

静岡大学における¹⁴C年代測定用ベンゼン合成法

福原達雄¹・猪俣 和²・和田秀樹¹

Benzene synthesis for radiocarbon dating at Shizuoka University

Tatsuo FUKUHARA¹, Hitoshi INOMATA² and Hideki WADA¹

Abstract: In this study, we improved the benzene synthetic system for radiocarbon dating constructed by Inomata (1992 MS) at Shizuoka University and describe the method in detail. A decarbonation system for carbonate samples such as shells and corals was additionally installed into the benzene synthetic system in order to measure carbonate ¹⁴C-ages.

We used 10 benzene samples, such as buried woods, charcoal, commercial cokes and fossil shells to measure ¹⁴C using a liquid scintillation counter. The yields of these 10 samples during sample combustion were more than 99% after correction for the charcoal carbon content, and during decarbonation were 69~94% with a mean value of 84%. The yields from carbon dioxide into acetylene were 80~96% with a mean value of 90%, and from acetylene into benzene were 76~95% with a mean value of 86%.

Carbon isotopic fractionation during combustion into CO₂ from charcoal samples was less than 1‰ and that through the whole procedure of benzene synthesis was about ±3‰.

The purity of benzene synthesized was 98.7~99.9% by NMR and there were no impurities such as acetone, or ethyl alcohol, but 0.06~1.34% toluene was detected.

Using this system, a buried wood sample collected from the Kawagodaira pyroclastic flow was synthesized into benzene. The measured ¹⁴C-age was 3,400±80 y B.P., which was slightly older than before reported.

Key words: ¹⁴C dating, benzene synthesis, liquid scintillation method, isotopic fractionation.

緒 言

1952年に LIBBYによって実用化された¹⁴C年代測定は、主に第四紀の地質学や考古学などの分野に大きく貢献している。¹⁴C年代測定法には、従来から気体計数法、液体シンチレーション法、加速器質量分析法がある。

気体計数法では試料中の炭素を炭酸ガスやアセチレンなどの気体にして比例計数管につめて¹⁴Cの放射能を測定をする。液体シンチレーション法では試料中の炭素からメタノールやベンゼンなどの液体を合成し、これにシンチレーター（蛍光物質）を加えて¹⁴Cの放射線による発光を光電子増倍管により計数する。加速器

¹静岡大学理学部地球科学教室：〒422 静岡市大谷 836

Institute of Geosciences, School of Science, Shizuoka University, 836 Oya, Shizuoka 422, Japan.

²ダイキン空調神奈川：〒220 横浜市西区北幸 2-10-30

Daikin Air Condition Co. Ltd., 2-10-30 Kitasaiwai, Nishiku, Yokohama 220, Japan.

質量分析法は直接 ^{14}C 原子の数を計測する方法で近年開発されたもの(中村・中井, 1983など)で, 数mg程度の微量の試料で測定可能であるが, 装置が高額で大規模である。

本報告で用いるベンゼン-液体シンチレーション法は放射能測定法として次の特徴がある。バックグラウンドが低い事, また単位量あたりの炭素量が多いので感度が高い事, カウンターの安定性がよく操作が容易で自動測定が可能な事, 放射線エネルギーの分別により, トリチウムの放射能をほとんど除外できる事, また測定においては未知試料, バックグラウンド試料, 及び標準試料を交互に繰り返して測定できるので測定の条件の経時変化による影響が小さい事などが挙げられる。短所としては, ベンゼン合成に手数がかかる事, クエンチング(消光現象)がある事が挙げられる。クエンチングは, 試料自身, 不純物などにより生じる消光現象であり, これが生じるとエネルギースペクトルが低エネルギー側にずれるため, 計数効率が減少する。しかし, クエンチングの補正は可能である(富樫・松本, 1983)。また, 約2gのベンゼンを前処理済の試料から合成するのに約2日を要する。

静岡大学では, ベンゼン-液体シンチレーション ^{14}C 年代測定試料を得るためのベンゼン合成装置を自作した(猪俣, 1992 MS)。このうち, アセチレン合成に用いるための低圧反応槽は, 広島大学文学部地理学教室の中田高教授から譲り受けたものである。

そこで本報告では, 92年に自作したベンゼン合成装置の改良を行い, 合成過程の収率, 同位体分別や外部からの混入の度合いを測る事により, 本装置を用いて得られる試料の ^{14}C で測定可能な限界の年代を知り,

氷期以降の年代値を持つ試料の年代測定のためのベンゼン合成法について述べる。

また, 木材・木炭の他, 貝殻・サンゴなど炭酸カルシウムの試料の酸分解装置を導入したので, その結果についても報告する。

ベンゼン合成装置について

ベンゼン合成装置は, 富樫・松本(1983)及び, GUPTA & POLACH(1985)を基本とした自作の装置である。この装置は, 1) HORIBEトラップ(HORIBE *et al.*, 1973)を2つ直列にした真空ガラスライン(図1), 2) 木炭試料燃焼装置(図2), 炭酸塩試料用の酸分解反応槽(図3), 3) リチウムカーバイド合成及びアセチレン生成反応槽(図4)の3つの部分からなっている。

ベンゼン合成装置については, 猪俣(1992 MS)の方法に加え次の3点の改良を行った(図1参照)。

真空コックK13と炭試料燃焼装置の間に新たにマノメーター(M2)(コパル社製PG-200-102VH-S)をつけた。これにより燃焼装置内の圧力を知ることができ, 圧力の上昇による炭酸ガスの逆流を防ぐ事ができた。また燃焼装置・酸分解装置内の炭酸ガス量をこの圧力計によって読みとり, ガスを徐々に流す事により炭酸ガストラップの効率をあげる事ができた。

それぞれのトラップをより完全に近いものとするために, 水分除去アルコールトラップ(Te), 炭酸ガス・アセチレンガス捕集用液体窒素トラップ(Td)を, それぞれ2本に増やした。一本目のトラップで捕集され

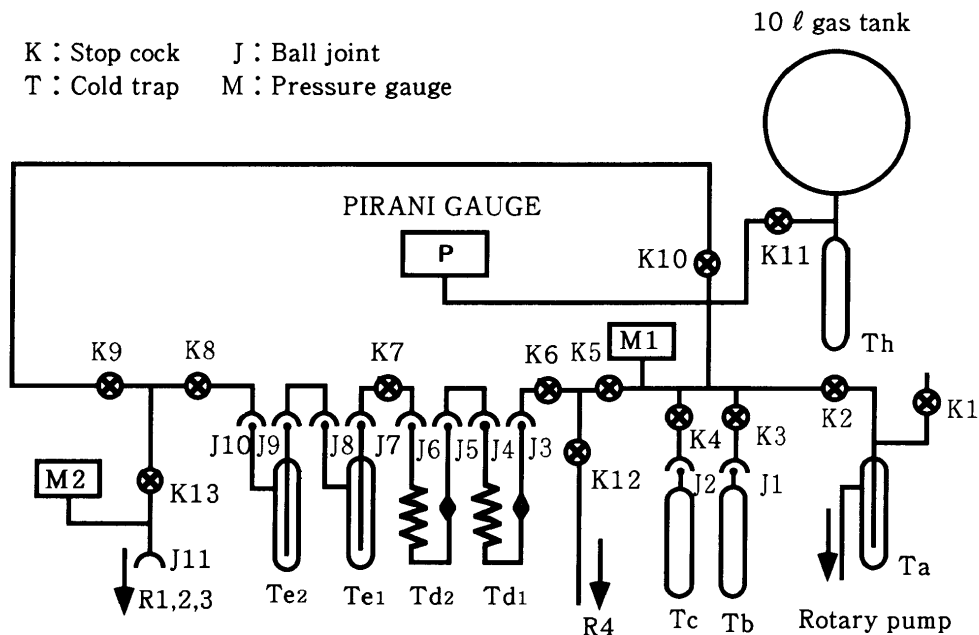


図1 炭酸ガス・アセチレンガスの精製・捕集用真空ガラスライン。R1, R2, R3 : 図2, 3参照。R4 : 図4参照。
 Fig. 1 Glass vacuum line for CO_2 and C_2H_2 purification and storage. R1, R2, R3 are shown in Figs. 2 and 3, and R4 is shown in Fig. 4.

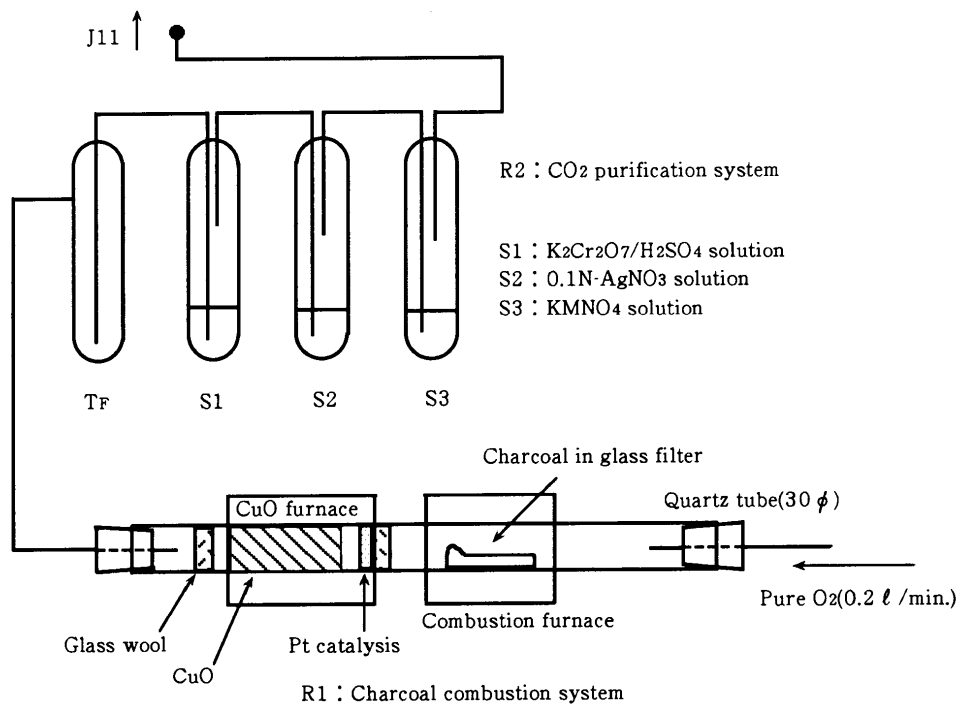


図2 木炭試料燃焼及び炭酸ガス酸化・精製装置.
Fig. 2 Charcoal combustion and CO₂ purification system.

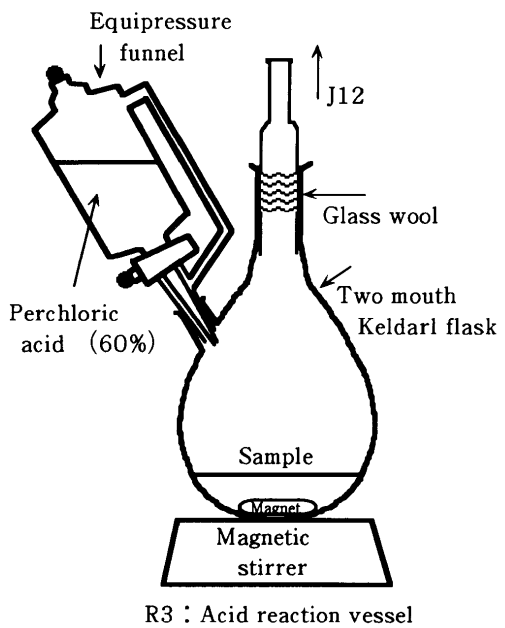


図3 炭酸塩試料用の酸分解反応槽.
Fig. 3 Acid reaction vessel for carbonate samples.

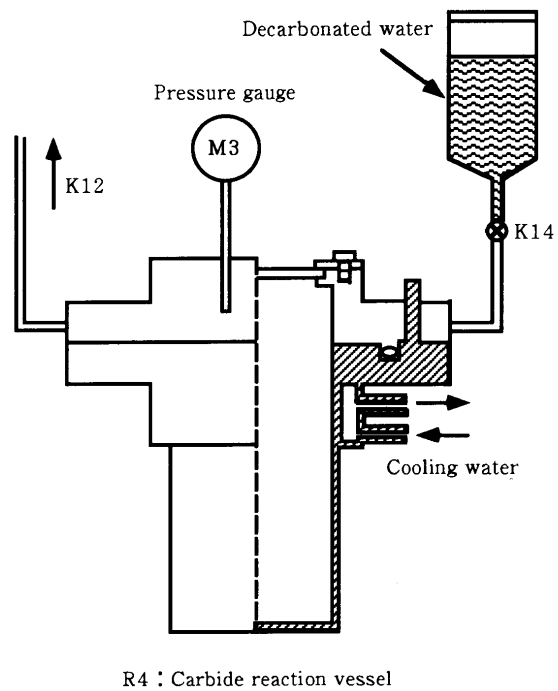


図4 リチウムカーバイド合成及びアセチレン生成反応槽.
Fig. 4 Carbide reaction vessel.

ない水分・炭酸ガス・アセチレンガスは、二本目のトラップで捕集することができる様考案されたが、ガスは一本目のトラップでほぼ完全に捕集され、二本目には肉眼観察時にほとんど捕集されていなかった。炭酸ガストラップ・アセチレントラップ・ベンゼントラップ (Tb・Tc) とラインをボールジョイントで繋いだ。

合成過程においては、次の2点について改良を行った。

アセチレン合成において金属リチウムの表面が酸化していると、アセチレンの収率は下がる。その為、金属リチウムの取り出しは、Dry Box に Ar ガスを流しながら行い、酸化をできる限りおさえた。封を開けて残った金属リチウムは、真空デシケータを用い、真空状態で保存した。

炭酸ガスの収率を求めるために用いる10ℓガス溜めの周りの体積 (図1のコック4K, 11Kが開いて、2K, 3K, 5K, 10Kが閉じた状態で囲まれたガラスラインの体積) は、以下のように求めた。真空下で炭酸塩試料 (試薬沈降性炭酸カルシウム, 小宗化学社製) 10.2gを3回 (表1の Calcite-2, 7, 8) 酸分解し、発生した炭酸ガスの平均値を収率100%としてガス溜めの体積を求め、11.82ℓとした。

1. 操作方法

ベンゼン-液体シンチレーション法は、NOAKES *et al.* (1965) によって実用化された¹⁴C年代測定法である。静岡大学の装置は、富樫・松本 (1983, 1987), 及び GUPTA & POLACH (1985) の装置を改良をして、炭酸ガス発生、アセチレン合成、ベンゼン合成を一連の過程とした。図5にベンゼン-液体シンチレーション法のフローチャートを示した。以下に試料からベンゼン合成までの具体的な方法について記述する。

表1 酸分解反応槽を用いた試薬炭酸カルシウムの炭酸ガス収率。

Table 1 CO₂ yields from the acid reaction vessel from calcium carbonate samples.

sample	CaCO ₃ (g)	CO ₂ (mol)	yield(%)
Calcite-1	24.7	0.239	96.9
Calcite-2	10.2	0.102	100.0
Calcite-3	25.1	0.229	91.4
Calcite-4	25.5	0.250	98.2
Calcite-5	27.2	0.265	97.4
Calcite-6	12.5	0.123	98.4
Calcite-7	10.2	0.101	99.0
Calcite-8	10.2	0.101	99.0
Calcite-9	15.1	0.147	97.1
Calcite-10	19.9	0.204	102.5
mean	—	—	98.0

A. 試料の前処理

A-a. 木材試料の前処理

現生植物のひげ根などがある場合には、これを除き2%水酸化ナトリウム水溶液中で2時間煮沸し水洗する。この行程を溶液の褐色が薄くなるまで10数回繰り返す。土壌より混入するフミン酸、フルボ酸などの現代炭素を除去する。

その後、水酸化ナトリウム水溶液を塩酸で中和し、水洗・乾燥後磁製のつぼに入れ密閉し、電気炉中で800℃で2時間蒸し焼きにして、木炭とする。

A-b. 木炭試料の前処理

天然木炭は、前述同様ひげ根などがある場合には、これを除き2%水酸化ナトリウム水溶液中で土壌より混入する現代炭素を除去する。

その後、濃硝酸を加え1時間加熱後6規定に薄めて1晩放置する。この行程では木炭表面に吸着されていた物質を酸化して除去する。これを、水洗・乾燥後密閉し、前述同様2時間蒸し焼きにして、木炭とする。

A-c. 炭酸塩試料の前処理

貝殻試料の場合、約0.1規定の塩酸で試料の表面を重量の10%程度溶かし現代炭素の影響の恐れのある部分を取り除いた後、水洗・乾燥を行ってのう乳鉢で粉末にする。

B. 炭酸ガスの発生

B-a. 木材・木炭試料からの炭酸ガスの発生

前述の前処理済みの試料3-5gを、あらかじめ600℃で2時間空焼きを行ったガラスフィルターにのせ石英燃焼管内に挿入する。約0.2ℓ/minの高純度酸素 (O₂: 99.95%以上) 気流中で (図2参照)、約600℃に加熱し燃焼させ、700℃に加熱したきつく巻いた酸化銅の金網の中を通す事により完全に二酸化炭素とする。完全燃焼させるため白金線をコイル状に巻き、酸化銅金網に接するように装着した。試料は、約600℃で発火し、その後は燃焼炉の温度は500℃まで下げる。

発生した気体は、図2の重クロム酸カリウム溶液、0.1規定硝酸銀水溶液、を通して燃焼によって発生する可能性のある塩素ガス、亜硫酸ガスなどの除去と酸化を完全なものとする。この行程には、約3時間を要する。

試料の燃焼によって発生する炭酸ガスは、第1図のK2, K9を閉じ、K5, K6, K7, K8, K13, を開けた状態で、トラップTe₁, Te₂にあらかじめクライオクールで-90℃以下に冷却したエタノールを設置し、水分を除去した後、トラップTd₁, Td₂に設置した液体窒素によって捕集される。

和田ほか (1984) による日本カーボン社製の高純度石墨の燃焼実験で得られた方法に準じて、ガスクロ用活性炭 (ナカライテスク社製) をバイコイル管に封入して900℃で燃焼させ、炭素含有率を求めた結果2回の平均値は62%であった。この値をもとに、回収された炭酸ガスの収率を計算した。

B-b. 炭酸塩試料からの炭酸ガスの発生

なす型二口フラスコに粉末試料約25gと攪拌子を入れた酸分解装置 (図3) のボールジョイントJ12と合

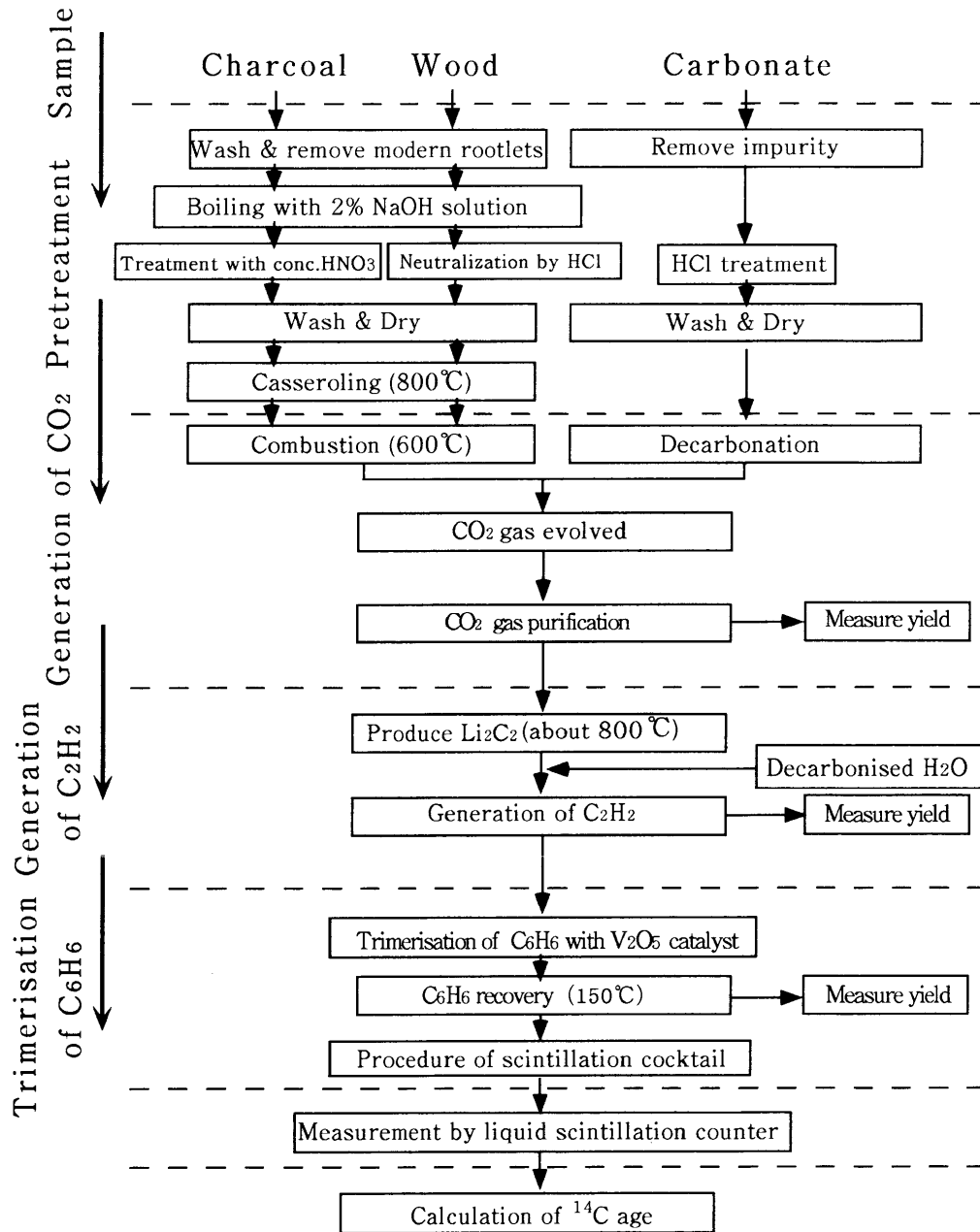
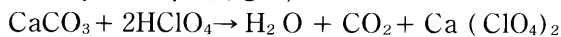


図5 ベンゼン合成のフローチャート。
Fig. 5 Flow-chart for benzene synthesis from charcoal, wood and carbonate samples.

成ラインのJ11を接続し、等圧滴下ロートに60%過塩素酸を約75mlを装入した後真空値は 0.5×10^{-3} torrまで真空に引く。急激に炭酸ガスが発生しないように過塩素酸を徐々に滴下し、約1時間をかけて炭酸ガスを発生させる。この時の反応は、



である。

K13を閉じた状態で発生した炭酸ガスを、マンメーター(M2)の値が約-600mm Hgになったところで、K13を開けトラップラインに送る。木炭試料の時と同様

に、発生させた炭酸ガスは、K2、K9を閉じ、K5、K6、K7、K8、K13を開けた状態で、アルコールトラップTe1、Te2で水分を除去した後、トラップTd1、Td2の液体窒素によって捕集される。この一連の操作を試料が完全に溶けるまで行う。

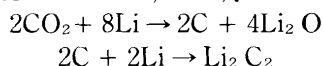
トラップTd1、Td2に炭酸ガスが捕集されたら、もう一度水分を除去するためにK5、K6、を閉じ、K4、K9、K10、を開けた状態でトラップTd1、Td2の液体窒素を外し、トラップTcに液体窒素をあてがい炭酸ガスを捕集する。マンメーター(M1)によりトラッ

プ Tc に炭酸ガスが捕集されたことを確認した後 K10 を閉じる。この時真空度が 0.5 mm Hg 以上ならば、K 2 を開けて真空度を高め K 4、K 2 を閉じる。

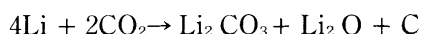
次に、回収した炭酸ガスの量を、体積が既知のガス溜めに移して圧力を M1 で読み、収率を求める。K11、K 4 を開けてトラップ Tc 液体窒素を外して炭酸ガスを気化させ、M1 の圧力差と温度を読み気体の状態方程式よりガスの量を計る。炭酸ガスは次の行程に移るために再びトラップ Tc に液体窒素で捕集し、K 4 を閉じる。

C. リチウムカーバイドの合成

リチウムカーバイド (Li_2C_2) の合成は次式で表される (POLACH & STIPP, 1967)。



まず、希塩酸によってアセチレン低圧反応槽 (R 4 : 図 4) 内の洗浄を行い、以前の実験による炭酸ガスのメモリーを消去した後、ブンゼンバーナーにより R 4 の空焼きを行う。Dry Box に Ar ガスを流しながら取り出した Li 箔 (旭東金属工業社製) を、R 4 の底に敷く。口に Oリングをはめ込みふたをして、K12、K 5、K 2、を開けて R 4 を真空に引く。Li 箔は空气中にさらすと急激に酸化し、カーバイド合成の収率が下がるのでこの間の操作は迅速に行う。Li の量は炭酸ガス 0.25 mol に対して約 9 g 必要であるが表面が酸化している可能性を考えて多めに使用する。真空に引いたまま冷却水を通し、バーナーで R 4 を加熱する。R 4 の下部が鈍く赤熱するよう注意する。加熱温度が低い場合には

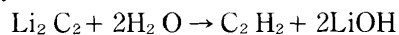


の反応が起こりリチウムカーバイドの収率が落ちる (GUPTA & POLACH, 1985)。

Li は 15 分程で溶融し鏡面を持つようになる。鏡面を持った炭酸ガスとの接触面積を大きくするために R 4 を少し振動させる。R 4 の底全体が鏡面を持つようになったら、K 2、K 5 を閉じてトラップ Tc の液体窒素を外し固定していた炭酸ガスを放出させ K 4 を開けて、M1 の値が約 -500 mm Hg になるまで炭酸ガスを気化し、K 4 を閉じてトラップ Tc に液体窒素を設置する。K 5 を開けて炭酸ガスを R 4 に送り込むと、Li は赤熱して反応し、表面が黒くなる。この操作を 15 回程繰り返す行くと、トラップ Tc の炭酸ガスのほとんどを R 4 へ送る事ができる。残った炭酸ガスは、トラップ Tc の液体窒素を外し、K 4 を開けた状態で気化し、K 5 の開閉によってライン内の圧力を調整しながら R 4 へ送りきる。この行程には約 1.5 時間を要する。真空値が 0.5×10^{-3} torr になったら K12 を閉じ、さらに 2 時間加熱して未反応の炭酸ガスを反応させる。この間に、トラップ Td₁、Td₂ とトラップ Te₁、Te₂ を入れ替えてラインを真空に引いておく。

D. アセチレンの合成

リチウムカーバイドからアセチレンの合成は次式で表される。



リチウムカーバイド生成後 R 4 を放冷し冷めたら氷水により冷却する。リチウムカーバイドは灰色をしている。また、R 4 内に残ったガスは K12、K 5、K 2 を開けて真空に引く。K12、K 5、K 2 を閉じた後、トラップ Td に液体窒素、トラップ Te に -85°C 以下に冷却したエタノールを設置する。R 4 の水注入口にポリ容器をつけ、これにあらかじめホットプレート上で 1 時間以上煮沸させ脱気した蒸留水を約 1.5 l 入れる。K12、K 6、K 7、K 8、K 9、K10 を開けた状態で、図 4 の K14 の開閉によって水を注入し、アセチレンガスを発生させる。水は少しずつ注入して急激にライン内の圧力が上昇する事を防ぐ。M1 の値が約 -550 mm Hg になるまで水を注入したら、K14、K12 を閉じ 1 分間待ちライン内のガスがトラップ Td₁、Td₂ に捕集されてから K 2 を開けて真空にする。次に、K 2 を閉じて K12 を開けて、ライン内と R 4 内の圧力を等しくし、K12 を閉じて 1 分間待ちライン内のアセチレンガスがトラップ Td₁、Td₂ に捕集されてから K 2 を開けて真空にする。これを 3 回程繰り返すと、R 4 内の圧力は約 -700 mm Hg になるので、再び水を加える。この一連の操作を 15 回ほど繰り返し、約 1 l の水を加えると反応は終了する。

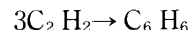
反応の終了は、R 4 内で細かな発泡が見られなくなった事で確認される。これは、R 4 の中で細かい泡 (アセチレンの発生による) の発生した後、大きな泡が発生するようになったら、これは水蒸気によるものなので、この時点でアセチレンの発生は終了したと判断できる (科学技術庁, 1993)。

K12、K10、K 9、K 8 を閉じ、K 5、K 2 を開けて、ライン内の真空度を上げて K 2 を閉じる。この行程には、約 1.5 時間を要する。トラップ Td₁、Td₂ に捕集されたアセチレンガスは、もう一度水分を除去するため K 3 を開けた状態で、トラップ Td₁、Td₂ の液体窒素を外し、トラップ Tb に液体窒素を設置して捕集する。マンメーター (M1) によりトラップ Tb にアセチレンガスが捕集されたことを確認した後 K 6 を閉じる。この時真空度が 0.5 mm Hg 以上ならば K 2 を開けて真空にし、K 3、K 2 を閉じる。

次に、炭酸ガスと同様にアセチレンガスの量と収率を求める。アセチレンガスは次の行程に移るために再びトラップ Tb に液体窒素を設置して捕集し、K 3 を閉じる。

E. ベンゼンの合成

アセチレンからベンゼンへの合成は次式で表わされる。



あらかじめ 400°C で 4 時間以上加熱し、活性化させた五酸化バナジウムを吸着したアルミナボール約 75 g を電気炉から取り出し、直ちにトラップ Tc に入れ、石英ウールを詰めた後ラインに繋ぐ。K 4、K 2 を開けて真空に引き、K 4、K 2 を閉じる。この操作は大気中の水分が五酸化バナジウムに吸着しないように素早く行う。

ベンゼンの収率を上げる為には、アセチレンを五酸化バナジウムに吸着させる時の圧力が重要になる。ベ

ンゼンの重合反応は発熱反応なので、トラップ Tc を氷水で冷やす。トラップ Tb の液体窒素を外し K 3 を開け、M 1 の値が -450 mm Hg になるまでアセチレンガスを気化し K 3 を閉じトラップ Tb に液体窒素を設置する。K 4 を開けアセチレンガスをトラップ Tc に送り込み、M 1 で真空度が回復したら K 4 を閉じる。反応が進むと五酸化バナジウムは黒く変色する。この操作を15回程繰り返し行くと、トラップ Tb のアセチレンガスのほとんどをトラップ Tc へ送る事ができる。最後にトラップ Tc を液体窒素で冷やしてガスを引き込むようにする。残ったアセチレンガスは、トラップ Tb の液体窒素を外し、K 3 を開けた状態で気化し、K 4 の開閉によってライン内の圧力を調整しながらトラップ Tc へ送りきる。この行程には1.5時間を要する。M 1 の真空度が良くなったら K 3、K 4 を閉じ、10時間以上放置し重合反応を進めさせる。

F. ベンゼンの抽出

トラップ Tb をベンゼン捕集用のトラップに付け替える。K 2、K 3、K 4 を開けて真空に引き K 4、K 3、K 2 を閉じる。トラップ Tc を180°C のマントルヒーターで加熱し K 4 を開け、トラップ Tb に液体窒素を設置し、K 3 を開けてベンゼンを抽出する。約2時間抽出した後、K 4、K 3 を閉じトラップ Tb を外し、大気圧下でベンゼンを溶かす。ベンゼンはあらかじめ重量を測定しておいた10ccバイアルに移して秤量後、収率を求め冷凍保存する。

2. ベンゼン合成時における同位体分別の測定

ベンゼン合成時における同位体分別を調べる為に試料、炭酸ガス、ベンゼンについてそれぞれの安定炭素同位体比を測定した。測定には理学部地球科学科の質量分析計 Finnigan MAT 社製 MAT 250 を用いた。測定試料の調整・測定方法については和田ほか (1984) に従った。なお、あらかじめバイコール封入管は1,100°C で2時間、パイレックス封入管、及び毛細管は550°C で2時間空焼きしたものを使用した。

A. 木材試料からの封入管作成

和田ほか (1984) による石墨試料の調整と同様に行った。

木材試料約0.1mgと酸化銅約16mgを外径6mmφ、内径4mmφ、長さ約15cmのバイコール封入管に入れ、真空封入し800°Cで2時間燃焼した。

B. ベンゼン試料からの封入管作成

外径1mmφ、長さ2.5cmのパイレックス製の毛細管を合成したベンゼンの液面に浸す。管内がベンゼンで満たされたら、直ちに20mgの酸化銅を入れた外径6mmφ、内径4mmφ、長さ約20cmのパイレックス封入管に入れ、管を液体窒素温度にすることによってベンゼンを固化し、真空封入した。これを550°Cで2時間加熱しベンゼンを酸化させた。

3. 合成したベンゼンの純度の測定

合成したベンゼンの純度の測定には、静岡大学理学部化学科有機化学講座のNMR (核磁気共鳴装置) を使用した。必要なベンゼンの量は数mgである。

4. 液体シンチレーションカウンターの測定試料の調整

20mlテフロンバイアルの空重量を測りこれに合成したベンゼンを入れ秤量を行う。¹⁴C を含まないベンゼン (和光純薬社製特級ベンゼン) を入れて約5gとした後、シンチレーターとして2-(4-tert-butylphenyl)-5-(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazole (b-PBD) を約75mg加え、秤量を行う。POLACH *et al.* (1983 a) によると、低レベルの¹⁴C を測定するときには、ドライパウダーのb-PBDを試料ベンゼン1ℓあたり15g溶かすのが最適とされており、これに従っている。

5. 測定方法

測定には名古屋大学大気水圏研究所と国際日本文化研究センターの低バックグラウンド液体シンチレーションカウンターを用いた。

名古屋大学では、バックグラウンド試料 (和光純薬社製特級ベンゼン)、スタンダード試料、未知試料を交互に50分ずつ40回、合計2000分間測定した。年代算出に使用したウィンドウは、165-515である。

国際日本文化研究センターでは、バックグラウンド試料 (和光純薬社製特級ベンゼン)、スタンダード試料、未知試料を交互に20分ずつ91回、合計1820分間測定した。年代算出に使用したウィンドウは、183-543である。用いた液体シンチレーションカウンターは、WALLAC 社製 LKB 1220 QUANTULUS である。どちらも、トリチウムの影響を1%以下にするために、ウィンドウの下限を150以上としている。

7. ブランク測定

¹⁴C を含まないと考えられる石炭コークスを用いて合成されたベンゼン試料 (ブランク) と、バックグラウンド試料 (和光純薬社製特級ベンゼン) のスペクトルを比較することによって、合成過程における¹⁴C の混入を検討した。

結果と考察

1. ベンゼン合成過程における収率

A. 合成実験の収率

¹⁴C によるβ-線の測定に必要な1.5g以上のベンゼンが得られたのは、10試料であった (表2参照)。

炭酸ガスの収率は、試料の重量を元に行っており、燃焼ラインを用いる試料に関しては、木炭に含まれている灰分、表面に吸着していた水分、酸分解装置を用いる試料に関しては、付着する粘土や有機物等が含まれていると考えられる。また、燃焼ラインを用いる試料における炭素の含有量を、封入管に封入した試料の

表2 ^{14}C を測定した試料の合成実験収率、炭素同位体比率及びベンゼンの純度。KWD: カワゴ平火砕流, Ch-NC: ガスクロ用活性炭, OLFM: 古富士泥流 (福原1995MS参照), Kikal: 喜界島陸生貝類 (早風1995MS参照)。

Table 2 Yields of benzene synthesis experiments, stable carbon isotope ratios and purity of benzene synthesized for β -ray measurement samples.

KWD: Kawagodaira pyroclastic flow, ChNC: Charcoal for gas chromatography, OLFM: Old Fuji mudflow, shown in Fukuhara (1995MS) and Kikal: Kikal island snails, shown in Hayakaze (1995MS).

No.	Sample		yield(%)					$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$			Code number	
			CO ₂	C ₂ H ₂	C ₆ H ₆	CO ₂ -C ₆ H ₆	Sap.-C ₆ H ₆	Sam.	CO ₂	BNZ.		purity (%)
7	KWD-3	Wood	126.4	79.5	80.3	63.8	80.7					SURBS-1
17	Ch-NC 4	Charcoal	113.0	81.3	75.6	61.5	67.1			98.66		SURBS-2
18	OLFM 940730-1	Wood	98.8	88.1	89.8	70.9	78.1					SURBS-3
19	OLFM 940826 inner	Wood	111.0	95.7	94.5	89.7	96.7	-23.62				SURBS-4
23	OLFM 940826 outer	Wood	102.3	95.5	77.4	73.9	76.0	-23.15		-20.30		SURBS-5
26	Ch-NC-5	Charcoal	109.5	95.4	93.5	87.8	98.2	-24.68		-27.26		SURBS-6
	mean		110	89	85	75	83					
6	CaCO ₃ -2	Calcite	93.9	89.1	84.9	76.0	71.4					SURBS-7
11	Kikai 16	Snails	91.3	80.3	80.9	65.0	63.7				99.82	SURBS-8
22	Kikai 25	Snails	68.6	95.3	92.2	87.9	86.1			-10.41	99.94	SURBS-9
24	Kikai 13	Snails	80.4	95.6	89.3	85.3	83.6				99.71	SURBS-10
	mean		84	90	87	79	76					

重量から理論的に得られるガス量と、実際に発生したガス量の比較によって計算したところ活性炭試料の炭素含有量は62%であったので、燃焼ラインを用いた実験での源試料から炭酸ガスへの収率はこの値を使って補正を行った。測定に用いた試料の収率は第2表に示した。

天然の試料及びガスクロ用活性炭の試料から炭酸ガスへの収率は燃焼ラインを用いる試料において99~126%で平均110%であった。試料によっては収率が100%を越えてしまうものがあるが、これは、活性炭の炭素含有量が不均質であるためと考えられる。しかし、 ^{14}C 年代測定にとってCO₂発生から合成過程における同位体分別効果が十分小さければ、試料の炭素含有率が不均質であっても問題がないので、活性炭の炭素同位体比を測定した。分光分析用黒鉛電極(日本カーボン社製、純度99.9%)をバイコール封入管内において、1100°Cで2時間燃焼し発生した炭酸ガスの炭素同位体比を質量分析計で測定したところ質量の異なる4試料の測定の平均値は、 $-16.27 \pm 0.06\text{‰}$ であった。同様にして、4試料のガスクロ用活性炭の安定炭素同位体比の平均値は、 $-24.63 \pm 0.33\text{‰}$ であり(表3)、活性炭試料における試料同位体比の均質性は黒鉛電極試料より低いがほぼ一定であると考えられる。

炭酸塩試料における試料から炭酸ガスへの収率は、貝化石の試料では69~91%とばらつきがみられた。純粋な炭酸塩である沈降性炭酸カルシウムにおいては、10回の炭酸ガス収率測定実験(表1のCalcite-1~10, 図6)で平均98%であったことから、天然の試料(貝化石)の前処理を行った後に残る試料中の不純物の量によって収率が低くなっていると考えられる。

炭酸ガスからアセチレンへの収率は79.5~95.6%で平均90%、アセチレンからベンゼンへの収率は75.6~94.5%で平均86%であった。富樫・松本(1983)ではリチウムカーバイド合成以降の実験方法が本法とほとんど同じであるが、この過程における収率はそれぞれ85~96%、80~91%である。

表3 分光分析用黒鉛電極(SP-1-new)とガスクロ用活性炭(Ch-NC)の炭素同位体比。Ch-NC: 原試料を封入管内で燃焼させたサンプル, CO₂-Ch-NC: 燃焼装置で燃焼させた炭酸ガスを封入したサンプル, BNZ-Ch-NC: 合成したベンゼンを封入管内で燃焼させたサンプル。

Table 3 Stable carbon isotope of spectroscopic graphite electrode samples (Sp-1-new) and charcoal samples (Ch-NC). Ch-NC: CO₂ from original sample combusted in vycor tube. CO₂-Ch-NC: CO₂ partially sealed during combustion procedure. BNZ-Ch-NC: CO₂ from synthesized benzene combusted in pyrex tube.

sample	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$
SP-1-new	$-16.27(4) \pm 0.06$
Ch-NC	$-24.63(4) \pm 0.33$
CO ₂ -Ch-NC	$-23.87(3) \pm 0.12$
BNZ Ch-NC	$-27.26(1) \pm 0.03$

B. 同位体分別効果

炭素同位体比の測定結果を第2表に示した。試料No.18では、源試料の $\delta^{13}\text{C}$ (Sam.), それから合成されたベンゼンの $\delta^{13}\text{C}$ (BNZ.)共に測定したガス量が10 μl 以下と少なく、和田ほか(1984)によると燃焼管から発生する炭酸ガスの影響が考えられる。試料No.23, 26では、木炭試料と合成したベンゼンの間でそれぞれ+2.9%, -2.6%の炭素同位体比の変化が起こっている。ガスクロ用活性炭の試料と燃焼によって発生した炭酸ガスの間では+0.6%の変化がみられ、この過程での同位体分別はほとんどないと言える。西村(1989MS)では、炭酸塩試料の $\delta^{13}\text{C}$ (Sam.)とそれから合成されたベンゼンの $\delta^{13}\text{C}$ (BNZ.)の間に約 $\pm 1\text{‰}$ の

同位体の変化が報告されている。本研究における約±3%の変化は、これに比べて大きい。科学技術庁の炭素14のマニュアル(1993)によるとアセチレンからベンゼンへの重合の際における同位体分別は無視できる。また、炭酸ガスからアセチレンへの平均収率は約90%であることから、この同位体比の変化はベンゼンをバイアルや封入管に封入する際において炭素同位体の内、軽い¹²Cが蒸発したことによるものではないかと考えられる。

ベンゼン合成による同位体分別効果が年代値に与える影響については、西村(1989 MS)によると $\delta^{13}\text{C}$ が1%の同位体効果を受けるとほぼ16年の年代のずれが生じる。

C. ベンゼンの純度

試料No.11, 22, のベンゼンの NMR 測定結果を図7, 8に示した。合成したベンゼンの純度は、98.7~99.9%、平均で99.5%であった。不純物としては僅かなトルエンが含まれていた。

2. ベンゼン試料の¹⁴Cによるβ-線のスペクトルについて

質量にして1.5 g以上のベンゼンを得られた10試料の内、5試料を測定した。また猪俣(1992 MS)で合成された4試料についても測定を行った。

また、図9にKWD-3の試料より合成したベンゼンの液体シンチレーションカウンターによる測定結果を示した。年代は、スタンダードと未知試料の¹⁴Cの計数率を比較して算出される。

猪俣(1992 MS)で石炭コークス合成されたベンゼン試料と試薬試料をバックグラウンド試料として測定し、それらのスペクトルの比較を図10に示した。これを見るとスペクトルの形は、ほぼ類似していると言える。

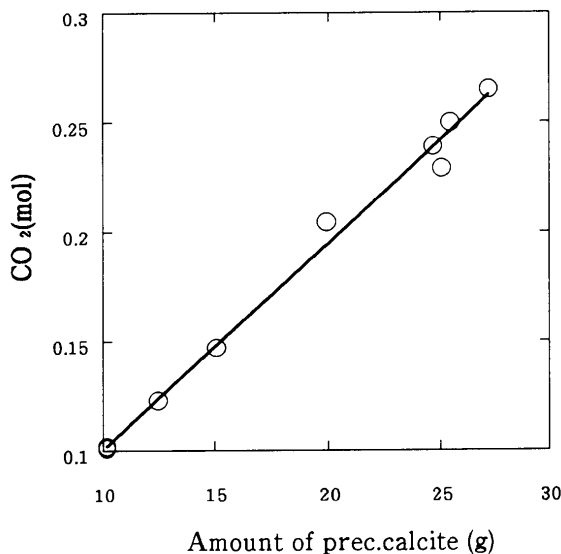


図6 試薬炭酸カルシウムの炭酸ガス収率 (表1参照).
Fig. 6 CO₂ yields from calcium carbonate samples (shown in Table 1).

表4にコークスから合成した試料とバックグラウンド試料の平均計数率の比較を示した。バックグラウンド試料の0.496±0.017 cpmに比べて、コークスから合成した試料の平均計数率は、0.443~0.455±0.016 cpmと小さい。よって、ベンゼン合成過程における¹⁴Cの混入はほとんどなく、バックグラウンド試料と変わらない。

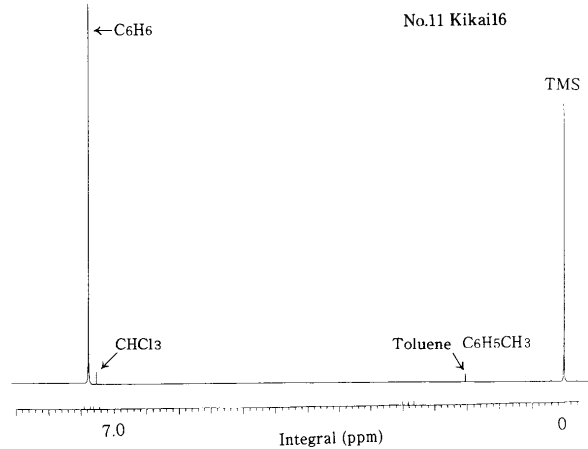


図7 Kikai 16の試料のNMRによるスペクトル結果、横軸はTMS(テトラメチルシラン、標準化合物)からの化学シフトで、高い値ほど高周波となる。CHCl₃は溶媒。
Fig. 7 NMR spectrum of Kikai 16 sample. X axis is the chemical shift value from TMS (Tetramethylsilane, standard compound); the higher the value, the higher the frequency. CHCl₃ is a solvent.

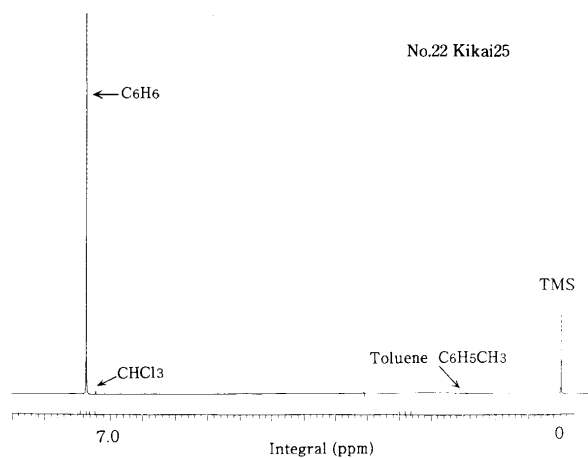


図8 Kikai 25の試料のNMRによるスペクトル結果、横軸はTMS(テトラメチルシラン、標準化合物)からの化学シフトで、高い値ほど高周波となる。CHCl₃は溶媒。
Fig. 8 NMR spectrum of Kikai 25 sample. X axis is the chemical shift value from TMS (Tetramethylsilane, standard compound); the higher the value, the higher the frequency. CHCl₃ is a solvent.

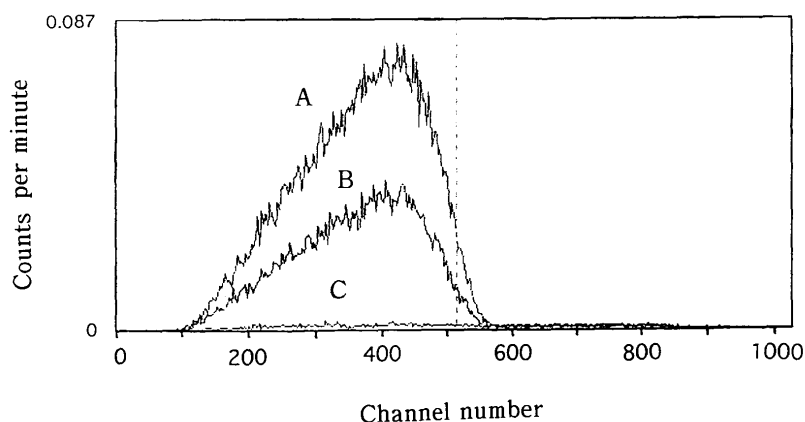


図9 KWE-3の ^{14}C のスペクトル。A, B, Cはそれぞれスタンダード(NIST SRM-4990Cシュウ酸)、サンプル(KWD-3)、バックグラウンドのスペクトル。

Fig. 9 Spectrum of β energy of ^{14}C (KWD-3). A, B and C represent Standard (NIST SRM-4990C Oxalic Acid), Sample (KWD-3) and Background, respectively. KWD-3: Kawagodaira sample.

表4 試薬ベンゼンと石炭コークスから合成したベンゼン試料の ^{14}C の計数率の比較。

Table 4 Comparison with mean count rates of reagent benzene and benzene from cokes.

Sample	Code number	Measurement time (min.)	Mean counts per minute
Background (reagent benzene)		1778.6	0.496 \pm 0.017
Dead Carbon (from cokes 1)	SURBS-12	1798.3	0.455 \pm 0.016
Dead Carbon (from cokes 2)	SURBS-13	1798.3	0.464 \pm 0.016
Dead Carbon (from cokes 3)	SURBS-14	1798.3	0.443 \pm 0.016

い。

測定限界年代を図9の結果より求めたところ、ベンゼン試料1.26 g、測定時間2000分では、47300 y.B.P. (2 σ)、44000 y.B.P. (3 σ)であった。静岡大学におけるベンゼン合成装置から測定に必要なベンゼンの量を得るには、原試料は、炭酸塩試料で35 g以上、乾燥した木材試料で20-30 g 必要である。

3. 試料の ^{14}C 年代について

合成したベンゼン試料の内、名古屋大学で測定をしたカワゴ平試料(KWD-3)について、図9の ^{14}C の測定結果より年代を算出した。

カワゴ平火砕流：3,400 \pm 80 y.B.P. (1 σ)

2 σ の誤差をとれば、3,400 \pm 160 y.B.P.である。カワゴ平火砕流の ^{14}C 年代はKUNO (1954)、葉室 (1977) によって2,830 \pm 120 y.B.P.、3,250 \pm 70 y.B.P.という値が報告されている。これらの年代よりも古い年代値を示したが、統計誤差範囲で明らかに古い年代であると考えられる。試料の埋没状況からして古い炭素の混入は考えにくい。試料採取がカワゴ平火砕流層の最下層であったことから考えると、この年代が示す古い時代の噴火が存在した可能性がある。試料の産状からカワ

ゴ平火砕流の初期の活動により倒された木であったと考えられる。しかし、現在までのところ、火山活動がどれくらいの期間に渡ったものであるか正確にはつかめていない。火砕流堆積物の研究からはカワゴ平火砕流中に、噴火休止期があったという証拠は見つかっておらず、かなり短時間の噴火と考えられている。付近からは立木も見つかっており、今後この年代についても調べる必要がある。

ま と め

- 木炭試料から燃焼ラインを用いて炭酸ガスにする時の収率は、99%~126%である。ガスクロ用活性炭を用いた実験では、燃焼前後の炭素同位体比は+0.6%しか変化しておらず、この間には同位体分別はないと考えられ、試料によっては収率が100%を越えてしまうのは活性炭の炭素含有量がかなり不均質であるためと考えられる。しかし、燃焼過程における炭素同位体比の変化は1%以下と小さく、また活性炭の $\delta^{13}\text{C}$ の値も-24.63 \pm 0.33と標準試料として十分均質なものであると考えられる。炭酸塩試料

