

高純度重水素ガスの精密分析技術

Precise Analysis Technologies of High Purity Deuterium Gas

吉田 秀俊*

YOSHIDA Hidetoshi

1. はじめに

安定同位体は、医療分野をはじめ、バイオ、化学、理工学、原子力など多くの先端研究分野・産業分野で利用されている。特に重水素 (^2H) は、標識による質量増加の効果が大きいこと、核磁気モーメントが ^1H - ^2H 間で異なること及び分子中の複数の水素原子と置換可能なことから、広い分野で利用されている安定同位体の1つである。

特に最近では、医薬品の重水素標識による効能向上が確認されており、その応用分野が広がることが期待されている。この中で、重水素標識化合物の出発原料として高純度重水素ガスの重要性は、今後、増々高まることが予測される。

一方、当社は安定同位体メーカーとして同位体分離、標識化合物製造さらには受託合成サービスに積極的に取り組んでおり、米国 ISOTEC からの輸入を含めた取扱商品は5,000種以上に及んでいる。これら多様な商品の品質保証のため、安定同位体純度の分析技術の高度化は、きわめて重要である。当社はこれまで、Tag Gas(安定同位体濃度を天然存在比から変化させた Kr と Xe の混合ガス。高速増殖炉の損傷時、損傷場所特定に利用される。)、Water- ^{18}O および均一標識アミノ酸 (^{15}N 標識, ^2H , ^{15}N 二重標識, ^2H , ^{13}C , ^{15}N 三重標識) 等を対象として質量分析法を中心に安定同位体分析法の開発を進めてきた^{2),3)}。ここでは、当社が確立した高純度重水素ガスの安定同位体純度(重水素濃度)の精密分析法について紹介する。

2. 重水素ガス分析法

重水素標識化合物の内、複雑な構造の化合物の分析には、質量分析、液体クロマトグラフ質量分析および核磁気共鳴法などが用いられている。一方、最も単純な構造の重水素ガス ($^2\text{H}_2$) の同位体純度分析には、一般にガスクロマトグラフや質量分析計が用いられる。

当社では、この分析に図1に示す二重収束質量分析計(日本電子(株)製 AX505W)を用いている。

* 開発・エンジニアリング本部つくば研究所分析技術センター

選定理由は、この分析計が、一般的な二重収束質量分析計の特徴、すなわち高感度、かつ高質量分解能を有することに加え、測定質量範囲が広く、低質量数 ($m/z=1\sim 10$) のイオンも測定可能なためである。

- ただし、同分析計は、水素同位体分析に関し、
(1) ^2H 分析特化型の専用機として設計されていない
(2) 最適な調整法および分析条件が未確立

といった理由により、分析の正確さおよび精度は満足のいくものでは無かった。



図1 二重収束質量分析計

今回、この従来機の調整方法変更等、具体的には以下の5つを実施することで、満足のいく正確さと精度を兼備える重水素濃度分析法を確立した。

- (1) $m/z=6$ のイオン ($^2\text{H}_3^+$) によるイオンビーム調整
- (2) 精密かつ頻度の高いイオンビーム調整
- (3) イオン化電圧、質量分解能等の分析条件最適化
- (4) 試料汚染物質、分析計内部残留物質の徹底した排除
- (5) メーカーと同一の重水素濃度算出式導入

表1に今回最適化した重水素ガスの分析条件を示す。

表1 最適化した重水素ガスの分析条件

1) 試料導入方法	試料直接導入法
2) イオン化方法	電子イオン化法
3) イオン化電圧	70eV
4) イオン源圧力	1.5×10^{-3} Pa
5) イオン源温度	250°C
6) 質量分解能	$M/\Delta M = 5000$
7) 測定モード	質量走査測定法
8) 測定質量範囲	$m/z = 1 \sim 100$
9) 走査速度	4.5sec/1scan

3. 正確さおよび精度の検証

ISOTEC 製高純度重水素ガスを試料として、表1の分析条件にて取得したマスペクトルを図2および3に示す。

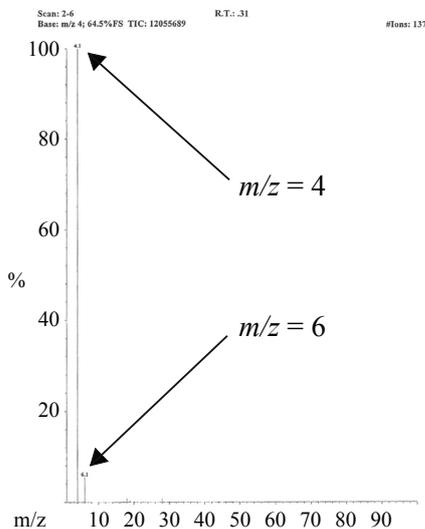


図2 高純度重水素ガスのマスペクトル (m/z=1~100)

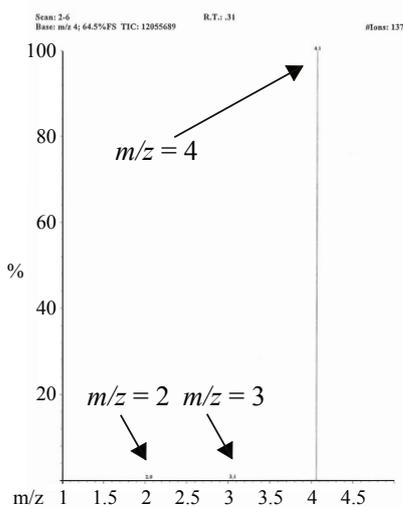


図3 高純度重水素ガスのマスペクトル (m/z=1~5)

これらのマスペクトルから、試料ガス中の重水素濃度を算出した。(表2)

2つの試料ガス中の重水素濃度は、99.866と99.873atom%，ISOTECでの分析値:99.9atom% (同位体分析専用の質量分析計での分析値)との偏差は、それぞれ-0.0340%と-0.0266%，3日間の再現

精度は、0.00157%と0.00243%であり非常に良好な結果となった。

表2 ISOTEC 製重水素ガス分析結果

ISOTEC NUMBER		T82-79002	T82-79041
重水素濃度 (atom%)	2011.08.19	99.865	99.876
	2011.08.23	99.865	99.872
	2011.09.02	99.868	99.872
	平均値 (3日間): A	99.866	99.873
3日間の再現精度 (%)		0.00157	0.00243
ISOTEC 分析値 (atom%): B		99.9	99.9
偏差 (%) ^{*1)}		-0.0340	-0.0270
分析法最適化以前の結果			
重水素濃度平均値 (n=10): A' (atom%)		99.608	
偏差 (%) ^{*1)}		-0.292	
10回連続測定時の繰り返し精度 (%)		0.0146	

1) 100(A-B)/B または 100*(A'-B)/B により算出

これらの偏差および再現精度は、最適化前の条件での分析偏差:-0.292%および繰り返し精度(10回の連続測定における繰り返し精度):0.0146%と比較すると両者とも1桁改善された。

特に再現精度は、既報の酸素同位体濃度の再現精度(4日間):0.0175%²⁾や高精度同位体分析用質量分析計の分析精度:0.01~0.3‰(1‰=0.1%)に遜色の無い結果である。

4. まとめ

汎用型二重収束質量分析計の分析条件を細部にわたり最適化することで、高純度重水素ガスの正確かつ高精度な重水素濃度の分析法を確立した。そのメーカー分析値との偏差は-0.0340~-0.0266%，再現精度(3日間)は0.00157~0.00243%であり、高純度重水素ガスの品質保証に有効であることが確認された。

参考文献

- 1) 佐藤健太郎. 広がる重水素の用途. Wako Organic Square. 2010, No. 33, p. 2-3.
- 2) 吉田秀俊, 毛塚佳代, 中川克広, 菊地勉, 坂田晋, 佐藤哲也. 安定同位体製品の精密分析技術. 大陽日酸技報. 2006, No. 25, p. 36-39.
- 3) 吉田秀俊. 質量分析法を用いた¹⁸O同位体純度の精密分析技術. 大陽日酸技報. 2009, No. 28, p. 27-29.