



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



室蘭工大型表面電離質量分析計による チタンの同位体比測定

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-07-08 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 室住, 正世, 新名, 朋次 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3490

室蘭工大型表面電離質量分析計による チタンの同位体比測定

室住正世・新名朋次

Titanium Isotope Measurements by an M. I. T. Type
Surface Emission Mass Spectrometer

Masayo Murozumi and Tomotsugu Shinmyo

Abstract

The present investigation has made possible to determine the ultra trace amount of titanium by the isotope dilution method using an M. I. T. type surface emission mass spectrometer equipped with a single filament ion source.

After being baked on the filament, titanium dioxide dissolved in nitric acid or sulfuric acid emits stable TiO^+ beam at the filament electric current of 2.4 ampere. The detection limit and precision are 10^{-10} g and 1% in relative error respectively, which prove that this method can be used as the most sensitive and accurate method for the determination of titanium.

I. はじめに

チタンの ppb レベル以下の極微分析が可能な分析法として、同位体希釈質量分析法があげられる。同位体希釈質量分析法によるチタン定量の応用は、極地氷雪中あるいは海水中の定量等利用価値は大きく、またこのような試料については本法が最適と思われる。本研究の目的は、このような試料についての分析に応用できるような分析法を確立することである。

表面電離法によってイオンを得る場合、チタンのようにイオン化電位の高い (6.83 eV) 元素でも、酸化物イオンが比較的容易に得られる場合があり、本研究における測定は、本学独自のイオンソースによりチタンを酸化物イオン TiO^+ としてイオン化せしめたものをもって行なった。

表-1 にチタンの同位体存在率を、表-2 に酸素同位体存在率 (^{16}O ; 99.76%, ^{17}O ; 0.037%, ^{18}O ; 0.20%) を考慮に入れて計算した TiO 中の同位体存在率を、表-3 に主成分 ^{48}TiO に対する他の TiO の存在比を示す。

ここで、上記のようにチタンを酸化物イオンとして測定するので、自然界における酸素同位体存在率の変動がチタン同位体比測定に与える影響が考えられる。しかし、酸素同位体存在率の変動は大きくても $10^{-2}\%$ 程度であって、これが TiO 比変動に与える影響は、チタン同位体

表一 Ti タンの平均同位体天然存在率

同位体	原子質量 (amu)	平均同位体天然存在率 (%)
^{46}Ti	45.9526	7.93
^{47}Ti	46.9518	7.28
^{48}Ti	47.9479	73.94
^{49}Ti	48.9479	5.51
^{50}Ti	49.9448	5.34

表二 TiO 中の同位体存在率

同位体	存在率 (%)
^{46}TiO	7.91
^{47}TiO	7.27
^{48}TiO	73.54
^{49}TiO	5.54
^{50}TiO	5.48

表三 主成分 ^{48}TiO に対する TiO の存在比

同位体	存在比
$^{46}\text{TiO}/^{48}\text{TiO}$	1.07×10^{-1}
$^{47}\text{TiO}/^{48}\text{TiO}$	9.85×10^{-2}
$^{49}\text{TiO}/^{48}\text{TiO}$	7.51×10^{-2}
$^{50}\text{TiO}/^{48}\text{TiO}$	7.43×10^{-2}

存在化の変動よりも小さく、かつ無視しうる程度である。したがって、同位体希釈法によってチタンを定量する際には、酸素同位体の変動は無視してかまわない。

また、チタンの同位体希釈分析の場合、TiO 比から Ti 比への換算をせずに直接測定される TiO 比を用いた方が計算は簡単である。よって、後に示す測定値は TiO 比で示すことにする。

II. 装置および器具

II-1 装置

本研究において使用した主たる装置は次のものである。

日立 RMU-6 形質量分析計

日立 MS-3020 形表面電離装置

日立 HUS-4 形真空蒸着装置

日本アビオトロニクス NW-30 C 形スポットウェルダ

RMU-6 形質量分析計は、ガス分析用に製作されたものであるが、これに MS-3020 形表面電離装置をとりつけると、本研究で用いられたように、固体試料の分析も可能となる。イオンソースはトリプルフィラメント方式となっており、サイドフィラメント、センターフィラメントそれぞれを独立に温度制御できる。本研究ではセンターフィラメントのみを使用するシングルフィラメント方式を採用した。排気系は拡散ポンプ 2 台、回転ポンプ 3 台およびイオンポンプ 1 台からなり、 10^{-7} mmHg の真空を保つことができる。

イオン検出にはシングルコレクター、二次電子増倍管を使用し、記録方式とする。記録計は 10 mV フルスケール ($\times 1$) から 10 V フルスケール ($\times 1,000$) まで 7 段階に切り換えて記録できる。

II-2 器具

i) テフロンビーカー：二酸化チタンの溶解等の試料処理はすべてテフロンビーカーを用いて行なった。

ii) ポリエチレンビーカー：フィラメント等の洗浄にはポリエチレンビーカーを用いた。

- iii) ポリエチレンびん： 試料溶液の保存に使用した。
- iv) ポリエチレンスポイト： 硝酸，硫酸および蒸留水の滴下に使用した。
- v) 石英キャピラリー，注射器： 試料をフィラメントに塗布する際に使用した。
- vi) ステンレス製のつまみおよびピンセット： 器具を洗浄する際，素手で行わず，これらの器具を用いた。
- vii) 石英製二段蒸留装置： 試料処理および調製の際には，イオン交換水あるいは銅製蒸留水を更にこれで蒸留した水を使用した。
- viii) 石英製蒸留器： 硝酸を蒸留する際に使用した。
- ix) ステンレス製リペラーおよびレンズ
- x) タンタル製フィラメント： 幅 0.75 mm，厚さ 0.03 mm のタンタル製のリボンフィラメントを約 3 cm の長さに切って使用した。
- xi) ステンレス製フィラメント支持棒： 絶縁部にはルビーを使用している。
- xii) ステンレス製支持棒やとい
- xiii) サランラップ，キムワイプ，ポリエチレン袋および手袋： 器具および試料の汚染を防ぐため適宜使用した。

III. 試薬および試料調製法

III-1 試 薬

標準試料調製に用いた試薬は次の通りである。

- i) 二酸化チタン： 特級二酸化チタン (99.5%) をそのまま使用した。
- ii) 硝 酸： 特級硝酸 (60~62%) を石英製蒸留器にて常圧蒸留を一回行なったものを使用した。
- iii) 硫 酸： 特級硫酸をそのまま使用した。

III-2 器具の洗浄

試料の汚損を防ぐため，器具の洗浄には特に慎重を期した。試料調製用の器具，すなわちビーカー，びん，スポイト等は硝酸で洗浄後，イオン交換水で硝酸を洗い流し，更に石英蒸留水ですすいだ。質量分析計におけるフィラメント，レンズ，リペラー，支持棒やとい等はアセトンで洗浄後，硝酸で洗浄し，前記の器具と同様にイオン交換水および石英蒸留水で洗浄した。フィラメント支持棒は絶縁部にルビーを使用しているが，これは硝酸に侵されるので，過塩素酸を用いて洗浄した。アセトン，イオン交換水，石英蒸留水を使用するのは他の器具と同様である。

III-3 試料調製

本研究において採用した試料調製法は次の通りである。なお，濃硝酸および濃硫酸の希釈，および試料溶液の調製には石英蒸留水を使用した。

(A) 二酸化チタン 0.5 mg を 50 ml-テフロンビーカーに秤取する。これに希硝酸 (10%) を約 1 ml 加えて、電熱器上約 100°C にて蒸発乾固させる。これに濃硝酸 1 滴を加え蒸発乾固させる。更に数回蒸発乾固をくり返し、最後に希硝酸を加え全量を約 0.5 ml とする。これは約 10 μ g Ti/0.02 ml (1 滴) の溶液となる。

(B) 二酸化チタン 0.5 mg を 50 ml-テフロンビーカーに秤取し、(A) の場合と同様に硝酸を加えて蒸発乾固させる。最後に希硝酸を 1 滴加えた後、濃硫酸を 1 滴加える。これに希硝酸を加えて全量を 0.5 ml とする。これは (A) と同じ約 10 μ g Ti/0.02 ml の溶液となる。

(C) 二酸化チタン 5 mg を 50 ml-テフロンビーカーに秤取し、濃硫酸を加えて蒸発乾固をくり返し、最後に希硫酸 (10%) を加えて全量を 10 ml とする。これは約 5 μ g Ti/0.02 ml の溶液となる。

IV. 測定条件および操作

IV-1 質量分析計の測定条件

- (i) 測定時において、イオンソース部および分析管部は 10^{-7} mmHg の真空に保たれる。
- (ii) イオン加速電圧は 3,600 V とする。
- (iii) 二次電子増倍管の印加電圧は 2,500 V とする。
- (iv) フィラメント電流は 1 mA 目盛のダイヤルで変化させることができる。センターフィラメントの安定度は 10^{-5} 以下である。
- (v) 質量分析計室は運転時常に温度 20°C, 湿度 50% に保たれている。また室内には大気圧以上の清浄空気が送り込まれ、外気による試料等の汚損を防いでいる。

IV-2 測定操作

2-A フィラメントの作成

タンタルリボンフィラメント (幅 0.75 mm, 厚さ 0.03 mm) を約 3 cm の長さに切って使う。フィラメントおよびフィラメント支持棒は前述の如く洗浄後、乾燥させる。スポットウェルダを用い、フィラメントを支持棒に溶接する。この際、フィラメント、支持棒およびやといは素手で持つのをさけ、ステンレス製ピンセットおよびキムワイプ紙を用いた。

2-B フィラメントの予備加熱

フィラメントは硝酸で洗浄しても、高温においては不純物の蒸発がみられる。よって、試料塗布前に、真空蒸着装置を用い、 10^{-5} mmHg の真空において約 3 A で 5~10 時間予備加熱を行ない、フィラメントの不純物を追い出す。

2-C 試料塗布

試料のフィラメントへの塗布は、石英キャピラリーをつけた注射器を使用して行なう。

III-3 で述べた (A), (B) の両試料では、二酸化チタンは溶解せずに粒子状で溶液中に存在して

いるので、キャピラリーの先端で細かく粉碎してからその一部約 0.02 ml を吸い上げてフィラメントにのせる。(C) の試料も同じく約 0.02 ml をフィラメントにのせる。フィラメント電流を徐々に上げ、約 1~1.5 A で硝酸および硫酸の蒸気の発生がなくなるまで加熱し、試料を蒸発固着させる。試料はフィラメントに拡がって固着した。(A), (B) においては約 10 μg , (C) においては約 5 μg のチタンがフィラメントに塗布されたことになる。

2-D 試料フィラメントのイオンソースへの装着および同位体比測定

十分乾燥した試料フィラメントをイオンソースへ装着し、イオンソースの予備排気の後、分析管と通ずる。2 $\times 10^{-6}$ mmHg 以上の真空になってからフィラメント電流を流し始める。約 2 時間で 0.6~0.7 A までフィラメント電流を上げる。それからは、 $m/e=39$ の付近を磁場走査(コイル電流を変化させる)させながら徐々に(約 2 mA/min)上げていき ^{39}K のピークをつかまえる。0.7 A 前後で ^{39}K のピークは出現する。これを指標にしてリペラーおよびレンズの電圧を変化させて感度調整を行なう。さらに ^{39}K のピークの伸びをみながらフィラメント電流を徐々に上げていく。1 A を越えてからは再び 5~10 mA/min の速度で上げていく。なお加速電圧を切って、イオンをゆっくり蒸発させてフィラメント上の試料の安定性を良くする操作を焼き出しと称し、(A), (B) の試料については 1 A 前後および 1.5 A 前後にて、(C) の試料については 2 A にて、それぞれ数時間の焼き出しを行なった。2.0~2.2 A で TiO^+ のピークが出現する。ピークの伸び具合をみながら慎重にフィラメント電流を上げていく。また、感度調整も適宜くり返し行なう。3 V あるいは 10 V フルスケールで記録できるまでピークが伸びて、かつ安定性が良くなったら、フィラメント電流を一定にし、磁場走査速度を遅くして表-2 の TiO^+ の 5 本のピークをそれぞれ 10 回記録する。表-4 の (A) の試料については 2.4 A において、(B) では 2.65 A において、(C) では 2.41, 2.43, 2.53 A においてそれぞれチタンの同位体比の測定を行なった。

V. 結果および考察

ピークは $^{46}\text{TiO}^+$, $^{47}\text{TiO}^+$, $^{48}\text{TiO}^+$, $^{49}\text{TiO}^+$, $^{50}\text{TiO}^+$ の順およびこの逆に記録したもの一対の平均をとって 1 個の測定値とした。表 4-A は III-3 で述べた (A) の試料についての、表 4-B は (B) の試料についての、表 4-C-1, 2, 3 は (C) の試料についての、順に低温からの、それぞれの測定値である。

一般に不安定なピーク、すなわち上昇中とか下降中においては測定値の変動は大きい。本測定値においてもこの傾向はみられ、10 組のピークを測定し終るまで (A) は約半減し、(B) は約 10 倍に伸び、(C) の 1~3 割以内の増減の場合と比べて変動は大きくなっている。(C) の場合について、測定値の相対誤差は、長いピーク (^{46}TiO および ^{47}TiO)、すなわち基準とした ^{48}TiO とほぼ同じ長さのもの(実際は 10 分の 1 の長さ)については 1%と、同位体希釈定量に十分な

表-4-A 試料 A についての TiO 同位体比測定値

同位体比	$^{46}\text{TiO}/^{48}\text{TiO} \times 10$	$^{47}\text{TiO}/^{48}\text{TiO} \times 10$	$^{49}\text{TiO}/^{48}\text{TiO} \times 10^2$	$^{50}\text{TiO}/^{48}\text{TiO} \times 10^2$
I	1.10	0.994	7.45	7.38
II	1.10	1.00	7.42	7.37
III	1.11	1.01	7.45	7.40
IV	1.07	0.983	7.37	7.36
V	1.09	0.998	7.41	7.39
平均	1.09	0.996	7.42	7.38

表-4-B 試料 B についての TiO 同位体比測定値

同位体比	$^{46}\text{TiO}/^{48}\text{TiO} \times 10$	$^{47}\text{TiO}/^{48}\text{TiO} \times 10$	$^{49}\text{TiO}/^{48}\text{TiO} \times 10^2$	$^{50}\text{TiO}/^{48}\text{TiO} \times 10^2$
I	1.10	1.01	7.26	7.26
II	1.07	0.989	7.48	7.87
III	1.11	1.00	7.35	7.08
IV	1.08	0.986	7.57	7.43
V	1.04	0.999	7.61	7.55
平均	1.08	0.997	7.45	7.44

表-4-C-1 試料 C についての最初の TiO 同位体比測定値

同位体比	$^{46}\text{TiO}/^{48}\text{TiO} \times 10$	$^{47}\text{TiO}/^{48}\text{TiO} \times 10$	$^{49}\text{TiO}/^{48}\text{TiO} \times 10^2$	$^{50}\text{TiO}/^{48}\text{TiO} \times 10^2$
I	1.10	1.00	7.35	7.35
II	1.09	1.00	7.36	7.22
III	1.10	1.00	7.41	7.24
IV	1.09	0.996	7.35	7.22
V	1.09	1.00	7.43	7.14
平均	1.09	0.999	7.38	7.23

表-4-C-2 試料 C についての 2 番目の TiO 同位体比測定値

同位体比	$^{46}\text{TiO}/^{48}\text{TiO} \times 10$	$^{47}\text{TiO}/^{48}\text{TiO} \times 10$	$^{49}\text{TiO}/^{48}\text{TiO} \times 10^2$	$^{50}\text{TiO}/^{48}\text{TiO} \times 10^2$
I	1.10	1.01	7.49	7.27
II	1.08	0.986	7.38	7.29
III	1.12	1.01	7.32	7.34
IV	1.11	0.989	7.34	7.32
V	1.09	0.990	7.53	7.26
平均	1.10	0.997	7.41	7.30

表-4-C-3 試料 C についての 3 番目の TiO 同位体比測定値

同位体比	$^{46}\text{TiO}/^{48}\text{TiO} \times 10$	$^{47}\text{TiO}/^{48}\text{TiO} \times 10$	$^{49}\text{TiO}/^{48}\text{TiO} \times 10^2$	$^{50}\text{TiO}/^{48}\text{TiO} \times 10^2$
I	1.10	1.00	7.42	7.33
II	1.11	1.00	7.36	7.27
III	1.09	0.987	7.41	7.31
IV	1.09	0.990	7.41	7.41
V	1.10	0.996	7.49	7.45
平均	1.10	0.995	7.42	7.35

精度を持っている。短いピークについてはやや精度は悪く、2~3%であった。また、使用したチタン量を $10 \mu\text{g}$ とし、記録計で ($\times 1,000$) の 50 目盛で記録したとすると、感度を 1 目盛相当のチタン量で表わせれば、 10^{-10}g となり、極微量には十分な感度である。

試料処理は III-3 で述べたように三種について検討した。硝酸にけん濁している二酸化チタンをフィラメントに塗布しても、(A) の結果からわかるように、十分な量のイオンを得ることができる¹⁾。しかし、二酸化チタンは硝酸には溶解せず、このため試料の希薄溶液を調製するには不適當である。また、チタンのスパイクは二酸化チタンとして得られるため、この点からみても硝酸処理は不適當である。(B) は (C) を行なう予備実験であって、硫酸が存在しても問題がない事がわかった。二酸化チタンは濃硫酸には約 100°C で、比較的容易に溶解する。この溶液からは低温では硫酸チタンを生成するのであるが、この硫酸チタンは高温 (700°C) にて分解し、二酸化チタンとなる。この二酸化チタンへの分解をフィラメント上で行なわせ、更に TiO^+ としてイオン化させようと試みたのが (C) であり、この硫酸処理法が表面電離法に問題なく応用できることがわかった。したがって、試料およびスパイクは硫酸で処理するのが適當と思われる。

なお、測定時間は、40 時間以上の長時間を要しているが、これは操作法の検討によって、短縮すべきである。

VI. おわりに

以上、チタンの同位体希釈法による定量を目的として、室蘭工大型表面電離質量分析計による、チタンの同位体比測定における基本的条件を検討し、感度 10^{-10}g 、精度 1% と同位体希釈法によるチタンの極微量に十分応用できる結果を得た。

質量分析計操作上終始、助言助力をいただいた中村精次氏に感謝申し上げる。

(昭和 44 年 10 月 日本地球化学会討論会発表) (昭和 45 年 5 月 20 日受理)

文 献

- 1) M. Murozumi, et al.: Geochim. Cosmochim. Acta, **33**, 1247-1294 (1969).