

# 地下水中の溶存無機炭素を対象とした放射性炭素 同位体測定のためのガス化回収法の適用性検討

Gas-strip Methods of Dissolved Inorganic Carbon in Groundwater  
for Radiocarbon Analysis

加藤 利弘 岩月 輝希 西尾 智博

Toshihiro KATO, Teruki IWATSUKI and Tomohiro NISHIO

バックエンド研究開発部門

東濃地科学センター

地層科学研究部

Geoscientific Research Department

Tono Geoscience Center

Sector of Decommissioning and Radioactive Waste Management

June 2017

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。  
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。  
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)  
より発信されています。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究連携成果展開部 研究成果管理課  
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4  
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.  
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to  
Institutional Repository Section,  
Intellectual Resources Management and R&D Collaboration Department,  
Japan Atomic Energy Agency.  
2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan  
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2017

## 地下水中の溶存無機炭素を対象とした放射性炭素同位体測定のためのガス化回収法の適用性検討

日本原子力研究開発機構

バックエンド研究開発部門 東濃地科学センター 地層科学研究部

加藤 利弘<sup>※</sup>, 岩月 輝希, 西尾 智博<sup>\*</sup>

(2017年3月21日受理)

地下水の年代は、地層中の地下水流動を理解する上で重要な情報である。放射性炭素同位体による年代測定は、約5万年前以降に涵養した地下水に適用でき、地下水流動を推定する有効な手段となる。地下水中の炭素は主に溶存無機炭素(DIC: Dissolved Inorganic Carbon)として存在しており、従来は化学的操作により炭酸塩の沈殿物として回収した後に、高純度の固体炭素(グラファイト)を作製し、加速器質量分析装置で測定していた。この回収方法は、グラファイトの作製に多くの操作が必要であると同時に、地下水の性状によっては沈殿物が生成しない、あるいは測定値が著しくばらつく等の問題点があった。

そこで、本研究では、上記の問題点を解決するために、DICの回収方法としてガス化回収技術に着目し、地下水試料への適用を検討した。土岐地球年代学研究所内ペレトロン年代測定棟前処理室に設置したガス化回収装置を用いて、溶存無機炭素回収性能を評価するとともに、ガス回収時における顕著な問題として地下水中の硫化水素の混入に伴う回収率の低下に関わる対策について検討した。

本報告書は、基礎的な装置の性能評価に併せて、実際の地下水試料の採水、保管、ガス化回収およびグラファイト化までの一連の作業で生じる問題点の検討結果、およびその結果を反映させた標準的なガス化回収手順を示したものである。

---

東濃地科学センター：〒509-6132 岐阜県瑞浪市明世町山野内 1-64

※ 技術開発協力員

\* 株式会社ペスコ

## Gas-strip Methods of Dissolved Inorganic Carbon in Groundwater for Radiocarbon Analysis

Toshihiro KATO<sup>※</sup>, Teruki IWATSUKI and Tomohiro NISHIO<sup>\*</sup>

Geoscientific Research Department, Tono Geoscience Center  
Sector of Decommissioning and Radioactive Waste Management  
Japan Atomic Energy Agency  
Akiyo-cho, Mizunami-shi, Gifu-ken

(Received March 21, 2017)

Groundwater age is one of the important information to infer the groundwater flow. Radiocarbon (<sup>14</sup>C) dating of the groundwater is the effective method for the evaluation of groundwater flow.

Carbon in the groundwater generally exists as dissolved inorganic carbon (DIC). DIC in groundwater samples is usually collected as carbonate by a chemical precipitation method. The carbonate is reduced to graphite, and then <sup>14</sup>C is measured by an accelerator mass spectrometer (AMS). The method has low reproducibility to collect the precipitation and to measure <sup>14</sup>C concentration. Furthermore the method requires lots of process to making graphite.

This study newly examined the application of the gas-strip method to collect DIC in groundwater samples by using the JAEA-made gas-strip line. Mainly, we investigated the performance of the CO<sub>2</sub> gas-stripping from groundwater and the influence of sulfide. Based on these investigations, we showed the operation procedures of gas-strip line for the groundwater samples.

Keywords : <sup>14</sup>C Age, Groundwater, Gas-strip Method, AMS-radiocarbon Dating

---

※ Collaborating Engineer

\* PESCO Co. Ltd.

目 次

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 1. はじめに.....                      | 1  |
| 2. ガス化回収法の概要.....                 | 2  |
| 3. ガス化回収の性能評価.....                | 3  |
| 3.1 回収率の評価.....                   | 3  |
| 3.2 同位体分別効果の確認.....               | 5  |
| 3.3 総合評価試験.....                   | 6  |
| 4. 硫化水素によるグラファイト生成の影響.....        | 11 |
| 4.1 グラファイト化を阻害する硫化水素量の閾値.....     | 11 |
| 4.2 グラファイト化のための硫化水素対策.....        | 12 |
| 5. 地下水への適用.....                   | 14 |
| 5.1 採水場所.....                     | 14 |
| 5.2 採水方法.....                     | 15 |
| 5.3 試料の保存期間による同位体分析への影響.....      | 16 |
| 5.4 地下水試料からのガス回収状況および同位体測定結果..... | 18 |
| 6. まとめ.....                       | 22 |
| 謝辞.....                           | 22 |
| 参考文献.....                         | 22 |
| 付録 ガス化回収法作業手順書（2016年改訂版）.....     | 23 |

Contents

|  |        |
|--|--------|
| 1. Introduction.....   | 1      |
| 2. Outline of Gas-strip method.....                                | 2      |
| 3. Performance validation of the gas-strip line.....               | 3      |
| 3.1 Validation of yield of CO <sub>2</sub> relative to DIC .....   | 3      |
| 3.2 Validation of isotope fractionation.....                       | 5      |
| 3.3 Comprehensive validation.....                                  | 6      |
| 4. Interference of graphite forming by hydrogen sulfide .....      | 11     |
| 4.1 Threshold quantity of hydrogen sulfide for interference .....  | 11     |
| 4.2 Measures to control the contamination of hydrogen sulfide..... | 12     |
| 5. Application of Gas-strip method for groundwater.....            | 14     |
| 5.1 Sampling location.....   | 14     |
| 5.2 Sampling method for groundwater.....                           | 15     |
| 5.3 Influence of storage period for isotope measurement.....       | 16     |
| 5.4 Gas collection and isotope measurements for groundwater.....   | 18     |
| 6. Conclusions.....  | 22     |
| <br>Acknowledgments.....   | <br>22 |
| References.....  | 22     |
| <br>Appendix Gas-strip line manual (Revised version in 2016) ..... | <br>23 |

## 1. はじめに

地下水の年代は、地層中の地下水流動を理解する上で重要な情報である。放射性炭素 ( $^{14}\text{C}$ ) による年代測定は、約 5 万年前まで適用でき地下水流動を推定する強力なツールとなる。地下水中の炭素は主に溶存無機炭素 (DIC) として存在しており、従来はその回収のための前処理方法として、塩化ストロンチウムを地下水に加えて生じる炭酸塩沈殿物から炭素試料を作製する方法 (以下、沈殿法という) が利用されていた<sup>1)</sup>。沈殿法では回収作業において多段階の工程を経るため、試料作製に膨大な時間と労力が必要であった。また、地下水試料によっては、沈殿が生成しないことや生成に非常に長い時間を要すること、あるいは生成しても微量の沈殿物しか得られないなどの問題点もあった。さらに、そのような試料で年代測定をした結果は著しくばらつくことが多いため、測定結果の信頼性に疑義が生じていた。

これらの問題点を解決するため、本研究では DIC をガスとして回収する方法 (以下、ガス化回収法という) を検討した。ガス化回収法は、水試料にリン酸溶液を加えて酸性化し、溶存無機炭素を二酸化炭素に変え、溶液を不活性ガスでバブリングすることで試料中から二酸化炭素を脱気し、真空ライン中で液体窒素により冷却したトラップで二酸化炭素を凝固・回収するものである。本法は 1990 年代に当時の日本原子力研究所等で検討され<sup>2)</sup>、現在、日本原子力研究開発機構 (以下、原子力機構という) の青森研究開発センターや海洋研究開発機構で海水試料を対象とした前処理法として実用化されている。しかし、海水と異なる化学組成の地下水試料への適用法は確立されていない。

本報告書では、以上の背景をもとに、原子力機構東濃地科学センター、土岐地球年代学研究所内ペレトロン年代測定棟前処理室に設置したガス化回収装置を用いて、装置の基礎的な回収性能を評価するとともに、回収した二酸化炭素をグラファイト化する際に影響を与える可能性のある硫化水素の混入量の評価およびその対策について検討した結果を示した。検討の結果をもとに、作業方法・手順を確立するとともに、実際の地下水をガス化回収法で処理した結果について示した。

なお、ガス化回収法の適用性検討と並行して、ガス化回収法と沈殿法で炭素同位体の測定値が異なるため、その原因解明と補正法についても検討を行っており、この結果については、電力中央研究所との共同研究の成果として論文公開済み<sup>3)</sup>である。

## 2. ガス化回収法の概要

地下水中の溶存無機炭素（DIC）は主に炭酸塩として存在し、試料に酸を加えることで炭酸が生じる。炭酸は溶液中で二酸化炭素と平衡状態にあり、溶液をバブリングすることで溶液中の二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）を気相中に追い出すことができる。ガス化回収法はこの反応を利用して気相中の炭酸成分を抽出・回収するものである。



図 2-1 に本検討に用いたガス化回収装置の構成を示す。バブリング用のキャリアガスには、窒素ガス等の不活性ガスを用い、回収を効率よく行うため循環させてバブリングを行う。CO<sub>2</sub> は循環ラインの途中を液体窒素（-196℃）で冷却して回収する。なお、気相中には水分も同伴するため、CO<sub>2</sub> の回収用トラップ（図 2-1 の CO<sub>2</sub> トラップ）前段に水分のトラップ（図 2-1 の水トラップ）を設けている。これは、エタノールを約-80℃に冷却したもの（以下、アルコール寒剤という）を用いている。

回収した CO<sub>2</sub> はトラップに保持したまま真空引きを行い、使用したキャリアガスや試料から発生した少量の不純ガスを除去する。その後、一旦、CO<sub>2</sub> を気化し、アルコール寒剤で水分をトラップしながら、CO<sub>2</sub> を図 2-1 の精製管で液体窒素を用いて回収することにより純度の高い CO<sub>2</sub> に精製する。同様の操作で CO<sub>2</sub> を定量管に移動し、ガスの圧力を測定後、サンプルラインに取り付けたガラス管に封入して保管する。封入した CO<sub>2</sub> は、グラファイト化工用のラインに移して作業を行う。

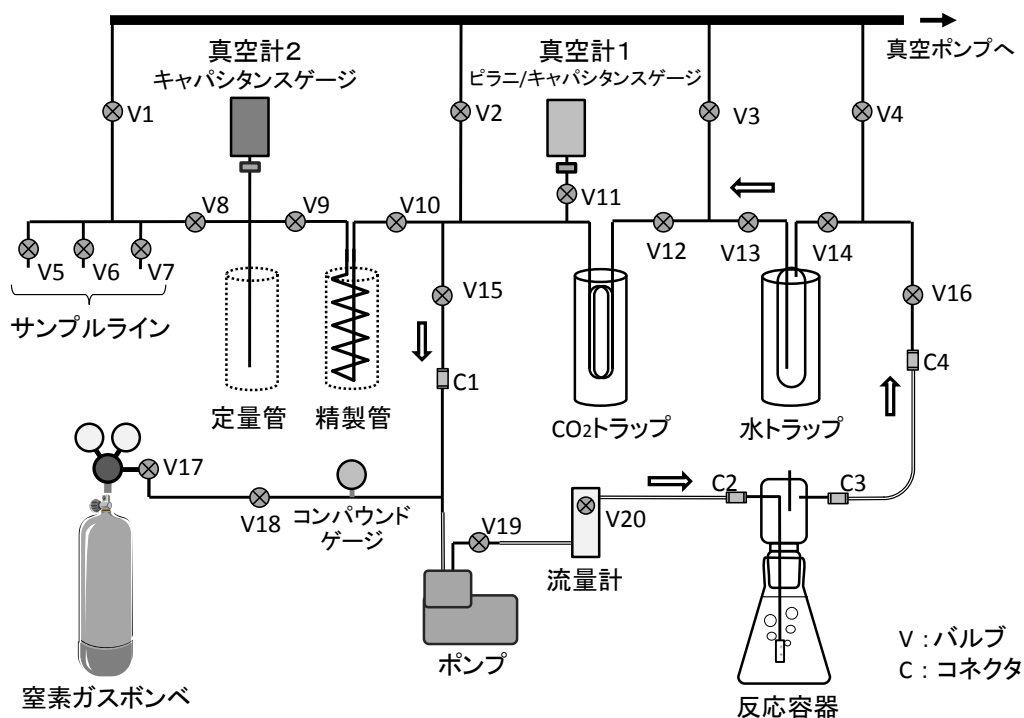


図 2-1 ガス化回収装置の構成



### 3. ガス化回収の性能評価

#### 3.1 回収率の評価

##### 3.1.1 試験方法

本装置による最適な回収条件を把握するため、CO<sub>2</sub>の回収に影響を及ぼす可能性のある条件を変えてCO<sub>2</sub>の回収率を調査した。炭酸水素ナトリウムを溶解した試料溶液を用いて、バブリング時間、キャリアガス流量、炭酸濃度、塩の添加の有無、リン酸の添加方法を変えた。また、試料中の炭酸量に対する回収CO<sub>2</sub>量の割合を回収率とし、CO<sub>2</sub>量は測定したガス圧から(4)式により求めたものを用いた。

$$\text{CO}_2 \text{ 量 (mmol)} = (\text{ガス圧 (Pa)} \times 0.0349 \times (\text{l})) / ((273+25) (\text{K}) \times 8.314 \times (\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})) \quad (4)$$

\* : 定量管の容積、# : 気体定数

##### 3.1.2 試験液の調製

試験液の調製作業に先立ち、汲み置きした蒸留水中のCO<sub>2</sub>量を評価したところ、500ml中に約0.4mg存在していた。また、同じ蒸留水を窒素ガスで約10分脱気(バブリング)した場合は約0.1mgに減少することが判った。このことから、蒸留水に大気中のCO<sub>2</sub>が混入している可能性があり、そのまま使用すると評価に影響することが懸念された。しかし、CO<sub>2</sub>を完全に除去することや混入量を正確に把握することは困難なため、試料の調製にあたっては窒素ガスによる脱気を20分間と規定した蒸留水を準備して調製することとした。また、いくつかの試料では、塩の添加も行いNaClを250mg/l、CaCl<sub>2</sub>を55mg/lとなるよう調製した。試薬添加時は容器内空間に窒素ガスをパージして、できるだけ空気の混入を抑え、添加後、ただちに蓋を閉めて攪拌・溶解した。調製後、ガス化回収用の反応容器および炭酸濃度分析用容器に分取した。

##### 3.1.3 炭酸濃度の測定

炭酸濃度は、一般的なアルカリ度の分析方法に準拠して行った。具体的には、pH4.8を終点として0.05N塩酸で試料を滴定し、滴定に要した塩酸量から次式により炭酸濃度を求めた。

$$\text{炭酸濃度 (mg/l)} = 61(\text{g/mol}) \times a \times f \times 0.05(\text{mol/l}) \times 1000 / v \quad (5)$$

a : 滴定に要した塩酸量 (ml)

f : 0.05N 塩酸のファクター

v : 試料量 (ml)

##### 3.1.4 試験条件

バブリング時間、キャリアガス流量、炭酸濃度、塩の添加、リン酸の添加方法をパラメータとして試験を実施した(パラメータ条件は表3-1参照)。なお、試験液温度は各試験とも室温(約25℃)で行った。

リン酸は、市販の特級リン酸(85%以上)を使用した。一部の試験では、水分を除去しピロリン酸が主成分となるように精製された「精製リン酸」を用いた。添加量は各条件とも2mlとした。

なお、リン酸添加時は投入用の管を一時的に開放する。そのときの大気中の CO<sub>2</sub> による汚染の影響を調べるため、いくつかの試料は投入用管をシリコンゴム栓で封止したまま、注射器でリン酸を添加した。

### 3.1.5 試験結果

表 3-1 に各試験条件に対する回収率を示す。炭酸量は炭酸濃度の分析値に液量を掛け、モル量に変換したものである。

図 3-1 にバブリング時のガス流量と回収率の関係を示す。ガス流量が大きいほど回収率が上がるが、概ね 500ml/min を超えたあたりで頭打ちの傾向にあった。また、バブリング時間は 5 分と 10 分ではほとんど変わらなかった (図 3-2)。これらの結果から、バブリングの条件は、キャリアガス流量 500ml/min、バブリング時間は 5 分程度で良いと見込まれた。

図 3-3 に炭酸量と CO<sub>2</sub> 回収量の関係を示す。若干のばらつきはあるものの、比較的良好な相関を示した。近似直線の傾きから、平均的な回収率はおよそ 90%であった。

以下に回収率に関するその他の事項について記す。

- ・塩添加の有無による回収率の違いは認められなかった。
- ・市販のリン酸と精製リン酸の回収率に有意な差は認められなかった。
- ・リン酸の添加時に一旦投入用管を解放しても、CO<sub>2</sub> の有意な混入は認められなかった。

表3-1 CO<sub>2</sub>回収率結果

| 試験No. | 試験条件          |                   |             |         |     |        |          | 試験結果    |                        |          |         |
|-------|---------------|-------------------|-------------|---------|-----|--------|----------|---------|------------------------|----------|---------|
|       | バブリング時間 (min) | キャリアガス流量 (ml/min) | 炭酸濃度 (mg/l) | 液量 (ml) | 塩添加 | リン酸の種類 | リン酸の添加方法 | 圧力 (Pa) | CO <sub>2</sub> 量 (mM) | 炭酸量 (mM) | 回収率 (%) |
| No.1  | 5             | 750               | 9.42        | 500     | なし  | 市販リン酸  | ピペットで添加  | 5580    | 0.079                  | 0.077    | 101.8   |
| No.2  | 5             | 500               | 10.06       | 500     | あり  | 市販リン酸  | ピペットで添加  | 5270    | 0.074                  | 0.082    | 90.0    |
| No.3  | 5             | 750               | 9.68        | 500     | あり  | 市販リン酸  | ピペットで添加  | 5370    | 0.076                  | 0.079    | 95.3    |
| No.4  | 5             | 750               | 10.06       | 500     | あり  | 市販リン酸  | ピペットで添加  | 5350    | 0.075                  | 0.082    | 91.4    |
| No.5  | 5             | 250               | 10.06       | 500     | あり  | 市販リン酸  | ピペットで添加  | 4460    | 0.063                  | 0.082    | 76.2    |
| No.6  | 10            | 500               | 10.39       | 500     | あり  | 市販リン酸  | ピペットで添加  | 5250    | 0.074                  | 0.085    | 86.8    |
| No.7  | 10            | 500               | 10.39       | 500     | あり  | 市販リン酸  | ピペットで添加  | 5870    | 0.083                  | 0.085    | 97.1    |
| No.8  | 5             | 500               | 4.56        | 500     | あり  | 市販リン酸  | ピペットで添加  | 2520    | 0.035                  | 0.037    | 94.9    |
| No.9  | 5             | 500               | 20.05       | 500     | あり  | 市販リン酸  | ピペットで添加  | 9780    | 0.138                  | 0.164    | 83.8    |
| No.10 | 5             | 500               | 10.49       | 500     | なし  | 市販リン酸  | ピペットで添加  | 5180    | 0.073                  | 0.086    | 84.9    |
| No.11 | 5             | 500               | 9.20        | 540     | なし  | 市販リン酸  | 注射器で添加   | 5220    | 0.074                  | 0.081    | 90.3    |
| No.12 | 5             | 500               | 19.69       | 500     | なし  | 市販リン酸  | ピペットで添加  | 11250   | 0.158                  | 0.161    | 98.2    |
| No.13 | 5             | 500               | 18.76       | 500     | なし  | 市販リン酸  | 注射器で添加   | 10590   | 0.149                  | 0.154    | 97.0    |
| No.14 | 5             | 500               | 9.09        | 500     | あり  | 市販リン酸  | ピペットで添加  | 5260    | 0.074                  | 0.075    | 99.4    |
| No.15 | 5             | 500               | 17.76       | 500     | あり  | 市販リン酸  | ピペットで添加  | 9720    | 0.137                  | 0.146    | 94.1    |
| No.16 | 5             | 500               | 49.81       | 500     | あり  | 市販リン酸  | ピペットで添加  | 24280   | 0.342                  | 0.408    | 83.8    |
| No.17 | 5             | 500               | 49.81       | 503     | あり  | 市販リン酸  | 注射器で添加   | 26880   | 0.379                  | 0.410    | 92.3    |
| No.18 | 5             | 500               | 18.94       | 500     | あり  | 精製リン酸  | ピペットで添加  | 10410   | 0.147                  | 0.155    | 94.5    |
| No.19 | 5             | 500               | 49.28       | 500     | あり  | 精製リン酸  | ピペットで添加  | 25900   | 0.365                  | 0.404    | 90.3    |

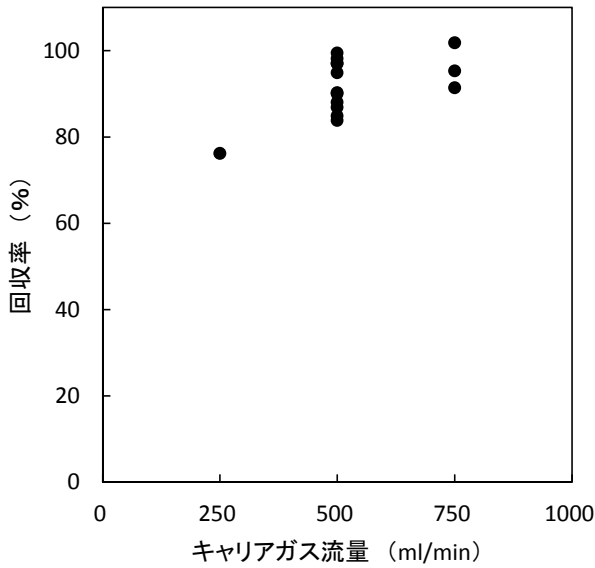


図3-1 キャリアガス流量と回収率の関係

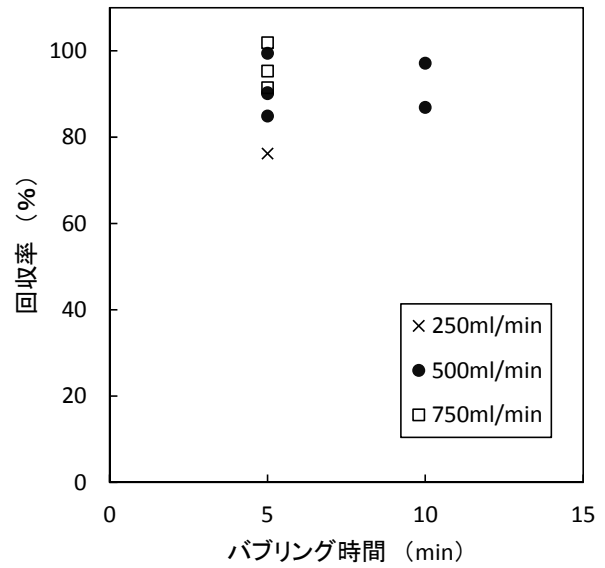


図3-2 回収時間と回収率の関係

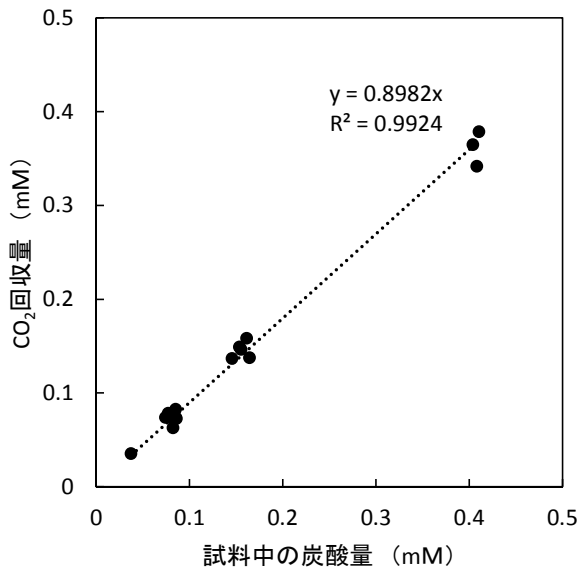


図3-3 炭酸の添加量と回収量の関係

### 3.2 同位体分別効果の確認

3.1 項で示した試料のいくつかを用いて、炭素の安定同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}$ ) を測定した。測定には安定同位体比質量分析装置を用いた。 $\delta^{13}\text{C}$  の値の補正には標準試料として IAEA-C1、C2、C5、C6 および NIST HO<sub>x</sub>II を用いた。

表 3-2 に  $\delta^{13}\text{C}$  の測定結果を、図 3-4 に  $\delta^{13}\text{C}$  と回収率の関係を示す。 $\delta^{13}\text{C}$  は回収率、キャリアガス流量、バブリング時間、炭酸濃度、共存塩の有無に依存せずほぼ一定の値を示した。測定した 15 試料の平均値は  $-11.34\%$ 、標準偏差は 0.248 であった。次項で述べるように、使用した炭酸水素ナトリウムの  $\delta^{13}\text{C}$  は、3 回測定の平均値が  $-11.41\%$  であり、試料の  $\delta^{13}\text{C}$  とほぼ一致することから、今回実施した回収条件では同位体分別は生じていないものと考えられる。

なお参考のため、リン酸を添加せずにガス化回収を行った場合のデータも図 3-4 中に記載した。リン酸を添加しない pH が中性付近の試料では、当然、水試料中からの CO<sub>2</sub> ガスの発生が困難なため回収率は 20%程度と低く、 $\delta^{13}\text{C}$  も他の試料に較べて低い値を示した。このような極端な条件ではガス化回収中に同位体分別が生じることが示唆される。

表3-2 安定同位体測定結果

| 試験No. | $\delta^{13}\text{C}$<br>(‰) |
|-------|------------------------------|
| No.1  | -11.64                       |
| No.2  | -11.47                       |
| No.3  | -11.63                       |
| No.4  | -11.43                       |
| No.5  | -11.20                       |
| No.6  | -11.20                       |
| No.7  | -11.13                       |
| No.8  | -11.31                       |
| No.9  | -11.36                       |
| No.14 | -11.21                       |
| No.15 | -10.66                       |
| No.16 | -11.64                       |
| No.17 | -11.42                       |
| No.18 | -11.35                       |
| No.19 | -11.39                       |

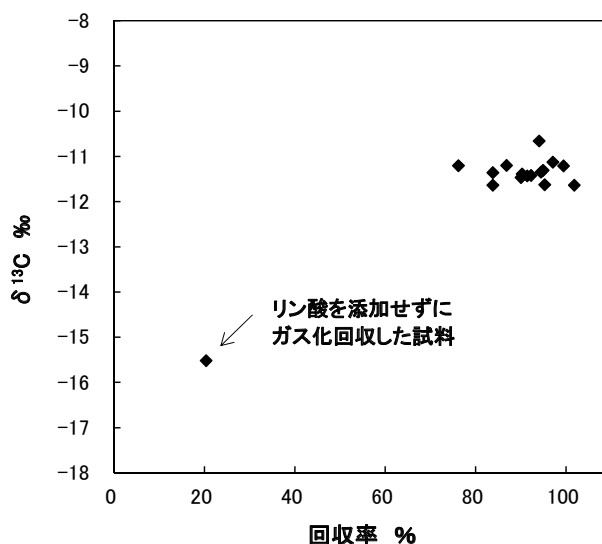


図3-4 回収率と $\delta^{13}\text{C}$ の関係

### 3.3 総合評価試験

前項では設置したガス化回収装置の基本的な性能について、回収率および同位体分別有無の確認を行った。本項では、回収したガスの <sup>14</sup>C 濃度の測定および使用した炭酸塩試薬の炭素同位体比 ( $\delta^{13}\text{C} \cdot ^{14}\text{C}$  値) 測定を行い、データの妥当性を総合的に評価した。また、地下水特有の影響を予想的に把握するため、東濃地科学センター瑞浪超深地層研究所の深度 300m 研究坑道にある 09MI20 号孔の区間 1、3、5 および深度 500m の 12MI33 号孔区間 1 の試料について同様の評価を行った。

#### 3.3.1 炭酸塩試薬の同位体比測定

調製した試料の同位体比測定結果を評価するにあたり、使用した炭酸水素ナトリウムの炭素同位体比を知る必要がある。そこで、本ガス化回収装置で固体の炭酸水素ナトリウムから CO<sub>2</sub> を回収し、その同位体比を測定した。なお、正確性を期すため、同位体比が既知の IAEA-C1 試料 (marble) も同一の方法でガス化回収を行い測定した。具体的な操作は以下の通りである。

- ① Y 字形の反応管に規定量の炭酸水素ナトリウム試薬とリン酸を入れ、真空にした後、混合して反応させた。
- ② 反応管をガス化回収装置に設置し、アルコール寒剤に浸けた状態で反応管のガスをガス化回収装置に移し CO<sub>2</sub> トラップで CO<sub>2</sub> を回収した。その後、試料水と同じ手順で精製を行い、ガス圧を測定後、 $\delta^{13}\text{C}$  用、<sup>14</sup>C 用のガラス管に各々 CO<sub>2</sub> を封じ、保管した。

### 3.3.2 地下水試料

ガス化回収用および炭酸濃度分析用として、2つの容器にそれぞれ空気が混入しないように採水し、ガス化回収および炭酸濃度分析を行うまでの間、冷蔵庫で保管した。ガス化回収法で得られたCO<sub>2</sub>は、ガス中の不純物を除去するためサルフィックス（塩素および硫黄系のガスを除去する試薬）の入ったガラス管に封入して500°Cで1時間の加熱処理を経た後、グラファイト作製の操作を行った。

### 3.3.3 グラファイトの作製

グラファイトの作製は、既往の真空ラインで行った。具体的な操作は以下の通りである。

- ① CO<sub>2</sub>を封じた<sup>14</sup>C用のガラス管を真空ラインに設置し、CO<sub>2</sub>精製後、ガス圧測定、 $\delta^{13}\text{C}$ 用ガラス管およびT字反応管（還元操作済みの鉄粉触媒・水素ガス入り）に封入した。なお、本工程では、通常、ガス精製のためアルコール寒剤による水分除去と真空引きを繰り返し行うが、ガス化回収工程で同様の操作を行っているため、真空引きのみの実施とした。
- ② ガスを封入したT字反応管を640°Cで10時間加熱してグラファイトを生成し、冷却後、グラファイトの秤量を行った後にアルミホイルに包んでデシケータで保管した。

### 3.3.4 放射性炭素同位体比の測定

作製したグラファイトをカソードと呼ばれる試料ホルダーに充填し、土岐地球年代学研究所にある加速器質量分析装置（JAEA-AMS-TONO）を用いて炭素の同位体比を測定した。標準試料としてIAEA-C1およびNIST HO<sub>x</sub>IIを用いて補正した。

### 3.3.5 試験条件

試験条件を表3-3に示す。

表3-3 評価項目および試験条件一覧

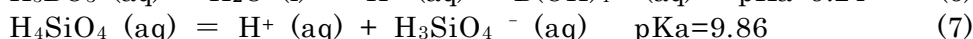
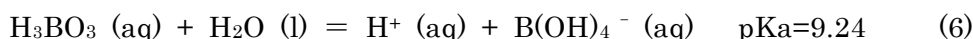
| ガス化回収法 |          |   |         |                          |                   |                        |
|--------|----------|---|---------|--------------------------|-------------------|------------------------|
|        | 試験No.    | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 濃度 (mg/l) | 液量 (ml) | $\delta^{13}\text{C}$ 測定 | <sup>14</sup> C測定 | 備考                     |
| 調整試料   | No.14    | 9.09                                    | 500     | ○                        | ○                 | 回収率確認用                 |
|        | No.15    | 17.76                                   | 500     | ○                        | ○                 | 回収率確認用                 |
|        | No.16    | 49.81                                   | 500     | ○                        | ○                 | 回収率確認用                 |
|        | No.17    | 49.81                                   | 503     | ○                        | —                 | 回収率確認用、リン酸添加注射器使用      |
|        | No.18    | 18.94                                   | 500     | ○                        | ○                 | 精製リン酸使用                |
|        | No.19    | 49.28                                   | 500     | ○                        | ○                 | 精製リン酸使用                |
| 地下水試料  | 09MI20-1 | 71.02                                   | 575     | ○                        | ○                 | 09MI20号孔 区間1 サルフィックス使用 |
|        | 09MI20-3 | 66.25                                   | 572     | ○                        | ○                 | 09MI20号孔 区間3 サルフィックス使用 |
|        | 09MI20-5 | 52.50                                   | 572     | ○                        | ○                 | 09MI20号孔 区間5 サルフィックス使用 |
|        | 12MI33-1 | 19.00                                   | 574     | ○                        | ○                 | 12MI33号孔 区間1 サルフィックス使用 |
| 固体炭酸塩  |          |   |         |                          |                   |                        |
|        | 試験No.    | 重量 (mg)                                 | 液量 (ml) | $\delta^{13}\text{C}$ 測定 | <sup>14</sup> C測定 | 備考                     |
| 試薬     | 炭酸1      | 15.17                                   | —       | ○                        | —                 | 炭酸水素ナトリウム試薬            |
|        | 炭酸2      | 9.62                                    | —       | ○                        | —                 |                        |
|        | 炭酸3      | 20.73                                   | —       | ○                        | ○                 |                        |
| 標準試料   | IAEA-C1  | 15.64                                   | —       | ○                        | ○                 | IAEA-C1試料              |

表中、調製試料は 3.1 項、3.2 項で示したのと同じ試料である。固体の炭酸水素ナトリウム試薬は重量を変えて 3 条件で行った。同位体測定は表 3-3 中の○印の項目を実施した。

### 3.3.6 試験結果

#### (1) 地下水試料および固体炭酸塩の CO<sub>2</sub> 回収率

表 3-4 に地下水および固体炭酸塩の CO<sub>2</sub> の回収率を示す。地下水試料は、調製試料よりも回収率が低い傾向であった。この原因として、炭酸濃度の分析を酸滴定で行っているため、地下水試料に溶存しているリン酸、ホウ酸、ケイ酸等の成分が影響して、炭酸濃度が実際より高く測定された可能性が考えられる。そこで各成分濃度を求め、それらの寄与を除いた炭酸濃度を推定した。具体的には、地下水中で比較的濃度の高いホウ素 (約 1.3 mg/l) とケイ素 (約 6.7mg/l) を対象に、各試料のホウ素濃度、ケイ素濃度、pH の測定値および (6)、(7) 式の解離反応式の解離定数 pKa を用い、



$$\text{pH} = \text{pKa} + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (8)$$

(8) 式に各元素の濃度、pKa、pH を代入し、ホウ素およびケイ素それぞれのイオン濃度 [A<sup>-</sup>] を求めた。この値を滴定濃度から引いたものを炭酸濃度として、補正後回収率とした (表 3-4 の備考欄参照)。その結果、それぞれ 3~4% 回収率が向上した。しかし、それでも調製試薬より若干低く、特に 12MI33 号孔の試料では明らかに他の地下水試料よりも低いことから、回収率の低下は地下水中の成分が原因で生じていると考えられた。

固体炭酸塩試料の回収率は平均 94.2% であり、調製試料の回収率よりやや高い値であった。

表3-4 炭素回収率結果

|       | 試験No.    | 炭酸濃度<br>(mg/l) | 液量<br>(ml) | 炭酸量<br>(mM) | 真空計<br>圧力<br>(Pa) | CO <sub>2</sub> 量<br>(mM) | 回収率<br>(%) | 備考           |
|-------|----------|----------------|------------|-------------|-------------------|---------------------------|------------|--------------|
| 地下水   | 09MI20-1 | 71.02          | 571.5      | 0.665       | 38780             | 0.546                     | 82.1       | 補正後回収率:85.4% |
|       | 09MI20-3 | 66.25          | 572.1      | 0.621       | 36070             | 0.508                     | 81.8       | 補正後回収率:85.0% |
|       | 09MI20-5 | 52.50          | 573.8      | 0.494       | 29920             | 0.421                     | 85.3       | 補正後回収率:88.5% |
|       | 12MI33-1 | 19.00          | 574.8      | 0.170       | 7970              | 0.112                     | 65.9       | 補正後回収率:69.2% |
| 固体炭酸塩 | 炭酸1      | —              | —          | 0.181       | 12320             | 0.174                     | 96.1       |              |
|       | 炭酸2      | —              | —          | 0.115       | 7280              | 0.103                     | 89.5       |              |
|       | 炭酸3      | —              | —          | 0.247       | 17020             | 0.240                     | 97.1       |              |

#### (2) 炭素同位体比測定結果

同位体比の測定結果を表 3-5 に示す。表中、δ<sup>13</sup>C の「ガス化回収時の値」は、ガス化回収操作後に別にガスを取り分けて測定したものであり、「<sup>14</sup>C 試料作製時の値」は既往真空ラインに移して封入した試料の値である。従って、両者は同一の試料から回収された二酸化炭素による値である。これらは既往真空ラインの精製操作 (地下水試料はサルフィックス吸着操作を含む) の有無に違いがあるが両者に有意な差は認められなかった。

固体炭酸塩の IAEA-C1 の分析値は参照値<sup>4)</sup> ( $\delta^{13}\text{C}$  :  $2.42 \pm 0.33\text{‰}$ 、 $^{14}\text{C}$  値 :  $0.00 \pm 0.02\text{pMC}$ ) とほぼ同じ値である。また、固体の炭酸塩試料の  $^{14}\text{C}$  値は  $0.08\text{pMC}$  と極めて小さい値であった。従って、使用した炭酸塩試薬は  $^{14}\text{C}$  をほとんど含まない「デッドカーボン」であると言える。一方で、同じ試薬で調製した試料 (No.14~No.19) の  $^{14}\text{C}$  値は固体の炭酸塩試料、つまり試薬単体より高く、炭酸濃度が低いほど  $^{14}\text{C}$  値が高くなる傾向にあった。

表3-5 炭素同位体比測定結果

| 試験No.         | $\delta^{13}\text{C}$ |                                | $^{14}\text{C}$ 値<br>(pMC) | 備考             |
|---------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------------|----------------|
|               | ガス化回収時の値<br>(‰)       | $^{14}\text{C}$ 試料作製時の値<br>(‰) |                            |                |
| <b>ガス化回収法</b> |                       |                                |                            |                |
| No.14         | — *                   | -11.21                         | 20.11                      | 炭酸濃度 9.09mg/l  |
| No.15         | -10.66                | -10.73                         | 27.32                      | 炭酸濃度 17.76mg/l |
| No.16         | -11.64                | -11.68                         | 3.23                       | 炭酸濃度 49.81mg/l |
| No.17         | -11.42                | —                              | —                          | 炭酸濃度 49.81mg/l |
| No.18         | -11.35                | -11.44                         | 6.58                       | 炭酸濃度 18.94mg/l |
| No.19         | -11.39                | -11.38                         | 3.57                       | 炭酸濃度 49.28mg/l |
| 09MI20-1      | -13.86                | -13.88                         | 18.14                      |                |
| 09MI20-3      | -10.85                | -10.89                         | 10.43                      |                |
| 09MI20-5      | -12.23                | -11.95                         | 12.02                      |                |
| 12MI33-1      | -11.97                | -12.11                         | 2.54                       |                |
| <b>固体炭酸塩</b>  |                       |                                |                            |                |
| 炭酸1           | -11.43                | —                              | —                          |                |
| 炭酸2           | -11.29                | —                              | —                          |                |
| 炭酸3           | -11.51                | -11.63                         | 0.08                       |                |
| IAEA-C1       | —                     | 2.48                           | 0.13                       |                |

\* : 不具合により測定不可

そこで、原因が試料の調製や回収操作に混入した現代炭素と仮定して、その混入量について評価した。現代炭素が  $100\text{pMC}$ 、試薬が  $0\text{pMC}$  とすると、AMS 分析で得られた  $^{14}\text{C}$  値は混入割合とみなせる。炭酸濃度と液量から調製液中の全炭素量を求め、その値と混入割合から混入した炭素量を算出した (表 3-6)。

表3-6 混入炭素量の推定

| 試験No. | 現代炭素混入割合 (%) | 調製時炭酸濃度 (mg/l) | 液量 (ml) | 調製液中の炭素量 (mmol) | 混入炭素量 (mmol) |
|-------|--------------|----------------|---------|-----------------|--------------|
| No.14 | 20.11        | 9.1            | 500     | 0.076           | 0.015        |
| No.15 | 27.32        | 17.8           | 500     | 0.148           | 0.041        |
| No.16 | 3.23         | 49.8           | 500     | 0.415           | 0.013        |
| No.18 | 6.58         | 18.9           | 500     | 0.158           | 0.010        |
| No.19 | 3.57         | 49.3           | 500     | 0.411           | 0.015        |

試験 No.15 のみ高い値となっているが、その他のガス回収法の調製試料は、調製液の炭酸濃度に依存せずほぼ同程度の値であった。No.15 は  $\delta^{13}\text{C}$  の値も他と異なっていることから、操作ミスによる異常値の可能性もある。3.1.2 項で述べたように蒸留水中に残留する炭素量は約 0.002mmol 程度と考えられるため、それよりも数倍高い。調製作業は空気の混入を避けるよう留意して実施したが、ガス化回収作業までの間に多くの工程を経ており、ある程度の空気の混入は避けられない。IAEA-C1 の値が標準値とほとんど変わらないことから、ガス化回収装置自体で生じる混入ではない。12MI33 号孔の地下水でも 2.5pMC という低い濃度を測定していることから、採水後から回収作業までの間に混入した可能性もない。従って、調製時に混入した可能性が濃厚であり、地下水への適用には問題とならないと考えられる。

なお、市販リン酸と精製リン酸の同位体比も同一炭酸濃度で比較する (No.16 と No.19) と有意な差はなく、市販リン酸を使用することは測定上問題ないことが確認できた。



## 4. 硫化水素によるグラファイト生成の影響

### 4.1 グラファイト化を阻害する硫化水素量の閾値

次項（5.4 項）で述べるように、2015 年 10 月に深度 500m で採水した試料の約 6 割がグラファイト化しない事象（表 5-4 のグラファイト生成可否欄参照）が発生した。地下水に硫化物が含まれる場合、ガス回収時に硫化水素が発生し、グラファイト化の妨害因子となる可能性が考えられる。そこで、実際にどの程度の硫化水素が混入すると、グラファイト化を阻害するかの閾値を把握するため、試験を行った。

#### (1) 試験方法

反応容器にリン酸をと蒸留水を入れてガス化回収装置に設置し、窒素ガスでバブリングして溶液および反応容器内の空気等不純物のガスを追い出した後、容器内に硫化亜鉛を添加し、ガス化回収装置で硫化水素を回収した。CO<sub>2</sub> 回収時と同様、水分等の不純物を除去するために精製を行い、ガス圧を測定した後にガラス管に封入した。それとは別に、炭酸水素ナトリウム試薬とリン酸を反応させて回収した CO<sub>2</sub> をあらかじめ用意し、それぞれを規定量混合することで CO<sub>2</sub> と硫化水素の混合ガスを調製した。この混合ガスを 3.3.3 に示した方法にてグラファイト製作を行い、グラファイト生成の可否を調査した。

#### (2) 結果

表 4-1 にグラファイト生成結果を示す。

表4-1 ガスの組成とグラファイト化の可否

|     | 硫化水素       |            |          | 二酸化炭素      |            |          | グラファイトの化可否 |
|-----|------------|------------|----------|------------|------------|----------|------------|
|     | 封入ガス圧 (Pa) | 封入量 (mmol) | 封入量 (mg) | 封入ガス圧 (Pa) | 封入量 (mmol) | 封入量 (mg) |            |
| 試験1 | 40         | 0.0006     | 0.02     | 7130       | 0.100      | 1.21     | 否          |
| 試験2 | 90         | 0.0013     | 0.04     | 7580       | 0.107      | 1.28     | 否          |
| 試験3 | 180        | 0.0025     | 0.09     | 8250       | 0.116      | 1.39     | 否          |

この結果、実施した全ての条件でグラファイトの生成が認められず、グラファイト化を阻害する硫化水素の閾値は 0.02mg（約  $6 \times 10^{-4}$  mmol）以下と極めて小さい値であることがわかった。一方で、4.2.2 項で後述するように 2016 年 4 月に 12MI33 号孔の区間 2 で採水した試料をサルフィックス処理なしでグラファイト化に成功している。この区間の硫化物イオンの濃度は分析下限値の 0.1mg/l 以下であるが、後日、硫化水素の発生量を検知管で測定した結果、試料 1000ml で約 0.03 mg 生じることがわかった。このうち、グラファイト化の精製後に回収した CO<sub>2</sub>（T 字反応管に回収したもの）に含まれる硫化水素の量は不明であるが、採水試料中の含まれた分の半分程度が混入すると仮定すると、0.01~0.02mg あたりに閾値が存在するものと推定される。ただしこの値は、グラファイト化作業時の鉄粉 1mg に対するものであり、鉄粉の量や粒径等、鉄触媒の表面積で変化すると考えられる。

## 4.2 グラファイト化のための硫化水素対策

前項の結果から、かなり少量の硫化水素がグラファイトを妨害することがわかったので、その対策について検討した。基本的には、従来から硫黄系物質の除去を目的に使用しているサルフィックスを増量することで除去能力を向上させる方針とするが、多量に硫化水素が発生する試料や発生量が事前に把握できない試料を想定して、ガス化回収時に硫化水素の混入を抑制する方法についても併せて検討した。

### 4.2.1 サルフィックスの使用

試料をグラファイト化する際、CO<sub>2</sub> ガスに不純物として含まれる硫黄系化合物は、サルフィックス（キシダ化学、酸化銀と酸化コバルトの混合物）を用いて除去した（3.3.2 参照）。サルフィックスの過剰な添加は炭素同位体の測定値に影響を与える可能性が指摘<sup>5)</sup>されているため、使用量は必要最小限に抑えた。その量は1試料につき数粒（≒50mg）であり、サルフィックス1g当りの理論吸着量が2.32mmol、実際の吸収能がその数分の一程度とすると、H<sub>2</sub>Sの吸着はおおよそ0.5mgと見積もられる。

本研究以前の著者らの検討では、分析対象となる地下水試料のうち、硫化物濃度が高い07MI07号孔や09MI20号孔で採水した地下水をサルフィックスで処理した際はグラファイト化に成功しており、通常は50mg程度の使用量で地下水試料から発生する硫化水素は充分除去できるものと考えられる。一方、グラファイト化に失敗した深度500mの試料（表5-5参照）は、何等かの原因で硫化水素の発生量がサルフィックスの吸着量を超えたものと推定されるため、予防的な観点からある程度過剰にサルフィックスを添加することが望ましい。竹内ら<sup>6)</sup>によれば、サルフィックスによる炭素同位体測定への影響は、使用量を数十粒（従来の十倍程度）に増やしても<sup>14</sup>C値の変化（増加量）は0.1~0.2pMCであると報告しており、これらの知見を踏まえて、今後の使用量を検討していく必要がある。

### 4.2.2 銅添加による硫化水素発生抑制

上述したように、未知の試料からグラファイトを作製する際、硫化水素の発生量が多くサルフィックスによる処理では対応できない場合も考えられる。そこで、ガス化回収時に気相への硫化水素の混入を抑制する方法について検討した。

硫化水素の発生防止法として試料中に銅イオンを添加し硫化銅の沈殿物を生成することで気相へ移行を抑制する方法を試みた。硫化銅の溶解度積は小さいため、ガス化回収時に加えるリン酸酸性中でも再溶解することなく沈殿を保持するため、硫化水素の抑制が期待できる。実際の地下水を用いた事前評価では、銅の添加によって気相への硫化水素をほぼ防止できることを確認した。そこで、以下の項では、本法を用いて回収したガスのグラファイト化可否と同位体比の測定結果を示す。

#### (1) 試験方法

深度500mの地下水（12MI33号孔区間2および13MI39号孔区間3）を用い、ガス化回収からグラファイト生成までの工程において、従来の方法でガス化回収した後にサルフィックスによる吸着処理を行ったものと、ガス化回収時に試料中に銅溶液を添加し、サルフィックス処理は実

施しない2パターンで行った。なお、12MI33号孔区間2の試料は、どちらの対策も行わない条件も併せて実施した。銅の添加は、0.1g/mlに調製した硫酸銅溶液を試料1000mlあたり2ml（銅重量で80mg）添加した。グラファイト生成後は、AMSで放射性炭素を測定するとともに、グラファイト生成前に分取したガスの一部を用いて $\delta^{13}\text{C}$ を測定した。

## (2) 結果

グラファイトの生成には、いずれの条件においても成功した。当初は何の対策も行わない条件では、グラファイトの生成に失敗すると予想していた。この試料については、事前の調査で硫化水素の発生量は約0.03mg程度と見積もっていたが、精製等を繰り返すことで、閾値以下の混入量に低下したものと考えられる。表4-2に各試料の回収量および同位体比の測定結果を示す。回収量、つまりガス圧および炭素量は12MI33号孔、13MI39号孔のどちらの試料もばらつきの範囲内であり、回収ガス圧からは硫化水素の混入の有無は判断できなかった。一方、同位体比は銅を添加した条件のほうが $\delta^{13}\text{C}$ 、 $^{14}\text{C}$ 値ともに大きくなる傾向を示しており、現代の炭素が混入した可能性を示唆した。ただし $\delta^{13}\text{C}$ は、同一試料のばらつきの範囲と同程度であり偶然の要素も否定できない。 $^{14}\text{C}$ 値の差は約1pMCであり、過去に実施した同一試料のばらつきより若干大きいものの、工程中で有意な量の現代炭素が混入する可能性は極めて低く、原因については不明である。以上のことから、現状においても比較的 $^{14}\text{C}$ 値の高い地下水試料の場合には相対的な誤差は小さく本対策の適用は可能であるが、 $^{14}\text{C}$ 値の低い地下水や高い分析精度を要求される試料への適用に際しては、両者の誤差原因について検討する必要がある。

**表4-2 各試料のガス回収量と同位体比の測定結果**

| 試料名        | ガス圧力<br>(Pa) | 炭素量<br>(mg) | 回収条件 |           | $\delta^{13}\text{C}$<br>(‰) | $^{14}\text{C}$ 濃度<br>(pMC) |
|------------|--------------|-------------|------|-----------|------------------------------|-----------------------------|
|            |              |             | 銅添加  | サルフィックス処理 |                              |                             |
| 12MI33-2-① | 12660        | 2.14        | ○    | ×         | -9.92                        | 3.48                        |
| 12MI33-2-② | 13210        | 2.23        | ×    | ○         | -10.43                       | 1.84                        |
| 12MI33-2-③ | 13540        | 2.29        | ×    | ×         | -10.49                       | 2.34                        |
| 13MI39-3-① | 16880        | 2.85        | ○    | ×         | -11.93                       | 5.52                        |
| 13MI39-3-② | 16600        | 2.81        | ×    | ○         | -12.13                       | 4.05                        |

## 5. 地下水への適用

### 5.1 採水場所

岐阜県瑞浪市にある東濃地科学センター瑞浪超深地層研究所では、地下水の地球化学特性の把握を目的とした調査を行っている。調査では、研究坑道内の壁面湧水、研究坑道内から掘削したボーリング孔および地表から掘削したボーリング孔の地下水を対象として各種水質分析を実施しており、炭素同位体の測定により地下水年代の把握や地下水流動の推定に反映される。そこで、定期的に分析を行っている採水場所を対象として、ガス化回収および同位体分析の成否を調査した。

調査位置を表 5-1、図 5-1 および図 5-2 に示す。2015 年度には、地表から掘削した MSB-2 と MSB-4 号孔、研究坑道内の深度 200m 予備ステージ内から掘削されたボーリング孔 (07MI07 号孔)、深度 300m 研究アクセス坑道内から掘削されたボーリング孔 (09MI21 号孔)、深度 300m 予備ステージ内から掘削されたボーリング孔 (09MI20 号孔)、深度 400m 予備ステージ内から掘削されたボーリング孔 (10MI26 号孔)、深度 500m 研究アクセス北坑道内から掘削されたボーリング孔 (12MI33 号孔、13MI38 号孔) および深度 500m 冠水坑道内ボーリング孔 (13MI39 号孔、13MI40 号孔、13MI41 号孔、13MI47 号孔) で採水した。また、深度 300m 研究アクセス坑道の壁面からの湧水も 2 か所で採水した。なお、ボーリング号孔は表 5-1 に示した区間に分割されており、湧水のない一部の区間を除き、全区間採水している。

表5-1 採水場所一覧

| 採水場所            |                |                     |
|-----------------|----------------|---------------------|
|                 | 坑道壁面           | 深度300m研究アクセス坑道(2か所) |
|                 | ボーリング孔         | 07MI07 号孔 (6区間)     |
| 09MI20 号孔 (6区間) |                |                     |
| 09MI21 号孔 (4区間) |                |                     |
| 10MI26 号孔 (6区間) |                |                     |
| 12MI33 号孔 (6区間) |                |                     |
| 13MI38 号孔 (6区間) |                |                     |
| 13MI39 号孔 (4区間) |                |                     |
| 13MI40 号孔 (4区間) |                |                     |
| 13MI41 号孔 (4区間) |                |                     |
| 13MI47 号孔       |                |                     |
|                 | 坑道             | 冠水坑道                |
| 地表から掘削したボーリング孔  | MSB-2号孔 (10区間) |                     |
|                 | MSB-4号孔 (7区間)  |                     |



□ : 2015 年度調査対象箇所

図 5-1 地表における調査位置図

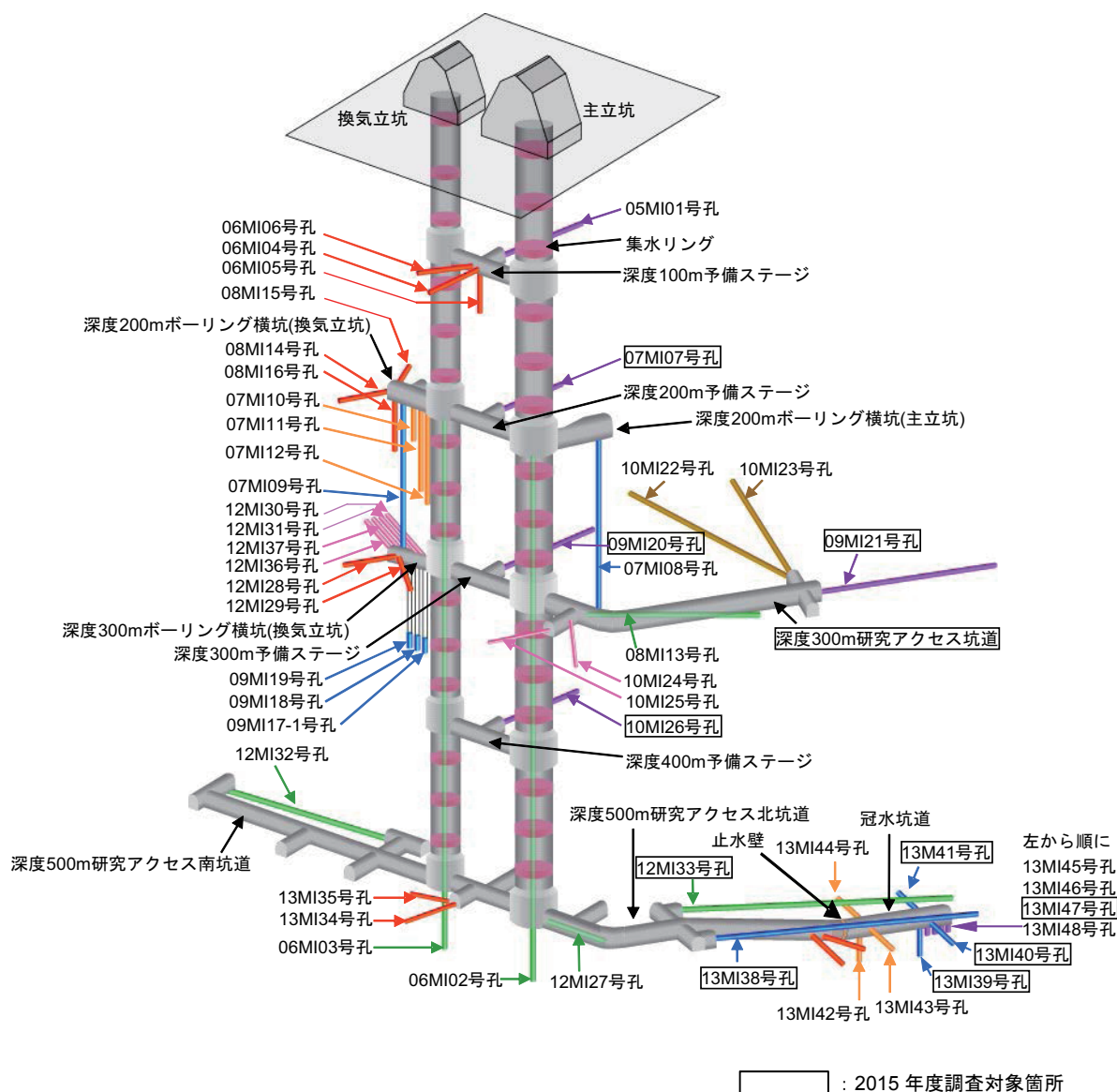


図 5-2 研究坑道内の調査位置図

## 5.2 採水方法

### (1) 採水量

地下水の溶存無機炭素濃度は採水場所によってばらつきがある。 $^{14}\text{C}$ の測定には1mg程度の炭素が必要なため、低濃度の場所は採水量を多くする必要がある。一方、濃度が高い場合には、回収後に水量を減らすことで対応できるが、作業効率上そのような操作は無いことが望ましく、また濃度が著しく高い場合には、回収したガスがライン内で正圧まで上昇する危険性があるため注意を要する。現状の装置仕様で正圧となる炭素量は $\text{CO}_2$ トラップ部で約50mg、定量管部で約15mgである。従って、地下水中の溶存無機炭素濃度が事前に把握できる場合には、濃度に応じて採水量を決めておくほうが良い。瑞浪超深地層研究所の地下水の場合、採取量は500ml（実際の採水量は約570ml）を基準に、濃度により300mlと1000mlの容器を使い分けている。

なお、一部の pH が高い採水場所（09MI21 区間 1、13MI39 区間 4、13MI40 区間 4、13MI41 区間 4）では、CO<sub>2</sub>の回収量（回収率）が低く、3000ml 程度必要である。

(2) 低流量の採水場所における対策

一部の採水場所には、湧水流量が低く採水に時間を要する（表 5-2 参照）。これらの場所で採水する場合には、採水時に大気からの炭酸ガスの混入を防ぐため、対策を講じる必要がある。具体的には、図 5-3 に示すように専用の栓を作製し、容器内に窒素等の不活性ガスで置換したものを用意した。使用方法は、試料入側に採水チューブを接続して採水を行い、出側から地下水が排出されたら気泡が混入しないよう注意しながら、すばやくシリコンゴム栓を通常のガラス栓に交換しケック・クリップで栓を固定して保存する。

表5-2 各採水場所の採水時間

| 採水場所       | 湧水流量 <sup>*1</sup><br>(ml/min) | 採水量<br>(ml) | 採水時間<br>(min) |
|------------|--------------------------------|-------------|---------------|
| 07MI07 区間6 | 20                             | 570         | 29            |
| 09MI20 区間4 | 80                             | 570         | 7             |
| 09MI21 区間4 | 38                             | 570         | 15            |
| 12MI33 区間6 | 11                             | 1070        | 102           |
| 13MI38 区間2 | 11                             | 570         | 52            |
| 13MI38 区間3 | 6                              | 570         | 95            |
| 13MI39 区間1 | 6                              | 570         | 95            |
| 13MI39 区間2 | 9                              | 570         | 63            |
| 13MI39 区間4 | 2.6                            | 3000        | 1154          |
| 13MI40 区間1 | 27                             | 570         | 22            |
| 13MI40 区間2 | 17                             | 570         | 35            |
| 13MI40 区間3 | 106                            | 570         | 5             |
| 13MI40 区間4 | 2.8                            | 3000        | 1071          |
| 13MI41 区間1 | 80                             | 1070        | 13            |
| 13MI41 区間2 | 20                             | 570         | 29            |
| 13MI41 区間4 | 3.0                            | 3000        | 1000          |
| 13MI47     | 1 <sup>*2</sup>                | 1070        | 1070          |

\* 1 : 2015年6月採水時の計測値

\* 2 : 低流量のため、推定値

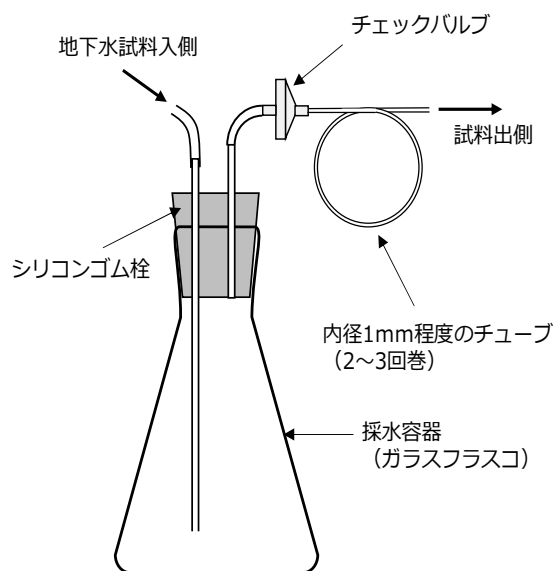


図5-3 低流量用採水容器栓

5.3 試料の保存期間による同位体分析への影響

試料の採水からガス化回収作業までの期間は短いほうが望ましいが、作業工程の都合上、1～2カ月の日数が経過する場合がある。この間に大気からの CO<sub>2</sub> の吸収や化学的な試料の変質などによる炭素同位体比への影響が懸念される。そこで、炭酸塩試薬を用いて調製した試料および、深度 500m の地下水を用い、保存期間を変えて回収操作をした CO<sub>2</sub> の δ<sup>13</sup>C、<sup>14</sup>C 濃度を測定し、保存期間による同位体比への影響を調査した。

(1) 方法

調製試料による調査は、外部大気からの CO<sub>2</sub> の混入を評価するために実施したものであり、調製時の混入の可能性をできる限り低減するよう配慮して調製した。一方、地下水試料による調査

は、保存期間に生じる化学的な変化により無機炭素中の同位体比に影響するか確認することを目的としている。そこで、両試料の準備は以下の方法で実施した。

● 炭酸調製水試料

- ① 蒸留水 2000ml をポリタンクに入れ、窒素ガスで 30 分間バブリングして水中の炭酸ガスを追い出す。
- ② アルゴンガスで置換したグローブボックス内にポリタンクを置き、事前に秤量した炭酸水素ナトリウム試薬 70mg を蒸留水に投入して充分振り混ぜて溶解させる。(調製濃度：炭素濃度で 5mg/l)
- ③ グローブボックス内にあらかじめ準備した 500ml の蓋付き三角フラスコ (計 3 個) に、②で調製した液を分け入れる。液は口の所ぎりぎりまで入れ、フラスコ内に気泡が残らないように栓をして、さらにケック・クリップで栓を固定する。
- ④ 液入り三角フラスコを冷蔵庫 (庫内温度約 4°C) に入れ、保存する。

● 地下水試料

- ① 12MI33 区間 1 の地下水を 500ml の蓋付き三角フラスコの口の所ぎりぎりまで入れ、フラスコ内に気泡が残らないように栓をして、さらにケック・クリップで栓を固定する。
- ② 地上に持ち帰った後、保管中に大気からの CO<sub>2</sub> の混入が無いよう、三角フラスコを密封用のポリ袋に入れ、袋内の空気を抜いてから袋の開口部をシーラーで封止する。
- ③ 密封した三角フラスコを冷蔵庫 (庫内温度約 4°C) に入れ、保存する。

(2) 結果

表 5-3 に保存期間、ガス化回収条件、ガス化回収時の測定諸量、および同位体測定結果をまとめて示す。

炭酸調製水は保存期間を 0、30、79 日間として評価した。回収したガス量は、保存期間の異なる 3 試料ともほぼ同じであった。14C 濃度もほぼ同じ値を示し、保存期間に依存する濃度変化は認められなかった。14C 濃度の 3 試料の平均値は 0.87pMC であり、今回使用した炭酸水素ナトリウム試薬の 14C 濃度の測定値 (0.08 pMC) より高いものの、表 3-5 で示した調製試料 (No.14~No.19) の値より充分低い値である。調製した試薬の 14C 濃度が高くなった原因として、バブリングで除去しきれず溶液中に残留した炭酸ガスや、溶解時あるいは分取時にグローブボックス内に残留する炭酸ガスの混入による汚染と考えられる。いままでも地下水試料の保管に際してはポリ袋による密封をしておらず、そのような保管状態においても外気からの CO<sub>2</sub> の混入は極めて少ないと考えられる。一方、 $\delta^{13}\text{C}$  を見ると、保存期間 79 日の条件で著しく低い値を示した。使用した炭酸水素ナトリウム試薬の  $\delta^{13}\text{C}$  は -11.5‰ なので、保存期間 0 日と保存期間 30 日の試料の測定値はほぼ一致しているものの、保存期間 79 日の試料のみ異なった原因については不明である。

地下水試料は保存期間を 6、55、105 日間として評価した。保存期間 105 日の試料のみガス化回収時のバブリング時間を 5 分としたため回収率は低いが、 $\delta^{13}\text{C}$ 、14C 濃度ともに 3 試料ともほぼ同じ値であり、かつ、異なる時期に採水した結果 (表 3-5 の 12MI33-1 の値) とも概ね一致している。従って、地下水試料も今回のように冷蔵で保管すれば少なくとも 3 か月程度は、外気からの混入や化学的変質によって生じる炭素同位体比への影響はほとんどないことが確認できた。

表5-3 試料の保存期間に対する同位体測定結果

| 試料名        | 調製・採水日 | ガス化回収日 | 保存期間(日) | バブリング時間(min) | 定量部圧力(Pa) | 封入炭素量(mg) | DIC濃度(mg/l) | CO <sub>2</sub> 回収率(%) | $\delta^{13}\text{C}$ (‰) | <sup>14</sup> C濃度(pMC) | 備考        |
|------------|--------|--------|---------|--------------|-----------|-----------|-------------|------------------------|---------------------------|------------------------|-----------|
| 炭酸調整水1     | 11/9   | 11/9   | 0       | 5            | 14500     | 2.45      |             | 85.3                   | -11.62                    | 0.65                   |           |
| 炭酸調整水2     | 11/9   | 12/9   | 30      | 5            | 13610     | 2.30      | 5           | 80.0                   | -11.66                    | 1.13                   |           |
| 炭酸調整水3     | 11/9   | 1/27   | 79      | 5            | 14080     | 2.38      |             | 82.8                   | -25.51                    | 0.82                   |           |
| 12MI33-1-1 | 12/3   | 12/9   | 6       | 10           | 9430      | 1.59      |             | 92.4                   | -12.15                    | 2.72                   | サルフィックス処理 |
| 12MI33-1-2 | 12/3   | 1/27   | 55      | 10           | 9770      | 1.65      | 3.0         | 95.7                   | -12.10                    | 2.99                   | サルフィックス処理 |
| 12MI33-1-3 | 12/3   | 3/17   | 105     | 5            | 7530      | 1.27      |             | 73.8                   | -12.48                    | 2.67                   | サルフィックス処理 |

#### 5.4 地下水試料からのガス回収状況および同位体測定結果

これまでの検討結果を元に地下水試料を処理した結果を示す。5.2項で述べた採水方法で地下水の採水を行い、ポリ袋による密封はせずにガラス栓にケック・クリップで固定した状態で冷蔵庫に保管した。その後、採水試料を順次、ガス化回収、グラファイト化および同位体測定の一連の作業を行った。ガス化回収は、付録1に示す手順に準拠して行った。主な回収条件は以下の通りである。

- ・キャリアガス流量は 500ml/min とした。
- ・バブリング時間は 5分とした。ただし、3.3.6項で示したように深度 500m の試料は 5分のバブリング時間では回収率が低いため 10分とした。
- ・リン酸添加量は試料 500ml あたり 2ml、(高い pH を示す一部の試料は 500ml あたり 4ml) とした。

表 5-4 に 2015 年 10 月の定期採水時に行った試料のガス化回収状況を示す。回収率は同時期に採水した一般分析用試料で測定した DIC 濃度を基準に、ガス圧から算出した炭素濃度の割合を示したものである。深度 500m の試料を含むほとんどの試料で回収率 80%前後であったが、pH の高い試料は極端に回収率が低い状況であった。高 pH の試料について、バブリング時間を 90 分に延長して回収率の向上を試みたが、回収量はほとんど変わらなかった。このことから、DIC 濃度分析時のコンタミにより、試料中の炭素量の過大評価も疑われる。逆に今回初めてガス化回収を行った MSB-2 号孔の区間 1 のように、回収率が 1 を大きく超えるものがあった。今後、この原因についても調査する必要がある。

表 5-5 にグラファイト化の状況および同位体分析結果を示す。深度 500m の地下水においては、多くの試料でグラファイト化しない現象が確認された。その後 (2016 年 4 月～9 月)、4 項で述べた 12MI33 区間 2、13MI39 区間 3 の他に 6 か所で硫化水素の発生量を調査したが、高濃度の硫化水素が生じる地下水は認められず、グラファイト化しなかった原因を特定するに至っていない。



表5-4 2015年10月定期採水時における試料のガス化回収状況

| 採水場所               |          | 採水日    | ガス化<br>回収日 | 経過<br>日数<br>(日) | フラスコ<br>容量<br>(ml) | ガス回<br>収時間<br>(min) | リン酸<br>添加量<br>(ml) | トラップ<br>解凍後<br>圧力<br>(mbar) | ガス<br>捨て<br>操作 | 定量部<br>圧力<br>(Pa) | 封入<br>炭素量<br>(mg) | 炭素<br>濃度<br>(mg/l) | 定量部<br>ガス圧力<br>(Pa) | DIC<br>分析値<br>(mg/l) | 回収率<br>(%) |
|--------------------|----------|--------|------------|-----------------|--------------------|---------------------|--------------------|-----------------------------|----------------|-------------------|-------------------|--------------------|---------------------|----------------------|------------|
| 深度300m研究<br>アクセス坑道 | A-SP-198 | 10月28日 | 11月13日     | 16              | 500                | 5                   | 2                  | 15                          | 0              | 12600             | 2.13              | 3.70               | 12600               | 5.2                  | 71.2       |
|                    | A-SP-199 | 10月28日 | 11月13日     | 16              | 500                | 5                   | 2                  | 14                          | 0              | 11630             | 1.97              | 3.42               | 11630               | 5.5                  | 62.2       |
| 07MI07号孔           | 区間1      | 10月23日 | 11月6日      | 14              | 500                | 5                   | 2                  | 39                          | 1              | 14770             | 2.50              | 9.77               | 33233               | 11                   | 88.8       |
|                    | 区間2      | 10月23日 | 11月6日      | 14              | 500                | 5                   | 2                  | 37                          | 1              | 13830             | 2.34              | 9.15               | 31118               | 11                   | 83.2       |
|                    | 区間3      | 10月23日 | 11月6日      | 14              | 500                | 5                   | 2                  | 38                          | 1              | 14220             | 2.40              | 9.41               | 31995               | 11                   | 85.5       |
|                    | 区間4      | 10月23日 | 11月6日      | 14              | 500                | 5                   | 2                  | 31                          | 1              | 11990             | 2.03              | 7.93               | 26978               | 9.7                  | 81.8       |
|                    | 区間5      | 10月23日 | 11月6日      | 14              | 500                | 5                   | 2                  | 30                          | 1              | 11200             | 1.89              | 7.41               | 25200               | 8.7                  | 85.2       |
|                    | 区間6      | 10月26日 | 11月9日      | 14              | 500                | 5                   | 2                  | 6.6                         | 0              | 6360              | 1.08              | 1.87               | 6360                | 4.3                  | 43.5       |
| 09MI20号孔           | 区間1      | 10月27日 | 11月12日     | 16              | 500                | 5                   | 2                  | 53                          | 1              | 19890             | 3.36              | 13.16              | 44753               | 15                   | 87.7       |
|                    | 区間2      | 10月27日 | 11月12日     | 16              | 500                | 5                   | 2                  | 55                          | 1              | 20590             | 3.48              | 13.62              | 46328               | 16                   | 85.1       |
|                    | 区間3      | 10月27日 | 11月12日     | 16              | 500                | 5                   | 2                  | 45                          | 1              | 16970             | 2.87              | 11.22              | 38183               | 13                   | 86.3       |
|                    | 区間4      | 10月28日 | 11月13日     | 16              | 500                | 5                   | 2                  | 47                          | 1              | 17670             | 2.99              | 11.69              | 39758               | 14                   | 83.5       |
|                    | 区間5      | 10月27日 | 11月13日     | 17              | 500                | 5                   | 2                  | 38                          | 1              | 14380             | 2.43              | 9.51               | 32355               | 14                   | 67.9       |
|                    | 区間6      | 10月27日 | 11月13日     | 17              | 500                | 5                   | 2                  | 43                          | 1              | 16180             | 2.74              | 10.70              | 36405               | 13                   | 82.3       |
| 09MI21号孔           | 区間1      | 10月29日 | 11月17日     | 19              | 500                | 5                   | 2                  | 1.9                         | 0              | 1990              | 0.34              | 0.59               | 1990                | 1.8                  | 32.5       |
|                    | 区間2      | 10月29日 | 11月17日     | 19              | 500                | 5                   | 2                  | 13                          | 0              | 11050             | 1.87              | 3.25               | 11050               | 4.3                  | 75.5       |
|                    | 区間3      | 10月29日 | 11月17日     | 19              | 500                | 5                   | 2                  | 17                          | 0              | 14490             | 2.45              | 4.26               | 14490               | 5.3                  | 80.4       |
|                    | 区間4      | 10月29日 | 11月17日     | 19              | 500                | 5                   | 2                  | 13                          | 0              | 10600             | 1.79              | 3.12               | 10600               | 4.2                  | 74.2       |
| 10MI26号孔           | 区間1      | 10月22日 | 11月4日      | 13              | 500                | 5                   | 2                  | 46                          | 1              | 16990             | 2.87              | 11.24              | 38228               | 14                   | 80.3       |
|                    | 区間3      | 10月22日 | 11月4日      | 13              | 500                | 5                   | 2                  | 56                          | 1              | 20760             | 3.51              | 13.73              | 46710               | 15                   | 91.5       |
|                    | 区間4      | 10月22日 | 11月4日      | 13              | 500                | 5                   | 2                  | 50                          | 1              | 18600             | 3.14              | 12.30              | 41850               | 13                   | 94.6       |
|                    | 区間5      | 10月22日 | 11月4日      | 13              | 500                | 5                   | 2                  | 44                          | 1              | 16380             | 2.77              | 10.83              | 36855               | 12                   | 90.3       |
| 12MI33号孔           | 区間1      | 10月13日 | 10月20日     | 7               | 1000               | 10                  | 4                  | 18                          | 0              | 15760             | 2.66              | 2.48               | 15760               | 3.0                  | 82.6       |
|                    | 区間2      | 10月13日 | 10月20日     | 7               | 1000               | 10                  | 4                  | 16                          | 0              | 13590             | 2.30              | 2.14               | 13590               | 2.5                  | 85.5       |
|                    | 区間3      | 10月14日 | 10月21日     | 7               | 1000               | 10                  | 4                  | 15                          | 0              | 13260             | 2.24              | 2.09               | 13260               | 3.6                  | 57.9       |
|                    | 区間4      | 10月13日 | 10月20日     | 7               | 500                | 10                  | 2                  | 17                          | 0              | 14710             | 2.49              | 4.32               | 14710               | 5.0                  | 86.5       |
|                    | 区間5      | 10月14日 | 10月21日     | 7               | 1000               | 10                  | 4                  | 16                          | 0              | 14010             | 2.37              | 2.20               | 14010               | 2.7                  | 81.6       |
|                    | 区間6      | 10月28日 | 11月6日      | 9               | 500                | 10                  | 4                  | 46                          | 1              | 17320             | 2.93              | 11.46              | 38970               | 5.5                  | 208.3      |
| 13MI38号孔           | 区間1      | 10月14日 | 10月21日     | 7               | 500                | 10                  | 2                  | 12                          | 0              | 10100             | 1.71              | 2.97               | 10100               | 3.8                  | 78.1       |
|                    | 区間2      | 10月16日 | 10月26日     | 10              | 500                | 10                  | 2                  | 12                          | 0              | 10360             | 1.75              | 3.05               | 10360               | 3.3                  | 92.3       |
|                    | 区間3      | 10月16日 | 10月26日     | 10              | 500                | 10                  | 2                  | 14                          | 0              | 12050             | 2.04              | 3.54               | 12050               | 3.8                  | 93.2       |
|                    | 区間4      | 10月14日 | 10月21日     | 7               | 500                | 10                  | 2                  | 15                          | 0              | 12520             | 2.12              | 3.68               | 12520               | 4.3                  | 85.6       |
|                    | 区間5      | 10月14日 | 10月21日     | 7               | 1000               | 10                  | 4                  | 15                          | 0              | 12610             | 2.13              | 1.98               | 12610               | 2.5                  | 79.3       |
|                    | 区間6      | 10月14日 | 10月22日     | 8               | 500                | 10                  | 2                  | 12                          | 0              | 10180             | 1.72              | 2.99               | 10180               | 3.5                  | 85.5       |
| 13MI39号孔           | 区間1      | 10月21日 | 10月30日     | 9               | 500                | 10                  | 2                  | 11                          | 0              | 9790              | 1.65              | 2.88               | 9790                | 3.8                  | 75.7       |
|                    | 区間2      | 10月22日 | 10月30日     | 8               | 1000               | 10                  | 4                  | 19                          | 0              | 16640             | 2.81              | 2.62               | 16640               | 2.7                  | 96.9       |
|                    | 区間3      | 10月15日 | 10月22日     | 7               | 1000               | 10                  | 4                  | 18                          | 0              | 15330             | 2.59              | 2.41               | 15330               | 5.9                  | 40.9       |
| 13MI40号孔           | 区間1      | 10月15日 | 10月22日     | 7               | 1000               | 10                  | 4                  | 20                          | 0              | 16800             | 2.84              | 2.64               | 16800               | 3.3                  | 80.1       |
|                    | 区間2      | 10月19日 | 10月27日     | 8               | 500                | 10                  | 2                  | 12                          | 0              | 9900              | 1.67              | 2.91               | 9900                | 3.6                  | 80.8       |
|                    | 区間3      | 10月15日 | 10月22日     | 7               | 1000               | 10                  | 4                  | 21                          | 0              | 17650             | 2.98              | 2.78               | 17650               | 3.5                  | 79.3       |
|                    | 区間4      | 11月2日  | 11月9日      | 7               | 500                | 10                  | 4                  | 2.0                         | 0              | 2180              | 0.37              | 0.64               | 2180                | 5.3                  | 12.1       |
| 13MI41号孔           | 区間1      | 10月15日 | 10月23日     | 8               | 500                | 10                  | 2                  | 13                          | 0              | 11270             | 1.91              | 3.31               | 11270               | 4.2                  | 78.9       |
|                    | 区間2      | 10月19日 | 10月27日     | 8               | 500                | 10                  | 2                  | 13                          | 0              | 10960             | 1.85              | 3.22               | 10960               | 4.1                  | 78.6       |
|                    | 区間3      | 10月15日 | 10月23日     | 8               | 500                | 10                  | 2                  | 11                          | 0              | 9220              | 1.56              | 2.71               | 9220                | 3.6                  | 75.3       |
|                    | 区間4      | 10月23日 | 10月30日     | 7               | 1000               | 10                  | 4                  | 3.7                         | 0              | 4010              | 0.68              | 0.63               | 4010                | 6.7                  | 9.4        |
| 13MI47号孔           |          | 10月26日 | 11月4日      | 9               | 1000               | 10                  | 4                  | 25                          | 0              | 21690             | 3.67              | 3.41               | 21690               | 2.7                  | 126.3      |
| MSB-2号孔            | 区間1      | 10月9日  | 10月20日     | 11              | 500                | 5                   | 2                  | 200                         | 2              | 32860             | 5.55              | 48.90              | 166354              | 26                   | 188.1      |
|                    | 区間2      | 10月13日 | 10月23日     | 10              | 500                | 5                   | 2                  | 150                         | 2              | 24930             | 4.21              | 37.10              | 126208              | 41                   | 90.5       |
|                    | 区間6      | 10月13日 | 10月20日     | 7               | 500                | 5                   | 2                  | 23                          | 0              | 20080             | 3.39              | 5.90               | 20080               | 8.7                  | 67.9       |
|                    | 区間7      | 10月16日 | 10月27日     | 11              | 500                | 5                   | 2                  | 23                          | 0              | 20060             | 3.39              | 5.90               | 20060               | 7.7                  | 76.6       |
|                    | 区間8      | 10月14日 | 10月26日     | 12              | 500                | 5                   | 2                  | 16                          | 0              | 13650             | 2.31              | 4.01               | 13650               | 5.2                  | 77.2       |
|                    | 区間9      | 10月14日 | 10月26日     | 12              | 500                | 5                   | 2                  | 24                          | 0              | 20130             | 3.40              | 5.92               | 20130               | 6.9                  | 85.8       |
|                    | 区間10     | 10月15日 | 10月27日     | 12              | 500                | 5                   | 2                  | 26                          | 0              | 22120             | 3.74              | 6.50               | 22120               | 8.1                  | 80.3       |
| MSB-4号孔            | 区間1      | 10月5日  | 10月15日     | 10              | 500                | 5                   | 2                  | 180                         | 1              | 65850             | 11.13             | 43.56              | 148163              | 39                   | 111.7      |
|                    | 区間2      | 10月6日  | 10月15日     | 9               | 500                | 5                   | 2                  | 150                         | 1              | 55070             | 9.31              | 36.43              | 123908              | 35                   | 104.1      |
|                    | 区間3      | 10月6日  | 10月30日     | 24              | 480                | 5                   | 2                  | 130                         | 2              | 20580             | 3.48              | 31.73              | 104186              | 33                   | 96.2       |
|                    | 区間4      | 10月7日  | 10月15日     | 8               | 500                | 5                   | 2                  | 14                          | 0              | 11490             | 1.94              | 3.38               | 11490               | 4.9                  | 68.9       |
|                    | 区間5      | 10月7日  | 10月15日     | 8               | 500                | 5                   | 2                  | 14                          | 0              | 11490             | 1.94              | 3.38               | 11490               | 4.9                  | 68.9       |

表5-5 2015年10月定期採水時における試料のグラファイト化状況および同位体測定結果

| 試料名                |          | CO <sub>2</sub> 精製日 | 封入<br>ガス圧<br>(kPa)            | H <sub>2</sub><br>ガス圧<br>(kPa) | グラファ<br>イト重量 | グラファイト<br>生成可否 | δ <sup>13</sup> C<br>(‰) | <sup>14</sup> C濃度<br>(pMC) |
|--------------------|----------|---------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------|----------------|--------------------------|----------------------------|
| 深度300m研究<br>アクセス坑道 | A-SP-198 | 2016/1/8            | 15.24                         | 50.31                          | 1.26         | ○              | -12.61                   | 1.67                       |
|                    | A-SP-199 | 2016/1/8            | 15.86                         | 52.35                          | 1.17         | ○              | -12.24                   | 1.81                       |
| 07MI07号孔           | 区間1      | 2016/1/18           | 14.96                         | 49.37                          | 1.39         | ○              | -15.12                   | 20.46                      |
|                    | 区間2      | 2016/1/18           | 15.32                         | 50.57                          | 1.41         | ○              | -15.1                    | 19.37                      |
|                    | 区間3      | 2016/1/19           | 12.94                         | 42.71                          | 1.26         | ○              | -15.11                   | 19.48                      |
|                    | 区間4      | 2016/1/27           | 13.88                         | 45.81                          | 1.30         | ○              | -15.18                   | 16.70                      |
|                    | 区間5      | 2016/1/27           | 12.60                         | 41.59                          | 1.21         | ○              | -15.21                   | 14.79                      |
|                    | 区間6      | 2016/1/28           | 8.26                          | 27.26                          | 0.81         | ○              | -13.47                   | 14.40                      |
| 09MI20号孔           | 区間1      | 2016/2/1            | 13.60                         | 44.88                          | 1.32         | ○              | -15.83                   | 25.62                      |
|                    | 区間2      | 2016/2/1            | 13.46                         | 44.42                          | 1.40         | ○              | -16.49                   | 27.34                      |
|                    | 区間3      | 2016/2/9            | 13.40                         | 44.23                          | 1.19         | ○              | -13.77                   | 17.35                      |
|                    | 区間4      | 2016/2/9            | 操作不良のためガスなし                   |                                |              |                | —                        | —                          |
|                    | 区間5      | 2016/2/9            | 13.92                         | 45.94                          | 1.30         | ○              | -13.12                   | 15.27                      |
|                    | 区間6      | 2016/2/9            | 14.71                         | 48.54                          | 1.31         | ○              | -7.71                    | 4.61                       |
| 09MI21号孔           | 区間1      | 2016/2/9            | ガス量少ないためδ <sup>13</sup> Cのみ測定 |                                |              |                | -13.90                   | —                          |
|                    | 区間2      | 2016/2/10           | 14.50                         | 47.86                          | 1.35         | ○              | -7.63                    | 1.45                       |
|                    | 区間3      | 2016/2/10           | 14.22                         | 46.93                          | 1.38         | ○              | 28.3*                    | 1.37                       |
|                    | 区間4      | 2016/2/10           | 13.87                         | 45.78                          | 1.34         | ○              | -7.03                    | 0.95                       |
| 10MI26号孔           | 区間1      | 2016/2/10           | 11.61                         | 38.32                          | 1.09         | ○              | -14.48                   | 10.54                      |
|                    | 区間3      | 2016/2/15           | 14.85                         | 49.01                          | 1.40         | ○              | -8.36                    | 7.84                       |
|                    | 区間4      | 2016/2/16           | 14.69                         | 48.51                          | 0.39         | ○              | -10.26                   | 10.69                      |
|                    | 区間5      | 2016/2/16           | 14.22                         | 46.94                          | 1.30         | ○              | -13.09                   | 16.92                      |
| 12MI33号孔           | 区間1      | 2015/11/13          | 14.94                         | 49.33                          | -0.10        | ×              | —                        | —                          |
|                    | 区間2      | 2015/11/13          | 15.34                         | 50.74                          | 0.37         | ○              | -12.06                   | 4.29                       |
|                    | 区間3      | 2015/11/13          | 14.88                         | 49.12                          | 0.29         | ○              | -4.71                    | 6.13                       |
|                    | 区間4      | 2015/11/13          | 18.15                         | 50.47                          | 0.43         | ○              | -3.58                    | 3.26                       |
|                    | 区間5      | 2015/11/16          | 14.53                         | 47.98                          | 0.01         | ×              | —                        | —                          |
|                    | 区間6      | 2015/11/16          | 14.97                         | 49.43                          | -0.01        | ×              | —                        | —                          |
| 13MI38号孔           | 区間1      | 2015/11/16          | 13.2                          | 43.57                          | -0.01        | ×              | —                        | —                          |
|                    | 区間2      | 2015/11/16          | 13.94                         | 46.03                          | 1.38         | ○              | -7.35                    | 11.42                      |
|                    | 区間3      | 2015/11/17          | 14.86                         | 49.08                          | 0.62         | ○              | -9.31                    | 15.97                      |
|                    | 区間4      | 2015/11/17          | 15.31                         | 50.54                          | -0.13        | ×              | —                        | —                          |
|                    | 区間5      | 2015/11/17          | 14.84                         | 49.00                          | -0.03        | ×              | —                        | —                          |
|                    | 区間6      | 2015/11/17          | 13.66                         | 45.12                          | -0.03        | ×              | —                        | —                          |
| 13MI39号孔           | 区間1      | 2015/11/18          | 12.73                         | 42.02                          | 0.15         | ×              | —                        | —                          |
|                    | 区間2      | 2015/11/18          | 15.00                         | 49.53                          | -0.04        | ×              | —                        | —                          |
|                    | 区間3      | 2015/11/18          | 14.74                         | 48.65                          | -0.05        | ×              | —                        | —                          |
| 13MI40号孔           | 区間1      | 2015/11/18          | 15.24                         | 50.31                          | 0.44         | ×              | —                        | —                          |
|                    | 区間2      | 2015/11/19          | 12.79                         | 42.31                          | 1.10         | ○              | -10.95                   | 12.46                      |
|                    | 区間3      | 2015/11/19          | 14.85                         | 49.02                          | 0.03         | ×              | —                        | —                          |
|                    | 区間4      | 2015/11/19          | ガス量少ないためδ <sup>13</sup> Cのみ測定 |                                |              |                | -17.79                   | —                          |
| 13MI41号孔           | 区間1      | 2015/11/19          | 15.15                         | 50.03                          | 0.08         | ×              | —                        | —                          |
|                    | 区間2      | 2015/12/24          | 14.32                         | 47.26                          | 1.41         | ○              | -7.49                    | 3.36                       |
|                    | 区間3      | 2015/12/24          | 12.55                         | 41.42                          | 0.99         | ○              | -9.81                    | 1.89                       |
|                    | 区間4      | 2016/1/7            | 8.29                          | 27.36                          | 0.64         | ○              | -20.12                   | 38.85                      |
| 13MI47号孔           |          | 2016/2/16           | 13.8                          | 45.54                          | 0.71         | ○              | -35.19                   | 4.85                       |
| MSB-2号孔            | 区間1      | 2016/2/16           | 14.08                         | 46.47                          | 1.08         | ○              | -22.98                   | 98.26                      |
|                    | 区間2      | 2016/2/18           | 14.32                         | 47.27                          | 0.77         | ○              | -19.56                   | 74.14                      |
|                    | 区間6      | 2016/2/22           | 14.17                         | 46.77                          | 1.05         | ○              | -14.76                   | 3.64                       |
|                    | 区間7      | 2016/2/22           | 13.73                         | 45.32                          | 1.26         | ○              | -15.78                   | 5.83                       |
|                    | 区間8      | 2016/2/22           | 12.87                         | 42.47                          | 1.17         | ○              | -11.04                   | 5.62                       |
|                    | 区間9      | 2016/2/22           | 13.71                         | 45.24                          | 1.09         | ○              | -15.93                   | 17.13                      |
|                    | 区間10     | 2016/2/23           | 14.04                         | 46.39                          | 1.17         | ○              | -19.80                   | 22.33                      |
| MSB-4号孔            | 区間1      | 2016/2/23           | 10.65                         | 35.15                          | 1.02         | ○              | -19.61                   | 95.06                      |
|                    | 区間2      | 2016/2/23           | 14.21                         | 46.88                          | 1.02         | ○              | -18.68                   | 55.46                      |
|                    | 区間3      | 2016/2/24           | 13.57                         | 44.78                          | 0.83         | ○              | -18.79                   | 47.44                      |
|                    | 区間5      | 2016/2/24           | 13.83                         | 45.64                          | 0.75         | ○              | -14.55                   | 23.80                      |

\*) AMSによる測定

図 5-4 に、 $\delta^{13}\text{C}$  と  $^{14}\text{C}$  値の関係について、沈殿法によるデータとガス化回収法で比較した結果を示す。既報<sup>2)</sup>で沈殿法による炭素の回収は、添加するアルカリ溶液に混入する炭酸塩により誤差が生じること明らかにし、その補正法について述べた。これまで瑞浪超深地層研究所の地下水を対象とした沈殿法による炭素の回収作業はほぼ同じ方法・手順で実施しており、アルカリ溶液からの混入量は炭素重量で約 1mg であると見積もられた。また、アルカリ溶液中から回収した  $\text{CO}_2$  の炭素同位体比は  $^{14}\text{C}$  値が 102.3 pMC、 $\delta^{13}\text{C}$  が -6.96‰であったことから大気由来のものと考えられた。そこで、各地下水試料の  $^{14}\text{C}$  値、 $\delta^{13}\text{C}$  および炭素量から混入した分を差し引いて補正した。図 5-4 で沈殿法のデータを補正の前後で併記したが、補正後の値はガス化回収法とよく一致しており、補正によって従来のデータとの整合性を保持できることが確認された。

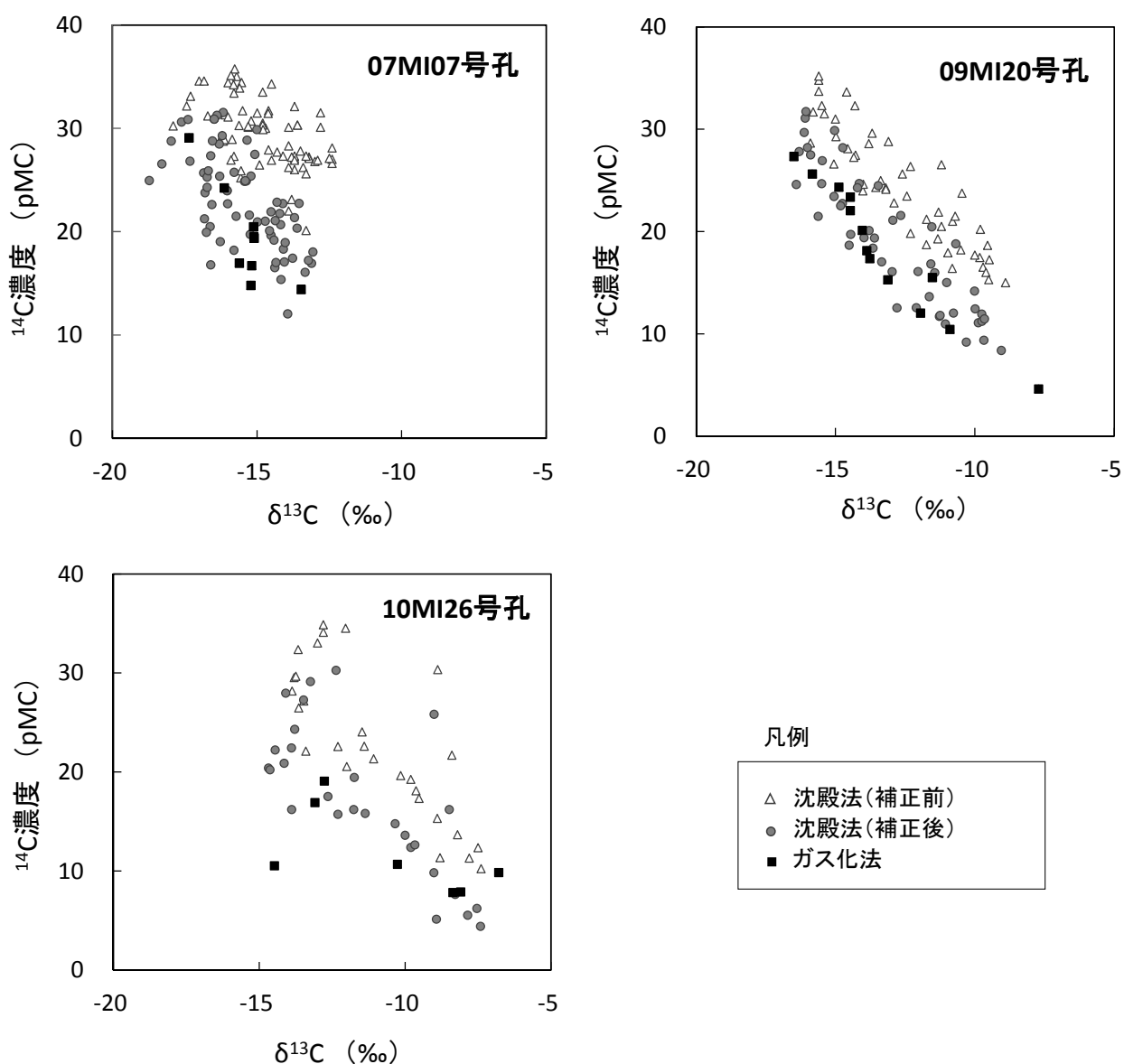


図 5-4 沈殿法とガス化回収法の同位体測定結果の比較

## 6. まとめ

地下水中無機炭素を対象とした放射性炭素同位体測定のためのガス化回収法の適用性について検討を行った。その結果、以下に示す成果が得られた。

- ・装置の性能評価を行い、適用可能な範囲を明らかにした。
- ・地下水試料に対してガス化回収法による前処理が可能なことを確認するとともに、ガス化回収法の手順を確立した。
- ・グラファイト化の妨害因子となる硫化水素濃度の目安を明らかにし、その対策法について提示した。
- ・採水方法や試料の保管方法を規定化することで、ガス化回収で得られた測定データの品質に対しても、一定の水準を担保できる見通しが得られた。

以上の技術開発の成果として、従来の沈殿法では測定不能であった試料も含め、瑞浪超深地層研究所の地下水全般の同位体測定ができるようになった。

## 謝辞

本開発を実施するにあたり、ガス化回収法に関する多くの知識や示唆を賜るとともに、試料の提供を頂いた日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究センター 環境・放射線科学ディビジョン 環境動態研究グループの乙坂重嘉氏に深く感謝します。

## 参考文献

- 1) 大森 一秋 他, 超深地層研究所計画における地下水の地球化学に関する調査研究 — 瑞浪層群・土岐花崗岩の地下水の地球化学特性データ集 — (2011 年度), JAEA-Data/Code 2013-001, 2013, 330p.
- 2) 荒巻 能史, AMSによる海水中の放射性炭素測定のための化学的前処理法, JAERI-Research 99-007, 1999, 22p.
- 3) Nakata, K. et al., Comparison of  $^{14}\text{C}$  collected by precipitation and gas-strip methods for dating groundwater, Radiocarbon, 58, (3), 2016, pp. 491-503.
- 4) Rozanski, K. et al., The IAEA  $^{14}\text{C}$  Intercomparison exercise 1990, Radiocarbon, 34, (3), 1992, pp. 506-519.
- 5) 中島 賢邦 他, 大気中元素状炭素粒子の放射性炭素 $^{14}\text{C}$ 測定法とその応用, Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan, 52, (6), 2004, pp. 339-346.
- 6) 竹内 絵里奈 他, グラファイト化のための硫黄不純物除去法における $^{14}\text{C}$ 混入汚染の評価, 第18回AMSシンポジウム報告書, 東京, 2016, pp. 121-124.

**付録 ガス化回収法作業手順書（2016年改訂版）**

This is a blank page.

## ガス化回収作業手順書

H28.9.1 改

### 1. 適用範囲

本作業手順は、炭素同位体測定の前処理作業の一環として、地下水中に含まれる炭酸をガス化・回収し、ガラス管に封入するまでの作業に適用する。

### 2. ガス化回収装置の構成および作業概要

図1にガス化回収装置の構成を示す。地下水試料を装置にセットした後、窒素ボンベから供給した高純度窒素ガスをキャリアガスとして、ポンプにより矢印で示したライン内を循環させ、同時に試料をバブリングすることで溶液からガス化したCO<sub>2</sub>をライン内に同伴させる。アルコール寒剤で約-90℃に冷却した水トラップ部で水分を除去し、液体窒素で冷却したCO<sub>2</sub>トラップ部でCO<sub>2</sub>を固定する。CO<sub>2</sub>以外のガスおよび水分を除去しながらCO<sub>2</sub>ガスを定量部に移動し、CO<sub>2</sub>ガスの圧力を測定後、サンプルラインに設置したガラス管へ封入するまでの一連の工程をガス化回収作業とする。封入したガスは、既存マニュアルに従って、CO<sub>2</sub>精製からグラファイト化まで行い、炭素同位体分析用試料を作製する。

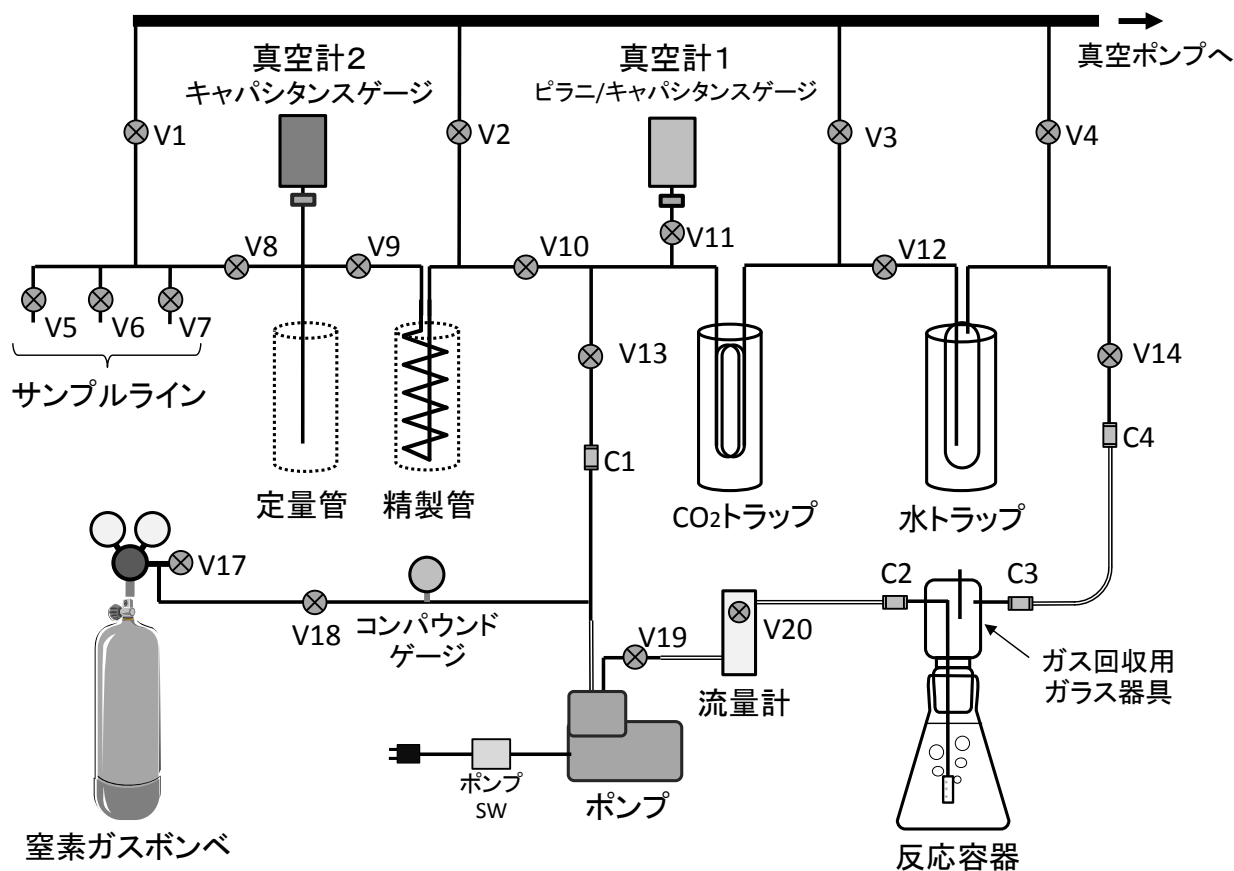


図1 ガス化回収装置の構成

### 3. 作業手順

#### (1) 事前準備

- ① サンプルラインで回収した CO<sub>2</sub>を入れるサルフィックス入りガラス管(9mm φのガラス管にサルフィックスを10粒程度入れ、ガラス管の中央部をガスバーナーで炙ってくびれを作ったもの)を準備する。
- ② 窒素ガスポンベの2次側圧力調整バルブが閉であることを確認する。
- ③ 窒素ガスポンベの元バルブを開け、1次圧が0.1MPa以上であることを確認する。
- ④ ポンベレギュレータの2次側圧力調整バルブを徐々に開け、2次側圧力を0.1MPa弱に調整する。
- ⑤ V17を開ける。このとき、コンパウンドゲージの圧力に変化がないことを確認する。
- ⑥ 液体窒素およびアルコール寒剤を準備する。

#### (2) 作業前点検

- ① ガス化回収装置(特にガラス器具)に破損、変形等がないか確認する。
- ② 真空計1の圧力が $1 \times 10^{-3}$ mbar以下、真空計2の圧力が0Paであることを確認する。  
(通常、真空ポンプは常時作動しており、ガラスライン内の圧力は $1 \times 10^{-4}$ mbar以下である。ガラスライン全体を大気圧から $1 \times 10^{-3}$ mbar以下にする時間は数十分程度、 $1 \times 10^{-4}$ mbar以下には数時間程度要する。圧力が通常より高い場合や、著しく時間を要する場合はリーク等の可能性があるのでバルブパッキン部の状態を再確認すること。)
- ③ 真空ポンプの作動状況を確認する。(定常値：回転数1500Hz、電流値0.3A程度)
- ④ コンパウンドゲージがほぼ0MPaであることを確認する。
- ⑤ バルブの開閉状態の確認を行う。  
開： V1、V2、V3、V4、V8、V9、V10、V11、V12、V13、V14  
閉： V5、V6、V7、V15、V16、V17、V18、V19、V20
- ⑥ サンプルラインの任意の場所(V5~V7)にサルフィックス入りガラス管を付ける。
- ⑦ V2、V3、V4、V8を閉にした後、ガラス管の付いているバルブを開け、真空引きを行う。
- ⑧ 1~2分程度真空引きを行ったら、サルフィックス入りガラス管の底部をハンドバーナーで軽く炙る。

#### (3) 窒素ガスの導入

- ① C2、C3の封止プラグを外し、ガス回収用ガラス器具にフレキシブル配管を接続する(図2参照)。  
(接続場所を間違えないよう注意すること：C2側がガラスフィルタ付の管に接続する)
- ② V19および流量計バルブV20を開ける。

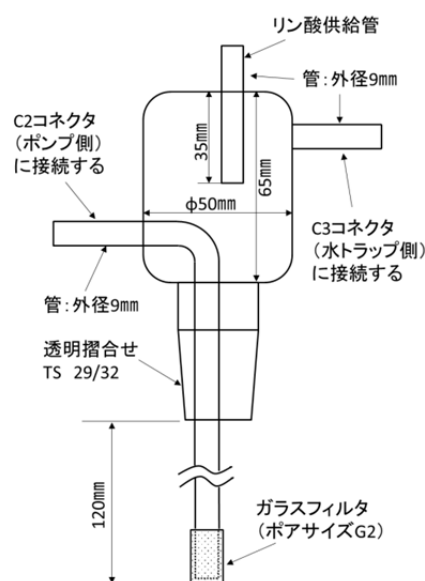


図2 ガス回収用ガラス器具



- ③ V18 を徐々に開け、窒素ガスをガラスフィルタ部から 30 秒程度排出する。(この操作は SUS フレキシブル配管、ガラス管内に残留する空気を追い出すためである。)
- ④ V8 を開、V10 を閉にした後、真空計 2 の圧力が変動しないことを確認する。
- ⑤ V18 を開けてコンパウンドゲージが 0.1MPa であることを確認した後、ゆっくりと V15 を開ける。(このとき、真空計 1 の圧力を監視しながら、V15 を徐々に開けること。)
- ⑥ 真空計 1 の圧力を監視しながら、ほぼ大気圧になった時点で一旦 V18 を閉じる。  
(1000mbar を超えないように注意すること)
- ⑦ すぐに V16 を開けた後、再度、V18 を開けて窒素ガスを流す。
- ⑧ 30 秒ほど排気した後、V19、V20 の順でバルブを閉じ、その後すぐにガス回収用ガラス器具と試料容器を接続する。この時、リン酸供給管から窒素ガスが排出していることを確認する。
- ⑨ 30 秒程度排気した後、V18 を閉め、コンパウンドゲージのガス残圧が 0 MPa、真空計 1 の圧力が 970~980mbar であることを確認した後、すぐにリン酸供給管に専用のシリコンゴム栓を付ける。
- ⑩ V15、V16 を閉める。

#### (4) CO<sub>2</sub>ガス回収

ガス回収作業中は常に、真空計の圧力、リークや破損の有無、各寒剤の状態、周囲の状態(火気等)を監視すること。(ガス圧は④の操作直後 800mbar 程度に上昇するが次第に低下し 740mbar 前後で安定する)

- ① 水トラップにアルコール寒剤を、CO<sub>2</sub>トラップに液体窒素を取り付ける。
- ② 真空計 1 の圧力が安定したことを確認する。(数分で 750mbar 前後になる)
- ③ リン酸供給管からリン酸を規定量(試料 500ml 当り 2ml) 入れ、すぐにゴム栓を付ける。
- ④ V16、V15、V19 の順でバルブを開けた後、ポンプのコンセントおよびスイッチを入れ、V20 を徐々に開ける。(バルブの順番を間違えないこと。先に V19 を開けると液が逆流してポンプ側に流れる)
- ⑤ 流量計の流量値を 500l/min に設定し、規定の時間(5分、ただし深度 500m の試料は 10 分) ガス回収を行う。
- ⑥ 規定の時間になったら、ポンプを OFF にし、ガラスライン内の圧力が落ち着いた後(ポンプ停止後 10 秒程度)、V15、V19、V20、V16 の順で閉にする。

#### (5) CO<sub>2</sub>ガス精製

- ① 真空計 1 の値が 800mbar 前後であることを確認した後、V13 および V1 を閉じる。
- ② 液体窒素のデュワー瓶を少し上げた後、V3 を開けて窒素ガスを排気する。
- ③ 真空計 1 の値が 1.0×10<sup>-3</sup>mbar 以下になったら、V3 を閉める。(V3 開の約 5 分後)
- ④ CO<sub>2</sub>トラップの液体窒素を外し、冷却部分をドライヤで温める。(真空計 1 の値は CO<sub>2</sub>量に依存して上昇し、数十 mbar 程度で安定する。さらに加熱すると水分も蒸発してさらに圧力が上がるが、ガラスが常温になり、圧力がほぼ安定した時点で加熱をやめる。)

注意：この時点で 300mbar を超える場合、量が多すぎるので減量操作を行う。後工程の定量管でガス圧を大気圧以下にするため、CO<sub>2</sub>トラップの圧力はおよそ 300mbar 以下に管理することが望ましい。そこで、CO<sub>2</sub>トラップの圧力に応じて以下のいずれかを行う。

1. 圧力が 300～500 mbar の場合、以下の⑤～⑧を下記の⑤' ～ ⑦' に変更して操作する。
  - ⑤' CO<sub>2</sub>トラップにアルコール寒剤を付け、真空計 1 の値が安定するまで数分間置く。
  - ⑥' V9 を閉め、V10 を開ける。
  - ⑦' 真空計 1 の値が安定したことを確認した後、V10 を閉める。
2. 圧力が 500 mbar 以上の場合、以下の操作を追加する。
  - ① V4、V14 を開け、水トラップ内を真空引きする。
  - ② 水トラップ内の水滴が無くなってから、5 分程度真空引きした後に V4、V14 を閉める。
  - ③ V13 を開け、真空計 1 の値が 300 mbar 以下であることを確認した後 V13 を閉める。

- ⑤ CO<sub>2</sub>トラップにアルコール寒剤を付け、真空計 1 の値が安定するまで数分間置く。(④で示した圧力値の 8～9 割程度の値で安定するが、ガス圧が高い場合、CO<sub>2</sub>の凝固と思われる急激な圧力減少が稀に見られるが、次の工程で時間をかければ CO<sub>2</sub>の移動は問題なく行える)
- ⑥ 精製管に液体窒素を取り付け、V9 を閉める。(液体窒素は精製管の下端から 3cm 程度浸るくらいでセットする)
- ⑦ 真空計 1 の値が安定したことを確認した後、V10 を開ける。
- ⑧ 真空計 1 の値が安定したら V10 を閉める。(安定するまで約 5～6 分要する。安定時の圧力は不純物や水分量で異なるがおおよそ  $3.0 \times 10^{-2}$  mbar 前後になる)
- ⑨ 真空計 2 の値が 0Pa であることを確認の後、V8 を閉める。
- ⑩ 精製管をアルコール寒剤に付け替え、定量管に液体窒素を取り付ける。(液体窒素は定量管の下端から 1cm 程度浸るくらいでセットする)
- ⑪ V9 を開ける。(真空計 2 の値は瞬間的に数十 Pa 程度上昇するがすぐに低下し 1 分程度で 0Pa を示す。圧力の低下が遅い場合は液体窒素の入ったデュワー瓶を徐々に上へ移動させる)
- ⑫ 真空計 2 の値が 0Pa であることを確認した後、V9 を閉じ、精製管のアルコール寒剤を外す。

## (6) CO<sub>2</sub>の定量

- ① 定量管に液体窒素を付けたまま、V1、V8 を開けて不純物ガスを排気する。
- ② 1 分後、V1、V8 を閉じる。
- ③ 定量管の液体窒素をはずし、ドライヤで冷却部を温めて定量管を室温に戻す。
- ④ 真空計 2 の値が安定したらその値を読み取り、記録する。

**注意：**真空計の値が **5000Pa** 以下の場合、炭素量が少ない（5000Pa で約 0.8mg）ため、グラファイトの生成が少ない恐れがある。一方、真空計の値が **20000Pa** 以上の場合、次工程の水素充填時に正圧になるため、下記の①～③に示すようにガラス封入前に一部のガスを捨てる操作を行う。この操作により約 44%に減量される。それでも多い場合は、下記工程を繰り返して行う。なお、**15000～20000Pa** のガス量はグラファイト生成工程においては依然過多であるが、グラファイト化の工程で調整することとする。

- ① V8 を開け、ガス圧が安定するまでしばらく待った後、V8 を閉める。
- ② V1 を開け、ガスを排気する。
- ③ 再度、真空計 2 の値を読み取り、記録する。

#### (7) CO<sub>2</sub>のガラス管への封入

- ① V8 を開け、ガス圧が安定していることを真空計 2 で確認する。（ガス圧は (5) ④項で測定した値の約 45%となる）
- ② サルフィックス入りガラス管に液体窒素を取り付ける。（デュワー瓶は小型のものを用い、液体窒素は定量管の先端が浸るくらいでセットする）
- ③ 1分間程度放置し、真空計 2 の値が **0Pa** になっていることを確認したら、液体窒素の入ったデュワー瓶を 2cm 程度上へ移動し、V1 を開いて不純ガスを排気する。
- ④ V8 を閉める。
- ⑤ 1分後、V1 およびガラス管の付いているバルブ（V5～V7）を閉める。
- ⑥ ハンドバーナーでガラス管くびれ部を炙って封じ切る。
- ⑦ 封じたガラス管は所定の場所に置き、冷えたら識別タグを貼付する。
- ⑧ グラファイト生成工程まで保管する。

#### (8) 反応容器の取り外し

- ① C2 コネクタ、C3 コネクタの順にフレキシブル配管をガス回収用ガラス器具から外し、C2 コネクタに封止プラグを付ける。（取り外す順序を間違えないこと：C3 コネクタやシリコンゴム栓を先にはずすと容器内が負圧のためポンプ側に液が逆流する）

#### (9) ライン内残留水分の除去および真空引き

- ① V1、V2、V3、V13 が閉であることを確認した後、V4、V16 を開けて、水トラップより上流側のガラス管および SUS フレキ配管ラインを真空引きする。水トラップ、ガラス管および SUS フレキシブルチューブをドライヤで加熱し、管内に残った水分を充分除去する。
- ② 排気ポンプのコントローラに表示される電流値が 0.3A 台に落ち着いてきたら、V3 を開けて CO<sub>2</sub>トラップ部の真空引きをする。CO<sub>2</sub>トラップ、真空計ガラスフランジ部および周辺のガラス管をドライヤで加熱し、管内に残った水分を充分除去する。
- ③ 各トラップ内に水滴や曇りがなく、真空計 1 の圧力が  $1 \times 10^{-2}$ mbar 以下になったことを確認した後、V2、V9、V10、V13 を開けて真空引き続ける。精製管、定量管および周辺のガ

ラス管をドライヤで加熱する。

- ④ 真空計 1 の圧力が  $1 \times 10^{-3}$ mbar 以下になった後、V1、V8 を開け、V16 を閉める。
- ⑤ V19、V20 が閉であることを確認した後、コンパウンドゲージを見ながら V15 を開けて、SUS 配管内を排気する。
- ⑥ コンパウンドゲージが  $-0.1$ MPa 以下になったら V15 を閉める。
- ⑦ V18 をゆっくり開け、コンパウンドゲージが 0MPa になるまで窒素を入れる。
- ⑧ ⑤～⑦の操作を 2、3 回繰り返す。
- ⑨ 真空計 1 の圧力が  $1 \times 10^{-3}$ mbar 以下であり、真空計 2 の圧力が 0Pa になっていることを確認する。

- ガス化回収作業を続けて行う場合は、「3. 作業手順 (2) 作業前点検」の項に戻って作業を行う。ガス化回収作業を終了する場合は、以降の後片付けを行う。

#### (10) 後片付け

- ① 窒素ポンベの元弁を閉にして、V17、V18、V19、V20 を開け、C2 コネクタ部から残ガスを排気した後、C2 コネクタに封止プラグを付ける。
- ② フラスコの残った試料溶液は、フード内にある所定の容器に移した後、中和して廃棄する。
- ③ 使用したガラス器具等を洗浄、乾燥する。
- ④ 窒素ポンベの 1 次側の残圧 0 であることを確認した後、2 次側圧力調整バルブ、V17、V18、V19、V20 の順で閉める。
- ⑤ V1～V4、V8～V14 が開、V5～V7 および V15、V16 が閉であることを確認する。
- ⑥ ポンプの電源コンセントを抜く。
- ⑦ 使用したアルコールは所定の容器に戻し、機材等（ドライヤ、デュワー瓶）を片付ける。

以上

#### 参考：装置仕様

- ・ 真空計 1: PFEIFFER 社製 Active Pirani Transmitter TPR280、測定範囲  $5 \times 10^{-4} \sim 1000$ mbar
- ・ 真空計 2: キャノンアネルバ社製 キャパシタンスゲージ M-342DG、測定範囲  $\sim 133$ kPa
- ・ ポンプ: Senior Aerospace 社 メタルベローズポンプ MB-158
- ・ 流量計: ニードルバルブ付フロート式流量計、最大流量 20/min
- ・ 真空ポンプ: PFEIFFER 社製 ターボ分子ポンプ排気システム HiCube80
- ・ 水トラップ部: 外径 4cm、高さ約 25cm、容積約 250cm<sup>3</sup>
- ・ CO<sub>2</sub>トラップ部: 内径 7mm、長さ約 40cm、容積約 20 cm<sup>3</sup> (2016 年の交換前は約 250 cm<sup>3</sup>)
- ・ 精製管: じゃ管型、内径 7mm、長さ約 100cm、容積約 70 cm<sup>3</sup>
- ・ 定量管: 定量部全体の容積は、ガラス管: 29.5 cm<sup>3</sup>、真空計内部 (フランジ部含む): 3.81 cm<sup>3</sup>、パッキン部: 1.6 cm<sup>3</sup> の計 34.9 cm<sup>3</sup>

# 国際単位系 (SI)

表1. SI 基本単位

| 基本量   | SI 基本単位 |     |
|-------|---------|-----|
|       | 名称      | 記号  |
| 長さ    | メートル    | m   |
| 質量    | キログラム   | kg  |
| 時間    | 秒       | s   |
| 電流    | アンペア    | A   |
| 熱力学温度 | ケルビン    | K   |
| 物質량   | モル      | mol |
| 光度    | カンデラ    | cd  |

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

| 組立量                     | SI 組立単位      |                    |
|-------------------------|--------------|--------------------|
|                         | 名称           | 記号                 |
| 面積                      | 平方メートル       | m <sup>2</sup>     |
| 体積                      | 立方メートル       | m <sup>3</sup>     |
| 速度                      | メートル毎秒       | m/s                |
| 加速度                     | メートル毎秒毎秒     | m/s <sup>2</sup>   |
| 波数                      | 毎メートル        | m <sup>-1</sup>    |
| 密度, 質量密度                | キログラム毎立方メートル | kg/m <sup>3</sup>  |
| 面積密度                    | キログラム毎平方メートル | kg/m <sup>2</sup>  |
| 比体積                     | 立方メートル毎キログラム | m <sup>3</sup> /kg |
| 電流密度                    | アンペア毎平方メートル  | A/m <sup>2</sup>   |
| 磁界の強さ                   | アンペア毎メートル    | A/m                |
| 量濃度 <sup>(a)</sup> , 濃度 | モル毎立方メートル    | mol/m <sup>3</sup> |
| 質量濃度                    | キログラム毎立方メートル | kg/m <sup>3</sup>  |
| 輝度                      | カンデラ毎平方メートル  | cd/m <sup>2</sup>  |
| 屈折率 <sup>(b)</sup>      | (数字の)        | 1                  |
| 比透磁率 <sup>(b)</sup>     | (数字の)        | 1                  |

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) ともよばれる。  
 (b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

| 組立量                           | SI 組立単位               |                   |                      |   |
|-------------------------------|-----------------------|-------------------|----------------------|---|
|                               | 名称                    | 記号                | 他のSI単位による表し方         | SI基本単位による表し方  |
| 平面角                           | ラジアン <sup>(b)</sup>   | rad               | 1 <sup>(b)</sup>     | m/m   |
| 立体角                           | ステラジアン <sup>(b)</sup> | sr <sup>(e)</sup> | 1 <sup>(b)</sup>     | m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup>                                |
| 周波数                           | ヘルツ <sup>(d)</sup>    | Hz                |                      | s <sup>-1</sup>   |
| 力                             | ニュートン                 | N                 |                      | m kg s <sup>-2</sup>  |
| 圧力, 応力                        | パスカル                  | Pa                | N/m <sup>2</sup>     | m <sup>-1</sup> kg s <sup>-2</sup>                            |
| エネルギー, 仕事, 熱量                 | ジュール                  | J                 | N m                  | m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup>                             |
| 仕事率, 工率, 放射束                  | ワット                   | W                 | J/s                  | m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup>                             |
| 電荷, 電気量                       | クーロン                  | C                 |                      | s A   |
| 電位差 (電圧), 起電力                 | ボルト                   | V                 | W/A                  | m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup>             |
| 静電容量                          | ファラド                  | F                 | C/V                  | m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>4</sup> A <sup>2</sup> |
| 電気抵抗                          | オーム                   | Ω                 | V/A                  | m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup> A <sup>-2</sup>             |
| コンダクタンス                       | ジーメン                  | S                 | A/V                  | m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>3</sup> A <sup>2</sup> |
| 磁束                            | ウェーバ                  | Wb                | Vs                   | m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> A <sup>-1</sup>             |
| 磁束密度                          | テスラ                   | T                 | Wb/m <sup>2</sup>    | kg s <sup>-2</sup> A <sup>-1</sup>                            |
| インダクタンス                       | ヘンリー                  | H                 | Wb/A                 | m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> A <sup>-2</sup>             |
| セルシウス温度                       | セルシウス度 <sup>(e)</sup> | °C                |                      | K   |
| 光照射度                          | ルーメン                  | lm                | cd sr <sup>(e)</sup> | cd  |
| 放射線量                          | グレイ                   | Gy                | J/kg                 | m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>                                |
| 放射線量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量 | シーベルト <sup>(g)</sup>  | Sv                | J/kg                 | m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>                                |
| 酸素活性化                         | カタール                  | kat               |                      | s <sup>-1</sup> mol   |

(a) SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコヒーレントではない。  
 (b) ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明示されない。  
 (c) 測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。  
 (d) ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。  
 (e) セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。  
 (f) 放射性核種の放射能 (activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。  
 (g) 単位シーベルト (PV, 2002, 70, 205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

表4. 単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

| 組立量             | SI 組立単位           |                       |  |
|-----------------|-------------------|-----------------------|--|
|                 | 名称                | 記号                    | SI 基本単位による表し方  |
| 粘力のモーメント        | パスカル秒             | Pa s                  | m <sup>-1</sup> kg s <sup>-1</sup>   |
| 表面張力            | ニュートンメートル         | N m                   | m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup>  |
| 角加速度            | ニュートン毎メートル        | N/m                   | kg s <sup>-2</sup>   |
| 角加減             | ラジアン毎秒            | rad/s                 | m m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> =s <sup>-1</sup>                                   |
| 熱流密度, 放射照度      | ラジアン毎秒毎秒          | rad/s <sup>2</sup>    | m m <sup>-1</sup> s <sup>-2</sup> =s <sup>-2</sup>                                   |
| 熱容量, エントロピー     | ワット毎平方メートル        | W/m <sup>2</sup>      | kg s <sup>-3</sup>   |
| 比熱容量, 比エントロピー   | ジュール毎ケルビン         | J/K                   | m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>                                    |
| 比エントロピー         | ジュール毎キログラム毎ケルビン   | J/(kg K)              | m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>                                       |
| 比エントロピー         | ジュール毎キログラム        | J/kg                  | m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>   |
| 熱伝導率            | ワット毎メートル毎ケルビン     | W/(m K)               | m kg s <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>   |
| 体積エネルギー         | ジュール毎立方メートル       | J/m <sup>3</sup>      | m <sup>-1</sup> kg s <sup>-2</sup>   |
| 電界の強さ           | ジュール毎立方メートル       | J/m <sup>3</sup>      | m <sup>-1</sup> kg s <sup>-2</sup>   |
| 電荷密度            | ボルト毎メートル          | V/m                   | m kg s <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup>   |
| 電表面積            | クーロン毎立方メートル       | C/m <sup>3</sup>      | m <sup>-3</sup> s A  |
| 電束密度, 電気変位      | クーロン毎平方メートル       | C/m <sup>2</sup>      | m <sup>-2</sup> s A  |
| 誘電率             | クーロン毎平方メートル       | C/m <sup>2</sup>      | m <sup>-2</sup> s A  |
| 透磁率             | ファラド毎メートル         | F/m                   | m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>4</sup> A <sup>2</sup>                        |
| モルエネルギー         | ヘンリー毎メートル         | H/m                   | m kg s <sup>-2</sup> A <sup>-2</sup>   |
| モルエントロピー, モル熱容量 | ジュール毎モル           | J/mol                 | m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> mol <sup>-1</sup>                                  |
| 照射線量 (X線及びγ線)   | ジュール毎モル毎ケルビン      | J/(mol K)             | m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>                  |
| 吸収線量率           | クーロン毎キログラム        | C/kg                  | kg <sup>-1</sup> s A   |
| 放射線強度           | グレイ毎秒             | Gy/s                  | m <sup>2</sup> s <sup>-3</sup>   |
| 放射線輝度           | ワット毎ステラジアン        | W/sr                  | m <sup>4</sup> m <sup>-2</sup> kg s <sup>-3</sup> =m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup> |
| 酵素活性濃度          | ワット毎平方メートル毎ステラジアン | W/(m <sup>2</sup> sr) | m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup> kg s <sup>-3</sup> =kg s <sup>-3</sup>                |
|                 | カタール毎立方メートル       | kat/m <sup>3</sup>    | m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> mol   |

表5. SI 接頭語

| 乗数               | 名称  | 記号 | 乗数                | 名称   | 記号 |
|------------------|-----|----|-------------------|------|----|
| 10 <sup>24</sup> | ヨタ  | Y  | 10 <sup>1</sup>   | デシ   | d  |
| 10 <sup>21</sup> | ゼタ  | Z  | 10 <sup>2</sup>   | センチ  | c  |
| 10 <sup>18</sup> | エクサ | E  | 10 <sup>3</sup>   | ミリ   | m  |
| 10 <sup>15</sup> | ペタ  | P  | 10 <sup>6</sup>   | マイクロ | μ  |
| 10 <sup>12</sup> | テラ  | T  | 10 <sup>9</sup>   | ナノ   | n  |
| 10 <sup>9</sup>  | ギガ  | G  | 10 <sup>12</sup>  | ピコ   | p  |
| 10 <sup>6</sup>  | メガ  | M  | 10 <sup>-15</sup> | フェムト | f  |
| 10 <sup>3</sup>  | キロ  | k  | 10 <sup>-18</sup> | アト   | a  |
| 10 <sup>2</sup>  | ヘクト | h  | 10 <sup>-21</sup> | ゼプト  | z  |
| 10 <sup>1</sup>  | デカ  | da | 10 <sup>-24</sup> | ヨクト  | y  |

表6. SIに属さないが、SIと併用される単位

| 名称    | 記号   | SI単位による値  |
|-------|------|---|
| 分     | min  | 1 min=60 s  |
| 時     | h    | 1 h=60 min=3600 s   |
| 日     | d    | 1 d=24 h=86 400 s   |
| 度     | °    | 1°=(π/180) rad  |
| 分     | '    | 1'=(1/60)°=(π/10 800) rad   |
| 秒     | "    | 1"=(1/60)'=(π/648 000) rad  |
| ヘクタール | ha   | 1 ha=1 hm <sup>2</sup> =10 <sup>4</sup> m <sup>2</sup>                                      |
| リットル  | L, l | 1 L=1 l=1 dm <sup>3</sup> =10 <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> =10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> |
| トン    | t    | 1 t=10 <sup>3</sup> kg  |

表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で表される数値が実験的に得られるもの

| 名称       | 記号 | SI単位で表される数値                                 |
|----------|----|---|
| 電子ボルト    | eV | 1 eV=1.602 176 53(14)×10 <sup>-19</sup> J   |
| ダルトン     | Da | 1 Da=1.660 538 86(28)×10 <sup>-27</sup> kg  |
| 統一原子質量単位 | u  | 1 u=1 Da                                    |
| 天文単位     | ua | 1 ua=1.495 978 706 91(6)×10 <sup>11</sup> m |

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

| 名称        | 記号   | SI単位で表される数値  |
|-----------|------|--|
| バール       | bar  | 1 bar=0.1MPa=100 kPa=10 <sup>5</sup> Pa  |
| 水銀柱ミリメートル | mmHg | 1 mmHg=133.322Pa   |
| オングストローム  | Å    | 1 Å=0.1nm=100pm=10 <sup>-10</sup> m  |
| 海里        | M    | 1 M=1852m  |
| バイン       | b    | 1 b=100fm <sup>2</sup> =(10 <sup>12</sup> cm <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> =10 <sup>-28</sup> m <sup>2</sup> |
| ノット       | kn   | 1 kn=(1852/3600)m/s  |
| ネーパ       | Np   | SI単位との数値的関係は、<br>対数量の定義に依存。  |
| ベレル       | B    |  |
| デシベル      | dB   |  |

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

| 名称                    | 記号  | SI単位で表される数値  |
|-----------------------|-----|--|
| エルグ                   | erg | 1 erg=10 <sup>-7</sup> J   |
| ダイン                   | dyn | 1 dyn=10 <sup>-5</sup> N   |
| ポアズ                   | P   | 1 P=1 dyn s cm <sup>-2</sup> =0.1Pa s  |
| ストークス                 | St  | 1 St=1cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> =10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> |
| スチルブ                  | sb  | 1 sb=1cd cm <sup>-2</sup> =10 <sup>4</sup> cd m <sup>-2</sup>                          |
| フォトル                  | ph  | 1 ph=1cd sr cm <sup>-2</sup> =10 <sup>4</sup> lx                                       |
| ガリ                    | Gal | 1 Gal=1cm s <sup>-2</sup> =10 <sup>-2</sup> ms <sup>-2</sup>                           |
| マクスウェル                | Mx  | 1 Mx=1 G cm <sup>2</sup> =10 <sup>-8</sup> Wb  |
| ガウス                   | G   | 1 G=1Mx cm <sup>-2</sup> =10 <sup>-4</sup> T   |
| エルステッド <sup>(a)</sup> | Oe  | 1 Oe <sub>e</sub> =(10 <sup>3</sup> /4π)A m <sup>-1</sup>                              |

(a) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「△」は対応関係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例

| 名称        | 記号   | SI単位で表される数値   |
|-----------|------|---|
| キュリー      | Ci   | 1 Ci=3.7×10 <sup>10</sup> Bq                                    |
| レントゲン     | R    | 1 R=2.58×10 <sup>-4</sup> C/kg                                  |
| ラド        | rad  | 1 rad=1cGy=10 <sup>-2</sup> Gy                                  |
| レム        | rem  | 1 rem=1 cSv=10 <sup>-2</sup> Sv                                 |
| ガンマ       | γ    | 1 γ=1 nT=10 <sup>-9</sup> T                                     |
| フェルミ      | f    | 1 フェルミ=1 fm=10 <sup>-15</sup> m                                 |
| メートル系カラット |      | 1 メートル系カラット=0.2 g=2×10 <sup>-4</sup> kg                         |
| トル        | Torr | 1 Torr=(101 325/760) Pa   |
| 標準大気圧     | atm  | 1 atm=101 325 Pa  |
| カロリ       | cal  | 1 cal=4.1858J (「15°C」カロリ), 4.1868J (「IT」カロリ), 4.184J (「熱化学」カロリ) |
| マイクロン     | μ    | 1 μ=1μm=10 <sup>-6</sup> m                                      |

