

試料燃焼-二酸化炭素精製における炭素同位体比分別  
-封管法と元素分析計による試料調製の違い-

南 雅代<sup>1)</sup>・太田友子<sup>1)</sup>・大森貴之<sup>2)</sup>・中村俊夫<sup>1)</sup>

1) 名古屋大学 年代測定総合研究センター

2) 名古屋大学大学院 環境学研究科

〒464-8602 名古屋市千種区不老町 TEL: 052-789-3091

e-mail: minami@nendai.nagoya-u.ac.jp

【はじめに】

有機物試料の炭素同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}$ )、放射性炭素 ( $^{14}\text{C}$ ) 年代測定においては、試料中の有機物をガス化し、生成したガスから、 $\text{CO}_2$  のみを分離精製する必要がある。従来、石英管やバイコール管、パイレックス管に試料を酸化銅 (必要に応じて、還元銅や銀線や石英綿とともに) と一緒に詰め、封じ切り用の真空ガラスラインに接続して、できるだけ管内の大気を除いた後、バーナーで封じ切り、電気炉中で加熱して、試料中有機物をガス化する方法 (以下、封管法とする) が採られてきた。下の図 1 に、封じ切った時の試料の様子を示す。ガス化した試料は、精製用の真空ガラスラインに接続し、液体窒素、液体窒素・エタノール、液体窒素・*n*-ペンタンの冷媒を用いて、 $\text{CO}_2$  の精製を行う。

この封管- $\text{CO}_2$  精製法は優れた方法であるが、用いるガラス管、および管内に入っている酸化銅、銀線 (場合によっては石英綿、還元銅) に炭素が含まれていると汚染となるため、事前に空焼きをして、含有炭素を除去しておく必要があるなど、時間と手間がかかる上に、1 試料 1 本のガラス管を消費していくために、多試料を扱う場合、ガラスごみが多量にでるという欠点がある。また、一般的に 0.5~2mg の炭素を回収する際に用いられており、0.5m 以下の少ない炭素量の場合に適切であるかどうかは不明である。

この封管- $\text{CO}_2$  精製法に対して、最近世界で広く用いられている方法が、元素分析計 (Elemental Analyzer: EA) で試料の燃焼および  $\text{CO}_2$  の分離を行う方法 (以下、EA 法とする) である (例えば、Morgenroth *et al.*, 2000; Gagnon *et al.*, 2000 など)。元素分析計の内部を図 2 に簡単に示す。スズカップに包んだ



図 1 試料封管の様子

試料を酸素気流中、燃焼炉で燃焼させた後、還元炉で窒素酸化物を  $N_2$  に還元し、 $H_2O$  トラップで発生した水を除去して、GC カラムで  $N_2$  と  $CO_2$  に分離するものである。この EA 法は、燃焼管中の試薬の交換を行う手間はあるものの、多試料を短時間で分析可能である。

そこで、本研究では、さまざまな量のシュウ酸標準試料 (NIST SRM4990C) (以下、New シュウ酸とする) と、ほぼ  $^{14}C$  が含まれないキシダ化学のシュウ酸 (以下、Dead シュウ酸とする) を封管- $CO_2$  精製法と EA 法によって調製し、得られた  $CO_2$  の  $\delta^{13}C$  と  $^{14}C$  濃度に違いがあるかどうかを調べた。また、ハロゲン・硫黄酸化物の除去剤である Sulfix® 試薬 (酸化銀と酸化コバルトの混合物) を用いることによって炭素同位体比分別が生じないかどうかの検討も行った。

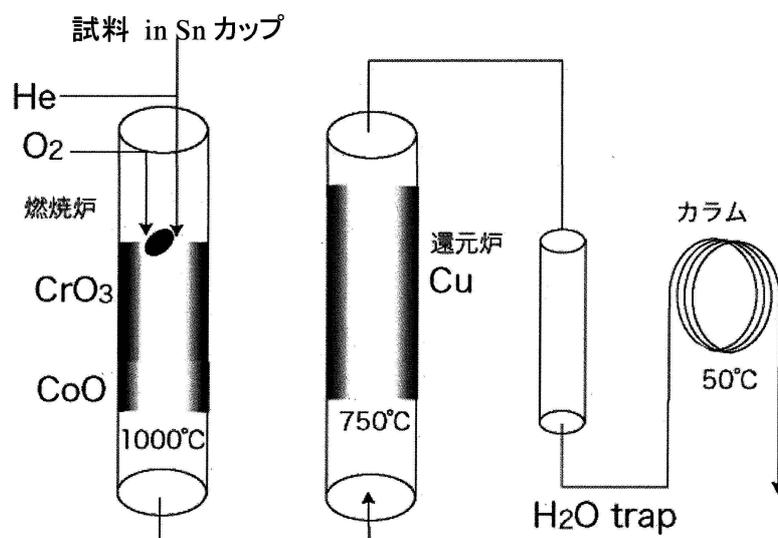


図2 元素分析計の内部の様子

### 【実験方法】

#### 1. 封管- $CO_2$ 精製法

シュウ酸を酸化銅とともにパイレックス管に入れ、真空封管した後、 $450^\circ C$  で3時間、マッフル炉で加熱して、試料をガス化した。酸化銅約 0.5g に対して、シュウ酸の量を変化させた場合と、シュウ酸、酸化銅両者共に変化させた場合の2通り行った。得られたガス試料は、精製の真空ガラスラインに接続し、液体窒素、液体窒素・エタノールの冷媒を用いて、 $CO_2$  の精製を行い、6mm  $\phi$  パイレックス管に  $CO_2$  を封じ入れた。一部の  $CO_2$  は Sulfix 試薬の入った 6mm  $\phi$  パイレックス管に封入し、Sulfix 試薬の有無による  $CO_2$  の  $\delta^{13}C$ 、 $^{14}C$  濃度の違いを調べた。

#### 2. EA- $CO_2$ 捕集システム

はじめに、元素分析計 (CE Instrument NC2500) で分離された  $CO_2$  を捕捉するステンレストラップ、水等を除去する精製用真空ガラスラインを製作した。新しく製作した EA- $CO_2$  捕集システムの概略を図3に示す。

EA の燃焼炉は 1000℃、還元炉は 750℃、GC カラムは 50℃、He キャリア流量は 140ml/min に設定した。測定時間は 300 秒であり、おおよそ N<sub>2</sub> が約 100 秒、CO<sub>2</sub> が約 170 秒で分離流出される。この EA-CO<sub>2</sub> 捕集システムを用いて、流出する気体を全て捕集する場合と、CO<sub>2</sub> 流出時の気体のみ捕集する場合で、得られる CO<sub>2</sub> の  $\delta^{13}\text{C}$  に違いが見られるか、メモリー効果はないかどうかを検討した後、シュウ酸試料の量を変化させて得られる CO<sub>2</sub> の  $\delta^{13}\text{C}$ 、<sup>14</sup>C 濃度の違いを調べた。

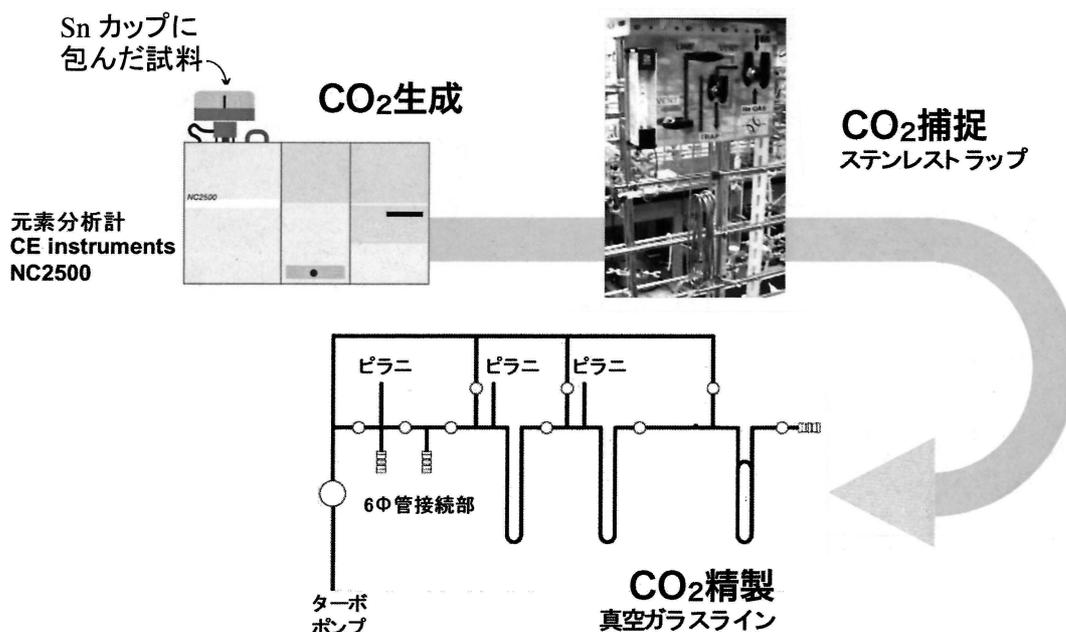


図3 新しく製作した EA-CO<sub>2</sub> 捕集システムの概略

### 【実験結果】

#### 1. EA 法による基礎実験結果

EA から排出する気体を全て捕集する場合 (A)、CO<sub>2</sub> 排出時のみの気体を捕集する場合 (B) の  $\delta^{13}\text{C}$  の値を図 4a, b に示す。図 4a は New シュウ酸、図 4b は Dead シュウ酸の結果である。この結果から、CO<sub>2</sub> 排出時のみの気体を捕集する場合 (B) のほうが、気体を全て捕集する場合 (A) より、少し低い  $\delta^{13}\text{C}$  を示す傾向が見られるが、 $\delta^{13}\text{C}$  に大きな差はなく、また、試料の量に変化してもほとんど  $\delta^{13}\text{C}$  に違いはないことがわかる。本研究においては、CO<sub>2</sub> 以外の気体が含まれるのが少ない B の方法を用いて、CO<sub>2</sub> 捕集を行うことにした。

図 5 に、New シュウ酸と Dead シュウ酸を交互に試料調製した結果を示す。それぞれの調製間隔は 15 分である。図 5 から、メモリー効果は  $\delta^{13}\text{C}$  に関しては特に見られないが、今後、<sup>14</sup>C 濃度についても検討していく必要がある。

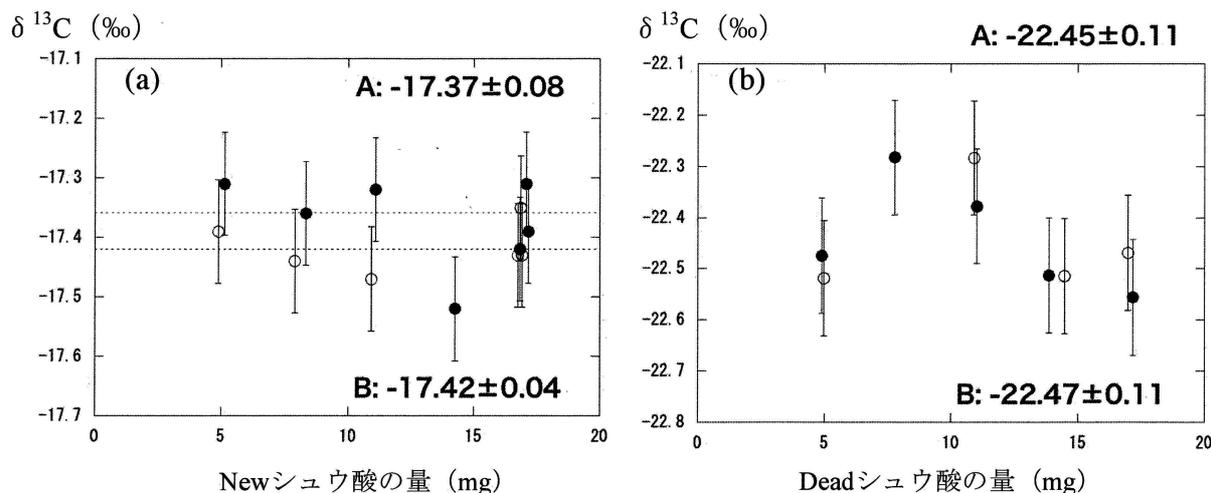


図4 EA から排出する CO<sub>2</sub> の捕集法を変えた時の δ<sup>13</sup>C 値の違い  
 (a) New シュウ酸標準試料、(b) Dead シュウ酸  
 A: EA から排出する気体を全て捕集、B : CO<sub>2</sub> 排出時のみの気体を捕集

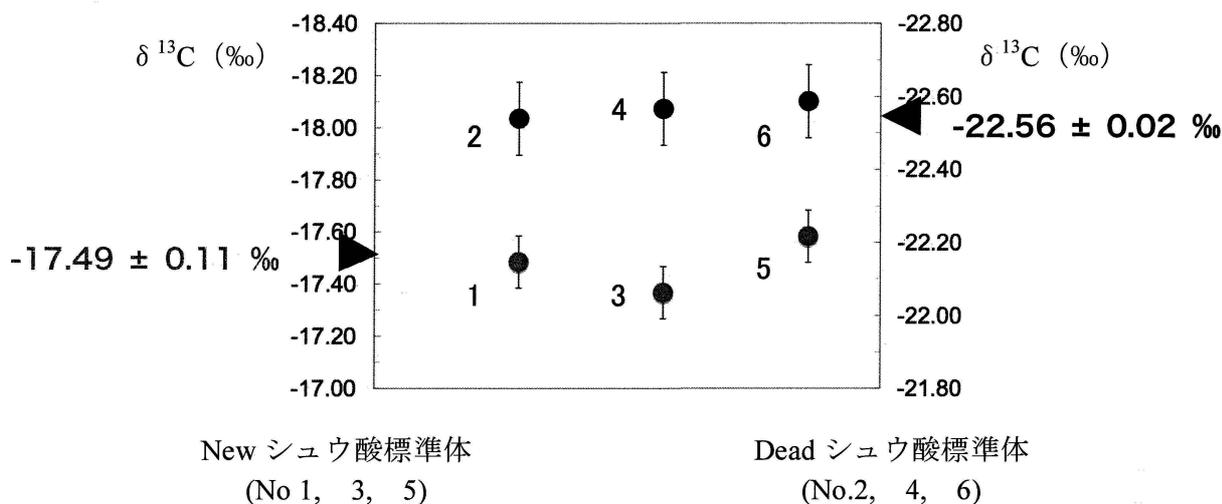


図5 New シュウ酸と Dead シュウ酸を交互に試料調製した結果  
 試料調製を No.1 から順番に、15 分間隔で No.6 まで試料調製を実施

2. 封管-CO<sub>2</sub> 精製法によるシュウ酸の δ<sup>13</sup>C 値

酸化銅約 0.5g に対して、シュウ酸の量を変化させて封管し、加熱後、生成した CO<sub>2</sub> の δ<sup>13</sup>C と回収率を、横軸にシュウ酸の量 (mg) に対してプロットしたのが図6と図7である。2台の精製ガラスラインの違いを見るために、プロットは精製ライン別に分けて示してある。この結果から、精製ガラスラインの違いによる δ<sup>13</sup>C の違いはなく、いずれのラインを用いても、

試料の量が少なくなると、回収率が下がり、 $\delta^{13}\text{C}$  の値が大きくなる、すなわち、試料の量が少ない場合、低い $\delta^{13}\text{C}$  をもつ炭素が損失している傾向が見られる。この原因として、(1)封管した試料を加熱した後、試料中の $^{12}\text{C}$  が、それより重い $^{13}\text{C}$  に比較して多く、ガラス管表面や酸化銅に吸着してしまっている、(2)真空ガラスラインで試料ガスから $\text{CO}_2$  の精製を行うとき、 $^{13}\text{C}$  に比して軽い $^{12}\text{C}$  が、わずかながら液体窒素にトラップされずにポンプで排気されてしまっている、ことが考えられる。

次に、図 8 に、Sulfix 試薬を入れた時の $\delta^{13}\text{C}$  を白丸で示す。黒丸は、図 6 の値をまとめてプロットしたものである。Sulfix は、 $\text{CO}_2$  精製後、最後に $\text{CO}_2$  を捕集する 6φパイレックス管に 2 粒程度加えた。シュウ酸の量が 10mg 位までは、Sulfix を入れた時と入れない時で、 $\delta^{13}\text{C}$  値に違いは見られないが、10mg 以下になると、Sulfix を入れた時に $\delta^{13}\text{C}$  が低く、試料の量を変化させた時の $\delta^{13}\text{C}$  の変化の仕方が小さい。中島ほか (2004) は、Sulfix の添加量が増加すると、 $\delta^{13}\text{C}$  の値が減少する傾向があると報告しており、今後、Sulfix の量を量って、シュウ酸の量に対して Sulfix の量が増えた時の $\delta^{13}\text{C}$  値を詳細に検討していく必要がある。

次に、シュウ酸と酸化銅の量を

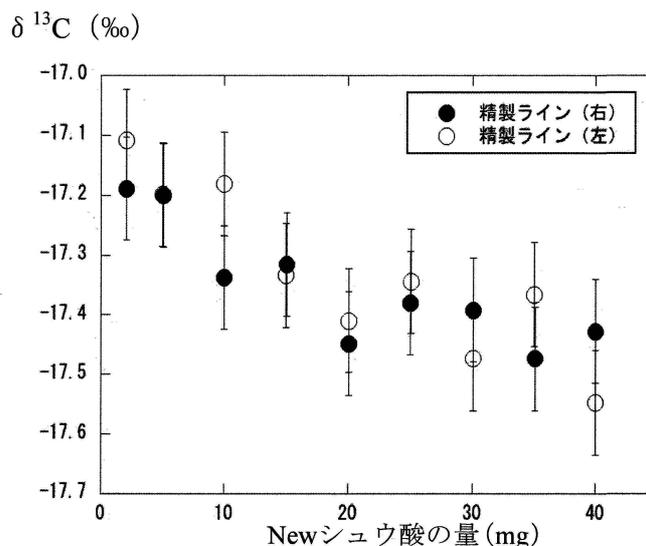


図 6 量を変化させて封管加熱-精製した New シュウ酸の $\delta^{13}\text{C}$  値

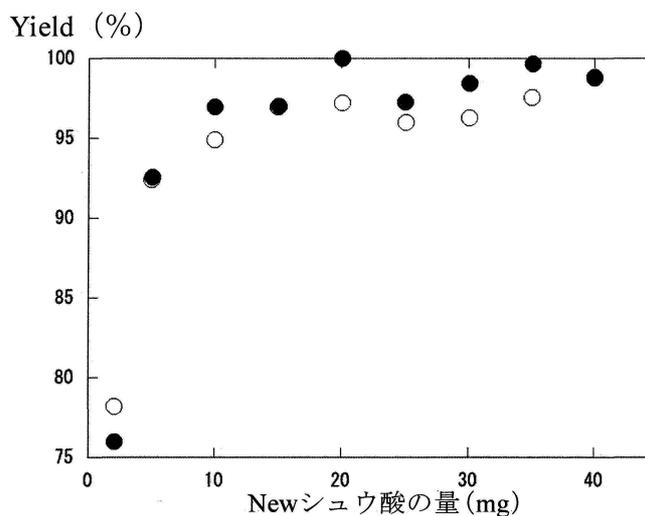


図 7 量を変化させて封管加熱-精製した New シュウ酸の炭素回収率

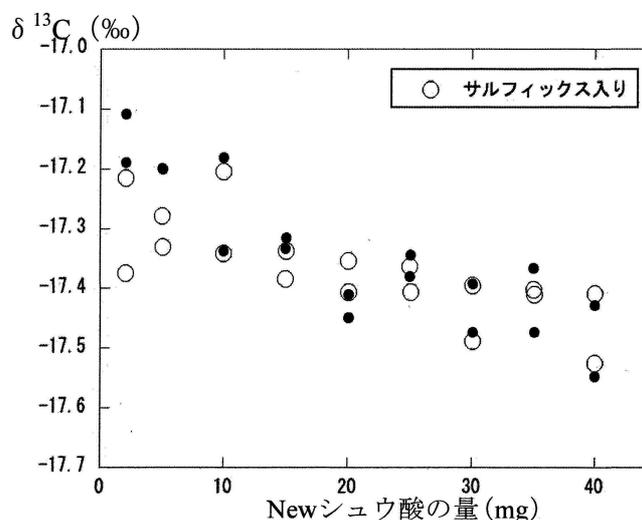


図 8 Sulfix を添加した時の $\delta^{13}\text{C}$  値

変化させて封管し、加熱後、生成した  $\text{CO}_2$  の  $\delta^{13}\text{C}$  を横軸に New シュウ酸の量をとった場合 (図 9) と、横軸に New シュウ酸の量 (mg) と酸化銅の量 (g) の比をとった場合 (図 10) に分けて示す。図 9、10 には、加熱後翌日まで室温まで冷却して  $\text{CO}_2$  精製した結果を白丸で、加熱後すぐ (折り込み前までバーナーで弱く暖めつつ)  $\text{CO}_2$  精製した結果を黒丸で示した。小さい黒丸は、図 8 と同様、図 6 の値をまとめてプロットしたものである。試料分析数が少ないが、加熱後すぐ精製した場合は、 $\delta^{13}\text{C}$  値がばらつく傾向が認められた。加熱後すぐは、同位体比が不安定である可能性が考えられる。

図 10 から、試料の量が少なくても、それに比して酸化銅の量が少ない場合は  $\delta^{13}\text{C}$  の値はあまり変化しないことがわかる。すなわち、上述したように、試料の量が少ない場合、(2) の  $\text{CO}_2$  精製時に、 $^{13}\text{C}$  に比して軽い  $^{12}\text{C}$  が損失する、効果よりは、(1) の軽い  $^{12}\text{C}$  のほうがガラス管表面や酸化銅に吸着しやすい、という効果が効いているものと考えられる。

### 3. EA- $\text{CO}_2$ 捕集法によるシュウ酸の $\delta^{13}\text{C}$ 値

図 11 に、New シュウ酸の量を変化させて EA- $\text{CO}_2$  捕集システムで得られた  $\text{CO}_2$  の  $\delta^{13}\text{C}$  を、図 12 に、炭素の回収率を四角のプロットで示す。黒丸は、前述の封管- $\text{CO}_2$  精製法による値 (図 9) である。試料量が少なくなると  $\delta^{13}\text{C}$  値が増大するという明らかな傾向はなく、

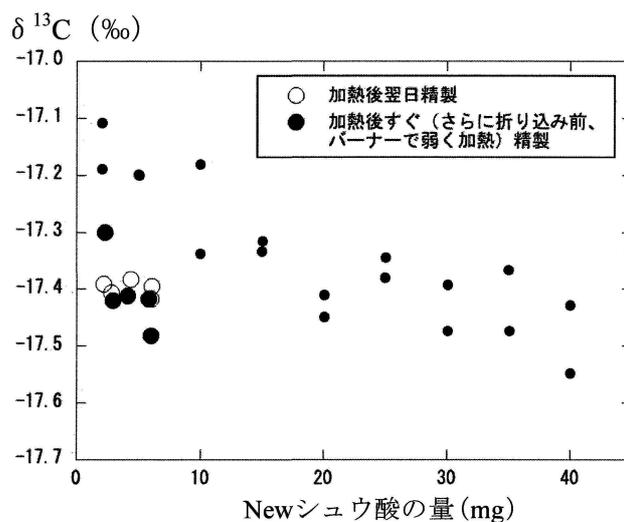


図 9 酸化銅の量を変化させて封管加熱-精製した New シュウ酸の  $\delta^{13}\text{C}$  値

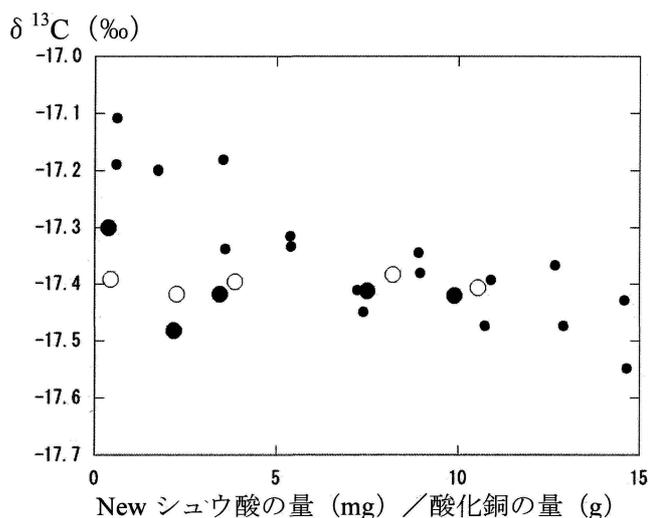


図 10 酸化銅の量を変化させて封管加熱-精製した New シュウ酸の  $\delta^{13}\text{C}$  値

若干、封管-CO<sub>2</sub>精製法より、値がばらつく傾向が見られるが、ほぼ同じ  $\delta^{13}\text{C}$  値を示す。回収率は、2 試料を除いて、封管-CO<sub>2</sub>精製法より高く、ほぼ 100%を示している。このことから、EA-CO<sub>2</sub>捕集法によって、試料から、大気等の汚染のない CO<sub>2</sub> ガスが得られていることが確認された。今後、さらに少ない量の試料について、検討を行っていく予定である。

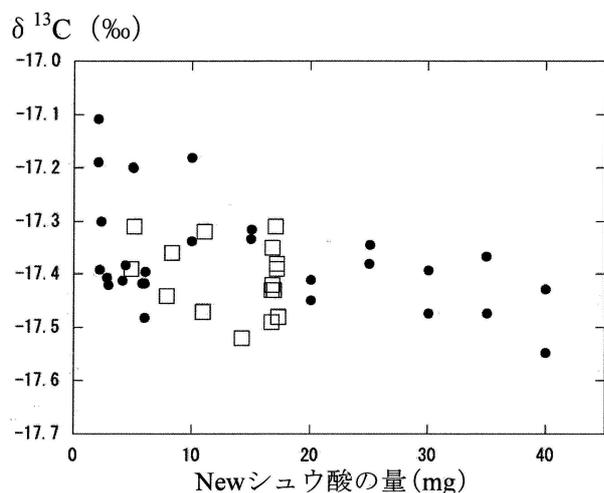


図 11 EA-CO<sub>2</sub>捕集システムにより得られた New シュウ酸の  $\delta^{13}\text{C}$  値

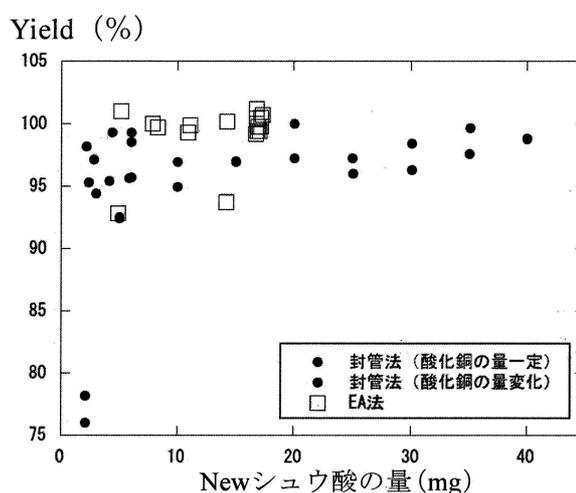


図 12 EA-CO<sub>2</sub>捕集システムにより得られた New シュウ酸の回収率

#### 4. 封管-CO<sub>2</sub>精製法と EA-CO<sub>2</sub>捕集法による <sup>14</sup>C 値の違い

表 1 に封管-CO<sub>2</sub>精製法と EA-CO<sub>2</sub>捕集法によって調製した New シュウ酸と Dead シュウ酸の <sup>14</sup>C 結果を示す。表 1 の  $\delta^{13}\text{C}$  値は加速器質量分析計による測定値である。表 1 の結果より、EA 法のほうが封管法に比べ、より modern、より dead であることがわかる。石灰岩はほぼ <sup>14</sup>C-free であり、同じく <sup>14</sup>C-free である Dead シュウ酸との違いは、封管法とリン酸分解の試料調製法の違いにあると考えられる。分析数が少ないため、明らかではないが、<sup>14</sup>C のバックグラウンドは、EA-CO<sub>2</sub>捕集法が一番低く、次にリン酸分解法であり、封管-加熱法は <sup>14</sup>C のバックグラウンドが一番高いと考えられる。封管法で用いるガラス管や酸化銅は事前に空焼きをしたものであるが、空焼きをした後、室温下で保管しているため、その間に再び、空気中の炭素が吸着している可能性も考えられる。今回の封管-加熱法においては、試料としてシュウ酸を用いたため、パイレックス管内には試料のほか、酸化銅しか加えていないが、バイコール管を用いて 850°C に加熱した場合、管内にさらに銀線や石英綿を入れた場合に <sup>14</sup>C のバックグラウンドがどうなるかについて、今後詳細に検討していく必要がある。また、封管-加熱法において、微量の炭素量の試料を処理した場合、ガラス管や酸化銅に試料炭素が吸着する可能性も考えられる。今後、0.5m 以下の極微量炭素の分析を行っていく場合は、試料前

処理における汚染や、炭素同位体分別効果がないか等の検討を十分に行う必要がある。

表1 封管-CO<sub>2</sub>精製法とEA-CO<sub>2</sub>捕集法によって調製した試料の<sup>14</sup>C値

	R <sub>14C</sub> conc. (xmodern <sup>14</sup> C)	δ <sup>13</sup> C (‰)	<sup>14</sup> C age (BP)	Lab. Code # (NUTA2-)
EA-Newシュウ酸	1.39140	-16.4	-2653	12425
	1.39100	-17.5	-2651	12427
EA-Deadシュウ酸	-0.00374	-21.1	—	12428
	-0.00441	-22.2	—	12429
封管-Newシュウ酸	1.34020	-17.5	-2352	12426
封管-Deadシュウ酸	0.00022	-22.7	67791	12424
リン酸分解-Dead石灰岩	-0.00137	-0.6	—	12387

#### 【謝辞】

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金（基盤研究B）「人骨のストロンチウム同位体比に関する基礎的研究とその考古学的応用（研究代表者：南 雅代）」を用いて行われました。真空ガラスラインの製作においては、吉岡茂雄氏に大変お世話になりました。また、試料調製に関して、名古屋大学年代測定総合研究センターの西田真砂美氏にお世話になりました。ここに記して感謝の意を申し上げます。

#### 【引用文献】

A. R. Gagnon, A.P. McNichol, J.C. Donoghue, D.R. Stuart and K. von Reden (2000) Nucl. Instr. and Meth. B 172, 409-415.

G.H. Morgenroth, H. Kerscher, W. Kretschmer, M. Klein, M. Reichel, T. Tully and I. Wrzosok (2000) Nucl. Instr. and Meth. B 172, 116-123.

中島賢邦・和田秀樹・松崎浩之・鈴木 款 (2004) I. Mass Spectrom. Soc. Jpn. 52, 339-346.

## **Carbon isotopic fractionation during sample combustion and CO<sub>2</sub> purification -Comparison of $\delta^{13}\text{C}$ measured values between closed tube- and elemental analyzer-combusted samples-**

Masayo Minami<sup>1</sup>, Tomoko Ohta<sup>2</sup>, Takayuki Omori<sup>2</sup> and Toshio Nakamura<sup>1</sup>

1) Center for Chronological Research, Nagoya University, Nagoya 464-8602

2) Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Nagoya 464-8601

For combustion of samples a closed tube-combustion (CTC) method has been generally and widely used until now, but this method takes much time and labor. Recently we have investigated a CO<sub>2</sub> production and purification system using a commercial elemental analyzer (EA) connected to cryogenic traps, which enables fast combustion and CO<sub>2</sub> purification of samples. We compared  $\delta^{13}\text{C}$  values between closed tube- and elemental analyzer-combusted samples of Oxalic Acid-II (new oxalic acid standard distributed by NIST; SRM4990c) and almost <sup>14</sup>C-free oxalic acid (Kishida®). For the CTC method  $\delta^{13}\text{C}$  measured values tend to increase as sample amount is small relative to CuO amount. This might be due to absorption of more <sup>12</sup>C than <sup>13</sup>C to an inner wall of Pyrex tube and/or CuO. Furthermore, different  $\delta^{13}\text{C}$  is observed by addition of Sulfix® to small amount of CO<sub>2</sub>.  $\delta^{13}\text{C}$  values measured by the EA method show good agreement with the results using the CTC method, and sample preparation background of <sup>14</sup>C is higher in the CTC method than the EA method, suggesting that this newly developed EA system shows high precision and accuracy. However, more detailed study and improvement on the EA system will be needed for different amounts of various standards such as IAEA standards.