

MAT 250 による同位体比測定のための 微量炭酸ガス試料精製用新型トラップ

和田秀樹*・長井洋一*・安藤隆丸*・新妻信明*

New Trap System for Purification of Carbon Dioxide equipped to the Inlet System of MAT 250 Mass-Spectrometer

Hideki WADA*, Yoichi NAGAI*, Takamaru ANDO* and Nobuaki NIITSUMA*

New trapping system for purification of small amount of carbon dioxide was developed for the inlet system of MAT 250 mass-spectrometer. In order to directly detect the water ion with the mass spectrometer, we caught the water ion ($m/e=18$) by moving back the permanent magnet. A new trap for freezing carbon dioxide and the Horibe trap for water vapor removal were equipped to the inlet system. A simplified procedure of water removal where sample gas evolved from reaction with conc. phosphoric acid was passed for once with the electro-frozen Horibe trap (-96°C) appeared to be equivalent in comparison with the former procedure we used. When impure gas involved SO_2 etc. was mixed, single replacing by n-pentane trap can effectively removed it.

Key words: carbon isotope, oxygen isotope, mass-spectrometer, pentane trap, Horibe trap

1. 緒 言

静岡大学に設置されている Finnigan Mat 社製の MAT 250 型質量分析計は、試料導入部の改良により、 10^{-7} モルまでの微量炭酸ガスの炭素・酸素同位体比の分析が可能になっている(和田・他, 1982, 和田・他, 1984a,b). すでに和田・他(1984a)に指摘されているように、微量炭酸ガスを本装置の様に連続的にキャピラリ管を通じてイオン化室に導入するダイナミック型の質量分析

装置では、炭酸ガスと水の分離を完全にし、純粋な試料ガスを得る事が必須である。そのため、従来静岡大学では試料炭酸ガス精製システムの水-炭酸ガス分離トラップとして、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採用してきた。この方法は、試料ガスに亜硫酸ガスや硫化水素ガスが含まれている場合でも炭酸ガスの精製が可能であるという長所をもつものの、n-ペンタンの冷却に多量の液体窒素を使用することや、精製手順

が複雑であるなど短所もあった。

最近、電子冷媒技術の発達によって、手軽に低温状態を作る事が可能となってきた。現在我々は NESLAB 社製の投げ込み式 Cryocool, CC-100 型冷凍機を購入し、従来和田・他、(1984a) に述べられている試料精製ラインシステムのうち分離した水を保持するためのドライアイス-アルコールトラップの代わりに用いて来た。本装置は、2 リットルのステンレス製デュワービンに冷媒体としてエチルアルコールを用いて $-96\sim-97^{\circ}\text{C}$ の低温が得られる。本報告では、試料ガス精製手順を簡略化し将来の精製自動化を目指すために新型トラップシステムを開発し、従来のトラップと比較し新型トラップの効果や様々なトラップ方法による水蒸気の除去の効果を調査したのでここに報告する。

2. MAT 250 による水イオン ($m/e=18$)の捕捉

MAT 250 質量分析計では、永久磁石を使用し、加速電圧を最高 10kV まで制御することにより、質量数にして 28 以上のイオンの測定が可能である。これは本質量分析計が窒素ガスの同位体比まで測れることを目的としているからで、窒素以下の低質量のイオンの測定は通常のセッティングでは不可能である。本実験のように、炭酸ガス-水分離のトラップ効果を知るためには、試料ガス中の水のイオン($m/e=18$)量を質量分析計で捕捉できるのが最も直接的である。そこで、加速電圧は 10kV で、マグネットの位置を下げ、イオンに作用する磁束密度を小さくし、質量数の小さいイオンを捕捉できるように設定した。このようにマグネットの位置を通常のセッティングからずらしてゆくと感度は急激に低下する。感度を最大にするため、加速電圧を最大にしマグネットの位置をずらし、そしてフォーカスを調節した結果、Fig.1 のようなマグネットの位置で水のイオンをコレクター [III] (通常の炭酸ガス試料では $m/e=45$ 用として使われる) で捉えることができた。MAT 250 のコレクター [III] で捕捉された炭酸ガスの主イ

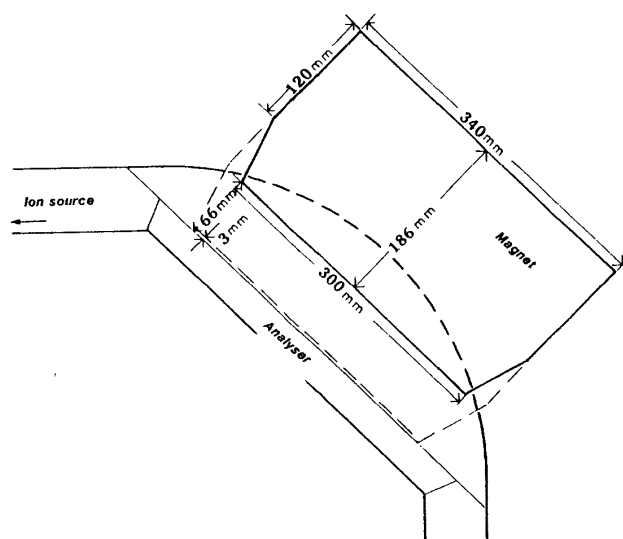


Fig. 1. Magnet geometry of MAT 250 mass spectrometer for direct detection of water ion. Usual geometry to detect the carbon dioxide is shown by dashed line.

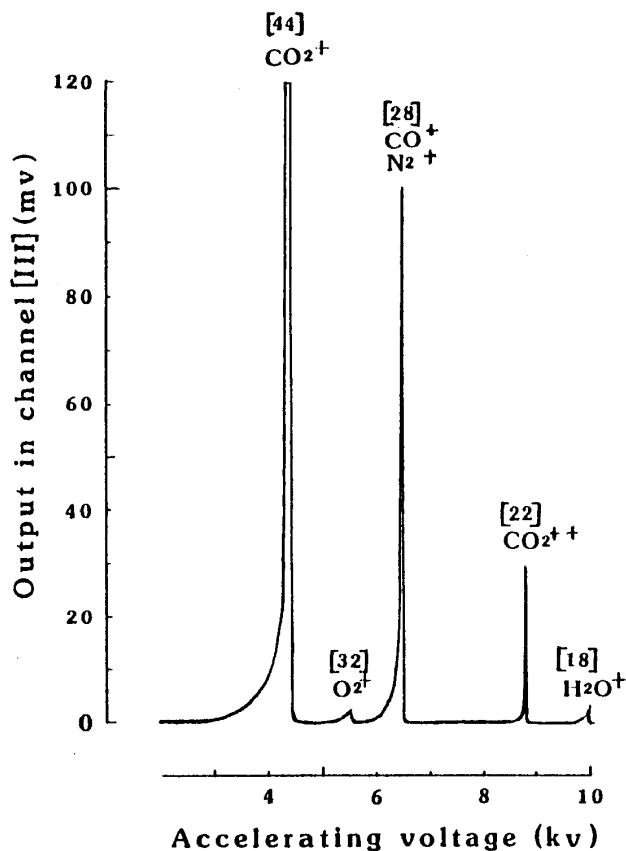


Fig. 2. Scanning mass spectroscopy of the Working Standard gas of Shizuoka University with special geometry of magnet shown in Fig.1.

オン (44⁺) およびその他のイオンのピークは Fig.2に示されるように質量数のおおきいものから順に炭酸ガス (44⁺), 酸素(32⁺), 窒素および一酸化炭素(28⁺), 炭酸ガスのダブルチャージ (22⁺), 水(18⁺) のイオンがそれぞれ加速電圧約 4.3kv, 5.4kv, 6.3kv, 8.8kvおよび10kv の各点において捕捉された. 我々の実験室で使用しているワーキングスタンダード (WSTD) は, 南ドイツのゾルンホーフ産石灰岩の炭酸カルシウムを, 60.00°Cで濃リン酸と反応させ生成した炭酸ガスを水除去精製したものである. これを試料として通常の測定条件と同一 (真空計の変化で 5×10^{-8} torr, リザーバーでの圧力約60mmHg) で流入させた結果, 空気の混入を示す酸素・窒素, 一酸化炭素, 炭酸ガスのダブルチャージ (CO₂), 水分子に相当するそれぞれ質量数 (m/e=) 32, 28, 22, 18 の出力はそれぞれ約 2, 100, 30, および 2mv であった.

3. 従来の炭酸ガス-水分離トラップシステムと新型トラップおよびホリベトラップ

従来静岡大学で採用していた炭酸ガス-水分離トラップシステムは, 和田・他 (1984a) に示されるように, 外径10ミリメートルのパイレックスガラス製の二重の蛇管ふたつの中に通常の真空トラップ (外径15ミリメートルのガラス管を外径32ミリメートルのガラス管に封入したトラップ) を接続して使用していた. その概略図を Fig.3A に示した. 新たに開発したトラップシステムは従来の真空トラップ (AT) の位置に, いわゆるホリベトラップを据え, T₂を新型液体窒素トラップに交換した. ホリベトラップと新型トラップの概要は Fig.3B に示した. ホリベトラップは, 東京大学海洋研究所の堀部純男名誉教授によって考案されたトラップ(Horibe, et al., 1973) で, ガス試料中の低濃度の成分を効率よく回収できる構造となっている. このトラップは, Fig.3B に示されるようにガラス管の両側から交互に2~3回凹をつけた左側の部分と荒いガラスフィルターを封入した右側の部分とからなっている. このトラッ

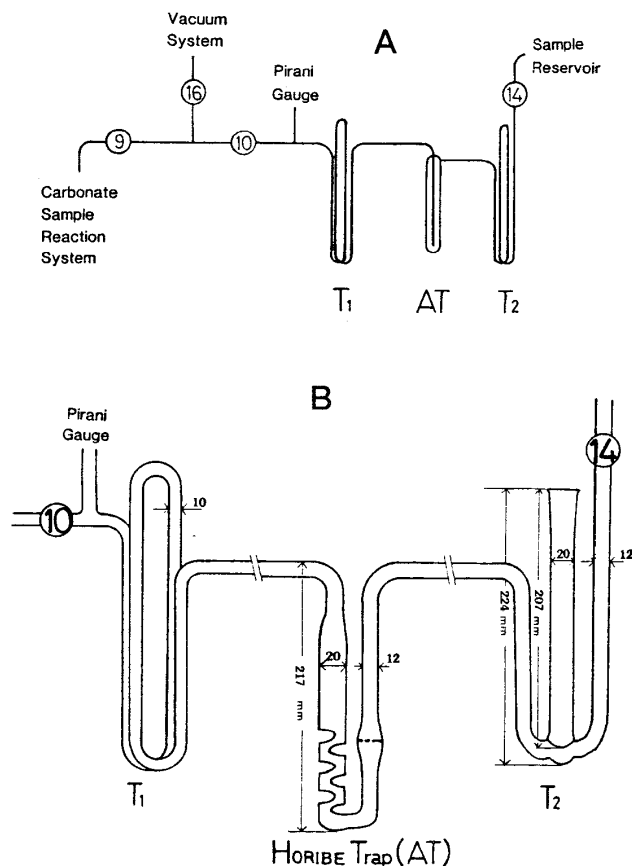


Fig. 3. A) Schematic diagram of the former purification trapping system. AT is the ethyl alcohol trap which froze by an electro-freezer. T₁ and T₂ denote the freezing traps. B) New trapping system for purification of carbon dioxide. The Horibe trap is immersed in the ethyl alcohol trap electro-frozen. New trap (T₂) is used by filling with liquid nitrogen. The temperature of the trap bottom is maintained constant despite of the level of liquid nitrogen.

プはトラップ全体を冷媒液体に浸し, 試料ガスを左側から導入すると, 試料ガスの流路がクランクしているので, まず試料ガスは強制的に何度も低温のガラス壁面に衝突し, 試料ガス中の成分ガス, 例えば水や炭酸ガスなどがトラップされる. さらに右側のガラスフィルターは, トラップ有効表面積を大きくしてトラップ効果をあげる機能と, もうひとつの機能として左側のクランクでトラップされた固体試料が, 試料ガスの流れによって剥げ落ちた場合それをトラップさせることがあげられる. 新型トラップは, Fig.3B のT₂に示され

るように外径12ミリメートル程のU型のガラス管の中央部に外径20ミリメートルの液体窒素溜めを浅く封入した構造をしている。このトラップは液体窒素温度で炭酸ガス試料をトラップさせるもので、通常のデュワービンに液体窒素を充たしてそれにトラップを浸す液体窒素トラップは、液面が最も低温であるためトラップされる成分ガスはほとんどが液面付近にトラップされる。そのためトラップしている時間が長くなると液体窒素の液面が低下するので、成分ガスをトラップしたまま排気するようなときしばしば液面をあげる必要がある。本トラップではトラップされる部位が液体窒素溜めの底になるため、液面の低下と全く無関係にトラップ温度を維持できる。このようにトラップシステムを改良して、水-炭酸ガスの分離実験を行なった。

4. 実験方法・結果・考察

今回の実験では、まず和田・他(1984a)に述べられている精製トラップラインを用いて、ペンタントラップによる水の除去、および電子冷凍機により -96°C に保たれた二重蛇管トラップ(T_1)による水の除去、さらに精製トラップラインの一部をホリベトラップと新型液体窒素トラップシステムに改良した後の水の除去によって精製された炭酸ガス中の残留水の量の測定を行なった。

以上のように、精製方法を変えて精製された炭酸ガスのなかに残っている水の量は今回、初めて水のイオンピークを捉えることにより、直接モニターすることができた。それぞれ精製され試料ガスリザーヴァーに導入された炭酸ガスはキャピラリーを通してイオン化室に導かれる。マグネットの位置およびイオン加速電圧を水イオン($m/e=18$)が捕捉できるようにセットし、水銀ポンプで試料ガス圧力(mmHg)を調整し、水イオンのピークの圧力依存性を求めた。また、水イオンのピーク感度はマグネットの位置によって大きく変わるので、マグネットを移動したときの水イオンの感度は、その度ごとにワーキングスタンダード(WSTD)中の水のピーク値を測定して求めた。試料

炭酸ガス中の水のイオンピークはバックグラウンドを差し引き実験時の感度で基準化して補正值とした。

本実験に使用した試料は国際標準試料のNBS-20炭酸カルシウム(方解石・Solenhofen limestone, Craig, 1957)で、 60.00°C の濃リン酸と反応させ炭酸ガスを生成させた。実験は以下に述べるように一連の4つのシリーズでおこなった。

EX-1: 従来の精製ラインを用いて、 n -ペンタントラップを2つ使用する従来使われていた手順で精製する実験。

Fig.3Aに示されている炭酸ガス精製ラインの真空トラップATに電子冷凍機Clyocoolを使い -96°C に保ち以下の手順で実験を行なった。

- 1) トラップシステムを 10^{-3} torrに排気し、排気系から遮断してFig.3Aの T_2 トラップに液体窒素をあてがい、コック⑩を開け試料ガスを導入し5分間トラップする。
- 2) 5分後、コック⑩を閉じ反応系と遮断して T_2 トラップの液体窒素を外し T_1 トラップにその液体窒素をあてがい、 T_2 トラップをドライヤーで暖め試料ガスを完全に T_1 トラップに移動させる。
- 3) 真空計の針が静止したら T_1 トラップの液体窒素を外し、 T_2 トラップにあてがい、すかさず用意しておいた n -ペンタントラップを T_1 トラップにあてがう。
- 4) 真空計の針が静止したら、 T_2 トラップの液面をあげ、コック⑭を開け液体窒素トラップでトラップされないガスを排気する。
- 5) 十分に排気されたら排気系と遮断し、 T_2 トラップの液体窒素を外し、だだちに試料リザーヴァーのフィンガートラップに液体窒素を注ぎ、 T_2 トラップをもうひとつ用意した n -ペンタントラップに差し替え5分間フィンガートラップの液面を徐々にあげながら炭酸ガスを完全にリザーヴァーに回収する。
- 6) 5分間経過したら、フィンガートラップを液体窒素で満たし、排気しながらリザーヴァーの水銀ポンプをあげ精製を完了する。

EX-2 : 従来の精製ラインを用いて, n-ペンタントラップを1回のみ用いた実験.

EX-1と同様の仕様で生成した炭酸ガスを分離精製した.

- 1) トラップシステムを 10^{-3} torrに排気し, 排気系から遮断してFig.3Aの T_2 トラップに液体窒素をあてがい, コック⑩を開け生成した試料ガスを導入し5分間トラップする.
- 2) 5分後, コック⑩を閉じ反応系と遮断し真空計の針が静止したら, コック⑭を開け高真空で排気する. 十分排気されたらコック⑮を閉じ排気系と遮断し T_2 トラップの液体窒素を外し, だだちに試料リザーヴァーのフィンガートラップに液体窒素を注ぎ, T_2 トラップを用意したn-ペンタントラップに差し替え, 5分間フィンガートラップの液面を徐々にあげながら炭酸ガスを完全にリザーヴァーに回収する.
- 3) 5分間経過したら, フィンガートラップを液体窒素で満たし, 排気しながらリザーヴァーの水銀ポンプをあげ精製を完了する.

EX-3 : 従来の精製ラインを用い Fig.3A の二重の蛇管である T_1 トラップに電子冷凍機Cryocool (-96°C)をセットし反応生成ガスを一回通過させて水の除去を行なった.

- 1) トラップシステムを 10^{-3} torrに排気し, 排気系から遮断してFig.3Aの T_2 トラップに液体窒素をあてがい, コック⑩を開け生成した試料ガスを5分間トラップする.
- 2) 5分後, コック⑩を閉じ反応系と遮断し真空計の針が静止したら, 高真空で排気する. 十分排気されたらコック⑭を閉じ排気系と遮断し T_2 トラップの液体窒素を外し炭酸ガスを気化させる.
- 3) 試料リザーヴァーのフィンガートラップに少量液体窒素を注ぎ, 気化させた炭酸ガス試料を5分間フィンガートラップの液面を徐々にあげながら完全にリザーヴァーに回収する.
- 4) 5分間経過したら, フィンガートラップを液体窒素で満たし, 排気しながらリザーヴァーの

水銀ポンプをあげ精製を完了する.

EX-4 : 従来の真空トラップ (Fig.3A のATトラップ) をホリベトラップに交換しCryocool (-96°C)で冷却, Fig.3Aの T_2 を新型液体窒素トラップに交換したトラップシステムを用いる. 反応生成ガスをEX-3と同様にCryocoolトラップを1回通過させて水の除去を行なった.

- 1) トラップシステムを 10^{-3} torrに排気し, 排気系から遮断してFig.2Bの新型トラップに液体窒素を約2/3満たし, コック⑩を開け生成した試料ガスを5分間トラップする.
- 2) 5分後, コック⑩を閉め反応系と遮断し真空計の針が静止したら, 液体窒素がトラップの底を覆っていることを確認したうえで排気する. 十分排気されたらコック⑭を閉じ排気系と遮断する. しばらくすると液体窒素は完全に蒸発し炭酸ガスが気化される.
- 3) 試料リザーヴァーのフィンガートラップに液体窒素を注ぎ, 気化させた炭酸ガス試料を5分間フィンガートラップの液面を徐々にあげながら完全にリザーヴァーに回収する.
- 4) 5分間経過したら, フィンガートラップを液体窒素で満たし, 排気しながらリザーヴァーの水銀ポンプをあげ精製を完了する.

以上の様に一連の実験を行ない, その結果をFig.4に示した. この図は横軸に試料炭酸ガスの試料リザーヴァー圧力 (mmHg) を取り, 横軸は質量分析計で捕捉された水イオン ($m/e=18$) の強度を感度補正をした出力電圧 (mv) で取ったものである. それぞれの水イオンの出力は圧力とほぼ比例関係にあり, 試料ガスの流量と比例していることがわかる. EX-1は従来採用してきた手順であり最も水の除去が完全と考えられる実験である. EX-2の結果からペンタントラップは一回でも十分に水を除去することができることがわかる.

EX-3の実験とEX-4の実験は, 蛇管トラッ

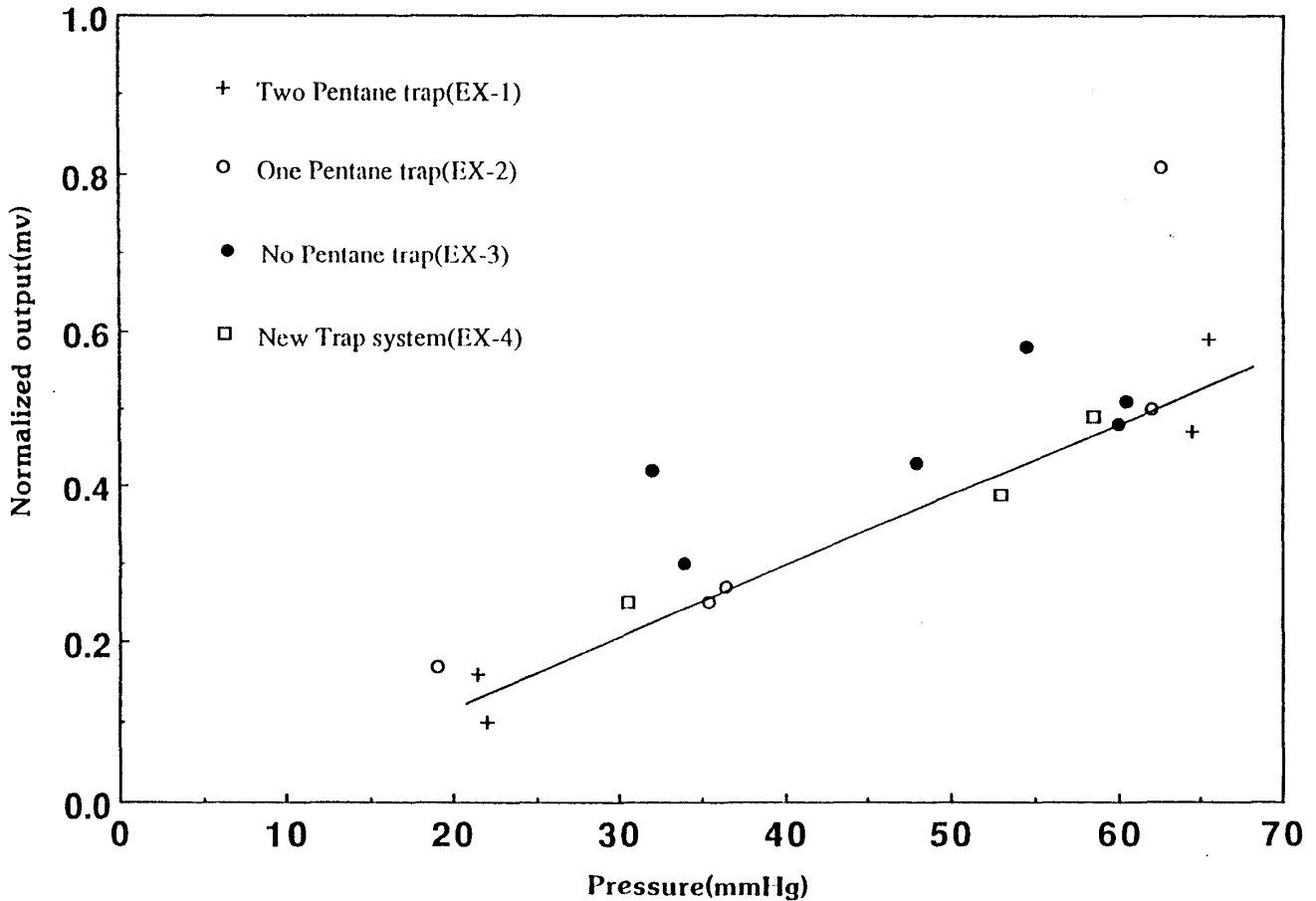


Fig. 4. Relationship between the pressure of carbon dioxide purified and the normalized output of water ion ($m/e=18$). The diagonal line indicates the least fitted line of EX-1 where the content of water in the carbon dioxide sample gas is minimized.

プとホリベトラップの効果の違いを表わしている。EX-3の結果は他の実験に比べて分散しているが、全て従来採用していた精製方法に比べて水の残留量は明らかに高いことがわかる。ホリベトラップを用いたEX-4は従来の精製方法と差異が認められないことから、明らかにホリベトラップが水の除去に有効であることを示している。またこれらの結果から、ペンタントラップを使わず、 -96°C のホリベトラップを1回通すだけで十分に水が除去されていることがわかった。

このようにEX-4のホリベトラップと新型トラップを使った水除去は、従来の方法と比べて差異の無いことがわかった。本法を採用することによって、ペンタンを使う煩雑さが解消され、消費する液体窒素の量も半分以下に節約できる。しか

し、試料ガスに硫化水素や亜硫酸ガスなどの不純ガスが含まれている場合は、本法のように -96°C のアルコールトラップではそれらのガスの蒸気圧が高くて完全に取り除くことができない。実際に堆積物中から取り出した有孔虫の殻の測定をしてみると、試料によってはここに述べたような、新型アルコールトラップとホリベトラップを使用した精製システムで精製した炭酸ガスのチャンネル[III]で観測されるゼロ点トレースは、安定せずドリフトする。そのような場合には新型トラップに液体窒素で完全にトラップし、一度真空ポンプで排気したのち、従来と同様に用意したペンタントラップを一回操作することにより、トレースは安定し、不純ガスによる影響を完全に取り除くことができた。

謝 辞

この報告を書くにあたって、東京大学海洋研究所の岡田 誠、国際日本文化研究センターの北川浩之の両氏には草稿を査読していただいた。記して感謝いたします。

文 献

- CRAIG, H.(1957), Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochin. Acta*, **12**, 133-149.
- HORIBE, Y., SHIGEHARA, K. and TAKAKUWA, Y. (1973), Isotope separation factor of carbon dioxide-water system and isotopic composition of atmospheric oxygen. *Jour. Geophys. Res.*, **78**, 2625-2629.
- 和田秀樹・新妻信明・斉藤常正 (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.
- ・藤井 昇・新妻信明 (1984 a), MAT 250 による超微量炭酸ガス試料の安定同位体比測定法. 静大地球科学研報, **10**, 103-112.
- ・伊藤良三・秋山文孝 (1984 b), 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.