

高周波誘導結合プラズマイオン源質量分析計 (ICP-MS)による高精度同位体組成分析

平田 岳 史¹⁾

1. はじめに

地質試料に含まれている元素の同位体組成を分析することにより、試料の起源や熱的・化学的分化過程、さらには試料の形成年代に関する情報が得られます。元素の同位体組成を分析するには質量分析計が用いられます。質量分析計の進歩は、いかに微量の分析元素のごくわずかな同位体組成変化を正確に測定できるかにあるといえます。

質量分析計として最初に実用化されたものは、扇状磁場型のもので、1913年当時の質量分解能(どこまで小さな質量差を見きわめることができるか)は、15程度でした。現在では、質量分析計の性能も向上し、透過効率90%以上で質量分解能50,000以上が得られています。

もちろん質量分析計の進歩は透過率や質量分解能だけではありません。イオン源の進歩も重要でした。元素の同位体組成を分析(質量分析)するためには分析元素をイオン化する必要があり、いかに効率よくイオン化を行なうかは、分析感度を高める重要な因子です。イオン源の進歩により、現在では周期表のほとんどの元素について質量分析が可能となっています。

質量分析計の進歩は、真空技術の進歩も重要でした。これまで実用化された全ての質量分析計は高真空領域で分析イオンの質量分離を行います。いかに高い真空を保持するかは、質量分解能および透過効率を高めるために重要です。このため、多くの質量分析計では、質量分離部の真空度を維持するために、分析元素のイオン化をも真空領域で行っていました。試料を真空容器内に導入するというのが、質量分析に時間と手間、そして熟練が必要となる大

きな理由となっていました。しかし、最近の真空技術、イオン化技術の進歩により、質量分解能や透過効率を低下させることなくイオン源を大気圧下に設置することが可能となり、分析に必要なとされる試料の前処理が簡略化され、また分析に必要な時間も短縮されました。ここでは、その代表例として、高周波誘導結合プラズマイオン源質量分析計(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)を取り上げます。ICP-MSによる迅速な同位体組成分析において、どこまで高い分析精度が達成できているかを紹介していきたいと思います。

2. 質量分析計の原理

質量分析計は大きく分けて、イオン源(Ion Source)、質量分離部(Mass Analyzer)、検出部(Detector)の3つに分けることが出来ます。簡単に各部の役割を説明することにします。

2.1 イオン源

質量分析を行うためには、分析元素をイオンにしなければなりません。通常であれば、分析元素はプラスイオンとして質量分析されますので、分析元素になんらかのかたちでエネルギーを与え、原子核の周りをまわっている電子をはぎ取ります。分析元素にどのような形でエネルギーを与えるかによりイオン化方式が異なり、主要なものを第1表に示します。

イオン源の“質”を評価する指標は大きく分けて二つあります。ひとつは元素がどれくらいの割合でイオン化されるか(イオン化効率)と、二つめは、イオン化されたイオンの持つエネルギーがどれくらいばらついているか(エネルギー幅)です。イオン化効

1) 元所員, 現在 東京工業大学理学部
〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

キーワード: ICP-MS, 同位体分析, 多重検出法
レーザーサンプリング

率は、分析元素の検出感度を決める重要な因子の一つですが、この値は分析元素の物理化学的性質や試料形態により大きく異なるため、どのイオン源が優れているかといった直接の比較は難しいといえます。そこで、ここではイオンのエネルギー幅に注目してイオン源の評価を行ってみましょう。

イオンエネルギー幅が最も狭いイオン化方式をみると、光イオン化方式であることがわかります。イオン化されたイオンのエネルギー幅が小さいほど、高い質量分解能を得る上で有利であり、このため、高分子や原子クラスターといった大きな質量数を持ったイオンの質量分析に広く用いられています。光イオン化は、エネルギー幅が小さいのに加えて、イオン化効率も高いため(光が分析元素に吸収されれば効率よくイオン化が行われる)、イオン源の中で最も優れたイオン源のひとつであるといえますが、実用化はそれほど進んでいません。これは、イオン化に用いられる光(レーザー光)の強度(光密度)が現行のものでは十分ではないためです。このイオン源がどこまで広く実用化されるかは、レーザー技術の進歩にかかっているといえます。

イオンエネルギー幅のみから判断すると、実用化の進んだものの中では、熱イオン化方式(Thermal

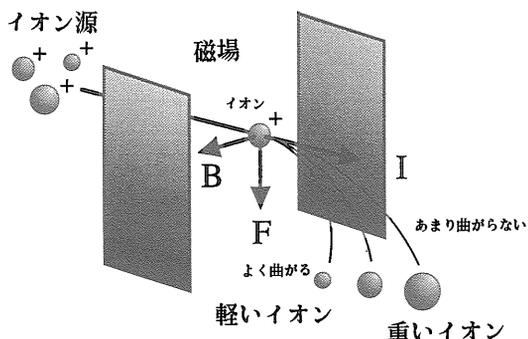
Ionization, 表面電離型イオン源ともよばれています)も優れたイオン源といえます。この方式のイオン源は、フィラメント(タングステン、レニウム、タンタル、白金など)に試料を塗布し、フィラメントの電熱加熱により熱的に元素をイオン化する方式です。このイオン化方式を用いた質量分析計は、元素分析感度が高いこと、得られるイオン信号強度が安定しており高精度の同位体組成分析が行えることなどが長所としてあげられます。しかしその一方で、検出感度(イオン化効率)が元素の物理化学的性質に依存して大きく変わり、また一般に試料前処理が複雑なことなどが短所となっています。

表面電離型イオン源を含め、第1表に示したほとんどのイオン源は、イオン化が真空容器内で行われます。つまり、質量分析を行うためには分析試料を真空容器内に組み入れるプロセスが必要であり、これが分析操作を煩雑にし、分析時間を長引かせる原因の一つとなっていました。イオン化を真空中ではなく大気圧中で行うことができれば、分析操作も簡単になり、分析時間も短縮できるはずです。また、他の様々な装置(液体クロマトグラフ、ガスクロマトグラフなど)とのオンライン分析への応用も容易になります。高真空を必要としないイオン源の

第1表 質量分析計に用いられるイオン源*

	I ⁺ 源-媒体	試料形態	I ⁺ 源-幅 (eV)
電子衝撃 Electron Impact	電子	気体	0.1 - 5
熱イオン化 Thermal Ionization	熱	固体	0.2
真空放電 Vacuum Discharge	運動	固体	1000
イオン衝撃 Ion Bombardment	運動	固体	5 - 1000
フィールドイオン化 Field Ionization	電場	気体	0.5 - 5
光イオン化 Photoionization	光	気体	0.05 - 0.2
ガス放電 Gas Discharge	運動	固体、液体 気体	10 - 1000

*VG Isotech, Introduction to Mass Spectrometry より



第1図 扇状磁場型質量分析計の原理図

磁場(B)内を荷電粒子が通過すると(電流I)、進行方向と垂直な方向に力(F)を受け(フレミングの左手の法則)、イオンは進行方向を曲げられる。曲げられる程度はイオンの質量により決まるため(エネルギー、磁場の強さが一定の場合)、イオンの質量分離ができる。

一つにガス放電があります。本稿でとりあげるICP-MSに用いられているICP(高周波誘導結合プラズマ)イオン源も、ガス放電の一種であり、大気圧下で分析元素のイオン化を行います。ガス放電は、多くの元素について高いイオン化効率を得られ、また元素間のイオン化効率の差も小さいといった優れた特長も持ち合わせているため、汎用性の高いイオン源であるといえます。しかし、イオンのエネルギー幅に注目すると、ガス放電は必ずしもイオン源としては優れたものとはいえず、イオン源として実用化するためには、数々の技術改良が必要でした。ICP-MSの開発には、こうした技術的改良の積み重ねが重要でした。

2.2 質量分離部

イオンをその質量に応じて分離する方法にはいくつかの方法がありますが、最初に開発されたものは磁場を利用したものです。磁場中をイオンが通過する(電流が流れる)と、進行方向に垂直な方向に力が働き、イオンの軌道が曲げられます(フレミングの左手の法則、第1図)。曲げられた際の軌道半径(r)は、イオンの入射速度(エネルギー)、磁場の強さ、そしてイオンの質量によって決まります。エネルギーと磁場の値を一定にすれば、重いイオンは曲げられにくく(大きな半径で曲がる)、軽いイオンはよく曲げられます(小さな半径で曲がる)。この原理を利用して、ある特定の質量を持ったイオンのみを分離・検出することができます。この原理を利用した

質量分析計は、扇形磁場型(Magnetic Sector Type)とよばれています。このタイプの質量分析計は、質量分解能が高く、またイオンの透過効率も高いといった優れた特長を有しています。また、複数の検出器を配列させることによって、複数の同位体を同時に検出することができるのも、この質量分析計の大きな特長です(同時検出により、イオン源の不安定性、イオン強度のふらつきなどの影響を効率よく取り除くことができ、同位体組成分析精度が著しく向上します)。

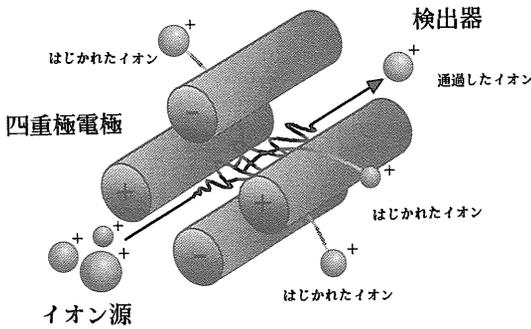
イオンのエネルギーがばらついていると、同じ質量のイオンでも曲げられる軌道半径に違いが生じてしまい、結果として質量分解能が低下してしまいます。つまり、高い質量分解能を達成するためには、よりイオンのエネルギー幅が小さなイオン源を用いることが大切なわけです。

磁場ではなく電場を利用してイオンの質量分析を行うものもあります。4本の棒状電極に高電圧を印加(厳密には直流高電圧DCと高周波RFを印加する)し、イオンを振動させ、分析したい質量を持つイオンのみを通過させ、それ以外の質量を持ったイオンを軌道外にはじき出してしまう方式のものです。このタイプの質量分析計は、四重極質量分析計(Quadrupole Type)とよばれています(第2図)。

四重極質量分析計は、一般的に磁場型質量分析計に比べ質量分解能がやや劣りますが、他のタイプの質量分析計と比較して高い圧力で作動する(10^{-4} Torr以下で作動する)うえ、質量走査速度が大きく、質量数範囲が広い分析に適している(多元素同時分析に向いている)といった優れた特長を有しています。

磁場と電場の両方を用いた質量分析計もあります。磁場に垂直な方向に交流電場をかけるとイオンはらせん運動をします。電場に加える交流電源の周波数を適当に調整すると、ある特定の質量を持ったイオンのみ選択的にらせん運動させることができます。このタイプの質量分析計は、イオンサイクロトロン(Ion Cyclotron Type)あるいはフーリエ変換質量分析計(Fourier-Transform Type)とよばれています。

また、磁場も電場も用いない質量分析計もあります。飛行時間型質量分析計(Time of Flight)とよばれるものです。イオンのエネルギーが決まると、イ



第2図 四重極質量分析計の原理

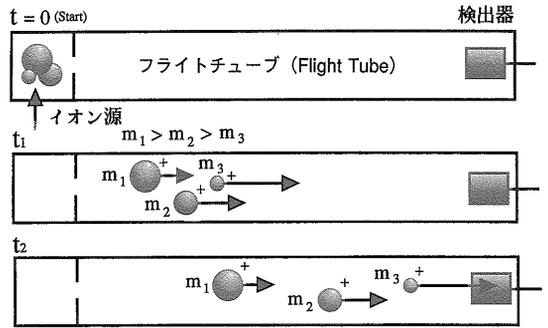
四本の電極(四重極電極)に、向かい合う二本に対し同じ極性の高圧及び高周波をかけると、電極間に四重極電場が形成される。イオンがこの四重極電場内を通過すると、イオンはその質量に応じた振幅で振動をはじめ、分析したい質量をもつイオンは安定振動をし四重極電場内を通過するが、他の質量をもつイオンは、軌道外にはじかれ、四重極電場を通過できない。

オンがどれくらいの速さで運動するかは、イオンの質量によって一義的に決まります。つまり、同じエネルギーを持っていれば、重いイオンはゆっくりと運動し、軽いイオンはすばやく運動することになります。イオン源から検出器までに要した時間を調べれば、イオンの質量が分かります。イオンの運動速度によってイオンの質量を分析するものを飛行時間型質量分析計とよんでいます(第3図)。このタイプの質量分析計では、イオン化の際にトリガをかけてやる必要があります。スタートの時間にばらつきがあったり、スタートの地点が“点”でなかったり(物理的な広がりがあったり)すると、質量分解能が低下します。また、イオンのエネルギーにばらつきがあっても、質量分解能は低下します。このタイプの質量分析計は、原理的には、イオンを検出する時間を長くすることにより、上限なく重い質量のイオンを分析することができますが、実際には、先に述べたような理由により質量分析が可能な質量上限が決まってしまう。

このように質量分離の方式には、いくつかの方式がありますが、同位体組成分析に焦点を絞れば、複数の検出器により元素同位体イオンを同時に検出することができる磁場型質量分析計が最も適した質量分析計であるといえます。

2.3 検出器

イオンは電荷をもった粒子ですから、イオンの流



第3図 飛行時間型質量分析計の原理

イオンのエネルギーが決まると、イオンの飛行速度は、イオンの質量により一義的に決まる。重いイオンはゆっくりと運動し、軽いイオンは早く運動する。この飛行時間の違いを利用してイオンの質量を分析する。

これは電流として検知できるはずですが、最も簡単な検出器は、この原理を利用したもので、イオンを金属のバケット内にトラップし、高抵抗により電流を電圧に変換し、イオンの流れの強さを電圧として読み取る方式です。このタイプのイオン検出器はファラデー検出器(Faraday Detector)とよばれており、現在でも広く用いられている検出方法です。ファラデー検出器は、検出器としての安定性や再現性が高く、また信号出力の直線性も高く、同位体組成分析にとって最も信頼性の高い検出法です。しかしその半面、イオン検出感度が他の検出法に比べて低いことが欠点といえます。

イオン検出器の感度を高める目的には、二次電子増倍管(Secondary Electron Multiplier, SEM)がよく用いられます。イオンが検出器に入射されると、検出器内で二次電子の生成が繰り返し行われます。電子シャワーの生成により電流値が増幅され(大きなもので 10^6 以上の増幅率が得られています)、大きな電流値として出力されます。二次電子増倍管は、イオンの検出法としては非常に高感度なものです。信号安定性、出力直線性などはファラデー検出器に比較して劣ります。

ファラデー検出器や二次電子増倍管を用いたイオン電流の計測においては、イオン強度を電流あるいは電圧値として計測する、いわゆるアナログ方式が広く用いられています。これに対し、イオンの数をカウントする方式もあります。パルスカウンティング(Pulse Counting)方式とよばれるものがそれで、

微弱なイオンを計測する場合に特に有力です。しかし、パルスカウンティング法には、統計的なゆらぎ(Counting Statistics)が原理的につきまとい、分析精度を高める目的には不利なイオン検出法といえます。

高周波誘導結合プラズマイオン源質量分析計(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)は、大気圧アルゴンプラズマをイオン源として用いた質量分析計です。現在普及している多くのICP-MSは四重極質量分析計をベースにしたものです。イオン源であるICPは、周期表の多くの元素について90%以上の高いイオン化効率が得られ、元素間の相対感度差が小さく、多くの元素について高感度分析が可能です。前の節でも触れましたが、四重極質量分析計は質量走査速度が大きく、広い質量数にわたる元素分析に適しており、ICPイオン源との組合せにより、試料の定性分析や多元素同時分析を迅速に行う有力な分析手段となりました。また検出法についても、多くのICP-MSの場合、パルスカウンティング方式が採用されており、多くの元素について高い検出感度が得られています。

しかし、同位体組成分析精度に注目すると、四重極質量分析計をベースとしたものは、高速とはいえず質量走査を行っているため、イオン源のふらつき、信号強度の変動などの影響が現れてしまいます。従って、同位体分析精度を高めるためには、磁場型質量分析計に多重イオン検出法を適用することが重要となります。次節では、同位体組成分析に重点をおいた多重検出-ICP-MS (Multiple Detection-ICP-MS, 以下MD-ICP-MSと略記)について述べることにしましょう。

3. MD-ICP-MS

ICP-MSを用いた同位体組成分析において、精度向上に対して大きな障壁となっていたのは何だったのでしょうか。

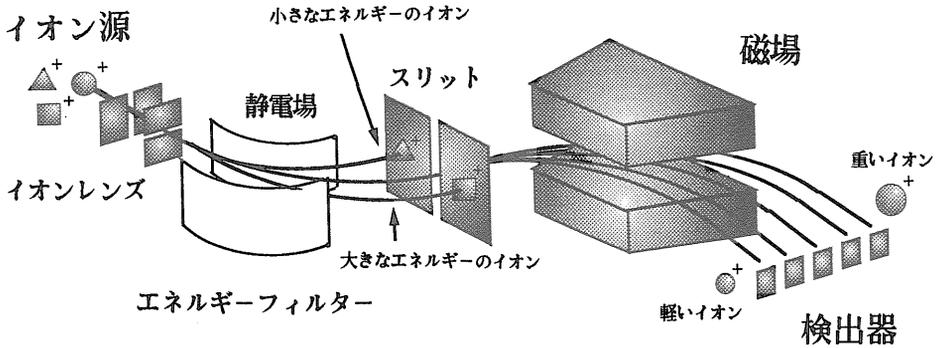
最も大きな原因は、イオン源の不安定性に起因する信号強度の“ふらつき”にあるといえます。表面電離型質量分析計(Thermal Ionization Mass Spectrometry, TIMS)においては、フィラメント表面から発生する分析元素イオンは静的であり、分析元素

イオンの信号強度は安定しています。フィラメント上の分析試料が少なくなれば、信号強度は減衰しますが、その減衰の速度も質量分析計の質量走査速度に比べれば十分に長い時間スケールで起こります。これに対しICP-MSでは、ICP電源に由来する振動(50あるいは60ヘルツのふらつき、それらの倍数波である100, 150, 120, 180ヘルツなどの周波数のふらつき)、プラズマガス(アルゴンガス)のガス流の振動(脈流)、プラズマ内への試料導入速度のふらつき(試料溶液を送り込むペリスタポンプの脈流)、などがイオン信号のふらつきの原因です。さらにこれらのふらつきは質量走査速度に対して無視できない早さで起こっています。質量走査において同位体分析を行なう場合、これらの信号強度のふらつきは、各同位体の信号強度に対して異なる程度の影響を与えてしまい、分析精度を低下させる直接的な原因となります。しかし、複数のイオンを同時に検出することができれば、各同位体の信号強度比(同位体組成比)をとることにより、こうしたイオン信号のふらつきは打ち消され、同位体分析精度は大きく向上するはずですが。

多重イオン検出器を持つ磁場型ICP-MSの全体図を第4図に示します。同位体組成分析に重点をおいたこの装置は、現在、英国の会社から市販されており、一度に7つの同位体信号を同時に検出することが可能です。

多重検出により、どれくらい同位体分析精度が向上したか鉛同位体組成分析を見てみましょう。

鉛は、 ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb の4つの安定同位体からなります。このうち、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb の3つの同位体はそれぞれ、 ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{232}Th からの放射壊変による付加を受け、試料の起源や年代に応じて鉛同位体組成が変動します。NIST (National Institute of Standard and Technology)から配布されている鉛標準溶液(SRM Pb-981)を直接ネブライザー(噴霧器)によりプラズマ内に導入し、同位体分析を行った結果を第2表に示します(Walder et al., 1993a)。 ^{204}Pb は同位体存在度が小さく、分析精度がやや低くなっていますが、それでも ^{204}Pb を分母にとった分析において0.02~0.03%程度の同位体分析精度が得られています。さらに、同位体存在度の大きな同位体どうしの同位体組成分析($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)では、同位体分析精度0.005%(50 ppm)が得



第4図 扇状磁場型-多重検出-ICP-MS (MD-ICP-MS)

ICPによりイオン化された分析元素は、まずエネルギーフィルターによりエネルギーが揃えられ、続いて磁場型質量分析計によって質量分離が行われる。複数の検出器(図では5つですが、市販されている装置は7つのファラデー検出器を備えています)により同位体信号を同時に検出することにより、同位体分析精度が向上する。

られています。ちなみに四重極質量分析計を用いたICP-MSにおいては、²⁰⁴Pbを基準とした同位体分析においては、0.5%程度、²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb同位体分析においては、0.1%程度の分析精度ですから、同時検出による精度の向上が大きいことが分かります。ここで得られた同位体分析精度は、表面電離型質量分析計(TIMS)により得られる同位体分析精度に迫るものといえます。但し、現在のMD-ICP-MSがTIMSにかなわない点もあります。それは元素検出感度です。第2表で示した同位体分析結果を得るためには、鉛は数100ナノグラム(1ナノグラムは10⁻⁹グラム)必要でした。これに対してTIMSでは、およそ100分の1程度の鉛の量で同程度の同位

体分析精度が得られます。確かに、現在のMD-ICP-MSにはファラデー検出器を用いているため、例えば二次電子増倍管やイオンカウンティング法を用いれば、3桁以上の感度の向上は望めます。しかし、信号直線性や安定性からすればファラデー検出器が最も優れているため、検出器を替えることによる分析精度の低下は避けられないといえます。とすると、結局のところ、MD-ICP-MSは分析の迅速性のみが優れており、感度的にはTIMSにかなわないのでしょうか。だとすると、MD-ICP-MSは、単に分析が迅速なだけなのでしょう。

答えは、“NO”です。次の節では、多重検出ICP-MSの重要性を考えて行きたいと思います。

第2表 NIST SRM Pb-981の鉛同位体組成分析結果(Walder at al., 1993a)

測定 [#]	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb*	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb*	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb*	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb*
1	36.695(0.017)	15.484(0.019)	16.939(0.013)	2.1663(0.005)
2	36.695(0.008)	15.484(0.007)	16.940(0.009)	2.1661(0.003)
3	36.692(0.026)	15.487(0.027)	16.939(0.024)	2.1661(0.004)
4	36.696(0.013)	15.486(0.016)	16.939(0.012)	2.1663(0.004)
5	36.676(0.009)	15.477(0.010)	16.930(0.007)	2.1662(0.004)
6	36.690(0.012)	15.480(0.017)	16.937(0.012)	2.1663(0.002)
平均 ⁺	36.691±0.015	15.483±0.008	16.937±0.008	2.1662±0.0002
%誤差 [#]	(0.021%)	(0.025%)	(0.022%)	(0.005%)
NIST値 ⁺	36.721±0.036	15.491±0.015	16.937±0.011	2.1681±0.0008

= 各測定は、5秒積算をそれぞれ10回繰り返し。

* 括弧のなかは、各測定の%誤差

+ 誤差は2σ値

%誤差は1σで計算

4. MD-ICP-MS の重要性

まず第一に、MD-ICP-MS の特長として分析の迅速性をあげることができます。鉛同位体組成分析においては第2表の結果を得るのに、10分程度しかかかっておらず、ICP-MS 本来の“sample throughput の高さ”は、MD-ICP-MS においても失われていません。しかし、MD-ICP-MS の重要性は迅速性だけではなく、以下にあげるような点についてもその重要性をあげることができます。

i) TIMS により分析できない元素の同位体分析

先ほどの鉛の同位体分析においては、MD-ICP-MS は、TIMS に感度的にかなわない、と述べました。しかし、全ての元素についてTIMSのほうが感度的に有利なわけではありません。先にも述べたとおり、表面電離イオン源ではイオン化効率が元素の物理化学的特性(揮発性やイオン化ポテンシャルなど)に大きく依存し、高いイオン化効率(高感度)で安定したイオンビームが得られる元素があるのと同時に、イオン化効率が極端に低い(感度の低い)元素もあります(元素間でイオン化効率が大きく異なることが、表面電離型イオン源が試料の定性分析に適さない大きな理由になっています)。例えば、ハフニウム高精度同位体組成分析は、ルテチウム-ハフニウム年代測定法(^{176}Lu の β -壊変による ^{176}Hf 同位体成長を用いた年代測定法)の実用化に不可欠ですが、TIMS においてハフニウムは安定したイオンビームを得るのが難しく、分析困難な元素の一つでありました。しかし、ICP-MS に用いられているプラズマイオン源は、周期表の殆どの元素について90%以上のイオン化効率が得られ、ハフニウムについても安定したイオンビームを得ることができます(Walder et al., 1993a)。JMC (Johnson Matthey Company)の475-Hf 試薬の $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 同位体分析結果を第3表に示します。各測定における積算回数が、鉛の場合(第2表)の10倍程度になっているため、使われた元素量も多くなっていますが(およそ400ナノグラム)、同位体精度は鉛以上のものが得られており、 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 同位体比における測定精度は、35 ppm 程度となっています。ハフニウムのように、表面電離型質量分析計において安定したイオンビームが得にくい、あるいは得られない元素について、MD-ICP-MS は重要な装置となり

第3表 JMC 475-Hafnium 同位体組成分析結果
(Walder et al., 1993a)

測定 ^a	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ [*]
1	0.282187(0.0020)
2	0.282188(0.0018)
3	0.282189(0.0018)
4	0.282203(0.0035)
5	0.282187(0.0029)
6	0.282210(0.0029)
平均 ⁺	0.282194±0.000020
%誤差 [#]	(0.0035%)
推奨値 [*]	0.282195±0.000015

* $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}=0.7325$ に規格化。括弧の中は各測定誤差

= それぞれの試料は5秒積算の100回繰り返し

+ 誤差は2σで計算

%誤差は1σで計算

ます。

しかしこれだけでは、MD-ICP-MS の重要性は、TIMS の“重箱のすみつつき”の印象を与えてしまうかもしれません。しかし、MD-ICP-MS の重要性はこれだけではありません。

ii) 正イオン質量分析の重要性

表面電離型イオン源では、イオン化ポテンシャルの大きな元素については、安定した正イオンビーム(M^+)を得るのは難しく、負イオンとして質量分析を行います(Negative Ion Mass Spectrometry)。例えば、白金族元素のひとつであるオスミウムは、イオン化ポテンシャルが大きな上、その酸化物は揮発性が高いため、TIMS では安定したオスミウム正イオン(Os^+)は得られません。そこで、オスミウムについては、 OsO_3^- というふうに酸素をつけたマイナスイオンとして質量分析を行っています。しかし、酸素には ^{16}O 、 ^{17}O 、 ^{18}O という3つの安定同位体が存在し、酸素が3つ付加したイオン(OsO_3^-)では、質量スペクトルはかなり複雑なものとなります。現在、負イオンによる分析においても、0.1~0.05%程度の同位体組成変動は測定されていますが、それ以上の小さな同位体組成変動を検出するには、さらに複雑な酸素同位体比の補正が必要となります。従って、TIMS により分析可能な元素といっても、そのおよそ1/3は負イオンとして分析しているわけですから、MD-ICP-MS を用いた M^+ による質量分析(正イオン質量分析, Positive Ion

Mass Spectrometry)は、やはり重要です。

iii) 同位体分別の補正～二同位体元素の分析

質量分析を行なう場合に問題となるものの一つに質量分析の際の同位体分別をあげることができません。例えばTIMSの場合、イオン化の際に元素の蒸発・イオン化が同時に起こりますので、元素の蒸発現象に起因する同位体分別(Mass Fractionation)が起こります。例えば、分析の最初には軽い同位体が選択的に蒸発し、試料がなくなってくると(分析の最終段階)、フィラメント上には重い同位体に濃縮した試料が残っていることとなります。このイオン化の際の同位体分別は特に軽元素において問題となります。TIMSにおいては、こうしたイオン化の際の同位体分別の補正が容易ではありません(例えば、補正係数が時間とともに変化するなど)。MD-ICP-MSでは、同位体分別に対して、三つの補正方法を取ることができます。

一つは、同位体組成が変動しない安定同位体を用いる方法です。これは、第3表に示したハフニウム同位体分析の際に用いた方法です。ハフニウムには、同位体組成が変動する ^{176}Hf の他に、 ^{174}Hf 、 ^{177}Hf 、 ^{178}Hf 、 ^{179}Hf 、 ^{180}Hf が存在します。そこで、例えば、同位体組成の変動しない $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比をモニターして、その比が標準値になるような補正係数を求めれば、測定された $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比を補正することができます。ただしこの補正方法は、同位体組成が変動しない同位体が2つ以上存在する元素についてのみ適用が可能です(鉛同位体組成分析においては、同位体組成が変動しないのは ^{204}Pb だけなので、この補正法は使えません)。2つめの補正方法は、分析試料の前後に標準試料(同位体組成既知の試料)を分析し補正係数を求める方法です。以上2つの補正方法は、TIMSや従来の四重極質量分析計ICP-MSによる同位体組成分析に広く用いられている方法ですが、標準試料と未知試料の間で、補正係数が全く同じになるかどうかの保証が得られない場合、データの信頼性が低下します(標準試料と未知試料の間で、マトリックス組成や分析元素濃度などが異なると、同位体分別効果の現れかたが違う場合があります)。3つめの補正方法は外部補正法(External Correction Method)と呼ばれる方式で、分析元素と近い質量数をもった補正用元素(同位体組成があらかじめ分かっているもの)を添加し、こ

の元素から得られた補正係数により分析元素の同位体分別効果を補正する方法です。この補正方法は、分析元素とともに補正用の元素を同時にイオン化する必要があるため、TIMSでは用いることが難しい補正方法といえます(表面電離イオン化は、元素間の感度差が大きいのに加えて、最適イオン化を行なうためのフィラメント温度が元素間で異なる)。第2表に示した鉛同位体分析においては、この外部補正法が用いられています。ここでは、試料溶液にタリウム(^{203}Tl と ^{205}Tl の二つの同位体からなる、 $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}=2.3871+0.0010, 3\sigma$)を添加し、鉛の分析の際に同時にタリウムの同位体比をモニターし、求めたタリウム同位体比から補正係数を求め、鉛同位体の補正を行います。元素が異なれば当然それぞれの元素の揮発性やイオン化効率などにも違いが生じるため、外部元素により求められた補正係数を分析元素の補正に用いることは少々危険な感じを受けます。現に、四重極質量分析計を用いたICP-MSでは、同位体分別効果の現れ方が元素ごとに若干異なっています。しかし、第2表に示した鉛同位体組成分析結果をみると、この外部補正法が有効であることが分かります。外部補正法が有効に行われた大きな理由は、磁場型質量分析計にあると言えます。四重極質量分析計では、イオンの透過効率が質量数やイオンのエネルギーの違いによって変動しますが、MD-ICP-MSに用いられている磁場型質量分析計では、イオンの透過効率に違いが少なく、同位体分別の原因は、主としてプラズマ内でのイオン化の段階とプラズマからのイオン抽出過程にあるといえます。この外部補正法をうまく用いることによって、従来、正確な同位体組成分析が困難であった元素についても信頼性の高いデータを得ることができます。例えば、同位体が2つの元素の分析(例えば、リチウム、硼素、銀、インジウムなど)、同位体存在度の変動しない同位体が1個しか存在しない元素(例えばマグネシウム、鉛など)、さらに、予期せぬ同位体組成の変動が現れる元素(ウランのフィッションによる生成核種の寄与を受けている元素、宇宙線生成核種、核反応物など)などは、その代表例といえます。

以上の様なメリットを考えますと、MD-ICP-MSが決してTIMSの捕足的な装置ではないことがお分かりいただけたと思います。

5. MD-ICP-MS の応用～固体試料の同位体組成分析

地球科学の分野では、試料の局所部分の元素存在度・同位体組成情報の重要性が増しています。例えば、試料中の各鉱物ごとの微量成分組成や同位体組成、元素の拡散の様子などを分析すれば、試料が経てきた熱的進化過程を詳細に議論することができます。また、隕石試料のように、それぞれのインクルージョンが異なる起源を持っているものを分析する場合には、固体試料から“in situ”で鉱物あるいはインクルージョンごとの化学組成分析あるいは同位体組成分析を行なうことも重要です。こうした局所分析においては、二次イオン質量分析計(Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS)が成果をあげてきました。SIMSについては、1992年2月号の地質ニュースにおいて特集号が組まれていますので、その原理、特長、重要性などについてはそれを参考にさせていただきたいと思います。これまでSIMSが主流であった固体試料の直接同位体分析においても、MD-ICP-MSが成果をあげつつあります。これは、MD-ICP-MSにレーザーを組み合わせることにより実現されました。

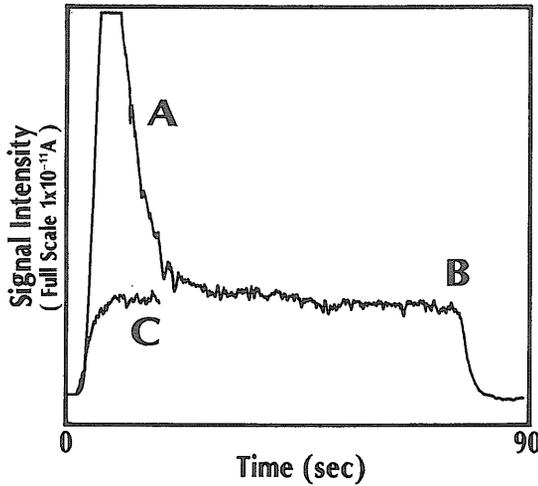
レーザーとICP-MSの組合せは、レーザーアブレーション-ICP-MS(Laser Ablation-ICP-MS)として既に実用化されており、固体試料の直接分析法として広く用いられてきました。この方法は、固体試料表面に絞り込んだレーザービームを照射し(通常、Nd-YAG Laserが用いられている)、固体試料を局所的に蒸発させ、イオン源であるプラズマ内に導入するものです。この方式では、レーザーによるサンプリングとイオン化が独立に行われるため、定量性が高く(元素間のイオン化効率の差が小さい)、またSIMSで問題となる分子イオンによる質量スペクトル干渉も少なくなっています。レーザー照射によりつくられるクレーターは、元素検出感度から実用的には水平方向20ミクロン、深さ10ミクロン程度(深さについてはショットの回数に依存します。1ショットあたり数ミクロンが目安です)、最小のもので水平方向5ミクロン程度、深さ2～5ミクロン程度のサイズを持っており、固体試料分析の空間分解能としてはSIMSには及びません。しかし、固体試料を真空容器内に導入する必要がないこと

(迅速分析が可能)、試料の電荷蓄積効果(Charge-up Effect)が問題にならないこと(絶縁物の分析が容易)、SIMSに比べて定量性が高いなどが特長であるといえます。

従来、レーザーアブレーション-ICP-MS法は固体試料の多元素同時定量に広く用いられてきました。しかしこの方法では、パルス状(毎秒5～20ショット)レーザーにより試料をサンプリングするため、固体試料の蒸発もパルス状に起こります。また、レーザー照射にともない、試料表面が削られてしまうため、1回の照射によりサンプリングされる試料の量の変動します。こうした原因により、分析元素の信号強度はふらついたものとなり、質量走査による同位体分析においては精度を上げることは困難でした。そこで、MD-ICP-MSを用いた分析が重要になります。複数の検出器を用いて分析元素の同位体を同時に検出することにより、サンプリング量の変動に起因する分析精度の低下を避けることができます。

さらに、レーザーアブレーション法においてMD-ICP-MSを用いることにより分析感度を高めることもできます。レーザーアブレーション法では、最初の照射(1ショットめ)が最適条件であるため、サンプリングされる量も多いことが分かっています(レーザーの焦点は試料の表面に合わせるため、照射により試料が削れてしまうと、焦点がずれてしまい、サンプリング量が減ってしまうため)。レーザーサンプリングによる分析元素信号強度の経時変化を第5図に示します。従来の四重極質量分析計を用いたICP-MSにおいては、1ショットめの強い信号はトランジエントであるため分析に使うことはできず、信号強度が落ち着く安定領域に入った段階で分析(データ取得)を開始します。これは、高感度で分析するという点からすれば、重要な信号を捨ててしまっていることとなります。しかしMD-ICP-MSでは、こうしたトランジエントな信号も捨てることなく、同位体分析に用いることができます。

レーザーアブレーション法とMD-ICP-MSを用いた固体標準試料中の鉛同位体分析例を見てみましょう(Walder et al., 1993b)。分析に用いられた試料は、NIST標準試料SRM 610(ガラス標準試料)です。この試料にパルスレーザーを照射します(Nd-



第5図 レーザーアブレーション-ICP-MSにおける分析元素信号強度変動
 A: 焦点を合わせた新しい試料表面にレーザー照射を行った場合、サンプリングされる試料量が多く、強い信号強度が得られる。しかし、その信号はすみやかに減衰し、やがて安定となる(四重極質量分析計を用いたICP-MSでは、この領域で分析を行なう)。
 B: レーザー照射を止めると、信号はすぐに減衰する。
 C: 再度同じ場所をレーザー照射しても、Aのような強い信号強度は得られず、Bと同じ強さとなる(Andrew et al., 1993bを改訂)

YAG Laser, Q-Switch Mode, 2 mJ, 8 Hz)。この試料には、濃度として62 ppmのタリウムが含まれていますので、同位体分別の補正は、先に述べた外部

補正法を用いることが出来ます。MD-ICP-MSにより求めた鉛同位体組成分析結果を第4表に示します。同位体存在度の小さな²⁰⁴Pbを分母とした同位体比測定において、0.1%程度の分析精度が、また²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pbにおいては0.08%の分析精度が得られています。得られた結果を他の分析法により求めたものと比較してみましょう。第4表にはMD-ICP-MSにより得られた分析結果とともに、TIMSおよびSIMSにより得られた分析結果もあわせてのせてあります(TIMSの分析においては試料は化学処理されています)。MD-ICP-MSにより得られた結果は、TIMSやSIMSにより求められたものと誤差範囲で一致していることが分かります。MD-ICP-MSによる分析結果は、SIMSにより得られた分析精度をうまわっています。さらに注目すべきことは、MD-ICP-MSによる分析では、試料の化学処理を全く行っていないにもかかわらず、TIMSと同等の同位体分析精度が得られていることです。標準試料の分析であるとはいえ、同位体組成分析において同時検出が精度の向上に非常に有効であることがわかります。

しかし現段階では、固体試料分析において、MD-ICP-MSが全く問題なく使えるわけではありません。ここで分析したNIST 610 Glass Standard中には、426 ppmの濃度の鉛が含まれています。数100 ppm以上の存在度があれば、同位体分析精度は、TIMSやSIMSに匹敵するものが得られま

第4表 NIST SRM 610 Glass Standard中の鉛同位体組成分析結果 (Walder et al., 1993b)

	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb*	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb*	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb*	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb*	No of Craters
1	36.942(0.030)	15.516(0.011)	17.061(0.016)	2.1653(0.0009)	10
2	36.948(0.038)	15.498(0.015)	17.050(0.017)	2.1671(0.0017)	9
3	36.941(0.043)	15.516(0.017)	17.048(0.016)	2.1669(0.0011)	14
4	36.944(0.017)	15.508(0.007)	17.045(0.007)	2.1674(0.0002)	12
5	36.985(0.032)	15.518(0.010)	17.060(0.009)	2.1679(0.0009)	13
6	36.929(0.015)	15.499(0.006)	17.041(0.007)	2.1671(0.0005)	12
平均*	36.948±0.038	15.509±0.018	17.051±0.016	2.1670±0.0018	
%誤差	(0.10%)	(0.11%)	(0.09%)	(0.08%)	
TIMS*	36.989±0.024	15.506±0.010	17.049±0.012	2.170 ±0.002	
SIMS*				2.160 ±0.006	

* 括弧の中は%誤差で2σとして計算

+ TIMS:表面電離型質量分析計 SIMS:二次イオン質量分析計

すが、実用的にはまだ十分な元素分析感度であるとはいえません。

レーザーアブレーション法を用いたMD-ICP-MSにおける試料導入効率を計算してみましょう。第4表の結果を得るためにレーザー照射され蒸発させられた鉛の量(試料の量ではありません)は、1つのクレーターあたり、おおよそ 9×10^{-11} グラム(Walder et al., 1993b)です。これを鉛原子の個数に換算すると、

$$9 \times 10^{-11}(\text{gram})/207.2(\text{gram/mol}) \times 6 \times 10^{23}(\text{atom/mol}) = 2.6 \times 10^{11}(\text{atoms})$$

となります。鉛の ^{208}Pb は、存在度がおおよそ50%ですので、レーザー照射された ^{208}Pb は、おおよそ 10^{11} 個となります。一方、検出されたイオン信号の強度(電流値)は、平均値として 10^{-11} アンペアが10秒程度ですから、検出されたイオンは、

$$10^{-11}(\text{Coulomb/sec}) \times 10(\text{sec})/1.6 \times 10^{-19}(\text{Coulomb/ion}) = 6 \times 10^8(\text{ions})$$

となります。従って、サンプリングされた鉛のうち、検出器まで到達した割合は、

$$6 \times 10^8/10^{11} = 6 \times 10^{-3}(0.6\%)$$

と計算できます。ICP-MSには、大気圧プラズマイオン源からイオンを真空部に抽出しなければなりません。この抽出効率も考慮した上で、0.6%という検出効率が得られていることは驚嘆に値します。現在の多重検出ICP-MSは、検出器としてフェラデー検出器を用いています。従って、SIMSと同様に、二次電子増倍管(SEM)を用いることにより、元素検出感度を数桁向上することも可能だと考えられます。現在問題となっている元素検出感度についても、今後、MD-ICP-MSの性能が大きく向上する可能性も十分にあるといえます(但し、先にも述べたとおり、SEMは高感度ではありますが、フェラデー検出器に比べて信号直線性、安定性などがやや低く、SEMを用いることにより同位体分析精度が低下することは避けられません)。また同時に、レーザーサンプリング技術についても、水平方向で5~10ミクロンサイズにまで絞り込む技術が実用段階に入りつつあり、感度だけでなく分析の空間分解

能の点においても、MD-ICP-MSは、SIMSに決して引けをとらない装置となる可能性を持っています。

6. ま と め

ICP-MSが開発されてからおおよそ15年、装置が市販されるようになってから10年が経過しました。その間の装置の進歩はめざましく、昨年の国際プラズマ質量分析学会(第3回ダーラムコンフェレンス)では、筆者を含めた何人かの研究者がTIMSを意識したICP-MSの分析性能の高さについての議論を行っていました(分析の迅速性、化学処理、精度や感度の比較)。これは、ICP-MSがよりTIMSに近づいたことを何より物語っていると言えます。バルク分析においてTIMSが頂点にあり、また、局所分析においてSIMSが一方の頂点に位置しているとすると、ICP-MSは、その中間的な位置に存在しています。しかし、注目すべきことは、ICP-MSがその両方の頂点にむかって、確実に領土を広げている感が強いことです。

本原稿を作成するにあたり、北里大学・島村 匡教授に数々の貴重な意見をいただきました。ここで感謝いたします。

引用文献

- Walder, A. J., Freedman, P. A., Platzner, I. Isotope Ratio Measurement of Lead, Neodymium and Neodymium-Samarium Mixtures, Hafnium and Hafnium-Lutetium Mixtures with a Double Focusing Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 8, 19-23 (1993a).
- Walder, A. J., Abell, I. D., Platzner, I., Freedman, P. A. Lead Isotope Ratio Measurement of NIST 610 Glass by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, 48B, 397-402 (1993b).

HIRATA Takafumi (1993): Precise Determination of Isotopic Compositions of Trace Elements with ICP Multiple-collection Mass Spectrometer.

<受付: 1993年6月1日>