

表面電離型固体質量分析計 VG Sector の規格化について

平尾良光・馬淵久夫

1. 緒言

本研究所保存科学部では1977年に日本電子社製 JEOL-05 RB 型表面電離固体質量分析計を設置し、青銅資料の鉛同位体比から原料産地を推定してきた¹⁾²⁾³⁾が、機器自体が老朽化し、真空系、磁場系に故障が多くなってきた。またこの方法の有効性が一般に広まり、考古学の発掘者からの依頼も多くなってきた。それ故、精度・速度を上げ、安定して測定できるように、新規に VG Isotope 社製の全自動表面電離型固体質量分析計 Sector J 型を設置した。この新しい質量分析計の最適測定条件を求め、この条件における鉛同位体比の質量分別係数を求め、今までの測定値と比較検討した。

一般に、質量分析計で測定された同位体比は機器による同位体比の偏りを受けた後の値であって、そのままの値が真の同位体比とはならない。同位体比に偏りの起きる原因として、固体状元素をフィラメント上で加熱蒸発させると、同位体の中で軽い核種が先に蒸発する。また電子増倍管など検出器の特性によっては重い核種の方が強い強度を示すことがある。イオンの加速機構、磁石による質量分離機構でどれだけ質量分別を受けるかは個々の器械に固有の値なので、全体としてフィラメントへ載せたときの同位体比と測定された同位体比との間にどのような偏りがあるかを標準試料を用いて求めておく必要がある。このような質量分析器固有の補正を質量差別係数と称し、元素毎に、あるいは機器の測定条件毎に異なった値を持つ。今回新しい質量分析計を使用するために、測定条件を定め、この条件における質量差別係数を求め、いくつかの資料に応用し良い結果を得たので報告する。

2. 質量分析計

2-1 質量分析計の構造

従来の質量分析計(日本電子社製 05 RB)の略図を図1に示す。基本的な構造はフィラメントで元素(例えば鉛)を蒸発・イオン化させ、加速し、一定の速度で送り出すイオンソース部①と、飛来した鉛を質量の違いで4つの同位体に分離する磁石部②と、分離された質量の異なる鉛同位体のイオン強度を測定する検出部③とからなる。測定には一つの試料で約 $1\mu\text{g}$ の鉛を使用し、レニウムフィラメント上へ載せ、リン酸およびシリカゲルとともに加熱凝固させる。フィラメントをイオンソース内に装着し、

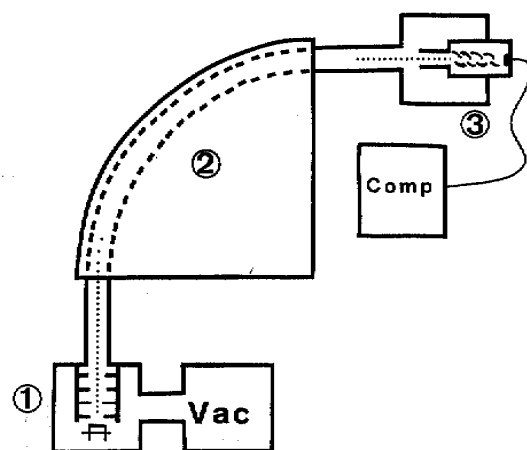


図1 質量分析計 JEOL-05 RB の略図
Fig. 1 Diagram of JEOL-05 RB

約 10^{-6} mmHg 程度の真空中で通電加熱し、所定の温度 $1050\sim 1100^{\circ}\text{C}$ とする。フィラメント温度を制御し、イオン強度を安定させてから磁場を走査し、鉛の4同位体種のイオン強度を測定する。測定にはコンピュータを使用して同位体比を計算し、所定の質量差別係数を乗じて、測定値とする⁴⁾⁶⁾。

新しく設置した VG Sector J は図2に略図を示すように原理としては同一であるが、各所に改良が加えられている。検出器を複数(6個)備えていること、試料10個を装着できること、設定条件下で完全に夜間自動測定できること、排気速度が速いこと、検出器の安定性が向上したことなどがある。

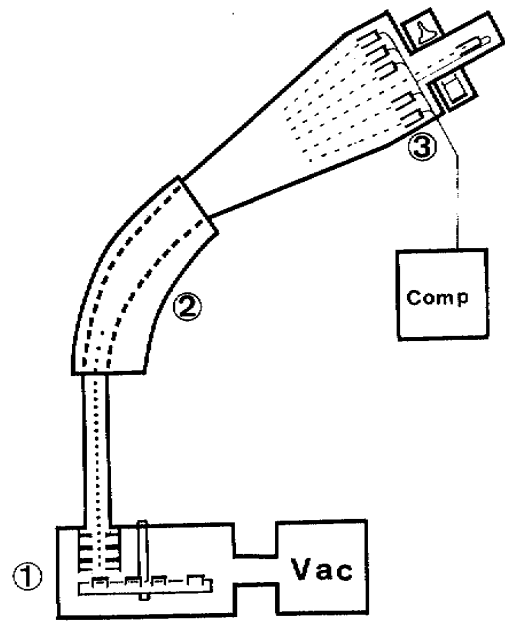


図2 質量分析計 VG Sector J の略図
Fig. 2 Diagram of VG Sector J

2-2 多検出器付質量分析計の問題点と

利点

多検出器付質量分析計の問題点は質量の異なったピークをいかにきれいに分離し、イオン流を正確に検出器へ導入し、複数の検出器の感度をどれだけ一定の値に定められるか等の点にある。ビームをイオンソースから効率良く引出すこと、磁場の利用法を工夫すること、検出器の増幅器を真空中に設置し、暗電流を落とすこと等に大きな改良点が見られ、構造的に多検出器型の利点を生かすようになっている。このようにハードが出来ており、測定の際の細かい調整はコンピュータが補足するようになっているので、感度・精度ともに大きく改良されている。6個の検出器を備えている利点として、鉛同位体比の測定では同一時刻に一定時間(通常では1秒に設定)全同位体種(質量数203と205のバックグラウンド値を含めて)のイオン流を測定するので、イオン流束の変動(ピーク強度の変動)を原理的には無視できる。また短い時間で測定できるので、試料量を少なくすることもでき、感度の上昇となる。10個の試料を一度に装着でき、コンピュータによる自動運転が可能なのは試料を常に同一の条件で測定することになり、省力化とともに精度の向上に繋がる。

2-3 VG Sector J の作動条件

VG社の仕様によれば Sector J は次の様な構造で作動条件を持っている。

磁石半径	27 cm (実効半径 54 cm)
イオン加速電圧	8 kV
ファラデー検出器	6個 通常 $10^{11}\Omega$
通常真空度	10^{-7} torr
通常測定イオン強度	3×10^{-11} A
デイリー電子増倍管	約 100倍
絶対感度	1イオン/500原子(ウランの場合)
測定質量範囲	1~280 amu
分解能	380以上

2-4 質量分析計の安定性

上記条件で6個のコレクターへ到着するイオンビームの安定性を鉛の位置に合わせて調べたのが図3である。ビームの平坦性は1/10000以下の変動であることを確かめた。次に6個のファラデイコレクター個々の安定性を調べ、表1に示した。各検出器に約8Vの一定電圧を与えた

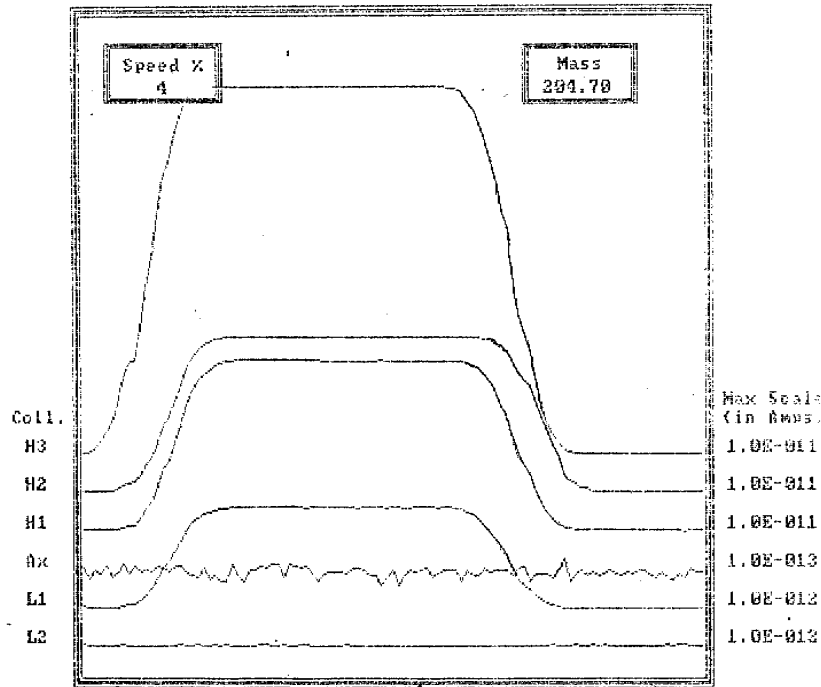


図3 鉛の同位体を6個のコレクターで受けたビームの形
H3コレクターで質量数208のピークを、H2で207、H1で206、Axで205のピークを100倍の感度で、L1で204のピークを10倍の感度で、L2で203のピークを10倍の感度で走査した。

Fig. 3 Lead isotope intensity with multi collectors

Mass 208 was measured by H3 collector with a register of $10^{11} \Omega$. Mass 207 by H2, 206 by H1, 205 by Ax with a register of $10^{13} \Omega$, 204 by L1 with a register of $10^{12} \Omega$ and 203 by L2.

表-1 コレクター (L2, L1, Ax, H1, H2, H3) の感度更正

Table 1 Gain calibration for 6 collectors

測定回	Low 2	Low 1	Axial 1	High 1	High 2	High 3
1	0.993473	0.997266	0.999949	1.000059	0.998131	1.000887
2	0.993479	0.997248	0.999977	1.000065	0.998121	1.000922
3	0.993512	0.997273	0.999944	1.000065	0.998138	1.000917
4	0.993480	0.997249	0.999899	1.000071	0.998140	1.000910
5	0.993490	0.997205	0.999942	1.000063	0.968121	1.000893
6	0.993443	0.997229	0.999937	1.000078	0.998151	1.000912
7	0.993528	0.997261	0.999932	1.000043	0.998106	1.000909
8	0.993487	0.997262	0.999949	1.000042	0.998149	1.000906
9	0.993528	0.997263	0.999954	1.000037	0.998103	1.000891
10	0.993479	0.997238	0.999950	1.000034	0.998140	1.000917
Ax の値を1としたときの平均値 Average value normalized to Ax=1						
平均値	0.993546	0.997306	1.000000	1.000112	0.998187	1.000963
標準偏差	±0.000008	±0.000007	±0.000006	±0.000005	±0.000005	±0.000004

ときに、感度がどの程度ばらつくかを示している。表1は一つのコレクターで1秒間ずつ5回測定し、その平均値を回の測定値として示し、6個のコレクターで10回繰返した。5秒間ずつ10回の測定に約40分かかる。約8Vの内蔵標準電圧を用いるのは、実際のイオンビームでは揺らぎ(±50 ppm)のため検出器の精度(±10 ppm)以上の安定度を出せないためである。11試料の測定は鉛の場合約30分程度なので、表1に示す短時間の変化が重要である。表1よりコレクター相互の違いはほぼ±10 ppm以内におさまっているため、マルチコレクター系を用いての測定は±10 ppm程度までの精度を得ることが出来る。

3. 同位体比測定

3-1 フィラメント加熱中の鉛同位体比

試料としてアメリカのNBS-SRM-981⁶⁾を用い、同位体比を次の様に測定した。但し同位体比の値はTuttas and Habfast (1982)⁷⁾によった。

約200 ngの鉛をリン酸シリカゲル法でレニウムフィラメント上に付着させ、イオン流を 3×10^{-11} A (3 V)に揃えて、30分で90個の鉛同位体比を測定した。その後さらにフィラメント電流を上げ、3 Vにイオン強度を保ち、90個の比の測定を続けた。測定例を図4と5に示す。図4には $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、図5には $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比を例として示したが、フィラメントの電流を上げるか、時間が経つにつれて、同位体比は系統的に大きくなって行くことが分る。ただしフィラメントが異なると違った勾配を示すようである。このことから鉛同位体比はフィラメ

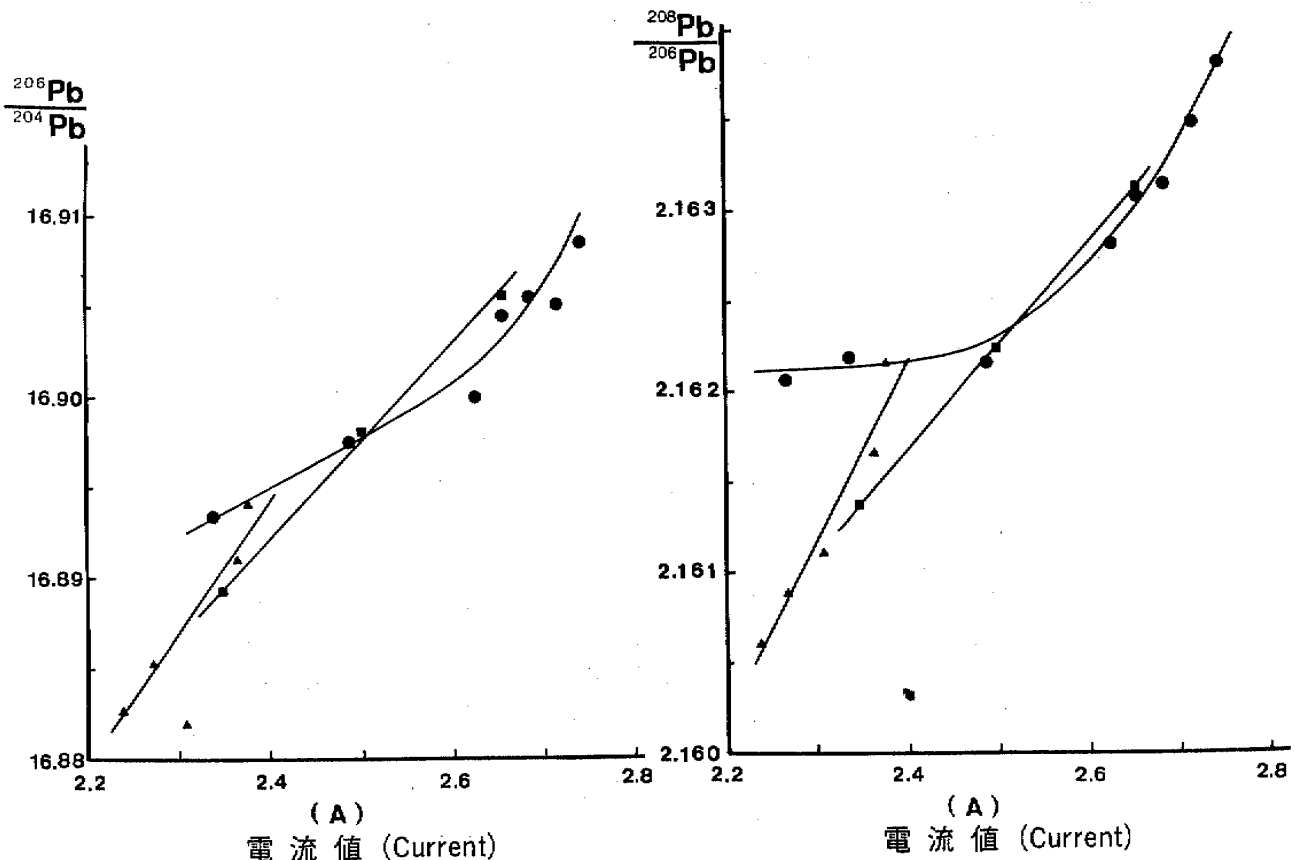


図4 フィラメント電流(温度)と同位体比($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$)の関係

試料はNBS-SRM-981, 保証値は16.938967

Fig. 4 Relationship between current and isotope ratio (206/204)

図5 フィラメント電流(温度)と同位体比($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)の関係

試料はNBS-SRM-981, 保証値は2.167817

Fig. 5 Relationship between current and isotope ratio (208/206)

表 2 質量差別補正係数の計算
Table 2 Calculation of the fractionation correction factor

	n	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
標準値 (NBS-SRM-981)		16.938967	0.914825	2.167817
1) 測定値	1	16.8951	0.91359	2.16257
標準値/測定値 質量差別補正係数 (平均)		1.002596 1.001286/AMU	1.001351	1.002425
2) 測定値	1	16.9033	0.91373	2.16315
	2	16.8992	0.91360	2.16237
	3	16.9021	0.91363	2.16287
測定値平均		16.9015	0.91365	2.16280
標準値/測定値 質量差別補正係数 (平均)		1.002212 1.001181/AMU	1.001278	1.002318
3) 測定値	1	16.8939	0.91350	2.16193
	2	16.8990	0.91372	2.16217
	3	16.9018	0.91359	2.16248
測定値平均		16.8983	0.91360	2.16220
標準値/測定値 質量差別補正係数 (平均)		1.002405 1.001277/AMU	1.001332	1.002597
4) 測定値	1	16.8900	0.91341	2.16120
	2	16.9087	0.91366	2.16316
	3	16.9065	0.91369	2.16302
測定値平均		16.9017	0.91358	2.16246
標準値/測定値 質量差別補正係数 (平均)		1.002204 1.001234	1.001362	1.002477
5) 測定値	1	16.9004/AMU	0.91356	2.16236
	2	16.9006	0.91362	2.16239
	3	16.9200	0.91367	2.16275
測定値平均		16.9070	0.91361	2.16250
標準値/測定値 質量差別補正係数 (平均値)		1.001890 1.001167/AMU	1.001329	1.002458

n : 測定番号

表-3 質量差別補正係数の平均値
Table 3 Average mass fractionation factor

	1.001286/AMU 1.001181 1.001277 1.001234 1.001167
5回 (13測定) の平均 Average value of 5 times (13 measurements)	1.00123 ±0.00005 (0.005%)

表—4 2種類の質量分析計で測定した青銅試料の鉛同位体比
Table 4 Lead isotope ratios obtained for bronze samples with two mass spectrometer

Sample Number 試料 No.	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb		²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb		²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	
	VG	JEOL	VG	JEOL	VG	JEOL
1	17.521	17.519	0.8868	0.8862	2.1911	2.1889
2	17.451	17.426	0.8889	0.8887	2.1960	2.1957
3	17.486	17.474	0.8873	0.8871	2.1919	2.1918
4	17.711	17.682	0.8780	0.8777	2.1653	2.1636
5	17.654	17.656	0.8797	0.8797	2.1715	2.1713
6	17.723	17.712	0.8770	0.8771	2.1671	2.1674
7	17.860	17.822	0.8723	0.8717	2.1557	2.1540
8	17.845	17.813	0.8737	0.8734	2.1597	2.1579
9	17.802	17.788	0.8758	0.8748	2.1657	2.1612
10	17.612	17.602	0.8811	0.8813	2.1724	2.1732
11	17.513	17.503	0.8866	0.8865	2.1908	2.1913
12	17.475	17.461	0.8890	0.8888	2.1967	2.1966
13	17.477	17.471	0.8879	0.8875	2.1932	2.1938
Error range (average) 測定誤差 (平均)	±0.010		±0.0003		±0.0007	

ント温度，加熱時間，試料量，リン酸シリカゲルの状態等に依存して変動し，質量差別係数はそれほど厳密な値が簡単には得られないように推測される。

3-2 最適条件下での自動測定

以上の測定より，試料量を 200 ng 鉛とし，リン酸とシリカゲルの量をできるだけ一定とし，フィラメント温度を上げて一定の短い時間内に得られた最初の60個の比の平均値を測定値とす

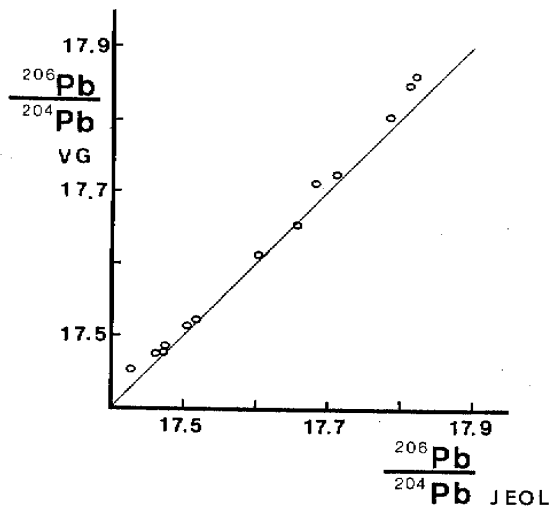


図 6 機種の違いによる青銅試料の鉛同位体比 (²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb)
 JEOL: 日本電子社製 VG: VG 社製
Fig. 6 Lead isotope ratio with two machine (²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb)

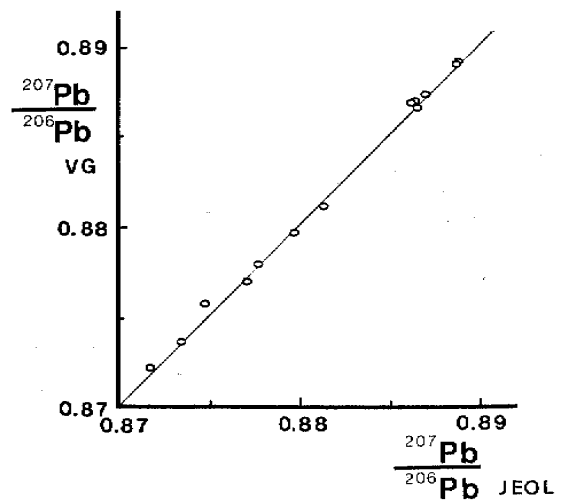


図 7 機種の違いによる青銅試料の鉛同位体比 (²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb)
Fig. 7 Lead isotope ratio with two machines (²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb)

ることとした。自動制御条件における鉛同位体比の測定を行い、一定の質量差別係数を得ることを努力した。測定条件は1.9Aまで10分かけて昇温し、その後7約分で鉛のピークに焦点を合せ、 ^{208}Pb のイオン強度を3Vまで上げ、20分で60回の同位体比測定を行うことである。全所要時間約40分である。標準鉛の同位体比を表2のように測定し、表3の様にまとめた。鉛の1質量単位当りの質量差別補正係数として $1.00123 \pm 0.00005/\text{amu}$ を算出した。

4. 結 果

この補正值を利用して実際の青銅資料の鉛同位体比を測定し、従来機器の同位体比とを較べてみたのが表4である。これを図

6, 7, 8で示した。これからすると従来の機器による鉛同位体比と新しい測定とは完全に一致し、今までに測定したデータと同じ基盤に立って考古資料の議論ができることが明らかとなった。

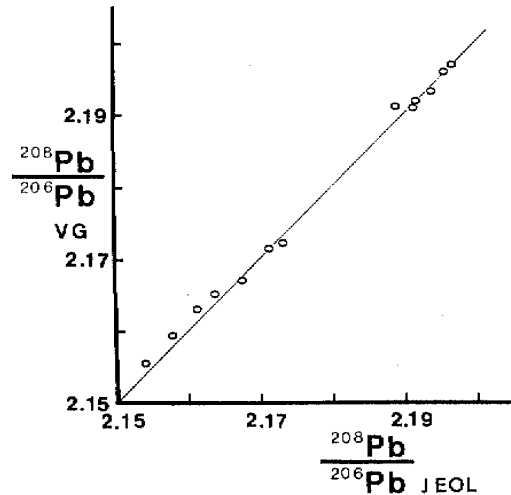


図8 機種の違いによる青銅試料の鉛同位体比 ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)

Fig. 8 Lead isotope ratio with two machines ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)

参 考 文 献

- 1) 馬淵久夫, 平尾良光「同位体比法による漢式鏡の研究(2)」, 『MUSEUM』 No. 382, 16—30 (1983)
- 2) 馬淵久夫, 平尾良光「鉛同位体比から見た銅鐸の原料」『考古学雑誌』 68, 42—62 (1982)
- 3) H. Mabuchi, Y. Hirao and M. Nishida 'Lead isotope approach to the understanding of early Japanese bronze culture', *Archaeometry* 27, 131—159 (1985)
- 4) 藤井清志, 平尾良光, 馬淵久夫「質量分析計へのマイクロコンピュータの応用」『保存科学』 18, 9—17 (1979)
- 5) 馬淵久夫, 平尾良光「鉛同位体比測定における固体用質量分析計の質量差別補正項」『分析化学』 30, T 87—T 91 (1981)
- 6) E. J. Catanzaro, T. J. Murphy, W. R. Shields and E. L. Garner: *J. Res. Nat. Bur. Std.*, 72 A, 261 (1978)
- 7) D. Tutas and K. Habfast 'High precision lead isotope ratio measurements', Finnigan MAT Application Note No. 51 (1982)

Mass Fractionation Correction Factor for a Surface Ionization Mass Spectrometer VG Sector

Yoshimitsu HIRAO and Hisao MABUCHI

Mass fractionation correction factor to measure lead isotope ratios was obtained for a surface ionization mass spectrometer, VG Sector, which was newly installed in our institute. The best condition to get a steady isotope ratio was searched for. Using the best condition, lead isotope ratios of NBS-SRM-981 were measured with full automatic system and the mass fractionation factor was calculated to be 1.00123 ± 0.00005 . Lead isotope ratios of 13 bronze samples were obtained using this factor and compared with the values obtained by our former apparatus, JEOL-05RB. Both values were in good agreement within the error range. It was confirmed that the values given by the new apparatus can be treated in the same manner as those given by the old apparatus without any correction factor.