

自動制御マルチコレクター質量分析装置による ストロンチウム同位体比の迅速精密定量

野津 憲治・平尾 良光

1. はじめに

ストロンチウム (Sr) には、質量数 84, 86, 87, 88 の 4 つの安定同位体がある。このうち ^{87}Sr は半減期 4.88×10^{10} 年の ^{87}Rb の娘核種であるので、地球形成以来の何度にもわたる分化過程の結果、現在の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は地球の構成部分ごとに異なっている。たとえば、Rb に乏しい地球の上部マントルを起源とする海嶺玄武岩では $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比が 0.7025-0.7030 位であるが、Rb が濃縮している地殻物質起源の花崗岩などでは 0.710 をはるかに越える高い値をもっている。従って、この比は、古くから地球化学的トレーサーとして地球の進化や岩石の成因を調べるのに使われてきた¹⁾。考古学において土器や石器などの原料の産地推定は重要な研究課題であるが、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は有用な情報を提供できることが期待され、このような研究も少しずつ始まっている^{2),3)}。青銅器の鉛同位体比の研究から日本における青銅器文化の発展が追跡できた⁴⁾ように、Sr 同位体比は土器や石器の研究に欠かせないものになるであろう。

本研究では、土器、石器の原料の産地推定のために Sr 同位体比を用いる研究を目指して、岩石標準試料の Sr 同位体比の迅速かつ精密な分析法の検討を行った。本研究所保存科学部では、英国 VG Isotope 社製のマルチコレクターを装備した全自動表面電離型質量分析装置〈Sector-J〉を 1988 年に設置し、鉛同位体比測定を行っている⁵⁾。本研究により Sr 同位体比測定の基礎データがそろったので、その結果を報告する。

2. マルチコレクターを用いた Sr 同位体比測定

2-1 シングルコレクターとマルチコレクター

質量分析装置において、イオン源から加速・射出されたイオンビームは、磁場の中に入ると質量数の異なる同位体ごとに異なった半径の円軌道を飛行し、磁場を通過したのちそれぞれ異なった場所に集まる。従来の質量分析装置では、イオン電流測定のためのコレクターを 1 つだけ備えており、磁場の強さを変化させることにより異なった同位体のイオンビームを同一のコレクターで測定していた。通常、イオン源から射出される目的元素のイオンビーム量は時間と共に変化するので、同位体比を求めるためには、異なった同位体のイオンビーム強度を繰り返し測定し、同一時間の強度に内挿して、強度比を計算することになる。したがって、イオンビームが安定に変化しているときはまだいいが、不安定なときは誤差も大きくなる。そこで考えられたのが、コレクターの数を増やして同時に複数の同位体イオンビームを測定する方式である。この場合、イオンビームの時間的な不安定さは全ての同位体に同じように現れるので、多少不安定なビームでも精度よく測定できるが、コレクター間の感度や増幅率の違いが問題になる。そこで、Sr 同位体比測定では、次に述べるように、コレクター間の感度や増幅率が相殺される測定方法が用いられている。

2-2 ダブルコレクターによる測定の原理

2 つのコレクター (H と L) を用いて Sr 同位体比を測定する場合、まずコレクター H で ^{87}Sr

を、Lで ^{86}Sr を測定する。次に、磁場を変化させて、1つ質量数が大きい ^{88}Sr と ^{87}Sr をコレクターHとLとで測定する。

コレクターHとLの増幅率(感度係数も含む)を R_H , R_L とすると、最初の測定で得られるイオン電流強度比は、

$$R_{87/86} = \frac{I_{87} \cdot R_H}{I_{86} \cdot R_L} \quad (1)$$

次の測定で得られるイオン電流強度比は、

$$R_{88/87} = \frac{I_{88} \cdot R_H}{I_{87} \cdot R_L} \quad (2)$$

と表される。ここで、 I_{86} , I_{87} , I_{88} は、増幅される前の、イオンビーム強度である。(1)/(2)から、

$$\frac{R_{87/86}}{R_{88/87}} = \frac{\left(\frac{I_{87}}{I_{86}}\right)}{\left(\frac{I_{88}}{I_{87}}\right)} = \frac{\left(\frac{I_{87}}{I_{86}}\right)^2}{\left(\frac{I_{88}}{I_{87}}\right)\left(\frac{I_{87}}{I_{86}}\right)} = \frac{\left(\frac{I_{87}}{I_{86}}\right)^2}{\left(\frac{I_{88}}{I_{86}}\right)} \quad (3)$$

と表される。ところで、Srがイオン化する際には質量分別効果をうけ、イオンビーム中の同位体比は、試料そのものの同位体比と若干異なる。質量分別係数を f とすると、質量差が1のときは $(1+f)$ 、2のときは $(1+f)^2$ だけイオンビーム中の同位体比は分別を受ける。従って、試料中の同位体比を $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})$, $(^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})$ とすると

$$\frac{I_{87}}{I_{86}} = \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)(1+f) \quad (4)$$

$$\frac{I_{88}}{I_{86}} = \left(\frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)(1+f)^2 \quad (5)$$

と表される。(4), (5)を(3)に代入すると、

$$\frac{R_{87/86}}{R_{88/87}} = \frac{\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)^2 (1+f)^2}{\left(\frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right) (1+f)^2} = \frac{\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)^2}{\left(\frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)} \quad (6)$$

となる。ここで、 $(^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr})$ は0.1194であるので、最終的に

$$\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} = \sqrt{\frac{R_{87/86}}{R_{88/87}}} \times 0.1194 \quad (7)$$

と表され、試料中の $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})$ が求まる。

2-3 マルチコレクターによる測定

マルチコレクターの場合は、ダブルコレクターの組合せとして測定が行われる。コレクター1, 2, 3を用いる場合、次のような組合せで同位体が測定される。測定1と2ではコレクター2と3を使って、測定2と3ではコレクター1と2を使って、ダブルコレクターによる測定ができ、それぞれの計算値を $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_I$, $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{II}$ とすると、最終結果は、

コレクター	1	2	3
測定1	85	86	87
測定2	86	87	88
測定3	87	88	89

$$\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} = \sqrt{\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_I \cdot \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_{II}} \quad (8)$$

と表される。

3. 質量分析装置と測定法

3-1 質量分析装置

本研究で用いた装置は英国 VG Isotope 社製の <Sector J> であり、構成や性能については、すでに報告されている⁵⁾。

3-2 コレクターの位置の設定

本装置はファラデーケイジ・コレクターを6個装備しており、測定元素ごとにその位置を動かすことができる。高質量数側から H 3, H 2, H 1, Ax, L 1, L 2 と呼ばれており、中心に位置する Ax だけはコレクターをデイリーマルチプライヤーに切り替えることもでき、その場合微少なイオン電流が測定できる。

ストロンチウム同位体比測定のためには、3つのコレクターが必要であるが、 ${}^{84}\text{Sr}/{}^{88}\text{Sr}$ 比も測定するため、H 1, Ax, L 1, L 2 の4つのコレクターを用いた。H 1 で ${}^{88}\text{Sr}$, Ax で ${}^{87}\text{Sr}$,

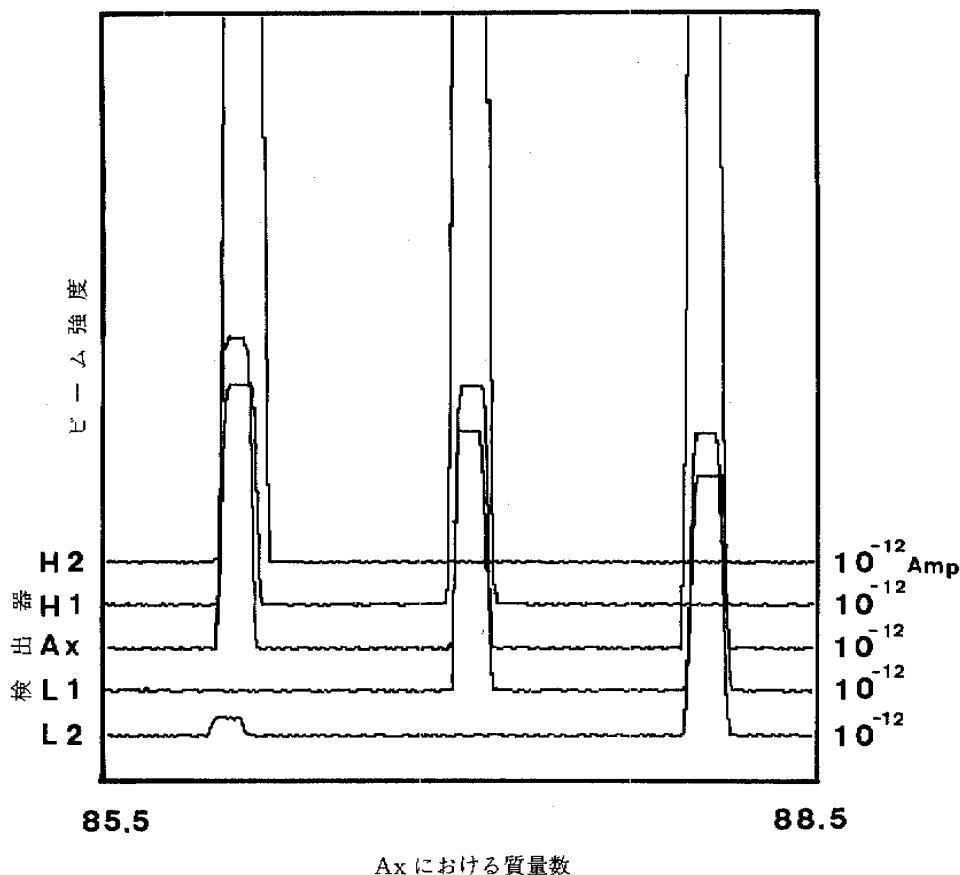


図-1 多検出器によるストロンチウム同位体の検出

磁場を掃引することにより各同位体のイオンビームがそれぞれの検出器で順次検出されている状態。横軸は Ax 位置での質量を示す。H2, H1, Ax, L1, L2 はストロンチウム用に配列された各々の検出器(質量の大きい順に並べられている)。

Fig. 1 Detection of strontium isotopes using multi-collector system

ion beams of strontium isotopes are detected by sweeping the magnetic field. The abscissa is atomic weight at the position of Ax collector. Collectors were designated to be H2, H1, Ax, L1, L2 from higher mass for strontium isotopes.

L 1 で⁸⁶Sr のイオンビームの中心がそろうように、コレクター間の距離を、

H 1—Ax	6.70mm
Ax—L 1	6.85mm
Ax—L 2	13.98mm

に設定した。この条件下で磁場を変化させたときの各コレクターでのイオンビーム強度変化を図 1 に示す。

3-3 自動分析

本研究で用いた装置は、10試料を連続的に自動分析できる。分析試料を塗布したタンタルフィラメント10個は回転ターレットに装填されており、1つの試料の分析が終わるとターレットは36°回転し、次の試料の分析が始まる。

分析は、マイクロコンピュータの制御によって自動的に進むが、次のような順序で進むようにプログラムを組んだ。まず最初に、フィラメント電流を、0-1.0A で10分、1.0-2.0A で30分、2.0-2.3A で20分かけて上げた。Sr のイオンビームは2.5A を越えないと現れないので、この段階では、Sr より低温度でイオン化する有機物、K、Rb などのイオンビームが現れ、すぐに消えていく。Sr を単離して分析試料とするが、極微量の他成分の混入は避け難く、それらはフィラメント電流上昇の段階で除かれるので、Sr の質量分析には妨害しない。フィラメント電流が2.3A を越えた時、Sr の中で存在度が一番大きい⁸⁸Sr のイオンビームを、磁場電流を掃引し、フィラメント電流を上げながら、Ax コレクターを用いて捜した。一旦⁸⁸Sr イオンビームが見つかり、最大イオンビームが得られるように、イオン源のレンズ電極やスリットにかかる電圧、フィラメントの位置を調整した。通常は、さらにフィラメント電流を徐々に上げていき、安定した⁸⁸Sr イオンビームの出力が1 V を越えると測定にはいる。

3-4 測定サイクル

同位体比の測定は、次に示す Baseline, 測定 1, 測定 2, 測定 3 の順序のサイクルを繰り返して行った。

	L 2	L 1	Ax	H 1
Baseline	84.5	85.5	86.5	87.5
測定 1	84	85	86	87
測定 2	85	86	87	88
測定 3	86	87	88	89

各コレクターの baseline をどの質量位置で測定するかは、⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比の測定値に微妙に影響する。L 2—H 1 の baseline を83.5-86.5, 89.5-92.5で測定したところ、⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比の値が84.5-87.5の場合よりそれぞれ0.00018, 0.00034高くなる結果が得られた。

10サイクルの分析を行うと1ブロックとして平均値などを出し、レンズやスリットにかかる電圧を再調整した後、10サイクルの測定を繰り返す。10サイクル終わるごとに、それまでの全データの平均値と標準偏差も計算する。70—80サイクルを越えると標準偏差はあまり小さくならないので、通常は、1試料の分析値を、10ブロック、100サイクルの測定から求めた。測定に要する時間は約1時間30分であるが、フィラメント温度をあげ始めてから測定に入るまでに1時間30分近くかかるので、1試料あたり3時間弱で⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比のデータを得ることができる。したがって、30時間弱かかって10試料のデータが自動的に得られることになる。

4. ストロンチウムの化学分離と分析試料の作製

土器や石器などの Sr 同位体比を測定するためには、共存する多くの元素からできるだけ純度よく Sr を単離し、質量分析しなければならない。Sr に対して微量の Rb であれば、3.2で述べたようにフィラメント電流を上げて行くときに除去できるが、もし除ききれないと、 ^{87}Rb は ^{87}Sr を妨害するので、Rb と Sr との分離は重要である。本研究では、土器や石器と同じケイ酸塩の岩石を用いて Sr の化学分離を検討した。一般的に行われている陽イオン交換による方法であり⁶⁾、詳細な条件等を次に述べる。

岩石粉末約100mg を白金皿に入れ、HF10ml+HClO₄1ml の混酸で加熱溶解する。蒸発乾固したのち、少量の1N・HCl に溶解し、H⁺型陽イオン交換樹脂カラム(直径1 cm, 高さ15cm, AG50 W-X8充填)に通す。2NHCl で溶離していくと、95—140ml で Sr が出てくるので、この部分を濃縮して、分析試料とした。化学分離には、パイレックス蒸留器による蒸留水をミリ Q-4 に通した超純水、和光純薬超高純度 HCl (20%) を石英蒸留器で蒸留した HCl, メルク SuprapureHF および HClO₄, 石英ガラス製ビーカーおよびイオン交換カラムを用い、全操作を通しての Sr のブランクは 1 ng 以下であった。なお、試料の分解に約 2 時間、イオン交換に約 2 時間、Sr フラクシオンの濃縮に約 2 時間要するが、10試料同時に同一操作を行っている。

Sr が濃縮した溶液試料は、Sr として 1 μg 以下をめやすに、あらかじめ 3.5A で 30 分間焼きだしたタンタルフィラメント上にのせた。フィラメントに電流を加えて液体を蒸発させ、乾固寸前で、1N・H₃PO₄1 μl を添加した。再び蒸発させ、完全に乾固した状態で、フィラメントをターゲットに装填した。

5. 結果と考察

5-1 NBS987 Sr 同位体比標準試料

アメリカ NBS (National Bureau of Standards) から出されている Sr 同位体比標準試料の分析値を表一 1 に示す。NBS の推奨値 0.71014 ± 0.00020 の範囲に入っており、再現性もきわめ

表一 1 NBS987標準試料の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Table 1 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of NBS 987 isotopic reference standard

測定日	試料重量	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
分析装置納入時		
1988. 8.25.	200 ng Sr	0.710242 ± 0.000009
		0.710237 ± 0.000010
		0.710245 ± 0.000010
		0.710230 ± 0.000009
		0.710231 ± 0.000008
		0.710244 ± 0.000007
平均		0.710238
本研究期間		
1989.11.05.	400 ng Sr	0.710244 ± 0.000011
1989.11.05	400 ng Sr	0.710240 ± 0.000019
1989.11.25	400 ng Sr	0.710254 ± 0.000013
1989.12.02	400 ng Sr	0.710238 ± 0.000013
平均		0.710244

てよい。納入時と本研究時とでは、1年以上たっているが、両者の一致もきわめてよい。

5-2 岩石標準試料

地質調査所で作成された岩石標準試料の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比の測定値を表-2に示す。表にはすでに報告された値⁷⁾も示したが、相互の分析値は0.0001以内で一致している。それぞれの分析値の誤差は、0.00001前後であり、この桁まで問題にすると、各研究室間の分析値が、非常に僅かではあるが系統的に異なっている。一般に、分析装置や分析方法が異なると、僅かながら系統的に同位体比の分析値が異なることが知られている。このような分析装置ごとの同位体比の偏差を補正するため、NBS987やEimer and Amendの値を一定値として分析値の規格化を行うと、各研究室間の岩石の分析値の一致はさらによくなる。

表-2 地質調査所作成の標準岩石試料の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Table 2 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of rock reference samples issued by Geological Survey of Japan

名称	岩石の種類	This work	(1)	(2)	(3)	(4)
JG-1	花崗岩	0.710963 ±0.000015	0.710896 ±0.000026	0.710832 ±0.000014		
JR-1	流紋岩	0.704156 ±0.000013		0.704258 ±0.000014	0.704206 ±0.000010	0.70418 ±0.00003
JR-2	流紋岩	0.705458 ±0.000014		0.705566 ±0.000019	0.705532 ±0.000015	
JA-1	安山岩	0.703578 ±0.000023		0.703586 ±0.000011	0.703636 ±0.000010	0.70367 ±0.00005
JB-1	玄武岩	0.704116 ±0.000015	0.704113 ±0.000014	0.704168 ±0.000017		
JB-2	玄武岩	0.703637 ±0.000012		0.703754 ±0.000014	0.703753 ±0.000010	0.70376 ±0.00003
JB-3	玄武岩	0.703428 ±0.000010		0.703477 ±0.000017	0.703493 ±0.000010	
JGb-1	斑れい岩	0.705185 ±0.000018		0.705247 ±0.000017	0.705324 ±0.000010	
標準試料	NBS 987	0.710244	0.710238 ±0.000008	0.710278 ±0.000009		0.71030 ±0.00003
標準試料	Eimer and Amend			0.708054 ±0.000008	0.70808	

6. ま と め

本報告では、岩石中の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比が⁸⁾、精度0.0001以内で迅速かつ自動的に測定できるようになったことを述べた。Srの化学分離も一回のイオン交換で充分であり、きわめて簡便である。本方法は、土器や石器の原料の産地推定のための $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比測定にそのまま適用することができる。

本研究を行うに当たり、保存科学部長馬淵久夫博士には大変お世話になった。紙面をかりて感謝致します。

参 考 文 献

- 1) G. Faure, 'Principles of Isotope Geology', John Wiley & Sonn, pp.464 (1977)
- 2) 馬淵久夫, 川上紀「ストロンチウム同位体比の土器・瓦の産地推定への応用」『古文化財の科学』**29**, 94-100 (1984)
- 3) N.H. Gale, 'Mediterranean obsidian source characterization by strontium isotope analysis', *Archaeometry* **23**, 41-51 (1981)
- 4) 馬淵久夫「青銅文化の流れを追って—鉛同位体比法の展開」『続考古学のための化学10章』東京大学出版会 129-150 (1986)
- 5) 平尾良光, 馬淵久夫「表面電離型固体質量分析計 VG Sector の規格化について」『保存科学』**28**, 17-24 (1989)
- 6) K. Notsu, Strontium isotope composition in volcanic rocks from the Northeast Japan arc, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **18**, 531-548 (1983)
- 7) A. Ando and K. Shibata, 'Isotopic data and rare gas compositions of GSJ rock reference samples', "Igneous rock series", 1988, *Geochem. J.*, **22**, 149-156 (1988)

Rapid and Precise Measurement of Strontium Isotope Ratios Using an Automatic Mass Spectrometer with Multi-collector System

Kenji NOTSU and Yoshimitsu HIRAO

Precise value of strontium isotope ratio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) can be obtained with a newly installed automatic mass spectrometer. The VG Sector-J, equipped with multi-collector system, affords the measurement of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of 10 samples in a run within 30 hours with the use of about 400 ng of strontium for a sample. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of NBS SRM 987 isotope standard reference sample was obtained to be $0.710244 + 0.000007$ as an average value of 4 times measurements. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios for 8 standard rock samples prepared by the Geological Survey of Japan were determined after strontium was purified by the usual column method. Values obtained for the standard rocks were 0.71096 (JG-1), 0.70416 (JR-1), 0.75546 (JR-2), 0.70358 (JA-1), 0.70412 (JB-1), 0.70364 (JB-2), 0.70343 (JB-3) and 0.70519 (JGb-1). These agree with the values previously published by different authors. It is shown that the method used in this report can be applied for the determination of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of earthenwares or stone implements of archaeological interest.