

封管法で微量のシュウ酸をガス化した場合のガス組成

後藤(桜井) 晶子¹⁾・南 雅代¹⁾・三村 耕一²⁾¹⁾名古屋大学 年代測定総合研究センター・²⁾名古屋大学 大学院環境学研究科

＝はじめに＝

装置や試料調製法の改良によって、様々な試料に対して ^{14}C 濃度や炭素同位体比などの測定が可能になった最近では、より詳細な議論の展開を求めて、土器付着炭化物や1年輪をさらに分画した部分など、微量試料での分析がおこなわれている。微量試料の CO_2 の試料調製では、元素分析計を用いてガス化およびガスクロマトカラムによる気体の分離をおこない、これに接続した真空ラインによって、分離した気体を回収することで、効率よく CO_2 のみを回収する方法が実用化されているが、従来の封管法を用いる場合も多い。

Minami et al.(submitted)は、封管法により様々な量のシュウ酸(HOx-II , IAEA-C8), ショ糖(IAEA-C6), 木片(IAEA-C5)のガス化をおこない、試料ガスを真空ラインで精製して得られた CO_2 回収率, $\delta^{13}\text{C}$ 値, ^{14}C 濃度に違いがあるかどうかの検討をおこなった。その結果、シュウ酸の場合は、二種類のシュウ酸のいずれにおいても、封入した試料量が約 5mg(理想炭素回収量で約 1mg)以下になると系統的に CO_2 回収率が低下し, $\delta^{13}\text{C}$ 値も変化する現象が認められた。一方、ショ糖や木片は理想炭素回収量がそれぞれ 0.3mg, 0.5mg 以下になっても回収率が大きく低下することはなかった。また、燃焼時に酸化剤として封入する酸化銅の量を変化(50mg, 500mg, 1000mg)させても, CO_2 回収率の低下との間に相関関係は認められず, 酸化銅への吸着の可能性は無視できると考えられた。元素分析計－真空ラインで同量のシュウ酸を燃焼・精製した際には、このような現象が見られないことから、封管法で微量のシュウ酸を試料調製する場合に回収率が低下する現象は、試料のシュウ酸分解物と酸化銅との化学反応, および真空閉鎖系であるという特殊な条件により生じている可能性がある。そこで、本研究では、微量のシュウ酸を封管法でガス化したときに認められた CO_2 回収率の低下の要因について考察するため、ガスクロマトグラフ(GC/TCD)により試料ガス組成を調べることを目的とする。

＝研究方法＝

9φのパイレックスガラス管中に、酸化銅 50mg とシュウ酸(HOx-II : 約 1mg, 2mg, 5mg)を量り取り、管内を真空に引いた後、約 28cm の長さに封じ切った。この後、450℃の電気炉で3時間加熱して試料をガス化した。ガラス管内で発生したガスを同定するとともにおよその量を見積もるために、燃焼後の管内の気体をガスクロマトグラフ(Shimadzu GC/TCD-2014: 名古屋大学大学院環境学研究科所有)に導入し、分析をおこなった。酸化銅を全く入れず、シュウ酸のみを約 10mg 封入して熱分解させた場合についても、同様にして気体の同定と量の見積もりをおこなった。

＝結果＝

ガスクロマトグラフで検出した H_2 , O_2 , CO , CH_4 , CO_2 のうち、シュウ酸 1mg 燃焼のガラス管からは、 CO_2 に加えて微量の H_2 と CO が同定された。一方、シュウ酸が 2mg のものでは CO_2 以外に微量の CO が、また 5mg のものでは CO_2 のみが同定され、それ以外の気体は検出限界以下で

あった. 1mg, 2mg, 5mg のシュウ酸燃焼で回収された CO_2 の量は, それぞれ約 50%, 90%, 94%であった(図1). シュウ酸の量が増加するのに伴って CO_2 回収量が増加する傾向は, 南ほか(2008)および Minami et al.(submitted)で封管法によりシュウ酸のガス化をおこなった際に認められた傾向と整合的である. 他と比較して H_2 と CO ガスの割合が多かったシュウ酸 1mg の試料でも, その量はそれぞれ約 0.3%, 0.35%程度であることから, 特にシュウ酸 1mg の場合には, 今回検出できなかった気体が合計して数十%含まれていると考えられる. シュウ酸のみ 10mg を封入したガラス管では H_2 , CO , CO_2 が検出され, その合計量は約 95%で個々の気体の体積比はおおよそ $\text{H}_2:\text{CO}:\text{CO}_2=1:1.8:3$ であった(図1).

= 考察 =

一般的にはシュウ酸が燃焼により分解すると, ギ酸(HCOOH), CO , CO_2 , H_2O が生成して, ギ酸はさらに H_2 , CO , CO_2 , H_2O に分解することが知られている. シュウ酸と同時に酸化剤として酸化銅を 50mg 封入したそれぞれのガラス管中では, シュウ酸の熱分解に加えて酸化反応が生じたと考えることができる. 本研究では, シュウ酸が 2mg および 5mg の試料では, ガラス管内の 90%以上の気体がほぼ CO_2 であることが同定された. この結果は, 封管法—真空ラインで 90%を超える CO_2 回収率が得られることと調和的である. 一方, シュウ酸が 1mg の試料ではおおよそ 60%の気体が同定できたが, 残る数十%

は今回検出した以外の気体が含まれていることが明らかになった. 1mg のシュウ酸を封管法—真空ラインで試料調製した場合の CO_2 回収率は, 試料ごとではばらつきがみられるが, 2mg, 5mg の場合と比較して減少しており, 本研究の結果と同様の傾向を示しているといえる(図1:□, ○, △).

酸化銅 50mg とともにシュウ酸 1mg あるいは 2mg を封入して 450℃で燃焼したガラス管では, ガラス管の壁に銅が蒸着する現象が認められた(図2). シュウ酸の分解によりギ酸が発生することから, 銅の蒸着は, 酸化剤として封入した酸化銅とギ酸との反応により生じたことが推測できる. 蒸着の量は目視で, 1mg のほうが 2mg の場合よりも多く, 1mg のシュウ酸を使用した場合のほうがより多くのギ酸が発生していることが示唆される. ギ酸と酸化銅の反応で水が生じることを考慮すると, 1mg のシュウ酸を用いた試料で同定できなかった気体の一部はシュウ酸の熱分解により生じたギ酸, シュウ酸の熱分解やギ酸と酸化銅の反応で生じた水蒸気等であると思われる. 1mg, 2mg のシュウ酸を試料とした場合の CO_2 回収率が 5mg のそれと比較してばらつくのは, ガラス管内の体

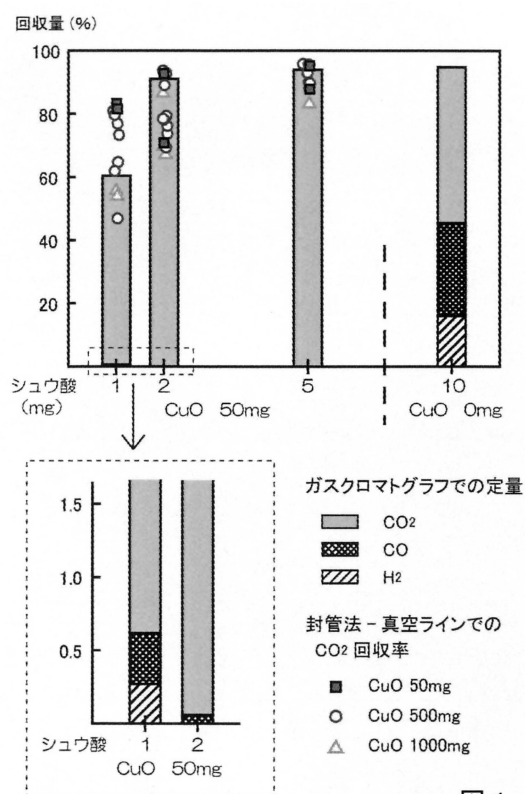


図 1

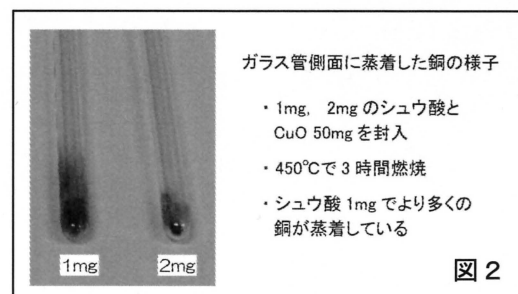


図 2

積の違い, シュウ酸の形状(粒状, 粉末状など)の違い等, ガラス管内のわずかな雰囲気の違いが, シュウ酸の分解によるギ酸の発生や酸化銅との反応に影響しているためだと考えられる. 今後, 水蒸気量の見積もりなど気体の同定と定量を進めるとともに, ガラス管内の雰囲気の違いによる生成物の変化を検討していくことが必要である.

酸化銅を全く入れなかった試料では, 50mg の酸化銅を入れた試料と比較して H_2 と CO の生成率が非常に高い. これは熱分解により発生した H_2 や CO が, ガラス管内で酸化されず残っていることを示している. さらに H_2 , CO , CO_2 の検出量の合計がほぼ 95% に達すること, 燃焼後のガラス管の壁面に水滴が付着する現象が見られることから, ギ酸は燃焼中に分解されて, ほとんど残っていないことが推測できる. 封管法—真空ラインによる CO_2 回収率は, 本研究で定量したおおよその CO_2 の量に一致しており, シュウ酸を真空閉鎖系で熱分解した際に発生する CO_2 の量は, 試料の量に関わらずほぼ一定の割合であると考えられることから, 酸化銅を入れずに封管法でガス化した場合には, 試料の量に関係なく本研究で確認されたのと同様の現象が生じていることが予想できる.

＝まとめ＝

本研究では, 微量のシュウ酸を試料にして封管法で燃焼した場合に発生する気体について, GC/TCD を用いて同定し, おおよその量を見積もった. その結果, ガラス管に酸化銅 (50mg) とともにシュウ酸を封入した場合, 試料量が 1mg, 2mg の時には CO_2 に加えてわずかな H_2 や CO が生成していることが明らかになった. また, 1mg の試料では本研究で同定可能であった H_2 , O_2 , CO , CH_4 , CO_2 以外の気体が数十% 含まれていた. シュウ酸の熱分解とガラス管の壁面への銅の蒸着から, ギ酸と水蒸気である可能性が高いが, 今後これらについての同定と定量を進めていく必要がある. シュウ酸のみを真空閉鎖系で熱分解した際には, 酸化銅をいれた場合と比べてかなりの高い比率で H_2 と CO が生成した. これらのことから, 微量のシュウ酸を試料にして封管法によりガス化をおこなった場合には, CO_2 以外に H_2 や CO が生成して CO_2 回収率が低下するほか, 特異的な雰囲気下でギ酸や水蒸気が大量に生成している可能性が考えられる.

＝謝辞＝

名古屋大学大学院環境学研究科の大森貴之氏には, 本研究を進めるにあたって, 発生する各ガスの状態変化等についての有益な助言をいただきました. 深くお礼を申し上げます.

＝引用文献＝

南 雅代・太田友子・大森貴之・中村俊夫 (2008) 試料燃焼—二酸化炭素精製における炭素同位体比分別—封管法と元素分析計による試料調製の違い—. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, XIX, 160-168.

Masayo Minami, Akiko S. Goto, Takayuki Omori, Tomoko Ohta and Toshio Nakamura
Comparison of $\delta^{13}C$ and ^{14}C activities between closed tube- and elemental analyzer-combusted CO_2 samples, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., (submitted)

Gas composition of a small amount of oxalic acid combusted in closed-tube system

Akiko S. Goto¹⁾ · Masayo Minami¹⁾ · Kouichi Mimura²⁾

¹⁾ Center for Chronological Research, Nagoya University

²⁾ Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University

The closed tube-combustion method is still a popular sample purification system for ^{14}C and $\delta^{13}\text{C}$ analysis though the NC elemental analyzer system is used for efficient analysis of them. Minami et al. (submitted) suggested that the carbon yield of oxalic acid tends to decrease in the closed tube-combustion method with falling amount of sample, and that the low carbon yield affects the ^{14}C content and $\delta^{13}\text{C}$ values. In this study, we analyzed gas compositions of a small amount of oxalic acid combusted in the closed-tube by gas chromatography to clarify the factor of decreasing carbon yield.

1mg, 2mg and 5mg of oxalic acids were combusted with 50mg CuO at 450°C, and the extracted gases were analyzed by Gas Chromatograph (Shimadzu GC/TCD-2014) at Nagoya University. Three kinds of gasses H_2 , CO, and CO_2 were detected from 1mg oxalic acid combustion, though H_2 and CO volumes were very smaller than CO_2 . The total volume of detected gases is about 60%, and its low yield indicates an existence of the other gas with about dozens percent. On the other hand, the sample gases of 2mg and 5mg oxalic acids show high gas yields, composing of mainly CO_2 , except for negligible amount of CO in 2mg sample. The gas of 10mg oxalic acid, combusted without CuO, contains considerable percentage of H_2 and CO together with CO_2 , compared with the samples combusted with CuO. The gases of H_2 and CO, which are extracted due to imperfect combustion of oxalic acid, could block CO_2 formation from oxalic acid. This study indicates that the amount of extracted CO_2 is probably controlled by a quantity of formic acid and water extracted together, which might be occur in a closed-tube under strange condition of very low pressure.