

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：12102
研究種目：奨励研究
研究期間：2020～2020
課題番号：20H01173
研究課題名 加速器質量分析測定のためのヨウ素129標準試料の作製

研究代表者

松村 万寿美 (MATSUMURA, Masumi)

筑波大学・研究基盤総合センター・技術職員

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 450,000円

研究成果の概要：本研究は、加速器質量分析（AMS）測定のためのヨウ素129（I-129）標準試料（物質）の作製を目的に行った。AMS測定方法の検討では、今後作製するI-129標準試料を規格化するための一次標準物質：NIST-SRM3230（Low Level、）のAgI沈殿作製（各約8mg）と試験測定を実施した。その結果、同位体比が5桁幅のある試料を測定した場合には、メモリー効果が強く生じることが判明した。対応策としてダミー試料等をイオン源で1時間程度のセシウム照射を行うことが有効であることを確認した。NIST-SRM3230の試験測定は、認証値に対してLow Level が10%程度低めの結果となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高感度のAMS測定では、幅広い桁の同位体比の試料を測定する際に、高い同位体比試料からの汚染影響として現れてくるメモリー効果が懸念されている。メモリー効果の原因となる汚染の除去について、各AMS施設で検討と工夫が必要となっている。本研究成果は、メモリー効果の対策として、今後筑波大学AMSでの測定スキームに大いに役立つとともに他施設でも十分な参考事例になると期待できる。また、作製予定のI-129標準試料の値付けに必要なNIST標準試料の試験測定において、Low Level の測定値が認証値よりも10%程度低めに得られた結果は、I-129のAMS測定施設間での検討が必要な事案となる。

研究分野：放射化学

キーワード：加速器質量分析 ヨウ素129 同位体希釈 標準試料 メモリー効果 NIST標準試料

1. 研究の目的

長寿命放射性核種 I-129 (半減期 1570 万年) を用いた国内外の環境モニタリングをはじめとする地球科学・原子力分野での研究は社会的意義が大きく、主に加速器質量分析法 (Accelerator Mass Spectrometry : AMS) により I-129 測定が行われている。現在、同位体比 : 約 10^{-12} ~ 10^{-11} の I-129 標準試料は、米国 Purdue 大学から提供されているヨウ化銀 (AgI) が主流ではあるものの、提供量には限りがある。2015 年に筑波大学では、約 500 mg 分 (約 100 回分) の提供を Purdue 大学から受けたが、今後の入手は未確定である。また以前に入手可能であったアメリカ国立標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology : NIST) 標準試料 (同位体比 : 約 10^{-12} ~ 10^{-6}) は、2016 年で製造中止となった。将来的には世界共通の I-129 標準試料の供給が枯渇してしまう可能性があり、早急な対応が求められている。I-129 に関連した研究促進と I-129 研究に携わる研究者、技術者及び学生等への研究教育支援のために、世界共通の I-129 標準試料として国内外の大学・研究所の AMS 測定施設に提供可能な $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 同位体比 10^{-11} ~ 10^{-12} の我が国独自の I-129 標準試料の開発と作製の実施を最終目的とし、本研究ではそのための一次標準物質の試験測定を目的に行った。

2. 研究成果

AMS 測定のためのヨウ素 129 (I-129) 標準試料作製を目的に、値付けのための AMS 測定方法と I-129 同位体希釈の効率的な方法の検討を実施した。また、試料調製による部屋の I-129 汚染の影響を鑑みて、予め各試料処理室の I-129 レベル調査を実施した論文を発表した [1]。

(1) AMS 測定では、幅広い桁の同位体比の試料を測定する際に懸念される、高濃度試料からのイオン源内での汚染の影響として現れてくるメモリー効果とその除去についての検討、及び作製する I-129 標準試料を規格化するための一次標準物質 : NIST-SRM3230 (Low Level、) の AgI 沈殿作製 (各約 8 mg) と試験測定を行った。

その結果、5 桁幅のある同位体比の試料を測定した場合のメモリー効果が殆ど無くなるためには、ニオブ (Nb) 粉末を充填したダミー試料等を 40-60 分程度イオン源でセシウム照射を行うことが有効であることを確認した (図 1)。この研究結果は I-129 の同位体比が大きく異なる試料の AMS 測定において有意義な情報であり、今後の筑波大学 AMS 測定スキームの組み立てに活用できる。

NIST-SRM3230 の 2 種類の一次標準物質の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 同位体比は認証値 $(4.920 \pm 0.062) \times 10^{-10}$ 、 $(0.985 \pm 0.012) \times 10^{-12}$ に対して、試験測定を 6 回行って得られた平均値は、それぞれ $(4.361 \pm 0.058) \times 10^{-10}$ 、 $(0.909 \pm 0.065) \times 10^{-12}$ であった (図 2)。試験測定の評価方法は、文献 [2] を参照した。測定での平均値の標準偏差を“再現性”、すべての測定値からの標準偏差を“精度”として、算出した相対標準偏差 (RSD) は、それぞれ再現性の RSD ; Low Level 0.4%、Low Level 2.5%、精度の RSD ; Low Level 1.3%、Low Level 7.1% であった。認証値の相対誤差は Low Level 1、ともに 1.2% 程度なので、Low Level の測定は比較的良好な結果といえる。Low Level の場合は、同位体比が低いのでカウント数の少なさによる統計誤差が影響している。Low Level が認証値よりも 10% 程度低め Low Level は若干低い結果、となったが、標準試料として規格化に用いた Purdue-2 STD (Z94-0596) ; $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 同位体比 6.54×10^{-11} と合わせて、傾き 1 の直線に概ね乗っていた (図 3)。

本研究での AMS 測定値の規格化に用いた標準試料 Purdue-2 STD と NIST Low Level の認証値の 10% 程度のずれは、AMS コミュニティ間で既知ではあった [3] が、本結果が得られたことで今後更に深い議論の必要性が出てきたといえる。

(2) 同位体希釈の模擬実験でヨウ素結晶数 mg 台では問題にならなかったが、高い同位体濃度溶液 (No. 3231) を想定した数十 g 台のヨウ素結晶を溶解した際に、亜硫酸イオン、硫酸イオンがその後の操作で沈殿を生成させ、問題となった。必要な I-129 同位体比の AgI 1g 程度で 1 施設 10 ~ 20 年間の AMS 測定が可能だが、国内外の AMS 研究のためには数十 ~ 数百 g 台の標準試料が求められる。I-129 同位体比の高い (1×10^{-6} 、 1×10^{-8} 台) 溶液からの効率的な同位体希釈方法の確立と数十 ~ 数百 g 台の標準試料作製は、更に丁寧な研究が必要であり、次年度後続研究にて検討を進める予定である。

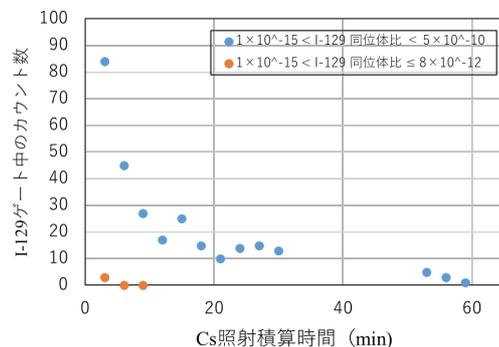


図 1 メモリー効果の比較

測定用の AgI 試料は、熱伝導率と電気伝導率をあげるために Nb 粉末と混合する。ここでは、Nb 粉末のみを充填したカソード試料を 3 分間 Cs 照射した測定値の時間変動を示した。Nb カソードの直前に測定した試料のヨウ素 129 同位体比の違いによるメモリー効果の違いも比較した。

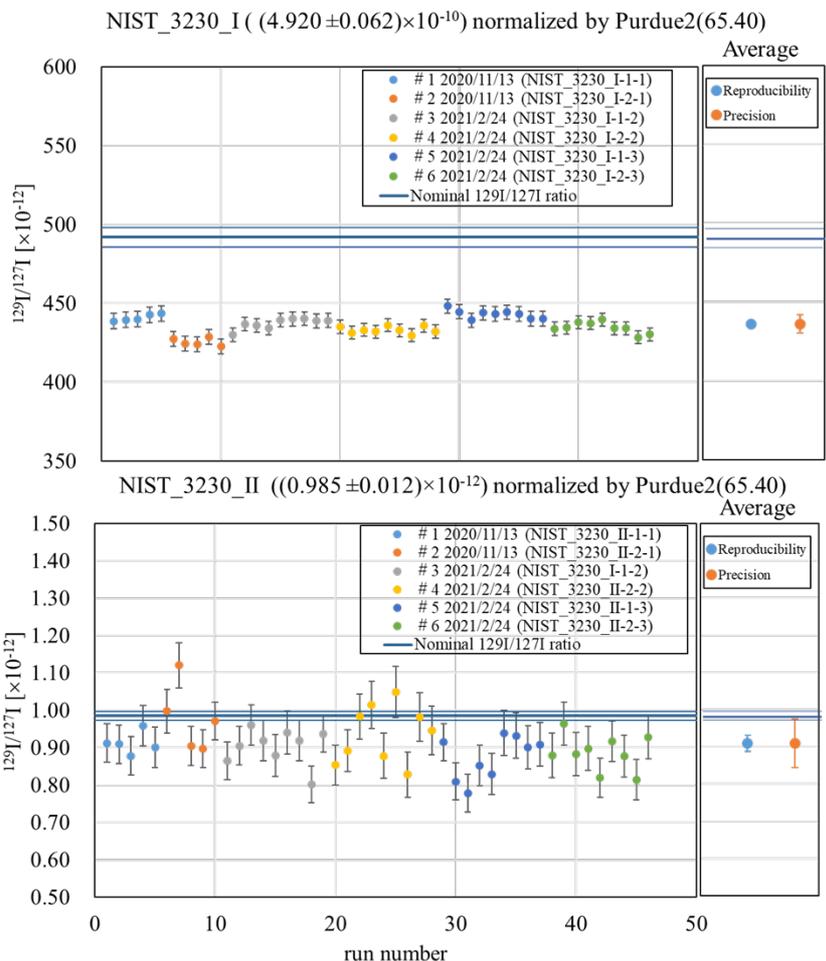


図2 NIST_3230_、 の試験測定

液体状態のNIST標準試料にAgNO₃を加えて作製したAgI粉末約8mgの一部を2つのカソードに分けて繰り返し測定を行った。3230 Low Level は1分間ずつ、3230 Low Level は5分間ずつ1つのユニットで6-10回測定し、それぞれ1回目のデータはメモリ効果除去のため棄却した。Average欄の誤差棒が、それぞれ測定のReproducibility(再現性)とPrecision(精度)を示す。

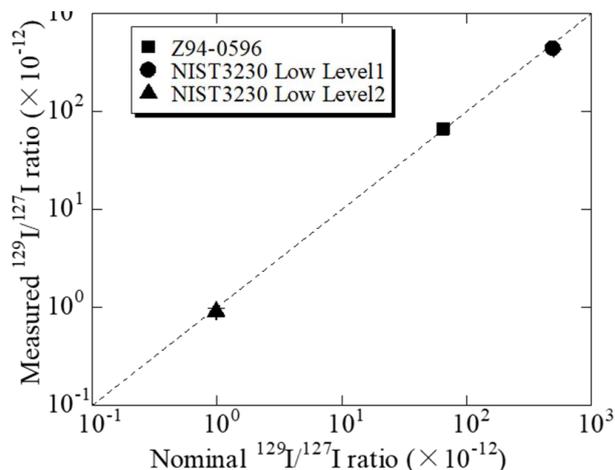


図3 標準試料測定結果

Low Level が10%程度低めの結果となったが、標準試料として規格化に用いたPurdue-2 STD (Z94-0596) ; ¹²⁹I/¹²⁷I 同位体比 6.54 × 10⁻¹¹ と合わせて、傾き1の直線に概ね乗っていた。

参考文献

- [1] M. Matsumura et al., Analytical Sciences, Vol. 36, 2020, 631-636.
- [2] T. Suzuki et al., Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 223-224 (2004) 87-91.
- [3] MALT-AMS における標準試料について (東京大学) http://malt.um.u-tokyo.ac.jp/AMS/AMS_SRM.html

主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

筑波大学研究基盤総合センター応用加速器部門(UTTAC) Annual Report 2020
<https://www.tac.tsukuba.ac.jp/tac/annual-report/>
執筆中(標題名: The Performance of Iodine-129 AMS measurements at the University of Tsukuba (FY 2020).)

研究組織(研究協力者)

氏名	ローマ字氏名
笹 公和	(SASA Kimikazu)
末木 啓介	(SUEKI Keisuke)
坂口 綾	(SAKAGUCHI Aya)