

段階的加熱を用いた ^{14}C 試料調製

^{14}C sample preparation with stepwise heating

南 雅代・宮田佳樹・中村俊夫

Masayo Minami, Yoshiki Miyata, Toshio Nakamura

名古屋大学年代測定総合研究センター

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

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

Abstract

The effects of stepwise heating of sample, addition of not only CuO but also Cu and Ag in a sealed tube on sample combustion, and use of a *n*-pentane/liq.N₂ trap and/or a Sulfix[®] reagent on sample CO₂ purification upon sample graphitization, ^{14}C ages and $\delta^{13}\text{C}$ values were investigated. The sample used is a filter made from PES including sulfur. The sample combustion by stepwise heating was more effective in complete conversion of carbon in samples to CO₂, and the addition of Cu and Ag on sample combustion was effective in removal of sulfur contained in sample. Furthermore, the treatment of sample CO₂ using a Sulfix[®] reagent became worse the measurement precision of ^{14}C and $\delta^{13}\text{C}$ values probably due to isotopic fractionation during reaction of sample CO₂ with Sulfix[®]. From the results, the best sample preparation method for ^{14}C ages and $\delta^{13}\text{C}$ analysis could be that a sample is combusted with CuO, Cu and Ag by stepwise heating. Purification of CO₂ extracted from the sample using *n*-pentane/liq.N₂ trap could not be needed in this preparation method.

Keywords: Stepwise heating; ^{14}C age ; $\delta^{13}\text{C}$; Graphitization; Sulfix reagent

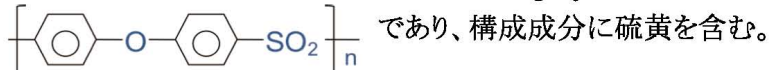
キーワード: 段階的加熱; ^{14}C 年代; 炭素安定同位体比; グラファイト化; サルフィックス試薬

はじめに

高精度・高確度な ^{14}C 年代測定を行なうためには、良好な試料グラファイトを作成し、安定した十分な強度の測定ビームを得る必要がある。試料グラファイトは、試料 CO₂ を鉄粉上で水素還元して得るが、試料 CO₂ の分離が不十分で不純分が混入していると、グラファイトが生成されなかったり、良好なグラファイトが得られないことがある。特に硫黄成分が混入していると、グラファイト生成が阻害されるため、CO₂ 精製の際、完全に硫黄成分を除去することが重要である。試料ガスから硫黄成分を除去するには、*n*-ペンタン/液体窒素の寒剤を用いる方法が一般的に用いられる。この方法は、*n*-ペンタンの融点が約-130°Cであり、その温度において硫黄成分はトラップされているが、CO₂ は気体になることを利用したものである。この *n*-ペンタン/液体窒素の寒剤を用いる方法は有用であるが、ペンタンが有毒物質である上に、試料中の含有硫黄成分が多い場合、完全に硫黄成分を除去するのが難しいことがある。このように、硫黄成分を完全に除去しきれないと予想される試料の場合、本センターにおいては、ハロゲン・硫黄酸化物の除去剤である Sulfix[®] 試薬 (酸化銀と酸化コバルトの混合物: キンダ化学 8~20 mesh) を用いて硫黄成分の除去を行なっている。しかし、中島ほか(2004)は、Sulfix の添加量が増加すると、 $\delta^{13}\text{C}$ の値が減少する傾向があると報告しており、南ほか(2008)においても、回収炭素量が 1 mg より少なくなると、Sulfix[®] による影響が現れてくると報告している。本センターに

においては、0.1 mg 程度の微量炭素量での高精度 ^{14}C 測定を目指しており(南・中村, 2010)、特に微量炭素試料分析に際しては、Sulfix[®]試薬を用いずに良好なグラファイトを生成することが重要であると考えられる。

上述したペンタン/液体窒素トラップ、Sulfix[®]を用いる方法の他、試料ガスから硫黄成分を除去する方法として、石英管に試料を真空封管して加熱・ガス化する際、酸化銅の他に銀線と還元銅を添加し、段階的加熱を行なう方法がある。この方法は、試料を段階的にゆっくりと加熱することによって、試料に含有する硫黄と銀を反応させ、硫化銀として除去しつつ、試料中の炭素を完全に CO_2 にするものである。そこで、本研究においては、通常の試料加熱ならびに *n*-ペンタン/液体窒素トラップのみによる CO_2 精製では、グラファイトができなかった試料にこの段階的加熱法を適用し、グラファイトが生成するかどうかを調べた。用いた試料は、限外ろ過に用いる遠沈管(Vivaspin[™]6, 30kD MWCO)のフィルターであり、ポリエーテルサルホン(polyethersulfom: PES)からなる。PES の構造式は



実験方法

PES 試料約 5 mg と酸化銅(CuO)約 50 mg を石英管に封入し、段階的加熱あるいは通常の一気加熱方法によって試料をガス化、ならびに、試料と CuO、還元銅(Cu)、銀線(Ag)を石英管に封入し、段階加熱あるいは通常加熱方法によって試料をガス化、の 2 つの実験条件を設定した。段階的加熱は、3 時間かけて 600℃まで温度上昇、600℃で 2 時間保持、その後 2 時間かけて 900℃まで温度上昇、900℃で 3 時間保持、という条件で、通常加熱法は、一気に 900℃まで温度上昇、900℃で 4 時間保持、その後 8 時間かけて室温に戻すという条件を用いた。また、それぞれ得られた試料ガスに対して、エタノール/液体窒素トラップの後ペンタン/液体窒素トラップを実施、ならびに、エタノール/液体窒素トラップのみ実施、の計 8 実験条件を試みた。得られた CO_2 は ^{14}C 測定用と $\delta^{13}\text{C}$ 測定用に分割し、 ^{14}C 測定用 CO_2 に対しては水素還元法によりグラファイト化を行なった。また、グラファイトが生成しなかった CO_2 試料ガスに関しては、 CO_2 捕集管に Sulfix[®]試薬を 30~40 mg 程度加え、380℃で 1 時間程度反応させた後、グラファイト化を行なった。生成したグラファイトはアルミニウム製のターゲットに詰め、名古屋大学年代測定総合研究センターの加速器質量分析計(HVEE)によって ^{14}C 年代測定を行った。なお、 ^{14}C 測定結果は AMS で測定した $\delta^{13}\text{C}$ 値を用いて同位体分別補正をおこなった conventional ^{14}C 年代で示した。また、 $\delta^{13}\text{C}$ 測定用に分取した CO_2 を安定同位体比質量分析計(IR-MS: Finnigan MAT-252)に導入し、 $\delta^{13}\text{C}$ 値を測定した。

分析結果

表 1 に、それぞれの実験条件(表中の条件①から⑧)で、グラファイトが生成したか否かかどうかを○、×で示す。従来行なっている“CuO のみで一気加熱”の場合(条件⑤)は、ペンタントラップを実施してもグラファイトが生成しないが、CuO のみでも段階的加熱を行なうと(条件①)、グラファイトが生成することがわかる。また、CuO+Cu+Ag を添加した場合は、段階的加熱(条件②)、一気加熱(条件⑥)いずれの場合もグラファイトが生成している。特に“CuO+Cu+Ag で段階的加熱”の場合(条件④)、ペンタントラップを実施しなくてもグラファイトが生成している。このことから、段階的加熱よりは、Cu+Ag を加えることによって、試料中の硫黄分が効果的に除去されていることがわかる。しかし、Cu+Ag を加えても、一気加熱の場合(条件⑧)は、ペンタン/液体窒素トラップを実施しないとグラファイトが生成しないことから、段階的加熱を行なったほうが、試料中の硫黄分と Ag が効率的に反応し、硫黄分が完全に除去されると示唆される。

PES 試料の conventional ^{14}C 年代 および $\delta^{13}\text{C}$ 値を表 2、図 1(a)(b)に示す。なお、表 1 の条件③⑤⑦⑧においてはグラファイトが生成しなかったため、試料 CO_2 に Sulfix[®]処理を行なって、グラファイトを生成した(図 1 中の黒塗りプロット)。

Table 1. Sample graphite formation at several experimental conditions

表1 いくつかの試料調製条件におけるグラファイトの状態

	ペンダントラップ	CuOのみ		CuO+Cu+Ag	
段階的加熱	有り	①	○	②	○
	無し	③	×	④	○
通常加熱	有り	⑤	×	⑥	○
	無し	⑦	×	⑧	×

Table 2. ^{14}C and $\delta^{13}\text{C}$ values for PES samples

表2 PES試料の ^{14}C および $\delta^{13}\text{C}$ 値

Experimental condition ¹⁾	^{14}C age ²⁾ (BP)	Lab. Code # (NUTA2-)	$^{12}\text{C}^{3+}$ beam ³⁾ Intensity(nA)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	
				by AMS ⁴⁾	by IR-MS ⁵⁾
Stepwise heating	①	15393	232	-26.5	-26.3
	②	15394	228	-26.5	—
	② Suffix [®]	15811	200	-26.4	—
	③	15813	210	-26.6	—
Normal heating	④	15810	210	-26.2	-26.1
	⑤ Suffix [®]	15815	207	-26.0	-26.3
	⑥	15395	224	-27.1	-26.3
	⑥	15812	198	-26.8	—
	⑦ Suffix [®]	15378	177	-27.5	-26.2
	⑦ Suffix [®]	15380	241	-24.9	—
	⑧ Suffix [®]	15816	220	-24.8	-26.2

1) 実験条件は表1の①～⑧に対応。 2) ^{14}C 年代の誤差は1 σ 。 3) 3回目の測定時のビーム強度。 4) タンデントロン加速器質量計による測定値。 5) MAT252による測定値。

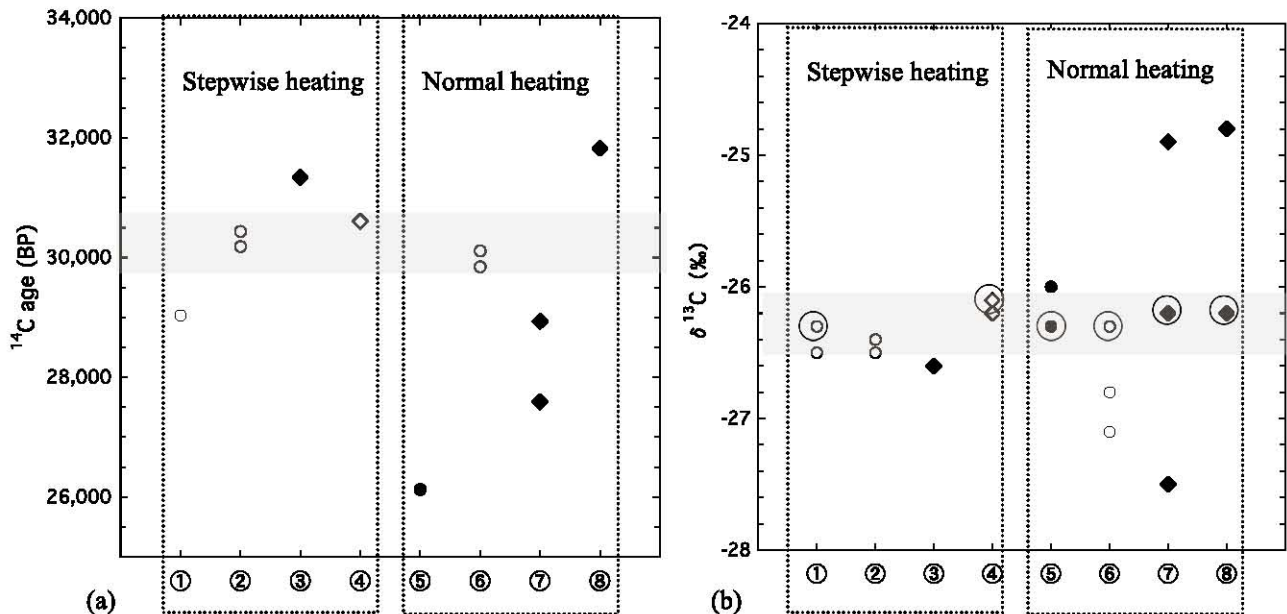


Figure 1. (a) ^{14}C ages for PES samples; (b) $\delta^{13}\text{C}$ values for PES samples

図1 (a) PES試料の ^{14}C 年代値 (b) PES試料の $\delta^{13}\text{C}$ 値

丸印はペンタン/液体窒素トラップ実施、菱形はペンタン/液体窒素トラップを実施しなかった試料；黒塗りは、Suffix[®]試薬を加えてグラファイトを作成した試料；①③⑤⑦はCuOのみ、②④⑥⑧はCuO+Cu+Agを添加して加熱した試料；(b)中の丸で囲ったプロットは、IR-MSによる測定値。

段階的加熱をした②(CuOのみ、ペンタン/液体窒素トラップ実施)、④(CuO+Cu+Ag、ペンタン/液体窒素トラップ無し)の場合は、問題なくグラファイトが生成し、ほぼ一致する ^{14}C 年代、 $\delta^{13}\text{C}$ 値が得られたことから、いずれの方法においても信頼性の高い年代値が得られると考えられる。一方、Sulfix®処理を実施した試料は、 ^{14}C 年代、 $\delta^{13}\text{C}$ 値ともに値がばらつく傾向が見られ、Sulfix®処理後の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、Sulfix®処理前の $\delta^{13}\text{C}$ 値(図1(b)中の丸で囲んだプロット)よりばらつきが大きい。これは、前者がAMSによる測定値であるのに対し、後者がIR-MSにより、誤差 $\pm 0.1\%$ 程度で測定された値であるためとも考えられるが、いずれの試料も十分な $^{12}\text{C}^{3+}$ ビーム強度が得られたことから(表2)、AMSによる $\delta^{13}\text{C}$ 値もそれほど誤差は大きくないと考えられ、Sulfix®処理後の $\delta^{13}\text{C}$ 値の方がばらつく傾向にあるのは確かであると言える。 ^{14}C 年代に関しても、やはりSulfix®処理を行なった場合に、値がばらつく傾向が見られた(図1(a))。しかし、段階的加熱を行なった場合は、Sulfix®処理前後の $\delta^{13}\text{C}$ 値にそれほど差が見られず、 ^{14}C 年代に関してもほぼ一定の値をとる傾向が見られる。このことから、段階的加熱を行なった方が試料中の炭素がより完全に CO_2 になりやすく、不純物ガスが少なかったと考えることができる。もし回収した試料 CO_2 中の炭素が完全に CO_2 になっておらず、一部の炭素が硫黄等と結合した状態になっていたとすると、Sulfix®処理を行なうと、炭素の一部がSulfix®に吸着されることになり、同位体比分別が生じる。その際、 ^{12}C 、 ^{13}C 、 ^{14}C 間に質量だけに依存した分別が生じた場合は ^{14}C 年代値に影響は現れないと考えられるが、図1(a)より、Sulfix®処理をした試料の ^{14}C 年代がばらつく傾向が見られることから、単純に質量依存の同位体比分別ではないことが示唆される。以上の結果から、試料燃焼の際に段階的加熱を行なって試料中の炭素を完全に CO_2 にすること、Cu、Ag添加により、含まれる硫黄分等の不純物をできるだけ試料ガス中から除去しておくこと、が良好なグラファイト生成、高精度 ^{14}C 年代、 $\delta^{13}\text{C}$ 測定のために有効であることが明らかになった。しかし、Cu、Ag添加により汚染の可能性が増すため、注意が必要であると考えられる。

謝 辞

名古屋大学年代測定総合研究センターの太田友子氏、西田真砂美氏、名古屋大学大学院環境学研究科の坂田 健氏には試料調製においてお世話になりました。ここに記して厚くお礼申し上げます。本研究の一部は科学研究費補助金(挑戦的萌芽研究 No.21654070)の助成を受けて行われました。

参考文献

- 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.
- 南 雅代・中村俊夫 (2010) 少量炭素試料のAMS ^{14}C 分析に向けて。名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, XXI, 316-323.
- 中島賢邦・和田秀樹・松崎浩之・鈴木 款 (2004) *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* 52, 339-346..

日本語要旨

試料燃焼の過程において、通常の加熱法ではなく段階的加熱を実施した場合、酸化銅だけでなく銀線と還元銅を添加した場合、あるいは、試料 CO_2 の精製の過程において、ペンタン/液体窒素トラップやSulfix®試薬による処理を行なった場合に、それぞれ試料のグラファイト生成の状態、得られる ^{14}C 年代、 $\delta^{13}\text{C}$ 値がどうなるかを調べた。用いた試料は硫黄を構成成分とするPESフィルターである。その結果、段階的加熱による試料燃焼法は試料中の炭素を完全に CO_2 にするのに効果的であること、試料燃焼時のCu、Ag添加は、試料中の硫黄分を除去するのに効果的であること、Sulfix®処理を行なうと、得られる ^{14}C 年代、 $\delta^{13}\text{C}$ 値の精度が低くなる可能性があること、が明らかになった。以上の結果から、試料にCuO、Cu、Agを加えて真空封管し、段階的加熱によって試料燃焼を行う方法が信頼性のある ^{14}C 年代、 $\delta^{13}\text{C}$ 値を得るのに最も有効と考えられる。この方法においては、 CO_2 精製時のペンタン/液体窒素トラップは必要ないと考えられる。