PR0081

# TIMS を用いた高精度クロム同位体測定における二次的質量分別効果の評価

○横山哲也 [1]

（[1] 東京工業大学理学院地球惑星科学系）

近年、Cr の精密同位体分析による宇宙地球化学的研究が目覚ましい進歩をとげている。TIMS による Cr 同位体測定では、$^{50}Cr/^{52}Cr$ 比を一定値として質量分別を補正し、$^{53}Cr/^{52}Cr$, $^{54}Cr/^{52}Cr$ 比を求めるが、質量分別補正後の $^{53}Cr/^{52}Cr$ 比と $^{54}Cr/^{52}Cr$ 比の間に直線的相関（$\mu^{54}Cr/\mu^{53}Cr = \sim 2$）があることが指摘されている。このような二次的同位体分別の原因として、イオン光学系や検出器が関連する非理想的 Cr 同位体分別[1-2]、計数統計に起因する不確かさ[3]、TIMS 測定中の蒸発気相中の CrO 形成[4]などが提唱されてきたが、二次的同位体分別を軽減する具体的手法は明らかにされてこなかった。

本研究では、TIMS（TRITON plus）を用いて Cr 標準物質（NIST 979, 3112a）を繰り返し測定（$n$ =119）し、二次的同位体分別を評価した[5]。データは 3-line multistatic 法（420 cycles）で取得し、Re および W フィラメントによる分析を比較した。その結果、両分析で二次的同位体分別が確認されたが、相関の傾きは異なり、Re は $\mu^{54}Cr/\mu^{53}Cr$ = 1.93, W は 1.08 であった。また、$^{53}Cr/^{52}Cr$, $^{54}Cr/^{52}Cr$ 比の精度は、Re がそれぞれ 13, 34 ppm、W が 5, 11 ppm であり、W の方が数倍高精度であった。この違いは、分析中の Re フィラメント温度が W よりも約 100℃高温であることに起因する。フィラメントに塗布された Cr はアクチベーター（Si-Al-B-O）と化合物を形成するが、加熱とともに分解して Cr（メタル）および CrO（酸化物）となり、蒸発する。この酸化物形成率は、フィラメント温度が高いほど上昇する[4]。メタルと酸化物は異なる同位体分別を起こすため、フィラメント上に残留する Cr の同位体組成は、メタルだけが蒸発する場合と乖離する。その結果、TIMS で検出する $^{50}Cr^{+}/^{52}Cr^{+}$比を使うと正しく質量分別補正できず、$^{53}Cr/^{52}Cr$, $^{54}Cr/^{52}Cr$ 間に二次的同位体分別が生じる。酸化物形成率が高いほど二次的同位体分別効果は高まり、相関の傾きは上昇して理論上の最大値 2.6 に近づく。一方、酸化物が形成しなくても計数統計に起因する $^{53}Cr/^{52}Cr$, $^{54}Cr/^{52}Cr$ 比の相関は存在し、その傾きは 0.8 になる。これは W フィラメントの相関（1.08）に近い。従って、TIMS による Cr 同位体分析では、W フィラメントを用いて測定温度を下げ、酸化物形成を可能な限り抑制することが、精度を向上させるために重要である。

**References**: [1] Lugmair and Shukolyukov (1998) GCA 62, 2863. [2] Trinquier et al. (2008) JAAS 23, 1565. [3] Andreasen and Sharma (2009) IJMS 285, 49. [4] Bourdon and Fitoussi (2020) ACS Earth Space Chem. 4, 1408. [5] Yokoyama et al. (2023) GGR 47, 415.

Evaluation of the residual mass fractionation in high-precision Cr isotopic analysis with TIMS

*T. Yokoyama[1] ([1]Tokyo Institute of Technology)