

海水中放射性炭素測定のための 準自動化海水前処理装置

本多 牧生*¹ 熊本雄一郎*¹ 原田 尚美*¹
日下部正志*¹ 片桐 政信*² 中尾 清隆*²
林 一宏*³ 氣仙 憲之*³

海水中の放射性炭素 (^{14}C) を加速器質量分析計 (AMS) で測定するためには、海水中の全無機炭素を二酸化炭素 (CO_2) として抽出・精製した後、グラファイトに還元する必要がある。平成9年度、海洋科学技術センターは準自動化された「海水試料前処理装置」を青森県むつ市に構築した。本報告は装置の概要、初期結果について紹介するものである。

キーワード：放射性炭素，加速器質量分析計，準自動化前処理装置

Semi-automated Sample Preparation System for ^{14}C measurement on Seawater Sample

Makio HONDA*⁴ Yuichiro KUMAMOTO*⁴
Naomi HARADA*⁴ Masashi KUSAKABE*⁴
Masanobu KATAGIRI*⁵ Kiyotaka NAKAO*⁵
Kazuhiro HAYASHI*⁶ Noriyuki KISEN*⁶

To measure the radiocarbon (^{14}C) in seawater samples, it is necessary to extract total dissolved inorganic carbon as carbon dioxide (CO_2), purify extracted CO_2 , and convert the CO_2 to graphite. In FY 1997, JAMSTEC constructed a semi-automated sample preparation system at Mutsu City, Aomori Prefecture. In this report, an outline of this system and preliminary results are introduced.

Key Words： ^{14}C , AMS, Semi-automated preparation system

* 1 海洋科学技術センター海洋観測研究部
* 2 (株)関西総合環境センター 環境化学部
* 3 (株)マリンワークジャパン 海洋科学部
* 4 Japan Marine Science and Technology Center, Ocean Research Department
* 5 Kansai Environmental Engineering Center Co., Ltd., Environmental Chemistry Department
* 6 Marine Works Japan Co., Ltd., Marine Science Department

1 はじめに

炭素の放射性同位体である放射性炭素 (^{14}C) は、海水循環過程の把握、大気-海洋間の二酸化炭素交換の見積もり、粒子の輸送過程の解明、海底堆積物の堆積速度の見積もり等、海洋学研究において極めて重要な化学トレーサーである。

従来、海洋学試料の ^{14}C 測定は、 ^{14}C の放射壊変時のベータ線を測定する気体計数管法、液体シンチレーション法が主流であった。しかし ^{14}C の個数を直接測定できる加速器質量分析計 (AMS) の応用で海洋学試料の ^{14}C 測定は主にAMS法で行われるようになってきた。この方法により必要な試料量、測定までの試料前処理時間、測定時間が飛躍的に減少することになった。

AMSで海洋学試料中の ^{14}C 測定を行うためには試料中の有機/無機炭素化合物を純粋な炭素 (黒鉛: グラファイト) に還元する必要がある、そのためには真空ラインで構成された前処理装置が必要となってくる。

平成9年度、海洋科学技術センターでは海洋地球観測船「みらい」の母港である青森県むつ市関根浜の海洋科学技術センターむつ事務所試料分析棟内に海水中の ^{14}C をAMSで測定するための海水前処理装置を製作した。本報告では準自動化された当センターの前処理装置について紹介する。

2 前処理装置

2.1 設計思想 (装置の準自動制御)

AMSにより海洋学試料の ^{14}C を測定するための ^{14}C 試料前処理装置は

- ・ 試料の均一化
- ・ 人為的ミスの低減化
- ・ 処理時間の短縮化 (処理試料の大量化)

等のため自動化される傾向にある。自動化された ^{14}C 試料前処理装置として米国ウッズホール海洋研究所 (以下WHOI) のAMS施設内に構築された前処理システムが知られている (Jones *et al.*, 1990; Cohen *et al.*, 1994) ¹⁾²⁾。一方、国内では海洋学試料を対象とした自動前処理装置はいまだに製作されていない。しかしここ数年の間に名古屋大学、及び日本原子力研究所にAMSが整備され、近い将来大量の海洋学的試料の ^{14}C 測定を行うためには大量の試料を前処理できる準自動前処理装置が必要となる。

各ライン、装置における自動化の概要は次のとおりである。

① 各ライン、装置における工程の自動制御

窒素ガスの自動バブリング、電気炉のオン、オフ、触媒の自動定量やターゲットの自動作成など各ライン、装置における決められた工程をコンピューターとシーケンサにより自動的に制御する。

② ライン内バルブの自動開閉

ライン内圧力を調整するバルブの開閉は、処理工程に従ってパーソナルコンピューターとシーケンサにより、空気圧で作動する自動バルブを制御することにより行う。

③ 冷媒の自動供給

処理工程にそった液体窒素の供給を行う。

④ 各処理過程における各種データのモニタおよび記録

各処理過程における時間、温度、及び圧力データをモニタするとともに、各工程における代表的なデータをコンピューターに記録する。

⑤ 各処理過程における警告表示

ラインおよび装置ごとに、モニタされた温度と圧力データがあらかじめ決められた範囲を超えた場合など異常時に警告表示を行う。

⑥ 反応最適条件への自動制御

抽出・精製した CO_2 のグラファイト化条件を同一にするため、 CO_2 と還元剤である水素ガス及び鉄触媒量の比が一定になるよう条件を自動制御する。

ただし動作確認、各工程の点検のため、シーケンサによる自動運転を手動モードに切り替えれるようにしている。さらに微妙なライン内の圧力コントロールが可能なように手動バルブの箇所を設けた。

加えて、抽出・精製ライン、グラファイト作成ライン及びターゲット作成装置はそれぞれを独立させ、メンテナンス、万一の故障などで停止しても他のライン、装置に影響を及ぼさず、他の工程のトラブルによる試料のロス、コンタミネーションが低減するようにした。

2.2 設置場所

本前処理装置は海洋科学技術センターむつ事務所の「試料分析棟」内に設置した。図1に前処理装置室内の配置図を示す。本室内には以下の機能をもたせるように留意した。

(1) ガス配管

この前処理装置に必要なガスは、窒素ガス、水素ガス、アルゴンガス、及び酸素ガス、プロパンガスである。それぞれのガスは高圧ボンベより供給するため、安全上、専用の容器置場に保管し、前処理実験室まで配管を行っ

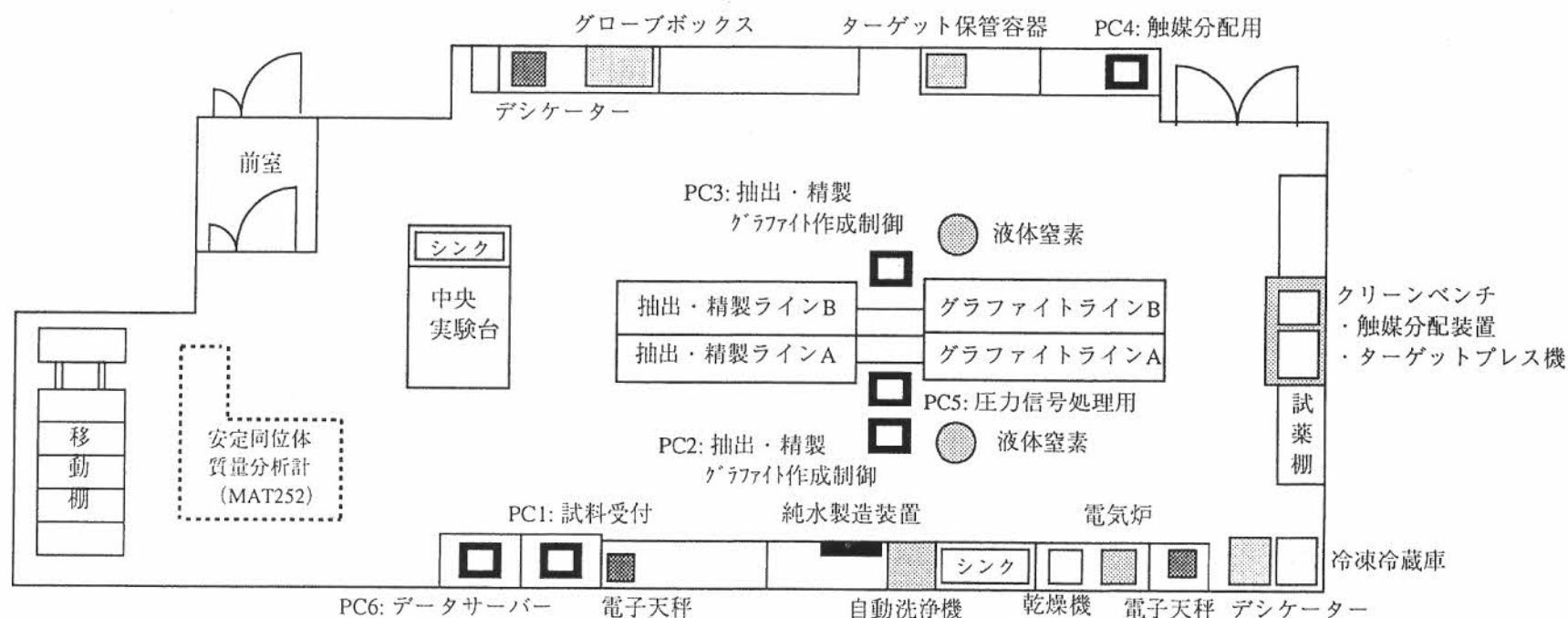


図1 海水試料前処理室

Fig. 1 Sample preparation laboratory

た。前処理室には手元弁ユニットを設け、抽出・精製ライン、グラファイト作成ラインの真上まで天井配管を行っている。

(2) 室温制御

前処理実験室内は、抽出・精製するガスの条件を一定にするため一年中恒温、恒湿の独立空調システムを設ける一方、水素ガス等のポンプの排気は前処理実験室外に排出している。

(3) クリーンベンチ

触媒分配、ターゲット作成時のダスト、ガス等のコンタミネーションを防ぐためクラス100程度のクリーンベンチを準備し、触媒分配装置、ターゲット作成装置をその中に設置した。

(4) 水道・シンク

ガラス器具類の洗浄は、無機炭酸の影響を除くため希塩酸に浸け置き、蒸留水で洗浄した後、電気炉でパイレックスガラスは450℃で6時間、バイコールガラスは800℃で6時間加熱して有機炭素の影響を取り除く。したがってシンクは塩ビ製とし、蒸留水は純水製造装置(MiLL-Q SP TOC)で精製したものを使用する。

(5) ガラス細工装置

抽出・精製された二酸化炭素の内、保存用サンプルと炭素安定同位体(^{13}C)比測定用サンプルを、パイレックス製試料管に封管する他、ガラスライン破損時等にはガラス細工をする必要がある。そのため、プロパンガス・酸素炎が利用できるハンドバーナーを整備している。

(6) その他の実験室設備

その他に試薬保管庫、冷凍冷蔵庫、電子天秤、サンプル保管棚、及び海水試料ビンに窒素雰囲気下で抽出用プ

ローブを取り付けるためのグローブボックス等が設置されている。また大気中のガス、ダスト、水蒸気等によるコンタミネーションを防ぐため、グラファイトターゲットを保管する不活性ガス(アルゴンガス)を充填した専用の保管容器(デシケーター)を準備した。

さらに ^{14}C の測定には ^{13}C 測定による同位体分別効果の補正が必要であり、また海水中の ^{13}C はそれ自身が海洋学において重要な化学トレーサーになる。当センターでは平成10年度に海水前処理室内に安定同位体比質量分析計を導入する予定である。

2.3 前処理装置

2.3.1 前処理装置の基本構成

(1) 基本構成

ライン・装置に独立性を持たせるとともに、個々の処理時間が、抽出・精製、グラファイト作成及びターゲット作成では異なるために、

- 1) CO_2 抽出・精製ライン(2ライン)
- 2) グラファイト作成ライン(2ライン)
- 3) ターゲット作成装置(触媒分配装置とターゲットプレス機により構成)

に分けて設計・製作した。前処理装置全体としては、これらの3つのライン、装置ごとの自動運転を制御し、データを処理するCPUならびに周辺設備から構成されている。

(2) 処理能力概要

前処理装置は、標準物質、ブランクを含め年間約4,000個の処理能力が可能とした。試料海水から高品質なAMS用試料を連続して処理するには、定期的なメン

メンテナンス日程も考慮する必要がある。年間実稼働日数を200日と仮定すると、海水からのCO₂抽出・精製ラインは、一日に20本の処理が可能になるように設計した。一方、抽出・精製した二酸化炭素ガスのグラファイト化は、処理時間の効率化のため夜間、無人で行い、1日で40本（1ライン20本）の処理が可能とした。

(3) プロトタイプ製作

本装置の構築前にはプロトタイプを製作し、・水トラップ温度／形状／数量、・窒素ガスバブリング時間／流量／圧力、・グラファイト作成温度／圧力／鉄触媒量等に関する実験を行い、実機における諸条件を決定した。

2.3.2 採水、バーコード管理

(1) 採水

¹⁴C測定用の採水方法はMcNichol and Jones (1991)³⁾を参考にした。採水にはあらかじめ重量を測定してある250mlの共通すり栓付きガラスビンを用いている。船上で採水器から2倍容量の海水で共洗いした後、泡立てないように採水する。温度変化に伴い海水の膨張による漏水を考慮し、約10mlの空間をもたせた後、防腐剤として約50μlの塩化第二水銀飽和溶液を添加し、グリースアップ（APIEZON M）しながら栓をし、KECKクリップで栓を固定する（写真1）。

(2) データ管理

採取された海水量をおおむね把握するため、採水ビンは航海前に全て重量を測定する。その際にバーコードを貼る（写真2）。以下、全ての工程でこのバーコードを基に、試料情報（採水地点、日時、海水量）、前処理情報（前処理時の温度、圧力、CO₂回収率、グラファイト生成率）がコンピューター上で管理されることになる。



写真1 採水ビン

Photo 1 sample bottle

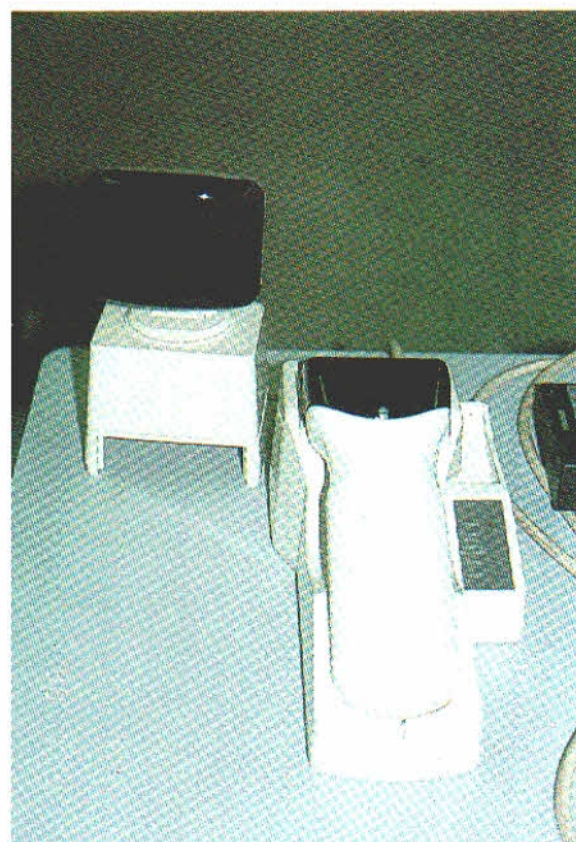


写真2 バーコードリーダー

Photo 2 Bar codes reader

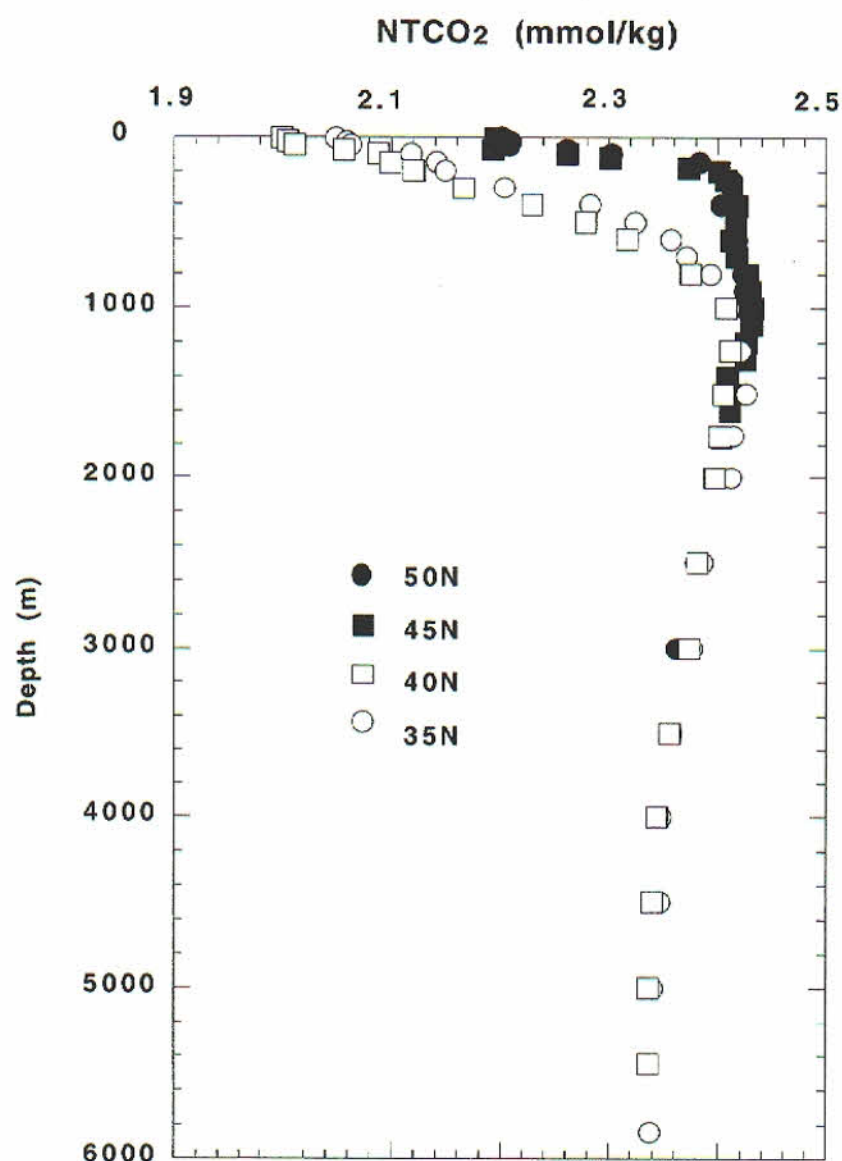


図2 北西部北太平洋における全炭酸濃度（TCO₂）の鉛直分布（塩分35psuに基準化）

Fig. 2 Vertical profile of total dissolved inorganic carbon (TCO₂) in the northwestern North Pacific. TCO₂ values are normalized to salinity of 35 psu (NTCO₂)

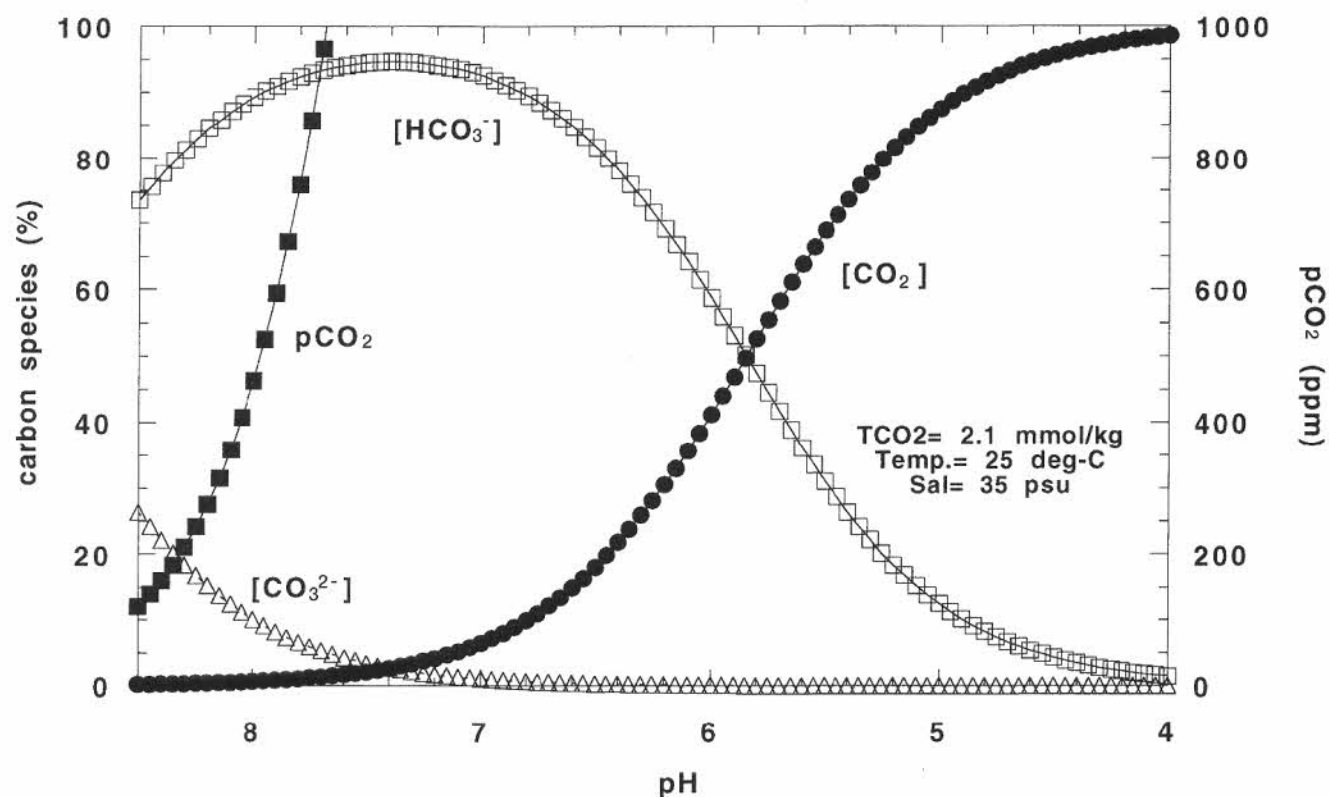


図3 pHの変化に伴う海水中の炭酸種の存在比と二酸化炭素分圧の変化

Fig. 3 Variation in fraction of each carbonate species (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) and partial pressure of CO_2 (pCO_2) with variation in pH

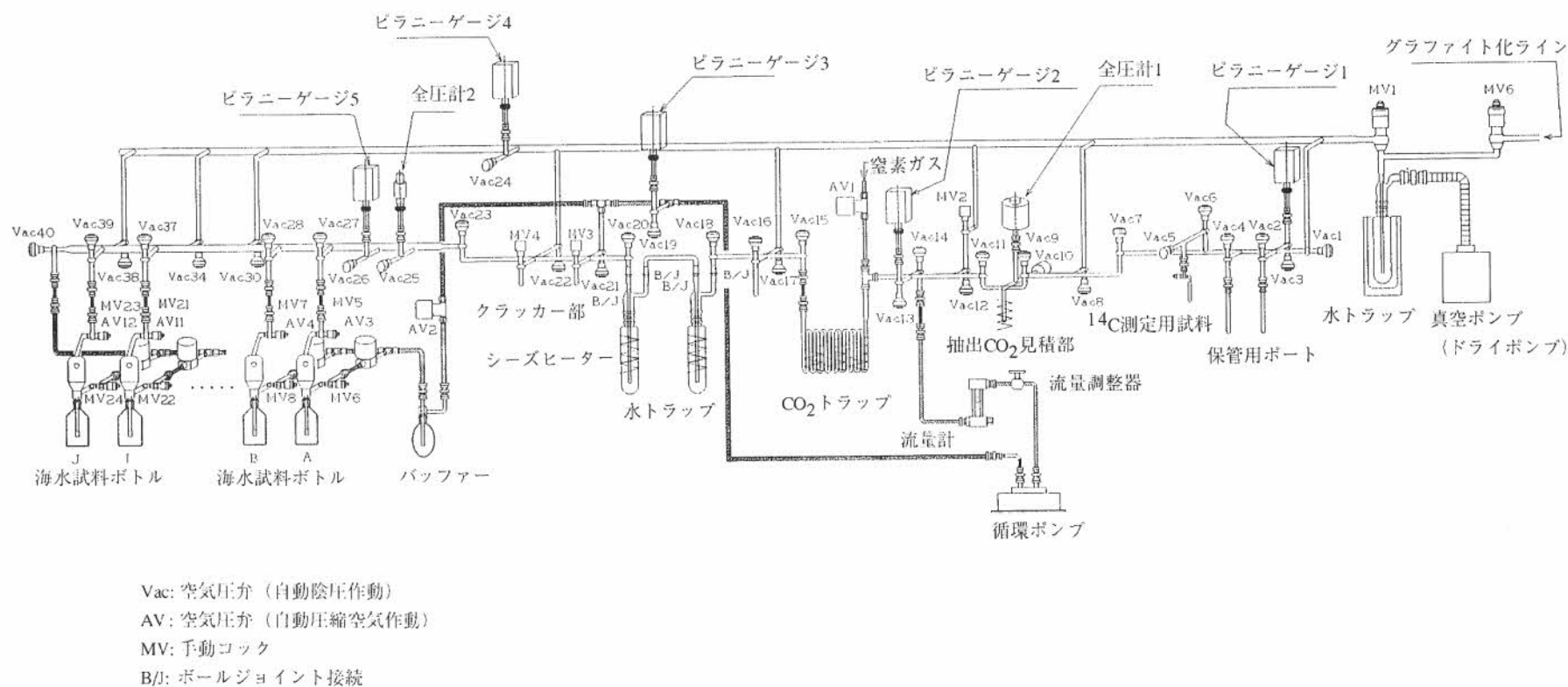


図4 CO_2 抽出・精製ライン

Fig.4 Water stripping line

2.3.3 二酸化炭素抽出部

(1) 抽出・精製の原理

海水中の無機炭素濃度（全炭酸濃度）は約2～2.5 mmol / kgである（図2）。海水で炭素は CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} という化学種で存在しており, CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} の存在比は水温, 塩分, 水素イオン濃度の関数である炭酸の解離定数により決定されている。しかし海水の水素イオン濃度 (pH) は約7～8であるため, 実際の海洋では無機炭素の90%以上が HCO_3^- の形で存在している。この海水を酸性にする (pHを低下させる) ことで海水

中の炭素のほとんどは CO_2 になり海水から放出されやすくなる（図3）。この酸性にした海水にさらに窒素等のガスを注入する（バブリングする）と海水に溶けている全ての炭素は CO_2 として海水から放出される。

この CO_2 は1気圧下では -78.5°C で固体（ドライアイス）となる。したがって -196°C 以下の液体窒素でガラス管を冷やすことで CO_2 はドライアイスとして固定される。ただし海水をバブリングする際には水も水蒸気として放出されるのでこれは約 -80°C に冷やしたトラップ部で氷として除去する。この工程を繰り返すことで水と分離され

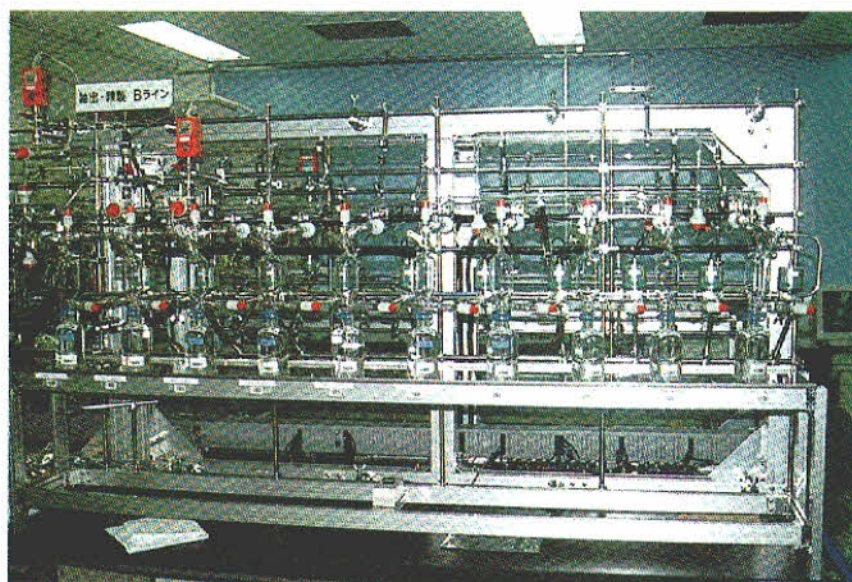


写真3 CO₂抽出／精製ライン
Photo 3 Water stripping line

表1 前処理装置に使用した電磁弁、真空計、真空ポンプ
Table 1 Pneumatic and vacuum actuated valve, vacuum gauge, vacuum pump used in the sample preparation system

品名	製品名
電磁弁	オランダ Louwers hapert社製 Vacutap40.550.0 他
自動弁	CKD社製 3MB010-M5-16-DC24V GFGG21-12C-3
手動弁	オランダ Louwers hapert社製 40.200.1 他
温度計	ネツシンplamic c型素子 C-1210-100S-2-B 白金測温抵抗素子
真空計	エドワーズ社製 APG-M
全圧計	エドワーズ社製 600バローセル ASG
流量計	KOFLOCバージ流量計 RK1000-15S-1 / 4SW-N2-2L/min
真空ポンプ (Vacutap制御用)	真空機工製ダイヤフラム型真空ポンプ DA-20D
真空ポンプ (ライン脱気用)	アルカテル社製 ドライテル31
電子冷却装置 (投げ込み式)	ネスラブCC-100II ネスラブCC-65II
水トラップ冷媒	BARREL シリコンフルード M-2
循環ポンプ	SENIOR FLEXONICS社製 MB-21型メタルベローズポンプ

た高純度のCO₂を捕集することが可能となる。

(2) 一般仕様

CO₂抽出能力は1日20試料の処理が可能のように、試料ボトルが10個同時に取り付けられるような真空ラインを2系列作成した。これらのラインは片方が故障中でも可動できるように独立性を持たせてある。海水からのCO₂抽出はリン酸を加え海水を酸性にして攪拌するだけでも可能であるが、本装置ではWHOIの前処理装置を参考に真空ラインで高純度窒素ガスを循環させ酸性になった海水をバブリングする方式を採用した (McNichol *et al.*, 1994)⁴⁾。写真3, 図4に真空ライン概要図, 表1に使用されているバルブ, 電磁弁, 圧力計, 電子冷却装置, 真空ポンプの一覧を示す。以下はラインの主な仕様である。

1) ライン材質

基本的にはパイレックスガラスを使用し、保管用ポートにはバイコール管、冷却・加熱を頻繁に行う水トラップ、ペンタントラップ、CO₂トラップ部にはパイレックス管を使用している。一方、着脱回数が多く破損しやすい箇所（試料瓶と真空ライン間）はステンレス製フレキシブルチューブを使用した。さらに窒素ガス (N₂) 循環ポンプ、真空ポンプ周辺、並びに水素ガス (H₂) を扱う還元部分はステンレス管を使用している。

2) バルブ

シーケンサからの指令で作動する自動バルブを使用する。これらの自動バルブは、ガラス製ラインには、専用真空ポンプで陰圧にすればコックがスライド（開）するVacutapを用い（写真4）、ステンレス製ラインには、配管から供給される窒素ガスにより陽圧になればダイヤフラム弁が開となるCKD社製エアオペレートバルブを用いた（写真5）。

3) 真空ポンプ

真空度が10⁻⁷ torrまで可能であること、オイルミストの拡散がないこと、大気圧から超真空圧まで対応できること、CO₂の還元用に使用するH₂を引く能力があることから、ダイヤフラムポンプとモレキュラドラッグポンプを併用したものを採用した（写真6）。

4) 水トラップ用溶媒

従来のドライアイス－アルコールやドライアイス－液体窒素トラップに変わって、引火性が低く、保存性がよいシリコン系溶媒（バーレルシリコンフルード）を電子冷却装置で-80℃程度まで冷却して使用している。

5) CO₂トラップ用溶媒

CO₂用冷媒は、液体窒素（沸点-196℃）を用いる。液体窒素の液量は液面センサーによりモニターでき、必要

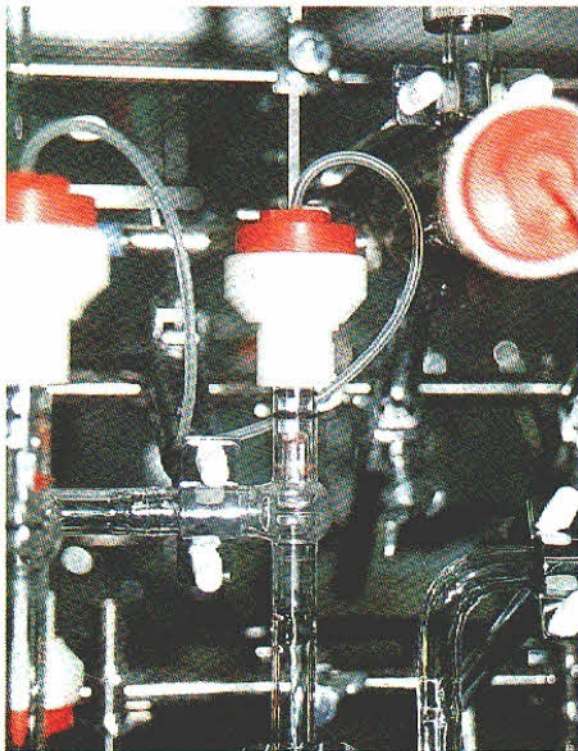


写真4 電磁弁 (vacutap)

Photo 4 vacuum actuated valve (Vacutap)



写真5 エアオペレートバルブ

Photo 5 Pneumatic actuated valve

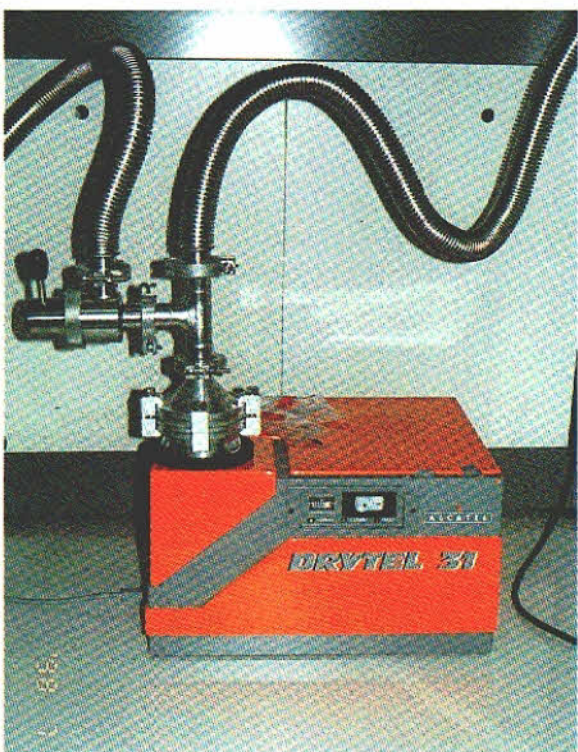


写真6 真空ポンプ

Photo 6 Vacuum pump



写真7 グローブボックス

Photo 7 Glove box

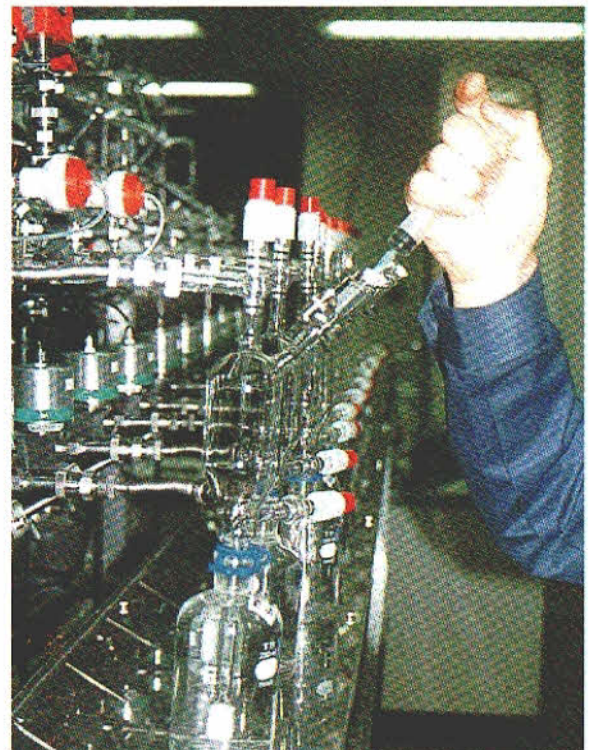


写真8 リン酸添加

Photo 8 Injection of phosphoric acid (H_3PO_4)

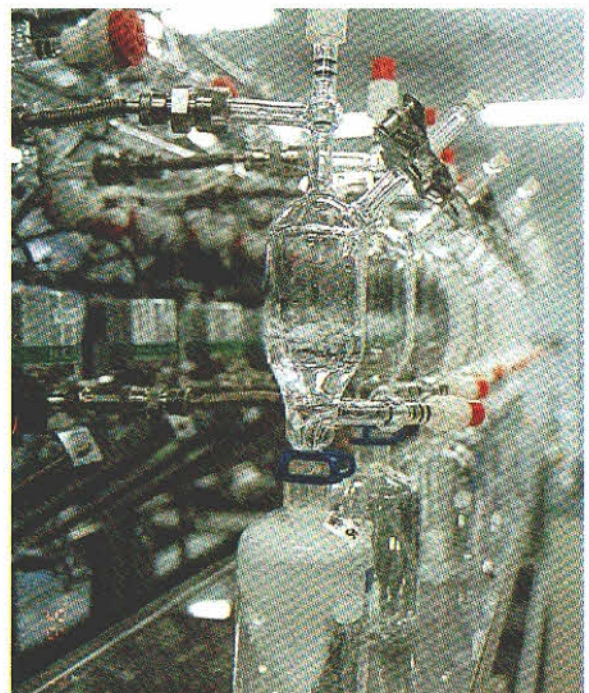


写真9 窒素ガスによるバブリング

Photo 9 Bubbling with N_2

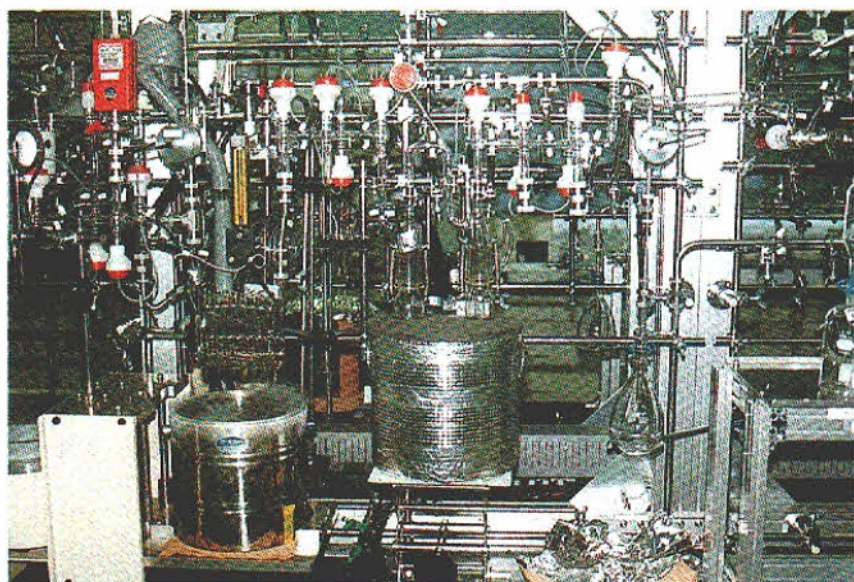


写真10 CO₂トラップ (左) とH₂Oトラップ (右)
Photo 10 CO₂ trap (left) and H₂O trap (right)



写真13 クリーンベンチ内の触媒分配装置とターゲットプレス器
Photo 13 Catalyst dispenser and target press in a clean bench

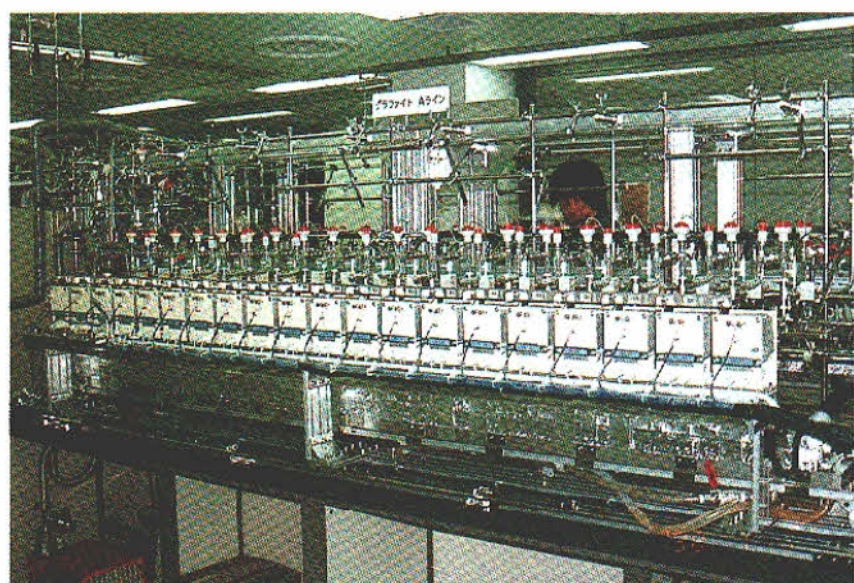


写真11 グラファイト作成ライン
Photo 11 Graphite line

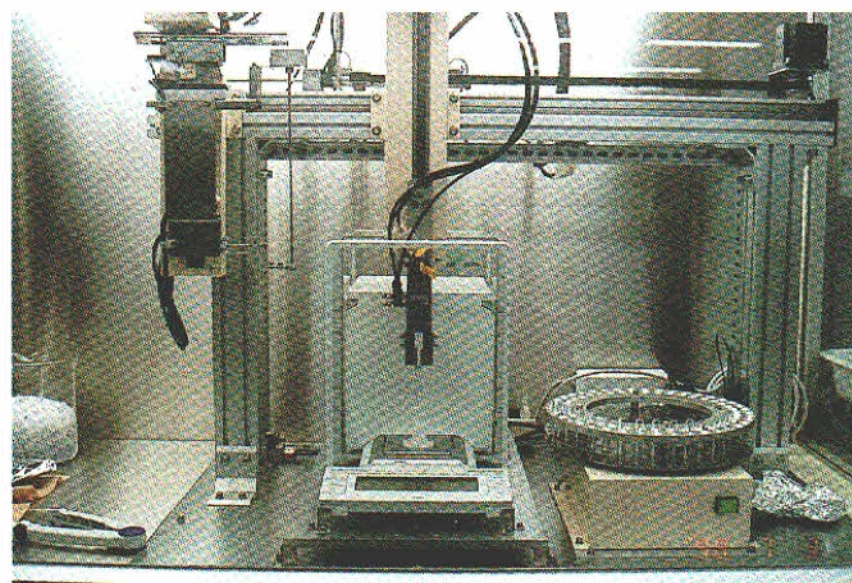


写真14 触媒分配装置
Photo 14 Catalyst dispenser

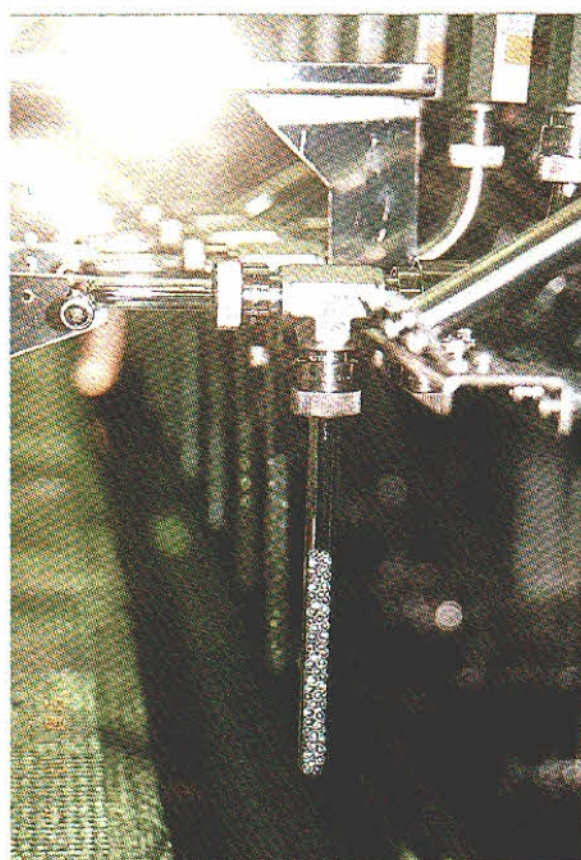


写真12 還元反応ライン
Photo 12 Graphite reactor



写真15 ターゲットプレス器
Photo 15 Target press

により容量を調節することができるように液体窒素自動供給装置，並びに液体窒素の入ったデュア瓶の自動昇降装置を製作した。

さらにセルフ加圧容器内の液体窒素残量がモニターできるように，容器はロードセルを設置した平板上に設置されている。

(3) CO₂の抽出・精製操作

1) 抽出

N₂を充填しCO₂フリーにしたグローブボックス内（写真7）で，試料ボトルにN₂バブリング用のプローブを装着し，あらかじめ真空にした（ $<4.0 \times 10^{-3}$ torr）抽出ラインの試料ボトル接続部に取り付ける。試料ボトルヘリン酸（2.5ml）をシリコンゴムセプタムを通して加え（写真8），高純度窒素ガスを真空ライン内に導入する（約0.8atm）。流速約0.8 L/ min.で循環させ，海水試料をバブリングしてCO₂を抽出する（写真9）。抽出されたCO₂は水トラップで水蒸気をトラップした後に，CO₂トラップでドライアイスとして捕集する。

2) CO₂の精製

捕集されドライアイスとなったCO₂を再度昇華させ，真空ライン内で循環させ水トラップ，CO₂トラップで水-CO₂の分離を繰り返し，純度の高い二酸化炭素を捕集する（写真10）。

精製されたCO₂は，ライン内の既知体積の抽出ガス見

積部分でキャパシタンスマノメータにより圧力を，温度センサーで温度を測定し抽出量を見積もる。抽出量と船上で測定された全炭酸濃度から回収率を計算する。なお抽出量は圧力，温度データと共にパーソナルコンピュータに保存される。

3) CO₂の分配

¹⁴C測定用に分岐したCO₂（約40%：海水中の全炭酸濃度を2 mmol/lとすると約2.4mg-Cが捕集される）は，コック付きの試験管にトラップした後，次工程のグラファイト化ラインのポートに接続する。

¹³C測定用に分岐したCO₂（約20%）は，¹³C用試料管に封管した後，別途安定同位体比測定用質量分析計で同位体比を測定する。

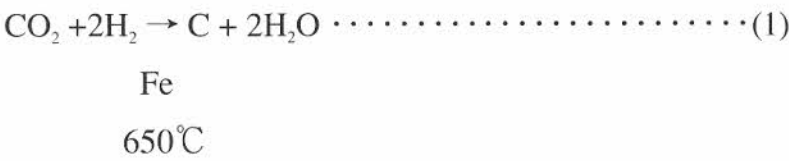
また保管用に分岐したCO₂（約40%）は，パイレックス製試料管に封管した後バーコードを付けた専用の保管容器に入れて保管する。

CO₂抽出・精製の一連のプロセスを図5に示す。

2.3.4 グラファイト生成部

(1) グラファイト形成の原理

グラファイトは以下の反応式が示すようにCO₂を水素ガス（H₂）により還元することで形成される。



同反応は金属触媒の存在の下，高温下で行われ，グラファイトは触媒上に形成される。触媒としてはCoやNi（McNichol *et al.*, 1992）⁵⁾，あるいはH₂のかわりにZnによりCO₂をCOに還元した後，Fe触媒によりグラファイトを作成する場合もあるが（Jull *et al.*, 1986; Slota *et al.*, 1987; Gagnon and Jones, 1993）⁶⁾⁷⁾⁸⁾，我々はH₂とFe触媒（ $<325\text{mesh}$ ：Aldrich Chemical Co., Inc.）を用いて行っている（Kitagawa, 1993）⁹⁾。反応温度は各研究機関により様々であるが，プロトタイプでの予備実験の結果，本装置では650℃で反応を行っている。

(2) 基本仕様

前述のとおりグラファイト作成能力は1日40試料とする。そのためCO₂が20個同時に還元・グラファイト化さ2系列製作した。写真11，図6にグラファイトライン概要図を示す。主な真空ラインの材質は，メンテナンスが容易なパイレックスガラスを用いる。電気炉で試料CO₂を還元するため650℃で6時間加熱が必要な反応部分はバイコールガラスを用いる。H₂導入部分は，H₂のリークを防ぐためステンレス配管を用いる。

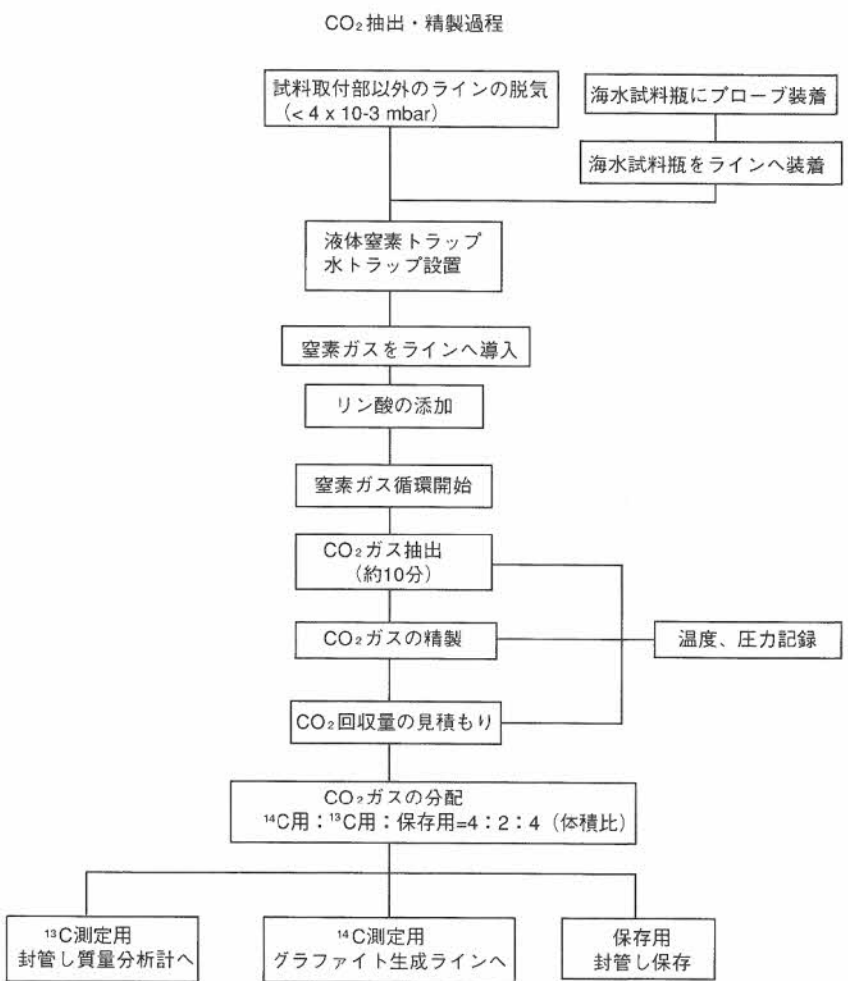


図5 CO₂抽出・精製過程
Fig. 5 Processes for CO₂ extraction

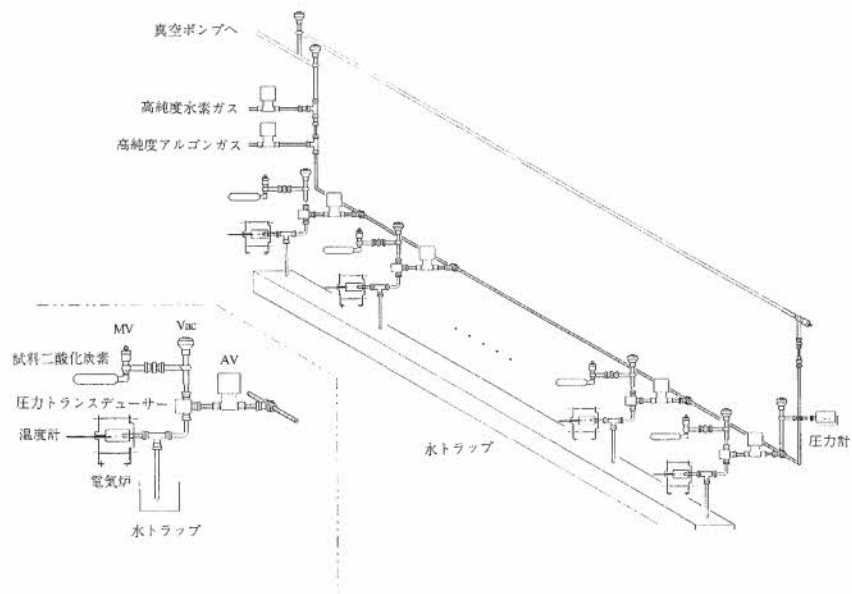


図6 グラファイト作成ライン
Fig.6 Graphite line

グラファイト作成過程

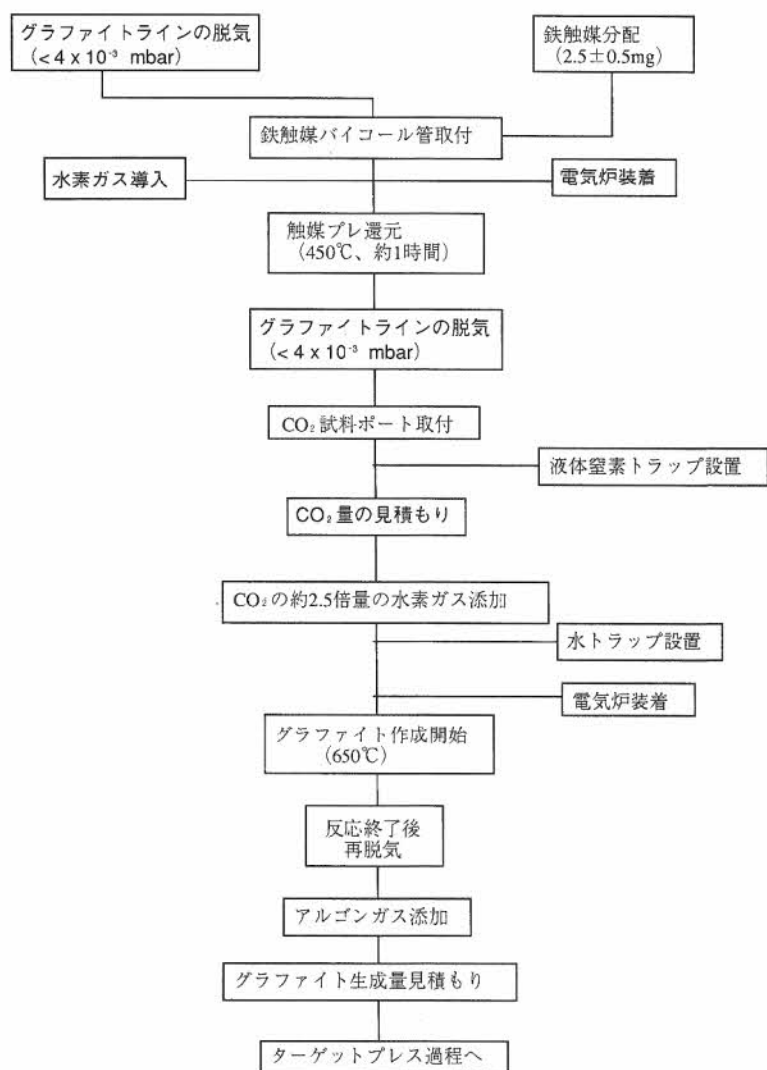


図7 グラファイト作成過程
Fig.7 Processes for graphatizing

(3) 作業工程

① 触媒のプレ還元

秤量した鉄触媒が入れたバイコール管を還元ラインにセットし、真空にした後、H₂を加えて電気炉で450℃で約1時間プレ還元し、酸化している可能性のある鉄触媒を完全に還元する。放冷後生じた水分を除くため真空引きする (写真12)。

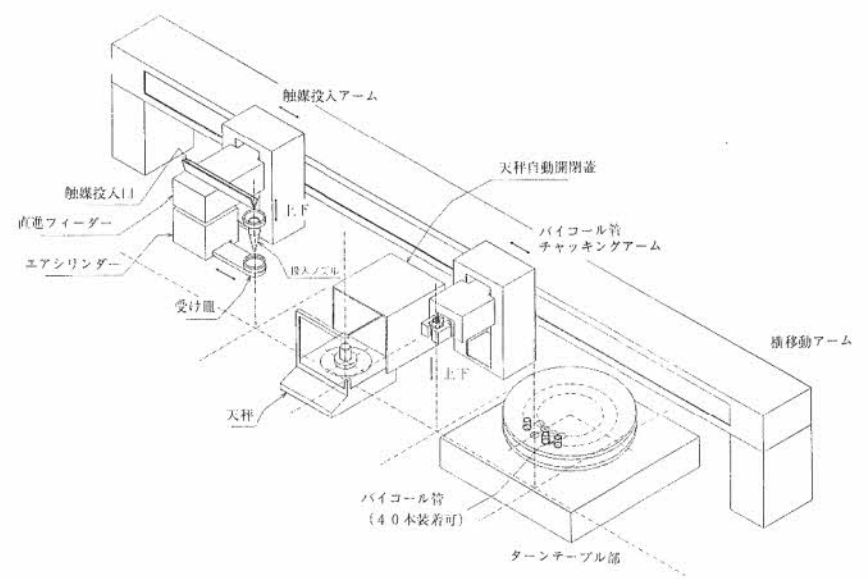


図8 触媒分配装置
Fig.8 Catalyst dispenser

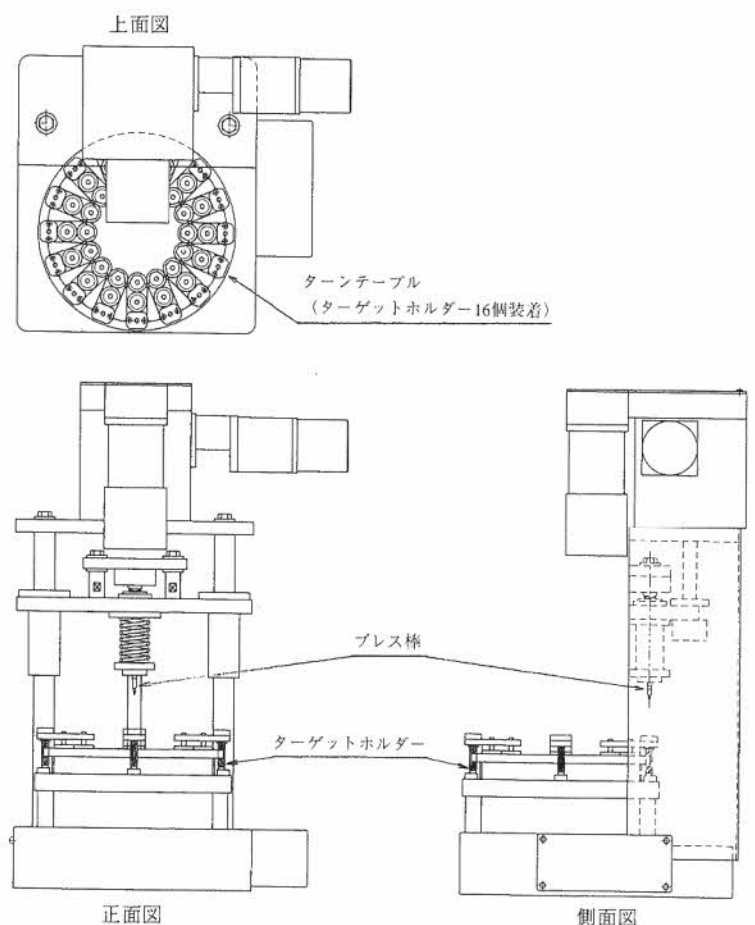


図9 ターゲットプレス器
Fig.9 Target press

② CO₂ガスインレット部分

CO₂抽出・精製ラインで収集されたCO₂はいったんポートに接続した後、順番に個々の圧力を測りながら還元反応ラインへ導入する。導入したCO₂量 (圧力) は、コンピューターにデータが保存される。

③ CO₂の還元

導入したCO₂はいったん液体窒素でトラップされた後、H₂:CO₂≒2.5:1となる量のH₂が還元反応ラインへ導入される。初期圧力は約1～1.5atmである。その後電気炉で650℃に熱せられ反応が開始する。グラファイトへの還元に必要な時間は約3～6時間と報告されている

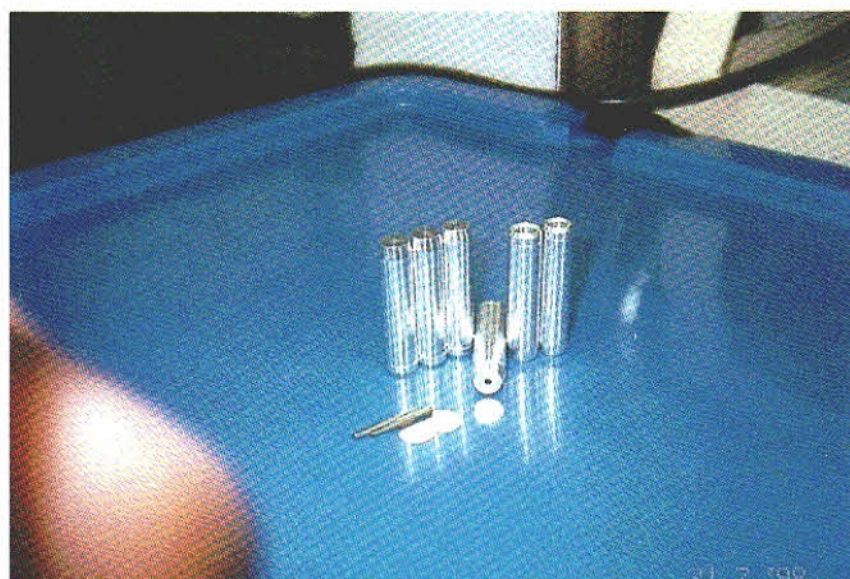


写真 16 ターゲットホルダー
Photo 16 Target cartridges

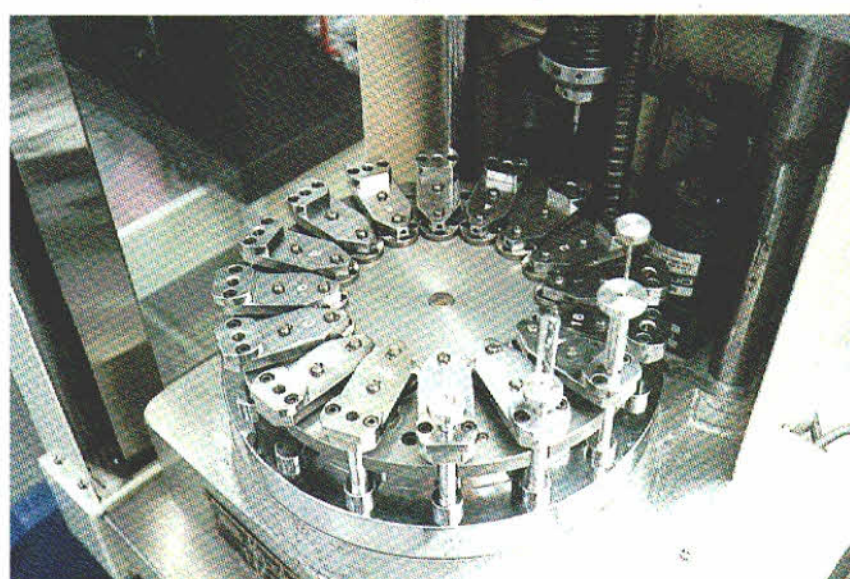


写真 17 ターンテーブル
Photo 17 Rotary stage

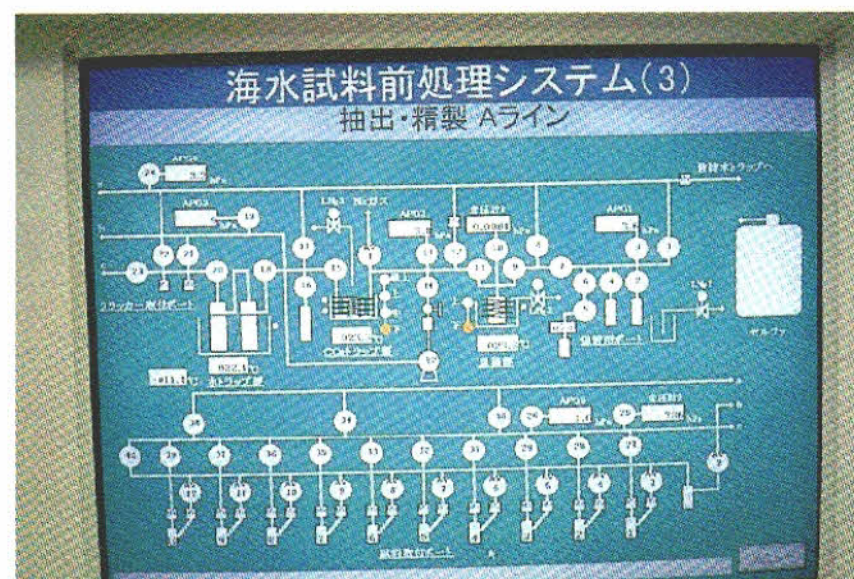


写真 18 モニター画面 (CO₂抽出)
Photo 18 Monitor display (CO₂ extraction)



写真 19 モニター画面 (グラファイト作成)
Photo 19 Monitor display (graphatizing)

が（例えばLowe and Judd, 1987）¹⁰⁾、我々は放冷時間も含め一晩かけて処理を行うことにしている（3.初期結果参照）。この反応の際生じる水は、氷点下に冷却された水トラップ（シリコン系冷媒）で取り除かれる。

なお還元ラインはコンピューターにより電気炉の電源のON/OFF、電気炉の脱着が制御されるとともに、還元反応ライン圧力の時間変化はモニターされ、コンピューターにデータが保存される。一連の作業工程を図7に示す。

2.3.5 ターゲット作成装置の概要

ターゲット作成装置は、鉄触媒分配装置とグラファイト化ラインで鉄触媒上に還元した炭素を順番にAMSのターゲットホルダーに一定圧力でプレスする装置により構成されている。

(1) 触媒分配装置

抽出されたCO₂をH₂により還元する際に使用する鉄触媒をバイコール管に一定量秤りとりする場合、単調な作業ではあるが数量が多くなってくると人為的ミス（バイコー

ル管の破損、触媒の紛失、コンタミネーション）が発生したり、また静電気の発生によりバイコール管上部に鉄触媒が飛散する可能性がある。そこで、炭素量：触媒量≒1：1となるような鉄触媒量（約2.5mg）を、連続して40個のバイコール管へ秤量しながら分配するシステムを構築した。

本システムは電子天秤、触媒投入アーム、バイコール管移動アーム、ターンテーブル、および制御用コンピューターにより構成されており、クリーンベンチ内に設置した（写真13）。概観図を写真14、概念図を図8に示す。一連の操作・動作は以下のようなものである。

（準備）

- ①鉄触媒、バイコール管をセットする。
- ②電子天秤を0セットする。
- ③コンピューターに分配量（例えば2.5mg）、及び誤差範囲（許容範囲）（例えば0.5mg）を入力する。
- ④分配を開始する。

（分配動作）

- ⑤ターンテーブルよりバイコール管を取り出し天秤上

へ

- ⑥バイコール管の風袋測定
- ⑦秤量値を読みながら触媒投入
- ⑧許容範囲なら投入を停止し、バイコール管をターンテーブルの所定の位置へ戻す。

この分配動作で許容範囲を超えた場合はコンピューターが再分配する必要性をオペレーターに確認する。その場合はオペレーターの判断で再分配をするかどうか決定する。

さらにグラフィット作成終了後には、同装置により作成量、及び回収率が測定されデータを記録する。

(2) ターゲットプレス装置

鉄触媒上に生成したグラフィットをターゲットホルダー上で一定の圧力でプレスしAMS用のターゲットを形成する装置である。写真15、図9にターゲット作成装置の概念図を示す。ターンテーブルには16個のターゲットホルダーが同時に装着できる。ターゲットプレス装置もダスト、ガス等のコンタミネーションを防ぐためクリーンベンチ内に設置している。

一連の操作は以下のとおりである。

- ①プレス圧力を指定する。
- ②ターゲットホルダー（写真16）をターンテーブルに設置する。その際、表面を平らにするために使い捨てのステンレスディスクを下敷にする。
- ③バイコール管中の鉄触媒上に生成したグラフィットをミキサーで均一に混合し、ターゲットホルダーへバイコール管を倒立させて投入する（写真17）。
- ④使い捨てのピンを使用しながら、一定の圧力でプレスする。プレス圧力についてはWHOIでは65,000 (psi) 程度と報告されている (Cohen *et al.*, 1994)²⁾。我々のプレス器は0～280(kgf)の範囲でプレス圧力を調整することが可能であるが、現在我々は約210kgf程度に設定し作業を行っている。この圧力が適当であるかどうかは、国外研究機関に依頼中のテスト試料の¹⁴C測定結果で明らかにする予定である。

作成されたグラフィットターゲットホルダーはアルゴンガス噴霧されたデシケーター内で¹⁴C測定まで保存される。

2.3.6 制御・データ処理システム

制御・データ処理システムは、各々異なった機能を割り当てられた6台のパソコン(DOS/V機, PC1～PC6), 「シークエンサ」と呼ばれるプログラム制御装置、及びネットワーク対応のレーザープリンターから構成されて

おり、各構成要素はLANで接続されている（図10）。6台のパソコンは、「Windows95」または「Windows NT」をOSとし、機能に応じてVisual Basic, C言語で書かれたプログラムを搭載している。「シークエンサ」は、各ハードウェア（抽出・精製、グラフィットのA/Bライン、触媒分配装置、及びターゲットプレス機）を個別の自動プログラムで制御している。このシステムは大きく分けて、「前処理装置の制御」、「試料処理状況のモニター」、「データ・処理条件の保管」の3つ役割を担っている。以下に個々の機能を説明する。

(1) 前処理装置の制御

PC1～PC4には、それぞれバーコードリーダーが一台づつ接続されており、前述したように全ての処理を、試料一つ一つに割り当てられたバーコードナンバーによって管理している。図11に示すように4台のパソコンには異なった機能が割り当てられている。PC1には、風袋・試料重量測定用天秤が接続されており、「出港前準備」、「前処理準備」として、バーコードシールの発行、試料重量測定などを行う。PC2, PC3は、それぞれ抽出・精製／グラフィットAライン、同Bラインの自動運転（「抽出・精製」、「グラフィット化」）、手動運転（「手動」）、「メンテナンス」を行う。ただし、パソコンの負担を軽減するため、各ラインは「シークエンサ」を介してPC2, またはPC3によって制御されている。PC4は、触媒分配装置とターゲットプレス機を自動制御している。PC2, PC3と同様にPC4も「シークエンサ」を介して各装置を制御している。また、各パソコンは、自動処理実行中にリークなどの異常が発生した場合、警報を発信して作業者に知らせる機能を持っている。なお、個々の作業の詳細については、それぞれ2.3.2, 2.3.3, 2.3.4, 2.3.5項を参照されたい。

(2) 試料処理状況のモニター

抽出・精製、グラフィット化の自動運転中に各センサーからPC2, またはPC3に入ってくるデータ（温度、圧力など）は、PC1～PC4に共通の「モニター」によってリアルタイムで監視することができる（写真18, 19）。作業者は、モニター画面によって作業の進捗状況、トラブル発生の有無を確認することができる。なお、A/B両ラインのピラニゲージ圧力センサーからのデータのみは、一括して圧力信号処理用PC5によって取り込まれている（図10）。

(3) データ・処理条件の保管

抽出・精製、グラフィット化だけでなく、PC1による前処理準備、PC4による触媒分配のデータを含めて、

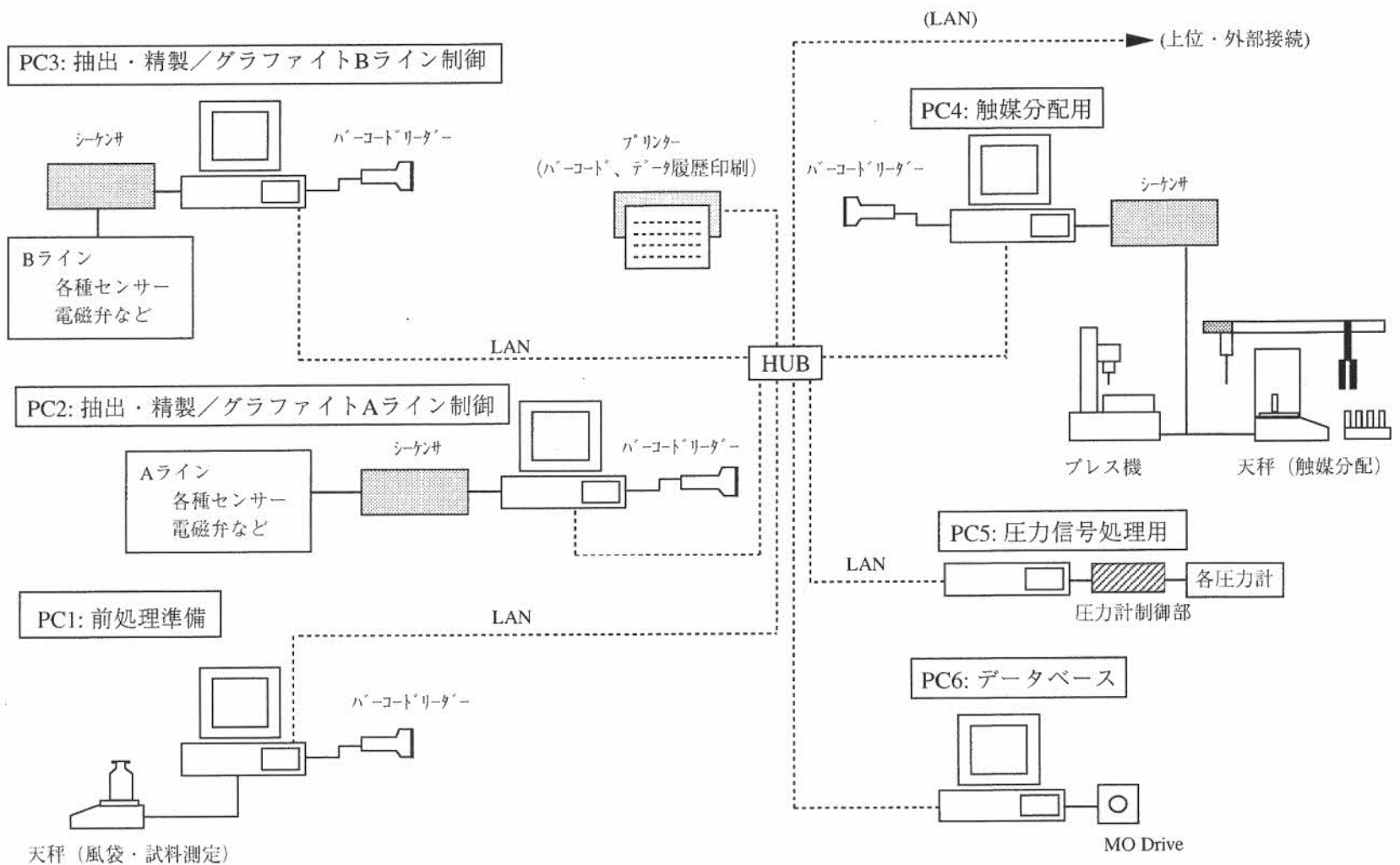


図 10 前処理装置制御・データ記録システム図
Fig. 10 Schematic of process controller and data storage

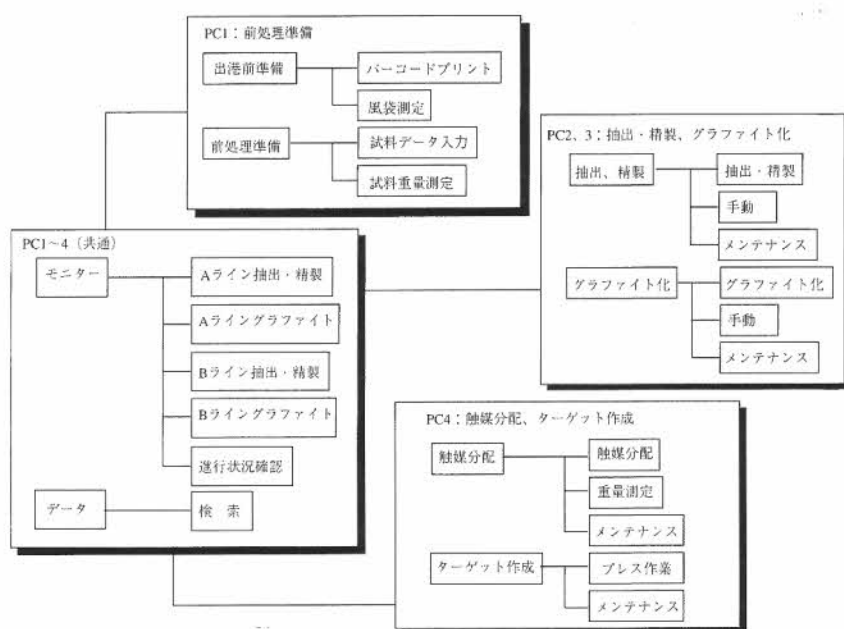


図 11 各パーソナルコンピュータの機能
Fig. 11 Functions on each personal computer

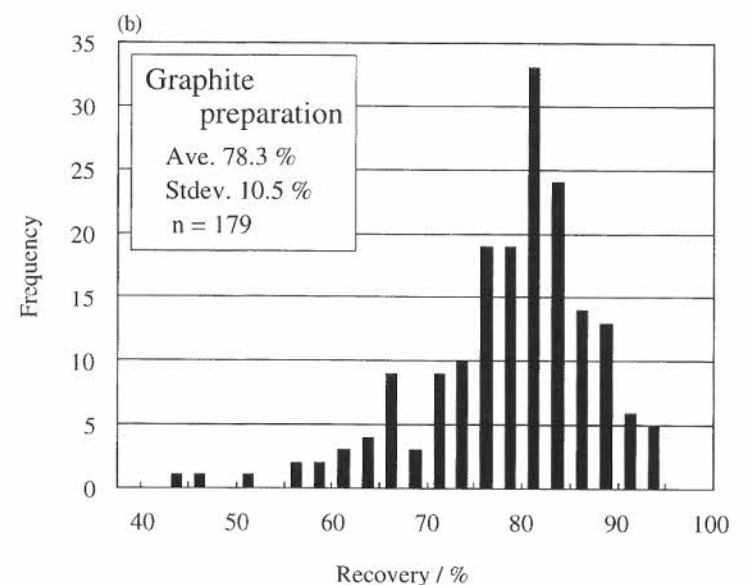
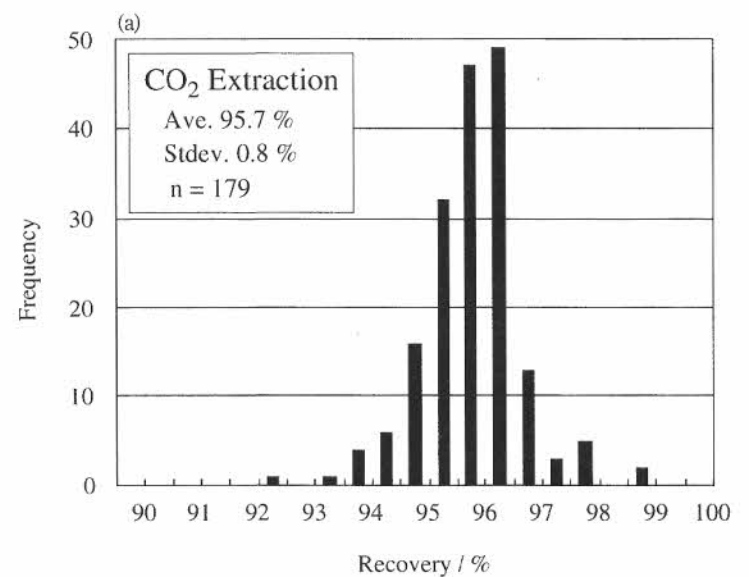


図 12 CO₂回収率(a)とグラファイト作成率(b)
Fig. 12 Recovery of CO₂ extraction (a) and graphite preparation (b) for seawater samples

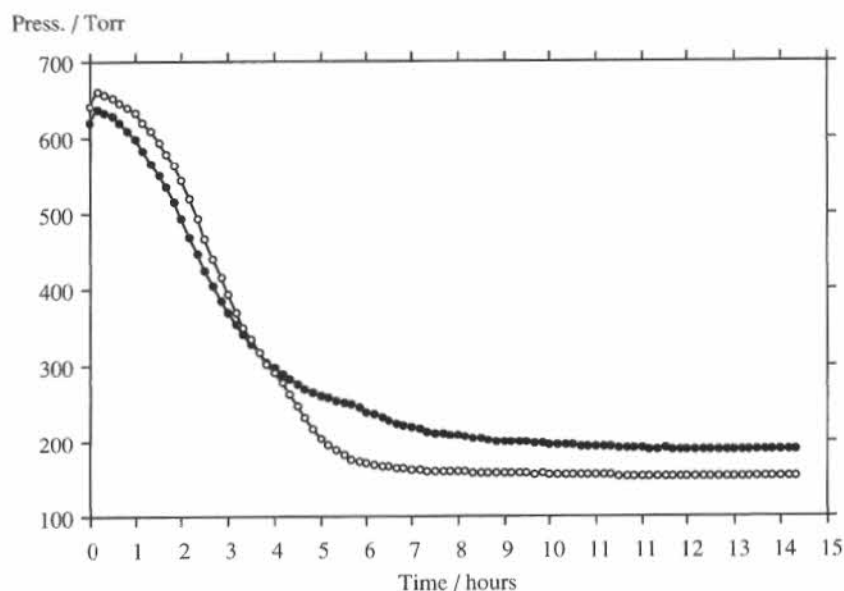


図 13 グラファイト作成時の総圧力(CO₂ + H₂) の時間変化。白丸、黒丸は一本の海水ボトルから抽出されたCO₂。グラファイト作成率は白丸が93%、黒丸が80%であった。

Fig. 13 Change in total pressure (CO₂ + H₂) with time during graphitizing. Open and closed circles are the same CO₂ gas extracted from a bottle of sample. Recovery of graphite for open and closed circles are 93 % and 80 %, respectively.

必要なデータはLANを通じて最終的に、データベースサーバーのPC 6 に記録される。PC 6 には、不意の停電によるデータの亡失を防ぐための無停電電圧安定装置、データベースの保守管理用のMOドライブが取り付けられている。PC 6 に構築されたデータベースは、PC 1 ～ PC 4 に共通の「検索」画面によって検索することができる。

3 初期結果

本格的な運用開始を前に、炭酸ナトリウム溶液を用いて予備実験を行い、抽出・精製、グラファイト化ともに実験条件の最適化を行った。その結果をもとに現在、北西部北太平洋の海水前処理を進めている。

3.1 抽出・精製の回収率

図12(a)に抽出・精製における海水試料からのCO₂回収率の結果を示す。現在までに処理した海水試料（約180本）の回収率の平均は、95.7%であった。なお、この回収率はあらかじめ測定された試料中の全炭酸濃度、および海水から抽出されたCO₂の圧力から計算される。¹⁴Cの測定には、回収率が90%以上であれば同位体分別の効果はほとんど無視できると考えられるが、より高精度の測定が要求される¹³Cに関しては、回収率の低い試料の取り扱いに注意しなければならないであろう。

3.2 グラファイトの回収率

図12(b)に二酸化炭素ガスからグラファイトが生成した割合、すなわちグラファイトの回収率の結果を示す。グラファイトの回収率は、抽出された全CO₂のうちでグラファイト化に供された炭素量（約40%）に対する生成したグラファイトの重量から計算される。グラファイト化の回収率の平均は78.3%であった。回収率が70%以下の低い試料については、グラファイト生成後の、反応管取り外し、重量測定時などに人為的なグラファイトの亡失があったものと考えられる。それら低回収率の試料を除けば、グラファイト回収率はおおむね80%程度であったと考えられる。Kitagawa *et al.* (1993)⁹⁾によると、回収率が70%以上であれば同位体分別効果は数パーミルに抑えることができ、¹⁴Cの測定には影響ないと言われている。抽出・精製に比べてグラファイトの回収率には幅が認められた。これについては重量測定にともなう不確定さだけでなく、各反応ポート間のグラファイト化反応の不均一が原因である可能性が高い。図13にグラファイト化反応における気体圧力（CO₂とH₂の混合気体）の経時変化の代表例を示す。CO₂とH₂の反応が進み、グラファイトが形成させるにしたがって、圧力は低下する。白丸、黒丸で示した2つのCO₂は、同一試料でかつ試料量（圧力）もほぼ同じであるにも関わらず、反応の終了時間、反応終了時の残圧に差が見られる。これらは、最終的な反応収率（回収率）に影響を与えていると考えられる。また反応が終了するのに約10時間以上を要しており、これは過去の反応時間の報告値の2～3倍に相当する。

この原因として、初期圧力が若干低いことが挙げられる。これまでの報告ではCO₂とH₂を2 atm程度にして反応させる場合が多いが（例えばMcNichol *et al.*, 1992)⁵⁾、図13からもわかるように我々は約0.8atm（600 torr / 760 torr）程度で最高でも1.5atm以下である。これら初期圧力が反応時間、回収率にどのように影響するかを今後検討する必要がある。

一方、予想外の反応が還元反応ラインで起こっている可能性がある。通常は、反応管内では以下の反応によりグラファイトが形成される。

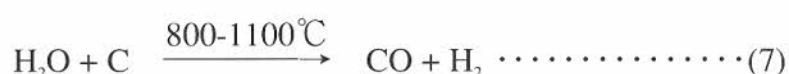


ここでCOは反応時の中間物質である一酸化炭素、C_(gr)はグラファイトである。しかし500℃以下ではメタン

(CH₄)ができることが報告されている (McNichol *et al.*, 1992) ⁵⁾。



また高温にしすぎるとグラファイトが再び酸化し、一酸化炭素になってしまうことも報告されている (Lowe and Judd, 1987) ¹⁰⁾。



電気炉の温度はサーモスタット機能により設定温度である650℃になっているはずではあるが、一層の処理精度向上をめざす場合は、電気炉温度、初期圧力などの再検討が必須である。

4 おわりに

海洋科学技術センターでは海水試料中の放射性炭素を加速器質量分析計 (AMS) で測定するための、準自動化された海水試料前処理装置を構築した。数カ月におよぶ慣熟運転により、同装置が要求性能を十分に満たすものであることが確認された。現在は、平成9年11月に採集された北西部北太平洋の海水 (約400本) の前処理を実施中である。一方では、¹⁴C測定による抽出・精製、グラファイト生成時の同位体分別効果の定量化実験、及びラインブランク (海水前処理中にどの程度、現代炭素によって汚染されているか) を決定するための実験を行っている。同位体分別については、¹⁴Cだけでなく、¹³Cによってもある程度見積もりが可能であるため、¹³Cによる実験も検討中である。¹⁴Cに関しては、すでに海外のいくつかのAMS施設にテスト試料を送付して、測定を依頼している。全ての結果が出ているわけではないが、本前処理システムで調製したグラファイトからは、測定に必要な充分量のビームが発生することが確かめられている。今後、送られてきた結果を詳細に検討する予定である。

謝 辞

本装置の設計・製作に関しては、「加速器質量分析計調査・検討委員会」(委員長: 角皆静男北海道大学教授、事務局: (財)日本海洋科学振興財団)の方々、特に名古屋大学中村俊夫助教授に多くのご提案、ご助言をいただいた。またターゲットプレス器の製作は、国際日本

文化研究センターの北川浩之助手のご指導の下に行った。上記方々に謝意を表します。本装置の製作は平成9年度むつ事務所試料分析棟整備費により実施した。基盤整備にご尽力をいただいた西田光紀むつ事務所長を始めとするむつ事務所職員の方々に謝意を表します。

参考文献

- 1) Jones, G.A., McNichol, K.F., Von Reden, K.F., and Schneider, R.J.: The National Ocean Sciences AMS Facility at Woods Hole Oceanographic Institution. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B52, 278-284. (1990)
- 2) Cohen, G.J., Hutton, D.L., Osborne, E.A., Von Reden, K.F., Gagnon, A.R., McNichol, A.P., and Jones, G.A.: Automated sample processing at the National Ocean Sciences AMS Facility. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B92, 129-133. (1994)
- 3) McNichol, A.P., and Jones, G.A.: Measuring ¹⁴C in seawater ΣCO₂ by accelerator mass spectrometry, WHP operations and methods. In Joyce, T., Corry, C., and Stalcup, M., eds. 1991 WOCE operations Manual. part 3.1.2, Requirements for WHP Data Reporting, Woods Hole, Massachusetts, WHPO Publication 90-1: 71p. (1991)
- 4) McNichol, A.P., Jones, G.A., Hutton, D.L. and Gagnon, A.R.: The rapid preparation of seawater ΣCO₂ for radiocarbon analysis at the National Ocean Sciences AMS facility. Radiocarbon, 36, 237-246. (1994)
- 5) McNichol, A.P., Gagnon, A.R., Jones, and Osborne, E.A.: Illumination of a black box: analysis of gas composition during graphite target preparation. Radiocarbon, 34, 321-329. (1992)
- 6) Jull, A.J.T., Donahue, D.J., Hatheway, A.L., Linick, T.W., and Toolin, L.J.: Production of graphite targets by deposition from CO / H₂ for precision accelerator ¹⁴C measurements. Radiocarbon, 28, 191-197. (1986)
- 7) Slota, P.J., Jr., Jull, A.J.T., Linick, T.W., and Toolin, L.J.: Preparation of small samples for ¹⁴C accelerator targets by catalytic reduction of Co. Radiocarbon, 29 (2), 303-306. (1987)
- 8) Gagnon, A.R. and Jones, G.A.: AMS-graphite target production methods at the Woods Hole Oceanographic Institution during 1986-1991. (1993)
- 9) Kitagawa, H., Masuzawa, T., Nakamura, T., and

Matsumoto, E. : A batch preparation method for graphite targets with low background for AMS ^{14}C measurements. Radiocarbon, 35, 295-300. (1993)

- 10) Lowe, D.C. and Judd, W.J. : Graphite target preparation for radiocarbon dating by accelerator mass spectrometry.

Nuclea Instruments and Methods in Physics Research, B28, 113-116. (1987)

(原稿受理：1998年10月 9 日)