アトラス CH 4 型質量分析計による鉄同位体比の測定

後藤 秀弘, 鈴木 進, 岸本 睦義, 山村 義信, 野村 晃*

アトラス CH 4/IV 型質量分析計を使用してダブルフィラメント方式による表面電離法で鉄の同位体比を分析した。試料には取り扱いが容易な酸化第二鉄を使用した。じゅうぶんなイオン電流を得るには鉄 100 μg が必要であった。しかしながら、酸化第二鉄からの鉄イオンの放出は不安定であったので、担体として他の金属酸化物すなわち酸化ストロンチウム、酸化ランタン、酸化トリウムおよび酸化ウランを加えてその効果について検討した。その結果酸化トリウムが最も適しており、鉄とトリウムの混合モル比は 4:1 が最もよいことがわかった。本分析法によるときは同位体効果、イオン化ケース、実験日時およびフィラメントの使用回数の相違などによる影響はまったくなかった。

この方法によって鉄イオンを安定した高い電流値で相当時間得ることができ、標準偏差率として 0.3 ~ 0.4% のよい分析精度が得られた。

1 緒 言

東北大学設置の電磁的同位体分離装置¹⁾により濃縮した鉄同位体の分離係数を測定する目的で、アトラス CH 4 型質量分析計を用いて表面電離法による鉄同位体比の測定を行なった。

鉄同位体の分析に関しては、古くは Aston²⁾によって研究されて以来、いくつかの報告がある。それらはおもに電子衝撃法によって行なわれ^{3)~8)}、表面電離法による報告は 2~3 を数えるのみである⁹⁾¹⁰⁾。これらの報告では試料として酸化第二鉄を用いているが、その測定条件については詳しく述べられていない。本実験でも化学的な操作が簡単であるため酸化第二鉄を用いて検討したが予備実験の結果、酸化第二鉄試料からの鉄のイオン電流はきわめて不安定なために精度よい分析値を期待できないことがわかった。

一方、有機あるいは無機質の binding agent を試料と混合して安定なイオン電流を得る方法が多数報告されている。たとえば、シングルフィラメント法によって分析するために Sauereisen セメントベースをフィラメントにつくり、その上に試料を付着させて強いイオン電流を得た報告¹¹⁾¹²⁾、試料にホウ酸、ホウ砂、あるいはホウ酸アンモニウムを添加してアルカリ毒を除いて強い安定したイオン電流を得た報告^{13)~16)}がある。またトリプルフィラメントの場合も、ニッケル同位体の測定に際してホウ砂を添加して安定なイオン電流を得た報告¹⁰⁾、あるいは酸化マグネシウムにリン酸¹⁷⁾あるいは硝酸ウラニ

ル¹⁸⁾¹⁹⁾を binding agent として加えてマグネシウムの同位体比を測定した報告もある。

著者らはこのように担体を添加する方法が鉄同位体の分析にも有効ではないかと考えて研究を行なった。担体として高温でも蒸気圧が低いストロンチウム、ランタン、トリウムおよびウランの酸化物について検討した。その結果安定なイオン電流を相当時間得ることができ、かつ精度よく分析することに成功したのでここに報告する。

2 実 験

2.1 装 置

アトラス CH 4/IV 型質量分析計²⁰⁾²¹⁾を使用した。イオン源の出口スリット幅 0.1 mm, コレクタースリット幅 0.9 mm および加速電圧 3 kV で磁場走査を行なった。イオン化フィラメントおよび試料フィラメントの材質にはレニウムを使用した。出力抵抗は $1 \times 10^{10} \Omega$ で得られた電流は $10^{-12} \sim 10^{-10} \text{ A}$ であった。

2.2 試 薬

2.2.1 鉄標準溶液 99.9% の電解鉄粉を濃硝酸に溶かし、硝酸をできるだけ追い出したのち蒸留水で希釈して濃度 104 $\mu\text{g Fe}/\mu\text{l}$ の溶液とした。

2.2.2 担体溶液 担体元素の特級硝酸塩を蒸留水に溶解して次のような担体溶液を調製した。硝酸ストロンチウム水溶液 160 $\mu\text{g Sr}/\mu\text{g}$, 硝酸ランタン水溶液 249 $\mu\text{g La}/\mu\text{l}$, 硝酸トリウム水溶液 408 $\mu\text{g Th}/\mu\text{g}$ と 100 $\mu\text{g Th}/\mu\text{l}$ および硝酸ウラニル水溶液 100 $\mu\text{g U}/\mu\text{l}$ 。

2.3 操 作

2.3.1 試料の塗布 予備実験の結果、測定にじゅう

* 東北大学金属材料研究所：仙台市片平丁

ぶんな強度のイオン電流を相当長時間得るには、およそ鉄 100 μg が必要であることがわかったので本実験では常に鉄 104 μg を用いることにした。フィラメント上に均一な酸化物の混合物を付着させるのに次のような操作を行なった。すなわち、マイクロシリンジを用いて一定量の担体溶液を試料フィラメント上によく注意しながら均一に塗り大気中で約 2 A の電流を通じて加熱し水分を蒸発させる。ついで同様に鉄標準溶液 1 μl をその上に添加して水分を蒸発させたのち試料が酸化物に分解するまで続けて加熱する。

2.3.2 質量スペクトルの測定法 まずイオン化フィラメントの加熱電流を 1 A から徐々に増大させる。1.6 A でカリウムが検出されるので、このピークを利用して最大のイオン電流が得られるようにイオン源の各スリット電圧を調節する。ついで真空の様子をみながら 0.2 A ずつ 10 分から 20 分でかけてほぼ 6.0 A (約 2200 °C) にまで電流値を増大させたのちこれを固定し、ただちに試料フィラメントに電流を通じはじめる。このような操作によりフィラメント加熱電流 2 A (約 1000 °C) あたりから鉄イオンが検出される。この鉄イオン (鉄同位体 56) による電流値が最大になるようにふたたび各スリット電圧を調節する。しかるのち鉄の質量スペクトルを測定し、試料フィラメント加熱電流と鉄イオン電流の関係およびその安定性などについて検討した。実際に試料を分析するにあたってはイオン化フィラメント温度が高いほどイオン化効率が高いので、イオン化フィラメント加熱電流は 6.4 A (約 2280 °C) に固定し、試料フィラメント加熱電流は 2.4~2.5 A (約 1200 °C) を使用した。スペクトルは質量数 52 から 58 ままで連続走査し、それを 10 回以上くりかえして測定した。このような条件ではフィラメントの消耗が激しいので 2 個の試料を測定するごとに新しいフィラメントと交換した。

2.3.3 ピークの高さの測定法 得られた鉄の質量スペクトルを Fig. 1 に示す。ピークの高さを測定する際にイオン電流の時間的変化を補正するために各同位体ピークの高さを鉄同位体 56 のピークの位置に内そうして測定した。測定を妨害するピークを与える不純物としてクロムおよびニッケルが考えられるが、本実験においてはニッケルによる妨害は認められなかった。クロムについては質量数 52 の位置に低い不完全なピークが観測され鉄同位体 54 のピークの高さに影響を及ぼすことがわかった。この影響を除くため質量数 52 の位置のピークの高さから文献値¹⁵⁾に従って質量数 54 の位置におけるクロムによるピークの高さを計算して求め、その値を質量数 54 のピークの高さから差し引いて鉄同位体 54 に

Fig. 1 Mass spectrum of iron

よるピークの高さを求めた。

3 結果と考察

3.1 担体の効果

鉄に対して等モル、1/2 等モルおよび 1/4 等モルの担体を使用したとき、それらの鉄イオン電流の強さ、安定性および持続性などに及ぼす影響について検討した。

担体としてストロンチウムを使用した場合、鉄イオンは広い温度範囲にわたって安定しているがイオン電流が非常に弱かった。またこのときのイオン電流強度およびその安定性は担体量に無関係であった。

ランタンの場合は、一般に試料フィラメント加熱電流を増大させると鉄イオン電流は急速に増大するが、すぐに減衰を始め不安定となる。担体量が多いほどこの傾向は著しい。

トリウムとウランの場合には担体量が 1/2 等モル以上存在すると鉄のイオン電流は弱く、したがって試料フィラメント温度を高温にする必要がある。しかしながら、その結果としてイオン電流の減衰も激しくなる。担体を 1/4 等モル用いたときにはイオン電流もじゅうぶんに強く長時間安定であることがわかった。しかし、ウランに比べてトリウムを用いたほうがより安定したイオン電流が得られたので、担体としてトリウムを選んだ。さらにトリウム量を試料の鉄の量に対して 1/8 等モルおよび 1/16 等モルと減少させると、鉄イオンの電流強度も減少しその安定性がわるくなる。したがって、試料の測定には鉄 100 μg に対して 1/4 等モルにあたるトリウム 100 μg の混合酸化物を使用するのが最もよいことがわかった。またこの場合、フィラメント上での混合酸化物は均一で付着状態は良好である。

Fig. 2 にその測定結果を示す。縦軸は鉄同位体 56 を

Fig. 2 Effect of time on the peak heights of ^{56}Fe and on isotope ratio of each isotopes

a: Peak height of ^{56}Fe (left ordinate); b: Isotope ratio of ^{58}Fe (right ordinate); c: Isotope ratio of ^{57}Fe (right ordinate); d: Isotope ratio of ^{54}Fe (left ordinate); †: One cycle is ca. 45 sec.

100 としたときの他の同位体の存在比 R および鉄同位体 56 のピークの高さを表す。横軸は時間を表わしその 1 目盛は鉄の質量スペクトルにおいて鉄同位体 56 のピークから次の周期の鉄同位体 56 のピークまでの時間で約 45 秒である。Fig. 2 より軽い元素を分析するときしばしば観察されるような同位体効果は起こらないことがわかる。担体効果の機構については本実験のみから一概に論ずることはできないので、今後さらに検討してゆきたい。

3.2 測定結果

以上の条件に従って天然産の鉄標準試料および濃縮鉄同位体の分析を行なった結果を Table I および Table II に示す。測定に際してイオン電流がゆっくり変動している間は測定値 R は安定しているが、測定の終わりのほうでイオン電流が急速に減衰するとき R の値は大きく変動するので、Fig. 2 のように各測定値をグラフ上にプロットすることにより検討を加えて妥当な R 値を得ることとした。

Table I からイオン化ケースの違い、実験日時の違いおよびフィラメントの使用回数の違いは測定値にまったく影響を及ぼさないことが明らかである。また測定値の標準偏差率は 0.3~0.4% であり、全平均値は文献値²¹⁾

Table I Analytical results of natural ion

Ionization case number	No.	Isotope ratio $^{56}\text{Fe}=100$		
		Mass number		
		54	57	58
2620	4-20-2-R†	6.35 ± 0.03	2.36 ± 0.02	0.338 ± 0.003
	4-21-3-N	6.36 ± 0.02	2.36 ± 0.02	0.335 ± 0.004
	4-21-5-N	6.38 ± 0.004	2.37 ± 0.004	0.337 ± 0.002
	4-21-7-R	6.39 ± 0.03	2.37 ± 0.01	0.337 ± 0.002
	Average	6.37 ± 0.02	2.36 ± 0.01	0.337 ± 0.001
328†	4-20-3-N	6.39 ± 0.04	2.37 ± 0.01	0.338 ± 0.002
	4-21-1-R	6.38 ± 0.03	2.36 ± 0.01	0.340 ± 0.003
	4-21-2-N	6.40 ± 0.03	2.35 ± 0.01	0.337 ± 0.002
	4-21-4-R	6.37 ± 0.01	2.37 ± 0.004	0.336 ± 0.002
	4-21-6-N	6.37 ± 0.01	2.37 ± 0.002	0.338 ± 0.0002
	Average	6.38 ± 0.01	2.36 ± 0.01	0.338 ± 0.001
Total average		6.38 ± 0.02	2.36 ± 0.01	0.337 ± 0.001
Relative standard deviation		0.31%	0.42%	0.3%
Value in the literature ¹⁵⁾		6.35	2.39	0.36

† First two number show the date measured, i. e., 4-20 means April 20th. Last number is the sequential number of the measurement made in the same day, N and R mean new and re-used filament, respectively.

Table II Analytical results of the electromagnetically enriched iron isotopes

Sample		Isotope ratio $^{56}\text{Fe}=100$		
		Mass number		
		54	57	58
Batch I	Fe-54† No. 3282††	69.7 ± 0.4	3.09 ± 0.07	0.47 ± 0.03
	Fe-56 No. 3285	0.85 ± 0.01	1.45 ± 0.02	—
	Fe-58 No. 3289	3.57 ± 0.03	6.07 ± 0.02	7.38 ± 0.01
Batch II	Fe-54 No. 3265	122.6 ± 1.3	—	—
	Fe-56 No. 3285	0.88 ± 0.02	—	—
	Fe-57 No. 3261	2.51 ± 0.04	51.8 ± 0.5	5.53 ± 0.05
Natural iron No. 3285		6.36 ± 0.02	2.36 ± 0.02	0.337 ± 0.007

† Means enriched ^{54}Fe ; †† Ionization case number

ともほぼ一致して満足すべき結果と考えられる。

Table II に電磁的同位体分離装置により分離した濃縮鉄同位体の分析結果を示した。標準試料に比べて精度がわるいのは、試料が少ないため鉄とトリウムとの混合比を正確に調節できなかったことによるものと考えられる。

4 総 括

ダブルフィラメントを使用した表面電離法によって鉄同位体を分析する目的でイオンの出やすさ、イオン電流の安定性および持続性について検討した。試料に酸化第二鉄を使用した場合、それにトリウム酸化物を担体とし

て加えることによって長時間安定した強いイオン電流が得られ、したがって精度よく鉄同位体が分析できることがわかった。加える担体の量は試料の鉄の量に対して1/4等モルが最も適当であった。本実験のみから担体の作用機構について論ずることはできないが、これについては今後さらに検討していく予定である。

(昭和42年5月26日, 質量分析学会第15回年会発表)

文 献

- 1) 後藤秀弘, 鈴木 進, 岸本睦義: 質量分析, **16**, 1 (1968).
- 2) F. W. Aston: *Philos. Mag. J. Sci.*, **45**, 940 (1923).
- 3) J. R. White, A. C. Cameron: *Phys. Rev.*, **74**, 991 (1948).
- 4) G. E. Valley, H. H. Anderson: *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1871 (1947).
- 5) G. E. Valley, H. H. Anderson: *Phys. Rev.*, **59**, 113 (1941).
- 6) A. O. Nier: *ibid.*, **55**, 1143 (1939).
- 7) W. Rolle, H. Zahn: *Nucl. Energy*, **1967**, 117.
- 8) L. Ye. Levina: *Nucl. Sci. Abstr.*, **12**, 10789 (1958).
- 9) A. H. Turnbull: "Surface Ionization Techniques in Mass Spectrometry", U. K. Atomic Energy Authority Research group report AERE. R4295, p. 13 (1963), (Hawell, Berkshire); *Chem. Abstr.*, **59**, 10874 (1963).
- 10) 島 誠: 岩石, **53**, 228 (1965).
- 11) J. E. Hand: *Rev. Sci. Instr.*, **24**, 181 (1953).
- 12) G. H. Palmer, K. L. Aitken: "Applied Mass Spectrometry", p. 47, 253 (1953), (The Institute of Petroleum, London).
- 13) E. A. C. Crooch, A. H. Turnbull: *J. Chem. Soc.*, **31**, 161 (1962).
- 14) R. M. Elliott: "Advances in Mass Spectrometry", Vol. 2, p. 157 (1963), (The Macmillan Company, New York).
- 15) J. D. Waldron: "Advances in Mass Spectrometry", p. 89 (1959), (Pergamon Press, London).
- 16) 日本化学会編: "実験化学講座", 続 14 (質量スペクトル), p. 325, 385 (1966), (丸善).
- 17) M. Shima: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 284 (1964).
- 18) E. J. Catanzaro, T. J. Murphy: *J. Geophys. Res.*, **71**, 1271 (1966).
- 19) V. H. Dibeler, J. A. Walker, H. M. Rosenstock: *J. Res. N. B. S. A. Phys. Chem.*, **70A**, 459 (1966).
- 20) 丸山通泰: 質量分析, **No. 14**, 91 (1960).
- 21) 森 芳弘, 野村昭之助, 垣花秀武: 質量分析, **10** (No. 21), 120 (1962).
- 22) G. Friedlander, J. W. Kennedy, J. M. Miller: "Nuclear and Radiochemistry", 2nd Ed., p. 533 (1964), (John Wiley & Sons, Inc., New York).

☆

The isotopic analysis of iron by Atlas mass spectrometer CH-4. Hidehiro Gotô, Shin SUZUKI, Mokuyoshi KISHIMOTO, Yoshinobu YAMAMURA and Akira NOMURA (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Katahiracho, Sendai-shi)

In the isotopic analysis of iron by the double filament surface ionization method, ferric oxide is the most convenient chemical form as a sample because of the simplicity in a chemical procedure. But the ion beam produced from this sample is very unstable. To overcome this difficulty, The effect of the addition of other oxides (supporting agents) to the sample was investigated in detail and thorium oxide was found to be the best supporting agent among many oxides studied. The optimum mixing ratio of iron to thorium was found to be 4 to 1 on the molar basis. The effect of fractional distillation was not observed, and the differences in ionization case, in experimental date and in the degree of filament consumption had no effect on the analytical results. This method has a considerably high accuracy and the relative standard deviation of the analytical result was 0.3~0.4%.

(Received June 13, 1968)

☆

☆