

地球化学の話

⑨

同位体地質学〔5〕

とくにU・Th・PbおよびRb・Srについて

倉 沢 一

ルビジウム・ストロンチウムの抽出と測定

(1) 試料調製

各種岩石および鉱物中の Rb Sr 含有量 あるいは Rb-Sr 法における いろいろな問題点については 今までに詳しく述べてきた。 それらのことを念頭において 十分注意しながら 試料の調製を行なわなければならない。

試料には 岩石として 火成岩 堆積岩および変成岩があり また 鉱床に關係した鉱石 鉱物などがある。 測定しようとする試料の地質学的 岩石学的 鉱物学的 あるいは場合によっては地球化学的な位置づけを明確にとらえた上で 実験と考察を行なう必要がある。 これをおろそかにすると たとえ精度の高い実験を行なったとしても結果は意味のないものになってしまう。 結果をまとめる場合には 試料の産地はもちろんのこと 上述の事項を添加して議論をすすめることが必要である。

地質年令測定においては当然のことながら まして同位体地質学あるいは地球化学として いわゆる成因論にその同位体比測定結果をむすびつけようとするならば それらのことを忘れてはならない。 あとは測定技術の問題である。

試料は 一般に新鮮なものが必要とされる。 新鮮な岩石の採集は 採石場あるいは工事中の新しい露頭がよい。 露出した岩石は風化が予想外に早く進むもので

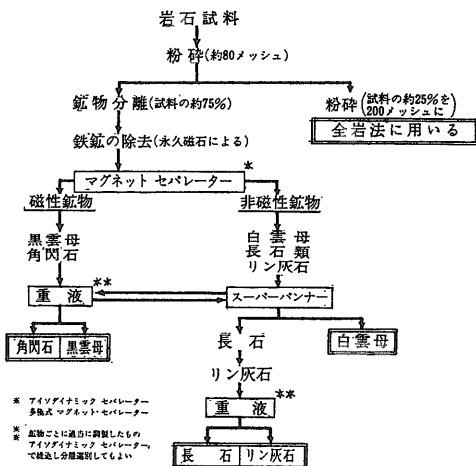
チャンスは最大限に利用して できるだけ多量の試料を採集しておくのがよい。 花こう岩中の長石や雲母が目的ならば 1kg ほどの岩石試料でよいが ジルコンなどのような副成分鉱物であれば少なくとも 30kg は必要である。 採集した試料や分離した鉱物などの保存は十分注意して 汚染を防がなければならない。 岩石試料の一部は 原岩のまま残しておく。 これは試料についてのいろいろな分析 実験のためである。 試料は多方面の研究に使われて はじめて意味がある。 つまり たとえば粉末にした同一試料から 各種の同位体比測定を行なうことで より確実な議論ができるわけである。 目的とする試料の他の元素の分析値を引用するときなど 引用文献からえられる試料の産地の very-point をおさえることは非常にむずかしいことが多く また大きな誤りを犯している場合があるから。 これは引用文献の原著者から直接その該当試料を手に入れることで その問題からまぬがれることもある。 ここで 地質学者と地球化学者あるいは化学者との共同研究の意味も生まれてくるのである。

試料調製 (sample-preparation) の手順としては 全岩法と分離した鉱物による方法が Rb-Sr 法にも用いられるから まず岩石の粉碎 鉱物の分離を行なう。 岩石 鉱物を化学分析 分光分析する場合と同じ作業である。 その順序方法を第1表に示す。 鉱物分離の一手段のパンニングの例として ザクロ石 長石および白雲母の分離状態を第1図に示した。 鉱物分離の技術的なことは ウェジャーとブラウン (1960) の論文に詳しいので参照されたい。

Wager, L. R. & Brown, G. M. (1960). In "Methods in Geochemistry", ed. by A. A. Smales & L. R. Wager, Interscience, New York.

塊状の岩石のときは まず 1~2cm ほどの大きさに荒割りする。 砂 ホコリ 鉄粉などの異質物の混入を防ぐ。 岩石表面の汚れ 変質の部分は取り除く。 次に鉱物分離における注意事項を記す。

第1表 岩石 (花崗岩を例として) の試料調製順序



① 試料の粗砕が目的であれば ジョークラッシャー 中ある



第1図 スーパーパンナーによるザクロ石
長石 白雲母の分離状態

いは細粒が目的であれば ブラウンラッシャーやアトマイザーなどを用いる。粉砕機の刃の破片が入るから分析の目的によっては注意を要する。異質物の混入を避けるため量が少なきときはハンマーあるいはステンレス製の乳鉢を用いる方法がよい。

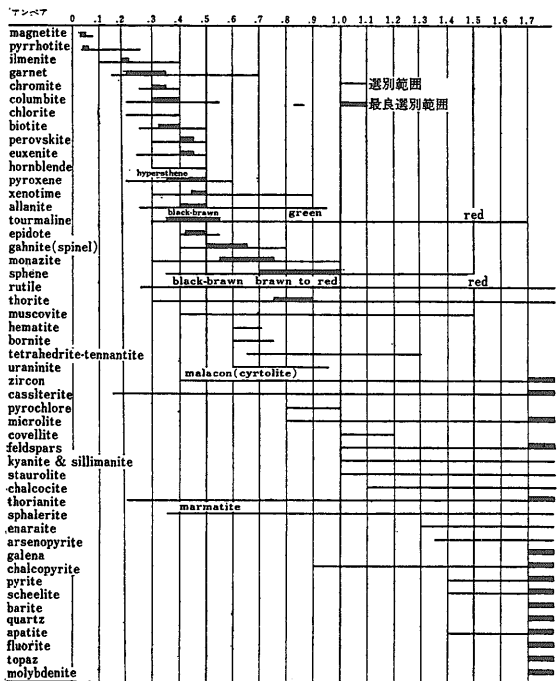
- ② 鉱物の分離選別のためには粒子の大きさをそろえる必要がある。そのためのふるいはできればナイロン製のようなものがよい (Gilletti, B. J. et al., Quart. J. Geol. Soc. London, 117, p. 233 (1961)) ふるいでふるい分け水洗してきわめて細粒の鉱物粒を流しとる。水は脱イオン水(蒸留水)を用い最後に少量の無水アルコールで洗い乾燥を早める。水に長時間浸したり強熱乾燥してはならない。乾燥のためには赤外ランプ等を用いるとよい。
- ③ 永久磁石により 岩石中の磁鉄鉱 磁硫鉄鉱や粉砕機の微細な鉄片を取り除く。
- ④ 磁力選別機 たとえばアイソダイナミック・セパレーターなどで 磁性のある鉱物とない鉱物とを分離する。
- ⑤ さらに重液 (heavy liquid) を用いて 鉱物の分離選別をよくする。分離しようとする2種の鉱物の比重の差が小さいときは 両種の鉱物の比重の中間の比重をもつ重液を作りこの中に鉱物粒を入れて遠心分離するとよい。重液の比重の微妙な調整は やや粗粒の標式的鉱物標本を用意して 2種の鉱物のどちらか一方がやっと浮き 他方が沈むようにわずかず重液を希釈して調整する。希釈液が水であればほとんど問題がないが アセトンやエーテルの場合は蒸発して時間とともに比重が大きくなるので注意を要する。選別に用いる重液は 分析実験に化学的汚染を残すようなもの たとえばKに対して ツーレ重液などはいられない。したがって 重液はできるだけ使用しない方がよい場合がある。どのような重液でも 鉱物粒から重液を完全に洗い流しておく。第2図に鉱物の磁気感受率 (magnetic susceptibility) を フランツ (Frantz) のアイソダイナミック・セパレーターを例として示す。鉱物粒の大きさは100~150メッシュの範囲のものについてえられたものである。

このようにして得られた試料は いよいよ分析 測定に入るのであるが 試料中の Sr 同位体比測定のほかに Rb と Sr を定量しなければならない。これらの元素の分析法は色々あるが 分光分析 (optical spectroscopy) あるいは X-線 蛍光分析 (X-ray fluorescence analysis) のとくに後者によって定量 (厳密には半定量 semi-quantitative) することが行なわれている。X-線

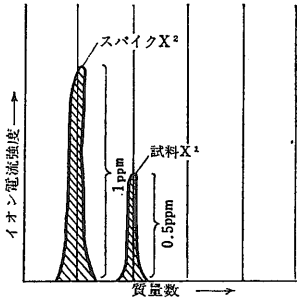
蛍光分析 (地質ニュース 104 136号参照) は 後述するように 質量分析計を用いた定量法 すなわち同位体希釈法の際に試料に加えるスパイク (トレーサー) の量をきめるためのチェック法として有効である。Rb・Sr の量をこの半定量法によって求め そのまま Rb/Sr 比として用いている論文もある。しかし できればさらに同位体希釈法による方法 つまりスパイクの量をきめた上での定量法 (試料中の Rb および Sr 含有量に近いスパイク量を用いると測定値がより正確になる) が望ましい。

(2) 同位体希釈法

親・娘核種の測定は同位体希釈法によるのが最もよい結果がえられる。同位体希釈法というのは 測定しようとする試料と異なった同位体組成をもった しかも精確に組成の知られた スパイク (トレーサーともいう spike または tracer) と試料溶液との混合物として測定する方法である。Rb・Sr は化学的に分離され 質量分析によって行なわれる。各元素の量は天然の同位体組成とスパイクのそれとの関係から 測定結果を計算することによって求められる。サンプルとスパイクを十分に混合する。元素の分離は注意して行なわなければならないが 化学的回収率が必ずしも 100%でなくてもよい。これは同位体希釈法の特長である。混合溶液はイオン交換法などにより純粋 (pure form) にする。



第2図 鉱物の磁気感受率を示す図 (フランツのアイソダイナミックセパレーターの例) 横傾斜15° 縦傾斜25°



第3図
試料中の元素Xの同位体希釈法分析の例

次に同位体希釈法の例として考え方をのべる。

㊸ 2つの同位体をもち とくにその中の一方が多量に存在する元素の場合

これは たとえば He Li V La などに用いられる方法である。

試料Xの同位体組成 = X¹ (同位体存在比 > 99%)
X² (" < 1%)

スパイク X^t の同位体組成 = X¹^t (同位体存在比 < 1%)
X²^t (" > 99%)

とすると 一般に試料は X¹ スパイクは X²^t とみなすことができる。試料 1 g を酸により溶解し スパイク X²^t を 1μg 加える。混合物を化学的に純粋な元素 X として分離し その同位体組成を質量分析計で測定する。試料とスパイクの比は 1 : 2 であるとする。スパイクのピークの高さは 1ppm であり 試料は上の比から 0.5 ppm となる。この分析例は第3図のように説明される。

㊹ 2つ以上の同位体をもち それぞれの同位体が多量に存在する元素の場合

これは Sr 同位体について説明することができる。すなわち Sr は天然に

Sr ⁸⁸	82.56%
Sr ⁸⁷	7.02%
Sr ⁸⁶	9.86%
Sr ⁸⁴	0.56%

存在する。また Sr⁸⁸/Sr⁸⁶ は天然には変化しないのみならず 同位体希釈法による試料の全 Sr 量を測定するために用いられる重要な数字となる。Sr⁸⁷ は変化するもので には normal Sr⁸⁷ + radiogenic Sr⁸⁷ が含まれる。Sr⁸⁴ は正確な対比を行なうためには量が少なすぎる。Sr 測定のスパイクとしては はじめは Sr⁹⁰ が使用されたが その強放射性のために使用されなくな

った。普通には Sr⁸⁶ が使用される。このスパイクは Sr⁸⁶(NO₃)₂ の形にしておく。Rb のスパイクとしては Rb⁸⁷ が使用され Rb⁸⁷SO₄ の形にしておく。また さらに Sr⁸⁶+Sr⁸⁴ としての二重スパイク (double spike) を用いると いっそう精度があがる。Sr⁸⁶ スパイクは 純粋な形としては手に入らない。同位体存在比 (R) は

$$R_1 = \frac{Sr^{86}}{Sr^{88}} \text{ (normal)}$$

$$R_2 = \frac{Sr^{86}}{Sr^{86}} \text{ (tracer または spike)}$$

$$R_3 = \frac{Sr^{86}}{Sr^{88}} \text{ (mixture)}$$

として測定される。試料中の Sr の質量 (mass) は知られていない。それは R₁ R₂ R₃ からとスパイクの Sr の質量からとで求められる。

$$\text{試料の Sr の質量} = \frac{(R_1+1)(1-R_3/R_2)}{(R_3-R_1)(1+1/R_2)} \times \text{スパイクの Sr の質量}$$

このことの説明は 次式であらわされる (ウェブスター Webster 1958)。

$$x = y \frac{B - C \frac{M_A}{M_B}}{C - A \frac{M_A}{M_B}}$$

x = 元素の重量

y = 加えたスパイクの重量

A = normal element の同位体存在比

B = スパイクの同位体存在比

C = mixture (混合物) の同位体存在比

M_A = normal element の原子量

M_B = スパイクの原子量

M_A M_B は既知の同位体存在量から計算される。質量分析計による測定に際して相互干渉を最小限におさえないければならない。たとえば Rb には Rb⁸⁷(約27%) (Rb⁸⁵ 約72%) があり 非常に容易にイオン化しやすく低いフィラメント温度で放出 (emission) する。この放出範囲は Sr⁸⁷ ピークと Rb⁸⁷ ピークとでとくに干渉するので注意を要する。これは Sr ピークが現われる前に Rb⁸⁷/Rb⁸⁵ 比を測定することで部分的に補なえる。Sr の放出の間の Sr⁸⁷ ピークに重なった Rb⁸⁷ の増加分は Sr スペクトル中に現われた Rb⁸⁵ を測定することによって計算できる。すなわち Rb⁸⁷/Rb⁸⁵ はわかっているからである。同位体希釈法の問題点は前回の記事で述べてある。質量分析法によるこの方法の特長は

第2表 同位体希釈法による定量可否表

分析可能の元素				分析不可能の元素
H	V	Pd	Gd	F
He	Cr	Ag	Dy	Na
Li	Fe	Cd	Er	Al
Be*	Ni	In	Tb	P
B	Cu	Sn	Lu	Sc
C	Zn	Sb	Hf	Mn
N	Ga	Te	W	Co**
O	Ge	I*	Re	As
Ne	Se	Xe	Os	Y
Mg	Br	Cs*	Ir	Nb
Si	Kr	Ba	Pt	Rh
S	Rb	La	Hg	Pr
Cl	Sr	Ce	Tl	Tb
A	Zr	Nd	Pb	Ho
Ca	Mo	Pm*	Th	Tm
Ti	Tc*	Sm	U	Ta
K	Ru	Eu	Pu*	Au
				Bi

* 半減期が長く極微量であれば 危険を伴わない人工放射性同位体が存在する単同位体元素

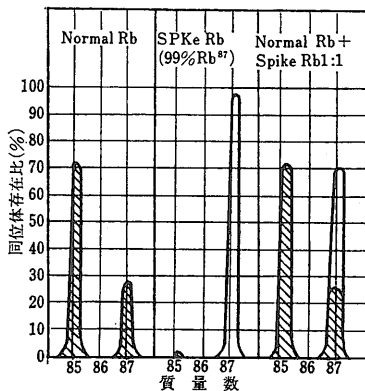
** 半減期の長い Co⁶⁰ があるが 放射能が強く危険を伴ない 使用されない

- ① 試料やスパイクの溶解や混合などで 対象元素の同位体分別がおこななければ 両者を混合して同位体平衡に達せしめた後は 対象元素またはその化合物の絶対量の損失は分析結果に影響を与えないこと
- ② 同位体比測定に際しての 個々の質量分析計に特有の系統誤差(イオン源における 質量差別効果 (mass discrimination など) はほとんど打ち消されてしまい 分析結果にあらわれないこと
- ③ 最近における質量分析装置の著しい発達により定量分析の限度(微量度)および測定精度が他の分析法に比べて一般にすぐれていること

などである。同位体希釈法による極微量の限度は質量分析装置の測定限度の他に 化学処理に際しての溶媒 試薬 容器などによる汚染や大気汚染などによって左右される。このことは前にも述べたが 極微量の限度は 事実上これらの汚染によって決定され その程度は 試料および対象元素の種類によって異なる。

同位体希釈法による定量分析は およそ80%の元素の種類に適當できる(第2表)。第2表の右欄は それぞれの元素が 天然には単同位体元素で半減期の長い人工放射性同位体の存在しない元素である。一般に 試料中の各元素の定量限界は数 μg から 10⁻¹⁹g またはそれ以下におよぶ。

前述のように およその Rb・Sr 含有量を知った上でスパイクを加えることが望ましいが Rb と Sr の定量には試料中の同位体とスパイクとの間の比が1であること すなわち Rb⁸⁷/Rb⁸⁵ = 1 Sr⁸⁸/Sr⁸⁶ = 1 であること



第4図 同位体希釈法による Rb の測定例

とが望ましい。放射性 Sr⁸⁷ の場合は Sr⁸⁷/Sr⁸⁶ = 0.712 が都合がよい。この関係は次のようにあらわされる。

$$\frac{Sr^{87}}{Sr^{86}} = \frac{Sr^{87} \text{ normal} + Sr^{87} \text{ radiogenic} + Sr^{87} \text{ spike}}{Sr^{86} \text{ normal} + Sr^{87} \text{ spike}}$$

Rb を例にとって 同位体希釈法の測定例を第4図に示した。

(3) 抽出法

質量分析計による測定において イオン源フライメントからの Rb イオン放出は Sr のそれらより低いフライメント温度で容易に行なわれる。このことは Rb と Sr の混合物においては Rb のイオンビームが Sr のそれらより大きいことを意味する。そのために Rb⁸⁷-Sr⁸⁷ 間の同位体干渉 (isobaric interference) があるために Sr 同位体を測定するときには Sr から Rb の完全な除去を必要とする。逆に Rb 測定に際しての Sr 存在は無視できる。それは Rb (約1.3A) と Sr (約2.3A) の放出 (emission) の温度に差があるからである。

各元素の抽出 (extraction) の方法は 研究室によって種々様々であるが 一般にはイオン交換樹脂 (organic ion-exchange resins) を用いて Rb と Sr とを分解することが行なわれている。以下 合衆国地質調査所 (U. S. Geological Survey) の同位体地質学部 (Branch of Isotope Geology, Denver) で用いられている方法を写真で紹介しながら記す。

(A) Rb と Sr のスパイクを加えたもの

- ① 白金皿に試料を秤量する。
- ② 試料 (粉末) を蒸留水で十分にしめらす。蒸留水は3回蒸留したものを使用する。
- ③ Rb と Sr のスパイク溶液を適量加える。

第5図の右側の図面のようなグラフを作成しておくとう便である。筆者の経験では Rb は 4ppm/ml Sr は 8ppm/ml に正確に希釈しておきスパイクとして用いるとよい。

- ④ 約 0.5ml の conc. H_2SO_4 を滴下する。
- ⑤ HF を白金皿に 1/2~3/4 量になるまで加える。ホットプレート(熱盤 hot plate) にのせて乾固近くまで放置(250~275°F)する(第6図)。
- ⑥ 白金皿をホットプレートからおろし冷やす。再度⑤を繰り返す。若し十分に試料が分解しない場合はさらに繰り返す。
- ⑦ 試料が乾固するまで⑥を続け 多量の白煙が出るまでホットプレート温度を 350~375°F にあげる。 $(H_2SO_4$ の追出し)
- ⑧ 白煙が発生しなくなった後ホットプレートからおろす。冷却したら 3~4ml の 2.5N HCl を加える。ケーキ(化合沈殿物 cake) が沈殿するまで約1時間放置。上ずみ(decant)を 2ml 遠心分離管(ガラス製)に流し込み遠心分離(約 8~10分間)。
- ⑨ 遠心分離した上ずみのおよそ 0.5ml を 5ml ビーカーにとりホットプレート上で蒸発乾固。ホットプレートからおろして冷す。→Rb の準備完了。
- ⑩ ⑧で白金皿に残った上ずみを ⑨で使った遠心分離管に入れ 8~10分間遠心分離。→Sr抽出のために 次のイオン交換塔(筒)(column)の作業に移行する。

(B) イオン交換塔による Sr 抽出(スパイクを加えたものと加えないものに共用)

- ① 前項の⑩からイオン交換塔へ上ずみを流し込む。第7図のコラム上部の球状部に滴下しないように注意する。
- ② 試料液が流下した後 5ml の 2.5N HCl をコラムに流す。
- ③ 5ml が流下したら 65~70ml の 2.5N HCl をコラムに流す。
- ④ 流れ出した溶液を下のビーカーに受け捨てる。
2.5N HCl 65~70ml を流した時たとえば黒雲母の場合では約 25ml で Fe, Na が 45ml で K Rb が さらに最後の段階で Ca が落ちる。HCl 全量が 2~3時間通過するのが条件としてよい。
- ⑤ 次に 30ml の 2.5N HCl をコラムに加え石英製ビーカーに受ける。
ビーカーは十分に洗浄したもの。この 30ml 中に Sr が含まれている。
- ⑥ ビーカーをホットプレートにのせ 時計皿でカバーし 2~3ml に濃縮する(第8図)。
このカバーは皿の凸面側に放射線状の肋骨筋のついたものがよい。

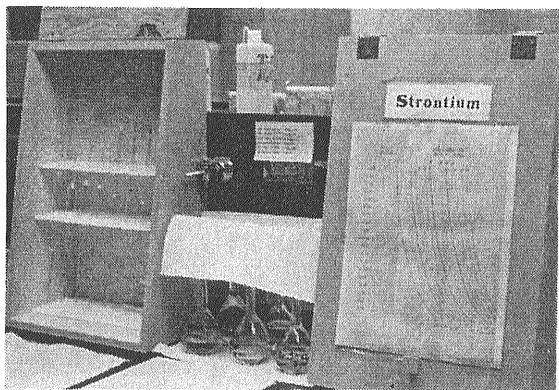
- ⑦ この 2~3 ml 溶液を洗浄してきれいにした 5ml ビーカーに移し蒸発乾固する。→Sr の準備完了。

(C) 試料中の Sr 同位体組成測定のための化学的処理

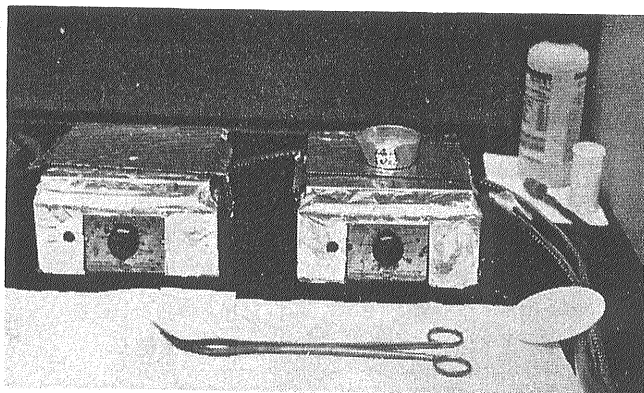
- ① 白金皿に試料を秤量する。一般には 0.4~0.5 g である。
- ② 試料(粉末)を蒸留水で十分しめらす。
- ③ conc H_2SO_4 を約 0.5ml 滴下。
- ④ H_2SO_4 の反応がおさまってから少量の HF を加え静かに白金のへら(rod)でかきまぜる。次いで HF を皿の 1/2~3/4 になるように加える。
- ⑤ ホットプレート上(250~275°F)で蒸発乾固。プレートからおろして冷却。試料が完全に分解しない場合はさらに HF を加えて繰り返す。
- ⑥ 試料が乾固した後 ホットプレートの温度を 350~375°F にあげて白煙を出し H_2SO_4 を追い出す。
- ⑦ 白煙が出ついたらおろす。冷えた後 3~4ml の 2.5N HCl を加え 約1時間放置する。
- ⑧ 洗浄してきれいにした 2ml の遠心分離管に上ずみを流し込み 8~10分間遠心分離する。→前項 B のイオン交換樹脂コラムを用いて Sr を抽出。
→Sr の準備完了。試料ビーカーはパラフィルム(parafilm)などでカバーしておく(第9図)。

(D) 抽出のための準備

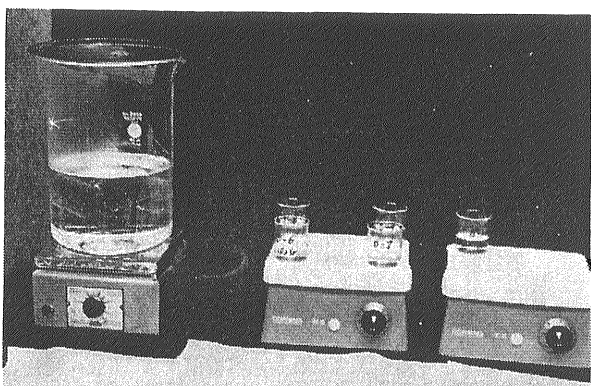
- ③ スパイク溶液
たとえば Sr のために $Sr^{86}(NO_3)_2$ (400 μ g/ml) をストック溶液(original stock solution)として作成しておくとうよい(第10図)。これを 250ml メスフラスコに 5ml とり 蒸留水で 250ml に希釈して試料に加えるスパイクとしておく。8ppm Sr/ml となる。
Rb のためには $Rb^{87}SO_4$ (200 μ g/ml) をストック溶液としておく。Sr と同様に希釈して用いる。4ppm Sr/ml となる。
- ⑥ イオン交換樹脂コラムの準備
交換樹脂をつめるチューブは第7図のように仕上げる。チューブの上に球状部をつなぐ。チューブの長さはおよそ 30cm 上部の球状部は 200ml とする。チューブの下部にガラスフィルターをつける。これらはメーカーに依頼できる。イオン交換樹脂は Dewex 50 W-X8 200~400メッシュ(mesh)がよい。
イオン交換樹脂は使用に先立って 洗浄しておく。すなわちきれいなビーカーに樹脂をとり 2.5N HCl を加えてよくかくはんする。しばらく放置して酸と微粒子部(上ずみ)をすてる。酸をよく流し去



第5図 希釈されたスパイク溶液と分取用ピペット保管パッケージ 左側のパッケージは蓋を開けたもの 右側の図面により試料量(縦軸)とスパイク量(横軸; Rb・Sr)との関係を見る

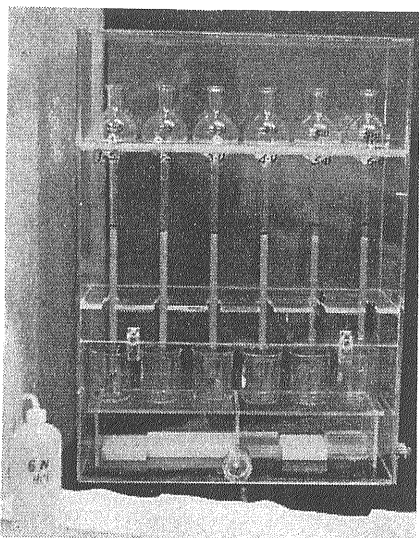


第6図 白金皿で試料を分解 ホットプレートのカバーはアルミはくで時折交換するとよい

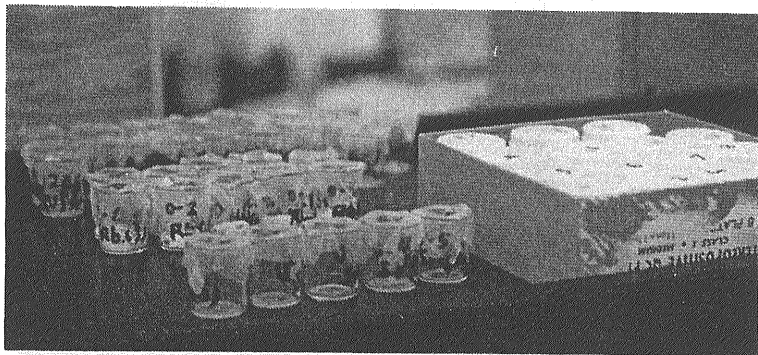


第8図
ホットプレート上で蒸発乾固中のSr試料. 左側はHCl洗淨液.

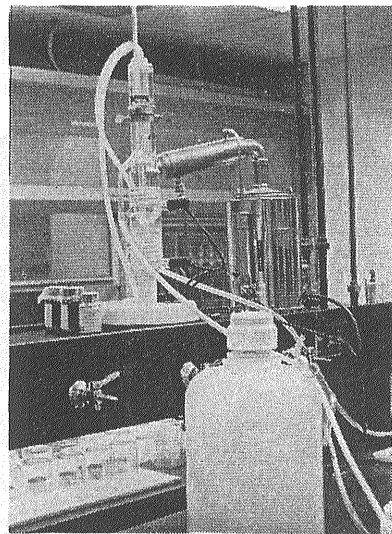
↓第9図
抽出を完了して保存状態にある試料



第7図 イオン交換コラム・キャビネットはゴミの混入を防ぐために必要である



10図 Rb と Sr のスパイク用 Stock solution



第11図 多段式石英製蒸留水製造装置

る作業を6~8回繰り返しきれいにする。この際とくに樹脂などの微粒子部を除去することに注意。

チューブ(コラム)の下を閉じ 15ml の水でチューブの高さに印をつける。その水を流し去る。コラムに上記の樹脂をやや多目に入れる。2.5N HCl で洗い流し さらにチューブ内壁の樹脂も洗い落して樹脂の上端を平らにしておく。この時 過剰の樹脂は上方から除去する。コラムを乾燥状態にしないことが大切。定期的に 2.5N HCl を加え樹脂のしめりを保つようにし 空隙 (voids) のできるのを防ぐ。

◎ 2.5N HCl の作成

HCl は多量に使われ その調製法は HCl そのものの蒸留によってもよい。蒸留水にガスを注入する方法であれば申し分ない。1,000ml の 6.2N HCl (比重1.101) を 1,480ml の蒸留水に加えて 2.5N HCl (比重1.0413) を調整するのがよい。比重計(hydrometer) でチェックする。

④ イオン交換コラムのクリーニング

使用したコラムの樹脂の洗浄には 6.2N HCl およそ 100ml を上部球状部(バルブ)に加え アスピレーター(aspirator)で逆流させ バルブ中でおよそ2分間行なう。樹脂が内壁に付着しているから 同じ HCl で洗い落とす。次いでおよそ 100ml の 2.5N HCl で同様な方法でアスレーターを用いて洗い落とす。付着している樹脂を同じ HCl で洗い落とす。

◎ 白金皿の洗浄

皿を熱蒸留水で洗い流し またその皿に熱蒸留水を満たし しばらく放置する。皿の全体を海砂 (sea sand) でみがく。蒸留水ですぎ conc HCl 中で煮沸する。これを蒸留水で洗浄し ガスパナーで cherry-red になるまで焼く。それらをデシケーター (dessicator) に入れて冷却する。

④ 遠心分離管の洗浄

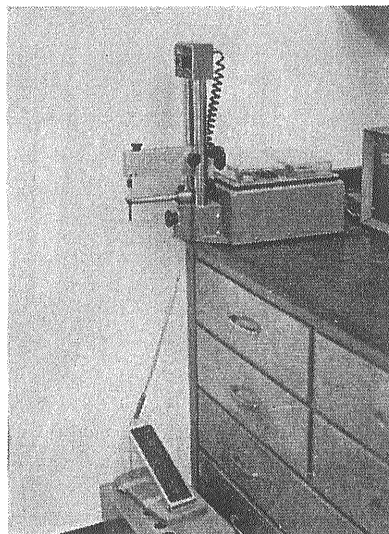
ガラス製の 2ml 管(新品)を蒸留水で洗い 次いで 6.2N HCl 蒸留水の順で洗浄する。汚染しないようにして乾燥させ保管する。使用済の分離管を洗って再度使用することは望ましくない。

◎ 最後の段階で使用する試料ビーカーの洗浄

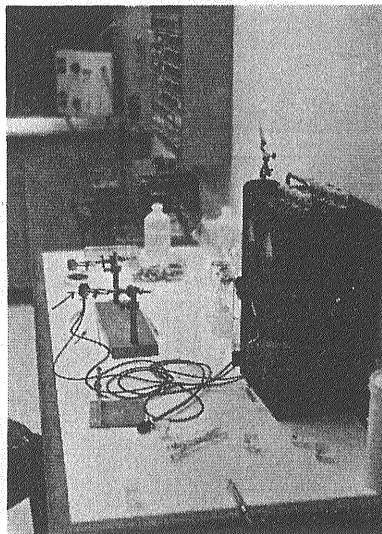
抽出された試料に用いるビーカーは 使用済のものを洗って使用することは望ましくない。新品の 5ml ビーカーの洗浄は上と同様に行なう。

④ 試料調整用ガラス器具の洗浄

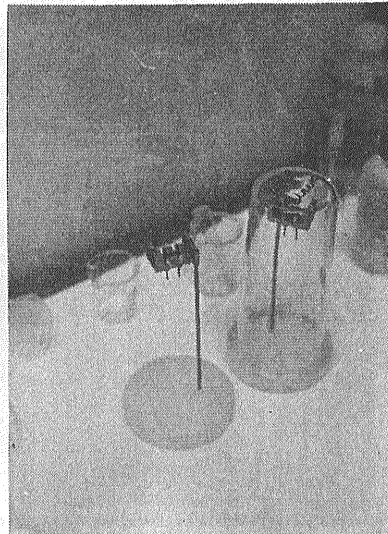
石英製ビーカー 時計皿 カバーガラス等を含む。使用したこれらの器具は すぐに洗うこと。まず熱蒸留水でよく洗い 洗浄液(市販の洗浄液でよい)中に一晚浸しておく。これを熱蒸留水でよく洗い さらに約2倍に希釈した洗浄液に12時間程浸しておく。よくこすって洗い 熱蒸留水で洗い落とす。1:1 HCl 液に24時間浸す。煮沸する必要はない。3回蒸留した水でよく洗い 汚染のないようにして乾燥させる。なお テフロン (Teflon) ビーカー使用の場合は 1:1HCl 溶液に浸す上記の洗浄作業は行なわな



第12図 フィラメント製造のための装置
フィラメントリボンとシステムを
溶接してフィラメントを作るス
ーパーウエルダー



第13図 フィラメント上の試料を蒸発乾
固させる装置。右側のボック
スは電流調整器。矢印のホル
ダーにフィラメントの足(ステ
ム)を差し込む



第14図 試料塗付フィラメントをフィラ
メントブラックに装着したもの
(シングルフィラメント)。右
側のようにガラスのカバーで保
存できる

い方がよい。以上の③～⑩の洗浄のための水は 2 回蒸留したものでよいが 最後の仕上洗浄は 3 回以上蒸留した水を使うことが望ましい(第11図)。

① ピペット (Pipettes) の洗浄

スパイク添加に使用したピペットは まず 3 回蒸留した水で数回洗う。つぎに 6.2N HCl で同様に数回洗い流す。HCl がなくなるまで 3 回蒸留水で洗い流す。ピペットの内壁の乾燥は圧搾空気などを通過させると早く行なわれる。キャビネットなどに保管しておく。

以上のようにして Rb Sr の抽出を終り いよいよ質量分析計で測定することになる。5ml ビーカーに抽出された試料は次のようにしてフィラメントに塗付する。

Sr 試料は 2.5N HCl 2・3滴を加え マイクロピペットでフィラメントに塗付 (loading) する。

Rb 試料は 3 回蒸留水を 2・3 滴加え マイクロピペットでフィラメントに塗付する。

マイクロピペットは ガラス管をガスパーナーで引延して切り 自分で作成する。各試料ごとに使い捨てる。

(4) フィラメントへの塗付

Rb Sr 共にトリプルフィラメント方式で測定する。フィラメント材質は 研究者によってさまざまである。しかも 同じ材質 (たとえば Re) でも製造過程 ルートで含まれる不純物の量と種類がことなることが多く 材質の選定には十分な検討が必要である。

(A) Sr の場合

- ② 試料ビーカーに ちょうどビーカーの底が全面にわたって浸される程度に 2.5N HCl を 2・3 滴加える。
- ③ 前もって焼出し アウトガスしたフィラメントをホルダーにつけ マイクロピペットでその溶液の半分ほどを塗付する。トリプルフィラメント法では両側の 2 本のサイドフィラメントに試料をのせる。各フィラメントごとに 1・2 滴で十分である。
- ④ もしフィラメントから溶液が流れた場合は測定不可能であるから別の新しいフィラメントでやりなおす。
- ⑤ フィラメントをおよそ 2 A (アンペア) で熱し蒸発乾固する。必要ならば試料溶液をさらに滴加し繰り返す。
- ⑥ 次いで フィラメント電流をあげて かすかに赤く (faint red) になったら およそ 1 分間続ける。
- ⑦ これで塗付を終り フィラメントブロック (ベース) に装着する。

フィラメントブロックはあらかじめきれいにしておくこと
フィラメントは独立に作ったものが試料塗付に便利である。
試料塗付が終ったものをフィラメントブロックに装着する方式の一つの例を仮に NBS 方式 と呼ぶ。NBS (National Bureau of Standards, U. S. A.) 方式は 質量分析計全体に対してすぐれたアイデアをも示しており 合衆国地質調査所の同位体地質学部の機種も NBS との技術提携によりどしどし改良されている (NBS, Technical Note, 277 および 426)。

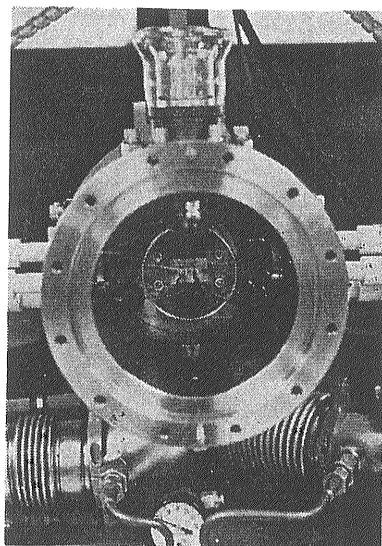
- ⑧ フィラメントブロックにセンターフィラメントを装着する。
- ⑨ 3 本のフィラメントの装置を イオン源スリット電極と同じ仕様の位置調整ジックでととのえる。センターフィラメントとサイドフィラメント (2 本) との間隔は フィラメントの半分位がよい。あとは 質量分析計イオン源に装置し電源につながれば準備完了である(第15図)。

(B) Rb の場合

- ② 試料ビーカーに カバーをマイクロピペットでつきさして 3 回蒸留水を 2～5 滴加え 30 秒ほどおく。
- ③ この溶液をマイクロピペットでとり それぞれのサイドフィラメントに 1 滴加える。
- ④ 1.5A の電流で加熱する。その際 乾固直前にフィラメント全体に試料をひろげる。フィラメントを焼き (roast) すぎてはいけない。Rb が逃げてしまう。
- ⑤ あとは Sr の場合と同じ方法で行なう。

(次回は測定に入る)

(筆者は地球化学課)



第15図 フィラメントブロックを装着したところ。
上部からのガラス筒はコールドフィンガー
質量分析計全体の写真は次回にのせる。(地
質ニュースNo. 155, p. 30 および No. 158
p. 59 参照)