

る際には、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<sup>14</sup>C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<sup>14</sup>C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<sup>14</sup>C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、<sup>14</sup>C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10dm<sup>3</sup>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)。

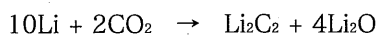
装置には、試料採取の直前に2N水酸化ナトリウム溶液を10dm<sup>3</sup>注入する。これを装置内で循環させながら、導入される大気とよく接触させ、大気中の二酸化炭素を水酸化ナトリウムと反応させて、炭酸ナトリウムとして水酸化ナトリウム溶液中に採取する。2N水酸化ナトリウム溶液には予め塩化バリウム二水和物を20g加えておき、もともと溶存していた炭酸ナトリウムを炭酸バリウムとして沈殿させ、除去しておく。

大気はダクトホースを通じて毎時10m<sup>3</sup>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10dm<sup>3</sup>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10dm<sup>3</sup>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5cm<sup>3</sup>) を<sup>13</sup>C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10dm<sup>3</sup>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 (Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>) 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

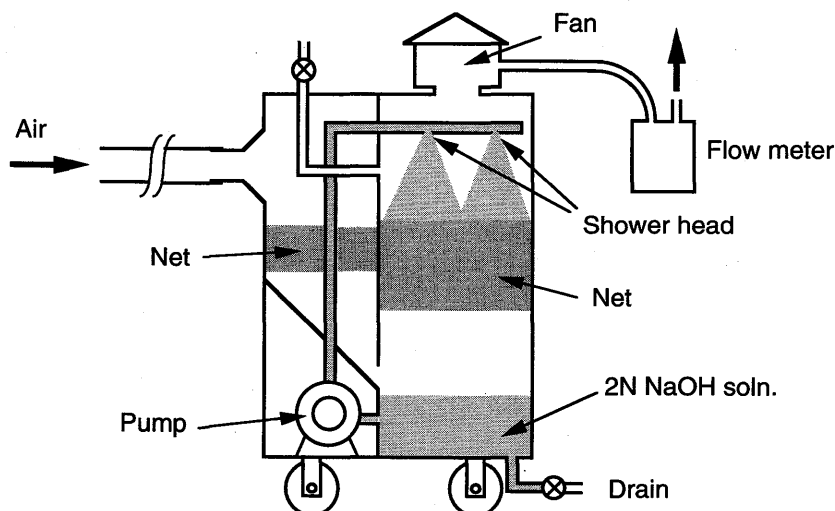
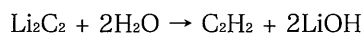
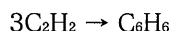


Fig. 2.3.1 Large volume atmospheric CO<sub>2</sub> collector.

ポンプで引いて除去する。



e) アセチレンを触媒カラムに導入して重合させ、ベンゼンを合成する。生成したベンゼンは、液体窒素トラップに集める。



二酸化炭素からベンゼンへの合成収率は、70~80%だった。

反応後の反応炉は水と希塩酸で洗った後、空气中で750℃に加熱して空焼きした。

また、ベンゼン合成ライン中で、NIST SRM-4990シュウ酸22.5gに、過マンガン酸カリウム溶液を加えて酸化させ、発生した二酸化炭素を捕集し、上と同様の手順でベンゼンを合成した。

### 2-3-3 液体シンチレーション法によるβ線計数

合成したベンゼンを10cm<sup>3</sup>の液体シンチレーション用バイアルに入れ、秤量した。これに試薬ベンゼンを加えて総量を9cm<sup>3</sup>とした後、さらにシンチレーションカクテルを1cm<sup>3</sup>加えた。シンチレーションカクテルは、以下の組成のものを調製して使用した。

2,5-diphenyloxazole (PPO)	25.1g
+ 1,4-bis-2-(5-phenyloxazolyl)-benzene (POPOP)	0.39g
+ toluene	431g

バックグラウンドの測定試料には試薬ベンゼン（関東化学）を使用した。バイアルは密閉性を高めるため、キャップをアラルダイトで固定し、測定まで冷蔵庫内に保管した。

β線の計数には、低バックグラウンド液体シンチレーションシステムLSC-LB II（アロカ社）を使用した。予め高濃度の<sup>14</sup>Cを含むトルエンを使って標準試料を調製し、測定効率やクエンチング補正曲線を求めた。

測定は、バックグラウンド測定試料、NIST SRM-4990シュウ酸から合成した標準試料、一連の未知試料を、各50分ずつ、50~70サイクル計数した。

### 2-3-4 二酸化炭素採取装置の性能

フラスコサンプリングにより採取した大気中の二酸化炭素のδ<sup>13</sup>Cと、二酸化炭素採取装置を使って2N水酸化ナトリウム溶液に吸収させ、これに硫酸を加えて回収した二酸化炭素のδ<sup>13</sup>Cを比較した（Fig. 2.3.2）。二酸化炭素採取装置を使って採取した二酸化炭素のδ<sup>13</sup>Cは、フラスコサンプリングによって採取した大気中の二酸化炭素のδ<sup>13</sup>Cに比べて小さい傾向があり、その差は0.25~0.85%だった。これは二酸化炭素採取装置による大気中の二酸化炭素の捕

集効率が100%ではないために、同位体分別が起こった結果と考えられる。同位体分別の割合から推定される捕集効率は約99%である。

念のため、外洋域の近接する観測点で二酸化炭素採取装置の大気試料の流速を毎時10m<sup>3</sup>と毎時30m<sup>3</sup>に設定して二酸化炭素を採取し、それらの $\delta^{13}\text{C}$ や $\delta^{14}\text{C}$ を比較した。また2N水酸化ナトリウム溶液に塩化バリウムを加えなかった場合についても比較した。結果をTable II-III-Iに示す。

流速を毎時30m<sup>3</sup>として採取した場合の二酸化炭素の $\delta^{13}\text{C}$ は-17.05‰で、毎時10m<sup>3</sup>の場合の-8.13‰に比べ、約9‰も低い結果となった。これは二酸化炭素の捕集効率が低下したために同位体分別効果が顕著に現れた結果と考えられる。 $\delta^{14}\text{C}$ も流速が毎時10m<sup>3</sup>の場合には190±5‰、毎時30m<sup>3</sup>の場合には171±5‰で、流速が高い場合には $\delta^{14}\text{C}$ が小さくなる傾向が見られた。ところが試料採取過程における同位体分別効果を補正するために、流速毎時30m<sup>3</sup>で採取した二酸化炭素の $\delta^{14}\text{C}$ 値を(2-6)式に類似した(2-7)式を使って変換したところ、 $\delta^{14}\text{C}(\text{corr.})$ は192±5‰となり、流速毎時10m<sup>3</sup>で採取した時の値(190±5‰)とよく一致した。

$$\delta^{14}\text{C}(\text{corr.}) / \text{‰} = \delta^{14}\text{C} / \text{‰} - 2 (\delta^{13}\text{C}_\text{N} / \text{‰} + \delta^{13}\text{C} / \text{‰}) (1 + \delta^{14}\text{C} / \text{‰} / 1000) \quad (2-7)$$

ここで $\delta^{13}\text{C}_\text{N}$ は基準とする $\delta^{13}\text{C}$ 値であり、この実験では流速を毎時10m<sup>3</sup>にして採取した時の値-8.13‰を使用している。 $\Delta^{14}\text{C}$ の値にも有為な差は見られず、二酸化炭素の捕集効率の違いによって顕著になった<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>Cの同位体分別効果は、 $\delta^{13}\text{C}$ 値の差を使って補正することにより、相殺されている。

また2N水酸化ナトリウム溶液に塩化バリウムを加えずに採取した二酸化炭素の $\delta^{14}\text{C}$ は160±5‰で、塩化バリウムを加えた場合に比べて約30‰も低かった。あらかじめ水酸化ナトリウム溶液に溶存していた炭酸ナトリウムは $\delta^{14}\text{C}$ の値が小さく、量的にも無視できないことがわかる。

以下に二酸化炭素採取装置の特長をまとめる。

- a) ベンゼン合成・液体シンチレーション法による<sup>14</sup>C測定に必要な10dm<sup>3</sup>の二酸化炭素を、大気から3時間で約99%の捕集効率で採取できた。
- b) フラスコサンプリングによる $\delta^{13}\text{C}$ 測定と組み合わせることにより、大気中の二酸化炭素の $\Delta^{14}\text{C}$ のみならず、実際の $\delta^{14}\text{C}$ 値も評価できる。

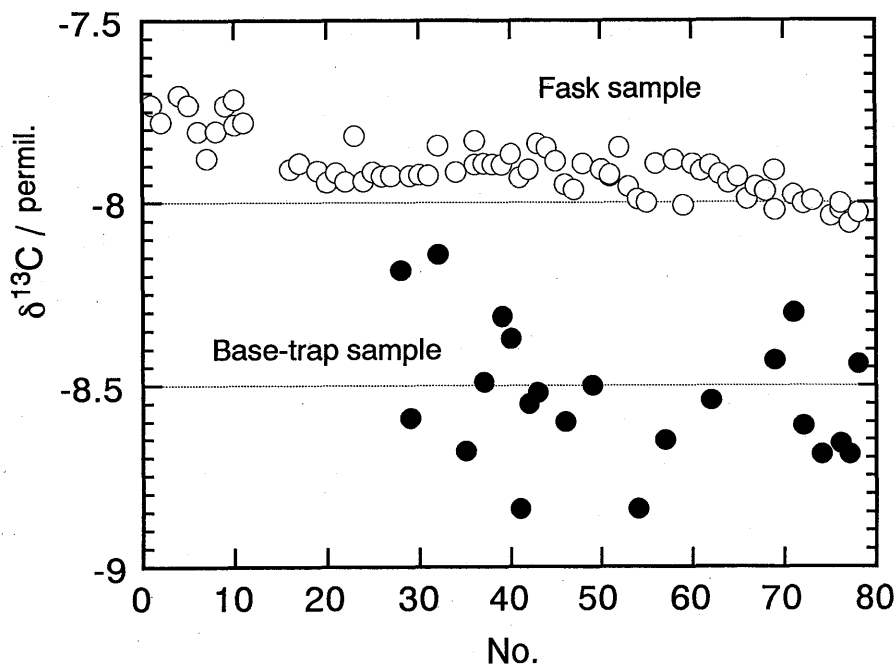


Fig. 2.3.2  $\delta^{13}\text{C}$  of CO<sub>2</sub> collected in the large volume CO<sub>2</sub> collector (closed circle) and in 5 dm<sup>3</sup> glass flask (open circle).

Table II-III-I. The effect of the air-flow rate of high-volume CO<sub>2</sub> sampler on the isotopic fractionation.

Flow rate /m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	δ <sup>13</sup> C /‰	δ <sup>14</sup> C /‰	δ <sup>14</sup> C(corrected) /‰	Δ <sup>14</sup> C /‰
10	-8.13	190 ± 5		150 ± 5
30	-17.05	171 ± 5	192 ± 5	153 ± 5
10	no data	160 ± 5 (no BaCl <sub>2</sub> added to NaOH soln.)		

2-3-5 太平洋中部・西部海域における観測結果

1990年9月～12月に行われた東京大学海洋研究所白鳳丸KH-90-2およびKH-90-3次航海に参加し、太平洋中部赤道域と日本南方の西部北太平洋の合計20測点において、大気中の二酸化炭素を採取し、質量分析法により<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C同位体比を測定するとともに、ベンゼン合成・液体シンチレーション法により<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C同位体比を測定した。

液体シンチレーション法によるβ線計数では、試料は10個ずつ2組に分けて計数した。NIST SRM-4990シュウ酸からベンゼンを2回合成し、これらを標準試料として使用した。バックグラウンド測定には試薬ベンゼン（関東化学）を使用した。計数は各試料50分ずつの計数を71サイクル（各試料の計数総時間は3550分）と69サイクル（3450分）行った。標準試料の正味の総計数値はそれぞれ216,051カウント、208,784カウントだった。一連の未知試料に関してもほぼ同等かそれ以上のカウント数を計数した。バックグラウンドは、それぞれ1.52 ± 0.02cpm、1.51 ± 0.02cpmだった。これらのカウント値から計算した標準物質SRM-4990の放射壊変率 (A<sub>abs</sub>) は、それぞれ13.51 ± 0.04dpm gC<sup>-1</sup>、13.43 ± 0.05dpm gC<sup>-1</sup>となり、公表値14.24dpm gC<sup>-1</sup>の95% (13.53dpm)と標準偏差の2倍以内で一致した。

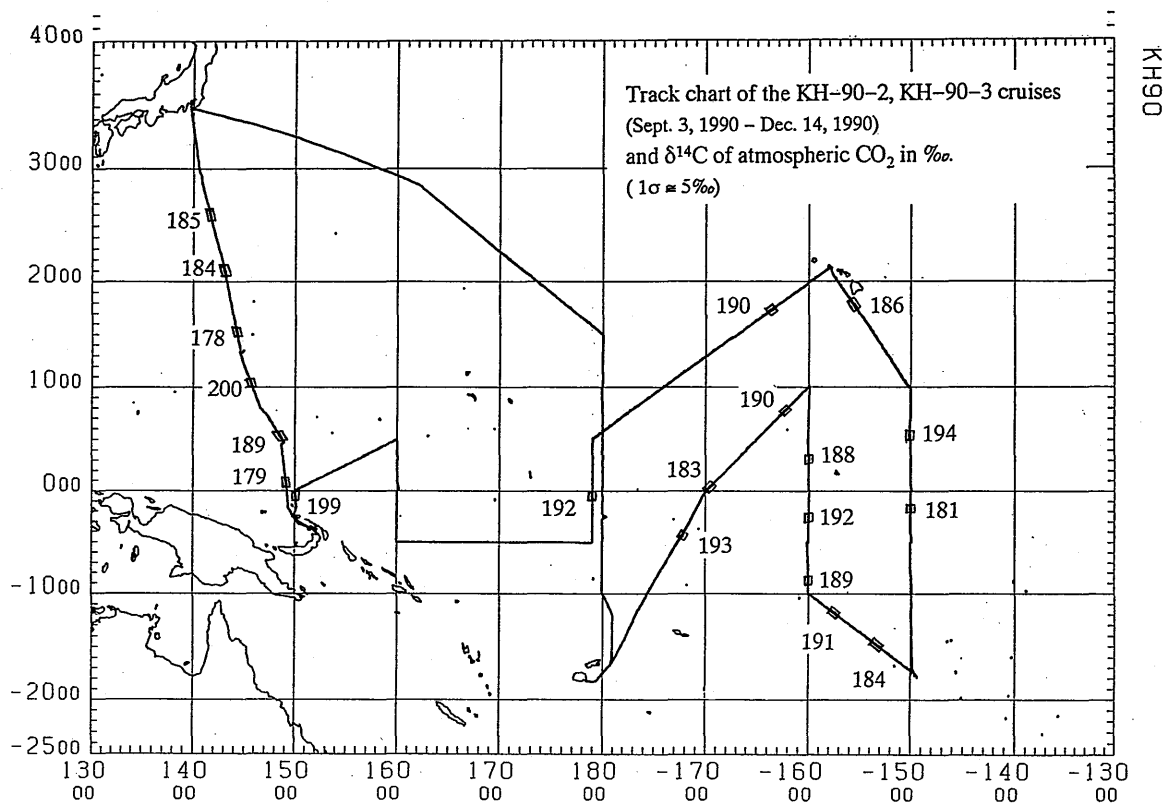


Fig. 2.3.3 δ<sup>14</sup>C in marine boundary air collected in September - December 1990 during KH-90-2 and KH-90-3 cruise of R/V Hakuohmaru (The Univ. of Tokyo).

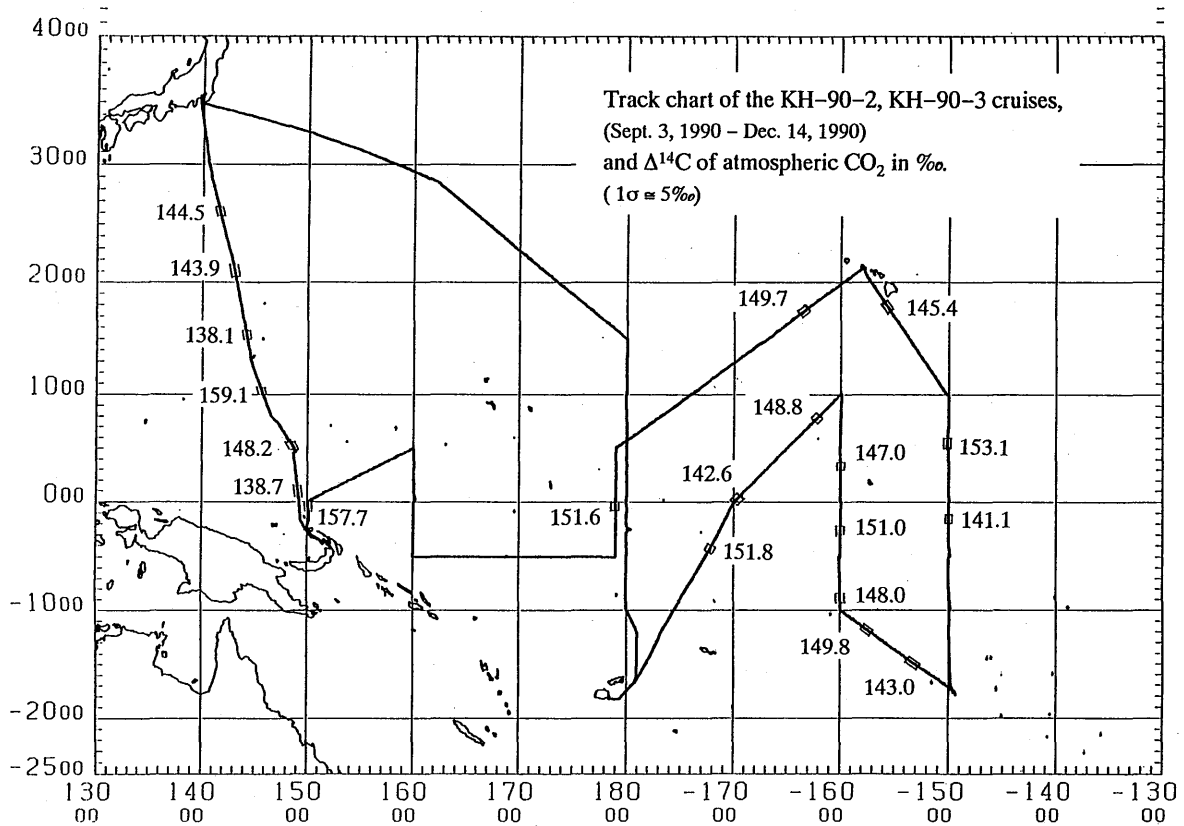


Fig. 2.3.4  $\Delta^{14}\text{C}$  in marine boundary air collected in September - December 1990 during KH-90-2 and KH-90-3 cruises of R/V Hakuohmaru (The Univ. of Tokyo).

$\beta$ 線の計数値から求めた $\delta^{14}\text{C}$ と質量分析法により求めた $\delta^{13}\text{C}$ から、 $\Delta^{14}\text{C}$ を計算した。また、フラスコサンプリングによって求めた実際の大气中の二酸化炭素の $\delta^{13}\text{C}$ 値と比較することによって((2-7)式の $\delta^{13}\text{C}_N$ に、フラスコサンプリングによって求めた $\delta^{13}\text{C}$ 値を代入する)、二酸化炭素採取装置によるサンプリングの同位体分別の程度を評価し、実際の大气中の二酸化炭素の $\delta^{14}\text{C}$ 値も評価した。

結果をFig. 2.3.3とFig. 2.3.4に示す。 $\Delta^{14}\text{C}$ の平均値は、太平洋中部赤道域では $147.9 \pm 4.5\text{‰}$ 、日本南方の西部太平洋では $147.2 \pm 7.8\text{‰}$ となり、試料ごとに顕著な差は見られなかった。これら値はニュージーランドのウェリントンで1955年以来観測されている $\Delta^{14}\text{C}$ の傾向(Manning et al., 1990)とも矛盾していない。 $\delta^{14}\text{C}$ については、太平洋中部赤道域では $188.7 \pm 4.1\text{‰}$ 、日本南方の西部太平洋では $187.7 \pm 8.9\text{‰}$ という結果が得られ、 $\Delta^{14}\text{C}$ の傾向と同様に、海域ごとに顕著な差は見られなかった。

## 2-4 海水中の全炭酸の $^{14}\text{C}$ 同位体比測定

### 2-4-1 測定の手順

本節では、加速器質量分析法 (Accelerator Mass Spectrometry) によって海水中の全炭酸の $^{14}\text{C}$ 同位体比を分析するための、試料採取や試料処理の方法について述べる。

加速器質量分析法による $^{14}\text{C}$ 分析は、ベンゼン合成・液体シンチレーション法に比べて、以下の点で優れている。

a)測定に必要な試料が炭素量にしてわずか数mgでよいこと。

(これは、ベンゼン合成・液体シンチレーション法や気体法によって分析する際に必要な量の1000分の1ほどにすぎない。)したがって試料の採取が比較的容易である。

b)測定に要する時間が比較的短い。

短所としては、以下の2点が挙げられる。