

## 大気中 $^{14}\text{C}$ 測定手法の検討

後藤 晃彦・森泉純・飯田孝夫・池邊幸正（名古屋大学工学部）  
名古屋大学工学部原子核工学科  
〒464-8603 名古屋市千種区不老町  
Tel.052-789-4676 Fax.052-789-3782

### 1. はじめに

$^{14}\text{C}$  は、成層圏での宇宙線（二次宇宙線の中性子）と大気組成物質との反応、例えば  $^{14}\text{N} (n, p) ^{14}\text{C}$  などの反応で生成され、大部分が一酸化炭素となる。



この反応により、大気中一酸化炭素の  $^{14}\text{C}$  存在比は大気中二酸化炭素の  $^{14}\text{C}$  存在比の 10 倍近い値になる。

大気中  $^{14}\text{CO}$  の測定は大気中水酸基ラジカル ( $\text{OH}\cdot$ ) の大気動態解明の手がかりとして期待されている。水酸基ラジカルは「大気の清浄剤」とも呼ばれており、温暖化気体の消滅に大きく関わっているが、水酸基ラジカル自体の反応性が高く大気中濃度が非常に低いことから直接の濃度測定は不可能である。そこで水酸基ラジカルとの反応性が非常に高い一酸化炭素、特にそのほとんどが宇宙線起源であるため大気中濃度がほぼ一定である  $^{14}\text{CO}$  を測定することにより、間接的に水酸基ラジカルの大気動態解明の手がかりとすることができる (Mak *et al.* 1994)。

本研究の目的は AMS による大気中  $^{14}\text{CO}$  測定手法を確立することである。しかし大気中に一酸化炭素はごくわずかしかな存在しないため、AMS に必要な炭素量 1mgC を大気中一酸化炭素から得ることは大量の空気が必要となり非常に困難である。そこで同位体比既知の炭素で希釈し、AMS に必要な炭素量を調製する。

本稿では、本研究室のメタン回収装置 (森泉ら、1995) を改良して製作した大気中一酸化炭素回収・希釈装置の機能評価を模擬大気試料 (高純度窒素約 500L + 一酸化炭素 0.1ml : 以後サンプル試料) を用いておこなった。

### 2. 一酸化炭素分離・希釈装置のサンプル試料を用いた機能評価

#### 2-1 本研究の概要

本研究でおこなう一酸化炭素の炭素同位体比測定手法は大きく次の 4 段階からなり、分離・希釈装置でおこなう操作は I ~ III にあたる。

- I. MS-5A を用いた吸着・脱着により試料気体から一酸化炭素を分離する。
- II. ガスクロマトグラフィーを用いて一酸化炭素を精製する
- III. 精製した一酸化炭素を二酸化炭素に変え、同位体比既知の二酸化炭素で希釈し保存する。
- IV. 二酸化炭素をグラファイト化し、AMS をおこなう。また、二酸化炭素を測定試料として  $\delta^{13}\text{C}$  測定をおこなう。

タンデトロン加速器質量分析計による  $^{14}\text{C}$  測定に必要な約 1mgC の一酸化炭素を

得るためには、通常  $10\text{m}^3$  以上の空気試料が必要である。しかし、実際にサンプリングをして装置に導入するという事を考えると、 $10\text{m}^3$  の空気試料では持ち運びができない上に処理に膨大な時間がかかり現実的ではない。本研究では、空気試料  $1\text{m}^3$  を用いて一酸化炭素を回収し、 $1\text{mgC}$  に満たない分は希釈用の二酸化炭素を加えることとした。しかしながら希釈により  $1\text{mgC}$  が得られるといっても、測定精度を高めるために、また同位体効果を避けるためにも一酸化炭素の収率は 100%近いことが望ましい。また、試料気体中一酸化炭素以外からの炭素の混入も避けなければならない。これらから、本装置の機能評価として模擬大気を用いた一酸化炭素の収率と、サンプル試料中一酸化炭素以外からの炭素の混入（コンタミネーション）の有無、希釈による測定精度への影響の3点について検討した。

## 2-2 サンプル試料からの一酸化炭素の収率

模擬大気（高純度窒素約 500L+一酸化炭素標準ガス 0.1ml）を用いて回収量を求めたところ、 $(0.119\pm 0.002)$  mlであった。なお、回収量は定容積中での二酸化炭素の圧力を測定して決定した。収率が 100%を越えてしまう理由として考えられた高純度窒素中の不純物として存在する一酸化炭素（ブランク）を測定するため、高純度窒素のみ 500L を装置に導入し回収量を求めた結果、 $(0.034\pm 0.004)$  ml/500Lであった。これを考慮して収率を求めたところ、 $81\pm 6\%$ であった。

## 2-3 コンタミネーションの有無

一酸化炭素標準ガスを段階Ⅲの燃焼ラインを用いて二酸化炭素化した試料（試料①）、希釈に用いた二酸化炭素（試料②）、および前述の模擬大気試料から一酸化炭素（二酸化炭素）を回収し希釈用二酸化炭素で希釈した試料（試料③）の3試料を AMS で測定し、比較した。試料①、②とも  $^{14}\text{C}$  をほとんど含まないため、試料①、②を混合させたものである試料③も  $^{14}\text{C}$  をほとんど含まないはずであるが、ここに周囲の  $^{14}\text{C}$  を含む炭素が混入した場合、測定結果に大きな違いが見られる。また、高純度窒素中の一酸化炭素が  $^{14}\text{C}$  を含むものであった場合にも測定結果に大きな影響を及ぼす。測定結果（図1）をみると、試料①、②と試料③との間に大きな差は見られないことが分かる。よって、気体試料中からの一酸化炭素分離・回収における操作において、測定に影響を及ぼすような有意なコンタミネーションは見られないといえる。

## 2-4 希釈による測定精度への影響

本研究の目的の一つとして、気体試料中から回収した少ない一酸化炭素（二酸化炭素）を希釈により測定可能な試料量にすることが挙げられる。ここでは測定精度が希釈によってどの程度影響を受けるかを検討した。前述のサンプル試料中に含まれる一酸化炭素の炭素同位体比を、希釈用二酸化炭素（試料②）の同位体比と、サンプル試料から回収した一酸化炭素（二酸化炭素）を希釈用二酸化炭素で希釈した試料（試料③）の同位体比、および希釈割合（希釈比）から算出し、サンプルで用いた一酸

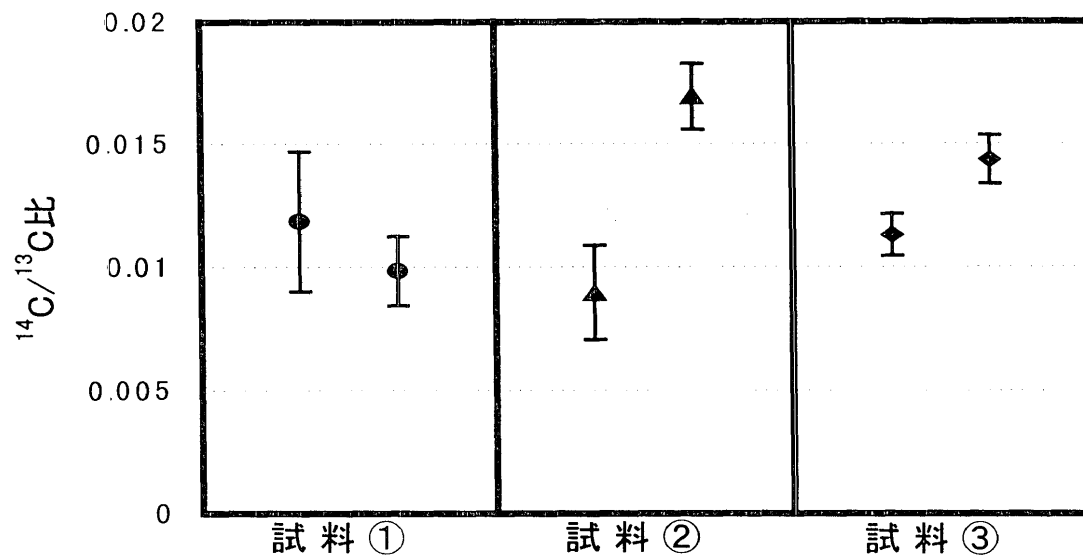


図1 試料気体の AMS 測定結果

試料①：標準 CO ガスを直接燃焼した  $\text{CO}_2$

試料②：希釈用  $\text{CO}_2$

試料③：サンプル試料（高純度窒素約 500L に標準 CO ガス 0.1ml を混合）を装置に導入し、回収した  $\text{CO}_2$  を希釈用  $\text{CO}_2$  で希釈した  $\text{CO}_2$

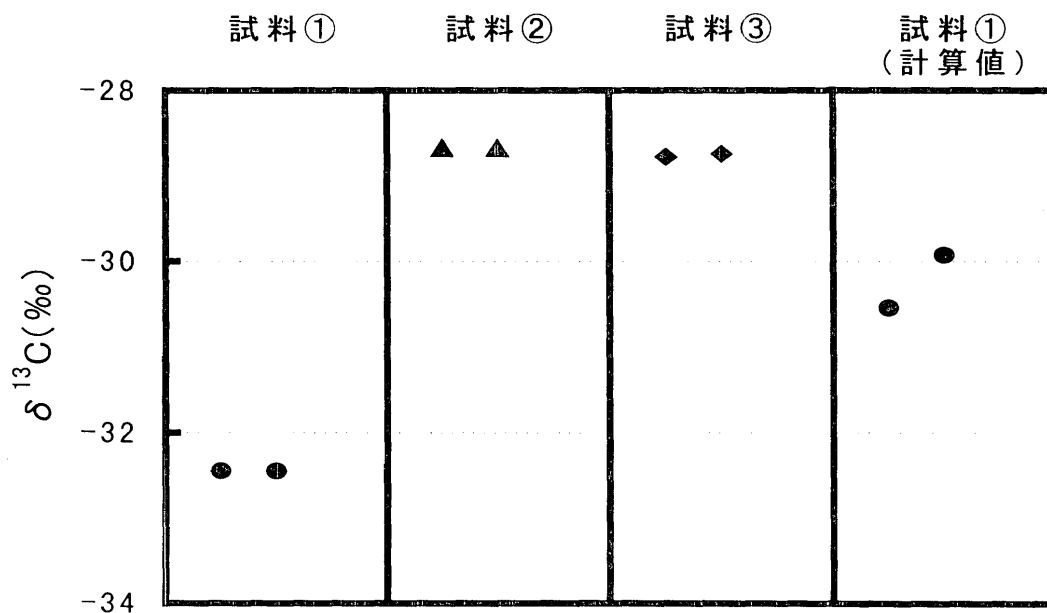


図2 試料気体の  $\delta^{13}\text{C}$  測定結果

化炭素（試料①）の同位体比と比較する。比較には  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  同位体比はどの試料もほぼ 0 であるため  $\delta^{13}\text{C}$  測定を用いた。測定結果を図 2 に示す。

測定結果を見ると、試料①の測定値と計算値には大きなずれが見られる。これは、高純度窒素中に含まれる一酸化炭素（ブランク）によるずれであると考えられる。収率の項で述べたように、サンプル試料から回収された一酸化炭素の量は約 0.12ml でそのうち約 0.04ml が高純度窒素中の一酸化炭素であったため、30%以上の不純物一酸化炭素が含まれていたことになり、測定結果から大きくずれることとなったと考えられる。したがって、高純度窒素のブランクにより、測定精度への影響を調べるに至らなかった。ブランク一酸化炭素の炭素同位体比、および存在割合を求められればそれらを考慮に入れて計算することができるであろうが、試料量が少なく  $\delta^{13}\text{C}$  分析ができないことや、収率の誤差が大きく存在割合を正確に求めることができないこともあり、今回はおこなっていない。模擬大気作成のために一酸化炭素を他の気体で希釈する場合、その気体中に含まれる一酸化炭素を取り除かなければいけないため、方法を今後検討していかなければならない。

### 3. おわりに

炭素同位体比測定を目的とした大気中一酸化炭素分離・回収装置を製作し、サンプル気体を用いて機能評価をおこない、大気から試料気体以外からの炭素の混入がないことが確かめられた。しかし収率に若干の改善の余地があることや、高純度窒素中のブランクのため希釈による同位体比測定精度への影響を評価するには至らなかったことなど不満の残る点も多い。今後の課題として、運転条件の見直しによる収率の向上、無一酸化炭素気体を用いて希釈による精度への影響を調べることなどが挙げられる。そして、本研究の目的である大気中一酸化炭素の測定、及び測定データの充実をはかり、解析に結びつけたい。

### 参考文献

- 森泉 純・永峰康一郎・飯田孝夫・池邊幸正、 大気中メタンの炭素同位体比測定とその挙動解析（Ⅱ）  
名古屋大学加速器質量分析計業績報告書（Ⅴ）、170-177（1994）
- 森泉 純・永峰康一郎・飯田孝夫・池邊幸正・中村俊夫、 大気中メタンの  $^{14}\text{C}$  同位体比測定のための試料調製 地球化学 29,99-111（1995）
- Mak, John E., Carl A. M. Brenninkmeijer and John Tamareisis, Atmospheric  $^{14}\text{CO}$  observations and their use for estimating carbon monoxide removal rates, Journal of Geophysical Research, Vol.99, No.D11, Pgs 22,915-22,922, November 20, (1994)

## The examination of atmospheric $^{14}\text{C}$ measurement techniques

Akihiko Goto , Jun Moriizumi , Takao Iida and Yukimasa Ikebe

Department of Nuclear Engineering, Nagoya University,

Chikusa, Nagoya, 464-8603, Japan

Tel.052-789-4676 Fax.052-789-3782

Atmospheric  $^{14}\text{C}$  can be used as a tracer of the global tropospheric Hydroxyl radical ( $\text{OH}\cdot$ ) concentration.  $\text{OH}\cdot$  is significantly responsible for the destruction of many trace gas species methane or carbon monoxide and so on. To collect atmospheric carbon monoxide, we assemble a preparation line by remodeling a methane preparation line. This line enriches carbon monoxide in a air sample with a volume of about  $1\text{m}^3$  by adsorption under low temperature, and separates it from the other gas components with gas chromatography. The purified carbon monoxide is finally turned to carbon dioxide through the combustion tube in this line. But  $1\text{m}^3$  air include only about 0.1ml of carbon monoxide, it is not enough to  $^{14}\text{C}$  measurement by AMS (AMS need 1mg carbon or 2ml carbon dioxide). So we dilute the carbon dioxide derived from the carbon monoxide in the air sample with the other carbon dioxide whose isotopic ratio is known.

The recovery efficiency of the carbon monoxide with this line is examined using the simulated air (standard carbon monoxide 0.1ml diluted with nitrogen 500L), and is about 80%. We ascertained that any contamination during the preparation by ambient air is little and negligible. But at present time we couldn't ascertain that whether precision of isotopic measurements is affected by dilution or not.