

表面電離型質量分析計による カルシウム同位体比の測定

その他（別言語等）のタイトル	Calcium Isotope Determination by a Surface Emission Type Mass Spectrometer
著者	室住 正世, 重川 守
雑誌名	室蘭工業大学研究報告. 理工編
巻	7
号	1
ページ	77-85
発行年	1970-07-15
URL	http://hdl.handle.net/10258/3489

表面電離型質量分析計による カルシウム同位体比の測定

室住正世・重川 守

Calcium Isotope Determination by a Surface Emission Type Mass Spectrometer

Masayo Murozumi and Mamoru Omokawa

Abstract

Dolomite found in nature is generally accepted to be primary deposits from aqueous circumstances or the resulting products of diagenesis of limestone. Attention is given to the isotopic compositions of calcium and magnesium in dolomite and limestone, because the determination of the isotopic abundances of both elements might prove helpful in giving clues to the elucidation of the mechanism by which these rocks are formed in nature.

In this investigation, the method of calcium isotope determination has been established by using a mass spectrometer equipped with a newly devised ion source employing a single filament. Emphasis is placed upon the improvement in both sensitivity and precision required to detect natural fractionation of these isotopic abundances.

It is generally accepted that the isotope fractionation effect takes place during vaporizing of the element on a filament. A similar effect is actually observed in the determination of calcium isotope ratios by this surface emission type mass spectrometer. At lower temperatures of the filament, the degree of isotope fractionation is as follows:

$^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$: 2.5%, $^{43}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$: 1.4% and $^{42}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$: 1.5%,

while this effect becomes negligibly small at moderate temperatures. This isotope effect is not so serious to disturb geochemical consideration on genesis of these rocks.

Finally, it has become possible to determine 10^{-5} g Ca whereby the precision is 1-3% in standard deviation and the sensitivity is 10^{-10} g Ca in detection limit, and to treat calcium isotope geochemistry.

1. 緒 言

天然には広く石灰岩、白雲岩が存在し、これらの成因に関して従来は地質学、地球化学の分野で多くの研究者によって研究がなされてきた。しかしながら同位体に関する研究は少ない。近年、炭素、酸素の同位体比を測定している例があるが^{1)~6)}、石灰岩、白雲岩の生因に関する議論よりも酸素を地質学的温度計として用い、古代海水の温度を推定することに重きがおかれていた^{1)~2)}。一方、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属の同位体比測定例は少なく^{7)~9)}、しかも表面電離型シングルフィラメント、シングルコレクター方式を用いているの

は M. M. Backus⁸⁾, M. Murozumi et al¹³⁾ らのみである。

石灰岩、白雲岩の成因に関しては種々の過程が考えられる。

- 1) 海水からの直接沈澱
- 2) 石灰岩に海水が作用し、海水中のマグネシウムがカルシウムとおきかわるイオン交換反応
- 3) 石灰岩にマグマが作用する熱水交代作用

上記3種の反応についてのカルシウム、マグネシウムの同位体交換反応には、それぞれ異なる同位体交換平衡が存在することが予想される。したがって、石灰岩、白雲岩および海水中のカルシウムあるいはマグネシウムその他の微量元素の同位体比を測定することができれば、石灰岩、白雲岩の成因についての重要な情報を得ることができると思われる。しかしながら、本邦においては、これら岩石中の元素の同位体比を測定した例が全くなく十分な精度、感度をもったアルカリ土類金属の同位体比測定法を確立することが必要となっている。

本研究においては試料溶液の調製法、実験操作、フィラメント上で生ずる同位体分別効果、分析精度及び感度等、基本的実験条件につき検討した。使用した質量分析計は特別に設計されたものであり次の点に特徴がある。

1) 分析管とイオン源部分との間に分離バルブをつけ、試料交換のさいにこのバルブを閉じることで分析管内の真空度を常に $10^{-6} \sim 10^{-7}$ mmHg に保つことができる。この結果試料交換から測定にかかるまでに要する時間は30分ですむ。

2) 分析管の曲率半径を20 cm と小型化したかわりに磁場の強さを8,000 G とし高分解能を保持している。

3) コレクター部に二次電子増倍管を用い、感度を上げることができる。又、ファラデーキャップに切り換えることもできる。

4) 差動排気方式を採用し、分析管、イオン源の排気を別々の排気系統で排気できる。

5) 保護装置をとりつけ、断水、停電あるいは真空もれで分析管内の真空度が悪くなった場合には自動的に分析管、拡散ポンプ間のバルブが閉じ分析管、イオン源内部及び試料の汚染を防止できる。

以上の改良により、同位体比測定がきわめて良い条件で測定可能となった。

2. 実 験

2-A 装 置

i RM 60 型質量分析計 (日立製作所 K.K. 製)

a) イオン源～シングルフィラメント方式

b) 検出方法～シングルコレクター方式、二次電子増倍管採用 (pre amp. sensitivity ×

1~×1,000), 記録方式 (10 mV full scale×1~×1,000)

- ii HUS 4 型真空蒸着装置 (日立製作所 K.K. 製)
- iii NW 30 C 型 Spot Welder (日本アビオトロニクス K.K. 製)

2-B 試 薬

- i 硝酸は特級硝酸を全石英蒸留器で2回蒸留した。
- ii 過塩素酸は特級過塩素酸を硬質ガラス製蒸留器で減圧蒸留した。
- iii 水は銅製蒸留器で蒸留した水をさらに全石英蒸留器で2回蒸留した。

2-C 器 具

実験に用いた器具は過塩素酸蒸留器以外は全て石英, ポリエチレンあるいはステンレス製のものとし, 加温した硝酸中に1昼夜浸し洗滌後, 蒸留水で充分すすいで使用した。

2-D フィラメント

タンタルリボン (0.75×0.03 mm) をアセトン, 硝酸で洗滌後, spot welder でフィラメント支持台に溶接した。これを真空蒸着装置に入れ, ベルジャー内が真空度 10^{-5} mmHg になってからフィラメントに3 A の電流を5~6時間通し pre-heating してフィラメント中の不純物の焼き出しを行なった。

2-E 試料溶液

浦河地方の石灰岩 1 g を 200 メッシュに粉碎し, このうち 0.2 g 程度を正確にとり, テフロンビーカーに入れる。蒸留水 20 ml を加えて試料を懸濁させる。硝酸 (1:1) を徐々に加え炭酸ガスの発生がなくなってから, さらに小過剰の硝酸と過塩素酸を加えアルミ箔でカバーされた電熱器上で4~6時間加温した後, 遠心分離法により酸不溶物と溶液とを分離した。この溶液を試料溶液とした。

2-F 実 験 室

実験は空気清浄装置付で室温 20°C, 湿度 50%, 室内圧力が1気圧以上で外部の空気が入ってこないように設計された実験室内で行なわれた。

3. 実験結果および考察

3-A Ca^+ ピークの検出

試料溶液を石英毛细管にとり1滴 (Ca として $10 \mu\text{g}$ となるようにする) をフィラメントにのせる。フィラメントに1.0~1.4 A の電流を通し試料溶液をフィラメント上に乾燥固着させる。これをイオン化室に入れ, イオン化室内の空気をロータリーポンプ3台, 油拡散ポンプ2台でひき, 真空度を 10^{-7} mmHg にする。フィラメント電流を徐々に増す。フィラメント電流が1.5 A になると Ca は Ca^+ として検出される。フィラメント電流が2.1 A~2.4 A で Ca のイオン電流が最大となり安定なピークが得られ, これまでに要する時間は, 25~30時間であっ

た。Ca 同位体比測定中、質量分析計内の真空度は 10^{-7} mmHg に保たれた。イオン加速電圧、二次電子増倍電圧はそれぞれ 3,600 V, 2,500 V とし、磁場走査 1, 記録紙速度 10 mm/min で記録した。

3-B 試料溶液の検討

2-E で調製した試料溶液では酸不溶物を分離したが、この影響を検討した。新たな石灰岩 0.2 g を硝酸、過塩素酸で処理し溶液を遠心分離した後、酸不溶物にフッ化水素酸を加えて蒸発乾固をくり返し、試料を完全に溶解する。これを遠心分離した溶液と合わせ試料溶液とした。試料溶液調製の違いによる Ca 同位体比測定上の影響を表-1 に示す。

表-1 によれば試料溶液 I と II においては Ca 同位体比に大きな差異が認められない。同位体比を測定する場合、試薬からの汚染をさけることが重要であり、実験に用いる試薬の種類、量ともに少なく、実験操作が簡単であることが望ましいので、今後試料溶液は 2-E の調製法に従うこととした。

3-C 塩の種類による影響

試料を硝酸で処理した場合と塩酸で処理した場合との相異を検討した。

フィラメント温度を直接測定することができないので、フィラメントに流す電流値 (アンペア) をフィラメント温度の目安としている。表-2 によれば I, II ともに試料を塩酸で処理するよりも硝酸で処理した場合の方が低くなる結果が得られた。

一般に表面電離において電離度 α は次式で表わされる。

$$\alpha = C \cdot \exp \cdot [e(\varphi - I)/KT]$$

ここで

φ : フィラメントの仕事関数

I : 試料のイオン化電位

K : ボルツマン定数

T : フィラメント温度

C : 定数

上式は均一な金属表面でしかもイオンの加速電場が存在しない場合のみに近似的に成立す

表-1 試料溶液の違いによる Ca 同位体比の変動

Ca 同位体比	試料溶液	
	I	II
42/40×10 ³	6.65	6.63
43/40×10 ³	1.38	1.41
44/40×10 ²	2.13	2.12
48/40×10 ³	1.89	1.87

I: HF, HClO₄ で試料を処理し完全に溶解した場合

II: HNO₃, HClO₄ のみで処理した場合 (2-E と同じ)

表-2 塩の種類がイオン化効率に与える影響

	I		II
	K	Ca	Ca
Nitrate	1.1	1.5	2.1-
Chloride	1.5	2.1	2.6-

I: イオン電流が初めて出るフィラメント温度

II: 最大のイオン電流となるフィラメント温度

るものであり、イオン加速電場が存在する場合は複雑になるが上式と類似の関係は成立するものと思われる。したがって一定温度では試料のイオン化電位が低く、フィラメントの仕事関数が高い程、電離度 α は大となりイオン電流が大きくなる。したがってイオン電流を大きくするためには仕事関数の大きな金属をフィラメントとして用い、測定すべき元素のイオン化電位が事実上小さくなるような化合物にすることが必要となる。表-2において、同程度のイオン電流を得るためには試料溶液を塩化物とするよりも硝酸塩とした場合の方がフィラメント温度が低温ですむ、つまりイオン化効率が大きい。この結果はフィラメント上に塩化物、硝酸塩をのせ、表面電離を行なう場合、フィラメント表面に Ta-Cl, Ta-O の単原子層が生じ、Ta-O の仕事関数が Ta-Cl のそれよりも事実上大となるためであろう。W-フィラメントの場合、W 自身の仕事関数が 4.5 eV であるのに対し W-Cl, W-O の単原子層が形成されると仕事関数が事実上、4.8-5.2 eV, 6.3 eV になると云われている。Ta-フィラメントにおいても同様の現象が生じていると思われる。イオン化効率を大きくすること、イオン化室壁部からの記憶効果を少なくするためにフィラメント温度を低く保つことが必要であるため、試料溶液は塩化物よりも硝酸塩の方が適当である。

フィラメントは、1) 仕事関数が大きく、2) 蒸気圧が低く、3) 融点が高くて、4) 加熱しても不純物を放出しない金属が適当である。一般に W, Ta, Re 等が用いられ仕事関数はそれぞれ 4.5, 4.1, 4.9 eV といわれている¹²⁾。W は仕事関数は高いが高純度のものが得難く、K, Na を完全に焼き出すことは不可能である。Re は仕事関数、純度ともにすぐれているが高価である。したがって本実験では Ta をフィラメントとして用いている。

3-D フィラメント温度の変化による Ca 同位体比の変動

フィラメント温度、測定時間とともに Ca 同位体比がどのように変動するかを検討した。フィラメント電流 2.20 A, 2.28 A, 2.31 A で安定なピークをそれぞれ 5 本とり平均値を図-1, 図-2 に示した。測定時間は Ca のイオンピークが出現してから 15 時間, 23 時間, 26 時間たつている。⁴⁰Ca に対して ⁴²Ca, ⁴³Ca, ⁴⁴Ca の同位体比はしだいに大きくなり、フィラメント電流 2.3 A, 時間にして 25 時間たつとほぼ一定となった。

Yu. M. Miller は Ca 同位体比 (⁴⁴Ca/⁴⁰Ca) をシングルフィラメント方式で測定する場合、3 時間のうちに約 4% の同位体分別効果があると報告している⁹⁾。しかし Miller の実験値のパラッキは 3% であり精度が悪く、しかも同位体効果が時間に対して一定の傾向を示さないので同位体効果というよりは実験誤差を意味しているものと思われる。本実験における同位体分別効果は ⁴²Ca/⁴⁰Ca, ⁴³Ca/⁴⁰Ca, ⁴⁴Ca/⁴⁰Ca に対してそれぞれ 1.5%, 1.4%, 2.5% である。このように一度同位体分別が生ずるとその後同位体比が一定となってもその同位体比は真の値を示すものではなくなる。したがって天然に産する石灰岩の同位体比の変動を議論する場合は実験条件を同じくして標準試料からの偏差を用いて考察しなければならない。又、フィラメント上での同

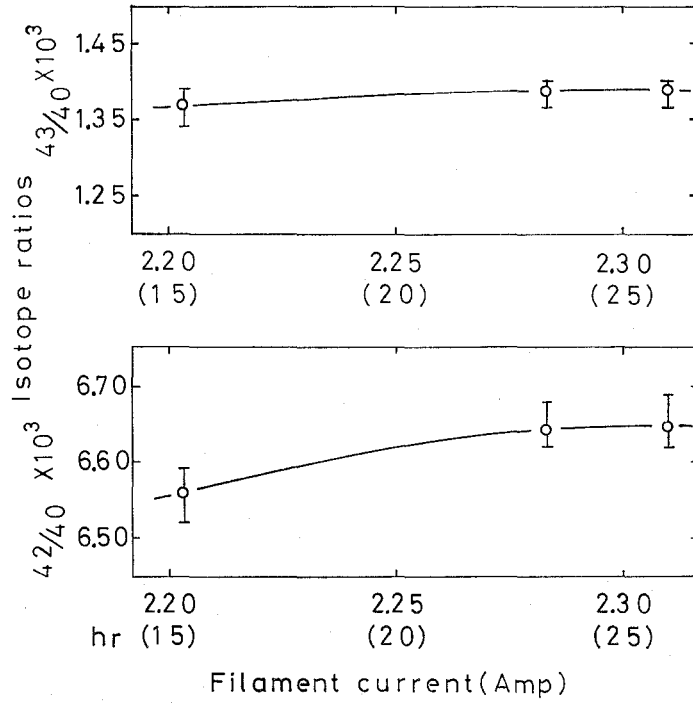


図-1 フィラメント温度変化と同位体比の変動

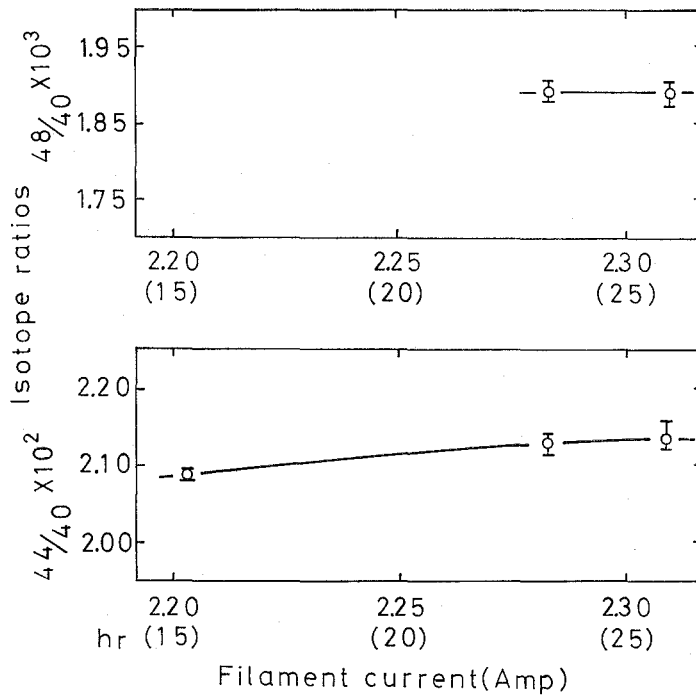


図-2 フィラメント温度変化と同位体比の変動

位体分別による誤差を完全におさえるためには同位体のイオン電流強度をすべて時間で積分する方法をとらなければならない。

3-E 精 度

同一試料をくり返し測定した場合の再現性を検討した。同一試料の測定を3回くり返し1度の測定につき8~10個の同位体比をとり測定値を表-3~5表に示した。

1, 2回目の標準偏差が1~3であるのに対し, 3回目の偏差が大きくなっているのはイオン電流の安定性によるものである。1, 2回目の測定においてはきわめて安定なピークを得ることができたが3回目は多少不安定であった。この結果偏差が大きくなったと思われる。このことは逆に, 十分なイオン電流強度で, 安定なピークを得ることができれば偏差1の精度で同位体比測定が可能であることを意味する。

イオン電流強度及び同位体比が一定であるということはフィラメント上での同位体の蒸発速度, イオン化効率が熱力学的に平衡状態となっていることを示している。したがって安定なピークを得るためにはフィラメント温度を厳密に制御できなければならない。本実験に用いた質量分析計は1/1,000 A 単位でフィラメント電流を変化させることができるが測定の度にフィラメントをとりかえるので, フィラメントの幾何学的位置や接触抵抗の変化, あるいは試料のフィラメント上での固着の状態の変化のために測定条件を完全に同一にすることは困難である。それ故に常に安定なピークを得るためには高度の技術と経験とを必要とする。

その他誤差を与える因子として ^{40}K の存在がある。天然には ^{40}K が0.0119% 存在し, これが ^{40}Ca のイオン電流を見かけ上大きくする可能性があると思われる。しかしCaのイ

表-3 くり返し精度 (1回目の測定値)

No.	42/40×10 ³	43/40×10 ³	44/40×10 ²	48/40×10 ³
1	6.66	1.39	2.13	1.88
2	6.62	1.37	2.12	1.87
3	6.69	1.40	2.16	1.91
4	6.62	1.39	2.13	1.89
5	6.62	1.40	2.13	1.91
6	6.62	1.40	2.13	1.88
7	6.65	1.37	2.12	1.89
8	6.68	1.39	2.13	1.88
平均	6.64	1.39	2.13	1.89
偏差 (%)	3	1	1	1

表-4 くり返し精度 (2回目の測定値)

No.	42/40×10 ³	43/40×10 ³	44/40×10 ²	48/40×10 ³
1	6.57	1.39	2.08	1.85
2	6.50	1.38	2.07	1.84
3	6.55	1.39	2.09	1.85
4	6.56	1.38	2.09	1.88
5	6.52	1.37	2.10	1.89
6	6.54	1.37	2.09	1.85
7	6.58	1.39	2.11	1.87
8	6.56	1.39	2.09	1.90
9	6.57	1.38	2.10	1.88
平均	6.55	1.38	2.09	1.87
偏差 (%)	3	1	1	2

オン化電位が 6.1 eV であるのに対し K のそれは 4.3 eV と低く、理論的には Ca のイオン電流が出現する前に K を追い出すことができる。実際の測定時においてはフィラメント電流が 1.1 A で K, 1.5 A で Ca のイオン電流が検出されるので、1.3~1.4 A で 5~10 時間放置して (Baking) K が蒸発減少するのを待つ。Ca 同位体比を測定する時点での ^{40}K のイオン電流強度を ^{39}K あるいは ^{41}K の強度から推定して ^{40}Ca と比べると $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ca} \approx 10^{-5} \sim 10^{-6}$ とな

表—5 くり返し精度 (3 回目の測定値)

No.	42/40×10 ³	43/40×10 ³	44/40×10 ²	48/40×10 ³
1	6.65	1.40	2.06	1.75
2	6.73	1.37	2.07	1.91
3	6.71	1.43	2.05	1.82
4	6.66	1.44	2.06	1.86
5	6.74	1.38	2.08	1.88
6	6.66	1.35	2.13	1.83
7	6.55	1.33	2.09	1.90
8	6.65	1.38	2.13	1.88
9	6.64	1.36	2.18	1.83
10	6.67	1.39	2.07	1.87
平均	6.67	1.38	2.09	1.85
偏差 (%)	5	3	3	4

った。Baking という操作を加えることにより ^{40}K の存在による誤差を無視することができる。

3-F 感 度

石灰岩中の同位体分布や微量元素の同位体比を測定する場合には試料量を少なくする必要がある。またイオン源内部の汚染による記憶効果を防ぐためにも試料量は微量な程良い。本実験の測定に用いた試料量は Ca として 10 μg であり検出感度を算出すると次のようになる。

試 料 量: 10 μg

イオン電流強度: 記録計 $\times 1,000$ (50 division) ~ 5 V

二次電子増倍管感度 $\times 100$

検 出 限 界 を 記録計 $\times 3$ (10 division) ~ 3 mV

二次電子増倍管感度 $\times 1,000$

とすると検出しうる最少試料量は

$$10 \times 100 / 1,000 \times 3 / 1,000 \times 10 / 50 \approx 6 \times 10^{-4} \mu\text{g} = 6 \times 10^{-10} \text{g}$$

つまり 6×10^{-10} g の Ca の存在を検出できることになる。

質量分析計の精度を落さず感度を上げるためには試料の化合物の形、フィラメントの種類などを考慮してイオン化効率を上げることが必要である。試料が塩化物と硝酸塩の場合では硝酸塩とした方がイオン化効率が高くなることは 3-C で述べた。フィラメントに関して、M. M. Backus らは Ta-フィラメント上に Pt を多孔質でざらざらした状態に電着させることによりイオン化効率を 10 倍高めることができると報告している⁹⁾。しかしながらこのように長い加工の過程を経てフィラメントの表面状態を変化させる場合、充分な純度を持ったフィラメントが得られるかどうか問題点があると思われる。

4. 結 語

以上の実験結果から表面電離型質量分析計を用いることにより簡単な実験操作でしかも充分な感度、精度をもって Ca の同位体比を測定できることが分かった。従来、表面電離法による同位体比測定ではフィラメント上での同位体分別効果が問題点とされていたが、本実験においては適切なフィラメント温度、及びフィラメント温度の増加速度をとれば同位体比が一定となることが分かった。

石灰岩中の Sr, Ba 等の微量元素のイオン電流もとらえられているのでこれら元素の同位体比測定も可能と思われる。

終わりに本研究を行なうにあたり御助言を戴いた渡辺寛人助教授と質量分析計の使用に際して助言助力を戴いた中村技官に深く感謝いたします。

(1970年1月 日本化学会北海道支部講演会発表) (昭和45年5月20日受理)

文 献

- 1) J. M. McCrea: J. Chem. Phys., **18**, 849-856 (1950).
- 2) S. Epstein, H. C. Urey, et al.: Bull. Geol. Amer., **64**, 1315-1326 (1953).
- 3) M. L. Keith, J. N. Weber: Geochim. Cosmochim. Acta, **28**, 1787-1816 (1963).
- 4) E. T. Degens, S. Epstein, Geochim. Cosmochim. Acta, **28**, 23-44 (1963).
- 5) R. N. Clayton, B. F. Jones, R. A. Berner: Geochim. Cosmochim. Acta, **32**, 415-432 (1967).
- 6) R. N. Clayton, et al.: Geochim. Cosmochim. Acta, **32**, 983-988 (1968).
- 7) A. C. Daughtry, D. Perry, M. Williams: Geochim. Cosmochim. Acta, **26**, 857-866 (1962).
- 8) M. M. Buckus, et al.: Geochim. Cosmochim. Acta, **28**, 735-742 (1963).
- 9) Yu. M. Miller, et al.: Geokhimiya, No. 10, 1169-1174 (1966).
- 10) E. J. Catanzaro, et al.: J. Geophys. Res., **71**, 1271-1274 (1966).
- 11) Yu. M. Artemov, et al.: Geokhimiya, No. 11, 1355-1359 (1966).
- 12) Michaelson. H. B.: Hand book of chemistry and physics, 44th ed. p. 2655.
- 13) M. Murozumi, J. T. Chow, C. C. Patterson: Geochim. Cosmochim. Acta, **33**, 1247-1294 (1969).