海水中の銅の同位体希釈質量分析法(I)

室住 正世, 中村 精次, 伊藤 好二*

(1976 年 4 月 12 日受理)

試料溶液に ^{65}Cu スパイクを添加して同位体平衡を成立させてから銅をジチゾン-クロホルム中に抽出する。銅を 6N 塩酸中に逆抽出して蒸発乾固し、更に硝酸と過塩素酸とを添加してから完全に乾固する。それを 1 滴の純水に溶解して試料とし、レニウムのシングルフィラメントをイオン源とする表面電離質量分析法により、 $I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$ を測定して銅含量を求めることができる。ただし $I^{63}\text{Cu}^+$ と $I^{65}\text{Cu}^+$ はそれぞれ $^{63}\text{Cu}^+$ と $^{65}\text{Cu}^+$ のイオンビームの強度である。イオン化時のシリカゲル・リン酸安定剤の量比を検討し、感度を既報¹⁾の 10 倍の 10^{-11}g に上昇させることができた。

海水試料 50 g に $0.1\mu\text{g}$ の ^{65}Cu スパイクを添加した場合に、 $\sim 10^{-15}\text{A}$ の $I^{65}\text{Cu}^+$ を得ることができ、 $I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$ の変動係数は (0.3~1.5)% であった。数十 ng の銅量の繰り返し分析の分析精度は誤差 3% 程度であり、又海水の溶存成分による影響は認められなかった。本法は実験に用いる純水、各種試薬溶液中の銅定量にも応用できる。

1 原理, 目的及び概要

塩酸を添加して酸性とした海水試料に ^{65}Cu 濃縮スパイク溶液を加えて試料中の銅との間に同位体平衡を成立させる。

$$^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu} = \{x \cdot ^{63}\text{f} + ^{63}\text{Cu}(\text{S})\} / \{x \cdot ^{65}\text{f} + ^{65}\text{Cu}(\text{S})\} \quad (1)$$

x は試料中の銅のモル数、 ^{63}f と ^{65}f は試料中の銅がもともと有している ^{63}Cu と ^{65}Cu の、すなわち普通銅の同位体存在度、 $^{63}\text{Cu}(\text{S})$ と $^{65}\text{Cu}(\text{S})$ はスパイクとして添加したモル数である。 ^{65}Cu 濃縮スパイク溶液中には原子比で 0.30% の ^{63}Cu が含まれている¹⁾。左辺の $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ を知れば、 x を求めることができる¹⁾。

ジチゾン・クロホルムを用いて銅を抽出して酸処理をし蒸発乾固し無機塩とする。1 滴の脱イオン水に溶解して質量分析用試料とする。質量分析計は日立 RMU 6 型で、イオン源はレニウムのシングルフィラメントであり、イオン化時の安定剤としてシリカゲルとリン酸を用いた。 $^{63}\text{Cu}^+$ と $^{65}\text{Cu}^+$ のイオンビームの強度 [$I^{63}\text{Cu}^+$, $I^{65}\text{Cu}^+$] をエレクトロンマルチプライヤーで増幅後、記録用紙にペン記録する。記録紙のピークの 1 V は、 10^{-15}A の ICu^+ に相当する。 $I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$ の値にエレクトロンマルチプライヤーの質量効果の補正をして {す

なわち、 $(63/65)^{1/2}$ を乗じ}, $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ を求め、式 (1) に代入して x の値を得ることができる。フィラメント上の $1\mu\text{g}$ の銅より ($10^{-15} \sim 10^{-13}$) A の ICu^+ が得られ、最低 10^{-11}g の銅が検出できる。 $I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$ の測定精度は変動係数として、 ^{65}Cu スパイクの場合で (0.8~3)%, 普通銅で 0.3% 程度である。

さて既報¹⁾では、供試海水量として (0.5~1) kg を用い、その中に含有される ($0.2 \sim 0.4$) μg の銅を分析対象とした。しかし供試量が少量で済めば、i) 貴重な試料の節約ができ地球化学的に有利であり、ii) 分析化学的には、試料調製のための試薬量が少量で済み、又容器、用具も小型で済むからブランク値を下げるができる。このことは精度を落とすことなく感度を上げることによって実現できることである。具体的にはイオン源フィラメント上にローディングする銅量をなるべく少量で済ませ、しかもそれから必要十分な強度と安定性のある ICu^+ を発生させなければならない。そのために、i) Cu^+ 発生の際に安定剤として作用するシリカゲルとリン酸の量と比の検討、ii) イオン源フィラメント上にローディングする銅化合物の優劣試験、iii) 同位体効果、メモリー効果の程度についての検討、iv) ブランク値を低下させる手段の検討などを積み重ねた。

その結果、供試海水量は 50 g 程度で済むようになったが、この場合の ^{65}Cu スパイク添加量は $0.1\mu\text{g}$ で、 $I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$ の変動係数も 1.5% 以内で定量が可能となった。この方法で求めた相模湾海水の銅濃度は (0.34

* 室蘭工業大学工業化学科工業分析化学教室：北海道室蘭市水元町 27

± 0.01)ppb, (0.30 ± 0.01) ppb であり, 太平洋黒潮外洋の深海水では (0.33 ± 0.02) ppb であった.

2 実 験

2.1 Cu^+ 発生時の安定剤, シリカゲルとリン酸量

イオン源レニウムフィラメントに銅化合物だけをローディングしても Cu^+ のイオンビームを発生させることは難しいが, シリカゲルとリン酸²⁾ を添加すると強く安定なイオンビームを得ることができる¹⁾. シリカゲルとリン酸の量と比が, Cu^+ イオン発生に及ぼす効果を ^{65}Cu 濃縮スパイク溶液 (硝酸酸性溶液, ^{65}Cu として $1\mu\text{g}$) を用いて検討し, その結果を Table 1 に示した.

イオン源フィラメント電流値が 0.9A 程度になると Cu^+ の発生が始まり, $(1.2 \sim 1.4)\text{A}$ で ICu^+ は $(10^{-15} \sim 10^{-14})\text{A}$ に達する. 更にフィラメント電流値を上昇させると, ICu^+ も増大するが不安定となって 1.6A を越えると急激に減衰してしまうのが一般的傾向である. 同一フィラメント電流値でも $I^{63}\text{Cu}^+$ の動揺が激しい場合があるが, バークキングにより定常化させることができる. シリカゲルとリン酸の量と比を適当に選択すると, $I^{65}\text{Cu}^+$ が 10^{-14}A 程度の安定なイオンビームを, すなわち既報¹⁾ に比べ 10 倍の強度のビームを得ることができる. この場合の $I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$ は 0.003 程度であるが, その変動係数は $(0.8 \sim 3.0)\%$ となった. シリカゲ

ル・リン酸の量と比の有効範囲は広いことがわかったが, 本法では $12\mu\text{g}$ と $87\mu\text{g}$, $18\mu\text{g}$ と $131\mu\text{g}$ の組み合わせを主として測定を進めた.

なお, 普通銅の測定の変動係数は 0.3% , Table 3, 試薬分析では $(0.4 \sim 2.2)\%$, Table 6, そして海水分析で $(0.3 \sim 1.5)\%$, Table 7 であった.

2.2 イオン源銅化合物の種類

イオン源フィラメント上にローディングする銅化合物と, それより発生する ICu^+ について検討した. ^{65}Cu として $2\mu\text{g}$ 相当の ^{65}Cu 濃縮スパイク溶液に過塩素酸, 硫酸, 硝酸, 塩酸, リン酸など各種の酸を加えて窒素気流中で蒸発乾固を繰り返した後に, 1 滴の脱イオン水に溶解して質量分析用試料としその結果は Table 2 に示した. いずれの場合もフィラメント電流値 1.2A 程度で 10^{-14}A の安定な $I^{65}\text{Cu}^+$ が得られ, $I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$ の変動係数も $(1.1 \sim 2.5)\%$ の範囲であった. 同様な検討を普通銅 ($^{63}\text{Cu}=0.68\mu\text{g}$, $^{65}\text{Cu}=0.30\mu\text{g}$) を対象として行ったが, いずれの化合物よりも質量分析に十分な強度と安定なイオンビームを得ることができた.

すなわち, イオン源にローディングする銅化合物の種類については, 硫酸塩が良いという経験はあるが¹⁾, 特定のものを選定しなければならぬほどの差は見いだせなかった. 安定剤として添加してある過剰のリン酸が, 銅

Table 1 Stabilizing agents for $^{65}\text{Cu}^+$ emission from $1\mu\text{g}$ of ^{65}Cu spike

Test No.	Stabilizer (μg)		$I^{65}\text{Cu}^+$ † (10^{-15}A)	Ion source filament current†† (A)	$I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$	C. V.††† (%)	Max. $I^{65}\text{Cu}^+$ (10^{-15}A)	Ion source filament current (A)
	Silica gel as SiO_2	H_3PO_4						
1	12	87	4~5	1.250	0.00300	3.0	11	1.258
2	3	131	10~17	1.180	0.00300	1.7	18	1.180
3	6	131	30~60	1.310	0.00298	0.8	183	1.700
4	9	131	23~31	1.200	0.00296	1.2	318	1.500
5	12	131	51~64	1.310	0.00300	1.0	134	1.440
6	18	131	129~148	1.560	0.00298	2.0	162	1.560
7	12	174	8~18	1.320	0.00297	1.4	134	1.310

† Ion beam intensity of $^{65}\text{Cu}^+$; †† Optimum intensity for Cu^+ emission; ††† Coefficient of variation in measurement of $I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$

Table 2 Cu^+ emission from copper compounds

Copper tested	Test No.	Compound loaded	$I^{65}\text{Cu}^+$ (10^{-15}A)	Optimum filament current (A)	$I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$	C. V. (%)	n †	Max. $I^{65}\text{Cu}^+$ (10^{-15}A)	Filament current (A)	Stabilizer (μg)	
										Silica gel	H_3PO_4
Spike ^{65}Cu $^{65}\text{Cu}=2\mu\text{g}$	1	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	49~38	1.240	0.00304	1.1	7	90	1.320	12	87
	2	CuSO_4	30~47	1.228	0.00306	1.2	7	820	1.720	12	131
	3	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	13~16	1.200	0.00297	1.5	7	93	1.500	12	87
	4	CuCl_2	12~15	1.200	0.00299	1.4	7	102	1.220	12	87
	5	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	6~10	1.225	0.00308	2.5	7	52	1.440	12	131
Common Cu $^{65}\text{Cu}=0.3\mu\text{g}$	6	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	1.6~6.9	1.240	2.283	0.3	11	99	1.610	12	87
	7	CuSO_4	4.6~6.8	1.115	2.282	0.5	11	22	1.420	12	87
	8	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	2.6~6.4	1.250	2.275	0.4	7	13	1.560	12	87
	9	CuCl_2	4.9~7.7	1.200	2.283	0.4	11	12	1.400	12	87
	10	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	3.8~6.9	1.150	2.252	0.4	11	28	1.420	12	131

† Number of $I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$ set

Table 3 Cu^+ emission and isotope effect

Cu loaded	Test No.	$I^{65}\text{Cu}^+$ (10^{-15} A)	Filament current ($\text{\AA}$)	$I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$	$\sigma^\dagger$	C. V. (%)	n	Recording time (min)
Spike Cu	1	{ 3.6~5.5 6.9~8.2 15.6~17.9 31.1~64.2	1.050	0.00300	0.00003	1.1	7	63
$^{65}\text{Cu}=1\text{ }\mu\text{g}$			1.100	0.00300	0.00005	1.8	7	32
			1.180	0.00300	0.00002	0.6	7	79
			1.310	0.00300	0.00003	0.9	7	41
Spike Cu	2	{ 9.8~13.9 14.4~20.3 29.5~60.2 44.8~60.2	1.110	0.00297	0.00002	0.5	7	62
$^{65}\text{Cu}=1\text{ }\mu\text{g}$			1.160	0.00299	0.00005	1.7	7	45
			1.310	0.00298	0.00002	0.8	7	46
			1.350	0.00297	0.00007	2.3	7	40
Common Cu	3	{ 1.6~2.0 5.1~6.9 13.7~20.5	1.120	2.280	0.007	0.3	11	70
$^{65}\text{Cu}=0.30\text{ }\mu\text{g}$			1.200	2.282	0.006	0.3	11	70
$^{63}\text{Cu}=0.68\text{ }\mu\text{g}$			1.320	2.276	0.007	0.3	11	70

† Standard deviation

塩の化学形による相違を消去していると考えられる。既報¹⁾では硫酸塩を利用したが、精製の困難な硫酸の使用を避けて、硝酸と過塩素酸を添加して蒸発乾固したものを脱イオン水に溶解して質量分析用試料とすることとした。

2.3 同位体効果、メモリー効果

2.3.1 同位体効果 ^{65}Cu スパイクの場合は $1\text{ }\mu\text{g}$ 、普通銅の場合は ^{63}Cu 、 ^{65}Cu のそれぞれ $0.68\text{ }\mu\text{g}$ 、 $0.30\text{ }\mu\text{g}$ 相当量をローディングして、イオンビーム強度と $I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$ の経時的関係を検討した (Table 3)。Test No. 1 の場合、イオン源フィラメント電流値が 1.050 A で $I^{65}\text{Cu}^+$ は $3.6\times 10^{-15}\text{ A}$ となった後、自然に伸張を続け、3時間後に $5.5\times 10^{-15}\text{ A}$ に達した。この間、 $I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$ の1測定に5ないし10分間をかけ7測定をしたが、平均値は 0.00300 で変動係数は 1.1% であった。フィラメント電流値を段階的に 1.100 A 、 1.180 A 、 1.310 A と上昇させ同様の測定を行ったが、各回ごとの平均値は変わらず、規則的ないし系統的な変化は認められなかった。同位体効果は変動係数の中に含まれてしまう程度のもと考えられる。Test No. 3 の普通銅の場合も同様である。従って本法では、イオン源フィラメント電流値の高低、 ICu^+ の強弱にかかわらず、 $I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$ の測定を行い、同位体効果は無視した。

2.3.2 メモリー効果 前回の測定終了後、新しいイオン源フィラメントを使用して電流値を 0 A より 3 A まで上げてイオン源部を加温しても、その間 ICu^+ が認められることはない。すなわち、メモリー効果は認められなかった。

2.4 $I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$ の繰り返し分析と同位体比

^{65}Cu スパイクについては $1\text{ }\mu\text{g}$ と $0.5\text{ }\mu\text{g}$ 、普通銅では ^{65}Cu 相当量として $0.30\text{ }\mu\text{g}$ と $0.15\text{ }\mu\text{g}$ をローディングして繰り返し分析を行い、その結果を Table 4 に示し

Table 4 Replicate analysis of $I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$ from spike and common copper

	Test No.	^{65}Cu loaded (μg)	$I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$ measured	$I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$ average
Spike ^{65}Cu imported from O. R. N. L.† and dissolved in HNO_3	1	1	0.00294 ± 0.00004	0.00300 ± 0.00004
	2	1	0.00300 ± 0.00004	
	3	1	0.00298 ± 0.00005	
	4	1	0.00300 ± 0.00003	
	5	1	0.00302 ± 0.00002	
	6	0.5	0.00304 ± 0.00002	
Common Cu (99.999% com- mercial metal was dissolved in HNO_3)	7	0.3	2.271 ± 0.004	2.273 ± 0.005
	8	0.3	2.281 ± 0.005	
	9	0.3	2.283 ± 0.009	
	10	0.3	2.275 ± 0.004	
	11	0.3	2.272 ± 0.007	
	12	0.15	2.284 ± 0.005	
	13	0.15	2.278 ± 0.009	

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

た。 $I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$ は ^{65}Cu スパイクで 0.00300 ± 0.00004 、普通銅で 2.273 ± 0.005 の高精度で測定できた。

$^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ の値(原子比)は、エレクトロンマルチプラーイヤー使用による補正值 $(63/65)^{1/2}=0.9845$ を $I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$ の値に乘じ、 ^{65}Cu では 0.00295 ± 0.00004 、普通銅で 2.243 ± 0.005 となった (Table 5)。すなわち、 ^{65}Cu の同位体存在度 ^{65}f は、それぞれ 0.997 と 0.308 である。

Table 5 Isotope abundance of spike and common copper

	$I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$ measured	$^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}^\dagger$ corrected	Isotope ^{63}Cu	Abundance ‡ ^{65}Cu
Spike ^{65}Cu	0.00300 ± 0.00004	0.00295 ± 0.00004	0.003	0.997
Common Cu	2.278 ± 0.005	2.243 ± 0.005	0.692	0.308

† Correction by the use of electronmultiplier; Equation(1)

‡ ^{63}f , ^{65}f in

3 試薬、純水中の銅の定量

本法の応用性を酸、純水中の銅定量によって検討した。Table 6 に表示した硫酸その他の酸及び純水を、そ

Table 6 Determination of copper in chemical reagents and clean water

Sample	Sample taken (g)	^{65}Cu spike added (μg)	$I^{65}\text{Cu}^+$ (10^{-15}A)	Filament current (A)	$I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$ measured	C. V. (%)	$^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ corrected	Copper measured (ng)	Copper concn. (ppb)
conc. H_2SO_4	5.96	0.523	2.0	1.410	0.0322	0.9	0.0317	21.5	3.61
conc. HNO_3	19.8	0.519	6.2	1.230	0.00555	1.5	0.00546	1.84	0.09
6N HCl	20.0	0.526	3.5	1.330	0.00374	2.2	0.00368	0.54	0.03
12N HCl (A)	15.4	0.524	13.7	1.500	0.00527	0.4	0.00519	1.65	0.11
12N HCl (B)	12.7	1.05	11.7	1.340	0.00431	1.0	0.00424	1.91	0.15
60% HClO_4 (C)	4.91	0.520	22.2	1.380	0.00525	1.7	0.00517	1.63	0.33
60% HClO_4 (D)	9.85	0.506	3.7	1.200	0.00526	1.3	0.00518	1.59	0.16
Clean water	40.1	0.526	6.9	1.105	0.0185	0.8	0.0182	11.4	0.284
"	80.2	0.527	3.8	1.210	0.0348	0.6	0.0348	24.0	0.299

Table 7 Determination of copper in sea water

Sample	Amount of sample analyzed (g)	$I^{65}\text{Cu}^+$ (10^{-15}A)	Filament current (A)	$I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$ measured	C. V. (%)	$^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ corrected	Cu measured (ng)	Cu concn. (ppb)
Sagami bay water A (10 m deep) 1.863 kg of sea water spiked with 4.26 μg of ^{65}Cu	51	0.51	1.260	0.129	0.9	0.127	21.6	0.34
	51	0.52	1.200	0.126	0.5	0.124	21.1	0.34
	102	0.59	1.220	0.118	0.3	0.114	39.2	0.33
	102	1.24	1.290	0.114	0.3	0.112	37.7	0.35
Sagami bay water B (10 m deep) 3.093 kg of sea water spiked with 4.26 μg of ^{65}Cu	51	1.18	1.220	0.180	0.4	0.177	18.7	0.29
	102	0.46	1.330	0.169	0.7	0.166	34.9	0.30
	102	0.65	1.270	0.168	0.7	0.165	34.7	0.31
Central pacific water (1000 m deep) 2.730 kg of sea water spiked with 4.26 μg of ^{65}Cu	51	0.27	1.200	0.174	1.1	0.171	20.4	0.32
	102	0.67	1.300	0.169	1.5	0.166	39.5	0.35
	153	3.75	1.320	0.149	0.6	0.147	51.9	0.31

れぞれテフロンビーカー中に量りとり, ^{65}Cu 濃縮スパイク溶液をマイクロピペットで加える. 窒素気流中で完全に蒸発乾固してから1滴の脱イオン水に溶かし, 質量分析用試料とする.

硫酸は市販特級品であり, その他の酸は市販特級品を石英製装置で再蒸留してから調製した. 純水は市水道水をスズめっき銅製装置で蒸留してから石英2段式装置で蒸留することにより, こん跡の銅成分を含有するものである.

分析には濃厚な酸であるための障害はなく, ICu^+ も安定で, $I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$ の変動係数も 2.4 項の基礎実験の範囲内であった.

4 海水中の銅の定量

4.1 試料びん

4.1 容量の白色細口のポリエチレンびんの内外をアセトンで洗った後, 濃硝酸中に一昼夜浸してから脱イオン水で洗液が中性になるまで洗っておく. びん中の空気をアルゴンで置換した後, それぞれのびん中に 20.0 ml ずつの 14N硝酸 (Table 6) を量り入れ, 密せんする. ポリエチレン袋に三重に封じ, 木箱に収めて輸送した.

4.2 試料, スパイク添加

試料は東京大学海洋研の堀部純男, 坪田博行によって相模湾中央の海面下 10m と, 黒潮外洋太平洋の海面下

1000m より採取された. これらを, ろ過することなく, 4.1 で示した硝酸を含む試料びんに 船上でとった. スパイク添加は室蘭に輸送後行われた. 容量の違う試料 (Table 7, 相模湾海水 A, B) に添加するスパイク量を同一とし, $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ を変えるようにした. 同位体平衡が成立するように時々かき混ぜて保存した.

4.3 質量分析用試料調製

試料 50 ml ないし 150 ml 程度をテフロン分液漏斗にとり, 0.005% ジチズン-クロロホルム溶液 10 ml ずつを用いて, 2回, 銅を抽出し別の分液漏斗に移す. 0.1N塩酸 5 ml で洗った後, 6N 塩酸 10 ml 中に逆抽出する. 塩酸溶液をテフロンビーカーに移し窒素気流中で蒸発乾固し, 更に 14N 硝酸と 60% 過塩素酸を 0.20 ml ずつ加え, 完全に乾固させる. 0.9% リン酸 15 μl と 0.06% シリカゲル水溶液 30 μl を加えて銅化合物を溶解し, 質量分析用試料とする.

4.4 質量分析と結果

既報¹⁾のイオン源フィラメント電流操作法によって質量分析し Table 7 に示す結果を得た. 例えば相模湾海水 A では, 海水 1.863 kg に 4.26 μg の ^{65}Cu を添加してある. 従って, スパイク源 ^{65}Cu 濃度は 2.29 ng/g であり, 51 g の試料中の量は 116.8 ng となる. これに試料源の ^{65}Cu (結果から逆算すると 5.3 ng) が加わって

122.1 ng となっているはずであるが、この程度の ^{65}Cu より $(0.32 \sim 0.51 \times 10^{-15}) \text{ A}$ の $I^{65}\text{Cu}^+$ を得ることができ、 $I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$ は 0.129 でその変動係数は 0.9 % であった。51 g の海水中の銅のモル数 x は 0.340×10^{-9} で、21.6 ng である。

しかしこの銅量には、使用薬品源の銅 (Table 8, 各種酸より合計 1.9 ng) と、銅の抽出に伴う器具、実験室環境よりの汚染量 2.3 ng (Table 7 により, Amount of sample analyzed, g と Cu measured, μg の相関図をつくり、試料の g 数を 0 に外そうした Cu measured の μg 数) の合計 4.2 ng のブランク値が含まれる。ブランク値を差し引いてから求めた海水中の銅濃度は 0.34 ppb である。なお Table 7 に示したように 10^2 ng の ^{65}Cu より必要十分以上の $I^{65}\text{Cu}^+$ が得られることが分かる。従って、 ^{65}Cu スパイク量を 1/10 にして、 $I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$ を 1 に近くして測定したほうが良いといえる。

Table 8 Contamination from reagents and laboratory environments, in ng Cu per analysis

	Acid added (g)	Cu contamination (ng)
0.1 N HCl	5	1.5
6 N HCl	10	0.3
14 N HNO_3	0.4	0.03
60% HClO_4	0.2	0.075
Laboratory environments		2.3

相模湾試料 A についての繰り返し分析の結果は $0.34 \pm 0.01 \text{ ppb}$ となった。試料採取量を 51 ml より 102 ml に、あるいはそれより大きくすることによって、ブランク値の影響は小さくなるが、しかし超微量分析法としてはブランク値を低下させるべきであり、実験室からの汚染を小さくするためのクリーン実験室を建設中である。

相模湾試料 B, 太平洋試料についても同様な結果を得た、海水中的他の溶存成分の影響を受けることはなかった。

5 結 語

既報¹⁾では供試海水量として $(0.5 \sim 1.0) \text{ kg}$, 添加 ^{65}Cu スパイクは $4 \mu\text{g}$ 程度を用いたが、分析上の諸条件を検討した結果、供試量は $(0.05 \sim 0.15) \text{ kg}$, ^{65}Cu スパイクは $(0.1 \sim 0.3) \mu\text{g}$ で、精度を落とすことなく分析することが可能となった。本法の感度は、イオン源フィラメント上 10^{-11} g の銅が検出可能な Cu^+ イオンを発生

し、精度は $I^{63}\text{Cu}^+/I^{65}\text{Cu}^+$ の測定の変動係数として海水試料で $(0.3 \sim 1.5) \%$ であった。測定対象の銅量は、数十 ng のレベルであるが共存成分の影響もなく、繰り返し分析の精度は 3% 程度であった。銅は海洋生態系において重要な役割りを演じている重金属成分であるが、本法はこの方面に利用できるものと考えられる。

本法は純水、試薬などへの応用もちろん可能であった。海水分析の際の誤差について試薬別のブランク値を求めることができた。すなわち 0.1 N 塩酸より 1.5 ng, 6 N 塩酸より 0.3 ng, 14 N 硝酸より 0.03 ng, 60% 過塩素酸より 0.075 の合計 1.9 ng, ジチゾン抽出その他実験室環境より 2.3 ng である。既報のブランク値 20 ng を低下させることはできたが、銅の測定量に対し、なお過大といわなければならない。その解決はクリーン実験室の建設に待たねばならぬところであり、目下建設中である。

本法の感度の増大法に関しては、質量分析計のハードウェアの面の問題もちろんありうることである。しかし California Institute of Technology の Division of Geological and Planetary Science の C. C. Patterson の質量分析計 (イオン加速電圧 5000 V, イオン軌道半径 30 cm) によって、 ^{63}Cu の $1 \mu\text{g}$, $0.5 \mu\text{g}$, $0.1 \mu\text{g}$ より発生する $I^{63}\text{Cu}^+$ を測定したところ、 $(10^{-14} \sim 10^{-15}) \text{ A}$ 程度で、日立 RMU 6 型と相違はなかった。現時点での感度増大法の主要点は、安定剤の量比にあると考えられる。

本研究を行うに当たり、大きな御援助を頂いた東京大学海洋研究所の堀部純男、坪田博行両氏とカリフォルニア工業大学の Dr. C. C. Patterson にお礼申し上げる。なお研究費の一部は文部省科学研究費 [特定研究: 海洋環境における金属汚染物質の分析法に関する基礎的研究²⁾ (研究代表者: 京都大学化学研究所重松恒信氏)] によった。

(1975 年 10 月 1 日, 日本分析化学会第 24 年会において一部発表)

文 献

- 1) 室住正世, 阿部友二: 本誌, **24**, 337 (1975).
- 2) A. E. Cameron, D. H. Smith, R. L. Walker: *Anal. Chem.*, **41**, 525 (1969).
- 3) 室住正世: 海洋環境における金属汚染物質の分析法に関する基礎的研究, 1974 年度特定研究報告 (1975).

☆

Isotope dilution mass spectrometry of copper in sea water (I). Masayo MUROZUMI, Seiji NAKAMURA and Kozi ITO (Department of Applied Chemistry, Muroran Institute of Technology, 27-1, Mizumoto-cho, Muroran-shi, Hokkaido)

A minute amount of copper can be accurately determined by the isotope dilution mass spectrometry using a single rhenium filament as the surface ionization device. Silica gel and phosphoric acid serve as stabilizing agents for Cu^+ emission. After being isotopically equilibrated with $0.1 \mu\text{g}$ of ^{65}Cu spike, copper in 50 g of sea water is extracted into 20 ml of 0.005% dithizone chloroform. Copper is back-extracted into 10 ml of 6 N hydrochloric acid, heated to dryness and is finally treated with each 0.2 ml of nitric acid and perchloric acid. The residue is dissolved in a mixed solution of 30 μl of 0.06% silica gel suspension water and 15 μl of 0.9% phosphoric acid. An aliquot of the solution is analysed by a Hitachi RMU-6 type mass spectrometer. One tenth μg of copper usually emits stable Cu^+ ion beam whose current intensity is of the level of $(10^{-14} \sim 10^{-15})\text{A}$. The addition of optimum amount of stabilizing agents

could increase the intensity of emitted copper ion beam by a factor of 10. The detection limit is 10^{-11}g for copper. The $^{63}\text{Cu}^+ / ^{65}\text{Cu}^+$ value is recorded with the coefficient of variation smaller than 1.5%. Application of the method to Sagami bay water and central Pacific deep water showed that copper concentration is (0.34 ± 0.01) ppb and (0.30 ± 0.01) ppb in the former and (0.33 ± 0.02) ppb in the latter.

(Received Apr. 12, 1976)

Keywords

Copper

Isotope dilution method

Mass spectrometry

Sea water

☆☆

☆☆