

## 連続フロー型質量分析計を用いた地球惑星科学研究の光と影

### Problems to maintain continuous-flow type stable isotope ratio mass spectrometers

\*角皆 潤<sup>1</sup>、中川 書子<sup>1</sup>

\*Urumu Tsunogai<sup>1</sup>, Fumiko Nakagawa<sup>1</sup>

1. 名古屋大学大学院環境学研究科

1. Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University

H, C, N, O, Sといった共有結合性軽元素の安定同位体比は、その起源や挙動の違いを反映して自然界で変動することが知られており（存在量比の相対変動で $10^{-3}$ - $10^{-4}$ 程度かそれ以下）、有用な指標として、地球惑星科学の幅広い分野において（＝セクションの壁を超えて）活用されている。その定量には様々な方法が試行され現在も新しい挑戦が続いているが、これを気体分子（Hであれば $H_2$ 、Cであれば $CO_2$ やCO、Nであれば $N_2$ や $N_2O$ 、Oであれば $CO_2$ やCOや $O_2$ 、Sであれば $SO_2$ や $SF_6$ など）に化学的に変えた上で、McKinney型と通称される気体質量分析計を用いて定量する方法が一般的である。これは電子衝撃型イオン源による正イオン化、数kV程度の電場による加速、磁場によるアイソトポログイオンの分離、複式コレクターによる各アイソトポログ相対比の高精度定量、各アイソトポログ相対比から目的とする元素の同位体比の計算という一連の手順で成り立っている。

気体質量分析計への試料導入法には大きく分けて、拡散によって試料を導入する方法（「拡散導入型」と呼ばれる）とHeのキャリアーガスに乗せて導入する方法（以下では「連続フロー型」と呼ばれる）の二つの手法がある。質量分析計本体の構造については排気系を除くとほとんど差がないが、質量分析の各種制約をクリアする手法が異なるため、試料採取から前処理、質量分析計への導入に至る手順は大きく異なっている。

拡散導入型は天然試料の軽元素同位体比定量の実現当初から用いられてきた方法で、測定対象分子を高純度に精製した上で質量分析する必要がある、また分析にmmolから $\mu$ mol程度を必要とする。これに対して連続フロー型は1970年代末に最初に日本で開発され、1990年代以降になって普及・進歩してきた手法である。測定精度では拡散導入型に劣るものの、必要試料量が少なく済み（nmol前後）、しかもHeのキャリアーガスを用いる精製装置（ガスクロマトグラフなど）を質量分析計に直結して、他分子と混合状態の試料でも測定出来る利点がある。測定の自動化も容易である。拡散導入型では軽元素同位体比が測定出来なかったような試料が、連続フロー型を用いることで、定量が実現出来るようになり、1990年代以降の地球惑星科学の発展を下支えして来た。現在では、0.01%前後かそれ以下の高精度が要求されるような測定を除くと、連続フロー型が軽元素安定同位体比定量の主役になりつつある。

しかしその半面、主にマネジメントの面で、従来の拡散導入型には無かったデメリットが連続フロー型に顕在化して来た。従来は、拡散導入型の質量分析計が国内外のどこかに一台あれば、ここに各ユーザーが精製した測定対象分子を持ち寄ることで、同位体比を定量することが出来た。測定対象分子の変更も、質量分析計のコレクターの設定を変更するだけなので簡単に出来た。また出費の主たる部分は真空系とその電力で、年間100万円程度あれば維持出来た。一方連続フロー型はガスクロマトグラフなどの精製装置と一体化してシステムを構築し、維持する必要が出て来るようになり、測定項目毎に質量分析計を特化しないと、性能が維持出来なくなった。さらに非常に高価な超高純度のHeを大量消費するため、経済的負担がかさむ。拙研究室（名古屋大学生物地球化学グループ）の場合で、3台の連続フロー型の質量分析計と、それぞれに専用の前処理系を単純に維持するのに、年間500万円以上費用になっており、単独もしくは少人数の研究室で維持できるレベルでは無くなりつつある。

キーワード：連続フロー型質量分析、安定同位体

Keywords: continuous-flow type stable isotope ratio mass spectrometer, stable isotopes