

# レーザーを用いた海産物中 $^{90}\text{Sr}$ の迅速分析法技術開発

(受託者) 国立大学法人東京大学

(研究代表者) 長谷川秀一 大学院工学系研究科

(再委託先) 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

(研究期間) 平成25年度～27年度

## 1. 研究の背景とねらい

東京電力福島第1原子力発電所事故により放出された  $^{90}\text{Sr}$  は、Ca と同族元素であるため摂取に伴う長期内部被ばくが問題視されている。特に、海産物に含まれる  $^{90}\text{Sr}$  については食物連鎖等による生物濃縮効果を考慮する必要があり、流通過程において即時的に評価できることが好ましい。しかし、 $^{90}\text{Sr}$  は長半減期（半減期約29年）の純 $\beta$ 崩壊核種であることから放射線計測の適用が難しく、従来の質量分析法では海産物に大量に含まれる天然の安定同位体  $^{88}\text{Sr}$  の影響が指摘されており、事故を受けた  $^{90}\text{Sr}$  の計測が十分なされているとは言い難いのが現状である。

本研究では、元素・同位体選択的な分析手法である多段階レーザー共鳴イオン化法に着目し、同位体選択性及び検出感度の向上を図るため単一同位体イオンの可視化が可能であるイオントラップ・レーザー冷却法による光学的検出を組み合わせた分析技術を開発する。また、食品規制レベルである濃度 100 Bq/kg の  $^{90}\text{Sr}$  分析に向けた課題を明らかにする。

## 2. これまでの研究成果

本研究では、海産物を灰化・液化した後に得られる試料に対して、食品規制レベルの  $^{90}\text{Sr}$  を数時間程度で検出することを目指した迅速測定技術の開発を目的とし、下記の3項目を実施した。

### 2-1. Sr 中性原子電離スキーム及び分析性能評価

$^{90}\text{Sr}$  原子を同位体選択的かつ効率的に共鳴励起・イオン化するため、Sr 原子の3段階レーザー共鳴励起イオン化スキームを構築した。3段階の各遷移において半導体レーザーの発振波長域に遷移波長が存在し、同位体シフト、発生イオン量、線幅、Fanoの形状パラメータ等を考慮して図1の②に示すスキームを採用した。1段目には  $21698.482\text{ cm}^{-1}$ （遷移波長 460 nm）、2段目には  $36960.881\text{ cm}^{-1}$ （遷移波長 655 nm）の励起準位を利用した。3段目については  $\text{Sr}^+$  イオンの準安定状態である  $4d(2D_{3/2})$  準位に収束する自動電離リドベルグ系列を探索し、同位体分析に適したスキームを見出した。

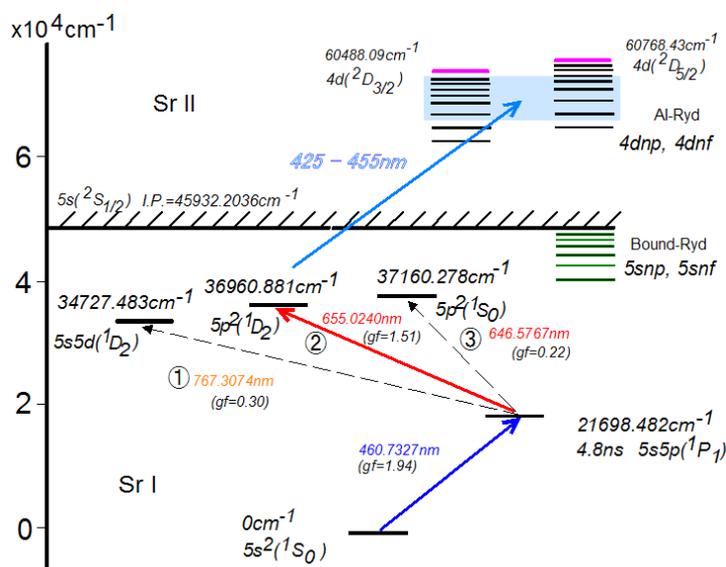


図1 Sr 原子の3段階レーザー共鳴励起イオン化スキーム

分析性能評価では、海産物分析を想定して IAEA の魚の標準分析物質及び海水サンプルを利用し、四重極質量分析器を用いて Sr の質量スペクトルを測定した。 $^{90}\text{Sr}$  の分析を行う上で、共鳴イオン化による光学同位体選択性及び質量分析器の質量選別能力により、天然に存在する Sr の安定同位体及び共存元素によって生じる質量数 90 領域のバックグラウンドが食品規制レベルの  $^{90}\text{Sr}$  による信号以下に抑えられることを確認した。

## 2-2. Sr イオンレーザー冷却及びレーザーイオントラップ技術開発

### (1) Sr イオンレーザー冷却光源システムの構築

Sr イオンは波長 422 nm の  $5s(^2S_{1/2}) - 5p(^2P_{1/2})$  遷移を利用してドップラー冷却されるが、一部のイオンが  $4d(^2D_{3/2})$  準安定準位に遷移するため、 $5p(^2P_{1/2}) - 4d(^2D_{3/2})$  遷移に相当する波長 1092 nm のリポンプレーザーが必要となる。そこで、波長 422 nm 及び 1092 nm の外部共振器型半導体レーザー (ECDL) を製作し、各々のレーザー波長を制御するためエタロンのフリンジパルス信号をもとにして ECDL の piezo 電圧にフィードバックを行う複数レーザー周波数同時制御システム (DFOC) を開発した[1]。次に、誘導結合プラズマ質量分析器 (ICP-MS) をイオン源に使用して安定同位体  $^{88}\text{Sr}^+$  イオンを線形ポールトラップに捕獲し、ドップラー冷却された  $^{88}\text{Sr}^+$  イオンの蛍光を観測した。波長 422 nm のレーザー周波数をスキャンすることで図 2(a) の冷却スペクトルが得られ、捕獲イオン数を調整することで図 2(b) に示すストリング状の蛍光画像が得られた。図 2(b) の輝点 1 つずつが一個一個のイオンに相当し、イオン同士の間隔は約  $21 \mu\text{m}$  であった。ICP-MS の設定を変えて安定同位体  $^{86}\text{Sr}^+$  及び  $^{84}\text{Sr}^+$  イオンを導入し、各同位体イオンに対して波長 422 nm 及び 1092 nm 各々のレーザー周波数をスキャンして蛍光スペクトルを観測した。蛍光スペクトルのピーク周波数が同位体で異なり、これを同位体シフトと呼ぶ。表 1 に  $^{88}\text{Sr}^+$  イオンを基準とした  $^{86}\text{Sr}^+$  及び  $^{84}\text{Sr}^+$  イオンの同位体シフト測定値を示す。 $^{90}\text{Sr}^+$  イオンの同位体シフトについては、波長 1092 nm の遷移に対する文献値が報告されていないが、安定同位体イオンの同位体シフトを用いて予測した。

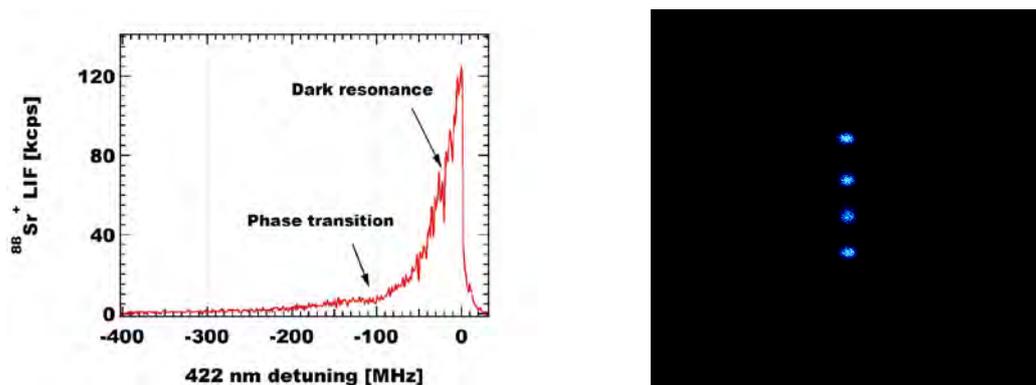


図 2 (a)  $^{88}\text{Sr}^+$  捕獲イオンの冷却スペクトル

(b) ストリング状の  $^{88}\text{Sr}^+$  イオン結晶

表 1 波長 422 nm 及び 1092 nm 遷移における同位体シフト測定値

	422 nm 遷移 [MHz]	1092 nm 遷移 [MHz]
$^{88}\text{Sr}^+$	0 [基準]	0 [基準]
$^{86}\text{Sr}^+$	-173 (7)	399 (1.7)
$^{84}\text{Sr}^+$	-369 (7)	833 (2.6)

## (2) レーザーイオントラップ技術の開発

蒸気源からの Sr 原子をレーザー共鳴イオン化し、四重極質量分析器にて質量分別を行った後にイオントラップ領域で  $\text{Sr}^+$  イオンを捕獲して EMCCD カメラにより蛍光を観測する装置を構築した (図 3(a))。構築した装置における  $\text{Sr}^+$  イオンの挙動を把握するため、イオン光学計算ソフトウェア SIMION を用いてイオン軌道シミュレーションを行った。装置の電極配置を再現したジオメトリを作成し、イオントラップ領域においてシミュレーションではレーザー冷却効果を考慮せずヘリウムガスによる  $\text{Sr}^+$  イオンの減速のみを仮定した。 $\text{Sr}^+$  捕獲イオンの挙動を表すシミュレーション結果を図 3(b) に示す。SIMION によるシミュレーション結果を参考にして、構築した装置を用いて  $^{88}\text{Sr}^+$  イオンの蛍光画像を取得した。

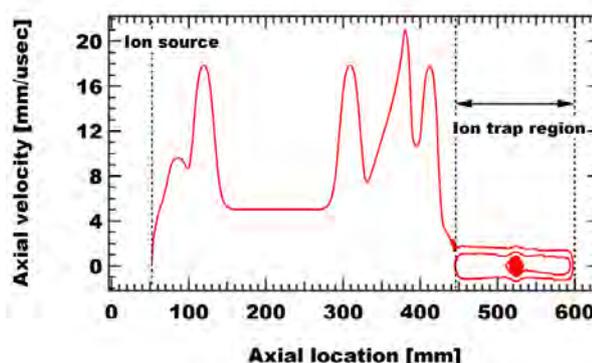


図 3 (a) 構築した装置の写真 (b)  $\text{Sr}^+$  捕獲イオンの挙動を表すシミュレーション結果

## 2-3. 迅速分析法技術開発

上記 2 項目の内容で独立に開発を行ってきた  $\text{Sr}^+$  イオンのイオントラップ装置及び Sr 原子の共鳴イオン化装置を合体させ、海産物試料を想定した溶液試料を蒸発させて生成した Sr 原子を共鳴イオン化して質量分析した後、イオントラップで捕獲するという、当初の分析手法を実証する装置を完成させた。この装置を用いて、Sr 溶液試料からの安定同位体  $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{88}\text{Sr}$  原子各々を共鳴イオン化し、トラップ領域に導入して捕獲することに成功した。トラップされた各  $\text{Sr}^+$  イオンからのトラップ蛍光を観測し (図 4(a))、 $^{88}\text{Sr}^+$  イオンについてはトラップ領域の捕獲イオン数を下げることで結晶化に成功した (図 4(b))。ファーネス蒸発源の電流、ヘリウムガスの圧力及び  $\text{Sr}^+$  イオンの導入時間を適切に設定することで、 $^{90}\text{Sr}^+$  イオンのトラップ蛍光及び結晶化を観測可能な見通しを得た。

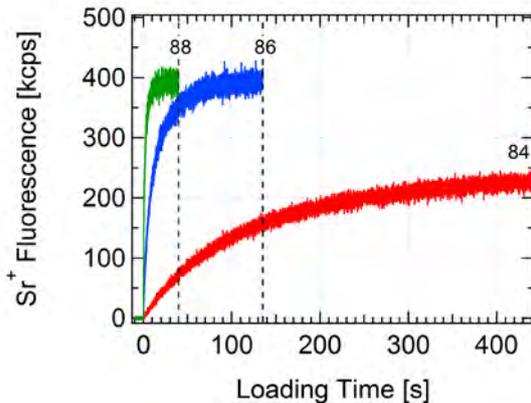
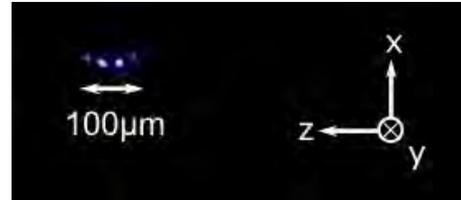


図4 (a)  $^{84}\text{Sr}^+$ ,  $^{86}\text{Sr}^+$ ,  $^{88}\text{Sr}^+$ イオンの蛍光観測



(b)  $^{88}\text{Sr}^+$ イオンの結晶化

開発した装置で $^{90}\text{Sr}$ のRI試料を扱うため、ターボ分子ポンプ3台の排気側にHEPAフィルターを配置し、ロータリーポンプの排気をダクトホースで管理区域実験室の吸気口に接続した。それにより、ロータリーポンプのオイルがRIで汚染されず、さらにポンプの排気用配管が接続されているスタック内の $^{90}\text{Sr}$ 濃度が十分に小さいとの確証を得たことから、本装置にてRI試料の安全な取り扱いが可能となる見通しが得られた。

### 3. 今後の展望

東京電力福島第1原子力発電所事故を受けて、海洋汚染による生物濃縮の恐れがある海産物については、食の安全・安心を担保するために出荷までの短時間で結果を出せる高感度・迅速分析法の確立が強く望まれている。この要望にこたえる可能性を探る技術開発が、本研究で開発した多段階レーザー共鳴イオン化法及びイオントラップ・レーザー冷却法を組み合わせた分析手法である。本研究により、食品規制レベル含まれる $^{90}\text{Sr}^+$ イオンのトラップ蛍光観測及び結晶化を実現可能な見通しが得られたことで、 $^{90}\text{Sr}$ の迅速分析による海産物等の食品に対する安全管理への貢献が期待される。今後は、 $^{90}\text{Sr}$ のRI標準試料として日本アイソトープ協会の $^{90}\text{Sr}$ 放射能標準溶液を用いた $^{90}\text{Sr}$ 分析の実証を行い、海産物の模擬試料に対して本分析手法の詳細な適用性評価を行う。

また、本分析法の検出限界を今後向上させることが出来れば、海洋環境中の $^{90}\text{Sr}$ の分布研究などへも適用範囲を広げられる可能性がある。さらに、本手法は同位体分析にブレークスルーをもたらす可能性も秘めており、地質・宇宙年代評価等の地球・宇宙分野、及び量子コンピュータ・原子核物理等の基礎科学分野など幅広い分野への適用性が期待される。

### 4. 参考文献

- [1] K. Jung, Y. Yamamoto, and S. Hasegawa, *Hyperfine Interact.* **236**, 39 (2015).