

## A-2 臭化メチル等の環境中挙動の把握と削減・代替技術の開発に関する研究

### (1) 臭化メチルの環境中挙動の把握に関する研究

#### ②放射性炭素同位体比測定による臭化メチルの起源に関する研究

研究代表者	環境庁国立環境研究所	地域環境研究グループ	森田昌敏
	同 化学環境部	動態化学研究室	柴田康行 瀬山春彦 田中 敦 米田 穰 内田昌男
	筑波大学		

平成8～10年度合計予算額 26,909千円  
(平成10年度予算額 7,858千円)

[要旨] オゾン層破壊因子である臭化メチルの主な起源を明らかにするために、1)大量の大気中の臭化メチル捕集装置の開発、2)捕集された様々な共存物質中の臭化メチルの分離・精製手法の開発、3)10 $\mu$ gレベルの微量炭素試料の加速器質量分析法による $^{14}$ C測定法の開発、の3つのテーマを掲げて、装置・手法開発を進めた。大型コンプレッサによる据置型とハイボリュームサンブラポンプを利用した小型可搬式の2種類の臭化メチル捕集装置を試作してその評価を行った。また、小型可搬装置を海外に運び、試料採取を試みた。精製には、冷却試料大量注入装置と組み合わせた分取キャピラリーガスクロマトグラフ(PCGC)を用い、モデル試料で精製条件の検討を進めるとともに、揮発性の高い臭化メチル等のガス試料の取り扱いを可能にするための改良を進めた。また、微量試料の $^{14}$ C測定を目指して、従来確立された手法である1mgレベルの試料処理システムを用いて100 $\mu$ gまでの試料処理実験を行って問題点とその解決法を明らかにした。さらに、その経験を生かして新たな微量試料用グラファイト化装置を作成し、その性能評価を行った。

[キーワード] 臭化メチル、加速器質量分析法(AMS)、大量精製、放射性炭素同位体測定による起源の同定

#### 1. 序

南極オゾンホール出現等により指摘されるように成層圏オゾンの減少が現実に行進しつつあること、その原因としてフロンを始めとする人工化学物質がオゾン層破壊に関与していることが明らかとなっている。オゾン層の減少が広がりを見せている現在、これらに対応した研究の緊急性は高いものと考えられる。人工化学物質のうち、いくつかについてはすでに対策が始まっているものの、また科学的な知見が不十分のため、対策のスピードが遅いものがある。臭化メチルはそのような型の物質であり、本研究はその解決の一助となることを目指すものである。

## 2. 研究目的

オゾン層破壊因子のうち、臭化メチル  $\text{CH}_3\text{Br}$  やクロロホルム  $\text{CHCl}_3$ 、ブromoホルム  $\text{CHBr}_3$ 、塩化メチル  $\text{CH}_3\text{Cl}$  などは自然界にも発生源を持つと考えられる。これらの天然にも生成しうる化合物の、自然・人為起源の割合を知ることは、発生抑制対策の立案とその効果予測にとって極めて重要である。大気中に微量に存在する臭化メチルの炭素同位体比を加速器質量分析法により測定することは、天然由来と人為由来（石炭・石油・天然ガス起源）との割合に関する直接的な情報を与える方法である。このような情報は、各発生源からの発生量推定モデルの検証や、環境中の動態についての知見を与えるものである。本年度は昨年度の成果をもとに、加速器質量分析法における微量試料測定条件の確立ならびに大量試料捕集装置の作製と評価を中心に研究を進めることとした。

## 3. 研究方法

### 3・1 必要な機能、性能

加速器質量分析法は、放射性炭素  $^{14}\text{C}$  の崩壊で出る放射能を測定するかわりに、試料中の  $^{14}\text{C}$  をイオン化して直接数え上げることで放射能カウンティングと比較して3桁以上の遙かに高い感度を達成している<sup>1)</sup>。しかしながら、測定のためには試料中の有機物をいったん二酸化炭素に変え、さらに水素と鉄触媒の存在下でグラファイトに還元してターゲット中の直径1mm程度の穴にプレスで詰める、という作業が必要になる。そのため、手で扱える（目で見える）量の試料を必要とすること、作業中のコンタミネーションによるバックグラウンドの上昇が無視できずそれが事実上の検出下限を決めることなどから、従来確立された手法では1mg前後の炭素を最低限必要としていた。

大気中の臭化メチルの存在量は10pptv前後と報告されている<sup>2)</sup>。1mgの炭素に相当する臭化メチルを捕集するためには、 $200,000\text{m}^3$ の大気を処理する必要がある。臭化メチルの捕集方法の中で大量捕集のために使える手法としては、モレキュラーシーブタイプの活性炭を用いて低温で捕集する方法<sup>3)</sup>が最も適用性が高いのではないかと考えられるが、 $200,000\text{m}^3$ の大気の中には1トンを超える水蒸気が含まれる計算となり、冷却捕集の際にこれらをどう処理するかは極めて大きな問題となる。また、共存する様々な揮発性有機化合物の量は臭化メチルをさらに2, 3桁上回ると予想され、グラムオーダーの共存物質の中からmgレベルの特定の化学物質を単離精製することが必要となる。これも従来のガスクロマトグラフの延長上では扱いの困難な物質である。

本研究では、測定に必要な試料量を2桁下げ、 $10\mu\text{g}$ の炭素に相当する試料を集めて精製・処理して測定するための一連の技術開発を中心に研究を進めることとした。 $10\mu\text{g}$ であれば必要大気量は $2000\text{m}^3$ となり、処理すべき水の量も最大数十kgレベルまで下がってくる。精製についても、高分離能のキャピラリーガスクロマトグラフで分離を繰り返して必要な試料量を確保することが原理的に可能な範囲に入ってくる。以上のことから、本研究では、1)  $2000\text{m}^3$ の大気中の臭化メチルの捕集が可能な大量捕集装置の開発、2) 活性炭から臭化メチルを含む揮発性成分を脱着させ、その中の臭化メチルを $100\mu\text{g}$ （臭化メチルとして：炭素としては $10\mu\text{g}$ 余り）単離・精製するシステムの開発、3) 従来の必要試料量を2桁下げ、 $10\mu\text{g}$ の精製炭素試料を処理・測

定するための技術開発、の3つのテーマを掲げて以下の研究を進めた。

### 3.2 捕集装置の開発

活性炭はモレキュラーシーブタイプの粒状活性炭を使用した。シリカゲル（大粒）、塩化カルシウム（粒状ないし塊状）はそれぞれ水分捕集用に一般に市販されているグレードのものを用いた。捕集に用いたパイプ、圧力容器等はいずれもステンレスないしアルミを用い、必要に応じてバイトン製 O-リングを用いた。

### 3.3 精製システムの開発

活性炭に捕集された揮発性成分は、圧力容器に入れて真空ラインにつなぎ込み、160度2時間加熱しながら脱着した。前段にドライアイス温度に冷却した大型の水トラップを置き、中段にペンタン、イソペンタン等の有機溶媒を液体窒素で冷却してスラッシュ状態にした臭化メチルトラップをおき、最終段にバックアップとして液体窒素トラップを設置した。トラップされた成分は一旦真空コック付きガラス容器に移したあと、GC/MS で成分を確認しながら、冷却大量試料注入装置(Gerstel CIS)のついた分取型キャピラリガスクロマトグラフ(HP6890(液窒冷却器及びFID検出器付き)+ Gerstel PFC)を用いて精製条件の検討をすすめた。

### 3.4 加速器質量分析装置による微量試料中<sup>14</sup>C測定条件の検討

加速器質量分析装置による<sup>14</sup>C測定のためのグラファイト作製には、石英ガラスとステンレス製コネクタでできた反応容器、並びに石英ガラス封管容器を用いた。処理は常法に従い真空ライン中で酸化銅の存在下で試料を燃焼させて二酸化炭素にかえ、トラップを用いて二酸化炭素を精製したあと約1.5mgの鉄(Aldrich製:350メッシュ)並びに二酸化炭素の約2.2倍量の水素を加えて反応管内で650度7時間反応させグラファイトを作製する。できたグラファイトは鉄触媒とよく混合し、アルミニウム製カソードターゲットの直径1mmの穴の中にハンドプレスで充填し、加速器質量分析装置(National Electrostatics Corp.:15SDH-2)<sup>4)</sup>で測定を行った。定量にはNISTから出されたシュウ酸標準試料から作ったグラファイト試料を用い、データの確かさの確認のためにIAEAから出された数種類の標準試料をあわせて測定した。

## 4. 結果

### 4.1 臭化メチルの捕集装置の開発

用いた粒状活性炭の臭化メチルに対する保持能力を確認するため、ガスクロマトグラフ管に長さ5cmにつめてオープン温度を変えながら保持時間を調べた。その結果、常温では良く保持される一方、160度では30分程度で脱着されることがわかった。この結果をうけて、ハイボリュームサンブラポンプのヘッドにホルダーをつけて粒状活性炭を厚さ5cmに敷き詰めて、捕集条件の予備的な検討を行った。常温のまま1500m<sup>3</sup>/日の速度で3日間吸引したあと、活性炭をガラスライン内で加熱脱着し、脱水後液体窒素トラップで捕集し、GC/MSで解析した。微量の臭化メチルピークが検出されたが捕集効率は悪く、冷却捕集の必要性が再確認された。

この結果を踏まえ、冷却の際の水処理の効率化を考えて、据え置き型捕集装置を作製した。本システムではコンプレッサで圧力をかけながら大気を活性炭トラップに送り込む形式をとってお

り、コンプレッサに付属する形で開発されてきた各種のエアドライヤーシステムをつなぎ込んであわせて水蒸気の除去をねらったものである。また、あわせて海外を含む各地での試料採取を行うための可搬式小型捕集装置も作製した。こちらは重量的にみて据置型の小型化では対応できないため、最初と同じくハイボリュームサンブラポンプを用いてその前に脱水・臭化メチル吸着段を設置する吸引式のものとした。また、水トラップ並びに活性炭の冷却のためには、ドライアイスを用いることとした。

据置式の図を図1に示す。据置式は十分な水蒸気除去能力を示し、雨天の連続運転にも支障は認められなかった。しかしながら、据置式システムの脱水装置の一つとして組み込まれたモレキユラーシーブタイプの脱水装置の臭化メチル捕集への影響が疑われ、その点をクリアにできなかったため、以後の検討では主に可搬式システムを用いて実験をすすめた。

1000m<sup>3</sup>レベルの気体捕集にあたっての問題の一つは空気中の大量の水分の処理である。水分量は気温と湿度によって大きく変化するが、1000m<sup>3</sup>あたり数リットルから最高数十リットルレベルに達すると予想され、その処理が大きな問題となる。据え置き型システムではクーラーやサーキュレータ、フリーザー等で冷却することで除湿を行ったが、可搬式ではそのような物量作戦はとれない。そこで、ドライアイス冷却を前提とし、大量の空気の吸引にはハイボリュームサンブラポンプを用いることとして、クーラーボックスを加工して装置部品の運搬箱並びに捕集時の冷却槽として利用することとした。

活性炭をはじめとして水分捕集用のトラップの導入により大きな圧力損失と送風量の減少が予想されたため、ポンプには市販最大レベルの毎分1000リットルタイプを用いた。これに直径（内径）9cm 長さ20cm のアルミないしステンレス製フランジ付きパイプを接続し、それぞれのパイプ内部の支持メッシュの上に各種の脱水、捕集剤をのせていった。捕集装置の構成を図2に、写真を図3に示す。活性炭やシリカゲル等も含めると、全体を3つの大型クーラーボックスとポンプ用の1つの小型トランクにおさめて持ち運ぶことができる。実際の捕集には、さらに電源とドライアイス（2日で約200kg）を用意する必要がある。

空気取り入れ口の部分には、綿製の袋に小分けした粒状シリカゲル10kg を設置し、一次の吸湿剤とした。実験の際にはシリカゲル10kg を2系統用意し、半日で交換して乾燥機で乾燥し、継続再利用を図った。乾燥機のない場所などでは、数十kg のシリカゲルをあらかじめ用意して交換していくか、電子レンジなどを持ち込んで乾燥作業を進める必要がある。

シリカゲルの後は5m のアルミフレキシブルダクト2本で2つの冷却槽とつないでいる。冷却槽の初段には口径約1cm のアルミパイプを詰めた長さ20cm ないし13cm の冷却脱水装置が設置されている。その後段にはさらにアルミパイプ冷却段が2段設置され、後段ほど細いアルミパイプ（内径5mm）の割合が増えるよう工夫した。その後には、ポーラスタイプの大粒径シリカゲルによる冷却脱水段が設けられ、さらに粒状塩化カルシウムによる最終冷却脱水段のうしろに厚さ約10cm のモレキユラーシーブタイプの活性炭が捕集層として設置されている。なお、気温、湿度の上昇と共にこれだけでは脱水、冷却が不十分であることが明らかとなったため、この前にもう一段のアルミパイプ冷却段を設けるとともにフレキシブルダクトを利用してドライアイス冷却槽をもう一つ増設した。

本装置を用いて気温最高10数度、湿度80%前後で時折小雨がばらつき早朝に霧の発生する条件下で気体捕集実験を行った。風量は当初毎分約400リットルを記録し、その後も1日この速度を

維持した。しかしながら30時間をすぎたあたりから風量の減少が始まり、45時間後にはパイプ内部がほぼ完全に詰まってしまった(図4)。30時間以降45時間まで風量が直線的に減少したと仮定すると、この間に捕集剤を通過した空気量は $900\text{m}^3$ を越え、目標をほぼ達成できたことになる。詰まりはアルミパイプ冷却部分の2段目、3段目あたりが最も甚だしく、このあたりの構造の改良で運転時間をさらにのばせる可能性が示唆される。後段のシリカゲル、塩化カルシウム冷却トラップ部分には水分凝結による目詰まりは発生していなかったが、シリカゲルはピンクに変色しており、2日間の運転でそれなりの量の水分が前段のトラップを抜けて後段まで来てここでトラップされていることがわかった。

#### 4. 2 臭化メチル大量精製条件の検討

モレキュラーシーブタイプの活性炭からの臭化メチルの脱着条件については、上記の結果から160度2時間と設定した。以下、脱着時の臭化メチルの粗精製条件の検討並びに分取ガスクロマトグラフによる精製のための一連の手法開発を行った。

捕集後、活性炭はパイプの前後にメクラ蓋を取り付けて密閉状態で研究所に持ち帰り、実験開始まで-20度で保存する。低温下で一方の蓋をはずして1/4インチのコネクタを持つ蓋に換え、温風乾燥機内に設置してステンレスパイプで真空ラインにつなぎ、内部を減圧にしながら乾燥機で外側を加熱して脱着を行うシステムとした。活性炭中には大量の水と二酸化炭素がトラップされており、加熱減圧脱着段階でこれらを効率よく除く必要がある。水分は初段の大容量トラップで除去し、臭化メチルを含む成分を2段目でトラップする構造とした。二酸化炭素を効率的に除去して臭化メチルを捕集するためには臭化メチル画分のトラップ温度の設定が重要となる。臭化メチルと二酸化炭素それぞれの温度と蒸気圧との関係と、真空ラインの真空度( $10^{-2}\sim 10^{-3}$  Torr)を考えあわせると、臭化メチルを完全にトラップするにはドライアイス温度(-78度)では不十分であり、-120度~-150度前後の温度が必要となる。実際には取り扱いの際の安全性等も考え、ペンタンないしイソペンタンを冷媒としてこれを凝固点まで液体窒素で冷やしてスラッシュを作り、-120~-150度前後の温度を維持する方法を採った。

分取ガスクロマトグラフ(PCGC)は、キャピラリーガスクロマトグラフの出口をスプリットし、FIDでピークを検出しながら、8方バルブを切り替えて特定の時間成分のみを最大6試料まで冷却捕集できる装置である。液体窒素補給装置と連動して1週間、100回の連続注入・分離精製運転も可能であり、必要量の試料の捕集ができればこのシステムで精製できることが期待される。予備実験として、n-アルカンの混合物中の特定の成分(C18)のみを捕集した結果を図5に示す。上段は混合物のPCGC分離結果で、時間軸に書かれた区間のみトラップに捕集した。その結果が下段に示されている(GC/MSのTIC)。下段は別の種類のカラムを取り付けたGC/MSを用いているので上下のピーク位置はずれているが、目的物質がほぼ純粋になっていることがわかる。前に小さなピークが認められるのは、PCGCでC18より先に出ているピークのテーリングの結果で、これらはもう一度精製を繰り返すことで除去可能である。ガス状試料の導入の際は、インジェクター部分(CIS)を冷却しておき、Heキャリアガスに乗せた状態で試料の一定量を導入して入り口に捕集し、その後昇温させて試料ガスを短時間のパルスとして導入する。トラップは後ろに真空バルブを装着して捕集後切り離し、トラップを冷やしたまま前にバルブを装着して(はじめから装着しておけるスペースがない)、以後真空ラインに導入して精製等の操作を行う。

実際の捕集試料の前処理例を図6に示す。真空ラインでトラップした画分の GC/MS 分析結果では、トータルイオンクロマトグラム上では他の物質にじゃまされて明確な臭化メチルのピークを確認できなかったものの、SIM 上では臭化メチルの位置に微小なピークを認めた。残念ながら量的には加速器質量分析装置での測定に不十分であるが、現在、分取キャピラリーガスクロマトグラフ(PCGC)を用いてこの画分の精製作業を続けている。

#### 4.3 加速器質量分析法による微量炭素試料測定法の改良

##### (a) 臭化メチルの処理方法の確立

ハロゲンを含むことが処理上問題となるかどうかを確認するため、市販の臭化メチルを常法に従ってグラファイトに変え、分析を試みた。反応管内に黄色物質が付着するなどの問題はあったものの、グラファイト化には特に支障はなく、加速器に充填した状態での炭素ビームの強度も十分であった。測定結果は $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比 $=2.5 \times 10^{-15}$ であり、予想通り化石燃料起源であることが確認された。

##### (b) 精度並びに正確度の向上

$^{12}\text{C}$ の”海”の中の $^{14}\text{C}$ の測定は希現象でありポアソン分布に従うため、加速器MSによる測定では総カウント数Nに対して $N^{-1/2}$ の統計誤差がつきまとい、理論上これが測定精度の上限となる。測定時の誤差要因を減らして理論値に匹敵する高精度かつ正確な測定を達成するために、測定試料の作製のための前処理から測定結果のデータ処理に至る一連の過程の誤差要因のチェックと改良を進めた。

グラファイト試料の作製には石英管に封入して加熱する方法が一般的であったが、石英管を切断・開封してできたグラファイトを取り出す際に石英ガラスの粉が試料に混じり、加速器MS測定を妨害する(イオン強度の変動並びに $^7\text{Li}$ 由来のイオンによる $^{14}\text{C}$ 測定の妨害)可能性が指摘されている。そのため、封管する代わりに真空コックとウルトラツールコネクタの組み合わせで試料のグラファイト化を行うシステムに変更した。また、測定時の試料間の変動を抑えるために、イオン源の試料ホルダーの位置決め精度の向上や操作性の向上のためのホルダー構造の改良、引き出し電圧の高電圧化と途中のイオン光学系の微調整による透過効率の向上などの改良作業を進めた<sup>5)</sup>。 $^{14}\text{C}$ 測定用のIAEAの一連の標準試料(C1~C8)を新しい試料処理システムで調製し測定した結果は標準値とよく一致し、いずれの分析精度も目標である理論的な統計誤差に近い値に収束した(表1)。

##### (c) 微量試料の測定法の検討<sup>1)</sup>

微量の炭素試料の測定では試料を多量の鉄触媒で希釈せざるをえず、主成分組成の変化にともなうマトリックス効果で見かけの同位体比が影響を受ける。図7で2種類の標準試料HOxII(シュウ酸)とANU(しょ糖)はいずれも炭素量が減少するにつれて値が低い方へずれてゆき、0.7mg程度以下からマトリックス効果の影響が明らかになってくることがわかる。これに対し、同じ炭素量のHOxIIの値を基準としてANUの値を補正すると(補正ANU:図8)、1点を除いてANUの値は保証値の値とこの濃度レベルでも測定誤差範囲内で一致するようになる。すなわち同じ量比の標準物質を使って補正することで、0.1mgレベルの微量の炭素試料でもマトリックス

効果の影響を効果的に補正できることが示された。また、現在の試料処理・測定システムで、0.1mg レベルの微量な試料でもコンタミ等の影響を受けない正確な測定の可能なことが確認できた。

#### (d) バックグラウンドレベルの低減並びにグラファイト化条件の改善<sup>6)</sup>

一方、<sup>14</sup>C を含まないはずの古い試料の測定でバックグラウンドレベルを確認してみると、1  $\mu$ g 以下から数  $\mu$ g レベルにあることがわかった (図9)。バックグラウンドレベルは試料量によって変動しているように見え、その原因ははっきりしないが、これまでの各種の報告では真空ライン内の吸着成分による汚染、用いる鉄触媒の寄与などいくつかの原因が考えられ、その対策として反応容器の小型化が提案されている<sup>7)</sup>。反応容器の小型化は、管壁への吸着成分による汚染の低下ばかりでなく、微量試料のグラファイト化時の反応条件 (特に内部ガス圧力) の改善のためにも有効と考えられる。そこで、反応管の大きさを小さくしてさらに10  $\mu$ g レベルの微量試料までの試料作成と測定を試みた。新たに小型管状炉を用いた微量試料用グラファイト化システムを作製し、反応容器の大きさをこれまでの22.1ml から3.7ml にまでほぼ1桁小さくした。この結果、1mg ~0.1mg の範囲の試料を従来システムで処理した場合とほぼ同等の内部ガス圧力のもとで、100  $\mu$ g ~10  $\mu$ g までの試料処理が行なえる。実際に10  $\mu$ g までの微量試料をこのシステムでグラファイト化処理したが、特に問題となる点は認められなかった。加速器質量分析装置の予期せぬ故障のために<sup>14</sup>C 測定はまだできていないが、次回の加速器質量分析装置の測定時間の割り当てを待って、新グラファイト化ラインの評価と10  $\mu$ g 炭素の試料処理の実用性の評価を実施する予定である。

#### (e) ガスイオン源による二酸化炭素試料の分析

微量試料のもう一つの測定方法である、ガスイオン源<sup>8)</sup>による二酸化炭素試料の直接イオン化法を検討した。入射系の位置微調整やスリットの交換、引き出し電極構造の改良、加速器カナルの口径拡大、並びに試料ターゲット構造についての検討をすすめ、標準二酸化炭素試料を用いて正確度並びに繰り返し精度 (0.06% ; ただし3試料の平均値の標準偏差) が十分実用レベルに達していることが確認された<sup>9)</sup>。

### 5. まとめ

上記のように3つの課題を設定してそれぞれに目標を定め、研究を行った。捕集装置については大気中の大量の水の処理に手間取って目標の半分以下のレベルにとどまっている。また、同じく水分の除去不良のためと思われるが、捕集できた臭化メチルの量も目標をかなり下回っており、よりいっそうの改良が必要な段階にとどまっている。一方、精製システムについては基本的な性能に問題のないことを確認し、ガスのハンドリングのための改良を行って、必要量の試料が採取でき次第精製に取りかけられる段階にある。加速器質量分析法については、目標の2桁の試料量減少のうち、1桁分については正確度を含めて実用性の確認を行うことができた。ついで新しいグラファイト化システムを作製してもう1桁分の向上作業を進め、現在加速器質量分析装置による測定をまた一段階である。

結果として3年間の間に目標として実際の環境中臭化メチルの<sup>14</sup>C 測定の段階までは到達できなかった。捕集装置について、特に水蒸気の扱いに留意しながら現在のシステムをさらに改良

し、目標量を捕集できるところまで研究を続ける予定である。

## 6. 参考文献

- 1) C. Tuniz, J.R. Tuniz, D.F. Bird, "Accelerator Mass Spectrometry: Ultrasensitive analysis for global science", CRC Press, p.398 (1998)
- 2) M.A.K. Khalil, R.A. Rasmussen & R. Gunawardena: Atmospheric methylbromide: trends and global mass balance, *J. Geophys. Res.*, 98, 2887-2896 (1993); J.H. Butler: The potential role of the ocean in regulating atmospheric CH<sub>3</sub>Br, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 185-188 (1994)
- 3) P.G. Simmonds, S. O'Doherty, G. Nickless, G.A. Sturrock, R. Swaby, P. Knight, J. Ricketts, G. Woffendin & R. Smith: Automated gas chromatograph/mass spectrometer for routine atmospheric field measurements of the CFC replacement compounds, the hydrofluorocarbons and hydrochlorofluorocarbons, *Anal. Chem.*, 67, 717-723 (1995)
- 4) H. Kume, Y. Shibata, A. Tanaka, M. Yoneda, Y. Kumamoto, T. Uehiro & M. Morita: The AMS facility at the National Institute for Environmental Studies (NIES), Japan, *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B*123, 31-33 (1997)
- 5) 米田穰、柴田康行、田中敦、植弘崇嗣、久米博、森田昌敏：NIES-TERRA の現状、第11回タンデム加速器及びその周辺技術の研究会報告集、29-32 (1999)
- 6) 米田穰、柴田康行、久米博、田中敦、植弘崇嗣、森田昌敏、熊本雄一郎：極微量サンプルの放射性炭素年代測定にむけて、加速器質量分析シンポジウム報告集、138-143 (1997)
- 7) G. Morgenroth, PhD Thesis (1998)
- 8) 柴田康行：ガスイオン源、海洋研究における加速器質量分析計(AMS)利用の現状(II)調査報告書、(財)日本海洋科学振興財団 (1997), p.56-63.
- 9) Y. Shibata, M. Yoneda, M. Uchida, A. Tanaka, T. Uehiro, M. Morita: "GC-AMS Program in NIES-TERRA", *Proc. International Workshop on Frontiers in Accelerator Mass Spectrometry*, 37-43 (1999)

### [研究成果の発表状況]

#### (1) 口頭発表

#### (2) 論文発表

- ① 米田 穰・柴田康行・久米 博・田中 敦・植弘崇嗣・森田昌敏・熊本雄一郎：加速器質量分析シンポジウム報告集、日本大学文理学部自然科学研究所、138-143 (1997)  
「極微量サンプルの放射性炭素年代測定にむけて」
- ② Y. Shibata, M. Yoneda, M. Uchida, A. Tanaka, T. Uehiro, M. Morita : *Proc International Workshop on Frontiers in Accelerator Mass Spectrometry*, 37-43 (1999)  
"GC-AMS Program in NIES-TERRA"



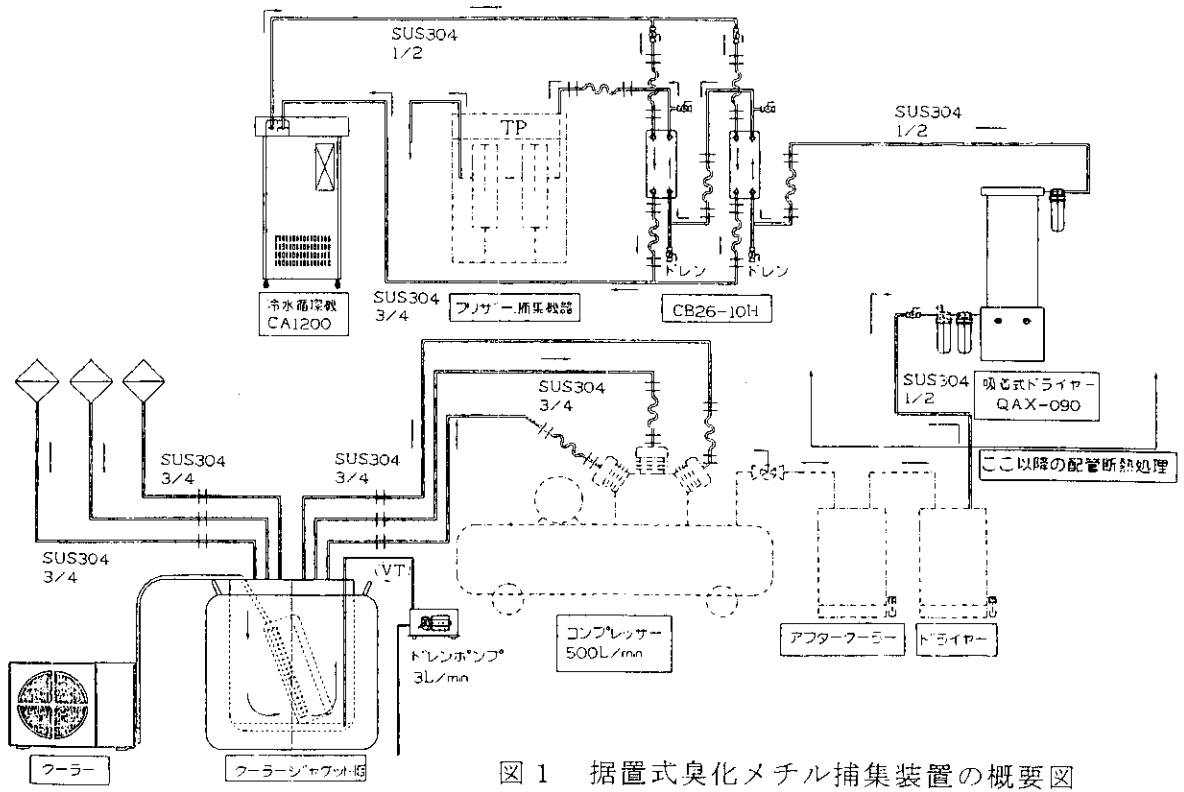


図 1 据置式臭化メチル捕集装置の概要図

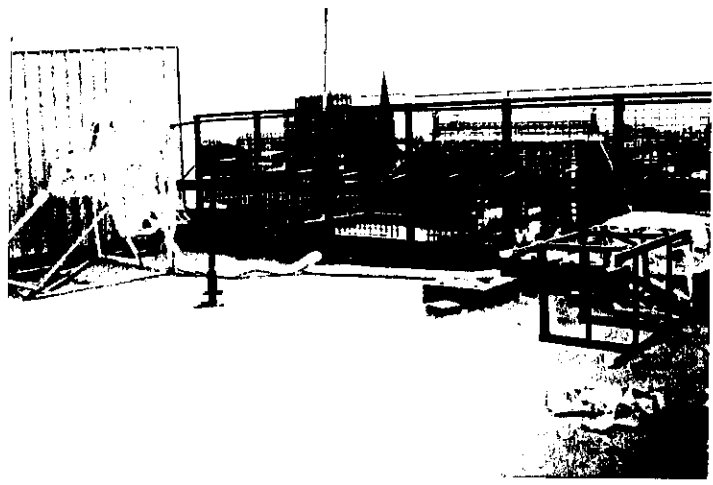


図 2 可搬式小型捕集装置の全景

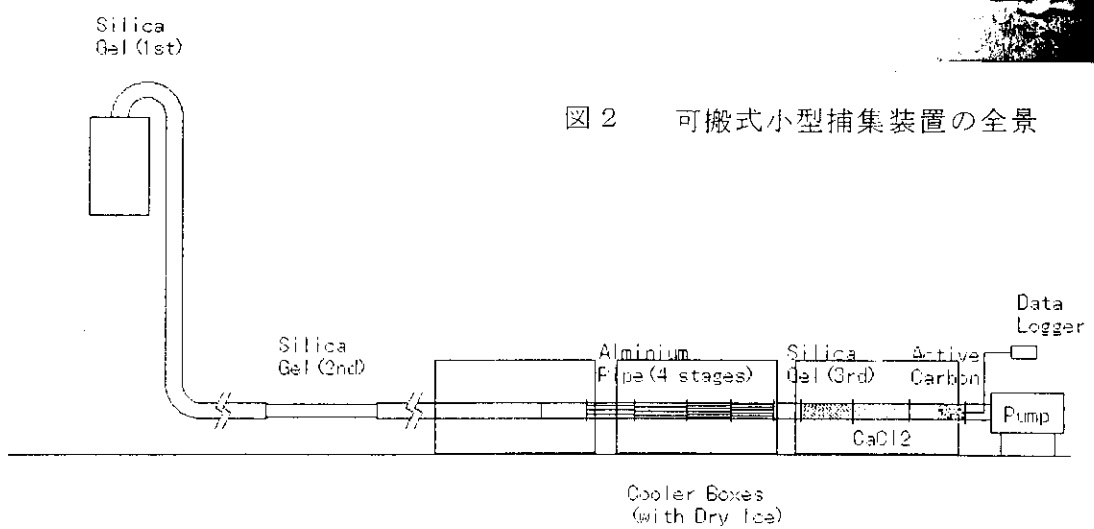


図 3 可搬式小型捕集装置の概要図

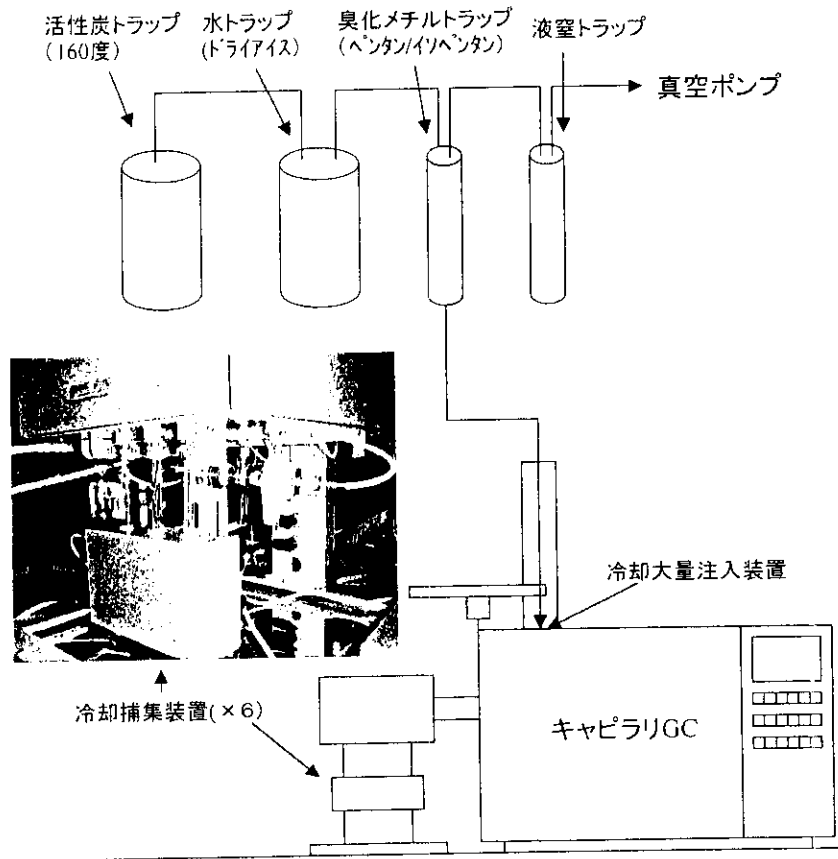


図4 捕集試料の前処理過程の図

上段：活性炭脱着ライン

下段：冷却大量試料注入装置+PCGC（分取キャピラリガスクロマトグラフ）

中段左：PCGCの試料捕集ラインにはバルブを組み込み、ガス状試料の捕集と真空ラインへの導入を可能とした。

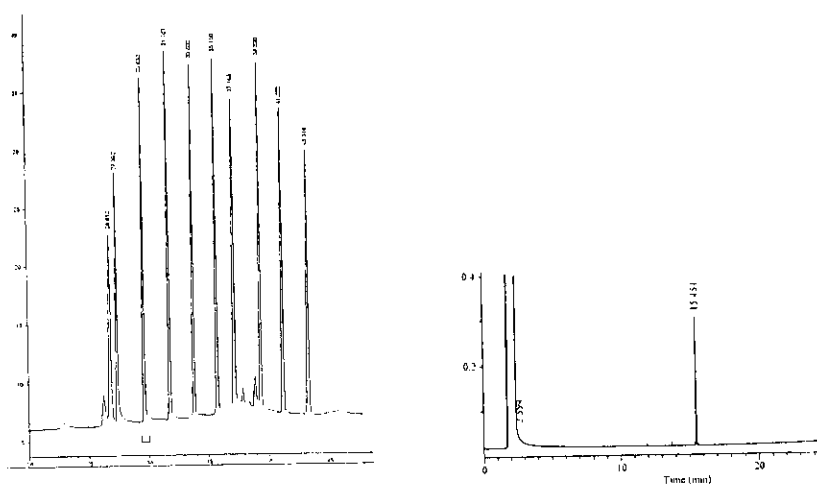


図5 模擬試料の分取試験結果

一連のn-アルカンを含む試料をPCGCに導入し（左：）、そのうちC18（オクタデカン）のみを分取して、分取画分を再びGC/MSに導入してその純度を確認した（右）

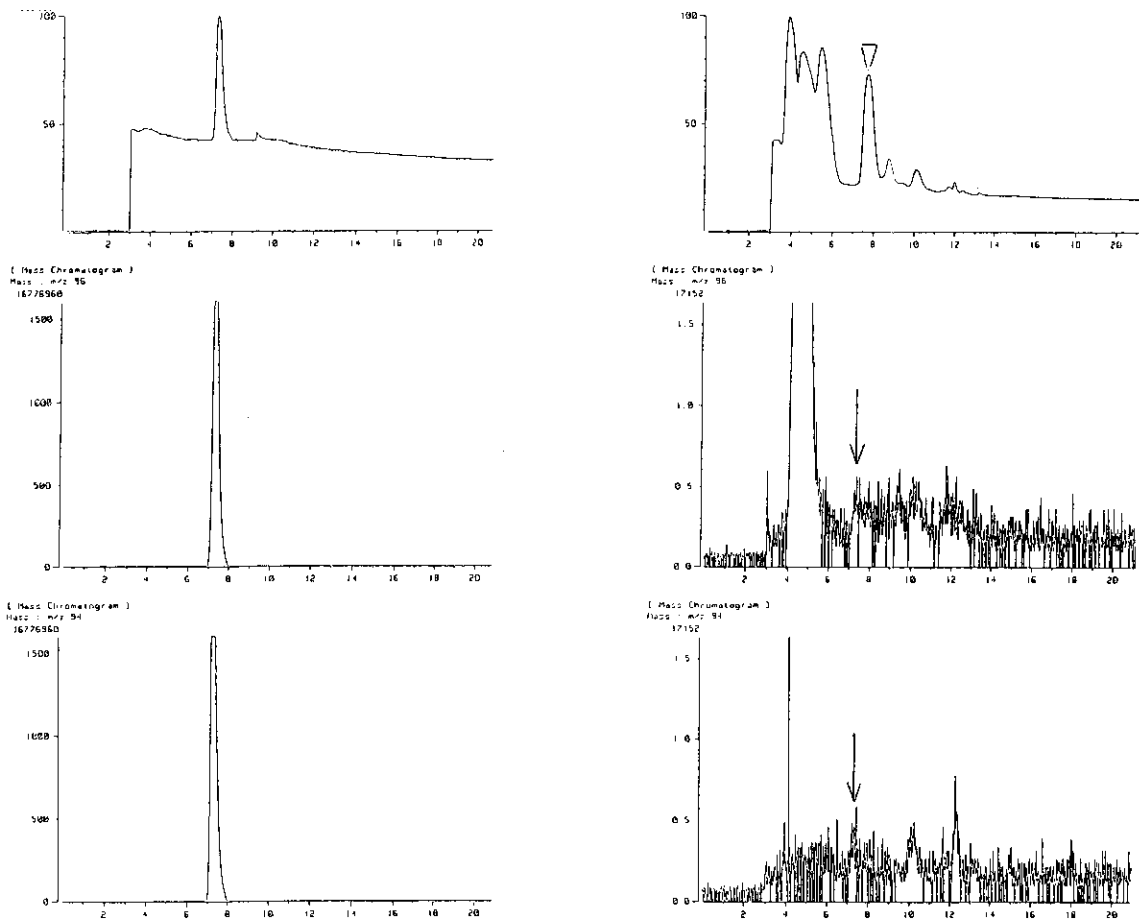


図6 捕集試料のGC/MS分析結果

左：臭化メチル標品、右：捕集試料中揮発性成分のGC/MSクロマトグラム  
 $m/z=94, 96$ （右下段、右中段）の小さなピークが臭化メチル（左）

表1 標準試料の測定結果と標準値並びに統計誤差との比較(HOxIIを基準として規格化)

sample	wt.	Mean (pMC)	$\sigma$	$^{14}\text{C}$ 計数	統計誤差	Consensus value(pMC)
C1	0.06	+/- 0.01 ( 12.95% )		61	12.80%	0 +/- 0.02
C4	0.31	+/- 0.01 ( 3.36% )		1,011	3.15%	0.32 +/- 0.12
C5	23.13	+/- 0.11 ( 0.47% )		70,663	0.38%	23.05 +/- 0.02
C6	150.39	+/- 0.57 ( 0.38% )		646,864	0.12%	150.61 +/- 0.11
C7	49.40	+/- 0.19 ( 0.38% )		145,548	0.26%	49.53 +/- 0.12
C8	15.45	+/- 0.10 ( 0.62% )		32,896	0.55%	15.013 +/- 0.17
HOxII	100.00	+/- 0.24 ( 0.24% )		406,072	0.16%	100 (definition)

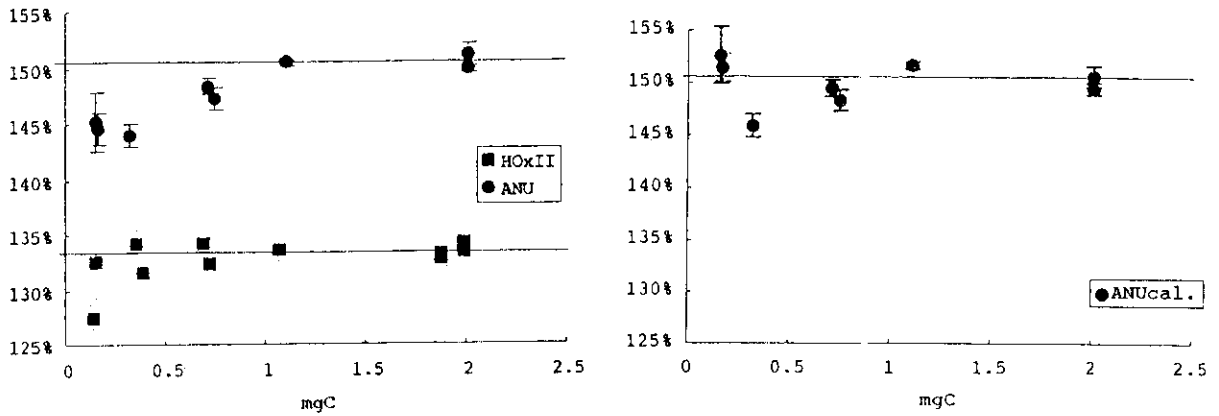


図7 標準試料の見かけの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の試料量にともなう変化

左：HOxII (NIST：シュウ酸) とANU (オーストラリア国立大学：しょ糖) の実測値  
(1.1mgHOxIIで補正)

右：同じ量のHOxIIの測定値で補正したANUしょ糖の値

いずれも試料量は炭素量として2mgから0.1mgまで変化

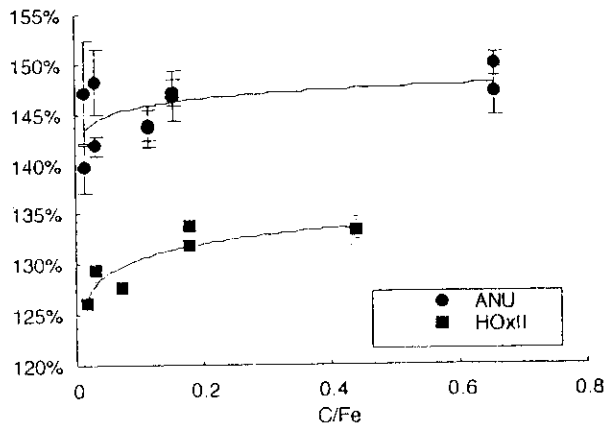


図8 炭素量を一定とし、鉄触媒の量を変えてC/Fe比を変化させた時の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比変化

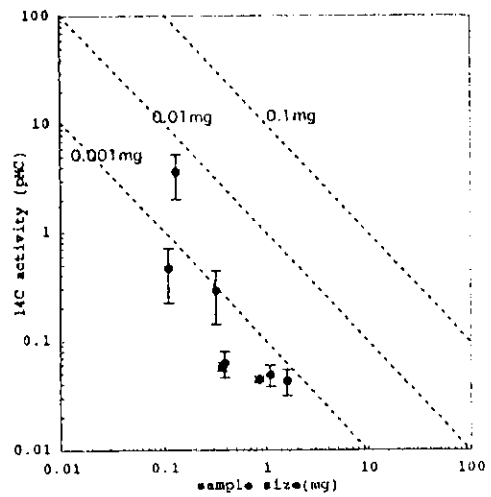


図9 IAEA-C1標準試料によるバックグラウンド値の試料量にともなう変化の確認