

# K-Ar年代測定用質量分析計

柴田 賢

## まえがき

K-Ar 法による地質年代測定法は カリウムの同位体の1つである $K^{40}$ が放射性壊変により $Ar^{40}$ に変わる現象を利用する(第1図  $K^{40}$ の壊変図式と壊変定数)。年代を求めるにあたっては 岩石あるいは鉱物中の $K^{40}$ と $Ar^{40}$ の量を知らなければならないが  $K^{40}$ の方は自然界におけるその存在比が 0.0119%でほぼ一定であるためカリウムの全量を求めれば簡単に  $K^{40}$ の量を知ることができる。一方 岩石あるいは鉱物中に蓄積された $Ar^{40}$ の量はきわめて微量であるため 普通の方法たとえば体積測定によって $Ar^{40}$ の量を正確に求めることは困難である。一例をあげると  $K_2O10\%$ の黒雲母中に1億年の間に蓄積された  $Ar^{40}$ の量はわずか  $3.4 \times 10^{-5} ml$ である。そこで微量アルゴンの測定は 質量分析計を使用する同位体希釈法が一般的に採用されている。同位体希釈法(Isotope dilution method)というのは 定量しようとする元素を含む試料に 同じ元素でありながら同位体組成の著しく異なったものの一定量をトレーサー(スパイクともいう)として加えてまぜ合せ その一部をとり出して質量分析計で同位体組成を求めてもとの元素の量を知る方法である。アルゴンの場合には高純度の $Ar^{38}$ がトレーサーとして使用される。

## 微量アルゴン測定用質量分析計

質量分析計(Mass spectrometer)は 試料を高真空中でイオン化し 電場と磁場をかけてイオンを質量に応じ

て分離し 同位体組成を測定する大型精密機械である。

イオンの質量を $m(g)$  電荷を $e(esu)$  磁場の強さを $H(esu)$  磁場内におけるイオンの軌道半径を $r(cm)$  イオン加速電圧を $V(esu)$ とすると 次の関係式が成立する。

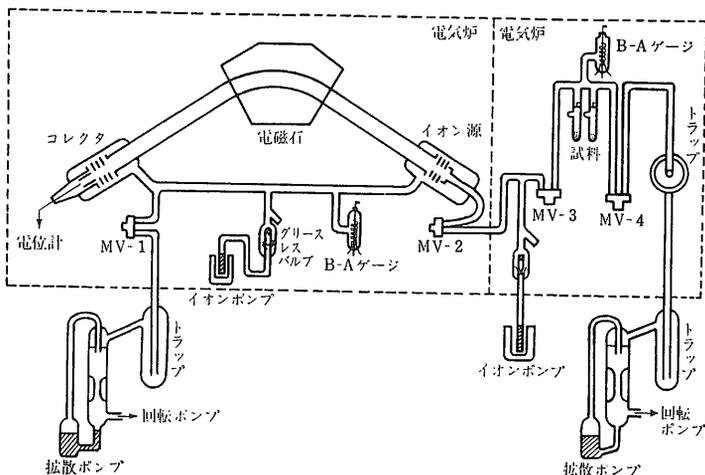
$$\frac{m}{e} = \frac{r^2 H^2}{2V}$$

質量分析計は普通  $r$ を一定にして  $H$ と $V$ を適当にえらぶことによって 希望する質量 $m$ のイオンをとり出すことができる。

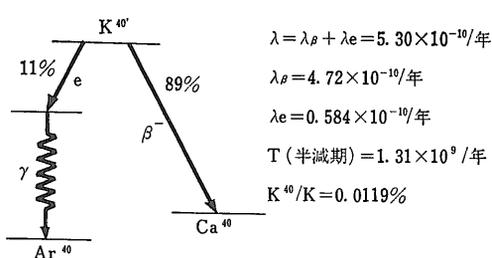
さて 微量アルゴンの同位体比測定を行なう質量分析計に必要なことは 感度が高いこと 精度がよいこと バックグラウンドの少ないことなどである。カリフォルニア大学の Reynolds は1956年に きわめて感度の高いガラス製質量分析計を試作し 希ガスの研究に利用した。この型の質量分析計は金属製のものに比べていくつかの利点を持つことが示された。たとえば もれがほとんどない 装置全体を焼出して吸着ガスを十分追い出せる バックグラウンドが低い 製作が容易などがあげられるが さらに重要なことは製作費が安いことであろう。そして現在世界各地で“レイノルズ型”質量分析計として広く使用されている。

わが国においてレイノルズ型質量分析計に本格的にとりくんだのは 三菱電機中央研究所であった。1964年に MS-315G 型質量分析計として1号機が東京大学地球物理学教室に納入され その運転状況はまず満足すべき

第2図 三菱 MS-315G型 質量分析計の模式図



第1図  $K^{40}$ の壊変図式と壊変定数



ものであった。地質調査所においても K-Ar 年代測定用質量分析計として MS-315G 型が1965年春設置された。その後 約半年間で基礎実験を終了し 以来 K-Ar 年代測定のためのアルゴン分析に使用している。

以下にこの装置の概要と種々の特性などを示す。

### 装置の概要

この質量分析計は2つのユニットからなり 1つは分析管部および試料導入部(本体) もう1つは電源部である。第2図は本体の模式図 第3図はその外観である。分析管は半径15cm 偏向角60° 単収束型である。分析管部と試料導入部の大部分がパイレックスガラス製で 電気炉によって全部を高温に加熱できる。4個の金属バルブと2個のグリースレスバルブによって装置がいくつかに分けられる。排気系は通常の回転ポンプ 水銀拡散ポンプの他に2台のイオンポンプを使用することにより高真空の維持を容易にしてある。

**分析管** 分析管はパイレックスガラス製 長さ約1mで管の両端のイオン源部分とコレクタ部分は径60mm 長さ約150mmあり 中央部の扁平部分は厚さ18mmで20mmの極間隙をもった電磁石の中に入る。排気系へは径10mm および 20mm のガラス管によって接続される。分析管の内壁は電氣的伝導性を保たせるため“ネサコート”(主成分 SnCl<sub>4</sub>) で処理しており 両端の電気抵抗は約300 オームである。分析管は電気炉の台部に水平に設置され イオン源側はクランプで固定しコレクタ側は加熱の際の破損を防ぐため固定しない。第4図に分析管部を示した。

**イオン源** イオン源は Nier 型で イオン化室はステンレス 電極はタンタルでできている。出口スリ

ットの幅は0.1mm 長さは12mmである。イオン化室とアーススリットとの間は 石英製スペーサーを使用している。フィラメントはリボン状タングステンで 幅0.8mm 厚さ0.025mm 長さ約15mmである。

イオン源の外側には電子ビームをコリメートさせるため約100 Gaussの磁石がとりつけられていて これによりイオン強度が約10倍になる。

**コレクタと増幅器** コレクタはファラデーケージ型でステンレス製である。コレクタと電位計との接続はスリーブとケーブルで行なうが ケーブルの長さをできるだけ短くすることが安定度を増す上で大切で 現在は10cmの長さのものを使用している。

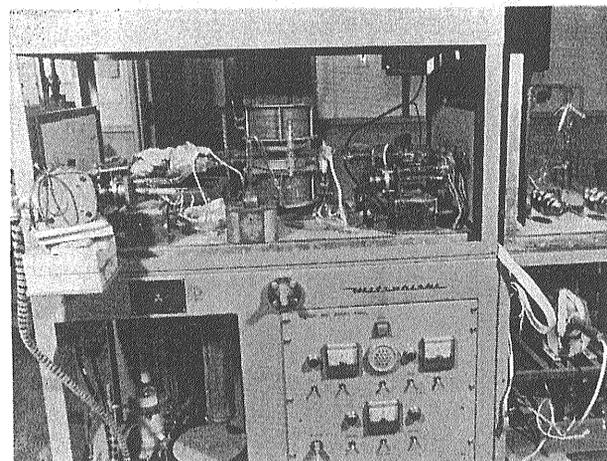
イオン電流はタケダ TR-84B 振動容量型電位計によって増幅する。10<sup>8</sup> 10<sup>10</sup> 10<sup>11</sup> 10<sup>12</sup> オームの4個の高抵抗のがついているが 普通 10<sup>11</sup> オームを使用する。電位計の感度は1mVから30Vの間を9段に変えられる。

電位計の出力は山武ハネウエル J-153X16 記録計によりチャート上に記録できる。

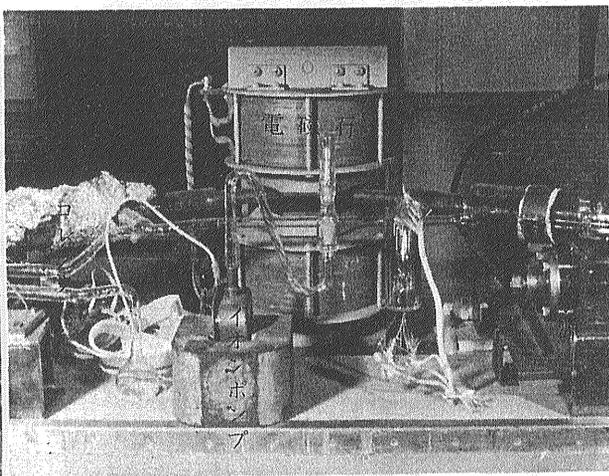
**電磁石** 電磁石は無炭素鉄 重量101kgあり ポールピースの形は六角形で極間隙は20mmである。前後 上下に動く架台の上に置かれていて 分析管焼出しの際には電気炉の外へ出して置く。

**真空系** 分析管部の排気系は 回転ポンプ(ダイア CRP-50型 50l/min) 水銀拡散ポンプ(パイレックス製 8l/sec) イオンポンプ(三菱製 2l/sec) トラップからなる。イオンポンプは冷陰極放電でスパッタした電極材料(チタン板など)のゲッター作用を利用した真空ポンプである。

イオンポンプは寒剤(液体窒素 ドライアイス)を必要



第3図 三菱 MS-315G 型質量分析計



第4図 質量分析計の分析管部

第1表 質量分析計の電源

電 源	形 名	仕 様
イオン加速電圧電源	三菱 ND-1552	1~5KV 可変, 安定度 $1 \times 10^{-4}$ 電場走査可能
電子流制御電源	三菱	75V, 0~1500 $\mu$ A, $5 \times 10^{-4}$
フィラメント電流電源	三菱	0~5A 可変, $3 \times 10^{-4}$
励磁電源	三菱	1~15A 可変, $1 \times 10^{-4}$ 磁場走査可能
二次電子増倍管電源	三菱 ND 9112	段間 100~500V 可変, $1 \times 10^{-4}$
振動容量型電位計	タケダ理研 TR-84B	$10^8, 10^{10}, 10^{11}, 10^{12}$ V
記録計	山武ハネウエル J153 $\times$ 16	レスポンス $1/4$ 秒
B-A型電離真空計	三菱 IG-BA 3	$10^{-4}$ ~ $10^{-11}$ mmHg
サーミスタ真空計	三菱 TG-R 2 W	$10^{-3}$ ~2 mmHg

としない 機械的に動く部分がなく故障が少ない きれいな高真空が得られるなど すぐれた特徴をもっているので 普通の排気系と組み合わせて高真空装置に最近よく使われている。本装置においても分析管部の高真空維持はイオンポンプだけで行ない 回転ポンプ 拡散ポンプ トラップからなる普通の排気系は焼出し時のみ使用する。ただ1つ問題となるのはイオンポンプの排気速度が 希ガスに対しては劣ることであるが この点も実験の結果 本装置では問題がないことがわかった。これは装置のもれがきわめて少ないことと 試料として分析管に入れられるアルゴンは微量であり イオンポンプで十分アルゴン排気できるためと思われる。イオンポンプ本体と分析管との間はグリースを使わないガラスのコックでシャ断できる。

分析管を排気系および試料導入部から分離させるため 2個の Granville-Phillips 社製金属バルブを使用している。このバルブは450°C までの加熱にたえ またとじたときのもれはきわめて少なく  $10^{-11}$ /sec 程度のコン

ダクタンスを持っている。分析管部の焼出し用電気炉は厚さ 3cm のアスベスト板でできており 約2時間で 300°C まで温度を上げることができる。

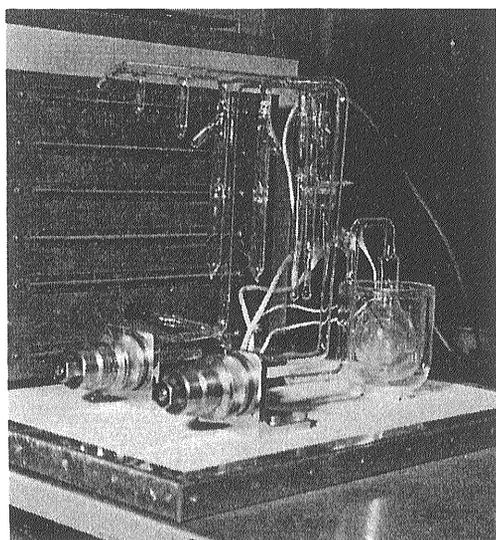
分析管部の真空度測定は 三菱IG-BA 3 型電離真空計による。これは B-Aゲージと呼ばれるもので  $10^{-11}$  mmHg までの超高真空の測定ができる。この他に低真空を測定するため 三菱 TG-R2 型サーミスタ真空計が回転ポンプ付近にとりつけられている。

**試料導入部** この部分は分析管部の右どなりにおかれ 排気系はほぼ分析管部と同じである(第5図)。金属コックは日本真空製VMH-10型を2個使用 NEC 製スーパーイオンポンプ(8l/sec)を通常の排気系の他にとりつけた。このイオンポンプはとくに希ガスに対して排気能力を高めるよう設計されたものである。試料導入部も電気炉により焼出し可能である。

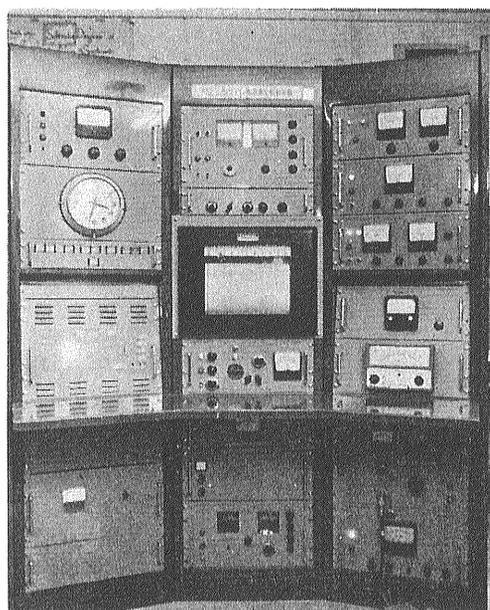
**電源部** この部分には質量分析計を運転するのに必要な電気回路がまとめておさめてある(第6図)。第1表 にその内容と仕様をあげた。

**装置の特性**

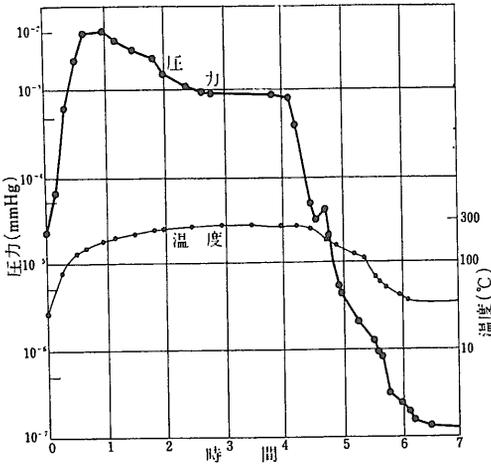
**真空特性** 質量分析計で測定を行なうには まず装置内を高真空にしなければならぬが 単にポンプだけで排気を続けても真空度は仲々よくなるのが普通である。そこで装置全体を加熱して吸着ガスを追出す操作 すなわち焼出し(bake out)が必要となる。焼出しは普通の排気系を使用し真空度を監視しながら 実施



第5図 試料導入部

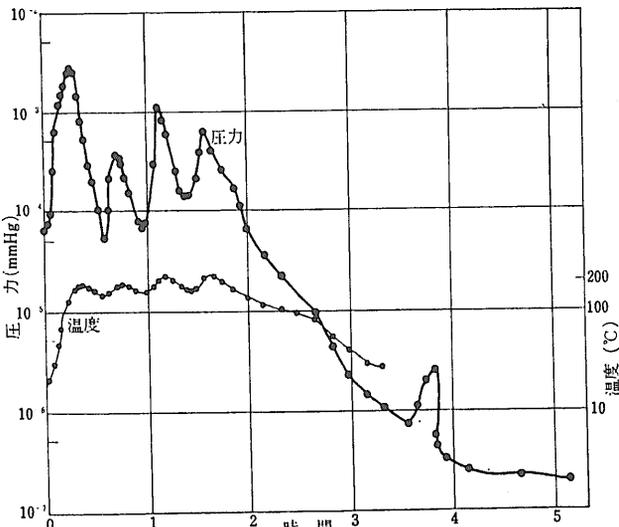


第6図 質量分析計電源部外観

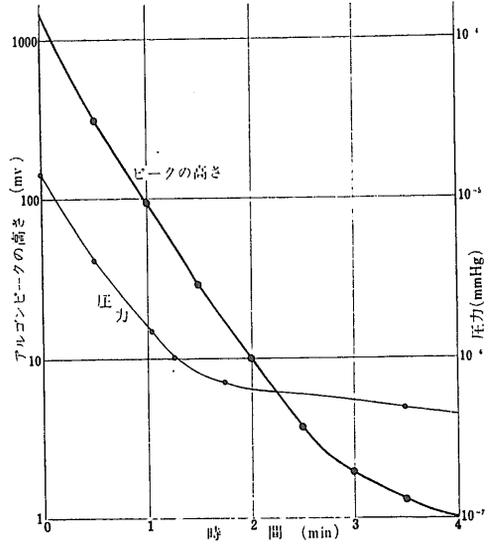


第7図 質量分析計焼出し中の圧力変化

する。第7図は質量分析計焼出し中の圧力(真空度)の変化を示したものである。加熱の始めには圧力は $10^{-3}$  mmHg 台まで上りその後徐々に減少する。約2時間で温度を $300^{\circ}\text{C}$  まで上げるが この温度をさらに高くし 長時間(たとえば24時間)加熱を続けければ最終的な真空度はずっとよくなる。加熱を停止すれば真空度は急激によくなり 2時間ほどで $10^{-7}$  mmHg 台になる。これから先は金属バルブを閉じて排気系をシャ断し イオンポンプを働かせて排気を続ける。現在の到達真空度はイオンポンプのみ使用して $5 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-7}$  mmHg である。試料として分析管に導入されたアルゴンの排気は 試料導入部にとりつけたスーパーイオンポンプによる。第8図にその排気特性を示した。この場合のアルゴン量は約 $10^{-9}$  mlで これが5分以内にほとんど排気されることがわかる。



第9図 試料導入部焼出し中の圧力変化

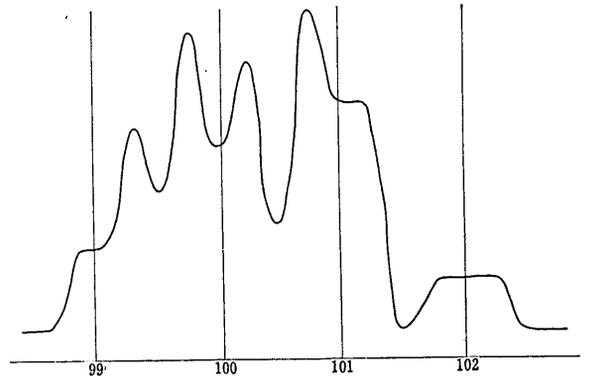


第8図 イオンポンプによるアルゴン排気特性

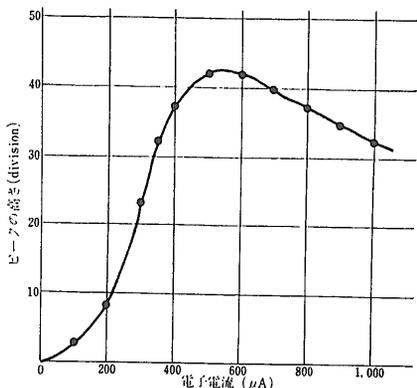
試料導入部の真空特性も分析管部とはほぼ同じであるがこの部分はしばしば大気圧にさらされるので 焼出しの方法は分析管部とはやや異なる。第9図に試料導入部の焼出し中の圧力変化を示した。

**イオン電流特性** 質量分析計の分解能はその性能をきめる重要な要素の1つであるが これは水銀の2価イオン  $\text{Hg}^{++}$  の質量スペクトルからだいたいの見積りができる。第10図は  $\text{Hg}^{++}$  の質量スペクトルであるが質量数101と102のピークはほぼ分離されていて 分解能は100程度と推定される。この大きさはアルゴン同位体の分析には十分と思われる。

さて質量分析計による微量アルゴンの測定にあたって感度は最も重要な要素であり 感度向上のために種々の努力がなされた。感度を左右するファクターのうち重要なものは電子電流 加速電圧 レンズ電圧 イオンソース 磁石などである。以下に感度に直接関係のある色々なイオン電流特性を示す。



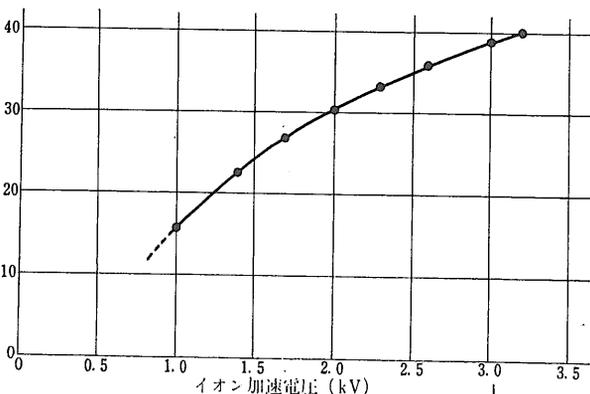
第10図  $\text{Hg}^{++}$  の質量スペクトル



第11図 電子電流とピークの高さとの関係  
試料はAr<sup>38</sup> イオン加速電圧1.8kV

第11図は Ar<sup>38</sup> について求めた電子電流とピークの高さとの関係である。550 $\mu$ A 付近にピークの最大値があるがこれは特異な現象でその理由は現在不明である。通常 400 $\mu$ A で使用する。イオン加速電圧とピークの高さとの関係は第12図に示される。加速電圧が高いほどピークが大となり感度がよくなるわけであるが高くなると“メモリー効果”とよばれる不都合な現象も大となる事が予想されるので 現在 1.8kV で使用している。電子加速電圧とピークの高さとの関係は第13図に示される。約70Vでピークは最大となりそれから徐々に減少する。通常75Vで使用する。

分析計の感度を測定するには一定量のアルゴンを分析管の中に入れそのイオン電流をはかればよい。本装置では普通分析管中のアルゴンの分圧に対する電位計の出力という値で表現している。前述の使用条件で 10<sup>11</sup> オームの抵抗を使用し 静作動(後述)時の感度はアルゴンに対して 2V/10<sup>-5</sup>mmHg 程度である。分析管の容積は約 1l であるから 1.5V/10<sup>-5</sup>mlAr も表現できる。この値は第三紀の黒雲母 (Ar<sup>40</sup>: 10<sup>-5</sup>~10<sup>-6</sup>ml/g) の年代測定には十分である。



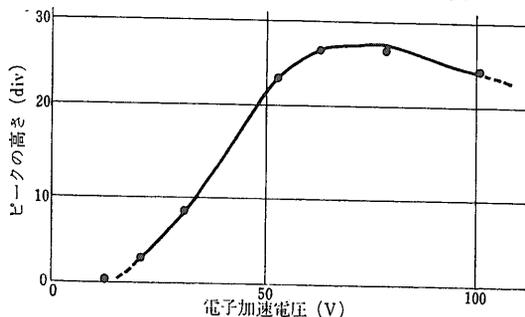
第12図 イオン加速電圧とピークの高さとの関係  
試料はAr<sup>40</sup> 電子電流100 $\mu$ A 圧力6.8 $\times$ 10<sup>-6</sup>mmHg

第2表 静作動時におけるバックグラウンドピークの高さ

M/e	ピークの高さ (mV 10 <sup>11</sup> ohms)		
	(1) 排気中	(2) パルプ閉止後20分	(3) 同90分
2	24	69	220
12	0.05	0.7	4.0
13		0.3	1.5
14	0.02	1.2	4.9
15	0.25	7.0	24
16	0.43	10	31
17	1.5	3.2	4.5
18	6.0	11	24
19		0.09	0.15
20			0.08
27			0.08
28	3.4	49	180
29		0.46	1.8
30		0.07	0.28
31			0.03
32	0.11	0.10	0.12
34			0.10
35	0.36	0.38	0.36
36		0.03	0.05
37	0.07	0.07	0.06
38		0.10	0.45
39		0.08	0.07
40		0.20	0.90
41		0.06	0.08
43		0.07	0.07
44	0.40	2.2	5.7
圧力 (mmHg)	2.6 $\times$ 10 <sup>-7</sup>	7.0 $\times$ 10 <sup>-7</sup>	1.8 $\times$ 10 <sup>-6</sup>

バックグラウンド特性 バックグラウンドというのは試料を入れないう状態で分析管中に残留しているガスのことである。この質量分析計でのアルゴン同位体比測定はいつも静作動 (static operation) で行なわれる。静作動というのは分析管を排気系からしゃ断したあとで試料を導入する方式でバックグラウンドは分析中に多少とも増大する。したがってその特性を十分に知っておかなければ精度のよい測定ができない。このため基礎実験の段階で静作動時のバックグラウンドがくり返し調べられた。

種々の条件でのバックグラウンドピークを第2表に示す。(1)は分析計をイオンポンプで排気しながら測定したバ

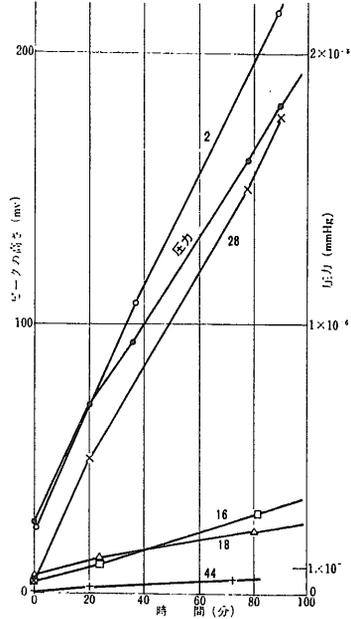


第13図 電子加速電圧とピークの高さとの関係  
試料はAr<sup>40</sup> 電子電流 150 $\mu$ A イオン加速電圧1.8kV

バックグラウンドで圧力は  $2.6 \times 10^{-7}$  mmHg である。おもなピークは  $M/e=2$  16 18 28 44 に現われるがこれはそれぞれ  $H_2$   $CH_4$   $H_2O$   $CO \times N_2$   $CO_2$  に対応するものと考えられる。 $M/e=2$  がたいていの場合最大でその次は  $M/e=28$  である。アルゴン同位体比測定の場合問題となる  $M/e=36 \sim 40$  の間にはこの条件ではピークはほとんど現われない。バルブを閉じて分析計をイオンポンプからしゃ断して排気を止めると圧力バックグラウンド共に増加する。第14図に静作動におけるおもなバックグラウンドピークと圧力の変化の状態を示した。第2表の(2) (3)はしゃ断後20分 90分後のバックグラウンドの状態を示したもので排気状態で存在していたピークの外に  $M/e=13$  19 20 27 29 30 34 36 $\sim$ 43 にもピークが現われる。ここで注目すべき事は35 $\sim$ 40の間では38と40を除くと他のピークはあまり変化しないことである。38と40は多分試料として導入されたアルゴン同位体によるものである。これらの結果からもれはきわめて少ないことがわかる。

$M/e=37$  と 35のやや大きいピークはClと考えられこれは分析管内壁のコーティングに使用した  $SnCl_4$  に関係があるものと思われる。

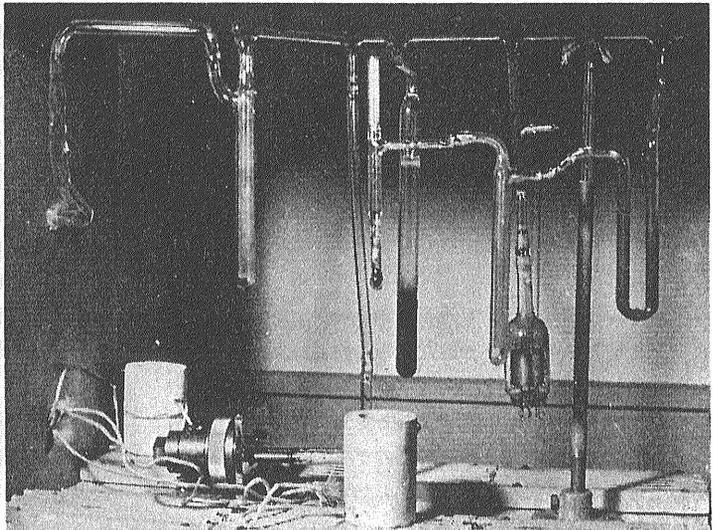
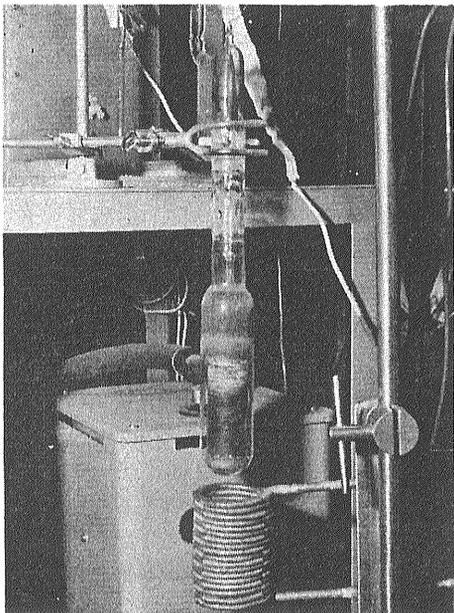
ところで大気アルゴンの同位体組成は  $Ar^{40}=99.600\%$   $Ar^{38}=0.063\%$   $Ar^{36}=0.337\%$  である。 $K^{40}$  から生ずるのは  $Ar^{40}$  であるためこれは大気アルゴン中の  $Ar^{40}$  と全く区別はつかない。鉱物から抽出したアルゴンの同位体比を測定してみると必ず  $Ar^{36}$   $Ar^{38}$  が発見されるがこれは鉱物に吸着していた大気アルゴンによるものと考えられる。したがって大気アルゴン混入率を見



第14図 静作動時におけるバックグラウンドピークと圧力の変化

積る場合  $Ar^{36}$  の量を基準にして大気由来する  $Ar^{40}$  を求めこれをさし引く操作が行なわれる。大気の  $Ar^{40}/Ar^{36} \approx 300$  で  $Ar^{36}$  の割合は少ないので  $Ar^{36}$  を正確に測定することが重要な問題となる。微量アルゴン測定用質量分析計では  $M/e=36$  の位置にバックグラウンドがないことが望ましいがたとえ存在しても試料導入によってバックグラウンドが変化しなければ問題はなくなる。本装置ではたいていわずかのピークが36の位置に現われるが標準試料による実験の結果測定に影響をおよぼすほどの変化はないことがわかった。

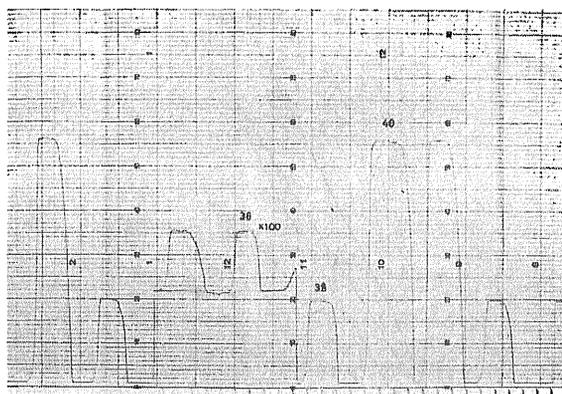
その他のピークで注目すべきことは  $M/e=28$  がおもに  $CO$  によるもので  $N_2$  によるものではないことであ



第15図 アルゴン抽出精製装置

a. 加熱炉部分

b. 精製装置



第16図 アルゴン分析記録

る。これは29/28比が約1%でCOのそれにほぼ等しいことからわかる。また12~16のピークはCH<sub>4</sub>によるものであることもその相対比からわかった。これらのことからこの質量分析計の残留ガスはおもにH<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O、COからなっていると見える。

#### アルゴン試料の分析

鉱物中に蓄積されたアルゴンの抽出・精製は第15図に示されるような高真空装置内で行なわれる。鉱物を加熱溶解してアルゴンを抽出し、チタンスポンジで精製して最後に活性炭つきブレイクシールに回収する。これを質量分析計の試料導入部にとりつけ(第2図)この部分も高真空にした後分析にかかる。

分析にあたってはまずバックグラウンドの測定を行なう。この場合とくにM/e=36のピークをていねいに

測定する。その後で試料アルゴンの入ったブレイクシールを鉄片でこわしてアルゴンを分析管中に満たして同位体比測定を開始する。M/e=36、38、40を1セットとして最底5セットのピークの高さを記録させる。第16図に記録の一部を示した。20~30分の測定の間ピークの高さは少しずつ減少するのが普通であるが試料中に不純物が多かったりすると一時的にアルゴンのピークが増大することもある。

測定終了後はアルゴンをまず試料導入部のイオンポンプで排気ししばらくしてから分析管部のイオンポンプも使用して排気を続ける。約30分で元の状態にもどるが静作動にすると38と40のピークの増加はかなり大きい。これはメモリー効果とよばれる現象によるものでこの影響をへらすために次の分析との間には少なくとも2~3時間の排気が必要となる。

この他大気アルゴンの同位体比を時々測定して質量分析計のmass discriminationと呼ばれる特性のチェックを行なっている。すなわち大気アルゴンのAr<sup>40</sup>/Ar<sup>36</sup>比が理論値に近ければ問題はないがかなりちがう場合には補正をする必要が生ずる。

#### あとがき

以上K-Ar年代測定用質量分析計についてかなりくわしく解説をしたがこの他に年代測定用としてはU-Pb法、Rb-Sr法に用いられる固体試料用質量分析計があり調査所でもその設置が計画されている。

(筆者は地球化学課)

#### [39頁からつづく]

イト全体より古い(キセノン法による)というデータにもとづいている。その後の大筋はアンダースたちの説と似ており、小惑星隕石母体説をとっている。

隕石はどのようにしてできたのか? はじめは隕石の多様性から単純にそのでき方を考えていたのが、あらゆる方面から詳細なデータが蓄積されてゆくうちにこれらのデータに合致するいろいろなでき方が考えられるようになった。

ユーレイの複雑なモデル、ウツの球粒がコンドライトより先きに来たとする仮定などもこのよい例である。

今後も地球化学、宇宙化学の進歩とともに、また月やその他の星の物質が宇宙計画の進展とともに実際に手に入るようになると、ますますすべてのデータに合うモデルが考えられるようになることだろう。

#### おわりに

地球上でみられる外来物質である隕石は、いろいろな面から詳細に調べられている。これは隕石をモデルとして地球内部のインフォメーションをえたいという欲求、また宇宙の生成史をひもとく上での古文書という意味で研究が行なわれたにちがいない。

154号と本号で隕石のはなしをしたのも、そのような意味が含まれている。隕石の同位体についてはやや難解だったかも知れないがご了承あれ。

次はいよいよわれわれの生活している地球のはなしに入ることになる。隕石のはなしを読まれた諸氏は、地球のモデルをすでに頭に画いておられるであろうが……

なお主要な参考文献は154号の末尾にあげてあるので、なお詳しく知識を得たい方はご参照下さい。

(筆者は技術部地球化学課)