

質量分析計による極微量放射性核種測定

筑波大学

数理物質系/放射線・アイソトープ地球システム研究センター

坂口 綾

自己紹介



太平洋縦断
(南極海)航海

坂口 綾

筑波大学

数理物質系/生命環境系

放射線・アイソトープ地球システム
研究センター

研究テーマ

環境中の天然・人工放射性核種を
利用した環境動態研究

世界の核汚染調査

自己紹介



坂口 綾

筑波大学

数理物質系/生命環境系

放射線・アイソトープ地球システム
研究センター

研究テーマ

環境中の天然・人工放射性核種を
利用した環境動態研究

世界の核汚染調査

実は・・・

山本 政儀先生

(金沢大LLRL、学位取得時の指導教員)

KAMIOKANDÉ-IIで地下水・超純水・
空気中の放射性核種測定を担当して
いた



学術変革 横串としての極微量放射性核種分析

難溶解性試料、高マトリクス試料中の極微量
放射性核種測定法確立（クリーン技術確立）

- **KamLAND 東北大**

- * PENフィルムやBis-MSBに含まれるU, Th分析

- **CANDLES 阪大・徳島大**

- * CaF_2 の材料や CaF_2 そのものに含まれるU, Th分析

- **暗黒物質検出 横浜国立大**

- * 液体シンチレータに含まれるU, Th分析

- **SK-Gd 東大 期間限定お仕事**

- * 追加投入 硫酸Gdに含まれる ^{226}Ra 分析

極微量 ^{210}Pb の分析法確立

—人新世紀年代測定法への応用—

地質時代区分

～5億2400万年	先カンブリア時代		
5億2400万年～ 2億5000万年	古生代		
2億5000万年～ 6600万年	中生代	三畳紀	
		ジュラ紀	
		白亜紀	
6600万年～ 258万年	新生代	第三紀	
258万年～ 1万1700年		第四紀	更新世
1万1700年～			完新世

最終氷期



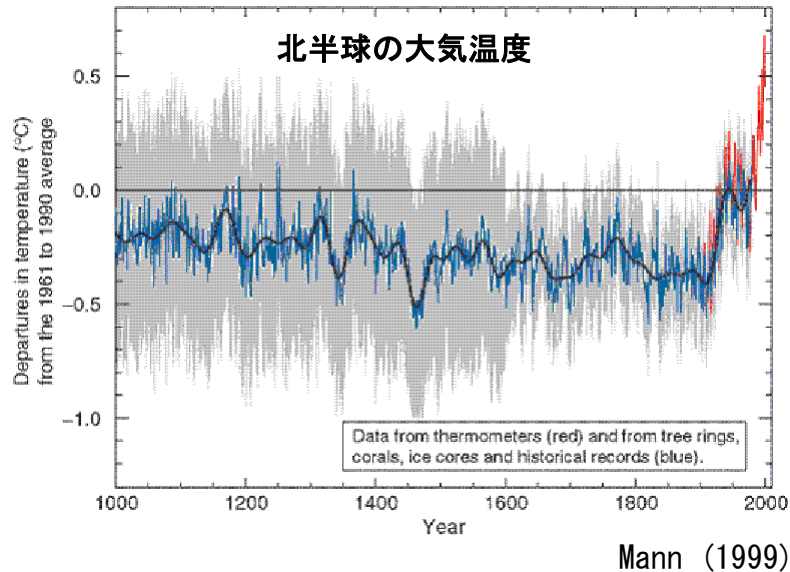
<https://yumeraku.net/saiyo/2018/07/26/2030%E5%B9%B4%E3%81%AB%E6%B0%B7%E6%B2%B3%E6%9C%9F%E5%88%B0%E6%9D%A5%E6%81%EF%BC%81%EF%BC%81%EF%BC%81%EF%BC%9F%E6%9F%BC%9F%BC%9F/>



<https://aomori-jomon.jp/essay/?p=9890>

地球環境の変化

地球温暖化

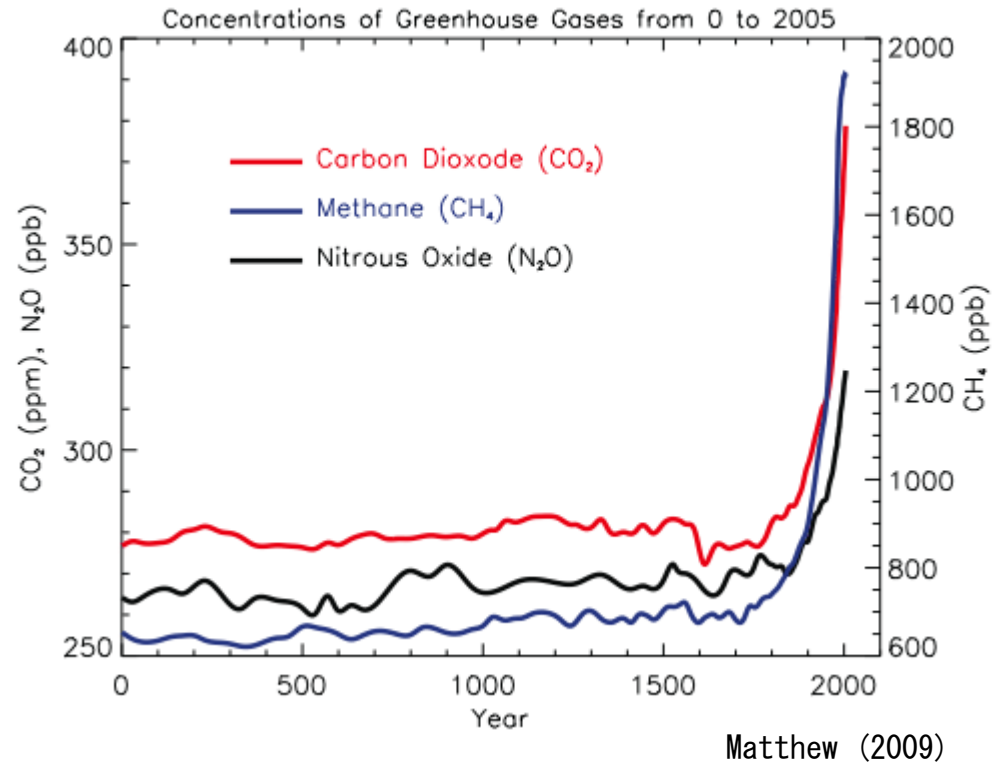


絶滅速度

	絶滅速度(100年) 10000種当たり
過去	0.1～1 種
近年(100年間)	100 種

環境省

大気中CO₂, CH₄, N₂O濃度



“人間”が地球に影響を及ぼし始めた
→これまでの地質時代と大きく異なる

新しい地質時代区分—人新世

～5億2400万年	先カンブリア時代		
5億2400万年～ 2億5000万年	古生代		
2億5000万年～ 6600万年	中生代	三畳紀	
		ジュラ紀	
		白亜紀	
6600万年～ 258万年	新生代	第三紀	
258万年～ 1万1700年		第四紀	更新世
1万1700年 ～ ???			完新世
???～			人新世



<https://www.euronews.com/green/2021/09/24/who-air-pollution-is-worse-than-we-thought-but-there-s-hope-we-can-fix-it>



https://jss1.jp/column/column_34/

いつまでナウマンゾウや縄文時代と一緒に時代区分
なんだよう!?

**新たな時代区分の設定が
必要となっている**

(Steffen et al. 2015; Water et al.,⁸ 2018)

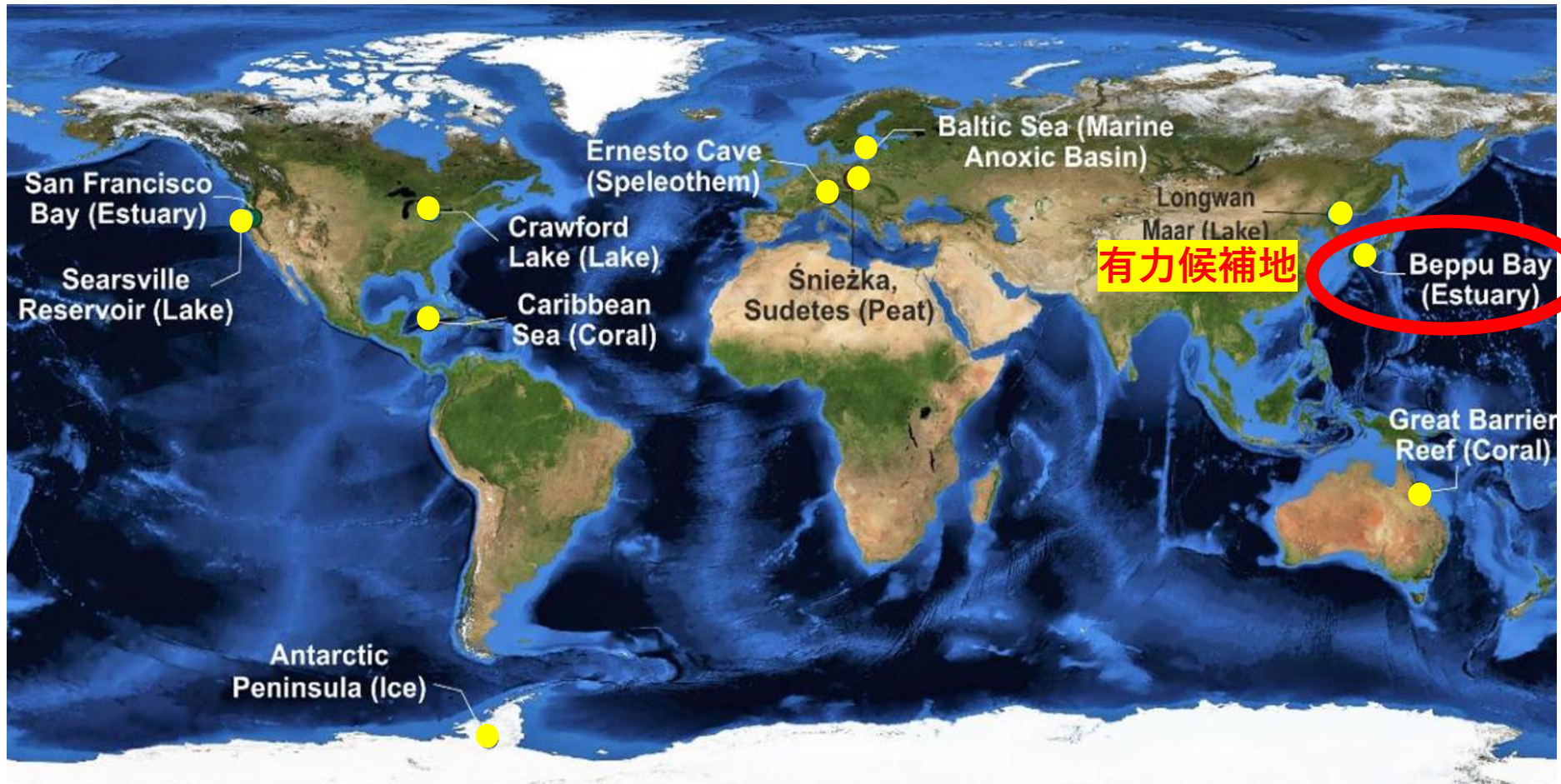
時代定義のためのGSSP

Global Boundary Stratotype Section and Point

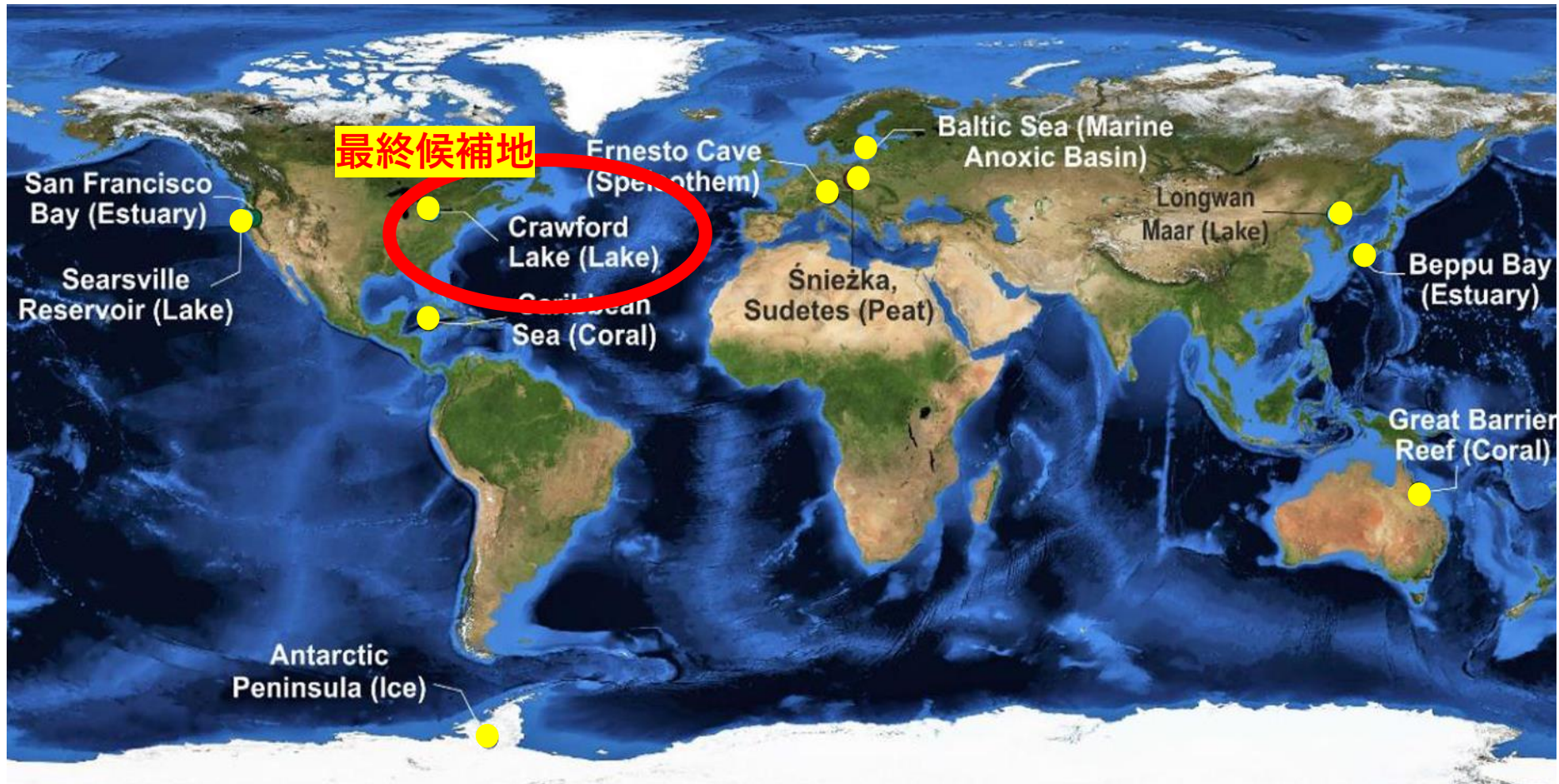
年代層序単元の区分である階の下限を定める境界模式層⁹

世界の人新世GSSP候補地

10



日本の **別府湾・堆積物** が人新世GSSPの
有力候補地に！



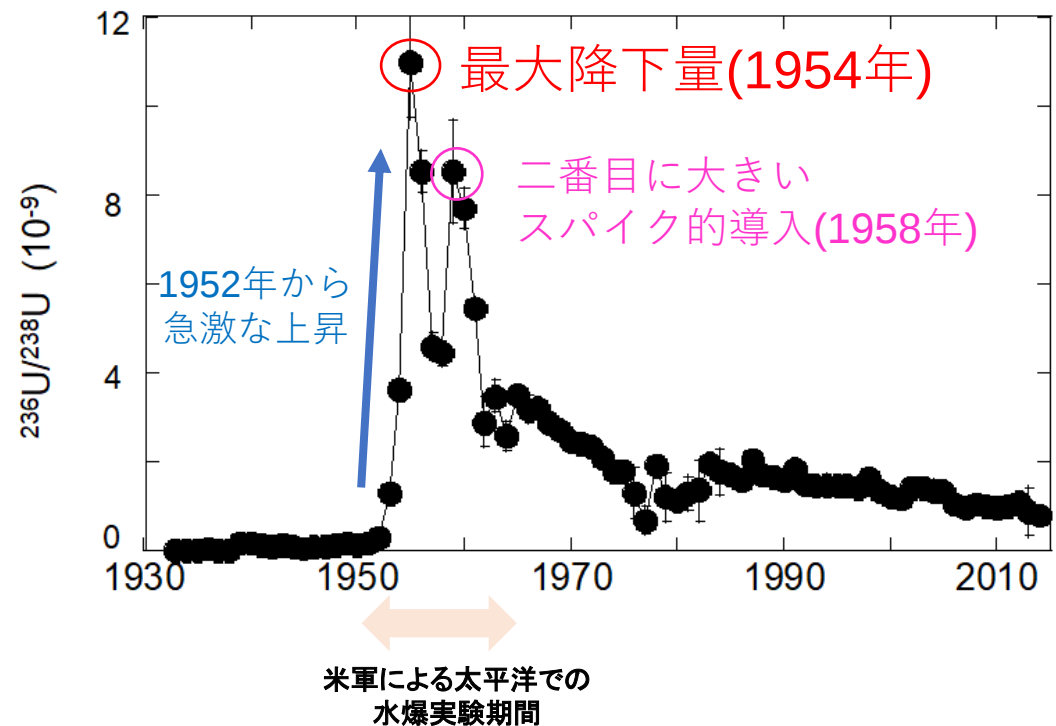
2023年の夏に、最終候補地はCrawford Lakeに決定
→別府湾の堆積物は副次的地層に
いずれにしても **人新世** の研究は今後ますます増加

サンゴ骨格や堆積物を用いた人新世の研究



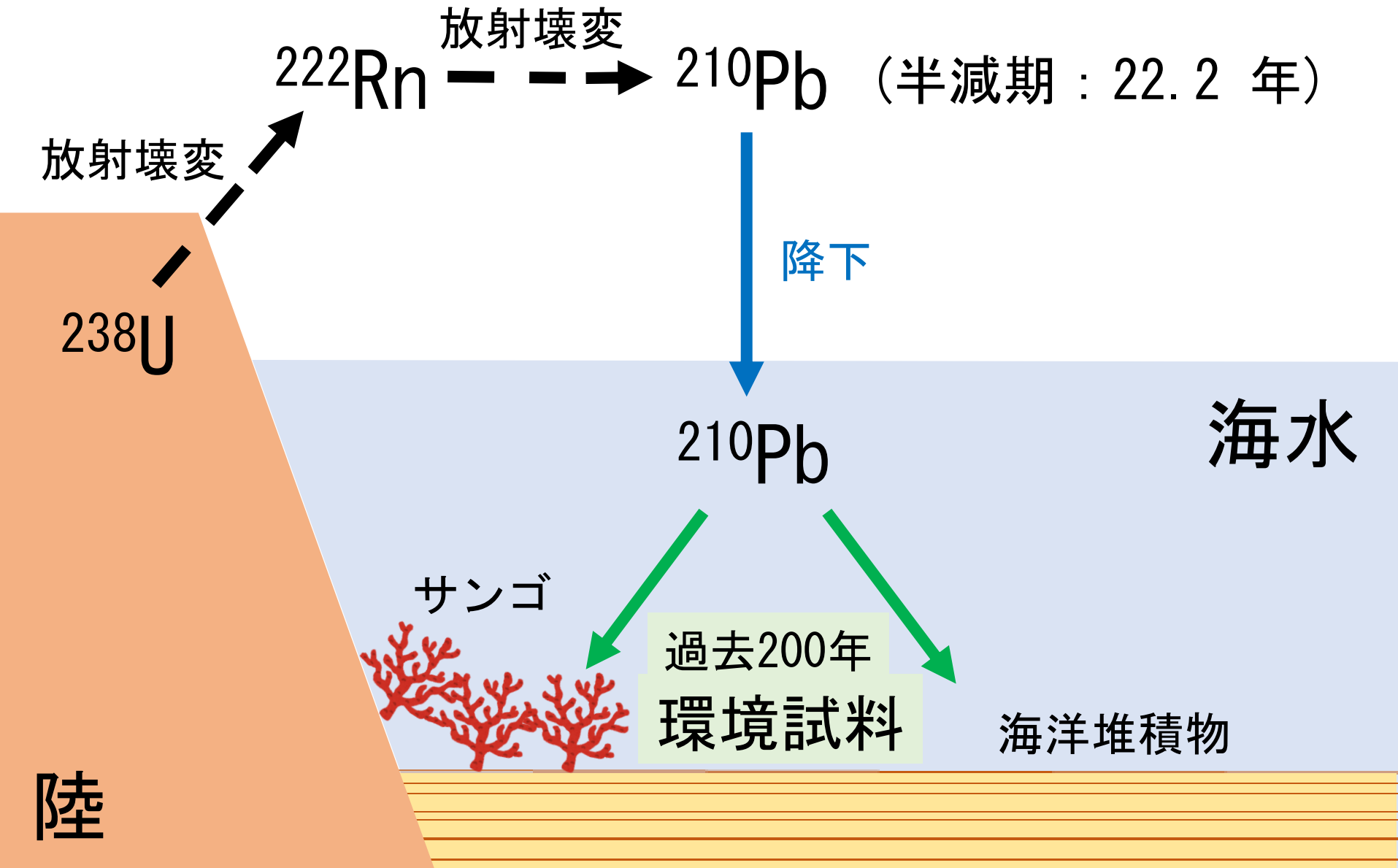
^{236}U 導入履歴をサンゴから復元した例

Nomura et al., *JGR Oceans*, 2016

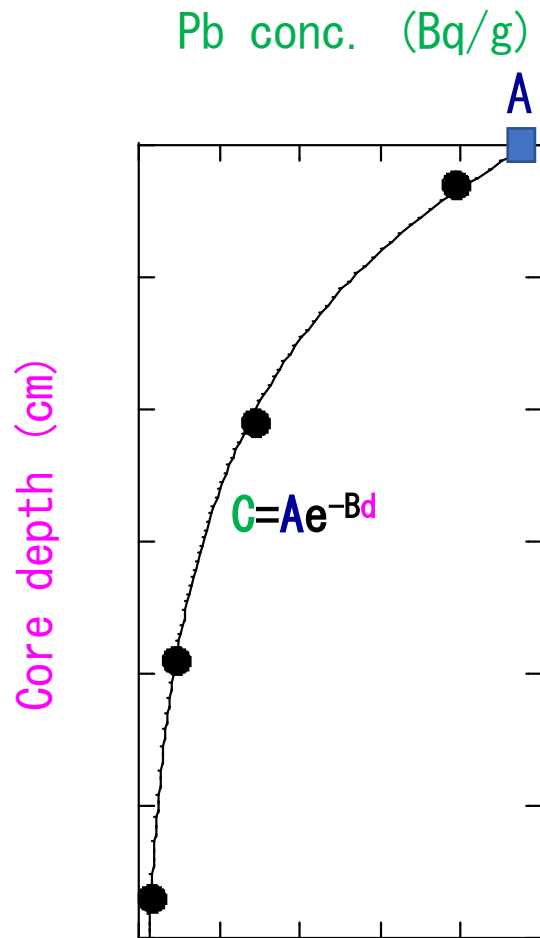


$^{238}\text{U}(n, 2n)^{236}\text{U}$ や $^{235}\text{U}(n, \gamma)^{236}\text{U}$ による核反応でできるUがなぜ？

^{210}Pb 年代測定



^{210}Pb 年代測定



$$C = Ae^{-Bd}$$

$$A = A_0 e^{-\lambda t}$$



$$C = Ae^{-\lambda d/S}$$

$$\lambda t = Bd$$

$$S = d/t = \lambda/B \quad (\text{cm/y})$$

ということは $B = \lambda/S$

A: 表層のPb-210濃度 (Bq/g)

C: Pb-210濃度 (Bq/g)

t: 時間 (y)

l: 壊変定数 (1/y)

d: コア深度 (cm)

S: 成長速度 (cm/y)

* 海洋への年間Pb-210降下量 (Bq/cm²/y)
は一定とする

* Pb-210半減期 22.2年

サンゴ試料中の微量 ^{210}Pb 測定

サンゴ試料中の ^{210}Pb 濃度：数 mBq/g (約 10^{-16}g/g)

測定法

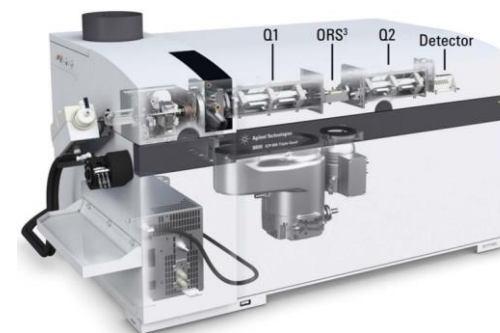
α 線測定



γ 線測定



ICP-MS



アジレント・テクノロジー
株式会社 提供

問題点

子孫核種 ^{210}Po (半減期: 138日) を使用
測定まで数か月
～数年
測定に数週間

^{210}Pb の γ 線が46 keV
検出効率が悪い
環境BGが大きい
環境BG
・コンプトン効果
・宇宙放射線

分子イオンの妨害、
安定 ^{208}Pb からのテーリング
検出効率が悪い

放射能と質量（原子数）の関係

$$A = \lambda N$$

A : 放射能 (Bq)

N : 核種の個数

ポイント：壊変定数が高いほど
同じ N 数でも放射線測定が有利

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$$

$T_{1/2}$: 半減期 (秒)

λ : 壊変定数

ポイント：半減期が短いほど
壊変定数が高い

放射能と質量（原子数）の関係

$$A = \lambda N$$

A: 放射能 (Bq)

N: 核種の個数

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$$

$T_{1/2}$: 半減期 (秒)

λ : 壊変定数

ポイント：壊変定数が大きいほど
同じN数でも放射線測定が有利

ポイント：半減期が短いほど
壊変定数が大きい

^{36}Cl 半減期30.5万年 β 崩壊核種 ($E_\beta = 0.7 \text{ MeV}$)

$$\lambda = 7.20 \times 10^{-14} \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

→ 1分間で 1.39×10^{11} 個あるうちの1個しか壊変しない (1dpm)

統計誤差1%で測定したい (10000カウント積算したい)

計数効率100%として10000分 → **1週間の β 線測定**

放射能と質量（原子数）の関係

$$A = \lambda N$$

A: 放射能 (Bq)

N: 核種の個数

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$$

$T_{1/2}$: 半減期 (秒)

λ : 壊変定数

ポイント：壊変定数が大きいほど
同じN数でも放射線測定が有利

ポイント：半減期が短いほど
壊変定数が大きい

^{36}Cl 半減期30.5万年 β 崩壊核種 ($E_\beta = 0.7 \text{ MeV}$)

$$\lambda = 7.20 \times 10^{-14} \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

→ 1分間で 1.39×10^{11} 個 あるうちの1個しか壊変しない (1dpm)

原子の数 そのものをカウントするならば検出効率が1%しかなくても **1.39×10^9 の計数**

現在の質量分析ならば **数秒** で10000の計数

20分くらいかけて10000の計数を得るのならばこの **$1/100000$ 個** で良い

極微量同位体の質量分析における問題

質量分析ならではの妨害がある
(イオンエネルギー: $\sim 10\text{keV}$)

- ① Analyteと同じ質量数をもつ分子イオンの妨害
- ② Analyteと同じ質量数をもつ同重体の妨害
- ③ Analyteと隣接する質量のイオンのもつエネルギーに幅(ふらつき)があり電場・磁場の分析場を通り抜けるイオンの妨害

→感度が低下(バックグラウンドが大きい)
単純に 放射線測定より圧倒的に有利ともいえない

極微量同位体の質量分析における問題

質量分析ならではの妨害がある
(イオンエネルギー: $\sim 10\text{keV}$)

- ① Analyteと同じ質量数をもつ分子イオンの妨害
- ② Analyteと同じ質量数をもつ同重体の妨害
- ③ Analyteと隣接する質量のイオンのもつエネルギーに幅(ふらつき)があり電場・磁場の分析場を通り抜けるイオンの妨害

→ Analyte(イオン)を $\sim 10\text{MeV}$ 以上の高エネルギーに加速してこれら妨害を除去

放射線検出器のテクニックが利用可能
薄膜やガス相の通過可能、イオンと物質の相互作用を利用しエネルギー測定が可能²⁰

加速器質量分析 (AMS)



筑波大学 6MVタンデム加速器

(5 anodes type)

ターゲット核種（イオン）を以下の固有パラメータで分別

M: 質量数

E: エネルギー

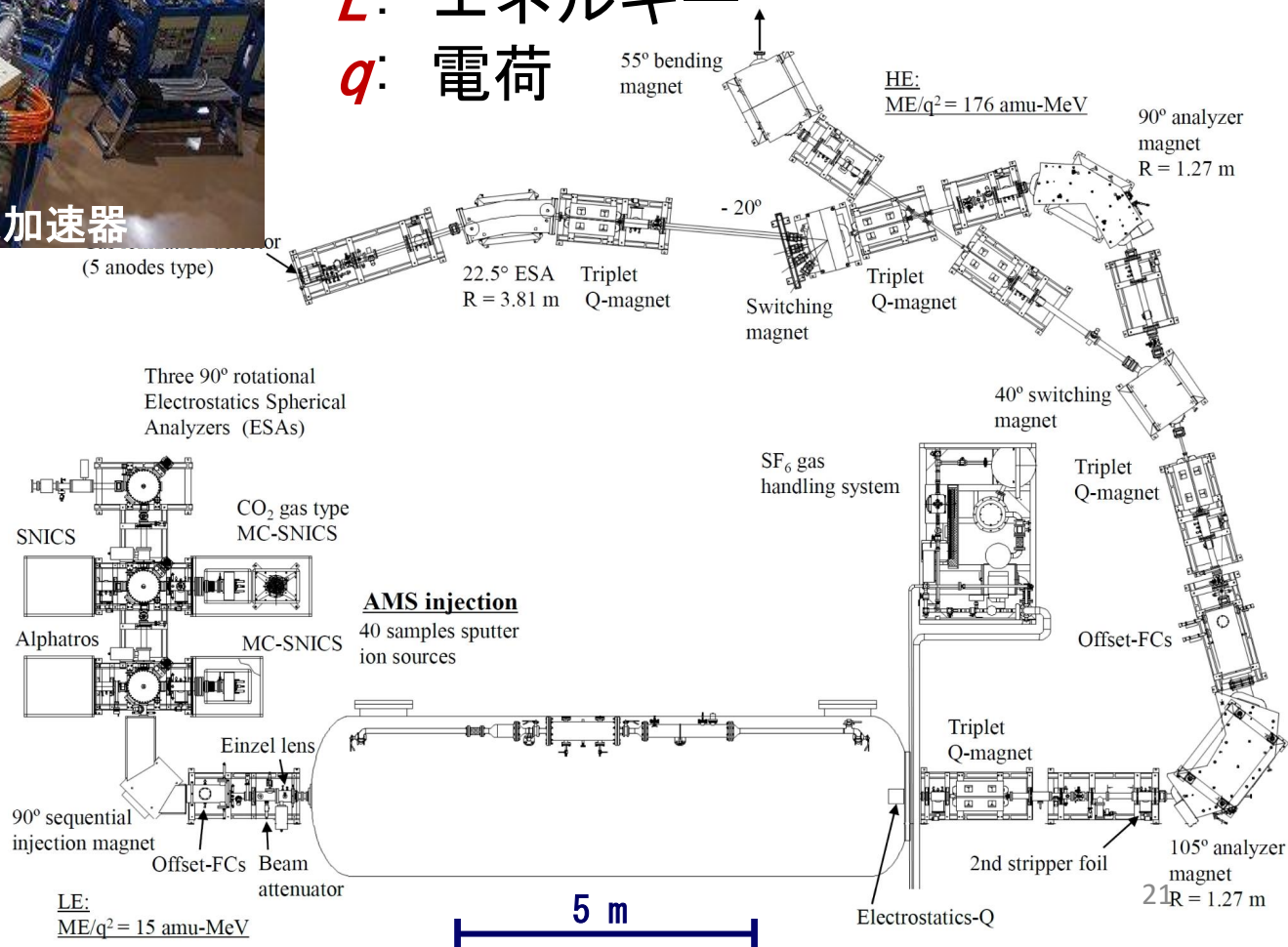
q: 電荷

分析電磁石

静電分析器

タンデム加速器

電離箱とファラデーカップ



加速器質量分析 (AMS)



筑波大学 6MVタンデム加速器

(5 anodes type)

ターゲット核種（イオン）を以下の固有パラメータで分別

M : 質量数
 E : エネルギー
 q : 電荷

電荷あたりの運動量

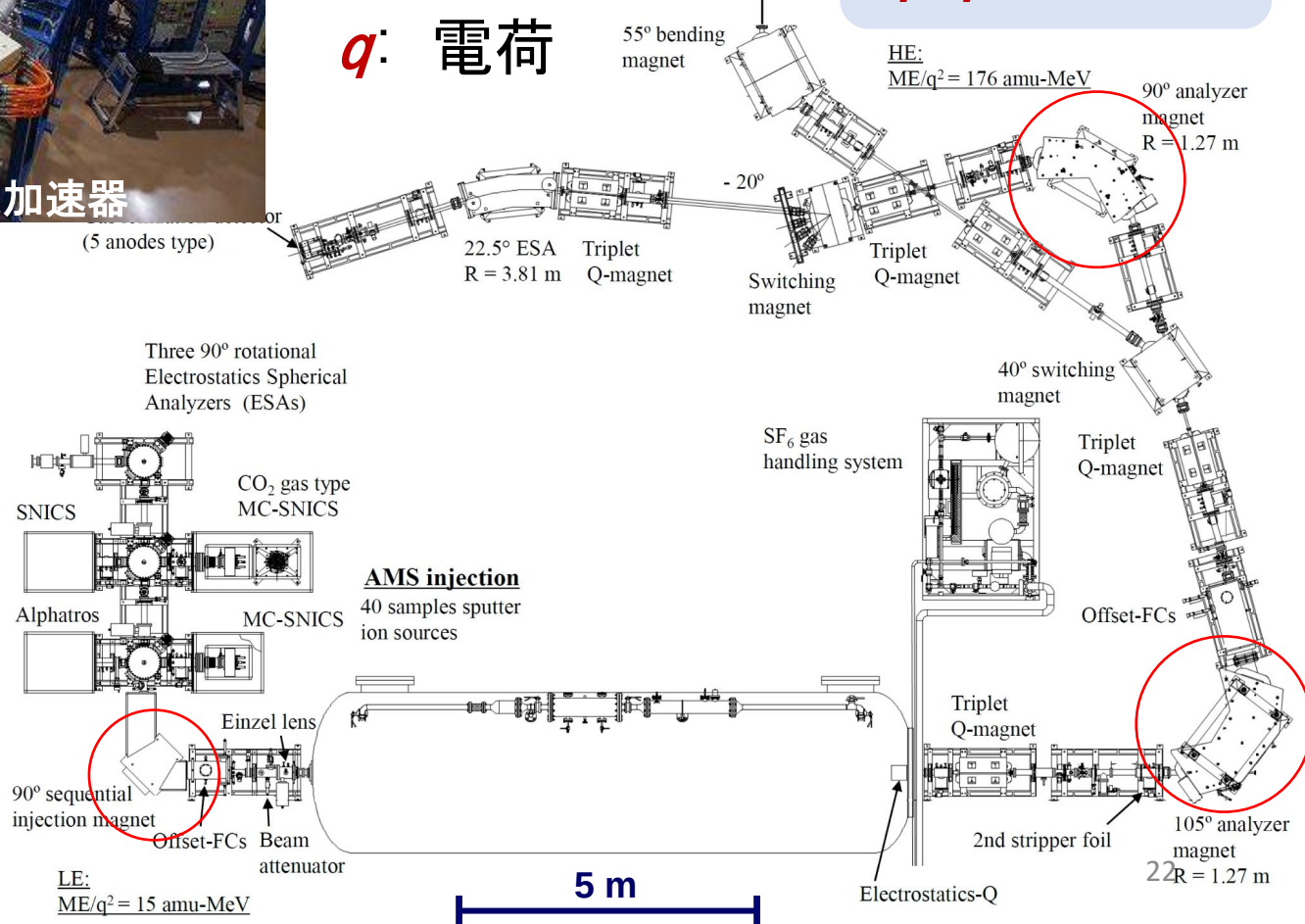
$$\frac{M}{q} \times \frac{E}{q} = \text{const.}$$

分析電磁石

静電分析器

タンデム加速器

電離箱とファラデーカップ



加速器質量分析 (AMS)



筑波大学 6MVタンデム加速器

(5 anodes type)

ターゲット核種（イオン）を以下の
固有パラメータで分別

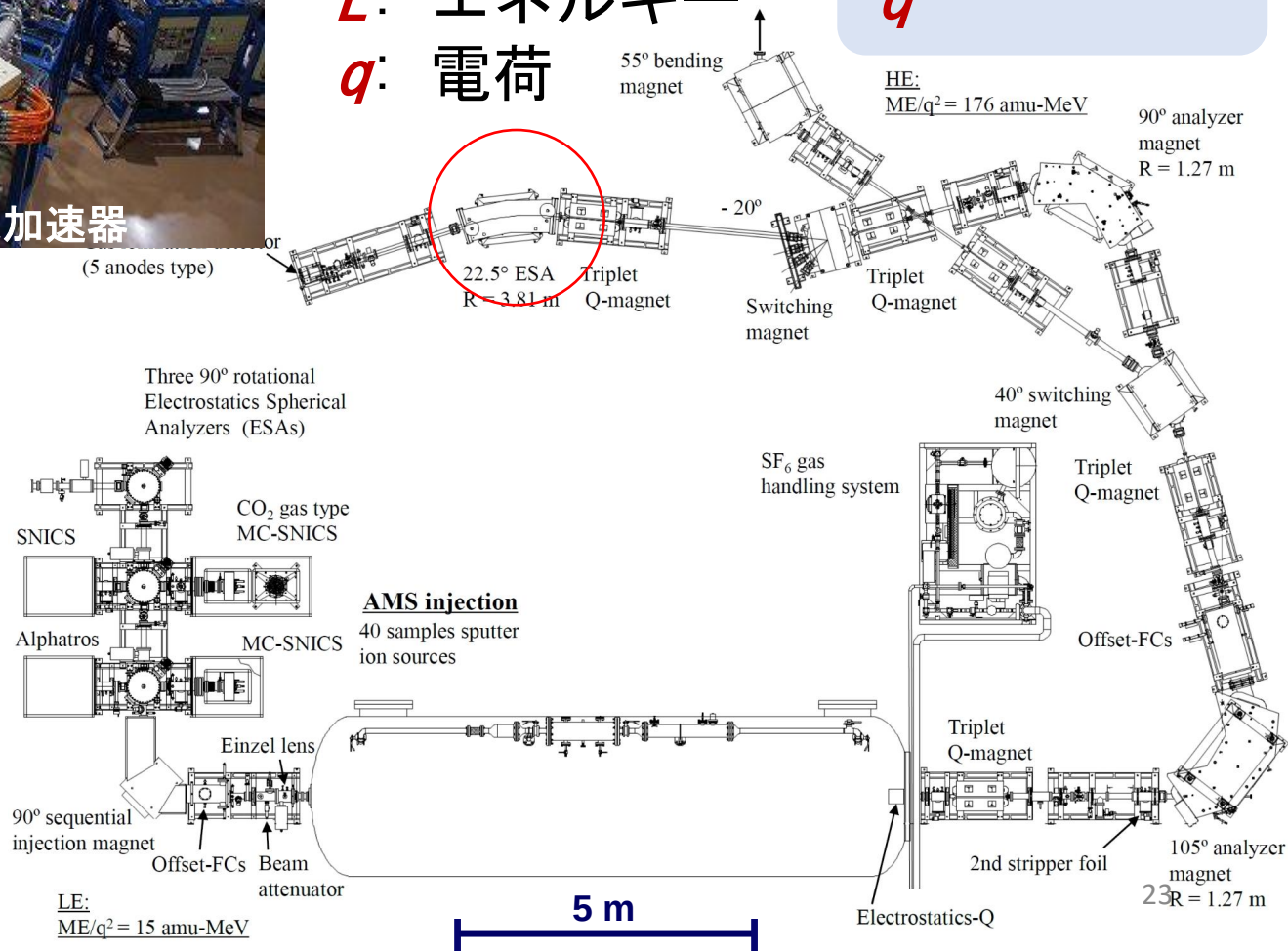
M: 質量数

E: エネルギー

q: 電荷

電荷あたりのエネルギー

$$\frac{E}{q} = \text{const.}$$



分析電磁石

静電分析器

タンデム加速器

電離箱とファラデー
カップ

加速器質量分析 (AMS)



筑波大学 6MVタンデム加速器

(5 anodes type)

ターゲット核種（イオン）を以下の
固有パラメータで分別

M: 質量数

E: エネルギー

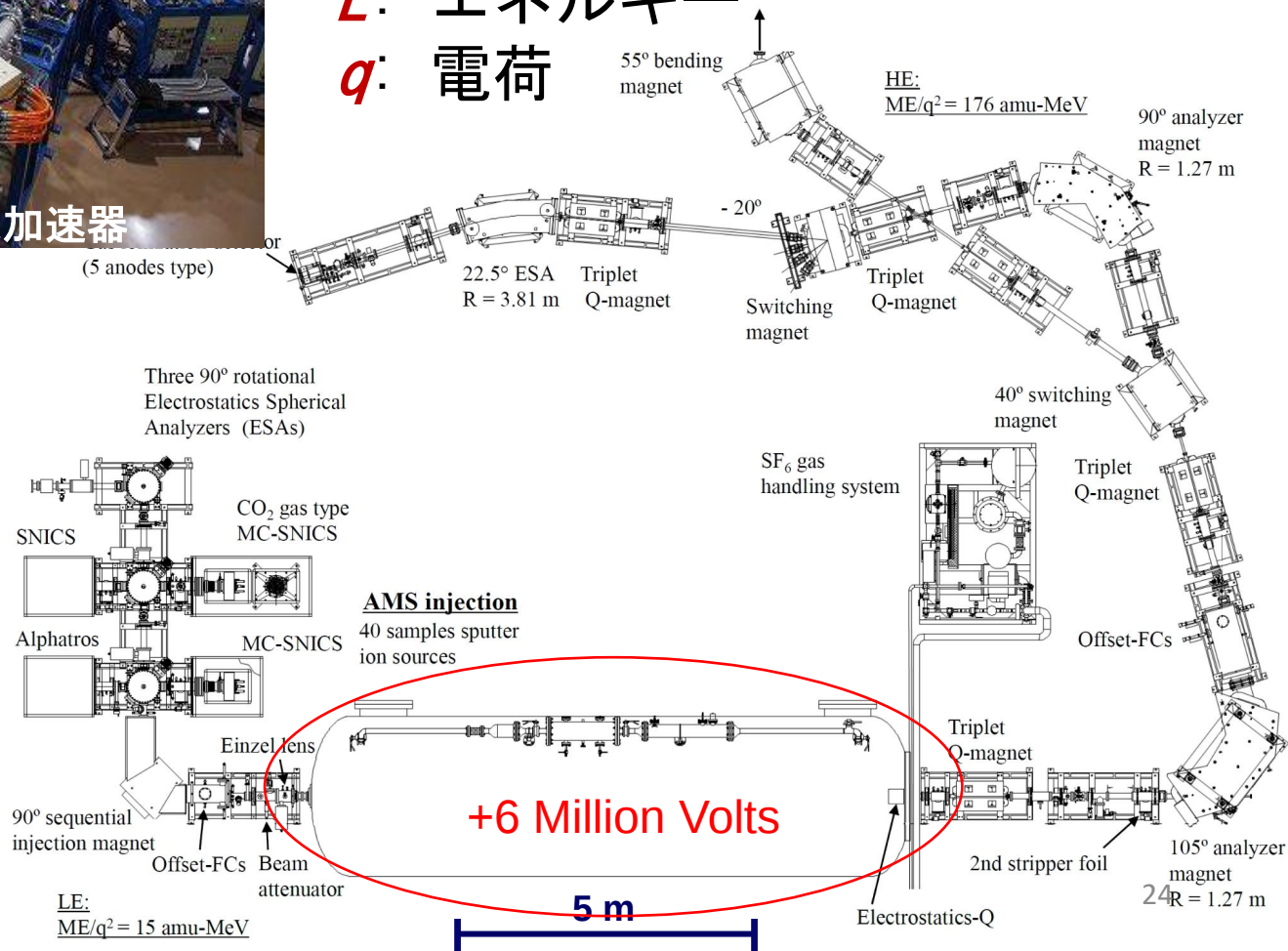
q: 電荷

分析電磁石

静電分析器

タンデム加速器

電離箱とファラデー
カップ



加速器質量分析 (AMS)



筑波大学 6MVタンデム加速器

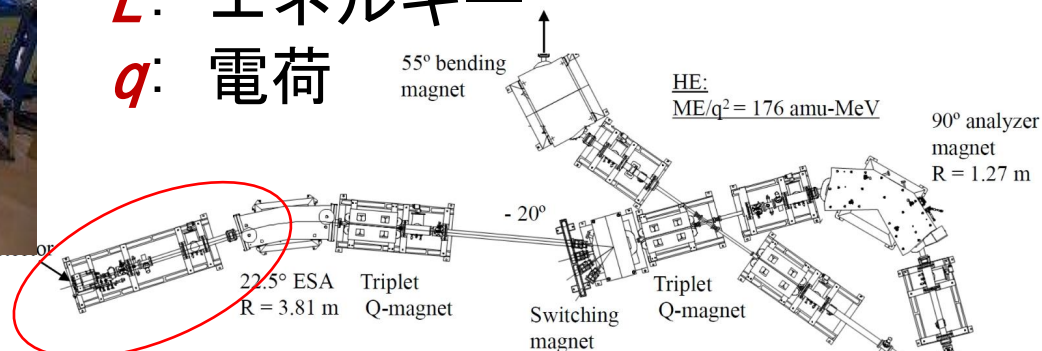
(5 anodes type)

ターゲット核種（イオン）を以下の固有パラメータで分別

M: 質量数

E: エネルギー

q: 電荷

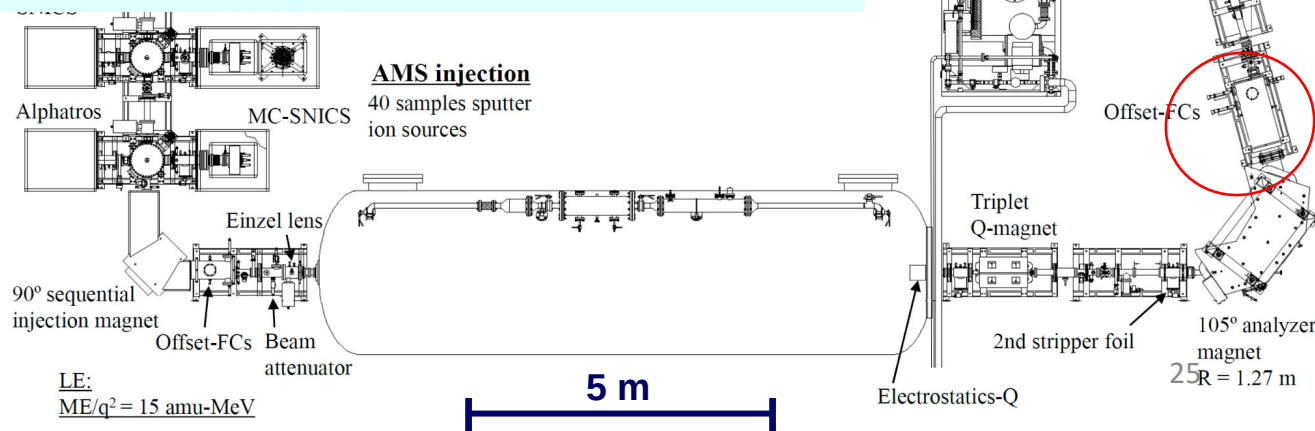


$$-\frac{dE}{dx} = 2\pi N_A r_e^2 c^2 \rho \frac{Z'}{A'} \frac{Z^2}{\beta^2} \left[\ln \left(\frac{2m_e \gamma^2 v^2}{I^2} - 2\beta^2 \right) \right]$$

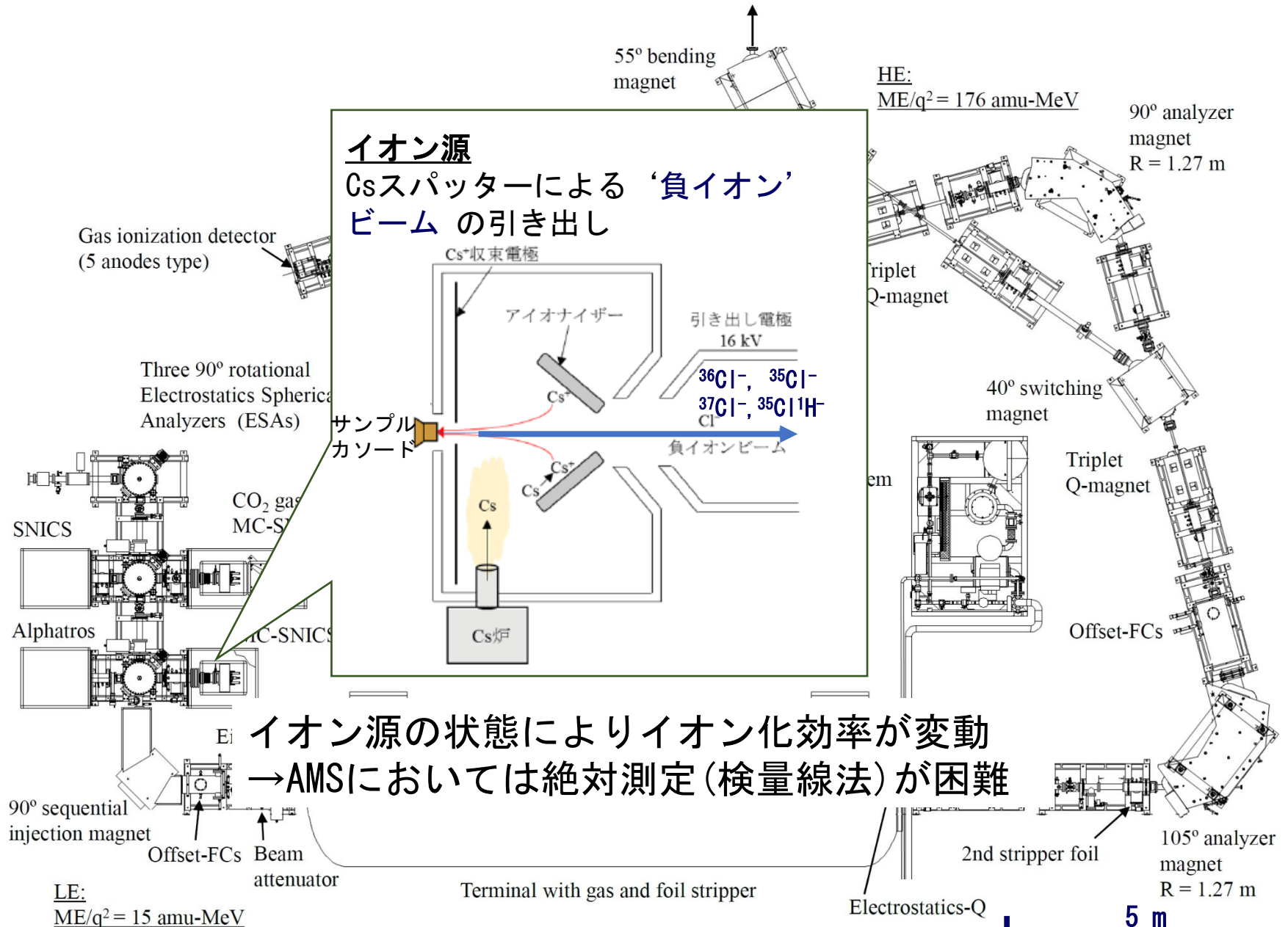
分析電磁石
静電分析器

タンデム加速器

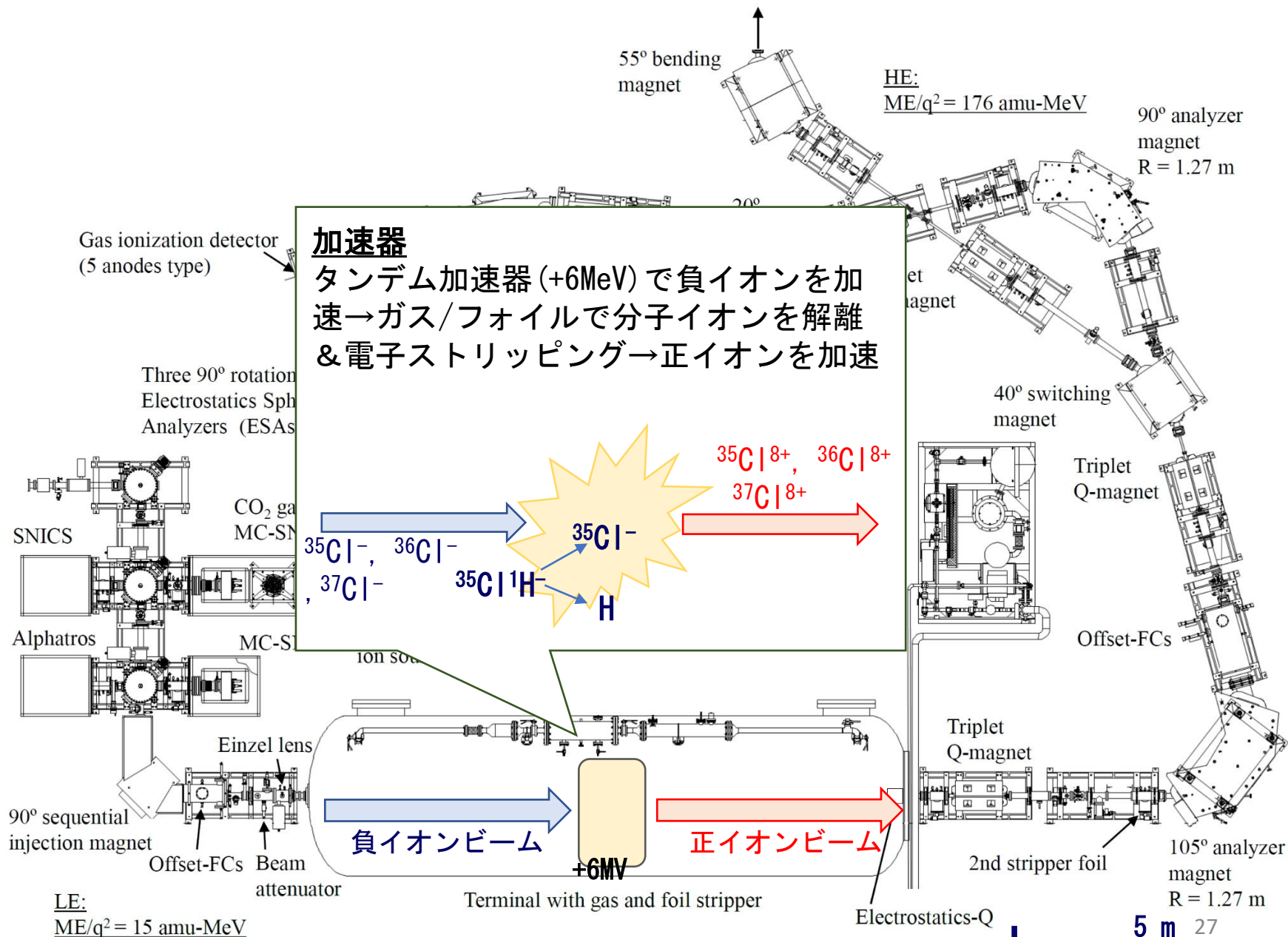
電離箱とファラデー
カップ



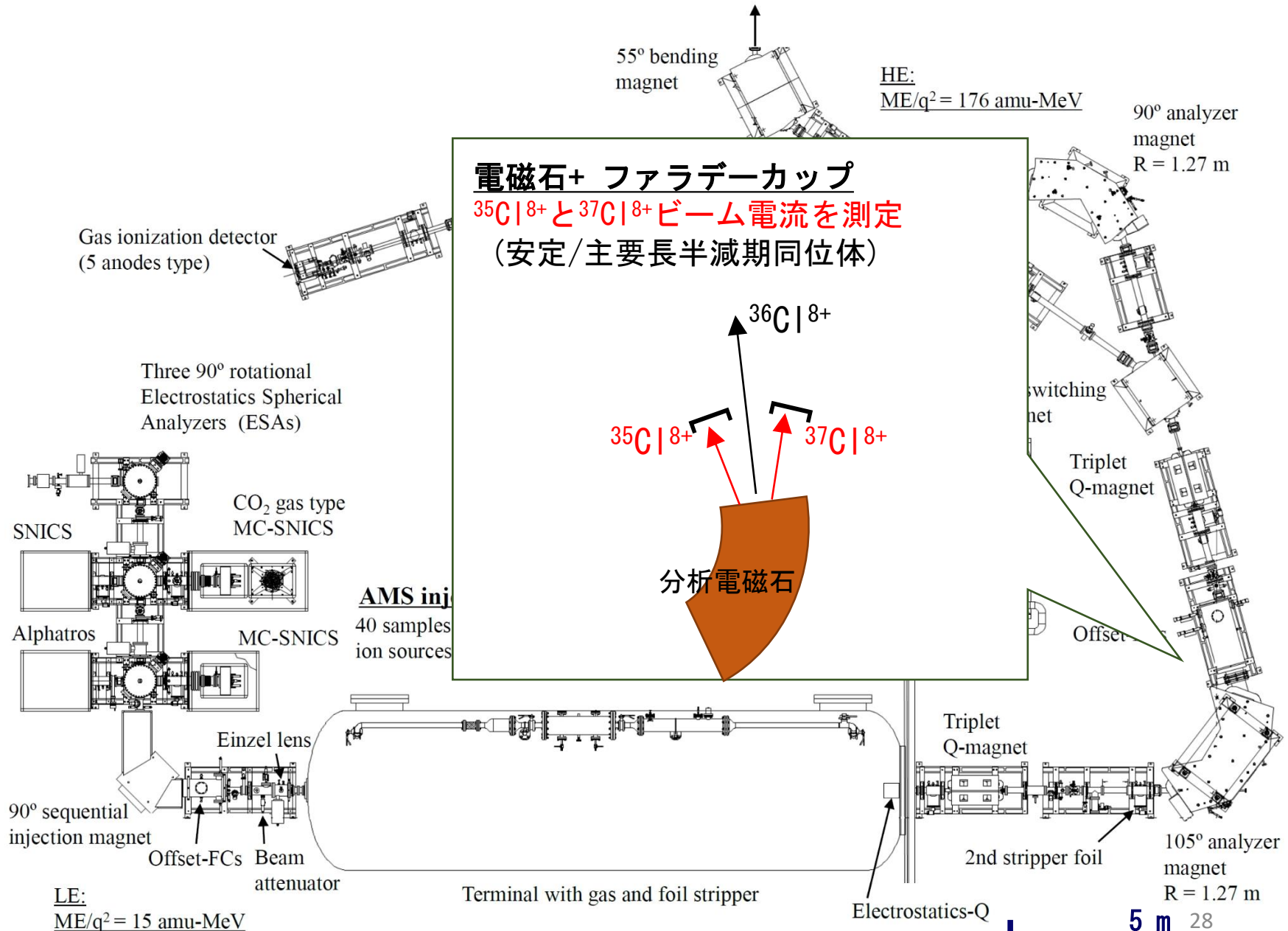
AMSによる ^{36}Cl 分析 -負イオンビームの取り出し-



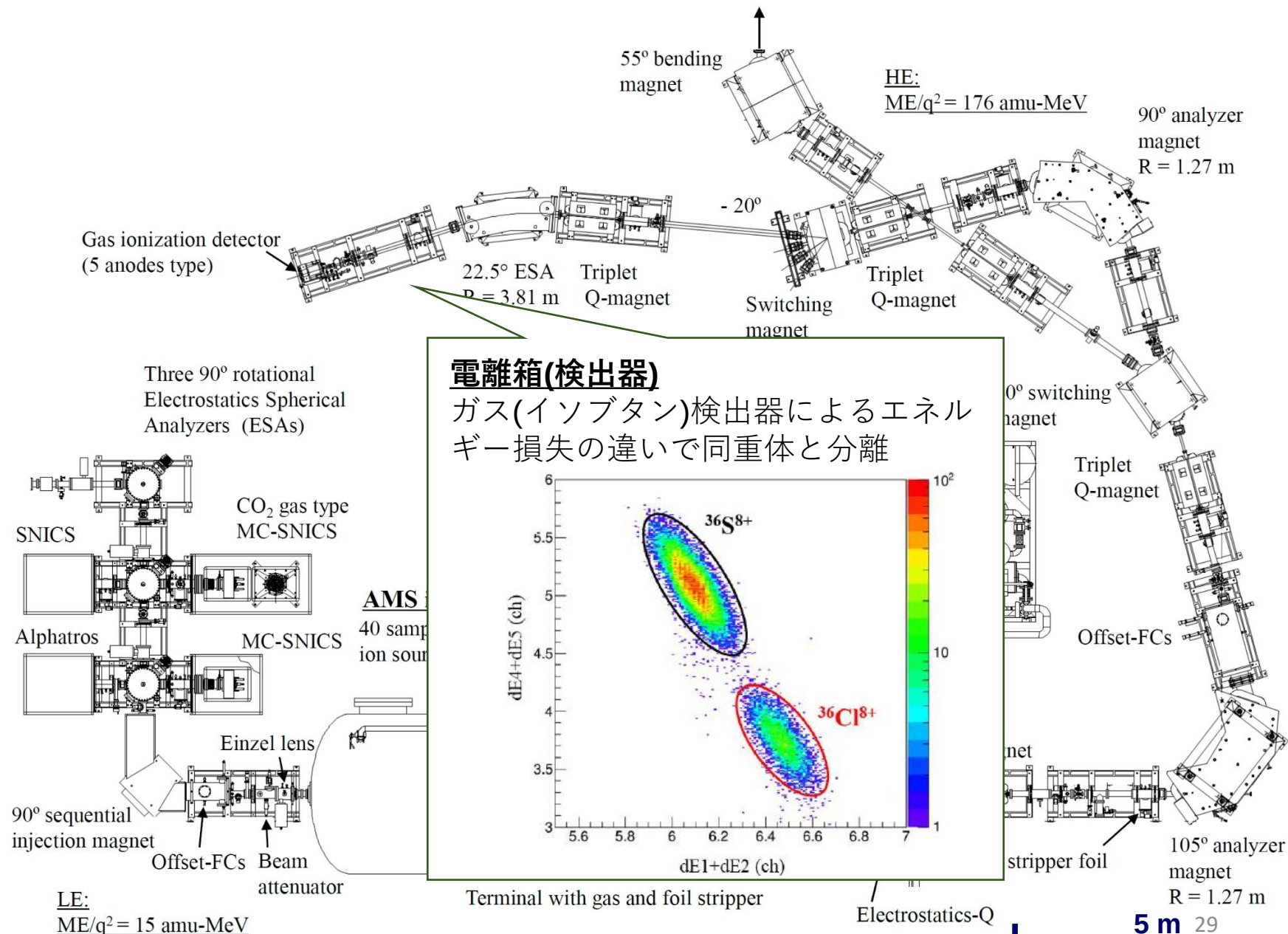
AMSによる ^{36}Cl 分析 -加速器中での反応-



AMSによる ^{36}Cl 分析 -質量分別と主要同位体測定-



AMSによる ^{36}Cl 分析 -電離箱による微量同位体測定-



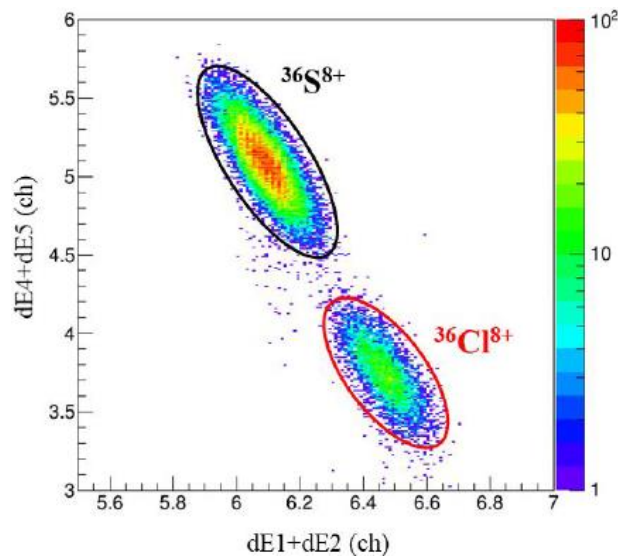
“超高感度” 分析？

AMSによる分析の場合 稀な同位体(Rare isotope)とふんだんに存在する同位体(Abundant isotope)の同位体比が得られる

測定対象同位体比 $10^{-15} \sim 10^{-11}$

極微量同位体検出

ガス(イソブタン)検出器によるエネルギー損失の違いで同重体と分離



LE:
 $ME/q^2 = 15 \text{ amu-MeV}$

Gas ionization detector
(5 anodes type)

22.5° ESA Triplet
 $R = 3.81 \text{ m}$ Q-magnet

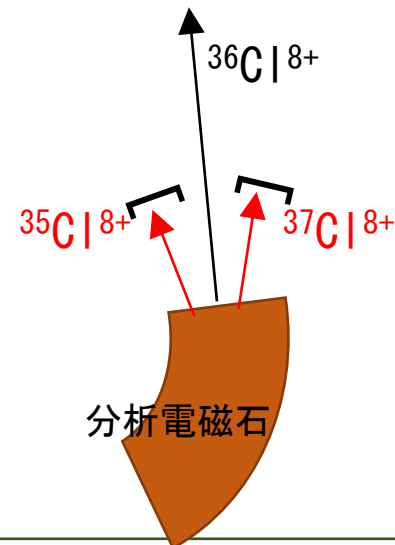
Switching magnet
Triplet Q-magnet

40° switching magnet

Triplet magnet

主要(安定)同位体検出

$^{35}\text{Cl}^{8+}$ と $^{37}\text{Cl}^{8+}$ ビーム電流を測定



105° analyzer magnet
 $R = 1.27 \text{ m}$
30

放射能と質量（原子数）の関係

$$A = \lambda N$$

A: 放射能 (Bq)

N: 核種の個数

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$$

$T_{1/2}$: 半減期 (秒)

λ : 壊変定数

ポイント：壊変定数が大きいほど
同じN数でも放射線測定が有利

ポイント：半減期が短いほど
壊変定数が大きい

^{210}Pb 半減期22.2年 → 5 mBq測定したい場合は？

γ 線測定 (45 keV) 分岐比 $\sim 4\%$ 、検出効率 $\sim 10\%$ ？

→ 2×10^{-5} cps

統計誤差5%で測定したい (400 カウント積算したい)

→ $400 / (2 \times 10^{-5}) / 86400 = 231$ 日

放射能と質量（原子数）の関係

$$A = \lambda N$$

A : 放射能 (Bq)

N : 核種の個数

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$$

$T_{1/2}$: 半減期 (秒)

λ : 壊変定数

ポイント：壊変定数が大きいほど
同じ N 数でも放射線測定が有利

ポイント：半減期が短いほど
壊変定数が大きい

^{210}Pb 半減期22.2年 → 5 mBq測定したい場合は？

総原子数 → 5×10^6 個

統計誤差1%で測定したい (10000 カウント積算したい)

→ 検出効率が1%だったとしても 5×10^4 の計数

→ 約20分で測定可能

加速器質量分析装置 (AMS) による ^{210}Pb 測定

従来の測定法の問題点を解消できる可能性

- ^{210}Pb の原子数を直接測定
子孫核種の成長や放射平衡を待たなくて良い
- 妨害同重体分子イオンや主要安定同位体からの妨害低下
- 数mBq/g (約 10^{-16} g/g) の ^{210}Pb を
試料量数gで高感度で測定可能

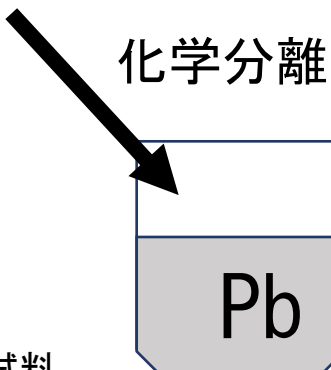
→測定条件の大半が未確立

→サンゴ(環境)試料の処理法が未確立

加速器質量分析装置 (AMS) による ^{210}Pb 測定

人新世の環境試料 (特にサンゴ試料) の
年代測定のための ^{210}Pb 測定をAMSにて行う
→ さまざまな試料中の ^{210}Pb に応用

I. サンゴ試料からの鉛の分離法の検討



サンゴコア試料

II. AMSのための鉛化合物作製法の検討



III. AMSの測定条件の検討



筑波大学 6MVタンデム加速器

サンゴ試料ってこんなのです
浦島太郎が乙姫からもらった
サンゴは「宝石(深海)サンゴ」



冬の壱岐島 サンゴコア採取



嵯岐島でサンゴコアリ

材料物質評価への新展開

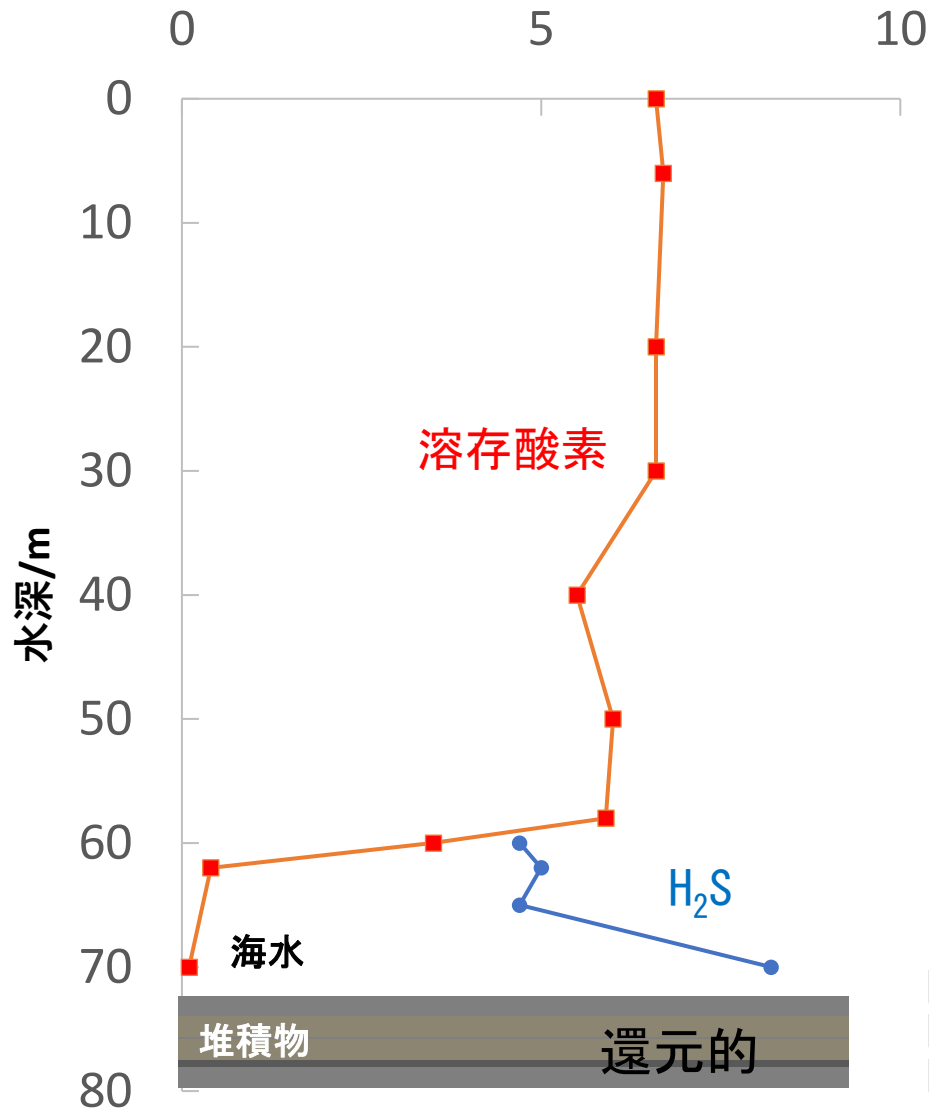
全ての身の回りの物質に関して欠かせない品質管理
規制強化される一方で技術/コスト(人・金・時間)が追いついていない現状を解決



分野に応じて $10^{-12} \sim 10^{-6}$ g/gレベルの極微量不純物(安定/放射性元素)の定量が必須
難溶性/難分解性の高マトリクス**原材料** 難溶性/難分解性の高マトリクス**製造品**

GSSP有力候補地 別府湾・堆積物

溶存酸素、 H_2S / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$



- 極東アジアに位置 [1]
- 堆積速度が速い [2]
(時間分解能が良い)
- 乱されずに堆積 [2, 3]
- キーマーカーが豊富 [4]
地球環境に影響を与えたことを示す物質
- 堆積物・底層が還元環境 [5]

[1] Kuwae et al. (2022); [2] Takahashi et al. (2020);
[3] Kuwae et al. (2013); [4] Amano et al. (2011);
[5] Shiozawa et al. (1976)

GSSPとなり得る試料とキーマーカー

Marker	Annual laminae	Novel materials		Geochemical markers									Biotic markers
		Plastics	Fly ash	$\delta^{18}\text{O}$	Deuterium & or dust	$\text{CO}_2\text{ \& CH}_4$	$\delta^{13}\text{C}$	$\text{NO}_3^- \text{ \& } \delta^{15}\text{N}$	$\text{S \& } \Delta\text{SO}_4^{2-}$	Heavy metals	Organic compounds	Radionuclides	Extinctions/Neobiota
Anthropogenic deposit		✓	✓				✓	✓		✓	✓	✓	✓
Marine anoxic basin deposits	✓	✓	✓	✓			✓	✓		✓	✓	✓	✓
Coral biochems & marine bivalve shells	✓	✓	?	✓			✓	✓		✓	✓	✓	
Estuarine & deltaic deposits	✓	✓	✓	✓			✓	✓		✓	✓	✓	✓
lake deposits	✓	✓	✓	✓			✓	✓		✓	✓	✓	✓
Peat & peatlands (mires)			✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Ice	✓		?	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Speleothems	✓			✓					✓	✓	✓	✓	
Trees	✓			✓	✓		✓	✓	✓	✓		✓	

太平洋核実験場



1952 - Operation Ivy



1954 - Operation Castle



1958 - Operation Hardtack

最初の水爆実験(1952)

最大核出力(1954)

2番目に大きい核出力
(1958)

Year	Operation	Area	No. of Test	Yield (Mt)
1946	Crossroads	Bikini	2	0.05
1948	Sandstone	Eniwetok	3	0.1
1952	Ivy	Eniwetok	2	10.9
1954	Castle	Eniwetok, Bikini	6	48.2
1956	Redwing	Eniwetok	17	20.82
1958	Hardtack I	Eniwetok, Bikini	35	35.6

ANSCEAR (2000)

<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%82%A2%E3%82%A4%E3%83%93%E3%83%BC%E4%BD%9C%E6%88%A6#/media/%E3%83%95%E3%82%A1%E3%82%A4%E3%83%AB:IvyMike2.jpg>

https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%82%AD%E3%83%A3%E3%83%83%E3%82%B9%E3%83%AB%E4%BD%9C%E6%88%A6#/media/%E3%83%95%E3%82%A1%E3%82%A4%E3%83%AB:Castle_Romeo.jpg

<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%8F%E3%83%BC%E3%83%89%E3%82%BF%E3%83%83%E3%82%AF%E4%BD%9C%E6%88%A6#/media/%E3%83%95%E3%82%A1%E3%82%A4%E3%83%AB:HardtackOak.JPG>

イオン化効率に与える電子親和力の影響

周期\族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 水素 0.754	電子親和力 (eV)																2 He ヘリウム -0.5
2	3 Li リチウム 0.618	4 Be ベリウム -0.5											5 B ほう素 0.279	6 C 炭素 1.262	7 N 窒素 -0.07	8 O 酸素 1.461	9 F ふっ素 3.401	10 Ne ネオン -1.2
3	11 Na ナトリウム 0.547	12 Mg マグネシウム -0.4											13 Al アルミニウム 0.432	14 Si けい素 1.389	15 P りん 0.746	16 S 硫黄 2.077	17 Cl 塩素 3.612	18 Ar アルゴン -1.0
4	19 K カリウム 0.501	20 Ca カルシウム 0.024	21 Sc スカンジウム 0.179	22 Ti チタン 0.075	23 V バナジウム 0.527	24 Cr クロム 0.675	25 Mn マンガン -0.5	26 Fe 鉄 0.153	27 Co コバルト 0.662	28 Ni ニッケル 1.157	29 Cu 銅 1.235	30 Zn 亜鉛 -0.6	31 Ga ガリウム 0.301	32 Ge ゲルマニウム 1.232	33 As ひ素 0.804	34 Se セレン 2.020	35 Br 臭素 3.363	36 Kr クリプトン -1.0
5	37 Rb ルビジウム 0.485	38 Sr ストロンチウム 0.052	39 Y イットリウム 0.311	40 Zr ジルコニウム 0.433	41 Nb ニオブ 0.917	42 Mo モリブデン 0.747	43 Tc テクネチウム 0.55	44 Ru ルテチウム 1.046	45 Rh ロジウム 1.142	46 Pd パラジウム 0.562	47 Ag 銀 1.304	48 Cd かドミウム -0.7	49 In インジウム 0.383	50 Sn 錫(スズ) 1.112	51 Sb アンチモン 1.047	52 Te テルル 1.970	53 I よう素 3.059	54 Xe キセノン -0.8
6	55 Cs セシウム 0.471	56 Ba バリウム 0.144	※1	72 Hf ハフニウム 0.178	73 Ta タンタル 0.328	74 W タングステン 0.816	75 Re レニウム 0.060	76 Os オスミウム 1.077	77 Ir イリジウム 1.564	78 Pt 白金(プラチナ) 2.125	79 Au 金 2.308	80 Hg 水銀 -0.5	81 Tl タリウム 0.320	82 Pb 鉛 0.356	83 Bi ビスマス 0.942	84 Po ポロニウム 1.40	85 At アスタチン 2.415	86 Rn ラドン -0.7
7	87 Fr フランシウム 0.486	88 Ra ラジウム 0.10	※2	104 Rf ラザホージウム 0.314	105 Db ドブニウム 0.48	106 Sg シーボーギウム -0.50	107 Bh ボーリウム 0.10	108 Hs ハッシウム 0.28	109 Mt マイタネリウム -1.72	110 Ds ダームスタチウム -1.01	111 Rg レントゲニウム -0.30	112 Cn コベルニシウム 0.35	113 Nh ニホニウム 0.98	114 Fl フレロビウム -2.33	115 Mc モスコビウム -0.31	116 Lv リバモリウム 1.719	117 Ts テネシン 0.080	118 Og オガネソン
※1 ランタノイド系	57 La ランタン 0.557	58 Ce セリウム 0.600	59 Pr プラセオジム 0.109	60 Nd ネオジム 0.097	61 Pm プロメチウム 0.129	62 Sm サマリウム 0.162	63 Eu ユウロピウム 0.116	64 Gd ガドリニウム 0.212	65 Tb テルビウム 0.131	66 Dy ジスプロシウム 0.015	67 Ho ホルミウム 0.338	68 Er エルビウム 0.312	69 Tm ツリウム 1.029	70 Yb イッテルビウム -0.02	71 Lu ルテチウム 0.238			
※2 アクチノイド系	89 Ac アクチニウム 0.35	90 Th トリウム 0.607	91 Pa プロトアクチニウム 0.55	92 U ウラン 0.314	93 Np ネプツニウム 0.48	94 Pu プルトニウム -0.50	95 Am アメリシウム 0.10	96 Cm キュリウム 0.28	97 Bk バークリウム -1.72	98 Cf カリホルニウム -1.01	99 Es アインスタイニウム -0.30	100 Fm フェルミウム 0.35	101 Md メンデレビウム 0.98	102 No ノーベリウム -2.33	103 Lr ローレンシウム -0.31			

電子親和力の小さい(<0.5eV) 元素は分子負イオンをつくらせる
 電子親和力の大きい元素でもイオン化効率は数%にとどまる
 イオン源の状態によりイオン化効率が変動
 →AMSにおいては絶対測定(検量線法)が困難