

微量試料による酸素・炭素安定同位体組成測定について

青木 浩¹⁾・池田晃子²⁾

1)名古屋大学 大学院 理学研究科 〒464-01 名古屋市千種区不老町

2)名古屋大学 年代測定資料研究センター 〒464-01 名古屋市千種区不老町

はじめに

名古屋大学年代測定資料研究センターに、質量分析計Finnigan MAT社製・MAT-252のシステムが、¹⁴C測定の補正を行うために平成5年に設置されて3年が経ち、積極的に活用されている。

このMAT-252は、2種類の試料を交互にイオン源へ導入することができるデュアルインレットシステムとなっている。イオンの検出では炭素、窒素、酸素、硫黄の同位体組成測定用の6つのファラデーカップと水素同位体組成測定用の2つのファラデーカップを用いており、マルチ・スタティックの測定を行う。水素同位体組成測定では、そのイオンの曲率半径が非常に小さいため、分析管の中央部にあるイオンコレクターを用いる。

MAT-252では、質量分析を行うための磁場を作り出すために電磁石を用いている。質量分析には、この電磁石を用いたイオン束曲率半径23cmの90度扇形磁場を使用している。さらに両端を26.5度ずつ切り落とした変形磁石を使用している。そのためイオン束は26.5度の角度で入射し、同角度で出ていくため、変形磁石を用いないときに比べ、イオン束の分散が2倍になり、曲率半径46cm(水素同位体組成測定時では18cm)に相当する分解能が得られる。MAT-252における分解能は水素同位体組成の測定時では25、炭素、窒素、酸素、硫黄の同位体組成測定では200である。また、電磁石の最大磁場は0.77Teslaである。

分析管、イオン源などは排気系により高真空に保たれている。分析管やイオン源は180 l/sec.の排気速度を持つターボ分子ポンプ(Pfeiffer/Balzers社製 type TPH 180)と、その補助ポンプとして6.7m³/hrs.の排気速度をもつ油回転ポンプ(Edwards社製 type E2M5)を使用している。この組み合わせのポンプを用いることにより、大気圧から直接、真空状態まで排気することができる。イオン源とターボ分子ポンプの間の真空は、無試料状態で 2×10^{-9} mbarである。

試料の導入系は56 l/sec.の排気速度を持つターボ分子ポンプ(Pfeiffer/Balzers社製

type TPH 060)と、その補助ポンプとして1.5m³/hrs.の排気速度をもつ油回転ポンプ(Edwards社製 type E2M1.5)の2台により真空状態を保たれている。こちらも大気圧から直接真空状態まで排気することができる。

試料の導入系では、コールドフィンガーと呼ばれる微量試料測定用の特別な試料ガスの導入システムがあり、微量試料の測定が行えるようになっている。コールドフィンガー自身の容積は60 μ l, バルブによって区切られた周囲の部分と合わせると250 μ lである。また、通常の導入システムでは可変容積のガス溜めがあるのに対し、コールドフィンガーでは、試料ガスの圧力の調節ができない。通常の導入システムのガス溜めの容積は、3.5~40mlである。この可変容積のガス溜めをもつ導入システムは、標準ガスと試料ガスのそれぞれを導入するために2つ存在する。また、12個の試料を連続的に導入するための、マルチポートインレットのシステムがある。このシステムを用いると、あらかじめ質量分析計に接続した試料を自動的に次々と導入できる。

導入された試料ガスはイオン化され、分析管内をいくつかのスリットやレンズを通して、ファラデーカップによって捕捉される。試料ガスは、9.85kV~9.95kVの電圧をかけられたフィラメントによる熱電子衝撃型方式によりイオン化される。測定するイオンの質量数に応じて、分析管にかけられている加速電圧を6.6V, 8.0V, 10.0Vの3つの中から選択する。それぞれの加速電圧では順に、230, 190, 150amuまでのガス試料の測定が可能である。それ以外のイオンの軌道の調節やピークセンターをとるなどは、電磁石の電流値を変化させて決定する。

イオンコレクターは、設置されたファラデーカップの中から試料ガスに応じた抵抗値を持つものを、付属の制御システムのプログラム上で、試料ガスの種類を選択することにより決定できる。Table 1にこれらのファラデーカップの抵抗値と対応する試料ガスの種類を示す。

MAT-252による測定を制御したり、測定時のバルブの開閉を行うために、付属のプログラム(ISODAT)がある。試料導入の際のバルブの開閉を画面上から操作することができる。バルブの開閉はおよそ5気圧の圧搾空気により行われる。得られたデータは、表計算のソフトウェアに書き出すことができ、統計的に処理できるようになっている。

今回、名古屋大学年代測定資料研究センターにおいて、微量試料の酸素・炭素安定同位体組成の精度良い測定を行うために、いくつかの基礎測定を行った。その結果の報告を行う。

Table 1 The values of the feedback resistors matching the natural abundance of the listed isotopes.

GAS	m/z	RESISTOR (Ω)
N ₂	28	3×10^8
	29	3×10^{10}
	30	1×10^{11}
O ₂	32	3×10^8
	33	1×10^{12}
	34	1×10^{11}
CO ₂	44	3×10^8
	45	3×10^{10}
	46	1×10^{11}
SO ₂	64	3×10^8
	65	3×10^{10}
	66	1×10^{10}
H ₂	2	1×10^9
	3	1×10^{12}

微量試料導入の際の水の除去について

名古屋大学年代測定資料研究センターでは、試料を質量分析計に導入するのに、一度精製した試料ガスを再び外径6mmのパイレックス管に封じ、質量分析計に接続してからそれをCajonのCrackerを使って真空中で折ることで行う。この封入作業時にバーナーでガラスを熱することで、水分が多少なりとも混入する可能性がある。試料ガスに水が混入すると $\delta^{13}\text{C}$ が見かけ上大きくなることがある。試料ガスが少ないときは、水の混入による影響は相対的に大きくなる。そこで新たに質量分析計の前面に、水をトラップするための金属製のラインを設置した。また、標準ガスの標定用のガスを導入できるようにした。これらをFig. 1に示す。

トラップは内部に直径3mmのステンレス球を入れてトラップの効率を増す工夫をし、試料ガスを通わせることにより水を除去する。標定用のガスはこれまで ^{14}C のスタンダードであるNBS-OLDシュウ酸をCO₂化したものを用いていたが、 $\delta^{18}\text{O}$ が一定ではないこと、 $\delta^{13}\text{C}$ のみの測定でもNBS-OLDシュウ酸を精製しなければならないことなどから、標準ガスと同様にボンベに精製済みのガスを入れておき、切り出して用いることとした。また、今回の基礎的な測定は、この標定用のガスを用いて行われた。

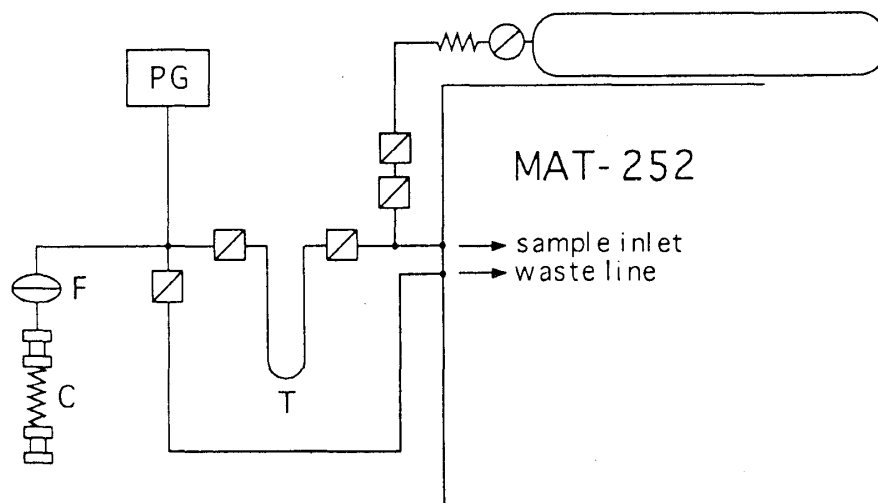


Fig. 1 Schematic diagram of inlet line for small amount of sample.
 T: Trap with stainless balls ($\phi = 3\text{mm}$), PG: pirani gauge,
 C: tube cracker, F: filter.

その精製は次のような手順で行った。ガラス製ボトル(標定用のガス容器)とトラップ用三角フラスコ、CO₂ボンベ(昭和炭酸社製・液化炭酸ガス高純度用)をCajonジョイントにて真空ラインに接続し、ライン全体を 10^{-3} torrオーダーになるまで真空にした。ライン内が1 atmとなるようにCO₂を導入し、三角フラスコに液体窒素トラップをかけてCO₂を捕集したのち、トラップされないガスを排気した。ガラス製ボトルを液体窒素で冷やししながら、三角フラスコにセットした液体窒素をエタノール・液体窒素トラップ(-100°C)にかえ、CO₂をガラス製ボトルへ移す。この際、もうひとつセットしたエタノール・液体窒素トラップ(-100°C)とn-ペンタン・液体窒素トラップ(-130°C)を通して精製を行った。ガラス製ボトル内のトラップされないガスを排気した後、ボトルのcockを閉めてラインから取り外した。これをFig. 1に示した様に質量分析計へ接続し、使用の際には2つのバルブを用いて切り出すこととした。

圧力効果による影響

同じ試料であってもガス圧が変化し、得られるイオン出力が変化すると[45][44], [46][44]の値は変化する(和田 他 1982)。そこで、同一の試料を様々な量(圧力)で導入して、MAT-252での圧力効果の測定を行った。ただし、標準ガス側と試料ガス側のそれぞれのインレットに導入した試料は、違う同位体組成を持つものである。

Fig. 2に、圧力効果による試料ガスのイオンの出力比[45][44], [46][44]の変化を示した。Fig. 2aは標準ガス側、Fig. 2bは試料ガス側、それぞれのインレットを用いた測

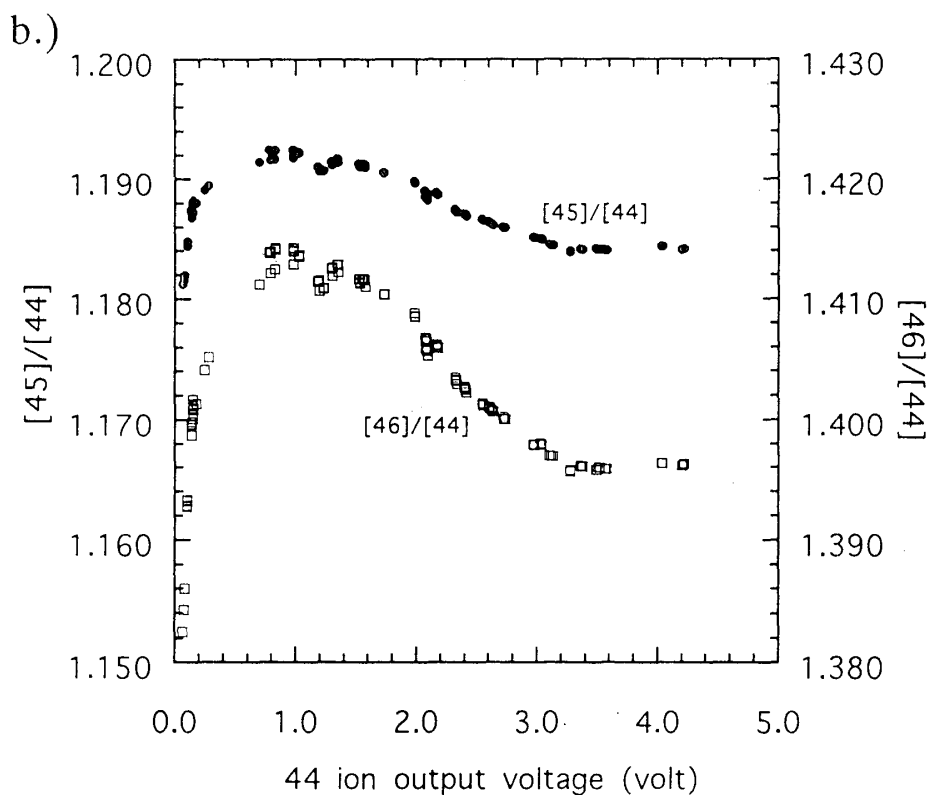
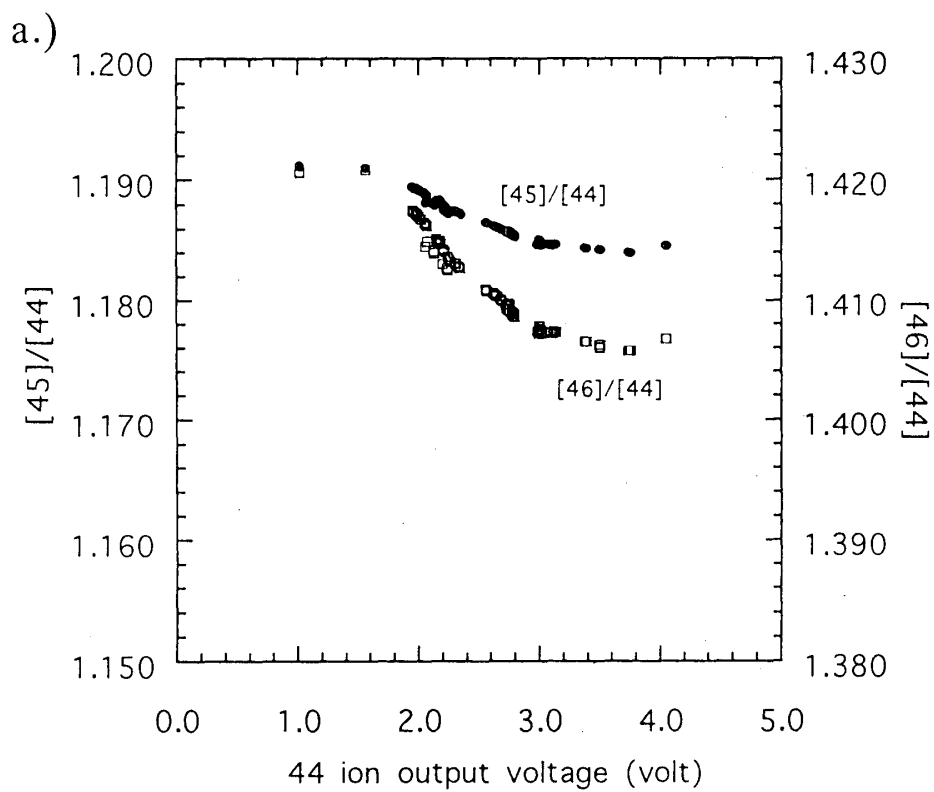


Fig. 2 Relationship between the output voltage from 44 collector (volt) and the ratios of 45/44 and 46/44.
 a.) Standard inlet. b.) Sample inlet (normal).

定の結果である。Fig. 2の横軸であるイオン出力とガスの圧力の関係をFig. 3に示す。

試料は、標準ガスに、前述の標定用のガスを取ったボンベから別のボンベへ詰め替えたものを、試料ガスに、前述の標定用のガスを用いた。微量試料測定用の導入系(コールドフィンガーインレット)を用いずに、通常の導入系を用いた。

イオン出力が増加するに従って、出力比[45]/[44]、[46]/[44]は共に急激に大きくなり、試料ガスの出力が1Vの近くで極大を示し、その後は次第に小さくなり、高出力側では飽和し、一定の値をとると予想されるような曲線となっている。この変化は、標準ガス側と試料ガス側のそれぞれのインレットで、その値は異なるが同一の形をした曲線を示している。標準ガスと試料ガスの両方から得られる出力が同じであり、しかも同様の減少を示すのならば、同位体比の測定に影響を与えないはずである。

しかし、MAT-252の微量試料導入のシステムを用いると、1サイクルの測定(バックグラウンド、ピークセンターの測定と標準ガスと試料ガスの交互測定を5セット)の間に、0.1~0.2Vの出力の変化が見られる。一方、標準ガスの出力はほとんど変化しない。このように出力の変化に大きな差があるときは、測定結果から圧力効果の影響を取り除く必要がある。

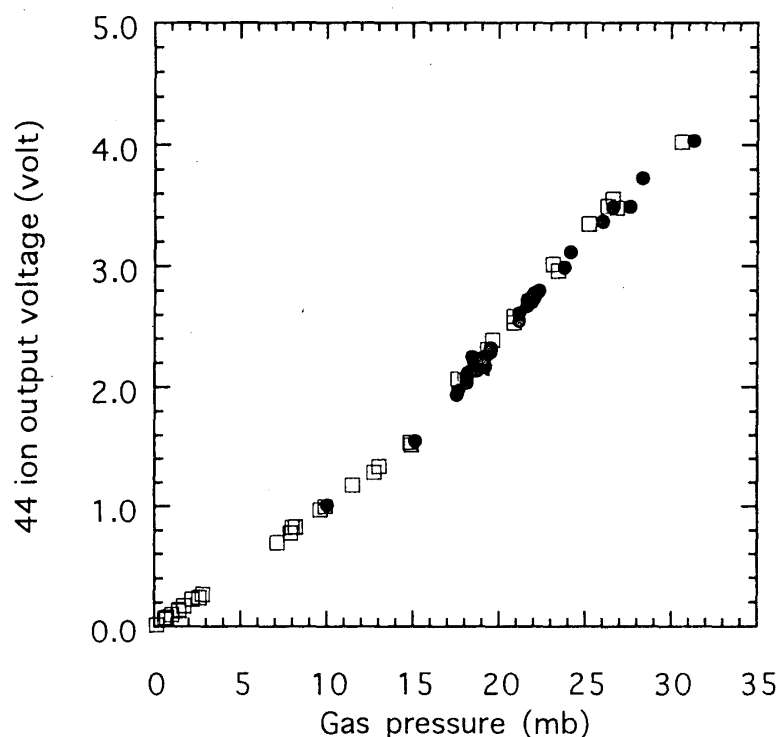


Fig. 3 Relationship between the output voltage from 44 collector (volt) and gas pressure (mb).

●: Standard inlet, □: Sample inlet (normal).

圧力効果を具体的に同位体比と、標準ガスと試料ガスの出力の差を用いて示したものがFig. 4になる。また、微量試料用導入系を用いて測定したもの(□で表記)については後述のキャピラリーリークによる同位体分別の項で言及する。

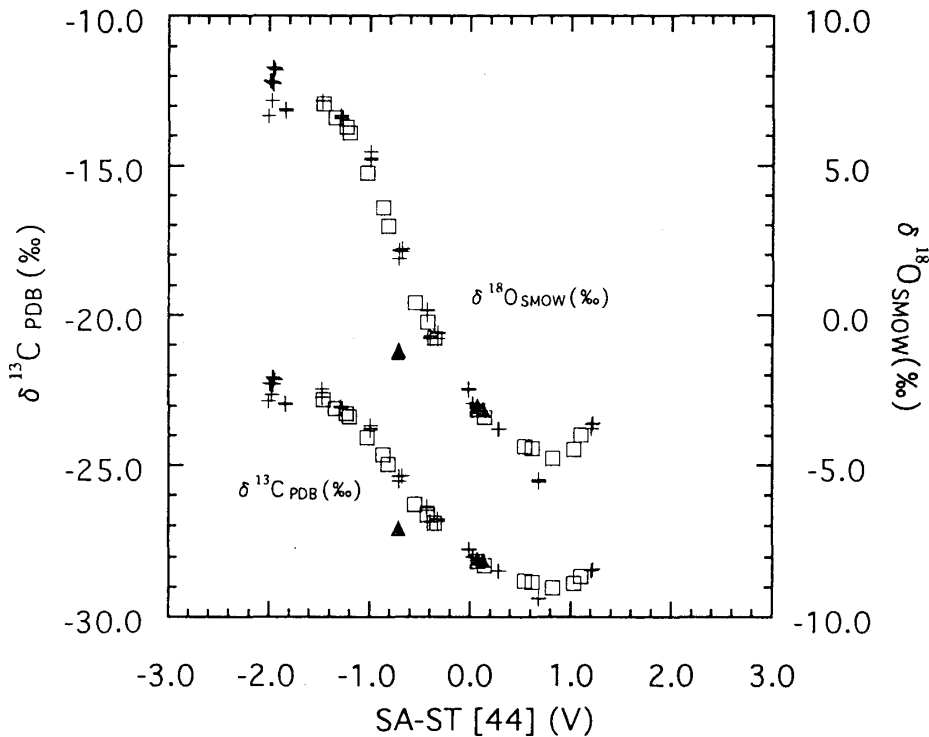


Fig. 4 Pressure effect of carbon and oxygen isotopic analyses (Output voltage from 44 collector of standard gas: + 2.60-3.15 volt, ▲ 3.35-3.75 volt) and changes of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ by gas effluent leak separation for small amount of CO_2 gas (□). Output voltage from 44 collector of standard gas is ca. 3 volt.

Fig. 2に見られる出力比[45]/[44], [46]/[44]の変化が直線で表せないため、基準となる標準ガスの出力によって、同じ程の標準ガスと試料ガスの出力の差であっても、圧力効果による見かけ上の同位体比の変化の大きさが異なるものと考えられる。そこで、Fig. 4では、標準ガスの[44]のイオン出力が2.60~3.15Vと3.35~3.75Vの2つの範囲で図示した。2種の出力範囲の圧力効果による見かけ上の同位体比の変化は、標準ガスの[44]の出力が3.35~3.75Vの方が2.60~3.15Vより、小さいものとなっている。この結果とFig. 2の出力比[45]/[44], [46]/[44]の変化の結果は合致する。

また、2.60~3.15Vの圧力効果による見かけ上の同位体比の変化は、Fig. 2における出力比の変化が示す曲線と同様な形を示す。この見かけ上の同位体比の変化は[44],

[45], [46]の3つのコレクターの増幅器につ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ことができる(和田 他 1984)が、今回のように圧力効果の影響による見かけ上の同位体比の変化の割合が、標準ガスと試料ガスの出力の差によって直線的变化をしない場合は、単純にある一定のOFFSETを与えるのみでは補正しきれない。

今後、微量試料の測定を行おうとするためには、測定条件を出力比[45][44], [46][44]が1次直線的に変化する範囲に設定する必要がある。

キャピラリーリークによる同位体分別について

試料ガスがガス溜めからを通じてイオン源に導入されるとき、ガス溜めの圧力やキャピラリーの長さ、内径に応じた同位体分別が行われる。これは、同位体分別係数(α)が常に一定なRayleigh過程によって記述できると和田 他(1982)では報告している。このRayleigh過程は次式で表される。

$$\delta \text{‰} = 1000 \ln (f^{\alpha-1} - 1)$$

ここで、 f はガス溜め内のガス試料の残存の割合である。

微量試料を測定するときには、導入した試料ガスは、そのほとんどが使われることになる。また、ガス溜めに残るガスの割合が小さくなるほど同位体分別が大きくなることから、MAT-252にはキャピラリーリークによる同位体分別がどの程度存在するのか知っておく必要もある。しかし、MAT-252では、同位体比の測定を行いながら残っている試料のガスの量を測定できない。そのため、今回は標準ガスの[44]の出力を指標として用いた。測定には微量試料導入用のシステムを用いた。その測定結果がFig. 4の微量試料用導入系を用いて測定したもの(□で表記)になる。

測定では、標準ガスの[44]の出力をおよそ3.0Vにして、試料ガスを[44]の出力が4.0~4.5Vになるように導入した。そして、同じ試料ガスを連続的に測定して、リークセパレーションによる同位体比の変化を推定した。試料ガスの出力、つまり試料ガスの流れた量は、標準ガスと試料ガスの[44]の出力の差が徐々に開いていくことを用いて示した。

圧力効果による影響が大きすぎて、キャピラリーリークによる同位体分別が検出しにくくなっているとも考えられるが、微量試料を測定したときであっても、通常の導入系を用いた測定と差が見られない。キャピラリーリークによる同位体分別があれば、圧力効果による見かけ上の同位体比の変化に付け加わるはずであるから、MAT-252にはキャピラリーリークによる同位体分別がないか十分小さいと考えられる。

おわりに

名古屋大学年代測定資料研究センターにおいて、微量試料の酸素・炭素安定同位体組成を測定するための、測定条件に関する問題点が浮かび上がってきた。今後これらの問題点を克服するために、様々な条件での実験が必要となってくる。

圧力効果によるイオンの出力比[45][44]、[46][44]の変化が、試料ガスの圧力とイオンの出力のどちらに大きく影響されるのかによって、試料ガスの導入量をもっと増やしてイオン出力、圧力共に大きくするのか、キャピラリーの締め付けを強くしてイオン出力を変えないか低くして(ガス流量を落として)圧力のみ高くするのか、圧力効果に対する対処も異なってくる。

今後、同位体組成や試料ガスの量などがわかっている試料を用いて測定を行い、より詳細な条件決定のためのデータを集めていく予定である。

謝 辞

本研究にあたり、静岡大学理学部の和田秀樹博士、名古屋大学年代測定資料研究センターの中村俊夫博士には、数多くの助言を頂いた。また、鳴門教育大学学校教育学部の米延仁志博士には、英文の校閲をして頂いた。記して謝意を表する。

引用文献

- 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.
- ・藤井 昇・新妻信明 (1984), 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.

Oxygen and stable carbon isotopic measurements of small-scale sample

Hiroshi AOKI¹⁾ and Akiko IKEDA²⁾

1)Graduate school of Science, Nagoya University, Nagoya 464-01, Japan

2)Dating and Materials Research Center, Nagoya University, Nagoya 464-01, Japan

Abstract

The mass-spectrometer MAT-252 at Dating Materials Research Center, Nagoya University is automatically controlled by a personal computer (Compaq) for switch-over measurement between sample and standard gases and data acquisition. It has a triple collector which enables to measure both $R_{45/44}$ and $R_{46/44}$ simultaneously. Its specially designed 90° sector electromagnet realizes a high dispersion of ion beams resulting analyses of high resolution.

We newly developed a stainless steel - glass line with a water trap which contains stainless balls of 3mm diameter, which is aimed to facilitate trapping water by means of the increase in the inner surface area of the trap. A bottle containing purified CO_2 gas as "machine standard" was also attached to this line. This machine standard is possibly used to test the characteristics and the existing condition of the spectrometer.

This MAT-252 system with a stainless-glass line has possibility to measure small scale samples, though a few problems might appear. So it is indispensable to obtain experimental information of the machine. This paper reports the basic experimental information of isotopic measurements of small-scale sample.

We carried out two experiments: pressure effect at various gas pressures for the standard and sample inlet, and leak separation by continuous measurements of one sample. The pressure effect was observed showing that isotope ratio specifically varies according to the gas pressure. Leak separation was not detected from the measurements.

Key Words : stable isotope measurement, carbon, oxygen, pressure effect, leak separation