

加速器質量分析計による $\delta^{14}\text{C}$ 測定のための海水
溶存無機炭素真空抽出法

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2008-01-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 土屋, 理恵, 和田, 秀樹 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00000381

加速器質量分析計による¹⁴C測定のための 海水溶存無機炭素真空抽出法

土屋理恵¹・和田秀樹²

Vacuum CO₂ extraction method from seawater for AMS ¹⁴C analysis

Rie TSUCHIYA¹ and Hideki WADA²

Abstract We have established a method for total inorganic carbon(ΣCO_2) extraction from seawater using a vacuum system for radiocarbon content analysis using an Accelerator Mass Spectrometry (AMS). In this method, phosphoric acid is added to the seawater sample and ΣCO_2 is extracted with ultrasonic washer. After this operation, the extracted gas is purified cryogenically to CO_2 using Horibe traps set with n-pentane (-130°C) and liquid nitrogen (-196°C) to remove H_2O . The collected CO_2 is reacted with H_2 and converted to graphite. The yield of CO_2 extracted from seawater is about 99.8%. The radiocarbon isotopic accuracy of this method is expected to be better than $\pm 0.04\%$ in $\Delta^{14}\text{C}$. Stable carbon isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$) of residual ΣCO_2 in the sample is almost identical with that of initial extraction.

Key Words: ΣCO_2 extraction, vacuum system, ¹⁴C, seawater

はじめに

海水中の溶存無機炭素濃度(ΣCO_2)は、大気からの二酸化炭素の溶解、海水中の有機物の生産・分解や炭酸カルシウムの溶解によって決定され(野崎, 1994), 主に炭酸イオンや重炭酸イオンの形で存在している。溶存無機炭素中には、放射性炭素(¹⁴C: 半減期($T_{1/2}$)=5730年)が存在する。¹⁴Cは、成層圏中で窒素が宇宙線と衝突することで生成し、対流圏にもたらされる。大気中における¹⁴C濃度が常にほぼ一定であると仮定すれば、海水中の溶存無機炭素の¹⁴C濃度を調べることにより、海水が大気と炭素の交換を断ってからの時間、すなわち海水の年齢を推測することができる。さらに、これらのデータを三次元的に積み重ねることによって、海洋大循環の姿が明らかになっている。

かつて¹⁴C濃度を測定するためには壊変時に¹⁴Cが放出する β 線を計測する手法が用いられていた。 β 線を計

測するためには長時間の放射線測定が必要であり、大量のデータを得るためには大変な労力が必要であった。しかし、1980年代以降、加速器質量分析計を用いた¹⁴C濃度の測定技術が確立したことによって、短時間で大量の¹⁴C濃度データを得られるようになった。特に、ウッズホール海洋研究所では前処理の自動化が進み、海水から短時間に大量の加速器測定用試料が作成されている(McNichol *et al.*, 1994)。その手法は、海水に酸を注入し、窒素やヘリウムなどでバブリングすることによって、海水から二酸化炭素を抽出し、グラファイト化を行うというものである(Bard *et al.*, 1987; Östlund *et al.*, 1987)。この一連の手法は、海水の前処理方法として世界的に最もよく用いられている。しかし、この手法は海水をバブリングするためにガス導入装置が必要なこと、バブリングに大量の窒素を使用するため、窒素中に微量に含まれる二酸化炭素が海水試料を汚染するという問題が考えられる。本研究では、

¹ 静岡大学理学部生物地球環境科学科, 〒422-8529 静岡市大谷836

¹ Department of Biology and Geosciences, Shizuoka University, 836 Oya, Shizuoka, 422-8529 Japan

² 静岡大学理学部地球科学教室, 〒422-8529 静岡市大谷836

² Institute of Geosciences, Shizuoka University, 836 Oya, Shizuoka, 422-8529 Japan

パブリック過程を用いず、超音波洗浄器を用いた溶存無機炭素の抽出法を確立したので、基礎実験の結果を含めて前処理方法を報告する。

海水試料ボトルの真空保持能力

海水試料は、蓋の内側にパッキンが付いた250mlの

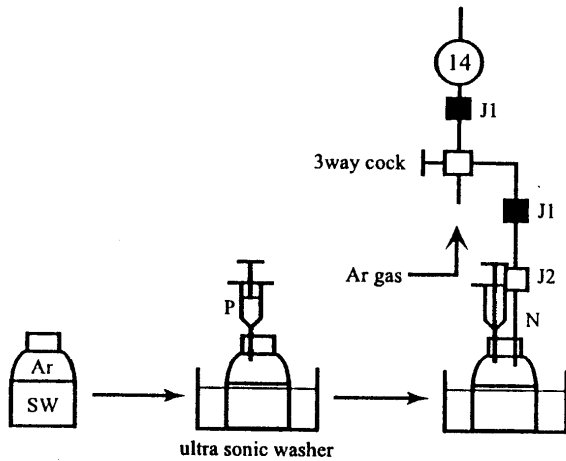


図1 溶存無機炭素抽出のための反応装置と手順。J1: Cajon Ultra-Torr 継手。J2: テフロン異型ジョイント。N: 注射針。P: リン酸。SW: 海水。

Fig. 1 Reaction system setup for ΣCO_2 extraction from seawater samples and the extraction procedure. J1: Cajon[®] Ultra-Torr coupling. J2: Teflon[®] differ joint. N: injection needle. P: phosphoric acid. SW: seawater.

DURAN社製のガラスボトルに採取し、生物活動を止めるため、採取後に塩化第二水銀を注入した。蓋には、リン酸を入れる穴とガラスラインに接続するための針を刺す穴をそれぞれあけた。試料ボトルには大気からの二酸化炭素の汚染を避けるため、アルゴンを満たした。試料ボトルと真空ラインの接続は、コネクターの先に接着した針を刺すことで、抽出はリン酸の入った注射器を試料ボトルに刺して注入することによって行った(図1)。

海水試料にリン酸を加え、遊離した二酸化炭素を抽出する過程において、針を刺しこむパッキンの機密性が測定精度に深く関わる。そこで海水を処理する前に、用いる器具やパッキンの素材によってどのくらい真空を保持できるか、ボトルとラインをつなぐコネクター、ボトルの蓋の内側につけるパッキン、リン酸を注入する注射器の3項目について検討を行った。

コネクターは、三方コック、Cajon社製継手、テフロンチューブ、テフロンのジョイント、そしてテフロンチューブの先に注射針をエポキシ樹脂で接着したものからなっている(図2)。実験方法は図3に示す。Aでは、バルブ14の下のJ1にガラスチューブ接続することにより蓋をして、J1の真空保持能力を調べた。Bでは、三方コックをラインと通じない方向に向け、三方コックの真空保持能力を調べた。以下同様に、テフロンのジョイントと注射針について真空保持能力を調べた。またEは、針の先にシリコンゴムを刺して実験を行った。Fは、注射器をジョイントを使って真空ラインと接続することにより実験を行った。三方コックのすりガラスの部分、Cajonに使用するOリング、シリッジと針の接着部分には真空保持のためにグリスを塗った。また海水を処理する際に発生する水蒸気と二酸化炭素の圧力

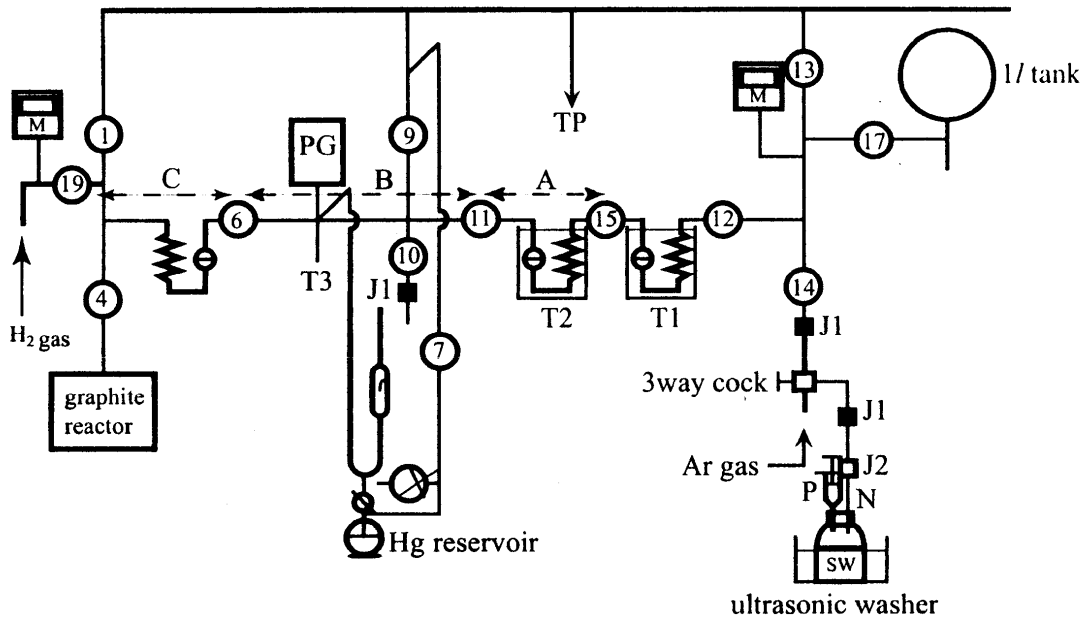


図2 二酸化炭素精製ライン。ほぼ同じ体積であるA, B, Cの空間に回収した二酸化炭素を三分割した。J1: Cajon Ultra-Torr 継手。J2: テフロン異型ジョイント。M: マノメーター。N: 注射針。P: リン酸。PG: ピラニーゲージ。SW: 海水。T1~3: トラップ。TP: ターボ分子ポンプ。

Fig. 2 Schematic drawing of vacuum system for ΣCO_2 extraction from seawater samples. The collected CO_2 is separated to three semi-equal volume spaces of A, B and C. J1: Cajon[®] Ultra-Torr coupling. J2: Teflon[®] differ joint. M: manometer. N: injection needle. P: phosphoric acid. PG: Pirani gauge. SW: seawater. T1~3: trap. TP: turbo molecular pump.

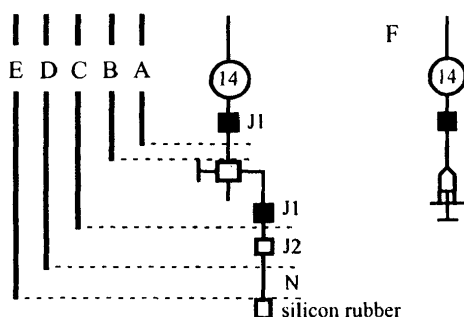
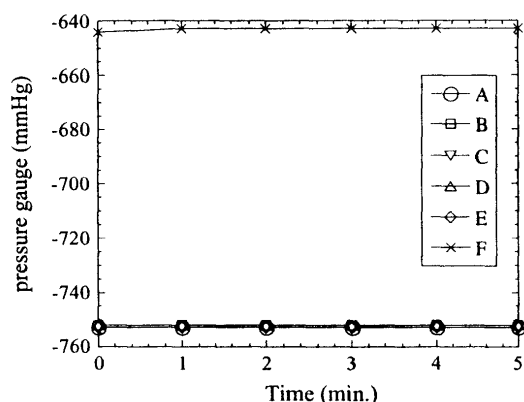


図3 溶存無機炭素抽出用コネクタの真空度の変化。圧力ゲージの値は大気圧を0としたときの値を示している。J1: Cajon Ultra-Torr 継手。J2: テフロン異型ジョイント。N: 注射針。

Fig. 3 Results of vacuum leak test at each sections. Pressure gauge show the value when the atmospheric pressure is set the value of zero. J1: Cajon[®] Ultra-Torr coupling. J2: Teflon[®] differ joint. N: injection needle.

を考慮し、110mmHgでの実験も行った。

実験結果を図3に示す。これらの結果から、5分後も表示圧力に変化が見られず、コネクタ及び注射器からのリークは生じていないことが分かった。

蓋の内側につけるパッキンの素材については、4種を試した。実験したパッキンの種類は、ボトルに付いてきたエチレンプロピレンゴム (EPDM) の他、シリコンゴム (silicon)、バイトン (Viton)、ブチルゴム (butyl-rubber) の4種類を用いた。

結果を図4に示す。EPDMは、真空を保持できた。バイトンは真空ラインで使われているOリングの素材であることから、真空を保つのに最適と考えたが、コネクタの針を刺すには硬く、使用に難があった。ブチルゴムも同様に真空を保持できたが、硬すぎて不適当であった。一方、シリコンゴムは柔らかいが、針を刺すと亀裂が生じ、真空度が悪化する。以上の実験から、ボトルに付属するEPDMが針も刺しやすく、真空を維持できることが明らかになった。従って、本研究ではパッキンにEPDMを採用した。

海水からの二酸化炭素抽出時間

海水試料にリン酸を加えて遊離した二酸化炭素の収率を高めるための抽出時間を決める実験を行った。

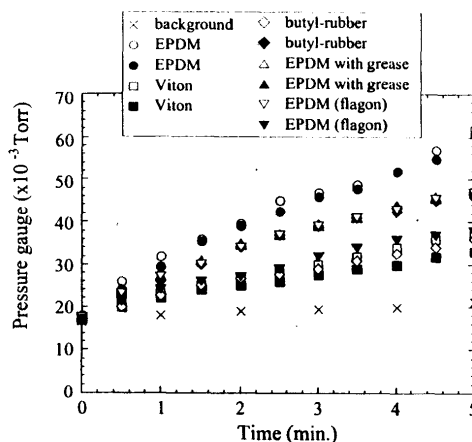
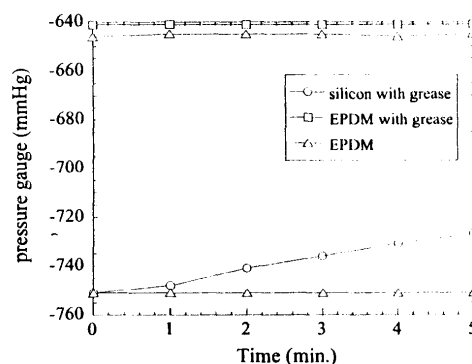


図4 ガラスボトル(DURAN社製, 250ml)のガスケット材による真空度の変化。グラフ中の白抜き点はシリンジなし、黒塗り点はシリンジを刺した状態で実験した結果を示す。

Fig. 4 Results of vacuum leak test using EPDM, Viton and butyl-rubber gaskets between glass bottle (250ml, made by DURAN) and the cap. Open symbols represent that the experiments are carried out with syringe and solid symbols represent with syringe.

試料は、試料ボトルにマグネットスターラーと海水約150ml入れたものを使用した。また、前述したように大気からの二酸化炭素の汚染を避けるため、アルゴンを試料ボトルに満たした状態で試料を採取した。

抽出方法は、コネクタにアルゴンを流し、大気からの汚染を受けないよう試料ボトルを真空ラインに接続した。次に、三方コックによりボトルとラインをつながらし、マグネットスターラーで攪拌させながら、二酸化炭素などのガスを抽出し、1リットルのタンクに拡散させた。拡散させたガスは、資料ボトルを真空ラインから切り離した状態で液体窒素と冷却ペンタンによって二酸化炭素に精製した。回収した二酸化炭素は、水銀マンメーターで圧力を測定し、収率を求めた。

収率を図5に示す。初頭、マグネットスターラーで約5分攪拌させた後、三方コックを開けてタンクに拡散した二酸化炭素を集めたが、海水中に溶存する全炭酸量に対して約5%の二酸化炭素しか回収できなかった。このため、一度三方コックを閉め排気した後同じ試料を再度攪拌して三方コックを開け、ガスをタンクに拡散させた。この際気泡が激しく発生した。これらのガスを再び精製したところ溶存全炭酸量の約80%を回収することができた。

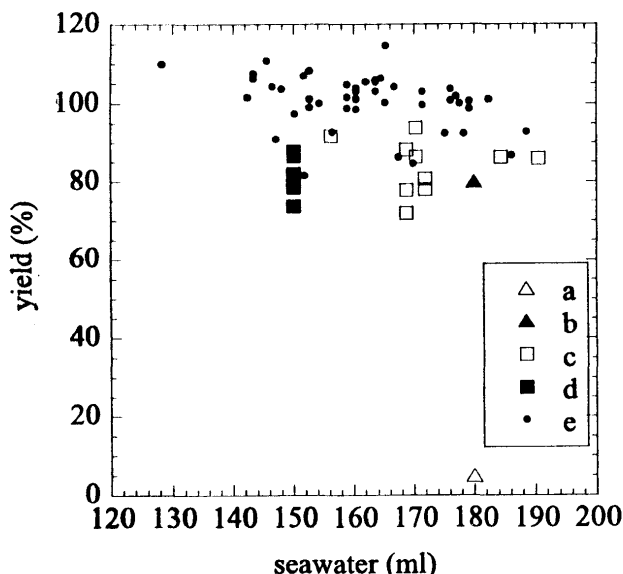


図5 5つの方法で抽出した二酸化炭素の収率。a) リン酸を入れた後スターラーで5分間攪拌させて抽出を行った。b) a)の試料をもう一度攪拌させて抽出を行った。c) スターラーを入れずに超音波洗浄器で抽出を行った。d) スターラーを入れて超音波洗浄器で抽出を行った。e) 真空ラインへ接続する前に試料ボトルにリン酸を注入し攪拌した後、超音波洗浄器で抽出を行った(図1参照)。

Fig. 5 Yield of extracted CO_2 from seawater samples: a) extracted from a seawater sample after injecting phosphoric acid and mixed with stirrer for 5 minutes, b) extracted from same sample of a) after mixing the sample again, c) extracted with ultra sonic washer, without the stirrer, d) extracted with ultra sonic washer, with the stirrer, and e) phosphoric acid is added to the seawater sample and mixed before CO_2 extraction with ultra sonic washer (see Fig. 1).

このことから、一度目に回収した時ガス量が少なかったのはボトルの中にアルゴンがあるため、アルゴンの分圧が高いことから二酸化炭素の発生が妨げられていたのではないかと考えられる。二度目は、1リットルタンクに拡散させたガスを排気した後に再び拡散させたので、アルゴンの分圧が下がったことによって二酸化炭素の分圧が上がった。このことから、二酸化炭素の回収は、二度に分けて抽出を行う必要があることが分かった。

さらに超音波による抽出を加えることで、抽出時間を短縮できる可能性があると考え、試料ボトルにマグネットスターラーを入れずに超音波洗浄器にかけ、抽出実験を行った。その結果、超音波を加えることで一気に気泡が発生し、処理時間を短縮することができた。また、スターラーを入れない場合と比較して収率にはあまり差は見られなかったが、スターラーを入れた場合、より気泡が発生しやすかったため、超音波洗浄器に加えてスターラーを入れて、二酸化炭素の抽出を行った。

さらにラインにボトルを接続する前にリン酸5mlを注入し、攪拌させてから超音波洗浄器で抽出したところ、より高い収率が得られた。収率が100%を超えることもあったが、グラファイト化を行う際、ガスをもう一度冷却ペンタンに通したところ、少量の水がトラッ

プされたことから、これはトラップしきれなかった水蒸気の影響であると考えられる。

これらの基礎実験の結果より、抽出のための超音波洗浄器にかかる時間は試料ボトルに注射器を刺しこみ、リン酸を注入して攪拌した後15分間行い、ボトルをラインに接続して5分間行い、ここで発生した二酸化炭素を集め、トラップされなかったガスを排気した後にさらに20分間抽出を行うこととした。本法による収率は、図7のeで示されるように平均99.8%を示し、ほぼ完全に回収される。

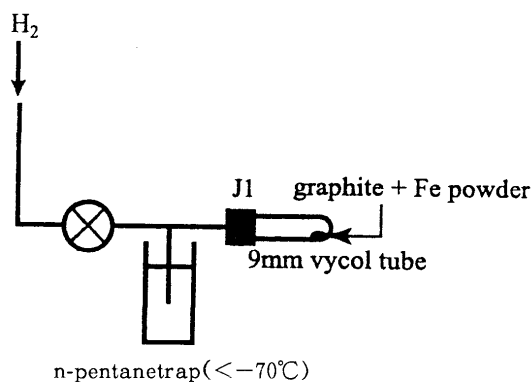


図6 グラファイト生成反応管。J1: Cajon Ultra-Torr 継手。

Fig. 6 Graphite formation reactor. J1: Cajon[®] Ultra-Torr coupling.

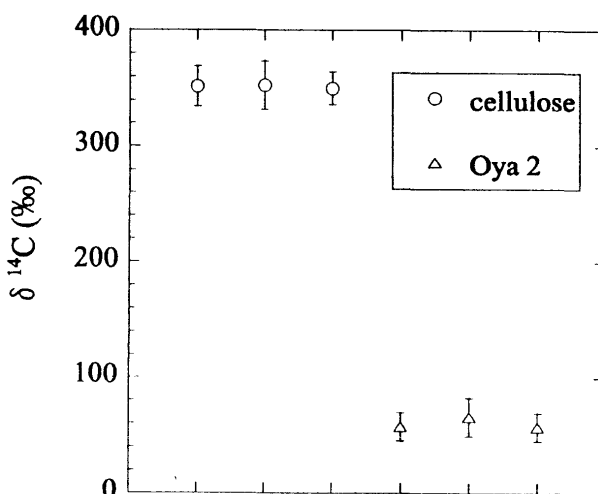


図7 真空ラインを用いて同一試料を三分割した二酸化炭素の $\delta^{13}\text{C}$ 値。celluloseは酸化銅と反応させ二酸化炭素にした後、グラファイトにした試料を用いた。Oya 2は、静岡市の大谷海岸で採取した海水試料のことで、溶存無機炭素の抽出からグラファイト化については本文参照のこと。

Fig. 7 $\delta^{13}\text{C}$ of three fractions of CO_2 extracted from same samples. Cellulose is oxidized by copper reagent and converted to graphite. Oya 2 was collected from Oya Coast, Shizuoka and its ΣCO_2 extraction and graphitization procedures are referred to text.

同位体分別と再現性

海水中に溶存無機炭素は約2mmol/l含まれる。これ

表1 同一試料の再現実験で得られた $\delta^{13}\text{C}$ 値. Oya 2, 3は静岡県大谷海岸で, St.2-1-1, 2は駿河湾中央部で採取した試料である.

Table 1 Reproducibilities of $\delta^{13}\text{C}$ in CO₂ extraction in different samples collected from same locations. Oya 2, 3 were collected from Oya Coast, Shizuoka. St.2-1-1, 2 were from the central Suruga Bay.

sample No.	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\pm \sigma$
Oya 2	-0.561	0.024
Oya 3	-0.586	0.026
st.2-1-1	-0.575	0.030
st.2-1-2	-0.625	0.026

表2 同一試料を三回の抽出によるそれぞれの二酸化炭素の炭素・酸素同位体比の比較. #1, #2, #3はそれぞれ1, 2, 3回目の抽出を示す.

Table 2 The difference of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in CO₂ obtained from first, second and third extraction from a single seawater sample. #1, #2 and #3 indicate first second and third extraction, respectively.

sample No.	$\delta^{13}\text{C}$	$\pm \sigma$	$\delta^{18}\text{O}$	$\pm \sigma$	rate of ΣCO ₂ (%)
st.2-1-1#1	-0.575	0.030	1.765	0.017	74.2
st.2-1-1#2	-0.776	0.021	-0.341	0.025	22.6
st.2-1-1#3	-0.827	0.021	-1.171	0.052	3.2

は海水150ml中に含まれる二酸化炭素量に換算すると、1気圧下で約7mlとなり、加速器質量分析計で測定するために必要な量のおよそ3倍である。本研究では、同位体比分析に必要な量の確保と複数回の測定を可能とするため、真空ライン中で海水150mlから捕集した試料ガスをほぼ同じ体積であるA, B, C(図2)に三分割した。その際、同位体分別が生じていないことを確認するために、三分割した二酸化炭素試料について、それぞれの¹⁴C/¹³C比を測定した。試料には試薬セルローズと静岡市の大谷海岸で採取した海水を用いた。

試料ガスのグラファイト化は、Kitagawa *et al.* (1993)に示された手法に基づいて行った。グラファイト化を行ったラインは、図2にその位置を、図6にグラファイト反応管を示した。反応管は直径9mm、長さ6cmの石英管でできており、内部には触媒となる鉄粉約1.5~2mg、精製した二酸化炭素、水素を入れ650℃で2時間反応させることでグラファイトを作成した。作成したグラファイト試料は、東京大学原子力総合センターの加速器質量分析計を用いて¹⁴C/¹³C比を測定した。測定結果は図7に示すとおりであり、三分割された試料の¹⁴C/¹³C比は誤差の範囲内で一致した。このことから、分割時に同位体分別は生じていないか、あるいは無視できるほど小さいことが分かった。

また、同じ海水を二本のボトルに採取し、同様の前処理を行い、それぞれの安定同位体比を比較することによって再現性を調べた。測定は、地球科学教室のMAT250質量分析計で行い、測定には0.2~0.3mlの二酸化炭素を用いた。結果を表1に示す。得られた $\delta^{13}\text{C}$ 値から、前処理による $\delta^{13}\text{C}$ の誤差は $\pm 0.02\%$ であることが分かった。また、¹⁴Cは¹³Cの2倍の同位体分別が生じるので、 $\delta^{14}\text{C}$ 値については $\pm 0.04\%$ の再現性が期待される。

さらに前述した方法で海水を処理した後、同じ海水をもう一度超音波洗浄器にかけ、発生した二酸化炭素を回収し、収率100%になるまで二酸化炭素の抽出を行い、それぞれの抽出で回収した二酸化炭素の安定同位体比を測定することによって同位体比に差があるかを調べた(表2)。収率はクーロメーターによって求めた全炭酸量をもとに計算した。この結果から、st.2-1-1#1~3を加重平均した $\delta^{13}\text{C}$ 値(-0.628‰)と比較すると、st.2-1-1#1では0.053‰、st.2-1-1#2では0.152‰、st.2-1-1#3では0.199‰の差が生ずることが分かる。ここで、実際に¹⁴C測定に使われるst.2-1-1#1について考えると、

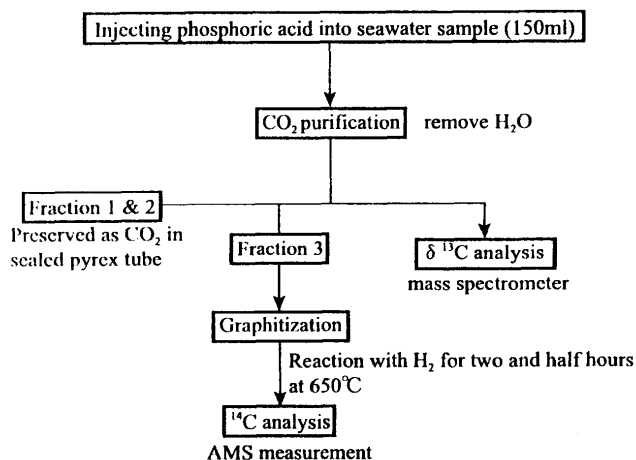


図8 ¹⁴C濃度分析のための前処理フローチャート.

Fig. 8 Flowchart of CO₂ extraction from seawater samples for ¹⁴C analysis.

$\delta^{14}\text{C}$ 値における誤差は $\delta^{13}\text{C}$ 値の2倍であるので、0.106‰の差となる。これは¹⁴C濃度の測定において、誤差範囲(約1%)に含まれてしまうため、実際の測定では無視できると考えてよい。

まとめ

これまでの研究によって決定された海水からの溶存無機炭素抽出方法をフローチャート(図8)に示した。まずボトルをラインに接続する前に約150mlの海水に5mlのリン酸を注射器で注入して攪拌した後、超音波洗浄器に15分間かけて二酸化炭素を発生させる。

次に、 16.0×10^{-3} Torrまで排気した真空ライン(図2)に接続して二酸化炭素の抽出を行う。ボトルと真空ラインの接続時には、コネクター部分にアルゴンガスを流して、大気から二酸化炭素の汚染がないよう試料ボトルをセットする。その後さらに5分間超音波処理を行い、三方コックにより1リットルのタンクへガスを拡散させる。そして試料ボトルを真空ラインから切り離れた状態でT1とT2に液体窒素(-196℃)をセットし二酸化炭素を捕集する。ここでは液体窒素温度でトラップされないガスを排気する。次に、再びボトルとラインを接続した状態に戻し、超音波20分を加えることで完全に海水から二酸化炭素を抽出する。このとき、二酸化炭素はアルゴンと混合しているため、一つのトラップではトラップしきれない恐れがある。このため、T1, T2の二つのトラップに液体窒素を設置する。溶存ガスを抽出した後、T1を冷却ペンタン(-130℃)に

差し替える。この作業により二酸化炭素はT2の液体窒素トラップに捕集される。この際、精製する二酸化炭素量が多いため、冷却ペンタン(T1)の水の中には少量の二酸化炭素がトラップされている。そのため、バルブ15を閉じた後冷却ペンタンを一度外してT1を温め、氷と二酸化炭素を気体に戻し、再び冷却ペンタンをセットして水分だけを再びトラップしなおすことにより、未回収の二酸化炭素を回収した(内田, 1994MS; 宮平, 1998MS)。また、T2の液体窒素を冷却ペンタンに差し替え、T3に液体窒素をセットして水を完全に除去し、精製した二酸化炭素のみを集める。集めた二酸化炭素は、水銀マンネーターを使ってガス収量を求め、収率を計算する。さらにラインの中でほぼ同じ体積であるA, B, Cの3つに二酸化炭素を分け(図2), 3本のガラス管に封入する。

謝辞

産業技術総合研究所の高橋浩氏には抽出法についての助言ならびに原稿を直していただいた。海洋科学技術センターの小栗一将氏には原稿を直していただいた。東京大学原子力総合センターの松崎浩之氏には加速器質量分析計で¹⁴C測定をしていただいた。名古屋大学地球水循環研究センターの北川浩之先生には抽出法について助言をいただいた。鈴木研究室の岩田樹哉氏には海水試料を採取してきていただいた。この他多くの方に助けていただきここに心から感謝の意を表す。

引用文献

- Bard E., Arnold M., Maurice P. & Duplessy J.-C. (1987), Measurements of bomb radiocarbon in the ocean by means of accelerator mass spectrometry: Technical aspects. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **29**, 297-301.
- Kitagawa H., Masuzawa T., Nakamura T. & Matsumoto E. (1993), A batch preparation method for graphite targets with low background for AMS¹⁴C measurements. *Radiocarbon*, **35**, 295-300.
- McNichol A. P., Jones, G. A., Hutton D. L. & Gagnon A. R. (1994), The rapid preparation of seawater ΣCO_2 for radiocarbon analysis at the National Ocean Sciences AMS Facility. *Radiocarbon*, **36**, 237-246.
- 宮平こずえ (1998MS), サンゴ礁における海水の全炭酸量と炭素同位体比の変化. 静岡大学理学部地球科学科卒業論文, **463**, 45p.
- 野崎義行 (1994), 地球温暖化と海. 東京大学出版会, 東京, 196p.
- Östlund H. G., Possnert G. & Swift J. H. (1987), Ventilation rate of the deep Arctic Ocean from carbon 14 data. *Journal of Geophysical Research*, **93**, 3769-3777.
- 内田匡 (1994MS), 浜名湖の湖底表層水に含まれるCO₂の炭素同位体比の測定について. 静岡大学理学部地球科学科卒業論文, **321**, 47p.