

微量グラファイト化ラインの検討  
A new graphitization system for small-mass AMS  $^{14}\text{C}$  analysis

加藤ともみ<sup>1\*</sup>・南 雅代<sup>2</sup>・中村俊夫<sup>2</sup>  
Tomomi Kato<sup>1\*</sup>, Masayo Minami<sup>2</sup>, Toshio Nakamura<sup>2</sup>

<sup>1</sup>名古屋大学理学部地球惑星科学科・<sup>2</sup>名古屋大学年代測定総合研究センター

<sup>1</sup>Department of Earth and Planetary Science, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8602, Japan.

<sup>2</sup>Center for Chronological Research, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8602, Japan.

\*Corresponding author. E-mail: katou.tomomi@e.mbox.nagoya-u.ac.jp

Abstract

A new graphitization system for small-mass sample (<0.5 mgC) has been developed. A new graphitization system equips six compact graphitization reactors with cold fingers. During graphitization, by-product water was trapped to the cold finger maintained at around  $-90^{\circ}\text{C}$ . A fixed amount of  $\sim 1.5$  mg of Fe catalyst and an increased  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  ratio of 2.5 were adopted, because the excess of  $\text{H}_2$  gives a higher initial pressure which speeds up the graphitization reaction ( $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}$ ). The resultant graphite was pressed into a new 1.50 mm-diameter hole of an aluminum cathode to have enough thickness of graphite to get high, long-lasting beam currents during Cs beam spattering.

To examine the new graphitization system, 0.07-0.55 mgC of oxalic acid standard materials HOx-II (distributed by NIST SRM4990C), two  $^{14}\text{C}$  standard samples of IAEA-C5 (cellulose) and IAEA-C8 (oxalic acid), and  $^{14}\text{C}$ -free HOx (Kishida  $^{14}\text{C}$ -free oxalic acid) were measured for  $^{14}\text{C}$ . For 0.20-0.55 mgC, nearly 100% graphite yield was obtained, whereas 70-100% for less than 0.2 mgC. The  $^{12}\text{C}^{3+}$  beam currents obtained tended to decline with sample size. However, the reliable  $^{14}\text{C}$  concentration was obtained by normalization of  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio. When the  $^{12}\text{C}^{3+}$  beam currents are less than 20 nA, the results are suggested unreliable.  $^{14}\text{C}$ -free HOx samples of 0.12-0.55 mgC showed contamination of 0.5-1.8  $\mu\text{g MC}$ . The new graphitization system improved in blanks, although smaller samples are slightly more subject to contamination.

Six international  $^{14}\text{C}$  standard samples of various  $^{14}\text{C}$  concentration, IAEA-C1, -C2, -C4, -C7, and -C8 of 0.3 mgC were measured for  $^{14}\text{C}$  to examine accuracy of  $^{14}\text{C}$  results of small-mass samples using the new graphitization system. The obtained  $^{14}\text{C}$  values were in good agreement with the consensus values, suggesting that the new graphitization system is efficient in accurate  $^{14}\text{C}$  measurements of small-mass samples.

Keywords:  $^{14}\text{C}$ ; AMS; small-mass; graphitization

キーワード: 放射性炭素; 加速器質量分析法; 微量; グラファイト化

1. はじめに

名古屋大学年代測定総合研究センターでは、考古学、地球科学、環境学など様々な研究分野において木片、炭化物、化石骨、貝、地下水、堆積物などの多様な試料の  $^{14}\text{C}$  測定を行っている。通常、

1.5 mg の炭素(以降、mgC と略す)を含む試料を用いて  $^{14}\text{C}$  測定が行われているが、近年では大気やアイスコア中の  $\text{CO}_2$  など、様々な分野でさらに炭素含有量の少ない試料の  $^{14}\text{C}$  測定の需要が高まっている。しかし、通常の方法で 0.5 mgC 以下の試料の測定を行うと、試料量の減少とともにグラフアイト効率が低下し(Hua et al., 2001)、大きく同位体分別を生じてしまう(Hua et al., 2001, 南・中村, 2011)。その主な原因はグラフアイトの生成が完全に行われないうことによる同位体分別の影響であり、また試薬や反応器から混入した炭素の影響を受ける場合もある。従って、微量炭素の  $^{14}\text{C}$  試料調製で最も重要なのが、試料  $\text{CO}_2$  のグラフアイト化効率の増大、ブランク値の低減である。試料  $\text{CO}_2$  のグラフアイト化は、反応系の低容積化、 $\text{H}_2/\text{CO}_2$  比の増大、生成した  $\text{H}_2\text{O}$  の効率的な回収によって促進されると考えられる。すでに世界のいくつかの研究機関では、数  $\mu\text{gC}$  での測定が可能となっている(Hua et al., 2004; Santos et al., 2007 など)。名古屋大学年代測定総合研究センターでも、グラフアイト化効率を上げるために反応系の低容積化、 $\text{H}_2/\text{CO}_2$  比の増大、 $-100^\circ\text{C}$ での  $\text{H}_2\text{O}$  の効率的な回収、を可能にした新たな微量グラフアイト化ラインが構築され、本研究ではこの検討を行った。検討として 0.07-0.55 mgC に調製した HOx-II、IAEA-C5、IAEA-C8、キシダ Dead シュウ酸および 0.3 mgC の IAEA-C1、IAEA-C2、IAEA-C4、IAEA-C7、IAEA-C8 の測定を行った。

## 2. 実験方法

### 2-1. 新しいグラフアイト化ラインについて

0.5 mgC 以下の微量試料の分析のために新しく構築されたグラフアイト化ラインでは、従来と同様に Fe を触媒として、 $\text{H}_2$  によって  $620^\circ\text{C}$  で  $\text{CO}_2$  の還元が行われる。新しいグラフアイト化ライン(図 1-a)は左右それぞれ 6 ヶ所、計 12 ヶ所にグラフアイト化反応器(図 1-b)を取り付けることができる。その中央に二ヶ所の試料導入口と、真空ポンプ(ターボ分子ポンプ)、 $\text{H}_2$  導入口が接続されている。ロータリーポンプからのコンタミネーションを避けるため、直接ターボ分子ポンプがラインに接続されている。反応器の接続部分と試料引き込み口、 $\text{H}_2$  導入口、ターボポンプの接続部分はバルブによって開閉する。十字型のグラフアイト化反応器の上端にはそれぞれ圧力センサ(流体用圧力センサ PSE560, SMC)が接続され、センサに接続された圧力センサコントローラで反応器内部の圧力を常に読み取ることができる。従来は石英管に試料  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2$  を導入した後、石英管を封じ切るため、グラフアイト化の間の圧力を観察することは不可能だったが、新しいグラフアイト化ラインでは圧力変化によって個々のグラフアイト化の経過を観察することが可能である。グラフアイト化では、



Fig. 1-a. New graphitization system  
図 1-a. 微量グラフアイト化ライン



Fig. 1-b. Graphitization reactor  
図 1-b. グラフアイト化反応器

真空圧から試料 CO<sub>2</sub> の圧力(大気圧の 1.5 倍程度)まで測定する必要があるため、圧力センサコントローラのレンジは連成圧に設定している。反応器の一端には約 1.5 mg の Fe 粉触媒(Sigma-Aldrich ~ 400 mesh)が導入されている石英管(外径 6 mm、長さ 5 cm)を接続し、この部分を炉によって加熱する。反応器の下端には冷却用の石英管(外径 6 mm、長さ 5 cm)を取り付け、約-100℃のエタノール/LN<sub>2</sub>混合物を使用し、生成した水を急冷回収することで反応を促進させている。また、従来の直線型の反応器と比較して、生成した水がグラファイトと接触してしまわない。石英管、圧力センサと併せて、反応器の容積は約 4 mL で、従来の反応器(外径 9 mm、長さ 27 cm の石英管)の容積約 12 ml と比較して小型である。試料 CO<sub>2</sub> の還元を使用する H<sub>2</sub> は従来の H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 比 2.1 から 2.5 に増やして反応を促進させている。

従来は Fe/C 比を 2-3 としていたが、この比を微量試料に適用すると最終的に得られるグラファイトが非常に少量になる。さらに、グラファイトを詰めるためのアルミニウムターゲットも従来の 2 mm 径の穴のものを使用すると、グラファイトに厚みがなくなるために、セシウムビームを照射する過程でビームが得られなくなる。そこで、本研究では Fe 量は試料量にかかわらず一定の 1.5 mg とし、微量炭素試料用のターゲットとして 1.5 mm 径の穴のアルミニウムターゲットを使用している。それに伴って、プレスの際の圧力も 2.5 kN から 1.4 kN 程度に変更した。

## 2-2. 微量グラファイト化ライン用の炉

微量グラファイト化ラインに接続する 6 つの反応器を同時に加熱するために、炉(本体 7.5 cm×35 cm×10 cm、脚 18 cm)を作成した。炉の上下、左右の面は幅 2.5 cm のアルミニウムの角材を用い、前後の面は厚さ 5 mm のアルミニウム板を用いて箱を作成した。グラファイト化ラインに接続した反応器の石英管がちょうどはまるように、前面に直径 8 mm の穴を 5 cm 間隔で 6 つ開けた。背面も配線と、熱電対の取り付けのための穴を 6 つ開けた。内径 1 cm、10 cm の陶器の筒の外側全体に一定の間隔で導線(直径 0.50 mm、5.58 Ω/m)を巻き、箱に開けた 6 つの穴に合わせて固定、その周りを覆うように断熱材を箱の中に詰めた。それぞれを直列に配列し、120 V に設定したスライダ、電子温度調節器と接続した。電子温度調節器には熱電対を接続し、6 つの炉のうち、2 番目の炉(向かって左から 2 番目のグラファイト化反応器に対応する炉)の背面から熱電対を入れることで炉の温度を測定、調節する。

炉の温度は背面から入れた熱電対によって測定、調節を行っているが、実際に反応器を入れる前面の温度とはややずれが生じる。反応器は先端からおよそ 3 cm 炉内に入れるため、この時の温度を別の熱電対で実際に測定した。

## 2-3. 試料

本研究で使用した試料は以下のとおりである。

- HOx-II (シュウ酸、NIST SRM4990C、134.05 pMC)
- IAEA-C1 (大理石、0.00±0.02 pMC)
- IAEA-C2 (トラバーチン、41.14±0.03 pMC)
- IAEA-C4 (木材、0.20-0.44 pMC)
- IAEA-C5 (木材、23.05±0.02 pMC)
- IAEA-C7 (シュウ酸、49.53±0.12 pMC)
- IAEA-C8 (シュウ酸、15.03±0.17 pMC)
- <sup>14</sup>C-free HOx (シュウ酸、キシダ化学)

## 2-4. 試料調製

新しいグラファイト化ラインの検討を行うために、HOx-II、IAEA-C5、IAEA-C8、<sup>14</sup>C-free HOxの分析を行った。炭素量の異なる試料をグラファイト化したときの<sup>14</sup>C測定結果やブランク値の比較を目的としているため、約3 mgCの試料を燃焼、精製したのちに0.07-0.55 mgCに分割したものをグラファイト化している。試料CO<sub>2</sub>は0.075-0.081 mgC、0.11-0.12 mgC、0.15-0.17 mgC、0.20-0.25 mgC、0.35-0.37 mgC、0.50-0.55 mgCに分割した。分析を行った試料の炭素量、鉄粉量を表1に示す。

Table 1 <sup>14</sup>C results of standard samples表1. 炭素量を変化させた時の<sup>14</sup>C測定結果

Sample	C (mg)	Fe (mg)	<sup>14</sup> C conc. (pMC)	error (1σ)	Lab. Code (NUTA2-)	<sup>12</sup> C <sup>3+</sup> (nA)		
						Run 1	Run 2	Run 3
<b>HOx-II</b>								
a) HOx-II-7-1	0.516	1.47	134.71	0.47	17614	162	141	168
HOx-II-7-3	0.351	1.55	135.61	0.61	17608	93	61	40
HOx-II-7-5	0.239	1.47	136.19	0.73	17609	54	59	20
HOx-II-7-7	0.162	1.70	132.16	0.67	17610	45	43	39
HOx-II-7-9	0.110	1.56	132.77	0.84	17611	26	31	17
HOx-II-7-11	0.075	1.44	133.25	0.82	17612	53	25	16
b) HOx-II-7-2	0.547	1.30	134.65	0.54	17936	193	190	—
HOx-II-7-4	0.372	1.58	134.56	0.55	17934	142	168	—
HOx-II-7-6	0.253	1.12	133.48	0.57	17937	147	82	—
HOx-II-7-8	0.172	1.39	133.96	0.62	17938	110	48	—
HOx-II-7-10	0.117	1.45	131.99	0.73	17939	55	24	—
HOx-II-7-12	0.080	1.44	128.29	0.84	17940	39	14	—
c) HOx-II-8-1	0.517	1.59	134.20	0.54	17943	166	178	—
HOx-II-8-3	0.352	1.25	132.78	0.56	17941	134	122	—
HOx-II-8-5	0.239	1.51	133.94	0.60	17942	111	85	—
HOx-II-8-8	0.172	1.50	134.99	0.63	17944	94	53	—
HOx-II-8-9	0.111	1.23	126.80	0.93	17945	26	9	—
HOx-II-8-11	0.075	1.33	129.93	0.86	17946	27	15	—
e) STD100514-1-6	0.231	1.30	134.35	0.77	17636	118	29	—
STD6-4	0.260	1.57	132.27	0.60	17637	106	91	—
STD100514-1-3	0.375	1.57	133.10	0.52	1763	182	163	—
STD6-1	0.380	1.71	131.12	0.54	17640	180	113	—
STD100514-8-1	0.500	2.10	133.00	0.50	17641	202	209	—
<b>IAEA-C5</b>								
d) IAEA-C5-1	0.492	1.42	22.83	0.15	17621	128	117	177
IAEA-C5-3	0.355	1.59	22.79	0.15	17623	146	109	138
IAEA-C5-5	0.241	1.62	23.00	0.18	17624	140	131	—
IAEA-C5-7	0.164	1.56	22.49	0.21	17625	99	95	—
IAEA-C5-9	0.112	1.30	22.53	0.24	17626	73	59	—
IAEA-C5-11	0.076	1.56	22.77	0.28	17627	57	47	—
<b>IAEA-C8</b>								
e) IAEA-C8-1	0.464	1.20	14.98	0.13	17615	116	89	113
IAEA-C8-3	0.315	1.33	14.86	0.14	17616	112	84	69
IAEA-C8-5	0.215	1.55	14.93	0.15	17617	73	80	80
IAEA-C8-7	0.146	1.36	14.56	0.16	17618	91	60	62
IAEA-C8-9	0.099	1.40	15.06	0.26	17619	31	30	19
IAEA-C8-11	0.068	1.25	14.89	0.17	17620	70	55	51
h) C8-3-1	0.480	1.59	14.97	0.12	17644	188	192	—
C8-3-5	0.210	1.48	14.73	0.18	17646	88	69	—
<b><sup>14</sup>C-free HOx</b>								
f) Dead-1	0.554	1.19	0.46	0.02	17635	180	191	—
Dead-3	0.377	1.65	0.60	0.02	17628	149	157	—
Dead-5	0.256	1.58	0.57	0.03	17629	114	112	—
Dead-7	0.174	1.43	0.55	0.03	17632	109	87	—
Dead-11	0.081	1.01	2.68	0.40	17634	74	47	—

また、微量炭素試料の測定の検量線を作成するため、0.3mgC の IAEA-C1,-C2,-C4,-C7,-C8 と HOx-II、<sup>14</sup>C-free HOx の測定を行った。IAEA-C1, -C2 は、濃リン酸 1 ml とともに二又管のそれぞれの枝に導入し、二又管の内部を半日真空にした後、一晚反応させる。IAEA-C4, -C7, -C8 は約 100 mg の CuO、銀線とともに 0.3mgC の試料量を石英管に封じ切り、CO<sub>2</sub>化した。この時、燃焼の際の反応器の容積を小さくするために、石英管は約 16 cm に封じ切った。真空ラインで CO<sub>2</sub> の精製を行った。HOx-II は 6 試料、<sup>14</sup>C-free HOx は 2 試料を調製し、それぞれにグラファイト化を行った。分析を行った試料の炭素量、鉄粉量を表 2 に示す。

Table 2 <sup>14</sup>C results of standard samples of 0.3 mgC表 2. 0.3mgC の試料の <sup>14</sup>C 測定結果

Sample	C (mg)	Fe (mg)	<sup>14</sup> C conc. (pMC)	error (1 $\sigma$ )	Lab. Code (NUTA2-)	<sup>12</sup> C <sup>3+</sup> (nA)		
						Run 1	Run 2	Run 3
IAEA-C1-1	0.281	1.51	0.10	0.02	18047	89	101	80
IAEA-C1-2	0.295	1.59	0.12	0.04	18048	45	51	24
IAEA-C2-1	0.349	1.46	41.08	0.25	18049	117	113	87
IAEA-C2-2	0.350	1.56	41.01	0.28	18050	95	92	44
IAEA-C4-1	0.306	1.50	0.20	0.03	18051	73	92	77
IAEA-C7-1	0.322	1.58	49.76	0.29	18055	100	105	74
IAEA-C7-2	0.348	1.60	50.40	0.35	18056	80	87	33
IAEA-C8-1	0.298	1.54	15.45	0.15	18057	105	105	71
IAEA-C8-2	0.333	1.57	15.60	0.18	18058	96	82	36

## 2-5. グラファイト化

新しいグラファイト化ラインに反応器、試料 CO<sub>2</sub> が封入されたパイレックス管をセットし、すべてのバルブを開き、約 1 時間、ライン全体を十分に真空に引いた後、約 530 mbar の H<sub>2</sub> を導入し、Fe 粉触媒を 420°C で 1 時間再還元した。試料 CO<sub>2</sub> を反応器に導入し、圧力を測定する。その後試料 CO<sub>2</sub> を LN<sub>2</sub> で冷却して反応器内部の圧力を真空状態に戻し、H<sub>2</sub> を H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 体積比 2.5 で導入して反応器のバルブを閉じる。620°C で約 3 時間加熱して還元する (CO<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>→C+2H<sub>2</sub>O)。反応器の下端に約 -100°C のエタノール/LN<sub>2</sub> 混合物をセットし、副生成物の H<sub>2</sub>O を急冷、回収する。表 1 の試料 a)、c)、f) はグラファイト化の経過を観察するために、反応器内の圧力を 5 分おきに記録した。また、本研究では従来のグラファイト化よりも H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 比を大きくしているが、過剰に H<sub>2</sub> を用いて長時間グラファイト化を行うと、生成したグラファイトが H<sub>2</sub> と反応してメタンなどを生成して反応器内部の圧力が再び上昇してしまう可能性がある。そこで、長時間反応させた場合の反応器内の様子を観察するために b) は 5 分おきに 6 時間圧力を記録した。

Fe 表面に生成したグラファイトは回収し、1.5 mm 径の穴のアルミニウムターゲットに詰め、名古屋大学のタンデム AMS (HVEE model 4130-AMS) によって <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C を測定した。測定は 2 または 3 回行われた。

## 3. 結果

### 3-1. グラファイト化の経過

試料 a)、b) のグラファイト化の経過を図 2 に示した。いずれの試料も約 3 時間で圧力の低下が止まり、グラファイト化反応が完了した。途中、圧力が上昇している個所があるが、これはエタノール/LN<sub>2</sub> 混合物の温度調整を行うために取り外した際のもので、その後十分に圧力が低下しているので問題ない。また、長時間グラファイト化を行っても、反応器内部の圧力が上昇するといったことは見られなかった。

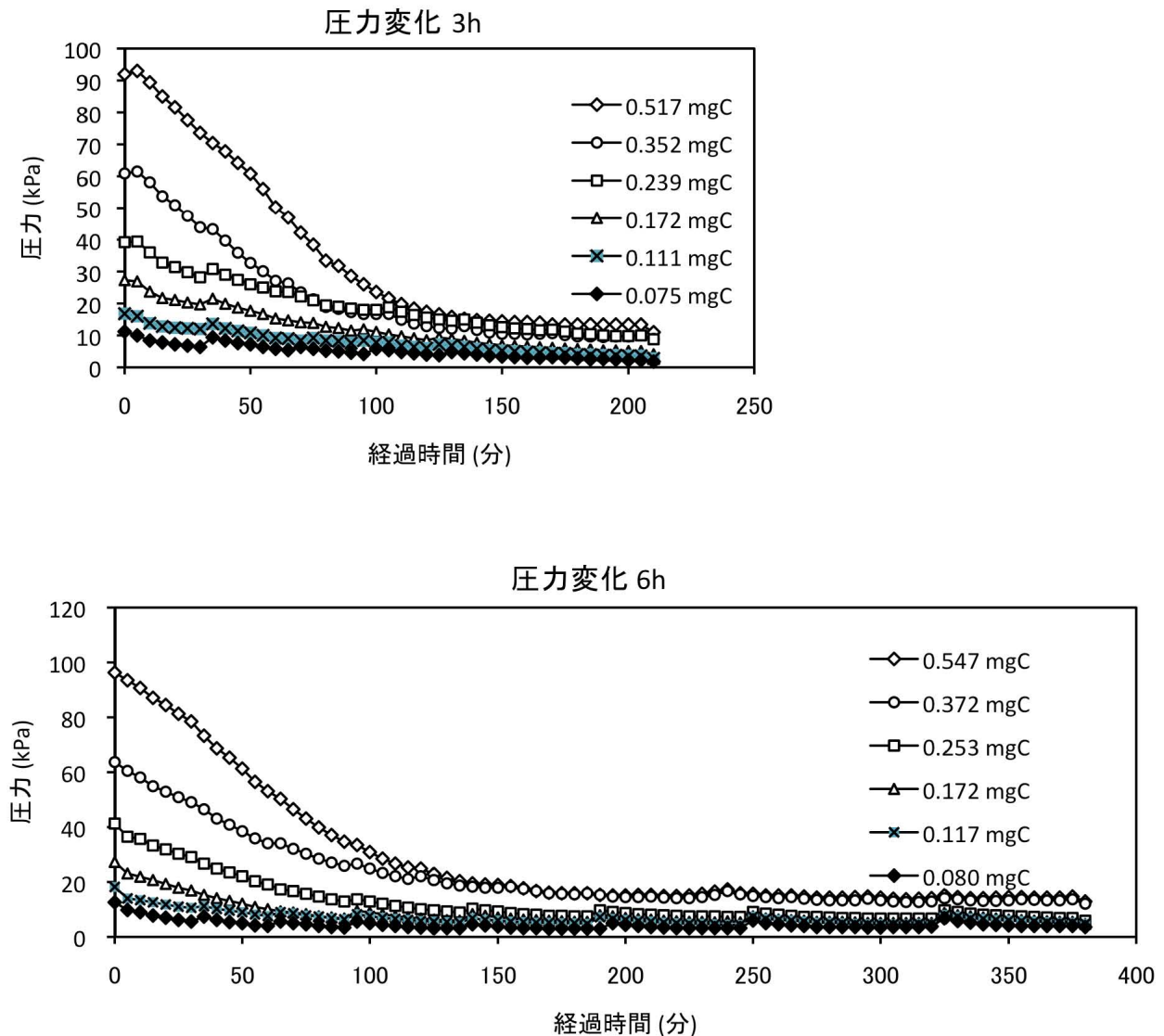


Fig. 2. Graphitization reaction rates for various sample masses using new graphitization protocol  
 図2. グラファイト化反応器内の圧力変化

### 3-2. グラファイト化効率

グラファイト化の経過を反応器内部の圧力によって観察したため、Hua et al.(2001)と同様に、以下の式によってグラファイト化効率を算出した。

$$\text{効率(\%)} = \frac{\text{グラファイト化前の圧力} - \text{グラファイト化後の圧力}}{3 \times \text{CO}_2 \text{の圧力}} \times 100$$

ここで、グラファイト化前の圧力(未反応の  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2$  による圧力)からグラファイト後の圧力(反応せずに残った  $\text{CO}_2$  と余剰の  $\text{H}_2$  による圧力)を引くことでグラファイトに還元された  $\text{CO}_2$  の正味の圧力を求め、試料  $\text{CO}_2$  がすべて反応したと仮定した場合の圧力(試料  $\text{CO}_2$  の圧力と、 $\text{H}_2$  の圧力(試料  $\text{CO}_2$  の二倍))に対する割合を求めている。図3に、試料量の違いによるグラファイト化効率を標準試料の種類ごとにプロットした。0.2~0.5 mgC の範囲では、ほぼ100%の安定したグラファイト化効率を得られた。0.2 mgC 以下になると、効率が下がる傾向がみられ、0.07 mgC では、70~100% のばらつきを示した。

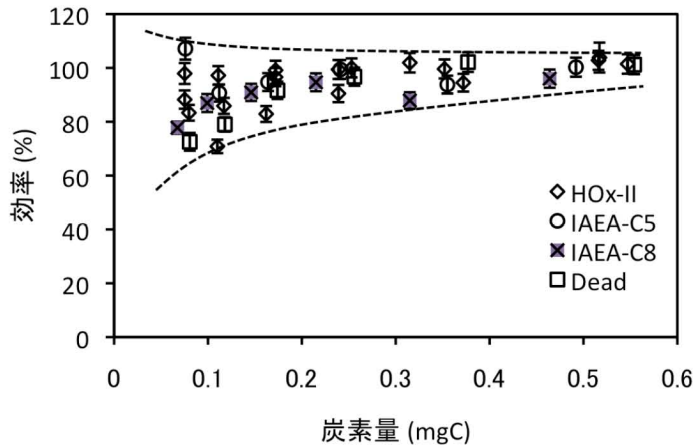


Fig. 3. Graphitization yields *versus* sample masses  
 図3. 炭素量に対するグラファイト効率

3-3. <sup>14</sup>C 測定結果

<sup>14</sup>C 測定結果を表 1、表 2 に示した。試料量の違いによる <sup>12</sup>C<sup>3+</sup>ビーム強度を、測定回数ごとにプロットした(図 4)。いずれも試料量が減少するにつれてビーム強度は低下している。特に、0.2mgC 以下では大きく低下する。Run 1 が最もビーム強度が高いものが多く、測定が進むにつれてビーム強度が低下する傾向にある。通常の測定(約 1.5mgC、鉄触媒 3mg)で得られる 150~230nA 程度のビーム強度に対して、最も低い 9 nA (HOx-II-8-9, 0.111 mgC, Run 3)から最も高い 191 nA (Dead-1, 0.554mgC, Run 2)まで、全体に低い値となった。

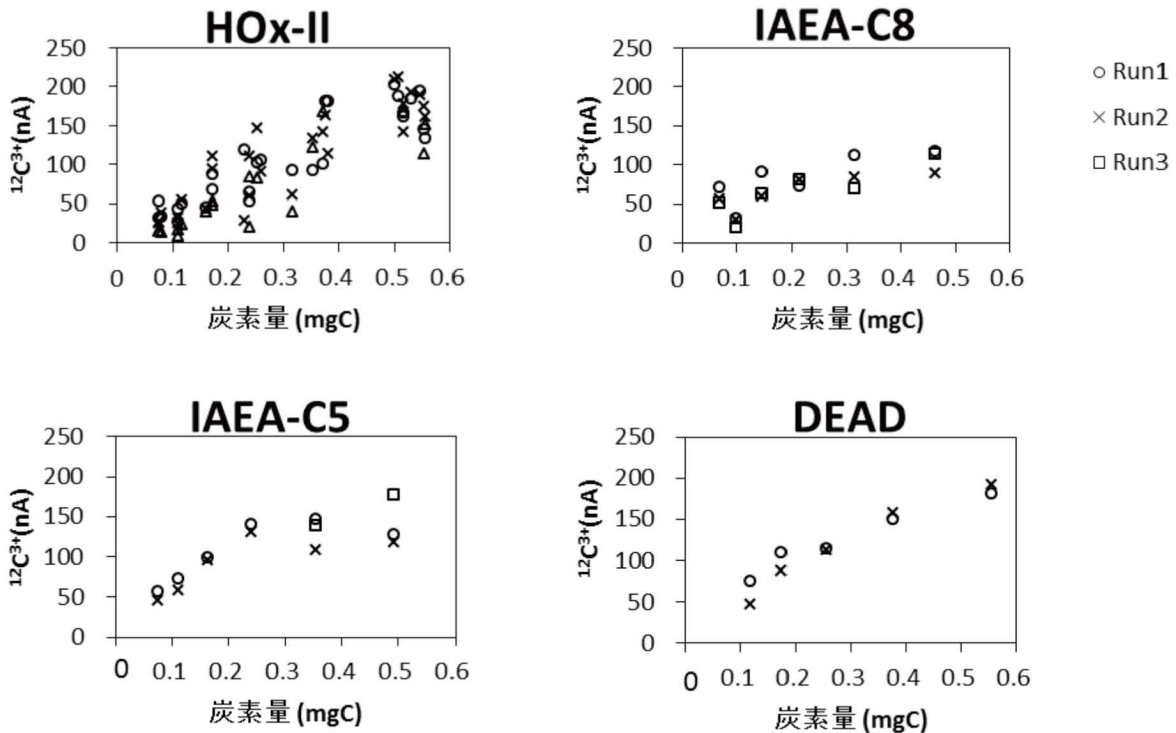


Fig. 4. <sup>12</sup>C<sup>3+</sup> beam currents *versus* graphite sample mass  
 図4. 炭素量に対するビーム強度

また、炭素量が小さくなるにつれてビーム強度も低くなり、特に 0.2 mgC 以下では強度の低下が大きくなる。本研究において Fe 粉触媒量が実際には 1.0-1.5 mg であり、Fe/C 比は 1.8-19.5 であった。同じ炭素量の試料であっても、Fe/C 比が高くなるものほど  $^{12}\text{C}^{3+}$  ビーム強度は低くなる傾向が見られた。Fe/C=1.8-4.2 であった 0.5 mgC の試料では、Fe/C=2.5 において最も高いビームが得られている。Fe 触媒はグラファイトの電気伝導性を得るためにも重要であるが、過剰になるとビームが得られなくなる。その他の炭素量の試料においても同様に Fe/C=2.5 程度とするのが良いと考えられるが、最終的に得られるグラファイトが非常に少量となり、ターゲットに詰めた際の厚みが不足してビームが得られなくなる可能性がある。

HOx-II(1.5 mgC)で規格化し、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  による補正を行った  $^{14}\text{C}$  濃度はいずれの試料も推奨値に近い値が得られた(図 5, 6)。しかしながら、Run 3 におけるビーム強度が 20 nA を下回るもの(図 5、●で示したプロット。○プロットは、Run 3 におけるビーム強度が 20 nA 以上のもの)は推奨値からの逸脱が大きく、信頼性が低いものと考えられる。それぞれの試料で試料量にかかわらず偏差を求めると、HOx-II(1.5 mgC)で 0.2%、HOx-II(0.0752-0.52 mgC)で 1.2%、IAEA-C8(0.0675-0.464 mgC)で 1.1%、IAEA-C5(0.0759-0.492 mgC)で 0.8%となる。1.5 mgC の HOx-II に比べて 5~6 倍の偏差を持つ。条件は異なるが、Hua et al. (2001)では 0.1 mgC の試料に~2%の偏差を得ており、0.07-0.55 mgC の試料量では低い値であると考えられる。

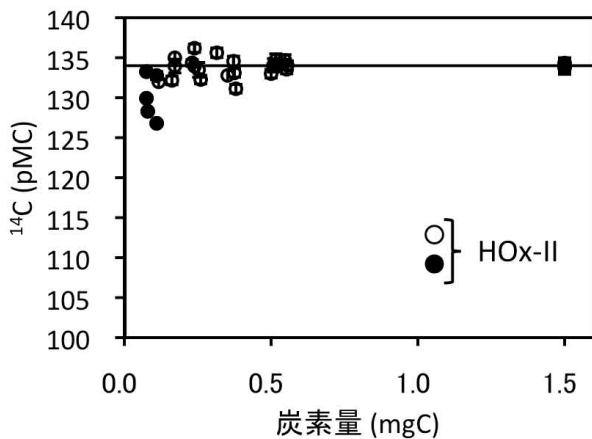


Fig. 5.  $^{14}\text{C}$  concentrations of HOx-II versus graphite sample mass  
図 5. HOx-II の  $^{14}\text{C}$  濃度

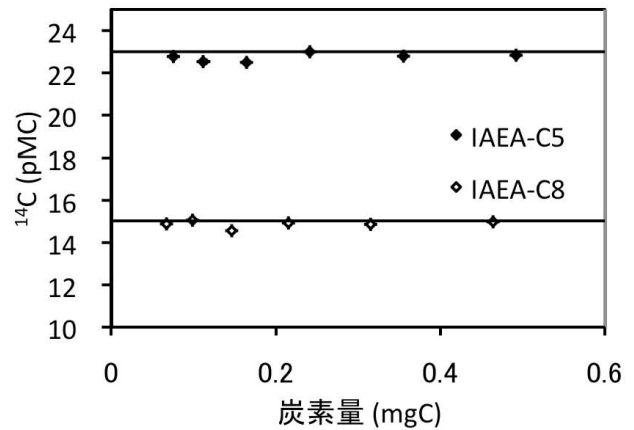


Fig. 6.  $^{14}\text{C}$  concentrations of IAEA-C5 and -C8 versus graphite sample mass  
図 6. IAEA-C5, -C8 の  $^{14}\text{C}$  濃度

0.3 mgC の IAEA-C1, -C2, -C4, -C7, -C8 の測定結果を図 7 に示した。これらの  $^{14}\text{C}$  濃度は HOx-II (0.3mgC)で規格化し、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  による補正を行った。いずれの標準試料も推奨値に近い値が得られ、 $R^2=0.9998$  の高い相関関係を持つため、新しいグラファイト化システムを用いて精度・確度の高い微量試料の測定を行うことが可能であると考えられる。

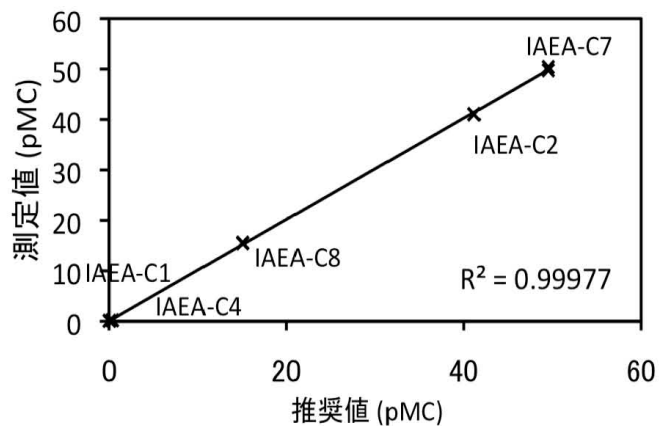


Fig. 7.  $^{14}\text{C}$  concentrations of IAEA-C1, -C2, -C4, -C7, and -C8  
図 7. IAEA-C1, -C2, -C4, -C7, -C8 の  $^{14}\text{C}$  測定結果



### 3-4. ブランク値

バックグラウンド試料として用いた  $^{14}\text{C}$ -free HOx-II の  $^{14}\text{C}$  濃度を図 8 に示した。グラファイト化において  $0.5\text{-}1.8 \mu\text{g MC}$  のコンタミネーションを受けている。これは Hua et al. (2001) と同程度の値である。

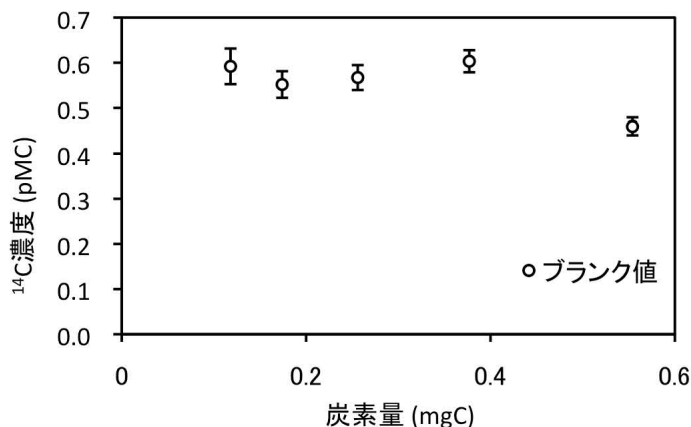


Fig. 8.  $^{14}\text{C}$  concentrations of  $^{14}\text{C}$ -free HOx versus graphite sample mass

図 8. 炭素量に対するブランク値

## 4. 考察

新しいグラファイト化ラインを用いて、 $0.1\text{mgC}$  の微量の試料においてもグラファイト化が可能であった。炉の温度は両端がやや低くなるため、最も温度の低かった 2 番の炉に調節用の熱電対を接続し、目的とする温度よりも  $10$  度高く設定した。 $430^\circ\text{C}$  に設定した場合、実際には  $420\text{-}450^\circ\text{C}$  になり、 $630^\circ\text{C}$  に設定した場合、実際には  $620\text{-}650^\circ\text{C}$  になる。グラファイト化効率や  $^{14}\text{C}$  濃度の測定結果から、炉の温度のばらつきは結果に影響しないと考えられる。

Hua et al. (2001) の結果でグラファイト化効率が質量の減少に伴って低下したのと同様に、本研究においても  $0.2 \text{mgC}$  以下の試料でグラファイト化効率の減少する傾向がみられた。 $^{12}\text{C}^{3+}$  ビーム強度、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比も同様に試料量の減少に応じて減少する傾向がみられた。しかし、 $^{14}\text{C}$  濃度は  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  値を用いて適切な補正を行うことで、 $0.07\text{-}0.2 \text{mgC}$  の試料でも信頼性のある  $^{14}\text{C}$  測定を行うことができた。標準試料として用いる HOx-II や  $^{14}\text{C}$ -free HOx-II は  $0.2 \text{mgC}$  以上で通常の  $1.5 \text{mgC}$  測定と測定結果がほぼ同じであった。したがって、 $0.2 \text{mgC}$  以上の試料においては通常の  $1.5 \text{mgC}$  標準試料を用いても得られる  $^{14}\text{C}$  結果に問題がないことが示唆された。一方、 $0.2 \text{mgC}$  以下では試料炭素量と同じ炭素量の標準試料を用いて測定を行う必要がある。また、3 回目の測定においてビーム強度が  $20 \text{nA}$  を下回るものは推奨値からの逸脱が大きく、測定結果の信頼性が低いことが分かった。

$^{14}\text{C}$ -free HOx  $0.12\text{-}0.55 \text{mgC}$  では  $0.5\text{-}1.8 \mu\text{g MC}$  のコンタミネーションを受けたと考えられ、その主な原因は Fe 触媒、反応器、還元に使った水素などが挙げられる。試料量の少ないものがわずかにその影響を受けやすいが、この新しいグラファイト化ラインでは十分ブランク値を低減できている。今後、さらに微量で精度の良い  $^{14}\text{C}$  測定を行うために、水の回収方法や Fe 触媒の種類、Fe/C 比などを変更し、改良を行いたい。

## 謝辞

本研究に際し、炉の作成などにご尽力いただいた名古屋大学大学院環境学研究科の北川浩之教授に感謝の意を表します。

## 参考文献

- Hua, Q., Jacobsen, G.E., Zoppi, U., Lawson, E.M., Williams, A.A., Smith, A.M., McGann, M.J. (2001) Progress in Radiocarbon Target Preparation at the ANTARES AMS center. RADIOCARBON, Vol. 43, Nr 2A, 275-282.
- Hua, Q., Zoppi, U., Williams, A.A., Smith, A.M. (2004) Small-mass AMS radiocarbon analysis at ANTARES. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 223-224, 284-292.
- Matthew, S.K., Xu, X., Trumbore, S.E. (2009) Small-mass graphite preparation by sealed tube zinc reduction method for AMS  $^{14}\text{C}$  measurements. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 268, 927-930.
- Minami, M., Nakamura, T. (2010) A first step toward small-mass AMS radiocarbon analysis. Summaries of Researches Using AMS at Nagoya University, XXI, 166-169.
- Santos, G.M., Southon, J.R., Druffel-Rodriguez, K.C., Griffin, S., Mazon, M. (2004) Magnesium perchlorate as an alternative water trap in AMS graphite sample preparation: a report on sample preparation at KCCAMS at the University of California, Irvine. RADIOCARBON, Vol. 46, Nr 1, 165-173.
- Santos, G.M., Southon, J.R., Griffin, S., Beaupre, S.R., Druffel, E.R.M. (2007) Ultra small-mass AMS  $^{14}\text{C}$  sample preparation and analyses at KCCAMS/UCI Facility. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 259, 293-302.
- Smith, A.M., Hua, Q., Williams, A., Levchenko, V., Yang, B. (2009) Developments in micro-sample  $^{14}\text{C}$  AMS at the ANTARES AMS facility. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 268 (2010) 919-923.
- Xu, X., Trumbore, S.E., Zheng, S., Southon, J.R., McDuffee, K.E., Luttgen, M., Liu, J.C. (2007) Modifying a sealed tube zinc reduction method for preparation of AMS graphite targets: Reducing background and attaining high precision. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 259, 320-329.

## 日本語要旨

0.5 mg 以下の炭素を含む試料の測定を目的とした新たなグラファイト化ラインが構築された。この新しいグラファイト化システムでは、グラファイト化反応器を従来よりも低容積にし、副生成物の水を $-90^{\circ}\text{C}$ で冷却除去、さらに $\text{H}_2/\text{CO}_2$ 比を大きくすることにより反応( $\text{CO}_2+2\text{H}_2\rightarrow 2\text{H}_2\text{O}+\text{C}$ )を促進させ、グラファイト化効率や反応速度の増大、汚染炭素の低減を図っている。触媒として用いたFe量は約1.5 mgとし、またターゲットも従来の2.0 mm径の穴のものから1.5 mm径の穴のものに変えることで、グラファイトの厚みを十分にし、Csビームによるスパッタリングでグラファイトが無くなってしまわないようにした。また、新しいグラファイト化ラインの構築に伴って、専用の炉を作成した。

本研究ではこの新しいグラファイト化ラインの検討のために、HOx-II、2種類の $^{14}\text{C}$ 世界標準試料(IAEA-C5、IAEA-C8)および $^{14}\text{C}$ -free HOx(0.07-0.55 mgC)の測定を行った。 $^{12}\text{C}^{3+}$ ビーム強度は炭素量が減少するにつれて弱くなり、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比も減少する傾向がみられた。しかし、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比による同位体分別の補正を行うことで、正しい $^{14}\text{C}$ 濃度を得ることが可能であった。従来と比較した新しいグラファイト化ラインと作成した炉についての詳細と、標準試料を用いたグラファイト化ラインの信頼性の検討について詳しく説明する。