

少量炭素試料の AMS ^{14}C 分析に向けて
A first step toward small-mass AMS radiocarbon analysis

南 雅代^{1*}・中村俊夫¹
Masayo Minami^{1*} and Toshio Nakamura¹

¹名古屋大学年代測定総合研究センター

¹Center for Chronological Research, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8602, Japan

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

Abstract

The AMS facility at Center for Chronological Research, Nagoya University, is performing ^{14}C analysis of various organic samples for many research projects in archaeology, earth sciences, environmental studies and so on. Recently, we are increasingly demanded for ^{14}C analysis of small-mass samples in these projects, and we have just started to establish a small-mass sample preparation system. In this first step, NIST Ox-II standard samples below 0.6 mgC, graphitized using our regular sample preparation protocol, were measured for ^{14}C . The small-mass samples produced low graphite yield and decreased $^{12}\text{C}^{3+}$ beam currents. $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios were affected by the decrease in beam current intensity generated by samples <0.3mgC. We investigated two different Fe/C ratios of ~ 2 and >5 where amount of Fe catalyst is fixed to $\sim 3\text{mg}$ in sample graphitization. Ion beam currents from targets produced with less catalyst were initially higher compared with those from targets with the usual amount of $\sim 3\text{mg}$ Fe catalyst, but they did not last long and collapsed immediately as the sample was being sputtered by the Cs beam. Therefore, the graphite reduced on $\sim 3\text{mg}$ of Fe, regardless of sample size, could give better $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ result. For samples with <0.3 mgC, isotopic fractionation between graphitization and/or measurement was observed. We should build a new reduction system suitable for small-mass samples.

Keywords: AMS; Radiocarbon; Graphitization

キーワード：加速器質量分析法；放射性炭素；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、環境学などさまざまな研究分野において、文化財資料、木片、炭化物、化石骨、貝、地下水、堆積物などのさまざまな有機試料の ^{14}C 測定を行なっている。当センターにおいては、通常 1~1.5 mg の試料炭素を用いて ^{14}C 測定を行なっているが、近年、例えば、微量の土器付着炭化物、氷床コア、大気中のメタンなど、ごく微量の炭素試料の ^{14}C 測定の必要性が増大しており、世界のいくつかの AMS 研究機関では、すでに 0.1 mgC 以下での ^{14}C 測定が可能となっている (Hua *et al.*, 2004; Santos *et al.*, 2007 など)。当センターにおいても、0.1 mgC レベルでの信頼性のある ^{14}C 測定を可能にするために、ごく微量炭素用の試料調製システムを立ち上げつつある。南ほか (2008)、Minami *et al.* (2010) は、封管法において約 5mg (理想炭素回収量で約 1mgC) 以下のシュウ酸 (NIST HOx-II, IAEA C8) を加熱、ガス化し、真空ラインで CO_2 精製を行なった場合、試料が少なくなるに

つれて系統的に CO₂回収率が低下し、 $\delta^{13}\text{C}$ 値が大きくなることを報告した。この CO₂回収率の低下は、減圧という特異的な雰囲気下で、CO₂以外に H₂ や CO、ギ酸や水蒸気が生成しているためと示唆された(後藤ほか, 2009)。以上のように、微量試料調製の場合、ガス化、真空ラインにおける CO₂精製の際に試料炭素を十分に回収できず、炭素同位体分別が起こる可能性があり、反応・操作体積を極力小さくするなど、注意が必要であることがわかる。

本研究においては、微量試料のグラファイト化過程、¹⁴C 測定に関する検討を行うことを目的とした。当センターにおいては、通常 1~1.5 mg の試料炭素に対し、3 mg の Fe を触媒として用いて、H₂によりグラファイト化を行なっている。この通常のグラファイト調製システムにおいて、0.6 mgC 以下の試料の ¹⁴C 測定を行なった場合に、どの程度の ¹⁴C 測定精度・確度が得られるかどうかの検討を行った。

2. 方法

10~15 mg のシュウ酸標準試料 (NIST HOx-II)を封管法によってガス化し、真空ラインで CO₂精製を行なった後、0.2mgC~0.6mgC になるように CO₂ガスを何本かに分割した。グラファイト化は、1) 試料炭素の量にかかわらず約 3mg の Fe 触媒を使用、2) 試料炭素の 2~3 倍量の Fe 触媒を使用、という 2 種類の方法で行なった。2) の方法は、当センターで一般的に用いられている Fe/C 比である。表 1 に用いた試料の炭素量、Fe/C 比を示す。用いた Fe 触媒は、Aldrich Chemical Company Inc.の 99.99%粉末状 (325 メッシュ) のものである。いずれも H₂/CO₂比が 2.1 (北川ほか, 1991) となるように H₂を反応容器に導入して 620°Cで 6 時間加熱してグラファイト化を行なった。試料グラファイトは、直径 2.0mm の穴をもつアルミニウムターゲットに詰め、¹⁴C 測定を行なった。2) の場合、Fe 量が少ないため、Fe 粉末を裏打ちして用いた。

Table 1 Carbon mass of Ox-II samples used and Fe catalyst mass

表 1 用いたシュウ酸 Ox-II の炭素量、Fe 触媒量

NIST Ox-II	Mass (mgC)	Partition (mgC)	Fe catalyst mass (mg)	Fe/C ratio
No.1-1	1.76	0.62	3.07	5.0
-2		0.58	1.26	2.2
-3		0.29	3.22	11.1
-4		0.27	0.94	3.4
No.2-1	2.78	0.62	2.95	4.8
-2		0.46	3.15	6.8
-3		0.31	2.91	9.4
No.3	0.34	---	0.93	2.7

3. 結果

図 1 に、試料量の違いによる ¹²C³⁺ビーム強度を測定 Run 毎にプロットした (×+, 1 回目測定 Run ; ○●, 2 回目測定 Run ; ○●, 3 回目測定 Run)。通常の 1.5 mgC の場合は Run によるビーム強度の違いはなく、測定を通じて、安定なビームが得られた。一方、微量試料の場合、¹²C³⁺ビーム強度がかなり低く、さらに測定が進むにつれて減少した。0.6 mgC の Fe/C 比を 2~3 に調製したターゲット (No.1-2) においては、Fe/C 比が 5 以上 (Fe 量 3 mg で一定) のターゲット (No.1-1, No.2-1) より、はじめはイオンビームが高いが、測定過程で急激に減少し、結果的に確度も精度も悪い結果となった。Fe/C 比が小さいほうがイオンビームは強く、測定精度・確度が高くなると予想されるが、当センターでは直径 2.0mm の穴径をもつアルミ

ニウムターゲットを使用しており、Fe/C 比を 2~3 にしたターゲットは Fe 量が 1.3 mg でほとんどグラファイトに厚みがないために、セシウムのスパッタリングによってすぐに削れてしまったことがわかる。0.3 mgC になると、Fe/C 比にかかわらず劇的にイオン強度が減少しているが、Fe/C 比を 2~3 にしたターゲット (No.1-4, No.3) のほうが、Fe/C 比が 5 以上のターゲット (No.1-3, No.2-4) よりも、ビーム強度も持続性も悪い結果となった。

図 2 に、試料炭素量の違いによる $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を示す。通常の 1.5 mgC 測定に比べて、0.5 mgC 測定になると、2%程度値が低くなっている。これは、ビーム強度の減少が、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比に現れた結果と考えられる。ビーム強度、持続性ともに悪かった上述のターゲット (No.1-4, No.3) においてはターゲット表面がすぐに削れてしまった影響が生じ、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比が異常に低い結果となった。0.3 mgC の場合、Fe/C 比が 5 以上のターゲット (No.1-3, No.2-4) のほうが、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の測定精度・確度が得られた。今後、試料炭素量にかかわらず、Fe 触媒量を 3 mg に固定し、穴径の小さいアルミニウムターゲットにグラファイトを詰めて検討を行なっていく予定である。

微量炭素のグラファイト化過程においては、反応生成物である H_2O を効率よく除去する必要がある。今回、0.3 mgC のグラファイト率は、通常の 1.5 mgC のグラファイト率の半分程度であった。当センターにおいては、620°C で 6 時間加熱してグラファイト化を行なう際、加熱部と反対の H_2O 生成部は室温であるが、一般的には H_2O 生成部をペルティエにより -39°C に冷却することが多く行なわれており (例えば、Hua *et al.*, 2004; Smith *et al.*, 2007)、今後、グラファイト反応容器の小型化も含めて、反応した H_2O の効果的な除去方法について検討をしていく必要がある。Santos *et al.* (2007)、Smith *et al.* (2007) は H_2O の除去に $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ を使用しており、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ の使用も試みる予定である。

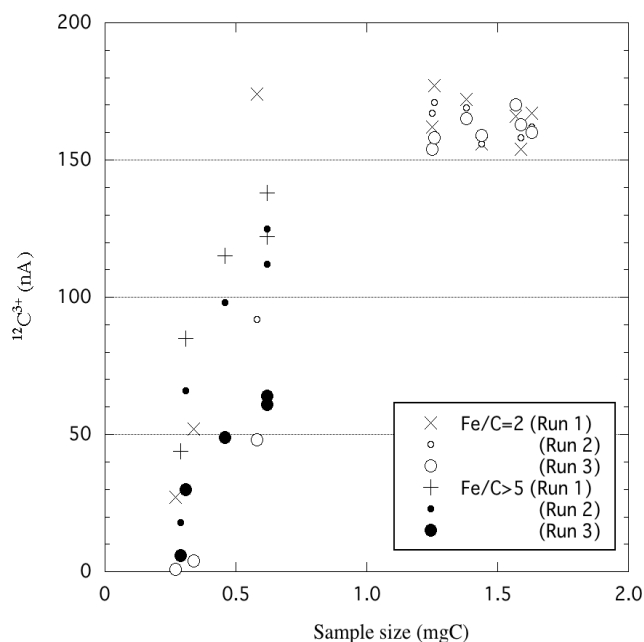


Fig.1 Plot of $^{12}\text{C}^{3+}$ beam current versus sample size

図 1 試料量による $^{12}\text{C}^{3+}$ ビーム強度の違い

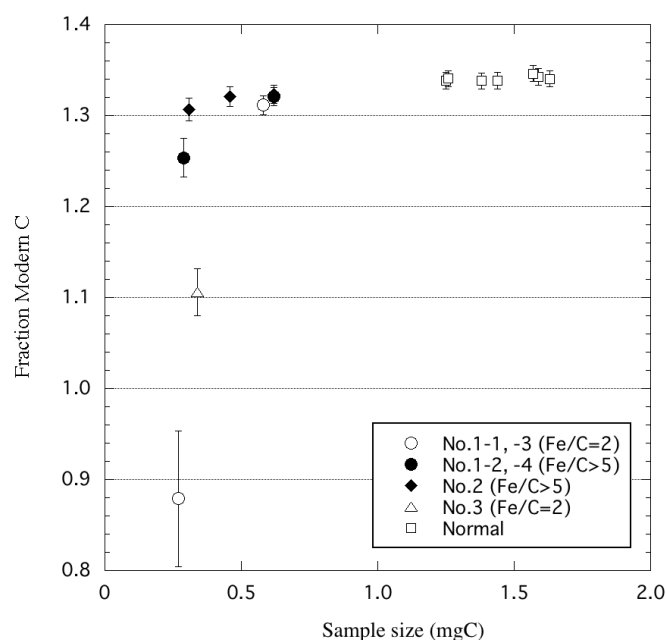


Fig.2 Fraction modern C values for Ox-II samples from 0.2 to 0.6 mgC sample size

図 2 0.2 から 0.6 mgC 試料量の Ox-II の ^{14}C 測定結果

謝辞

本研究は、平成21年度名古屋大学総長裁量経費「AMSによる ^{14}C 年代測定のためのごく微量試料調製システムの共同開発」の助成を受けて行われました。名古屋大学年代測定総合研究センターの宮田佳樹博士、太田友子氏には、いろいろコメントをいただきました。記して感謝を示します。

参考文献

- 後藤晶子・南 雅代・三村耕一 (2009) 封管法で微量のシュウ酸をガス化した場合のガス組成. *名古屋大学加速器質量分析計業績報告書*, XX, 152-155.
- Hua Q., Zoppi U., Williams A.A., Smith A.M. (2004) Small-mass AMS radiocarbon analysis at ANTARES. *Nucl. Instru. and Meth. in Phys. Res. B* 223-224, 284-292.
- 北川浩之・増澤敏行・松本英二・山口和典・中村俊夫 (2009) 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. *名古屋大学加速器質量分析計業績報告書*, II, 113-121.
- 南 雅代・太田友子・大森貴之・中村俊夫 (2008) 試料燃焼-二酸化炭素精製における炭素同位体比分別 一 封管法と元素分析計による試料調製の違い- . *名古屋大学加速器質量分析計業績報告書*, XIX, 160-168.
- Minami M., Goto A.S., Omori T., Ohta T., Nakamura T. (2010) Comparison of $\delta^{13}\text{C}$ and ^{14}C activities between closed tube- and elemental analyzer-combusted CO_2 samples. *Nucl. Instru. and Meth. in Phys. Res.* (in press)
- Santos G.M., Southon J.R., Griffin S., Beaupre S.R., Druffel E.R.M. (2007) Ultra small-mass AMS ^{14}C sample preparation and analyses at KCCAMS/UCI Facility. *Nucl. Instru. and Meth. in Phys. Res.*, B 259, 293-302.
- Smith A.M., Petrenko V.V., Hua Q., Southon J., Brailsford G. (2007) The effect of N_2O catalyst, and means of water vapor removal on the graphitization of small CO_2 samples. *Radiocarbon*, 49(2), 245-254.

日本語要旨

1~1.5 mgC の試料を調製するために使用している当センターの通常システムを用いて、0.2~0.6 mgC の微量のシュウ酸標準試料を調製した場合に、どの程度の ^{14}C 測定精度・確度 が得られるかどうかの検討を行った。微量試料の場合、通常試料量の場合に比べてグラファイト率が低下し、 $^{12}\text{C}^{3+}$ ビーム強度がかなり低い結果となった。特に 0.3mgC 以下の試料においては、ほとんどビーム強度が得られず、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比は明らかに低い値を示した。Fe/C 比を 2~3 に調製したターゲットは、Fe/C 比が 5 以上のターゲットより、はじめはイオンビームが高いが、測定過程で急激に減少し、結果的に確度も精度も悪い結果となった。これらのことから、今後、試料量にかかわらず、Fe 量は 3 mg にし、穴径の小さいターゲットを使用する必要があると考えられる。さらに、グラファイト化の際に生成する水を効率的にトラップし、高グラファイト率な“微量試料に特化したグラファイト化システム”を構築する必要がある。