

○中村建太、寺井早紀、白井直樹、海老原充
(首都大学東京大学院)

【はじめに】CO コンドライト隕石は岩石学的にタイプ 3 に分類される炭素質コンドライトの 1 グループで、変成の程度に応じて、さらにタイプ 3.0–3.7 に細分化された分類を持つ。この岩石学的タイプの違いは、熱水変質の程度を示していると考えられている[1]。しかし、元素組成と岩石学的分類の関係性は明らかになっていない。そこで、本研究では宇宙化学的揮発性元素 (Zn, Cd, In, Tl, Pb, Bi) に着目し、岩石学的タイプの異なる CO コンドライト隕石中のこれら 6 元素の定量を行った。得られた結果より、揮発性元素含有量と岩石学的分類との関係性を考察することを目的とした。

【実験】CO コンドライト隕石の分析を行う前に、揮発性元素含有量が CO コンドライト隕石と同等である Allende 隕石 (CV3) を用いて、本研究で用いる分析法での確度と精度の評価を行った。粉末試料 100mg に 4 つの安定濃縮同位体 (^{67}Zn , ^{111}Cd , ^{113}In , ^{203}Tl) を加え、酸分解した。酸分解した溶液から一部分取し、 ^{207}Pb の安定濃縮同位体を加え、Pb と Bi の定量を行った。残りの溶液を Tl, Zn, Cd, In の定量に用いた。まず、溶媒抽出を行い、Tl を分離した。その後、陰イオン交換樹脂を用いて、マトリックス元素から Zn, Cd, In を分離した。安定濃縮同位体を加えた 5 元素については同位体希釈法を、Bi に関しては Pb を内標準元素として検量線法より定量を行った。

【結果】図 1 に Allende 隕石の定量結果及び文献値を CI コンドライト隕石[2]で規格化した値を示す。Allende 隕石において、6 元素とも相対標準偏差が 10% 以内と精度の良く、かつ文献値とよい一致を示す定量値が得られた。よって、本研究で用いた分析法を用いることにより、CO コンドライト隕石中の揮発性元素の高確度・高精度な定量値を得ることができることがわかった。本発表では、CO コンドライト隕石中の宇宙化学的揮発性元素組成を基に、その組成と熱水変質の程度に関連性についての議論を行う予定である。

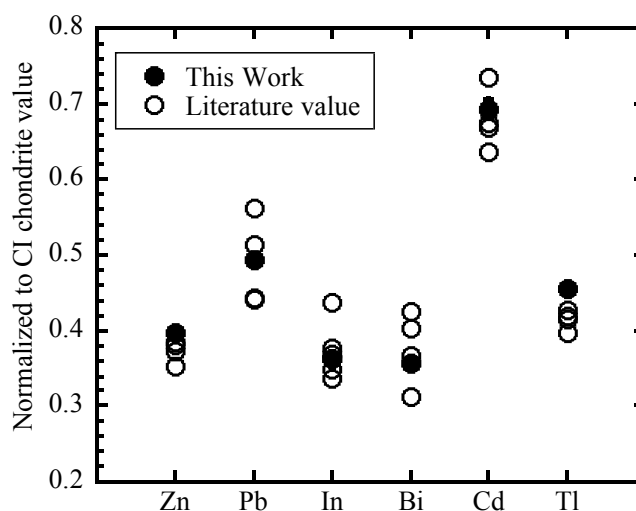


図 1 CI コンドライトで規格化した Allende 隕石の揮発性元素含有量

[1] A. E. Rubin (1997) MAPS, 33, 385-391. [2] E. Anders and N. Grevesse (1989) GCA, 53, 197-214. Relationship between volatile elements contents and petrologic subtypes in CO chondrites.

*K. Nakamura, S. Terai, N. Shirai, M. Ebihara (Tokyo Metropolitan University)

2A02

COコンドライトに含まれるメタル粒子中の親鉄性元素分布からみた原始太陽系星雲における親鉄性元素分別

○比屋根肇¹、森下祐一^{2,3}、齋藤元治³

(¹ 東京大学大学院理学系研究科、² 静岡大学理学研究科、³ 産業技術総合研究所地質情報研究部門)

抄録（日本語）

Y-81020 (CO 3.05)コンドライトに含まれる金属粒子中の親鉄性元素（白金族元素など）の濃度を SIMS により分析し、原始太陽系星雲内における親鉄性元素分別過程について考察した。マトリックス中に独立して存在する比較的大きな金属粒子と、コンドルール中のメタル粒子について分析をおこなった。分析した元素は、Os, Ir, Pt, Ni, Co, Fe, Au である。すべてのメタル粒子について、主要親鉄性元素(Fe, Ni, Co)は CI 組成と比較してほとんど分別を示さない。一方、難揮発性の親鉄性元素(Os, Ir, Pt)の存在度は分別を示さないものから 2 桁に達する欠乏を示すものまで、大きなバリエーションを示した。難揮発性金属元素の欠乏は、超高温において難揮発性金属元素が分離したあとのガスからの凝縮によるメタル粒子形成の可能性がある。

We have conducted SIMS analyses of siderophile elements (such as PGEs) in metal grains in Y-81020 (CO 3.05) chondrite, and based on the obtained data, we discuss fractionation processes of siderophile elements in the solar nebula. We have analyzed both large isolated metal grains in matrix and small metal grains in chondrules. The analyzed elements were Os, Ir, Pt, Ni, Co, Fe and Au. The major siderophile elements (Fe, Ni, Co) show almost no fractionation relative to CI composition. On the other hand, refractory siderophiles (Os, Ir and Pt) show significant variations in their abundances from unfractionated to highly depleted by a factor of 100. Such a large depletion in refractory siderophiles may suggest a high temperature fractionation process, in which metal grains formed from the gas after removal of the most refractory siderophiles.

Fractionation of siderophile elements in the solar nebula inferred from their distribution in metal grains in a CO chondrite

*H. Hiyagon¹, Y. Morishita^{2,3}, G. Saito³ (¹Grad. School of Science, Univ. Tokyo, ²Faculty of Science, Shizuoka Univ., ³Inst. Geology and Geoinformation, AIST, Japan.)

2A03

CR コンドライト NWA 801 に含まれるメタル相の局所強親鉄性元素分析

○中西奈央¹、横山哲也¹、岡林識起¹、臼井寛裕²、岩森光^{1,3}

(¹ 東京工業大学地球惑星科学専攻、² 東京工業大学地球生命研究所、³ 海洋研究開発機構)

メタル相はコンドライト隕石の主要構成成分の一つであり、隕石の様々な要素（難揮発性包有物・コンドリュール・マトリクスなど）と共存する。メタル相の形状や化学組成に基づく研究により、メタルの形成には原始惑星系円盤からの直接凝縮、コンドリュール形成時の凝縮、あるいは母天体での化学反応など、複数の過程が関与したことが示唆されている。コンドライト隕石メタル相の精密化学分析により、それらの成因を明らかにすることは、初期太陽系の物質進化過程を解明する上で極めて重要である。特にメタル相に濃集する強親鉄性元素（HSE: Re, Os, Ir, Ru, Pt, Pd）は難揮発性でもあり、メタルの起源を知る上で鍵となる元素群である。

CR コンドライト隕石はコンドリュール（50-60 vol.%）とメタル（5-8 vol.%）を多く含み、メタル相とコンドリュールが共存する。メタル相は産状の違いからコンドリュール内部に存在する *interior*、コンドリュール外縁に存在する *margin*、およびマトリクス中に存在する *isolated* に分類される。先行研究では、3 種のメタルの成因としてコンドリュール形成時の熔融が示唆されている[1]。しかし、*margin* メタルはコンドリュール形成時により高温まで加熱され、ガス化した先駆物質が再凝縮したとする可能性も指摘されており[2]、メタルの成因には未だ不明な点がある。

本研究では CR コンドライトである NWA 801 のメタル相を対象に、SEM を用いた組織観察、EPMA を用いた主要元素測定、および LA-ICPMS による局所 HSE 分析を行った。その結果、メタルの Re/Os 比は 0.03-0.16 という大きな変動を示した。Re と Os は同程度の凝縮温度を持つため、この変動はガスからの直接凝縮では説明できない。一方、Pd/Ir 比は Ir 存在度が増加するにつれ、急激に減少するパターンを示した。このことは、メルトが冷却する際の分別結晶により説明可能である。以上より、NWA 801 に含まれる 3 種類のメタル相は、コンドリュール形成時に熔融した先駆物質から液体メタルが形成され、その後の冷却に伴う結晶化により形成されたという[1]を支持する結果が得られた。

References: [1] Jacquet et al. (2013) *MAPS*, **48**, 1981. [2] Connolly et al. (2001) *GCA*, **65**, 4567.

Highly siderophile element compositions in metal phases from a CR chondrite, NWA 801.

*N. Nakanishi¹, T. Yokoyama¹, S. Okabayashi¹, T. Usui², H. Iwamori^{1,3} (¹Dept. of Earth & Planet. Sci., Tokyo Tech, ² Earth-Life Science Institute, Tokyo Tech, ³JAMSTEC)

太陽系初期に隕石母天体上で生じた水質変成に伴うアルカリ元素の再分配挙動解析

○佐久間圭佑¹、日高 洋²、山下勝行³(¹ 広大院理、² 名大院環境、³ 岡大院自然)

太陽系初期の惑星物質の進化過程を時間軸とともに調べることは、太陽系の物質の成り立ちを理解するために重要である。太陽系初期に始原的惑星上で起きたと考えられている活動の一つに水質変成がある。始原的隕石である CI コンドライトや CM コンドライト中からは水質変成の痕跡である粘土鉱物や炭酸塩鉱物が発見されている。消滅核種による年代学研究では、このような太陽系初期物質の進化過程を高い時間分解能で議論することができる。消滅核種の一つである ^{135}Cs は、230 万年の半減期で ^{135}Ba へと β^- 壊変する。Cs を含めたアルカリ元素は水との反応性に富むため、 ^{135}Cs - ^{135}Ba 壊変系からは隕石母天体上で生じた水質変成の詳細な年代情報を得ることができると期待されている。しかし、Cs は Ba に比べて凝縮温度が高いため始原的隕石中での Cs/Ba 比が低いこと、Ba 同位体異常を示す原子核合成付加成分の混入、後の水質変成によって ^{135}Cs - ^{135}Ba 壊変系が乱されていることが示唆されており、未だ ^{135}Cs - ^{135}Ba 壊変系の年代的な応用に至っていない。

本研究では、水質変成の痕跡を示す Tagish Lake 隕石(C2 Ungrouped)中のコンドリュールに着目している。Hidaka et al. (2015)では、隕石母天体上での激しい水質変成の痕跡を示す狭山隕石(CM2)中のコンドリュール中のオリビンが蛇紋石化した部分においてアルカリ元素が濃集していたことを報告している。本研究では母天体上で水質変成の痕跡を示す隕石試料のアルカリ元素を濃集する特定鉱物の Ba 同位体分析から、消滅核種 ^{135}Cs の痕跡を見出すことを目的としている。樹脂に埋め込んだ Tagish Lake 隕石中に含まれている直径 1mm 程度の変形したコンドリュールを含む片面研磨試料を用いた。コンドリュール及びその周辺物質について、ラマン分光装置による鉱物同定を行い、その後 SHRIMP による Rb, Sr, Cs, Ba の定量分析及び Ba 同位体分析を行った。

ラマンスペクトルの解析結果からは、コンドリュールの主成分であるフォーステライト、二次鉱物であるドロマイトやヘマタイトを同定した。SHRIMP による Rb, Sr, Cs, Ba の定量分析の結果、Rb/Sr、Cs/Ba 比には大きな変動幅が見られ (Rb/Sr 比 : 0.038~1.27、Cs/Ba 比 : 0.015~1.32)、水質変成によるアルカリ元素の再分配が示唆される。同一スポットの Ba 同位体データについては、現在解析中である。

Cosmochemical study on the redistribution behavior of alkaline elements in association with aqueous alteration on a meteorite parent body in the early solar system.

*K. Sakuma¹, H. Hidaka², K. Yamashita³ (¹Hiroshima Univ., ²Nagoya Univ., ³Okayama Univ.)

Cao Dong Vu, Naoki Shirai and Mitsuru Ebihara
(Dept. of Chemistry, Tokyo Metropolitan University)

【Introduction】 CI chondrites are considered as the most primitive materials available in our solar system from a chemical point of view. Their bulk composition is similar to that of the solar photosphere excepted for volatiles such as H, C, N and O [e.g., 1]. CI chondrites comprise of only five falls and possibly a few finds from Antarctica. It was reported that Antarctic CI chondrites are petrologically different from CI chondrites falls such as Alais, Ivuna and Orgueil [2]. Antarctic CI chondrites are suggested to have been thermally metamorphosed and/or aqueously altered. Therefore, Antarctic CI chondrites could have been derived from a parent body different from that of CI chondrite falls [2]. Even with the importance of CI chondrites, chemical compositions of Antarctic CI chondrites have not been reported. In this study, the chemical compositions of four CI chondrites (Alais, Ivuna, Orgueil and Y-980115) were determined. We especially focused on rare earth elements (REE), Th and U abundances. In addition to these elements, a number of major and minor elements in these samples were also analyzed.

【Experimental】 Sample weighing about 15 mg of each meteorite was digested by acids (HF, HNO₃ and HClO₄) with ¹⁴⁹Sm spike. ICP-AES and ICP-MS measurements were performed for the determinations of Mg, Al, P, Ca, Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr and Ba, and REE, Th and U, respectively. The Smithsonian Institute (SI) Allende meteorite powder samples was used as a control sample.

【Results and Discussion】 By repeating analyses of the SI Allende sample, accuracy of our data is estimated to be less than 3% for REEs, Th and U and are better than 5% for other elements, while relative standard deviations (RSD) for 10 individual experiments are less than 3% for REEs, and 5% for others. Chemical composition of Y-980115 for most elements lie in the range of the other CI chondrites analyzed in this study within errors with some minor differences (e.g., Sr and Cu), but Sr and Cu values of this study are very close to CI mean. REE, Th and U abundances for Y-980115 are consistent with those for the fall CI chondrites (Orgueil and Ivuna). Although meteorites collected from Antarctica may have suffered from terrestrial weathering, chemical composition of Y-980115 for major, minor and REEs elements seems to be less affected by terrestrial weathering. Four CI chondrites have similar CI-normalized REE, Th and U abundances to each other. However, Alais and one Ivuna (NMNH 6630) have higher and lower REE, Th and U abundances than those of other CI-chondrites, respectively.

[1] Anders and Grevesse (1989) [2] King et al. (2015).

Precise determination of rare earth elements, Th and U in CI chondrites by ICP-MS.

* C. D. Vu, N. Shirai and M. Ebihara (Dept. of Chemistry, Tokyo Metropolitan University)

2A06

R コンドライト中の希土類元素及び Th, U の分布

○前田凌雅¹、白井直樹¹、海老原充¹
(¹ 首都大学東京大学院 理工学研究科)

【はじめに】R コンドライトは他のコンドライトと比べて高い $\delta^{17}\text{O}$ 値を持っているが、鉱物学的・化学的組成においては普通コンドライトと似ている。先行研究^[1]において、R コンドライトの全岩分析による希土類元素及び Th, U の元素存在度が求められた。R コンドライトの希土類元素存在度パターンは普通コンドライトと異なり、軽希土類元素が重希土類元素に比べて乏しく、正の Ce 異常を示すことが明らかとなった。これらの特徴は、R コンドライトの元となった星雲の特徴を反映していると考えられた。平衡普通コンドライトでは主にリン酸塩に、非平衡普通コンドライトでは主にコンドリュールガラスに希土類元素が濃縮されている^[2, 3]。そのため、組成の似ている R コンドライトも希土類元素が同様に分布していると予想できるが、実際のところは未知である。そこで、本研究では R コンドライトの溶出実験によって全岩試料中における希土類元素及び Th, U の鉱物相関の分布を決定し、得られた結果より R コンドライトの形成過程について考察することを目的とした。

【実験】テフロン製分解容器に粉末状の隕石試料約 100 mg を入れ、0.5 M HNO_3 を 1 mL 加えて、15 分間超音波浴槽にて化学溶出を行い、溶出液を得た。その後、混酸 (HF , HClO_4 , HNO_3) を用いて残渣の酸分解を行った。ICP-AES と ICP-MS により溶出液と残渣の元素分析を行った。

【結果・考察】本研究で行う溶出実験を R コンドライトに適用する前に、普通コンドライト (Saratov: L4) を用いて溶出実験を行った。その結果を図 1 に示した。図には全岩分析とリン酸塩^[4]のデータも示している。図 1 より、得られた酸可溶相の濃度はリン酸塩の値とは異なるが、希土類元素存在度パターンは一致する。この濃度の違いは、溶出相がリン酸塩以外の可溶鉱物 (Fe-Ni 合金やカンラン石等) を含むためである。これらの酸可溶鉱物中の希土類元素濃度はリン酸塩と比べると無視できるほど低く、酸可溶相の希土類元素存在度パターンはリン酸塩のパターンを示していると考えられる。よって、本実験方法により、リン酸塩の希土類元素存在度パターンを得られることが分かった。講演では R コンドライトに溶出実験を適用した結果とその結果からの考察を報告する。

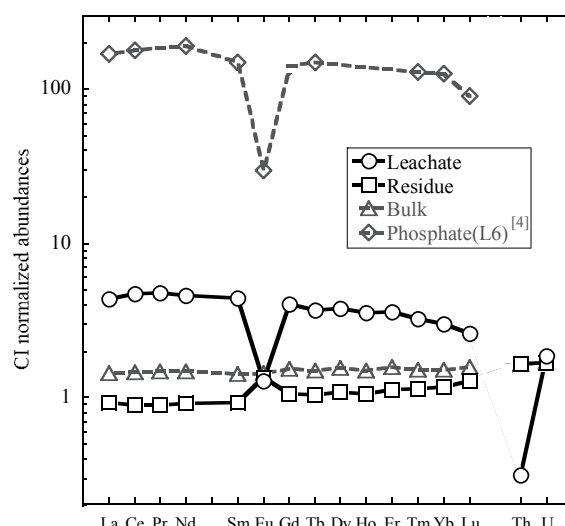


図 1. Saratov (L4) の溶出液と残渣の希土類元素及び Th, U のパターン

Refs. : [1] R. Khan *et al.* (2015) *EPSL* 422, 18-27. [2] M. Ebihara and M. Honda (1984) *Meteoritics* 19, 69-77.
[3] C. M. O'D Alexander (1994) *GCA* 58, 3451-3467. [4] D. B. Curtis and R. A. Schmitt (1979) *GCA* 43, 1091-1103.

Distribution of rare earth elements, Th and U in R chondrite

*R. Maeda¹, N. Shirai¹, M. Ebihara¹ (¹Tokyo Metropolitan University)

2A07

普通コンドライトに含まれる Fe-Ni メタル相の局所微量元素分析

○岡林識起¹、横山哲也¹、岩森光^{1,2}

(¹ 東工大理学院地惑、² 海洋研究開発機構)

普通コンドライトは地球上に落下した隕石の>80%を占めており、また、コア-マントル形成のような大規模分化過程を経験していない。そのため、普通コンドライト構成物質の形成過程を知ることは、初期太陽系の物質進化を考える上で非常に重要である。普通コンドライトには、コンドリュールやマトリクスといったケイ酸塩物質の他に、<100 μm の微小な Fe-Ni メタル相がマトリクス中、コンドリュール縁、そしてコンドリュール内に多く含まれている (2-10 vol%)。これらの Fe-Ni メタル相は、コンドリュール形成時に溶融した鉄に富むケイ酸塩が還元されて形成した可能性[1-2]がある一方、Fe-Ni メタル相中の親鉄性元素濃度パターンは単純なケイ酸塩の還元だけでは説明できないという指摘もある[3]。また、硫化鉄からの S の蒸発により現在の Fe-Ni メタルが形成されたとする主張もあり[4]、その成因はいまだに解明されていない。本研究では Fe-Ni メタル相の成因に新たな制約を与えるため、分析例が非常に少ない非平衡普通コンドライトを対象に、LA-ICP-MS 法を用いて Fe-Ni メタル粒子毎の親鉄性元素濃度を測定した。

試料には NWA 6910 (L3.3)、SAH 97210 (L/LL3.2)、NWA 4910 (LL3.1)、Richfield (LL3.7) を用いた。全 120 点の Fe-Ni メタル粒子を測定したところ、14 の親鉄性元素 (Fe, Ni, Co, Cu, Mo, Ru, Rh, Pd, W, Re, Os, Ir, Pt, Au) の中で、Pd, Au, Cu の濃度は Ni 濃度と強い正の相関をもつことがわかった。これは、熱変成度の低い普通コンドライトであっても、母天体上での熱変成作用により、カマサイト-テーナイト間で元素の再分配が生じていた可能性を示している。一方、Re, Os, Ir, Pt の濃度には Ni 濃度との相関がみられないことから、これらの元素についてはカマサイト-テーナイト間での元素の再分配はなく、母天体上での熱変成作用以前の記録を保持していると考えられる。また、難揮発性親鉄性元素 (Re, Os, Ir) の濃度には互いに相関がみられるが、Rh や Pd など揮発性の高い元素と難揮発性元素の間には相関がないことがわかった。この結果は[3]の結果と整合的であり、単純なケイ酸塩の還元だけでは Fe-Ni メタル相中の親鉄性元素濃度を説明できないことを示唆している。本発表ではさらに、マトリクス中、コンドリュール縁、コンドリュール内の Fe-Ni メタル相から得られた親鉄性元素濃度から、それぞれの場所における Fe-Ni メタル相の成因とそれらの関係性について議論する。

References: [1] Connolly et al. (1994) *Nature* 371. [2] Kong & Ebihara (1997) *GCA* 61. [3] Campbell & Humayun (2003) *GCA* 67. [4] Zanda et al. (1994) *Science* 265

In-situ trace element analysis of Fe-Ni metal in ordinary chondrite

*S. Okabayashi¹, T. Yokoyama¹, H. Iwamori^{1,2} (¹Dept. of Earth & Planet. Sci., Tokyo Inst. Tech.,
²JAMSTEC)

初期太陽系に存在する 2 種類の同位体リザーバー：隕石のモリブデン同位体異常からの証拠

○永井友一朗¹、横山哲也¹、平田岳史²(¹ 東京工業大学理学院地球惑星科学系、² 東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設)

近年、隕石全岩における核合成由来の同位体異常が多くの元素で報告されている。酸素・クロム・チタン同位体異常の結果からは、隕石が炭素質隕石と非炭素質隕石の 2 種類に大別されることが明らかとなった[1]。しかし、同位体的に異なる 2 グループを作り出したプロセスについては未だ不明な点が多い。モリブデンは隕石の同位体異常が精力的に測定されている元素の一つであり、炭素質隕石全岩には大きな同位体異常が存在することが知られている[2]。一方、非炭素質隕石のモリブデン同位体組成は地球試料と極めて近く、同位体異常の有無や異常の程度には大きな不確定性が伴ってきた[2]。本研究では、我々が開発した超高精度モリブデン同位体分析法[3]を非炭素質隕石に適用し、初期太陽系の物質進化過程に制約を与えることを目標とする。

実験には、7 種類の非炭素質コンドライト及び 5 種類の鉄隕石を用いた。隕石試料を酸分解した後、陰イオン交換樹脂を用いた化学分離法[4]によりモリブデンを単離し、負イオン表面電離型質量分析法[3]により、超高精度モリブデン同位体比分析を行った。

非炭素質コンドライトのモリブデン同位体異常は、先行研究で報告された炭素質コンドライトとは同位体異常の程度に違いがあるだけでなく、異常を引き起こす担体が異なることが明らかになった。炭素質コンドライトの同位体異常は mainstream SiC により引き起こされたと考えられている[2]。非炭素質コンドライトについては、SiC X-grain など、異なる担体の存在を考慮する必要がある。また鉄隕石にも、担体の違いによるモリブデン同位体異常の二分性が存在することが明らかになった。多くの鉄隕石は非炭素質コンドライト的なモリブデン同位体異常を持つが、IVB 鉄隕石は炭素質コンドライトと調和的な組成を示した。IVB 鉄隕石は Allende 隕石と同程度に酸化的な環境で形成したと考えられており[5]、我々の結果と調和的である。分化天体のコア部分を起源とする鉄隕石（magmatic 鉄隕石）は太陽系形成の早い時期（0.1-0.3Myr）に形成したと考えられている[6]。これは、モリブデン同位体異常の二分性が鉄隕石母天体集積時期にはすでに存在するとともに、コンドライト母天体形成時期まで継続して存在したことを示唆している。

References: [1] Warren (2011). *EPSL*, **311**, 93. [2] Burkhardt et al. (2011). *EPSL*, **312**, 390. [3] Nagai and Yokoyama (2016) *JAS*, **31**, 948. [4] Nagai and Yokoyama (2014) *Anal. Chem.*, **86**, 4856. [5] Yang et al. (2010). *GCA*, **74**, 4493. [6] Kruijer et al. (2014). *Nature*, **130**, 65.

Two isotopic reservoirs in the early solar system: clues from Mo isotope anomalies for bulk meteorites

*Y. Nagai¹, T. Yokoyama¹, T. Hirata² (¹Dept. of Earth and Planet. Sci., Tokyo Tech; ²Geochem. Research Center, Tokyo Univ.)

2A09

(Invited)

マルチターン飛行時間型質量分析計で拓く オンサイトマススペクトロメトリー

○豊田岐聡

(大阪大学大学院理学研究科)

大阪大学理学研究科質量分析グループでは、小型でありながら高分解能を達成できるマルチターン飛行時間型質量分析計 (MULTUM) の開発を、彗星探査ロゼッタミッションの彗星着陸船に搭載する質量分析計の開発を依頼されたことをきっかけに行った¹⁾。

一般的に、質量分析装置は、装置の大きさと性能 (分解能) には相関があり、小型装置では質量分解能は、100~1000 程度が限界とされていた。特に、飛行時間型質量分析計は、イオンの飛行距離と分解能が比例し、小型装置で高分解能を得ることは難しいとされていた。豊田らは、扇形電場で構成される同一飛行空間を多重周回 (マルチターン) させることで、長い飛行距離を稼ぎ、小型でありながら非常に高い質量分解能を達成できるマルチターン飛行時間型質量分析計を開発した。

マルチターン飛行時間型質量分析計では、以下の2つの条件を満たしていなければならない。第一に、イオンを複数回周回させるためには、イオン軌道が閉じていなければならない。第二に、周回を重ねるごとにイオンビームが発散してイオン透過率が低下したり、イオンが拡がっていくことにより、かえって分解能が低下したりしないように、イオンが周回後に周回前と全く同じ状態に戻ってくる、すなわち空間および飛行時間に関して「完全収束」している必要がある。我々は、対称性を導入し、3種類の完全収束条件を満たすイオン光学計を見出した。

豊田らは、見出したイオン光学系「MULTUM」をもとに、ロゼッタミッションのラボラトリーモデルとして一号機「MULTUM Linear plus」を設計・製作した (図1)。分析部の大きさは40 cm × 40 cm であり、一周の飛行距離は1.28 m である。世界で初めてイオンを多重周回させてスペクトルを取得することに成功し、分解能は周回数に比例して向上し、またイオンの透過率は一周当たり99%以上であることを実証した。500周回後 (飛行距離640m) には、飛行時間型としては世界最高分

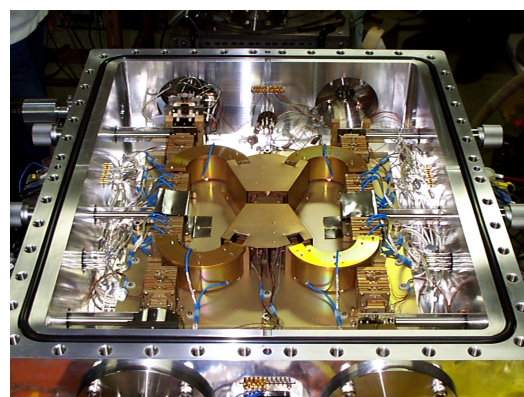


図1 MULTUM Linear plus の写真

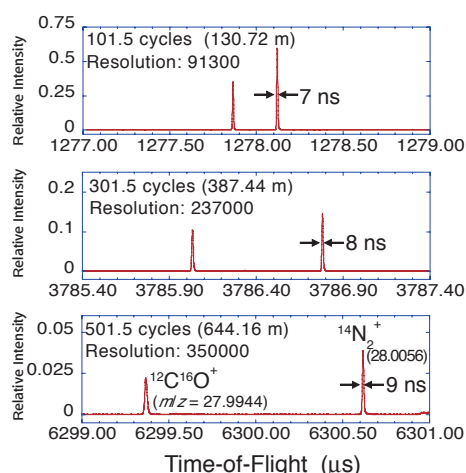


図2 CO-N₂ の飛行時間スペクトル

解能である 35 万を達成した (図 2)。一般的な飛行時間型質量分析計の分解能 2~3 万を凌駕する分解能を、小型の装置で達成できたことになる。

続いて、二号機として、Q レンズを用いない完全収束条件を満足するイオン光学系「MULTUM II」を用いた装置を製作した。諸般の事情によりロゼッタミッションへの搭載が見送られたため、二号機では生体高分子などの測定も行えるように、EI 以外のイオン源なども取り付けられるように設計し、同様に高分解能が得られることを示した。

その後、MULTUM II のイオン光学系をもとに、生体高分子の構造解析を可能とする高分解能タンデム飛行時型質量分析計「MULTUM-TOF/TOF」や、試料表面での分子の分布を画像化する投影型イメージング質量分析計「MULTUM-IMG」や、MULTUM II の半分のサイズの小型装置「MULTUM-S」シリーズといった独創的な装置開発を行ってきた¹⁾。

小型質量分析計シリーズの二号機である「MULTUM-S II」は、電源、制御系、真空ポンプ込みで 50 cm × 60 cm × 30 cm, 35 kg 程度と、携帯も可能なサイズでありながら大型機に匹敵する高分解能を得ることが可能である。電子イオン化 (EI) イオン源を有しており、質量分解能は 3 万以上を達成している。この装置は、その小型・高分解能であるという特徴を活かして、オンサイト (現場) での迅速分析に用いてこそ意味があると考えている。例えば、オンサイトでの環境モニタリングや医療診断などは、これまでの質量分析計では成し得なかった分野である (唯一成功しているといえるのが、惑星探査)。様々な分野で質量分析装置が用いられているが、実験室に装置が据え付けられ、専門のオペレーターが測定を行うというのが常識である。試料も十分に前処理などを行うのが普通である。一方、オンサイト分析では、質量分析の素人が測定を行ったり、無人で測定を行ったりする。また数分から数十分以内での迅速な測定が求められるため、十分な前処理などを行なえず、夾雑物が多い環境となる。このような夾雑物が多い中で正確な物質の同定のためには高分解能が必須である、しかし、一般的には装置のサイズと分解能は比例するといわれており、近年精力的に開発が行われている様々な小型の可搬型装置は、このような環境下で用いるに十分な性能を有していない。一方、MULTUM-S II は小型でありながら十分な性能を有しており、オンサイトでの分析で有益な装置となりうると考えている。

本講演では、マルチターン飛行時間型質量分析計の装置概要と、オンサイトマスマスペクトロメトリーの地球惑星科学分野での将来展望について、土壌から発生するガスのリアルタイムモニタリング、環境汚染物質のモニタリングなどの具体的な例を挙げて述べる。

1) 豊田岐聡, 新聞秀一, 青木順, 石原 盛男, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **60** (2012), 87-102.

On-site Mass Spectrometry based on the Multi-turn TOF Mass Spectrometers

*M. Toyoda (Grad. School of Science, Osaka Univ.)