



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(その2)

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-07-14 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 中村, 精次 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3521

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 その2

中 村 精 次

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

Seiji Nakamura

Abstract

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

This method can be applied to the determination of potassium in polar snow-ices, which were collected around the Showa Station and at 29 points between the Showa Station and the South pole by the 8th and 9th South pole exploration parties.

Results show that potassium concentration in polar snow-ices is at the level of micro-gram in 1 kilogram of snow-ice.

I. 緒 言

前報告で室蘭工大型表面電離質量分析計を用い 5×10^{-7} g のカリウム化合物を試料として誤差 1% 以内、検出感度 $10^{-13} \sim 10^{-14}$ g をもって分析可能なことを報告した。

本報では 10^{-10} g 以下の超微量カリウムの量を、一定量の ^{41}K 同位元素をスパイクとして加え ^{39}K と ^{41}K の同位体比をシングルフィラメント方式による表面電離質量分析法によって測定することにより定量することが可能なことを述べる。

この方法を日本南極観測隊の第 8 次および第 9 次の極点旅行チームが採取した昭和基地から極点までの氷雪試料と昭和基地周辺の氷雪試料中のカリウムの分析に応用してカリウムの平均含有量が $4 \mu\text{g}/\text{kg}$ であることをみとめた。

II. 装 置

本研究に使用した装置は次のものである。

日立 RMU-6 型 質量分析計

日立 MS-3020 型 表面電離装置

日立 HUS-4型 真空蒸着装置

日本アビオトロニクス NW-30C型 スポットウェルダ―

イオン検出部には、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し記録計は10 mV から 10 Volt フルスケールまで7段に切替えて記録することができる。

イオン量の多い場合には、質量分析計のアンプの感度を4段に切替えて測定することも可能である。

III. 実 験

III-1 全石英二段式蒸溜装置による純水中の K の同位体希釈分析

III-1-1 試薬及び実験器具

a) 質量分析用純水

試料調製実験器具の洗滌に使用した水は銅製蒸溜器で得た水を更に特に注意して全石英製二段式蒸溜装置で蒸溜して得た。

b) 試 薬

^{41}K 同位元素 (スパイク), 日本放射性同位元素協会より入手

c) 実験器具

テフロンビーカー 容量 50 ml

石英製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滌装置一式

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

石英製絶縁ガイン

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, イオン源部付属品, 実験環境からの試料の汚染をさけるため, これらの実験器具はいずれもアセトンで洗滌後, 8N 硝酸に浸漬し純水にて洗滌した後ステンレス製乾燥器中で乾燥した。

レンズ, リペラープレートなどはテフロン容器中にステンレス製器具はポリエチレン容器にそれぞれ厳重に保管した。

III-1-2 試料調製及び測定

特に注意して全石英二段式蒸溜装置で得た水をテフロンビーカーに 20.4330 g 正確に秤取し, これに濃度 1.4152 $\mu\text{g/g}$ の ^{41}K スパイクを 0.0288 g 正確に秤取して加えた。加えたスパイ

量は $0.0408 \mu\text{g}$ でこれをよ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 ml まで濃縮した。この試料の全量をあらかじめ熱処理したタンタルフィラメント上に石英製キャピラリーを用いて塗布し十分乾燥し固着させた。この試料フィラメントをイオン源部に装着し ^{39}K と ^{41}K の同位体比を測定した。

なお測定条件及び ^{41}K スパイク濃度と原子比は Table 2 に記載した。

III-1-3 分 析 値

全石英製純水中の分析値を Table 1 に示した。

Table 1. 全石英製純水中の K の分析値 (Sensitivity \times 1000)

	^{39}K ピークの高さ (ミリボルト)	^{41}K ピークの高さ (ミリボルト)	$^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$
1	10.95×100	12.18×1000	11.1
2	11.78×100	13.00×1000	11.0
3	12.50×100	13.80×1000	11.0
4	13.15×100	14.48×1000	11.0
5	13.70×100	15.12×1000	11.0
6	14.37×100	15.75×1000	11.0
7	14.90×100	16.32×1000	11.0
8	15.32×100	16.90×1000	11.1
9	15.70×100	17.38×1000	11.0
10	16.25×100	17.86×1000	11.0
平 均			11.0

IV-3 の (1) 式にしたがってカリウムの濃度を求めた結果全石英製純水中の K 濃度は $0.17 \mu\text{g}/\text{kg}$ 含有されていることがわかった。

IV. 南極氷雪水中のカリウムの同位体希釈分析

IV-1 試料の調製

氷雪試料は Fig. 3 に示した 21 地点で採取された 29 試料である。この試料は冷凍庫に納められ溶解を防止するための細心の注意のもとに輸送されたものである。試料は本学に到着と同時に清浄な実験室にうつされた後、よく洗滌された容量 10 l の広口ポリエチレン容器中にうつした。この壘をポリエチレン袋で三重に保護し空気などから試料が汚染されることを防止した。こうした後室温にて溶解し質量分析用試料に供した。

質量分析用試料は次のようにして調製した。まず氷雪溶解水試料をテフロンビーカーに秤取り ^{41}K スパイクの一定量を加える。

測 定 例

試料は No. 22 の 1, X-37 9.6 m 地点のものである。

テフロンビーカー重量	27.4436 g
テフロンビーカー+氷雪溶解水試料重量	32.2139 g
テフロンビーカー+氷雪溶解水試料+ ⁴¹ K スパイク溶液重量	32.2261 g
試料量	4.7703 g
添加 ⁴¹ K スパイク溶液量	0.0122 g=0.0173 μg (⁴¹ K)

氷雪溶解水試料 4.7703 g をテフロンビーカーに正確に秤取する。予備測定によりこの試料中にはおよそ 10^{-8} g の K が含まれているものと考えられる。当量になるように ⁴¹K スパイク 0.0173 μg を加えるがその原子比及び濃度を Table 2 に示した。⁴¹K スパイク対試料中の ³⁹K の同位体比をおよそ 1:1 になるようにした時最も分析精度の高い結果が得られるが、1:10 或いは 10:1 の濃度範囲でもなお 1% の誤差をもって測定可能である。

Table 2. ⁴¹K スパイクの原子比及び濃度

³⁹ K	0.82%
⁴¹ K	99.18%
⁴¹ K スパイク濃度	1.4152 μg/g

⁴¹K スパイクを加えた試料をテフロンビーカーごとステンレス容器にうつし、窒素ガス気流中で低温度で加熱しおよそ 0.05 ml まで濃縮する。

IV-2 試料塗布法及び測定

真空蒸着装置内で 3.0~3.5 Amp の電流を通じあらかじめ熱処理したタンタルフィラメントは質量分析の空試験によるとフィラメント電流 1 Amp 以下では K は検出されない。

このフィラメント上に濃縮試料を石英キャピラリーを用いて塗布してから十分乾燥し固着させた。この試料フィラメントをイオンソース部に装着した。同位体比の測定条件は次の通りである。

真空度	10^{-7} mmHg
加速電圧 (HV)	3,600 Volt
マルチプライヤ電圧	2,500 Volt
磁場 (コイルカレント)	76~79 mA

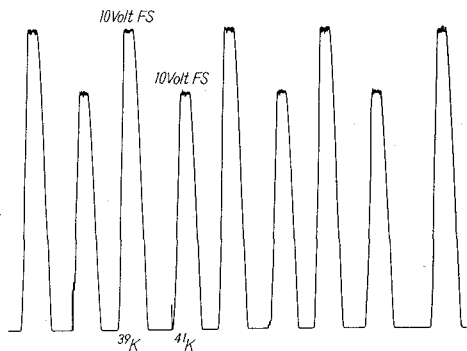


Fig. 1. ⁴¹K スパイク対試料中の ³⁹K のピーク

で測定した。Fig. 1 には ³⁹K と ⁴¹K のピークを 10 Volt フルスケールで繰返し測定例を示した。この場合 ⁴¹K スパイク対試料中の ³⁹K の同位体比がほぼ 1:1 になっているが、このような場合にもっとも正確に試料中のカリウム量を定量することができる。

IV-3 分析結果

分析値は Table 3 に示した。

Table 3. 分 析 値

	³⁹ K ピークの高さ (ミリボルト)	⁴¹ K ピークの高さ (ミリボルト)	⁴¹ K/ ³⁹ K
1	11.73×1000	9.25×1000	0.789
2	11.78×1000	9.30×1000	0.790
3	11.83×1000	9.39×1000	0.793
4	11.85×1000	9.38×1000	0.792
5	11.85×1000	9.35×1000	0.790
6	11.76×1000	9.33×1000	0.793
7	11.75×1000	9.32×1000	0.793
8	11.70×1000	9.28×1000	0.793
9	11.68×1000	9.25×1000	0.792
10	11.67×1000	9.22×1000	0.790
平 均			0.792

Table 3 の ⁴¹K/³⁹K の同位体比の平均値からカリウム量は次式により求められる。

$$\alpha = 0.0173 \frac{(0.991) - (0.0082)(0.792)}{(0.792)(0.935) - (0.0647)} \times \frac{39.1}{40.9} \quad (1)$$

試料 1 kg 中のカリウム濃度に換算すると 5.1 μg/kg となった。この際の誤差 ±0.25%、検出感度は 10⁻¹⁴ g である。

³⁹K, ⁴¹K の一対を測定するのに 4 分間を要する。普通 10 対のピークをかかせ ⁴¹K/³⁹K の同位体比を求めるが、その所要時間中におけるピークの高さの変動を 1% 以内におさめることができたし、⁴¹K/³⁹K の変動は ±0.002/0.792=0.25% にとどめることができた。このように正確に測定できる最大の理由は、フィラメント電流の厳密な制御装置の設計製作に成功しているためと言える。

V. 同位体比測定

V-1 K の同位体比測定

氷雪試料中のカリウムの同位体比は試料 30 g を窒素ガス気流中で濃縮して測定した。試料は 77°51^S, 41°10^E のものを用いた。一方全石英製二段式蒸溜装置で得た純水中のカリウムの同位体比は純水 50 g を濃縮して測定したが、それぞれの結果は次のようであった。Fig. 2 には純水中のカリウムの同位体比のピークを示した

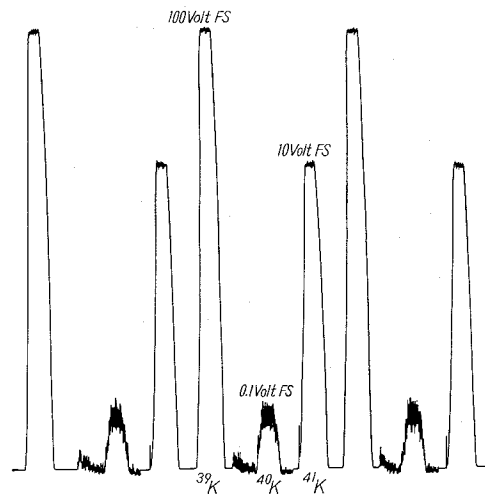


Fig. 2. 全石英製純水中の K の同位体ピーク

ものであるがこの場合

^{39}K は 100 Volt フルスケール (F.S)

^{40}K は 0.1 Volt フルスケール (F.S)

^{41}K は 10 Volt フルスケール (F.S)

で記録してある。

V-2 測 定 値

Table 4 及び Table 5 には各々の同位体比の測定値を示した。

Table 4. 純水中の K の同位体比

	^{39}K ピークの高さ (ミリボルト)	^{40}K ピークの高さ (ミリボルト)	^{41}K ピークの高さ (ミリボルト)	$^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$
1	16.86×10000	2.06×10	11.66×1000	0.0692
2	17.08×10000	2.08×10	11.83×1000	0.0693
3	17.25×10000	2.05×10	11.92×1000	0.0691
4	17.30×10000	2.03×10	12.00×1000	0.0693
5	17.38×10000	2.05×10	12.04×1000	0.0693
6	17.30×10000	2.02×10	12.00×1000	0.0694
7	17.24×10000	2.02×10	11.93×1000	0.0692
8	17.08×10000	2.05×10	11.82×1000	0.0692
9	16.92×10000	2.07×10	11.70×1000	0.0692
10	16.76×10000	2.02×10	11.60×1000	0.0692
平 均				0.0692

Table 5. 氷雪試料中の K の同位体比

	^{39}K ピークの高さ (ミリボルト)	^{40}K ピークの高さ (ミリボルト)	^{41}K ピークの高さ (ミリボルト)	$^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$
1	15.23×10000	1.90×10	10.55×1000	0.0693
2	15.68×10000	2.02×10	10.90×1000	0.0695
3	15.48×10000	1.95×10	10.72×1000	0.0693
4	15.18×10000	1.82×10	10.52×1000	0.0693
5	14.85×10000	1.80×10	10.25×1000	0.0690
6	14.53×10000	1.80×10	10.03×1000	0.0690
7	14.20×10000	1.76×10	9.82×1000	0.0692
8	13.88×10000	1.70×10	9.62×1000	0.0694
9	13.72×10000	1.63×10	9.50×1000	0.0693
10	13.53×10000	1.63×10	9.35×1000	0.0691
平 均				0.0692

Table 6 には全石英製純水及び氷試料中の同位体比と原子比を示した。(1)式を用いて氷雪試料中のカリウム濃度を求めるにあたりこの数値を代入した。

VI. 南極氷雪中の K の定量

VI-1, Fig. 3 には南極観測隊第8次及び第9次の極点旅行隊が、昭和基地から極点までの試料を採取した地点を示した。

Table 7 には、これらの試料中の化学成分を示したが一般に Na は平均 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$, K は 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Mg は 3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であった。但しこれらは冷凍濃縮原子吸光分析法により求めた分析値である。

Table 8 は Rockefeller Plateau, Byrd St, 215 km NE Byrd St の試料についての M. Murozumi, C. C. Patterson による分析値で $69^{\circ}00\text{S}$, $39^{\circ}40\text{E}$ における菅原健による分析値を参考資料として記載した。

同位体希釈分析法による分析値を Table 9 に示した。同一試料での繰返し分析である。1回目と2回目の分析結果はよく一致した。1回目の方が2回目にくらべ大きい値を示している。これは1回目の試料は濃縮の際に大気により汚染されたものと思われる。

特にステンレス容器中におくりこむ窒素ガスの流量が少なかったためによごれた空気の混入が主な原因と考えられる。 $70^{\circ}50\text{S}$, $43^{\circ}05\text{E}$ から $88^{\circ}50\text{S}$ $41^{\circ}00\text{E}$ までは昭和基地から極点までの試料中の K 濃度であり, No. 20 F 100 から氷河までのものは昭和基地周辺で採取された試料である。また昭和基地周辺の K の平均含有量は No. 22 の 2, $\times 37$ を除いて 1回目 4.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 2回目 3.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であった。氷河は 125~132 $\mu\text{g}/\text{kg}$ と他のものと比較し約 25 倍濃度の高い数

Table 6. 同位体比及び原子比

	全石英製純水 (%)	氷雪試料 (%)
^{39}K	93.5	93.5
^{40}K	0.011	0.012
^{41}K	6.47	6.47
$^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$	0.0692	0.0692

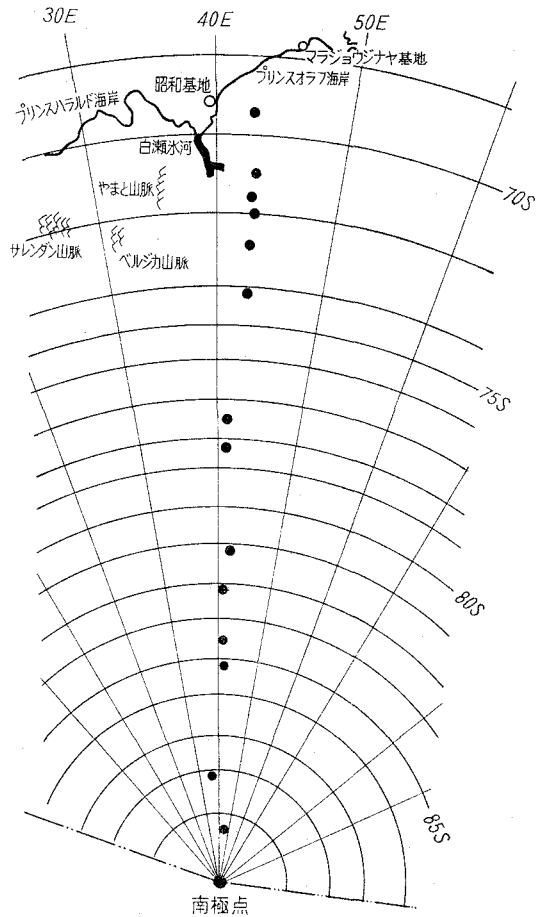


Fig. 3. 試料採取地点

Table 7. 化学成分含有量 (冷凍濃縮原子吸光分析法による)

		Na ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	K ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Mg ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
70°01 ^S	43°06 ^E	31	2.5	2.3
70°50 ^S	43°05 ^E	43	5.5	3.9
70°00 ^S	42°50 ^E	63	5.0	6.5
76°58 ^S	45°50 ^E	16	2.9	3.8
77°51 ^S	41°10 ^E	28	1.2	2.2
78°84 ^S	40°45 ^E	42	8.6	4.6
82°49 ^S	40°17 ^E	32	7.5	4.2
87°10 ^S	39°30 ^E	25	3.6	1.7
88°09 ^S	41°00 ^E	22	3.6	1.8
88°50 ^S	41°00 ^E	23	0.9	4.0

Table 8. 参 考 資 料

		Na ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	K ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Mg ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Rockefeller Plateau		32	1.6	4
Byrd St.		23~38	1.3~2.5	3~7
NE, Byrd, St,			1.4~1.6	1.4
69°00 ^S	39°40 ^E	5,300		610

Table 9. 同位体希釈分析法による K 濃度

試 料	1 回 目		2 回 目	
	($\mu\text{g}/\text{kg}$)		($\mu\text{g}/\text{kg}$)	
イオン交換水	0.19		0.33	
全石英製二段式蒸溜水	0.17		—	
70°50 ^S	6.3		—	
73°02 ^S	6.8		—	
77°51 ^S	2.1		—	
78°21 ^S	10.9		—	
88°50 ^S	3.8		—	
No 20 F 100	5.0		3.9	
No 21 F 200	4.9		4.5	
No 22の1×37	6.2		5.1	
No 22の1×37	11.2		10.9	
No 23 F 170	3.0		2.9	
No 23 F 240	3.1		1.9	
氷 河	132		125	

値を示す特徴が見出された。一般に使用されているイオン交換水及び著者の使用している銅製蒸溜器で1回更に特に注意して全石英製二段式蒸溜装置で蒸溜して得た純水中にもカリウムがなお含まれるがイオン交換水中では0.19~0.33 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 全石英蒸溜水中には0.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$ のカリウムが含有されていた。このことは超微量の化学成分の分析をおこなうにあたり純水中の可溶性成分を除去の必要性を示している。脱塩方法としてはこれらの純水を更に冷凍濃縮することが最良の方法と考えられる。純水を容量5 ℓ ~ 容量10 ℓ のポリエチレンビンに入れ冷蔵庫に納め約1週間を要し冷凍濃縮して氷10容水1容とし水相中にイオンを捕集し水相をすてる。これを繰返しおこなうことにより化学成分を完全に脱塩した後質量分析用純水として用いることができる。

室蘭工大型表面電離質量分析計のイオンソース部のフィラメント電流を厳密に調節することによって安定なイオンビームを得、Kイオン量を10 Volt 極大までに増幅して誤差0.25% 検出感度 10^{-14} gをもって同位体比を測定しえた。

応用例としてこの方法によれば繰返し蒸溜した純水、イオン交換水、南北両極氷雪中のK同位体比とその濃度をも測定しえた。

この研究は質量分析計の心臓部とも言えるイオンソース部の改良に関する基本研究の一つとして本学質量分析計室室長、室住正世教授の御指導のもとにおこなった。ここに記して心より感謝の意を表します。

(昭46. 5. 18 受理)

文 献

M. Murozumi, C. C. Patterson, J. T. Chow: *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 33, p. 1247-1294 (1969).

室住正世・中村精次: C. C. Patterson, 分析化学, 第19巻, 第8号, p. 1057-1063, 昭和45年.

中村精次: 室蘭工業大学研究報告(理工編), 第7巻, 第1号, p. 95-102, 昭和45年.