

# 同位体希釈表面電離質量分析法による超微量分析 —サブボイリング蒸留法による純水および薬品の精製と 重金属の定量—

材料・化学系（材料物性工学科） 中村精次

本研究は文部省科学研究費補助金・一般研究B「サブボイリング蒸留による超高純度試薬の精製法の研究」（研究代表者 室蘭工業大学 教授 室住正世）により実施されたものである。研究の成果は国内をはじめアメリカ、中国、ソビエトで開催された国際学会において招待講演で発表され、学会誌にも報告されている。

## 1. まえがき

高純度の純水や化学薬品の必要性、重要性は理学・工学の分野にとどまらず、広く研究・生産の場において認識され、需要が増大している。しかも高純度の純水や化学薬品中の不純物濃度が検定されていて純度が保証されていることが需要者にとって必要不可欠となってきている。しかし、市販装置による純水や市販最高級純度規格の薬品は需要者の要求に合致するとは限らない場合がある。

サブボイリング蒸留とは液体物質を沸騰点以下で加温することにより発生する蒸気を凝縮して精製する方法であるから、沸騰によるミストの発生を伴わないため高い精製効果が期待される。サブボイリング蒸留の特徴は生成物が超高純度であるが、欠点は精製速度が遅いことである。水、薬品を対象とし、Tl, Ag, Cu, Cd, Pb, Ni およびZn 濃度をパラメーターとして精製効果について述べる。それとともに上記金属成分の高感度精密分析法としての同位体希釈表面電離質量分析法について述べる。

## 2. 同位体希釈表面電離質量分析（IDSIMS）の原理

鉛を例にして IDSIMS (isotope dilution surface ionization mass spectrometry) について説明する。一定量の試料をテフロンビーカーにはかりとる。この試料中に含まれる鉛の量をXモルとする。鉛は<sup>204</sup>Pb, <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb の4つの安定同位体の混ざり合ったものである。これに<sup>206</sup>Pb 同位体を特別に濃縮した<sup>206</sup>Pb スパイクをYモル添加して、試料中の鉛Xモルと同位体平衡に到達させると<sup>206</sup>Pb と<sup>208</sup>Pbとの間にモル比で次の関係式が成立する。

$$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}} / \frac{^{206}\text{Pb}}{^{208}\text{Pb}} = \frac{\left( ^{208}\text{f}_{\text{sample}} \times X + ^{208}\text{f}_{\text{spike}} \times Y \right)}{\left( ^{206}\text{f}_{\text{sample}} \times X + ^{206}\text{f}_{\text{spike}} \times Y \right)} \dots\dots \quad (1)$$

$^{208} f_{sample}$  と  $^{206} f_{sample}$  は試料中の  $^{208} Pb$  と  $^{206} Pb$  の同位体存在比であり、  $^{208} f_{spike}$  と  $^{206} f_{spike}$  は  $^{208} Pb$  スパイク中の  $^{208} Pb$  と  $^{206} Pb$  の同位体存在比である。この式で  $^{208} f_{sample}$ ,  $^{206} f_{sample}$ ,  $^{208} f_{spike}$ ,  $^{206} f_{spike}$  をあらかじめ測定しておけば、左辺の  $^{208} Pb / ^{206} Pb$  を表面電離質量分析することにより X モルを知ることができる。 $^{206} Pb$  スパイクとともに  $^{107} Ag$ ,  $^{116} Cd$ ,  $^{65} Cu$ ,  $^{61} Ni$ ,  $^{203} Tl$  および  $^{68} Zn$  スパイクを同時に添加し、 $^{109} Ag / ^{107} Ag$ ,  $^{114} Cd / ^{116} Cd$ ,  $^{63} Cu / ^{65} Cu$ ,  $^{58} Ni / ^{61} Ni$ ,  $^{205} Tl / ^{203} Tl$ , および  $^{66} Zn / ^{68} Zn$  を測定すれば、銀、カドミウム、銅、ニッケル、タリウム、亜鉛を同時に定量することができる。これらの成分に対する検出限界は  $10^{-12} \sim 10^{-15} g$  であり、同位体比の測定精度は変動係数で 0.5% 以内である。

### 3. クリーン実験室

ナノグラムレベルを分析対象とするため、ピコグラムの汚染を制御できるクリーン実験室が必要である。水や薬品の精製および試料調製に用いたクリーン実験室の内壁はステンレス (SUS 304 製) で床はエポキシの鏡面である。Class 20万～100万個/ $f\ t^3$  の外気をナイロンフィルターおよび活性炭フィルターで 1 回濾過する。さらに H E P A (超微細ガラス纖維フィルター) で 2 回濾過して各室内に加圧供給する。室内の気圧を 200～300 Pa 高くして外気の流入を防いでいるがこのことで 0.3 ミクロン以上の粒径をもつものを除くことができ、重量として 99.98% 以上のエアロゾルを除去し Class 100 を保持している。

実験室内には試料調製専用のクリーンベンチとクリーンドラフトが設置されているが室内空気を更に H E P A フィルターで 2 回濾過して供給しており稼動時には実質 Class 0 個/ $f\ t^3$  の実験室環境が保たれている。

### 4. 質量分析計

本研究には日立 R M U - 6 型表面電離質量分析計を使用した。イオン源はレニウムシングルフィラメント、イオン加速電圧 3600 V、イオン軌道半径 20 cm、偏向角 90° の Nier 型、磁場強度は 0～8000 gauss である。検出器はファラデーコレクターまたは Cu - Be 合金製の 2 次電子増倍管 (印加電圧 2500 V, 10 段増幅) である。本装置の検出感度は  $10^{-10} A$  である。イオン電流は電圧に変換されペンレコーダーおよびコンピューターシステムにより計測される。分析管内は常に  $10^{-2} Pa$  に保たれている。Fig. 1 に質量分析計の概略図を示した。

### 5. I D S I M S に用いる 7 成分混合スパイクの調製

Oak Ridge National Laboratory, Tenn., U.S.A. より輸入した  $^{203} Tl_2O_3$ ,  $^{107} Ag$

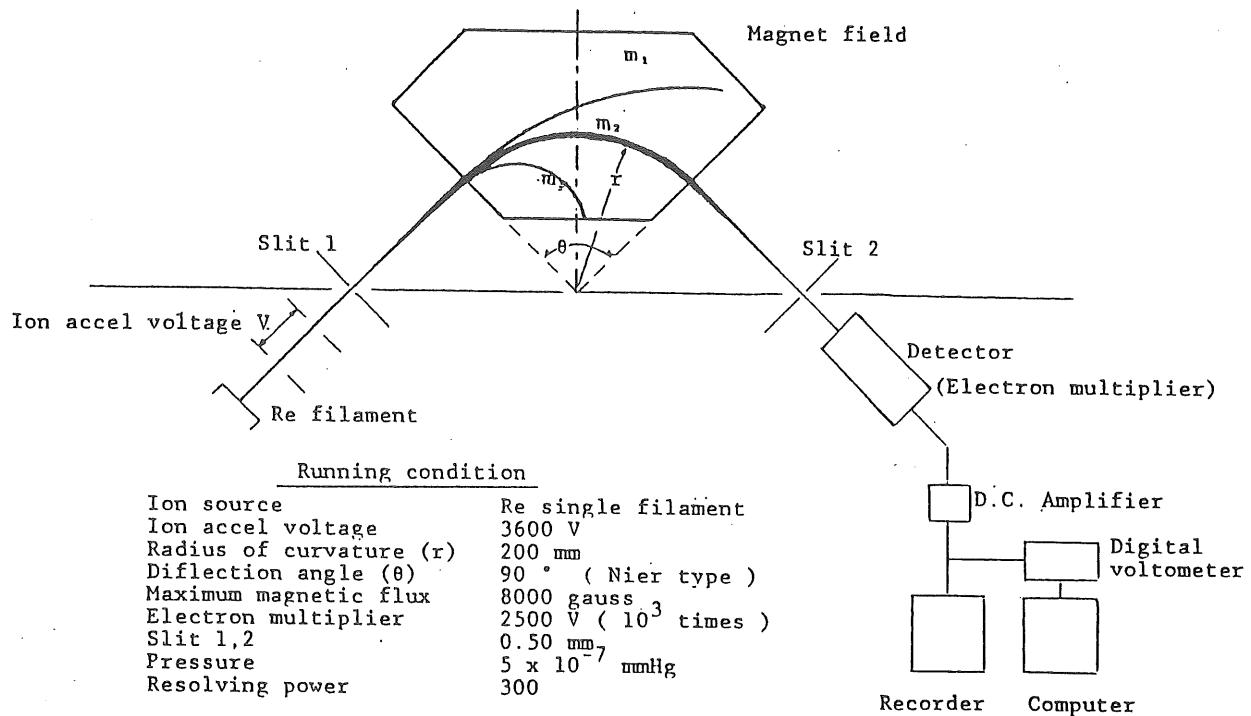


Fig.1 Hitachi RMU-6 Mass spectrometer

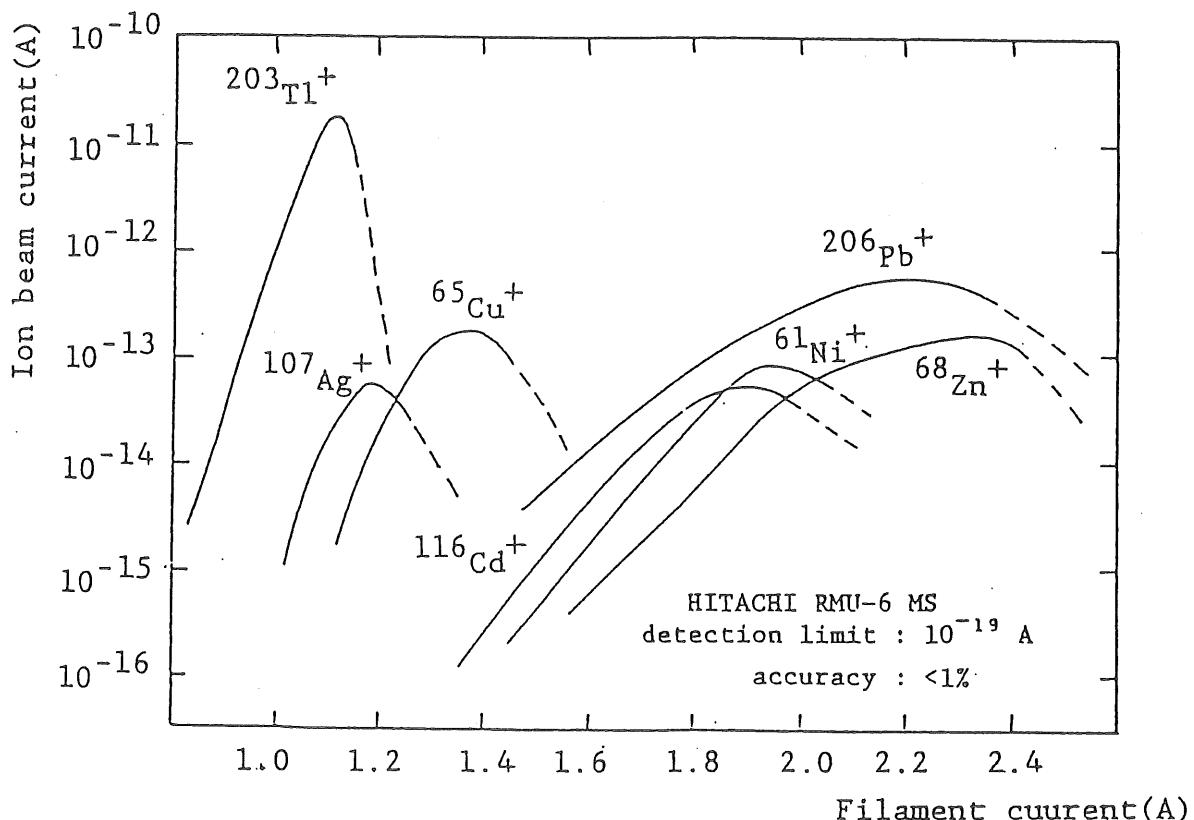


Fig.2 Emission of Mono-valent Ion Beam from each  $0.1\mu\text{g}$  of Metal loaded on the Re-Ionization Filament

Table 1 Isotopic abundance and concentration of a seven-componentspike solution

Spike	Total con- centration $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	Concentration $\text{nmo1}\cdot\text{g}^{-1}$	Isotopic abundance		
			Total	Each spike	spike Commercial metal
$^{203}\text{Tl}$	0.0710	0.350	$^{203}\text{Tl}$ 0.332	0.9497	0.2950
			$^{205}\text{Tl}$ 0.018	0.0503	0.7050
$^{107}\text{Ag}$	0.0888	0.831	$^{107}\text{Ag}$ 0.816	0.9822	0.5135
			$^{109}\text{Ag}$ 0.015	0.0178	0.4865
$^{65}\text{Cu}$	0.2355	3.628	$^{63}\text{Cu}$ 0.012	0.00332	0.6909
			$^{65}\text{Cu}$ 3.616	0.9967	0.3091
$^{116}\text{Cd}$	0.0237	0.205	$^{106}\text{Cd}$ 0.0000	0.0000	0.01215
			$^{108}\text{Cd}$ 0.0000	0.0000	0.00875
			$^{110}\text{Cd}$ 0.0004	0.0021	0.1239
			$^{111}\text{Cd}$ 0.0005	0.0024	0.1275
			$^{112}\text{Cd}$ 0.0010	0.0051	0.2407
			$^{113}\text{Cd}$ 0.0007	0.0034	0.1226
			$^{114}\text{Cd}$ 0.0027	0.0132	0.2826
			$^{116}\text{Cd}$ 0.1997	0.974	0.0758
			$^{204}\text{Pb}$ 0.000000	0.000000	0.0148
$^{206}\text{Pb}$	0.1285	0.624	$^{206}\text{Pb}$ 0.6236	0.9993	0.2036
			$^{207}\text{Pb}$ 0.00013	0.000212	0.2261
			$^{208}\text{Pb}$ 0.00027	0.000440	0.5333
$^{61}\text{Ni}$	0.2055	3.382	$^{58}\text{Ni}$ 0.121	0.0358	0.6788
			$^{60}\text{Ni}$ 0.207	0.0613	0.2623
			$^{61}\text{Ni}$ 3.002	0.8876	0.0119
			$^{62}\text{Ni}$ 0.0473	0.0140	0.0366
			$^{64}\text{Ni}$ 0.0044	0.0013	0.0108
$^{68}\text{Zn}$	0.2104	3.098	$^{64}\text{Zn}$ 0.0099	0.0032	0.4889
			$^{66}\text{Zn}$ 0.0084	0.0027	0.2781
			$^{67}\text{Zn}$ 0.0040	0.0013	0.0411
			$^{68}\text{Zn}$ 3.075	0.9925	0.1857
			$^{70}\text{Zn}$ 0.0009	0.0003	0.0062

Ag メタル,  $^{65}\text{CuO}$ ,  $^{116}\text{CdO}$ ,  $^{206}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $^{61}\text{Ni}$  メタル, および  $^{68}\text{ZnO}$  の各スパイクをそれぞれ 5 % 硝酸に溶解し, テフロンびんに保存した。各重金属の同位体存在比を実測した。各スパイク溶液の濃度は、それぞれの 99.999 % の金属を溶解して調製した標準溶液に対して検定した。この各スパイク原液を混合希釈し 7 成分混合スパイク溶液を調製した。同位体存在比および濃度を Table 1 に示した。表中で  $^{63}\text{Cu}$  の同位体存在比が高いので、 $^{65}\text{Cu}$  スパイクを選ぶことにより精度良く分析することができる。また、Pb についても同様に  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  のいずれのスパイクも購入することができるが、ピークのティリングのオーバーラップを考慮して  $^{206}\text{Pb}$  スパイクを選定し  $^{208}\text{Pb}$  を対象として同位体比を求める。

## 6. 表面電離質量分析

質量分析計のイオン源であるレニウムシングルフィラメントに T I, A g, Cu, Cd, Pb, Ni および Zn スパイク  $0.1 \mu\text{g}$  をローディングして、フィラメント温度を上昇させるとイオン化現象が生ずる。フィラメント温度が約  $1000^\circ\text{C}$  で T I が極大強度に達する。続いて  $1200^\circ\text{C}$  で A g が、Cu は  $1400^\circ\text{C}$  で極大に達する。他の Cd, Pb, Ni, Zn も Fig. 2 のように分別的なイオン化を生ずるのでこれを用いて 7 成分の同時分析が可能である。各々のイオンビームが極大に達したと考えられるときに質量分析計の磁場を操作し、同位体比を測定する。

## 7. サブボイリング蒸留装置

### 7.1 テフロン装置

Fig. 3(A)に装置の概略図を示した。1リットル容量のテフロンびんをテフロンブロックで  $90^\circ$  に連結した装置である。片方のびんに原料を入れ、外部から赤外線ランプで加温して蒸気を発生させ一方の水冷したびん中に凝縮する。外気に触れることなくサブボイリング蒸留が可能で、特にフッ化水素酸の精製には欠くことのできない装置である。

### 7.2 石英製レトルト装置

Fig. 3(B)に装置の概略図を示した。水の精製効果を上げるために考案された1リットル容量の石英製レトルトを母体とし、立ち上がり部分を  $10\text{cm}$ 、側管部を  $30\text{cm}$  と長くしたもので凝縮部は空冷方式である。しかし、装置の材質や構造が十分ではなく閉鎖系での連続精製は不可能であるという欠点をもっている。

### 7.3 T-1030, T-1330 新型石英製サブボイリング装置

新たに設計・製作した新型石英製サブボイリング蒸留装置の概略を Fig. 3(C) に示した。基本ユニットは 2 リットルのフラスコを母体とし、発生した蒸気を上部で凝縮する方法である。蒸留効果を上げるために液面を  $150\text{cm}^2$  に広げ、また精製効果を上げるために液面と凝縮部間の距離を長くし、凝縮部へのミストの混入防止に配慮している。閉鎖系での連続稼動と精製効果の向上を目的として、同一型の装置を連結して 3 重連とし、空気との接触を断ちつつ連続的なサブボイリング蒸留が可能である。石英材質は東芝セラミックス社の材質試験結果を基に T-1030 石英を選定した。この材質中には  $0.5\text{ppm}$  の銅が含有されているため、内壁より銅の溶出による汚染が考えられる。T-1030 石英を高温で脱銅処理し銅の含有量を  $0.1\text{ppm}$  とした T-1330 石英を用いたサブボイリング蒸留装置も製作した。これによって、材質から銅の溶出を抑え、精製効果をさらに高めることを可能にした。

Table 2 に蒸留装置の材質、蒸留温度、精製速度を示した。サブボイリング法の欠点は沸騰法に比べ精製速度が遅い点である。沸騰法では  $11 \sim 43\text{Kg/day}$  で精製す

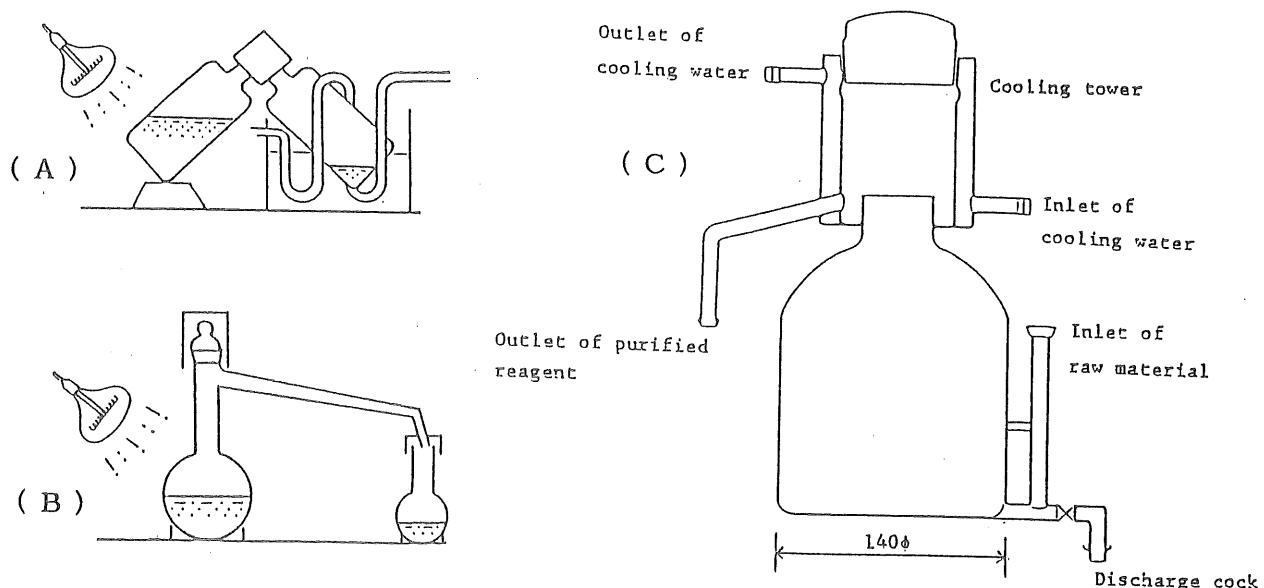


Fig.3 Sub-boiling Still

Table 2 Distillation rate of water at various temperature

	Distillation Temp. °C	kg · day⁻¹
Muroranshi Tap water	—	—
Commercial, hard glass	100	43.2
Pyrex glass	100	11
, 2-Step · quarz, 1st	100	17
, , 2nd	100	11
Newly devised Tl330 quarz duplicate	100	7.44
	100	7.44
Commercial subboiling still hard glass	70	4
Hand made, retort, quartz	85	0.15
Newly devised Tl030 quartz	75	1.09
" duplicate	75	0.99
Newly devised Tl330 quartz	78	0.96
" duplicate	78	0.96
Newly devised Tl330 quartz	92	1.76
" duplicate	92	1.76

Table 3 Purification degree (from Tap water to ultra pure water) examined by IDSIMS [ng · Kg⁻¹]

Distillation Temp. °C	Tl	Ag	Cu	Cd	Pb	Ni	Zn
—	0.36	0.11	823	14.3	13.6	931	29800
100	0.00	0.04	8.96	0.08	0.83	11.8	8.30
100	0.01	0.03	4.75	0.04	2.99	904	6.75
100	0.03	—	4.72	0.23	0.69	—	—
100	0.00	0.00	2.20	0.02	0.09	16.3	1.29
100	0.00	0.01	0.19	0.007	0.01	13.7	0.80
100	0.00	0.00	0.16	0.002	0.008	13.2	0.75
70	0.00	0.00	2.00	0.01	0.53	17.2	1.80
85	0.03	—	3.15	0.19	0.47	—	—
75	0.00	0.00	0.14	0.00	0.01	1.94	0.53
75	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.39	0.12
78	0.00	0.00	0.00	0.005	0.00	1.07	0.15
78	0.00	0.00	0.01	0.002	0.00	0.92	0.11
92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.18	0.12
92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.14	0.11

Table 4 Heavy metals Concentration in purified water and reagents by sub-boiling distillation

Reagents	Distillation	Concentration ( ng·kg <sup>-1</sup> )					
		still	Tl	Ag	Cu	Cd	Pb
H <sub>2</sub> O	T-1030	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.39
	T-1330	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.1
HCl	T-1030	0.00	0.00	5.42	0.00	0.03	25.1
	T-1330	0.00	0.00	0.83	0.01	0.02	24.8
HNO <sub>3</sub>	T-1030	0.00	0.00	1.98	0.02	0.12	22.3
	T-1330	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	22.4
HClO <sub>4</sub>	T-1030	0.00	0.00	0.88	0.00	0.00	2.15
	T-1330	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	1.06
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Quartz	0.11	—	16.8	0.37	11.7	—
HF	Teflon	0.00	0.00	88.0	1.71	1.83	137
CHCl <sub>3</sub>	T-1030	0.00	0.00	0.44	0.02	0.00	1.98
	T-1330	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	1.79
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T-1030	0.00	0.00	7.55	0.04	0.00	3.41
	T-1330	0.00	0.00	1.43	0.07	0.06	33.0
CH <sub>3</sub> COOH	T-1030	0.00	0.00	40.5	0.07	0.00	21.3
	T-1330	0.00	0.00	4.76	0.00	0.00	235.
NH <sub>3</sub> ·aq	T-1030	0.00	0.00	1.58	0.10	0.53	29.8
	T-1330	0.00	0.00	1.39	0.00	0.15	20.6
2% KCN					0.00		

Table 5 Cadmium, lead and copper in purified water

Authors	Purification method	Concentration ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )			Analytical technique
		Cd	Pb	Cu	
M. Oehme et al	Deionization	0.1~0.15	0.4~0.8	1.0~1.5	A.S.V.
	Deionization - Distillation	0.08~0.1	0.3~0.5	1.0~1.5	
	Double Distillation	0.02~0.06	0.1~0.3	0.3~0.5	
	Filtration	<0.01	0.05~0.1	0.1~0.3	
T.Mitsuwa et al	Filtration	<0.01	<0.01	<0.1	
E.C. Kuehner		0.005	0.008	0.01	I.D.S.S.M.S.
R.W. Dabeca	Sub-boiling	0.002	0.007	0.003	A.A.S.
M.Murozumi et al	Distillation	0.00019	0.00047	0.0031	I.D.S.I.M.S..
This Work	(T-1030 unit)	0.00000	0.00000	0.00006	I.D.S.I.M.S..
	(T-1330 unit)	0.00000	0.00000	0.00000	

A.S.V. ;Anodic stripping voltammetry

A.A.S. ;Atomic absorption spectrometry

I.D.S.S.M.S. ; Isotope dilution spark source mass spectrometry

I.D.S.I.M.S. ; Isotope dilution surface ionization mass spectrometry

することができるが、石英レトルト法では0.15Kg/dayである。しかし、改良した新型サブボイリング装置により1~1.7Kg/day精製速度を上げることができた。

Table 3に精製された純水中の重金属濃度を示した。上段は沸騰蒸留法である。精製効果は見られるが石英2段蒸留水にさえ $10^{-9}\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$ のCu, Pb, Ni, Znが残存している。下段にサブボイリング蒸留した純水について示した。市販サブボイリング装置、石英レトルトによる精製では重金属の微かな残存が見られるが、T-1030装置によりTl, Ag, Cdを $10^{-11}\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$ まで除去することができた。T-1030装置で連続2回蒸留しても依然Cuが検出されたが、これは装置材質からの溶出と考えられる。そこでT-1030石英を脱銅処理したT-1330石英を用いた装置では1回のサブボイリング蒸留によりCu, Pbとともに $10^{-11}\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$ とすることができた。また、T-1330装置による沸騰蒸留では $10^{-9}\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$ の重金属が残り十分な精製効果を得ることができなかった。

ここでは純水を対象として述べたが、本法は液体試薬の精製にも利用できる精製法である。Table 4に精製された薬品中の重金属濃度を示した。

### 8. あとがき

各種の方法により精製した純水中のCu, Cd, Pbの濃度を $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ の単位でTable 5に示した。Oehmeらはイオン交換法、石英2段蒸留法、および濾過法により、また三輪らは濾過法により精製し、示差パルスアノーディックストロッピングボルタンメトリーにより検定している。Kuehner, Dabecaらはサブボイリング蒸留法により精製し、検定はそれぞれの同位体希釈法、原子吸光法により行っている。いずれの方法でも各金属の残存がみられるが、室住らによる方法では実質的にゼロとすることができる、他の方法と比較して優れていることがわかる。東芝セラミックスで精選されたT-1030石英とこれを脱銅処理したT-1330石英材料を用い、新型のサブボイリング蒸留装置を設計製作し純水の精製<sup>効果</sup>を検討した。この方法により得られた純水中のTl, Ag, Cu, Cd, Pbの濃度は $0.00\text{ng}\cdot\text{Kg}^{-1}$ 以下、すなわちIDSIMSによる検出限界であり、現在までに得られた濾過法、沸騰蒸留法、など各種の精製法に比較して重金属濃度のもっとも低い超純水、超高純度薬品を得ることができたものと考えられる。

近代化学・工学・生産現場においての超高純度の水・薬品の需要は急速に増大することは明らかである。サブボイリング蒸留法はこれらの分野において対応できる領域をさらに拡大するものと考えられる。

## 引用文献

- 1) M. Mrozumi, T. J. Chow, C. C. Patterson Geochim. Cosmochim. Acta, 33, 1247-1294(1969)
- 2) M. Zief and J. W. Mitchell, Contamination Control in Trace Element Analysis 98(1976)
- 3) R. P. Coppla and R. C. Hughes, Anal. Chem., 24, 768(1952)
- 4) J. W. Michell, G. L. Luke and W. R. Northover, Anal. Chem., 45, 1503(1973)
- 5) R. W. Dabeka, A. Mukytiuk, S. S. Berman and D. S. Russel, Anal. Chem., 48, 203(1976)
- 6) E. C. Kuehner, R. Alvarez, P. J. Paulsen and T. J. Murphy, Anal. Chem., 44, 2050(1972)
- 7) 三輪智夫, 水池敦, 分析化学, 28, 762(1979)
- 8) M. Oehme and W. Lund, Talanta, 27, 223(1980)
- 9) 室住正世, 中村精次, 日化, 1981, 122
- 10) 室住正世, 文部省科学研究費補助金・一般研究B「サブボイリング蒸留による超高純度試薬の精製法の研究」報告書(1984)