

## 微量有機炭素・低TOC試料の有機炭素同位体比分析法の検討

Study on analytical technique of carbon isotopes for samples with minute and lean organic carbon content.

\*長谷部 桂一朗<sup>1</sup>、後藤(桜井) 晶子<sup>2</sup>、長谷川 卓<sup>2</sup>

\*Keiichiro Hasebe<sup>1</sup>, Akiko S. Goto<sup>2</sup>, Takashi Hasegawa<sup>2</sup>

1.金沢大学大学院自然科学研究科自然システム学専攻、2.金沢大学理工研究域自然システム学系

1.Division of Environmental Science and Engineering, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, 2.School of Natural System, College of Science and Engineering, Kanazawa University

海洋堆積物中の有機物の安定炭素同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ) は過去の海洋表層における一次生産性の増大や炭素循環など、古環境変動の議論に有用なツールである。しかしごく微量しか有機炭素含有率 (TOC) を含まない試料について汎用的な装置では有機炭素同位体比を測定することが困難であり、チャートのような遠洋性堆積物からの情報を容易に得ることができない。

本研究は、微量有機炭素試料に加え低TOCの試料に関して、連続フローシステムを有したオンラインの元素分析計/同位体比質量分析計 (EA/IRMS) とガラス真空ラインでCO<sub>2</sub>ガスを精製しデュアルインレットタイプの安定同位体比質量分析計を用いるオフラインの方法について $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 分析の検討を行った。検討にはEA/IRMSでは主に標準試料 (L-alanine) を、デュアルインレット法では標準試料 (ANU-Sucrose, L-alanine, Eicosane, Triphenylamine) を用いた。また両手法で天然試料としてチャートを用いた。検討内容はEA/IRMSに関しては、1) 出来るだけ微量でEAによるTOC分析を行うための検討、2) 出来るだけ微量で $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 測定を行うための炭素量と導入試料量をどこまで減らせるかについての検討、3) 実際にチャートの $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ が測定できるか、できないなら問題点は何か、の検討を行った。検討の結果、EA/IRMS測定の炭素最適量は通常の1/5の量である10 $\mu\text{gC}$ まで減らして測定できたが、低TOC (約0.006%) のチャート試料の場合、導入試料量が多くなってしまふこと、後続試料の分析に影響を与えること (メモリー効果)、そして装置へのダメージのため、EA/IRMS法はチャートの測定に不向きであると判断した。デュアルインレット法に関しては、1) 試料のCO<sub>2</sub>ガス量をどこまで減らせるか、2) 微量測定時の $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 値の安定性、3) 複数の標準試料を用いた検量線、4) 実際のチャートの $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 測定ができるか、の検討を行った。その結果、標準試料分析では炭素量50 $\mu\text{g}$ 未満でも500 $\mu\text{gC}$ を用いた通常分析とほぼ等しい値を得た。またチャート (~700mg) の $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ は複数回分析で約1%のずれが生じて安定しなかった。一方で低TOC (0.007%) に調整したL-alanine (約760mg) の分析と通常分析によるL-alanine (約0.1mg) の $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 値のずれは約0.5%であり、チャートより安定していた。オフライン燃焼と蒸留精製で得たCO<sub>2</sub>を用いるデュアルインレット法では50 $\mu\text{gC}$ かつ低TOCの試料について基本的には測定可能な状況に近づいたと言えるが、チャート分析にはチャートという岩石特有の問題が残されていると考えられる。

キーワード：有機炭素同位体比、低TOC、デュアルインレット、元素分析計/同位体比質量分析計 (EA/IRMS)

Keywords: organic carbon isotope ratio, low total organic carbon content (TOC), dual inlet, Elemental Analyzer/ Isotope Ratio Mass Spectrometer (EA/IRMS)