

多重周回飛行時間型質量分析計を用いた酸素同位体分析

Analysis of Oxygen Isotope Ratio with Multi-Turn Time-of-Flight Mass Spectrometer

金島 奎太*
KANESHIMA Keita

五十嵐 健大*
IGARASHI Takehiro

1. はじめに

当社では世界初の酸素蒸留による酸素安定同位体 (^{17}O , ^{18}O) 濃縮技術を開発し¹⁾、水や酸素ガス、それらを使用した同位体標識化合物を製造・販売している。 ^{17}O , ^{18}O 濃度の正確な把握は、品質保証ならびに製造装置の性能評価において重要な要素であり、主に四重極型質量分析計を用いて $m/z=32\sim 36$ (統一原子質量単位あたりのイオンの質量をイオンの電荷数で割って得られる無次元量) のマススペクトルを取得し濃度を算出している。しかし、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ と $^{17}\text{O}_2$ (酸素同位体分子) の質量差が 0.004 Da と極めて小さく直接分離検出することができない。そこで、これらの濃度をより正確に知る必要がある場合は、水の電気分解により発生した酸素分子から確率論的に同位体組成を算出する方法 (以下、既存法) を用いている²⁾。この方法は原理的に正確であるが、蒸留により製造した酸素同位体ガスを分析する場合も一度水に変換する過程が必要となる。これは操作を煩雑とし、かつ分析装置も大型となる。そこで、酸素ガス中の $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{17}\text{O}_2$ を直接分離検出し同位体濃度を測定する方法を検討した。

2. 分析装置

質量差が極めて小さい物質の分離分析に適した装置として TOF-MS (time of flight mass spectrometer) を選定した。TOF-MS の測定原理は次の通りである。まず一定の電場でイオン分子を加速し、検出部まで一定の距離を飛行させる。この際 m/z 毎にイオン分子の速さが異なるために検出部へ到達するまでの時間差が生じる。この時間差により各イオン分子種を分離検出することができる。

TOF-MS の中でも、検出部までの飛行経路が直線ではなく周回軌道となる TOF-MS (日本電子製 型式 JMS-MT3010HRGA (図 1)) を選定した。周回型は、周回数を重ねることで飛行距離を大きく稼ぐこ

とができ、検出部へ到達する時間差を大きくできるので、ミリマスレベルの質量差が分離可能である。また、周回型であるため、デスクトップ PC 並の小型装置サイズを実現でき工場内への設置も容易である。

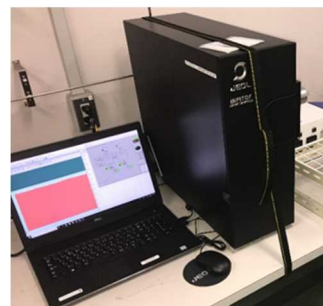


図 1 多重周回飛行時間型質量分析計

3. 分析性能評価

TOF-MS を使用した酸素同位体濃度の定量評価に当たり、まず $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ と $^{17}\text{O}_2$ の各ピーク検出の確認を行った。試料ガスは、当社が製造・販売している「酸素-17安定同位体標識水 (Water- ^{17}O)」を電気分解し、発生した酸素ガスを使用した。

3.1 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{17}\text{O}_2$ の質量分離

TOF-MS によるピークの分離検出を試みた結果、 $m/z=32\sim 36$ の 5 成分のピークに加えて $m/z=34$ の $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{17}\text{O}_2$ も分離検出でき (図 2)、酸素同位体 6 成分濃度を定量可能であることが分かった。

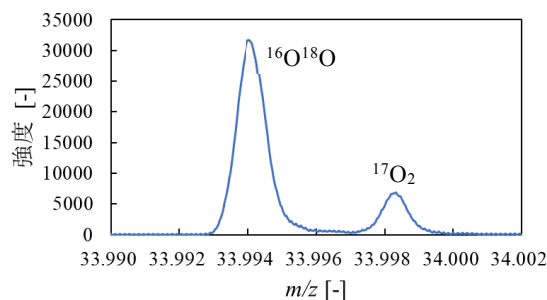


図 2 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{17}\text{O}_2$ のマススペクトル

* R&D ユニット つくば研究所 同位体プロジェクト

3.2 分析正確度

分析正確度は、一般的には既知濃度の標準試料を使用した検量線法により評価される。しかし、天然存在比の酸素 (^{16}O 濃度: 99.757, ^{17}O : 0.038, ^{18}O : 0.205 atom%)³⁾ は ^{17}O 及び ^{18}O が濃縮した酸素同位体試料の濃度と大きく乖離している。また、高同位体濃度の標準試料は存在しないため検量線法による評価を行うことができない。そこで、既存法²⁾により定量した Water- ^{17}O を電気分解した試料と、他社製酸素同位体試料を用意し、同位体濃度の異なる 2 試料について TOF-MS 分析値との相互比較を実施することで正確度を評価した。

3.2.1 Water- ^{17}O における比較

まず、Water- ^{17}O を電気分解した酸素ガスを TOF-MS で分析した。 $m/z=32\sim 36$ の 5 成分濃度を既存法の測定値と比較したところ結果は一致した (表 2)。続いて $m/z=32\sim 36$ の 5 成分に加えて $m/z=34$ の $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{17}\text{O}_2$ の分離分析により得られた酸素同位体分子 6 成分濃度から原子濃度を算出した。既存法と比較すると各原子濃度の偏差が ± 0.21 atom% 以内に収まり良好に一致することがわかった (表 3)。電気分解により得られた酸素分子は確率論的に同位体組成が決定されるので、TOF-MS と既存法の原子濃度測定結果が一致したことは、TOF-MS が酸素同位体分子 6 成分濃度を正確に分析できていることを示している。

表 2 Water- ^{17}O における酸素同位体分子濃度比較

m/z	成分	酸素同位体濃度 (%)		
		TOF-MS 値	既存法	偏差
32	$^{16}\text{O}_2$	1.87	1.84	0.03
33	$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$	3.93	3.91	0.02
34	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	18.78	21.08	-0.43
	$^{17}\text{O}_2$	1.87		
35	$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	20.76	20.85	-0.09
36	$^{18}\text{O}_2$	52.79	52.32	0.47

表 3 Water- ^{17}O における酸素同位体原子濃度比較

成分	酸素同位体濃度 (atom%)		
	TOF-MS 値	既存法	偏差
^{16}O	13.22	13.16	0.06
^{17}O	14.22	14.43	-0.21
^{18}O	72.56	72.41	0.15

3.2.2 他社製酸素同位体試料における比較

他社製の酸素同位体試料についても同様に TOF-MS で分析を実施した。酸素同位体分子 6 成分濃度から原子濃度を算出し、他社分析値 (分析方法不明) と比較した結果を表 4 に示す。各原子濃度の偏差は ± 0.58 atom% 以内に収まった。

表 4 他社製試料における酸素同位体原子濃度比較

成分	酸素同位体濃度 (atom%)		
	TOF-MS 値	他社分析値	偏差
^{16}O	23.57	23.56	0.01
^{17}O	70.98	70.52	0.46
^{18}O	5.44	6.02	-0.58

3.3 分析精度

分析精度を評価するため、短期的な繰り返し精度と 3 日分の長期的な再現精度として標準偏差を算出した結果を表 5 に示す (1 日当たり 5 データ取得)。試料には Water- ^{17}O を用いた。繰り返し精度は 0.09 ~ 0.56 atom%, 再現精度は 0.28 ~ 0.41 atom% となり、両者ともに同位体濃度を評価するのに十分な分析精度が得られた。

表 5 繰り返し精度及び再現精度

		酸素同位体濃度 (atom%)		
		^{16}O	^{17}O	^{18}O
		Day1	平均値	13.14
Day1	標準偏差	0.21	0.09	0.23
	Day2	平均値	13.15	14.06
Day2	標準偏差	0.31	0.36	0.56
	Day3	平均値	13.39	14.17
Day3		標準偏差	0.30	0.42
	Total	平均値	13.22	14.22
Total		標準偏差	0.28	0.34

4. まとめ

TOF-MS を用いて $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{17}\text{O}_2$ の各ピークを分離検出し、酸素ガスの同位体 6 成分濃度を測定した。分析の正確度と精度を評価したところ良好な結果が得られ、TOF-MS が酸素同位体分析を正確に行える能力を有することが確認できた。

参考文献

- 1) 櫻井勇斗, 木原均, 神邊貴史. 酸素安定同位体 ^{17}O 蒸留分離技術の開発. 大陽日酸技報. 2019, No.38, p.1-5.
- 2) 吉田秀俊. Water- ^{17}O の高精度酸素同位体分析. 大陽日酸技報. 2019, No.38, p.6-7.
- 3) M. Berglund, M. E. Wieser. Isotopic Compositions of the Elements 2009. Pure Appl. Chem. 2011, 83, p.397-410.