

同位体分析の基本的原理

中野 孝教

この度、2016年の入門講座として「精密同位体分析」を企画いたしました。

従来、同位体の分析では、特に地球化学や環境分析に関連した科学分野において、年代測定やトレーサー分析をはじめとした、主に同位体比分析に着目した分析技術の開発が行われてきました。しかし、近年における機器精度の進歩および分析技術の向上により、同位体比のみならず定量を含むより精密な分析が可能となり、今やこれらの科学分野を越えて、薬物代謝や化合物同定など製薬開発の分野にも応用範囲を広げ、幅広い分野で活用されています。

そこで本講座では、分析化学の初修者であっても理解できるように平易に解説し、精密同位体分析についての理解を進めるとともに、さらに活発な活用に繋げることを企図いたしました。特に、精密同位体分析に使用される各装置については、読者のより深い理解に寄与するよう、原理と応用の両面から解説いたしますので、どうぞご期待ください。
〔ぶんせき編集委員会〕

1 はじめに

同位体の存在量を精密に分析する技術開発（同位体分析）は、分析化学や地球化学の分野でなされ発展してきた。その有効性が理解されるとともに、地球・宇宙物質を対象とする地球惑星科学だけでなく、生物を対象とする生態学、人間を対象とする医学や考古学、さらに農水産物を対象とする農学や水産学、物性の機能評価や素材開発などを対象とする工学など、様々な分野で利用されている。

研究分野の拡大は、分析法や分析機器の新たな進展をもたらす。自動分析化が進み、多くの試料を短時間で簡便に分析できるようになった。それに伴い、環境のモニタリングや食品のトレーサビリティなど、たくさんの同位体データを利活用する新たな展開も見られる。測定可能な同位体の種類や数も急増しており、同位体についてもビッグデータの時代に入ってきた。研究はデータの信頼度に支えられている。精度や確度に優れた同位体分析は、こうしたデータの二次利用を図る上でもますます

重要になっている。

すべての物質は同位体で構成されており、同位体分析の適用範囲は今後も増大するに違いない。しかし同位体と言っても様々な種類があり、対象とする同位体や試料によって、分析の方法や利用する機器も異なる。目的に応じた精密分析を行うためには、同位体に関する原理的な理解に加えて、計測トレーサビリティの基礎となる標準物質やワーキング試料の整備も不可欠である。ここでは、近年著しい進展を遂げている同位体分析法の基本について概説する。

2 同位体

2.1 放射性同位体と安定同位体^{1)~9)}

原子は、原子核とその周囲に存在する電子（核外電子と言う）で構成される。原子核は陽子と中性子で構成され、両者を核子と言う。陽子数が同じで中性子数が異なる原子があり、これを同位体と言う。陽子数が同じ原子の集合を元素、陽子数と中性子数が同じ原子の集合を核種と呼ぶ。電子の質量は核子の約1/2000と小さいので、原子の質量は陽子と中性子の総和にほぼ等しい。

陽子の個数を原子番号、陽子と中性子の個数の和を質量数と言い、それぞれ元素（原子）および核種（同位体）を特徴づける数値である。質量数が同じでも原子番号が異なる核種を同重体と言う。陽子数がZ、中性子数がNの元素Xの場合、質量数AはZ+Nであり、核種や同位体は A_ZX として表記される。原子の質量の単位は、炭素（ ${}^{12}_6C$ ）の核種1個の質量を1/12とすることが定められており、統一原子質量単位（u: unified atomic mass unit）と言う。1 uは 1.660539×10^{-24} gであり、陽子（ 1.0072765 u : $1.6726219 \times 10^{-24}$ g）に比べて中性子（ 1.0086649 u : $1.6749274 \times 10^{-24}$ g）はわずかに重い。

これまでに118種類の元素（表1）が確認されているが、核種数は約3400種に及んでいる。核種や同位体は原子核の安定性の違いにより、放射性核種（同位体）と安定核種（同位体）に分けられるがその大半は放射性である。上記元素のうち、原子番号が93番のネプツニウム（Np）以上の重い元素は人工的に合成されたもの

表 1 周期表

1 1H 2	2 11a																18 2He 2																				
3Li 2	4Be 1											5B 2	6C 2	7N 2	8O 3	9F 1	10Ne 3																				
11Na 1	12Mg 3	3 11B		4 1V		5 VB		6 VIB		7 VIIB		8 VIIIB		9 VIIIB		10 VIIIB		11 IIB		12 IIB		13Al 1	14Si 3	15P 1	16S 4	17Cl 2	18Ar 3										
19K 2	20Ca 5	21Sc 1	22Ti 5	23V 1	24Cr 4	25Mn 1	26Fe 4	27Co 1	28Ni 5	29Cu 2	30Zn 5	31Ga 2	32Ge 4	33As 1	34Se 5	35Br 2	36Kr 5	37Rb 1	38Sr 4	39Y 1	40Zr 5	41Nb 1	42Mo 6	43Tc	44Ru 7	45Rh 1	46Pd 6	47Ag 2	48Cd 5	49In 1	50Sn 10	51Sb 2	52Te 6	53I 1	54Xe 8		
55Cs 1	56Ba 6	ランタノイド		72Hf 5	73Ta 1	74W 5	75Re 1	76Os 7	77Ir 2	78Pt 5	79Au 1	80Hg 7	81Tl 2	82Pb 3	83Bi 1	84Po	85At	86Rn	87Fr	88Ra	アクチノイド		104Rf	105Db	106Sg	107Bh	108Hs	109Mt	110Ds	111Rg	112Cn	113Uut	114Uuq	115Uup	116Uuh	117Uus	118Uuo
ランタノイド系列		57La 1	58Ce 3	59Pr 1	60Nd 5	61Pm	62Sm 5	63Eu 2	64Gd 6	65Tb 1	66Dy 7	67Ho 1	68Er 6	69Tm 1	70Yb 6	71Lu 1																					
アクチノイド系列		89Ac	90Th 1	91Pa	92U 2	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	102No	103Lr																					

$\begin{matrix} X \\ Z \end{matrix} \begin{matrix} A \\ B \end{matrix}$ X 元素記号 A 安定同位体核種の数
 Z 原子番号 B 長寿命放射性同位体核種の数 (赤字: 半減期が10億年~1000億年、黒字: 半減期が1000億年以上)
 赤字: 放射性核種だけの元素 abc 人工的に合成された放射性元素
 太字: 地質年代測定に用いられている半減期が長い(>10億年)放射性核種を有する元素
 安定同位体核種の数 1 2 >3

で、すべて放射性である。地球上に存在する 92 元素のうち、テクネチウム (Tc) とプロメシウム (Pm) およびビスマス (Bi) からウラン (U) までの合計 12 の元素もすべて放射性である。このうち 3 元素 (U, Th, Bi) を除くと半減期が短く、それらの存在量はたいへん低い。

半減期が 10^{19} 年以上の非常に遅い放射壊変は、現在の技術でも壊変速度の実測が難しい。こうした技術的制約もあり、長寿命の放射性同位体と安定同位体との間に明確な基準があるわけではない。隕石や岩石、鉱物の年代測定には、ルビジウム-ストロンチウム法やサマリウム-ネオジウム法、ウラン-鉛法など、親元素である放射性同位体と娘元素である安定同位体を組み合わせた様々な方法がある。これら年代法の娘元素である ^{146}Nd や ^{204}Pb も放射壊変するが、半減期は共に 1 兆年以上であり (2.29×10^{15} 年および 1.4×10^{17} 年)、安定同位体として扱われている。表 1 で半減期が 1000 億年以上の核種は 27 種あり、ビスマス (^{209}Bi) も含まれる。これら核種も含めると、安定核種 (安定同位体) は 279 種類、安定同位体だけの元素は 80 種類となる。

2・2 同位体の存在度と安定性^{1)~3)5)7)8)}

原子の振る舞いを扱う量子力学では、粒子のエネルギー (E) は質量 (m) と光の速度 (c) の二乗を掛け合わせたものに等しい ($E=mc^2$)。原子核の質量は、陽子と中性子の総質量に比べてわずかに小さい。この原子核の質量欠損は核子の結合エネルギーに相当する。結合エネルギーは原子核の安定性に関係しており、原子番号 26 の鉄が最大である。鉄より軽い元素あるいは重い元素になるほど、結合エネルギーは減少する。

元素は星の誕生から消滅の過程で生まれる。水素からヘリウムさらに炭素や酸素などの元素が合成される核融合反応では、元素合成とともに結合エネルギーが増加す

るので、大量の熱が発生する。核融合は熱エネルギーが継続して発生する発熱反応である。恒星の大きさにもよるが、鉄までの元素は星の内部で合成される。これに対して、鉄より重い元素が合成される反応は吸熱反応なので、鉄以上の重元素は中性子捕獲のほか、超新星の爆発に伴う中性子核分裂反応で合成されると考えられている。

重元素になるほど陽子が多く、その電気的反発により原子核は不安定になる。このため重元素は、陽子に対する中性子の割合や放射性核種が多い。太陽系の元素存在度も、重元素になるほど少なくなるが、原子番号が偶数の元素の存在度は隣接する奇数の元素に比べて高いなどの規則性があり、オッド-ハーキンスの法則と呼ばれる。279 の安定核種のうち、陽子と中性子が共に偶数の核種は全体の約 60 % の 165 種類であり、どちらかが偶数の核種は 110 種類である (表 1)。両核子が共に奇数の安定核種は 4 種類 (^2H , ^6Li , ^{10}B , ^{14}N) に過ぎず、いずれも軽元素である。表 1 において、原子番号が偶数の核種は奇数の核種に比べて安定核種が多い。核子が偶数の元素は奇数の元素に比べて安定であり、原子番号とともに同位体の存在度に反映されている。

2・3 同位体比の表現法^{1)~10)}

安定同位体を上記のように定義 (半減期: >1000 億年) すると、2 種類ある元素は 23, 3 種類以上ある元素は 38 である (表 1)。したがって、安定同位体比を測定できる元素は 61 種類である。ある試料に含まれる元素 X (原子番号: Z) を構成する同位体 (^iX) の他の同位体 (^jX) に対する存在割合 (Z を省略し、 ^iX と表現することが多い) は、各同位体の個数 (^iN , ^jN) の割合 ($R_{j/i} = ^j\text{N}/^i\text{N}$) で表現される。同位体比は、一般に低質量数に対する高質量数の同位体の個数の割合で表現されるが、その変化は小さいので、次式のように、同位体比

が既知の標準試料との千分率偏差(‰)として表現する。

$$\delta X_{\text{試料}} = \left(\frac{(R_{j/i})_{\text{試料}} - (R_{j/i})_{\text{標準試料}}}{(R_{j/i})_{\text{標準試料}}} \right) \times 10^3$$

同位体研究が多くなされている水素、炭素、窒素、酸素、硫黄などの軽元素は、低質量核種 (^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{32}S) の存在度が95%以上と圧倒的に多い。千分率偏差として表現することで、同位体比の数値としての特徴をとらえやすくなっている。Li ($^6\text{Li}/^7\text{Li}$), B ($^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$), Si ($^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}/^{30}\text{Si}$), Cl ($^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$), Fe ($^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}/^{58}\text{Fe}$) などの元素の安定同位体比も、千分率偏差で表現することが多い。

同位体比の変動幅がさらに小さい場合は、1万分率偏差として表現する。半減期が長い放射性起源の安定同位体は変化の程度が一般に小さく、こうした表現を用いることが多い。上記した δX の場合は、以下のように表される。

$$\epsilon X_{\text{試料}} = \left(\frac{(R_{j/i})_{\text{試料}} - (R_{j/i})_{\text{標準試料}}}{(R_{j/i})_{\text{標準試料}}} \right) \times 10^4$$

標準試料は、同位体の種類や研究対象によって様々な物質が用いられているが、新たに分析法が開発されている同位体では、適切な標準試料が整備されていない場合もある。

3 同位体比の変化要因

地球物質の原材料は、太陽系が形成される時に取り込まれたものである。一方隕石は太陽系形成時の情報を保持しており、現在の地球物質には見られない特異な同位体比を示す例が報告されている。また大気上層では、窒素や酸素が宇宙線と反応して ^3H や ^{14}C などの放射性同位体が生じている。こうした地球系外の物質やその相互作用によって生ずる同位体を除くと、地球を構成する各種元素の同位体比は、基本的には45.7億年におよぶ地球進化の結果生じたものである。地球はその形成時に全球規模で溶融したので一様になり、同位体的に均質な物質から出発したと考えられている。20億年前に形成したアフリカ・ガボンのオクロウ鉱床では、濃縮したウランの核反応により様々な元素について同位体異常が知られている。こうした例外を除くと、地球上で安定同位体比が変化する要因は、半減期が長い放射壊変と同位体効果に起因する分別作用に分けられる。

3.1 放射壊変²⁾⁶⁾¹⁰⁾

岩石や隕石に含まれている諸元素の多くは、岩石・隕石の形成後に閉鎖系となる。原子番号 Z1 で質量数 k の放射性 (r:radioactive) の親核種 ($^k_1\text{P}_r$) と、原子番号 Z2 で質量数 j の放射起源 (r:radiogenic) の娘核種 ($^j_2\text{D}_r$) および放射壊変しない安定 (s:stable) な核種

($^j_2\text{D}_s$) の個数を、それぞれ N_r^D , N_r^D , N_s^D として表現すると、それらの間には以下の関係が成立する。

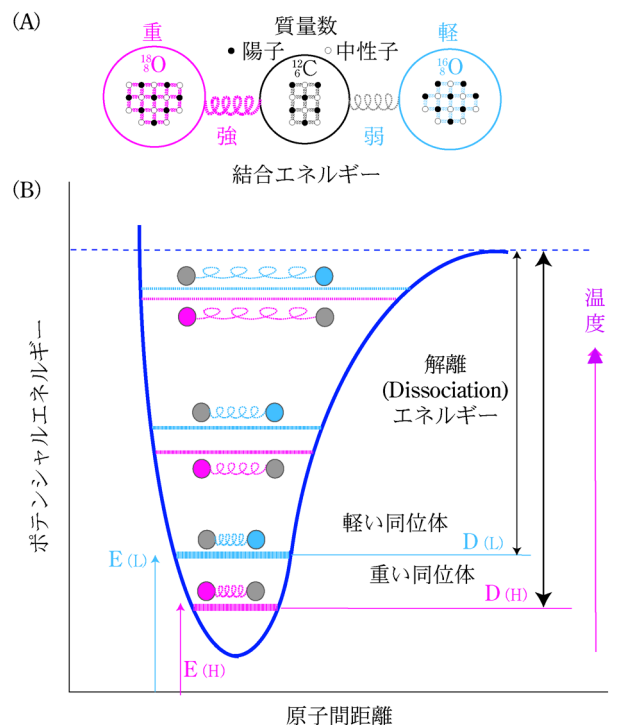
$$\left(\frac{N_r^D}{N_s^D} \right)_{\text{現在}} = \left(\frac{N_r^D}{N_s^D} \right)_{\text{形成時}} + \left(\frac{N_r^P}{N_s^D} \right)_{\text{現在}} \cdot (e^{\lambda t} - 1)$$

ここで λ は壊変定数、 t は形成後から現在までの時間である。 $(N_r^D/N_s^D)_{\text{形成時}}$ は初生値 (initial value) と呼ばれ、岩石や隕石ができた環境を示す指標である。この式から、現在の親元素の濃度と娘元素の濃度と同位体比を測定し、初生値を求めることで、岩石や隕石が形成した年代を決定できる。

3.2 同位体効果^{1)~3)7)~9)11)}

原子は、同じ元素あるいは他の元素の原子と結合した分子として存在する。原子や分子の化学的性質は核外電子で決められるが、核種によっても化学的および物理的な特性が異なる。これを同位体効果と言うが、その原因は同位体間の結合エネルギーの違いに起因している (図1)。

分子の運動エネルギーは、振動、回転、並進の3種類に分けられる。水素の場合は回転エネルギーも無視できないが、原子の結合に関与するのは主に振動エネルギー



重い同位体は軽い同位体よりポテンシャルエネルギーが低く、化学反応においてわずかだが大きな解離エネルギーを必要とする。両同位体の振動エネルギー準位の差は温度上昇と共に小さくなるので、同位体分別の違いの程度も小さくなる。

図1 (A) 二酸化炭素を構成する炭素同位体と二種類の酸素同位体における、核子および同位体の結合を示す模式図、(B) 2原子分子を構成する重い同位体と軽い同位体のポテンシャルエネルギーと原子間距離の関係

ギーである。最も単純な2原子分子の場合、分子振動は調和振動子モデルで近似される。振動エネルギーはポテンシャルエネルギーに相当し、二つの原子がある決まった距離の時に最少で、それより離れたり近づくと、ばねが伸縮するように増加する。元素aと元素bからなる2原子分子の場合、その質量を m_a と m_b とすると、分子の振動エネルギー (E_v) と振動数 (ν) は次式で表される。

$$E_v = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad \nu = \frac{1}{2} \pi \sqrt{k_s \left(\frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b}\right)}$$

ここで h はプランク定数、 n は振動量子数、 k_s は分子の結合力に相当する力定数である。どちらかの元素に同位体がある場合、上式より質量が重い同位体分子は軽い同位体分子に比べて振動数が少ないので、振動エネルギーも小さい。振動エネルギーが小さいことは、分子の結合エネルギーが強いことを示す。つまり質量数が重い同位体の方が軽い同位体に比べて強く結合している。例えば二酸化炭素 (CO_2) の場合、炭素 (^{12}C) と結合する重い酸素同位体 (^{18}O) のほうが、軽い酸素同位体 (^{16}O) に比べて振動エネルギーが低く結合が強い (図 1A)。

同位体によって振動エネルギーが異なるので、化学反応のように、分子を構成する原子の結合が切断・解離し、新たな分子が生ずるプロセスで同位体比は変化する。振動エネルギーが大きい軽い同位体を含む分子のほうが、重い同位体を含む分子に比べて解離に必要なエネルギーが小さいので、反応が速く進む (図 1B)。異なる物質間での反応が平衡にある場合でも、反応が一方向に進む動力学的過程でも、軽い同位体は振動エネルギーが大きい物質に分配される。このため水素同位体を除き、軽い同位体は液体、固体などの凝縮相に比べて気体により多く分配される。イオン結合の結合エネルギーは共有結合に比べて弱いが、イオン交換や吸着・脱着のプロセスでも同位体比は変化する。この関係は多原子分子の場合も同様であるが、実際の気体では非調和振動の効果が強い。さらに結晶では格子エネルギーの効果も加わるが、同位体効果の評価には振動エネルギーデータが不可欠である。

一方、分子は、その大きさや結合形態にかかわらず並進方向の自由度は3であり、並進の運動エネルギー (E_T) は次式のようにボルツマン定数 (k) と絶対温度 (T) の積で表される。質量数が軽い同位体 (^iX) をもつ分子も重い同位体 (^jX) をもつ分子も、等温下では運動エネルギー (E_T) は同じであり、次式のように、分子の質量 (m_i と m_k) とその速度 (v_i と v_k) の二乗の積として表される。

$$E_T = \frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{1}{2} m_k v_k^2$$

上式より、質量が軽い分子のほうが移動速度が速い。実際の気体は理想気体と異なるので、質量差がそのまま速度差にならないが、拡散のようなプロセスでも、軽い同位体の方が重い同位体より拡散速度が速く、同位体比が変化する。

3.3 同位体分別作用^{2)7~10)}

化学的あるいは物理的なプロセスで生じる同位体比の変化は同位体分別作用と呼ばれ、程度の違いはあれ全ての同位体に存在する。同位体分別の程度は同位体分別係数で表現される。2種類あるいは2相の物質 (A, B) に含まれる二種類の安定同位体 (^iX , ^jX) の同位体分別係数 (α_{A-B}^{i-j}) は、両同位体の個数あるいはモル数を iN , jN とすると次式で表現される。

$$\alpha_{A-B}^{i-j} = \frac{(R_{j/i})_A}{(R_{j/i})_B}$$

ここで $R_{j/i} = ^jN / ^iN$ である。

同位体間でのエネルギー準位の差は、温度の上昇とともに小さくなる (図 1B)。平衡条件下では、同位体分別係数は系の温度の関数となる。多くの同位体について、同位体分別係数と絶対温度 (T) の間に以下の関係が成立することが、実験的に報告されている。

$$\alpha_{A-B}^{i-j} = \frac{a}{T^2} + \frac{b}{T} + c$$

ここで a, b, c は定数で、高温では $1/T^2$ 、低温では $1/T$ に比例し、同位体温度計として利用されている。

系が平衡でも非平衡でも、物理化学プロセスに伴う同位体分別係数は質量差に強く依存する。これを質量依存分別作用 (MDF: mass dependent fractionation) と言い、同位体分別の程度と質量差の間には線形関係が成立する。i, j, k の順序で質量数が重くなる3種類の同位体 (^iX , ^jX , ^kX) が存在する場合、 ^iX と ^jX の同位体分別係数 (α_{j-i}) と ^jX と ^kX の同位体分別係数 (α_{k-j}) の間には以下の関係が成立する。

$$\alpha_{j-i} = \alpha_{k-j}^\beta$$

$$\beta = \frac{\frac{1}{m_i} - \frac{1}{m_j}}{\frac{1}{m_j} - \frac{1}{m_k}} \text{ (平衡)}, \quad \beta = \frac{\ln(m_i) - \ln(m_j)}{\ln(m_j) - \ln(m_k)} \text{ (非平衡)}$$

ここで m_i, m_j, m_k は $^i\text{X}, ^j\text{X}, ^k\text{X}$ の質量数であり、 β は系が熱力学的に平衡の場合と非平衡な場合で異なる値をとる。このことは、3種類以上の安定同位体が存在する質量依存分別作用の場合、2種類の安定同位体比を測定すれば他の同位体比が求められることを意味する。例えば、酸素には3種類の安定同位体 ($^{16}\text{O}, ^{17}\text{O}, ^{18}\text{O}$) が存在するが、平衡時の $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ の同位体分別係数は $^{18}\text{O}/$

^{16}O の約半分 (0.53) である。質量数が大きい元素ほど、同位体間の質量差は相対的に小さくなるので、質量依存分別作用の程度は軽元素ほど大きく重元素ほど小さい。

一方、分析精度の向上とともに、質量に依存しない同位体分別作用の存在が発見され、質量非依存分別作用 (MIF : mass independent fractionation) と呼ばれている。二重収束型高分解能 ICP マルチコレクタ質量分析計 (MC-ICP-MS) の出現により、MIF は軽元素安定同位体 (^{13}C , ^{17}O , ^{33}S) だけでなく、多くの元素 (^{87}Sr , ^{199}Hg , ^{201}Hg , ^{117}Sn , ^{119}Sn ...) でも報告されている。いずれも中性子数が奇数の核種であることから、MIF は原子核の不安定性に関連すると考えられる。紫外線や塩分などによる原子核の体積効果や磁場効果などが想定されているが、統一的な説明は今後の研究にかかっている。

4 同位体比分析法

同位体比に焦点を当てた質量分析は IRMS (isotope ratio mass spectrometry) と呼ばれ、一般にガス成分の軽元素安定同位体を対象としている。本シリーズで対象とする MC-ICP-MS や表面電離型質量分析計 (TIMS), 二次イオン質量分析計 (SIMS), 加速器質量分析計 (AMS) を用いた同位体分析では、測定試料が一般に固体や液体であり、測定対象も軽元素から重元素まで多岐にわたる。しかし各装置はいずれも、① 試料導入、② イオンソース、③ 質量分離、④ 検出、⑤ データ処理システムで構成される (図 2)。

4.1 測定用試料の作成^{2)~11)}

同位体分析が対象とする試料は無機物から有機物、天然物から人工物、さらに気体、液体、固体と存在形態も様々である。同位体分析では、1 種類の元素が対象となるため、試料から目的とする元素を単離・精製するなどの前処理を必要とすることが多い。気体や液体だけでなく、固体もガスや溶液にすれば、ガスクロマトグラ

フィー (GC) や液体クロマトグラフィー (LC) の方法で目的物質を単離できる。有機物の場合には GC-MS や LC-MS などを質量分析と組み合わせ、試料から一挙に同位体比を自動分析できる装置が現れている。四重極型 ICP-MS はマスフィルターとして利用できるので、IRMS の前処理装置としている場合もある。

4.2 イオンソース^{2)~4)6)~8)}

同位体比の測定は元素をイオン化 (電離) して行う。原子から電子を取り去りイオン化するのに必要なエネルギーをイオン化ポテンシャル (あるいはイオン化エネルギー) と言う。イオン化ポテンシャルは元素によって異なり、小さい元素ほど陽イオンになりやすい。

様々なイオン化法が提案されている (とくに有機物) が、同位体比分析では、電子イオン化法 (EI : electron ionization) が古くから利用されてきた。EI 法は、タングステンなどの金属を加熱し、熱励起により飛び出してきた電子 (熱電子 : e^-) を利用する方法である。中性ガス (M) にこの熱電子を衝突させ、その最外殻電子をたたき出すことで正のイオンと新たな電子が発生し ($M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$)、イオン化が進行する。EI 法は、ガスとして存在しやすい軽元素安定同位体測定で一般的なイオン化法である。

ガス化しにくい元素の場合には、その塩酸塩や硝酸塩を耐熱で不揮発性の金属 (タングステンやタンタル、レニウムなど) のフィラメントに塗布し、高真空条件下で数 100°C 以上に加熱する。この時に、塩に含まれていた元素が蒸発するが、一部はイオンとなって金属表面から発生する。このイオン化法は TIMS で利用され、1 族や 2 族のイオン化ポテンシャルの低い元素は正イオン、ハロゲン元素など高い元素は負イオンとして測定できる。TIMS は精度や確度の高い同位体分析に優れている反面、イオン化エネルギーが 7.5 eV 以下の元素に限られる。このため、測定対象となる元素が少ないことが

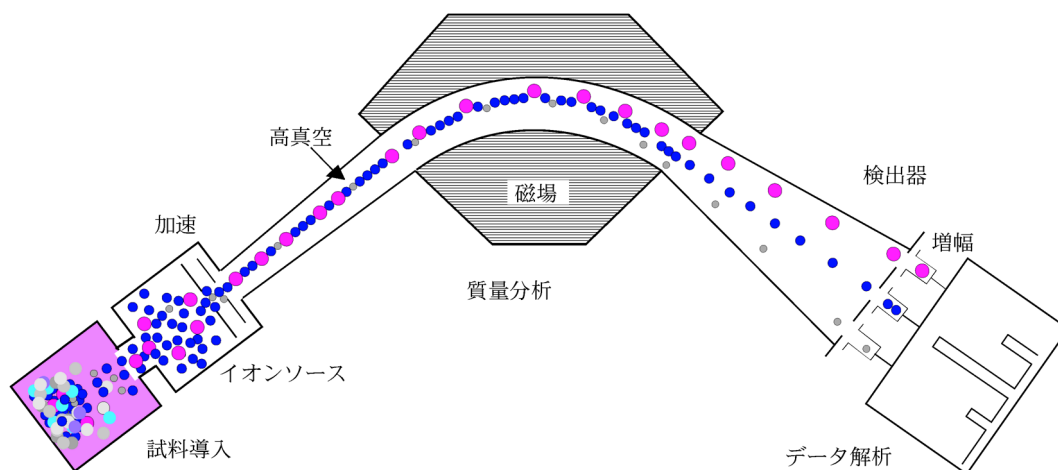


図 2 同位体比分析装置の概要

難点の一つになっている。

MC-ICP-MS では、イオン源として高周波誘導プラズマ (ICP : inductively coupled plasma) を用いる。原子や分子が電子と陽イオンにわかれて存在する状態をプラズマと言う。不活性なアルゴンガスを高温 (6000~10000 K) でプラズマ化 ($\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e^-$) し、その状態に試料溶液を噴霧することで多くの元素 (ハロゲン、希ガス、水素、炭素、酸素を除く) を陽イオン化 (多くは 1 価) する。イオン化エネルギーが 8 eV 以下の元素では 90 % 以上、半金属でも 30~80 %、非金属でも 1 %~30 % であり、イオン化効率が高い。しかも大気圧でプラズマ状態にできるため、試料の導入も容易でイオン化法として優れている。

AMS では、セシウムを加熱して Cs^+ イオンを発生させ、これを試料に照射することで、目的とする元素をイオン化する。SIMS では Cs や O , Ar などのイオン (一次イオン) を試料に照射して、含まれている元素をイオン化 (二番目にできるので二次イオンと言う) させる。

4.3 同位体の分離^{2)~4)6)~8)}

イオン化した同位体を、高真空下で印加電圧をかけて加速し磁界の中を通過させると、磁界に垂直な方向にローレンツ力が加わる。イオンは、ローレンツ力と遠心力が釣り合うように半径 r の等速運動をするが、重い同位体は軽い同位体に比べて半径が大きい。つまりイオンが進む方向が異なるので、同位体を分離できる (図 2)。

測定用試料には目的とする元素以外の元素も含んでおり、同重体イオンが生成する。イオンが装置内を飛行する間に解離 (フラグメントイオン) したり合体 (会合イオン) することもある。このため同位体比の測定では、同重体イオンの分離が重要となる。その評価指標が質量分解能で、質量数と質量差の割合で表わされる。例えば鉄同位体分析では、対象となる $^{56}\text{Fe}^+$ (55.9349) のほかにアルゴンと酸素の同重体 ($^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$: 55.9573) が存在するので、2500 以上の質量分解能が必要となる。

TIMS や AMS で測定対象にする試料は一般に高純度であり、同重体の問題は回避されるので、機器の質量分解能も 400 程度である。しかし MC-ICP-MS や SIMS では、多元素からなる固体試料を測定試料とすることが多い。質量分析装置はイオンの質量 (m) と電荷数 (z) の比を測定するが、その割合 (m/z) は磁場強度と加速電圧の関数である。磁場セクターと電場セクターを連結することにより、イオンの方向と速度を変え、目的とする同位体イオンの収束度や質量分解能を向上させる方法を二重収束と言う。MC-ICP-MS や SIMS では、質量分解能は 10000 以上に達している。

4.4 検出器^{2)~4)6)8)}

IRMS におけるイオン検出器にはファラデーカップ

(FC : Faraday cup), 二次電子増倍管 (SEM : secondary electron multiplier), Daly コレクターなどが用いられている。FC は、真空中で荷電したイオン粒子が衝突して発生する二次電子を逃がさない構造になっており、カップにたまった電荷を電流として流した後に電圧に変える。イオン粒子量と電流の間には良い直線関係があるので、精度や確度に優れている。構造が単純かつ機能的で交換も容易であるが、検出限界が高い ($10^{-9} \text{ A} \sim 10^{-15} \text{ A}$) ので、微量なイオンの検出には向かない。

SEM は、電子が金属や酸化物にあたるとその数倍の電子が放出されることを利用するもので、一次イオン電流の $10^6 \sim 10^8$ まで増幅される。Daly 検出器では、二次電子を光にかえ光電子増倍管を用いて増幅する。いずれも高感度で微弱なイオン流を検出できる。イオン粒子がさらに少ない場合はイオンカウンティング装置などがあり、 10^{-20} A 程度の極微弱電流も測定できる。AMS では、ごく微量な放射性同位体を存在量の多い安定同位体と一緒に測定する。このような同位体比に大きな違いがある場合は、検出器を分けて使う。

4.5 データ処理システム²⁾³⁾⁸⁾⁹⁾

同位体分別作用は、イオン化やイオンの移動、検出などの質量分析時においても、またその前の試料処理段階でも生ずる。こうした質量分析全体で生じる同位体分別作用を質量差別効果 (mass discrimination effect) という。質量差別効果は質量に依存する。元素 X を構成する質量数が i, j, k の 3 種類の安定同位体 (^iX , ^jX , ^kX) の場合、各同位体の個数 (iN , jN , kN) の割合 $R_{j/i}$ ($^jN/^iN$) の測定値と真値は、 $R_{k/i}$ ($^kN/^iN$) の測定値と真値および質量数 i, j, k の差 (Δm) の関数である。

$$\frac{(R_{j/i})_{\text{真値}}}{(R_{j/i})_{\text{測定値}}} = f((R_{k/i})_{\text{真値}}, (R_{k/i})_{\text{測定値}}, \Delta m)$$

$f((R_{k/i})_{\text{真値}}, (R_{k/i})_{\text{測定値}}, \Delta m)$ には $1 + \varepsilon_1 \Delta m$, $(1 + \varepsilon_2)^{\Delta m}$, $\exp(\varepsilon_3 \Delta m)$ などの近似式が提案されている。ここで ε_1 , ε_2 , ε_3 は 1 質量単位に対する質量差別効果の程度を示す関数で、 $R_{k/i}$ の真値と測定値から求められる。

地質年代測定で利用される娘元素は、鉛を除けば非放射性起源の安定同位体が 2 種類以上存在する (表 1)。放射性起源の安定同位体 (^iX) に対して、非放射性起源の安定同位体 (^jX , ^kX) の地球全体での存在度比は、地球進化を通して変わらない。このため $(R_{k/i})_{\text{真値}}$ を一定とし、上式を用いて質量分析時の値 $(R_{k/i})_{\text{測定値}}$ を補正することにより、($^j\text{X}/^i\text{X}$) の測定時の質量差別効果を補正できる。この補正により、質量分析や試料作成だけでなく、自然界で生じている質量依存分別作用による同位体比変化も補正される。その結果、放射壊変のみに起因する ($^j\text{X}/^i\text{X}$) の精密測定が可能になる。例えば、($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) の測定では ($^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) を 0.1194 に補正す

る。地質年代測定で利用する放射性同位体の多くは、こうした質量依存分別作用に伴う内部補正を行っており、同位体比の高精度分析を可能にさせている。

5 まとめ

様々な機能を持つ質量分析機器の出現により、多くの元素に対して信頼度の高い精密な同位体分析が可能になっている。元素の存在度を測定する元素組成分析の場合、分析精度は一般に 10^{-2} 程度であるのに対して、元素の相対的な存在量を測定する同位体分析では、より高い分析精度を達成できる。存在度比が近い同位体を対象とするTIMSでは、元素によってはナノグラム試料でも 10^{-6} レベルの同位体比測定が可能であり、AMSでは100マイクログラム程度の試料に対して 10^{-12} ~ 10^{-16} の同位体比測定が可能になっている。

しかし質量分析装置が有する高い機能を活かすためには、装置に加えて試料の処理や測定試料の作成など、実験環境全体の恒常的な維持管理が必要なことは言うまでもない。また本シリーズで対象とする質量分析装置は高額である。同位体分析手法が広く利用されるには、汚染のないクリーンな環境や多様な試料に応じた標準試料の整備のほか、機器やデータの利活用を図る体制も課題と考えられる。

文 献

- 1) 海老原 充：“太陽系の化学—地球の成り立ちを理解するた

めに—”, p. 230 (2006), (裳華房).

- 2) G. Faure, T. M. Mensing: “*Isotopes, principles and applications. Third edition*”, p. 897 (2005), (John & Wiley Sons).
- 3) 長尾敬介: *J. Mass, Spectrom. Soc. Japan*, **59**, N. 2, 35 (2011).
- 4) 馬淵久夫, 宮崎 章, 山下信義: “同位体環境分析”, p. 331 (2014), (丸善出版).
- 5) 野津憲治: “宇宙・地球化学”, p. 295 (2010), (朝倉書店).
- 6) A. P. Dickin: “*Radiogenic Isotope Geology*”, p. 490 (1995), (Cambridge University Press).
- 7) 和田秀樹, 服部陽子訳: “同位体地球化学の基礎” p. 383 (2007), (Springer) {J. Hoefs: “*Stable Isotope Geochemistry, 5TH eds.*” (2004), (Springer)}.
- 8) F. Vanhaecke, P. Degryse: “*Isotopic Analysis*”, p. 529 (2010), (Wiley-VCH).
- 9) C. M. Johnson, B. J., Beard, F. Albarede: *Geochemistry of non-traditional stable isotopes, Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Mineralogical Society of America Geochemical Society*. **54**, p. 454 (2004).
- 10) 兼岡一郎: “年代測定概論”, p. 315 (1998), (東京大学出版会).
- 11) 酒井 均, 松久幸敬: “安定同位体地球化学”, p. 403 (1996), (東京大学出版会).



中野孝教 (Takanori NAKANO)

大学共同利用機関法人 総合地球環境学研究所 (〒603-8047 京都市北区上賀茂本山457-4)。筑波大学大学院地球科学研究科修了。理学博士。《現在の研究テーマ》同位体環境学の創出と普及。《主な著書》“流域環境学”(分担執筆, 編集)(京都大学学術出版会)。《趣味》ジョギング。

原 稿 募 集

創案と開発欄の原稿を募集しています

内容: 新しい分析方法・技術を創案したときの着想, 新しい発見のきっかけ, 新装置開発上の苦心と問題点解決の経緯などを述べたもの。但し, 他誌に未発表のものに限ります。

執筆上の注意: 1) 会員の研究活動, 技術の展開に参考になるよう, 体験をなるべく具体的に述べる。物語風でもよい。2) 従来の分析方法や装置の問題点に触れ, 記事中の創案や開発の意義, すなわち主題の背景を分かりやすく説明する。3) 図や表, 当時のスケッチなどを用いて理解しやす

くすることが望ましい。4) 原稿は図表を含めて4000~8000字(図・表は1枚500字に換算)とする。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒141-0031 東京都品川区五反田1-26-2
五反田サンハイツ 304号

(公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会
〔電話: 03-3490-3537〕