

鉛同位体比分析のための基礎的研究

三浦麻衣子・藤澤 明・平尾 良光

はじめに

- I. 鉛同位体比法
- II. 実験

おわりに

はじめに

帝京大学文化財研究所（以下、本研究所）では2015年12月に表面電離型質量分析装置（Finnigan製 MAT262）を国立歴史民俗博物館より譲り受け、設置した。本装置は主に地球科学の分野で利用されており、文化財の研究機関では日本国内で保有している機関は限られている。本装置では各種元素の同位体比を測定することが出来るが、文化財研究の分野では鉛やストロンチウムの同位体比分析が生かされている。鉛やストロンチウムの同位体比は採取した場所により固有の値を持つことから、同位体比を測定することで青銅製品や鉛製品、ガラス製品などの原料産地を推定できる。日本の同位体比による産地推定研究の事例数は鉛同位体比によるものが多い。1967年から鉛同位体比分析による産地推定研究がはじまったが、研究の蓄積によって時代により異なった産地の鉛材料を使用してきた変遷を追うことができるようになってきている。本研究所でも主に鉛同位体比分析を行っていく予定である。

写真1は本研究所に設置した装置である。図1aに概略図、図1bに装置での各部位の配置を示す。

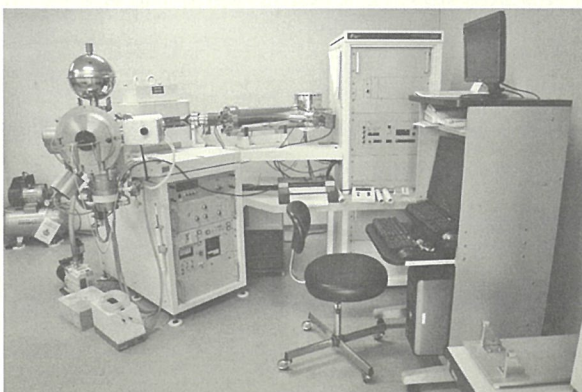


写真1 表面電離型質量分析装置

本装置は試料導入部、同位体分離部、検出部から構成され、同位体分離部と検出部は装置に依存している。試料導入部は測定者による調整ができる部分であり、同位体分離部（電磁石）と検出部に適応するように、測定条件を検討すべきである。

鉛同位体比分析において測定条件は測定結果に大きな影響を及ぼす。測定時のフィラメント温度、試料とともにフィラメントにのせるリン酸とシリカゲ

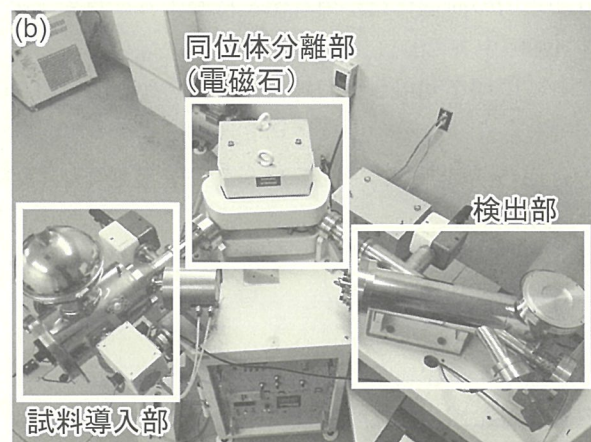
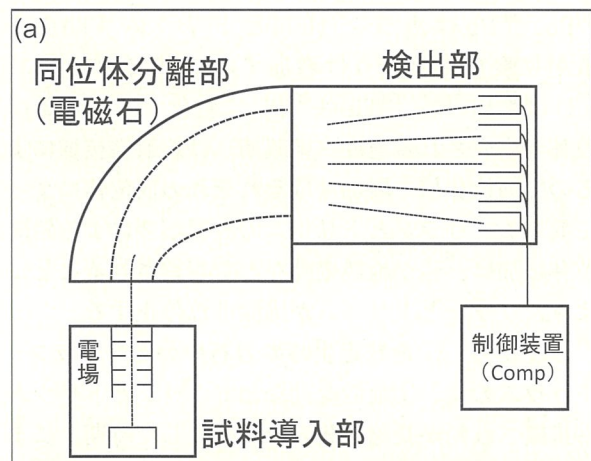


図1 (a) 表面電離型質量分析装置の概略図、(b) 装置での各部位の配置

ルの量は分析結果に対して非常に重要な要素であり、正確な値を出すためにはこれらの条件を念入りに検討していかなければならない。しかし、鉛同位体比分析の論文では分析結果が論文の中心であり、分析の基礎となる測定条件についての記述がなされている文献は少ない(平尾・馬淵 1989; 魯ほか 2011)。文化財資料は貴重であり測定が失敗した場合、再度試料の採取をすることは不可能なことが多い。そのため、採取した試料から確実に結果を得なければならない。確実に結果を得るためには、測定条件を十分に検討した上で分析を進める必要がある。そこで、本稿では本研究所での鉛同位体比分析法の導入にあたり、測定条件の検討を行ったので報告する。

I. 鉛同位体比法

1. 鉛同位体比法の原理

鉛には質量数の違う安定した4種類の同位体(^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb)がある。 ^{204}Pb の量は地球が誕生した時のまま変化はしないが、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb はウラン(U)とトリウム(Th)の放射壊変の影響をうけ増加する。 ^{238}U は ^{206}Pb に、 ^{235}U は ^{207}Pb に、 ^{232}Th は ^{208}Pb に変化する。各鉛同位体が生成される速度(半減期)は放射性核種によるので同位体値の増加量はそれぞれの同位体によって異なる。ウランとトリウムの放射壊変による鉛同位体増加は、鉛が地殻変動などで凝縮されることにより、ウランとトリウムが排除され停止する。

以上から、①地球誕生時の岩石中の鉛・ウラン・トリウムの量、②地殻変動などでウランとトリウムが排除され鉛が凝縮し鉛鉱床が生成した時期、により鉛鉱山の同位体比が固有値を持つようになる(平尾 1999; 中井 2001)。

この原理を利用し、鉛鉱山の同位体比と文化財に用いられた鉛材料の同位体比を比較することで、鉛の流通状況を把握することができ、歴史研究に生かすことができる。

2. 鉛同位体比の測定法

鉛同位体比の測定には大きく2種類の測定法がある。熱イオン化質量分析法と誘導結合型質量分析法である。鉛同位体比の測定は鉛をイオン化させて質量の異なる鉛を分離して測定するが、この2種類の測定法の大きな違いは鉛のイオン化の方法である。

熱イオン化質量分析法は、高真空下でレニウム等のフィラメントに試料をのせ、加熱し、イオン化させる。このイオン化法は、表面電離型質量分析装置で利用されている。イオン化できる元素の種類は限られているものの、高精度の分析が可能である。一方、誘導結合型質量分析法はICP-MSと呼ばれており、イオン化に誘導結合プラズマを利用する。溶液化した試料をプラズマの中に噴霧させ、試料をイオン化させる。熱イオン化質量分析法よりも多くの元素を測定することができる。近年は二重収束型ICPマルチコレクタ質量分析計(MC-ICP-MS)が開発され、精度の高い測定が可能となっている(長尾 2011; 中野 2016)。

この2種類の内、本研究所では熱イオン化質量分析法による表面電離型質量分析装置を導入した。

3. 表面電離型質量分析装置の原理

表面電離型質量分析装置は図1a、bで示すように試料導入部、同位体分離部(電磁石)、検出部から構成される。

試料導入部は試料を添加したフィラメントを設置し、加熱して試料を蒸発・イオン化させたあと、電場で加速させ同位体分離部へ送り出す役割がある。同位体分離部ではイオン化した同位体が質量に依存して軽い同位体は内側を、重い同位体は外側を通るように分離される。検出部にはファラデーカップがあり、同位体分離部で分離した同位体を受けとめる。同位体がファラデーカップに入った量により電流が流れるので、その電流量の比をとることで同位体比の測定ができる。

4. 資料導入部に関する測定条件の一般論

表面電離型質量分析装置において測定者による分析条件の検討が行える箇所は試料導入部である。試料導入部に関して適した測定条件を設定することが、正確な測定結果を得ることにつながる。以下に試料導入部に関する測定条件の一般論を示す。問題点としては試料鉛の純度、鉛のイオン化におけるリン酸とシリカゲルの量比、フィラメントへの塗布方法などが挙げられる。これらをいかにスムーズに入手し、連続的な分析を続けられるように準備できるかが重要である。

(1) 分析に必要な試料の量

導入した表面電離型質量分析装置では試料の量は200~300ngで測定することが適当であるとされる。試料の量が少なれば鉛の検出強度が低くなる。多い場合は検出強度が高くなり、装置の検出強度の限界を超えてしまうため測定が不可能になる。

試料の鉛純度が高いと測定しやすいといわれており、純度の高い鉛を得るために試料から鉛を分離する工程が必要になる。分離の方法はいくつかあるが、文化財の分析に対して行われている方法には電着法、イオン交換法、溶媒抽出法、高周波加熱分解法などがある。電着法は日本における鉛同位体比分析においては最も多く用いられてきた。イオン交換法は文化財分野では適応例が少ないものの、鉛同位体比分析の分野では広く用いられている。高周波加熱分解法は2001年に齋藤努氏によって発表された方法である(齋藤 2001)。

(2) 測定時のイオン化法

表面電離型質量分析装置の測定において試料鉛のイオン化法は酸化鉛法、硫化鉛法、リン酸シリカゲル法の3つの方法が知られている。この3つの方法の中ではリン酸シリカゲル法が鉛の検出に一番効率の良い方法とされる。効率の良さを比較すると酸化鉛法の1万倍、硫酸鉛法の100倍といわれている。リン酸シリカゲル法は酸化鉛法、硫酸鉛法の後に開発された方法である。ある研究者がP(リン)とSi(ケイ素)が含まれる試料を鉛の分離を行わずに測定したときに鉛を強く検出したことから偶然に見つかった手法といわれている。

リン酸シリカゲル法が鉛を効率よく検出できることから、現在ではリン酸シリカゲル法が一般化している。さらにリン酸シリカゲル法の中でもシリカゲルの粒子が細かい方がより良いとされている。シリカゲルの調整方法としては、宮崎法、シリカゲル粉末法、四塩化ケイ素法がある。宮崎法は2003年に発表された調整方法である(Miyazaki 2003)。この方法で調整されたシリカゲルが最も良いとされるが、作製が難しい。シリカゲル粉末法はシリカゲル粉末を水と混合し、超音波洗浄機で攪拌し、上澄み溶液を採取し調整する。四塩化ケイ素法は四塩化ケイ素に水を加え、加水分解して作製する方法である。

(3) 試料のフィラメント上への添加方法

試料をフィラメントに添加する工程は真空下また

は大気下で行われる。真空下での添加の方が大気の影響がなく、微量分析である鉛同位体比分析には向いているが設備の問題があり、大気下で行われることも多い。また試料、リン酸、シリカゲルを個々に添加するか、混ぜてから添加するかは研究者によって方法が異なっている。

(4) 測定時フィラメント温度の設定

おおよそ1200℃での測定が望ましいとされている。鉛のイオン化は通常フィラメント温度800℃から徐々に始まる。しかし、800℃ではリン酸やシリカゲルなどの影響からイオン化した鉛以外の不純物が鉛同位体と共に検出される。1000℃程度までこの現象が続き、1000℃を越えると不純物が蒸発し、無くなることで検出されなくなり、鉛のみの同位体が検出されるようになる。不純物の影響を排除するためには1000℃以上の温度が必要であり、また測定に必要な強度を得るには1200℃が目安とされている。

(5) 測定時の検出強度

本装置においては ^{208}Pb の検出強度が $6 \times 10^{-9}\text{A}$ (6V)以上あることが適当とされている。これは存在量の少ない ^{204}Pb の検出強度を確保するためである。存在量の少ない ^{204}Pb の検出強度が低いと同位体比を表した時に誤差が大きくなってしまう。測定誤差の少ない結果を得るためには ^{204}Pb の検出強度を $1 \times 10^{-10}\text{A}$ 以上を保って測定する(^{208}Pb の検出強度で $6 \times 10^{-9}\text{A}$ を維持する)ことが重要である。

5. 測定結果の取り扱い

鉛同位体比の測定において装置から算出された測定値はそのまま同位体比值として扱えず、同位体比に少々のズレが出ることが通常である。それは重さの異なる同位体がフィラメントから蒸発する時に、そして同位体分離部で分離される過程で検出器に達するまでのルートの距離に違いがでるため、同位体によってイオン化してから検出器までに届く時間が変わることによる。また、同位体は高真空状態の中を検出器まで進むが重さにより若干の抵抗差が見込まれる。この現象は各装置の構造や真空度に依存するため、装置によって異なるズレが現れる。そのため装置によるこのズレを補正する必要がある。

このことから鉛同位体比を測定する際は試料と一緒に必ず同じ測定条件で同位体比既知のNBS

(National Bureau of Standard : 現 NIST (National Institute of Standards and Technology)) が提供している標準鉛 SRM-981 (以下、標準鉛 NBS-981) の分析を行う。そして測定した標準鉛 NBS-981 の値が本来の値からどれだけズレているかを算出する。この補正值を基に未知試料の測定値を補正し、真の値を算出する。

II. 実験

以上に測定条件の一般論を示した。測定においては一般論を参考としつつも、装置に依存している同位体分離部と検出部に適合する測定条件を検討する必要がある。そのため、本研究所における最適な測定条件の検討のため実験を行った。分析対象は鉛同位体比分析の基準となる標準鉛 NBS-981 と文化財資料を想定した古銭である。試料の調整方法を検討し、複数の条件のフィラメントを作製し測定を行い、結果を比較した。測定結果の検討から本研究所における分析の最適条件を設定した。

1. 実験方法

(1) 試料調整

鉛同位体比分析において装置に試料を導入するまでに前処理が必要となる。試料を採取してから装置に導入するまでの流れについて示す。

試料採取 替え刃式ナイフやルーターからの汚染を避けるようにして、青銅製品または鉛製品から 2～3 mg ほど試料を採取する。

試料の溶解 石英ビーカーの中に試料を入れ、試料 2～3 mg に対し 0.1ml 程度 (2 滴ほど) の濃硝酸 (多摩化学工業製 超高純度分析用試薬 TAMAPURE-AA-10 硝酸 CAS No.7697-37-2) を滴下する。溶解が進む間は不純物が入らないように覆いをする。試料の溶解を確認した後、超純水を加え 5～6 ml の溶液にする。

鉛の分離 不必要な外部からの鉛汚染を防ぎ、使用する実験器具が他の方法と比較して少なくすむ電着法を選択した。電気分解装置に鉛試料溶液の入ったビーカーをセットする。電極には白金線を用いる。通電させ直流電圧 2V で電気分解を行う。白金線に鉛が二酸化鉛として集まり、電極の色が変化したことを確認する。色の変化が早く起こった場合は 1 時間程度、遅い場合は 1 日電気分解を続ける。

電極に析出した二酸化鉛を 0.1ml の濃硝酸と 0.1ml の過酸化水素水 (多摩化学工業製 超高純度分析用試薬 TAMAPURE-AA-10 過酸化水素水 CAS No.7722-84-1) で還元し、保存用容器内で洗い流す。鉛溶液の濃度が 50ppm 程度になるように、超純水を加える。

鉛溶液の濃度測定 ICP 発光分光分析装置 (Thermo Fisher Scientific 製 iCAP 7400) で鉛溶液の濃度を測定する。

鉛量の調整 鉛溶液の濃度から試料の量が 300ng になるように溶液を採取し、小型ビーカー内で蒸発乾固する。

試料をフィラメントに添加 試料量 300ng を蒸発乾固させた小型ビーカー内にリン酸 (和光純薬工業株式会社 酸化りん (V), Puratronic®, 99.9925% (metals basis) CAS No.1314-56-3 超純水で濃度 1M に調整) とシリカゲル溶液を加え、混合する。シリカゲル溶液はシリカゲル粉末 (和光純薬工業株式会社 二酸化けい素 99.9% CAS No.7631-86-9) に超純水を混合し作製する。フィラメントを添加装置に設置し、フィラメント上に試料溶液を添加したあと通電させ、加熱する。フィラメントには抵抗があるので電流を流すことで加熱できる。試料が蒸発乾固した後に白色煙が出るまで電流を上げる。煙が出なくなった後さらに電流を上げ、フィラメントが赤く色づくまで加熱する。なおフィラメントの試料添加は大気下で行う。また誤操作防止と時間短縮の為、試料、シリカゲル溶液、リン酸をすべて混ぜてからフィラメント上へ添加する。

以上の工程を経た試料を装置専用の試料ホルダーであるサンプルマガジンに装着し、装置の試料導入部に取り付ける。

(2) シリカゲル溶液の作製

シリカゲル粉末の入手が容易であることからシリカゲル溶液の作製はシリカゲル粉末法を選択した。試料調整の際に使用したシリカゲル溶液は 2 通りであり、1 つは二酸化ケイ素粉末をメノウ乳鉢で 3 時間すりつぶした後、超純水を加え、超音波洗浄機に 30 分間かけ攪拌する。攪拌したものを 1 ヶ月静置し、上澄みの透明溶液を採取する (以下、加工シリカゲル)。もう一方は二酸化ケイ素粉末をすりつぶさず、超純水を加え、超音波洗浄機に 30 分間かけ、2 週間後に上澄みの透明溶液を採取する (以下、未加工シ

リカゲル)。

(3) 質量分析装置の分析条件

分析装置は表面電離型質量分析装置を使用し、試料を添加させるレニウムフィラメントはメーカーの既製品を用いる。フィラメントの温度測定は放射温度計(ジャパンセンサー株式会社製 FTHX-0300S)を使用し試料室外側から石英ガラスを通して測定する。検出器は各鉛同位体を同時に測定できるように機器として5個が用意されている。5個の検出器は毎回測定時に感度調整をしておく。分析条件は20回の測定を1ブロックとして、3ブロックを行い、この3ブロックの平均値を最終的な測定値として扱う。

2. 標準鉛 NBS-981 を対象試料とした実験

実験の1段階目として、標準鉛NBS-981を対象試料として鉛同位体比測定を行う。標準鉛NBS-981は鉛同位体比測定においてデータ補正の基準となる試料であり、鉛の純度が高く同位体比の分析を開始するにあたり測定しやすい試料のため実験対象とする。

(1) 試料作製条件と測定条件

標準鉛 NBS-981 300ng にシリカゲル溶液 2種類(加工シリカゲル、未加工シリカゲル)、シリカゲル量3通り(2 μ l、4 μ l、6 μ l)、リン酸量2通り(2 μ l、4 μ l)をそれぞれ組み合わせ、12の条件でフィラメントを作製し実験に供する。

測定はフィラメント温度が1200 $^{\circ}$ Cに到達した時、または ^{208}Pb の検出強度が、 $6 \times 10^{-9}\text{A}$ (6V)以上となったときを目安として開始する。測定時の鉛の安定性を確認し、1試料に対し1~2回の測定を行う。

(2) 標準鉛 NBS-981 値と測定値の比較

得られた鉛同位体比の確度を検討するため、表1に標準鉛NBS-981の標準値と実験から得られた標準鉛NBS-981の値の比を示した。この結果、測定した全ての試料で $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ の同位体比の平均値は標準値との比で1.0010であり、かつ誤差のバラつきも0.0003と非常に少ない。つまり、使用したシリカゲルの種類、シリカゲル量、リン酸量が違って、分析値の正確性は非常に高いといえる。NBS-981標準値と測定値の誤差は装置や測定条件によってどの装置でも生じることであり、この誤差

を補正することが真の値を求めるために必要である。

分析値の正確性の高さは確認できたが、測定前のフィラメントに電流を流し加熱をしている時の検出強度の変動が大きい場合、検出強度が急激に減衰する場合は、測定開始のタイミングの判断が難しく、十分な経験がなければ測定開始が遅れ、鉛のイオン化が終わり、鉛同位体値が得られない。そこで常に検出強度の変動と下降率が小さい試料作製条件を選定する必要がある。よって、これらを指標として各条件の評価を行った。

(3) 試料作製条件の検討

各条件と検出強度安定性の結果を表2に示す。また、全測定結果を資料1として本稿末尾に示す。

測定中の鉛同位体値の安定性の確認は ^{208}Pb の検出強度の時間変化で行う。安定している場合は図2、3で示されるように、検出強度が一定となるか、徐々に下降する。試料作製の条件によっては図4のように、検出強度が大きく変動する。検出強度が急激に減少する場合や変動が大きい場合は測定誤差が大きくなる。これは同位体比の測定は短時間で行われるので、その時々強度が直接分析結果に反映されるためである。つまり減衰や変動が大きい場合は、測定値が変動し、誤差が増加する。以下に各条件に項目をわけ、考察を行う。

①リン酸量の考察

リン酸量は2 μ lまたは4 μ lであっても測定結果に影響を与えるような傾向は見られなかった。フィラメントに試料を添加する際は試料量を300ngに調整し、蒸発乾固させた小ビーカーの中にリン酸とシリカゲル溶液を入れ、攪拌し、この溶液をフィラメントに1.5 μ l程度ずつ数回にわけ滴下し、フィラメントに電流を流し熱することで試料を徐々に乾固させ、添加させる。試料を滴下する回数が多いほど、フィラメント上の溶液を蒸発乾固する時間が必要であり、1 μ lの違いでも5分程度の差がある。リン酸の量は測定結果では量に有意な差は見出せなかったことから、試料調整時間を短縮させるため、2 μ lを選択した。

②シリカゲルの種類に対する考察

2種類のシリカゲルでの結果を比較したところ、加工シリカゲルの場合は5測定中3測定が図2、3のように検出強度の変動が少ない。一方、未加工シリカゲルは6測定中1測定のみが安定していた。ま

表1 NBS-981 の標準値と本装置で測定した標準鉛 NBS の比

試料番号	測定回数	NBS 値/測定値				
		$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
1	1	1.0019	1.0028	1.0044	1.0009	1.0025
	2	1.0019	1.0027	1.0042	1.0008	1.0023
2	1	1.0031	1.0046	1.0067	1.0015	1.0036
	2	1.0030	1.0044	1.0066	1.0014	1.0035
3	1	1.0031	1.0045	1.0066	1.0014	1.0035
4	1	1.0020	1.0030	1.0046	1.0009	1.0026
5	1	1.0015	1.0023	1.0035	1.0008	1.0020
	2	1.0009	1.0014	1.0022	1.0005	1.0013
6		試料落下の為、測定不能				
7	1	1.0018	1.0027	1.0042	1.0008	1.0023
	2	1.0017	1.0025	1.0039	1.0007	1.0022
8	1	1.0026	1.0038	1.0058	1.0012	1.0032
	2	1.0027	1.0040	1.0059	1.0013	1.0032
9	1	1.0026	1.0038	1.0057	1.0012	1.0031
	2	1.0024	1.0035	1.0053	1.0011	1.0029
10	1	1.0013	1.0019	1.0032	1.0006	1.0019
	2	1.0013	1.0018	1.0030	1.0005	1.0018
11	1	1.0022	1.0032	1.0049	1.0010	1.0027
	2	1.0020	1.0029	1.0044	1.0009	1.0025
12	1	1.0020	1.0030	1.0046	1.0009	1.0026
	2	1.0019	1.0027	1.0042	1.0008	1.0024
平均値		1.0021	1.0031	1.0047	1.0010	1.0026
標準偏差		± 0.0006	± 0.0009	± 0.0012	± 0.0003	± 0.0006

表2 標準鉛 NBS の測定における各条件と検出強度安定性の結果

試料番号	シリカゲル ※1	シリカゲル量 (μl)	リン酸量 (μl)	検出強度変動 の結果※2	測定回数	強度下降率 (%)
1	A	2	2	+	1	8.71
					2	10.82
2	A	4	2	+	1	-1.94
					2	7.85
3	A	6	2	+++	1	8.31
4	A	2	4	+	1	8.12
5	A	4	4	++++	1	26.07
					2	33.10
6	A	6	4	—	1	試料落下のため 測定できず
7	B	2	2	++	1	15.77
					2	12.64
8	B	4	2	+++	1	13.44
					2	6.71
9	B	6	2	+++	1	17.10
					2	13.26
10	B	2	4	++	1	21.29
					2	15.94
11	B	4	4	+++	1	9.34
					2	7.70
12	B	6	4	+	1	3.13
					2	10.57

※1 Aは加工シリカゲル、Bは未加工シリカゲルを示す。

※2 +が多いほど変動が大きいことを示す。—は測定不能。

た、表2の測定時の検出強度の下降率より、試料番号5を除き、加工シリカゲルの方が下降率の少ない

傾向にあった。なお、強度の下降率は1ブロックと3ブロックの測定開始時の ^{208}Pb の強度から算出した。

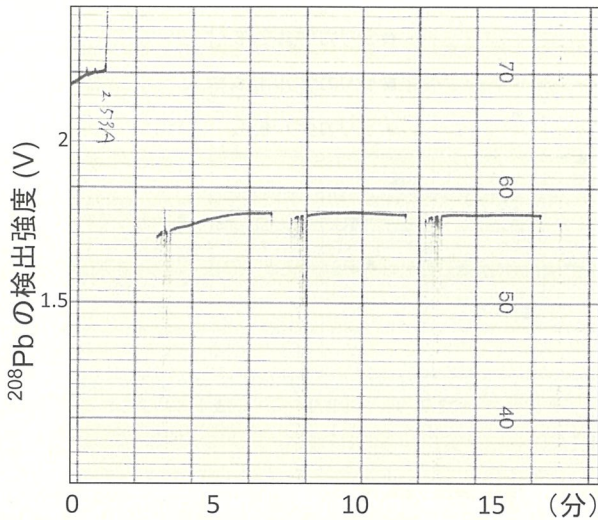


図2 安定時の測定

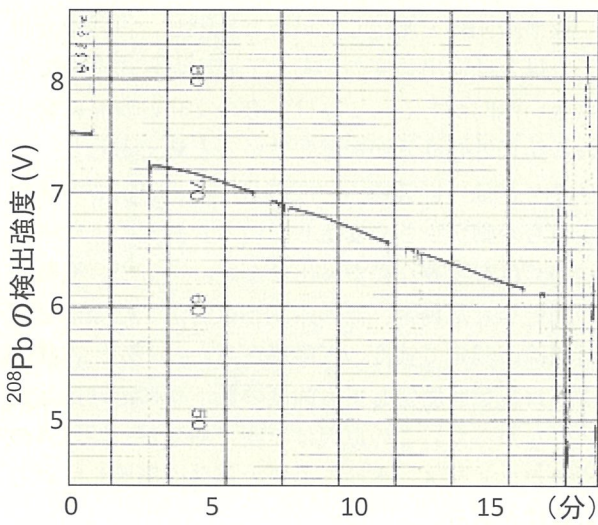


図3 安定時の測定

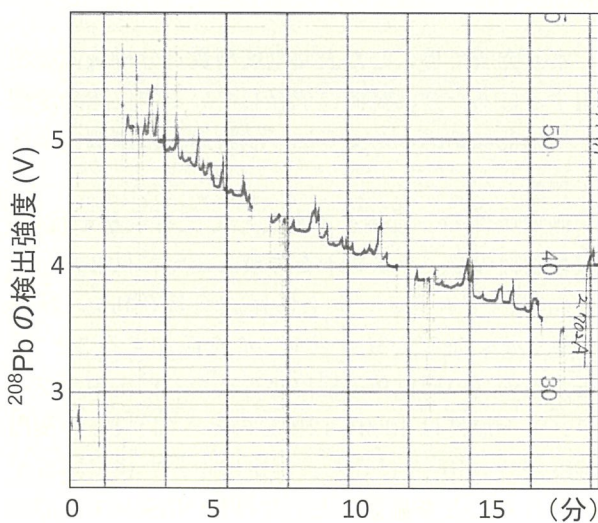


図4 不安定時の測定

同じフィラメントを複数回測定した場合、加工シリカゲルは2回目の測定の方が強度の下降率が大きくなった。反対に、未加工シリカゲルは2回目の測定のほうが強度の下降率が小さくなった。

シリカゲルを加工した場合、シリカゲルの粒子径が小さくなると考えられる。測定においてフィラメントを加熱すると、このシリカゲルはリン酸と共にガラス状に変質し、徐々に蒸発すると同時に鉛を放出していると想定されている。シリカゲルの粒子径が小さい場合はガラス化しやすく、さらに全体が均一にガラス化していると考えられる。これによって検出強度の変動が少なくなり、また試料全体から鉛が放出されるため、2回目の測定では鉛量が少ない状態であると考えられる。一方で、未加工シリカゲルの場合は、粒径が大きいあるいは様々な径の粒子が混ざっているため、部分的なガラス化および蒸発が均一に行われにくいいため、鉛の検出強度が変動しやすい。しかし、徐々にガラス化する部分が増加するため、継続的に鉛の放出が続き、2回目の測定においても下降率が小さくなると考えられる。

③シリカゲル量に関する考察

加工シリカゲルを使用した条件の中でシリカゲル量が $2\mu\text{l}$ 、 $4\mu\text{l}$ の試料では、検出強度の変動が少なくかつ下降率も小さかった。一方で $6\mu\text{l}$ の試料では検出強度の変動が大きい。これはシリカゲル層が厚くなることによってフィラメントからの熱伝達が悪くなり、全体が均一にガラス化しにくくなったことが考えられる。試料番号6ではフィラメントに試料溶液を添加した後に、装置に導入する振動で落下した。よって、シリカゲル量 $6\mu\text{l}$ は限られた試料を分析する文化財に対して確実な試料調整が困難である。

シリカゲル量による電流値と検出強度の関係を図5に示す。シリカゲル量が $2\mu\text{l}$ の試料では、約2.0から2.3Aにおいて検出強度が高い。一方で、 $4\mu\text{l}$ の試料では、約2.3から2.8Aで検出強度が高い。つまりシリカゲル量が少ないほど、少ない電流量の段階から鉛が検出できる。また、本条件ではフィラメント温度測定の結果、電流量が2.7Aのときに 1200°C に到達することが明らかとなっている。これより、測定時のフィラメント温度は、約 1000 から 1210°C である。これまでの研究により測定時のフィラメント温度は 1200°C が理想とされ、多くの研究で 1200°C での測定が報告されている(平尾・馬淵 1989; 齋藤

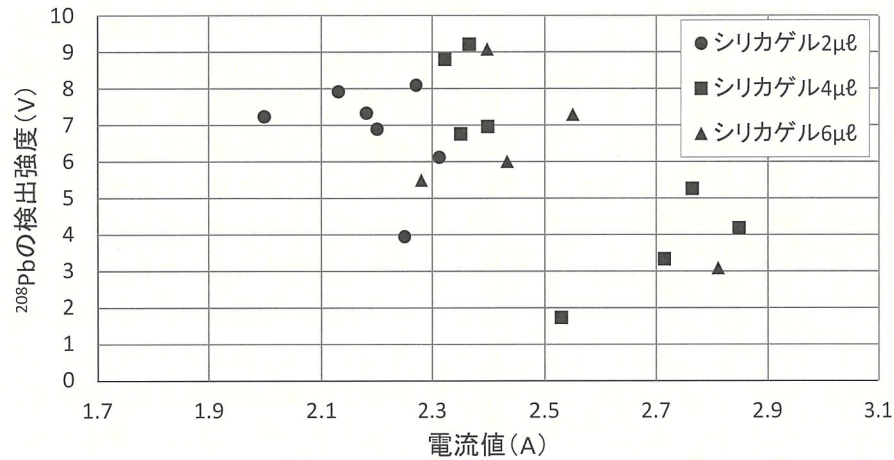


図5 シリカゲル量による電流値、検出強度の関係

2001)。これよりも低い温度で測定しても、上述のように鉛同位体比の測定結果への影響は認められなかった。

3. 古銭を対象とした実験

実験の2段階目として、文化財試料を想定して古銭を対象試料として実験を行った。古銭は標準鉛NBS-981と比べて純度が低く、検出強度が弱くなると予想される。今後の文化財試料を分析することを想定し、測定条件を検討する必要があるため古銭を例として実験対象とした。

(1) 試料作製条件と測定条件

試料作製条件は標準鉛NBSを測定した結果から、加工シリカゲルを使用し、リン酸は1M溶液の2μlを用いることとした。シリカゲル量は2μlと4μlのほか、間をとって3μlの条件を設け分析を行った。本装置では²⁰⁸Pbの強度が 10×10^{-9} Aをこえると同位体比を測定することができないため、²⁰⁸Pbの強度が 6×10^{-9} Aをこえた時、またはフィラメント温度が1200℃に達した時に測定を開始した。1試料に対し1～3回の測定を行った。

(2) 古銭の実験結果と考察

測定結果を資料2として本稿末尾に示す。また、各測定の測定誤差と別府大学における同機器を用いた公称誤差を表3に示す。これより本測定結果は十分に高い精度を持っていることが明らかとなった。各条件と検出強度変動の結果と検出強度下降率を表4に示す。なお、今回の実験の目的は測定における最適条件の検討であるので、NBS補正值での補正を

行っていない。通常はこの測定結果をNBS補正值で補正した値が真の値となる。

標準鉛NBSを測定した場合と比較し、古銭を分析した場合は検出強度の変動と下降率がどの条件でも大きい傾向がある。これは実際の文化財資料に含まれる鉛以外の成分が影響していると考えられる。シリカゲル量の影響について着目すると、3μlの場合が最も変動が小さく安定している。強度の下降率については有意義な差が見出せない。一方で、複数回の測定をした場合、標準鉛NBSを測定した際は2回目以降の測定で強度の下降率が高かったが、古銭の場合は複数回測定しても強度の低下率にそれほど変化はなかった。この原因は不明であるが、鉛以外の成分がフィラメントからの鉛の蒸発に影響している可能性がある。

おわりに

本研究所で導入した表面電離型質量分析装置を使用するにあたり、装置に依存している同位体分離部と検出部に適応するように、試料導入部の測定条件を検討した。

測定条件の一般論を参考として試料調整を行い、複数条件のフィラメントを作製し測定に供した。その結果、フィラメント上には試料量300ng、リン酸量2μl、加工シリカゲル3μlを添加することで、安定性の高い同位体の検出が行えた。測定中のフィラメント温度は1000～1210℃のときに²⁰⁸Pbの検出強度が 6×10^{-9} Aに達し、測定に十分な検出強度が得られることを確認した。標準鉛NBS-981の測定結果ではNBS標準値のバラつきが少なく装置の確

表3 各測定の実験誤差と別府大学における同機器を用いた公称誤差

測定対象	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
古銭の実験誤差	±0.004	±0.005	±0.017	±0.0001	±0.0004
別府大学における公称誤差	±0.010	±0.010	±0.030	±0.0003	±0.0006

表4 古銭の実験における各条件と検出強度安定性の結果

試料番号	シリカゲル ※1	シリカゲル量 (μl)	リン酸量 (μl)	検出強度変動 の結果※2	測定回数	強度下降率 (%)
1	A	2	2	++	1	19.21
					2	12.96
2	A	2	2	++	1	10.46
					2	10.93
3	A	2	2	+++	1	17.33
					2	18.05
					3	16.81
4	A	4	2	+++	1	12.41
5	A	4	2	+++	1	10.45
					2	11.10
6	A	4	2	++	1	3.67
					2	6.55
7	A	3	2	+	1	12.94
					2	11.64
8	A	3	2	++	1	17.28
					2	12.31

※1 Aは加工シリカゲル、Bは未加工シリカゲルを示す。

度が高いことを確かめることができた。また、文化財資料を想定した古銭の実験結果からは測定誤差が先行研究の実験範囲内に収まり、これまでの研究と同レベルの精度が保たれていることが明らかになった。

今後は文化財資料の実験が中心となっていく。本稿による測定条件の実験を基礎として、精度の高い測定結果による研究を進めていきたい。

(帝京大学文化財研究所)

文献

齋藤努 2001「日本の銭貨の鉛同位体比分析」国立歴史民俗博物館研究報告第86集 65-129.
 中井俊一 2001「鉛同位体比による金属考古遺物の産地決定 地中海地域の銅インゴットと日本の例」国立歴史民俗

博物館研究報告第86集 27-43.
 長尾敬介 2011「基礎から学ぶマススペクトロメトリー／質量分析の源流 第10回 同位体質量分析」Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan, Vol.59, No.2, p.35-49.
 中野孝教 2016「同位体分析の基本的原理」ぶんせき 493 2-8.
 平尾良光・馬淵久夫 1989「表面電離型個体質量分析計 VG Sector の規格化について」保存科学28 17-24.
 平尾良光 1999『古代青銅の流通と製造』
 魯禎玟・西田京平・角川茂・鶴我公一・平尾良光 2011「鉛同位体比を用いた産地推定の基礎」史学論叢 41 1-9.
 Miyazaki, T.; Shibata, T.; and Yoshikawa, M., 2003, New synthesis method of silica-gel for lead isotope analysis. Proc. Japan Academy Ser. B, Vol.79 (B), p.58-62.

資料1 標準鉛 NBS-981 の全測定結果

試料番号	測定回数	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	測定条件※	^{208}Pb 検出強度
1	1	16.904	15.448	36.559	0.914	2.163	シリカゲルA2 μl ,リン酸2 μl ,電流2.250A	①3.93V②3.79V③3.58V
1	2	16.906	15.450	36.567	0.914	2.163	シリカゲルA2 μl ,リン酸2 μl ,電流2.384A	①7.22V②6.85V③6.44V
2	1	16.885	15.421	36.475	0.913	2.160	シリカゲルA4 μl ,リン酸2 μl ,電流2.530A	①1.71V②1.74V③1.74V
2	2	16.886	15.423	36.482	0.913	2.160	シリカゲルA4 μl ,リン酸2 μl ,電流2.716A	①3.32V②3.22V③3.06V
3	1	16.886	15.423	36.481	0.913	2.161	シリカゲルA6 μl ,リン酸2 μl ,電流2.813A	①3.06V②2.88V③2.81V
4	1	16.902	15.445	36.551	0.914	2.163	シリカゲルA2 μl ,リン酸4 μl ,電流2.314A	①6.10V②5.79V③5.61V
5	1	16.912	15.456	36.593	0.914	2.164	シリカゲルA4 μl ,リン酸4 μl ,電流2.766A	①5.25V②4.30V③3.88V
5	2	16.922	15.470	36.640	0.914	2.165	シリカゲルA4 μl ,リン酸4 μl ,電流2.850A	①4.16V②3.57V③3.13V
6							シリカゲルA6 μl ,リン酸4 μl	
試料落下のため測定不能								
7	1	16.906	15.450	36.568	0.914	2.163	シリカゲルB2 μl ,リン酸2 μl ,電流2.200A	①6.88V②6.24V③5.79V
7	2	16.908	15.453	36.578	0.914	2.163	シリカゲルB2 μl ,リン酸2 μl ,電流2.271A	①8.08V②7.55V③7.06V
8	1	16.893	15.432	36.511	0.914	2.161	シリカゲルB4 μl ,リン酸2 μl ,電流2.353A	①6.75V②6.14V③5.84V
8	2	16.892	15.430	36.506	0.913	2.161	シリカゲルB4 μl ,リン酸2 μl ,電流2.401A	①6.95V②6.75V③6.48V
9	1	16.894	15.433	36.514	0.914	2.161	シリカゲルB6 μl ,リン酸2 μl ,電流2.436A	①5.99V②5.33V③4.97V
9	2	16.897	15.438	36.529	0.914	2.162	シリカゲルB6 μl ,リン酸2 μl ,電流2.551A	①7.28V②6.82V③6.31V
10	1	16.915	15.463	36.605	0.914	2.164	シリカゲルB2 μl ,リン酸4 μl ,電流2.131A	①7.91V②6.95V③6.22V
10	2	16.916	15.464	36.611	0.914	2.164	シリカゲルB2 μl ,リン酸4 μl ,電流2.181A	①7.31V②6.67V③6.15V
11	1	16.900	15.442	36.543	0.914	2.162	シリカゲルB4 μl ,リン酸4 μl ,電流2.324A	①8.80V②8.44V③7.97V
11	2	16.904	15.447	36.559	0.914	2.163	シリカゲルB4 μl ,リン酸4 μl ,電流2.368A	①9.21V②8.84V③8.50V
12	1	16.903	15.445	36.552	0.914	2.162	シリカゲルB6 μl ,リン酸4 μl ,電流2.281A	①5.48V②5.41V③5.31V
12	2	16.906	15.450	36.566	0.914	2.163	シリカゲルB6 μl ,リン酸4 μl ,電流2.400A	①9.08V②8.61V③8.12V

※ シリカゲルAは加工シリカゲル、シリカゲルBは未加工シリカゲルを示す。

資料2 古銭の全測定結果

試料番号	測定回数	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	測定条件※	^{208}Pb 検出強度
1	1	18.408	15.577	38.692	0.846	2.102	シリカゲルA2 μg ,リン酸2 μg ,電流2.351A	①8.84V②8.65V③8.14V
1	2	18.412	15.581	38.707	0.846	2.102	シリカゲルA2 μg ,リン酸2 μg ,電流2.400A	①8.98V②8.39V③7.81V
2	1	18.415	15.586	38.722	0.846	2.103	シリカゲルA2 μg ,リン酸2 μg ,電流2.397A	①7.51V②7.10V③6.72V
2	2	18.414	15.584	38.715	0.846	2.103	シリカゲルA2 μg ,リン酸2 μg ,電流2.474A	①8.82V②8.37V③7.86V
3	1	18.415	15.585	38.720	0.846	2.103	シリカゲルA2 μg ,リン酸2 μg ,電流2.403A	①2.08V②1.84V③1.72V
3	2	18.418	15.587	38.732	0.846	2.103	シリカゲルA2 μg ,リン酸2 μg ,電流2.747A	①6.63V②5.88V③5.43V
3	3	18.425	15.596	38.758	0.846	2.104	シリカゲルA2 μg ,リン酸2 μg ,電流2.790A	①5.82V②5.32V③4.84V
4	1	18.406	15.574	38.684	0.846	2.102	シリカゲルA4 μg ,リン酸2 μg ,電流2.802A	①6.67V②6.13V③5.85V
5	1	18.410	15.579	38.701	0.846	2.102	シリカゲルA4 μg ,リン酸2 μg ,電流2.581A	①4.56V②4.24V③4.09V
5	2	18.412	15.581	38.708	0.846	2.102	シリカゲルA4 μg ,リン酸2 μg ,電流2.783A	①7.81V②7.33V③6.94V
6	1	18.413	15.584	38.714	0.846	2.103	シリカゲルA4 μg ,リン酸2 μg ,電流2.244A	①5.98V②5.90V③5.76V
6	2	18.413	15.584	38.714	0.846	2.103	シリカゲルA4 μg ,リン酸2 μg ,電流2.347A	①9.43V②9.22V③9.81V
7	1	18.411	15.580	38.703	0.846	2.102	シリカゲルA3 μg ,リン酸2 μg ,電流2.643A	①4.24V②3.89V③3.69V
7	2	18.409	15.579	38.710	0.846	2.102	シリカゲルA3 μg ,リン酸2 μg ,電流2.782A	①5.25V②4.94V③4.64V
8	1	18.413	15.583	38.713	0.846	2.102	シリカゲルA3 μg ,リン酸2 μg ,電流2.510A	①5.71V②5.14V③4.72V
8	2	18.414	15.583	38.714	0.846	2.102	シリカゲルA3 μg ,リン酸2 μg ,電流2.733A	①9.62V②9.01V③8.43V
測定誤差		± 0.004	± 0.005	± 0.017	± 0.0001	± 0.0004		

※シリカゲルAは加エシリカゲルを示す。

