

水試料の放射性炭素濃度測定のための手法改良 (その 2)
**Method improvement of carbon extraction from water sample
for radiocarbon measurement (II)**

高橋 浩^{1*}・佐藤里名²・南 雅代³
Hiroshi A. Takahashi^{1*}, Rina Sato², Masayo Minami³

¹産業技術総合研究所・²名古屋大学大学院環境学研究科・³名古屋大学宇宙地球環境研究所

¹Geological Survey of Japan, AIST, Tsukuba 305–8567, Japan.

²Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464–8601, Japan.

³ISEE, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464–8601, Japan.

*Corresponding author. E-mail: h.a.takahashi@aist.go.jp

Abstract

We developed a simple and cost-effective method for extracting carbon from dissolved inorganic carbon (DIC) in water samples using the conventional vacuum line for CO₂ purification for radiocarbon analyses. The method, which is named ReCEIT, consists of repeated cycles of CO₂ extraction from water into the headspace of the reaction container, introduce by expansion of the extracted gas into the vacuum line, and trapping of CO₂ cryogenically, and does not require the use of a carrier gas. This report presents the experiment results for blank assessment using NaHCO₃ solution. In order to obtain the blank value without the ReCEIT procedure, we performed the direct combustion of the NaHCO₃ powder after pre-freezing and freeze-drying of NaHCO₃ solution. Contrary to our expectation, the ¹⁴C concentration of the freeze-dried NaHCO₃ sample was higher than that of CO₂ extracted from the NaHCO₃ solution sample by the ReCEIT procedure, indicating that the freeze-dried NaHCO₃ powder is difficult to show the original ¹⁴C value due to the possibility of carbon contamination during pre-freezing and freeze-drying treatment. The decrease of CO₂ yeild and the δ¹³C change of the freeze-dried NaHCO₃ powder sample indicates that the NaHCO₃ solution was likely evaporated partially and fractionated isotopically.

Keywords: DIC; CO₂ extraction; radiocarbon; ReCEIT procedure; freeze-dry

1. はじめに

水試料の溶存無機炭素 (DIC) の放射性炭素 (¹⁴C) 濃度は、環境中での炭素動態、特に人為起源炭素の循環の理解や水の年代測定にとって重要な指標である (Elliot et al., 1999; Matsumoto, 2007; Ostlund, 1987; Rose and Davisson, 1996; Sikes et al., 2000; Takahashi et al., 2013)。水試料から二酸化炭素 (CO₂) を抽出する手法として、炭酸塩を生成させる沈殿法 (Alvarado et al., 2013; Carmi et al., 1971; Haynes and Haas, 1980; Mažeika et al., 2013; Minami et al., 2015)、キャリアーガスを用いたバブリング法やヘッドスペース法 (Casacuberta et al., 2020; Gao et al., 2014; Molnár et al., 2013) が用いられてきた。名古屋大学宇宙地球環境研究所においては、沈殿法による処理を実施してきたが、試料の化学組成によっては沈殿が形成しないことや、処理過程が多いため時間がかかり、不確実性も高くなることから、直接、CO₂を抽出するバブリング法やヘッドスペース法の導入が求められていた。しかし、研究施設の運営

上の制約から、高圧ガスボンベの使用が難しく、キャリアーガスを用いない手法が望まれた。そこで、要求された要件を満たす手法として、既存手法を改良した手法が開発された(高橋ほか, 2020)。

ReCEIT法のブランク評価として、Takahashi et al. (2020)においては、異なる量の超純水を処理したときの炭素量を、それぞれのときの水量により表した近似直線の切片を採用しており、高橋ほか(2020)では、 NaHCO_3 溶液を用いて、反応容器への試料注入の過程として、 CO_2 を除去したグローブボックス内で実施した場合と、大気中で実施した場合を比較した。もし、 NaHCO_3 溶液の ^{14}C 濃度がわかれば、これらの評価の検証が可能と考えられる。そこで、本稿では、 NaHCO_3 溶液の ^{14}C 濃度を、より直接的に測定するために、溶液を凍結乾燥による処理を行って、真空封管して燃焼させる実験を実施した結果を報告する。

2. 水試料からの CO_2 抽出の手法の概要 (ReCEIT法)

抽出手法の概要は、Takahashi et al. (2020) 及び高橋ほか (2020) で紹介されているため、ここでは要点のみを示す(図1)。なお、既存報告では、"new procedure"や「改良手法」と記してきたが、本稿では、ReCEIT (repeated cycles of extraction, introduction, and trapping) 法と表記することとする。

ReCEIT法によるガス抽出・拡散・トラップの繰り返しの回数は、 $\delta^{13}\text{C}$ 分析を目的として、高い CO_2 収率が必要である場合では4回を推奨しており、 ^{14}C 分析のみが目的であって、十分な CO_2 回収量が確保できる状況であれば、1回のみで良いことが確認されている(高橋ほか, 2020)。

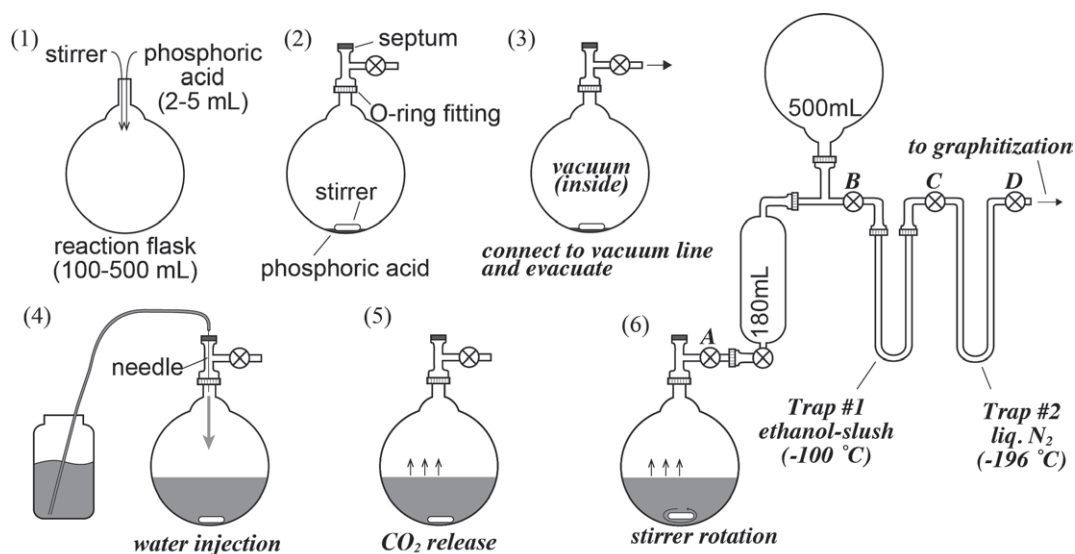


図1 ReCEIT法による試料処理の流れ (Takahashi et al., 2020より引用)

3. 実験手法

検定用試料として、 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の NaHCO_3 溶液(関東化学・イオンクロマトグラフィー用標準試薬)を用いた。2019年10月と2020年6月に購入・開封した溶液の2種類がある。 CO_2 化では、溶液を凍結乾燥したものを燃焼させる方法と、ReCEIT法による炭素抽出を実施した。

凍結乾燥処理では、まず、外径1/4インチ、長さ40mm程度の石英管に、 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の NaHCO_3 溶液を希釈せずに $250 \mu\text{L}$ 入れてアルミ箔で軽く包んで、冷凍庫で予備凍結した。次に、FD-1000(東京理化)で真空凍結乾燥処理を行った。その後、 NaHCO_3 粉末の入った1/4インチ石英管を、外径3/8インチの石英管に酸化銅とともに封管して、 $850^\circ\text{C}\cdot 2$ 時間以上の加熱により燃焼させた。以後、凍結乾燥と燃焼による抽出をFD-C法と表記する。ReCEIT法による処理は、 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の NaHCO_3 溶液を超純水(Milli-Q Direct 8, Merck Millipore Co., USA)で希釈して $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ の溶液を作成し、およそ20 mLを

反応容器へ導入した。それぞれで抽出したCO₂を用いて、¹⁴C濃度を名古屋大学宇宙地球環境研究所の加速器質量分析計 (model 4130-AMS, HVEE; Nakamura et al., 2000) で、安定同位体 ($\delta^{13}\text{C}$) を産業技術総合研究所の軽元素質量分析計 (Delta-V Advantage, Thermo Fisher Scientific, Inc.) により測定した。

4. 測定結果

2種類の溶液について、FD-C法とReCEIT法のそれぞれで得た結果を表1にまとめる。全体として、ReCEIT法よりもFD-C法の測定結果の方が¹⁴C濃度と $\delta^{13}\text{C}$ 値のばらつきが大きい。2つの炭素抽出法を比較すると、FD-C法で¹⁴C濃度が高くなる傾向がある。2019溶液をその年の12月にFD-C法により処理をした2試料は、1 pMCを下回る結果が示されているが、半年程度後の2020年6月に実施したReCEIT法の結果よりも、やや高い¹⁴C濃度を示す。その他のFD-C法による試料は、1.16~3.26 pMCと総じて高めの¹⁴C濃度であった。

2つの溶液の比較では、FD-C法による分析値でばらつきが大きいいため、ReCEIT法による処理をした試料の結果を参照すると、2019の方が2020よりも低い¹⁴C濃度と高い $\delta^{13}\text{C}$ 値を示した。

表1 NaHCO₃溶液 (2019年10月と2020年6月に購入・開封の2種類) の¹⁴C濃度・ $\delta^{13}\text{C}$ 値。炭素抽出のための処理法として、凍結乾燥後に燃焼させる手法 (FD-C) とReCEIT法を実施した。

溶液	処理法	処理年月	¹⁴ C (pMC)	NUTA2-	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	収率 (%)
2019	FD-C	2019.12	0.67±0.02	27229	-3.50	63
2019	FD-C	2019.12	0.78±0.03	27230	-3.31	74
2019	FD-C	2020.06	3.26±0.10	27985	-2.46	45
2019	FD-C	2020.06	2.13±0.06	27988	-2.66	45
2019	FD-C	2020.06	1.72±0.04	27989	-2.85	61
2019	FD-C	2020.06	1.54±0.03	28060	-4.27	47
2019	ReCEIT	2020.06	0.58±0.03	27990	-3.14	93
2019	ReCEIT	2020.06	0.65±0.03	27991	-3.08	93
2019	ReCEIT	2020.06	0.62±0.03	27992	-3.17	93
2020	FD-C	2020.06	1.16±0.03	28054	-4.12	60
2020	FD-C	2020.06	1.25±0.03	28055	-5.49	96
2020	ReCEIT	2020.06	1.00±0.02	28056	-4.70	97
2020	ReCEIT	2020.06	0.96±0.02	28057	-4.59	92

5. 考察

ReCEIT法よりもFD-C法の¹⁴C濃度が高めに測定されていることは、処理中に現代炭素の混入があったことを示している。処理に供した250 μL の1 mol·L⁻¹のNaHCO₃溶液には、約3 mgの炭素が含まれている。もともとのNaHCO₃溶液の¹⁴C濃度が0.58 pMCと仮定した場合、0.018 - 0.083 mgの現代炭素 (100 pMCと仮定) が混入したこととなる。大気換算すると、およそ80 - 400 mLに相当する。この量の大气に含まれるCO₂がNaHCO₃溶液に混入すれば、辻褄は合うことになる。おそらく、予備凍結後の真空乾燥の工程では、大気CO₂の混入は起きないか、起きたとしても非常に微量であって、冷凍庫内での予備凍結の工程で大気CO₂の混入が起きていると思われる。使用した冷凍庫の内部空間の容積は、28 Lであるため、内部の大气の0.3 - 1.4%程度に含まれるCO₂が、凍結までの間にNaHCO₃溶液に混入すれば、測定された¹⁴C濃度の上昇は説明できる。NaHCO₃溶液はpHが高く、CO₂を吸収しやすい性質を持つことや、内部の大气の1.4%程度のCO₂混入であれば起こり得ると考えることから、この¹⁴C濃度の上昇は、凍結工程における大気からの現代炭素の混入が原因と考えている。凍結までのか

かる時間は、冷凍庫の内部での試料位置や、冷凍庫の使用状況に依存するし、凍結中に冷凍庫の扉の開閉がどの程度あったのかによって、内部大気の動きが変わることから、試料によって、現代炭素の混入度合いが異なっても不思議ではないと考える。この影響を極力減らすためには、凍結工程において、CO₂を除去したり、密閉容器に入れたりするといった手順の変更が必要であろう。

FD-C法による処理では、 $\delta^{13}\text{C}$ のばらつきも大きい。FD-C法による処理を実施した多くの試料で収率の低下が見られる。その多くは真空乾燥の処理中に、外径1/4インチの石英管の外に試料が飛び散ってしまったことが原因であると考えられる。一方で、真空乾燥において、凍結試料からNaHCO₃成分も昇華してしまい、収率が低下したことも原因として考えられる。それぞれの場合で、どういった同位体分別が生じるのかについてはよくわからないが、測定結果を見る限り、ReCEIT法に比べてFD-C法で、 $\delta^{13}\text{C}$ 値が高くなった試料、低くなった試料の双方があることから、非常に複雑な同位体比の変化が生じていると推定される。 $\delta^{13}\text{C}$ がプラス側、マイナス側のどちらに変化するか、また、その絶対値の大小と¹⁴C濃度の変化には関係が無いように思える。これは、¹⁴C濃度の算出における同位体分別の補正が適切に行えている証左と言える。

2019溶液のFD-C法(2019年12月処理)とReCEIT法(2020年6月処理)では、開封から時間経過が長いReCEIT法の方が低い¹⁴C濃度を示している。2019年12月処理のFD-C法の処理での現代炭素の混入度合いが不明であるが、試料瓶を開封してから数ヶ月程度であれば、¹⁴C濃度の上昇が顕著に見られるということは無さそうである。ただし、保管期間中にどのくらい試料瓶を開栓したのかによって、試料瓶の内部空気の入替わりの回数が異なると考えられるため、溶液の使用状況に依存して、¹⁴C濃度の変化が影響されると想定される。そうであるならば、ReCEIT法で処理を実施した場合について、2019と2020の2つの溶液の¹⁴C濃度と $\delta^{13}\text{C}$ の違いは、溶液の試料瓶ごとに異なる値を示すことがあることを示唆する。

6. まとめ

水試料の溶存無機炭素の¹⁴C分析のための前処理手法について、簡便かつコストパフォーマンスに優れた手法を確立し、ReCEIT法と名付けた。手法のブランク評価に利用するために、NaHCO₃溶液そのものの¹⁴C濃度分析を目的として、凍結乾燥による処理を試みた。その結果、凍結乾燥処理では、おそらく凍結の工程中に現代炭素の混入が危惧され、乾燥中にもNaHCO₃の昇華によって、収率の低下と $\delta^{13}\text{C}$ の変化が懸念されることがわかった。

当初、目的としたNaHCO₃溶液そのものの¹⁴C濃度を得ることができなかったが、本研究のReCEIT法による分析結果は、これまでのNaHCO₃溶液の¹⁴C濃度の分析値と同程度であり、よい再現性を示していると言え、手法として問題がないことを示すと考えられる。

謝辞

本論の一部は、名古屋大学宇宙地球環境研究所共同利用・共同研究「一般共同研究」ならびに「加速器質量分析装置等利用(共同利用)」として実施した。¹⁴C分析は名古屋大学の中村俊夫名誉教授に、 $\delta^{13}\text{C}$ 分析は産業技術総合研究所の半田宙子氏にご協力いただいた。記して感謝の意を表します。

引用文献

- Alvarado JAC, Paces T, Purtschert R. (2013) Dating groundwater in the bohemian cretaceous basin: Understanding tracer variations in the subsurface. *Appl. Geochem.*, **29**, 189–198.
- Carmi I, Noter Y, Schlesinger R. (1971) Rehovot radiocarbon measurements I. *Radiocarbon*, **13**, 411–419.
- Casacuberta N, Castrillejo M, Wefing AM, Bollhalder S, Wacker L. (2020) High precision ¹⁴C analysis in small seawater samples. *Radiocarbon*, **62**, 13–24.

- Elliot T, Andrews JN, Edmunds WM. (1999) Hydrochemical trends, palaeorecharge and groundwater ages in the fissured Chalk aquifer of the London and Berkshire Basins, UK. *Appl. Geochem.*, **14**, 333–363.
- Gao P, Xu X, Zhou L, Pack MA, Griffin S, Santos GM, Southon JR, Liu K. (2014) Rapid sample preparation of dissolved inorganic carbon in natural waters using a headspace–extraction approach for radiocarbon analysis by accelerator mass spectrometry. *Limnol. Oceanogr.–Meth.*, **12**, 174–190.
- Haynes CV, Haas H. (1980) Radiocarbon evidence for Holocene recharge of ground–water, Western Desert, Egypt. *Radiocarbon*, **22**, 705–717.
- Matsumoto K. (2007) Radiocarbon–based circulation age of the world oceans. *J. Geophys. Res.*, **112**, doi: 10.1029/2007jc004095.
- Mažeika J, Martma T, Petrosius R, Jakimaviciute–Maseliene V, Skuratovic Z. (2013) Radiocarbon and other environmental isotopes in the groundwater of the sites for a planned new nuclear power plant in Lithuania. *Radiocarbon*, **55**, 951–962.
- Minami M, Kato T, Horikawa K, Nakamura T. (2015). Seasonal variations of ^{14}C and $\delta^{13}\text{C}$ for cave drip waters in Ryugashi Cave, Shizuoka Prefecture, central Japan. *Nucl Instrum Meth*, **B362**, 202–209.
- Molnár M, Hajdas I, Janovics R, Rinyu L, Synal HA, Veres M, Wacker L. (2013) C-14 analysis of groundwater down to the millilitre level. *Nucl. Instrum. Meth.*, **B294**, 573–576.
- Nakamura T, Niu E, Oda H, Ikeda A, Minami M, Takahashi H, Adachi M, Pals L, Gott dang A, Suya N. (2000) The HVEE tandemron ams system at Nagoya University. *Nucl. Instrum. Meth.*, **B172**, 52–57.
- Ostlund HG. (1987) Radiocarbon in dissolved oceanic CO_2 . *Nucl. Instrum. Meth.*, **B29**, 286–290.
- Rose TP, Davisson ML. (1996) Radiocarbon in hydrologic systems containing dissolved magmatic carbon dioxide. *Science*, **273**, 1367–1370.
- Sikes EL, Samson CR, Guilderson TP, Howard WR. (2000) Old radiocarbon ages in the southwest Pacific Ocean during the last glacial period and deglaciation. *Nature*, **405**, 555–559.
- Takahashi HA, Handa H, Minami M, Sato R, Nakamura T. (2020) New procedure of CO_2 extraction for radiocarbon analysis of DIC in water samples at Nagoya University and Geological Survey of Japan. *Proceedings of EA-AMS 8 & JAMS-22*, 60–63.
- 高橋 浩・半田宙子・佐藤里名・中村俊夫・南 雅代 (2020) 水試料の放射性炭素濃度測定のための手法改良. *名古屋大学年代測定研究*, **4**, 1–8.
- Takahashi HA, Nakamura T, Tsukamoto H, Kazahaya K, Handa H, Hirota A. (2013) Radiocarbon dating of groundwater in granite fractures in Abukuma province, northeast Japan. *Radiocarbon*, **55**, 894–904.

日本語要旨

水試料中のDICの ^{14}C 測定を実施する上で必要な CO_2 抽出手法について、シンプルかつコストパフォーマンスに優れた手法を確立した。本手法の利点は、キャリアーガスを必要としないため、高圧ガスボンベが不要であること、これまで有機物試料の処理のために用いてきた CO_2 精製真空ラインに、簡単なユニットを追加するだけで実現可能なことである。反応容器のヘッドスペースに CO_2 を抽出し、抽出されたガスを真空ラインに膨張させ、 CO_2 をトラップするというサイクルを繰り返すもので、ReCEIT法と名付けた。本報告では、 NaHCO_3 溶液を用いたブランク評価のための実験結果を示す。 NaHCO_3 溶液の ^{14}C 濃度を測定するために、凍結乾燥して得られた NaHCO_3 粉末を酸化銅と炭素抽出を行って、ReCEIT法による結果と比較をした。その結果、凍結乾燥処理では、処理中に炭素の混入があったり、部分的に蒸発する等があったりすると推定され、本来の ^{14}C 濃度や $\delta^{13}\text{C}$ が得られないことがわかった。