

- 佐々木謙(1955)中海沿岸縄文式文化—2—。佐々木古代文化研究室月報 ひすい, 9:1-2(佐々木古代文化研究室(1965)ひすい 佐々木古代文化研究室月報集(1~100号)。稲葉書房, 米子。所収)。
- 佐々木謙(1978)海底の遺跡。さんいん古代史の周辺〈上〉ふるさと文庫1。山本 清監修 pp. 39-43。山陰中央新報社, 松江。
- 佐々木謙・小林行雄(1937)出雲国森山村崎ヶ鼻洞窟及び権現山洞窟遺跡—中海沿岸縄文式文化の研究1—。考古学, 8-10:458-475。
- 島根大学考古学研究会(1983)古浦砂丘遺跡の問題。菅田考古—地域とともに—, 16:1-22。
- 高安克己(1987)西川津遺跡出土縄文層の貝類について。朝酌川河川改修工事に伴う西川津遺跡発掘調査報告書Ⅲ(海崎地区1)。内田律雄編 pp. 265-266。島根県土木部河川課・島根県教育委員会, 松江。
- 高安克己・角館正勝(1989)西川津弥生層出土の貝類について。朝酌川河川改修工事に伴う西川津遺跡発掘調査報告書Ⅴ(海崎地区3)。内田律雄編 pp. 273-292。島根県土木部河川課・島根県教育委員会, 松江。
- 田中義昭(1992)出雲市矢野遺跡第Ⅰ地点の調査。古代金属生産の地域的特性に関する研究—山陰地方の銅・鉄を中心にして—(研究課題番号02405007)平成3年度科学研究費補助金(一般研究A)研究成果報告書。田中義昭・松本美和子編 pp. 23-30。島根大学山陰地域研究総合センター, 松江。
- 田中義昭・西尾克己・広江耕史・山本 清・磯田由紀子(1987)出雲市矢野遺跡の研究(Ⅰ)。山陰地域研究 伝統文化, 3:11-58。
- 田中義昭・西尾克己(1988)出雲平野における原始・古代集落の分布について。山陰地域研究 伝統文化, 4:13-45。
- 田中義昭・西尾克己・新海正博ほか(1989)出雲市矢野遺跡の発掘調査。古代出雲文化の展開に関する総合的研究—斐伊川下流域を中心として—。

- 田中義昭・松本美和子編 pp. 67-217。島根大学山陰地域研究総合センター, 松江。
- 角森四郎・今岡与左右衛門・田中正美・山本和男・米山博敏編(1970)湖陵町誌。湖陵町役場, 湖陵, 249p。
- 内田律雄編(1984)富田川—飯梨川河川改修に伴う富田川河床遺跡発掘調査報告(4)—島根県教育委員会, 松江, 186p。
- 内山純蔵(1994)出土動物・植物遺存体。佐太講武貝塚発掘調査報告書2。赤沢秀則・竹広文明編 pp. 25-31。鹿島町教育委員会, 鹿島。
- 山本 清(1954)土師器を主とする砂丘埋葬例について。日本考古学協会彙報別篇, 3。
- 山本 清(1955)講武村内の二つの先史遺跡。講武村誌。稲田積造・古瀬美延編 pp. 4-13。講武村誌刊行会, 鹿島。
- 山本 清(1957)島根県出雲市矢野町貝塚発掘調査概報。(田中義昭・西尾克己・広江耕史・山本 清・磯田由紀子(1987)出雲市矢野遺跡の研究(Ⅰ)。山陰地域研究 伝統文化, 3, pp. 35-37。所収)
- 山本 清(1963)島根県出雲市矢野町弥生式遺跡。日本考古学年報6 昭和28年度。日本考古学協会編 pp. 75-76。誠文堂新光社, 東京。
- 山本 清(1967a)山陰地方の洞穴遺跡。日本の洞穴遺跡。日本考古学協会洞穴遺跡調査特別委員会編 pp. 210-218。平凡社, 東京。
- 山本 清(1967b)美保関町サルガ鼻・権現山洞窟住居跡について。島根県文化財調査報告書第3集。pp. 69-82。島根県教育委員会, 松江。
- 山本 清(1968a)原始。新修島根県史 通史篇1考古・古代・中世・近世。山本 清・岩成 博編 pp. 1-24。島根県, 松江。
- 山本 清(1968b)弥生式文化。新修島根県史 通史篇1考古・古代・中世・近世。山本 清・岩成 博編 pp. 26-63。島根県, 松江。
- 山本 清(1972)猪目洞窟遺物包含層について。島根県文化財調査報告第8集。石塚尊俊編。pp. 59-86。島根県教育委員会, 松江。

LAGUNA(汽水域研究)2, 71~78頁(1995年3月)
LAGUNA 2, p. 71-78 (1995)

【技術ノート】
(Technical report)

ベンゼン-液体シンチレーション法 による¹⁴C年代測定の実際 — その1. ベンゼン合成 —

三瓶良和¹⁾・竹広文明²⁾・安藤義範³⁾・吉田洋子²⁾・高安克己²⁾

Radiocarbon dating practices by benzene liquid scintillation method — I. Benzene synthesis —

Yoshikazu Sampei¹⁾, Fumiaki Takehiro²⁾, Yoshinori Ando³⁾,
Youko Yoshida²⁾ and Katsumi Takayasu²⁾

Abstract: The primary aim of this report is to provide a technical introduction to the benzene synthesis for radiocarbon dating at the Research Center for Coastal Lagoon, Shimane University. It starts from sample preparation, and how to use the vacuum glass line, the formation of CO₂ from CaCO₃ and NBS4990C oxalic acid standard, the formation of C₂H₂ from CO₂ and the formation of benzene from C₂H₂ are given. Our results for the recoveries of CO₂, C₂H₂ and C₆H₆ by 17 samples are shown. The coverage is hopefully sufficiently wide to be of interest to geologists, geochemists and archaeologists who might wish to use radiocarbon dating, though the report can not be comprehensive. The method of ¹⁴C counting by the liquid scintillation counter LKB Quantulus 1220 and calculation of ¹⁴C date will be introduced in the next report II.

Keywords: ¹⁴C, carbonate samples, NBS 4990C oxalic acid, vacuum glass line, benzene

はじめに

近年, 過去1~3万年間の大気¹⁴CO₂濃度変化が詳しく研究され, 地球大気突入する宇宙線の強度変化や地球上でのCO₂・炭酸の移動の変化等によって大気¹⁴CO₂濃度が変化したことが明かになってきた(例

えば, Kigoshi and Hasegawa, 1966; Damon, 1970; Bard *et al.*, 1990; Pearson and Stuiver, 1993; Stuiver and Becker, 1993; Stuiver and Pearson, 1993)。デンドロクロノロジー(樹木の年輪年代学)やウラン-トリウム年代との比較によって,¹⁴CO₂の濃度変化が詳細に定量化され,¹⁴C年代値はカレンダー Ageに校正することが可能となり, 年代値としての信頼性および有用性がますます高まってきたように見える(木越, 1985; Bard *et al.*, 1990; Bowman, 1990)。また, 巨大な加速器を使った¹⁴C測定器が世界的に普及しはじめており, わずか数mgの炭素で数万年(例えば, 名古屋大学のタンデム加速器質量分析計では6万年:0.03%現代炭素の混入)までの年代値が得られるなど, 技術的にも進歩してきている。現在広く普及している¹⁴C年代測定法の一つであるベンゼン-液体

¹⁾ 島根大学理学部地質学教室
Department of Geology, Faculty of Science, Shimane University, Matsue 690 Japan

²⁾ 島根大学汽水域研究センター
Research Center for Coastal Lagoon Environments, Shimane University, Matsue 690 Japan

³⁾ 島根大学汽水域研究センター(現在: ㈱ウエスコ, 岡山市)

シンチレーション法では、約2万年までの年代値ならば精度よく求めることができ、また、かなり注意深くベンゼン合成を行うならば、4-5万年の年代値を持つ試料の測定も可能である(富樫・松本,1988)。使用する炭素量が約1gであるため、微量を使用する加速器法よりも試料の偏りの影響が出にくい利点がある。また、炭素1gは比較的手に入り安い試料量(貝10g, 木片2-3g)でもあり、ベンゼン-液体シンチレーション法は、エタノール-液体シンチレーション法およびCO₂ガスカウンター法と共に有用な方法となっている。

島根大学汽水域研究センターでは、汽水域の自然環境の変遷とその人間への影響を明かにするために、地質学および考古学的試料の年代値を得る目的で、平成5年3月にベンゼン合成装置(真空ガラスライン)と液体シンチレーションカウンタを導入した。筆者らは、これらの装置の稼動にあたり、測定値の再現性と潤滑な運用の基礎となるべきデータを蓄積し、評価を行ってきた。ベンゼン-液体シンチレーション法は、理論的および技術的には既に確立された方法であるが、ベンゼン合成の出来・不出来(特に収率に関して)については技術的に個人差が出やすい。そのため本報(第1報)では、ベンゼン合成過程の配慮点を中心に解説し、実際の合成結果を紹介した。これらの内容には、筆者のうちの一人が名古屋大学大気圏科学研究所において行った簡単な実験的研究も含まれている。ベンゼン合成方法については、富樫・松本(1983)に従い、Gupta and Polach(1985)および遠藤(1965)を参考にした。富樫・松本(1983)は、Noakes *et al.* (1965)、池田(1976)らの方法を参考にしている。本報は、ベンゼン合成を実際に行う際のマニュアルとしても役立つように配慮したつもりである。

なお、本報に続く液体シンチレーション法による¹⁴C計測の実際については、稿を改めて第2報で紹介する予定である。

試 料

¹⁴C年代測定に用いられる試料は、CaCO₃(貝、サンゴ、骨等)と有機物(木片、植物片、泥炭、土壌有機物、骨等)に大別できる。有機物は、真空ライン外での前処理により燃焼した後、一度CaCO₃にする場合が多いので、真空ライン中でのベンゼン合成はCaCO₃から始まると考えてよい(ただし、標準試料のシュウ酸を除く)。有機物からCaCO₃を生成する方法は、次節で簡単に述べる。

今回、実際にベンゼン合成を行った試料は、すべ

てCaCO₃(貝試料17個)である。試料は、島根県内貝塚から採取した一対3g程度のヤマトシジミで、一回のベンゼン合成には約12~15gを使用した。標準試料には、現在の世界的標準となっているNBS4990Cシュウ酸を用いた。

ベンゼン合成法

1. 前処理

1.1 炭酸塩試料

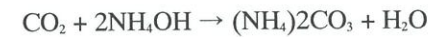
貝試料等は、水洗して砂泥を取り除き、その保存状態、形態、種等を記載した後、110℃で1時間乾燥させて秤量する。この重量から約10wt%が溶解するようにHCl溶液(貝10gに対して36%concHClならば1.7ml)の量を調整し、この中に試料を入れて全体がひたるように2時間放置して、同位体交換が起こっている可能性のある表層を取り除く。水洗・乾燥後、秤量して減少した重量を確認する。

次に、有機物を炭化するために、試料をアルミホイルで空気を抜きながら3重にくるみ、マントルヒータで400℃2時間加熱する。炭化水素ガスが発生するのでドラフト内で行う。有機物が炭化せずに残っていると、CO₂ガスを発生させる際に多量のアラがでて炭酸塩の円滑な溶解ができなくなる。試料をメノウ乳鉢で1mm大に砕き、秤量してマグネチックスターラの磁石と共に反応フラスコ内に入れる。

1.2 有機物試料

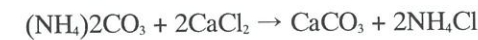
現生のひげ根等が混入している場合はこれをすべて取り除く。泥炭・土壌有機物には年代の異なる炭酸塩が少量含まれていることがあるので、10%の塩酸で処理し、水洗・乾燥する。木片および泥炭・土壌有機物は、上位層から天水等によりフミン酸・フルボ酸が移動混入している可能性があるため2%水酸化ナトリウムで抽出除去し、水洗・乾燥する。木片は、さらにマントルヒータで400℃2時間加熱し、炭とする。

以上の処理後、試料を秤量して適量分取する。1.5gのベンゼンをつくるには、炭素にして1.38g必要である。それぞれの試料は、予めCHNコーダー等で炭素の含有量を測定しておくことよい。試料は、内径5cm長さ60cmの石英管に入れて円筒型横置き電気路中に置き、700℃で純酸素気流と酸化銅および白金触媒で完全に炭酸ガスにして、ウォルター式洗気ビン(2本連結)内で6Nアンモニアに次式のように吸収させる。使用するアンモニア水は、少量の塩化カルシウムを加えて、溶存していたCO₂を沈澱させて除いておく必要がある。



この時、CO₂量が過剰であると炭酸水素アンモニウムの沈澱をつくるため、アンモニア量は多めに使用する。

この液に温塩化カルシウム水溶液を加え1時間煮沸し、次式のようにCaCO₃の沈澱を熟成させて、濾過、水洗・乾燥する。



この後の処理は貝試料と同様である。

2. 炭酸ガスの発生

2.1. a 貝試料からのCO₂の発生

反応フラスコ(枝付きナス型)を接続する前に、真空ガラスライン(図1)の水捕集管Aに液体窒素(LN₂)トラップをセットし、0.005Torr(0.67 Pa.)以下にひいておく。60%過塩素酸(HClO₄: 塩酸よりも蒸気圧が低い)を貝試料の溶解に必要な量の約3倍(貝10gに対して60%の過塩素酸33ml)、等圧滴下ロートにとり、反応フラスコ上部にOリングを付けコック12の下に接続して、フラスコ内および等圧滴下ロート内の空気を約3分間引いて除去する。この際、試料の飛び散りによる真空ライン汚染を防ぐため、コック12の下には石英ガラスウールをつめておく。また、等圧滴下ロートの接続部および栓には真空用シリコングリースを少量塗しておく。

二酸化炭素捕集管をLN₂で冷やし、コック8, 9, 13, 16を締め、12を開けてフラスコ内で過塩素酸

をゆっくり滴下し、CO₂ガスを発生させる。この時、泡が多く出てフラスコの中位以上に登るようであれば、コック12を一度閉め、泡の上昇を抑える。ただし、閉める時間が長すぎるとフラスコ内の圧力が上がって危険なので短い間隔で開け閉めを繰り返す。過塩素酸を半分程度滴下したら、ゆっくりマグネチックスターラを回してかくはんする。過塩素酸を全部滴下し、マグネチックスターラを高速で回転させてフラスコ壁面に付着した試料を完全に溶解させる。

反応が完全に終了した後、二酸化炭素捕集管のLN₂の液面を約1cm上げ、コック12を閉じた後、コック9, 3, 2を10-20秒間開き、LN₂で捕集されないガスを除く。

2.1. b 標準試料(NBSシュウ酸)からのCO₂の発生

スタンダードとして用いるNBSシュウ酸(SRM 4990C)はKMnO₄硫酸溶液でCO₂にすることができる(Valastro *et al.*, 1977)。富樫・松本(1983)では、KMnO₄硫酸溶液の滴下で発生したCO₂を、更にKMnO₄溶液、硝酸銀溶液およびK₂Cr₂O₇硫酸溶液に順次通して酸化の完全を期している。Nehmi(1980)によれば、KMnO₄硫酸溶液のみでは一部が一酸化炭素となり同位体分別が生じるとしている。しかし、これまで行ったKMnO₄硫酸溶液のみを用いた酸化実験の収率をみると、CO₂の段階で95.3-95.5%、C₂H₂の段階で91.7-92.7%の比較的高い収率が得られ

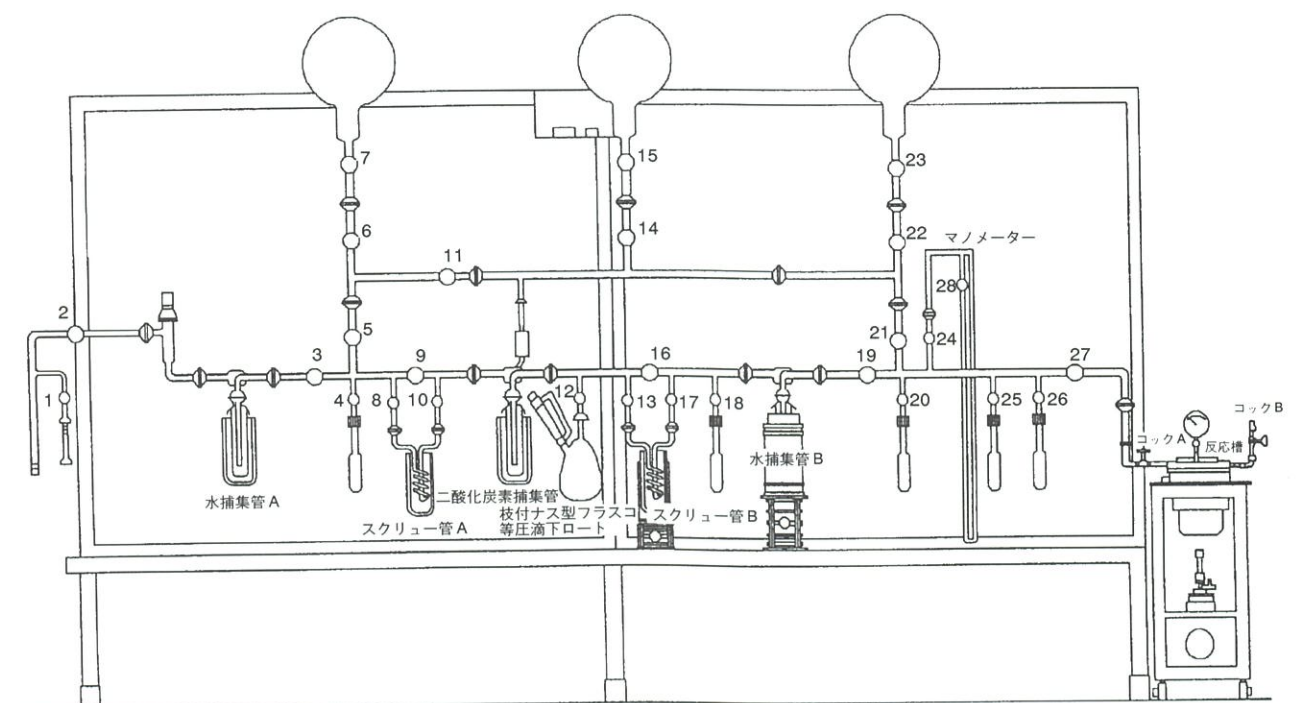


図1 二酸化炭素、アセチレンおよびベンゼンの発生、精製およびトラップを行う真空ガラスラインと反応槽
Fig. 1. Glass vacuum line and reaction vessel for CO₂, C₂H₂ and benzene generation and storage.

た。従って、シュウ酸からのCO₂の発生にはKMnO₄硫酸溶液のみの使用で問題ないと思われるが、今後、生成したベンゼンの $\delta^{13}\text{C}$ とシュウ酸の $\delta^{13}\text{C}$ を測定し、同位体分別のないことを確認しなければならない。

ここで、KMnO₄硫酸溶液の濃度には十分に注意する必要がある。通常、シュウ酸 10g(CO₂にして 0.159mol)に KMnO₄ 6.4g+濃硫酸 26ml+蒸留水 160mlの水溶液を徐々に加え、反応が終了した時点で溶液が約10%残る。しかし、この割合よりも蒸留水が少ないとシュウ酸の酸化分解が不十分となる。例えば、シュウ酸 10gに KMnO₄ 10g+濃硫酸 40ml+蒸留水 160mlを加えたところ、約7%溶液が不足した。

KMnO₄硫酸溶液は、濃度調整の際発熱するので氷水で冷やししながら作成し、減圧の際の突沸を防ぐため最終的に十分に冷やして使用する。反応フラスコを 2.1. a 節と同様に接続した後脱気し、KMnO₄硫酸溶液をマグネチックスターラでゆっくり回転させながら少量ずつ滴下する。反応が完了する前は、滴下した KMnO₄硫酸溶液の濃紫色はすぐ消えてほぼ透明になるが、反応の終点後は濃紫色のまま残る。

2.2 水分の除去

スクリュウ管 A をドライアイスアルコール (投げ

込みクーラーまたは LN₂ で -85℃程度に冷却したエタノール)で5分以上冷却する。コック 20 下のトラップを LN₂ で冷やし、コック 8, 10, 5, 11, 21, 20, 24 を開き、コック 12, 13, 16, 9, 3, 4, 6, 14, 22, 19, 25, 26, 27, 28 を閉じる。二酸化炭素補集管の LN₂ を取り外してドライヤーの温風により CO₂ をガス化し、スクリュウ管 A で水分を取り除きながらコック 20 下のトラップに移動する。0.1Torr (1.3Pa.) 以下になったらコック 20 下のトラップの LN₂ 面を約 1cm 上げ、コック 3 を開けてガスを除き、0.005Torr (0.67 Pa.) 以下とする。

2.3 CO₂ 回収率の測定

コック 20, 21, 22, 23, 24 を開け、コック 11, 14, 19, 25, 26, 27, 28 を閉じてコック 20 下の LN₂ を取り外し、温風により CO₂ をガス化してマンメータの圧力差 P (mmHg) とガスだめ付近の室温 T (絶対温度 K) を読み、気体の状態方程式 (次式) を用いて CO₂ のモル数 n (mol) を計算し、用いた試料の C モル数から収率を計算する。CO₂ を解放したガラスラインおよびガスだめの体積は、ライン設置の際、水を満たして測定したが、その値は、12.04 リットルである。

$$n = (P/760) \cdot 12.04 / 0.0821 \cdot T$$

表 1 ベンゼン合成過程における収率 (%)
Table 1. Recoveries (%) of the carbon during the benzene synthesis.

合成年月日	試料名	試料量 (g)	CO ₂ (%)	C ₂ H ₂ (%)	C ₆ H ₆ (%)	試料採取場所
93. 06. 11	二枚貝	11.99	100.5	89.3 (88.8) ¹	63.4 (68.0) ²	島根県内貝塚
93. 06. 22	"	11.99	98.9	83.0 (83.9) ¹	65.0 (75.0) ²	"
93. 06. 25	"	12.00	99.8	84.5 (84.7) ¹	75.0 (84.9) ²	"
93. 07. 07	"	12.01	100.2	81.7 (81.5) ¹	55.0 (64.5) ²	"
93. 10. 07	"	12.01	98.1	76.1 (77.6) ¹	51.3 (64.5) ²	"
93. 10. 19	"	11.99	99.8	78.2 (78.4) ¹	69.9 (85.5) ²	"
93. 10. 25	"	12.03	99.8	86.2 (86.4) ¹	69.2 (76.9) ²	"
93. 11. 08	"	12.05	99.8	90.9 (91.1) ¹	82.7 (87.1) ²	"
93. 11. 24	"	11.99	99.8	96.0 (96.2) ¹	76.3 (76.1) ²	"
93. 12. 02	"	12.01	100.1	98.3 (98.2) ¹	83.3 (81.1) ²	"
94. 08. 03	"	12.00	99.8	98.7 (98.8) ¹	82.7 (80.2) ²	"
94. 09. 03	"	12.01	95.2	85.2 (89.5) ¹	63.4 (71.2) ²	平田沖実道湖底
94. 09. 14	"	15.02	89.3	78.5 (87.9) ¹	66.0 (80.5) ²	佐太講武貝塚
94. 09. 21	"	15.07	88.3	78.4 (88.8) ¹	64.6 (78.9) ²	"
94. 09. 28	"	15.16	100.4	97.5 (97.1) ¹	60.2 (59.1) ²	"
94. 11. 09	"	15.06	101.9	89.2 (87.5) ¹	76.6 (82.2) ²	"
94. 11. 14	"	15.09	101.0	94.8 (93.9) ¹	77.2 (78.0) ²	"
平均値 (±標準偏差)			98.4 (±3.9)	87.4 (±7.6)	69.5 (±9.6)	
(最小値~最大値)			(88.3-101.9)	(76.1-98.7)	(51.3-87.1)	

(¹): CO₂ に対する C₂H₂ の収率 (%); 平均値 88.8 (±6.5, 77.6-98.8)
(²): C₂H₂ に対する C₆H₆ の収率 (%); 平均値 76.1 (±8.1, 59.1-87.1)

表 1 に島根大学汽水域研究センターで行った 17 試料の CO₂ の収率を示す。平均値は、98.4% (± 3.9, 88.3-101.9) ではほぼ完全に回収されている。これらの全般に高い収率は、CO₂ 発生過程ではトラブルを伴いにくいことを示している。富樫・松本 (1983) が報告している CaCO₃ からの炭酸ガス発生収率は 99% 以上である。

回収率測定後は、再びコック 20 下トラップに LN₂ をつけ CO₂ を集める。0.01Torr (1.3 Pa.) になるのに約 15 分を要する。

2.4 リチウムカーバイドの生成

反応槽を組立ててコック A, 27, 24, 21, 11, 5, 3, 2 を開き、コック B, 26, 25, 20, 19, 22, 14, 6, 4, 8, 9, を閉じて反応槽中を真空に引き、0.01Torr (1.3 Pa.) 以下に下がることを確認する。コック A を閉じ、コック B を開いて真空を破り、金属 Li (三津和化学薬品㈱; 5cm 幅のリボン状) を 20% 程度過剰量 (0.25mol の C に対して Li 10g; 貝試料 10g に対して 4g) 切り取って、5cm 角程度の板状に折り重ねて反応槽中央に入れる。Li は直接手でさわらぬよう気をつける。Li が新品でない場合は、酸化により表面が一部白色化し、CO₂ と反応できる部分が不足することがあるので、多少多めに用いる必要がある。使用残りの Li はデシケータに入れ十分に脱気した後保存する。

コック A を開き、コック B を閉じて反応槽を再び真空に引き、0.01Torr (1.3 Pa.) 以下にした後冷却水を流し、ガスバーナで反応槽を約 600℃ に加熱する。温度は反応槽下部に熱電対温度計をいれてモニターする。Li は 400-500℃ で溶解しはじめる。加熱はじめは真空度が 0.01Torr (1.3 Pa.) 程度まで上がるが、Li が溶けはじめると一旦低下し、また上がっていく。反応槽を揺すって、溶けた Li の表面積をできるだけ大きく引き延ばしておくといよい。このとき Li の表面は鏡面状になっている。0.01Torr (1.3 Pa.) 程度になったら、コック A, 25, 26, 19, 21 を閉め、コック 20, 27, 24 を開けてコック 20 下トラップをドライヤーで暖める。マンメータの読みが ± 20mmHg 程度になったらコック A を開ける。CO₂ は Li と反応し、最初、表面で火花を飛ばして真っ赤になるが、すぐに黒色になる。以後、温度は 700-750℃ になるように調節する。

マンメータが 0 になったらコック A を閉め 800℃ で 2 時間加熱する。この加熱が十分だと CO₂ は次式のように Li₂C₂ になるが、不十分だとグラファイトとして残りアセチレンの収率が落ちるので、注意を要する。



3. アセチレンの合成

3.1 蒸留水の添加

予め沸騰 (30 分以上) して CO₂ を除いた蒸留水 2.0 リットルを氷水で十分に冷やし、コック B に接続する。この水は、トリチウムの影響を除外するため地下水が望ましいが、水道水であっても特に古い試料を測定する場合でなければ影響がないことを確認した。反応槽の下半分を氷水で冷やす。二酸化炭素補集管およびスクリュウ管 A に LN₂ をセットし、水補集管 B とスクリュウ管 B にドライアイスアルコールをセットする。コック A, 27, 24, 19, 17, 13, 10, 8 を開け、コック 25, 26, 28, 20, 21, 18, 16, 12, 9, 4, 5 を閉める。コック 3 は半開きにして少しずつ引く。アセチレンは水分を除去され、二酸化炭素補集管およびスクリュウ管 A にトラップされる。

コック B を開け、最初は少量ずつ蒸留水を滴下する。このとき、細かいアワがでて、次の反応によりアセチレンが発生する。



同時に Li と水が反応して水素も発生するので、部屋の換気および火気には十分注意する。アワが反応容器を登らないように水量に気をつけながら滴下水量を多くしていく。アセチレンのアワは径が 1mm 程度と細かいが、減圧による水のアワは 2-3mm である。1.5 リットルまで蒸留水を加えたならコック B を閉じる。次にアセチレンのアワが出なくなるのを待ってマンメータで 0mmHg になるまで引き、コック A を閉じる。引く時間が長すぎると水が多く蒸発して LN₂ トラップにも水が混入する。また、あまり水を蒸発させまいとして圧力が高いまま終了するとアセチレンが水中に残って収率が落ちるので注意を要する。圧力は常にマンメータで確認しておく。

3.2 水分の除去

コック 27 を閉じ、二酸化炭素補集管およびスクリュウ管 A の LN₂ の液面を約 1cm 上げて 0.01Torr (1.3 Pa.) まで引く。コック 16, 13, 12, 8, 9 を閉め、コック 10 を開け、スクリュウ管 A の LN₂ を取り除きドライヤーで暖めてアセチレンをすべて二酸化炭素補集管に集める。スクリュウ管 A にドライアイスアルコールトラップをセットし、コック 20 下トラップを LN₂ で冷却する。コック 8, 10, 5, 11, 21, 20, 24 を開き、コック 13, 12, 16, 9, 4, 3, 6, 14, 22, 19, 25, 26, 27, 28 を閉じて、二酸化炭素

補集管をドライヤーで暖め、アセチレンをコック 20 下トラップに移動して水分を除去する。0.01Torr (1.3 Pa.) 以下になったらコック 20 下の LN_2 の面を約 1cm 上げ、コック 3 を開けてガスを除き、0.005Torr. (0.67 Pa.) 以下とする。

3.3 C_2H_2 回収率の測定

コック 20, 21, 22, 23, 24 を開け、コック 11, 14, 19, 25, 26, 27, 28 を閉じてコック 20 下の LN_2 を取り外し、温風により C_2H_2 をガス化してモル数を計算し、用いた試料の C モル数から回収率を計算する。アセチレンは 1 モル中に C が 2 モルあるから、圧力は CO_2 の約半分になっている。

炭酸ガスからアセチレンの収率は 88.8% (± 6.5 , 77.6-98.8) であり (表 1), この行程で平均約 10% の未回収の炭素が生じた。富樫・松本 (1983) が報告している炭酸ガスからアセチレン合成の収率は 85-96% であり、本結果とはほぼ同程度の収率である。

収率測定後は、再びコック 20 下トラップに LN_2 をつけ C_2H_2 を集める (約 15 分を要する)。

3.4 反応槽のクリーニング

コック B を開けて残りの水をすべて反応槽内に入れ、大気に開放する。コック B, 圧力計を外し、接続部を蒸留水でよく洗って乾燥器で乾燥させる。反応槽中の水は塩基性となっているので、ポンプですい出した後、塩酸で中和して捨てる。反応槽を蒸留水で洗浄し、内壁を十分に拭き取る。これを 5 回繰り返す。この後、冷却水を流しながら、ガスバーナーで 1 時間反応槽を加熱し、炭素のメモリを除去する。

4. ベンゼンの合成

4.1 五酸化バナジウム触媒の作成と活性化

0.5-1mm 径の活性アルミナ (ネオビード D, 日化精工 (株) 100g にメタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) 10g を加え、かぶる程度の水を加えて、加熱かくはんしてよく溶解させ、一晩放置してよく洗浄した後 110℃ で乾燥する。触媒は、100mmol のアセチレンに対して 25g 必要であるが、反応の効率を上げるため、この 1.5-2 倍の触媒を用いた。

触媒は、使用の直前まで 400℃ で加熱しておく。通常 2 時間以上の加熱が必要であるが、同一触媒で使用回数が増えたとこの時間を長くする必要がある。今回は、加熱時間をすべて 8 時間以上として十分に活性化を行った。活性化が不十分だとベンゼンの収率が極端に落ちる。

4.2 アセチレンからベンゼンの合成

400℃ で活性化させた触媒を熱いうちにコック 26 下につけ、0.01Torr (1.3 Pa.) まで引き、氷水で十分に冷やす。コック 25, 26, 27, 28, 21, 19 を閉じ、コック 20, 24 を開く。コック 20 下の LN_2 を除き、ドライヤーでアセチレンを徐々にガス化する。マンメータが、 $\pm 20\text{mmHg}$ 程度になったら、コック 26 を開ける。アセチレンは速やかに V_2O_5 触媒に吸収される。ドライヤーで加熱を続けていくうちにマンメータが $\pm 30\text{mmHg}$ を越えるようになったら、一度加熱をやめ、アセチレンを LN_2 でトラップして圧力を下げ、徐々に加熱し直す。アセチレンを全てガス化させ、マンメータが $\pm 1\text{mmHg}$ 以下になったらコック 26 を閉め、3 時間以上放置する。マンメータが $\pm 1\text{mmHg}$ になるまでに通常 1 時間程度かかるが、それ以上かかる場合には、触媒の活性化が十分でないことが多い。

4.3 ベンゼンの抽出

コック 25 下のトラップを LN_2 で冷却し、コック 24, 25, 26 を開け、コック 27, 28, 19, 20, 21 を閉じ、コック 26 下のトラップにマントルヒータをつけて 150℃ で 3 時間以上加熱し、ベンゼンを抽出する。触媒が多い場合にはさらに長く加熱する必要がある。抽出が終わったら、コック 25 下のトラップのベンゼンを冷風で溶かし、トラップを取り外して試料ビンに移す。この時のベンゼンの重量から、最終的な収率を求める。

アセチレンからベンゼンの収率は 76.1% (± 8.1 ,

表 2 ネジフタ付ガラスビンに保存されたベンゼンの蒸発率 (%)

Table 2. Evaporation rate (%) of benzene during the preservation in a glass vial lidded by screw cap.

経過時間 (h)	蒸 発 率 (%)			
	(試 料 保 存 場 所)			
	冷凍庫 (約 -5℃)	冷蔵庫 (約 5℃) 正常状態	冷蔵庫 (約 5℃) 容器転倒	実験室 (約 25℃)
0	0	0 ¹	0	0
26	0	1.3 ¹	4.8	2.4
114	0	6.0 ¹	13.3	10.6
149	0.9	7.7 ¹	16.2	14.0
173	1.3	9.2 ¹	18.5	15.6
216	1.3	11.7 ¹	20.6	17.2

(注): 保存容器には、5cc ガラスバイアル (ポリキャップ付) を用い、市販特級ベンゼンを 1g を入れた。保存中、キャップはきつく締めておいた。

¹: 異なる経過時間で測定したが、グラフから読みとった。

59.1-87.1) であり (表 1), 炭酸カルシウムからの収率は 69.5% (± 9.6 , 51.3-83.3) であった。この行程で平均約 25% の未回収の炭素が生じた。富樫・松本 (1983) が報告しているアセチレンからベンゼン合成の収率は 80-91%, 炭酸カルシウムからの収率は 75-85% (平均 79%) である。本結果は、これよりも約 10% 低い。今後、触媒の量や活性化度について検討し、改善をはかる必要がある。

4.4 ベンゼンの保存

ベンゼンは、シンチレータと混合するまで保存するが、その保存場所や保存状態によっては一部蒸発してしまう。その例を表 2 に示した。冷凍庫ではほとんど蒸発はない (9 日で約 1%) が、冷蔵庫では 9 日で約 12%, 常温では 9 日で約 17% 蒸発する。試料ビンが倒れた場合にはキャップが締まっても蒸発量が多く、冷蔵庫で 9 日で約 20% が減少した。蒸発量が多いと、それに伴う同位体分別も無視できなくなってくるため、保存は冷凍庫で行うのが望ましい。

5. ベンゼンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の補正

現在用いられている標準シュウ酸試料 (NBS 4990C) の ^{14}C 濃度は、1982 年の第 11 回 International Radiocarbon Dating Conference (Seattle) で確認された。この濃度は、NBS4990C の値を $\delta^{13}\text{C}$ 値で -25 パーミルに補正したとき、-19 パーミルに補正された旧標準シュウ酸試料 (NBS4990) の値の 1.2933 倍である。 $\delta^{13}\text{C}$ 値の補正は試料でも同様で、-25 パーミルにする。この補正を行えば、ベンゼン合成過程で炭素の未回収が生じた際に同位体分別が起こったとしても同時に補正されることになる。

ベンゼンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の測定は、安定同位体測定器で行わなければならないが、島根大学汽水域センターでは、現在、軽元素同位体分析器 (Finnigan mat delta S) を立ち上げ中である。この補正については、分析値の精度および確度を確立した後に行う予定であるが、前処理方法について概略を以下に記述しておく。

内径 0.2mm 長さ 10mm のキャピラリー管にベンゼン約 1mg を吸い取り、秤量した後、石英管 (外径 6mm, 長さ 20cm; 片方を閉じ、径 1mm 長さ 5mm の酸化銅を 500mg 入れたもの) に入れ、真空ガラスラインに接続する。 LN_2 でベンゼンを固定した後、0.005Torr (0.67 Pa.) に引き、 LN_2 をドライアイスアルコールトラップに代えて、トラップされた管内の大気 CO_2 を除く。これを封入し、850℃ で 2 時間加熱した後、 CO_2 の同位体比を質量分析計で測定する。

ベンゼンと液体シンチレータとの混合

1. 計測用バイアル瓶の洗浄

Quantulus 1220 では専用の 3ml テフロン/銅バイアル瓶を使用するが、これに不純物、塵等が混入すると β 線計測の際にクエンチング (消光) を起こし、計数値が落ちる。したがって、試料を入れる前に瓶を十分にクリーニングしておく必要がある。この方法は、Wallac (1984) に従った。

バイアルをはじめて使用する場合には、まず、ベンゼンに浸し、クリーンベンゼンで 3 回洗い、エタノールで 3 回洗う。次に蒸留水で 3 回洗って、真空オーブンか減圧デシケータ内で $37 \pm 2^\circ\text{C}$ で 1 時間乾燥する。バイアルを再使用する場合は、特に年代の古い試料でなければクリーンベンゼンで 3 回洗い、真空オーブンか減圧デシケータ内で $37 \pm 2^\circ\text{C}$ で 1 時間乾燥すればよい。

2. シンチレータの混合

液体シンチレーション法では、試料から合成されたベンゼンと液体シンチレータ (蛍光物質) を混合し、 ^{14}C の放射壊変によって発する β 線を可視光に換え、光電子増倍管で計数して測定する。

合成したベンゼン試料は、2ml シリンジにて適量とり 3ml 測定用バイアルに滴下して正確に 1.30g 秤量し、シンチレータ (t-butyl PDB の 5% トルエン溶液) を 1ml 加えて混合した。なお、1.30g 得られなかった試料はデッドベンゼン (同仁化学 (株) 蛍光分析用: DOTITE ルミナゾール) を加えて 1.30g とした。

スタンダードは、NBS シュウ酸 (SRM4990C) によるベンゼン、バックグラウンドはデッドベンゼンを用いて同様に作成した。

3. NBS シュウ酸 (SRM4990C) の ^{14}C 濃度

当初世界的に使用されていた標準試料 NBS シュウ酸 SRM4990 (通称 Oxalic I) は 1978 年に使い尽くされたため (Mann, 1983), 現在では SRM4990C (通称 Oxalic II) が使用されている。これは 1977 年に収穫された French-beet molasses を発酵させて造ったものであり、450kg ロットから約 230g ずつ分取して供給されている。SRM4990C の ^{14}C 濃度は、 0.306 ± 0.002 Bq/g in 1980yr (18.36 dpm) であり、前述したように SRM4990 の 1.2933 ± 0.0004 倍である。 $\delta^{13}\text{C}$ 値は前者が -17.8 パーミル、後者が -19.3 パーミルである (Mann, 1983)。大気の ^{14}C 濃度には SRM4990 の 95% の値が用いられている。 ^{14}C 年代値は、核実験の影響のない 1950 年当時の値に対して求められ、yr B.P. で表される。

謝 辞

ベンゼン合成および ^{14}C 測定の基礎については、筆者のひとりが、名古屋大学大気水圏科学研究所において、松本英二教授から長期にわたってご教示をいただき訓練させていただいたものである。ここに記して厚く御礼を申し上げる。

文 献

- Bard, E., Hamelin, B., Fairbanks, R.G. and Zindler, A. (1990) Calibration of the ^{14}C timescale over the past 30,000 years using mass spectrometric U-Th ages from Barbados corals. *Nature*, **345**: 405-410.
- Bowman, S. (1990) Radiocarbon Dating. —Interpreting the past—. Britis Museum Publication Ltd, 64pp.
- Damon, P.E. (1970) Climate versus magnetic perturbation of the atmospheric ^{14}C resevoir. *Proc. XII Nobel Symp.*, Wiley, pp. 571-593.
- 遠藤邦彦(1965)炭素による年代測定。—考古学・地質学上の年代を決める—ニューサイエンス社, 58p.
- Gupta, S.K. and Polach, H.A. (1985) Radiocarbon Dating Practices at ANU. *Radiocarbon Laboratory, Research School of Pacific Studies ANU, CANBERRA*, 173pp.
- 池田朔次(1976)ベンゼン-液体シンチレーション法による微弱 ^{14}C の測定. *Isotope news*, **336**: 1, 6-7.
- 木越邦彦(1985)放射性炭素 ^{14}C による年代測定. 地学雑誌, **94**: 126-130.
- Kigoshi, K. and Hasegawa, H. (1966) Secular variations of atmospheric radiocarbon concentration and its dependence on geomagnetism. *J. Geophys. Res.*, **71**:

1065-1071.

- Mann, W. B. (1983) An international reference material for radiocarbon dating. *Radiocarbon*, **25**: 519-527.
- Nehmi, V. A. (1980) Isotopic fractionation of NBS oxalic ^{14}C standard and its effect on calculated age of materials. *Radiocarbon*, **22**: 501-504.
- Noakes, J. E., Kim, S. M. and Stipp, J. J. (1965) Chemical and counting advances in liquid scintillation age counting. *Proceedings of the Sixth International Conference, Radiocarbon and Tritium Dating*, Washinton, pp. 68-92.
- Pearson, G. W. and Stuiver, M. (1993) High-precision bidecadal calibration of the radiocarbon time scale, 500-2500BC. *Radiocarbon*, **35**(1): 25-33.
- Stuiver, M. and Becker, B. (1993) High-precision decadal calibration of the radiocarbon time scale, AD1950-6000BC. *Radiocarbon*, **35**(1): 35-65.
- Stuiver, M. and Pearson, G. W. (1993) High-precision bidecadal calibration of the radiocarbon time scale, AD1950-500BC and 2500-6000BC. *Radiocarbon*, **35**(1): 1-23
- 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, **34**: 513-527.
- 富樫茂子・松本英二(1988)液体シンチレーションによる4-5万年の ^{14}C 年代測定地質調査所月報, **39**: 525-535.
- Valastro, S. Jr., Land, L. S. and Varela, A. G. (1977) An improved procedure for wet oxidation of the ^{14}C NBS oxalic acid standard. *Radiocarbon*, **19**: 375-382.
- Wallac (1984) Teflon/copper vial cleaning procedures. *Quantulus Liquid Scintillation Counter 1220 Instrument Manual*.



汽水域研究センター活動報告

活動日誌

1994年(平成6年)

3月29日 人工衛星を利用した汽水域環境監視システム設置祝賀会.

5月31日 島根大学汽水域研究センター特別報告第1号『マッドランブー-中海飯梨川河口-』発行.



6月3日 第7回汽水域研究懇談会

竹広文明助手が『中海・宍道湖形成期の生業活動—鹿島町佐太講武貝塚の発掘調査—』について話題提供.参加者16名(内学外者2名).



写真1. 第7回懇談会で話題提供する竹広文明助手(1994年6月13日).

6月8日 第1回汽水域の考古学と自然科学ゼミナール

出雲市教育委員会・川上 稔氏,島根県教育委員会・西尾克己氏,島根大学理学部大学院生・中村唯史氏が『出雲平野—歴史と自然—』について話題提供.参加者16名(内学外者10名).

7月18日 第8回汽水域研究懇談会

島根大学農学部教授・平塚貴彦氏,同農学部教授・北川 泉氏,徳岡隆夫センター長が『本庄工区

を考える—汽水域の環境保全と望ましい近未来の土地利用—』について話題提供.参加者37名(内学外者10名).(NEWSLETTER 第4号に記事)



写真2. 第8回懇談会で話題提供する徳岡隆夫センター長(1994年7月18日).

8月11日,12日 公開講座『楽しい水辺教室—神西湖の自然—』を実施.小学校高学年,中学生を対象として、地元漁業共同組合の応援を得て船上での実習も織り混ぜた講座となり、高安克己教授,岡井秀伸助教授など,6名のセンター教官・研究員・客員研究員が担当した.23名が受講.(NEWSLETTER 第4号に記事)



写真3.4 公開講座『楽しい水辺教室—神西湖の自然—』で学習する子供たち(1994年8月11日,12日).