

超微量試料による炭素・酸素同位体比の測定について

和田秀樹*・新妻信明*・斎藤常正**

Carbon and Oxygen Isotopic Measurements of Ultra-Small Samples

Hideki WADA*, Nobuaki NIITSUMA* and Tsunemasa SAITO**

The MM903 mass-spectrometer set up at the Yamagata University and the MAT 250 mass-spectrometer at the Shizuoka University are newly developed for measurements of ultra-small samples after Nier-McKinney's design. Both are controlled by a desktop computer for exchange of sample and standard gases, isotopic measurement, and calculation. The triple collector mounted at the end of the analysis tube of these mass-spectrometers makes it possible to measure both $R_{45/44}$ and $R_{46/44}$ simultaneously on CO_2 gas sample. Specially designed 90° sector permanent magnet of the MAT250 spectrometer gives a high dispersion of ion beams enabling high resolution of analysis. These two mass-spectrometers are equipped with improved inlet systems for the ultra-small quantity of CO_2 gas of 0.001 cc. The minimum quantity for isotopic measurement is 0.001 cc for the CO_2 gas and 4.5 μg of the CaCO_3 . Reproducibility for measurements of carbon and oxygen isotope ratios are both 0.04 ‰. The noise level is lower than 0.01 to 0.02 ‰. This paper reports the experimental basic information of isotopic measurements of ultra-small samples, such as isotopic change of gas composition in a reservoir by capillary leak separation, pressure effect on isotopic ratios, the equilibrium time to get the normal capillary leak after the initiation of the gas flow, the correction of data with international standard material, and cross-mixing in ion-source during the exchange of the change-over valves. We have newly designed a receptacle for preserving phosphoric acid for a length of time as well as a reaction system for the extraction of CO_2 gas from CaCO_3 sample.

1. 緒 言

1979年山形大学に設置されたMM903型質量分析計、および1981年静岡大学に設置されたMAT-250型質量分析計は、共にトリプルコレクターをもち、小型コンピューターを備え、世界で最も広く使用されている炭素・酸素同位体比測定用の代表的質量分析計である。この型の質量分析計は、試料ガスと標準ガスとの同位体比の差を測定するもので、NIER-MCKINNEYによって考案、開発、改造された機種である。試料導入部は、2種の二酸化炭素を交互にイオン源に入れることのできるデュアルインレットシステムとなっている。この報告では、この

代表的質量分析計2機種の各特徴を述べるとともに、2機種における測定上の問題点、精度、再現性等についても検討する。また、山形大学および静岡大学の質量分析計に直結した炭酸塩試料分解装置と超微量炭酸ガス試料導入装置について紹介し、超微量試料測定の方法と問題点について述べる。なおMAT-250については、秋田大学に設置された同型質量分析計についての報告がある(松葉谷・越中, 1980)。

なお、山形大学のMM903型質量分析計は昭和54年度文部省科学研究費一般A(課題番号54442013)によって、また静岡大学のMAT250型質量分析計は昭和56年度文部省科学研究費一般A(課題番号56420018)により購入、設置されたものである。

1982年1月20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.

** 山形大学理学部地球科学教室 Department of Earth Science, Yamagata University, Yamagata 990.

2. 炭素・酸素同位体比測定用 質量分析計の概要

VG-Micromass社製, MM903型質量分析計およびFinnigan MAT社製, MAT250質量分析計は, 共にトリプルコレクターを備えた最新の機種であり, 試料交換, 同位体測定, 計数計算と統計処理などを小型コンピューターにより制御, 処理している. まずこの2機種の質量分析計の特徴の概要を順に記す.

質量分析計の中でも最も重要な部分の1つは分析用磁場をつくるための磁石であるが, 両機種共に永久磁石が用いられている. MM903では90°扇形磁場を用い, イオン束の曲率半径は9cmとかなり小型である. MAT250ではイオン束曲率半径23cmの90°扇形磁場を使用しているが, 更に磁石の両端を26.5°づつ切りおとした変形磁石を使用している. この変形磁石を使用すると, イオン束は26.5°の角度で入射し, 同角度で出てゆくの, 従来形の磁石を用いた時に比べ, イオン束の分散が2倍になり, 曲率半径46cmに相当する分解能が得られる. さらにイオン流も無収差で焦点に集まり分解能が著しく向上する. しかし, イオン源あるいはイオンコレクターとの距離は従来形の2倍長くなり分析管の体積が大きくなる.

分析管, イオン源などは排気系によって高真空の状態に保たなければならない. MM903では170 l/secのポリフェニルエステルを用いた油拡散ポンプを使用し, 無試料状態で 2×10^{-9} torrに保たれている. MAT 250ではイオン源, 分析管の排気系に110 l/secの排気速度をもつターボ分子ポンプと油回転ポンプとを使用している. ターボ分子ポンプは機械ポンプの一種で, 高速回転をする回転板によって排気する. このポンプは油や水銀を使用していないので, それらによる逆拡散がなく, コールドトラップやバップルの必要もない. 更に大気圧から直接排気することができ, 15分以内に大気圧から 10^{-7} torrの真空にまで排気することができる. ターボ分子ポンプとイオン源との間の真空度は試料のない状態で 2×10^{-8} mbarsである.

MAT250のイオン源では, 導入されたガス試料がタングステンのフィラメントによる熱電子衝撃型方式でイオン化される. 熱電子束の出力は帰還回路によりフィラメント電流が自動的に調整され一定に保たれる. 放出されたイオンは分析管の端末部に設置されたコレクターで捕捉される. この捕捉されるイオンの質量数は分析管に印加している加速電圧を変

化させることによって選択できる. 加速電圧は, MAT250の場合0から10 kVまで無段階に設定でき, 質量数にして70~28までのイオンを捕捉できる. 加速電圧微調整用100回転ヘリポットでは質量数の差で0.5に相当するイオン束の位置を調整可能であることから, イオン束の位置は0.0005質量数の精度で設定可能である. 各コレクターによって得られる質量数44, 45, 46のピークはどれも平坦な頂部をもち, 平頂部の幅は質量数にして0.08である. MM903の加速電圧は0から5 kVまで無段階に設定でき, 窒素の同位体(質量数28, 29)からイオウの同位体(質量数64, 65, 66)まで測定することができる.

イオンコレクターは独立した3個の深型ファラデーカップを並列させたトリプルコレクターである. このため, 二酸化炭素試料では質量数44, 45, 46の各イオンを同時に捕集でき, イオン電流も安定している. 特にMAT250では, 前述の様にイオン分散が大きく, 44と45のコレクターの間隔は約10mmであるので, 二次電子抑制電極をつけた深型バケットをつけることができ, 安定したイオン電流が得られている.

捕捉されたイオン電流は, 初段増幅器によって増幅される. MAT250ではこの初段増幅器にIC直流増幅器が用いられ, 質量数44, 45, 46に対して 3×10^8 , 30×10^8 , $100 \times 10^8 \Omega$ の高抵抗が帰還抵抗として用いられており, それぞれの増幅率は 4.4×10^3 , 4.4×10^5 , 1.47×10^6 倍である. これらの増幅器からの出力は, アナログ-デジタル変換器(A-Dコンバータ)により1秒ごとにデジタル化された後, Hewlett-Packard社製ディスクトップコンピューター9815Aにより計算処理される. MM903では初段増幅された出力は電圧-周波数変換器(V-Fコンバータ)により交流となり, 周波数計数器によりデジタル化され, MAT250と同様, HP9815Aにより計算処理される.

この型の質量分析計では, 同位体比の測定精度を向上させるため, 分析管に標準試料と未知試料とを交互に導入して, その差を測定する方式が用いられている. 2種類のガスを交互に導入するために交換バルブがあり, このバルブ系に入る2種のガスの一方が分析管に導入されている時, もう一方のガスはWasteポンプで排気される. MM903ではこの切り換えバルブは焼出し可能な全金属性の2個のソレノイドシーソーバルブを使用し, コンピューター制御されている. このバルブを通しての試料ガスと標準

ガスとの相互混合率は 0.00063 である。Waste ポンプは 170 l/sec の油拡散ポンプが使用されている。一方 MAT250 では、交換バルブとして圧搾空気で開閉をさせる 4 個のニューマチックメタルシールバルブが用いられ、コンピューター制御されている。通常このニューマチックメタルシールバルブは 0.5 kg/cm² の圧搾空気で使用でき、バルブを通しての 2 種のガスによる相互混合はない。

標準ガスはキャピラリーリークによってイオン源に送り出されるが、その流量を調整できる様内容積を変えられるガス溜めがある。MAT250 ではステップモーターで伸縮されるベローズ製のガス溜めが備えられており、最大 20 cc から最小 1 cc まで体積変化させる事ができる。このステップモーターは、コンピューター制御によって質量数 44 のイオン出力を自動的に一定に保つことができる。MM903 の標準ガス溜めの容量は MAT250 より大きく、10~70 cc である。これはベローズ製のガス溜めの伸縮によって導入ガスを一定に保つことができる。MM903 では、微量試料に対してキャピラリーとガス溜めとの間に内容積 0.5 cc のコールドフィンガーが備えられ、ここにトラップすることによって微量試料の測定を可能にしているが、圧力の調整はできない。

ガス溜めから押し出されたガスはキャピラリー

リークを通してイオン源に導入される。使用されているキャピラリーは、MAT250 では内径 0.12 mm 長さ 60 cm、MM903 では内径 0.15 mm 長さ 80 cm である。これら 2 機種 of 質量分析計の特徴を一覧表として表 1 に示す。

3. 超微量試料導入装置

有孔虫一個体といった様な超微量試料ガス (CaCO₃ として 0.01 mg 程度) の同位体比を測定するため、図 1 の様な特殊ガス溜め装置をつくった。この装置は水銀を上下させる事によってガス溜めの体積を約 80 cc から 0.01 cc まで変化させる事ができる一種の水銀押し上げポンプである。この図に示した装置は静岡大学のものであるが、山形大学ならびに USC (南カリフォルニア大学) にも同様な装置がとりつけられている。図 1 の装置では、水銀を上下させるために水銀溜めをベローズで作り、リニアードのモーターを接続金具 C に接続させてあるので、コンピューター制御も可能である。山形大学の装置では、パイレックスガラス製の水銀溜めの水銀表面を手動圧搾空気で加圧、上昇させたり、油回転真空ポンプで減圧下降させたりする。

試料ガスを導入する時、ガス溜め上部の内部にと

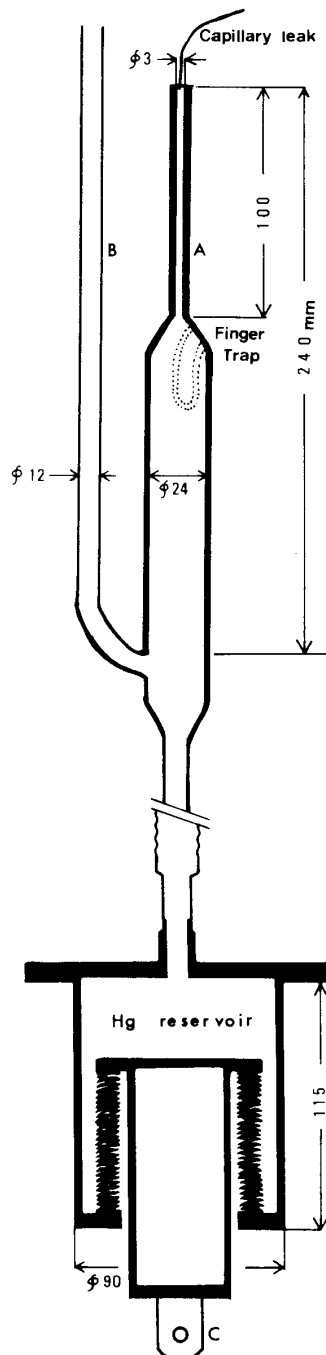
Table 1. Comparison of specifications on the analyzer, ion source and inlet system between the MAT 250 mass-spectrometer of Shizuoka University and the MM 903 mass-spectrometer of Yamagata University.

表 1 MAT 250 および MM 903 型質量分析計の分析管、イオン源、試料導入系の比較

	MAT 250	MM 903
Analyser magnet	Specially designed 90° permanent magnet	90° permanent magnet
Analyser radius	23 cm (effective radius is 46 cm)	9 cm
Accelerative high voltage	0-10 kv	0-5 kv
Vacuum-pump for ion source	Turbomolecular pump (110 l/sec)	Oil diffusion pump (170 l/sec)
Change-over valve system	Pneumatic metalsealed high-vacuum valve	Stainless steel valve solenoid control
Volume of gas reservoir	1 ~ 20 cc	10~70 cc (0.5 cc in cold-finger)
Inner diameter of capillary	0.12 mm	0.15 mm
Length of capillary	60 cm	80 cm

りつけられているフィンガートラップに液体窒素を入れトラップする。完全にトラップされたら水銀を上昇させフィンガートラップに接触させることによって試料ガスを気化させる。この装置で試料導入系のデッドボリュームはほとんど0にすることができる。ガス導入管 B は、完全にガスがトラップされると真空になるので、ガラス管とガス溜めの水銀柱の高さの差がガス圧となる。この様に、このガス溜めではガス圧を水銀柱の高さの差として読みとることができるので、超微量のガスでもガス圧と内容積

を直接測定でき、測定中の試料ガスの量の変化を知ることができる。また微量試料の場合、ガス溜め最上部には内径 3 mm の毛細管 A が用いられているのに対して、試料ガス導入用のガラス管 B は内径約 10 mm であるので、これらの断面積の比は約 1 : 10 になる。試料ガスが測定中に流出しガス溜め内のガス圧力が減ると、質量分析計側の水銀柱 A は上昇し、導入管側の水銀柱 B はその分だけ下降するが、両者の水銀柱の断面積比が上記の様に 1 : 10 であるから水銀柱の上昇と下降の割合は 10 : 1 になり、試料ガスの圧力の実際の減少はガス流出に対応するガス圧の減少の 1/10 にすぎない。



4-1. 二酸化炭素の流量と出力の関係

二酸化炭素の質量数 44, 45, 46 の出力は、ガス溜めからキャピラリーリークを通して流出する試料ガスの流量によって決まってくる。MAT250 の標準仕様では 44, 45, 46 の出力はそれぞれ 6.9 V, 8.0 V および 9.5 V である。この出力は MAT250 で測定可能な最大流量である。この標準仕様での試料二酸化炭素の流量は 0.034 cc/hr である。ガスの流量と質量数 44 の出力は直線関係にあり、1.0 V で 0.005 cc/hr であり、0.6 V での流量は、0.003 cc/hr である。一方 MM903 の標準仕様では 5×10^{-9} Amp. のレンジで 80000 の 44 出力が得られるが、この状態でのガス流量は 0.018 cc/hr である。レンジを 1×10^{-9}

Fig. 1. Inlet system for ultra-small amount of carbon dioxide. Gas reservoir is made of pyrex glass. Mercury pump with bellows is made of stainless steel. For connection between glass and metal, flexible glass-end tube is used. For the MAT 250 spectrometer rise and fall of the mercury pump is controlled by a linear-head motor. On the MM903 spectrometer, the mercury pump is made of pyrex glass and manually controlled by hand compressor and vacuum pump.

図1 超微量試料二酸化炭素導入装置。ガス溜めはパイレックスガラス製。ペローズのついた水銀ポンプはステンレススチール製、両者の接続はフレキシブルガラス-メタル接続管を使用した。MAT 250 では、水銀ポンプの上下動をリニアヘッドモーターで行なう。MM903では水銀ポンプはパイレックス製であり、手動コンプレッサと真空ポンプで上下動を調整する

Table 2. Noise levels on isotopic measurement of carbon dioxide with the MAT 250 (A) and MM 903 (B) mass-spectrometers.

These results indicate mean values of the standard deviations for isotopic measurements of identical gas.

表2 MAT 250およびMM 903によるノイズレベルの比較。これらの結果は同一ガスを測定した時の標準偏差の平均値である

A) Output from 44 collector (volt)		Noise level of 45 collector (‰)	Noise level of 46 collector (‰)
6.8		0.011	0.026
2.0		0.015	0.027
1.0		0.022	0.032
0.65		0.020	0.032

B) Range (Ampere)	Noise level ($2\sigma_{10}$) (‰)
1×10^{-9}	0.10 ~ 0.07
2×10^{-9}	0.05
5×10^{-9}	0.03

Amp.にし44出力を80000にすると、流量は、0.0036 cccc/hrでありMAT250の質量44の出力0.6 Vの時のガス流量と同等である。

した標準偏差は $2\sigma_{10}$ ($\approx 2/3\sigma$)をとっているが 1×10^{-9} Amp.のレンジでも0.10~0.07‰である。

4-2. 測定中のノイズレベルについて

測定中のノイズレベルは電源電圧の安定性、増幅回路のノイズなど電気的なノイズや、真空系の排気速度の安定性などによるものがある。MAT250による質量数44の出力6.8, 2.0, 1.0, 0.65 Vで各イオン比を測定した時の標準偏差の平均値を表2に表わした。炭素同位体比より酸素同位体比の方が増幅率が高いので、ノイズレベルが1.5~2倍程高くなっている。酸素の場合44の出力6.8 Vの時と0.65 Vの時ではノイズレベルは20%増加するが、1.0と0.65 Vではほとんど差はない。炭素は6.8 Vと0.65 Vでは約2倍程ノイズレベルが増加するが、酸素に比べると十分低い値である。この様に44の出力を0.65 Vにした場合でもノイズレベルは0.05‰以下である。

一方MM903におけるノイズレベルは表2に示されている。MM903では計数のとり方がMAT250とは異なり、44のコレクターに捕捉されるイオン量がある一定値になるまでの時間の間に45と46のコレクターに捕捉されるイオン量を積分する方式を使用しており、44のコレクターのイオン量はレンジを切り換えることによって変えることができる。表に示

4-3. キャピラリーリークによる同位体分別について

二酸化炭素のガス溜めからキャピラリーリークを通してイオン源に導入される場合、ガス溜めの圧力やキャピラリーの長さ、太さなどに応じて同位体分別が行われる。これは、気体分子の平均自由行程がキャピラリーの内径に比べ十分に長い時には、リークによるガスの流れは分子流となり、軽い同位体分子程運動速度が大きくキャピラリーを通過しやすいため、同位体分別が起こる。その結果、ガス溜めには重い同位体をもつ分子が濃集することになる。気体分子の平均自由行程がキャピラリーの内径より十分小さい場合、同位体分別は起こらず、これは粘性流ガスリークと呼ばれている。実際のキャピラリーリークは分子流と粘性流が混合したものと考えることができ、どの程度の同位体分別が起きているかを知るためには、試料ガスを流してガス量の変化と同位体比の変化を実測しなければならない。図2はMAT250によりガス溜め内に残っているガス試料の残存率を対数で横軸に、同位体比の値を縦軸にプロットしたものである。このグラフにおいて測定点が図の様に直線上にならぶ場合は、リークガスとガス溜めのガスとの同位体分別係数(α)が常に一定

であるRayleigh過程によって記述できる事を示している。Rayleigh過程は次式で表現される。

$$\delta_{\text{‰}} = 1,000(f^{\alpha-1} - 1)$$

ここで、 f はガス溜め内のガス試料の残存の割合である。この式から、 δ の値の変化がちょうど $(\alpha - 1) \times 1,000 \text{ ‰}$ となる f は 0.367 である。即ち、ガスを流し始めた時の同位体比とガスを 63.3% 流出させた後の同位体比との差が同位体分別係数 $(\alpha - 1) \times 1,000$ と等しくなる。グラフから、10 mm Hg の

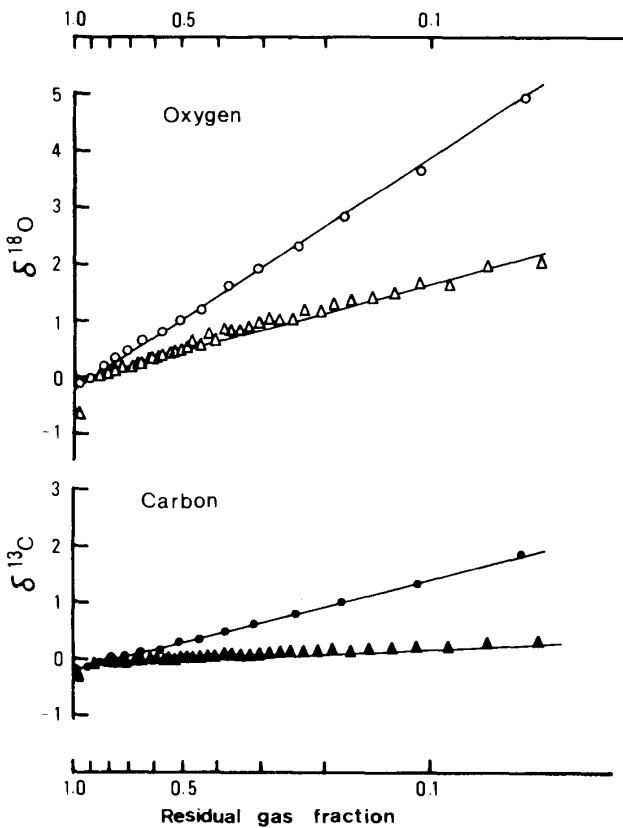


Fig. 2. Changes in carbon and oxygen isotopic ratios(‰) of carbon dioxide in a gas reservoir from which gas flows through a capillary leak on the MAT 250 spectrometer. The horizontal axis with logarithm scale represents the fraction of residual gas in a gas reservoir. Experimental output of mass-44 is 1.0 volt. Circles and triangles indicate the gas pressures of 10 mmHg and 34 mmHg, respectively.

図2 MAT 250で行ったキャピラリーリークによるガス溜め中の二酸化炭素の炭素・酸素の同位体比(‰)の変化。横軸は対数目盛によるガス溜め中の残存ガスの割合、質量数44の出力は、1.0 Vである。円と三角はそれぞれ、ガス溜めの圧力 10 mmHg および 34 mmHgの時の結果である

ガス圧の時酸素では 1.85 ‰、炭素では 0.7 ‰の同位体分別が起きている事がわかる。ガス圧が 34 mm Hg に上昇すると分別係数はそれぞれ 0.7 ‰、0.15 ‰と小さくなり、粘性流ガスリークの割合が多くなることがわかる。

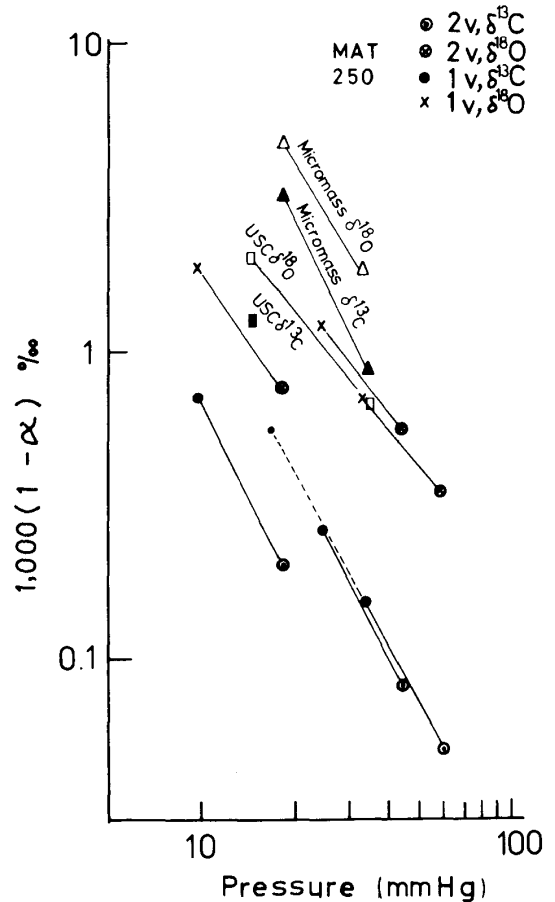


Fig. 3. Relationship between isotopic effect by capillary leak and gas pressure in the reservoir. Vertical axis with logarithm scale represent $1,000(1 - \alpha)$. The data with USC was determined by N. Niitsuma with the Nuclide 60 spectrometer of the University of Southern California. Paired data connected with solid lines represent the results obtained under a constant condition in constricting the capillary leak.

図3 キャピラリーリークによる同位体効果と、ガス溜め内の圧力との関係。縦軸は対数目盛で $1,000(1 - \alpha)$ の値をとってある。USCと記されている結果は南カルフォルニア大学の Nuclide 60 質量分析計で新妻によって測定された結果である。実線で結ばれた組はキャピラリーリークの締めつけ条件を同じにし、圧力を変えて測定した結果である

図3には、MAT250によって得られた分別係数とMM903およびUSCのNuclide 60によって得られた分別係数とガス圧の関係を示した。細い実線で結んだ点は、キャピラリーの締めつけを同じに保ちガス溜め内の圧力をかえた時の分別係数の値である。異なったガス溜め内の試料ガス圧力においては、一定のガス流出量を得るためには、キャピラリー末端部にある締めつけ金具の締めつけの程度により調整できる。

MAT250では、このキャピラリーの締めつけ状態を変化させて測定を行った。グラフから明らかな様に、分別係数の値はガス溜めの圧力が上昇すると減少し、ガスの流量(44の出力)が増大すると減少する。この様なガスリークによる同位体分別による効果は、測定中に流出する試料ガス量がガス溜めの中のガス量に比較して無視できる場合には問題とならないが、超微量試料の測定においては測定のための試料ガスの大部分を用いてしまうので十分大きな問題になり、ガス溜中のガスの残存率と同位体比の値を3~4回測定し、図2と同様にプロットし、これらの点が直線上に並び、同位体分別による濃縮が起こっている事を確認した上で、その直線の残存率100%での値を試料ガスの同位体比としなければならない。

4-4. キャピラリーの定常状態に達するまでの時間

真空中に排気した試料ガス溜めに試料ガスを導入して同位体比を連続的に測定すると、同位体比は時間とともに変化し、ある一定の値に落ち着く。このような同位体比の変化はガス溜めとイオン源を連結しているキャピラリー内を流れる試料ガスが定常状態に達するまでに、ある程度時間を要するために起こるものである。この定常状態に達するまでの時間はキャピラリーの内径や長さ、キャピラリーの内表面の状態、試料ガス溜め内の圧力および流量によって異なる。図4 AはMAT250において、ガスを流し始めてから $[45]/[44]$ と $[46]/[44]$ の値がどのように変化するかを測定したものである(44出力0.5 V, 試料ガス圧16 mm Hg)。これらの値は時間とともに増大し、100分経過後ほぼ一定の値に達する。この定常状態に達するまでの時間は流量が大きいと短く、同じ流量でもガス溜めのガス圧が大きいと長い。また、この時間はキャピラリーの内表面の状態により変化し、キャピラリーをハンドバーナーの無酸ガス

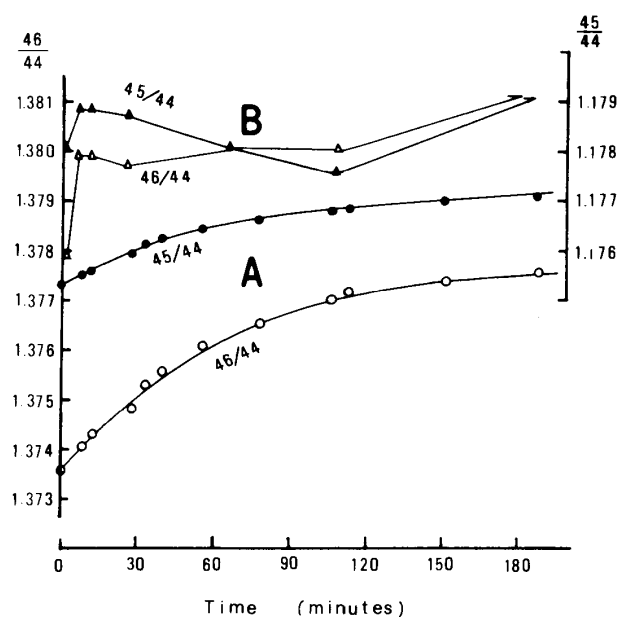


Fig. 4. Changes in ratios of 45/44 and 46/44 from the starting of gas flows in the MAT 250 spectrometer. Horizontal axis indicates the time duration after the start of gas flow. Vertical axis show 45/44 ratio(Right) and 46/44 ratio(Left). Circles (A) are obtained before the capillary backing. Triangles (B) are obtained after backing.

図4 MAT 250による試料ガス流し始めからの45/44および46/44比の変化。横軸は流し始めてからの時間、縦軸は45/44の比(右の軸)と46/44の比(左の軸)。Aの円で示された結果はキャピラリー焼出前の測定、Bの三角形で示された結果は焼出後の測定

炎で赤熱するまで焼出したところ、上述の測定と同じ条件で試料ガスを流しはじめたにもかかわらず、5分内で定常状態に達するようになった(図4 B)。このようにキャピラリーの内壁の状態により定常状態に達するまでの時間は大きく変化するので、定期的に点検し、長くなったり変化がある場合には焼出等の処理を行う必要がある。

4-5. 同位体比に与える圧力効果

同一ガス試料でも、試料ガス圧を変えて試料ガス流量を変化させると $[45]/[44]$ および $[46]/[44]$ の値は変化する。これは圧力効果と呼ばれる現象であり、変化の程度はキャピラリーや分析管、イオン源などの焼出しによっても変化しない。図5はMAT250による圧力効果を示したものである。ガス

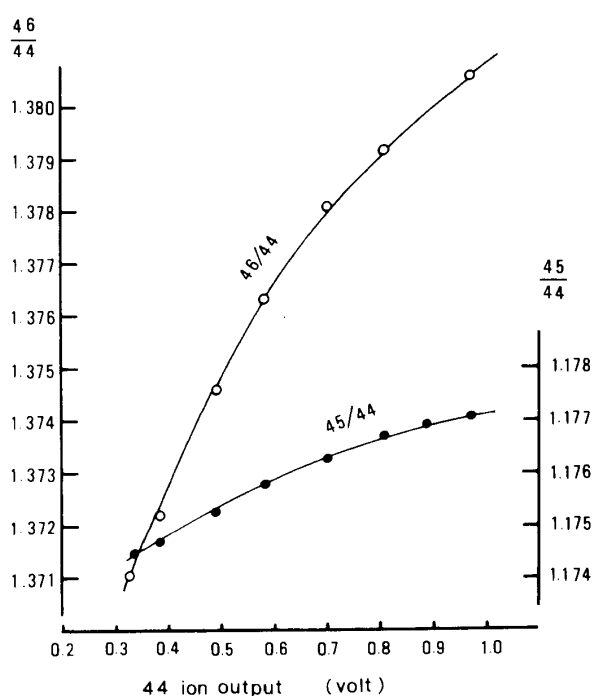


Fig. 5. Relationship between the output from 44 collector and the ratios of 45/44 (right scale) and 46/44 (left scale).

図5 44コレクターの出力と45/44の比(右のスケール)と46/44の比(左のスケール)との関係

圧を減じて、ガス流量を減少させると同位体の出力比 $[45]/[44]$ と $[46]/[44]$ は共に小さくなる。これは圧力、すなわちガス流量が減ると $[46]$ の減少率が最も大きく、 $[44]$ の減少率が最も小さいことを示している。 $[44]$ が 0.1 V 減少すると $[45]/[44]$ が $0.6\sim 0.9\text{ ‰}$ 、 $[46]/[44]$ が 2.0 ‰ 程小さくなる。

イオンの量は44が45や46に比べ圧倒的に多いので44のイオン束の裾 (tail) が45, 46のピークの位置までおよんでいる。従って、45と46の出力は45と46のイオン量に44の裾の分を加えたものになる。裾の高さはガス量の2乗に比例するので、ガス量を減じた場合、45と46の出力中に占める44の裾の割合は減少することになり、上記の測定結果と変化の傾向は同一であるが、MAT250の場合には44出力の 0.1 V の変化に対して44の裾は 0.01 ‰ 程度しか寄与しないので、圧力効果は44ピークの裾によるものではないことが結論できる。

この圧力効果は、前述のように、キャピラリーリークの同位体分別係数 α がガス溜め内の圧力によって変化することにより説明できる。すなわち、圧力が高いほど α は大きくなり、1に近付くためである。また、

圧力効果は45と46用の増幅器にそれぞれoffsetを与えることにより相殺することができ、各圧力に対して一定の $[45]/[44]$ 、 $[46]/[44]$ 値を得ることができる。表3はMAT250で45の出力に対し 1.8 mV 、46の出力に対し 5.3 mV のoffsetを与えた時の $[45]/[44]$ および $[46]/[44]$ の値を各圧力において求めた結果を示したものである。このようにoffsetをかけることにより44出力が 0.4 V から 0.7 V に変化しても $[45]/[44]$ 、 $[46]/[44]$ の値は共に 1 ‰ 以下の変化におさえることができる。MM903については、0点調整用ヘリポットで45の出力に対し 4 div. および46の出力に対し 6 div. のoffsetをかけた時の $[45]/[44]$ と $[46]/[44]$ の測定値が示してある。44の出力の10%の変化に対して $[45]/[44]$ は 0.1 ‰ 、 $[46]/[44]$ は 0.3 ‰ 以下しか変化しない。

4-6. イオン源におけるガス交換後の待ち時間および計数時間

本装置における同位体比の測定は試料ガスと標準ガスを交換バルブにより交互にイオン源内に導入し、同位体比の差を測定する方式であるので、一方のガスの同位体比を計数開始する時には他方のガスはイオン源から除去されていなければならない。標準ガス測定後、交換バルブを切り換えて試料ガスを導入した場合を考えると、切り換え直後はある程度、標準ガスが残存しており、その残存ガスはイオン源に流入する試料ガスに次第に置換される。従って、バルブ切り換え直後は標準ガスと試料ガスが混合されており、時間と共に標準ガスの残存率が減少してゆく。標準ガスと試料ガスの同位体比の差が大きい場合にはこの残存効果が測定値にも現われることになる。

交換バルブ切り換え後、計数するまでの待ち時間は、MAT250においてもMM903においても任意に設定できる。そこで標準ガスより 22 ‰ 程軽い同位体比をもつ試料ガスを使用し、バルブ切り換え後、どの程度のガスが残存しているかを知るために待ち時間を変化させてMAT250で測定を行った(図6)。待ち時間が10秒をこえると測定される同位体比は炭素、酸素ともに一定値となり、交換はほとんど達せられることがわかる。しかし、10秒より短い待ち時間では測定された同位体比の差は僅かであるが小さくなっており、ガスの残存効果がみられる。また、待ち時間1秒の時には、酸素の同位体比の差

Table 3. Pressure effect upon isotopic ratios and change of isotopic ratios when some offsets are added to the outputs of the mass-45 and -46. For the MAT 250, 1.8 mV offset was added to the mass-45 output and 5.3 mV to the mass-46. For the MM 903, 4 division offset of offset dial was added to the mass-45 output and 6 division to the mass-46.
A: MAT 250, B: MM 903.

表3 同位比の圧力効果と45および46の出力に offset を加えたときの変化. MAT 250 では45に1.8 mV 46に5.3 mV の offset を加えた. MM 903 では45に 4 div. 46に 6 div. offset を加えた

A) Output from 44 collector (volt)	Without offset		With offset	
	[45]/[44]	[46]/[44]	[45]/[44] 1.8 mV	[46]/[44] 5.3 mV
0.7	1.1787	1.3813	1.18127	1.38887
0.6	1.1781	1.3797	1.18110	1.38853
0.5	1.1775	1.3780	1.18110	1.38860
0.4	1.1766	1.3753	1.18110	1.38855

B) Output from 44 collector (frequency)	[45]/[44] 4 div	[46]/[44] 6 div
30603	109899	38204
40511	109917	38221
51647	109913	38217
60691	109923	38206
71421	109921	38205
81916	109928	38212
91907	109913	38200
101045	109917	38205

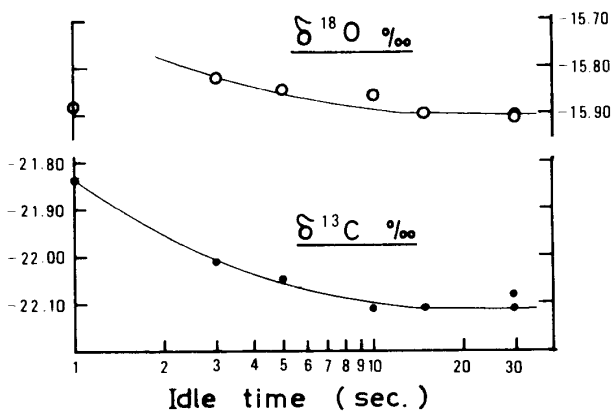


Fig. 6. Relationship between the waiting duration and isotopic ratios of carbon and oxygen measured with the MAT 250 spectrometer. The counting time is 10 seconds.

図6 MAT 250 による待ち時間と炭素・酸素同位体比の関係. 計数時間は10秒

が大きくなっているが、これはバルブ交換直後、イオン源内のガス量が減少し、定常状態に達する前に計数を開始したためと考えられる。

次に試料用ガス溜めを真空にしておき、標準ガス溜めに通常測定時と同圧でガスを入れ、バルブ交換後、標準ガスがどの程度残存し、どの程度の速度で減少してゆくかを知るため44の出力変化を測定した(表4)。交換バルブを標準ガス側に行っている時の44出力は0.598 Vであり、バルブを試料ガス側に切り換えると出力は急速に減少し、10秒後には、切り換え前の0.11%の出力にまで減少する。この標準ガスの残存率の減少は図6に示した結果から算出されるものと良く一致する。この測定のように試料ガスと標準ガスとの同位体比の差が20‰と大きい場合には、待ち時間が10秒必要であるが、5‰であれば、残留ガスの測定結果におよぼす効果も1/4になり、待ち時間を5秒にしても炭素で0.01‰、酸素でも

Table 4. Change of outputs of mass-44 ion with the start of 0.598 volt output after shutting off the gas leak and calculated residual percentage of carbon dioxide in ionization chamber.

表4 質量数44の出力が0.598Vの時、交換バルブ切り換え後の44の残存出力と計算されたイオン源内の二酸化炭素残存率

Waiting duration (second)	Output from 44 collector (volt)	Residual percentage of CO ₂ gas
1	0.0033	0.55
3	0.0015	0.25
5	0.0010	0.17
10	0.0007	0.11
15	0.0005	0.08
30	0.0003	0.05

Table 5. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of a sample CO₂ gas for the counting duration of 10 and 30 seconds. The waiting duration is 15 seconds.

表5 交換バルブ切り換え後の待ち時間15秒における、計数時間10秒および30秒の時の試料二酸化炭素の $\delta^{13}\text{C}$ および $\delta^{18}\text{O}$ の値

No.	Counting time (seconds)			
	10		30	
	$\delta^{13}\text{Cv. PDB}$ (‰)	$\delta^{18}\text{Ov. PDB}$ (‰)	$\delta^{13}\text{Cv. PDB}$ (‰)	$\delta^{18}\text{Ov. PDB}$ (‰)
1	-22.15±0.14	-15.86±0.01	-22.08±0.07	-15.89±0.04
2	-22.07±0.01	-15.97±0.05	-22.11±0.01	-16.00±0.01
3	-22.17±0.04	-15.87±0.04	-22.15±0.02	-15.95±0.03
4	-22.07±0.04	-15.89±0.03	-22.08±0.01	-15.96±0.04
mean	-22.10±0.04	-15.90±0.04	-22.10±0.03	-15.95±0.04

0.015‰程度しか影響を受けない。

コレクターに捕捉されるイオン量は種々の要因により変動しているため、その変動の影響を除去するため、ある時間間隔内のイオン量を積分して計算する必要がある。MM903の場合は、レンジを換えることによって計数時間を変えることができ、それにもない、ノイズレベルが変化することを述べたが、MAT250の場合には計数時間を任意に設定できる。表5は待ち時間を15秒にし、計数時間を10秒および30秒とした時の同位体比の測定結果を示したものである。ここに示す様に計数時間を10秒から30秒に長くしても測定結果には有意の差は認められないことから、計数時間は10秒でも充分であることがわかる。また交換バルブ切り換え後の残留ガスの影

響も待ち時間15秒にしているため認められない。

5. 炭酸カルシウム試料による炭素および酸素同位体比の測定

1) 炭酸塩分解装置と試料導入装置

炭酸塩の炭素および酸素の同位体比を測定する場合、一般的には炭酸塩をリン酸で分解し、得られた二酸化炭素を質量分析計に導入する方法が用いられている。この反応の際、炭酸イオンの3つの酸素のうち2つは二酸化炭素となるが、他の1つは水となり、二酸化炭素の同位体比は炭酸イオンのそれと異なる。この際の同位体分別は反応時の温度の関数であり、炭酸塩鉱物種によっても僅かであるが異なる。同種の炭酸塩試料(例えば方解石)の同位体比の比較を行う

場合には、同一温度でリン酸と反応させれば、得られる二酸化炭素の同位体比の差が炭酸塩中の同位体比の差となり、リン酸との反応時の同位体分別の大きさは関係してこない。

炭酸塩分解装置は質量分析計本体とは別の装置を使用し、試料ガスをガスフラスコに封入しそれを質量分析計に供することが一般に行われてきたが、ガスフラスコ運搬時に破損したり、空気が混入したりすることがあるので、分解装置は質量分析計に直結させることが望ましい。そこで我々は図7に示すような炭酸塩分解装置を作製し、試料導入装置と直結した。ただし、他の装置で作られた二酸化炭素も測定できるようにガスフラスコを接続するための共通すり合わせジョイント3個(14/35, 12/30, 10/30)と、6mmのガラス管に封入した二酸化炭素を割って質量分析機に導入できるようクラッカーを付した(図8)。

炭酸塩の反応容器は内容積40ccで、周囲を恒温水槽から送られる温水で $60.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$ に保たれるようウォータージャケット内に封入してある。炭酸塩試料はステンレス製の小容器に入れ、反応容器の上方に付されている試料納入部(図7)にセットする。この試料納入部は、ステンレス製の円板に試料容器の入る孔が24個あけてあり、24個の試料を1度にセットし、排気真空にした後、連続して24個の試料の測定ができる。

反応させる時は充分真空にした後、試料納入円板を回転させ、試料容器を反応容器内に落下させる。放出された二酸化炭素と水は直ちに液体窒素で冷却したトラップ T_2 で捕集される(図8)。 60.00°C における方解石の分解反応は約15分で終了する。分解の際にはリン酸をマグネティックスターで攪拌し、反応が完全に行われるようにする。このようにして得られた二酸化炭素と水は質量分析計に導入するため分離精製しなければならない。MAT250の試料導入装置の分離精製部としては図8に示すように、3つのトラップを用いており、中間のトラップはドライアイス-アルコールで実験中は常時冷却しておく。反応生成ガスはまずドライアイス-アルコールトラップを通過し、液体窒素で冷却された質量分析機側の蛇管トラップ T_2 にトラップされる。次に反応容器側をコックで遮断し、液体窒素のトラップを T_2 から反応容器側の蛇管トラップ T_1 に移しかえ反応生成ガスを T_1 にトラップする。 T_1 へのガス移動後、リン酸とステンレス製試料容器との反応で生成される水素等の液体窒素ではトラップされないガス

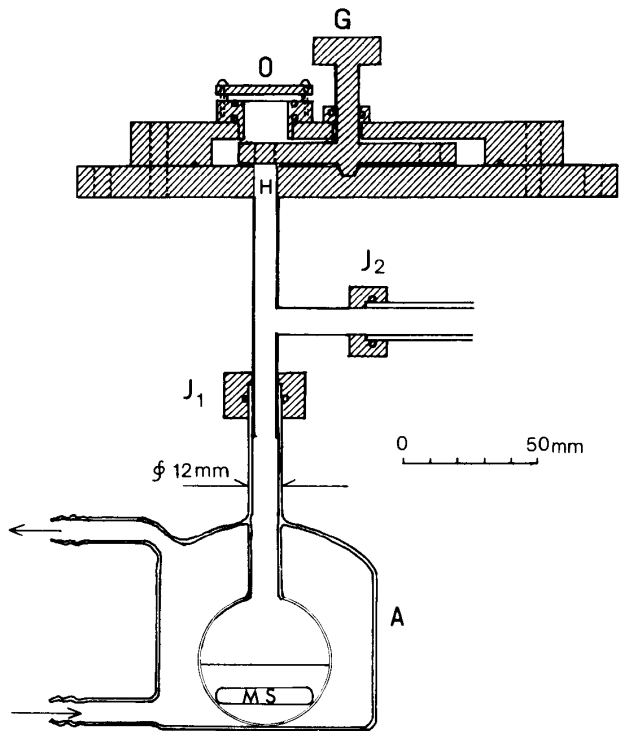


Fig. 7. Apparatus for carbonate decomposition by phosphoric acid. Carbonate reaction vessel made of pyrex glass (A) is connected with a sample receiver made of stainless steel with O-ring flange (J_1). This apparatus is connected with the vacuum system and liquid nitrogen trap with the O-ring flange (J_2). Carbonate reaction vessel is kept under a constant temperature of 60.00°C by circulating hot water under the control with water bath. Carbonate samples are set through the window O. Revolving the G-nob, sample falls in the reaction vessel through the tube H. MS is a glass shielded magnet bar of magnetic stirrer.

図7 リン酸による炭酸塩分解装置。パイレックスガラス製炭酸塩反応容器は、Oリングのフランジ(J_1)によってステンレス製試料受けと接続される。この装置は真空系或いは、液体窒素トラップとOリングのフランジ(J_2)で継いでいる。炭酸塩反応容器は恒温槽から供給される温水を還流させることで定温 60.00°C に保たれる。炭酸塩試料は窓Oをとりはずしてセットされる。Gのつまみを回転させると、試料は管Hを通して反応管におちる。MSはガラスに封入されたマグネティックスター用磁石である。

