

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656586

研究課題名(和文) 難測定核種カルシウム41を高エネルギー加速器質量分析により超高感度で検出する試み

研究課題名(英文) Trial measurement for ultra-trace analysis of Ca-41 by using high energy accelerator mass spectrometry

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) 2,700,000円、(間接経費) 810,000円

研究成果の概要(和文)：通常分析手法ではその検出さえも困難な長寿命放射性核種カルシウム41 (Ca-41;半減期10.3万年)について、高エネルギー加速器質量分析(Accelerator Mass Spectrometry: AMS)による高感度検出法の開発を試みた。本研究では、フッ化カルシウム(CaF<sub>2</sub>)試料の調製方法を確立して、試験測定によりCa-41のAMS測定による検出手法を確認した。K-41等の妨害同重体を前処理により削減することが出来れば、Ca-41のAMSによる高感度検出が可能であることを確認した。

研究成果の概要(英文)：Accelerator mass spectrometry (AMS) is a useful tool for low level measurement of long life radioisotopes. A high accelerator voltage is required for a sufficient isobaric separation with increase of atomic number for AMS. Calcium-41 AMS is not carried out in Japan and has a potential in dating and medical science.

CaF<sub>2</sub> sample was mixed with some materials used for a pilot beam which controls the terminal voltage of the tandem electrostatic accelerator at the University of Tsukuba. From mixed sample of CaF<sub>2</sub>, 20 nA of negative CaF<sub>3</sub> beam was extracted. We tried to measure Ca-41 with a terminal voltage of 8 MV. The result suggests a potential for ultrasensitive analysis of Ca-41 by using high energy accelerator mass spectrometry.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：原子力計測 放射線物理 加速器質量分析法 カルシウム41

1. 研究開始当初の背景

(1) 研究代表者は、12 MV タンデム型静電加速器による世界最大級の加速器質量分析装置を開発している。難測定核種  $^{36}\text{Cl}$  (半減期 30.1 万年) では国内唯一の実用的な分析を可能とし、 $^{36}\text{Cl}$  同位体比  $\sim 10^{-16}$ 、測定精度 2% の世界最高の分析性能を達成している (K. Sasa et al., Nucl. Inst. and Meth. B, 2010)。この  $^{36}\text{Cl}$  分析法はクリアランス検認の試験測定に適用され、放射線発生施設遮蔽物中での  $^{36}\text{Cl}$  濃度測定が実施された (N. Kinoshita et al., Nuclear Technology, 2009)。

(2) 難測定核種  $^{41}\text{Ca}$  は、 $^{36}\text{Cl}$  と同様に放射性廃棄物中などから流失し、地下水利用 (農作物摂取) 等での影響が懸念されている。また、原子力関連施設などで中性子捕獲反応により生成される他、宇宙線と鉄やニッケルとの核破砕反応や  $^{40}\text{Ca}(n, \gamma)^{41}\text{Ca}$ 、 $^{42}\text{Ca}(p, pn)^{41}\text{Ca}$  反応などにより自然界でも生成される。自然界同位体比は  $^{41}\text{Ca}/\text{Ca} \sim 10^{-13}$  程度である。 $^{41}\text{Ca}$  は同重体である  $^{41}\text{K}$  (存在度 6.7%) が強い妨害元素となり、通常の質量分析法では検出不可能な核種である。また、 $^{41}\text{Ca}$  は電子捕獲により K-X 線 (3.3 keV) を放出して  $^{41}\text{K}$  に壊変 (放出率 12.6%) するが、その X 線強度は微弱である。 $^{41}\text{Ca}$  の検出では放射能測定やレーザー共鳴電離質量分析法が試みられているが、実用性と検出感度に限界があり、その応用範囲は限られている。また、加速器質量分析法による  $^{41}\text{Ca}$  と  $^{41}\text{K}$  の分離識別には 6 MV 以上の高加速電圧が必要となる。世界では数機関が  $^{41}\text{Ca}$  の加速器質量分析の研究開発を試みており、原子力、年代測定、地球環境分野等で、 $^{41}\text{Ca}$  の高感度分析の実現が強く望まれている。

2. 研究の目的

通常分析手法ではその検出さえも困難な長寿命放射性核種カルシウム 41 ( $^{41}\text{Ca}$ : 半減期 10.3 万年) について、原子核実験用の大型タンデム加速器を用いた高エネルギー加速器質量分析法 (Accelerator Mass Spectrometry: AMS) による高感度検出手法の開発を試みる。 $^{41}\text{Ca}$  は原子力関連施設などからの放射性廃棄物におけるクリアランス評価対象核種であるが、検出が困難なことから未だその評価手法は確立されていない。また、 $^{41}\text{Ca}$  は炭素 14 ( $^{14}\text{C}$ : 半減期 5,730 年) 年代測定法を補う新たな年代測定指標となる可能性を有している。本研究では、 $^{41}\text{Ca}$  を最大加速電圧 6~8 MV 程度で加速する高エネルギー加速器質量分析法により、これまでの検出限界を更新する  $^{41}\text{Ca}$  同位体比の高感度測定の可能性を探ることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 本研究は平成 23 25 年度の 3 カ年で、難測定核種  $^{41}\text{Ca}$  の高エネルギー加速器質量分析による高感度検出を試みた。研究期間内に国内唯一の実用的な  $^{41}\text{Ca}$  分析法の開発手法の可能性を検討した。平成 23 24 年度は、 $^{41}\text{Ca}$

標準試料の開発及び試料処理方法を検討し、 $^{41}\text{Ca}$  の試験測定を試みた。

(2) 平成 25 年度は  $^{41}\text{Ca}$  の加速器質量分析による高感度検出法を検討した。 $^{41}\text{Ca}$  標準試料を用いた検出限界と測定精度を見積もった。また、原子力関連施設や地球環境科学分野の実試料を用いた  $^{41}\text{Ca}$  分析について検討を実施した。

なお、本研究課題で使用していた筑波大学 12 MV タンデム型静電加速器が東日本大震災により損壊した為、本研究課題終了後の  $^{41}\text{Ca}$  の加速器質量分析は、平成 26 年に稼働を開始する 6 MV タンデム型静電加速器で実施予定である。

4. 研究成果

(1)  $^{41}\text{Ca}$ -AMS の為の試料処理法の開発

長寿命放射性核種  $^{41}\text{Ca}$  の加速器質量分析の為標準試料の準備を行った。また、試験測定用の試料について、各種の化合物を用いてイオン加速試験を実施した。 $^{41}\text{Ca}$ -AMS の試料形状については、当初の段階では、 $\text{CaF}_2$  と  $\text{CaH}_2$  の 2 種類を候補とした。試料化学処理法の開発研究において、 $\text{CaF}_2$  と  $\text{CaH}_2$  の 2 種類の試料作成の可能性を見出すことが出来たが、水素化物試料である  $\text{CaH}_2$  の作製が難しい為、最終的には  $\text{CaF}_2$  試料を採択した。

$^{41}\text{Ca}$  の硝酸溶液試料から、 $\text{CaF}_2$  試料を作成する手法を開発した。 $\text{CaF}_2$  標準試料の作製では、Ca 標準溶液に 48% フッ化水素酸を加えて、AMS 測定用の  $\text{CaF}_2$  試料を作製した。 $^{41}\text{Ca}$  標準試料として、 $^{41}\text{Ca}/\text{Ca} = 1.155 \times 10^{-10}$  の標準溶液より一定量分取し、フッ化水素酸を加えて  $\text{CaF}_2$  を生成させ、遠心分離によって上澄み液と分けた。これを超純水で洗浄、遠心分離した後に、その沈殿を石英管に移し電気炉にて 500 で乾燥させた。 $\text{CaF}_2$  粉末の重さを秤り、同程度の重さの銀粉末を加えて混合し、ターゲットコーンに充填した。得られた  $\text{CaF}_2$  は 10 mg 程度であった。

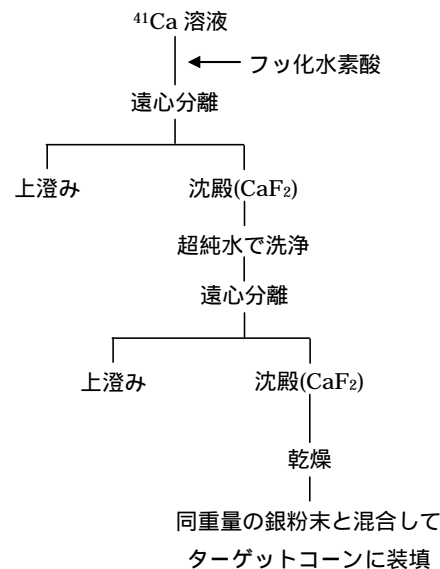


図 1  $^{41}\text{Ca}$  の試料処理手順

## (2) Ca ビームの検討

カルシウムは電子親和力が低い為に負イオンに成り難い元素である。その為、負分子イオンの形状にして加速する手法とした。まず、 $^{41}\text{Ca}$ -AMS 測定のための負分子イオン生成を検討した。最初に  $\text{CaF}_2$  試料に  $\text{TiH}_2$  を 1:1 で混入させた試料から  $\text{CaH}_3^-$  を 10 nA 引き出すことに成功した。また、 $\text{CaF}_3^-$  イオンの利用も見込めることがわかった。12 MV タンデム型静電加速器は、スリット電流をフィードバックしてターミナル電圧の制御を行っている。その為、パイロットビーム法を用いたターミナル電圧の制御を行う為、パイロットビームの探索と AMS の試験測定を行った。図 2 に筑波大学 AMS システムの粒子識別方法を示す。

市販の  $\text{CaF}_2$  と  $\text{CaH}_2$  の試薬にパイロットビームとして用いる化合物を重量比 1:1 で混ぜ合わせ、負イオン源に装填した。最終的に  $\text{CaF}_2$  と  $\text{ZnO}$  を混ぜ合わせた試料からは 14 nA の  $^{40}\text{Ca}^{19}\text{F}_3^-$  と 23 nA の  $^{66}\text{Zn}^{16}\text{O}_2^-$  ( $^{41}\text{Ca}^{19}\text{F}_3^-$  のパイロットビーム)、 $\text{CaH}_2$  と  $\text{MgO}$  と  $\text{TiH}_2$  を混ぜ合わせた試料からは 4 nA の  $^{40}\text{CaH}^-$  と 2 nA の  $^{26}\text{Mg}^{16}\text{O}^-$  ( $^{41}\text{CaH}^-$  のパイロットビーム) を引き出した。 $\text{CaF}_3^-$  は、妨害元素となる K の妨害同重体となる  $\text{KF}_3^-$  の形成が難しい為、AMS 測定用加速イオン種として、 $\text{CaF}_3^-$  が適していることが分かった。

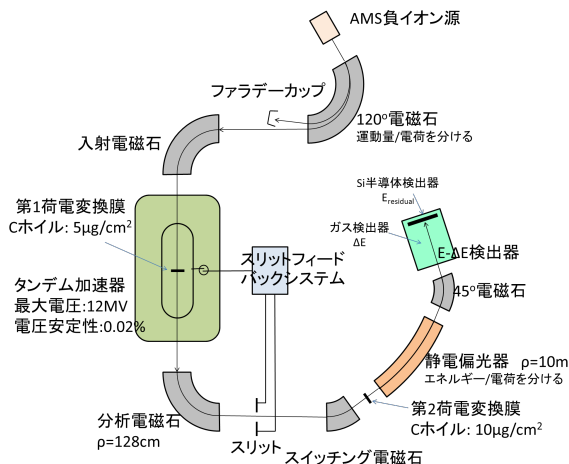


図 2 筑波大学 AMS システムによる粒子識別方法

## (3) $^{41}\text{Ca}$ 用粒子検出器の開発

$^{41}\text{Ca}$  ビームとしては、 $\text{CaF}_3^-$  を想定して、荷電変換により  $\text{Ca}^{5+}$  (荷電変換効率: 30%, 加速電圧 8 MV) で検討を行った。粒子検出器に関しては、 $^{41}\text{Ca}$  用多電極型ガス検出器の開発を行った。2 枚電極構造の E-E 型粒子検出器であり、ガス種はイソブタンガスを用いており、残留エネルギーの計測は半導体検出器を用いて行われる。 $^{41}\text{Ca}$  と妨害となる  $^{41}\text{K}$  の分離識別について、粒子・重イオン輸送計算コード PHITS を用いて計算を実施した。イソブタンガス中 ( $0.4 \text{ mg/cm}^2$ ) での粒子エネルギー損失計算を行った結果を図 3 に示す。設計を行った  $^{41}\text{Ca}$  用多電極型ガス検出器では、イソブタンガス中の  $^{41}\text{Ca}$  と  $^{41}\text{K}$  のエネルギー損失

差の計算結果より、 $^{41}\text{Ca}$  を高感度で検出できる目処が分かった。

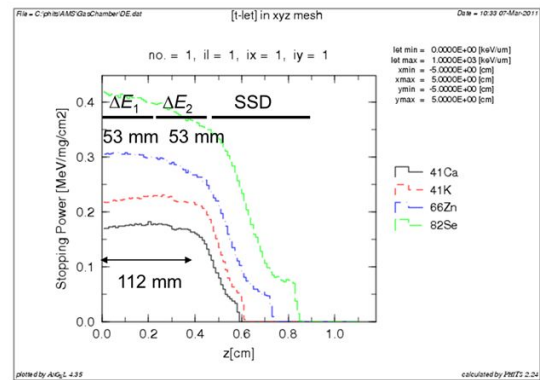


図 3 粒子・重イオン輸送計算コード PHITS を用いた  $^{41}\text{Ca}$  用多電極型ガス検出器のイソブタンガス中 ( $0.4 \text{ mg/cm}^2$ ) での  $^{41}\text{Ca}$  と  $^{41}\text{K}$  等のエネルギー損失計算。

## (4) $^{41}\text{Ca}$ の試験測定

AMS 測定では、筑波大学 12 MV タンデム型静電加速器により、加速電圧 8 MV での  $^{41}\text{Ca}$  加速試験を実施した。試料は  $\text{CaF}_2 + \text{ZnO} + \text{Ag}$  を用いた。Cs スパッタリング負イオン源からは、 $\text{CaF}_3^-$  ビーム (20 nA) を得ることに成功した。荷電変換により  $^{41}\text{Ca}$  (価数 5+) を 43.3 MeV まで加速して検出を試みた。加速電圧制御用のパイロットビームとしては  $^{66}\text{Zn}$  (価数 8+) を用いた。検出試験結果として、最終的には  $^{41}\text{K}$  の影響が大きく、2 次元スペクトル上の粒子識別は出来なかった。しかし、 $^{41}\text{K}$  等の妨害同重体を前処理により削減することが出来れば、 $^{41}\text{Ca}$  の AMS による高感度検出が可能であることが分かった。

本研究成果より、 $^{41}\text{Ca}$  の高エネルギー加速器質量分析法の検討課題が明らかとなった。なお、本研究成果を基にして、平成 26 年からは 6 MV タンデム型静電加速器による  $^{41}\text{Ca}$  の高エネルギー加速器質量分析法の研究開発を実施する。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Kimikazu Sasa, The 6 MV tandem accelerator project for nuclear physics and ion beam applications at the University of Tsukuba, AIP Conf. Proc. 査読無, 1533 (2013) 184-188.  
DOI: 10.1063/1.4806798.

〔学会発表〕(計 13 件)

笹 公和, 筑波大学に導入される 6 MV タンデム加速器での原子力教育の展望、日本原子力学会「2014 年春の年会」加速器・ビーム科学部会セッション「原子力教育のための新しい加速器」(招待講演)、東

京都市大学、東京、2014年3月26日。  
笹 公和 他、筑波大学6 MV AMS システムの導入状況、第16回 AMS シンポジウム、東京大学大気海洋研究所講堂、柏市、2014年3月19-20日。

K. Sasa, T. Takahashi, M. Matsumura, T. Matsunaka, Y. Satou, D. Izumi, N. Shibayama, and K. Sueki, Future prospects of the 6MV AMS project at the University of Tsukuba. 5th East Asia AMS Symposium, Daejeon, Korea, October 15-18, 2013.

笹 公和 他、筑波大学6 MV タンデム加速器システム導入計画の現状、第10回日本加速器学会年、名古屋大学、名古屋市、2013年8月3-5日。

佐藤 志彦、末木 啓介、笹 公和 他、<sup>90</sup>Sr-AMS の為のストロンチウム負分子イオンビーム生成試験、第26回 タンデム加速器及びその周辺技術研究、ホテルキャッスル山形、山形市、2013年7月5-6日。

笹 公和 他、筑波大学6 MV タンデム加速器の導入計画と研究プロジェクトの概要、第26回 タンデム加速器及びその周辺技術研究、ホテルキャッスル山形、山形市、2013年7月5-6日。

笹 公和、末木 啓介 他、筑波大学6 MV AMS システム導入計画の現状、第15回 AMS シンポジウム、名古屋大学環境総合館レクチャーホール、名古屋市、2013年3月9-10日。

Kimikazu Sasa, The 6 MV tandem accelerator project for nuclear physics and ion beam applications at the University of Tsukuba (Invited talk), The 8th China-Japan Joint Nuclear Physics Symposium, Beijing International Convention Center, Beijing, China, 15-19 Oct. 2012.

笹 公和 他、筑波大学6 MV タンデム加速器システムの設計概要、日本原子力学会 2012年秋の大会、広島大学東広島キャンパス、東広島市、2012年9月19-21日。

笹 公和 他、筑波大学マルチタンデム加速器施設(UTTAC)の震災復興現況と6 MV タンデム加速器導入計画、第9回日本加速器学会年会、大阪大学会館、大阪市、2012年8月8-11日。

笹 公和 他、筑波大学タンデム加速器施設における震災復興プロジェクトの概要、第25回タンデム加速器及びその周辺技術の研究會、名古屋大学野依記念学術交流館、名古屋市、2012年7月20-21日。

Kimikazu Sasa, Tsutomu Takahashi and Keisuke Sueki, New AMS project at the University of Tsukuba, The 4th East Asia AMS Symposium, 2011, Takeda Hall, The University of Tokyo, Tokyo, 16-18

December.

笹 公和 他、筑波大学マルチタンデム加速器施設の現状、第8回日本加速器学会年会、つくば国際会議場、つくば市、2011年8月1-3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  
<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

松四 雄騎 (MATSUSHI, Yuki)  
京都大学・防災研究所・准教授  
研究者番号: 90596438