

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23300320

研究課題名(和文) 超高精度 AMS システムの開発

研究課題名(英文) Development of high precision AMS system

研究代表者

門叶 冬樹 (Tokanai, Fuyuki)

山形大学・理学部・教授

研究者番号：80323161

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000 円、(間接経費) 4,020,000 円

研究成果の概要(和文)：加速器質量分析(AMS)法は、微小試料からの極微量元素を高精度かつ短時間に測定することができる高感度質量分析装置である。特に半減期が5730年の炭素14に対するAMS測定は、動植物に由来する年代を決定する年代測定法として幅広く利用され、人類の文化と歴史、宇宙科学や環境科学、そして医学・薬学分野の重要な測定ツールの一翼を担っている。山形大学は、2010年に東北・北海道地区の大学法人として初となる最新型のAMSと自動グラフィット調整システム(YU-AMS)を導入した。本研究では、AMSシステムの高感度化の研究を標準試料および暦年代のわかった年輪試料を用いて行い、高い確度と安定性を実証した。

研究成果の概要(英文)：Accelerator mass spectrometry (AMS) is a method of measuring extremely low ratios of isotopes in a very small sample of less than 1 mg. In particular, AMS measurements for  $^{14}\text{C}$ , which has a half-life of 5730 years, have been widely utilized for radiocarbon dating in various fields such as archaeology, environmental science, geology, medical and pharmaceutical areas, and space and earth sciences. The performance tests of the YU-AMS system were carried out by measuring the standard and dendrochronology samples. The results show that the YU-AMS system enables the precise and stable measurements of  $^{14}\text{C}$  concentration for these samples.

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：文化財科学

キーワード：加速器質量分析 検出器

### 1. 研究開始当初の背景

加速器質量分析法は、微小サンプルからの極微量元素を一般の質量分析装置の 10,000 倍以上の感度で、高精度かつ短時間に測定することができる。特に半減期が 5,730 年の炭素 14 ( $^{14}\text{C}$ ) に対する測定は、動植物由来の年代を決定する年代測定法として幅広く利用され、人類の文化と歴史、そして宇宙科学や環境科学研究の一翼を担っている。

我々はこれまで放射線検出器の開発と加速器技術を融合した新しい科学分析法を用いて、新元素探査のための加速器実験から古木の年代測定による宇宙環境研究に至る幅広い応用分野で研究を推進してきた。そして、平成 22 年 3 月に東北・北海道地区の大学法人として初となる最新型のコンパクト AMS と試料調整のためのグラフィット調整システムを山形大学に導入した。そして、この炭素同位体測定に特化した最新型の超高感度加速器質量分析装置 (AMS) を軸とし、年代測定を用いた文化財科学、考古学、歴史・文化人類学、宇宙科学分野での発展的な研究を推進している。

この炭素 14 を利用した放射性炭素年代測定法では、試料中の炭素同位体比 (現代炭素で  $^{12}\text{C}:^{13}\text{C}:^{14}\text{C} = 98.9\% : 1.1\% : 1.2 \times 10^{-10}\%$ ) から年代を推定する。山形大学に導入した AMS システム (YU-AMS) では、試料中に含まれる炭素同位体を Cs イオンによりイオン化し、電場により加速して希薄なガス (ストリッパーガス) に衝突させ、マイナスからプラスイオンへの荷電変換を行い ( $\text{C}^- \rightarrow \text{C}^+$ )、さらに電場で加速させた後に分析電磁石の磁場によって質量分析する。磁場により弁別された  $^{14}\text{C}^+$  は、エネルギー選別されたのち半導体検出器でカウンティングされる。一方、分析電磁石を通過した  $^{12}\text{C}^+$  と  $^{13}\text{C}^+$  イオンは、 $^{14}\text{C}^+$  ビームラインのオフセット位置にセットされたファラデーカップにより電流測定される。試料の年代は、測定により得られた試料中の  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  および  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比と既知の標準試料の  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  および  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比の比較から決定される。これまでに行った YU-AMS の特性試験から、後述する NIST 標準試料に対して測定誤差 0.2% (約 20 年)、マシンバックグラウンドは  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} < 6 \times 10^{-16}$  (約 61,000 年相当) を達成しているそして、その開発過程において、

- 1) Cs イオン源内のカソードの均一な反応系の開発
- 2) 荷電変換用のストリッパーガスの安定化のための開発、
- 3) 試料の前処理とグラフィットターゲットの作成方法の改善

を行う事によって、世界最高性能に迫る測定誤差 0.1% (誤差約 8 年相当) の精度が YU-AMS システムで達成できる可能性を見出した。

### 2. 研究の目的

本研究は、最新型の高感度加速器質量分析 (AMS) システムを用いて、 $^{14}\text{C}$  濃度を世界最高レベルとなる 0.1% の測定精度で達成することを目的に、試料調整システムから AMS 測定まで一貫して行う独創性のある開発研究である。

現在、国内の考古学・文化財・環境試料の AMS 測定の場合、測定試料数は年間約 25,000 個で、このうち大学及び研究機関が約 10,000 個程度の測定を受け持っており、その数は年々増加している。しかしながら、大学及び研究機関での利用は、一般利用、学内共同利用、共同研究が中心となっているため、実質的なマシンタイムが十分に得られず、外部利用の機会は多くはない。そして、AMS 分析法の簡便性と利便性がまだ社会に十分に浸透していないことや、考古学や歴史試料が地方自治体に多く所有されていることを鑑みれば、年代測定における AMS 分析法の必要性和その緊急性は計り知れない。また、2007 年に韓国で開かれた第 2 回東アジア AMS シンポジウムでは、今後、アジア地域の文化と歴史の研究において年代測定の要望が爆発的に広がるであろうとの指摘がなされ、AMS 測定のニーズはますます高まる傾向にある。そこで、本開発により、誤差 0.1% の  $^{14}\text{C}$  濃度測定という特色ある AMS システムを世界にさきがけて構築し、全国共同利用設備として文化財科学の発展に貢献していきたいと考えている。

### 3. 研究の方法

山形大学に設置した加速器質量分析 (AMS) システム (図 1) と試料調整装置 (図 2) を用いて、

- (1) グラフィット作製方法の最適化
- (2) イオン源の最適化、ストリッパーガス圧のバックグラウンド依存性の基礎研究によるコンパクト AMS 測定の最適化
- (3) 暦年代が決まっている樹木年輪試料を用いたウィグルマッチング法による年代測定による性能評価

を行い、世界最高レベルとなる 0.1% ( $\pm 8$  年) の精度を目標に  $^{14}\text{C}$  濃度測定システムの開発研究を行った。

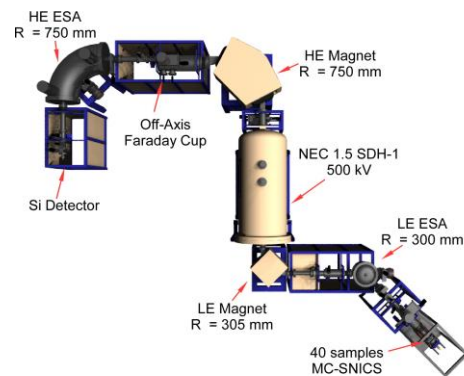


図 1. 山形大学に設置した AMS システム

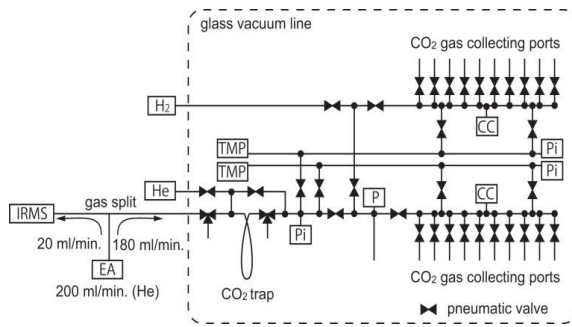


図 2. 全自動グラファイト化システム

#### 4. 研究成果

##### (1) グラファイト作製方法の最適化

本研究ではまず試料中に含まれる不純物を効率よく取り除くための酸-アルカリ-酸 (AAA) 自動化処理装置の開発を行った。AAA 処理は 10 個の試料を連続で処理することができる。処理を施した試料は全自動グラファイト化システムを用いてグラファイト化された。このグラファイト調整システムは、元素分析計 (Elementar 社、Vario MICRO cube)、質量分析計 (IsoPrime 社)、ガラス真空ライン (光信理化学製作所、K-YT-EA2-A) で構成されている。元素分析計とガラス真空ラインおよび質量分析計はステンレス製の配管で接続されている。元素分析計では、スズボートで包んだ試料を酸素、ヘリウム雰囲気中で燃焼しガスを発生させ、吸着カラムで回収する。元素分析計で発生したガスの 90% がグラファイト作製ガラス真空ラインへ導入され、残りの 10% が質量分析計へとオンラインで導入され、同時並行でグラファイト化と安定同位体測定 ( $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ ) が行なわれる。本グラファイト調整システムの最適化により、2 日で最大 20 個のグラファイト試料を作製できる事が示された。また、この工程で年間 2400 個のグラファイト作製が一人のマンパワーで可能である事がわかった。グラファイト作製の過程で懸念された同位体分別効果は、標準試料の  $\delta^{13}\text{C}$  測定を行った結果 (図 3)、同位体分別効果はなく、測定に影響がない事が示された。

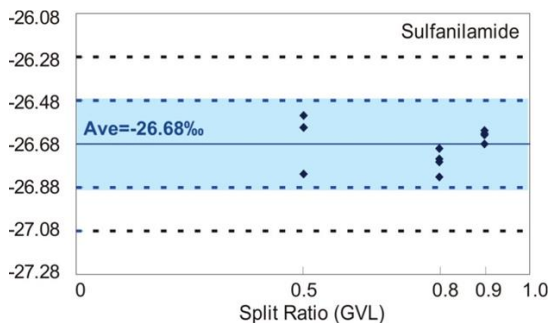


図 3. 標準試料を用いた  $\delta^{13}\text{C}$  測定

(2) コンパクト AMS システムの性能評価  
山形大学が導入した AMS は米国 NEC 社製 (1.5SDH-1) である。AMS システムの性能評価として、NIST (アメリカ国立標準技術研究所) 提供する SRM4990C (H0xII) と IAEA (国際原子力機関) が提供する C1 から C9 の標準試料 9 個を試料として用いた。H0xII 試料は 6 個、IAEA-C1 から C9 試料をそれぞれ 2 個ずつグラファイト化してカソードにプレスし、カソードホイールにランダムに装填した。それぞれのカソードはセシウム照射によりイオン化され、イオン化された炭素イオンは約 60kV 程度に加速され、球面電極静電デフレクター (ESA) でエネルギー弁別された後、入射電磁石に導かれる。イオン源はカソードに流れる電流を 0.45mA 程度になるようにセシウム用ヒーターの温度を調整した。入射電磁石のビームダクトには、ステップ状の電圧が 0.1 秒の周期で印加され、 $^{12}\text{C}^-$ 、 $^{13}\text{C}^-$ 、 $^{14}\text{C}^-$  は交互に加速管に入射される。450kV に昇圧した加速管中央部まで加速された  $^{12}\text{C}^-$ 、 $^{13}\text{C}^-$ 、 $^{14}\text{C}^-$ 、ターミナル内のアルゴンガスと衝突し  $^{12}\text{C}^+$ 、 $^{13}\text{C}^+$ 、 $^{14}\text{C}^+$  に荷電変換される。このビームストリッパ部では、イオン源から発生した  $^{14}\text{C}$  の同重体  $^{13}\text{CH}^-$ 、 $^{12}\text{CH}_2^-$  もアルゴンガスとの衝突により解離され炭素イオンとなる。以上の過程で生じた  $^{12}\text{C}^+$ 、 $^{13}\text{C}^+$ 、 $^{14}\text{C}^+$  は、再び 450kV の電圧で加速された後、分析電磁石に入射する。このアルゴンガスの圧力をビーム透過率が高く、またバックグランド値が低くなるように最適化を行った。

それぞれのカソードに対して、約 240 秒間の測定を 10 回行った。得られた各試料の  $^{14}\text{C}$  濃度はバックグランド値 (C1) が引かれた後、ビームラインオフセットのファラデーカップで測定した  $^{12}\text{C}^+$ 、 $^{13}\text{C}^+$  の電流値を用いて  $\delta^{13}\text{C}$  補正を行い、H0xII の値で規格化した後に加重平均し、pMC (percent modern carbon) の単位で値を求めた。図 4 に IAEA-C1 から C9 に対して本試験で得られた  $^{14}\text{C}$  濃度と IAEA が提供する値の関係を示す。測定値と提供値は良く合っており、 $^{14}\text{C}$  濃度に対して良い直線性が示された。

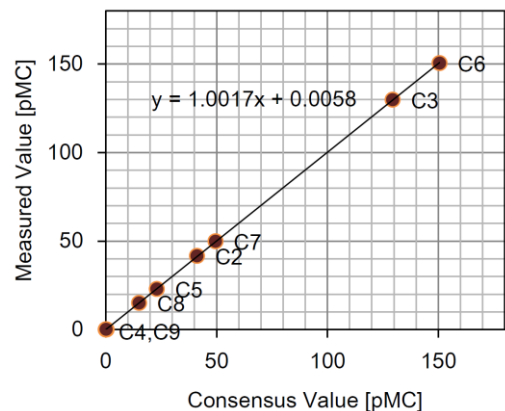


図 4. IAEA 標準試料 C1-C9 を用いた  $^{14}\text{C}$  濃度測定

図5は、0.2pMCから1600pMCまでの<sup>14</sup>C濃度を持つ試料を8回それぞれ測定した時の結果を示す。測定時間に対して幅広い範囲で安定に動作することがわかった。また、この時のHOxII試料に対する測定誤差は0.1%で目的とする測定精度約8年を達成することができた。

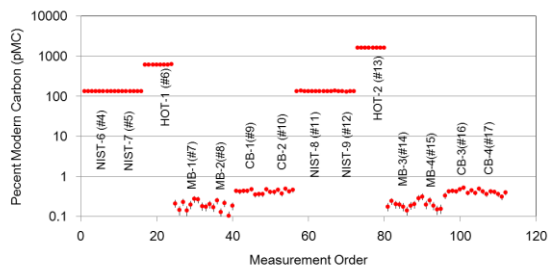


図5. YU-AMSを用いた<sup>14</sup>C濃度測定

### (3) 暦年代が決まっている樹木年輪試料を用いたYU-AMSシステムの性能評価

上述したグラフィット作製システムおよびAMSシステムを用いて、暦年代が決定された樹木試料の<sup>14</sup>C年代を測定し、YU-AMSシステムの総合的な性能評価試験を行った。使用した樹木試料は、秋田県と山形県にまたがる鳥海山の麓から掘り出された鳥海神代杉のスギ材 (BC965-BC560) と仙台市仙台城三の丸のスギ材 (AD1665-AD1945) である。

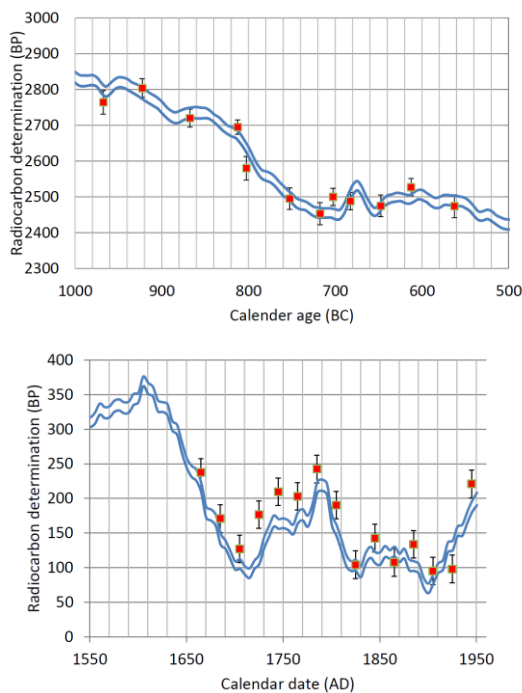


図6. 暦年代のわかった樹木試料に対して得られた<sup>14</sup>C年代。上：鳥海神代杉のスギ材 (BC965-BC560)、下：仙台城三の丸のスギ材 (AD1665-AD1945)。実線は暦年較正曲線IntCal109。図6にYU-AMSシステムで得られた鳥海神代

杉および仙台城三の丸杉それぞれの暦年代と<sup>14</sup>C年代の関係を示す。また、実線は北半球の陸上植物に対する較正データとして国際的に定められた<sup>14</sup>C年代-暦年較正曲線IntCal109である。

紀元前965年から560年の鳥海神代杉では、幅広い範囲で国際標準曲線IntCal109と良い一致を示した。一方、西暦1725年から1765年の仙台城試料に対して平均42年、最大で65年IntCal109の<sup>14</sup>C年代より古い結果が得られた。この日本産樹木とIntCal109間の<sup>14</sup>C年代の“かい離”の原因は、<sup>14</sup>C濃度の低い南半球の大気中のCO<sub>2</sub>が東アジアモンスーンなどの気候変動の影響で日本列島に流れ込み、その影響をある程度受けて育った日本産樹木はIntCal109と比較して古い<sup>14</sup>C年代になったと考えられている。そして、この気候変動がもたらす「<sup>14</sup>C年代-暦年較正曲線」への影響は、文化財試料が育った日本国内での時期や場所によって大きく依存する可能性が指摘されている。以上の基礎研究結果を活かし、日本産の考古学および文化財試料に対して<sup>14</sup>C年代測定から高精度に暦年代を求めるため、日本産樹木による「<sup>14</sup>C年代-暦年較正曲線」作成するための基礎研究を展開したいと考えている。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

- ① K. Kato, F. Tokanai, M. Anshita, H. Sakurai, M. S. Ohashi, Automated sample combustion and CO<sub>2</sub> collection system with IRMS for 14C-AMS in Yamagata University, Japan, Radiocarbon, 査読有, 56, 2014, 327-331  
DOI: 10.2458/56.16336
- ② F. Tokanai, K. Kato, et al., Present Status of the YU-AMS System, Yamagata University, Radiocarbon, 査読有, 55, 2013, 459-464  
DOI: 10.2458/azu\_js\_rc.55.16263
- ③ H. Sakurai, F. Tokanai, K. Kato, et al., Latest <sup>14</sup>C Concentrations of Plant Leaves at High Altitudes in the Northern and Southern Hemispheres: Vertical Stability of Local Suess Effect, Radiocarbon, 査読有, 55, 2013, 1573-1579  
DOI: 10.2458/azu\_js\_rc.55.16273

[学会発表] (計5件)

- ① 門叶 冬樹、<sup>14</sup>CをプローブとしたAMS研究の新展開、日本原子力学会、2013年9月5日、八戸工業大学

- ② F. Tokanai et al., Present status of YU-AMS system, The 21st International Radiocarbon Conference, 2012年7月9日—13日, フランス パリ
- ③ K. Kato et al., Automated graphite production system for  $^{14}\text{C}$ -AMS in Yamagata University, Japan, The 21st International Radiocarbon Conference, 2012年7月9日—13日, フランス パリ
- ④ H. Sakurai et al., Latest  $^{14}\text{C}$  concentrations of rock plant leaf at the altitude of 5200 m of Mt. Chacaltaya located in low latitudes at the Southern Hemisphere, The 21st International Radiocarbon Conference, 2012年7月9日—13日, フランス パリ
- ⑤ F. Tokanai et al., Present status of YU-AMS system, The 4th East Asia AMS Symposium, 2012年12月17日, 東京大学

〔図書〕 (計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

門叶 冬樹 (FUYUKI, Tokanai)  
山形大学・理学部・教授  
研究者番号：80323161

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

加藤 和浩 (KAZUHIRO, Kato)  
山形大学・理学部・助教  
研究者番号：60401139