Rb 同位体分析における化学形の影響

Effects of Chemical Forms in Rb Isotope Analysis

細江守一^{a)}・藤井靖彦^{b)}

Morikazu Hosoe and Yasuhiko Fujii

(平成2年3月31日受理)

To develop a reliable method for mass spectrometric determination of rubidium isotopic ratios, four rubidium chemical forms of nitrate, sulfate, chloride, and iodide prepared from an isotopic standard sample NBS-SRM984 were examined using a double-filament thermal-ionization ion source. The deviation between the observed isotopic ratio and the true value was seen in each sample and shown to decrease with increasing in the mass of counter ion, except sulfate. The deviation were explained as the isotopic fractionation effect in evaporation of the samples based on a theoretical equation given by Kanno. Conclusively, among the tested salts, rubidium iodide has been selected as the best chemical form with the high stability in the measured values of isotopic ratios.

1. 序

ルビジウムには天然に質量数が85と87の同位体があり、その存在度はそれぞれ72.17%, 27.83%で重い方の同位体は β 壊変してストロンチウム⁸⁷Srになる(半減期: 4.88×10^{10} 年)。これまでルビジウムの同位体比測定は原子量決定^{1,2)}や地質年代測定その他一般的な同位体希釈による極微量分析^{3~5)}や同位体分離^{6~17)}の研究にも応用されてきた。国際純正および応用化学連合(IUPAC)に採用されてきたルビジウムの原子量は、1969年Catanzaroら²⁾によって報告された質量分析計による絶対測定に基づいており、その後原子量85.4678(3)は現在に至るまで変わっていない。

表面電離法による同位体比測定の場合、同一試料でも質量分析計に導入する際の試料の化学形に

よって異なる測定値が得られる。例えばリチウム同位体比測定の場合、森ら¹⁸⁾の報告によれば、得られる⁷Li/⁶Li比の測定値はヨウ化リチウム、硫酸リチウム、塩化リチウム、硝酸リチウムの順に小さくなる。この現象は分子種の蒸発が主要な影響を与えていることを示唆している。ルビジウムについてEberhardtら¹⁹⁾はシングルフィラメント方式でフィラメントからの試料の蒸発と測定された同位体比との関係を調べている。その結果Rayleigh²⁰⁾の蒸留の式から予想される傾向と同様な傾向を示した。菅野²¹⁾はリチウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩についてフィラメントからの試料蒸発率と観測される同位体比の関係について理論式を提示している。

本研究では、アルカリ金属の同位体比測定においてシングルフィラメント方式より再現性のよい値を与えるダブルフィラメント方式について、化

^{a)} 防衛大学校地球科学科 (〒239 横須賀市走水 1-10-20)

Department of Geoscience, The National Defense Academy (1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka 239, Japan)

^{b)} 東京工業大学原子炉工学研究所 (〒152 東京都目黒区大岡山 2-10-12)

Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology (2-10-12 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan)

Fig. 1. A chart from automatic mass spectrometric measurement of rubidium isotopes. Sample, Rbl; vertical scales, 0.1 V/div. to $^{85}\text{Rb}^+$ and 0.03 V/div. to $^{87}\text{Rb}^+$; horizontal scale, 0.1 hr/div.

学試料形態と試料蒸発過程における同位体分別、イオンビーム強度と測定値、および同位体比についての再現性などの検討を行った。

2. 同位体比測定方法

2.1 試薬と測定試料の調製

試薬：ルビジウム同位体比標準試料として、米国 NIST の SRM984²⁾ (ルビジウムの同位体比： $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}=2.59265\pm0.00170$) を用いた。この試料の供給形態は塩化ルビジウムである。この塩を純水に溶解して標準試料原液 (10 g Rb/dm^3) とした。フィラメントに塗布する塩化ルビジウム溶液は、この標準試料原液を純水で 10 倍に希釈したものを用いた。また同位体比測定用のヨウ化ルビジウム溶液、硝酸ルビジウム溶液、硫酸ルビジウム溶液は以下の方法により調製した。

まず標準試料原液 1 cm^3 を 20 倍に希釈した後、あらかじめ OH^- 形にしておいた陰イオン交換樹脂 (Dowex 1×8 ; 200~400 mesh) 充填カラムに流し、塩化ルビジウムを水酸化ルビジウムに変換した。続いて水酸化ルビジウムが溶出しなくなるまで純水を流した。上述の操作によって得られた水酸化ルビジウム溶液にヨウ化水素酸をやや過剰に加えホットプレートと赤外線ランプを用い

て蒸発乾固した。少量の純水に溶解した後、正確に 10 cm^3 にしたものをヨウ化ルビジウム同位体比標準溶液とした。硝酸ルビジウム同位体比標準溶液は水酸化ルビジウムに硝酸を加えた他はヨウ化ルビジウム標準溶液と同じ手順で調製した。硫酸ルビジウム同位体比標準溶液も同じ手法で調製したが加える硫酸が不揮発性の酸であるので硫酸過剰にならないように注意した。

試料調製にはカラムがポリエチレン製のほか、蒸発皿、容器などはすべてテフロン製を使用した。用いたヨウ化水素酸、硝酸、硫酸、水酸化ナトリウム等は市販の試薬特級のものをそのまま使用した。

2.2 同位体比測定

同位体比の測定には FINNIGAN-MAT 社製の MAT-261 を用い、加速電圧 10 kV とし、イオンビーム検出にファラデーカップを用いた。測定操作ではまずレニウム製の蒸発フィラメント中央に 1 g/dm^3 のルビジウム同位体比測定用試料溶液 $1\text{ }\mu\text{l}$ をマイクロピペットで塗布した後、電流を通じ水分を蒸発固化させた。このフィラメントをイオン化フィラメント (“コ” の字状レニウムリボン $0.03\text{ cm}^2\times 2\text{ cm}$) とともにサンプルマガジンに装着しイオン化室に入れた。イオン化室の真空度が

Fig. 2. Time variation of observed $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ isotopic ratio for different rubidium salts. Abscissa: 1 block corresponds to 8 min.

ほぼ 10^{-6} Pa 以下になったところでイオン化フィラメントのみに電流を通じ蒸発フィラメントに塗布した試料を蒸発させイオン化させた。この際の電流設定はあらかじめ組んでおいた自動昇温プログラムにより行った。検討した塩によって、その物性などに違いがあるので安定したイオンビームを得るまでの時間は異なったがおよそ 60 分から 80 分を要した。ルビジウムイオンがコレクター ($10^{11}\Omega$) 設定電圧値に到達したところで測定を開始した。検出器に入射したイオン量は AD コンバータで変換しコンピューターで計算処理した。計測は $^{85}\text{Rb}^+$ ビーム, $^{87}\text{Rb}^+$ ビーム, ベースラインを 1 組とし 10 組を 1 ブロックとしてその平均をとり、さらに 10 ブロックの平均をもって求める実測値とした。測定されたチャートの 1 例を Fig. 1 に示した。昇温終了後、測定開始から終了まで 80 分を要した。

3. 結果と考察

3.1 試料塩の検討

検討した塩は塩化ルビジウム、ヨウ化ルビジウム、硝酸ルビジウム、硫酸ルビジウムである。上記各塩の測定中ブロックごとに得られたピーク高比を Fig. 2 に示した。Fig. 2 より塩化ルビジウムのみ観測されたピーク高比はわずかではあるが高

Table 1. Observed $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ Values.

Rubidium salts	Isotopic ratio	$^{85}\text{Rb}^+$ ion beam	
	$^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$	Initial/V	Final/V
RbCl	$0.38272 \pm 0.00007_8$	3.22	3.63
	$0.38292 \pm 0.00004_9$	3.07	3.29
	$0.38289 \pm 0.00005_8$	3.33	3.82
	$0.38300 \pm 0.00005_8$	3.21	3.22
	$0.38324 \pm 0.00001_2$	5.330	5.690
	$0.38338 \pm 0.00004_0$	5.111	5.077
Av. 0.38303 ± 0.00024 RD 0.067%			
RbNO ₃	$0.38341 \pm 0.00002_2$	3.272	3.740
	$0.38339 \pm 0.00001_2$	4.837	4.911
	$0.38361 \pm 0.00000_7$	5.251	5.184
	$0.38361 \pm 0.00002_7$	3.119	3.287
	$0.38374 \pm 0.00004_6$	2.905	2.945
	$0.38366 \pm 0.00001_2$	4.513	4.535
Av. 0.38359 ± 0.00016 RD 0.018%			
Rb ₂ SO ₄	$0.38206 \pm 0.00000_9$	4.01	5.08
	$0.38187 \pm 0.00001_0$	2.92	2.95
	$0.38211 \pm 0.00004_1$	3.71	4.19
	$0.38232 \pm 0.00001_0$	4.865	4.460
	$0.38220 \pm 0.00004_0$	4.995	4.790
	$0.38215 \pm 0.00017_4$	1.169	2.492
Av. 0.38212 ± 0.00015 RD 0.039%			
RbI	$0.38405 \pm 0.00001_2$	3.320	3.968
	$0.38414 \pm 0.00005_1$	3.475	3.281
	$0.38405 \pm 0.00001_1$	3.862	5.122
	$0.38401 \pm 0.00000_7$	3.868	3.895
	$0.38405 \pm 0.00001_4$	2.881	2.386
	$0.38411 \pm 0.00000_7$	5.029	5.206
Av. 0.38407 ± 0.00005 RD 0.013%			

くなる傾向にあること、他の塩では測定時間中ほとんど変化しないことがわかる。その中でもヨウ化ルビジウムのピーク高比が最も真の同位体比に近いことを考慮すると、ヨウ化ルビジウムが試料の化学形として適当であるといえる。

各塩試料について繰り返し質量分析操作を行い、得られた結果を Table 1 に示した。試料の真の同位体比は前出 2.1 節の数値²⁾より $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ 比に換算して 0.385705 ± 0.000254 と与えられる。この数値はルビジウム塩の種類によらないはずであるが、実際に観測された同位体比測定値 ($^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$) は、いずれの塩についてもこの値よ

りも低い。これはフィラメントからの試料の蒸発に伴う同位体分別現象によるものである。Table

RbI	>	RbNO ₃	>	RbCl	>	Rb ₂ SO ₄
0.38407(±5)		0.38359(±16)		0.38303(±24)		0.38212(±15)

測定中の試料蒸発に伴う同位体分別状況の程度を見積もるためフィラメントからの蒸発率と観測される同位体比の関係を菅野の式²¹⁾(Appendix)を用いて計算し、ルビジウム同位体比を塩の分子量の関数として種々の蒸発率(*E_v*)に対して図示するとFig. 3の実線となる。この際ルビジウム塩としての蒸発が99%で残りがルビジウム原子での蒸発とし、またイオン化率を1とした。硫酸塩については菅野の式の適用は困難なためこれを除外し、その他の塩について実験的に得られた数値をFig. 3にプロットした。測定誤差も勘案すると実測値はヨウ化ルビジウムで7~13%、硝酸ルビジウムで12~22%、塩化ルビジウムで9~20%の蒸発率を示している。およそ各種塩について

1で得られた各塩のルビジウム同位体比の実測値の平均値を高い順に並べると次のようになる。

10~20%の蒸発率とみなすことが妥当であろう。

本研究の方式では試料を保持しているフィラメントには加熱電流を流さず、試料はイオン化フィラメントの輻射熱のみによって加熱される。蒸発フィラメントは反射率も高く、熱伝導性も良いため試料より高温となることはなく、むしろ試料に対しては放熱板となる。したがって試料表面が十分な温度に達し蒸気を発生していても試料内部は必ずしも溶融状態とはならない。すなわち本研究のルビジウム同位体比測定ではイオン化フィラメントからの放射熱によって試料が蒸発しており、このような方式では試料の表面から部分的な溶融と蒸発が起こり、表面から徐々に試料が消失するものと考えられる。

これまでの経験によると、本研究の試料量や加熱条件でイオンビームは数日以上続く。したがって加熱後わずか1~2時間で各塩について10~20%が蒸発したとは考えにくい。むしろ本研究の傍熱ダブルフィラメント方式では試料表面でのみ部分的溶融蒸発平衡が起こっており表面におい

Fig. 3. Relationship between observed rubidium isotopic ratios, and the mass of RbI, RbNO₃, and RbCl, respectively. (a, iodide; b, nitrate; c, chloride.) Solid lines: calculated isotopic ratios at different evaporation degree of samples (0~63.3%).

Fig. 4. Beam intensity dependence of rubidium isotopic ratios observed for RbI sample.

Rb 同位体分析における化学形の影響

Table. 2. Secular Change in $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ Value Obtained for RbI Sample.

Measuring date (y/m/d)	Location No.	Isotopic ratio	$^{85}\text{Rb}^+$ ion beam		Internal relative deviation (%)
		$^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$	Initial (V)	Final (V)	
83/11/06	12	0.38421 ± 0.00002	3.245	3.397	0.0033
83/12/05	7	0.38405 ± 0.00001	2.692	3.077	0.0028
84/03/01	7	0.38414 ± 0.00001	3.157	3.503	0.0024
84/05/07	7	0.38412 ± 0.00001	3.113	3.229	0.0013
84/06/07	7	0.38410 ± 0.00002	3.199	3.423	0.0035
84/06/20	7	0.38422 ± 0.00001	3.106	3.156	0.0021
84/07/19	1	0.38415 ± 0.00001	3.113	3.203	0.0028
84/09/10	7	0.38409 ± 0.00003	3.042	3.139	0.0071
84/09/19	7	0.38411 ± 0.00001	3.185	3.275	0.0023
84/10/09	7	0.38417 ± 0.00002	3.172	3.267	0.0040
84/12/12	7	0.38415 ± 0.00003	3.149	3.354	0.0055
85/01/08	7	0.38409 ± 0.00002	3.073	3.259	0.0033
85/02/05	7	0.38416 ± 0.00002	3.008	3.010	0.0040
85/05/21	7	0.38406 ± 0.00002	3.074	3.104	0.0032
85/08/17	1	0.38404 ± 0.00003	3.051	3.077	0.0056
85/12/07	7	0.38406 ± 0.00002	3.008	3.189	0.0044
86/03/24	7	0.38409 ± 0.00002	3.163	3.016	0.0051
86/05/27	7	0.38411 ± 0.00003	2.977	3.066	0.0066
86/06/06	7	0.38412 ± 0.00002	3.018	3.179	0.0033
86/08/27	1	0.38415 ± 0.00002	3.868	3.771	0.0042
86/09/30	7	0.38402 ± 0.00001	2.974	3.006	0.0021
86/11/04	1	0.38409 ± 0.00003	3.002	3.298	0.0056
86/12/08	7	0.38409 ± 0.00002	2.906	2.618	0.0030
87/02/17	7	0.38406 ± 0.00001	3.009	2.500	0.0025
87/03/02	7	0.38406 ± 0.00002	3.017	3.052	0.0046
87/07/06	6	0.38404 ± 0.00002	3.045	3.145	0.0036
88/03/08	13	0.38405 ± 0.00002	3.320	3.968	0.0031
88/03/23	13	0.38408 ± 0.00002	3.016	2.904	0.0039
88/05/16	13	0.38417 ± 0.00003	3.242	3.244	0.0058

1983/11/06~1985/12/07

$$^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb} = 0.38412 \pm 5.49 \times 10^{-5} (1\sigma) \quad (\text{RD: } 0.0143\%)$$

$$\pm 2.92 \times 10^{-5} (95\text{CL}) \quad (\text{RD: } 0.0076\%)$$

1986/03/24~1988/05/16

$$^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb} = 0.38409 \pm 4.29 \times 10^{-5} (1\sigma) \quad (\text{RD: } 0.0112\%)$$

$$\pm 2.59 \times 10^{-5} (95\text{CL}) \quad (\text{RD: } 0.0067\%)$$

1983/11/06~1988/05/16

$$^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb} = 0.38411 \pm 5.18 \times 10^{-5} (1\sigma) \quad (\text{RD: } 0.0135\%)$$

$$\pm 1.97 \times 10^{-5} (95\text{CL}) \quad (\text{RD: } 0.0051\%)$$

where σ : External standard deviation

95CL : 95% confidence limits

RD : External relative deviation in %

て局部的に 10~20% の蒸発率が現れると考えられる。

得られた同位体比の信頼性については同一測定実験での偏差（内部標準偏差）と異なる測定から求められた偏差（外部標準偏差）より知ることができる。Table 1 において、各々の同位体比に対する標準偏差（ $\pm 1\sigma$ ）を示す。内部標準偏差が小さい場合でも、測定を行う時のイオン化室の真空度、試料塗布状況、イオン化室内での両フィラメントの設定位置など微妙に違ってても塩の蒸発量など異なり、従って観測される同位体比もわずかに違ってくる。この外部標準偏差も小さいことが望ましい。Table 1 の平均値につけた誤差をみるとヨウ化ルビジウムが最も小さい。

以上、総合して考えると種々の塩のうちでヨウ化ルビジウムが真値に最も近くかつ測定誤差も小さく変動も少ないことから、ルビジウムの同位体比測定試料形として適当であると結論される。

3.2 ルビジウムイオンビーム量と得られた同位体比の値

蒸発フィラメントに $1\mu\text{l}$ のヨウ化ルビジウム溶液 ($1\mu\text{g Rb}$) を塗布し乾燥させたものを測定試料とした。前の測定と同様蒸発フィラメント、イオン化フィラメントともレニウムを用いた。イオンビーム量の調節はイオン化フィラメントのみに電流を流し、その加熱電流値を変えることにより行った。得られた結果を Fig. 4 に示した。同一塗布量ではイオンビーム量は加熱温度によっている。加熱温度の低いイオンビーム量の少ない場合に示される同位体比 $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ の値は 0.3841 以上であるが測定誤差は大きく、また温度依存性も高い。加熱温度を高めるに従い観測される同位体比の値は小さくなる傾向にあるが、イオンビーム量で 30 pA 以上になると同位体比の値は一定値を示し、その測定誤差も小さくイオンビーム量依存性も小さくなる。すなわちこの領域になるとイオンビーム量の変化に対し観測される同位体比は小さくはなるがその変動がほとんどなくその測定誤差も小さい。このことから標準試料を用いて補正すれば良い精度で真の同位体比を求めうことがわかった。

3.3 長期にわたる同位体比変動

各種ルビジウム塩の中で最も良い結果を与えたヨウ化ルビジウムについて長期間の測定結果を、測定日とともに Table 2 に示した。同表の第 2 欄はサンプルマガジンの位置番号、第 3 欄は 100 組の $^{85}\text{Rb}^+$ と $^{87}\text{Rb}^+$ ビーム量より得られた $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ 同位体比であり、 $\pm$ 記号以下の数値は誤差範囲 (1σ) を示した。第 4 欄は $^{85}\text{Rb}^+$ ビームをファラデーカップで検出された電圧である。最後の欄は内部相対誤差を示し、その数値が 0.007% 以下であればよいとされている。またこの表全体を総括してみることで長期にわたる同位体比変動状況の知見が得られる。すなわち 1983 年 11 月~1985 年 12 月の期間における $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ 同位体比は 0.38412 ± 0.00006 、1986 年 3 月~1988 年 5 月の期間で 0.38409 ± 0.00005 で経時変化はほとんどみられなかった。1983 年から 1988 年の全期間を通じて $0.38411 \pm 0.00005_2(1\sigma)$ であり外部相対誤差は 0.014% で再現性がよいことがわかった。

謝 辞 本論文をまとめるに当たり上智大学垣花秀武教授の貴重な御助言がありました。

Appendix

菅野の式²¹⁾

$$r_{\text{obs}} = \frac{(\alpha + \beta k)R + \alpha\beta(k+1)R^2}{(k+1) + (\beta + \alpha k)R}$$

$$E_v = \frac{R^a(R+1)(c+dR)^b}{R_o^a(R_o+1)(c+dR_o)^b}$$

ここで

$$\alpha = \sqrt{^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}}$$

$$\beta = \sqrt{^{87}\text{RbL}/^{85}\text{RbL}} \quad (\text{L} = \text{I, Cl, etc.})$$

R_o : 真の同位体比

R : フィラメント上の同位体比

k : 蒸発する化学種を A, B の 2 種とし、ある微小時間における蒸発量を dA, dB としたときの dA/dB の比

r_{obs} : 観測される同位体比

E_v : フィラメントからの化学種の蒸発率

$a, b, c, d, \alpha, \beta, k$ で表現されているパラメーターで以下のようなものである

$$a = \frac{k+1}{(\alpha-1)+(\beta-1)k}$$

$$b =$$

$$\frac{(\alpha-\beta)^2 k}{\{(\alpha-1)+(\beta-1)k\} \{(\alpha-1)\beta+\alpha(\beta-1)k\}}$$

$$c = (\alpha-1)+(\beta-1)k$$

$$d = (\alpha-1)\beta+\alpha(\beta-1)k$$

文 献

- 1) A. K. Brewer, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 691 (1938).
- 2) E. J. Catanzaro, T. J. Murphy, E. L. Garner, and W. R. Shields, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **73A**, 511 (1969).
- 3) P. W. Gast, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **24**, 226 (1961).
- 4) 上田三壽, 山下 茂, 早川晃雄, 質量分析, **29**, 381 (1981).
- 5) J. L. Birck, *Chem. Geol.*, **56**, 73 (1986).
- 6) A. Lundén, *Z. Naturforsch.*, **21a**, 1510 (1966).
- 7) I. Okada, Thesis, Tokyo University (1966).
- 8) 斎藤信房, 宮崎 章, 岡田 勲, 電気化学, **36**, 137 (1968).
- 9) H. Kanno, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 1561 (1971).
- 10) C. Mangalo, H. J. Arnika, and M. Chemla, *C. R. Acad. Sci.*, **244**, 2796 (1957).
- 11) E. R. Ramirez, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6297 (1954).
- 12) V. B. Fiks, *Russ. J. Phys. Chem.*, **38**, 1218 (1964).
- 13) K. Wagener, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **71**, 627 (1964).
- 14) K. Clusius, *J. Chim. Phys.*, **60**, 263 (1963).
- 15) S. Jordan and A. Klemm, *Z. Naturforsch.*, **21a**, 1584 (1966).
- 16) 細江守一, 南雲 正, 垣花秀武, 日本化学会誌 877 (1985).
- 17) M. Hosoe, T. Oi, K. Kawada, and H. Kakihana, *J. Chromatogr.*, **438**, 225 (1988).
- 18) 森 芳弘, 野村昭之助, 垣花秀武, 質量分析, **10**, 120 (1962).
- 19) A. Eberhardt, R. Delwiche, and J. Geiss, *Z. Naturforsch.*, **19a**, 736 (1964).
- 20) L. Rayleigh, *Phil. Mag.*, **42**, 493 (1896).
- 21) H. Kanno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1808 (1971).

Keywords

Thermal Ionization mass spectrometry

⁸⁵Rb⁸⁷Rb

Isotope discrimination

Isotopic mass effect

Rb isotopic ratio