で行う。

$$N = N_m / (1 - \tau N_m)$$

ここで、 N と N_m は補正後および測定された計数率 (個数/秒)、 τ は実質的には使用している二次電子増倍管と、その出力をパルス成形して計数する計数器を合わせた不感時間 (秒) であり、通常は数十ナノ秒である。

このように、カウンティング法はイオン電流強度が強くなると測定精度の低下を招くとともに二次電子増倍管の劣化を早めるため、上記の Daly 検出器などと併用して広い電流域をカバーするのが良策である。

電荷蓄積法: 現在の微小電流測定は高入力抵抗トランジスタの発展と、これらを用いたオペアンプ (operational amplifier) の性能向上と相まって、電流が高抵抗を流れる際の電圧降下を測定する方法で行われている。これに対して、イオンとしてコレクターに捕集される電荷をコンデンサに蓄積して、その蓄積時間とコンデンサ両端の電圧を測定しても電流値が求められる。この方式の測定器として振動容量型電位計があり、数十年前までは微小電流を信頼度良く測定する唯一の計測器であったといっても過言でないが、メーカーも製作を中止してほぼ完全に市場から消えた。測定原理は、静電容量を一定周期で変化させる振動コンデンサを用いて直流信号を交流信号に変換し、振動周波数成分のみを増幅することにより微弱電流を低ノイズで検出するものである。この方式の利点は、応答速度が速いことと高抵抗に起因する熱雑音がないことである。最近、このような電荷蓄積法方式が見直されてきており、装いを新たにした高性能微小電位計が現れることが期待される。

3.2.3 イオン電流強度の非直線性と不安定性

気体元素の分析においては、コレクターに到達するイオン電流強度は、理想的には導入された試料ガス量やイオン化された量に比例すべきであるが、分析対象元素および他の共存する元素のイオン量増加による空間電荷密度の変化などのため、イオン源からの引き出し効率、分析管中およびコレクタースリットのイオン透過率が変化することがある。このような、直線性からのずれが起るイオン強度領域で行った同位体比測定値には系統的な誤差が生じる。さらに、イオン源などの不安定によるイオン強度のランダムまたは系統的な時間変化も同位体比測定値にばらつきを生じる。イオン源における生成イオン強度の時間的変動は、シングルコレクターによる同位体比測定には致命的であるが、マルチコレクターシステムで複数の同位体イオンを別々に同時に測定することにより、その変動を相殺して精度の良い測定をすることができる。最近著しく改善されたマルチコレクターを備えた磁場型 ICP-MS のめざましい活躍が、マルチコレクターの有用性を物語っている。

3.2.4 妨害イオン

質量分析計に導入される測定元素は試料から分離精製されたものもあるが、SIMS やレーザー ICP-MS などのように分析対象元素以外の元素も同時に導入する測定法もある。質量分析計では同じ [質量/電荷] 比をもつイオンは同

Table 5. 妨害イオンと質量分離に要する装置の分解能の例

妨害イオン種	測定同位体	妨害イオン	分離に要する分解能 [#]
同重体イオン	$^{87}\text{Sr}^+$	$^{87}\text{Rb}^+$	285,000
	$^{204}\text{Pb}^+$	$^{204}\text{Hg}^+$	456,000
多価イオン	$^{14}\text{C}^{3+}$	$^{14}\text{N}^{3+}$	(重イオン検出器で分離)
	$^{20}\text{Ne}^+$	$^{40}\text{Ar}^{2+}$	1,780
	$^{21}\text{Ne}^+$	$^{63}\text{Cu}^{3+}$	1,210
多原子イオン	$^{17}\text{O}^+$	$^{16}\text{OH}^+$	4,710
	$^3\text{He}^+$	H_3^+	403
	$^{21}\text{Ne}^+$	$^{20}\text{NeH}^+$	3,270
	$^{56}\text{Fe}^+$	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	2,500

[#]: $|M/\Delta M|$

じ軌道を描いて同じ位置に収束するため、別の元素の同位体や分子が測定元素の同位体と重なって検出されることがあり、同位体比測定値に系統的な誤差をもたらす。妨害イオンとしては、Table 5 に例として挙げた同重体 (isobar) イオン、多価イオン、分子イオン、さらには分析管内の壁面に衝突散乱して偶然コレクターに入ってくる散乱イオンなどがある。Table 5 の「分離に要する分解能」は、測定同位体の質量 (M) を測定同位体の質量と妨害イオンの質量との差 (ΔM) で割った値で、二つのイオンを質量分離するに要する質量分析計の分解能である。

上記とは別に、測定装置自体から放出される装置由来の妨害イオンとして、表面電離型質量分析計のように分析試料を塗布するフィラメント材料 (タンゲステンやレニウムなど) に含まれる不純物や、ICP-MS のようにプラズマを形成するアルゴンガスに含まれる不純物、希ガス質量分析計のイオン源フィラメントから発生する CO_2 や Ar などが例として挙げられる。分析に供することのできる試料量が少ない場合には、除き切れない妨害イオンが同位体比測定において無視できない系統的なずれをもたらすため、何らかの方法で補正する必要がある。例えば、希ガス分析において ^{20}Ne および ^{22}Ne の妨害となる CO_2 や ^{40}Ar の 2 価イオン電流値は、それぞれの装置で測定した 1 価と 2 価の生成比 ($^{40}\text{Ar}^{2+}/^{40}\text{Ar}^+$ と $\text{CO}_2^{2+}/\text{CO}_2^+$) と、 Ne 分析時の $^{40}\text{Ar}^+$ および CO_2^+ のイオン電流値から見積もる。また、ICP-MS で Ba 同位体比を測定する場合、 ^{138}Ba の同重体である ^{138}La や ^{138}Ce が妨害となる。平田²³⁾は、プラズマのパワーを落とすことにより、ほぼすべての La と Ce が酸化物として重い質量数のほうにシフトするため Ba の測定に影響を与えなくなることを示した。

4. 質量分析計から得られる生データの取り扱い

質量分析装置から得られるのは各同位体に対応するイオン電流強度なので、これらのデータから同位体比や同位体の絶対量に焼き直すには、以下のような、いくつかの重要な手続きが必要である。

4.1 質量差別効果の補正

以上見てきたように、同位体質量分析においては分析に適した形に準備した測定元素を質量分析計に導入して、その同位体比を測定する。質量分析計では測定元素をイオン化して磁場や電場のある真空中を運動させることにより、

質量の異なる同位体イオンをそれぞれ空間的に異なる位置に収束させて検出する。一般に、このイオン化・真空中の運動・検出の過程を経た結果、最終的に検出器から得られる異なる同位体のイオン電流に対応するシグナル強度の比は、質量分析計に導入された元の同位体比と系統的に異なる。これを質量分析計における質量差別効果 (mass discrimination effect) といい、求める測定値は質量差別効果を補正したものでなければならない。質量分析計の個々の過程で起こる質量差別効果を正確に見積もるのは実際には不可能なので、同位体比既知の標準試料の測定値との比較などにより補正量を見積もる。

質量差別効果の原因としては、ICP-MS のプラズマ中で軽い同位体が重い同位体に比べてプラズマ領域から逃げやすい、熱イオン化で軽い同位体が選択的にフィラメントから蒸発する、電子衝撃イオン源において、イオンが加速されてイオンビームになる間に、ソースマグネットの磁場の作用で軽度の質量分離を受ける、二次電子増倍管の初段に入射するイオンの運動量が異なるため、二次電子への変換効率が違う、などが挙げられる。質量分析計での測定に入る前の段階においても、元の試料から分析対象元素を抽出・生成する過程や、イオン源への導入過程でも起こる可能性がある。

補正法の例としては、ストロンチウム同位体比測定のように、放射起源同位体の付加がないため地球上のどの試料でも存在比が変わらないとみなせる同位体 ^{86}Sr と ^{88}Sr のシグナル強度比を、国際的に決められている値 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194^{24)}$ になるように質量差別効果を補正する方法がある (内部補正 internal fractionation correction という)。これに対して、同位体比既知の標準試料を未知試料測定の前後に測定して質量差別効果を補正したり、ICP-MS によるゲルマニウム測定の際に、同位体比の正確な値がわかっているガリウムを添加して、その測定値から得た質量差別効果補正係数をゲルマニウムに適用する²⁰⁾、純粋な二つの同位体を定量して混合した“同位体比既知”のスパイクを試料に混合して測定し、“既知の値”と測定値のずれを調べるダブルスパイク法などの方法がある。また、安定同位体質量分析では、試料ガスと標準ガスを交互に繰り返し質量分析計に導入して測定して標準ガスの測定値と試料ガスの測定値を比較し、標準ガスの同位体比からのずれを千分率 (デルタ値) で表すのが普通である。このような補正方法を外部補正 (external fractionation correction) という。Table 6 に同位体比の国際的標準試料を示す。

二つ以上の同位体比間の質量差別効果の違いは、以下のようないくつかの式で近似されている (例えば Beker, 2007¹⁾)。

$$R_{\text{true}}/R_{\text{meas}} = (1 + \varepsilon_{\text{pow}})^{\Delta m} \quad (\text{power low})$$

$$R_{\text{true}}/R_{\text{meas}} = \exp(\varepsilon_{\text{exp}}\Delta m) \quad (\text{exponential low})$$

$$R_{\text{true}}/R_{\text{meas}} = (1 + \varepsilon_{\text{lin}}\Delta m) \quad (\text{linear low})$$

ここで、 R_{true} および R_{meas} は同位体比の真の値と測定値、 ε_{pow} 、 ε_{exp} 、 ε_{li} は 1 質量単位の違いに対する質量差別効果の大きさ、 Δm は二つの同位体間の質量数の差である。

Table 6. 同位体国際標準物質の例

元素	同位体比	標準試料	表記
H	$^2\text{H}/^1\text{H}$	標準海水 (Standard Mean Ocean Water)	V-SMOW, SLAP
Li	$^7\text{Li}/^6\text{Li}$	試薬 Li_2CO_3	L-SVEC (NIST SRM8545)
B	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	$\text{B}(\text{OH})_3$ ホウ酸 (NIST, 米国標準技術局)	NIST SRM 951
C	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	米国南カロライナ州, 白亜紀 PeeDee 層の Belemnite 化石 (<i>Belemnitella americana</i>)	PDB, NBS18(CaCO_3)
N	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	大気窒素	$\text{N}_2(\text{atm.})$
		標準海水 (Standard Mean Ocean Water)	V-SMOW
O	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	米国南カロライナ州, 白亜紀 PeeDee 層の Belemnite 化石 (<i>Belemnitella americana</i>)	VPDB
Mg	$^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$	金属 Mg	NIST SRM980
Si	$^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$	石英砂	NIST NBS-28
S	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	Canyon Diablo 鉄隕石中のトロイライト (FeS)	VCDT
Cl	$^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$	標準海水塩素	SMOC, NIST SRM975
Ca	$^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$	試薬 CaCO_3	NIST SRM915
Cr	$^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$	試薬 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	NIST SRM979
Fe	$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	Fe	IRMM-014
Cu	$^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$	Cu	NIST SRM976
Sr	$^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$	試薬 SrCO_3	NIST SRM987
Pb	$^{206}, ^{207}, ^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	試薬 PbCO_3	NIST SRM081

ヘフス (2007)³⁾, 日高・赤木 (2002)⁸⁾, 地球化学実験法 (2010)¹⁷⁾ を参照.

IAEA: 国際原子力機関

NIST: 米国標準技術研究所

IRMM: ベルギー標準物質計測研究所

(注) 測定試料がイオン化プロセスに入った後に測定値として現れる見かけ上の同位体比のずれを質量差別効果 (mass discrimination) と呼ぶが, 実際には Fractionation や mass bias という言葉も使われている. 筆者は, 2.2.2 で述べたように fractionation は現実同位体比を変化させている機構として, mass discrimination は, 分析に入る直前までの同位体比と, 質量分析計内部を通して測定値として現れる同位体比との見かけ上のずれを示すと解釈している. すなわち, fractionation による同位体比変化は MS で定量すべき現実に起こっている現象であるのに対して, mass discrimination はその効果を補正しなくてすべし人為的な同位体変動である.

4.2 ブランク補正

同位体分析におけるブランクは, 分析対象元素の抽出と精製から質量分析までの一連の操作と同様な操作を分析試料がない状態で行ったときに, 最終的に検出される同位体の量であり, いわゆるバックグラウンドである. ブランクの同位体量が試料から得られる同位体の量に比べて無視できない場合は, ブランク量を補正することが必要であるため, ブランクを低減する努力はあらゆる同位体分析で行われている.

元素抽出段階では, 試薬および水などの溶媒に含まれる元素, さらに反応容器や実験室に漂う塵からもたらされる元素が, 試料からの抽出元素と混合して試料固有の同位体比を変化させる可能性がある. 場合によっては, このような汚染量が試料から回収される元素量を上回ることもある. このような抽出精製段階における汚染を避けるために, 純度の高い試薬や水を実験室でさらに精製して使用することや, 実験室そのものをクリーンルーム化して環境からの汚染を極力避ける工夫をしている. ガス試料の同位体分析においては大気そのものが主要な汚染源となる場合が多いので, 真空ラインの中で試料の調整を行う. 特にごく

微量の希ガス同位体分析では, 10^{-7} Pa 以下の真空を維持することが必須の条件であり, 真空の質の良否がデータの質を左右する. 二次イオン質量分析などでは, 汚染された試料表面をあらかじめイオンビームではぎ取って内部の新鮮な部分を露出させた後に同位体比分析を始める. このようなさまざまな過程に起因するブランクが見かけ上の同位体比の変動を引き起こして実験誤差となるため, 信頼度の高い同位体比測定を行ううえでブランクの低減は極めて重要であり実験技術の優劣が現れるところでもある.

4.3 同位体の定量

質量分析計で測定される同位体イオンビームの強度比は同位体存在比の情報を精度良く与えるが, 元の試料中に存在する同位体の絶対量を示してはいない. 岩石が固化した年代を測定する K-Ar 年代測定のように, 岩石中に存在する特定の元素 (Ar) の同位体比とその濃度 (絶対量) を必要とする場合がある. 定量方法は, 感度法と同位体希釈法に大別できる.

感度法は, 何らかの方法で定量した既知量の同位体のイオン電流強度と, 同様にして測定した未知量の同位体のイオン電流強度を比較して, その強度比から未知試料の同位体の絶対量を求める方法であり, ピーク値比較法 (peak height comparison method) と呼ばれることもある. この方法の長所は, 未知試料固有の同位体比と含有量の両方を測定できることであり, すべての同位体にさまざまな要因による同位体存在度の変動が見られる隕石中の希ガス分析などに通常用いられている. 短所は, 同位体定量の確度が同位体希釈法に比べて劣ることであり, 測定値の不確かさは装置の安定度や標準試料と未知試料の分析過程における違いなどが挙げられる. 希ガス分析における絶対量の測定誤差は 5~10%程度と見積もられている.

同位体希釈法^{4), 21)}では、定量対象元素に、それとは異なる同位体比をもち定量された元素（スパイクという）を均質に混合して同位体比を測定することにより、未知試料の同位体の量を算出する方法である。通常、対象元素中で存在度が低かつ定量対象同位体とは異なる同位体を濃縮したスパイクを用いる。質量分析法における、感度の安定性に比べて同位体比測定の精度と確度が高いという特徴を利用した方法であり、定量の不確かさはスパイクそのものの定量の不確かさに依存する場合が多い。同位体希釈法は、その定量の確かさのため年代測定に多用されている。 r_x, r_s, r_m をそれぞれ未知試料、スパイク、未知試料とスパイクを混合した試料の同位体“0”に対する同位体“1”の比、 $[X_0]$ と $[S_0]$ を未知試料およびスパイクの同位体“0”の絶対量とすると、同位体比に関して以下のような関係がある。

$$r_m = ([X_0]r_x + [S_0]r_s) / ([X_0] + [S_0])$$

$[X_0]$ 以外は既知、または測定できるとすると、

$$[X_0] = -\{(r_m - r_s) / (r_m - r_x)\} [S_0]$$

が得られる。

この式からわかるように、 r_m はスパイクを加えたサンプルの同位体比なので、スパイクを加えて未知試料の同位体と均質に混合した後は、その全量を用いる必要はないため分析手続きが簡便になる。短所としては、スパイクに含まれる同位体と同じ同位体を含む未知試料固有の同位体比は測定できない。このため、未知試料固有の同位体比を測定するためには、それら同位体とは異なる単一の同位体のみ濃縮したスパイクが使われることがある。例えば、岩石のK-Ar年代測定においては、岩石中で ^{40}K から壊変して蓄積された放射起源 ^{40}Ar の定量が必要である。このためには岩石中の $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 同位体比を知る必要があるため、 ^{38}Ar をほぼ100%まで濃縮したスパイクを用いる²¹⁾。

5. 得られた同位体比の精度と確度

5.1 得られた同位体比の確からしさと再現性

同位体比を測定する目的はさまざまであるが、大別すると、同位体希釈法のように特定同位体の絶対量を求める場合と、種々の要因で変化した同位体比の変化量を求める場合がある。いずれの場合も、質量分析計による分析操作は同じである。質量分析計では、測定用に調整され導入された分析対象元素がイオン化され、真空中で電場・磁場中を運動する間に質量の異なる同位体が分離される。これら複数の同位体に対応するシグナル強度を測定して、同位体間の個数比である同位体比に換算する。このような測定値には、繰り返し測定時にランダムに発生する偶然誤差と、装置や操作に起因して真値から系統的にずれる誤差が付随するため、誤差の大きさを評価して数値として表し、測定した同位体比や絶対量の確かさを示す目安として示す²⁵⁾。

同位体比の再現性：一般に同位体比測定値につけられる誤差は、質量分析計に導入された試料を繰り返し測定して得られた多数組の同位体比から求めた平均値に伴う標準偏差や、質量差別効果の補正に伴う不確かさ、試料に対するブランクの影響などを見積もったものである。

例えば表面電離型質量分析計 (TIMS) や誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) では、標準試料を繰り返し測定したときの統計誤差として標準誤差、

$$\sqrt{\frac{\sum(R - Ri)^2}{n(n-1)}}$$

を用いている（内部精度ともいう）。ここで、 Ri, R は同位体を繰り返し測定して得た個々の同位体比とその平均値、 n は測定で得た同位体比の個数である（通常 $n > 100$ ）。

また、同じ標準試料を何度も日をおいて測定して、それぞれの測定で得た平均値の再現性の程度を、

$$\sqrt{\frac{\sum(Rm - Rmi)^2}{n-1}}$$

で表す（外部精度ともいう）。 Rmi, Rm は個々の平均値とその平均値、 n は平均値の個数である。

同位体比の信頼性：得られた同位体比が真の同位体比に近いほど信頼度が高い測定値であるが、未知試料の真の同位体比はわからないので、未知試料の測定だけから確からしさを見積もることは不可能である。一般には標準試料を未知試料と同一条件で繰り返し測定し、得られた測定値と標準試料の推奨値との差および繰り返し測定の再現性を考慮して確からしさを数値として表す。測定値が真の値から系統的にずれる要因は、測定試料を選別して処理する段階から質量分析計による同位体比測定に至るまでのプロセスの中に無数に存在する。同位体比を測定する理由は、興味をもつ試料に含まれる元素の同位体比がわからないためなので、その測定結果だけから信頼度を判断することは不可能である。したがって、多数の異なる研究室の分析者によってよく調べられた標準試料を測定することにより、自分の測定プロセスに存在する問題点を一つずつ解決することが大切である。また、ルーチン分析が行えるレベルに達しても、思わぬ間違いを起こす可能性は常に存在するので、実験室内標準試料などを一連の試料測定の中に加えてデータの再現性をチェックすることが、信頼度の高い同位体比データを生産するうえで重要である。こうして得た測定誤差は、装置の性能と分析者の技能を込みにした分析値の信頼度を表す。言うまでもなく、良い測定値とは系統的な誤差を最小にし、かつ繰り返し再現性を高いレベルで達成しているものである。

5.2 種々の同位体分析における再現性の例

同位体比測定を行う質量分析計や測定方法は元素および同位体比によって異なっており、測定の再現性（精度とする）は測定元素、装置の性能、分析に使う元素量、同位体比、イオン検出法などに依存する。Table 7は、これらの代表的な例をまとめたものである。実際に要求される同位体比の測定精度は目的によっても異なる。Table 7でもわかるように、相対的な同位体比測定精度の高いのは表面電離型質量分析計 (TIMS) であり、測定精度は 10^{-5} 以下、磁場型誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) では 10^{-5} 、McKinney型安定同位体質量分析計で 10^{-4} 、二次イオン質量分析計で 10^{-3} 、加速器質量分析計では $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} = 10^{-12}$ 程度を測定した場合 0.5×10^{-2} 程度の分析精度

Table 7. 質量分析法による同位体比測定精度の例

同位体	同位体比	概略値	質量分析計	検出器	同位体比測定精度 [#]
ストロンチウム	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	0.7	TIMS	Faraday cup	< 10 ⁻⁵
タングステン	¹⁸² W/ ¹⁸³ W	1.85	磁場型 ICPMS	Faraday cup	≤ 10 ⁻⁴
酸素	¹⁸ O/ ¹⁶ O	0.002	McKinney 型 MS	Faraday cup	10 ⁻⁴
酸素	¹⁸ O/ ¹⁶ O	0.002	SIMS	¹⁶ O: Faraday cup ¹⁸ O: SEM	10 ⁻³
希ガス	³ He/ ⁴ He	10 ⁻⁵ ~10 ⁻⁹	静作動型 MS	⁴ He: Faraday cup ³ He: SEM	10 ⁻²
放射性炭素	¹⁴ C/ ¹² C	10 ⁻¹² ~10 ⁻¹⁶	AMS	¹⁴ C: 重イオン検出器 ¹² C: Faraday cup	≥ 5 × 10 ⁻³

TIMS—表面電離型質量分析計；ICP-MS—誘導結合プラズマ質量分析計；SIMS—二次イオン質量分析計；AMS—加速器質量分析計；SEM—二次電子増倍管；[#]：誤差/測定値

(¹⁴C年代に換算して50年程度)が得られている。TIMS, ICP-MS, 安定同位体質量分析計では、存在比が大きく異なる同位体比を測定することが多いため測定精度が比較的良いが、最近ではTIMSやICP-MSを用いた極微量放射性核種の検出を行う努力と装置の改良もなされている。このような同位体測定においては、³He/⁴Heおよび¹⁴C/¹²C測定などの場合と同様、微量同位体測定に伴う誤差のため測定精度は通常の測定に比べて悪くなる。

6. まとめ

質量分析法による同位体比測定に基づく研究は質量分析装置の開発と同時に始まり、原子および核物理学と密接な関係をもって発展した。その後宇宙地球科学への応用を経て、今日では考古学・環境科学・医薬学・食品の産地推定など生活に密接にかかわる領域にまで広がりがつつある。本稿では、原子核の安定性と原子核壊変の物理的背景を述べた後、天然において同位体比変動が起こる過程と同位体比測定の有用性について説明した。

同位体比測定には、対象とする元素や試料の形態、さらには研究目的に応じてさまざまな手法が開発されている。ここでは、実際に使われているいくつかの代表的な同位体比質量分析法の特徴、同位体分析に用いられている種々のイオン源およびイオン検出装置の原理と特徴を紹介した。実際の分析において未知試料から得られた同位体比の信頼度の評価は、試料準備段階から分析に至るまでの汚染やバックグラウンドからの妨害の軽減と補正、分析装置を良好な状態に保つユーザーの力量、装置固有の質量差別効果の適切な補正、系統的な誤差に対する注意、統計的誤差の見積もりなどに基づく。同位体比分析は、結果に不確定さをもたらすこのような種々の要因を克服しながら、簡便かつ高感度・高精度・微量および微小領域分析を目指してユーザーとメーカーの双方からの開発が進められている。

謝辞 この論文を書く機会を与えてくださいました山梨大学教授の平岡賢三博士と、本文をまとめるうえで有益なコメントと間違いについてのご指摘をいただきました査読者に感謝します。

文 献

- 1) J. S. Becker, "Inorganic Mass Spectrometry," John Wiley & Sons, Ltd. (2007).
- 2) 高岡宣雄, "同位体地球化学への応用", マススペクトロメトリー, 松田 久編, 朝倉書店(1983), p. 143.
- 3) J. ヘフス, "同位体地球化学の基礎", 和田秀樹, 服部陽子訳, シュプリンガー・ジャパン(2007).
- 4) 兼岡一郎, "年代測定概論", 東京大学出版会(1998).
- 5) "Radiogenic Isotope Geology," ed. by A. P. Dickin, Cambridge Univ. Press (1997).
- 6) 海老原 充, "現代放射化学", 化学同人(2005).
- 7) 酒井 均, 松久幸敬, "安定同位体地球化学(第3刷)", 東京大学出版会(2003).
- 8) 日高 洋, 赤木 右, ふんせき, No. 1, 2 (2002).
- 9) F. W. Aston, "Mass-Spectra and Isotopes," New York Longmans, Green & C. London Edward Arnold & Co. (1933).
- 10) 高岡宣雄, "新実験化学講座10—宇宙地球化学", 本田雅健編, 丸善株式会社(1976), p. 444.
- 11) "Nuclides and Isotopes (5th ed.)," General Electric Co. & KAPL, Inc. (1996).
- 12) 高岡宣雄, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **52**, 159 (2004).
- 13) M. Ozima and F. A. Podosek, "Noble Gas Geochemistry (2nd ed.)," Cambridge Univ. Press, Cambridge (2002).
- 14) 本田雅健, "元素", 三省堂(1977).
- 15) "マススペクトロメトリー", 松田 久編, 朝倉書店(1983).
- 16) "地球化学実験法", 田中 剛・吉田尚弘共編, 日本地球化学会/監修, 培風館(2010).
- 17) M. Kusakabe, S. Maruyama, T. Nakamura, and T. Yada, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **52**, 205 (2004).
- 18) J. D. Gilmour, I. C. Lyon, W. A. Johnston, and G. Turner, *Rev. Sci. Instrum.*, **65**, 617 (1994).
- 19) S. A. Crowther, R. K. Mohapatra, G. Turner, D. J. Blagburn, K. Kehm, and J. D. Gilmour, *J. Anal. At. Spectrom.*, **23**, 938 (2008).
- 20) 平田岳史, 地球化学, **31**, 35 (1997).
- 21) K. Nagao, A. Ogata, Y. N. Miura, and K. Yamaguchi, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **44**, 39 (1996).
- 22) N. Ebisawa, H. Sumino, R. Okazaki, Y. Takigami, N. Hirano, K. Nagao, and I. Kaneoka, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **52**, 219 (2004).
- 23) T. Hirata, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **52**, 171 (2004).
- 24) R. H. Steiger and E. Jäger, *Earth Planet Sci. Lett.*, **36**, 359 (1977).
- 25) 長尾敬介, ふんせき, No. 2, 56 (2002).

Keywords: Mass spectrometry, Isotope ratio, Ion source, Ion collector, Data evaluation