

ベンゼン-液体シンチレーションによる  $^{14}\text{C}$  年代測定法

富樫茂子\* 松本英二\*\*

TOGASHI, Shigeo and MATSUMOTO, Eiji (1983) Radiocarbon dating methods using benzene liquid scintillation. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol 34 (10), p. 513-527.

**Abstract:** The radiocarbon dating method using benzene liquid scintillation is reported in detail. The results of measurement of NBS oxalic acid agree with the recommended value, indicating that isotopic fractionation during benzene synthesis can be negligible. Ten samples which have been already measured by gas counter are dated by benzene liquid scintillation. There is no significant difference in age for the same sample between benzene liquid scintillation and gas counters. It is shown that quenching has to be corrected for the young sample. Memory effect in stainless steel reaction vessel can be removed by using an exchangeable inner vessel and by baking it in the air. Using this method, the oldest age that can be measured with 2.3 g carbon is 40,000 years B.P.

## 要 旨

ベンゼン-液体シンチレーションによる  $^{14}\text{C}$  年代測定法について報告する。ベンゼン-液体シンチレーション法は、従来の気体法に比べ、低バックグラウンドであり、測定可能な炭素量が多く、カウンターの安定性が良いなどの点で優れている。

本法により NBS シュウ酸の  $^{14}\text{C}$  放射能測定の結果、公表値と 2% 以内で一致した値が得られ、ベンゼン合成過程の  $^{14}\text{C}$  の同位体分別はほとんど生じなかったといえる。本法で若い年代を測定するためには、クエンチング(消光現象)の補正が不可欠であることを明らかにした。ベンゼン合成の際の  $^{14}\text{C}$  の混入を防ぐために、反応器を希塩酸で洗い、空気中で焼き出すことにより、 $^{14}\text{C}$  の混入を防ぐことができ、4 万年までの年代測定が可能となった。野外での  $^{14}\text{C}$  の混入がない試料が、充分な量あれば、反応器に内釜を使用することにより、5 万年位の年代測定が可能であろう。

気体法による年代値の報告のある試料を、ベンゼン-液体シンチレーション法で測定した結果、測定法による年代の差異は認められなかった。

## 1. ま え が き

$^{14}\text{C}$  年代測定は、LIBBY (1952) が実用化して以来 30 年以

上にわたり、地質学や考古学に多大な貢献をしてきた。 $^{14}\text{C}$  年代測定のための  $^{14}\text{C}$  濃度の測定法としては気体計数法、液体シンチレーション法、加速器による方法などがある。気体計数法は試料中の炭素を炭酸ガスやアセチレンなどの気体にして比例計数管につめて  $^{14}\text{C}$  放射能を測定する方法である。液体シンチレーション法は試料中の炭素からベンゼンやメタノールなどの液体を合成し、これにシンチレーター(蛍光物質)を加えて、 $^{14}\text{C}$  の放射線による発光を光電子増倍管で計数する。加速器による方法は、加速器を用いて  $^{14}\text{C}$  の質量と原子番号を識別し定量を行なう方法である。地質調査所で  $^{14}\text{C}$  年代を測定するにあたり、上記の測定法の中からベンゼンを用いた液体シンチレーション法を採用した。その理由は以下の通りである。

上記の測定法のうち、加速器による測定法は、最近になって急速に進歩しつつある方法で、微量の試料中の  $^{14}\text{C}$  濃度を測れるが、装置が大規模である上に、現在のところ測定法が確立されたとはいえない。気体計数法は、最も歴史の長い測定法であるが、気体特有の問題点がある。ベンゼン-液体シンチレーション法は気体法に比べて次のような長所と短所がある。長所は、低バックグラウンドであり測定可能な炭素量が多いので高感度であること、カウンターの安定性が良く操作も容易なこと、測定の際に、未知試料、バックグラウンド試料、及び標準試料をくり返し交互に測定できるので経時変化による誤差が小さいことなどである。このことから 5 万年位まで

\* 技術部

\*\* 海洋地質部

の年代測定の可能性がある。一方、短所は、ベンゼン合成に手数がかかることとクエンチング(消光現象, 4.6参照)があることである。ただし、4万年までの試料のベンゼン合成に要する手数は多くはなく、重大な欠点ではない。また、クエンチングの補正は比較的容易である。

以上のことから、ベンゼン-液体シンチレーション法は、新設の $^{14}\text{C}$ 年代測定施設が採用する方法として最も適しているといえる。実際に、最近のRadiocarbon誌の測定値の約半数は本法によるものである。日本で本法を行なっているのは金沢大学の阪上正信氏のグループ(阪上, 1978)、東京大学の小林裕美氏(渡辺, 1976)、東北大学の小元久仁夫氏のグループ(私信)などである。

本論文では、ベンゼン合成装置と低バックグラウンド液体シンチレーションカウンター(アロカ LSC-LBI)を用いたベンゼン-液体シンチレーションによる $^{14}\text{C}$ 年代測定法について報告する。

## 2. $^{14}\text{C}$ 測定法の原理

$^{14}\text{C}$ 測定法の原理を概説すれば、次の通りである(木越, 1965, p. 24-27)。

$^{14}\text{C}$  は、大気中の $^{14}\text{N}$ に宇宙線が作用して $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ の反応によって生成され、一方で、5730年の半減期で $\beta$ 線を放出して崩壊してゆく。生成される $^{14}\text{C}$ 量が一定ならば、数万年で大気中の $^{14}\text{C}$ 濃度が一定になる。生物は、生きている間は大気中の $^{14}\text{C}$ 濃度と平衡であるが、死ぬと $^{14}\text{C}$ の供給が絶たれるので、死後の年数に応じて $^{14}\text{C}$ 濃度が減少する。生存中に、生物と大気中の $^{14}\text{C}$ 濃度が同じであれば、死後の年数( $t$ )と大気中の $^{14}\text{C}$ 濃度( $A_0$ )と遺体中の $^{14}\text{C}$ 濃度( $A$ )の関係は、崩壊定数を $\lambda$ 、半減期を $T$ とすれば、次式であらわされる。

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left( \frac{A_0}{A} \right) = \frac{T}{0.693} \ln \left( \frac{A_0}{A} \right) \quad (1)$$

半減期としてはLIBBYの値 $5570 \pm 30$ 年を使用することが約定されており(第5回放射性炭素国際会議, 1962年ケンブリッジで決定, その後の国際会議で再確認されている)。従って、(1)式は

$$t = 8038 \ln \left( \frac{A_0}{A} \right) \quad (2)$$

となる。現在正しいとされている半減期は $5730 \pm 40$ 年(GODWIN, 1962)である。この値を用いた年代は、LIBBYの値を用いて計算した年代に、 $5730/5570 = 1.0287$ を乗じて求めることができる。

ベンゼン-液体シンチレーション法では、 $^{14}\text{C}$ 濃度を放射能として測定するので、(1)と(2)式の $A_0/A$ は放射能比に相当する。 $A_0$ としてはNBSシュウ酸(SRM4990)の値の95%の値を用いることになっており、この値は核爆

発で汚染されない状態での1950年の大気中の $^{14}\text{C}$ 濃度に相当する。このことから、測定結果は1950年を基準とし、年B. P. で表わされる。SRM4990のシュウ酸は既に供給停止となっており、新しいNBSシュウ酸(RM49)も標準試料として使用した。RM49のシュウ酸を $1.2923 \pm 0.0046$ で割った値がSRM4990に相当する(CAVALLO and MANN, 1980)。測定誤差の詳細は4.7で後述するが、測定誤差とは別に、 $^{14}\text{C}$ 年代測定には様々な原因の誤差が含まれる。これらを補正する方法は既に多くの成書と論文がある(木越, 1965, 1966, 1967, 1976a; FAURE, 1977; p. 305)。補正の要因としては、 $^{14}\text{C}$ の半減期の差、大気中の $^{14}\text{C}$ 濃度の地域差、大気中の $^{14}\text{C}$ 濃度の経年変化、陸水・海水の $^{14}\text{C}$ 濃度の差、生物の同位体分別効果などが考えられる。しかし、以下に述べる理由で、通常の場合、著者らは半減期の差による補正のみ行なうこととする。この場合は\*をつけて明示する。

1. 大気中の $^{14}\text{C}$ 濃度の地域差は小さい(ANDERSON and LIBBY, 1951)ので地域差による補正をしない。

2. 大気中の $^{14}\text{C}$ 濃度の経年変化の補正表の誤差が大きい(木越, 1976a)ので、経年変化による補正をしない。

3. 木材、木炭の同位体分別効果の変動は大きくない。たとえば、LONG and MULLER(1981)によって報告された木材および木炭の試料の $\delta^{13}\text{C}$ は $-21.2 \sim -26.6\%$ で、標準の $-25\%$ からのバラツキは大きくないので、木材・木炭の同位体分別効果の補正をしない。

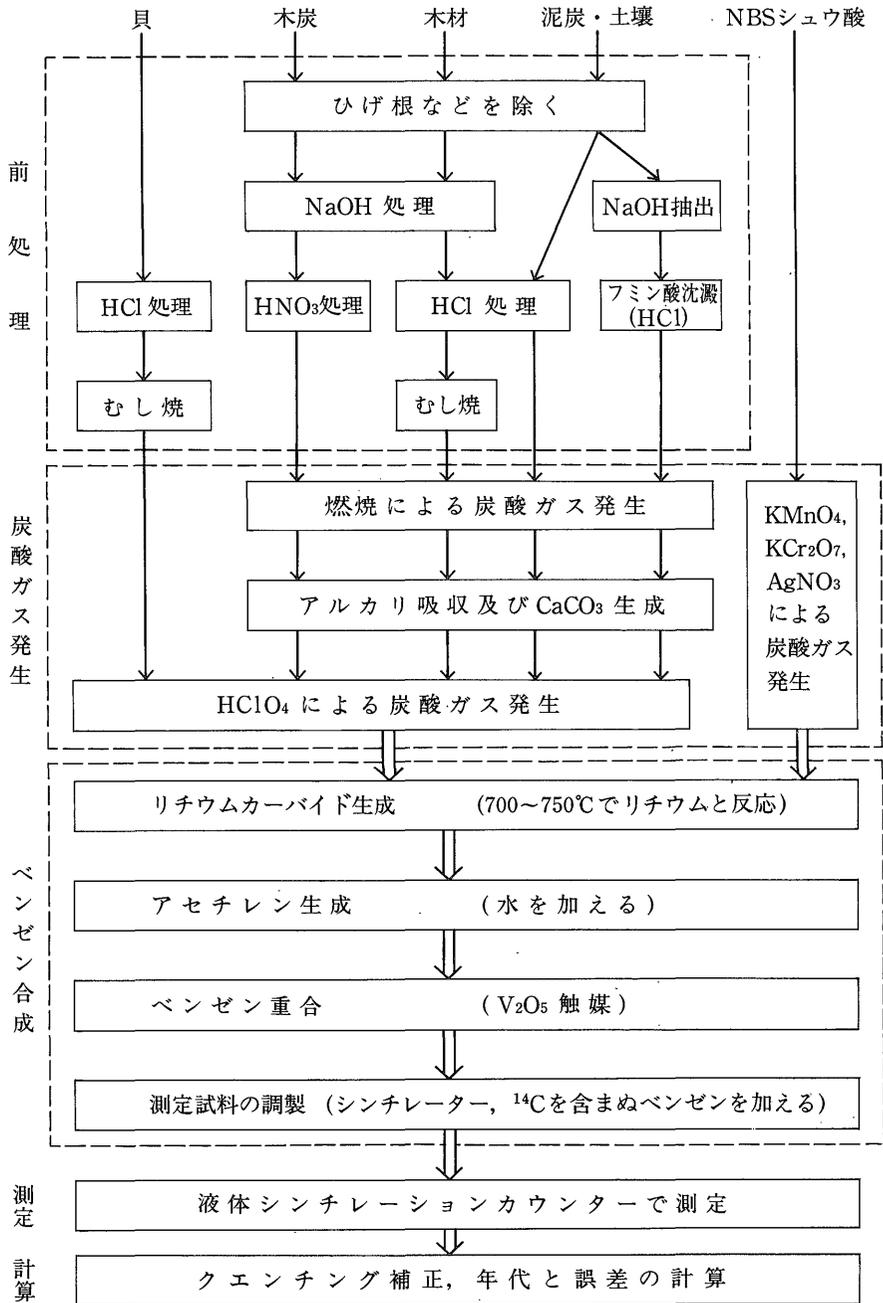
4. 炭酸塩の生成した海水や陸水の $^{14}\text{C}$ 濃度の特定が困難である(木越, 1965, p. 51-81)ので、水中の $^{14}\text{C}$ 濃度の補正をしない。海で生成した貝の場合、海水中の $^{14}\text{C}$ 濃度が低い効果と同位体分別効果が偶然にうち消しあうので、補正なしで妥当な年代を得ることが多い(木越, 1965, p. 76)。

なお、特に補正をする必要のある場合は、補正に用いた仮定や方法を明記することとする。

## 3. ベンゼン合成法

ベンゼン-液体シンチレーション法は、NOAKESら(1965)によって実用化された $^{14}\text{C}$ 年代測定法である。以下に述べるベンゼン合成法は、基本的にはNOAKESら(1965)、池田(1976)、服部(1976)らに基づく。

ベンゼン合成は、試料の前処理、炭酸ガス発生、アセチレン合成の過程を経て行なわれ、アセチレン合成までは気体法と同じ処理を行なう。従ってアセチレン合成までの方法は気体法(木越, 1965, 1976b)も参考にした。第1図にベンゼン-液体シンチレーション法による $^{14}\text{C}$ 年



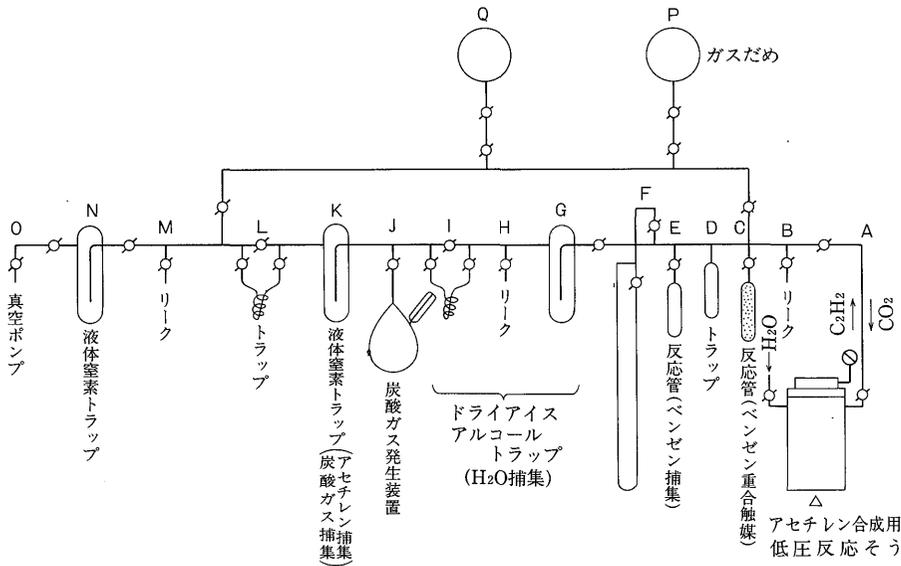
第1図 ベンゼン-液体シンチレーションによる  $^{14}\text{C}$  年代測定法のフローチャート

代測定法のフローチャートを示した。

### 3.1 前処理

地質現象を正確に反映した  $^{14}\text{C}$  年代を得るためには、試料の前処理に十分な注意を払い、試料が生成された後の  $^{14}\text{C}$  の混入を取り除かなければならない。

木越(1965, p. 46-51)によれば、この過程の操作は、試料の考古学あるいは地質学上の意義、化学組成、測定に必要な炭素の量の三つの条件を考慮して定められる。ベンゼン-液体シンチレーションで3万-5万年の年代を求める場合や、加速器で10万年の年代を求めようとする



第2図 ベンゼン合成装置

場合など、古い年代の試料の測定をする場合には、前処理の重要性がさらに増加する。前処理の方法は、以上のように条件により異なるが、以下に、木越(1965, 1976b)を参考にして著者らが行なっている一般的な前処理法を述べる。

ベンゼン-液体シンチレーション法では通常2-2.6gの炭素を含むベンゼンを合成している。この場合、測り得る年代の限界は4万年(4.8 参照)である。この量のベンゼン合成に必要な試料の乾燥重量は、貝で30g、木炭で10-30g、木材で30-50gである。前処理の方法をいねいにしたい場合や、4万年より古い試料の測定にはこの数倍の量の試料が必要である。

3.1.1 炭酸塩試料の前処理

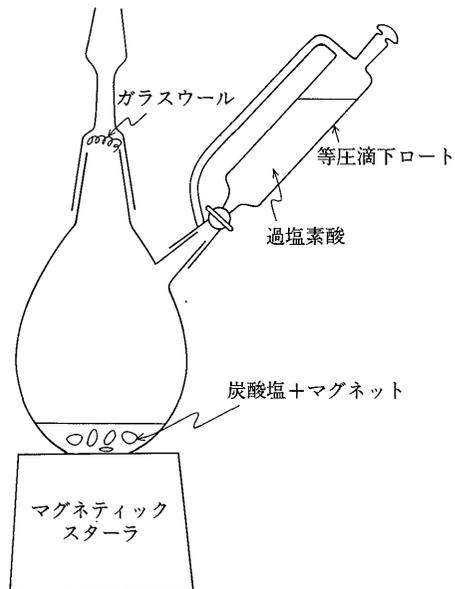
希塩酸で貝などの炭酸塩試料の表面を全重量の10%程度溶かしてとり除き、水洗・乾燥後、400℃で2時間むし焼きにして有機物を分解する。

3.1.2 木炭の前処理

ひげ根などがある場合は、乾燥・粉碎後、水中に入れ浮上したひげ根を分離する。その後2%の水酸化ナトリウム溶液中で煮沸する。溶液のかけ色が薄くなるまで繰り返し液をとり変えて煮沸する。次に濃硝酸を加え1時間加熱後、6Nに薄めて、一晚放置し、水洗・乾燥する。

3.1.3 木材の前処理

2%の水酸化ナトリウム溶液中で煮沸し、かけ色が薄くなるまで繰り返し液をとり変えて煮沸する。塩酸で中和し、水洗乾燥する。400℃で2時間むし焼きにして炭とする。



第3図 炭酸ガス発生装置

3.1.4 泥炭及び土壌の前処理

ひげ根などを取り除いた後、10%の塩酸で処理し、水洗・乾燥する。フミン酸を分離する場合は、2%水酸化ナトリウム溶液で煮沸した上澄に塩酸を加えて沈澱させ、水洗・乾燥する。

3.2 炭酸ガスの発生

3.2.1 炭酸塩試料からの炭酸ガスの発生

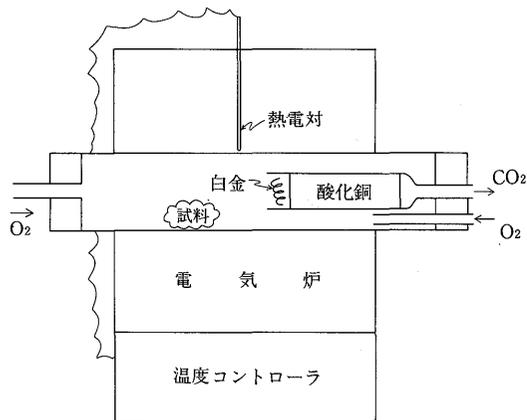
第2図に示したベンゼン合成装置のJに、第3図に示

した炭酸ガス発生装置を接続する。このベンゼン合成装置は、池田(1976)をもとに一部改良したものである。

前処理を施した試料に、60%過塩素酸を加えて炭酸ガスを発生させる。発生した炭酸ガスは液体窒素トラップ(K)に捕集する。

### 3.2.2 木炭、木材、泥炭および土壌からの炭酸ガスの発生

前処理をしたこれらの試料は、第4図に示した試料燃焼装置で、白金を触媒とし、酸化銅と酸素気流中で700°Cに加熱して炭酸ガスとする。発生した炭酸ガスは、ウォルター式洗気ビンで6Nのアンモニア水に吸収させる。アンモニア水は、あらかじめ少量の塩化カルシウムを加えて、溶存していた炭酸ガスを炭酸カルシウムとして沈澱させた上澄を用いる。試料の炭酸ガスを吸収したアンモニア水に、温塩化カルシウム水溶液を加え、炭酸カルシウムを生成させ、1時間煮沸して沈澱を熟成させ



第4図 試料燃焼装置

た後、吸引ろ過又は遠心分離により沈澱を分離し、水で数回洗浄し乾燥する。

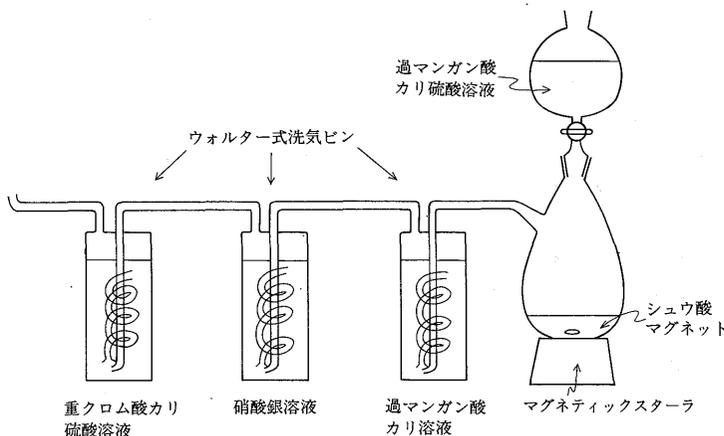
純粋な炭素を用いた場合の炭酸カルシウムの収率は96%である。白金を使用しない場合は、収率が60-70%に低下する。

第3図に示した炭酸ガス発生装置に精製した炭酸カルシウムを入れ、第1図のベンゼン合成装置のJに接続し過塩素酸を滴下して発生した炭酸ガスを3.3で述べるアセチレン合成に用いる。純粋な炭酸カルシウムからの炭酸ガス発生率の収率は99%以上である。

### 3.2.3 標準試料のNBS シュウ酸からの炭酸ガス発生

VALASTROら(1977)の方法に基づき、第5図に示した装置をベンゼン合成装置のBに接続して標準試料のNBS シュウ酸から炭酸ガスを発生させた。シュウ酸に過マンガン酸カリウム硫酸溶液を滴下して発生した気体を、過マンガン酸カリウム溶液、硝酸銀溶液及び重クロム酸カリウム硫酸溶液に順次通して十分に酸化して炭酸ガスとする。この方法の収率は99%以上である。以下にこの方法を詳述する。

滴下する過マンガン酸カリウム硫酸溶液は過マンガン酸カリウム10gと濃硫酸40mlを蒸留水250mlに溶解する。過マンガン酸カリウム溶液は過マンガン酸カリウム4gを300mlの蒸留水に溶解する。硝酸銀溶液は硝酸銀12gを300mlの蒸留水に溶解する。重クロム酸カリウム硫酸溶液は重クロム酸カリウム6gと濃硫酸50mlを250mlの蒸留水に溶解する。シュウ酸16gには少量の蒸留水を加えておく。反応器内の空気を静かに脱気した後、マグネティックスターラーでかくはんしながら、過マンガン酸カリウム硫酸溶液を滴下する。この反応の速度は最初はかなり緩慢であるので、反応が進行して過マ



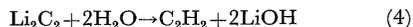
第5図 シュウ酸酸化装置

ンガン酸カリウムの色が薄くなるのを待って滴下する。ドライアーで暖めると反応速度が増加する。反応速度が増加したら、滴下速度を速める。約1時間で反応は終了する。反応の終点でかっ色の沈澱が生じた後にさらに5 mlの過マンガン酸カリウム硫酸溶液を滴下する。発生した気体は、過マンガン酸カリウム溶液、硝酸銀溶液及び重クロム酸カリウム硫酸溶液に順次通して充分に酸化し炭酸ガスとする。発生した炭酸ガスは、ドライアイスアルコールトラップ(G, I)で水分を除き、液体窒素トラップ(K)に捕集する。反応が終了した時、マンメーターは約8-10 cmHgを示している。KとGの間のコックを閉じて、Kのみ5分間真空に引き、Kの真空ポンプ側のコックを閉じ、KとGの間のコックを開ける。この操作により反応器内の気体はほとんどKに捕集され、マンメーターは0-0.3 cmHgを示す。GとIのトラップの水分を除去し、再びドライアイスアルコールで冷却し、Kに捕集された気体をGとIを通して水分を除去し、Dに液体窒素で捕集する。Dに捕集できない気体を真空ポンプで引く。Pのガスだめとマンメーターを用いて体積を測り収率を求める。再び炭酸ガスをKに液体窒素で捕集し、次のアセチレン合成に移る。

VALASTRO(1977)によれば、シュウ酸を燃焼法で酸化すると、燃焼前の加熱分解により同位体分別が生ずる。NEHMI(1980)によれば、過マンガン酸カリウムの硫酸溶液のみの酸化では、同位体分別が生ずる。これは、酸化が不十分で一酸化炭素が発生したためと考えられる。これらに比較して本論文に述べた方法は収率が99%以上であり、VALASTROら(1977)によれば同位体分別を生じていない。

### 3.3 アセチレンの合成

試料から発生させた炭酸ガスは、リチウムと反応させてリチウムカーバイドを生成し、これに水を加えてアセチレンガスを合成する。反応式は以下の通りである。



リチウムはLITHCOA社のロッド状のものを使用した。リチウムカーバイドに加える水の水素は、アセチレンの水素になるので、測定時のトリチウムの影響を少なくするため、トリチウム濃度の少ない水を用いなければならない。本実験では池田喜代治氏(地質調査所、未公表)によるトリチウム濃度の低い草加市上水道谷塚No. 1号井(1974年、木越邦彦氏測定、 $0.03 \pm 0.11$  TU)の水を使用前に煮沸して炭酸ガスを追い出したものを使用した。

以下にアセチレン合成の方法を詳述する。

250 mmolの炭酸ガスに対し10 gのリチウムを第6図に示したステンレス製低圧反応そうに入れ、ベンゼン合成装置のAに接続する。反応そうを真空に引き、漏れないことを確認した後、0.5 mmHgまで真空に引く。真空に引いたまま、反応そうに冷却水を流し、中火で約10分加熱する。400-500°Cでリチウムの一部が溶融する。溶融すると、一時的に温度が下がり真空度が低下する。更に真空に引いたまま、600°C、0.01 mmHgになるまで加熱し、真空に引くのを止める。この時リチウムは鏡面を持っている。ただちに、3.2で発生させトラップKに捕集してある炭酸ガスをドライアーで暖めるか、又はJの炭酸ガス発生装置で過塩素酸を滴下することにより炭酸ガスを発生させ、20 cmHg以上に加圧してから反応そうに送りこむ。リチウムは赤熱し、時には火花を散らして反応し、温度が上昇するので、700-750°Cになるよう調節する。炭酸ガスの圧力は20-60 cmHgになるよう調節し、すばやく反応させる。750°Cでマンメーターが0になるまで加熱後、800°Cで2時間加熱し、未反応の炭素とリチウムを反応させた後、加熱を止めて放冷する。

放冷後、反応そうを氷水で冷却し、生成したリチウムカーバイドに分液漏斗から水2 lを注入しアセチレンを発生させる。アセチレンは、ドライアイスアルコールトラップ(G, I)で水分を除去し、液体窒素トラップ(K)に捕集する。この時、未反応のリチウムと水が反応して水素が発生するので、真空ポンプで引く。捕集したアセチレンは、水分を除去したドライアイスアルコールトラップ(L)を通して、Dに液体窒素で捕集し、捕集できない気体を真空ポンプで引く。原料の炭酸ガスの量が多い場合は、水分除去の回数を増加しなければならない。アセチレンをガスだめ(P)まで拡散させ、マンメーターで圧力を読み収率を測定する。

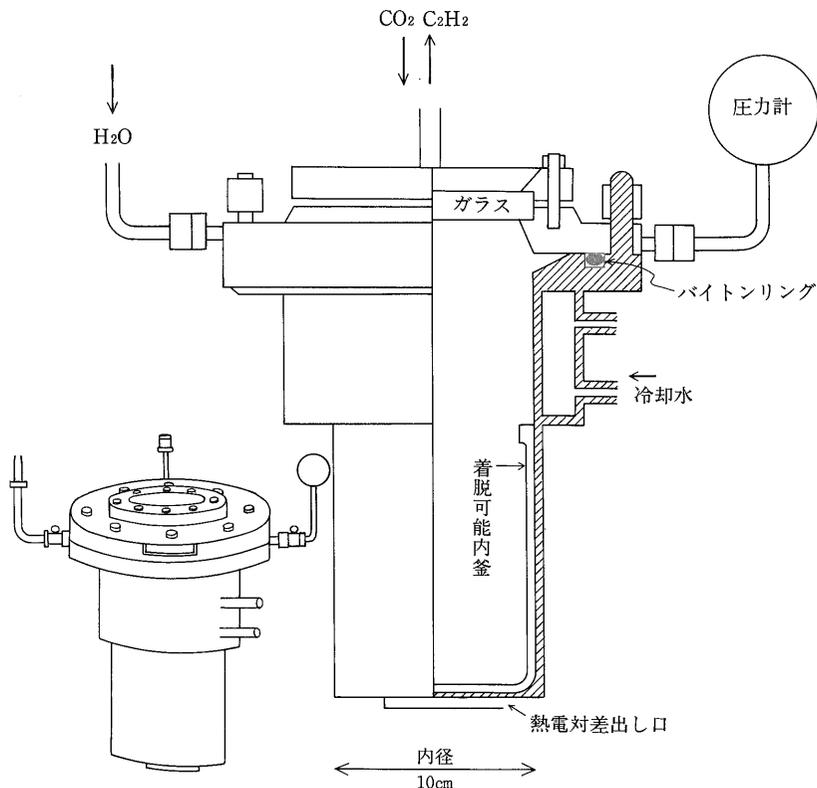
炭酸ガスからアセチレン合成の収率は85-96%である。使用後のステンレス反応そうは、希塩酸で洗った後、空気中で焼き出すことにより、反応そうのメモリーをとり除いた。

### 3.4 ベンゼン合成

アセチレンを五酸化バナジウム触媒を用いて三重合させ、ベンゼンを合成する。反応式は以下の通りである。



五酸化バナジウム触媒の調製は以下の方法で簡単にできることが判った。0.5-1 mmの粒度の活性アルミナ(ネオビードD、日化精工株式会社)100 gに対し、メタバナジン酸アンモニウム( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )10 gを加え、かぶる程度の水を加えて、加熱かくはんして、よく溶かした後、一晚放置し、よく水洗し、110°Cで乾燥シデシケーターに



第6図 ステンレス製低圧反応器

保存する。

ベンゼン合成の方法の詳細は以下の通りである。120 mmol のアセチレンに対し、上記の触媒 30 g が必要である。触媒を活性化するために、ピーカーに入れた触媒を電気炉で  $400^{\circ}\text{C}$  で 2 時間加熱し、熱いうちに反応管に入れて、ベンゼン合成装置の C に接続し、0.005 mmHg になるまで真空ポンプで引く。およそ 10 分を要する。次に触媒を氷水で十分に冷却した後、ガスだめと反応管をつなぎ、アセチレンを重合させる。反応が進み、アセチレンの圧力が下がるにつれ、液体窒素を使ってアセチレンを反応管の近くの体積の小さい所へ移動させて圧力をあげ、最後は、触媒のはいった反応管を液体窒素で冷却してアセチレンを引きこむ。反応に 1-3 時間を要する。

合成されたベンゼンは、触媒の反応管を  $150^{\circ}\text{C}$  で 2 時間マントルヒーターで加熱し、ベンゼン回収用の反応管 (E) に液体窒素で捕集する。捕集したベンゼンはバイアルに密封し、ベンゼンの重さを測定する。保存の場合は冷凍する。

アセチレンからのベンゼンの収率は 80-91% である。合成されたベンゼンをガスクロマトグラフにかけた結

果、ごく少量のトルエンが含まれていたが、ベンゼンの純度は 99% 以上である。

炭酸ガスからベンゼンの全収率は、75-85% で、最近 20 回の測定の平均は 79% である。

### 3.5 測定試料の調製

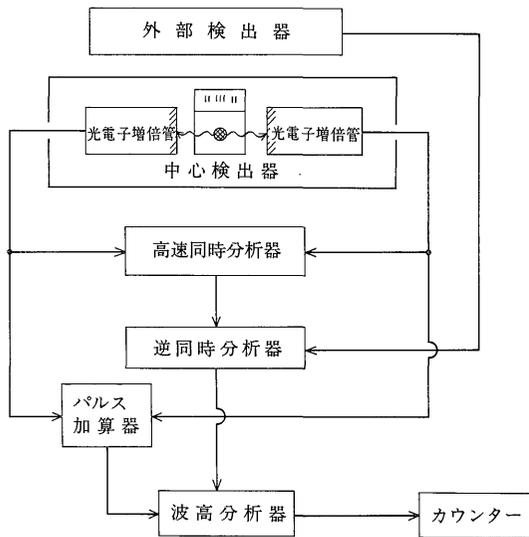
シンチレーターは t-butyl PBD の 5 wt. % のトルエン溶液を用いた。7 ml バイアルの場合は、シンチレーター 2 ml と合成された試料ベンゼンに  $^{14}\text{C}$  を含まないベンゼンを加えて全量を 6 ml とした。20 ml バイアルの場合は、5 ml のシンチレーターと、試料ベンゼンに  $^{14}\text{C}$  を含まないベンゼンを加え全量を 20 ml とした。ベンゼン量が 4 ml 以下の時は 7 ml バイアルを使うことによりバックグラウンドを小さくできる。

## 4. 低バックグラウンド液体シンチレーションカウンターによる $^{14}\text{C}$ 測定

### 4.1 低バックグラウンド液体シンチレーションカウンター (アロカ LSC-LB 1) の原理と特徴

本装置のブロック図を第 7 図に示した。  $^{14}\text{C}$  の放射能の測定は、  $^{14}\text{C}$  の  $\beta$  線で生じるシンチレーションを光电

子増倍管で計数することにより行なわれる。検出器は鉛でシールドされている。2個の光電子増倍管を用いた同時計数法により雑音が除去される。加えて、中心検出器をかこむ外部検出器による逆同時計数法により、鉛のシールドも通過する宇宙線によるバックグラウンドを除去する。検出された放射線による光は、パルス加算器を経て、波高分析器にかけられ、指定されたエネルギーの放射線がカウンターでカウントされる。既製の本装置には、H、C、Pの3チャンネルがあるので、HチャンネルをCチャンネルに改造し、試料チャンネル比法によるクエンチング補正(4.6参照)を行なえるようにした。本装置



第7図 低バックグラウンド液体シンチレーションカウンター(アロカ LSC-LB1)のブロック図

では、30個の試料を、指定した時間と指定した回数、くり返し自動的に計数することができる。

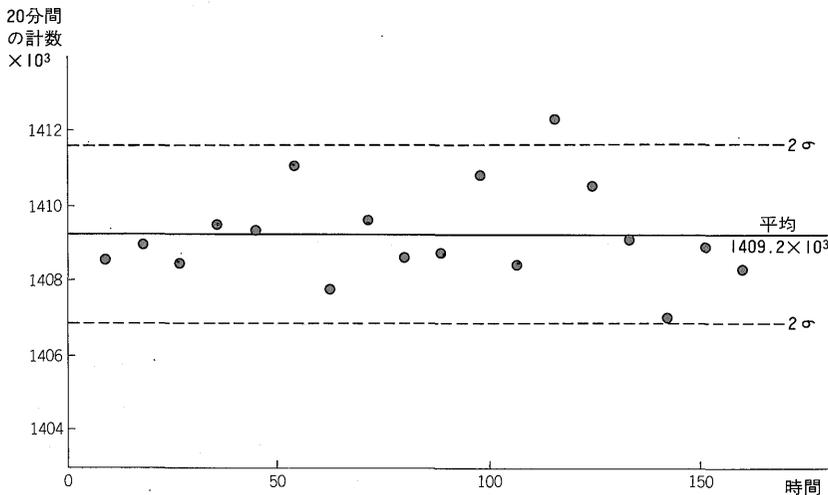
結果はプリンターにより、サンプル番号、計数時間、3チャンネルの計数値がプリントされる。

ベンゼン-液体シンチレーション法による<sup>14</sup>C測定の間所と短所は以下の通りである。

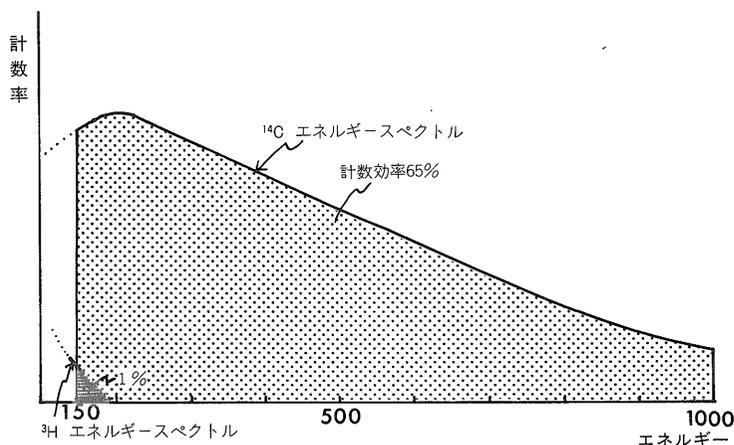
長所の第一はバックグラウンドが低いことである。これは、試料が液体であるので、容積が小さいためである。

1モルのCO<sub>2</sub>に相当するベンゼンは、20 mlの容器に入れることができるが、アセチレンでは、0°C 76 cmHgで11.2 lとなり、100 cmHgでも8.5 lである。長所の第二は、測定可能な炭素量が多いことである。気体法(木越, 1976a)では7 lのカウンターを用いても測れる炭素は7 gであるが、ベンゼン液体シンチレーション法では最大12 gの炭素を測ることができる。長所の第三は、放射線エネルギーの分別により、トリチウムの放射能をほとんど除外できる。長所の第四はカウンターの安定性が良く、しかも試料、ブランクおよび標準試料を交互にくり返し測定できるので、測定の条件の経時変化の影響を小さくすることができる。長所の第五は試料の取り扱いおよびカウンターの操作が容易で、自動測定が可能であることである。

短所の第一は、試料自身、添加物、不純物などにより、クエンチングが生じて計数効率が低下することである。ただし、クエンチングの程度による計数効率の変化は、試料チャンネル比法、外部標準線源法などで、補正が可能である。短所の第二は、ベンゼン合成に時間と労力を要することである。ルーティンとして約2 gの炭素を含むベンゼンを前処理済の炭酸塩から合成するのに約



第8図 カウンターの安定性(160時間、2σは放射能壊変の統計誤差)



第9図  $^{14}\text{C}$  のエネルギースペクトル

第1表 7 ml バイアルの最適条件を決めるデータ表

Gain	0.4				0.5				0.6			
Window	under 150-	upper 800	900	1000	700	800	900	1000	700	800	900	1000
Background	B cpm	0.88	0.93	0.95	0.87	0.90	1.00	1.05	1.00	1.04	1.14	1.14
Nonquench standard	E %	67.3	69.9	71.6	57.7	63.7	68.6	<b>72.2</b>	51.6	58.1	63.8	69.4
	$E^2/B$	5150	5250	5400	3830	4510	4710	<b>5630</b>	2660	3250	3570	4230
Quench standard (C0)	E %	59.1	59.5	59.6	62.7	<b>65.0</b>	65.9	66.4	62.0	66.2	69.2	70.9
	$E^2/B$	3670	3810	3740	4520	<b>4700</b>	4340	4200	3840	4210	4200	4410
Quench standard (C1)	E %	56.1	55.8	55.9	61.2	62.6	63.1	63.3	62.4	65.6	67.7	68.7
	$E^2/B$	3580	3350	3290	4310	4350	3980	3820	3900	4140	4020	4140

ゲイン、ウィンドウの範囲を変えて、クエンチングの程度異なる標準試料の計数効率 (E) とバックグラウンド試料の計数効率 (B) を測定し、 $FOM = E^2/B$  を求めた。合成されたベンゼンと同程度のクエンチングの標準試料 C0 の最適条件は FOM 値が最大の条件 (ゲイン=0.5, ウィンドウ 150-800,  $FOM = 4700$ , 計数効率=0.65%) である。

2日を要する。5万年の試料の場合では、12gの炭素を含むベンゼンが必要で、正味12日間の合成を行わなければならない。短所の第三は計数効率が65%で、気体法(約80%)よりやや低いことである。

#### 4.2 カウンターの安定性

標準試料(97,600 dpm)を用い、7日間に渡り、約9時間おきに20分間の計数を18回行なった。1回の総カウント数は約141万カウントであり、理論的な放射能壊変の統計誤差は、 $\sigma = \sqrt{1410,000} \approx 1,200$ で誤差%は0.08%と計算できる。一方、18回の測定値の $\sigma$ は1,250であり、理論値とほぼ同じである。また、第8図に示したように、測定値の1個を除くすべてが、理論値の $2\sigma$ の中に入っている。経時変化は認められない。

#### 4.3 トリチウムの影響

クエンチングのない標準試料の  $^{14}\text{C}$  のエネルギースペ

クトルを第9図に示した。  $^{14}\text{C}$  のエネルギー スペクトルの低い方ではトリチウムのピークと重なっている。トリチウムの標準試料を用いた測定では、ウィンドウ140-650で1.51%、150-650で1.02%、160-650で0.67%のトリチウムが測定された。従ってトリチウムの影響を1%以下にするために、  $^{14}\text{C}$  の測定はウィンドウの下限を150とした。

#### 4.4 最適条件の設定とバックグラウンド

カウンターの最適条件は FOM (figure of merit) が最大になる条件である (坂本, 1975, p. 193)。FOM は次式で表わされる。

$$FOM = \frac{E^2}{B} \quad (6)$$

ここで、E は計数効率、B はバックグラウンドの計数率である。

第2表 ベンゼン—液体シンチレーション法と気体法の測定炭素量とバックグラウンドの比較

方 法	規 格	炭 素 量 g	バックグラウンド cpm
気体法(アセチレン) (木越, 1976a)	A (1 l, 100 cm Hg)	1.4	4.5 ~ 7
	B (7 l, 70 cm Hg)	7	11 ~ 15
ベンゼン—液シン法 (本 報 告)	7 ml バイアル	1 ~ 3.2	0.95
	20 ml バイアル	3.2~12	2.1 (ガラスバイアル) 1.8 (テフロンバイアル)

第1表に7mlの低カリガラスバイアルに入れたノンクエンチングおよびクエンチング標準試料を用いて、ゲイン、ウインドウの範囲を変化した時のB、EおよびFOMの値を示した。

この表で最大のFOM値をとるのはノンクエンチング試料でゲイン0.5、ウインドウ150-1000で、この時のバックグラウンドは1.1cpm、計数効率72%で、FOM値5630である。しかし、4.6で述べるように、ベンゼンには、それ自身にクエンチングがある。第1表に示されるように、クエンチングのある試料は、クエンチングの程度に応じて最適条件が異なる。合成されたベンゼンと同程度のクエンチング試料(C0, 7mlバイアルに純粋なベンゼン、<sup>14</sup>Cの放射能をもつヘキサデカン、シンチレーターを入れたもの)の最適条件は、ゲイン0.5、ウインドウ150-800で、この時のバックグラウンドは0.9cpm、計数効率は65%、FOM値は4700である。

20ml低カリガラスバイアルの場合には、合成されたベンゼンと同程度のクエンチング試料の最適条件は、ゲインが0.6、ウインドウが150-800、その時のバックグラウンドが2.1cpm、計数効率が65%、FOM値が2000である。

最適条件におけるバックグラウンドとその時測り得る最大炭素量をベンゼン—液体シンチレーション法と気体法と比較すると第2表のようになる。

ベンゼン—液体シンチレーション法で通常使用する7mlバイアルには最大3.2gの炭素が入り、バックグラウンドは0.90-0.95cpmである。気体法で通常使用する1lのカウンターに100cmHgでアセチレンをつめると1.4gの炭素を入れることができ、その時のバックグラウンドは4.5-7cpmである(木越, 1976 a)。ベンゼン—液体シンチレーション法で最高の条件は20mlテフロンバイアルに、12gの炭素を入れた場合で、バックグラウンドは1.8cpmである。気体法で7lのカウンターに70cmHgでアセチレンをつめた時の炭素量は7gで、バックグラウンドは11-15cpm(木越, 1976 a)である。以上のようにベンゼン—液体シンチレーション法は気体法に比べ、測定可能な炭素量が多く、バックグラウンドも約10分の1

である。

#### 4.5 試料の測定法

標準試料、バックグラウンド試料、及び未知試料を交互に同一条件で50分ずつくり返し測定する。標準試料はNBSシュウ酸と同程度の放射能をもつ封入試料を用い、時々NBSシュウ酸からベンゼンを合成し、その試料で検定をして使用した。バックグラウンド試料は、<sup>14</sup>Cを含まないベンゼンに、未知試料と同じシンチレーターを加えてその都度作成した。バイアルごとのバラツキは、放射壊変の誤差に等しい。バックグラウンドは試料の溶液量により異なるので、未知試料とバックグラウンド試料の溶液量は同じでなければならない。

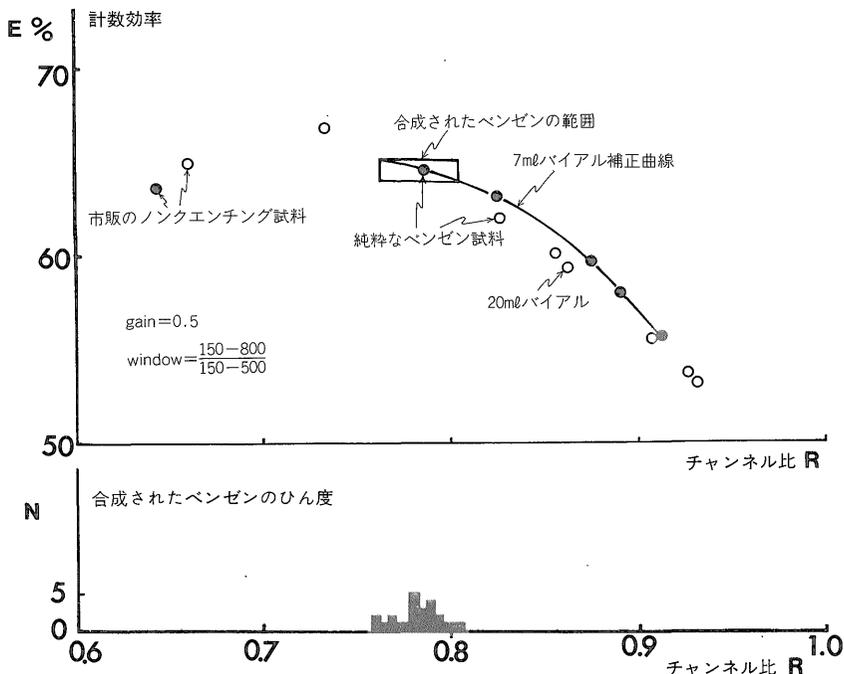
4万年までの試料で、2-2.3gの試料炭素を含む場合は、測定回数は20回(1000分)とした。合成されたベンゼン量が少ない場合には測定回数を40回(2000分)まで増加させた。

#### 4.6 クエンチングの補正

クエンチングは、試料自身、不純物、溶存酸素などにより生ずる消光現象である。クエンチングが生ずるとエネルギースペクトルが低エネルギー側にずれるため、計数効率が減少する。これを補正するためにはいくつかの方法があるが、ここでは試料チャンネル比法を用いた。

試料チャンネル比法は、ウインドウの異なる二つのチャンネルの計数率の比と計数効率が1つの曲線で相関することを用いたものである。あらかじめ放射能のわかった試料にクエンチャーを加え、クエンチングの程度の異なる一連の試料を用いて、特定の測定条件で、ウインドウの異なる二つのチャンネルの計数率の比と計数効率との関係を求め、クエンチング補正曲線を得る。補正曲線と同一の測定条件で未知試料のチャンネル比を測定すれば、補正曲線により、未知試料の計数効率を求めることができる。試料チャンネル比法ではシンチレーターの種類、溶媒の種類、溶液量の相違があっても、同一の補正曲線が得られる(石河, 1977, p. 105-111)。

第10図に補正曲線の一例を示した。この補正曲線のクエンチング試料は、ベンゼンに標準ヘキサデカン(Amer-



第10図 クエンチング補正曲線と合成ベンゼンのチャンネル比のひん度分布  
 E: 計数効率, R: チャンネル比(ゲイン=0.5でのウインドウ150-500と150-800の計数率の比), 黒丸; 7mlバイアル, 白丸; 20mlバイアル, 長方形は, 合成したベンゼンで測定されたチャンネル比とそれに対応する計数効率の変化の範囲を示す.  
 N: 合成されたベンゼンのひん度

sham社製)を加え, クエンチャーとして四塩化炭素を用い, シンチレーターは t-butyl PBD の 5 wt. % トルエン溶液を用いて作成した. 7 ml バイアルと 20 ml バイアルではわずかに異なる補正曲線が得られた.

市販のノンケンチング試料と比べ, クエンチャーを入れていない純粋な試薬のベンゼン試料にもクエンチングが認められた.

第10図に示したように合成されたベンゼン試料のチャンネル比は, 0.76-0.81 であり, 計数効率で最大 1.5% の誤差を生じうる. この差は, 年代として 120 年の誤差に相当し, もしクエンチング補正をしなければ, 若い年代の測定に影響をもたらす. よって, 本法にとってクエンチングの補正は不可欠である. 最適条件を測定試料とはクエンチングの程度異なるノンケンチング試料で決めるとクエンチングによる計数効率の変動はさらに大きくなってしまいますので注意を要する.

#### 4.7 年代値と誤差の計算

年代値は測定される下記のデータを(2)式に代入して求められる.

$x_{C_0}$  = 標準試料とバックグラウンドの和の全計数値  
 $x_C$  = 未知試料とバックグラウンドの和の全計数値

$x_B$  = バックグラウンドの全計数値  
 $\tau_{C_0}$  = 標準試料の計数時間  
 $\tau_C$  = 未知試料の計数時間  
 $\tau_B$  = バックグラウンドの計数時間  
 $\epsilon_0$  = 標準試料の計数効率  
 $\epsilon$  = 未知試料の計数効率  
 $\omega_0$  = 標準試料の炭素量  
 $\omega$  = 未知試料の炭素量

標準試料として NBS シュウ酸 (SMR 4990) を用いると(2)式は

$$t = 8038 \ln \left( \frac{A_0/A}{\left( \frac{x_{C_0}}{\tau_{C_0}} - \frac{x_B}{\tau_B} \right) \cdot \epsilon \cdot \omega} \right) = 8038 \ln \left( \frac{0.95 \left( \frac{x_{C_0}}{\tau_{C_0}} - \frac{x_B}{\tau_B} \right) \cdot \epsilon \cdot \omega}{\left( \frac{x_C}{\tau_C} - \frac{x_B}{\tau_B} \right) \cdot \epsilon_0 \cdot \omega_0} \right) \quad (7)$$

NBS の新しいシュウ酸 (RM-49) の場合は, 0.95 の計数のかわりに 0.7351 を用いる.

通常は未知試料・標準試料・バックグラウンドをくりかえし測定するので, 計数時間は同じで,  $\tau_{C_0} = \tau_C = \tau_B$  となり

$$t = 8038 \ln \frac{0.95(x_{C_0} - x_B) \cdot \epsilon \cdot \omega}{(x_C - x_B) \cdot \epsilon_0 \cdot \omega_0} \quad (8)$$

第3表 7 ml バイアルの通常の条件での各年代の放射壊変の統計誤差による年代誤差

years B.P.	$x$	$x_C = x + x_B$	$1\sigma$	$2\sigma$
200	16943	17893	80	160
500	16322	17272	80	170
1000	15338	16288	80	170
2000	13544	14494	90	180
3000	11959	12909	90	190
4000	10560	11510	100	200
5000	9325	10275	100	+210 -200
7000	7271	8221	120	+240 -230
10000	5006	5956	140	+290 -280
15000	2687	3587	210	+430 -410
20000	1443	2393	+330 -320	+680 -630
25000	775	1725	+560 -520	+1160 -1010
30000	416	1366	+990 -880	+2100 -1700
35000	223	1173	+1900 -1500	+4300 -2800
40000	142	1092	+3100 -2200	+8100 -4000

本文の(9), 式において  
 $x_{C0} = 30000, x_B = 950, \tau_{C0} = \tau_C = \tau_B = 1000$  分  
 $\epsilon_0 = \epsilon = 0.65$   
 $\omega = 2.0$  g(炭素)  
 の条件で計算した。  
 $x$ ; 正味の全計数値,  $x = x_C - x_B$

で年代値を求めることができる。この場合の放射壊変の統計誤差(2 $\sigma$ )は年代値に換算すると次のようになる。

$^{14}C$  年代測定では通常は年代の誤差として放射壊変の統計誤差  $1\sigma$  をとるが、同一試料の繰り返し測定からみると  $2\sigma$  をとっておいた方が良く考えられる。

$$(\pm)2\sigma = -8038 \ln \left( 1 \pm 2 \sqrt{\frac{x_C + x_B}{(x_C - x_B)^2} + \frac{x_{C0} + x_B}{(x_{C0} - x_B)^2}} \right) \quad (9)$$

ここで、年代値が若い時は  $x_C \gg x_B$  となり  $+2\sigma$  と  $-2\sigma$  との値はほぼ等しい。

2 g の炭素を含む未知試料、標準試料およびバックグラウンド試料を 7 ml の低カリガラスバイアル(バックグラウンド 0.90-0.95 cpm)を用い、最適条件で 50 分ずつ交互に繰り返し、それぞれ 1000 分測定した時の年代ごと

の放射能壊変によって生ずる誤差を第3表に示した。この誤差は炭素量の増加、計数時間の増加により小さくすることができる。

放射能壊変の統計誤差以外の秤量誤差などは、統計誤差に比べて小さいので無視した。

#### 4.8 測定可能な最古の年代

測定可能な最古の年代は、未知試料とバックグラウンドの測定時間が同じ場合、正味の全計数がその  $3\sigma$  に等しくなった時の年代(木越, 1965, p. 81)として計算できる。すなわち

$$x_C - x_B = 3\sqrt{x_C + x_B} \quad (10)$$

ここで  $x_C \approx x_B$  なので

$$x_C - x_B = \sqrt{18x_B} \quad (11)$$

と近似できる。

本論文のカウンターにおける測定可能な最古の年代を計算する。

通常ルーティンで行なっている条件では、

バックグラウンド = 0.95 cpm

計数時間 1000分

炭素量 2.3 g

計数効率 0.65

であるので(11)式により

$$x_B = 950$$

$$x_C - x_B = 130 \text{ となる。}$$

NBS シュウ酸は

$$\frac{\left(\frac{x_{C0}}{\tau_{C0}} - \frac{x_B}{\tau_B}\right)}{\epsilon_0 \cdot \omega_0} = 14 \text{ なので}$$

これを(7)式に代入し、

$$t = 8038 \ln \frac{14 \times 0.95 \times 0.65 \times 1000 \times 2.3}{130} = 40400 + \infty (3\sigma) \quad (12)$$

となり、4 万年が測定限界となる。

なお、試料が充分にあり、測定可能な最大量の 12 g の炭素に相当するベンゼンを汚染することなく合成できれば 20 ml テフロンバイアル(バックグラウンド 1.8 cpm)に入れ 6000 分(100 時間)測定することにより測定限界は、計算の上では  $58000 + \infty (3\sigma)$  年 B.P. となる。しかし、この場合は、前処理を十分行ない、多量のベンゼンを合成するに足る充分な量の試料と多大な労力が必要な上に、試料自身とベンゼン合成途中の  $^{14}C$  の汚染を防ぐための厳しい条件が必要である。したがって 4 万年以上の年代が実際にどこまで測定可能であるかは今後の課題である。

第4表 気体法とベンゼン—液体シンチレーション法による  $^{14}\text{C}$  年代測定結果の比較

試料番号	種類	測定番号	ベンゼン—液体シンチレーション法測定年代 ( $2\sigma$ )	気体法測定年代 ( $1\sigma$ )	差	気体法測定番号	試料提供者	
同一個体試料	1	Wood	JGS-24	940 $\pm$ 200	950 $\pm$ 110	10	GaK- 9229	山崎 晴 男
	2	Charcoal	JGS-48	1170 $\pm$ 170	1090 $\pm$ 100	80	GaK-10046	早川 由起夫
	3	Wood	JGS-20	2360 $\pm$ 170	2430 $\pm$ 110	70	GaK- 9312	木越 邦彦
	3'	Wood	JGS-26	2470 $\pm$ 170	"	40	"	"
	4	Wood	JGS-49	13040 $\pm$ 410	12460 $\pm$ 520	580	GaK-10043	早川 由起夫
5	Wood	JGS-57	21350 $\pm$ 710	21810 $\pm$ 150	460	GaK- 8745	木越 邦彦	
同一層準試料	6	Charcoal	JGS-50	>37200	>28070	—	GaK-10048	早川 由起夫
	7	Shell	JGS-61	5800 $\pm$ 220	5800 $\pm$ 110	0	N-2942	前田 保夫
	8	Shell	JGS-59	6040 $\pm$ 220	5960 $\pm$ 120	80	N-1305	"
	9	Shell	JGS-60	6990 $\pm$ 220	6600 $\pm$ 150	390*	GaK- 3757	"
	10	Shell	JGS-11	7300 $\pm$ 220	7330 $\pm$ 120	30	N-3085	"

誤差は気体法では  $1\sigma$ 、ベンゼン液体シンチレーション法では  $2\sigma$ 。

\* は本文参照のこと。

## 5. 測定結果

### 5.1 NBS シュウ酸の測定結果

NBS シュウ酸 (SRM-4990) の公表値は 14.24 dpm であり、本法による測定値は 14.02 dpm (JGS-13), 14.03 dpm (JGS-19), 13.92 dpm (JGS-31) であり、誤差 2% で一致する。(RM-49) の公表値は 18.36 dpm であり、本法による測定値は 18.34 dpm (JGS-56) であり、誤差 1% 以内で一致した。

年代測定をする上で、測定結果に変動がなければ、必ずしも公表値と一致する必要はない。しかし、上記のように一致した測定結果が得られたので、シュウ酸からベンゼンを合成する際に  $^{14}\text{C}$  の分別はほとんど生じなかったといえる。

### 5.2 ブランクの測定結果

ベンゼン合成過程における  $^{14}\text{C}$  の混入を検討するため古生代の結晶質石灰岩 (福岡県香原産) を用いてベンゼンを合成し、 $^{14}\text{C}$  濃度を測定した。

RANDNELL and MULLER (1980) はステンレス反応器にメモリーが残り、0.2% 程度の混入があると報告している。これを防ぐため、約 1000年 B.P. の試料からベンゼンを合成した直後の反応器を薄い HCl 液で洗い、よく水洗した後、空気中で約 1000°C で焼き出しを行なった後に、上記の石灰岩から 2.2 g のベンゼンを合成した。この時の  $^{14}\text{C}$  濃度は、バックグラウンドと誤差  $3\sigma$  内で一致し、>39500年 B.P. の年代が得られた。この年代は、2.2 g のベンゼンで 1000時間測定した時の測定限界を示す。上記の方法の洗浄法により、反応器のメモリー効

果は 4 万年の年代測定までは影響がないことが判った。

4 万年より古い年代を測るためには、ベンゼン量を増やす必要がある。その際には反応器のメモリー効果についてもより厳しい条件が必要である。反応器に交換可能な内釜をつけ、古い年代専用の内釜を使用することにより、メモリー効果を防ぐことが可能である (第 6 図)。内釜を用いた時のブランクの石灰岩から合成したベンゼンの  $^{14}\text{C}$  濃度は、バックグラウンドと測定誤差  $2\sigma$  以下で一致しており、4 万年より古い年代を測るのに有効であることが判った。より詳細な検討は別の論文で述べる。

### 5.3 ベンゼン—液体シンチレーション法と気体法による測定結果の比較

気体法の測定結果が報告されている試料について、ベンゼン—液体シンチレーション法で測定した結果を第 4 表に示した。試料は、同一個体のものと同一層準から採取されたものとに区分することができる。同一個体の試料 5 個についてのベンゼン—液体シンチレーション法による測定結果は気体法の測定結果と誤差  $2\sigma$  の範囲でよく一致している。また、ベンゼン—液体シンチレーション法で同一個体を 2 回ベンゼン合成し測定した結果も、誤差  $2\sigma$  の範囲でよく一致している。一方、同一層準から採取された試料 5 個のうち、3 個は誤差  $2\sigma$  の範囲で一致するが、No. 9 の試料は、誤差  $2\sigma$  の範囲を越えた違いがあり、試料の個体差による可能性が強い。しかし、差は大きくはなく、松島・吉村 (1979) の上下の層準と矛盾していない。No. 6 の試料はスケールアウトした年代が異なっている。気体法の年代は、気体法の測定可

能な最古の年代より若い年代でスケールアウトしており、用いた試料の量が少なかったと推定される。ベンゼン-液体シンチレーション法でスケールアウトした年代は、用いることのできた試料量(ベンゼンで1.2g)において測定可能な最古の年代を示している。

以上のように、試料が同一の個体であれば、ベンゼン-液体シンチレーション法と気体法の年代は、放射壊変の統計誤差  $2\sigma$  の範囲で一致する。

## 6. ま と め

ベンゼン-液体シンチレーション法により NBS シュウ酸の  $^{14}\text{C}$  放射能測定の結果、公表値と 2% 以内で一致した値が得られ、ベンゼン合成過程における  $^{14}\text{C}$  の同位体分別はほとんどないと考えられる。本法で若い年代を測定するためには、クエンチングの補正が不可欠であることがわかった。ベンゼン合成の際に使用する反応器を希塩酸で洗い、空气中で焼き出すことにより、 $^{14}\text{C}$  の混入を防ぐことができ、4 万年までの年代測定が可能となった。野外での  $^{14}\text{C}$  の混入がない、充分な量の試料があれば、反応器内に釜を使用することにより、5 万年位の年代測定が可能であろう。

気体法により年代値の報告のある試料をベンゼン-液体シンチレーション法で測定した結果、測定法による年代の差は認められなかった。

## 謝辞

本研究は工業技術院産業公害防止技術特別研究「赤湖による底質汚染機構に関する研究」および地質調査所経常研究「 $^{14}\text{C}$  年代測定法に関する研究」によって行なった。

$^{14}\text{C}$  年代測定法の全般にわたり、学習院大学の木越邦彦教授、鈴木信子氏に教えていただいた。ベンゼン合成法については東工大の池田朔次元教授と筑波大学の白川英樹助教授に教えていただいた。試料燃焼法、ガラス細工について、地質調査所鉱床部の松久幸敬氏、技術部の内海茂氏に教えていただいた。ベンゼン合成装置の一部は地質調査所技術部の青木市太郎氏に作っていただいた。トリチウムの少ない水について、地質調査所環境地質部の池田喜代治氏に未公表のデータを引用させていただき、水の採取にあたっては、草加市水道部谷塚浄水場の佐々木晴二氏にお世話になった。ブランクの石灰岩は地質調査所技術部の藤貫正氏にいただいた。既に気体計数法で年代の測られている試料は、学習院大木越邦彦教授、神戸教育研究所の前田保夫氏、地質調査所環境地質部の山崎晴男氏、東京大学の早川由起夫氏にいただいた。合成後のベンゼンのガスクロマトグラフによるチェ

ックは地質調査所技術部の米谷宏氏にいただいた。クエンチング標準試料の作成にはアロカ株式会社名久井耕司氏の手をわずらわせた。以上の方々に深く感謝の意を表する。

## 文 献

- ANDERSON, E. C. and LIBBY, W. F. (1951) World-wide distribution of natural radiocarbon. *Phys. Rev.*, vol. 81, p. 64-69.
- CAVALLO, L. M. and MANN, W. B. (1980) International reference material for contemporary carbon-14 oxalic acid RM-49. National Bureau of Standards. Report of Investigation.
- FAURE, G. (1977) *Principle of Isotope Geology*. John-Wiley & Sons, Canada, p. 305-321.
- GODWIN, H. (1962) Half-life of radiocarbon. *Nature*, vol. 195, p. 984.
- 服部岩和(1976) 大気中二酸化炭素濃度の発生源別解析に関する研究. 東工大修士論文, 37 p.
- 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  $^{14}\text{C}$  の測定, *Isotope news*, 336, 1月号, p. 6-7.
- 石河寛昭(1977) 液体シンチレーション法. 南山堂, 東京, 189 p.
- 木越邦彦(1965) 年代測定法. 紀伊国屋, 東京, 222 p.
- (1966) 大気中における  $^{14}\text{C}$  濃度の経年変化. 日本化学雑誌, vol. 87, p. 209-220.
- (1967) 炭素-14による年代測定の誤差とその補正. 第四紀研究, vol. 6, p. 151-157.
- (1976a)  $^{14}\text{C}$  年代測定について, 日本の第四紀層の  $^{14}\text{C}$  年代. 第四紀総合研究会  $^{14}\text{C}$  年代測定小委員会編, 地学団体研究会, 東京, p. 1-6.
- (1976b) 放射性炭素による年代測定. 新実験化学講座, 10, 「宇宙地球化学」, 日本化学会編, 丸善, 東京, p. 337-352.
- LIBBY, R. F. (1952) *Radiocarbon Dating*. The Univ. Chicago Press, 125 p.
- LONG, A. and MULLER, A. B. (1981) Arizona radiocarbon dates X. *Radiocarbon*, vol. 23, p. 191-217.
- 松島義章・吉村光敏(1979) 館山市西郷の平久里川における沼層の  $^{14}\text{C}$  年代. 神奈川県立博物館

- 館研究報告, no. 11, p. 1-9.
- NEHMI, V. A. (1980) Isotopic fractionation of NBS oxalic  $^{14}\text{C}$  standard and its effect on calculated age of materials. *Radiocarbon*, vol. 22, p. 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*, p. 68-92.
- RANDNELL, C. J. and MULLER, A. B. (1980) Memory effect in the production of benzene for radiocarbon dating. *Radiocarbon*, vol. 22, p. 479-486.
- 坂本 浩(1975) 低レベル放射能測定. 新実験化学講座 7, 基礎技術 6, 核・放射線 [I], 日本化学会編, 丸善, 東京, p. 186-231.
- 阪上正信(1978) 液体シンチレーションによるベンゼン  $^{14}\text{C}$  年代測定法の開発と適用. 昭和53年度科研費特定研究「放射年代測定法の開発と改良による考古試料の測定と編年」, p. 36-43.
- VALASTRO, S. JR., LAND, L. S. and VARELA, A. G. (1977) An improved procedure for wet oxidation of the  $^{14}\text{C}$  NBS oxalic acid standard. *Radiocarbon*, vol. 19, p. 375-382.

(受付: 1983年5月9日; 受理: 1983年5月26日)