Chemistry for measurement of terrestrial cosmogenic nuclides in calcite

Lab. manual by Y. Matsushi

Ver. 1.2

カルサイト中の TCN を定量するための試料処理方法

Y. Matsushi

はじめに

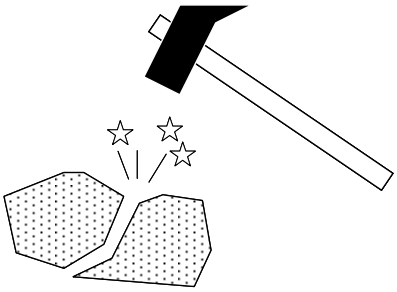
このラボマニュアルは，石灰岩や大理石といった炭酸塩岩を構成するカルサイト中の TCN (Terrestrial Cosmogenic Nuclides) を，AMS (Accelerator Mass Spectrometry) によって定量するための化学処理方法について書かれている．このバージョンでは，主として UTTAC において同位体希釈法を用いて ^{36}Cl および Cl を測定するための試料処理方法について書く．作成には，Stone らによる論文とラボマニュアルを参照した．このマニュアルに沿った方法で試料を処理したことを記述する際には，Stone et al. (1996) を引用すること．

文献

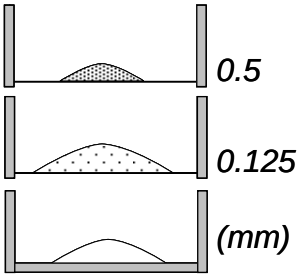
Stone J.O., Fifield L.K., Allan G.L. and Cresswell R.G. (1996) Cosmogenic chlorine-36 from calcium spallation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 679-692.
Stone, J.O. Washington Univ. Lab Procedures
(http://depts.washington.edu/cosmolab/chem.html)

試料の粉砕と篩過整粒

物理的に余分なものを取り除き，鉱物粒径以下に粉砕・整粒する．



●ブロックの厚み，表面の状態，鉱物粒径等を記載し，写真を残す（全てを使わず，一部はネイティブサンプルとして保存）．
●スクレイパーや金ブラシで表面の有機物を取り除く．
●岩石ハンマーで<4 cm 角に叩き割る（防音のこと．マスク，ゴーグル，革手袋着用のこと．床を傷つけないよう）．



●スタンプミルで，あるいは手動で，試料を粉砕する．
●0.5–0.125 mm 粒径を円孔篩でざっと分別．
●0.5 mm 以上のものは再度粉砕し，篩過を繰り返す．
●0.5–0.125 mm フラクションが~35 g 溜まれば OK．
●>0.5 mm と <0.125 mm フラクションはそれぞれユニパックにサンプル ID を記名して保管．
●ブラシ，エタノール，エアダスターで篩，ミルを清掃．
クロスコンタミに注意!!

洗浄/エッチング処理

有機物および Meteoric ^{10}Be, ^{36}Cl を除去する.

準備物: 粉砕済み試料, 200 ml コニカルビーカー, 時計皿, 時計皿スタンド, 4M HNO_3

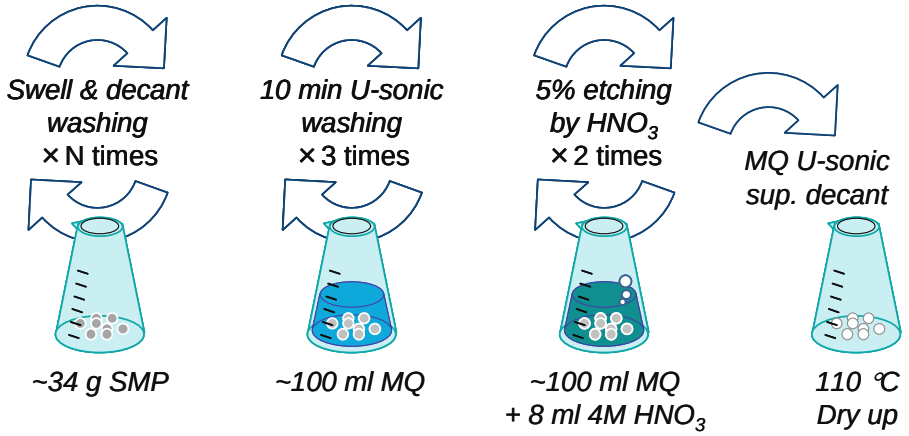
●コニカルビーカーにラベリングして秤量し, 試料を~34 g 量りとる. 操作数最大 8 試料.
●MQ を適量注ぎ, スウェルしてデキャント. 浮遊してくる有機物や細粒物が無くなるまでこれを繰り返す.
●MQ~100 ml を注ぎ, 時計皿でふたをして 10 min 超音波洗浄. 終了後, 上澄みがクリーンになるまで最低 5 回 MQ ですすぐ. この操作を 3 回繰り返す.

●ピペットで 4M HNO_3 を 8 ml (32 g の 5%溶解等量) 注ぎ, すぐにスウェル.
初期試料量がデフォルト (34 g) と異なる場合, 以下を参照して 5%溶解等量を計算.

Reaction: $CaCO_3 + 2HNO_3 \rightarrow Ca^{2+} + 2NO_3^- + CO_2\uparrow + H_2O$
F.W.[$CaCO_3$] = 100 ⇔ 1 g = 10 mmol (1 g calcite の溶解には 20 mmol HNO_3 が必要.)
⇒ Y g calcite の溶解には, X mol/L 硝酸の場合 [20Y/X] ml が必要.
⇒ X mol/L 硝酸 Z ml は, ZX/20 g の calcite を溶かす.

●30–60 min 程度静置して発泡が落ち着いたら, 10 min 超音波
洗浄にかけ, 上澄みをデキャントして最低 5 回 MQ ですすぐ. この操作を 2 回繰り返し, 粒子表面の約 10%を溶解する.

●MQ~100 ml で 10 分間超音波洗浄し, 上澄みをデキャントして最低 5 回 MQ ですすぐ.
●オーブン (110 °C) で乾燥し, ユニパックに保管. 移し変え時には除電器を用いると良い.



キャリア添加

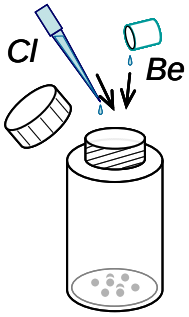
AMS 用試料を秤量し, Cl, Be キャリアを添加.

準備物: エッチング済み試料, 500 ml PP ボトル, 5 ml & 1 ml M ピペット, Be キャリア用 PTFE ミニビーカー, ^{35}Cl & Normal Cl キャリア溶液, Be 100ppm AAS-STD

●試料操作順をノートに記録.
●PP ボトルにラベリング (試料+ブランク).
●使用する ^{35}Cl & Normal Cl キャリア溶液, Be 100ppm AAS-STD のロットを記録.
●パラフィルムを取った ^{35}Cl キャリア溶液ボトルを秤量.

A Empty Bottle w.cap
B Sample
C ^{35}Cl carrier sol.
C' Normal Cl for BLK
D Mini PTFE Beaker
E Be carrier sol.
F Mini PTFE Beaker

以下の手順で, 全ての試料に同じ操作を繰り返す.

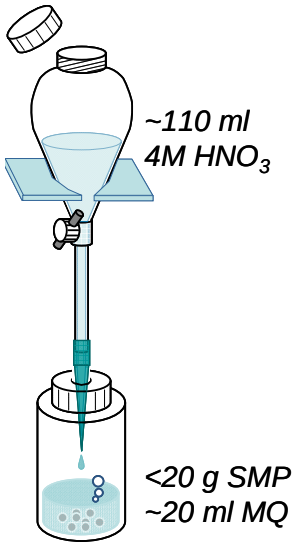


●ボトル内外壁, 天秤内壁を除電.
●ReZero してフタつき空 PP ボトルを秤量 [A].
●フタを取り Tare したのち, ユニパックから試料を最大~20 g 投入 [B]. 静電気に注意. Blank は 0 wt.を記録.
●Tare したのち, 1000ppm ^{35}Cl carrier sol. を 1 ml (1 mgCl) 添加 [C].
●Blank のみ, 1000ppm Normal Cl キャリアを 5 ml (0.5 mgCl) 添加 [C'].
●ボトルを取り出し, 空のミニ PTFE ビーカーを秤量 [D].
●Tare したのち, PTFE ビーカーに 100ppm Be sol.を 2.5 ml (250 μgBe) 注入 [E].
●Be キャリアをボトルに添加.
●PTFE ビーカー内に液滴が無いことを確認し, 空のミニ PTFE ビーカーを秤量 [F].
[E] = [F]を確認.

●使用後の ^{35}Cl キャリア溶液ボトルを秤量.

試料の溶解　*試料を酸溶解する.*

準備物: キャリア添加済み試料, MQ ディスペンサー, 4M HNO_3, 分液ロート, 1 ml 用ピペットチップ, ロート台, 穴あき 500 ml PP ボトルフタ, 廃液ビン

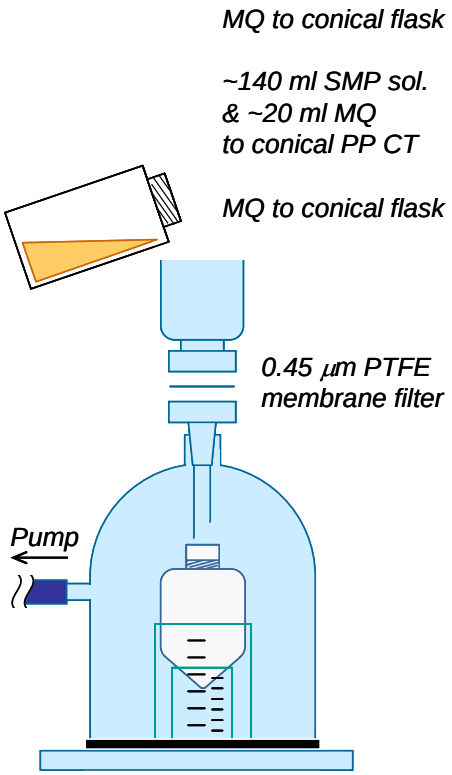


●キャリア添加済み試料に 20 ml MQ を添加. 浸潤させる.
●分液ロート先端にピペットチップを装着し, ボトルフタを穴あきフタに取り替えてロート台にセット.
●分液ロートコックを閉め, 4M HNO_3 を 110 ml 入れる.
●コックをゆっくりと開き, 酸を少しづつ試料に滴下.

●全ての酸が滴下したら, ボトルをはずし, スウェルしたのち, 横に寝かせるなどして壁面の跳滴液を本体に同化させる.
●軽く元のフタを閉めて一晩静置.

濾過　*不溶物と溶液を分離*

準備物: 溶解試料, 0.45 μm メンブレンフィルター, 時計皿, 150 ml コニカル遠沈管(CT), キリヤマロート&吸引濾過器, MQ 洗浄ビン, 三角フラスコ



●時計皿にラベリングし, 時計皿およびフィルターを秤量.
●コニカル CT にラベリング.

●吸引濾過器に三角フラスコ, フィルターつきロートをセット, MQ 洗浄ビンですすぐ.
（常にホースを引き抜いてからポンプを OFF のこと）
●コニカル CT をセットし, ロートに試料溶液を投入, 吸引.
●PP ボトル, フィルターを MQ で軽くすすぐ.
（CT のオーバーフローに注意のこと）
●コニカル遠沈管を三角フラスコに替え, MQ を吸引濾過してフィルターを十分すすぎ, $Ca(NO_3)_2$ を完全に除去.
●フィルターを時計皿に移し, ロートを洗浄.
全ての試料に同手順を繰り返す.

●フィルターを乾燥させ, 秤量（不溶性物質重量）し, ユニパックに保管

AgCl 沈殿生成

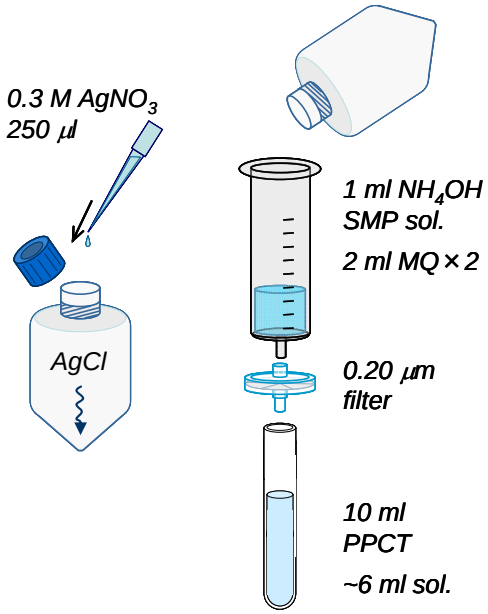
Cl を Be, Ca およびその他の $M(OH)_x$ から分離.

準備物: 濾過済み試料, M ピペット, 試薬バイアル, 0.20 μm メンブレンフィルター, 12 ml PP シリンジ, フィルタリングジグ, 10 ml PP CT, ミキサー, 遠沈管立て, ホットバス, 廃液ビン, 0.3 M $AgNO_3$ aq., 3M NH_4OH

●150 ml コニカル CT に 0.3 M $AgNO_3$ を 250 μl 添加し, ~1 h 暗所静置.
量論比: 1 mg Cl ≈ 0.03 mmol Cl↔ 0.03 mmol Ag = 100 μl 0.3 M $AgNO_3$ aq.
Carrier: 1 mg Cl; Nat.: 50 ppm Cl in 20 g calcite = 1 mg Cl; *Total: ~2 mg Cl.*

●3500 RPM 15 min で遠心分離後, 振とうして, 再び同様に遠心分離.
●10 ml PP CT にラベリング.
●フィルターとシリンジを必要数セット.
●溶解試料の入っていた元の各 PP ボトルに上澄みをデキャント(陽イオン試料として保管).
●即座に 3M NH_4OH を 1 ml 添加し, AgCl を溶解.

●シリンジおよびフィルターを MQ ですすぎ, 遠沈管立てに 10 ml PP CT およびフィルタリングジグをセットして, 1 ml NH_4OH 溶液試料を濾過.
●150 ml コニカル CT を 2 ml MQ ですすぎ, 濾過.
これをもう一度繰り返し, PPCT を 60 °C ホットバスへ.

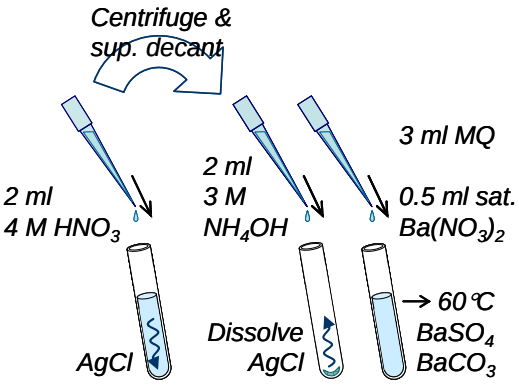


硫黄除去　　*$BaSO_4$ 沈殿によって硫黄を除去する.*

準備物: 濾過済み試料, M ピペット, 試薬用バイアル, 4M HNO_3, 3M NH_4OH, sat.$Ba(NO_3)_2$ aq.

●4M HNO_3 を 2 ml 添加(AgCl が再度沈殿).
●2000 RPM 10 min で遠心分離し, 上澄み廃棄.
●即座に 3M NH_4OH を 2 ml 添加し, 振とう.

●MQ を 3 ml, sat.$Ba(NO_3)_2$ aq.を 0.5 ml 添加.
●60 °C ホットバス中で 1 day~ 1 week 静置.



沈殿洗浄

AgCl 沈殿を超音波洗浄し，パイロットビーム用 C_{60} を添加.

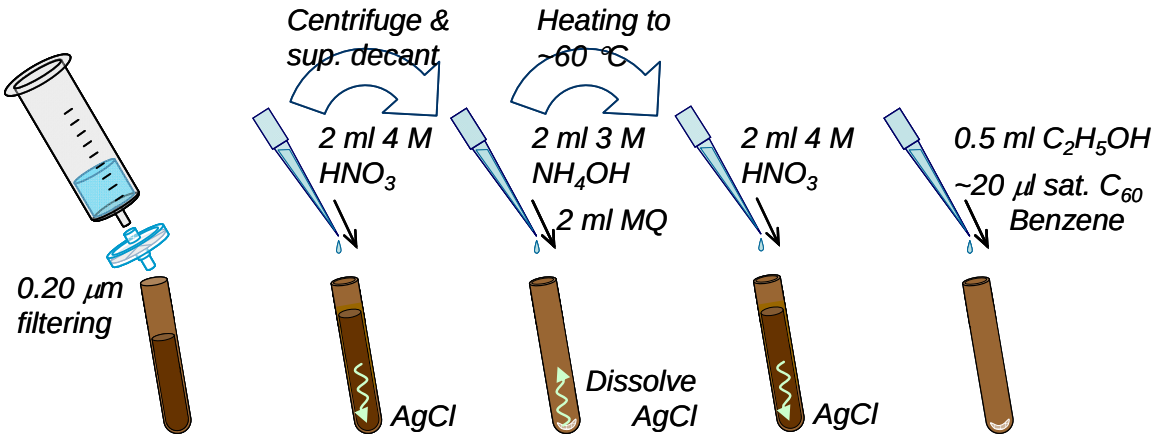
準備物: 試料，10 ml 褐色 Glass CT (BGCT)，M ピペット，試薬バイアル，0.20 μm メンブレンフィルター，12 ml PP シリンジ，フィルタリングジグ，ミキサー，遠沈管立て，ホットバス，廃液ビン，4M HNO_3，3M NH_4OH，99.5%エタノール，sat. C_{60} ベンゼン，ミリラップ，アルミ管

●ホットバスから試料を出し，室温に戻す.
●10 ml BGCT をすすいでフタをし，ラベリング．フィルターとシリンジを必要数セット.

●シリンジおよびフィルターを MQ ですすぎ，遠沈管立てに BGCT およびフィルタリングジグをセットして，溶液試料を濾過．元の PPCT のすすぎは無し.
●即座に 4M HNO_3 を 2 ml 添加し，振とうして AgCl を沈殿させ，暗所に静置.
（ここから STD をフローに乗せると良い．STD の操作は別記参照）
●2000 RPM 10 min で遠心分離し，上澄み廃棄.
●3M NH_4OH を 2 ml，MQ を 2 ml 添加し，振とうして AgCl を溶解．アルミキャップを被せて，ホットバスで 60 °C に加温.

●4M HNO_3 を 2 ml 添加（Final AgCl 沈殿）.
●2000 RPM 10 min で遠心分離し，上澄み廃棄.

●sat. C_{60} ベンゼンを冷蔵庫から出し，常温に戻す.
●エタノールを 0.5 ml，sat. C_{60} ベンゼンを 20 μl 添加.
●振とうし，アルミキャップを被せて，10 min 超音波洗浄.
●2000 RPM 10 min で遠心分離したのち，ミリラップでシーリングし，アルミキャップで底部を遮光して 110 °C で乾燥.
●乾燥後は厳封して AgCl Box に保管するか，そのままプレスへ.



プレス

試料をAMS 用ターゲットホルダー(カソード)に詰める.

準備物: AgCl 試料, カソード, プレスジグ, スパーテル, Cu 製アタッチメント, 0.1 M NH_4OH, ビーカー×3, 除電器, 秤量ボート, 制電トレー, ユニパック(S), ターゲット用 Box

●ロート, 台座, ネジ, スパーテル, カソードは事前に必要個数以上をアルカリ/酸/MQ 洗浄して乾燥させ, ユニパックに保管.
●クリーンルームの除湿機をあらかじめ ON のこと.

●専用白衣, 手袋を着用.
●アンモニアビーカーをセット.
●ノートにプレス順をログし, ユニパックにラベリング.
●制電トレーにスパーテルを必要数セット.
●秤量ボートを必要数以上出し, 制電トレーに裏返しに置く.

●BGCT 内を除電し, スパーテルで AgCl を砕いてよく混ぜる.
●トレーを除電し, 秤量台で Tare.
●BGCT 内を再度除電し, 試料を秤量.
●カソードにプレスし, Cu 製アタッチメントを装着. ユニパックに封入し, 移送ケースへ.

●STD については, 全量を秤量後, 必要数に重量で分けて同様にプレス.

●イオン源に装填.

^{36}Cl-AMS STD の作成

溶液量計算:

STD ターゲットを X 個作成する場合（Yield ~90%とする）
1 個につき~8 mg AgCl ⇔ Total = [8X/0.9]×35.45/143.35 ≈ 11.0 mg Cl が必要.
KN STD sol. conc. = 145.6 mg NaCl/g (Sharma et al., 1990):

$$\text{KN STD sol.} = \frac{8X}{0.9} \times \frac{35.45}{35.45+107.9} \times \left(145.6 \times \frac{35.45}{35.45+22.99}\right)^{-1} \approx 0.025X \quad \text{g}$$

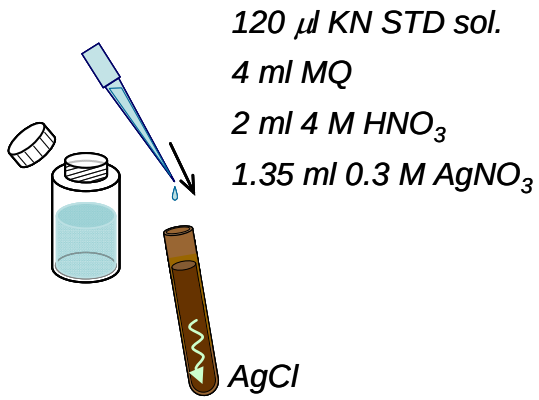
通常, X = 5. ⇒ ***KN STD sol.*** *≈ 0.120 g ≈* ***120 µl*** *(~10.8 mg Cl)*

ここで, ~125%当量の Ag^+を添加することを考えると,
1 mg Cl ≈ 0.03 mmol Cl↔ 0.03 mmol Ag = 100 µl 0.3 M $AgNO_3$ aq.より,
0.3 M $AgNO_3$ aq. = 10.8×1.25×100 = **1.35 ml**
sat. C_{60} Benzene ≈ 160 µl

操作手順:

●BGCT をよくすすぎ, フタをしてラベリング.
●KN-STD のボトルを開封し, 120 µl を BGCT に移す
（同位体比に注意）.

ID	^{36}Cl/Cl
Cl-10000	1.00×10^{-11}
Cl-5000	5.00×10^{-12}
Cl-1600	1.60×10^{-12}
Cl-500	5.00×10^{-13}



●MQ を 4 ml, 4M HNO_3 を 2 ml 添加し, 振とう.
●0.3 M $AgNO_3$ を 1.35 ml 添加し, 振とう（AgCl 沈殿）.

●天然試料と同様に洗浄処理.
●sat. C_{60} ベンゼン添加時に STD のみ, 160 µl を添加.