

6 MV タンデム加速器を用いた長半減期放射性セシウム 135 の 加速器質量分析法の開発

DEVELOPMENT OF ACCELERATOR MASS SPECTROMETRY FOR LONG HALF-LIFE RADIOACTIVE CESIUM-135 USING THE 6 MV TANDEM ACCELERATOR

笹 公和^{#,A)}, 椎根大輔^{A)}, 高橋 努^{A)}, 松村万寿美^{A)}, 坂口 綾^{A)}

Kimikazu Sasa^{#,A)}, Daisuke Shiine^{A)}, Tsutomu Takahashi^{A)}, Masumi Matsumura^{A)}, Aya Sakaguchi^{A)}

^{A)} AMS, University of Tsukuba

Abstract

In recent years, development of a highly sensitive detection method for a long half-life radioactive cesium-135 (¹³⁵Cs: half-life: 2.3 million years) is required as one of the anthropogenic nuclides in the nuclear age. However, the Cs sputtering negative ion source limits the analysis of cesium isotopes in AMS techniques with a tandem accelerator. In this study, we have developed the modified sputtering negative ion source using rubidium (Rb), which is the same alkali metal element, instead of Cs for the 6 MV tandem accelerator at the University of Tsukuba. ¹³³Cs¹⁹F₂⁻ beam of 0.2 μA was obtained from the cathode sample of Cs₂SO₄ mixed with PbF₂ sputtered with Rb. CsF₂⁻ was accelerated at the terminal voltage of 5 MV, and passed through an Ar gas stripper. Cs⁹⁺ (58.7 MeV) and isobars were analyzed by the rare particle detection line to detect particles with a mass number of 135 in a gas ionization chamber. In this presentation, we report on the current status of accelerator mass spectrometry for ¹³⁵Cs.

1. はじめに

近年、核時代の人為起源核種の一つとして、長半減期放射性核種であるセシウム 135 (¹³⁵Cs:半減期 230 万年)の高感度検出法の開発が求められている。1950-60年代の核実験、チェルノブイリや福島第一原子力発電所などの事故や、核関連施設の稼働に伴う漏洩の結果として、人工放射性核種が環境中に放出されている。環境中に拡散された人工放射性核種は、生物・環境影響の観点からそのモニタリングは必須である。特に、セシウム 137(¹³⁷Cs: 半減期 約 30 年)は核分裂収率も大きく、これまでに多くの研究がおこなわれてきた。しかし、核実験起源の ¹³⁷Cs は、環境に放出されてから既に数半減期経過しており、自然環境中では極微量となりつつある。¹³⁵Cs は、この代替トレーサーとして機能すると考えられており、核鑑識トレーサーとしても優れている。¹³⁵Cs の高感度かつ高精度の測定は、環境影響評価だけでなく、地球環境問題を扱う上で非常に重要な手掛かりとなる。しかし、¹³⁵Cs は β 線放出の長半減期放射性核種であり、通常の放射線計測による定量が困難であり、迅速な高感度検出の実施が困難となっている。また、通常の質量分析法では、¹³⁵Cs の娘核種でもある同重体の ¹³⁵Ba などが妨害核種となり、検出が難しくなっている。最新の ICP-MS/MS において、検出感度として ¹³⁵Cs 同位体比 (¹³⁵Cs/¹³³Cs)で 10⁻⁹ という報告があり、福島第一原発事故後の土壌や植物の ¹³⁵Cs 同位体比が測定されている[1]。

本研究では、¹³⁵Cs 同位体比として 10⁻¹⁰ 以下の検出を目標として、加速器質量分析(AMS: Accelerator Mass Spectrometry)を用いた ¹³⁵Cs 検出法の開発を進めている。タンデム加速器を用いた AMS では、Cs スパッタ負イオン源の使用から、セシウム同位体の分析が制限されることになる。本研究では、筑波大学 6 MV タンデム加速器

において、Cs の代わりに同じアルカリ金属元素であるルビジウム(Rb)を使用した Rb スパッタ負イオン源の開発をおこなった。環境中における ¹³⁵Cs の高感度測定法を開発し、環境試料中の ¹³⁵Cs 定量分析法の確立を目指す。

2. 6MV タンデム加速器質量分析装置

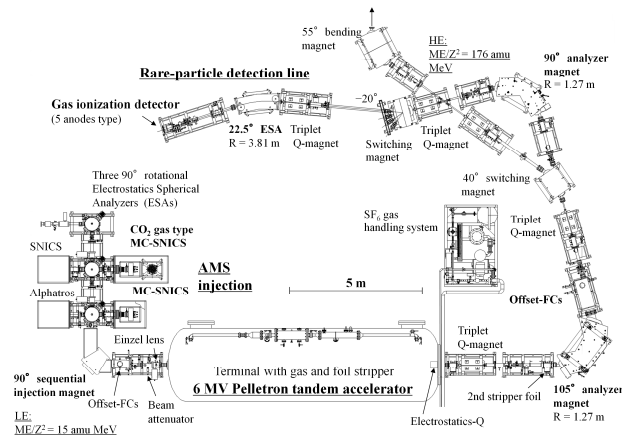


Figure 1: Schematic layout of the Tsukuba 6 MV AMS system.

本研究では、Fig. 1 に示した筑波大学 6 MV タンデム加速器質量分析装置を用いる[2]。加速器は、米国 National Electrostatics Corp. [3]により製作された 18SDH-2 (加速電圧 6 MV)であり、2016 年より稼働を開始している。6 MV タンデム加速器質量分析装置には、2 台の Cs スパッタ負イオン源(MC-SNICS)が備わっており、1 台のイオン源には最大で 40 試料が装填可能となっている。逐次入射法により、加速器へは測定対象核種とその安定同位体の負イオンを交互に入射可能となっている。加速器に入射した負イオンは、加速器ターミナルに設置さ

[#] ksasa@tac.tsukuba.ac.jp

れた荷電変換機構(炭素フォイルか Ar ガス)により, 正イオンに変換されて 2 段加速がおこなわれる。同重体となる負分子イオンなどは, 荷電変換の過程で除去される。高エネルギー輸送側の 105° 分析電磁石の下流に 3 台のオフセット F.C. が設置されており, 安定同位体のイオン電流値を測定する。測定対象核種は, 90° 分析電磁石の下流の極微量核種検出ラインに導入されて, 22.5° 球面型静電エネルギー分析器で分析後に粒子検出器で検出される。

3. Rb スパッタ負イオン源での負イオン生成

3.1 Rb スパッタ負イオン源

本研究では, ^{135}Cs の AMS による高感度検出法の開発を進めるために, 6 MV タンデム加速器質量分析装置に設置されている米国 National Electrostatics Corp. 製の Multi-Cathode Source of Negative Ions by Cesium Sputtering (MC-SNICS) について改良を実施した。固体試料を Cs でスパッタリングする形式の負イオン源であるため, ^{135}Cs の同位体分析において Cs の混入(コンタミネーション)が発生する。そのため, MC-SNICS の内部クリーニングを実施した後で, Cs の代わりに Table 1 に示す同じアルカリ金属元素であるルビジウム(Rb)を新規のオープンに封入して, 負イオンビームの生成試験を実施した。本研究では, 2 台ある MC-SNICS のうち, Fig. 2 に示す S5 を使用した。

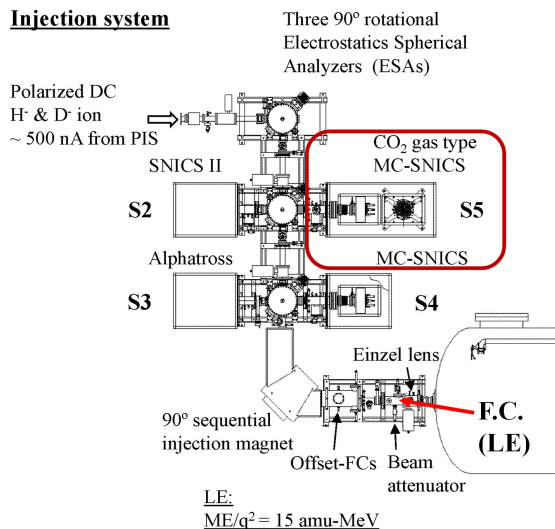


Figure 2: Layout of negative ion sources on the 6 MV tandem accelerator.

Table 1: Chemical Properties of Rb and Cs [4]

元素	第一イオン化エネルギー (kJ/mol)	電子親和力 [eV]	融点 (°C)
Rb (^{85}Rb : 72.2%, ^{87}Rb : 27.8%)	403.0	0.486	39.3
Cs (^{133}Cs : 100%)	375.7	0.472	28.4

3.2 Rb スパッタリングによる負イオン生成

Rb スパッタリングによる負イオン生成について, MC-SNICS 内部の電極構造と電位の最適設定を SIMION [5]により計算した(Fig. 3)。

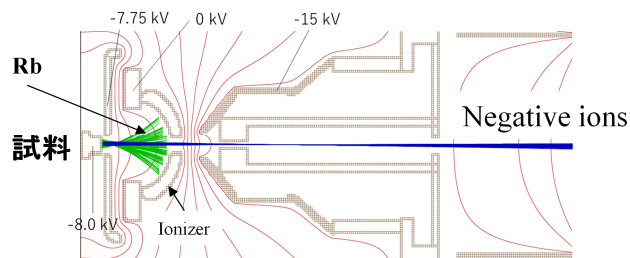


Figure 3: Potential inside MC-SNICS in Rb sputtering calculated by SIMION.

Rb スパッタ負イオン源からの負イオン生成試験の結果を Table 2 に示す。TiH₂ カソード試料を用いた負水素イオンでは, 10 μA 以上の引き出しに成功した。また, 一般的なタンデム加速器で使用するイオン種について, Rb スパッタリングでも供給可能であることを確認した。

Table 2: Beam Current of Negative Ions from the Rb Sputtering Negative Ion Source

Negative Ion	Material	Maximum Beam Current (μA)
H ⁻	TiH ₂	~ 10
$^{18}\text{O}^-$	Al ₂ O ₃ +Ag (^{18}O エンリッチ 94%)	~ 1
$^{27}\text{Al}^-$	Al (99.99%)	~ 2
$^{28}\text{Si}^-$	Si (99.999%) + Ag	~ 3
$^{56}\text{Fe}^-$	Fe (99.99%)	~ 0.5
$^{79}\text{Br}^-$	AgBr	~ 10
$^{181}\text{Ta}^-$	Ta (99.95%)	~ 0.02
$^{133}\text{Cs}^{19}\text{F}_2^-$	Cs ₂ SO ₄ +PbF ₂	~ 0.2

アルカリ金属元素である Cs は, 電子親和力が低く, 単体での負イオンの生成では大電流が得難い。そのため, カソード試料から高電流の Cs 負イオンビームの引き出しについて検討するために, Cs₂SO₄, CsNO₃, Cs₂CO₃ の試薬を準備し, フッ化物の負分子イオンとして取り出すことを検討した。引き出される負イオンビーム増強のために, 添加物として PbF₂ を混合して Rb でスパッタした Cs の負分子イオンの質量スペクトルを測定した。カソード試料の Rb スパッタリングから得られた負イオンでは, Fig. 4 に示すように PbF₂ を混合していない試料からの Cs のフッ化物の負分子イオンのスペクトルは見られなかった。一方で, PbF₂ を混合した試料では $^{133}\text{Cs}^{32}\text{S}^-$, $^{133}\text{Cs}^{16}\text{O}_2^-$, $^{133}\text{Cs}^{19}\text{F}_2^-$ と同定されるスペクトルが見られ, $^{133}\text{Cs}^{19}\text{F}_2^-$ では, 最大で 0.2 μA の負分子イオンが安定的に得られた。この結果から, ^{135}Cs の AMS では, Cs₂SO₄ に PbF₂ を混合した試料から, CsF₂-を引き出して加速することにした。

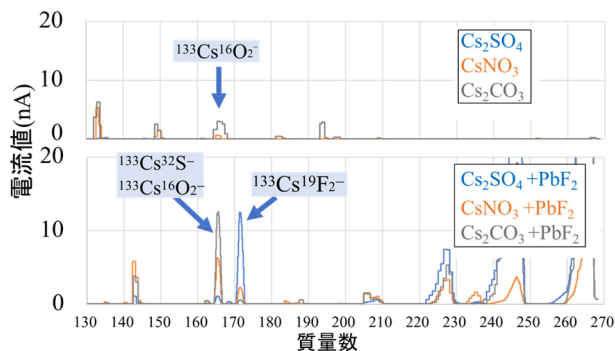


Figure 4: Mass spectra of negative molecular ions of Cs from the Rb sputtering negative ion source.

4. ^{135}Cs の加速器質量分析

4.1 加速電圧 5 MV による CsF_2^- の加速

Cs_2SO_4 に PbF_2 を混合した試料から, $^{133}\text{Cs}^{19}\text{F}_2^-$ (110 nA) を引き出して, 6 MV タンデム加速器により 5 MV で加速をおこなった。荷電変換は Ar ガスストリッパでおこない, Fig. 1 の 105° 分析電磁石下流のオフセット F.C. により電荷数分布の違いによる電流値を測定した。測定結果を Fig. 5 に示す。Figure 5 において, 電荷数 $q = 7+$ と $q = 14+$ は粒子エネルギーと質量電荷比の関係から, フッ素イオンが混入していることが分かっている。本研究では, 他の核種との混入が少ない電荷数として, $q = 9+$ を用いることとした。加速電圧 5 MV で加速された Cs^{9+} の粒子エネルギーは, 58.7 MeV となる。

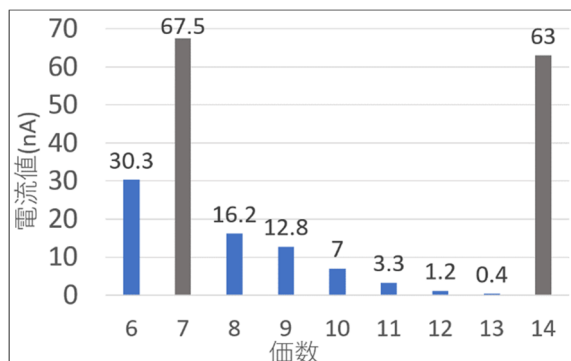


Figure 5: Charge state distribution of $^{133}\text{Cs}^{9+}$ accelerated at the terminal voltage of 5 MV for $^{133}\text{Cs}^{19}\text{F}_2^-$ (110 nA).

4.2 ガス電離箱による質量数 135 の粒子検出

5 MV で CsF_2^- を加速して, Ar ガスストリッパにより Cs^{9+} (58.7 MeV) に荷電変換した。測定対象核種となる質量数 135 の粒子について極微量核種検出ラインに導入して, 5 枚電極ガス電離箱 (Fig. 6) での検出を試みた。事前のシミュレーション結果より, ガス電離箱の入射窓は 75 nm 厚の窒化ケイ素 (Si_3N_4) 膜を用いて, 検出ガスとしては高純度イソブタンを 12 Torr 封入した。ガス電離箱を用いた粒子検出は, ^{36}Cl [6] や ^{41}Ca [7] の AMS 測定と同じ方法である。

$^{135}\text{Cs}/^{133}\text{Cs} \sim 10^{-8}$ 程度と推定される Cs_2SO_4 試料を用いて質量数 135 の粒子検出を試みた結果を Fig. 7 に示

す。ガス電離箱のガス中でのエネルギー損失を利用して, 第 1, 2 電極と第 4, 5 電極での検出信号より 2 次元スペクトルを作成した。質量数 135 と推定される付近に粒子スペクトルを得たが, 今回の測定では ^{135}Cs と同重体となる ^{135}Ba との分離識別までは確認できなかった。

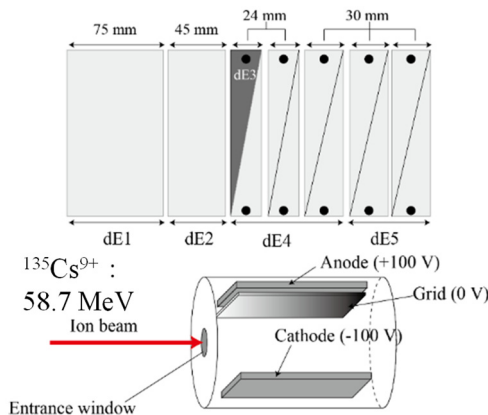


Figure 6: Configuration of a five-electrode gas ionization detector.

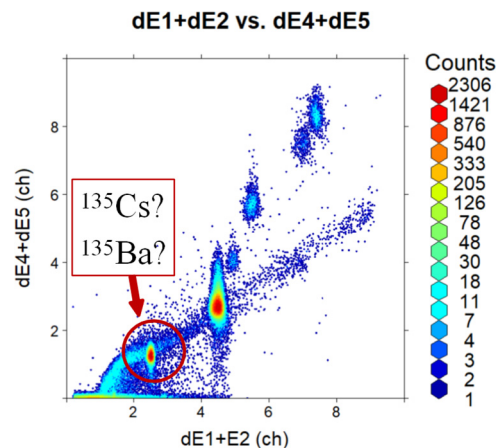


Figure 7: Two-dimensional particle spectrum assuming a mass number of 135 (charge number of 9).

5. まとめと展望

^{135}Cs の高感度分析を目指して, 筑波大学 6 MV タンデム加速器質量分析装置において ^{135}Cs -AMS の研究開発を開始した。Cs の代わりに Rb スパッタリングを用いた負イオンの引き出しでは, 固体試料 Cs_2SO_4 (PbF_2 混合) から, Cs 負分子イオンとして $^{133}\text{Cs}^{19}\text{F}_2^-$ を最大で $\sim 0.2 \mu\text{A}$ 引き出すことに成功した。加速電圧 5 MV により, Cs^{9+} を 58.7 MeV まで加速して, 極微量核種検出ラインで測定をおこなった。5 枚電極ガス電離箱において, 質量数 135 (^{135}Ba 等) の核種由来の粒子スペクトルを確認できた。

今後の予定として, ^{135}Cs 標準試料 (^{135}Cs 同位体比 $> 10^{-8}$) の準備とそれを用いた試験測定を計画している。また, 検出器等について ^{135}Cs 検出のための最適な測定条件の探査を引き続きおこなう予定である。

謝辞

本研究は、筑波大学研究基盤総合センター応用加速器部門の協力を受けて実施された。また、JSPS 科研費(挑戦的研究(萌芽)21K18622)の支援を受けて実施している。

参考文献

- [1] J. Zheng *et al.*, “Determination of ^{135}Cs and $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ Atomic Ratio in Environmental Samples by Combining Ammonium Molybdophosphate (AMP)-Selective Cs Adsorption and Ion-Exchange Chromatographic Separation to Triple-Quadrupole Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry”, *Analytical chemistry*, 86, 2014, pp. 7103-7110.
- [2] K. Sasa *et al.*, “The 6 MV multi-nuclide AMS system at the University of Tsukuba, Japan: First performance report”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 437, 2018, pp. 98-102.
- [3] National Electrostatics Corp.;
<https://www.pelletron.com/>
- [4] R. Middleton, *A Negative Ion Cookbook*, October 1989, University of Pennsylvania.
- [5] SIMION;
<https://simion.com/>
- [6] S. Hosoya *et al.*, “Isobar suppression for ^{36}Cl accelerator mass spectrometry at the University of Tsukuba”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 438, 2019, pp. 131-135.
- [7] S. Hosoya *et al.*, “Optimization of a $\Delta E - E$ detector for ^{41}Ca AMS”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 406, 2017, pp. 268-271.