

島根大学汽水域研究センターでの活動報告およびCNS元素分析の原理と応用

後藤 隆嗣¹⁾

キーワード：CNS元素分析, C/N比, C/S比,
堆積環境の推定, 酸性水発生リスクの評価

1. はじめに

平成26年11月1日～平成27年3月31日の期間、筆者は蒜山地質年代学研究所から島根大学汽水域研究センターへ出向し、有期雇用研究員として勤務した。汽水域研究センターでは宍道湖・中海の水質調査、底生生物の染色を行うローズベンガル処理、軟X線写真の撮影、CNS元素分析など様々な作業を行う機会が得られたが、その中で「CNS元素分析」に多くの時間を費やした。CNS元素分析は試料中の有機元素を定量する分析手法で、堆積環境の推定などに非常に有用である。その原理は非常にシンプルで、きちんとした測定手順を踏めばデータとしての信頼性も高い。また、島根大学汽水域研究センターが所有するCNS元素分析装置は1ターンに最大100試料もの測定が可能である。このため需要さえあれば、新たな業務として展開できる可能性がある。そこで今回、汽水域研究センターで学んだCNS元素分析の原理と作業手順を本稿に解説し、実際の利用例の提示と当社既存の分析項目を併用させた新業務の展望について紹介する。

2. CNS元素分析

2.1. 概要

有機元素分析 (Organic Elemental Analysis) は有機化合物中のC (炭素), H (水素), N (窒素), S (硫黄), ハロゲン (F: フッ素, Cl: 塩素, I: ヨウ素, Br: 臭素) を定量する分析方法で、有機元素分析の1様式であるCNS元素分析ではこのうち、C (炭素), N (窒素) およびS (硫黄) の定量を行う。

2.2. 原理

CNS元素分析は有機元素を燃焼してガス化させた後、ガスクロマトグラフ法に基づき測定を行う。ガスクロマトグラフ法は分配や吸着を利用してガスを選別、分離した後、個別に測定する方法である。対象とするガスは下記の測定系を経て測定される (図1)。

- (1) 有機元素を含む試料に対し酸化触媒を用い純酸素で燃焼、酸化させる。この時、燃焼ガスとして N_2 , NO_x (窒素酸化物), CO_2 , H_2O , SO_2 が発生する。
- (2) 還元銅を用いて、酸化窒素の還元や発生した過剰酸素を除去する。この時点で、 N_2 , CO_2 , H_2O , SO_2 が残る。
- (3) 過塩素酸マグネシウムを用いて水蒸気を吸収する。この時点で、測定対象である N_2 , CO_2 , SO_2 が残る。
- (4) 充填剤の入った分離カラムの通過により各ガスを分離する。
- (5) 検出器でガスを検出、測定する。

2.3. 作業手順

CNS元素分析に必要な作業手順は次の通りである。(1) 凍結乾燥, (2) 粉末化, (3) 秤量, (4) 塩酸処理, (5) 測定用コンテナの作製, (6) 測定, (7) ピーク補正, (8) 再計算。なお、島根大学汽水域研究センターではCNS元素分析装置としてThermo Finnigan社製のFlash EA 1112を使用した。また、装置のコントロール・ソフトウェアと

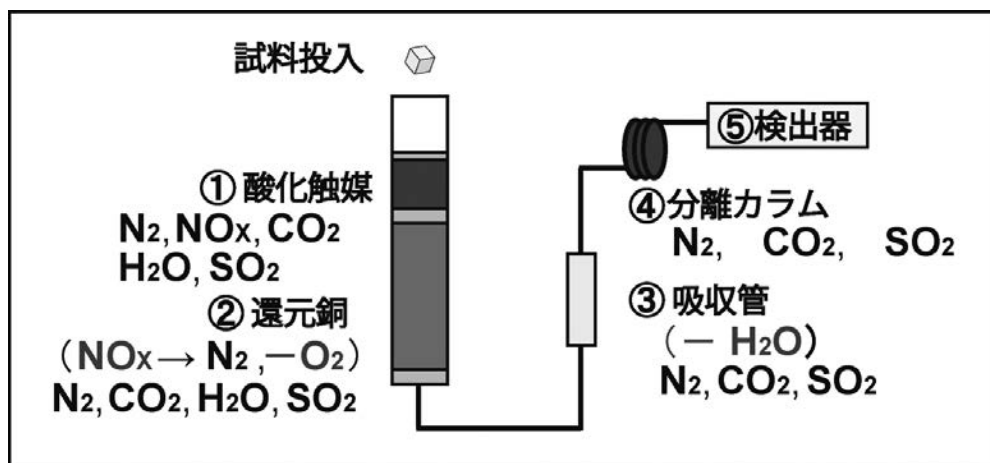


図1 CNS元素分析における測定の流れ。

して Eager 300 を用いた。以下に各作業手順の目的および詳細を記述する。

(1) 凍結乾燥

特に未固結のコア試料などに対して、吸着した水分を除き手順 (2) 粉末化が行えるようにする。

(2) 粉末化

測定する試料の均質化を目的とする。測定試料を瑪瑙乳鉢で粉末状になるまで磨り潰す。粉末化した試料は葉さじを用い、ポリキャップ付きマイクロチューブなど無機物の容器に入れ保存する。

(3) 秤量

試料を分析装置に入れ燃焼させた際、燃え残りや測定ガスの不足を防ぐ目的で行う。必要量は試料によって異なるが、慣習的に電子天秤で約 10mg の秤量を目安とする。また、手順 (4) 塩酸処理を行うため、銀製固体用コンテナを秤量の容器として使用する。

(4) 塩酸処理

全有機炭素濃度 (TOC) を測定する際、試料中の無機炭素 (生物の殻等) の除去を目的とする。秤量した試料が入った銀コンテナに 1 規定の塩酸を適量加え 110°C のホットプレート上で約 30 分蒸発固化させる。約 30 分後再び塩酸を滴下し、発泡するようであれば 30 分後に再度滴下する。この作業を発泡しなくなるまで繰り返す。滴下時に発泡しなければ、約 2 時間蒸発固化させた後回収する。

(5) 測定用コンテナの作製

CNS 元素分析装置で測定するための試料の整形、加工を目的とする。CNS 濃度不明の測定試料 (以後、未知試料と呼ぶ) 以外に、検量線作成のための標準試料および燃え残りやピークの有無を確認するバックグラウンド試料を作製する。標準試料には BBOT (2,5-Bis (5-tert-

butylbenzoxazol-2-yl) thiophene) を用い、未知試料 10 試料おきに 1 回測定する。

未知試料と標準試料の整形、加工は同じ作業手順で行う。初めにピンセット 2 本を使い試料の入った銀コンテナの出口を封入する。封入後は、ピンセットでコンテナを潰しサイコロ状に整形する。その後、錫製固体用コンテナに整形した銀コンテナを入れ、同様に出口を封入、サイコロ状に整形する。錫コンテナは燃焼時に錫の酸化熱を利用し燃焼温度を上げる目的で使用する。燃え残り確認用のバックグラウンド試料は、空のコンテナで同様の手順を踏む。コンテナ内部は空なので、燃え残りがなければガスは発生せず、ピークは検出されない。

(6) 測定

試料燃焼により発生したガスを熱伝導検出器で測定する目的で行う。島根大学汽水域研究センターの CNS 分析装置、Flash EA 1112 の付属機器および内部機器を示す (図 2)。

装置左側上部に設置されたオートサンプラーは測定開始後、一定時間ごとに 1 試料ずつ装置内部に試料を落下させる (図 2)。オートサンプラーから落下した試料は装置左側の炉の部分で燃焼する (図 2)。炉の内側には酸化触媒、還元銅を充填させた石英管をセットする (図 1, 2)。燃焼ガスは、石英管から装置右側手前の吸尿管を通過し、奥に設置された分離カラムを経て検出器で検出される (図 1, 2)。測定時には、発生したガスを検出器まで運ぶため系内に常にヘリウムガスを流す。また、燃焼時は試料中の有機元素を酸化させるため酸素を添加する。

(7) ピーク補正

熱伝導検出器により検出されたガスのピーク面積の補正を目的とする。CNS 含有量が判明している標準試料を用い、ピーク面積と含有量との検量線を引く。内挿域に未知



図2 島根大学汽水域研究センターが所有する CNS 分析装置, Flash EA 1112 の付属機器および内部機器。

試料のピーク面積が求めれば、対象とする試料の CNS 含有量は高精度で検定できる。しかしながら、測定直後のピーク面積は、ピーク開始および終了部分がきちんと設定されていないことが多い。そのままの状態では測定されたガスを正確に定量できないため、手動でピーク面積を補正する。

(8) 再計算

ピーク面積補正後、CNS 含有量の定量を目的とする。

2. 4. 応用例

CNS 元素分析の利用例として「堆積環境の推定」および「酸性水発生リスクの評価」について紹介する。

2. 4. 1. 堆積物の供給源および堆積環境の推定

全有機炭素/全窒素比 (C/N 比) は堆積物の供給源を推定する指標として有用とされる (例えば, Müller and Suess, 1979; Sampei *et al.*, 1994; 亀井ほか, 2002)。一方, 全有機炭素/全硫黄比 (C/S 比) は堆積物の堆積環境を推定する指標として有用とされる (例えば, Berner, 1982; Berner and Raiswell, 1984; Morse and Berner, 1995; Sampei *et al.*, 1997)。

C/N 比は堆積物に含まれる有機物が海成か淡水成であるか判断する指標となる。これは、陸上高等植物はセルロースやリグニンのような N を含まない有機物が主体であり、陸上高等植物由来の有機物を多く含む淡水成有機物の C/N 比は、相対的に海成有機物の C/N 比よりも高くなるためである。海成の有機物は主に動植物プランクトンに由来し、淡水成の有機物は植物プランクトンおよび陸上高等植物に由来する。既存の研究報告から、動植物プランクトン由来の有機物の C/N 比 (重量比) が約 6~7 に対し、陸上高等植物では 15 以上を示すとされる (中井ほか, 1982; 亀井ほか, 2002 など)。

C/S 比は堆積環境が淡水成、汽水成あるいは海成か判断する指標となる。堆積物中の S は海水中に含まれる硫酸イオンが還元・固定されたもので淡水成堆積物中にはほとんど含まれない。このため、淡水成の堆積物の C/S 比は相対的に高い。一方、汽水域では水が滞留し底質が嫌氣的、還元的環境になりやすい。還元的環境下では硫酸還元細菌の働きにより有機物と硫酸イオンから硫化水素が生成される。硫化水素は底質中の鉄化合物や鉄イオンと反応して硫化鉄化合物が生成される。このため、汽水成の堆積物の C/S 比は相対的に低い。海成の堆積物はその中間である。既存の研究報告から、淡水成堆積物の C/S 比は 5 以上、汽水成堆積物では C/S 比は 1.1 ± 0.4 、標準的な海生堆積物の C/S 比は 2.8 ± 0.8 とされる (亀井ほか, 2002)。

2. 4. 2. 酸性水発生リスクの評価

株式会社エイト日本技術開発の研究を引用して紹介する (磯野, 2010: 中国地質調査業協会ウェブサイト)。この研究ではトンネル掘削岩等から全硫黄濃度を測定し、酸性水発生リスクの評価を行っている。引用元に掲載された泥岩~泥質片岩用硫酸発生岩推定グラフを示す (図 3)。グラフは過酸化水素を用い岩石試料中の黄鉄鉱を強制的に酸化さ

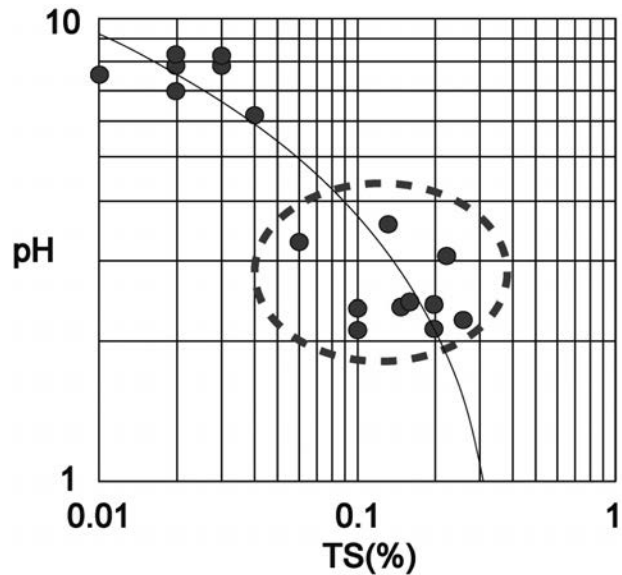


図 3 全硫黄濃度 (TS) と pH 値の試験結果. 磯野 (2010) による中国地質調査業協会ウェブサイトに掲載された CNS 元素分析の図-2 を一部改変。

せた時、試料中の全硫黄濃度の値が高いと pH の値が低く酸性となることが示されている。黄鉄鉱は海生起源の堆積岩などに含有される鉱物であるが、トンネル掘削などで黄鉄鉱が地下の還元的環境から酸化的環境にもたらされると硫酸が発生する。硫酸が発生すると岩石が保有してきた有害金属の溶出を促進することがある。掘削岩は盛土材などに適用できれば都合が良いが、有害金属が溶出する場合、環境的な観点から盛土材には適さない。CNS 元素分析では全硫黄濃度を測定することで、酸性水を発生させる可能性の高い地盤材料を事前に把握する事が可能となり、掘削岩が盛土材に適しているかどうかの検討が行える。

3. 今後の展望

紹介した 2 つの利用例を基に、今後 CNS 元素分析を当社の業務として展開できないか検討する。

「堆積環境の推定」は、古環境変遷および近年の環境変化を調査している研究機関に対して需要があると考えられる。汽水域研究センターでは、採取されたコア試料を層準ごとに区分し、CNS 元素分析を行うことでコア試料採取地域の環境変遷を推定した。業務としては、上記のような作業内容を多くの研究機関から受注する事が望ましい。

「酸性水発生リスクの評価」は公共施設拡張のためトンネル掘削などを行う際に出る掘削岩の環境的な評価として、インフラ整備を請け負う企業に対して需要があると考えられる。この場合、長期的な仕事を請け負う企業からの受注が得られれば、継続的に業務として受注できる可能性はある。しかしながら、それには当社に依頼したいと思わせるような独自性の強調が必須となる。そこで今回、独自性の一案として「分析作業の一元化」について提示する。

分析作業の一元化について「酸性水発生リスクの評価」

を例に解説する。作業の流れとしては、まず、「CNS 元素分析」を網羅的に実施し硫黄の含有量を判定する。硫黄の含有量が多いものは「鏡下観察」による黄鉄鉱を含めた岩石試料の鑑定、さらに、実際に黄鉄鉱を多く含むものは「EPMA」による有害元素の測定を行う。当社の年代学グループは「鏡下観察(モード分析, 画像解析)」、「EPMA」、「全岩分析(硫黄)」、「強熱減量」を用いて試料中の黄鉄鉱の量を定量的に評価する業務を行った経験がある。そのため、これらの手法と「CNS 元素分析」を併用して行う事で、試料中の黄鉄鉱の量を高精度、高確度での評価を行える可能性がある。これらの手法の併用は、一般的にはいくつかの分析機関の協働が必要であるが、当社では一元的に実施可能なため、当社独自の営業項目として展開できる可能性がある。

4. おわりに

様々な分析を併用して実施できるという強みを生かすことが、他社との差別化を図る重要な手段となると考えられる。この点を踏まえて今後、宣伝、営業を行っていきたい。また、その他の利用例についても考え、実施していくことで、より汎用性の高い業務が行えると考えられる。

謝辞

執筆にあたり当社の郷津知太郎博士には、従来の業務内容と絡めた、CNS 元素分析を用いた業務展開についての方針を示していただいた。また、ご提案内容の一部を本文に記載させていただいた。島根大学の瀬戸浩二准教授には CNS 元素分析の測定について丁寧に指導していただいた。末筆ではありますが、ここに記して厚くお礼申し上げます。

引用文献

- Berner, R. A. (1982) Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: Its geochemical and environmental significance, *American Journal of Science*, **282**, 169-177.
- Berner, R. A. and Raiswell, R. (1984) C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology*, **12**, 365-368.
- 磯野陽子 (2010) C.N.S 元素分析. わかりやすい地質百科, 中国地質調査業協会ウェブサイト, <http://www.chugoku-geo.or.jp/geology/skill/001>, 2015/05/11.
- 亀井健史・石原廣和・近藤英昭 (2002) 全硫黄, 全窒素, 全有機炭素からみた高岡平野完新世堆積物の堆積環境評価. *応用地質*, **43**, 35-42.
- Morse, J. W. and Berner, R. A. (1995) What determines sedimentary C/S ratios? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 1073-1077.
- Müller, P. J. and Suess, E. (1979) Productivity, sedimentation rate, and sedimentary organic matter in the oceans-I. Organic carbon preservation. *Deep Sea Research*, **26**, 1347-1362.
- 中井信之・太田友子・藤澤 寛・吉田正夫 (1982) 堆積物コアの炭素同位体比, C/N 比および FeS₂ 含有量からみた名古屋港周辺の古気候, *古海水準変動. 第四紀研究*, **21**, 169-177.
- Sampei, Y., Matsumoto, E., Kamei, T. and Tokuoka, T. (1997) Sulfur and organic carbon relationship in sediments from coastal brackish lakes in the Shimane peninsula district, southwest Japan. *Geochemical Journal*, **31**, 245-262.
- Sampei, Y., Yomura, H., Otsuka, M., Yoshida, K. and Suzuki, N. (1994) Decomposition of organic matter and the organic carbon content of sediments in Lake Shinji, southwest Japan. *Earth Science*, **48**, 317-332.

2015年5月11日受付, 2015年6月29日受理.