水素還元法によるAMS法炭素-14測定のための グラファイトターゲットの作成法

北川浩之 增澤敏行 松本英二 山口和典* 中村俊夫 †

1 はじめに

加速器質量分析法(以下AMS法と略記) は,超微量の炭素-14濃度の測定法とし て,地球科学,考古学などの分野において 注目されている.AMS法では,数十マイ クログラム程度の炭素の微量試料で,精度 よい炭素-14測定が可能である(Vogel et al.,1984).しかし,扱う試料が微量になる と試料調整の段階での現代の炭素(現代炭 素)の混入の寄与が増大し,測定可能な年 代が限られてしまう.

現在,名古屋大学のタンデトロン加速器 質量分析計を使用して,有機物をそのまま 炭化させる方法では6万年(0.03%現代炭 素の混入)までの年代測定が可能である.し かし,炭酸カルシウムから構成される貝化 石や堆積物中の有機態炭素のように,いっ たん二酸化炭素にし,再度アモルファス(非 晶質)炭素に還元する方法では,試料炭素 の量の減少にともない現代炭素の混入率の 増加がみられ,十数ミリグラムの炭素を含 む試料で,3万年前後(1%以上現代炭素 の混入)の測定しか出来ない.AMS法に よる炭素-14の測定を有効に活用するた めには,この試料調整段階での現代炭素の 混入をできるだけ抑え,微量の試料でも精

*名古屋大学水圈科学研究所

†年代資料研究センター

度よい測定ができるターゲットの作成方法 の確立が必要である.

本報告では、二酸化炭素の状態を経なけ ればならない試料、または1 mg 以下の炭 素を含む微量試料で現代炭素の混入率が低 く(低バックグランド)、精度良い測定が可 能なターゲットの作成方法について述べる. また、調整されたターゲットの化学的・物 理的特徴(現代炭素の混入率、同位体分別 効果、イオンビーム強度・安定度など)に ついても述べる.

2 AMS法のターゲットの作成方法

AMS法により炭素-14測定をするた めには,試料の炭素を固体状炭素にする必 要がある.試料の二酸化炭素から固体状炭 素の作成方法として,1)マグネシウムを 用い二酸化炭素を還元し,アモルファス炭 素を得る(Nakamura *et al.*,1985:吉川他, 1987),2)二酸化炭素を金属リチウムと 反応させ,アセチレンを合成,交流電圧で 分解しアルミニウム電極上にグラファイト を形成する(Gurfinkel,1987),3)鉄を触 媒として,水素で二酸化炭素をグラファイ トに還元する(Vogel *et al.*,1984,1987), の3つの方法に大別できる.1)のマグネ シウムを用いる方法は,湿式処理にともな



図 1: 炭素還元ラインの概略図. (Fig. 1. Schematic sketch of preparation apparatus)

い,現代炭素の混入の可能性が大きく,ま た回収率が低い.また作成される固体状炭 素は、電気伝導性がないアモルファスの炭 素のため, 銀などの金属を混ぜる必要があ る(AMS法のターゲットは, 電気伝導性 が必要である.). これはAMS法の炭素-14測定の際のイオンビームの強度の低下 を伴う. 2)及び3)の方法は、AMS法 の炭素-14測定で最も適していると考え られている電気伝導性をもつグラファイト (結晶質性炭素)が作成される、特に3)の 方法は、ターゲットの作成過程における現 代炭素の混入率が低く, 強いイオンビーム が得られることから,最近, AMS法の炭 素-14測定のためのターゲット作成方法 として注目を浴びている.今回は、3)の 方法により固体状炭素を得た.

<u>3</u>水素還元法によるターゲットの作成 方法

本方法は、Vorgel らが初めて、AMS法 による炭素-14測定のターゲット作成に 適用した、鉄を触媒として二酸化炭素を水 素ガスによりグラファイトに還元する方法 (水素還元法)を改良したものである.この 反応は次式に総括される.

 $650^{\circ}\mathrm{C}$

 $\begin{array}{c} \mathrm{CO}_2 \,+\, 2\mathrm{H}_2 \rightarrow \mathrm{C} \,+\, 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} \\ & \mbox{Fe} \end{array}$

ターゲット作成には図1に示す炭素還元 ラインを用いた.グリースを用いる真空コッ クを用いた真空ラインでは,試料ガスがグ リスに吸着するため,試料調製の誤差ある いは現代炭素の混入を引き起こすと考えら れる(和田・他,1984).特に微量の試料を 扱うときは大きな問題となるため,すべて グリースレスコックを用いた.

触媒は、純度 99.9 %以上、粉末状($325 \times$ ッシュ)の鉄(Aldlich Chemical Company Inc.)を用いた.市販の鉄粉末には粉末化の 際に用いられる有機物が付着している可能 性がある.また表面が酸化されていること が予期される.したがって、反応前に、0.5気圧の純水素中で加熱(450° C)すること で、含有物を除き、また酸化された表面を 再還元した.

反応容器は、外径9 mm, 内径7 mmの バイコール管を用いた. 用いたバイコール 管は片端を封じ, バイコール管に付着してい る炭素物質を除くためにあらかじめ 1000°C で加熱した.

まず,鉄粉を1 mg 程度(鉄粉の量に関 しては後述)を外径6 mm,長さ1 cmの バイコール管から作成したカップに計りと る.これを反応容器のバイコール管にいれ, その口にグリスレスコックを Cajon ジョイ ントを介してJ1でつないだ.これを真空 ラインのJ2につなぎ十分に排気する.次 に約0.5気圧の水素ガスを真空ラインに導 入し,コックを締め真空ラインから取り外 す.この容器の下部を450度で1時間加熱 後,再度真空ラインにつなぎ,水素ガスを 排気する.

二酸化炭素を含む試料ガスは,一旦トラッ プT1に液体窒素(-196°C)で捕集する.捕 集されない不純ガス(窒素など)を真空ポ ンプで排気した後,トラップT1をn-ペ ンタンー液体窒素(-127°C)に替え,二酸 化炭素をトラップT2に移し,デジタルマ ノメーター(M)で測圧する(体積 6.12 ml -STP).その後,二酸化炭素を反応容器の バイコール管下部に移し,圧力をみながら J3から水素ガスを導入する.水素ガス導 入後,ガスバーナー(天然ガス-酸素)を 用いバイコール管内の水素/二酸化炭素



図 2: 微量試料用ターゲットホルダー (Fig. 2. Target holder designed for small samples.)

比が2.1となるように変えた.

この反応容器の下部を電気炉中に入れ 650°C(±5°C)で4から6時間加熱し,試 料の二酸化炭素を水素で還元した.還元を 始めて1時間程度たつと反応容器の上部に 水滴が見られる.

還元後,少量試料を扱うために新しく製作したターゲットホルダー(図2)の直径 1.5mmの穴に,触媒の鉄粉ともに,直接プ レスしターゲットを成形した. AMS法に よる炭素-14測定は,中村・中井(1988) に報告された方法による.

4 作成されたターゲットの特徴

4.1 反応の収率及び同位体分別効果

AMS法による炭素-14測定をより高



図 3: 反応収率と同位体分別効果. (Fig. 3. Isotopic fractionation as a function of reaction yeild.)

精度で行なうためには、ターゲット作成過程 の同位体分別を小さくする必要がある。例 えば、ターゲット作成の前後において、安 定炭素同位体比(δ^{13} C)が10パーミル変 化すると80年の年代誤差を生じる。

この同位体分別効果を見積るために、タ ーゲット作成前の試料ガスの一部、またこの 同じ試量ガスから作成されたターゲットを 再度燃焼し二酸化炭素に変え(北川,1987)、 その安定炭素同位体比をガスイオンソース の質量分析計(Finnigan MAT251)を用 い測定した.この試料作成の前後の安定炭 素同位体比の変化($\Delta \delta^{13}$ C)から同位 体分別効果を求めた.また、再燃焼で得ら れたガスの体積から、反応の収率を求めた. 図3には反応の収率と同位体分別効果の関 係を示した.反応の収率が低下すると大き な同位体分別が起きることが分かる.反応 が70-80%が起きると同位体分別効果 を2-3パーミル程度に抑えることができ、



図 4: 反応前の反応容器内の二酸化炭素 分圧 (pCO_2) と同位体分別効果 ($\Delta\delta^{13}C$)の関係. (Fig. 4. Isotopic fractionation, $\Delta\delta^{13}C = \delta^{13}C$ (target)- $\delta^{13}C$ (initial), for initial pressure(pCO_2). (A) pCO_2 , under 100mmHg (B)100-150mmHg (C)150-200 mmHg (D) over 200 mmHg.)

炭素-14の計測には問題とならない(年 代換算で約20年).同位体分別効果を小 さくする為には、反応収率を上げる必要が ある.

図4には、反応前の反応容器内の二酸化 炭素の分圧(pCO₂)と同位体分別効果の関 係を示した.反応容器内の二酸化炭素の分 圧が高い状態での反応は、同位体分別効果 が小さくなる傾向がある.つまり反応時の 二酸化炭素の分圧が高い状態で還元を行え ば、より完全に反応が進み、同位体分別効 果を小さくすることが可能である.反応時 の二酸化炭素分圧を高くするためには、試



図 5: 触媒の鉄の含有率とイオンビーム強度. (Fig. 5. $^{13}C^{3+}$ beam intensity ratio of prepared graphite to natural graphite as a function of C/Fe weight ratio.)

料の量によって反応容器の体積を変える必要がある.そのためバイコール管を封じ切る長さは,試料の量により変えた.通常の 試料作成では,反応の際の二酸化炭素分圧 を200mmHg以上で行い,同位体分別効果 を小さくし,反応収率を高めた.

<u>4.2</u>作成されたターゲットのイオン ビーム強度

AMS法による炭素-14計測数を大き くする為には,強いイオンビームが得られ る(炭素-14の計測効率の高い)ターゲッ トを作成する必要がある.

作成されたターゲットのイオンビーム強 度と,触媒に用いた鉄と試料の炭素の比(

C/Feの重量比)の関係を図5に示した.イ オンビームの強度はAMS法の炭素-14 測定で最も適していると考えられている天 然グラファイトから得られる¹³ C ³⁺イオン ビームに対する作成されたターゲットの¹³ C ³⁺イオンビームの強度比として示した.図 5に示されるように、C/Fe比の増加にとも ない強いイオンビームが得られる. C/Fe 比 が1 (例えば,鉄1mg,炭素1mg)で作成 されたターゲットのイオンビームは、天然 グラファイトから得られるのイオンビーム とほぼ同程度得られる. これはアモルファス 炭素と銀の混合物から調整されたターゲッ トの3から4倍のイオンビーム強度である. ・通常の測定において(統計誤差1%,年代 に換算して±80年),現代の炭素試料に 関しては 15 分程度で、1万年前の試料で 約1時間以内で測定を終えることが可能で ある.

<u>4.3</u>作成されたターゲットのイオン ビームの安定度

水素還元法で作成したターゲットのイオ ンビームの安定度を見るために長時間測定 を行なった結果にを図6に示す. 試料は、炭 素-14年代測定の国際標準の蓚酸(¹⁴C濃 度の95%が年代換算0年)の1mg炭素か ら作成した.12時間の連続測定で炭素-1 4 は合計20万カウント(統計誤差0.2%, 年代換算±16年)計測された.測定開始 には、700cpm (counts per minute) で12時間後には100cpm まで低下してい る. 通常の測定(統計誤差1%)に要する 時間,約15分では、ほとんどイオンビーム 強度の低下は見られない. また計数効率の 低下に伴う¹⁴C/¹³C 比の変化はなく,イオ ンビームが非常によく安定していることか ら,高精度な炭素-14測定が可能である.



図 6: NBS 蓚酸 (NBS SRM 4990, 1mg 炭素を含む)から作成されたターゲットの長時 間測定の一例. 誤差は 50 秒 15 回の測定の標準偏差 (1 σ)を示す. (Fig. 6. ¹⁴C counting rate and ¹⁴C/¹³C ratio of target prepared from 1 mg carbon of NBS oxalic acid I with time. Vertical bars show standerd diviation (1 σ) of 15 runs. One run takes 50 seconds.)

5 バックグランド試料の測定

試料調製の際の現代炭素の混入率を推定 するために,炭素-14を含まない(バッ クグランド)と考えられる夕張炭田から採 集された石炭からターゲットを作成し,A MS法により,炭素-14を測定を行った.

石炭試料は、現代炭素の汚染を除くため に酸・アルカリによる洗浄、また大気中の二 酸化炭素の吸着を除くために真空中で加熱 処理をした.このような前処理を施した石 炭は、酸化剤(850°Cで加熱することで塵 や有機物を除いた酸化銅)と共にバイコー ル管(1000°C加熱処理を行なった)に真空 封入し, 850°C で燃焼し二酸化炭素に変え (北川, 1987),水素還元法を用いグラファ イトターゲットにした.

図7 に石炭の炭素-1 4 測定の結果を示 す.炭素-1 4 の濃度は,現代炭素(国際標 準の蓚酸,NBS-SRM-4990,濃度の95%) の濃度に対する比(現代炭素混入率)として 示している.現代炭素の混入率は平均0.11 %で,年代換算で5万5千年である.

名古屋大学年代資料研究センターに設置 されているタンデトロン加速器質量分析計 のバックグランド(天然グラファイトを直接 測定)は年代換算で6万5千年である.今 回水素還元法により作成したターゲットは,

search and the same search of



図 7: 夕張炭田の石炭から作成されたターゲットのAMS法による炭素14測定の結果. 破線は等量の現代炭素の混入(0.1,0.01,0.1mg)を示す. 波線は名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計のバックグランド(中村 中井,1988)を示す. (Fig. 7.¹⁴C concentration of targets prapared from Yubari coal. The dash lines show constant contamination of modern carbon (0.001, 0.01 and 0.1mg). The shadow parts show mechanical background of Tandetron AMS ¹⁴C in Nagoya University (Nakamura and Nakai, 1988).)

試料の量の変化(0.2-0.3mg)に対して現 代炭素の混入率の変化の傾向がない.この ことから,試料作成の段階の現代炭素の混 入は,非常に小さく抑えられ,より微量の 試料に関しても現代炭素の混入の低いター ゲットの作成が可能だと考えられる.石炭 の現代炭素の混入源として,1)石炭が現 代炭素を含んでいた,2)還元に用いた水 素ガスに現代炭素が混入してた,3)ター ゲットのハンドリング中に現代炭素が混入 した,などが推定される.

6 まとめ

水素還元法によるターゲット作成の際の

最適条件(炭素量 1mg)について表1に 示す.触媒の鉄の量は、イオンビームの強 度を大きく左右する.少量の試料を扱うた めに新しく制作したターゲットホルダーで は約1 mgの鉄が最低量として必要である. より少量の炭素試料の場合,鉄の希釈によ るビーム強度の低下を伴う. 今後,より微 量の試料を扱うためには、ターゲットホル ダーの改良が必要である.

反応の収率を上げ、同位体効果を小さく するためには、反応容器の体積を小さくし、 反応時の二酸化分圧を上げる必要がある.反 応容器内の二酸化炭素分圧が200mmHg以 上で二酸化炭素を還元しターゲットを作成 すれば、2-3パーミル程度の同位体分別 効果で抑えられ、高精度の炭素-14測定

Sample size	1mgC
Fe powder(catalyst)	325mesh, 1mg
Pre-reduction	0.5atm pure II_2 . 450°C, 1 hour
Reaction vessel	Vycor tube (9mm x 18cm)
Reduction	$H_2/CO_2 = 2.1$ 650°C, 4-6 hours

表 1: ターゲット調整の最適条件. (Table 1. Optimum condition for target preparation)

が可能である.

7 結語

AMS法の炭素-14測定のためのター ゲットの作成法に水素還元法を適用するこ とで1mg以下の炭素を含む試料でも,低 バックグランドの炭素-14測定が可能と なった.またイオンビーム強度の向上,長 時間安定した測定が可能となり,より高精 度の炭素-14測定が可能となった.

謝辞

少量試料用のターゲットホルダーの作成 にあたっては名古屋大学理学部装置開発室, 増田忠志氏と三輪治代美氏に協力いただい た.ここに深く感謝します.

引用文献

- D. M. Gurfinkel (1987) An assessment of laboratory contamination at the isotrace radiocarbon facility. Radiocarbon, 29, 335-346.
- [2] J. S. Vogel, D. E. Nelson and J. R. Southon (1984) Performance of cat-

alytically condensed carbon for use in accelator mass spectrometory. Nuclear Instruments and Methods, 233(B5), 289-293.

- [3] J. S. Vogel, D. E. Nelson and J. R. Southon (1987) ¹⁴C background levels in an accelerator mass spectrometry system. Radiocarbon, 29, 323-333.
- [4] 北川浩之 (1987) 杉材セルロースの炭
 素同位体比 測定法及び杉材年輪1層
 内の変化 . 静岡大学地球科学研報,
 13. 23-30.
- [5] 中村俊夫,中井信之(1988)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,
 29.83-106.
- [6] 吉川英樹,佐藤和宏,吉田邦夫,小林 紘-,三浦太一,今村峰雄,本間義夫, 中原弘道,野崎正(1987)炭素-14加 速器質量分析用試料作製時における現 代炭素の混入.分析化学,36,755-759.
- [7] 和田英樹,伊藤良三,秋山文孝 (1984)
 微量石墨の炭素同位体分析用試料の調整と測定,静岡大学地球科学研報,10.
 133-141.

A preparation method of graphite target by reduction of CO₂ with H₂ for AMS ¹⁴C measurement

Hiroyuki KITAGAWA, Toshiyuki MASUZAWA, Eiji MATSUMOTO and Kazunori YAMAGUCHI

Water Research Institute, Nagoya University, Nagoya 464-01, Japan

Toshio NAKAMURA Dating and Material Research Center, Nagoya University

Carbon-14 has been used extensively as a tracer in environmental science and a dating method for geological and archaeological samples. The recent development in ¹⁴C measurements by accelerator mass spectrometory (AMS) has been reduced amounts of carbon and its application has been expanded largely to many new fields. However, several difficulties have been remained in dealing with small amounts of carbon.

We have improved the H_2 reduction method with iron powder (Vorgel, et al., 1984, 1987) and developed a simple and reliable method of graphite target preparation applicable to samples of sub-milligram carbon. The targets have intense and long-lived ion beams and extremely low ¹⁴C background and have allowed us to achieve:

(1) For samples in the range of 0.2 - 3 mg carbon, ¹⁴C background of targets from coal is $0.11 \,^{\circ}/_{\circ}$ modern on average (equivalent age 55kyr) and do not vary with the amount of carbon.

(2) The isotopic fractionation during the preparation is within 3 $^{\circ}/_{\circ\circ}$.

(3) The beam intensity of produced targets is typically $75^{\circ}/_{\circ}$ of that of natural graphite. The required time to accumulate 10,000 counts of ¹⁴C for a modern sample is 10-15 minutes.

(4) Some samples for duration tests of beam currents yield stable currents that decrease gradually and extreamly stable isotope ratio $({}^{14}C/{}^{13}C)$.

The AMS $^{14}\mathrm{C}$ measurements for milligram to sub-milligram carbon are made possible with high accuracies.

口頭発表

- 1)松島義章(1986)貝類群集からみた内湾の形成過程.シンポジウム"汽水湖の生い立 ち"-浜名湖の起源と地史的変遷に関する総合研究-,東京大学海洋研究所.
- 2)松島義章・三宅加奈子(1987) 完新世における多摩川・鶴見川低地の地形発達央. 日本地質学会第94年学術大会講演要旨, p.152.

学会誌等

- 1)松島義章(編)(1987)川崎市内沖積層の総合研究,川崎市博物館資料収集委員会, pp.145.
- 2)Ota,Y., Matsushima,Y., Umitsu,M., and Kawana,T. (1987) Middle Holocene shoreline map of Japan. 1p.,Japanese Working Group of IGCP Project 200.