

MAT 260 による Sr 同位体比測定及び Rb・Sr 定量分析

加々美 寛 雄・岡 野 修

須 藤 宏・本 間 弘 次

温泉地質学部門

1 はじめに

1980年3月、温泉地質学部門に Varian MAT 社の 260型表面電離型質量分析計が設置された。当部門では、この質量分析計を用いた、各種の地球化学的成分を対象とする多面的な研究が計画されているが、その第一歩として、Sr 同位体比の測定と同位体希釈法による Rb, Sr の定量の方法が確立され、現在日本及び世界各地の先カンブリア代から現世に及ぶ種々の岩石についての Rb—Sr 系に関する研究が進行中である。本報告では、その測定法を詳細に記し、あわせて最近の数年に急速に改良された新しいタイプの質量分析計による分析精度の飛躍的向上について紹介したい。

2 MAT 260 型質量分析計について

Varian MAT社 (現在では Finnigan MAT 社) は、1970年代後半に全自動表面電離型質量分析計 260 型を開発し、さらに1981年に 261 型へと性能を向上させた。当部門設置の 260 型は、1981年2月に必要な改造が行われた結果、HEWLETT-PACKARD 社の HP 9835 A デスクトップコンピュータをコントローラーとする 261 型と同じソフトウェアを用い、したがって基本的性能では 261 型と全く同じ装置となっている。

MAT 260 型が数 10 年来用いられてきた質量分析計と異なる点は、エレクトロニクスの進歩にもなう基本的性能の向上のほかに、コンピューターコントロールによって基本的操作が自動的に行なわれる点にあった。あらかじめ設定したプログラムにより、測定されるべき各質量数のピーク位置へ自動的にジャンプする機能は、安定なイオンビームの出力を得ると共に、イオンビームの時間的変化 (一般には減衰) の効果を数学的に補正することを可能にした。

MAT 261 型では、さらに著るしく拡大された機能をもつソフトウェアが用いられている。特筆すべき点は、加速電圧の自動制御によって最適のピークポジションを設定する機能 (自動ピークセンタリング) で、測定開始直前に各質量の最適ピークポジションの磁界の強さを求

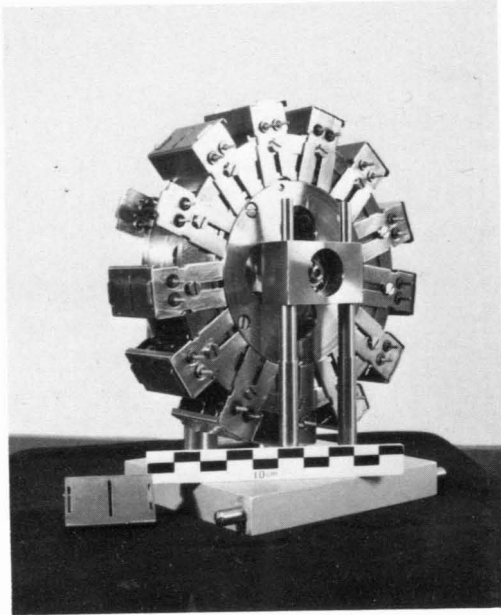
め (ダイナミック・キャリブレーション)、測定の際にはこれによって定められたピークポジションへジャンプし、また測定中にもカウント直前に加速電圧の制御によって最適ピークポジションへのピークセンタリングを瞬間的に行なえる。これらの機能によって、常にピークポジションを最適に設定して測定が行なわれる。かくして「全自動」質量分析計は、単に省力のためのものではなくて、測定精度を飛躍的に向上させるものとなっている。以下に当部門に設置されている装置の概要を記す。

2-1 イオン源

イオン源には、単一フィラメントと二重フィラメント (イオン化フィラメントと試料を塗付したエバポレーションフィラメントの組合せ) のどちらかを選択して用いる。適度のイオンビーム出力を得るに充分な量の試料を扱う場合には、二重フィラメントが安定な出力を得るのに勝り、筆者らもこれを常用している。

試料を塗付したフィラメント (及びイオン化フィラメント) は同一サンプルマガジン (第 1 図) に 13 個まで取付け可能で、あらかじめ設定されたプログラムに従い、それぞれの試料に最適の条件で全自動分析が行なわれる。

Sr 同位体比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 測定時のイオン化フィラメントとエバポレーションフィラメントには Re を用いている。Re は硬く変形し難いので、イオン化フィラメントとエバポレーションの間隔を一定に保ちやすい。そのため、Sr 同位体比測定を全自動分析で行なう場合、測定に必要な電流を決めることが容易である。一方、Rb・Sr 定量分析には、イオン化フィラメントに Re を、エバポレーションフィラメントに Ta を用いている。Ta は安価であると同時に Re と同等に Sr や Rb のイオン化に適しているが、軟かいため「コ」の字形に変形すると温度上昇の際変形し、イオン化フィラメントとエバポレーションフィラメントの間隔が測定ごとにまちまちになりやすい。しかし、定量分析の場合、測定時間が短かく (約 40 分間)、また、測定に必要な電流設定を手動で素早く行なうため両フィラメントの間隔はそれほど問題にならない。



第1図 サンプルマガジン。
下にある白黒の板はスケール。左下はフィラメント・ホルダーをおおうスリットのある Extraction plate.

イオン源に取付けられたマガジン中の、次に測定されるべき2ヶ所(AポジションとBポジション、第2図)において試料の予備加熱を行なうことができる。なお、測定する位置をISポジションと言う。あらかじめ13試料のすべてを順に自動的に予備加熱することも、また、1つの試料の測定直前の電流設定のための時間中に次の位置2ヶ所(A, Bポジション)において予備加熱を行なうこともできる。

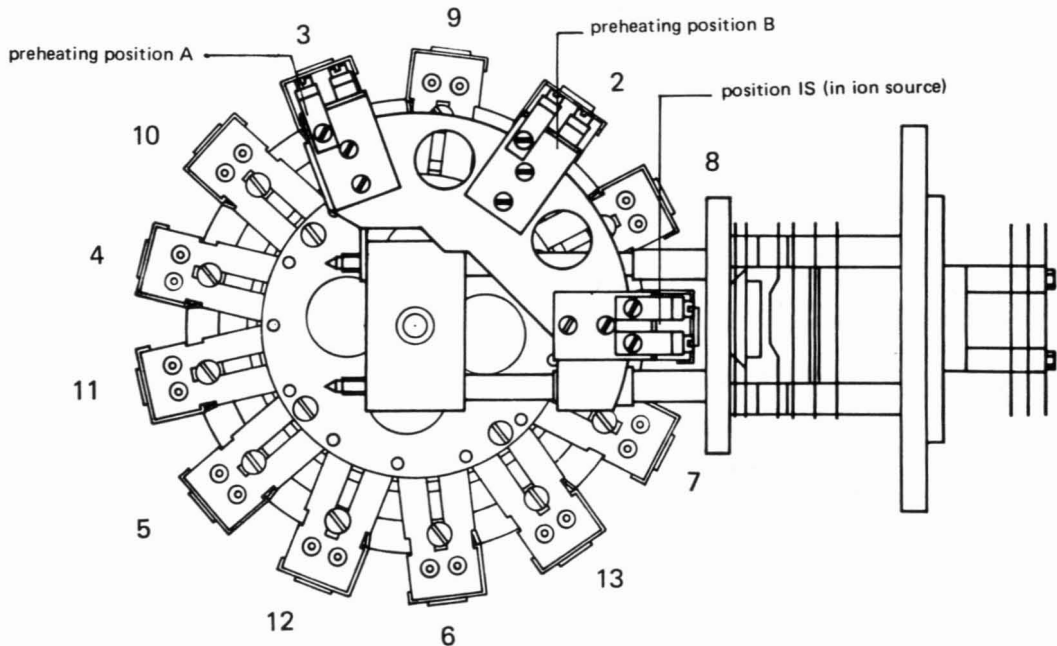
加速電圧は4, 6, 8, 10 KVの4段階の切り換えが可能である。現在は10KVを用いて測定を行なっている。

2-2 磁場及びイオン光学系

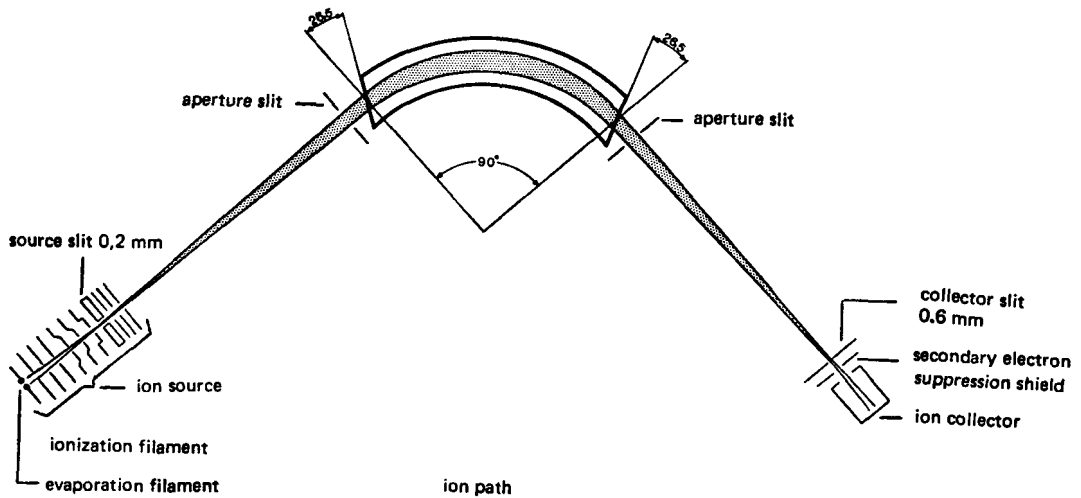
磁場半径は23 cm スティマティック・フォーカシングであり、46cmの磁場半径に等しい分解能をもっている。第3図にイオン光学系を示した。

2-3 検出器

検出器としては、ファラデー検出器(高抵抗は $10^{11}\Omega$)と 10^6 gainをもつ二次電子倍増管が取付けられており、どちらかを選択して使用する。今回の測定はすべてファラデー検出器によるものである。ファラデー検出器は1個(シングル)であるが5個までの取付けが可能である。



第2図 イオン源(右側の部分)とサンプルマガジンのA, Bポジション, ISポジションの関係。



第3図 MAT 260, 261 のイオン光学系。

2-4 真空系

イオン源の排気はロータリーポンプに直結した 200 l/s ターボモレキュラーポンプ1 台で行なっている。イオン源部分の到達真空度は 5×10^{-9} Torr であるが、実際の測定時は $10^{-7} \sim 10^{-8}$ Torr のオーダーにある。また分析管部分には 20 l/s イオンゲッターポンプ2 台が取り付けられており、分析管部分の到達真空度は 5×10^{-9} Torr である。測定中は 10^{-8} Torr のオーダーにある。

2-5 データ記録

イオンビームの出力はデジタル表示でコントローラー HP 9835A に入り、後述するように必要な補正計算がなされて、プリンター (DECWRITER LA 34) に記録される。フィラメント電流、経過時間その他必要事項も同時に記録される。

2-6 測定条件の設定及び測定実行のプログラムについて

測定のために用意されているプログラムの主なものは下記のとおりで、同一のテープカートリッジにストアされている。

(1) 基本制御プログラム (ファイル 'MONITOR') : 装置制御の基本データ・操作、測定実行準備、マガジンに取付けられた13試料の測定順序、各試料にそれぞれ用いられる測定条件設定プログラム番号の選択、その他。

(2) 測定条件設定プログラム (ファイル 'EXPERI') : フィラメントの予備加熱、測定位置の調整、イオン光学系の調整、フィラメント電流の調整 (ステップ アンド

スロープ加熱)、各質量ピーク位置のキャリブレーション (磁場設定) とピークセンタリング、補正計算及び記録、測定終了後のフィラメント電流のダウンまでの一連の操作は、あらかじめこのプログラムで設定し、データファイル 'Exp' に貯えられたデータに基づいて行なわれる。全過程をまとめた 10 種類の測定条件を設定できる。

(3) 測定実行プログラム (ファイル 'INSTA 1') : 測定実行のプログラムには、測定動作の各ステップごとに基本的に異なるいくつかのプログラム (モジュール) が用意されており (第4図)、それぞれ必要に応じて測定実行プログラムに組み入れる。勿論あるステップが不要な場合にはその部分のモジュールを組み込む必要がない。各モジュールは次のような機能をもつ。

フィラメントに流す電流の大きさと、得られる出力の設定はフィラメント電流調整 (スロープ アンド ステップ加熱) 用モジュールの FIL. (Filament の略) の項、測定する質量、バックグラウンド、測定時間、測定回数の設定はデータコレクション (測定) 用モジュールの COL. (Collection の略) の項、測定する同位体比、パ

FIL.1.1	FIL.1.2	
FIL.2.1		
COL.1	COL.2	COL.3
RED.1.1	RED.1.2	
	RED.2.2	

第4図 モジュール名

ックグラウンド補正, 質量ごとに異なる減衰効果を考慮したドリフト(時間)補正—各質量の測定は同時には行なわれないためこの補正が必要である—, 大きなピークのすそ引き効果の補正, 妨害元素の影響の補正は補正用モジュールの RED. 1 (Reduction の略) の項, 標準化の必要な場合の補正は, RED. 2 の標準化用モジュールの項にそれぞれ記入するようになっている. データ処理・集録(平均値その他の計算, プリントアウト)用モジュールは DAT. の項となっているが, 用意されたモジュールは HP 9835A ではメモリがオーバーフローするため使用できない. 筆者らは不要な部分を削除した測定実行プログラムの中に, 独自のものを組み込んでいる.

それぞれのモジュールは細分されている.

FIL. 1. 1: イオン化フィラメントの電流のみを制御する. 電流の上昇は連続的(スロープ加熱).

FIL. 1. 2: イオン化フィラメントとエバポレーションフィラメントの両方の電流を制御する. 電流の上昇は段階的(ステップ加熱).

FIL. 2. 1: エバポレーションフィラメントの電流のみを制御する. 電流の上昇は連続的(スロープ加熱). 単一フィラメントの場合これを使う. FIL. 1. 1 と FIL. 2. 1 を組み合わせると, イオン化フィラメント上昇後エバポレーションフィラメントを上げることができる.

COL. 1: ピークジャンピングを中心とする測定のみで使用. バックグラウンド* の測定は, ブロック* ごとか, あるいはそれぞれのスキャン* ごとか, あるいはスキャンの前後にまとめて行なうか選択できる. ピークセンタリングは, 各ブロックないしスキャンごとに各1回. ダイナミック・キャリブレーション(測定に入る前に各質量に最適な磁場の強さを正確に求める)は行なわない.

COL. 2: 各スキャンごとにバックグラウンドを測定する. 測定に入る前にダイナミック・キャリブレーションを行なうことができ, またスキャンごとに選ばれた質量数でのピークセンタリングを行なえる.

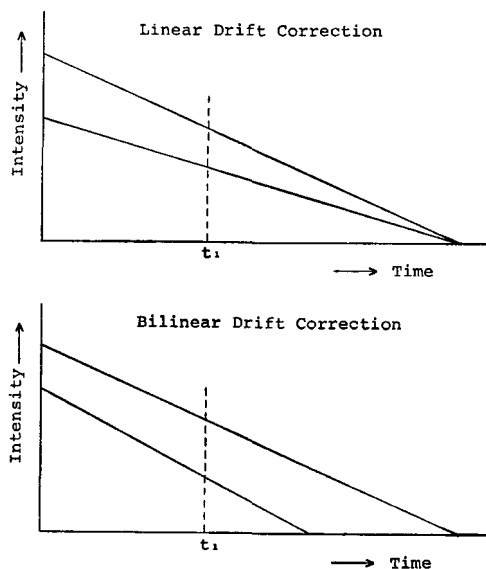
COL. 3: COL. 2 と同様ダイナミック・キャリブレーションとピークセンタリングを行なえる.

ブロックとブロックの間にバックグラウンドを測定する.

RED. 1. 1: 1. 1 のドリフト補正は, すべてのピークは同時に消滅する(第5図)という仮定のもとでの補正(Linear drift correction).

RED. 1. 2: RED. 1. 1 と同じ補正であるが, 各ピークが異なる時間に消滅するという仮定のもとでの補正(Bilinear drift correction). このドリフト補正は RED. 1. 1 の場合よりも実際に近い. 例えば ^{85}Rb で ^{87}Sr を補正しようという場合, Rb のピークの減衰(傾斜)が Sr の方のピークの減衰より大であることが多い. また Sr にしても 86 の方が 88 より軽いので早く減衰するはずである.

RED. 2. 2: このモジュールは標準化補正をする場合行なう. Sr 同位体比測定の場合, $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.375209$ として $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の値を求める.



第5図 上図は Linear drift correction, 下図は Bilinear drift correction の模式図. それぞれの図における2つの直線は, 2つのピークの減衰状態を示している. t_1 における同位体比を補正で求める.

* Sr 同位体比の測定の場合は, $^{84.5}$ をバックグラウンドとし, ^{85}Rb , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{88}Sr の各ピークの測定を行なう. $^{85} \rightarrow ^{86} \rightarrow ^{87} \rightarrow ^{88}$ の繰り返しを10回(10スキャン)測定した後平均値を出す(1ブロック). このブロックを10回繰り返す(10ブロック). 10ブロック測定した後再び条件をかえ10ブロック測定する. 値は20ブロックの平均で出す.

以上の組み合わせは、測定する元素、目的に応じて選ぶ。例えば Sr 同位体比測定を全自動で行なう場合、筆者らは FIL. 1. 2+COL. 3+RED. 1. 2+RED. 2. 2 という組み合わせを選んでいる。フィラメントに通す電流の設定を手動で行なう場合は FIL. の項はなくても良い。また、Rb・Sr の定量の場合は標準化の必要がないので FIL. 1. 2+COL. 3+RED. 1. 2 という組み合わせ、フィラメントに通す電流の設定を手動で行なおうと思えば COL. 3+RED. 1. 2 という組み合わせになる。

3 試料作製について

3-1 Sr 同位体比測定用試料

3-1-1 試料の分解

Sr 同位体比測定に関しては、極めて微量の試料*でも、精度の高い測定が可能であるが、通常数 μg 程度の試料をフィラメントに塗付している。筆者らは、岩型からその元素の含有量を推定し、最終的に抽出される量が数 μg になるように分解する原試料の量を定めている。例えば、Sr 200 ppm の酸性火成岩の場合、100 mg とればカラムから半分約 $10\mu\text{g}$ の Sr が得られる。(第7図参照)これを1滴(約 $25\mu\text{l}$)の純水に溶かし、それを5 μl 用マイクロピペットで1回取ると約 $2\mu\text{g}$ 得られるので、これをフィラメントに塗付する。

以上の方法で見つづけた試料を50 ml のテフロンビーカーに秤量し、その中に5 ml のフッ化水素酸(46%)と1 ml 程度の過塩素酸(60%)**を加え12時間テフロンのかぶたをしたまま放置する。試料が完全に溶けたことを確認した後、ホットプレート上でなるべく短時間で乾固する。

3-1-2 Sr の分離

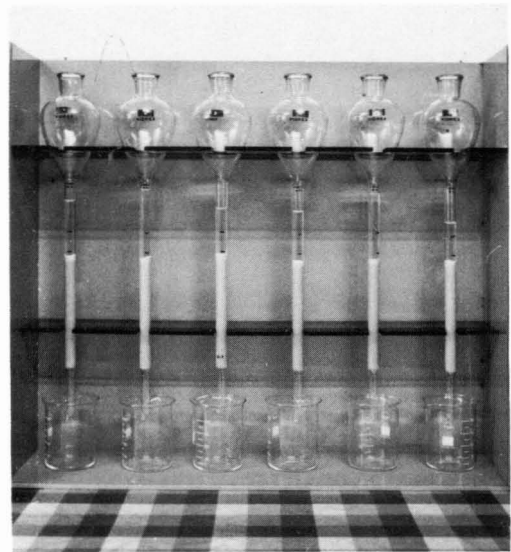
Sr の抽出・分離にはイオン交換樹脂(AG Dowex 50 W-X8, hydrogen form, 200~400 mesh)を用いて分離する。Sr 同位体比測定のための試料は、できるだけ Rb を除くことが、測定能率を上げ、精度を上げるために必要である。

3-1-1 の項で述べた蒸発・乾固した試料に2.5 N 塩酸***2 ml を加え溶解し30分間放置した後、2 ml 遠心分離管に移し、2000 rpm で10分間遠心分離する。遠心分

離管の底には、アルカリ金属元素を主成分とする過塩素酸塩が沈殿する。遠心分離管中の上ずみ1.5 ml をマイクロピペットで取りイオン交換塔(カラム、内径12 mm, 第6図)に流す。この1.5 ml が流れ落ちた後再び2.5 N 塩酸3.5 ml を入れ流す。これが落ちた後2.5 N 塩酸を80 ml 流し、今までの部分はすてる。その後10 ml の2.5 N 塩酸をカラムに流し石英製の50 ml ビーカーに受ける。これをホットプレート上におき、1~2 ml になるまで蒸発させた後、5 ml パイレックス製ビーカーに移し、完全に乾固させパラフィルムでふたをし、デシケーター中に保存する。第7図には最初の5 ml を除いた部分以降の2.5 N 塩酸を流す量と Rb, Sr の関係を示す。一般の岩石の場合には15 cm のカラムを、黒雲母のように Rb が多く Sr の少ない鉱物には18 cm のものを使い、2回繰り返している。

3-2 Rb, Sr 定量用試料

Rb 及び Sr の定量は同位体希釈法で行なう。Rb は 87 を濃縮したものを、Sr は 86 を濃縮したものを塩酸溶

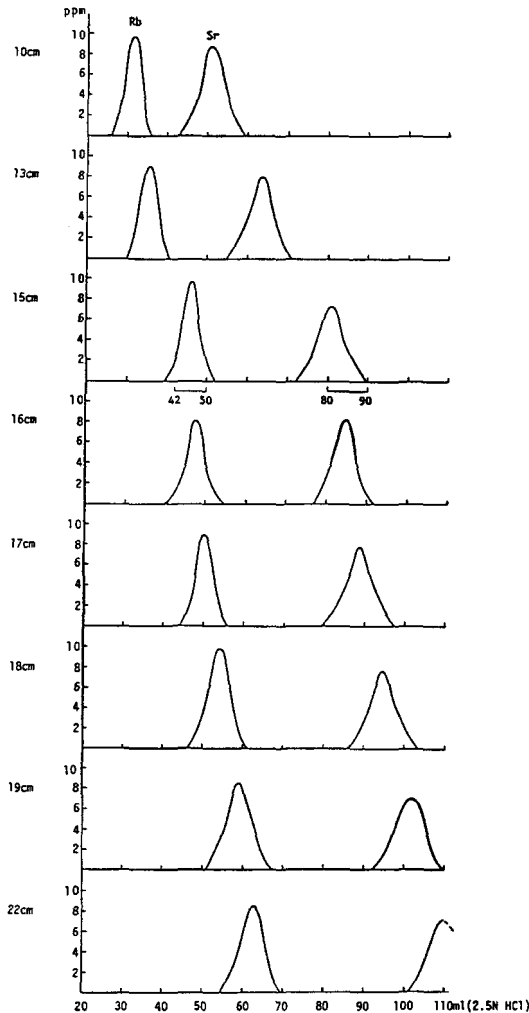


第6図 イオン交換塔(カラム)。白い部分はイオン交換樹脂の入っている部分。高さは15cm。

* 100 ng の Rb で、最大 4.6V、最小 3.6V の出力が、同じ量の Sr で、最大 7.2V、最小 4.2V の出力がそれぞれ得られた。

** 硝酸(61%)を使うこともある。

*** MILLIPORE 社の純水製造装置(Milli-Q)で精製した水と、精密分析用6 N 塩酸を石英製蒸留装置で1回蒸留したものを混合している。水と塩酸に含まれる Rb・Sr 濃度については、6 の項で触れる。



第7図 カラムに流す 2.5 N 塩酸の量と Rb, Sr の関係。原子吸光分析による。

液に溶かし（以降スパイクと言う）使っているが、これらの同位体存在率について筆者らの測定した値を6の項で記す。

測定においては、Rb の場合 85 と 87 の出力がほぼ同じになるようにスパイクと試料を混合している。そのためこれらの関係を示す図（第8図）をつくり、計り取る目安としている。

スパイクの秤量は次の通りである。試料をテフロンビーカーに秤量した後 Rb と Sr のスパイクを入れる。蒸発による重量の変動を防ぐため、試料を秤量した後、5 mm 四方の穴をあけたパラフィルムでふたをし、その穴

からマクロピペットで Rb と Sr スパイクを入れ秤量する。第9図には、テフロンビーカー開放の場合、密閉した場合、穴を開けたパラフィルムでふたをした場合の重量の変動を示した。

その後の抽出過程は 3-1 の Sr 同位体比測定用試料作製の手順と全く同じである。Rb の場合は、第6図の 42 ml~50 ml の範囲の 8 ml を取る。

以上のようにして Rb, Sr を抽出した後のカラムには 6 N 塩酸を 80 ml 流し（イオン交換樹脂は、アスピレーターを用い時々逆洗する）、その後 2.5 N 塩酸 80 ml を流し次の試料の準備をする。

Rb の場合は以上のような遠心分離管の上ずみから取っても十分な出力が得られることが多い（Rb 含有量が数 ppm の岩石でもカラムで分離した溶液から測定することができる）が、Rb が極端に少ない試料の場合は次のようにして作ることも可能である。即ち遠心分離管に沈澱しているアルカリ金属元素の過塩素酸塩を純水で石英ルツボに移す。ホットプレート上で乾固した後、600 °C 以上のバーナーで短時間加熱する。加熱すると、Rb ClO_4 は RbCl となる。これを少量の 2.5 N 塩酸で溶かして、5 ml ビーカーに移しホットプレート上で乾固する。カラムで Rb を抽出すると、試料中に CaCl_2 （潮解性がある）が入ってくるため、試料をフィラメントに塗付した時、乾かしても再び潮解してしまうことがある。Ca の多い岩石では、この試料作成方法が良い。

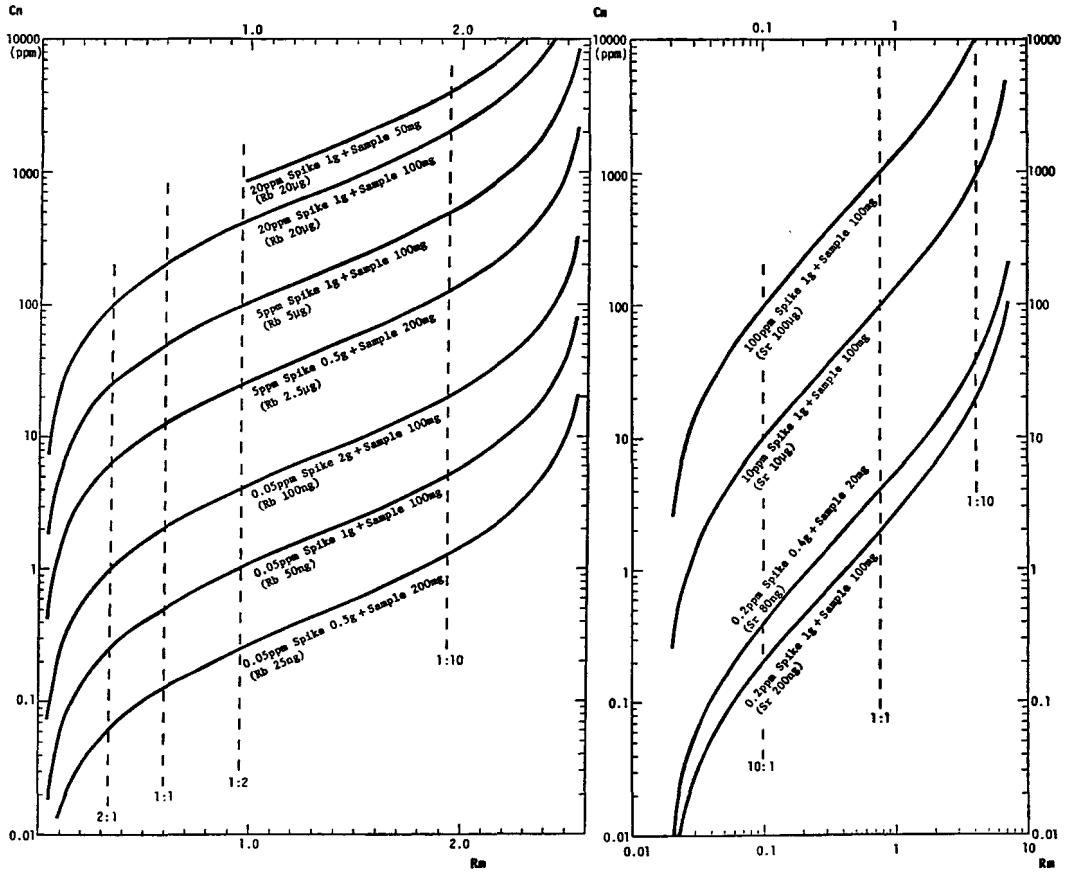
4 フィラメントへの試料塗付

安定したイオンビームの出力を得るために、最も工夫を必要とし、かつ細心の注意を払うべきところである。

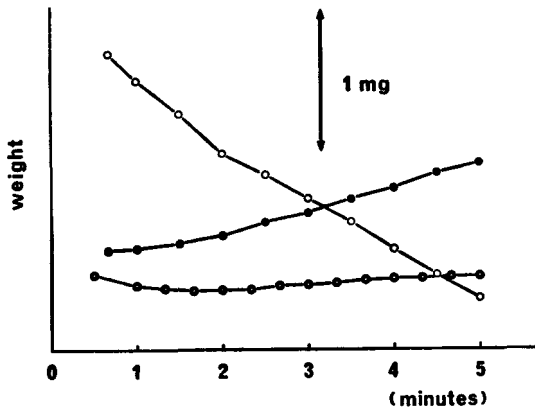
Sr 同位体比測定用試料、Rb・Sr 定量用試料について一括して記す。なお、前者の場合、試料塗付用（エバポレーション）フィラメントは Re、後2者については Ta を用いている。

3の項で述べた方法で抽出された試料は、Sr 同位体比測定用には2滴、Sr 定量用には3~6滴の水*で溶かす。また、Rb 試料は少量の 2.5 N 塩酸に水を加え溶かす（溶けない場合はホットプレート上で1分間程度暖める）。これらをマイクロピペットで 5 μl 取りフィラメント上にのせ、Sr の場合は 1.4~1.75 A の電流を通し乾かした後、5%リン酸を 1 μl ほど加え蒸発乾固する。その後さらに温度を上げフィラメントが暗赤色（2.1 A 前後）の状態において1分間放置する。その後 0.2 A ほど電流を下げ3分間放置する。このような方法によって、少ない試料で長時間安定したイオンビームを得ること

* 2% 硝酸で溶かす方法も試みたが、水で溶かすと一番安定したイオンビームが得られる。



第8図 秤量する試料とスパイク溶液の関係。左：Rb 定量用，右：Sr 定量用。



第9図 50 ml テフロンビーカーにスパイクを 0.4 ml 取り秤量した場合の 5 分間における重量の変化。
○：ふたを全くしない場合，●：パラフィルムで密閉した場合，○：5 mm 四方の穴をあけたパラフィルムでふたをした場合。

とができる。Rb の場合は暗赤色の状態で 30 秒，電流を 0.2 A 下げた条件で 1 分間おく。以上の試料塗付の作業は暗箱中で行なう。

試料を塗付したエバポレーションフィラメントと、イオン化フィラメントをサンプルマガジンに取付けイオン源に設置する。イオン源の真空が 10^{-7} Torr に入った状態で A ポジションと B ポジションの 2ヶ所で予備加熱*を行なう。Sr の場合は、Rb が蒸発、イオン化し、Sr がイオン化しない条件（エバポレーションフィラメント，0.5A；イオン化フィラメント，3.5A）で 1 時間，Rb は炭素化合物など不純物が蒸発し Rb がイオン化しない条件（エバポレーションフィラメント，0.4 A；イオン化フィラメント，2.0 A）で 30 分間行なう。Sr 定量の場合も，Sr 同位体比を測定する時と同じ条件で予備加熱を行なう。

* 予備加熱は測定前に 13 試料まとめて行なう場合と，測定中に A，B ポジションで行なう場合とがある。

```

Filament Heating Procedure, Step 1
FIL1.2 Programmed Step Heater
1 Collector: FAR2
2 Monitor - Mass: 85
3 - Range[mV]: 10
4 Ioni - Pilot Mass: 88
5 - Range[mV]: 10000
6 - Maximum Filament Current[mA]: 4000
7 Line# Time Pilot Value Slope Steps Action
  1 0.0 FILC 3100mA 300 10 REP
  2 20.0 END
8 Eva - Pilot Mass: 88
9 - Range[mV]: 10000
10 - Maximum Filament Current[mA]: 2100
11 Line# Time Pilot Value Slope Steps Action
  1 13.0 FILC 600mA 300 8 REP
  2 20.0 FILC 1000mA 250 5 REP
  3 25.0 IONC 80mV 250 5 MON REP
  4 30.0 IONC 100mV 300 3 MON PKC MFO LFO REP
  5 35.0 IONC 500mV 250 5 MON PKC MFO LFO REP
  6 42.0 IONC 1500mV 250 5 MON PKC MFO LFO REP
  7 49.0 IONC 3000mV 200 9 MON PKC MFO LFO REP
  8 59.0 END
12 Max.Drift Time [min]: 1
Filament Heating Procedure, Step 2
FIL2.*** NOT DEFINED
Data Collection
COL.3 Sequential Peak Jumping (3) & Double Collector
1 Peak# Mass Type Collector T-Integration[s] T-Idle[s] Recorder[mV]
  1 84.5000 BGZ FAR2 32 12 10000
  2 85.0000 ISO FAR2 4 8 10000
  3 86.0000 ICD FAR2 4 5 AUTO
  4 87.0000 ICD FAR2 4 5 AUTO
  5 88.0000 ICC FAR2 2 7 AUTO
2 Pilot: 88 (Peak# 5)
3 Dynamic calibration? YES
4 Interscan Report - Ratio 1 : 85/86 (Peak#'s 2/3)
5 - Ratio 2 : 88/86 (Peak#'s 5/3)
6 Number of Scans per Block: 10
7 Number of Blocks per Run: 10
Data Reduction, Step 1
RED1.2 Bilinear Drift & Abundance Correction
1 Ratio# Peak#/Peak# Mass/Mass Factor
  1 2/3 85/86 1.000000
  2 4/3 87/86 1.000000
  3 5/3 88/86 1.000000
2 Pilot Interfering Isotope: 85 (Peak# 2)
3 First Interfered Isotope: 87 (Peak# 4)
4 - Ratio of Interfering Isotope: .3857
5 Second Interfered Isotope: THERE IS NO
6 - Ratio of Interfering Isotope: 0
7 Dixon Test: TABLE 3
8 Print Results? YES
Data Reduction, Step 2
RED2.2 Internal Standard Normalization
1 Normalizing Ratio#: 3
2 True Value of Normalizing Ratio: 8.37521
3 Mass of Neutral: 0
4 Dixon Test: TABLE 3
5 Print Run Summary? NO
6 Abort Run on Ratio#: NO ABORT
7 Abort Limit: 0
Data Evaluation
DAT. *** NOT DEFINED

```

第10図 Sr 同位体比測定用プログラムの一例。

5 Sr 同位体比の測定

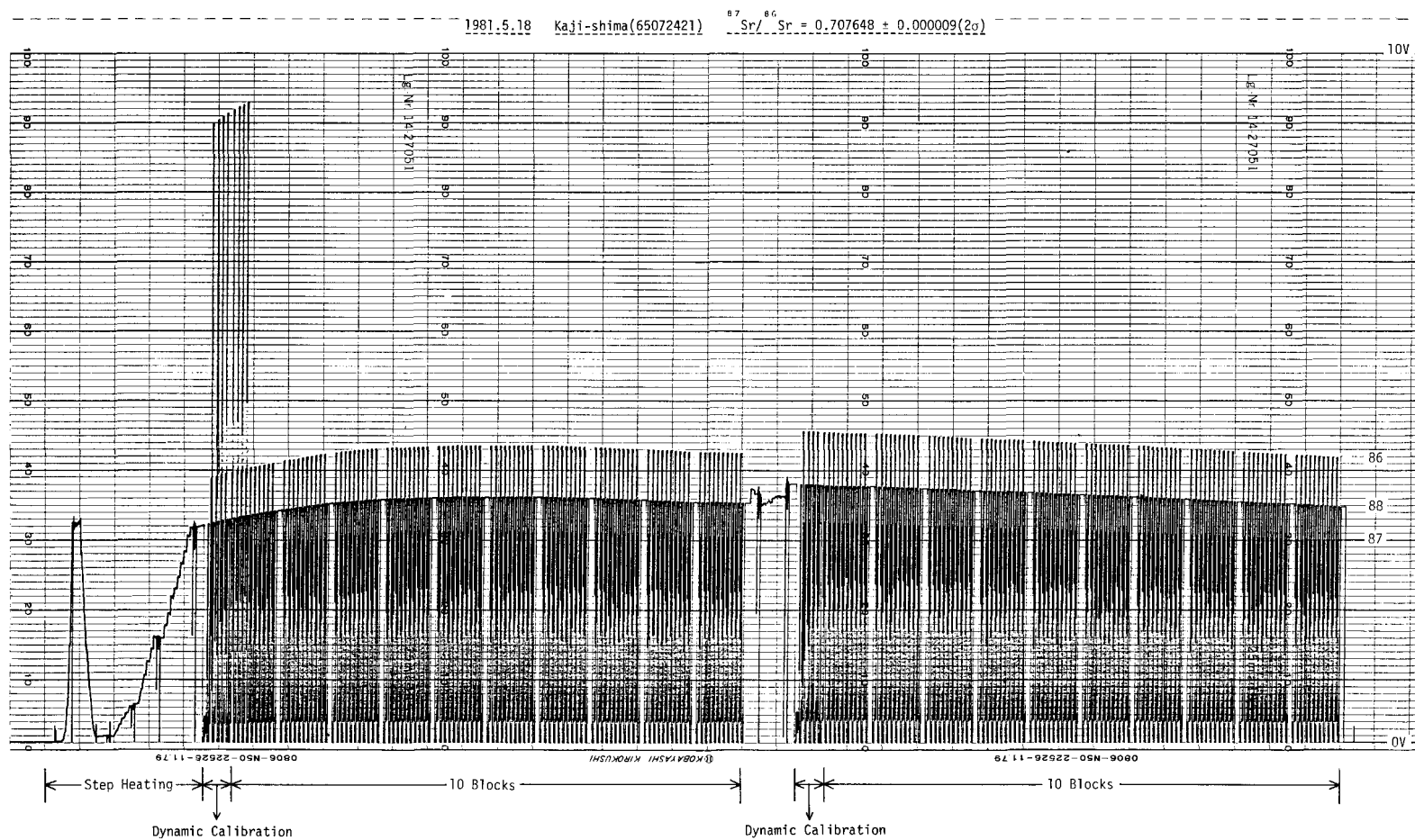
Sr 同位体比測定は、イオン化フィラメント、エバポレーションフィラメントに電流を通し始めてから、測定が終了両フィラメントの電流が再び0になるまですべて自動で行なわれる。従って、測定に必要なイオン化フィラメント、エバポレーションの電流、それによって得ら

れる出力、測定する質量と測定する同位体比、補正法などをあらかじめプログラムに組む必要がある。このプログラムについてはすでに2-6の項で詳しく触れたので、ここでは筆者らの行なっている Sr 同位体比測定のためのプログラムの1例(第9図)とその実行例(第10図)を示す。第9図中の FIL. 1. 2 の 11 は全自動で測定できるかどうかを決める非常に重要な項目である。この項

第1表 NBS 987 の値

No.	Date	A	B ₁	B ₂	⁸⁸ Sr/ ⁸⁶ Sr	±2σ	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	±2σ
1.	1980.10.15	28	2.89	5.48	8.327846	0.001510	0.710245	0.000033
2.	10.30	30	4.17	4.51	8.283214	0.000750	0.710211	0.000026
3.	11.25	30	3.26	4.26	8.286132	0.000740	0.710157	0.000031
4.	11.26	20	3.81	5.14	8.287069	0.000745	0.710278	0.000021
5.	11.29	30	2.91	4.03	8.300148	0.001560	0.710266	0.000026
6.	12.19	23	2.42	4.93	8.290151	0.001130	0.710173	0.000018
7.	12.27	30	2.29	4.94	8.361937	0.000521	0.710224	0.000020
8.	1981. 1.06	30	4.09	5.62	8.278716	0.000749	0.710157	0.000018
9.	1.19	30	3.36	4.57	8.300366	0.000566	0.710177	0.000013
10.	2.03	29	3.25	5.40	8.286039	0.000735	0.710200	0.000017
11.	2.10	49	4.11	6.16	8.320319	0.002729	0.710219	0.000016
12.	4.21	50	1.95	4.04	8.361044	0.002182	0.710225	0.000027
13.	5.03	25	3.28	4.88	8.298565	0.002870	0.710257	0.000019
14.	5.14	30	2.06	3.79	8.366660	0.005557	0.710248	0.000036
15.	5.22	20	3.20	4.34	8.262359	0.001825	0.710178	0.000051
16.	5.24	30	4.51	6.04	8.310947	0.001333	0.710257	0.000012
17.	5.24	20	4.08	4.88	8.334197	0.001516	0.710232	0.000017
18.	5.29	28	2.99	4.83	8.292771	0.002470	0.710253	0.000027
19.	6.10	18	3.93	4.28	8.303674	0.000840	0.710248	0.000031
20.	6.24	20	3.83	4.30	8.334703	0.001690	0.710288	0.000013
21.	7.06	20	2.37	7.67	8.296865	0.001051	0.710225	0.000031
22.	7.08	32	2.99	4.77	8.307437	0.001697	0.710209	0.000029
23.	7.16	20	2.70	5.78	8.303099	0.001531	0.710251	0.000038
24.	7.21	20	2.20	4.26	8.301509	0.001217	0.710195	0.000033
25.	7.22	20	2.36	6.17	8.310995	0.000696	0.710259	0.000023
26.	7.24	20	3.03	3.91	8.296904	0.000957	0.710264	0.000027
27.	7.28	20	1.32	6.21	8.288268	0.002083	0.710261	0.000039
28.	8.02	20	1.33	5.47	8.370197	0.002213	0.710250	0.000028
29.	8.04	20	2.81	4.25	8.301033	0.001273	0.710267	0.000050
30.	8.26	20	3.46	5.24	8.291328	0.001226	0.710259	0.000019
31.	9.09	20	2.65	6.69	8.294510	0.001148	0.710236	0.000020
32.	9.10	20	2.55	2.98	8.302215	0.000802	0.710263	0.000017
33.	9.18	20	2.92	4.17	8.319824	0.004468	0.710275	0.000031
34.	9.18	20	3.07	3.33	8.302820	0.000736	0.710242	0.000021
35.	9.21	20	5.88	6.91	8.278027	0.000580	0.710223	0.000018
36.	9.23	17	0.64	4.91	8.296343	0.001879	0.710192	0.000047
37.	9.23	30	2.23	3.19	8.300589	0.000897	0.710234	0.000012
38.	10.27	18	0.39	2.93	8.290487	0.001382	0.710297	0.000075
39.	11.06	20	3.72	4.10	8.276542	0.000388	0.710229	0.000020
40.	11.11	20	3.81	5.82	8.299683	0.000803	0.710180	0.000018
41.	11.15	20	1.67	6.78	8.292887	0.000686	0.710201	0.000021
42.	12.02	10	3.18	3.83	8.278768	0.000474	0.710237	0.000047
43.	12.10	10	3.68	4.66	8.282909	0.000945	0.710236	0.000024
MAT 260		average (1-11)			8.296000	0.011395	0.710203	0.000026
		average (12-30)			8.304820	0.007438	0.710248	0.000009
MAT 261		average (31-43)			8.291315	0.006260	0.710233	0.000018
		average (12-43)			8.299568	0.005584	0.710244	0.000006
MAT 260 & 261		average (1-43)			8.298629	0.004727	0.710238	0.000008

A : Number of Blocks, B : Intensity of ⁸⁸Sr (B₁, Min. V., B₂, Max. V.)



第11図 第10図に示したプログラムを実行した例、Srの88は10Vのrangeで測定を行なっているが、87と86は1Vのrangeで測定を行なっている。キャリブレーションの時の87は300mVのrangeにある。第10図のCOL. 3のRecorder (mV)の頂において86, 87, 88はAutoと指定しているため、測定rangeは自動的に切り換えられる。なお、2回目の10ブロックの測定には第10図と異なるプログラムを用いている。

目に記入する両フィラメントに通す電流と得られる出力の関係は、4の試料塗付条件によって異なってくる。試料塗付の条件は1回ごとに多少の差があるが、それ以上に個人差がある。そのため FIL.1.2 の 11 は、測定する者がそれぞれ独自のプログラムを組んでいる。

以上述べてきたプログラムにしたがい天然試料、薬品などの Sr 同位体比の測定を行なってきたが、前者においては 3-1 で記したように種々の薬品を用いて Sr を抽出するため、測定された値に薬品の Sr 同位体比の影響を補正する必要がある。Sr 同位体比測定用試料を抽出するのに用いられる薬品（フッ化水素酸 5 ml, 過塩素酸 1ml, 2.5 N 塩酸 95 ml）の Sr 同位体比は 0.709010* ± 0.000420 (2σ mean**) である。この値は通常用いられる量の 6 倍の薬品を濃縮し測定した。最大出力は 0.83 V, 最小出力は 0.08 V である。

しかし後の章で触れるように、薬品中の Sr 濃度は極めて少ないので、多くの試料については Sr 同位体比の補正をほとんど必要としない。

最後に今迄測定してきた Sr 同位体比の標準試料 NBS 987*** の 43 回の測定値を第 1 表に示した。第 1 表の 1~11 は MAT 260 で、12以降は MAT 261 型に改造してから測定したものである。また、12~30は他の試料の Sr 同位体比のみを測定している間に測定したもので、31~43 は Rb・Sr 定量中に測定したものである。さら

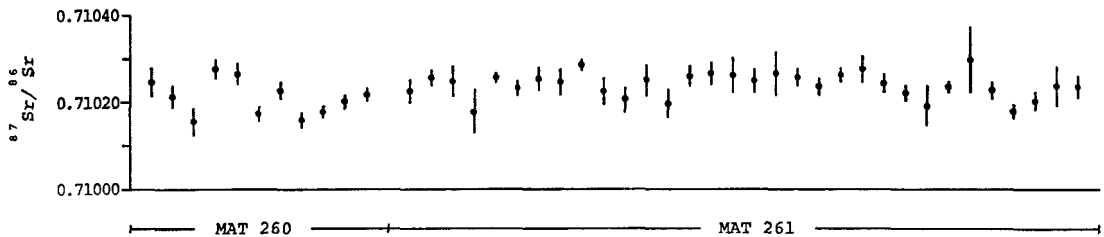
にまた、31~41の間はエバポレーションフィラメントに Ta を用いている。他はすべて Re である。第 1 表の結果を第 12 図に示した。

6 同位体希釈法による Rb・Sr の定量

6-1 Rb の定量

6-1-1 同位体分別の補正

試料の同位体比は、フィラメントの加熱・試料のイオン化の全過程を通じた同位体分別によって変化する。また測定値自身も、イオン源における同位体分別によって、測定時の試料の同位体比とは異なったものとなる。これらの同位体効果の集積結果としての測定値と、試料本来の同位体比とのずれは、フィラメントへの試料塗付と予備加熱の条件と時間、および測定の際のフィラメント電流と経過時間によってほぼ決まる。従って、これらの条件をほぼ一定にすると、極めて再現性の良い測定値が得られる。⁸⁵Rb/⁸⁷Rb 比の一定な試料を、筆者らの定めた測定条件で繰り返し測定し、この平均値を 2.59265 に補正することによって、この条件における同位体分別効果の補正係数を求めた(第 2 表)。測定値にこの係数を乗ずることによって試料の同位体比が求められる。なお、Rb の同位体比は、バックグラウンドに 83.5 をとり、85→87 の測定を 10 回 (10 スキャン) 繰り返して 1



第12図 NBS 987 の43回測定における Sr 同位体比の変動。各点における縦線は 2σ を示す。

第 2 表 Rb の補正係数

	測定数	⁸⁵ Rb/ ⁸⁷ Rb 測定値	補正係数 (= k)
RbCl 試薬	6 ブロック × 6	2.608725 ± 0.000606	0.99384 ± 0.00023
JG-1	6 ブロック × 3	2.606495 ± 0.000666	0.99469 ± 0.00025

$$\left(k = \frac{2.59265}{(^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb} \text{ 測定値})} \right)$$

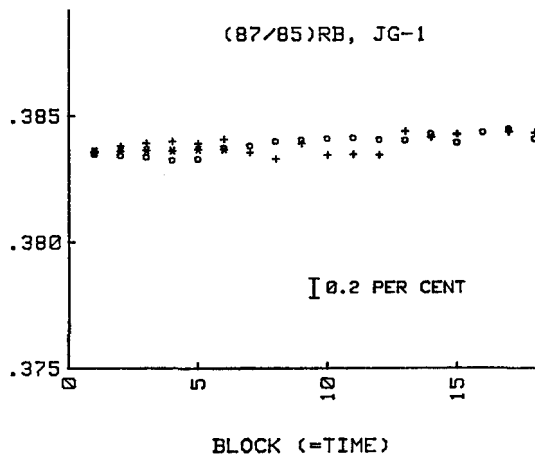
* 10 スキャン, 20 ブロックの平均値。

** この論文で記すこの値は、すべて 2σ mean である。以下 mean は略す。

*** National Bureau of Standards, U. S. A. の Sr CO₃ 標準試料。Rb には NBS 984 (RbCl) がある。

ブロックとし、計6ブロックの測定値の平均で求めた。

RbCl 試薬と JG-1 では、測定誤差範囲内ではあるが、多少測定値が食い違っている。これは RbCl 試薬などの薬品類と JG-1 などの岩石を溶かした試料とでは、測定時のフィラメント電流の条件が多少異なっているためと考えられる。そこで、スパイクなどの薬品類には RbCl 試薬、天然の試料には JG-1 の補正係数を適用した。参考までに、CATANZARO et al. (1969) は、同位体比を正確に調整した Rb Cl 溶液の $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ 比を測定して、0.995059 (operator I), 0.993881 (operator II) の補正係数を報告している。第13図に JG-1 測定の一例を示した。



第13図 JG-1 の Rb 同位体比定の例。

+, *, ○は異なるフィラメントに塗付し測定。

6-1-2 スパイクの同位体比および逆定量

Rb の定量に使用したスパイクの、製造元で測定された同位体存在率及び当部門で測定した同位体比を、それぞれ第3-A, B表に示した。

スパイクは、Rb 約 0.05 ppm, 5 ppm, 20 ppm の3種類の濃度のものを 2.5 N 塩酸溶液として用意した。全岩試料の場合は、5 ppm のものでほとんど間に合わせることができる。これらの3種類のスパイクの正確な濃度は、(1)式(6-1-3)にしたがって逆定量することにより求めた(第4表)。

6-1-3 試料中の Rb 濃度

第5表のように記号をおくと、試料中の Rb 重量濃度

第3表 Rb スパイクの同位体比。

第3-A表 スパイク製造元の値。

	原子百分率(%)	$^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$
^{85}Rb	2.00±0.02	0.0204±0.0002
^{87}Rb	98.00±0.02	

第3-B表 Rb 20 ppm スパイク溶液の測定値。

$^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ 測定値 (26ブロック)	0.020620±0.000008
$^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ 補正值	0.020493±0.000013

(k=0.99384)

第4表 Rb 定量に使用したスパイクの濃度。

補正值の誤差は、測定値の誤差と補正係数の誤差を考慮に入れた。

	20 ppm スパイク	5 ppm スパイク	0.05 ppm スパイク
スパイク溶液の重量 (g)	1.099	3.926	4.184
標準溶液の重量 (g)	1.090	1.091	1.091
標準溶液の Rb 濃度 (ppm)	38.841		0.4215
測定数	24ブロック	40ブロック	26ブロック
混合溶液の $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ 測定値 (=Rm')	0.933226±0.000168	1.030738±0.000469	1.026244±0.000210
濃合溶液の $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ 補正值 (=Rm)	0.927477±0.000383	1.024389±0.000706	1.019922±0.000446
スパイクの Rb 濃度 (ppm)	20.419	4.868	0.0499

(k=0.99384)

(Cn) は下記に示す式から求められる。

$$Cn = 3.4637 \times \left(\frac{2.58589}{2.60649 - Rm'} - 1 \right) \times \frac{Cs \cdot Ws}{Wn} \quad (1)$$

第5表 Rb 定量式における記号

	スパイク溶液	試料	混合物
⁸⁵ Rb/ ⁸⁷ Rb 比	Rs	Rn	Rm
Rb 濃度	Cs	Cn	
計り取り重量	Ws	Wn	

スパイク中の ⁸⁵Rb, ⁸⁷Rb の原子存在率を As, Bs

$$(As + Bs = 1)$$

試料中の ⁸⁵Rb, ⁸⁷Rb の原子存在率を An, Bn とする。

$$(An + Bn = 1)$$

⁸⁵Rb, ⁸⁷Rb の質量を m₈₅, m₈₇ とすると、スパイク中の Rb 1 モルの重量は m₈₅ · As + m₈₇ · Bs, スパイク中の Rb の重量は Cs · Ws であるからスパイク中の ⁸⁵Rb, ⁸⁷Rb のモル数を ⁸⁵Rbs, ⁸⁷Rbs とすると、

$$^{85}Rbs = \frac{Cs \cdot Ws}{m_{85} \cdot As + m_{87} \cdot Bs} \times As,$$

$$^{87}Rbs = \frac{Cs \cdot Ws}{m_{85} \cdot As + m_{87} \cdot Bs} \times Bs$$

試料中の Rb についても同様に

$$^{85}Rbn = \frac{Cn \cdot Wn}{m_{85} \cdot An + m_{87} \cdot Bn} \times An,$$

$$^{87}Rbn = \frac{Cn \cdot Wn}{m_{85} \cdot An + m_{87} \cdot Bn} \times Bn$$

$$Rm = \frac{^{85}Rbs + ^{85}Rbn}{^{87}Rbs + ^{87}Rbn} \text{ であるから}$$

$$Rm = \frac{\left(\frac{Cs \cdot Ws}{m_{85} \cdot As + m_{87} \cdot Bs} \times As \right) + \left(\frac{Cn \cdot Wn}{m_{85} \cdot An + m_{87} \cdot Bn} \times An \right)}{\left(\frac{Cs \cdot Ws}{m_{85} \cdot As + m_{87} \cdot Bs} \times Bs \right) + \left(\frac{Cn \cdot Wn}{m_{85} \cdot An + m_{87} \cdot Bn} \times Bn \right)}$$

これから、試料中の Rb 濃度 Cn は、

$$Cn = Cs \cdot \frac{Ws}{Wn} \cdot \frac{Rn + (m_{87}/m_{85}) \cdot Rm - Rs}{Rs + (m_{87}/m_{85}) \cdot Rn - Rm} \quad (1)$$

個々の試料に適当な濃度のスパイク溶液を加えて作製した混合物の ⁸⁵Rb/⁸⁷Rb 測定値 Rm' に対して、JG-1 で求めた補正係数 0.99469 で補正を行なった。したがって、(1)式を実際に用いる場合には、Rn=2.59265, Rs=0.020493 (第3-B表), m₈₇/m₈₅=86.909186/84.911800=1.0235231* として次のようになる。

* 岩波理化学辞典, 第3版 (1978)。

** 4 ブロックの測定 8 回の平均値。

6-2 Sr の定量

6-2-1 同位体分別の補正係数

Sr の場合も Rb と同様に同位体比の測定値に補正を行なった。測定条件をそろえるため、NBS 987 の測定 (第1表) のうちからエバポレーションフィラメントに Ta を用いた測定を抜き出し (8 個), さらにそれら各測定のはじめの 4 ブロックだけを集めて ⁸⁸Sr/⁸⁶Sr の測定値平均を求めた。この測定値平均と 8.375209 の値から ⁸⁸Sr/⁸⁶Sr の値に対する補正係数が得られる。

(NBS987の⁸⁸Sr/⁸⁶Sr 測定値平均)

$$= 8.286382 \pm 0.002340^{**}$$

⁸⁸Sr/⁸⁶Sr の補正係数

$$k_1 = 8.375209 / 8.286382 = 1.01072 \pm 0.00029$$

⁸⁸Sr/⁸⁶Sr の補正係数 k₁ に対して、⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, ⁸⁴Sr/⁸⁶Sr の補正係数 k₂, k₃ は次のように計算する。

$$k_2 = \frac{m_{87} - m_{86}}{m_{88} - m_{86}} \times (k_1 - 1) + 1 = 1.00537$$

$$k_3 = 1 / \left\{ \frac{m_{86} - m_{84}}{m_{88} - m_{86}} \times \frac{m_{86}}{m_{84}} \times (k_1 - 1) + 1 \right\} = 0.989147$$

6-2-2 スパイクの同位体比及び逆定量

天然及びスパイクの Sr 同位体比の、測定値平均とその補正値を第6表に示す。Sr 定量時の同位体比は、バックグラウンドを 84.5 にとり、86→88の測定を10回 (10 スキャン) 繰り返して1ブロックとし、計6ブロックの平均で求めた。

スパイクは、Sr 約 0.2 ppm, 10 ppm, 80 ppm の3種類の濃度のものを 2.5N 塩酸溶液として作製した。10 ppm と 80 ppm のスパイクは、あらかじめ正確な濃度を求めてある Sr 標準溶液 (NBS987: SrCO₃ 99.98% を 2.5N 塩酸に溶かしたもの) を加え、その混合溶液の ⁸⁸Sr/⁸⁶Sr 比から逆定量した。0.2 ppm のスパイクは、10 ppm スパイク溶液を希釈して作製し、その正確な希釈率から濃度を求めた (第7表)。第14図には、Sr スパイク測定の結果の一例を示した。

6-2-3 試料中の Sr 濃度

Sr については、84, 86, 87, 88 の4つの同位体があることを除けば、Rb の場合と同様である。第8表のように記号をおくと、試料中の Sr 濃度 (Cn) は以下に示す式

第6表 天然及びスパイクの同位体比.

天然の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は第1表の NBS 987 の値, $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は Moore et al. (1977) による値で示した.

第6-A表 スパイク製造元の値.

同位体	原子百分率 (%)	同位体比
^{84}Sr	<0.05	$^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ <0.000513
^{86}Sr	97.6 ± 0.05	
^{87}Sr	0.68 ± 0.05	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0.00697 ± 0.00052
^{88}Sr	1.73 ± 0.05	$^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0.01773 ± 0.00052

第6-B表 測定値.

	天 然		ス パ イ ク	
	測定値	補正值	測定値	補正值
$^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	8.286382^* ± 0.002340 (32ブロック)	8.375209	0.017114 ± 0.000010 (69ブロック)	0.017297
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	—	0.710238 ± 0.000008	0.006697 ± 0.000002 (58ブロック)	0.006733
$^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	—	0.056584	0.000137 ± 0.000001 (24ブロック)	0.000136

* エバポレーションフィラメントに Ta を用いた測定値.

第7表 Sr 定量に使用したスパイクの濃度.

補正值の誤差は, 測定値の誤差と補正係数の誤差を考慮に入れて求めた.

	80 ppm スパイク	10 ppm スパイク	0.2 ppm スパイク
スパイク溶液の重量 (g)	0.563	2.104	—
標準溶液の重量 (g)	3.199	1.392	—
標準溶液の Sr 濃度 (ppm)	20.28		—
混合溶液の $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 測定値	1.009424 ± 0.000082 (36ブロック)	1.021539 ± 0.000252 (18ブロック)	—
混合溶液の $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 補正值	1.020245 ± 0.000375	1.032490 ± 0.000548	—
Sr 濃度 (ppm)	83.71	9.613	0.1922

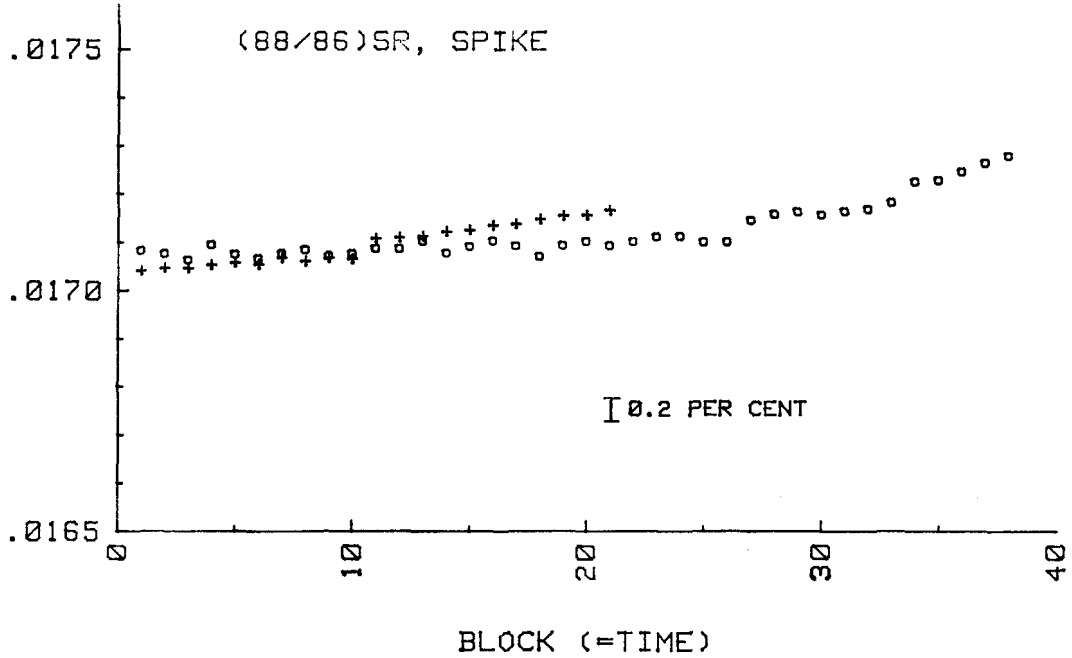
から求められる.

スパイク中の ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{88}Sr の原子存在率を t_s^{84} , t_s^{86} , t_s^{87} , t_s^{88} ,試料中の ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{88}Sr の原子存在率を t_n^{84} , t_n^{86} , t_n^{87} , t_n^{88} とする. ($t_s^{84} + t_s^{86} + t_s^{87}$ $+ t_s^{88} = t_n^{84} + t_n^{86} + t_n^{87} + t_n^{88} = 1$)各 Sr 同位体の質量を m_{84} , m_{86} , m_{87} , m_{88} とすると, スパイク中の Sr 1 モルの重量は $m_{84} \cdot t_s^{84} +$ $m_{86} \cdot t_s^{86} + m_{87} \cdot t_s^{87} + m_{88} \cdot t_s^{88}$ ($= \sum m \cdot t_s$)スパイク中の Sr の重量は $C_s \cdot W_s$ であるから, スパイク中の ^{86}Sr , ^{88}Sr のモル数 $^{86}\text{Sr}_s$, $^{88}\text{Sr}_s$ は

$$^{86}\text{Sr}_s = \frac{C_s \cdot W_s}{\sum m \cdot t_s} \times t_s^{86}, \quad ^{88}\text{Sr}_s = \frac{C_s \cdot W_s}{\sum m \cdot t_s} \times t_s^{88}$$

試料中の Sr についても同様に

$$^{86}\text{Sr}_n = \frac{C_n \cdot W_n}{\sum m \cdot t_n} \times t_n^{86}, \quad ^{88}\text{Sr}_n = \frac{C_n \cdot W_n}{\sum m \cdot t_n} \times t_n^{88}$$



第14図 Sr スパイクの $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の値の測定の例。+ と o は異なるフィラメントに塗付し測定。

第8表 Sr 定量式における記号

	スパイク溶液	試料	混合物
$^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比	R_s^{84}	R_n^{84}	—
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比	R_s^{87}	R_n^{87}	—
$^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比	R_s^{88}	R_n^{88}	R_m
Sr 濃度	Cs	Cn	—
計り取り重量	Ws	Wn	—

$$R_m = \left(\frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_{\text{mix}} = \frac{^{88}\text{Sr}_s + ^{88}\text{Sr}_n}{^{86}\text{Sr}_s + ^{86}\text{Sr}_n} \text{ にこれらを代}$$

入すると、求める試料中の Sr 濃度 Cn は

$$C_n = C_s \frac{W_s}{W_n} \times \frac{m_{84}R_n^{84} + m_{86} + m_{87}R_n^{87} + m_{88}R_n^{88}}{m_{84}R_s^{84} + m_{86} + m_{87}R_s^{87} + m_{88}R_s^{88}} \times \frac{R_s^{88} - R_m}{R_m - R_n^{88}} \quad (2)$$

測定数がやや不十分ではあるが、スパイクを加えていない岩石試料の $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 測定値は、NBS 987 の測定値の誤差範囲に含まれる。したがって、スパイクを加えた岩石試料の $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 測定値に対しても、NBS 987 の測定値から求めた補正係数 1.01072 を用いた。

(2) 式を実際の定量に用いる場合には、この補正係数

* 岩波理化学辞典，第3版（1978）。

と、第6表に示した同位体比をあてはめて、次のようになる。

$$C_n = \frac{R_n^{87} + 9.514396}{1.012857} \times \left(\frac{8.269268}{8.286382 - R_m'} - 1 \right) \times \frac{C_s \cdot W_s}{W_n} \quad (2)'$$

ただし $m_{84} = 83.913430$, $m_{86} = 85.909285$,
 $m_{87} = 86.908892$, $m_{88} = 87.90564^*$

6-3 薬品中の Rb, Sr 濃度

試料を溶かす際に加える各種の酸と、純水製造装置 Milli-Q で得られた水（以下 Milli-Q と略）に含まれる Rb と Sr の濃度を調べた。Milli-Q, 6 N 塩酸, 過塩素酸 (60%), 硝酸 (61%), フッ化水素酸 (46%), 各 50~70 ml に対して 5 ppm の Rb スパイクあるいは 10 ppm の Sr スパイク 0.5~0.6 ml を加えた混合溶液を蒸発乾固させて測定試料とした。第9表で、Milli-Q あるいは各酸溶液とスパイクの混合量、及びその混合溶液の同位体比を示し、Sr と Rb の濃度を求めた。

6-4 JG-1, JB-1 の Rb, Sr 濃度

以上述べた方法によって JG-1 と JB-1 の Rb, Sr の定量を行なった。試料約 0.1 g に 5 ppm Rb スパイク

第9表 Milli-Q, 各酸における Rb 及び Sr 濃度

	Milli-Q	6N・HCl	HNO ₃ (61%)	HClO ₄ (60%)	HF (46%)
Wn (g)	48.941	50.314	60.746	68.810	54.610
Ws (g) (Rb : 4.868 ppm)	0.564	0.549	0.527	0.561	0.530
Rm' (⁸⁵ Rb/ ⁸⁷ Rb 測定値)	.020610 ±.000002	.020538 ±.000012	.021256 ±.000004	.021267 ±.000013	.020836 ±.000001
Rb 濃度 (ppm)	-0.00000	-0.00000	0.00004	0.00004	0.00001
Wn (g)	48.780	50.263	59.115	68.717	49.491
Ws (g) (Sr : 9.613 ppm)	0.597	0.576	0.613	0.600	0.594
Rm' (⁸⁸ Sr/ ⁸⁶ Sr 測定値)	.017108 ±.000012	.017083 ±.000005	.018024 ±.000004	.021598 ±.000065	.017339 ±.000005
Sr 濃度 (ppm)	-0.00000	-0.00000	0.00011	0.00046	0.00003

第10表 JB-1, JG-1 における Rb 及び Sr 濃度。
JG-1 の Sr 同位体比は84ブロックの平均値、
JB-1 の Sr 同位体比は128ブロックの平均
値で両値とも MAT 260 時に測定した。

	JG-1	JB-1
Rb ppm	184.4 (1)	41.5 (1)
Sr ppm	185.5±0.8 (3)	448.4±0.3 (2)
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	0.710896 ±0.000026	0.704113 ±0.000014

() 内の数字は測定回数

と 10 ml Sr スパイクを適量加え、さらに過塩素酸あるいは硝酸 1 ml とフッ化水素酸 5 ml を加えて試料を溶かした。第10表にそれぞれの計り取った量と同位体比測定値を示し、Rb, Sr の濃度を算出した。

7. 測定精度及び考察

7-1 Sr 同位体比

標準試料 NBS 987 についての測定値は、第1表に示した。このうち最初の11個は MAT 260 で測定したものである。平均値は 0.710203 ± 0.000026 (2σ) である。一方 MAT 261 型に改造した後の 32 個の平均値は 0.710244 ± 0.000008 (2σ) となっており、MAT 260, 261 を通しての平均値は 0.710238 ± 0.000008 (2σ) である。

MAT 260 時の標準偏差値を求めると 0.000037 である。また MAT 261 のこの値は 0.000018, 両者を通して

の値は、0.000025 である。この値からみると MAT 260 時の測定値は、MAT 261 よりも分散が大きい。これは MAT 260 においては、ピークセンタリングを行わず単純なピークジャンピングによる測定のため、各ピークにジャンプする位置が全く同一にならないことによるものと考えられる。

次に MAT 261 のデータを詳しくみると、No. 30 までは、他の試料の Sr 同位体比測定中に NBS 987 の測定を行なったものである（前にも記したようにサンプルマガジンには13個の試料が取付け可能である。筆者らはこのうちの1試料は NBS 987 を必ず測定することとしている）。No. 31 以降は Rb, Sr 定量分析中に測定したものである（NBS 987 の1試料を除く 12 試料は Rb, Sr 定量用）。前者の標準偏差値は 0.000016 であるが、後者の値は 0.000024 で、前者の方が安定した値が得られている。後者のうち No. 36 と No. 38 は出力の最低値がそれぞれ 0.64 V, 0.39 V と他のデータに比べると低い（第1表）。最低値 0.64 V の場合の Sr 同位体比は 0.710192, 0.39 V の場合のこの値は 0.710297 と、平均から少しずれた値となっている。このように出力が低い場合は、Rb, Sr スパイクの影響が出ている可能性がある。

以上のように細かく値を検討すると値に若干の変動がみられるが、筆者らの 43 回の平均値は 0.710238 ± 0.000008 (2σ) で、これは、NBS で測定した値 0.71014 より 0.000098 高い値である。しかしながら、筆者らの値の方が NBS 987 の値に比較して 25 倍の精度をもっている (NBS, ±0.00020)。

第11表 世界各地の研究者によって測定された NBS 987 の値。

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma$	References
0.710272	0.000038	Bokhari & Kamers, EPSL, 54, 409-422, 1981
0.71039	0.00012	Brueckner & Rex, L, 13, 111-119, 1980
0.71020	0.00003	Clarke & Halliday, GCA, 44, 1045-1058, 1980
0.71029	0.00003	Cortini & Hermes, CMP, 77, 47-55, 1981
0.71019	0.00012	Dallmever & Van Breemen, CMP, 78, 61-73, 1981
0.71015	0.00008	Demaiffe & Hertogen, GCA, 45, 1545-1561, 1981
0.71022	0.00004	Gray & Goode, N, 294, 155-157, 1981
0.71013	0.00022	Haack et al., CMP, 74, 349-360, 1980
0.7100	0.0005	Halpern, G, 48-50, 1980
0.71020	0.00003	Harmon & Halliday, N, 283, 21-25, 1980
0.71016	0.00008	Hebeda et al., EPSL, 47, 81-90, 1980
0.71028	0.00004	Jahn et al., EPSL, 48, 171-184, 1980
0.71037	0.00002	Jones & Kesler, EPSL, 50, 219-224, 1980
0.71031	0.00003	Kooten, CMP, 76, 378-385, 1981
0.71018	0.00005	Menzies & Murthy, EPSL, 46, 323-334, 1980
0.70995	0.00003	Patchett, N, 283, 438-441, 1980
0.71014	0.00007	Polvé & Allègre, EPSL, 51, 71-93, 1980
0.71025	0.00014	Reimold et al., CMP, 76, 73-76, 1981
0.71020	0.00007	Vidal et al., GCA, 44, 2033-2044, 1980
0.71019	0.00002	Wooden & Goodwin, CJES, 17, 569-576, 1980
0.710204 (average)		

CJES : Canadian Journal of Earth Sciences, CMP : Contributions to Mineralogy and Petrology, EPSL: Earth and Planetary Science Letters, G : Geology, GCA : Geochimica et Cosmochimica Acta, L : Lithos, N : Nature.

NBS 987 は Sr 同位体比の標準試料として、世界各地の数多くの研究者によって測定されている。この測定された値のうち、1980 年以降の論文*に報告されている値を第 11 表に示した。この表に示された値を単純に平均した値は 0.710204 である。

次に $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の値について触れる。この値は 8.37 5209 であるが、6-1-1 の同位体分別の補正の項で述べたように試料を塗付したフィラメントの測定に至るまでに経てきた過程、測定条件などによって変化する。

筆者らの求めた NBS 987 の 43 回の平均値は 8.298629 (第 1 表) で、このうちの No. 15 は 8.262359 と、他のデータに比べると明らかに低い。この試料は測定に入る前に予備加熱を行っていない。天然試料でも、予備加熱を行わない場合は、同様に低い値が得られている。

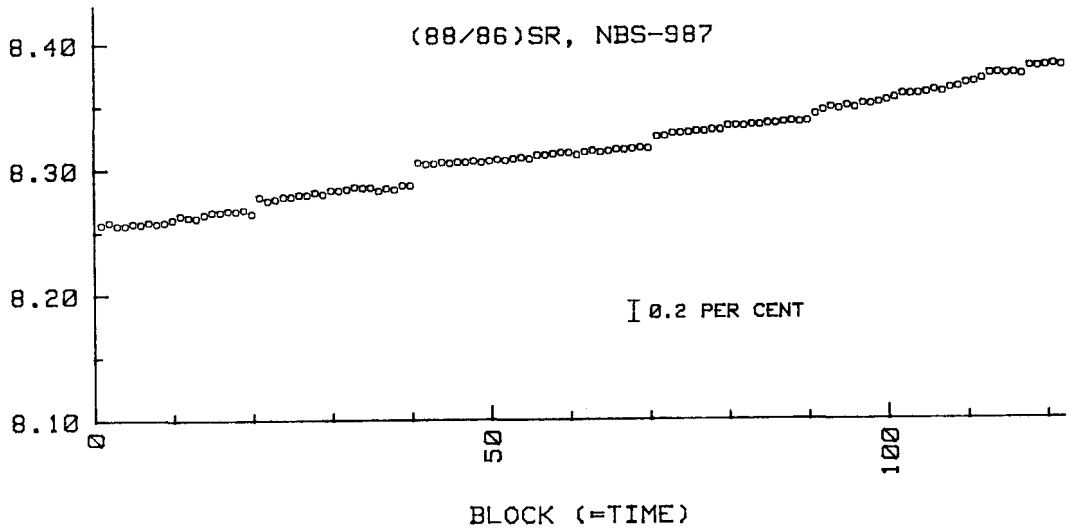
第 15 図に $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の値の時間における変化を示した。

7-2 Rb, Sr 定量

同位体希釈法による定量は (1) 式からわかるように、補正を行わなくとも、同位体分別効果による同位体比のずれがある程度相殺される。それでもなお、Rb スパイクの $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ の値が 0.02 の場合、同位体分別効果による 0.6% のずれは、試料の Rb 重量濃度に対して約 0.4% のずれとして反映する。MAT 261 の測定精度から見て、これは十分大きなずれであるので、同位体分別効果によるずれの補正を行なって定量を進めた。

Rb の場合は、薬品と天然試料 (JG-1) で補正係数に差があり、スパイクの逆定量的場合には前者を、天然試料の場合は後者を使い値を求めている。一方、Sr につい

* Bull. Geol. Soc. Amer., Can. Jour. Earth Sci., Contrib. Mineral. Petrol., Earth Planet. Sci. Letters, Geochim. Cosmochim. Acta, Geology, Jour. Geol., Jour. Petrol., Lithos, Nature の 10 雑誌について検討し引用した。



第15図 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の値の変化. 1 試料で 122 ブロック測定. 値が急に変るところは, フィラメントの温度条件を変えている. 予備加熱を行なっていないので最初の値が低い.

では, Ta フィラメントによる NBS 987 の測定値から補正係数を求め, この値をスパイク逆定量と天然試料定量に用いている. これは Ta フィラメントによる天然試料の Sr 同位体比測定を行なっていないのでデータがないため, 今後検討する予定である.

次に薬品に含まれる Rb, Sr 濃度について触れる. Milli-Q と 6 N 塩酸については無視できる量であるが, 硝酸と過塩素酸, フッ化水素酸については多少含まれている (第10表).

Rb をそれぞれ 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm 含む物質 0.1 g に過塩素酸, フッ化水素酸を加えた時にあらわれる影響を第12表に示した. この表で明らかのように 1 ppm 程度の物質でもわずかに 0.1% の影響しかみられない. この影響を半分にしよと思えば, 試料を 2 倍とれば良いことになる. 以上のことから考えると, 1 ppm 未満の物質以外は, 薬品の Rb の補正は特別必要としない.

次に Sr についても同様な表 (第13表) をつくってみると, 1 ppm 程度の物質では 1% を超える影響がある. したがってこのような物質では, 試料を多くし, 薬品をなるべく少なくして密閉したテフロンビーカー中で完全に溶けるまで放置するという方法をとらなければならない. また, このような Sr の少ない試料においては, 当然その Sr 同位体比測定ににまで影響を与える. 薬品の Sr 同位体比は 5 の項で述べたように 0.709010 である. 第1表の NBS 987 の 43 個の個々のデータをみると, Sr 同位体比測定値には平均 0.0038% の誤差がある. これ

は数多く測定した天然試料においても同程度の値をもっている. そこで筆者らが一般に使っている過塩素酸 1 ml, フッ化水素酸 5 ml とし, 試料 0.1 g とった時に 0.0038% 程度の影響を与える範囲を第16図に示した. この図でも明らかのように 0.0038% 以上のところに影響を与えられる物質は, Sr 含有量の極めて少なく, Sr 同位体比の極めて高いか, あるいは 0.700 に近いような値をもつ物質である. なお, 1 ppm 程度の物質でも 0.1 g とれば, Sr が 100 ng 含まれることになり, 前に触れたように測定に十分な出力が得られる.

Ando et al. (1974) によって JG-1 及び JB-1 の地球化学的データがまとめられている. その中で JG-1 の Rb 含有量の平均は 182.8 ppm, JB-1 は 41.7 ppm である. この値は同位体希釈法分析, 原子吸光分析, 蛍光 X 線分析などさまざまな方法で求めた平均である. その中で, 2σ 以上の分析値を除く平均は, JG-1 で 181.3 ppm, JB-1 で 41.2 ppm である (Ando et al., 1974 の avc. の値).

次に Sr 含有量についてみると, JG-1 の平均は 181.4 ppm, JB-1 の平均は 447.0 ppm である. Rb と同様に 2σ 以上の分析値を除く平均は, JG-1 で 181.44 ppm, JB-1 で 435.2 ppm である (Ando et al., 1974 の avc. の値).

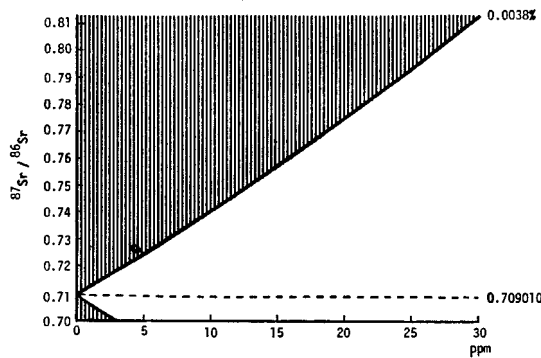
筆者らの求めた JG-1 の Rb の値は 184.4 ppm, JB-1 は 41.5 ppm, Sr は JG-1 で 185.5 ppm, JB-1 で 448.4 ppm となり, Ando et al. (1974) によるデータ

第12表 天然試料の Rb に対する薬品の Rb の影響.

薬品 (ml)	HClO ₄	1		2	
		1	2	1	2
天然試料 (0.1 g)	HF	5	5	10	10
1 ppm		0.14%	0.19%	0.23%	0.28%
5 ppm		0.03%	0.04%	0.05%	0.05%
10 ppm		0.01%	0.02%	0.02%	0.03%

第13表 天然試料の Sr に対する薬品の Sr の影響.

薬品 (ml)	HClO ₄	1		2	
		1	2	1	2
天然試料 (0.1 g)	HF	5	5	10	10
1 ppm		0.89%	1.60%	1.07%	1.78%
5 ppm		0.18%	0.32%	0.21%	0.36%
10 ppm		0.09%	0.16%	0.11%	0.18%
20 ppm		0.04%	0.08%	0.05%	0.09%



第16図 薬品の Sr 同位体比が天然試料の Sr 同位体比に 0.0038 % の影響を与える範囲. 縦線の部分は 0.0038 % より大.

の平均値に比べて、それぞれ -0.8%、-0.5%、+2.2%、+0.3% のずれがある。

謝 辞

イオン交換樹脂における塩酸を流す量と Rb, Sr の関

係は原子吸光分析で求めた。この原子吸光分析で、熱水地球化学部門の木島宣明氏、千葉 仁氏、提 真氏、温泉地質学部門の岡本康成氏、山名 智氏にお世話になった。また本論文の図の作成においては山浦裕子氏にお世話になった。以上の方々に厚く御礼を申し上げます。

文 献

- ANDO, A., KURASAWA, H., OHMORI, T. and TAKEDA, E. (1974) 1974 compilation of data on the GSJ geochemical reference samples JG-1 granodiorite and JB-1 basalt. *Geochim. Jour.* 8, 175-192.
- GATANZARO, E. J., MURPHY, T. J., GARNER, E. L. and SHIELDS, W.R. (1969) Absolute isotopic abundance ratio and atomic weight of terrestrial rubidium. *Jour. Res. U. S. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, 73A, 511-516.
- MOORE, L. J., BARNES, I. L. and MURPHY, T. J. (1977) The absolute abundance ratios and the atomic weight of a reference sample of strontium. *Jour. Res. U. S. Natl. Bur. stand., Sect. A*. (in press).

ISOTOPIC ANALYSIS OF Rb AND Sr USING A FULL AUTOMATIC THERMAL IONIZATION MASS SPECTROMETER

by HIROO KAGAMI, OSAMU OKANO, HIROSHI SUDO
and HIROJI HONMA
*Institute for Thermal Spring Research,
Okayama University, Misasa, Tottori-ken,
Japan 682-02*

Abstract: Analytical method for strontium isotope ratios and rubidium and strontium concentrations has been established using a full automatic thermal ionization mass spectrometer. The machine is a modified model "MAT 260" of Varian

MAT LTD. Each of simultaneously loaded thirteen samples is successively analysed full automatically following to a specific controlling program which has been selected as being most suitable for each sample. However, the most characteristic feature of this machine compared to other types is computer controlled peak jumping and peak centering before measurement of the signal of each peak. By this the accuracy of isotopic measurement has been surprisingly improved.

Analytical procedures are described in detail which include decomposition of samples, separation of Rb and Sr, loading samples on filament and mass spectrometry.

Accuracy and reproducibility of isotope analyses are excellent: 43 separate analyses of standard sample NBS 987 over one year gave a mean $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of 0.710238 (normalized to the $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of 8.375209) with a value of 2σ of 0.000008. The ratio obtained is slightly higher than the value of 0.71014 given by NBS, but it is almost identical to the mean of recently reported twenty analyses. Our determinations for Rb and Sr concentrations of standard samples are as follows: JG-1, Rb 184.4 ppm, Sr 185.5 ppm; JB-1, Rb 41.5 ppm, Sr 448.4 ppm, each of which is near the mean of reported values for corresponding element of the sample (ANDO et al., 1974).

Concentrations of Rb and Sr in pure water and reagents used in chemical treatment of samples were also measured; a possible error due to the contamination is negligible for most geochemical samples.