

大気中 ^{14}C 測定手法の検討(Ⅱ)

後藤晃彦(名古屋大学大学院工学研究科原子核工学専攻)

h992408m@mbox.media.nagoya-u.ac.jp

森泉 純(名古屋大学大学院工学研究科原子核工学専攻)

j-moriizumi@nucl.nagoya-u.ac.jp

飯田孝夫(名古屋大学大学院工学研究科原子核工学専攻)

t-iida@nucl.nagoya-u.ac.jp

名古屋大学大学院工学研究科

〒464-8603 名古屋市千種区不老町

Tel.052-789-4676 Fax.052-789-3782

1. はじめに

^{14}C は、成層圏での宇宙線(二次宇宙線の中性子)と大気組成物質との反応、例えば ^{14}N (n, p) ^{14}C などの反応で生成され、大部分が一酸化炭素となる。



この反応により、大気中一酸化炭素の ^{14}C 存在比は大気中二酸化炭素の ^{14}C 存在比の 10 倍近い値になる。

大気中 ^{14}CO の測定は大気中水酸基ラジカル(OH)の大気動態解明の手がかりとして期待されている。水酸基ラジカルは「大気の清浄剤」とも呼ばれており、温暖化気体の消滅に大きく関わっているが、水酸基ラジカル自体の反応性が高く大気中濃度が非常に低いことから直接の濃度測定は不可能である。そこで水酸基ラジカルとの反応性が非常に高い一酸化炭素、特にそのほとんどが宇宙線起源であるため大気中での生成量がほぼ一定である ^{14}CO を測定することにより、間接的に水酸基ラジカルの大気動態解明の手がかりとすることができる(Mak *et al.* 1994)。

本研究の目的はAMSによる大気中 ^{14}CO 測定手法を確立することである。しかし大気中に一酸化炭素はごくわずかしか存在しないため、AMSに必要な炭素量 1mgC を大気中一酸化炭素から得ることは大量の空気が必要となり非常に困難である。そこで同位体比既知の炭素で希釈し、AMSに必要な炭素量を調製する。

昨年度、本報告書にて本研究室のメタン回収装置(森泉ら、1995)を改良して製作した大気中一酸化炭素回収・希釈装置の模擬大気試料を用いた機能評価を報告した(後藤ら、1999)。しかし希釈後の炭素同位体比から計算した炭素同位体比が、実際の炭素同位体比と一致しているかどうかを確かめるまでには到らなかった。そこで希釈による同位体比の測定

に与える影響を調べ、実際の大気試料における一酸化炭素の炭素同位体比測定に適用可能かどうかの評価を引き続きおこなった。

2. 本研究の概要

本研究でおこなう CO の炭素同位体比測定手法は大きく次の4段階からなり、分離・希釈装置でおこなう操作は I ~ III にあたる。

- I. MS-5A を用いた吸着・脱着により試料気体から CO を分離する。
- II. ガスクロマトグラフィーを用いて CO を精製する。
- III. 精製した一酸化炭素を CO₂ に変え、同位体比既知の CO₂ で希釈し保存する。
- IV. CO₂ をグラファイト化し、AMS をおこなう。また、CO₂ を測定試料として $\delta^{13}\text{C}$ 測定をおこなう。

タンデム加速器質量分析計による ^{14}C 測定に必要な約 1mgC の CO を得るためには、通常 10m³ 程度の空気試料が必要である。しかし、実際にサンプリングをして装置に導入することを考えると、10m³ の空気試料では持ち運びが不便である上に処理に膨大な時間がかかり現実的ではない。そこで本研究では、空気試料 1m³ を用いて大気中 CO を回収し、1mgC に満たない分は希釈用の CO₂ を加える。希釈により炭素同位体比の測定結果にどの程度影響を及ぼすかを評価した。

3. 希釈による測定結果への影響評価

3-1 本実験の概要

本実験では大気中 CO を測定試料としている。これは本研究での目的が大気中 ^{14}C の測定であることから、実際の測定での条件により近づけるため、および大気中 CO の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比 R を測定するために大気中 CO を用いた。ここで、 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比 R は、

$$R = \frac{(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{sample}}}{(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{standard}}}$$

で表される。

装置にて大気を処理することによって大気中 CO を 3ml 以上回収し、それを酸化させ CO₂ にしたのち、2.7ml, 0.45ml, 0.21ml に分けて後者の 2 つをそれぞれ炭素同位体比既知の CO₂ を用いて希釈した。CO 含有率(大気由来 CO の全体に占める割合)はそれぞれ 100%, 22%, 10%となっている。これは、大気中 CO の濃度が 0.1ppm ~ 数 ppm であることを考え、CO 濃度約 0.2ppm と約 0.5ppm を想定したものである。この 3 つの試料を AMS で測定し $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比 R を求め、CO 22% および CO 10% の試料については R の値と CO 含有率から大気中 CO

の同位体比を算出した。希釈をしていない試料(CO:100%)の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比 R と、炭素同位体比既知の CO_2 で希釈した試料(CO:22%、およびCO:10%)の計算で求めた $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比 R の値を比較し、希釈法が実際の測定に適用可能かどうかの評価をした。

3-2 試料

試料に用いた大気中COは、本研究室の大気中一酸化炭素回収・希釈装置を繰り返し用いて回収した。試料採取は名古屋大学工学部6号館126室の室外大気を直接装置に導入することでおこなった。本実験では大気中COを十分な量集めることが重要であったので、装置への大気試料導入速度を通常時の2倍に当たる5.0 l/min以上とし、回収率の悪化などは考慮に入れていない。合計10.4m³の大気を処理することで本実験に十分なCO量(CO₂化)である3.42mlを得た。回収した大気中COを装置内で混合して炭素同位体比に偏りがないうようにし、それぞれ2.76ml、0.454ml、0.210mlに分割した。CO:0.454mlとCO:0.210mlの試料は同位体比既知のCO₂で希釈し、AMS測定に必要なCO₂量を満たした(表1)。

表1 試料中の大気中COと希釈用CO₂の混合割合

| 試料名 | 大気中CO (ml) ^{※1} | 希釈用CO ₂ (ml) | CO含有率: r ^{※2} |
|---------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|
| CO 100% | 2.746 | 0 | 1 |
| CO 22% | 0.454 | 1.61 | 0.220 |
| CO 10% | 0.210 | 1.82 | 0.103 |

※1 大気中COは燃焼させてCO₂の形になっている。

※2
$$r = \frac{\text{大気中CO}}{\text{大気中CO} + \text{希釈用CO}_2}$$

3-3 AMS測定結果

図1にAMSによる測定結果を示す。

CO 100%の結果を見ると、都市域(名古屋大学近郊)での大気中COの $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比 R は0.7程度であった。

CO 22%とCO 10%の結果を見ると誤差がかなり大きいことが分かる。この原因については、試料調製で炭素をターゲットホルダーに詰める際に十分混合していなかった、AMSでの測定回数が十分でなかったなどの問題が考えられる。

3-4 R の実測値と計算値の比較

図2に希釈をしていないCOの $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比 R (CO 100%)と、希釈試料(CO 22%およびCO 10%)の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比 R_{dil} から得られた希釈前のCOの $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比の計算値 R_{cal} を示す。ここで R_{cal} は、希釈試料の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比 R_{dil} 、希釈用CO₂の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比 R_{CO_2} 、CO含有率 r を用いて以下の式で求められる。

$$R_{cal} = \frac{R - R_{CO_2} \cdot (1 - r)}{r}$$

測定結果を見ると、およそ誤差の範囲で一致していることが分かる。特に CO 10%の値は非常によい一致を示している。このことから大気中 CO の炭素同位体比測定に希釈法を用いてもある程度の精度を保って測定できることが確かめられた。しかし、希釈という方法を用いる以上致し方ないことであるが、誤差が 20 倍程度に大きくなってしまっている。希釈割合を大きくするのに伴って誤差が大きくなることを考えると、 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比のわずかな違いを測定で判別するような際は希釈割合を出来るだけ小さくするなどの対策をしなければならない。

4. 終わりに

大気中一酸化炭素分離・回収装置で回収した都市域の大気中一酸化炭素試料およびそれを希釈した試料を用いて、炭素同位体比測定における希釈法の評価をおこなった。希釈を用いても希釈前の CO の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比を再現できたが測定の精度は落ちた。希釈法を用いてもおおまかな R の変動は追うことが出来ると考えられるが、大気中試料の測定に十分に適用できるかどうかは検討および改善を要する。今後は多くの地点での大気中一酸化炭素の測定をおこない、また装置の改良などに取り組みたい。

参考文献

- 後藤晃彦・森泉 純・飯田孝夫・池邊幸正、大気中 ^{14}CO 測定手法の検討 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(X)、125-129(1999)
- 森泉 純・永峰康一郎・飯田孝夫・池邊幸正、大気中メタンの炭素同位体比測定とその挙動解析(II) 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(V)、170-177(1994)
- 森泉 純・永峰康一郎・飯田孝夫・池邊幸正・中村俊夫、大気中メタンの ^{14}C 同位体比測定のための試料調製 地球化学 29, 99-111(1995)
- Mak, John E., Carl A. M. Brenninkmeijer and John Tamareisis, Atmospheric ^{14}CO observations and their use for estimating carbon monoxide removal rates, Journal of Geophysical Research, Vol.99, No.D11, Pages 22,915-22,922, November 20, (1994)
- Carl A. M. Brenninkmeijer, Measurement of the abundance of ^{14}CO in the atmosphere and the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio of atmospheric CO with applications in New Zealand and Antarctica, Journal of Geophysical Research, Vol.98, No.D6, Pages 10,595-10,614, June 20, (1993)

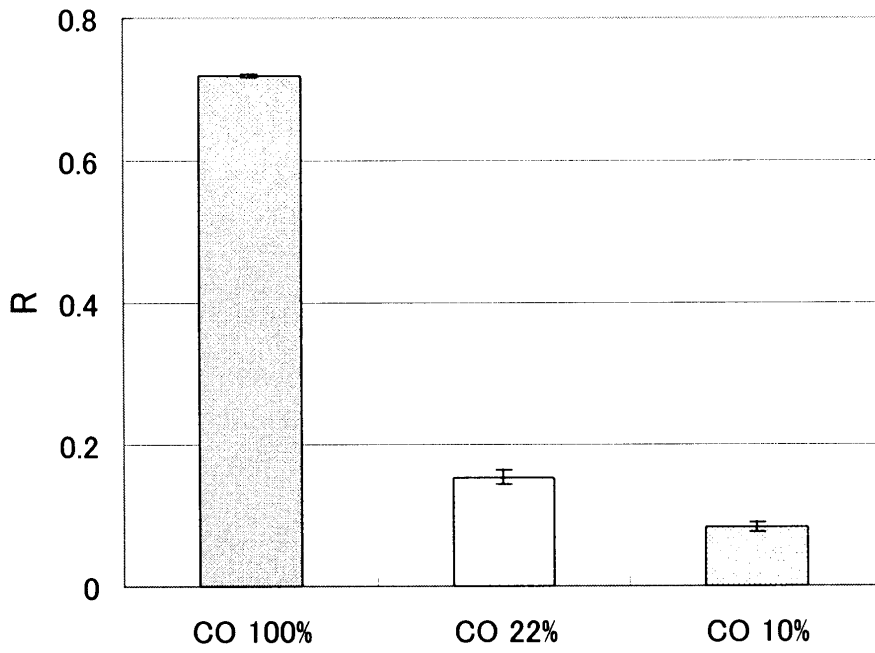


図1 AMS測定結果

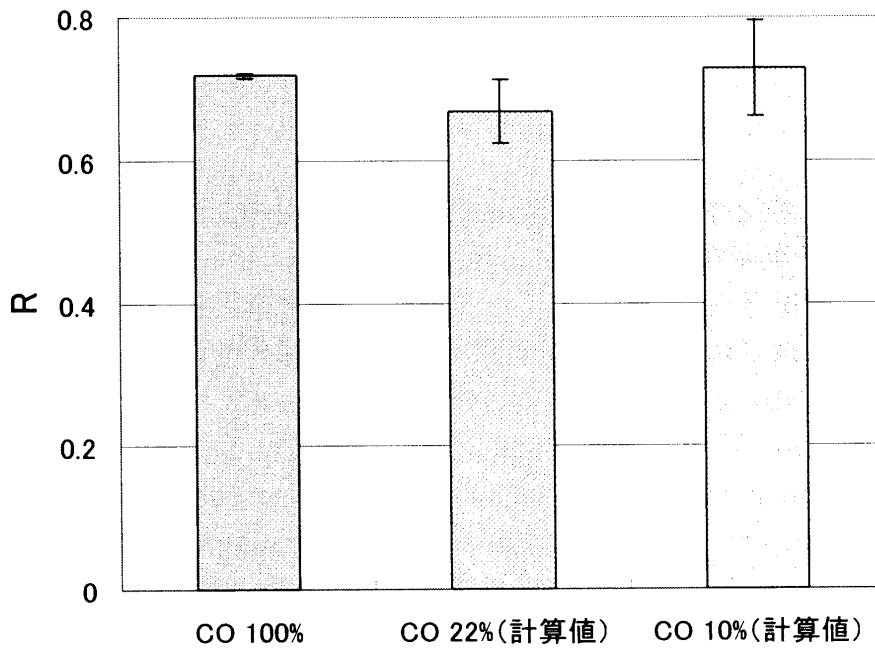


図2 Rの実測値と計算値の比較

The examination of atmospheric ^{14}C measurement techniques (II)

Akihiko Goto , Jun Moriizumi and Takao Iida

Department of Nuclear Engineering , Graduate School of Engineering , Nagoya University
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603, Japan
Tel.052-789-4676 Fax.052-789-3782

Atmospheric ^{14}C can be used as a tracer of the global tropospheric hydroxyl radical (OH) concentration. Hydroxyl radical is significantly responsible for the destruction of many sort of trace gas ; methane, carbon monoxide and so on. For collecting atmospheric carbon monoxide, a preparation line was remodeled from a methane preparation line. This line enriches carbon monoxide in about 1m^3 air by adsorption under low temperature. The enriched carbon monoxide is purified of other gas components with gas chromatography. The purified carbon monoxide is finally turned to carbon dioxide through the combustion tube in the preparation line. However, 1m^3 air include only about 0.1-1ml of carbon monoxide, it is not enough to ^{14}C measurement by AMS (AMS need 1mg carbon or 2ml carbon dioxide). Thus, the carbon dioxide derived from the carbon monoxide in the air sample is diluted with the other carbon dioxide whose isotopic ratio is known.

In this experiment, more than 3ml carbon monoxide separated from urban air was divided to three, and two of those were diluted with carbon dioxide whose isotopic ratio was known. Then, their ^{14}C isotopic ratios were measured. The ratios of $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ of atmospheric carbon monoxide calculated with those of the diluted samples and their dilution rate were accordant to directly measured $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ ratio of the not-diluted sample. However, errors of the calculated ratios became larger due to dilution. Hereafter, this preparation will be appraised and reconditioned to effectuate measurement of $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ ratio in atmospheric carbon monoxide with the dilution method.