of hydrochloric acid and heat to dissolve the residue. Transfer the solution into a volumetric flask (200 ml). Adjust the volume to 200 ml with water and introduce 10 ml portion of the diluted solution into the generator. Add 10 ml of hydrochloric acid, 3 ml of sulfuric acid, 1 ml of potassium iodide solution (200 g/l) and 2 ml of stannous chloride solution (200 g/l), and let stand for 10 minutes. Add 1 g of zinc powder and immediately connect the generator to the atomic absorp-

tion spectrometer. Measure the absorbance of resonance line of arsenic at 193.7 nm.

The standard deviations of this method were 0.000~0.003 ppm at the level of 0.004~0.083 ppm for waste water and 0.0001~0.0002% at the level of 0.0014~0.0036% for soils. Sensitivity was 0.02 μg (1% absorbance).

(Received Jan. 22, 1973)

カルシウムの同位体希釈質量分析*

室住 正世, 中村 精次**

(1973 年 3 月 22 日受理)

^{42}Ca 濃縮同位体をスパイクとして用いる同位体希釈, 表面電離質量分析法により, 蒸留水, 脱イオン水, 特に地球南北両極雪氷中の ppb 濃度のカルシウムを, 試料 10 ないし 20 g によって定量した. イオンソース部にタンタルのシングルフィラメントを用い, その電流の精密制御をはかった結果, 比較的低電流値において強度の大きいイオンビームを得て, 感度を 10^{-10} ないし 10^{-11}g , イオンビーム強度比の測定における変動係数を 0.22 ないし 0.66% とすることができた.

$^{40}\text{Ca}^{+}$ に重複する $^{40}\text{K}^{+}$ は, ベーキング処理によって除去することができた.

これを両極雪氷の地球化学的研究に応用して, 地域差, 季節変化, 経年変化, カルシウムの存在状態など降雪の機構について知見を得ることができた.

1 緒 言

南極大陸やグリーンランド内陸の雪氷中のカルシウム濃度は ppb 程度にすぎない. この氷床中に深層ボーリングが行なわれ, 雪氷学的¹⁾, 地球化学的に多目的をもつ試料が採取されているが, コア直径が 7 ないし 10 cm のものであるから化学成分の定量に供試できる試料量にも制約があるのはやむをえないことである. 1 か月分の降雪を独占して供試するとしても, コアの厚みとして 1 cm, 重さとして 20 ないし 30 g, 含有されるカルシウム量は 10^{-7} ないし 10^{-8}g である.

^{42}Ca 濃縮同位体をスパイクとして用いる同位体希釈法を, 表面電離質量分析計によって行なうことにより, 10^{-10} ないし 10^{-11}g の感度をもってこの種の雪氷試料や脱イオン水, 再蒸留水などの分析が可能となった. 質

量分析用の試料量をなるべく少量ですませるためイオン源はタンタルのシングルフィラメントを用いたが, フィラメント電流値の微調整に配慮した. その結果, $^{42}\text{Ca}^{+}/^{40}\text{Ca}^{+}$ を変動係数 [標準偏差/平均値] が 0.22 ないし 0.66% で測定できた. なお化学処理を含むくりかえし分析の誤差は 1.5 ないし 6% の程度となった. 分析所要時間は 1 昼夜である.

2 装置および実験

2.1 質量分析計

日立製作所製 RMU 6 形 (イオン軌道半径 20 cm, シングルコレクター, 磁場走査方式) を使用したが, 前報記載²⁾ のように, 特にイオン源部のシングルフィラメントの電流を 1 mA きざみで昇降でき 10^{-2}mA の精度が保てるようにして, カルシウムのイオン化が定常的になるようくふうした. 質量分析のスペクトルとしては, タンタルフィラメント上のカルシウム (主として硝酸塩, 硫酸塩で塩化物も混在) 化合物より発せられる Ca^{+} を対象とした. Ca^{+} ビームは加速電圧 (3600V), 磁場 (0~8000 gauss, モータースキャン方式) を経て質量スペクトル化され, 2 次電子増倍装置 (10 段増幅, 印加

* 地球両極雪氷中の ppb 濃度の化学成分分析法 (第 4 報). 前報は室住正世, 中村精次: 本誌, 22, 145 (1973)

** 室蘭工業大学: 北海道室蘭市水元町 27

Table I Determination of calcium in redistilled water

Run	Sample taken (g)	^{42}Ca added ($10^{-7}M$)	Filament current		$^{42}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$ measured	C. V. ††† (%)	Ca found ($10^{-3}M$)	Ca concn. (ppb)
			α † (A)	β †† (A)				
1	60.32	0.309	1.21	1.69	6.65	0.14	0.296	1.97
2	60.24	0.332	1.13	1.67	7.08	0.27	0.287	1.92
3	30.28	0.248	1.05	1.66	8.77	0.11	0.153	1.98
4	30.00	0.255	1.15	1.68	9.16	0.085	0.143	1.89

† Filament current, A, at which the detectable calcium ion beam appeared. The detection limit was about $10^{-10}g$. †† Filament current, A, at which the maximum intensity of calcium ion beam was recorded. ††† Coefficient of variation, standard deviation/average, in measurements of $^{42}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$ peak height ratio

電圧 2500V, 増幅率 1250 倍) で増幅後 ベン記録される。プレアンプの高抵抗に $10^{11} \Omega$ を使用した場合, 記録紙上で 1V のピークの高さを示す Ca^+ のイオンビームは $10^{-14}A$ に相当する。本報では, この条件で測定したピークの高さよりイオンビームの強さを求めて表示した。実験条件の違う場合は, その結果を上記条件に規格化した。

2.2 実験, 再蒸留水中のカルシウム定量

2.2.1 試料 金属製蒸留装置と石英製 2 段連続式蒸留装置とを連結したものから, $0.3l$ /時間の割合で得た $15l$ を $20l$ 容量の白色ポリエチレンびん中に 1 か月保存し, 比抵抗が $5 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ であるものを分析対象とした。

2.2.2 試料調製と原理 器具類はすべて前報²⁾に記載の方法により用意した。Table II の同位体比 (原子比) と濃度とをもつ ^{42}Ca スパイク溶液を $^{42}\text{Ca}^{2+}$ が 0.3×10^{-7} モル程度, 100 ml 容量のテフロンビーカー中に正確にはかりとる。これに試料水を $60g$ と $30g$ はかり加える [Table I, {雪氷試料の分析 (3.3.1) では, $20g$ と $10g$ }]. この溶液を窒素気流中で蒸発濃縮して約 $50 \mu l$ としたものを質量分析用の試料とする。石英製微量ピペットを用いてその一部をイオン源のタンタルフィラメントの中央部に移し, 空気中で通電加温して蒸発乾固させる。フィラメント上のカルシウムは, スパイク中に加えられた硝酸のため主として硝酸カルシウムとして存在すると考えられる。雪氷試料 (3.3.1) では試料中に硫酸イオン, 塩素イオンがカルシウムに対し多量に存在するから, 硫酸カルシウム, 塩化カルシウム

が硝酸カルシウムに混在することになる。 ^{42}Ca と ^{40}Ca とには原子比で次式の関係が存在する。

$$\frac{^{42}\text{Ca}}{^{40}\text{Ca}} = \frac{^{42}\text{f} \cdot x + ^{42}\text{Ca}(s)}{^{40}\text{f} \cdot x + ^{40}\text{Ca}(s)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

^{42}f , ^{40}f は試料中のカルシウムの同位体比, x は求めるカルシウムのモル数, $^{42}\text{Ca}(s)$, $^{40}\text{Ca}(s)$ はスパイクとして加えられた ^{42}Ca と ^{40}Ca のモル数を示す。本報では ^{42}f , ^{40}f をそれぞれ 0.64%, 96.97% とした³⁾。 $^{42}\text{Ca} / ^{40}\text{Ca}$ を質量分析して求めれば x を知ることができる。

2.2.3 ^{42}Ca スパイク溶液 ORNL* 製の $^{42}\text{CaCO}_3$ を $0.0631g$ はかりとり, 20% の温硝酸の $10g$ に溶かしたのち, 蒸留水で希釈して $103.24g$ とし白色ポリエチレンびん中に保存した。使用した硝酸と蒸留水中のカルシウム濃度はそれぞれ 2.51 ppb と 1.30 ppb であった (3.1 および Table V)。この原液を希釈して実用の ^{42}Ca スパイク溶液, Table II を調製したが, 同位体比の実測結果は ORNL の保証値と一致した (Table III)。

Table III Isotopic composition† of the working ^{42}Ca spike

Run	Filament current (A)	$^{40}\text{Ca}^+$ ion beam current ($\times 10^{-14}A$)	^{40}Ca (%)	^{42}Ca (%)	^{43}Ca (%)	^{44}Ca (%)
1	2.250	3.12	5.04	94.3	0.0689	0.557
2	2.250	3.24	4.95	94.4	0.0695	0.562
3	2.250	3.24	4.92	94.5	0.0700	0.562
4	2.250	3.28	4.89	94.5	0.0705	0.566
Average			4.95	94.4	0.0697	0.563
ORNL††			4.96	94.42	0.0693	0.563

† Atomic composition in percent; †† Analyzed by Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., U. S. A.

Table II Concentration and composition of stock and working ^{42}Ca spike solutions

	Stock solution	Working solution
Concentration	$250.0 \mu\text{g/g}$	$20.84 \mu\text{g/g}$
^{42}Ca	$5.67 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$	$0.473 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$
^{40}Ca	$0.298 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$	$0.0248 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$
$^{42}\text{Ca} / ^{40}\text{Ca}^\dagger$	19.0_0	19.0_8

† Atomic ratio

(1) 質量分析 イオン源タンタルフィラメントの電流値を 1 ないし 3 mA/min の割合で上昇させると約 $0.6A$ で K^+ のビームが出現するが, $0.7A$ で $^{39}\text{K}^+$ イオンビームは $10^{-13}A$, $^{40}\text{K}^+$ イオンビームは $10^{-17}A$ と

* Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., U. S. A.

なった。このように蒸留水源のカリウム（その濃度は 0.18 ppb^{21} ）は強いイオンビームを発するが、フィラメント電流値が 0.9 ないし 1.0 A になるまでにはカリウム化合物の蒸発消失によって減衰してしまう。すなわち $^{40}\text{Ca}^+$ の同重体としての $^{40}\text{K}^+$ はフィラメント電流値の上昇操作の初期段階で消滅してしまい悪影響を残さない。フィラメント電流値が 1.1 A 程度になるとはじめて Ca^+ のイオンビームが出現し、その後はフィラメント電流値の上昇に対応して階段的に強度を増大する。この過程で前報記載のイオンビーム強度の急増現象が発現するから、それを確実に握ることが、フィラメント電流値が低い領域で強いイオンビームを得るために必要である。フィラメント電流値が 1.6 ないし 1.7 A で Ca^+ イオンビームの強度は極大に達し、その後は試料の蒸発とともに急速に減衰してしまう。しかし硫酸分析の場合には (Table V), テフロンピーカーの内壁が溶出して炭化し、フィラメント上におけるカルシウムのイオン化を妨害し、極大値の現われるフィラメント電流値が 2 A をこえることもある。海水のように試料が有機物を含む場合も同様である (Table VI)。イオンビームの強度が極大に近づき安定に維持される期間に $^{42}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$ を 10 対以上求めた (Table IV)。なお、この場合に $^{39}\text{K}^+$ または $^{41}\text{K}^+$ を記録して、 $^{40}\text{K}^+$ の影響のないことを確認した。

(2) 検出感度 Table IV には Table I の Run 1 のイオンビーム量 A を表示したが、 $^{42}\text{Ca}^+$ の極大値は $9.11 \times 10^{-14} \text{ A}$ である。この極大値は、式 (1) における $^{42}\text{Ca}(s) = 0.309 \times 10^{-7}$ モルと $^{42}\text{f} \cdot x = 0.018 \times 10^{-7}$ モ

ルの和、すなわち 0.327×10^{-7} モルの ^{42}Ca によって与えられている。イオンビーム量の検出限度は $0.2 \times 10^{-17} \text{ A}$ であるから、この場合、 7.2×10^{-13} モルすなわち $2.9 \times 10^{-11} \text{ g}$ の ^{42}Ca がそれに相当する。検出感度をこのように意味づけると、その数値はフィラメント上におけるカルシウムの存在形やフィラメント電流値の上昇法などにより影響を受けやすいものであるが、本法では一般に $10^{-10} \sim 10^{-11} \text{ g}$ となった。

(3) 精度 Table I の Run 4 はイオンビームの強度が安定に維持された場合の $^{42}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$ の測定結果に基づいている。この場合、 $^{42}\text{Ca}^+$ と $^{40}\text{Ca}^+$ のイオンビームは、フィラメント電流値 1.680 A で極大値 $4.89 \times 10^{-14} \text{ A}$ と $0.533 \times 10^{-14} \text{ A}$ とに達したのち、 30 分間、 $(4.88 \pm 0.01) \times 10^{-14} \text{ A}$ と $(0.533 \pm 0.002) \times 10^{-14} \text{ A}$ とに維持された。この間における $^{42}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$ の平均値は 9.16 で変動係数は 0.085% となった。これに対し Table IV は、イオンビームの強度の変動時における測定結果で、 $^{42}\text{Ca}^+$ と $^{40}\text{Ca}^+$ のイオンビームはそれぞれ $9.11 \times 10^{-14} \text{ A}$, $1.365 \times 10^{-14} \text{ A}$ より $6.64 \times 10^{-14} \text{ A}$, $0.999 \times 10^{-14} \text{ A}$ へと約 25% の減衰を示したものであるが、その間の $^{42}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$ は平均値が 6.65 で変動係数は 0.14% に保たれた。この精度は式 (1) を解くのに必要じゅうぶんなものと考えられる。

変動係数の小さい $^{42}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$ を得るためには、なるべく低いフィラメント電流値で強度の高いイオンビームを得ることが必要である。特に本法では、強度の低い $^{40}\text{Ca}^+$ の読み取りの誤差に影響されることが大きい。変動係数を小さくするためには $^{42}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$ を 1 に近づければよいが、そのためには試料量を 400 g とせねばならずかえって本法の本質を失うこととなる。本報では $^{42}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$ が 10 内外の値をとるよう試料量を調整して、Table I に示すように変動係数を 0.3% 以内にとどめることができた。

(4) 同位体効果 $^{42}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$ の値には、測定時間が長時間にわたり、特にフィラメント電流値に相違が生じたりすると同位体効果が現われ、平均値に対して偏差が 4% にも及ぶことがある。その程度は、フィラメント電流値、カルシウム量、 $^{42}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$ の値によるところが多い。本報では、 ^{42}Ca スパイクのはかりとり量を $1 \mu\text{g}$ 程度に統一し、 $^{42}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$ が約 10 になるよう試料量を調整し、またフィラメント電流値が 1.6 ないし 1.8 A でイオンビームの強さが極大になるようにした結果、同位体効果に基づく偏差を 1% 以内にとどめることができた。式 (1) において、 $^{42}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$ の値の $\pm 1\%$ のかたよりは x に対し最大で $\pm 2\%$ の誤差を生じさせ

Table IV Determination of calcium in redistilled water (cf. Run 1 in Table I)

Time (min) after onset of filament current	Ion beam current ($\times 10^{-14} \text{ A}$)		$^{42}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$
	$^{40}\text{Ca}^+$	$^{42}\text{Ca}^+$	
600	1.365	9.11	6.67
604	1.355	9.03	6.66
608	1.332	8.85	6.65
612	1.302	8.66	6.65
616	1.274	8.49	6.66
620	1.258	8.36	6.65
624	1.229	8.17	6.65
628	1.208	8.04	6.66
632	1.182	7.87	6.66
636	1.153	7.66	6.64
640	1.118	7.44	6.65
644	1.094	7.26	6.64
670	0.999	6.64	6.65
Average			6.65†

Filament current was kept constant, 1.690 A , through the measurements; † Coefficient of variation = 0.14%

るが, 本法の有効性を阻害するものとはなっていない。

(5) **くりかえし分析精度** Table I の結果は試料量のみを 60 g と 30 g とに変え, 他の条件はほぼ同一にして得たものである。すなわち, 試料調製時における汚染源への暴露の程度やカリウムなどの共存成分量に 2:1 の大小関係をもつ試料について x を求めたものである。 $^{42}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$ の質量分析にも精度の差がある条件下であるが, x 値はそれぞれ $(0.292 \pm 0.006) \times 10^{-8}$ モルと $(0.148 \pm 0.005) \times 10^{-8}$ モルとなり, 濃度としてそれぞれ (1.95 ± 0.03) ppb と (1.94 ± 0.05) ppb が得られた。Table I で, 試料採取量を 0 g に外そうした x 値は $\pm 0.0003 \mu\text{g}$ となり, 試料調製より質量分析にわたる誤差を示している。

(6) **カリウムの妨害** カルシウムのイオンビームの強度が記録されるフィラメント電流値で, カリウムのイオンビームが認められることがある。この種の汚染源やメモリー効果によるカリウムのイオンビームは, 最大でも $^{39}\text{K}^+$ で $0.1 \times 10^{-14} \text{A}$ で $^{40}\text{K}^+$ としては 10^{-18}A 程度である。 $^{40}\text{Ca}^+$ イオンビームの 10^{-5} にすぎず, 妨害はない (Table V)。

3 応 用

3.1 試薬中のカルシウム

市販特級品の硝酸, 塩酸, 過塩素酸を石英装置で再蒸留した分析結果を Table V に示す。硫酸は特級品をそ

のまま供試した。Table V 中の再蒸留水をスパイクの調製に利用した。

3.2 海水中のカルシウム

Table VI に試料量 $5 \mu\text{l}$ および $10 \mu\text{l}$ 程度のくりかえし分析結果を示す。カルシウムの x 値式 (1), Table VI では $\text{Ca found } 10^{-8} \text{M}$ が Table I に比べ 100 倍量の領域でも本法が成立することを示している。カルシウムに対し, およそ同量のカリウム, 3 倍量のマグネシウム, 20 倍量のナトリウム, 有機物など共存成分の影響は, フィラメント電流値を多少高くするにとどまった。

3.3 極地雪氷中のカルシウム

3.3.1 試料 West Enderby Land の試料は南極観測隊の清水⁴⁾によって, 白色広口ポリエチレンびん (20 l 容量) に 4 ないし 9 kg 採取された。東京港に帰着後に自然融解し, 分析完了までに 2 か月を要した。主成分濃度を Table VII にあげたが, ナトリウムとマグネシウムは冷凍濃縮原子吸光法⁵⁾, カリウムとチタンは同位体希釈表面電離質量分析法^{2,6)}により定量した。主成分ナトリウムに対するカルシウムの原子比を Table VIII に示したが, 欄外の海水および極地水の数値も本法によった。

試料採取, 保存などに使用した用具, 容器類の洗浄法

Table V Determination of calcium in some reagents and pure water

	Sample taken (g)	^{42}Ca spike added (10^{-7}M)	$^{42}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$ measured	C. V.†	Ca found (10^{-8}M)	Ca concn. (ppb)	Filament current (A)	$^{42}\text{Ca}^+$ ion beam current ($\times 10^{-14} \text{A}$)	$^{40}\text{K}^+$ ion beam current ($\times 10^{-17} \text{A}$ ††)
HCl	11.29	0.267	10.7	0.88	0.113	3.84	1.660	4.48	0.55
HNO ₃	6.37	0.255	14.6	0.90	0.042	2.51	1.670	2.37	0.05
HClO ₄	7.37	0.288	17.2	3.0	0.0017	0.88	1.980	1.23	0.26
H ₂ SO ₄	8.76	0.300	7.24	0.29	0.260	11.5	2.470	0.61	0.20
Redistilled water	41.48	0.350	10.9	0.58	0.135	1.30	1.825	4.86	0.25
Deionized water	50.01	0.367	8.43	0.95	0.238	1.90	1.710	8.71	0.19

† cf. Table I; †† Estimated from $^{39}\text{K}^+$ ion beam current

Table VI Replicate analyses of calcium in the presence of large excess of foreign components: Calcium in sea water and in polar snow ice

Sample	Sample taken	^{42}Ca spike added ($\times 10^{-7} \text{M}$)	$^{42}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$ measured	C. V.† (%)	Ca found (μg)	Ca concn. (ppb)	$^{40}\text{Ca}^+$ ion beam current ($\times 10^{-14} \text{A}$)	$^{40}\text{K}^+$ ion beam current ($\times 10^{-17} \text{A}$)	Filament current (A)
Sea water	10.8 μl	0.595	0.504	0.52	4.33	401×10^3	4.93	0.022	2.220
	10.7 "	0.589	0.505	0.25	4.28	400×10^3	18.99	75.6	1.760
	5.4 "	0.522	0.824	0.42	2.27	421×10^3	7.53	0.17	1.940
	5.6 "	0.546	0.873	0.18	2.24	400×10^3	67.4	254	2.010
Polar snow ice	20.17 g	0.203	6.98	0.32	0.0686	3.40	9.58	0.26	1.600
	20.18 "	0.182	6.64	0.11	0.0666	3.30	9.16	0.026	1.645
	10.22 "	0.300	12.3	0.51	0.0323	3.16	8.59	0.16	1.670
	10.12 "	0.286	11.6	0.30	0.0360	3.56	8.80	0.000	1.410

† cf. Table I

Table VII Chemical constituents in snow ice from West Enderby Land, Antarctica†

Sampling station	Latitude and longitude	Date of sampling	Concentration ($\mu\text{g/kg}$)					Silicate dusts
			Na	K	Mg	Ca	Ti	
S122	S 70.01.1, E 43.06.5	Jan. 18, 1971	53	2.1	13	3.18	0.04	8
Mizuho-1	S 70.42.1, E 44.17.5	Nov. 17, 1970	14	1.2	2.1	2.78	0.01	2
Mizuho-2	" , "	Jan. 9, 1971	14	0.88	2.4	1.89	0.00	0
Y135	S 71.26.8, E 47.21.8	Nov. 24, 1970	12	1.0	3.0	1.81	0.06	12
Y200	S 71.46.1, E 48.55.6	Nov. 27, 1970	14	1.0	2.3	3.76	0.03	6
Y300	S 70.54.9, E 49.52.9	Dec. 4, 1970	11	0.56	1.7	1.93	0.04	8

† Collected by Hiromu Shimizu, The Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University

Table VIII Determination of calcium in snow ice from West Enderby Land, Antarctica

Sample	Sample taken (g)	^{42}Ca spike added ($\times 10^{-8}M$)	Filament current (A)	$^{42}\text{Ca}^+$ ion beam current ($\times 10^{-14}A$)	$^{40}\text{K}^+$ ion beam current ($\times 10^{-17}A$)	$^{42}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$ measured	C. V.††	Ca found (μg)	Ca concn. (ppb)	Ca originating in silicate dusts, ppb in snow sample	Ca/Na††† in atomic ratio
S122	20.11	3.34	1.865	5.41	0.093	9.87	0.32	0.0639	3.18	0.28	0.10
Mizuho-1	20.49	4.31	1.820	7.36	0.500	11.6	0.66	0.0570	2.78	0.07	0.34
Mizuho-2	20.38	3.84	1.595	2.89	0.008	12.8	0.57	0.0386	1.89	0.00	0.23
Y135	20.54	2.82	1.865	8.85	0.000	11.6	0.66	0.0873	1.81	0.42	0.26
Y200	20.46	4.50	1.505	1.97	0.930	10.4	0.41	0.0768	3.76	0.21	0.47
Y300	20.37	3.18	1.730	7.59	0.220	11.9	0.22	0.0393	1.93	0.28	0.30

† Estimated from $^{39}\text{K}^+$ ion beam current; †† cf. Table I; ††† Value in sea water=0.063, New Byrd, Antarctica=0.070 (summer), 0.061 (winter), Camp Century, Greenland=0.14 (fall), 0.43~0.68 (winter), 1.98 (spring), 0.73 (summer)

についてはすでに報告した⁷⁾。

3.3.2 質量分析 2.2.2の方法により、試料 20 g に 10^{-8} モルの ^{42}Ca スパイクを添加し、 $^{42}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$ が 10 に近い条件下で、 0.75×10^{-9} ないし 2×10^{-9} モル、すなわち 0.03 ないし 0.08 μg のカルシウムを定量した (Table VIII)。精度は $^{42}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$ 測定の変動係数として、0.22 ないし 0.66% であった。しかし試料調製より質量分析完了までの全操作のくりかえし分析では、試料量が 20 g のとき (3.35 ± 0.05) ppb, 10 g では (3.36 ± 0.20) ppb となり、平均値よりのかたよりはそれぞれ 1.5 および 6% となった (Table VI)。

3.3.3 同位体平衡 本法は式 (1) の同位体平衡が成立することを基本条件としている。さて雪氷中のカルシウムの起源は主として海洋源の風送塩と大陸源のケイ酸塩鉱物微じんである。本法の試料調製法 (2.2.2) によれば、 ^{42}Ca スパイクとケイ酸塩鉱物中のカルシウムとの間に同位体平衡が不成立のおそれがある。この種のカルシウムが同位体平衡に達する次の機会はいオン源フィラメント上で共存成分とともに強熱されることであるが、同位体平衡が成立したことを実験的に確認するにいたっていない。同位体平衡が不成立の場合には本法は相応の過小値を与えることとなる。

さて、ケイ酸塩鉱物微じん中に含有されるカルシウム量を次のようにして評価し、たとえ同位体平衡が不成立の場合でも影響は少ないものと考えることができた。雪

片の凝縮核となっているケイ酸塩鉱物微じんは大陸源の粘土などが主であって⁹⁾、チタン含有量は 0.46 ないし 0.63% (原子比)¹⁰⁾、カルシウムはその 6 ないし 8 倍平均 7 倍である。雪片中のチタンは海洋源のものは無視しうるから、チタンを定量することによってケイ酸塩鉱物微じん源のカルシウムを近似的に知ることができる⁸⁾ (Table VIII)。

すなわち、鉱物源カルシウム量は本法によるカルシウム量の 10% 程度にすぎず、たとえ ^{42}Ca スパイクとこの種のカルシウムの間に同位体平衡の不成立があっても、大きな影響を及ぼすものとは考えられない。

4 結 語

4.1 地球化学への応用

本法を地球両極地方の雪氷に応用して次の事実を明らかにすることができた。カルシウムなどの主成分濃度は過去 200 年の降雪中では変化が小さい。雪質をナトリウムとカルシウムの原子比で表わす (Table VIII) と、南極大陸内部の Byrd Station では海水値に近いが、Enderby Land ではカルシウムが相対的に増大している。この増大量はケイ酸塩鉱物微じん源のカルシウムの量を明らかにこえるものであるから、海洋塩の風送中における成分分化のためと考えられる。グリーンランドの Camp Century においてはナトリウムとカルシウムの原子比に季節変化が存在し、冬から夏にかけてカルシウム

の割合が増大することが認められた。

4.2 分析化学上の問題点

$^{40}\text{K}^+$ と $^{40}\text{Ca}^+$ のイオンビームの重複が, 最も憂慮されたが, 低フィラメント電流値においてベーキング処理することによりカリウムイオンを減衰させることができた。このことは, 試料に ^{41}K と ^{42}Ca 両スパイクを同時に添加して試料を調製し, まず前報²⁾ によりカリウムを定量したのちフィラメント電流値を上昇させてカルシウムを定量するという逐次分析法への道をひらくこととなった¹¹⁾。

(1967 年 4 月 2 日, 日本化学会において一部発表)

文 献

- 1) 成瀬廉二, 遠藤八十一, 成田英器, 山田和充: 南極資料, **45**, 33 (1972).
- 2) 室住正世, 中村精次: 本誌, **22**, 145 (1973).
- 3) 日本放射性同位元素協会: “アイソトープ便覧”, p. 428 (1962).
- 4) M. Murozumi, H. Shimizu: *JARE DATA REPORTS*, **17**, 132 (1972).
- 5) 室住正世, 中村精次, C. C. Patterson: 本誌, **19**, 1057 (1970).
- 6) 室住正世, 新名朋次: 化学の領域, **26**, 39 (1973).
- 7) M. Murozumi, T. J. Chow, C. C. Patterson: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 1247 (1969).
- 8) 室住正世, 中村精次, 新名朋次, 清水 弘: 地球化学討論会要旨集, p. 48 (1972).
- 9) K. Kumai, K. E. Francis: *J. Atm. Sci.*, **19**, 474 (1962).
- 10) V. M. Goldschmidt: *Geochemistry*, 411 (1962). Y. Miyake: “Elements of Geochemistry”, p. 292 (1965).
- 11) 室住正世, 中村精次: 日本分析化学会北海道支部 1973 年冬季研究発表会講演要旨, p. 3A14 (1973).

☆

Isotope dilution mass-spectrometry of calcium.

(Determination of chemical components at the ppb level in both polar snow strata. IV.) Masayo MUROZUMI and Seiji NAKAMURA (Muroran Institute of Technology, 27, Mizumoto-cho, Muroran-shi, Hokkaido)

Isotope dilution mass-spectrometry can be applied

to the determination of minute amounts of calcium in distilled water, deionized water and snow melts from ice sheets in Greenland and Antarctica. The amount of sample required is 20 g for snow analysis.

In a 100 ml teflon beaker, $0.3 \times 10^{-7} M$ of ^{42}Ca spike in 0.06 g of dilute nitric acid is accurately weighed. Snow melt is poured directly into the beaker from the agitated sample bottle and is weighed. The mixture is evaporated to 50 μl in a heated steel tank in which high purity nitrogen gas is streaming. Small drops of the concentrated liquid are loaded onto the tantalum filament by using a quartz micropipette.

The ion source used is equipped with a specially designed single filament unit which is heated with accurately controlled electric current. This emits intensive Ca^+ beams from 10^{-10} g of calcium salts loaded on the filament.

The coefficient of variation for the peak height ratio of ^{42}Ca to ^{40}Ca ranges between 0.22 and 0.66 percent and is not affected by the coexistence of foreign substances. The degree of isotope effects is reduced to a minimum under 1 percent by running the mass-spectrometer under common conditions. Calcium and potassium have the isobars with the mass number of 40, but the isobar effects can be reduced to a negligible quantity by baking treatments.

Snow melts contain minute amounts of silicate mineral dusts which have played important roles as the nucleation centre for water vapour at the formation of snow flakes. So it is important that calcium added as a spike is equilibrated isotopically with that in the silicate mineral dusts. If it is not so, calcium isotopes in a salt matrix may be more easily released from the heated filament than those combined with the silicate matrix, and this will result in lower value of calcium. From the content of titanium, calcium from the silicate mineral dusts accounts for nearly 10 percent of total calcium in snow melts, while the remaining calcium occurs in sea salts predominantly.

The concentrations of calcium are found to be 1.9 ppb in both redistilled and deionized water, 2 ppb in snow melts of West Enderby Land, Antarctica, and several ppb in those of Camp Century, Greenland. In greenland snow strata, calcium concentrates in winter layers as well as dusty components. In both the polar regions, no appreciable variations of calcium concentration have been detected in whole year composite samples since 1750.

(Received Mar. 22, 1973)