

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 24 日現在

機関番号：82401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26610186

研究課題名(和文) LA/ECRIS-MSの開発による希ガスから金属元素までの連続同位体分析の実現

研究課題名(英文) The development of LA/ECRIS-MS to achieve the multi-elemental isotope analyses

研究代表者

高橋 和也 (Takahashi, Kazuya)

国立研究開発法人理化学研究所・仁科加速器研究センター・専任研究員

研究者番号：70221356

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、理化学研究所にて開発中の電子サイクロトロン共鳴イオン源質量分析装置(ECRIS-MS)を改良し、元素の種類を選ばず、同位体分析を高感度かつ高精度に実現できるシステムを完成し、惑星物質中の同位体異常の系統的な解析を行い、元素合成や太陽系の起源に関わる研究を行うことである。成果の概要は以下の通りである。

1. 検出器を複式化を行い、同位体の分析精度を向上させる事が出来た。2. スパッタリングあるいはレーザーアブレーションによる固体試料の直接導入系を整備した。3. Mo等と希ガスについて標準鉱物試料を用いて同位体比の精密分析を実現させた。4. イメージングのための基盤システムを開発した。

研究成果の概要(英文)：The final goal of this study is to achieve the isotopic analyses with high precision for multiple elements, base on the customizing the ECRIS-MS, which was developed as a new mass spectrometry in RIKEN. The development of the system has been carried out as the following steps: 1. We customized the detection system as the multi-collector system (using a mobile slit and large faraday-cup). 2. The sputtering and the laser-ablation system were equipped to sample introduction mechanism of the ion source. 3. Mo isotope ratios were measured for standard materials to make sure the abundance sensitivity and precision. 4. Using Matplotlib system, a primitive imaging system for isotopic spatial analysis was developed. This system is being applied to the isotopic examination on the planetary materials and will be the basic system for establishing the isotopic imaging system as the next step.

研究分野：宇宙地球化学

キーワード：ECRイオン源 多元素同時同位体分析 元素合成過程

1. 研究開始当初の背景

太陽系を構成する物質は様々な元素合成過程を経てきていると言われる。従来、SIMS、高分解能 ICP-質量分析装置 (MC-ICP-MS)、表面電離型質量分析装置 (TIMS) を用い、様々な元素の同位体組成が解析され、幾つかの元素において、「同位体異常」という形でその同位体組成が通常の物理過程、化学課程で説明できない変動を起こしている事が見いだされた。この同位体異常が r 過程、s 過程等の痕跡であるとして、元素合成過程の吟味が行われてきている。この同位体変動に関し、希ガス、Ti など幾つかの元素に関しては相互の関連が解析されているが、測定技術の限界から、ある質量分析装置で、同位体異常が予測される元素全てについて、一つの試料に対し系統的に解析することは困難である。一方で、天体物理学の分野では、超新星爆発の理論的解析により、元素合成を系統的に明らかにしようという試みがなされている。このように、惑星物質中の同位体組成を系統的に分析する事は重要であり、その手法の発達には新たな知見と次の課題をもたらす原動力となる。特に、中質量領域の遷移金属である Mo、Sn あるいは W 等の元素は多くの同位体を有し、元素合成過程において r 過程核種、s 過程核種、p 過程核種など多様な過程を経た履歴を反映するはずであるが、これらの元素の同位体の精密測定は容易ではない。申請者は、現在、理化学研究所仁科加速器研究センターで開発中である ECRIS (電子サイクロトロン共鳴イオン源) -MS は、全ての元素に対し、高感度・高精度な同位体分析を実現させ、系統的な同位体組成の変動から、元素合成過程の種類とその寄与の割合を解析することに寄与できる潜在能力を有していると考えている。既に ECRIS を用いた質量分析装置のプロトタイプが完成し (図 1 に模式図を示す。) 気体元素 (希ガス) の同位体測定や金

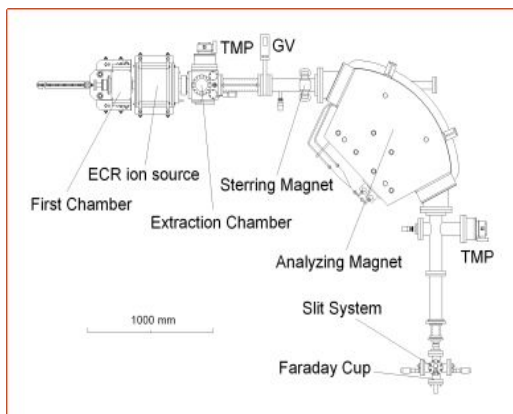


図 1 ECRIS-MS の平面図

属試料に対するスパッタリング技術を併用した元素分析・同位体分析に取り組み、さらなる感度や精度の向上に努めているところである。ECR イオン源の他のイオン源に対する優位性、そのポテンシャルについて述べる。

まず、挙げられるのが測定対象となる元素の汎用性である。表面電離型のイオン源では測定対象となる元素が極めて少なく限られている。これに対して、ECR イオン源では、およそ、イオン源へ導入されれば、おしなべてすべての元素を非常に高い効率で安定的にイオン化することが出来る。ICP イオン源においては電気陰性度の高い元素 (例えば Se) においてイオン化効率が下がることが知られているが、ECR イオン源においてはイオン化効率の低下はほとんど無い。次に重要なのは、イオン源における質量差別効果が著しく小さい事である。そこで、ECR をイオン源とする質量分析装置 (ECRIS-MS) は表面電離型イオン源をしのぐ安定性と ICP イオン源に優る元素を選ばない高イオン化効率を有し、それでいて質量差別効果が著しく少ないという、同位体測定にとって非常に好ましい能力を発揮することが期待できる。特に、従来の手法で多種多様な質量差別効果を精密に測定することが困難であった Mo、Sn、W 等には大きな威力を発揮できるものと期待できる。しかも、スパッタリングを併用すれば、特に鉄隕石に対しては前処理無しの測定すら可能であると考えられる。

2. 研究の目的

理化学研究所にて開発中の電子サイクロトロン共鳴イオン源質量分析装置 (ECRIS-MS) の検出系を複式検出器化し、ICP イオン源よりもイオン源における同位体差別効果が著しく小さく、表面電離型質量分析計よりも元素の種類を選ばない、同位体分析を高感度かつ高精度に実現できるシステムを完成させることを第一の目的とした。さらに、このシステムを用いて、惑星物質中の微細組織の同位体分析を高次元的に遂行し、同位体異常の系統的な解析を行い、元素合成や太陽系の起源に関わる研究を行うこととした。特に本申請研究においては、これまで主要な研究対象とならなかった、鉄隕石中の Zr、Mo、Sn、W の同位体組成の分析を主要ターゲットとした。

3. 研究の方法

研究期間を 2 年と設定した。まず、平成 26 年度において、機器の制御系を整備するとともに、検出器の実質的複式化に取り組んだ。研究開始当初は単収束系の質量分析部とファラデーカップ一個でイオンの同定と検出を行っていた。検出器を複式化する場合、ファラデーカップを複数個並べるやり方もあるが、測定対象の同位体に応じて位置調整するための工夫が必要であり、かつ、イオン光学系の設定も複雑化するため、対費用効果を考えると適切な方法とは言えない。また、MCP (マイクロチャンネルプレート) も比較的良く用いられるが、単純に MCP を設置するだけではピコアンペア以上のイオン電流に対してカウントレートが取れないので同位体比

の測定には適さないケースが多い。さらにはソリッドベースの検出器（CCD など）は一般的に耐久性に劣るといわれている。そこで、質量分析部の手前にステアリングマグネットと幅 5mm のスリットを設置した上で、入射口径 1mm サイズにカスタマイズされた移動式シャッターと高感度大型ファラデーカップを組み合わせた疑似マルチチャンネル方式の検出器を設計することとした。図 2 に検出部の改造設計図及び完成した状態を示す。シャッターの駆動システムと質量スペクトルと

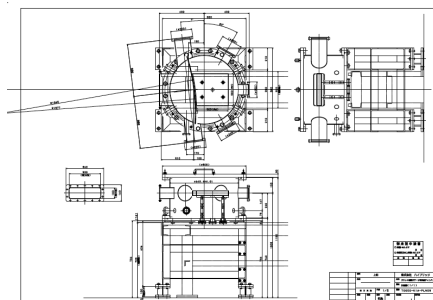


図 2 検出部の改造図

してのデータ処理システムの構築を行った。この設計と製作を平成 24 年度から 25 年度にかけて行った。

平成 25 年度からは、固体試料への対応を検討した。すなわち、レーザーアブレーションシステムをイオン源に装備することにより、固体試料に対して直接、局所分析を行う事を企図した。そこで、イオン源にレーザー透過用の窓を設け、そこに、Nd-YAG レーザー（ナノ秒・Q スイッチ、20Hz、266nm にて最大出力 30mJ）及び、導入光学系の設置を行った。設置後、光学系の調整を行い、イオン源内の試料ステージ上に焦点が来るようにした。以上のシステムを用いて、固体試料中の重金属、特に Mo の同位体測定を試みた。

4. 研究成果

まず、標準試料として、Mo を 1% 程度含有するステンレス鋼の同位体測定を試みた。条件は以下の通りである。YAG レーザーの出力：8.5J/cm²、スポット径：0.5mm、繰り返し 20Hz、ECR の RF 出力：4W、イオン源真空：5 × 10⁻⁵Pa。その結果、非常に良好な質量スペクトルを得ることが出来た(図 3)。図 4 には、本研究を開始する前のスパッタリングによる

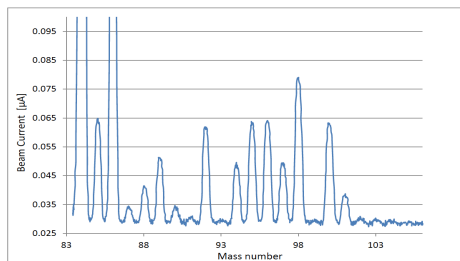


図 3 改造後の ECRIS-MS でのレーザーアブレーションを用いた Mo 付近の質量スペクトル

同じ試料の質量スペクトルを示すが、Mo 周

辺に正体が不明のピークやベースラインのうねりが見られるなど、スパッタリングによるイオン光学系の乱れが現れるのに対し、本システムで採取されたスペクトルは非常に

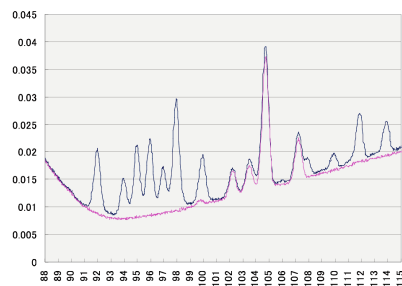


図 4 改造前のスパッタリングによる Mo の質量スペクトル

きれいなものとなっている。また、得られた質量スペクトルから算出される同位体比の精度も既報のそれと良い一致を見た。以上の事から、我々が開発した複式検出器型の ECRIS-MS は同位体分析において非常に大きな潜在能力を有することが明らかになった。現在、実試料として、隕石ではないが、非常に興味深い内部構造を有するマンガン団塊を対象とした同位体分析を試みている状況である。

また、上記のようにレーザーを組み込むことにより、同位体比の面分析を行う事も可能になった。そこで、単純な同位体比データだけでなく、位置情報を取り込む事とし、暫定的に、手動で位置情報を取得し、エクセルデータ上に、同位体比を 2 次元的に展開する方式を構築した。このデータを Python のグラフィックモジュールである、Matplotlib を用いて画像処理するシステムを構築し、その動作確認を行った。今後の方向性として、試料駆動ステージを導入し、同位体イメージングを多元素に対して実施する事を企図している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

J. Hirata, K. Takahashi, Yu Vin Sahoo and M. Tanaka “Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for quantitative imaging of elements in ferromanganese nodule” *Chemical Geology*, **427**, 65-72 (2016) 査読有

S.Fujita, K.Goto-Azuma, M.Hirabayashi, A.Hori, Y.Iizuka, Y. Motizuki, H.Motoyama and K.Takahashi “Densification of layered firm of the ice sheet at Dome Fuji Antarctica”, *J. Glaciology*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/jog.2016.16>, 21 pages. Published online: 21 March 2016. (2016)査読有

T. Urabe, K. Takahashi, M. Kitagawa, T. Sato, T. Kondo, S. Enomoto, M. Kidera, Y. Seto “Development of portable mass spectrometer with electron cyclotron resonance ion source for detection of chemical warfare agents in air” Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 120, 437-444 (2014)査読有

M. Kawano, A. Takeuchi, K. Takahashi, S. Imazu and T. Minami “Determination of sources of vermillion used in Japanese burial mound of Yayoi and Kofun periods” ISIJ International, 54, 1155-1158 (2014)査読有

[学会発表](計 2 件)(招待講演)

Kazuya Takahashi “Sources of vermilion collected from ancient Japanese tombs, based on the trace elements and lead isotopes” Pacificchem 2015 2015 年 12 月 17 日、ハワイ (ホノルル)、米国

高橋和也 “ドームふじ浅層コアのイオン及び硝酸同位体の詳細解析の現状と今後について” ドームふじアイスコアコンソーシアム ICC 研究集会 2015 年 3 月 24 日、立川、東京(招待講演)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 和也 (TAKAHASHI Kazuya)

国立研究開発法人理化学研究所・仁科加速器研究センター・専任研究員

研究者番号：70221356

(2) 研究分担者

木寺 正憲 (KIDERA Masanori)

国立研究開発法人理化学研究所・仁科加速器研究センター・仁科センター研究員

研究者番号：60360533