

報 文

マルチコレクター誘導結合プラズマ質量分析法による
高精度同位体分析のための同位体差別効果の補正法

平 田 岳 史*

Evaluation of correction method for mass discrimination effect in
multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry

Takafumi HIRATA*

*Laboratory for Planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, O-okayama,
Meguro-ku, Tokyo 152

(Received 8 January 1996, Accepted 4 March 1996)

This paper describes advances in isotopic measurements that have been made with an inductively coupled plasma source magnetic sector multiple collector mass spectrometer (MC-ICP-MS) and presents results of new experiments aimed at further evaluating the instrumental capability as well as the correction technique for the mass discrimination effects. The ability to correct for the mass discrimination effect using a second element of similar mass and very high sensitivity for elements that are otherwise difficult to ionize gives this instrument major advantages over other conventional techniques for isotopic measurements.

The isotopic data obtained by MC-ICP-MS clearly demonstrate potential as a new technique to produce precise and reproducible isotopic data for the elements that are difficult to measure by thermal ionization mass spectrometry (TIMS).

Keywords : Isotope ratios; ICP-MS; magnetic sector; multiple collector.

1 緒 言

地球科学分野においては、微量元素の同位体組成情報を引き出すことは非常に重要である。これは、試料に含まれる微量元素の同位体組成が、試料の起源や熱的・化学的分化過程に関する情報、更には、試料の形成年代といった、元素存在度だけでは引き出せない重要な情報を保持しているためである。最近の質量分析計の急速な進歩は、我々に分析の高感度化、高精度化のみならず、試料前処理の簡素化・自動化及び測定の迅速化（試料処

理能力の向上）をもたらし、その結果、試料から得られる同位体情報の質と量は飛躍的に向上した。中でも、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）の実用化は、溶液試料の直接同位体分析が可能、分析処理能力が高い、試料前処理が簡便、元素分析感度が高い、といった数々の特長を有しており、複雑な試料処理と熟練した分析操作が要求されると考えられてきた同位体分析の概念を大きくかえた。

従来、固体元素の高精度同位体分析には表面電離型質量分析計（TIMS）が広く用いられており、現在でも、TIMS により得られる同位体データは“Bench Mark”として広く受け入れられている。しかし TIMS には、

* 東京工業大学理学部地球惑星科学科: 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

試料の分析前処理が複雑、分析に長時間を要する、分析操作に熟練を要する、多元素同時分析ができない、などの分析操作上の問題があり、その用途は限られたものであった（例えば原子量の決定や、原子核壊変を利用した年代測定などといった特に高精度の同位体データが必要な場合）。又、TIMS においては安定したイオンビームが得られない元素も少なくなく、新しい質量分析法の開発が待たれていた。こうした時代背景に登場したのが大気圧高温プラズマをイオン源に用いた ICP-MS である。

実用化当初の ICP-MS は、大気圧イオン源からのイオン抽出技術の問題（真空技術及び高圧によるイオン引出しなど）に加え、ICP-MS の大きな特長である多元素同時分析性能を最大限に引き出す目的で、高速質量走査が可能な四重極質量分析計（QMS）が用いられた。しかし、QMS を用いた ICP-MS による同位体分析では、主としてイオン源のふらつき（電源の 50 Hz あるいはアルゴンガスの大気巻き込みに起因する 300~500 Hz 程度のイオンビーム強度の脈動）の影響を強く受け、得られる同位体分析精度は 0.2% 程度にとどまり、地球化学試料への応用分析は限られたものとなっていた。このイオン源のふらつきを最小限に抑え、同位体分析精度を高める最も有効な手段が多重検出器を用いた同位体信号の同時検出である。試料前処理の簡便さ、高いイオン化能、高い試料処理能力を犠牲にすることなく、同位体分析精度を高める目的で開発された ICP-MS が、MC-ICP-MS（multiple collector-ICP-MS）である¹⁾²⁾。

2 分析条件

本研究に用いた MC-ICP-MS は英国 VG Elemental 製 Plasma-54 である。質量分析部には正配置二重集束質量分析計（集束半径 100 mm のエネルギーフィルター及び実効集束半径 540 mm の扇状磁場型からなる）が用いられており、得られる質量分解能 ($M/\Delta M$) は 10% 値で 430（固定）、アバundance 感度（スペクトルのテイリングの程度）は、質量数 200 amu 領域において 50 ppm ($\Delta M=1$ amu) 以下である。同位体信号の検出にはファラデー検出器が用いられ、最大で九つの同位体を同時に検出することができる。高質量数側に取り付けられた high mass Faraday (off-axis Faraday) を併用することにより、質量分散 20% が確保でき、リチウムやホウ素といった軽元素の同位体同時検出や、ウランと鉛の同時分析が可能となっている。又、高感度検出器であるデイリー検出器との併用により 8 けた以上の広いダイナミックレンジが確保できる。

各検出器で検出された同位体信号は 5 秒間積算され、60~100 回の繰り返し同位体比測定を 1 回の測定とする。1 回の同位体分析に要する時間は 15~20 分程度であり（溶液濃度や分析対象となる同位体存在度に依存する）、QMS を用いた ICP-MS において実現された分析の迅速性（試料処理能力）は、MC-ICP-MS においても失われていないことが分かる。

3 分析結果及び考察

3.1 同位体差別効果とその補正

一般的に質量分析計の各検出器から出力される信号強度比は分析元素の同位体比と同じになるとは限らない。これは、同位体間のわずかな質量差に起因するイオン源内での質量分別や、質量分析計内での各同位体の透過効率の違いが原因しており、同位体差別効果と呼ばれている。この同位体差別効果は、出力信号強度比から正確な同位体組成を算出する際に問題となり、高精度同位体分析においてはその補正は不可欠である³⁾⁴⁾。同位体差別効果を引き起こす質量分析計内での質量分別効果は、主としてプラズマ（イオン源内部）、真空インターフェース領域での空間電荷効果、更に質量分析計のイオンレンズ系、エネルギーフィルター内で生じると考えられている⁵⁾。MC-ICP-MS における典型的な同位体差別効果は 1~1.3%/amu である。この値は TIMS のもの（通常 0.1% 以下）と比較して大きい。TIMS の場合と異なり測定を通じて経時変化しないことは注目される。つまり、同位体差別効果自体は大きいものの、現れ方が一定であるため、正確な補正さえ行えば TIMS と同等、あるいはそれをこえる高い分析精度が得られる可能性を示唆している。

同位体差別効果を補正する方法は大きく分けて 3 通りある。その概念図を Fig. 1 に示す。a) に示した比較標準化法は、ある既知同位体組成を持った標準試料の同位体比を測定し、得られた同位体差別効果の補正係数を未知試料に適用する方法である。この方法はすべての元素について適用が可能であるが、得られる同位体データの確度は標準試料に強く依存する。地球科学分野においては、炭素、酸素、硫黄などの同位体分析に広く用いられている。b) に示した内標準法は、原則的に安定同位体が三つ以上存在する元素にのみ適用可能な方法である。標準試料を測定する必要がなく分析時間が短縮でき、又年代測定などの高精度同位体分析に最も広く用いられている方法である。ストロンチウム、ネオジム、ハフニウム、オスミウムなどの同位体分析に用いられている。c) に示した外部補正法は、安定同位体が二つしか

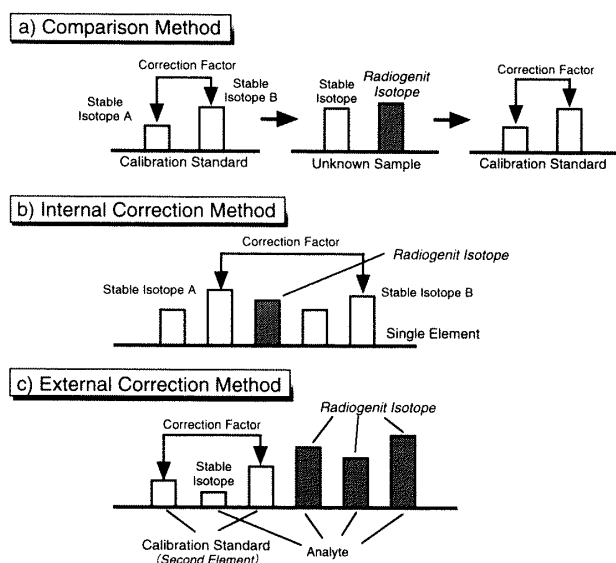


Fig. 1 Schematic mass spectrum showing principle of correction for mass discrimination effect

ない元素、あるいは同位体存在度が変化しない同位体が二つ以下である元素に対して用いられる方法であり、鉛同位体分析に応用されている（天然の鉛は ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb からなり、このうち存在度が変化しないのは ^{204}Pb のみ）。鉛同位体分析においては、同位体差別効果の補正係数は添加したタリウム（分析元素に近い質量数を持つ元素を添加する）から算出する。つまり、分析元素と補正用元素を同時に同位体分析することにより、内標準法と同じ計算手法で同位体差別効果が補正できる。この外部補正法は TIMS には適用できない。これは、TIMS では元素の蒸発・イオン化温度が元素間で異なるため、分析元素と補正用元素の間で質量分別効果の程度が異なるためである。この外部補正法は、内標準法同様、同位体標準試料を測定する必要がないため、分析時間が短縮できるという特長を有している。

MC-ICP-MS では、以上三つの補正法のいずれもが適用可能であるが、本稿では、これまでに実験データが得られている内標準法と外部補正法について、同位体分析例を紹介することにする。

3・2 ルテニウム、ネオジウム、ハフニウム、オスミウム同位体分析～内標準法による同位体分析

ルテニウム及びオスミウムはいずれも金属相と親和性が高く（親鉄性元素）、金属相の地球科学研究には重要な元素である。特にオスミウムは試料の形成年代（ ^{187}Re の壊変により ^{187}Os 同位体存在度が変化する）

に関する情報を保持している。又、ハフニウムとネオジウムは、オスミウムと同様、地球科学試料の年代測定に重要な元素の一つであり、高精度同位体分析が必要とされてきた。こうした元素について MC-ICP-MS による同位体分析を行った。ルテニウム、ネオジウム、ハフニウム、オスミウムについて得られた同位体分析結果を Table 1 に示す。ここで得られた同位体データを、文献値（主として TIMS）と比較することにより、データの信頼性を評価した。

ルテニウムについては、いずれの同位体についても有効数字 3 けたまでは文献値（二次イオン質量分析法による測定）と一致していることが分かる。しかし、文献値の精度から考えて、MC-ICP-MS により得られたデータの信頼性を、より高い精度で検討することはできない。

ネオジウムについては、TIMS により安定したイオンビームが得られるため、幾つかの研究グループから高精度同位体データが発表されている。TIMS により得られたネオジウム同位体データを今回の MC-ICP-MS による測定結果と比較すると、ほとんどの同位体比について有効数字 4 けたまでが一致していることが分かり、MC-ICP-MS による同位体データの信頼性が高いことが分かる。分析に必要な時間を比較すると、TIMS が 2～3 時間を要するのに対し、MC-ICP-MS による測定では 15～20 分程度であることから、従来の ICP-MS の特長である試料処理能力の高さが失われていないことが分かる。

ハフニウムの同位体のうち、 ^{176}Hf は ^{176}Lu の β 壊変による付加を受けるため、その同位体存在度が試料の年代（及び Lu/Hf 存在比）に伴い変化する。今回分析に用いたハフニウム試薬（Johnson Matthey 製）が文献値の測定に用いられたものと同一のものではないため、 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 同位体比が異なっていることは不自然ではない。 $^{174}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ については、 ^{174}Hf 同位体存在度が小さいため測定誤差が大きくなっているにもかかわらず、MC-ICP-MS による分析結果と文献値に有意な差が認められる。この原因は、主として同位体差別効果の補正法に由来すると考えている。今回の MC-ICP-MS による測定では、同位体差別効果の補正には次式に示す power law を用いたが、MC-ICP-MS の場合、 $^{174}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比のようにモニターする同位体の質量数差が大きくなるにつれ、同位体差別効果の現れ方が power law からずれてくる可能性がある⁶⁾。power law に基づく同位体差別効果の補正式は次式で表される。

Table 1 Isotopic ratio measurements for Ru, Nd, Hf and Os by MC-ICP-MS using internal correction method
a) Ruthenium

Ru	⁹⁶ Ru/ ¹⁰² Ru	⁹⁸ Ru/ ¹⁰² Ru	¹⁰⁰ Ru/ ¹⁰² Ru	¹⁰¹ Ru/ ¹⁰² Ru	¹⁰⁴ Ru/ ¹⁰² Ru
Average	0.175029	0.0591843	0.399300	0.540708	0.589215
SD(2σ)	±0.000039	±0.0000088	±0.000017	±0.000017	±0.000055
Relative SD	(222 ppm)	(149 ppm)	(42 ppm)	(32 ppm)	(94 ppm)
Accepted ^{a)}	0.1757	0.05917	0.3987	0.5405	0.5896
(SIMS)	±0.0003	±0.00009	±0.0006	±0.0005	±0.0007

Errors are 2σ (n=60×6 Runs). Normalization: ⁹⁹Ru/¹⁰²Ru=0.4042 (Hutcheon et al., 1987)

a) Hutcheon et al. (1987), SIMS: secondary ion mass spectrometry

b) Neodymium

Nd	¹⁴² Nd/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴⁵ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴⁸ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁵⁰ Nd/ ¹⁴⁴ Nd
Average	1.14186	0.511848	0.348416	0.241577	0.236393
SD(2σ)	±0.00010	±0.000039	±0.000019	±0.000016	±0.000020
Relative SD	(89 ppm)	(76 ppm)	(54 ppm)	(68 ppm)	(84 ppm)
Accepted ^{b)}	1.14183	0.51180	0.34842	0.24158	0.23642
(TIMS)					

Errors are 2σ (n=100×6 runs). Normalization: ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd=0.7219 (Wasserburg et al., 1981)

b) Wasserburg et al. (1981), TIMS: thermal ionization mass spectrometry

c) Hafnium

Hf	¹⁷⁴ Hf/ ¹⁷⁷ Hf	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf ^{c)}	¹⁷⁸ Hf/ ¹⁷⁷ Hf	¹⁸⁰ Hf/ ¹⁷⁷ Hf
Average	0.008548	0.282220	1.467187	1.88631
SD(2σ)	±0.000036	±0.000041	±0.000052	±0.00011
Relative SD	(0.41 %)	(144 ppm)	(36 ppm)	(60 ppm)
Accepted ^{d)}	0.008712	0.27978	1.46710	1.88651
(TIMS)				

Errors are 2σ (n=60×6 runs). Normalization: ¹⁷⁹Hf/¹⁷⁷Hf=0.7325 (Patchett et al., 1983)

c) Variable due to radiogenic contribution from ¹⁷⁶Lu.

d) Patchett et al. (1983)

d) Osmium

Os	¹⁸⁴ Os/ ¹⁹² Os	¹⁸⁶ Os/ ¹⁹² Os	¹⁸⁷ Os/ ¹⁹² Os ^{e)}	¹⁸⁹ Os/ ¹⁹² Os	¹⁹⁰ Os/ ¹⁹² Os
Average	0.000403	0.038869	0.0453709	0.395721	0.643614
SD(2σ)	±0.000014	±0.000012	±0.000011	±0.000016	±0.000019
Relative SD	(3.48 %)	(298 ppm)	(245 ppm)	(41 ppm)	(29 ppm)
Accepted ^{d)}	—	0.03900	0.04026	0.39548	0.64362
(NTIMS)		±0.00002	±0.00002	±0.00006	±0.00005

Errors are 2σ (n=60×6 runs). Normalization: ¹⁸⁸Os/¹⁹²Os=0.3244 (Nier, 1937)

e) Variable due to radiogenic contribution from ¹⁸⁷Re.

d) Creaser et al. (1991), NTIMS: negative thermal ionization mass spectrometry

$$R_{\text{corr}} = R_{\text{meas}} (1 + C)^{\delta m} \quad (1)$$

ここで、 R_{corr} は補正した同位体比、 R_{meas} は観測された同位体比、 C は補正係数 (同位体差別効果係数)、そし

て em はモニターする同位体の質量差である。¹⁷⁴Hf/¹⁷⁷Hf 分析に見られたように、質量差の大きな同位体比を測定する際には、質量分析計内における同位体差別効果が、質量数差に伴いどのように現れるかをあらかじめ

Table 2 Pb isotopic ratios for NIST981 SRM determined by MC-ICP-MS using Tl-external correction method

Run	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Run 1	36.625	16.927	2.1637	0.91433
($n=100$)	± 0.009	± 0.004	± 0.0002	± 0.00003
Run 1	36.636	16.925	2.1646	0.91431
($n=100$)	± 0.007	± 0.003	± 0.0001	± 0.00003
Run 2	36.663	16.937	2.1648	0.91435
($n=100$)	± 0.009	± 0.004	± 0.0001	± 0.00003
Run 3	36.645	16.929	2.1646	0.91432
($n=100$)	± 0.007	± 0.003	± 0.0001	± 0.00003
Run 4	36.639	16.925	2.1649	0.91431
($n=100$)	± 0.004	± 0.001	± 0.0001	± 0.00002
Run 5	36.640	16.927	2.1649	0.91432
($n=100$)	± 0.004	± 0.002	± 0.0001	± 0.00002
Run 6	36.644	16.925	2.1649	0.91432
($n=100$)	± 0.006	± 0.002	± 0.0001	± 0.00002
Run 7	36.638	16.922	2.1651	0.91434
($n=100$)	± 0.004	± 0.002	± 0.0001	± 0.00002
Average	36.642	16.9271	2.16469	0.914325
SD(2σ)	± 0.020 (0.055%)	± 0.0090 (0.053%)	± 0.00086 (0.040%)	± 0.000028 (31 ppm)
Andy et al. (1993)	36.691 ± 0.015	16.937 ± 0.008	2.1662 ± 0.0002	0.91411 ± 0.00021
NIST Value	36.721 ± 0.036	16.937 ± 0.011	2.1681 ± 0.0008	0.91464 ± 0.00033

† Errors are 2σ . Normalization: $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}=2.3871$ (Bievre et al., 1984)

押さえておく必要がある。この問題については、文献値の信頼性の再評価も含めて、現在検討を進めている。 $^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 及び $^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ が有効数字 4 けたまでが文献値 (TIMS による測定) と一致しており、信頼性の高い同位体データが得られていることを示唆している。

オスミウムは ^{187}Os の同位体存在度が変動する (^{187}Re の β 壊変による同位体付加を受ける) ため、 $^{187}\text{Os}/^{192}\text{Os}$ については MC-ICP-MS の分析結果と文献値を比較することはできない。 $^{186}\text{Os}/^{192}\text{Os}$ については、MC-ICP-MS により得られたデータと文献値 (負イオン表面質量分析法による測定) の間に有意な違いが見られる。 $^{186}\text{Os}/^{192}\text{Os}$ については、ハフニウムの場合と同様、質量数差が大きな測定となっているため、同位体差別効果の補正に問題がある可能性を示唆している。それ以外の同位体比データについては、MC-ICP-MS による測定値と文献値はよい一致を示した。

Table 1 に示した分析結果は、いずれも内標準法を用いて同位体差別効果を補正した場合のものである。次に、ICP-MS において初めて実用化された外部補正法を用いて得られた鉛同位体分析結果を紹介する。

3・3 鉛同位体分析～外部補正法

鉛は ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb という四つの安定同位体からなる。このうち、 ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb はそれぞれ ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th の放射壊変による同位体付加を受け、試料の年代及びウラン及びトリウムが存在度に応じて同位体存在度が変化する。従って、同位体存在度が変動しない同位体は ^{204}Pb のみとなり、内標準法は適用できない。ICP-MS は、高いイオン化能を持つため、複数の元素を同時にイオン化することが可能である。そこで、鉛のように内標準法が適用できない場合については、同位体組成既知の別の元素 (外標準元素) を添加し、外標準元素から同位体差別効果係数を求め、分析元素 (ここでは鉛) に適用する方式を用いることができる。これを外部補正法と呼び、鉛の場合、質量数が近いタリウムを外標準元素として添加する。外部補正法は、いわば、疑似ダブルスパイク法であるといえよう。外部補正法は原理的にすべての元素について適用可能であり、特に安定同位体が二つしか存在しない元素 (例えばリチウム、ボロン、インジウム、銀、イリジウムなど) や、同位体存在度が変動しない同位体が二つ以下である元素 (例えばマグネシウムや鉛) について高精度同位体分析を行う上で

重要な補正法となる。

今回の測定では、同位体分析を行う鉛溶液に、タリウムを添加し、次式に従い鉛における同位体差別効果を補正する。

$$\frac{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_{\text{meas}}}{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_{\text{true}}} = \left[\frac{\left(\frac{^{203}\text{Tl}}{^{205}\text{Tl}}\right)_{\text{meas}}}{\left(\frac{^{203}\text{Tl}}{^{205}\text{Tl}}\right)_{\text{true}}} \right]^{\frac{m_{207}-m_{206}}{m_{203}-m_{205}}} \quad (2)$$

ここで、 m はそれぞれの同位体の質量を示す。この式では、鉛の同位体比観測値 (meas.) と真の値 (true) の比が、単位収量数当たりのタリウム同位体の観測値と真の値 (文献値) の比に等しいとして補正を行っている (外部補正法)。

NIST から配布されている鉛同位体標準試料 (NIST SRM981) について得られた鉛同位体分析結果を Table 2 に示す。この分析では、鉛溶液濃度を 1 ppm とし、同位体差別効果の補正のために添加したタリウムの濃度は 0.3 ppm である。鉛同位体を用いた年代測定において重要となる $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ において、文献値⁷⁾とよい一致を示していることが分かる。しかし、今回得られた同位体データを詳細に見てみると、いずれの同位体データも文献値と比較して系統的に低く観測されていることが分かる。これは、鉛とタリウムではわずかではあるが同位体差別効果の現れ方が異なる可能性が示唆される。

そこで、NIST 981 の $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ から計算できる鉛における同位体差別効果と、タリウムから算出される同位体差別効果を比較してみた (Fig. 2)。Fig. 2 にプロットされているデータは、様々な分析条件 (真空度、鉛・

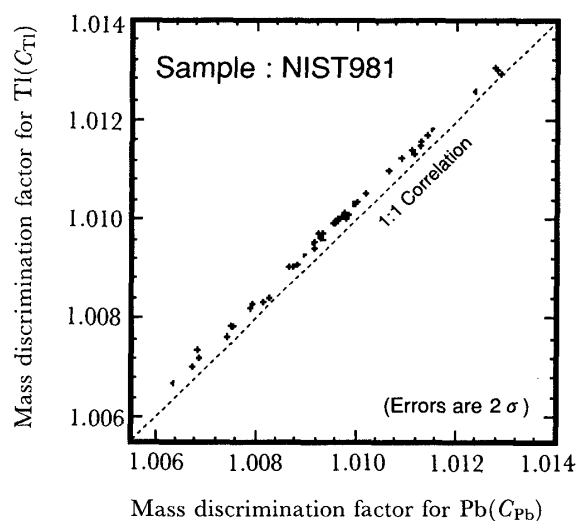


Fig. 2 Correlation of observed correction factors for mass discrimination effects of Tl and Pb

タリウム濃度、アルゴンガス流量、ネブライザーの種類、サンプリングコーン、加速電圧などが異なる) において得られたものである。プロットされた点は 45 度の傾きを持っており、鉛とタリウムに見られる同位体差別効果が比例していることが分かる。しかし、詳細に観察すると、すべての点は 1:1 の 45 度のラインより系統的に上にプロットされており、鉛及びタリウムにおいて同位体差別効果の現れ方が異なっていることが分かる。この原因が何なのかを調べるために、幾つかの元素について同位体差別効果を系統的に調べてみた (Table 3)。

Table 3 Summary of mass discrimination factors for Rb, Sr, Nd, Hf, Re, Tl and Pb obtained by MC-ICPMS

Rubidium		Strontium		Neodymium		Hafnium		Rhenium		Thallium		Lead	
$^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$	Bias	$^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$	Bias	$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	Bias	$^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	Bias	$^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$	Bias	$^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$	Bias	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Bias
2.4713	1.0243	0.11373	1.0245	0.74541	1.0161	0.74992	1.0118	0.58369	1.0117	2.43644	1.0103	0.92374	1.0099
(0.007%)		(0.009%)		(0.006%)		(0.011%)		(0.003%)		(0.004%)		(0.006%)	
2.4715	1.0242	0.11381	1.0241	0.74556	1.0162	0.74902	1.0112	0.58369	1.0117	2.42464	1.0079	0.92150	1.0075
(0.007%)		(0.004%)		(0.004%)		(0.007%)		(0.004%)		(0.018%)		(0.010%)	
2.4712	1.0243	0.11385	1.0239	0.74552	1.0162	0.74966	1.0116	0.58365	1.0117	2.42075	1.0071	0.92079	1.0067
(0.006%)		(0.005%)		(0.004%)		(0.008%)		(0.003%)		(0.007%)		(0.004%)	
2.4710	1.0244	0.11390	1.0236	0.74537	1.0161	0.74968	1.0116	0.58361	1.0117	2.41906	1.0067	0.92044	1.0063
(0.005%)		(0.009%)		(0.004%)		(0.013%)		(0.004%)		(0.007%)		(0.005%)	
2.4720	1.0241	0.11396	1.0234	0.74522	1.0160	0.74968	1.0116	0.58365	1.0117	2.43363	1.0079	0.92320	1.0093
(0.005%)		(0.011%)		(0.004%)		(0.016%)		(0.002%)		(0.011%)		(0.006%)	
Accepted†	1.0243	Accepted†	1.0239	Accepted†	1.0161	Accepted†	1.0116	Accepted†	1.0117	Accepted†	1.0083	Accepted†	1.0080
≡2.5927	±0.0002	≡0.1194	±0.0012	≡0.7219	±0.0002	≡0.7325	±0.0004	≡0.5974	±0.0001	≡2.3871	±0.0032	≡0.91464	±0.0032

Errors are 2σ .

† Data Source for Normalization Value: Rb (Catanzaro et al., 1969), Sr (NIST Certified Value), Ru (Hutcheon et al., 1987), Nd (Wasserburg et al., 1981), Hf (Patchet, 1983), Re (Gramlich et al., 1973), Os (Nier, 1937), Th (Bievre et al., 1984), Pb (NIST certified Value).

Table 4 Summary of the Pb isotopic data for NIST981 and NIST982 SRMs determined by MC-ICP-MS using a newly developed "mass corrected" external correction method

		$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
NIST981	Average	36.680	16.9311	2.16636	0.914623
	SD(2σ)	± 0.021	± 0.0090	± 0.00082	± 0.000037
	Relative SD	(0.058%)	(0.053%)	(0.038%)	(40 ppm)
	NIST value	36.721	16.937	2.1681	0.91464
		± 0.036	± 0.011	± 0.0008	± 0.00033
NIST982	Average	36.707	36.712	0.99986	0.46703
	SD(2σ)	± 0.024	± 0.027	± 0.00008	± 0.00005
	Relative SD	(0.066%)	(0.074%)	(80 ppm)	(105 ppm)
	NIST value	36.745	36.739	1.00016	0.46707
		± 0.039	± 0.036	± 0.00036	± 0.00020

Errors are 2σ . Normalisation: $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}=2.3871$ (Bievre et al., 1984)

今回、測定した元素は、ルビジウム、ストロンチウム、ネオジウム、ハフニウム、レニウム、タリウム、鉛である。それぞれの元素から計算される同位体差別効果補正係数をみると、ルビジウム及びストロンチウムの1.03程度から質量数が増加するにつれて系統的に減少し、タリウム及び鉛において1.01程度になっていることが分かる。そこで、同位体差別効果補正係数を分析元素の質量数（モニターした同位体の質量数の平均値、例えば、タリウムなら $^{203}\text{Tl}/^{205}\text{Tl}$ から同位体差別効果を計算したため、質量数として両者の平均、つまり204であるとした）に対してプロットしてみた（Fig. 3）。

Fig. 3を見ると質量差別効果が分析元素の質量に対して明確な関係を持っていることが分かる。この図は、鉛とタリウムでは質量の違いがあるため、厳密には両者の同位体差別効果は一致しないことを示唆している。つまり、タリウムを用いて鉛の同位体差別効果を補正するためには、タリウムから計算された同位体差別効果補正係数を“質量補正”する必要がある。そこで、Fig. 3に見られた同位体差別効果の質量依存性（Fig. 3の直線は各点を最小二乗法により回帰したもの）に基づき、タリウムから求めた同位体差別効果補正係数を鉛用に“質量補正”して、鉛同位体比計算に応用した。

質量補正を行ったタリウム同位体差別効果補正係数を用いて計算したNIST 981の鉛（Common Pb）及びNIST 982の鉛（Equal Atom）の同位体比データをTable 4に示す。従来の外部補正法により得られた同位体データ（Table 2）と比較すると、分析精度については明確な違いがないものの、NIST推奨値との一致性は明らかに向上していることが分かる。

ここで示した質量差別効果の質量依存性は、外部補正法を活用する上で重要である。外部補正法を行うための

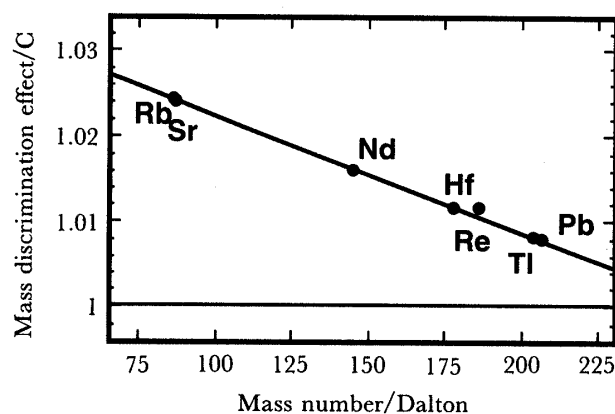


Fig. 3 Dependence of the mass discrimination effects on mass

元素は、質量数ができるだけ分析元素と類似していることが望ましいが、適当な元素が存在しない場合、あらかじめ同位体差別効果の質量依存性を厳密に決定することができていれば、やや質量数が離れた元素を標準元素として用いることができる。これは、外部補正法の適用範囲を広げることになる。

4 今後の課題

今回の分析で用いた試料はすべて溶液試料である。試料導入に用いたガラス製エキスパンションネブライザーは、安定したイオンビームが得られ、同位体分析に適したネブライザーであるといえるが、その半面、自然吸い上げ量が多く、 $0.4\sim 0.6\text{ ml min}^{-1}$ に達する。現行のMC-ICP-MSを用いた同位体分析においては、分析試料の溶液濃度はおよそ1 ppm程度が必要であるため（分析する同位体の存在度と必要な分析精度に依存す

る), 1 回の同位体分析で消費される試料量は 10 μg にも及ぶ場合がある (但し, 高導入効率ネブライザーを用いることにより 10 倍程度の感度の向上は可能). この感度の問題は, 現行の MC-ICP-MS がかかえる最大の問題点であると言える. 東京工業大学では, 現行の MC-ICP-MS の感度を高める目的で, 真空インターフェースの改造及び新しい高感度検出器の開発に着手しており, 現行の分析と比較して 100 分の 1 以下の試料量で同等の同位体分析精度が得られるシステムの構築を目指している. 著者らの研究グループが, MC-ICP-MS の高感度化を目指す最も大きな理由は, MC-ICP-MS とレーザーアブレーション法との組み合わせにあると言える. 固体地球科学試料から直接, 鉱物ごと, あるいは包有物 (inclusion) ごと精密同位体組成が分かれば, 試料が経てきた複雑な熱史や起源について直接的な知見を得られ, より厳密な地球科学的議論が可能となる. 米国ミシガン大学のグループは, レーザーアブレーション法を組み合わせた MC-ICP-MS により, 全く新しい地球科学的知見を得ることに成功しつつあり⁸⁾⁹⁾, そのポテンシャルの高さを裏付けた.

本稿を仕上げるに当たり島村 匡博士 (北里大学医療衛生学部) 及び田中 剛博士 (名古屋大学理学部) に数々の

助言をいただいた. この場をお借りして感謝したい. 本研究は文部省科学研究費の援助に基づき行われた.

文 献

- 1) A. J. Walder, P. A. Freedman: *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **7**, 571 (1992).
- 2) W. A. Walder, I. Platzner, P. A. Freedman: *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **8**, 19 (1993).
- 3) G. P. I. Russ, J. M. Bazan: *Spectrochim. Acta.*, **42B**, 49 (1987).
- 4) A. Masuda, T. Hirata, H. Shimizu: *Geochem. J.*, **20**, 233 (1986).
- 5) G. R. Gilson, D. J. Douglas, J. E. Fulford, K. W. Halligan, S. D. Tanner: *Anal. Chem.*, **60**, 1472 (1988).
- 6) P. D. P. Taylor, P. D. Bievre, A. J. Walder, A. Entwistle: *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **10**, 395 (1995).
- 7) E. J. Catanzaro, T. J. Murphy, W. R. Shields, E. L. Garner: *J. Res. Nat. Bur. Stand., A. Phys. and Chem.*, **72A**, 261 (1968).
- 8) A. N. Halliday, D. C. Lee, J. N. Christensen, A. J. Walder, P. A. Freedman, C. E. Jones, C. M. Hall, W. Yi, D. Teagle: *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.*, **146/147**, 21 (1995).
- 9) D. C. Lee, A. N. Halliday: *Nature (London)*, **378**, 771 (1995).

要 旨

マルチコレクターを有する ICP 質量分析法 (MC-ICP-MS) を用いた同位体分析法を紹介する. 本報告では, 高精度同位体分析において問題となる同位体質量差別効果とその補正法について述べる. 幾つかの元素の同位体組成を系統的に測定することにより, MC-ICP-MS に見られる同位体差別効果補正係数が, 分析元素の質量数に対して正の相関をもつことが分かった. 又, この特性を利用した新しい外部補正法を開発し, 得られるデータの確度 (TIMS からのずれ) を向上することができた.