MAT250による超微量炭酸ガス試料の安定同位体比測定法

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2008-01-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 和田, 秀樹, 藤井, 昇, 新妻, 信明 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00000243

静岡大学地球科学研究報告 10 (1984年7月) 103頁～112頁
Geosci. Repts. Shizuoka Univ., 10 (July, 1984), 103-112

MAT 250による超微量炭酸ガス試料の安定同位体比測定法

和田秀樹*・藤井 昇*・新妻信明*

Analytical Method of Stable Isotope for Ultra-small Amounts of Carbon Dioxide with MAT250 Mass-spectrometer

Hideki WADA*, Noboru FUJII*, and Nobuaki NIITSUMA*

The experimental procedures for carbon and oxygen isotopic analysis of ultra-small CO_2 sample (the minimum quantity is 1 μl) were developed regarding the following items; (1) pressure effect, (2) isotopic effect by volume change, (3) purification of CO_2, and (4) cleaning of capillary leak, by using the MAT250 mass-spectrometer at the Shizuoka University.

(1) Pressure effect: When the amount of sample gas is equivalent to the amount of gas effluent during the isotopic analysis, it is difficult to keep the pressure of sample gas equal to that of standard gas. As the leak separation changes with the pressure, the apparent isotopic ratios of sample gas also change, which is called pressure effect. This effect can be compensated by giving appropriate offsets to three amplifiers of masses [44], [45] and [46] (Fig. 1).

(2) Isotope effect by volume change: A steady state of gas flow in the capillary leak is reached in 10 to 15 minutes after the start of gas flow under the following conditions; pressure of gas reservoir is 40 mmHg, flow rate of effluent gas is 3.4 μl/h, output of mass [45] is 1.6 volt. At the steady state, the isotopic fractionation is constant between CO_2 effused and CO_2 in reservoir, and the isotopic composition of reservoir changes with time from the original one. Such an isotopic separation process can be treated theoretically in terms of fractional distillation and be expressed by the Rayleigh equation. The original $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values of sample gas can be obtained from the relationship between the change in gas volume of reservoir and the changes of $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values of the effluent gas (Fig. 2). However, in the case of small amount of gas, one cannot extrapolate the Rayleigh equation to the condition at the start of gas flow, because the fractionation factor before the steady state gas flow is different from that of the steady state. The amount of effluent gas from the start of gas flow to the beginning of the steady state can be calculated to be 0.88 μl. One can determine the reliable $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values of sample gas by eliminating the amount of gas mentioned above from the volume at the start of sample gas

1984年3月19日受理
* 静岡大学理学部地球科学教室 Institute of Geosciences, School of Science, Shizuoka University, Shizuoka, 422.

(Figs. 2 and 3). When the fractionation factor in the steady state is large, however, $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values obtained by the above process (Fig. 2) may contain considerable error owing to an error in measurement of gas volume. In order to avoid such error, it needs to diminish the fractionation factor by increasing gas pressure and flow rate of gas leak. The isotopic ratios of gas reservoir are scarcely changed at the steady state (Fig. 4) under the following conditions; pressure of gas reservoir is 60 mmHg, flow rate of gas leak is 9.22 μl/h, output of mass 〔45〕 is 2.6 volt.

(3) Purification of CO_2: When the CO_2 gas evolved from carbonate was purified by dry ice-isopropyl alcohol trap technique, it was observed that $\delta^{13}C$ values increased with values of their standard deviations and that the relative output of the mass 〔45〕 against gas pressure (mV/mmHg) of sample decreased with increasing values of the standard deviation of $\delta^{13}C$ analysis (Fig. 5). This may be ascribed to the change of ionization rate of mass 〔45〕 by existance of water vapour. Therefore, CO_2 gas was purified for removing the vapour using the n-pentane trap technique (−131°C) instead of conventional dry ice-alcohol trap technique (−72°C), under which vapour pressure of ice at −131°C was reduced to $1/2\times10^4$ of that at −72°C.

(4) Cleaning of capillary leak: The time interval between the start of gas flow and the beginning of the steady state gas flow becomes much longer by the presence of absorbed water within the inner wall of capillary tube. Therefore, occasionally heating the capillary tube is necessary with CO_2 gas flow till capillary tube gets dull red (ca. 600℃) with a torch, which method can avoid the precipitation of graphite on the inner wall of the capillary tube.

1. 緒　　言

静岡大学理学部地球科学教室に設置されている Finnigan MAT 社製 MAT 250 型質量分析計は，試料導入部を改良することにより，1μl の極微量の CO_2ガス試料の炭素・酸素の同位体比測定ができる(和田・他，1982)．この量は，従来の質量分析計に比較して著しく少量であり，同型の質量分析計にフィンガートラップをつけた微量測定用装置に比べても 10 分の 1 の量である．この様に微量の試料で測定が可能になると，測定対象も従来の肉眼的領域から顕微鏡的領域になり個々のデータの持つ意味も一段と増し詳細な議論が可能になってくる．たとえば，新妻・藤井 (1984) に見られるように，個々の有孔虫殻の炭素・酸素同位体比を測定できるので，1 個体の示す同位体比の意味を考察し，その結果から推論される地表生物量の変遷や古環境の復元等の問題に発展させることもできる．

しかし，微量試料を使って同位体比の測定を行なうにあたって，従来の多量の試料ガスを使った測定法に新たに改良すべき装置や方法など多くの問題が生じてくる．それらの概要は，既に和田・他(1982)に述べられている．本報告は静岡大学理学部地球科学教室に設置された MAT 250 型質量分析計を使っての微量試料の測定方法につき，その後新たに開発・改良した点について述べる．

2. 微量炭酸ガス試料の測定方法

和田・他(1982)による測定条件・方法等については，その後いくつか改良され，現在では微量 CO_2 ガス試料を使って十分精度の良い測定結果を得ることができるようになっている．ここでは現在行っている測定条件・方法について，和田・他(1982)の報告から改良された点について述べる．

2−1 同位体比に与える圧力効果

同位体比を測定する場合，標準ガス(Working-

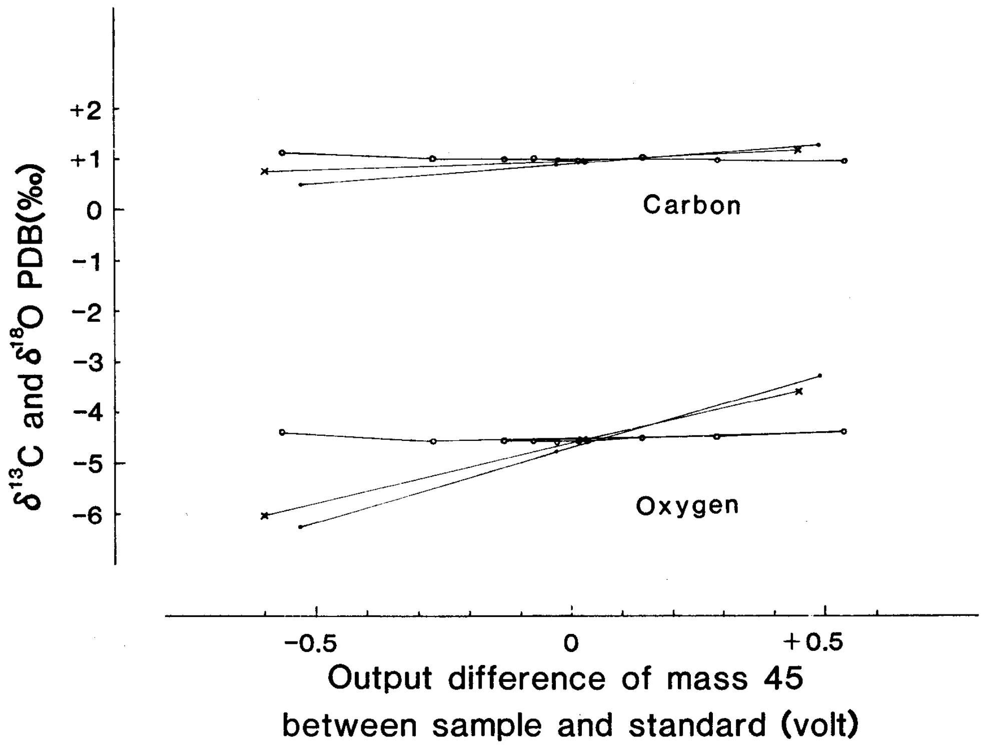

Fig. 1. Pressure effect and offset of carbon and oxygen isotope analyses.

●: When pressure of sample reservoir is 0.5 volt lower than that of working standard, $\delta^{18}O$ value was represented to be lower than 1‰ with respect to $\delta^{18}O$ value of equivalent pressure.

×: Giving offsets +2.1 mV for mass [45] and +5.0 mV for mass [46], the pressure effect reduced.

○: Giving offsets −8.0mV for mass [44], −4.0 mV for mass [45], and +9.0mV for mass [46], one can obtain constant $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ value for the output difference of 0.5 volt of mass [45] between sample and standard.

Standard)と試料ガスを交互にイオン化室に導入して，夫々の同位体比を測定し，標準ガスに対する偏差を千分率で表わし，試料ガスの同位体比として計算している．微量試料を扱う場合，測定中にかなりの部分の試料ガスがキャピラリーリークを通して質量分析計に流出してしまい，ガス溜め内の圧力は低下する．キャピラリーリークによる同位体分別係数はガス圧により変化するので，ガス圧減少により質量分析計に導入するガスの同位体比が変化する．この見かけの同位体比の変化は質量数[44]，[45]，[46]の3つのコレクターの増幅器に付いているゼロ点調整器によって適当な offset を与えることによりなくすることができる（和田・他，1982）．Fig. 1 は実際に標準ガスに対して試料ガスのガス圧を変化させ，その結果同位体比の測定にどのように影響があるかを示したものである．標準ガスの[44]出力，2.6 volt に対して試料ガスの出力差を約 0.5 volt まで増減させ試料ガスの同位体比を測定すると，offset を与えない場合(Fig. 1 の(●))酸素について 1.0 ‰ 以上の増減が見られる．しかし offset を適当に与えることによってほとんど一定の同位体比を得ることができる．この操作は offset の値を逐次変化させ，これを

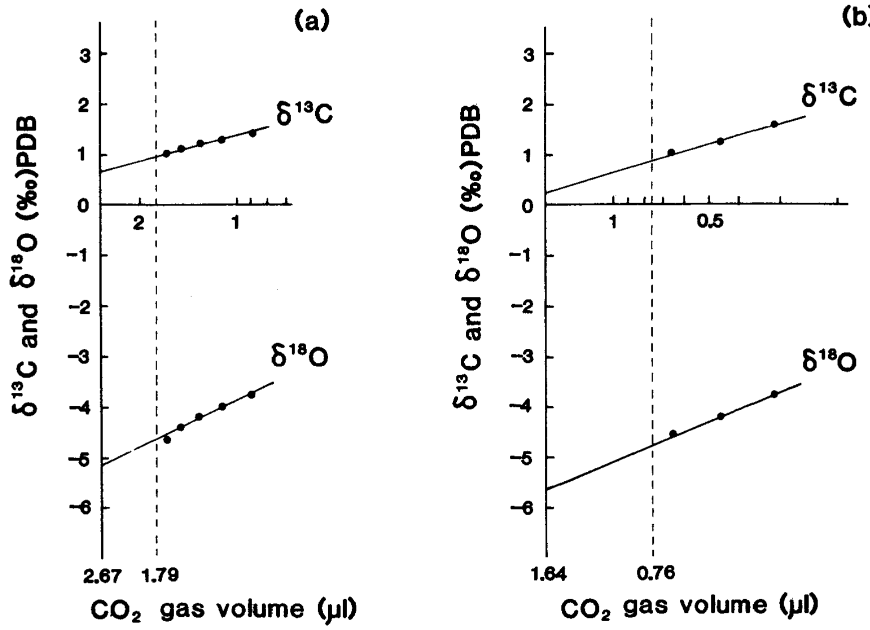

Fig. 2. Changes of $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values of MSTD corresponding to reducing volume of gas reservoir by gas effluent leak separation for small amount of CO_2 gas for (a) 2.67 μl, (b) 1.64 μl. Analytical conditions are as follows; pressure of gas reservoir is 40 mmHg, output of mass [45] is 1.6 volt, flow rate of gas leak is 3.5 μl/ h. Broken line represents the beginning of steady state gas flow. Until the time represented by the broken line, 0.88 μl gas was effused. The intercepts of broken line show $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values of original gas reservoir.

3～4回繰り返すことによって求めることができる。

Fig. 1ではoffsetなしの条件(●)で試料ガス圧を変化させ，圧力効果の大きさを知り，次に(×)のように任意のoffsetの値を与えてから試料ガス圧を再び変化させoffsetの効果をみる。その後，(×)から予想される圧力効果ゼロのoffsetを算出し，(○)のように与えると圧力変化に対して同位体測定の結果はほぼ一定の値になる。このoffsetの操作は，増幅器のバックグラウンドの測定を行なった時に，同時に行なっている。

2−2 試料ガスの圧力，流量と同位体比との関係

キャピラリーリークによる同位体分別の大きさは，リーク流が分子流か粘性流であるかによって変化する（早川，1966）． このキャピラリーリークによる同位体分別による効果は，試料ガスが微量で測定中に大部分を流出させてしまう時は大きな問題になる．原理的には，このような同位体分別が起きていても流出前のガスの同位体比はガス溜め中のガスの残存率と同位体比の値を何回か測定することにより知ることができる（和田・他，1982）．例えば，2.67μl と1.64μl の試料ガスを流して同位体比の測定をした結果をFig. 2 (a), (b)に示す．

試料ガスはWorking Standard (WSTD)の標定用のMachine Standard (MSTD)である．測定値はガス溜めの圧力を水銀柱で40mmHg，ガス流量を標準状態に換算して3.5μl/h，質量数〔45〕の出力1.6volt，試料ガスとWSTDガスのバルブ交換による待ち時間5秒間をおいて10秒間測定し，それぞれ4回の測定の平均値である．このグラフは$\delta^{13}C$と$\delta^{18}O$の値を縦軸に，試料ガス流出時からの経過時間を用いて求められた残存ガス量(μl)の対数を横軸にとったものである．Fig. 2 (a), (b)では残留ガス量の対数値と$\delta^{13}C$又は$\delta^{18}O$の値が直線関係であるので，キャピラリーリークによる同位体分別係数が一定であり，いわゆるレーリーの式が成立していることを

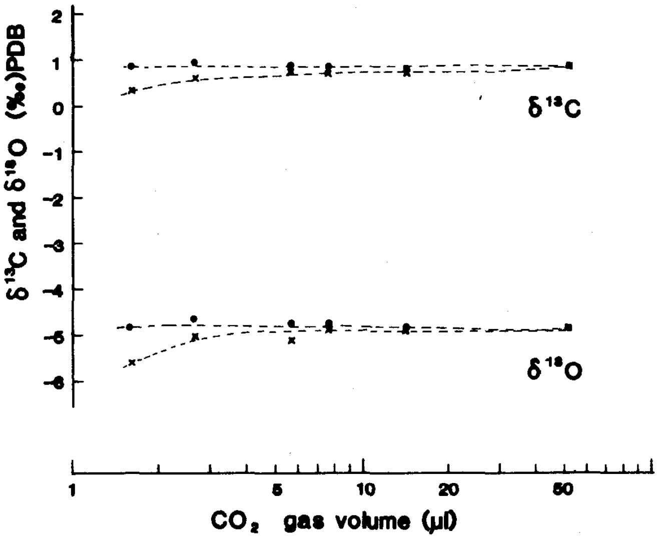

Fig. 3. Carbon and oxygen isotope results obtained by intercept method mentioned in Fig. 2, for several different volumes of MSTD gas.
●: intercept for the volume at biginning of steady state gas flow.
×: intercept for the volume at the start of gas flow.

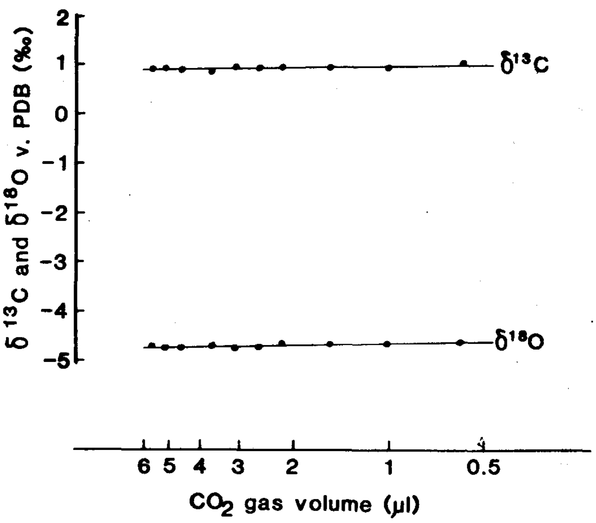

Fig. 4. Isotope effect of carbon and oxygen isotope analyses by capillary leak separation. Analytical conditions are as follows; pressure of gas reservior is 60 mmHg, output of mass [45] is 2.6 volt, flow rate of gas leak is 9.22 μl/h. This figure shows that there is no change of isotopic ratio of gas reservoir during the gas flow.

示している．この図から試料ガスを流出し始めた時の同位体比を求めることができるはずであるが，2.67 μlの場合に $\delta^{13}C=+0.70$, $\delta^{18}O=-5.05$, 1.64 μlの場合に $\delta^{13}C=+0.35$, $\delta^{18}O=-5.60$ (‰, PDB) となり異なった値が得られた．このようにして求められた見かけの同位体比と試料ガスを流出し始めた時の量との関係を Fig. 3 に示す．

ガス量が少ない程見かけの同位体比が小さくなっている．これは試料ガスを流出させ始めた時にはレーリーの関係すなわち，同位体分別係数が定常流出時と異なっていることを意味しており，試料ガスが微量の場合は無視できない．つまり，試料ガス導入直後は，キャピラリーリークが真空になっているので，CO_2ガスは最初，分子流によって流入する．この分子流は定常的な同位体分別を起こしながら流れる定常流とは異なる．試料ガスは測定圧力まで加圧するが，同位体分別を起こしながら流れる定常的なガス流にはすぐにはならない．定常的な流れになるまでは，測定される同位体比はレーリーの関係から予想される同位体比よりも小さく，この状態をキャピラリーリークが平衡に達していないと呼んでいる（和田・他，1982）．キャピラリーリークが平衡に達する時間は 10〜15 分程度であるが，これはキャピラリー内に流入したCO_2ガスの量に換算すると，キャピラリーの内径 0.12 mm, 長さ 60 cm, ガス圧 40 mm Hg, ガス流量3.5μl/ hであるので0.55〜0.82 μlに相当する．この量は Fig. 3 に示すように，試料ガスが 2〜3 μ l 以下の微量の場合には無視できない．流出はじめのガス流は同位体分別を起こさず，ある一定量流入し，その後，定常的な同位体分別を起こしながら流出するものとして定常流に達するまでの 15 分間の流量を求めると 0.88 μl となる．ここで 0.88 μl 流出した時に定常流に達したと考えて切片を求めると，2.67 μl の試料で $\delta^{13}C=+0.95$ ‰, $\delta^{18}O=-4.65$ ‰, 1.64 μl で $\delta^{13}C=+0.85$ ‰, $\delta^{18}O=-4.84$ ‰ (Fig. 1) と両者共一致した値を得ることができる．Fig. 3 に示すような各ガス量についても一致した同位体比が求まることがわかる．

このようにして求められた定常流になるまでに流出するガス量 0.88 μl はキャピラリーリークが平衡に達するまでに流出するガス量 (0.55〜0.82 μl) と同程度である．このようにして信頼できる同位体比

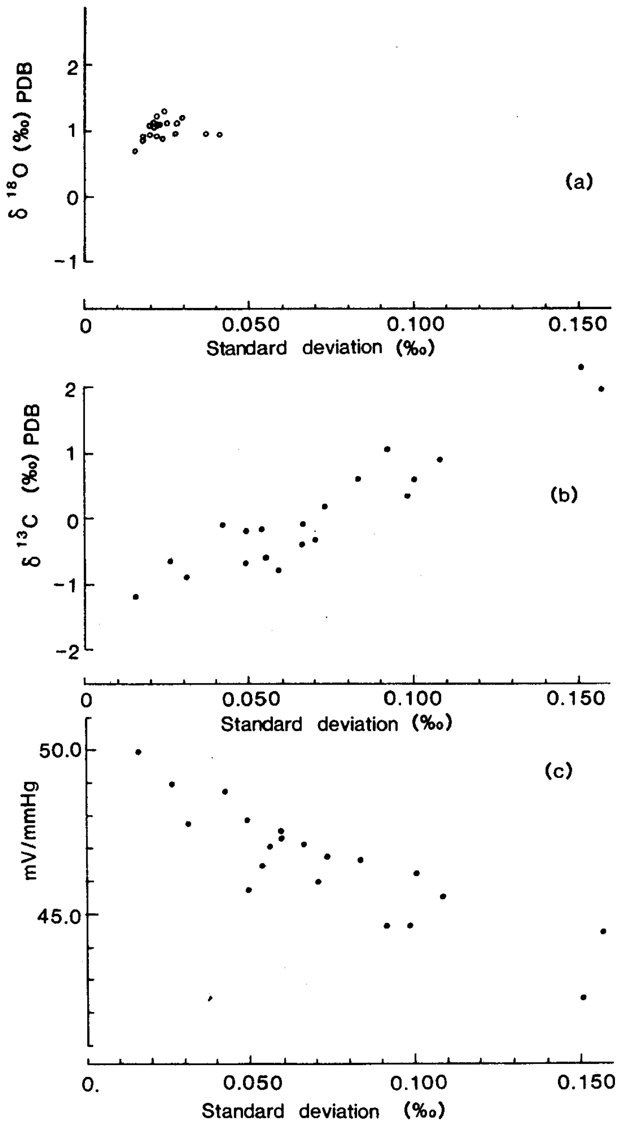

Fig. 5. Isotopic results of carbon and oxygen isotope analyses of individual benthic foraminifera *Melonis barleeanus* by the purification method using dry ice-isopropyl alcohol trap. (a) relationship between $\delta^{18}O$ value and its standard deviation, (b) relationship between $\delta^{13}C$ value and its standard deviation, (c) relationship between the relative output of mass [45] (mV) against gas pressure (mmHg) of sample gas and the standard deviation of $\delta^{13}C$ analysis.

を求めることができるが，ガス量測定に関して測定誤差が存在するので，同位体分別が大きければ大きい程，同位体比の誤差が大きくなる．この誤差を回避するためには定常流の同位体分別係数を小さくすればよい．同位体分別を小さくするためにはガス圧を上げてガス流量を増加させればよい．

Fig. 4 は前述の MSTD ガスをガス溜めのガス圧 60 mm Hg，質量数 [45] の出力約 2.6 volt，ガス流量 9.22 μl/h の状態で測定したもので，キャピラリーリークが平衡になるのは5分であった．この図から分かるように，同位体分別の大きさは酸素・炭素共に 0.1 ‰ 以下であり，このように同位体分別が小さい場合には流出前の同位体比を求めるための補正にガス量測定の誤差は無視できる．

3. 微量試料ガスの精製法

質量分析に供する試料 CO_2 ガスは，原試料が有孔虫殻などの方解石の場合は，和田・他(1982)に述べられているように試料を60.00℃で濃リン酸と反応させて得ることができる．

一方，石墨などの炭素試料は和田・他(1984)に述べられているように，石英管に酸化剤と共に入れ封入し，加熱し炭酸ガス試料を得ている．CO_2 ガス試料を精製する際，従来のドライアイス−イソプロピルアルコールの寒剤トラップで試料ガス中に含まれている水を分離除去していたが，微量ガスについては問題があることが判明した．底生有孔虫 *Melonis barleeanus* の殻，1個体を濃リン酸と反応させ，放出された炭酸ガスを従来のドライアイス−イソプロピルアルコールの寒剤トラップで精製して測定した．測定数は 20 で，それぞれの試料ガスの量は 2.9～6.8 μl であった．酸素の同位体比の $\delta^{18}O$ は安定して測定中の標準偏差も小さいが，炭素の同位体比の $\delta^{13}C$ 値はバラツキがあり，かつ $\delta^{13}C$ 値の大きい値程，標準偏差値が大きいことがわかった．これらの関係を図示したものが Fig. 5 (a), (b)である．

Fig. 5 (a)から分かるように，$\delta^{18}O$ の値は +0.70～+1.25 ‰ の間に入り，測定中の標準偏差も ±0.03 ‰ 以下と問題はない．しかし，$\delta^{13}C$ に関しては，−1.20 ‰ ～+2.30 ‰ と 3.5 ‰ もの変動幅があり，測定中の標準偏差も ±0.015～±0.157 ‰ と著しく大きい(Fig. 5(b).

又，Fig. 5(b)に示されるように，$\delta^{13}C$ の値と標準偏差には相関関係が認められ，$\delta^{13}C$ が大きな値を示す時，標準偏差も大きくなる．

一方，質量分析計の各コレクターにはそれぞれの質量数 [44]，[45]，[46] に対応したイオン束が捕

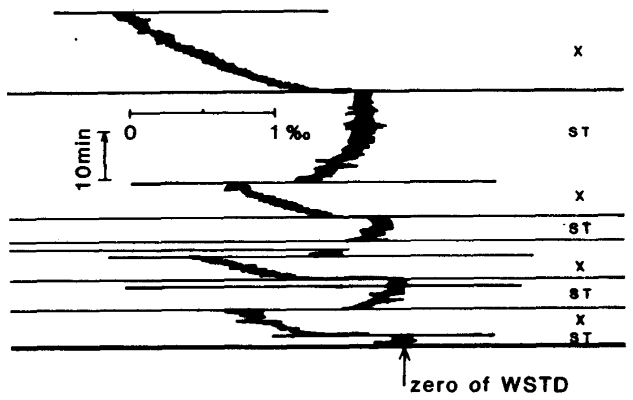

Fig. 6. Trace of [44] − p[45] value by compensation circuit for carbon isotope analysis. [44] and [45] are output of mass [44] and [45], respectively, and p is compensation factor. ST: trace of working standard, X: trace of CO_2 gas having large standard deviation of carbon isotope analysis extracted from *Melonis barleeanus* by the purification method using dry ice-isopropyl alcohol trap.

捉される．このイオン量は試料のガス圧を上げると増加し，通常はあるガス圧に対してある一定の出力が得られる．ただしイオン化の効率が変化したり，炭酸ガス以外のガスが混入したり，イオン化室へのガス流量が変化した場合，試料ガス圧と質量数〔45〕の出力との比率(出力率 mV/mmHg)が変化する．それについてプロットしたのが Fig. 5(c)である．

Fig. 5(c)に示されるように，$\delta^{13}C$ 測定中の標準偏差と試料ガスの出力率が相関しており，出力率が小さくなると標準偏差は大きくなる．MAT 250では同位体比を測定する際，[44]，[45]，[46] の各コレクターの出力から直接，比(ratio)を求めているが，従来の測定方法であるゼロ点法でも求めることができる．そこでは質量数 [44] と [45] の各出力の差 ([44]− p [45]) をゼロになるように分圧器(compensater) でPの値を変化させて記録計に出力させることができる．前述の試料のうち標準偏差の大きな測定結果についてこのゼロ点法のチャート記録を Fig. 6 に示す．

これは標準試料ガス(WSTD)を導入して，零点測定回路によって前述の [44] −p [45] の値がほぼゼロとなるようにPの値を合わせておき，次に試料ガスを導入して同じようにトレースさせたものである．

この図から分かるように，[44] −p [45] の出力は試料ガスの場合，時間とともに負の方向へ変化して行く．標準試料ガスに切り換えると負の値から元の零点位にもどるが，もどるのに要する時間は試料ガスを流した時間に比例している．このことから，この試料ガスの流入によりイオン化室の状態か，[45] のコレクターの状態が悪化し，標準ガスを流すことにより回復していることを示している．このような悪化を起こさせる混合物として考えられるのは，試料有孔虫殻に付着している硫化物等から発生する硫化水素や亜硫酸ガス，そして水蒸気が考えられる．しかし，黄鉄鉱を殻内に含む有孔虫試料を濃リン酸と反応させたが含まないものとの差は見られず，不純ガスは硫化水素，亜硫酸ガスではないと考えられる．

一方，ドライアイス－イソプロピルアルコールトラップの温度は約−72°C であり，その水の蒸気圧は 1×10^{-3} mm Hg であるから，1 l 中に 1×10^{-3} mg の水が存在することになる．液体窒素の沸点温度（−195.8°C) 付近では，1 l 中に 10^{-23} mg 程度しか存在しないので，長時間液体窒素のトラップを続けると水がトラップされることになる．この水の影響が最も考えられるが，この効果は [45] のピークにのみ現われる現象であり，水(H_2O)のイオン断片(H_2O^-, HO^-, など) が直接影響しているとは考えられない．又，水があることによってキャピラリーリーク内での同位体交換に関与しているとしても，酸素同位体比に関係する〔46〕に，より大きな影響があるはずであるが認められない．これらの事実は恐らくイオン化室の状態が水の存在で何らかの変化を起し，〔45〕のイオン化効率に変化を与えているものと考えられる．そこで従来の精製法にかえて，n－ペンタンを液体窒素で冷却し，n－ペンタンの融点温度（−131°C) で水を分離精製する方法を使用してみた．この温度では氷の蒸気圧は 6×10^{-8}mm Hg であり (Dwight *et al.*, 1972)，ドライアイス－アルコールトラップの場合の 5×10^{-5} の水しか混入しないことになる．n－ペンタントラップはn－ペンタンを攪拌しながら液体窒素を徐々に加え，n－ペンタンの固体が液面に浮いている状態で使用した．

Fig. 7 は和田・他(1982)に示された試料導入装置を改良したものである．n－ペンタン法は Fig. 7 の

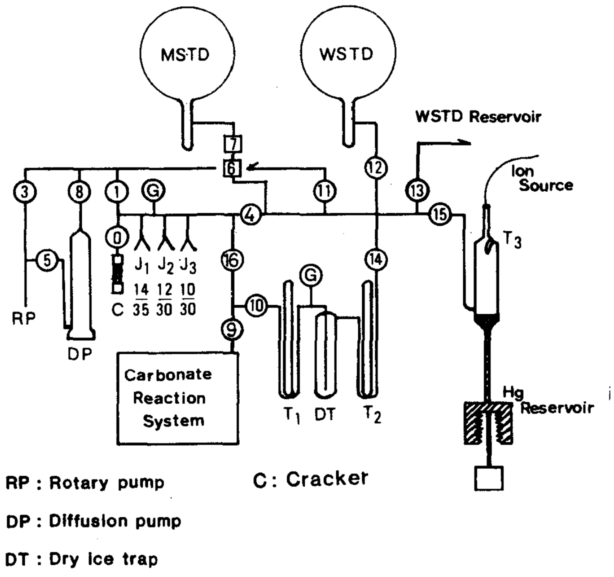

Fig. 7. Schematic sketch of the modified inlet system of MAT250 mass-spectrometer of Shizuoka University.

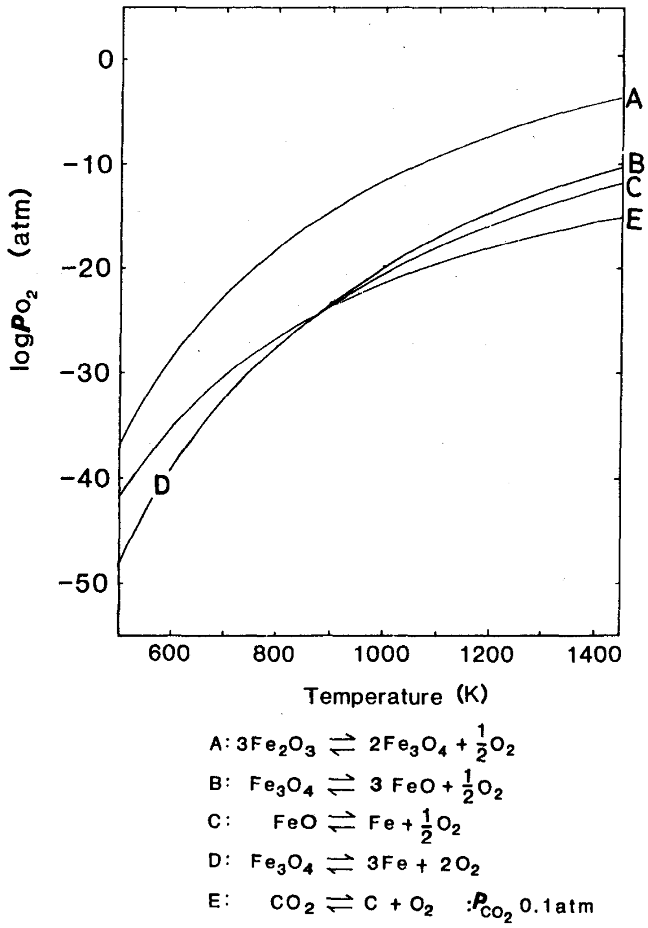

Fig. 8. Oxygen fugacity temperature diagram. Thermodynamic data are cited from Robie *et al.* (1978). In the temperature range lower than 880K, graphite can be precipitated by reducing of CO_2 under the oxygen fugacities buffered by the reaction $Fe_3O_4 = 3Fe + 2O_2$. $Fe_3O_4 = 3Fe + 2O_2$.

T_1, DT , T_2の各トラップを使用する．試料ガスをコック⑩を通して導入し，T_2に液体窒素で完全にトラップする．DTは従来どうりドライアイスーアルコールトラップである．真空計で試料ガスが完全にT_2にトラップされた事を確認し，コック⑩を閉め遮断する．次にT_1を液体窒素トラップとし，試料ガスをT_1に移す．完全に移し終えたら，T_1をn－ペンタントラップにおきかえ，T_2を再度液体窒素トラップとし，試料ガスを集める．そしてT_2を別に用意したn－ペンタントラップでおきかえ，その後，超微量試料導入装置のフィンガートラップ(T_3)に移しかえる．この時，移しかえの状況を真空計で常時監視すると共に，少なくとも5分間トラップを続ける．なお，ペンタンの融点(−131℃)はCO_2の昇化点(−78.50°C)より十分低いので,n－ペンタントラップに過剰な液体窒素を入れると冷え過ぎ，試料CO_2ガスがトラップに残ることがあるので注意が必要である．

このようにして精製されたCO_2ガスでは，前に述べたような現象は全く見られなくなった．このことから［45］出力のドリフトは試料ガス中に微量に含まれていた水分によることが結論される．また，n－ペンタントラップは，MIZUTANI and OANA (1973)に示されるように，CO_2ガスと亜硫酸ガス分離にも用いられているので，定常的に用いることにより不純ガスとして亜硫酸ガス，硫化水素等が含まれていても分離精製することができる．

4. キャピラリー内壁吸着水の除去

試料導入部のパイレックスガラス部分やキャピラリーの表面には，水が吸着されやすく，真空を破った後など，その水を除くには長時間真空に引く必要がある．またキャピラリー内部に水が吸着されていると，和田・他(1982)に述べられているように，定常状態になるまでの時間が著しく長くなる．そのためガス溜めやキャピラリー内の吸着水を除去するため，加熱する必要がある．しかし炭酸ガスをキャピラリーに流したまま加熱すると，ステンレスと炭酸ガ

スとの間で反応を起こす可能性がある．もしこのような反応が起きれば，キャピラリー内壁にグラファイトが析出し，キャピラリーの状態を変化させるであろう．そこでこの反応について検討してみた．

Fig. 8には鉄と鉄酸化物間の酸化還元反応の各温度に於ける酸素の分圧(PO_2)の値と76 mm HgのCO₂ガス分圧に於ける$CO_2 \rightleftarrows C+O_2$の反応における酸素分圧の値を示してある．この図から600℃以下では，Feが存在する時の酸素分圧は，CO_2ガスの解離による酸素分圧より低くなる．キャピラリー内のFeの存在によって酸素分圧が決められているとすれば，CO_2ガスが分解してできる酸素はFeと化合しFe_3O_4となり，グラファイトが析出することになる．従って常温で炭酸ガスを流している測定時においても，このような反応が起こり得るが，キャピラリーは純鉄ではなくステンレススチールであること，反応速度が遅いことから，このような反応は起こっていない．キャピラリーをハンドバーナーの無酸素炎で鈍い赤色（600°C前後）になるまで加熱した場合には，この反応と逆反応がほぼ釣り合う温度に相当するので，グラファイトの析出は考慮しなくても良いことになる．ただし，加熱途中や冷却時にこの反応が起こる可能性があるが，その時間は反応時間に比較して充分短いと考えられるので無視できよう．実際にキャピラリーをバーナーで加熱しても流出量や同位体分別係数が悪化したことはないことから，このような反応は実際には起こっていないと言える．

以上のことからキャピラリー内壁に吸着している水分をバーナーで加熱して除去しても問題を生じない．ただし，加熱処理後，流出量や同位体分別係数が変化していないかどうかを確認する必要がある．

5. まとめ

MAT 250型質量分析計による超微量試料ガスの炭素・酸素同位体比の測定方法の問題点について述べたが，これらの問題点を考慮して，筆者等が現在用いている測定方法を以下に述べる．

(1)二酸化炭素試料のガス溜めの圧力は60 mm Hg，質量数［45］の出力は約2.6 voltで，ガス流量は9.22 μl/hである． この状態でのガス流は，ほぼ粘性流となり，試料ガスが測定中に流出してもガス溜め内の同位体比の変化は非常に小さく無視できる．

(2)超微量試料測定の際，測定中に試料ガスはキャピラリーリークを通して流出するため，ガス溜め内の圧力が低下する．この圧力変化にともなうみかけの同位体比変化をなくすために，質量数［44］，［45］および［46］のコレクターの増幅器についているゼロ点調整器に適当なoffsetを与える．この操作により12 mm Hg（質量数［45］の出力で0.5 volt）程度の圧力変化があっても，見かけの同位体比は変化しない．

(3)有孔虫殻などの炭酸カルシウム試料の場合は，質量分析計に直結した炭酸塩分解装置（和田・他，1982）によって，試料は60.00°C濃リン酸との反応により二酸化炭素となる．石墨試料の場合は，石英管に酸化剤五酸化バナジウムと試料を入れ，500°Cで30分加熱後，真空封入し，1,100°C 2時間の加熱によって石墨は二酸化炭素となる（和田・他，1984）．その石英管をクラッカーを用いて真空中で折り，試料導入装置に導入する．これら試料ガスは水蒸気等二酸化炭素以外のガスを含むので，n－ペンタントラップを用いて除去したのち，超微量試料二酸化炭素導入装置に導入する．

(4)同位体比の測定は，試料ガス導入後キャピラリーリークを通して流出するガス流が定常状態になるまで5分以上待ち開始する．測定は，標準ガスと試料ガスのバルブ交換後，5秒間待ち（標準ガスと試料ガスの同位体比の差が20‰以上ある場合には，10秒間待つ必要がある），10秒間計測し，これを4回繰り返し平均値を求める．これを1回の測定とし，試料ガスが残っている場合は通常3回の測定を行なう．

(5)キャピラリーリークは，内壁に水分子が付着すると，前述の定常状態になるまでの時間が長くなる．このため，キャピラリーリークを無酸素炎のバーナーで試料ガスを流しながら鈍い赤色になるまで加熱して付着水の除去を行なう．この操作は真空を破った時は必ず行ない，又，常時測定中でも1～2ケ月に1度程度は行なう．

謝 辞

本研究を行なうにあたり，静岡大学理学部地球科学教室北里 洋博士，金沢大学教養部地学教室大場

忠道教授には本稿の査読をしていただいた．又，山形大学理学部地球科学教室高岡宜雄教授および斎藤常正教授には貴重な助言をいただいた．静岡大学理学部岡田博有教授には，英文の校閲を給わった．

善通寺西高校，秋山文孝・静岡大学理学部伊藤良三両氏には，本研究に協力していただき，静岡大学理学部山本哲之氏には，本稿作成に協力していただいた．記して深謝申し上げる．

尚本研究は，文部省科学研究費補助金一般研究A（課題番号 56420018）により実施したものの一部である．

文　　　献

DWIGHT, E., GRAY, Ph. D. (ed.) (1972), *American Institute of Physics Handbook*, 3rd Edition. Mc-Graw-Hill.

早川晃雄（1966），実験化学講座，続14，質量スペクトル．日本化学会編，丸善，319．

MIZUTANI, Y. and OANA, S. (1973), Separation of CO_2 from SO_2 with frozen n-pentane as a technique for the precision analysis of ^{18}O in sulfates. *Mass Spectroscopy, Japan*, **21**, 255-258.

新妻信明・藤井　昇（1984），酸素・炭素同位体比測定による地球磁場逆転にともなう環境および生物量変化の解析．静大地球科学研報，**10**, 123-132.

ROBIE, R. A., HEMINGWAY, B. S. and FISHER, J. R. (1978), Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 Bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. *Geol. Surv. Bull. 1452, U. S. Govern. Printing Office, Washington*.

和田秀樹・伊藤良三・秋山文孝（1984），微量石墨の炭素同位体分析用試料の調整と測定，静大地球科学研報，**10**，133-141.

――――・新妻信明・斎藤常正（1982），超微量試料による炭素・酸素同位体比の測定について．静大地球科学研報，**7**，35-50.