波長スキャンキャビティリングダウン分光法を用いた 水同位体分析計の測定精度について

On Measurement Accuracy of Liquid Water Isotope Analyzer Based on Wavelength-Scanned Cavity Ring-Down Spectroscopy (WS-CRDS)

山中 勤^{*}·恩田 裕一^{**}

Tsutomu YAMANAKA* and Yuichi ONDA**

I はじめに

従来.水試料の安定同位体分析に用いられる標 準的手法は質量分析法であったが、近年になって 吸収分光法の一種である波長可変半導体レーザー 吸収分光法(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy; TDLAS) が普及しつつある. こ の手法は、Kerstel et al. (1999) によって初め て水同位体比分析に適用され(芳村.2009). そ の後、水蒸気同位体比の航空機観測(例えば、 Webster and Heymsfield, 2003) や野外長期モニ タリング(例えば, Lee et al., 2005, 2006, 2007) などに用いられてきた.現在では、精度の向上 やメンテナンスの容易化を図るために様々な技 術開発がなされ、複数のメーカーで製品化され ている. 波長スキャンキャビティリングダウン 分光法(Wavelength-Scanned Cavity Ring-Down Spectroscopy; WS-CRDS) は、そうした技術の 中で最も有望視されているものの一つであり、複 雑な前処理なしに高精度な同位体分析が可能であ るとされている(例えば, Gupta et al., 2009). しかしながら、我が国での使用例は未だ少なく、 機器の特性に関する知見の蓄積は十分とは言い難 い. そこで本報告では、WS-CRDS を用いた液体

水同位体分析計(L1102-i, Picarro, CA, USA)の 測定精度を検討し、また使用上の留意点等を概括 する.

|| WS-CRDSの概要

1. 測定原理

水蒸気をはじめとする気体分子は、近赤外の波 長領域にそれぞれ固有の吸収線を持つ.したがっ て、各吸収線に波長調整されたレーザー光が気体 中を通過する際の減衰の程度を測定することによ り、各種気体のモル濃度を知ることができる. 水の酸素あるいは水素安定同位体分析の場合, $H_2^{16}O \ge H_2^{18}O$ あるいは $H_2^{16}O \ge HD^{16}O$ のモル濃 度が得られれば、次式によって同位体比を算出で きる([]はモル濃度を意味する).

 $R_{180} = [\text{H}_{2}^{18}\text{O}] / [\text{H}_{2}^{16}\text{O}]$ $R_{D} = [\text{HD}^{16}\text{O}] / [\text{H}_{2}^{16}\text{O}]$

キャビティリングダウン分光法 (CRDS) では, 測定対象となる気体を導入した光学キャビティ内 においてレーザー光の減衰が測定される.この方 式では,小容積の光学キャビティ内に3枚の反射 鏡を配することでレーザー光を繰り返し反射さ

^{*} 筑波大学陸域環境研究センター

^{**} 筑波大学大学院生命環境科学研究科



第1図 キャビティリングダウン分光法 (CRDS) システムの概要図

せ、光路長を拡大する(第1図).キャビティ内 へのレーザー光の照射を停止した際、反射鏡間を 循環する透過光の強度は気体分子による吸収・散 乱によって徐々に減衰してゆくが、このとき気体 濃度が高いほど減衰も速くなる(第2図).した がって、減衰の時定数を測定することで気体濃度 を算出することが可能となる.光路長を長くとる ほど吸収・散乱の僅かな違いを拡大できるため、 測定感度は向上する(Crosson, 2009).本研究で 使用した Picarro 社製 CRDS システムの光路長は 実に 20 km 以上に及ぶ.

また, TDLAS を含む一般的な吸収分光法は入 射光強度と透過光強度の比から吸光度を求める が, CRDS は透過光強度のみを測定し, その減衰 速度を評価するため, 光源の劣化やノイズによる 入射光強度の変動の影響を受けにくく, かつ広範 な減衰速度をカバーできることからダイナミック レンジを広く取れるという利点がある (Berden *et al.*, 2000).

本研究で使用した同位体分析計は、上述の CRDS 方式をベースとした WS-CRDS 方式が採用 されている.この方式では、キャビティ内の温度 と圧力を高い精度で一定に維持する改良が施され ており、また照射するレーザー光の波長を常時モ



第2図 光学キャビティー内の透過光の変化 を表す模式図

ニターして微調整することにより出力値のドリフ トが抑制される.このため、より安定した高精度 での測定が可能とされている.

2. システムと分析手順

本研究で使用した同位体分析計は、WS-CRDS システムを搭載した測定部とWindows PCを内 蔵した制御部のほか、ディスプレイ、オートサン プラー、ベーパライザー(試料蒸発装置)、真空ポ ンプなどで構成されている、オートサンプラー には 2 mlのセプタム付きガラスバイアルを最大 で108本セットすることができ,容量5µlまた は10 µl のマイクロシリンジによって1.8 µl の液 体水がセプタム付きのベーパライザーに注入され る. この際. 試料注入に先立ってマイクロシリン ジの共洗いが数回行われる. ベーパライザーの内 部温度は140℃に維持され、気化した水蒸気は 温度80℃に設定された光学キャビティに導入さ れる.このとき、ベーパライザー内に残された水 蒸気は真空ポンプで排除される。キャビティ内の 水蒸気濃度が安定すると減衰の時定数の測定が3 分程度のあいだ繰り返して行われ、その後キャ ビティ内部は 0.02 MPa 程度の窒素ガスフローで パージされる。こうした試料注入からパージ完了 までのプロセスは1サイクルあたり約9分である が、1 試料あたり5回の反復測定をメーカーでは 推奨しているため、これに従えば1 試料の分析に 約45分を要することになる。ただし、酸素と水 素の安定同位体比は同時に測定される。測定試料 数や試料注入量、1 試料あたりの反復測定回数。 および共洗い回数などは、オートサンプラーの キーパッドを用いて変更可能である.

測定結果は標準試料(V-SMOW)からの千分 率偏差であるδ値として出力され,csv形式の ファイルに記録される.質量分析計とは異なり, 初期のキャリブレーション設定値の有効性が持続 するため,ワーキングスタンダード試料の測定は 必須ではない(ただし,メーカーでは測定値の信 頼性を確認するため1回/日以上のワーキングス タンダードの測定を推奨している).

Ⅲ 研究方法

先行研究での指摘やメーカー・ユーザーからの 情報により,以下の諸点に関する検討が必要と考 えられた.

- 安定化のための所要時間
- 繰り返し測定時の精度
- ③ 時間補正の必要性
- ④ セプタム付きバイアルキャップの再利用影響
- ⑤ メモリー効果と必要反復測定回数
- ⑥ 絶対精度
- ⑦ 長期安定性

そこで本研究では、第1表に示す8通りの試 験Runを実施した.Run1~3は全て測定試料 として筑波大学陸域環境研究センターの水道水を 精製した超純水(TPW)を用いたが、安定化の ための所要時間を把握するため起動から測定開始 までの時間が異なる.Run4も同様にTPWのみ を用いたが、繰り返し測定時の精度と時間補正の 必要性を確認するために50本の連続測定を行っ た.ただし、途中でマイクロシリンジが折れ曲 がってしまったため、本稿では前半の30本の測 定結果のみを示す.Run5とRun6はセプタム付 きバイアルキャップを再利用した場合の測定値へ

No.	Date	Sample measured	Total number of samples	Stabilization time
Run 1	2010.4.1	TPW	5	1 hr
Run 2	2010.4.2	TPW	5	3.5 hr
Run 3	2010.4.3	TPW	5	48 hr
Run 4	2010.4.9-10	TPW	50	> 3 hr
Run 5	2010.4.5-6	TPW	20	> 3 hr
Run 6	2010.4.6-7	TPW	20	> 3 hr
Run 7	2010.4.8	TPW, FSW	12	> 3 hr
R110 8	2010 / 13 1/	TDW VSMOW2 SI AD2 CISD	27	> 3 hr

第1表 試験Runの概要

TPW: Tsukuba Pure Water, FSW: Fuji Snow melt Water, V-SMOW2: Vienna Standard Mean Ocean Water 2 distributed by IAEA (International Atomic Energy Agency), SLAP: Standard Light Antarctic Precipitation 2 distributed by IAEA, GISP: Greenland Ice Sheet Precipitation water distributed by IAEA

の影響を調べるためのもので、Run 5 で用いたセ プタム付きキャップおよびバイアルに封入された サンプルをそのまま翌日に再測定したのが Run 6 である. Run 7 はサンプルごとに同位体組成が 異なる場合のメモリー効果を確認するためのも ので、TPW と富士山頂の融雪水 (FSW) を交互 に測定した. Run 8 では. TPW とともに国際原 子力機関(IAEA)が頒布している国際標準試料 (VSMOW2, SLAP2) および参照試料 (GISP) の 測定を行い、絶対精度の検討を行った、以上の試 験 Run を経たのち各ユーザーによる本格的な研 究目的の運転に移行したが、その際に出力の長期 安定性を確認するため TPW の測定(原則として 各 Run の 2 番目・3 番目および最後に配置) を 継続して行った.本稿では機器導入後1年間(の ベ72 Run)のモニタリング結果を示す.

Ⅳ 結果と考察

1. 安定化のための所要時間

第3図に, Run 1~3における測定結果を示す. いずれの Run においても最初の数回の測定値は ばらつきが大きく, 1本目のサンプルについては 5回の測定の平均値であっても無視できない誤差 が生じた.また,起動後1時間で測定を開始し た Run 1では,2本目のサンプルの測定時にも出 力値が安定していない.これらを除いた他のサン プルについては,5回の測定値のばらつきは小さ く,その標準偏差はδ¹⁸O で 0.06 ~ 0.14‰,δD で 0.3 ~ 0.7‰であった.したがって,起動後50分 程度でキャビティ温度が80度に達すれば測定そ のものは可能となるが,出力が安定するまでには 少なくとも2~3時間かかり,かつ1本目のサン プルの測定結果は採用しない方がよいと言える.



第3図 Run1~3における酸素(上段)および水素(下段)の安定同位体比測定結果 左列は個々の測定値,右列はサンプルごとの5回平均値.

2. 繰り返し測定時の精度と時間補正の必要性

第4図に, Run 4における 30 サンプル (ただ し全て TPW)の連続測定結果を示す.前述のよ うに,最初のサンプルの測定値は明らかに過小評 価されているが,それ以外の測定値については概 ね一定の値を示している.各サンプルの測定値 (5 回平均値)の全体平均は δ^{18} Oで – 5.23‰, δ D で – 35.3‰であった.また,標準偏差(=繰り返し 精度 repeatability)は δ^{18} O で 0.07‰, δ D で 0.3‰ であった.

しかしながら、個々の測定にはスパイク状の異 常値が見られることがあり、そのような場合は5 回の平均値であっても無視できない誤差となる.

このような傾向は水素よりも酸素においてより顕

著である.したがって,5回の測定値の標準偏差 が規定値を超えるような場合は,外れ値を除外し て平均を求め直すか,あるいは再測定を行うなど の対処が必要である.

第4図では、個々の測定値あるいはサンプルご との平均値のいずれにおいても、時間経過にと もなう一方的な上昇/低下トレンドは認められな い、質量分析計ではスタンダード試料気体の同位 体組成が時間とともに変化するため、測定開始後 の時間を加味して測定値を補正する必要がある が、WS-CRDSの場合には(少なくとも24時間 程度の期間では)時間による補正は不要であると 判断できる。

なお,前述のように,Run 4 では 50 本の連続



第4図 Run 4 における酸素(上段)および水素(下段)の安定同位 体比測定結果 左列は個々の測定値,右列はサンプルごとの5回平均値.太 実線は Run 全体の平均値(δ¹⁸O = -5.23‰, δD = -35.3‰) を示す.

測定を行ったが、途中でマイクロシリンジが折れ 曲がり、その後正常な測定値が得られなくなっ た.メーカーからの情報によれば、およそ1500 回(=300サンプル)がマイクロシリンジの耐用 回数の目安となるが、使用状況や水質(濃度が高 く溶質が析出しやすい場合は摩擦が大きくなる) によってはより早く利用不可になる場合もある。 Run 4は積算測定回数が1000回(=200サンプル) 程度の時であったが、その後の経過から判断する と、測定終了後の清掃が不十分であった可能性が 高い、1回の Run における測定サンプル数が多 くなると途中でシリンジがつまりやすくなる点に は注意が必要であろう。

セプタム付きバイアルキャップの再利用影響 Run 5 と Run 6 の測定結果の比較を第5 図に示

す.両者の測定値の差は概ねδ¹⁸Oで0.1‰以内, δDで1‰以内である.したがって,セプタム付 きバイアルキャップを再利用したり,測定終了後 のサンプルをバイアルに封入したまま保管して再 測定に供したりすることも可能であると言える. しかしながら,セプタム付きバイアルキャップの 単価は45円とさほど高くないため,原則として は再利用せず,再測定に備えて短期間保管した場 合にのみ用いるのが安全であると思われる.

4. メモリー効果と必要反復測定回数

Run 7 における測定結果を第6図に示す.酸素 の場合は各5回の測定の中で一方的なドリフトは 見られず,先に測定したサンプルのメモリー効果 は無視できる.一方,水素の場合,相対的に δ 値 の高い TPW のあとに FSW を測定した場合は初



第5図 Run 5・6 における酸素(上段)および水素(下段)の安定同 位体比測定結果 左列は個々の測定値,右列はサンプルごとの5回平均値,

期の測定値が過大評価され,逆の場合は過小評価 されており、メモリー効果が認められる.しかし ながら、メモリー効果が特に顕著であるのは5回 の測定のうち最初の1回であり、残りの4回の変 化は1‰程度以内でランダム誤差と同程度である.

メモリー効果を極力排除したい場合には後半の 測定値のみを用いるのも一案であるが、ランダム な誤差を軽減するにはある程度の数の測定値を平 均化する必要がある.かといって、反復測定回数 の増加は測定に要する時間を増大させ、一定時間 内に処理できるサンプル数を減少させてしまう. したがって、1サンプルあたり5回の反復測定を 行い、最初の1回を除いて平均化処理を行うのが 最も妥当であると考えられる.ただし、隣接した サンプルの同位体組成が著しく異なる場合にはメ モリー効果が無視できないこともある点には注意 を要する.

5. 絶対精度

Run 8 における国際標準試料の測定結果を第2 表に示す.残念なことにこの Run では,ベーパ ライザーのセプタムの劣化と共洗い後の試料を吸 収させる排水ポート内のグラスウールの不足によ り,測定値のばらつきが他の Run と比較して極 端に大きいことが後から判明した.このため,厳 密な比較は意味をなさないが,概ね良好な測定結 果が得られていることは確認できる.

なお,ベーパライザーのセプタムの耐用回数 はマイクロシリンジと同様におよそ1500回(= 300サンプル)とされているが,使用状況によっ てはより少なくなるケースもある.排水ポート内 のグラスウールが不足していたり偏っていたりし



第6図 Run 7 における酸素(上段)および水素(下段)の安定同位 体比測定結果 左列は個々の測定値,右列はサンプルごとの5回平均値.

第2表 Run 8 における測定結果(5 サンプルの平均)と IAEA による参照値

	VSMOW2		SLAP2		GISP	
	δ^{18} O (‰)	δD (‰)	δ^{18} O (‰)	δD (‰)	δ^{18} O (‰)	δD (‰)
Reference value	0	0	-55.50	-427.5	-24.76	- 189.5
This study	-0.02	-0.82	- 54.47	-432.6	-24.45	- 192.1

た場合は、シリンジ先端外側にサンプルが残留す るためか、ベーパライザーのセプタムの劣化が影 響しやすいようである.

6. 長期安定性

第7図に長期モニタリング結果を示す.ここで、各サンプルの値は5回の測定値の最初を除いた4回分の平均値とし、標準偏差が δ^{18} Oで0.1‰、 δ Dで1‰を超えた場合は除外した.酸素・水素ともに、各サンプルの測定値は概ね一定しているが、若干の長期的ドリフトが認められる.しかし、その原因は現在のところ不明である.

各 Run で3番目に配置された TPW(2番目お

よび最後に配置された TPW よりも測定値の信 頼性が高いと期待される)の全体平均は δ^{18} O で -5.29‰, δ D で - 36.6‰ であり,標準偏差(=再 現精度 reproducibility)は δ^{18} O で 0.10‰, δ D で 0.6‰ であった(第3表).前述のように,Run 4 における全体平均 ± 標準偏差は δ^{18} O で - 5.23 ± 0.07‰, δ D で - 35.3 ± 0.3‰ であった.両者を比 較すると, δ D は繰り返し測定における誤差より も長期的なドリフトによる誤差が 2 倍大きく,逆 に δ^{18} O は繰り返し精度と再現精度の差が小さい ことが分かる.

各 Run の 3 番目に配置された TPW をワーキ ングスタンダードとして取り扱い、原点を固定し



第7図 長期モニタリングにおけるδ¹⁸O(上段)およびδD(下段)の経日変動
黒丸は各 Run で3番目に配置された TPW, 白丸は最後に配置された TPWの測定値を示す.また,太実線は期間全体の平均値(δ¹⁸O = -5.29‰, δD = -36.6‰),破線は平均値±標準偏差(δ¹⁸O = 0.10‰, δD = 0.6‰)を示す.

第3表 長期モニタリングにおける TPW 測定値の平均と標準偏差 TPW は各 Run の3番目と最後に配置されたサンプルをそれぞれ個別に集 計し,最後のサンプルについては補正後の数値も併せて示す.

TDW	δ^{18} O (‰)		δ D (‰)	
11 ₩	mean	s.d.	mean	s.d.
3rd sample	- 5.29	0.10	- 36.6	0.6
Last sample (uncorrected)	- 5.29	0.10	- 36.5	0.6
Last sample (corrected)	- 5.30	0.07	- 36.5	0.9

た一点補正を行うことで出力値のドリフトを軽減 することは可能かもしれない.しかしながら,こ のような手法で最後に配置された TPW の測定値 を補正したところ,未補正の値と比較して δ^{18} O の再現精度は若干向上したものの, δ D のそれは やや悪化した(第3表).また,全体平均はほと んど変化しなかった.以上の結果から,補正の効 果は限定的であり,逆に新たな誤差をもたらすリ スクもあると言える.

いずれにしても、本測定機器による再現精度 は一般的な同位体比質量分析計の再現精度(δ^{18} O で 0.1‰、 δ D で 1‰)と比較して全く遜色ない. しかしながら、95% 確率の測定誤差(= ±2 σ ; σ は標準偏差)は δ^{18} O で ±0.2‰、 δ D で ±1.2‰程度 となり、研究対象によっては S/N 比(シグナル /ノイズ比)が小さく有意な議論が困難となる可 能性もある.したがって、長期ドリフトの原因究 明を含め、精度向上に向けたさらなる研究が必要 であろう.

V まとめ

筑波大学陸域環境研究センターに導入された WS-CRDS 方式の液体水同位体分析計の測定精度 を初期の試験運転ならびに1年間の長期モニタリ ングによって検討した.その結果と機器使用上の 留意点は,以下のように纏められる.

 (1) 多数ユーザーによるのべ 72 Run における再 現精度はδ¹⁸O で 0.10‰, δD で 0.6‰ であっ た. 一方,同じ Run における同一サンプル の繰り返し測定精度はδ¹⁸O で 0.07‰, δD で 0.3‰であった.

- (2) 起動後数時間は出力が安定せず、また起動後の時間の長さに関わらず最初のサンプルの測定値は信頼性が低い.したがって、少なくとも起動後2~3時間の安定化時間が必要であり、かつ1本目にはダミーサンプルを配置するなどしてその測定結果は採用しない方がよい
- (3) メーカーが推奨するように1サンプルあたり 5回の測定が必要であり、メモリー効果を排除するため最初の測定値を除く4回分の平均値を各サンプルの測定値とするのが良い. また、4回分の測定値の標準偏差が規定値(例えば、δ¹⁸Oで0.1‰、δDで1‰)を超える場合には外れ値を除外するか、再測定を行う必要がある.
- (4) 同一Run内での測定値のドリフトはほぼ無 視できるレベルであり,時間補正の必要は ない.しかし,最大本数(108本)を一度に 分析する場合は3日以上かかるため,必ず しも時間補正が不要とは限らず,また分析 途中でマイクロシリンジやベーパライザー のセプタムに支障が出るリスクも高くなる.
- (5) セプタム付きバイアルキャップは再利用して も顕著な精度悪化は認められない.このた め、分析後のサンプルをバイアルに封入し た状態で短期間保管し、そのまま再分析に 供することは可能である.しかしながら、 保管期間の限界については未検討であるた

め, 原則としてはバイアルキャップの再利 用は推奨されない.

(6)時期によって測定値がやや過大あるいは過小に評価されるなど、若干の長期的ドリフトが認められる。その原因は不明であり、ワーキングスタンダードによる補正も十分とは言い難い、この点について、さらに調査を進める必要がある。

謝辞

本研究を行うにあたり,三洋貿易株式会社の横 井正治氏には使用機器の操作方法や特性について 様々なご教示をいただいた.また,筑波大学陸域 環境研究センターの佐橋由起子氏には分析補助や データ整理等でご協力いただき,脇山義史博士か らは本研究ノートの草稿に関して貴重なコメント を頂戴した.本研究は,科学技術振興機構戦略的 創造研究推進事業 (CREST)「荒廃人工林の管理に より流量増加と河川環境の改善を図る革新的な技 術の開発」(代表:恩田裕一),ならびに文部科学省 特別教育研究経費「地球温暖化に伴う植生の変化 が地下水涵養機構に与える影響に関する研究」「中 部山岳地域の環境変動の解明から環境資源の再生 をめざす大学間連携事業」から研究経費の補助を 受けて行われた.ここに記し,御礼申し上げる.

参考文献

- 芳村 圭 (2009): 気象・気候と水の安定同位体 比との関わり.「気象学における水安定同位 体比の利用」(芳村 圭・一柳錦平・杉本敦子 編,気象研究ノート,220),日本気象学会, 61-76.
- Berden, G., Peeters, R. and Meijer, G. (2000): Cavity ring-down spectroscopy: experimental schemes and applications. *International Reviews in Physical Chemistry*, **19**, 565-607.

- Crosson, E. R. (2009): A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor. *Applied Physics B*, **92**, 403-408.
- Gupta, P., Noone, D., Galewsky, J., Sweeney, C. and Vaughn, B. H. (2009): Demonstration of high-precision continuous measurements of water vapor isotopologues in laboratory and remote field deployments using wavelengthscanned cavity ring-down spectroscopy (WS-CRDS) technology. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 23, 2534-2542.
- Kerstel, E. R. Th, van Trigt, R., Dam, N., Reuss, J. and Meijer, H. A. J. (1999): Simultaneous determination of the ²H/¹H, ¹⁷O/¹⁶O, and ¹⁸O/¹⁶O isotope abundance ratios in water by means of laser spectrometry. *Analytical Chemistry*, **71**, 5297-5303.
- Lee, X., Sargent, S., Smith, R. and Tanner, B. (2005): In-situ measurement of the water vapour ¹⁸O/¹⁶O isotope ratio for atmospheric and ecological applications. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 22, 555-565.
- Lee, X., Smith, R. and Williams, J. (2006): Water vapour ¹⁸O/¹⁶O isotope ratio in surface air in New England, USA. *Tellus*, **58B**, 293-304.
- Lee, X., Kim, K. and Smith, R. (2007): Temporal variations of the ¹⁸O/¹⁶O signal of the wholecanopy transpiration in a temperate forest. *Global Biogeochemical Cycles*, **21**, GB3103, DOI:10.1029/2006GB002871.
- Webster, C. R. and Heymsfield, A. J. (2003): Water isotope ratios D/H, ¹⁸O/¹⁶O, ¹⁷O/¹⁶O in and out of clouds map dehydration pathways. *Science*, **302**, 1742-1745.

(2011年9月5日受付, 2011年10月11日受理)