

名古屋大学地球水循環研究センターにおける 水安定同位体組成分析の現状

Management for Daily Analyses of Various Stable Isotope Samples of
Water at HyARC, Nagoya University

地球水循環研究センター水同位体分析システム運営委員会*

Members of management committee of analytical system for water isotopes at HyARC**

2003年度より全国共同利用センターとして水の安定同位体組成に関する共同研究を開始し、多様な水試料の水素及び酸素安定同位体組成を現在まで行っている。極域から熱帯域、また海洋から大陸内部まで広域に採取された海水、土壌水、河川水、降水、降雪、水、水蒸気等の多様な水試料を長期間にわたって高い精度・確度を維持しながら分析を行うために、専従の運営委員会を設置し、測定前後の試料管理、質量分析計の管理、分析結果の質的管理を含めて総合的に管理運営するシステムを構築した。2003年に降約1年半にわたる標準水の測定結果によれば、水素及び酸素同位体組成についてそれぞれ0.5%、0.03%の再現性を保っていることがわかった。

キーワード：水安定同位体，水素同位体組成，酸素同位体組成，分析システム，地球水循環研究センター

In order to determine hydrogen and oxygen isotopic composition of various water samples and to maintain high analytical performance for long-term, the management system including sample treatment, quality assurance of data and specific data management software are developed. Long-term results since 2003 indicate that reproducibility for hydrogen and oxygen isotopic composition are being kept as 0.5 % and 0.03 %, respectively.

Key words : Water stable isotopic composition, Hydrogen, Oxygen, Quality assurance, Hydrospheric atmospheric research center

．序 文

地球水循環は大気，陸域，海洋及び雪氷圏の相互作用を多様な時間的・空間的スケールで理解することが必要である。フィールド観測，衛星データ解析，モデリング等の手法により水循環の多次元スケールの構造とその変動を明らかにすることを目的とし，地球水循環の国内外における大学間共同研究の拠点となるべく2001年4月1日に設立された地球水循環研究センターでは，これらの課題を達成するための手法の一つとして水の安定同位体組成に着目し，同位体比質量分析計及び前処理装置を含めた水安定同

位体分析システムを2002年に導入した。また同時に地球水循環研究センター特別計画研究“マルチスケールの水循環過程に対する水の安定同位体の応用”を発足し，現在もなお遂行中である。

水には，3種の安定酸素同位体 (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) と2種の安定水素同位体 (^1H , ^2H (重水素))が含まれ，それらの同位体組成 ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^2\text{H}/^1\text{H}$) は水の相変化(水蒸気-水-氷)に伴ってそれぞれ特徴的な変動パターンを示す。一般に，水の蒸発時には ^{16}O や ^1H を多く含む低質量分子がより速く水蒸気となり，凝結や氷結時には重い同位体を多く含む高質量分子から液化または氷化される。また，蒸

* 著者及び所属(アイウエオ順): 阿部理・Osamu ABE¹⁾, 池田健一・Kenichi IKEDA²⁾, 大田啓一・Keiichi OHTA³⁾, 栗田直幸・Naoyuki KURITA⁴⁾, 坂井亜規子・Akiko SAKAI¹⁾, 中尾正義・Masayoshi NAKAWO⁵⁾, 中村健治・Kenji NAKAMURA²⁾, 檜山哲哉・Tetsuya HIYAMA²⁾, 藤田耕史・Koji FUJITA¹⁾, 三野義尚・Yoshihisa MINO²⁾, 三宅隆之・Takayuki MIYAKE⁵⁾, 李在鎔・LEE jae yong²⁾

1) 名古屋大学大学院環境学研究所; Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University / 2) 名古屋大学地球水循環研究センター; Hydrospheric Atmospheric Research Center, Nagoya University / 3) 滋賀県立大学環境科学部; School of Environmental Science, University of Shiga Prefecture / 4) 地球環境観測研究センター; Institute of Observational Research for Global Change / 5) 総合地球環境学研究所; Research Institute for Humanity and Nature

** 連絡先: 阿部理(名古屋大学大学院環境学研究所)〒464-8601名古屋市中種区不老町名古屋大学地球水循環研究センター
Correspondence to: Osamu ABE, Hydrospheric Atmospheric Research Center, Nagoya University, 464-8601, Nagoya

発・凝結時の温度によってもそれぞれの同位体組成は変動する．さらに水素と酸素の同位体組成変動の比較により，相変化が平衡論的か動的かを区別することができる．これら水同位体組成の持つ特性を利用して，起源特定のためのトレーサーとして水循環研究に用いられてきた (Yoshida, 2001)．例えば，大陸内部における水蒸気・降水・河川水の起源同定 (Kurita *et al.*, 2003)，地下水同位体組成の変動から，その涵養源と時期を特定する研究 (Song *et al.*, 1999)，雪氷圏に堆積された氷床コアを用いた古環境復元 (Watanabe *et al.*, 2003) 等に利用されている．このように水の水素及び酸素の安定同位体組成解析は，多次元水循環の理解のために，最も有効な手法の一つであり，蒸発及び凝結に伴う，動的及び平衡論的同位体分別作用を元にした水の起源，輸送経路，輸送量，混合過程等の評価に用いられている．

地球水循環研究センターで遂行中の特別計画研究“マルチスケールの水循環過程に対する水の安定同位体の応用”の目的は，

- 1) メソスケールの水循環システムへの応用，特に多様な気象観測結果との結合，
- 2) 様々な空間スケールの水文過程への応用，特に流出水の滞留時間の評価，
- 3) 極域と中緯度域の古気候変動解析への応用，
- 4) メソスケールモデルと大循環モデルを含む，多次元水循環モデルへの応用，
- 5) 水の $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ を用いた水循環システム解析への新たな取り組み，

であり，海水，土壌水，河川水，降水，降雪，氷，水蒸気等多様な水試料を測定対象としている．また試料の採取地点は極域から熱帯域，また海洋から大陸内部まで全球にわたり広域に分布している．図-1に2004年7月までに分析された水試料の酸素同位体組成の頻度分布を表す．図からもわかるようにこれら様々な値を取りうる水試料を年間数千検体測定し，かつデータの質管理を行うためには，日々の効率的な試料管理，結果管理，装置のメンテナンス，標準水の管理が重要である．そのため，地球水循環研究センターでは機器導入時より専用分析室及び専任の委員会を設け，分析作業の総合的管理を行っている．

本報告では水同位体分析について，分析システムの構成，作業標準試料の管理方法，オペレーターによる日常の運用方法，運営委員会による総合的な管理方法，専用のソフトウェアの開発を含む日々の

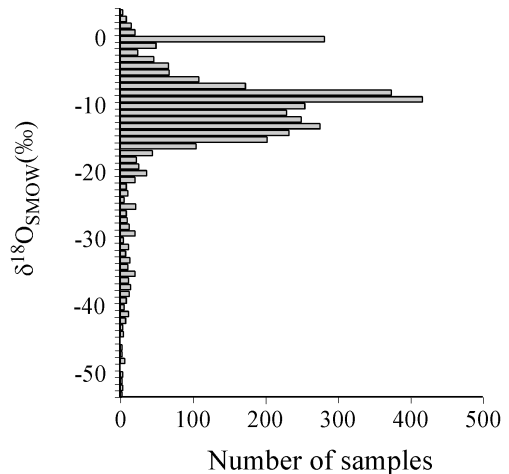


図-1 2002年10月から2004年7月までに測定した酸素同位体組成の頻度分布．縦軸は国際標準試料SMOWに対する酸素同位体組成の千分偏差を示す．

Fig. 1 Histogram for the distribution of oxygen isotopic composition and related number of samples analyzed since Oct. 2002.

データ管理方法，などそれぞれの項目を具体的に紹介する．

・分析システム

試料測定は，2002年に総合地球環境学研究所が購入して，連携研究機関である名古屋大学地球水循環研究センターに水同位体分析専用として設置された，二酸化炭素・水素平衡装置つきデュアルインレット型同位体比質量分析計 Finnigan DeltaPlus (Thermo Electron Corporation, USA) によってすべて測定されている．水素同位体も酸素同位体も，水分子のままでは測定できないため，水素測定では水素ガスを，酸素測定では二酸化炭素ガスを試料瓶の気相部分に加え，水とこれらのガスを同位体交換平衡の状態にさせ，それぞれのガス（平衡ガス）を測定する方法を用いる (大隈, 1991)．なお水素ガスは常態ではほとんど水中で溶解・解離せず水との同位体交換平衡が発生しないため，疎水性白金触媒 (昭光通商^株製 Hokko Beads) により同位体 (原子) 交換を促進させる方法を用いる．また水とそれぞれの平衡ガスとの間の同位体分別には温度依存性があるため，平衡過程は恒温条件下で行われる必要があり，0.01度の精度を有す恒温水槽により18°Cに制御し

ている。さらに気液間の気体交換を促進させるため、試料瓶ごと振とうさせている。同位体交換平衡後のガスは-50°Cのコールドトラップによって水蒸気除去された後質量分析計に導入され、同位体組成が測定される。測定は、試料のセット及び質量分析計の調整を除き自動で行われる。平衡装置は24のサンプルポートを有し、1日で標準水を含め24検体の水素及び酸素安定同位体組成を測定することができるが、同一検体を用いた繰り返し測定の予備実験結果によると、一連の測定のうち、最初の2ポートについては、原因不明のばらつきが生じ、これが全体の正確さを低下させる要因となるため、デルタ値の計算・解析には使用しない。したがって22検体が1日で測定され、その内訳は後述する作業標準水2種6検体及び確認用標準水1種3検体、試料水13検体となる。

定常測定は専任オペレーターによって行われ、オペレーターは毎朝、水試料のセット及び水素同位体分析の開始操作を行い、夕方に酸素同位体分析への切り替えと開始操作を行う。水素及び酸素の同位体交換平衡に要する時間はそれぞれ1時間及び9時間であり、平衡時間を含めた22検体の水素及び酸素同位体分析に要する時間はそれぞれ7時間及び15時間となる。平衡装置及び質量分析計は毎年度末に製造元の技術者によってターボ分子ポンプのオイル交換及び正常運転確認等の定期点検を行っている。

・作業標準水の管理

水の安定同位体組成測定は相対分析であり、一般に表記される同位体組成は国際標準試料(SMOW: Standard Mean Ocean Water)に対する千分偏差(デルタ値)として以下の式で定義される。単位は‰である。

$$^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = \left[\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{sample}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (1)$$

$$\text{D}_{\text{SMOW}} = \left[\frac{(\text{D}/\text{H})_{\text{sample}}}{(\text{D}/\text{H})_{\text{SMOW}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (2)$$

定常測定においては、国際標準試料に対して値付けしてある作業標準水との比較測定を行うことによって間接的に国際標準試料に対するデルタ値を求める。従って測定確度を維持・制御するためには、作業標準水の同位体組成の決定と日常の標準水管理が最も重要である。当分析室では定常測定において2種類の作業標準水(S及びA)を用いて後述する

表 作業標準水及び確認用標準水の同位体組成。2002年9月にVSMOW及びSLAPを用いて決定した。

Table Isotopic composition of two working standard water (S and A) and one checking standard water (I) These values were determined with respect to VSMOW and SLAP at September 2002.

名称	採取地	D _{SMOW}	¹⁸ O _{SMOW}
S	黒潮流域海水	0.8	- 0.07
A	南極ドームふじ積雪	- 424.7	- 54.69
I	名古屋市水	- 63.0	- 9.48

SMOW/SLAPスケールの補正を含めて値の決定を行っている(大隈, 1991)。さらに、作業標準水による標準化が正しく作用しているかどうかを確認するため、毎回確認用標準水(I)を測定している。

これら3種類の標準水の水素及び酸素の同位体組成は、2002年の分析システム導入時(2002年)にアメリカ標準局(National Institute of Standards and Technology)が配布している国際標準水試料VSMOW(Vienna Standard Mean Ocean Water)及びSLAP(Standard Light Antarctic Precipitation)を用いて値の決定を行った(表)。

標準水の取り扱い過誤や蒸発による同位体濃縮効果を最小限に抑えるため、各標準水はまず、それぞれ1Lのガラス容器10本に分割した。これらは室温で保管されている。さらに日常使用のために100mLのガラス容器を3個用意し、各標準水を分取する。一回の測定では3mL消費する。容器内の残留水の同位体組成は蒸発により次第に高くなる(重同位体がより残留する)が、これは容器の開閉回数にほぼ依存する。小容器の残量が40mL以下になるとこの濃縮効果が有意になるため、その前に新たな標準水と取り替える。その際、残水の一部は将来の再確認の要求に応じるため別に5mL程度のガラス瓶に保管しておく。

・運営委員会

水同位体分析全般を管理し、関連する研究プロジェクトを実行するために、水同位体分析システム運営委員会を2002年に発足させた。同委員会は学内では水同位体研究に関連する地球水循環研究センター及び大学院環境学研究科の教職員と大学院生、学外では総合地球環境学研究所教員、海洋研究開発

機構地球環境観測研究センター研究員らによって構成され、毎月開催されている。委員会の業務の具体例としては、1 試料の処理状況確認、2 専任オペレーターからの月例報告、3 試料処理の順番の決定、4 利用者による年度末の報告会の開催、などがある。試料測定依頼も本委員会で受け付ける。

・ 日常測定の管理

同位体比質量分析計によるあらゆる安定同位体分析は、標準物質もしくは参照物質との比較分析が基本となる。ガス同位体分析の場合、試料ガスと参照ガスの一部が質量分析計の導入部で混合すること (cross contamination; Meijer *et al.*, 2000) や、水素同位体測定においてはイオン化室内の H₃⁺ イオンの生成による HD 分子への干渉が起こるため、測定値の補正が必要となる。特に対象となる同位体値が広範囲にわたる試料群、すなわち同位体組成の差が大きい試料群の場合これらの影響が大きいいため、H₃⁺ イオンの補正及び Gonfiantini (1978) によって提唱された SMOW/SLAP スケール補正を毎回の測定において必ず実施する必要がある。

上述のように、当分析室では二つの作業標準物質 S 及び A を毎回 3 検体ずつ測定し、それぞれの平均値を用いて以下のように SMOW/SLAP スケール補正を行っている (図 - 2)。

$$\frac{\text{sample}}{1000} \text{SMOW} = \left\{ \left(\frac{\text{sample}}{1000} \times \frac{A_0}{S_0} \times \frac{A}{S} + 1 \right) \times \left(\frac{S \text{ SMOW}}{1000} + 1 \right) - 1 \right\} \quad (3)$$

ここで、 $\frac{\text{sample}}{\text{SMOW}}$ は試料の SMOW に対するデルタ値を意味し、他も同様である。添字 A, S, A₀, S₀ はそれぞれ、標準水 A 及び S の毎回の平均値、A 及び S の 2002 年 9 月に VSMOW 及び SLAP を用いて決定した値を意味する。Gonfiantini (1978) が示した式と同義であるが、スケール補正を A, S の同位体組成差を用いている点のみが異なる。本分析室で用いている標準水 A 及び S はそれぞれ SMOW 及び SLAP の値に近いため、この補正式を用いることにより、環境水の多くを内挿することができる。

SMOW/SLAP 補正が適正に作用されているかを確認するために、標準水 I を毎回 3 検体ずつ測定しその平均値と、2002 年 9 月に VSMOW 及び SLAP を用いて決定した値を毎回比較している (図 - 3)。補正が適正であれば、2002 年に求めた値と同一にな

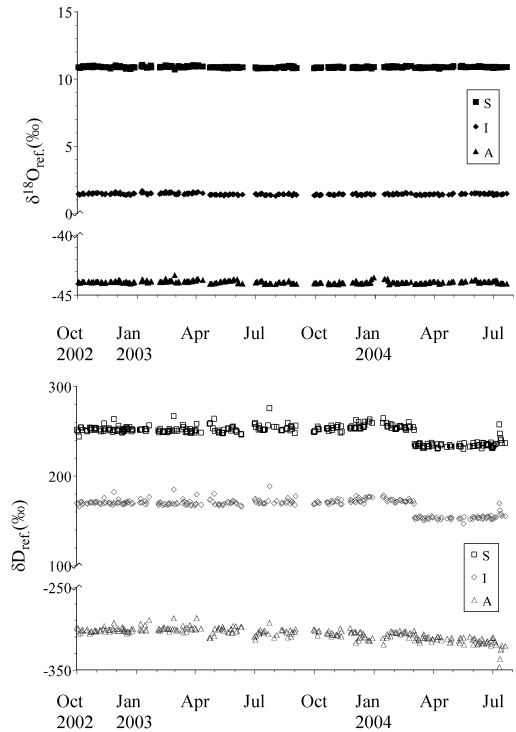


図 - 2 三種標準水の長期間の酸素 (上図) 及び水素 (下図) 同位体組成の測定結果。縦軸は参照ガスに対する同位体組成の千分偏差を示す。

Fig. 2 Long-term ¹⁸O (upper) and D (lower) results of three kinds of working standards. Symbols of Squares, diamonds and triangles represent working standards S and A, and checking standard I, respectively.

るはずである。結果が有意にずれていた場合、その回の全測定結果は棄却し、再測定を行う。なお、A, S, I の標準水の値は、一連の測定の最初 (ポート 3, 4, 5) 及び半ば (同 12, 13, 14), 最後 (同 22, 23, 24) に導入し、その平均を求めることにより、平衡から測定終了までの時間経過を含む平均として示される。

標準水を含めて 1 日に 44 測定 (22 検体の水素及び酸素同位体組成) が実行される、測定結果は同位体比の他様々な情報とともに操作端末の PC に記録される。最終的な同位体組成の計算に最低限必要な値として試料名 (22 の文字列) 及び水素同位体比 (22 の数値)、酸素同位体比 (44 の数値) があり、加えて質量分析計の真空度や干渉ガスの濃度、試料導入

部のガス圧等が記録され、これらは装置の維持・管理に必要な情報となる。これら多数のデータ処理に伴う時間消費及び取り扱い過誤を減少させるため、専用の Visual Basic プログラムを用意した。このプログラムは最終的な同位体組成の結果を一覧表にし、1日の測定でモニタされる様々なバックグラウンドデータをグラフ化し、また日々のパフォーマンスデータを表及びグラフ化するために開発された。本プログラムを導入することで、オペレーターが毎日行う作業としては、1)操作端末に保存されたその日の結果を表計算形式ファイルとしてフロッピーディスクに保存し、2)そのファイルをエクセルファイルに変換し、3)プログラムを実行する、のみとなった。またグラフはhtml形式としてwebサーバーに保存されるため、必要に応じて外部から確認することも可能である。

・長期間の計測結果

上述した3種の標準水の酸素及び酸素同位体組成の長期間の測定結果を図-2に示す。酸素のデルタ値は参照ガスとして用いている二酸化炭素の酸素同位体組成 (Oztech 製 CO₂ ガス: +31.19‰) に対する千分偏差として表記する。2003年初めからの長期間の測定結果について、S, A, I それぞれの傾向を最小二乗法による直線回帰によって調べると、各々有意性はないことから (+0.012, -0.028, -0.041‰/year), 標準水の保存方法に問題がないことが確認された。水素についても同様に参照ガス (Oztech 製 H₂ ガス) の水素同位体組成に対してデルタ表記しているが、水素ガスの場合、導入時から使用していた -800‰の値を有す参照ガスが途中で枯渇したため、2004年3月からは -795‰の参照ガスを用いている。その結果、2004年3月を境界として各々の同位体組成が急激に変化しているがこれは参照ガスの組成差に由来するものである。参照ガス交換以前の2003年初めから2004年3月までの長期傾向については、S, A, I についてそれぞれ +3.0, +2.0 and -5.4‰/year となり、有意な変動を示しているが、これが標準水の保存方法の問題ではないことは、三つの値が正と負の傾向を持つことからわかる。保存に問題がある場合、蒸発によってすべて正方向に変動するはずである。なお、実際には先述したようにS及びAの値を用いて校正を行うため、水の保存性に問題がない限り、これらの値の経時変動は結果には反映されない。

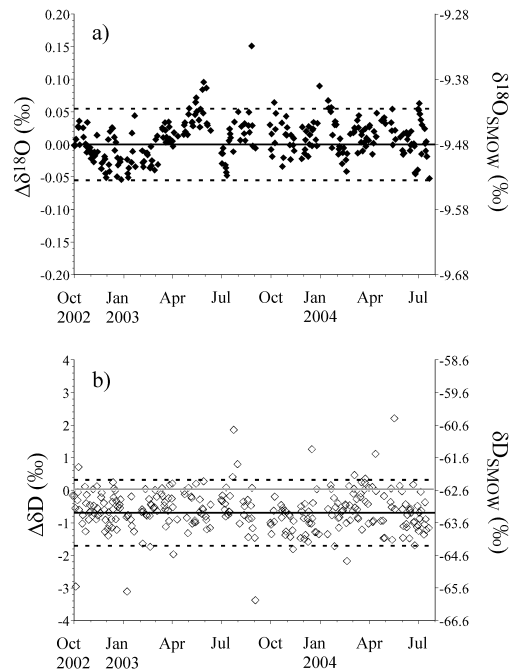


図-3 確認用標準水Iの長期間の酸素(上図)及び水素(下図)同位体組成の測定結果。各図右側のY軸はSMOW国際標準水に対する同位体組成を示し、左側のY軸は2002年9月にVSMOW及びSLAP国際標準水を用いて決定した同位体組成からのずれを示す。図中黒実線はそれぞれの期間平均値を示す。灰色実線は決定した同位体組成を示す。図-3aの酸素同位体組成では灰色実線が見えないが、これは期間平均値と決定値が同一であったためである。点線は、黒実線で示す期間平均値から2σ距離を示し、データの棄却判定の基準となる。

Fig. 3 Long-term results of standardized isotopic composition of checking standard I. ¹⁸O and ^D represent differences between defined values at 2002 and daily measured values for oxygen and hydrogen isotopic composition, respectively. Solid black lines represent each of long-term average isotopic composition. Dashed black lines represent 2 sigma distance from average value. Solid gray line in (b) represents defined value of ^D by VSMOW and SLAP standard water.

実際の結果に反映するのは、SとAによって補正された標準水Iの値であり、この長期変動を図-3

で示す。

2004年7月までの酸素及び水素同位体組成の結果に関する長期間の再現性(1)はそれぞれ0.03と0.5%であった。日常測定する標準水Iの平均値が、この長期間平均値から2距離だけ離れていた場合、すべての結果を破棄し、再測定を行う。長期間のIの平均値は2002年にVSMOW及びSLAPを用いて求めた値と同一であった。また、2003年5月に系統的な上方傾向が見られる。これは100 mLの標準水用容器を残量が20 mL近くなるまで交換せずに使っていたことにより、蒸発による同位体分別が有意になったためと考えられる。水素に比べて酸素の方が蒸発時の同位体分別が相対的に大きいため、この系統的なずれは水素同位体組成では見られなかった。酸素同位体組成の変動に比べて、水素同位体組成の長期間平均は系統的に、2002年に定めた値に比べて-0.7%異なっている。ただしその差は平均値より2以内である。

この差が生じた理由は、おそらく2002年の標準水同位体組成の決定時に何らかの問題が水素にのみ含まれていたためであろうと推測される。VSMOW及びSLAPの購入は最短3年毎と定められているため、2005年以降に再度VSMOW及びSLAPを用いてS, A, Iの再校正を行い、確認する必要がある。

さらに図-4として装置の正常運転を確認するための、いくつかの指示値の長期間結果を一部示す。図-4a)は各対象ガスのイオン化効率を表し、感度の指標となる。

水素及び二酸化炭素の測定は質量数2と44がそれぞれ8Vと6.5Vの定圧になるようにガス圧が調整される。そのときのガス圧を、ピラニー真空計を用いて計測しているため、ガス圧が低い場合は感度が高いことを意味する。2004年1月には、イオン化室内にあるフィラメントが切れたため更新している。それ以降水素と二酸化炭素の感度は次の3ヶ月でそれぞれ元の70%まで低下し、その後回復している。感度低下の原因としては、フィラメントの劣化、フィラメント位置のずれなどが考えられる。その後の回復については、2004年4月に、地球水循環研究センター棟から現在の高等研究総合館に装置を移転した時期から回復傾向が見られ、かつ図-4b)で示すH₃ファクターとともに安定化しているように見える。低下及びそれに続く回復の原因は今のところわからないが、今後継続して観察を続けていくことにより、因果関係が明らかになると考えられる。

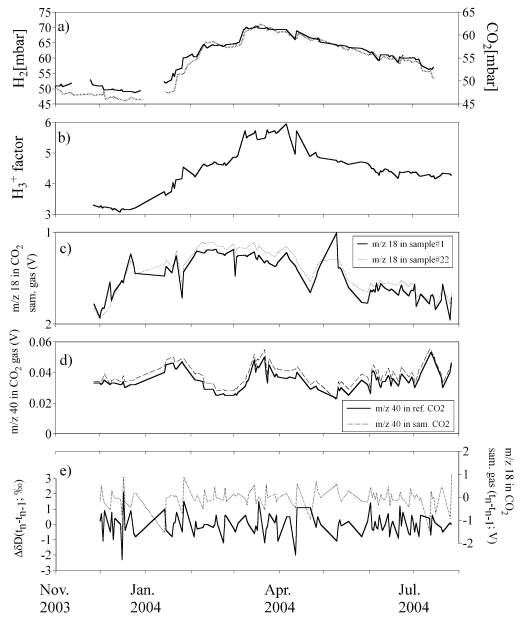


図-4 質量分析計の状態を確認するための電気信号等の長期間結果の一例。a)質量数2(HH分子：実線)と44(¹²C¹⁶O¹⁶O：点線)がそれぞれ8V, 6.5Vを示す時の参照ガス導入圧力で感度の指標となる。b)H₃ファクター(本文中に詳細)。c)試料CO₂ガス(条件はa)と同一)中の、質量数18(HH¹⁶O)の信号強度。実線・点線はそれぞれ一日の最初と最後の測定結果。d)試料及び参照ガス中の質量数40(⁴⁰Ar)の信号強度。e)図-3で示したDの、直前の測定値との差分(左縦軸実線)及び、図c)の実線データについて直前の測定値との差分(右縦軸破線)。

Fig. 4 Examples of Long-term results for monitoring system performance. a) Inlet gas pressure at variable volume of the reference side of IRMS when m/z 2 (H₂ gas; solid line) and 44 (CO₂ gas; dashed line) gain 8V and 6.5V, respectively. b) H₃ factor at the beginning of each run. c) Cup 2 signals of m/z 18 in reference gases of H₂ (solid line) and CO₂ (dashed line) when m/z 2 and 44 gain 8V and 6.5V, respectively. d) Signals of m/z 40 in sample and reference gases. e) Difference of D (solid line) and m/z 18 in CO₂ sample gas (dashed line) from previous run (previous day)

図-4b)はH₃ファクターとして定義される水素同位体組成特有の補正係数の経時変化を示す。ガス分

子がイオン化される時、電子衝撃によって分子内の原子結合(水素の場合 H-H 結合)が一部切断される。この切断されたフラグメントイオン(H^+)が水素分子と再結合することによって、イオン化室内では質量数3の H_3^+ イオンが一定の割合で生産され、これは HD イオンと同質量を有す。そのため、フラグメントイオンの生産量の変動によって見かけ上試料ガスの D/H が変動する。 H_3^+ ファクターは図-4a)で示した感度とよい相関がある。これらのことから導入ガス圧に対する主要イオン(H_3^+ 及び $^{12}C^{16}O^{16}O^+$)の感度はイオン化効率の低下ではなく、フラグメントイオンの生成量が増加(H_2 の損失量の増加)したことに起因すると推察される。図-3で示した標準水 I の基準値からのずれと感度及び H_3^+ ファクターの変動に間に有意な相関は見られなかったが、今後継続して観察を続けることにより、フィラメント劣化の程度や断裂時期の予測、更新した場合に予想される値の変動などの理解の補助になると考えられる。

図-4c)は一連の測定の最初と最後で計測している質量数18の信号強度(試料ガス)の経時変化を示す。質量数18は水分子に代表され、試料の水蒸気除去状態の指標となる。参照ガスには無視できる量しか含まれないため、参照ガスの質量数18の信号強度と比較することによって、コールドトラップによる水蒸気除去状態がわかる。水蒸気捕集効率が低下し、有意な量の水蒸気が質量分析計に混入すると、イオン化室でフラグメントイオンを形成し、先述したように主要イオンと結合することにより、 HD^+ 及び $^{13}C^{16}O^{16}O^+$ 、 $^{12}C^{17}O^{16}O^+$ の各イオンに干渉する。図には示さないが、参照ガスの変動もほぼ図-4c)と同様であったことから計測期間中の有意な水蒸気混入はなく、変動は質量分析計内部のバックグラウンド水蒸気によるものと考えられる。図-4d)は試料ガス及び参照ガス中の質量数40の信号強度を示す。質量数40はアルゴンで代表され、平衡ガス及び参照ガスいずれも元来ほとんど含まれていないが、平衡過程において、試料瓶の気密度が低下した場合、大気が混入するため、大気中のアルゴンが測定されるガスに含まれることになる。参照ガスとの比較によって、試料瓶の気密状態を調べることができる。図ではやや試料ガス中の強度が高くなっているが、この差は無視できる程度である。

図-4e)は、図-3で示した D 値及び図-4c)の質量数18の信号強度について、それぞれの直

前の計測地との差分をとったものである。先に述べたように質量数18信号の要因はバックグラウンド水蒸気量と見なされ、その変動の原因は明らかではない(真空ポンプの排気効率や分析室の湿度など?)。しかし、図から見ると、多くのピークが水素同位体のばらつきに対応しているように見える。従って今後水素同位体のばらつきを減らすためには、質量分析計内部のバックグラウンドを抑える工夫が必要だと考えられる。本報告で示した以外にも、可能な限りの電気信号をモニターし、それを毎回グラフ化して、オペレーターが確認している。直接原因になるかどうかはわからないが、常態を把握しておくことで、個々の異常値の検出や、装置の異常を早期に発見する助けになるであろう。

・ 結 び

名古屋大学地球水循環研究センターにおける水の同位体組成分析の現状を記した。全国共同利用センターとして、様々な同位体組成を持つ水試料の分析依頼に対して高い正確さで効率よく分析するために、専従の運営委員会を設置し、総合的な管理運営を行っている。2002年以降の測定結果から、特に酸素同位体分析について高い精度と確度を現在まで維持することができている。水素同位体分析に関しても十分な精度・確度を有しているが、2002年に決定した標準水の同位体組成を VSMOW と SLAP の標準水を用いて再決定する必要がある。

謝辞：本研究室で用いている分析システムの管理方法に関してはその多くが東京工業大学総合理工学研究科吉田尚弘教授の研究室で蓄積された知見に基づいている。ここに吉田教授及び同研究室スタッフに謝意を記す。2名の査読者からご指摘をいただき、投稿原稿の改善ができた。謹んで御礼を申し上げる。

引用文献

- Gonfiantini, R. (1978): Standards for stable isotope measurements in natural compounds. *Nature*, **271**, 534-536.
- Kurita, N., Numaguchi, A., Sugimoto, A., Ichiyanagi, K., Yoshida, N. (2003): Relationship between the variation of isotopic ratios and the sources of summer precipitation in eastern Siberia. *J. Geophys. Res.*, **108**, D11, 4339.
- Meijer, H. A. J., Neubert, R. E. M., Visser, G. H.

- (2000): Cross contamination in dual inlet isotope ratio mass spectrometers, *Int. J. Mass Spectr.*, **198**, 45-61.
- 大隈(1991): 水文試料の安定同位体の自動測定 .
ハイドロロジー , **21** , 37-42 .
- Song, X., Kayane, I., Tanaka, T., Shimada, J.(1999): A study of the groundwater cycle in Sri Lanka using stable isotopes. *Hydrol. Process.*, **13**, 1479-1496.
- Watanabe, O., Jouzel, J., Johnsen, S., Parrenin, F., Shoji, H., Yoshida, N. (2003): Homogeneous climate variability across East Antarctica over the past three glacial cycles. *Nature*, **422**, 509-512.
- Yoshida, N., Ed., (2002): Hydrogen and oxygen isotopes in hydrology. HyARC, Nagoya Univ./ UNESCO, pp. 291.
- (受付 : 2004年12月15日 , 受理 : 2005年 4月15日)