REVIEW

元素・同位体精密測定のためのイオン検出器

New Ion Collector for Elemental and Isotope Imaging

平田岳史^{1,*}・田中満隆²・大林秀行²・服部健太郎²・坂田周平^{2,3}Takafumi HIRATA, Michitaka TANAKA, Hideyuki O-BAYASHI,
Kentaro HATTORI, and Shuhei SAKATA¹ 東京大学大学院理学系研究科地殻化学実験施設 *Geochemical Research Center, The University of Tokyo*² 京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻 *Laboratory for Planetary Sciences, Kyoto University*³ 学習院大学理学部化学科 *Department of Chemistry, Faculty of Science, Gakushuin University*

Several important developments in the mass spectrometry techniques have been made in the last decade, including higher ionization efficiency, higher transmission efficiency, and faster mass scan capability, as well as a wide dynamic range for the ion collection. Especially, dynamic range and stability of the ion detection system is a still key issue for both elemental and isotopic analyses of geochemical and biochemical samples. Extremely high sensitivity can be achieved by the electron multiplier technique, but there still remains a problem associated with long- to medium-term gain stability. Time changes in gain of the EM was the major reason why multiple collection using the EMs was not developed. In strike contrast, it is widely recognized that Daly ion collector can provide higher gain stability and a wider dynamic range for the ion detection. In this study, long-term and medium-term stability, together with the dynamic range of the Daly ion collector were rigorously tested. The result showed that both linearity and stability was significantly better than the EMs. The resulting analytical capabilities and basic performance revealed that the Daly detectors can provide much more precise and accurate elemental and isotope ratio data for trace-elements in both the geochemical and biological samples. Details of the system configuration and analysis capability for the isotope ratio measurements will be described in this paper.

DOI: 10.5702/massspec.16-76

(Received June 17, 2016; Accepted September 21, 2016)

1. はじめに：なぜ質量スペクトルの縦軸（信号強度）を正確に測定しなければならないのか？

一般に元素は単数あるいは複数の安定同位体から成り立っている。同位体は相互に同じ陽子数（原子番号）であるため、電子構造（電子配列）に違いはなく、同位体間での化学的性質は非常に似ている。しかし同位体は中性子数が異なるため、原子核の重さの違いから化学結合における振動数、エネルギー準位に違いが現れる。さらに原子核の形状・電荷分布（四重極モーメント）も同位体間で大きな違いがある。電子と原子核は静電的に強く相互作用するため、こうした原子核の性質の違いも電子軌道のエネルギー順位の変化の一因となり、化学的性質の違いとなって現れる。同位体間での化学的性質の違いが同位体効果として現れる^{1), 2)}。

同位体効果は元素の同位体組成が変化する大きな原因となっている。同位体効果は軽元素で顕著であり、重元素になるにつれ小さくなる。水素、酸素などの軽元素では同位

体組成の変化は0.5~20%以上になるのに対し、重元素、例えばタリウム、ウランといった原子量が200を超える元素では、同位体組成の変化は0.1%に満たない³⁾。同位体分析技術の進歩、特に質量分析計の進歩により、多くの元素に対して精密同位体分析が可能となり、岩石あるいは試料が形成された物理化学的過程を調べる、あるいは生体中の元素の代謝・栄養状態を評価することが可能となっている。

同位体組成が変化する理由は同位体効果だけではない。放射性核種の壊変現象に伴い娘核種が生成されるため、元素の中での娘核種の相対的な存在度は時間とともに増加する（例えば $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$, $^{87}\text{Rb} \rightarrow ^{87}\text{Sr}$, $^{26}\text{Al} \rightarrow ^{26}\text{Mg}$ など）。地球科学では、この現象を利用して、試料が作られた年代や二次的に変成された年代情報を引き出している（放射年代測定^{4), 5)}。

また宇宙空間では、高エネルギーの宇宙線（ほとんどがプロトンとヘリウム原子核）が飛び交っており、これらが隕石や月の表面物質と衝突することで、プロトン付加反応、核破碎反応、さらには二次的に生成された中性子が関与する中性子捕獲反応が起こり、同位体組成が変化する。さらにこうした核反応を通じて地球上では消滅してしまっ

* Correspondence to: Takafumi HIRATA, *Geochemical Research Center, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, JAPAN*, e-mail: hrt1@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

た短寿命核種が合成される。これらの同位体を計測することで、隕石が宇宙空間を漂っていた時間（宇宙線照射年代）や、隕石が地球上に落下してからの時間（落下年代）を推定することができる⁶⁾。宇宙線は地球にも降り注いでおり、大気中の原子核との衝突により、さまざまな核種を合成する。例えば宇宙線が大気成分と衝突することで中性子が発生し、生成される中性子が大気の主成分である窒素の原子核に吸収されることで¹⁴Cが生成される。この¹⁴Cは半減期5,730年で壊変し、再び¹⁴Nとなる。堆積物や有機物には、放射性核種である¹⁴Cが取り込まれるため、¹⁴Cの残存量を調べることで年代情報を引き出すことができる。これが炭素14年代測定法であり、考古学資料や古環境試料の年代測定に広く活用されている。以上のように、元素の同位体は、元素の存在度（濃度）情報からは得られないさまざまな知見を引き出すことができるため、多くの研究者が精密同位体組成分析に取り組んでいる。

同位体分析には広く質量分析計が用いられてきたが、分光学的に調べることも可能である。元素に固有な原子スペクトル（発光および吸光）の波長は同位体間で僅かな違いがあり（スペクトルシフト）、スペクトルを高分解能で分離・計測することで同位体情報を引き出すことができる。軽元素ほど同位体間での波長の違いが大きいため、水素、炭素、酸素などの軽元素では、その簡便性、迅速性から、分光的手法により同位体分析が行われることが多くなっている。最近では得られる同位体測定精度も質量分析計と同等の分析性能が得られている。また、分析対象元素を第二の元素（例えばN, C, O, Fなど）と結合させ、その振動・回転スペクトルを検出することで同位体分析を行う試みも精力的に行われている^{7)~9)}。分子スペクトルを用いる利点は、同位体間の波長の変化が大きくなるため（例えば振動スペクトルは原子スペクトルに比べ、同位体の質量差の影響が非常に大きい）、重元素に対しても同位体情報を引き出せる可能性があることである。分光学的手法を用いた同位体分析は、非常に簡便かつ迅速な手法になりうるため、今後の発展に注目したい。

分光学的手法の進歩にはめざましいものがあるが、分析感度や分析精度の点では質量分析計が優位である。さらにはアイソトポマー（同位体異性体）やアイソトポログ（同位体位置異性体）、さらにはクランプ同位体（分子内複数同位体同時分析）の計測には現時点では質量分析法を用いた計測が主流である。そこで本稿では、質量分析計を用いた同位体分析に注目し、特に質量分析法のイオン検出方式の動作原理と特長を紹介したい。

2. 元素、同位体検出法：ICP質量分析法

質量分析法では、原子あるいは分子をイオン化し、磁場あるいは電場を用いてイオンをその重さ（厳密には質量電荷比）で分離・検出する。分光法と異なり、試料を構成する物質そのものを取り出して検出・計測するため、基本的には破壊分析である。しかし、原子の“個数”を数えるといった超高感度分析や同位体分析が可能であるため、さ

ざまな応用分析に活用されている。

元素や同位体を分析対象とするものは無機質量分析計と呼ばれている。無機質量分析計に応用されるイオン源には、(a) 熱的に原子・分子をイオン化する「熱イオン源」、(b) 気体状の試料に電子を衝突させイオン化する「電子イオン源」、(c) 加速したイオンを励起源として利用する「イオン衝撃イオン源」、(d) 高温のプラズマを励起源として利用する「プラズマイオン源」、さらには、(e) 光の共鳴・非共鳴吸収により分析元素をイオン化する「光イオン源」などがある。これらのイオン源は、試料形態、分析対象元素の化学的性質、分析目的に応じて使い分けされる。

無機質量分析計の中で、最も分析感度の向上がめざましいのが大気圧高温プラズマをイオン源として用いた質量分析計である。高周波誘導結合プラズマ（inductively coupled plasma; ICP）は、励起温度が非常に高く（8,000°C以上）、さらに大気圧であるがゆえに非常に高い電子密度・プラズマ密度を有するために、イオン化能が高い。さらに分析対象元素がイオン源（プラズマ）内に滞在する時間が長いこと、マトリックス効果の影響を受けにくいなどさまざまな優れた特長を有する。このICPをイオン源として用いたICP質量分析計は、イオン源が大気圧であることからクロマト分離法、加熱気化法、スパークアブレーション法、レーザーアブレーション法など、さまざまな試料導入法との連結が可能であり、化学種形態を区別した同位体分析や、固体試料の特定局所部分の元素・同位体分析、さらにはイメージング分析などに応用されつつある。またICP質量分析計では、試料前処理や分析時間の大幅な短縮が可能であり、来たるべき大規模データ時代に対応できる分析法として注目を集めている。

同位体分析に関しては、多重検出器法（multiple collector; MC）を用いた磁場型質量分析計の実用化（MC-ICPMS法）により、得られる同位体分析精度は飛躍的に向上した（図1）。同位体分析精度は、元素の種類、分析に用いる元素量、同位体の組み合わせなどにより変化するが、多重検出器を用いることで、繰り返し精度0.01~0.001%程度が得られ、重元素に対しても天然での僅かな同位体組成変化を精確にとらえることができる。

同位体分析では、分析精度に加え、広いダイナミックレンジも重要となる。例えば年代測定として広く用いられているU-Pb年代測定法では、試料中の²⁰⁶Pb/²³⁸U同位体比（元素比）が重要となる。“若い”試料（10万年よりも若い試料）では、²⁰⁶Pb/²³⁸U比は0.00002程度、あるいはそれ以下の小さな値となる。さらに、0.00002という数値は有効数字が1桁しかなく、算出される年代データの有効数字も1桁しか得られない。もしこのような小さな値で有効数字3桁（例えば、²⁰⁶Pb/²³⁸U=0.0000215±0.0000002）が必要となる場合、計測のダイナミックレンジとしては7~8桁が必要となる。

最近のICP質量分析計では、主成分からppm以下の微量元素までを、ダイナミックレンジ8桁以上で分析するシ

図1. 多重検出器型ICP質量分析計の概念図

扇状磁場型質量分析計によりイオンはその質量ごとに分離される。複数の検出器を用いて質量の異なるイオンを同時に検出することで、イオン信号の変動の影響を最小限に抑えることができ、同位体分析精度が飛躍的に向上する。

システムも市販されており、ダイナミックレンジが7～8桁というのはさほど難しい技術ではないように思われるかもしれない。しかし多くの定量分析では、分析精度は数%あるいはそれ以上でも十分である場合が多いのに対し、同位体分析においては1%の計測誤差は大きな問題となる。このため同位体分析では、イオン信号強度と信号出力の直線性はより厳しいものが要求される。さらにイオン信号の強度が小さい場合、統計誤差に由来する偶然誤差や、バックグラウンドの不完全な補正による系統誤差が大きく影響する。こうした問題を解決するためには、信号を強めることが重要となる。したがって、同位体分析に際しては、強いイオン流束をいかに高精度で計測するかも重要な要素となる。

こうしたイオン検出器の信号出力直線性、安定性、さらには質量分析装置からの物理的制約（多重検出法では複数の検出器を並べるため、検出器のサイズには強い制約を受ける）から、多重検出法では、これまでファラデー検出器（Faraday Collector; FC）が広く用いられてきた。しかし最近ではFC以外のさまざまなイオン検出器も多重検出方式に応用されるようになってきた。次章では、多重検出器に応用されているイオン検出器の動作原理とその特長を紹介する。

3. イオン検出器1：ファラデー検出器

イオン検出器には大きく分けて、イオンの電荷を直接計測する方式と、イオン衝撃により発生した電子あるいは光を用いて計測する方式に大別できる。質量分析計が開発された当初は箔検電器や写真乾板が広く用いられた。写真乾板はダイナミックレンジが広く、主成分から微量元素まで6桁程度の濃度レンジをカバーできる反面、時間がかかること、計測の有効数字が少ないことなどの理由から現在は用いられていない。イオン流束を電気信号（電流）として計測した最初のイオン検出器はFCである。FCでは、イオンを金属あるいはグラファイトを用いた箱（Faraday bucket）

図2. ファラデー検出器と信号検出系の概念図

イオンの流れは電流として計測できる。ファラデーカップと呼ばれる箱にイオンを入射させ、その電流値からイオンの強度を計測する。(a)は電流計測型増幅器、(b)は質量分析計のイオン検出器に用いられている負帰還型の増幅器。

に入射させ、検出器の電位変化を測定する、あるいは検出器に流れ込む電子の流れを測定することで、イオンの流束を計測する¹⁰⁾(図2(a))。

正電荷をもつ粒子の流れは、そのまま電流であるため、検出器に流れる電流（あるいは検出器に流れ込む電子の流束）を計測すればイオンの流束を決定することができる。ただし、FCに流れる電流は微弱であるため、大きな抵抗を用いたアンプを用いて信号を増幅し、電圧として計測する必要がある（図2(a)）。高抵抗を用いたアンプでは、イオンの入射によりファラデーバケットの電位が変化するため（例えば正イオンが入射されるとファラデーバケットは正に帯電する）、イオンの一部がファラデーバケットにより反発され、入射効率が低下する。これはFCの信号出力直線性を低減させる原因となるため、現在では電流増幅方式はほとんど用いられていない。

この検出器の電位上昇の問題を低減する目的で負帰還増幅回路 (Negative feedback amplifier circuit) が広く用いられている。この方式ではイオンが入射されると、ファラデーバケットの電位が変化しないように、マイナスの電荷を付加する (負のフィードバック)。イオン流速はファラデーバケットに印加したマイナス電位の割合により計測するため、ファラデーバケットの電位を変化させることなくイオン流速を計測することができる。さらに最近のFCではバケット素材として二次電子や二次イオンが発生しにくく (仕事関数が高い物質)、加工性に優れたグラファイトを用いたり、バケットを深くするなど直線性の改善と長寿命化を図っている。こうした改良により、FCではイオン流速と信号出力には7桁以上の直線性が得られている。さらにこの直線性の限界はFCの性能ではなく、増幅するアンプの性能が支配的であるため、電子回路の改善により、今後さらに広いダイナミックレンジでのイオン計測が期待できる。

FCは通常の使用では $10^8 \sim 10^9$ cps (count per second; s^{-1})以上の強い信号の計測に用いられる。FCの最大の特長は、このような強いイオン信号を連続して計測しても、増倍率が時間的にほとんど変化しないことである。二次電子が発生しやすい元素 (イオン化ポテンシャルの低い元素、例えばアルカリ元素、アルカリ土類元素) を長時間計測すると、ファラデーバケット内にこれらの元素がコーティングされ、イオンの入射に伴い二次電子 (場合によっては二次イオンも) が発生し、信号出力直線性の劣化が見られることがある。こうした例外的なこともあるが、FCはおおむね5年から10年程度は性能が変化しない安定したイオン検出方式となっている。

その一方で、FCでは微弱電流を $10^{10} \sim 10^{12} \Omega$ 、あるいはそれ以上の高抵抗で増幅するため、高抵抗の熱ノイズ (Johnson-Nyquist Noise: 抵抗内での電子の熱的な運動が電流として計測されてしまう) が高くなる。この熱ノイズは高抵抗を構成する物質の電子の運動が原因であり、この電子が止まらない限り (すなわち絶対零度にならない限り)、なくならない。一般の高抵抗はこうした極低温に保持することは難しいため、現実的に熱ノイズを除去することは難しい。この熱ノイズは 10^{-16} アンペア程度であり、およそ1,000 cpsに相当する。したがって、これより微弱なイオン流速をFCで計測することは難しい。

さらにFCでは、信号の増幅に際し非常に高い倍率で信号増幅を行うため、測定の時定数が大きくなり、イオンの流速が急激に変化した場合、出力が追従できないという問題もある。このアンプの応答時間は高抵抗を用いたアンプほど長くなる。例えば、検出器に入射されるイオンの流速が変化した場合を考える。イオン流速の変化前、変化後の出力電圧をそれぞれ V_0 、 V とおくと、両者には次のような関係がある²⁾。

$$V = V_0(1 - e^{-(t/RC)}) \quad (1)$$

この式から明らかなように、観測される信号の時間 (t)

図3. ファラデー検出器の応答性と同位体分析への影響
FCは、増幅器ごとに信号変化に対する応答性が異なる。このため、信号が大きく変化する場合 (a) では、検出器ごとの応答性の違いを反映して、観測される同位体比が異なって観測される (b)。正確な同位体情報を引き出すためには、応答性の改善と検出感度の改善が不可欠である。

に対する変化は高抵抗 (R) と検出器および回路の静電容量 (C) の関数となる。 C は小さい値 (10 pF程度) であるが、 R が大きな値 ($10^{11} \sim 10^{13} \Omega$) をもつため、両者の積は大きな値となり、通常の電流計測方式では応答性が非常に遅くなる。このとき定数は短いもので0.1秒、長いもので数秒程度にもなる。これに対し負帰還回路では、 C が見掛け上 $C/(1+G)$ (ここで G は増幅率) となるため応答性を大幅に改善することができる。しかし負帰還回路でも0.1秒を切る応答性は困難であるため、信号の応答性をあらかじめ実測し、アース側の電位を積極的に変化させたり (τ 補正)、ソフト的に応答性を高める補正も行われる。こうしてFCのイオン検出の応答性はかなり改善されているが、依然として応答性は遅く、イオン流速が急激に変化する場合や、イオン流速が短時間の過渡的な場合、さらにはイオン流速が時間的に不安定な場合などは分析精度が大幅に低下する。さらに応答速度は増幅アンプごとに異なるため (増幅器ごとに R 、 C を完全に一致させることはできないため)、複数の検出器を用いた同位体分析では、イオン流速の変化に追従できず、見掛け上の同位体比が変化して観測される場合がある。図3には信号強度の急速な変化と観測される同位体比データの関係を示した¹¹⁾。ICP質量分析計に異なる濃度の銅溶液を噴霧導入し、ファラデーの出力を1から5 V程度に急速に変化させた場合 (図3(a))、

図4. 同位体分析に用いられる高感度イオン検出器

質量分離部で質量分離されたイオンは図の上部からイオン検出器に入射され検出・計測される。(a) 二次電子増倍管 (EM) では高エネルギーのイオンを陽極に衝突させ、電子を発生させる (二次電子)。これを繰り返し、電子を増幅させ検出する。(b) デイリー検出器では、イオンをデイリーノブに衝突させることで電子を発生させ、電子をシンチレーターにより光に変換した後に光電子増倍管で検出・計測する。

二つのFCを用いた多重検出法により計測された $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ 比が、イオン流束が急激に変化する時のみ異常な値を示しているのがわかる (図3(b))。注目すべきなのは、信号強度が増加する場合と減衰する場合で、観測される同位体比の変化が逆の方向で現れていることである。今回の計測で用いたFCの組み合わせでは、図3(b) のようになっているが、FCの組み合わせによっては、逆の変動を示す場合や、あるいはほとんど同位体比の変化が観測されない場合もある。

最近では、応答性の速い増幅アンプを応用したFCも実用化されているため、イオン流束の変動の影響は低減されつつある。しかし、多重検出方式を用いているため、イオン流束 (観測される信号) の変化があったとしても、同位体比として計測することでその影響は消去されると考えるのは危険である。同位体分析精度や正確さを高めるためには、信号の安定性が非常に重要な点であることを忘れてはならない。

前述のように、FCでは、バックグラウンド (熱ノイズ) が1,000 cps相当となる。このため微弱な同位体信号の計測では、バックグラウンドの変動の影響で、統計誤差を超える大きな系統誤差が見られることが多い。木村らは、 $10^{12} \Omega$ 抵抗を用いることで増幅率を高め、より微弱信号からの同位体計測を実現した¹²⁾。高抵抗を用いることで、検出器の増幅率を高めることができるが、熱ノイズも上昇する。増幅率は抵抗値に比例し、熱ノイズの高さは抵抗値の平方根に比例するため、高抵抗を用いることで信号ノイズ比 (S/N) は改善される。その一方で、式(1) からわかるように、高抵抗を用いることで、増幅回路の応答性 (時定数) は低下するため、良好な信号出力直線性を保持するためには、さらに安定した信号強度が必要となる。木村らは、さまざまな手法で同位体信号を安定化させることで、高精

度な同位体分析データを取得することに成功している。

4. イオン検出器2：電子増倍管 (EM)

FCでは増幅器のノイズに由来するバックグラウンドは1,000 cps相当であり、現状ではイオン1個の検出は難しい。そこで分析対象イオンを、イオン衝撃により発生した電子あるいは光を利用する検出器も実用化されている。代表的なものが電子増倍管 (electron multiplier; EM) である。EMは、イオン入射部に電子を出しやすい物質 (例えばベリリウム-銅合金、セラミックなど) を用い、イオンを衝突させることで二次電子を発生させ、多段階で増幅するものである¹³⁾。イオン衝撃により発生した電子は、次々に別の電極に衝突し、電子の数が増幅される (図4 (a))。1個のイオンが入射されると、最終的には $10^5 \sim 10^6$ 個程度の電子と同等の電荷がパルスとして出力される。この出力は熱ノイズよりも十分大きいため、増幅することなく直接検出でき、同時に素早い応答性が達成できる。

EMによるイオンの信号強度計測にはパルスカウンティング方式が用いられている。パルスカウンティング方式はイオン1個の計測ができる、さらに信号出力直線性が高いなどの特長を有するが、計測するイオン信号強度が高くなると、検出器から放出される出力パルスが重なり、カウンターが同じパルスとみなしてしまう現象 (数え落とし) が生じる。広いダイナミックレンジでの正確な同位体分析を行うためには、数え落としの補正が必要となる。

検出器に一つのイオンが入射して、次のイオンが別のイオンとして検出されるまでの時間は不感時間 (τ : 通常は5~30 ns程度) と呼ばれる。一つのイオンが入射したタイミングから、不感時間以下の時間で後続のイオンが入射すると、二つ目のイオンは区別されずに一つ目のイオンと同じとみなされる。これにより、真のカウント数 (N_{true}) と

(a) イオン信号強度が低い場合：数え落としの影響小さい

(b) イオン信号強度が高い場合：数え落としの影響あり

(b-1) 非拡張型（非マヒ型）

$$N_{\text{obsd}} = \frac{N_{\text{true}}}{1 + \tau N_{\text{true}}}$$

(b-2) 拡張型（マヒ型）

$$N_{\text{obsd}} = N_{\text{true}} e^{-\tau N_{\text{true}}}$$

図5. パルスカウンティング法における数え落としの概念とその補正法

イオン信号の強度が高い場合では、複数のイオンがほぼ同時に入射するため区別ができなくなり、一つのイオンとして計測されてしまう。この数え落としは出力直線性を低減させる大きな要因であるため、正確な補正が必要である。

観測されるカウント数 (N_{obsd}) に違いが生じる。イオンの入射がランダムであると仮定することで、不感時間以内にどれくらいのイオンが入射したかを統計的に推定することができ、それを見掛けのカウント数に足し合わせることで N_{true} を推定できる。不感時間の現れ方には2種類あり、一つのイオンが入射して起こった不感時間内に次のイオンが入射した場合でも、不感時間が延長されない場合（非拡張型：図5(b-1)）と、イオンが入射されるたびに不感時間が延長される場合（拡張型：図5(b-2)）がある。検出系がどちらをとるかは、検出器のタイプや増幅器の容量、さらにはパルス数を数えるカウンターの種類によって異なるが、数え落としの補正法として広く用いられるのは非拡張型である。一方で拡張型を示す検出系もあり、高精度な信号強度観測、特に同位体分析を行う際には注意が必要である。不感時間が10 ns程度のシステムでは、 10^5 cps程度の信号強度での数え落としは1%に満たず、拡張型、非拡張型のいずれの補正を用いても結果に大きな違いはない。しかし信号が強くなると数え落としは急激に大きくなり、 10^7 cpsを超える信号強度では、拡張型と非拡張型で補正後の値は大きく異なる。一般に強い信号では、拡張型のほうが補正の影響が大きくなるため、より正確な不感時間の測定が必要となる。注目すべきなのは、 10^8 cpsを超える強い信号強度の場合、図5(b-2)の式による補正では N_{true} は二つの解が現れるため、事実上、計測が不可能となる（図6）。

拡張型か非拡張型か、さらには不感時間がどれくらいの値をもつかは実測することが可能である。ICP質量分析計の場合、濃度を変えた溶液を導入し、信号出力の直線性を確かめる方法や、あるいはインジウム、ランタンなど、同位体組成が大きく異なる同位体対をもつ元素を用いる方法がある。例えばインジウムを用いた場合では、濃度の異なるインジウム溶液を導入し、 $^{115}\text{In}/^{113}\text{In}$ 比を計測すれば、

図6. 拡張型と非拡張型での数え落としの差異

信号強度が低い場合は、数え落としの影響は小さいが、信号が強くなるにつれ、真の計数率と観測される計数率に系統的な違いが生じる。信号強度が強い場合、二つのイオンが不感時間の感覚よりも短い時間内に入射され、二つ目のイオンは検出されない。さらに計数率が高くなるほど、拡張型と非拡張型の違いも顕著となる。

主要同位体である ^{115}In 信号が数え落としの影響を受けやすいため、観測される $^{115}\text{In}/^{113}\text{In}$ 比が変化する。ここで観測される $^{115}\text{In}/^{113}\text{In}$ 比が、信号強度によらず一定になるように τ を求めればよい。同位体分析などの精密分析では、正確な τ を用いることはもちろん、 τ の経時変化にも注意をすべきであろう。 τ はEMの劣化に伴い、経時変化が大きくなるため、必要に応じて定期的に検定を行う必要もあろう。

EMでは電荷を多段階で増幅させるため、これを利用することで、強い信号強度を測定することができる。100,000 cpsを超えるような強いイオン信号に対しては、多段階の増倍過程の途中陰極から信号を取り出し、FCのように電流として計測することもある（アナログ計測）。パルスカウントとアナログ計測を組み合わせることで、一つの検出器で9桁あるいはそれ以上のダイナミックレンジが達成されている¹⁴⁾。しかし、強い信号においては、次章で述べるように検出器からの出力信号が弱くなる可能性があり、信号出力直線性の低下に注意を払う必要がある。

EMでは、初段の電極（first dynode）が高エネルギーの元素イオンの衝突により表面状態あるいは結晶構造が変化し、長時間の連続使用により増倍率の変化やバックグラウンドの変化を誘起する。さらに、元素イオンの強度が高くなると多段階増倍の最終段階では膨大な電子が生成されることになり、(a) 空間電位効果による電子の広がりによる電子の損失（増倍率の低下）や、(b) デバイ長さ（Debye Length：電場が入り込める距離）の縮小に伴う電子加速エネルギーの低下が起り、最終電極に到達する電子数が減少する。検出器にイオンが立て続けに入射された場合、検出器から出力される信号パルスの高さが低くなり、信号として検出されないことがある。これも数え落としの原因となる。

検出器の出力直線性の低下は、数え落としだけではなく。例として、EMを用いた同位体分析において、信号強度が観測される同位体比値がどのように変化するかを図7

図7. 数え落とし現象の信号強度依存性

表面電離型質量分析計に装着されたEMを用いてウランの同位体比を測定¹⁵⁾。信号強度の増加に伴い、観測されるウラン同位体比も変化する。数え落としの原因がパルスの重なりに由来すれば、図6で示したように数え落としは漸近的に現れるはずである。しかしこの図から、数え落としはある信号強度を境に現れ、さらに信号強度に対して直線的に現れている。これは、数え落としの原因がパルスの重なりだけではないことを示唆する（拡張型・非拡張型のいずれの方法でも正しく補正できない）。

に示す。ここでは、表面電離型質量分析計に装着されたEMを用いてウランの同位体比を測定している¹⁵⁾。図7から、ウラン信号の増加に伴い、観測されるウラン同位体比が変化することがわかる。これは検出器の数え落としが原因であると考えられる。しかし図7を詳細に見ると、数え落としはある信号強度を境に現れ、さらに信号強度に対して直線的に現れている。もし、数え落としの原因が検出器から出力されたパルスの重なりに起因するのであれば、図6で示したように数え落としは漸近的に発生するはずであり、図7で見られるような直線的な変化は説明できない。これは、数え落としがパルスの重なりだけではなく、ほかの原因が影響していることを示唆する。例えば前述のように連続してイオンが検出器に入射された場合、後続のイオンの出力信号が減衰する場合があり、これも数え落としの一因となりうる。図5の数え落としの補正法は、入射タイミングの重複を統計的に補正する手法であるため、拡張型・非拡張型のいずれの補正式でも正確な補正ができない場合もある。図7で示したような直線的な変化が起こった場合、イオンの流束の変化とともに、不感時間が変化するように観測されるため注意が必要である^{15), 16)}。こうした増倍率の経時変化は、EMの使用頻度やイオンの入射位置の変化に応じて変化するため、多重検出方式を用いて分析精度0.1%未満の高精度で同位体分析を行う場合は、未知試料と同位体標準物質の信号強度を可能な限り同じに調整し、さらに標準物質を用いて検出器の校正とバックグラウンドの計測・補正を頻繁に行うなどの工夫が必要であろう。

こうした問題から、非常に強いイオン信号を計測する場合、EMの直前に入射イオンを“間引く”特殊なレンズ（attenuator lens）を組み込み、低い計数率で計測することで、EMのダイナミックレンジを拡大する装置も市販され

ている（Nu Instruments社製AttoM HR-ICPMS装置）。私たちの研究グループでは、年代測定を目的に、Pb, Th, Uの同位体の計測を行っているが、前述のように一部の試料では $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比が0.00001を下回る小さな値をもつ。この場合、 ^{206}Pb で100 cps程度の強度を得るためには、 ^{238}U は 10^7 cpsもの信号強度となってしまう、数え落としの補正が重要となる。一方、アッテネーターレンズを用いることで、ある特定の同位体信号（ここでは ^{238}U ）のみを1/200～1/500程度に減衰させることが可能であり、 10^7 cpsの信号を 10^5 cps以下で正確に計測することが可能となっている^{17), 18)}。このように、より広いダイナミックレンジでの同位体分析ができるよう、さまざまな技術が開発されている。

5. イオン検出器3：固体検出器

EMでは、高エネルギーのイオンを電極に衝突させることで二次電子を発生させる。質量分析計ではイオンを電気的に加速するため、生成されたイオンは質量によらず同じ運動エネルギーをもつ。換言すれば、軽いイオンは速く運動し、重いイオンはゆっくりと運動していることを意味する。EMの第一電極での二次電子発生効率、イオンの速度で決まるため、重いイオンは軽いイオンに比べ二次電子の発生率が低くなる。元素分析では、分析対象イオンの質量数は300 amu以下に限られるが、高分子やタンパク質を分析する有機質量分析計では運動速度の低下は顕著となる。この感度低下の問題に対しては、コンバージョンダイノードを用いて電子の発生効率を高めたうえで、EMを用いて電子の流束を計測する方式も実用化されている¹⁹⁾。さらに最近ではイオン検出面を広げることでダイナミックレンジの拡大や安定性の向上を図り（Thermo Fischer Scientific社製Element2 HR-ICPMS装置）、多重検出器型質量分析計に応用され始めている。固体検出器は、小型化が期待できる検出器であり、将来的に同位体分析に広く用いられるものと期待できる。

6. イオン検出器4：デイリー検出器（DC）

デイリー検出器（Daly collector; DC）は、イオンを二次電子、光に変換し、検出するものである²⁰⁾。質量分離されたイオンをさらに加速（10～30 kV）し、デイリーノブ（Daly knob）と呼ばれる金属に衝突させ、二次電子を発生させる。発生した二次電子は、デイリーノブの高電圧で加速され、シンチレーターに衝突し光に変換される（図4（b））。こうして発生した光の強さ（光度）を計測する場合や、光のパルスを数える場合がある。EMと同様に、パルスカウント方式を採用することでバックグラウンドの低減と、信号出力直線性の改善が図れるため、最近ではパルスカウント方式が用いられることが多い。

DCの特長はイオンを再加速し、高エネルギーで金属に衝突させる点である。これにより、重元素でも電子の発生効率の低下がなく、高感度なイオン検出が可能となっている。さらにイオンが衝突するデイリーノブ上の面積が広い

図8. イオンディフレクターによる質量分散の拡大

Nu Instruments社のNu Plasma II多重検出器型質量分析計では、イオン検出器部分にイオンディフレクターを設置し、イオンの軌道を広げることが可能である。これにより、大型のイオン検出器を複数並べることが可能となっている。筆者らの研究グループでは、 ^{206}Pb および ^{207}Pb の検出に際して、2基のDaly検出器を用いた同位体同時計測を行っている。

うえ、シンチレーターに当たる電子も質量が小さいため劣化が抑えられ、さらに検出するのが光であることから光検出器に与える負荷も小さく、検出器の性能劣化（増倍率やバックグラウンドの経時変化）が少ないことも特長である。さらにイオン衝突部の面積が広いことから、イオンの位置感応性が小さく、イオンビームの入射許容範囲が広く、安定した出力、質量スペクトルの平坦性が得られる。こうした特長から、DCは高感度精密同位体分析に活用されてきた。その一方で、DCは物理的なサイズが大きく（図4参照）、多重検出方式には適さないと考えられてきた。そこで筆者らの研究グループでは、Nu Instruments社の協力のもと、DCの小型化を図るとともに、さらにイオン検出器部分に設置したイオン反射レンズ（deflector）により質量分散を大きくし、複数のDCを並べることが可能となった（図8）。

DCの特長の一つが高い増幅率安定性である。図9に、同位体分析測定的时间変化を示す。ここでは、鉛標準溶液（NIST SRM981）を導入し、10時間にわたり検出器（EMとDC）に連続してイオンを入射し続けた（およそ10万～20万cps程度）。EMとDCにより観測された同位体信号から、同位体比（ ^{208}Pb （EM）/ ^{206}Pb （Daly）と ^{207}Pb （Daly）/ ^{206}Pb （Daly））を計算し、その10時間にわたる時間変動を相対偏差（%）

で示した（図9）。横軸の経過時間は、装置立ち上げ（ICP点灯）を起点としている。信号強度は、 ^{206}Pb （DC）、 ^{207}Pb （DC）が約10万cps、 ^{208}Pb （EM）が約20万cps、積分時間は1点当たり5秒である。EM/DCによる同位体比測定（ $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ）は最初の100分で0.5%程度変動し、その後、変化率は小さくなっている。急激な変化があった最初の100分は、ICP質量分析計の高電圧、真空、温度などが定常化するための時間（暖機運転時間）だと考えられる。100分経過以降は変化率は小さくなるが、その後も観測される同位体比が連続的に変化しているのがわかる。一方でDC/DCによる同位体比測定（ $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ）では、EM/DCの場合と同様に最初の100分で急激な変化が見られるが、それ以降はほとんど安定しており、観測される同位体比の変化は0.4%以下であった。これは、EM/EMによる同位体比測定の変化（1%）に比べて小さい変動となっている。このデータから、DCがEMに比べ高い出力安定性をもつことがわかる。

DCとEMに見られる安定性の違いは、主として検出器から出力されるパルス高さ（電圧値）の違いに由来すると考えられる。図10に、検出器から出力されるパルス信号の高さ頻度分布分析（peak height analysis; PHA）の結果を示す。検出器からの出力で、ピーク高さの低いものの大部

分はノイズ成分（常に発生しているノイズでホワイトノイズと呼ばれる）である。検出器にイオンが入射されると、電気的なパルス信号が出力され、このパルス数をカウンターで計測する。この際、ノイズにより発生する小さなパルスと区別するために、信号とノイズ成分を弁別する。この閾値を弁別値（discrimination setting）と呼ぶ。ノイズ

成分とパルス信号で十分な高さの違いがあれば、両者は簡単に弁別できるが、EMではノイズと信号パルスの高さの違いに明瞭な違いはなく、弁別値により出力値が大きく変わる。図10(a)にEMのPHA結果を示すが、ノイズと信号を弁別できる電圧値はかなり狭い範囲に限られる。EMでは、長時間の使用（特に今回のように20万cps程度のイオンを10時間にわたり連続して入射し続けた場合）した場合、第一電極や最終電極で性能劣化が起こり（第一電極はイオン入射による劣化、最終電極は大量の電子衝突による劣化のため）、出力パルスが低くなる可能性がある。信号パルスが低くなることで、信号がノイズとして弁別され、結果的に増幅率が減衰（計数率が減少）する。

これに対しDCでは、ノイズ成分と信号出力で明瞭にパルス高さが異なる（図10(b)）。これは、イオンをデイレリーノブに衝突させる際に、10~25 keV程度にまで再加速し、大きな運動速度を与えるためだと考えられる。これにより重元素でも大量の電子を発生させることができ、大きなパルス出力が得られる。さらにイオンが衝突する部分の面積も大きく、デイレリーノブ表面の状態変化に伴う電子発生効率の変化も小さい。またDaly検出器では、分析元素イオンそのものを検出するのではなく、光を検出するため、検出器（光電子増倍管）に対する負荷も低減でき、長時間測定でもピーク高さの変化が小さく抑えられているものと考えられる。

前章で述べたように、DCはイオンが衝突する面積が大きいので、空間電位効果が低減でき、イオンや生成した二次電子の反発・拡散が抑えられると考えられる。こうした理由から、強い信号に対しても良好な直線性が得られるものと期待できる。図11に、分析元素濃度とDCから得られた出力（cps）を示す。ここでは、濃度0.1~10 ng/gに調製したタンゲステン溶液を導入し、 ^{180}W 信号強度の変化を調べた。観測された計数率（cps）を濃度に対してプロットすると（灰色点）、信号強度が100万cpsを超えると数え落としの影響により直線性が失われる。これに対し、

図9. 電子増倍管とデイレリー検出器の安定性の比較
鉛溶液を10時間にわたり連続噴霧し、鉛の同位体分析を行った。(a)はEMとDCを組み合わせた場合 (^{208}Pb (EM)/ ^{206}Pb (Daly)), (b)は二つのDCを使った場合 (^{207}Pb (Daly)/ ^{206}Pb (Daly))。横軸は経過時間で、装置立ち上げ (ICP点灯) を起点としている。信号強度は、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb が約10万cps、 ^{208}Pb が約20万cps、積分時間は1点当たり5秒とした。

図10. ピーク高さ分析 (PHA)
検出器からの出力される信号強度（電圧）の頻度分布（ピーク高さ分析）。(a)はEM、(b)はDCである。EMではノイズと信号の高さに明確な違いがないが、DCではノイズと信号の間に明確な違いがあり、両者の違いが明瞭で弁別（discrimination）しやすい。

図11. デイリー検出器の信号出力直線性

異なる濃度のタンゲステン溶液濃度を導入し、デイリーイオン検出器を用いて ^{184}W の信号強度を観測する。得られた信号強度を濃度に対してプロットした図。数え落としの補正を行わない場合（灰色点）、100万cpsを超えたあたりで直線性が失われるが、数え落としの補正（非拡張型）を行った場合（黒点）、1,000万cps程度まで良好な直線性が得られる。

数え落としの補正を行った場合、タンゲステン濃度と信号出力には、非常に強い信号（ 10^7 cps程度）においても良好な直線関係が得られた（黒色点）。出力 10^7 cpsの信号は、FCでの0.1ボルトの出力（ 10^{11} Ω抵抗の場合）に対応するため、DCとFCの実用レンジは十分な重なりをもち、将来的には両者を組み合わせた同位体分析にも期待がもてる。

図11で注目すべき点は、数え落としの補正に際して一般的な非拡張型のモデルを用いていることである（図5）。デイリー検出器では、ピークの重なりに起因する数え落としを補正することで、強いイオン信号に対しても良好な出力直線性が得られることが明らかとなった。これは、DCにおいては空間電位効果やDebye長さの短縮に由来する電子発生効率の変化が小さいことを示唆している。

前述のとおり、多重検出法を用いることで、イオン源のふらつきや変動（脈流）などの影響を最小限に抑えられるため、同位体分析精度は飛躍的に改善できる。多重検出法では、同位体分析の偶然誤差（ばらつき）が、どの程度まで抑制できるかを調べた。ここではさまざまな濃度に調整した鉛標準溶液をICP質量分析計に導入し、2個のDCを用いて $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比を測定した。ここでは同位体比測定の偶然誤差は、1秒積算を50回繰り返して得られた50個の $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比データの標準偏差（2SD）で評価した。得られた偶然誤差を、 ^{206}Pb の信号強度（cps）に対してプロットしたのが図12である。比較のために、 ^{206}Pb および ^{207}Pb の信号強度に付随する統計誤差から推定した $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比

図12. 信号強度と同位体分析精度の関係

さまざまな濃度の鉛溶液を導入し、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 同位体比を繰り返し測定する（ $n=50$ ）。観測される同位体比の相対標準偏差（%2SD）を、 ^{206}Pb の信号強度に対してプロットした。 ^{206}Pb および ^{207}Pb イオンはDCにより同時検出した。今回の測定では、分析データの変動は、統計誤差から見積もられる偶然誤差と同等レベルであることがわかった。

の変動（統計誤差に由来する偶然誤差）を曲線で示した。この実験から、得られた同位体比測定の偶然誤差は、統計誤差が支配的であることがわかる。この図から、同位体分析における多重検出法の有用性がよく理解できる。

7. なぜ高安定性・広ダイナミックレンジの検出器が必要か

多重検出器型質量分析計により同位体分析精度は飛躍的に向上した。特に表面電離型質量分析計（TIMS）、安定同位体質量分析計（IRMS）、希ガス質量分析計（Noble Gas MS）、二次イオン質量分析計（SIMS）、加速器質量分析計（AMS）などで、同位体分析を通じてさまざまな応用研究に活用されている。検出器の性能向上に伴い、天然での非常に小さな（0.001%あるいはそれ以下）の同位体組成変動を正確に捉えたり、あるいは複数の検出器を組み合わせることで15桁以上の広ダイナミックレンジ同位体分析も行われている。

本稿では、同位体分析、特に多重検出器型質量分析計に応用されているいくつかのイオン検出器に注目し、その原理と有用性、さらには注意点を紹介した。多重検出方式の特長を最大限に引き出すためには、次のような点に注意が重要である。

- (1) 信号出力直線性
- (2) バックグラウンド（暗電流）の安定性
- (3) 出力の長時間安定性
- (4) 応答性（レスポンス）

今回紹介したDCは分析イオンの流速として $0\sim 10^7$ cps程度が測定範囲となる。一方でFCは検出下限が 10^3 cps、定量的

図13. イオン検出器の測定範囲クロスオーバー
ある特定の信号強度レンジ ($10^5 \sim 10^7$ cps程度) ではDCとFCのどちらもが使用可能である。また、DCとFCを併用することで、11桁以上のダイナミックレンジでの元素・同位体分析が可能となる。

な測定としては 10^5 cpsから 10^{11} cpsが測定範囲となる(図13)。DCとFCのいずれでも計測できるのはおよそ $10^5 \sim 10^7$ cpsの範囲となる。これを重なり領域(crossover range)と呼び、この重なりが広いほど検出器間の増幅率や検出効率の校正が正確にできる。DCとFCではおよそ2桁の範囲で重なりが存在するので、正確な補正が可能である。さらに、DCとFCを組み合わせることで、11桁に及ぶダイナミックレンジでの元素比あるいは同位体比の分析が可能となり、これまで分析が難しかった元素・同位体分析に期待がもてる。

現在、新しい検出器が開発されつつあり、将来的には検出器の選択肢も広がるはずである。今後も、さらに高い安定性、ダイナミックレンジ、応答性などをもつイオン検出器の実用化が図られるであろう。こうしたイオン検出器は、同位体分析において非常に有用であるが、将来的な応用としてはイメージング分析においてもなくてはならないものである。例えばLA-ICPMS法では、センチメートルサイズの比較的大きなサイズの試料から微量元素イメージング分析が可能である^{21), 22)}。元素イメージングでは主成分から微量元素までを同時に分析する必要があり、さらに最近ではイメージングデータの定量性も問われるため、イオン検出器のダイナミックレンジは非常に重要である。また多元素同時イメージング分析では、イオン検出器の応答性が分析時間の短縮の鍵を握る。さらに将来的には同位体のイメージング分析も行われる可能性が高く、正確な同位体分析を行うためには広いダイナミックレンジが必須である。こうした次世代の分析では、イオン検出器の開発は非常に重要である。

質量分析装置や検出器の性能向上に加え、ICPに代表されるプラズマイオン源の実用化により、超微量元素分析、元素イメージング分析、同位体分析は「身近なもの」になった。今後、どのようなアプリケーションが重要となるか、その目的を達成するためにどのような装置開発が必要かを考えるうえで、装置の仕組みを知ることが非常に重要になる。本稿で示した検出器の原理と特長が、新しい分析手法開発のヒントになれば幸甚である。

謝 辞 本稿をまとめるにあたり、島村 匡博士(北里

大学教授)、木村純一博士(海洋研究開発機構)、Robert W. Nesbitt博士(英国サウザンプトン大学)、Detlef Günther博士(スイス連邦工科大学)、長尾敬介博士(東京大学)、Phil Freedman博士(英国Nu Instruments社)に技術的コメントをいただいた。また、角野浩史博士(東京大学)、丸岡照幸博士(筑波大学)および日本質量分析学会編集委員長の高山光男博士には技術用語の誤用や表現の曖昧さを指摘いただき、原稿修正に大きく貢献していただいた。ここで感謝の意を表します。本研究は科学研究補助金(A26247094)による補助で進められた。

文 献

- 1) 平田岳史, ぶんせき, **4**, 142 (2015).
- 2) T. Hirata, "Isotopic Analysis: Fundamentals and Applications using ICP-MS," Frank Vanhaecke and Patrick Degryse eds., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2012), pp. 93-112 (Chapter 4).
- 3) J. Hoefs, "Stable Isotope Geochemistry," Springer-Verlag, 6th ed. (2009), ISBN 978-3-540-70703-5.
- 4) 平田岳史, 坂田周平, 岩野英樹, 折橋裕二, 岡林識起, 横山隆臣, 牧 賢志, 昆 慶明, 服部健太郎, 小宮 剛, 飯塚 毅, 檀原 徹, 丸山茂徳, 月刊地球特集号, 号外地球, **62**, 100 (2013).
- 5) 岩野英樹, 檀原 徹, 坂田周平, 平田岳史, 月刊地球特集号, 海洋出版株式会社, **62**, 117 (2013).
- 6) 角野浩史, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **63**, 1 (2015).
- 7) R. E. Russo, A. A. Bol'shakov, X. Mao, C. P. McKay, D. L. Perry, and O. Sorkhabi, *Spectrochim. Acta*, **66B**, 99 (2011).
- 8) X. Mao, A. A. Bol'shakov, D. L. Perry, O. Sorkhabi, and R. E. Russo, *Spectrochim. Acta*, **66B**, 604 (2011).
- 9) M. Dong, X. Mao, J. J. Gonzalez, J. Lu, and R. E. Russo, *Anal. Chem.*, **85**(5), 2899 (2013).
- 10) K. L. Brown and G. W. Tautfest, *Review of Scientific Instruments*, **27**, 696 (1956).
- 11) T. Hirata, Y. Hayano, and T. Ohno, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **18** (10), 1283 (2003).
- 12) J. Kimura, Q. Chang, K. Itano, T. Iizuka, B. S. Vaglarov, and K. Tani, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **30**(2), 494 (2015).
- 13) J. Allen, *Phys. Rev.*, **55**(10), 966 (1939).
- 14) E. G. Burroughs, *Review of Scientific Instruments*, **40**, 35 (1969).
- 15) S. Richter, A. Alonso, Y. Aregbe, R. Eykens, F. Kehoe, H. Kühn, N. Kivel, A. Verbruggen, R. Wellum, and P. D. P. Taylor, *Int. J. Mass Spectrom.*, **281**(3), 115 (2009).
- 16) S. Richter, S. A. Goldberg, P. B. Mason, A. J. Traina, and J. B. Schwieters, *Int. J. Mass Spectrom.*, **206**(1), 105 (2001).
- 17) 坂田周平, 平川晋輔, 岩野英樹, 檀原 徹, 平田岳史, 月刊地球特集号, 海洋出版株式会社, **62**, 142 (2013).
- 18) S. Sakata, K. Hattori, H. Iwano, T. D. Yokoyama, T. Danhara, and T. Hirata, *Geostand. Geoanal. Res.*, **38**, 409 (2014).
- 19) R. J. Beuhler and L. Friedman, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **23**, 81 (1977).
- 20) N. R. Daly, *Review of Scientific Instruments*, **31**, 264 (1960).
- 21) 平田岳史, 坂田周平, 檀納好岐, 小原聖也, 向山 翔, 服部健太郎, 杉浦悠毅, Thomas Walczyk, 昆 慶明, 折橋裕二, 鈴木敏弘, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **63**, 153 (2015).
- 22) 平田岳史, 坂田周平, 藤本万寿人, ぶんせき, **1**, 9 (2016).

Keywords: Daly ion collector, Elemental analysis, Isotope analysis, Imaging, Wide dynamic range