

# 加速器を用いた高感度質量分析法による $^{14}\text{C}$ 年代測定の最近の進歩

中 村 俊 夫\* ・ 中 井 信 之\*\*

## 1. は じ め に

1977年Muller, Purser, Nelson や Bennet 達<sup>1)</sup>によって加速器を用いた高感度の核種定量の技術が次々と発表されて以来  $^9\text{Be}$ ,  $^{10}\text{C}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{35}\text{Si}$ ,  $^{36}\text{Cl}$  等の長寿命放射性核種の測定に関する研究報告が続々と発表されている。<sup>2)</sup> 応用価値が特に高く、かつ比較的取扱い易い  $^{14}\text{C}$  測定については、当初から最も注目され研究が精力的に行われてきた。 $^{14}\text{C}$ の検出に関する技術的検討は、既に充分なされており、今や測定精度及び安定性の向上に向けて、研究が進められている。いずれ近いうちに、この新技術による  $^{14}\text{C}$ 年代測定の定常的な活動が始まることはまちがいない。<sup>3)</sup>

名古屋大学では、1978年からこの新技術に注目してきたが、この新技術の開発に当初から参加してきた Purser 博士(米国, General Ionex 社)により  $^{14}\text{C}$ 年代測定を主目的として設計、製作されたタンデトロン質量分析装置(Tandetron;  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  Isotope Ratio Measuring System)<sup>4)</sup>の導入をいち早く計画し、1982年3月名古屋大学アイソトープ総合センターに設置することができた。この装置は、同社で造られた2号機目であり、設置した当初には至る所に改良、改造すべき点があり我々を始め装置の輸入、設置に携わった第二精工舎の技術陣は、大変な苦勞であった。最近、やっと  $^{14}\text{C}$ 年代測定が行える見通しがついたので、 $^{14}\text{C}$ 年代測定を1つの重要な手段として研究に利用されている研究者に、この新しい分析方法の特徴と、名古屋大学における  $^{14}\text{C}$ 年代測定の準備状況を紹介する。なお、加速器質量分析法の詳細や、 $^{14}\text{C}$ 以外の核種測定に関しては、日本語で書かれた解説書<sup>5)</sup>もある。

## 2. 加速器による高感度質量分析法

この分析法は、既にいくつかの文献<sup>2,4)</sup>に詳しく解説されている。ここでは、従来の $\beta$ 線計測による  $^{14}\text{C}$ 年代測定法との相違に重点を置いて、加速器を用いた分析法の特徴を簡単に説明し、また、名古屋大学に設置された装置の概要を紹介する。

### (1) 加速器質量分析法による $^{14}\text{C}$ 直接測定の有用性

---

\* 名古屋大・アイソトープ総合センター：名古屋市中種区不老町

\*\* 名古屋大・理・地球科学教室

放射性炭素 ( $^{14}\text{C}$ , 半減期; 5730年)は, 大気中の窒素原子 (N) と宇宙線二次粒子の1つである中性子との核反応で造られ, 直ちに  $\text{CO}_2$  ガスに酸化される。現在の大気中の  $\text{CO}_2$  と平衡状態にある有機体の場合, 炭素同位体の存在比は

$$^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} : ^{14}\text{C} = 0.99 : 0.11 : 1.4 \times 10^{-12} \quad (1)$$

であり,  $^{14}\text{C}$  の存在比は元来極めて少く, また 57,000 年前の古い有機体では

$$^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} : ^{14}\text{C} = 0.99 : 0.11 : 1.4 \times 10^{-15}$$

と,  $^{14}\text{C}$  はさらに少くなる。

$^{14}\text{C}$  の定量は従来,  $^{14}\text{C}$  の  $\beta$  壊変に伴って放出される  $\beta$  線 (電子線) の計測によって行われてきた。天然物中の  $^{14}\text{C}$  の定量の研究は, 1946年 Libby ら<sup>6)</sup>によって始められたが, 現在では既に, 世界中で100以上に及ぶ研究施設で行われている。この  $\beta$  線計測は,  $\text{CO}_2$  ガスや  $\text{CH}_4$  ガスを用いたガス比例計数管やベンゼン等を用いた液体シンチレーション計数装置を用いて行われている。 $\beta$  線計測は比較的簡単な装置でできるが次の問題がある。

①宇宙線等によるバックグラウンドを減らすための遮蔽を必要とする。

②試料を多量に必要とする。

①に関しては,  $^{14}\text{C}$  の壊変で放出される  $\beta$  線のエネルギーは, 弱くかつ連続分布であり, 宇宙線を含めた環境中の放射線から  $^{14}\text{C}$  を区別して計測するには, 厚い遮蔽が不可欠である。一方, 加速器質量分析では, 最終的に検出される  $^{14}\text{C}$  イオンのエネルギーは, 加速器の電圧できまり, 一定値であるため, バックグラウンドイオンからの識別は比較的容易である。もちろん環境放射線からの遮蔽は全く不必要である。

さらに, ②に関連して  $\beta$  線計測法と加速器質量分析法とで, 試料の量と計数率の関係を詳しく検討してみよう。現代の植物から抽出された炭素 1mg 中に含まれる  $^{14}\text{C}$  原子の個数 (N) は

$$N(^{14}\text{C}) = 6 \times 10^7 \text{ 個 / ミリグラム}$$

である。加速器質量分析の場合は, 名古屋大学の装置を例にとると, イオン源から検出器までのイオン収集効率率は約 0.5 % である。従って 1mg のうち 1/4 が実際にイオン化されるとすれば, 75,000 個の  $^{14}\text{C}$  が約 1 日の測定で計数されるはずである (統計誤差 0.37 % であり, 年代の誤差になおすとおよそ 30 年)。これに対し  $\beta$  線計測の場合,  $^{14}\text{C}$  の  $\beta$  線への壊変定数を  $1.4 \times 10^{-8}$  / 時間とすると, 1mg の炭素試料中の  $^{14}\text{C}$  の壊変率は, およそ 0.8 個 / 時間となり, たとえ計数効率が 100 % であっても, 現代の植物等から得られた 1mg の炭素試料について 1 時間あたりの計数は, 1 カウント以下である。また単純に計算すると 75,000 個の  $^{14}\text{C}$  を計数するには, 約 11 年必要とする。このことから,  $^{14}\text{C}$  原子を直接検出し測定する方法は桁違いに効率のよいことがわかる。

また測定可能な年代の限界は,  $\beta$  線計測法が 3~4 万年と言われているのに対し, 加速器質量分析法では, 約 10 万年までの年代測定が可能であると報告<sup>1)</sup>されている。

## (2) タンデム加速器による高感度質量分析法の特徴

加速器質量分析法では、炭素を含む試料から炭素イオン ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$  を含む) を造り、それを数 MeV のエネルギーに加速したあと、電場及び磁場でイオンの電荷、エネルギー及び質量に関するふり分けを行い、さらに重イオン検出器により、 $^{14}\text{C}$  イオンだけを選別し定量する。

この測定原理は、従来安定同位体比等を測定するのに用いられてきた質量分析器と似ているが、従来の質量分析器を  $^{14}\text{C}$  測定にそのまま適用するには次の問題があった。

- ①  $^{14}\text{C}$  が安定炭素同位体 ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) に比べて極端に量が少い (1) 式参照)。
- ②  $^{14}\text{C}$  と同じ質量数をもつ分子イオン ( $^{12}\text{C}\text{H}_2$ ,  $^{13}\text{C}\text{H}$  等) や、窒素原子イオン ( $^{14}\text{N}$ ) を分離するとともに、 $^{14}\text{C}$  を識別し、検出しなければならない。

名古屋大学に設置された  $^{14}\text{C}$  測定装置では、これらの問題点を解決するために次に挙げる工夫が為されている。

- ① 負イオン源を用いることにより  $^{14}\text{N}$  を除去する。

イオン源で試料を 15 keV のエネルギーをもつセシウム ( $\text{Cs}$ ) の陽イオンで照射し、炭素の負イオン ( $\text{C}^-$ ) を造る。この時  $\text{N}^-$  イオンも同時に造られるが、 $\text{N}^-$  イオンは不安定で直ちに電荷を失い中性化するため、 $\text{C}^-$  イオンに伴って加速器に導入されることはなく、負イオンとしての窒素イオンの混入は問題にしないでよい。

- ② タンデム加速器を用いることにより、分子イオンを除去する。

負のイオンを加速するために、タンデム加速器を用いる。加速器前段で加速されたあと、負イオンは、中央ターミナルでアルゴン ( $\text{Ar}$ ) ガスと衝突する。この過程で負イオンは電子をはぎとられ陽イオンに変換され、加速器後段でさらに加速される。この荷電変換の際、 $^{14}\text{C}$  と同じ質量数を持つ  $^{13}\text{CH}$ 、 $^{12}\text{CH}_2$  等の分子イオンは、原子イオン ( $^{13}\text{C}^{3+}$ ,  $^{12}\text{C}^{3+}$ ,  $\text{H}^+$  等) に完全に分解され後段でのエネルギー及び質量についての分析により  $^{14}\text{C}$  と分離される。また、二段階の加速を行うため、最終的に得られる陽イオンのエネルギーは大きくなり、重イオン検出器によるイオン識別の分解能が良くなる。

- ③ 重イオン検出器による  $^{14}\text{C}$  の識別

$^{14}\text{C}$  は、 $^{12}\text{C}$  や  $^{13}\text{C}$  と比べると存在量が極端に少ないため、 $^{14}\text{C}$  を損失なく計数しようとする、途中のスリットをある程度広くする。そうすると  $^{12}\text{C}$  や  $^{13}\text{C}$  が  $^{14}\text{C}$  に伴って最後まで混入することは避けられない。また分析装置のイオンが通る中心部は、元来真空であるが、残留窒素があり、陽イオン化した窒素が混入する恐れもある。これらのバックグラウンドイオンの中から、 $^{14}\text{C}$  イオンのみを識別し計数するために重イオン検出器を用いる。名古屋大学の装置では、シリコン表面障壁型検出器によるイオンのエネルギー測定と検出器の前に張ったマイラー膜 (2.54  $\mu\text{m}$  厚) をイオンが通過する際のエネルギー損失の違いから (エネルギー損失は、イオンの原子番号の 2 乗

に比例する)イオンの原子番号及び質量数の識別を行っている。

### (3) 名古屋大学の装置の概要

名古屋大学に設置された高感度質量分析装置<sup>4)</sup>の構成図が図1に、また全体図が図2に示してある。

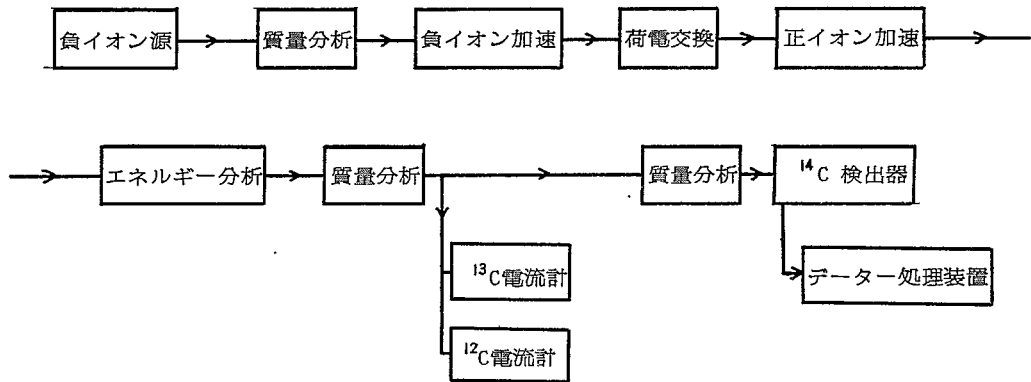


図1. 名古屋大学に設置された装置の構成図。

Fig. 1. Block diagram of the Tandetron mass spectrometer at Nagoya University.

試料挿入機構(図2の③)は同時に6つの異った試料を取り付けることができ、これらの試料についての連続測定が可能である。イオン源(④、⑤)では、32 keVのCs<sup>+</sup>イオンで炭素を含む試料を照射することにより負の炭素イオンが造られ、20 keVのエネルギーをもって引き出される。

<sup>14</sup>C<sup>-</sup>は、入射部電磁石(⑦)により90°曲げられ、加速器(①)に導入される。また<sup>12</sup>C<sup>-</sup>及び<sup>13</sup>C<sup>-</sup>への切替えは電磁石部の絶縁された真空容器に電圧を付加することにより行われる。<sup>12</sup>C<sup>-</sup>や<sup>13</sup>C<sup>-</sup>の電流は、入射部ファラディカップ(⑨)で測定できる。

磁場で選択された特定の質量をもつ炭素イオンは、1.6 MVの電圧で加速された後、アルゴンガス中を走る間に、電子をはぎとられ陽イオンに変換され、さらに後段加速部で加速される。加速器から出て来る陽イオンは、静電型偏向電極(⑮)で電荷及びエネルギー分析を受け、+3価のイオンのみが選別され、さらに電磁石(⑰)で質量分析され、<sup>12</sup>C<sup>3+</sup>および<sup>13</sup>C<sup>3+</sup>イオンはそれぞれ専用のファラディカップ(⑳及び㉑)で電流として計測される。<sup>14</sup>C<sup>3+</sup>イオンはさらにもう1台の電磁石(㉒)を通過し、次にマイラーの薄膜を通して、原子番号の2乗に比例するエネルギー損失をうけ、重イオン検出器(㉓)でエネルギーの測定が行われ、原子番号と質量数が確認されたあと計数される。

# タンデロン天然放射能測定装置

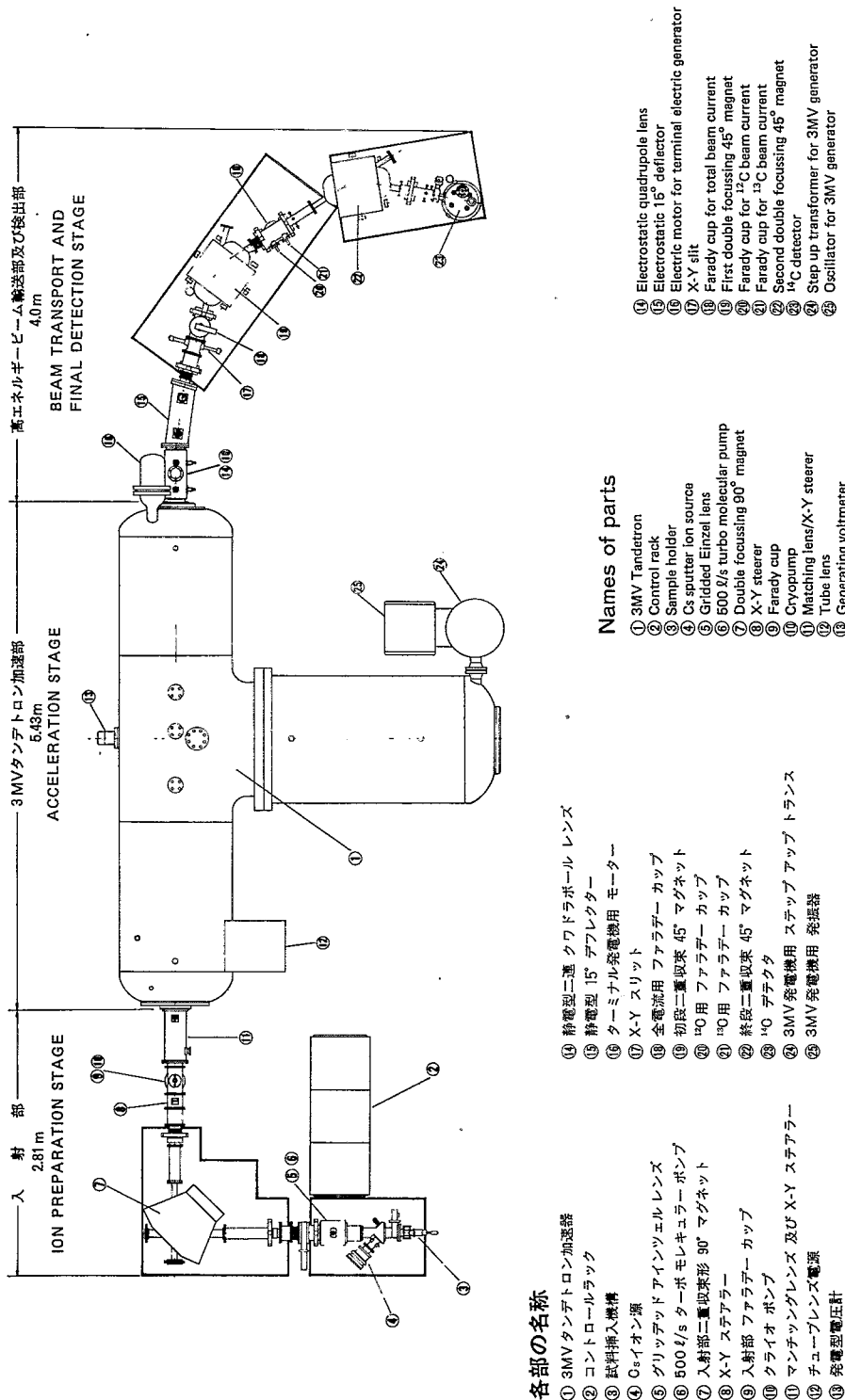


図 2. 名古屋大学に設置された装置の全体図。  
Fig. 2. Full diagram of the Tandatron mass spectrometer at Nagoya University.

### 3. 測定試料の調製

#### (1) 試料調製システムの概要

測定する試料は、できるだけ採集したままの状態で使用できることが望ましいが、測定精度の向上や装置の有効な利用の見地から調製操作が必要となる。

ここでは、我々の開発した試料調製方法について紹介する。前章で述べたように、加速器質量分析は試料の量が極端に少なくても充分測定できるため、いずれも 1mg ～ 50 mg 程度の炭素の調製を取扱っている。

炭素を含む天然の試料は、おおよそ次の様に分類できる。

①木炭，炭化物

②木片，泥炭

③泥炭，古生物の死がい

④貝化石，鐘乳石及び石筍

⑤蓍酸（年代測定の際に年代の基準として用いられる標準試料）

これらの採集した試料を測定装置で使用する固体試料に調製するまでの処理方法を、図 3 に示す。また、図 4 には、我々の調製システムの概観を示す。採集した試料は、酸及びアルカリで前処理を行う。次に、上述した試料の分類に従って次の処理を行い、元素態炭素を得る。①の場合、前処理のみで炭素試料として用いる。②の場合には、真空中で熱分解し炭化する。③の場合、酸素気流中で  $\text{CO}_2$  ガスに変換した後、熱マグネシウムで元素態炭素に還元する。④と⑤の場合には、酸で分解して  $\text{CO}_2$  ガスにした後、③と同様にして元素態炭素を得る。

これらの元素態炭素から、イオン源のターゲットを作る簡便な方法の 1 つとして次の方法を用いる。ターゲットの電気伝導度及び熱伝導度を大きくするため、元素態炭素を銀の粉末と混ぜた（原子比で  $\text{C} : \text{Ag} = 1 : 2$ ）ものをプレス装置を用いてペレット状（直径 3mm，厚さ 1 ～ 3mm，炭素の含有量は約 2 ～ 3 mg）にプレスする。こうして造ったターゲットの負イオン電流は、 $\text{C}^-$  イオンを得るうえで最も秀れたターゲットであるグラファイトに比べて 20 ～ 40 % しかない。そこで、我々は元素態炭素をグラファイト化する 1 つの方法を開発した。元素態炭素をニッケル (Ni) 粉末と混合（原子比で  $\text{C} : \text{Ni} = 1 : 0.25$ ）したものを 60 kb の高圧力のもとで 1300℃ の高温に約 10 分間保持すると、局所的ではあるがグラファイト化し、それは全体としてグラファイトに近い電流を出力することができた。但し、銀と混合したターゲットはほぼ 1 日間で調製できるが、グラファイトターゲットの作製はさらに 2 日間必要とする。

#### (2) 試料調製過程における同位体分別の検討

$^{14}\text{C}$  年代測定とは、試料に含まれる  $^{14}\text{C}$  と  $^{12}\text{C}$ （あるいは  $^{13}\text{C}$ ）の量の比、すなわち  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ （ $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ ）比を測定することである。ところが試料調製過程で同位体の分別（質量効果）がおこると、 $^{14}\text{C}/$

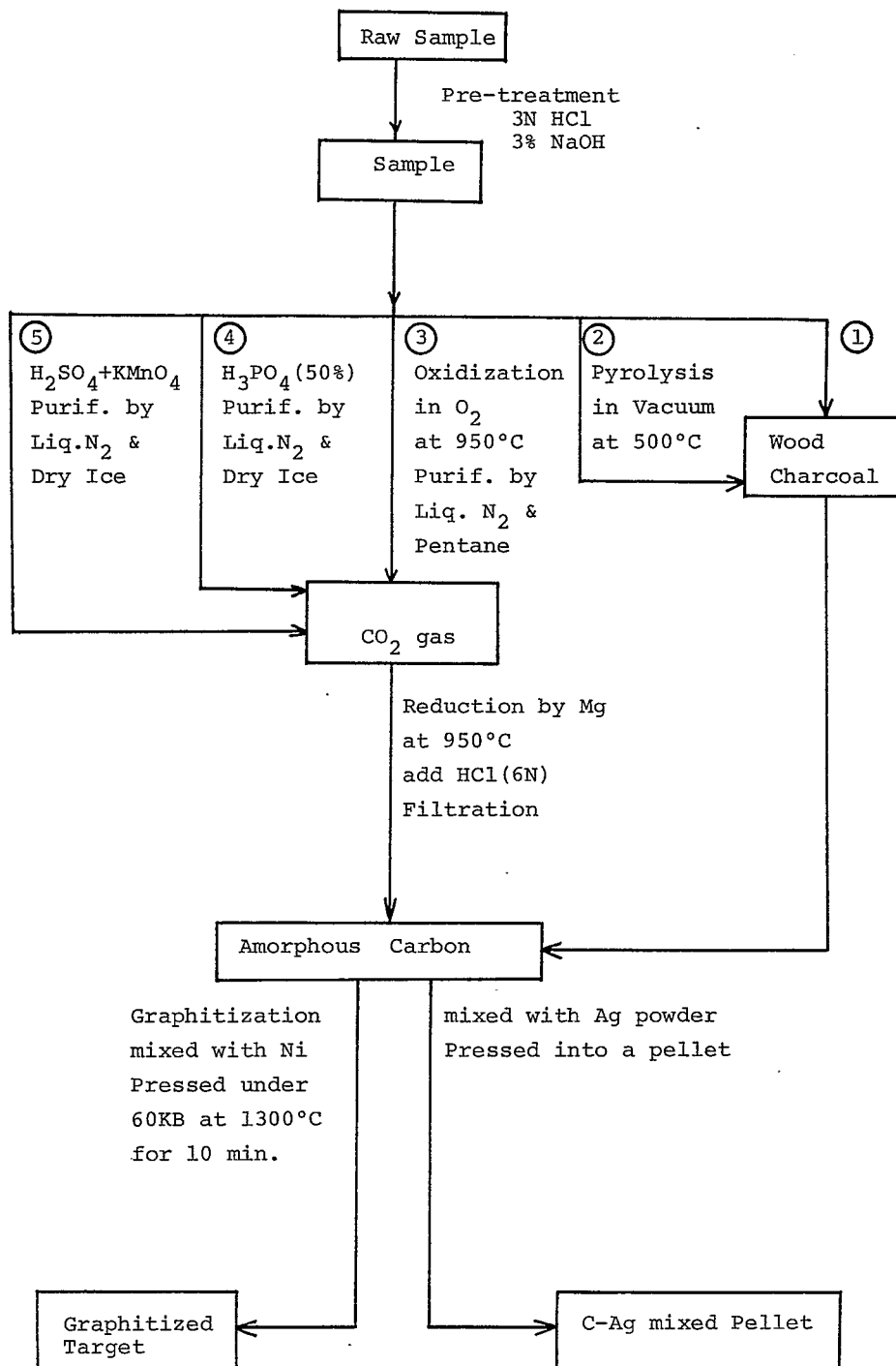


図 3. 試料調製過程の一覧図。

Fig. 3. Block diagram of the sample preparation process.

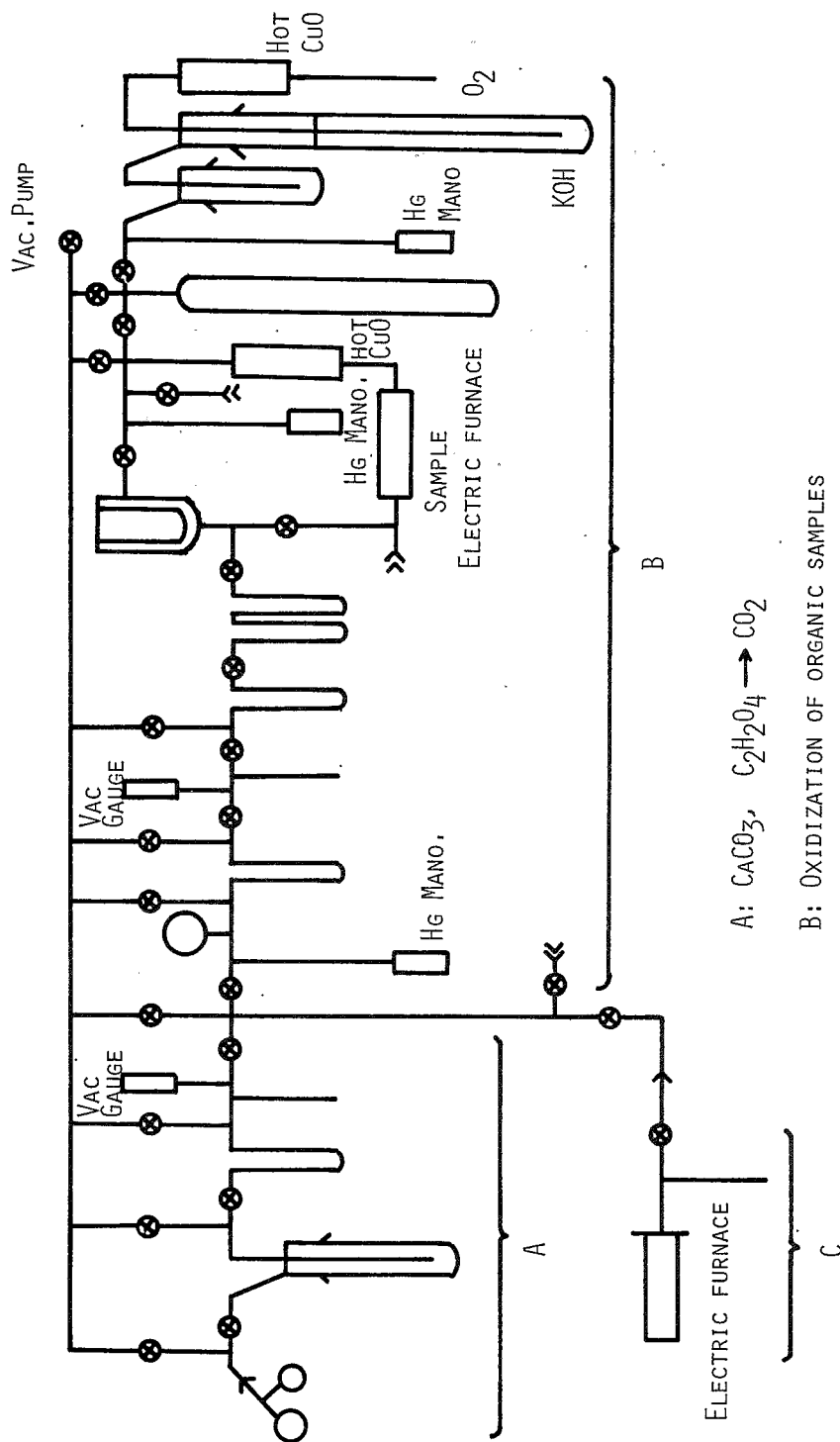


図 4. 試料調製システムの全体図。  
Fig. 4. The whole view of the sample preparation system.

$^{12}\text{C}$  ( $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ ) 比がもとの試料と実際に測定装置に使う試料とで異なることになり、年代測定値に誤差を生ずる。図 3 の中で、目下検討中の②の過程を除いた③、④及び⑤の過程では、収率は定常的にはほぼ 97 % 以上であり、同位体分別はないと考えられる。一方、 $\text{CO}_2$  ガスから固体状炭素を得る過程の収率は 70 % ~ 80 % である為、同位体分別がおこり得る。そこで還元する前の  $\text{CO}_2$  と、還元して得られた固体状炭素をさらに燃焼して得た  $\text{CO}_2$  について、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比を測定し比較した結果、双方の比は 0.1 ~ 0.2 % 以内で一致することがわかった。従って  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比についても 0.4 % 以内で一致することが予想される。このことから、収率の低い過程でも同位体分別の効果は小さく、 $^{14}\text{C}$  年代測定のための試料調製方法として、満足できることが確認された。

#### 4. 名古屋大学の装置による $^{14}\text{C}$ の測定

##### (1) 測定方法

加速器による年代測定は、基本的には、所定時間の間、 $^{14}\text{C}$  の検出及びその計数と  $^{12}\text{C}$  (あるいは  $^{13}\text{C}$ ) イオン電流の定量を行い、試料中に含まれる  $^{14}\text{C}$  原子数と  $^{12}\text{C}$  ( $^{13}\text{C}$ ) 原子数の比を求めることである。名古屋大学の装置では、加速器からの漏洩 X 線を押えるため、電流の大きい  $^{12}\text{C}$  イオンの測定は行わず、 $^{13}\text{C}$  イオン電流の測定から  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  比の測定を行っている。また、 $^{14}\text{C}$  と  $^{13}\text{C}$  の両者を同時刻に測定できないため、 $^{14}\text{C}$  測定と  $^{13}\text{C}$  測定とを交互に行っている。しかも装置の時間的変動を相殺するために、現在、両者の測定は数十秒の間隔で切り替えられる。この交互の測定を数十回繰り返して、1 つの試料の  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  比を求める。また、さらに、年代既知の標準試料と、未知の試料とを交互に測定し、その比 (R) から次式を用いて未知年代 (T) が決定される。

$$R = \frac{(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{sample}}}{(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{standard}}} = R_s \left( \frac{1}{2} \right)^{\frac{T}{T_{1/2}}} \quad (2)$$

ここで  $T_{1/2}$  は  $^{14}\text{C}$  の半減期であり、以下に述べる測定テストでは 5730 年を用いた。また  $R_s$  は標準試料の  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  比から決まる定数である。

##### (2) 測定テスト (その 1)

名古屋大学に設置された装置の性能テストとして、まず第一に同一試料を 2 つに分けて、両者の  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  比の測定を交互に行い、その一致性を調べた結果を図 5 に示す。試料は、現代の木炭をグラファイト化したものである。1 つの測定点は、 $^{14}\text{C}$  を 20 秒間、 $^{13}\text{C}$  を 2 秒間の測定を 1 サイクルとして、合計 25 サイクル繰り返して得られた  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  比であり、 $^{14}\text{C}$  の単位は 1 秒あたりの計数 (cps) また、 $^{13}\text{C}$  の単位は平均電流 (nA) で表わしてある。測定の結果、2 つの試料の  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  比の比 (R) の平均値は、

$$\langle R \rangle = \frac{(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{sample I}}}{(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{sample II}}} = 1.0085 \pm 0.0050 \quad (0.5\%)$$

であり、 $^{14}\text{C}$  の総計数に基づく R の統計誤差は  $\pm 0.0042$  (0.42 %) である。R の平均値は、予想値

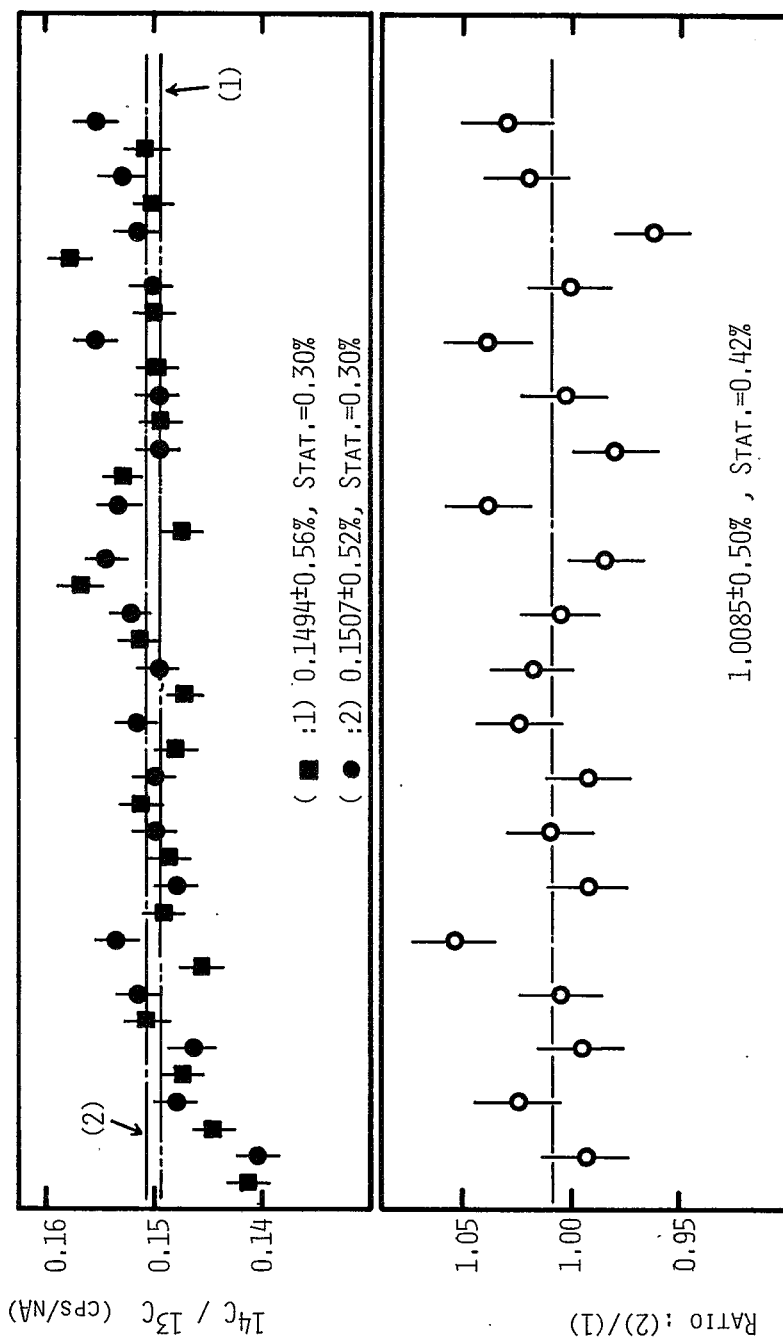


図 5. 現代の木炭をグラファイト化して造った 2 個のターゲットの測定結果, 両ターゲットの  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  比及びそれらの比(R)の時間変動が示してある。

Fig. 5. The  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  ratios in measuring two targets and the ratio R of the two  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  ratios. The both targets are graphitized from contemporary wood charcoal as described in the paper. Error bars are statistical errors deduced from counting rates. The mean value and errors estimated by the least square method are also given.

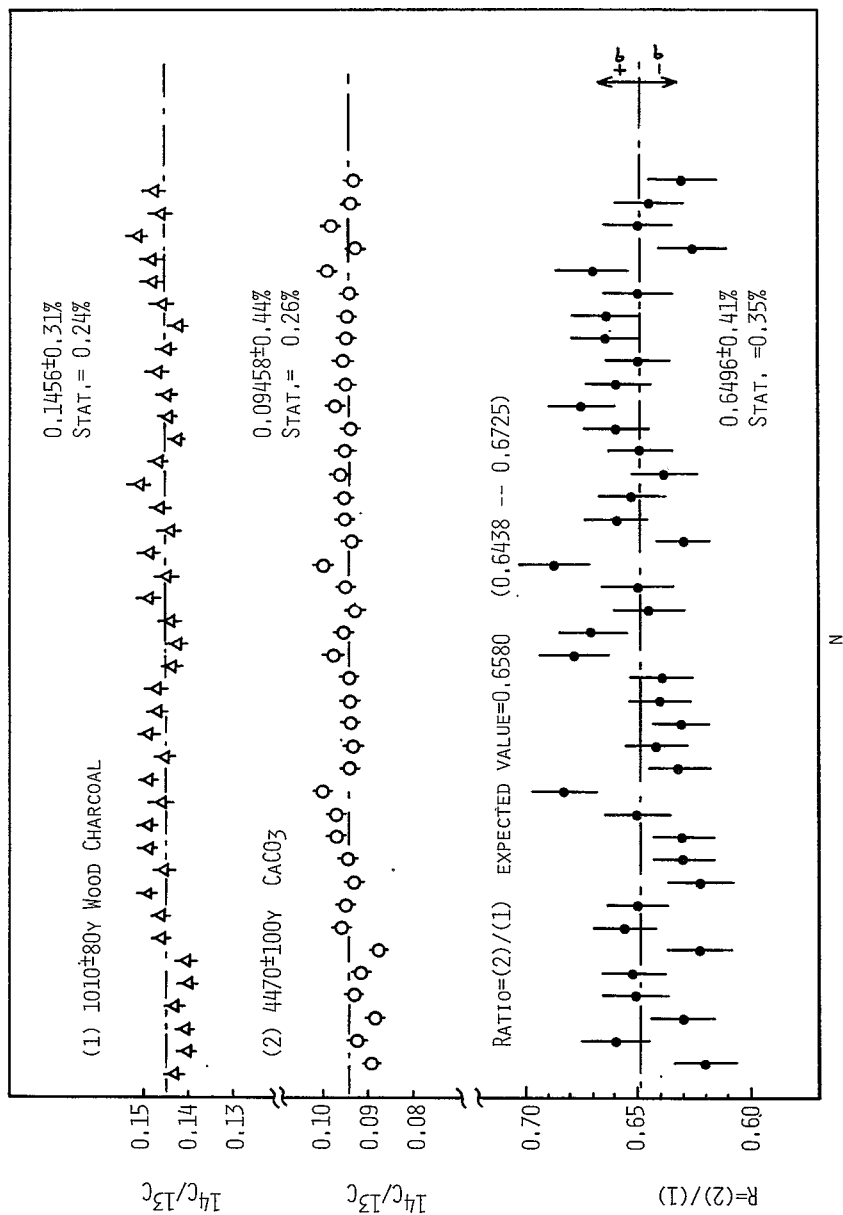


図 6.  $\beta$  線法により年代が測定された木炭 (1010±80年, B. P.) 及び炭酸塩 (4470±100年 B. P.) 試料の測定結果, 両試料についての  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  比及びそれらの比 (R) の時間変動が示してある。

Fig. 6. The  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  ratios in measuring two targets and the ratio R of the two  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  ratios. One target is graphitized from wood charcoal (1010±80 yr. B. P.), and the other is from carbonate (4470±100yr. B. P.), which are already dated by the beta-decay counting. Error bars are statistical errors deduced from counting rates. The mean values and errors estimated by the least square method are also given.

1.0000 とは誤差範囲より若干ずれているが、0.5%以下の精度でRつまり年代の測定ができる見通しがついた。

次に、 $\beta$ 線法で年代測定が既に行われた試料、すなわち、木炭(1010 $\pm$ 80年B.P.)及び炭酸塩(4470 $\pm$ 100年B.P.)について測定した結果を図6に示す。試料は前回と同様に、グラファイト化されたものである。

測定の結果、Rの平均は、

$$\langle R \rangle = \frac{(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{1010 \text{ wood}}}{(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{4470 \text{ CaCO}_3}} = 0.6496 \pm 0.0027 (0.41\%)$$

で、Rの平均の統計誤差は $\pm 0.0023$ (0.35%)である。(2)式を使って $\beta$ 線法で測定された年代から得られるRの期待値は

$$R = 0.6580 \pm 0.0102$$

となり、我々の測定結果と誤差範囲内で一致している。

また、この測定の際のバックグラウンド計数を調べるため、 $^{14}\text{C}$ を含まないはずの古いグラファイトについて $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ の測定を行った。その結果、

$$(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{dead graphite}} = 0.00024 \pm 0.00002 (7.9\%)$$

であり、これを年代に換算すると、45,900年B.P.に相当する。従って、10万年に及ぶ、もっと古い試料を測定するには、これらのバックグラウンドの起源を調べて、できる限りこれを排除することが必要となる。

以上の測定は、いずれも測定時間は10～15時間を要しているが、装置は長時間安定して作動することが確認された。

### (3) 測定テスト(その2)

$\beta$ 線法で既に年代が測定されている4つの試料について、名古屋大学の装置を用いて年代測定した結果を表1に示す。試料は学習院大学木越研、日本アイソトープ協会及び金沢大学低レベル放射能実験施設から戴いたものである。また標準試料としては、NBS 蔞酸を用いた。試料を元素態炭素に調製し、Ag粉末と混合したものを、圧縮してペレット状にしたものをターゲットに使った。従って、このターゲットは、前項の測定テストで用いたグラファイト化したターゲットに比べると、炭素イオンビーム強度及び時間的耐久性の点で劣るため、年代測定誤差はかなり大きい。測定時間は1つの試料につき、標準試料の測定も含めて約6時間である。

測定結果をみると、ここで使っている年代の新しい試料については、数百年の範囲内で $\beta$ 線法による測定結果とはほぼ一致している。また年代の古い試料(2万年以上)についても測定を試みたが

表 1. 加速器質量分析法と $\beta$ 線計測法により測定された $^{14}\text{C}$ 年代の比較,  $\beta$ 線計測は学習院大学木越研, 日本アイソトープ協会あるいは, 金沢大学低レベル放射能実験施設で行われた。

Table 1. The  $^{14}\text{C}$  dates measured by the mass spectrometer at Nagoya University are compared with those by beta-decay method. The samples are offered by Gakushuin University, Japan Radioisotope Association and Kanazawa University.

| No. | beta decay dates<br>(yr. B.P.) | accelerator dates<br>(yr. B.P.) | specimen        |
|-----|--------------------------------|---------------------------------|-----------------|
| 1   | 1010 $\pm$ 80                  | 1400 $\pm$ 250                  | wood charcoal   |
| 2   | 2780 $\pm$ 90                  | 2800 $\pm$ 250                  | wood charcoal   |
| 3   | 4480 $\pm$ 70                  | 3800 $\pm$ 350                  | wood charcoal   |
| 4   | 5750 $\pm$ 210                 | 5800 $\pm$ 200                  | $\text{CaCO}_3$ |

多少ずれが大きくなった。現在このずれの原因を検討中である。今後, 年代の古い試料も含めて, もっと多くの試料について同様の測定テストを試みる計画である。

## 5. お わ り に

グラファイト化したターゲットを用いた測定テストの結果から, 名古屋大学に設置された装置を用いて 0.5 % 以下の誤差で $^{14}\text{C}$ 年代測定が行えることが示された。しかし, 比較的簡単に造れる, 炭素と銀の混合物をターゲットとして用いた場合は, 誤差を 1 % 以下にすることはかなり困難である。また, 現在採用しているグラファイト化の方法は, 約 2 日間のかなり注意を要する処理過程が必要であり能率的ではない。そこで我々は, 定常的に 1 % 以下の誤差で年代測定を行う為に, もっと簡単に造れて, イオンカレントが大きく, かつ長時間安定して使えるターゲットを調製する方法の開発にとりかかっている。

名古屋大学と同機種の第 1 号機を導入したアリゾナ大学でも, グラファイト化したターゲットを用いて, 0.5 % 以下の誤差で年代測定ができることが報告<sup>3)</sup>されている。この大学では, 既に数百個に及ぶ試料が測定されているが, これらは, 調製の容易さから炭素と鉄粉とを溶融させたターゲットを用いて, 3 ~ 5 % の誤差で年代測定を行っているにすぎない。<sup>7)</sup>

加速器質量分析法による $^{14}\text{C}$ 年代測定法の特徴の 1 つは, 数 $\mu\text{g}$ という極微量の炭素があれば測定可能であるという点である。従って対象となる試料の都合上, 多量の試料の採集が望めない場合には 2 ~ 5 % の誤差 (年代の誤差で 170 ~ 400 年) をもつ年代測定でも充分意義のある研究ができる

はずであり、現在、計画を進めている。

ともあれ、測定経験を重ねるとともに、ターゲット調製法の改良や分析装置の改良により、バックグラウンドを減らしてゆけば、10 万年に近い年代まで1%以下の誤差で年代測定が可能になるのはそう遠い将来ではないと期待できる。

## 参 考 文 献

- 1) R. A. Muller (1977) *Science* **196** : 489-494.  
K. H. Purser, R. B. Liebert, A. E. Litherland, R. P. Beukens, H. E. Gove, C. L. Bennett, M. R. Clover and W. S. Sondheim (1977) *Revue de Physique Appliquee*, **12** : 1487  
D. E. Nelson, R. G. Korteling and W. R. Stott (1977) *Science* : **198** 507.  
C. L. Bennett, R. P. Beukens, M. R. Clover, H. E. Gove, R. B. Liebert, A. E. Litherland, K. H. Purser and N. E. Sandheim (1977) *Science* **198** : 507.
- 2) Proc. First Conf. on Radiocarbon Dating with Accelerator (ed. by H. E. Gove), University of Rochester (1978).  
K. H. Purser, A. E. Litherland and H. E. Gove (1979) *Nucl. Inst. Meth.* **162** : 637-656.  
Proc. Symp. on Accelerator Mass Spectrometry, Argonne National Laboratory (1981).  
A. E. Litherland (1980) *Ann. Rev. Nucl. Part. Sci.* **30** : 437-73.
- 3) T. H. Zabel, A. J. T. Jull, D. J. Donahue and P. E. Damon (1983) *IEEE Transaction on Nucl. Sci.* **NS-30** : 1371.  
D. J. Donahue, A. J. T. Jull, T. H. Zabel and P. E. Damon (1983) Contributed paper on the 6th Int. Conf. on Ion Beam Analysis, Tempe, Arizona.
- 4) K. H. Purser, R. J. Schneider, J. McG. Dobbs and R. Post (1981) *Proc. Symp. on Accelerator Mass Spectrometry, A. N. L.* : 431-463.
- 5) 中井信之 (1979) 加速器による放射性同位体分析法の最近の進歩. *Radioisotope* **28** : 780 - 788.  
小林紘一 (1979) 加速器による質量分析. *原子力工学* **5** : 31-35, **6** : 67-73.  
田中重男 (1983) タンデム加速器を用いる高感度質量分析法の研究。
- 6) E. C. Anderson and W. F. Libby (1947) *Science* **105** : 576.
- 7) Private Communication with T. H. Zabel, Arizona University.

## Recent Progress of Radiocarbon Dating by Accelerator Mass Spectrometry

Toshio NAKAMURA and Nobuyuki NAKAI

Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464

Recent progress of radiocarbon dating by accelerator mass spectrometry is reviewed mainly with reference to the Tandetron mass spectrometer with 3 MV tandem accelerator at Nagoya University manufactured by General Ionex Corporation. Besides the improvement of  $^{14}\text{C}$  measurements by the machine, the sample preparation is one of the most important aspects to be studied to obtain the precise and accurate  $^{14}\text{C}$  date even for mg-amounts of samples. The method of sample preparation is also discussed.

The spectrometer has been tested for carbon sample targets which were graphitized under high pressure and temperature of 60 kb and 1300°C for about 10 min. It was found that  $^{14}\text{C}$  dating can be made within the error of 0.5%. The dating tests have been made for 4 samples dated already by the conventional beta-decay-counting method, showing consistent results. The  $^{14}\text{C}$  dating program at Nagoya University has just started and more tests of the measurements will be required to make a reliable and routine  $^{14}\text{C}$  dating.

antagonizing the effect of the acid on the enzyme, and producing a more favorable environment for the action of the enzyme.

1.  $\mathcal{A} \subseteq \mathcal{B}$  and  $\mathcal{B} \subseteq \mathcal{A}$  (implies  $\mathcal{A} = \mathcal{B}$ );  $\mathcal{A} \subseteq \mathcal{B}$  and  $\mathcal{B} \subseteq \mathcal{C}$  implies  $\mathcal{A} \subseteq \mathcal{C}$ .