

## 水試料の酸素同位体比の自動測定

千葉 仁

岡山大学温泉研究所

酒井 均

東京大学海洋研究所

安武 正敏

セイコー電子工業株式会社 科学機器事業部

(1985年1月7日受付)

### はじめに

天然水の酸素および水素同位体比 ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ) は、蒸発や凝縮の際の同位体効果により緯度、海岸からの距離、高度、かん養源が太平洋側の気団であるか日本海側の気団であるか等の要因によって決められ、各地域において特徴的な値を示す。最近、地熱発電所建設を目的とした地熱地帯の調査や、地下水の探査において天然水の起源を知る手段として、水の酸素および水素同位体比が、有効であるとの認識が広まっている。これらの分野では、水の酸素および水素同位体比は、主要化学成分の化学分析値と同様にごく一般的に用いられ始めてきている。それに伴って水の酸素および水素同位体比測定に対する要望は、各方面から大きくなってきている。

水の酸素同位体比は、既知量の水試料を既知量の二酸化炭素と酸素同位体交換平衡に到達させた後に、二酸化炭素の酸素同位体比を測定することにより測定される (EPSTEIN and MAYEDA, 1953)。水試料を二酸化炭素と酸素同位体交換平衡に到達させるのに用いる時間は、これまで本研究室で行われてきた方法は、最低で8時間、通常一晩であった。また、一度に調整することのできる試料数は12本 (そのうち標準試料2本) が限度であった。そして、更に同位体比測定のための時間を要していた。この方法をそのままの形で踏襲していたのでは、多量の試料を短期間に測定することは、非常に困難である。デンマークのコペンハーゲン大学の Dansgaard の研究室では、水試料から同位体比測定用の二酸化炭素試料を自動的に調整し測定するシステムを製作し、そのシステムを用いて多量の水河水の酸素同位体比の測定を行っている。そこで、この Dansgaard の研究室にある装置を参考にしつつ、水試料の酸素同位体比測定のための

試料調整を自動的に行なう装置を作成した。この装置を全自動式同位体比測定用質量分析計と連結して試料調整から同位体比測定までをすべて自動で行わせ良好な結果を得ているのでその装置と自動測定の概要を報告する。

### 自動試料調整装置

#### 試料反応容器

水試料と二酸化炭素を酸素同位体交換平衡に到達させるための試料反応容器とその上部に付属している電磁弁を図一に示す。試料反応容器の容積は35 ml である。その容積は自動試料調整装置から質量分析計の試料導入部まで、試料ガスを拡散によって輸送した場合に同位体比測定に十分な量の試料ガスが、質量分析計の試料導入部に到達することができるように決められた。試料容器の材質は試料水による腐食を防ぐために SUS 304 を用いた。試料反応容器は、試料反応容器内の空気を排気する時や気体試料を真空系に導入する際に試料容器内部が急激に真空になって試料水が突沸しないように内径0.5 mm の毛細管により電磁弁を介して真空系に接続されている。試料反応容器の電磁弁は試料導入系のパイプに直接組込まれている。電磁弁の弁座は、二酸化炭素が試料水と接触している部分と接触していない部分の二つに毛細管により隔てられないようにデッド・ボリュームを極力小さく設計した。また、電磁弁は、励磁時に消費される電流により発熱する。その発熱による自動試料調整装置内の温度上昇を避けるために非励磁時に閉じているタイプのものを用いた。試料反応容器は、温度を一定に保つために保温箱の中に入れられている。この他に温度制御のためには特別な装置を用いず、質量分析計室の空調設備による温度制御のみで反応を行わせている。空調設備による温度制御の精度は±数度であり、その温度幅

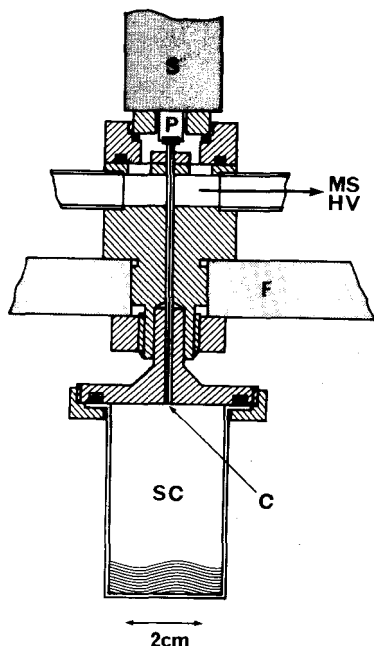


Figure 1. Details of sample cup and solenoid valve.

S : solenoid, P : piston of solenoid valve, F : frame of system, C : capillary of 0.5 mm in diameter, SC : sample cup, MS : mass-spectrometer, HV : high vacuum.

は水と二酸化炭素の間の酸素同位体分別係数に質量分析計の測定精度を超えた影響を及ぼす。後に述べるように、この効果は標準試料を数試料ごとに測定することにより補正することとしている。水試料と二酸化炭素を酸素同位体交換平衡に到達させるのに必要とされる時間は、反応容器を振動させることにより短縮させることが可能であると言われている。そこで、本装置ではソレノイドを用いて60個の反応容器を数ヘルツで振動させることが出来るように設計した。

#### 質量分析計への試料導入系

試料反応装置と質量分析計に至る試料導入部の模式図を図2に示した。試料反応容器の組込まれている試料導入系は、電磁弁により3段に分けられており、各段ごとに排気や質量分析計への試料導入ができるように設計した。試料水と酸素同位体交換平衡に到達させる  $\text{CO}_2$  (市販の高純度  $\text{CO}_2$ ) ガスは、この試料導入系に手動バルブを通して接続されている。排気系は油回転式ポンプと水蒸気をトラップするためのガラス製二連コールド・トラップである。コールド・トラップの冷媒は、本装置が終夜運転を行なうことができるように冷却機で常時  $-70^\circ\text{C}$  以下に冷却されたアルコールを用いている。試料ガスの質量分析計への導入は、電磁弁と水蒸気を質量分析計に導入するのを防ぐ目的のコールド・トラップを通して行

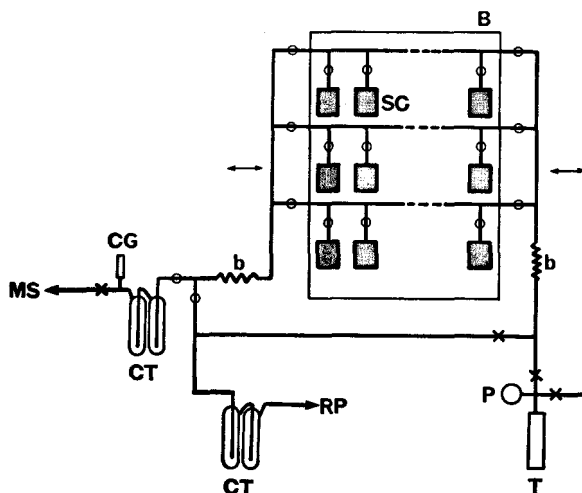


Figure 2. Schematic figure of automatic preparation system.

B : Heat insulation box, SC : sample cup, CG : capacitor gauge, CT : cold trap, P : pressure gauge for  $\text{CO}_2$  gas, T :  $\text{CO}_2$  cylinder, RP : rotary pump, MS : mass-spectrometer, b : bellows allowing for oscillation of the system. O : solenoid valve, X : manual valve.

われる。このコールド・トラップもガラス製二連のものをを用いており、気体試料を通過させるだけで同位体比測定に使用可能な純度の気体試料を得ることができる。質量分析計本体の試料調整部への接続は、通常の測定時に自動試料導入装置を切り離すための手動バルブを介して行われている。

### 同位体比測定用試料の自動調整

自動試料調整装置についている試料反応容器の電磁弁(60個)と試料導入系の電磁弁(9個)および試料反応装置全体を振動させるソレノイドの制御はパーソナル・コンピューターあるいは手動により行っている。通常の天然水の酸素同位体比分析においては、図3に示すフローチャートに従ってパーソナル・コンピューターによる制御で60個(標準試料13個を含む)の同位体比測定用試料の調整が自動的に行われる。

試料水は5 ml を用いている。試料水の量5 ml は、同時に試料反応容器に入る CO<sub>2</sub> ガス 30 ml (NTP) との量比が従来の方法と同様になるように設定している。この CO<sub>2</sub> ガスと試料水との量比では、測定される CO<sub>2</sub> ガ

スに対して物質収支による酸素同位体比への補正をほとんど必要としない。測定された酸素同位体比を標準平均海水 (SMOW) を基準とした標準スケールに計算し直すために必要な酸素同位体比の既知な水(研究室標準試料)は、本装置が温度制御をしていないために起こる水-CO<sub>2</sub> 間の酸素同位体交換平衡の温度によるふらつきを補正するために試料5本ごとに1本の割合で測定している。

試料反応容器内の空気の排気は装置を振動させながら1分間行ない、いったん排気を中断して5分間振動を継続する。この間に試料水中に溶存していたガスが脱気されるのでさらに1分間の排気を行なう。その後、コンピューターの指示により試料水と平衡に到達させる1気圧の CO<sub>2</sub> ガスを試料反応容器に導入する。この後、すべての試料の酸素同位体比測定が終了するまで装置や質量分析計に全く手を触れる必要はない。

試料調整に要する時間は試料水と CO<sub>2</sub> ガスとの間の酸素同位体交換反応の速度を本装置を用いて測定することにより決められた。図4に本装置における試料水と CO<sub>2</sub> ガスの酸素同位体交換反応速度を示す。図4には

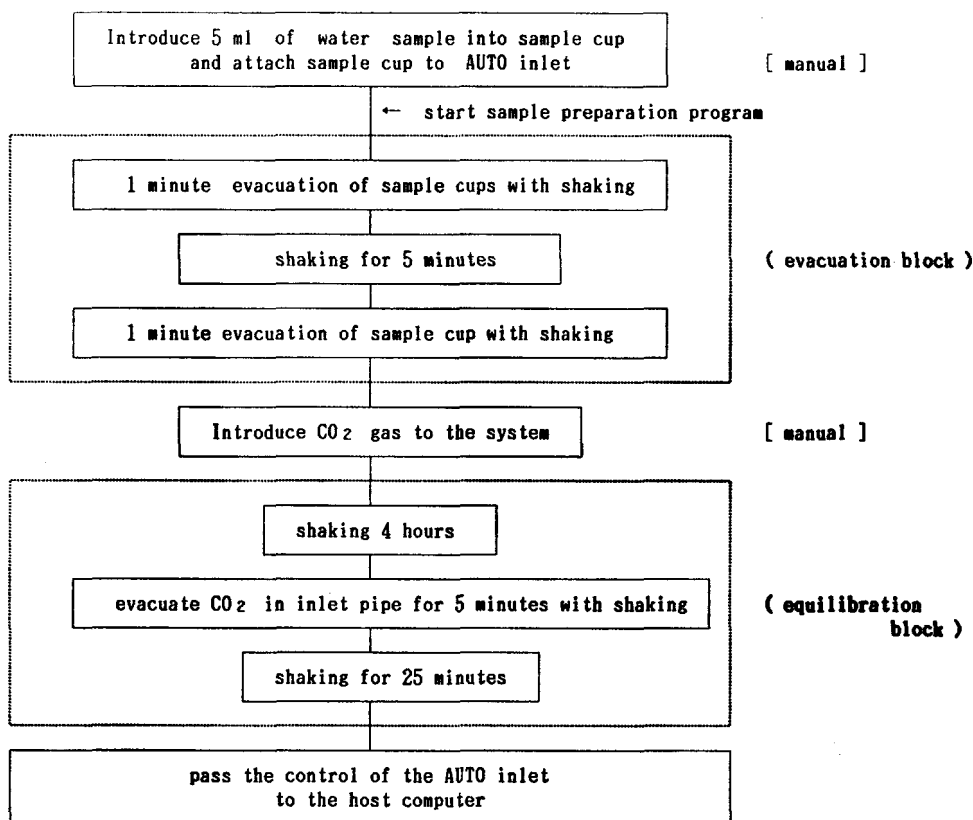


Figure 3. Flow chart of sample preparation.

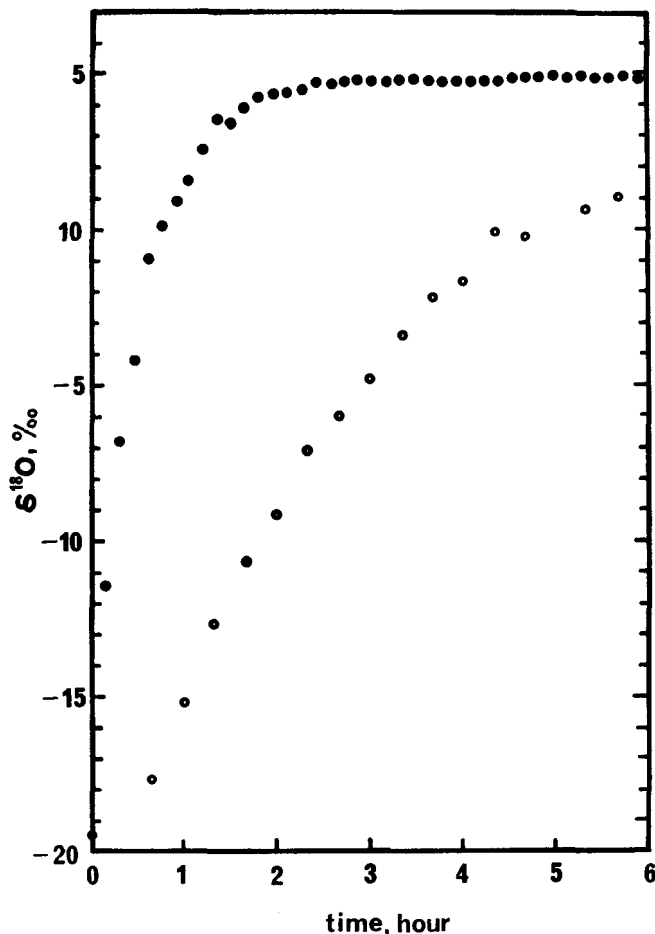


Figure 4. Change of  $\delta^{18}\text{O}$  values with reaction time. Solid and open circle indicate reaction with shaking and without shaking, respectively.

比較のために装置全体を振動させた時（数 Hz）と装置を振動させなかった時の2つの場合がプロットしてある。どちらの場合も  $\text{CO}_2$  ガスを試料反応容器に導入した直後から一定の時間間隔で試料を質量分析計に導入して同位体比分析を行った。装置を振動させた場合は振動させなかった場合に比べて酸素同位体交換反応は著しく早く進行し、わずか20分で反応が半分進行している。そこで試料水と  $\text{CO}_2$  ガスの反応時間としては半交換時間の約10倍と更に余裕をみて4時間30分とした。

図3のフローチャートにも示されているように反応を開始させてから4時間後に反応中であるがその後の自動同位体比測定のために試料導入系の予備排気が開始される。4時間30分経過したのち酸素同位体交換反応が平衡に到達したので装置の振動が停止され装置の制御が質量

分析計を制御するミニ・コンピューターに渡されて試料水と酸素同位体平衡に到達した  $\text{CO}_2$  ガスの自動同位体比測定が開始される。

#### 試料ガスの自動同位体比測定

自動試料反応装置により調整された同位体比測定用試料ガスの同位体比測定のプロローグを図5に示す。試料ガスは、1番の試料反応容器から60番の試料反応容器まで番号順に測定される。図5に示すように測定に先立って全系の粗排気を5分間行う。試料を質量分析計に導入するまえに、質量分析計の試料導入部の試料圧調整のためのベローズの体積を大きく広げておく。試料の質量分析計への導入は、質量分析計の試料導入部のバルブと試料調整装置の試料反応容器までのバルブを開けたの

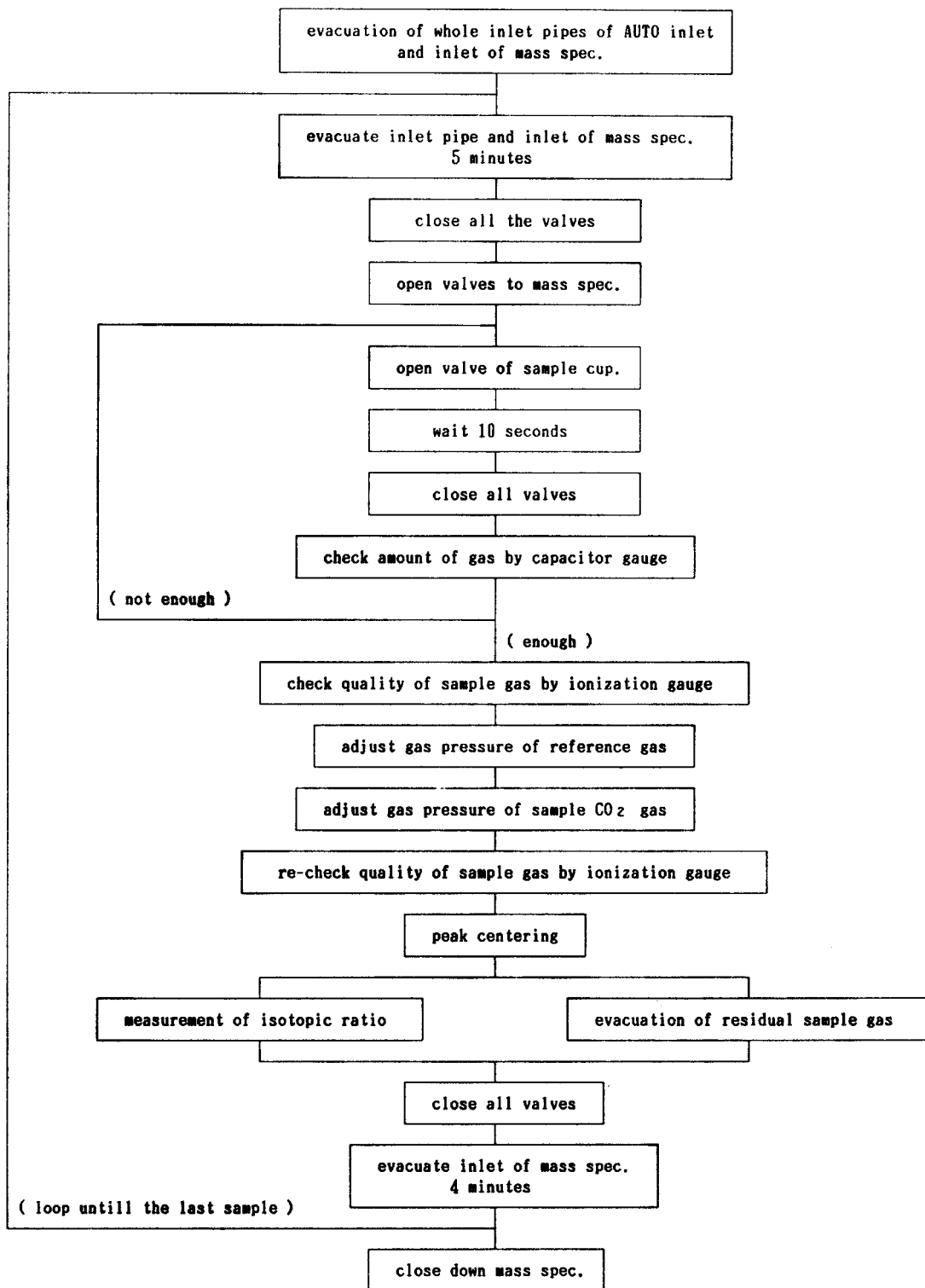


Figure 5. Flow chart of automatic measurement.

ちに、最後に試料反応容器のバルブを開ける。試料ガスは、試料反応容器についている0.5 mmφのキャピラリーを通してゆっくりと質量分析計に導入される。このために試料反応容器のバルブを開けて10秒間待って試料ガスを質量分析計の試料導入部へ拡散させる。試料反応容器のバルブを閉じたのちに、capacitor gaugeにより試料ガスの量が通常の量あるかどうか粗いチェックを行う。試料ガスの量が通常の量より多い場合には、試料反応容器に空気が漏れたとみなして、その試料を排気して次の試料の測定の準備にかかる。試料ガスの量が通常の場合より少ない時には、試料の導入の仕方が不十分であったとして更に二度まで試料ガスの導入を量をチェックしながら繰り返す。計三回の試料ガスの導入でも試料量が通常の量に達しない場合には、試料調整時に試料反応容器から二酸化炭素が漏れたもののみならず試料ガスを排気して次の試料の測定の準備を行う。

質量分析計に導入された試料ガスの圧力は、この時点では標準ガスの圧力より低いはずである。そこで試料ガスと標準ガスの質量分析管内の圧力を電離真空計により測定して比較し、試料ガスに不純物が混入していないかどうかをチェックする。不純物の混入が検知された時には、試料ガスを排気して次の試料の測定の準備を行う。不純物の混入がなければ、標準ガス・試料ガスの順に目標圧力まで試料圧を質量分析計試料導入部のベローズの体積を増減させて調整する。この時、質量数44のピークのイオン電流値を目的値に調整している。最後に再び電離真空計により試料ガスと標準ガスの質量分析管内の圧力を測定して不純物の混入のチェックを行う。

同位体比測定に先立って、質量数45のピークを用いてピークのセンタリングを行う。同位体比測定は、測定に用いている質量分析計で従来用られてきた測定サイクルをそのまま用いている。すなわち、試料ガス7回と標準ガス6回の測定を繰り返して、計13回の測定により得られた質量数46と44のイオン電流比から試料ガスの標準ガスから見た同位体比を計算する方法である。測定結果は、その測定経過とともにプリンターに出力される。この同位体比測定の間に質量分析計の試料導入部と試料反応容器以外の部分に残っている試料ガスが排気される。

試料の同位体比測定が終わったのち、質量分析計の試料導入部の試料ガスは、次の試料の同位体比測定に影響を及ぼさないように十分に(4分間)排気される。同位体比測定のサイクルは、60番目の試料ガスの測定が終了するまで繰り返される。1試料の測定にかかる時間は、排気のための時間や圧力調整のための時間を合わせて約15分であり、人間が手動で同じ質量分析計を操作して測定した場合とほとんど同じである。60個の試料の酸素同位体比測定には、約15時間かかり、試料を自動試料調整装置にセットしてからすべての試料の酸素同位体比の測定が終了するまでに要する時間は約19.5時間である。

#### 同位体比測定精度

表1に本装置を用いて一回の測定で得られた8種類の水試料の酸素同位体比の平均値とその標準偏差を示した。研究室標準試料の水は試料水5本に1本を測定した。試料水は、それぞれ6~8回測定した。試料水の酸素同位体比は、通常の天然水の酸素同位体比の範囲をか

Table 1. Comparison of  $\delta^{18}\text{O}$  values obtained by the auto preparation system and a conventional  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  equilibration method.

	$\delta(46)^{1)}$	S.D. <sup>2)</sup>	$\delta^{18}\text{O}_{\text{smow}}^{3)}$	S.D.	$\delta^{18}\text{O}_{\text{smow}}^{4)}$
A	8.4	0.18	0.3	0.15	0.4
B	7.7	0.28	-0.3	0.12	-0.2
C	6.4	0.16	-1.7	0.10	-1.7
D	4.7	0.11	-3.3	0.08	-3.1
E	1.7	0.15	-6.3	0.04	-6.4
F	-1.7	0.10	-9.7	0.08	-9.6
G	-4.4	0.07	-12.4	0.08	-12.3

- 1) raw  $\delta$  values of  $\text{CO}_2$  samples prepared by auto preparation system.
- 2) standard deviation of  $\delta$  values before correction by standards.
- 3) corrected  $\delta$  values of samples prepared by the auto preparation system.
- 4) corrected  $\delta$  values of samples prepared by a conventional method.

バーしており、測定順序は乱数により決めた。測定値は、研究室標準試料による補正をほどきないと室温の変動による水と二酸化炭素の間の酸素同位体分別係数の変動のために従来の方法による測定精度0.1%を超えた変動を示す。研究室標準試料も同様な同位体比の変化を示す。そこで試料水5本に1本測定されている研究室標準試料により温度変化がなめらかであることを仮定して標準平均海水を基準とした酸素同位体比に計算し直すと測定値の変動は小さくなり、従来の方法による測定精度とはほぼ等しくなる。このことは、同位体比測定中は装置の振動を止めているが、それによって温度変化によるCO<sub>2</sub>と水との間の酸素同位体交換反応の速度が遅くなり、当初期待した通りに研究室標準試料を数多く測定することにより測定精度をあげることが出来ることを示している。比較のために同一試料を従来の方法により試料調整を行い酸素同位体比を測定した(表1)。本装置を用いて測定された同位体比は、従来の方法によって測定された結果とほぼ0.1%で一致し、本装置が通常の天然水の酸素同位体比測定に従来の測定精度で使用可能なことを示している。既に600本を超える天然水試料の酸素同位体比測定を本装置を用いて行っている。これらの試料はすべて2回づつ測定してその平均値をその試料の酸素同位体比としているが、ほとんどの場合2回の測定の結果は0.1%以内で一致している。

#### 問題点および今後の課題

自動試料調整装置の制御を行っているパーソナル・コンピューターと質量分析計を制御しているミニ・コンピューターとの間のインターフェースは、GP-IBを用いている。しかし、メーカーの異なる2つのコンピューターでは、完全な相互の通信が不可能で、装置の設計段階で計画したピラニー真空計による排気をチェックした結果等を同位体比測定時のホスト・コンピューターであるミニ・コンピューターへパーソナル・コンピューターから送ることが出来ていない。このため試料の排気時間等は、真空をチェックせずに単に時間で区切っている。この様な点を改善するためには、一台のコンピューターにより質量分析計と自動試料調整装置の両方の制御を行うように改良する必要がある。

コールド・トラップには、現在ガラス製の二連のものをを用いている。本装置の中で最も壊れやすい部分である。過去に一度、このガラス製のトラップが破損して冷媒のアルコールが質量分析計の排気系にまで入り込む事故が生じた。本装置は終夜運転を前提としたものであり、この様な破損しやすい部分を極力少なくしていく努

力が必要である。

#### 謝 辞

本装置の設計に当って研究室の見学と細部にわたる技術的資料を閲覧させていただいたコペンハーゲン大学のDansgaard教授に、製作にあたって御協力頂いたセイコー電子工業株式会社科学機器事業部の逆瀬卓郎氏と坂井昭夫氏に深く感謝します。本装置の調整および測定条件の決定等の段階でお手伝い頂いた松原扶美恵氏と野儀多鶴恵氏に感謝します。

#### 参考文献

EPSTEIN, S. and MAYEDA, T. K. Variations of the O<sup>18</sup>/O<sup>16</sup> ratio in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 4, 213-224, (1953).

#### AUTOMATIC MEASUREMENT OF OXYGEN ISOTOPE RATIO OF WATER SAMPLES

Hitoshi CHIBA

*Institute for Thermal Spring Research,  
Okayama University*

Hitoshi SAKAI

*Institute of Ocean Research, University of Tokyo*

Masatoshi YASUTAKE

*Seiko Instruments & Electronics LTD.*

**Abstract :** The automatic sample preparation system for oxygen isotope analysis of natural water samples was constructed. The system is essentially a modification of that originally designed by W. Dansgaard in the University of Copenhagen. Sixty water samples of 5 ml each are automatically equilibrated with CO<sub>2</sub> of 30 ml NTP each within 4.5 hours. The equilibrated CO<sub>2</sub> gases are successively measured for their oxygen isotopic ratios by an automatic mass-spectrometer, VG903. The time required for the measurement of the 60 CO<sub>2</sub> samples is about 15 hours; thus approximately 20 hours are required to complete the isotopic measurements of 60 water samples.

The accuracy of the oxygen isotopic analyses

is about 0.1‰. The result of oxygen isotopic analyses by the automatic preparation system agrees with that of the conventional method within about +0.1‰. The results indicate that

the automatic preparation system is applicable for the oxygen isotope analysis of natural water samples.