

硫黄安定同位体比分析技術の改良

○早乙女 伸枝

東京大学大気海洋研究所陸上研究推進グループ

1. はじめに

海洋の食物網研究をする上で、近年問題となっている気候変動や汚染水の影響で、内湾域を中心に貧酸素水塊の発生頻度が増えてきているため、貧酸素環境に由来する物質が食物網に与える影響を明らかにすることは重要です。この解明のため、硫黄同位体比分析は、特異性が高く高感度で測定できることから、極めて有用であると考えられます。

これまで、大気海洋研究所の共同利用で使用可能な同位体比質量分析計では、炭素、窒素、及び酸素の同位体比測定が実施されてきましたが、硫黄の同位体比測定は実施されていませんでした。数年前から、硫黄同位体比も測定できるように、測定条件の検討をはじめ、測定に伴う技術的困難が比較的少ないサンプル、すなわち、含まれる硫黄の成分が硫化物主体のサンプルであれば、問題なく測定できる状況となりました。

本発表では、これまで行ってきた硫黄同位体比分析について試みてきたことや改良してきたことを紹介しました。

2. 装置の構成

硫黄同位体比分析に使用した装置は、同位体比質量分析計 (IRMS) に元素分析計を前処理装置として接続したものです。左側の燃焼炉のみを使用し、燃焼と還元を1本の石英管で行います。



図1 装置の外観及び内部の写真

3. ヘリウムの不足及び価格高騰に対する対応

装置の使用に伴うヘリウムの使用量を節約するため、オートサンプラーのパージに利用するヘリウムの一部を酸素に置き換えました。リファレンスのヘリウムが最終的にオートサンプラーのパージに利用されているので、このラインに酸素の配管 (図2の赤い線) を導入しました。これにより、リファレンスのラインに必要なヘリウムの流速を100ml/min. から20ml/min に減らすことが出来ました。

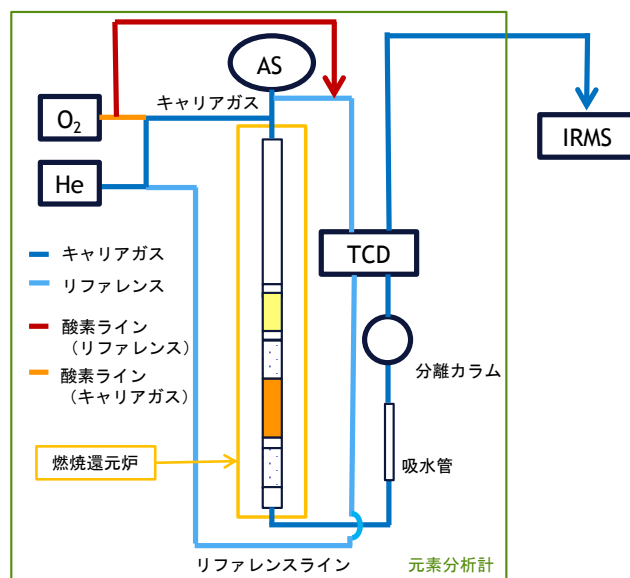


図2 装置の模式図

4. 燃焼還元管や配管の改良

サンプルの燃焼によって発生する SO_2 ガスは、サンプルガスの経路に吸着されることがあります。このため、なるべくサンプルガスが通る配管や充填物に吸着されないように工夫したことを紹介しました。燃焼還元管に充填している還元銅は、温度が低い場合 ($< 650^\circ\text{C}$) に SO_2 が吸着されると言われているので、燃焼炉の温度が低い位置に還元銅が充填されないよう、燃焼還元管の充填方法を変更しました。

装置メーカーが提供している充填方法（図3左側）では、燃烧炉の温度が低い位置に還元銅が来てしまうので、使用する還元銅を長さ110mmのものから短い長さのものに変更し、温度が低い部分には石英チップ等を充填する方法（図3右側）に変更しました。

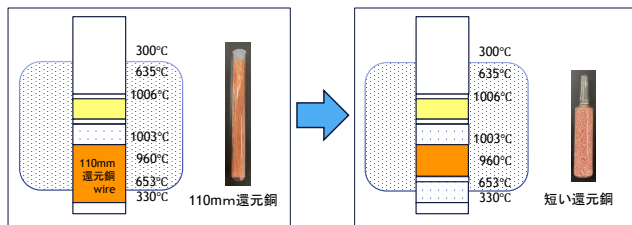


図3 燃烧還元感の充填方法と燃烧炉の温度

また、配管に SO_2 が吸着するのを防ぐため、燃烧還元管から吸水管までの配管をステンレス管からテフロンチューブに交換し、配管にリボンヒーターを巻き付けて加温しました。

それから、燃烧還元管からサンプル燃烧後に発生した微粒子が先の配管を傷めることが分かったので、燃烧還元管に接続するボトムキャッチャーに石英フィルターを取り付けて、微粒子が通過しないようにしました。

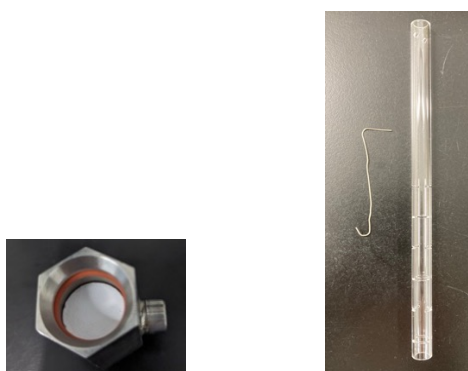


図4 ボトムキャッチャー及び石英インサート

5. 石英インサートについて

硫黄の分析において、サンプルをできるだけ完全に燃烧させることが極めて重要であることが既往研究によって指摘されています。炭素や窒素の同位体比分析を同様の装置で実施する際、炭素や窒素の含有量が少ないサンプルの場合などで、明日程度の数の測定を実施した後、燃烧管内に残る灰（燃えカス）を取り除くことを目的に、燃烧管に石英インサートを入れて測定し、ある程度灰が溜ってきたタ

イミングでインサートを灰と一緒に取り除くことで、1本の燃烧管で測定するサンプル数を増やすことが出来るようになります。そこで、この方法を、硫黄の同位体比分析でも試みましたが、定量性が悪化してしまうことが分かりました。従って、硫黄の同位体比分析においては、石英インサートを使用できないことが分かりました。

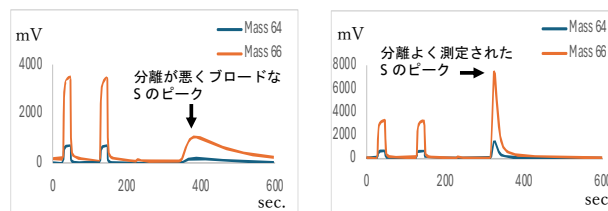


図5 測定結果のクロマトグラフの例

6. 今後の課題

上記で紹介してきた改良等により、硫化物のような燃烧しやすい状態の硫黄であれば、問題なく分析できるようになってきたのですが、実際に測定したいサンプルは燃烧しやすい状態のものばかりではありません。また、堆積物のように、硫黄含有量が少なく、無機成分が多いために燃烧しにくいようなサンプルも測定できるようにしたいと考えています。今後は、装置の改良に留まらず、装置に仕掛ける前の前処理方法についても、サンプルの種類によって最適なやり方を模索していきたいと考えています。

7. おわりに

今回の発表では、現在取り組んでいる硫黄の同位体比分析について、改良したことや分析上の困難な点などについて紹介しました。乗り越えるべき課題はまだまだ尽きませんが、様々なサンプルに応用できるように、検討を重ねていきたいと思っています。

参考文献

- [1] Fry B. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2007; 21: 750–756

謝辞

本発表にあたり、東京大学大気海洋研究所の宮島利宏助教と海洋研究開発機構の松井洋平准研究副主任に丁寧な御指導と大変有益な御助言をいただきました。この場をお借りして、心より感謝いたします。

