

アナリティカルレポート*

誘導結合プラズマ質量分析装置を用いる
弾丸試料の鉛同位体比分析田村 修一¹, 保倉 明子^{®1}, 大石 昌弘², 中 井 泉¹

1 緒 言

銃器犯罪の捜査において、犯行現場から発見された遺留弾丸の口径や形式、発射痕（線条痕、ライフルマーク）の情報から使用された銃種の推定が行われている。更に、容疑銃器が押収されれば、同種の弾丸を試射して回収し、現場遺留弾丸と発射痕との比較対照検査を顕微鏡下で行うことにより、同一銃器から発射されたものか否かの識別が可能である¹⁾。この線条痕は人間の指紋と同様にすべての銃器に固有なものであるため、現場遺留弾丸と試射弾丸の線条痕が一致すれば、その容疑銃器が犯行に使用されたことを証明する動かぬ証拠となる。これを「発射痕の異同識別」¹⁾といい、銃器鑑識上極めて重要な分野である。ところが、発射された弾丸が建物の壁などの固いものにあたり、表面が著しく損傷したり細かい破片に砕けたりしてしまうと、このような検査が困難になってしまう。更に、銃器の製造技術の進歩により銃器表面の工具痕が微細なものとなり、発射痕の再現性が期待できず、今後発射痕の異同識別が困難な例が増加するともいわれている²⁾。このような物理的な同定法では解決しないような場合でも、化学的な分析によって有用な情報が得られることが期待される。例えば、弾丸の化学組成、特に鉛合金に含まれる Cu, As, Ag, Sn, Sb, Bi などの微量成分元素を比較することにより異同識別の手掛かりが得られる^{3)~7)}。また弾丸試料の主成分である鉛の安定同位体比を用いた弾丸試料の異同識別法も有用であると考えられている⁸⁾。しかしながら、実際に鉛同位体比を用いて弾丸試料の異同識別を行った例はあまりない。銃犯罪が多発しているアメリカでも報告例は少ないのが現状であり、日本において報告された例はない。

鉛の同位体比分析は地学、考古学、環境科学などで鉛の起源（産地）推定分析法として一般的に用いられている^{9)~16)}。鉛には質量数 204, 206, 207, 208 の四つの安定同位体が存在する。このうち ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb はそれぞ

れ ²³⁸U, ²³⁵U, ²³²Th の α 壊変によって生成する。唯一 ²⁰⁴Pb だけがほかからの壊変等によって生成することのない同位体である。地球上には多くの鉛鉱床が存在するが、鉛鉱床中にはほとんどウランやトリウムは含まれていないため、鉛鉱床形成後に ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb が付加していくことはなく、鉛同位体組成が変化することはない。これらの鉛鉱床が形成する以前に鉛がどの程度の量のウランやトリウムと、どのくらいの期間共存していたかによって ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb が蓄積していく度合いが異なる。つまり、鉛鉱床中の鉛同位体組成は鉱床ごとに固有の値を示すといえる¹²⁾。

弾丸試料に含まれる鉛の同位体組成の測定方法としては、いくつかの方法が報告されている^{7)8)17)~20)}。J. Andrasko らは従来、高精度同位体比測定に用いられている表面電離型質量分析装置 (TIMS) を被害者の衣服に残された鉛の痕跡と遺留弾丸との異同識別に応用し、弾丸試料の異同識別法としての鉛同位体比分析の有用性を証明した¹⁸⁾。更に、彼らは同一口径の弾丸約 100 個の測定も行い、それらの同位体組成に大きな違いをもつものと、ほぼ同様の組成をもつものがあることを報告した¹⁸⁾。このような TIMS 法では弾丸試料中の ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 及び ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 比を $\pm 0.06\%$ 程度¹⁸⁾の誤差範囲で測定できるものの、試料から鉛だけを化学分離・精製する必要がある、その前処理操作が煩雑であるうえに、分析にも多くの時間を要する。したがって多くの試料を測定する必要がある鑑識の現場における分析法として不向きであった。

そこで、G. A. Buttigieg らはマルチコレクター型質量計を搭載した誘導結合プラズマ質量分析装置 (MC-ICPMS) を用いることで、簡単な前処理法により TIMS 法と同程度の高精度同位体比測定が可能であることを報告した¹⁹⁾。しかし、実際はこのような高精度の装置を備えている科学捜査施設は国内にはなく、日常の鑑識に応用できるような状況ではない。

T. Dufosse らは一般に微量分析用として普及している四重極型質量分析計を搭載した ICP-MS (以後、Q-ICPMS と略称する) を用いて弾丸試料の鉛同位体比測定を行い、その精度は 1% 程度⁷⁾であることから TIMS 法などと比べる

* 若手研究者の初論文特集

¹ 東京理科大学理学部応用化学科: 162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3² TDK 株式会社素材解析センター: 272-8558 千葉県市川市東和田 2-15-7

Table 1 Sample list of lead bullets analyzed in the study

Sample number	Manufacturer	Type of gun	Surface
S1	Remington	Pistol	Copper
S2	Remington	Pistol	Lead
S3	Remington	Pistol	Lead
S4	Remington	Pistol	Lead
S5	Remington	Pistol	Lead
S6	Sierra	Pistol	Copper
S7	Sierra	Pistol	Copper
S8	Sierra	Pistol	Copper
S9	Sierra	Rifle	Copper
S10	Sierra	Rifle	Copper
S11	Hornady	Pistol	Copper
S12	Hornady	Rifle	Copper
S13	Winchester	Pistol	Lead
S14	Winchester	Rifle	Copper
S15	Speer	Rifle	Copper
S16	Unknown	Pistol	Copper
S17	Unknown	Rifle	Copper

と一けた以上劣っており、分析法としての実用性は低いと報告している。しかし、最近では装置の測定条件を検討することで Q-ICPMS でも精度を向上させることができると報告されており、実際に環境試料分析ではその有用性が認められつつある^{10)~14)}。このように Q-ICPMS は弾丸試料においても十分利用可能であると考えられ、A. Ulrich らは実際に弾丸への応用を報告した²⁰⁾。しかしながら、分析条件についての詳細な記述はなく、また分析した試料数も少ない。そこで本研究では、一般に微量分析用として科学捜査施設にも近年普及しつつある Q-ICPMS で科学捜査において実用性のある鉛同位体比分析が可能かどうかを検証することを目的として、基礎的な測定条件の検討を行った。Q-ICPMS で得られる質量スペクトルは天然同位体組成と少し異なり、これは質量分析計内での同位体分別効果に由来するもので、特に質量差別効果 (mass discrimination effect) と呼ばれている^{21)~23)}。信頼性の高い鉛同位体比分析を行うためには、分析精度の向上とともに、正確な同位体比を求めることが重要である。本研究では、この質量差別効果を補正するマスバイアス係数 (mass bias factor) を算出して補正法の検討を行い、得られた分析データの信頼性の評価を行った。更に様々な種類の弾丸実試料へ応用し、Q-ICPMS を用いた鉛同位体比分析による弾丸試料の異同識別への適用を試みた。

2 実 験

2.1 装置・器具・試薬

測定に使用した機器は四重極型 ICP-MS Agilent7500i (横河アナリティカルシステムズ製) で、ネブラライザーはバビントン型を用い、試料導入にはペリスタルティックポン

プを使用した。ペリスタルティックポンプの回転の振動が溶液に伝わり派生する脈流により、試料導入量が変動してしまい、精度の悪化を招いてしまう恐れがあるので、できるだけ振動が伝わらないように、試料チューブ (TYGON®, 内径 1.02 mm) をペリスタルティックポンプへ取り付け際には、注意深くチューブの固定つまみを調整し、回転速度は毎秒 0.1 回転として使用した。試料の分解に使用するテフロン製試験管やガラス器具類は硝酸及び塩酸で十分洗浄したものを使用した。

試料溶液の調製には、すべて超純水製造機 Direct Q™ (MILLIPORE 製) で製造された超純水 (18 MΩ cm 以上) を用いた。試料の溶解には、電子工業用 EL 硝酸 (関東化学製) 及び特級塩酸 (和光製) を用いた。鉛安定同位体比標準試料として、SRM981 Common Lead Isotope Standard (National Institute of Standards & Technology, USA) を使用した。

2.2 試 料

弾丸実試料として Remington 製 5 点、Sierra 製 5 点、Hornady 製 2 点、Winchester 製 2 点、Speer 製 1 点、メーカー不明 2 点の、計 17 点を用いた。Table 1 に一覧を示す。すべて火薬を伴わない弾丸で拳銃用とライフル用の弾丸である。いずれもアメリカで製造された弾丸であり、それぞれメーカーのロットナンバーが記載されているが、製造された時期等は不明である。試料には、硬鉛弾丸のように鉛合金がむき出しのタイプと被甲弾丸やソフトポイント弾丸のように鉛合金が銅などで覆われているタイプの 2 種類があった。

また、本測定の分析値の確度を検討するための試料として、TIMS によって測定された分析値が報告されている 17 世紀頃製造された金沢城の鉛板を用いた。これは東京国立文化財研究所、国立歴史民俗博物館、スミソニアン博物館の研究機関が鉛同位体比分析値のクロスチェックのために用いた試料 (試料番号 CP67) である²⁴⁾²⁵⁾。

2.3 試料調製

弾丸試料のタイプに応じて、それぞれ以下の前処理を行った。硬鉛弾丸のように鉛合金がむき出しの弾丸の場合、試料をエタノール中で 2 分間超音波洗浄し、超純水で洗浄した後、自然乾燥した。一方、被甲弾丸やソフトポイント弾丸のように、鉛合金の表面が銅などで覆われている試料の場合、試料をエタノール中で 2 分間超音波洗浄し、超純水で洗浄した後、100 ml のテフロン製ビーカーに入れ、混酸 (塩酸:硝酸:超純水 = 2:1:2) 40 ml を加えてから、時計皿を載せてホットプレート上で 45 分加熱し、試料表面を覆っている銅を溶解した。得られた鉛合金を、超純水で洗浄した後、自然乾燥した。

Table 2 Measurement conditions of Q-ICPMS

Plasma conditions	
R.F. power	1500 W
R.F. matching	1.7 V
Sampling depth	7 mm
Carrier gas	1.05 l min ⁻¹
Make-up gas	0.26 l min ⁻¹
Peripump	0.1 rps
Spray chamber temperature	2.0°C
Mass spectrometer	
Type	Quadrupole
Scanning mode	Isotopic
Number of scans	1000 scan s ⁻¹
Minimum dwell time	100 μs
Points across peak	3
Magnet mass (<i>m/z</i>)	204, 206, 207, 208 a.m.u.
Ion collector	Electron multiplier (Discrete dynode type)
Dead time	30~60 ns

このように準備した鉛同位体比測定用試料に対して, 次のような酸分解を行った. 操作は, 日本工業規格 (JIS) (H 1121 鉛地金分析方法)²⁶⁾を参考にした.

表面洗浄の前処理をした弾丸試料から約 50 mg の小片を採取して, テフロン製試験管に移した. 12% 硝酸 0.5 ml を加え, テフロン製のふたをして 120°C に設定したアルミバスで 20 分間加熱溶解した. 不溶性物質は孔径 0.45 μm のポリテトラフルオロエチレン製メンブランフィルターで除去し, 汙液を超純水で 50 ml に定容した後, 溶液中の鉛濃度が数十 ppb となるように 0.1 mol/l 硝酸で希釈し, ICP-MS 分析用試料とした. また, 一連の分解操作に対する試薬や環境からのコンタミネーションを評価するために, 鉛試料を入れない条件で同様の操作を行い, 空試験溶液とした. SRM981 についても同様の処理を行った.

2.4 高精度分析のための測定条件の検討

主な操作条件を Table 2 に示す. まず, Li, Y, Tl (各 10 ppb) を含む 0.1 mol/l 硝酸溶液を用いて装置のチューニングを行った. その際, ²⁰⁵Tl の信号強度が高く, かつ信号に対する相対標準偏差 RSD (%) が最良となるように, つまり Pb の同位体比測定に最適な操作条件になるように調整した. その際, イオンレンズのアイントツェルレンズのパラメーターに注意して設定した. 通常元素定量の際には, 走査回数が 100 scan/s であるのに対し, 今回は 1000 scan/s で測定することで高精度な測定が行える“同位体分析モード”で測定を行った.

次に鉛同位体比を高精度に得るため, SRM981 を溶解して得られた硝酸溶液を用いて, 測定試料溶液の最適濃度について検討した. SRM981 溶液の鉛濃度を 10~100 ppb に調製し, 鉛同位体分析を行った. *m/z* (*m* は質量数, *z* はイオンの電荷で, 通常 *z* = 1) 204, 206, 207, 208 に対

して, それぞれピーク中央, 及び中央から ±0.05 a.m.u. (a.m.u.: 電荷質量数) の幅で合計 3 点測定し, *m/z* あたりの同位体強度を計数した. 各質量数に対する積分時間は 15 秒とした. 空試験溶液も同様に測定し, 試料の同位体計数値から空試験試料の同位体計数値を差し引いた上で, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb, ²⁰⁴Pb/²⁰⁶Pb の各同位体比を計算した. このような測定を各試料溶液に対し 5 回繰り返し, 鉛同位体比の平均値と標準偏差を求めた.

続いて, SRM981 溶液を用いて, 1 *m/z* あたりの積算時間について検討した. 同様に各同位体比を計算し, 5 回測定の平均値と標準偏差を求めた.

更に本装置における信号強度の安定性を確認するため, SRM981 溶液を連続して繰り返し測定し, 得られる同位体比とその RSD から短期的な安定性を評価した. また数時間にわたる測定中における信号強度の安定性を評価するために, 時間の間隔をあけて SRM981 溶液を繰り返し測定した. 更に, SRM981 から 5 つの小片を切り取り, それぞれ個々に分析を行い, 前処理から測定を含めた分析値の再現性について検討した.

2.5 Q-ICPMS における質量差別効果の補正と分析値の確からしさ

緒言で述べたように, Q-ICPMS では同位体分別効果に由来する質量差別効果が生じるので, SRM981 溶液を用いてマスバイアス補正を行った.

SRM981 をマスバイアス補正用標準溶液として測定試料 5 サンプルごとに 1 回測定し, 装置の信号強度から得られた各同位体比 (²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb) の測定値が NIST によって保証されている同位体比の値になるように, それぞれのマスバイアス係数 (保証値/実測値) を求め, 測定値にそのマスバイアス係数を乗ずることによって補正した. なお測定の際に, 前の試料によるメモリー効果が残っていると分析値の信頼性が低下するため, 次の試料を導入する前に 2~3 分以上酸を流して試料の導入系の洗浄を行った.

マスバイアス係数及び補正值の誤差は次のようにして求めた.

SRM981 の測定値: $M \pm \sigma_M$

SRM981 の認証値: $R \pm \sigma_R$

(*M*, *R*: 測定値及び認証値, σ_M : 測定誤差, σ_R : 認証値の標準偏差)

とすると,

$$\text{マスバイアス係数} = \frac{R}{M} \pm \sqrt{\left(\frac{\sigma_M}{M}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_R}{R}\right)^2} \times \frac{R}{M}$$

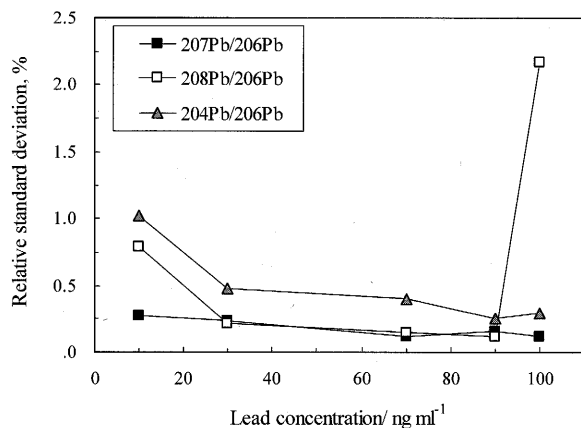


Fig. 1 The effect of the lead concentration on the relative standard deviation (RSD) of the lead isotope ratio measured by Q-ICPMS

Each RSD was obtained by 5 times measurements.

つぎに

実試料測定値: $X \pm \sigma_X$

マスバイアス係数: $Y \pm \sigma_Y$

(X : 測定値, σ_X : 測定誤差)

とすると,

$$Y = \frac{R}{M}$$

$$\sigma_Y = \sqrt{\left(\frac{\sigma_M}{M}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_R}{R}\right)^2} \times \frac{R}{M}$$

このとき,

マスバイアス補正值: $(X \pm \sigma_X) \times (Y \pm \sigma_Y)$

$$= (X \times Y) \pm \left\{ \sqrt{\left(\frac{\sigma_X}{X}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_Y}{Y}\right)^2} \times (X \times Y) \right\}$$

このように測定によって得られた各質量数における信号強度を SRM981 の値で補正して得られた鉛同位体比が真の値かどうかの判断は難しい。そこで、3 研究機関において TIMS によって測定され鉛同位体比が報告されている金沢城の鉛板について、本法を用いて分析を行い、得られた結果と 3 研究機関によって既に報告されている値⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾とを比較した。

2.6 弾丸試料への応用

まず弾丸試料における組成の均一性を検討するために、

弾丸の弾頭部 (a), 円筒部 (b), 弾底部 (c) の 3 部位に切断し、それぞれの鉛同位体比を測定した。

次いで、Table 1 の試料について分析を行った。本測定では、弾底部から測定用試料を採取した。各試料からそれぞれ 2 片ずつ採取し、分析を行った。

3 結果と考察

3.1 高精度分析のための測定条件の検討

鉛同位体比測定のための最適な試料溶液濃度について検討した結果を示す。5 回測定によって得られた各同位体比 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) の平均値に対する相対標準偏差 (RSD, %) を Fig. 1 に示す。

測定の精度は溶液中の鉛濃度が高くなるほど、すなわち信号強度が大きくなるほど良くなった。これは、信号強度が増加したことで、それぞれの計数誤差が小さくなったためである。溶液濃度が 70~90 ppb のとき $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比及び $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比の RSD はそれぞれ 0.2% 程度となり、10 ppb 溶液の場合よりも $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比に関しては 4 倍近く精度が向上した。一方、100 ppb 溶液では $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比の RSD は 2% を超えてしまった。これは、存在量の一番多い ^{208}Pb の信号強度が大きくなりすぎたため、検出器の劣化防止のため計数方法がパルスモードからアナログモードに自動的に切り替わったためである。 ^{208}Pb のカウント数は 90 ppb 溶液のときは 3.0×10^5 cps (cps: count per second) なのに対して、100 ppb 溶液では 9.3×10^5 cps であった。パルスモードからアナログモードへ切り替わる際の、校正係数 (P/A 係数) が適切でなかったため、このようにカウント値が直線的な変化をしなかったと考えられる。しかし、再設定してもゲインキャリブレーションの精度は悪く、アナログモードでの測定は同位体比の高精度測定には不適であった。本装置検出部に搭載されている二次電子増倍管の不感時間 (dead time) は 30~60 ns 程度であり、検出器の測定モードの切り替えは信号強度 1×10^6 cps を基準に行われる。ICP-MS の感度はその装置コンディションや測定条件によって変わるため、一概に最適濃度を決定できないが、本装置の状態では、パルスモードで測定できる約 70~90 ppb の鉛濃度の溶液を ICP-MS に導入することで検出器の計数誤差を小さくし、四重極型質量分析計が質量走査によって測定しているために生じる計数誤差を改善できると判断した。

次に、1 m/z あたりの積分時間について検討した。Fig. 1 の結果を考慮し、SRM981 の 70 ppb 溶液を用いて測定を行った。1 m/z あたりの積分時間と得られた RSD の関係を Fig. 2 に示す。各質量数の積分時間が 15 秒のとき、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比及び $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比に対する RSD は、それぞれ 0.2% 以下となり、精度が向上した。一般的な微量元素の定量分析では、この 1 m/z あたりの積分時間は 0.3

～3秒であるので、それと比較するとかなり長く計数していることになる。今回の結果では、1 m/z あたりの積分時間が0.3～3秒では、RSDが0.75～0.39%であるのに対し、積分時間を15秒にすることで、2倍以上も精度が向上した。1 m/z あたりの積分時間を15秒と長くすることで、プラズマのゆらぎが平均化されたため、あるいは検出器からの信号の統計誤差（係数誤差）が低減されたために、計数値の精度が向上したと考えられる。

70 ppb 溶液を測定した際の積分時間 t (s) と ^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb , ^{204}Pb の計測値 $I_{m/z}$ (cps) から、各計測値に対する統計的な標準偏差 ($\sigma_{m/z} = \sqrt{I_{m/z}/t}$) を算出し、それをもとに鉛同位体比に対する統計誤差から予想される RSD の理論値を計算し、Fig. 2 にプロットした。実測された計測値の RSD とほぼ一致していることから、Fig. 2 で見られる積分時間の延長による分析精度の向上には、信号の統計誤差の低減による寄与が大きいといえる。

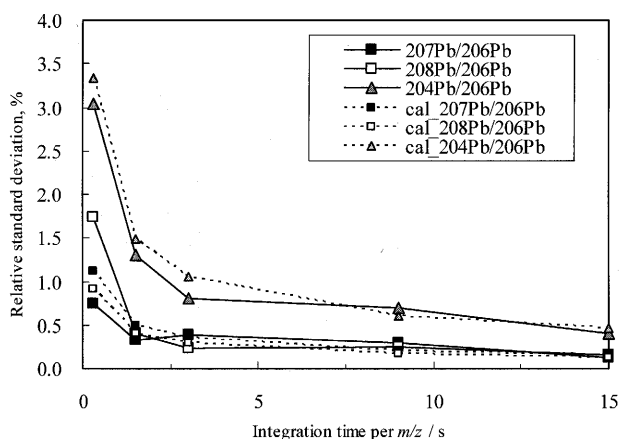


Fig. 2 The effect of the integration time per m/z on the relative standard deviation (RSD) of the lead isotope ratio measured by Q-ICPMS

Each RSD was obtained by 5 times measurements. The symbol with dotted line was the value of RSD calculated based on the statistical error.

1 m/z あたりの積分時間を15秒という条件で ^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb , ^{204}Pb の4つの m/z を測定すると、全測定時間は339秒となり、一試料5分程度で測定を行える計算となる。この積分時間で実用的な精度が得られたこと、またこれ以上の長い計測は困難であると考え、測定の最適条件は1 m/z あたり15秒の積算時間とした。

以上のように、鉛同位体比を高精度に得るための条件として、測定溶液の濃度を約70 ppb, 1 m/z あたりの積算時間は15秒とし、以下の測定を行うこととした。

本装置における信号強度の短期安定性と長期安定性に関して調べた結果、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ の強度比は短期的（20分程度）にも、長期的（4時間程度）にも安定していることが分かった。ここではスペースの都合上、個々のデータは示さないが、これらの測定を5回繰り返したときの変動係数は0.1%以下となり、信号強度の安定性は非常によいことが確認された。このように装置の安定性が良好であることから判断し、マスバイアスを補正するためのSRM981溶液は、実試料5サンプルごとに1回測定することとした。

3.2 SRM981 を用いた分析値の再現性の確認

SRM981 から5試料サンプリングし、前処理から測定を含めた分析値の再現性について検討した結果をTable 3に示す。空試験溶液の測定も行ったが、70 ppbに調製した試料溶液の ^{208}Pb のカウントが 10^5 cps オーダーであるのに対し、空試験溶液では50～70 cps程度であった。Table 3では、マスバイアスを補正しない装置から得られた信号強度比を示した。測定は同一日に連続して行っている。Table 3にみられるように、すべての測定値は誤差の範囲で一致し、前処理から測定を含めた分析値に再現性があることが確認された。

このように信号強度から得られる同位体比は、先に述べたような質量差別効果の影響を受けているので、これを補正するために同位体比が保証されている鉛の標準物質

Table 3 Reproducibility test by using 5 samples collected from SRM981

	Lead isotope ratio		
	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
1	0.9264 ± 0.0022	2.205 ± 0.0063	0.05911 ± 0.00053
2	0.9271 ± 0.0018	2.205 ± 0.0068	0.05912 ± 0.00051
3	0.9266 ± 0.0021	2.208 ± 0.0068	0.05930 ± 0.00034
4	0.9268 ± 0.0034	2.205 ± 0.0071	0.05923 ± 0.00025
5	0.9265 ± 0.0021	2.210 ± 0.0077	0.05936 ± 0.00070
Mean	0.9267	2.2066	0.05922
CV	0.03	0.10	0.18

The values were obtained from the intensities of ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , and ^{208}Pb without mass bias correction. The measurement of Q-ICPMS was carried out in one day. An error bar represents the 2 standard deviations for the sample set. CV = coefficient of variance, %.

Table 4 Analytical results of the lead isotope ratio for the lead plate, which were collected from Kanazawa castle (17 century), compared with the reported values by using TIMS

Instrument	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Q-ICPMS ^{a)}	0.8621 ± 0.0037	2.1332 ± 0.0124	0.05480 ± 0.0006
TIMS ^{b)}	0.8603 ± 0.0003	2.1280 ± 0.0006	0.05524 ± 0.00003
TIMS ^{c)}	0.8605 ± 0.0003	2.1303 ± 0.0006	0.05518 ± 0.00003
TIMS ^{d)}	0.8604	2.1277	—

a) this work; b) reported by National Research Institute for Cultural Properties, Tokyo; c) reported by Smithsonian of the United States; d) reported by National Museum of Japanese History; An error bar represents the 2 standard deviations for the sample set.

Table 5 Checking of the homogeneity of the isotope ratio in single bullet samples

Sample number	Analyzed position	Lead isotope ratio		
		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
S4	a	0.8381 ± 0.0033	2.0578 ± 0.0057	0.0539 ± 0.0004
	b	0.8388 ± 0.0030	2.0550 ± 0.0095	0.0536 ± 0.0007
	c	0.8414 ± 0.0037	2.0589 ± 0.0073	0.0538 ± 0.0007
	Mean	0.8394	2.0572	0.0537
	CV	0.21	0.10	0.24
S5	a	0.8345 ± 0.0055	2.0512 ± 0.0107	0.0534 ± 0.0006
	b	0.8348 ± 0.0038	2.0462 ± 0.0106	0.0536 ± 0.0005
	c	0.8331 ± 0.0050	2.0502 ± 0.0096	0.0536 ± 0.0006
	Mean	0.8341	2.0492	0.0535
	CV	0.11	0.13	0.19
S8	a	0.8331 ± 0.0075	2.0433 ± 0.0105	0.0530 ± 0.0006
	b	0.8340 ± 0.0052	2.0473 ± 0.0128	0.0532 ± 0.0002
	c	0.8333 ± 0.0039	2.0473 ± 0.0087	0.0531 ± 0.0003
	Mean	0.8334	2.0459	0.0531
	CV	0.06	0.11	0.16
S13	a	0.8262 ± 0.0031	2.0314 ± 0.0075	0.0526 ± 0.0005
	b	0.8263 ± 0.0039	2.0332 ± 0.0051	0.0528 ± 0.0006
	c	0.8248 ± 0.0029	2.0294 ± 0.0136	0.0525 ± 0.0005
	Mean	0.8258	2.0313	0.0526
	CV	0.11	0.09	0.30

The values were obtained from the intensities of ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , and ^{208}Pb without mass bias correction. CV = coefficient of variance, %. An error bar represents the 2 standard deviations for the sample set.

(SRM981) を測定する必要がある。

分析値の確度は高いことが確認された。

3・3 マスバイアス補正と分析値の確からしさの検証

東京国立文化財研究所, 国立歴史民俗博物館, スミソニアン研究機構の3研究機関において表面電離型質量分析装置によって測定された金沢城の鉛板について, 本法を用いて分析を行い, 得られた結果と3研究機関によってすでに報告されている値²⁴⁾²⁵⁾とを比較した。それぞれの研究機関で得られた値はNIST SRM981によってフィラメント上に塗布したビーム調整及びフラクショネーション補正された値である。

分析値をTable 4に示す。95%信頼レベルの範囲を示す2σの誤差を付した。本研究で得られた分析値とすでに報告されている文献値は誤差範囲で一致し, 本測定法での

3・4 弾丸試料への応用

まず弾丸試料の組成の均一性について検討するため, 弾丸の弾頭部(a), 円筒部(b), 弾底部(c)の3部位から得られたそれぞれの鉛同位体比をTable 5(S8は被甲弾丸, S4, S5, S13は硬鉛弾丸)に示した。Table 5にみられるように, 被甲弾丸及び硬鉛弾丸ともに, 部位による鉛同位体比に有意な違いはなかった。つまり, 弾丸試料はひとつの鉛合金の塊を加工, 形成しているものと考えられる。

次に米国のメーカーであるRemington, Sierra, Hornady, Winchester, Speerの5社に加えメーカーが不明な試料を含む弾丸, 計17試料を測定した。約80 ppbの0.1 mol/l

Table 6 Results of the lead-isotope analysis of the bullet samples

Sample number	Lead isotope ratio	
	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
S1	0.8779 ± 0.0040	2.1347 ± 0.0101
S2	0.8104 ± 0.0023	2.0031 ± 0.0083
S3	0.8282 ± 0.0033	2.0355 ± 0.0063
S4	0.8388 ± 0.0030	2.0550 ± 0.0095
S5	0.8353 ± 0.0040	2.0483 ± 0.0126
S6	0.8441 ± 0.0042	2.0758 ± 0.0094
S7	0.8328 ± 0.0057	2.0374 ± 0.0103
S8	0.8333 ± 0.0039	2.0473 ± 0.0087
S9	0.8336 ± 0.0042	2.0408 ± 0.0123
S10	0.8193 ± 0.0034	2.0173 ± 0.0097
S11	0.8262 ± 0.0031	2.0314 ± 0.0075
S12	0.8569 ± 0.0057	2.0788 ± 0.0100
S13	0.7682 ± 0.0043	1.9244 ± 0.0068
S14	0.8107 ± 0.0041	2.0040 ± 0.0091
S15	0.8261 ± 0.0032	2.0308 ± 0.0094
S16	0.8069 ± 0.0092	1.9935 ± 0.0149
S17	0.8654 ± 0.0037	2.1043 ± 0.0100

An error bar represents the 2 standard deviations for the sample set.

硝酸溶液を Q-ICPMS に導入した。この結果 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比及び $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比の 5 回測定の前標準偏差 (RSD) はどれも 0.2% 前後であったが、一部 0.3% 前後となってしまうものもあった。更に、マスバイアス補正係数をそれぞれの測定値に乗じて規格化を行った結果を Table 6 に示した。それらを $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ グラフ上にプロットすると Fig. 3 のようになった。図では、95% の信頼レベルの範囲を示す 2σ の誤差を付した。TIMS 法と同様¹⁸⁾、Q-ICPMS を用いた鉛同位体比測定でも弾丸試料は $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ で 0.76~0.87、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ で 1.92~2.13 と広がりのある値を示し、試料ごとに特徴ある同位体比を示すことが確認できた。しかし、同位体比が非常に似ていて識別が困難な試料も一部あった。

鉛鉱床のいくつかには水銀が含まれるものもある。しかし今回の弾丸試料溶液について定性分析を行ったところ、水銀の計測値 (m/z 196, 198, 199, 200, 201, 202) は検出限界以下であったことから、 ^{204}Pb に対する ^{204}Hg の質量スペクトル干渉はないといえる。

環境中の鉛の同位体比には ~10%¹⁵⁾ と大きな変動幅があるのに対し、今回の測定に用いた弾丸試料はすべて同一国 (米国) のメーカーのものを使用しており、購入時期も同時期であったため、原料の鉱山が同一であった可能性もある。もちろん、これを明確にするためには更に高精度な測定、微量元素による比較、弾丸のメーカーからの情報などが不可欠である。製造国の違う弾丸の同位体比組成は大きく異なるとの報告もあり¹⁹⁾、そのような弾丸であれば、Q-ICPMS でも更に明確な識別が可能かもしれない。またベリスタルティックポンプを使わずに、同軸型ネブライザ

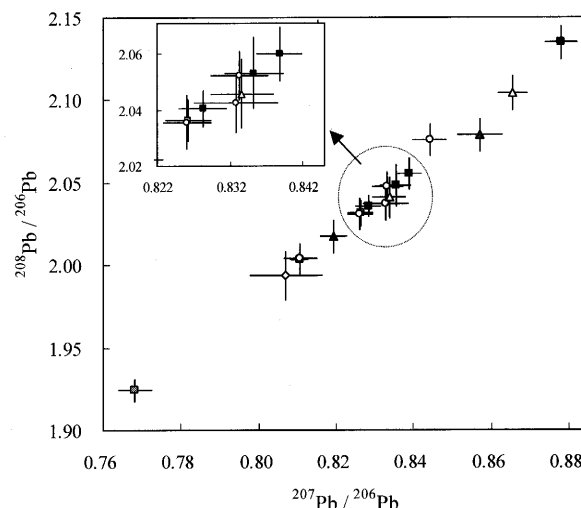


Fig. 3 Results of the lead-isotope analysis of the bullet samples

■: Remington; ○: Sierra; △: Hornady; ■: Winchester; ◇: Speer; ▲: Unknown; An error bar represents the 2 standard deviations for the sample set.

ーやマイクロフローネブライザーなどを利用すると self-aspiration mode で試料を直接導入でき、ポンプからの脈流の影響がなく、より精度よく測定できるという報告¹⁰⁾もあり、試料導入系の改良によっても更に高精度化が期待できる。いずれの場合にも、信頼性の高い鉛同位体比分析を行うためには、高精度であるとともに、正確な同位体データを得ることが重要である。

このように今回の研究では、鉛同位体比の最適測定条件の検討を行ったことで、従来、精度の問題で弾丸の鉛同位体比分析には用いられてこなかった Q-ICPMS でも、実用上意義のある精度で個々の弾丸の同位体比の違いを明らかにすることができた。つまり、弾丸試料の異同識別をする際、Q-ICPMS を微量分析にのみ利用するのではなく鉛同位体比分析にも応用することが可能であると示唆された。今後は、微量元素の組成についても合わせて検討することで、更に信頼精度が上がるであろう。

4 結 論

最適測定条件を適用することで、Q-ICPMS でも鉛の同位体比を RSD が 0.2% と精度よく測定できることが分かった。その最適条件を弾丸試料に応用したところ、弾丸試料について精度よく同位体比の違いを識別することが可能であった。また、弾丸試料中の鉛はそれぞれ特徴ある同位体比で存在していることが分かった。本研究により、Q-ICPMS による鉛同位体比測定で個々の弾丸の同位体比を特徴づけることができ、鑑識科学分析の現場への応用が可能であることが実証された。Q-ICPMS は最近、我が国の科学捜査研究所にも設置され始めていることから、本研究

が弾丸試料の科学捜査における Q-ICPMS の実用の道を切り開く一歩となれば幸いである。

鉛同位体比分析のクロスチェック用として信頼できる分析値をもつ金沢城の鉛板という貴重な試料を提供してくださった国立歴史民俗博物館情報資料研究部の齋藤 努助教授に深く感謝します。

文 献

- 1) 福田和夫: 研修, **634**, 63 (2001).
- 2) 内山常雄: 日本鑑識科学技術学会誌要旨集, **8**, 116 (2003).
- 3) Y. Suzuki: *J. Plasma and Fusion Researches*, **7**, 659 (2002).
- 4) R. D. Guy, B. D. Pate: *J. Radioanal. Chem.*, **15**, 135 (1973).
- 5) E. Randich, W. Duerfeldt, W. McLendon, W. Tobin: *Forensic Sci. International*, **127**, 174 (2002).
- 6) R. O. Keto: *J. Forensic Sci.*, **44**, 1020 (1999).
- 7) T. Dufosse, P. Tournon: *Forensic Sci. International*, **91**, 197 (1998).
- 8) G. W. Stupian: *J. Forens. Sci. Soc.*, **15**, 161 (1975).
- 9) J. Yoshinaga: *Tohoku J. Exp. Med.*, **178**, 37 (1996).
- 10) D. Weiss, A. E. Boyle, V. Chavagnac, M. Herwegh, J. Wu: *Spectrochim. Acta Part B*, **55**, 363 (2000).
- 11) 向井人史, 吉永 淳: 環境化学, **5**, 789 (1995).
- 12) 日高 洋: ぶんせき (*Bunseki*), **2002**, 290.
- 13) 松岡信明, 川村秀久, 佐伯國夫, 小池正実, 百島則幸, 岡部裕俊: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 201 (1996).
- 14) 向井人史, 安部喜也: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **39**, 177 (1990).
- 15) H. Mukai, N. Furuta, T. Fujii, Y. Ambe, K. Sakamoto, Y. Hashimoto: *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1347 (1993).
- 16) 大野 剛, 平田岳史: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 631 (2004).
- 17) B. Keisch, C. R. Callahan: *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **61**, 520 (1978).
- 18) J. Andrasko, I. Kopp, Å. Åbrink, T. Skiöld: *J. Forensic Sci.*, **38**, 1161 (1993).
- 19) A. G. Buttigieg, E. M. Baker, J. Ruiz, B. M. Denton: *Anal. Chem.*, **75**, 5022 (2003).
- 20) A. Ulrich, C. Moor, H. Vonmont, H-R. Jordi, M. Lory: *Anal. Bioanal. Chem.*, **378**, 1059 (2004).
- 21) J. S. Becker: *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 1172 (2002).
- 22) D. Beauchemin: *Anal. Chem.*, **76**, 3395 (2004).
- 23) 久保田正明監訳: “誘導結合プラズマ質量分析法”, (2000), (化学工業日報社).
- 24) 東京国立文化財研究所: 文化庁・スミソニアン研究機構研究交流備忘録平成2年度, p. 72 (1991).
- 25) 齋藤 努: 国立歴史民俗博物館研究報告, **86**, 68 (2001).
- 26) JIS H 1121, 鉛地金分析方法.

Lead Isotope Ratio Analysis of Bullet Samples by Using Quadrupole ICP-MS

Shu-ichi TAMURA¹, Akiko HOKURA¹, Masahiro OISHI² and Izumi NAKAI¹

¹ Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601

² Materials Analysis Center, TDK Co., 2-15-7, Higashi-Owada, Ichikawa-shi, Chiba 272-8558

(Received 5 July 2006, Accepted 3 October 2006)

The measurement conditions for the precise analysis of the lead stable isotope ratio by using an ICP-MS equipped with a quadrupole mass spectrometer were studied in order to apply the technique to the forensic identification of bullet samples. The values of the relative standard deviation obtained for the ratio of $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ were lower than 0.2% after optimization of the analytical conditions, including the optimum lead concentration of the sample solution to be about 70 ppb and an integration time for 1 m/z of 15 s. This method was applied to an analysis of lead in bullets for rifles and handguns; a stable isotope ratio of lead was found to be suitable for the identification of bullets. This study has demonstrated that the lead isotope ratio measured by using a quadrupole ICP-MS was useful for a practical analysis of bullet samples in forensic science.

Keywords : bullet samples; lead Isotope ratio analysis; forensic identification; quadrupole ICP-MS.