講座

イオンビーム利用の基礎と現状

V. イオンビームの応用

1. 理工学利用

1.1 年代測定：加速器質量スペクトロメトリ (AMS)[†]

中村俊夫

名古屋大学年代測定資料研究センター
464-01 名古屋市千種区不老町

Key Words: dating, age measurement, accelerator mass spectrometry,
carbon-14, beryllium-10

1. 原理と特徴

放射性同位体の放射壊変による減少を正確な時計として年代測定に利用する技術が開発され、地球の年齢や火山岩の噴出年代などの地質現象の発生年代、また縄文時代の遺跡から発掘された人骨化石の年代など人類史上のあるイベントの年代が数値で与えられるようになった。それ以前に行われていたイベントの新旧による相対的・定性的な年代比較に加えて、数値による絶対的・定量的な年代比較が可能になったのである。この放射性同位体時計を用いる年代測定では、親の放射性同位体または娘同位体の現存量、あるいはその両方を正確に測定する必要がある¹⁾。放射性同位体の定量方法としては、① 気体・固体試料の質量スペクトロメトリ、② 放射能測定、③ 加速器質量スペクトロメトリ (accelerator mass spectrometry, AMS) などがある。

気体・固体質量スペクトロメータはイオン源、質量分析装置およびイオン電流計測用のファラデーカップで構成され、 $10^{-1} - 10^{-3}$ 程度の同位体比を高精度 (5-7 桁の有効数字) で測定する。寿命の長い放射性同位体を用いた K-Ar 法、Rb-Sr 法、U-Pb 法などの年代測定法が確立され、地球の年齢などさまざまな地質年代測定に利用されている¹⁾。

放射能測定では、単位時間に計測されるカウント数 n_c は

$$n_c = \epsilon_c \cdot N_T / \tau \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 ϵ_c は計数効率、 N_T および τ はそれぞれ放射性同位体の数および平均寿命である。 n_c が τ に反比例することから、放射能測定は短寿命の放射性同位体の測定に適する。

一方、AMS は目的の放射性同位体とその安定同位体をイオン源でイオン化し、加速器で加速して、安定同位体イオンをファラデーカップで電流として定量し、さらに放射性同位体のイオンを重イオン検出器で識別して、1 個 1 個計数する方法である。AMS は、 $10^{-12} - 10^{-16}$ の同位体比が測定可能な超高感度同位体分析法である。AMS で単位時間に計数されるカウント数 n_{AMS} は、イオン輸送効率を ϵ_{AMS} 、イオン源

[†] Fundamentals and Present Aspects of Ion Beam Technology. V. Application of Ion Beam. 1. Application to Physical Sciences. 1.1 Age measurement: accelerator mass spectrometry (AMS). Toshio NAKAMURA: Dating and Materials Research Center, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya-shi 464-01, Japan.

図 2 ^{14}C 測定用タンデトロ AMS の全体図

A1, A2, S1, S2, S3: ビームスリット, GEL, ML, TL, QL: 静電レンズ系, LEC, HEC, ^{12}C カップ, ^{13}C カップ, FC: イオン電流計測用ファラデーカップ, Cs 銃: セシウムスパッター負イオン源, M_{inj} , M1, M2: 質量分析用電磁石, ACT1, ACT2: 加速管, GVM: 発電型高電圧計, ESC: 荷電変換チャンネル, TP: 荷電変換ガス (アルゴン) トラップ用ターボ分子真空ポンプ, OS: 高電圧発生用の高周波交流電源の発振器, TF: 高周波交流電源のステップアップトランス, ED: 静電型 15 度デフレクタ, ^{14}C 検出器: ^{14}C 検出用重イオン検出器

に加速し、エネルギー分析・質量分析を行ったあと、重イオン検出器で目的の放射性同位体を 1 個 1 個計数する。一方、同じ元素の安定同位体は、ファラデーカップを用いて電流として計測し、放射性同位体と安定同位体の比が測定される。なお、放射性同位体と安定同位体とは、入射電磁石 (図 2 の M_{inj}) によりバックグラウンドイオンからそれぞれ別々に選別され、イオン源の引出し電圧の制御により、それぞれ時間を分割して加速器へ導かれる。すなわち、放射性同位体と安定同位体とは、同時にではなく、時間分割で交互に測定される。名古屋大学タンデトロ AMS による $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比測定と ^{14}C 年代値の算出、さらに正確度の高い年代値を得るための炭素同位体分別の補正、また樹木年輪を用いた ^{14}C 年代から暦年代への較正方法などの詳細については、文献^{5), 6)}を参照されたい。

加速器が付属しない通常の質量スペクトロメトリでは、目的同位体と同じ質量数をもつ同重体イオンや分子イオンの区別は不可能である。AMS では、以下の 3 点の工夫によりその区別が可能となっている⁶⁾。

(1) イオン源では、負イオンを形成し難い性質を利用して、質量スペクトロメトリでは不可分な同重体を排除する (たとえば ^{14}C 測定の際には、 ^{14}N の負イオンは不安定で形成されないため、 ^{14}N はイオン源でほぼ完全に除去される)。

(2) 図 1 に示されるように、負イオン源では目的の放射性同位体と同じ質量数をもつ分子イオンが多量 ($^{13}\text{CH}^-/^{12}\text{C}^-$: $\sim 10^{-5}$, $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$: $\sim 10^{-12}$)⁶⁾ に作られるが、これらの分子イオンはタンデム加速器を用いると排除される。すなわち、タンデム加速器では、加速された負イオンを加速器の中央点で陽イオンへ変換するが、このさい分子イオンを、その構成要素の原子イオンにまで分解し、質量スペクトロメトリのみでは不可分な同じ質量数の分子イオン (^{14}C 測定の場合は ^{13}CH , ^{12}CD など) を除去する。

(3) 核子あたり 0.5 MeV 程度に加速されたイオンが、薄膜あるいはガス体を通過するさいのエネルギー損失率の違い (Bethe の式より、入射イオンの原子核の電荷の 2 乗に比例し、速度の 2 乗に反比例する) を、重イオン検出器

(シリコン表面障壁型半導体検出器)を用いて定量することにより、イオンの原子番号を識別して、目的の同位体とその同重体や他のバックグラウンド原子とを区別する。

これらの工夫により、目的の放射性同位体を安定同位体に対する比で、たとえば $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比で 3.1×10^{-16} (大気中の CO_2 で $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比は $\sim 10^{-12}$)⁷⁾, $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比で 3×10^{-15} のレベル⁸⁾ まで検出できる。

3. AMS の年代測定への応用

表 1 に示した天然放射性同位体が AMS 法により測定され、さまざまな研究に利用されている。特に、放射性同位体時計として年代測定に用いられることが多いが、中でも ^{14}C による年代測定は幅広く利用されている。しかし ^{14}C に比べると、他の放射性同位体は、宇宙線により大気中で生成されてから測定対象となる試料への輸送・集積過程がやや複雑で不明確なため、年代測定への利用は特別な条件をみatus場合に限られている。

名古屋大学では、米国 General Ionex 社製

のタンデトロ AMS を 1982 年 3 月に導入して以来、 ^{14}C 年代測定に絞って利用を進めてきた⁵⁾。

タンデトロ AMS による ^{14}C 年代測定の諸性能の現状は以下のとおりである。

(1) 測定に必要な炭素量は 0.2–1.5 mg ときわめて少なく、放射能測定に用いられる量の 1 000 分の 1 以下である。

(2) 比較的若い試料では、2–3 時間の測定で誤差は $\pm 60 - \pm 80$ 年である。 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比は、検査試料と ^{14}C 濃度が既知の標準体 (NBS シュウ酸 SRM-4990) を交互に測定し、それらの比較から得る。NBS 標準体についての ^{14}C 計数率はほぼ 5–10 cps である。したがって、年代が数千年前程度の比較的若い試料について、 $\pm 0.8 - \pm 1\%$ 程度の統計誤差 (検査試料および標準体それぞれについて 2–4 万個程度の ^{14}C 計数が必要) で ^{14}C 濃度あるいは ^{14}C 年代値を得ようとする、2–3 時間を要する。

(3) 十分に古くて ^{14}C を含まないはずの鉱物グラファイトを用いて ^{14}C バックグラウンド (検出限界) が 3.1×10^{-16} ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比で) と得

表 1 AMS で測定対象となる主な天然放射性同位体とその応用

核種	半減期	生成機構	応用
^3H	12.33 年	$^{14}\text{N}(\text{n}, \text{t})^{12}\text{C}$, N, O の破砕反応	地下水の年齢と流動追跡, トレーサとして医学利用
^7Be	53.3 日	N, O の破砕反応	成層圏-対流圏大気の混合
^{10}Be	1.51×10^6 年	N, O の破砕反応	海洋堆積物や氷床の年代測定, 岩石表面照射年代測定, 宇宙線強度変動, 地球磁場強度変動, 太陽活動の変動, 火山帯のマグマの起源
^{14}C	5 730 年	$^{14}\text{N}(\text{n}, \text{p})^{14}\text{C}$	各種年代測定, 隕石の落下年代測定, トレーサとして環境中の炭素循環の解析や医学利用
^{26}Al	7.4×10^5 年	Fe, Ar の破砕反応, Al, Si との核反応	岩石表面照射年代測定, トレーサとして医学利用
^{32}Si	172 年	Ar の破砕反応	地下水の年齢
^{36}Cl	3.01×10^5 年	$^{35}\text{Cl}(\text{n}, \gamma)^{36}\text{Cl}$, $^{36}\text{Ar}(\text{n}, \text{p})^{36}\text{Cl}$, Ar の破砕反応	隕石の落下年代, 地下水の年齢, 岩石表面照射年代測定, 太陽活動の変動, トレーサとして大気循環の解析
^{41}Ca	1.0×10^5 年	$^{40}\text{Ca}(\text{n}, \gamma)^{41}\text{Ca}$	骨などの年代測定, トレーサとして医学利用
^{53}Mn	3.7×10^6 年	Fe との核反応 ($^{56}\text{Fe}(\text{p}, \alpha)^{53}\text{Mn}$, etc)	年代測定, 宇宙線強度変動
^{129}I	1.57×10^7 年	$^{129}\text{Xe}(\text{n}, \text{p})^{129}\text{I}$, ^{238}U の自発核分裂	年代測定, 火山活動の歴史, 宇宙線強度変動, トレーサとして地下水の流動追跡

られている⁷⁾。測定可能な古い年代の限界は、放射能測定による3-4万年前⁹⁾から約6万年前^{10),11)}と、より古い年代まで拡大している。

名古屋大学タンデトロ AMS は学内の共同利用機器とされているが、1983年9月に¹⁴C測定を開始して以来、学内・学外を問わず、また諸外国の試料の測定にも利用されてきた。年間の測定試料数は1994年の実績で約800個である。12年間の測定試料の総数は5000個を超えている。これらの研究成果については文献⁵⁾などを参照していただきたい。

4. AMS による¹⁴C年代測定に用いられる試料

¹⁴C年代測定の対象となる試料は、炭素を含有し、その炭素が固定されたあとは炭素に関して閉鎖系にあって、外界炭素を交換していないものでなければならない¹²⁾。試料として、木炭、木片・竹片、泥炭、骨・歯牙、筋肉・体毛、絹糸・綿糸・紙片、土壌、湖底・海底堆積物、貝殻・サンゴ・プランクトン、海水・淡水中の溶存無機炭素・有機態炭素、大気中のCO₂・CH₄、鉄中の炭素¹³⁾などである。比較的大量に採取できる木炭、木片、泥炭、土壌、サンゴなどを除くと、これらの試料の年代測定はAMSの開発により初めて実用可能になった、あるいは比較的容易に実施できるようになったといえる。

放射能測定と同様にAMSにおいても、採取した生試料を直接測定に用いることはできない。生試料から年代測定に適する炭素物質を化学的に抽出して、AMSのイオン源に用いる固体状炭素（通常グラファイトを用いる）を調製する化学操作が不可欠である。¹⁴C測定によく用いられる試料の調製方法を図3に示した。詳細については文献^{5),6)}を参照されたい。

5. 今後の展開

AMSの開発により、年代測定に必要な試料量は放射能測定に比べて1000分の1の少量となった。このため考古学・古文化財科学などの貴重な資料にもAMSの利用が拡大されつつある¹³⁾。また表1に示したように、放射性同位体をトレーサとして利用した医学利用¹⁴⁾、地質現象・物質循環の研究^{15),16)}、太陽活動・宇宙線強度変動の研究¹⁶⁾などにも利用されている。

AMSの今後の発展については二つの方向がある。一つは、需要の多い¹⁴C測定専用的高性能器の開発である。オランダのHigh Voltage Engineering Europe (HVEE)社製のタンデトロ AMS¹⁷⁾（名古屋大学のタンデトロ AMSの改良最新機器にあたる）は¹⁴C測定専用器として設計されている。最新器では、イオン源から加速器へのイオンビーム入射部が、放射性同位体と安定同位体とを時間分割で交互に測定する従来の方法から、“recombinator”システ

図3 AMSによる¹⁴C測定のための試料調製方法の概略

ム¹⁶⁾を用いて同時に測定する方式に改良されている。この方式の採用により、電源ラインの変動などによる分析計の状態の時間的変動に影響されずに安定した同位体比測定ができるようになった。また、高出力イオン源には60個の試料が同時に装填でき、コンピュータ制御によりそれらの試料が順次に自動的に測定される。このため年間3000個の試料の測定が可能といわれる。またイオン源の出力が大きく、かつイオンビーム輸送効率がよいため現代炭素について約20分の測定で20万個を超える¹⁴Cが計数される。したがって、年代値にして±20年の統計誤差は容易に達成できる。この装置は、米国の Woods Hole 海洋研究所、オランダの Groningen 大学、ドイツの Kiel 大学に設置されている。これらの装置が本格的に稼働したら、¹⁴C年代測定を利用する研究が大いに発展することが期待される。また超小型のタンデム加速器による医学利用専用の AMS (¹⁴C 測定のみ)^{14), 18)} も検討されている。

第二の方向は、重い元素の測定利用である(表1)。重い元素の測定には、加速電圧の高い大型のタンデム加速器や同位体識別のための特別な工夫が必要であるが、今後さまざまな放射性同位体の測定が可能となるであろう。

ここでは、タンデム加速器を用いた AMS に限って紹介した。しかし、AMS 開発の初期の段階では、Muller らによるサイクロトロンを用いた AMS の研究が重要な役割を果たした¹⁹⁾し、現在でも引き続き研究が進められている^{20), 21)}。実際 Bertsche らは、半径15 cm のサイクロトロンで C⁻イオン(¹⁴Nを排除するために負イオンを用いる)をイオン軌道半径10 cm で40 keVまで加速し、天然レベルの¹⁴C測定を行っている²⁰⁾。サイクロトロンは小型化されており、取扱いも比較的容易である。小型サイクロトロンをベースにした AMS が将来実用化されれば、AMS の利用はさらに拡大されると期待できる。

文 献

1) 兼岡一郎：“図説地球科学”，p. 162, 岩波書店,

東京 (1988)

- 2) Hofmann, H., Beer, J., Bonani, G., Von Gunten, H. R., Raman, S., Suter, M., Walker, R. M., Wolfli, W., Junghans, C. and Munnich, K. O.: *Nucl. Instrum. Methods*, **B29**, 83 (1987)
- 3) 永井尚生, 今村峯雄, 小林紘一, 吉田邦夫, 大橋英雄, 山下 博: 質量分析, **39**, 315 (1991)
- 4) 氏平祐輔: *Radioisotopes*, **44**, 59 (1995)
- 5) 名古屋大学年代測定資料研究センター: 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, I, II, III, IV, V, VI (1988, 1991, 1992, 1993, 1994, 1995)
- 6) 中村俊夫, 中井信之: 地質学論集, **29**, 83 (1988)
- 7) 中村俊夫: 富山県地学地理学研究論集, **10**, 43 (1993)
- 8) 今村峯雄: “新実験化学講座, 核・放射線”, 14 巻, p. 396, 丸善, 東京 (1992)
- 9) 浜田達二: “考古学のための化学10章”, p. 69, 東京大学出版会, 東京 (1981)
- 10) 左合 勉, 上野銀松, 中村俊夫, 池田晃子, 坂本 亨: 名古屋大学古川総合研究資料館報告, **8**, 17 (1992)
- 11) 中村俊夫, 鹿野勘次, 坂本 亨: 地球科学, **48**, 497 (1994)
- 12) 木越邦彦: “新実験化学講座, 宇宙地球科学”, 10巻, p. 337, 丸善, 東京 (1976)
- 13) Igaki, K., Nakamura, T., Hirasawa, M., Kato, M. and Sano, M.: *Proc. Japan Acad.*, **79B**, 4 (1994)
- 14) 中村俊夫: 蛋白質・核酸・酵素, **39**, 2011 (1994)
- 15) Nakamura, T., Nakazawa, T., Honda, H., Kitagawa, H., Ikeda, A. and Matsumoto, E.: *Nucl. Instrum. Methods*, **B92**, 413 (1994)
- 16) 今村峯雄, 永井尚生, 小林紘一: 質量分析, **39**, 283 (1991)
- 17) Mous, D. J. W., Gottdang, A. and van der Plicht, J.: *Nucl. Instrum. Methods*, **B92**, 12 (1994)
- 18) Purser, K. H.: *ibid.*, **B92**, 201 (1994)
- 19) Muller, R. A.: *Science*, **196**, 489 (1977)
- 20) Bertsche, K. J., Karadi, C. A., Muller, R. A. and Paulson, G. C.: *Nucl. Instrum. Methods*, **B52**, 398 (1990)
- 21) Chen, M. B., Li, D. M., Xu, S. L., Chen, G. S., Shen, L. G., Zhang, Y. J., Lu, X. S., Zhang, W. Y., Zhang, Y. X. and Zhong, Z. K.: *ibid.*, **B29**, 213 (1994)