軽元素の同位体比測定法**

Measurement of Isotopic Ratio of Light Elements

堀 部 純 男*

YOSHIO HORIBE

1. 緒 言

水素・炭素・窒素・酸素・ゆおうなどの軽元素の同位体の存在比の変化は、地球化学的問題を解明するための有力な手がかりを与えるものである。Nier¹⁾の複式コレクターを用いる同位体比測定法、および Urey²⁾による未知試料・標準試料の交互導入ができる複式試料導入系および測定回路の開発によって、これらの元素の同位体比の微少な変化を、比較的容易に測定できるようになった。したがって、1950年代以降、同位体比を利用する地球化学的研究が数多く発表されている。

地球化学的見地からは、これらの元素の同位体比の絶対値は重要ではなく、ただ、同位体比の変化のみが重要な意味をもっている。そこで、未知試料の同位体比は、標準試料よりの偏差(δ 値)で表わされる。一般に、この偏差は僅かであるので、パーミル(‰)単位で表わされることが多い。すなわち

$$\delta(\text{‰}) = \left(\frac{R}{R_0} - 1 \right) \times 1,000$$

ここで、 R , R_0 はそれぞれ未知試料、標準試料の同位体比である。標準試料としては、アメリカ合衆国標準局の参考試料(National Bureau of Standards Isotope Reference Sample)***が標準にされることが多い。ここでは、この δ 値の測定法を、筆者が現在使用している重水素質量分析計(DIANA)****、および日立製作所RMU-6D改造型の同位体比質量分析計(PANDORA)*****を例として、説明することにする。

2. 装 置

2.1 DIANA

さきに、鹿又教授ら³⁾により報告されている重水用質量分析計と同じ概要であるが、測定方式が全く異なっているために、試料導入系および測定回路は異なっている。次に、各部分の概要を説明する。

2.1.1 分析部

イオン半径約5cmのNier型で、分析管はステンレス製である。イオン源は日立製作所T2L型、 $M/e=2$ および $M/e=3$ のイオンを同時に捕集するコレクターは全く独立である。7cmの水銀拡散ポンプを用いて排気し、分析管近くの排気系中に入れたヌード型B-Aゲージで真空度を測定する。測定時以外は8lイオンポンプを用いて排気する。得られている最高の真空度は $3 \times 10^{-8} \text{ mmHg}$ 、試料導入時の真空度は $1.2 \times 10^{-6} \text{ mmHg}$ である。残留イオンは $M/e=2$ がNo. 1コレクターに対して15-20mV、 $M/e=3$ がNo. 2コレクターに対して0.5mVである。 $M/e=2$ および $M/e=3$ のピークは加速電圧のそれぞれ660-740V、および660-710Vの範囲で平坦である。また、バランスピークは660-685Vの間で一定である。

イオン源の電子電流制御回路は日立製作所製トランジスタ型を用いたが、高圧電源にはJohn-Fluke社Model 413Cを用いている。この電源は高圧の安定性にすぐれており、出力電圧をダイヤルで規定できるので、測定条件の調整後最良の条件を再現するのに便利である。イオン生成効率を増加させるために、ソースマグネットを用いているが、イオン分別効果はほとんど認められない。全電子電流は2.2mA、貫通電子電流は200 μ Aで、 H_3^+ イオンを減少させるためのリペラー電圧は40Vである。

2.1.2 試料導入系

試料導入系は、Fig. 1に示してあるように、未知試料および測定標準試料のためのガスだめ、リークおよびコンストリクション、4ケの試料切替えバルブ、標準試料を回収するための自動テプラーポンプからなっている。ガスだめの容量は約200mlで水銀を上下することによって試料ガス圧を調節し、 $M/e=2$ の出力

*** F.L. Mohler, "Reference Samples of Isotopic Abundance. Revised List", U.S. National Bureau of Standards, Washington D.C. (1960) 近日中の最新のデータを集めて改訂される予定。

**** DIANA: Deuterium Instrument for the Analysis of Natural Abundance.

***** PANDORA: Physico-Analytical Device for Oxygen Relative Abundance

* 東京大学海洋研究所 (東京都中野区栄町通1-28)
Ocean Research Institute, University of Tokyo (Nakano, Tokyo, Japan)

** 東京大学海洋研究所 研究業績第78号

Fig. 1. Sample manifold (DIANA).

Fig. 2. Switching valves.

を $17.8V \pm 10mV$ の範囲で一定に保つようにしてある。2ケのガスだめの間はコックをもって連結し、同一同位体濃度のガスを両方のガスだめに入れ得るようにしてある。これは、リークによる同位体分離を測定するためである。測定時における試料ガス圧は $80-100mmHg$ である。リークは内径 $0.15mm$ の肉厚ステンレス管 $1.2m$ を用い、切替バルブに近い一端を外部より圧縮して、試料の流量を調整する。現在調整されている流量は $0.14ml/hr$ である。Fig. 2 には、リーク、コン

* バルブ 1・2のみを図示してある。3・4は図の右側に対称の位置にある。

ストリクションおよび切替バルブを図示してある*。バルブの弁は外部のソレノイドによって開閉される。バルブ 1.3 が開き 2.4 が閉じている時には、未知試料が分析管内に入り、測定標準試料はバルブ 1 を通って排気される。測定にあたっては、バルブ 1.3 および 2.4 を 2 分間毎に交互に開閉することによって、未知・測定標準両試料を交互に分析管内に導入するが、両試料ともにたえずリークの中を流れている。したがって、リーク内の試料ガスは同位体比的にも定常的であって、粘性流で流れてむリークの入口のガス試料の同位体比は、コンストリクションの出口のそれと全く等しい⁴⁾。そこで、ガスだめ中の試料の同位体比は、分析管内に入る試料のそれとも等しい。また、測定標準試料の同位体組成も、長期間にわたって、一定に保たれる。実測に、350 ケの試料を測定した間における測定標準試料の同位体比の増加は $+0.1\%$ 以下であった。

2.2 PANDORA

2.2.1 分析部

本器は、日立製作所製 RMU-6D 型に若干の改造を加えて、 δ 値の測定に便利にしたものである。分析管部（イオン源、コレクター、主磁場など）には RMU-6D をそのまま使用したが、主ポンプには CVC 社製 Dri-Vac Model 100A を用いた。得られた最良の真空度は、イオンポンプ指示で $0.3 \times 10^{-8} mmHg$ 、試料ガス（二酸化炭素）導入時で $2 \times 10^{-7} mmHg$ である。残留イオンは、 $M/e=44$ が No 1. コレクター

Fig. 3. Sample manifold (PANDORA).

Fig. 4. Circuit diagram of balancing system.

で 3mV , $M/e=46$ が No. 2 コレクターで 0.5mV である。また, $M/e=44$ の No. 1 コレクターでの出力が 16V のとき (測定時) の No. 2 コレクターに対する寄与 ($M/e=44$ のすそ) は 0.7mV である。

高圧電源は DIANA 同様の理由で John-Fluke 社製 413C を用いた。全電子電流は $120\mu\text{A}$ 貫通電子電流 $70\mu\text{A}$ であるが, バランスピークは加速電圧の 7V の範囲で平坦である。なお, 測定時の加速電圧の選定は, バランスピークのとくに平坦な部分を用いた。また, 励磁電流は一定に保ち, スキャンは行わない

ことを原則としている。

2.2.2 試料導入系

Fig. 3 には, 試料導入系の概要を図示してある。導入系は DIANA とほとんど同じであるが, 試料ガスが二酸化炭素であるので, 標準試料ガスを回収するためのテフラーポンプを必要としない。試料ガスをガスだめの部分に入れるには, ガスだめの冷却管を液体窒素で冷却するが, 試料ガスが完全にガスだめに移動したかどうかを確かめるためには, 熱電対真空計* を使

* RCA 1946

用する。リークとしては、内径 0.15mm の肉厚ステンレス管 40cm を使用してあるが、コンストラクションおよび試料切替バルブは DIANA の場合と同一である。測定時の試料ガスだめの圧力は 90mmHg、流量は 0.04ml/hr である。

3. 測定

3.1 測定回路

測定は Urey ら²⁾ の方式によって、Balancing System を用いた⁵⁾。使用した回路は Fig. 4 に示してある。同位体比を比較測定するために用いる 2 つのイオンの中、イオン量の多いもの（ここでは、 $M/e=2$ の H_2^+ 又は主として $M/e=44$ の $C^{12}O^{16}_2^+$ ）は No. 1 コレクターで捕集され、イオン量の少ないもの（ここでは、 $M/e=3$ の HD^+ および H_3^+ 、又は $M/e=46$ の主として $C^{12}O^{16}_2O^{18+}$ イオン）は No. 2 コレクターで捕集される。No. 1 コレクターのイオン電流は、図のように 100% 負帰還をした直流増巾器で増巾され、イオン量に比例した負の電圧 $E_{DC} = I_1 \rho_1 [G_{DC}/(G_{DC}+1)]$ を発生する。ここで、 I_1 , ρ_1 , G_{DC} はそれぞれ多いイオン量のイオン電流、直流増巾器の入力高抵抗、および増巾率である。この電圧は、測定用のポテンシオメーターの入力側に入る。ポテンシオメーターの点 A（その抵抗値の分割比を β とする）は高抵抗 ρ_2 を通して No. 2 コレクターと接続されている。点を適当に調節すれば、No. 2 コレクターを 0 電位とすることができる。これを確かめるか、あるいは 0 電位よりのずれを正確に求めるために、振動容量型電位計を用いる。実際には No. 2 コレクターを 0 電位に保つようにポテンシオメーターを調節せずに、ずれを正確に求める。イオン量の少いイオンの方のイオン電流を I_2 とすれば、

$$I_2 = I_2' + I_2'' \quad (1)$$

ここで、 I_2' は高抵抗 ρ_2 を流れるもの、 I_2'' は振動容量型電位計に入るものである*。

また、

$$I_2'' \rho_F \frac{G_{VR}}{G_{VR}+1} = E_{VR} \quad (2)$$

ここで、 ρ_F , G_{VR} , E_{VR} はそれぞれ、振動容量型電位計の高抵抗、増巾率および出力である。

(2)より

$$I_2'' = \frac{E_{VR}}{\rho_F} \frac{G_{VR}+1}{G_{VR}} \quad (3)$$

また、

$$I_2' \rho_2 = \frac{E_{VR}}{G_{VR}} + \beta \rho_1 I_1 \frac{G_{DC}}{G_{DC}+1}$$

であるので

$$I_2' = \frac{E_{VR}}{G_{VR} \rho_2} + \beta \frac{\rho_1}{\rho_2} I_1 \frac{G_{DC}}{G_{DC}+1} \quad (4)$$

* No. 2 コレクターが完全に 0 電位のときは $I_2''=0$ 、したがって $E_{VR}=0$

(1), (3), (4)より

$$I_2 = \beta \frac{\rho_1}{\rho_2} I_1 \frac{G_{DC}}{G_{DC}+1} + \frac{E_{VR}}{\rho_F} \times \left[1 + \frac{1}{G_{VR}} \left(1 + \frac{\rho_2}{\rho_F} \right) \right] \quad (5)$$

したがって、両イオンの比 I_2/I_1 は次式で与えられる。

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{G_{DC}}{G_{DC}+1} \left[\beta \frac{\rho_1}{\rho_2} + \frac{E_{VR} \rho_1}{(-E_{DC}) \rho_F} \times \left\{ 1 + \frac{(\rho_F/\rho_2)+1}{G_{VR}} \right\} \right] \quad (6)$$

測定標準試料の両イオン比 I_{2-0}/I_{1-0} であるとすれば、

$$\frac{I_{2-0}}{I_{1-0}} = \frac{G_{DC}}{G_{DC}+1} \left[\beta_0 \frac{\rho_1}{\rho_2} + \frac{E_{VR-0} \rho_1}{(-E_{DC}) \rho_F} \times \left\{ 1 + \frac{(\rho_F/\rho_2)+1}{G_{VR}} \right\} \right] \quad (7)$$

求める δ 値は

$$\delta = \frac{I_2/I_1 - I_{2-0}/I_{1-0}}{I_{2-0}/I_{1-0}} \quad (8)$$

であるので、(6), (7), (8)より

$$\delta = \frac{\beta - \beta_0 + \frac{(E_{VR} - E_{VR-0})}{(-E_{DC})} \frac{\rho_2}{\rho_F \beta_0} \left(1 + \frac{1 + \rho_F/\rho_2}{G_{VR}} \right)}{1 + \frac{E_{VR-0}}{(-E_{DC})} \frac{\rho_2}{\rho_F \beta_0} \left(1 + \frac{1 + \rho_F/\rho_2}{G_{VR}} \right)} \quad (9)$$

ここで、実験的な感度 S を定義する。

$$S = - \frac{\Delta \beta / \beta_0}{\Delta E_{VR}} = - \frac{1}{\beta_0} \frac{d\beta}{dE_{VR}}$$

すなわち、振動容量型電位計の単位出力あたりの δ 値であって、実験的には、レコーダーの 1 目盛が何%にあたるかを示すもので、%/div で表わされる。

(6)より

$$\frac{d\beta}{dE_{VR}} = \frac{1 + \frac{1 + \rho_F/\rho_2}{G_{VR}}}{E_{DC} \rho_F / \rho_2} \quad (10)$$

$$\therefore S = - \frac{1 + \frac{1 + \rho_F/\rho_2}{G_{VR}}}{E_{DC} \rho_F \beta_0 / \rho_2} \quad (11)$$

(11)を(9)に代入して、

$$\delta = \frac{(\beta - \beta_0) / \beta_0 + (E_{VR} - E_{VR-0}) S}{1 + E_{VR-0} \cdot S} \quad (12)$$

実験的に、 β , β_0 , E_{VR} , E_{VR-0} , S が求められれば、 δ 値が求められる。Table 1 には、PANDORA・DIANA の感度の値を入れた(12)の分母の値を示してある。測定標準試料導入時のポテンシオメーターの値を適当にえらび、 E_{VR-0} を PANDORA, DIANA の場合、それぞれ、5 div および 2 div 以内になるよう調整すれば、分母の補正は必要のないことが分る。

3.2 補正項

このような方法で δ 値を測定すれば、分析管内での分子流による同位体分離の効果およびイオン化の際の同位体効果は相殺されるので、結果に何らの影響を与えない。しかし、残留イオン (residual beam), $M/e=44$ のすそが $M/e=46$ に与える影響 (tail), 2つのリークの異なる同位体効果、切替バルブでの未知試料と測定標準試料の混合効果 (mixing), および ($M/e=46$)/($M/e=44+45$) の測定にもとづく ($M/e=18$)/($M/e=$

Table 1. Correction Factor of E_{VR-O}

E_{VR-O} (div)	$1+E_{VR-O} \cdot S$	
	O^{18} $S=0.312\text{ }^{\circ}/_{\text{div}}$	D $S=1.0\text{ }^{\circ}/_{\text{div}}$
10	1.0031	1.01
5	1.0016	1.005
2	1.0006	1.002

16) の算出などに起因する補正を行うことが、真の O^{18}/O^{16} 比を測定するために必要である。次に、これらの補正について記すこととする。

3.2.1. Residual Beam と Tail

Fig. 5. Residual beam and trail.

Fig. 5 のように測定時には、No. 1 コレクターには、 $M/e=44+46$ (I_1)、およびその残留イオン (I_r) が、No. 2 コレクターには、 $M/e=46$ (I_2)、その残留イオン (I_{2r})、および $M/e=44+45$ の tail (I_t) が入る。求める比 $R=I_2/I_1$

$$(13)$$

実測の比 $R_m=(I_2+I_{2r}+I_t)/(I_1+I_r)$ である。また、実測の δ 値を δ_m 、測定標準試料の値には R_{m0} のように 0 を符合付けると、

$$\delta_m = \frac{R_m - R_{m0}}{R_{m0}} \quad (15)$$

(13), (14) を (15) に入れて、 $I_1=I_{10}$ なる条件を入れて式を整理すると、

$$\begin{aligned} \delta_m &= \frac{I_2/I_1 - I_{20}/I_{10}}{I_{20}/I_{10} + I_{2r}/I_{10} + I_t/I_{10}} \\ &= \frac{I_2/I_1 - I_{20}/I_{10}}{I_{20}/I_{10}} \times \frac{1}{1 + I_{2r}/I_{20} + I_t/I_{20}} \\ \delta_m &= \delta \times \frac{1}{1 + (I_{2r} + I_t)/I_{20}} \\ \therefore \delta &= \delta_m \{1 + (I_{2r} + I_t)/I_{20}\} \end{aligned} \quad (16)$$

それぞれの値の 1 例を Table 2 に示す。

3.2.2 リークと mixing

Fig. 6 に図示してあるように、未知・測定標準試料の同位体比がそれぞれ $R \cdot R_0$ の試料が、リークで同位体分離効果を受けて、バルブを通して分析管内に入

Table 2. Example of values of the correction factor

	PANDORA	DIANA
I_{20} (mV)	1070	300
I_{2r} (mV)	0.45-0.5	0.3
I_t (mV)	0.7	0
$1 + (I_{2r} + I_t)/I_{20}$	1.00112	1.0010
Δ	-0.02 %	-0.10 %
$\lambda + \lambda'$	0.00212	0.0019

Fig. 6. Leak and constriction

る。このリークでの分離係数を、それぞれ α, α_0 とする。また、切替バルブで、それぞれ λ_0, λ モル分率の試料ガスがリークして、測定標準・未知試料に入るとすれば、その結果、分析管に入る未知・測定標準試料の同位体比 R', R_0' は次式で与えられる。

$$R' = \alpha R(1 - \lambda) + \lambda \alpha_0 R_0 \quad (17)$$

$$R_0' = \alpha_0 R_0(1 - \lambda_0) + \lambda_0 \alpha R \quad (18)$$

(17)(18)より

$$\begin{aligned} 1 + \delta' &= \frac{R'}{R_0'} = \left(\frac{\alpha}{\alpha_0} \right) \left(\frac{R}{R_0} \right) \frac{1 - \lambda + \lambda(\alpha_0 R_0 / \alpha R)}{1 - \lambda_0 + \lambda_0(\alpha R / \alpha_0 R_0)} \\ \alpha / \alpha_0 &= 1 + \Delta, \quad R / R_0 = 1 + \delta \quad \text{とおくと} \\ 1 + \delta' &\approx 1 + \delta + \Delta - (\Delta + \delta)(\lambda + \lambda_0) \\ &= 1 + (\delta + \Delta)(1 - \lambda - \lambda_0) \end{aligned}$$

$$\therefore \delta \approx (\delta' - \Delta)(1 + \lambda + \lambda_0) \quad (19)$$

実験的には、 Δ は両ガスだめに全く同一同位体比の気体を入れて、その差を実測すればよい。また、測定標準試料を入れない場合、および入れた場合の、未知試料の出力をそれぞれ $V, V + \Delta V$ とすれば、 λ は次式で与えられる。

$$\lambda = \Delta V / (V + \Delta V)$$

λ' も同様に $\lambda' = \Delta V_0 / (V + \Delta V_0)$

それぞれの値の 1 例は Table 2 に示してあるが、バルブのリークは Fig. 2 のようなものでは大体 0.1 % またはそれ以下である。

3.2.3 真の O^{18}/O^{16} 比 ($R_{46} \rightarrow R_{18}$)

実測される比 R_{46} は $(M/e=46)/[(M/e=44) + (M/e$

=45)] であって、次式に示すように、 C^{13} および O^{17} の寄与がある。

$$R_{46} = \frac{(C^{12}O^{16}O^{18}) + (C^{13}O^{16}O^{17}) + (C^{12}O^{17}O^{17})}{(C^{12}O^{16}_2) + (C^{12}O^{16}O^{17}) + (C^{13}O^{16}_2)}$$

しかし、求める同位体比 R_{18} は $(C^{12}O^{16}O^{18})/(C^{12}O^{16})$ である。したがって、実測される δ_m には C^{13} , O^{17} の項も入っているので、求める δ との間の関係式を知る必要がある。Craig⁵⁾ によると、実測される δ_m と求める δ との間には、次式で与えられる関係がある

$$\delta = 1.0014 \times \delta_m$$

ここで、 $\delta_m = (R_{46}/R_{46}^0) - 1$

$$\delta = (R_{18}/R_{18}^0) - 1$$

以上の3項の補正項を加えることによって真の δ 値を求め得る。すなわち

$$\delta = (\delta_m - \Delta) \times (\text{Residual} + \text{Tail}) \times (\text{Valve} + \text{Mixing}) \times (R_{46} \rightarrow R_{18})$$

Table 2 の実例を入ると、

$$\begin{aligned} \delta(\%) &= (\delta_m + 0.02)(1.00112)(1.00212)(1.0014) \\ &= (\delta_m + 0.02) \times 1.0046 \end{aligned} \quad (20)$$

このようにして求められた δ 値は、測定標準試料に対する値であるから、一般には SMOW 基準に換算する必要がある。基準となる標準平均海水は次式で表わされるように、NBS No. 1 より定義されるものである。

$$1 + \delta D_{\text{SMOW}} = 1.05(1 + \delta D_{\text{NBS No. 1}}) \quad (21-1)$$

$$1 + \delta O^{18}_{\text{SMOW}} = 1.008(1 + \delta O^{18}_{\text{NBS No. 1}}) \quad (21-2)$$

そこで、あらかじめ NBS No. 1 に対する測定標準試料の δ 値を求めておけば、その値と (21-1) 又は (21-2) より測定標準試料の δ_{SMOW} 値を算出することができる。つぎに、筆者が使用している標準試料 K-1 を用いた未知試料の δ_{SMOW} の算出の例を示しておく。

実測によって、測定標準試料に対する NBS No. 1 の δ 値 ($\delta_{\text{NBS No. 1 vs M, Std}}$) は

$$\delta_{\text{NBS No. 1 vs M, Std}} = \left(\frac{R_{\text{NBS No. 1}}}{R_{\text{M, Std}}} - 1 \right) \times 1,000$$

で与えられる。実測によると

$$\frac{R_{\text{NBS No. 1}}}{R_{\text{M, Std}}} = (1 - 0.00627)$$

また、定義より

$$\frac{R_{\text{SMOW}}}{R_{\text{NBS No. 1}}} = 1.008$$

$$\therefore \frac{R_{\text{SMOW}}}{R_{\text{M, Std}}} = (1.008) \times (1 - 0.00627) = 1.00168$$

未知試料の測定標準試料に対する δ 値を $\delta O^{18}_{\text{SMOW}}$ に対するものを $\delta O^{18}_{\text{SMOW}}$ とすれば

$$\frac{R}{R_{\text{M, Std}}} = (1 + \delta O^{18}) \quad \frac{R}{R_{\text{SMOW}}} = (1 + \delta O^{18}_{\text{SMOW}})$$

$$\therefore (1 + \delta O^{18}) / (1 + \delta O^{18}_{\text{SMOW}}) = \frac{R_{\text{SMOW}}}{R_{\text{M, Std}}} = 1.00168$$

$$\therefore \delta O^{18}_{\text{SMOW}}(\%) = (\delta O^{18} - 1.68) \times (0.9983)$$

重水素の場合も、同様にして

$$\delta D_{\text{SMOW}}(\%) = (\delta D - 10.10) / 1.01$$

このようにして求められた標準試料の δ_{SMOW} は Table 4 に示してある。

測定標準試料は長時間にわたって使用するものであるから、次第にその中の重い同位体濃度が増加する。すなわち、測定標準試料の δ 値が大きくなる傾向がある。未知試料はつねにこの測定標準試料を基準にして測定されるものであるから、最終的に求められる δ 値に対しては、この測定標準試料の濃度変化の補正を必要とする。実際には、一定の測定番号毎 (例えば10測定毎) に標準試料を測定して、測定標準試料の濃度変化を知る必要がある。測定標準試料の濃度変化は

$$\delta D \text{ の場合} \quad +0.15\%/100 \quad \text{測定}^*$$

$$\delta O^{18} \text{ の場合} \quad +0.02\%/100 \quad \text{測定}^{**}$$

程度である。

3.3. H_3^+ 効果 (圧力効果)

δD を測定する場合には、実測できるものは $M/e=3$ と $M/e=2$ の比である。しかし $M/e=3$ の中には HD^+ イオンのほかに、 H_2 と H_2^+ イオンの衝突によって生成する H_3^+ も入っている。それぞれのイオン量を、 $I_{H_2^+}$, I_{HD^+} , $I_{H_3^+}$ とすれば、

$$I_{H_2^+} = kX_{H_2}P$$

$$I_{HD^+} = k_2X_{HD}P$$

$$I_{H_3^+} = k_3X_{H_2}^2P^2 = k_4I_{H_2^+}^2$$

ここで X はそれぞれの分子種のモル分率、 P は全圧である。実測される比 $R = (I_{HD^+} + I_{H_3^+}) / I_{H_2^+}$ であるので

$$R = \frac{k_2X_{HD}P + k_4I_{H_2^+}^2}{k_1X_{H_2}P} = R^0 + k_4I$$

ここで、 R^0 は求める HD^+/H_2^+ である。この関係を、未知・測定標準試料について図示すると、Fig. 7 のようになる。実測の δ_m は

$$\begin{aligned} \delta_m &= \left(\frac{R_x}{R} - 1 \right) = \left(\frac{R_x^0 - R^0}{R_0 + k_4I} - 1 \right) \\ &= \frac{R_x^0 - R^0}{R_0} \times \frac{1}{(R_0 + k_4I)/R^0} \\ &= \delta \times \frac{1}{\beta_0/\beta_0^0} \end{aligned}$$

ここで、 β_0 および β_0^0 は、測定標準試料の未知試料との比較測定時および $(HD^+)/(H_2^+)$ に相当するポテンシオメーターの読みである。この β_0^0 は、測定標準試料のガスだめの圧力を変化させて得られる $M/e=2$ の出力を横軸にとり、それぞれの場合にバランスするポテンシオメーターの読みを縦軸にとって得られる直線を出力 0 に外挿して得られる値である***。Fig. 7 はその関係を表わしているもので、 $M/e=2$ イオンを増加する直流増巾器の出力の 2V 以上でよい直線性を示している。

$R = (M/e=3)/(M/e=2)$ は出力によって変化すること

* DIANA の場合、測定標準試料は約 300 ml NTP.

**PANDORA の場合、測定標準試料 約 100 ml NTP.

***外挿は最小自乗法による。

Fig. 7. H_3^+ -effect.

とは Fig. 7 よりも明らかである。実際に β_0/β^0 の値は出力が 15V において、1.10 程度である。すなわち、 β の値は出力 1V あたり 6.6% 変化する。そこで、未知・測定標準試料ともに、同一の出力で比較することが望ましい。そこで、この圧力効果による誤差を $\pm 0.1\%$ 以下にしようとするれば、両出力の差を $\pm 15\text{mV}$ 以内に保つ必要がある。そのために、Fig. 4 の測定回路の左下に示してあるように、直流増巾器の出力側に、電池およびポテンシオ型バリオームによって得られる一定電圧を加え、これと出力との差をメーター又はレコーダーによって検出する。このようにすると、未知・標準両試料の $M/e=2$ による直流増巾器の出力の変化のみを検出することが容易で、両試料の出力を $\pm 15\text{mV}$ 以内に同一に保って測定できる。なお、両出力の調整はガスだめの圧力を変化させて行う。

δO^{18} の場合には、その圧力効果は少ない。実測によると、圧力による δ 値の変化は $+0.10\%/V$ 程度であるので、未知・測定標準両試料の出力を 100mV 以内に同一に保てば、 $\pm 0.01\%$ 以下の誤差で測定できる。ただし、この圧力効果の原因は明らかでない*。

4. 結 果

4.1. δD

標準試料 K-1 を別々にウランと反応させて製作した標準試料ガス 5 ケを 1 組として、測定標準試料に対する δ 値を求めた結果を Table 3 に示してある。A, B 両組は約 1 ヶ月異なる時期に測定した。いずれの場合にも、95%信頼度の値は 0.2% であった。また、同様の方法によって測定した NBS No 1 および No. 1 A などの値は Table 4 に示してある。

4.2. δO^{18}

* $M/e=44$ の出力がさらに大きくなる（分析管内の圧力が増加する）と、この圧力効果はマイナスに変化することもあるので、すその影響とは言えない。

標準試料 K-1 の δO^{18} を測定するには、試料水 1ml と約 5 ml の炭酸ガスとを $25.00^\circ\text{C} (\pm 0.01^\circ)$ の恒温槽中で同位体平衡とし、その炭酸ガスを水と分離して試料ガスとする。また、測定標準試料も同様に標準試

Table 3. $\delta D_{K-1 \text{ vs. } M. Std}$

	$\delta D \text{ ‰}$
A	$-0.42 \pm 0.16^*$
B	-0.35 ± 0.15

* Average deviation of 10 analyses of 5 aliquots of standard sample

Table 4. δ -Value of Standards (SMOW)

	$\delta D \text{ (‰)}$	$\delta O^{18} \text{ (‰)}$
K-1	-10.42 ± 0.16	$-2.43 \pm 0.01^*$
NBS No.1	-47.60 ± 0.27	-7.95 ± 0.02
NBS No.1A	-181.9 ± 0.5	-24.39 ± 0.06
NBS No.1A vs. No.1	-141.0 ± 0.8	-16.57 ± 0.08

* Mean Deviation of 5 aliquots of water sample

Table 6. δD_{SMOW} of NBS No.1.

SAMPLE No.	Measured δ (Date)	
	(Oct 26/27, 1965)	(June 8/9, 1966)
238-1	-47.2	-47.1
238-2	-48.0	-48.0
238-3	-48.0	—
240-1	-47.8	-47.4
240-2	-47.8	-47.6
240-3	-47.2	-47.5
254-2	-47.7	-48.4
254-3	-47.5	-47.7
256-1	-47.4	-47.7
256-2	-47.5	-47.7
Mean	$-47.6 \pm 0.2_7$	$-47.7 \pm 0.2_2$

Table 5. $\delta O^{18}_{K-1 \text{ vs } M. Std}$

SAMPLE No.	δO^{18}	
	Mean of All Samples	Mean of each sample
02-1	$-0.75 \pm 0.01_7$	$-0.79 \pm 0.01_7 (3)$
02-2		$-0.77 \pm 0.00_8 (5)$
02-3		$-0.75 \pm 0.01_2 (5)$
02-4		$-0.75 \pm 0.01_8 (5)$
04-1		$-0.78 \pm 0.02_2 (5)$
04-2		$-0.76 \pm 0.02_3 (3)$
10-2		$-0.73 \pm 0.01_2 (5)$
10-3		$-0.75 \pm 0.01_0 (3)$
10-4		$-0.71 \pm 0.01_0 (3)$
12-1		$-0.73 \pm 0.01_7 (3)$

料 K-1 と同位体平衡にした炭酸ガスを用いる。ただし、厳密に $25^\circ C$ で平衡としたのではないので、標準試料よりは δO^{18} は大きい。10ヶの標準試料を測定した結果を Table 5 に示してある。第2列の値はそれらの平均値を、第3列には同一試料ガスを数回異なる日に測定した値の平均値を示してある。() の中の数字は測定回数である。なお、この測定は3ヶ月の間に行われたものである。また、95%信頼度の値を算出すると 0.02% である。Table 4 には標準試料の δ_{SMOW} 値を示してある。

以上の結果より、平均偏差は δD では $\pm 0.2\%$ 、 δO^{18} は $\pm 0.02\%$ 程度であり、また、 δD 、 δO^{18} の値の大きいときも、その δ 値の 0.5% を出ないことが分る。

引用文献

- 1) A.O. Nier, *Rev. Sci. Instr.*, **18**, 398 (1947).
- 2) C.R. McKinney, J.M. McCrea, S. Epstein, H. A. Allen, H.C. Urey, *Rev. Sci. Instr.*, **21**, 724 (1950).
- 3) 鹿又・津山, 本誌, 6号, 19 (1956).
- 4) R.E. Halsted, A.O. Nier, *Rev. Sci. Instr.*, **21**, 1019 (1950).
J. Kistemaker, *Physica*, **18**, 163 (1952).
- 5) H. Craig, Mass Spectrometer Note による。
- 6) H. Craig, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **12**, 133 (1957).

質疑応答

早川 晃雄 大阪府立大

バランス法で測定される $\delta(\%)$ の値はどの桁まで accuracy があるか

堀部 純男 (東大・海洋研)

$\delta O^{18}(\%)$ の値で $\pm 0.02\%$ または、 δ 値の 0.5% 程度と考えられる。測定中には(1日のうちに)、 β_0 の値は変化することもあるが、それと同時に β の値も同一の方向に変化する。したがって、同一試料を測定する限り $(\beta - \beta_0)/\beta_0$ の値および $S(E_{VR} - E_{VR-0})$ の値の和は Table 5, 第3列程度変動するだけである。また、長時間の間の変動も、濃度不変の標準試料を用いる限り、Table 5 の平均偏差を出ることは無いと思う。たとえば、1959年に都立大学の重水専用質量分析計で測定した $\delta D_{NBS \text{ No. 1A vs No. 1}}$ の値 ($-141.3 \pm 2.3\%$) と、この報告で記した重水素質量分析計の値 ($141.0 \pm 0.8\%$) とは、平均偏差の範囲内で完全に一致している。

また、NBS No. 1 試料より別々に製作された10ヶの水素ガス試料を7ヶ月離れた期間に測定した例を Table 6 の表に示してある。 δ 値は SMOW- 基準であって、先に記したすべての補正值を含んでいる。また、この期間には用いた測定標準ガスは同一のものであって、 $+0.3\%$ の濃度変化をしている。

緒方 惟一 (阪大・理)

固体試料に対し double inlet, double collector 法の開発を必要と考えるが、何かよい方法はないか。(一般討論)

堀部 純男

気体の balancing method の最大の利点は、濃度が全く既知であるか、十分補正の可能性のあるものを、測定標準試料として使えることである。固体の場合にも、それに代る測定標準試料が得る方法を開発することが問題と思う。

島 正子 (東大・物性研)

(酒井氏へも同内容の質問) Balance 法で精度を出すためには相当量の試料が必要と考えられるが、講演の際云われた精度を出すのに最小限どの位の試料が必要でしょうか。

堀部 純男

現在、以上のデータを出すために用いた炭酸ガス試料は約 5ml NTP である。 δO^{18} 測定の場合には、圧力効果も比較的少ないので、現在の装置を全然改造しなくても 0.5ml NTP 位までの試料は同一精度で容易に測定し得ると思われる。 δD の場合、現在 5mg の水試料を用いているが、1mg 以下では周囲の空気中の水蒸気との間の交換反応、蒸発など効果によって、濃度が変わるので、精度は悪くと思われる。また、圧力効果も大きい位の、測定中に未知試料側のガスだめの圧力の調整をたえず行う必要があるので、気体にして 2ml NTP 位が限度と思われる。