

論文内容の要旨

論文題目 大気中微量気体濃度測定における ステンレススチール表面からのメタン およびハロゲン化メチル発生過程の解明

(Emission of Methane and/or Methyl Halides from Stainless Steel Surface
in the Determination of Atmospheric Concentration of Trace Constituents)

氏名 梶垣 正吾

大気中微量気体成分の一つであるメタンは地球温暖化の原因となる温室効果ガスであり、そのため大気中濃度の経年変化を知ることが不可欠である。大気中メタン濃度の約 200 年前からの急激な増加は、人間活動の活発化によるものであると考えられている。人間活動以外の自然起源の大気中濃度を評価するために、南極などの氷床コアから取り出された氷試料に気泡として閉じこめられた太古の大気中の濃度測定が行われている。メタン同様、温室効果ガスとしてその濃度の経年変化を知ることが不可欠な CO_2 や N_2O は水に溶解しやすいため、氷床コア試料は凍ったまま真空排気された容器中でミリングカッターなどによる粉砕法により気泡が取り出される。その際に、ステンレススチール (SS) の衝撃・変形等によりメタンの汚染が起こることが広く知られているが、原因は明らかにされていない。また、MSO と呼ばれる、高真空中で SS に機械的な摩擦や刺激を与え塑性変形が起こると、気体が発生する単純な焼き出しや脱ガスでは回避することができない現象が知られている。変形が起こるとメタンが放出されることのみ報告されているが、メカニズムの明確な解明はなされていない。

SS の衝撃・変形等によるメタンの生成過程を解明するには、例えば、SS にトレーサーとして重水素 (D) を導入して、質量分析計で検出する手法が考えられる。しかし、質量分析ではメタンは CH_4^+ よりも CH_3^+ となりやすい。そのため、 CH_2D^+ と CH_4^+ との分別定量に高分解能が必要であり、困難である。そこで、ラジオアイソトープのトリチウム (^3H 、以下 T) を用い、放射線検出器を備えたラジオガスクロマトグラフ装置 (Radio-GC) を新たに製作して使用した。SS の表面積を広くし、SS 同士の摩擦や衝突による衝撃を与えるため、SS 製容器に大量の SS 小球を入れ、その内部表面に種々の方法で T を浸透させた。その容器をシェーカーで振盪することによりメタン発生を再現し、SS からのメタン生成過程を解明することを目的とした。

また、SS 製大気試料容器に環境大気を採取・保存した場合、採取後半年から 2 年間程度にわたり、

ゆっくりではあるがハロゲン化メチルの濃度増加が見られることが種々の研究機関で指摘されている。吸着、脱着、反応、汚染の可能性についてこれまで検討されてきたが、その原因は未だ明らかにされていない。その生成過程を解明することも試みた。

SS からのメタン生成過程を解明するための実験には、SS316 製小球（直径 3mm）を約 1800 個（体積 25cm^3 、表面積 500cm^2 ）入れた SS316 製容器（内容積 50cm^3 、厚さ 1.7mm、内表面積 103cm^2 ）を使用した。各容器に D_2 希釈の T_2 ($\text{T}_2 / \text{D}_2 = 0.24\%$ または 0.27%) を導入し、異なる 4 種類の 방법으로 T を SS に浸透させた。容器を 46 時間加熱のみ行ったものを Thermal 法とする。46 時間の加熱の内、24 時間シェーカーで（240 回 / 分）振盪したものを Mechanical 法とする。加熱後の容器に残った気体を分析し、SS 中に浸透した T の量を算出した。Table 1 に各方法で SS 中に浸透した T の量および割合を示す。その後、容器内に残った気体は高真空に排気した。

Table 1. Injected tritium in SS by several methods.

Method	Heat ()	Shaken (h)	Introduced T_2 (MBq)	Injected T in SS (MBq)	Injected T in SS (%)
227 Thermal	227	-	7.5	5.4	72
120 Thermal	120	-	9.1	4.7	52
120 Mechanical	120	24	9.1	2.2	24
70 Mechanical	70	24	9.0	4.3	48

上記の方法で作成した容器に He を 15 kPa 導入し、全体を各温度で 30 分間加熱した。その後、加熱したままシェーカーで 15 分間（240 回 / 分）振盪した。

発生した気体の測定には、自分で設計・作成した Radio-GC を用いた。

Fig. 1 に流路図を示す。容器内で発生した気体は、真空ラインによりドライアイス - エタノール浴の Trap 1 で水蒸気が除かれ、液体窒素温度の Trap 2 に低温濃縮される。流路を切り替えた後、Trap 2 を 90°C に加熱することで、分離カラムで分離された後に検出器へ導入される。四方バルブを切り替えることにより異なる 2 つの検出器に導入できる。 CH_4 の定量には FID を、 CH_3T および HT の定量にはガスフロー型比例計数管を用いた。測定後、容器内の気体は高真空に排気して、同じ容器で繰り返し実験を行った。

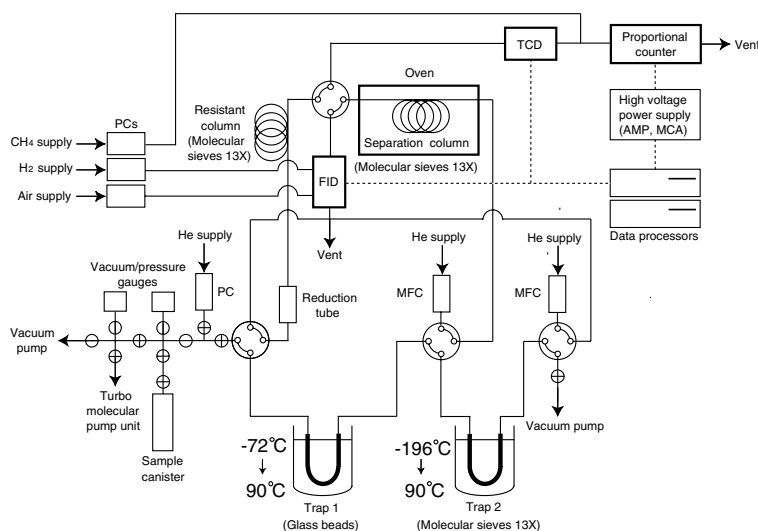


Figure 1. A schematic diagram of the Radio-GC system.

後に検出器へ導入される。四方バルブを切り替えることにより異なる 2 つの検出器に導入できる。 CH_4 の定量には FID を、 CH_3T および HT の定量にはガスフロー型比例計数管を用いた。測定後、容器内の気体は高真空に排気して、同じ容器で繰り返し実験を行った。

いずれの方法で T を SS 中に浸透させた容器においても、容器に 15 kPa の He を導入して振盪すると、バックグラウンド大気中濃度（約 2ppmv）よりも高濃度の CH_4 が再現性良く発生することが明らかになった。また、同時に CH_3T および HT が発生することも明らかになった。

Fig. 2 に 227°C Thermal 法により SS に T を浸透させた容器で発生した CH_4 、 CH_3T および HT の放出量を示す。1 日目から 14 日目まで、He 雰囲気での容器の振盪による各気体の放出量は、容器を振盪する際に加熱する温度によって変化し、回数を重ねるに従って減少した。メタンの比放射能 ($\text{CH}_3\text{T} / \text{CH}_4$) は、加熱する温度によらず、回数を重ねてもほぼ一定であった。また、 $\text{CH}_3\text{T} / \text{HT}$ は回数を重ねるに従って減少する傾向が見られた。これらのことは、メタン源となる炭素含有物質 (CH_3 など) の放出量が変わっていると考えることにより説明できる。

容器を振盪しない場合には、加熱した場合に HT のみ発生するが、 CH_4 および CH_3T は加熱のみでは全く放出されなかった。このことから、SS 表面に存在する酸化膜がメタン (CH_4 および CH_3T) 放出を制御していると考えられた。そのことを確認するために、容器に導入する気体を O_2 に変えて同様の実験を行うと (15 日目から 18 日目) CH_4 、 CH_3T および HT は加熱して容器を振盪しても全く放出されなくなった。その後、再び容器に導入する気体を He に戻して (19 日目以降) 振盪する実験を行うと、 CH_4 、 CH_3T および HT が再現性良く放出されるようになった。また、 120°C Thermal 法および 120°C Mechanical 法により SS に T を浸透させた容器で、He 90% と酸素 10% の混合気体を導入して容器を振盪した場合にも、同様の現象が確認された。SS 中のメタン源が尽きたものによることではないことは、再び He のみを加えて振盪すると CH_4 および CH_3T が発生することから明らかである。

70°C Mechanical 法では、 120°C Thermal 法とほぼ同量の T_2 in D_2 を容器に導入し、同程度 SS 中に浸透した。このことから、加熱だけではなく容器の振盪によっても、T は SS 中に浸透すると考えられた。 70°C Mechanical 法で SS に T を浸透させた容器で発生した CH_4 、 CH_3T および HT の放出量を Fig. 3 に示す。放出される CH_4 の量は高温ほど増加するが、回数を重ねてもあまり変化しなかった。HT および CH_3T の放出量は温度により変化し、温度が高いほど増加した。 CH_4 とは異なり、回数を重ねるに従って低下したことから、SS 中で H に対する T の分布は表面近くで高いと考えられた。また、 $\text{CH}_3\text{T} / \text{HT}$ は回数を重ねても変化しなかった。

以上の実験結果から、SS からの HT の生成過程は以下のように考えられる。He 雰囲気中で、加熱はしても容器を振盪しない場合には、HT のみ発生した。これは、SS 内部に存在する H または T が加熱により酸化膜を通過し、互いに結合して HT を生成することによるものである。容器を振盪すると、振盪なしでは放出されない低い温度でも HT が放出されることから、衝撃により酸化膜の一部が一時的に破壊され、その部分から H または T の放出が促進されると考えられた。 O_2 存在雰囲気では、容器を振盪しても HT は発生しなくなった。このことから、酸化膜を通過する H または T は、互いに結合して HT を生成するよりも、容器

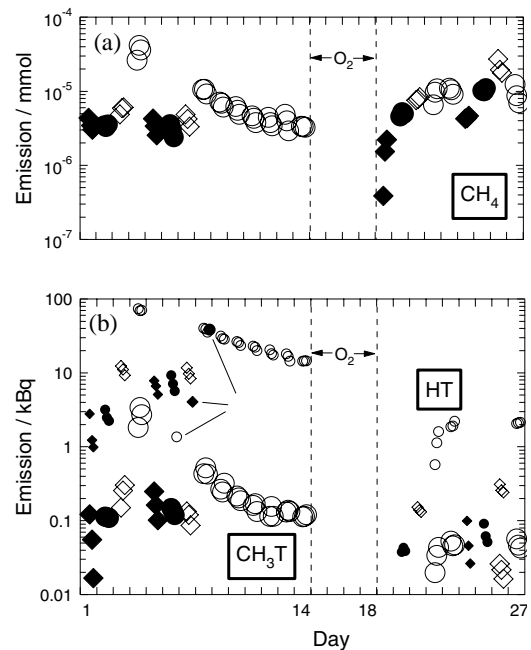


Figure 2. (a) Emission of CH_4 from SS316 canister with SS balls inside (tritium injected by 227°C thermal method) observed by FID-GC after the 15 min shaking. (b) Emission of HT (above, smaller symbols) and CH_3T (below) both observed by Radio-GC after the 15 min shaking. \circ : 25°C , \bullet : 70°C , \square : 120°C , \diamond : 200°C . Symbols with --- at between the 6th and 8th day are results without shaking; \bullet : 70°C , \square : 120°C , \diamond : 200°C .

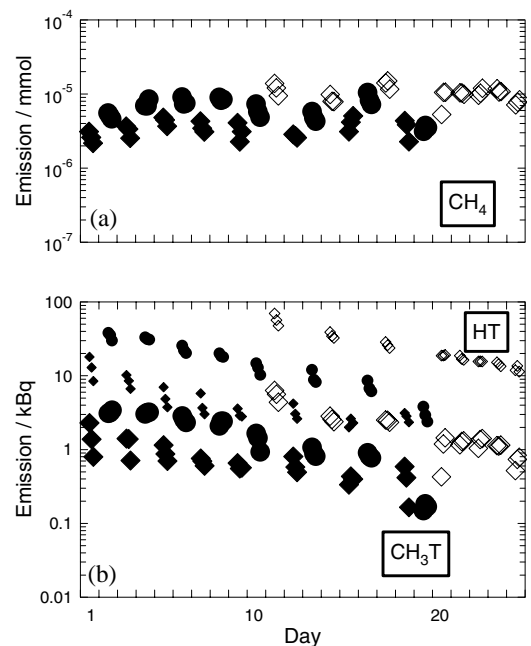


Figure 3. (a) Emission of CH_4 from SS316 canister with SS balls inside (tritium injected by 70°C mechanical method) observed by FID-GC after the 15 min shaking. (b) Emission of HT (above, smaller symbols) and CH_3T (below) both observed by Radio-GC after the 15 min shaking. Symbols are as described in Figure 2.

内に大過剰に存在する O_2 と反応して水を生成しやすいと考えられた。

一方、SS からのメタンの生成過程は以下のように考えられる。He 雰囲気中で容器を振盪しないと、メタンは発生しない。しかし、振盪すると発生するのは、衝撃によって酸化膜の一部が一時的に破壊されることにより、その部分から SS 中に存在するメタン源となる炭素含有物質の放出が促進され、H または T と結合してメタンを生成することによると考えられた。 O_2 存在雰囲気では、容器を振盪してもメタンは発生しなくなった。このことから、H または T が SS から放出される炭素含有物質と結合するよりも、容器内に大過剰に存在する O_2 と反応して水を生成しやすいため、メタンがほとんど生成しなくなったと考えられた。

ハロゲン化メチルの生成過程を解明するための実験には、SS304 製小球 (直径 3mm) を約 1800 個 (体積 25cm^3 、表面積 500cm^2) 入れた SS304 製大気試料採取容器 (内容積 2050cm^3) を用いた。 120°C で高真空排気後、容器に He に O_2 を 0% から 30% の各割合添加したものを 120°C で 1 気圧となるように導入し、 120°C で 60 時間加熱しながら静置してハロゲン化メチルを発生させた。 CH_3Cl および CH_3Br の定量には GC/MS 装置を、 CH_4 の定量には上記の FID-GC 装置を用いた。測定後、容器内の気体は高真空に排気して、同じ容器で繰り返し実験を行った。一連の実験後、同様に気体を導入して 120°C で 60 時間加熱し、そのうちの最初の 3 時間または最後の 3 時間を上記の T を用いた実験と同様に振盪して CH_4 およびハロゲン化メチルを発生させた。Fig. 4 に発生した気体の濃度を示す。SS316 を用いた上記の実験と同様に、He 雰囲気中で振盪すると SS304 製容器からも CH_4 が発生した。また、振盪しない場合に CH_4 は発生せず、 O_2 を添加すると振盪しても CH_4 が発生しなくなるのも同様であるが、逆に CH_3Cl および CH_3Br の発生量は O_2 添加により多くなった。このことから、ハロゲン化メチル生成過程が酸化膜との関係性が低いことが明らかになった。

この結果から、SS からのハロゲン化メチル生成過程は以下のように考えられる。He 雰囲気では、SS 中に存在する炭素含有物質が SS の表面ないし表面近くに存在する微量のハロゲンと反応してハロゲン化メチルを生成する。一方、 O_2 存在雰囲気では、SS から放出される H が O_2 との反応と競合するため、炭素含有物質がハロゲンと反応する割合が増加すると考えられる。このため、酸素が含まれる環境大気試料では、SS 容器内で保管中にメタンの汚染は起きないのにハロゲン化メチルの汚染が起きる現象が確認された。

以上のように、これまで世界中の大気測定の研究機関で現象として確認されながら、その原因が解明されていなかった SS の衝撃・変形によるメタン生成過程を、ラジオアイソトープのトリチウムを用いて初めて明らかにした。この情報は、核融合炉の研究において主要な金属材料である SS と主要な燃料であるトリチウムとの相互作用によるトリチウム化メタンの生成解明・その制御にも有用であり、同分野における展開も期待される。さらに、環境大気試料の SS 製容器中保存時におけるハロゲン化メチル汚染についても、メタンの生成過程と併せて考察することで、その生成過程が定量的に示された。

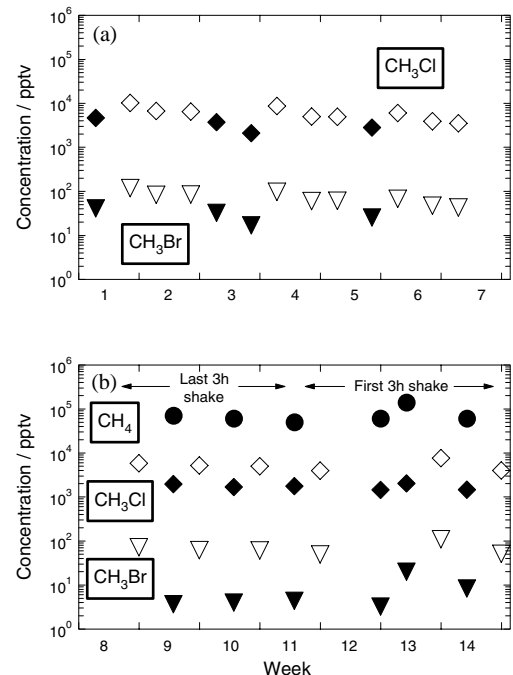


Figure 4. Emission of methane and methyl halides from SS304 canister and balls.

(a) Without shake. (b) With shake.

○: CH_4 , ◇: CH_3Cl , ▼: CH_3Br (O_2 0%).

Open symbols represent samples containing O_2 10 - 30%.