近年の ^{14}C AMS 進歩の概要
Outline of recent advances in ^{14}C AMS

南 雅代 [1*]
Masayo Minami[1*]

[1] 名古屋大学年代測定総合研究センター
[1] Center for Chronological Research, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8602, Japan.

Correspondence author. E-mail: minami@nendai.nagoya-u.ac.jp

Abstract

AMS (accelerator mass spectrometry) is an efficient and accurate way to measure the ^{14}C content of a sample. In the last ten years, smaller, more user-friendly and less expensive accelerators have been developed in the field of AMS, as traditional accelerators are huge and need a lot of manpower and money to operate. Now, the more compact AMS system operating with terminal voltages of ≤0.50 MV, e.g. compact-AMS (CAMS) with 0.5 MV, single-stage AMS (SSAMS) with 0.25 MV, and Mini Carbon Dating System (MICADAS) with 0.20 MV, allows high ^{14}C yield and a low background, and ^{14}C-AMS direct measurements of CO_2 gas are coming true for ultra-small samples (several to 100 μgC) without contamination. Furthermore, automated combustion and graphitization have reduced the work for sample preparation. This paper describes the outline of recent advances in ^{14}C AMS.

Keywords: ^{14}C AMS; compact AMS; gas ion source; automated sample preparation

1. はじめに

現在、世界中で AMS 装置導入ブームとも言うべき状況になっている。日本においても然りである。これは、ひとえに、AMS 装置の小型化が実現したことに起因すると考えられる。本稿においては、AMS 装置の小型化の流れを簡単にまとめ、^{14}C AMS 進歩の概要を述べたい。なお、AMS 装置の発展の歴史と世界での設置状況については、中村(2013)を参考にした。

2. AMS 装置の小型化

AMS 装置の小型化の歴史の概略を簡単に図 1 に示す。

1977 年に、カナダ Mc Master 大学および米国 Rochester 大学においてはじめて ^{14}C AMS 測定が行なわれてから、原子物理学実験用のタンデム加速器(加速電圧 6–10 MV)を改造した AMS 装置によって ^{14}C 測定が行なわれるようになった(Nelson *et al.*, 1997; Bennett *et al.*, 1977)。その後、1980 年に入り、AMS 専用の小型タンデム加速器(加速電圧 2–3 MV)の開発が進み、1980 年に米国 Arizona 大学、1981 年に名古屋大学(第1号機)、1982 年にカナダ Toronto 大学、イギリス Oxford 大学に第1世代の AMS 装置が導入され、^{14}C AMS 測定が広がってきた。その後、1990 年に入るとオランダの High Voltage Engineering Europe (HVEE)社により ^{14}C 測定専用の Recombinator(同時入射系)を備えた第 2 世代の高性能改良型タンデトロン 3 MV AMS が開発され、1992 年にオランダ Groningen 大学、1994 年にドイツ Kiel 大学、1996 年に名古屋大学(第 2 号機)、1998 年に韓国 Soul 大学、2001 年にイギリス Oxford 大学などに導入された。一方、Recombinator システムと共に Bouncer システム(逐次入射系)も備えた 3 MV AMS 装置が 1997 年に原研

むつ事業所に、Bouncer システムに高エネルギービームラインも備えた AMS 装置が 2000 年にイタリア Salento (Lecce)大学、2004 年にイタリア Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN)に導入されている (Klein *et al.*, 2004) 。現在は Recombinator システムは Bouncer システムに取って代わられ、シングルビームラインで ^{14}C、^{10}Be、^{26}Al、^{129}I の他、^{41}Ca、^{236}U、actinides、^{137}Cs など多核種の測定が可能になり、2004 年に中国 Xi'an、2012 年にカナダ Ottawa 大学に 3 MV AMS 装置が導入されている。さらに、加速電圧 1 MV の開発が進み(Klein *et al.*, 2006)、3 MV と同精度の測定が可能になりつつある。Bouncer システムの1 MV AMS は、2005 年にスペイン Sevilla 大学、2007 年に大韓民国地質鉱物資源調査研究所(KIGAM)、2010 年代に入ると、オランダ The Netherlands Organization (TNO) Zeist、ノルウェーNorwegian University of Science and Technology、ウクライナ National Academy of Sciences of Ukraine、ルーマニア National Institute of Physics and Nuclear Engineering、スペイン Vigo 大学、国立台湾大学、メキシコ大学に続々と 9 台導入された。2013 年にデンマークに導入された 1 MV 装置は、固体グラファイト、CO_2ガス、両者のイオン化が可能な 2 つのイオン源を持ち、高分解能・高アクセプタンスの 120° マグネット、Ar・He のデュアルガス stripper システム、さらに最大の特徴は、高エネルギー側の Spherical Electrostatic Analyzer (ESA)での散乱イオンを除去するため、検出器との間に 30° マグネットを有したタンデトロン AMS である(Klein *et al.*, 2014)。従来の 1 MV に比べ、Background が低く、高精度な測定が実現されている。

一方、HVEE 社とともに AMS を開発してきた米国の National Electrostatic Corporation (NEC)社は 1990 年前半までは多目的利用の加速電圧の高い(≧5 MV)AMS を主としており、日本においても 1975 年に筑波大学(12 MV; 2011 年の東日本大震災でシャットダウンのため、2014 年に 6 MV 装置に更新)、1994 年に東京大学(5 MV)、1996 年に国立環境研究所(5 MV)と原研東濃地科学センター(5 MV)に設置されている。ところが、1990 年後半になると小型化に目を向け、スイスの ETH (Eidgenössische Technische Hochschule Zürich)/PSI や英国 Oxford 大学と積極的に共同研究を推進し、2000 年に入って加速電圧 0.5 MV の Compact AMS システム(CAMS)を実現した。この CAMS 装置は、小型で安価であるにもかかわらず、従来の 2–6 MV AMS 装置と同等のパフォーマンス(Background: $^{14}C/^{12}C = 1–6 \times 10^{-15}$、Precision: 0.3–0.5%、Transmission: 40–50%)が実現されていたため(Synal *et al.*, 2000)、AMS 利用者の注目を集め、世界中に爆発的に普及した。現在は、さらに改良が進められ、性能が良くなっている(表 1)。

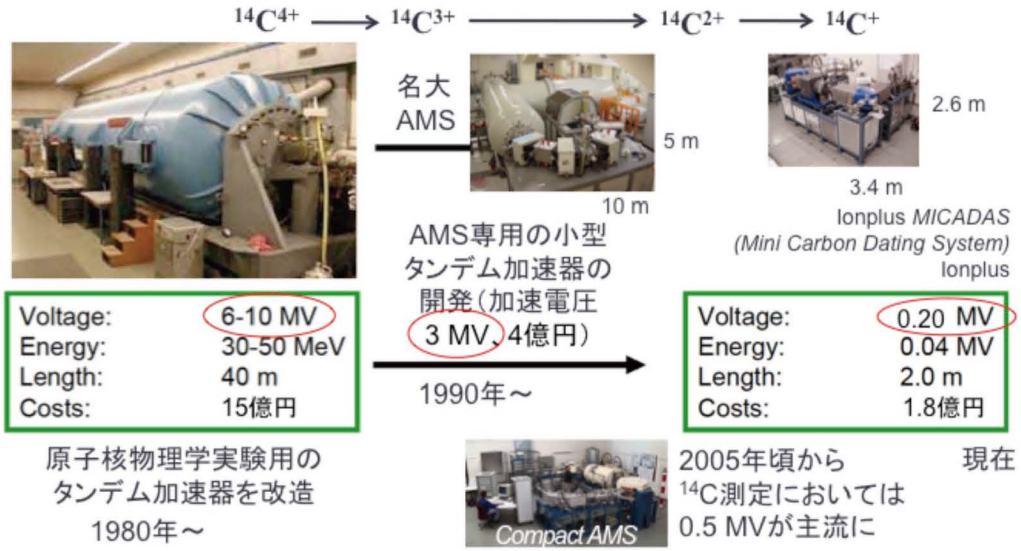

図 1 ^{14}C AMS 装置の小型化
図中の写真は、ETH/PSI (http://www.ams.eth.ch/ams/instruments)、ならびに NEC 社のウェブページの図を使用した

これまでに世界中で CAMS が 20 台近く設置されており、そのうち日本が、2004 年にパレオ・ラボ（株）、2005 年に加速器分析研究所（株）、2010 年に山形大学、2013 年に国立環境研究所に、2015 年に東京大学総合博物館と 5 台も占めている。また、最近、CAMS 装置での多核種測定の開発も進められ ^{10}Be、^{26}Al 測定が可能な XCAMS がニュージーランド GNS 研究所に、また ^{129}I 測定が可能な CAMS が米国 Idaho 国立研究所に導入されている。

一方、0.5 MV よりも低い加速電圧での ^{14}C 測定の開発が Synal *et al.* (2000)のコンセプトをもとに行われ、^{14}C 測定専用の加速電圧 0.25 MV のシングルステージ AMS（SSAMS）が開発された。この SSAMS は、CAMS に比べて性能は多少劣るものの（Background：^{14}C/^{12}C＝2–4×10^{-15}、Precision: 0.3%、Transmission: 35–40%）、超小型であること、安価であること、扱いやすいことなどから、CAMS にも増して世界中に普及し、2004 年にスウェーデン Lund 大学に導入されたのをはじめとして、米国に 8 台など、現在までに世界に 13 台設置され、日本においては、東京大学大気海洋研究所に 2013 年に導入されている。

その他、2007 年に、スイス ETH/PSI が加速電圧 0.2 MV の超小型 ^{14}C 測定専用 AMS 装置 MICADAS (MIni Carbon DAting System) を開発した（Synal *et al.*, 2007; Synal and Wacker, 2010; Synal, 2013）。この MICADAS は、小型、安価でありながら、高精度 ^{14}C 測定が可能であり、その上、高性能な gas interface system (GIS)が装備されているため、ガラス管に封入した CO_2、炭酸塩をリン酸分解して発生した CO_2 など、グラファイト作成しなくても CO_2 ガスを直接 AMS に導入して ^{14}C 測定が可能である。ETH/PSI のイオンビーム物理研究室は、2013 年 Ionplus 社を立ち上げ、MICADAS を商業ベースに乗せ、米国、ベルギー、ドイツ、スペインなどにすでに 8 台導入されている。Ionplus 社は、MICADAS の他にも、自動グラファイト化装置、自動炭酸塩ハンドリング装置、Fe 粉自動量り取り装置など、^{14}C AMS 利用者の要望に沿った優れた製品を世界に送り出している。

このように AMS の小型化が実現したのは、$^{14}C^{+}$での測定が可能になったからである。従来、高精度な ^{14}C 測定を行なうためには CH^{-}や CH_2^{-}などの妨害となる同重分子を壊す必要があり、そのためには高い加速電圧でイオンを加速する必要があるとされてきた。したがって、^{14}C AMS 測定は $^{14}C^{4+}$（加速電圧 5–9 MV）、あるいは $^{14}C^{3+}$（加速電圧 2–3 MV）で行なうのが常識であったが、$^{14}C^{+}$の場合でも Stripper gas との衝突で妨害となる同重分子を壊すことが可能になり（e.g., Lee *et al.*, 1984; Suter *et al.*, 2000）、1 MV 以下の AMS でも、高精度な ^{14}C 測定が実現することとなった。近年、加速部を真空にし、Stripper gas を Ar から He にすることにより、分子を効率的に破壊し、0.045 MV という低い加速電圧で ^{14}C 測定が実現されつつある（Synal *et al.*, 2013）。表 1 に、小型 AMS の性能比較を示す。小型 AMS でも、^{14}C Background が低く（>50,000 BP）、高精度な ^{14}C 測定が実現されていることがわかる。現在の開発の方向性は、小型 AMS を用いて ^{14}C 以外の核種の高精度測定を実現することであり、例えば、米国 Lawrence Livermore National Laboratory では、^{10}Be、^{26}Al 測定の開発を進めている。

表 1 小型 AMS 装置の性能比較

	NEC CAMS	NEC SSAMS	HVEE	Ionplus MICADAS
Voltage	0.5 MV	0.25 MV	1 MV	0.2 MV
Type	Pelletron	Single stage	Tandetron	Power supply
Insulation	SF_6	Air	SF_6	Vacuum
Stripper gas	Ar	Ar	Ar	He
Transmission %	-50	35-40	35	47
Background10^{-15}	2	2.5	3(1)*	2
Precision %	0.3	0.3	0.5(0.3)*	0.3
Isotopes	^{14}C (^{10}Be, ^{26}Al, ^{129}I)	^{14}C	^{14}C (^{10}Be, ^{26}Al) multi-elements	^{14}C

＊括弧内の値は、low background タイプの装置の値

^{14}C 測定のために必要とする加速電圧が低くなってきた歴史を、1977 年における 8.0 MV を基準として、図 2 に示した。実線は最先端の技術レベル、点線は汎用機を用いてルーチン測定で達成可能なレベルを示している。Stripper gas との衝突で妨害となる同重分子を壊すことにより 1+、あるいは 2+でも高精度 ^{14}C 測定が可能になった 2000 年頃、He stripping が実現した 2010 年頃が鍵となり、劇的に加速電圧が低くなっている様子がかわる。このまま技術開発が進むと、2020 年には最先端レベルで加速電圧 20 KV 程度、ルーチンレベルで加速電圧 200 KV での ^{14}C 測定が実現するかもしれない。加速電圧 20 KV であれば、加速器とは言えず、普通の質量分析計のような存在になっていると思われる。

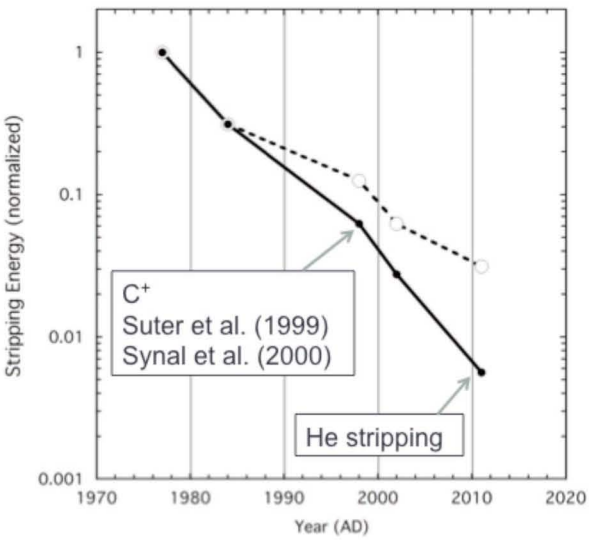

図 2 ^{14}C 測定に必要とする加速電圧の変遷
実線は最先端の実績、点線は汎用機での実績

3. ガスイオン源の進歩と試料調製の自動化

ガスイオン源の開発も Middleton (1984)をはじめとして行われてきており、現在は、Al ホルダーに詰めた Ti ペレットに CO_2 を吸着させ Cs スパッタリングさせる Bronk Ramsey and Hedges (1989)の'Hybrid'ガスイオン方式が使われている(図 3)。このガスイオン源を用いることにより、CO_2 をグラファイトにする過程、ターゲットに詰める過程を経ずに ^{14}C 測定が可能になる。極微量炭素の場合、グラファイト化が上手く進まなかったり、グラファイト化操作の過程で汚染の影響を受けやすいため、CO_2 ガスにより直接 ^{14}C 測定する利点は多大であり、ガスイオン源を用いることで、図 4 に示すように、10 μg 以下の炭素量で ^{14}C 測定が可能になっている。その一方で、グラファイトターゲットに比べて Background が高く、ビーム強度は 5 分の 1 程度、精度も 2%程度と欠点も持ち合わせている(表 2)。したがって、古い年代をもつ文化財資料の高精度 ^{14}C 年代測定といった目的には適しているとは言えないが、Background が少々高くても議論に影響しないような試料、例えば、海水や大気エアロゾルなどの環境試料の極微量炭素の分析には非常に有効であり、ETH/PSI やウッズホール海洋研究所 NOSAM (National Ocean Sciences Accelerator Mass Spectrometry facility)では、EA や、サンプル自動クラッカーによるガス導入装置を AMS に接続し、ガスイオン源による極微量炭素の ^{14}C 測定(e.g., Ruff *et al.*, 2007)が実現されている(図 5)。MICADAS に EA、自動炭酸塩ハンドリング装置、GIS を装備したシステムは、以上のような、これまではごく一部の研究者しかできなかった、極微量炭素の ^{14}C 測定を一般の AMS 利用者でも可能にしたものであり、環境トレーサーとして ^{14}C を用いる研究の協力な武器となっている。

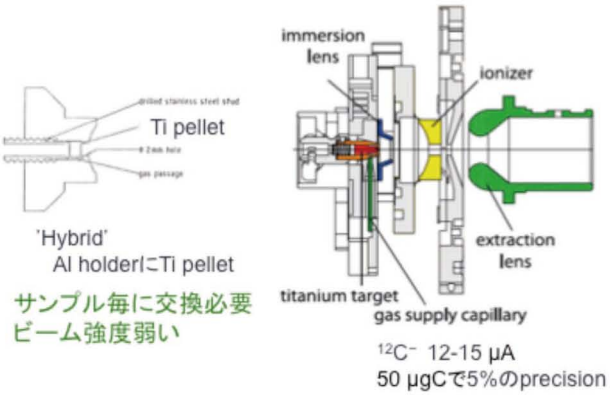

図 3 'Hybrid'ガスイオン方式の模式図

表 2 固体グラファイトと CO_2 ガスによる ^{14}C 測定の比較

Parameter	Solid	Gas
C- current	50 μA	10 μA
Ionization yield	(5−20 %)	5−10 %
Limit of dating detection	50,000 y	40,000 y
Typical precision	0.1−0.5 %	0.4−2 %
Sample size	>100 μgC	<100 μgC

また、レーザー照射による $CaCO_3$ 試料の自動 CO_2 化装置を AMS に接続して ^{14}C 測定を行う試みもなされている(e.g., Wacker *et al.*, 2013; Daniel *et al.*, 2013)。ガスイオン源の開発も活発にされており、例えば、図 6 に示すように、RF microwave によってプラズマチャンバー内で CO_2 を解離して C^+ とし、その後、マグネシウムと反応させて荷電変換をする方法なども研究されている(Roberts *et al.*, 2013)。このように、ガスイオン源の開発は発展途上にあると言え、固体イオン源と同等の高精度 ^{14}C 測定が実現される日が近いかもしれない。

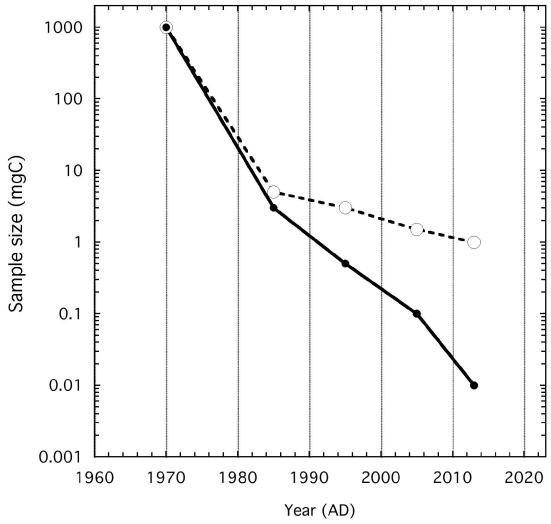

図 4 ^{14}C 測定に必要とする試料炭素量の変遷
実線はガスイオン源を用いて可能な試料炭素量、点線はグラファイトを用いたルーチンの ^{14}C 測定の際に必要な試料炭素量

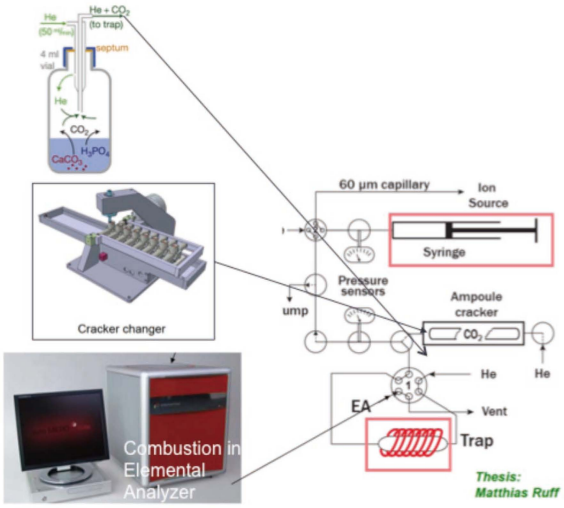

図 5 炭酸塩反応装置、サンプル自動クラッカー、EA を用いたガス導入システム

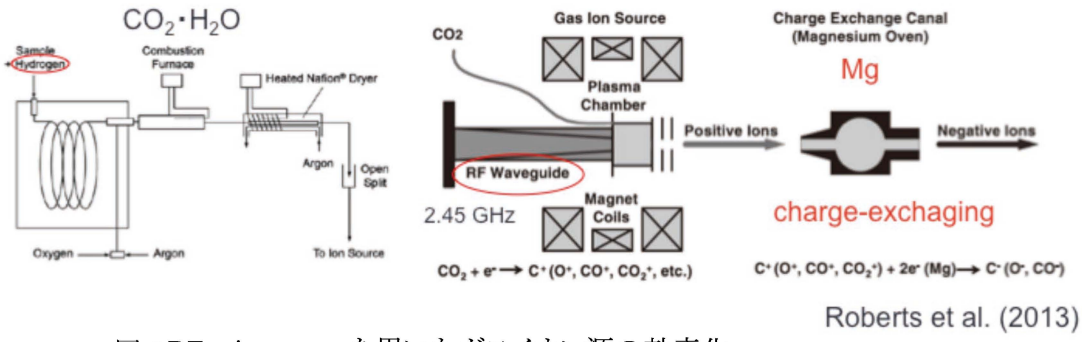

図 6 RF microwave を用いたガスイオン源の効率化

4. まとめ

本稿においては、AMS 装置の発展の歴史を装置の小型化を軸にして簡単にまとめた上で、現在の最先端の ^{14}C AMS 分析状況について、ガスイオン源の進歩と試料調製の自動化という点からまとめた。今後、さらに ^{14}C AMS の開発が進み、これまで以上に、幅広い研究分野で有効なツールになることが期待できる。

謝辞

名古屋大学年代測定総合研究センターの中村教授、デンマーク Aarhus 大学の Heinemeier 教授、HVE 社の Klein 博士、また KIGAM の Hong 博士からは、HVE AMS について多くのことを教わりました。ここに記して感謝の意を表します。

引用文献

Bennett, C.L., Beukens, R.P., Clover, M.R., Gove, H.E., Liebert, R.B., Litherland, A.E., Purser, K.H. (1977) Science, 198, 508.

Bronk Ramsey, C., Hedges, R.E.M. (1989) Radiocarbon, 31, 298.

Bronk Ramsey, C., Hedges, R.E.M. (1997) Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 123, 539.

Daniel, R, Mores, M., Kitchen, R., Sundquist, M., Hauser, T., Stodola, M., Tannenbaum, S., Skipper, P., Liberman, R., Young, G., Corless, S., Tucker, M. (2013) Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 294, 291.

Klein, M., Mous, D.J.W., Gottdang, A. (2004) Radiocarbon, 46, 77.

Klein, M.G., Mous, D.J.W., Gottdang, A. (2006) Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 249, 764.

Klein, M., Heinemeier, J., Gottdang, A., Mous, D.J.W, Olsen, J. (2014) Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 331, 204.

Lee, H.W., Galino-Uribarri, A., Chang, K.H., Lilius, L.R., Litherland, A.E. (1984) Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 5, 208.

Middleton, R. (1984) Nuclear Instruments and Methods, 220, 105.

中村俊夫 (2013)号外地球, 62, 178.

Nelson, D.E., Korteling, R.G., Stott, W.R. (1977) Science, 198, 507.

Roberts, M.L., von Reden, K.F., Burton, J.R., Mclntype, C.P., Beaupre, S.R. (2013) Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 294, 296.

Ruff, M., Wacker, L., Gaggeler, H.W., Suter, M., Synal, H.A., Szidat, S. (2007) Radiocarbon, 52, 1645.

Suter, M., Jacob, S.W.A., Synal, H.-A. (2000) Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 172, 144.

Synal, H.-A., Jacob, S., Suter, M. (2000) Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 172, 1.

Synal, H.-A., Stocker, M., Suter, M. (2007) Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 259, 7.

Synal, H.-A, Wacker, L. (2010) Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 268, 701.

Wacker, L., Munsterer, C., Hattendorf, B., Christl, M., Gunther, M., Synal, H.-A. (2013) Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 294, 287.

日本語要旨

加速器質量分析(AMS)は試料中の ^{14}C 濃度を高精度・高確度に測定するための有効な手段である。ここ 10 年の間に、これまでの巨大で人手も経費もかかる加速器に代わり、小型で、利用者が使いやすく、安価な AMS が開発され、世界中に広く普及してきた。現在では、0.50 MV 以下の加速電圧の小型 AMS システム(例えば、0.50 MV の CAMS、0.25 MV の SSAMS、0.20 MV の MICADAS)により、低いバックグラウンドで高精度な ^{14}C 測定が可能となっている。また、ガスイオン源の開発も進み、直接、試料 CO_2 ガスを AMS に導入して数−100 μg の炭素量で ^{14}C 測定が可能となっている。自動試料調製システムの開発も行なわれ、試料調製系をガスイオン源に GIS を用いて接続し、試料調製の迅速化、簡便化が実現している。