

名古屋大学年代測定資料研究センター・MAT-252における 炭素・酸素の安定同位体組成測定について

青木 浩

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
Phone 052-789-2578 Fax 052-789-3095
e-mail haoki@pikaru.eps.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

名古屋大学年代測定資料研究センターに、気体用質量分析計Finnigan MAT社製・MAT-252のシステムが、 ^{14}C 測定の補正を行うために平成5年に設置され、積極的に活用されている。しかしながら、 ^{14}C 測定の補正用のみの利用では、1試料当たりの測定時間に大きな差があることから、加速器に比べて利用状況が密になっていない。そこで、安定同位体である ^{18}O や ^{13}C を用いた研究への活用もなされつつある。これらの研究への汎用性を高めるためにも、試料の導入から測定が終了するまでの測定方法を検証する必要がある。本報告では、青木・池田（1996）の報告後に行われた基礎的な測定の結果についての報告を行う。

2. 同位体比に与える圧力効果

2-1. フォーカスの設定による圧力効果の軽減

同じ試料であってもガス圧が変化し、得られる試料ガスの出力が変化すると $[45]/[44]$ 、 $[46]/[44]$ の値は変化することは、和田他（1982）、青木・池田（1996）に述べられているが、フォーカスの設定により、ガス圧（出力）が多少変化しても、出力比 $[45]/[44]$ 、 $[46]/[44]$ の変化を押さえることが出来る。フォーカス設定のうち、ION EXTRATIONを調節すると、同じガス圧であっても得られる出力が変化する。この変化は出力の違う2つの正の極大値をもち、これまでは出力の大きさが最も高くなる設定がされていた。今回それを変更して、ION EXTRATIONのダイヤルを回していったときの出力が2番目に高くなる位置に設定した。このときのION EXTRATIONのダイヤルは、おおよそ0~100の間に入っている。TRAP, ELECTRON ENERGYを含めた残りの設定値を、この条件下で出力が最大になるように設定する。

図1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。出力が1V以上では、出力が変化しても、出力比[45]/[44]、[46]/[44]には大きな変化が見られないが、試料ガスの出力が1V以下では、出力が下がるほど出力比は小さなものとなる。青木・池田（1996）で報告されている圧力効果は非常に大きなものであり、試料ガスの出力と出力比には直線関係が見られなかったが、本報告の結果では、試料ガスの出力がおよそ1V以上で非常に直線性が良くなっている。このように出力比の出力に対する依存性が非常に低いとき、標準ガスと試料ガスの出力の差が存在しても、測定結果には大きな影響を及ぼさない。このことは、実際に標準ガスと試料ガスの出力の差を生じさせて測定を行うことで検証できる。圧力効果を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、図2になる。

青木・池田（1996）での報告では、試料ガスの出力に対する出力比の変化が直線で表せなかったため、基準となる標準ガスの出力を2つの範囲に設定して測定結果を表示しているが、本報告では、図1に示されたように、試料ガスの出力に対する出力比の変化が直線関係にあることから、標準ガスの出力は2Vにして測定を行った。その結果、標準ガスと試料ガスの出力に1Vの差が存在しても、見かけ上の同位体比の変化は0.1%未満であった。実際の測定での両者の出力差は大きくても、0.05Vに満たない。また、微量試料用の導入システムであるフィンガートラップを用いた測定でも、測定中の試料ガスの減少は、およそ0.1Vに相当する量である。これらのことから、通常の測定では圧力効果の影響はほとんど無いと言える。

2-2. 従来の設定との測定値の比較

フォーカスをこのような設定にしたときとこれまでの設定での測定結果に差が生じないことを確認するために、評定用のガス（青木・池田，1996）の測定を行った。その結果、フォーカスの設定の変更前の測定数が少ないが、フォーカスの設定の変更前後での測定には、同位体比の違いは見られなかった（図3）。フォーカスの設定変更前の測定は白抜き（○，□）の、変更後は黒塗り（●，■）の凡例を用いて示してある。設定変更後の測定は、 $\delta^{13}\text{C}$ で0.05%、 $\delta^{18}\text{O}$ で0.10%程度の誤差（ 1σ ）でなされている。

設定を変えたことで、ガス圧に対する出力に変化が見られた。図4にその結果を示す。ガス圧の変化に対して出力の変化には比例関係が見られる。従来の設定時のデータは青木・池田（1996）によるもので、図中では白抜きの丸印で示されている。従来の設定で見られた、ガス圧20mb付近のガス圧と出力の直線関係の変化が見られなくなっている。

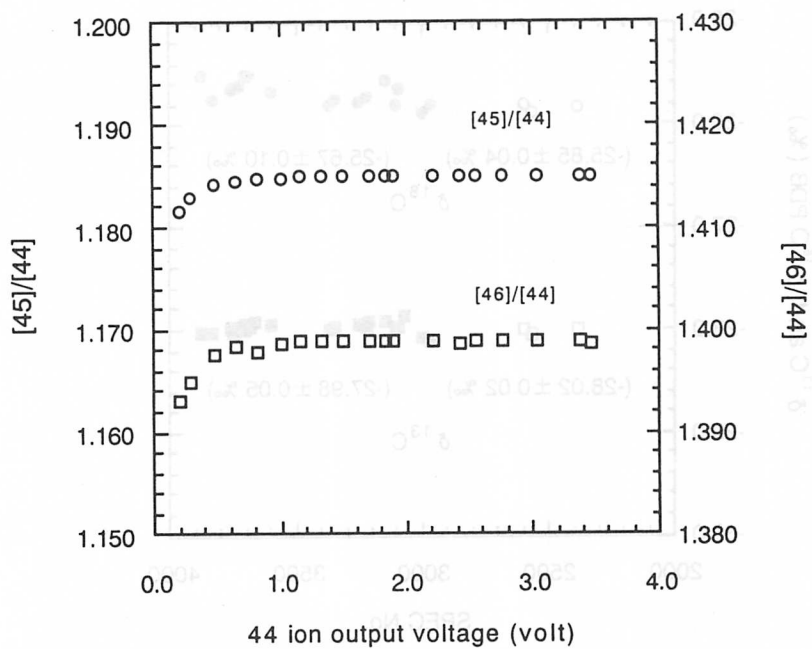


Fig. 1 Relationship between the output voltage from 44 collector (volt) and the ratios of 45/44 (○) and 46/44 (□).

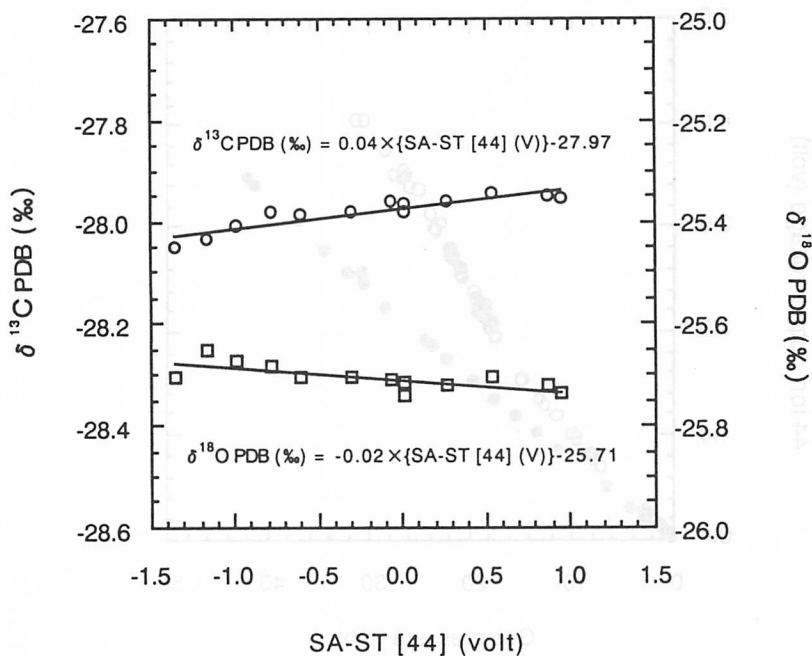


Fig. 2 Pressure effect of carbon (○) and oxygen (□) isotopic analyses.

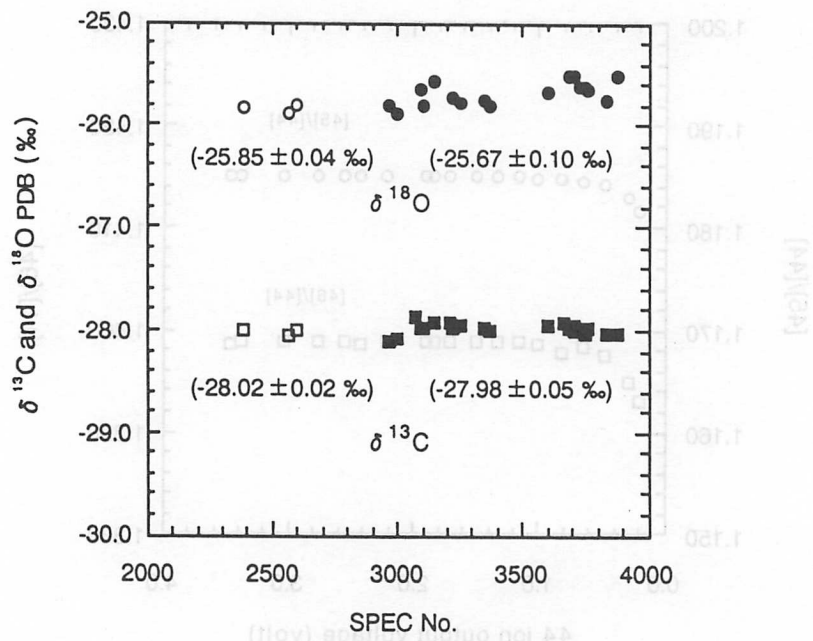


Fig. 3 Carbon (○, ●) and oxygen (□, ■) isotopic composition of CO₂.
○, □: ION EXTRACTION is high. ■, ●: ION EXTRACTION is low.

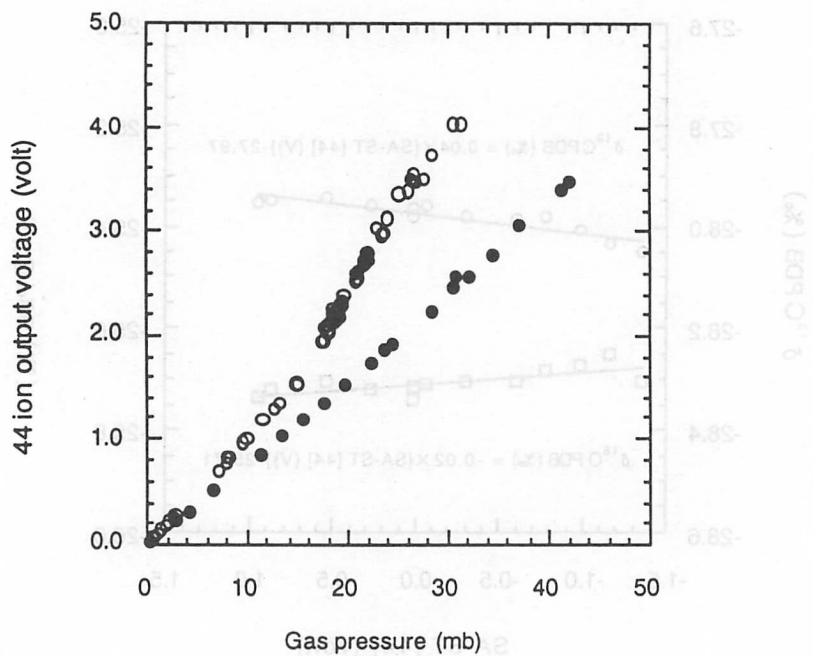


Fig. 4 Relationship between the output voltage from 44 collector (volt) and gas pressure (mb). ●: This work, ○: Aoki & Ikeda (1996)

3. 測定条件の検証

3-1. イオン源の定常状態に達するまでの時間

試料ガスはキャピラリーを通してイオン化室へ導入されるが、そのイオン源の状態が一定に保たれることが望ましい。フィラメントに流す電流値を変化させたり、イオン化室へガスを導入することで、イオン源の状態が変化することが考えられる。

名古屋大学年代測定資料研究センターでは、測定を行わないときであっても、フィラメントの電流値を0.5mAに設定してイオン化室の温度を保っており、測定を行うときにフィラメントの電流値を1.5mAにしている。フィラメント電流を1.5mAにあげた後と試料ガスの導入後に[45]/[44], [46]/[44]が一定の値を取るまでにかかる時間を検証した。

まず、試料ガスの導入後に必要な待ち時間についての測定を行った。測定はフィラメント電流を1.5mAに上げてから数時間放置し、イオン化室を定常状態にしてから試料ガスを導入して開始した。その結果、試料ガス導入後、[45]/[44], [46]/[44]の比が一定な値を示すのにかかる時間は100秒ほどであった(図5)。

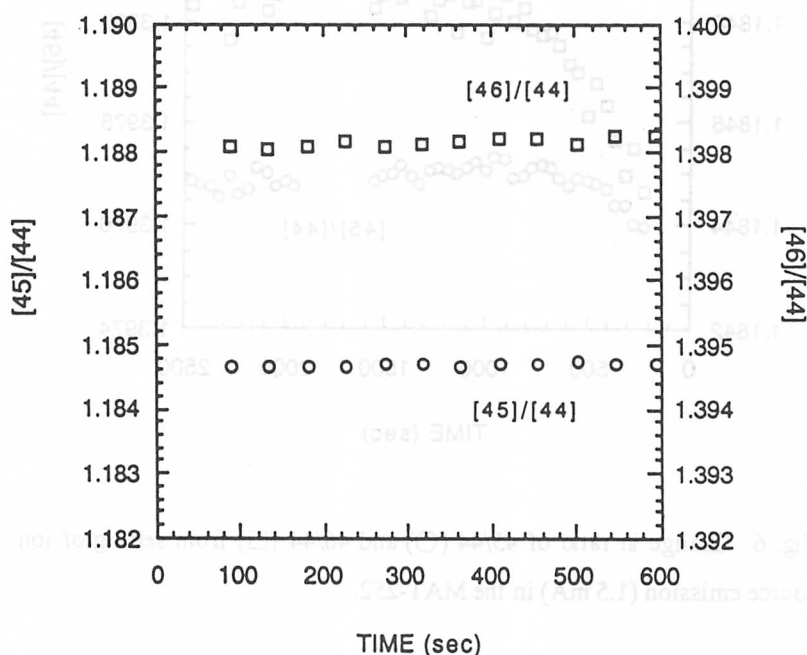


Fig. 5 Change in ratio of 45/44 (○) and 46/44 (□) from starting of first gas flow in the MAT-252.

次にフィラメント電流を1.5mAにあげた後に必要な待ち時間についての測定を行った。フィラメント電流を0.5mAにしたまま試料ガスを導入し、数分後にフィラメント電流を1.5mAに上げて測定を開始した。また、高電圧はフィラメント電流を1.5mAに上げるときと一緒にONにした。このときには、Changeover valveをCloseの状態にし、分析管内にガスが流入していない状態であった。

測定された[45]/[44]、[46]/[44]の比は徐々に上昇し、およそ800秒ほどで[45]/[44]、1500秒で[46]/[44]の比が一定になった。[46]/[44]の比が一定になるまでに要する時間は、[45]/[44]のおよそ2倍であった(図6)。

これまでの測定では、フィラメント電流を1.5mAに上げると同時に、ガス導入のためのインレットシステムの排気(真空引き)を行っている。標準ガスの導入などの操作を考えると、フィラメント電流を1.5mAにしてから、30分ほどは経過することとなるため、特に待ち時間を設けなくても測定結果に問題は無いと考えられる。

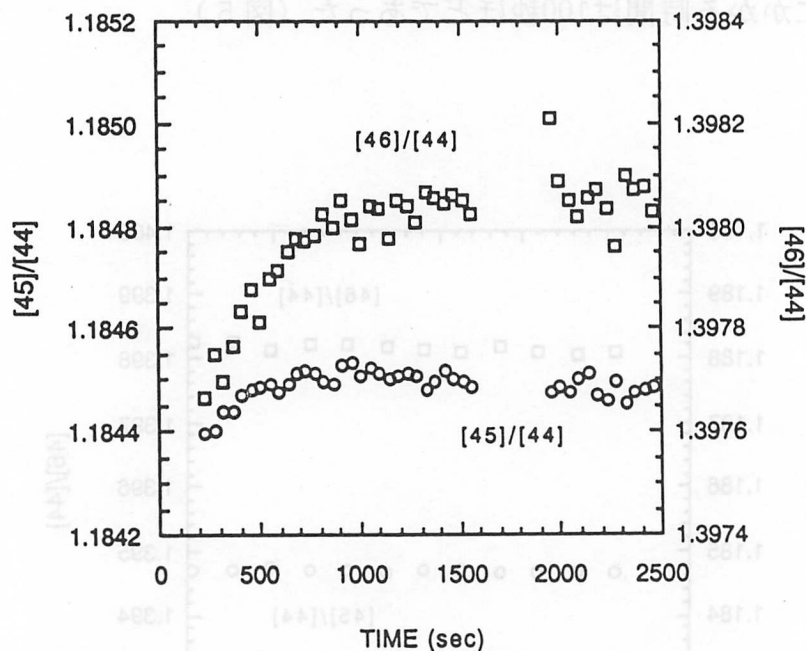


Fig. 6 Change in ratio of 45/44 (○) and 46/44 (□) from setting of ion source emission (1.5 mA) in the MAT-252.

3-2. キャピラリーの定常状態に達するまでの時間

キャピラリーやガス溜めを真空に排気した後に、新たに試料を導入して、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、ある一定の値を示すように

なる。このように、キャピラリーの中を流れる試料ガスが定常状態に達するまでにある程度の時間を要する。

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、内壁の状態、ガス圧などにより変化する。この時間はガス流量が大きいと短くなり、同じ流量であればガス溜め内のガス圧が低いほど短い。図7はガスを流し始めてから[45]/[44]、[46]/[44]がどのように変化するかを測定したものである。出力比はおよそ100秒ほどで一定の値を取るようになる。ルーチンの測定では、同位体比の測定にはいる前に、バックグラウンドの測定やピークセンターなどを取ることで、この時間は消化されてしまうため、これも、試料ガスの導入後に特に時間を取る必要はない。

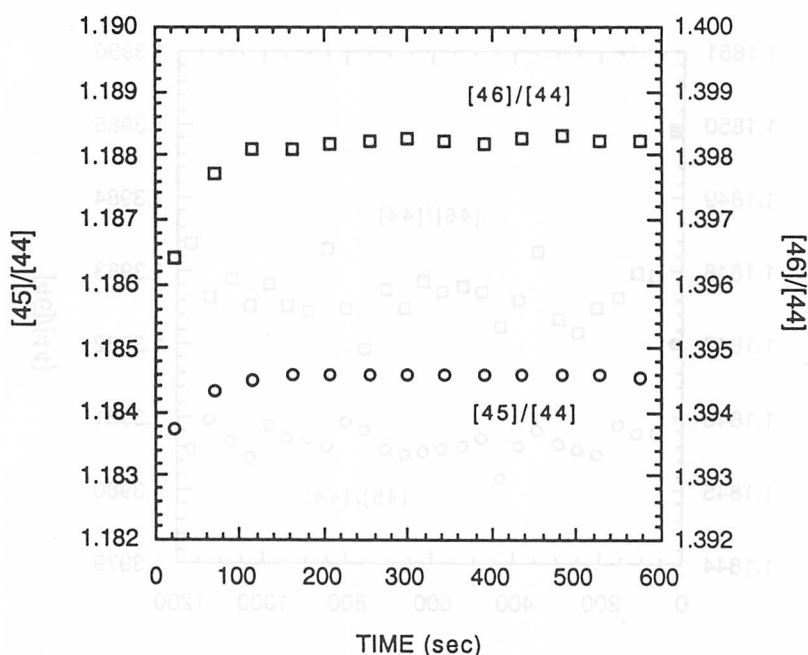


Fig. 7 Change in ratio of 45/44 (○) and 46/44 (□) from strating of gas flow in the MAT-252.

3-3. 圧力調節後の待ち時間

MAT-252では、可変ボリュームのガス溜めの大きさを変化させて標準ガスと試料ガスの出力を自動的に調節させることができる。しかしながら、ガス溜めの圧力を変化させることで、測定される[45]/[44]、[46]/[44]が変化することが考えられる。そこで、圧力調節後、直ちに測定を行って必要な待ち時間を求めた。この待ち時間はMAT-252を制御するISODAT上で1~300秒の間で1秒ごとに設定できるため、かなり自由に待ち

時間を設定できる。

試料ガスをおよそ1Vで導入し、可変ボリュームのガス溜めの大きさを変化させて2Vの出力が得られるまでにする。標準ガス側はあらかじめ2Vで導入しておき、試料ガス側の圧力を調節した後、直ちに測定を開始する。図8に示した[45]/[44]、[46]/[44]の比のうち、●や■で示した点のみが他のものと大きく値がはずれている。図1でも分かるようにガス出力2V付近では、[45]/[44]、[46]/[44]比には圧力の依存性が無い。よって、これら2点の値の不一致は、ガス溜め内の圧力によるものではないはずである。しかし、圧力の変化が起こった直後のキャピラリー内部の状況は急激に変化しているはずで、その影響が[45]/[44]、[46]/[44]比に現れているのではないかと考えられる。今回の測定では、その影響が無くなるまでおよそ60秒ほどかかることが示された。

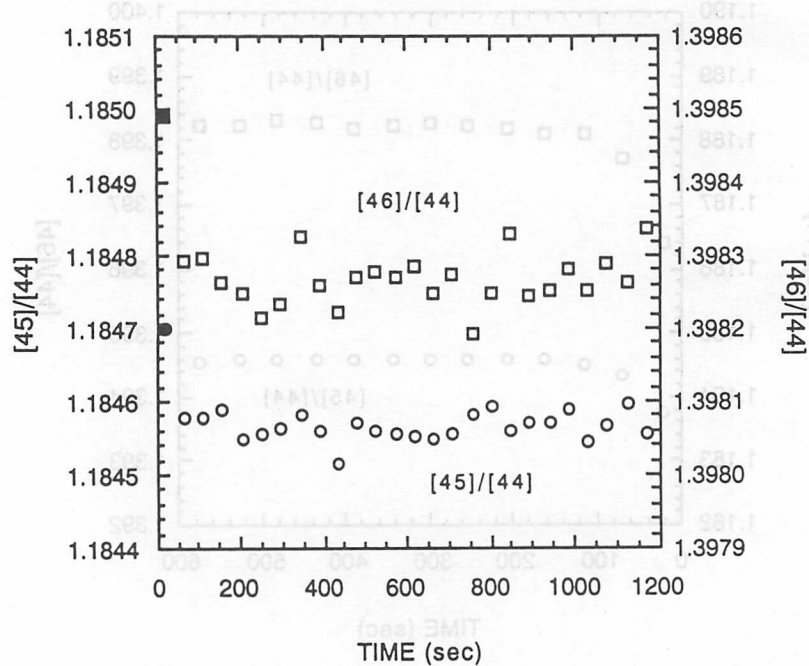


Fig. 8 Change in ratio of 45/44 (○, ●) and 46/44 (□, ■) from adjusting of gas pressure in the MAT-252. Solid circle and square are obtained the values influenced with the effect of pressure adjusting.

3-4. イオン源におけるガスの交換時間

気体用質量分析計の多くは、イオン源に標準ガスと試料ガスを交互に導入するデュアルインレットシステムになっているため、一方のガスの測定時にはもう一方のガスがイオン源から除去されていなければならない。イオン源に導入されるガスを交換したときには、それまでイオン源に導入されていたガスが残っており、次第に入れ替わ

っていく。従って、イオン源に導入されるガスを交換した直後は、標準ガスと試料ガスの両者が共存し、残存効果を引き起こす。両者のガスの同位体比の差が大きいほど残存効果も大きく、場合によってはガスの入れ替え後の待ち時間を長くして測定する必要がある。この待ち時間はMAT-252を制御するISODAT上で1~300秒の間で1秒ごとに設定できる。

現在MAT-252で用いている標準ガスの $\delta^{13}\text{C}$ はおよそ-28%である。この標準ガスと $\delta^{13}\text{C}$ がおよそ-8%の試料ガスの交換に要する時間を測定した。両者のガスを交互に分析管へ導入し、チャートに[44]-p[45]を表示させて交換に要した時間をチャートの目盛りから読みとった。チャート速度を10mm/secに出力レンジを100mVに設定した。

測定の結果、標準ガスから試料ガスへの交換の方が試料ガスから標準ガスへの交換より長い時間を要した。標準ガスから試料ガスへの交換時間は約10秒ほどで、試料ガスから標準ガスへの交換時間は約4秒であった。標準ガスから試料ガスへの交換時間の方が長くかかるのは、分析管へガスを導入するChangeover valveに接続されているキャピラリーの本数に起因すると思われる。キャピラリーは、標準ガス側は1本であるが、試料ガス側には可変ボリュームからとフィンガートラップからの2本がある。このため、バルブ内のデットボリュームに差が生じ、ガスが分析管へ導入される時、真空になっていたバルブ内にガスが充填されるまでにかかる時間に違いをもたらすと考えられる。

また、標準ガスを2Vで導入した状態から、Changeover valveをCloseにし、ガスの排出状況を測定した。その結果、ガス出力が2Vから1/100の出力の0.02Vになるのに、およそ30秒を要した。この時間は、バックグラウンド測定の際の待ち時間の目安となるものである。

4. 微量試料の測定について

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、同位体比の測定に圧力効果は影響を与えないはずである。このことを利用すれば、図1で見られる1V以下の試料ガスの出力に対する出力比の変化が直線関係にない条件下であっても、精度の良い測定結果が得られるはずである。

標準ガスと試料ガスを等しい出力になるように導入し、測定開始後に、ガス圧調節用の可変ボリュームの領域とキャピラリーの間にあるバルブを標準ガス側、試料ガス側ともに閉じて、両者の出力の減少を同様なものとして測定を行った。ガス圧の変化は可変ボリュームの大きさを変えることで調節している。また、キャピラリーの焼き出しを行う前後での測定結果に差があるのかも検証した。その測定結果を図9に示す。白抜きで示された点(○・□)が圧力効果の測定結果で、黒塗りで示した点(●・■)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。また、○

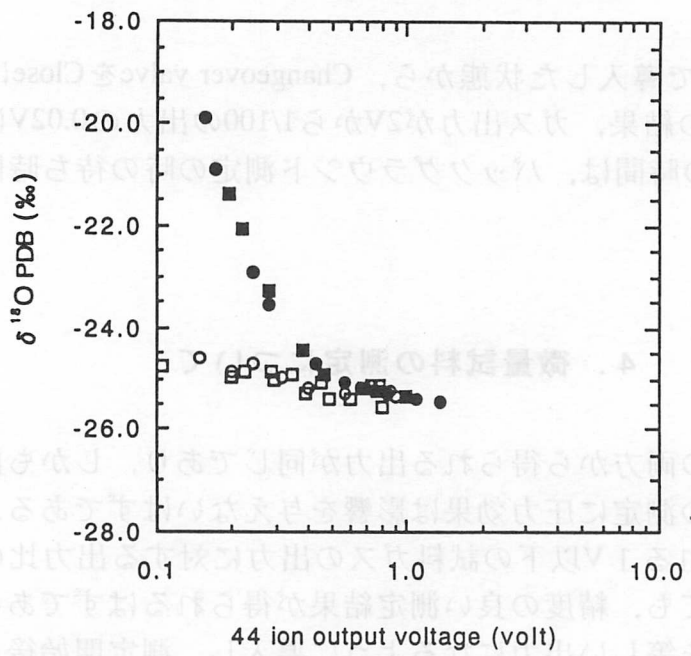
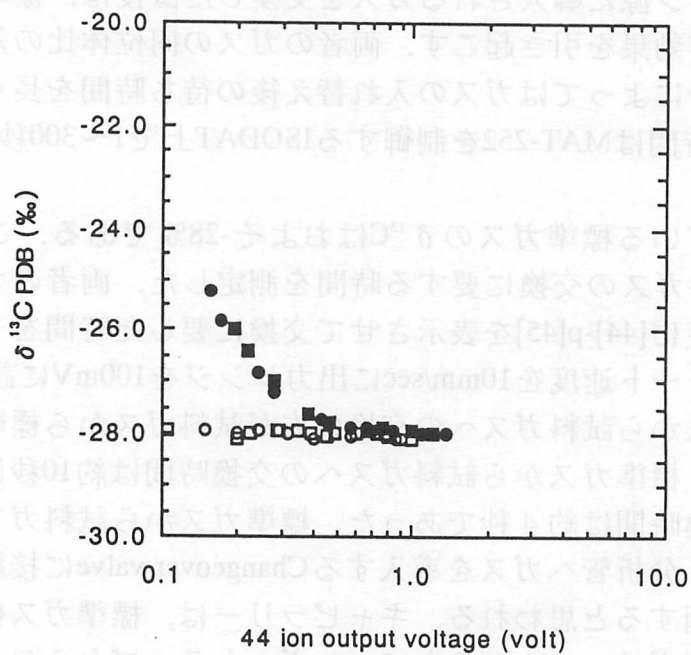


Fig. 9 Carbon and oxygen isotopic composition of small amount of CO₂ sample (○, □) and isotopic effect of carbon and oxygen isotope analyses by capillary leak separation (●, ■). Circles are obtained before the capillary baking. Squares obtained after the capillary baking.

(●) がキャピラリーを焼き出す前の測定で、□ (■) がキャピラリーを焼き出した後の測定の結果である。

まず、ガス圧が1Vを下回る条件での測定結果であるが、 $\delta^{13}\text{C}$ については非常に良い測定結果を得たと言えるが、 $\delta^{18}\text{O}$ では、低圧になるほど大きな値になることが確認された。この原因として、キャピラリー内壁に付着している水による同位体交換の可能性が上げられる。特に今回の測定の場合ではガス圧が非常に低いためにその影響は早期に大きなものとして現れると考えられる。さらに、測定結果のうち $\delta^{13}\text{C}$ には値の差が見られず、 $\delta^{18}\text{O}$ のみに現れることもこの可能性を支持する。これが、 $\delta^{18}\text{O}$ の値を変化させる原因であるならば、キャピラリーを焼き出して付着している水分を除去することで、精度の良い測定を行うことができると思われる。

実際にキャピラリーの焼き出しの前後でこの $\delta^{18}\text{O}$ の値の変化に違いが見られるか測定した。キャピラリーの焼き出しはMAT-252のBakingのシステム付随している装置を用いて、キャピラリー一部のみを約3分間加熱した。測定結果は予想に反して焼き出しの前後での違いが見られなかった。キャピラリーの焼き出しにより加熱されない部分に水分が吸着していることも考えられるが、現段階では原因が特定できていない。

5. キャピラリーリークによる同位体分別

試料ガスがガス溜めからキャピラリーを通じてイオン源に導入される時、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存在する。これは、同位体分別係数が常に一定なRayleigh過程によって記述できる。しかしながら、MAT-252で微量試料の導入システムであるフィンガートラップを用いた場合では、残留するガスの圧力は徐々に減少していくため、実際に測定される同位体分別は、残留ガスの量が少なくなるほど大きくなる。

前項で報告したように、標準ガスと試料ガスの両者のガス量が同様に減少していくように測定すれば、測定時の[44]の出力が少なくても比較的精度の良い測定が可能である。キャピラリーリークによる同位体分別の測定にも同様の方法を応用した。標準ガス側の可変ボリュームのガス溜めの大きさを変化させて、徐々に減少していく試料ガスの出力に標準ガスの出力を合わせた。その上で、標準ガス側の可変ボリュームの領域とキャピラリーの間にあるバルブ閉じて、個々の測定中での出力の減少を同様なものとして測定を行った。

測定の結果、図9に黒塗りをを用いて示されたようにキャピラリーリークによる同位体分別が見られた。通常、この分別は流れたガスの量を横軸に取り、対数プロットをすると直線で表せるが、今回の測定では、徐々に試料ガスの圧力が低くなっているために直線では表せない。また、前項の測定と同様にキャピラリーの焼き出しの前後での測定結果に差が見られなかった。

キャピラリーリークによる同位体分別を分別計数を用いて示すことはできなかったが、ある程度の分別が存在することは確かであると思われ、微量試料を測定するときは十分注意する必要がある。

6. おわりに

フォーカスの設定を変更したことで、数多くの基礎測定が可能となり、微量試料測定にむけて大きく前進することができた。今回、測定の諸条件について明確にまとめることを避けるが、個々の利用者が自らの測定方法をそれぞれの試料にあったように設定するために、必要なデータを提供している。しかしながら、測定中のガスの量が求められないために、定量的な議論が行われていないものとなっている。

ここに報告した基礎測定結果につけ加えて、フィンガートラップを用いた試料導入に関する検証を行うことで、より微量試料の測定が可能となる。名古屋大学年代測定資料研究センターのMAT-252では、約8 μmol の CO_2 をチューブクラッカーを用いて導入すると、およそ2Vの出力が得られる。また、フィンガートラップに液体窒素を用いてガスをトラップすると、必要な CO_2 は0.3 μmol である。

謝 辞

本報告にあたり、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、サーモクエスト株式会社の大堀基己氏には、数多くの助言を頂いた。記して謝意を表する。

引用文献

- 青木 浩・池田晃子 (1996) 微量試料による酸素・炭素安定同位体組成測定について. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, 7, 300-309.
- 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.

**Analytical note of stable isotope for small amount
of carbon dioxide with MAT-252 mass spectrometer
at Dating and Materials Research Center, Nagoya University**

Hiroshi AOKI

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

Phone +81-52-789-2578 Fax +81-52-789-3095

e-mail haoki@pikaru.eps.nagoya-u.ac.jp

Abstract

The stable isotopic composition of carbon dioxide can be measured for small amount samples with the mass spectrometer at Dating and Materials Research Center, Nagoya University, MAT-252 (Finnigan MAT Ltd.). So it is indispensable to obtain experimental information of the machine.

This paper provides the basic experimental information of isotopic measurements. The experimental procedures for carbon and oxygen isotopic analysis of CO₂ with MAT-252 were developed following things; isotopic change of gas composition in a reservoir by capillary leak separation, pressure effect on isotopic ratios, minimum amount of CO₂ samples, the equilibrium time to get the capillary leak after the gas flow, cross mixing in ion source during the exchange of the change-over valves and other basic data for procedures.