

氷床コア中の溶存イオン成分の連続融解分析装置の開発 –南極みずほコアの分析テスト–

高田守昌¹、東久美子^{2,3}、平林幹啓²、Remi Dallmayr²、東信彦¹¹長岡技術科学大学²国立極地研究所、³総合研究大学院大学**Development of a continuous flow analysis system for ionic species in ice cores****– Evaluation with the Antarctic Mizuho ice core –**Morimasa Takata¹, Kumiko Goto-Azuma^{2,3}, Morihiro Hirabayashi², Remi Dallmayr² and Nobuhiko Azuma¹¹Nagaoka University of Technology²National Institute of Polar Research, ³The Graduate University for Advanced Studies

Ionic species in ice cores have been used as proxies for the past environmental conditions. Conventional methods for major ion analysis require time-consuming decontamination and melting procedure for ice core samples. We continue development of a Continuous Flow Analysis system which equipped Ion Chromatographs to analyze ionic species (CFA-IC system). The development has two major targets (1) connection of ICs to a melting unit of a conventional CFA system and (2) ultra-high resolution analysis with ICs. In this study, we finished development of CFA-IC system for target (1) and connected to the melting unit of a CFA system of the National Institute of Polar Research (NIPR), and tested the CFA-IC system using an ice core drilled at Mizuho, Antarctica.

For target (1), short runtime of ICs analysis is required. Major ionic species in ice core samples (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , MSA , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) were selected and the runtime was set to 5 minutes by adjustment of eluent concentration and flow rate. We repeated software improvement and operation check of the CFA-IC system for target (1), and complete this development. To test our CFA-IC system, it was brought to NIPR and connected to a melt water line from the NIPR CFA system during two CFA campaigns for the Mizuho core analyses. In the first campaign, we succeeded to analyze the core continuously for ions. But the system did not have a function to determine ice sample depths. Before the second campaign, we improved the system for automated and accurate depth assignment. The ion data obtained from the CFA-IC system agreed well with those from discrete samples. Our CFA-IC system for target (1) is now ready to use.

氷床コア中に含まれる化学成分の変動は、過去の大気循環や生物活動環境の変動を反映しているため、イオンクロマトグラフやICP質量分析計などの分析装置を用いて測定が行われ、古環境の解読に用いられている。しかし、この化学分析には前処理作業が必要であり、非常に手間がかかる状況である。このため、深層コア試料を連続的に分析することには、膨大な労力と時間を必要とする。また、前処理作業では、雪氷試料の長さを数 cm に切断し、表面や切断面を融解除去するので、高空間分解能で分析することは難しい。そこで、我々は氷試料を連続的に融解し、イオンクロマトグラフで分析するシステムの開発を行っている。このシステムは、1. 従来型のCFA（氷床コア連続自動融解分析装置）に陽イオンと陰イオンのイオンクロマトグラフによる分析を組み込む、2. ミリメートルオーダーの高空間分解能で氷床コアの分析を行う、という2つの仕様を目標とし、これまで開発を継続している。本研究では1. が完成し、実際の氷床コア試料を分析した結果について報告する。まず、試料分析の空間分解能を高めるため、イオンクロマトグラフの分析時間を短くした。1回の分析を5分間と設定し、氷床コアに含まれる主要なイオン成分である、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 F^- 、 MSA 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} を分析成分とし、陽・陰イオンの両者とも溶離液の濃度と流量を検討し、分析条件を整えた。そして、これまで開発していた試料導入部を含めたシステム全体の制御プログラムの修正と動作確認を繰り返し、1. を完成させた。そこで、国立極地研究所で行われた、南極みずほコアの連続融解分析のキャンペーンに開発した装置を持ち込み、2度にわたり参加した。1度目は装置輸送、輸送のための分解と再組立て、融解装置との接続という課題があったが、特に問題なく動作し融解試料の連続分析を行うことができた。しかし、分析データと試料深度との対応方法が確立されていないことが分かり、次のような改良を行い解決した。1)分析試料の切替時刻など重要な履歴をファイルとして記録することなど、プログラムに改良を加えた。2)本システム直前にも電気伝導度計を設置し、融解直後のこの変化と比較し、分析試料の時間遅れを把握した。3)本システムの制御PCと試料深度と融解直後の電気伝導度を計測しているPCの時間を同期した。参加した2度のキャンペーンにおいて、計100サンプル以上の連続自動分析が可能であることを確認した。さらに、フラクションコレクタを用い、本分析と同じタイミングで融解試料の採取を行い、イオンクロマトグラフで分析し、分析精度について検討した結果について報告する。