

関西大学年代測定室のベンゼン—液体シンチレーション法による 放射性炭素年代測定法Ⅱ：

新しいリチウム反応槽を使ったカーバイドの合成⁽¹⁾

木庭元晴・網干善教・米田文孝・水田信次郎・
別所秀高・貝柄 徹・影山陽子・藤井 誉

はじめに

本報告は網干ほか（1999）、網干ほか（2000）に続く関西大学の放射性炭素年代測定法に関する成果である。網干ほか（1999）では、前処理法と、ストロンチウムカーバイド法によるベンゼン合成過程を示した。そして、網干ほか（2000）の第Ⅱ部のはじめには、ストロンチウムカーバイド法で得られたベンゼンの純度の分析結果を示した。さらに、網干ほか（2000）の第Ⅰ部では、最近の研究の成果を踏まえて、放射性炭素年代測定法の概説を試みた（木庭，2000）。測定依頼者や年代値の利用者に比較的簡便で実質的に有効なテキストは従来無く、考古学や地球科学などの研究者に資するところ大と考えている。

本報告では、新しいリチウム反応槽を使ったカーバイドの合成過程を示している。液体シンチレーション法での計測に供するベンゼンを合成する過程は多くの研究室ではすでにストロンチウムカーバイド法から、リチウムカーバイド法に移行している。当教室では1999年秋から実用化している。関西大学の放射性炭素年代測定過程を図1に示す。現在準備中の木庭ほか（2000）には、液体シンチレーション計測と年代計算過程を示している。

リチウムカーバイドを作成するには二種類の方法がある。有機物を炭化させてそれを熔融リチウムと反応させる方法（炭化試料リチウム直接反応法）、および二酸化炭素を発生させてこれを熔融リチウムに吸収させる方法（二酸化炭素リチウム吸収法）である。現在、世界のほとんどの研究室で後者の方法が採用されている。しかしながら、前者の方法は後者に比べて所要時間と反応過程が少なく、汚染の可能性も少ないので、当教室では前者の方法を採用した。ただ炭酸塩とリチウムを直接反応させるのは、副産物が多いことなど問題が多いので、炭酸塩を加水分解して二酸化炭素を発生させて、熔融リチウムに吸収させる後者の方法を採用している。

まず従来の研究を振りかえり、次に当測定室のリチウム反応槽の設計図や機能などを示し、二種類の反応過程を示す。なお、本報告の内容は、当実験室でのこれまでの実験過程に則したものである。

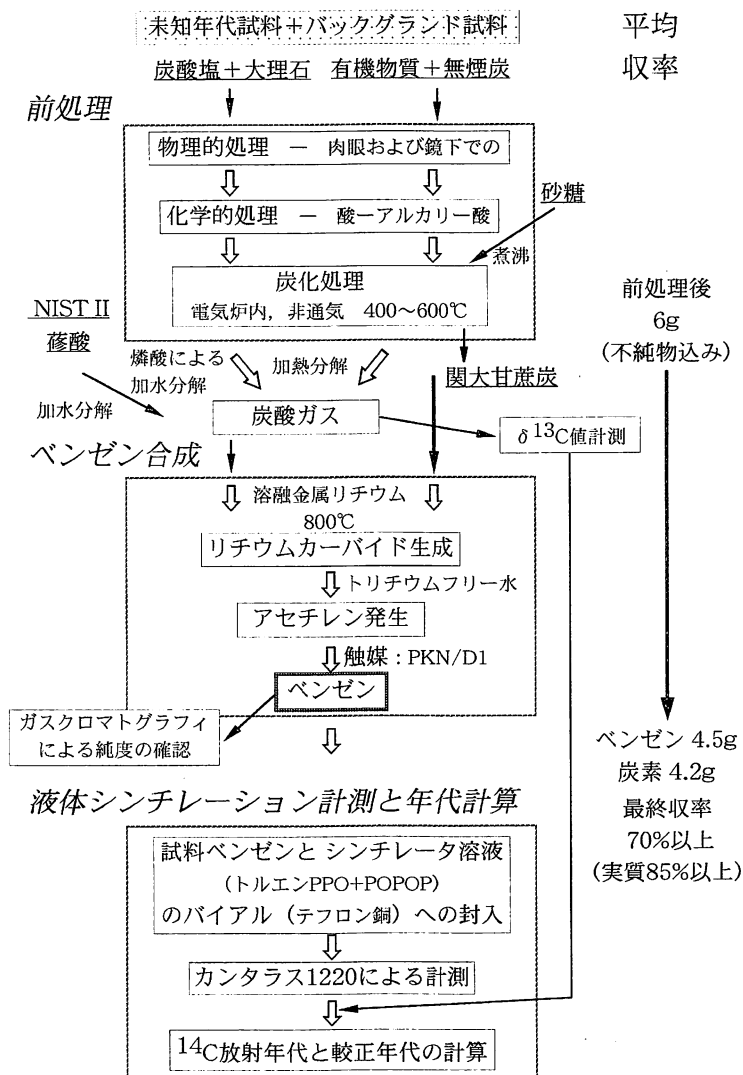


Fig. 1 Processes of radiocarbon dating in Kansai University

図1 関西大学の放射性炭素年代測定過程

木庭 (2000) 図1の修正。修正部分は最右列の実質収率の表記である。多くは90%以上の収率を示す。

1 従来の研究

リチウムと二酸化炭素からリチウムカーバイドを作成し、水を滴下してアセチレンを作る方法を示したのはBarker (1953)が最初である。その後、たとえばTamers (1975)などによって改良が加えられた。

たとえばArslanov and Tertychny (1970, Arslanov *et al.*, 1993による)は、二酸化炭素ガス吸収法を採用しているが、リチウムの昇華をさけるために、500~600°Cで反応させ、二酸化炭素ガスの吸収後、温度を800°Cまで上げて、炭素とリチウムを反応させるべく30分間維持している。Mestres *et al.* (1991)は、金属リチウムを耐火性のステンレス容器の底に入れて、真空吸引して、650°Cまで熱する。この間は真空吸引を続ける。その後、吸引を止めて、二酸化炭素と反応槽の間を開ける。気圧が十分に下がったら、電気炉を800°Cまで上げている。圧力が水銀気圧計で測ることができない程度下がったら、ラドンを取り除くために、真空ポンプで1時間吸引している。リチウム反応槽は室温になるまで放置し、アセチレン発生回路の準備ができたなら、過度の水を反応槽に滴下している。

Gupta and Polach (1985)の記述は詳細で参考になるところが多い。後述する反応式(7)に示した反応を避け、反応式(5)を進めるためにはまず二酸化炭素ガスをリチウム反応槽に導く段階から反応槽底の温度を750°C以上に保つ必要があるとする。反応が終了すると、残存気圧は20~30mmHgになる。二酸化炭素ガスは、動的平衡を保つべく徐々にリチウム反応槽へ導入し、温度をコントロールする必要がある。これは発熱反応であり、かなり危険な実験である。設定温度を900°Cに上げるとすぐに残存ガスが金属リチウムと反応して 50×10^{-3} Torrになる。さらに反応式(5)で生成された炭素とリチウムの反応(反応式(2))を達成するのに900°Cに維持する必要があるという。この温度を維持しながら30分の間、真空吸引をする。この間に、過度の量のリチウムが炭素原子と反応し(反応式(2))、取り込まれたラドンなどのガスが放出される⁽²⁾。なお、ここで記述されている温度は電気炉に関連した温度であって、反応槽内の温度ではない。他の研究から推定して、100°Cほど高く見積もられているようである。二酸化炭素ガスのリチウム反応槽への導入に始まってリチウムカーバイド作成の完了までが、1時間で可能という。

富樫・松本(1983)は、炭酸ガスの圧力を200~600mmHgになるように調節し、素早く反応させるとしている。リチウム反応槽に二酸化炭素ガスを送る前に反応槽を600°Cになるまで加熱し、送り込む際にリチウムが赤熱し、時には火花を散らして反応し温度が上昇するので、700~750°Cになるように調節している。750°Cでマンメーターがゼロ値になるまで加熱後、800°Cで2時間加熱し、

未反応の炭素とリチウムを反応させる。この間の真空吸引は実施していない。熱源は都市ガスである。

炭化した試料から得られた炭を直接リチウムと反応させるプロセスはStarik *et al.* (1963) によって考案された。炭はリチウムと800℃で反応する。二酸化炭素ガスからリチウムカーバイドを合成するより時間が節約できるし、収率も高まる。この方法はNoakes *et al.* (1965) などによって注目されたが一般化していない。

Pawlyta *et al.* (1998) は、無機試料については二酸化炭素吸収法、有機物についてはリチウム直接反応法を採用している。Tamers (1969) は炭酸塩を多く含む試料にもこのリチウムと直接反応させる方法を使っているが、無機試料には不純物が多く、後者の方法は不適と考えられているからである。Pawlyta *et al.* は、鉄の反応槽を使って約650℃で有機物を炭化する。その後、1gの炭化試料に金属リチウム1gの割で、リチウム反応槽内で混合する。真空吸引の後、800～850℃まで熱してリチウムカーバイドを作成する。試料が1g以下の場合、0.02 Lの反応舟が使われる。無機試料に対しては燃やして二酸化炭素を発生させる。1 Lの二酸化炭素に対し、2.5gの金属リチウムが使用される。金属リチウムを反応槽に置き、真空に引いて、650℃まで上げる。次に、二酸化炭素を反応槽に導いて反応させ、その完了の後、反応槽を850℃まで熱して30分の間、反応槽内を真空吸引する。次に水を滴下して、アセチレンを発生させる。

Skripkin *et al.* (1998) の詳細は網干ほか (1998) に紹介した。この方法は独自の二重反応槽を利用して、揮発成分をも使用する方法である。反応槽にリチウムと試料を入れて、真空にする。そしてそれをサーモスタット制御の電気炉にセットする(記述では、電気炉で焼く前に、反応槽は真空回路から外しているようだ)。リチウムは熔融し、試料と反応する。残渣ガス圧はリチウム反応槽内で0.1～0.2気圧で継続する。そして加熱分解・化学吸収反応の完了は、残渣ガス圧が0.05気圧以下に下がることで認めることができる。その後、水酸化リチウム、窒化リチウムの分解を確認するために、少しの間、リチウム反応槽を真空吸引する。そしてシールしたまま反応槽が室温まで下がるのを待つ。5～15gの炭素を持つ試料で、カーバイドの作成に40分以下。この時間は反応槽の加熱と冷却の時間を含むとのこと。炭酸カルシウムは反応槽内の別の容器に入れて500～560℃で生石灰と二酸化炭素に分解して、二酸化炭素ガスを反応槽底部の溶融リチウムと反応させている。

Polach (1987) のレビューによると、0.1 g の試料ではあっても、希釈された二酸化炭素ガスを使って、96±1%の回収率で合成可能とする (Polach, 1969)。二酸化炭素からベンゼン合成までの収率が80%以上の場合、同位体分

別は極微となっている。つまり、ベンゼンの $\delta^{13}\text{C}$ の消耗は $1.7 \pm 1\%$ であることが観察されている (Panarello, Albero, and Angiolini, 1983, Polach, 1987 による)。一部を除いて過去の研究では、カーバイド生成直前の前処理済み試料からアセチレンまでの収率は95%を越えている。日本でも最近、村中・本田 (1998) によって炭化試料直接反応法が試みられているが、収率は高くない。

以上、既存の研究の内容を示したが、ここで示されている温度情報は必ずしも反応部そのものからのものではなく、温度情報の質を判断する情報も論文には極めて少ない。一般に電気炉の方が都市ガスなどを熱源にする場合に比べると、反応部の温度コントロールは容易といえるが、一連の反応は発熱反応であり、反応に必要な最低の温度条件を整えることでこの反応過程は達成される。

適切と思われる反応過程は次のようである。二酸化炭素ガスをリチウム反応槽に送り込む前の反応槽底部の温度は $600 \sim 650^\circ\text{C}$ 余り。二酸化炭素試料中の炭素が炭化リチウムとして固定されてしまう反応 (反応式 (7)) を避けるには 650°C を越える必要があり、リチウムの昇華を避けるには温度は低い方が良いという傾向がある。とはいえリチウムの昇華は事実上、問題にならない。二酸化炭素ガスと溶融リチウムの反応は発熱反応であり、当初の温度設定は 650°C であれば良い。二酸化炭素の過剰の供給 (600mmHg 以上) は危険で反応効率にも良くない。リザーバー中の二酸化炭素の水が無くなり、ガス圧が $20 \sim 30\text{mmHg}$ になれば、温度を 800°C 以上に上げる。すぐにガス圧が $5 \times 10^{-2}\text{Torr}$ 以下になり、その後、30分～1時間の間、加熱することで、炭素からリチウムカーバイドが合成される。ただし、ラドンガスなどの不純物を排出するために5分程度、真空吸引をする必要がある。なお回路の汚染防止のため、反応中の真空吸引はできるだけ避けたほうが良いようである。

炭化試料リチウム直接反応法は、上記の二酸化炭素リチウム吸収法の二酸化炭素ガス圧がほぼゼロになった時点からの反応過程と言える。この反応過程の詳細を示した文献はなく、「具体的実験過程」の章でその詳細を示す。

2 当測定室のリチウム反応槽

2.1 リチウム反応槽と電気炉

リチウム反応槽の作成過程で種々の試行錯誤があった。網干ほか (1999) には、Skripkin and Kovalikh (1998) を参考に、新しく設計した「固形試料・二酸化炭素両用のリチウムカーバイド作製・アセチレン発生反応管」を示している。ところがこの小さな反応槽内で示差的に温度分布を調整することが難しく、この試作を諦めた。単純な構造のものが結局は汎用性が高いと考えて、富

樫・松本（1983）に掲載されている「ステンレス製低圧反応器」の設計図を松本から得て、研工社の水田と種々の工夫を重ねて図2（上面図，側面図）の反応槽を作製した。

反応槽をフランジを境に便宜上，上下に分ける（図2側面図）。高さにして下部339 mm分を反応槽下部と呼ぶ。その下部の高さにして120 mm分がリチウムの反応に係わるという想定である。この部分ではメモリー効果を極力避ける必要があり，粒界腐食を防止するべく炭素含有量を極度に制限した極低炭素型の金属SUS316Lステンレス鋼⁽³⁾を使用している。他の部分すなわち下部120 mm分より上の部分はすべてSUS304鋼からなる。溶接部があると，その部分でメモリー効果があったり，爆裂の危険性もあるから，それを避けるべく，SUS316Lステンレス鋼からなる容器部分是一本の棒から削りだしている。外部表面と内部表面の温度差を小さくするよう，底および側面の厚さを3 mmにしている。反応管底の内径は約120 mmで，底面積は116 cm²であり，ここでは熔融金属リチウムがこの底全体に広く延びる。そのため，反応管内に導入される二酸化炭素ガスや底

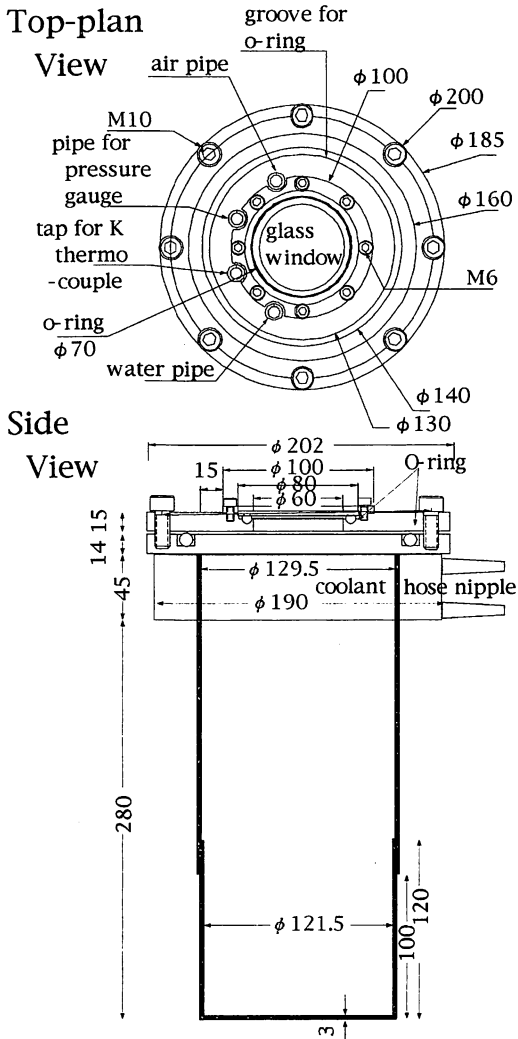


Fig. 2 Li_2C_2 and C_2H_2 production reactor (top-plan and side views in mm)

図2 リチウムカーバイド・アセチレン合成用反応槽 (上面図，側面図)

面に広く散布した有機質炭素粉末との反応が効率よく実施される。

反応槽下部の上部の外壁に沿って冷却水用スペースが用意されている。電気炉の深さは15 cmであり、フランジ部まで高さにしてさらに20 cmほどの余裕がある。それゆえ、フランジ部とOリングは加熱から守られている。反応槽下部に高さを持たせる別の意味は、溶融リチウムと二酸化炭素や有機質炭素との発熱反応の際にスペースの余裕を作り、安全性を高めることにある。さらに、生成されたりチウムカーバイドに水を滴下してアセチレンガスを発生させる際に、この高さや容量は、十分の水を受容し、溶液の溢流の危険性がない。なお、反応槽下部の内容量は $116 \times 32.5 = 3.8$ L (リットル) である。

フランジより上の蓋の部分を反応槽上部とする (図2上面図)。フランジ部での密封度を確保するのは技術的に難しくは無いが、タップ部分のうち着脱部を伴う場合が難しい。蓋には4つのタップ部分がある。水滴下用 (反応槽内には水ガイド用の着脱式パイプを用意している)、ガス (真空吸引、二酸化炭素ガス、アセチレンガス) 用、圧力計用、K熱電対 (4.75 mm ϕ) 用である。後2者が着脱式である。前2者には真空パイプを接続する。蓋中央部には、開口部60 mm ϕ のパイレックスガラス (8 mm厚) が詰め込まれている。ここから反応槽内部の反応過程を観察することができる。

電気炉の製作はアオイ電熱に依頼した。ファイバーボードからなる丸炉である。反応槽を入れる容積は内径150 mm、高さ150 mmで、反応槽を入れると周辺に10 mmほどの余裕がある程度である。底部に800W、側面に400W \times 2のカンタル線が埋め込まれている。熱電対から温度コントローラー、そして電力コントローラーを経て電気炉の出力を調整すべく配線している。電気炉を除く部分はササキ科学製の既存の設備を利用している。

2.2 反応槽底面の温度制御

反応槽内の温度分布を種々検討した結果、熱電対を反応槽内部に入れる必要の無いことが明らかとなった。反応槽の内部底面中央にモニター用の熱電対をセットして真空吸引し、反応槽下部の電気炉に熱せられる部分の側面に別の熱電対をセット、反応槽底部縁辺のカンタル線の位置から外れた位置にさらに別の熱電対をセットした。

図3下の830 $^{\circ}$ C設定の図では、反応槽の側面部は650 $^{\circ}$ C、底部は830 $^{\circ}$ Cにセット。電源onの後、45分後にoffし、反応管を電気炉に設置し冷却水を流した状態で、自然冷却させた結果を示す。図3上の600 $^{\circ}$ C設定の図では、反応槽側面部は450 $^{\circ}$ C、底部は600 $^{\circ}$ Cにセット。電源offの前の状態を示す。図3上図、下図ともに反応槽内部底面中央の温度と反応槽外部底面端の温度がほぼ一致することを示しており、前者の温度制御は後者の温度制御で代替できることが明らかとなっ

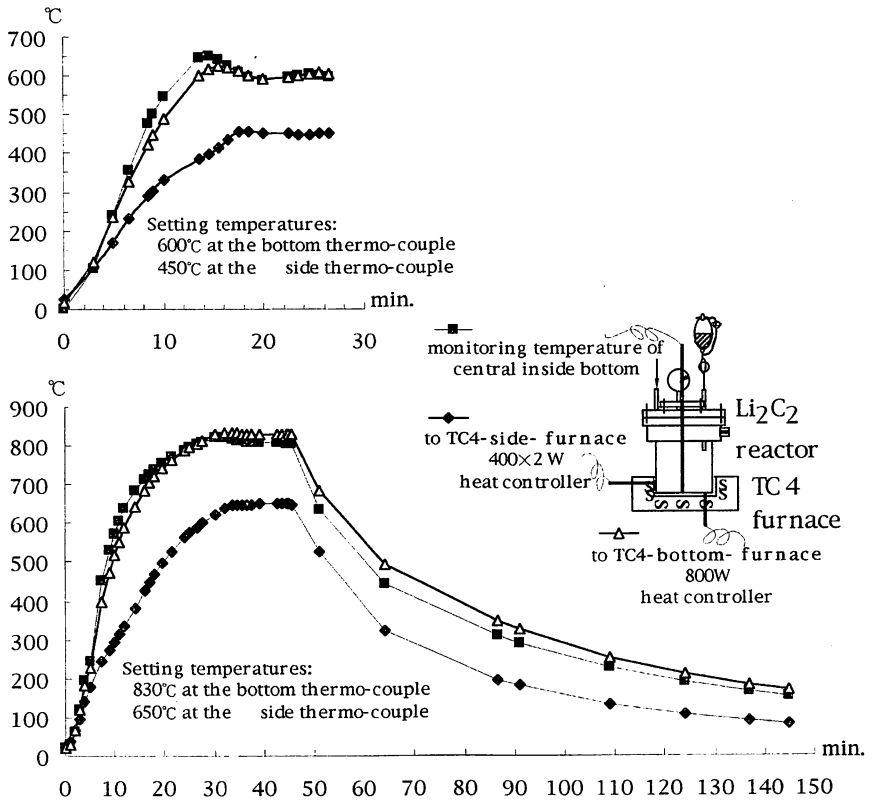


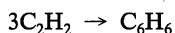
Fig. 3 Control of temperature at the bottom of Li reactor

図3 リチウム反応槽の温度制御

た。

3 年代測定対象試料および金属リチウムなどの使用量

分析対象試料の重量で試薬使用量が決まるのであるが、この試料重は実験過程で使用する器具や比較的高価な試薬の封入単位で規制される。つまり、既存のガスリザーバーフラスコおよびベンゼンを入れるバイアルの容量がそれぞれ 3 L および 3 mL であること、通常の雰囲気と比較的早く酸化・水酸化してしまう比較的高価なアルゴン封入金属リチウムを 2 個 × 10g 単位で購入している点である。



反応式 (1)

反応式(1)に基づく、1モルのアセチレンから26g (78/3)のベンゼンが合成される。ベンゼンは比重が0.8799であるから、容量は29.5 mLとなる。1.0 mLのベンゼンを作成すると考えると、1/29.5モルのアセチレンを使用する、つまり20°C1気圧だと0.814 (24.0/29.5) Lで良いことになる。

リザーバーフラスコの貯蔵能力3 Lを最大限生かすと考えると、アセチレンは0.125モル、ベンゼンは3.69 mLとなる。3 mLバイアルを使用するので、リザーバーフラスコの容量は制限事項にならないことがわかる。もちろん、ベンゼンは保管できるので、3 mL以上、生成しても問題はない。リチウムによる制限については、開封後なるべく早く使用するために、使用単位として5gまたは10gが考えられる。

なお、Gupta and Polach (1985) による保管の方法などについてここに記す。関西大学ではアルゴン封入の金属リチウムを開封後、真空デシケータに保管していたが、リチウム本来の黒灰色の表面はすぐに白い鱗片状の物質に覆われる。これは炭酸塩であり、リチウム反応槽で熱した後、水を滴下するとこれ自体がアセチレンを発生するという。つまりは年代試料がモダンカーボンに汚染されることになる。これを避けるために、アルゴン封入リチウムの開封後すぐに石油エーテル⁽⁴⁾に浸けて保存する。生産後4~5年を経たものは濃塩酸に浸けて石油エーテルに保管する。濃塩酸との反応は激しく、注意する必要がある。質量分析などでこのように取り扱われたリチウムなどの汚染の可否が調べられたが、汚染の事実はなかった。

年代試料は実験過程から見て、炭酸塩と有機質炭素に分けることができるので、それぞれ分けて示すこととする。二酸化炭素吸収法の方が先に開発されたのであるが、反応過程は炭化試料直接反応法の方が簡易であるので、後者そして前者の順に述べることとする。

3.1 炭化試料リチウム直接反応法



反応式 (2)



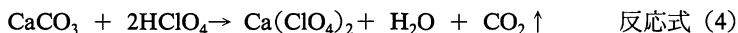
反応式 (3)

アセチレン1モルを作成するためには金属リチウム、炭素いずれも2モルを必要とする。それゆえ、ベンゼン3.69 mLを作成するためには、金属リチウム1.735g (0.125×2×6.941)、炭素3.000g (0.125×2×12)が必要⁽⁵⁾となる。

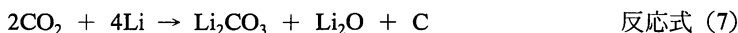
炭化試料中には灰分が多く含まれているので、十分な試料がある場合には、実験の繰り返しを避けるべく炭素量は3gの2倍の6gを使用する。金属リチウムは炭化試料中の他の成分と反応する可能性があり、その意味で、同モル数のリチウムを使用すべきである。つまりは、金属リチウムの必要量は3.47gとなる。

Pawlyta *et al.* (1998)は炭素1gに対し、金属リチウム1gを使用している。つまり所要量の1.7倍を使用していることになる。研究者によっては最大3倍のリチウムを使用している。当教室で購入している金属リチウムのアルゴン封入単位が10g×2個であるので、炭化試料6gに対して、金属リチウムを5g使用する。単純計算では過剰金属リチウム比は1.4となる。金属リチウムはロッド状なのでほぼ中央で切って使っている。炭化試料6g中の含有炭素量が100%で、リチウムと完全に反応し、その後のアセチレンの発生、ベンゼンへの三重合などの反応効率がすべて100%の場合には、ベンゼンが7.38g合成されることになる。

3.2 二酸化炭素リチウム吸収法（炭酸塩）



式(4)は、過塩素酸による炭酸塩の加水分解を示す⁽⁶⁾。式(6)は、式(5)と式(2)の合成式で、(5)・(2)両式の反応は同時に生じる⁽⁷⁾。



式(6)と同時に、式(7)の反応が生じる⁽⁸⁾。式(7)の反応では、炭素試料の半量が反応過程から失われる。

反応式(4)、(6)および(3)に基づくと、アセチレン1モルを作成するには、炭酸カルシウム2モルが必要となる。ベンゼン3.69 mLを作成するためには、前述の炭化試料の場合と同様、炭素3.0gが必要となる。炭酸カルシウム換算⁽⁹⁾では25.0g (0.125×2×100)となる。不純物の構成比は試料の種類や保存状態によって異なる。軟体動物殻やサンゴ骨格はクリーニングされた後には炭酸塩比は95%以上に達する。炭化試料と比べて、炭酸カルシウム試料を約30g使用することにする。

式(4)から炭酸塩30gに対する過塩素酸の必要量を求める。市販の過塩素酸は60重量%であり、そのまま使用すると100gが必要。容積に換算すると約70 mL未満で足りることになる⁽¹⁰⁾。

反応式(6)に基づくと、炭素1モルに対して、リチウム5モルが必要となる。炭酸カルシウム25.0gに対しては、リチウムは8.68g (6.941×5/4)が対応する。炭酸カルシウム30gに対してはリチウム10.4gが対応する。

多くの研究室では、リチウムカーバイドを合成するのに、二酸化炭素法が採用されている。Arslanov and Tertychny (1970), Gupta and Polach (1985), 富樫・松本 (1983), Mestres *et al.* (1991)は、それぞれ所要量の1.1倍、1.1倍、1.15倍、1.3倍を使用している。いずれも所要量の計算過程は不明である。当教

室の反応槽の底面は反応に十分な広がりを持つので、金属リチウムは8.68gの1.15倍に相当する10gで充足する。繰り返すと、炭酸塩の純度が高い試料につ

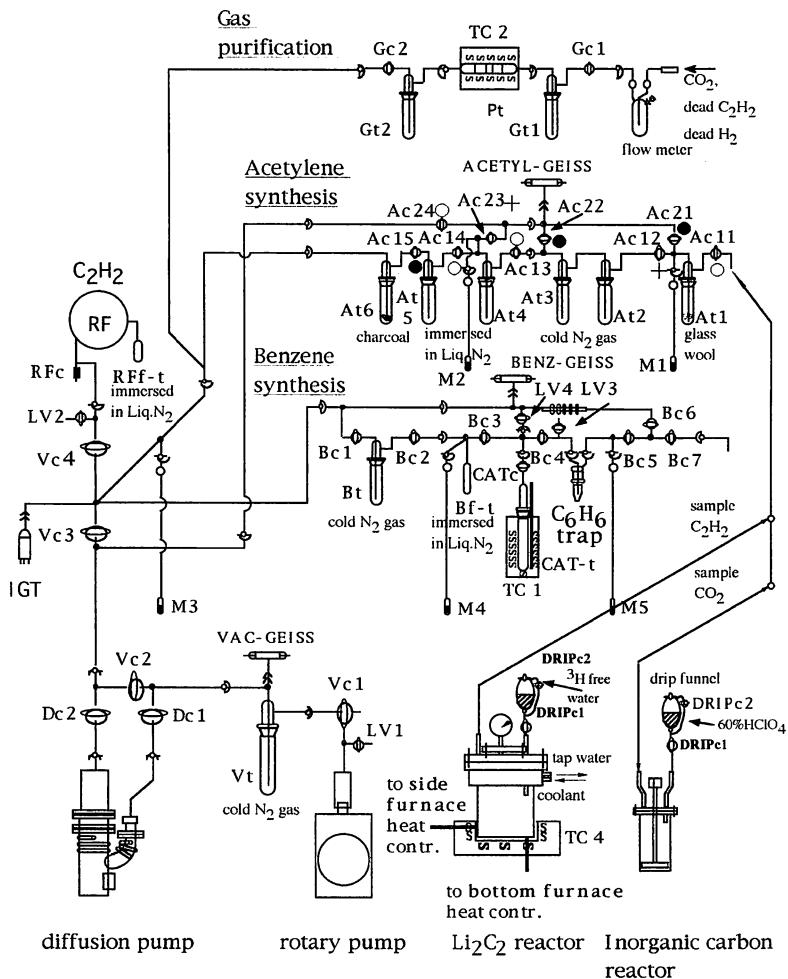


Fig. 4 A system of vacuum line for Li carbide formation, and acetylene/benzene syntheses

図4 ベンゼン合成装置

網干ほか (1999) 図4をリチウムカーバイド生成用に修正。

いては、前処理後の炭酸カルシウム試料30g、60%過塩素酸70 mL、金属リチウム10gを使用する。

4 炭化試料リチウム直接反応法 ～具体的実験過程 (図4)

4.1 有機質試料の炭化処理

始めに物理処理を、次にAAA（酸-アルカリ-酸）化学処理を実施する。アルカリ処理の際に溶液がヨーチン色を呈する場合、1時間～30分間隔で3%塩酸で中和し、溶液を沈殿分離させ、新しく水酸化ナトリウムを追加して、煮沸。静置して上澄み液が透明になるまで繰り返すこと。恒温乾燥器80℃で乾燥後、沈殿物縁辺に白色の析出物が見られる場合、蒸留水で数回洗浄して、再び乾燥すること。

その後、試料をアルミ箔で二重に包んで、磁性坩堝に入れ、石英砂で上部だけ覆って蓋をし、400℃で1時間、蒸し焼きにする。試料によって異なるが、物理処理後の段階で年代試料は30gは必要で、化学処理後で半分以下、さらに炭化処理でその半分以下になる。

4.2 リチウムカーバイド合成の準備

4.2.1前日の準備

①前日までには、リチウム反応槽は十分に洗浄されているか、十分に乾燥しているか⁽¹¹⁾を確認する。②反応槽を電気炉にセットする。その際、電気炉(TC4)底部のファイバーボードから出ている熱電対が反応槽底部にバナ様当たることを確認するとともに、カンタル線が破損しないように注意すること。

③液体窒素の準備。④炭化試料の計量と金属リチウム所要量を計算する。

⑤アセチレン反応系に各種トラップなどをすべてセット。ただし、At6に活性炭もセットすること。ただし、反応槽の真空吸引は、このAt6は通らない。

⑥電源コントローラーのスイッチがoffであることを確認の上、電通切り替えレバーをTC3・TC2端子いずれに対してもTC4側に倒す⁽¹²⁾。⑦反応槽を水平に設定する。

4.2.2当日の準備

①Vtトラップを液体窒素に浸ける。ロータリーポンプ電源on。アセチレン吸収系の真空作業開始。At6のパイプ端をキムワイプで包み、活性炭トラップをセットすること。②計量済み炭化試料粉末(薬包紙入り)を反応槽底に粉末煙を上げないように注意して、広く薄く散布する③真空デシケーターから金属リチウム5g(炭化試料6gに対して)を取り出して、反応槽底に長いピンセットを使ってセットする。参考：1本が10gなので洋食ナイフで半分に切って

使用する。金属リチウムに直接手を触れないように、薄いポリ手袋を使用する。

④反応槽の蓋を閉める。ネジを軽く締める。⑤滴下ロートを真空用ガスパイプ（雷蜘蛛色）を使って反応槽に接続する。注意：滴下ロートのコックを外して反応槽にセットすること。その後、コックをセットすること。滴下ロートに水は入れない。⑥アセチレン反応系真空回路に真空用ガスパイプ（茶色）を使って反応槽と接続。⑦圧力ゲージ開放。⑧冷却水の送流開始。反応槽と電気炉の間の空隙をアルミ箔で閉じる。熱電対の位置を確認。濡れたタオルで蓋を冷やす。ガラスを通じた輻射熱を避けるべく、別のタオルで真空用ゴム管とパイプの接続部を冷やす。⑨電気炉の温度表示部on。TC4電気炉側面部（TC2）を650℃、底部（TC3）を830℃に設定。

4.3 炭化物と金属リチウムの直接反応

①アセチレン吸収系の上段を真空吸引する。ガイスラーが無色になれば、反応槽をほぼ30分間、真空吸引する⁽¹³⁾。②真空作業の後、反応槽を閉じる（=Ac11を閉じる）。③電気炉の電源スイッチon（=TC2とTC3の電力コントローラー電源on、同時に記録用タイムスイッチ開始）。注意：TC3の電源プラグがソケットに入っていることと、レバー位置を確認のこと。④観察：およそ電源onの15分後に650～690℃になり底面が朱色となり、沸騰、霧が充満。ガス圧が0.018～0.021MPaまで上昇する。およそ30分後に800℃に到達。溶融リチウムが鏡面を示す。およそ45分後に830℃に到達。電源onの約50分後に全体が均質となる。これ以降、ガス圧が最小になる50～100分後まで加熱を続ける。⑤電源on後、2時間⁽¹⁴⁾ほどで、真空回路を閉じて、電源off。⑥すぐにラドンガスの排出のために、真空回路との間を開放する。つまりコックAc11を開放。⑦5分後コックAc11を閉じる。⑧反応槽を、電気炉のカンタル線を傷つけないように電気炉から出して、冷却水を流したままで、30分間ほど自然冷却し、冷却水を止める⁽¹⁵⁾。

5 二酸化炭素リチウム吸収法～具体的実験過程（図4）

5.1 炭酸塩の加水分解による二酸化炭素ガス発生

5.1.1前日の準備

①前日までには、リチウム反応槽は十分に洗浄されているか、十分に乾燥しているか⁽¹⁶⁾を確認する。②液体窒素の準備。③アセチレン反応系に各種トラップなどをすべてセット。ただし、At6には活性炭をセットしないこと。要30分。④炭酸塩反応槽に前処理済み炭酸カルシウム粉末を30gセット。注意：水を加えないこと。

5.1.2 二酸化炭素ガスの発生前

二酸化炭素ガスの発生実験の当日にリチウムカーバイドの合成まで実施する場合は、発生した二酸化炭素は液体窒素でトラップしたままで良い。ガス発生とリチウムカーバイド合成をまとめて実施する方が実験時間の短縮になる。二酸化炭素ガスの発生後に実験を中断する場合には、3 Lフラスコ2本に封入することになるが、かなり面倒な作業となる。以下は、まとめて実験する方法を示す。

①Ac21, Ac22, Ac15を閉じる。Ac23からアセチレン吸収系を真空にする。最大10分。注意： なお、滴下ロートの下部コックに接して、上下に位置する通液部はノズルの先のように細くなっており、真空グリースが詰まる傾向があるので、下部コックに対して真空グリースはあまり多く塗布しないようにすること。②アセチレン吸収系のAt2とAt3に液体窒素が少量入ったジュワー瓶をセットして⁽¹⁷⁾、炭酸塩反応槽の真空化開始。ガイスラーが無色になるまでに、最大10分。水銀マンオメーターM1とM2の液位 (mmHg) を記録する。注意： この際、炭酸カルシウム粉末を吸引しないように徐々に実施する。リーク可能性箇所として、コック、真空ホースが考えられる。③過塩素酸約70 mL (炭酸カルシウム粉末30gに対して) をメスシリンダーで計量し、滴下ロートに入れる。この際、下部および側方のコックを強く締めること。吸引中に過塩素酸が漏れる可能性があるので注意すること。過塩素酸を入れて後、上部の雌部とコックに真空グリースを塗り強く締めること。④側方のコックを開き、滴下ロート内の真空吸引を実施する。開放後、まもなく過塩素酸が沸騰する⁽¹⁸⁾。側方コックを数回開閉して、沸騰に強弱をつける。真空完了。水銀マンオメーターM1とM2の液位 (mmHg) を記録する。⑤炭酸塩反応槽のコックは閉じずに、真空ポンプと、二酸化炭素反応吸収系を分けるAc23を閉じる。⑥At4とAt5のトラップの下部3分の1が漬かるほどに液体窒素を入れたジュワー瓶をセットすること。ただし、At6には活性炭をセットしないこと。

5.1.3 二酸化炭素の発生・捕捉

①過塩素酸滴下開始。注意： 前もって、ジュワー瓶を使って液体窒素にVtトラップを浸けること。過塩素酸は玉簾様に徐々に滴下すること。早めでもM1=750mmHg, M2=760mmHgで釣り合う程度⁽¹⁹⁾。T字型ミキサーを、時々動かす必要があるが、マンオメータの液位に変化は見られない。約20分。②M1, M2いずれも758~759mmHg。液体窒素をAt4とAt5に追加し、ミキサーを回転。1mmHgほど液位が上昇する。最大3分後には、Ac11閉鎖。③At1~At5を真空吸引。マンオメータ液位は1mmHgほど上昇。注意： 液体窒素の液位に注意しつつ、At4とAt5の二酸化炭素氷 (ドライアイス) を保管する。なお、2~3時間程度は放置しても問題はない。At5にはほとんどトラップされない。At2

とAt3には水がかなり捕捉されるので、ドライヤーで乾燥するよりもトラップを交換した方が良い。

5.2 二酸化炭素ガスからリチウムカーバイドの作成

5.2.1 リチウム反応槽の準備

①電源コントローラーのスイッチがoffであることを確認の上、3個の電源スイッチをすべて、リチウム反応槽(TC4)のための電気炉側に倒す。②真空デシケーターから金属リチウム10g(前処理後の炭酸カルシウム試料30gに対して)を取り出して、反応槽底に設置する⁽²⁰⁾。③反応槽の蓋を閉める。ネジを軽く締める。④トリチウムフリー水滴下用ロートを真空用ゴムパイプ(雷蜘蛛色)を使ってリチウム反応槽に接続する。⑤アセチレン反応系真空回路に真空用ゴムパイプ(茶色)を接続。

5.2.2 溶融リチウムで二酸化炭素ガスを吸収

5.2.2.1 リチウム反応槽の真空化と電源投入

①アセチレン吸収系の上段からリチウム反応槽を真空吸引する。二酸化炭素ガスの流出をも配慮して、Ac12, Ac22, Ac23, Ac15を閉じ、Ac21, Ac24を開放して、リチウム反応槽を真空に引く⁽²¹⁾。②圧力ゲージを徐々に開放する。20分以内でガイスラーが無色になる。③冷却水の送流開始。反応槽と電気炉間の空隙をアルミ箔で閉じる。熱電対の位置を確認。長い濡れタオルで蓋を冷やす。ガラスを通じた輻射熱を避けるべく、別の濡れタオルで真空ゴム管とパイプの接続部を冷やす。④電気炉の温度表示部on。TC4側面(TC2)を450℃, TC4底面(TC3)を650℃に設定。いずれも(ガイスラーで薄青くなれば)電源on。同時に記録用タイムスイッチ開始。注意：温度設定と温度変化を両方チェックのこと。

5.2.2.2 真空吸引のまま反応槽のリチウム溶融

①Ac11→Ac21→Ac24系経路で真空吸引、なお二酸化炭素吸収系は閉鎖中。注意：電源onの後は反応槽を動かしたり、アルミ箔をセットしないこと。電気炉のカンタル線が切れる可能性がある。観察(一例)：電源onの後ほぼ8分、リチウム表面の脱ガス、つまりリチウム溶融⁽²²⁾により、一時的に真空度が下がる。これはポンプ音でわかる。②観察(一例)：ほぼ10分後、ポンプ音無くなる。注意：ほぼ15分後には650℃に達するので次の作業を開始する。

5.2.2.3 二酸化炭素ガスのリチウム吸収の準備

①リチウム反応槽の真空吸引を中止し、二酸化炭素吸収系を吸引する。つまり、コックAc21を閉じて、At4とAt5の液体窒素の液位を上げて、Ac12→(Ac13→Ac14→)Ac23を開放する。ガイスラーで真空確認。②Ac23閉鎖。一時

的に、Ac12を閉じて、Ac21を開放。観察： ガイスラー確認。0.01Torr (0.01mmHg)程度となる。水銀柱では認知不可。リチウムは鏡面を示す。③反応槽下部が650℃に達していることを確認。④反応槽と二酸化炭素吸収系いずれも、真空吸引系から隔離する。つまり、Ac12を開放、Ac21を閉鎖。(Ac23が閉鎖されていることを確認。)

5.2.2.4二酸化炭素ガスのリチウム反応槽への送出

①At4とAt5の二酸化炭素の水をドライヤーの温風で昇華させて、リチウム反応槽に送り込む。注意： その際、マンメータを観察してマンメータ最下部から200mm付近で水銀の液位がとどまるようにドライヤーまたは液体窒素入りのジュワ瓶を上下して調節しつつ、徐々に反応させる。注意： 窓から見ると、リチウムは赤熱し、時には火花を散らして反応する。温度が上昇するので、二酸化炭素ガスの供給量の大小で750℃までに収まるように調節する。

②反応がほぼ終了すると、マンメーターはほぼ初期値に近くなる(最大約20～30mmHg)。③TC4側面(TC2) 650℃、TC4底面(TC3) 830℃にセットする(電源はonのまま)。[観察:] 圧力ゲージ、水銀マンメータともにゼロに近くなる(5×10^{-2} Torr)。④この後、1時間程度加熱して、未反応の炭素とリチウムを反応させる。⑤金属リチウムの表面が、リチウムカーバイドの生成で灰色に変化していることを窓から確認する。⑥電気炉の電源off後すぐ、ラドンなどの不純物を排出するために、5分間ほど真空吸引する。⑦真空回路の閉鎖、ロータリーポンプの停止。⑧反応槽を、電気炉のカンタル線を傷つけないように電気炉から出して、冷却水を流したままで、30分ほど自然冷却し、冷却水を止める⁽²³⁾。

6 リチウム反応槽の洗浄と空焼き

以上のようにリチウムカーバイドは生成されるが、反応槽の自然冷却の後、トリチウムフリーの水を滴下して、アセチレンを合成し、リザーバーフラスコに保管する。このアセチレンの合成は、リチウム反応槽の冷却時間が必要のこともあって、カーバイド作成の翌日に実施する。

式(3)で示した水の滴下とアセチレンの反応過程は、二酸化炭素の発生・捕捉過程と極めて類似しており、網干ほか(1998)に示したストロンチウムカーバイドからの合成とも類似するので、ここでは省略する。なお、リチウムカーバイドからアセチレン合成までに、計2時間半程度を要する。

アセチレンの生成の後、反応槽中の溶液を廃棄するが、ステンレス束子を使って、貝殻粉末(商品名 パーライト)と合成洗剤を併用して、手洗いをする。その後、商品名スチームクリーナーで特に底面と側面の境界部を洗浄する。以

上の方法は反応槽を傷つけることなく、ステンレス光沢を出すことを可能としている。

反応槽下部は使用後メモリー効果除去のため、1N塩酸1000 mLで2時間以上浸して後、水を追加して全槽を1時間程度浸す。その後、800℃15分間、つまり、1.6kW（TC2端子: 650℃、TC3端子: 830℃）で、45分間焼きだしをしている⁽²⁴⁾。その後、埃を避けるためにアルミ箔で蓋をする。

おわりに

当年代測定室でのリチウムカーバイドの合成法の詳細を示した。当測定室では過去2年近くにわたって試行錯誤をしながらストロンチウムカーバイド法によるベンゼン合成を実施してきた。この方法はリチウムカーバイド法に比べて、反応過程が多く、一週間近い日数が必要で、さらに反応回路が汚れやすく、アセチレン発生後のマグネシウムに関連した残渣が残るなど問題が多かった。

新しい反応槽は反応槽内の温度の電氣的制御が可能で、槽内の反応スペースも広く、反応・安全両面で余裕ある設計になっている。ほとんどの年代測定室で二酸化炭素リチウム吸収法が実施されているが、当教室では有機質試料に対しては、炭化試料リチウム直接反応法を採用し、二酸化炭素換算で90%に達する収率を示している。リチウムカーバイドから合成したベンゼンの純度、バックグランド値や標準試料値などの詳細は別途報告する。

付 記

本研究には、文部省科学研究費（基盤研究A、課題番号08401014）（平成8・9年度代表 網干善教、平成10・11年度代表 木庭元晴）および関西大学平成10年度学部共同研究費（木庭元晴）を使用した。関西大学文学部事務室の皆様には地理学実験室の利用に関して種々ご配慮頂いた。名古屋大学大気水圏研究所の松本英二教授にはリチウム反応槽についてご教示頂いた。感謝致します。

文 献

- 網干善教・木庭元晴・小元久仁夫・米田文孝・佐々木修一・貝柄 徹・岩田央之・辻 康男, 1999. 関西大学のベンゼン—液体シンチレーション法による放射性炭素年代測定法 I. 関西大学博物館紀要, No. 5, pp. 1-30.
- 網干善教・木庭元晴・米田文孝編, 2000. 畿内およびその周辺の考古遺物・遺跡の空間的・時系列的データベース作成——考古編年による放射性炭素年代軸の確立——（文部省科学研究費報告）.
- 木庭元晴, 2000. 放射性炭素年代測定法の自然史・文化史試料への適用と限界.

- 網干善教・木庭元晴・米田文孝編『畿内およびその周辺の考古遺物・遺跡の空間的・時系列的データベース作成——考古編年による放射性炭素年代軸の確立——（文部省科学研究費報告）』, pp. 5-37.
- 木庭元晴・網干善教・米田文孝, 2000. 関西大学年代測定室のベンゼン—液体シンチレーション法による放射性炭素年代測定法Ⅲ：液体シンチレーション計測と年代測定. 関西大学文学論集, Vol. 50, No. 2 (準備中).
- 富樫茂子・松本英二, 1983. ベンゼン—液体シンチレーション法による ^{14}C 年代測定法. 地質調査所月報, Vol. 34, No. 10, pp. 513-527.
- 村中 健・本田和也, 1998. 炭化試料とLi金属の直接反応を用いた ^{14}C 年代測定のための試料迅速処理. *Radioisotopes*, Vol. 47, pp. 212-215.
- Arslanov, Kh.A., T.V. Tertychnaya, and S.B. Chernov, 1993. Problems and methods of dating low-activity samples by liquid scintillation counting. *Radiocarbon*, Vol. 35, No. 3, pp. 393-398.
- Barker, 1953. Radiocarbon dating: large-scale preparation of acetylene from organic material. *Nature*, No. 172, pp. 631-632.
- Gupta, S.K., and H.A. Polach, 1985. *Radiocarbon Dating Practices at ANU*. Handbook of Radiocarbon Laboratory, Research School of Pacific Studies, ANU, Canberra, 173p.
- Mestres, J.S., J.F. Garcia, and G. Rauret, 1991. The radiocarbon laboratory at the University of Barcelona. *Radiocarbon*, Vol. 33, No. 1, pp. 23-34.
- Noakes, J.E., S.M. Kim, and J.J. Stipp, 1965. Chemical and counting advances of liquid scintillation dating technique. *Proceedings of the 6th International Conference on Radiocarbon and Tritium Dating*. Washington D.C., NBS, pp. 68-98.
- Pawlyta, J., A. Pazdur, and A.Z. Rakowski, 1998. Commissioning of a Quatulus 1220 liquid scintillation beta spectrometer for measuring ^{14}C and ^3H at natural abundance levels. *Radiocarbon*, Vol. 40, No. 1, pp. 201-209.
- Polach, H.A., 1969. Optimisation of liquid scintillation radiocarbon age determinations and reporting of ages. *Atomic Energy in Australia*, Vol. 12, pp. 21-28.
- Polach, H.A., 1987. Evaluation and status of liquid scintillation counting for radiocarbon dating. *Radiocarbon*, Vol. 29, No. 1, pp. 1-11.
- Tamers, M.A., 1965. Routine carbon-14 dating using liquid scintillation techniques. In: *Radiocarbon and Tritium Dating*, USAEC, CONF - 650652, pp. 53-67.
- Tamers, M.A., 1975. Chemical yield optimization of benzene synthesis for

radiocarbon dating. *Internatl Jour. Appl. Radiation Isotopes*, Vol. 26, pp. 676-682.

Starik, I.E., Kh.A.Arslanov, and I.R. Klener, 1963. Improved chemical procedure of sample treatment for radiocarbon dating by means of scintillation technique. *Soviet Radiochemistry (Radiokhimiya)*, Vol. 5, No. 2, pp. 198-205.

注

- (1) Processes of radiocarbon dating at Kansai University II : syntheses of Li carbide and acetylene using a newly-devised reactor.
- (2) 土壌試料には特にラドンの含有量が多い。
- (3) ^{18}Cr - ^{12}Ni - $^{2.5}\text{Mo}$ -低C
- (4) エーテルとは全く化学的に異なったもの。主としてペンタンとヘキサンからなり、引火しやすい。
- (5) リチウムの原子量は6.941g, 炭素は12g。
- (6) 最も多く使用されているのはリン酸で、次に過塩素酸, 2N塩酸。
- (7) Gupta and Polach (1985) によれば, リチウムカーバイド生成およびその後のアセチレンまでの反応過程はBarker (1953) によって初めて記載され, Polach and Stipp (1967) によって式(5)と式(2)の反応が同時に生じることが確認された。
- (8) Tamers (1975)。
- (9) 炭酸カルシウムの分子量は100g。
- (10) 過塩素酸および炭酸カルシウムの分子量はいずれも約100g。式(4)から炭酸カルシウム30gに対して過塩素酸 $30 \times (200/100)$ gが必要。60%過塩素酸ならば100gが必要。比重はほぼ1.5だから容積は66 mL。
- (11) 湿っている場合には, リチウムが爆発的に反応して危険。
- (12) TC4電気炉の底部800W分をTC3端子に, 側面 2×400 W分をTC2端子に接続している。
- (13) 富樫・松本(1983)は 10^{-2} Torrまでとするが, 村中・本田(1998)は, 1時間以上, 投入材料の脱ガスを行うとする。2時間を経てもガイスラーは赤紫色を残す。
- (14) このような経過時間, 反応時間, 温度・気圧変化などは反応槽の底面積, 電気炉の出力, 試料量, 金属リチウム量などに依存する。なお, さらに加熱を続けると, リチウムのガス化過程に入るのか, ガス圧は増加傾向に転じる。
- (15) 反応槽を電気炉にセットしたままだと, 反応槽内部が 200°C 未満まで冷却するには, 電源off後, 100分間ほど必要とする。
- (16) 湿っている場合には, リチウムが爆発的に反応して危険。

- (17) 水分吸収のために、トラップAt2には顆粒状のCaCl₂を詰める。または、Ac11のそばのジョイント部にU字管を装着する手もある。C₂H₂発生の場合と異なり、水素ガスなどは出ず、すべてのガスが二酸化炭素か水蒸気である。
- (18) 過塩素酸溶液中の二酸化炭素が排出される。
- (19) Gupta and Polach (1985)によれば、タンパク質や脂質を含む骨や土壌（カリーチなど）などは泡立って、反応を疎外する可能性があり、炭酸ガスの分圧を大気圧に近くするよう配慮した方が良いとする。しかしながら、当実験条件では、加水分解速度を徐々にすることで、分圧を数mmHgで抑え、二酸化炭素の発生と吸収の間での動的平衡を達成している。
- (20) リチウムの融点は179°C、沸点は1317°C。乾燥した空気中は室温でほとんど酸化されないが、熱すると燃焼して酸化リチウムを生ずる。既存の1 Torrまでの真空デシケーターにシリカゲルを入れて保存する。2日に1回ほど、吸引する。
- (21) 通常は熱電対挿入口を盲目ネジで塞いでいる。しかし、熱電対を使う場合には、ネジを交換し、算盤玉様の真空部品や熱電対とナットの間空隙を目地止めセメントで塞ぐ。固まるのに時間を要するので前日に実施すること。ここを開けたまま真空吸引すると、空気ジェットがリチウム反応槽に入って炭素粉末を真空回路に吸引してしまう。
- (22) リチウムが溶ける瞬間に圧力が最大となる。
- (23) 反応槽を電気炉から出さない場合には、反応後2時間以内に200°C以下に下がるので、冷却水を止めて、終了する。
- (24) Arslanov *et al.*(1993, p. 365)では、反応容器を大気のもと、K₂Cr₂O₇ + H₂SO₄溶液で処理している。富樫・松本(1983)でも焼きだしをしているが、温度および加熱時間は不明。

(木庭元晴：関西大学文学部教授 XXXXXXXXXX)