

水試料の ^{14}C 比較プログラム (RICE-W) –沈殿法の検討–
RICE-W (Radiocarbon Intercomparison on Chemical Experiments, Water series) program:
an examination of the precipitation method

南 雅代^{1*}・高橋 浩²・荒巻能史³・國分(齋藤)陽子⁴・伊藤 茂⁵・中村俊夫¹
Masayo Minami^{1*}, Hiroshi A. Takahashi², Takafumi Aramaki³, Yoko Saito-Kokubu⁴,
Shigeru Itoh⁵, Toshio Nakamura¹

¹名古屋大学年代測定総合研究センター・²産業技術総合研究所・³国立環境研究所

⁴日本原子力研究開発機構 東濃地科学センター・⁵パレオ・ラボ AMS 年代測定施設

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

² Geological survey of Japan, AIST, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

³ National Institute for Environmental Studies, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, Japan

⁴ Tono Geoscience Center, JAEA, Toki, Gifu 509-5102, Japan

⁵ AMS Dating group, Paleo Labo Co., Ltd., Gunma 376-0144, Japan

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

Abstract

We have started a Radiocarbon Intercomparison on Chemical Experiments, Water series (RICE-W) program to examine whether carbon isotopic fractionation and carbon contamination occur or not on ^{14}C analysis of dissolved inorganic carbon (DIC) in water by different sample preparation and storage methods. Eight water samples of four kinds (surface seawater, ground water, hot spring water, and sodium bicarbonate solution) have already analyzed by six AMS laboratories in Japan, and the results obtained are gradually being published. Here, we report the progress of RICE-W program briefly, and then give consideration to the result using the precipitation method, by which DIC is precipitated into SrCO_3 or BaCO_3 , and then oxidized with H_3PO_4 to extract CO_2 .

Keywords: water sample; ^{14}C ; sample preparation; intercomparison; RICE-W

1. はじめに

研究機関による測定法および試料の化学処理法の違い等による ^{14}C 分析値のばらつきをなくし、値の精度の保証を主な目的として ^{14}C 国際比較が過去に何度か行われてきた。しかし、これらの比較の対象物は木片、木炭、大麦、骨といった固体試料であり、水試料についての比較検討はなされていない(南ほか, 2014a)。さらに、海水の溶存無機炭素(DIC)の ^{14}C 分析においては、海洋循環に関するグローバルな研究推進のために、WOCE (World Ocean Circulation Experiment) 基準と呼ばれる、バブリングによって CO_2 ガスを抽出する法を基準とした国際標準手法が用いられるが (McNichol *et al.*, 1994; Key *et al.*, 1996)、海水以外の地下水などの水試料の ^{14}C 化学処理法についての統一基準は存在しない。そこで我々は、水試料研究機関による化学処理法、 ^{14}C 測定法の違い等による ^{14}C 比較プログラム (RICE-W: Radiocarbon Intercomparison on Chemical Experiments, Water series) を 2013 年に立ち上げた。本 RICE-W プログラムは、研究機関による化学処理法の違いの他、水試料の保存容器の材質による違い、毒物 (HgCl_2 溶液) 添加の有無による違いについての検討も目的としている。ここでは、これまで実施してきた RICE-W の内容を簡単に総括し、特に沈殿法の結果について報告する。

2. RICE-W 実施状況

まず、2012、2013年に予備的に採取した DIC 濃度・塩濃度の異なる水 (RICE-W01～W08: 表層海水、温泉水、地下水、 NaHCO_3 水溶液) を国内の 6 研究機関に配布し、各機関それぞれの化学前処理法によって DIC- ^{14}C 分析を実施した。これまでに、ヘッドスペース法の検討 (高橋・半田, 2014)、バブリング法、ヘッドスペース法、沈殿法、3 つの化学処理法の違いによる ^{14}C 値の違い、試料水の保存日数の経過に伴う ^{14}C 値の変化等に関する経過報告を順次行っている (南ほか, 2014b; Minami et al., submitted)。特に、① 海水だけでなく、地下水や温泉水の場合も、 HgCl_2 を添加して殺菌をしておかないとわずかの保存期間中に生物活動の影響により ^{14}C 濃度が増加すること、② 生物活動のない殺菌した水試料、 NaHCO_3 水溶液でも保存期間中に ^{14}C 値のわずかな増加が認められ、大気 CO_2 の混入による影響が無視できないこと、が明らかになった。今後の RICE-W プログラムの本格始動に向けて、水試料の採取後、各機関に配布し分析が行われるまでの期間に DIC- ^{14}C 値がどの程度変化するかをおさえておくことは重要であり、水試料の保存容器の材質の違いも含め、現在も継続して検討を行っている。

これまでの RICE-W 参加メンバーは以下のとおりである。

産業技術総合研究所: 高橋 浩・半田宙子

国立環境研究所: 荒巻能史・板木さゆり

名古屋大学 年代測定総合研究センター: 南 雅代・中村俊夫

静岡大学: 和田秀樹・坪井辰哉

パレオ・ラボ: 伊藤 茂・山形秀樹

日本原子力研究開発機構 東濃地科学センター: 國分(齋藤)陽子・松原章浩・西尾智博

この RICE-W プロジェクトは日本学術振興会科学研究費補助金 平成 26-28 年度基盤研究(C)「水試料の放射性炭素濃度の相互比較と前処理手法の検討: RICE-W プロジェクト」(代表者: 高橋 浩、課題番号 26340017) を基軸として推進中である。

3. 沈殿法

RICE-W プロジェクトによりこれまでに得られた結果のうち、ここでは特に沈殿法の結果を報告する。沈殿法は、水試料に SrCl_2 や BaCl_2 を添加して炭酸塩を生成させた後、酸 (リン酸を用いることが多い) を添加して CO_2 を発生させる方法 (e.g., Haynes and Haas, 1990; Drimmie et al., 1991) である。今回用いた沈殿法は 3 種類あり、それぞれ炭酸塩形成のために加える試薬、pH 調整剤が少しずつ異なっている (表 2)。以下に、3 つの DIC 抽出法を簡単に述べる。

A 方式 (試料 1L が基準)

1. 開封前の試料瓶をグローブボックス内に入れ、ボックス内を窒素雰囲気下にする。
2. 試料瓶を開封して、20 mL 試料水を捨てる。
3. 5M NaOH 溶液を試料に 10 mL 添加する。
4. 2M SrCl_2 溶液を試料に 10 mL 添加する。
5. SrCO_3 の沈殿ができるまで待つ (濃度により 1 週間～1 か月程度)。
6. 沈殿を採取して、真空凍結乾燥を行う。
7. 真空下、沈殿をリン酸と反応させて CO_2 を得る。

B 方式

1. 水試料は実験室において、試料瓶から共通摺り合わせガラス製ナスフラスコに移す。この時、DIC 濃度を考慮し、3 mgC が得られる程度の水試料を、適当な容積のナスフラスコに移す。
2. 飽和 SrCl_2 (アンモニア緩衝) 溶液 5 mL の上澄みを直ちに加えて密栓する。
なお、 SrCl_2 (アンモニア緩衝) 溶液の作成方法は以下のとおり。

- 1) 市販の $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 500gに超純水を加えて800 mLとし、ガラス瓶に入れる。
- 2) 1)で作成した溶液にアンモニア水 25mLを加え密栓する。
- 3) 生じた微量の SrCO_3 沈殿ができるのを待ち(1週間程度)、上澄み液を使用する。
3. アスカライトによって CO_2 フリー環境にしたグローボックス中にナスフラスコをセットし、沈殿ができるまで静置しておく(3日~1週間程度)。
4. グローボックス内でナスフラスコの栓をとり、10 mLくらいになるまで上澄みを捨てる。
5. リン酸 5 mLを入れた小型サンプル瓶をナスフラスコ中にセットする。
6. コック付きジョイントで栓をし、リン酸の入った小型サンプル瓶を倒さないように気をつけながら、ナスフラスコをグローボックスから取り出す。
7. LN_2 /エタノール冷却トラップ(-90°C)を用いてフラスコ内の液体を凍結させ、真空ラインと接続して内部を真空にした後、ラインから取り外し、内容物が融解してからリン酸と一晚反応させて CO_2 を得る。

C方式

1. 試料水に NaOH を加えてpH11以上のアルカリ溶液とする
2. アルゴン雰囲気下で過剰の BaCl_2 飽和溶液を添加して BaCO_3 の沈殿形成を行う。
3. 沈殿をガラス繊維濾紙で濾過して回収し、乾燥する。
4. 真空下、沈殿をリン酸と反応させて CO_2 を得る。

Table 1 Outline of three precipitation methods used in this study

表 1 今回用いた3種類の沈殿法の概略

方式	沈殿剤	pH 調整剤	アルカリ添加時期	グローボックス内環境	沈殿とリン酸との反応方法
A	2M SrCl_2 溶液	5M NaOH 溶液	SrCl_2 溶液添加と同時	窒素雰囲気	沈殿を取り出し、凍結乾燥した後、適量をリン酸と反応
B	飽和 SrCl_2 溶液	NH_3 水	SrCl_2 溶液に添加済み	閉鎖系ボックス内で、アスカライトにより CO_2 -free に	上澄みを捨てた後、沈殿を取り出さずに直接リン酸添加
C	飽和 BaCl_2 溶液	NaOH	BaCl_2 溶液添加の前	アルゴン雰囲気	ガラス繊維濾紙で濾過して回収・乾燥した後、適量をリン酸と反応

4. A, B, C 沈殿法による水試料炭素回収率の比較

用いた試料水 (RICE-W01~W08) の pH、ならびに主要なイオン濃度 (mg/L) を表 2 に示す。表 2 に記載されていないイオン濃度は南ほか(2014)を参照されたい。

Table 2 Major ion concentrations of water samples of RICE-W01~W08

表 2 水試料 RICE-W01~W08 の主要イオン濃度

RICE-	W01 表層海水	W02 温泉水	W03 温泉水	W04 温泉水	W05 地下水	W06 地下水	W07 NaHCO_3	W08 NaHCO_3
pH	8.4	6.5	7.3	7.2	7.9	9.4	8.3	8.3
DIC	24	42	4,600	22	21	9.5	24	2,400
Na^+	11,000	8,700	13,000	6,800	9.3	34	46	4,600
K^+	410	1,600	42	42	5.0	0.2	0.0	0.0
Mg^{2+}	1,300	15	1.5	48	5.7	0.0	0.0	0.0
Ca^{2+}	420	1,400	7.5	420	180	1.2	0.0	0.0
Cl^-	19,000	18,000	6,700	11,000	6.2	2.0	0.0	0.0
SO_4^{2-}	2,700	1.6	5.3	0.0	0.2	2.9	0.0	0.0

RICE-W01～W04 と W08 は塩濃度が高く、W05～W07 は塩濃度が低い。また、W03 と W08 は DIC 濃度が非常に高く、W06 は DIC 濃度が低い。これらの水試料に A、B、C の沈殿法を用いた場合の炭素回収率を図 1 に示す。回収率は、用いた水試料から得られた炭素量(mg/L)を表 2 の DIC 値で除して求めた。

A 法の場合、塩濃度の低い水試料では 80%程度の炭素回収率が得られたが、塩濃度が高い水試料においては収率が悪かった。W01 と W04 においては、沈殿は生じたものの、リン酸と反応させても CO_2 が発生しなかったことから、生じた沈殿は SrCO_3 (炭酸塩)ではなかったことがわかる。また、W03、W08 においては、 SrCO_3 沈殿は得られたが、炭素回収率は非常に低かった。W03、W08 は高 DIC 濃度であり、pH 調整に NaOH を用いているため、アルカリ成分が溶存イオン成分と反応してしまい、 SrCO_3 沈殿生成に適した pH が維持できていなかった(すなわち、全量反応していない)可能性が考えられる。

B 法の場合、W01、W02 を除いて 90%の炭素回収率を示した。W01、W02 はいずれも溶存イオン濃度が高いが、同様に溶存イオン濃度の高い W03、W04 では、回収率に問題がない。そこで、W01、W02 の炭素回収率が悪い原因を探るために、 Ca^{2+} と Mg^{2+} 濃度の合計量(mg/L)と炭素回収率の関係を調べた。その結果、負の相関が認められ(図 2)、高い $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 濃度が、 SrCO_3 沈殿形成を阻害していることがわかった。また、W01、W03 は SO_4^{2-} 濃度が高いことが、 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 濃度効果以上に回収率が悪い原因となっている可能性が考えられる。具体的に SrCO_3 沈殿形成阻害にどのように作用しているかについては、今後、塩濃度を調整した人工水によって検証を行なっていく予定にしている。

C法の場合は、回収率が60–130%の範囲でばらつく結果となった。今回、少ない結果ではあるが、溶存イオン濃度と回収率の関係は見られず、上述

の沈殿阻害とは異なる原因、つまり、沈殿をガラス繊維濾紙で濾過して回収する際の操作(濾紙を沈殿が通過した、沈殿を回収する際にろ紙が混入した等)が原因となっている可能性が考えられる。ところで、C法はA、B法と異なり、 BaCO_3 の沈殿を形成している。Haynes and Haas (1990)、Drimmie *et al.* (1991)等の先行研究では BaCO_3 の沈殿を用いており、 BaCO_3 沈殿のほうが、 SrCO_3 沈殿よりも、水中の溶存イオンの影響を受けにくいとも考えられる。沈殿剤に SrCl_2 と BaCl_2 を用いた時の違い、形成する SrCO_3 、 BaCO_3 沈殿の粒子サイズについても、今後検討していく必要がある。

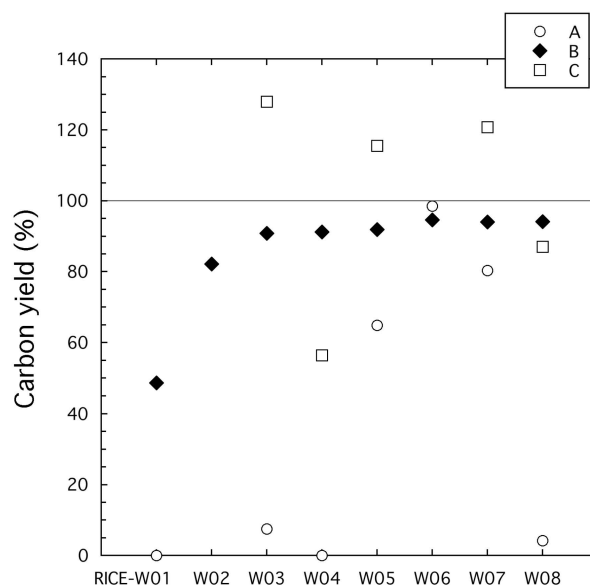


Fig. 1 Carbon yields of water samples of RICE-W01～W08 by the A, B, and C precipitation methods

図 1 A、B、Cの沈殿法によるRICE-W01～W08水試料の炭素回収率

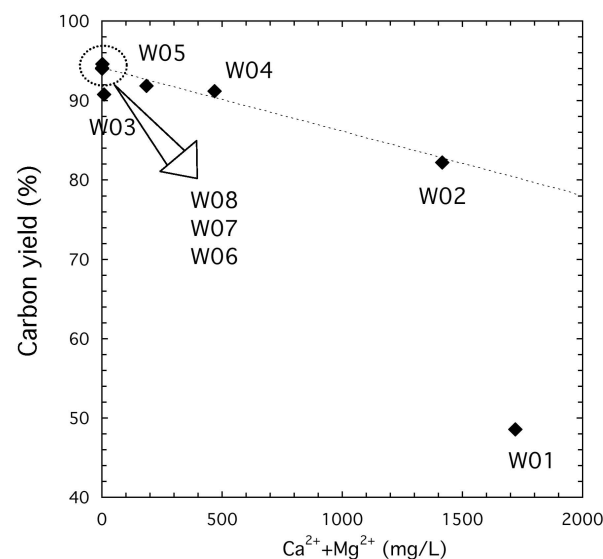


Fig. 2 Correlation between carbon yield and $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ concentrations in water samples of RICE-W01～W08

図 2 RICE-W01～W08水試料の炭素回収率と $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 濃度の関係

5. A, B, C 沈殿法による水試料 ^{14}C 結果の比較

用いた試料水 (RICE-W01~W08) の ^{14}C 結果を図 3 に示す。図 3 に用いたデータは、水試料の保存中の ^{14}C 濃度の変化(殺菌の有無、採取容器の材質の違い)による影響を排除するため、採取後 100 日前後、 HgCl_2 無添加、ガラス瓶に採取された水試料のものを用いた。

図 3 の結果から、バブリング法によって得られた ^{14}C 値と、B 沈殿法で得られた ^{14}C 値がよく一致していることがわかる。一方、A 沈殿法の場合、高 DIC 濃度の W03、W08 試料はほぼバブリング法の ^{14}C 値と一致しているが、低 DIC 濃度の W05、W06、W07 試料、特に一番低 DIC 濃度の W06 において、高い ^{14}C 値を示した。このことから、A 沈殿法においては、操作の過程でわずかに現代炭素の汚染が生じており、炭素回収量が少なくなってくると影響が無視できなくなったという可能性が考えられる。汚染の原因としては、① pH 調整のために添加した NaOH 溶液に大気 CO_2 が溶解していた、②沈殿を取り出し凍結乾燥している間に大気 CO_2 を吸収した、等が考えられる。

C 沈殿法の場合も、B 沈殿法の場合と同様、低 DIC 濃度の W04~W08 試料において、バブリング法よりも高い ^{14}C 値を示したことから、操作の過程でわずかに現代炭素の汚染が生じている可能性が考えられる。汚染の原因としては、上の①②の他、濾紙に由来する炭素などが考えられる。

6. まとめ

DIC 濃度・塩濃度の異なる水試料 (RICE-W01~W08) に対し、A (沈殿剤: SrCl_2 、pH 調整剤: NaOH、沈殿回収・凍結乾燥)、B (沈殿剤: SrCl_2 、pH 調整剤: NH_3 、沈殿回収無し)、C (沈殿剤: BaCl_2 、pH 調整剤: NaOH、沈殿濾過・乾燥) の沈殿法を適用して DIC を炭酸塩として抽出、炭酸塩をリン酸分解と反応させて CO_2 回収、 ^{14}C 測定の一連の操作を行なった。A、B の場合、塩濃度の低い水試料では高い炭素回収率が得られたが、塩濃度が高い水試料においては収率が低い結果となった。特に A においては回収率が低く、pH 調整に NaOH を用いているために、アルカリ成分が溶存イオン成分と反応して、 SrCO_3 沈殿生成に適した pH が維持できていなかったと考えられる。A、B、C 法で得られた ^{14}C 値をバブリング法による ^{14}C 値と比較した結果、B 法の場合はほぼ一致する ^{14}C 値であったが、A、C 法の場合は、低 DIC 濃度の水試料になると、高い ^{14}C 値を示す傾向が見られた。A、C 法と B 法の違いは、NaOH 溶液の添加 (B 法では NH_3 水)、沈殿の回収・乾燥 (B 法では沈殿を水から回収しない) であり、A、C 法においては、①NaOH 溶液に大気 CO_2 が溶解していた、②沈殿を取り出し乾燥している間に大気 CO_2 を吸収した、ことにより、わずかに現代炭素によって汚染された可能性が示唆される。

以上のことから、塩濃度の高い水試料に沈殿法を用いた場合、炭酸塩の沈殿形成に使用する試薬、pH 調整剤によっては、沈殿が生成しにくい場合や、沈殿が生成しても炭素回収率が低い場合、そして現代炭素による汚染を受ける可能性があることが明らかとなり、沈殿法の最適な統一基準を設定する必要性が提示された。

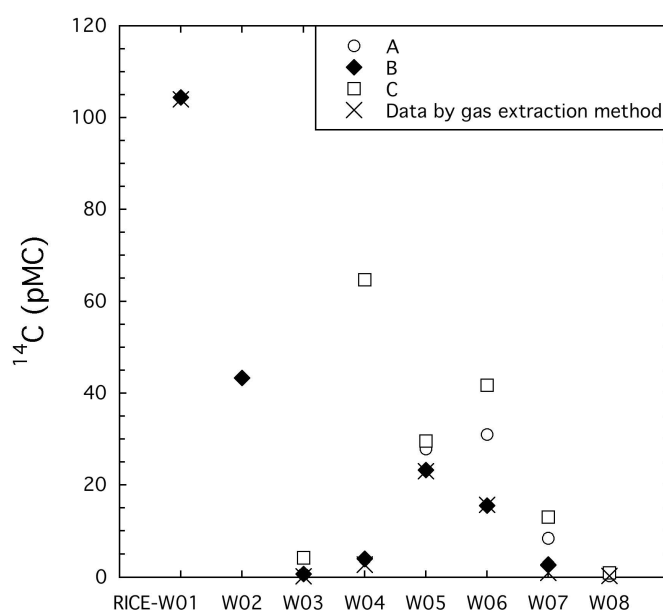


Fig. 3 ^{14}C concentrations in water samples of RICE-W01~W08 by the A, B, and C precipitation methods

図 3 A, B, C の沈殿法による RICE-W01~W08 水試料の ^{14}C 濃度

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費「水試料の放射性炭素濃度の相互比較と前処理手法の検討: RICE-W プロジェクト(26340017)」の助成を受けて行なわれました。沈殿法の操作については、名古屋大学年代測定総合研究センターの太田友子氏に教えを仰ぎました。ここに記して感謝の意を示します。

引用文献

- Drimmie, R.J., Aravena, R., Wassenaar, L.I., Fritz, P., Hendry, M.J., Hut, G. (1991) Radiocarbon and stable isotopes in water and dissolved constituents, Milk River aquifer, Alberta, Canada. *Applied Geochemistry* **6**, 381–392.
- Haynes, C.V., Haas, H. (1990) Radiocarbon evidence for Holocene recharge of groundwater, western desert, Egypt. *Radiocarbon* **22**, 705–717.
- Key, R.M., Quay, P.D., Jone, G.A., McNichol, A.P., von Reden, K.F., Schneider, R.J. (1996) WOCE AMS radiocarbon I: Pacific Ocean results (P6, P16 and P17). *Radiocarbon* **38**, 425–518.
- McNichol, A.P., Jones, G.A., Hutton, D.L., Gagnon, A.R., Key, R.M. (1994) The rapid preparation of seawater ΣCO_2 for radiocarbon analysis at the national ocean sciences AMS facility. *Radiocarbon* **36**, 237–246.
- 南 雅代・高橋 浩・荒巻能史・太田友子・中村俊夫(2014a) 水試料の放射性炭素分析のための前処理法の比較検討. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, XXV, 171-179.
- 南 雅代・高橋 浩・荒巻能史・中村俊夫・國分(齋藤)陽子・伊藤 茂・和田秀樹(2014b) 水試料の ^{14}C ・ $\delta^{13}\text{C}$ 分析のための前処理法の比較検討. 第 16 回 AMS シンポジウム報告集, 56-60.
- Minami, M., Takahashi, H. A., Aramaki, T., Kokubu, Y. S., Itoh, S., Wada, H., Nakamura, T.: RICE-W (Radiocarbon Intercomparison on Chemical Experiments, Water series) program -preliminary report-. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B.* (under review)
- 高橋 浩・半田宙子 (2014) ヘッドスペース法による前処理法の検討. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書 XXV, 180–187.

日本語要旨

我々は、研究機関による前処理法の違い等による水試料中の溶存無機炭素 (DIC) の ^{14}C 分析値のばらつきを比較・検討するため、水試料の ^{14}C 比較プログラム (RICE-W: Radiocarbon Intercomparison on Chemical Experiments, Water series) を立ち上げた。まず、予備的に採取した DIC 濃度・塩濃度の異なる水試料 (表層海水、温泉水、地下水、 NaHCO_3 水溶液) を 6 機関に配布し、各機関それぞれの化学前処理法によって DIC- ^{14}C 分析を実施し、現在、得られた結果をもとに、RICE-W プログラムの本格的始動に向けての基礎検証を行いつつある。本稿においては、RICE-W プログラムの実施状況を簡単にまとめ、特に沈殿法 (SrCl_2 や BaCl_2 を添加して炭酸塩を生成させた後、リン酸を添加して CO_2 を発生させる方法) による結果についてまとめた。その結果、塩濃度の高い水試料に沈殿法を用いた場合、沈殿剤 (SrCl_2 , BaCl_2)、pH 調整剤 (NH_3 , NaOH) によっては、沈殿が生成しにくい場合や、沈殿が生成しても炭素回収率が低い場合、そして現代炭素による汚染を受ける可能性があることが明らかとなり、沈殿法の最適な統一基準を設定する必要性が提示された。