

論文

天然物中の炭素-14濃度の簡便な測定法

高田 茂*¹⁾ 斎藤正明*²⁾ 長谷川純子*³⁾

Simple measurement methods of C-14 contents in natural materials

Shigeru TAKATA, Masaaki SAITO and Junko HASEGAWA

Abstract Simple measurement methods of C-14 contents in natural materials are studied. Three methods, 1) measuring by liquid scintillator dissolved sample directly, 2) measuring by liquid scintillator mixed with aqueous solution of sample, 3) measuring by liquid scintillator dissolved bicarbonate produced from sample by combustion, are examined. As a result, the first and second methods have merit of simple handling, but have faults of application to limited samples and variable accuracy of C-14 contents for each sample. The third method is more complex than the others, but has stable accuracy of C-14 contents for many samples. Carbon-14 contents of organic materials excavated from relics are measured by the third method and the ages of the materials are estimated by the C-14 contents.

Key Words Natural radioactive materials, Carbon 14, Simple measurement, Liquid scintillation counter

1. はじめに

天然放射性同位元素のひとつである炭素-14は、考古学における年代推定に広く利用されているほか、埋立地から噴出する天然ガスの起源や食品添加物の原料の推定¹⁻⁴⁾などへの応用も報告されている。しかしながら、天然物中の炭素-14の測定は、高度の技術と高性能の機器を必要とし、それらを有する一部の学術機関や国外の専門業者だけが行っているのが現状である。そのため、天然物中の炭素-14の利用拡大はあまり進んでいない。そこで種々の天然有機物中の炭素-14濃度を簡便に測定する方法を検討し、炭素-14の利用拡大に役立てることを試みた。

2. 方法

以下の3つの試料調整法を試みた。

2.1 直接溶解法⁵⁾

液体シンチレーション計測法に用いられる液体シンチレータは、芳香族系の有機溶媒に蛍光物質などを溶解

したものである。従って、芳香族系の有機溶媒に容易に溶ける、あるいは分散する試料は、直接液体シンチレータに混合して放射能を測定することを試みた。

2.2 水溶液分散法⁵⁾

芳香族系の有機溶媒に溶解しない試料でも、水に溶かすことができれば、その水溶液を乳化シンチレータに分散させることで、放射能測定をすることができる。乳化シンチレータとして、容積比で50%まで水を加えることができるウルチマゴールドXR(パッカー社製)を用い、水溶性の試料をこの方法で測定することを試みた。

2.3 燃焼および二酸化炭素吸収法

前述の二つの方法は、試料の炭素含有量が分かっていると、計数値から炭素-14濃度を換算することができない。また、試料により有機溶媒や水への溶解度が異なるため、測定精度が大きく変化する。これらの欠点をなくするため、試料を燃焼させて試料中の炭素を二酸化炭素にしたのち、液体シンチレータに分散させる方法を試みた。この方法は試料の燃焼・二酸化炭素の捕集と二酸化炭素の吸収剤への吸収の2つの操作からなる。

*¹⁾ 精密分析技術グループ(現技術評価室)*²⁾ 精密分析技術グループ*³⁾ 大妻女子大学社会情報学部(現鶴岡市役所)

2.3.1 燃焼・二酸化炭素の捕集⁶⁾

試料の燃焼及び二酸化炭素の捕集に用いた装置の概略を図1に示す。燃焼させる試料は、前もって細かく砕き110℃で5時間乾燥させた後、2~3gをセラミック製ポートに載せて電気炉1の石英燃焼管内に置いた。燃焼を徐々に行わせるため、ガスシステムで酸素1対窒素6の混合ガスを毎分70ml流しながら、電気炉1の温度を200℃から550℃まで15分毎に50℃づつ上昇させた。さらに、試料の状況を見ながら、試料全体が灰になるまで550℃を維持した。特に燃焼しにくい試料でない限り、約4時間で燃焼させ終ることができた。電気炉2は、電気炉1から出てくる未燃焼ガスを完全に酸化するためのもので、内部に酸化銅の網を置き常時700℃に設定してある。

硫黄酸化物トラップは、過マンガン酸カリウム水溶液が入っており、試料に含まれる硫黄成分が二酸化炭素トラップに影響を与えないためのものである。二酸化炭素トラップには、ウォルター型洗気瓶に精製したアンモニア水200mlを入れたものを使用した。アンモニア水の精製は、使用直前に市販のアンモニア水を加熱して分離したアンモニアガスを蒸留水に溶解させることで行った。この精製アンモニア水の重量濃度は、溶解による容積の増加率から13%以上と推定された。アンモニア水に捕集された二酸化炭素は、適量の塩化カルシウムを加えて、炭酸カルシウムとして沈殿させた。炭酸カルシウムの沈殿は、濾紙でろ過した後、110℃で4時間乾燥させた。

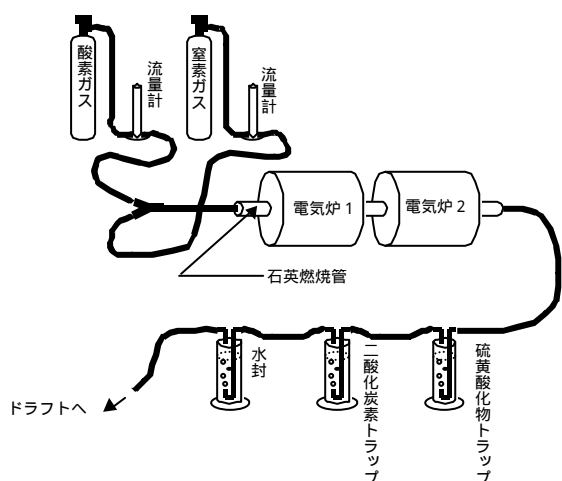


図1 試料燃焼および二酸化炭素捕集装置の概略図

2.3.2 二酸化炭素の液体シンチレータ用吸収剤への吸収⁷⁾

2.3.1で生成した炭酸カルシウムは、そのままでは液体シンチレータに溶解も分散もしない。そこで、炭酸カルシウムに塩酸を加えて二酸化炭素を発生させ、その二酸化炭素を芳香族系有機溶媒に溶解する二酸化炭素吸収剤に再吸収させる方法を採用した。二酸化炭素吸収剤は「カーボソープE」(パッカード社製; 以下吸収剤)を用いた。この吸収剤は、1ml当たり最大4.8mMの二酸化炭素を吸収できている。炭酸カルシウム中の二酸化炭素を吸収剤に移行させる装置を図2に示す。なお、燃焼装置のトラップにこの吸収剤を直接使用しなかったのは、揮発性があり、二酸化炭素を吸収すると粘ちょうになって、洗気瓶での捕集が困難になるからである。

移行の手順は次のように行った。側管付きフラスコCには約17%の塩酸を、フラスコAには試料の炭酸カルシウム4.8gを、注射筒には、吸収剤10mlを入れる。コック1と2を閉じ、フラスコB内を真空ポンプで減圧した後コック3を閉じる。フラスコA内の炭酸カルシウムに塩酸を滴下し二酸化炭素を発生させる。フラスコAにつないだゴム風船が膨らんだら、コック1を静かに開け、フラスコBに二酸化炭素を移す。コック1を閉じ、さらに塩酸を加える。以後、この操作を繰り返し、フラスコB内の気圧が外気圧と同じになるまで続ける。フラスコB内の気圧が外気圧程度になったら、コック1を閉じた状態で、コック2を開け、注射筒内の吸収剤10mlをフラスコBに注入する。吸収剤に二酸化炭素が吸収されると、フラスコB内が再び陰圧になるので、さらにフラスコAに塩酸を滴下して前述の操作を繰り返し、フラスコ内の炭酸カルシウム全量を反応させる。フラスコAおよびB内のスターラを適時回転させることで反応および吸収を十分に行わせる。反応前後で、注射筒とフラスコBの重量を秤量し、重量の増加量から二酸化炭素吸収量を推定

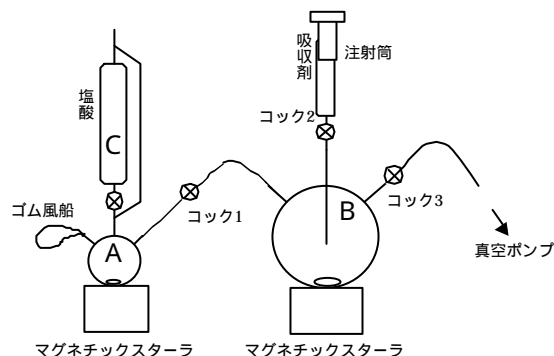


図2 二酸化炭素吸収装置の概略図

する。フラスコB内の吸収剤をピペットで採取して20ml標準バイアルに移す。吸収剤を入れる前後のバイアル重量を測定し、測定に供される吸収剤の量を求める。その後、バイアル内の吸収剤に専用の液体シンチレータ「パーマフローE+」(パッカー社製)10mlを加え、よく混合する。

2.4 液体シンチレーションカウンタによる炭素-14放射能の測定

炭素-14は最大エネルギー156keVの線を放出する。従って、炭素-14の放射能測定は専ら液体シンチレーション測定法が使われる。本研究でも液体シンチレーション測定法を用いた。使用した液体シンチレーション計数装置は、低バックグラウンド仕様のPackard社製TRI-CARB 2750CA/LL型および大容量低バックグラウンド仕様のALOKA社製LB-1型である。液体シンチレーション測定法では、測定試料のクエンチングレベルと波高弁別器の設定条件により、検出限界が変化する。そのため、試料の性状に合わせて最も検出限界が低くなるよう、波高弁別器の窓幅を設定した。また、TRI-CARB 2750CA/LL型では、試料のクエンチングレベルが変化しても最適条件が自動的に維持されるAECモードを用いた。

バックグラウンド計数率は、使用した液体シンチレータにニトロメタンを滴下してバックグラウンドクエンチド試料を作成し、クエンチングレベル-バックグラウンド計数率回帰直線から求めた。

試料の炭素-14計数効率、炭素-14標準クエンチド標準線源を用いて、上記の設定条件における炭素-14効率曲線を作成し、外部標準線源法によって試料毎の炭素-14計数効率を決定した。

1試料の計数は、100分間計数を10回行い、カイ二乗検定により5%の危険率で異常となる計数値は除外した。

3 結果および考察

3.1 直接溶解法および水溶液分散法

直接溶解法(以下、直接法)および水溶液分散法(以下、水溶液法)により実施したいくつかの測定例を表1に示した。ここで使用した試料は生物を原料としたもので、天然の炭素-14を含んでいる。エチルアルコールは液体シンチレータに多量に溶解できるため、高い精度で炭素-14濃度が測定できた。一方、マスタードシードオイルはエチルアルコールと同じように液体シンチレータと自由に混ざり合うが、少量でも強いクエンチング作用を示し計数効率曲線の有効範囲を超えるため、現実には容積比で1%程度しか加えられなかった。その結果、同じ直接法であるが、測定精度はエチルアルコールに較べ、か

なり劣った値となった。この問題は大容量試料をLB-1型で測定することでいくらか改善された。

セリンは液体シンチレータには溶解しないが、水には数パーセント溶解するアミノ酸である。溶解度までセリンを溶かし込むと乳化シンチレータに分散させたときセリンが析出するので、2%水溶液にして乳化シンチレータに分散させ測定した。測定に供される試料量が少ないので、大容量試料を用いてLB-1型でのみ測定したが測定精度は良くなかった。

3.2 燃焼法および二酸化炭素吸収法

燃焼法および二酸化炭素吸収法(以下、燃焼・吸収法)で測定した例を表2に示す。用いた試料は、都内の遺跡から出土した木片、木の実、穀類などの植物である。これらの試料はその考古学的な埋没年代が推定されており、今回の測定値から推定される年代と比較した。炭素-14濃度から推定された年代は、1950年から遡った年数(以下、yBP)で表現することになっているので、表2でもそれに倣った。また、炭素-14年代推定は、一般に年代が値付けられている標準試料との相対測定によって行われるが、標準試料を入手できなかった。そこで、報告されている標準試料の炭素-14濃度値から計算した現在(0yBP)を表す炭素-14濃度値⁹⁾0.2260Bq/gとの比較で年代推定を行った。表2の結果は、本方法で測定した値から推定された炭素-14年代と、考古学的に推定された年代とが調和していることを示しており、燃焼・吸収法が、天然物中の炭素-14濃度を測定するのに十分の能力を持っていることが分かった。なお、図1における二酸化炭素トラップの捕集率は、エタノール蒸気の燃焼実験では約60%であった。図2における発生させた二酸化炭素の吸収剤への捕集率は、85から90%であった。

3.3 測定法の比較

直接法は、試料が液体シンチレータに多量に溶解でき、しかもクエンチングが少ない試料については、最も良い精度で炭素-14濃度が測定できた。しかし、多くの試料では溶解度やクエンチング効果の影響が大きく、適用範囲が狭いと思われる。また、水溶液法は水溶液を乳化シンチレータに分散させるという本質的に測定精度を低下させる要因を持っている。さらに、試料の水への溶解度の限界や乳化シンチレータと混合したときの試料の安定性に不安がある。従って、直接法や水溶液法は一般的な測定法として推奨できない。ただし、直接法や水溶液法は、これから述べる燃焼・二酸化炭素吸収法に比べ、操作が簡便なので、大容量型の液体シンチレーションカウンタを使用できるなら、部分的に適用可能と思われる。なお、

これら直接法や水溶液法の場合、計数値は得られるが、試料の炭素-14濃度を求めるためには、試料の炭素含有量が分かっているなければならない。従って、生体試料や混合物試料に適用するには注意が必要である。

燃焼・吸収法は、前二法と比べるとかなり操作が複雑になる。また、燃焼できる試料の量、吸収剤が吸収できる二酸化炭素の量、吸収剤と液体シンチレータの混合比などに限界があり、炭素-14濃度の測定精度もそれほど良いわけではない。しかし、固体でも液体でも混合物でも、燃焼させて一定量の二酸化炭素を捕集できれば、標準容量型の液体シンチレーションカウンタにより同じ精度で測定できる利点は大きいと思われる。

まとめ

天然物中の炭素-14濃度の簡便な測定法を3つ試みた。もし、試料が液体シンチレータに容易に溶解し、クエンチングも少なければ、直接法が最も望ましい方法である。しかし、そのような試料は少ないので、一般的には燃焼・吸収法が望ましいと考えられる。

本研究を進めるにあたり多摩地区から出土した遺跡出

土試料を快く提供して下さった(財)東京都埋蔵文化財センターの上條朝宏主任調査研究員に感謝致します。

引用文献

- 1) 斎藤正明, 高田 茂: 東京都立アイソトープ総合研究所年報 平成7年度, 39-44(1996).
- 2) 大森昭治; Isotope news, 20, 1974年4月号(1974).
- 3) 櫻田義彦; Isotope news, 12, 1974年7月号, (1974).
- 4) Takichi Kaneko; J. Food Sci., 38, 350(1973).
- 5) 高田 茂, 斎藤正明: 東京都立アイソトープ総合研究所研究報告書 第8号, 87-99(1991).
- 6) 科学技術庁; 科学技術庁放射能測定シリーズ25 放射性炭素分析法, 日本分析センター(1993).
- 7) N. Momoshima, H. Kawamura, Y. Takashima: J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic., 173, 323-329(1993).
- 8) R L OTLET, George HUXTABLE, D C W SANDERSON: RADIOCARBON, 28, No. 2A, 603-614(1986).

(原稿受付 平成12年8月9日)

表1 直接溶解法および水溶液法による天然物中の炭素-14濃度測定の場合

試料	測定法	試料量	シンチレータ	全溶液量	計数効率	測定装置	測定時間	C-14濃度 Bq/g*	変動係数**
エチルアルコール	直接法	6.36g	トルエン系	15ml	59.0%	2750	500分	0.295	2%
ゼリン	水溶液法	0.85g	ウルチマ	100ml	51.8%	LB-1	1000分	0.233	15%
マスタード・シード・オイル	直接法	0.20g	トルエン系	15ml	61.1%	2750	1000分	0.255	23%
		1.20g	トルエン系	100ml	60.3%	LB-1	1000分	0.229	6%

*:炭素-14濃度Bq/gとは、炭素1g中に含まれる炭素-14の放射エネルギーを表したものである。(表2でも同じ)

** :変動係数は放射線計数に伴う統計誤差を示した。(表2でも同じ)

表2 燃焼・吸収法による炭素-14濃度測定結果の例 遺跡試料

試料名番号	No.8	No.7	No.5	No.3-1	No.3-2
試料の性状	木片炭化物	栃の実	木片炭化物	木片炭化物	木片炭化物
推定時代	古墳時代前期	縄文時代後期	縄文早期後半	平安時代	平安時代
上記時代の年代区分	1700~1550yBP	4050~3050yBP	9500~6500yBP	1170~760yBP	1170~760yBP
試料量	2.21g	2.69g	2.58g	2.22g	2.23g
全溶液量	18ml	18ml	18ml	18ml	18ml
計数効率 %	54.8%	56.5%	56.4%	56.4%	56.3%
測定装置	2750	2750	2750	2750	2750
測定時間	6000分	5000分	5000分	5000分	5000分
C-14濃度 Bq/g	0.204	0.155	0.095	0.211	0.206
変動係数	2.5%	2.4%	3.6%	1.7%	1.7%
C-14年代 yBP*	820 ± 20	3060 ± 70	6950 ± 220	560 ± 10	770 ± 10

*:C-14年代に示した誤差は、放射線計数に伴う統計誤差の他に試料の秤量時における誤差も含めて計算したものである。