

## ガスベンチ/安定同位体比質量分析計を用いた 連続フローシステムによる炭酸塩の炭素、酸素安定同位体比測定 —条件設定に向けての検討—

後藤 (桜井) 晶子・沖野 遼・長谷川 卓

金沢大学 理工研究域 自然システム学系 石川県金沢市角間町

### 要 旨

炭酸塩の炭素や酸素の安定同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) は過去の海洋表層水温などの古環境変動推定の有用なツールである。これまでの測定に多用されてきたオフライン法では、 $\text{CO}_2$ ガスの精製における技術面や労力面で、また、オンライン法でも装置のメンテナンスやコスト面での難点が指摘されてきた。近年、操作が簡便で比較的安価、かつ試料量の減少も図れる連続フローシステムによる炭酸塩の同位体比測定装置が普及し、本研究室では、このシステムを有するガスベンチ/安定同位体比質量分析計を導入した。本稿では、今後の運用に向けておこなった条件設定、特に測定時の信号強度、酸分解時の濃リン酸量と反応時間についての検討結果と作成したプロトコル(試料量: 約0.3~0.5 mg, 濃リン酸量: 0.1 mg, 反応温度: 70°C, 反応時間: 1~6時間)を示した。また、作業過程で特に問題が生じやすい濃リン酸の扱いについて、その注意点と対処法を記した。

キーワード: ガスベンチ/安定同位体比質量分析計, 連続フローシステム, 炭素同位体比, 酸素同位体比, 炭酸塩

GOTO, Akiko S., Ryo OKINO and Takashi HASEGAWA (2012) Measurement of stable carbon and oxygen isotope ratios of carbonate with continuous flow system : a consideration for operational conditions of GasBench/IRMS system. Mem. Fukui Pref. Dinosaur Mus. 11 : 49-55.

The continuous flow system for isotope measurement (GasBench/Isotope ratio mass spectrometry (IRMS)) was installed at the Kanazawa University, and measurement of carbon and oxygen isotope ratios of carbonate has started.

Carbon and oxygen isotope ratios of carbonate are useful and a common tool for the estimation of paleoenvironmental fluctuation including sea surface paleotemperature. Off-line system (e.g., IRMS analysis after gas purification using vacuum line) had long been used for the analysis, though it needs technical skills and time-consuming preparation. On-line system equipped with dual-inlet system requires higher running cost and frequent maintenance. A new continuous flow system which became widely used recently, may resolve such problems of previous systems in terms of workability, efficiency and sample size.

We examine following conditions of our new system for carbon and oxygen isotope measurement of carbonate: 1) signal intensity for the measurement, 2) quantity ratio of carbonate and phosphoric acid for phospholysis and 3) reaction time for complete dissolution. We considered data from the practical analysis for limestone and carbonate reagents and determined the best conditions. Our current protocol was also described in this article.

### はじめに

2012年8月27日受付, 2012年11月10日受理.

Corresponding author—Akiko S. GOTO  
Faculty of Natural System, Institute of Science and Engineering,  
Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan.  
E-mail: akigoto\*staff.kanazawa-u.ac.jp  
(\*を半角@に変えてご入力ください)

炭酸塩から得られた炭素や酸素の安定同位体比は、古海洋や古気候を推定するツールや炭酸塩鉱物を使用した地質温度計などの指標として利用されてきた。特に地球化学の分野では、古環境の変動を明らかにすることを目指して多

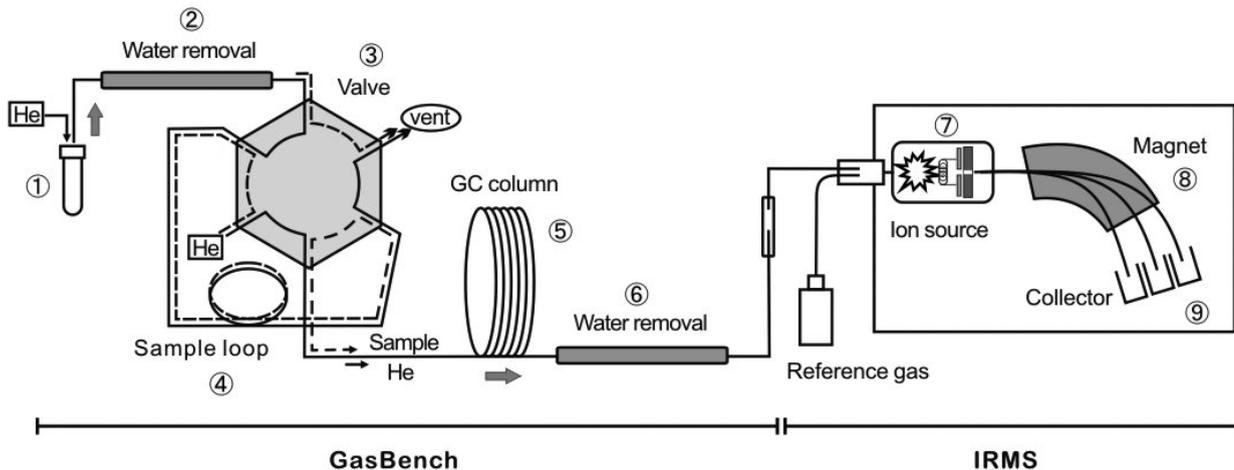


FIGURE 1. Schematic configuration of on-line system of GasBench/isotope ratio mass spectrometry (IRMS). Each number is explained in the text.

くの炭酸塩殻をもつ生物（古生物を含む）の殻の同位体比が測定されており、それらの値から導かれた古海洋の水温など（例えば、Moriya et al., 2003; Hoefs, 2004など）をもとに地球規模での水床の形成・衰退や海水準変動などの議論が展開され（例えば、Zachos et al., 2001など）、地球環境や生物圏への影響などが議論されている。

炭酸塩の  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  の測定は、真空ラインでの  $\text{CO}_2$  ガスの精製とデュアルインレット型の安定同位体比質量分析計を組み合わせ、オフラインの方法でこれまで分析されることが多かった。一般的な真空ラインでの  $\text{CO}_2$  ガスの精製には数～数十 mg 単位の試料量が必要であるうえ、多くの時間と労力に加えてガラスの加工や気体のトラップなどで熟練した技術が求められ、大量の試料を処理することは非常に大変な作業となる。そのため自動処理により炭酸塩をリン酸と反応させて  $\text{CO}_2$  ガスを発生させ、それを精製した上でデュアルインレットシステムに導入する炭酸塩自動前処理装置（例えば、Thermo Scientific社の KIEL IV Carbonate Device など）が開発・改良されてきたが、これらも高額であることやメンテナンスの手間が多いという難点をもつ。

近年、 $\text{CO}_2$  ガスの精製をカラムによる分離で解決し、同位体比質量分析計と直結した連続フロー型の  $\text{CO}_2$  ガス精製前処理-安定同位体比質量分析計が開発されたことで、炭酸塩の同位体比測定の簡便化が図られた。また、液体窒素が不要になり、測定が比較的安価におこなえることから、この手法が汎用的なものになることが期待されている。さらに、このシステムでは従来のオフライン法よりも少量の試料で同位体比を測定することができるため、量が少なく貴重な試料や微量すぎてこれまで測定が困難であった試料（例えば、微小な生物の1個体毎の同位体比など）の測定までを視野に入れて研究が展開できる。以上のことから本研究室では、この連続フローシステムを有したガスベンチ/安定同位体比質量分析計 (Finigan GasBench II/Delta V

Advantage IRMS) を導入した。

本稿は、本研究室でガスベンチ/安定同位体比質量分析計の運用を開始するのに際しておこなった検討事項や、実際の作業上の注意点などを整理したものである。今後、同型あるいは類似した型の装置を導入する研究室が増加することが予測されるが、装置の管理・運用上で本研究室の経験を活用していただければ幸いである。ただし、あくまでも本研究室で使用する装置についての一事例であることをご了承ください。

#### 装置の概要

本研究室で導入したガスベンチ/安定同位体比質量分析計は、オートサンプラー (CTC GC PAL) を伴う連続フロー型のシステムであり、炭酸塩のリン酸分解から発生した  $\text{CO}_2$  ガスの炭素と酸素の安定同位体比測定までが閉じた一連の系でおこなわれる (Fig. 1)。高純度 (99.99995% 以上) のヘリウムがキャリアガスとして用いられ、システムへの大気の混入を防ぐ仕組みとなっている。

炭酸塩を含む粉末試料は 12 ml バイアル管に封入され、一定温度に保たれたヒートブロックに設置される。フラッシュニードルを使用してバイアル管内部の空気をヘリウムに置換した後、濃リン酸の投入によって酸分解され (Fig. 1: ①)、発生した気体はサンプルニードルからそれにつながるキャピラリーを通じてガスベンチ内部に導入される。ガスベンチ内部では気体中の水分が取り除かれ (②, ⑥)、分離カラムでの  $\text{CO}_2$  ガスの単離 (⑤) を経て安定同位体比質量分析計に挿入される。測定試料となる  $\text{CO}_2$  ガス挿入のタイミングはガスベンチ内部のバルブによる流路の切り替えでコントロールされており (③)、サンプルループに蓄えられた  $\text{CO}_2$  ガス (④) が分離カラムへと導かれ、測定される。本研究室では同一バイアル管から得られた  $\text{CO}_2$  ガスを繰り返し 4 回連続して挿入する測定プログラムを使用している。

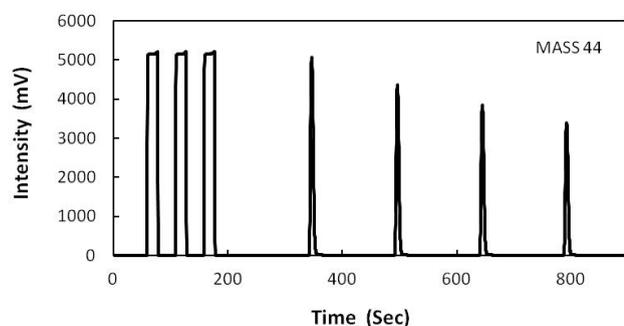


FIGURE 2. A chromatogram of measurement in our laboratory. Sample CO<sub>2</sub> gas is injected four times to IRMS after three times measurements of reference gas. Sample weight is about 0.6 mg.

安定同位体比質量分析計に挿入されたCO<sub>2</sub>ガスは、高真空 (~10<sup>-6</sup> mbar) のイオンソース内部でフィラメントから放出される電子の衝突によりイオン化した後(⑦)、加速電場で加速され、磁場による質量分離を経て(⑧)、質量数44, 45, 46のイオンの電流強度を電圧に変換して3台の検出器で同時検出(⑨)することでCO<sub>2</sub>ガスの炭素と酸素の同位体比が算出される。本装置では、各質量数の強度は測定ピークの強度の時間積算 (Vs) で示され、これを測定エリアと呼ぶ。

なお、結果として印字される炭素と酸素の安定同位体比は、

$\delta^{13}\text{C}$  or  $\delta^{18}\text{O}$  (‰) =  $\{(R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}) / R_{\text{standard}}\} \times 1000$  の式に基づき  $\delta^{13}\text{C}$  (R: <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C),  $\delta^{18}\text{O}$  (R: <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O) で示されるが、測定時の生データでは、R<sub>standard</sub>には基準ガスとして用いた高純度CO<sub>2</sub>ガス(99.995%以上)に値付けた同位体比(国際標準試料(NBS19)を用いてデュアルインレットシステムを使用しておこなった)を使用している。国際標準試料を基準とした「vs. VPDB」や「vs. VSMOW」の値を得るためには、国際標準試料に基づいた推奨値が明示されている標準試料などを未知測定試料と同様の方法で前処理して得られた値を用いて補正をおこなう必要がある。

### 検討項目と結果

装置運用にあたって1) 安定した測定のための信号強度(電圧)、2) 酸分解時の濃リン酸の量(炭酸塩/濃リン酸比)、3) リン酸分解に必要な反応時間の3項目について検討をおこなったので、以下にその概要を記す。先述のように、ガスベンチ/安定同位体比質量分析計で正確な値を得るためには、値が既知の標準試料で値の補正をおこなう必要があるが、本研究の目的がデータの正確度の追求ではなく、安定した測定条件の決定であることから、検討には生データ(値付けをした基準ガスで見積もった値)を使用している。検討のための試料にはNBS19を石灰岩試料: SA-01(実試料)として、また、炭酸塩試薬(炭酸カルシウム2試薬: SA-02, -03, 炭酸リチウム1試薬: SA-04)を試薬試料と

して用いた。本装置は、質量分析部が温度や湿度による影響を受けやすく、さらに、導入した試料ガスからガスベンチ部での様々な過程を経てCO<sub>2</sub>が分離されるが、本研究室の装置では、同条件で測定をおこなった同一試料においては安定した値が得られることを確認している。

### 1) 安定した測定のための信号強度(電圧)

ガスベンチ/安定同位体質量分析計での測定は、同一のバイアル管から4回連続して気体化した試料が導入されることから、その濃度は測定を繰返すたびに次第に低くなり、検出される強度は小さくなっていく特徴がある。例えばFig. 2に示したケースでは、0.6 mgの炭酸塩試料を反応させた場合に、MASS 44の強度が測定1回目から4回にかけて5070 mVから3390 mVへと減少する。このことから、強度、すなわち測定エリア (Vs) の低下に伴う同位体比の変化を検討した。

本検討では約0.6 mgの異なる3試料(SA-01: 石灰岩, SA-02, 03: 炭酸カルシウム試薬)に0.35 mlの濃リン酸(反応には十分なリン酸量: 後述の「2) 酸分解時の濃リン酸の量(炭酸塩/濃リン酸比)」を参照)を加えて70°Cで15分間反応させた。その後、通常測定で使用している連続して4回の試料導入をおこなうプログラムを繰返し実行することで、測定エリアの変化に対する同位体比の変動を確認した。また、SA-02と同じ試薬を約1 mg用意して同様の手順でリン酸分解、測定をおこない、より大きな測定エリアにおける同位体比の変化を検討した(SA-02-2)。

各試料の測定エリアに対する $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{18}\text{O}$ の結果をFig. 3に示す。1回の測定プログラムでは連続して4回の試料導入がおこなわれ、それに応じた測定ピークが4本得られる。Fig. 3ではこれら1回毎の測定で得られた測定エリアと同位体比が各点としてプロットされている。 $\delta^{13}\text{C}$ では、測定エリアが10~70 Vsの間は比較的安定した同位体比が得られており(標準偏差: 0.03~0.06‰)、 $\delta^{18}\text{O}$ では10~70 Vsの測定エリア(標準偏差: 0.03~0.05‰)に加えて、より測定エリアが大きい170 Vsまでの値もほぼ安定している。一方で、測定エリアが10 Vsを下回ると同位体比のシフトやばらつきが顕著になり、 $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ともに測定エリアが小さくなると全体的に同位体比が正の方向へシフトする傾向がみられた。

なお、本実験に用いた炭酸塩試薬では、試薬量が約0.6 mgおよび1.0 mgの時、1回目に挿入した試料の測定エリアはそれぞれ33 Vs, 170 Vsであった。本来、測定エリアは試料量に比例して増加する。今回そのような結果が得られなかった要因には反応時間の不足(後述の「3) リン酸分解に必要な反応時間」を参照)が考えられ、十分な反応時間を確保した更なる確認が必要であるが、いずれの試料においても同様の傾向がみられており、信号強度と測定値の安定性を検討する本項目においては類似した結果が得られるものと思われる。

これらのことから、本研究室では測定したい試料に含まれるおおよその炭酸塩量を事前に把握し、連続して4回挿入されるCO<sub>2</sub>ガスの測定エリアすべてが10~70 Vsの範囲に

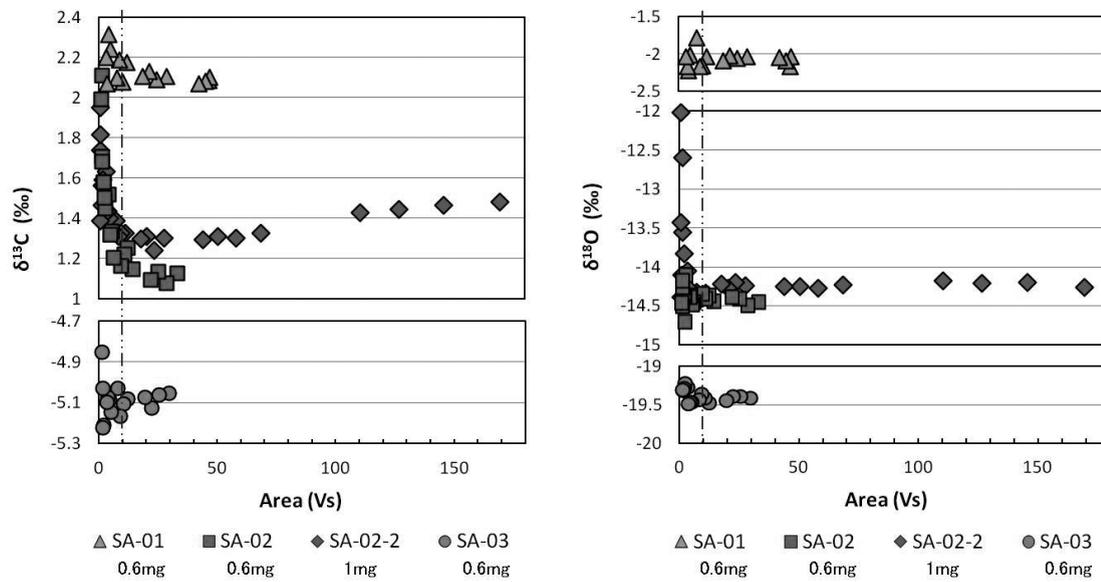


FIGURE 3. Relation between measurement peak area and isotope value. The  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values show a broad range when the measured area was below 10Vs. Each point represents an individual peak (single injection to IRMS) in a chromatogram. SA-01 is limestone, SA-02 and -03 are  $\text{CaCO}_3$  reagent.

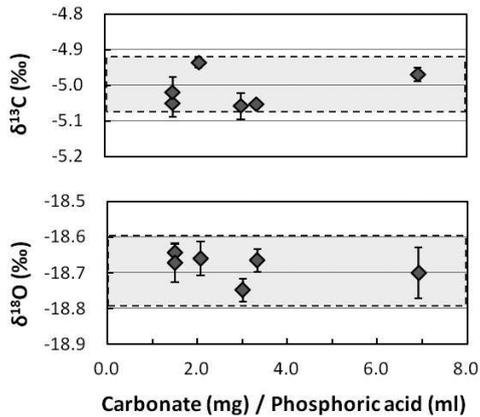


FIGURE 4. Analytical effects of the ratio of carbonate (weight) to phosphoric acid (volume) on carbon and oxygen isotope values.  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  data, respectively, (carbonate/phosphoric acid = 1.5~7) are plotted within the range of instrumental standard deviation (gray dashed square) reported by Thermo Application note: 30050.

収まるように酸分解をおこなう粉末試料の量を決定することとした。

## 2) 酸分解時の濃リン酸の量 (炭酸塩/濃リン酸比)

試料に含まれる炭酸塩を完全に $\text{CO}_2$ ガスに酸分解するためには、必要十分量の濃リン酸を加えなければならない。

また濃リン酸は非常に粘性が高く、現実的には投入の状況によってセプタムの裏や容器の壁面に付着することがあるため、実際に投入された分量が当初予定した量より不足する事態が否めない。その一方で、大量の濃リン酸の投入はホウ珪酸塩ガラスであるバイアル管の劣化を早めるほか、万が一、サンプルニードルから装置へつながらるキャピラリーへ大量のリン酸が侵入した場合には、その後の処置に労力を有する。さらに、濃リン酸中に微量に含まれる水分による酸素同位体比への影響が大きくなる。このことから、実際のシステムにおいて炭酸塩量と投入する濃リン酸の量を変化させ、両者の比率(炭酸塩/濃リン酸比)の変化に伴う $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ の変化を検討した。

本研究室では濃リン酸の投入は装置オプションである自動投入システムを使わずに手動でおこなっており、70℃程度に温められた濃リン酸を上部のセプタム部分から1 mlの注射器を用いてバイアル管内部に投入する。今回の検討では、この方法で0.05~0.20 mlの濃リン酸を約0.30~0.35 mgの炭酸塩試薬(99.95%炭酸カルシウム試薬)に対して投入後、70℃で15分間反応させて $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{18}\text{O}$ の値を確認した。炭酸塩(mg)/濃リン酸(ml)比は、おおよそ1.5~7の範囲である。

本検討の比率の範囲内では、いずれの比率においても炭素、酸素の同位体比ともに安定した値が得られ(Fig. 4)、定格装置誤差の範囲内にすべての値が収まっている。森下・松久(1984)は、二股反応管を用いた炭酸塩と濃リン酸の反応により発生させた $\text{CO}_2$ ガスを真空ラインで精製・測定した同様の実験で、炭酸塩/濃リン酸比が20までの $\text{CO}_2$ ガスの収率と炭素と酸素の同位体比の変化を報告し、一定量の $\text{CO}_2$

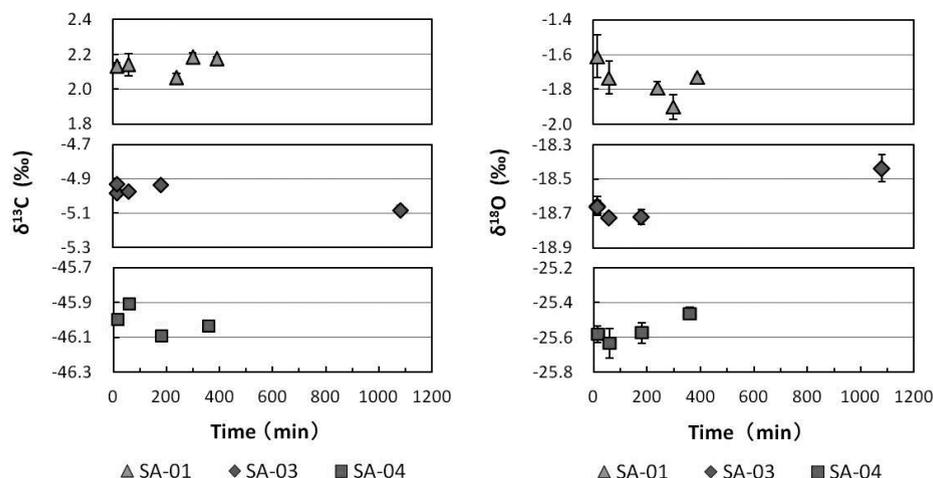


FIGURE 5. Reaction time of samples with phosphoric acid vs. isotope values of carbon and oxygen from limestone (SA-1) and carbonate reagents (SA-3, -4). The isotope values are stable until 6 hours, although oxygen isotope values from samples with shorter reaction time show slightly larger standard deviation.

ガスがリン酸に溶解することから収率は炭酸塩/濃リン酸比が大きくなるほど100%に近づく曲線を描くことを指摘する一方で、炭素、酸素ともに同位体比はその収率に関わらず一定であると述べている。また計算上では、炭酸塩1mgの分解に必要な最小限の無水リン酸は0.56  $\mu\text{l}$ と見積もられることから、ガスベンチを用いた本手法においてもさらにリン酸量を減らして大きな炭酸塩/濃リン酸比にしても安定した同位体比を得ることが可能であると考えられる。

様々な理由から濃リン酸の投入量はできる限り最小限に留めたいところであるが、本研究室での1 mlの注射器を使用した投入方法では、バイアル管の壁面やセプタムの裏への付着、注射器内への残留が否めず、実質的に0.1 mlよりも少量を測り取って正確にリン酸を投入することは難しい。このことから本研究室では、炭酸塩0.3~0.5 mg前後(測定エリア: 10~30 Vs)に対して濃リン酸0.1 mlを投入し、炭酸塩/濃リン酸比が3~5となることを目安に測定をおこなうこととした。なお、この項目に関しては、注射器をより容量の小さいものに変更するなど更なる改善が可能と考えている。

### 3) リン酸分解に必要な反応時間

炭酸塩をリン酸分解して発生した $\text{CO}_2$ ガスの安定同位体比を測定する本手法では、正確な値を得るために同位体分別の影響が生じない程度の十分な反応時間を確保する必要がある。リン酸分解に必要な時間は、分解する炭酸塩の種類や保持温度などに影響されることから、これまでの研究でも繰返し検討がなされてきた(連続フローシステムでの検討として、例えば、堀ほか, 2009; Révész and Landwehr, 2002など)。一方でガスベンチを前処理として用いたシステムでは、バイアル管内部をヘリウム置換する段階でセプタ

ムに針を刺し、さらに濃リン酸の投入時にもセプタムに再度針を刺す手順であることから、リン酸投入後の反応時間を長くすると、大気が混入するリスクを高めるほか、試料ガスの放出も懸念される(例えば, Paul and Skrzypek, 2006)。また、使用したリン酸に水分が含まれ、それが炭酸塩の量に対して大量であった場合には、長時間保持することで水分子中の酸素と二酸化炭素中の酸素との平衡反応が生じて同位体比の確度を下げる要因となりうる。このことから実際の手順で作業を進め、リン酸分解のための保持時間を見積もることを試みた。

本研究室では、試料の入ったバイアル管はオートサンプラーに付属するヒートブロックを用いて常に70°Cに保たれている。また、炭酸塩試料が主に分析のターゲットであることから、実試料(石灰岩: SA-01)に加えて炭酸カルシウム(SA-03)、炭酸リチウム(SA-04)の試薬を用い(それぞれ約0.3 mgの試料量に対して0.1 mlもしくは0.15 mlの濃リン酸を投入)、15分から1080分(18時間)の範囲で反応させた時の炭素、酸素の同位体比の変化をモニターした。

各試料の反応時間とそれに応じた炭素、酸素の同位体比をFig. 5に示す。 $\delta^{13}\text{C}$ ではいずれの試料についても15~1080分の反応時間を通して変動幅が0.18‰以下の値が得られ、リン酸投入後の時間の経過に伴う同位体比への影響はほとんど見られない。一方で $\delta^{18}\text{O}$ では、炭酸カルシウム試薬(SA-03)において15~180分の反応時間を確保した3試料と1080分の時間が経過した試料との間に約0.28‰の値の違いが認められた。さらに酸素同位体比では、反応時間が短い際に1回の測定プログラムで得られる4本のピークによる同位体比の標準偏差が大きくなる場合がみられ、最大の標準偏差がみられた試料(SA-01: 石灰岩試料, 反応時間15分)では、その値は $1\sigma=0.12$  ( $n=4$ : 平均値 $\delta^{18}\text{O}=-1.61\text{‰}$ )であった。この試料では、測定が開始されたり

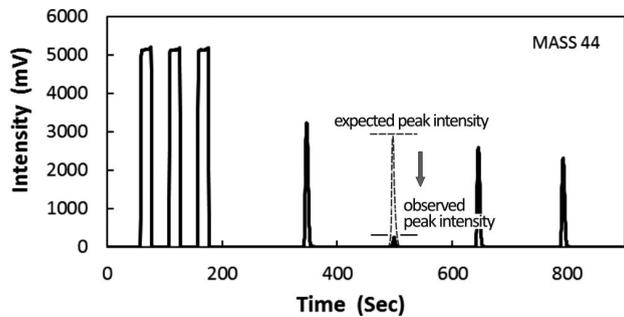


FIGURE 6. A chromatogram of measurement troubled on the second peak. Possible obstruction with phosphoric acid in the capillary caused a serious depression for the second peak. Sample weight is about 0.3 mg.

リン酸投入後15分が経過した時点でもなお測定エリアの増加、すなわち試料からのCO<sub>2</sub>ガスの発生が確認されており、リン酸分解が15分間では終了していなかったと考えられる。

これらのことから、本研究室ではリン酸投入後1～6時間の反応時間を確保したうえで測定をおこなうこととした。測定プログラムでは1試料の測定には約20分を要する。補正をおこなうための標準試料なども含めて15試料程度を用意し、すべてのバイアル管内部をヘリウム置換した後にまとめてリン酸の投入をおこなっておけば、1つ目の試料の測定が開始できるまでの1時間の経過を待って、この15試料はタイムテーブル作成によるオート測定でデータを得ることができる。

#### 作業における注意点

作業の効率性が高く大量の試料を短時間で処理することに適しているガスベンチ/安定同位体比質量分析計は、真空ラインを用いたCO<sub>2</sub>ガスの精製などの熟練が必要ない点で汎用性にも優れ、今後利用の拡大が期待される。本研究室でも本装置による測定・研究を加速していく予定であるが、装置の運用にあたり炭酸塩の酸分解に用いる濃リン酸の扱いにやや注意が必要と思われる。装置の利点であるキャピラリーで接続された連続フローは、言い換えれば、一度キャピラリーに侵入したリン酸は出口を失い、キャリアガスやCO<sub>2</sub>ガスなどに押し流されながら装置内を移動していくことを意味している。キャピラリーへのリン酸の侵入は、キャリアガスであるヘリウムの安定した導入を妨げ、測定ピークの不規則な低下 (Fig. 6) を引き起こし、測定値に影響する。

Seth et al. (2006) では、同様のシステムを使用して水の酸素同位体比を測定した際に生じたセプタムの裏側からキャピラリー内部へ侵入した水によるデータの不具合と、それを解決するための装置の改良事例が報告されている。本研究室ではサンプルニードルの挿入位置を避けてリン酸をバイアル管へ投入するなどの工夫をおこなっているほか、

リン酸投入後に注射器のピストンをわずかに引き戻すことでリン酸をセプタムの裏へ付着させない対応をしている研究室もある。これらによりセプタムの裏からキャピラリー内部へ侵入するリン酸をある程度防ぐことができる。リン酸の侵入が度々生じるようであれば、測定の合間にサンプルニードルに向けてヘリウムガスをバックフラッシュする (Seth et al., 2006) ようなシステムを構築して、リン酸を定期的にキャピラリーから排出することが必要になるかもしれない。

また、注射器を用いて手で濃リン酸を投入する場合の注意点としてリン酸の飛散があげられる。バイアル管内部は大気の混入を防ぐためにヘリウムでパージされて内圧が高まった状態にある。リン酸投入の際には、注射器のピストンがこの内圧のために強く押し上げられることに加えて、注射器本体と注射針が分離式の場合には、上下からの圧によって接続部分が外れて濃リン酸が飛散することもある。本研究室では、接続部分を奥までしっかりと差し込み、その上からパラフィルムを巻き固定すること、さらに作業中にはピストン部分と接続部分の二か所をしっかりと手で押さえることで危険が生じないようにしている。

#### 研究室での分析プロトコル

これらの検討・注意点を考慮して、本研究室ではガスベンチ/安定同位体比質量分析計を用いた炭酸塩の  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  の測定について以下のようなプロトコルを定めた。

1. 試料はメノウ乳鉢を用いて粉碎した粉末とし、炭酸塩量が約0.3～0.5 mgになるように試料量を調整した後、壁面への付着に注意してバイアル管に入れ、セプタム付きの専用のふたを閉める。
2. 濃リン酸の投入量は0.1 mlとし、炭酸塩 (mg) /濃リン酸 (ml) 比が3～5程度になるようにする。投入はセプタムの端部に注射針を刺しておこない、セプタム上にリン酸が付着しないように、また内圧によるリン酸の飛散がない様に十分に注意をする。
3. 濃リン酸の投入後、70℃の反応温度を保持して1時間以上6時間未満の反応時間を確保する。
4. 炭素、酸素同位体比の測定プログラムは、同一バイアル管内から連続して4回の試料挿入をおこなうものを用い、測定されたCO<sub>2</sub>ガスのクロマトグラムにおける測定エリアの値がいずれも10～70 Vsの範囲に収まっていることを確認する。
5. 4回の測定の平均値を試料の炭素、酸素の同位体比として採用し、必要に応じてNBS19などの標準試料による補正をおこなう。

#### まとめ

本研究室では、炭酸塩の炭素、酸素の同位体比測定に連続フローシステムのガスベンチ/安定同位体比質量分析計を導入することで測定の効率化と単純化を試みている。装置の運用にあたり装置の安定性を確認したうえで、測定に用いる試料量 (測定信号強度)、濃リン酸量、またリン酸分

解に必要な反応時間の最適条件を実際の分析データに基づいて求めた。作業上の注意点なども考慮に入れて、円滑に分析を進めるためのプロトコルを作成した。今後このプロトコルを基にして、安定した運用と更なる効率化を目指して測定方法の検討を進めていきたいと考えている。

#### 謝 辞

本研究の遂行および本稿の作成にあたり、研究室の構成員である富永嘉人博士、根本俊文氏、米澤駿介氏(金沢大学)には、折々で有意義なご助言、議論をしていただいた。また、本論文を査読していただいた高知大学海洋コア総合研究センターの池原実博士、および匿名の査読者にいただいた適切なご指摘により、本稿を改善することができた。お世話になりました皆様に御礼申し上げます。

#### 引用文献

- Hoefs J. 2004. Stable Isotope Geochemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York. 244 pp. (邦訳版:ヘフス, J. (和田秀樹・服部陽子訳) 2007. 同位体地球化学の基礎. シュプリンガー・ジャパン社, 東京, 383 pp.)
- 堀 真子・高島千鶴・松岡 淳・狩野彰宏. 2009. 連続フロー型質量分析計を用いた炭酸塩および水試料の炭素・酸素安定同位体比測定. 比較社会文化 15 : 51-57.
- 森下祐一・松久幸敬. 1984. 炭酸塩標準試料の炭素および酸素同位体比の測定. 地質調査所月報 35(2) : 69-79.
- Moriya K., H. Nishi, H. Kawahata, K. Tanabe and Y. Takayanagi. 2003. Demersal habitat of Late Cretaceous ammonoids: Evidence from oxygen isotopes for the Campanian (Late Cretaceous) northwestern Pacific thermal structure. *Geology* 31(2) : 167-170.
- Paul D., and G. Skrzypek. 2006. Flushing time and storage effects on the accuracy and precision of carbon and oxygen isotope ratios of sample using the Gasbench II technique. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 20(13) : 2033-2040.
- Révész K. M., and J. M. Landwehr. 2002.  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  isotopic composition of  $\text{CaCO}_3$  measured by continuous flow isotope ratio mass spectrometry: statistical evaluation and verification by application to Devils Hole core DH-11 calcite. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 16(22) : 2102-2114.
- Seth B., C. Schneider and F. Störck. 2006. Improved reliability of oxygen isotopic analysis of water using the Finnigan GasBench II periphery of a continuous flow isotope ratio mass spectrometer by backflushing of the sampling line. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 20(6) : 1049-1051.
- Zachos J., M. Pagani, L. Sloan, E. Thomas and K. Billups. 2001. Trends, Rhythms, and Aberrations in Global Climate 65 Ma to Present. *Science* 292(5517) : 686-693.