

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 : ベンゼン合成¹

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

I はじめに

網干（関西大学名誉教授）を代表として、1996年度以来4年計画で、次の課題で研究を進めている。『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（基盤A）課題番号08401014）。この一環で導入された放射性炭素年代測定関連施設と測定過程をここに紹介する。測定法に関連した実験手続きは多岐にわたるので、I. ベンゼン合成、II. 液体シンチレーション年代測定、に分けて報告する。

本研究費で導入された主なものは、ベンゼン合成装置とLKB-Wallac製液体シンチレーションカウンターQuantulus1220（カンタラス）である。前者のベンゼン合成装置は、日本大学文理学部地理学教室の小元の指導と佐々木化学機器株式会社の佐々木の協力を得て、2年余りにわたる試行錯誤の結果、完成したものである。この装置で作製されたベンゼン中の放射性炭素核種を前述の液体シンチレーションカウンターでカウントし年代を求める。これについては第II報で述べる²。

放射性炭素年代測定法は、年代測定法のうちでもっとも優れたものである。これは、西暦1950年から200年前～40,000年前の試料の測定を可能とし、自然環境や人間の文化変遷を知る上で最も重要な時間軸を提供してきた理化学的手法である。この担い手の多くは物理学・化学のプロパーであるが、年代測定法としてはほぼ確立したこの時期に地球科学や考古学の研究者が直接に係わることは次の意味で重要である。

年代試料の多くは自然地理学を含む地球科学や考古学の分野の研究者によって採取される。試料の汚染や年代測定の過程を熟知しておれば、野外で年代測定に適した試料を選択することが可能となる。たとえ年代測定過程に細心の注意を払っても、試料そのものが適切でないと意味をなさない。一般に試料の前処理には多大の時間と労力を要する。野外での適切な試料の選択が、前処理過程を軽減し、正しい年代を引き出すことになる。

年代を求める者が自ら試料を採取する場合、試料の産状・保存状態を認識し、採取の地点・重量・方法などについての的確に判断することが可能となる。採取試料の運搬と保管、前処理法などについても的確な選択が可能となる。試料だけを実験室で見て、適切な前処理過程を決定するのはかなり困難であって、その意味で試料の履歴情報は前処理には欠かせない。

さらに測定プロセスで何らかの問題が生じた場合、自らの責任であるから率直に対処することが可能となる。測定結果の評価についても、考古学には考古遺物による年代軸があり、地球科学には年代が自明の火山灰、標準化石・環境指示化石、環境を示す地形や産状などがあり、総合的

に判断ができ、測定プロセス全体の事後点検も容易で、測定過程のフィードバックも可能となる。

小元 (1980) や Goh (1991) のような形でユーザーに年代試・資料の取り扱いについて知らせることも大切ではあるが、限界がある。試料の汚染可能性の程度によって、前処理過程を選ぶ必要があり、労力と時間を要する前処理を年代測定機関に依頼することは難しい。そのため、年代測定機関と相談の上、自ら前処理を実施することが望ましい。

II 放射性炭素年代測定法とその限界

(1) 放射性炭素年代の意義

年代測定法には種々のものがあるが放射性元素を用いた方法は、その周辺の環境に左右されない点で優れている³。陽子 6 個、中性子 8 個からなる放射性炭素¹⁴Cは、地球の大気上層部で窒素原子が宇宙線の照射を浴びて生成される。宇宙線の照射量が一定だとすると放射性炭素の生成量と壊変量の間には平衡関係が形成される。生物は呼吸によって体内に放射性炭素を取り込み、死後取り込みは無くなり、放射性炭素は放射壊変してゆく。初期の放射性炭素¹⁴Cと安定同位体の炭素¹²Cの比が明らかであれば、化石中の比を求めることで、放射性炭素の半減期をもとにその生物が何年前に死んだのかが明らかとなる。

放射性炭素の半減期は現在、 5730 ± 40 年 (Godwin 1962, after Fox (1976)) と考えられている。Libby が初めて求めた半減期は5568年であり、年代を計算する際に混乱が生じたこともあって、1962年に開催された 5th Radiocarbon Dating Conference で、放射性炭素年代値はゼロ年を西暦1950年とし、半減期5568年で計算することが決められた (Fox, 1976)。年代値をそのまま地球科学や考古学で使うことはできず、このような取り決めには問題はない⁴。

(2) 死後の炭素の取り込みの問題と同位体分別の問題

放射性炭素年代測定法には未だ克服すべき問題があるが、そのうち、直接の年代測定過程や年代の評価で問題となるのは、死後の炭素の取り込みと同位体分別である。

a. 死後の炭素の取り込みの問題

土中の木炭や泥炭は、外来の有機炭素や腐植酸を吸着する。木片、骨、貝殻などには、化石中の炭素と空気中の炭素の間に交替現象が認められている。湿地から木片などの試料を採取する際にも、外気に触れることでモダンカーボンが取り込まれる。

自然界の炭素存在比は安定同位体の¹²Cと¹³Cがそれぞれ98.89%、1.11%を占めており、放射性の¹⁴Cは 1.2×10^{-10} %に過ぎない。言い換えると1950年換算での炭素 (モダンカーボン) 1gで14個/分がカウントされるに過ぎず、これがいわば初期値となる。4~5万年前の試料だと炭素1gにつき半時間で1個しかカウントできない濃度になる。年代試料には有機質遺骸を主とする泥炭や炭酸カルシウムからなる貝殻など種々のものがあるが、富樫・松本 (1988) の計算を例にすると4万年前の試料にモダンカーボンが0.2%混入すると、2500年若返る。

自然界だけではなく、実験室でも新しい炭素で汚染される可能性は高い。前処理過程でもベンゼン合成過程でも汚染される。当然ながら多種の試料が同一の反応回路で分析される。この反応回路の適切な洗浄を怠れば、試料は前の試料の炭素で汚染される。測定過程の一つ一つで、汚染

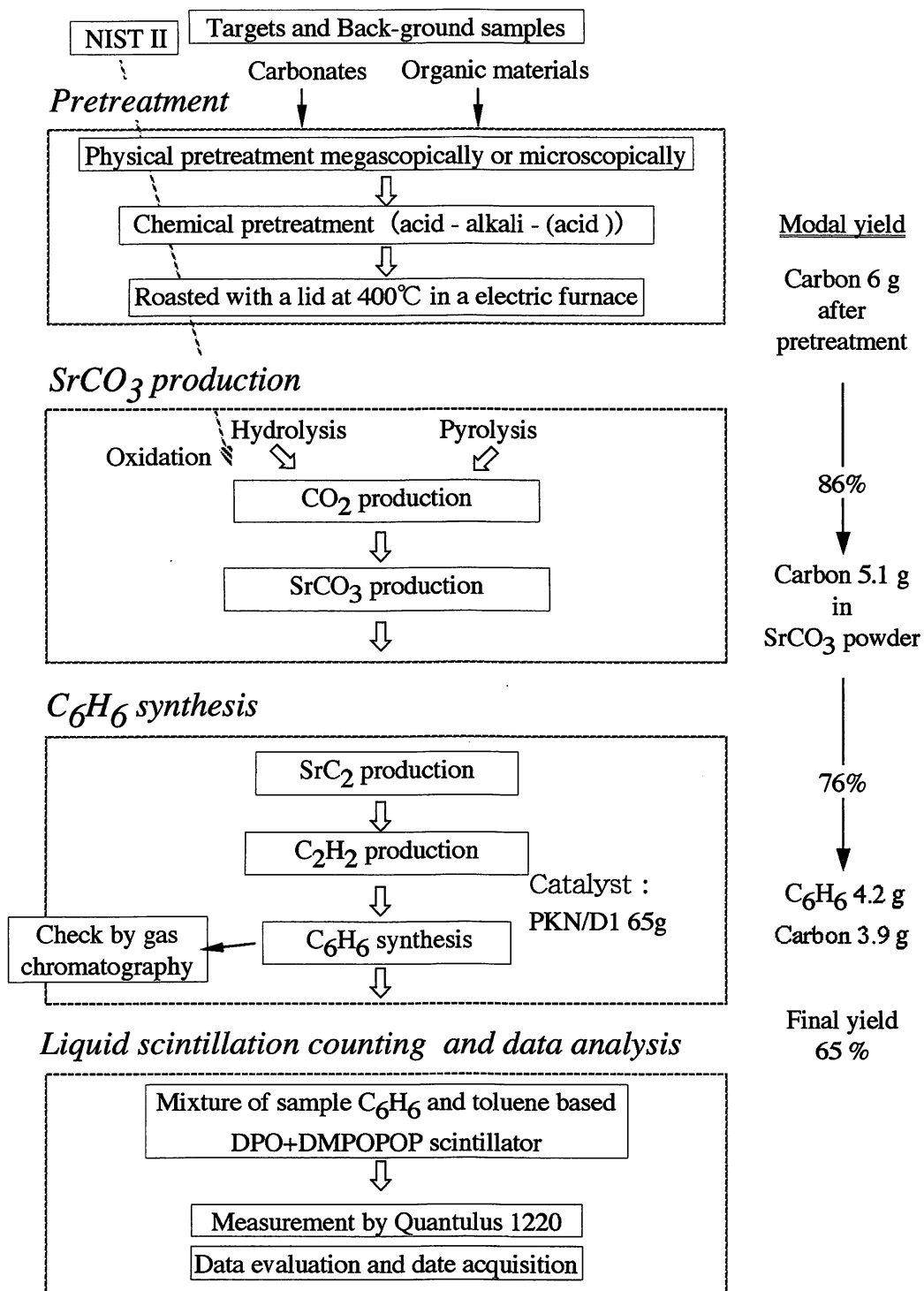


图 1. 放射性炭素年代测定过程
Fig. 1 Processes of radiocarbon dating.

の抑制努力が必要となる。

b. 同位体分別の問題

水生植物や淡水性貝類には硬水効果と称する汚染現象がある。これらの生物は、空気中からではなく、水中の古い泥炭性湿地や石灰岩または石灰質堆積物由来の重炭酸イオンを含む水から炭素を取り込む。海産化石も見かけ上、古い年代が出る。それは長く空気に触れなかった深層水が表面に供給されるため、海水中の放射性炭素濃度は空気中の濃度より薄くなっている (Goh, 1991)。これらの現象はリザーバー効果と称されている。これは炭素の安定同位体比の ^{13}C 比⁵で評価できる。

しかしながら、生物によっては生息する周辺環境と異なる同位体比を示すものがある。Craig (1954)、Polach (1969) によれば、放射性炭素年代値と実年代にずれが生じないのは木片、泥炭などである。

実験過程でも同位体分別が生じることが分かっている。たとえば砂糖などを燃やして二酸化炭素を発生させる場合、揮発性成分と不揮発性成分とでは同位体組成が必ずしも一致しない場合があり、全試料を燃やしきって試薬に吸収しないと、回収された二酸化炭素は試料の同位体組成を正確には反映しないことになる。この点で、各反応過程の回収率が重要となる。

Ⅲ 前処理

死後に取り込まれた炭素を取り除き、さらにベンゼン合成過程を円滑に進めるための過程が、前処理である。処理過程では、溶剤で抽出しうるものを測定対象にする場合と、その残渣を対象とする場合がある。たとえば木片の場合、ベンゼンなどの有機溶剤で溶ける樹脂や木蠟と、酸やアルカリなどには極めて溶けにくいセルロースがある。湿地などで長く堆積していた木片の場合、前者の画分が汚染されている可能性が高い。試料重が十分であれば、化学的にはほぼ安定な後者のセルロースだけを取り出す前処理法を選ぶことになる。そして、たとえばそのセルロースから二酸化炭素を発生させるための熱分解を容易にするために再度、細かく粉砕する必要がある。

たとえば、前者の画分が汚染されていて不十分な抽出処理の後に電気炉で炭化過程を取ってしまうと、後者に前者が混入して正しい年代から外れることになる。このケースについて、次の二つの視点がある。試料が15,000年前より若ければまず問題はない、という視点。試料の汚染程度を把握し、その程度に応じた処理過程を選ぶことが可能なのか、という視点。年代幅がおおよそ推定できる場合には、前者の視点はほぼ正しい。

後者の視点は、前処理法の基本に係わるものであり、Radiocarbon 誌主催の毎回のシンポジウムでこれに係わる論文が少なからず発表される所以である。「はじめに」でも述べたように、放射性炭素年代測定法の測定限界は古くはない。後述の Arslanov *et al.* (1993) の貝殻の年代が示すように、前処理を十分にしても12万年前（最終間氷期）の貝殻が放射性炭素年代測定法では4万年前に達しないのである。後述の Gurfinkel (1987) のプレカンブリア時代の方解石の放射性炭素年代は、前処理法を考慮しても最古年代は、5万年前未満である。これは試料中の放射性炭素除去の限界を示すとともに、前処理後のベンゼン合成過程や液体シンチレーション計測過程の限界をも示すものである。

このように、放射性炭素年代測定法の限界は見えている。当教室の測定対象試料は通常、古くても1万5千年前であり、この程度の試料であれば前処理に多大の時間と労力を費やす必要はない。

なお、前処理過程ではつぎのような注意点が必要である。実験室でアルカリ処理をすると、アルカリが空気中の二酸化炭素を急速に吸収するため、汚染される可能性がある。そこで、アルカリ溶剤に試料を一晩放置するような場合には、Goh and Molloy (1972) の窒素ガスを通気して充填するという工夫はいい。Goh (1991) によれば、土壌や泥炭から脂質を抽出するための有機溶媒は取り除きにくく、しばしば年代に影響を与える⁶という。試料の量が十分の場合には脂質は汚染されている可能性が高いので、脂質の測定試料としての抽出は避けるべきと考えている。土壌中の有機物は、年代幅の異なる異質の有機物の混合であり、腐食質の分別部分によっても前処理法によっても異なっており、どの年代が土壌の年代を示すのかが明瞭ではない (Goh, 1991)。そのため、当教室では泥炭以外の土壌は測定対象としない。

(1) 測定試料の種類

a. 標準試料 (モダンカーボン、バックグラウンド)

試料は測定者の視点からすると、標準試料と野外から採取した年代未知試料にわけられる。通常、標準試料と呼ばれているのは、1950年に近い放射性炭素濃度を持つ試料である。これには現在手に入らない NBS-Ox、これに代わる現在入手可能な NBS-Nox (または NIST II) がある⁷。二次的な標準試料としてはオーストラリア国立大学の ANU-Suc という砂糖が有名であるが、当教室でも独自に砂糖を二次的な標準試料としている。

バックグラウンドの標準試料としては、大理石、無煙炭が使用できる。二酸化炭素の発生過程で、炭酸塩については加水分解、有機物については熱分解過程があるので、大理石と無煙炭でそれぞれに対応できる。ベンゼンまでの反応過程で未知試料と同じ反応回路と過程を経ることで、バックグラウンドとなりうるのである。特級ベンゼンをバックグラウンドとして使用方法もあるが、このベンゼンには反応過程での同位体分別や汚染過程が織り込まれていない。

b. 炭酸塩と有機質炭素

炭酸塩試料と有機質炭素試料では、前処理と炭酸ストロンチウムの生成過程が異なる (図1)。一般には有機質炭素試料の処理に時間を要する。炭酸塩から発生した二酸化炭素は精製の必要がないが、無煙炭、炭、木片、泥炭など有機質炭素試料から発生するガスは硫黄などの不純物が多く、ガス精製の過程が必要となる。

NIST 蓆酸は、フランス産砂糖大根の糖蜜を発酵して得られた蓆酸である。もともと有機質炭素であるが、蓆酸への変換によって同位体分別が生じにくい加水分解が可能となっている。

(2) 有機質炭素

Goh (1991) によれば、試料のうち、新期のものと思われる植物根や組織片は低倍率の鏡下で取り除く。試料は完全に混合して、四分法で区分する。木片は乾燥して、1-2 mm のノコ屑サイズに粉碎する。木炭、泥炭、土壌試料は、普通は潰して、径2 mm の篩で分けて、石や根を取り除く。当教室では未だ骨、土壌、湖底堆積物などの年代測定の経験がないので、ここでは省略

する。

木片、木炭、泥炭はいずれも多量の炭素を含み、かつて木片・泥炭ペア、木炭・泥炭ペアの年代が一致すると考えられ、理想的な年代試料と考えられてきた。しかしながら、湿地性の中で埋まっていた試料などは通常のクリーニングでは汚染物質を取り除くことができず、前処理の方法によって年代に事実上、バラツキがあった。現在では適切な前処理の方法が提出されている。

年代測定に必要な最低重量は、Goh (1991) の整理に基づくと、木片は乾重で25~30g、湿重で40~80g、木炭は黒い場合は12~20g、茶色の場合は50~100g、泥炭の場合、黒褐色で乾重なら120~200g、淡灰色で乾重なら120~200gである。もちろん、前処理の方法や、ベンゼン合成過程、必要とするベンゼンの量、液体シンチレーションの計測方法、必要とする年代精度などによって異なる。

いくつかの前処理の手法はつぎに述べるように多様で複雑で極めて多大の時間と労力を必要とする。そして、有毒ガスが出る実験過程も含まれる。実験方法の各項で記した所要時間はおよそのもので、最後の乾燥時間については考慮していない。ここで紹介した文献のうち、富樫・松本(1983)、Arslanov *et al.* (1993)、小元 (1993、1996) の方法が最も簡便で、試料の粉碎などの物理的クリーニングと乾燥の時間を除くと、化学処理は1日で終わる。化学的クリーニングの効果については、Arslanov *et al.* (1993) などに納得のゆく基礎データが示されている。揮発成分または溶解部を利用する場合を除いて、当教室では、この Arslanov *et al.* の基礎データに基づき、小元 (1993、1996) の手法を参考にしている。無煙炭については、Gurfinkel (1987) の方法を採用している。

a. 木片と木炭

木片に対して最も良い方法はセルロース成分だけを年代試料にすることであるが、もとの試料乾重の半分以下になってしまうことが欠点である。

Hesse (1971) は木片または泥炭のセルロース成分の抽出法を示している。この方法は極めて煩瑣であるので簡潔に示すと、粉碎、1%NaOHで煮沸、希塩酸で煮沸、次亜塩素酸ナトリウムに浸ける、過酸化水素に浸ける、乾燥残渣を潰して、シュバイツァー溶液⁹に浸けて6時間の震盪の後、遠心分離、その抽出物に80%エタノールを加えて一晩静置、熱湯や1M HClで沈殿物の分離(→原セルロース)。乾燥や分離過程の詳細は省く。この方法は、使用試薬も多く、その調製にも時間(約5日間)と労力を要するので、現実的ではない。

Gupta and Polach (1985) の方法は、ベンゼン・エタノールの混合溶液で樹脂と木蠟を除去し、二酸化塩素で繊維質を抽出するというものである。この後半の過程で反応強度の調整を誤るとセルロースそのものを分解してしまう可能性がある。これらの処理の結果、ホロセルロースが得られる。この過程は、溶剤を入れて放置する期間が約6日。全体で10日を要する。また、刺激臭があり、爆発性で反応も激しく二酸化塩素が発生する。

Goh and Molloy (1972) の木炭の前処理法を示す。250 μ m篩以下にすりつぶされた木炭粉末に0.1M Na₄P₂O₇ (ピロリン酸ナトリウム) と0.1M NaOHの混合液を加える。かき混ぜて窒素ガスで充填し一晩放置する。翌日に遠心分離器にかけて沈殿物を回収する。上記のプロセスを沈殿物が無色になるまで続ける。次に沈殿物を3M HClで3回処理し、最後に蒸留水で濯ぐ。乾燥して、再度250 μ m篩以下にすりつぶす。計約4日。

Mestres *et al.* (1991) は、木片と木炭について同じ方法を使っている。すなわち、2 M HCl 溶液に90℃で24時間、0.1M Na₂P₂O₇ (ピロリン酸ナトリウム) 溶液に室温で24時間、最後に0.5M HCl で20分間沸騰する。この方法は塩酸での24時間の反応方法に依存するが、所要時間は約3日間。

富樫・松本 (1983) は、木片・木炭に対しては2% NaOH 溶液に入れ煮沸し、溶液の褐色が薄くなるまで繰り返し液を交換して煮沸する。次に木片については、塩酸で中和し、水洗乾燥する。400℃で2時間蒸し焼きにして炭とする。木炭については、「濃硝酸を加え1時間加熱後、6 N に薄めて、一晩放置し、水洗・乾燥する」。小元 (1993, 1996) の有機質炭素についての前処理はほぼ共通しており、1 N HCl 溶液での煮沸、4% NaOH 溶液での煮沸、6 N HCl 溶液での煮沸、という弱酸—弱アルカリ—強酸処理、電気炉500℃での炭化処理をしている。上記2件の方法は、炭化処理をしていることで共通している。所要時間は約1~2日間。

b. 泥炭

Goh (1991) によれば、Goh (1978) と Hammond *et al.* (1991) によって、70% HNO₃ 処理で適切な年代が得られている。土壌試料を、70% HNO₃ 溶液⁹に浸けるのであるが、その重量比は1対25である。試料は前もって2 mm 以下にすりつぶしておく必要がある。ピーカーをカバーしてドラフトチャンバー内でホットプレートを使って20分間沸騰させる。突沸を避けるよう注意する必要がある。自然冷却して、6 N HNO₃ を加える。カバーをして一晩放置する。真空吸引濾過して、残渣を蒸留水で洗って真空乾燥する。試料をすりつぶして、250 μm 以下に篩別する。約2~3日間。

富樫・松本 (1983) は10% HCl で処理。フミン酸を分離する場合は、2% NaOH 溶液で煮沸し、上澄みに塩酸を加え沈殿させている。所要時間は1日間。

Mestres *et al.* (1991) は、土壌・泥炭いずれも2 M HCl で90℃24時間煮る。所要時間は3日間。

c. Arslanov *et al.*、小元に基づく当教室の有機質炭素に対する前処理法

Arslanov *et al.* (1983) は木片、木炭、泥炭、植物片のいずれからも腐植酸を3% HCl → 2% NaOH → 再び3% HCl で抽出している。この処理の効果を検討しているがそれによると、腐植酸のほとんどは、2% NaOH 溶液を30~90分間熱することで、抽出されることがわかった。残った少量は、5時間の処理を2~3回実施することで取り除かれた。結果として次のような日常的処理過程を得ている。1) 若い試料には、2% NaOH 溶液で2時間熱する、2) 22,000~55,000年前の古い試料に対しては、5時間の処理を2回、3) 55,000年前より古い試料には、5時間の処理を3回。この方法を使って、木片や泥炭から55,000~62,000年前を越える年代、を得ているという。

考古遺跡の腐敗した木片、泥炭土、細かく散った木炭のような試料は、上記のようにアルカリ溶液で煮沸してしまうと完全に溶けてしまう。それゆえ、このような試料は塩酸溶液で煮沸してカルシウムイオンを取り除いた後に、2% NaOH を使って室温で処理する。この方法で、ほとんどの腐植酸の汚染物は取り除かれる。濯いだ後に、試料は1% NaOH 溶液で85~90℃、30~120分間、熱する。この反応時間は、試料の溶け具合に依っている。汚染の程度を評価するためには、この反応の後で上澄み(腐植酸)と沈殿部分それぞれの年代を測定すればよい、という。

Arslanov *et al.* (1993) と小元 (1993, 1996) の化学処理の違いは、小元の使用試薬の濃度が多少高いという点だけである。小元や富樫・松本の場合は、さらに電気炉で焼く過程が入る。つぎの無煙炭の項での実験の結果からすると、この電気炉で焼く過程は汚染をさらにクリーニングする効果があると考えられる。当教室での電気炉の設定温度は400℃であり、泥炭に鉍物成分が多い場合には Goh (1991) の方法を使用している。

d. 無煙炭

特にバックグラウンド試料について、前処理の存否にかかわらず同じ年代が得られるはずである。Gurfinkel (1987) は次の3種の前処理を実施した。1) 化学処理なし。2) 乳鉢・乳棒で細かく砕いて、0.25N NaOHで1時間煮て、その後2N HClで1時間煮る。3) 乳鉢・乳棒で細かく砕いて、坩堝を開けて電気炉にて600℃で2時間焼く。それぞれの場合で、%モダン値が0.94、0.62、0.358となり、電気炉で焼く方法が最も古い年代(45,200年前)が出た。非常に結合性の高い汚染物は化学処理よりも焼く方が妥当と考えている。当教室でもこの方法を採用している。

(3) 炭酸塩

有機質炭素の汚染の多くは、外来の、有機質炭素、腐植酸、塩などの付着に基づく。これに対して炭酸塩からなる化石は、これ自体が鉍物であることと、鉍物学的変質を被ることで、前処理方法も大きく異なることになる。なお、年代測定のために必要な最低重量は、Goh (1991) の整理によると、貝殻で骨格が固い場合90~100g、粉状の場合150~200gとなる。ただし、この量は保存状態にもよる。

a. 貝殻、サンゴなど

アラレ石からなる化石は再結晶して方解石になるが、この変化が化石内で閉鎖系で行われる場合はその放射性炭素年代は正しいが、閉鎖系の保証はない。そこで、もともとアラレ石からなる化石の場合はエックス線回折法で鉍物を特定し、変質程度を明らかにすることができる。

アラレ石からなる化石は、サンゴ化石すべてと軟体動物化石の一部である。もともと方解石からなる牡蠣殻、フジツボ殻、浮遊性有孔虫殻などは変質しにくいに変質している可能性もあり、エックス線回折法よりは、鏡下観察で結晶の配列を観察することでおよそは判別することができる。クリーニングをするには鏡下での物理的除去法がかなり有効である。その後、希塩酸による表面のエッチング過程がある。貝殻の場合は緻密であるが、サンゴ骨格の場合、極めて多孔質であり、試料を数ミリ程度にまで砕いた後、処理前の重量の10~15%の低下を、エッチング完了の目安として良い。

富樫・松本 (1983) は、希塩酸で全重量の10%程度溶かして、電気炉400℃で蒸し焼き。小元 (1993, 1996) の方法は0.5N HClで表面を溶かした後に、坩堝に蓋をしないで電気炉500℃で有機物を焼いて終わる。

Mestres *et al.* (1991) は6% H₂O₂溶液を使って超音波洗浄バスで室温にて10分間処理する。次に0.1M HCl溶液で試料を溶かし、泡の発生が終わったら蒸留水で濯ぐ。これを試料重がもとの88%になるまで続ける。

Arslanov *et al.* (1993) は、貝殻の表層部と内部の年代差について検討している。彼らは年代

を求める場合、通常、試料重の30%に当たる表層部を除去しているが、14,000年前のまでの若い試料については、表層部と内部の年代値の一致を報告している。古い試料については、表層部は内部より必ず若い年代が出ることを観察している。

貝殻の内部を使って、 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 法との比較がなされたが、 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 年代は114,000年前、放射性炭素年代は38,940年前であった。Arslanov *et al.* (1993) は貝殻の内部まで若い炭素が進入していると考えている。

当教室では、表面の藻類やカビなどを除去するために、試料を細かく砕く前に古くから用いられている Mestres *et al.* (1991) などの方法を実施している。その後に数ミリ画ほどに砕いた後に、鏡下などでの物理的クリーニングを実施する。そして更に2 mm 以下に砕いた後に希塩酸で全重量のほぼ10%を溶かしている。

b. 大理石など

Gurfinkel (1987) は次のようにいくつかの前処理を試している。プレカンブリア時代の方解石を、1) 10分間、0.1N HCl でエッチング。その後、十分な0.2N HCl で一晩放置して、原重量の20%分を溶かした。2) 一つの試料は、粗くすって、原試料の表面だけ溶かすようにした。3) 別の試料は、細かくすって、内部まで溶かすようにした。古生代産の豊富な化石を含む石灰岩は、粉碎して上記と同様に20%分溶かした。

その結果、%モダーン値が、1) は0.237、2) は0.59、3) は0.68となった。1) の年代は48,600年前である。つまり、なるべく細かく砕いて試料全体を希塩酸で溶かす方法が良い結果を出している。

当教室では上記の「貝殻、サンゴなど」と同様の前処理法を採用している。

IV ベンゼン合成過程の選択肢

(1) ベンゼン合成法の意義

試料からベンゼン合成に至る過程を図1に示している。液体シンチレーション法で放射性炭素年代測定を行う場合、一般には試料からベンゼンを合成する。試料調整が容易なので稀にメタノールが使われているが、測定精度は低くなる。二酸化炭素からベンゼンを合成する方法は、Fox (1976) によれば Shapiro and Weiss (1957)、Weiss and Shapiro (1958) によって開発されたものであるが、Tamers *et al.* (1961) と Noakes *et al.* (1961) は、この方法が液体シンチレーション法に適していることを見いだした。すなわち、ベンゼンは、その中の炭素の重量が92.26%に達するほど濃縮されており、同時にクエンチング¹⁰無しで液体シンチレーターとともに同位体を効果的に溶かす第一級の溶剤となることが分かったのである。

(2) 二種のカーバイド生成法

前処理過程(図1)で汚染物質が除去された試料は、加水分解または熱分解されて二酸化炭素となる。この後は、ストロンチウムカーバイドを合成するか、リチウムカーバイドを合成するかで反応過程が異なる。多くの研究室では後者の方法が取られているが、当教室では前者の方法を現在のところ採用している。ストロンチウムカーバイド法は、Suess (1954, after Fox (1976))

によって開発され、Starik *et al.* (1961) によって改良された。リチウムカーバイド法は Arslanov *et al.* (1993) によれば、Starik *et al.* (1963)、Noakes *et al.* (1965)、Tamers (1969) などによって改良され、現在もなお多くの改善のための研究が出力されている。両者の方法にはそれぞれ長短がある。

リチウムカーバイド法では、試料を加水分解または熱分解して二酸化炭素を発生させ、それを溶融リチウムに反応させる過程が通常採用されている。この反応式は、 $2\text{CO}_2 + 10\text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{C}_2 + 4\text{Li}_2\text{O}$ で表せる。すなわち、比較的高価なりチウム^{II}を5分の1しか使わない。しかも通常、反応には規定量の10%増しの量を使用し、Gurfinkel (1987) は収率を高めるため、必要量の3~4倍を使用している。改善策はあるが¹²、いずれにしても反応過程でリチウムをかなりの量、使用する。リチウムは空気に触れると容易に反応して、酸化リチウム、水酸化リチウムなどが形成されるので、取り扱いに注意を要する。溶融リチウムの反応には800℃で少なくとも30分~2時間が必要で、この間に試料中の炭素が反応管の金属中に取り込まれて、次節で示すメモリー効果が生じる。

とは言っても、リチウムの反応効率が高く、二酸化炭素の発生に始まってリチウムカーバイドの作製は、朝から夕方までの時間で十分に可能である。二酸化炭素を直接、リチウムに反応させるため、ストロンチウムカーバイド法に比べて、二酸化炭素の収率は90%を越える。

ストロンチウムカーバイド法は、60年代初めに広く行われた方法である。前述のごとくりチウムカーバイド法が開発されて後は急速に衰退してゆくが、現在でもハンブルグ大学などで適用されている。当教室では装置のトラブルがあり、ストロンチウムカーバイド法を採用している。この方法は、試料から発生した二酸化炭素をアンモニア水で吸収し、それに塩化ストロンチウムを加えて、炭酸ストロンチウムを沈殿させている (図1、2)。これと金属マグネシウム粉末を混ぜて反応管で赤熱還元させて、ストロンチウムカーバイドを作製するのである。この長所は使用する試薬の取り扱いが簡便で廉価であることである。

しかしながら、この方法には次のような問題点がある。当教室では、炭酸ストロンチウムの沈殿・熟成・乾燥でほぼ計3日を要し、この間に汚染を受ける可能性があること、ストロンチウムカーバイド生成のための反応管とアセチレン発生の反応管が異なり、試料の移動過程が挟まれ、この時に汚染の可能性があること、反応過程が多いので収率がリチウムカーバイド法に比べて10%近く低くなること、である。

つまるところ、実験に必要な試薬や実験機器を購入するための経常予算が当教室のように存在しない状況では、多大の労力を要するが費用を要しないストロンチウムカーバイド法が当教室では適切と考えている。とはいっても、リチウムカーバイド法が世の趨勢であるから、後述するようにリチウムカーバイド作製・アセチレン発生兼用の反応管を近々完成する予定である。

(3) 回路のメモリー効果対策

同一回路で種々の試料を反応させる各段階で、以前の反応で残留した放射性炭素の影響を受ける。これをメモリー効果という。反応系以外からの汚染の可能性もある。Randnell and Muller (1980) はこれらの過程にわたって、同位体分別などの検討を行い、以前から指摘されてきたことではあるが、リチウムカーバイド反応管で特にメモリー効果が認められることを定量的に示し

た。

たとえばモダン標準試料の2倍の放射能を持つ陸上植物試料の反応後、通常の物理的クリーニング routine scouring と 6 N HCl によるエッチングをし（放射性炭素残留率0.0043）、かなり古いバックグラウンド試料を反応させると、過度の放射性炭素（0.09cpm/g C_6H_6 ）が残り、見かけ上の年代38,000+2600, -2000年前が得られる。内部表面に傷が多い反応管の場合（放射性炭素残留率0.0103）、見かけ上の年代31,000+1000, -800年前が得られている。

とはいえ、通常の反応管であって物理・化学的処理を十分に行って、放射性炭素濃度の差を考慮した測定順序で回路を使用すれば、問題が無いという。たとえばモダン標準試料の50%の放射能を持つ試料を60%の放射能を持つ試料の後に処理するのであれば、放射性炭素残留率0.0043の反応管で4gのベンゼン試料を生成する過程では、過度の放射能は 0.08 ± 0.09 cpm に過ぎない。これは、バックグラウンド試料の年代が見かけ上、49,000+∞, -6000年前を示すことを意味する。

加速器質量分析法は利用する原試料が極めてわずかのため、この反応過程に高い精度を要求する。特にメモリー効果を克服するための三つの方法が挙げられている。1) 試料ごとに新しい低炭素ステンレススチール反応容器を使用する、2) 炭素不浸透性の材料で反応容器を裏打ちする、3) 炭素不浸透性の材料からなる使い捨てのライナーを使って、溶融リチウムとステンレススチールを区分けする、という方法である。炭素不浸透性の材料としてアルミニウム処理した304ステンレススチールが紹介されており、これは1600℃までの溶融リチウムによる浸炭に耐えうる。Gurfinkel (1987) も加速器質量分析用に、0.03%の炭素を含む304L ステンレススチールを使用している。

液体シンチレーション法では加速器質量分析法で求められる精度を必要としないものの以下の方法は参考になる。Gurfinkel (1987) の洗浄法を次に示す。新品の反応管には潤滑油などの汚れがひどく、工業用の超音波洗浄洗剤を超音波洗浄中に使用し、その後数回、湯で洗剤を洗浄している。次に、超音波洗浄をしながら、20%硫酸、8%硝酸-3%沸化水素、20%硝酸-6%過マンガン酸カリウム、などを満たし、各処理ののち湯で濯いでいる。そしてオーブンで乾燥し、真空乾燥器で保管する。反応管はリチウムだけや放射性炭素を含まない二酸化炭素でブランク反応が実施される。一つの試料の反応が終わると、反応管内壁を削り取って新しい壁面を作製し、先の洗浄プロセスやブランク反応が実施される。

液体シンチレーション法では、富樫・松本 (1983) によれば、「ステンレス反応そうは、希塩酸で洗った後、空气中で焼き出すことにより、反応そうのメモリーをとり除いた」、としている。Arslanov *et al.* (1993) は次のようなメモリー効果対策を取っている。1) 炭からリチウムカーバイドの合成には、ステンレススチールまたは鉄製反応管の代わりに、チタン製の円筒容器を使う、2) 二酸化炭素または炭酸カルシウムからリチウムカーバイドの生成に使用する鉄製容器については、リチウムカーバイド生成後、外気下で重クロム酸カリウムと硫酸の混合液を8~10時間満たす。

Arslanov *et al.* (1993) はベンゼン合成回路でもモダン標準試料の0.5%のメモリー効果を認めており、回路を完全にガラス、テフロン、そしてステンレススチール製にすることで、回避している。

(4) ベンゼン合成のための触媒とその利用法

一般にUSA・旧ソ連ではバナジン酸系、ヨーロッパではクロム酸系のシリカーアルミナ触媒が利用されてきた (Enerson *et al.*, 1998)。当教室では当初、小元のマニュアル (小元, 1982, 1997) に従ってバナジン酸アンモニウムで活性化したアルミナ触媒を作製し、利用していた。その後、小元の指導により、使用が容易な酸化クロムでコートされたアルミナーシリカを使用している。いずれにしても、環境問題の点で、触媒の入手は難しくなっている。

a. 酸化クロム系の触媒

この商品名¹³は Com-Catalyst PKN/D1 with approx. 0.15% Cr₂O₃ for ¹⁴C chemistry という。成分の記載は、2-5mm yellow beads consisting of approx. 90% SiO₂ and 10% Al₂O₃ plus Cr₂O₃ となっている。Cr₂O₃は融点1990℃、沸点3000℃の極めて安定な酸化クロム (Ⅲ) であり、シリカ、アルミナも極めて安定した物質で、使用の耐久性はかなり高いと考えられる。

小元の1997.12.10付けの「ベンゼン合成用触媒の活性化について」という一枚の参考資料には、九州環境管理協会 (川村秀久氏担当) が Packard Co. Ltd. から購入した TASK ベンゼン合成装置付属の触媒、おそらく PKN/D1、添付の資料にその使用方法が示されている。これによれば、活性化のために、初めての場も繰り返し使用の場合も、マッフル電気炉で3日間450℃、次に触媒管に入れて真空吸引しながら、環状電気炉で丸一日300℃で暖めるよう指示されているという。

触媒 PKN/D1の (再) 活性化と使用法はいくつかの文献に示されており、これには三つのステップがある。まず、触媒の活性化。次に、アセチレンの触媒への吸収すなわち三重合によるベンゼンの形成、最後にベンゼンの回収、である。

Mestres *et al.* (1991) の第一ステップでは、ガラス製の触媒管に触媒¹⁴を入れて外気中で筒状の電気炉を使って、400℃で半時間熱する。次に触媒管を真空ラインにつないで吸引しながら、400℃で2時間半熱する。その後、60℃まで自然冷却して、吸引を止める。第二ステップでは、触媒管とアセチレンとの回路を通じて、アセチレンのガス圧が安定するまで待つ。第三ステップでは、ベンゼントラップを液体窒素とアルコールの低温混合液で-80℃に冷やす。一方、筒状電気炉で触媒管を170℃まで上げて1時間置く。そしてベンゼン合成回路全体を注意しながら真空回路につないで水銀マンオメータが元の液位に戻るまで吸引する。そして真空回路とベンゼントラップ・触媒管の間の回路を閉じて、低温混合液を液体窒素に交換して、触媒からすべてのベンゼンを取り除き排気するために半時間の間、真空吸引する。ベンゼンの収率は約95%である。

当教室で現在使用している PKN/D1の有効性は Becker-Heidemann *et al.* (1995) によっても確かめられているが、この中でハンブルグ大学とライプツィヒ大学では使用方法が異なる。ハンブルグ大学では再利用されずに1回使用すれば廃棄されている。炭酸ストロンチウム60~65g に対し未使用の触媒が用意される。第一ステップでは、水分や汚染物質を排除するために、真空吸引しながら電気炉で300℃3時間、熱せられる。自然冷却の後、第二ステップでは、アセチレンを導入する。反応熱が初めは徐々に上がって約75℃に達する。反応に1時間を要する。反応の終了後、液体窒素に浸かったベンゼン回収用のトラップとともに触媒管も、注意深く真空吸引する。そして第三ステップでは、触媒管を電気炉でまずは160℃、終わりに200℃に熱してベンゼンをベンゼントラップに回収した。ライプツィヒ大学での方法は次のようであった。第一ステップでは、

3リットルのアセチレンに対し50~60gの触媒を用意し、マッフル炉で400~450℃、4時間焼く。その後、触媒管を 7.5×10^{-3} torrまで真空吸引して、第二ステップに移る。つまり、触媒管を氷水で冷やして0℃に維持し、アセチレンを15~20分かけて徐々に送り込む。0℃で1時間維持し、第三ステップへ。電気炉で180℃まで熱してベンゼンを回収する。これに10分間。そして、最後にベンゼントラップと触媒管を3分間吸引する。

この研究では酸化クロムの重量比や、シリカーアルミナビーズの表面積、原料となるアセチレンの純度などが検討された。この検討の結果は、この触媒が高い効果を持っていることを示している。たとえば、純度>99.6%のタンクアセチレンから、PKN/D1(wt.0.10%クロム酸)を使って、収率97.4%、純度>99.99%のベンゼンが回収されている。実験上、参考になる結果を次に挙げる。

アセチレンの三重合の際に、氷水での冷却過程があるが、普通の水道水で冷やしても、収率や純度に差は無い。反応時間を短くすると、純度が落ちることがわかった。ベンゼン回収後にベンゼントラップと触媒管の吸引を怠ると、副産物の数が増える傾向がある。主要な副産物は、エチルベンゼンで、これに続いてトルエン、イソプチルベンゼン、ナフタレンが認められている。ベンゼン抽出のために、反応管の温度を180℃から230℃に上げてても、収率や純度に差は認められない。

純度99.9%以上を達成するのに、触媒からベンゼンを脱着する際、従来より低い110℃で1時間熱する方法を得ている。試料ベンゼンでは収率は $87 \pm 2\%$ 、ベンゼンの純度は99.4~99.5%。アセチレンの触媒への吸着過程で、触媒の反応温度を80~90℃とした。このように温度を上げることで吸着過程が改善されたのは、三重合が発熱反応であることを考慮に入れると、著者には意外であったようである。この改善は、アセチレンの触媒への移動速度が遅く、触媒の表面積が大きい時に実現することがわかった。温度を上げることでアセチレン分子が触媒表面に結合することが妨げられて、結果的にアセチレン分子同士の三重合が容易になる、という。副産物の数も量も小さくなっている。抽出されたベンゼンの数秒間の吸引で、滞留時間の短い不純物総量は100ppm以下になるといふ。

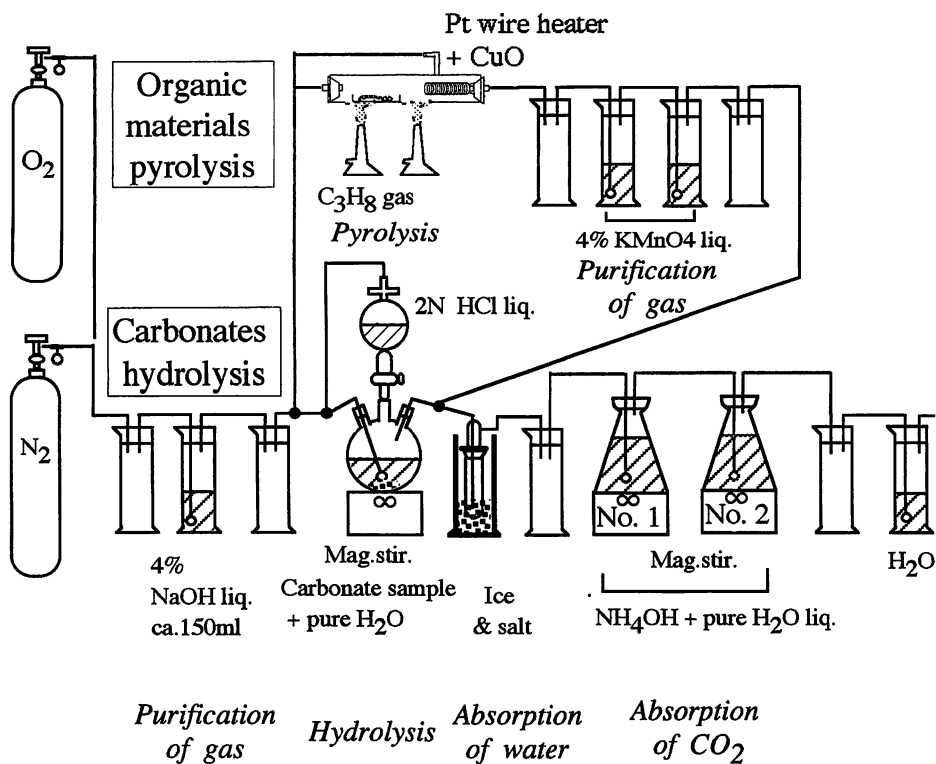
最善の結果、すなわち最も高い純度のベンゼンを得るには、アセチレンの触媒への吸着を徐々に、ベンゼンの触媒からの脱着は110℃、1時間で熱して、後の真空吸引をしない場合という。しかしこの最後の「真空吸引をしない場合」という記述はケアレスミスで、他の研究からも最後の真空吸引はすべきであると思われる。

b. 酸化バナジウム系の触媒

小元によれば、酸化バナジウム系触媒は金沢大学や東京大学でも使用され、地質調査所でも(富樫・松本、1983)使用されている。一般に酸化クロム系に比べて、活性化の温度や時間は少ないようである。富樫・松本(1983)によれば、アセチレンからベンゼンの収率は80~91%、ベンゼンの純度は99%以上である。

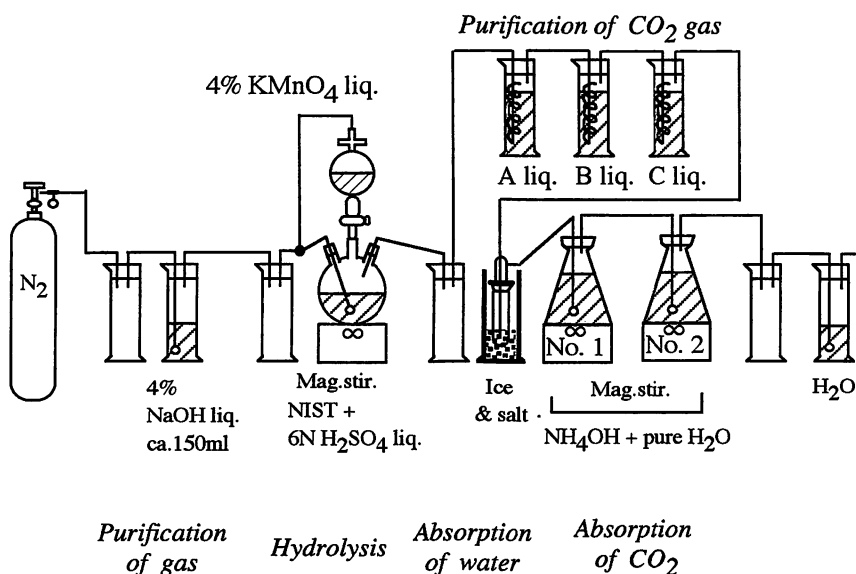
Enerson *et al.* (1998)に最新のデータがあるので、紹介する。ここでは三つの入手先からの触媒を比較している。純度範囲は99.87~99.93%。収率は、90.0~94.3%に入る。酸化バナジウムの触媒はこの実験室では50回まで繰り返し使用している。

この実験室での使用法はかなり面倒なものである。触媒を400℃にまで熱して真空吸引し、前



Volume for carbonates 50g or Carbon 6g	2N HCl liq.	NH₄OH liq.
	500 + 40 ml	conc. 154ml, required
	NH₄OH liq.	
	practically	No. 1 pure H ₂ O 380ml + conc. 200
		No. 2 pure H ₂ O 530ml + conc. 50
2N HCl liq.	← pure H ₂ O 750ml + 36% HCl 180ml, total 1000ml	
4% KMnO₄ liq.	← pure H ₂ O 480ml + KMnO ₄ 20 g, dissolved at 60°C	
4% NaOH liq.	← pure H ₂ O 150ml + 6g NaOH	
SrCl₂ liq.	← practically 80g required, for convenience' sake, 100 g used	
	No. 1 pure H ₂ O 300ml + 80g anhydrous SrCl ₂	
	No. 2 pure H ₂ O 200ml + 20g anhydrous SrCl ₂	
	dissolved at 60°C	
SrCO₃ 100% recovery → 73.8 g		

図2. 有機質の熱分解と炭酸塩の加水分解、及び二酸化炭素の回収
Fig. 2 Pyrolysis of organic materials and hydrolysis of carbonates, and recovery of CO₂



Volume for NIST 28g	6N H ₂ SO ₄ liq.	4% KMnO ₄ liq.	NH ₄ OH liq.
	<u>160 ml</u>	<u>550 ml</u>	conc. <u>194ml</u> , required
	NH ₄ OH liq.		
	practically No. 1 pure H ₂ O 330ml + conc.250		
	No. 2 pure H ₂ O 480ml + conc.100		
NIST + 6N H ₂ SO ₄ liq.	← pure H ₂ O 300ml + NIST 28g, dissolved at 60°C + 6N H ₂ SO ₄ 160ml + C ₂₀ H ₁₄ O ₄ a few drops		
4% KMnO ₄ liq. ca.550 ml	← pure H ₂ O 480ml + KMnO ₄ 20g, dissolved at 60°C		
6N H ₂ SO ₄ liq.	← pure H ₂ O 400ml + 95%H ₂ SO ₄ 89ml, total 500ml		
4% NaOH liq.	← pure H ₂ O 150ml + 6g NaOH		
A liq.	← pure H ₂ O 300ml + KMnO ₄ 4g, dissolved at 60°C		
B liq.	← pure H ₂ O 300ml + AgNO ₃ 12g		
C liq.	← pure H ₂ O 250ml + K ₂ Cr ₂ O ₇ 6g, dissolved at 60°C + 95%H ₂ SO ₄ 50ml		
SrCl ₂ liq.	← practically 99g required, for convenience' sake, 129 g used No. 1 pure H ₂ O 350ml + 99g anhydrous SrCl ₂ No. 2 pure H ₂ O 200ml + 30g anhydrous SrCl ₂ dissolved at 60°C		
SrCO₃ 100% recovery → 65.4 g			

図3. NIST 蓚酸の加水分解、及び二酸化炭素の回収
Fig. 3 Wet oxidation of the ¹⁴C NIST oxalic acid standard, and recovery of CO₂

の実験で残った有機物を燃焼させるために1 : 1の比で純度の高い酸素とアルゴンを導き触媒と反応させる。この過程を10回は繰り返す。そして、200℃まで触媒管を冷やした後に、1 : 1の比の純度の高い水素とアルゴンで2回洗浄する。触媒をベンゼン合成の前に外気に触れさせない。とはいえ、外気と隔絶して純度の高いガスで洗浄した触媒と、外気で加熱した触媒の間に、収率や純度の点で問題となるような差は観察されなかった。アセチレン0.4~6.0リットルに対し、触媒を30~100g使用している。アセチレン330mbarの気圧で一晩、触媒中に残す。アセチレン反応系には、グリース不要のコックを使用している。グリースが汚染源になるからである。ベンゼン抽出のために、触媒管を3時間100℃で熱している。

ベンゼンを抽出した後に触媒に残った物質は、不揮発性物質と1,1ピフェニルエタン、ピフェニルからなり、これらは併せて最大約12mgである。原料となるアセチレンとこの残渣の間の $\delta^{13}\text{C}$ 値に差が生じており、これは明らかに同位体分別を示す。とはいえ、この量は抽出されたベンゼン量からすると少量であり、ベンゼンの平均収率と標準年代計算法を使って年代への影響を評価すると、0.22~0.4%つまり、4~7年ほど若くなるという。

(5) ベンゼンのラドン汚染からの回避

Mestres *et al.* (1991) の方法で、ベンゼン回収のために-196℃の液体窒素ではなく-80℃の液体窒素とアルコールの低温混合液がなぜ使用されたのかは示されていない。しかし、Mestres *et al.* (1991) は Hood *et al.* (1989) の成果に基づいてこの手法を採用したものと推測される。Hood *et al.* (1989) はほぼ1000個の試料の測定結果の検討から次の事実を明らかにしている。合成されたベンゼンにはラジウム ^{226}Ra (半減期1600年) が含まれていないこと。ラジウムの娘核種であるラドン ^{222}Rn はドライアイスとアルコールまたはメタノール混合溶液 $^{15}78^\circ\text{C}$ でベンゼンをトラップし真空吸引すると、試料の種類や濃度にかかわらず、完全に除去できること、である。ちなみに触媒は酸化クロムと酸化バナジウムの両方が試されている。

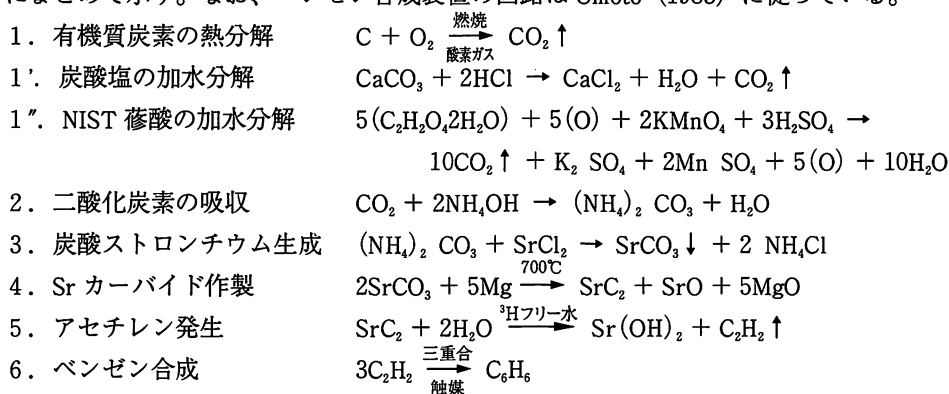
ラドンの半減期は3.82日であり、ベンゼンを液体窒素で回収する場合には、液体シンチレーションカウンターでの計測の前に30日の間、保管する必要がある。なお、Hood *et al.* (1989) の図1には、同一の瓶の特級試薬ベンゼンを、大変通気の良い1階の部屋と地下室でそれぞれバイアルに詰めて液体シンチレーション法で計測したスペクトルが示されている。地下室での測定結果が相対的にかなり高いラドンのスペクトルを示している¹⁶。それゆえ、ベンゼンの約-80℃での回収だけではなく、バイアルへ入れる際の、部屋の通気が重要となる。地下室や換気の悪いコンクリートの建物のラドン濃度は高く、ベンゼン回収の後も汚染される可能性がある。ベンゼンをラドンに比較的汚染されていない外気に触れさせることが必要となる。

V 関西大学のベンゼン合成過程

(1) 反応式

すでに述べた前処理を経て、有機質炭素または炭酸塩を熱分解または加水分解して炭酸ストロンチウム (粉末) を作製する。モダンカーボンの標準試料NIST II に対しては加水分解 (酸化) する。次にこのようにして得た炭酸ストロンチウム粉末を金属マグネシウムに混ぜてストロンチ

ウムカーバイド（固体）を作製し、その後トリチウムフリー水を加えてアセチレン（気体）を発生させ、触媒を使用してベンゼン（気体）を合成する。反応過程は図1に示す。その反応式を次にまとめて示す。なお、ベンゼン合成装置の回路は Omoto (1983) に従っている。



(2) 二酸化炭素の発生と吸収

a. 二酸化炭素の発生と炭酸ストロンチウムの作製

この過程にはほぼ1日を要する。さらに炭酸ストロンチウム生成後の熟成や乾燥に3日を要する。有機質炭素、炭酸カルシウムの反応回路を図2に、NIST 蓚酸の反応回路を図3に示す。有機質炭素は前処理で炭化させるので、不純物はかなり除去されている。

当教室では第二次標準試料として砂糖を使用している。オーストラリア国立大学では砂糖を直接、石英管で燃やしているが (Gupta and Polach, 1985)、砂糖は石英管の中で泡立ち過ぎるなど燃焼過程が難しいので、坩堝の中にアルミホイルで二重に包んだ砂糖を入れ、上下に石英砂を敷き¹⁷、電気炉で坩堝の蓋をして500℃1時間で炭化させて、粉碎の後に、石英管で焼いている。これは小元 (1993, 1996) の有機質炭素の前処理法に対応している。それゆえ二酸化炭素発生過程は他の有機質炭素と同じ過程を踏む。

熱分解反応には酸素ガスを通気し、加水分解には窒素ガスを通気する。いずれにも水分の吸収のためにアンモニア水の手前で、水に塩を加えて冷やした洗気瓶をおいている。発生したガスの洗気のために、有機質炭素については4%過マンガン酸カリウム溶液の入った洗気瓶を2本設置している。これは一酸化炭素を酸化し、燐・窒素・硫黄を吸収する (図2)。炭酸カルシウムから出るガスは特に精製する必要がない (図2)。NIST 蓚酸の反応過程 (図3) は、世界で広く採用されているもので Valastro *et al.* (1977) によって開発された。ウォルター式洗気瓶3本は、A. 濃い赤ワイン色の過マンガン酸カリウム溶液、B. 透明だが多少銀色っぽい硝酸銀溶液、そしてC. オレンジ色の重クロム酸カリウムと濃硫酸の混合液である。A液は前述同様、B液は塩化物などのハロゲン化合物と酸蒸気の沈殿、C液は、一酸化炭素の最終的酸化と、亜硫酸ガス除去、の効果がある。

b. 二酸化炭素吸収のための措置

吸収効率の向上のために以下の項目を検討した (図2、3の下)。1) アンモニアおよび塩化ストロンチウムの規定量に対する過剰率、2) 容器中の液位、3) 吸収容器の効率の差: 三角フラスコ (+ 攪拌子 + 攪拌器) とウォルター式洗気瓶、4) 異なる形の攪拌子、5) 吸収容器の数。

これに関して得たデータは多いが、結論として次のことがいえる。1) 試薬量を規定値から多くすると明らかに収率は向上する。2) アンモニア水の濃度は吸収効率に係わるが液位を高めることで、炭酸ガスの吸収時間は増える。3) 攪拌器を使った三角フラスコの方が効率に20%以上の差がある。4) 攪拌子は細長いタイプが良い。三角フラスコ内で大きなトルネードを作る。5) 大阪府立大学柴田・川野研究室ではメタノール法ではあるがその中間生成物の吸収容器として、25%アンモニア水原液150ml カラムを3本利用している。アンモニア量を同じにしても1本目で二酸化炭素のほとんどが吸収されてしまう。2本目の収率は総量の数パーセントに過ぎないが、2本目を使う意味はある。

アンモニア水は容量500mlのプラスチック瓶に入っている。アルカリは空気中の二酸化炭素を吸収することと経済性から、採取試料については、炭酸カルシウム試料換算で50g試料に対して、2個でアンモニア水一瓶を使用するようにしている。これ以上アンモニアを増やしても目に見える形の効果は得られなかった。二つのフラスコの内訳については、発生回路に近い三角フラスコ(No. 1)には規定値の1.3倍、遠い三角フラスコ(No. 2)にはNo. 1フラスコの1/4量をセット、総計で規定値の1.6倍を使用している。NIST試料については、一つ30,000円のことでもあって、多少多めのアンモニアを使用している。No. 1三角フラスコには規定値の1.3倍、No. 2三角フラスコにはNo. 1フラスコの2/5量をセット、総計で規定値の1.8倍を使用している。

この実験の後に、塩化ストロンチウム溶液を加えるが、その総量は、採取試料については規定量の1.25倍、NIST試料については1.30倍を使用している。過剰の塩化ストロンチウムも炭酸ストロンチウムの沈殿を増やす効果がある。反応過程初期に二つのフラスコの溶液を一つにまとめて熟成する。

このような改善で、反応時間を2/3程度まで短縮し、回収効率を塩酸の滴下速度を早くしても平均78%から平均86%に向上させた。反応時間は試料の種類にもよるが、4時間程度を要する。

c. 蒸留水およびアンモニア水からのモダンカーボン除去

蒸留水にも市販の特級アンモニア水にもモダンカーボンを含む二酸化炭素が溶解している。現在市販中の特級アンモニア水¹⁸には製造元によれば、二酸化炭素は、JIS規格8085に則って0.003%以下(炭酸塩として)しか含まれないとする。アンモニア水の比重は0.91なのでアンモニア水500ml中に $500 \times 0.91 \times 0.00003 = 0.014\text{g}$ 以下の炭酸塩が含まれることになる。つまり炭酸アンモニウム換算で0.00015モルとなり、二酸化炭素固定後の炭酸ストロンチウムの形態では0.022gに対応している。一回の反応実験で炭酸カルシウム50gに対して250mlのアンモニア水を使用するので、試料二酸化炭素の炭酸ストロンチウムとしての収率を86%とすると、 $0.022/2/63\text{g} = 0.017\%$ に過ぎず、モダンカーボンの混入を考慮する必要がない、ということになる。

蒸留水は希釈用として910mlを使用する。水温を20℃とすると、1リットルの水に対し0℃1気圧の体積換算で最大0.88リットルの二酸化炭素が含まれる。すなわち、0.036モル、炭酸ストロンチウム換算で5.3gにもなる。しかしながら、沸騰させることで、蒸留水中の二酸化炭素はほぼ排除できる。それゆえ、沸騰させた後に、たとえば図2の反応の場合、二つの三角フラスコのNo. 1には380mlをそしてNo. 2には530mlを振り分けて、サランラップで二重に封入し、ウォーターバスで冷却する。

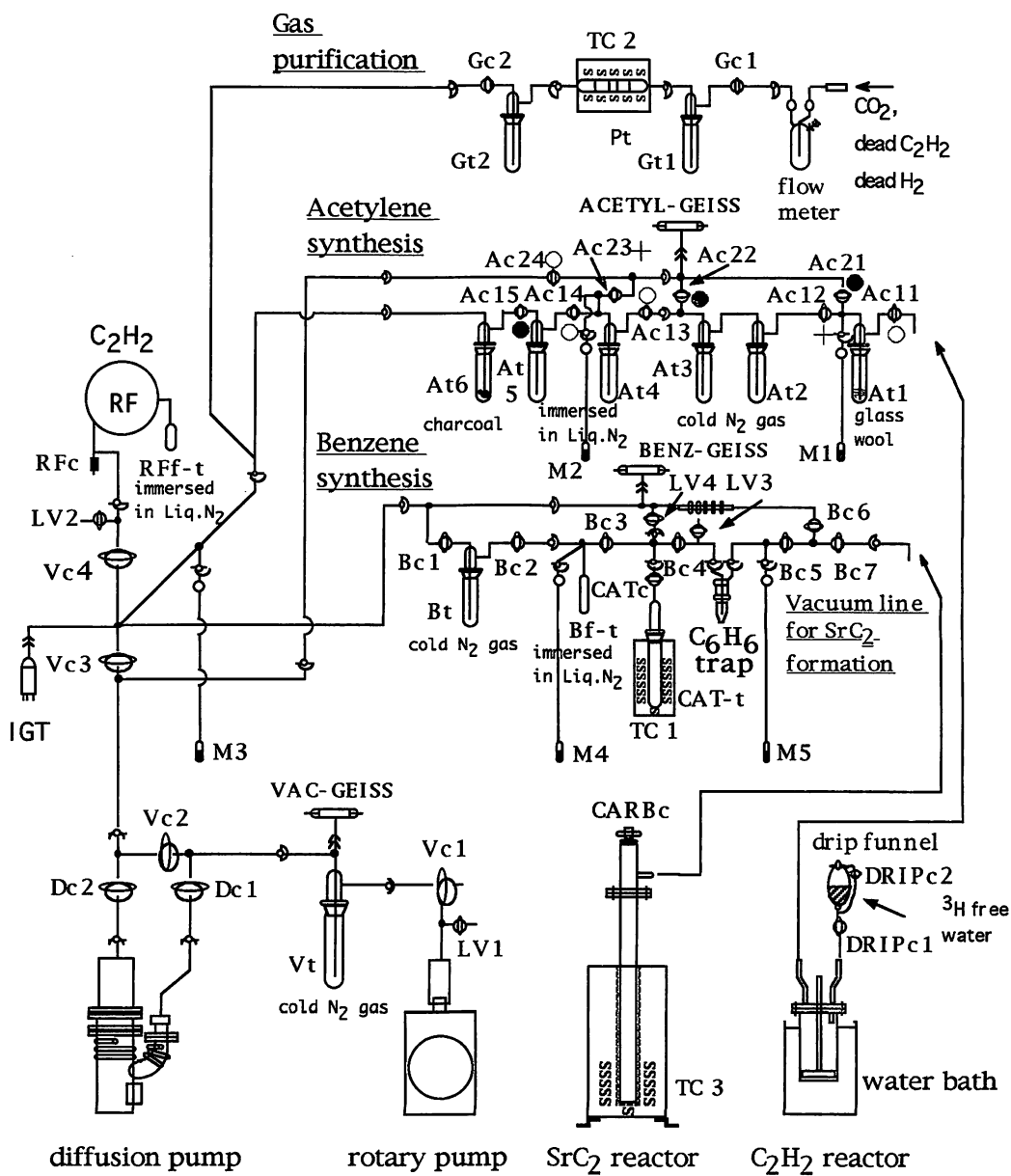


図 4. ベンゼン合成装置

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

上記のような措置を取れば、基本的にはモダンカーボンを含む二酸化炭素の混入にこれ以上の注意を払う必要はないように思われるのであるが、経験的には次のような措置を取る必要がある。たとえば、図2の場合、三角フラスコ No. 1 と No. 2 のそれぞれにまず二酸化炭素脱気済み蒸留水を380ml、530ml ずつ入れて、さらにアンモニア水原液を200ml、50ml ずつ素早く¹⁹追加する。これにすでに計量済みの塩化ストロンチウム粉末を No. 1 と No. 2 のそれぞれに0.10g ずつ入れて、十分に攪拌する。その結果、白濁するので、別々に、吸引濾過²⁰して濾過液を試料二酸化炭素吸収液として使用する。

なお、250ml のアンモニア水原液中の二酸化炭素含有量は0.00015/2モルであり、塩化ストロンチウム粉末0.012g に対応する。上記の使用量計0.20g は、アンモニア水原液中の二酸化炭素含有量の16倍に当たることになるが、蒸留水中にも二酸化炭素が溶解しているので、それほど過剰ではない。試料二酸化炭素の吸収の際に、とくに No. 1 ではガラスボールフィルターが詰まらない程度に白濁するので、前もっての塩化ストロンチウム粉末の追加とその後の濾過作業は、モダンカーボンを完全に除去しているといえる。

(3) ストロンチウムカーバイドの作製

炭酸ストロンチウム40g に粉末の金属マグネシウム27g²¹を乳鉢と乳棒で十分に混合する。この粉末を図5左図の「カーバイド反応管」の底に入れる。この反応管を図4の右下に示した「ストロンチウムカーバイド作製のための真空回路」に接続し、カーバイド反応管をガイスラーが透明になる程度まで真空にして、反応管のコックを閉じる。その後、電気炉の温度を上げて行く。ここで示す温度は反応管と電気炉のニクロム線の間に設置した熱電対が示す温度である。反応管はステンレススティール製で厚さ1.5mm である。

ヒーターは350℃にセットの後、10分で350℃に到達するが、更にヒーターを700℃にセットする。7分後に600℃に到達。2～3分後に700℃前後に到達するが、一気に90℃～150℃もの昇温が観察される。その昇温のほぼ5分後にセット温度の700℃に戻る。800℃にヒーターをセット後、5分後に800℃になり、ここでヒーターを切る。先に示した昇温時にカーバイドが生成される。反応管を密封したまま自然冷却させ、通常、翌日にアセチレン発生実験を行う。

(4) アセチレンの発生

図5右図のアセチレン発生反応管に、前日に作製したストロンチウムカーバイドをカーバイド反応管から移す。アセチレン発生のための反応管と分液ロートなどを図4の「アセチレン合成回路」に接続する。10⁻³torr 程度の真空吸引の後、トリチウムフリー水²²を反応管中のカーバイドに滴下して、「アセチレン合成回路」でトラップする。

図4の「アセチレン合成回路」を反応管側から見ると、At1 から At6 の6個のトラップが並ぶ。一つの試料の反応が終了するたびにすべてのトラップを取り外して洗浄する。そして、反応直前に新しくトラップ類・コック類をセットする。At1 には反応管からの溢流を食い止めるためのガラスウールが入る。At2 と At3 では液体窒素の蒸発ガスで冷やして水分を吸収している。At4 と At5 は液体窒素に浸けてアセチレンガスをトラップする。At6 には活性炭が入っている。リザーバーフラスコにアセチレンガスを移動する際に、これは熱湯で活性化されアセチレンガス

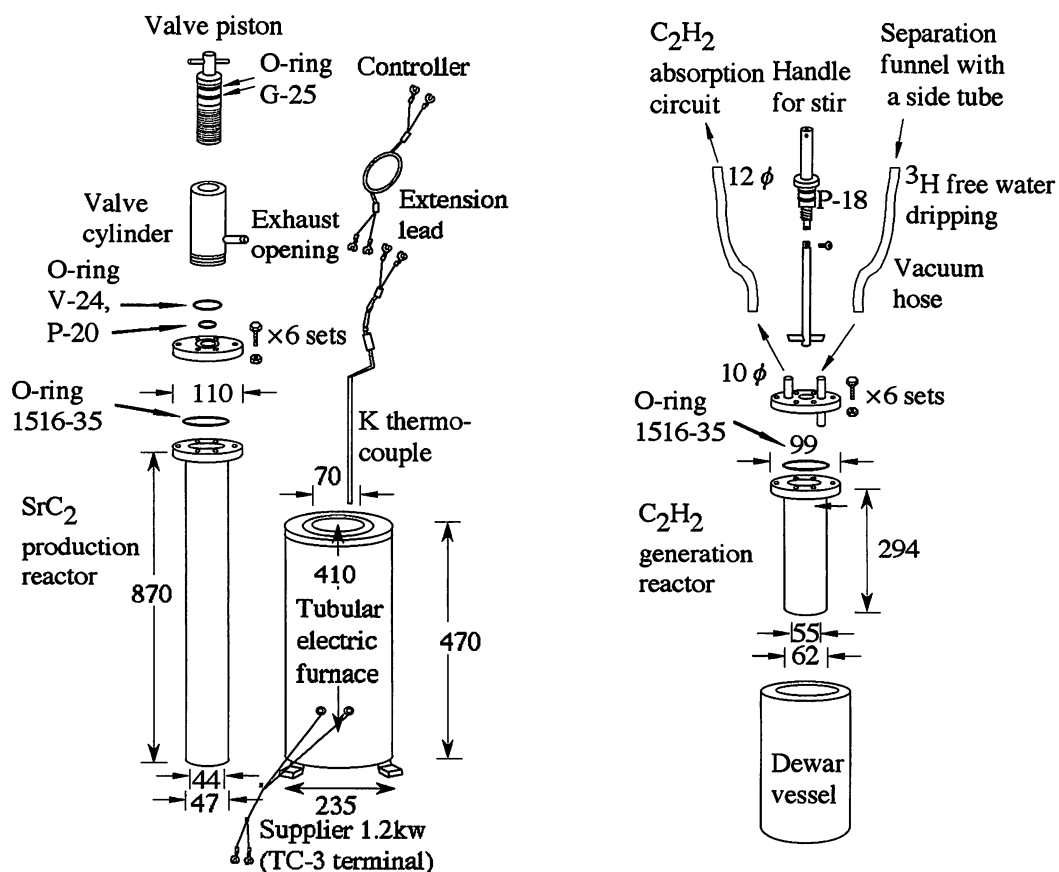


図 5. ストロンチウムカーバイド作製反応管 (左図)、アセチレン発生反応管 (右図)
 Fig. 5 SrC₂ production reactor (left) and C₂H₂ generation reactor (right)

の精製に使用されている。

図4の「アセチレン合成回路」のコックには、●と○と+の三種の記号を添えている。●は常に閉じているコック、○は常に開けているコック、+は反応時に開け閉めをするコックを意味する。トラップ At1 と Ac12の間には水銀マンオメータ M1がある。トラップ At4 とコック Ac14の間にも水銀マンオメータ M2がある。M1は反応管内での反応状況をモニターするためのもので、M2はトラップ At4 と At5でのアセチレンガスの吸収過程などをモニターするためのものである。

試行錯誤の結果、次に示す方法が、最も反応効率が良く、反応に要する時間も短い。以前は最長8時間を要したが、水の滴下開始から滴下終了までの時間は、炭酸カルシウム50g対応で2時間半以下に縮まった。

M1を観察しながら水滴下開始。攪拌棒で反応管の底のカーバイドを攪拌する。M2を観察しながらコック Ac12を開放してすぐに閉じる。この時M2の水銀液位が急激に下がって後、液体窒素で冷やされてアセチレンが昇華するために、M2の水銀液位が上昇してゆく。これを観察すると5~30mmHgほど上昇してゆく。M1の水銀液位が低い場合、つまり新しいガスが滴下無しでも増える場合は、コック Ac12を開閉してアセチレンをトラップして行く。1時間弱の間、これを繰り返して行く。液体窒素では固定できない水素ガスなどが蓄積してきて、M1とM2の水銀液位が低下して、水の滴下をする余裕が無くなった時点で、コック Ac12を閉じたままで、コック Ac23を開いて真空吸引する。その結果M2の水銀液位は760mmHgに戻る。

M1側は、次にコック Ac12を開いた時に反応管中の水素などがM2側に移動するため、反応管内も新しく反応するスペースが確保される。また前述と同様の所作を行う。第2回目の真空吸引はほぼ半時間後である。その後の真空吸引は、ほぼ10分間隔ぐらいである。反応の終了は、滴下してもガスが出なくなり、M2の液位の変化が1~2mmHgしか上昇しなくなり、結局変化しなくなることで判断される。

液体窒素で固定されたアセチレンガスは図4の左端のリザーバフラスコ RF に保管される。

(5) ベンゼン合成と保管

a. 触媒の活性化

前述のように触媒は PKN/D1である。3リットルのアセチレンに対して65gを繰り返し使用している。新規の触媒の場合、実験の前々日にマッフル炉で坩堝の蓋をせずに450℃で4時間焼く。繰り返しの場合は、48時間焼いている。次に図4のベンゼン合成回路の触媒管 CAT-tを使用する。マッフル炉で焼いた後、新規であっても繰り返し使用であっても触媒管に触媒を入れて、真空吸引しながら環状電気炉で300℃3時間焼く。真空吸引開始後、20分以内にガスは全く出なくなる。300℃3時間で焼いた後は、触媒管のコック CATcを閉じて、自然冷却する。引き続きベンゼン合成の反応が可能であるが、翌日に使用しても問題はない。

b. アセチレン三重合=ベンゼン合成

反応回路はすべて、使用後は洗浄している。フィンガートラップ Bf-tは液体窒素によってアセチレンガスをトラップする役目を持つ。トラップ Btはアセチレンガスが貯蔵されているリザーバフラスコ RF とフィンガートラップ Bf-tとの間にあって、液体窒素ガスで水分をトラップする役割を果たす。触媒管 CAT-tには触媒を入れる、そしてベンゼントラップ C₆H₆ trapではそ

の名の如くベンゼンを回収する。水銀マンオメータM4は、Bf-t中のアセチレンの氷の昇華の速度をモニターするために使用する。水銀マンオメータM5は、触媒から排気されるベンゼンガスの揮発速度をモニターするためのものである。

回路の 10^{-3} torr 程度の真空吸引の後、水分トラップ Bt を通じて液体窒素に浸かった Bf-t にアセチレンガスを移動する。次にフィンガートラップ Bf-t と触媒管 CAT-t を一つの閉鎖系にする。触媒管のコック CATc が開いていることを確認。水銀マンオメータ M4 の目盛りを記録。熱湯が入ったデュア瓶で触媒を完全に熱湯に浸す水位にして触媒管 CAT-t を暖める（当初約90℃）。フィンガートラップ Bf-t の液体窒素が入ったデュア瓶を外す。アセチレンガスが昇華する過程を水銀マンオメータ M4 の水銀レベルを使って、アセチレンガスが溢れ出さないようにモニターする。溢れそうになったら、フィンガートラップ Bf-t の下部を液体窒素に浸ければ良い。この反応時間はおよそ20分間であるが、水温が70℃以下に下がらないように湯を更新しながら、1時間、場合によっては2時間使って触媒にアセチレンを吸収させる。水銀マンオメータ M4 の水銀レベルが初期値と同じであれば全て吸収したことになる。

触媒管 CAT-t のコック CATc が閉じられていることを確認した上でベンゼン系を吸引する。触媒管とベンゼントラップ Benzene trap を閉鎖系にする。水銀マンオメータ M5 の水銀レベルを読む。ベンゼントラップ Benzene trap を液体窒素とメタノールの混合液に浸ける。触媒管のコック CATc を開く。触媒管 CAT-t に電気炉を設置し、110℃で熱する。M5 の水銀レベルを読む。ベンゼン抽出所要時間は10分ほどであるが、1時間～2時間放置する。

その後、電気炉を200℃に上げて10分後、数秒間真空吸引して M5 の水銀液面を元の液面位に戻した後、真空回路を閉じる。ベンゼントラップから冷媒を外して、手のひらで暖めて解凍する。そして、用意していた Packard Instrument 社製低カリウム20ml ガラスバイアルに計量の上、移し替えて、-18℃の冷凍庫に保管する。

前処理に始まって年代値を得るまでの日程を図6に示す。

(6) リチウム反応管の設計

前述のようにリチウムカーバイド法は実験過程がより簡潔なため、当教室でもこの方法への移行を考えている。図7にその反応管を示す。

従来、使用されてきたリチウムカーバイド反応管はすべて単槽で、これには次のような問題がある。二酸化炭素を溶融リチウムに送り込む形の反応の場合、反応そのものに問題は無い。しかし前述のように、4/5のリチウムが酸化リチウムとなってしまう、無駄が多い。

一方、試料を直接反応管で焼く $2\text{Li} + 2\text{C} \rightarrow \text{Li}_2\text{C}_2$ の反応をさせる場合、次のような問題が生じる。揮発性物質が測定対象試料重の80%に達する有機質炭素試料は少なくなく、リチウム反応管での過程の前に、炭化処理を行うと、試料重が限られる場合、年代値を得られないことがある。他方、揮発成分を前処理しないで直接に反応管内で焼く場合には、次のような問題が生じる。リチウムが650～800℃まで熱せられる際に、揮発成分が水酸化物などとなって反応管に付着し、カーバイドに成りえない。つまり、炭素同位体の分別反応が生じる。

Skripkin and Kovaliuikh (1998) が提示した反応管には「二重反応管」と「円錐反応管」の2種類があるが、上記の問題点を解決している。概要を次に示す。この方法は薬剤、時間ともに経

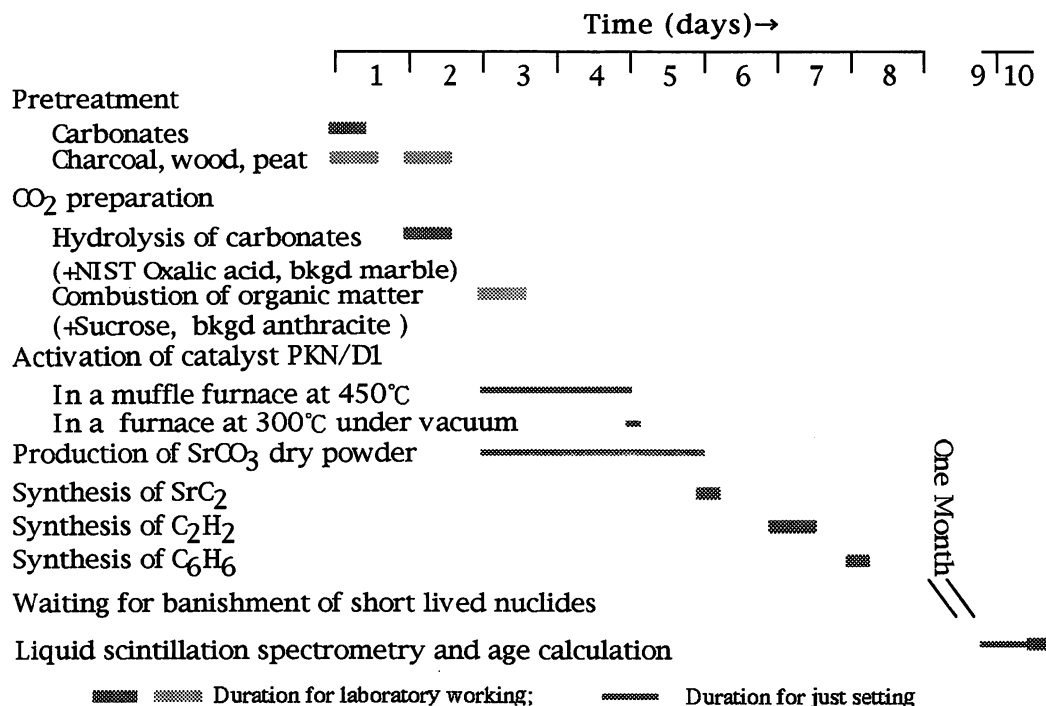


図 6. 一試料に対する分析日程

Fig. 6 Time schedule for radiocarbon dating processes per one sample.

済的で、試料炭素から高純度のカーバイドが収率95%以上で得られている。二重反応管は特に試料が少ないときに有効となる。

a. 二重反応管

「二重反応管」は、反応部が二つの部分からなる。上部のホルダーはいわば宙釣りで、その内側の最下部に近いところに、粒状の突起があり、これに試験管のような形をしたチタン製のライナーがホルダー下端の突起に引っかかって落ちないようにになっている。試料から出た揮発性成分はホルダーのチューブ状部分を通して、底部にある溶融しているリチウムと反応して、Li₂C₂ができるという構造になっている。

ライナー中の試料に対しては350～650℃、底部のリチウムに対しては650～850℃の温度調節が可能となるように設計されている。ライナー部分を熱する方法は具体的には示されていないが、試料とリチウムに対して別々に温度調節ができるよう、次の工夫がなされている。1) ライナー、言い換えればホルダーを、(溶融)リチウムから適切な距離だけ離すこと。2) ホルダー部分の電気炉は furnace jacket と表現されているので、ジャケットのように取り巻くような形式のものだろうか、これを適切な温度勾配を持つように二重反応管にセットする。

温度設定が適切にされれば、熱せられた試料から揮発性成分が出るが、その気圧は0.1～0.2気圧で維持される。この気圧下では熱的解離から分子量の軽い生成物の収率が増加するし、揮発性成分が凝固して反応管に付着するのを防ぐ。この反応管のカーバイド生成効率は高く、試料から

は酸化物、水酸化物、窒化物も並行して生成される。

このような熱分解 / 化学吸収の終了は、ホルダー側にある熱分解ゾーンの温度が最大値 (600-650°C) に達した時で、これは気圧が0.05気圧に落ちたことで判断できる。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時、反応管の吸引操作をする。その後、密封のまままで室温まで冷やす。

次の段階として、ライナーに残った不揮発性残存試料の反応である。泥炭や木材のようにほとんど有機質で、燐・硫黄などの無機質成分が少ない場合、残った炭は反応管の底部に移動させる。反応管は再度シールされて、真空吸引され、底部で800°Cまで上げる。これで残った炭はカーバイドになる。

比較的鉍物質が多かったり脱塩された骨蛋白の試料の場合、過剰の二酸化マンガンを燃えた残りの試料に加える。試料は底部に移動せず上部のホルダーから動かさない。反応管を再度シールして、真空吸引して、再度、示差的な加熱を実施する。二酸化マンガンが分解しはじめて、530°C

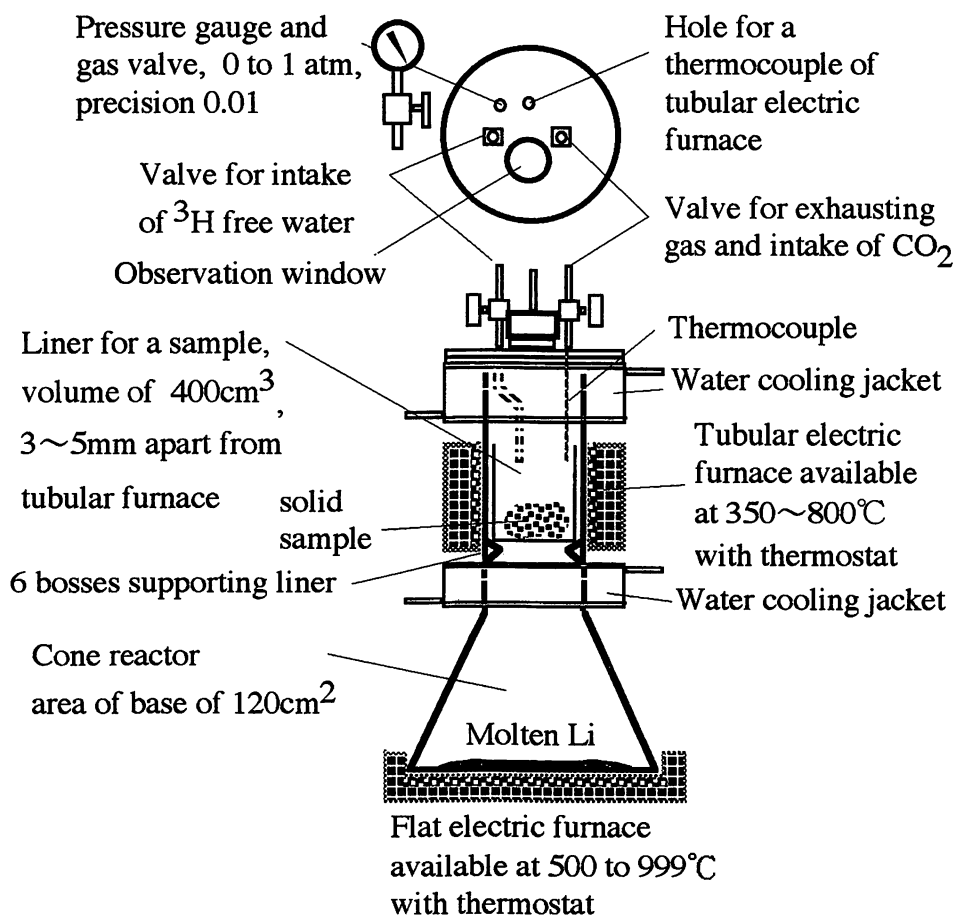


図 7. 固形試料・ CO_2 両用の Li_2C_2 作製・ C_2H_2 発生反応管
Fig. 7 Li_2C_2 and C_2H_2 common reactor for both solid sample and CO_2 gas.

を越えると酸素元素を出して一酸化炭素が出るようになり、これが底部にある溶融したリチウムと次式のように反応する。 $4\text{Li} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Li}_2\text{C}_2 + 2\text{LiO}$ 。

炭酸塩試料の場合にも、この二重反応管を単に1サイクル使用することで足りる。炭酸塩を熱して500~560℃では、次式のごとく二酸化炭素が発生する。 $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ 。上部でこの反応が起き、底部では750~800℃でこの二酸化炭素が次式に従って吸収される。 $\text{CO}_2 + 10\text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{C}_2 + 4\text{LiO}$ 。それゆえ過度のリチウムが必要となるが、Caを主とする不純物が Li_2C_2 の生成と純度に抵触しない。

b. 円錐反応管

これは、二酸化炭素とリチウムとの反応管である。この特徴は、1) リチウムの表面積を大きくするため、底面積を 100cm^2 とする。2) 急激な熱交換と正確な温度調節をするために、2 mm という薄いステンレスを使用。3) 約1リットルの内容積にする。これで17.5リットルの二酸化炭素(炭素にすると9.5g)の反応が可能。反応の完結に50分を要しない。

c. 現在試作中の反応管

初めに挙げた問題点を乗り越える反応管が図7に示したものである。前述のように、リチウム反応管にはメモリー効果が確認されているので、円錐状の反応管下部には2 mm 厚のアルミ化された304L ステンレスを使用する。この材質は1600℃まで炭化しない。溶融リチウムを溜めるこの反応管の最下部の底面と側面部は溶接せず、彫り込みにする。というのは、溶接部が熱で破壊されて爆発する可能性があるからである。リチウムが溶融する反応管底面は、2 mm ゲージのステンレスでできているため、急激な熱交換と正確な温度制御が可能でこれを熱するヒーターは、Skripkin and Kovaliukh (1998) によれば、家庭用の800ワット電熱器で足りる。

Skripkin and Kovaliukh の二種の反応管は試料種によって使い分ける形になっている。しかしながら、二重反応管でもライナー中の試料から発生する二酸化炭素と反応させるのに円錐管と同様の広い底面積が必要のはずである。ところが二重反応管の底は狭い。そこで、二種の反応管を合体させる必要がある。

反応過程は気圧によって見るので0.01気圧精度で気圧幅は0気圧から1気圧ほどがわかる小さな気圧計が必要となる。ホルダー部分とコーンの底の温度設定が独立している必要があるので、温度表示・設定が可能なサーミスターとともにホルダー部分は350℃~650℃に、底部は550℃~850℃に温度設定ができる電気炉が必要となる。

さらに、反応が終了したあと、トリチウムフリー水をこの反応管に流すことができれば反応過程が簡略になり、汚染の機会も少なくなる²³。発熱反応のため、コーン底を冷やすための簡便なウォーターバスを用意している。

VI おわりに

本報告では、当教室で採用または工夫してきた試料の前処理からベンゼン合成に至る過程について主要な部分を示した。未だ完成されたものではないが、測定精度は日本や世界の水準に達している。反応過程のための実験室で使用するマニュアルや書式はかなり大部なものとなっており、ここには示していない。もちろん、試料ベンゼンの純度や液体シンチレーション測定過程の種々

のスペクトルなどを論じて初めて、ベンゼン合成の精度が明らかになるのであるが、これらについては紙数の都合上、次号で報告する。本報告の一部は、1998年8月末に神奈川県立博物館（自然）生命の星・地球博物館で開催された日本第四紀学会1998年大会で、「関西大学史学地理学教室（コード名：KU）の放射性炭素年代測定過程」という題目で発表した。

本研究には文部省科学研究費（基盤研究A、課題番号08401014）（網干善教代表）を使用した。機器の設置場所や環境整備などでは、当時関西大学教授（現名誉教授）末尾至行先生、藺田香融先生、関西大学事務局の方々に大変お世話になった。また、ベンゼン合成装置の真空度の問題やアンモニア水による二酸化炭素吸収の問題について、関西大学工学部の辰巳正和先生および地質調査所の富樫茂子先生にご助言頂いた。史学地理学科四回生の清水幹生君、吉田勝敏君、一回生の影山陽子さんにはベンゼン合成過程に関連してご協力頂いた。

文 献

- Arslanov, Kh.A., T.V. Tertychnaya, T.V., and S.B. Chernov, 1993. Problems and methods of dating low activity samples by liquid scintillation counting. *Radiocarbon*, Vol. 35, No. 3, p. 393-398.
- Becker-Heidemann, P., A. Hiller, and J. Hofmann, 1995. Influence of chromium endowment and surface area of silica-alumina catalysts and of reaction conditions on benzene synthesis. *Radiocarbon*, Vol. 37, No. 2, p. 717-725.
- Craig, Harmon, 1954. Carbon 13 in plants and the relationship between carbon 13 and carbon 14 variations in nature. *Jour. Geology*, Vol. 62, No. 2, p. 115-149.
- Enerson, T.B., H. Haas, K. Zarrabi, and R.L. Titus, 1998. Comparison of vanadium oxide catalysts for synthesis of benzene: Benzene purity, yields and reconditioning methods. *Radiocarbon*, Vol. 40, No. 1, p. 167-175.
- Fox, Brian W. ed., 1976. Techniques of sample preparation of liquid scintillation counting. *Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biology*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam-Oxford, Vol. 5, Part 1(2), p. 207-253.
- Goh, K.M., 1978. Removal of contaminants to improve the reliability of radiocarbon dates of peats. *J. Soil Sci.*, Vol. 29, p. 340-349.
- Goh, K.M., 1991. Carbon dating. In David C. Coleman and Brian Fry eds.: *Carbon Isotope Techniques*. Academic Press, Inc., San Diego, p. 125-145.
- 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.
- Gurfinkel, D.M., 1987. An assessment of laboratory contamination at the isotrace radiocarbon facility. *Radiocarbon*, Vol. 29, No. 3, p. 335-346.
- Hesse, P.R., 1971. *A Textbook of Soil Chemical Analysis*. John Murray Pub., London.
- Hood, D., R. Hatfield, C. Patrick, J. Stipp, M. Tamers, R. Leidl, B. Lyons, H. Polack, S. Robertson and W. Zhou, 1989. Radon elimination during benzene preparation for radiocarbon dating by liquid scintillation spectrometry. *Radiocarbon*, Vol. 31, No. 3, p. 254-259.

- 北川浩之, 1992. 炭素14年代測定法—少量試料の炭素14年代測定. 日本研究, 第6集, p. 103-113.
- Mestres, J. S., J. F. Garcia, and G. Rauret, 1991. The radiocarbon laboratory at the University of Barcelona. *Radiocarbon*, Vol. 33, No. 1, p. 23-34.
- 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, p. 212-215.
- Neftel, A., H. Oeschger, and H. E. Suess, 1981. Secular non-random variations of cosmogenic carbon-14 in the terrestrial atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. 56, p. 127-147.
- 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, p. 68-98.
- 小元久仁夫, 1980. 放射性炭素年代測定資料の取り扱い方. 地理, Vol. 25, No. 5, p. 25-37.
- 小元久仁夫, 1982, 1997. 放射性炭素年代測定実験マニュアル (液体シンチレーション測定法). 日本大学文理学部, 28p.
- Omoto, K., 1983. Radiocarbon dating using a low-background liquid scintillation counting system. *Sci. Repts. Tohoku Univ., 7th Ser. (Geography)*, Vol. 33, No. 1, p. 23-43.
- 小元久仁夫, 1993, 1996. 放射性炭素年代測定実験マニュアル (V-2). 日本大学文理学部, 102p.
- Polach, H.A., 1989. ^{14}C CARE. *Radiocarbon*, Vol. 31, No. 1, p. 422-430.
- Polach, H.A., 1969. Optimisation of liquid scintillation radiocarbon age determinations and reporting of ages. *Atomic Energy in Australia*, Vol. 12, p. 21-28.
- Radnell, C. J. and A. B. Muller, 1980. Memory effects in the production of benzene for radiocarbon dating. *Radiocarbon*, Vol. 22, No. 2, p. 479-486.
- Skripkin, V. V., and N. N. Kovalikh, 1998. Recent developments in the procedures used at the SSCER Laboratory for the routine preparation of lithium carbide. *Radiocarbon*, Vol. 40, No. 1, p. 211-214.
- 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, p. 198-205.
- Starik, I. E., V. A. Shamov, Kh. A. Arslanov, A. P. Zharkov, and G. M. Murashov, 1961. Scintillation technique of natural ^{14}C counting and its use for age determination. *Soviet Radiochemistry (Radiokhimiya)*, Vol. 3, No. 1, p. 101-113.
- Stuiver, M., G. W. Pearson, and T. Braziunas, 1986. Radiocarbon age calibration of marine samples back to 9000 Cal. Yr. B. P. *Radiocarbon*, Vol. 28, p. 980-1021.
- 富樫茂子・松本英二, 1983. ベンゼン—液体シンチレーションによる ^{14}C 年代測定法. 地質調査所月報, Vol. 34, No. 10, p. 513-527.
- 富樫茂子・松本英二, 1988. 液体シンチレーション法による4—5万年の ^{14}C 年代測定. 地質調査所月報, Vol. 39, No. 8, p. 525-535.
- Valastro, S. Jr., L. S. Land, and A. G. Varela, 1977. An improved procedure for wet oxidation of the ^{14}C NBS oxalic acid standard. *Radiocarbon*, Vol. 19, p. 375-382.

[註]

- ¹ Processes of radiocarbon dating at the Department of History and Geography, Kansai University (code name: KU) I - from sample pretreatment to benzene synthesis
- ² 放射性炭素のカウント方法には、ガス比例計測法、液体シンチレーション法、加速器質量分析法があり、この順は開発の順番に対応し、測定精度も向上している。とはいえ、液体シンチレーション法は現在もっとも普及している技術で信頼性も最も高いと言える。
- ³ W. F. Libby は1949年に放射性炭素を発見し、これを使って化石の年代測定が可能であることを示した (“Radiocarbon Dating”, 1952)。Libby のこの発見以来、弛み無く改良されてきた。
- ⁴ 自然界の放射性炭素の存在値は、本法の前提とは異なって経年変動しているが、年輪中の放射性炭素の存在値から求めることができる。Neftel *et al.* (1981) によれば紀元前5500年から紀元500年までは年輪年代と放射性炭素年代の差は800年から-100年と小さくなり、紀元500年から1950年までは-100年から0年へと大きくなっている。放射性炭素年代 conventional age を西暦年代 calendrical age に換えるためのデータベースは現在充実している。詳細は第Ⅱ報で示す。
- ⁵ 炭素の安定同位体比は合衆国南カロライナ州産の白亜系 Peedee 累層産の箭石 belemnite(PDB limestone) 炭酸塩で標準化される。すなわち、 $\delta^{13}\text{C}(\%) = \left(\frac{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{sample}} - {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{standard (PDB)}}}{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{standard (PDB)}}} \right) \times 1000$ 。
- ⁶ 有機溶媒は原油から作製され放射性炭素を含まないので、試料中の放射性炭素濃度を薄める可能性がある。
- ⁷ NBS-Oxalic (SRM4990-B)、NBS-New Oxalic または NIST II (SRM4990-C) はそれぞれ、 $\delta^{13}\text{C}$ Normalized‰PDB については-19.0、-25.0であり、“Modern” factor の値については、0.950、0.7459 となる (Polach, 1989)。なお、これらは National Institute of Standards and Technology (formerly National Bureau of Standards), Washington DC, USA から供給されている。
- ⁸ シュバイツァー溶液は、硫酸銅と水酸化カリウムを混ぜて、その沈殿を水酸化アンモニウムで一日かけて浸軟させて作製される。
- ⁹ 69.8%の硝酸溶液は共沸混合物となり沸点も86℃から123℃となる。
- ¹⁰ ケンチング効果とは、ある現象がわずかな異物の混入によって抑制される作用であり、たとえば溶液に微量の酸素が混入すると液体シンチレーターの発光現象の劣化が生じる効果がある。ケンチングによって、放射性核種のカウント数は過小評価される。
- ¹¹ Ar 封入 Li 金属を使用する。直径15.5mm、100mm 長、1g のリチウムロッドが80本、つまり800gで約50,000円。寝屋川市の極東金属工業株式会社 (電話 0720-27-2201) で手に入る。
- ¹² Skripkin and Kovaliukh (1998) らの研究を参考に佐々木の協力を得て、木庭が設計したりチウム反応管は後述する。
- ¹³ Commercia Chemie GmbH 製。
- ¹⁴ Kalichemie Iberia (Von Pietig & Scharpenseel, 1966) 製。
- ¹⁵ ドライアイス+エタノールなら-72℃、ドライアイス+アセトンなら-86℃。
- ¹⁶ 測定器は LKB-Wallac 製。Ch. 700-900にラドンのスペクトルが認められる。
- ¹⁷ 全量で坩堝の1/4~1/3に抑える必要がある。またアルミホイル内の容量は砂糖の量に比べて2倍

ほどが必要である。

- ¹⁸ 1年ほど前まで500mlのプラスチック瓶の蓋の密閉性に問題があったが現在では改善されて、出荷時の炭酸塩濃度が維持されるようになった。ここでは改善前のアンモニア水については触れない。なお、特級アンモニア水中の炭酸塩含有%値は、製造元から得た情報である。
- ¹⁹ アンモニア水50mlに塩化ストロンチウム10g入れた溶液を半日放置すると多量の炭酸ストロンチウムが沈殿する。
- ²⁰ なお、吸引濾過の際にブフナー漏斗用の濾紙では炭酸ストロンチウムが透過されるので、Whatman製濾紙のAshless Circles No. 40 (filter speed medium) を使用している。
- ²¹ 和光純薬などの粉末金属マグネシウムはこの実験にはあまり適切ではない。「粉末」という表示であるが針状である。これでは炭酸ストロンチウムとの混合が十分にできない。小元・佐々木の紹介で、中央工産株式会社野田工場（電話0471-29-3126）製を使用している。金属マグネシウム CM クリンプ No.100 net 2 kg。
- ²² 関西大学キャンパス内の深井戸地表下160mから採取している。これは鉄分をかなり含むので濾過後、沸騰して二酸化炭素を排除した後に使用している。
- ²³ 小元（1982、1997）には、アセチレン発生も可能な氏独自のリチウム反応官が紹介されている。