

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26600138

研究課題名(和文)炭素14マッピング直接測定を目指したレーザーアブレーション加速器質量分析法の開発

研究課題名(英文)Development of a laser-ablation C-14 accelerator mass spectrometry system aiming for direct mapping measurements of C-14

研究代表者

笹 公和(SASA, Kimikazu)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：20312796

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：筑波大学6 MVタンデム加速器質量分析装置のCO₂ガス負イオン源において、レーザーアブレーション試料導入方法についての検討をおこなった。また、CO₂ガス負イオン源からの炭素ビーム試験とシステム性能確認を実施して、最適CO₂ガス流量(～1.6 μl/min)と最大12C-カレント(～12 μA)を確認した。CO₂ガス負イオン源における14Cバックグラウンドは、 0.48 ± 0.05 pMC (42,900 yr BP)であった。本研究成果は、石筍などの炭酸塩試料から発生させたCO₂試料の14C測定において、オンライン測定の為のレーザーアブレーション-AMS用インターフェースとして利用可能となる。

研究成果の概要(英文)：We have developed a laser-ablation 14C accelerator mass spectrometry system for rapid 14C measurement on the 6 MV tandem accelerator at the University of Tsukuba. The first step in a process, we carried out tests to develop the rapid 14C measurement system, a gas ion source, a gas handling system, and an automatic sample preparation system. Technical innovation of AMS system for 14C is expected in terms of speed-up and high repeatability without graphite treatment in the sample preparation. An optimum CO₂ flow ratio of 1.6 microliter/min. to the gas source was determined, and maximum 12C- current of 12 microampere was extracted from the gas source. The error of 14C/12C was 0.6%, and background of the gas source was 0.48 ± 0.05 pMC (42,900 year BP). According to a study by the project, we found out potential in the gas ion source, the gas handling system and the automatic sample preparation system to allow the rapid 14C AMS measurement for interface of the laser-ablation 14C AMS system.

研究分野：加速器科学

キーワード：加速器質量分析法 炭素14年代測定 CO₂ガス負イオン源 レーザーアブレーション 量子ビーム

1. 研究開始当初の背景

1947年に Libby らによって放射性炭素 14(¹⁴C, 半減期 5,730年)が発見されて、¹⁴Cを用いた年代測定法が確立された。¹⁴Cは、主に2次宇宙線(中性子)と大気中の窒素原子との核反応 ¹⁴N(n,)¹⁴C で生成される。大気上層で生成された¹⁴Cは、¹⁴CO₂に酸化されて、地球表層での炭素循環系に取り込まれて年代指標となる。¹⁴C年代測定法は、当初、¹⁴Cの放射壊変により放出される線の計測により実施された。その後、1977年に Muller らによって提案された加速器質量分析法 (Accelerator Mass Spectrometry: AMS)の開発と応用分野開拓及び試料の微量化により、その利用範囲は急速に拡大している。しかし、環境中に存在する天然試料を処理して、試料燃焼後のCO₂ガスをグラファイト化する作業は、特殊な炭素処理ラインを必要として、経験と知識及び時間を有する作業となる。

研究代表者の所属する筑波大学では、2015年度から世界最新鋭6MVタンデム加速器による高エネルギー加速器質量分析装置が稼働を開始する。本研究では、対象試料中の¹⁴Cをレーザーアブレーション法で解離・抽出して、元素分析装置で燃焼させて生成したCO₂ガスを直接的にCO₂ガス負イオン源に導入する方式の検討をおこなう。レーザーアブレーション法によりμmレベルの局所分析が可能となり、その場観察での¹⁴Cマッピング測定が可能となる。研究期間中に、レーザーアブレーションによる試料抽出を想定したCO₂ガス導入型負イオン源への¹⁴C試料導入方法を確立して、6MVタンデム加速器による高エネルギー加速器質量分析を実施する。レーザーアブレーション放射性炭素14-AMSマッピング測定法(LA-¹⁴C-AMS)の概念設計をおこない、LA-¹⁴C-AMSによる¹⁴C同位体比測定の実用化の可能性を探る。

2. 研究の目的

加速器質量分析法による炭素14年代測定が急速に普及しつつある。本研究では、国内初の導入となる多連装CO₂ガス負イオン源において、レーザーアブレーションによる試料導入方法を検討して、レーザーアブレーション放射性炭素14-AMSマッピング測定法(LA-¹⁴C-AMS)の開発に挑戦する。通常の炭素14測定試料の処理では、燃焼後のCO₂ガスをグラファイト化して、負イオン源装填後に炭素イオンを引き出す。LA-¹⁴C-AMSは、レーザーアブレーションで解離したCO₂ガス試料を直接負イオン源に導入することで、煩雑な試料処理を排し、微量試料においても炭素14の直接測定が可能な画期的な手法となる。対象試料の局所分析による¹⁴Cマッピング測定も可能であり、年代・炭素循環トレーサ研究に革新的な成果をもたらすと期待できる。

3. 研究の方法

加速器質量分析法による炭素14年代測定

が急速に普及しつつある。本研究では、国内初の導入となる多連装CO₂ガス負イオン源において、レーザーアブレーションによる試料導入方法について検討をおこない、レーザーアブレーション放射性炭素14-AMSマッピング測定法(LA-¹⁴C-AMS)の開発を試みる。本研究課題で使用する筑波大学6MVタンデム加速器質量分析装置の全体図を図1に示す。また、本研究で開発をおこなったCO₂ガス負イオン源の配置場所を図中に示す。

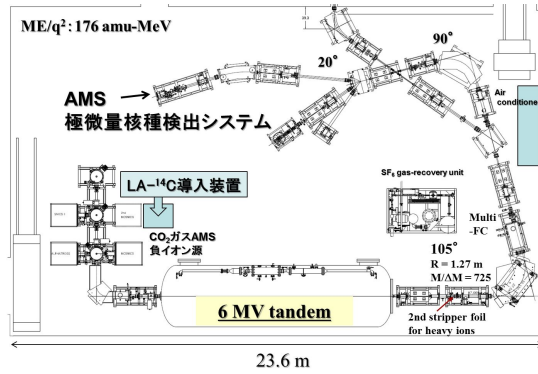


図1 筑波大学6MVタンデム加速器質量分析装置

加速器質量分析法による¹⁴C測定において、レーザーアブレーションで抽出した試料を元素分析装置でCO₂ガス試料に変換する。CO₂ガス負イオン源は、μgCオーダーから数mgCのCO₂試料について直接¹⁴C測定を可能とするため、グラファイト試料をターゲットにする固体負イオン源を用いた場合と比べて、試料前処理の迅速化と微量化の観点から利点がある。また、石筍などの炭酸塩試料から発生させたCO₂中の¹⁴Cをオンライン測定するレーザーアブレーション-AMSのインターフェースとして応用される。

筑波大学6MVタンデム加速器において開発されたCO₂ガス負イオン源とガスハンドリングシステム、及び自動前処理システムを用いて、以下2点に着目して迅速¹⁴C測定法を検討した。

- 1) 最適CO₂流量と最大¹²Cカレントの決定
- 2) ガスイオン源による¹⁴C測定精度とバックグラウンドの確認

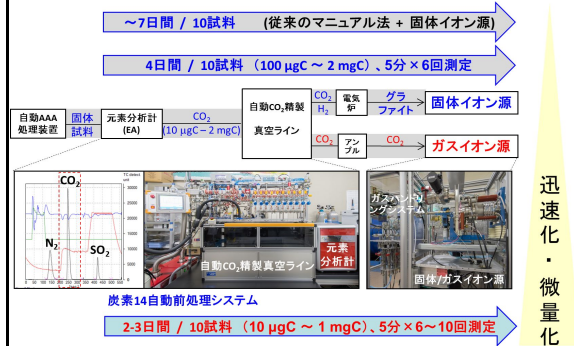


図2 筑波大学で開発した¹⁴C自動前処理システムと¹⁴C測定概念図

本研究では、レーザーアブレーションによる試料導入方法を検討して、開発した CO₂ ガスハンドリングシステムに装填した高純度 CO₂ をガスイオン源に導入して、セシウムスパッタリングによって引き出される ¹²C カレントが最大となる最適 CO₂ 流量を調べた。炭素量を 1 mgC に調整した ¹⁴C 濃度の異なる標準物質 (IAEA-C1: マーブル、IAEA-C7: シュウ酸、NIST-HOxII: シュウ酸) を対象に、元素分析計を併用した自動前処理システムを用いて CO₂ を精製・封管して試験測定を実施した。CO₂ 試料を最適流量でガス負イオン源に導入し、引き出された各種イオン (¹²C⁺, ¹²CH⁺, ¹²CH₂⁺, ¹³C⁺, ¹³CH⁺, ¹⁴C⁺) をタンデム加速器へ質量数 12、13、14 ごとに逐次入射させて ¹⁴C/¹²C と ¹³C/¹²C を計測した (3,000 cycle × 6-10 回)。ターミナル電圧が 3.0 MV の条件で、12 MeV の ¹⁴C³⁺ を E-E ガス検出器で計数した。試料の ¹³C を -25‰ に規格化して同位体分別効果を補正し、¹⁴C 濃度 (Percent modern carbon: pMC) を算出した。また、標準物質のグラファイト試料をターゲットとした固体負イオン源による ¹⁴C 測定結果と比較した。

4. 研究成果

(1) CO₂ ガス試料を用いた C⁻ ビーム試験

レーザーアブレーションによる試料抽出を模擬するために全自動炭素試料処理装置に備わっている元素分析計 (Elemental Analyzer) を用いて CO₂ ガスをアンプル瓶に封入して、CO₂ ガス負イオン源からの炭素ビーム引き出し試験と ¹⁴C 測定によるシステム性能確認を実施した。本研究では、最適 CO₂ 流量と最大 ¹²C カレントを決定した。ガスハンドリングシステムでは、ペローズに導入した CO₂ 試料の圧力を一定に保つことにより、CO₂ 試料をガス負イオン源の Ti ターゲット表面に一定流量で導入することを可能としている。ペローズとマニフォールド内の CO₂ 圧力を 5-22 Torr の範囲で変えてビームテストを実施した結果、~4.5 μA の最大 ¹²C カレントが引き出される CO₂ 圧力は 11-12 Torr であることが分かった (図 3)。この時の CO₂ 流量は、~1.6 μl min⁻¹ であることを見積もった。

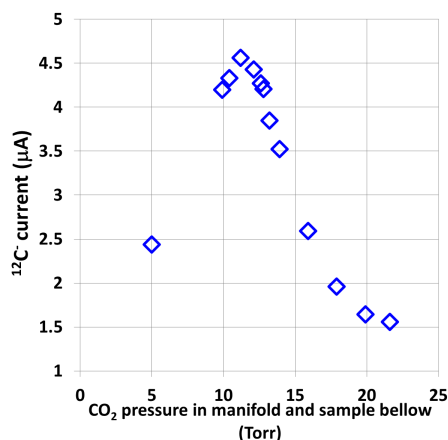


図 3 CO₂ ガス負イオン源への CO₂ ガス流量と ¹²C 電流値の関係。

また、1 mgC の CO₂ 試料について 1 時間のビーム試験を行った結果、2.5 - 3.0 μA 程度の ¹²C カレントが維持されていた (図 4)。従って、1 mgC の CO₂ 試料について、3,000 cycle (5 分) で少なくとも 12 回の連続 ¹⁴C 測定が可能であると考えられた。これはレーザーアブレーションで抽出可能な試料量で十分賅うことが可能である。最終的には、CO₂ 試料から ¹²C ビームとして最大 12 μA を得た。

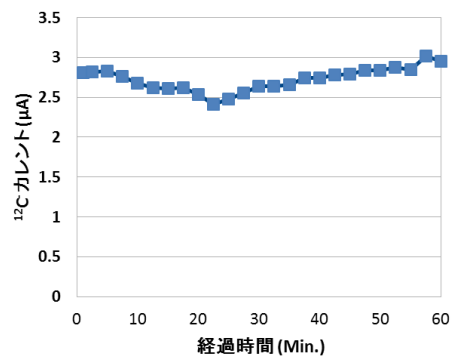


図 4 CO₂ ガス負イオン源の最適 CO₂ 流量時における ¹²C 電流値の時間経過。

(2) 固体及び CO₂ ガス試料の ¹⁴C 試験測定

固体負イオン源 (図 5) と CO₂ ガス負イオン源 (図 6) による ¹⁴C 測定結果を比較した (3,000 cycle × 6-10 回)。CO₂ ガス負イオン源による ¹⁴C 測定結果は、IAEA-C7 で 49.11 ± 0.57 pMC、及び NIST-HOxII で 132.14 ± 1.14 pMC となり、誤差内で推奨値と一致した。また、NIST-HOxII の測定誤差は 0.6% であり、固体負イオン源の測定誤差 (0.2%) より高かった。IAEA-C1 (バックグラウンド) の ¹⁴C 濃度は 0.48 ± 0.05 pMC (¹⁴C age: 42,900 年) であり、固体負イオン源のバックグラウンド (0.09 ± 0.01 pMC, ¹⁴C age: 55,950 年) と比べて高かった。CO₂ ガス負イオン源は固体負イオン源に比べて測定誤差とバックグラウンドがやや高いが、少なくともレーザーアブレーションで抽出可能な 1 mgC の CO₂ 試料について、¹⁴C の迅速測定が可能であると分かった。今後は、10 μgC までの微量 CO₂ 試料についても ¹⁴C 測定評価を進める予定である。

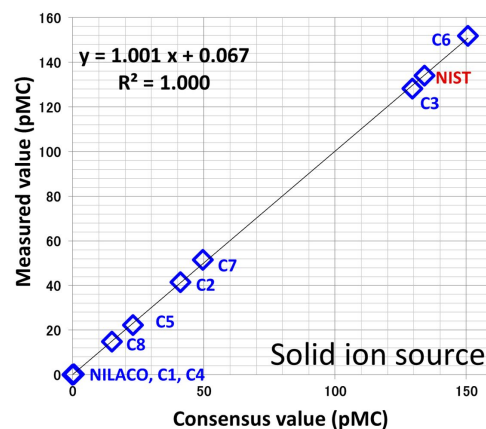


図 5 固体負イオン源を用いた標準物質 (グラファイト試料) の ¹⁴C 測定結果。

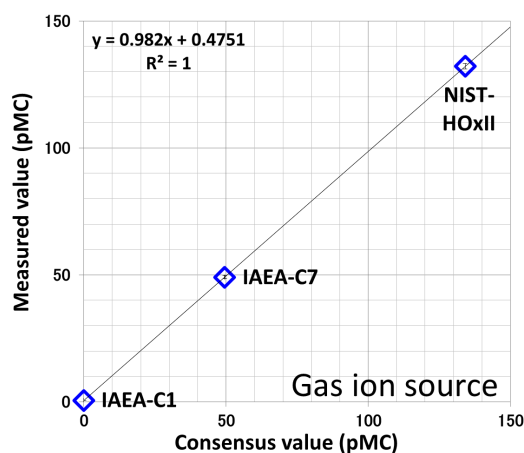


図 6 CO₂ ガス負イオン源を用いた標準物質 (CO₂ ガス試料) の ¹⁴C 測定結果 .

(3) まとめ

LA-¹⁴C-AMS は、レーザーアブレーションで解離した CO₂ ガス試料を直接負イオン源に導入することで、煩雑な試料処理を排し、微量試料においても炭素 14 の直接測定が可能な手法となる。本研究成果により、レーザーアブレーションで解離した CO₂ 試料を CO₂ ガス負イオン源の導入することで、直接的に ¹⁴C 測定ができる可能性を見いだした。石筍などの炭酸塩試料から発生させた CO₂ 試料中の ¹⁴C 測定において、オンライン測定のためのレーザーアブレーション-AMS 用インターフェースとして利用可能であると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

Seiji Hosoya, Kimikazu Sasa, Tetsuya Matsunaka, Tsutomu Takahashi, Masumi Matsumura, Hiroshi Matsumura, Mark Sundquist, Mark Stodola, Keisuke Sueki, Optimization of a E - E detector for ⁴¹Ca AMS, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 査読有, 2017, in press.

笹 公和, 入門講座 精密同位体分析「加速器質量分析装置の原理」, 日本分析化学会学会誌「ぶんせき」, 査読有, 6 月号, 2016, 196-202.

Kimikazu Sasa, Tsutomu Takahashi, Masumi Matsumura, Tetsuya Matsunaka, Yukihiko Satou, Daiki Izumi, Keisuke Sueki, The new 6 MV multi-nuclide AMS facility at the University of Tsukuba, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 査読有, 361, 2015, 124-128.

doi:10.1016/j.nimb.2015.04.028.

K. Sasa et al., Construction of the 6 MV Tandem Accelerator System for Various Ion Beam Applications at the University of Tsukuba, Proceedings of

the 13th International Conference on Heavy Ion Accelerator Technology, JACoW, HIAT2015, 査読無, 2015, 285-287.

〔学会発表〕(計 19 件)

笹 公和, 加速器質量分析法による長寿命放射性核種の超高感度検出技術の進展とその応用(招待講演), 第 18 回「環境放射能」研究会, 高エネルギー加速器研究機構, 茨城県つくば市, 2017 年 3 月 14-17 日.

松中 哲也, 笹 公和, 高橋 努, 細谷 青児, 松村 万寿美, 末木 啓介, 佐藤 志彦, 東海原子力施設の稼働状況に回答した樹木年輪内の炭素 14 濃度変動, 第 18 回「環境放射能」研究会, 高エネルギー加速器研究機構, 茨城県つくば市, 2017 年 3 月 14-17 日.

笹 公和, 最新の加速器質量分析装置が拓く多核種 AMS による高精度年代測定の展望(招待講演), 第 19 回日本 AMS シンポジウム (JAMS-19)・2016 年度「樹木年輪」研究会 共同開催シンポジウム, 国立歴史民俗博物館, 千葉県佐倉市, 2016 年 12 月 17 日.

松中 哲也, 笹 公和, 高橋 努, 細谷 青児, 松村 万寿美, 末木 啓介, 佐藤 志彦, 東日本原子力施設周辺の年輪内における 1960 年以降の炭素 14 濃度変動, 第 19 回日本 AMS シンポジウム (JAMS-19)・2016 年度「樹木年輪」研究会 共同開催シンポジウム, 国立歴史民俗博物館, 千葉県佐倉市, 2016 年 12 月 17 日.

笹 公和, Stodola Mark, Sundquist Mark, 複合イオンビーム利用研究の展開を目指した 6 MV タンデム型静電加速器の開発, 第 13 回日本加速器学会年会, 幕張メッセ国際会議場, 千葉県千葉市, 2016 年 8 月 8-10 日.

Kimikazu Sasa, Tsutomu Takahashi, Tetsuya Matsunaka, Masumi Matsumura, Seiji Hosoya, Maki Honda, Keisuke Sueki, Mark Stodola, Mark Sundquist, Isobar separation performance of the Tsukuba 6 MV AMS system, 12th European Conference on Accelerators in Applied Research and Technology (ECAART12), Jyväskylä, Finland, 2016 年 7 月 3-8 日.

Seiji Hosoya, Kimikazu Sasa, Tetsuya Matsunaka, Masumi Matsumura, Tsutomu Takahashi, Mark Sundquist, Mark Stodola, Keisuke Sueki, Optimization of E -E detector for ⁴¹Ca AMS measurement using PHITS code simulation, 12th European Conference on Accelerators in Applied Research and Technology (ECAART12), Jyväskylä, Finland, 2016 年 7 月 3-8 日.

松中 哲也, 笹 公和, 細谷 青児, 高橋 努, 松村 万寿美, 末木 啓介, ガスイオン

源を用いた迅速 ^{14}C 測定法の検討, 第 29 回タンデム加速器及びその周辺技術の研究会, 筑波大学, 茨城県つくば市, 2016 年 6 月 30 日-7 月 1 日.

笹 公和, 高橋 努, 松中 哲也, 松村 万寿美, 坂口 綾, 佐藤 志彦, 本多 真紀, 富田 涼平, 細谷 青児, 末木 啓介, 6 MV タンデム加速器質量分析システムにおける極微量核種の検出試験, 日本原子力学会 2016 年春の年会, 東北大学, 宮城県仙台市, 2016 年 3 月 26-28 日.

笹 公和, 高橋 努, 松中 哲也, 松村 万寿美, 坂口 綾, 佐藤 志彦, 本多 真紀, 富田 涼平, 細谷 青児, 末木 啓介, 筑波大学 6 MV 加速器質量分析システムの現状と AMS 試験測定結果, 第 18 回 AMS シンポジウム, 東京大学, 東京都文京区, 2016 年 3 月 4-5 日.

細谷 青児, 笹 公和, 松中 哲也, 松村 万寿美, 高橋 努, Mark Sundquist, Mark Stodola, 末木 啓介, 難測定核種 AMS 開発に向けた PHITS シミュレーションの適用, 第 18 回 AMS シンポジウム, 東京大学, 東京都文京区, 2016 年 3 月 4-5 日.

笹 公和, 大島 弘行, 森口哲郎, 高橋 努, 松村 万寿美, 松中 哲也, 末木 啓介, 喜多 英治, 筑波大学 6 MV タンデム加速器の建設と極微量核種検出システムの開発, 日本放射線安全管理学会 第 14 回学術大会, 筑波大学, 茨城県つくば市, 2015 年 12 月 2-4 日.

Kimikazu Sasa, Tsutomu Takahashi, Masumi Matsumura, Tetsuya Matsunaka, Yukihiko Satou, Maki Honda, Daiki Izumi, Ryouhei Tomita, Seiji Hosoya, Aya Sakaguchi and Keisuke Sueki, Construction of the 6 MV tandem accelerator for multi-nuclide AMS at the University of Tsukuba (招待講演), The 6th East Asia Accelerator Mass Spectrometry Symposium (EA-AMS 6), National Taiwan University, Taipei, Taiwan, 2015 年 10 月 5-8 日.

Kimikazu SASA et al., Construction of the 6 MV Tandem Accelerator System for Various Ion Beam Applications at the University of Tsukuba, 13th Heavy Ion Accelerator Technology Conference (HIAT2015), ワークピア横浜, 神奈川県横浜市, 2015 年 9 月 7-11 日.

松中 哲也, 笹 公和, 末木 啓介, 高橋 努, 松村 万寿美, 大森 貴之, 松崎 浩之, 中村 俊夫, 筑波大学における GC-AMS 開発と炭素 14 自動前処理システムの性能評価, 第 17 回 AMS シンポジウム, 筑波大学, 茨城県, 2015 年 3 月 2-3 日.

笹 公和 他, 筑波大学 6MV AMS システムの設置状況と将来展望, 第 17 回 AMS シンポジウム, 筑波大学, 茨城県つくば市, 2015 年 3 月 2-3 日.

K. Sasa, T. Takahashi, K. Sueki, T. Matsunaka et al., The new 6MV AMS system at the University of Tsukuba, The 13th International Conference on Accelerator Mass Spectrometry, Provence, France, 2014 年 8 月 24-29 日.
松中 哲也, 笹 公和, 末木 啓介, 高橋 努, 松村 万寿美, 佐藤 志彦, 筑波大学における CO_2 ガス導入型イオン源を用いた ^{14}C 測定の展望, 第 27 回タンデム加速器及びその周辺技術の研究会, 京都大学宇治キャンパス, 京都府宇治市, 2014 年 7 月 4-5 日.

笹 公和 他, 筑波大学 6 MV タンデム加速器の導入状況と研究計画, 第 27 回タンデム加速器及びその周辺技術の研究会, 京都大学, 京都府, 2014 年 7 月 4-5 日.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tac.tsukuba.ac.jp/~ams/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

笹 公和 (SASA, Kimikazu)
筑波大学・数理物質系・准教授
研究者番号: 20312796

(2) 研究分担者

末木 啓介 (SUEKI, Keisuke)
筑波大学・数理物質系・教授
研究者番号: 90187609

(3) 連携研究者

松中 哲也 (MATSUNAKA, Tetsuya)
金沢大学・環日本海域環境研究センター・助教
研究者番号: 60731966