

令和元年6月18日現在

機関番号：82706

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K00534

研究課題名(和文) EA-IRMS分析における試料酸処理法を検証するための揮発成分分析

研究課題名(英文) Gaseous compound measurement for evaluating sample acidification method of EA-IRMS analysis

研究代表者

松井 洋平 (MATSUI, Yohei)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・次世代海洋資源調査技術研究開発プロジェクトチーム・特任技術主任

研究者番号：90756199

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：EA-IRMS分析における試料の酸処理方法を検証するための揮発性成分を分析するために、密閉した空間内で、試料と酸を反応させ、その反応ガスを採取できるポートをそなえたガラスチャンバーを製作した。反応ガスおよびワーキングスタンダードの成分をGC-QMSを用いて揮発性成分のマスペクトルを計測した。難分解性炭酸塩の処理方法として、試料をメノウ乳鉢で粉末化し、塩酸・50°の条件で除去し、また実際の測定に耐用し得る分析法として、元素分析に用いる金属箔カップの表面に不動態被膜・不活性薄膜による保護を行い、有機微量分析および揮発性成分の元素分析を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

元素分析-質量分析計による環境試料の有機炭素分析において、無機炭素を除去する際に、粉末化された粉末の粒子径が酸処理に及ぼす影響の重要性を確認した点が重要である。粒子径が大きい場合は、比較的高濃度の強酸を用いても難分解性炭酸塩を除去するには6日以上かかることから、粒子径を小さくすることで分析時間を短縮することが可能となる。また、揮発性成分分析を実際の実験条件においても可能とするために、金属箔表面に不動態被膜・不活性薄膜による保護を行う手法は社会的にも他手法・他分析方法に応用できる点で重要である。

研究成果の概要(英文)：Special Pyrex glass chamber was designed and constructed for analyzing volatile compound generated from acid-sediment sample reaction. Gaseous sample and working standard were analyzed by GC-QMS, and the mass spectrum was obtained. Samples which contain recalcitrant carbonates were pulverized by agate pestle and mortar, and then the powder was treated with hydrochloric acid at 50 degree C. Robust method which can withstand actual analytical condition was developed and organic microanalysis and elemental analysis of gaseous compound were done.

研究分野：環境動態解析

キーワード：元素分析 質量分析 揮発性成分 酸処理 有機炭素 無機炭素 不動態

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

元素分析計-同位体比質量分析計は、環境中の有機物の動態解析に重要であり、確かな有機炭素・全窒素のデータを得るためには、無機炭素を除去する酸処理が不可欠である。無機炭素と有機炭素の成因は異なり、さらに双方の安定炭素同位体比は大きく離れている。そのため、試料中の無機炭素の不完全な除去によって、不確かな有機炭素量・有機炭素安定同位体比が得られてしまう。また、酸処理によって本来分析対象としている有機物が揮発・分解することが長らく指摘されており、どのような種類の揮発性成分が酸処理によって発生していること、および酸処理後の残存有機物の同位体比を調べ最適な酸処理の方法を提案することが求められている。

2. 研究の目的

酸処理によって変質した有機物成分、及び発生する揮発成分を分析することで、どのような酸処理をどのような試料に施した際にどのような分析値への影響が見られるかを調べるために、密閉容器内・不活性ガス雰囲気下で試料と酸を反応させ、残存物と揮発性成分を採取することが必要である。また、無機炭素の不完全な除去は、不正確な有機炭素量・安定炭素同位体比の分析結果につながるため、どのような酸と濃度により種々の炭酸塩が除去され得るのかを調べる必要がある。

3. 研究の方法

種々の試料と酸の反応によって発生するガス種を調べるために、密閉状態・不活性ガス雰囲気下で試料と酸を反応させるためのガラス製チャンバーを製作する。ガラス製チャンバーは、容器内に不活性ガスを充填するためのポート、容器内を真空引きするためのポート、試料を導入するための分解機構、容器内を真空状態にしたのちに、不活性ガスを充填し、その後酸を滴下するためのインジェクション機構、容器内が加圧状態になりすぎるのを防ぐための冷却用ポート、および発生ガスのサンプリング用ポートが取り付けられている。サンプリング用ポートから分取した気体試料を真空ラインに接続した四重極質量分析計に導入し、マススペクトルを計測することにより、発生した揮発性成分の同定を行う。また、炭酸塩の除去のために、異なる酸濃度と温度により、どのように反応がすすみ、炭酸塩を除去し得るか判断する。さらに、実際の元素分析計-質量分析計での測定を想定して、金属箔容器内での試料と酸の反応を行い、反応効率、データの再現性および精度の確認を行う。

4. 研究成果

ガラスチャンバーを用いて種々の炭酸塩を含む堆積物試料の酸処理を行った。比較的容易に酸で除去しうる炭酸塩(カルサイト・アラゴナイト)を含んだ堆積物試料については、1N 塩酸を用いて常温で処理することで炭酸塩が除去された。しかし、幾分難分解性の炭酸塩(ドロマイト)や、さらに難分解性の炭酸塩(シデライト・マグネサイト等)を含む堆積物試料は、1N 塩酸では除去されず試料中に残存した。これらの難分解性の炭酸塩を除去するための条件を探るために、まず、カルサイト・ドロマイト・シデライト・マグネサイトの単結晶を磁製乳鉢で破砕し、X線回析装置(XRD)により、それぞれの粉末が確かに相当の鉱物であることを確認した。

次に 1N, 2N, 3N, 4N 塩酸を容器に測り取ったそれぞれの粉末に加え、常温にて反応の様子と結晶消失までの時間を確認した。まずカルサイトについては、どの濃度の酸であっても激しく反応し、発泡し、数分のうちに反応は終了した。ドロマイト・シデライト・マグネサイトは 1N 塩酸では発泡せず、高濃度塩酸とはゆっくりと少しずつ反応し、発泡し続けた。微弱な発泡は続き、96 時間後も発泡し続けた。反応速度を上げるために、ドロマイト・シデライト・マグネサイト試料を 50 のホットプレート上に移し、観察を継続した。50 に昇温し、24 時間後でも、反応は継続していた。ドロマイト結晶は、1N, 2N, 3N, 4N 塩酸ともに酸中に粉末が残っていた。シデライトも同様であった。マグネサイト結晶は、1N, 2N, 3N 塩酸は他の結晶と同様であったが、4N 塩酸に浸したものは、ほぼ粉末が消失していた。(粉末は僅かに残っていた。)この段階で、5 日反応をさせても、結晶は消失しないことから本テストを一時中断し、試料を常温に戻した。酸と反応して消失するはずの結晶が消失しないのは、粉末のサイズが大きすぎることによるものと考え、磁製乳鉢で粉末化した試料をさらにメノウ乳鉢で粉末化を行い、再度酸による炭酸塩除去テストを行った。メノウ乳鉢での粉末化後の酸処理には、2N 塩酸を用いた。ドロマイト・シデライト・マグネサイトとともに酸処理開始後 1-2 分で細かい泡が出始めた。

10 分後、ドロマイトの粉末はほぼ消失し、酸は若干白濁している状態になり、シデライトは

下部に茶色の粉が残っている状態で、拡販すると懸濁した。マグネサイトは容器下部に白い粉末が残っており、攪拌すると懸濁した。20分後、ドロマイトからは発泡が収まったが、シデライト・マグネサイトからは引き続き発泡があった。35分後にも、20分後と同様であったので、試料を室温から50℃のホットプレート上に移動させた。その後も引き続き試料を観察し、酸添加後23時間までどの試料からも発泡はなくなった。このことから、試料に対して酸大過剰量の状況では、2N塩酸、50℃、24時間で難分解性炭酸塩試料を除去できることが分かった。

酸処理中に発生した揮発成分のために、四重極マス(QMS)および、導入系・真空系を接続し、マススペクトルの計測を行った。揮発性有機炭素のマススペクトルを計測するために、系内にメタンガスを導入し計測を行った。その結果イオン源内でのフラグメンテーション化により、 $m/z=16$ に対する $m/z=14$ と $m/z=15$ の割合がそれぞれ、約22%と約78%となった。フラグメントパターンをより詳細に調べるために、系内に重水素で置換したメタン(CD₄)ガスの導入を行いそのフラグメントパターンを計測した。その結果、CD₄ガスのフラグメントパターンは、 $m/z=18$ と $m/z=20$ がそれぞれ49%と51%であった。これは、CD₄ガスがイオン化する際にC-D結合が解離することによるCD₃⁺イオン生成比率がCD₄ガス全量の約半分であることを示していた。

酸処理に用いるワーキングスタンダードとして、アセトアニリド(C₈H₉NO, 分子量135.2)とカフェイン(C₈H₁₀N₄O₂, 分子量194.2)を用いた。酸処理前の物質のマススペクトルを計測するために、双方のワーキングスタンダードをアセトンに溶解させ、GC/MSにてマススペクトルを計測した。アセトアニリドは、分子イオン($m/z=135$)に加えて、フラグメントイオン($m/z=43$, $m/z=66$, $m/z=93$)等が検出され、特に $m/z=93$ のフラグメントイオンは、分子イオンよりもイオン強度が高くなることが確かめられた。分子イオン強度よりも、フラグメントイオン強度が高くなる要因は、アセトアニリドのイオン化エネルギーを超えるエネルギーにより、分子内の化学結合が解離することにより、フラグメントイオンが生成される。カフェインは、分子イオン($m/z=194$)の生成比率に比して、そのフラグメントイオン($m/z=109, 82, 67, 55, 42$)のイオン強度が低くなった。アセトアニリドおよびカフェインワーキングスタンダードをガラスチャンパー内ヘリウムガス不活性雰囲気において、1N塩酸と反応させ、酸処理によって発生した揮発性成分の分析を行った。その結果主成分は4He⁺, 16O⁺, 17OH⁺, 18H₂O⁺, 28N₂⁺, 32O₂⁺, 40Ar⁺, 44CO₂⁺であることが分かった。揮発性成分の中では、18H₂O⁺が巨大なピークを生成するために、まず18H₂O⁺の強度を下げる必要があるため、酸処理によって生成された揮発性成分試料を分取し、内部に過塩素酸マグネシウムのフリスクを入れた密閉ガラスバイアル内にサンプルを移管し、水分の除去を行った。この処理によって、18H₂O⁺イオン強度を95%以上低減することに成功した。しかし、95%以上の低減を実現したのちも16CH₄⁺は、18H₂O⁺のフラグメントイオンの干渉により16O⁺イオンが大量に発生してしまうために、この妨害成分による影響を防ぐために、15CH₃⁺のイオン強度の計測を行った。その結果1N塩酸による酸処理によって発生する揮発性成分として15CH₃⁺は有意には検出されないことが分かった。

試料の酸処理によって発生する揮発成分分析だけ行う場合は、ガラス製のカップの上に堆積物試料を配置し、酸を滴下した後に発生するガスを分析するのが良いが、実際の元素分析計・質量分析計での環境試料の有機物分析においては、酸との反応に用いる金属カップの材質についても最適なものを探索する必要があることが分かった。一般的に用いられる錫製のカップは酸に弱く、酸処理によって脆く破損してしまうために、実験に用いることができない。銀製のカップについては、易分解性の炭酸塩処理において、問題無く用いることを確認した。40℃加熱条件下で反応する方がより早く炭酸塩を除去できることがわかった。80℃加熱条件下においてはより早く炭酸塩を除去できるが、試料の入れる金属箔のカプセルにダメージを与え、酸とその反応物がカプセル外に流出してしまうこと、および試料中の有機物の加水分解による変質の可能性が示唆される。

実際の分析にあたっては酸による金属への腐食の影響を減らすことが重要である。そこで、そのままでは酸によって腐蝕してしまうアルミニウム製のカップの表面に不動態化被膜を形成することにより、耐酸性を強化することを試みた。アルミニウム製カップをマッフル炉・空気雰囲気中で550℃・4時間焼成し、アルミニウム表面に酸化アルミニウムの被膜を形成させた。酸化アルミニウム被膜の形成は重量法により、アルミニウムと酸化アルミニウムのモル質量の比から計測した。マッフル炉による焼成の結果、アルミニウムに被膜が形成されることが確かめられたので、絶縁抵抗を計測することにより、カップ表面が絶縁されていることを確かめた。しかし、酸化アルミニウムによる被膜は数ナノメートル程度と大変薄いために、少しの衝撃でもすぐに剥離してしまうことが分かった。絶縁抵抗を測定するためのプローブを少し強く押し当てるとすぐに被膜は破壊されてしまい、地金のアルミニウムにより絶縁が崩れてしまうことが分かった。次に、もろい被膜を保護するために、被膜上の酸化アルミニウムを成長させ、また水酸化アルミニウムによる追加の保護を行うために、純水中で酸化アルミニウム被膜付きアルミニウムカップを沸騰温度以下で4時間煮込んだ。煮込み中には水素ガスを発生させながら被膜がさらに成長していくことが分かったが、保護後でも作成された被膜付き金属箔カップは6N塩酸には耐えられないことがわかったので、不動態被膜の方法は保留とし、イオン化傾向の

更に小さい金属による薄膜保護の方法を試みた。薄膜保護の方法により金属カップの耐酸性を強化することができたので、電子顕微鏡付属の EDX により元素組成を調べ、確かに薄膜が金属カップ表面に形成されていることを確認した。この方法により、シデライト・マグネサイト等を含む試料の分析を行い、有機微量分析および揮発性成分の元素分析を行った。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Shift in limiting nutrients in the late Ediacaran-early Cambrian marine systems of South China, Manabu Nishizawa, Yuki Tsuchiya, Wei Du, Yusuke Sawaki, Yohei Matsui, Yue Wang, Jian Han, and Tsuyoshi Komiya, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 査読有, 530, 15, pp.281-299, 2019 年 9 月,
<https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2019.05.036>

Redox condition and nitrogen cycle in the Permian deep mid-ocean: A possible contrast between Panthalassa and Tethys, Wataru Fujisaki, Yusuke Sawaki, Yohei Matsui, Shinji Yamamoto, Yukio Isozaki, and Shigenori Maruyama, *Global and Planetary Change*, 査読有, 172, pp.179-199, 2019 年 1 月,
<https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2018.09.015>

Global perturbations of carbon cycle during the Triassic-Jurassic transition recorded in the mid-Panthalassa Wataru Fujisaki, Yohei Matsui, Hisashi Asanuma, Yusuke Sawaki, Katsuhiko Suzuki, and Shigenori Maruyama, *Earth and Planetary Science Letters*, 査読有, 500, pp.105-116, 2018 年 10 月,
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.07.026>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：川口 慎介

ローマ字氏名：KAWAGUCCI, Shinsuke

所属研究機関名：国立研究開発法人海洋研究開発機構

部局名：深海・地殻内生物圏研究分野

職名：研究員

研究者番号(8桁)：50553088

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。