

広がる安定同位体ガスの応用と将来の展望

環境測定の精度を向上させるためのガス

¹園部 淳、¹伊佐治 恵、²トレーシー・ジャクシアー

¹エア・リキード ラボラトリーズ, つくば

²エア・リキード デラウエア リサーチ & テクノロジーセンター, 米国



発表の内容

- 1 安定同位体とは？
- 2 地球気候の変化
- 3 環境測定における誤差をできる限り少なくする方法
- 4 食品分野への応用例

安定同位体とは？

- 同位体は同じ元素で原子核中の陽子数が同じで中性子数がことなるもの、同じ元素で原子量(重さ)がことなるものと定義される
- 自然界に存在するほとんどの元素に同位体が存在し、その大部分は放射線を放出したりせず、長期にわたって安定している
- 水素の場合、軽いものから重いものまで様々な重さの分子が存在する



水素の同位体: 重水素、三重水素

安定同位体ガスの様々な分野への応用

— ガスの安定同位体比は自然のバーコードのようなものです —

● 化合物の組成

● 原産地の場所

δ C13
O18
N15
H2

主な同位体ガスの応用は以下の市場で検討されている

地球科学



オイル&ガス
油田の質、特性



環境
汚染と気候変動



食品
信頼性の立証、食品
の起源



医療
代謝、薬物の起源、
ドーピング



CO₂安定同位体の標準物質

• 同最も存在度の高い同位体を分母に取った存在比(安定同位体比:R)を用いて δ 値で表す

• $\delta^{13}\text{C}$: $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$,

• $\delta^{18}\text{O}$: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

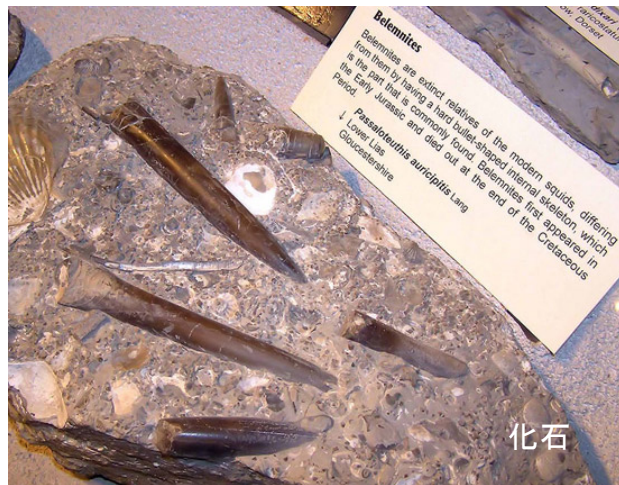
• 標準物質は国際原子力機関が提供する、南カロライナ白亜紀PEE DEE層ベレムナイト化石とリン酸を25°Cで反応させたときに発生するCO₂とする

• 発生したCO₂中の安定同位体比($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$)の値は決まっている

$$\delta = \left[\frac{R_{sa}}{R_{st}} - 1 \right] \times 1000 \text{ (‰)}$$

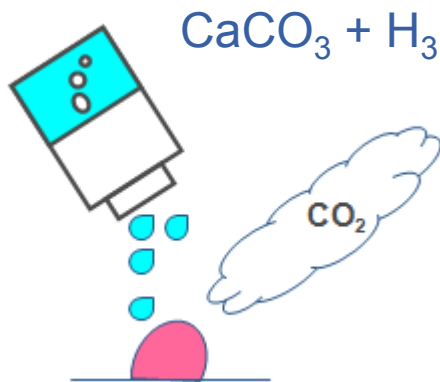
R_{sa}: $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in sample

R_{st}: $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ standard material



標準ガスの発生方法

- 国際原子力機関 (IAEA) から配布される炭酸カルシウムとリン酸を反応させて発生するCO₂が基準となる
- 発生したCO₂の $\delta^{13}\text{C}$ 、および $\delta^{18}\text{O}$ 値は以下のように定義されている



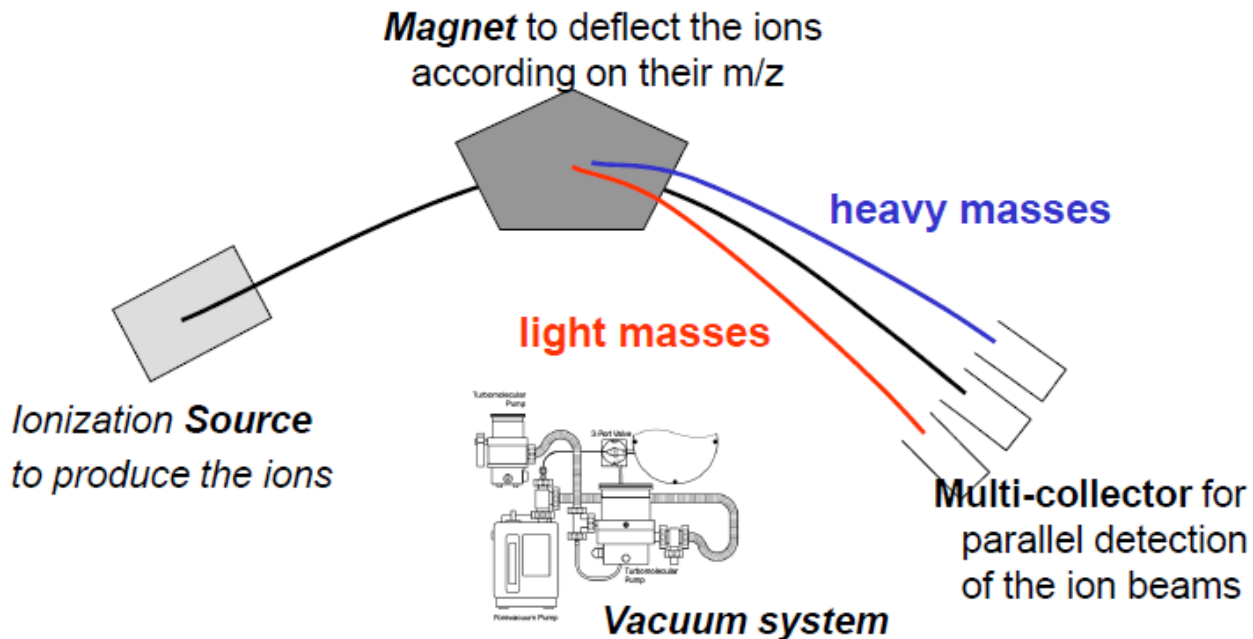
国際原子力機関が定義した同位体比 (603)

	Assigned value	Combined standard uncertainty at 1 σ -level
$\delta^{13}\text{C}$, ‰ on the VPDB $\delta^{13}\text{C}$ scale	+2.46	± 0.01
$\delta^{18}\text{O}$, ‰ on the VPDB $\delta^{18}\text{O}$ scale	-2.37	± 0.04

同位体比質量分析装置：磁場セクター型



サーモフィッシャー
MAT 253
(SIRMS)



1

地球の気候変動

地球気候の変動を理解するため

- 温室効果ガスの長期間、そして高い精度の測定は地球環境の変動を理解するために必要なことである

地球規模の観測は気候と気候変動を観測することが必要で信頼できる測定技術が不可欠である

安定同位体標準ガスは低い不確かさとトレーサビリティが与える一貫性、WMOと要求事項を満たす国際比較を通して信頼性を確保する

CO₂の測定

- 非分散型赤外分光 (NDIR)とキャビティリングダウン分光計 (CRDS)は、大気中のCO₂を計測するための有名な方法です
- もしCO₂と雰囲気ガスの同位体比がサンプルと違っていた場合、計測誤差が生じる可能性がある



NDIR: LI COR, Li-7000

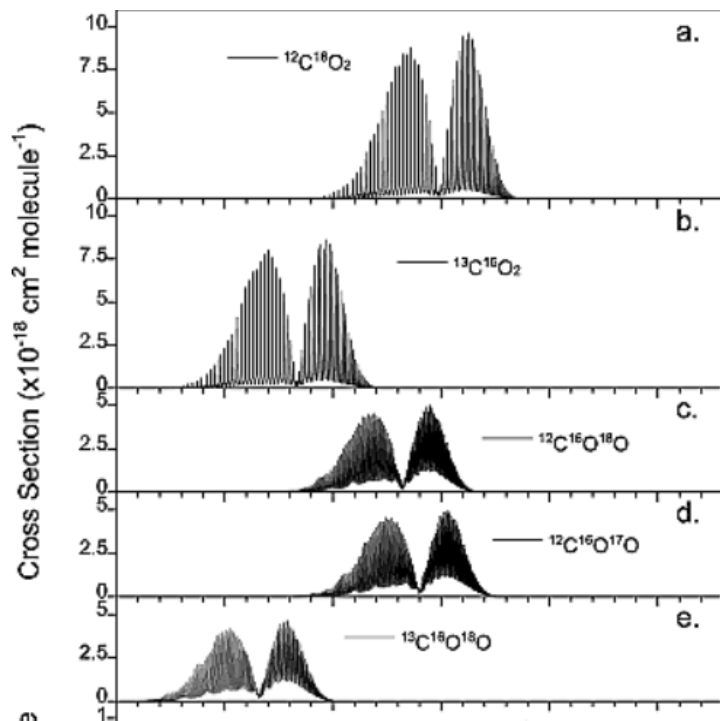


CRDS: Tiger Optics, MTO

CO₂計測

- 多くのCO₂アイソトポマーが存在する
 - ¹³C¹⁶O¹⁶O, ¹³C¹⁶O¹⁸O, ¹³C¹⁸O¹⁸O, ¹²C¹⁶O¹⁶O, ¹²C¹⁶O¹⁸O, ¹²C¹⁸O¹⁸O
- それぞれのアイソトポマーは違った吸収帯をもつ
 - NDIRとCRDSは¹²C¹⁶O₂の吸収線を利用しており、それらは他の吸収線に対しても影響を与える
 - NDIR: 分光バンド帯フィルターで¹²C¹⁶O₂のみを通過させる
 - CRDS: キャビティは¹²C¹⁶O₂のみに調和される

CO₂にはいくつかの同位体が存在する



•大気中のCO₂は多くのアイソポマーがある

- 合成空気は違った同位体の特徴をもつ
- 天然に存在する同位体比と同じCO₂を校正ガスに使用しているのか？
- 合成空気は天然に存在する同位体比と同じCO₂を含んでいるのか？

Y. Tohjima et al., *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2009

CO₂の起源

- 校正ガスに使用されるCO₂の起源

- 石油製錬

- ¹³C = -40 ‰

- ¹⁸O = -24 ‰

- 天然 CO₂

- ¹²C = -3 ‰

- ¹⁸O = -6 ‰

- エチルアルコール処理工場からの副産物

- ¹³C = -11 ‰

- ¹⁸O = -3 ‰

- アンモニア工場からの副産物

- ¹²C = -44 ‰

- ¹⁸O = -27 ‰

- 同位体比は製造工程に依存する

地球気候の変動を正しく理解するため

•CO₂測定は主要要素の制御が必要になる

- 校正ガス
- 雰囲気ガス
- 分析装置



2

環境測定における分析誤差を 最小にする方法

対流圏に存在する天然空気

- 合成空気と天然空気

- 合成空気は大気の天然空気と違った同位体濃度である

- 標高2,300mの場所で天然空気を採取

- 天然空気はその場でシリンダー充填
 - 米国海洋大気庁 (NOAA) が開発した技術を使用
 - エア・リキードが所有



ガスの特徴

- 保証するために適した新しい標準物質の開発
 - 大気レベルのCO₂
- 目標とする不確かさ
 - 世界気象機関(WMO)のデータ品質目標値: 0.01 -0.05% 相対値
- 微量ガスを含む製品
 - アルファガスナチュラルエアー
 - 正確な同位体比: ¹³C/¹²C for CO, CO₂, CH₄ (N₂O, SF₆)

GAW, ICOS, およびNOAAで評価されている

GAW: Global Atmosphere Watch (全球大気監視計画)

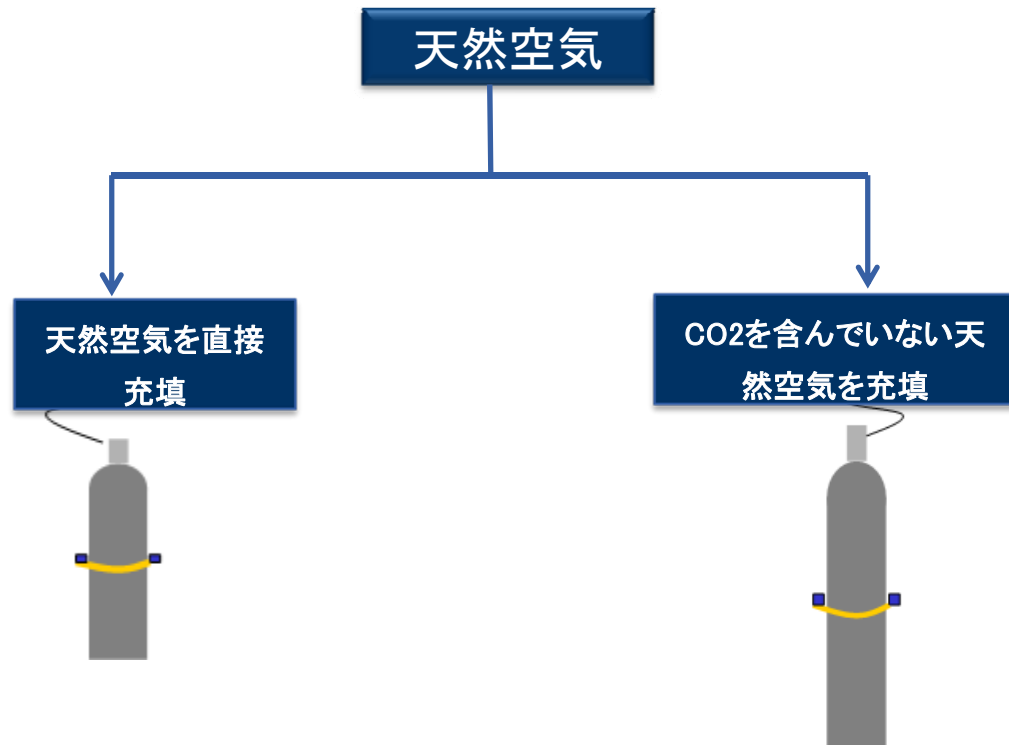
ICOS: Integrated Carbon Observation System (統合的炭素循環観測システム)

NOAA: National Ocean and Atmospheric Administration (アメリカ海洋大気庁)

天然空気：アルファガスナチュラルエアー

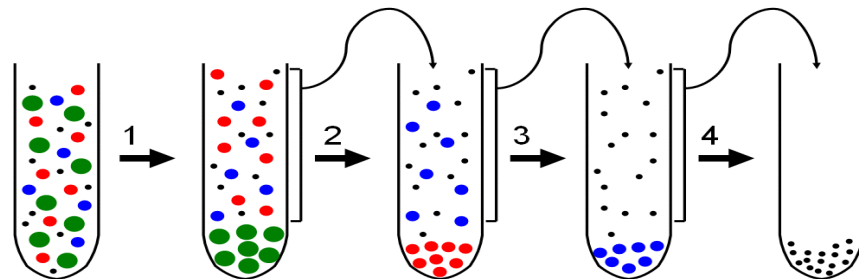
- 天然空気の特徴

- 充填前に水を選択的に除去
- CO₂のみを選択的に除去する精製工程



移充填中の同位体分別

- それぞれの同位体の分別がガスの移充填で起こっているのか？
 - 質量の違いが分別を起こしているのか？それぞれの同位体ガスの重さの違いが分別を起こす主な理由？
- 同位体比は調整することが可能なのか
 - それぞれの同位体が均一に混合しているのだろうか



マニホールド工程

• 同位体の分別におけるガス充填工程の影響

- シリンダーからいくつかのマニホールドを介して違うシリンダーにガスを移充填をする
- 移充填に使用されるバルブ、圧力調整器、あるいはシリンダー間の距離などの影響
- シリンダーと移充填したシリンダーのガスの均一性



直接充填とマニホールドを介した充填：メタン

マニホールドとシリンダーの位置、シリンダーから直接移充填

	$\delta^{13}\text{C}$ Methane						$\delta^2\text{H}$ Methane					
	#1	#2	#3	avg	stdev	RSD	#1	#2	#3	avg	stdev	RSD
Direct 1	-40.4	-40.4	-40.5	-40.4	0.06	0.14%	-59	-59	-59	-59	0.00	0%
Direct 2	-40.5	-40.5	-40.5	-40.5	0.00	0%	-60	-59	-59	-59.3	0.58	0.97%
Manifold 1	-40.5	-40.4	-40.4	-40.4	0.06	0.14%	-58	-58	-58	-58	0.00	0%
Manifold 2	-40.4	-40.5	-40.3	-40.4	0.10	0.25%	-59	-60	-59	-59.3	0.58	0.97%
Manifold 3	-40.4	-40.4	-40.4	-40.4	0.00	0%	-59	-61	-50	-60	1.00	1.67%
Pooled				-40.4	0.06	0.15%				-59.1	0.83	1.41%

濃度の均一性: N₂O

- 同じバッチからシリンダーに充填したあとの同位体比は同じである
 - $^{15}\text{N}_2\text{O} / \text{N}_2^{18}\text{O}$

	$\delta^{15}\text{N}$ avg	$\delta^{15}\text{N}$ stdev	$\delta^{18}\text{O}$ avg	$\delta^{18}\text{O}$ stdev
A1	0.063	0.039	-3.143	0.067
A2	0.057	0.049	-3.152	0.045
A3	0.056	0.042	-3.140	0.064
Total	0.058	0.043	-3.145	0.059

- 分別はシリンダー充填中に問題とならない

濃度の均一性:メタン

- シリンダーから小分けしたシリンダーに移充填
– ^{13}C in CH_4

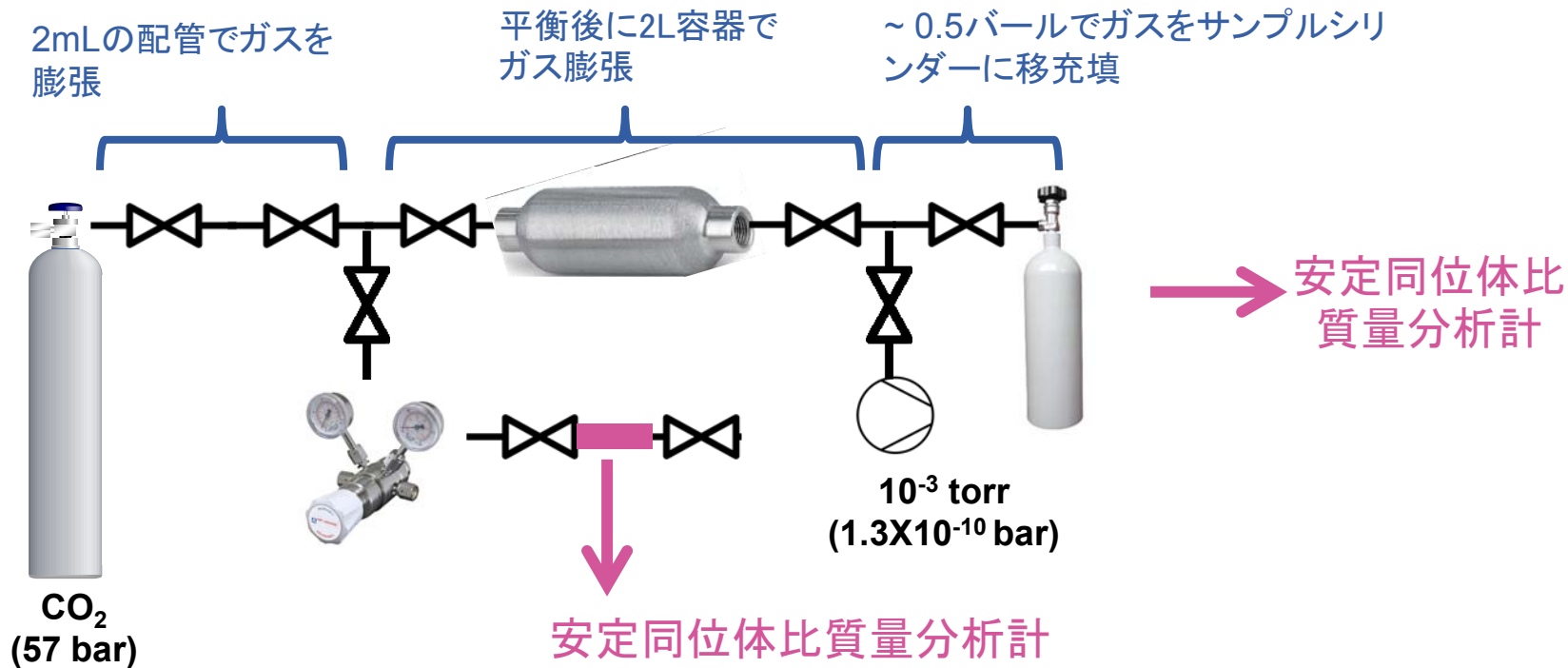
シリンダー		移充填	移充填したシリンダー	
$\delta^{13}\text{C}$ in CH_4			$\delta^{13}\text{C}$ in CH_4	
1	-36.5	→	1	-36.4
2	-36.3		2	-36.9
3	-36.6		3	-36.7
Avg	-36.5		Avg	-36.7

3

高精度な同位体測定のため 適切な調圧器の選択

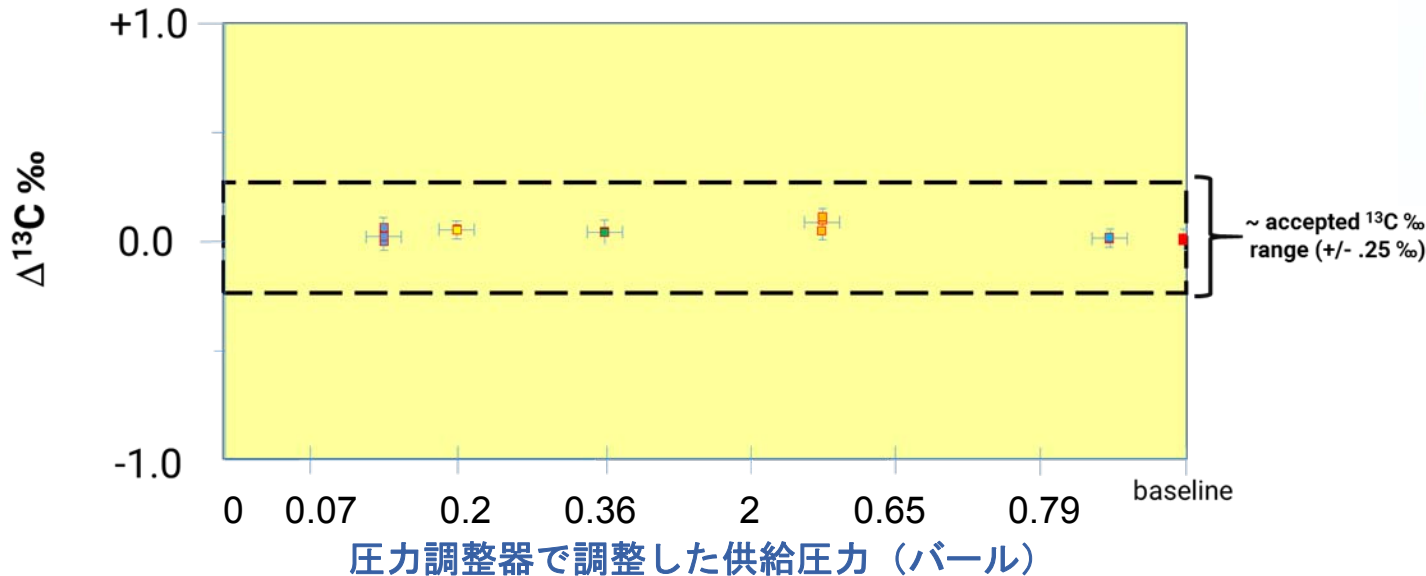
調圧器

•実験設備



圧力調整器：二段減圧式

供給圧力の違いによる炭素安定同位体比への影響



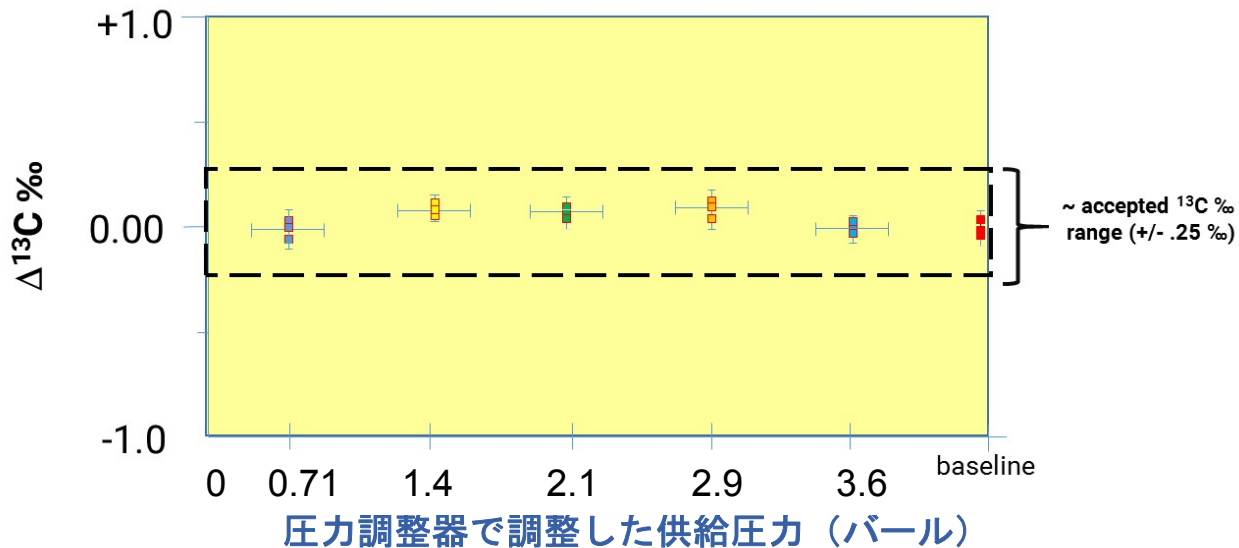
使用した圧力調整器

~ accepted $^{13}\text{C} \text{‰}$ range (+/- .25 ‰)

$\Delta^{13}\text{C} \text{‰}$ は流量を制御したとき、また制御していないときの同位体比の違いを示す

圧力調整器：一段減圧式

供給圧力の違いによる炭素安定同位体比への影響

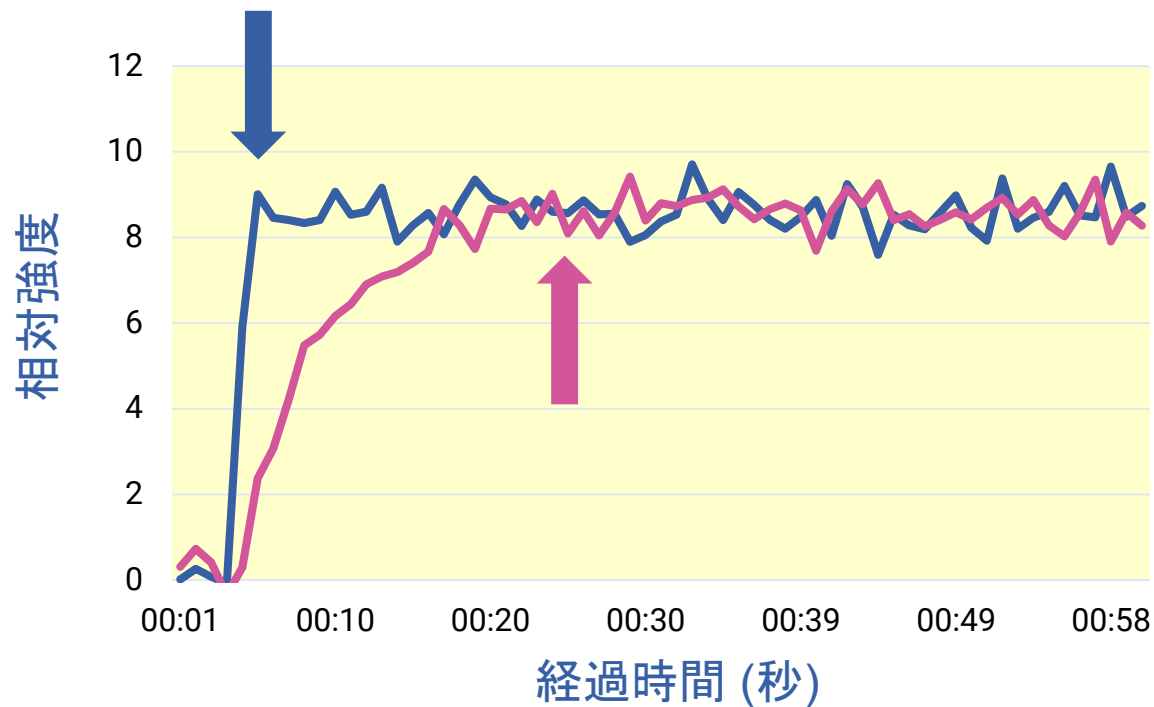


使用した圧力調整器

$\Delta^{13}\text{C}$ ‰ は流量を制御したとき、また制御していないときの同位体比の違いを示す

調圧器の違いによる濃度の安定性

CO₂ (2L/min) 濃度をFTIRで連続測定



理想の圧力調整器

- 評価した圧力調整器で同位体分別現象は観察されなかった
- 二段式減圧＋ピストンによる圧力調整器を推奨
- 調整器内のデッドボリュームが非常に小さい
- 早く濃度が安定する



安定同位体ガスの能力

- 特別な組成を持つ混合ガスー 核となる技術
- 組成物の同位体比が特徴となる
- 同位体比は操作することが可能
- 世界中で研究、製造、および管理をしております

4

安定同位体の食品偽装や産地 判別への応用

食品偽装や産地判別への応用

■食品偽装

- ・ 禁止物質の添加を判定
- ・ 高価値の製品に転嫁される低価値の原料



蜂蜜に添加される異性化糖



原産地の不実表示



シヨ糖の添加

食品の偽装

- ショ糖や転化糖の添加
- 虚偽の原産地
- 光合成の経路の違いによる炭素同位体比の違い



C₃ 植物

低い ¹³C / ¹²C 比
小麦粉、オレンジ、顕花植物

C₄ 植物

高い ¹³C / ¹²C 比
ショ糖、コーンシュガー

食肉の原産地特定

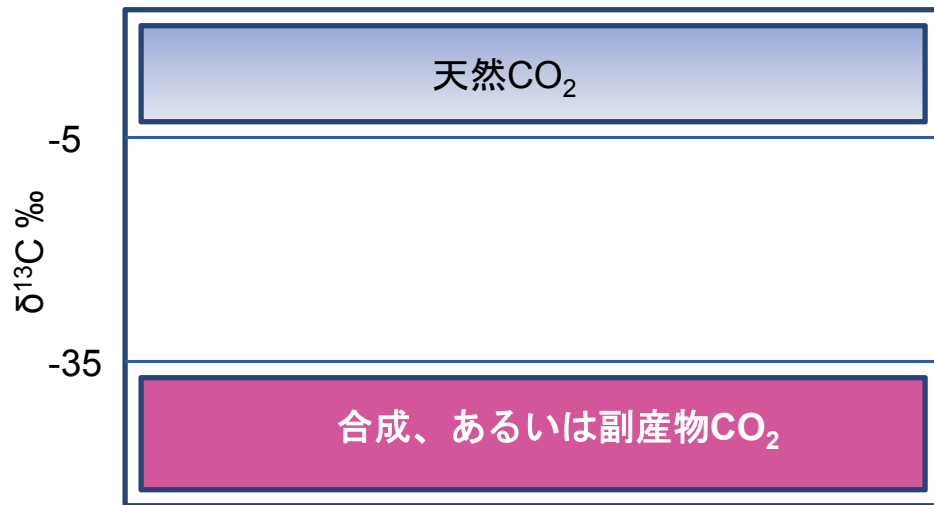
•それぞれの光合成代謝系が異なることから、同じ地域で生息していても光合成産物中の各元素の同位体比が異なる

	C3植物	C4植物	CAM植物
光合成代謝系	還元型 ペントース リン酸回路	ジカルボン酸 回路	ベンケイソウ型 有機酸代謝
$\delta^{13}\text{C}$ 値の範囲 (%)	-20 ~ -30	-10 ~ -15	-15 ~ -25
代表的植物	米、麦、 イモ、レンゲ	トウモロコシ、 サトウキビ	パイナップル、 リュウゼツラン

オーストラリア：牧草（C3植物）
アメリカ：とうもろこし（C4植物）

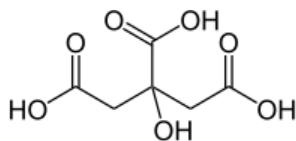
炭酸水に含まれる二酸化炭素の起源

- 炭酸水に含まれる炭酸の由来を判定する
- CO₂中の炭素、および酸素の安定同位体比を測定することで、天然、あるいは人口的に加えて製造したのか、判定することができる

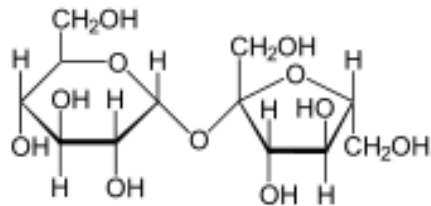


ジュース

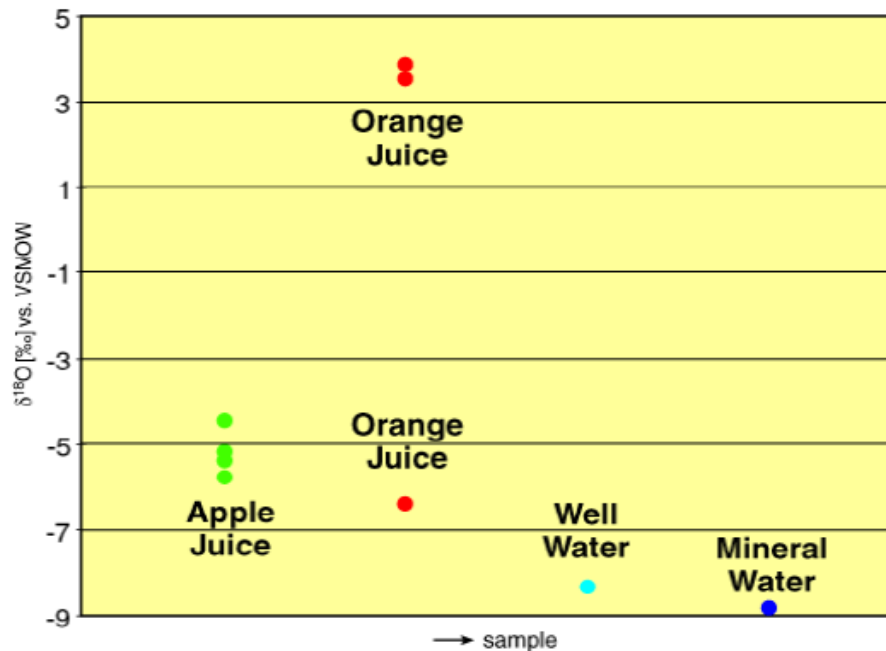
- 甘味料としてシヨ糖、クエン酸、あるいは異性化糖が含まれている場合がある



クエン酸



シヨ糖



テキーラ

・リュウゼツ蘭からメキシコで独占生産されたものをテキーラと定義する



・テキーラ原料

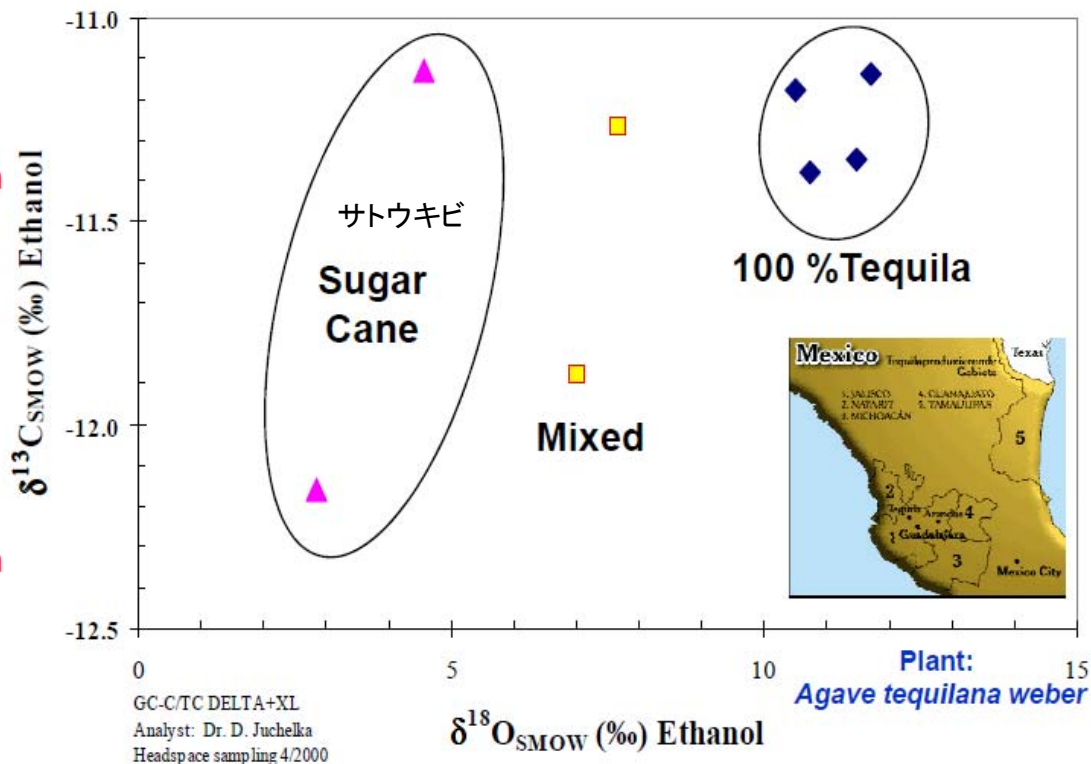
- メキシコにおける5産地で独占的に生産されたもの
- ジャリスコ Jalisco
- ナヤリト Nayarit
- ミコアカン Michoacan
- グアナフアト Guanajuato
- タマウリパス Tamaulipas



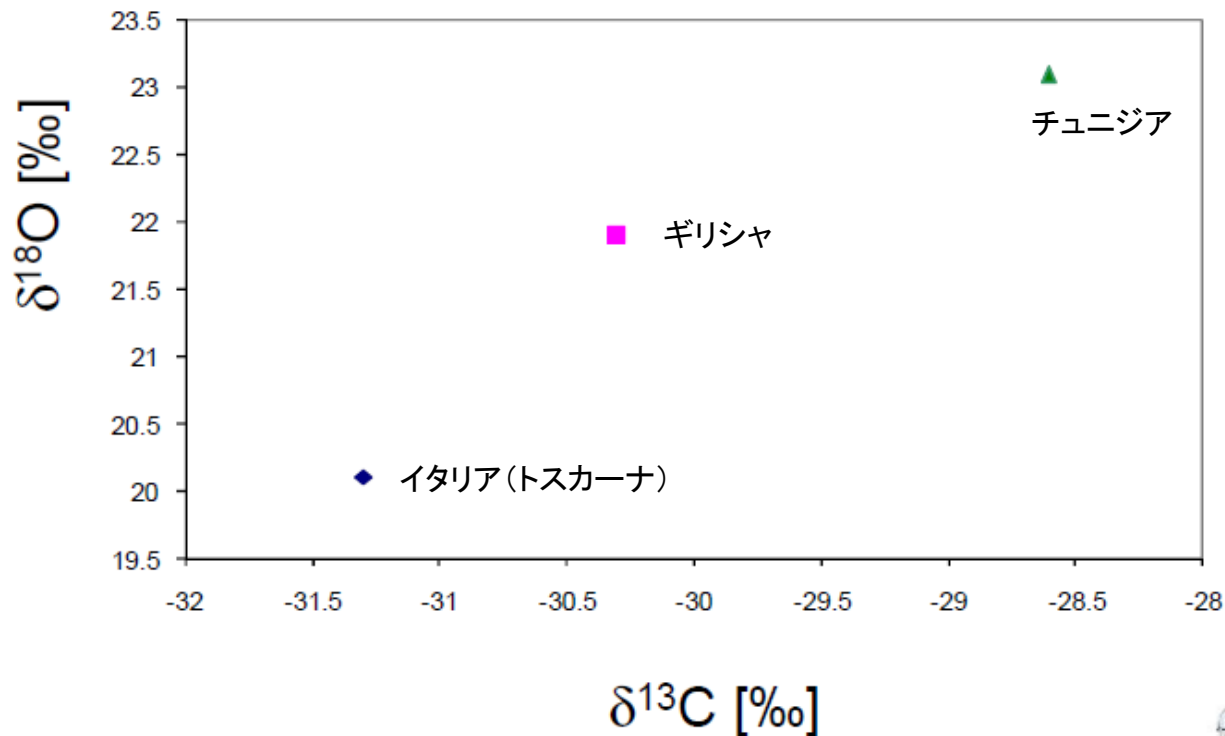
安定同位体比分布: テキーラ

$\delta^{13}\text{C}$:
Enzymatic
Fractionation
of Isotope
Ratios

$\delta^{18}\text{O}$:
Physical
Fractionation
of Isotope
Ratios

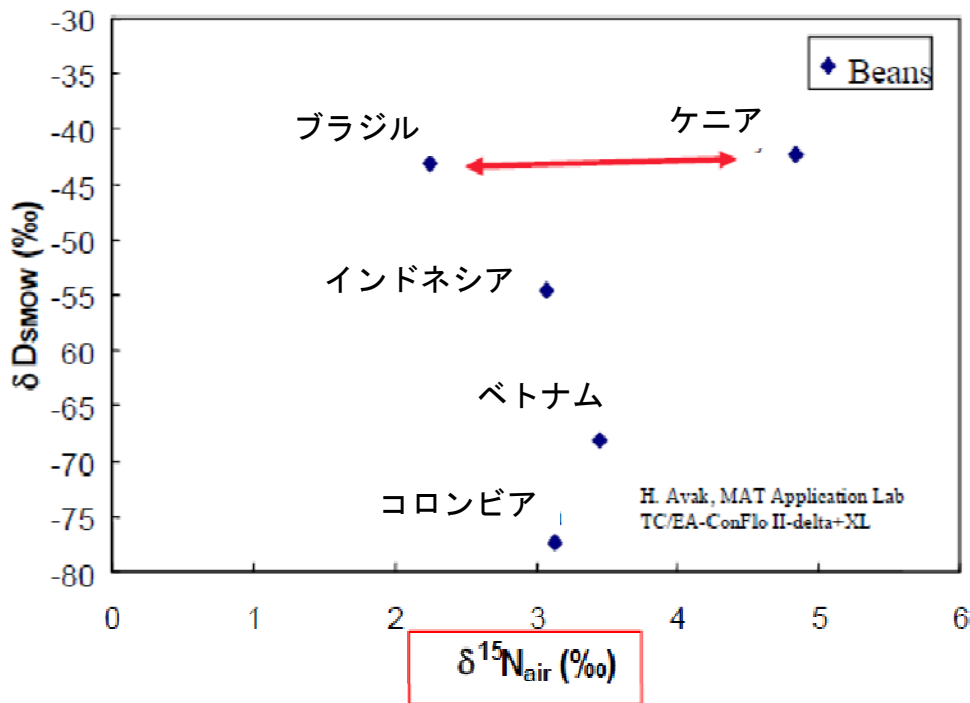


安定同位体比分布:オリーブ油



Data taken from: Giovanni Fronza, et al.
Rapid Commun. Mass Spectrom. 2001; 15: 763-766

安定同位体比分布: コーヒー



$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ の標準ガスは大気中の窒素を使用



5

安定同位体ガスのまとめ

まとめ

- 天然空気、あるいは天然空気希釈された標準ガスを使用することで、環境測定における誤差を最小限にすることが可能です
- 安定同位体ガスは同位体の分別なしで制御して製造することが可能です。これは正しい方法と装置を使った場合に限りです。

ガス濃度と調整できる同位体比の範囲

濃度	分子	同位体 / 範囲	精度
ppm to %	• C ₁ - Hydrocarbons	• $\delta^{13}\text{C}^*$ -70 to +50; δD^\dagger : -275 to +50	0.5 to 1.0 ‰
	• C ₂ -C ₅ Hydrocarbons	$\delta^{13}\text{C}^*$ -28 to -32	
	• CO ₂	• $\delta^{13}\text{C}^*$: -50 to +50; $\delta^{18}\text{O}^*$: -25 to +25	
	• CO	• $\delta^{13}\text{C}^*$: --300 to +25; $\delta^{18}\text{O}^*$: -127 to +32	
	• H ₂ S	• $\delta^{34}\text{S}^\S$: -15 to +15	
	• N ₂	• $\delta^{15}\text{N}^\ddagger$: -5 to +5	
	• H ₂	• $\delta^2\text{H}^\dagger$: -300 to +50	
	• O ₂	• $\delta^{18}\text{O}^\dagger$: -36 to +3	
	• N ₂ O	• $\delta^{15}\text{N}$ with $\delta^{15}\text{N}^\alpha$ and $\delta^{15}\text{N}^\beta$ reported	
Pure	• Natural Air		



* vs. VPDP

‡ vs. Atmospheric nitrogen

† vs. VSMOW

§ vs. VCDT

エア・リキードが製造できる安定同位体ガス

Biogenic mixtures

Biogenic		CH ₄			C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
		High	Middle	Low		
Bio 1.0 in air	Conc. (v/v)	2.5 %	2500 ppm	250 ppm		
	δ ¹³ C (‰ VPDB)	-70	-70	-70		
	δD (‰ VSMOW)	-250	-250	-250		
Bio 2.0	Conc. (v/v)		99 %		1 %	
	δ ¹³ C (‰ VPDB)		-70		-30	
Bio 3.0	Conc. (v/v)		99 %		0.9 %	0.1 %
	δ ¹³ C (‰ VPDB)		-70		-30	-30

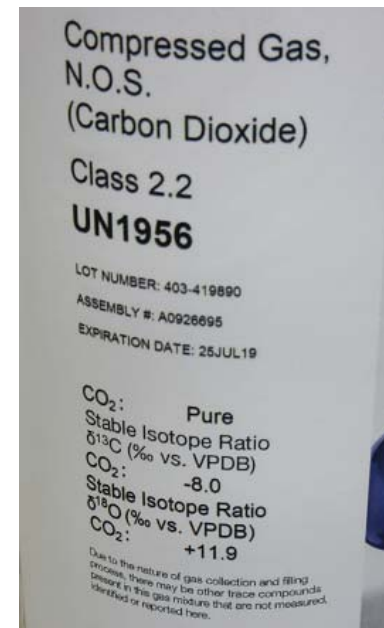
Carbon Dioxide mixtures

CO ₂ in Air		CO ₂
Carbon Dioxide 1.1	Conc. (v/v)	50%
	δ ¹³ C (‰ VPDB)	-40
Carbon Dioxide 1.2	Conc. (v/v)	90%
	δ ¹³ C (‰ VPDB)	-25
Carbon Dioxide 1.3	Conc. (v/v)	90%
	δ ¹³ C (‰ VPDB)	+25

* δ¹⁸O (‰ VSMOW) rates in the range of -8 to +8

Thermogenic mixtures

Thermogenic		CH ₄			C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	nC ₄ H ₁₀	iC ₄ H ₁₀	nC ₅ H ₁₂	iC ₅ H ₁₂
		High	Middle	Low						
Thermo 1.1 in air	Conc. (v/v)	2.5 %	2500 ppm	250 ppm						
	δ ¹³ C (‰ VPDB)	-45	-45	-45						
	δD (‰ VSMOW)	-150	-150	-150						
Thermo 1.2 in air	Conc. (v/v)	2.5 %	2500 ppm	250 ppm						
	δ ¹³ C (‰ VPDB)	-25	-25	-25						
	δD (‰ VSMOW)	-120	-120	-120						
Thermo 2.0	Conc. (v/v)		90 %		15 %	5 %				
	δ ¹³ C (‰ VPDB)		-40		-30	-25				
Thermo 3.0	Conc. (v/v)		75 %		10 %	5 %	3 %	2 %	1 %	1 %
	δ ¹³ C (‰ VPDB)		-40		-30	-28	-25	-25	-25	-25



様々な種類の安定同位体ガスを取り扱っておりますので、ご興味のある方はエアリキード工業ガスまでお問い合わせください

ご清聴ありがとうございました
jun.sonobe@airliquide.com



encyclopedia.
airliquide.com



Air Liquide

[airliquide.com](https://www.airliquide.com)



Open Innovation
@Air Liquide

