JAEA-Technology 2021-028 DOI:10.11484/jaea-technology-2021-028



JAEA-AMS-TONO及び JAEA-AMS-MUTSU間での 炭素同位体標準試料測定の比較試験結果

Data Comparison of Measurement of Carbon Isotope Standards between JAEA-AMS-TONO and JAEA-AMS-MUTSU

> 國分(齋藤) 陽子 松原 章浩 藤田 奈津子 桑原 潤 木下 尚喜

Yoko SAITO-KOKUBU, Akihiro MATSUBARA, Natsuko FUJITA Jun KUWABARA and Naoki KINOSHITA

> 核燃料・バックエンド研究開発部門 東濃地科学センター地層科学研究部 青森研究開発センター

Geoscientific Research Department, Tono Geoscience Center Aomori Research and Development Center Sector of Nuclear Fuel, Decommissioning and Waste Management Technology Development

February 2022

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。 本レポートはクリエイティブ・コモンズ表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。 本レポートの成果(データを含む)に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の 条件で利用してください。(<u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja</u>) なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト(<u>https://www.jaea.go.jp</u>) より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 JAEA イノベーションハブ 研究成果利活用課 〒 319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2 番地 4 電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency. This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (<u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en</u>). Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under

the same terms and conditions as CC-BY.

For inquiries regarding this report, please contact Institutional Repository and Utilization Section, JAEA Innovation Hub, Japan Atomic Energy Agency.

2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan

Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2022

JAEA-AMS-TONO 及び JAEA-AMS-MUTSU 間での炭素同位体標準試料測定の比較試験結果

日本原子力研究開発機構 核燃料・バックエンド研究開発部門

東濃地科学センター 地層科学研究部 國分(齋藤) 陽子、松原 章浩*、藤田 奈津子

青森研究開発センター

桑原 潤、木下 尚喜

(2021年11月30日受理)

日本原子力研究開発機構(以下、原子力機構)では、東濃地科学センターと青森研究開発センター に、それぞれ JAEA-AMS-TONO 及び JAEA-AMS-MUTSU(以下、それぞれ TONO 及び MUTSU)とい う二つの加速器質量分析施設がある。本書では、TONO 及び MUTSU で共通した測定技術である炭素 同位体測定について、両施設の特徴を紹介するとともに、炭素同位体比標準試料を測定した比較試験 の結果を報告する。両施設とも、原子力機構内による内部利用のほか、原子力機構の施設供用利用制 度により大学や他の研究機関等による外部利用が行われている。近年、加速器質量分析装置 (Accelerator Mass Spectrometer 以下、AMS)による炭素同位体測定の需要の拡大に伴い、両施設を併 用する、あるいは将来的に併用を検討するという動向が見られる。しかしながら、両施設には、メーカー、 装置駆動方式が異なる AMS が設置されている。両施設の AMS は、特に加速器へのイオン入射方式が 異なることから、バックグラウンドの低さなど、測定性能に差がある。また、解析法も両施設の主な研究分 野に合わせた方法が使われている。そのため、一つの研究課題で両施設を利用する場合には、その施 設の特徴をよく理解し、利点を生かした使い分けや解析法の統一が必要となる。本書は、両施設をこれ から使用する人が検討する際の参考として、両施設の装置、試料調製法、解析方法、比較試験結果に 基づいた測定性能などを取りまとめたものである。

東濃地科学センター:〒509-5102 岐阜県土岐市泉町定林寺 959 番地の 31 青森研究開発センター:〒035-0064 青森県むつ市港町4番24号 ※ 技術開発協力員 JAEA-Technology 2021-028

Data Comparison of Measurement of Carbon Isotope Standards between JAEA-AMS-TONO and JAEA-AMS-MUTSU

Yoko SAITO-KOKUBU, Akihiro MATSUBARA* and Natsuko FUJITA

Geoscientific Research Department, Tono Geoscience Center, Izumi-cho, Toki-shi, Gifu-ken

Jun KUWABARA and Naoki KINOSHITA

Aomori Research and Development Center Minato-machi, Mutsu-shi, Aomori-ken

Sector of Nuclear Fuel, Decommissioning and Waste Management Technology Development Japan Atomic Energy Agency

(Received November 30, 2021)

Japan Atomic Energy Agency (JAEA) has two facilities of accelerator mass spectrometry, JAEA-AMS-TONO and JAEA-AMS-MUTSU at Tono Geoscience Center and Aomori Research and Development Center, respectively. In this report, characteristics of each facility and results of standard samples in the inner-comparison test of carbon isotope measurement will be described.

Both facilities have been used for research by not only JAEA's staff but also researchers who belong to universities and other institutes on the shared use program of JAEA facilities. Recently, researchers trend to use both facilities with the expansion of demand for the carbon isotope measurement by using the accelerator mass spectrometer (AMS). However, each facility has a spectrometer made by a different manufacturer and equipped with different mechanical components. There is a difference in each ability to the carbon isotope measurement such as background level. This is, for example, due to different ion injection system adapted at each spectrometer. Further, each facility uses a different analytical method adjusted to each main research field. When a researcher uses both facilities, the researcher understands more about the characteristics and need to make a suitable choice of a facility for samples and the analytical method. The report presents a detailed information of characteristics of the spectrometer, sample preparation method and analytical method, and of ability of the measurement based on the inner-comparison test.

Keywords: Carbon-14, Accelerator Mass Spectrometer (AMS), JAEA-AMS-TONO, JAEA-AMS-MUTSU, Comparison Test

[※] Collaborating Engineer

目 次

1. 緒言	- 1
2. 炭素同位体測定の概要	2
2.1 試料調製	2
2.2 加速器質量分析	· 2
2.3 安定元素質量分析装置	. 4
3. JAEA-AMS-TONOとJAEA-AMS-MUTSUの概要と比較	5
3.1 JAEA-AMS-TONO	. 8
3.1.1 装置、測定方法及びデータ解析方法	. 8
3.1.2 試料調製方法	13
3.1.3 安定同位体質量分析装置及びその他	16
3.2 JAEA-AMS-MUTSU	17
3.2.1 装置、測定方法及びデータ解析方法	18
3.2.2 試料調製方法	21
3.2.3 安定同位体質量分析装置及びその他	23
 炭素同位体比標準試料測定の比較試験 	24
4.1 比較試験の概要	24
4.2 比較試験用試料、試料調製法、測定及び解析法	24
4.2.1 試料及び試料調製法	24
4.2.2 測定条件及び解析方法	24
4.3 測定結果及び考察	25
5. まとめ	31
謝辞	31
参考文献	31

Contents

1.	Introduction	- 1
2.	Measurement of carbon isotopes	- 2
,	2.1 Sample preparation	- 2
,	2.2 Accelerator mass spectrometry	- 2
,	2.3 Stable isotope mass spectrometer	- 4
3.	Outlines of JAEA-AMS-TONO and JAEA-AMS-MUTSU	- 5
	3.1 JAEA-AMS-TONO	- 8
	3.1.1 Instrument, measurement methods and data analysis	- 8
	3.1.2 Sample preparation	13
	3.1.3 Stable isotope mass spectrometer and the others	16
,	3.2 JAEA-AMS-MUTSU	17
	3.2.1 Instrument, measurement methods and data analysis	18
	3.2.2 Sample preparation	21
	3.2.3 Stable isotope mass spectrometer and the others	23
4.	Data comparison test of measurement of carbon isotope standards	24
4	4.1 Outline of data comparison test	24
4	4.2 Sample, sample preparation, measurement and analysis method	24
	4.2.1 Sample and sample preparation	24
	4.2.2 Measurement condition and analysis method	24
4	4.3 Results and discussion	25
5.	Concluding Remarks	31
Ac	knowledgement	31
Re	ferences	31

1. 緒言

日本原子力研究開発機構(以下、原子力機構)では、東濃地科学センターと青森研究開発センター に、それぞれ JAEA-AMS-TONO 及び JAEA-AMS-MUTSU(以下、それぞれ TONO 及び MUTSU)と いう二つの加速器質量分析施設がある。原子力機構は、平成 17 年に核燃料サイクル研究開発機構 (前身:動力炉・核燃料開発事業団)と日本原子力研究所が統合して設立されたものであり、TONO は 前者に、MUTSUは後者に属していた。TONOでは、地質試料の年代測定を通した地質学への利用を 主とし、炭素-14(14C)、ベリリウム-10(10Be)、アルミニウム-26(26Al)及びヨウ素-129(129I)の同位体測定 を実施している。一方、MUTSU では、長半減期同位体をトレーサーとした陸域や海洋の物質循環の 解明を目的に環境科学への利用を主とし、¹⁴C及び¹²⁹Iの同位体測定を行っている。両施設で行う同 位体測定は、原子力機構内による利用のほか、原子力機構の施設供用制度により大学や他の研究機 関等による外部利用にも貢献している。近年、炭素同位体測定の需要の拡大に伴い、施設を併用する、 あるいは将来的に併用を検討するという動向が見られる。一般的に、論文や報告書等に複数の加速器 質量分析施設の測定結果を併記することは珍しくない。TONO 及び MUTSU は、同じ原子力機構の加 速器質量分析施設であるが、施設の設立目的や経緯を反映し、試料調製法、加速器質量分析装置 (Accelerator Mass Spectrometer 以下、AMS)の仕様や測定条件、データの解析方法が異なる。それ らの違いを把握することにより、施設の特質や利点を活かした効率的な施設利用や、両施設の測定結 果の正確な比較が可能になる。

本書では、両施設の試料調製、AMS を概説した後、標準試料を用いた施設間での比較試験を例と して、両施設で行う炭素同位体測定の試料調製、測定法、解析法などの測定に関する特徴を示す。た だし、TONO では現在、2 台の AMS を有するが、加速電圧 5 MV の装置(JAEA-AMS-TONO-5MV) のみ、施設供用制度による利用が可能になっているため、本書では JAEA-AMS-TONO-5MV につい て示す。また、測定条件に加えて、両施設における試料調製方法の違いを評価するため、本比較試験 では、国際原子力機関(International Atomic Energy Agency:IAEA)及びアメリカ国立標準技術研究 所(National Institute of Standards and Technology:NIST)から提供されている炭素標準試料を、一回 目は TONO で調製、二回目は MUTSU で調製し、それぞれの AMS で測定した。

2. 炭素同位体測定の概要

炭素-14(¹⁴C)は、半減期 5730 年のベータ線放出核種である。環境への¹⁴C 供給源は主に上層大 気中での窒素と宇宙線との反応によるものであるが、核燃料や原子炉構造材中の炭素、窒素、酸素同 位体と中性子との反応や、核実験や核燃料の再処理によって環境中に放出される場合もある。環境中 での様々な物質に含まれる¹⁴C 量から得られる放射性炭素年代は地質学や考古学分野における優れ た時間指標として役立っている(例えば、参考文献 1)及び 2))。さらに、¹⁴C は、環境科学や生物科学 分野等の幅広い分野で物質動態のトレーサーとして利用されている(例えば、参考文献 3)~7))。これ まで¹⁴C の測定は放射能測定が行われてきたが、現在では少量の試料を短時間で測定できる AMS に よる測定が主流である⁸⁾。

両施設での調製方法及び測定法、解析法は第3章で示すが、ここでは AMS を用いた炭素同位体 測定について一般的な概要を述べる。

2.1 試料調製

両施設とも AMS の測定試料として固体状炭素 (グラファイト)が必要である。そのため、化学処理に より汚染を除去した試料中の炭素を二酸化炭素 (CO₂)として取り出した後、還元してグラファイトに調製 する^{9,10}。木片や貝などが試料の場合、汚染物の除去として表面に付着した土壌等を水洗いして取り 除いた後、木片は、1M 程度の塩酸や水酸化ナトリウム溶液を用いた酸-アルカリー酸(Acid-Alkali-Acid: AAA)処理にて試料中に混入した炭酸塩、有機酸等を溶解除去する。貝やサンゴなどの炭酸塩 は、酸により表面を溶解して洗浄する。その後、各試料を CO₂ 化するため、木片は酸化銅とともに燃焼 させて酸化する燃焼法で、貝や水中の CO₂ を炭酸塩として取り出した場合は、リン酸にて分解するリン 酸法で、CO₂を取り出す。回収した CO₂ には、水分や他のガスを含むため精製し、その後鉄を触媒とし て水素との還元反応によりグラファイトに調製する。作製したグラファイトをカソードまたはターゲットピー スに詰め、AMS に装填し測定する。

2.2 加速器質量分析

加速器質量分析は長半減期微量放射性核種(例:¹⁰Be、¹⁴C、²⁶Al、³⁶Cl、¹²⁹I等)を測定目的核種と する超高感度分析である(例えば、参考文献 8)及び 11))。通常、測定結果は、目的核種とその安定 同位体の比(炭素であれば、¹⁴C/¹²C等)で与えられ、その測定対象は 10⁻¹⁶~10⁻¹¹のオーダーである。 AMSの加速器は、妨害イオンや核種を分別する役割を持ち、通常、タンデム型加速器と呼ばれる静電 加速器が使用される。この場合、加速器へ入射した負イオンは、加速器中央の正に帯電させたターミ ナルとの電気的引力により加速される。ターミナル内には、ストリッパーガスと呼ばれる荷電変換用のガ ス(アルゴンやへリウム等)が注入されており、負イオンはそのガスと衝突し正イオンに変換され、ターミ ナルとの電気的斥力により再び加速される。このような、負イオンと正イオンでの二段階の加速を行う加 速器のことをタンデム型加速器と呼ぶ。タンデム型加速器は、もともと原子核物理等の物理実験におい て発達してきたが、妨害イオンや核種の分別に対して利点が多いことから、AMS にも利用されている。

炭素-14 の測定を例として妨害核種の分別について述べる。AMS は、その機能の上でイオン源、加速器、検出部の三つから構成される。イオン源はセシウム負イオンスパッタ式が良く用いられる。この方

式ではカソード(またはターゲットピース)に詰められたグラファイトにセシウムイオンを照射し、スパッタリ ング(たたき出し)によってグラファイトから炭素原子を放出させ、炭素の負イオンを生成する。炭素-14 の妨害核種の一つである同重体の窒素-14(¹⁴N)は、負イオンになることは化学的に不可能であり、負 イオン源を用いる限り、¹⁴N による同重体干渉は基本的に問題にならない。炭素負イオンとともに加速 器に入射する水素(H)や重水素(D)との分子イオンである¹³CH、¹²CD 等の負イオンは、ガスストリッパ ーのガス分子との衝突により電離し、共有電子を失うと分子は解離する。したがって¹⁴Cと同じ質量数を 持つ分子が取り除かれ、妨害イオンが分別される。加速器を出た正イオンは、分析電磁石により同位 体が分離され、¹²C 及び¹³C はファラデーカップ検出器で、¹⁴C は重イオン検出器で検出される。

AMS に備わる特有な機能は、安定同位体と測定目的の放射性同位体を、つまり、炭素測定では ¹²C及び¹³Cと¹⁴Cを加速器へ同時あるいはほぼ同時に入射させる機能である。これは、測定で得られ る同位体比のばらつきを抑える上で重要とされる。このような複数の同位体を同時(あるいはほぼ同時) に加速器に入射する方法には一般的に二つの方法がある。一つは同時入射法、もう一つは逐次入射 法である。MUTSUは前者を、TONOは後者を採用している。詳細は、「3. JAEA-AMS-TONOとJAEA-AMS-MUTSUの概要と比較」で述べる。

両施設とも¹⁴C 測定におけるデータ解析は、一般的によく用いられる方法に準じている³⁾。以下に両施設に共通する事柄について述べる。

①一つの測定試料に対して、同位体比を複数回測定し、測定同位体比のばらつきを考慮しつつ、その 同位体比の最確値 R_s(R: Ratio, S: Sample のそれぞれの頭文字)及び不確かさ σ_{Rs}を求める。

- ②バックグラウンド補正を行う。試料調製に由来するバックグラウンドの補正を目的とする場合、IAEAが 提供する標準試料 C1(Marble(大理石):pMC 0.00 ± 0.02%)を用いる。IAEA C1 を未知試料の試 料前処理と同じ過程により作製し、試料の測定同位体比 Rsを IAEA C1 の測定同位体比 Rc1 で差し 引く(補正済みの最確値を As(A: Activity の頭文字)と表記する)。一方、AMS に由来するバックグラ ウンドの補正を目的とする場合、原油原料の市販グラファイト試料の測定同位体比が除算に用いら れる。
- ③δ¹³C 補正を行う。これは、試料の種類(植物、海水、地下水、岩石、等々)に対応した生物や物質の 物理・化学過程による同位体比の変化を補正することをいう(詳しくは参考文献 3)を参照)。δ¹³C の 定義は、¹³C/¹²C 比をρと置き

 $\delta^{13}C = \frac{\rho_S - \rho_{PDB}}{\rho_{PDB}} \times 10^3 \tag{1}$

と表され、ここで、 ρ_{PDB} はアメリカ、サウスカロライナ州の Pee Dee 層のベレムナイト化石の ¹³C/¹²C 比 である。 δ^{13} C 補正は、国際的な慣例により、 δ^{13} C 値を持つ測定サンプルの ¹⁴C/¹²C 比($A_s[\delta^{13}C]$)を δ^{13} C = -25を持つとしたときの ¹⁴C/¹²C 比($A_s[-25]$)を求めることにある。すなわち、

$$A_{S}[-25] = \left(0.975/1 + \frac{\delta^{13}C}{10^{3}}\right)^{2} A_{S}[\delta^{13}C] \cong 0.975^{2} \left(1 - 2\frac{\delta^{13}C}{10^{3}}\right) A_{S}[\delta^{13}C]$$
(2)

である。なお、後に述べる TONO の解析方法(3.1.1.3)では、簡便のため、式(2)の $A_s[\delta^{13}C]$ の係数を D_s と定義する。すなわち、

$$D_S^2 \equiv \left(0.975/1 + \frac{\delta^{13}C}{10^3}\right)^2$$
 (2)

④pMC (percent Modern Carbon) 単位の¹⁴C 濃度 (以下、単に pMC)を求める。

pMCの定義は、基準日 1950 年(昭和 25 年)1月1日の仮想的な非放射能に関する国際的な規約(13.56 dpm/gC = 226 Bq/kgC)に相当する¹⁴C/¹²C 比(この比を A_{abs} と置く)に対する試料 Sの δ^{13} C 補正済みの"ある着目する時点 t"での¹⁴C/¹²C 比 A_s [-25]の比、すなわち、

$$pMC_{S}(\%) = \frac{A_{S,t}[-25]}{A_{abs}} \times 100$$
 (3)

と定められている^{12),13)}。 A_{abs} の値は、NIST が領布するシュウ酸標準試料 SRM-4990C(以下、HOxII) の測定同位体比から推定が可能である。この推定量 A_{STD} は、 δ^{13} C 補正済みの HOxII の測定同位 体比に対して、基準日から測定日までの放射性壊変の補正とHOxII の同位体比自体の既知の補正 係数 pMC_{HOXII} = 134.066(公称値)により、

 $A_{STD} = \frac{A_{HOXII}[-25]}{pMC_{HOXII}/100} e^{\lambda(t_m - 1950)}$ (4)

で与えられる。特に、壊変補正されていない部分だけをとりだし、

$$A_{ON} \equiv \frac{A_{HOXII}[-25]}{pMC_{HOXII}/100} = 0.7459 A_{HOXII}[-25]$$
(5)

と定義される。式(3)で pMC を求める際に、定数 A_{abs} ではなく、測定量 A_{STD} を用いる理由は、 $A_{S,t}[-25]$ の絶対値自体の信頼性が保証できないことにある。具体的には、定数 A_{abs} を用いると、 $A_{S,t}[-25]$ に含まれる AMS 測定に伴う系統的な不確かさが pMC に伝播し、pMC の信頼性が低下す る。一方、測定量 A_{STD} を用いると、 $A_{S,t}[-25]$ の系統的不確かさがある程度相殺され、pMC 値の信頼 性が高まる。

pMC を求める実際の計算式は、壊変補正の取り扱いによって施設間で異なる。これは、両施設の間で着目する時点 t が異なるためである。これは、TONO では、地質学や考古学試料などの¹⁴C 年代の測定を主たる目的であることに対し、MUTSU では基準日以降に採取や生成された環境学試料の¹⁴C 濃度の測定を主たる目的にしていることを反映している。詳細は、各施設のデータ解析方法の節、TONO については 3.1.1.3 で、MUTSU については 3.2.1.3 で述べる。

⑤年代測定が目的ならば放射性炭素年代を求める。本書では放射性炭素年代算出については省略 する。例えば、参考文献14)等を参照されたい。

2.3 安定元素質量分析装置

試料独自の同位体分別の評価に用いる δ¹³C 値は、安定元素質量分析装置で¹³C/¹²C 比を測定し て求める。安定同位体である¹²C 及び¹³C は、¹⁴C に比べ存在量が多いため、低分解能の質量分析装 置である安定元素質量分析装置で測定できる。AMS 用の試料調製を行う過程で、試料中の炭素は CO₂ となる。その一部を分取し、測定試料とする。安定元素質量分析装置は、測定試料を入れるガス 導入部と質量分析部で構成される。TONO 及び MUTSU に備えられている装置のガス導入部は、デュ アルインレットシステムとなっており、試料ガスと標準ガスを交互に質量分析部に導入し、測定できるた め、試料ガスを連続的に導入する連続フローシステムに比べ、精度良い測定が可能である。導入され たガスは、質量分析部の電子衝撃型イオン源でイオン化され、磁場で質量分別され、複数の検出器で それぞれの同位体を測定する。

3. JAEA-AMS-TONOとJAEA-AMS-MUTSUの概要と比較

JAEA-AMS-TONO と JAEA-AMS-MUTSU では、AMS をそれぞれ異なる分野の研究に主として利用されている。現在のところ、TONO では 4 つの核種、MUTSU では 2 つの核種の測定が可能であり、炭素はいずれの施設でも測定可能である。放射性炭素の測定データは、TONO では主に地質試料の年代測定、MUTSU では海水等の物質の循環時間の推定に利用されている。いずれの施設も、原子力機構が発足した平成 18 年度より、施設供用制度によって外部機関利用も含む原子力機構内外の研究のための利用を行っているが、近年、両施設を併用する研究が増え始めたことから、両施設の特徴の違いをまとめておくこととした。表 3.1 に両施設の AMS の主な特徴及び表 3.2 に炭素測定時の代表的な測定条件をまとめる。

	ΤΟΝΟ	MUTSU	
装置名	JAEA-AMS-TONO-5MV (ペレトロン年代測定装置)	JAEA-AMS-MUTSU (タンデトロン)	
製造メーカー	National Electrostatic Corp. (アメリカ)	High Voltage Engineering Europa B.V.(オランダ)	
種類	5 MV AMS	3 MV タンデトロン AMS	
設置年	平成9年	平成9年	
測定元素	C, Be, Al, I	С, І	
イオン源	負イオンスパッタ式 MC-SNICS	負イオンスパッタ式 HICONEX-846B	
装填試料数	40 個	59 個	
入射方式	逐次入射*1	同時入射	
加速器種類	ペレトロン 15SDH-2	タンデトロン model-4130	
最大加速電圧	5 MV	3 MV	
検出器 <i>△E</i> 電離箱		C:電離箱 I:TOF*2	

表 3.1 TONOとMUTSUのAMSの主な特徴

*1:Be 測定の際は、同時入射を使用

*2:Time of flight(飛行時間型検出器)

施設	TONO	MUTSU
グラファイト量	約 1 mg	約 2 mg
¹² C ⁻ 電流	20 μΑ	23 μΑ
入射方式	逐次入射 ¹² C: 0.3 ms ¹³ C: 0.9 ms ¹⁴ C: 98.6 ms	同時入射
加速電圧	4.2~4.5 MV	2.5 MV
検出イオン価数 (加速エネルギー)	+4 (22.5 MeV)	+3 (10.0 MeV)
正イオンへの変換効率	53~58%	45%
¹⁴ C 検出器 ホイールへの最大カソード ^{*1} 装着数 HOxII の個数 (未知試料数に対する割合)	ΔE 電離箱 40 個 4 個 (1/6)	電離箱 59 個 5~6 個 (1/6~1/7)
HOxII 測定時 ¹⁴ C 計数率	~60 cps	~50 cps
正確さ確認用 IAEA 標準試料	C2, C5, C6	主として C6
1 カソード*1 当たりの総測定時間 (データ数あるいはラン数)	30~80 分*3 (5~12)	50 分 (10 ^{*4})
バックグラウンド*2	< 0.06 pMC	< 0.18 pMC

表 3.2 TONOとMUTSU での代表的¹⁴C 測定条件

*1:MUTSU の場合は、ターゲットピース

*2:富士フイルム和光純薬製グラファイトを測定した場合

*3:測定試料中の¹⁴C濃度や求める測定精度による

*4:測定開始直後のデータ1個分は試料切り替えに伴う安定度低下による効果やターゲット周辺の一時的な汚染による誤計数を含む可能性があるため、取り除く

3.1 JAEA-AMS-TONO

JAEA-AMS-TONO には、平成9年3月に JAEA-AMS-TONO-5MV が設置され、令和元年度にも う1台の AMS が導入された。試料調製室も併設されており、試料調製を行う CO₂精製専用ガラスライ ンやδ¹³C 測定用の安定元素質量分析装置等が備えられている。JAEA-AMS-TONO-5MV は、表 3.1、 3.2 に示すように多核種測定が可能な汎用型装置である(例えば、参考文献 15))。現在、¹⁴C、¹⁰Be、 ²⁶Al 及び ¹²⁹I の測定が可能であるが、¹⁴C 測定は、装置導入時から行われており、平成 10年9月から 高レベル放射性廃棄物の地層処分に関する研究開発として実施される地下水流動や地質環境の長 期安定性研究などの地質学的研究において、木片や土壌、地下水等の地質試料の年代測定を行うな ど、ルーチン測定が行われている。

3.1.1 装置、測定方法及びデータ解析方法

3.1.1.1 装置の概要

JAEA-AMS-TONO-5MV は、最大加速電圧が 5 MV であり、AMS 用の加速器としては大型の部類 に入り、国内では筑波大学の 6 MV に次いで 2 番目の大きさである。ただし、同規模の AMS は国内に 3 台あり、当施設の他、東京大学総合研究博物館のタンデム加速器施設 (Micro Analysis Laboratory, Tandem accelerator: MALT)¹⁶、国立環境研究所¹⁷⁾が所有する装置がある。

図 3.1 に装置の模式図を示す。イオン源は固体用と気体用の二つが設置されているが、現在稼働で きるものは固体用のみである。このイオン源はスパッタ式負イオン源であり、通称 MC-SNICS (the Multi-Cathode, Source of Negative Ions by Cesium Sputtering)と呼ばれる。装填できる試料カソードは 40 個 である。試料カソードにプレスする標準的な炭素試料量は 1 mg である。前述のように、加速器へのイオ ンの入射方式は、逐次入射方式である。入射電磁石中の真空容器は電気的に絶縁されており、ここに 正のパルス電圧(最大 10 kV 程度)を加えることで負イオンの運動量を増加させる(この操作はマグネッ トバイアスシーケンシャル(Magnet Bias Sequential: MBS)と呼ばれ、印加する電圧を MBS 電圧と呼ぶ)。 基本的には、MBS 電圧 0 V の条件で ¹⁴C を加速器に入射させ、軌道半径が比較的小さい ¹²C や ¹³C に対しては、¹⁴C と同じ軌道を通るように MBS 電圧を1 ミリ秒未満の短時間だけ印加しそれらの軌道半 径を大きくしている(表 3.2 参照)。MBS 電圧印加を繰り返すことで、¹²C、¹³C、¹⁴C を繰り返し加速器に 入射している。この繰り返しの周期は 0.1 秒である。

加速器の役割は、前述したストリッパーにおける分子イオンの解離に加え、電離箱の同重体分別性 能を確保することである¹¹⁾。本装置の加速器の発電型式は、バンデグラフ型の一つであるペレットチェ ーン形式であり、導電性の各ペレットに静電誘導により帯電させ、ターミナルに電荷を供給し昇圧する ことにより発電する。この方式で加速電圧(ターミナル電圧)を上げ、炭素測定の場合、4.5 MV 程度と し、検出するイオンの価数は+4 価を用いている。一般に、加速電圧が高いほど高い価数のイオンに変 換されやすく、その変換効率も高くなる。よって、表 3.2 に示すように、変換効率は、MUTSU の 3 MV、 +3 価の場合に比べて高い。しかし、+4 価を使用するとリチウム(Li)の⁷Li²⁺の質量電荷比が、¹⁴C⁴⁺のそ れと同じくなるため、検出器において両者を分別する必要がある。

また、¹⁴Cを検出する重イオン検出器は、*ΔE*電離箱を用いている。これは、電離箱のガス中を進むイオンのエネルギー損失(*ΔE*)が元素に依存することを利用し、不純物分別の能力を向上させた電離箱である。*ΔE*電離箱では、陽極がイオンビームの進行方向に沿って分割されており、イオンの進行に伴う



図 3.1 JAEA-AMS-TONO-5MVの装置の模式図

エネルギー損失の変化が取得できる。この情報はイオンの元素と密接に関係するため、不純物との分別に利用できる¹¹⁾。

3.1.1.2 測定条件

ここでは、使用する標準試料、測定時間等に関する測定条件について述べる。

(1) 同位体比補正用標準試料 NIST シュウ酸(HOxII)

一回の測定で使用する HOxII のカソード数は、通常 4 個であり、詳しくは後で述べるが、4 つのカソ ード間の¹⁴C/¹²C 比に関する 95%-χ² 検定が合格した場合、これらの計数値を合計したものから算出し た同位体比を HOxII の結果として用いる。使用するカソードの数はこの補正用試料の同位体比の不確 かさの相対標準偏差(relative standard deviation: rsd)を 0.1%程度にすることを目標として定めたもので ある。しかし、現実にはその検定は常に合格せず、rsd の根は 0.1~0.5%である。このレベルは、他の施 設で公表されている同位体比の不確かさ(標準偏差で 0.5%程度未満)^{16), 18), 19)}と同程度である。つま り、JAEA-AMS-TONO-5MV では、カソード 1 個の HOxII の ¹⁴C 計数値は通常 25 万程度であり、4 個 のカソードの総計数値は 100 万程度となる。したがって、この総計数値に対応する計数値の相対標準 偏差は 0.1%となる。

HOxII カソードのカソードホイール(別名カソードディスク)への配置は、ホイールの円周に沿って均等に割り振っている。つまり、カソードホイールには 40 個のカソードを充填することができるため、四分割し、その一象限ごとに HOxII がそれぞれ配置される。これは、同位体比のカソード位置の依存性を取り込むためである。JAEA-AMS-TONO-5MV のカソードホイールの装填可能な未知試料カソード数は、標準試料カソードを通常 15 個程度使用するため、25 個程度となる。したがって、HOxII カソードは、未知試料 6 個程度及び、後述する他の標準試料カソード各 1 個程度が並ぶごとに配置される。

(2) バックグラウンド補正用の標準試料

試料調製で生じる¹⁴Cの汚染を補正するため、通常 pMC 値が 0%である IAEA C1 を使用する。これ とは別に、試料調製を必要としない市販のグラファイト粉末(富士フイルム和光純薬製グラファイト粉末) をカソードに充填したものも測定しており、これは、試料調製時の真空ライン等からの¹⁴C の汚染を含め ていないバックグラウンドであり、装置自体の分別能力を表すバックグラウンドである。よって、これを装 置固有のバックグラウンドとして評価している。

(3) 正確さ確認用標準試料

IAEA 標準試料を未知試料と同時に試料調製及び測定し、得られた同位体比と既知の値と比較して、正確さを評価している。確認で使用する標準試料は、未知試料の前処理過程と同じ過程を経る IAEA の標準試料であり、例えば、木片、土壌等については燃焼過程を経る IAEA C5(木片)を、貝や サンゴ、地下水から調製した炭酸塩等についてはリン酸分解過程を経る IAEA C2(石灰華)を用いる。 (4) 測定時間

一つのカソード当りの測定時間は1時間程度であり、その内訳を以下に示す。測定時間は(0.1 秒× サイクル数×ラン数)で与えられる。最初の0.1 秒は逐次入射システムの1 サイクル当たりの時間であり、 ¹²C、¹³C、¹⁴C のそれぞれの測定時間(0.3 ミリ秒、0.9 ミリ秒、98.6 ミリ秒)とこれらの切り替えに要する時 間の和に対応する。また、サイクル数は、カソードホイールを回転させることなく、測定する繰り返し回数 であり、またラン数はカソードホイールを周回することによる測定の繰り返し回数である。したがって、1 カ ソードの測定で得る同位体比データの個数はラン数と同じになる。通常、サイクル数は 3000~4000、ラ ン数は5~12 である。したがって1 ラン当たりの測定時間は5 分~6 分 40 秒であり、多くは6 分であ る。また、全測定時間は30~80 分で測定試料中の¹⁴C 濃度や求める測定精度による。この時間は、上 記(1)で述べたように1 個の HOxII のカソードの¹⁴C 計数値が25 万程度になるように設定したものであ る。また、ラン数により測定を繰り返すことは、測定時間に対する同位体比のばらつきを評価するためで ある。

自動測定中は、各カソードに対して 0.1 秒×サイクル数の測定時間が経過すると、カソードホイールが 周方向に回転し、次のカソードへのセシウム照射が開始される。この直後から通常 1000 サイクルはウォ ーミングアップ時間となり、この間の測定は行われない。この時間は、セシウム照射開始からカソードの 表面状態や温度が平衡に近づき、ビーム電流が安定するまでのおおよその時間に相当する。

3.1.1.3 データ解析方法

データ解析の概要は 2.2 に述べた。JAEA-AMS-TONO-5MV の解析では、装置メーカーの National Electrostatic Corp.が提供する解析ソフトウェア"abc 6.1"²⁰⁾を使用している。ここでは、abc 6.1 の解析方法について概説する。

(1) 測定同位体比

前節で述べたように一つのカソードの同位体比の測定は、カソードホイールの周回(ランと呼ぶ)により繰り返し行われる。一回のランにおける同位体比(¹⁴C/¹²C比)r_iは¹²Cと¹⁴Cとの単位時間当たりの計数値の比で与えられ、

$$r_i = \frac{n_i/T_{14_C}}{I_i/(eq)}$$
 (6)

ここで、 n_i はラン番号 *i* での¹⁴C の計数値、 $T_{^{14}C}$ は¹⁴C の検出時間、 I_i は *i* での¹²C 電流値、e は素電荷 (1.602×10⁻¹⁹ C)、q はイオンの電荷数である。 r_i の不確かさは ¹⁴C の計数値の標準偏差で与えられ、 すなわち、

$$\sigma_{r_i} = \frac{r_i}{\sqrt{n_i}} \tag{7}$$

次に、複数のランによって得られる一つのカソードの測定同位体比 R_s とその不確かさ σ_{Rs} を求める。これらの値は、ランの繰り返しによる同位体比 r_i のばらつきの χ^2 (カイ二乗)適合度検定、すなわち、

$$\sum_{k=0}^{k=1} \frac{(r_i - R_s)^2}{\sigma_{r_i}^2} < \chi^2_{0.05}(k-1)$$
(8)

 $X^2_{0.05}(k-1)$ は、自由度(k-1)の χ^2 分布において発生確率 5%を与える χ^2 値であり、その合否より算出方法が異なる。合格した場合、 R_s のばらつきは単一の確率分布に含まれ、すなわち、系統的なずれはないという根拠が与えられ、各ランの測定を一まとめにできる。この場合、 R_s は ¹²C 電流の重み付平均、すなわち、

$$R_s = \frac{\sum I_i r_i}{\sum I_i} \tag{9}$$

となる。また、 σ_{Rs} は¹⁴C計数値 n_i の総和を用いて

$$\sigma_{R_s} = \frac{R_s}{\sqrt{\Sigma n_i}} \qquad (10)$$

で与えられる。一方、検定が不合格の場合、その根拠が失われるため、Rsは各riの単純平均

$$R_s = \frac{\sum r_i}{i} \tag{11}$$

になり、orsはriのばらつきよる"平均値の標準偏差"、すなわち、

$$\sigma_{R_s} = \sqrt{\frac{\sum (r_i - R_s)^2}{i(i-1)}}$$
 (12)

として与えられる。

標準試料 HOxII や IAEA C1 のように同じ試料が複数のカソードに分けられている場合、カソード間の平均を求めることがある。この平均値及び不確かさの評価においても χ^2 適合度検定が用いられる。 合格した場合、平均値は $1/\sigma_ri$ を重みとしたものに、不確かさは各カソードの計数値の総和を基にしたものになる。さらなる詳細は"abc 6.1"²⁰⁾を参照。

(2) バックグラウンド補正

JAEA-AMS-TONO-5MV では、前に述べたようにバックグラウンド補正用の標準試料として IAEA C1 を用い、未知試料と同時に IAEA C1 の同位体比を測定する。バックグラウンド補正は、IAEA C1 の同 位体比 *R_{C1}*を未知試料の *R_s*から差し引くことで行う。すなわち、

 $A_s = R_s - R_{C1} \tag{13}$

ここで A_S は、バックグラウンド補正済みのサンプル S の Activity(活量)を意味する。 A_S の不確かさは、 R_{Cl} の不確かさを含め、

$$\sigma_{A_s} = \sqrt{\sigma_{R_s}^2 + \sigma_{R_{c1}}^2} \qquad (14)$$

で与えられる。なお、IAEA C1の同位体比については、バックグラウンド補正は行わない。

(3) δ¹³C 補正

δ¹³C は、基本的に、AMS で測定される¹³C/¹²C 比(ρ)を用いて求めている。これは、試料の同位体分別に加え、装置の同位体分別も含めて補正するという考えに基づく。個々の装置の特性として、ストリッパーでの変換効率、入射電磁石や分析電磁石での狭い領域でのビーム損失等が、それぞれの同位体の間に有意な差として現れることが否定できず、また同位体間で同じくすることは困難であるため、その差の補正が必要である。

 δ^{13} C補正は、2.1 で示した(2)式を用いる。 A_{S} [-25]の不確かさ $\sigma_{A_{S}}$ [-25]は、不確かさの伝播より、

$$\sigma_{A_{S}[-25]} = A_{S}[-25] \sqrt{\left(\frac{\sigma_{A_{S}}}{A}\right)^{2} + 4\left(\frac{\sigma_{D_{S}}}{D_{S}}\right)^{2}}$$
(15)

ここで σ_{Ds} は補正係数 D_S の不確かさであり、

$$\sigma_{D_s} = \frac{\frac{\sigma_{\delta^{13}C}}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}C}{1000}} D_s$$
(16)

さらに、 δ^{13} Cの不確かさ $\sigma_{\delta^{13}C}$ は

$$\sigma_{\delta^{13}C} = 1000 \left(\frac{\rho_s}{\rho_{HOXII}}\right) \sqrt{\left\{ \left(\frac{\sigma_{\rho_s}}{\rho_s}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\rho_{HOXII}}}{\rho_{HOXII}}\right)^2 \right\}}$$
(17)
ここで、 $\sigma_{\rho_s} = \sqrt{\frac{\Sigma(\rho_i - \rho_s)^2}{i(i-1)}}$ であり、 ρ_i は各ランの ¹³C/¹²C 比である。

(4) pMC 値

JAEA-AMS-TONO-5MV での pMC を求める式は、解析ソフトウェア abc 6.1 により次のように定められている。

$$pMC_S(\%) = \frac{A_S[-25]}{A_{ON}} \times 100$$
 (18)

この式は、2.2 に述べた pMC の定義式(式(3))とは表記的に異なるが、同じことを示している。表記が異なるのは、JAEA-AMS-TONO-5MV での測定が基準日(1950年(昭和 25 年)1月1日)以前の¹⁴C 年代の推定を目的としているためである。この場合、式(3)の As,t[-25]に関する着目する時点 t が基準日1950年(昭和 25 年)になる。すなわち年代測定では、分母分子ともに基準日での¹⁴C/¹²C 比に揃える。式(3)に対して、基準日から測定日 t_m までの試料の放射性壊変に対する補正を施すとともに、式(4)及び式(5)を考慮すると、

$$pMC_{s}(\%) = \frac{A_{s}[-25]e^{\lambda(t_{m}-1950)}}{A_{ON}e^{\lambda(t_{m}-1950)}} \times 100 = \frac{A_{s}[-25]}{A_{ON}} \times 100$$
(19)

となり、式(18)が得られる。一方、試料が基準日以降に生成あるいは採取された環境学的な試料の場合は、着目する時点 *t* は、生成(Pro.)あるいは採取(Sam.)された時点 *t*_{Pro,Sam}となり、

$$pMC_{S}(\%) = \frac{A_{S}[-25]e^{\lambda(t_{m}-t_{Pr\,o,Sam})}}{A_{ON}e^{\lambda(t_{m}-1950)}} \times 100$$
(20)

もし、*t_m* ≈ *t*Pro,Sam とできる場合、上式は、

$$pMC_{S}(\%) = \frac{A_{S}[-25]}{A_{ON}e^{\lambda(t_{m}-1950)}} \times 100 = \frac{A_{S}[-25]}{A_{STD}} \times 100$$
(21)

これは、後に述べる MUTSU で用いられている式(30)に他ならない。なお、JAEA-AMS-TONO-5MV で は式(20)あるいは式(21)にかかわる壊変補正は、ユーザーからの依頼が無い限り行わない。

pMCの不確かさは、式(18)に用いられる As[-25]及び AHOXII[-25]の各々の標準偏差、式(15)より、

$$\sigma_{pMC_{S}} = pMC_{S} \sqrt{\left(\frac{\sigma_{A_{S}[-25]}}{A_{S}[-25]}\right)^{2} + \left(\frac{\sigma_{A_{HOXII}[-25]}}{A_{HOXII}[-25]}\right)^{2}}$$
(22)

として求められる。

3.1.2 試料調製方法

地質試料の年代測定による利用が主であることから、扱う試料は主に、木や葉などの植物片や土壌、 貝、サンゴ、そして地下水である。様々な試料の年代測定を行っているため、扱う試料の年代は、現在 のものから放射性炭素年代の限界、約 5 万年を超える。測定に必要な炭素量(グラファイト量)は約 1 mg であり、試料の種類に合わせた CO₂ 化を行った後、CO₂ の精製、グラファイト化を行って、測定試料 を作製する。以下に各試料の CO₂ 化までの調製方法及び CO₂ の精製、グラファイト化の概略を述べる。 (1) 植物片

試料調製に必要な数百 mg 程度を切り出し、表面に付着したホコリ等を純水で洗い流した後、AAA 処理し、凍結乾燥する。燃焼法にて CO₂ 化するため、試料と酸化銅を石英管に真空封入後、850℃の 電気炉で燃焼する。

(2) 土壤

草木の根などの植物片等をピンセットなどで取り除いた後、250 mm メッシュのふるいを通過したもの を試料として用いる。研究目的により、バルク、アルカリ抽出成分(通称、フミンという)とアルカリ不溶成 分(通称、ヒューミンという)を試料とする。AAA 処理により、最初の酸処理(塩酸による処理)により炭酸 塩のみ除去したものがバルク試料、その後、アルカリ処理(水酸化ナトリウムによる処理)し、その際アル カリ溶液で抽出され、酸で沈殿したものがフミンである。一方、アルカリ処理にて、溶解しなかったものが ヒューミンである。フミン、ヒューミンを試料とする場合は、数gが必要であり、バルクであればそれより少 ない量で処理できるが、石等の不純物が入っていることもあるので、多めに用意する必要がある。AAA 処理にて得られたフミン、ヒューミンとも、さらに酸処理してアルカリ処理中に混入した炭酸塩を除去す る。AAA 処理が終了した試料は、凍結乾燥し、植物片と同様、燃焼法にて CO₂ 化する。

試料調製に必要な数百 mg 程度を切り出し、表面に付着したゴミや変質した部分を取り除くため、純水で洗浄した後、酸でエッチングする。凍結乾燥した後、めのう乳鉢にて粉末化する。リン酸法で CO₂ 化するため、リン酸とわけてガラス製の Y 字反応管に入れ、真空封入した後、リン酸と混合し、25℃の 恒温構で反応させて CO₂を生成させる(写真 3.1)。



写真 3.1 貝等をリン酸と反応させる Y 字反応管(左)、Y 字反応管を傾け、リン酸を試料側に流し込んでいるところ(右)

(4) 地下水

地下水中の溶存無機炭素を対象として、溶存無機炭素をストロンチウム(Sr)と反応させ、炭酸ストロ ンチウム(SrCO₂)沈殿として取り出す方法と、溶存無機炭素をリン酸にてガス化し、その CO₂ を回収す る方法が可能である。前者は、地下水1Lを採取後、NaOH 溶液を加え、アルカリ性溶液とし、塩化スト ロンチウムを加えて SrCO₂ 沈殿を生成させる。窒素雰囲気化にて沈殿を取り出し、凍結乾燥した後、貝 等と同様にリン酸法にて CO₂ 化する。また、後者は、採取した地下水を専用のガラスラインに取り付け、 地下水にリン酸を加えることにより CO₂ を生成させ、その溶液を不活性ガスでバブリングすることで CO₂ を脱気させて回収する²¹⁾。

それぞれの方法で CO₂化したガスを、専用のガラスライン(名古屋三立製作所製、特注品)で液体窒素やエタノールシャーベットの寒剤、またサルフィックス(キシダ化学製)との加熱を行い、水、硫黄、ハロゲンなどを除去する(写真 3.2)。精製した CO₂は、¹⁴C 測定用、δ¹³C 測定用に取り分け、¹⁴C 測定用は鉄粉と水素ガスを混合し、電気炉(共栄電気炉製作所製 K-8817A-02 型、写真 3.3)で加熱しグラファイトを作製する。グラファイトはプレス機(マイクロニクス製、特注品)を用いてアルミニウム製カソードの1 mm φ の穴に充填する(写真 3.4)。



写真 3.2 二酸化炭素精製用ガラスライン

JAEA-Technology 2021-028



写真 3.3 グラファイト化用電気炉



写真 3.4 作製したグラファイトとアルミニウムカソード

TONO には、上記で示した手動でグラファイトを作製するガラスラインや電気炉の他、燃焼法による CO₂化から精製、グラファイト化までを自動で行える元素分析装置(Elementar 製 Vario MICRO cube)と グラファイト調製装置(IonPlus AG 製 AGE3)を組み合わせた装置(写真 3.5)も有している^{22), 23)}。

JAEA-Technology 2021-028



写真 3.5 元素分析装置とグラファイト調製装置

3.1.3 安定同位体質量分析装置及びその他

試料調製の CO₂ 精製後取り分けた δ^{13} C 測定用 CO₂ は、安定同位体質量分析装置(IsoPrime 製 IsoPrime100、写真 3.6)にて行う。本装置には、オートサンプラー(Manifold、写真 3.7)が連結されており最大 20 試料までが自動測定できる。また、炭酸塩前処理装置(MultiCarb)及び元素分析装置 (Elementar 製 vario MICRO cube)も連結されており、炭酸塩試料や植物片などの固体試料を試料調 製なく δ^{13} C 測定できる。

測定は、 δ^{13} C測定用として取り分けたガラス管に入った試料を専用のガラス容器に入れ、真空引きした後、手動で中のガラス管を割ってから自動測定する。装置の感度確認のため、標準ガス(Oztech 製 Isotope Ratio Reference Gas, Carbon Dioxide)と交互に測定する。また、未知試料の δ^{13} C値は、未知試料と同時期に調製した HOxII、IAEA C1 及び IAEA C5 を測定して作成した検量線を用いて算出する。



写真 3.6 安定同位体質量分析装置



写真 3.7 安定同位体質量分析装置用オートサンプラー

3.2 JAEA-AMS-MUTSU

JAEA-AMS-MUTSU(MUTSU)では、海洋環境、特に海水の移行挙動や物質循環に関する調査研 究において化学トレーサーとなる放射性核種(¹⁴C 及び ¹²⁹I)の濃度の測定を行っている ²⁴)。本施設に は、TONO と同様、装置が設置されている測定室に加え、試料調製室も併設されており、作業員が手 作業で行う二酸化炭素精製ライン等に加え、自動海水 CO₂ 回収装置や自動グラファイト化装置、また δ¹³C 測定用の安定同位体質量分析装置等が備えられている。AMS はオランダ High Voltage Engineering Europa B.V.製の model-4139 で最大加速電圧 3 MV の加速器に 2 本の独立したビームラ インが装備されている(図 3.2)。ビームラインは、一つは放射性炭素同位体比用 ²⁵⁾、もう一つは放射性 ヨウ素同位体比用である ²⁶⁾。通称、タンデトロンと呼ばれている。導入時から炭素測定に向けた調整作 業が開始され、平成 11 年度からルーチン測定が行われている。また、TONO と同様、平成 18 年から 施設供用制度による外部利用が開始され、海洋試料以外に土壌や大気などの環境試料や考古学資 料の測定が行われている。



図 3.2 JAEA-AMS-MUTSUの装置の模式図

3.2.1 装置、測定方法及びデータ解析方法

3.2.1.1 装置の概要

MUTSUのAMSの加速器の加速電圧3 MVは、AMS用の加速器としては中型であり、同モデルの装置は、国内では名古屋大学¹⁹⁾が所有する。発電型式は、コッククロフト・ウォルトン型であり、コンデンサーとダイオードを梯子状に連結した回路により定電圧高周波を整流しつつ昇圧して発電する。表 3.2 に示すように、炭素測定時のターミナル電圧は2.5 MVである。

イオン源は、炭素、ヨウ素ともに同タイプのセシウムスパッタ型負イオン源(High Voltage Engineering Europa B.V.社製、型式 846B)である。試料は、TONOと異なり、カソードより大きなターゲットピース(写 真 3.7)と呼ばれるものにプレスされ、標準的な炭素試料量は 2 mg である。AMS に装着できるターゲットピースは最大 59 個である。このイオン源は、コンピューター制御によりカソード固定台をセシウムビームの軸に垂直な面内に最大± 2.5 mm の範囲で走査できる機能をもつ。この走査により、カソードへの セシウムビーム照射による試料表面の損耗による同位体比の変動の影響、いわゆるクレーター効果を 抑えることができる。

炭素用のイオン入射系は、TONOの逐次入射とは異なり、同時入射方式を採用している。同時入射 は、4 台の電磁石と2 台の静電レンズから構成されたリコンビネーターと呼ばれるビーム偏向システムで 実現している。同時入射は、炭素測定に必要となる3 つの同位体(¹²C、¹³C 及び¹⁴C)を同時に加速器 に入射させることにより、それぞれの同位体の測定条件の一致性を逐次入射よりも厳密にすることが狙 いである。初段の2 台の電磁石により¹²C、¹³C、¹⁴C 及びその分子イオンを含む質量数 12、13 及び 14 のイオンの軌道を約 2 cm 間隔で分けるとともに、その他の不要なイオンを除去する。加速器の負担を 軽減し、発生する X 線を抑えるため、¹²C のビーム強度を高速回転するチョッパーで約 100 分の 1 に 低減している。後段の2 台の電磁石で3 つのビームを一つに収束している。



写真 3.7 試料を入れるターゲットピース

3.2.1.2 測定条件

ここでは、使用する標準試料、測定時間等に関する測定条件について述べる(表 3.2 参照)。 (1) 同位体比補正用標準試料 HOxII

一回の測定で使用する HOxII のターゲットピース数は、通常 5~6 個である。HOxII ターゲットピース

のマルチターゲット部 (JAEA-AMS-TONO-5MV のカソードホイールに相当) への配置は、円周に沿っ てほぼ均等に割り振っている。マルチターゲット部に装填する未知試料ターゲットピース数は、他の標 準試料ターゲットピースを通常 11 個程度使用するため、通常 40 個程度となる。したがって、HOxII タ ーゲットピースは、未知試料ターゲットピースが円周に沿って 6~7 個程度 (加えて他の標準試料ターゲ ットピース数) 毎に配置される。

(2) バックグラウンド補正用の標準試料

MUTSU でのバックグラウンドは、¹⁴C 濃度の極めて低いグラファイト粉末(通常、TONO と同じ富士フ イルム和光純薬製グラファイト粉末)のカソードをターゲットに充填し、AMS で計測したときの値とする。 これは装置固有のバックグラウンドを評価し、試料調製で上昇するバックグラウンドの補正は、ユーザー に委ねられるか、ユーザーからの依頼があったときに行う。

(3) 正確さ確認用標準試料

主として IAEA C6 を用いている。これは、未知試料が環境科学研究で扱われる pMC が 100 程度の 現代起源のものが多いためである。また、pMC が低い、古い考古学的あるいは地質学的試料の取扱 が少ないため、その他の pMC が低い IAEA 標準試料の使用頻度は低い。

(4) 測定時間

ーつのターゲットピース当りの測定時間は 50 分程度である。この内訳は次のようである。同位体比の 元になる計数値や電流値の 1 分程度の測定を 1 ブロックとして、通常 50 ブロック分程度を連続して測 定する。このブロック分の連続データを、通常 10 程度に分割し、それぞれの分割分(本書では便宜上 ランと呼ぶ)に対して計数値の総数、電流値の平均、同位体比の平均を求める。したがって、1 ターゲッ トピースにつき 10 個のデータが得られる。ただし、後に述べるように、最初の分割分はデータ解析には 使用しない。

3.2.1.3 MUTSU のデータ解析方法

MUTSU のデータ解析は、2.2 に述べたデータ解析の概要に基本的には沿いつつも装置の特性等 を踏まえ下記に示す解析方法を用いている。

(1) 測定同位体比

ーつの試料ターゲットピースの同位体比 R_S は、2 ランから最終 X ランまでの ¹²C 及び ¹⁴C の計数値 の和の比で与えられ、

$$R_{s} = \frac{\sum_{i=2}^{X} n_{i}}{\sum_{i=2}^{X} I_{i} T f / (eq)}$$
(23)

ここで、 n_i はラン番号 *i* での¹⁴C の計数値、 I_i はラン番号 *i* での¹²C 電流値、T は検出時間、fは同時入 射のリコンビネーター中の¹²C ビームのチョッピングに関する透過率の逆数(通常は透過率 1.03%につ きf=97)、e は素電荷(1.602×10⁻¹⁹ C)、qはイオンの電荷数である。

Rsの不確かさ(標準偏差)σRsは、14C及び 12Cの計数値の総和を用いて

$$\sigma_{R_s} = R_s \sqrt{\left(\frac{\sqrt{\sum_{i=2}^{X} n_i}}{\sum_{i=2}^{X} n_i}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{\sum_{i=2}^{X} I_i Tf/(eq)}}{\sum_{i=2}^{X} I_i Tf/(eq)}\right)^2}$$
(24)

で与えられる。ただし、平方根の中の第2項は第1項に比べ極めて小さいため、第1項だけ考慮する

だけで十分である。すなわち、

$$\sigma_{R_s} = \frac{R_s}{\sqrt{\sum_{i=2}^{X} n_i}}$$
(25)

となる。

(2) δ¹³C 補正

MUTSU での δ^{13} C 補正では、安定同位体質量分析装置で測定した 13 C/ 12 C 比を用いている。これ は、 13 C/ 12 C 比のデータの信頼性が、AMS よりも安定同位体質量分析装置で高いという考えに基づく。 安定同位体質量分析装置によって得られる δ^{13} C 値は、その不確かさが±0.1‰以下であるため、pMC 値の不確かさには考慮されない。

(3) バックグラウンド補正

MUTSU のバックグラウンド補正では、3.2.1.2 に述べたように ¹⁴C 濃度の極めて低いグラファイト粉末 の同位体比 R_{BG} を用いる。1 回の測定に少なくとも1 試料を用いて、バックグラウンドの同位体比を測定 し、他の試料と同様に δ^{13} C 補正を行う。そして δ^{13} C 補正済みの同位体比 R_{S} [-25]からバックグラウンド となる同位体比 R_{BG} [-25]を差し引くことでバックグラウンド補正を行う。すなわちバックグラウンド補正済 みの同位体比は、

 $A_s[-25] = R_s[-25] - R_{BG}[-25]$ (26) であり、 $A_s[-25]$ の不確かさは、 $R_{BG}[-25]$ の不確かさを考慮し、

$$\sigma_{A_{s}[-25]} = \sqrt{\sigma_{R_{s}[-25]}^{2} + \sigma_{R_{BG}[-25]}^{2}} \qquad (27)$$

で与えられる。

(4) 同位体比補正に用いる基準同位体比 ASTD-avr

同位体比補正では、式(4)の ASTD、すなわち、

 $A_{STD} = 0.7459 A_{HOXII} [-25] e^{\lambda (t_m - 1950)}$ (28)

を用いる。 A_{STD} は、一回の測定で用いる HOxII ターゲットピースの数量分(前節で述べたように通常 5 ~6 個) 求める。同位体比補正用の基準同位体比 $A_{STD-avr}$ は、それらの A_{STD} の相加平均である。また、 $A_{STD-avr}$ の不確かさ $\sigma_{ASTD-avr}$ は、それらの A_{STD} の標準偏差、すなわち、

$$\sigma_{STD-avr} = \sqrt{\frac{\sum (A_{STD} - A_{STD-avr})^2}{n-1}}$$
(29)

である。

(5) pMC 値

MUTSU で求める pMC 値は、次の式のように、同位体比補正用の基準同位体比 $A_{STD-avr}$ に対する δ^{13} C 補正済みの試料の同位体比 $A_{s[-25]}$ の比、すなわち

$$pMC(\%) = \frac{A_s[-25]}{A_{STD-avr}} \times 100$$
 (30)

と定めている。これは、3.1.1.3 に述べたように、pMC の定義式である式(3)で、As,[-25]に関して着目す る時点 t を測定日 tm とした場合に得られる式(21)と同じである。式(30)は、試料が基準日以降に生成あ るいは採取された環境科学研究で用いられる試料に対しては合理的である。しかし、同式を地質学的 や考古学的な試料、すなわち基準日(1950年(昭和 25年)1月1日)以前の¹⁴C年代の推定に直接 使用すると、pMC は Astroを求める際に施した壊変補正に対応した分だけ過小評価されることに注意が 必要である。このような年代測定を目的とする場合、壊変補正を取り除いた式(18)の使用が適切である。 pMC の不確かさは、式(30)に用いられる As[-25]及び Astro-avr の標準偏差(式(27)及び式(29))より、

 $\sigma_{pMC} = pMC \sqrt{\left(\frac{\sigma_{A_{S}[-25]}}{A_{S}[-25]}\right)^{2} + \left(\frac{\sigma_{A_{STD-avr}}}{A_{STD-avr}}\right)^{2}}$ (31) として求められる。

3.2.2 試料調製方法

MUTSU は、海洋環境研究に主に利用されていることから、試料は、海水中に含まれる溶存無機炭素 (DIC:Dissolved Inorganic Carbon)、溶存有機炭素 (DOC:Dissolved Organic Carbon)、粒子状無機 炭素 (PIC:Particle Inorganic Carbon)、粒子状有機炭素 (POC:Particle Organic Carbon)が多い。さら に CO₂、土壌、木片、固体有機物、貝、炭酸カルシウムの試料調製も可能である。必要な炭素量は、試料を充填するターゲットピースに対応して約 2 mg であり、海水からの CO₂ 回収やグラファイト化が自動 でできる装置を有している²⁵⁾。以下、各試料の試料調製法の概要を述べる。

(1) 溶存無機炭素(DIC)

炭素量が概ね4 mg となるように試料水を採取する。海水の場合、専用のガラス瓶に 500 mL を採取 し、飽和塩化水銀溶液(海水 500 mL あたり 100 μL)を添加し、大気の混入が無いように栓をして実験 室に持ち帰った後、海水中溶存無機炭酸自動抽出・精製装置(光信理化学製作所製 KS-MA-AMS-A、特注品、写真 3.8)により自動的に CO₂ 抽出及び精製を行う。自動化装置による CO₂ の抽出では、 窒素雰囲気下で試料水の入った容器を専用の接続器具につなぎ、同様に窒素ガスを封入した海水中 溶存無機炭酸自動抽出・精製装置のガラスラインに接続する。試料水にリン酸を添加し、海水中の pH を下げて窒素で曝気し試料水中の CO₂ を放出させる。同時に放出される水分等の不純物は約-70°C のトラップに捕集し、それを通過する CO₂ のみを約-196°C のトラップに回収することにより精製する。精 製した CO₂ は、¹⁴C 測定用、δ¹³C 測定用、保存用の 3 種類に取り分け、それぞれガラス管に封入する。



写真 3.8 海水中溶存無機炭酸自動抽出·精製装置

(2) 溶存有機炭素(DOC)

あらかじめ有機物を除去したガラス瓶に採取した海水 4 L から、海水中溶存有機炭酸抽出装置(光 信理化学製作所製 K-GMT-SL、特注品、写真 3.9)により CO2 を抽出し精製する²⁷⁾。DOC の抽出で は、あらかじめリン酸を加えて高純度ヘリウムガスによって通気することで DIC を除去した海水に、酸化 剤となる酸素ガスを通気した後、紫外線照射により溶存有機物を酸化分解し、発生した CO2 を回収す る。海水試料の場合は、塩化物イオンの酸化によって塩素が発生するため、ヨウ化カリウムのトラップ内 で吸着除去する。回収した CO2 ガスは、海水中溶存無機炭酸抽出と同様の方法で精製した後、保存 する。



写真 3.9 海水中溶存有機炭酸抽出装置

(3) 粒子状無機·有機炭素(PIC、POC)

目的となる炭素(無機または有機炭素)の量が概ね 3 mg 以上となるように粒子試料を真空乾燥する。 POC 分析用試料は、濃塩酸蒸気内で静置し炭酸塩を除去した後、酸化剤である酸化銅とともに石英 管内に真空封入し、850°Cで燃焼し、有機炭素をCO2化する。必要に応じて、燃焼管内に還元銅や銀 板を同封し、硫黄、ハロゲンなどを除去する。PIC 分析試料は、真空にしたガラスライン(光信理化学製 作所製K-GMA-UL-A、特注品)内でリン酸を添加し、発生したCO2を回収する。回収したCO2ガスは、 海水中溶存無機炭酸抽出と同様の方法で精製した後、保存する。

(4) その他

土壌や木片、貝等の CO₂ 化は、ほぼ TONO と同様であり、手動による燃焼法やリン酸法にて行う。また、その後の CO₂ 精製は、(3)に示した通りである。

それぞれの方法で精製した¹⁴C 測定用 CO₂は、グラファイト化自動装置(光信理化学製作所製 KS-MA-GL-A、特注品、写真 3.10)にて、鉄粉末、水素ガスと共に反応容器に封入した後、付属の電気炉で加熱しグラファイトを作製する。ただし、自動装置が使用できない場合は、手動にて真空ガラスラインを使用して作製する。作製したグラファイトはプレス機を用いてターゲットピース 2 mm φ の穴に充填する。

JAEA-Technology 2021-028



写真 3.10 グラファイト化自動装置

3.2.3 安定同位体質量分析装置及びその他

試料調製の CO₂ 精製後取り分けた δ^{13} C 測定用 CO₂ は、安定同位体質量分析装置(写真 3.11、 Thermo Fisher Scientific 製 DELTA Plus)にて行う。本装置には、最大 10 試料までが取り付けられる。 自動クラッカーを装備しており、測定したいガラス管を取り付けるだけで自動的にガラス管を割り、その 後の測定も自動で行われる。装置の感度確認のため、標準ガス(Oztech 製 Isotope Ratio Reference Gas, Carbon Dioxide)と交互に測定する。また、未知試料の δ^{13} C 値は、未知試料と同時期に調製したHOxII、 大理石 (IAEA C1)及びショ糖(IAEA C6)を測定して作成した検量線を用いて算出する。



写真 3.11 MUTSU に設置されている安定同位体質量分析装置

4. 炭素同位体比標準試料測定の比較試験

4.1 比較試験の概要

両施設による試料調製及び測定、解析の違いを比較するため、3 種類の標準試料の測定を 2 回行った。それぞれの比較試験は、平成 23 年度と 24 年度に実施し、1 回目の試料調製は、TONO で、2 回目は MUTSU で行い、その試料を両施設で測定した。また、結果の解析は通常各施設で使用している解析法で行った。ただし、測定法や解析法の比較のため、両施設の測定結果を他方の解析法でも解析した。

4.2 比較試験用試料、試料調製法、測定及び解析法

4.2.1 試料及び試料調製法

比較試験の試料として、通常同位体比補正に用いる HOxII、¹⁴C を含まず、プロセスブランクの確認 に用いられる IAEA C1、また未知試料の模擬となる IAEA C5 を用いた。

試料の調製は、以下の通りに行い、1回目は TONO で、2回目は MUTSU で作製した。各試料は、 洗浄等がされているため、CO2 化から実施した。HOxII 及び IAEA C5 は、燃焼法にて、IAEA C1 はリ ン酸法にて CO2 化した。その後、専用のガラスライン及び寒剤を用いて CO2 の精製を行い、鉄を触媒 とした水素との還元反応にてグラファイトを作製した。各試料をそれぞれの施設で 3 個ずつ測定できる ように計 6 個分作製した。ただし一度に 6 個分を作製することができないため、数回にわけて作製した グラファイトを混合させた後、六等分し、試料の均質化を図った。六等分したグラファイトは、1 個分ずつ アルミニウム箔に入れ、それぞれの施設に送付し、それぞれの施設でカソード(またはターゲットピース) へ充填し、測定試料とした。

4.2.2 測定条件及び解析方法

4.2.2.1 測定条件

(1) JAEA-AMS-TONO-5MVの測定条件

3.1.1.2 に述べたように一つのカソード(またはターゲットピース)の測定時間は、0.1 秒×サイクル数× ラン数で表される。1 回目の測定では、サイクル数は 3000、ラン数は 12 とし、一試料当たり 1 時間とし た。2 回目の測定では、ターミナル電圧の変動を踏まえてサイクル数を増やし、ラン数を減らすような条 件とし、サイクル数は 4000、ラン数は 9 で、一試料当たり 1 時間とした。これらの設定は、JAEA-AMS-TONO-5MV の代表的な設定と大きく異ならない。ただし、2 回目では測定後半に、ターミナル電圧の 変動が著しくなり、この時間帯の計数値及び電流値が他に比べ突出して低下したため、その時間帯の 1~2 ラン分を解析から除外した。

(2) MUTSU の測定条件

3.2.1.2 に述べたように1ターゲットピースの測定は、1分程度の測定(1ブロック)を連続して 50分程 度行う。1回目も、2回目も、1ブロックあたり 60.7秒の測定時間を、50ブロック測定し、累計測定時間 は、50.6分とした。データ解析では、3.2.1.2に述べたように、50ブロックを十等分し、最初の1ランを除 く9ラン分での電流値及び計数値の平均を求め、統計的な処理を行った。 4.2.2.2 解析方法

JAEA-AMS-TONO-5MV 及び MUTSU で得られたデータは、1回目、2回目ともに各施設の解析方法(3.1.1.3 及び 3.2.1.3 参照)でデータを処理した。以下、JAEA-AMS-TONO-5MV に関する記載は、 TONO と標記する。

同位体比補正用標準試料 HOxII は、両施設での測定及び解析ともに3 個使用した。その3 個から、 TONO では式(18)の AoNを、MUTSU では式(30)の ASTD-avr を求めた。

TONO の解析方法による処理では、TONO での慣例通り、IAEA C1 の同位体比でバックグラウンド 補正を行った。一方、本施設間比較試験での MUTSU の解析方法による処理では、バックグラウンド補 正は行っていない。これは、MUTSU の解析では通常、バックグラウンド補正に用いる標準試料は市販 のグラファイト粉末試薬であるが、本施設間比較試験には、その試薬を測定試料としなかったためであ る。ただし、この粉末試薬の同位体比は C1 の測定で得られる同位体比の 1/3 程度未満であるため、バ ックグラウンドを行わないことの影響は限定的である。

 δ^{13} C 補正については、3.1.1.3 及び 3.2.1.3 に述べたように TONO とMUTSU で処理が異なる。TONO の解析方法を用いた処理では、AMS で得られた ¹³C/¹²C 比を基に 2.2 の式(2)により求めた。一方、 MUTSU の解析方法を用いた処理では、通常は、安定同位体質量分析装置で別途測定される ¹³C/¹²C を用いるが、本施設間比較試験では、AMS の影響だけを確認するため、使用した IAEA の標準試料 (C1、C5)の既知の δ^{13} C 値を処理に用いた。安定同位体質量分析装置で得られる δ^{13} C 値は、通常、 既知の値にほぼ等しく(両者の差は 2‰程度未満)、本比較試験で既知の値を用いたことによる pMC 値の相対的なずれ(0.3%程度未満)は pMC 値自身が持つ不確かさよりも小さい。

4.3 測定結果及び考察

1回目及び2回目の結果をそれぞれ表 4.1、表 4.2及び図 4.1、図 4.2に示す。それぞれの回で、 TONO データと MUTSU データを比較すると、TONO のデータは、1回目では、HOxII の pMC 値のば らつきが比較的大きく、また IAEA C5 の pMC 値が参照値よりも高いが、2回目はそのような傾向は見ら れない。一方、MUTSU は両回ともに安定した結果が得られている。TONO の 1回目の HOxII の pMC 値のばらつきは、¹⁴C/¹²C 比が測定時間とともに、すなわちランとともに比較的大きく変動したことに加え、 測定同位体比のホイールに装着するカソードの位置によるずれが比較的強く現れたことによる。TONO の 1回目の IAEA C5 の pMC 値が参照値よりも高いことについては、HOxII の ¹⁴C/¹²C 比のばらつきに 伴い、2.2 の式(5)の *Aov* の値が偶然的に過小評価された可能性がある。TONO での測定同位体比が ばらついた原因は明らかではないが、入射電磁石付近のビーム偏向機器のアライメントが十分ではな いことが関係している可能性がある。

一方、IAEA C1 の同位体比は、1 回目、2 回目及び解析方法にかかわらず、MUTSU に比べ TONO で有意に低いことがわかる。その原因の一つは、加速器へのイオンの入射方法の違い、つまり TONO では逐次入射、MUTSUでは同時入射を用いていることに起因している可能性がある。逐次入射では、 3.1.1.2 に述べたように、¹⁴C の入射時間帯では¹⁴C や ¹³CH など質量数 14 のイオンのみが加速器に入射する。これに対して同時入射では、 3.2.1.1 に述べたように、加速器への質量数 14 の入射時は、質量数 12 及び 13 のイオンも加速器に入射する。質量数 12(¹²C⁻)、質量数 13(¹³C⁻、¹²CH⁻)の電流値は、 質量数 14 を持つ不純物(¹³CH⁻、¹²CH⁻, ¹²CD⁻)に比べて 2~3 桁大きい。したがって、同時入射による

質量数 12 及び 13 に由来した不純物を電離箱で検出する確率は MUTSU で高くなりやすい。それらの不純物が電離箱へ到達する機構は、価数の高い安定同位体イオンと関係する可能性がある。加速器のストリッパーでは目的の価数より多価のイオンも生成する。例えば ¹⁴C と同じ質量をもつ ¹³CH が、ストリッパーでは目的の価数より多価のイオンも生成する。例えば ¹⁴C と同じ質量をもつ ¹³CH が、ストリッパーで解離するとともに ¹³C^{q+1}(q は目的の価数)になる場合である。これらは、目的の価数のイオンよりも大きく加速される。この中で、確率は低いが分析電磁石に入る前に残留ガスとの衝突を介した電子捕獲により目的イオンと同じ価数になるものがあると、安定同位体でも ¹⁴C と同じ軌道をとるものが現れる。分析電磁石の後方に通常設置されているエネルギー分析器は、そのような同じ軌道をとる高エネルギーの安定同位体イオンを分別する目的も兼ねている。しかし、安定同位体の入射量が増加すると確率的に ¹⁴C と同じエネルギーを持つものも増加する。炭素-14 の測定タイミングでの安定同位体の入射量は、TONO では逐次入射により ¹³CH や ¹²CH₂ に限られるが、MUTSU では同時入射のため、それらに加え ¹²C、¹³C の寄与が加わる。これらがバックグラウンドを高める原因となり得る。また、その他の原因としては、電離箱の性能の違いが関与している可能性もある。TONO では、3.1.1.1 に述べたように *ΔE* 電離箱を使用しており、不純物を分別する能力が比較的高い。

次に、低い pMC 値(あるいは年代測定の古い年代)の不確かさに及ぼすバックグラウンドの影響を 検討する。式(13)において、 R_{Cl} が高くなると A_s の不確かさが大きくなりやすい。これは、式(13)によると、 同じ A_s の下で R_{Cl} が高くなると、 R_s も高くなり、また、式(14)によると、 A_s の不確かさを定めている σ_{Rs} と σ_{RCl} がそれぞれ計数値 n_s と n_{Cl} の平方根に比例しているためである。例として、バックグラウンド(IAEA C1の同位体比)と同じ pMC 値を持つ試料を、その X 倍高いバックグラウンドが発生する状態で測定し た場合を考える。具体的には、ある試料 Z の同位体比と等しい IAEA C1 の同位体比でバックグラウン ド補正した場合をケース 1、またケース 1 の X 倍のバックグラウンドの下で同試料を測定し、ケース 1 の IAEA C1 の X 倍の同位体比で補正した場合をケース 2 とし、試料 Z のケース 2 での pMC 値の不確 かさがケース 1 での不確かさの何倍になるかを求める。単純化のため、式(15)、式(22)で

$$\left(\frac{\sigma_{A_S}}{A_S}\right)^2 >> 4 \left(\frac{\sigma_{D_S}}{D_S}\right)^2, \quad \left(\frac{\sigma_{A_S[-25]}}{A_S[-25]}\right)^2 >> \left(\frac{\sigma_{A_{HOXII}[-25]}}{A_{HOXII}[-25]}\right)^2 \tag{32}$$

と仮定する。この仮定は、IAEAC1程度のpMC値を持つ試料では良い近似である。これは、計数値が 小さいため、同位体比の不確かさが他より大きくなりやすいためである。この近似により、pMC値の不確 かさは、次のように単純化される。すなわち、

$$\sigma_{pMC_{Z}} = \frac{pMC_{Z}}{A_{Z}} \sqrt{\sigma_{R_{Z}}^{2} + \sigma_{R_{C1}}^{2}} = \frac{pMC_{Z}}{A_{Z}} \sqrt{\left(\frac{\sqrt{n_{Z}}}{N_{12}}\right)^{2} + \left(\frac{\sqrt{n_{C1}}}{N_{12}}\right)^{2}}$$
(33)

ここで、 N_{12} は ¹²C の計数値であり、式の変形では式(10)を用いつつ、 $R_S=n/N_{12}$ としている。注意する点 として、上に述べたように、両ケースともにバックグラウンド補正済みの同位体比 A_Z は等しいことである。 このため、式 (13) により、ケース 1 では $R_{Z_CaseI}=2R_{CI_CaseI}=2n_{CI}/N_{12}$ 、ケース 2 では $R_{Z_Case2}=(I+X)R_{CI_CaseI}=(I+X)n_{CI}/N_{12}$ となる。したがって、ケース 1 の試料 Z の pMC 値の不確かさに 対するケース 2 の不確かさの比は、

$$\frac{\sigma_{pMC_{Z}.Case2}}{\sigma_{pMC_{Z}.Case1}} = \frac{\sqrt{\left(\sqrt{(1+X)n_{C1}}\right)^2 + \left(\sqrt{Xn_{C1}}\right)^2}}{\sqrt{\left(\sqrt{2n_{C1}}\right)^2 + \left(\sqrt{n_{C1}}\right)^2}} = \sqrt{\frac{1+2X}{3}}$$
(34)

となる。例えば $X=2\sim3$ の場合、ケース2 の不確かさは、ケース1 の不確かさの 1.3~1.5 倍になる。具体的な年代測定の場合を考えると、¹⁴C 年代が 5.0 ± 0.2 万年の試料の pMC 値は 0.20 ± 0.04 となるが、式(34)を適用し、仮にその 2~3 倍のバックグラウンドの下で同じ試料を測定した場合、pMC 値は 0.20 ± 0.05~0.07 となり、年代の不確かさは± 0.27~0.33 万年となる(ここで、年代と pMC との不確かさの関係は線形ではないことに注意する)。このようなバックグラウンドによる不確かさの違いは、多くの場合問題にならない。

TONOとMUTSUの解析方法の影響を見るため、TONOのデータ同士、あるいはMUTSUのデータ 同士で結果を比較すると、測定回に関係なく、MUTSUの解析方法によるHOxIIのpMC値が比較的 低いことがわかる。これは、3.2.1.3 に述べた式(30)のように、MUTSUの解析方法では、同位体比補正 で基準同位体比 *AstD-avr*を用いることにより壊変補正が行われているためである。その傾向は、IAEA C1やC5ではほとんど見られない。この一つの理由は、壊変補正の影響がpMC値で1%未満であるた め、IAEAC1やC5のような低い同位体比では、それら自体の不確かさに隠れてしまう。もう一つの理由 は、TONOの解析方法ではバックグラウンド補正を行っているため、IAEAC5では壊変補正の影響が バックグラウンド補正により見えにくくなることにある。

また、MUTSUの解析方法を用いると、特に TONO データに対して、ばらつきが比較的大きくなること がわかる(図 4.1 及び 4.2 右側参照)。これは、TONO と MUTSU での δ^{13} C 補正の違いが影響してい る。3.1.1.3 に述べたように TONO の解析方法の δ^{13} C 補正は、AMS で測定される 13 C/ 12 C 比を基にし、 装置の特性を含む同位体分別の補正を行っている。一方、3.2.1.3 に述べたように、MUTSU の解析方 法での δ^{13} C 補正は、安定同位体質量分析装置で別途測定される 13 C/ 12 C 比を用いている。したがっ て、MUTSU の解析方法でばらつきが目立つのは、装置の特性的な同位体分別の補正が不十分であ ることを示している。

また、1回目及び2回目の結果のIAEA C1の結果を比較すると、解析方法及び測定施設にかかわらず、1回目のpMC値が比較的高いことがわかる。これは、両施設の試料調製法に関係する可能性がある。4.2.1に述べたように、試料の調製は、1回目はTONOで、2回目はMUTSUで作製した。したがって、1回目のIAEA C1の同位体比が高いことは、TONOの試料調製のバックグラウンドが高い可能性があることを示唆する。しかし、その後の改善によりカソードへのグラファイトのプレス後から測定までの期間を3週間以内になるように定めた以降は、IAEA C1のpMC値はTONOの解析法で0.1%未満になることがほとんどである。したがって、1回目のIAEA C1の高い同位体比は試料調製中の現在炭素の混入に加え、カソードへのグラファイトプレスから測定までの期間の要素も考慮する必要がある。

JAEA-Technology 2021-028

解析法	TONO		MUTSU	
測定	TONO	MUTSU	TONO	MUTSU
HOxII	132.9 ± 1.0	134.28 ± 0.42	131.9 ± 1.2	133.48 ± 0.44
(134.07)*	134.16 ± 0.90	134.14 ± 0.43	$134.3{\pm}~1.3$	133.47 ± 0.44
	135.13 ± 0.86	133.79 ± 0.42	133.9 ± 1.3	133.21 ± 0.44
IAEA C5	23.43 ± 0.19	23.14 ± 0.15	23.33 ± 0.25	23.24 ± 0.15
(23.05 ± 0.02) *	23.61 ± 0.19	23.04 ± 0.15	23.66 ± 0.25	23.18 ± 0.15
	23.50 ± 0.20	22.97 ± 0.16	23.43 ± 0.25	23.14 ± 0.16
IAEA C1	0.13 ± 0.01	0.26 ± 0.02	0.13 ± 0.01	0.26 ± 0.02
(0.00 ± 0.02) *	0.12 ± 0.01	0.28 ± 0.02	0.12 ± 0.01	0.28 ± 0.02
	0.11 ± 0.01	0.30 ± 0.02	0.11 ± 0.01	0.29 ± 0.02

表 4.1 比較試験 1 回目の測定結果 pMC 値(%)

*参照值(IAEA C5, C1)²⁸⁾

表 4.2 比較試験 2 回目の測定結果 pMC 値(%)

1						
解析法	TONO		所法 TONO		MUTSU	
測定	TONO	MUTSU	TONO	MUTSU		
HOxII	133.92 ± 0.38	134.33 ± 0.45	132.51 ± 0.53	133.32 ± 0.45		
(134.07)*	134.21 ± 0.37	133.87 ± 0.44	133.39 ± 0.54	132.91 ± 0.45		
	134.08 ± 0.36	133.96 ± 0.45	133.27 ± 0.53	132.93 ± 0.45		
IAEA C5	23.33 ± 0.11	22.95 ± 0.17	23.08 ± 0.12	22.93 ± 0.16		
(23.05 ± 0.02) *	23.15 ± 0.11	23.19 ± 0.16	23.00 ± 0.12	23.16 ± 0.16		
	23.11 ± 0.11	22.97 ± 0.17	22.80 ± 0.13	22.95 ± 0.16		
IAEA C1	0.07 ± 0.01	0.16 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.16 ± 0.01		
(0.00 ± 0.02) *	0.06 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.15 ± 0.01		
	0.08 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.15 ± 0.01		

*参照值(IAEA C5, C1)²⁸⁾





実線:参照値、点線:その不確かさ

5. まとめ

本書では、TONO 及び MUTSU での共同測定技術である炭素同位体測定について、両施設の特 徴の紹介及び比較試験の結果を報告した。TONO では地質試料の年代測定、MUTSU では環境試料 の同位体比測定を主に行っており、それに適した施設の特徴を有する。それぞれの施設には、利用研 究の試料に応じた前処理手法が整備されており、TONO では植物片、土壌、貝等を処理できる装置が 備えられている。また、MUTSU は、海水中の炭素成分を処理するための自動化装置が備えられてい る。測定は、それぞれ異なるメーカーの装置で行っており、異なる装置駆動性能を有するが、測定結果 へ大きな影響を与える違いは、加速器へのイオン入射方式である。比較試験の結果に、その影響が表 れており、MUTSUの装置に比べて、TONOの方がバックグラウンドは低い。しかし、これは放射性炭素 年代の測定限界に近い古い試料の測定でなければ影響はない。また、TONO では1回目の測定結果 にばらつきが見られたが、装置の調整により2回目の測定では改善されており、両施設で装置の違い はあるものの測定結果には、大きな差はないと言える。一方、解析法は、通常それぞれの施設で行う主 な研究分野に合わせた方法が使われている。TONO では、放射性炭素年代測定が主なため、試料調 製を含めたバックグラウンド補正を行っているが、MUTSUでは環境試料の炭素同位体測定を行ってい ることから、試料調製を含めたバックグラウンド補正は行わないが、測定のバックグラウンド補正と壊変 補正を行っている。各施設を利用する場合、年代測定なのか、環境試料の同位体測定なのか、研究に よって適切な解析法を選択する必要がある。両施設とも、互いの解析法を実施できるようになっている ので、最適な方を選択し、その解析法の使用を依頼する。両施設とも、前述の解析法の選択も含め、 利用の際は、各施設の受け入れ担当者と相談の上、それぞれの特徴をよく理解し、それぞれの利点を 生かして利用されることを期待する。

謝辞

青森技術開発センターの乙坂重嘉博士(現東京大学)、田中孝幸博士(元任期付研究員)及び株 式会社ペスコの西尾智博氏、大脇好夫氏、三宅正恭氏、西澤章光氏には、試料作製及び測定にご協 力いただいた。また、東濃地科学センターの尾方伸久氏には本書の執筆にあたり適切なご助言をいた だいた。ここに記して深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 兼岡一郎: "年代測定概論", 東京大学出版会, 東京, pp.93-101 (1998).
- 2) S. Bowman, 北川浩之(訳): "大英博物館双書③古代を解き明かす年代測定", 學藝書林, 東京 (1998).
- 中村俊夫: "I.加速器質量分析 (AMS) による環境中およびトレーサ放射性同位体の高感度測定, ライフサイエンスのためのアイソトープ測定機器 (第四シリーズ)", Radioisotopes, vol.52, no.3, pp.144-171 (2003).
- 4) 宮下正弘: "IV.加速器質量分析 (AMS) のトレーサ研究での利用-生化学分野における応用例-,

ライフサイエンスのためのアイソトープ測定機器(第四シリーズ)", Radioisotopes, vol.52, no.6, pp.308-314 (2003).

- 5) 横山祐典: "放射性炭素を用いた気候変動および古海洋研究", J. Vac. Soc. Japan, vol.50, no.7, pp.486-493 (2007).
- 6) 石川尚人: "河川食物網解析における同位体天然存在比の利用: 放射性炭素 14 を中心とした研究のレビューと展望",日本生態学会誌, vol.64, no.2, pp.133-142 (2014).
- 内田昌男, 熊田英峰: "小型加速器質量分析装置の進歩と環境・地球化学研究への応用", ぶん せき, vol.8, pp.310-317 (2016).
- e村俊夫,中井信之: "放射性炭素年代測定法の基礎-加速器質量分析法に重点をおいて-", 地質学論集, vol.29, pp.83-106 (1988).
- 9) 中井信之, 中村俊夫: "放射性炭素年代測定法", 地質学論集, vol.29, pp.235-252 (1988).
- 堀内一穂: "加速器質量分析における超高感度核種分析のための試料前処理法", ぶんせき, vol.10, pp.570-576 (2013).
- 11) 松崎浩之: "加速器質量分析の原理", J. Vac. Soc. Jpn., vol.50, no.7, pp.467-474 (2007).
- M. Stuiver and H.A. Polach : "Discussion: Reporting of ¹⁴C data", Radiocarbon, vol.19, pp.355-363 (1977).
- 13) M. Stuiver : "International agreements and the use of the new oxalic acid standard", Radiocarbon, vol.25, no.2, pp.793-795 (1983).
- 14) 中村俊夫: "加速器質量分析法による放射性炭素年代と暦年代への較正 -弥生後期から古墳 中期を中心に-",考古学と自然科学, vol.61, pp.73-87 (2010).
- 15) Y. Saito-Kokubu, N. Fujita, M. Miyake, T. Watanabe, C. Ishizaka, N. Okabe, T. Ishimaru, A. Matsubara, A. Nishizawa, T. Nishio, M. Kato, H. Torazawa, N. Isozaki : "Current status of JAEA-AMS-TONO in the 20th year", Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, vol.456, pp.271-275 (2019).
- 16) H. Matsuzaki, C. Nakano, Y. S. Tsuchiya, S. Ito, A. Morita, H. Kusuno, Y. Miyake, M. Honda, A. T. Bautista VII, M. Kawamoto, H. Tokuyama : "The status of the AMS system at MALT in its 20th year", Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, vol.361, pp.63-68 (2015).
- 17) M. Yoneda, Y. Shibata, A. Tanaka, T. Uehiro, M. Morita, M. Uchida, T. Kobayashi, C. Kobayashi, R. Suzuki, K. Miyamoto, B. Hancock, C. Dibden, J. S. Edmonds : "AMS ¹⁴C measurement and preparative techniques at NIES-TERRA", Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, vol.223-224, pp.116-123 (2004).
- 18) K. Kobayashi, E. Niu, S. Itoh, H. Yamagata, Z. Lomtatidze, I. Jorjoliani, K. Nakamura, H. Fujine, : "The compact ¹⁴C AMS facility of Paleo Labo Co., Ltd., Japan", Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, vol.259, pp.31-35 (2007).
- 19) T. Nakamura, K. Masuda, F. Miyake, M. Hakozaki, K. Kimura, H. Nishimoto, E. Hitoki, : "Highprecision age determination of Holocene samples by radiocarbon dating with accelerator mass spectrometry at Nagoya University", Quatern. Intern., vol.397, pp.250-257 (2016).
- 20) National Electrostatics Corp. : "abc" NEC AMS Analysis Program, Version 6.1. (2005).
- 21) 加藤利弘, 岩月輝希, 西尾智博: "地下水中の溶存無機炭素を対象とした放射性炭素同位体測

定のためのガス化回収法の適用性検討", JAEA-Technology 2017-009, 30p (2017).

- 22) 渡邊隆広, 國分(齋藤)陽子, 藤田奈津子, 石坂千佳, 西尾智博, 松原章浩, 三宅正恭, 加藤元 久, 磯崎信宏, 虎沢均, 西澤章光, 石丸恒存: "JAEA-AMS-TONO における自動グラファイト調製 装置 AGE3 の現状", 第 20 回 AMS シンポジウム報告集, JAEA-Conf 2018-002, pp.116-119 (2019).
- 23) Y. Saito-Kokubu, T. Mitsuguchi, T. Watanabe, T. Yamada, R. Asami, Y. Iryu : "Preliminary test of the EA-AGE3 system for ¹⁴C measurements of CaCO₃ samples and coral-based estimation of marine reservoir correction in the Ogasawara Islands, northwestern subtropical Pacific", Radiocarbon, vol.61, pp.1593-1601 (2019).
- 24) 桑原潤,木下尚喜,飛内万史,松野悟,及川敦,関武雄, 薮内典明: "JAEA-AMS-MUTSU の 現状",第28回タンデム加速器及びその周辺技術の研究会報告集, pp.77-79 (2015).
- 25) 荒巻能史: "AMS による海水中の放射性炭素測定のための化学的前処理法", JAERI-Research 99-007, 22p (1999).
- 26) T. Suzuki, T. Aramaki, T. Kitamura, O. Togawa : "Performance of the new iodine-129 beamline at JAERI-AMS", Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, vol.223-224, pp.87-91 (2004).
- 27) T. Tanaka, S. Otosaka, H. Amamo, O. Togawa : "Development of an extraction method for the determination of dissolved organic radiocarbon in seawater by accelerator mass spectrometry", J. Nucl. Sci. Technol., vol.46, no.3, pp.289-294 (2009).
- 28) International Atomic Energy Agency : "Reference sheet for quality control materials, IAEA-C1 to IAEA-C9. Rev. 01" (2014).

This is a blank page.