

連続フロー型質量分析計による固体試料の 炭素・硫黄同位体比分析：高精度分析のための改善点

丸 岡 照 幸*

(2008年4月3日受付, 2008年8月6日受理)

Isotope analysis of carbon and sulfur in solid materials using continuous-flow isotope ratio mass spectrometer: Improvements for high-precision analysis

Teruyuki MARUOKA*

* Division of Integrative Environmental Sciences
Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba
1-1-1 Tennodai, Tsukuba City, Ibaraki 305-8572, Japan

Continuous flow isotope ratio mass spectrometry (CF-IRMS) has significant advantages over the classic off-line methods in terms of high sensitivity and short analytical time. These advantages play an important role in expansion of its application to many scientific fields. However, the precision for isotope analysis by CF-IRMS has been believed to be lower than that of the off-line methods. In this study, a detailed evaluation of the performance of CF-IRMS for carbon and sulfur isotope analysis for solid materials is reported. High-precision, similar to the off-line methods (within $\pm 0.1\%$), was achieved for carbon isotope analyses after the following improvements:

- (1) stabilization of room temperature (within $\pm 0.1^\circ\text{C}$ in 10 minutes).
- (2) minimization of the non-linearity effect (i.e., pressure effect for instrumental isotopic fractionation) by the adjustment to a proper ion-repeller voltage.
- (3) reduction of background gas by using pre-heated tin capsules and high-grade helium and oxygen.

In addition to the improvements mentioned above, high-precision isotope analyses (within $\pm 0.1\%$) of sulfur in solid materials require the following improvements:

- (1) stabilization of reference gas pressure by installing a centrifuge fan to properly exhaust the reference gas.
- (2) equilibrium of oxygen isotopes using a tube filled with quartz wool.
- (3) minimization of a memory effect by using polytetrafluoroethylene (PTFE) tubes and a PTFE gas-chromatography column.
- (4) use of V_2O_5 with a low sulfur content.

Key words: continuous-flow isotope ratio mass spectrometer (CF-IRMS), elemental analyzer (EA)

* 筑波大学大学院生命環境科学研究科生命共存科学専攻
〒305-8572 茨城県つくば市天王台1-1-1

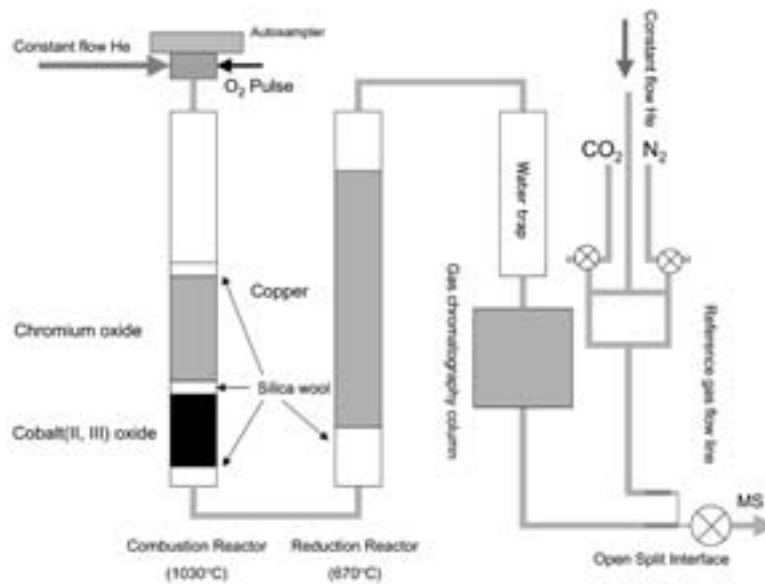


Fig. 1 Schematic diagram of continuous-flow isotope-ratio mass spectrometry system for carbon and nitrogen isotope analyses of solid materials.

1. はじめに

従来、軽元素安定同位体比の分析には Dual Inlet (DI) 装置を伴う質量分析計が用いられてきた。この方法では、2つのベローズにそれぞれ試料ガス、同位体比既知の標準ガスを閉じ込め、バルブ操作により交互に質量分析計に導入する。そして、ビーム強度をそれぞれ積算し、その比較により同位体比を求める。一方、近年では連続フロー (Continuous-Flow; CF) 型質量分析計が発展してきた。この方法では、キャリアーガスとして使う He フローの途中に、反応管・ガスクロマトカラム等を設置し、オンラインでガスの生成・精製を行い、He ガスとともに試料ガスを質量分析計に導入する (Fig. 1)。大量の精製したガスをベローズに閉じ込める必要がある DI 型に比べて、CF 型質量分析計を用いることで迅速・簡便に高感度の同位体比分析が可能となった。この方法の導入により、従来には扱うことのできなかつた微量成分についての同位体比分析ができるようになり、CF 型同位体比質量分析計を用いた多くの研究がなされるようになった (例えば、Brenna *et al.* (1997) を参照のこと)。

高感度の利点があるとはいえ、一般的に CF 型質量分析計は DI 型に比べて測定精度が低いと考えられてきた。これは「ピークの質」の違いに起因する。DI 型では試料ガス、標準ガスをそれぞれベローズに閉じ

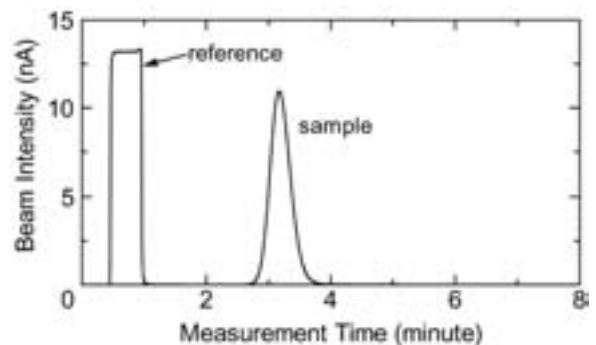


Fig. 2 Example of m/z 44 trace acquired during carbon isotope analysis using continuous flow mass spectrometer.

込めて「一定強度」のビームを積算して同位体比を得る。一方、CF 型では時間とともに強度の変動する「ピーク」型のビームを積算して同位体比を得る (Fig. 2)。DI 型のように一定のビームをある程度の期間で積算すれば、検出器やイオンソースに由来するような時間的変動をならすことが可能である。しかし、CF 型で行うピークの積算では、測定結果はそのピーク時刻における測定条件のみを反映することになり、検出器の安定性などにより時間的な変動の影響を受けやすい。また、CF 型では標準ガスと試料ガスのビーム強度の積算時刻に分単位の隔りがあり (Fig. 2)、検出器やイオンソースなどのコンディションを

この間にわたって保つことができなければ精度低下の要因となる。

さらに、質量分析計内での質量分別効果により出力同位体比のガス圧力依存性が生じるが、これに関しても CF 型質量分析計による測定結果に影響を与える。ペローズによりガス圧力を調整する DI 型では大きな問題は生じないが、ピーク状のビームを扱う CF 型においては、ピーク高さに依存して出力される同位体比が変化することになる。このビーム強度の依存性が大きい場合には、ピークの高さ（すなわち試料に含まれる目的とする元素の量）をすべての測定で合わせないと正確な結果を得られない。測定する鉱物が限定される場合にはそれほど問題は生じないが、未知濃度の試料や不均一性を伴う試料を扱う場合には注意が必要になる。

上で述べたような「ピークの質」に由来する誤差を減らす努力により、CF 型質量分析計によっても DI 型に匹敵する高精度の分析が可能になるのではないかと考え、これまで CF 型質量分析計の調整等を行ってきた。今回は特に固体試料の炭素・硫黄同位体比測定に関して、どのような点に注意して測定すれば高精度の分析が可能になるのかについて検討し、それを実行した結果について報告する。

本報で報告する内容は GV Instruments 社製、Isoprime-EA を用いて得られたものであり、他の製造会社の質量分析計には当てはまらない部分もある。また、同じ製造元の質量分析計でも個体差があり、同様の傾向を示さないこともあるかもしれない。しかし、改善点やデータの評価方法などには共通点もあるので、このような情報を共有することは連続フロー型質量分析計を使用するコミュニティにとって重要であると考えている。

2. 炭素同位体比分析

2.1 装置の概略

本研究には GV Instruments 社製、Isoprime-EA を使用した。固体試料の炭素同位体比分析を行う際の反応管配置の概略図を Fig. 1 に示す。固体試料はまずカプセルに包まれて、酸素とともに酸化管に導入される。すずの酸化ともなう反応熱により、試料は 1800 °C 程度まで加熱され、有機物の場合には酸化されて、炭酸塩鉱物の場合には分解されて、CO₂ が生成される。生成された CO₂ は He キャリアーガスとともに質量分析計に導入される。質量 44, 45, 46 u の CO₂ が

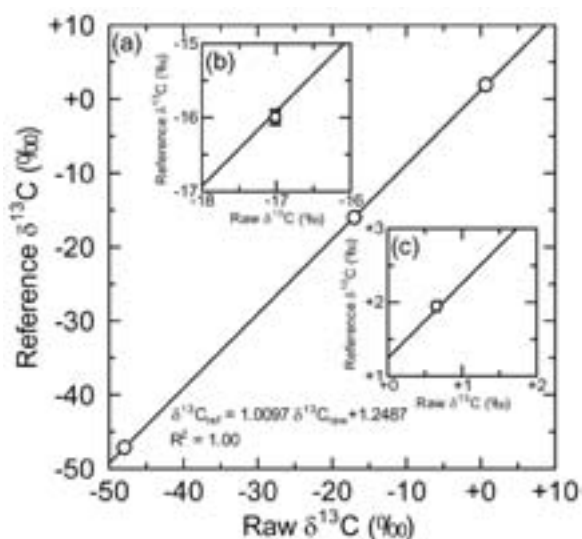


Fig. 3 (a) Comparison of measured and reference $\delta^{13}\text{C}$ values for three reference standard materials and enlarged diagrams of (a) around data for standard materials; (b) USGS-24 and (c) NBS-19. The measured $\delta^{13}\text{C}$ values are determined relative to the isotope ratio of a reference gas. The reference $\delta^{13}\text{C}$ values are relative to V-PDB. The line represents a regression line. Errors are 1σ .

それぞれ固定された検出器に入り、そのそれぞれのビーム強度が積算される。標準ガスは Fig. 1 の “reference gas flow line” と示された別ラインから質量分析計に導入され、この同位体比と試料の同位体比を比較し、Craig 定数をもとに (Craig, 1957) 出力 δ 値が求められる (本論文の図においては Raw $\delta^{13}\text{C}$ と表記した)。2種以上の同位体比既知標準試料の推奨 δ 値と出力 δ 値を用いて検量線を引き、それをもとに実試料の同位体比を決める (Fig. 3)。Fig. 3 には NBS-19 (CaCO₃)、USGS-24 (Graphite)、IAEA-CO-9 (BaCO₃) の3種の測定結果を示した。標準試料は一連の測定の開始時、終了前の少なくとも2回 (1日にわたる測定の場合には3回)、各回各試料3回ずつ測定するようにしている。

2.2 標準ガスのパルスと試料ピークの時間間隔の影響

時間間隔のある測定では検出器の安定性が最も精度を左右する。検出器に使用される電子部品は温度に敏感であり、室温変化の影響を受けやすい。そこで室温変化に対して出力同位体比がどう反応するのかを確認

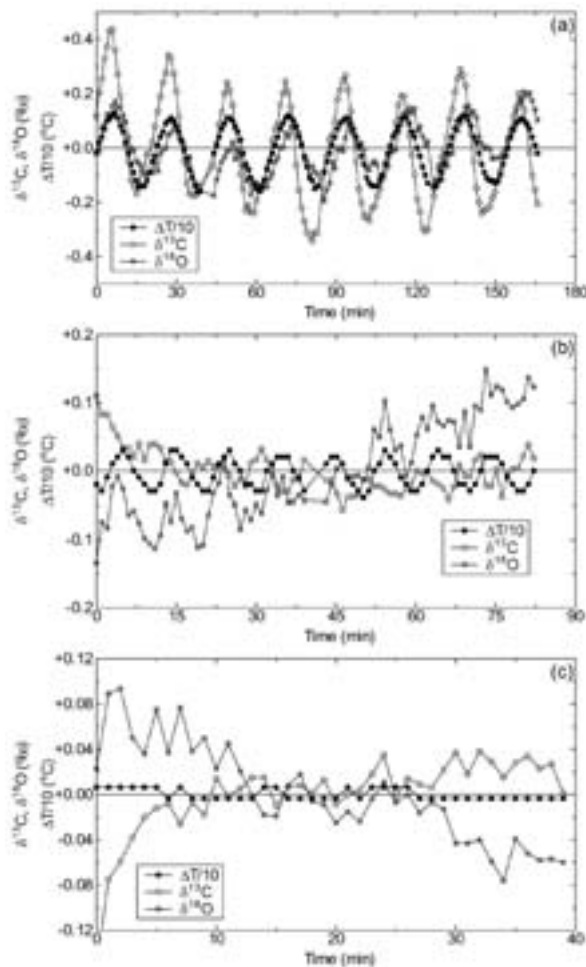


Fig. 4 Time variation of instrumental isotopic fractionation induced by temperature changes of (a) $\pm 1.5^\circ\text{C}$, (b) $\pm 0.3^\circ\text{C}$, and (c) $\pm 0.1^\circ\text{C}$, respectively. The isotopic ratios and temperatures are shown as deviation from the averages.

した。まず、30秒間ずつ標準ガスのON-OFFを繰り返す、その間に得られるビーム強度を積算して、1分間隔の同位体比を得た。同時に室温を測定し、その変動と比較を行った (Fig. 4)。ここで、Fig. 4では、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、温度変化 (ΔT) は平均からのずれを表す。温度を $\pm 1.5^\circ\text{C}$ 、 $\pm 0.3^\circ\text{C}$ の範囲で変化させたときには、出力同位体比 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \cdot ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ は室温と同じ周期で変化していることが分かった (Fig. 4a, b)。

実際の測定においては、標準ガス、試料ガスが質量分析計に到達する時間が異なり、その間に室温が変化することになる。それぞれの到着時刻における室温を測定することで温度補正を行うことも検討したが、これは難しい。なぜなら、室温と出力同位体比の変動を

比較すると周期は一致しているが、位相がずれているためである。温度測定は室温を対象としており、検出器そのものの温度ではない。したがって、実験室大気と装置の熱容量の違いにより瞬時に温度が伝わるとは考えにくく、それが位相のずれとして表れる。例えば、Fig. 4a では $\delta^{13}\text{C}$ 、 ΔT 、 $\delta^{18}\text{O}$ の順にピークが来ており、温度変化の最大の時刻と同位体比変動の最大の時刻がずれている。また、位相のずれ方は温度変動幅によって異なるので、完全な温度補正を行うことは難しい。例えば、Fig. 4b では $\delta^{13}\text{C}$ と温度変化の位相が π 程度ずれており、温度最大のときに $\delta^{13}\text{C}$ が最小になっている。これは明らかに Fig. 4a とは異なる位相のずれ方をしている。このように温度変化は出力される同位体比の変化要因となっているが、温度変化から同位体比の変動を予想するのは難しい。したがって、温度変化をできるだけ小さくすることが高精度の分析には重要になる。

実際に温度変動を $\pm 0.1^\circ\text{C}$ にすると、周期的な変動は見出せなくなった (Fig. 4c)。安定して (10分後) からの30サイクル (30分) の $\delta^{13}\text{C}$ の標準偏差は0.013%であった。

数分間の測定では温度を $\pm 0.1^\circ\text{C}$ に保つことができて、それを一連の測定期間 (1日程度) にわたって続けるのは容易ではない。Fig. 4c で示した30分程度の短期間では変動がなくても、外気温の変動によって室温が変化することがある。そこで、1日にわたってどのように室温と出力同位体比が変化するかを調べた。約10分おきに30秒間標準ガスパルスを計測するという操作を1日続けた。Fig. 5で示したように $\delta^{13}\text{C}$ に変動がある。ただし完全には室温変動と一致しないので、実験室周辺の電力消費量の変化に伴う電源電圧の変化等も起きている可能性がある。最も変動の大きなところで「0.001%/min」であった (Fig. 5a, 太直線部分)。この最大の変化が起きている状態で測定すると、試料測定に必要な数分程度の中に0.01%程度の変化が起こる。したがって、試料ガスと標準ガスの測定時刻で同じ同位体比のものを測定しても、0.01%程度のずれが生じることになる。標準ガスの出力同位体比の変化が大きい場合には、その部分のデータを使わない等の対策を行う必要がある。また、反応管の昇温直後は部屋の温度が安定していないので、十分に待つようにしている。

$\delta^{18}\text{O}$ は Fig. 5b で示すように室温とは関係のない変動をしている。これはコレクターの特性に関連してい

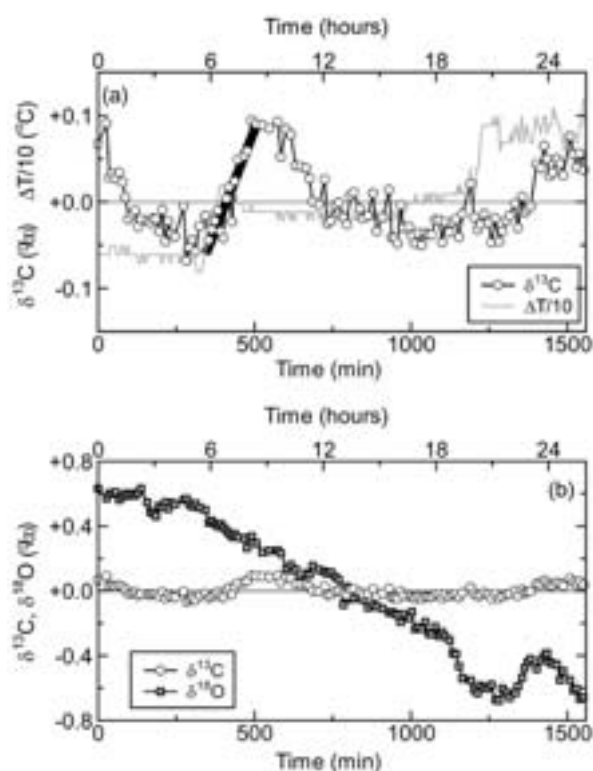


Fig. 5 One-day variation of instrumental isotopic fractionation of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ with (a) room temperature and (b) instrumental isotopic fractionation of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. The isotopic composition and temperature are shown as deviation from the averages. Solid line represents the duration corresponding to a maximum time-variation of $\delta^{13}\text{C}$ values. The slope is about 0.001‰ per a minute.

と考えている。本研究に用いた装置には、固定式の3個のコレクターが取り付けられており、 CO_2 を用いた炭素同位体比の測定において、ピーク位置は m/z 45のビームがコレクターの中央に位置するように調整しているが、 m/z 46のビームはコレクターの中央ではない部分に入っている。フラットトップが得られている場合でも、ピークの端では中央部分に比べて傾きを持っているので、加速電圧やイオンソースのパラメーターの微小な変化に対しても、感度が変化しやすい。このために Fig. 5b のように $\delta^{18}\text{O}$ が時間とともにずれていくことになる。このようなずれは標準ガス・試料ガス両方に影響する。したがって、標準ガスからのずれで表現する固体試料の炭素同位体比の分析においては m/z 46, 44のビーム強度の比 I_{46}/I_{44} の変化が固体試料の $\delta^{13}\text{C}$ に対して及ぼす影響は通常は大きくは

ない。Fig. 5の例では、1000分で1‰程度の変化であり、標準ガス・試料ガスの間隔が10分だとすると、同じ同位体比を持つ標準ガス・試料ガスの間で I_{46}/I_{44} には0.01‰程度のずれが生じる。このとき、標準ガスに対して決める固体試料の $\delta^{13}\text{C}$ には0.0003‰程度の影響しかないので実際に測定においては問題にならない。しかし、 I_{46}/I_{44} が急激に変化する場合には、標準ガス・試料ガスに対する影響が異なるので出力 δ 値には影響が生じる。したがって、固体試料 $\delta^{13}\text{C}$ への影響が大きくなるほどに I_{46}/I_{44} の変化が起きていないことを確認しながら測定を行っていく必要がある。

2.3 測定値のビーム強度依存性

Dual Inlet 型ではベローズを使ってガスの圧力を変えることで、試料ガス、標準ガスのビーム強度を合わせることができる。このような操作が必要であるのは、同位体比が同じ試料を用いたとしても、出力同位体比にビーム強度依存性が存在するためである（これは non-linearity と呼ばれている）。連続フローの場合には試料ガスはピーク状であるので、途中でビーム強度を合わせることができない。しかし、ソースの調整により、圧力依存性を低下させることができる。

標準ガスの導入圧力を変化させて、出力される同位体比の差が最も小さくなるようにソース設定を変更することにした。特に、Ion Repeller (IR) の影響が大きいとされるので、出力同位体比変位 $\Delta^{45} \cdot \Delta^{46}$ を IR の電圧値に対してプロットしてみると Fig. 6 のようになった。ここで Δ^x は以下のように定義した ($x=45$ or 46)。

$$\Delta^x = \frac{(R_x^{\text{High}}/R_x^{\text{Low}} - 1) \times 1000}{I^{\text{High}} - I^{\text{Low}}}$$

$R_x^{\text{High}} \cdot R_x^{\text{Low}}$ は圧力の高い場合と低い場合それぞれにおける m/z x と44のビーム強度比、 $I^{\text{High}} \cdot I^{\text{Low}}$ は m/z 44のビーム強度を示す。この図から分かるように、 m/z 46と44のビーム強度比 I_{46}/I_{44} の依存性が IR に大きく依存している。このビーム強度比の変位を最小とするような IR の電圧は毎回の測定で少しずつ変化しており、測定日毎に確認するようにしている。

m/z 45と44のビーム強度比 I_{45}/I_{44} は感度最大のところと同位体比変位の最大のところが一致しており、このような設定では測定を避けるべきである。この設定を除けば、 I_{45}/I_{44} に関しては同位体比のずれに大差がないので (Fig. 6b), I_{46}/I_{44} で変位最小になるような設定で測定を行うようにしている。 I_{46}/I_{44} の圧力増加後の変化量を最小にする設定では、 I_{45}/I_{44} の変化は1 nA

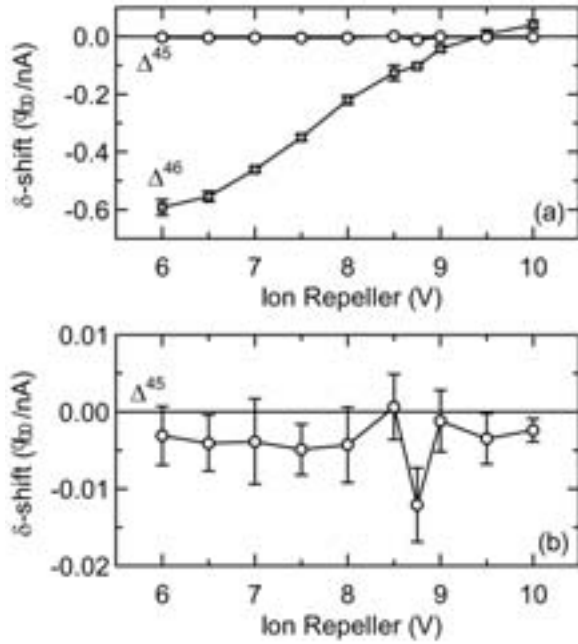


Fig. 6 a) Shift of ratios of m/z 45 and 44 beam intensities (I_{45}/I_{44}) and m/z 46 and 44 beam intensities (I_{46}/I_{44}) after increasing pressure of reference gas ($\%$ per 1 nA-increase) against ion repeller voltage and (b) enlarged diagram for I_{45}/I_{44} -shift. Open circles and gray squares represent shifts of I_{45}/I_{44} and I_{46}/I_{44} ratios, respectively. The δ -shifts are calculated based on the following equation:

$$\Delta^x = \frac{(R_x^{High}/R_x^{Low} - 1) \times 1000}{I^{High} - I^{Low}}$$

where R_x^{High} and R_x^{Low} represent ratios of m/z x and 44 beam intensities for the reference gas for high and low pressures, respectively, and I^{High} and I^{Low} represent beam intensities of m/z 44 for high and low pressures, respectively.

のビーム強度増に対して $(0.0079 \pm 0.0066) \%$ /nA であった。この設定で、炭素量の異なる固体試料を実際に分析した際の出力同位体比の変化を Fig. 7に示すが、ビーム強度に対する明らかな依存性は見出せない。

2.4 すずカプセルに含まれる炭素の影響

CF型質量分析計ではDI型に比較して扱う試料ガスの量が少ないため、試料以外からの汚染の影響を受けやすい。固体試料の分析において試料はすずカプセルで包むが、このカプセルには炭素が含まれており、カプセル由来の炭素分を補正する必要がある。したがって、すずカプセルの炭素濃度・炭素同位体比のば

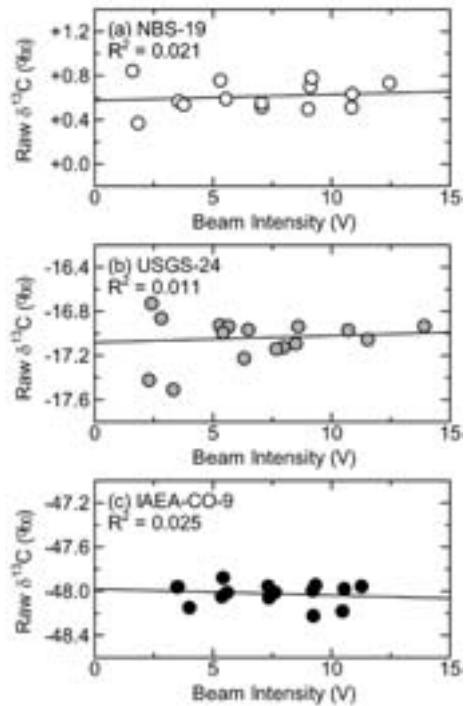


Fig. 7 Raw $\delta^{13}\text{C}$ values of international reference materials, (a) NBS-19, (b) USGS-24, and (c) IAEA-CO-9 against beam intensity of m/z 44. There is no correlation between raw $\delta^{13}\text{C}$ value and beam intensity when we choose a proper ion repeller voltage.

らつきが測定精度に影響を与える。(もちろん影響が見えなくなる程度にまで、試料の量を増やすことも可能であるが、高感度である利点を失いたくない。)ここではカプセルやその他からのバックグラウンド炭素について議論し、それを低下させる方法を提案する。

試料ガスの同位体比 R_{sample} は全量の同位体比 R_{total} とバックグラウンドの同位体比 R_{blank} を用いて、

$$R_{sample} = R_{total} \cdot \frac{m_{total}}{m_{total} - m_{blank}} - R_{blank} \cdot \frac{m_{blank}}{m_{total} - m_{blank}} \quad (1)$$

のように表現される。ここで、 m_x は x の m/z 44 のピーク高さを基に決めた ^{12}C 量を示す。

R_{sample} の誤差 ΔR_{sample} は以下のように表される。

$$\begin{aligned} \Delta R_{sample} = & \Delta R_{total} \cdot \frac{m_{total}}{m_{total} - m_{blank}} \\ & \pm \Delta R_{blank} \cdot \frac{m_{blank}}{m_{total} - m_{blank}} \\ & \pm \frac{R_{total} - R_{blank}}{(m_{total} - m_{blank})^2} \\ & \{m_{total} \cdot \Delta m_{blank} \pm m_{blank} \cdot \Delta m_{total}\} \quad (2) \end{aligned}$$

ここで、 ΔX は X に付随する誤差を意味する。また、

Table 1 Carbon concentration in tin capsules before and after chemical treatment and pre-heating at 150°C.

Company Name	Before treatment			After treatment			Treatment
	Carbon concentration ($\mu\text{g}/\text{capsule}$)	n*		Carbon concentration ($\mu\text{g}/\text{capsule}$)	n*		
E	0.257 ± 0.003	2		0.198 ± 0.012	3		Chemical treatment (methanol+dichloromethane)
L	0.190 ± 0.009	3		0.266 ± 0.027	3		Chemical treatment (methanol+dichloromethane)
				0.083 ± 0.003	2		Heating at 150°C for 1 day
				0.040 ± 0.001	2		Heating at 150°C for 3 day

±の符号は3箇所ともに独立している。

購入したはずカプセルをそのまま使うと、0.3 μg 程度の炭素が含まれている (Table 1)。30 μg 程度の炭素を使って測定するとカプセルからの炭素は全体の1%になる。この程度の混入がどれくらいの誤差の原因となるのか考察する。

式(2)の第二項はバックグラウンドの同位体比のばらつき (ΔR_{blank}) に起因する誤差である。バックグラウンドの同位体比が1%程度ばらつくとする、これに起因する誤差は0.01%程度になる。

式(2)の第三項はバックグラウンドの炭素濃度に起因する誤差である。これには全炭素とカプセルの炭素同位体比の差 ($R_{\text{total}} - R_{\text{blank}}$) が掛けられているが、例えば NBS-19を測定すると、 $R_{\text{total}} - R_{\text{blank}}$ は20%程度である。カプセルの炭素濃度に20%程度のばらつきがある、すなわち $\Delta m_{\text{blank}}/m_{\text{blank}} = 0.2$ くらいだとすると、これに起因する誤差は、0.04%程度になる。この20%というばらつきはおおよそ実測のばらつきと一致している。

これらをまとめるとカプセルの炭素濃度、同位体比のばらつきに起因する誤差は0.05%程度になる。これは実際に同量の標準試料の分析を行ったときの測定誤差 (0.04~0.05%) に近い。

上述と同様の議論は Maruoka *et al.* (2003b) でも行われている。彼らは35個の空カプセルの炭素濃度・同位体比、それぞれの誤差を決め、上述の議論と同じように試料測定により生じる誤差のほとんどがカプセルを含めたバックグラウンドの炭素に起因するばらつきで説明できることを報告している。これらのばらつきが影響を及ぼさない程度までバックグラウンド炭素を低減することは精度向上において重要となる。

そこで、まず低炭素濃度のはずカプセルを得るために以下のような操作を行った。

(1) 薬品処理：メタノール+ジクロロメタン1:1混

合液に1日浸け置いた後で、60°Cで乾燥する (Ogawa and Sato, 2005)。

(2) 表面を軽く焦がす。(150°C)

それぞれの処理をしたカプセルの炭素濃度を5カプセルまとめて試料として測定して、ピーク強度をもとに炭素量を決めた (後述するカプセル以外に起因するバックグラウンドも補正してある)。これを2~3回繰り返し、平均を求めた (Table 1)。この結果を見ると加熱 (酸化) 処理がカプセルの有機物を除去するのに有効であることがわかった。

空の5カプセルをまとめて試料とした測定において、ピークの高さは1カプセルの測定の5倍にはなっておらず、バックグラウンドガスはカプセルのみに起因するわけではないことが分かる。加熱処理で低下させたカプセルを用いても、バックグラウンドガス全体では半分程度までにはしか低下していない。Fig. 8は様々な重さの同一試料をカプセルに測りとり、その分析時に得られた m/z 44のピーク高さを表示したものである。この結果の外挿によって試料を入れなかったときの炭素量を決めることができる。その炭素量はカプセルの加熱処理により、 $0.56 \pm 0.10 \mu\text{g}$ (Fig. 8a) から $0.24 \pm 0.08 \mu\text{g}$ (Fig. 8b) へ減少した。Fig. 8bを得るのに用いた加熱処理したカプセルに含まれる炭素量は0.04 μg 程度であるので、加熱処理したカプセルを用いた測定では、カプセル由来成分はバックグラウンド炭素の最大成分ではなくなったことを意味する。

今回の実験で使用したヘリウムガス、酸素ガスにはバックグラウンド CO_2 になりえる不純物として炭化水素・ CO ・ CO_2 が含まれており (He; 全炭化水素 (THC) < 1 ppm, CO_2 < 1 ppm, O_2 ; THC < 0.5 ppm, CO < 0.5 ppm, CO_2 < 0.5 ppm), これらがバックグラウンドガスに影響を与えていると考えられる。このうち He に含まれている CO_2 はバックグラウンドに常に一定に存在するので、燃焼で生じた分としての CO_2

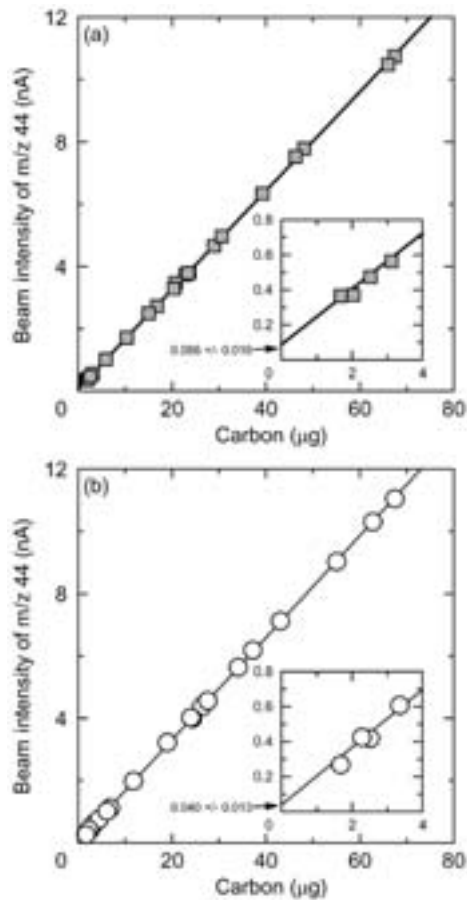


Fig. 8 Height of m/z 44 beam for sample peak against carbon amount loaded in (a) a tin capsule without heating treatment and (b) a tin capsule heated at 150°C for 3 days. Solid lines represent regression lines. Based on the extrapolated intensity corresponding to the carbon load of $0\ \mu\text{g}$, the amount of CO_2 produced from background organic matter can be calculated. The amounts of background carbon are $0.56 \pm 0.10\ \mu\text{g}$ and $0.24 \pm 0.08\ \mu\text{g}$ for (a) and (b), respectively.

には影響しない。また、Heに関してはCOの分析がされていないとの回答を業者から得ているが、存在している可能性は高い。連続フローとして120 ml/min程度のヘリウムガスを使用しているが、燃焼に関わる部分は10秒程度であるので、20 ml程度のヘリウムが使われている。これはHeとして 10^{-3}mol になり、炭化水素が1 ppm含まれているとすれば 10^{-9}mol 程度含まれることになる。分子量100くらいの分子で存在すると、 $0.1\ \mu\text{g}$ 程度になる。酸素についても同様の計算を行うことができ、ヘリウムと同程度の炭化水素起源

の CO_2 が発生することになる。不純物として含まれる炭化水素の分子量は定かではないが、バックグラウンドに必要な程度の炭化水素は含まれている可能性がある。CO・ CO_2 に関しては、酸素ガスに含まれるものをあわせても、 $0.01\ \mu\text{g}$ 程度であり、バックグラウンドに与える影響は炭化水素に比べて小さい。本研究で使用したのは、ジャパンファインプロダクツのヘリウムと酸素で、両ガスともにG2グレードであり、より低バックグラウンドの分析を行うには、G1グレードガスを使用すべきであろう（炭化水素含有量はHeで $<0.01\ \text{ppm}$ 、 O_2 で $<0.02\ \text{ppm}$ になる）。酸素に関してはG2グレードが推奨であったが、G1の使用を検討する必要がある。

3. 硫黄同位体測定

3.1 硫黄同位体比分析装置の概要

硫黄同位体比分析も炭素の分析に用いたものと同じIsoprime-EAを用いた。

一般的な硫黄同位体比分析における測定装置の概略図をFig. 9aに示した。 CO_2 を用いた炭素同位体比測定では、酸化管、還元管の2本の石英管を用いるが、 SO_2 を用いた硫黄同位体比測定では、1本の石英管のみを使用し、その中に酸化部・還元部が並んで存在している。燃焼に使わなかった酸素は還元銅に吸収される。また、 SO_3 が生成されたとしても、還元銅により還元されて、硫黄分はすべて SO_2 になり質量分析計に導入される。固定されたファラデーカップには質量64, 66 uの SO_2 が入り（通常の $\text{CO}_2\text{-N}_2$ 用に設計された装置では質量65 uの SO_2 は固定されたファラデーカップに入らない）、酸素同位体比が一定と仮定して（ただし、後述のように実際は仮定できない場合が多い）、この比と標準ガスの同位体比を比較して $\delta^{34}\text{S}$ を求める。炭素の場合と同様に2種以上の標準試料を使って検量線を引き、それをもとに実試料の $\delta^{34}\text{S}$ を決める。本論文の図で示した $\delta^{34}\text{S}$ (raw $\delta^{34}\text{S}$ と表記したもの)は標準ガスからのずれを示す。

本章では炭素同位体比測定では問題にならなかった硫黄同位体比を扱う場合の問題点を取り扱う。

3.2 標準ガス安定性

炭素同位体比分析を目的として CO_2 を標準ガスとした場合には問題にならなかったが、 SO_2 を用いた場合には質量分析計に付属していた圧力調整器によって標準ガスの圧力を安定に保つのが困難であった。圧力調整器の圧力ゲージを変化させなくても圧力が急激に

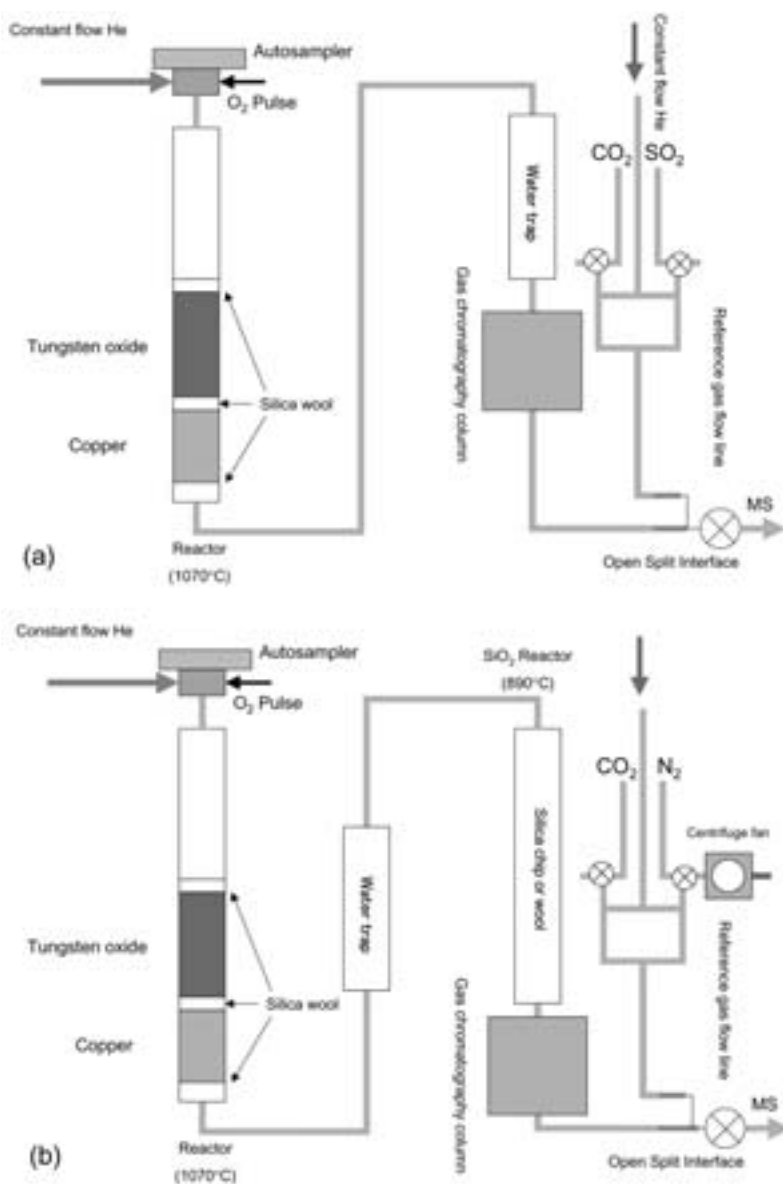


Fig. 9 Schematic diagram of continuous-flow isotope-ratio mass spectrometer of (a) original set-up and (b) modified set-up for sulfur isotope analysis of solid materials.

増減することがあった (Figs 10a, b)。SO₂は粘性・反応性が高いので、CO₂や N₂ガスで行っているようなガス圧のみによる自然放出では、排気として不十分で、強制的に排気させる必要がある。当初は排気ダクトに標準ガスの排気チューブを差し込んで排気させていたが、排気が安定していないらしく、時間とともにチューブ内の圧力が増減し、質量分析計に導入されるガスの圧力が増減した。そこで標準ガスの排気専用遠心ファンを設置し、標準ガスの排気チューブをファンの吸気口に固定した。また、質量分析計に付属して

いた標準ガス用の圧力調整器は全開の状態にし、ガスポンベに取り付けられていた圧力調整器を低圧用のものに取り替え、ここで圧力調整を行うようにした (実際はこれが最も有効に働いた)。これらの2点の改善によりガス圧は安定に保てるようになった (Fig. 10c)。

炭素同位体比に関するところで述べたように、出力同位体比のビーム強度依存性があるので、標準ガスの圧力を一定に保つことは重要である。これが実現されないと標準ガスの同位体比が一定にならず、一定の同

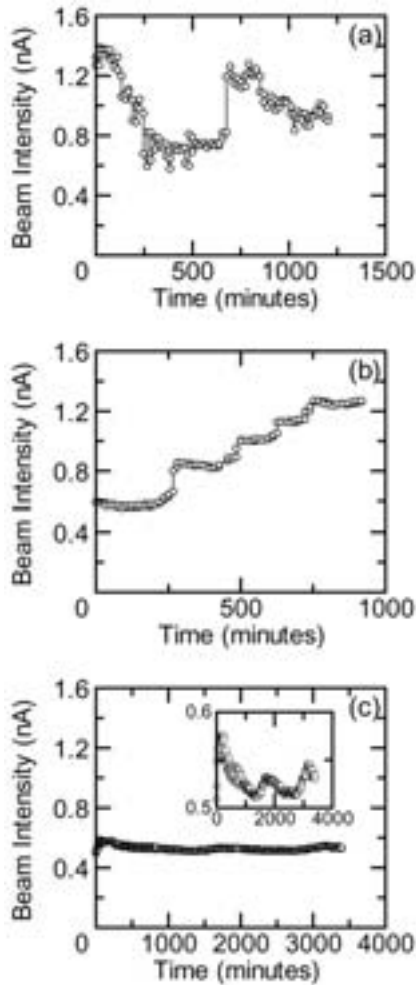


Fig. 10 Time variation of m/z 64 intensity of reference gas. Data for (a) and (b) were acquired before improvements of reference gas flow system. Data of (c) were acquired after the improvements.

位体比を持っている固体試料を一定の室温条件で測定しても、出力される δ 値がずれることになる。

3.3 見かけの同位体比の変化

Fig. 9a の一般的なシステム設定では、同一の試料を測定しても同位体比の時間変化が見出された (Fig. 11)。Fig. 11は IAEA 標準試料 (IAEA-S-1, 2, 3) の3種を含めた5種類の Ag_2S 試料の標準ガスに対する $\delta^{34}\text{S}$ を示したものである。試料はすべて硫黄として $30 \pm 5 \mu\text{g}$ に揃えた。同位体比の高い試料から低い試料という順番に測定していき、同位体比最小の試料のあとは高い方へ向かって順番で測定を進めた。このような順で測定を進めることで、後述するメモリー効果の影響を最小にすることができる。Fig. 11で示すよ

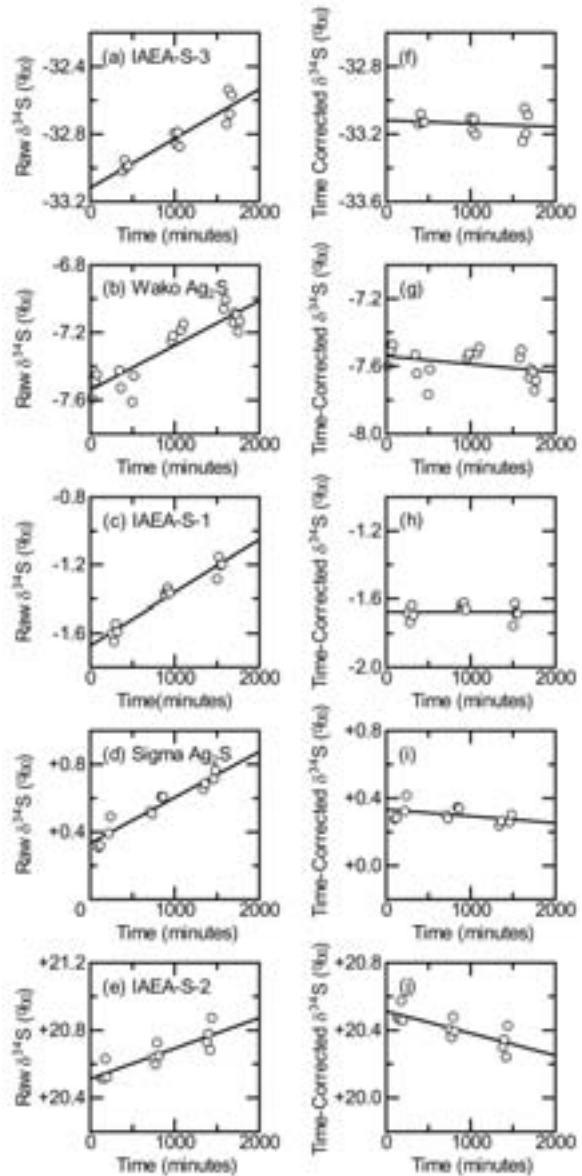


Fig. 11 Time variation of raw $\delta^{34}\text{S}$ values for 5 different materials (a-e) and $\delta^{34}\text{S}$ values corrected for measurement time using the slope of (c) (f-j). The decreasing trend can be observed for the time-corrected data of (e). The raw $\delta^{34}\text{S}$ values are determined relative to a reference gas with unknown isotopic composition.

うに多くの場合において測定時間に対して直線近似ができる。異なる同位体比の試料でも同じ傾きの直線になるならば、定期的に既知同位体標準試料を測定するようにすることで、時間の補正は他の試料に対しても適用できるはずである。しかし、実際には傾きがすべての試料で同じにはなっていない。同様の同位体

比のものでは傾きは大きいが、同位体比の離れたものでは (Fig. 11の例では, (e)の結果) では傾きが明らかに異なり, 1試料の結果 (Fig. 11の例では, (c)の結果) で時間補正すると時間とともに δ 値がずれることになる (Fig. 11j)。

このような時間変化の傾きにずれが生じる原因は定かではないが, 特に未知同位体比試料の場合には, どのように時間変化していくのかを決めるのは難しい。また, 補正のためには, 既知同位体比試料を多種多数測定して傾きを予想することになるので, コスト的にも時間的にも無駄が多くなる。また, 予想した傾きに伴う誤差も考慮する必要がある。これらの問題点から高精度の分析を行うためには時間変化を抑える必要がある。

CO₂を用いた固体試料の同位体比分析においては, $\delta^{13}\text{C}$ だけでなく $\delta^{18}\text{O}$ の結果も得ることができる。(ただし, Fig. 1のシステム設定では試料の酸素を反映していないので, データとしては使えない。) このような $\delta^{18}\text{O}$ も時間変化をしており, 試料の燃焼によって反応管から出てくる CO₂ガスの酸素同位体比は一定ではないことを意味している。同様に硫黄の場合においても, この見かけの同位体比変化は SO₂ガスの酸素同位体比の変化を反映していると考えられる。燃焼のために導入する酸素ガスの同位体比は一定のはずであるが, 添加する V₂O₅やその他の部分に存在する酸素と同位体交換するうちに変化していくようである。このような酸素同位体比の影響による $\delta^{66}\text{SO}_2$ の変化は Grassineau *et al.* (2001) でも報告されている。

オフラインで SO₂を準備する場合には, V₂O₅だけでなく SiO₂を添加して, 酸素同位体比を均一にするようにしている (Yanagisawa and Sakai, 1983)。これと同じように働かないかと考えて, 試料とともに SiO₂粉末をすずカプセルに入れてみたが, 同位体比の時間変化は解消されなかった。また, この方法では, すずカプセルも大型のものを用いる必要があり, 反応後に反応管に残渣として残る物質の量が大きくなるという問題もあった。このような残渣は試料の燃焼を阻害するようになる。

Fry *et al.* (2002) では酸素同位体比の影響による見かけの同位体比変化を抑える方法を提案している。石英管に石英チップ (2~3 mm 程度の石英ガラス粒子からなる) を充填して, 反応管の下流に取り付け, SO₂-SiO₂間の酸素同位体比の交換により, SO₂の酸素同位

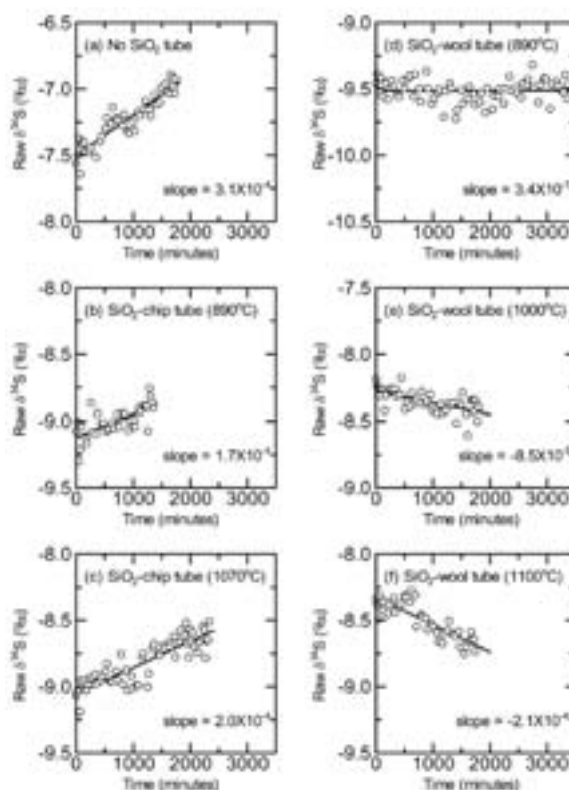


Fig. 12 Time variation of raw $\delta^{34}\text{S}$ values for a single sample (a) without a SiO₂-equilibrium tube, with a SiO₂-equilibrium tube containing SiO₂-chips at (b) 890°C and (c) 1070°C, and with a SiO₂-equilibrium tube containing SiO₂-wool at (d) 890°C, (e) 1000°C, and (f) 1100°C. The δ values are constant only when using the SiO₂-wool tube at 890°C. The raw $\delta^{34}\text{S}$ values are determined relative to a reference gas with unknown isotopic composition.

体比を一定にすることを提案している。Fry らと同様に石英チップを用い (Fig. 9b), 硫黄量を $30 \pm 5 \mu\text{g}$ に揃えた同一試料の連続測定を行うと, Fig. 9a のセッティングのとき (Fig. 12a) に比べて時間変化の傾きは緩やかになったが (Fig. 12b, 12c), 一定にはならなかった。

反応面積を増やせばいいのではないかと考えて, 石英チップを石英ウールに取り替えると, 890°C の設定で傾きを0にすることができた (Fig. 12d)。高温にすればより反応が進み易いのではと考えて, 1000°C, 1100°Cでも測定を行ったが, 傾きが逆転し, 高温にするほどその傾きの絶対値は上昇した (Fig. 12e, 12f)。Fry *et al.* (2002) が提案しているように890°C

付近が最も酸素同位体比を一定に保つことができた。この設定で測定を行うことで時間変化を抑えることができるようになった。

ここで示したような酸素同位体比の平衡化は上述のような時間変化をなくすことだけに有効でない。Yun *et al.* (2005) では有機物の硫黄同位体比分析において、それに含まれる酸素の同位体比が SO_2 の酸素同位体比に影響することを報告している。 SO_2 形成後に酸素同位体比を均質化させる本方法はこのような問題を解決する。

3.4 メモリー効果

連続フロー型質量分析計を用いた固体 (+液体) 試料の分析では、同じ場所で連続的に試料を燃焼させてガス (硫黄の場合には SO_2) を生成する。したがって、前の試料が燃え残ると次の試料の燃焼時に燃える可能性があり、次の試料の測定結果に影響を及ぼすことになる。このような影響はメモリー効果と呼ばれている。

炭素同位体比の分析においては前試料のメモリーが影響することは少ないが、硫黄同位体比分析では影響が出る場合が多い。そこで同位体比の異なる同じ重さの試料を2個もしくは4個ずつ交互に測定して、その影響を評価した (Fig. 13)。同じ試料の測定を4回繰り返している部分では、徐々に前の試料の影響は少なくなっている (Fig. 13)。しかし、4回でメモリーの影響が除外できていない保証はなく、同じ試料をさらに数回繰り返し測定しつづければ、その試料のみを起源とする硫黄の同位体比は得られない。この問題は

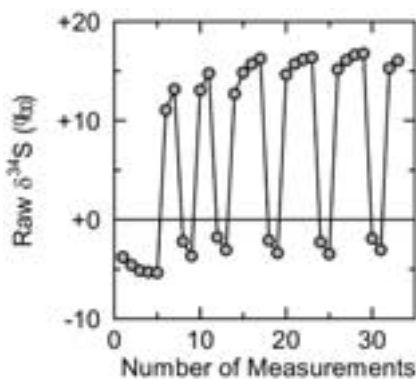


Fig. 13 Raw $\delta^{34}\text{S}$ values obtained for two samples with distinct δ values. The $\delta^{34}\text{S}$ values were affected by the $\delta^{34}\text{S}$ values of the previous sample. The raw $\delta^{34}\text{S}$ values are determined relative to a reference gas with unknown isotopic composition.

改善しなければ実際に試料を測定する場合には現実的ではない。

メモリーを引き起こす要因として試料の不完全燃焼を挙げることができる。不完全燃焼を起こさないために次のようなパラメーターを適切に調整する必要がある。

- 酸素量：酸素量はガス圧力とバルブの開閉時間でコントロールされている。酸素は多量に導入すればいいものでもなく、酸素が多すぎると還元銅の消費が早くなり、反応管を交換する頻度が大きくなる。
- 試料を落とすタイミング：酸素のバルブを開けてから、反応管に到達するまでに時間がかかるので、それに合わせて試料を落下させる時間を変える必要がある。遅すぎると試料が落下したときにはすでに酸素が反応領域に存在しないことも起きる。カプセルとして使っているすずの燃焼による反応熱で試料温度を上昇させて、硫黄の酸化を起こして SO_2 を生成しているので、酸素が不足してすずが燃焼しないと SO_2 の生成が進まない。また、早く落とすすぎても安定な同位体比が得られない。
- 反応管の試薬 (WO_3) トップ位置：これは試料が実際に燃焼する位置であり、この部分の温度が十分高くないと瞬時に燃焼が起こらない。燃えカス (反応残渣) が蓄積するとこの位置が上昇し、熱電対の位置からずれることもある。
- 反応管温度：導入時や交換時にずれてしまい、反応管の試薬トップ位置が熱電対の位置に対応していない場合がある。このときには燃焼時の温度が十分高くない可能性がある。これは温度を高く設定して、反応位置の温度を上げることで対処可能であるが、他の部分が高くなりすぎると銅が溶融して石英管と反応を起こし、反応管が割れることがある。特に、反応残渣を取り除くために冷却後、再度加熱の際に割れることが多い。

Fig. 13の状態では測定できないので、上述の設定の最適化を試みた。このときは酸素を供給するバルブがうまく作動していないことが原因であることを突き止めて交換した。

Fig. 13のような明らかなメモリー効果でなくとも、程度の大小こそあれメモリーの影響は存在するので、その影響を評価する必要がある。しかし、メモリーによる変位が小さくなっていくと、Fig. 13のような高低2種類の試料のみを使用しているのは評価が難

しくなる。数個の試料を連続して測定すると、メモリーの影響が順次小さくなっていくが、そのなかで最終的にどの値になるべきなのかを見積もるのは容易ではない。

ここでは比較的メモリーの影響の小さな状態においてメモリー効果を評価する方法を提案する。このために同位体比の異なる3種の試料（すべて Ag_2S ）を準備して実験を行った。ここでは同位体比が中間の試料の δ 値は高いものと低いもののだいたい中間にくるように試料を選んだ (Fig. 14a)。試料はすべて硫黄量として $30 \pm 5 \mu\text{g}$ で準備し、同じ同位体比の試料を2個もしくは3個連続で測定した。同位体比の高い試料の後に低い試料の後に、それぞれ中間の試料を測定し、この出力同位体比がどれだけ影響を受けるのかを評価した。同位体比の高い試料のあとに測定する中間の同位体比の試料は、メモリー効果によって同位体比が高くなり、同位体比の低い試料のあとでは同位体比が低く

なる (Fig. 14b)。この方法により、同位体比中間の試料がメモリーの影響のない場合に取りべき同位体比は上下二つの影響のある同位体比の中央に位置することになる。Fig. 14a の例では、+5.55% になるべきところが、メモリー効果により、同位体比の高い試料の後では+5.59%に、低い試料の後では+5.52%になったことがわかる。

Fig. 13のように不完全燃焼による燃え残りがあるとメモリーの影響が生じることは確かであるが、メモリーの原因はこれだけではないことも分かった。Fig. 9bの反応管配置図における石英平衡管の部分をも670°Cの酸化銅に変えてみると、燃焼に関わる設定はそのままでも非常に大きなメモリーを見出した。連続フローの途中で反応性の高い物質が存在すると、 SO_2 の一部がその表面に留まって、次に来る SO_2 とともに質量分析計へ導入されていることを意味している。

また、ガスクロマトグラフィ部のカラムのチューブ

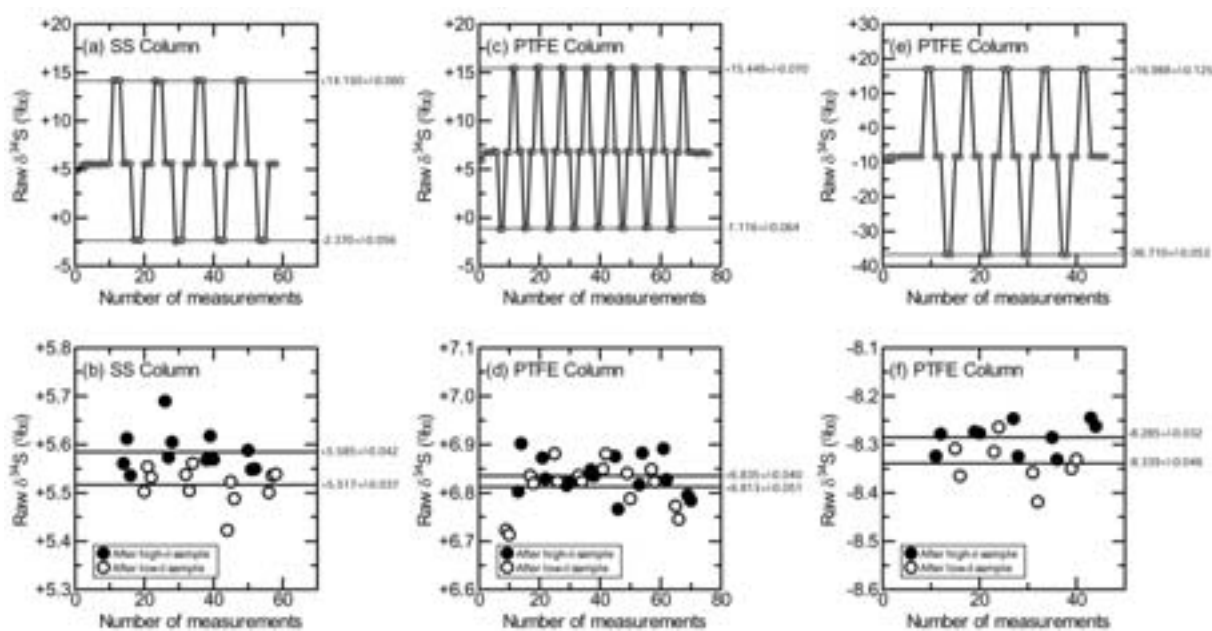


Fig. 14 Raw $\delta^{34}\text{S}$ values obtained for three samples with distinct δ values acquired with stainless steel column (a) and Teflon[®] (polytetrafluoroethylene; PTFE) column (c and e). (b), (d), and (f) are enlarged diagrams of (a), (c), and (e), respectively, for the samples with a middle $\delta^{34}\text{S}$ value. The raw $\delta^{34}\text{S}$ values are determined relative to a reference gas with unknown isotopic composition. Open and closed circles in the graphs, (b), (d), and (f) represent data for the measurements after the measurement of a low δ sample and after the measurement of a high δ sample, respectively. The straight lines indicate the average values. The numbers near the lines represent the average values. The raw $\delta^{34}\text{S}$ values for the measurements after the measurement of the low δ -sample are lower than those after the measurement of the high- δ sample, indicating that the raw $\delta^{34}\text{S}$ values are affected by that of the previous sample. The influence from the previous sample to the raw δ value is smaller when using with PTFE column (d) than when using stainless steel column (b).

Table 2 Brief description of gas-chromatography column used in this study.

Tube	Distributor	Product Name	Length (m)	Outer Diameter (mm)	Inner Diameter (mm)	Adsorbent
Stainless steel	EuroVector	E11517-IG	1	6	4	Porapak Q
PTFE	EuroVector	E11516	1	8	6	Porapak Q

はステンレス製のものよりも、テフロン® (ポリテトラフルオロエチレン; PTFE) 製のものを使った場合にメモリーが低下することも分かった (Fig. 14b, 14d)。上述の酸化銅の場合と同様に SO₂との反応性の高いステンレスに捕獲されているようである。使用したカラムの詳細を Table 2に示した。

ただし、PTFE チューブカラムはステンレスと扱いが異なるので注意が必要である。PTFE 製のカラムは温度を上昇させるとリーク量が増加するので、カラムの加熱温度を低く設定する必要があった (60°Cに設定している)。このために、分子の移動は遅くなり、ステンレスカラムを使っている場合よりも測定時間を長くとる必要がある。また、この場合には試料のピークが全体的に扁平になるので、それぞれの時間におけるピームの強度が低くなる。ステンレスカラム (90°C) に比べて、PTFE カラム (60°C) のピークの面積は同程度であるが、高さは2.5分の1になる。ピーム強度の低下は誤差を大きくする要因となるので、漏れの起こらないカラム・継ぎ手の素材を使うなどにより、カラム温度を上げるための工夫をすべきである。

Heの連続フローが流れているチューブやそれと石英管を繋ぐユニオンを含めて、ステンレス部品をPTFE 製に交換して使用することで、ステンレス部品に起因するメモリーの影響を下げる事ができた。

(PTFE チューブにはGLサイエンス社の内径1 mm, 外径2 mmのものを使用した。) これらの操作を行うことで、25%の違いのある試料を連続して測定して0.03%程度にまでメモリーを軽減することができている (Fig. 14e, 14f)。

3.5 V₂O₅に含まれる硫黄

硫黄同位体比の分析でも炭素と同様にすずのカプセルを用い、その燃焼で生じる熱で酸化を進めるが、燃焼を助けるために V₂O₅を添加する必要がある。もともと酸化態である硫酸塩鉱物に関しても同様に加える必要がある。

硫黄同位体比分析では、炭素のようにすずカプセル由来の成分は影響を及ぼさないが、添加する V₂O₅に含まれる硫黄は無視できない。現在使用中のものは

100 ppm 程度の硫黄が含まれている。30 µg の硫黄を含む試料に V₂O₅を0.5~1.0 mg の添加するが、これには0.05~0.10 µg の硫黄が含まれている。V₂O₅を添加するときその重量を記録し、V₂O₅に起因する硫黄の補正を行っている。濃度・同位体比は試薬の瓶を変える毎に確認するべきであり、販売メーカーによっては硫黄分析用の試薬であるにもかかわらず、硫黄高濃度の V₂O₅もあり、注意が必要である。現在使用中のもの100 ppm というのもそれほど低濃度というわけではないので、より高純度の V₂O₅を使用するのが望ましいと考えている。

4. ま と め

連続フロー型質量分析計に特有の誤差要因を考慮し、それを軽減させるような努力をすることで、高精度の同位体比分析ができるようになってきた。

本稿では、CO₂を用いた炭素同位体比分析に関して

- (1) 室温の恒温化 (10分間に±0.1°C 以下)
- (2) イオン系調整による出力同位体比のピーム強度依存性の低減
- (3) 加熱カプセル, 高純度ヘリウム, 酸素の使用によるブランクガスの低減

により精度の向上が可能であることを示した。

Fig. 3の同位体比の検量線はこの条件を満たして測定したものであり、この検量線をもとにして試薬の炭素同位体比を決めた結果を Table 3にまとめた。30 µg 程度の炭素量の試料に対して、標準試料の測定誤差により生じる検量線に起因する誤差を含めて、±0.1% (1σ) 以下の精度で測定が可能である。この精度はこれまでの研究 (Maruoka *et al.*, 2003b; 2007) と同程度であるが、誤差の主要因がバックグラウンドガスにあり、ガスのグレードの変更等により今後の改善が期待できる。

SO₂を用いた硫黄同位体比分析に関しては炭素分析で考慮した点に加えて、

- (1) 標準ガスの適正な排気によるガス圧の安定化
- (2) 石英ウール反応管による酸素同位体比の均一化
- (3) PTFE (テフロン®) 製部品の使用によるメモ

Table 3 Carbon isotopic compositions of reference materials and a reagent sample.

Sample	Reference $\delta^{13}\text{C}$ *1 (‰ relative to V-PDB)	Raw $\delta^{13}\text{C}$ (‰ relative to laboratory standard gas)	Calculated $\delta^{13}\text{C}$ (‰ relative to V-PDB)
NBS-19	1.950 *2	0.654 ± 0.046	
USGS-24	-15.994 ± 0.105	-17.015 ± 0.056	
IAEA-CO-9	-47.119 ± 0.149	-47.928 ± 0.074	
Mitsuwa (CaCO ₃)		-27.625 ± 0.037	-26.643 ± 0.060 *3 0.106 *4

*1 Gonfiantini et al. (1995)

*2 Definition by international agreement

*3 1 σ error not incorporating the errors related to the reference $\delta^{13}\text{C}$ values (i.e., ±0.149‰ for IAEA-CO-9) (see Maruoka et al., 2003b).*4 1 σ error incorporating the errors related to the reference $\delta^{13}\text{C}$ values.

Table 4 Sulfur isotopic compositions of reference materials and reagent samples.

Sample	Reference $\delta^{34}\text{S}$ *1 (‰ relative to V-CDT)	Raw $\delta^{34}\text{S}$ (‰ relative to laboratory standard gas)	Calculated $\delta^{34}\text{S}$ (‰ relative to V-CDT)
IAEA-S-2	21.80	19.646 ± 0.066	
IAEA-S-1	-0.30	-2.175 ± 0.033	
IAEA-S-3	-31.95	-33.340 ± 0.058	
Sigma-Aldrich Ag ₂ S		-0.250 ± 0.062	1.630 ± 0.070
Wako chemicals Ag ₂ S		-7.967 ± 0.064	-6.199 ± 0.071

*1 Mayer and Krouse (2004)

リー効果の低減

(4) 低硫黄濃度の V₂O₅の使用

により精度向上が可能である。これらの操作により、硫黄同位体比に関して30 μg 程度の硫黄を含む試料に対して、検量線に起因する誤差を含めて $\pm 0.1\%$ (1 σ)以下の精度で測定することができる (Table 4)。硫黄同位体比では著者らはこれまで典型的には、0.2%の精度で測定を行っていたが (例えば, Maruoka *et al.*, 2003a), 本研究では、より高精度の分析を実現したことになる。また, Grassineau *et al.* (2001), Grassineau (2006) は CF-IRMS を用いて同等の測定精度 (1 $\sigma = \pm 0.1\%$) で硫黄同位体測定をしているが、1測定に使っている試料量が本研究で扱っている量に比べて10倍程度高く、これらの研究に比べても同量で比較すれば高精度を実現していると言える。Dual Inlet 型のシステムでも一般的には、0.1%程度であるとされているので (例えば, Seal *et al.* (2000) によるレビューを参照のこと), それと比べても遜色はない。

ここで挙げた高精度化に向けての改善策も未だに完全ではなく、特に硫黄同位体比に関しては課題も多い。今後も継続して取り組んでいく必要がある。

謝 辞

ジャスコインターナショナル・大橋麻美氏、茨城バ

ルブフィティング・浅賀身知男氏には本研究を遂行するにあたり様々な助言をいただいた。海洋研究開発機構の小川奈々子博士と匿名査読者の方には、貴重な意見をいただいた。本研究は科学研究費 (若手研究 (A): 課題番号18684032) の助成を受けて行われた。(また、この論文の内容の一部は、2006年11月8日、2007年10月25日、日本質量分析学会同位体比部会、2007年9月20日、日本地球化学会年会において発表した。)

引用文献

- Brenna, J. T., Corso, T. N., Tobiaz, H. J. and Caimi, R. J. (1997) High-precision continuous-flow isotope ratio mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews* **16**, 227–258.
- Craig, H. (1957) Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **12**, 133–149.
- Fry, B., Silva, S. R., Kendall, C. and Anderson R. K. (2002) Oxygen isotope corrections for online $\delta^{34}\text{S}$ analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **16**, 854–858.
- Gonfiantini, R., Stichler, W. and Rozanski, K. (1995) Standards and intercomparison materials dis-

- tributed by the International Atomic Energy Agency for stable isotope measurements. In: *Reference and Intercomparison Materials for Stable Isotopes of Light Elements: International Atomic Energy Agency TECDOC-825*, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 13–29.
- Grassineau, N. V., Matthey, D. P. and Lowry, D. (2001) Sulfur Isotope Analysis of Sulfide and Sulfate Minerals by Continuous Flow-Isotope Ratio Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **73**, 220–225.
- Grassineau, N. V. (2006) High-precision EA-IRMS analysis of S and C isotopes in geological materials. *Applied Geochemistry* **21**, 756–765.
- Maruoka, T., Koeberl, C., Hancox, P. J. and Reimold, W. U. (2003a) Sulfur geochemistry across a terrestrial Permian-Triassic boundary section in the Karoo Basin, South Africa. *Earth and Planetary Science Letters* **206**, 101–117.
- Maruoka, T., Koeberl, C., Matsuda, J. and Syono, Y. (2003b) Carbon isotope fractionation between graphite and diamond during shock experiments. *Meteoritics and Planetary Science* **38**, 1255–1262.
- Maruoka, T., Koeberl, C. and Bohor, B. F. (2007) Carbon isotopic compositions of organic matter across continental Cretaceous-Tertiary (K-T) boundary sections: Implications for paleoenvironment after the K-T impact event. *Earth and Planetary Science Letters* **253**, 226–238.
- Mayer, B. and Krouse, H. R. (2004) Procedures for sulfur isotope abundance studies. In: *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques, vol. I* (ed. P. A. de Groot), Elsevier, 538–596.
- Ogawa, N. O. and Sato, R. (2005) Washing Procedure Sn Capsules. In: *EA-IRMS Training - FlashEA*, Thermo Fisher Scientific, **49**.
- Seal, R. R. II, Alpers, C. N. and Rye, R. O. (2000) Stable Isotope Systematics of Sulfate Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **40**, 541–602.
- Yun, M., Mayer, B. and Taylor, S. W. (2005) $\delta^{34}\text{S}$ measurements on organic materials by continuous flow isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **19**, 1429–1436.
- Yanagisawa, F. and Sakai, H. (1983) Preparation of SO_2 for sulfur isotopic ratio measurements by thermal decomposition of $\text{BaSO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ mixture. *Analytical Chemistry* **55**, 985–987.