

平成 22 年 5 月 27 日現在

研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19540515
 研究課題名（和文）ECRIS-MSを用いた、始源的物質を含む隕石試料の多元素同位体分析
 研究課題名（英文）The multiple isotopic analyses for the planetary materials, using ECRIS-MS
 研究代表者
 高橋 和也 (Takahashi Kazuya)
 独立行政法人理化学研究所・RI 応用チーム・専任研究員
 研究者番号：70221356

研究成果の概要（和文）：

平成 19 年度より、3 年間にわたり、様々な元素に対して高効率でのイオン化が可能な ECR（電子サイクロトロン共鳴）イオン源・質量分析装置（ECRIS-MS）を用いた、希ガス、Mo、等の元素の同位体測定技術の開発を行った。その結果、多価イオン分布を利用した複数の元素の複数の同時同位体測定が十分な確度と精度で行うことが出来ることを明らかにした。また、導電性の試料（例えば鉄隕石）に対して、スパッタリング法を併用することで、高精度な同位体測定が可能であることを示すことが出来た。

研究成果の概要（英文）：

Since 2007, we have developing a novel method of isotopic analysis for multiple elements, such as noble gases, Mo and so on with ECRIS-MS equipped at RIKEN. We have successfully measured the isotopic compositions of Kr, Xe and Mo with high accuracy and precision. Especially, for Mo, the isotopic composition in iron materials has been able to be analyzed with sputtering methods equipped in ECR ion source.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2008 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009 年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学 ・ 地球宇宙化学

キーワード：電子サイクロトロン共鳴イオン源、同位体比、スパッタリング、鉄隕石、希ガス

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、化学過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元素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。これに対応するためには、隕石の微小組織に対し、同位体組成を系統的に分析する必要がある。これに対し、2004 年以来、理化学研究所仁科加速器研究センターで開発を行っている ECRIS（電子サイクロトロン共鳴イオン源）-MS を実用的に用いる事により、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を考えた。従来、ECR イオン源は加速器設備において、大強度の多価イオンを生成するイオン源として用いられてきたが、本研究課題申請者は、このイオン源のイオン化における高効率性、二次的分子イオンを生成しないなどの特徴に着目し、汎用的な質量分析装置としてカスタマイズすることを考え、理化学研究所の2004 年度の戦略研究課題として、「ECR イオン源を利用した新しい極微量分析装置の開発とその応用」との題目で採択され、機器開発を開始した次第である。本研究課題開始時においては、小型の ECRIS（ECR イオン源）を中心とした質量分析装置（ECRIS-MS）の試作の最終段階にあった。そこで、本機器を利用して、多元素に対して幅広く高精度な同位体測定が可能な装置を開発し、応用していくことを企画したものである。

2. 研究の目的

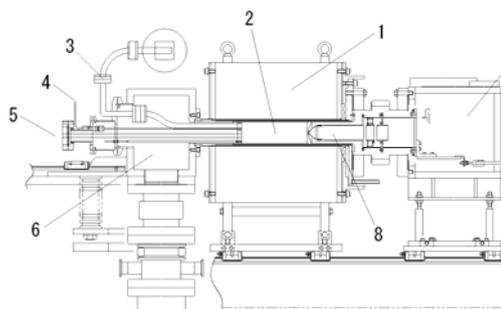
理化学研究所仁科加速器研究センターにおいて、2004 年度以来、開発を行っている ECRIS（電子サイクロトロン共鳴イオン源）-MS のイオン源への多様な試料導入法の開発、多価イオンを利用した同位体測定スキームの確立により、必要な元素に対し、高感度・高精度な同位体分析を実現させ、系統的な同位体組成の変動から、元素合成過程の種類とその寄与の割合を解析することを最終的な目標とした。短期目標として、液体試料導入法の検討、金属試料の前処理無しのイオン源導入法の検討を行うとともに、すぐに実現可能な気体試料に対する同位体測定を行い、イオン源における同位体差別効果の有無の吟味、多価イオン分布を利用した同位体測定の精度と確度の検討を行うこととした。この実験を通じて同位体測定的能力に関し、従来型の分析装置（MC-ICP-MS、TIMS）より、高感度で且つ同等以上の精度を、より多種の元素に汎用的に実現できるかどうかを検証す

る事とした。二年度以降に標準試料の測定などを通じ、いくつかの元素の同位体測定の実用化を目指し、特に、アエンデ等の始源的隕石及び始源的物質を含むポリムクタイプ隕石を選び、含まれる微細組織ごとの同位体的特徴を解析する。具体的には、希ガス、Mg、Si、Ti、等の比較的軽い元素から、Zr、Mo、等の中質量域、さらに白金族、希土類元素など比較的軽質量域に至る元素について、同一試料に対して系統的に同位体分析を行い、解析することを目指した。また、同時に、ECR イオン源の潜在能力を引き出すことにより、化学分野へ多面的な貢献が出来ることを副次的な目標として期待した。

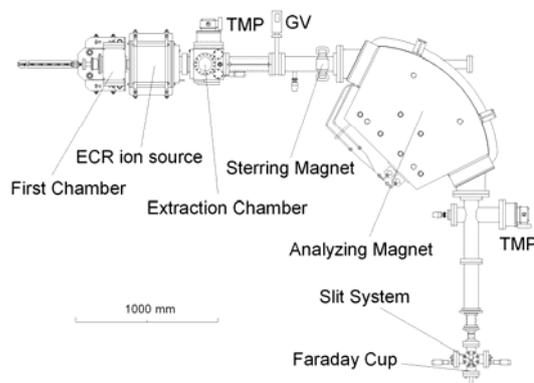
3. 研究の方法

研究は試料形態にあわせた導入システムや検出方などの機器開発と、標準試料、実試料の分析・解析とを相互に関連させて行った。前者は主として共同研究者の木寺が、後者は代表者の高橋が実施した。装置の概要としては、ECR イオン源、磁場型の磁場型の質量分析装置（偏向角 90°、磁場半径 700mm、最大磁場 0.32T）、そして検出器（ファラデーカップ）1 個、という構成である。以下にその概略図を示す。

イオン源



全体の構成

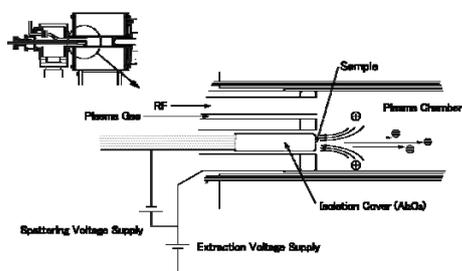


平成 19 年度は、1. 同位体測定精度を高めるために、検出器周りの電子回路をアップグレードして、

10⁻¹²~10⁻¹³ アンペアレベルの微小電流を精密に計測出来るようにするとともに、極微量元素の同位体分析に備え、イオン源を清浄な環境に保つため、微量分析専用のイオン源器材（石英管、高純度カーボン電極など）を整備した。固体元素の同位体測定までは至らなかったが、希ガス（Kr や Xe 等）試料を用いて、多価イオン分布を利用しての複数の元素の複数の同時同位体測定を試み、その有効性を実証した。2. 幅広く電子のエネルギーを制御できるという ECR イオン源の特徴を利用し、選択的な分子イオン開裂とイオン化の制御を試みるため、RF 出力の制御に関して基礎的な解析を行った。

平成 20 年度においては、幅広く電子のエネルギーを制御できるという ECR イオン源の特徴を利用し、選択的な分子イオン開裂とイオン化の制御を試み、出力ごとに観測される分子束の変動を解析した。さらに、溶液試料に対応するため、ESI（エレクトロスプレー）技術を流用して、スプレーユニット及びイオン源導入のための差動排気装置をカスタマイズして ECR イオン源に取り付けた。

平成 21 年度においては、測定精度を向上させるため、イオン源の部材の組み合わせを吟味し、感度の上昇に努めるとともに、金属試料に応用するため、スパッタリング装置をイオン源に装着し、このシステムを用いて、鉄隕石を想定した試料にたいして Mo などの微量元素の同位体測定を試みた。装置の概念図を下に示す。



具体的には、Mo を 2% 程度含む SUS 試料をイオン源に挿入し、Ar で ECR プラズマを調整、スパッタリングにかけ、イオン化されて出てきた Mo イオンの質量分析を行った。

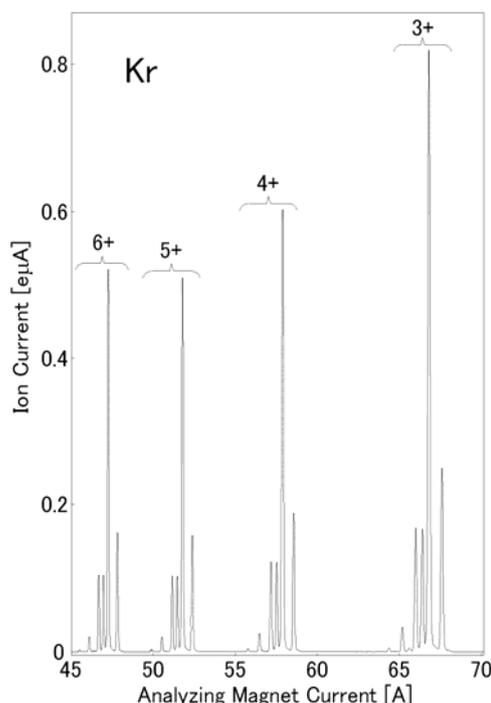
4. 研究成果

(1) 気体試料の同位体分析についての成果

Ar、Kr、Xe それぞれを 100ppm 含む標準ガス（マトリックスは He）を調製し、イオン源へ導入し、真空度を 10⁻⁵Pa にした状態で ECR プラズマを生成し、それぞれの希ガスの同位体ピークを解析した。その結果、それぞれの元素について +1 から +8 程度までの多価イオンが観測された。それぞれの価数ごとに同位体比を測定してみた。同位体測定はスキャンモードで行った。その結果、各元素の同位体比測定結果と参照値の差は 0.5% 程度以内に

収まり、また、測定精度自身も 0.5% 程度であった。また、価数ごとの値のばらつきにもほとんど優位の差はなく、質量差別効果は認められなかった。以上の結果は、イオン光学系の精密な調整もなく、また、シングルスキャンでの分析によるものである事を考えると、ECR イオン源は同位体分析用のイオン源として非常に優れている事を示している。この結果に関しては、発表論文(1)において成果発表を行った。

次に、Kr の多価イオンスペクトルの例を示す。



(2) 固体試料（導電性の試料）中の Mo 同位体測定結果

金属試料に応用するため、スパッタリング装置をイオン源に装着し、このシステムを用いて、鉄隕石を想定した試料にたいして Mo などの微量元素の同位体測定を試みた。具体的には、Mo を 2% 程度含む SUS 試料をイオン源に挿入し、Ar で ECR プラズマを調整、スパッタリングにかけ、イオン化されて出てきた Mo イオンの質量分析を行った。その結果、30 分程度の測定で 0.5% の精度で同位体比を求めることが出来た。以下に測定結果を参照値とともに示す。（94 に対する比で示した。）

	本実験	参照値
92	1.5827	1.6045
95	1.6861	1.7221
96	1.8516	1.8033
97	1.0631	1.0329
98	2.747	2.6099

同位体比の値そのものについては、標準値と数%程度異なるが、妨害イオンの補正、バックグラウンドの吟味により、確度的に問題ないことが確認できた。今後、鉄隕石試料へ応用していく見通しがついた。

(3) ECR イオン源への RF 出力の制御によるイオン種変動の解析

幅広く電子のエネルギーを制御できるという ECR イオン源の特徴を利用し、選択的な分子イオン開裂とイオン化の制御を試みた。すなわち、ECR イオン源でのイオン化のメカニズムは基本的に EI (電子衝撃イオン化) と同じであるが、EI よりも電子密度が高くイオン化効率に優れることと、電子のエネルギーが柔軟に変更できる事が特徴である。そこで、数十 mW から数 W (電子のエネルギーレベルは eV レンジになると推測される) レベルで出力をきめ細かに変えながら、分子イオン化を試みた。測定対象試料としては気化によるイオン源への導入が比較的簡単なメタロセン (フェロセン、ニッケロセン、オスモセン) を選んだ。図にニッケロセンのイオン化を例に挙げる。100mW 以下の出力で、ニッケロセン本体が安定にイオン化されるが、出力をあげていくと、ニッケロセンのピークは減っていく。一方、質量スペクトル上にはニッケロセンのフラグメントイオン (5員環が1つはずれたもの) が同時に観測されており、高周波出力に応じてピーク強度が特徴的な変動を示す。これはフラグメントイオンの生成と電子のエネルギーが深く関連しあっていることを示唆するものである。ECR は、EI (電子衝撃) イオン源と異なり、「ふらふらな電子」を高密度で発生させることが出来るため、電子と分子との衝突確率をさほど変化させずにフラグメントイオン生成を電子エネルギーの変動で制御することも可能であることが判明した。この成果については、発表論文 (2) において成果発表を行った。

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 3 件)

(1) M. Tanaka and K. Takahashi

“Estimation of silica species’ concentrations in lithium and magnesium chloride solutions from the peak intensities observed by FAB-MS”

Journal of Solution Chemistry, **37**, 1187-1195 (2008)

(2) M. Kidera, K. Takahashi, S. Enomoto, Y. Mitsubori, A. Goto and Y. Yano

“Development of novel mass spectrometer equipped with ECRIS”

European Journal of Mass Spectrometry, **13**, 239-248 (2007)

(3) M. Kidera, K. Takahashi, S. Enomoto, A. Goto and Y. Yano

“New fragment ion production method using super cold electrons in electron cyclotron resonance plasma”

European Journal of Mass Spectrometry, **13**, 355-358 (2007)

[学会発表] (計 4 件)

(1) 木寺正憲、高橋和也、榎本秀一、中川孝秀、三堀陽平、田中龍彦、戸田勝善

「電子サイクロトロン共鳴イオン源(ECRIS)を用いた質量分析装置の開発」日本分析化学会第 56 年会、2007 年 9 月 21 日、徳島

(2) M. Kidera, K. Takahashi, S. Enomoto, A. Goto and Y. Yano

“Development of a novel mass spectrometer equipped with an electron cyclotron resonance ion source” 56th ASMS Conference on Mass Spectrometry, 2008 年 6 月 3 日、アメリカ合衆国、デンバー

(3) 木寺正憲、高橋和也、榎本秀一、中川孝秀、戸田勝善

「電子サイクロトロン共鳴イオン源(ECRIS)を用いた質量分析装置による分子イオン化の試み、特にフラグメンテーションの制御について」日本分析化学会第 57 年会、2008 年 9 月 12 日、福岡

(4) M. Kidera, M. Toda, S. Enomoto and K. Takahashi

“Development of novel mass spectrometer equipped with ECRIS” 18th International Mass Spectrometry Conference、2009 年 9 月 1 日、ドイツ ブレーメン

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 和也 (Takahashi Kazuya)

独立行政法人理化学研究所・RI 応用チーム・専任研究員

研究者番号：70221356

(2) 研究分担者

木寺 正憲 (Kidera Masanori)

独立行政法人理化学研究所・イオン源開発チーム・仁科センター研究員

研究者番号：60360533