

名古屋大学年代測定資料研究センター・MAT-252における 窒素安定同位体比測定について

南 雅代¹・青木 浩²・中村俊夫¹

1：名古屋大学年代測定資料研究センター

2：名古屋大学大学院理学研究科

1. はじめに

名古屋大学年代測定資料研究センターに、気体用質量分析計Finnigan MAT社製・MAT-252が平成5年に導入され、¹⁴C測定の炭素同位体分別の補正を行うために積極的に利用されている。また、¹⁴C測定の補正用だけではなく、炭素や酸素同位体比を用いた環境に関する研究への活用もなされつつある。MAT-252では炭素・酸素の他にも窒素、硫黄、水素の同位体比測定が可能である。人間を含め哺乳類動物の化石に含まれている硬タンパク質のコラーゲンの窒素同位体比は、摂取した食資源の同位体比を反映することが知られており、食性復元、ひいては古環境解析に利用されている。化石の¹⁴C年代とともに得られる炭素・窒素安定同位体比の情報は、残された過去の記録を読みとる有力な手段と考えられる。本研究では、実際の化石試料の窒素同位体比測定を行うための前段階として、MAT-252におけるいくつかの基礎測定、および試料からの窒素ガスの精製法の検討を行ったので報告する。

2. MAT-252による窒素安定同位体比測定

2-1. ガス圧とイオン出力の関係

名古屋大学年代測定資料研究センターのMAT-252による炭素同位体比測定においては、CO₂ガス圧に対して質量数44 ([44]と略す)のイオン出力が比例関係を示す(青木・池田, 1996; 青木, 1997)。炭素同位体比測定時と同じフォーカスの設定の下、窒素同位体比の測定を行うと、N₂ガス圧に対して質量数28 ([28]と略す)のイオン出力は同様に比例関係を示した(図1)。したがって、窒素同位体比測定の際は、炭素同位体比測定に最適なフォーカス設定で測定が可能であると考えられる。図1には、CO₂のガス圧とイオン出力[44]の比例直線も示した(データは青木, 1997による)が、N₂ガスのほうがCO₂ガスより、比例直線の傾きが小さく、同じガス圧に対してイオン出力が出にくいことがわかる。

2-2. 同位体比に与える圧力効果

同じ試料であってもガス圧が変化し、得られるイオン出力が変化すると出力比の値

は変化することが、微量CO₂ガスの炭素・酸素同位体比測定において報告されている(和田ほか, 1982)。そこでN₂ガスを様々な量(圧力)で導入して、MAT-252での圧力効果の測定を行った。図2に、圧力効果によるN₂ガスのイオンの出力比[29]/[28]の変化を示した。[28]の出力が1.6V以上では、出力が変化しても出力比[29]/[28]に大きな変化はなく一定の値を示しているが、出力が1.6V以下になると、出力が下がるほど出力比は小さくなっている。したがって、試料ガスの[28]のイオン出力が1.6V以上であれば、出力比の出力に対する依存性が非常に低く、標準ガス側と試料ガス側に出力の差が存在しても、測定結果には大きな影響を及ぼさないと予想できる。

図3に、実際に標準ガス側と試料ガス側の出力の差を生じさせて測定を行った結果を、試料ガスと標準ガスの出力の差を横軸に、窒素同位体比測定結果を縦軸にとって示した。標準ガスの[28]のイオン出力は2.5V一定とし、試料ガスの[28]のイオン出力を1Vから7Vまで変化させて測定を行った。黒丸は、試料ガスの出力が1.6Vの時の結果を示しており、試料ガスの出力が1.6Vより小さい左の領域では、急激に同位体比の値が減少している。この現象は図2における圧力効果によるものと説明できる。一方、試料ガスの出力が1.6V以上であれば、同位体比の変化はほとんどないことがわかる。試料ガスと標準ガスの出力の差が1Vの範囲を拡大した図から、出力の差が1V以内であれば、同位体比の変化は全く生じていないことがわかる。。実際の測定での試料ガスと標準ガスの出力差は大きくても0.1Vに満たないので、圧力差による影響はほとんど無視できる。

この試料ガスの場合、窒素量が約0.4mgであり、試料ガス中の窒素量が0.1mgに満たないと1.6V以上の出力が得られなかった。したがって測定の際は、窒素量が最低でも0.1mgあるように試料ガスを調整することが必要である。通常の測定では、標準ガス、試料ガスともに出力2.5V(ガス圧約38mb)の状態での測定を行うように設定した。

3. 真空ラインにおける窒素ガスの精製

試料中の窒素のN₂化は、CO₂化の工程と同様である。試料を線状酸化銅とともに直径6mmの短いバイコール管に入れ、石英綿で軽くふたをしてから線状銀線を加えた。この6mmバイコール管を、線状還元銅の入った直径9mmのバイコール管に入れ、真空封管して約2時間850℃に加熱した。以下に、真空ラインにおける試料中の窒素ガスの分離・精製の方法を記す。

- (1) 直径6mmのバイコール管に線状モレキュラシーブス(13X, 1/16)を数粒入れ、真空ラインに接続する。
- (2) 真空に引いた後、バーナーでバイコール管の下部をあぶってモレキュラシーブスの焼き出しをする。真空計が一旦上がったあと、再び下がって落ち着くまで数分間焼き出しを行う。
- (3) ラインに導入した試料ガスは、3箇所液体窒素トラップを段階的にくぐらせて十分にCO₂やH₂Oを取り除く。
- (4) バイコール管の下部を液体窒素で冷却し、モレキュラシーブスに試料の窒素ガ

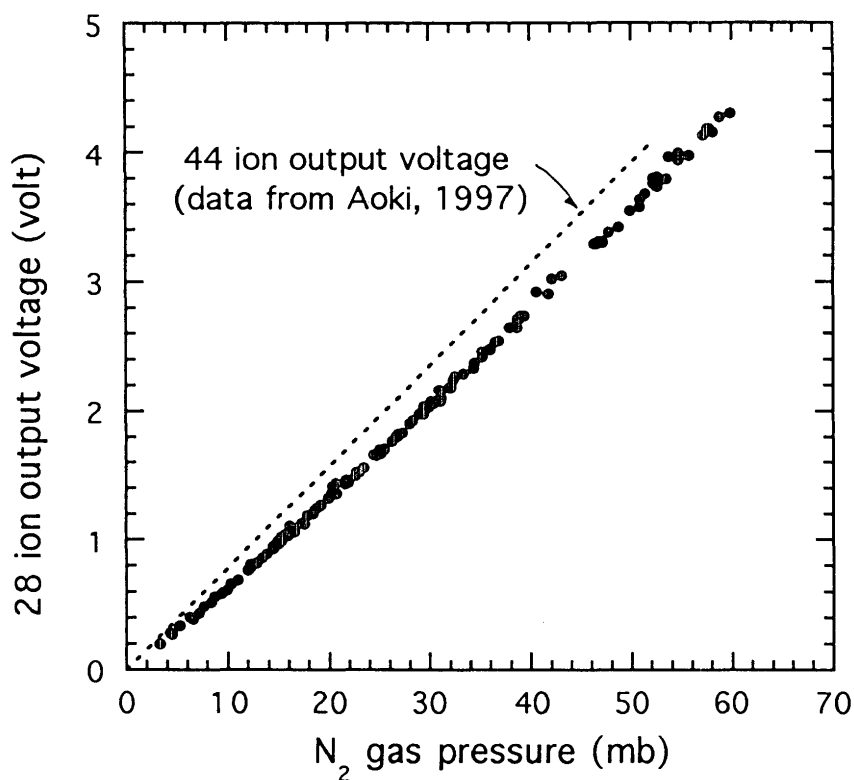


図1 N₂ガス圧と[28]のイオン出力の関係

Figure 1 Relationship between N₂ gas pressure (mb) and the output voltage from 28 collector (volt).

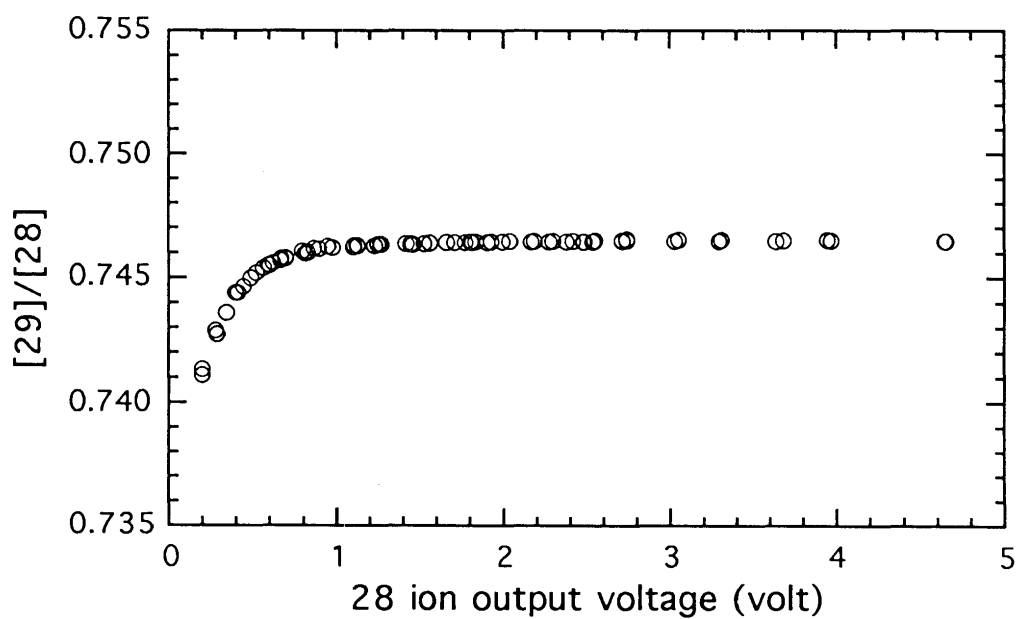


図2 [28]のイオン出力と出力比[29]/[28]の関係

Figure 2 Relationship between the output voltage from 28 collector (volt) and the ratio of [29]/[28].

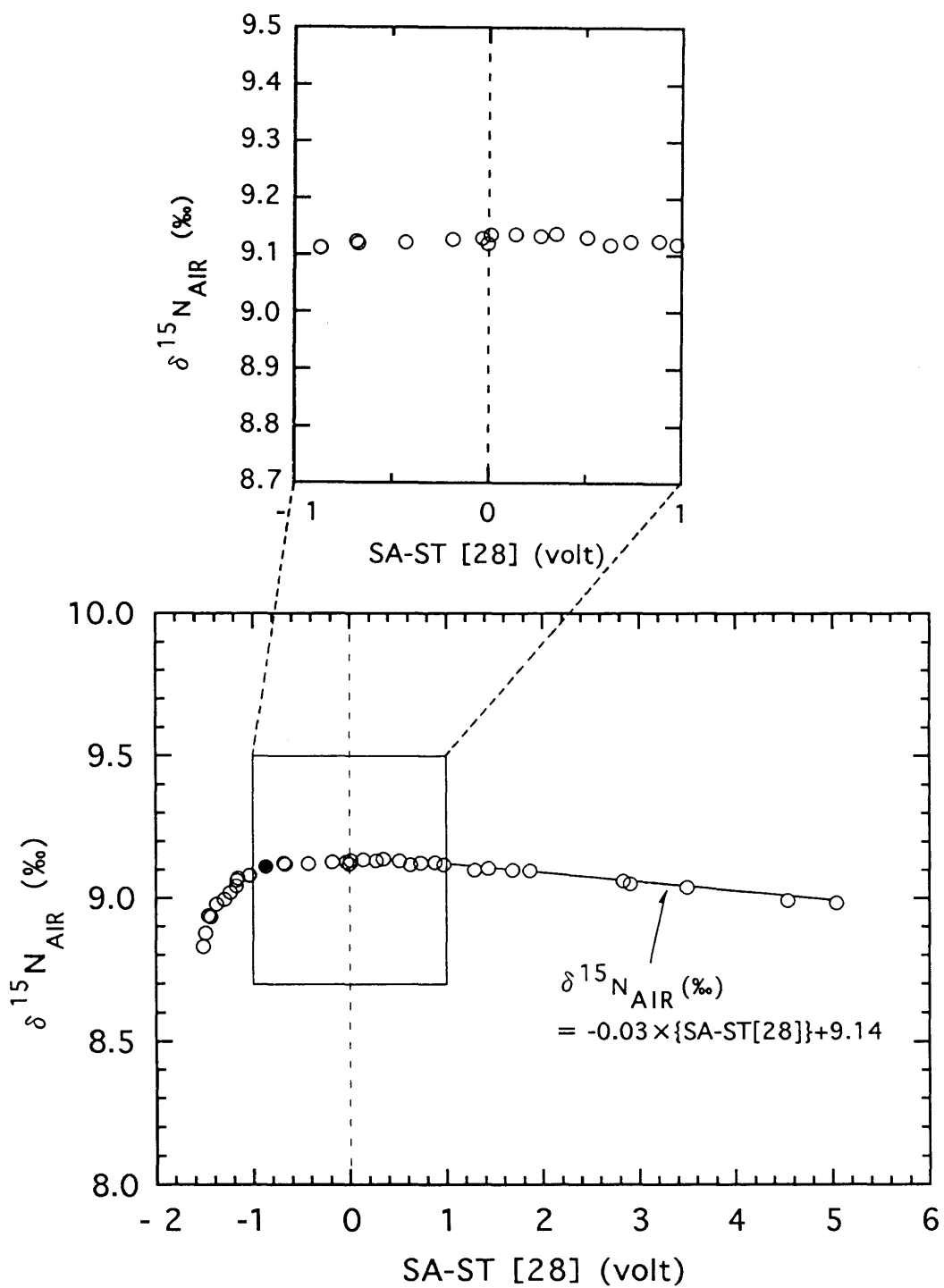


図3 窒素同位体比測定における圧力効果
 Figure 3 Pressure effect of nitrogen isotopic analyses.

スをトラップさせた後、封じ切る。

以上の方法で精製されたN₂は、窒素の他、少量のCO₂、微量のH₂Oを含むだけで、窒素測定用標準ガス（高純度N₂ガス、日本酸素）とほとんど変わらなかった（図4 a, b）。したがって、本方法により、試料中から窒素ガスのみを分離・精製可能であることが確かめられた。

4. アミノ酸標準試料の $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 値

L-アラニン、DL-アラニン、グルタミン酸の3種類のアミノ酸について、上記の窒素ガス精製法によりN₂を回収した後、液体窒素にトラップされていた残りのガスをさらに精製してCO₂を回収し、窒素・炭素安定同位体比の測定を行った。これらのアミノ酸は、京大大学生態学研究センター、名古屋大学大気水圏科学研究所などで窒素測定用標準試料として用いられているものである。測定結果を推奨値とともに表1に示す。

表1 アミノ酸標準試料の $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 値
Table 1 $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of amino acid standards.

| | $\delta^{15}\text{N}_{\text{AIR}}$ (‰) | $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (‰) |
|---------------|--|--|
| L-Alanine | ¹⁾ -5.279 ± 0.158 | -21.534 ± 0.044 |
| | ²⁾ -5.311 ± 0.156 (n=4) | -21.634 ± 0.031 (n=5) |
| DL-Alanine | -1.777 ± 0.124 | -23.431 ± 0.064 |
| | -1.670 ± 0.073 (n=2) | -23.481 ± 0.008 (n=5) |
| Glutamic acid | -11.952 ± 0.243 | -13.950 ± 0.065 |
| | -11.657 ± 0.136 (n=3) | -14.148 ± 0.046 (n=5) |

1) Recommended values on the upper line

2) Average values of *n* measurements on the lower line

得られた $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 値は、推奨値と大体一致している。真空ラインにおいて試料ガスからN₂を回収せずにCO₂のみを精製した場合の $\delta^{13}\text{C}$ 値(‰)は、L-アラニンが -21.620、DL-アラニンが -23.474、グルタミン酸が -14.257と、表1の $\delta^{13}\text{C}$ 値と変化なかった。この結果から、N₂を回収することによる炭素同位体比への影響はないと考えられる。

5. まとめ

名古屋大学年代測定資料研究センターに設置されてあるMAT-252を用いて、窒素安定同位体比の基礎測定を行った。その結果、試料窒素ガス圧に対する[28]のイオン出力には比例関係が見られた。また、試料ガスの[28]のイオン出力が1.6V以上であれば、

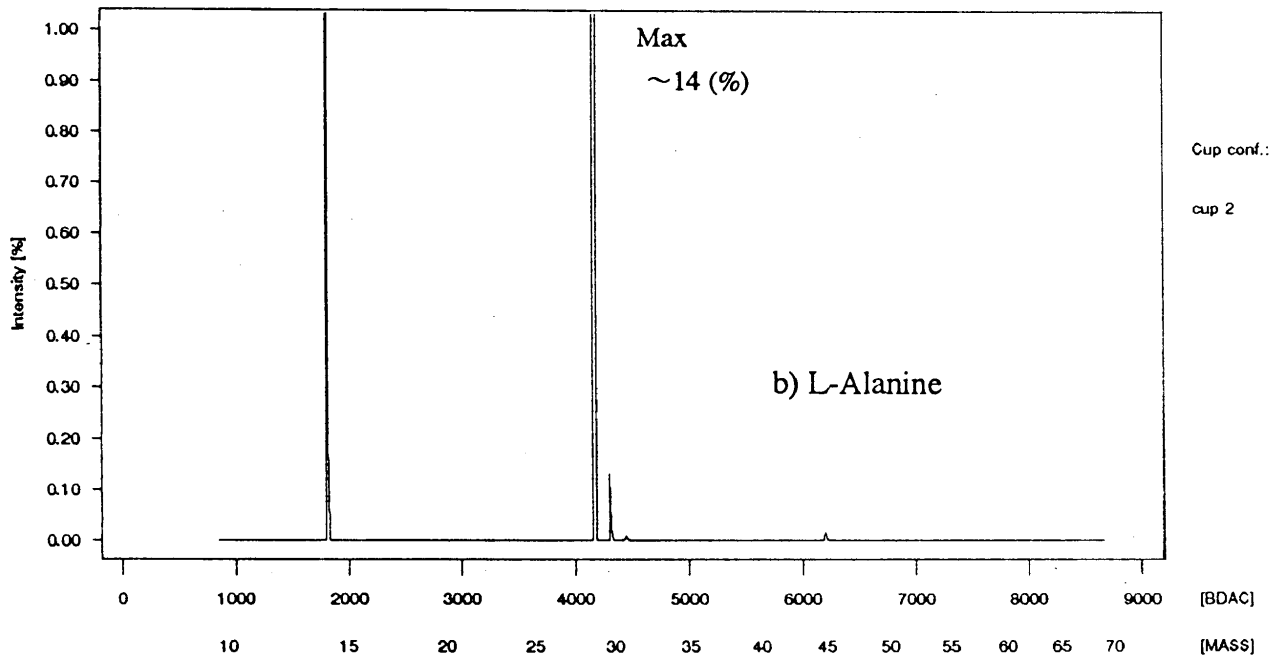
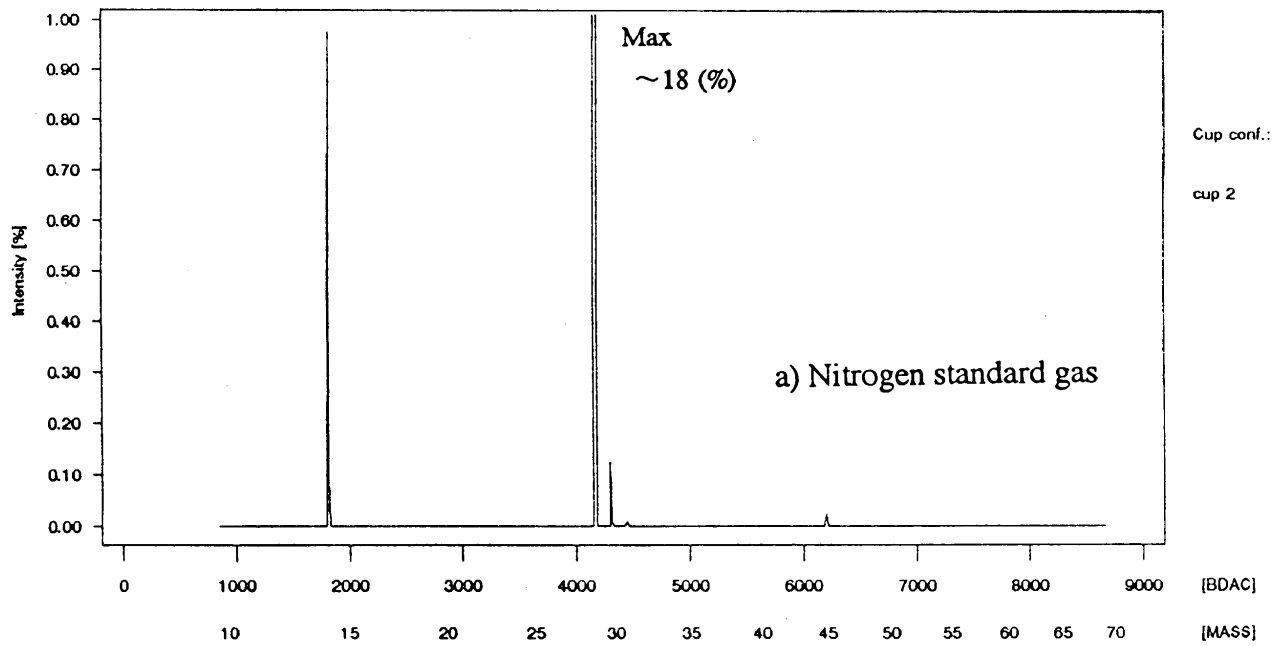


図4 窒素同位体比測定におけるマススキャン図

a) 窒素標準ガス b) L-アラニン

Figure 4 Mass scan of nitrogen isotopic measurements.

a) Nitrogen standard gas b) L-Alanine

イオンの出力比[29]/[28]の出力に対する依存性が非常に低く、標準ガス側と試料ガス側に出力の多少の差が存在しても、測定結果には影響を及ぼさないことがわかった。通常の測定では、標準ガス、試料ガスともに出力2.5V（ガス圧約38mb）の状態での測定を行うように設定した。

また、CO₂精製用の真空ラインで、モレキュラシーブスを用いて簡単に試料ガスからN₂のみを分離・精製可能で、N₂を回収することによる試料の炭素同位体比への影響はないことが確認できた。今後、本報告の結果を踏まえて、哺乳類化石に含まれているコラーゲンの窒素同位体比測定を行っていく予定である。

謝 辞

北海道大学低温科学研究所の中塚武博士には、真空ラインにおける窒素ガスの精製法に関して貴重な助言を頂いた。名古屋大学大気水圏科学研究所の吉岡崇仁博士からは3種類のアミノ酸標準試料の一部を快く分けて頂き、また、気体用質量分析計による窒素同位体比測定に関して、数多くの助言を頂いた。名古屋大学年代測定資料研究センターの池田晃子技官には、窒素標準ガスのガラス製ボトルへの封入、および標準ガス導入ラインの設置に際してお世話になった。記して深く感謝する次第である。

引用文献

- 青木 浩・池田晃子（1996）微量試料による酸素・炭素安定同位体組成測定について。名古屋大学加速器質量分析計業績報告, **VII**, 300-309.
- 青木 浩（1997）名古屋大学年代測定資料研究センター・MAT-252における炭素・酸素の安定同位体組成測定について。名古屋大学加速器質量分析計業績報告, **VIII**, 68 -80.
- 和田秀樹・新妻信明・斉藤常正（1982）超微量試料による酸素・炭素安定同位体比の測定について。静岡大学地球科学研究報告, **7**, 35-50.

**Analytical note of stable nitrogen isotopic measurements
with MAT-252 mass spectrometer
at Dating and Materials Research Center, Nagoya University**

Masayo MINAMI¹⁾, Hiroshi AOKI²⁾ and Toshio NAKAMURA³⁾

1) Dating and Materials Research Center, Nagoya University, Nagoya 464-8602, Japan

2) Graduate school of Science, Nagoya University, Nagoya 464-8602, Japan

Abstract

This paper provides a basic experimental information of stable nitrogen isotopic measurements with MAT-252 mass spectrometer (Finnigan MAT Ltd.) at Dating and Materials Research Center, Nagoya University, and a refining method of N₂ gas from sample gas on vacuum line.

The ion output voltage from 28 collector is directly proportional to N₂ gas pressure. In case that ion output voltage from 28 collector of N₂ gas is more than 1.6V, the ratio of [29]/[28] hardly varies according to the output voltage, and the pressure effect on nitrogen isotopic ratios can be disregarded. The 28 ion output voltage of 2.5V (N₂ gas pressure around 38mb) is recommended on normal measurements.

Only N₂ gas can be separated and refined from a sample gas by means of molecular sieves on vacuum line for refining CO₂. The $\delta^{13}\text{C}$ values do not change by collecting N₂.