

JAERI-Research
99-007



JP9950030



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

1999年2月

荒巻能史

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問い合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1999

編集兼発行 日本原子力研究所

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

日本原子力研究所むつ事業所施設部

荒巻 能史

(1999年1月18日受理)

海洋環境における放射性核種の移行挙動を明らかにするには、まず研究対象海域の海水循環を解明することが必要不可欠である。海水中の溶存無機炭酸中の放射性炭素 (^{14}C) は、大気からのみ海洋へ取り込まれ、海水とともに流動し、かつ時間とともにその絶対量を減少させていくため、その流動に時間軸を与えてくれる物質、「海水のトレーサー」として広く利用されている。日本原子力研究所むつ事業所は、1997年4月に加速器質量分析装置 (AMS) を設置した。当装置は、 $^{14}\text{C}/\text{C}$ (及び $^{129}\text{I}/\text{I}$) の精密測定が可能である。AMSによって ^{14}C を測定するためには、溶存する無機炭酸を化学的処理によって二酸化炭素として抽出し、その後グラファイト化する必要があるが、従来の方法では、作業が複雑な上、一試料の処理に40分程度の時間を要した。そこで本研究室では、AMSによる海水中の放射性炭素濃度測定のための化学的前処理法を新たに開発した。海水試料からの二酸化炭素の抽出については、処理時間が従来法の2分の1以下に短縮された上、回収率も向上した。また二酸化炭素のグラファイト化については、従来法の改良によって簡便な作業が可能となった。

Chemical Treatment Method for AMS-measurement
of Radiocarbon in Seawater Samples

Takafumi ARAMAKI

Department of Facilities

Mutsu Establishment

Japan Atomic Energy Research Institute

Minato-cho, Mutsu-shi, Aomori-ken

(Received January 18, 1999)

To reveal a migration behavior of radionuclides in the marine environment, it is necessary to make clear the seawater movement in the ocean. The dissolved inorganic radiocarbon (^{14}C) in seawater is supplied only from the air at the sea surface and flows with seawater. The absolute quantity of the ^{14}C decreases with the passage of time. Therefore, it is used as "Tracer of seawater". The accelerator mass spectrometer (AMS) was installed in JAERI Mutsu establishment at April, 1997. It can measure $^{14}\text{C}/\text{C}$ (or $^{129}\text{I}/\text{I}$) extensively. To measure the $^{14}\text{C}/\text{C}$ in seawater samples by AMS, two chemical processes are necessary in stripping carbon dioxide (CO_2) from the inorganic carbonic acid dissolved in seawater and making graphite from this CO_2 . Present processing methods requires time (40min/sample) and complicated procedures. In contrast with it, new developed method of CO_2 stripping accomplished to reduce the processing time of one a half and increase the yield. On the other hand, the new method of graphite forming is simplified by the improvement of present method.

Keywords: Radiocarbon, AMS (Accelerator Mass Spectrometer), Graphite, Seawater, New Method

目 次

1. はじめに	1
2. AMSによる ^{14}C の測定	1
3. 海水試料中の溶存無機炭酸の抽出	1
3.1 海水試料の採取	2
3.2 実験方法	2
3.2.1 真空バルブ	5
3.2.2 窒素ガスによる脱気時間と回収率	7
3.2.3 同位体分別効果	9
3.2.4 濃リン酸の精製法	10
4. CO_2 からのグラファイト試料の作製	10
4.1 実験方法	10
4.1.1 反応管	13
4.1.2 触媒	13
4.1.3 電気炉を用いた CO_2 試料の還元	15
4.1.4 回収率	15
4.2 グラファイト・ターゲットの作製	16
4.3 グラファイト・ターゲットの保存	17
5. まとめ	20
謝辞	20
参考文献	21
付録	22

Contents

1. Introduction	1
2. AMS-measurement of ^{14}C	1
3. Stripping of Inorganic Carbonic Acid Dissolved in Seawater Samples	1
3.1 Sampling of Seawater	2
3.2 Method	2
3.2.1 Vacuum-valve	5
3.2.2 Bubbling Time by N_2 Gas and Yield	7
3.2.3 Isotope Fractionation Effect	9
3.2.4 Refining Method of Phosphoric Acid	10
4. Making of Graphite Sample from CO_2	10
4.1 Method	10
4.1.1 Reduction-tube	13
4.1.2 Catalyst	13
4.1.3 Reduction of CO_2 Samples by Electric Heater	15
4.1.4 Yield	15
4.2 Making of Graphite Target	16
4.3 Preservation of Graphite Target	17
5. Conclusion	20
Acknowledgments	20
References	21
Appendix	22

1. はじめに

海洋環境における放射性核種の移行挙動を明らかにするには、まず研究対象海域における海水の循環機構を明らかにすることが必要不可欠である。海洋研究における放射性炭素 (^{14}C) 試料には、溶存無機炭素 (DIC: Dissolved Inorganic Carbon)、溶存有機炭素 (DOC: Dissolved Organic Carbon)、粒状無機炭素 (PIC: Particle Inorganic Carbon) そして粒状有機炭素 (POC: Particle Organic Carbon) の4つの形態が考えられる。海水中の DIC の ^{14}C は、海水とともに等密度面に沿って流動し、かつ時間とともにその絶対量を減少させていくため、その流動に時間軸を与えてくれる物質として海洋学の分野では海水流動のトレーサー (追跡子) として広く利用されていることから、特に本研究室では海水中の DIC の ^{14}C に注目している。これら試料を加速器質量分析装置 (以下、AMS: Accelerator Mass Spectrometry と呼ぶ) で測定するためには、溶存する無機炭酸を化学的処理によって二酸化炭素として抽出し、その後グラファイト化する必要がある。

そこで本研究室では、海水からの二酸化炭素の抽出用装置は、McNicholらの方法⁽¹⁾をもとに新たな手法を開発し、グラファイト化のための装置は、名古屋大学年代測定資料研究センターの装置⁽²⁾をもとにして多少の改良を行った。

2. AMS による ^{14}C の測定

従来、海水試料の ^{14}C 測定には、気体比例計数管もしくは液体シンチレーションカウンターによる放射能測定が用いられてきた。これらの手法では、前処理の段階で海水から二酸化炭素を抽出し、化学反応を利用してアセチレンを合成する必要がある。さらにシンチレーション法では、触媒を用いてベンゼンを合成しなければならない⁽³⁾。そのため分析には、一試料あたり 100~200 L の海水を必要とし、前処理に 3~4 日もの時間を要するという欠点があった。 ^{14}C を海水流動のトレーサーとして用いる場合、海洋の一つの観測点 (Station と呼ぶ) で鉛直的に 13~37 層程度の分解能を必要とするため、この種の研究は国際的なプロジェクト⁽⁴⁾⁽⁵⁾ として 10 年以上の時間を必要とするような大がかりなものであった。

一方、AMS は目的とする原子、炭素原子をイオン源 (セシウムスパッター負イオン源) でイオン化し、加速管で加速して、安定同位体イオンをファラデーカップで電流として定量、さらに放射性同位体である ^{14}C を重イオン識別して、1 個 1 個計測する方法である⁽⁶⁾。測定に必要な炭素量は、1~2mg 程度である。これは海水 100ml 中に含まれる炭素量に相当し、放射能測定に用いられる量の 1000 分の 1 以下である。また 1980 年代より開発、改良が行われてきた AMS は、1990 年代に入り、第二世代と呼ばれる全自動システムが開発され、変動係数 0.2% 以下の測定が可能になった⁽⁷⁾。これは液体シンチレーションカウンターの計数誤差に匹敵するに至っている。

3. 海水試料中の溶存無機炭酸の抽出

海水中に溶存する無機炭酸を二酸化炭素ガスとして抽出するには、1) 真空中で試料にリン酸等を加えて pH を低下させ、試料中の二酸化炭素の溶解度を減少させて捕集する、

2) 高純度の窒素ガスやヘリウムガスなどの不活性ガスを用いて試料中の二酸化炭素ガスを脱気して捕集する方法がある⁽¹⁾。しかしながら、いずれも一つの試料の抽出に45-60分の時間を必要とし、一定でかつ高い回収率を望むには高度な技術を要するといった問題点があった。そこで本研究室では、これら二つの方法を組み合わせ、時間短縮が見込まれ、かつ簡便な抽出方法を新たに開発した。

3.1. 海水試料の採取

船上においてCTD/MBS（現場式水深、水温及び塩分自動測定装置/多層式採水装置）等によって採水された海水試料を大気に触れぬよう注意して500mlもしくは1000mlの共栓付き試薬瓶等にオーバーフロー法を用いて採取する。採取後、直ちに海水500mlあたり飽和塩化水銀溶液100 μ lを加えて試料中の生物活動を停止させ、大気の混入がないよう蓋部分をビニルテープ等で固定して実験室に持ち帰る。

3.2. 実験方法

実験装置は図1に示した。本装置は真空ラインとなっており、金属または樹脂製の部品を除き、パイレックス製のガラスを使用している。また、真空バルブはいずれもグリースレス・バルブを採用している。なお、本報で記述する真空ラインとは、 1.0×10^{-3} torr以下の真空度が期待できるガラス製の実験ラインのことを意味する。以下に実験方法を詳細に示す。なお、この作業に要する平均時間は、20分程度であり、従来法の2分の1以下の時間での処理を可能にしている。

1. 試料瓶を真空ラインに接続し、ライン内を十分に排気する (1.0×10^{-3} torr 以下)。
2. トラップT1-4を含むライン左側部分を閉鎖系（開-C1、C3、C5-8、C13-14 閉-C2、C4、C9、C12、C15）とし、三方バルブV1を'N₂ガス側 \leftrightarrow V2側'、V2を'N₂側 \leftrightarrow 試料瓶側'にし、高純度窒素ガス（純度99.9999%）をライン内に送り込むことによって海水試料を反応カラムに導入する。
3. 試料をすべて導入し終わったら、高純度窒素ガスが1気圧強になるまで加えた後、V2を'N₂ガス側 \leftrightarrow ポンプ側'にして窒素ガスの供給を停止する。
4. 循環ポンプによって閉鎖系内の窒素ガスを反時計回りに循環させる。このとき寒剤として、T1及び2には液体窒素-エタノール、T3及び4には液体窒素を取り付ける。海水試料から蒸発してきた水蒸気はT1及び2、二酸化炭素ガスはT3及び4でそれぞれ捕集する。
5. シリンジを用いて予め精製した濃リン酸4mlをカラム付属の導入口から添加し、海水試料のpHを低下させ、二酸化炭素ガスの脱気を促す。5分後、循環ポンプを停止する。
6. T3及び4に寒剤を取り付けた状態で、T3から右側部分を十分に排気し (1.0×10^{-3} torr 以下)、T3及び4に捕集された二酸化炭素ガスの精製を行う。
7. T3の寒剤を液体窒素-エタノールに取り替え、抽出した二酸化炭素ガスを全てT4に集めた後、さらに排気する (1.0×10^{-3} torr 以下)。
8. T4の寒剤を液体窒素-エタノールに取り替え、T4、¹³C測定用、¹⁴C測定用パイレックス管の3つの異なった体積をもつガラス管内に均一に二酸化炭素試料ガスを拡散させる（開-C6-7、C9-10 閉-C5、C8、C11）。
9. ピラニー真空計によってガスの移動がないことが確認されたら、C9、10を閉じるこ

- とによって、二酸化炭素ガス試料を T4 部分、 ^{13}C 測定用及び ^{14}C 測定用に隔離する。
10. ^{13}C 測定用及び ^{14}C 測定用試料は、液体窒素を寒剤としてパイレックス管に捕集し、ガス・バーナーによってパイレックス管を封じきり、それぞれの用途の二酸化炭素試料とする。T4 部分に残った二酸化炭素試料ガスも同様に二酸化炭素ガス保存用パイレックス管に液体窒素を寒剤として真空中で移動させ、ガス・バーナーによってパイレックス管を封じきり、保存用二酸化炭素試料とする。

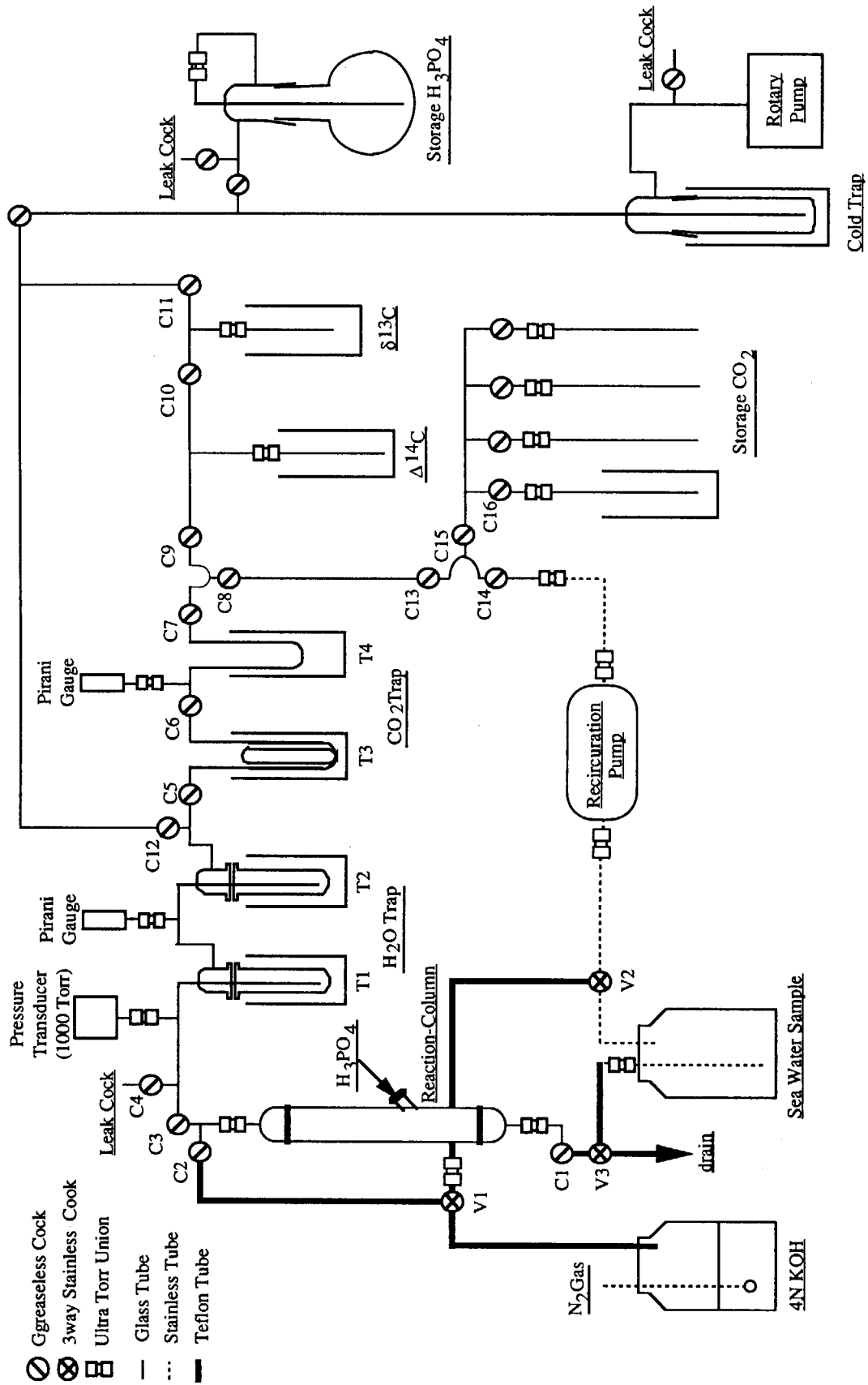


図1 海水試料中溶存無機炭酸抽出装置

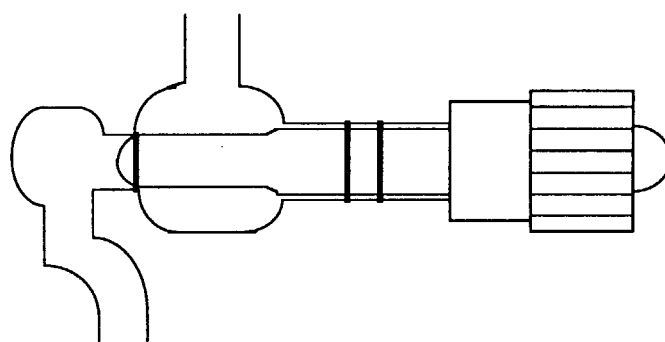
3.2.1. 真空バルブ

一般に真空ガラスラインでは、アピエゾン (-N、-M、-L) に代表されるシリコンを含まないグリースを用いた真空ガラスバルブが要所に使用される⁽¹⁾。しかし、試料ガスがグリースに吸着する恐れがあり、試料調製時の誤差あるいは現代炭素の混入の原因となりかねない。特に微量の試料を扱うときは大きな問題となる。そこで本装置では、グリースレス真空バルブを用いることを検討した。

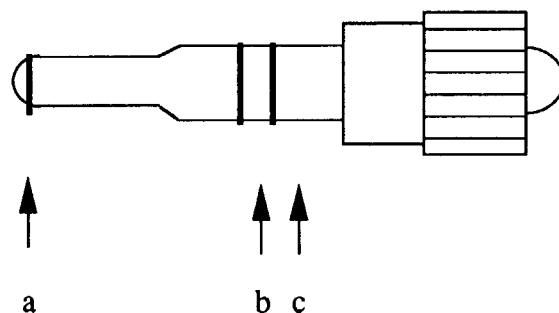
概ねグリースレス真空バルブは、図2のような構造である。バルブを閉じる原理は、ガラス面に対してテフロン、あるいはバイトン製のパッキンをねじによって締め付けていくものである。

本装置の作業では、真空ポンプによる排気を停止した状態で、ライン内を 2.0×10^3 torr 以下の真空度に10分程度保持しなければならない。ライン内の真空度の低下は、バルブからのリークが主因となる。そこで国内で容易に調達することのできる3社(A社、B社、C社)の真空グリースレスバルブを用いて真空保持時間の確認を行った。

グリースレスバルブを図3のように真空ガラスラインに接続し、ロータリー・ポンプを用いて斜線部分を十分に排気したのちバルブを閉じ、経過時間に対する真空度の変化を観測した。図4には経過時間とバルブ内の真空状態の関係を示した。A社のバルブが他のバルブに比べ、真空保持時間が長いことが分かる。他の2社は、図2のa、bがテフロン、cがバイトン製となっているが、A社のバルブは、全てがバイトン製であり、この相違が結果にあらわれたのではないかと考えられる。そこで本装置では、A社の真空グリースレスバルブを採用した。



a) グリースレス・バルブ外観



b) バルブ・オス側

図2 真空グリースレス・バルブ

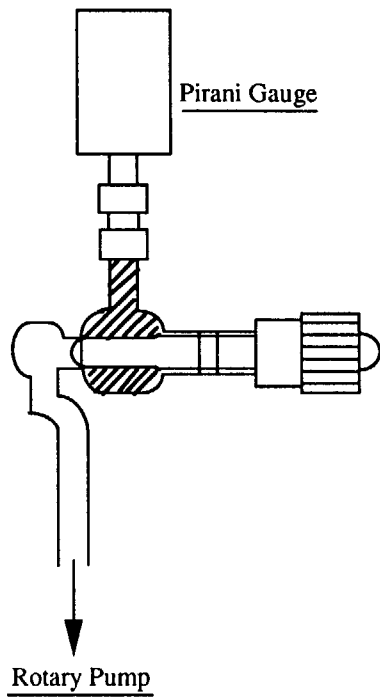


図3 グリースレスバルブ真空保持実験

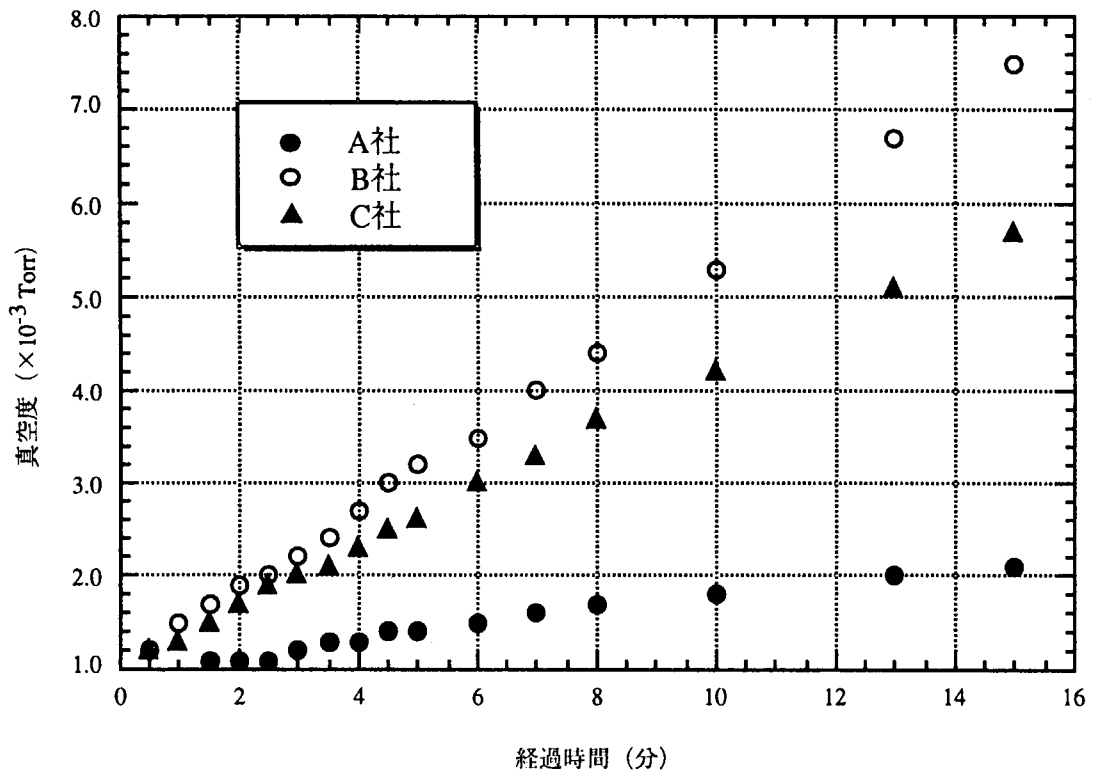


図4 経過時間と真空保持状態の関係

3.2.2. 窒素ガスによる脱気時間と回収率

窒素ガスによる脱気時間は、回収率、さらには抽出時の炭素同位体分別効果に多大な影響を及ぼす。McNicholらは、実験データをもとにその脱気時間を10分とし、回収率95%以上を得ている⁽¹⁾。本装置についても同様に脱気時間による回収率の変動と同位体分別効果について検討した。

実験用試料として、日本海及び津軽海峡（尻屋岬沖）で得られた表層海水を使用し、同一の採水器から全炭酸濃度測定用試料も分取した。回収率は、脱気時間をリン酸導入後、1.5、3、5、7、10、13、15、20、30分と変化させ、得られた二酸化炭素量をクーロメトリー法による全炭酸濃度と比較することから算出した。また、それぞれの ^{13}C 測定用試料は、気体測定用の質量分析計によって $\delta^{13}\text{C}$ 値を測定した。なお、全炭酸及び $\delta^{13}\text{C}$ 値の測定は北海道大学大学院地球環境科学研究科（角皆静男教授）の協力のもとに行った。結果を図5に示す。

図5(a)に示すように、脱気時間が3分を経過すると、見かけ上の回収率は、98%以上に達するが、15分以上脱気を行った場合は、回収率が100%を越えており、真空ラインのわずかなリーク部分からの大気の混入が考えられる。

図5(b)には、日本海表層で得られた試料を用いた脱気時間と $\delta^{13}\text{C}$ 値の関係を示す。一般に、海水の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、 0 ± 1 (%)程度であり、試料が得られた時期（2-3月）の日本海表層水の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、 $0 \sim +1$ (%)であることが予想される。また、大気の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、 -8 (%)程度である。図5(b)によれば、脱気時間3分では予想値を大きくかけ離れ、3~15分の3試料についてはほぼ一定で理想的な値と考えられる。さらに脱気時間を延長した試料については、 $\delta^{13}\text{C}$ 値が減少する傾向が見られる。これは図5(a)で述べたわずかなリーク部分からの大気混入によるものと判断することができる。

そこで、妥当と考えられる脱気時間3~15分について再度測定を行った結果を図5(c)に示す。測定に用いた試料は、いずれも尻屋岬沖で得られた同一の試料である。脱気時間は、3、5、10、15分とし、それぞれ二試料ずつ測定を行った。質量分析計の計測誤差が ± 0.05 (%)程度であることを考えると、3分及び15分の値は二試料間で大きな相違である。これは何らかの影響によって、同位体分別効果が生じたものと考えられる。一方、5分及び10分では、誤差範囲内で一致しており、同一時期に北海道噴火湾で観測された $\delta^{13}\text{C}$ 値（+1%程度：私信、北海道大学・渡邊修一助教授）とも一致している。

これらの結果から、1) 5分未満のものについては、脱気が不十分、2) 10分を越えるものについては、真空ラインのわずかなリーク部分からの大気混入の可能性が考えられる。そのため異なった同位体分別効果を受けることによって $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ に変化を及ぼす可能性があることと結論づけた。

以上のことから本装置の脱気時間は5分とし、その回収率は、98%以上が望めることが分かった。

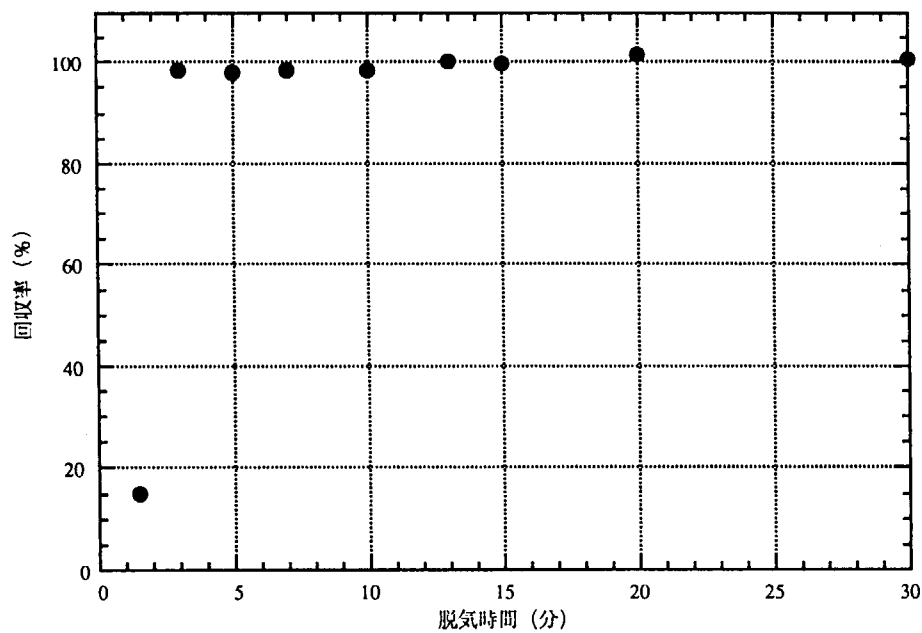


図5 (a) 脱気時間と二酸化炭素の回収率

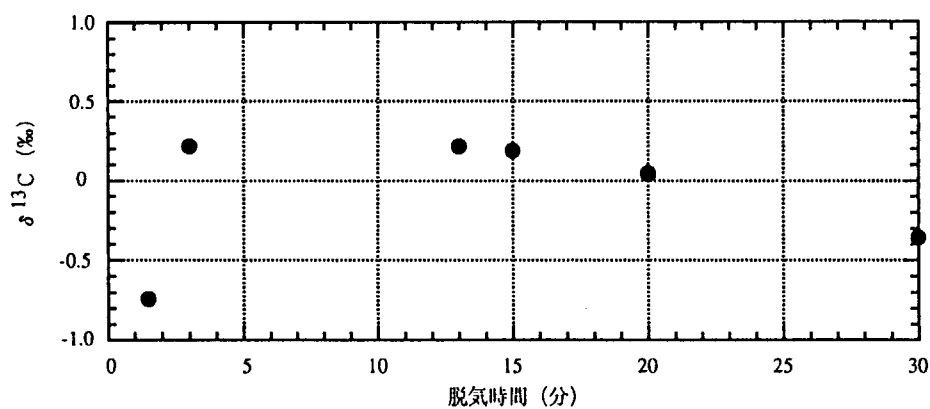


図5 (b) 脱気時間と二酸化炭素の $\delta^{13}\text{C}$ (日本海表層水)

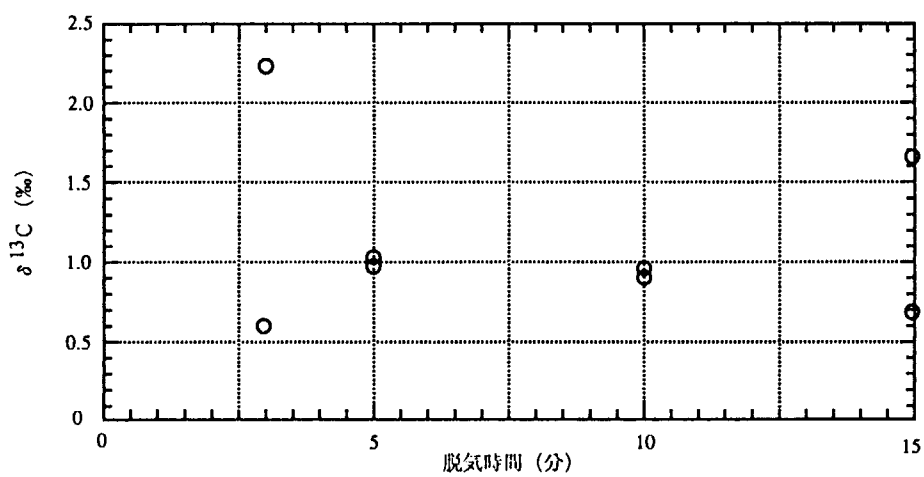


図5 (c) 脱気時間と二酸化炭素の $\delta^{13}\text{C}$ (尻屋岬沖)

3.2.3. 同位体分別効果

本装置では、500mlの海水試料から得られた二酸化炭素試料を真空中で3つの異なる体積のガラス管に分配する。二酸化炭素試料が均一に拡散すれば、理論上、同位体分別効果（付録参照）を考慮する必要はない。しかし、本装置では¹⁴C測定用、¹³C測定用、保存用に分配されるようにガラス管が局所的に変形している（図6参照）ため、¹²C：¹³C：¹⁴Cに変動が起こる可能性がある。そこで、¹⁴C測定用、¹³C測定用、保存用に分配された二酸化炭素試料の $\delta^{13}\text{C}$ 値を測定し、比較した（表1）。

Sample No.	¹⁴ C	¹³ C	Storage
1	0.602	0.637	0.595
2	0.602	0.626	0.599
mean	0.602	0.632	0.597

(± 0.01‰)

表1 ¹⁴C測定用、¹³C測定用及び保存用試料の $\delta^{13}\text{C}$ （‰）の比較

2つの試料しか測定できていないが、¹⁴C測定用と保存用の値は誤差範囲内で一致した。¹³C測定用については他に比べ、多少大きい値になる傾向を示した。これは、図6に示すように、他の部分のガラス管のほとんどが9φであるのに対し、体積の関係から採取部分が6φになっていることに起因すると思われる。しかし、もし同位体分別効果を受けているのならば、¹³C測定用の値が大きくなるのが妥当であり、この点についてはまだ解明できていない。なお、 $\Delta^{14}\text{C}$ 値の計算には、次式が用いられる（付録参照）。

$$\Delta^{14}\text{C}(\text{‰}) = \delta^{14}\text{C} - 2 \times (\delta^{13}\text{C} + 25) \times (1 + \delta^{14}\text{C} / 1000)$$

表1に示した $\delta^{13}\text{C}$ 値の誤差は、 $\Delta^{14}\text{C}$ 値の計算時の誤差範囲内にあるため $\Delta^{14}\text{C}$ 値に影響することはない。

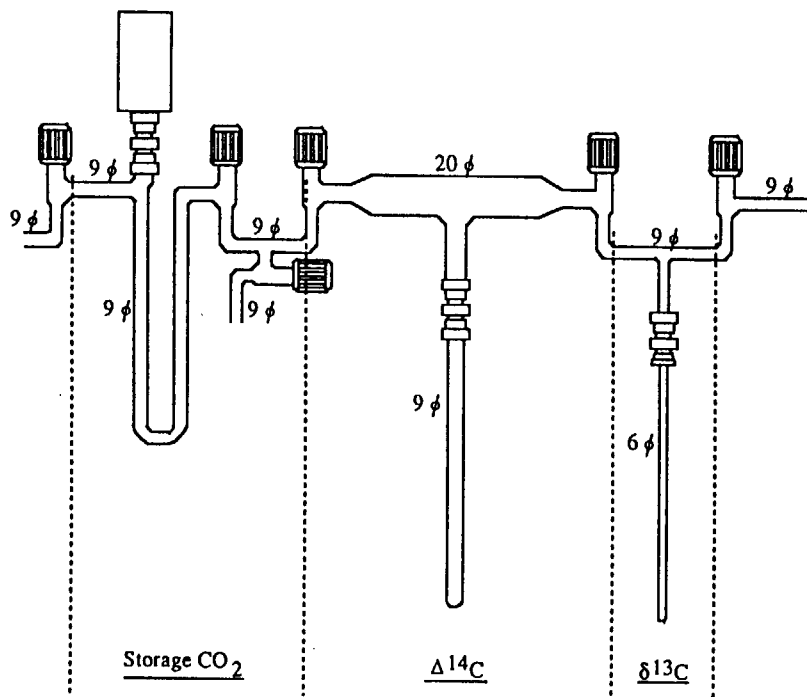


図6 二酸化炭素試料分配部

3.2.4. 濃リン酸の精製法

炭酸塩試料から二酸化炭素を得るためには、濃リン酸による分解が最も適している⁽⁸⁾。本装置で用いる濃リン酸は、Bowenによって提唱された精製法⁽⁹⁾をさらに改良した和田らの製法⁽¹⁰⁾を用いた。

この製法によって得られる濃リン酸は、正リン酸、メタリン酸及びピロリン酸の3種のうち、ピロリン酸を主体としてメタリン酸を少量含む混合溶液である。以下にその製法を記述する。

- (1) 特級試薬の正リン酸 (85%) 1kg を 1 L ビーカーに入れ、マントルヒーターで約 40℃ に加熱する。
- (2) 特級試薬の五酸化リン 370g を徐々に加える。このとき溶液は反応熱で発熱する。
- (3) 三酸化クロムを葉さじ (小) で 1~2 さじ加える。溶液は黄色に定色する。
- (4) マントルヒーターを調整して 200℃ に約 5 時間保つ。途中でリン酸の色は緑色に変化する。時々ピロリン酸と正リン酸の量比をチェックする。
- (5) 正リン酸がすべてピロリン酸に変化したことを確認した上で、未反応の三酸化クロムを酸化するために過酸化水素水 1cc を加えて 220℃ に約 1 時間保つ。
なお、リン酸の種類を判別するための定性実験法を以下に示す。
 - (a) リン酸を 0.5N の KOH で中和し、1% の硝酸銀溶液を数滴加える。正リン酸の場合には黄色沈殿であるが、ピロリン酸とメタリン酸の場合には白色沈殿ができる。
 - (b) リン酸に卵白を加えるとメタリン酸の場合には凝固をおこす。
- (6) 放冷し、100℃ 前後になったら、保存容器にリン酸を移し、容器内を真空に排気し、保存する。

4. CO₂ からのグラファイト試料の作製

AMS 測定のため、二酸化炭素ガス試料から固体状炭素を作製するには、1) マグネシウムを用いて二酸化炭素を還元し、アモルファス (非晶質) の炭素を得る⁽¹¹⁾、2) 二酸化炭素を金属リチウムと反応させ、アセチレンを合成したのち、交流電圧で分解してアルミニウム電極上にグラファイトを形成する⁽¹²⁾、3) 鉄を触媒として、水素で二酸化炭素をグラファイトに還元する⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、の3つの方法に大別することができる。1)の方法は、湿式処理が必要なため現代炭素混入の可能性が高い上、電気伝導性のないアモルファス炭素は AMS 測定に向かない (AMS による計測では電気伝導性が不可欠) ため、銀などの金属と混合する必要がある、微量の二酸化炭素ガスによる精密測定のためには適当ではない。2)及び3)の方法は、いずれも AMS 測定に適した電気伝導性をもつグラファイトが作製できるが、作業の簡素化と回収率の向上の観点から、本研究室では、3)の方法を採用することとし、名古屋大学年代測定資料研究センターの方法⁽²⁾をもとにして作業の簡素化を目的とした多少の改良を行った。

4.1. 実験方法

実験装置は図 7 に示した。溶存無機炭酸の抽出装置と同様に、パイレックス製の真空ガラスラインを使用した。また、真空バルブはいずれもグリースレス・バルブを使用した。以下に実験方法を詳細に示す。なお、電気炉に挿入するまでの作業に要する平均時

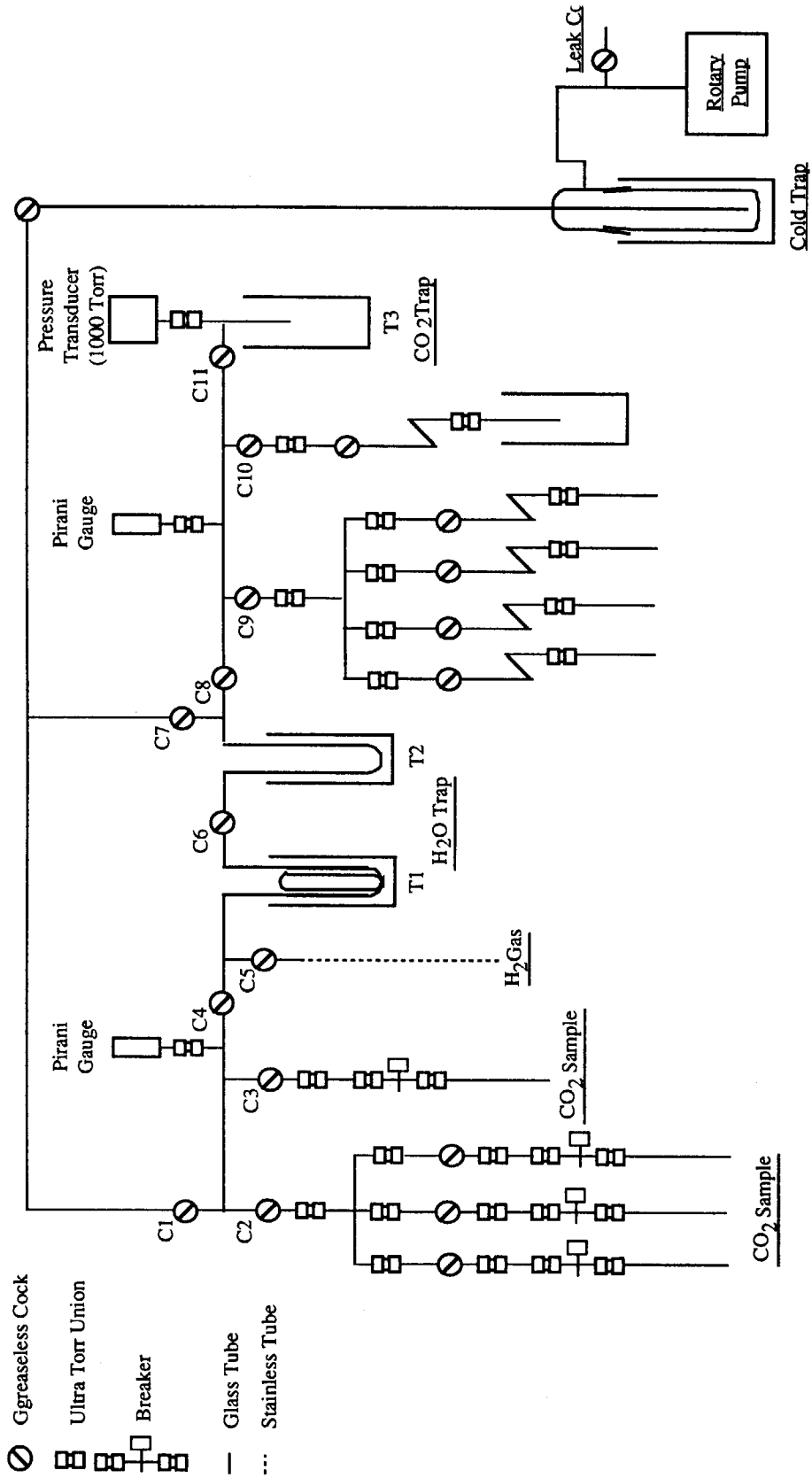


図7 グラフアイト試料作製装置

間は、15分程度である。

1. 二酸化炭素試料ガス (9 φ パイレックス管) を真空ラインに接続し、ライン内を十分に排気する (1.0×10^{-3} torr 以下)。
2. T1 より左側部分を閉鎖系 (開-C3 (or C2)、C4 閉-C1、C2 (or C3)、C5-6) とし、T1 に液体窒素を寒剤として取り付ける。
3. サンプル・ブレーカーによってパイレックス管を破壊することで試料をラインに導入し、T1 で捕集する。なお、サンプル・ブレーカーとは、真空中で大気に触れることなく、ガラス管を破壊してライン内に試料を導入できるガラス製のバルブである。
4. T1 に寒剤を取り付けた状態で十分に排気し (1.0×10^{-3} torr 以下)、T1 に捕集された二酸化炭素ガスの精製を行う。
5. T1 から右側部分を閉鎖系 (開-C6、C8、C9 (or C10)、C11 閉-C4-5、C7、C10 (or C9)) とし、T2 に液体窒素-エタノール、T3 に液体窒素を寒剤として取り付け、T1 の寒剤を液体窒素-エタノールに取り替えることによって、T1 の二酸化炭素試料ガスを全て T3 に捕集させる。このとき T1 及び 2 は、試料に含まれる水分等の不純物を除去する役割を持っている。
6. ピラニー真空計によってガスの移動がないことを確認したら、C11 を閉じ、T3 の液体窒素をはずし、T3 内に試料ガスを拡散させる。
7. ガラス管表面の温度が室温と等しくなったら、T3 上部に付属の圧力計を用いて測圧する。なお予め T3 部分の体積は、水銀重量測定及び濃度既知ガス試料の測定によって算出している (13.2ml) ので、測定されたガス圧を用いて、試料の物質量 (mol) を算出する。
8. ライン内を十分に排気して (1.0×10^{-3} torr 以下)、C8 を閉じ、C9 もしくは 10 下部の触媒が入っている反応管 (図 8 参照) に液体窒素を取り付け、真空中で試料を反応管内へ移動させる。その後、再びライン内を十分に排気する (1.0×10^{-3} torr 以下)。触媒の扱いについては後述する。
9. 反応管に液体窒素を取り付けた状態で、C5 から高純度水素ガス (純度 99.99995%) を導入する。水素ガス量は、反応管の体積と試料の物質量から反応管中の二酸化炭素試料の分圧を算出し、その 2.1 倍量とする⁽²⁾。その後、C9 もしくは 10 及びその下部のバルブを閉じる。
10. ステンレス製真空用継手部分から真空ラインより切り離し、反応管の下部を電気炉に入れ、650℃で 4 時間加熱し、試料の二酸化炭素を還元してグラファイト試料とする。

4.1.1. 反応管

反応管の概略図は図8に示した。還元されたグラファイトは、9φ石英管の内側にある6φバイコール管の触媒の上部に生成してくる。最終的には6φバイコール管を取り出し、グラファイトを回収する。

従来法では、9φバイコール管をステンレス製真空用継手によって真空ラインに接続し、一定圧の水素ガスを封入したあと、バイコール管をガス・バーナーによって直接封じきり、電気炉で還元を行う²⁾。しかし、バイコール管を溶解するにはかなりの高温を保つ必要があるため、水素ガス等を混合したガス・バーナーなどを使用し、ある程度の技術を要した。さらに、還元後、バイコール管を割り、中の6φバイコール管を取り出すため、破損したバイコール管の混入による汚染が見込まれる上、大量の6φ及び9φバイコール管が必要であった。さらには還元の際の副生成物である水蒸気を除去することができず、触媒である鉄粉の酸化を助長する危険があった。

今回開発した反応管は、9φ石英管を使用し、その間に白色石英管を挟んだ構造のものを採用した。反応管上部は、ステンレス製真空用継手によってパイレックス製真空グリースレス・バルブに接続される(図9参照)。この方法では、石英管を封じきることなく、バルブを閉じることで中の二酸化炭素と水素を管内に閉じこめる。還元の際、9φ石英管が電気炉に挿入されるのは、わずか30mm程度である。間に挟んだ白色石英管は、電気炉からの熱が光として伝導してくるのを抑制する効果があり、高熱によるステンレス製真空用継手の破損の危険性が低い。また、再び真空ラインに接続できるので、還元の際の副生成物である水蒸気は、人為的汚染を受けることなく真空中で除去することができる。さらに、反応管は洗浄することで繰り返し使用することが可能である。

この反応管の採用により、実験が簡素化され、時間短縮が可能となった上、汚染を抑えたクリーンな作業が可能となった。

4.1.2. 触媒

還元の際の触媒は、鉄粉末(Aldrich Chemical Company Inc. 純度99.9+%、10ミクロン以下)を使用する。市販の鉄粉末には粉末化の際に用いられる有機物が付着している可能性がある。また保存中に表面が酸化されている恐れもある。

そこで、実験開始前に鉄粉末の還元及び付着した有機物の分解を行っておく必要がある。方法の概略を図9に示した。

- (a) 6φバイコール管に鉄粉末を生成するであろうグラファイト量(mg)に対して約1:1の割合で入れ、図9のように真空ラインに接続し、十分に排気する。
- (b) 圧力計を見ながら反応管内圧が約400mmHgになるように高純度水素ガスを徐々に導入する。
- (c) 真空バルブを閉じ、ステンレス製真空用継手部分で真空ラインから切り離し、反応管の6φバイコール管部分を電気炉に入れ、450℃で2時間、有機物の分解及び還元を行う。
- (d) 再びステンレス製真空用継手を用いて真空ラインに接続する。

真空バルブ下部のZ字に加工したガラス管は、還元反応の副生成物である水蒸気を捕集するためのもので、水蒸気の環流による反応の遅延を防ぐ狙いがある。さらにZ字部に寒剤や冷却装置(ペリチェ素子など)を取り付けることでその効果は増大し、還元時間の短縮が見込まれる。

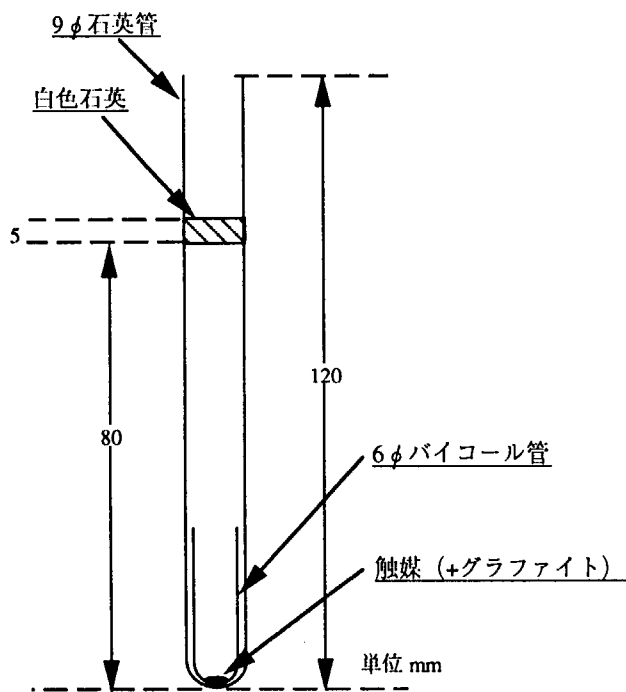


図8 反応管

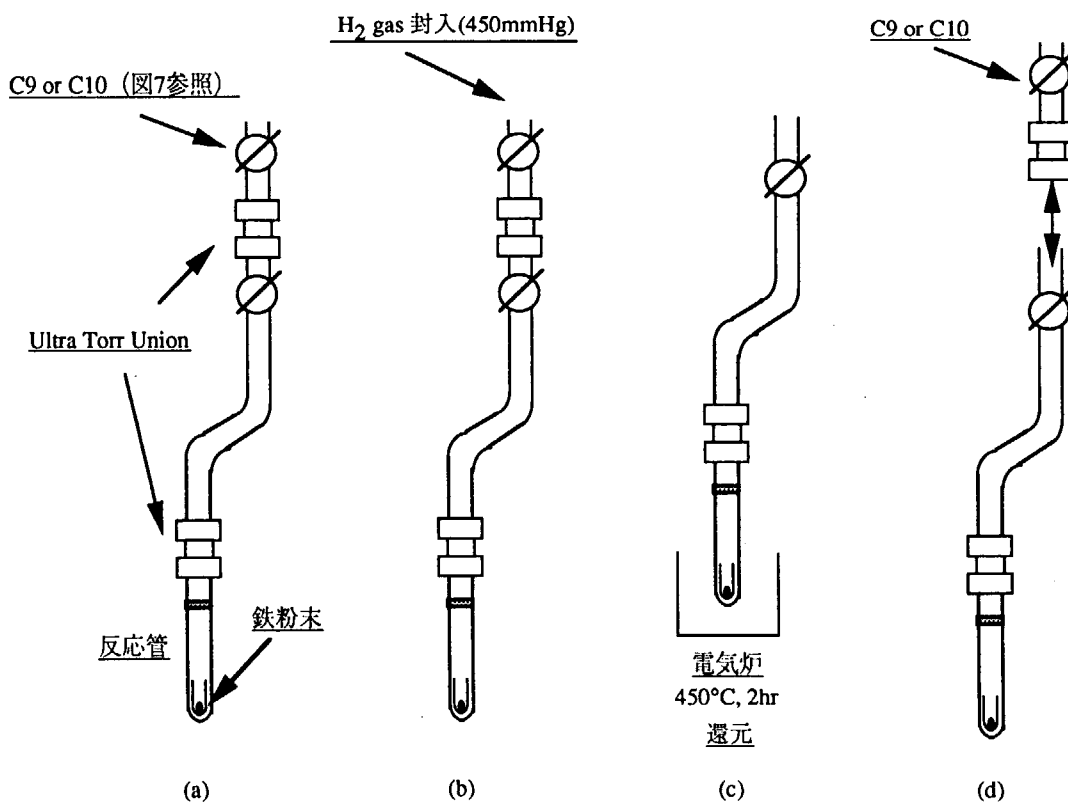


図9 反応管の使用法

4.1.3. 電気炉を用いたCO₂試料の還元

試料の還元には、写真1のような10連式の個別制御による電気炉を用いる。それぞれの炉は、コントロールパネル上で設定した温度及び時間で運転することができるので、試料調整後、直ちに各試料の還元反応を行うことができる。

4.1.4. 回収率

二酸化炭素ガス試料を還元し、グラファイト化する際の回収率の低下は、同位体分別効果に変動があることを意味し、後のAMSによる¹⁴C/C値の計測において大きな影響を及ぼす。そこで、濃度既知の二酸化炭素ガス試料を用いて回収率を算出した。予め反応管内の6φバイコイル管と鉄粉末の重量を測定しておき、さらに生成したグラファイトとの合計重量を測定したのち、その差から生成したグラファイト量を見積もった。測定には、ウルトラ・マイクロ天秤を使用した。回収率は、二酸化炭素ガス試料の物質質量から理論上のグラファイト生成量を算出し、実測された値との比較から算出した。

結果を表2に示す。平均回収率(90.0±6.1(%、n=28))は妥当だが、そのばらつきはやや大きい。ばらつきの原因は、触媒の定量によるところが大きいと考えられる。手動によって1~2mg程度の鉄粉末を生成するグラファイト量に対して1:1で正確に分取することは難しく、比率が大きすぎたときに回収率が低下する場合がある(表2参照)。この対策として、1) グラファイト化に使用する二酸化炭素量の一定化、2) 鉄粉末の定量の自動化を検討している。1) については、海水試料を扱う場合、海水中の全炭酸濃度が、2.0~2.4mmol/kg程度でほぼ一定なので、二酸化炭素の抽出が一定で、かつ高い回収率を得られれば問題はない。2) については、すでに自動アーム付き、コンピュータ制御による秤量器の作製に着手している。

Sample No.	CO ₂ (mmol)	Calc. C (mg)	Fe (mg)	Fe/C	Obs. C (mg)	Yield (%)
1	0.1043	1.25	0.98	0.78	1.13	90.3
2	0.1161	1.39	0.96	0.69	1.27	91.2
3	0.1326	1.59	1.02	0.64	1.31	82.4
4	0.1516	1.82	1.02	0.56	1.64	90.2
5	0.0753	0.90	1.22	1.35	0.88	97.4
6	0.1258	1.51	1.09	0.72	1.08	71.5
7	0.1010	1.21	1.21	1.00	1.00	82.5
8	0.1007	1.21	1.19	0.98	1.17	96.8
9	0.1211	1.45	1.26	0.87	1.20	82.6
10	0.1258	1.51	1.01	0.67	1.36	90.1
11	0.1259	1.51	1.03	0.68	1.39	92.0
12	0.0959	1.15	1.03	0.89	1.12	97.3
13	0.0942	1.13	1.04	0.92	1.07	94.7
14	0.1306	1.57	1.11	0.71	1.34	85.5
15	0.1175	1.41	1.10	0.78	1.23	87.3
16	0.0990	1.19	1.13	0.95	1.07	90.1
17	0.0954	1.14	1.05	0.92	0.97	84.7
18	0.1068	1.28	1.08	0.84	1.13	88.1
19	0.0809	0.97	0.95	0.98	0.97	99.9
20	0.1554	1.86	1.19	0.64	1.68	90.1
21	0.1215	1.46	1.15	0.79	1.34	91.9
22	0.0957	1.15	0.97	0.84	1.04	90.6
23	0.1098	1.32	1.20	0.91	1.23	93.3
24	0.1038	1.25	1.24	1.00	1.14	91.6
25	0.1056	1.27	0.98	0.77	1.18	93.1
26	0.0978	1.17	1.11	0.95	1.17	99.7
27	0.1020	1.22	1.07	0.87	1.12	91.5
28	0.1104	1.32	1.00	0.75	1.12	84.5
mean						90.0
standard deviation						6.1

表2 グラファイト作製時の回収率

4.2. グラファイト・ターゲットの作製

一般に、グラファイト試料を専用のターゲット・ホルダー（写真2）に装着したものをグラファイト・ターゲットと呼んでいる。AMS測定では、円柱状の先端の穴（2φ）にセシウムイオンビームを照射し、炭素イオンを発生させることによって¹⁴C/C値の計測を行うため、上述の作業により作製したグラファイト試料は十分に加圧してターゲット・ホルダー内にプレスする必要がある。

従来、試料のプレスは手動式のプレス器が使用されてきたが、プレス圧を計測することができず、また一定の圧力を与えることが困難であった。そこで本研究室では、測定精度の向上の観点から、自動的に20試料を指定した圧力でプレスすることのできる装置

を開発した（写真3）。以下に主な機能を記した。

- ・自動的に20個のグラファイト試料がプログラム通りにプレスできる
- ・段階的にプレス速度、プレス圧及びプレス保持時間を任意に設定できる
- ・徐々にプレスすることができ、試料が飛散しない
- ・実際にかかったプレス圧（100-700 lb、プレス面 2ϕ ）を表示できる
- ・必要に応じて、プレス状況を縦軸-圧力、横軸-時間でグラフ表示できる
- ・プレスするとき、グラファイト試料が他の試料から汚染を受けない

これらの機能により、短時間に効率よく、かつプレスむらのないターゲット・ホルダーを作製することができるようになった。なお、最適なプレス圧、プレス保持時間等のパラメータについては、AMSによる標準試料の $^{14}\text{C}/\text{C}$ 値計測によって決定することになる。

4.3. グラファイト・ターゲットの保存

ターゲット・ホルダーにプレスされたグラファイト試料は、各試料間で汚染がないよう、それぞれに仕切りをつけた保管容器（59試料入り）に入れ、超高純度アルゴンガスでガス置換したデシケーター中で保管する（写真4、5）。

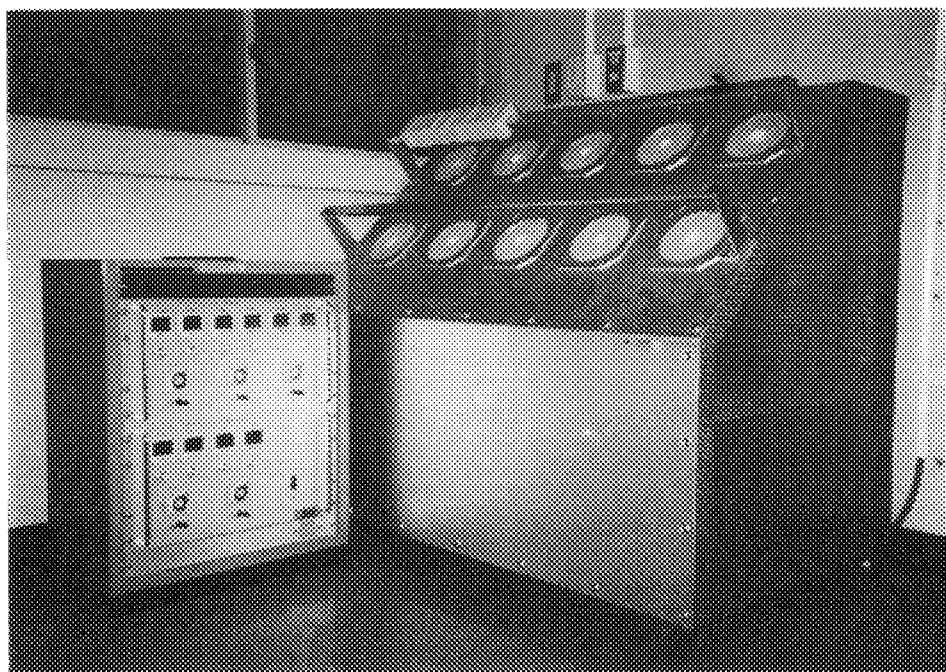


写真1 10連式電気炉

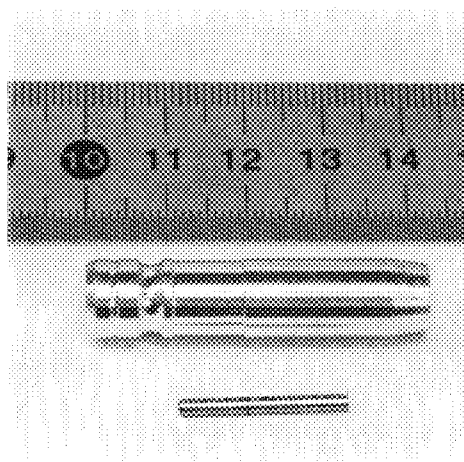


写真2 ターゲット・ホルダー

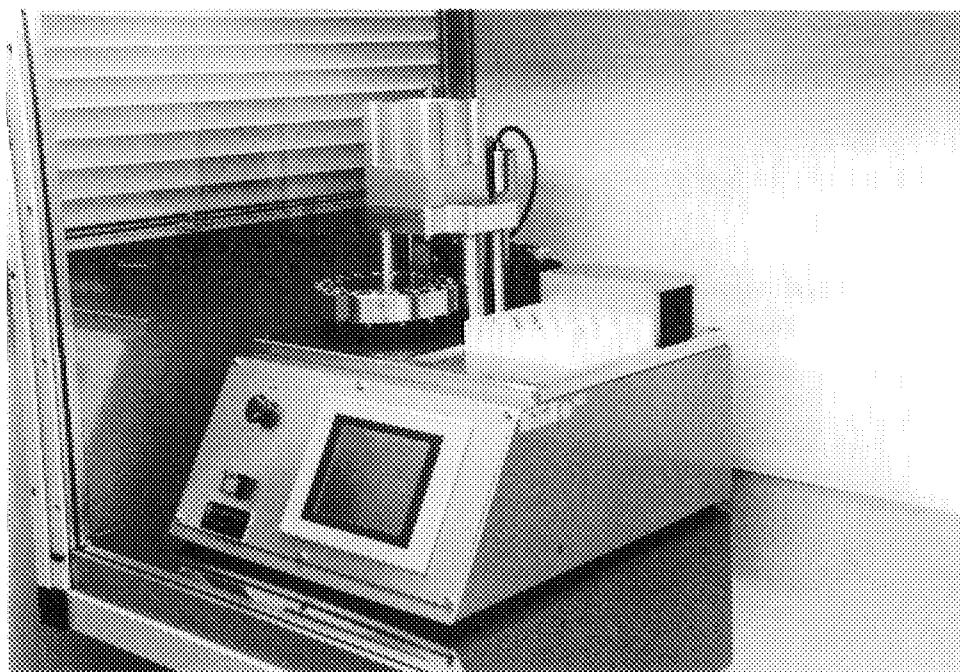


写真3 20連式自動プレス器

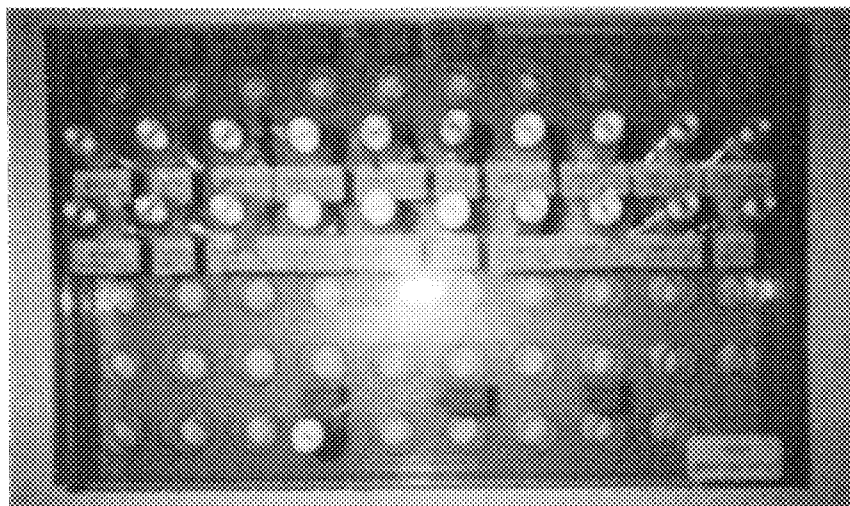


写真4 ターゲット・ホルダー保管容器



写真5 高純度 Ag ガスによるガス置換デシケータ

5. まとめ

本報では、新たに開発した 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方法を報告した。

海水から無機炭酸を二酸化炭素として抽出する装置では、リン酸によって海水の pH を低下させて二酸化炭素の溶解度を減少させたのち、窒素ガスによってその二酸化炭素を置換し、捕集するという、2つの従来法を組み合わせた手法を用いた。全炭酸濃度及び $\delta^{13}\text{C}$ 値を用いた実験から、窒素ガスによるガス置換に要する時間（脱気時間）は5分、その回収率は98%以上という結果が得られた。実験操作にかかる時間は、従来法の2分の1以下に短縮された上、回収率も向上した。

得られた二酸化炭素をグラファイトに還元する装置では、還元反応のための「反応管」を採用したことで、従来法の実験の煩雑さを軽減するとともに、汚染を最小限に抑えたクリーンかつ安価な方法を確立した。

さらに本報では、作製されたグラファイト試料を AMS で測定するための自動プレス器の開発など、周辺機器の整備についても記述した。

なお、平成9年4月に設置された AMS は、様々な確認作業を終え、平成10年6月には $^{14}\text{C}/\text{C}$ 値の計測を行う段階に入った。その測定精度は世界最高水準にあり、今後の本格的な運転開始が内外から期待されている。

謝 辞

本研究開発を実施するにあたり多大なご尽力を頂いた日本海洋科学振興財団の久慈智幸氏に深く感謝の意を表します。

海水試料中の全炭酸及び $\delta^{13}\text{C}$ 値測定に多大なご協力を頂いた北海道大学大学院地球環境科学研究科の渡邊修一助教授、田中孝幸氏及び五十嵐浩司氏に深く感謝の意を表します。

真空ガラスラインの作製にあたり多大なご協力を頂いた菊池誠氏はじめ、(有)光信理化学製作所の皆様に深く感謝の意を表します。

また本報をまとめるにあたり貴重なご助言を頂いた施設部海洋調査研究室の山本忠利室長、水島俊彦氏及び伊藤集通氏に感謝の意を表します。また、本研究の実施にご協力を頂いた川名雪二嬢をはじめ、海洋調査研究室の諸氏に感謝します。

参考文献

- (1) McNichol A. P., G. A. Jones, D. L. Hutton and A. R. Gagnon : Radiocarbon, 36, 237-246 (1994)
- (2) Kitagawa, H., T. Masuzawa, T. Nakamura and E. Matsumoto : Radiocarbon, 35, 295-300 (1993)
- (3) 富樫茂子、松本英二 : 地質調査所月報, 34, 513-527 (1983)
- (4) Ostlund, H. G. and M. Stuiver : Radiocarbon, 22, 25-53 (1980)
- (5) Key R. M. and J. R. Toggweiler : WOCE notes, 5, 1-8 (1993)
- (6) 中村俊夫 : 放射線化学, 61, 3-11 (1996)
- (7) M. -J. Nadeau, M. Schleicher, P. M. Grootes, H. Erlenkeuser, A. Gottdaug, D. J. W. Mous, J. M. Sarnthein, H. Willkomm : Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B123, 22-30 (1997)
- (8) McCrea. J. M. : Jour. Chem. Phys., 18, 849-857 (1950)
- (9) Bowen, R. : "Paleotemperature analysis", Elsevier Publ. Co., Amsterdam, pp. 265 (1966)
- (10) 和田秀樹, 新妻信明, 齊藤常正 : 静岡大学地球科学研究報告, 7, 35-50 (1982)
- (11) 吉川英樹, 佐藤和宏, 吉田邦夫, 小林鉦一, 三浦太一, 今村峰雄, 本間義夫, 中原弘道, 野崎正 : 分析化学, 36, 755-759 (1987)
- (12) Gurfinkel, D. M. : Radiocarbon, 29, 335-346 (1987)
- (13) Vogel, J. S., D. E. Nelson and J. R. Southon : Nucl. Instr. and Meth., 233(B5), 289-293 (1984)
- (14) Vogel, J. S., D. E. Nelson and J. R. Southon : Radiocarbon, 29, 323-333 (1987)

付録

ここでは、本研究における炭素同位体、特に放射性炭素 (^{14}C) の濃度の表記法について説明を加える。なお、本研究における ^{14}C は、放射エネルギーを表すのではなく、地球化学的尺度として用いている。

地球化学では、ある元素の同位体組成を示すのに、通常、もっとも存在度の大きい同位体に対する、2番目に高い存在度をもつ同位体の比で表す。炭素については $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ということになる。また地球化学の分野では同位体比の絶対値よりも、物質による同位体比の変動を問題にすることが多いため、各元素ごとに国際標準物質を定め、標準物質の同位体比からの試料の同位体比のずれ分の千分率を示すことが多い。これはデルタ (δ) 値と呼ばれ、次式で定義されている。

$$\delta(\text{‰}) = \left(\frac{R_X}{R_{ST}} - 1 \right) \times 1000$$

R_X は試料の同位体比、 R_{ST} は標準物質の同位体比で、炭素では $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ のことになる。つまり、試料の同位体比が標準物質のそれより大きければ正の δ 値をとり、小さければ負の値となる。なお、 ^{13}C の標準物質は、米国・North Carolina 州の Pee Dee 層 (中世代白亜紀) から産出した矢石化石である。ちなみに、同一元素を含む 2 つの物質間で同位体比に偏りが見られた場合、「同位体分別効果を受けた」と表現する。

炭素の放射性同位体である ^{14}C についても同様の表現方法を取り、 $\delta^{14}\text{C}$ 値として次式で表す。

$$\delta^{14}\text{C}(\text{‰}) = \left(\frac{{}^{14}R_X}{{}^{14}R_{ST}} - 1 \right) \times 1000$$

${}^{14}R$ は $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ を示している。このとき ${}^{14}R$ は、試料中の炭素が、全て大気中の二酸化炭素として存在していたときのものとして扱う。しかし大気中の二酸化炭素の ${}^{14}R$ は、その試料 (例えば海水中の溶存無機炭酸など) が作られるとき、そのままの形では移されず、同位体分別効果によって変化が生じる。そこで $\delta^{14}\text{C}$ 値についてこの補正を行う必要がある。一般に ${}^{14}R$ は、 ${}^{13}R$ の 2 倍の同位体分別効果を受けると考えられている。つまり、 ${}^{13}R$ がもとの $(1+e)$ 倍になるのなら、 ${}^{14}R$ は $(1+2e)$ 倍になることになる。この同位体分別効果を $\delta^{13}\text{C}$ 値を用いて近似的に補正した値が、 $\Delta^{14}\text{C}$ として定義されており、次式によって算出される (Stuiver, M. and H. A. Polach : Radiocarbon, 19, 355-365 (1977))。

$$\Delta^{14}\text{C}(\text{‰}) = \delta^{14}\text{C} - 2 \times (\delta^{13}\text{C} + 25) \times (1 + \delta^{14}\text{C} / 1000)$$

この $\Delta^{14}\text{C}$ 値は、同位体分別効果が補正されているので、異なる種類の試料でも直接比較することができる。なお、 $\delta^{14}\text{C}$ 値のための標準物質は、NIST (米国 : National Institute of Standards and Technology) が配布する 1977 年に採取された植物から抽出したシュウ酸が用いられている。

国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	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
物質質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N·m
工率, 放射線量	ワット	W	J/s
電気量, 電荷	クーロン	C	A·s
電位, 電圧, 起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメン	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光強度	ルーメン	lm	cd·sr
照射度	ルクス	lx	lm/m ²
放射線能	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量等量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分, 時, 日	min, h, d
度, 分, 秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

1 eV=1.60218×10⁻¹⁹J
1 u=1.66054×10⁻²⁷kg

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バ	b
バール	bar
ガリ	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

1 Å=0.1nm=10⁻¹⁰m
1 b=100fm²=10⁻²⁸m²
1 bar=0.1MPa=10⁵Pa
1 Gal=1cm/s²=10⁻²m/s²
1 Ci=3.7×10¹⁰Bq
1 R=2.58×10⁻⁴C/kg
1 rad=1cGy=10⁻²Gy
1 rem=1cSv=10⁻²Sv

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 ¹⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	アト	a

(注)

- 表1-5は「国際単位系」第5版, 国際度量衡局1985年刊行による。ただし, 1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里, ノット, アール, ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは, JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- E C閣僚理事会指令では bar, barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

力	N(=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘度 1 Pa·s(N·s/m²)=10 P(ポアズ)(g/(cm·s))

動粘度 1 m²/s=10⁴St(ストークス)(cm²/s)

圧	MPa(=10bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062×10 ³	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322×10 ⁻⁴	1.35951×10 ⁻³	1.31579×10 ⁻³	1	1.93368×10 ⁻²
	6.89476×10 ⁻³	7.03070×10 ⁻²	6.80460×10 ⁻²	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft·lbf	eV
	1	0.101972	2.77778×10 ⁻⁷	0.238889	9.47813×10 ⁻⁴	0.737562	6.24150×10 ¹⁸
	9.80665	1	2.72407×10 ⁻⁶	2.34270	9.29487×10 ⁻³	7.23301	6.12082×10 ¹⁹
	3.6×10 ⁶	3.67098×10 ⁵	1	8.59999×10 ⁵	3412.13	2.65522×10 ⁶	2.24694×10 ²⁵
	4.18605	0.426858	1.16279×10 ⁻⁶	1	3.96759×10 ⁻³	3.08747	2.61272×10 ¹⁹
	1055.06	107.586	2.93072×10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515×10 ²¹
	1.35582	0.138255	3.76616×10 ⁻⁷	0.323890	1.28506×10 ⁻³	1	8.46233×10 ¹⁸
	1.60218×10 ¹⁹	1.63377×10 ²⁰	4.45050×10 ²⁶	3.82743×10 ²⁰	1.51857×10 ²⁷	1.18171×10 ¹⁹	1

1 cal= 4.18605J (計量法)
= 4.184J (熱化学)
= 4.1855J (15°C)
= 4.1868J (国際蒸気表)
仕事率 1 PS(仏馬力)
= 75 kgf·m/s
= 735.499W

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270×10 ⁻¹¹
	3.7×10 ¹⁰	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58×10 ⁻⁴	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

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