岡山大学温泉研究所に設置した McKinney 型質量分析計について

On the new McKinney type mass spectrometer recently installed
in the Institute for Thermal Spring Research, Okayama University

酒 井 均*・松葉谷 治*・中島康雄**

H. SAKAI, O. MATSUBAYA AND Y. NAKAJIMA

(1970年8月13日受理)

A mass spectrometer of the McKinney type was constructed for the precision routine isotopic analysis of oxygen, carbon and sulfur. The machine is basically a modification of the Hitachi model RMU-6E mass spectrometer and equipped with dual sample inlet and dual ion beam collection and balancing systems (Fig. 1). A small output signal of the No. 2 amplifier of the balancing system is recorded digitally as well as by a pen recorder. A set of measurement of a given sample is automatically carried out after manual adjustments of the sample and standard gas pressure and selection of the potential divider positions. Instrumental error of a set of measurement is $\pm 0.05\%$ for a routine analysis.

The reproducibility of $\delta^{18}\text{O}$ measurement is much worse than the quoted instrumental error when $\delta^{18}\text{O}$ values of a gas sample are compared (Table 4). However, the differences between two gas samples can be measured satisfactorily within $\pm 0.05\%$.

Factors affecting the precision and reproducibility are discussed on the basis of the isotopic data so far obtained. Some results of the interlaboratory comparison of the instrument are also described.

1. 序 言

天然物中の酸素、炭素、イオウなどの軽元素の同位体比の微小変化を精密且つ定常的に測定する目的で、McKinney 型質量分析計を製作した。装置の主要部分は日立製作所 RMU-6E 型の標準仕様のもの、ないしは若干改造したものを用い、基本的には先に堀部¹⁾が報告したものと同じである。唯新装置の製作にあたっては、操作が簡便であること、 0.1% 以内の測定精度と再現性が定常的に確保できること、および測定能率が良く、オペレーターの疲労度が小さいことを目標とした。このため、同位体比の測定系統には従来のアナログ方式と併用して、簡単なデジタル方式を採用し測定の半自動化をはかった。

本報文では装置の概要を簡単に述べ、測定精度、再現性におよぼす要因、特に半自動化に伴う問題点を報告する。但し運転開始後現在まで約4カ月を経たにすぎず、長期間の変動については別の機会にゆずりたい。

この種の同位体比の精密測定に対するデジタル方式の応用については、より進んだ方式のものが既に Nielsen²⁾ および McClulough と Krouse³⁾ により報告されている。本装置では従来のペンレコーダーの代りに市販のデジタルボルトメーターとプリンターを使用したに過ぎないが、上記の目的を充分達成することができた。

2. 装置の概要

分析管部、イオンソース、マグネットおよび主要電源部は日立製作所 RMU-6 E 型質量分析計（軌道半径 20cm, 偏向角 90° ）の標準仕様のものを用いた。但しイオン加速電源は標準仕様のものより1桁安定度の高い John-Fluke 社製 415 B 型安定電源を用いた。

分析管の排気は排気開始時（大気圧よりの）はロータリーポンプと油拡散ポンプによるが、以降は日本真空技術 K.K. 製 スパック・イオンポンプ (UlvIon PST-2, 40 l/sec) による、ロータリーポンプおよび油拡散ポンプは分析管と遮断し、交換バルブの排気用として

* 岡山大学温泉研究所（鳥取県東伯郡三朝町）

** 日立製作所那珂工場（茨城県勝田市市毛町）

用いた。油拡散ポンプには DC-705 シリコン油を用い寒剤は用いない。

複式試料導入部は堀部¹⁾ が用いたものと略同じであるが、試料圧の調節を容易にするためリザーバーの水銀の上下機構に若干の改良を加えた。

ダブルコレクターには一応日立製作所の標準仕様のもを用いた。これは第一スリットの中心位置および開きを外部より変え得るものであるが、多量のイオン流を捕集する上で、第一コレクターの特性は必ずしも満足すべきものではない。このため現在別のタイプのダブルコレクターを試作中であるが、これについては又別の機会にゆづる。

第1および第2コレクターへの入射イオン流の増巾には夫々、日立製作所製直結型直流増巾器 MA-130、およびタケダ理研製振動容量型増巾器、Tr-84Mを用いた。二つの増巾器の出力は理研電子製2ペンレコーダー HP-S、により従来通りアナログ方式で記録されるが、Tr-84Mの出力は同時にタケダ理研製デジタルボルトメーター、Tr-6154M、によりA-D変換され、デジタル記録計、Tr-6192、により印字される。Tr-6154Mは5桁表示のデジタルボルトメーターで測定時間1秒、1Vフルスケールにおける最高分解能は100 μ Vである。バランス法によって同位体比を測定する際には第二増巾器の微小な出力を充分な精度で測定することが必要である。このため Tr-6154Mは標準仕様ものを改造し、測定時間は1秒の他に30秒が得られるようにした。

炭酸ガスによる $\delta^{18}\text{O}$ の測定中における装置各部の標準作動条件を表1に示した。

3. 同位体比の測定

3.1 測定回路

McKinney 方式による同位体比の測定法については既に多数の報文 (例えば McKinney ら⁴⁾ Mc-Mullen と Thode⁵⁾ など) があり、又本誌にも1966年の質量分析学会同位体比部会シンポジウムにおける堀部¹⁾ の詳細な議論が見られる。ここでは以下の議論に必要な概略を述べるに止める。

図1は使用した測定回路を模式的に示したものである。CO₂ ガスによる $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比の測定を例にとると、第1コレクターには $m/e=44$ ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$) と 45 ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$) のイオンによるイオン流 i_1 が、又第2コレクターには $m/e=46$ ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$) によるイオン流 i_2 が捕集される。第1増巾器 (MA-130) は100%負帰還をしているから、入力イオン流 i_1 による出力 E_1^* は次式で与えられる:

$$E_1^* = i_1 R_1 G_1 / (1 + G_1) \cong i_1 R_1 \quad (1)$$

但し G_1 は増巾率で1より充分大きい。 E_1^* は5ダイアル分割抵抗によって分割され、帰還高抵抗 R_{21} を通って第2増巾器の入力電流 i_2 を打消すように接続されている。従って分割比 β を適当に選べば第2増巾器 (Tr-84M) の出力 E_2^* を0またはそれに近い値にすることができる。

今測定標準試料 (ST) について分割比 β_{ST} のとき、 E_2^* が充分小さい値をとるとすると、次の関係が成り立つ:

$$E_2(ST) = i_{21} R_{21} - \beta_{ST} E_1^*(ST) \quad (2)$$

Table 1. Operational characteristics of the machine during routine isotopic analysis of oxygen (CO₂).

Filament current	3.4 A
Total emission	130 μ A
Ion Accelerating voltage	3080 volt
Vacuum near ion source	1.5×10^{-6} mmHg
R_1^*	1×10^{10} ohms
R_{21} and R_{22}^*	1×10^{12} ohms
Output of No. 1 amplifier	ca. 3 V
Sensitivity	1.5 mV/% ₀ by output of No. 2 amplifier
CO ₂ required	0.5 ml or more

* see Fig. 1

Fig. 1. Schematic diagram showing balancing circuit for the precision ratio measurement.

No. 1 amplifier MA-130 DC-amplifier with 100 % negative feed-back.

No. 2 amplifier Tr-84M vibrating-reed electrometer

$$i_{22}R_{22} = E_2(ST) + \alpha E_2(ST) \quad (3)$$

$$i_2 = i_{21} + i_{22} \quad (4)$$

但し α は第2増巾器の負帰還率で増巾器の感度を規定している。以後の議論では便宜上 $\alpha = 1.0$ としておく、第2増巾器の増巾率も充分大きいから、上式から

$E_2(ST)$, i_{21} , i_{22} を消去すると：

$$i_2 = \beta_{ST} \frac{E_1(ST)}{R_{21}} + \frac{E_2(ST)}{R_{22}} \quad (5)$$

又は

$$E_2(ST) = i_2 R_{22} - \beta_{ST} \frac{R_{22}}{R_{21}} E_1(ST) \quad (6)$$

を得る。従って(1)と(5)から

$$\left(\frac{i_2}{i_1} \right)_{ST} = \beta_{ST} \frac{R_1}{R_{21}} + \frac{R_1}{R_{22}} \frac{E_2(ST)}{E_1(ST)} \quad (7)$$

標準試料 (ST) と未知試料 (X) を交互に導入し、

$E_2(ST)$ と $E_2(X)$ を交互に測定する。このとき $E_1(ST) = E_1(X)$ であるように試料圧を予め調節しておく。 $E_2(X)$ が0に近い適当な値となるときに分割比を β_X とすれば、STとXとの間の i_2/i_1 の千分偏差 δ_m は次式で与えられる (堀部¹⁾ 参照)：

$$\begin{aligned} \delta_m &= \left[\frac{(i_2/i_1)_X}{(i_2/i_1)_{ST}} - 1 \right] \times 1000 \\ &= \left(\frac{\beta_X - \beta_{ST}}{\beta_{ST}} \right) \times 1000 + \frac{R_{21}}{R_{22}} \\ &\quad \cdot \frac{E_2(X) - E_2(ST)}{\beta_{ST} E_1(ST)} \quad (8) \end{aligned}$$

即ち $E_2(X)$, $E_2(ST)$, $E_1(ST)$ を知れば δ_m を計算することが出来る。又適当な補正により δ_m から真の同位体比の千分偏差

$$\delta^{18}O = \left[\frac{(^{18}O/^{16}O)_X}{(^{18}O/^{16}O)_{ST}} - 1 \right] \times 1000$$

を知ることができる。

実際の測定ではその都度 E_2^* , E_1^* の絶対値を測定する代りに観測された $\Delta E_2^* = E_2^*(X) - E_2^*(ST)$ に相当する δ_m 値, 即ち測定感度を予め求めておく方法がとられる。標準試料について分割比 β_{ST} を僅かに (通常 2~3%) 変化させ $\beta_{ST} + \Delta\beta_{ST}$ にしたときの E_2^* の変化を $|\Delta E_2^*|$ とすれば(6)式より

$$|\Delta E_2^*| = -\Delta\beta \frac{R_{22}}{R_{21}} E_1^*(ST) \quad (9)$$

(8)式に代入して

$$\delta_m = \frac{\beta_X - \beta_{ST}}{\beta_{ST}} + \frac{\Delta E_2^*}{|\Delta E_2^*|} \cdot \frac{\Delta\beta}{\beta_{ST}} \quad (10)$$

3.2 自動測定サイクル

実際の測定は自動コントローラーにより次の如くおこなう。標準および未知試料の試料圧を調節し両者の E_1^* を 0.5% 以内で等しくする。又標準および未知数料用の一対の 5 ダイアル分割抵抗の分割比 β_{ST} と β_X を調節し ΔE_2^* がレコーダーの 0 点をはさんで 1~2% 前後になるようにする。以上の準備を完了すれば、自動コントローラーを作動させ予め設定した回数の測定が自動的におこなわれる。1 サイクルの測定は次の順序でおこなわれる。

測定回数は ST—X 各 1 回の測定を 1 サイクルとし、計数回路により 5, 10, 15, 20 サイクルのいずれか

を設定することができる。準備時間は標準、未知試料の交換後測定系が平衡に達するまでの時間で、炭酸ガスでは 1 分、亜硫酸ガスでは 2 分である。測定時間 30 秒はデジタルボルトメーター内蔵のクリスタル発振器によるもので、測定開始のシグナルは立上り 0.1 μ sec のパルスにより与えられる。測定終了と同時に積算出力はプリンターで印字され、更に印字に伴うパルスによって自動コントローラーの次の動作が誘起される。

4. 測定精度と再現性におよぼす要因

同位体比の測定精度と再現性を規定する要因は大別すると第 1, 第 2 増巾器の安定性, 分割抵抗の精度, など測定回路に関連したものと, 交換バルブにおける標準—未知両試料の混合, ピークのテール効果, バックグラウンドなどの補正の不確かさによるものがある。この中第 2 のものについては既に堀部¹⁾が詳細に論じているのでここでは第一の測定系に関連した問題について述べる。

4.1 分割抵抗

標準—未知試料間の同位体比の差が大きい場合には、 $\Delta E_2^* = E_2^*(ST) - E_2^*(X)$ を適当な大きさに保つために、 β_{ST} と β_X は異なる値をとる。従って本装置のように無人測定を目標とする場合には標準試料用と未知試料用に別個の分割抵抗を用意し、交換バルブの開閉と連動して切り換える必要がある (図 1)。

式(6)から判るように、分割抵抗の E_2^* におよぼす影響は分割比のみに依存する。今同じ目盛の分割比に対して二つの分割抵抗の実際の分割比が $d\beta$ 異なるとすると式(6)から ΔE_2^* におよぼす誤差 dE_2^* は次式で与えられる。

$$dE_2^* = \frac{R_{22}}{R_{21}} E_1^* d\beta \quad (11)$$

従って

$$d\beta/\beta = \frac{R_{22}}{R_{21}} \frac{dE_2^*}{\beta E_1^*} \quad (12)$$

右辺の $R_{22} \div R_{21} \div 1 \cdot 10^{12} \Omega$ であるから測定誤差に相当する $dE_2^*/\beta E_1^*$ を 0.05% 以下に保つためには $d\beta/\beta < 0.05 \cdot 10^{-3}$, 即ち $\beta = 0.4$ (SO₂ 測定の場合) の付近では二つの分割抵抗の分割比は $2 \cdot 10^{-5}$ 以内の精度で等しいことが要求される。

本装置の分割抵抗は 2000, 200, 20, 2, 0.2 Ω の抵抗素子からなり、全抵抗 20k Ω であるが、感度を測定する段階で、上の条件を必ずしも

Table 2. Corrected values for the five dial potential dividers.

Dial read	Real ratio	
	ST-side	X-side
0.41100	0.41100*	0.41093
0.41200	0.41200	0.41193
0.41300	0.41301	0.41294
0.41400	0.41402	0.41395

* normalized to be equal to the dial read.

満足していないことが判った。即ち E_1^* が約 3V のとき、 $\beta = 0.4 \sim 0.5$ 附近で X 側の分割抵抗は S T 側より約 0.2~0.3mV 程度大きな E_2^* を与えることが判った。これは δ_m 値にして約 0.2‰ にあたる。実際に別のポテンシオメーターにより二つの分割抵抗の分割比を実測したものの一部を表 2 に示した。但し、測定値は S T 側の 0.41100 の値が目盛値と等しくなるよう基準化した。今表 2 から β を 0.411 $\rightarrow$ 0.412 に変えたときの千分偏差を計算する。S T 側、X 側夫々の分割抵抗の内部ではこの値は夫々 2.433, 2.434‰ で目盛値 $1/411 = 2.433\%$ とよく一致する。しかし S T 側 0.411 $\rightarrow$ X 側 0.412 およびこれと逆の変化に対しては夫々 2.263, 2.604‰ で目盛値に対し $\pm 0.2\%$ の偏差を示す。これは上記の観測値とよく一致し、二つの分割抵抗を用いる場合には個々の分割抵抗の直線性のみならず、相互の分割比の絶対値にも高精度が要求されることが分る。

このような偏差は本質的には抵抗素子を変えることによって修正できるが、より簡単には X 側の 5 桁目のダイヤルを適当な目盛に合せておくことによっても補正できる。本装置の場合には δO および δS の測定に対しては X 側の 5 桁目のダイヤルを 7 に合せておくことにより、 dE_2^* を略 0 に保つことができた。 δC の測定、即ち $\beta = 0.1$ 附近ではこの補正の必要はない。これは上記の偏差が $\beta = 0.2$ と 0.3 の附近における $2K\Omega$ の抵抗素子の誤差によるためであろう。

4.2 感度の測定

感度 $|dE_2^*|$ の測定は次の如くおこなう。 β_{ST} と β_X を $E_2^*(ST) = 0$ の附近で適当にずらし (δO の場合、例えば 0.405 と 0.404)、自動コントローラーからの交換バルブへの指令シグナル線を遮断し、標準試料を導入したまま自動コントローラーを作動させる。測定は通常 20 サイクルでおこない、出力 E_1^* は測定前後の平均値を使用する。測定時間 (約 1 hr) 中の E_1^* の減

衰は約 1% である。

図 2 は $\Delta\beta = 0.001$ のときの $|dE_2^*|$ と E_1^* の関係を示したもので (9) 式が示すように両者の値は略直線関係を示す。しかし現在のところ、 E_1^* の測定巾が狭いためこれが真の直線であるか、又原点を通るか否かについては確かでない。感度の変動巾を知るためには一定の $\Delta\beta$ に対して $|dE_2^*|/E_1^*$ が一定値を示すべきことを利用した方がよい ((9) 式)。表 3 は δO , δS , δC の測定の場合について $\Delta\beta = 0.001$ に対する $|dE_2^*|/E_1^*$ を示したものである。

Fig. 2. Linear relationship between sensitivity ($|dE_2^*|$) and output of No. 1 amplifier (E_1^*)

Table 3. Sensitivity ($| \Delta E_2^* | / E_1^*$) of oxygen, carbon and sulfur isotope analysis. for $\Delta \beta = 0.00100$

Isotope	Sample	R_1	R_{21}, R_{22}	E_1^*	$ \Delta E_2^* / E_1^*$
Oxygen	CO ₂	$1 \times 10^{10} \Omega$	$1 \times 10^{12} \Omega$	3V	0.00124 ₅
Carbon	CO ₂	$1 \times 10^{11} \Omega$	"	15V	0.00125 ₂
Sulfur	SO ₂	" "	"	6V	0.00128 ₇

δO の測定は $R_1 = 10^{10} \Omega$, $E_1^* \doteq 3 V$ でおこなうのに対し δC と δS は $R_1 = 10^{11} \Omega$, $E_1^* \doteq 15$ および $6 V$ でおこなう。このような測定条件の違いを考えると表3に示した測定試料の感度は相互によく一致していると考えて良い。現在までの経験によれば感度の変動は時に3%以上に達するが多くの場合2%以下、 δ_m 値にして $\pm 0.05\%$ に止まっているように思われ

る。感度の変動の原因には高抵抗の絶縁抵抗の変動など考えられるが、今後検討すべき問題である。尚表3の値が理論値 0.00100より25%程大きな値を示す理由も検討すべき問題である。

4.3 室温の影響

ΔE_2^* の測定を従来のペンレコーダーによっておこなう場合には、短周期のノイズによるゼロトレースの

Fig. 3. Zero-trace of $\delta^{18}O$ measurement, showing the effect of room temperature variation on the ratio measurement

A: "winding" of zer-trace caused by zigzag variation of the room temperature regulated by an air conditioner

B: "winding" disappears after the two pre-amplifiers and the feed-back resistor (R_{21}) were enclosed together in a large envelope of low heat conductance.

乱れは目視により容易に修正できる。これに対して、デジタルボルトメーターはこのような“ゆらぎ”をそのまま積算してしまう。又比較的長い周期の“うねり”も準備時間中に方向が変化すると、誤差の原因となる。このようなパルスや“うねり”中にはその原因が明らかでないものもあるが、本装置で経験した定常的なものにクーラーによる室温変化に由来するものがある。

質量分析計室の室温を一定に保つために、パッケージ型空調機一基を室内に設置したが、6月以降は空調機の on-off の影響で装置周辺の温度は10~20分間隙で約2℃の変動巾を示した。これと同時に略同周期の変動が E_2 および E_1 に表われるようになった。 E_2 の変動巾は δ_m 値に換算すると約1‰で非常に大きい、 E_1 の変動巾は全出力の0.5%以下であった。

E_2 の変動は高抵抗 R_1 (および第一増巾器の前増巾器)と R_{21} が夫々大きさの異なる別の金属容器に密閉されて、分析管のコレクター部から突き出ているために、室温の急変に対して、夫々の抵抗の特性が異なる時定数で変化し、バランスが著しくくづれるためと思われる。この対策として、コレクター部(第一、第二前置増巾器および R_{21} 容器)を断熱性の大型容器で密閉し、外部との空気の交流を断った。この結果、コレクター部の温度変化は非常にゆるやかなものとなり、 E_2 の“うねり”を略完全に消すことができた。図3に対策をほどく前後のゼロトレースを示した。

室温の変化は試料圧、リーク速度などにも影響するため、 E_1 の変化は尚0.5%程度認められる。しかしこれは E_2 に影響しない(Fig. 3)。

4.4 その他

第2増巾器(Tr-84M)の時定数が非常に長い(60 se)ため、バランス回路が速いショックによって一見乱れると回復時間が非常に長く、従ってデジタルボルトメーターの積算値に大きな影響を与える。このようなショックは電源スタビライザーの一次側からのみならず負荷側からも入る可能性がある。自動コントローラー中の各種電磁リレーは勿論であるが、デジタルボルトメーターおよび同プリンターの on-off も、電源スタビライザーに“ゆらぎ”を与え、 E_2 に“うねり”を与えることが判った。これらの回路をスタビライザーから外すことにより、運転開始当初に経験した“ゆらぎ”の多くを除くことができた。

5. 測定結果

5.1 再現性

表4は測定値の再現性を検討するために同一試料ガスを約2週間にわたり測定した結果である。MSS-2は不幸にして途中で空気汚染を受け、長期間の測定値を得るに至らなかった。表5に同様に短期間であるが二種の試料についての測定値を示した。

Table 4. Reproducibility of δO measurement of a same CO_2 sample (1).*

Date of analysis	$\delta^{18}O^{**}$
70/4/8	-2.14
4/9	-2.32
4/10	-2.34
"	-2.29
4/11	-2.20
"	-2.26
4/12	-2.15
"	-2.12
"	-2.28
4/13	-2.11
"	-2.18
4/14	-2.01
"	-2.25
4/15	-2.42
"	-2.45
4/22	-2.36 (-2.80)

* CO_2 from a sulfate working standard MSS-2 (MSS-2⑤/Dec. 17).

** relative to tank CO_2 II.

今までの考察によると、装置の機械的測定精度は充分±0.05%に達していると思われる。しかしこれらの表をみると、比較的短期間の測定にも拘らず機械的精度に見合った再現性は得られていない。この原因の一つとして、S T側とX側に同一試料を入れて測定した場合に、0.0~0.6‰の差が生じ、この値が時により変化することがあげられる。例えば表4の4月22日はX側は-0.44%低い値を与えている。この値を補正したものが表に示した-2.36‰であって、実測値はかつこ内に示した-2.80‰であった。この値は翌4月23日には-0.35‰となった。23日夜よりST、X両側に標準炭酸ガスを入れたまま放置し、更に200℃前後でリークをバークしたところ24日には-0.07‰に減少した。又表5に示した sea water SO_4 とWSの測定値を検討すると、夫々の測定値の再現性は良くないが、両者の差をとると最後の欄に示すように

Table 5. Reproducibility of $\delta^{18}\text{O}$ measurements (2).

Date	$\delta^{18}\text{O}$		$\Delta\delta_{A-B}$
	A ¹⁾	B ²⁾	
70/6/12	+2.50	-0.73	+3.23
7/1	+2.37 (+2.53) ³⁾	-0.90 (-0.74) ³⁾	+3.27
7/7	+2.61	-0.56	+3.17
7/31	—	-0.63	—
8/10	+2.43 (+2.72) ³⁾	-0.84 (-0.55) ³⁾	+3.27

1) CO_2 from sea water sulfate.2) CO_2 from gypsum working standard MSS-2.

3) corrected for the difference observed when a gas in X-side is measured against the same gas in ST-side (see the text).

略満足すべき再現性がみられる。従ってこれらの測定に際しても上と同じような現象がおこったと考えられる。実際7月1日と8月10日はX側が夫々 0.16 および 0.29% 低い値を与えているが、他の2日についてはS T側とX側の比較測定がおこなわれていない。かっこ内に示した値はこれらの差を補正したものである。

このような差を生じる原因は未解決であるが、機械的なものよりはむしろ、未知試料ガス中の不純成分によるX側導入系の汚染など、試料ガスによる可能性が強い。我々の実験室のように炭酸塩、けい酸塩、硫酸塩など各種の試料から多様な方法で作られた炭酸ガスを測定試料とする場合には、このような汚染源に充分注意する必要がある。

$\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 交換法の再現性を検討するため、同一容器から分取した10ケの水試料(working standard St. 2)についておこなった $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 交換法による測定結果を表6に示した。測定は3週間にまたがっておこなわれている。上述の同一試料についての再現性を考えれば交換法のバラツキは非常に小さいことが判る。

5.2 測定精度

McKinney 型質量分析計による同位体比の測定値はある標準試料に対する相対的なものであるから、異なる実験室間の測定値を比較するためには相互の質量分析計を同一試料について較正しておく必要がある。この目的のためには試料の調整過程での同位体分別や汚染のおそれを防ぐため、高純度のガス試料2種を測定し両者の δ 値を比較するのが最も望ましい。又絶対精度を求めるためには δ 値の判った二種の試料を合成することが必要であろう。こゝでは次善の策として、炭酸

Table 6. Reproducibility of $\delta^{18}\text{O}$ measurement of a standard water (MSA-2) by $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ exchange technique.

Date of analysis	$\delta^{18}\text{O}$ *
5/11	+24.11
"	+24.16
5/12	+24.44
"	+24.40
"	+24.19
"	+24.33
5/14	+24.33
5/18	+24.36
"	+24.31
6/2	+24.19
+24.28 $\pm$ 0.11	

* relative to tank CO_2 II.

塩、水および若干のイオウ化合物を用いておこなった実験室間の比較測定結果について述べる。これらの測定精度は従って試料の調整における不確定さも含んだ値である。

表7はシカゴ大学の Clayton の研究室の working standard (C. Cal. 方解石) と当研究室の working standards (CK-13, 化石さんご; Akiyoshi 方解石) を用いて検討した結果である。測定法はすべて Mc-Crea のりん酸分解法によった。また表8はこれらの研究室で得られた三種の炭酸塩に対する δO , δC 値を PDB スケールで比較したものである。

水については東京大学海洋研の堀部研究室の標準水 K-1-7 (-1.48‰ SMOW, 堀部) と東京教育大学の

Table 7. Interlaboratory comparison of isotopic analyses of carbonate¹⁾

Laboratory	$\delta^{18}\text{O}_{\text{C. Cal.}}^{\text{CK-13}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{C. Cal.}}^{\text{CK-13}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{CK-13}}^{\text{Aki}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CK-13}}^{\text{Aki}}$
Misasa (1) ²⁾	—	—	—6.31	—10.07
Misasa (2) ³⁾	+10.86	+10.48	—6.79	—11.02
Chicago ⁴⁾	+10.68	+10.82	—6.72	—10.41
C. I. T. ⁵⁾	—	—	—6.40	—10.67

- 1) CK-13, fossil coral from Kikaijima, Japan; Aki, stalactite from Akiyoshi, Yamaguchi-Pref.; C. Cal., calcite working standard of Claytons laboratory
 2) Data by the first McKinney type machine of this laboratory. Average of the measurements from June, 1968 to May, 1969 by Osaka.
 3) Data by the present machine
 4) By Clayton, Chicago University. (1968, written communication to Dr. Tarutani).
 5) By Lowenstam and Epstein, California Institute of Technology (1968, written communication to Dr. Konishi)

Table 8. P. D. B. scales of CK-13 and Aki carbonate¹⁾

Sample	Chicago	$^{18}\text{O}_{\text{P.D.B.}}$ C. I. T.	‰ Misasa ²⁾
CK-13	—1.82	—1.68	—1.59
Aki	—8.53	—8.07	—8.38

- 1) See the footnotes of Table 7 for the sources of data
 2) Based on C. Cal.

Table 9. Interlaboratory comparison of sulfur isotopic analyses

Standard	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Stroilite}}$		
	Misasa (1)	Misasa (2)	Other lab.
Reagent BaSO_4	+10.50 ¹⁾	+10.71	+10.8 ²⁾
Ag_2S , C. P.	+27.21 ³⁾	+27.14	+27.35 ⁴⁾
Sea water SO_4	—	+19.93	+20.2 ⁵⁾

- 1) Data obtained in 1967 with the first machine of this lab.
 2) Average of the measurements over a period of 10 yrs at McMaster University (J. Monster, written communication)
 3) Data obtained in 1969 with the first machine of this lab.
 4) Average of the data from March to October, 1962 at Yale University (T. Tatsumi, written communication)
 5) Measured by A. Sasaki at the University of Alberata.

標準水 St-2 (−9.4‰ SMOW, 堀部による)を H_2O - CO_2 交換法と比較し、 $\delta_{\text{K-17}}^{\text{St-2}} = -7.70\text{‰}$ を得た。これは堀部による値−7.9‰より0.2‰小さい。

表9は同じような比較測定を三種のイオウ化合物についておこなった結果である。

以上の結果から、同一標準試料を用いて、研究室間の測定値を比較する場合でも0.1‰程度の誤差はさけられないように思われる。これは勿論試料の調製過程に伴う誤差も含めた値であり、又5.1で述べた本

装置の再現性の問題も含まれているわけである。

水の δO を測定するには一般に H_2O - CO_2 交換法が用いられるが、 BrF_5 によって水の酸素を直接取り出し、炭素と反応させて CO_2 とする方法もある。この方法はO'NeilとEpstein⁶⁾が水と CO_2 の間の同位体交換平衡定数を測定するために用いたものである。表10は二種の水MSA-1とMSA-2の δO を BrF_5 法で測定し、 H_2O - CO_2 交換法と比較したものである。

二つの方法で得られた $\delta_{\text{MSA-2}}^{\text{MSA-1}}$ は非常に良い一致

Table 10. Comparison of isotopic analysis of water by two different techniques

	H ₂ O-CO ₂ exchange	BrF ₅	K _W ^{CO₂ 1)}
$\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2\text{II}}^{\text{MSA-1}}$	+ 32.00 ‰	- 8.87‰	1.04124
$\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2\text{II}}^{\text{MSA-2}}$	+ 24.34	- 16.17	1.04118
$\delta^{18}\text{O}_{\text{MSA-2}}^{\text{MSA-1}}$	+ 7.48	+ 7.42	

1) Fractionation factor at 25°C between CO₂ and H₂O.

を示すが、同位体交換平行定数は O'Neil と Epstein の 1.0407 に対し 1.0412 と約 0.5‰ 大きい値を与えた。交換平衡温度は両者とも 25°C である。このような差についても今後検討する必要がある。

謝 辞

本装置の製作にあたっては東京大学海洋研究所堀部純男教授に色々助言を頂いた。測定系の改善については温泉研究所木島宣明氏に負う所が大きい。又測定 of 多くは同研究所の田中ひな子、上村多鶴恵嬢によるものである。これらの方々に厚く御礼申し上げる。尚本装置の製作は文部省特別設備費（昭44年度）によった。

文 献

- 1) 堀部純男, 質量分析, 14 (1966), 113-120.
- 2) H. Nielsen, Advances in Mass Spectrometry vol. 4. (1967) 267-274.
- 3) H. McCullough and H. R. Krouse, Rev. Sci. Instr. 36 (1965) 1132-1134
- 4) C. R. McKinney, J. M. McCrea, S. Epstein, H. H. Allen and H. C. , Rev. Sci. Instr. 21 (1950) 274.
- 5) C. C. McMullen and H. G. Thode, Mass Spectrometry ed. C. A. McDowell McGraw-Hill 1963. p. 392-395.
- 6) J. R. O'Neil and S. Epstein, J. Geophys. Res. 71 (1966) 4955-4961.