



## 室蘭工大型表面電離質量分析計によるカリウムの同位体希釈分析法

|       |                                                                                                           |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| メタデータ | 言語: jpn<br>出版者: 室蘭工業大学<br>公開日: 2014-07-08<br>キーワード (Ja):<br>キーワード (En):<br>作成者: 中村, 精次<br>メールアドレス:<br>所属: |
| URL   | <a href="http://hdl.handle.net/10258/3491">http://hdl.handle.net/10258/3491</a>                           |

# 室蘭工大型表面電離質量分析計による カリウムの同位体希釈分析法

中 村 精 次

## Isotope Dilution Analysis of Potassium by an M.I.T. Type Surface Emission Mass Spectrometer

Seiji Nakamura

### Abstract

A minute amount of potassium in distilled water, deionized water obtained through a resin and also in polar snow can be successfully determined by isotope dilution method using a mass spectrometer equipped with a newly devised single filament type ion source.

This mass spectrometer is excellent enough to determine  $10^{-6}$  g of potassium in 1 g of water, whereby the accuracy is 1% in relative error and the detection limit is  $10^{-14}$  g.

### I. 緒 言

$10^{-10}$  g 以下の超微量金属成分の分析法に質量分析計により安定同位体をスパイクとして用いる同位体希釈分析法がある。一般にこの方法は質量スペクトル源としてのイオンソース部に3本のフィラメントを用い、中央の1本を熱電子源とし両側の2本に試料を塗布して行なうが、室蘭工大型表面電離質量分析計はフィラメント1本に試料を塗布し同一フィラメントよりの熱電子によってイオン化させるところに特長がある。この特殊な方法によって複雑な質量分析計の構造を簡素化して運転操作を容易にし、また試料量を微量ですますようになっている。本報には  $5 \times 10^{-7}$  g のカリウム化合物を試料として用いた分析結果を報告するが、分析の精度は誤差 0.5~1% 以内であり、検出感度は  $10^{-13}$ ~ $10^{-14}$  g であった。すなわちイオン交換樹脂を用いて得た純水中のカリウムイオン濃度も定量しうることができた。

### II. 実 験

#### II-1 シングルフィラメント方式

Fig. 1 に室蘭工大方式のイオン源部を示した。中央のフィラメントはタンタルまたはレニウムを用いるが、測定の都度作りあらかじめ真空中で 3~3.5 Amp の電流により白熱してフィラメント上の不純物を除いておく。このフィラメントに試料液または試料粉を塗布し空气中で 0.5~1 Amp の電流を通じよく乾燥する。これを質量分析計のイオン加速電極部に装填してイ

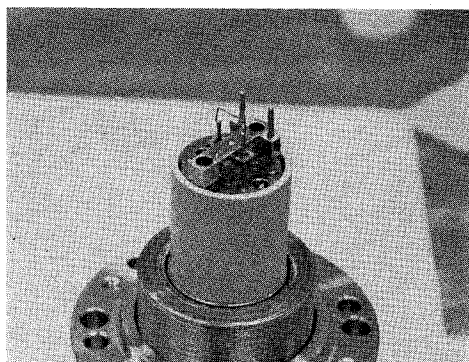
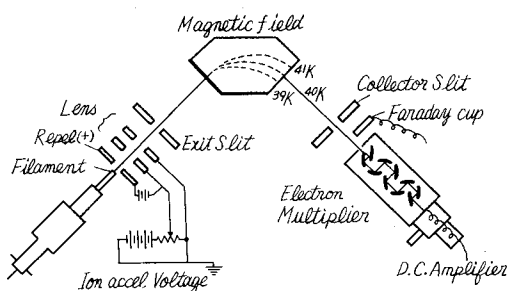


Fig. 1. イオン源部, シングルフィラメント方式



Principle of Mass Spectrometer

Fig. 2. M.I.T. 型質量分析計の構造

オン源部を組立てる。なおこのフィラメントの側面に2本のフィラメントを使うことにより一般的に用いられるトリプルフィラメント方式としても使用できる。質量分析計の構造は Fig. 2 に示してある。

## II-2 試料のイオン化と加速

中央のフィラメントに通じる電流を  $10^{-3}$  Amp きざみで上昇せしめ2~3時間を要して0.6 Amp 程度に達せしめると試料の蒸発がすすみ同時に熱電子によりはじめて  $K^+$  のイオンを得ることができる。これを3,600 Volt の電圧により加速しスリットとレンズ効果を与えてイオンのビームとして磁場に導入する。磁場に入った K は  $^{39}K$ ,  $^{40}K$ ,  $^{41}K$  のカリウム同位体にスペクトル化する。

## II-3 イオンのスペクトル化

電磁石の電流を調節して76~78 mA にするとカリウムの求めるスペクトルをエレクトロンマルチプライヤーまたはファラディカップ上に収斂せしめることができる。このエレクトロンマルチプライヤーの使用によってファラディカップに比べ最高18,000倍に達する。磁場の強さは0~8,000 ガウスの範囲で可変できる。

## II-4 測 定

定量すべき試料の重さを  $\alpha \mu g$  加えたスパイクの重さを  $\beta \mu g$  とすれば次の関係式が成立する。

$$\alpha = \beta \cdot \frac{(\text{スパイク中の } ^{41}K/^{39}K) - (\text{スパイク中の } ^{39}K \text{ 存在率})(\text{混合物中の } ^{41}K/^{39}K)}{(\text{混合物中の } ^{41}K/^{39}K) - (\text{試料中の } ^{39}K \text{ 存在率})(\text{試料中の } ^{41}K \text{ 存在率})}$$

したがって質量分析により混合物 ( $\alpha \mu g + \beta \mu g$ ) 中の  $^{41}K/^{39}K$  の同位体比を求めることによって  $\alpha$  を知ることができる。

## II-5 試料調製と塗布法

### II-5-1 タンタルフィラメントの作り方

カリウムの質量分析に使用するフィラメントはタンタルリボンを用いて次のようにして作

製した。熔接には NW-30 C 形スポットウェルダーを使用した。

まずタンタルリボンを約 3 cm の長さに切りテフロンビーカーに入れ、特級アセトンで洗浄後 8N 硝酸に 10 分間浸漬したのちに純水で十分洗浄しステンレス製乾燥器中で乾燥した。フィラメント支持棒及びフィラメントヤトイもアセトンで洗い 8N 硝酸に浸漬した後純水で洗浄し乾燥した。この洗浄済みのフィラメントヤトイ (Fig. 3) をステンレス製ピンセットを使って組立て (Fig. 4) フィラメント支持棒を挿入しネジで固定する。次にタンタルフィラメントを所定の位置にネジ止めし両端を一定の長さに折り曲げフィラメント支持棒にスポットウェルダーを用いて熔接した。この操作中、素手で絶対ふれないように細心の注意を払わねばならない。

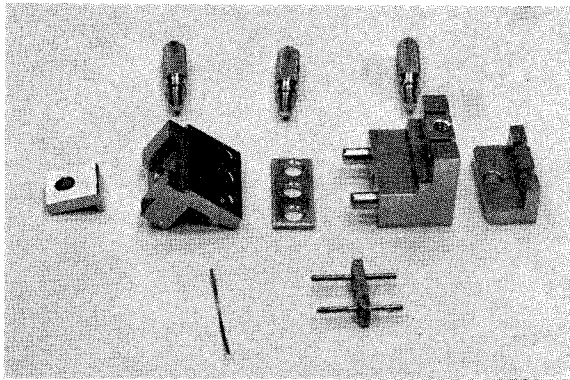


Fig. 3. フィラメントヤトイ組立前

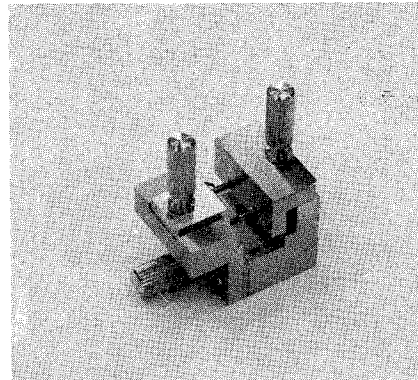


Fig. 4. フィラメントヤトイ組立後

## II-5-2 試料調製、試薬及び実験器具

### a) 質量分析用純水

試料調製に使用した水は銅製蒸留器で蒸留して得た水を更に全石英製二段式蒸留装置で蒸留して得た。

### b) 試 薬

特級 KCl 99.8%

$^{41}\text{K}$  同位元素 (スパイク) 日本放射性同位元素協会

### c) 実 験 器 具

テフロンビーカー、容量 50 ml

石英キャピラリー及び注射器、容量 1 ml

ステンレス製ピンセット各種、試料濃縮用ステンレス製容器

窒素ガス及びガス洗浄装置一式

### d) イオン源部付属品

タンタル製レンズ 高圧絶縁部にはルビーワッシャーを使用した。

ステンレス製リペラープレート

以上の実験器具及びイオン源部付属品を使用した。使用器具、実験環境からの試料の汚染をさけた。そのためこれらの実験器具は、いずれもアセトンで洗浄後 8N 硝酸に浸漬し純水で洗浄した。

### II-5-3 試料調製

質量分析計の感度、精度をチェックするために次のような試料を調製した。

特級 KCl を  $110^{\circ}\text{C}$  で 3 時間乾燥したのち 0.9535 g を正確に秤取し純水に溶解し 500 g とし K の保存溶液として使用した。

この溶液を重量法によって更に希釈し  $0.500\text{ }\mu\text{g/g}$  の濃度にする。この  $0.500\text{ }\mu\text{g/g}$  の試料を 1.00 g 石英キャピラリーを用いて秤取しテフロンビーカーごとステンレス製容器に移し、窒素ガス気流中で低温度で加熱し約 0.05 ml まで濃縮する。窒素ガ

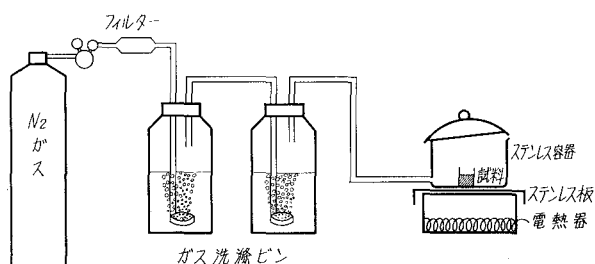


Fig. 5. 窒素ガス洗浄装置

スは Fig. 5 に示すようにフィルターで濾過したのち純水にて 2 回洗浄し  $0.2\text{ kg/m}^2$  の圧力でステンレス容器中に吸きこんだが濃縮中に外気の流入による汚染を防止した。

$^{41}\text{K}$  スパイク標準溶液は次のようにして調製した。

$^{41}\text{K}$  同位元素を 24.97 mg 秤取し純水に溶解して 101.76 ml とする。これは 100 ml 中に換算すれば  $^{41}\text{K}$  24.53 mg/100 ml の濃度である。この溶液の 0.5788 g をよく洗浄したポリエチレン試薬壘に正確に秤取し純水を加えて 100.1544 g に希釈した。

これは  $^{41}\text{K}$  スパイク濃度が  $1.4152\text{ }\mu\text{g/g}$  である。この試料の 0.3634 g をテフロンビーカーに石英キャピラリーを用いて秤取したものを、ステンレス製容器に移し窒素ガス気流中で約 0.05 ml に濃縮した。この試料は  $^{41}\text{K}$  スパイクとしては  $0.5143\text{ }\mu\text{g}$  であり質量分析によりその同位体比及び検出感度、精度を求めた。

### II-5-4 フィラメントの焼出し

タンタルフィラメントはアセトン及び硝酸で洗浄してもなお表面に不純物が付着しているため、日立 HUS-4 形真空蒸着装置を使い  $10^{-6}\text{ mmHg}$  の真空中で 3~3.5 Amp の電流を通じ 5 時間焼出しを行ない、フィラメント上の不純物を完全にとり除くことが大切である。この操作によったフィラメントを質量分析のブランクテストをこころみたと、フィラメント電流 1 Amp 以下でカリウムのイオンは、まったく出現しなかった。カリウムの分析ではフィラメントに試料を塗布する前に必ずたん質量分析計でブランクテストを行ない、フィラメント自体から出るカリウムの無いことを確かめてから改めて試料を塗布した。

### II-5-5 試料塗布法

ブランクテストを行なったフィラメントに石英キャピラリーを用いて試料を塗布する。操作は次のようにして行なった。

フィラメントに II-5-3 で濃縮した試料液を載せ、1 Amp の電流を通じ水を蒸発せしめてから徐々に温度を下げ、0.5 Amp で完全に水分を除きフィラメントに充分乾燥固着させる。カリウムの場合は試料をフィラメント中央に一点にまとめて塗布することが望ましい。

### II-6 測定上の問題点

#### II-6-1 フィラメント温度の昇温速度とビームの発見

イオンソースに装填した試料フィラメントから十分安定なビームを得るためには、まずフィラメントの温度を上げてやる必要がある。最初 0.003 Amp/min で 0.3 Amp までゆっくり温度を上げるが、その際に試料中になお含まれている水分が、高真空中で爆発的蒸発がおり貴重な試料を吹き飛ばすおそれがあるため、このように最初の昇温速度をゆっくり行なうことが大切である。水分が充分ぬけてから 0.3~0.5 Amp まで 0.005 Amp/min の割合で上昇せしめた後 0.5 Amp で約 1 時間焼出しを行ない K イオンが出現しやすい状態にしてやることが大切である。焼出しとはカリウムのビームが出現する前に一定の温度で長時間試料を熱することという。

0.5 Amp で焼出しした後 0.003 Amp/min でゆっくり温度を上げると 0.6 Amp 前後でカリウムのビームが出現する。Fig. 6 は  $^{39}\text{K}$  のビームが出現し始めた時の様子でレンズ及びリペラーで感度調整をした後、記録紙上に  $^{39}\text{K}$  のビームをフィラメント温度一定、磁場一定に維持して記録せしめたものである。加速電圧 (H.V) 3,600 Volt, マルチプライヤー電圧 2,500 Volt で 10 mV フルスケールで記録したものである。チャートスピードは 1 分間に 10 mm 進んでいるが  $^{39}\text{K}$  のビームは Fig. 6 のように増し続けていることがわかる。このようなビームを得るためには質量分析計が高性能のものでなければならない。またそれに伴う高度の分析技術が要求される。

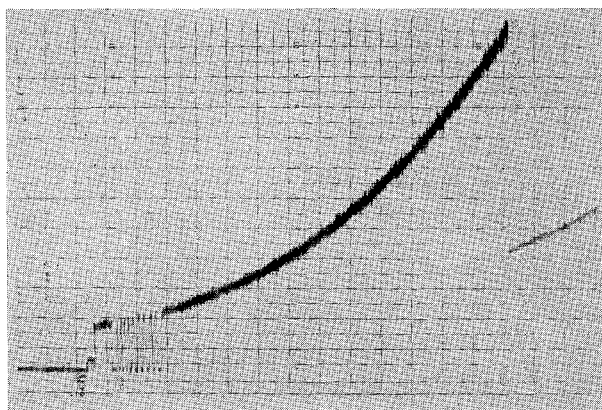


Fig. 6. ビームの発見と上昇

#### II-6-2 昇温とビームの成長

Fig. 7 でも  $^{39}\text{K}$  のビームはフィラメント温度を上げることなく直線的に増し続けている。このチャートは  $^{39}\text{K}$  3 Volt フルスケール  $^{41}\text{K}$  は 1 Volt フルスケールで記録したものであるが

ピークの高い方が  $^{39}\text{K}$ , 低い方が  $^{41}\text{K}$  のピークである。

Fig. 6 及び Fig. 7 のようにビームが増し続けている途中でフィラメントの温度を上げると一時的にはビームは増加するが以後ビームは減少の一途をたどり安定なビームを得ることは望めない。したがってフィラメント温度の上昇法は質量分析において非常に重要な操作である。フィラメント温度の上昇法の良否が測定結果を大きく左右するものと考えられる。不必要な温度の上げ急ぎは絶対許されない。

### II-6-3 ビームの安定と測定

ビームを十分伸ばした後に安定なビームをとることが大切であるがフィラメント電流を 0.001~0.002 Amp/5 min きざみでビームの状態を良くみながらゆっくり温度をあげることによってエレクトロンマルチプライヤーの出力を一段切り下げて

も  $^{39}\text{K}$  は 10 Volt フルスケール,  $^{41}\text{K}$  は 1 Volt フルスケールで Fig. 8 に示すように安定なカリウムのピークをとることができた。カリウムのビームの安定時間は 1~1.5 時間とすることができたが、その間に同位体比を測定するが測定法は次のようにして行なった。

時間による同位体比の変化をなくするため住復の磁場操作によって 20 回記録し 2 回分を 1 対とし Fig. 8 のように  $^{41}\text{K}$  の中間に垂線をひき、ピークの高さを求めた。なお 1 個の試料につき 10 点の同位体比を求めこれを平均した。

### II-6-4 分 析 値

Common K 及び  $^{41}\text{K}$  スパイクについて各々 Table 1, 2 のような分析結果を得ることができた。

Table 3 には Common K 及び  $^{41}\text{K}$  スパイクの精度, 検出感度, 迅速性及び同位体比を示した。

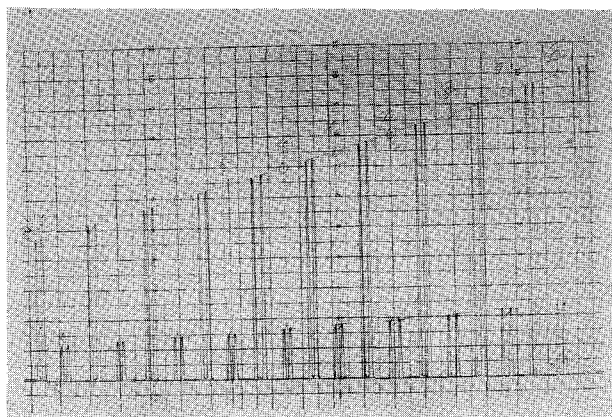


Fig. 7. ビームの成長

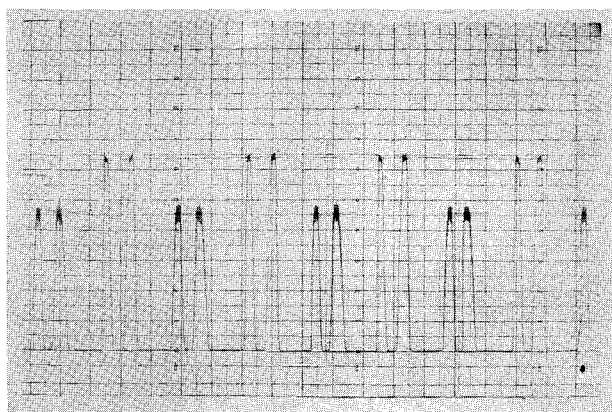


Fig. 8. ビームの安定

Table 1. 分析値

Common K (0.5  $\mu$ g, Sensitivity $\times$ 100)

|    | $^{39}\text{K}$      | $^{41}\text{K}$   | $^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$ |
|----|----------------------|-------------------|-------------------------------|
| 1  | 12.23 $\times$ 1,000 | 8.68 $\times$ 100 | 0.0710                        |
| 2  | 12.50 $\times$ 1,000 | 8.82 $\times$ 100 | 0.0706                        |
| 3  | 12.65 $\times$ 1,000 | 8.98 $\times$ 100 | 0.0710                        |
| 4  | 12.70 $\times$ 1,000 | 8.99 $\times$ 100 | 0.0710                        |
| 5  | 12.75 $\times$ 1,000 | 9.00 $\times$ 100 | 0.0707                        |
| 6  | 12.75 $\times$ 1,000 | 9.05 $\times$ 100 | 0.0710                        |
| 7  | 12.70 $\times$ 1,000 | 9.05 $\times$ 100 | 0.0712                        |
| 8  | 12.60 $\times$ 1,000 | 8.97 $\times$ 100 | 0.0712                        |
| 9  | 12.41 $\times$ 1,000 | 8.87 $\times$ 100 | 0.0714                        |
| 10 | 12.16 $\times$ 1,000 | 8.70 $\times$ 100 | 0.0714                        |
| 平均 |                      |                   | 0.0711                        |

Table 2. 分析値

 $^{41}\text{K}$  スパイク (0.5143  $\mu$ g, Sensitivity $\times$ 10)

|    | $^{39}\text{K}$  | $^{41}\text{K}$    | $^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$ |
|----|------------------|--------------------|-------------------------------|
| 1  | 3.90 $\times$ 10 | 15.65 $\times$ 300 | 120                           |
| 2  | 3.90 $\times$ 10 | 15.80 $\times$ 300 | 121                           |
| 3  | 3.95 $\times$ 10 | 15.85 $\times$ 300 | 120                           |
| 4  | 3.95 $\times$ 10 | 15.95 $\times$ 300 | 121                           |
| 5  | 3.95 $\times$ 10 | 15.95 $\times$ 300 | 121                           |
| 6  | 3.95 $\times$ 10 | 15.95 $\times$ 300 | 121                           |
| 7  | 3.90 $\times$ 10 | 15.85 $\times$ 300 | 122                           |
| 8  | 3.90 $\times$ 10 | 15.75 $\times$ 300 | 121                           |
| 9  | 3.83 $\times$ 10 | 15.75 $\times$ 300 | 122                           |
| 10 | 3.78 $\times$ 10 | 15.55 $\times$ 300 | 123                           |
| 平均 |                  |                    | 121                           |

Table 3.

| Common K (0.5 $\mu$ g)        |                      | $^{41}\text{K}$ スパイク (0.5143 $\mu$ g) |                      |
|-------------------------------|----------------------|---------------------------------------|----------------------|
| $^{39}\text{K}$               | 93.38%               | $^{39}\text{K}$                       | 0.82%                |
| $^{41}\text{K}$               | 6.62%                | $^{41}\text{K}$                       | 99.18%               |
| $^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$ | 0.0711               | $^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$         | 121                  |
| 精 度                           | 0.5%                 | 精 度                                   | 1.0%                 |
| 検出感度                          | $5\times 10^{-13}$ g | 検出感度                                  | $5\times 10^{-14}$ g |
| 迅速性                           | 8~10 時間              | 迅速性                                   | 8~10 時間              |

Table 4.

|    | ビーム上昇<br>$^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$ | ビーム安定<br>$^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$ | ビーム下降<br>$^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$ |
|----|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| 1  | 0.0706                                 | 0.0710                                 | 0.0726                                 |
| 2  | 0.0714                                 | 0.0706                                 | 0.0741                                 |
| 3  | 0.0719                                 | 0.0710                                 | 0.0747                                 |
| 4  | 0.0713                                 | 0.0710                                 | 0.0738                                 |
| 5  | 0.0709                                 | 0.0707                                 | 0.0737                                 |
| 6  | 0.0722                                 | 0.0710                                 | 0.0744                                 |
| 7  | 0.0712                                 | 0.0712                                 | 0.0741                                 |
| 8  | 0.0714                                 | 0.0712                                 | 0.0740                                 |
| 9  | 0.0707                                 | 0.0714                                 | 0.0737                                 |
| 10 | 0.0711                                 | 0.0715                                 | 0.0739                                 |
| 平均 | 0.0713                                 | 0.0711                                 | 0.0734                                 |

以上の結果で測定することができた。検出感度の点においては良い結果を得ることができたが精度の点では多少のばらつきがあった。

次にビームが上昇、安定、下降している場合の同位体比をみると Table 4 の値を示した。Table 4 よりビームの上昇及び下降している場合の同位体比にばらつきが認められた。またビームの安定している時でも多少のばらつきがあった。この現象は同位体効果と呼ばれ不可避のものであるが、それはともかくとして質量分析においてはまずできうる限り長時間安定なビームを得ることが望まれる。

### III-1 イオン交換水中のカリウムの同位体希釈分析

#### III-1-1 試 料

イオン交換樹脂から得た比抵抗 500 万  $\Omega$  以上の水をテフロンビーカーに 20.0917 g 正確に秤取し、これに濃度 1.4152  $\mu$ g/g の  $^{41}\text{K}$  スパイクを石英キャピラリーを用いて 0.0479 g 正確に



加える。加えたスパイク量は  $0.0678 \mu\text{g}$  であるが、これを良く混合しステンレス容器中に移し窒素ガス気流中で約  $0.05 \text{ ml}$  に濃縮した。この試料の全量を前記同様の操作にしたがい、タンタルフィラメントに塗布したのちイオンソースに装填し K の同位体比を測定した。

測定条件, タンタルフィラメント 3.3 Amp  
で5時間焼出したものを使用

Table 5. イオン交換水中の K の分析値  
(Sensitivity  $\times 1,000$ )

フィラメントのブランクテスト 良  
加速電圧 (H.V) 3,600 Volt  
マルチプライヤー電圧 2,500 Volt  
試 料 量 20.0971 g  
 $^{41}\text{K}$  スパイク量  $0.0678 \mu\text{g}$

### III-1-2 分 析 値

II-4 の関係式にしたがってカリウムの濃度を求めた結果、イオン交換樹脂から得た水のカリウムイオン濃度は  $1 \text{ kg}$  中に  $0.21 \mu\text{g}$  含有されていることがわかった。このように M.I.T.

|    | $^{39}\text{K}$   | $^{41}\text{K}$      | $^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$ |
|----|-------------------|----------------------|-------------------------------|
| 1  | $3.58 \times 300$ | $16.68 \times 1,000$ | $15.5_3$                      |
| 2  | $3.58 \times 300$ | $16.68 \times 1,000$ | $15.5_3$                      |
| 3  | $3.60 \times 300$ | $17.00 \times 1,000$ | $15.7_4$                      |
| 4  | $3.60 \times 300$ | $17.00 \times 1,000$ | $15.7_4$                      |
| 5  | $3.61 \times 300$ | $17.02 \times 1,000$ | $15.6_2$                      |
| 6  | $3.62 \times 300$ | $17.02 \times 1,000$ | $15.6_7$                      |
| 7  | $3.62 \times 300$ | $17.01 \times 1,000$ | $15.6_6$                      |
| 8  | $3.62 \times 300$ | $17.01 \times 1,000$ | $15.6_6$                      |
| 9  | $3.63 \times 300$ | $17.01 \times 1,000$ | $15.6_2$                      |
| 10 | $3.63 \times 300$ | $17.01 \times 1,000$ | $15.6_2$                      |
| 平均 |                   |                      | $15.6_5$                      |

型表面電離質量分析計によれば超微量の K イオンの分析が可能になり非常にきれいなイオン交換水中のカリウム濃度も定量しうることができた。超微量カリウムの分析には使用実験器具または空気中に含まれるカリウムによって試料が汚染されるおそれがあるため器具の洗浄、保管は最も重要視されなければならない。使用器具については一度使用したものは、全てアセトン及び硝酸で洗浄し貴重な試料の汚染をできうる限り少なくすることが大切である。

### K, Ca のアイソバーについて

カリウムの分析においてアイソバーの問題があり、コンモン K 中の  $^{40}\text{K}$  とコンモン Ca 中の  $^{40}\text{Ca}$  は同じ質量数ではあるが、K のビームは 0.6 Amp 前後に出現するのに対し Ca は 1.8 Amp の高いフィラメント電流で出現する。このため Ca のビームが出現する前の低フィラメント電流で K を測定することができるので  $^{40}\text{Ca}$  の影響は少ないものと思われる<sup>1), 2)</sup>。

M.I.T. 型表面電離質量分析計の設計と内部構造改良点の詳細な記述は、別に報告するはずであるから本報には K の測定法についてのみに記載した。

この研究を行なうにあたり終始御指導下さいました室蘭工業大学質量分析計室室長、室住正世教授に心より感謝申し上げます。

(昭和 45 年 5 月 20 日受理)

### 文 献

- 1) 室住正世, C. C. Patterson, J. T. Chow: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **33**, p. 1247-1294 (1969).
- 2) 室住正世・重川 守: 室蘭工業大学研究報告. **7** (1), 77