

2-2 ¹⁴C同位体比の表記

自然界に存在する¹⁴Cは超微量で、その存在比率は炭素の大部分を占める¹²Cのわずか10億分の1ほどに過ぎない。¹⁴C量の絶対値を正確に求め、そのわずかな変動を検出することは、放射能を測定するにせよ加速器質量分析計で¹⁴C/¹²C比を求めるにせよ、極めて難しいことである。そこで、ある未知試料中の¹⁴C/¹²C比は、標準物質の¹⁴C/¹²C比に対する比を測定し、その偏差を表わす量 ($\Delta^{14}\text{C}$) として表記している。

$\Delta^{14}\text{C}$ は以下の式で表わされる (Stuiver and Polach, 1977)。

$$\Delta^{14}\text{C}/\text{‰} = (A_{\text{SN}}/A_{\text{abs}} - 1) \times 1000 \quad (2-1)$$

ここで A_{abs} は、

$$\begin{aligned} A_{\text{abs}} &= A_{\text{ox}} \exp(\lambda (y - 1950)) \\ &= 0.95 A_{\text{ox}} (1 - 2(19 + \delta^{13}\text{C}_{\text{ox}})) \exp(\lambda (y - 1950)) \end{aligned} \quad (2-2)$$

A_{ox} : 標準物質NIST SRM4990シュウ酸の単位質量炭素当たりの¹⁴C放射壊変率または¹⁴C/¹²C比

$\delta^{13}\text{C}_{\text{ox}}$: PDB標準の¹³C/¹²C比に対する、NIST SRM4990シュウ酸の¹⁴C測定試料の¹³C/¹²C比の偏差 (%単位)

y : 測定年 (西暦)

λ : 崩壊定数 $\lambda / \text{year}^{-1} = 1 / 8267$

である。すなわち A_{abs} は、標準物質NIST SRM-4990シュウ酸の¹⁴C放射壊変率または¹⁴C/¹²C比の測定値を、1950年の時点の値 (放射壊変の補正) に直し、 $\delta^{13}\text{C} = -19\text{‰}$ (試料処理における同位体分別効果の補正) に規格化して0.95倍したものである。SRM-4990の放射壊変率の公表値は14.24dpm gC⁻¹である。

一方、 A_{SN} は、

$$A_{\text{SN}} = A_{\text{S}} (1 - 2(25 + \delta^{13}\text{C}_{\text{S}})/1000) \quad (2-3)$$

と表わされる。ここで右辺の各項は、

A_{S} : 試料中の単位質量炭素当たりの¹⁴C放射壊変率または¹⁴C/¹²C比

$\delta^{13}\text{C}_{\text{S}}$: PDB標準の¹³C/¹²C比に対する¹⁴C測定試料の¹³C/¹²C比の偏差 (%単位)

である。すなわち A_{SN} は、試料の¹⁴C放射壊変率または¹⁴C/¹²C比の測定値を、 $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ (試料処理における同位体分別効果の補正) に規格化した値である。ちなみに(2-3)式は(2-4)式の近似式である。

$$A_{\text{SN}} = A_{\text{S}} (1 - 25/1000)^2 / (1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{S}}/1000)^2 \quad (2-4)$$

試料を採取した年と測定を行った年が異なる場合には、 A_{S} についてもその間の放射壊変分を補正せねばならない。

なお、

$$\delta^{14}\text{C}/\text{‰} = (A_{\text{S}}/A_{\text{abs}} - 1) \times 1000 \quad (2-5)$$

と表すと、(2-1)式は(2-6)式のように変形できる。

$$\Delta^{14}\text{C}/\text{‰} = \delta^{14}\text{C}/\text{‰} - 2(25 + \delta^{13}\text{C}_{\text{S}}/\text{‰}) (1 + \delta^{14}\text{C}/\text{‰}/1000) \quad (2-6)$$

$\Delta^{14}\text{C}$ を求めるには、試料の¹⁴C放射壊変率 (または¹⁴C/¹²C比) とSRM-4990の¹⁴C放射壊変率 (または¹⁴C/¹²C比) の比 ($\delta^{14}\text{C}$) のほか、試料・標準それぞれの $\delta^{13}\text{C}$ を測定する必要がある。また、試料や標準物質の放射壊変率を求め

際には、それぞれのβ線を計数するとともに、バックグラウンド試料（測定対象の放射性物質を含まない試料）の計数も行い、これを差し引かなければならない。

2-3 大気中の二酸化炭素の¹⁴C同位体比の測定

2-3-1 試料の採取方法

本節では、ベンゼン合成・液体シンチレーション法によって大気中の二酸化炭素の¹⁴C同位体比を分析するための、試料の採取方法などについて述べる。

ベンゼン合成・液体シンチレーション法による¹⁴C分析は、気体法と比べると以下の点で優れている。

- a) 測定試料の炭素密度が高く、高感度の測定ができること。
- b) バックグラウンドが低いこと。
- c) 測定試料、標準試料、バックグラウンド測定試料を繰り返し入れ替えながら測定できるので、装置の性能変化による誤差を小さくできること。
- d) シンチレーションカウンターの操作が容易なこと。

短所としては、

- e) ベンゼンを合成するのに手間がかかることが挙げられる。

気体法で測定するにせよ、ベンゼン合成・液体シンチレーション法で測定するにせよ、¹⁴Cの測定には約5gの炭素が必要で、これに相当する量のベンゼンを合成するためには、約10dm³もの二酸化炭素が必要である。そのため、陸上でも船上でも使用できる二酸化炭素採取装置を製作した (Fig. 2.3.1)。

装置には、試料採取の直前に2N水酸化ナトリウム溶液を10dm³注入する。これを装置内で循環させながら、導入される大気とよく接触させ、大気中の二酸化炭素を水酸化ナトリウムと反応させて、炭酸ナトリウムとして水酸化ナトリウム溶液中に採取する。2N水酸化ナトリウム溶液には予め塩化バリウム二水和物を20g加えておき、もともと溶存していた炭酸ナトリウムを炭酸バリウムとして沈殿させ、除去しておく。

大気はダクトホースを通じて毎時10m³の流速で3時間導入する。その後、装置内の2N水酸化ナトリウム溶液を装置下部のドレインから回収する。次の試料を採取する前には、装置内を希硝酸で洗浄する。

2-3-2 ベンゼン合成

二酸化炭素を吸収した水酸化ナトリウム溶液は気象研究所に持ち帰り、ベンゼン合成装置 (DELFI SCIENTIFIC INTERNATIONAL社 アメリカ合衆国) を使って以下の手順で二酸化炭素からベンゼンを合成する。

- a) ベンゼン合成装置の真空ライン中で、回収した2N水酸化ナトリウム溶液10dm³に硫酸を加えて酸性にし、二酸化炭素を発生させる。-65℃のコールドトラップを通して水分を除去した後、液体窒素トラップに二酸化炭素を捕集する。
- b) 容積10dm³のガラスフラスコ中に二酸化炭素を昇華させる。ごく一部 (約5cm³) を¹³C同位体比の測定に供する。
- c) 真空中の反応炉内で、二酸化炭素1気圧10dm³あたり9gの金属リチウムを700℃に加熱して熔融させる。これに二酸化炭素を少量ずつ導入し、リチウムカーバイド (Li₂C₂) を合成する。この時、温度が750℃以上に上がらないよう注意する。二酸化炭素がすべて反応し、圧力が下がったら加熱を止める。



- d) 放冷して室温になったら、反応容器を冷却しながら水を少しずつ滴下し、アセチレンを発生させる。水にはトリチウムを含まない海洋の深層水を蒸留したものを使用する。発生したアセチレンは-65℃のコールドトラップを通して水分を除去した後、液体窒素トラップに集める。未反応のリチウムと水が反応して発生する水素は、真空