

^{14}C 年代測定用鉄鋼試料からのC抽出法

太田利道*¹, 平沢政広*², 中村俊夫*³

*1 名古屋大学工学部学生, *2 名古屋大学工学部,
*3 名古屋大学年代測定試料研究センター

1. 緒言

報告者らは、日本ならびに中国・インドの中世・古代のものと推定される鉄器について、製鉄時に使用された木炭に由来する鉄器試料中のCの抽出を行い、 ^{14}C 年代測定によってその製造年代を計測する方法を確立することを目的として研究をおこなっている。この研究の一環として、昨年度においては、抵抗炉中において鉄試料を助燃剤とともに酸素気流中で加熱して炭素を CO_2 に酸化し、燃焼ガスを水酸化カルシウム飽和水溶液中に分散させて CaCO_3 結晶を沈澱させ、さらに濾過により回収した沈澱を真空系内で加熱分解して CO_2 を生成させ、Mgにより還元してCを回収する方法を試み、この方法で2・3の試料について ^{14}C 年代測定用ターゲットを作成して実際に年代測定を行った。^{1) 3)}しかし、実験の結果、昨年度の抽出方法では抵抗炉の操作も含めて CaCO_3 結晶の回収までの一連の操作が繁雑であり、また、 CaCO_3 飽和に相当する量の CO_2 が水溶液中に残留するため、燃焼ガスからの CO_2 捕収時のかなりの量の CO_2 損失が不可避であるほか、雰囲気中の CO_2 の混入による誤差も見込まれるなどの欠点があった。そのため、本年度は、鉄試料の燃焼後の CO_2 を含む燃焼ガスを全量ガスバッグに捕収することを試みることにした。本実験では、新たに、操作の簡便な高周波加熱炉を用いて鉄試料を酸素気流中で迅速に加熱、燃焼させ、試料中のCを CO_2 として燃焼ガス中にキャリアーガスの酸素とともに全量捕収するための試料燃焼装置、および、燃焼ガス中の CO_2 と O_2 を減圧下において冷剤を使用して分離し、 CO_2 のみを捕収する CO_2 分離・精製装置を製作し、予備的実験を行った。

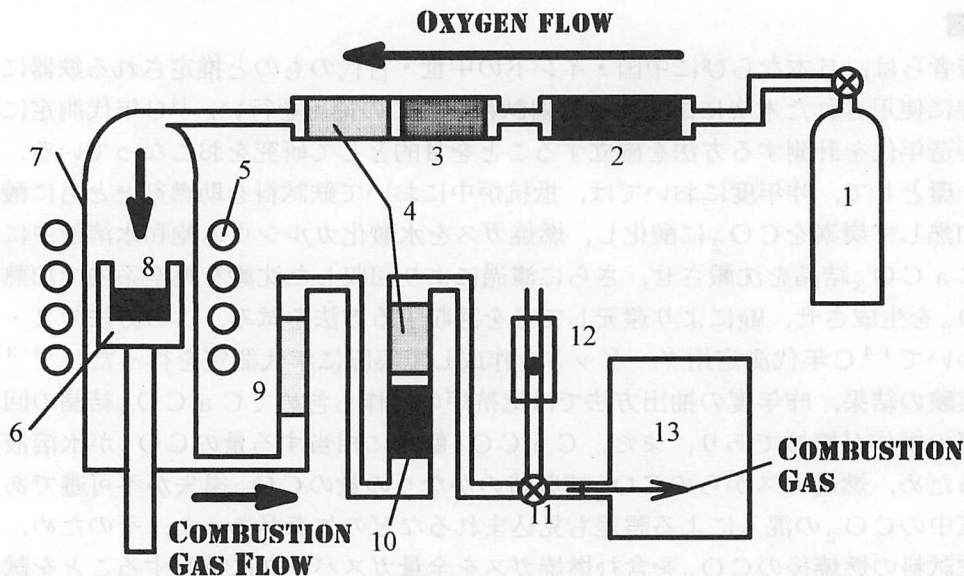
2. 実験

i) 鉄試料の燃焼と燃焼ガスの捕収

実験装置の概略をFig. 1に示す。

加熱装置として、LECO社製の高周波誘導加熱炉を用いた。鉄試料と助燃剤を装入したるつぼを高周波加熱炉の反応管内に挿入する。三方コックを操作してガス流路を流量計側とし、あらかじめ脱 CO_2 、および脱水処理を施して精製した O_2 ガスを一定流量(2 l/min)で5~10min 反応管内に流すことにより反応系内のガス置換を行う。ついで、三方コックを操作してガスバッグ(容量 5 l)内に酸素を導き、ガス置換してガスバッグ内の残留空気を洗い出し、再び三方コックを操作してガス流路を流量計側とする。これらの準

備が整った後、高周波電気炉のコイルに通電して試料の燃焼を行わせる。燃焼ガスは、2酸化マンガンによる脱硫とアンハイドロン（過塩素酸マグネシウム）による脱水を経て、ガスバッグに捕収される。本実験では、鉄試料として日本鉄鋼協会製の鉄鋼標準試料（炭素定量専用鋼）で炭素濃度[%C]=0.13, 0.05 および 0.0056 の3種類を使用した。また、助燃剤としては、極低炭素濃度の鉄試料の炭素定量において低いブランク値を与えると報告されている²⁾ LECO社のLECOCEL2 HP (W+Sn) を用いた。1回の燃焼における鉄試料の使用量は[%C]=0.13 の試料では1g, [%C]=0.05 および 0.0056 の試料では2gであり、助燃剤は鉄試料と同量を使用した。



- 1 Oxygen gas cylinder. 2 Heated copper oxide. 3 Ascarite (CO_2 trap).
 4 Anhydrous (H_2O trap). 5 Induction coil. 6 Crucible. 7 Silica reaction tube.
 8 Molten oxide bath. 9 Dust trap. 10 Manganese oxide (SO_2 , SO_3 trap).
 11 Three way bulb. 12 Flow meter. 13 Gas bag.

Fig.1 Sample combustion apparatus.

鉄試料1gと助燃剤1gを用いた予備実験の結果、 O_2 ガス流量が2 l/minのとき、電気炉のコイルに通電後7~8sの間は反応管内の鉄試料および助燃剤の燃焼反応がきわめて激しく、この間に反応管に供給される O_2 の全量が消費されるため、燃焼ガスの流れが停止することがわかった。この結果をもとに、本実験では、コイルに通電して試料の燃焼が開始してから10s後の時点で、燃焼ガスの流れが回復した後に燃焼ガスの捕収を行うこととした。なお、高周波コイルへの通電時間および燃焼ガスの捕収時間は2minである。

ii) 燃焼ガスからの CO_2 の分離・精製

燃焼ガスからの CO_2 の分離・精製に用いる装置の概要をFig. 2に示す。主として O_2 と CO_2 からなる燃焼ガスから、以下の操作により CO_2 を分離・精製した。

- 1) 4個のトラップNo. 1~4を直列に連結し真空にしたCO₂分離・精製装置に、燃焼ガスを捕収したガスバッグを接続する。CO₂分離・精製装置内はガスバッグとの接続部も含めて真空ポンプにより排気しておく。
- 2) CO₂分離・精製装置のガスバッグ側の2個のトラップNo. 1, 2をエタノール/液体窒素により-100℃に、残り2個のトラップNo. 3, 4を液体窒素によりそれぞれ冷却する。

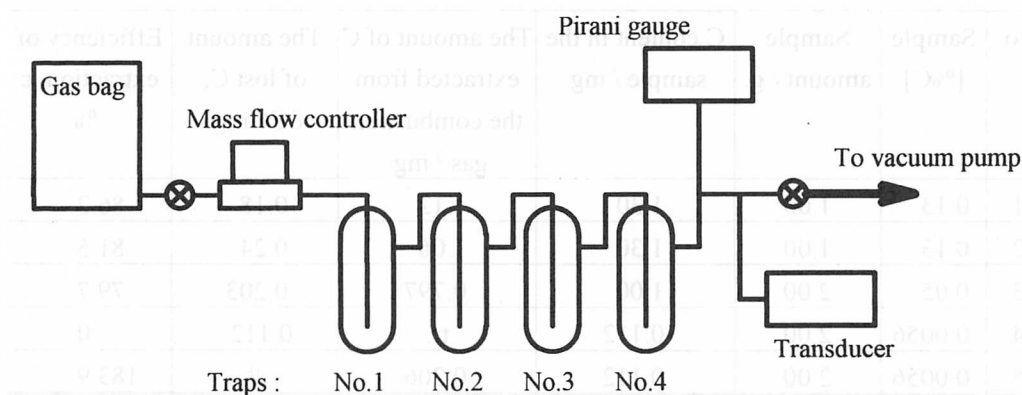


Fig.2 CO₂ separation equipment.

- 3) ガスバッグ内の燃焼ガスを 50 Ncm³/minの流量でCO₂分離・精製装置に供給し、主として-100℃のトラップNo. 1, 2にH₂Oを、トラップNo. 3, 4にCO₂をそれぞれ捕収し、燃焼ガス中の主成分であるO₂を系外に排気・除去する。燃焼ガスの流量調節は、CO₂分離・精製装置の入り口に取りつけたマス・フローコントローラーにより行う。
- 4) CO₂分離・精製装置内のトラップをすべて-100℃のエタノール/液体窒素により冷却し、H₂Oをトラップしたまま、系内のトラップに捕収されたCO₂のみを気化させる。得られたCO₂の量を、Transducerに表示される系内の圧力から求める。なお、あらかじめ系内の空間の体積を測定しておく。
- 5) 精製されたCO₂は外径6mmφのパイレックス管に封入し、水素による還元を行って、グラファイトターゲットを作成する。

本実験では、上記の4)の操作において得られたCO₂量からガス中のC量を求め、鉄試料からの抽出C量として実験結果を検討する。

3. 実験結果と考察

本研究で使用した鉄試料中の炭素濃度[%C]、燃焼させた試料の量、および鉄試料から抽出されたCO₂量をもとに求めた炭素の抽出量をTable 1に示す。

Table 1のNo. 1~5は炭素定量用標準試料を用いて行った実験であり、No. 6は、鉄試料を用

いず、燃焼用るつばおよび助燃剤に含まれる有機物などの炭素含有物質に起因するブランク値を調べるために助燃剤のみを燃焼させた実験である。なお、Table 1 中の抽出効率 ϵ は、(抽出されたC量) / (試料中のC量) の比を%で表したものである。

Table 1 Experimental results.

No.	Sample [%C]	Sample amount / g.	C content in the sample / mg.	The amount of C extracted from the combustion gas / mg.	The amount of lost C, δC / mg.	Efficiency of extraction, ϵ / %.
1	0.13	1.00	1.30	1.12	0.18	86.2
2	0.13	1.00	1.30	1.06	0.24	81.5
3	0.05	2.00	1.00	0.797	0.203	79.7
4	0.0056	2.00	0.112	tr.	~0.112	~0
5	0.0056	2.00	0.112	0.206	?	183.9
6	Flux	1.00	none	not detected	—	—

Table 1 のNo. 1~3の実験結果から、 $0.05 \leq [\%C] \leq 0.13$ の炭素濃度の鉄試料を1~2 g 燃焼させて CO_2 を抽出した場合、抽出効率 $\epsilon = 79.7 \sim 86.2$ % である。この抽出効率を、報告者らが昨年度行った水酸化カルシウム溶液を用いた実験(炭素定量用標準試料[%C]=0.05を使用)で、燃焼ガス中の CO_2 を $CaCO_3$ の結晶として濾過・回収した時点での $\epsilon = 67\%$ ³⁾と比較すると、本実験の抽出法では $0.05 \leq [\%C]$ の比較的高炭素濃度の鉄試料を対象とする場合には抽出効率はかなり高いと言える。しかしながら、[%C]=0.0056の低炭素濃度の鉄試料を用いたNo. 4の実験の場合、 $\epsilon = \sim 0$ であり、この場合、燃焼ガス中の CO_2 の全量の損失が抽出過程で生じたと考えられる。

ここで、Table 1 に示された抽出による損失C量 δC を見れば、No. 4より高い炭素濃度の鉄試料によるNo. 1~3の実験において、燃焼ガスからの CO_2 抽出における δC の値はほぼ一定である。このことは、本実験の抽出方法はある一定量の不可避的な CO_2 の損失を伴い、したがって、抽出可能なC量(または試料中C濃度)の下限が存在することを示唆している。いま、No. 1~3でのCの損失量の平均値として $\delta C_{av} = 0.21$ mg が得られる。さしあたり、この δC_{av} の値が本実験の抽出方法による抽出可能C量の下限に相当すると仮定することは合理的であり、これより、No. 4の実験における試料中のCの全量 C_{tot} が、 $C_{tot} = 0.112$ mg $< \delta C_{av}$ であるから、この実験では $\epsilon = 0$ となったと解釈される。ただし、以上の考察では、No. 1~3の実験では試料の[%C]によらず、燃焼試料中の全C量が ~ 1 mgとほぼ一定であることに注意しておく必要があり、 δC_{av} の絶対値の厳密な検討にはさらに試料中全C量を変化させた実験が必要である。

なお、以上で推察した抽出可能C量の下限を与えるCの損失は、本実験で採用した鉄試

料の燃焼装置が通常 $[\%C] = \sim 0.0010$ の低炭素濃度での分析にも使用可能であることを考慮すれば、試料の燃焼・ガスバッグへの燃焼ガスの捕収の過程で生じたものではないと考えられる。したがって、 δC は、ガス中の CO_2 と O_2 を分離する CO_2 の分離・精製過程で一部の CO_2 が O_2 とともに系外へ排気・除去されることに起因するのではないかと推察される。この損失量を低減させ、抽出可能なC量の下限をさらに低下させることは今後の検討課題である。

一方、No. 4と同様に $[\%C] = 0.0056$ の試料を用いたNo. 5の実験では、 $\varepsilon > 100\%$ となっており、この実験の場合、明らかに有機物などの混入による試料その他の汚染が大きな誤差をもたらしたことがわかる。ただし、Table 1のNo. 6の実験において、助燃剤のみを燃焼させた実験においては、燃焼ガス中の CO_2 含有量は CO_2 分離精製系のマノメータの検出限界以下であり、このことから、助燃剤に含まれる炭素・有機物量は無視できるほど小さいと考えられる。同様に、今回使用した鉄試料の汚染もNo. 1~4の結果を見れば無視できると推察される。したがって、No. 5の実験では、燃焼用るつぼが有機物などにより汚染されていた可能性がもっとも高い。これより、今後、歴史的な鉄試料の年代測定を実施する際のC抽出時には、使用する燃焼用るつぼを空焼きし、有機物などの汚染物質をあらかじめ燃焼、除去しておくことが必要であると考えられる。

4. 結言

本研究では、鉄器の年代測定を ^{14}C 年代測定法によって行うための予備実験として、鉄試料からのC抽出法の検討を行った。実験の結果、本研究で製作した装置では、C抽出可能な試料中C含有量には下限があり、その値は、およそ 0.21mg 程度であると推定された。

中世・古代において鉄鉱石・砂鉄から精錬された鉄中の炭素濃度が、 $[\%C] < 0.01$ の低濃度であることは希であると思われ、したがって、多くの鉄器では試料 $1\sim 2\text{g}$ を用いれば、本実験の抽出方法により年代測定に必要な量のCを得ることができると考えられる。

引用文献

- 1) 井垣謙三, 中村俊夫, 加藤雅子, 平沢政広, 佐野正道: 文化財科学会第10回大会(1993年5月22, 23日)ポスターセッションで発表。
- 2) 岡佳男, 西野和美, 猪熊康夫: 材料とプロセス, 5(1992), p. 440.
- 3) 加藤雅子: 名古屋大学工学部材料プロセス工学科卒業論文, (1993).

A METHOD OF C EXTRACTION FROM IRON AND STEEL SAMPLES FOR ^{14}C DATING

Toshimichi OHTA,*¹ Masahiro HIRASAWA*² and Toshio Nakamura*³

*¹ Undergraduate student, School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Japan 464-01.

*² School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Japan 464-01.

*³ Dating and Materials Research Center, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Japan 464-01.

Abstract:

A carbon extraction equipment is constructed in the present study as a part of a research project concerning ^{14}C dating of iron and steel samples. The extraction process consists of 1) combustion of iron and steel samples in an induction furnace under an oxygen flow, and, 2) separation of CO_2 from O_2 in the combustion gas collected in a gas bag. The separation line consists of 4 vacuum traps, each two of which are used as H_2O traps and CO_2 traps, respectively. A controlled flow of the combustion gas is passed through the 4 traps under a reduced pressure, while the O_2 in the combustion gas is pumped out from the separation line. The extraction efficiency is calculated from the pressure of CO_2 in the line after the separation process. From the results of extraction with the steel samples of known C contents, it is shown that the whole process is applicable to the iron and steel samples which contain more than 0.21 mg C, and the extraction efficiency, $\varepsilon = 100 \times (\text{C content in the sample}) / (\text{C content in the extracted } \text{CO}_2 \text{ gas})$, is $\varepsilon = 79.7 - 86.2 \%$ in the case of $(\text{C content in the sample}) \geq 1.0 \text{ mg}$.