

JNC TN7400 99-010

タンデム型加速器質量分析計（ペレトロン）を  
用いた放射性炭素測定法の開発

1999年8月

核燃料サイクル開発機構

東濃地科学センター

## タンデム型加速器質量分析計（ペレトロン）を 用いた放射性炭素測定法の開発

伊藤茂、徐勝、阿部雅人、  
渡辺雅人、有我真希、岩月輝希

### 要旨

自然界に存在する放射性同位体は、各種試料の年代推定やトレーサーに用いられ、地球科学的研究の一手段として非常に有効である。東濃地科学センターでは、各種天然試料中に含まれる放射性炭素の同位体分析を行うため、平成9年度にタンデム型加速器質量分析計（通称：ペレトロン）を導入した。この装置は、複数試料を連続的にイオン化するイオン源（固体用、気体用）、イオン化された粒子の導入部、5 MV ペレトロン加速器、90° 分析電磁石、ファラデーカップ、20° 静電デフレクター、微量同位体検出部から成り立っている。この装置により、放射性炭素（ $^{14}\text{C}$ ）の同位体分析を行うため、試料前処理方法の検討と放射性炭素濃度の測定精度の確認を行った。その結果、試料前処理真空ラインを用いて燃焼法で炭素粉末を生成したところ、90～95%の炭素粉末回収率を定常的に得ることができた。 $^{14}\text{C}$  濃度測定の再現性を調べるために、同一試料から精製された炭素粉末を試料として用い、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  と  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  比の測定を繰り返し行った結果、NIST OX-II (NIST: National Industrial Standard、シュウ酸)、あるいは IAEA C6 (シュウ酸) の  $1\sigma$  の相対標準偏差 (Standard deviation) は、 $\pm 0.25\%$  であった。 $^{14}\text{C}$  測定の正確性について、IAEA が配布する標準試料 IAEA C2～C8 を用いて測定を行った結果、いずれも  $2\sigma$  の誤差範囲で IAEA の推奨値と一致した。また、人工的に合成された  $^{14}\text{C}$  を含まない炭素粉末を用いてバックグラウンドの確認を行った結果、装置の測定時の  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比は  $0.04 \text{ pMC}$  (63,000 year B.P.) であった。試料調製の際の現代炭素の汚染について、 $0.00\pm 0.02 \text{ pMC}$  の  $^{14}\text{C}$  を含有する IAEA C1 (Marble) を真空ラインで炭素粉末化した結果は  $0.10\pm 0.01 \text{ pMC}$  (56,000 year B.P.) を示した。この値は推奨値 ( $0.00\pm 0.02$ ) より高く、前処理ラインと装置全体のバックグラウンドと考えられる。したがって、東濃地科学センターにおける年代測定システムでは、最大 56,000 年前の試料まで測定可能である。

Performance test of Tandem Accelerator Mass Spectrometer (TAMS)  
and  $^{14}\text{C}$  dating in Tono Geoscience Center

SHIGERU ITOH, SHENG XU, MASAHIRO ABE,  
MASATO WATANABE, MAKI ARIGA, TERUKI IWATSUKI

ABSTRACT

Cosmogenic radioisotopes with a wide range of half life and a variety of chemical properties have made important contributions to the study of dating and tracer in earth science. In recent years, ultrasensitive high-energy Tandem Accelerator Mass Spectrometry (TAMS) have greatly improved the sensitivity with which cosmogenic radioisotopes can be detected. Accordingly, TAMS system (NEC 5MV 15SDH-2 Pelletron) was installed in JNC Tono Geoscience Center in March 1997 and used preliminarily for the  $^{14}\text{C}$  dating. TAMS system consists of multiple cathode ion source for solid and gas samples, sequential injection system, 5 MV Pelletron accelerator,  $90^\circ$  analyzing magnet, adjustable offset Faraday cups for abundant isotope measurement,  $20^\circ$  electrostatic deflector, and multiple electrode gas ionization chamber for rare isotope detection.

A number of performance tests of TAMS for the radiocarbon analysis and improvement of graphite preparation method has been done. The graphite yields by combustion methods are routinely to be 90~95%. Performance tests of TAMS include precision, accuracy of normalization and background levels. The precision of  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  and  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  ratios for NIST HOX-II or IAEA C6 were below 0.25 %. The measurements of IAEA international standard sample (IAEA C2 ~C8) agree with consensus values within the margin of  $2\sigma$  uncertainty. Machine background determined with chemical graphite is measured at 0.04 pMC equivalent to 63,000 year B.P., indicating that machine background and source cross contamination are negligible. The IAEA C1 was used to determine the background for whole TAMS system including the sample preparation line and the machine. A  $^{14}\text{C}$  activity of  $0.10 \pm 0.01$  pMC was obtained and corresponds to 56,000 radiocarbon years.

## 目次

1. はじめに .....	1
2. 試料前処理 .....	1
2.1 標準試料の前処理 .....	1
2.2 炭酸ガスを生成する反応 .....	2
(1)実験方法 .....	2
1) 反応温度と炭酸ガス化率・炭素安定同位体比 .....	3
2) 反応時間と炭酸ガス化率・炭素安定同位体比 .....	3
(2)結果と考察 .....	3
1) 反応温度と炭酸ガス化率・炭素安定同位体比 .....	3
2) 反応時間と炭酸ガス化率・炭素安定同位体比 .....	4
(3)炭酸ガスを生成する反応の最適条件 .....	5
2.3 炭酸ガスの炭素粉末化 .....	5
(1)反応の概要 .....	6
(2)実験方法 .....	7
1) 炭素粉末化率と反応時間 .....	7
2) 炭素粉末化率と反応温度 .....	7
3) 炭素粉末化率と Fe 粉末量 (触媒) .....	7
(3)実験結果 .....	7
1) 炭素粉末化率と反応時間 .....	7
2) 炭素粉末化率と反応温度 .....	8
3) 炭素粉末化率と Fe 粉末重量 (触媒) .....	8
4) 炭素粉末化率と T字型ガラス反応管の内圧 .....	9
(4)炭素粉末生成における最適条件 .....	9
2.4 試料前処理法 .....	9
(1)炭酸塩試料 <sup>[1]</sup> .....	10
(2)木炭、木片試料 <sup>[1]</sup> .....	10
(3)土壌有機物試料 <sup>[2]</sup> .....	10
(4)骨、歯、牙 <sup>[1]</sup> .....	10
(5)紙 <sup>[1]</sup> .....	10
(6)地下水、表層水 <sup>[2]</sup> .....	11
3. 加速器装置概要 .....	12
(1)イオン源 .....	13
(2)ステアラー .....	14
(3)ESA (Electrostatic Spherical Analyzer) .....	14
(4)電磁石 .....	14
(5)ジャンピングモード .....	15
(6)マルチファラデーカップ .....	15

(7)ターミナル .....	16
(8)電荷輸送 .....	16
(9)アインツェルレンズ .....	17
(10) 静電四重極レンズ .....	17
(11) ECA (Electrostatic Cylindrical Analyzer) .....	17
(12) 重イオン検出器 .....	17
4. AMS <sup>14</sup> C 年代の測定 .....	18
4.1 <sup>14</sup> C の濃度測定および年代の算出 .....	18
4.2 炭素同位体分別による <sup>14</sup> C 年代の補正 .....	18
4.3 <sup>14</sup> C のバックグラウンドによる <sup>14</sup> C 年代の補正 .....	19
4.4 <sup>14</sup> C 年代の誤差について .....	19
(1) <sup>14</sup> C カウントの統計誤差 .....	19
(2) <sup>14</sup> C/ <sup>13</sup> C 比測定ばらつき誤差 .....	20
(3)バックグラウンド補正による誤差 .....	20
(4)炭素同位体分別補正による誤差 .....	20
(5)現代炭素を計算する際の誤差 .....	20
(6)Libby 年代を計算する際の誤差 .....	20
4.5 <sup>14</sup> C/ <sup>13</sup> C 比の再現性および正確性 .....	21
4.6 測定可能な AMS <sup>14</sup> C 年代の下限 .....	22

## 1. はじめに

自然界に存在する放射性同位体は、各種試料の年代推定やトレーサーに用いられ、地球科学的研究の一手段として非常に有効である。

東濃地科学センターでは、天然の放射性同位体を用いて、1) 地下深部の地球化学的環境を形成するメカニズムの時間的考察、2) 同位体を用いた地下水の流動状態の解析、3) 断層の活動周期など地質環境の長期安定性の研究等を行うため、平成9年度にタンデム型加速器質量分析計（通称：ペレトロン）を設置した。このペレトロンでは、ベリリウム (Be)、炭素 (C)、アルミニウム (Al)、珪素 (Si)、塩素 (Cl)、カルシウム (Ca)、ヨウ素 (I) 等の同位体分析が可能である。本稿では、ペレトロンの構成、分析原理、年代算出法等を紹介するとともに、平成10年度前半までに行われた各種天然試料から炭素を抽出するための試料前処理方法と放射性炭素濃度の測定精度などについて述べる。

## 2. 試料前処理

### 2.1 標準試料の前処理

現在、放射性炭素同位体比の測定対象としている標準試料には表1に示すような種類がある。標準試料の放射性炭素同位体比をペレトロンで測定するためには、標準試料を炭素粉末に前処理する必要がある。この前処理は「試料から炭酸ガスを生成する反応」と、「炭酸ガスをガラス真空ライン（図1）中で炭素粉末にする反応」の2段階に分けられる。この前処理過程での反応収率のバラツキや炭素の同位体分別の有無を把握し、均質な炭素粉末を定量的に回収するため、各前処理段階での最適な反応条件を検討した。

表1 標準試料

Standard	Material	pMC (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (per mil)
IAEA C1	marble	0 ± 0.02	2.42 ± 0.33
IAEA C2	travertine	41.14 ± 0.03	-8.25 ± 0.31
IAEA C3	cellulose	129.41 ± 0.06	-24.91 ± 0.49
IAEA C4	wood	0.2 ± 0.44	-23.96 ± 0.62
IAEA C5	wood	23.05 ± 0.02	-25.49 ± 0.72
IAEA C6	sucrose	150.61 ± 0.11	-10.8 ± 0.47
IAEA C7	oxalic acid	49.54 ± 0.13	-14.48 ± 0.13
IAEA C8	oxalic acid	15.03 ± 0.18	-18.3 ± 0.23
NIST OX-II	oxalic acid	134.07	-17.8

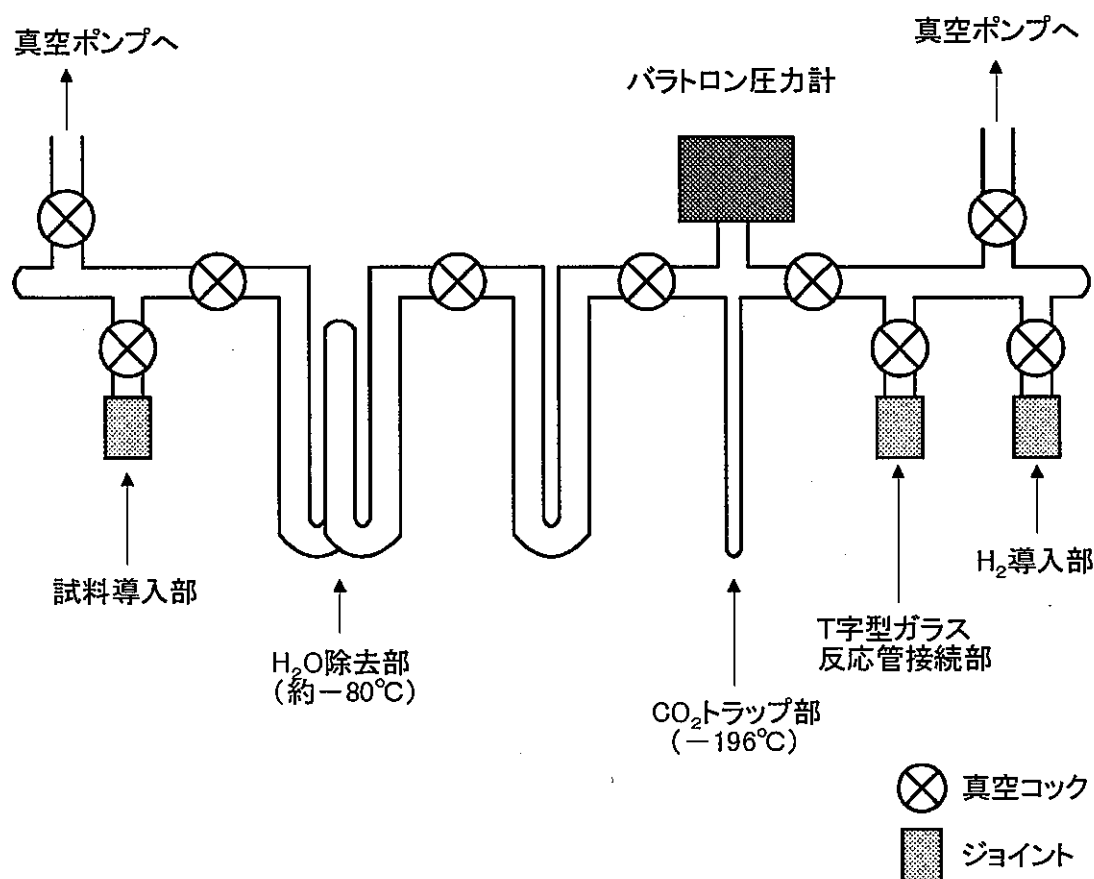


図1 ガラス真空ライン

## 2.2 炭酸ガスを生成する反応

試料から炭酸ガスを生成する方法には、燃焼法とリン酸反応法の2種類がある。炭酸カルシウムはリン酸反応法によって、その他の紙、木片、シヨ糖、シュウ酸は燃焼法によって炭酸ガス化される。この内、燃焼法では反応温度や反応時間によって炭酸ガスの収率に違いが生じてしまう。また、生成する炭酸ガスに炭素の同位体分別が起こることも考えられる。そこでこの燃焼法を対象とし、反応温度、反応時間を変化させ、炭酸ガス化率及び炭素の同位体分別を調べ、炭酸ガスを生成する反応の最適条件を模索した。また、一部の炭酸ガスを炭素粉末にし、炭素粉末化率も同時に調べた。なお本実験には次の標準試料を使用した{紙 (IAEA C3)、木片 (IAEA C4)、シヨ糖 (IAEA C6)、シュウ酸 (NIST OX II)}。

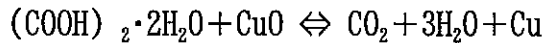
### (1) 実験方法

ガラス管 (直径 9 mm φ、長さ 25~30 cm) に試料 (炭素粉末にした時に 4 mg となる量) と酸化銅 (約 1 g) を入れ封管し、下の 1) ~2) に記す条件で試料の炭酸ガス化を行なった。

反応後のガラス管内には炭酸ガスの他に水が含まれているため、水を除去し炭酸ガスを精製する必要がある。精製はガラス真空ライン (図 1) を用いて行

なう。試料導入部から生成したガスを入れ、H<sub>2</sub>O 除去部 {エタノール+液体窒素} (約-80 °C) で水をトラップする。炭酸ガスは-80 °Cでトラップされな  
いたため液体窒素 (-196 °C) を用いてガス容積定量部 (バラトロン圧力計)  
でガスを測定する。炭酸ガスの一部を 6 mmφ のガラス管に分取して、炭素  
安定同位体比を測定し、残ったガスで炭素粉末を生成した。

- 反応式 (シュウ酸の場合) -



1) 反応温度と炭酸ガス化率・炭素安定同位体比

反応温度を (600、700、800、900、1000 °C : 紙、木片、ショ糖)、(200、  
300、400、500、600 °C : シュウ酸) に変化させ 7 時間加熱し、温度依存  
性を見た。

2) 反応時間と炭酸ガス化率・炭素安定同位体比

1)の結果より最適な反応温度を求め、その条件下で反応時間を 2、3、4、  
15 時間に変化させ、経時変化を見た。

(2) 結果と考察

1) 反応温度と炭酸ガス化率・炭素安定同位体比

実験結果を表 2 に記す。炭酸ガス化率は温度上昇とともに高くなり、紙、  
木片、ショ糖では 800 °C、シュウ酸では 300 °C 以上でほぼ一定の値を示  
した。炭素粉末化率 (生成した炭酸ガスを 100 % とした時、その炭酸ガス  
が炭素粉末になった割合) は 90~95 % 程度であった。後述する純度  
99.99 % 以上の炭酸ガスで炭素粉末化を行なった実験の炭素粉末化率も同  
様に 90~95 % 程度を示しているので、生成した炭酸ガスの純度はほぼ  
100 % であることが確認された。

$\delta^{13}\text{C}$  をみると、紙に対して  $\delta^{13}\text{C}$  は温度上昇とともに重くなる傾向を示し  
たが、他の試料には温度上昇との明確な相関は見られなかった。また、全  
体的に 0.5~2 ‰ のバラツキが生じた。IAEA 及び NIST が公表している  $\delta^{13}\text{C}$   
と比較すると紙と木片には最小でも 1 ‰ の誤差が生じた。よってこの種  
の試料の  $^{14}\text{C}$  を測定する場合は、サンプルを標準試料で挟み  $\delta^{13}\text{C}$  の補正を行  
なう必要がある。

ペレトロンで測定した  $^{14}\text{C}$  濃度は、 $\delta^{13}\text{C}$  値により測定時の同位体分別の  
補正をする必要がある。pMC (% Modern Carbon) の補正に必要な  $\delta^{13}\text{C}$  値  
に、実際の測定値を用いた値\*と IAEA が定める数値を用いた値\*\*を比較す  
ると、後者の誤差内に前者が納まっていることがわかる。この結果から、  
 $^{14}\text{C}$  の測定において 1~2 ‰ の  $\delta^{13}\text{C}$  値の誤差は無視できる範囲であることが  
明らかとなった。



表2 炭酸ガス化の反応温度と炭素同位体分別

試料種類	反応温度 (°C)	炭酸ガス 化率 (%)	炭素粉末化 率 (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	pMC <sup>*</sup> (% Modern carbon)	pMC <sup>**</sup> (% Modern carbon)
紙 <sup>***</sup> (IAEA C3)	700	90.5	96.3	-24.3	130.54±0.58	130.70±0.58
	800	96.0	92.3	-24.3	129.56±0.49	129.72±0.49
	900	96.2	93.7	-24.2	130.78±0.53	130.97±0.53
	1000	96.0	95.4	-24.2	131.40±0.56	131.58±0.56
木片 <sup>***</sup> (IAEA C4)	700	101.3	93.2	-23.4	0.38±0.02	0.38±0.02
	800	120.2	91.3	-23.7	0.42±0.02	0.42±0.02
	900	117.8	94.2	-23.7	0.20±0.02	0.20±0.02
	1000	117.8	91.6	-23.6	0.19±0.02	0.19±0.02
シヨ糖 (IAEA C6)	700	101.6	92.0	-11.1	151.51±0.68	151.43±0.68
	800	102.2	91.1	-11.1	150.57±1.09	150.49±1.09
	900	101.9	93.9	-11.0	151.46±0.59	151.41±0.59
	1000	102.4	94.4	-11.0	149.96±0.60	149.91±0.60
シュウ酸 (NIST OX-II)	300	86.1	94.0	-17.0	135.22±0.67	135.44±0.67
	400	86.1	94.9	-17.1	132.65±0.66	132.84±0.66
	500	96.5	98.0	-17.5	133.85±0.92	133.94±0.92
	600	95.8	92.7	-17.7	134.39±0.67	134.41±0.67

\* pMCの補正に必要な $\delta^{13}\text{C}$ 値に、実際の測定値を用いた値。

\*\* pMCの補正に必要な $\delta^{13}\text{C}$ 値に、IAEAが定める数値を用いた値。

\*\*\* 紙、木片ともに成分組成を100%セルロースと仮定して炭酸ガス化率、炭素粉末化率を計算した。

## 2) 反応時間と炭酸ガス化率・炭素安定同位体比

実験結果を表3に記す。炭酸ガス化率、炭素粉末化率ともに、反応時間との明確な相関は見られなかった。反応時間が2時間と15時間の場合の炭酸ガス化率を比較しても数%の誤差内で納まった。よって全ての試料において反応は2時間で終了していることが確認された。

$\delta^{13}\text{C}$ をみると、全ての試料でバラツキが±0.3‰以内に納まっていることから、反応時間との明確な相関は見られなかった。IAEA及びNISTが公表している $\delta^{13}\text{C}$ と比較しても、殆どその誤差内で一致していると言える。

ペレトロンで測定したpMC (% Modern Carbon)<sup>1)</sup>とpMC<sup>2)</sup>を比較してみても後者の誤差内に前者が納まっていることがわかる。

表3 炭酸ガス化の反応時間と炭素同位体分別

試料種類	反応時間 (h)	炭酸ガス 化率 (%)	炭素粉末 化率 (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (%)	pMC' (% Modern carbon)	pMC'' (% Modern carbon)
紙*** (IAEA C-3)	2	94.8	89.4	-24.8	130.68±0.55	130.70±0.55
	3	95.2	91.4	-24.6	130.32±0.54	130.40±0.55
	4	94.6	91.8	-24.7	130.61±0.85	130.66±0.55
	15	95.7	91.9	-24.6	129.86±0.51	129.94±0.51
木片*** (IAEA C-4)	2	119.9	91.7	-24.1	0.46±0.02	0.46±0.02
	3	118.1	89.6	-23.9	0.35±0.02	0.35±0.02
	4	117.7	90.0	-23.7	0.30±0.02	0.30±0.02
	15	119.0	90.0	-24.1	0.26±0.02	0.26±0.02
シヨ糖 (IAEA C-6)	2	102.1	91.7	-11.3	150.28±0.65	150.15±0.65
	3	102.6	92.3	-11.3	150.04±0.84	149.90±0.84
	4	102.8	90.0	-11.3	150.90±0.91	150.76±0.91
	15	102.3	94.4	-11.4	150.91±0.60	150.74±0.60
シュウ酸 (NIST OX-II)	2	95.7	91.2	-17.9	134.69±0.67	134.69±0.67
	3	96.0	91.1	-17.6	134.35±0.80	134.41±0.80
	4	96.2	91.1	-17.4	134.52±0.66	134.63±0.66
	15	96.0	91.2	-17.9	134.05±0.72	134.03±0.72

\* pMCの補正に必要な $\delta^{13}\text{C}$ 値に、実際の測定値を用いた値。

\*\* pMCの補正に必要な $\delta^{13}\text{C}$ 値に、IAEAが定める数値を用いた値。

\*\*\* 紙、木片ともに成分組成を100%セルロースと仮定して炭酸ガス化率、炭素粉末化率を計算した。

### (3) 炭酸ガスを生成する反応の最適条件

今回の実験結果を基に、以下に炭酸ガスを生成する反応の最適条件を記す。

<紙、木片、シヨ糖の場合>

- ・ 反応温度 : 800°C
- ・ 反応時間 : 2時間

<シュウ酸の場合>

- ・ 反応温度 : 500°C
- ・ 反応時間 : 2時間

### 2.3 炭酸ガスの炭素粉末化

炭酸ガスの炭素粉末化は鉄触媒水素還元法で行なった。T字型ガラス反応管(図2)に精製した炭酸ガスと $\text{H}_2$ 、触媒としてFeを入れ、触媒を加熱することで炭酸ガスを還元して炭素粉末を生成した。

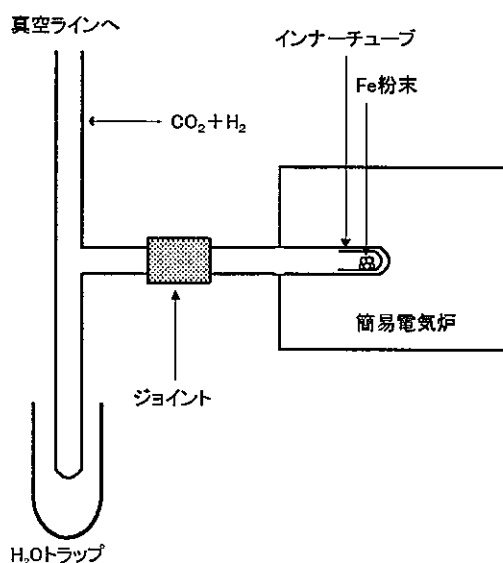
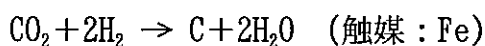


図2 T字ガラス反応管

－反応式－



(1) 反応の概要

反応条件は、名古屋大学年代測定資料研究センターで行われている方法を参考にした。以下にその反応条件を示す。

- ・ Fe 粉末量 : 1.2~2.0 mg
- ・ H<sub>2</sub> 量 : H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> が 2 : 1 になる量
- ・ 反応温度 : 650℃
- ・ 反応時間 : 4~6 時間

上記を参考にして、以下の反応条件で炭素粉末を生成した。

- ・ Fe 粉末量 : 4 mg (炭素粉末と等量)。
- ・ H<sub>2</sub> 量 : H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> が 2.1 になる量。
- ・ 反応温度 : 650℃。
- ・ 反応時間 : 4~6 時間。

この反応で炭素粉末化率は 60% 前後しか得られなかった。この原因として、使用している反応管の形状や体積の違い等が考えられる。よって、東濃地科学センターの試料前処理ラインでの最適な反応条件を探るために、上記の反応条件から以下のパラメーターを変化させ実験を行った。

なお本実験は「炭酸ガスを炭素粉末にする反応」に焦点を絞るため、「試料

から炭酸ガスを生成する反応」による誤差を考慮する必要が無い液化炭酸ガス（純度 99.99%以上）を用いた。

## (2) 実験方法

### 1) 炭素粉末化率と反応時間

反応時間を 2、4、6、8、10、12、14 時間に変化させ経時変化を見た。

### 2) 炭素粉末化率と反応温度

1) の試験結果より最適な反応時間を求め、その条件下で反応温度を 400、480、560、600、620、640、680、720、800°C に変化させ温度依存性を見た。

### 3) 炭素粉末化率と Fe 粉末量（触媒）

1)、2) の試験結果より最適な反応時間、反応温度、圧力条件下で、Fe 粉末の量を 0.1、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 mg に変化させ、炭素粉末化率との相関を調べた。

### 4) 炭素粉末化率と反応管の内圧

1) ~3) の試験結果より最適な反応時間、反応温度で、T 字型ガラス反応管の内圧を 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 atm に変化させ、炭素粉末化率との相関を調べた。

## (3) 実験結果

### 1) 炭素粉末化率と反応時間

炭素粉末の生成率は、反応時間が 8 時間を経過するまでは急激に進み、10 時間以降変化が見られなかった（図 3）。よって反応は 10 時間までに終了すると考えられるため、それ以上の加熱は必要ないことが明らかになった。

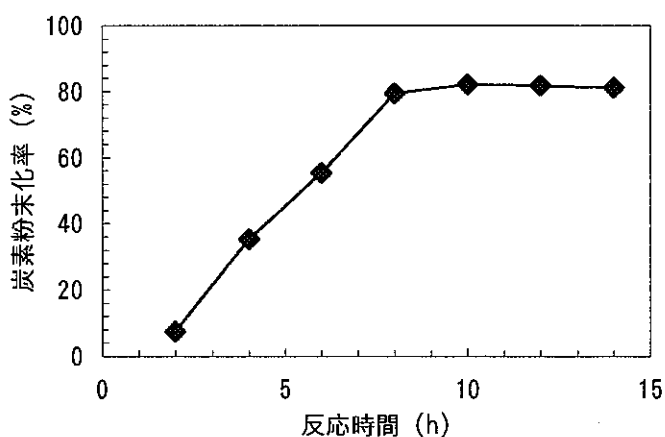


図3 炭素粉末化率と反応時間

## 2) 炭素粉末化率と反応温度

炭素粉末の生成は 400°C手前から始まり 640°C付近をピークに急激に低下した(図4)。800°Cで反応させた後の残留ガスを質量分析計で調べたところ、殆どがCOであったため、640°Cより高温ではCO<sub>2</sub>の完全還元が起りにくいと考えられる。

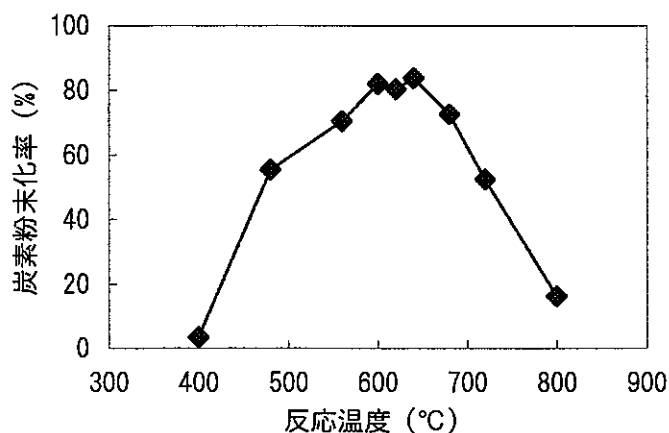


図4 炭素粉末化率と反応温度

## 3) 炭素粉末化率とFe粉末重量(触媒)

Fe粉末0.1mgでは炭素粉末化率が70%前後と低い値になったが、1.0mg以降は90%前後で一定となりFe粉末重量と炭素粉末化率に大きな相関は見られなかった(図5)。炭素粉末はFe粉末を中心とし、その周りに付着するように生成すると考えられるため、炭素粉末化率にはFe粉末の表面積が関係していると考えられる。炭素粉末4mgに対して、1mgのFe粉末があれば十分であることが明らかになった。

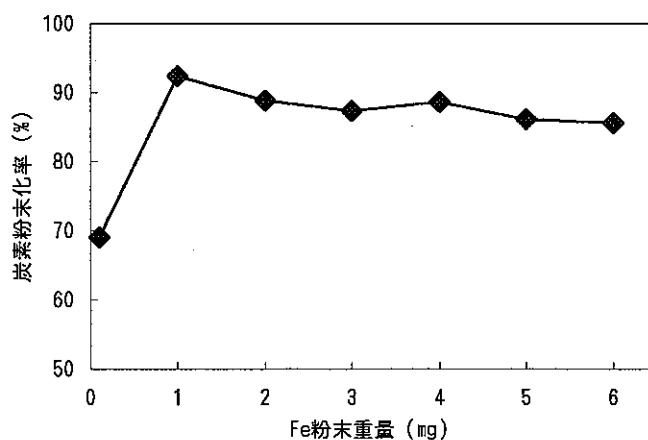


図5 炭素粉末化率とFe粉末重量

#### 4) 炭素粉末化率とT字型ガラス反応管の内圧

炭素粉末化率は0.4~0.6atmで最大となった(図6)。この範囲をはずれると反応管内でガスの対流が起こりにくくなり、触媒(Fe)とCO<sub>2</sub>が十分に接触しないために炭素粉末が生成しにくくなると考えられる。

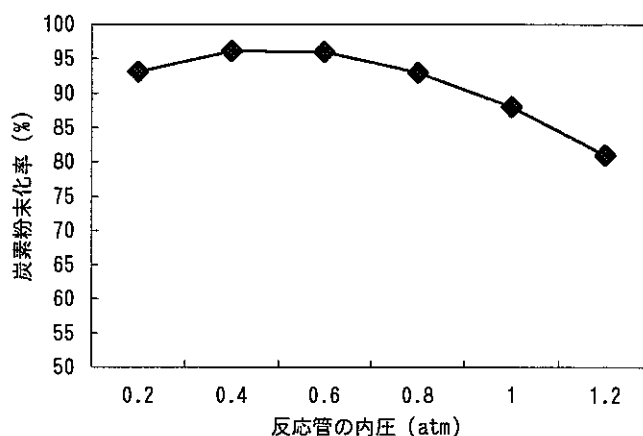


図6 炭素粉末化率とT字型ガラス反応管の内圧

#### (4) 炭素粉末生成における最適条件

東濃地科学センターの試料前処理ラインを用いた炭素粉末生成過程での最適条件を示す。

- ・ 反応時間 : 10 時間
- ・ 反応温度 : 640°C
- ・ 反応管の内圧 : 0.4~0.6atm
- ・ Fe 粉末の量 : 1.0 mg

この条件で炭素粉末を生成したところ、90~95%の炭素粉末化率を定常的に得られた。

#### 2.4 試料前処理法

<sup>14</sup>C年代測定の対象となる試料には、炭酸塩試料、有機物試料、骨、紙などが挙げられる。採取された試料から、加速器質量分析計で用いる炭素ターゲットを調製するまでの方法<sup>[1,2]</sup>を図7に示す。

年代測定の対象とされる試料は、長い年月に渡って自然環境にさらされた結果、二次的に年代の異なる炭素により汚染されている恐れがある。これらの二次的混入物を除去するために、超音波洗浄などの物理的前処理および塩酸や水酸化ナトリウム溶液を加えて加熱するといった化学的前処理が必要となる。

物理化学的前処理を終えた試料は、燃焼法、リン酸反応法によって二酸化炭素を回収し、これを水素還元法により鉄粉上で炭素粉末に還元する。鉄粉上に付着した炭素粉末は、加速器質量分析計のイオン源にセットするために、アルミニウム製のターゲットホルダーに手動の圧縮装置で圧入される。以下に各試料から二酸化炭素を回収する方法の詳細を述べる。

#### (1) 炭酸塩試料<sup>[1]</sup>

炭酸カルシウムを主成分とする貝殻やサンゴ等の試料の場合は、まず超音波洗浄を行って表面に付着した物質を除去し、希塩酸 (1.2~0.5 N) を用いて汚染を受けやすいごく表面を溶解して取り除く。洗浄後、貝殻やサンゴを粉末にし、真空中で 400 °C に加熱して揮発性の有機物を追い出す。その後、真空中でリン酸と反応させることにより二酸化炭素を回収する。

#### (2) 木炭、木片試料<sup>[1]</sup>

木炭、木片には後生の植物のひげ根などが混入していることがあるのでこれらを取り除く。さらに木炭や木片は数ミリの小片に砕き、蒸留水に浸して超音波洗浄を行い付着している粘土や土壌を取り除く。こうして機械的に目に見える二次的混入物を除いた後、水酸化ナトリウム溶液 (1.2 N) で二次有機物を、さらに塩酸で炭酸塩物質を溶解除去する。その後、真空中で酸化銅を用いた燃焼法によって二酸化炭素を回収する。

#### (3) 土壌有機物試料<sup>[2]</sup>

有機物試料の土壌にはひげ根などが混入していることがあるのでこれらを取り除く。その後、超音波洗浄を行い、106  $\mu\text{m}$  の篩にかけて通った土壌を酸洗浄 (1.2 N) して、上澄み溶液をアルカリ洗浄 (0.5 N) し、その上澄み溶液からフミン酸を抽出する。抽出された溶液に pH>1 になるまで塩酸を加えてフミン酸を生成する。そのフミン酸を酸 (1.2 N) 洗浄後、真空中で酸化銅を用いた燃焼法によって二酸化炭素を回収する。

#### (4) 骨、歯、牙<sup>[1]</sup>

骨、歯、牙等に含まれている炭酸カルシウムは、骨などの組織から抜け落ちたり、外部の炭素との交換が起きやすいため、年代測定には化学的に安定しているコラーゲンが用いられる。この前処理では、試料の表面の汚れをナイフなどで削り取り、蒸留水に浸して超音波洗浄を行い不純物を除去する。さらに水酸化ナトリウム溶液 (0.2 N) に浸して超音波洗浄を行い、アルカリ水溶液に可溶な不純物を除去する。蒸留水で洗浄後、試料を凍結乾燥してから粉碎し、塩酸 (1.2 N) で無機成分の分解及び脱灰することで、コラーゲンを抽出する。その後、真空中で燃焼法によって二酸化炭素を回収する。

#### (5) 紙<sup>[1]</sup>

紙などの試料は、超音波洗浄により試料表面に付着している不純物を除去する。塩酸 (1.2 N) と水酸化ナトリウム溶液 (1.2 N) の交互洗浄により、木材細胞の副成分を除去し、亜塩素酸ナトリウム溶液 (0.07 N) の処理によってリグニンの除去をする。さらに水酸化ナトリウム溶液 (4 N) で、 $\beta$ ・ $\gamma$ セ

ルロースの除去を行い、塩酸（1.2 N）と蒸留水の洗浄を経て $\alpha$ セルロースを抽出する。その後、真空中で燃焼法によって二酸化炭素を回収する。

(6) 地下水、表層水<sup>[2]</sup>

地下水中の無機炭素については、試料採取現場の状況により、現場において試料を沈澱回収する方法と実験室までバッチ式採水ボトルを持ち帰り処理する方法の2種類ある。現場が実験室から遠隔地にあり、試料採取から前処理まで数日を要する場合には、現場で採取した地下水に塩化ストロンチウム（1 N）と水酸化ナトリウム（1 N）を加え、全炭酸を炭酸ストロンチウムとして回収する。炭酸ストロンチウムの沈澱を真空中でリン酸と反応させ二酸化炭素を回収する。現場と実験室が近く、採水後直ちに処理できる場合は、採水ボトルを真空ラインに直結し、1~2 N程度の塩酸を加え、超音波洗浄器で溶存炭酸を脱ガスし、二酸化炭素を回収する。

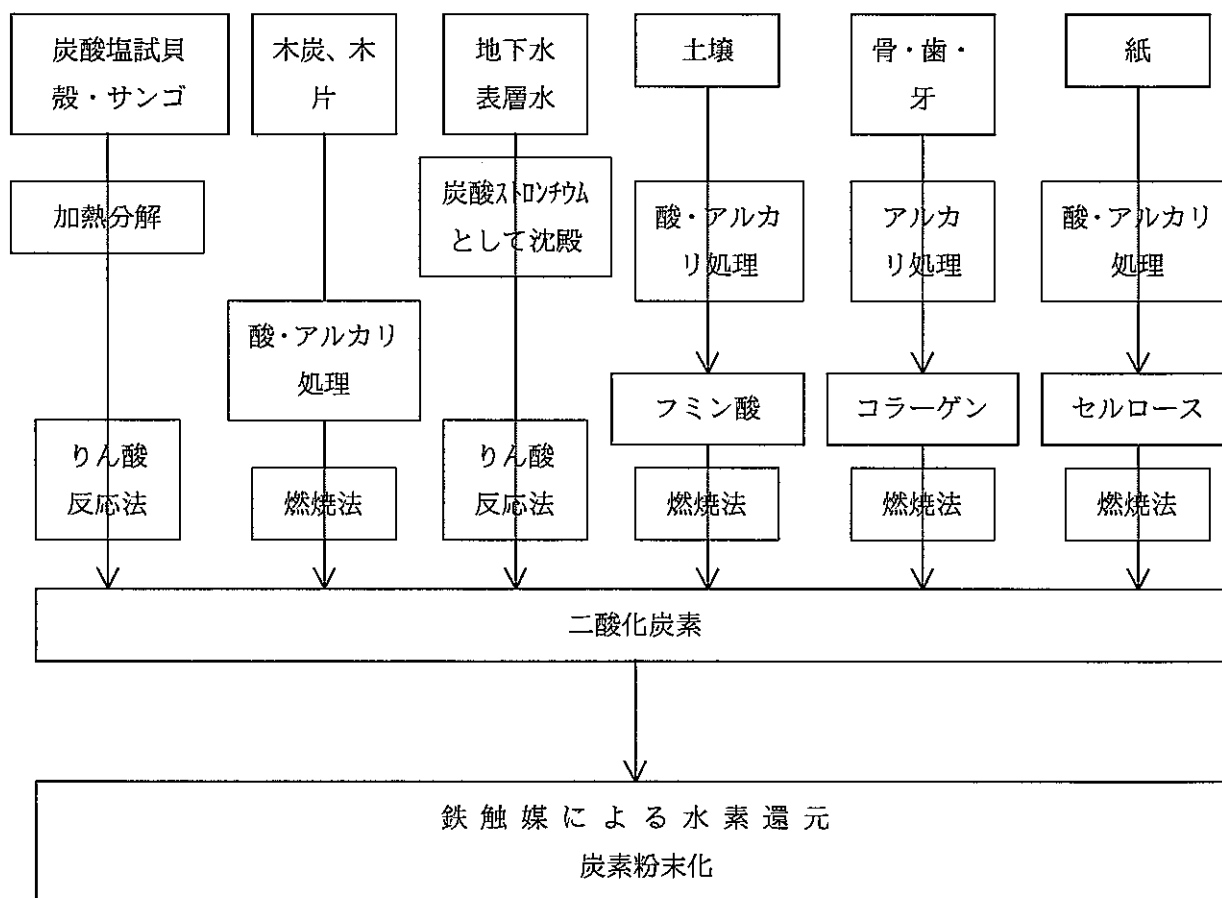


図7 加速器質量分析法による<sup>14</sup>C年代測定のための試料調製方法



### 3. 加速器装置概要

ベレトロンでは、試料を構成する各種同位体を、イオン源においてマイナスイオン化し加速器に入射する。加速管で加速した後、加速器中心部分のストリッパガスによりマイナスからプラスへ荷電変換し、加速器出口へ再度加速する。その後、分析電磁石により質量分別してファラデーカップにより測定を行い、微量同位体は重イオン検出器により測定する（図8）。表4に本装置の性能を示す。

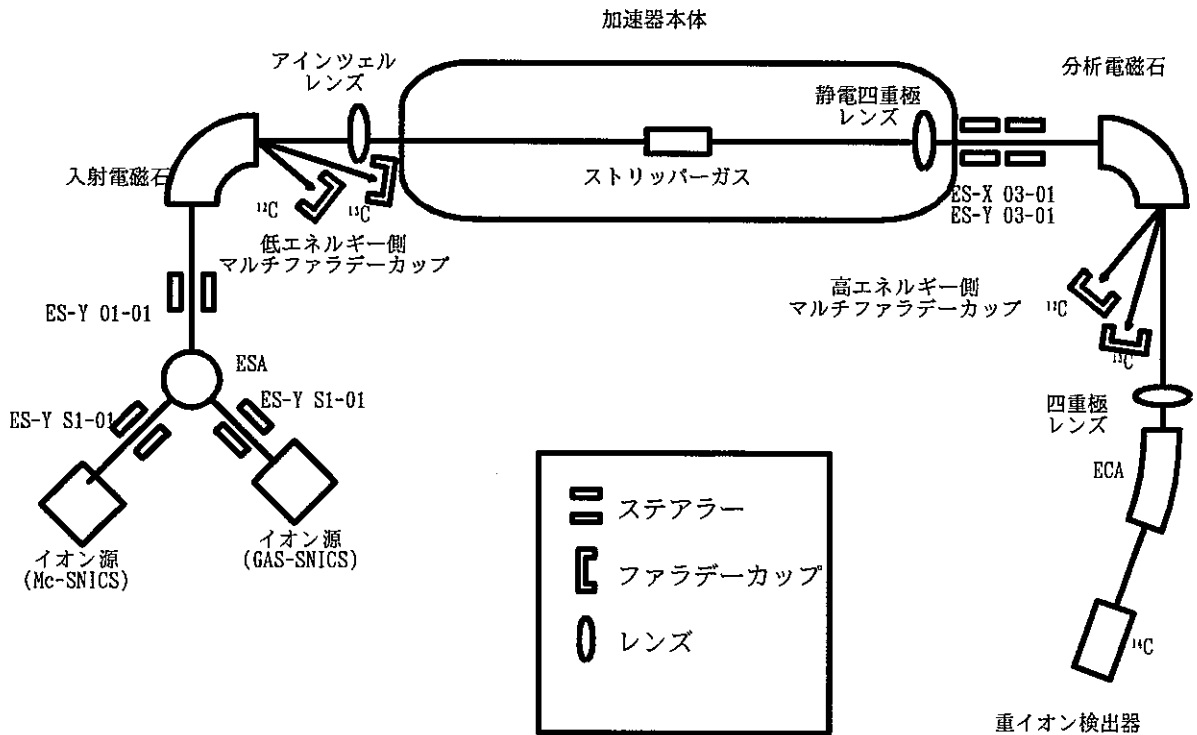


図8 装置図

表4 装置の性能

装置名	ファン・デ・グラーフ型加速装置（ナショナル・エレクトロスタティックス社（NEC）製）	
性能	最大加速エネルギー	$5 \times (n+1)$ MeV. 最大 50 MeV
	最大電流	1 $\mu$ A
	加速粒子	Be、C、Al、Si、Cl、Ca、I
	電荷	$n+$ ( $n < 10$ ) $n$ =電荷量

### (1) イオン源

試料をカソードにつめ、カソードをカソードホイールに装填する (図 9)。カソードホイールには、1 度に 40 個のカソードを装填することができる。試料のイオン化には Cs スパッタリング\*を行う。スパッタリングによりマイナスイオン化された試料粒子は約 -40 kV の電位のエクストラクターに向かって加速する。その後アインツェルレンズで収束されたあと 0 kV の電位のビームラインに加速していく (図 10)。

\* Cs スパッタリング

Cs タンク内で約 150 °C に加熱された Cs は蒸気状態でイオン源内を漂い、アイオナイザーに当たった Cs はプラスイオン化され、約 -60 kV の電位のカソードに向かって加速される。Cs は試料にぶつかり、試料をはじき出す。

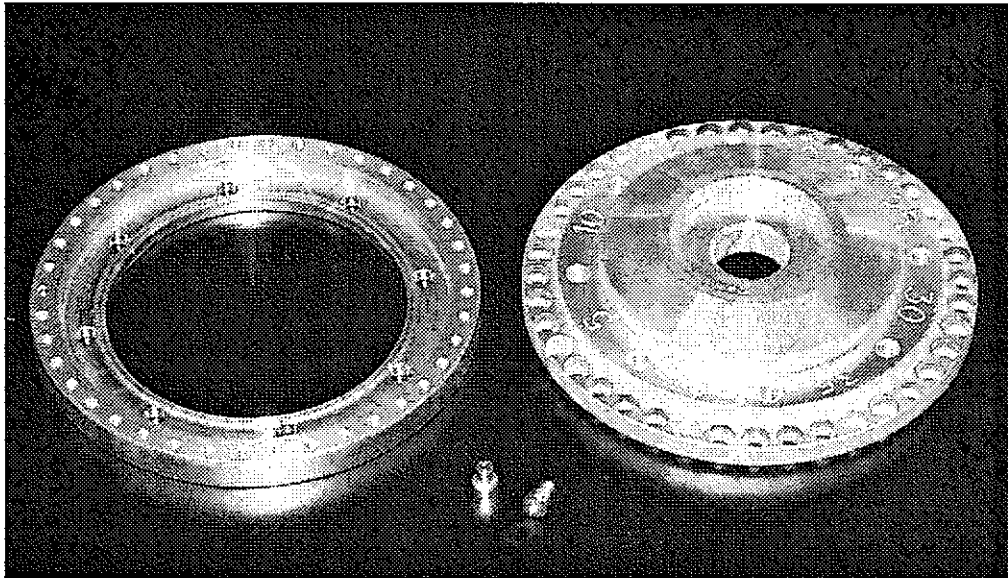


図9 カソード、カソードホルダー

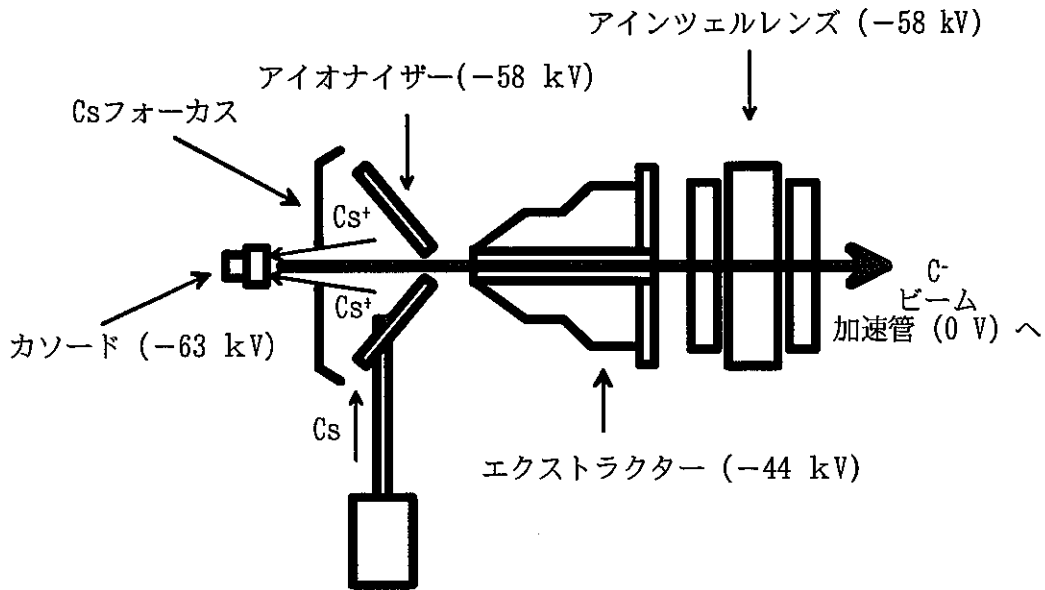


図10 イオン源

(2) ステアラー

ビームライン内にあり、X軸もしくはY軸方向に電場をかけ、ビームをX、Y軸方向に曲げてビーム位置の微調整に用いる。ES S1-01、ES 01-1はY軸方向のみの調整。ES 02-1はX、Y軸方向で、 $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{14}\text{C}$  ビームを切り替えて加速器本体に入射するジャンピングモードでは各ステージ毎に設定が可能である。ES 03-1はX、Y軸方向の調整が可能である。

(3) ESA (Electrostatic Spherical Analyzer)

使用するイオン源を、Mc-SNICS と GAS-SNICS のどちらかに切り替える (図11) X軸方向に配置した2枚の球状電極の電圧を調整することによってビームを曲げる。電極が球状のため、ビームを中心へ収束させるレンズの働きをする。電場によって曲げるため、粒子のエネルギーにのみ依存し、イオン源で同じ価数にイオン化された粒子はすべて同じ軌道を通る。

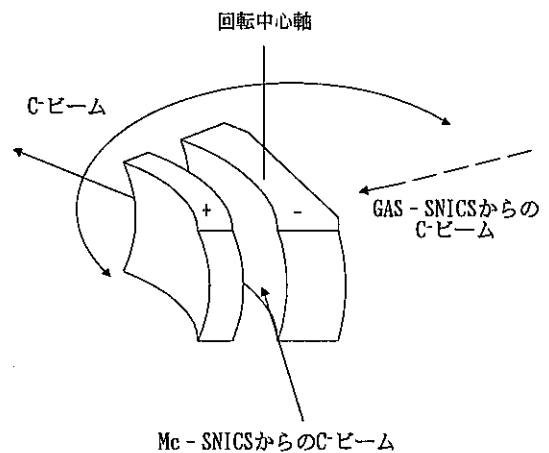


図11 ESA

(4) 電磁石

入射電磁石、分析電磁石があり、磁場を調整してビームを半径 0.457 m、1.27 m で  $90^\circ$  曲げる。ビームの回転半径は運動量に比例し電荷に反比例する。

$$r = \frac{p}{qB} = \frac{\sqrt{2mE}}{qB}$$

- P : 運動量
- r : 半径
- q : 電荷
- m : 質量
- E : 運動エネルギー
- B : 磁場

### (5) ジャンピングモード

イオン源でイオン化された粒子は、各同位体が同じエネルギーで加速されてくる。それらを個々に加速器本体に入射するためには、電磁石の磁場を同位体によって変えるか、粒子のエネルギーを変える必要がある。磁場は短時間に正確に変えることが困難なため、粒子のエネルギーを、入射電磁石を通る間だけ電位を切り替えることで変えて<sup>12</sup>C、<sup>13</sup>C、<sup>14</sup>Cのいずれかをビームラインに導く(図12)。

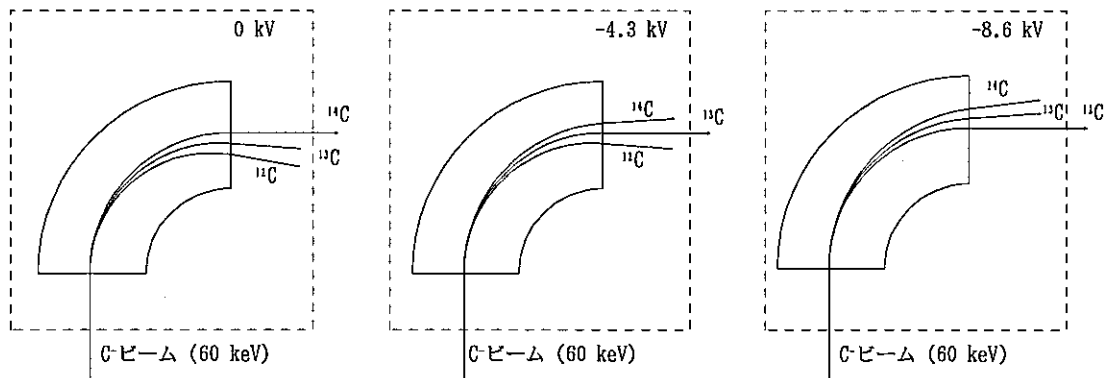


図12 電磁石

### (6) マルチファラデーカップ

ビームは入射電磁石、分析電磁石で各同位体の質量に応じた軌道で曲げられる。存在比の多い同位体はそれぞれの軌道上に配置したファラデーカップによって測定される。微量同位体はビームライン上を通り最終的に重イオン検出器によって測定される(図13)。

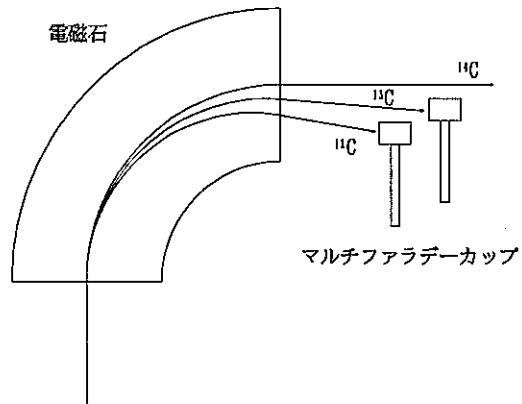


図13 マルチファラデーカップ

(7) ターミナル

マイナスで加速された粒子がターミナル内のストリッパーガス (Ar) に衝突し、電荷を剥ぎ取られることで荷電変換を行う。荷電変換効率が最大になるようにストリッパーガス圧を調整する (図 14)。

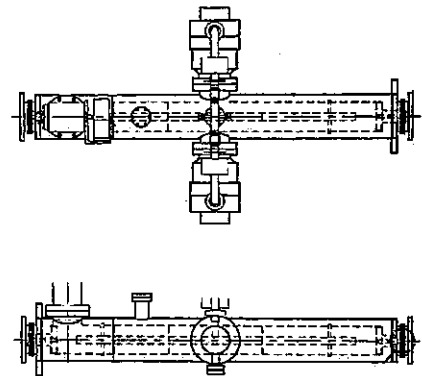


図14 ターミナル

(8) 電荷輸送

静電誘導によりペレットにプラスの電荷を帯びさせ、ターミナルにプラス電荷を輸送する (図 15)。

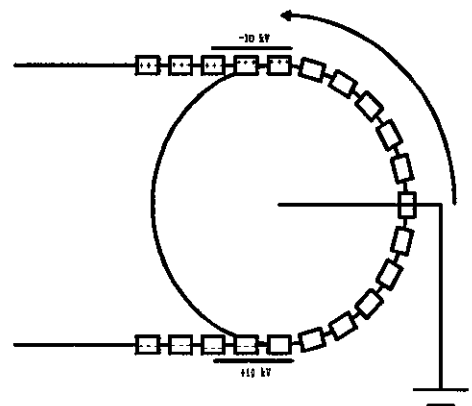


図15 電荷輸送

(9) アインツェルレンズ

3つの筒状電極の中心にビームを通し、0-プラス-0の順に電位を変え、プラスの電位を調整することによってビームを収束させる。

(10) 静電四重極レンズ

X、Y軸方向に電極対を置き、各電極間の電場を変えることによってビームをX、Y軸方向別々に収束させる。

(11) ECA (Electrostatic Cylindrical Analyzer)

重イオン検出器の手前で電場によってビームを曲げる(図16)。電場によって曲げるため、ビームの回転半径はエネルギーに比例し、電荷に反比例する。

$$R = \frac{E_{total}}{qE}$$

- R : 半径
- E<sub>total</sub> : 運動エネルギー
- q : 電荷
- E : 電場

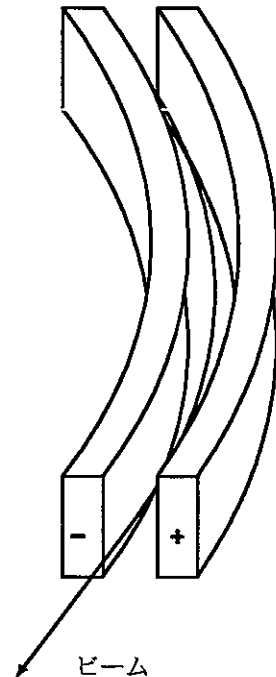


図16 ECA

(12) 重イオン検出器

重イオン検出器まで飛んできた粒子は中のArガスを電離させることによってそのエネルギーを失いながら停止する。電離したAr<sup>+</sup>とe<sup>-</sup>を-300Vと+150Vの電極で収集しその電気信号を測定する(図17)。

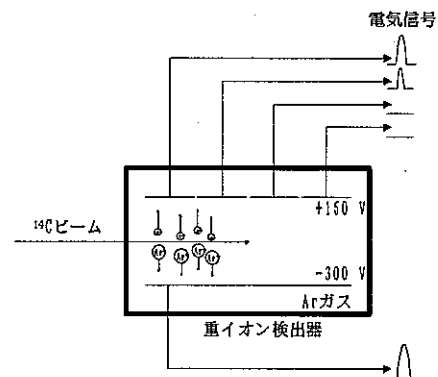


図17 重イオン検出器

#### 4. AMS<sup>14</sup>C年代の測定

##### 4.1 <sup>14</sup>Cの濃度測定および年代の算出

AMSによる<sup>14</sup>C測定および<sup>14</sup>C年代測定は、基本的には所定の時間の間に、ピームラインの末端に設置されている重イオン検出器で<sup>14</sup>Cの計数、高エネルギー側に設置されるファラデーカップで<sup>12</sup>Cと<sup>13</sup>Cイオン電流の計測を行い、<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>Cまたは<sup>14</sup>C/<sup>13</sup>C比を求めることである。実際には、<sup>14</sup>Cの計数、<sup>13</sup>Cと<sup>12</sup>C電流の計数をそれぞれ0.1秒、0.001秒と0.00025秒間行い、その交互測定を数千回繰り返し、<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>Cまたは<sup>14</sup>C/<sup>13</sup>C比を求めている。そして、次式により年代t [year BP]を算出する。

$$t = -\frac{1}{\lambda} \ln \left[ \frac{N}{N_0} \right] = \frac{T_{1/2}}{0.693} \ln \left[ \frac{N}{N_0} \right] = -8033 \ln \left[ \frac{N}{N_0} \right] = -8033 \ln \left[ \frac{R_{SA}}{f \times R_{STD}} \right]$$

$T_{1/2}$  : <sup>14</sup>Cの半減期=5730年

L : <sup>14</sup>Cの崩壊定数

N : 現代炭素の<sup>14</sup>C濃度

$N_0$  : 未知試料の<sup>14</sup>C濃度

F : 標準試料によって決定される定数。

例えば、NIST OX-II シュウ酸の場合、 $f=0.7459$ 。

$R_{STD}$  : 標準試料のWeighted<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>Cまたは<sup>14</sup>C/<sup>13</sup>C比

$R_{SA}$  : 未知試料のWeighted<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>Cまたは<sup>14</sup>C/<sup>13</sup>C比

##### 4.2 炭素同位体分別による<sup>14</sup>C年代の補正

環境中の炭素は、安定同位体<sup>12</sup>C、<sup>13</sup>Cと放射性同位体<sup>14</sup>Cから構成され、現代炭素ではそれらの存在比は、ほぼ<sup>12</sup>C:<sup>13</sup>C:<sup>14</sup>C = 0.989:0.011:1.2×10<sup>-12</sup>である。しかし、環境中の炭素含有物の<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C比は物質の種類によって大きく異なった値(δ<sup>13</sup>C<sub>PDB</sub>値で+60~-60‰)を示す。同位体組成は、その物質が合成される前の原始物質の<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C比と物質合成の化学・生物化学反応過程における同位体分別効果に依存している。また、大気中や海水中などでCO<sub>2</sub>が循環する際、拡散や同位体交換反応による同位体分別効果も同位体組成の変動幅を大きくする原因になっている。さらに、同位体分別は試料調製過程でも生じる可能性がある。したがって、試料から調製したCO<sub>2</sub>の一部を分取して、同位体比用質量分析計により<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C比の測定を行い、δ<sup>13</sup>C値による<sup>14</sup>C年代の補正を行う必要がある。δ<sup>13</sup>C値(‰)は次の式で表わされる。δ<sup>13</sup>C値の測定誤差は±0.2‰である。

$$\delta^{13}C = \frac{(^{13}C/^{12}C)_{SA} - (^{13}C/^{12}C)_{PDB}}{(^{13}C/^{12}C)_{PDB}} \times 1000$$

炭素同位体分別のδ<sup>13</sup>C値による<sup>14</sup>C年代補正は次の式で表わされる。

$$t = -8033 \ln \left[ \frac{R_{SA} \times D^2}{f \times R_{STD}} \right]$$

D : 炭素同位体分別による補正係数、

$$D = \frac{1 + \left( \frac{\delta^{13}C_{STD}}{1000} \right)}{1 + \left( \frac{\delta^{13}C_{SA}}{1000} \right)}$$

#### 4.3 $^{14}C$ のバックグラウンドによる $^{14}C$ 年代の補正

$^{14}C$  原子を直接計数する AMS では、 $^{14}C$  を含まないような十分に古い炭素を測定した場合でも、わずかに  $^{14}C$  が計数される。この  $^{14}C$  のバックグラウンドの由来は主に並列する他のカソードからの汚染と試料調製の際の現代炭素 (100 pMC) の汚染によると考えられる。 $^{14}C$  のバックグラウンドによる  $^{14}C$  年代の補正は次の式で表わされる。

$$t = -8033 \ln \left[ \frac{(R_{SA} \times D_{SA} - R_B \times D_B)}{f \times (R_{STD} - R_B)} \right]$$

$R_B$  : バックグラウンド試料の Weighted  $^{14}C/^{12}C$  または  $^{14}C/^{13}C$  比

$D_B$  : バックグラウンド試料の炭素同位体分別による補正係数

#### 4.4 $^{14}C$ 年代の誤差について

$^{14}C$  年代の測定誤差は未知試料と標準試料の  $^{14}C$  カウントの統計誤差、 $^{14}C/^{12}C$  比測定ばらつき誤差、 $^{14}C$  のバックグラウンドと炭素同位体分別による補正に伴って生じる誤差などによって制約されている。

##### (1) $^{14}C$ カウントの統計誤差

$$\sigma_{StatR} = \frac{R}{\sqrt{\sum_{j=1}^M C_j}} = \frac{R}{\sqrt{C_1 + C_2 + \dots + C_j}}$$

R : 試料の Weighted  $^{14}C/^{12}C$  または  $^{14}C/^{13}C$  比

$C_j$  : カソード  $j$  に対して  $^{14}C$  のカウント数

M : カソードの数



(2)  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比測定ばらつき誤差

$$\sigma_{SCatR} = \sqrt{\frac{M \sum_{j=1}^M w_j (R_j - R)^2}{M - 1}}$$

$R_j$ : カソード  $j$  の平均  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  または  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  比

$w_j$ : 重み係数

$$= \frac{1}{\sigma_j^2} / \sum_{i=1}^M \frac{1}{\sigma_i^2}$$

(3) バックグラウンド補正による誤差

$$\sigma_2 = \sqrt{(\sigma_1^2)_R + (\sigma_1^2)_B}$$

(4) 炭素同位体分別補正による誤差

$$\sigma_1 = R \times D^2 \sqrt{\left(\frac{\sigma_R}{R}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_D}{D}\right)^2}$$

$\sigma_R$  :  $\chi$  二乗検定に基づき  $\sigma_{SCatR}$  あるいは  $\sigma_{SCatR}$

$\sigma_D$  :  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) の測定誤差 = 0.5 ‰

(5) 現代炭素を計算する際の誤差

$$\sigma_{total} = \sqrt{(\sigma_2^2)_{SA} + (\sigma_2^2)_{STD}}$$

(6) Libby 年代を計算する際の誤差

$$\sigma_1^+ = -t + 8033 \ln \left[ \frac{(R_{SA} \times D_{SA} - R_B \times D_B)}{f \times (R_{STD} - R_B)} + \sigma_{total} \right]$$

$$\sigma_1^- = t - 8033 \ln \left[ \frac{(R_{SA} \times D_{SA} - R_B \times D_B)}{f \times (R_{STD} - R_B)} - \sigma_{total} \right]$$

最後に、 $\sigma_t$  と  $\sigma_r$  を比較して大きい値を  $^{14}\text{C}$  年代測定誤差とする。

#### 4.5 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の再現性および正確性

$^{14}\text{C}$  測定の再現性を調べるために、同じの試料から調整された炭素粉末を試料として用い、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  と  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  比の測定を4回繰り返して行った(表5)。その結果、NIST OX-II の1 $\sigma$ の標準偏差(Standard deviation)と相対標準偏差は、それぞれ $\pm 0.0025$  と $\pm 0.20\%$ である。IAEA C6 に対しても同じ程度の相対標準偏差が得られた。

$^{14}\text{C}$  測定の正確性について、IAEA が配布する標準試料 IAEA C1~C8 を用いて測定を行った。IAEA C1 は、大理石がその原料となっており、 $^{14}\text{C}$  が含まれない試料である。そこで、この IAEA C1 をバックグラウンド、NIST HOX-II を標準値とし、IAEA C2~C8 についての測定結果を表6に示す。いずれも2 $\sigma$ の誤差範囲で IAEA の推奨値と一致した。

表5 IAEA C6 及び NIST HOXII 測定結果

カソード	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (%)	$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$	カソード	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (%)	$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$
IAEA C6 no1	1.0111	$1.4638 \times 10^{-12}$	HOX II no1	1.0007	$1.2782 \times 10^{-12}$
IAEA C6 no2	1.0097	$1.4591 \times 10^{-12}$	HOX II no2	1.0014	$1.2837 \times 10^{-12}$
IAEA C6 no3	1.0105	$1.4569 \times 10^{-12}$	HOX II no3	1.0034	$1.2814 \times 10^{-12}$
IAEA C6 no4	1.0121	$1.4624 \times 10^{-12}$	HOX II no4	1.0015	$1.2788 \times 10^{-12}$
平均値	1.0109	$1.4605 \times 10^{-12}$	平均値	1.0018	$1.2805 \times 10^{-12}$
標準偏差 (%)	0.10%	0.22%	標準偏差 (%)	0.12%	0.20%

表6 標準試料測定

IAEA Code	IAEA 標準値 $^{14}\text{C}$ (pMC)	測定値 $^{14}\text{C}$ (pMC)	$^{14}\text{C}$ Age (year B.P.)
IAEA C1	$0.00 \pm 0.02$	$0.12 \pm 0.01$	54,000
IAEA C2	$41.14 \pm 0.03$	$41.23 \pm 0.10$	
IAEA C3	$129.41 \pm 0.06$	$129.31 \pm 0.28$	
IAEA C4	$0.32 \pm 0.12$	$0.31 \pm 0.01$	
IAEA C5	$23.05 \pm 0.02$	$23.13 \pm 0.08$	
IAEA C6	$150.61 \pm 0.11$	$150.54 \pm 0.19$	
IAEA C7	$49.54 \pm 0.13$	$49.77 \pm 0.11$	
IAEA C8	$15.03 \pm 0.18$	$15.04 \pm 0.12$	
NIST (HOXII)	134.07	$(134.07) \pm 0.20$	
Chemical graphite		$0.04 \pm 0.00$	63,000

#### 4.6 測定可能な AMS<sup>14</sup>C 年代の下限

AMS で測定可能な <sup>14</sup>C 年代の下限は主に前処理ラインと装置全体のバックグラウンドに制約される。その <sup>14</sup>C のバックグラウンドの由来は主にカソード間のクロス汚染と試料調製の際の現代炭素の混入によると考えられる。カソード間のクロス汚染を評価するために、人工的に合成された市販の炭素粉末をプレスし NIST カソードの間に充填して <sup>14</sup>C 濃度を測定した。その結果、<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C 比は 0.04 pMC (63,000 yaer B.P.) であり (表 4)、カソード間のクロス汚染は無視できると考えられた。試料調製の際の現代炭素の汚染について、0.00±0.02 pMC を含有する IAEA C1 (Marble) により検証を行った。調製した炭素粉末は 0.12±0.01 pMC (54,000 yaer B.P.) を示した (表 4)。この値は推奨値 (0.00±0.02) より高く、前処理ラインと装置全体のバックグラウンドと考えられる。したがって、東濃地科学センターにおける年代測定システムでは、最大 54,000 年まで測定可能である。

参考文献

- [1] 中村俊夫、中井信之、放射性炭素年代測法の基礎
- [2] 新実験科学講座・宇宙地球科学、丸善出版