講 座

LECTURE

質量分析法による同位体比測定 (II)

Measurements of Isotope Ratio by Mass Spectrometry (II)

重 酸 素 存 在 比 の 測 定

Measurements of Isotope Abundance Ratio of Oxygen

千 谷 利 三・小 早 川 美 津 子*
TOSHIZO TITANI and MITUKO KOBAYAKAWA

1. は じ め に

前回は重水素存在率の測定について述べたので¹⁾、今回は引き続き重酸素存在比に関して、試料の処理および測定方法について述べることにする。

酸素の安定同位体として天然に存在するものは、質量数16, 17および18の3種類であって、そのおよその存在率は次に示すとおりである。

^{16}O : 99.759

^{17}O : 0.037

^{18}O : 0.204

しかしながら、 ^{17}O は極めてわずかしかな含まれていないために、重酸素としては ^{18}O のみが注目されて濃縮され、そしてトレーサーにも用いられている。したがって、ここで述べる重酸素存在比も、 ^{16}O にたいする ^{18}O の比である。

酸素は自然界において、気圏水圏および岩石圏にわたって存在しており、天然における重酸素存在比の分布は、地質学的および化学的に多くの興味ある問題を含んでいる。幾つかの研究がすでになされているが、存在比の変化が極めてわずかであるから、その測定に高い精度が必要とされることは、重水素存在比の測定の際と同様である。他方、重酸素はトレーサーとして化学および生物学などの部門において用いられている

が、最近は特に生化学の部門において重酸素によるトレーサー実験が盛んになっている。その場合、試料は有機または無機化合物であるが、試料の処理および測定方法については、それぞれの場合に応じて適当な方法を選ぶことが必要である。

質量分析計を用いて重酸素濃度を測定するには、酸素を含む簡単な化合物、すなわち、酸素ガス、一酸化炭素、または二酸化炭素などの化合物が用いられる。したがって、試料がこれ以外の複雑な化合物である場合には、試料中の酸素を何らかの方法を用いて上記の3つの気体の1つに変えて測定するか、または水に変えて、その水と二酸化炭素とを酸素同位体について交換平衡に至らしめ、二酸化炭素中の重酸素濃度を測定する。しかし、酸素ガスおよび一酸化炭素は、単離するのが困難であること、一酸化炭素($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$)は質量数が28であって窒素($^{14}\text{N}_2$)と重畳すること、および質量数28および32にはいずれもバックグラウンドがかなり存在することなどの理由から、単離の容易な二酸化炭素によって重酸素濃度を測定することが多い。ここでは、二酸化炭素による重酸素存在比の測定に限定して、二酸化炭素の調製方法および測定方法を述べることにする。

2. 二酸化炭素の調製

2.1 有機化合物の燃焼法

有機化合物中の酸素を二酸化炭素として取り出す方法は幾つかあるが^{2,3,6,8,9)}、主なものとしては Unterzaucher-Schütze 法、および Rittenberg-Poticorvo 法とその改良法の2つがある。

* 東京都立大学理学部化学教室 (東京都世田谷区深沢町)
Department of Chemistry, Faculty of Science,
Tokyo Metropolitan University
(Fukazawa-cho, Setagaya-ku, Tokyo)

2.1.1. Unterzaucher-Schütze 法

これは有機化合物中の酸素の定量に用いられている Unterzaucher⁴⁾、および Schütze 法⁵⁾を重酸素濃度測定のための二酸化炭素試料の調製に適用したものであって⁶⁾、その方法はあらかじめ酸素および水分を除去した窒素気流中で酸素を含む有機化合物を炭素と共に石英製燃焼管にいれて 1100°C に加熱し、一酸化炭素と水素ガスを生成せしめる。その後、一酸化炭素を 120°C に加熱した五酸化ヨード上で酸化して二酸化炭素を得る方法である。その際分離されたヨードが含まれているから、これは 450°C に加熱した銀網によって除去する。また第一段の酸化反応において、燃焼管の中に炭素の代りに白金黒を充填することにより、加熱温度を 900°C に下げても十分酸化し得ることが報告されている⁷⁾。

ここで得られた二酸化炭素中の酸素は、試料中および五酸化ヨード中の酸素より成り立っている。実際にこの方法を用いて既知濃度の水を燃焼せしめた結果では、二酸化炭素中の酸素は試料および五酸化ヨードの酸素をそれぞれ1個含んでいることが明らかとなっている。したがって、この方法では二酸化炭素を定量的に得ることはできるけれども、試料中の重酸素濃度が五酸化ヨードによって半分に希釈されてしまうこと、および操作が複雑であることなどの欠点がある。

2.1.2. Rittenberg-Ponticorvo 法およびその改良

法 Rittenberg ら⁸⁾は、塩化第二水銀または塩化第二銅と有機化合物との混合物を 350°C 以上に加熱することによって、二酸化炭素を得る方法を考案した。すなわち、塩化第二水銀または塩化第二銅は熱分解によって塩素を生ずるが、その塩素によって有機化合物を分解するわけである。ただし、生成された気体には、二酸化炭素のほかに、水、一酸化炭素および塩化水素が含まれている。したがって、これらの気体を二酸化炭素より分離する必要があるが、この中で塩化水素は沸点が -85°C であって、二酸化炭素の昇華温度の -78°C に近いために簡単な方法では分離されない。そのため、キノリンまたは5, 6-ベンゾキノリンと塩化水素とを反応せしめる方法を Rittenberg らは用いているが、実際におこなってみると塩化水素は完全には除去されない。また Anbar ら⁹⁾は Rittenberg らの方法を若干改良して亜鉛アマルガムを用いる方法を報告しており、それによれば塩化水素を十分除去し得るので、次にこの方法を少し詳しく述べる。

用いる装置は Fig. 1 に示してある。

まず、酸素 $0.2\sim 0.3$ ミリモルを含む量の試料と、等量の塩化第二水銀とシアン化水銀の混合物 $100\sim 200\text{mg}$ とを混合して、A のようなプレカブルシール付きのガラス製反応管につめ、十分排気した後 a 部分において熔

Fig. 1. Apparatus for preparation of carbon dioxide.

封する。次に、反応管を $350\sim 400^{\circ}\text{C}$ において約2時間加熱し、Bに入れて排気した後、コック H1 を閉じてプレカブル部分を割る。そしてBを液体窒素で冷却し、その際凝縮しない気体すなわち水素、窒素および一酸化炭素は排気してしまう。しかる後にBをドライアイス-アルコールに置きかえて冷却しながら、Cを液体窒素で冷却して残りの気体を蒸留する。ただし、Cにはあらかじめ約2gの亜鉛アマルガムを入れておく。二酸化炭素と共にCに蒸留された塩化水素およびシアンは、その後Cを 200°C に2時間加熱することにより、それぞれ塩化亜鉛およびシアン化亜鉛となるから、気体としては二酸化炭素のみが残る。さらにこれを試料容器Dに蒸留すればよい。実際にこの方法を用いて生成された二酸化炭素を質量分析してみると、シアンは若干残っていたが塩化水素は認められなかった。また Anbar らの報告によると、最初の加熱温度が高い程二酸化炭素の生成量が減少し、一酸化炭素の生成量が増加する。しかし分解による誤差はいずれの場合でも $\pm 3\%$ 以下である。

この方法は無機化合物の燃焼にも用いられる。また磷酸塩の場合には、シアン化水銀のみを用いても簡単に二酸化炭素を得ることができる¹⁰⁾。

2.2 水-二酸化炭素平衡法

試料が水である場合にその重酸素存在比を水のままで測定することは、残留効果が大いこと、および十

分な感度を得られないことなどの理由から困難である。そこで水 - 二酸化炭素間の酸素同位体交換平衡反応を利用して、二酸化炭素として重酸素濃度を測定する¹¹⁾。すなわち、水と二酸化炭素との間には一定温度のもとでは次の平衡が成り立っている。

(1)式における平衡定数を K_1 とし、(2)式によって示される二酸化炭素間の同位体交換平衡における平衡定数を K_2 とする。

いっぽう、水の重酸素濃度は(3)式によって表わされる。

$$^{18}\text{O} \text{ 原子 } \% = \frac{(\text{H}_2^{18}\text{O})}{(\text{H}_2^{16}\text{O}) + (\text{H}_2^{18}\text{O})} \times 100 \quad (3)$$

ただし、 $(\text{H}_2^{16}\text{O})$ および $(\text{H}_2^{18}\text{O})$ はそれぞれ H_2^{16}O および H_2^{18}O をモル分率によって表わしたものである。そこで(3)式に(1)および(2)式の関係を代入すれば、(4)式が導かれる。

$$^{18}\text{O} \text{ 原子 } \% = \frac{100 R_x}{(K_1 K_2)^{1/2} + R_x} \quad (4)$$

ただし、 $R_x = {}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} / {}^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ であって、これは後に述べるように二酸化炭素中の重酸素存在比として質量分析計によって直接求められる値である。実測によれば、 25°C においては $K_1 = 1.090^{12)}$ 、および $K_2 = 3.9993^{13)}$ である。ゆえに、 25°C では $(K_1 \cdot K_2)^{1/2} = 2.088$ となる。二酸化炭素にたいして、水のモル数が十分に過剰であって、(1)式の交換平衡が成り立つ前後

において水の中の重酸素濃度が見かけ上変化しないならば、水の中の重酸素濃度は R_x を求めることによって(4)式より算出することができる。

交換反応に用いる容器は Fig. 2 に示すものであって、容量約 30cc のガラス製である。これに試料水約 5cc を入れて真空系に取り付け脱ガス操作をおこなう。しかる後、精製した二酸化炭素約 1 気圧を容器にとり、コック H1 を閉じて恒温槽内に一定時間放置する。この際、かなり激しく振盪すれば、Table 1 に示すように、1 時間後にはすでに重酸素濃度に関して水 - 二酸化炭素は平衡に達している。しかし、静止状態では 2 日後に平衡が得られる。平衡に至らしめるに十分な時間放置した後、容器を恒温槽より取り出し、すばやく液体窒素によって水および二酸化炭素を凍結させる。

Table 1. Variation of oxygen isotope abundance.

Shaking method		Static method	
Time (hrs.)	Voltage ratio of mass 46 to mass 44	Time (hrs.)	$\delta^{18}\text{O}/_{00}^*$
0	0.398	0	0
1.0	0.501	47	-4.0 ₇
2.7	0.499	72	-4.0 ₁
7.0	0.500		
10.0	0.500		

$$* \delta^{18}\text{O}/_{00} = \left\{ \frac{(\text{mass } 46/\text{mass } 44)_{\text{sample}}}{(\text{mass } 46/\text{mass } 44)_{\text{tank}}} - 1 \right\} \times 1000$$

Fig. 2. Apparatus for equilibration of oxygen isotopes between water and carbon dioxide.

その後液体窒素をドライアイス - アルコールに換えて容器を冷却しながら、Fig. 2 の a の所にとりつけ、コック H1 までの部分を排気する。その際 H1 は内部を排気するため A' のようにしておく。次に、コック H2 および 3 を閉じ、U 字管を液体窒素を用いて冷却しておいて H1 をあける。若干の水分を含む二酸化炭素が U 字管に凝縮されるから、H1 を閉じて U 字管の液体窒素をドライアイス - アルコールにかえて冷却する。しかる後、H3 を開けて試料採取容器 B を液体窒素で冷却して二酸化炭素を採取する。

試料水が十分にある場合には上述の容量の容器を用いるが、少量しかない場合には容量数 cc の容器を用い、試料水も 1cc 以下で平衡反応をおこなわせる。ただし、その場合も平衡に用いられる二酸化炭素は、水に対して約 1/200 以下のモル数でなければいけないことはいうまでもない。したがって、水および二酸化炭素はかなり正確に計り取らなければならない。また Dostrovsky¹⁴⁾ は、試料水約 20mg と一定量の二酸化炭素を加熱白金線上において平衡にせしめる方法を考案しているが、詳細はここでは省略する。

3. 重酸素存在比の測定

同位体存在比を質量分析計を用いて測定するには、その目的に応じた方法を採用するべきである。たとえば、重酸素濃度が低くかつ存在比のわずかな変化を求めようとするならば、同位体用質量分析計すなわち複式コレクターを備えた質量分析計を用いるのが便利である。しかし、測定しようとする試料の重酸素濃度が高く、かつ存在比のわずかな変化の測定を必要としない時には、一般のガス分析用質量分析計を用いる方が種々の点で便利である。

3.1 存在比の微小変化の測定

同位体存在比の変化、特に天然における水素、炭素、窒素および酸素のように一方の同位体が極めてわずかに含まれていない場合の存在比の微小変化を測定することを目的として、Nier ら¹⁵⁾は複式コレクターを備えた質量分析計、および零位法による2つのイオン電流の比を測定する方法¹⁶⁾を考案した。さらに Mc-Kinney ら¹⁷⁾は試料導入系を改良し、いわゆる複式試料導入装置を採用することによって、二酸化炭素および酸素ガスによる重酸素および重炭素存在比の測定を $\pm 0.1\%$ 以下の誤差でおこなっている。現在、複式コレクターを備えた同位体用質量分析計の市販品としては、日立RMI型、CEC21-201型、およびAtlas CH4型などがある。著者らは日立製 RMI—1 型を若干改良したものを用いて重酸素の天然存在比の測定を試みてきたが、現在のところ $\pm 0.5\%$ の精度が得られている。そこで、今までの経験をもとにして重酸素存在比の測定方法を述べることにする。

3.1.1. 装置の概要

a. 分析管

RMI 型同位体用質量分析計は複式コレクターを持った 60° Nier 型のものであって、半径は 15cm のステンレス製である。2つのコレクターのうち、質量数の小さい方のイオンを受けるコレクター #1 は固定されているが、質量数の大きな方のイオンを受けるコレクター #2 は移動できるようになっている。したがって、コレクター #1 に質量数 44($^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$)を受けながら、コレクター #2 には質量数 45($^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$)または質量数 46($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$)をそれぞれ単独に捕集することが可能である*。磁石は60°型電磁石で、磁場の最大の強さは3,400 ガウスである。

b. イオン源

電子加速電圧は90~100V で使用し、電子電流は $100\mu\text{A}$ に一定に保ってある。フィラメントとしてはタングステンを使用している**。加速電圧は 2,500V まで上げ得るが常時は 1,550V において使用した。

C. 試料導入系

現在使用している試料導入系を Fig. 3 に示した。試料は試料採取容器からまずA部分に取り出されるが、その際試料圧はテプラーポンプによって調節される。そしてほぼ一定圧 (55mm Hg) のもとにおいて、試料は毛細管リークを通してイオン源に導入される。

Fig. 3. Gas handling system of mass spectrometer.

d. 増巾器の回路および原理

2つのコレクターに同時に捕集されたイオン流の測定のための増巾器回路は、Fig. 4 に示すとおりである。コレクター #1 に受けた多量存在するほうのイオン電流は、d. c. アンプを用いて100%負帰還増巾をおこなっている。Fig. 4 の各箇所における電流、抵抗および電圧は、それぞれ i , R , および E によって表わしてある。

今増巾率を G とすると、

$$E_{10} = -G \cdot E_{11} \text{ または } E_{11} = -E_{10}/G \quad (1)$$

R_1 を通る電流 i_1 は

$$i_1 = (E_{11} - E_{10})/R_1 \quad (2)$$

ゆえに(2)に(1)を代入すれば、

$$i_1 = \frac{-E_{10}/G - E_{10}}{R_1} = -\frac{E_{10}(1 + \frac{1}{G})}{R_1}$$

ここで符合は電流の方向を示している。いま G は大で

* CEC の質量分析計は Nier 型のコレクター¹⁵⁾を用いている。コレクターは2つとも固定されており、その構造上、たとえばコレクター #2 に質量数46を捕集した時、コレクター #1 には質量数45および44が捕集されることになる。

** 二酸化炭素の測定によってタングステンが酸化される恐れがあるので、レニウムフィラメントを試験的に使用してみたが、測定結果にはほとんど差が認められなかった。

Fig. 4. Schematic diagram of ion beam balancing circuit.

あるから、 $1/G$ は 1 にたいして無視し得る。したがって、

$$i_1 = -E_{10}/R_1$$

または

$$E_{10} = -i_1 \cdot R_1 \quad (3)$$

いっぽう、 R_{21} を流れる電流 i_{21} については(4)式が成り立つ。

$$i_{21} = E_{10}'/R_{21} \quad (4)$$

ただし、 $E_{10}' = E_{10} \cdot r/R$ であって、 R は分圧器の全抵抗値、また r は #1 および #2 に受けた電流がそれぞれ増巾されてはばバランスされたときの分圧器の抵抗値である。そこで、2つのイオン電流の比は次のように表わされる。

$$\begin{aligned} \frac{i_{21}}{i_1} &= \frac{E_{10}' \cdot R_1}{E_{10} \cdot R_{21}} = \frac{\beta \cdot E_{10} \cdot R_1}{E_{10} \cdot R_{21}} \\ &= \beta \cdot \frac{R_1}{R_{21}} \end{aligned} \quad (6)$$

ただし、 $\beta = r/R$ 、すなわち、2つのイオン電流の比は分圧器の抵抗の読みに比例する値として求められる。

しかしながら、上のようにして求められた β は分圧器の分割の範囲においてバランスした値であって、真のバランスからのずれは存在するわけである。そこで、V.R.E.(振動容量型増巾器)を100%負帰還増巾器として用いて、真のバランスからのずれを増巾する。抵抗 R_{22} とそれを通る電流 i_{22} との間には次の関係がある。

$$E_{20} = R_{22} \cdot i_{22} \quad (7)$$

バランスがとれている場合は、 $i_{22} = 0$ および $E_{20} = 0$ である。コレクター #2 に受けた全イオン電流 i_2 は

$$i_2 = i_{21} + i_{22} \quad (8)$$

であり、かつおのおのの電流については、(9)および(10)式が成立つ。

$$i_{21} = (E_{21} - E_{10}')/R_{21} \quad (9)$$

$$i_{22} = (E_{21} - E_{20})/R_{22} \quad (10)$$

そして、増巾率を G とすると $E_{20} = -G \cdot E_{21}$ である。ただし、バランスされているときには、 E_{21} は E_{10}' および E_{20} にたいして無視することができる。ゆえに、(9)、および(10)式は(9')、および(10')式によって表わされる。

$$i_{21} = -E_{10}'/R_{21} \quad (9')$$

$$i_{22} = -E_{20}/R_{22} \quad (10')$$

したがって、2つの電流の比は、(9') および(10')式を(8)式に代入すれば、次の(11)式によって表わされる。

$$\begin{aligned} \frac{i_2}{i_1} &= \left(-\beta \cdot \frac{E_{10}}{R_{21}} - \frac{E_{20}}{R_{22}} \right) \frac{R_1}{-E_{10}} \\ &= \beta \cdot \frac{R_1}{R_{21}} + \frac{E_{20} \cdot R_1}{E_{10} \cdot R_{22}} \end{aligned} \quad (11)$$

この比は、試料の組成、流量、圧力および他の電気的ならびに磁気的な値が一定である限り、一定な値となる。

3.1.2 測定方法および測定例

質量数 46($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$)/質量数 44($^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$) の比は(11)式に示される2つのイオン電流の比として求められる。実際には V.R.E. に直結してある記録計を用いて測定する。一例は Fig. 5 に示してあるようにたとえば真のバランスの位置が分圧器の読みの β_1 と β_2 との間にあるならば、分圧器の読みをそれぞれ β_1 および β_2 にした時に記録された位置と、イオン電流を受けない時の記録計の位置 E との関係より、比例配分によって E すなわち $i_{22} = 0$ に相当する時の抵抗値を求めることができる。

ウンドが、さらに #2 のコレクターには質量数44の大きなイオン電流のすその広がり分が加わっている。そこで、コレクター #1, および #2 に捕集された試料に基くイオン電流を、それぞれ i_{x1} および i_{x2} で表わすと、2つのイオン電流の比は次式で示される。

$$\frac{i_2}{i_1} = R_x = \frac{i_{x2} + i_{x1} \cdot y + b_2}{i_{x1} + b_1} \times f \quad (12)$$

ただし、 b_1 はコレクター #1 における質量数44のバックグラウンドを、 b_2 はコレクター #2 における質量数46のバックグラウンドを表わす。 f は両イオン電流の増巾比である。 y はイオン電流 i_1 のすその広がりによるコレクター #2 におけるイオン電流の増加分であって、 $(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/2i_1$ に等しい。ここで ε_1 および ε_2 は、それぞれ質量数45と46、および質量数46と47のピークの間の谷の立ちあがり分である。

ゆえに、試料中の2つのイオン電流の比は、

$$\frac{i_{x2}}{i_{x1}} = \frac{R_x}{f} \left(1 + \frac{b_1}{i_{x1}} \right) - \frac{b_2}{i_{x1}} - y \quad (13)$$

もし

$$i_{x1} \gg b_1, \quad i_{x1} \gg b_2 \quad (14)$$

$$\text{および} \quad y \approx 0 \quad (15)$$

ならば、(13)式の補正項は省略されて(16)式となる。

$$i_{x2}/i_{x1} = R_x/f \quad (16)$$

測定に際してこれらの補正値を毎回求めることは極めてわずらわしく、かつ正確に求めることはかなり困難である。さらに、重酸素存在比は特別な場合以外は絶対値を求める必要はなく、重水素存在比のときと同様に、標準試料 (Std.)* からの偏差によって表わせばよい。すなわち、

$$\delta^{18}\text{O}(\text{‰}) = \left\{ \frac{i_{x2}/i_{x1}}{i_{std,2}/i_{std,1}} - 1 \right\} \times 1000 \quad (17)$$

したがって、(14)および(15)式の条件を満足し f が一定ならば、偏差は

$$\delta^{18}\text{O}(\text{‰}) = \left(\frac{R_x}{R_{std}} - 1 \right) \times 1000 \quad (18)$$

ただし、 $R_{std} = i_{std,2}/i_{std,1}$ 。すなわち、先に述べたようにして求めた記録計の読みの比によって直接算出されるわけである。

そこで、次に(14)および(15)式を満足させる条件を考えてみる。 R_x が 0.04000 のとき $f \approx 10$ であり、そして真空度が 2×10^{-7} mmHg で $b_1 \leq 3$ mV および $b_2 \leq 0.1$ mV であったとする。その時 R_x の値の $\pm 0.5\text{‰}$ 以上の正確さを得ようとするれば、3つの補正項に対して次の関係が成り立たなくてはならない。

$$\frac{b_1 \cdot R_x}{i_{x1} \cdot f} < 0.00001 \quad (19)$$

$$b_2/i_{x1} < 0.00001 \quad (20)$$

$$y < 0.00001 \quad (21)$$

したがって、与えられたバックグラウンドに対して、(19)式より $i_{x1} > 2,000$ (mV) が、また(20)式より $i_{x1} > 10,000$

(mV) が導かれる。ゆえに i_{x1} としては、10,000 mV 以上が必要ということになる**。また y の値は、Table 2 に示してあるように、加速電圧と共に減少する。それゆえできるだけ高い加速電圧のもとで測定すべきである。

Table 2. Influence of accelerating voltage on the resolving power.

Accelerating voltage (V)	$\left(y = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2i_1} \right)$
1,550	0.0002
1,700	0.0002
1,850	0.0002
2,000	0.0002
2,100	0.0001
2,150	0.0001

次に測定例の代表的なものを、Table 3, および 4 に示した。いずれも標準試料として用いているボンベの二酸化炭素を測定したものであって、その時の測定条件は次に示すとおりである。

加速電圧	1,500V
電子加速電圧	95V
電子電流	5.2A
試料圧	55.7 $\pm$ 0.1 mmHg

1回の試料の導入に際して、Fig. 5 に示したように分圧器の抵抗値を数回変えることによって得られた質量数46と44の比を示したのが Table 3 である。この場合の測定誤差は $\pm 0.4\text{‰}$ 以下である。また Table 4 には二酸化炭素を1日にそれぞれ3回測定した時の再現性を示してある。同一日の測定では $\pm 0.5\text{‰}$ 以内で一致した値を示しているが、測定日が異なると若干変動している。これは電気的および磁気的な条件の変動によるものと推察される。

3.2 磁場走査による測定

濃縮やトレーサー実験などのように重酸素濃度の絶対値を求めた方が好ましい場合には、一般ガス分析の方法によりコレクターの1つを使用して磁場または電場走査をおこなってスペクトルをとり、重酸素存在比を求める。その際、質量数44から46の間は3~5回繰返し測定すると同時に、試料に応じて他の部分のスペ

** (19)および(20)式を成立させるには、 b_1 および b_2 を小さくすると共に、 i_{x1} を大きくすればよい。バックグラウンドを小さくすることは真空度を高めることにはかならない。また i_{x1} を大きくするには試料圧を高めればよいわけであるが、それには当然限度がある。したがって、イオン源におけるイオン化の効率を増大せしめることにより、同じ試料圧においても大きなイオン電流を得るようにすることが望ましい。

* 測定のための標準試料としては、ボンベの二酸化炭素がしばしば使用されている。

Table 3. Reproducibility of analysis (1).
Sample: tank carbon dioxide.

Run number	Date	Voltage ratio of mass 46 to mass 44
1—60	Feb. 27 '61	0.03911
		0.03912
		0.03912
		0.03909
		Ave. 0.03911 $\pm 0.3^0/_{00}$ *
1—72	Mar. 7 '61	0.03927
		0.03926
		0.03923
		0.03928
		Ave. 0.03926 $\pm 0.4^0/_{00}$ *

* Average deviation.

Table 4. Reproducibility of analysis (2).
Sample: tank carbon dioxide.

Date	Run number	Voltage ratio of mass 46 to mass 44
Feb. 27 '61	1—60	0.03911
	1—62	0.03907
	1—64	0.03912
		Ave. 0.03910 $\pm 0.5\%$ *
Mar. 7 '61	1—68	0.03924
	1—70	0.03922
	1—72	0.03926
		Ave. 0.03924 $\pm 0.3\%$ *

* Average deviation.

クトルをとってみることも必要である。それによって不純物の混入の有無が確認されるからである。Table 5 には、磁場走査によって二酸化炭素および酸素ガス中の重酸素存在比を求めた例が示してある。いずれも測定誤差は $\pm 0.4\%$ 以内であって、多くの場合には十

Table 5. Analysis of oxygen isotopes in carbon dioxide and oxygen gas.

Sample	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_2 \times 100.$	
CO_2 -1*	0.451	Ave.
	0.453	0.452
	0.451	$\pm 0.2\%$ **
CO_2 -2*	0.530	Ave.
	0.532	0.529
	0.526	$\pm 0.3\%$ **
O_2	0.440	Ave.
	0.442	0.442
	0.445	$\pm 0.4\%$ **

* Isotope ratio was measured from the voltage ratio of mass 46 to mass 44.

** Average deviation.

分な精度である。

文 献

- 1) 千谷利三・小早川美津子, 質量分析, **9**, No.19. 182(1961).
- 2) R. V. Kudryavtsev, B. V. Ottesen, and D. N. Kursanov, *Zhur. Obshchei khim.*, **26**, 1035(1956); C.A. **50**, 16658d.
- 3) P.D. Boyer, D.J. Graves, C.H. Suelter, and M.E. Dempsey, *Anal. Chem.*, **33**, 1906 (1961).
- 4) J. Unterzaucher, *Ber.*, **73**, 391 (1940).
- 5) M. Schütze, *Z. anal. Chem.*, **118** 241(1939).
- 6) W.E. Doering and E. Dorfman, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5595(1953).
- 7) I. J. Oita and H.S. Conway, *Anal. Chem.*, **26**, 600(1954).
- 8) D. Rittenberg and L. Ponticorvo, *J. Appl. Rad. Isotopes*, **1**, 208(1956).
- 9) M. Anbar and S. Guttman, *J. Appl. Rad. Isotopes*, **3**, 233(1958).
- 10) F.R. Williams and L.P. Hager, *Science*, **128**, 1434(1958).
- 11) M. Cohn and H.C. Urey, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 679(1938).
- 12) M.H. Wahl and H.C. Urey, *J. Chem. Phys.*, **3**, 411(1935).
- 13) C. H. Urey and L. J. Greiff, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 321 (1935).
- 14) I. Dostrovsky and E.S. Klein, *Anal. Chem.*, **24**, 414 (1952).
- 15) A.O. Nier, *Rev. Sci. Instr.*, **18**, 398 (1947).
- 16) A. O. Nier, E. P. Ney and M. G. Inghram, *Rev. Sci. Instr.*, **18**, 294(1947).
- 17) C.R. McKinney, J. M. McCrea, S. Epstein, H.A. Allen and H.C. Urey, *Rev. Sci. Instr.*, **21**, 724 (1950).