

静岡大学MAT-250質量分析計によるドロマイト試料の測定法

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学地球科学教室 公開日: 2011-11-07 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 坪井, 辰哉, 柏木, 麻美, 宇都宮, 正志, 和田, 秀樹, Satish-Kumar, M., 新妻, 信明 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00006211

静岡大学 MAT-250 質量分析計によるドロマイト 試料の測定法

坪井辰哉¹・柏木麻美²・宇都宮正志³・和田秀樹²
M. Satish-Kumar²・新妻信明²

Dolomite sample measurements using MAT-250 mass-spectrometer at Shizuoka University

Tatsuya Tsuboi¹, Asami Kashiwagi², Masayuki Utsunomiya³, Hideki Wada²,
M. Satish-Kumar² and Nobuaki Niitsuma²

Abstract In this paper, we report the procedure for carbon and oxygen isotopic measurement of small amount of dolomite powder using IR-MS system, MAT-250 at Shizuoka University. Although the dolomite samples had been measured using a batch method, we tried to prepare the carbon dioxide gas of dolomite sample using the existing online carbonate (calcite) sample preparation system. The examined analytical conditions are (1) set reaction vessel temperature 100 °C and (2) set reaction time more than 60 minutes. In addition, we describe the operation manual for precise measurement of small amount of carbon dioxide, derived from carbonate minerals reacted with conc. phosphoric acid or carbon dioxide prepared offline and stored in a glass tube. We hope that this paper helps the users to understand of the usage of the mass-spectrometer.

Key words: stable isotope, carbon, oxygen, dolomite, online preparation

緒言

安定同位体比の測定は、質量分析計を用いて行われる。質量分析計には、様々な機種があるが、質量分析法は、同位体の存在比を測定するための方法として、有効な方法である。図1には、静岡大学 MAT-250 質量分析計の全体像を示した。扇形磁場型の質量分析計は、磁場中で、電荷を帯びた原子や分子を加速し、その質量に応じて分離する装置である。静岡大学 MAT-250 質量分析計では、高真空に保たれたイオン化室で、導入した二酸化炭素ガ

スをタングステンフィラメントから発生した電子によりイオン化し、約6kVの高電圧を加えて加速させ、磁場中に導入し、イオン分子の質量に応じた曲率で曲げられたイオンビームをイオンコレクターで計測する。自然界における安定同位体比の微細な違いを精密測定するために、Nier-McKinney型と呼ばれる複式試料ガス導入 (Dual Inlet) 装置を配備しており、その原理や分析上の基本的技術については、和田ほか (1982, 1984a, b, 1991, 1996) や長井・和田 (1993) や Wada & Ito (1990) 等で報告されている。試料ガス導入 (Inlet) 装置は、2つの試料

¹ 静岡大学大学院理学研究科, 〒422-8529 静岡市駿河区大谷 836

¹ Graduate School of Science, Shizuoka University, 836 Oya, Suruga-ku, Shizuoka, 422-8529 Japan
E-mail: r0134010@ipc.shizuoka.ac.jp (T. T.), seh-wada@ipc.shizuoka.ac.jp (H. W.)

² 静岡大学理学部地球科学教室, 〒422-8529 静岡市駿河区大谷 836

² Institute of Geosciences, Shizuoka University, 836 Oya, Suruga-ku, Shizuoka, 422-8529 Japan

³ 横浜国立大学環境情報学府, 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-1

³ Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University, 79-1 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, 240-8501 Japan

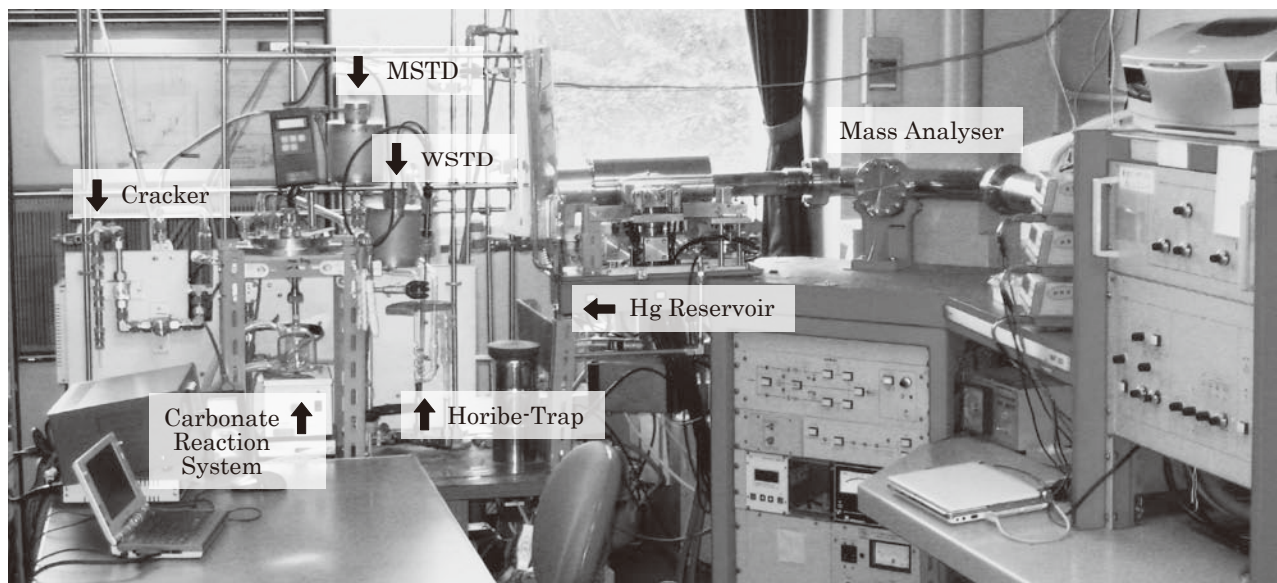


図1 静岡大学MAT-250質量分析計の全体像。

Fig. 1 General view of the MAT-250 mass-spectrometer at Shizuoka University.

ガス導入部をもち、それぞれリファレンスガスと未知試料ガスを導入し、2つのガスを交互にイオン化室に導入する。これにより、イオン化効率を一定に保ったまま、安定な出力を得ることができる (Nier *et al.*, 1947)。

静岡大学では、1980年代初頭から、微量二酸化炭素ガスによる炭素・酸素安定同位体比の精密測定を可能にするための装置の改良を行っており、数多くの実績を積んできた (Wada, 1988; Satish-Kumar *et al.*, 1998; Satish-Kumar & Wada, 2000)。静岡大学に設置されている質量分析計は、当時Finnigan MAT社製のMAT-250質量分析計であり、装置の概要や改良点、試料導入装置等のコンピュータ制御化については、既に報告されている (和田ほか, 1982, 1984a, b, 1991, 1996; 長井・和田, 1993; Wada & Ito, 1990)。

静岡大学MAT-250質量分析計における炭酸塩試料の炭素・酸素安定同位体比の測定に関して、試料ガス導入 (Inlet) 装置の操作手順は、カルサイト試料やアラゴナイト試料の測定のために設計されている。そのため、ドロマイトなど、濃リン酸との完全反応までの時間が長い試料の測定には、個別密封反応浴槽法 (バッチ法) が用いられ (長井・和田, 1993)、炭酸塩反応装置を用いたドロマイト試料の測定方法は、確立されていなかった。しかし、Swart *et al.* (1991) によると、個別密封反応浴槽法を用いた酸素安定同位体比の測定値には、0.2~0.4%の系統的な変動が指摘されている。そのため、正確な測定のためには、濃リン酸反応浴槽法を用いてオンラインでドロマイト試料と濃リン酸を反応させ、発生した二酸化炭素ガスを質量分析計に直接導入し、測定を行うべきである。そこで、炭酸塩試料測定のための既存のマニュアルを用いて、ドロマイト試料の炭素・酸素安定同位体比を測定する方法について検討した。

本報告では、ドロマイト試料を測定するための既存の

マニュアルの修正点について報告する。また、本報告は、静岡大学MAT-250質量分析計を初めて使用する学生を含めた利用者に向け、コンピュータ操作による試料ガス導入装置の利用のための解説を加え、測定に至る手順を理解することができるようにした。安定同位体測定の基礎的な解説も含めて、実践的なマニュアルとなるように仕上げた。

静岡大学MAT-250の概要

MAT-250質量分析計は、1950年代に開発され、1981年に静岡大学に設置された。MAT-250質量分析計には、イオンビームの微小電流を計測するコレクターと増幅器の組が3組設置されている。MAT-250質量分析計の磁場には、永久磁石が用いられており、イオン加速電圧 (~10kV) を変化させることによって、イオン質量数 (m/e) 28から70までの測定したい質量数に合わせて調整することが可能である。静岡大学MAT-250質量分析計は、二酸化炭素ガス (質量数44, 45, 46) の測定用にコレクターの位置を調節してある。質量分析計本体の基本的な設計については、大きな変更点はない。

試料ガス導入 (Inlet) 装置の概念図を図2に示した。静岡大学MAT-250質量分析計の試料ガス導入装置は、真空ラインの一部分を除いて金属製とし、また、バルブには、圧縮空気 (~3.75気圧) によって開閉する金属製のペローズ型真空バルブを使用している (和田ほか, 1996)。バルブの開閉は、コンピュータ制御による。また、未知試料ガス側のリザーバーは、ステンレス製の溶接ペローズにガラス製の水銀ポンプを接続した水銀溜めをステップモーターで上下させ、試料ガスの体積を変化させることで圧力調整を行う (和田ほか, 1982)。

静岡大学MAT-250質量分析計の使用には、試料ガス

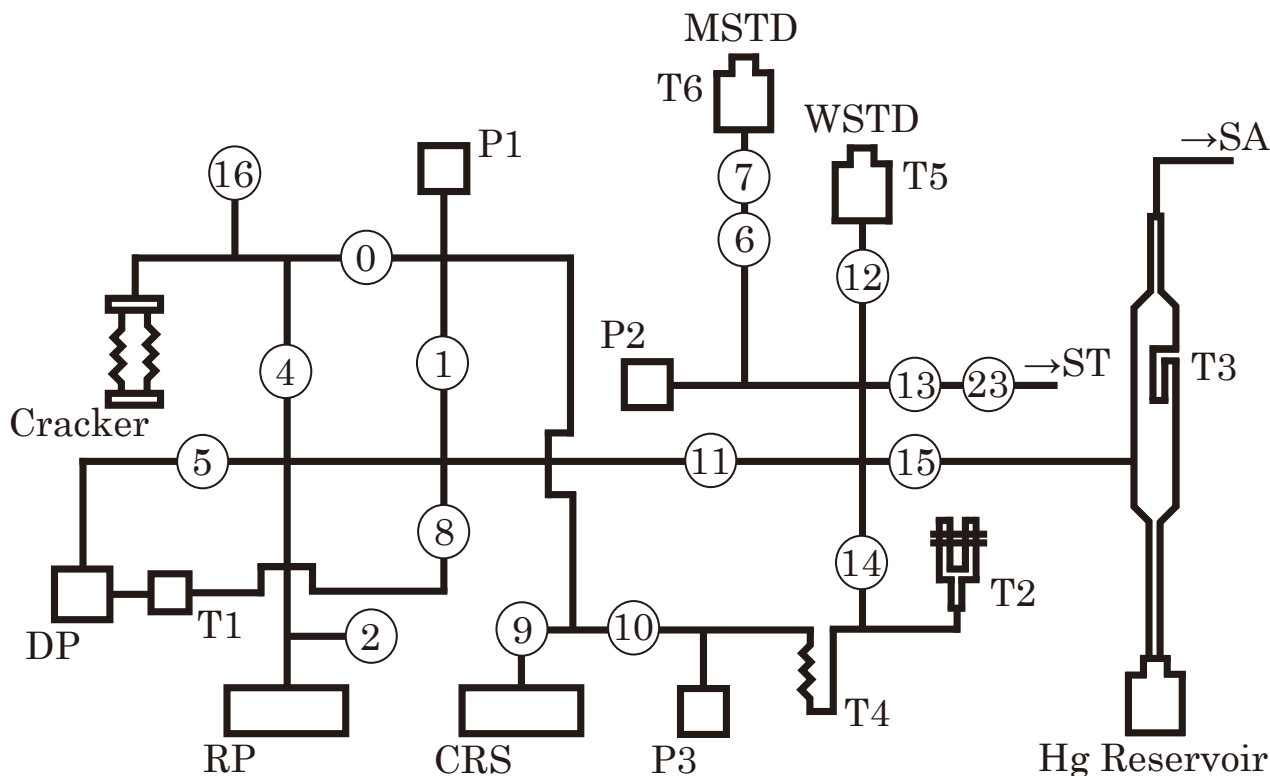


図2 試料ガス導入装置の概念図。数字はバルブ、Pは圧力計、Tはトラップ、DPはDiffusion Pump、RPはRotary Pump、CRS (Carbonate Reaction System)は炭酸塩反応装置、Crackerは二酸化炭素ガス試料導入部、WSTDはワーキングスタンダードガスリザーバー、MSTDはマシンスタンダードガスリザーバーである。

Fig. 2 Schematic diagram of the inlet system for MAT-250 mass spectrometer at Shizuoka University. Encircled numbers indicate the pneumatic bellows valves. P1 – P3: Pirani gauge. DP: Diffusion Pump. RP: Rotary Pump. CRS: Carbonate Reaction System. Cracker: extraction apparatus for sealed gas sample in a glass tube. T1 – T6: traps. Horibe trap (T4) removes water vapor using chilled n-pentane slush. WSTD: working standard gas reservoir. MSTD: machine standard gas reservoir.

導入装置のコンピュータ操作と、各操作の意味について十分に理解しておく必要がある。試料ガス導入装置についての詳細は、のちに詳しく述べることにする。

標準物質と国際標準物質と研究室標準試料

炭素・酸素安定同位体比の測定には、米国・南カロライナ州のPeeDee層から産出する箭石化石 (PDB) を標準物質として使用する。PDBは、すでに使い尽くされてしまっており、代替物質としてPDBとの同位体比の差が既知の国際標準物質 (NBS) を利用している。オーストリア・ウィーンに本部を置く国際原子力機関 (IAEA) が配布している標準物質には、炭素・酸素安定同位体比の測定用としてNBS-18, NBS-19, NBS-20, NBS-21 (NBS-18, NBS-19, NBS-20は炭酸塩, NBS-21は石墨) がある。現在、NBS-18, NBS-19, NBS-21が入手可能である。標準物質であるPDBに対する各NBS試料の推奨値は、ヘフス (2007) にまとめられている。また、酸素安定同位体比の測定のための標準物質には、PDBのほかに標準平均海水 (SMOW) がある。

静岡大学MAT-250質量分析計では、常時測定用のリファレンスガス側のリザーバーに導入する二酸化炭素ガ

スをワーキングスタンダード (WSTD) ガスと呼び、国際標準物質 (NBS-20) の産地でもある南ドイツ・ババリア地方のゾルンホーフェンに産出する石灰岩 (Solnhofen limestone; 始祖鳥化石と石版の産出地として有名。鉱物名はカルサイト) を濃リン酸と反応させて発生した二酸化炭素ガスを使用している。WSTDガスは、未知試料ガスの測定の開始前にリファレンスガス側のリザーバーに導入し、未知試料ガスの測定の終了後に再びWSTDリザーバーに回収する。このため、WSTDガスの長期にわたる使用は、同位体組成の変化を伴った絶対量の減少を引き起こす。WSTDガスの同位体比の変化を監視するために、測定日の最初と最後に、マシンスタンダード (MSTD) ガスと呼んでいる二酸化炭素ガス (WSTDガスと同様の処理を行った二酸化炭素ガス) を測定することによって、WSTDガスの同位体比の変化の有無を確認することとしている。MSTDガスは、MSTDリザーバーから一部分を切り出し、分割して、未知試料ガス側のリザーバーに導入し、測定終了後に排気する。これにより、MSTDリザーバー内の二酸化炭素ガスの同位体比を変化させずに、WSTDガスの長期変化を監視することが可能となる。

また、炭素・酸素安定同位体比の正確な測定のために、

国際標準物質であるNBS-19およびNBS-20の測定を行い、必要に応じて補正を行っている。

炭酸塩反応装置

炭酸塩試料の炭素・酸素安定同位体比の測定には、和田ほか（1982）のFigure 7に示した炭酸塩反応装置を使用する。炭酸塩反応装置は、濃リン酸反応浴槽の真上に設置した回転試料台に、最大24個の試料を設置できる。炭酸塩試料は、1試料毎に濃リン酸反応浴槽に投下し、外部のオイルバスで恒温（通常は60°C）に保たれた反応容器内で反応させる。市販の正リン酸（オルトリン酸）は、濃度85%のシロップ状の液体であるが、安定同位体比の測定に使用するリン酸は、濃リン酸（conc. phosphoric acid）であり、正リン酸に五酸化リンと三酸化クロムを定量加えて縮合反応させたのち、専用の真空容器内で保管している（詳細については、和田ほか（1982）を参照のこと）。

正リン酸の縮合反応によって生成される濃リン酸は、ピロリン酸が主成分で、飽和蒸気圧が低いいため、真空中で炭酸塩と反応させるのに適している。縮合反応が十分でなく、正リン酸の割合が多いと、結晶化することがある。



100%リン酸（100% phosphoric acid）としばしば論文に書かれることがあるが、これは正リン酸溶液に含まれる15%の水に五酸化二リン（ P_2O_5 ）を化学量論的に加えた液体のことを言う。しかし、100%リン酸（正リン酸；融点42.35°C、無色の結晶性固体）は、冬季などに低温で放置すると結晶化してしまうため、安定同位体比の測定には用いられない。

炭酸塩試料と濃リン酸の反応では、炭酸塩中の酸素原子のうち、2/3が二酸化炭素ガスに、1/3が水に移動する。



そのため、二酸化炭素ガスの酸素安定同位体組成は、温度に依存して大きな同位体分別を生じる。ゆえに、標準物質と同じ炭酸塩試料（カルサイト）からなる未知試料の場合、一定の反応温度の条件で発生した二酸化炭素ガスを測定する必要がある。

しかし、ドロマイト試料と濃リン酸の完全反応には、カルサイト試料に比べてより長い反応時間を必要とする。そのため、ドロマイト試料などの炭素・酸素安定同位体比を測定する場合には、反応温度を上げることによって完全反応までの時間を短縮する、反応時間を長くするなどの作業が必要になる。

未知試料ガスの導入方法

静岡大学MAT-250質量分析計の試料ガス導入（Inlet）装置には、炭酸塩反応装置（Carbonate Reaction System, CRS; 図2）のほかに、二酸化炭素ガスを発生させ、外径6 mm φもしくは9 mm φのガラス管に封入した試料を真

空中で割り、ガラス管内の二酸化炭素ガスを導入するための二酸化炭素ガス試料導入部（Cracker, 図2）が設置されている。

炭酸塩反応装置や二酸化炭素ガス試料導入部から導入された二酸化炭素ガスは、ホリベ（堀部）トラップを利用した冷却分離装置内を通過させる過程で水を除去し、純粋な二酸化炭素ガスに精製している。ホリベトラップは、冷却したn-ペンタン（-128°C）によってガラス内壁面を低温に保っている（和田ほか, 1991）。精製した二酸化炭素ガスは、MAT-250質量分析計の未知試料ガス側のリザーバーに導入する。水の存在は、質量分析の際に質量数45の出力に影響を与えることがあるため、冷却分離装置の温度調節が極めて重要である。

冷却したn-ペンタンを利用した冷却分離装置は、通常、硫黄成分（主に SO_2 ）を含むガスからの二酸化炭素ガスの精製に利用されるが、ここでは水蒸気圧をより低くするために利用している。

炭酸塩反応装置を使用せずに、別途に二酸化炭素ガスを発生させる方法については、既にいくつか報告している。変成岩中のグラファイト試料等を二酸化炭素ガス試料として生成する方法については、和田ほか（1984b）に述べられている。また、セルロース（植物組織）や堆積物中の炭質物、大気中のブラックカーボン等の炭素同位体比を測定するための不純物の除去方法や燃焼条件については、青木ほか（1995）に述べられている。さらに、海水中の溶存無機炭素の二酸化炭素ガス抽出法については、土屋・和田（2002）に述べられている。

インレット装置の操作手順

静岡大学MAT-250質量分析計には、試料ガス導入（Inlet）装置の操作を標準化したマニュアルが作成されている。試料ガス導入装置の立ち上げからWSTDガスの導入、MSTDガスの導入と測定、未知試料ガスの測定、WSTDガスの回収、試料ガス導入装置の終了までの各手順は、すべてコンピュータ制御で行われる。また、炭酸塩反応装置（CRS）と二酸化炭素ガス試料導入部（Cracker）の2種類のガス導入方法に応じて、試料ガス導入装置の操作法を選択できる。付録1に手順の一覧を示した。

ドロマイト試料の測定のための検証実験

炭酸塩試料のうち、カルサイト試料やアラゴナイト試料の粉末は、60°Cの濃リン酸と15分以内に完全反応する（McCrea, 1950; 和田ほか, 1982）。しかし、ドロマイト試料の粉末は、25°Cの濃リン酸と72時間反応させても完全反応せず（Epstein *et al.*, 1964）、50°Cの濃リン酸との完全反応にも24時間を要する（Al-Aasm *et al.*, 1990）。そのため、ドロマイト試料の炭素・酸素安定同位体比を測定する場合には、和田ほか（1982）に述べられている方法に従って次々に粉末試料を炭酸塩反応装置（CRS）に投下させると、試料と濃リン酸との反応が十分でない（反応時間は20～30分）ために、正確な安定同位体比が得られない。長井・和田（1991）は、個別密封反応浴槽法

における反応温度を100°Cとしたことから、炭酸塩反応装置のオイルバスの温度を100°Cに設定し、反応時間についての検証を行った。

ドロマイト試料と濃リン酸の完全反応までに長時間を有することは、先にも述べた。このため、既存のマニュアルに従うと、時間内に反応せずに濃リン酸内に残存したドロマイトは、次の測定試料の反応時間にも反応し続けることになり、次の試料の測定結果に影響を与える可能性がある。そこで、残存ドロマイトが、次の測定試料に与える影響を検証するために、ドロマイト試料とNBS-20を交互に測定し、ドロマイト試料の完全反応までの時間について検証した。ドロマイト試料には、インド・ナルマダ川で採取されたドロマイト大理石を用いた。

ドロマイト試料とNBS-20の交互測定の結果について、NBS試料の同位体比の推奨値からのずれは、濃リン酸内の残存ドロマイトの反応によって発生した二酸化炭素ガスによるものと仮定し、マスバランス計算をもとに、濃リン酸内の残存ドロマイト試料の残存率（残存ドロマイト量/測定に用いたドロマイト量 (%)）を算出した。図3には、ドロマイト試料の反応時間と残存率の関係を示した。ドロマイト粒子が均質である場合、ドロマイトと濃リン酸の反応は、表面積と関連するため、およそ反応時間に比例すると考えられる。また、発生した二酸化炭素ガスは、液体窒素を用いてすべて回収し、質量分析計に導入することから、反応時間と残存率には、負の相関がみられるはずである。検証実験の結果からも、反応時間と残存率には、相関がみられるようである。また、反応時間に常時攪拌を続けた場合、ドロマイト試料の完全反応までの時間が短縮され、およそ60~70分で

残存ドロマイトの影響がなくなることが示唆される（図3）。

上記の検証実験の結果を実際の試料を用いて確認するために、濃リン酸反応浴槽の温度を100°Cとし、新たに反応時間を30分（既存のマニュアルにおいて、反応時間は、30分程度であるので、合計の反応時間は、60分程度となる）設定し、その他の操作は、既存のマニュアルに従ってドロマイト試料とNBS-20を交互に測定した。また、比較のために、濃リン酸反応浴槽の温度を60°Cとした場合についても同様に測定した。測定試料は、フィリピン・レイテ島のBuhoc pointで採取された亀甲石と呼ばれるノジュールである。海岸に露出する直径約2 mの円形の炭酸塩で、個々に亀の甲羅様の割れ目が入っている（図4）。亀甲石試料は、デンタルドリルで削り取り、メノウ乳鉢で磨り潰して均質化したものを用いた。粉末の一部分についてXRD粉末実験を行い、主要構成鉱物がドロマイトであることを確認した（図5）。安定同位体比の

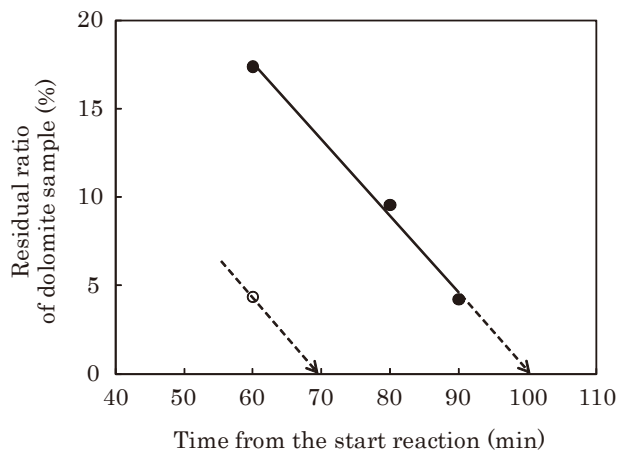


図3 ドロマイト試料と濃リン酸の反応時間と残存量の関係。黒丸は、濃リン酸反応浴槽の温度100°C、攪拌なしの場合。直線は、回帰直線を示す。白丸は、濃リン酸反応浴槽の温度100°C、攪拌ありの場合。波線は、攪拌なしの場合の回帰直線を平行移動した直線を示す。

Fig. 3 The relationship with the reaction time and the residual ratio of dolomite sample. ●: Acid temperature = 100°C and unstirred. Solid lines indicate regression line. ○: Acid temperature = 100°C and stirred. Dotted lines indicate the translation lines of the regression lines.



図4 フィリピン・レイテ島で採取した亀甲石試料。スケールは、ハンマー（約30cm）。

Fig. 4 “Kikkou-boulder” sample taken from Leyte Island, Philippines. Scale: Rock hammer in the boulder is about 30cm long.

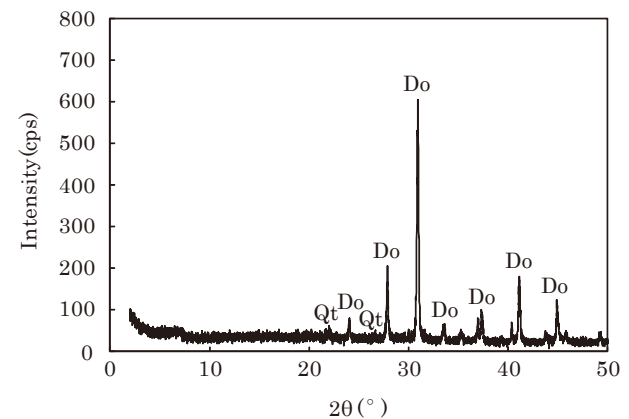


図5 亀甲石試料のXRD粉末実験の結果。Doは、ドロマイトのピーク。Qtは、石英のピーク。

Fig. 5 XRD result of “kikkou-boulder” sample. Do: dolomite. Qt: quartz.

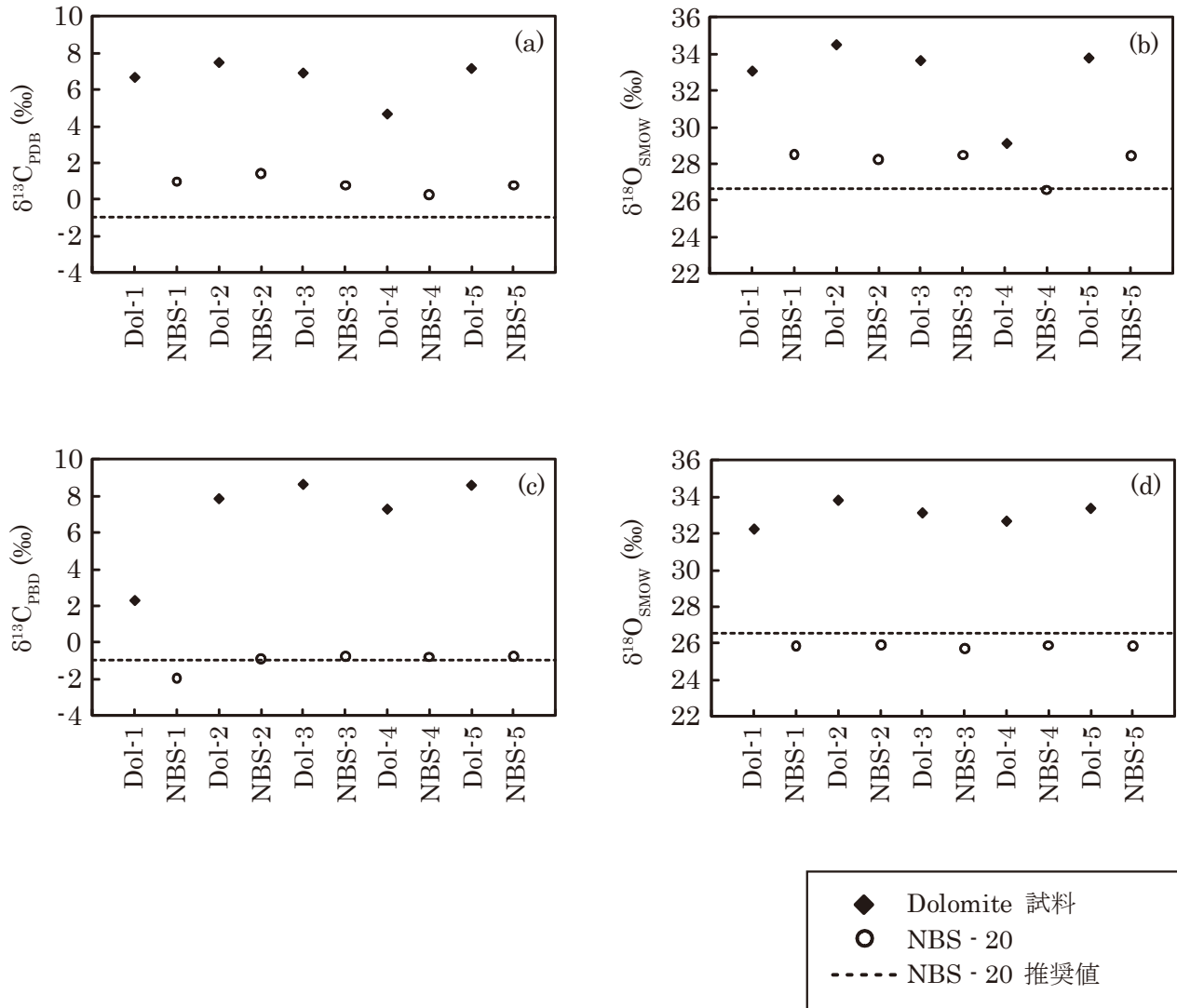


図6 ドロマイト試料とNBS-20の交互測定の結果。(a)と(b)は、濃リン酸反応浴槽の温度が 60°C の場合。(c)と(d)は、濃リン酸反応浴槽の温度が 100°C の場合。

Fig. 6 Result of mass spectrometry. (a) (b): acid temperature = 60°C . (c) (d): acid temperature = 100°C .

測定には、およそ $0.1\sim 0.2\text{ mg}$ (CO_2 ガス量にしておよそ $20\sim 40\ \mu\text{l}$)の粉末試料を使用した。

60°C の条件における測定結果を図6a, 6bに、 100°C の条件における測定結果を図6c, 6dに示した。なお、ヘフス(2007)によれば、 60°C の反応条件におけるNBS-20の推奨値は、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -1.06\text{‰}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 26.64\text{‰}$ である。

60°C の条件におけるNBS-20の測定値の平均値は、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = 0.85 \pm 0.42\text{‰}$ ($n = 5$)と $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 28.05 \pm 0.83\text{‰}$ ($n = 5$)であった。NBS-20の推奨値と比較すると、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値と $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 値ともに、直前のドロマイイト試料の測定値の側(高い値の側)に移動している。すなわち、 60°C の条件では、ドロマイイト試料が反応時間内に完全反応せず、次の測定試料であるNBS-20の反応時間にもドロマイイト試料の反応が継続し、両方の二酸化炭素ガスが混合したことによって、NBS-20の値が推奨値に一

致しなかったと考えられる。

100°C の条件におけるNBS-20の測定値の平均値は、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -1.09 \pm 0.45\text{‰}$ ($n = 5$)と $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 25.83 \pm 0.06\text{‰}$ ($n = 5$)であった。NBS-20の推奨値と比較すると、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値は、推奨値とほぼ一致していた。 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 値は、推奨値と比較して1%程度低い値を示した。炭酸塩試料の酸素安定同位体比には、温度依存性があることから、得られた酸素安定同位体比の測定値の推奨値からの差は、温度依存性を反映した可能性がある。したがって、 100°C の条件では、前試料(ドロマイイト試料)の影響をほとんど受けずにNBS-20の測定がなされたと推定される。

ドロマイイト粉末試料 0.2 mg 以下であれば、濃リン酸反応浴槽の温度を 100°C に設定し、反応時間を $60\sim 70$ 分間(濃リン酸反応浴槽内を攪拌)にすることによって、既存のマニュアルを利用した測定が可能である。

圧力効果とオフセット

複式試料導入法による同位体比の測定は、キャピラリーを絞る（コンストリクションという）ことにより、リファレンスガスと未知試料ガスの流量を等しくして測定するのが原則である。これは、キャピラリーから押し出されたリファレンスガスや未知試料ガスを、粘性流体として同位体分別を起こさずにイオン化室に導入させるためである。複式試料導入（Dual Inlet）装置では、等しいガス圧力で導入された標準試料ガスと未知試料ガスが、同一のイオン化室でイオン化されるため、試料導入やイオン化室における同位体分別は相殺されるであろう。しかし、ガス圧力が異なる場合、キャピラリー内の粘性流分子流の割合が異なり、安定同位体比の測定の結果は、圧力差に応じて見かけ上変化することが予想される（和田ほか, 1984a）。

測定中のガス圧の減少量は、キャピラリーからのガス流出速度に依存する。試料ガスが十分量に確保できる場合、試料ガスの圧力変化は無視できるが、微量ガスの測定の場合、測定中に明らかな変化が認められる。静岡大学MAT-250質量分析計では、未知試料ガスのガス量が標準状態で約5 μl 、ガス流出速度約10 $\mu\text{l}/\text{hour}$ の条件で、質量数45の出力は、導入直後に1.3 volt程度の時、約20分間後の測定終了時には、1.0 volt程度まで低下する。結果として、標準試料ガスと未知試料ガスの圧力差の変化が、安定同位体比の測定値の変化として現れることがあり、この現象を圧力効果と呼ぶ。静岡大学MAT-250質量分析計において、水銀柱でガス圧力を調整している理由は、圧力調整装置において、ガス流による圧力減少を補うようにHgポンプが作用し、測定中の圧力低下を小さくしているためである（和田ほか, 1982）。

圧力効果が大きい場合には、コレクターで捕捉するバックグラウンド補正時の出力値にオフセット（微量なゲタに相当する電位値）を与えることによって、未知試料ガスのガス圧力の減少に伴う標準試料ガスとの圧力差による見かけ上の同位体比の変化を補正することができる（和田ほか, 1984a）。これまでに、圧力効果の補正については何度も行われてきた。

圧力効果の有無は、バックグラウンドを初期設定値に保ったまま、標準ガスの質量数45の出力に対して、未知試料ガスの出力差を-0.2 volt, 0 volt, +0.2 voltに変化させて測定することによって調べられる。2010年度の静岡大学MAT-250質量分析計の修理時に実施した圧力効果の観測結果を図7に示した。観測の結果、炭素安定同位体比に0.55‰/0.1 volt、酸素安定同位体比に0.46‰/0.1 voltの圧力効果が確認された。そこで、質量数45と質量数46の出力に、それぞれ+5.9 mVと+5.4 mVのオフセットを加えた。オフセット後の圧力効果の観測結果について図7に示した。その結果、炭素・酸素安定同位体比の圧力効果は、それぞれ0.00‰/0.1 voltと0.02‰/0.1 voltであった。静岡大学MAT-250質量分析計による微量ガス（5 μl 以下）の測定では、実質的な圧力差の変化幅が0.3 volt以下である。また、静岡大学MAT-250質量分析計の分析精度は、 $\pm 0.05 \sim 0.1\%$ （1 σ ）程度である。

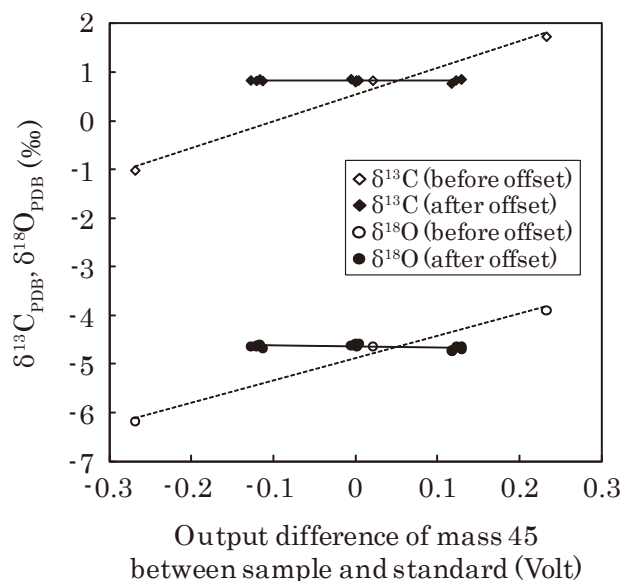


図7 標準試料（WSTD）ガスに対して未知試料ガスのガス圧力を変化させたときの炭素・酸素安定同位体比の変化。破線は、圧力効果の補正なしの時の回帰直線。実線は、圧力効果の補正後の回帰直線。

Fig. 7 Pressure effect of carbon and oxygen isotopic ratio and offset effect via pressure difference between standard (WSTD) and sample gases. Dotted lines indicate regression line without offset. Solid lines indicate regression line offset values [45] = +5.9 mV and [46] = +5.4 mV.

したがって、微量ガス（5 μl 以下）の測定による圧力効果の影響は、分析精度内であり、微量試料についても同等の精度での測定が可能である。なお、オフセットの原理については、和田（1992）を参考のこと。

まとめ

ドロマイトと濃リン酸の完全反応には、長時間を要する。そのため、ドロマイト試料の炭素・酸素安定同位体比測定には、個別密封反応浴槽法（バッチ法）が用いられてきた。そこで、本報告では、既存のマニュアルを利用して、オンラインでドロマイト試料の前処理を行い、質量分析計に直接導入する方法について報告した。

オンラインでドロマイト試料を前処理するためには、ドロマイト試料と濃リン酸の完全反応までの時間を短縮する必要があった。そこで、ドロマイト試料の完全反応までに要する時間について検証した。検証実験の結果、濃リン酸反応浴槽の温度を100°Cに設定することによって、ドロマイト試料が60～70分程度で完全反応することが示唆された。

検証実験の結果をもとに、濃リン酸反応浴槽の温度を100°C、反応時間をおよそ60分として、ドロマイト試料とNBS-20を交互に測定した結果、NBS-20の測定結果は、推奨値とほぼ一致（酸素安定同位体比については、温度依存性を考慮）したことから、炭酸塩試料の測定のための既存のマニュアルを用いてドロマイト試料を測定

することが可能であると推定される。ただし、酸素安定同位体比の温度依存性による同位体分別について考慮する必要がある。

謝辞

本報告の執筆にあたり、多くの方々の援助をいただいた。横浜国立大学の間嶋隆一教授には、炭酸塩反応装置の導入に関するご支援をいただいた。当時、静岡大学の学生であった、奥田啓太氏と長田雄佑氏には、質量分析計の使用方法についてご教授いただいた。山形大学の加藤和浩博士、産業技術総合研究所の高橋浩博士、静岡大学の宗林留美博士には、原稿を査読していただき、貴重なご意見やご指摘をいただいた。そのほか、ご協力いただいた方々に感謝申し上げます。

引用文献

- Al-Aasm I. S., Taylor B. E. & South B. (1990), Stable isotope analysis of multiple carbonate samples using selective acid extraction. *Chemical Geology* (Isotope Geoscience Section), **80**, 119–125.
- 青木 浩・和田秀樹・新妻信明 (1995), 最終氷期の古富士泥流中に発見された埋没ヒノキ年輪の炭素同位体組成, 静岡大学地球科学研究報告, **22**, 37–46.
- Epstein S., Graf D. L. & Degens E. T. (1964), Oxygen isotope studies on the origin of dolomites. In: Craig H., Miller S. L., Wasserburg G. J. (eds.) *Isotopic and Cosmic Chemistry*, North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 168–180.
- ヘフス, J. 著, 和田秀樹・服部陽子訳 (2007), 同位体地球化学の基礎. シュプリンガー・ジャパン, 東京, 383p.
- McCrea J. M. (1950), On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Journal of Chemical Physics*, **18**, 849–857.
- 長井洋一・和田秀樹 (1993), 微量ドロマイト試料同位体測定法の開発と応用. 静岡大学地球科学研究報告, **19**, 25–34.
- Nier A. O., Ney E. P. & Inghram M. G. (1947), A null method for the comparison of two ion currents in a mass spectrometer. *Review of Scientific Instruments*, **18**, 294–297.
- Satish-Kumar M. & Wada H. (2000), Carbon isotopic equilibrium between calcite and graphite in Skallen Marbles, East Antarctica: evidence for the preservation of peak metamorphic temperatures. *Chemical Geology*, **166**, 173–182.
- Satish-Kumar M., Yoshida M., Wada H., Niitsuma N. & Santosh M. (1998), Fluid flow along microfractures in calcite from a marble from East Antarctica: Evidence from gigantic (21‰) oxygen isotopic zonation. *Geology*, **26**, 251–254.
- Swart P. K., Burns S. J. & Leder J. J. (1991), Fractionation of the stable isotopes of oxygen and carbon in carbon dioxide during the reaction of calcite with phosphoric acid as a function of temperature and technique. *Chemical Geology*, **86**, 89–96.
- 土屋理恵・和田秀樹 (2002), 加速器質量分析計による¹⁴C測定のための海水溶存無機炭素真空抽出法. 静岡大学地球科学研究報告, **29**, 113–118.
- Wada H. (1988), Microscale isotopic zoning in calcite and graphite crystals in marble. *Nature*, **331**, 61–63.
- 和田秀樹 (1992), 微量炭素の安定同位体比測定法と地球科学. 名古屋大学年代測定資料研究センター報告書 (シンポジウム論文集), 53–65.
- 和田秀樹・藤井 昇・新妻信明 (1984a), MAT250による超微量炭酸ガス試料の安定同位体比測定法. 静岡大学地球科学研究報告, **10**, 103–112.
- Wada H & Ito R. (1990), Stable isotope analysis of small amount of carbon dioxide and its application to the micro scale zoning of graphite crystals in metamorphic rocks. *Journal of Mass Spectroscopy Society of Japan*, **38**, 287–294.
- 和田秀樹・伊藤良三・秋山文孝 (1984b), 微量石墨の炭素同位体分析用試料の調整と測定. 静岡大学地球科学研究報告, **10**, 133–141.
- 和田秀樹・長井洋一・安藤隆丸・新妻信明 (1991), MAT250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. 静岡大学地球科学研究報告, **17**, 161–167.
- 和田秀樹・新妻信明・水谷一義・薬師寺秀樹・青島逸子 (1996), MAT250質量分析用のコンピューター制御新試料導入装置について. 静岡大学地球科学研究報告, **23**, 63–70.
- 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. 静岡大学地球科学研究報告, **7**, 35–50.

付録1 静岡大学MAT-250質量分析計による炭素・酸素安定同位体比測定マニュアル。

Appendix 1 Online preparation manual of MAT-250 mass-spectrometer at Shizuoka University.

目次

1) 試料ガス導入(Inlet)装置の制御コンピュータの起動

2) 炭酸塩試料の測定の場合の操作手順

- 2-1) Start Up
- 2-2) Carbonate Sample Set
- 2-3) WSTD-In
- 2-4) MSTD-Start
- 2-5) Measurement
- 2-6) MSTD-Final
- 2-7) WSTD-Back
- 2-8) Close Down

3) 二酸化炭素ガス試料の測定の場合の操作手順

- 3-1) Start Up
- 3-2) WSTD-In
- 3-3) MSTD-Start
- 3-4) Measurement
- 3-5) MSTD-Final
- 3-6) WSTD-Back
- 3-7) Close Down

4) リン酸交換 (Acid Exchange)

5) マニュアル索引

1) 試料ガス導入(Inlet)装置の制御コンピュータの起動

1. コンピュータの電源を入れる。
2. “Lin2.exe” のアイコンをダブルクリックする。
3. メニューバーの “line2” をクリックする。
4. 以下に示した画面が現れる。

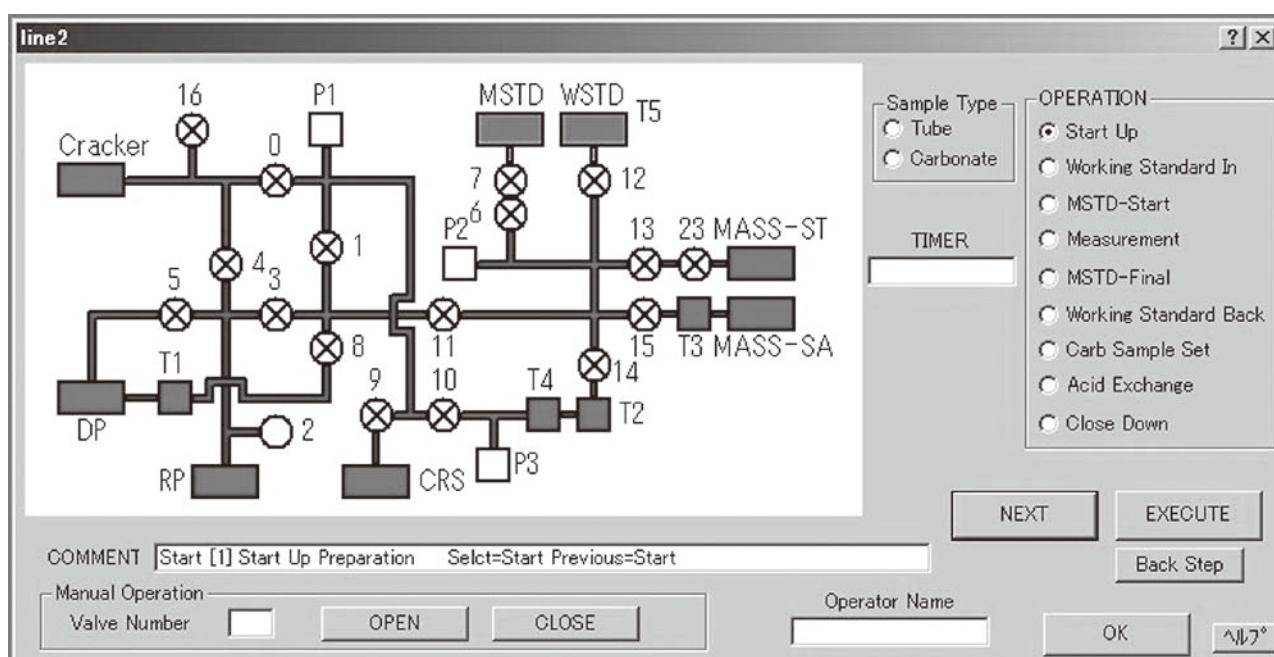
2) 炭酸塩試料の測定の場合の操作手順

コンピュータの操作は、Start Up → Carbonate Sample Set → WSTD-In → MSTD-Start → Measurement → MSTD-Final → WSTD-Back → Close Down の順に行う。COMMENTを進める時には、“NEXT” をクリックする。以下に、実際に表示されるCOMMENTの一覧を示す。

2-1) Start Up

WSTD ガスのリザーバー、MSTD ガスのリザーバー、炭酸塩反応装置 (CRS) につながるバルブ (②, ③, ④, ⑥, ⑦, ⑨, ⑩, ⑫) 以外を開け、ライン内を真空にする作業。

1 Start Up Preparation	2 Good Morning
3 Date=?	4 Room Temperature=?
5 Tcp Value=?	6 VI Value=?
7 Plot Tcp and VI	8 Check Air Compressor, >3.75atm?
9 Rotary Pump on?	10 Open Valve 5
11 Diffusion Pump on?	12 Wait 20 Minutes
13 Diffusion Pump Warmed?	14 P1=?
15 P2=?	16 P3=?
17 Plot P1, P2 and P3	18 Set Liquid N2 on T1
19 Open Valve 8	20 Open Valve 13
21 P2=?	22 Open Valve 23 Manually
23 P2=?	24 Open Valve 15
25 P2=?	26 Open Valve 0
27 P1=?	28 Open Valve 1
29 Wait until P1=<1.5	30 P1=?
31 Close Valve 1	32 Open Valve 16
33 P1=?	34 Open Valve 1
35 P1=?	36 Close Valve 16
37 Open Valve 11	38 Open Valve 14
39 Wait until P2=<2.2	40 P2=?
41 End of Start Up	



2-2) Carbonate Sample Set

炭酸塩試料を炭酸塩反応装置（CRS）に挿入し、濃リン酸反応槽浴内を真空にする作業。

1	Set New Carbonate Samples	2	Close Valve 0
3	Close Valve 1	4	P1=?
5	Open Valve 9	6	P1=?
7	Open Valve 0	8	Close Valve 9
9	Close Valve 8	10	Close Valve 5
11	Open Valve 4	12	Wait until P1<5.0
13	Close Valve 4	14	Open Valve 9
15	P1=?	16	Close Valve 9
17	Open Valve 4	18	Wait until P1<5.0
19	Close Valve 4	20	Open Valve 9
21	P1=?	22	Close Valve 9
23	Open Valve 4	24	Wait until P1<5.0
25	Open Valve 9	26	Wait until P1<5.0
27	Close Valve 4	28	Open Valve 5
29	Open Valve 8	30	Close Valve 11
31	Open Valve 1	32	P1=?
33	Close Valve 9	34	Wait until P1<1.5
35	P1=?	36	Open Valve 11
37	End of Carbonate Sample Set		

2-3) WSTD-In

WTSD ガスを標準試料ガス側のリザーバーに導入する作業。

1	Select Tube or Carbonate	2	Hv off
3	Klein → Gross	4	Hv on
5	Emission Lamp OK?	6	WB level=?
7	WB on	8	RSV Volume=?
9	TC=10C → -15C	10	Chart on
11	Tcp Range 10 ⁻⁸ → 10 ⁻⁷	12	Tcp Value=?
13	Close Valve 15	14	Close Valve 14
15	P2=?	16	Close Valve 11
17	Wait 1 Minute	18	P2=?
19	Open Valve 12	20	Wait 1 Minute
21	P2=?	22	[45] Value=?
23	Close Valve 13	24	Set Liquid N2 on T5
25	RSV Value=?	26	[45] Value=?
27	Tcp Value=?	28	P2=?
29	Close Valve 12	30	Wait 1 Minute
31	P2=?	32	Get Liquid N2 Off from T5
33	Wait 2 Minutes	34	P2=?
35	Close Valve 0	36	P1=?
37	Open Valve 11	38	Open Valve 15
39	Open Valve 14	40	Adjust Peak Center
41	Close Valve 1	42	Open Valve 9
43	P1=?	44	Close Valve 11
45	Open Valve 1	46	P1=?
47	Close Valve 9	48	P1=?
49	Open Valve 11	50	End of WSTD In

2-4) MSTD-Start

MSTD ガスを未知試料ガス側のリザーバーに導入し、測定する作業。なお、1つ目の炭酸塩試料の測定のために、濃リン酸反応浴槽で炭酸塩試料と濃リン酸の反応させる作業を含む。

1	MSTD-Start	2	P2=?
3	Close Valve 15	4	Close Valve 14
5	Close Valve 11	6	Open Valve 6
7	Wait 1 Minute	8	P2=?
9	Open Valve 11	10	Open Valve 15
11	Close Valve 6	12	Open Valve 7
13	Wait 1 Minute	14	Close Valve 7
15	Set Liquid N2 on T3	16	Close Valve 11
17	After Next Step, Read P2max	18	Open Valve 6
19	P2max=?	20	P2=?
21	Close Valve 15	22	Wait 1 Minute
23	P2=?	24	T3+
25	Open Valve 15	26	Open Valve 11
27	P2=?	28	Hg Up to N2 Bottom
29	Close Valve 15	30	Close Valve 6
31	Close Valve 11	32	Open Valve 9
33	Hg up	34	P1=?
35	Close Valve 9	36	WB Temperature=?
37	Open Valve 11	38	Open Valve 10
39	Thimble Down	40	Set Pentane Trap on T4
41	T4=? If T4>-126, Cool Pentane Trap	42	Measurement
43	Hg Down	44	P1=?
45	Close Valve 1	46	Open Valve 15
47	Wait 1 Minute	48	Open Valve 1
49	End of MAST-Start		

2-5) Measurement

炭酸塩試料と濃リン酸の反応で発生した二酸化炭素ガスを精製し、測定する作業。なお、次に測定する炭酸塩試料と濃リン酸の反応の作業を含む。

1	Start Carbonate Measurement	2	P3=?
3	T4=? If T4>-126, Cool Pentane Trap	4	Set Liquid N2 in T2
5	Close Valve 1	6	After Next Step, Read P3max
7	Open Valve 9	8	P3max=?
9	Magnet Stirrer on → off	10	Wait 3 Minutes
11	P3=?	12	Wait 1 Minute
13	P3=?	14	Close Valve 9
15	P3=?	16	Close Valve 11
17	Open Valve 1	18	P3=?
19	Close Valve 10	20	P2=?
21	T4=? If T4>-126, Cool Pentane Trap	22	Set Liquid N2 on T3
23	Open Valve 14	24	Open Valve 9
25	After Next Step, Read P2max	26	T2 Off
27	P2max=?	28	P2=?
29	T4=? If T4>-126, Cool Pentane Trap	30	Close Valve 15
31	Wait 1 Minutes	32	P2=?
33	Hg Up to N2 Bottom	34	Close Valve 14
35	Hg Up	36	Next Sample or Ignore for MSTD-Final
37	P1=?	38	Close Valve 9
39	WB Temp=?	40	Open Valve 11
41	Open Valve 10	42	Next Thimble Drop into Reaction Vessel
43	Measurement	44	Hg Down
45	P1=?	46	Close Valve 1
47	Open Valve 15	48	Wait 1 Minute
49	P1=?	50	Open Valve 1
51	End of This Carbonate		

2-6) MSTD-Final

すべての未知試料の測定終了後、MSTDガスを未知試料ガス側のリザーバーに導入し、測定する作業。

1	Start MSTD-Final Preparation	2	P2=?
3	Close Valve 15	4	Close Valve 11
5	Open Valve 0	6	Open Valve 6
7	Wait 1 Minute	8	P2=?
9	Open Valve 11	10	Open Valve 15
11	Close Valve 6	12	Open Valve 7
13	Wait 1 Minute	14	Close Valve 7
15	Set Liquid N2 on T3	16	Close Valve 11
17	After Next Step, Read P2max	18	Open Valve 6
19	P2max=?	20	P2=?
21	Close Valve 15	22	Wait 1 Minute
23	P2=?	24	T3+
25	Open Valve 15	26	Open Valve 11
27	P2=?	28	Hg Up to N2 Bottom
29	Close Valve 15	30	Close Valve 6
31	Hg Up	32	Measurement
33	Hg Down	34	P1=?
35	Close Valve 1	36	Open Valve 15
37	Wait 1 Minute	38	Open Valve 1
39	End of MSTD-Final		

2-7) WSTD-Back

WTSDガスをWSTDリザーバーに戻す作業。

1	Start WSTD Back	2	Set Liquid N2 on T5
3	Close Valve 15	4	P2=?
5	Close Valve 11	6	Wait 1 Minute
7	P2=?	8	Open Valve 12
9	P2=?	10	After Next Step, Read P2max
11	Open Valve 13	12	P2max=?
13	P1=?	14	Open Valve 10
15	Close Valve 1	16	Close Valve 8
17	Close Valve 5	18	Open Valve 4
19	After Next Operation, Read P3max	20	Pentane Trap off from T4
21	P3max=?	22	P1=?
23	Close Valve 4	24	Open Valve 5
25	Open Valve 8	26	Open Valve 1
27	Chart off	28	P2=?
29	Close Valve 12	30	Wait 1 Minute
31	P2=?	32	Get Liquid N2 from T5
33	Wait 2 Minutes	34	P2=?
35	Open Valve 11	36	Open Valve 15
37	Tcp Range $10^{-7} \rightarrow 10^{-8}$	38	TC=-15°C \rightarrow 10°C
39	Hv off	40	Gross \rightarrow Klein
41	Hv on	42	End of WSTD Back

2-8) Close Down

すべてのバルブを閉め、試料ガス導入 (Inlet) 装置の制御コンピュータを終了させる作業。

1	Start Close Down	2	Room Temperature=?
3	Tcp Value=?	4	VI Value=?
5	Check Air Compressor, >3.75atm?	6	P1=?
7	P2=?	8	P3=?
9	Close Valve 14, if it is Opened	10	Close Valve 23 Manually
11	Close Valve 13	12	Close Valve 15
13	Close Valve 10, if it is Opened	14	Close Valve 0
15	Close Valve 1	16	Close Valve 11
17	Close Valve 8	18	T1 Trap Warmed?
19	Diffusion Pump off	20	Wait 30 Minutes
21	Diffusion Pump Cooled?	22	Close Valve 5
23	Rotary Pump off	24	Computer off
25	End of Close Down		

3) 二酸化炭素ガス試料の測定の場合の操作手順

3-1) Start Up

2-1)と同じ作業を行う。

3-2) WSTD-In

WTSDガスを標準試料ガス側のリザーバーに導入する作業。なお、測定試料の封入されたガラス管を二酸化炭素ガス試料導入部 (Cracker) に設置する作業を含む。

1	Select Tube or Carbonate	2	Hv off
3	Klein \rightarrow Gross	4	Hv on
5	Emission Lamp OK?	6	RSV Volume=?
7	TC=10°C \rightarrow -15°C	8	Chart on
9	Tcp Range $10^{-8} \rightarrow 10^{-7}$	10	Tcp Value=?
11	Close Valve 15	12	Close Valve 14
13	P2=?	14	Close Valve 11
15	Wait 1 Minute	16	P2=?
17	Open Valve 12	18	Wait 1 Minute
19	P2=?	20	[45] Value=?
21	Close Valve 13	22	Set Liquid N2 on T5
23	RSV Value=?	24	[45] Value=?
25	Tcp Value=?	26	Close Valve 0
27	Set Tube	28	Close Valve 8
29	Close Valve 5	30	Open Valve 4
31	Close Valve 1	32	Open Valve 0
33	Wait until P1=<2.0	34	P1=?
35	Close Valve 4	36	Open Valve 5
37	Open Valve 8	38	Open Valve 1
39	P1=?	40	P2=?
41	Close Valve 12	42	Wait 1 Minute
43	P2=?	44	Get Liquid N2 Off from T5
45	Wait 2 Minutes	46	P2=?
47	Close Valve 0	48	P1=?
49	Open Valve 11	50	Open Valve 15
51	Open Valve 14	52	Adjust Peak Center
53	End of WSTD In		

3-3) MSTD-Start

MSTDガスを未知試料ガス側のリザーバーに導入し、測定する作業。

1	MSTD-Start	2	P2=?
3	Close Valve 15	4	Close Valve 14
5	Close Valve 11	6	Open Valve 6
7	Wait 1 Minute	8	P2=?
9	Open valve 11	10	Open Valve 15
11	Close Valve 6	12	Open Valve 7
13	Wait 1 Minute	14	Close Valve 7
15	Set Liquid N2 on T3	16	Close Valve 11
17	After Next Step, Read P2max	18	Open Valve 6
19	P2max=?	20	P2=?
21	Close Valve 15	22	Wait 1 Minute
23	P2=?	24	T3+
25	Open Valve 15	26	Open Valve 11
27	P2=?	28	Hg Up to N2 Bottom
29	Close Valve 15	30	Close Valve 6
31	Open Valve 0	32	Hg up
33	Set Pentane Trap on T4	34	T4=? If T4>-126, Cool Pentane Trap
35	Measurement	36	Hg Down
37	P1=?	38	Close Valve 1
39	Open Valve 15	40	Wait 1 Minute
41	P1=?	42	Close Valve 0
43	Open Valve 1	44	End of MAST-Start

3-4) Measurement

ガラス管を割り二酸化炭素ガスをライン内に導入・精製し、測定する作業。なお、次に測定する試料を封入したガラス管を二酸化炭素ガス試料導入部 (Cracker) に設置する作業を含む。

1	Start Tube Measurement	2	Crack Sample Tube
3	Set Liquid N2 on T2	4	Open Valve 10
5	P3=?	6	P1=?
7	T4=? If T4>-126, Cool Pentane Trap	8	Close Valve 1
9	T2+	10	After Next Step, Read P1max
11	Open Valve 0	12	P1max=?
13	Wait 7 Minutes	14	P1=?
15	Close Valve 10	16	Wait 1 Minute
17	P1=?	18	P3=?
19	T4=? If T4>-126, Cool Pentane Trap	20	Close Valve 11
21	T2+	22	Open Valve 10
23	Close Valve 1	24	P1=?
25	Close Valve 10	26	P2=?
27	T4=? If T4>-126, Cool Pentane Trap	28	Set Liquid N2 on T3
29	Open Valve 14	30	After Next Step, Read P2max
31	T2 off	32	P2max=?
33	Close Valve 0	34	Set Next Tube
35	Close Valve 8	36	Close Valve 5
37	Open Valve 4	38	P2=?
39	T4=? If T4>-126, Cool Pentane Trap	40	Close Valve 15
41	Wait 1 Minute	42	P2=?
43	Hg Up to N2 Bottom	44	Close Valve 14
45	Hg Up	46	Close Valve 1
47	Open Valve 0	48	P1=?
49	Close Valve 4	50	Open Valve 5
51	Open Valve 8	52	Open Valve 1
53	P1=?	54	Open Valve 11
55	Measurement	56	Hg Down
57	P1=?	58	Close Valve 1
59	Open Valve 15	60	Wait 1 Minute
61	P1=?	62	Close Valve 0
63	Open Valve 1	64	End of This Tube

3-5) MSTD-Final

2-6)と同じ作業を行う。

3-6) WSTD-Back

2-7)と同じ作業を行う。

3-7) Close Down

2-8)と同じ作業を行う。

4) リン酸交換 (Acid Exchange)

炭酸塩反応装置 (CRS) の濃リン酸反応浴槽中の濃リン酸を交換する作業。

1	Start Acid Exchange	2	Close Valve 0
3	Set Receptacle of Acid	4	Close Cock 17 of Receptacle
5	Close Valve 8	6	Close Valve 5
7	Open Valve 4	8	Close Valve 1
9	P1=?	10	Open Valve 0
11	Wait until P1<=5.0	12	P1=?
13	Open Cock 17 Slowly	14	Replace Reaction Vessel
15	WB on	16	OB off
17	Close Valve 4	18	Open Valve 9
19	Open Valve 4	20	Wait until P1<=5.0
21	P1=?	22	Close Valve 4
23	Open Valve 5	24	Open Valve 8
25	Close Valve 11	26	Open Valve 1
27	P1=?	28	Close Valve 9
29	Close Cock 17	30	Close Valve 0
31	Set Empty Tube	32	Close Valve 8
33	Close Valve 5	34	Open Valve 4
35	Close Valve 1	36	Open Valve 0
37	P1=?	38	Close Valve 4
39	Open Valve 5	40	Open Valve 8
41	Open Valve 1	42	Wait until P1<=1.5
43	P1=?	44	Open Valve 11
45	Wait until P2<=2.3	46	P2=?
47	End of Acid Exchange		

5) マニュアル索引

試料ガス導入 (Inlet) 装置の制御コンピュータには、作業の手順を示したCOMMENTが表示される。以下に、そのCOMMENTと実際に行う作業の対応表を示す。COMMENTはアルファベット順となっている。また、すべての作業は、専用のノートに記入する。

COMMENT	作業内容
Adjust Peak Center	Peak Centerを調節する。
After Next Step, Read P1max	次の作業と同時にP1の最大値を読む。
After Next Step, Read P2max	次の作業と同時にP2の最大値を読む。
After Next Step, Read P3max	次の作業と同時にP3の最大値を読む。
Chart on (off)	測定用コンピュータを起動させる (切る)。同時に、プリンタの電源を入れる (切る)。
Check Air Compressor, >3.75atm	エアコンプレッサーの値が3.75atmより高いことを確認する。
Computer off	試料ガス導入 (Inlet) 装置の制御コンピュータの電源を切る。
Close Cock 17 of Receptacle	バルブ17を手動で閉める。 ※1参照

COMMENT	作業内容
Close Valve 1	バルブ1を閉める。 ※2参照
Close Valve 10, if it is Opened	バルブ14が開いていたら、閉める。
Close Valve 23 Manually	質量分析計本体のバルブ23を手動で閉める。
Crack Sample Tube	試料の封入されたガラス管を割る。
Date?	日付を記録する。
Diffusion Pump on (off)?	ディフュージョンポンプを起動する(切る)。
Diffusion Pump Warmed?	ディフュージョンポンプのオイルが加熱され、循環していることを確認する。
Diffusion Pump Cooled?	ディフュージョンポンプのオイル冷却されていることを確認する。
Emission Lamp OK?	エミッションランプが点灯しているか確認する。
Get Liquid N2 Off from T5	T5から液体窒素を除去する。
Gross → Klein	質量分析計本体にあるレバーをGrossからKleinに切り替える。
Hg Up	標準試料ガス側と未知試料ガス側の出力が一致するまで水銀を上げる。 ※3参照
Hg Up to N2 Bottom	フィンガートラップの底面まで水銀を上げる。 ※3参照
Hg Down	水銀を基線まで下げる。 ※3参照
Hv on (off)	Hvスイッチを入れる(切る)。
Klein → Gross	質量分析計本体にあるレバーをKleinからGrossに切り替える。
Magnet Stirrer on → off	攪拌子による濃リン酸反応槽の攪拌を止める。
Measurement	測定用コンピュータにより測定を行う。
Next Sample or Ignore for MSTD-Final	次の試料を測定しない場合は、試料を濃リン酸反応槽に投下する作業を無視する。
Next Thimble Drop Into Reaction Vessel	試料の入った容器を濃リン酸反応槽に投下する。
Open Valve 1	バルブ1を開ける。 ※2参照
Open Cock 17 Slowly	バルブ17を手動でゆっくり開ける。 ※1参照
Pentane Trap off from T4	T4からペンタントラップを取り除く。
Plot P1, P2 and P3	P1, P2, P3の値を方対数グラフにプロットする。
Plot Tcp and VI	TcpとVIの値を方対数グラフにプロットする。
P1=?	P1の値を確認する。
P1max=?	P1の最大値を確認する。
P2=?	P2の値を確認する。
P2max=?	P2の最大値を確認する。
P3=?	P3の値を確認する。
P3max=?	P3の最大値を確認する。
Replace Reaction Vessel	濃リン酸反応槽の位置を確認する。
Room Temperature=?	温度計で室温を読む。
Rotary Pump on (off)?	ロータリーポンプを起動する(切る)。
RSV Volume=?	RSVを調節して分析管の容積を変える。
Select Tube or Carbonate	試料の測定方法を選択する。
Set Empty Tube	空のガラス管を設置する。
Set Liquid N2 on T1	T1に液体窒素を入れる。
Set Liquid N2 on T2	T2に液体窒素を入れる。
Set Liquid N2 on T3	T3に液体窒素を入れる。
Set Liquid N2 on T5	T5に液体窒素を入れる。

COMMENT	作業内容
Set New Carbonate Samples	測定試料を炭酸塩反応装置に設置する。
Set Pentane Trap on T4	T4にペンタントラップを設置する。
Set Receptacle of Acid	濃リン酸反応槽を炭酸塩反応装置に設置する。
Set Tube	試料を封入したガラス管を設置する。
TC=10°C → -15°C	サーモクーラーの目盛りを-15°Cまで下げる。
TC=-15°C → 10°C	サーモクーラーの目盛りを10°Cまで上げる。 ※4参照
Tcp Range 10 ⁻⁷ → 10 ⁻⁸	Tcpのレンジを10 ⁻⁸ に切り替える。
Tcp Range 10 ⁻⁸ → 10 ⁻⁷	Tcpのレンジを10 ⁻⁷ に切り替える。
Tcp Value=?	Tcpの値を確認する。
Thimble Down	試料の入った容器を濃リン酸反応槽に投下する。
T1 Trap Warmed?	T1に液体窒素が残っていないことを確認する。
T2+	T2に液体窒素を加える。
T3+	T3に液体窒素を加える。
T4=? If T4>-126, Cool Pentane Trap	T4の温度を確認する。 -126度より高い場合は液体窒素で冷却する。
VI Value=?	VIの値をノートに記入する。
Wait Until P1=<1.5	P1が1.5より低くなるまで待つ。 ※5参照
Wait Until P2=<2.2	P2が2.2より低くなるまで待つ。 ※5参照
Wait 1 Minute	1分間待つ。
WB level=?	ウォーターバスの水位を確認する。 ※6参照
WB on (off)	ウォーターバスの電源を入れる(切る)。 ※6参照
WB Temperature=?	ウォーターバスの温度を確認する。 ※6参照
[45] Value=?	[45]のデジタルマノメーターの出力を確認する。

※1. コック17について

コック17は、正リン酸（オルトリン酸）を縮合した濃リン酸を保管するための専用容器に付属したコックである。濃リン酸を保管するための専用容器については、和田ほか（1982）を参照のこと。

※2. コンピュータ制御されたバルブの開閉の方法について

コンピュータのCOMMENT欄に、“Open Valve 1”や“Close Valve 1”などの表示が出現した時に、“EXECUTE”をクリックすると、バルブの開閉が行われる。

また、マニュアルでバルブの開閉を行う場合は、“Manual Operation”欄の“Valve Number”の空欄に開閉するバルブの番号を入力し、開ける場合には“Open”を、閉める場合には“Close”をクリックする。

※3. 水銀の上昇・下降の方法について

水銀の上昇・下降は、ステップモーターによって行われる。この装置の詳細については、和田ほか（1982）を参照のこと。

※4. TC (サーモクーラー) について

コンピュータのCOMMENT欄の表示を、以下のよう
に読み替えている。

“TC=10°C → -15°C” → “TC=0°C → -15°C”

“TC=-15°C → 10°C” → “TC=-15°C → 0°C”

※5. 圧力計 (PIRANI gauge) について

圧力計 (PIRANI gauge) は、真空ライン内の3カ所の
真空度を測定している。現在設置されているPIRANI gauge
の真空時の数値は、P1 = 1.8, P2 = 3.0, P3 = 0.6であ
る。そのため、コンピュータのCOMMENT欄の表示を、
以下のように読み替えている。

“Wait Until P1=<1.5” → “Wait Until P1=<1.8”

“Wait Until P2=<2.2” → “Wait Until P2=<3.0”

※6. ウォーターバス (WB) について

コンピュータのCOMMENT欄は、ウォーターバス
(WB) の使用を想定している。しかし、現在、100°Cで
の測定を可能にするために、オイルバス (OB) を導入
している。そのため、コンピュータのCOMMENT欄の
表示を、以下のように読み替えている。

“WB level=?” → “OB level=?”

“WB on (off)” → “OB on (off)”

“WB Temperature=?” → “OB Temperature=?”