

令和 2 年 3 月 24 日

海外特別研究員最終報告書

独立行政法人日本学術振興会 理事長 殿

採用年度 平成 30 年度

受付番号 201860538

氏 名

本多真紀

(氏名は必ず自署すること)

海外特別研究員としての派遣期間を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。

なお、下記及び別紙記載の内容については相違ありません。

記

1. 用務地(派遣先国名) 用務地: Vienna (国名: Austria)

2. 研究課題名(和文) ※研究課題名は申請時のものと変わらないように記載すること。

ウラン鉱石および隕石中の長半減期核分裂生成物の加速器質量分析

3. 派遣期間: 平成 30 年 5 月 1 日 ~ 令和 2 年 3 月 1 日

4. 受入機関名及び部局名

VERA Laboratory, Faculty of Physics, Isotope Physics, University of Vienna

5. 所期の目的の遂行状況及び成果…書式任意 **書式任意(A4 判相当 3 ページ以上、英語で記入も可)**

(研究・調査実施状況及びその成果の発表・関係学会への参加状況等)

(注)「6. 研究発表」以降については様式 10-別紙 1~4 に記入の上、併せて提出すること。

本研究の目的は長半減期放射性核種 (^{79}Se , ^{93}Zr , ^{99}Tc , ^{109}Pd , ^{126}Sn , ^{135}Cs) の加速器質量分析 (AMS) を実現することである。分析対象はウラン鉱石 (ピッチブレンド)、土壌、植物、隕石である。ウラン鉱石及びその他放射性物質の取り扱いにあたっては、各研究所で定められている規定に従い適切に処理した。高度計測装置である AMS を利用した研究は、化学者が担当する試料調整と物理・工学者が担当する加速器運転に役割が分担される。当研究員は主に試料調整を担当しており、AMS に耐えうる高純度のセシウムターゲット等を作製できる化学処理手順を作成した。本研究は IRS (Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, Hannover, Germany) の Clemens Walther 教授との共同研究である。

本研究課題の主な成果は、化学処理技術及び測定技術の向上によって ^{135}Cs の加速器質量分析を世界で初めて実現したことである。VERA 研究所の 3 MV AMS システムにおいて重大な妨害要因は、質量電荷比 (M/q) が $^{135,137}\text{Cs}^{n+}$ と等しいイオン (主に $^{135,137}\text{Ba}^{n+}$) である。分子イオン、例えば $^{95}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^{n+}$ や $^{97}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^{n+}$ はビーム輸送過程で分解・除去され最終検出器まで入り込んでこないことが分かったため、化学処理過程及び測定では Ba の除去に関して注目した。化学処理の過程では Ba を $<10\text{ ng}$ (10^{13} atoms) に、試料に残った Ba は AMS システムで更に分離された (Ba の分離能力は $>10^8\text{ atoms}$)。ただし、最終検出器 ($\Delta E-E$ 検出) まで Ba が入り込んでしまう場合、現時点では同システムで Ba は分離できなかった。本研究の化学処理手順に従えば Ba が最終検出器まで入り込むことはないことが確認されているが、この点は要検討事項である。 $\Delta E-E$ 検出器での Ba 分離に関しては引き続きの研究で改善される予定である。検出限界は 10^7 atoms ($13\text{ mBq }^{137}\text{Cs}$, $96\text{ nBq }^{135}\text{Cs}$) で、これは環境中の ^{135}Cs を分析するのに十分な性能である。本方法では約 0.5 g の乾燥土、約 5 g の食品 (玄米、大豆、しいたけ) で $^{135,137}\text{Cs}$ の測定が可能であると見積もられた。環境中に存在する ^{135}Cs の分析は急がれているため、上記 6 核種の中でも ^{135}Cs に重点を置いて研究を進めた。半減期が 230 万年と長い ^{135}Cs は ^{137}Cs (半減期 30 年) のプロキシとして利用できる可能性があるため、福島県内における事故由来の ^{137}Cs (壊変に伴って年々測定が難しくなっている) の長期的な動態評価への利用が期待されている。本研究成果を基にして今後も同研究課題を継続していく予定である。AMS の信頼性を保証するため、今後は他の質量分析及び Ge 半導体検出器との相互比較に重点が置かれる。これまでの成果は今年度中に学術論文として発表される予定である。なお、VERA 研究所では ^{93}Zr 及び ^{99}Tc の AMS に向けた研究が進行しており、得られた研究成果は随時報告される予定である。

1. 研究内容の詳細

1.1 化学処理

化学処理の要点は AMS に適した高純度のセシウムターゲットを作製することである。AMS のイオン源は加熱されて高温になるため、高温でも分解しない個体試料（ターゲット）を作製する必要がある。本研究では Cs_2SO_4 （融点 1010°C ）として調製し、これに PbF_2 と銅粉を混合（原子数比で 1:4:1）してセシウムターゲットとした（図 1）。

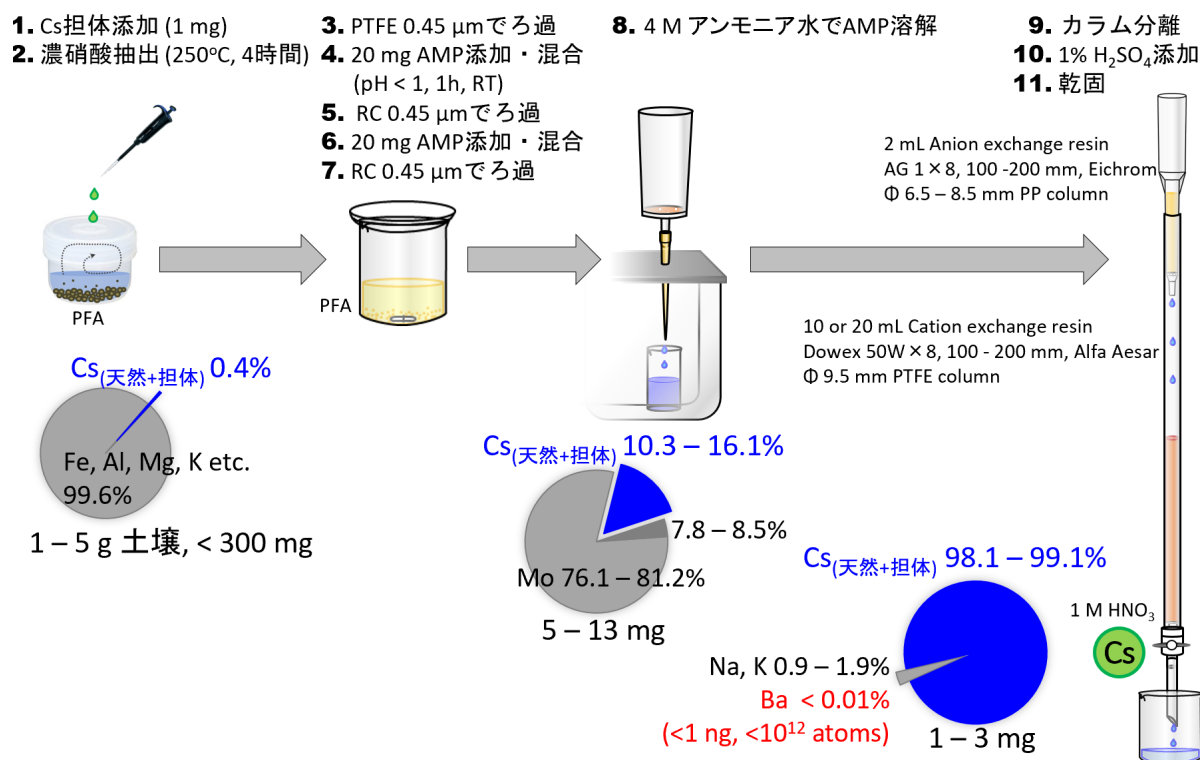


図 1 セシウムターゲット作製の手順

化学処理手順の確立及び測定性能の評価をするため、 ^{137}Cs 標準線源（Amersham, UK）、IAEA-372（Grass, Ukraine）、IAEA-447（Moss-soil, Hungary）、表層土（Austria）、ブランク試料（Cs ICP Standard, Millipore）を AMS で分析した。IAEA-372 を 1g、IAEA-447 及び表層土を各 5g 磁性るつぽに分取し、電気炉で 450°C で 24 時間灰化した。これらの灰分を PFA 容器に移し、固液比 1:10 で濃硝酸を加え、更に各試料に 1 mg の Cs 担体（Cs ICP Standard, Millipore）を添加して混合し、密閉状態で 250°C で 4 時間加熱した。この過程では濃硝酸によって個体試料が分解されることで Cs が試料から抽出される。セシウムを含む抽出液（濃硝酸）は 0.45 μm PTFE メンブレンフィルタでろ過した。この抽出方法は比較的簡易であるため広く用いられているが、濃硝酸で全分解できない試料（例えば土壌試料）の場合は全 Cs を抽出できないし、 ^{133}Cs , ^{135}Cs , ^{137}Cs それぞれの抽出率が一定にならない可能性がある。この濃硝酸抽出と比べて手間がかかるが、混酸とアルカリ溶解による全分解の方法もある。これらの抽出過程で Cs が揮発してしまう可能性もある。本研究では標準物質 JSd-1（河川堆積物）を用いて、天然に含まれる ^{133}Cs の抽出率に関して濃硝酸抽出法と混酸（ $\text{HF} + \text{conc. HNO}_3 + \text{HClO}_4$ ）＋アルカリ溶解法とで比較した。結果、濃硝酸抽出では ^{133}Cs の抽出率が 21%（ $n = 3$ ）低くなった（混酸＋アルカリ溶解法を 100%として）。Cs 担体を添加した場合には、添加した量の $96 \pm 1\%$ （ $n = 3$ 、アルカリ溶解）、 $94 \pm 5\%$ （ $n = 3$ 、酸抽出）を抽出溶液中に回収できた。この結果は、環境試料に含まれる ^{133}Cs は濃硝酸で分解できない土壌構成成分に強く固定されていること、もしくは抽出過程で揮発していることを示している。従って Cs の抽出方法に関しては今後も議論していく。

濃硝酸による抽出の後、Cs の回収率を上げるために 20 mg AMP（Wako）による Cs 捕集を 2 回行うこととした。これにより、Cs は安定して 100%回収出来るようになった。Cs を 100%捕集するのに最適な条件は $\text{pH} = 1-2$ 、20 mg AMP であるが（Aoyama et al., 2019、本研究の実験結果は図 2 の左）、抽出液の pH は <1 である。この条件で AMP 20 mg と混合すると Cs の回収率は 85%程度に落ちた（図 2 の右）。AMP 量が 70–100 mg の場合では一度の混合で 100%の Cs を回収できたが、Ba の回収率も上がってしまうことが明らかになった。1 M NaOH で pH を 1.2–1.5 に調製した場合では 20 mg AMP で回収率が 30%程度に落ちたことから、中和する方法は適さないことが明らかになっている。

更なる Cs 精製には陰イオン交換カラム（AG 1 $\times$ X8（100 -200 mm, Eichrom）、充填量 2 mL、PP

column(ϕ 6.5–8.5 mm i.d., Muromachi Chemicals)) 及び陽イオン交換カラム (Dowex 50W $\times$ 8 (100–200 mm, Alfa Aesar)、充填量 10 mL、PTFE column (ϕ 9.5 mm i.d., BOLA chromatography column)) を用いた。最も重要な過程は陽イオン交換樹脂によるセシウムと他の陽イオンとの分離である。簡便な方法である 2 mL の陽イオン交換樹脂による分離では他の陽イオンを十分に分離できないことが分かった。最終的に得る硫酸塩沈殿物のセシウム純度を高めるため、この過程で他の陽イオンを可能な限り除去しなければならない。純度の高い硫酸セシウムは吸湿性をほぼ示さないが、不純物を多く含むと明確に吸湿性を示したためである（水分を多く含んだ沈殿物は AMS のターゲットに適さない）。1 M の硝酸で 10 mL の陽イオンカラムから Cs を溶出させ、最終的に約 60 mL の Cs フラクションを得た。この条件では Cs フラクション中の Ba を <10 ng (10^{13} atoms) にすることができた。この溶液に 1% 硫酸を添加して 250°C で加熱乾固した。調製した硫酸塩沈殿物は測定直前までデシケーターに保存した。この分離工程を経て得た硫酸塩沈殿物で十分な電流値を得ることができた。

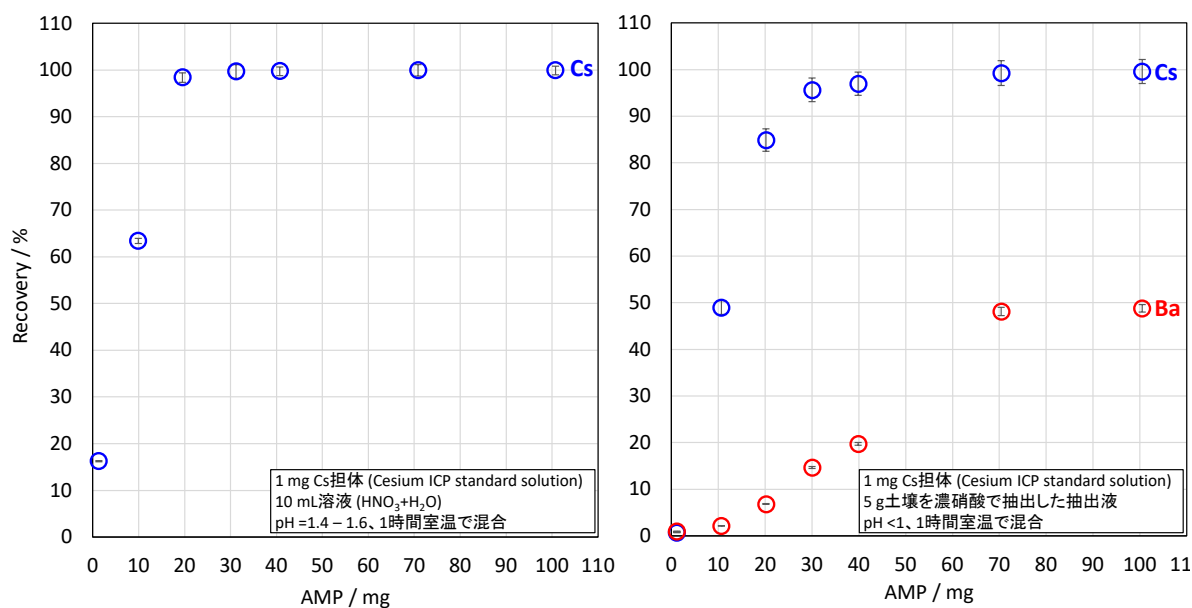


図 2 AMP による Cs の捕集

1.2 VERA 研究所の 3 MV AMS による ^{135}Cs の測定

従来の一般的な AMS システムにおいて、同重体分離システムは主に次の 3 ステップに分かれる：1) Cs スパッター負イオン源による選択的イオン化、2) 加速器のターミナルでの同重分子イオンの分解、3) イオンビームを数十 MeV まで加速し、最終検出器において目的核種と同重体核種での物質との相互作用の違いを利用した分離。本研究では Cs の AMS を実現するために従来のシステムを進化させた。まずはイオン源で、Cs イオン源が使えないため当初は Rb の代用が考えられていた。しかし、Rb を用いずにフッ素イオンのみで Cs を負の分子イオンとして引き出すことに成功した（フッ素イオンは PbF_2 由来で、フッ素イオンが Cs を叩き出し、 CsF_n^- としてカソードから引き出される）。イオン化のメカニズムはまだ解明できていないが、これはイオン化技術における新たな展開が期待できる重要な発見である。ここでは、フッ素の分子イオンとして Ba よりも Cs の方が引き出されやすいことを利用している (Eliades et al., 2013)。このイオン化システムでの Ba の suppression factor は 2×10^3 である。このフッ素スパッタリングによって 100 nA–1 μ A (CsF_2^-) の十分な電流が得られた。これは Rb イオン源の 10–100 倍の電流に当たる。次の技術的進化はレーザーによる同重体イオンの光脱離である。分析電磁石で CsF_2^- (BaF_2^-) が選別された後、イオンビームは負イオン減速チャンバーに導かれ、ここで BaF_2^- が中性化されて除かれる。このチャンバーは四重極で構成され、He ガス（衝突ガス）が充填されている。ここに 532 nm の Nd:YAG レーザー (2.33 eV) を照射して BaF_2^- を中性化する。負イオン減速チャンバーでの Ba の suppression factor は 10^5 である。従って、合計の Ba の suppression factor は $>10^8$ と見積もられた。全その後、分子イオンは加速管のターミナルで解離・荷電変化され $^{135}\text{Cs}^{2+}$ ($^{137}\text{Cs}^{2+}$) がガス検出器に導かれて検出される (ΔE -E 検出)。図 3 (左) は ^{137}Cs 標準線源 (Amersham, UK) の測定結果である。ブランク試料 (Cs ICP Standard, Millipore) の $^{137}\text{Cs}/^{133}\text{Cs}$ は $(3-6) \times 10^{-12}$ であった。最終検出器に入り込んでくる $^{135,137}\text{Ba}^{2+}$ は最終検出器で分離されなければならないが、本研究では分離できなかった (図 3 の右)。従って、現状では最終検出器までに Ba を分離しなければならない。1.1 に記述した化学処理手順に従って試料を作製すれば Ba は最終検出器まで入り込まないことが確認されている。 ^{56}Ba は ^{55}Cs より原子番号が大きいので、ガス中でのエネルギー損失

は大きい。従って、ガス中の全エネルギー損失と残留エネルギーの両方を測定すれば粒子識別できるはずである。ΔE-E 検出器での Ba 分離に関しては引き続きの研究で改善される予定である。

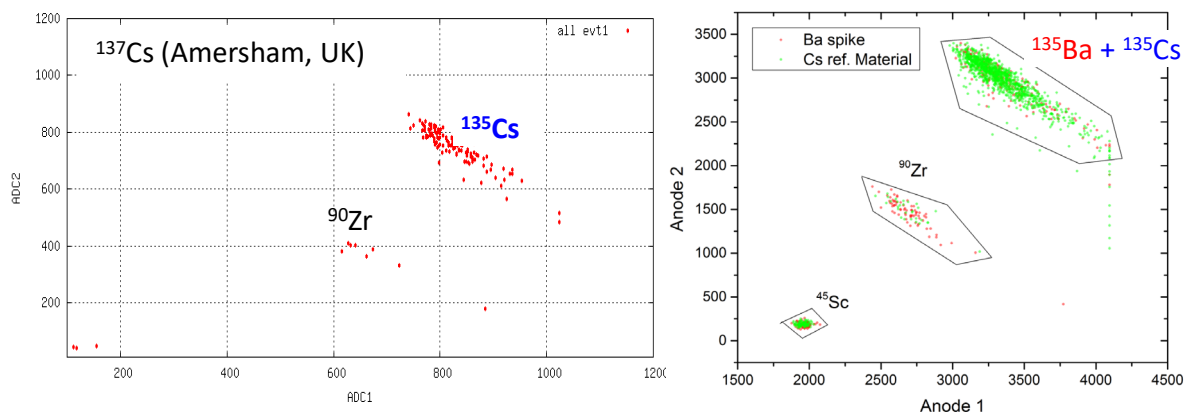


図3 ΔE-E 検出器による ^{135}Cs の検出

2. 研究成果の学会発表履歴

Conference: 5th International Conference on Environmental Radioactivity

Title: Developments towards the determination of ^{135}Cs and ^{137}Cs in environmental samples by Accelerator Mass Spectrometry

Type: Poster presentation

Other: 8 - 13 September 2019, Prague, Czech Republic

Conference: 83rd Annual Conference of the DPG and DPG Spring Meeting (Rostock19)

Title: Cs isotope measurement, fluorides ILIAMS at VERA

Type: Oral presentation

Other: 10 - 15 March 2019, Universität Rostock, Germany