

グラファイト生成と炭素同位体比変動
-鉄触媒とサルフィックス処理の効果-
Graphite formation and carbon-isotopic fractionation
- Function of iron-powder catalyst and effect on fractionation by Sulfix treatment -

中村俊夫¹・太田友子¹
Toshio Nakamura¹and Tomoko Ohta¹

¹名古屋大学年代測定総合研究センター

¹Center for Chronological Research, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8602 Japan

*Corresponding author. E-mail:nakamura@nendai.nagoya-u.ac.jp

Abstract

For AMS ¹⁴C dating, carbonaceous materials are combusted to carbon dioxide (CO₂), and the CO₂ is reduced to graphite by hydrogen in the presence of iron powder catalyst. This CO₂ reduction to graphite is sometimes not successful, because of disturbance from the presence of halogen and sulfur oxides. To overcome this effect, halogen and sulfur oxides are removed from CO₂ by a treatment with Sulfix. To investigate any changes in carbon isotope ratios of graphite produced by the additional Sulfix treatment, we conducted a test treatment on CO₂ produced from both dead oxalic acid and NBS oxalic acid (HOxII ¹⁴C standard). The results suggested that no detectable effect was observed in carbon isotope ratios caused by the Sulfix treatment. If the sample CO₂ is enough (>1.6mg), the carbon isotope ratios are not affected by the presence of the Sulfix treatment.

Keywords: Sulfix, graphitization, carbon isotopic fractionation, carbon isotope ratio

キーワード: サルフィックス、グラファイト生成、炭素同位体分別、炭素同位体比

1. はじめに

加速器質量分析 (AMS) による ¹⁴C 測定では、現状ではほとんどの場合グラファイトが用いられる。二酸化炭素を試料とするガスイオン源の開発が進められており、順次測定する試料間のメモリー効果、コストなどの問題点が解決されれば、簡便な方法として利用が拡大する可能性が高い。しかし、現状では、グラファイトターゲットの利用が主流となっている。このグラファイト合成方法には主として2つの方法がある。試料から抽出された二酸化炭素に対して、通常利用されている鉄触媒による水素還元法 (Kitagawa et al.1993)、そして鉄触媒による線状亜鉛還元法 (Slota et al. 1987) である。通常は、もっぱら前者の反応でグラファイトが作成されることが多い。石英管に、適量の鉄粉を入れ、次に試料の二酸化炭素と適量の水素ガスを入れ、鉄粉の箇所を 650°C 前後で 6 時間程度加熱すると、鉄粉の表面にグラファイトが成長する。

炭素を含む試料を燃焼して得たガスから二酸化炭素を精製して回収する際には、すなわち、炭素

試料がイオウを含む可能性がある場合には、燃焼過程で生成されたイオウ酸化物を除去するために、*n*-ペンタンの融点 (-129.7°C) で二酸化炭素は気化するが二酸化硫黄は固体のままであることを利用して二酸化炭素と二酸化硫黄を分離する。こうして得た二酸化炭素に対する鉄触媒水素還元法によるグラファイト作成では、二酸化炭素ガス中にイオウ酸化物やハロゲン化合物がわずかにでも残留している場合には、鉄粉の触媒作用が阻害されてグラファイトが合成されないことがある。グラファイトが合成されない時には、鉄粉は固結した状態になる。これ以上いくら長時間加熱してもグラファイトは生成されない。そこで、この固まった鉄粉を何らかの方法で、再度細かくして表面積を増やしてやり加熱することで、グラファイトが成長を始めることがある。このようにしてやっと生成したグラファイトは試料の正確な年代測定に使用可能なのか。また、試料から抽出した二酸化炭素が残っておれば、この二酸化炭素から不純物であるイオウ酸化物やハロゲン化合物をサルフィックスを用いて除去した後、再度、グラファイト合成を試みるができる。サルフィックス処理では、この処理の過程で、二酸化炭素に作用して、合成されるグラファイトの炭素同位体比 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比) に影響を及ぼすことが懸念されている。

以上のようなグラファイト作成における問題点を検討したのでその結果を報告する。

2. 実験

合成されるグラファイトの炭素同位体比にサルフィックス処理が及ぼす効果を見るために、 ^{14}C を含まないシュウ酸試料 (dead シュウ酸、キシダ化学 (株) 試薬(57952))、および ^{14}C 年代測定の標準体として用いられているシュウ酸 (NIST-SRM-4990C (NBS-New or HoxII と呼称)、米国国立標準技術研究所が提供) から抽出した二酸化炭素を用いた。試料燃焼ガスから二酸化炭素を精製して回収する際に、回収容器である外径 6mm、長さ 250mm のパイレックス管に約 40mg (2, 3 粒に相当する) のサルフィックス (Sulfix, ハロゲン、イオウ酸化物除去剤、8-20mesh、有機元素分析用、キシダ化学 (株) 試薬(200-74302)) を入れておき、精製した二酸化炭素を導入して封じきる。この二酸化炭素からグラファイトを製作する直前に、サルフィックスの箇所を 400°C で 1 時間加熱して、二酸化炭素中に微量に存在する可能性のあるハロゲン、イオウ酸化物をサルフィックスに固定して除去した。

こうして、dead シュウ酸および NBS-new シュウ酸から調製したそれぞれ 10 個の二酸化炭素試料 (それぞれ炭素にして約 1.6-1.7mg) のうちの 5 個にサルフィックス処理を行い、処理を行っていない 5 個の試料と比較した。それぞれの二酸化炭素試料からグラファイトを合成して、名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計 (HVEE, model-4130 AMS) を用いて炭素同位体比 ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) の測定を行った。両シュウ酸試料の ^{14}C 濃度測定結果については、炭素同位体分別の補正が施されている。また、NBS-new シュウ酸については ^{14}C ブランクの補正が施されているが、dead シュウ酸については ^{14}C ブランクが補正されていない生の測定値である。

3. 結果および考察

3. 1 サルフィックス処理の効果

dead シュウ酸についての結果を Fig. 1、NBS-new シュウ酸についての結果を Fig. 2 に示す。dead シュウ酸および NBS-new シュウ酸から製作したグラファイトから得られる ^{14}C 濃度および $\delta^{13}\text{C}$ 値は、サルフィックス処理の有無にかかわらず、誤差範囲で一致する値を示すことが判った。従って、炭素で 1.6-1.7mg の二酸化炭素試料を用いる場合には、サルフィックス処理による炭素同位体比

の変動は無視できることが示された。すなわち、炭素で 1.6~1.7mg の二酸化炭素試料の ^{14}C 年代(濃度)測定を行う場合、サルフィックス処理をしても、処理をしなかった場合と同じような ^{14}C 年代(濃度)を得ることができる。従って、二酸化炭素中にハロゲンやイオウ酸化物の残留がありグラファイトの製作に支障が出る可能性がある場合には、サルフィックス処理を行ってハロゲンやイオウ酸化物を除去して製作したグラファイトを用いて ^{14}C 年代(濃度)測定を行った方が良いという結論が得られた。二酸化炭素の量が相対的に少ない場合には、改めて確かめる必要がある。

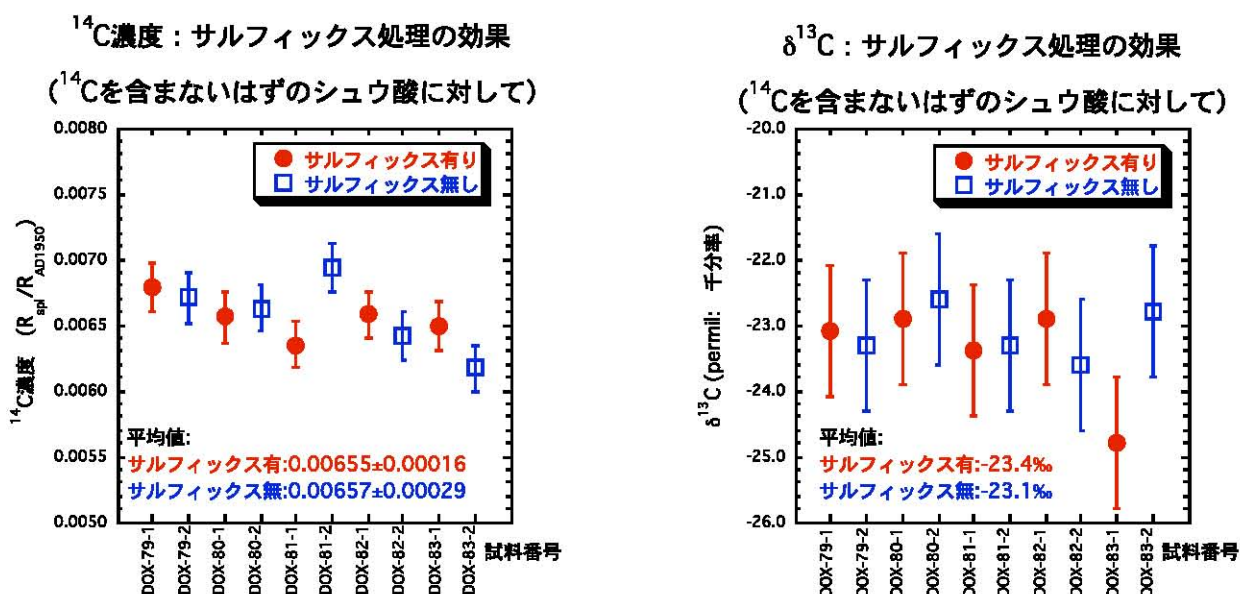


Fig.1 ^{14}C を含まないはずのシュウ酸から抽出された CO_2 に対するサルフィックス処理の効果 左図： ^{14}C 濃度、右図： $\delta^{13}\text{C}$ 値

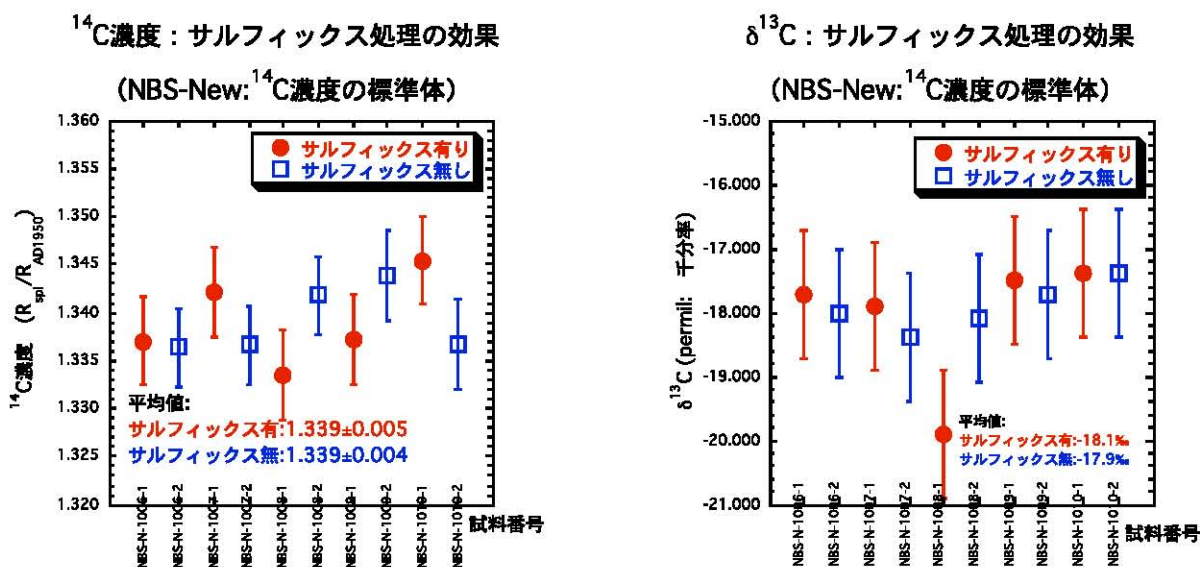


Fig.2 ^{14}C 濃度標準体である NBS-new シュウ酸から抽出された CO_2 に対するサルフィックス処理の効果 左図： ^{14}C 濃度、右図： $\delta^{13}\text{C}$ 値

3. 2 鉄触媒の表面積を増やした場合の効果

通常のグラファイト作成では、サルフィックス処理は行わない。グラファイトがうまく製作できないときには、残しておいた二酸化炭素についてサルフィックス処理を行ってグラファイトの製作を再度やり直すことになる。しかし、元々の試料が少なく、グラファイトの製作をやり直すことができない場合には、その試料の ^{14}C 測定は諦めなければならないのか。

表1 グラファイト合成を繰り返した際の ^{14}C 年代 (炭素同位体分別補正済) および $\delta^{13}\text{C}$ 値

Target No.	試料材料	調製順番	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	^{14}C age (BP, $\pm 1\sigma$)	Lab. Code No.
Fe-5405*	炭化コムギ	1 st	-76 \pm 1	324 \pm 60	8694
Fe-5564*	海成粘土層中の木片	1 st	-29 \pm 1	5218 \pm 43	8864
Fe-5584		2 nd	-29 \pm 1	5243 \pm 44	8866
Fe-5600*	人の髪の毛	1 st	-24 \pm 1	-633 \pm 29	9389
Fe-5624		2 nd	-17 \pm 1	-683 \pm 22	9167
Fe-5562*	木片	1 st	-51 \pm 1	1316 \pm 37	9387
Fe-5582*		2 nd	-68 \pm 1	1340 \pm 44	9388
Fe-5910		3 rd	-27 \pm 1	1285 \pm 25	9938
Fe-5822*	炭化木材	1 st	-31 \pm 1	672 \pm 21	9712
Fe-5838		2 nd	-28 \pm 1	656 \pm 21	9705
Fe-6854*	炭酸カルシウム	1 st	-6.9 \pm 1	11935 \pm 89	13162
Fe-6917		2 nd	-7.8 \pm 1	11838 \pm 33	12743
Fe-7701*	樹木根	1 st	-27.0 \pm 1	4690 \pm 35	14699
Fe-7778		2 nd	-25.2 \pm 1	4645 \pm 32	14847
Fe-7784*	土器付着炭化物	1 st	-53.4 \pm 1	6228 \pm 89	14931
Fe-7961*	堆積物中の木片	1 st	-31.1 \pm 1	4809 \pm 40	15361
Fe-8019		2 nd	-29.2 \pm 1	4815 \pm 29	15210
Fe-7966*	堆積物中の植物片	1 st	-26.3 \pm 1	4776 \pm 54	15366
Fe-8018		2 nd	-24.7 \pm 1	4761 \pm 40	15360
Fe-8306	古代鉄器	1 st	-40.5 \pm 1	1794 \pm 44	16149
Fe-8296*	遺跡出土の種子	1 st	-23.6 \pm 1	4142 \pm 33	16512
Fe-8360		2 nd	-24.9 \pm 1	4135 \pm 32	16509

注) target no.に付けた*印は、本文中で説明した、鉄粉を潰すことによりようやく成長したグラファイトを指す。

グラファイト製作がうまくいかない場合を見ると、触媒作用をするはずの鉄粉が固結していることが多い。鉄粉の表面がハロゲンやイオウ酸化物と反応して固結し、触媒作用の機能を失うことが考えられる。そこで、固結した鉄粉を砕いて新鮮な鉄の表面を出してやるとグラファイトが生成されるかも知れない。その様な発想で、固結した鉄粉を砕く実験を行った。グラファイト作成の石英管容器は二重構造になっている。外径6mm、長さ10mmの石英のカップに鉄粉を測り取って入れ、それを外径9mm、長さ350mmの石英管に入れてグラファイトの作成を行う。そこで、固結した鉄粉を小さなカップと外側の容器の間に誘導し、固結した鉄粉を小さなカップで叩いて再び細粉にす

る。こうして再度加熱すると、グラファイトが成長することがある。もちろん、グラファイトが生成しないこともあり、著者等の経験によると1:2で生成しない場合が多い。他に代替えの試料が無い場合には、死中に活を得る心地になる。

しかし、こうして得たグラファイトには、サルフィックス処理の場合とは異なり、炭素同位体比分析結果が異常値を示す場合が多い。表1に、グラファイト合成が出来なかった時に、サルフィックス処理をして得たグラファイトを炭素同位体測定した結果と、上述のように固結した鉄粉を潰して製作したグラファイトを測定した結果とを比較して示す。*印が付いたものが後者の場合で、無印のものがサルフィックス処理をして得たグラファイトにあたる。両者で $\delta^{13}\text{C}$ を比較すると、固結した鉄粉を潰して製作したグラファイトは、 $\delta^{13}\text{C}$ 値が相対的に低い値を示すことが多い。極端な場合には、-76‰ (Fe-5405)、-53‰ (Fe-7784)と異常に低い値を示す。上記の2点については、サルフィックス処理をして得たグラファイトの測定値が無いため比較できないが、-50‰以下の $\delta^{13}\text{C}$ 値を示す試料は、極めて限られている。天然のメタン起源の有機物などが考えられる。通常の試料では、-30‰よりも高い値を示すはずである。このようなことから、 $\delta^{13}\text{C}$ 値が相対的に低い値を示すことはグラファイト生成時の炭素同位体分別によるものと考えられる。一方、それぞれのグラファイトについて測定して得た $\delta^{13}\text{C}$ を用いて、それぞれの ^{14}C 濃度に炭素同位体分別の補正(中村2003)を行って得たconventional ^{14}C 年代は、互いに誤差範囲内で一致していることが多い(表1)。

このように、固結した鉄粉を潰して製作したグラファイトについては、測定で得られた $\delta^{13}\text{C}$ 値は信頼できないが、炭素同位体分別の補正は有効であり、炭素同位体分別の補正が施されたconventional ^{14}C 年代は信頼できそうな値を示すことが判った。この測定値は、詳細な議論には使えないが、少なくとも、参考値として使用することができることが明らかとなった。

4. まとめ

炭素を含有する ^{14}C 測定用の試料から二酸化炭素を抽出して、鉄触媒による水素還元法によりグラファイトを製作する過程で、二酸化炭素中にハロゲンやイオウ酸化物が残留していると、グラファイトが生成しないことがある。そこで、サルフィックス処理を行って、二酸化炭素中の不純ガスであるハロゲンやイオウ酸化物を除去する。この場合に、サルフィックスの作用により、生成されるグラファイトの炭素同位体比に変化が現れることの有無を調べるために、 ^{14}C を含まないdead シュウ酸と ^{14}C を天然試料程度に多く含むNBS-new シュウ酸を用いてサルフィックス処理の試験を行った。その結果、炭素試料から造られる二酸化炭素が炭素で1.6mg程度の場合には、サルフィックス処理の有る無しは生成されるグラファイトの炭素同位体比には影響を及ぼさないことが示された。安心してサルフィックス処理を行っても良いということである。

一方、通常の処理でグラファイトが生成できない場合で、しかもさらにサルフィックス処理を行うための二酸化炭素の量が不足する場合には、固結した鉄粉を潰してグラファイト作成を試みる。こうして製作できたグラファイトについては、測定で得られた炭素同位体比をみると、 $\delta^{13}\text{C}$ 値は信頼できないが、 ^{14}C 年代は信頼できそうな値を示すことが判った。すなわち、炭素同位体分別の補正は有効に働く。この測定値は、詳細な議論には使えないが、少なくとも、参考値として利用することができることが明らかとなった。

参考文献

- Kitagawa, H., Masuzawa, T., Nakamura, T. and Matsumoto, E. (1993) A batch preparation method of graphite targets with low background for AMS ^{14}C measurements. *Radiocarbon*, 35 (2), 295-300.
- 中村俊夫, “加速器質量分析(AMS)による環境中およびトレーサ放射性同位体の高感度測定”
Radioisotopes, 52,145(2003).
- Slota, P.J., Jull, A.J.T., Linik, T.W. and Toolin, L.J. (1987) Preparation of small samples for C-14 accelerator targets by catalytic reduction of CO. *Radiocarbon* 29(3), 355-363