

【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2.Quantulus 1220による計測—

三瓶良和¹⁾・竹広文明²⁾・吉田洋子²⁾・高安克己²⁾

Radiocarbon dating practices by benzene liquid scintillation method —II. Beta activity counting by Quantulus 1220—

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

Abstract: The primary aim of this report is to introduce how to use the 1220 Quantulus liquid scintillation counting system for the quantitative measurement of extremely low levels of ¹⁴C beta activity. It starts from vials setting, and technique of operation of Queue Manager software for controlling 1220 Quantulus is given. Using teflon/copper vials with Quantulus, very high accuracy is now attainable in this as shown by Gupta and Polach (1985).

Keywords: ¹⁴C counting, Quantulus 1220, Queue Manager, beta spectrum

はじめに

前報—その1. ベンゼン合成—において、筆者らは炭酸塩および有機物試料から真空ライン中でベンゼンを合成する方法の実際について、その手順を詳しく述べた。本報告では、生成されたベンゼンによる液体シンチレーション法(¹⁴Cのβ線 counting)によって年代値を求めるまでの過程を解説する。測定および解析については、島根大学汽水域研究センターで用いられている低バックグラウンド LKB Quantulus 1220液体シンチレーション計測機および

解析プログラムソフト Queue Manager による方法のみを扱った。本報告は、前報と同様にマニュアルとして使用できるように書かれたものである。

LKB Quantulus 1220は、天然試料の低レベル¹⁴Cおよび³H(トリチウム:水の年代値の推定などに用いられる)等を測定するために作られたβ線測定専用機器(他に、⁸⁹Sr, ⁸⁹Y, ⁹⁰Sr, ⁹⁰Y, ¹³⁷Csなどのβ線放出核種や²²⁶Raなどのα線放出核種の検出も可能)であり、バックグラウンドが³0.2 cpm (count per minute: 3 ml バイアル)程度と、通常他機種よりも約一桁低いことが特徴である。また、Queue Manager およびこれにアクセスする spectrum analysis program は、¹⁴Cの基礎研究を行っている Australian National University の HANDBOOK “Radiocarbon Laboratory, Research School of Pacific Studies (Gupta and Polach, 1985)”を参考に作られている。

1)島根大学総合理工学部地球資源環境学教室

Department of Geoscience, Faculty of Science and Engineering, 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

Liquid scintillation counter

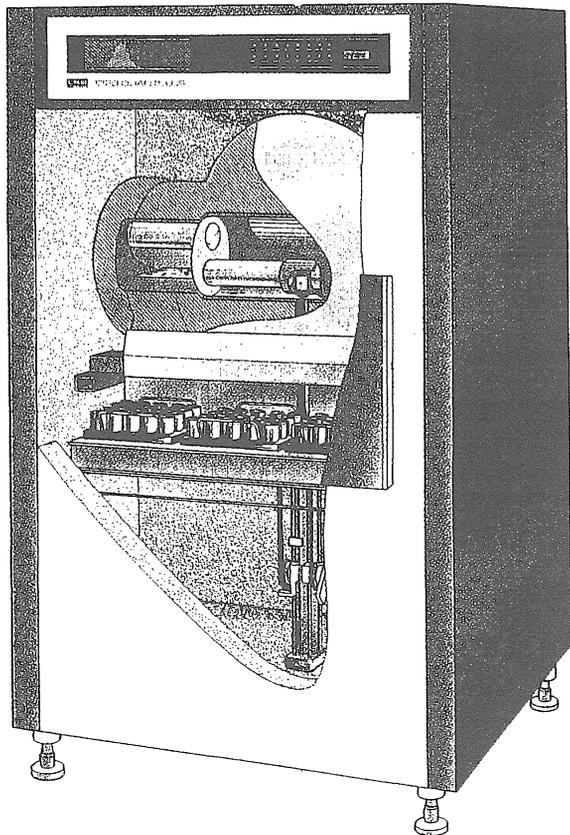


図1. 液体シンチレーションカウンタ Quantulus 1220 の外観と内部構造 (Pharmacia LKB Biotechnology, 1990).

Fig. 1. Illustration of 1220 Quantulus and the mechanical structure of inner part (Pharmacia LKB Biotechnology, 1990).

計 測

1. 測定容器

前報でも述べたように、測定容器はLKB Quantulus 1220専用の3 ml テフロン容器の上下に銅キャップのついたバイアル瓶である。ベンゼン試料およびシンチレータの入ったバイアル瓶は、測定機内に固定する前に十分によく振っておく。ベンゼン試料とシンチレータの混合が良くないと count が少なくなり年代値が古く出る。バイアル瓶はスタンダード(STD), バックグラウンド(BKG)および試料の順に、測定機内トレイの左上端から左上右に向かって並べる(Fig.1)。測定機内(チャンバー)は、ベンゼン試料とシンチレータの混合状態を保ため、約10℃に設定してある。なお、測定中に容器中のベ

ンゼンが少量揮発する恐れがあるので、計測前後で全重量を測定してチェックする必要がある。

2. 測定条件の入力

コンピュータの電源を入れると Queue Manager が立ち上がる(Wallac, 1992 a).

2.1 User name の作成

カーソルを右に移動させて”Users”に合わせF4キーを押すと, “User name”を作成する枠が表示されるので, キーボードから打ち込み, エンターキーを押す。

2.2 Protocol の作成

カーソルをさらに右に移動させて”protocols”に合わせF4キーを押すと, 画面が変わり測定条件設定画面となる。カーソルを”Protocol name”に合わせ, “NONEME”バックスペースキー(BS)で消して, 測定名称をキーボードから打ち込み, エンターキーを押す。

測定回数を入力する。カーソルを”Number of cycles”に合わせ, 通常50を入力する。“Parameter listing”は通常, “yes”とする。“Edits note”は備考欄である。入力後はエスケープキー(ESC)を押す。

2.3 ^{14}C 測定の設定

カーソルを右上の”Configuration”に移動させてエンターキーを押すと測定対象がリストアップされるので, “ ^{14}C ”にカーソルをあわせてエンターキーを押す。“Send spectra”にカーソルを移動し, エンターキーを押す。通常, “11, 12, 21, 22”の4つを選択する。採用はインサートキー, 解除はデリートキーを用いる。“Number of channels”にカーソルを移動し, エンターキーを押す。通常, “1024”を選択する(β 線のエネルギーを1024段階に分けて識別することを意味する)。“Coincidence bias”にカーソルを移動し, エンターキーを押す。 ^{14}C 測定では”High”を, ^3H 測定では”Low”を選択する。

2.4 Sample parameter の設定

“POS (測定容器を乗せたトレイの左上から右に向かう番号を意味する)”にカーソルを移動し, 1を入力(ORD と書かれた表示は, 測定容器番号を示す)。“ID”にカーソルを移動し, STD を入力(通常 POS 1のトレイ位置には STD を乗せておく)。“CTIME”にカーソルを移動し, 測定時間を入力する。通常 “20 M” と入力(M は分の意味, 秒は S, 時間は H, 日は D を付ける)。“COUNTS”, “CUCNT”は “No lim” を, “MCW”, “REP” は “1” を, “ST” は “N” を指定する。次の ORD を入力する場合には下向きのカーソルを押すと ORD 2が表示されるので同じ条件で入力する。通常 POS 2には BKG,

[A] 0.098 CPM/ch 987.78 min C:\KISUI\KISUI35\Q010100N.000 SP#11
 [B] 0.098 CPM/ch 987.81 min C:\KISUI\KISUI35\Q020200N.000 SP#11
 [C] 0.098 CPM/ch 987.80 min C:\KISUI\KISUI35\Q040400N.000 SP#11

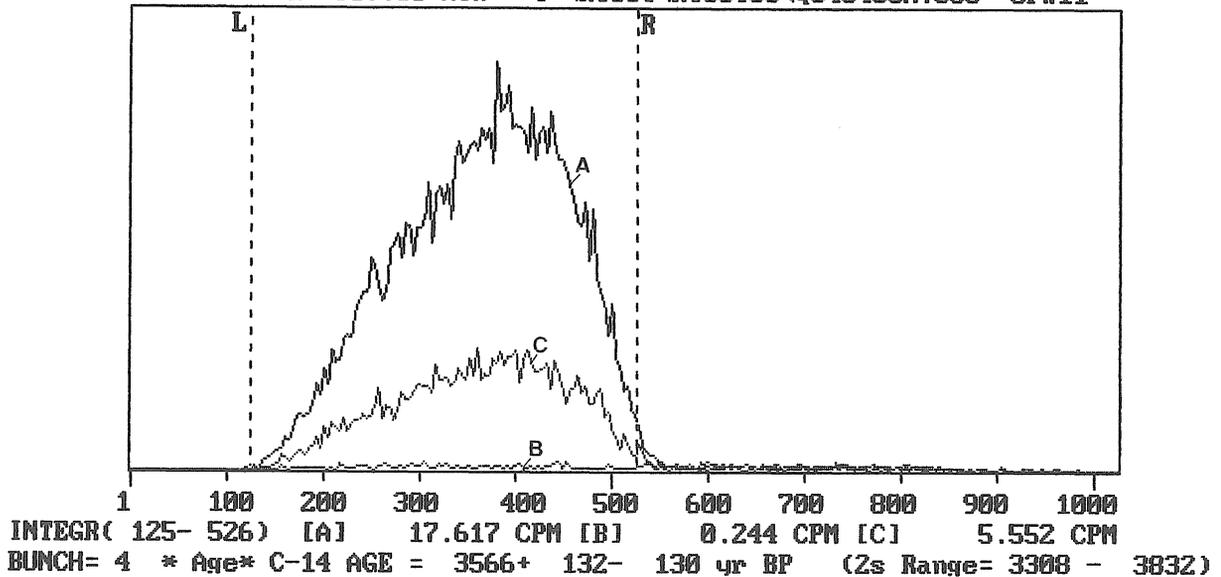


図2. スタンダード、バックグラウンドおよび未知試料 benzene のβ線スペクトル。
 Fig. 2. Beta spectrum for ¹⁴C benzene standard, background and unknown sample.

POS 3以降に未知試料を乗せておく。

2.5 設定の終了

設定を終了する場合は、F10を押すとファイルをセーブするかを聞いてくるので、“yes”およびエンターキーを押すと初期画面に戻る。

3. 測定開始

カーソルを移動させて“User”に合わせ、上下のカーソルで“User name”を選択し、その中の“name”を選択する。カーソルを“Quene 1”に移動し、F4キーを押すと測定を開始する。測定が終了するとQuantulus 1220 は自動的に停止する。

4. 測定中のモニター

測定中にβ線スペクトラムを表示したい場合には、ALTキーを押しながらF3キーを押す。この状態で長時間放置すると測定エラーとなる恐れがあるので、表示後はF10キーを押してもとの状態に戻しておく。

解 析

1. 測定値の積算

測定積算時間は、個々の試料につき1000分であるが、測定状態の経時変化の影響を少なくするため、測定は20分毎に区切り、各試料をローテーションで50回繰り返して行っている。従って、測定値はそれぞれの試料で50個のファイルに記録されるので、これ

を次のような手順で積算する。

Q-Managerの画面でF9キーをゆっくり2度押すと、画面が2度変わり、左上に*STATISTICS*と書かれた画面となる(Wallac, 1992 b)。(ここでQ-Managerの画面に戻りたい場合はF1キーを押す。) F3キーを押すと“DIRECTORY to CALCULATE. . . . →”と表示されるので、“DIR”と入力するとProtocol name等が表示される。測定の終了したProtocol nameを確認し、コマンド行に“CD Protocol name”と入力すると積算を開始する。

2. スペクトラムの表示

F10キーを押して左上に*GRAPHICS*と書かれた画面とする。F8キーを押すとコマンド行が表示されるので、“DIR”を入力する。画面にデータファイル“ORD=01 POS=01 REP=01 STD=N CYC=001 SP#=11→”が表示されるので、“O 1 P 1 R 0 C 0 SP 11”(Oはオー、0はゼロ)を入力する。“Name of the array to read in (A,B,C) A→”と表示されるので、“A”を入力しエンターキーを押す。再び“ORD=01 POS=01 REP=00 STD=N CYC=000 SP#=11→”と表示されるので、“O 2 P 2 SP 11”と入力し、“Name of the array to read in (A,B,C) A→”には、“B”を入力してエンターキーを押す。“ORD=02 POS=02 REP=00 STD=N CYC=000 SP#=11→”と表示されるので、“O 3 P 3 SP 11”と入力し、“Name of the array to read in (A,B,C) A→”には、“C”を入力してエンターキーを押す。A、BおよびCはそれぞれ

STD, BKG および未知試料にあたる。

コマンド行に“/”を入力し, F6キーを押すと“Name of the array to read to plot (A, B, C) ABC →”と表示されるので, “ABC” と入力する。次に“Auto scale (Y/N or A/B/C)Y→” と表示されるので, “A” を入力するとグラフが表示される。

次にこのグラフのスムージングを行う。F2キーを押し, “Graphics mode” には “CPM” を, “Plot type” には “LINE” を, “Bunch Factor” には “4” を入力する。F6キーを押すと, “Name of the array to read to plot (A,B,C) ABC→” と表示されるので, “AB” と入力する。次に “Auto scale (Y/N or A/B/C)Y→” (Y は Yes, N は No の意味) と表示されるので, “A” を入力するとスムージングされたグラフが表示される(Fig.2)。

3. β 線エネルギー範囲の選択

正確な年代測定のために, ノイズの入りやすい低エネルギー域や ^{14}C の β 線の範囲外である高エネルギー領域は解析対象から除く必要がある。ここでは, その最適条件である, FM 値が最大となるチャンネル(1024に区切った各エネルギー) 範囲を設定する。F4キーを押すと “Formula (E%, FM,) →” と表示されるので, “FM (Figure of Merit: energy 2/background)” を入力する。次に “Standard DPM (Disintegration per minute)” には, “18.36” を, “Enable DECAY CORRECTION” には, “N” を入

力すると FM 値が画面右下方に表示される。FM 値を見ながら左右のカーソルキーを移動させ (グラフ上の縦点線が移動), FM 値が最大となるチャンネルで止め, その FM 値を記録しておく。次に上下のカーソルキーを移動させ, FM 値が最大となるチャンネルで止め, 同様に FM 値を記録する。これらの値は後に使用する。

4. 測定異常値のチェック

F9キーを押し, F7キーを押す。“Read SOFT WINDOWS. . . . →” と表示されるので, エンターキーのみを押す。“Specify file name. . . . →” と表示されるので, エンターキーのみを押す。“Is windows selection. . . . →” と表示されるので, “N” を入力すると “[SW 1](0-1024)” と表示される。ここで先に確認しておいた FM 値の最適範囲を入力する (例えば, 150-510)。次に “[SW 1] (50-300)” と表示されるので, “/” を入力し, 再び “Is windows selection. . . . →” の表示の後, “Y” を入力すると STD 測定値の散布図が表示される (Fig.3)。図中には標準偏差毎の頻度分布が示されるが, 通常 3σ を越えるものは極めて稀に計測される (統計的には, 1000回測定で, 2~3個:本測定では50回だから, 0.1~0.15個)。 3σ を越える点が, 1個の場合にはそのまま採用して差し支えない。しかし, 2~3個以上の場合は異常値とみなし, DOS プロンプトに戻って, そのファイルを delete して解析

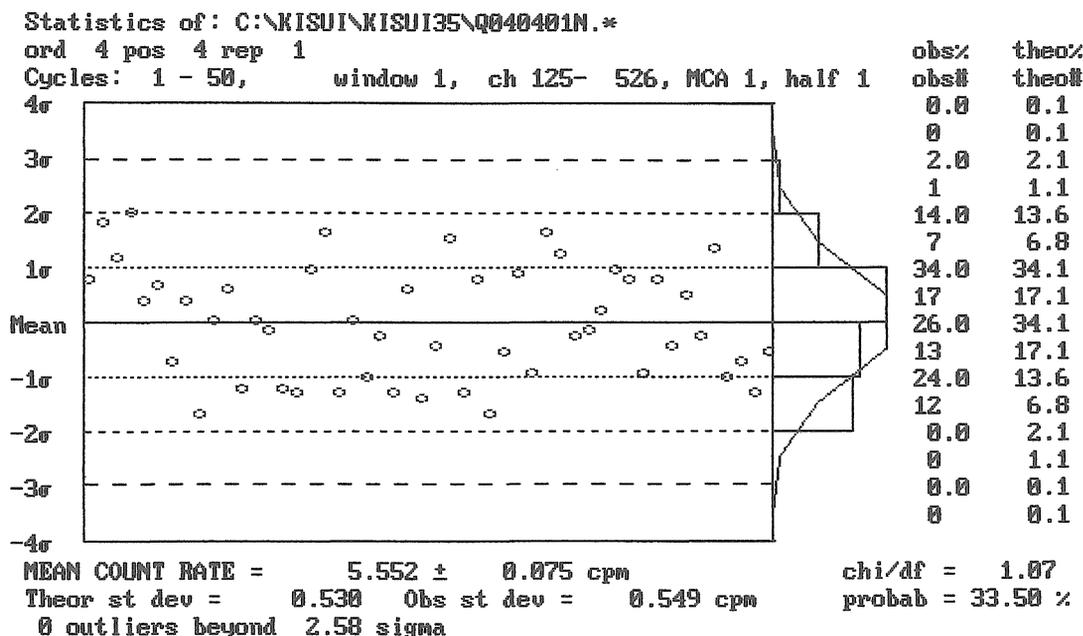


図3. 繰り返し測定による β 線強度の散布図。

Fig. 3. Statistical analysis based on the repeated counting of beta activity.

```

Sample initial weight           = 1.3 g (error 0.0006)
Sample weight loss              = 0.0000 g
Sample isotopic fractionation   (13-C/12-C) = -25.00 +- 0.00 permil

Dilution factor D1 (CO2)      (Pinit/Pend) = 1.000
Dilution factor D2 (C6H6)    (Vinit/Vend) = 0.6384615
Total Dilution factor (D1 * D2) = 0.638461

Standard weight                 = 1.3 g
Standard isotopic fractionation (13-C/12-C) = -25.00 +- 0.00 permil
Standard scale ratio           (Astd/Asecstd)*100 = 134.07 %
Sec Standard C13 normalized to = -25.0 permil
Half life used                  = 5568.00 yr
Background weight              = 1.3 g

    988 Modern,    988 BKG,    988 minute Sample errors used.

Gross sample Cpm                = 5.5517 +- 0.0750 ( 988 mins)
Nett corrected sample Cpm       = 8.3134 +- 0.1200
BKG Cpm (corrected to 1.3000 g) = 0.2440 +- 0.0157
Std cpm                          = 12.9584 +- 0.0982

dC14                             = -358.46 +- 10.46 permil
dC13                             = -25.0 +- 0.0 permil
DC14                             = -358.46 +- 10.46 permil

Percent Modern                   = 64.15 +- 1.05

AGE (wrt 5568) = 3566 + 132 - 130 yr BP ( 2s Range= 3308 - 3832 )
*****
    
```

図4. 分析結果の打ち出し様式.

Fig. 4. Format of print out for the results of analysis.

をやり直すか、あるいは測定をはじめからやり直す必要がある。

BKG および未知試料については、まず、スペースバーを押し、F7キーを押して、“Specify file name. . . . →” のところで“O2 P2 (O3 P3)”とするほかは同様に行う。コマンド行に“/”を入力し、F6を押すと、“Name of the array to read to plot (A, B, C) ABC→”と表示されるので、“ABC”と入力する。次に“Auto scale (Y/N or A/B/C) Y →”と表示されるので、“A”を入力するとグラフが表示される。

5. 年代値の計算

F4キーを押し、“Formula (E%,FM,. . .)→”で、“A”を入力する。“Standard weight [g] 03.00→”と表示されるので、STD のベンゼン重量を入力する。“Background weight [g] →”と表示されるので、バックグラウンド用に使用したデッドベンゼンの重量を入力する。“Sample initial weight [g] 0. . . . →”と表示されるので、試料(デッドベンゼンを加えて希釈した場合にはこれを含む)の重量を入力する。

“Sample weight loss [g] 00.00→”と表示されるので、測定終了後、ベンゼンが揮発していれば、減少

ロスした重量を入力する。

後の一連の表示および操作については下記のとおり。

```

“Sample weight error = 0.60 mg . . . . →”, エンターキー。
“Dilution factor D 1(CO 2) . . . . →”, エンターキー。
“Dilution factor D 2(C 6 H 6) . . . . →”, エンターキー。
“Sample isotopic fractionation . . . . →”, 未知試料ベンゼンの δ13C 測定値, エンターキー。
“Sample isotopic fractionation error. . . . →”, 未知試料ベンゼンの δ13C 測定値誤差, エンターキー。
“Standard isotopic fractionation . . . . →”, STD ベンゼンの δ13C 測定値, エンターキー。
“Standard isotopic fractionation error. . . . →”, STD ベンゼンの δ13C 測定値誤差, エンターキー。
“Secondary standard. . . . →”, エンターキー。
“Standard scale ratio (Astd/SecSTD) * 100 = 105.26 %→”, 134.07( = 1/0.7459 ; 0.7459 = 0.95/1.2736 : 次節で説明する), エンターキー。
“C-14 half life = 5568.00 yr →”, エンターキー。
“Error time MODERN : . . . . →”, エンターキー。
“Error time BKG : . . . . →”, エンターキー。
    
```

“Error time SAMPLE : →”, エンターキー.

最後に “Is DATA correct (Y/N) Y →”, と聞いてくるので, 誤りがあれば “N” を入力して修正する. Y を入力すると Fig.4 に示したような様式で計算結果がプリントアウトされる. Fig.4 の最終行の年代誤差がプラスとマイナスで異なるのは, 後述する年代計算式(1)において誤差値の自然対数となるためである. beta activity の段階では±値は等しいが, 年代値になると若干異なってくる.

6. 手計算による年代値のチェック

コンピュータへの入力ミス等による年代値の間違いを正すために, 下記にしたがって手計算によるチェックを行うことを推奨する. コンピュータ内でも同様な計算が行われているので, 数値の四捨五入等に係る差を除けば年代値は一致するはずである.

$$t (^{14}\text{C}, \text{yr. BP}) = -8033 \times \ln \left\{ \frac{A_{\text{samp}} \times (1 - 2(25 + \delta^{13}\text{C}_{\text{samp}}) / 1000)}{A_{\text{new-B}} \times k} \right\} \quad \text{----- (1)}$$

ここで, A_{samp} は未知試料の beta activity - BKG の beta activity(cpm), $A_{\text{new-B}}$ は STD の beta activity - BKG の beta activity(cpm) である. Quantulus 1220 では $k=0.7459 (=0.95/1.2736)$ を使用している. この値は, Gupta and Polach, (1985, 103ページに記載) によっており, 1.2736 は, Mann (1983) によっている.

また, 新・旧の NBS¹⁴C スタンダード activity には次の関係がある.

$$A_{\text{new-B}} \times k = A_{\text{old}} \quad \text{----- (2)}$$

おわりに

本報告と前報告の2回にわたり, ベンゼン-液体シンチレーション法による¹⁴C年代測定の実際的な手順について解説してきた. これら二報を読んでもうただければ, 初心者でも結果が出せるように配慮し, マニュアル化してきたつもりである. しかしながら, 改善点は少なくないと思われる. 不備な点についてはご指摘いただければ幸いである. なお, ¹⁴C年代測定原理についての更に詳しい専門的な知識を得たい方は, Australian National

University の HANDBOOK “Radiocarbon Laboratory, Research School of Pacific Studies (Gupta and Polach, 1985)” をご一読されたい. 島根大学汽水域研究センターにそのコピーが常備してある.

謝 辞

(株) ウエスコ安藤義範氏 (元島根大学汽水域研究センター職員) には, 実際の測定を数多く行っていたいただき, 測定時の留意点について細かくチェックしていただいた. ファルマシアバイオテク (株) の川原弘三氏には ANU に関する文献を提供していただいた. ここに記して厚く御礼を申し上げる.

文 献

- Gupta, S.K. and Polach, H.A. (1985) Radiocarbon dating practices at ANU. Radiocarbon Laboratory, Research School of Pacific Studies, ANU, CANBERRA, 173 pp.
- Pharmacia LKB Biotechnology (1990) Measuring extremely low levels of alpha and beta activity. LKB Wallac, 7 pp.
- Mann, W.B. (1983) An international reference material for radiocarbon dating. Radiocarbon, 25 : 519-527.
- Wallac (1992 a) 1220-305 Queue Manager, software for controlling Wallac QuantulusTM, Wallac, 44 pp.
- Wallac (1992 b) User Manual, SPECTRUM ANALYSIS PROGRAM for 1220 QuantulusTM, 1400-DSA and 1219 SM liquid scintillation counters., version 2.15, Wallac, 156 pp.