

レーザー共鳴イオン化を用いた
同位体存在度の低いストロンチウム 90 の
迅速分析技術開発
(委託研究)

—令和元年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—

Development of Technology for Rapid Analysis of Strontium-90 with
Low Isotopic Abundance using Laser Resonance Ionization
(Contract Research)

-FY2019 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource
Development Project-

福島研究開発部門 福島研究開発拠点
廃炉環境国際共同研究センター
東京大学

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development
The University of Tokyo

January 2021

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Review

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<https://www.jaea.go.jp>)
より発信されています。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究連携成果展開部 研究成果管理課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Institutional Repository Section,
Intellectual Resources Management and R&D Collaboration Department,
Japan Atomic Energy Agency.
2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2021

レーザー共鳴イオン化を用いた同位体存在度の低いストロンチウム 90 の
迅速分析技術開発
(委託研究)

—令和元年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—

日本原子力研究開発機構 福島研究開発部門 福島研究開発拠点
廃炉環境国際共同研究センター

東京大学

(2020 年 10 月 8 日受理)

日本原子力研究開発機構 (JAEA) 廃炉環境国際共同研究センター (CLADS) では、令和元年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業 (以下、「本事業」という) を実施している。

本事業は、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所の廃炉等をはじめとした原子力分野の課題解決に貢献するため、国内外の英知を結集し、様々な分野の知見や経験を、従前の機関や分野の壁を越えて緊密に融合・連携させた基礎的・基盤的研究及び人材育成を推進することを目的としている。平成 30 年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省から JAEA に移行することで、JAEA とアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築した。

本研究は、研究課題のうち、平成 30 年度に採択された「レーザー共鳴イオン化を用いた同位体存在度の低いストロンチウム 90 の迅速分析技術開発」の令和元年度の研究成果について取りまとめたものである。

本研究は、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所の事故で環境中に放出された主要な難測定核種の一つであるストロンチウム 90 を、半導体レーザーを用いた共鳴イオン化により元素かつ同位体選択的にイオン化する手法に着目し、特に海洋試料等のストロンチウム安定同位体濃度が高い実試料を対象としたストロンチウム 90 の迅速分析技術を開発する。

本報告書は、日本原子力研究開発機構の英知事業における委託業務として、東京大学が実施した成果を取りまとめたものである。

廃炉環境国際共同研究センター：〒979-1151 福島県双葉郡富岡町大字本岡字王塚 790-1

Development of Technology for Rapid Analysis of Strontium-90 with Low Isotopic
Abundance using Laser Resonance Ionization
(Contract Research)

— FY2019 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project —

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development
Japan Atomic Energy Agency
Tomioka-machi, Futaba-gun, Fukushima-ken

The University of Tokyo

(Received October 8, 2020)

The Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (CLADS), Japan Atomic Energy Agency (JAEA), had been conducting the Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project (hereafter referred to “the Project”) in FY2019.

The Project aims to contribute to solving problems in the nuclear energy field represented by the decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. (TEPCO). For this purpose, intelligence was collected from all over the world, and basic research and human resource development were promoted by closely integrating/collaborating knowledge and experiences in various fields beyond the barrier of conventional organizations and research fields. The sponsor of the Project was moved from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to JAEA since the newly adopted proposals in FY2018. On this occasion, JAEA constructed a new research system where JAEA-academia collaboration is reinforced and medium-to-long term research/development and human resource development contributing to the decommissioning are stably and consecutively implemented.

Among the adopted proposals in FY2018, this report summarizes the research results of the “Development of Technology for Rapid Analysis of Strontium-90 with Low Isotopic Abundance using Laser Resonance Ionization” conducted in FY2019.

In this study, we will develop a rapid analysis technique for strontium-90 using diode laser-based resonance ionization with elemental and isotopic selectivity. Strontium-90 is one of the major difficult-to-measure nuclides released into the environment due to the accident at TEPCO’s Fukushima Daiichi Nuclear Power Station. Our method is particularly intended for real samples which contain high concentrations of strontium stable isotopes such as marine samples.

Keywords: Strontium-90, Laser Resonance Ionization, Elemental Selectivity, Isotopic Selectivity, Isotope Shift, External Cavity Diode Laser, Autoionization Level, Stark Shift, Coexisting Elements, Real Samples

This work was performed by the University of Tokyo under contract with Japan Atomic Energy Agency.

目次

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要	1
2. 平成 30 年度 採択課題（継続分）	2
3. 令和元年度 採択課題	5
付録 成果報告書	9

Contents

1. Outline of Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project.....	1
2. Accepted Proposal in FY2018 ~Continued~	2
3. Accepted Proposal in FY2019	5
Appendix Result Report	9

This is a blank page.

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要

文部科学省では、「東京電力(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等研究開発の加速プラン(平成26年6月文部科学省)」等を踏まえ、平成27年度から「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」(以下、「本事業」という。)を立ち上げ、「戦略的原子力共同研究プログラム」、「廃炉加速化研究プログラム」及び「廃止措置研究・人材育成等強化プログラム」を推進している。

具体的には、国内外の英知を結集し、国内の原子力分野のみならず様々な分野の知見や経験を、機関や分野の壁を越え、国際共同研究も含めて緊密に融合・連携させることにより、原子力の課題解決に資する基礎的・基盤的研究や産学が連携した人材育成の取組を推進している。

一方、日本原子力研究開発機構(以下、「JAEA」という。)では、平成27年に廃炉国際共同研究センター(以下、「CLADS」という。現:廃炉環境国際共同研究センター)を組織し、「東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ」等を踏まえ、東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所廃炉(以下、「1F廃炉」という。)に係る研究開発を進めている。

また、平成29年4月にCLADSの中核拠点である「国際共同研究棟」の運用を開始したことを踏まえ、今後はCLADSを中核に、廃炉の現場ニーズを踏まえた国内外の大学、研究機関等との基礎的・基盤的な研究開発及び人材育成の取組を推進することにより、廃炉研究拠点の形成を目指すことが期待されている。

このため、本事業では平成30年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省からJAEAに移行することで、JAEAとアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築することとし、従来プログラムを、①共通基盤型原子力研究プログラム、②課題解決型廃炉研究プログラム、③国際協力型廃炉研究プログラム、④研究人材育成型廃炉研究プログラム(令和元年度より新設)に再編した。

2. 平成 30 年度 採択課題（継続分）

平成 30 年度採択課題（継続分）については以下のとおりである。

課題数：19 課題

- 共通基盤型原子力研究プログラム 11 課題
 （若手研究 6 課題、一般研究 5 課題）
- 課題解決型廃炉研究プログラム 6 課題
- 国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題
 （日英共同研究）

平成 30 年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
被災地探査や原子力発電所建屋内情報収集のための半自律ロボットを用いたセマンティックサーベイマップ生成システムの開発	河野 仁	東京工芸大学
汚染土壌の減容を目的とした重液分離による放射性微粒子回収法の高度化	山崎 信哉	筑波大学
ラドンを代表としたアルファ核種の吸入による内部被ばくの横断的生体影響	片岡 隆浩	岡山大学
炉心溶融物の粘性及び表面張力同時測定技術の開発	大石 佑治	大阪大学
iPS 細胞由来組織細胞における放射線依存的突然変異計測系の確立	島田 幹男	東京工業大学
レーザー共鳴イオン化を用いた同位体存在度の低いストロンチウム 90 の迅速分析技術開発	岩田 圭弘	東京大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
放射性核種の長期安定化を指向した使用済みゼオライト焼結固化技術の開発	新井 剛	芝浦工業大学
燃料デブリ取り出しを容易にするゲル状充填材の開発	牟田 浩明	大阪大学
レーザー蛍光法を用いた燃料デブリ変質相の同定	斉藤 拓巳	東京大学
過酷炉心放射線環境における線量測定装置の開発	岡本 保	木更津工業 高等専門学校
レーザー加工により発生する微粒子の解析と核種同定手法の開発	長谷川 秀一	東京大学

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
合金相を含む燃料デブリの安定性評価のための基盤研究	桐島 陽	東北大学
ガンマ線画像スペクトル分光法による高放射線場環境の画像化による定量的放射能分布解析法	谷森 達	京都大学
燃料デブリ取出し時における放射性核種飛散防止技術の開発	鈴木 俊一	東京大学
アルファダストの検出を目指した超高位置分解能イメージング装置の開発	黒澤 俊介	東北大学
ナノ粒子を用いた透明遮へい材の開発研究	渡邊 隆行	九州大学
先端計測技術の融合で実現する高耐放射線燃料デブリセンサーの研究開発	萩原 雅之	高エネルギー 加速器研究機構

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
放射性微粒子の基礎物性解明による廃炉作業リスク低減への貢献	五十嵐 康人	茨城大学
放射線耐性の高い薄型 SiC 中性子検出器の開発	三澤 毅	京都大学

3. 令和元年度 採択課題

令和元年度は、4つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。
公募の概要は以下のとおりである。

- ・ 公募期間：平成 31 年 4 月 24 日～令和元年 6 月 7 日
令和元年 5 月 30 日～令和元年 7 月 18 日 ※日露共同研究のみ
- ・ 課題数：19 課題
 - 共通基盤型原子力研究プログラム 7 課題
(若手研究 2 課題、一般研究 5 課題)
 - 課題解決型廃炉研究プログラム 4 課題
 - 国際協力型廃炉研究プログラム 4 課題
(日英共同研究 2 課題、日露共同研究 2 課題)
 - 研究人材育成型廃炉研究プログラム 4 課題

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審査、日英共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定した。その後、PD（プログラムディレクター）・PO（プログラムオフィサー）会議での審議を経て、採択課題を決定した。

令和元年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
ウラニル錯体化学に基づくテーラーメイド型新規海水ウラン吸着材開発	鷹尾 康一郎	東京工業大学
動作不能からの復帰を可能とする多連結移動ロボットの半自律遠隔操作技術の確立	田中 基康	電気通信大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
一次元光ファイバ放射線センサを用いた原子炉建屋内放射線源分布計測	瓜谷 章	名古屋大学
低線量・低線量率放射線被ばくによる臓器別酸化ストレス状態の検討	鈴木 正敏	東北大学
単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子オンラインモニタリングに向けた基礎検討	豊嶋 厚史	大阪大学
幹細胞動態により放射線発がんを特徴付ける新たな評価系の構築	飯塚 大輔	量子科学技術 研究開発機構
耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発	梅沢 仁	産業技術総合 研究所

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
Multi-Physics モデリングによる福島2・3号機ペダスタル燃料デブリ深さ方向の性状同定	山路 哲史	早稲田大学
燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物のフッ化技術を用いた分別方法の研究開発	渡邊 大輔	日立 GE ニュークリア・ エナジー
アパタイトセラミックスによる ALPS 沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発	竹下 健二	東京工業大学
拡張型スーパードラゴン多関節ロボットアームによる圧力容器内燃料デブリ調査への挑戦	高橋 秀治	東京工業大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
高い流動性および陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化	佐藤 努	北海道大学
再臨界前の中性子線増に即応可能な耐放射線 FPGA システムの開発	渡邊 実	静岡大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取出し臨界安全技術の高度化	小原 徹	東京工業大学
微生物生態系による原子炉内物体の腐食・変質に関する評価研究	金井 昭夫	慶應義塾大学

研究人材育成型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取り出し時における炉内状況把握のための遠隔技術に関する研究人材育成	浅間 一	東京大学
化学計測技術とインフォマティクスを融合したデブリ性状把握手法の開発とタイアップ型人材育成	高貝 慶隆	福島大学
放射線・化学・生物的作用の複合効果による燃料デブリ劣化機構の解明	大貫 敏彦	東京工業大学
燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発	永井 康介	東北大学

本報告書は、採択課題のうち、共通基盤型原子力研究プログラム（若手研究）「レーザー共鳴イオン化を用いた同位体存在度の低いストロンチウム 90 の迅速分析技術開発」の令和元年度の研究成果について記したものである。

研究成果を取りまとめた成果報告書を付録として添付する。

付録
成果報告書

This is a blank page.

令和元年度

日本原子力研究開発機構

英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

レーザー共鳴イオン化を用いた同位体存在度の低いストロンチウム 90 の迅速分析技術開発
(契約番号 31I036)

成果報告書

令和 2 年 3 月
国立大学法人東京大学

本報告書は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構の「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」による委託業務として、国立大学法人東京大学が実施した「レーザー共鳴イオン化を用いた同位体存在度の低いストロンチウム90の迅速分析技術開発」の令和元年度の研究成果を取りまとめたものです。

目次

概略	v
1. はじめに	1
2. 業務計画	5
2.1 全体計画	5
2.2 令和元年度の成果の目標及び業務の実施方法	7
3. 令和元年度の実施内容及び成果	8
3.1 レーザー共鳴イオン化セットアップの構築	8
3.1.1 光学系の開発	8
3.1.2 同位体選択性の評価	17
3.2 化学処理法の確立（連携先：日本原子力研究開発機構）	35
3.2.1 共存元素の影響評価	35
3.2.2 実試料に適した化学分離手法の検討	35
3.3 実試料中のストロンチウム 90 分析	43
3.3.1 ストロンチウム原子化の効率評価	43
3.4 研究推進	52
4. 結言	53

表一覧

表 2.1	本研究の年度別全体計画	6
表 3.1.1	Sr 安定同位体に対する ^{90}Sr の光学的同位体選択性 (スキーム(II))	20
表 3.1.2	Sr 安定同位体に対する ^{90}Sr の光学的同位体選択性 (スキーム(III))	20
表 3.3.1	共存元素の影響評価に使用した試薬一覧	45
表 3.3.2	共存元素の影響評価用に作製した Sr 安定同位体試料	45
表 3.3.3	K, Sr, Ca, Na, Mg, Ti, Zr の化学平衡と標準電極電位	46

図一覧

図 1.1	^{90}Sr 原子のレーザー共鳴イオン化例	3
図 1.2	レーザー共鳴イオン化・イオントラップ分析装置のセットアップ	3
図 1.3	$^{90}\text{Sr}^+$ イオン結晶の観測例	4
図 3.1.1	レーザー共鳴イオン化質量分析装置の概念図	21
図 3.1.2	Sr 原子の主なレーザー共鳴イオン化スキーム	21
図 3.1.3	共焦点型エタロンの概要	22
図 3.1.4	共焦点型エタロンを用いた透過光フリッジ (赤線) の観測例	22
図 3.1.5	共焦点型エタロンのフィネスを低下させる有限のビーム径 (2h) 及びミラー間距離 L のずれ ($\varepsilon = L - r$)	23
図 3.1.6	透過光フリッジを用いた波長制御の原理	23
図 3.1.7	共焦点型エタロンに使用されている凹面ミラーの仕様	24
図 3.1.8	本研究用に準備した共焦点型エタロン	24
図 3.1.9	波長 689.4 nm ECDL の高精度な波長制御に使用する凹面ミラーの仕様	25
図 3.1.10	管理区域内実験室で構築したレーザー共鳴イオン化光学系の詳細	26
図 3.1.11	レーザー共鳴イオン化光学系の写真	27
図 3.1.12	真空チェンバーの写真	27
図 3.1.13	共同研究先のウラン濃縮研究棟で構築したセットアップ概要	28
図 3.1.14	イオン加速領域の詳細	28
図 3.1.15	1 段目のレーザー出力と周波数スペクトルの関係 (図 3.1.2 のスキーム(I))	29
図 3.1.16	2 段目のレーザー出力と周波数スペクトルの関係 (図 3.1.2 のスキーム(II))	29
図 3.1.17	extraction 電圧と 3 段目周波数スペクトルの関係 (図 3.1.2 のスキーム(II))	30

図 3.1.18	図 3.1.2 スキーム (I) における 1 段目周波数スペクトル	30
図 3.1.19	図 3.1.2 スキーム (I) における 2 段目周波数スペクトル	31
図 3.1.20	図 3.1.2 スキーム (II) における近共鳴遷移の影響	31
図 3.1.21	図 3.1.2 スキーム (II) における 3 段目周波数スペクトル	32
図 3.1.22	図 3.1.2 スキーム (III) における 2 段目周波数スペクトル	32
図 3.1.23	図 3.1.2 スキーム (III) における 3 段目周波数スペクトル	33
図 3.1.24	図 3.1.2 スキーム (III) における 1 段目周波数スペクトル	33
図 3.1.25	King plot を用いた ^{90}Sr 同位体シフトの評価	34
図 3.1.26	光学的同位体選択性の評価方法	34
図 3.2.1	Sr レジン及び TK100 レジンを用いた化学分析	38
図 3.2.2	Sr レジンを用いた化学分析手順	38
図 3.2.3	誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS)	39
図 3.2.4	原子吸光光度計	39
図 3.2.5	TK100 レジンを用いた化学分析手順	40
図 3.2.6	pH 確認試験	40
図 3.2.7	pH 調整操作	41
図 3.2.8	pH 領域を変えた Sr 化学回収率の確認試験結果	41
図 3.2.9	InertSep ME-2 を用いた化学分析手順	42
図 3.3.1	試料①を用いた再現性測定	47
図 3.3.2	試料①及び②を用いた海水の影響評価	47
図 3.3.3	試料①及び③を用いた塩素 (Cl) の影響評価	48
図 3.3.4	試料①, ④及び⑤を用いたカルシウム (Ca) の影響評価	48
図 3.3.5	試料①及び⑥を用いたナトリウム (Na) の影響評価	49
図 3.3.6	試料①及び⑦を用いたカリウム (K) の影響評価	49
図 3.3.7	試料①及び⑧を用いたマグネシウム (Mg) の影響評価	50
図 3.3.8	試料①及び⑨を用いたジルコニウム (Zr) の影響評価	50
図 3.3.9	K, Na, Mg, Sr, Ca, Ti, Zr の蒸気圧曲線	51

略語一覧

AMS	: Accelerator Mass Spectrometry	(加速器質量分析)
ECDL	: External Cavity Diode Laser	(外部共振器半導体レーザー)
ICP-AES	: Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy	(誘導結合プラズマ発光分析)
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry	(誘導結合プラズマ質量分析)
DL	: Diode Laser	(半導体レーザー)
MCP	: MicroChannel Plate	(マイクロチャンネルプレート)
QMS	: Quadrupole Mass Spectrometer	(四重極質量分析計)
RIS	: Resonance Ionization Spectroscopy	(共鳴イオン化分光)

概略

ストロンチウム 90 (^{90}Sr , 半減期 28.8 年) は、東京電力福島第一原子力発電所の事故で環境中に放出された主要な難測定核種の一つである。一般的な放射線計測法では、娘核種のイットリウム 90 (^{90}Y , 半減期 64.1 時間) からの β 線を測定するが、放射平衡に数週間程度要するため迅速分析は困難である。誘導結合プラズマ質量分析法等の一般的な質量分析法では、分析対象のイオン化が同位体選択的でないため、特に海洋試料等の Sr 安定同位体濃度が高い試料については安定同位体由来のスペクトル干渉が問題となる。Sr 安定同位体濃度として海水中の濃度約 8 ppm を仮定すると、厚生労働省で定められている一般食品の基準値 100 Bq/kg に相当する ^{90}Sr の同位体存在度は 2×10^{-9} 程度となり、同位体存在度の低い ^{90}Sr の迅速かつ高感度な分析技術開発が必要不可欠である。

本研究では、半導体レーザー 3 本を用いたレーザー共鳴イオン化により元素かつ同位体選択的に ^{90}Sr をイオン化する手法に着目し、質量分離フィルターを組み合わせることで一般食品の基準値 100 Bq/kg 以下の濃度をターゲットとする ^{90}Sr の迅速分析技術を開発することを目的とする。

具体的には、2018 年度～2020 年度の 3 年間で下記(1)～(4)の 4 項目を実施する。

- (1) レーザー共鳴イオン化セットアップの構築
 - ①標準試料の準備 (2018 年度)
 - ②光学系の開発 (2018 年度～2019 年度)
 - ③同位体選択性の評価 (2019 年度～2020 年度)
- (2) 化学処理法の確立 (連携先：日本原子力研究開発機構)
 - ①共存元素の影響評価 (2018 年度～2019 年度)
 - ②実試料に適した化学分離手法の検討 (2018 年度～2019 年度)
 - ③最適な化学処理方法の確立 (2020 年度)
- (3) 実試料中のストロンチウム 90 分析
 - ①ストロンチウム原子化の効率評価 (2019 年度)
 - ②ストロンチウム 90 分析 (2020 年度)
 - ③検出限界濃度の評価 (2020 年度)
- (4) 研究推進 (2018 年度～2020 年度)

3 カ年計画の 2 年目である令和元年度は、上記(1)②、③、(2)①、②、(3)①及び(4)を実施した。主な研究成果は、下記のとおりである。

(1) レーザー共鳴イオン化セットアップの構築

②光学系の開発

Sr 原子の共鳴イオン化スキームとして、460.9 nm–655.2 nm–426.3 nm 及び 689.4 nm–487.4 nm–393.8 nm の 2 通りに着目した。凹面ミラー 2 枚を対向させた共焦点型エタロンを準備し、2018 年度に製作した 3 台 (波長 426.3 nm, 487.4 nm, 393.8 nm) の回折格子型外部共振器半導体レーザー (ECDL: External Cavity Diode Laser)、業者に製作依頼した 1 台 (波長 689.4 nm) の干渉フィルター型 ECDL 及び既存の 2 台 (波長 460.9 nm, 655.2 nm) の回折格子型 ECDL の波長制御系を構築した。Sr 安定同位体試料及び ^{90}Sr 標準

試料を真空中で加熱して生成した Sr 原子蒸気に対して、各共鳴イオン化スキームに対応した 3 本の ECDL を照射して Sr 原子を共鳴イオン化し、四重極質量分離フィルターで質量分離された Sr⁺イオンをマイクロチャンネルプレート (MCP: MicroChannel Plate) で検出した。各 ECDL の波長スキャンにより Sr 各同位体のレーザー共鳴イオン化スペクトルを測定した。

③同位体選択性の評価

前項のレーザー共鳴イオン化スペクトルを用いて、各共鳴遷移における Sr 原子の同位体シフトを質量数が偶数の Sr 同位体について測定した。波長 460.9 nm 及び 689.4 nm の遷移については、文献値と矛盾の無いことを確認した。波長 655.2 nm, 426.3 nm 及び 487.4 nm, 393.8 nm の遷移については、近共鳴遷移による系統誤差を考慮して各々独立に測定した。得られたレーザー共鳴イオン化スペクトル及び同位体シフトから、Sr 安定同位体に対する ⁹⁰Sr の光学的同位体選択性を評価した。

(2) 化学処理法の確立 (連携先: 日本原子力研究開発機構)

①共存元素の影響評価

2018 年度に作製した Sr 化合物及び想定される共存元素を添加した各試料における、レーザー共鳴イオン化測定結果 (測定は東京大学が実施) をもとに、Sr 原子蒸気の生成における各成分の影響を評価し、最適な Sr 化学形及び Sr 原子化に影響を与える共存元素を同定した。共存元素の中で、試料の加熱温度が低い条件ではアルカリ金属のナトリウム及びカリウムが Sr 原子化に影響を与える可能性があることがわかった。一方で、試料の加熱温度が十分に高い条件では共存元素による有意な信号量の低下は観測されず、影響が小さいと考えられる。

②実試料に適した化学分離手法の検討

前項で得られた他元素の影響を考慮し、未処理の試料 (生試料) 及び前処理済み試料 (乾燥試料又は灰試料) に対して有機物分解、沈殿による濃縮分離、及び Sr 樹脂を用いた手法を検討し、Sr 原子化に支障が無く迅速性に優れた化学分離手法を決定した。アルカリ金属 (ナトリウム及びカリウム) のみ除去する前処理手法として、Sr レジンその他、TK100 レジン、InertSep ME-2 (キレート樹脂) 等を用いてそれぞれにおける除去率を確認し、適用可能性について検討した。

(3) 実試料中のストロンチウム 90 分析

①ストロンチウム原子化の効率評価

化学形及び共存元素の条件が異なる Sr 安定同位体試料として、Sr 標準試料 (硝酸又は塩酸ベース) に共存元素として一定量のカルシウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、ジルコニウムを添加した試料を作製した。各試料に対してレーザー共鳴イオン化スペクトルを測定し、相対的な Sr 原子化の効率を評価した。測定データ及び原子化効率の評価結果を日本原子力研究開発機構にフィードバックした。

(4) 研究推進

2019年4月2日(火)及び2019年8月6日(火)に進捗状況及び研究計画に関する打合せを連携先の日本原子力研究開発機構核燃料サイクル工学研究所にて実施した。本研究の成果発表として、原著論文1件・国際会議における口頭発表及びプロシーディングス1件・国内学会発表1件(但し、新型コロナウイルス感染症の影響により開催中止)を行った。

次年度(2020年度)は、上記(1)③、(2)③、(3)②、③及び(4)を実施する予定である。具体的な内容は、下記のとおりである。

(1) レーザー共鳴イオン化セットアップの構築

③同位体選択性の評価

2019年度に構築した2種類の共鳴イオン化スキーム：(a)460.9 nm-655.2 nm-426.3 nm 及び(b)689.4 nm-487.4 nm-393.8 nm の同位体選択性及び相対的な検出効率から、試料条件を考慮し測定に使用する共鳴イオン化スキームを選定する。

(2) 化学処理法の確立(連携先：日本原子力研究開発機構)

③最適な化学処理方法の確立

2019年度に決定した化学分離手法をもとに、最終的に実試料から前処理及び化学分離によりレーザー共鳴イオン化で使用する分析試料とするまでの一連の作業プロセスを確立する。

(3) 実試料中のストロンチウム90分析

②ストロンチウム90分析

ストロンチウム安定同位体濃度が高い実試料に一定量のストロンチウム90標準溶液を添加した試料を作製する。(1)③で選定したスキームを用いて各レーザーの波長スキャンによりストロンチウム90及び安定同位体のレーザー共鳴イオン化スペクトルを測定し、試料中のストロンチウム90の定量分析を行う。

③検出限界濃度の評価

前項の測定結果から、本研究で構築したレーザー共鳴イオン化セットアップによるストロンチウム90の検出限界濃度を評価し、食品規制レベル100 Bq/kg以下の実試料に対する適用性について考察する。

(4) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびに廃炉国際共同研究センター(CLADS)等との連携を密にして、研究を進める。また、研究実施計画を推進するための打合せや会議等を開催する。

1. はじめに

ストロンチウム 90 (^{90}Sr , 半減期約 28.8 年) は、2011 年の東京電力福島第一原子力発電所事故等で環境中に放出された主要な難測定核種の一つであり、日本原子力研究開発機構が提示している「廃炉に関する基礎・基盤研究の課題リスト」[1]にも掲載されている分析ニーズの高い核種となっている。 ^{90}Sr はカルシウムと同族のアルカリ土類金属元素であるため、体内に摂取した際の骨組織への沈着による内部被ばくの問題が指摘されている。厚生労働省で平成 24 年 4 月 1 日から施行されている「食品中の放射性物質の新たな基準値」[2]によると、放射性セシウムで規制された値として一般食品の基準値 100 Bq/kg が設定されている。食品中の $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$ 比は種類により異なるものの両者の半減期が約 30 年と近いことから、基準値 100 Bq/kg の ^{90}Sr 濃度である海洋試料中の ^{90}Sr 同位体存在度を計算すると 2×10^{-9} 程度となる[3]。

^{90}Sr の分析手法は、大きく放射線計測手法と質量分析手法に分けられる。前者は、 ^{90}Sr の娘核種であるイットリウム 90 (^{90}Y , 半減期約 64.1 時間) からの最大 2.28 MeV の β 線を低バックグラウンド 2 π ガスフロー検出器又は液体シンチレーションカウンタ等で計測する方法が代表的であるが、 $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$ の放射平衡に数週間程度の時間を要するため迅速分析には適していない。後者の例として誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) 及び加速器質量分析 (AMS) が挙げられるが、いずれも ^{90}Y の娘核種であるジルコニウム 90 (^{90}Zr , 安定) が同重体干渉を引き起こす点が指摘されている。また、Sr 安定同位体濃度の高い海洋試料については質量分解能が十分でない場合、測定される質量スペクトルの質量数 90 領域に主要な安定同位体 ^{88}Sr のテールが混じり込み、スペクトル干渉の原因となる。既存の ^{90}Sr 分析手法に関するレビューについては、文献[4]の INTRODUCTION を参照されたい。

海洋試料に極微量含まれる ^{90}Sr を迅速かつ正確に測定するためには、他元素及び安定同位体の影響無く ^{90}Sr のみを検出する必要がある。本研究では、線幅 (周波数幅) の狭い連続波の半導体レーザーを用いて ^{90}Sr 原子を元素かつ同位体選択的にイオン化するレーザー共鳴イオン化 (RIS: Resonance ionization spectroscopy) 手法を利用する。図 1.1 に波長 689.4 nm, 487.4 nm, 393.8 nm の 3 本の半導体レーザーを用いた ^{90}Sr 原子のレーザー共鳴イオン化の原理を示す。原子の電子状態は元素により大きく異なるが、そのエネルギー準位は同位体間でも「同位体シフト」と呼ばれる僅かなエネルギー (周波数) の違いを持っている。 ^{90}Sr 原子の同位体シフト (準位及び比較する Sr 同位体により異なるが周波数単位で 10^2 MHz 程度) に対して十分に小さい線幅 (1 MHz 程度) を持つ半導体レーザーを入射することで、大量に存在する Sr 安定同位体の中から ^{90}Sr 原子のみを選択的に励起・イオン化することが可能となる。レーザー共鳴イオン化において経由する ^{90}Sr 原子のエネルギー準位として複数の候補が存在するが、最終的に得られる同位体選択性とイオン化効率は互いにトレードオフの関係にあることが多い。本研究では、後述のとおり下記 2 種類のレーザー共鳴イオン化スキームを調査し、想定される測定対象試料の ^{90}Sr 及び Sr 安定同位体濃度に応じていずれか一方を採用することを考えている。

* 460.9 nm–655.2 nm–426.3 nm : イオン化効率は高いが、同位体選択性は低下

* 689.4 nm–487.4 nm–393.8 nm : 同位体選択性は高いが、イオン化効率は低下

生成した $^{90}\text{Sr}^+$ イオンの検出手法として、これまで単一イオンを可視化できるイオントラップの利用を検討してきた[5,6]。図 1.2 に示したセットアップのとおり、シンプルなレーザー共鳴イオン化スキーム：460.9 nm–405 nm で生成した $^{90}\text{Sr}^+$ イオンを線形 Paul トラップに導入し、He ガスとの衝突により常温程度まで減速させた後、波長 421.7 nm 及び 1091.8 nm の 2 本の半導体レーザーを用いてレーザー冷却することで $^{90}\text{Sr}^+$ イオンを結晶化する。 $^{90}\text{Sr}^+$ イオンからの波長 421.7 nm 蛍光を EMCCD で観測することで、 $^{90}\text{Sr}^+$ 単一イオンを可視化・検出する。図 1.3 に $^{90}\text{Sr}^+$ イオン結晶の観測例[6]を示す。レーザー冷却は極めて高感度なイオン検出手法と言えるが、イオン同士の協同冷却等の非線形過程を含むために（試料中の ^{90}Sr 濃度）－（イオン観測量）の関係を表す装置のキャリブレーションを正確に得るのは難しいと考えられる。

本研究におけるイオン検出には、イオントラップの代わりに、一般的な四重極質量フィルターによる質量分離後に市販のマイクロチャネルプレート（MCP）検出器を使用することとする。イオン生成過程において、レーザー共鳴イオン化の持つ「元素・同位体選択的イオン化」の特徴を活かし、高い同位体選択性及びイオン化効率を兼ね備えたレーザー共鳴イオン化スキームを構築することで、一般食品の基準値レベル以下の ^{90}Sr 濃度をターゲットとした ^{90}Sr 迅速分析技術を開発する。さらに、実試料分析を視野に入れて ICP-MS 等の既存の質量分析手法と比較した前処理過程の簡略化に取り組む。

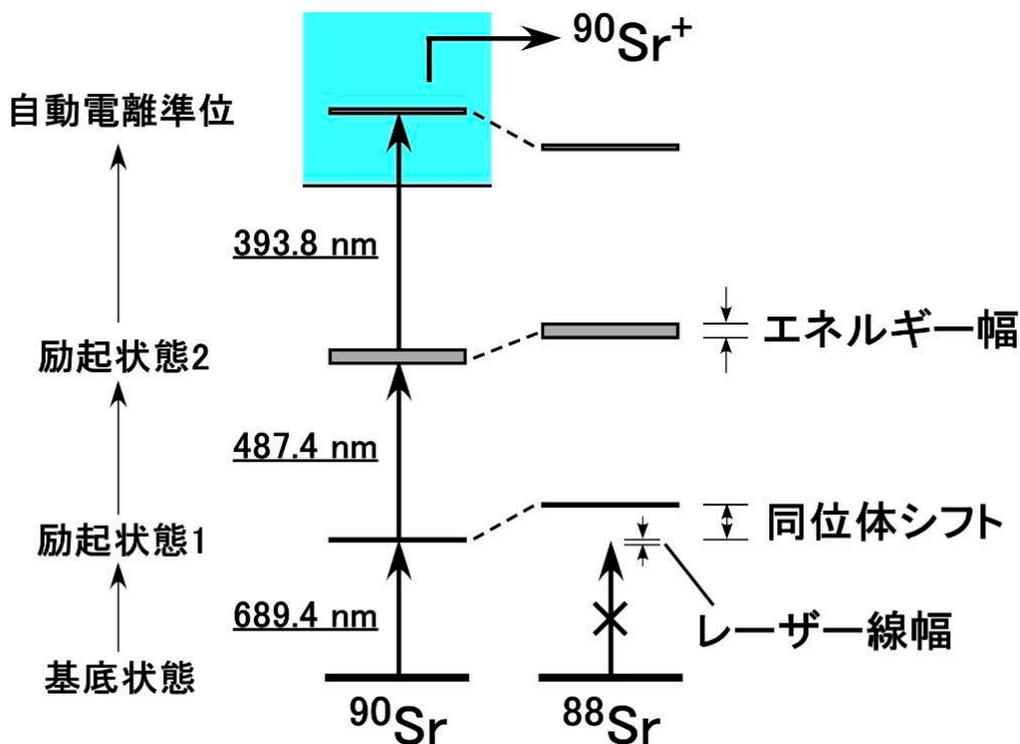


図 1.1 ^{90}Sr 原子のレーザー共鳴イオン化例

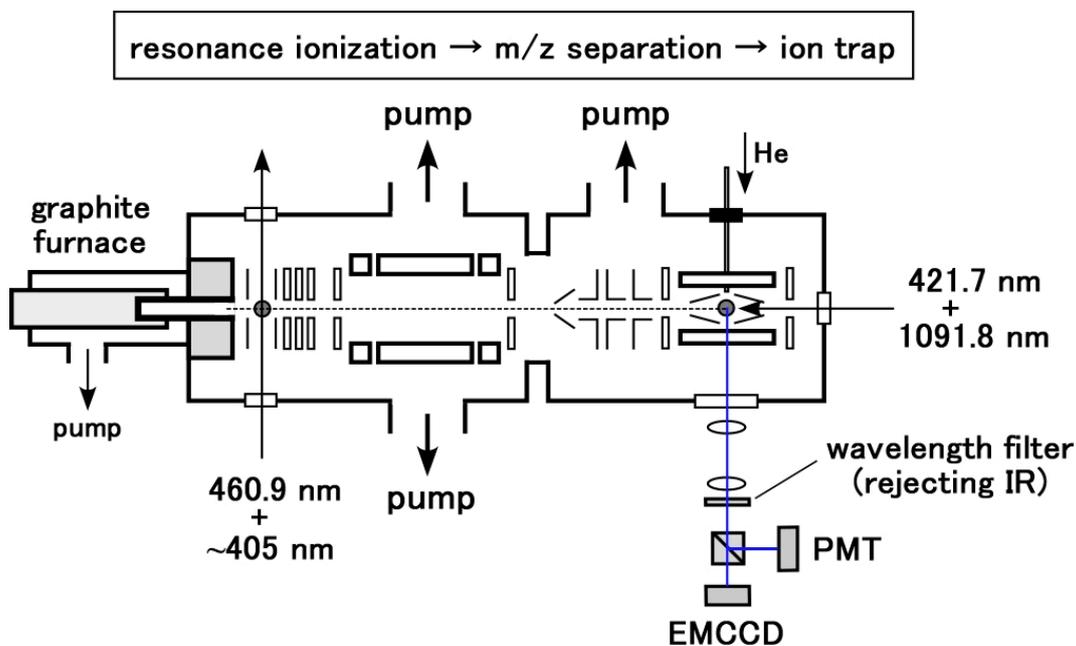


図 1.2 レーザー共鳴イオン化・イオントラップ分析装置のセットアップ[6]

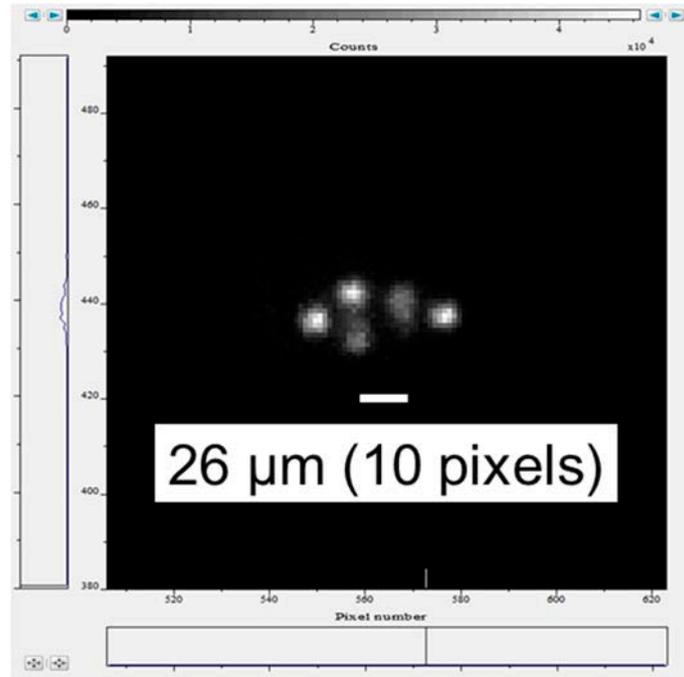


図 1.3 $^{90}\text{Sr}^+$ イオン結晶の観測例[6]

2. 業務計画

2.1 全体計画

本研究では、半導体レーザー3本を用いたレーザー共鳴イオン化により元素かつ同位体選択的に ^{90}Sr をイオン化する手法に着目し、一般食品の基準値100 Bq/kg以下の濃度をターゲットとする ^{90}Sr の迅速分析技術を開発する。具体的には、2018年度～2020年度の3年間で下記(1)～(4)の4項目を実施する。また、表2.1に本研究の年度別全体計画を示す。

- (1) レーザー共鳴イオン化セットアップの構築
 - ①標準試料の準備 (2018年度)
 - ②光学系の開発 (2018年度～2019年度)
 - ③同位体選択性の評価 (2019年度～2020年度)

- (2) 化学処理法の確立 (連携先：日本原子力研究開発機構)
 - ①共存元素の影響評価 (2018年度～2019年度)
 - ②実試料に適した化学分離手法の検討 (2018年度～2019年度)
 - ③最適な化学処理方法の確立 (2020年度)

- (3) 実試料中のストロンチウム90分析
 - ①ストロンチウム原子化の効率評価 (2019年度)
 - ②ストロンチウム90分析 (2020年度)
 - ③検出限界濃度の評価 (2020年度)

- (4) 研究推進 (2018年度～2020年度)

表 2.1 本研究の年度別全体計画

題目 「レーザー共鳴イオン化を用いた同位体存在度の低いストロンチウム90の 迅速分析技術開発」 年度別全体計画				
項目	年度	2018年度	2019年度	2020年度
(1) レーザー共鳴イオン化セットアップの構築 (東京大学)				
① 標準試料の準備		← 試料調製 →		
② 光学系の開発		← レーザー製作 →	← 波長制御 →	← スペクトル測定 →
③ 同位体選択性の評価			← 選択性評価 →	← スキーム選定 →
(2) 化学処理法の確立 (日本原子力研究開発機構)				
① 共存元素の影響評価		← 試料作製 →	← 影響評価 →	
② 実試料に適した化学分離手法の検討		← 試料準備 →	← 分離手法の検討 →	
③ 最適な化学処理方法の確立				← プロセスの確立 →
(3) 実試料中のストロンチウム90分析 (東京大学)				
① ストロンチウム原子化の効率評価			← スペクトル測定 →	
② ストロンチウム90分析				← 試料調製 →
				← スペクトル測定 →
				← 定量分析 →
③ 検出限界濃度の評価				← 定量評価 →
(4) 研究推進				
		← 研究打合せの開催 →	← 研究打合せの開催 →	← 研究打合せの開催 →

2.2 令和元年度の成果の目標及び業務の実施方法

前節で述べた本研究の全体計画に基づき、令和元年度における成果の目標及び業務の実施方法を以下に示す。

(1) レーザー共鳴イオン化セットアップの構築

①光学系の開発

反射率 90 %以上の凹面ミラー2枚を対向させた共焦点型エタロンを製作し、2018年度に製作した外部共振器半導体レーザー3台の波長制御系を構築する。さらに、黒鉛炉の加熱により生成したストロンチウム原子蒸気にレーザー3本を照射し、各レーザーの波長スキャンによりストロンチウム 90 及び安定同位体のレーザー共鳴イオン化スペクトルを測定する。

②同位体選択性の評価

前項で得られたスペクトルを用いて、各共鳴遷移におけるストロンチウム原子の同位体シフトを測定し、レーザー共鳴イオン化による光学的同位体選択性を評価する。

(2) 化学処理法の確立（連携先：日本原子力研究開発機構）

①共存元素の影響評価

2018年度に作成したストロンチウム化合物及び想定される共存元素を添加した各試料における、レーザー共鳴イオン化測定結果（測定は東京大学が実施）をもとに、ストロンチウム原子蒸気の生成における各成分の影響を評価し、最適なストロンチウム化学形及びストロンチウム原子化に影響を与える共存元素を同定する。

②実試料に適した化学分離手法の検討

前項で得られた他元素の影響を考慮し、未処理の試料（生試料）及び前処理済み試料（乾燥試料又は灰試料）に対して有機物分解、沈殿による濃縮分離、及びストロンチウム樹脂を用いた手法を検討し、ストロンチウム原子化に支障が無く迅速性に優れた化学分離手法を決定する。

(3) 実試料中のストロンチウム 90 分析

①ストロンチウム原子化の効率評価

連携先から提供された、化学形及び共存元素の条件が異なるストロンチウム安定同位体試料を用いてレーザー共鳴イオン化スペクトルを測定し、相対的なストロンチウム原子化の効率を評価する。測定データ及び原子化効率の評価結果を日本原子力研究開発機構にフィードバックする。

(4) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびに CLADS 等との連携を密にして、研究を進める。また、研究実施計画を推進するための打合せや会議等を開催する。

3. 令和元年度の実施内容及び成果

3.1 レーザー共鳴イオン化セットアップの構築

本研究では、3本の半導体レーザーを用いて試料中の ^{90}Sr 原子を元素・同位体選択的にレーザー共鳴イオン化し、四重極質量フィルターを用いて質量分離後に $^{90}\text{Sr}^+$ イオンをマイクロチャネルプレート(MCP)で検出する。図3.1.1に本研究で開発しているレーザー共鳴イオン化質量分析装置の概念図を示す。平成30年度に作製した ^{90}Sr 標準試料(日本アイソトープ協会の ^{90}Sr 放射能標準溶液を塗布したチタンフォイル)を炭素るつぼに入れて黒鉛炉で加熱することで、真空中で ^{90}Sr 原子蒸気を発生させる。3本の外部共振器半導体レーザー(ECDL、図3.1.1のECDL①-③)を導入して ^{90}Sr 原子をレーザー共鳴イオン化し、四重極質量フィルター(図3.1.1のQ-filter)を用いて質量電荷比 $m/z=90$ の $^{90}\text{Sr}^+$ イオンを透過させMCPで検出する。 $^{90}\text{Sr}^+$ イオンのカウントレートを光子カウンタで計測し、専用のPCにLabVIEWを用いて結果を出力・記録する構成となっている。

3.1.1 光学系の開発

令和元年度は、Sr原子のレーザー共鳴イオン化に使用するECDLの波長制御として共焦点型エタロンを準備し、下記3種類のスキーム(図3.1.2の(I)-(III)、エネルギーレベルの一部は文献[7]から引用)によるレーザー共鳴イオン化の光学系を構築した。

(I) 460.9 nm-405 nm (405 nmはECDLではなく、波長制御を行わない)

(II) 460.9 nm-655.2 nm-426.3 nm

(III) 689.4 nm-487.4 nm-393.8 nm

また、Sr安定同位体試料及び ^{90}Sr 標準試料の加熱により生成したSr原子蒸気に対して、上記(II)又は(III)のスキームに対応した3本のECDLを照射し、各ECDLの波長スキャンによりSr同位体のレーザー共鳴イオン化スペクトルを測定した。

(1) 共焦点型エタロンと波長制御

まず、ECDLの波長制御に用いる共焦点型エタロンの原理について説明する。一般的に、反射率の高い2枚のミラーを対向させたものをエタロンと呼ぶが、特に図3.1.3のとおり対向させた凹面ミラー2枚の曲率半径 r とミラー間距離 L を一致($r=L$)させたものが共焦点型エタロンである。ここで、 E_1 は入射光、 E_1 及び E_2 は透過光のレーザー電場である。凹面ミラー2枚のいずれか一方にリング型のピエゾ素子を取り付けて三角波電圧を印加することで、ミラー間距離 L を僅かに変化させることができる。 L が入射レーザー光の干渉条件を満たすとき、透過光がフォトディテクタ(PD)で観測される。共焦点型エタロンにおけるレーザー光路は、図3.1.3に太線で示した“8”の字となる。この光路長は $4L$ となるため、1サイクルで生じる位相のずれ(phase delay) ϕ は式(3.1.1)で表される。

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 4nL = 2\pi\nu \cdot \frac{4L}{c} \quad \text{式 (3.1.1)}$$

ここで、 λ 及び ν はレーザー波長及び周波数、 c は光速、 $n \sim 1$ は空気の屈折率である。凹面ミラーの反射率を R とすると、透過光 E_1 及び E_2 は入射光の電場 E_i を用いて式 (3.1.2) で表される。

$$E_1 = \frac{(1-R)e^{-i\phi/4}}{1-R^2e^{-i\phi}} E_i, \quad E_2 = \frac{R(1-R)e^{-3i\phi/4}}{1-R^2e^{-i\phi}} E_i \quad \text{式 (3.1.2)}$$

従って、入射光に対する透過光のレーザー出力は

$$\frac{|E_1|^2}{|E_i|^2} + \frac{|E_2|^2}{|E_i|^2} = \frac{(1-R)^2 + R^2(1-R)^2}{1+R^4-2R^2 \cos \phi} = \frac{(1+R^2)/(1+R)^2}{1+\frac{4R^2}{(1-R^2)^2} \sin^2 \frac{\phi}{2}} \sim \frac{(1+R^2)/(1+R)^2}{1+\frac{R^2}{(1-R^2)^2} \phi^2} \quad \text{式 (3.1.3)}$$

と表され、位相のずれ ϕ を変数と考えるとローレンツ関数となる。共焦点型エタロンのリング型ピエゾ素子に三角波電圧を印加したときに PD で観測される透過光のオシロスコープ波形の例を図 3.1.4 の赤線で示す。青線は、三角波電圧の波形である。この例では 6 本の透過光ピークが観測されており、各々をフリンジと呼ぶ。フリンジ間隔は FSR (Free Spectral Range) と呼ばれ、周波数単位では $\phi = (2\pi) \times (\text{整数})$ となる周波数 ν の間隔であることから、

$$\text{FSR} = \frac{c}{4L} \quad \text{式 (3.1.4)}$$

となる。フリンジ幅 (半値幅 : FWHM) $\Delta \nu$ は、式 (3.1.3) 分母から

$$\phi_{\text{FWHM}} = 2 \cdot \frac{1-R^2}{R} \Rightarrow \Delta \nu = \text{FSR} \cdot \frac{\phi_{\text{FWHM}}}{2\pi} = \frac{c}{4L} \cdot \frac{1-R^2}{\pi R} \quad \text{式 (3.1.5)}$$

と表され、FSR とフリンジ幅の比で定義されるフィネス (Finesse) F_R は

$$F_R = \frac{\text{FSR}}{\Delta \nu} = \frac{\pi R}{1-R^2} \quad \text{式 (3.1.6)}$$

と得られる。一例として、ミラー間距離 $L = 250$ mm 及びミラー反射率 90 % を仮定すると、FSR, $\Delta \nu$, F_R は各々約 300 MHz, 20.2 MHz, 14.9 の計算となる。一般的に、フィネス F_R が大きいエタロンで観測される透過光フリンジの波形は鋭くなる。一方で、図 3.1.5 に示す有限の入射ビーム径 $2h$ 及びミラー間距離 L のずれ ε ($\varepsilon = L - r$) に起因するフィネス F_i の存在により、観測されるフィネス F_{tot} は式 (3.1.7) のとおり F_R より低下する [8]。

$$F_{\text{tot}} = \left(\frac{1}{F_R} + \frac{1}{F_i} \right)^{-1} \quad \text{式 (3.1.7)}$$

ここで、幾何学的な要因であるフィネス F_i の与える影響について調べる。図 3.1.5 の条件を仮定し、入射光軸の高さが $h = h$ と軸上 ($h = 0$) の場合における光路長の差 $\Delta(r, h, \varepsilon)$ を計算すると、

$$\Delta(r, h, \varepsilon) \equiv (h = h \text{ の光路長}) - (h = 0 \text{ の光路長}) \sim - \left(\frac{h^4}{r^3} + \frac{4\varepsilon h^2}{r^2} \right) \quad \text{式 (3.1.8)}$$

と得られる。従って、フィネス F_i は

$$F_i = \frac{\lambda/4}{|\Delta(r, h, \varepsilon)|} = \frac{\lambda}{4} \left(\frac{h^4}{r^3} + \frac{4\varepsilon h^2}{r^2} \right)^{-1} \quad \text{式 (3.1.9)}$$

と求められる。但し、入射レーザー光が単色で均一な強度を持つ理想的なケースを想定している。文献[9]では式 (3.1.9) 最右辺の第 1 項のみ考慮されているが ($F_i = \lambda r^3/4h^4$)、 ε が h に対して無視できないケース等、第 2 項を考慮する必要がある場合も存在する。一例として $h = 0.5 \text{ mm}$ 、 $\varepsilon = 0.1 \text{ mm}$ 及びミラー間距離 $L = 250 \text{ mm}$ を仮定すると、レーザー波長 $\lambda = 460.9 \text{ nm}$ について F_i は約 71.8 となり、先ほどの F_R を用いると観測されるフィネス F_{tot} は約 12.3 (フリンジ幅 $\Delta \nu$ は約 24.3 MHz) の計算となる。 ε の精度が 1 mm 程度になると F_i が支配的となるが、一般的な機械加工精度では 0.1 mm 程度以下が十分可能である。

次に、共焦点型エタロンを用いた波長制御について説明する。共焦点型エタロンの条件 (ミラー間距離等) が一定である場合、レーザー波長の変動は共焦点型エタロンを用いて得られる透過光フリンジのピーク位置のずれという形で現れる。従って、透過光フリンジのピーク位置が一定となるよう制御すれば良い。具体的には、図 3.1.6 のとおり透過光フリンジ波形の微分をとるとゼロ点を横切る波形が得られ、ピーク位置は微分ゼロの位置となる[4]。レーザー波長の変動によりピーク位置がずれた場合、予め設定した位置における微分はゼロでない値を持ち、その絶対値はピーク位置のずれとともに大きくなる。従って、予め設定した位置における透過光フリンジ波形の微分値に一定のパラメータをかけた電圧を ECDL のピエゾ素子にフィードバックすることで、ECDL の波長制御が可能となる。ECDL の構造については、平成 30 年度成果報告書[3]を参照されたい。

共焦点型エタロンの原理及び波長制御の概要について述べたが、ここで波長制御の精度と共焦点型エタロンの関係について考察する。共焦点型エタロンのフィネス F_{tot} が大きくフリンジ幅 $\Delta \nu$ が小さいほど、透過光フリンジの微分信号は傾きの絶対値が大きくなり、波長制御の精度が高くなる。一方で、図 3.1.6 に示した制御範囲 (lock range) が狭くなるため、この範囲を超えた変動が生じることで制御不可能となる確率も高くなる。ECDL の波長変動が小さく高精度に波長制御を行う必要がある場合は、共焦点型エタロンのフィネスを大きくする。本研究では、Sr 原子がレーザー光を共鳴吸収する際のスペクトル幅が 10-100 MHz 程度 (遷移に依存) である一方で、実験室の振動及び温度変化等に起因する

ECDL 波長の変動が周波数単位で数-10 MHz 程度存在することから、透過光のフリンジ幅 $\Delta \nu$ が 10-20 MHz 程度となるよう共焦点型エタロンの設計を行った。ミラー間距離 L (すなわち凹面ミラーの曲率半径 r) は実験室での配置スペース等を考慮して $L = r = 250$ mm とした。従って、透過光フリンジの周波数間隔である FSR は約 300 MHz である。このとき、ミラー反射率 R 、フリンジ幅 $\Delta \nu$ 及びフィネス $F_{\text{tot}} = F_R$ の関係は下記のとおりである。なお、一般的な機械加工精度を考慮し、幾何学的な要因であるフィネス F_i は十分大きいとみなして計算には含めていない。

ミラー反射率 $R = 80$ % のとき、 $\Delta \nu \sim 43.0$ MHz, $F_{\text{tot}} \sim 7.0$

ミラー反射率 $R = 90$ % のとき、 $\Delta \nu \sim 20.2$ MHz, $F_{\text{tot}} \sim 14.9$

ミラー反射率 $R = 95$ % のとき、 $\Delta \nu \sim 9.8$ MHz, $F_{\text{tot}} \sim 30.6$

ミラー反射率 $R = 99.5$ % のとき、 $\Delta \nu \sim 1.0$ MHz, $F_{\text{tot}} \sim 313.4$

上記の計算結果から、共焦点型エタロンに使用する凹面ミラー2枚の反射率は 90-95 % 程度 (透過率は 5-10 % 程度) が最適と判断し、図 3.1.7 に示した透過率の波長依存性を持つ曲率半径 $r = 250$ mm の凹面ミラーを対向させた共焦点型エタロンを準備した (図 3.1.8)。波長制御を行う ECDL のうち、図 3.1.2(II) のスキームに対応した波長 460.9 nm, 655.2 nm, 426.3 nm については透過率 5-10 % 程度となっている。図 3.1.2(III) のスキームに対応した波長 689.4 nm, 487.4 nm, 393.8 nm のうち 689.4 nm 及び 487.4 nm では透過率が大きくなっているが、波長 487.4 nm の遷移は吸収断面積が大きくスペクトル幅が広いと予想されるため、波長制御用としては十分であると判断した。波長 689.4 nm についてはフリンジ幅 $\Delta \nu$ が大きくなるが、ECDL の波長変動が大きい場合を想定して本ミラーを使用することとした。なお、当該波長については回折格子型 ECDL の他にオプトクエスト社に製作依頼した波長安定性が高い波長 689.4 nm 干渉フィルター型 ECDL も用意しており、高精度な波長制御を行う際には図 3.1.9 に示す仕様の凹面ミラーを使用することとした。このミラーはシグマ光機社製で、反射率は波長 689.4 nm で 99.5 ± 0.1 %、波長 487.4 nm で 90-95 % となっている。曲率半径 $r = 500$ mm であるため、使用する際は共焦点型エタロンのミラー間距離を $L = 500$ mm に調整する必要がある。

(2) レーザー共鳴イオン化光学系の構築

本研究では ^{90}Sr 標準試料を扱うため、管理区域内実験室で図 3.1.2(I)-(III) のスキームによるレーザー共鳴イオン化の光学系を構築した。図 3.1.10 に光学系の詳細を示す。ECDL①、②及び DL⑦は既存のレーザーで、ECDL③、⑤、⑥は平成 30 年度に製作した ECDL であり、ECDL④はオプトクエスト社に製作依頼した干渉フィルター型 ECDL である。ECDL①+DL⑦がスキーム(I)、ECDL①-③がスキーム(II)、ECDL④-⑥がスキーム(III)に対応する。フリップマウントにミラーを取り付けることで (図 3.1.10 の M(F))、波長の近い ECDL①と⑤、ECDL②と④、ECDL③と⑥のいずれか一方を選択できるようになっており、戻り光から ECDL を守るアイソレータ (図 3.1.10 の IS)、 $\lambda/2$ 波長板及び下流側に配置した光学部品を両方の ECDL で兼用する構成となっている。波長 405 nm の DL⑦については、

2枚目のM(F)を反射させて偏光ビームスプリッタ(図3.1.10のPBS)によりECDL①と空間的に重ねて真空チェンバーに導入することで、スキーム(I)を用いたレーザー共鳴イオン化測定を行う。

ECDL①-⑥の出力は各々 $\lambda/2$ 波長板で直線偏光の向きを調整した後、円形ウェッジプリズムを用いて表面及び裏面での反射光を波長計WS-7及び共焦点型エタロンに導入する。波長計表示値をもとに各ECDLのピエゾ素子に印加する電圧によりECDL波長が共鳴波長付近となるよう微調整し、前述の共焦点型エタロンを用いて波長を制御する。ここで、共焦点型エタロンの熱膨張による共振器長(ミラー間距離L)の変化を考慮し、高安定HeNeレーザーの透過光フリンジのピーク位置を基準として3本のECDL(①-③又は④-⑥)の波長を同時に制御することとした。

円形ウェッジプリズムを透過したメインのレーザー光は焦点距離 $f = 200 \text{ mm}$ のレンズを通して真空チェンバーに集光照射される。スキーム(I)を用いたレーザー共鳴イオン化測定では、上述のとおりECDL①及びDL⑦をPBSで空間的に重ねた後、同じ方向から真空チェンバーに導入する。スキーム(II)及び(III)については、1段目と2段目(ECDL①と②、又はECDL④と⑤)をダイクロイックミラー(図3.1.10のDM)で空間的に重ねて同じ方向から真空チェンバーに導入し、3段目(ECDL③又は⑥)はM(F)を用いて導入方向を1,2段目と同じ又は反対側のいずれかを選択できるようになっている。3段目の導入方向が同じ場合は容易に1,2段目と空間的に重ねることができる一方で、導入方向が反対側の場合はSr原子の残留ドップラーの影響が小さくなるため、3段目の波長スキャンにより得られるレーザー共鳴イオン化スペクトルの幅が狭くなりピークが高くなる。本研究では、3段目を反対側から導入することとした。

ECDLの偏光について、3本ともに直線偏光(1,3段目が紙面に垂直、2段目が紙面に平行)の状態レーザー共鳴イオン化測定を行っているが、円偏光で測定する場合を考慮し、真空チェンバーへの導入前に $\lambda/4$ 波長板を配置している。また、1,2段目については波長460.9 nm及び655.2 nmの遷移断面積が大きくECDLのレーザー光を全て真空チェンバーに導入するとパワー拡がりにより波長スキャンで得られるレーザー共鳴イオン化スペクトル幅が広がってしまうため、NDフィルターを用いてレーザー出力を低く調整している。

真空チェンバー内でスキーム(I)-(III)のいずれかによりレーザー共鳴イオン化された Sr^+ イオンは、平行平板電極の静電場で加速され四重極質量フィルターで質量分離された後、MCPで検出される。得られたイオン信号をプリアンプで10倍に増幅し、フォトンカウンタで計測した Sr^+ イオンのカウントレートを専用PCのLabVIEWで表示・記録する。管理区域内実験室で構築したレーザー共鳴イオン化光学系及び真空チェンバーの写真を図3.1.11及び図3.1.12に示す。

上記の光学系とは別に、図3.1.13[10]に概要を示したセットアップを共同研究先である日本原子力研究開発機構原子力科学研究所のウラン濃縮研究棟にて構築した。図3.1.10と同様な構成であり、主にSr安定同位体試料を用いたスキーム(III)によるレーザー共鳴イオン化測定に使用した。レーザーはいずれも回折格子型ECDLである。図3.1.10との違いは、質量分析及びイオン検出にHiden社の四重極質量分析計(QMS)を使用している点である。

(3) レーザー出力及びイオン加速領域の最適化

図 3.1.10 のセットアップを用いてレーザー共鳴イオン化スペクトルを測定するにあたり、図 3.1.2(II)のスキームにおける 1, 2 段目 (波長 460.9 nm, 655.2 nm) のレーザー出力を最適化した。また、後述のとおり DC シュタルク効果により 3 段目の遷移先である自動電離準位 (有効主量子数 $n_{\text{eff}} \sim 39$) がイオン加速電場の影響を受けてシフトする様子が観測されたため、2 枚の平行平板で構成されるイオン加速領域の最適化を行った。なお、本項目でイオン検出に使用した MCP (2 段の Chevron 型) は図 3.1.10 に記載のもの (3 段の Z-Gap 型) とは異なり、またプリアンプによるイオン信号の増幅は行っていない。

図 3.1.14 にイオン加速領域の詳細を示す。Sr 原子蒸気が進む順に deflector 電極と extraction 電極の 2 枚の平行平板で構成されている。deflector 電極は中心がメッシュ加工されているのに対し、extraction 電極は中心に直径 13 mm の穴が開いている。2 枚の電極間距離は 15 mm である。

まず、図 3.1.2(I)のスキームを用いて 1 段目 (波長 460.9 nm) の波長スキャンを行い、レーザー出力とスペクトル幅の関係を調べた。イオン加速電極の印加電圧は (deflector, extraction) = (45.0 V, 49.60 V) とし、DL⑦ (波長 405 nm) のレーザー出力は 96 mW であった。なお、スキーム (I) の遷移先はブロードな準位であり、イオン加速電場がスペクトル形状に与える影響は殆ど無いと考えられる。1 段目のレーザー出力を 0.1-7.0 mW の範囲で変化させたときの周波数スペクトルの測定結果を図 3.1.15 に示す。レーザー出力の増加とともにピーク信号量は増加するが、パワー拡がりの影響により 0.5 mW 程度以上からピーク信号量はあまり増加せずスペクトル幅が広がる。スペクトル幅の拡がりと同位体選択性の低下につながるため、図 3.1.10 のセットアップにおける 1 段目のレーザー出力は 0.2-0.3 mW 程度が最適との結果を得た。

次に、図 3.1.2(II)のスキームを用いて 2 段目 (波長 655.2 nm) の波長スキャンを行い、レーザー出力とスペクトル幅の関係を調べた。1 段目及び 3 段目のレーザー出力は、各々 0.2 mW 及び 26 mW である。3 段目の遷移先である自動電離準位の影響を抑えるため、イオン加速電極の印加電圧を (deflector, extraction) = (45.0 V, 30.00 V) に変更して電場が大きくなるよう調整し、DC シュタルク効果により自動電離準位をブロードにして測定を行った。2 段目のレーザー出力を 0.2-5.8 mW の範囲で変化させたときの周波数スペクトルの測定結果を図 3.1.16 に示す。1 段目と同様に 1.0 mW 程度以上からピーク信号量はあまり増加せず 5.8 mW ではスペクトル幅が若干広がる。従って、図 3.1.10 のセットアップにおける 2 段目のレーザー出力は 1.0 mW 程度が最適との結果を得た。

最後に、イオン加速領域の条件を変えて 3 段目 (波長 426.3 nm) の波長スキャンを行い、イオン加速電場が 3 段目の周波数スペクトルに与える影響を調べた。レーザー共鳴イオン化スキームは図 3.1.2(II)であり、3 段目は遷移断面積が小さくパワー拡がりの影響は殆ど無いと考えられるため最大出力 35-40 mW 程度で測定した。イオン加速領域の条件として、deflector 電極の印加電圧 45.0 V は電圧値としては高く周囲からの電場の漏れ込みによる影響も予想されたため、20.0 V に変更した。extraction 電圧を 19-25 V の範囲で変化させたときの 3 段目周波数スペクトルの測定結果を図 3.1.17 に示す。extraction 電圧が 22 V の条件でスペクトル幅が最も狭くピーク信号量が最大となっており、最適で

あると考えられる。この条件は局所的にイオン化領域における電場がほぼゼロであることに相当する。extraction 電圧が 22 V より高い又は低いいずれの場合も、自動電離準位が外部電場の影響を受けるため共鳴周波数は低い側にシフト（シュタルクシフト）し、スペクトル幅は広がる。なお、本研究で利用する自動電離準位については $4d(2D_{3/2}^{\circ})$ Rydberg シリーズに属する準位の中で 3 段目の遷移効率が高くスペクトル幅が狭いという観点から有効主量子数 $n_{\text{eff}} \sim 39$ の準位を選択しており、シュタルクシフトの向きは低周波数側となる。有効主量子数 n_{eff} によっては、シュタルクシフトの向きが高周波数側となる準位も存在する。以上から、イオン加速領域を構成する 2 枚の平行平板電極の印加電圧を (deflector, extraction) = (20.0 V, 22.00 V) と設定した。但し、Sr 原子蒸気の密度分布及びそれに伴うレーザー照射位置の僅かなずれにより extraction 電圧の最適値は多少 (± 1 V 程度の範囲で) シフトする可能性があり、特に試料交換直後に測定する際はその都度 extraction 電圧を最適化することとした。

図 3.1.2(III) のスキーム測定用としてウラン濃縮研究棟にて構築したセットアップ (図 3.1.13) については、市販の QMS を使用しておりイオン加速領域の電場は十分小さくなるよう設計されている。レーザー出力の最適化において、1 段目 (波長 689.4 nm) 及び 3 段目 (波長 393.8 nm) は遷移断面積が小さくパワー拡がりの影響は殆ど無いと考えられるため最大出力 12 mW 及び 4 mW 程度で使用することとした。2 段目 (波長 487.4 nm) はパワー拡がりの影響が観測されたため、上述と同様にレーザー出力を 0.1 mW 程度に調整した。

(4) レーザー共鳴イオン化スペクトルの測定

図 3.1.10 及び図 3.1.13 のセットアップを用いて、Sr 安定同位体試料の加熱により生成した Sr 原子蒸気に対して図 3.1.2(I)-(III) スキームのレーザー共鳴イオン化スペクトルを測定した。各セットアップで使用した試料の詳細は、下記のとおりである。

* 図 3.1.10 セットアップ (管理区域内実験室、スキーム(I), (II))

仕様：林純薬社製ストロンチウム標準液 I2-13-2

組成：塩化ストロンチウム (0.18 %)、塩化水素 (3.6 %) → Sr 濃度 1,000 ppm

使用量：2 枚のチタンフォイルに各 200 μ l で計 400 μ l

* 図 3.1.13 セットアップ (共同研究先のウラン濃縮研究棟、スキーム(III))

下記の試薬 1 と試薬 2 を 1 枚のチタンフォイルに各 50 μ l 塗布した。

(試薬 1)

仕様：富士フイルム和光純薬社製ストロンチウム標準液 199-13871

組成：炭酸ストロンチウム (Sr 重量で 0.1 %)、硝酸 (0.63 %) → Sr 濃度 1,000 ppm

(試薬 2)

仕様： ^{84}Sr が濃縮された炭酸ストロンチウム粉末 (ISOFLEX USA 社製) の硝酸溶液

(Sr 濃度 1,000 ppm となるよう硝酸の量を調整)

同位体組成： ^{84}Sr (68.7 %)、 ^{86}Sr (6.72 %)、 ^{87}Sr (2.04 %)、 ^{88}Sr (22.54 %)

まず、図 3.1.10 のセットアップを用いて図 3.1.2(I)及び(II)スキームのレーザー共鳴イオン化スペクトルを測定した。スキーム(I)で、1 段目 (波長 460.9 nm) の波長スキャンによる周波数スペクトルの測定結果を図 3.1.18 に示す。スキャン幅は 1 GHz であり、四重極質量フィルターの設定により $^{84}\text{Sr}^+$ 、 $^{86}\text{Sr}^+$ 、 $^{88}\text{Sr}^+$ イオンのみを透過させて検出した結果を赤、緑、青で表している。ピーク信号量を比較するため、 $^{84}\text{Sr}^+$ 及び $^{86}\text{Sr}^+$ イオンについては ^{88}Sr を基準とした天然存在度の比の逆数を縦軸の測定値にかけて表示した。黒線は、各同位体の測定結果に対して Voigt 関数でフィッティングした結果を表している。ピーク信号量の表示値は $^{84}\text{Sr}^+$ 、 $^{86}\text{Sr}^+$ 、 $^{88}\text{Sr}^+$ イオンではほぼ同様であり、これは試料中の Sr 同位体比が天然存在度を反映していることを意味している。Voigt 関数によるフィッティングで評価した各同位体のピーク周波数及び ^{88}Sr を基準としたピーク周波数の差 $\text{IS}_{460.9 \text{ nm}}(\text{A}-88)$ (A: 84, 86)は下記のとおりである。誤差は統計誤差のみ考慮しているが、他に波長制御等に起因する系統誤差として 1-2 %程度含まれていると考えられる。 $\text{IS}_{460.9 \text{ nm}}(\text{A}-88)$ は波長 460.9 nm の遷移における同位体シフトを表し、文献値と矛盾の無い結果となっている [11, 12]。

$$^{84}\text{Sr} : 355.38 \pm 0.40 \text{ MHz}, \quad ^{86}\text{Sr} : 500.55 \pm 0.10 \text{ MHz}, \quad ^{88}\text{Sr} : 624.69 \pm 0.05 \text{ MHz}$$

$$\text{IS}_{460.9 \text{ nm}}(84-88) = -269.3 \pm 0.4 \text{ MHz}, \quad \text{IS}_{460.9 \text{ nm}}(86-88) = -124.1 \pm 0.1 \text{ MHz}$$

スキーム(I)で、ECDL①及び DL⑦に加えて ECDL②を導入した。2 段目 (波長 655.2 nm) の波長スキャンによる周波数スペクトルの測定結果を図 3.1.19 に示す。1 段目の波長は予め各同位体の共鳴波長に調整した。2 段目が共鳴波長である場合、スキーム(II)の遷移が競合するためスキーム(I)のイオン信号量は低下する。スキャン幅は 1.5 GHz であり、縦軸の表示及び黒線は上述の 1 段目と同様である。各同位体のピーク周波数及びピーク周波数の差 $\text{IS}_{655.2 \text{ nm}}(\text{A}-88)$ は下記のとおりである。誤差は統計誤差のみとなっているが、2 段目についても他に波長制御等に起因する系統誤差が 1-2 %程度含まれていると考えられる。 $\text{IS}_{655.2 \text{ nm}}(\text{A}-88)$ は波長 655.2 nm の遷移における同位体シフトを表し、過去の報告例と矛盾の無い結果となっている [13]。

$$^{84}\text{Sr} : 443.9 \pm 2.4 \text{ MHz}, \quad ^{86}\text{Sr} : 861.4 \pm 0.5 \text{ MHz}, \quad ^{88}\text{Sr} : 1246.5 \pm 0.2 \text{ MHz}$$

$$\text{IS}_{655.2 \text{ nm}}(84-88) = -802.6 \pm 2.4 \text{ MHz}, \quad \text{IS}_{655.2 \text{ nm}}(86-88) = -385.0 \pm 0.6 \text{ MHz}$$

なお、2 段目の同位体シフト測定にスキーム(II)を利用しなかった理由は、図 3.1.20 に示す近共鳴遷移による系統誤差が生じるためである。近共鳴遷移は、共鳴波長が未知の状態では 2 本 (図 3.1.20 では、波長 655.2 nm 及び 426.3 nm) のレーザー波長を調整した際に、各々の波長は共鳴波長から周波数単位で $\Delta \nu$ だけ符号が互いに逆向きにずれているが、両方の光子エネルギーの和 (すなわちレーザー周波数の和) は $\Delta \nu$ のずれが相殺されて各々が共鳴波長の場合と一致するケースを指す。3 段目の同位体シフトが測定されていない状態で 2 段目の同位体シフトを測定すると、周波数のずれ $\Delta \nu$ が系統誤差要因となる。

DL⑦をカットし、ECDL③を導入してスキーム(II)に切り替えた。3 段目 (波長 426.3 nm)

の波長スキャンによる周波数スペクトルの測定結果を図 3.1.21 に示す。1、2 段目の波長は予め各同位体の共鳴波長に調整した。スキャン幅は 1 GHz であり、縦軸の表示及び黒線は 1、2 段目と同様である。各同位体のピーク周波数及びピーク周波数の差 $IS_{426.3 \text{ nm}}(A-88)$ は下記のとおりである。誤差は統計誤差のみであるが、3 段目についても他に波長制御等に起因する系統誤差が 1-2 %程度含まれると考えられる。 $IS_{426.3 \text{ nm}}(A-88)$ は波長 426.3 nm の遷移における同位体シフトを表し、過去の報告例と矛盾の無い結果となっている[13]。

$${}^{84}\text{Sr} : 232.27 \pm 0.29 \text{ MHz}, \quad {}^{86}\text{Sr} : 528.88 \pm 0.09 \text{ MHz}, \quad {}^{88}\text{Sr} : 808.82 \pm 0.07 \text{ MHz}$$

$$IS_{426.3 \text{ nm}}(84-88) = -576.6 \pm 0.3 \text{ MHz}, \quad IS_{426.3 \text{ nm}}(86-88) = -279.9 \pm 0.1 \text{ MHz}$$

次に、図 3.1.13 のセットアップを用いて図 3.1.2(III)スキームのレーザー共鳴イオン化スペクトルを測定した。スキーム(III)については、1 段目 (波長 689.4 nm) の遷移が異重項間遷移でスペクトル幅が狭いことから、1 段目と 2 段目 (波長 487.4 nm) において近共鳴遷移による系統誤差は十分に小さいと考えられる。一方で、2 段目は遷移断面積が大きく、2 段目と 3 段目 (波長 393.8 nm) では近共鳴遷移の影響が無視できない。従って、スキーム(III)については、2 段目→3 段目→1 段目の順番で周波数スペクトル及び同位体シフトの測定を行った。

2 段目の測定では 3 段目をカットし、2 本のレーザーで 689.4 nm—487.4 nm—689.4 nm スキームを利用した。最後の 689.4 nm により Sr 原子は $4d6p \ ^3P_1^{\circ}$ のブロードな準位に遷移してイオン化するため[4]、当該遷移は共鳴遷移ではなく 1 段目の ECDL を使用できる。1 段目の波長については、文献[14]を参考にして予め各同位体の共鳴波長に調整した。2 段目の波長スキャンによる周波数スペクトルの測定結果を図 3.1.22 に示す。スキャン幅は 1 GHz であり、黒点で示したデータを Voigt 関数によるフィッティング (赤線) に使用した。各同位体のピーク周波数、及びピーク周波数の差すなわち波長 487.4 nm の遷移における同位体シフト $IS_{487.4 \text{ nm}}(A-88)$ は統計誤差を含めて下記のとおりである[10]。波長制御に起因する系統誤差は数 MHz 程度と考えられる。

$${}^{84}\text{Sr} : -96.86 \pm 0.50 \text{ MHz}, \quad {}^{86}\text{Sr} : -49.79 \pm 1.03 \text{ MHz}, \quad {}^{88}\text{Sr} : 0.16 \pm 0.38 \text{ MHz}$$

$$IS_{487.4 \text{ nm}}(84-88) = -97.0 \pm 0.6 \text{ MHz}, \quad IS_{487.4 \text{ nm}}(86-88) = -50.0 \pm 1.1 \text{ MHz}$$

波長 393.8 nm ECDL を導入し、スキーム(III)に切り替えた。3 段目の波長スキャンによる周波数スペクトルの測定結果を図 3.1.23 に示す。スキャン幅は 1 GHz であり、1、2 段目の波長は予め各同位体の共鳴波長に調整した。各同位体のピーク周波数、及びピーク周波数の差すなわち波長 393.8 nm の遷移における同位体シフト $IS_{393.8 \text{ nm}}(A-88)$ は統計誤差を含めて下記のとおりである[10]。波長制御に起因する系統誤差は 2 段目と同様に数 MHz 程度と考えられる。

$${}^{84}\text{Sr} : -1192.91 \pm 0.11 \text{ MHz}, \quad {}^{86}\text{Sr} : -568.05 \pm 0.14 \text{ MHz}, \quad {}^{88}\text{Sr} : 8.65 \pm 0.08 \text{ MHz}$$

$$IS_{393.8 \text{ nm}}(84-88) = -1201.6 \pm 0.1 \text{ MHz}, \quad IS_{393.8 \text{ nm}}(86-88) = -576.7 \pm 0.2 \text{ MHz}$$

3 段目の周波数スペクトルでは共鳴波長から離れた周波数領域でも一定の Sr⁺イオン信号量が観測されているが、これは上述の 689.4 nm–487.4 nm–689.4 nm スキームによるものである。

最後に、スキーム(III)において 1 段目の波長スキャンによる周波数スペクトルの測定結果を図 3.1.24 に示す。スキャン幅は 1 GHz であり、2, 3 段目の波長は予め各同位体の共鳴波長に調整した。各同位体のピーク周波数及びピーク周波数の差すなわち波長 689.4 nm の遷移における同位体シフト $IS_{689.4\text{ nm}}(\text{A-88})$ は統計誤差を含めて下記のとおりであり、文献値と矛盾の無い結果となっている[14]。波長制御に起因する系統誤差は 2, 3 段目と同様に数 MHz 程度と考えられる。

$${}^{84}\text{Sr} : -347.75 \pm 0.13 \text{ MHz}, \quad {}^{86}\text{Sr} : -159.09 \pm 0.10 \text{ MHz}, \quad {}^{88}\text{Sr} : 5.14 \pm 0.15 \text{ MHz}$$

$$IS_{689.4\text{ nm}}(84-88) = -352.9 \pm 0.2 \text{ MHz}, \quad IS_{689.4\text{ nm}}(86-88) = -164.2 \pm 0.2 \text{ MHz}$$

図 3.1.10 のセットアップを用いて、⁹⁰Sr 標準試料の加熱により生成した Sr 原子蒸気に対して、図 3.1.2(II)スキームによりレーザー共鳴イオン化スペクトルを測定した。⁹⁰Sr 標準試料には担体として Sr 安定同位体が含まれており、3 本のレーザー波長を共鳴波長に調整することで ⁸⁸Sr⁺イオン信号を観測した。しかし、⁹⁰Sr 放射能標準溶液の塗布量が十分でなかったためか信号が不安定であり、有意な ⁹⁰Sr⁺イオン信号の観測には至っていない。3.1.2 節では、各遷移における安定同位体の同位体シフトを用いて King plot と呼ばれる解析手法により ⁹⁰Sr の同位体シフトを算出し、図 3.1.2(II)及び(III)のスキームに対して Sr 各同位体に対する ⁹⁰Sr の光学的同位体選択性を評価する。

3.1.2 同位体選択性の評価

図 3.1.2(II)及び(III)のスキームにおける各遷移(波長 λ)の同位体シフト $IS_{\lambda}(\text{A-88})$ として、3.1.1 項で測定した安定同位体の同位体シフト及び文献値[11, 13, 14]の中から最も信頼度の高い(統計及び系統誤差の小さい)ものを選び、下記のとおり整理した。

*スキーム(II)1 段目(波長 460.9 nm) : 文献[11]

$$IS_{460.9\text{ nm}}(84-88) = -270.6 \text{ MHz}, \quad IS_{460.9\text{ nm}}(86-88) = -124.5 \text{ MHz},$$

$$IS_{460.9\text{ nm}}(90-88) = -206.2 \text{ MHz}$$

*スキーム(II)2 段目(波長 655.2 nm) : 文献[13]

$$IS_{655.2\text{ nm}}(84-88) = -807 \text{ MHz}, \quad IS_{655.2\text{ nm}}(86-88) = -387 \text{ MHz},$$

$$IS_{655.2\text{ nm}}(90-88) \text{ は、後述の King plot により評価}$$

*スキーム(II)3 段目(波長 426.3 nm) : 文献[13]

$$IS_{426.3\text{ nm}}(84-88) = -579 \text{ MHz}, \quad IS_{426.3\text{ nm}}(86-88) = -283 \text{ MHz},$$

$$IS_{426.3\text{ nm}}(90-88) \text{ は、後述の King plot により評価}$$

*スキーム(III)1 段目 (波長 689.4 nm) : 文献[14]

$$IS_{689.4 \text{ nm}}(84-88) = -352.6 \text{ MHz}, \quad IS_{689.4 \text{ nm}}(86-88) = -164.9 \text{ MHz},$$

$$IS_{689.4 \text{ nm}}(90-88) = -187.4 \text{ MHz}$$

*スキーム(III)2 段目 (波長 487.4 nm) : 3.1.1 節測定値

$$IS_{487.4 \text{ nm}}(84-88) = -97.0 \text{ MHz}, \quad IS_{487.4 \text{ nm}}(86-88) = -50.0 \text{ MHz},$$

$IS_{487.4 \text{ nm}}(90-88)$ は、後述の King plot により評価

*スキーム(III)3 段目 (波長 393.8 nm) : 3.1.1 節測定値

$$IS_{393.8 \text{ nm}}(84-88) = -1201.6 \text{ MHz}, \quad IS_{393.8 \text{ nm}}(86-88) = -576.7 \text{ MHz},$$

$IS_{393.8 \text{ nm}}(90-88)$ は、後述の King plot により評価

スキーム(II)2,3 段目及びスキーム(III)2,3 段目の同位体シフト $IS_\lambda(90-88)$ は後述の King plot を用いた解析手法により評価し、各遷移のスペクトル形状からスキーム(II)及び(III)の光学的同位体選択性を評価した。

(1) King plot を用いた ^{90}Sr 同位体シフトの評価

一般的に、遷移 $k = i, j$ における同位体 A' に対する同位体 A の同位体シフト $\delta \nu_k^{A,A'}$ は式 (3.1.10) のとおり mass shift と field shift の和で表される。

$$\delta \nu_k^{A,A'} = M_k \cdot \frac{m_{A'} - m_A}{m_A m_{A'}} + F_k \cdot \lambda^{A,A'} \quad (k = i, j) \quad \text{式 (3.1.10)}$$

ここで、 M_k 及び F_k は mass shift 及び field shift に関する定数である。式 (3.1.11) のとおり修正同位体シフト $\delta \nu_k^{A,A'}(\text{mod})$ を定義して $\lambda^{A,A'}$ を消去すると、式 (3.1.12) が得られる。

$$\delta \nu_k^{A,A'}(\text{mod}) \equiv \frac{m_A m_{A'}}{m_{A'} - m_A} \cdot \delta \nu_k^{A,A'} \quad (k = i, j) \quad \text{式 (3.1.11)}$$

$$\delta \nu_j^{A,A'}(\text{mod}) = \frac{F_j}{F_i} \cdot \delta \nu_i^{A,A'}(\text{mod}) + \left(M_j - \frac{F_j}{F_i} \cdot M_i \right) \quad \text{式 (3.1.12)}$$

式 (3.1.12) は、異なる遷移 (i, j) に対して修正同位体シフト ($\delta \nu_i^{A,A'}(\text{mod})$, $\delta \nu_j^{A,A'}(\text{mod})$) を同位体 A 毎に XY 平面上にプロットすると、これらはある直線上に乗ることを意味している。遷移 i として ^{90}Sr 及び Sr 安定同位体の同位体シフトの文献値が報告されている遷移をとると、 Sr 安定同位体の同位体シフトのみが得られている遷移 j について ^{90}Sr の同位体シフトを評価することができる。

スキーム(II)2,3 段目及びスキーム(III)2,3 段目の ^{90}Sr 同位体シフト $IS_\lambda(90-88)$ を King plot により評価した。遷移 i として波長 293.3 nm の遷移[15]をとり、遷移 j に 4 本の遷移 (波長 655.2 nm, 426.3 nm, 487.4 nm, 393.8 nm) 各々をとって ^{84}Sr 及び ^{86}Sr 修正同位

体シフトのデータ点を通る直線を引いた後、波長 293.3 nm の遷移における ^{90}Sr 修正同位体シフトから 4 本の遷移各々の ^{90}Sr 修正同位体シフトを求めて、 ^{90}Sr 同位体シフト IS_{λ} (90-88) を計算した。図 3.1.25 に King plot の評価結果を示す。4 本の遷移各々における ^{90}Sr 同位体シフト IS_{λ} (90-88) の評価値は下記のとおりである。

$$\begin{aligned} IS_{655.2 \text{ nm}}(90-88) &= 60.5 \text{ MHz}, & IS_{426.3 \text{ nm}}(90-88) &= 279.4 \text{ MHz}, \\ IS_{487.4 \text{ nm}}(90-88) &= 158.6 \text{ MHz}, & IS_{393.8 \text{ nm}}(90-88) &= 111.5 \text{ MHz} \end{aligned}$$

(2) 光学的同位体選択性の評価

スキーム (II) 及び (III) 各遷移の同位体シフトを用いて、Sr 安定同位体 (^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{88}Sr) に対する ^{90}Sr の光学的同位体選択性をスキーム (II) 及び (III) 各々について評価した。波長 689.4 nm の周波数スペクトルを例にとり、光学的同位体選択性の評価方法について説明したものを図 3.1.26 に示す。ここでは、周波数スペクトルの形状 (Voigt 関数のガウス成分及びローレンツ成分) が同位体により変わらないと仮定し、主要な安定同位体 ^{88}Sr のスペクトル測定データを使用した。各遷移について光学的同位体選択性は、共鳴波長 (共鳴周波数) における ^{88}Sr 信号量と同位体シフト IS_{λ} (90-A) 離れた周波数での ^{88}Sr 信号量の比で求められる ($A = 84, 86, 88$)。k 段目 ($k = 1, 2, 3$) の遷移における同位体 A に対する ^{90}Sr の光学的同位体選択性を $S_k(A, 90)$ と表記すると、スキーム (II) 又はスキーム (III) についてのトータルの光学的同位体選択性 $S_{\text{tot}}(A, 90)$ は式 (3.1.13) で表される。

$$S_{\text{tot}}(A, 90) = S_1(A, 90) \times S_2(A, 90) \times S_3(A, 90) / \text{NA}(A) \quad \text{式(3.1.13)}$$

ここで、 $\text{NA}(A)$ は同位体 A の天然存在度である。

スキーム (II), (III) 各々について、同位体 A 毎に評価した各遷移及びトータルの光学的同位体選択性を表 3.1.1 及び表 3.1.2 に示す。スキーム (II) については図 3.1.10 のセットアップで得られた測定データを使用しており、イオン化効率を優先したためパワー拡がりによる同位体選択性の低下が生じていると考えられる。 ^{88}Sr に対する ^{90}Sr の光学的同位体選択性は高々 10^2 - 10^3 程度であるが、この値はレーザー出力及び試料加熱温度を調整して周波数スペクトル幅を狭くすることで数桁程度の改善が見込まれる。一方で、図 3.1.13 のセットアップで測定したスキーム (III) については、同位体により 10^4 - 10^9 程度の高い選択性が得られた。これは主に 1 段目が異重項間遷移でスペクトル幅が狭い (但し遷移効率は低い) ことに起因する。 ^{86}Sr については同位体シフトが $IS_{689.4 \text{ nm}}(90-86) = -22.5 \text{ MHz}$ と小さいため 1 段目の選択性は低くなっている。3 段目は同位体シフトが大きいにも拘らず選択性は 10 程度となっているが、これは上述の 689.4 nm-487.4 nm-689.4 nm スキームにより $4d6p \ ^3P_1^{\circ}$ のブロードな準位に遷移してイオン化された成分が一定量存在するためである。この影響については、1 段目の励起準位の寿命が $21 \ \mu\text{s}$ と長いために波長 689.4 nm ECDL の照射位置を 5 mm 程度ずらすことで大きく低減できると考えられる [16]。

表 3.1.1 Sr 安定同位体に対する ^{90}Sr の光学的同位体選択性 (スキーム(II))

同位体	存在度	460.9 nm	655.2 nm	426.3 nm	^{90}Sr 選択性
84	0.56	1.54129	63.6019	562.817	9.85.E+06
86	9.86	1.91349	17.4234	210.991	7.13.E+04
88	82.58	8.28146	1.24344	46.0135	5.74.E+02

表 3.1.2 Sr 安定同位体に対する ^{90}Sr の光学的同位体選択性 (スキーム(III))

同位体	存在度	689.4 nm	487.4 nm	393.8 nm	^{90}Sr 選択性
84	0.56	10789.5	290.139	14.3995	8.05.E+09
86	9.86	2.80398	192.449	14.3347	7.85.E+04
88	82.58	13971.9	110.231	11.6445	2.17.E+07

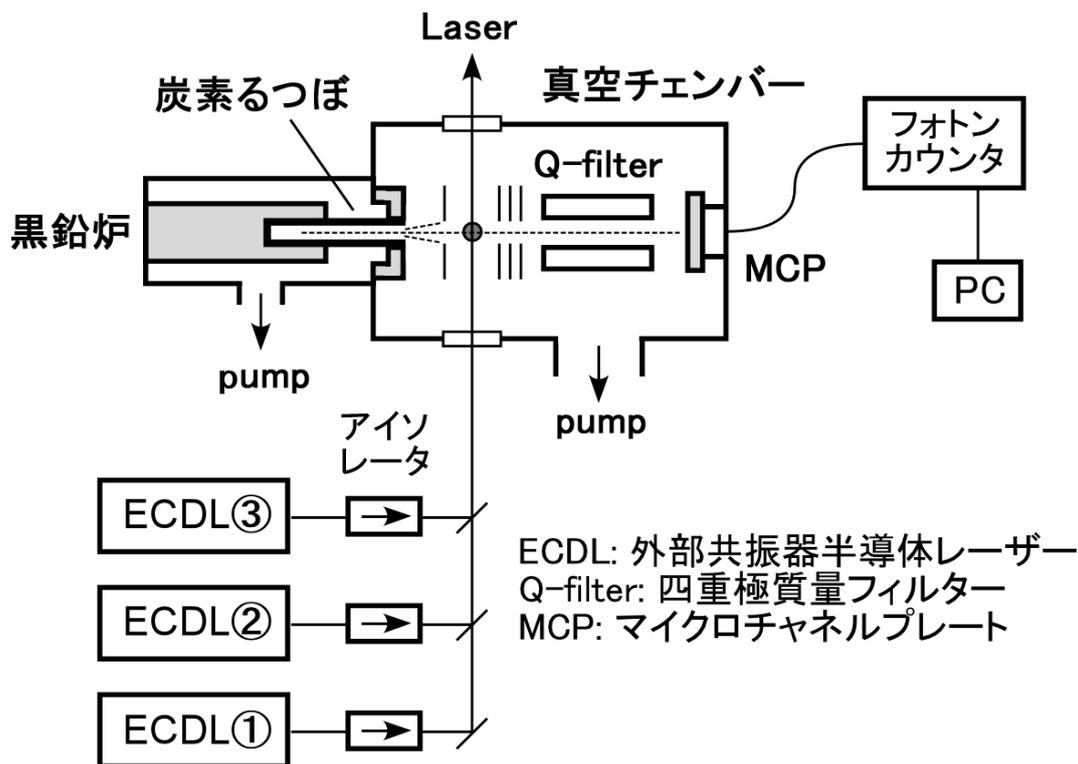


図 3.1.1 レーザー共鳴イオン化質量分析装置の概念図

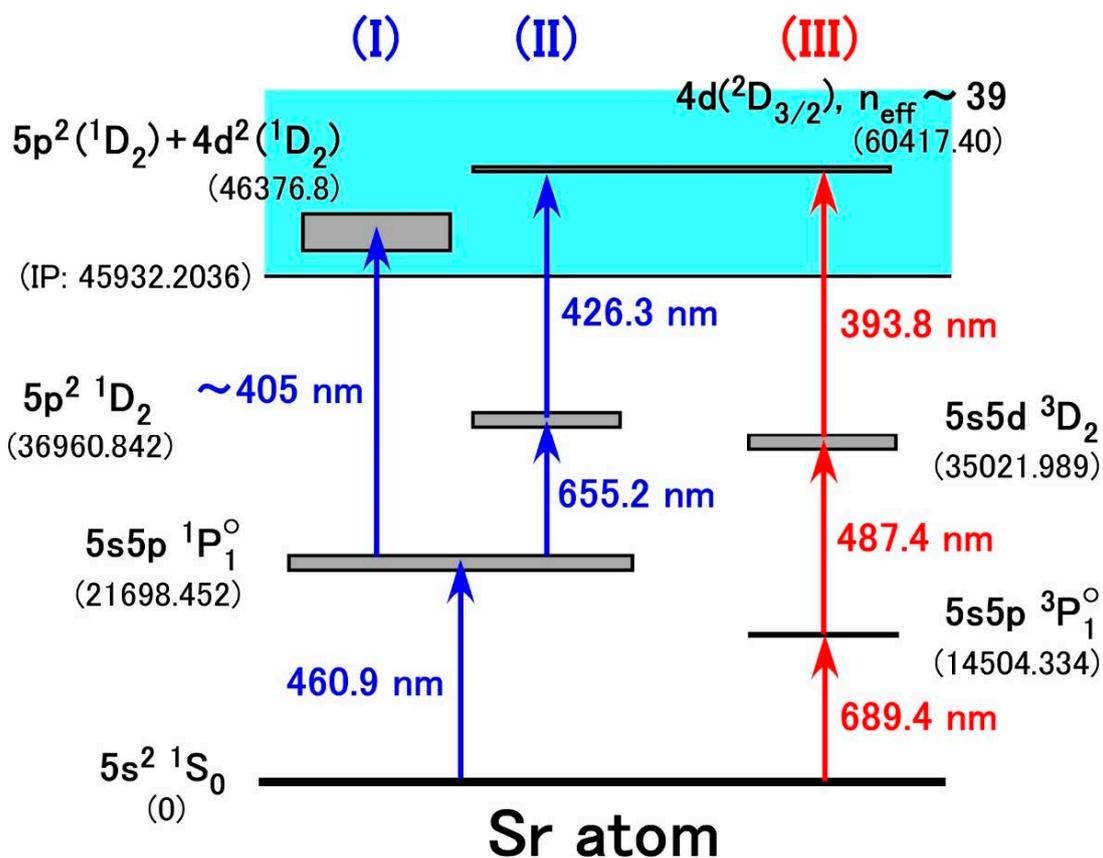


図 3.1.2 Sr 原子の主なレーザー共鳴イオン化スキーム

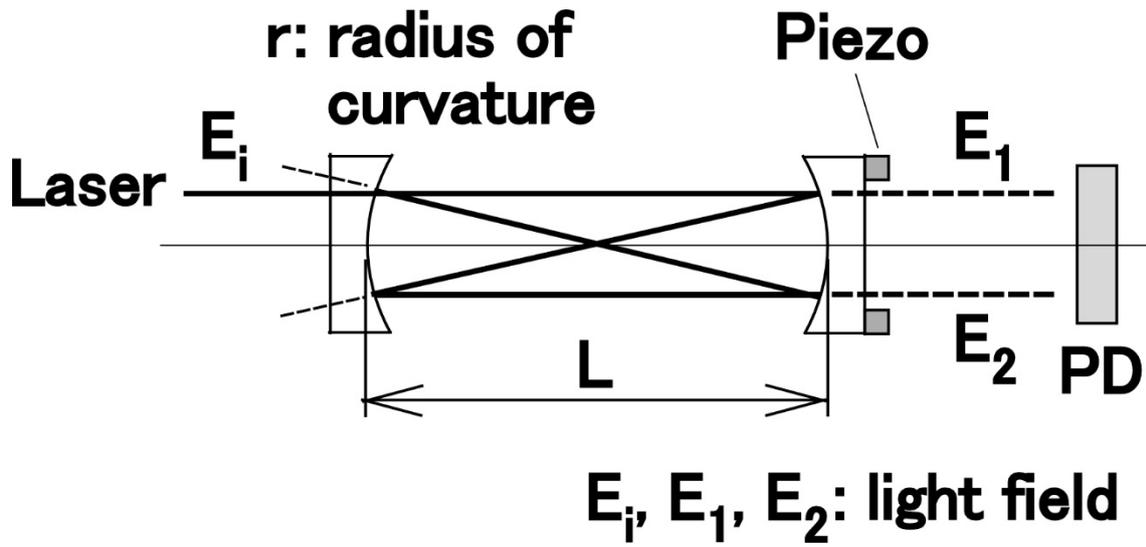


図 3.1.3 共焦点型エタロンの概要

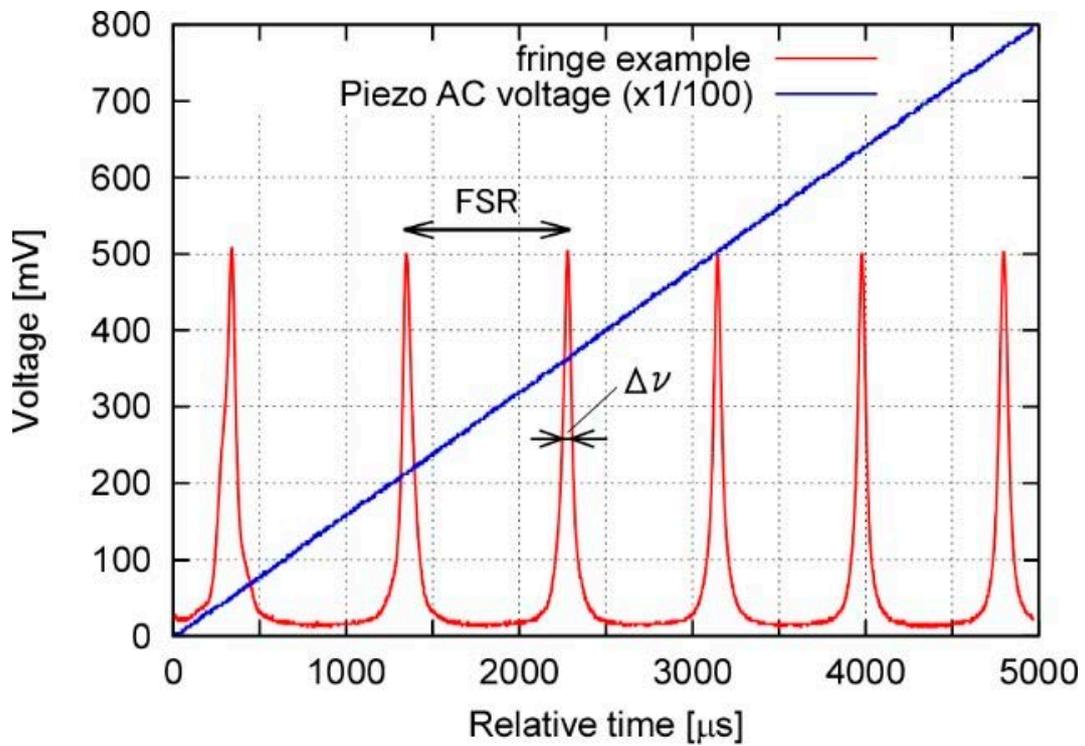


図 3.1.4 共焦点型エタロンを用いた透過光フリッジ（赤線）の観測例

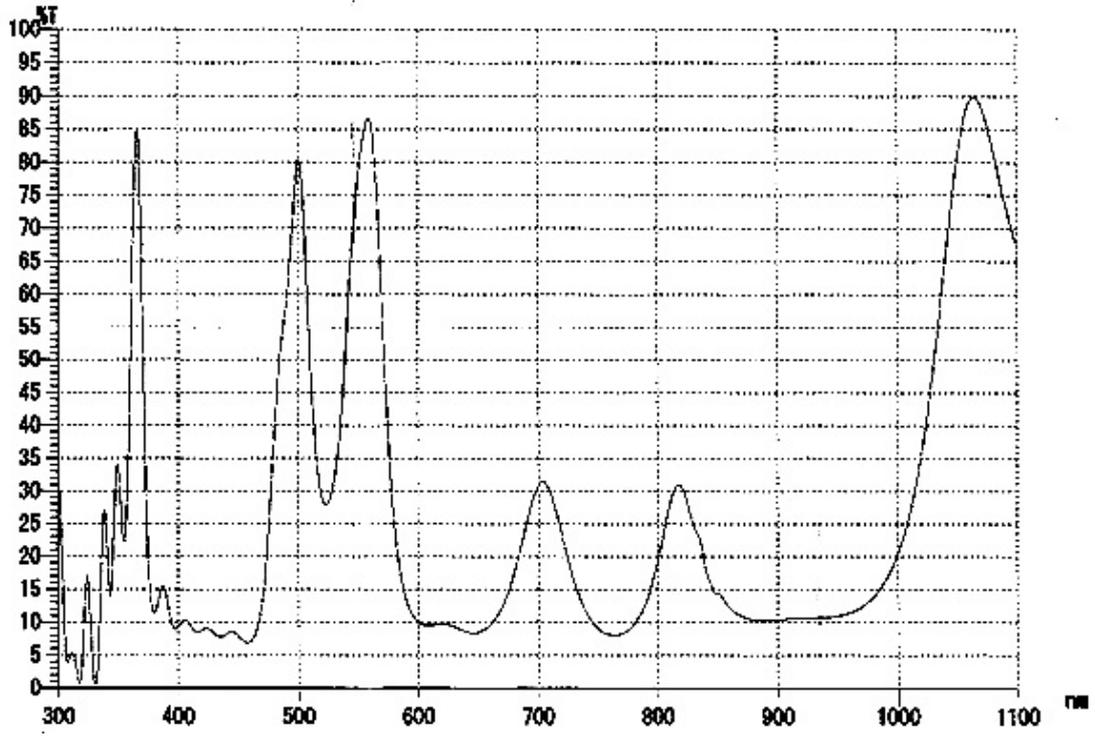


図 3.1.7 共焦点型エタロンに使用されている凹面ミラーの仕様



図 3.1.8 本研究用に準備した共焦点型エタロン

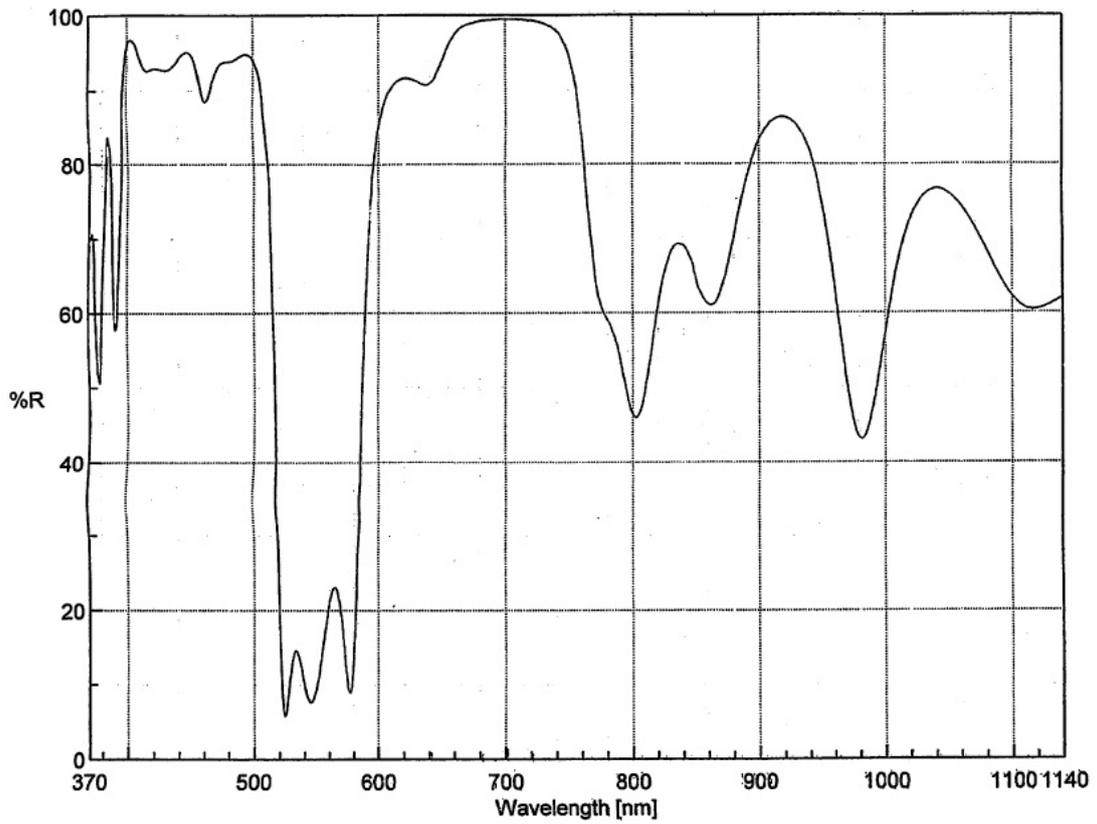


図 3.1.9 波長 689.4 nm ECDL の高精度な波長制御に使用する凹面ミラーの仕様

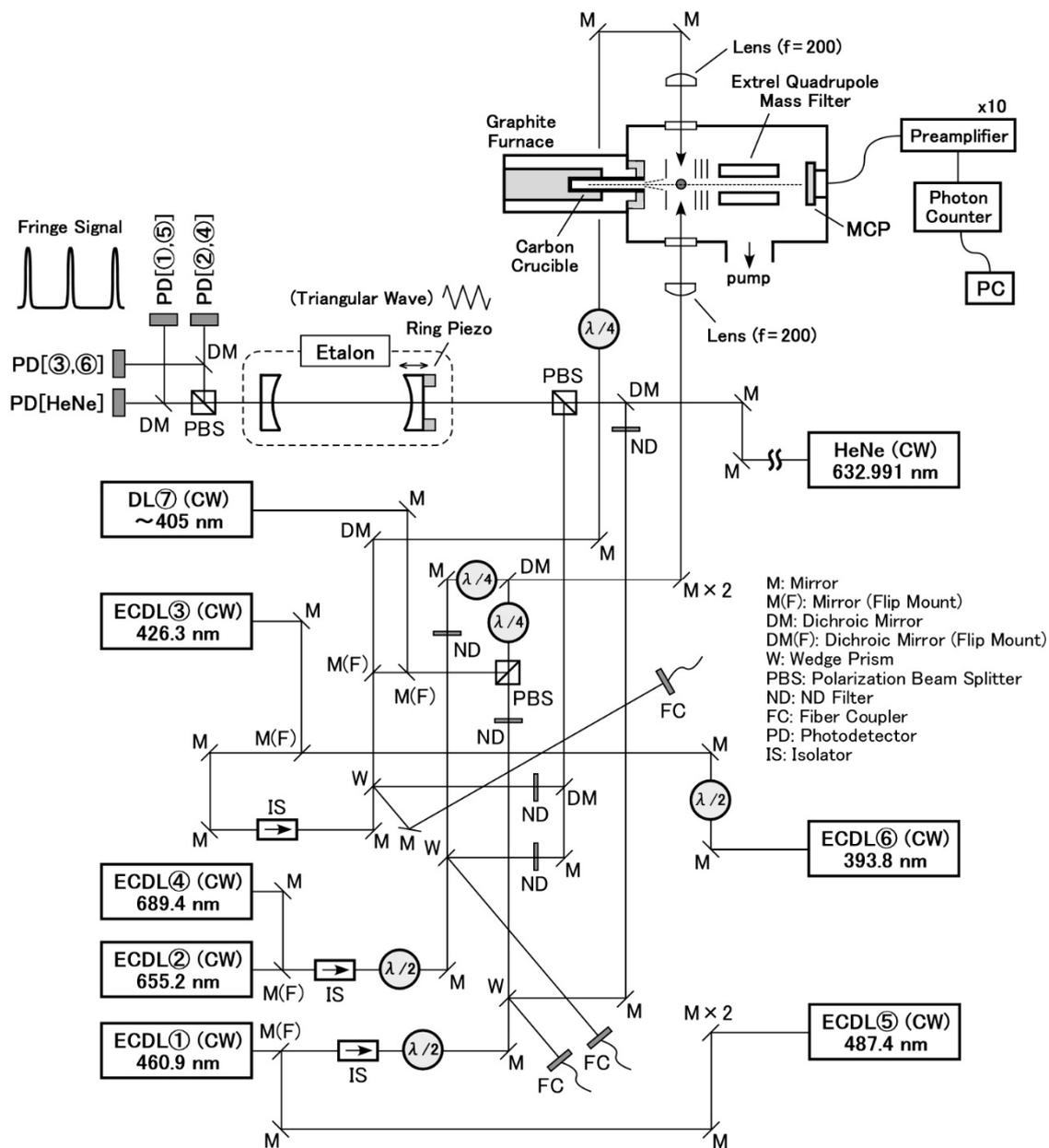


図 3. 1. 10 管理区域内実験室で構築したレーザー共鳴イオン化光学系の詳細

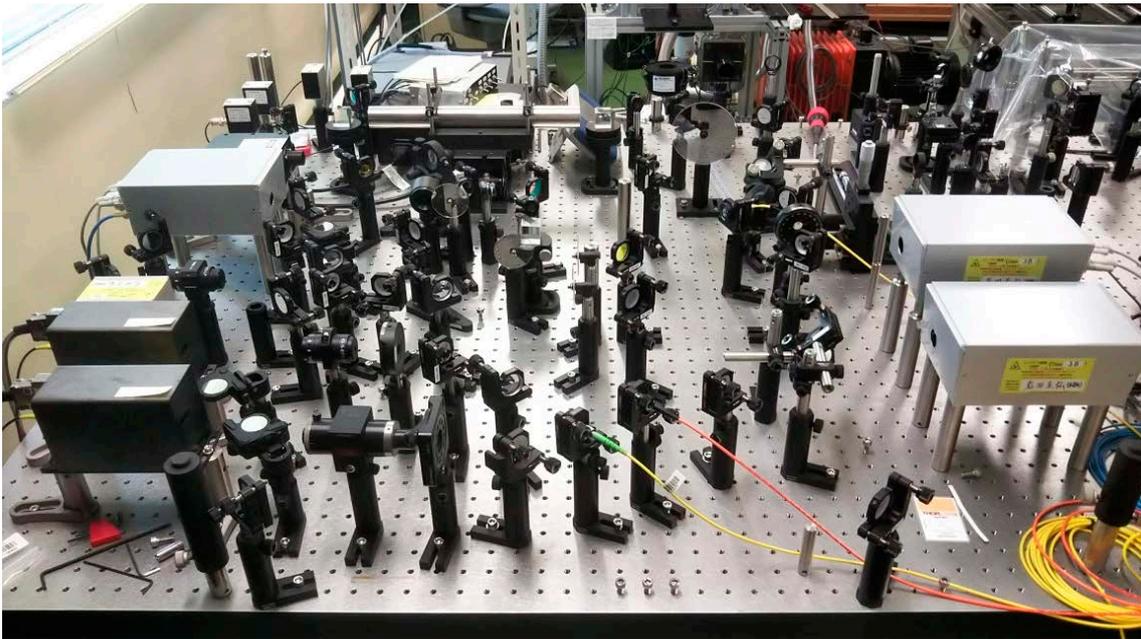


図 3.1.11 レーザー共鳴イオン化光学系の写真

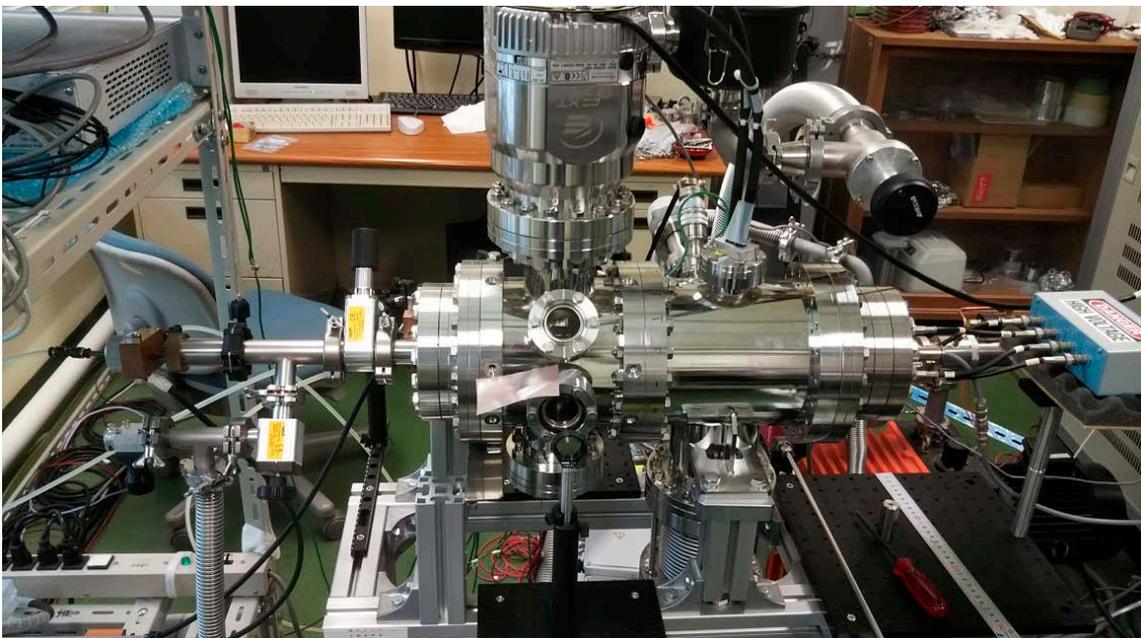


図 3.1.12 真空チャンバーの写真

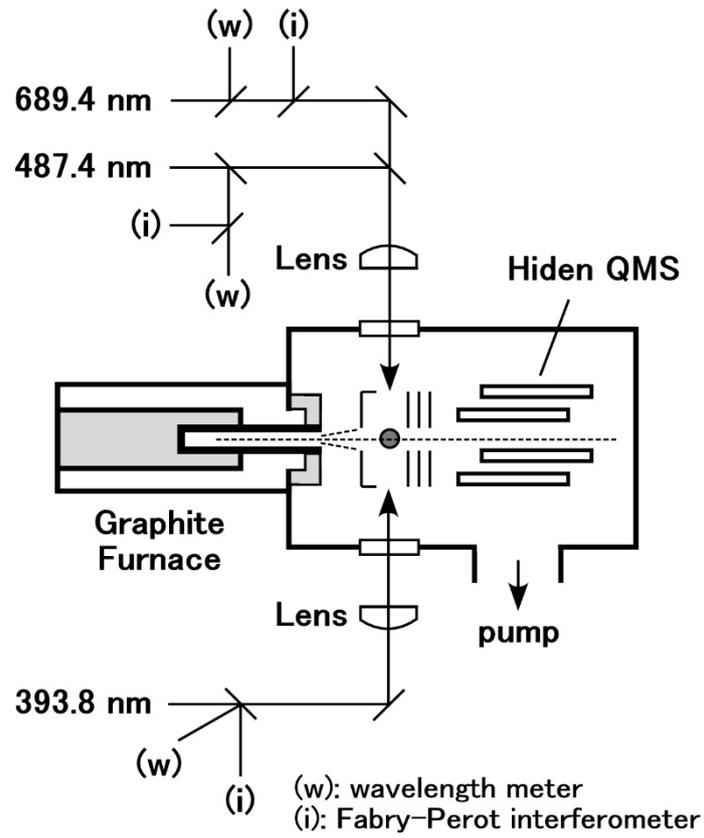


図 3. 1. 13 共同研究先のウラン濃縮研究棟で構築したセットアップ概要[10]

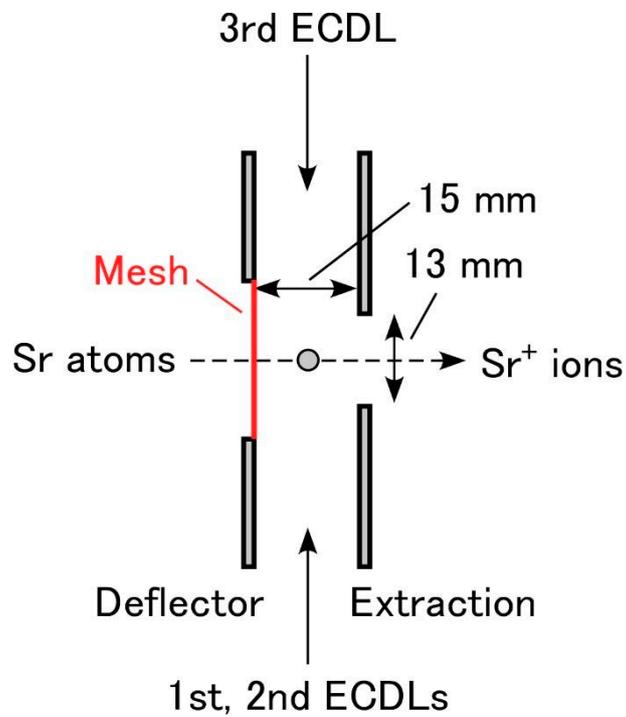


図 3. 1. 14 イオン加速領域の詳細

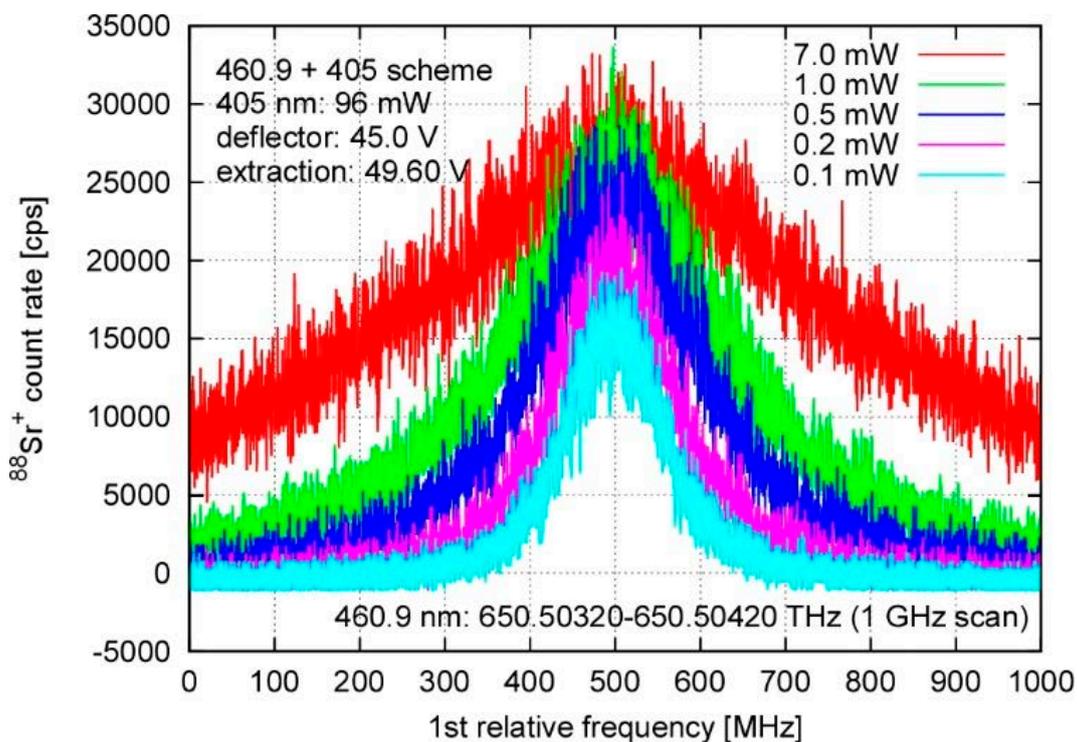


図 3.1.15 1 段目のレーザー出力と周波数スペクトルの関係 (図 3.1.2 のスキーム(I))

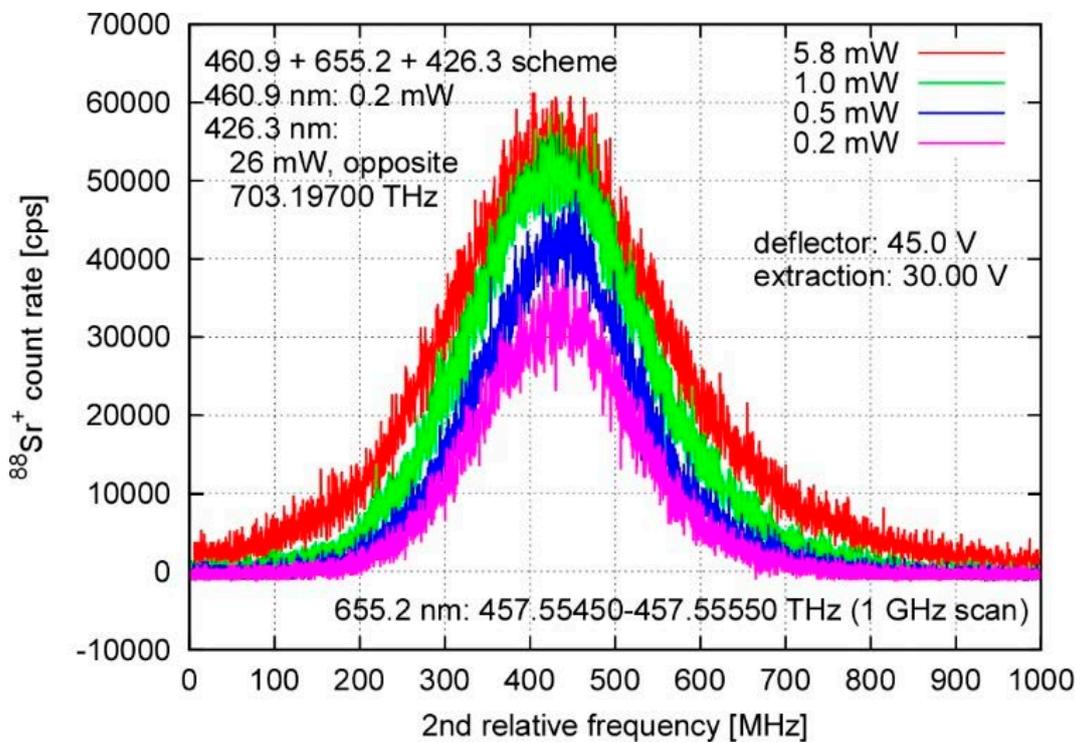


図 3.1.16 2 段目のレーザー出力と周波数スペクトルの関係 (図 3.1.2 のスキーム(II))

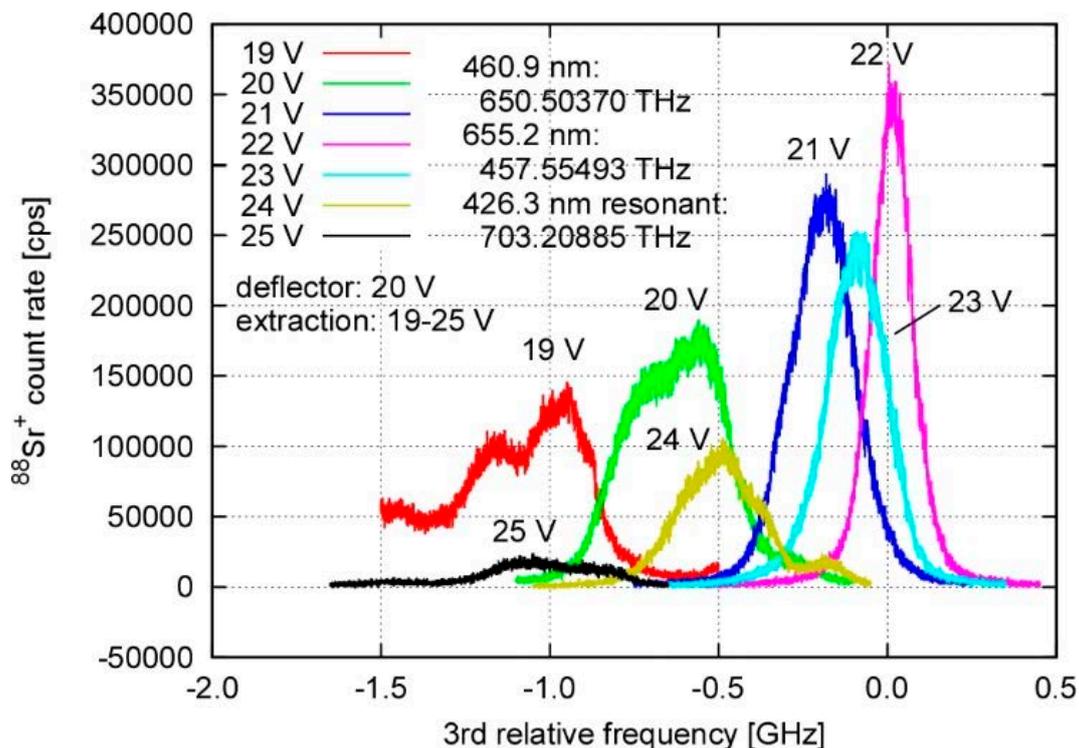


図 3.1.17 extraction 電圧と 3 段目周波数スペクトルの関係 (図 3.1.2 のスキーム(II))

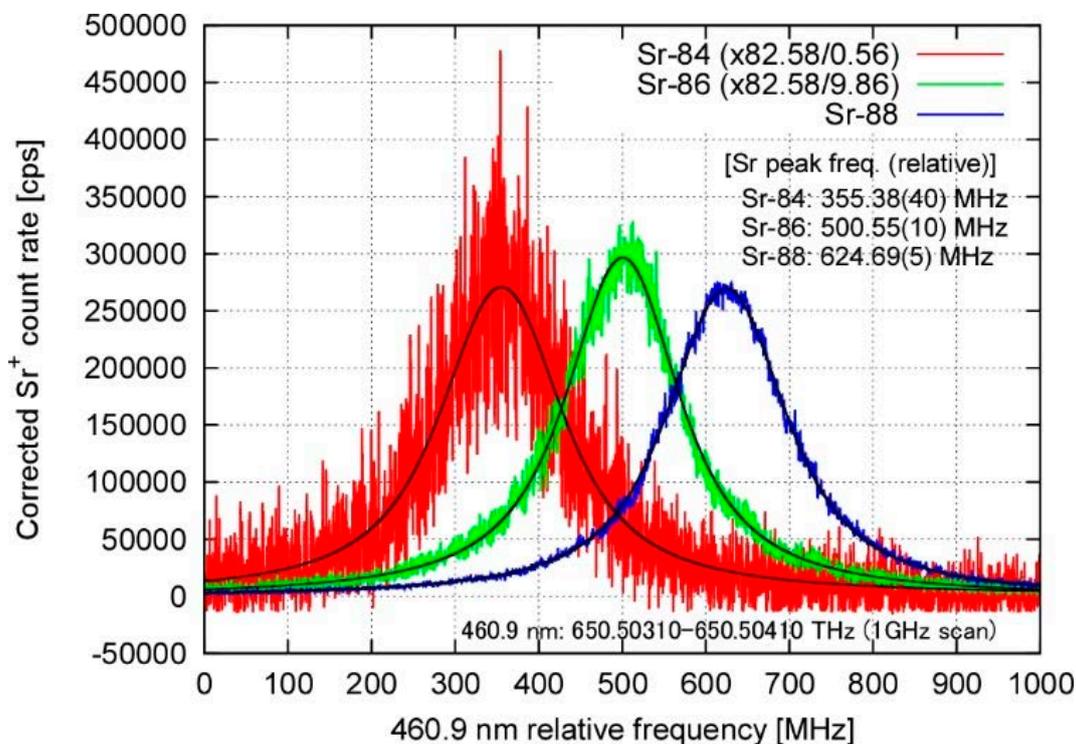


図 3.1.18 図 3.1.2 スキーム(I)における 1 段目周波数スペクトル

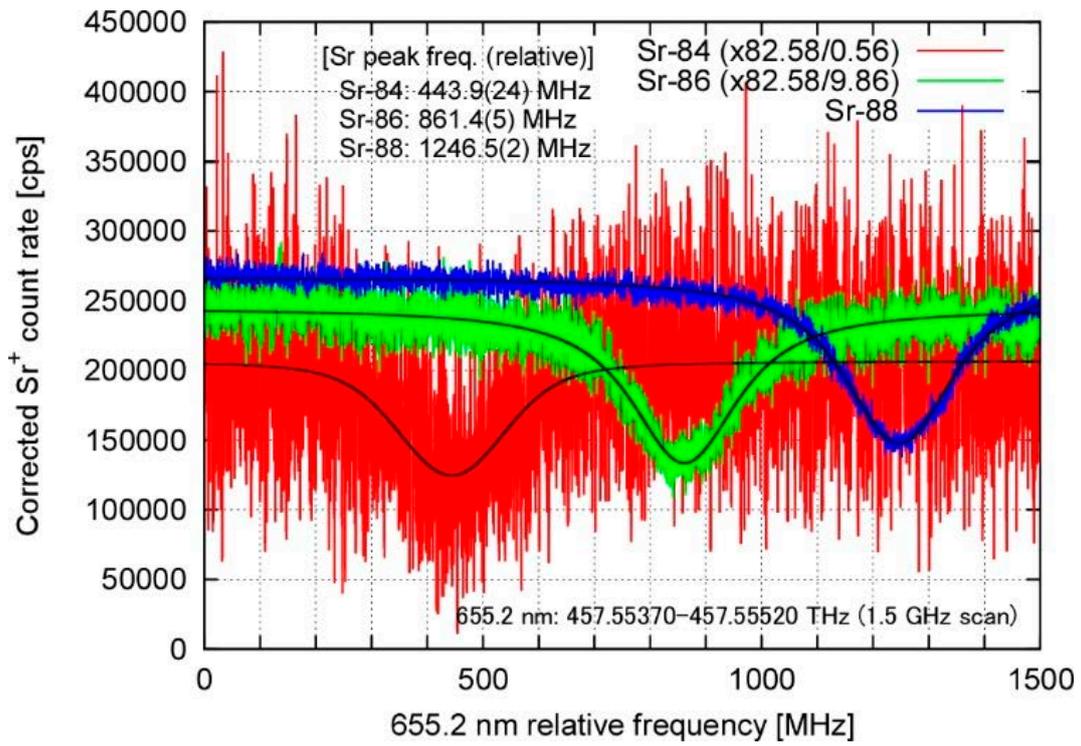


図 3.1.19 図 3.1.2 スキーム (I) における 2 段目周波数スペクトル

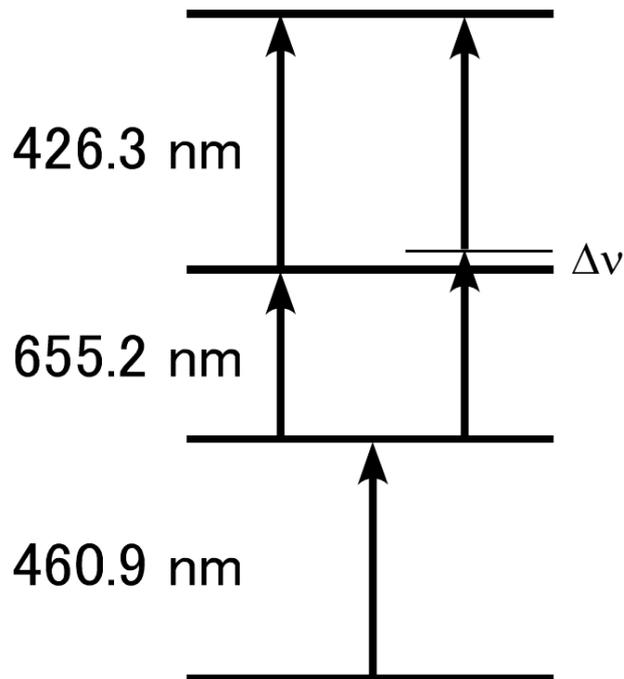


図 3.1.20 図 3.1.2 スキーム (II) における近共鳴遷移の影響

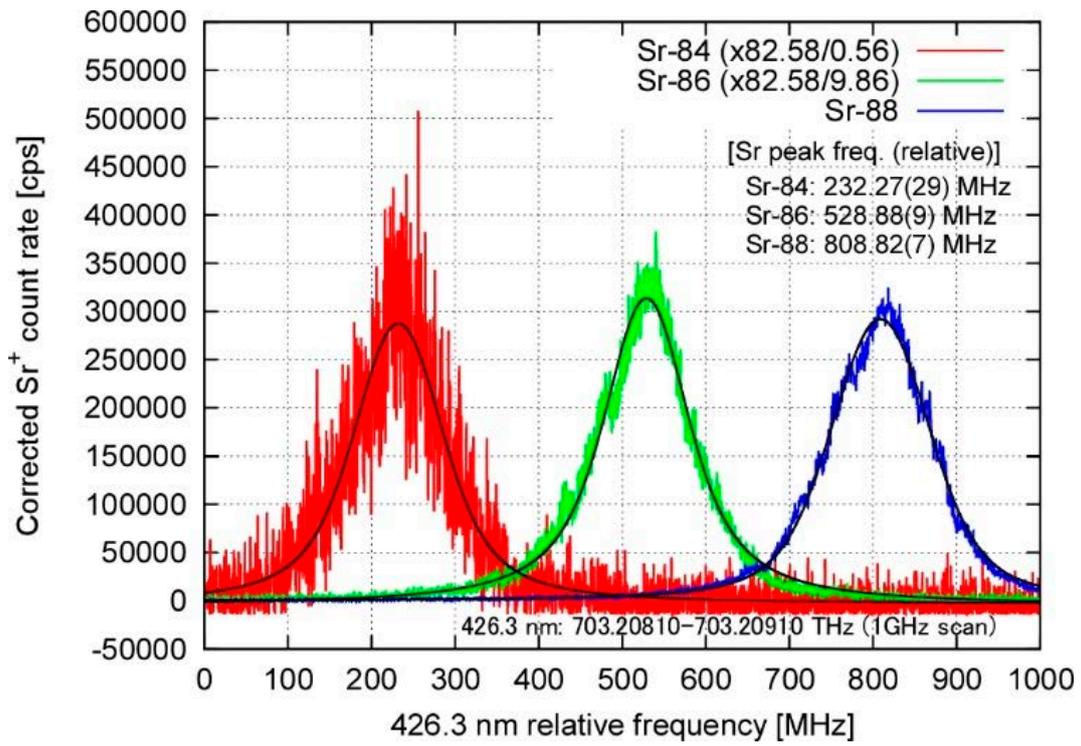


図 3.1.21 図 3.1.2 スキーム (II) における 3 段階周波数スペクトル

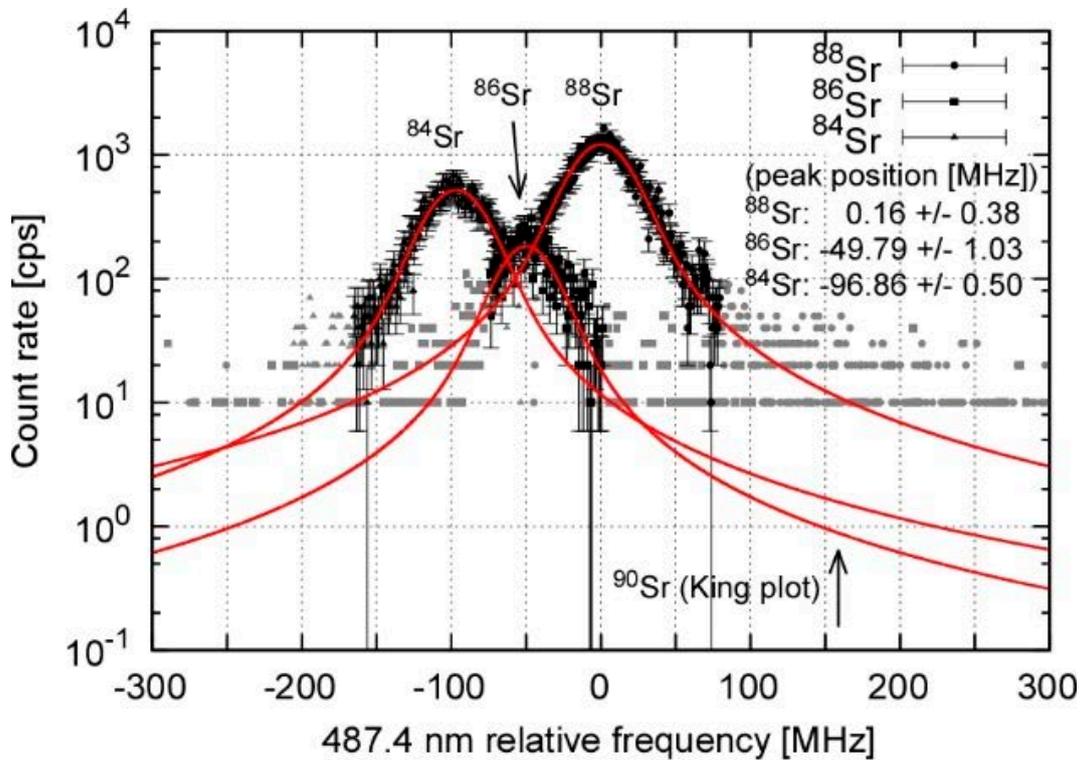


図 3.1.22 図 3.1.2 スキーム (III) における 2 段階周波数スペクトル

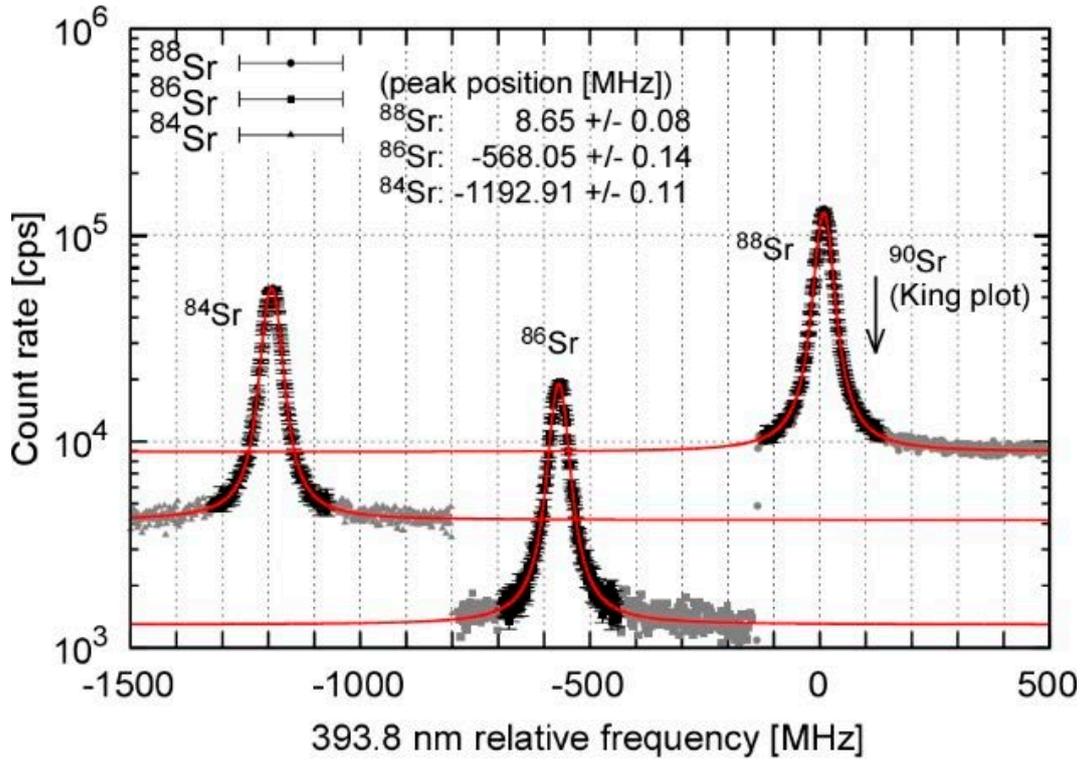


図 3.1.23 図 3.1.2 スキーム(III)における 3 段目周波数スペクトル

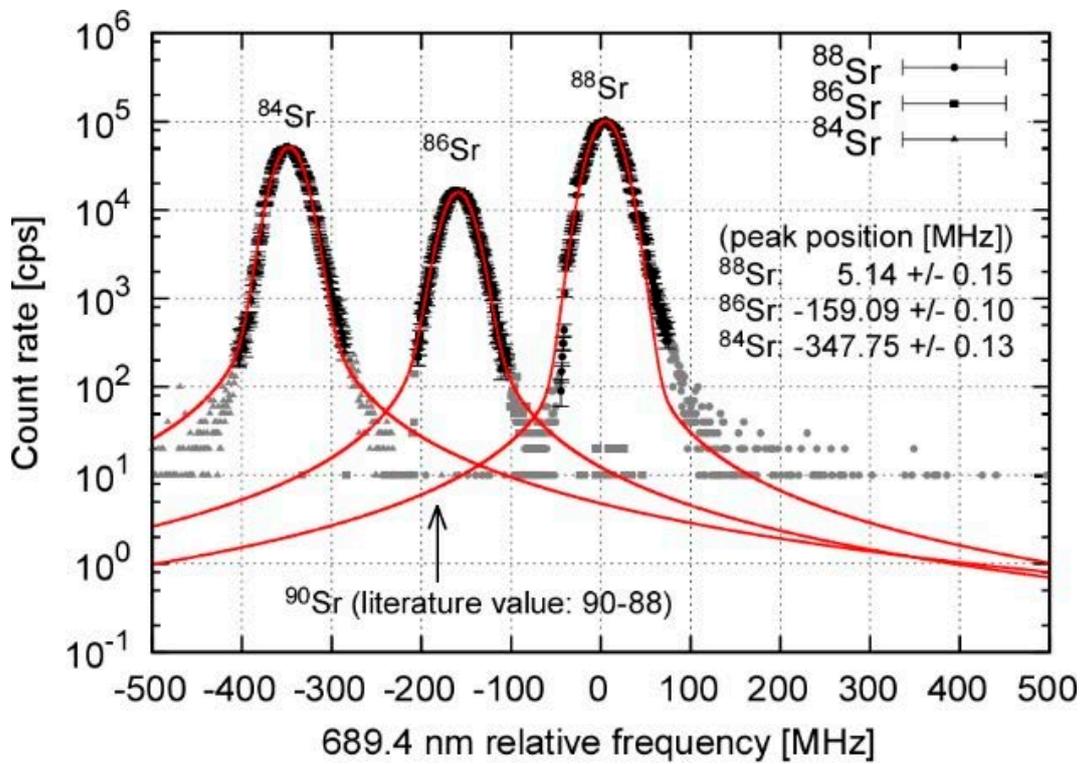


図 3.1.24 図 3.1.2 スキーム(III)における 1 段目周波数スペクトル

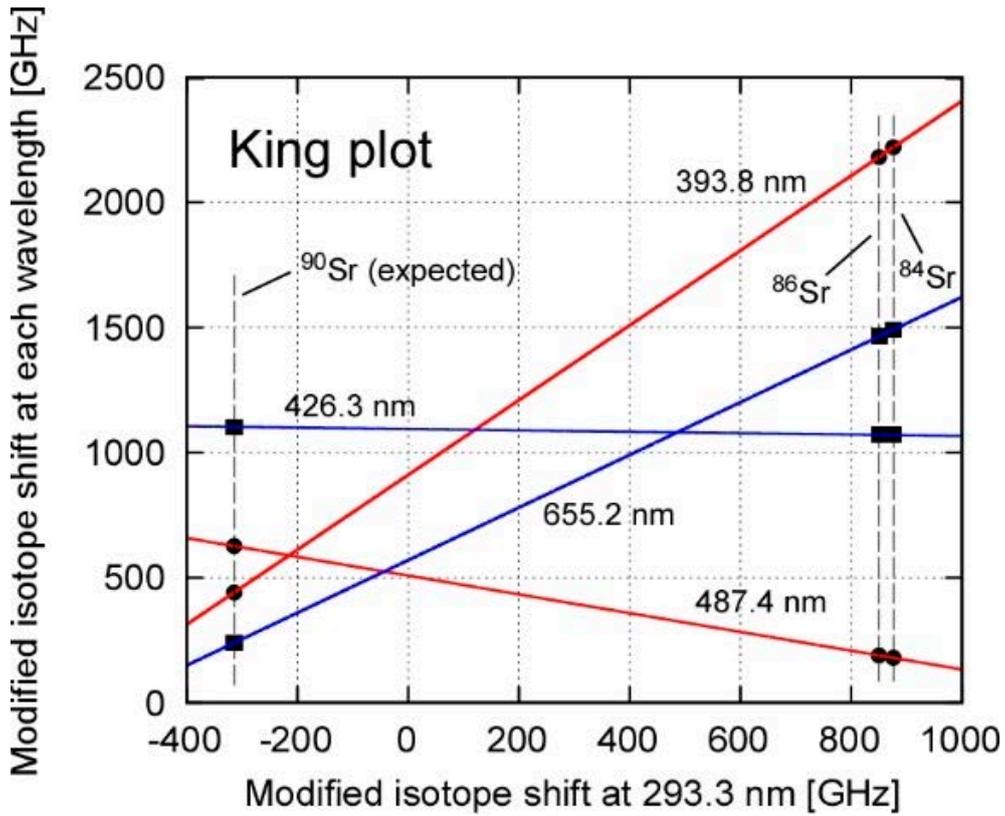


図 3.1.25 King plot を用いた ^{90}Sr 同位体シフトの評価

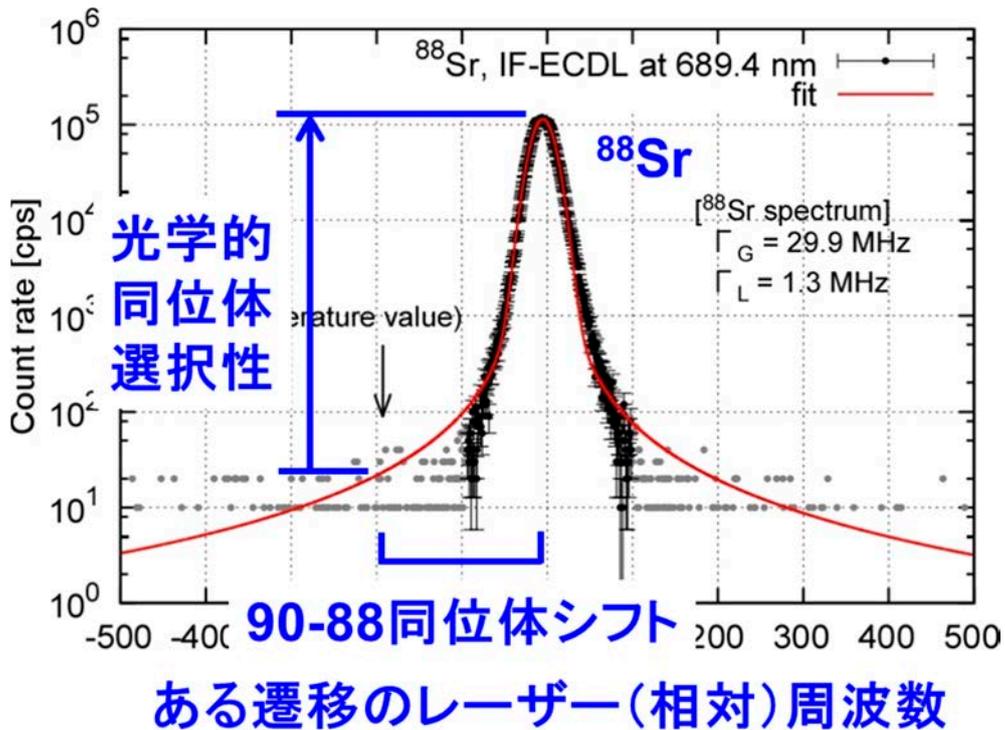


図 3.1.26 光学的同位体選択性の評価方法

3.2 化学処理法の確立（連携先：日本原子力研究開発機構）

3.2.1 共存元素の影響評価

2018年度に作成したストロンチウム化合物及び想定される共存元素を添加した各試料における、レーザー共鳴イオン化測定結果（測定は東京大学が実施）をもとに、ストロンチウム原子蒸気の生成における各成分の影響を評価し、最適なストロンチウム化学形及びストロンチウム原子化に影響を与える共存元素を同定した。

ストロンチウム化学形については、ストロンチウム濃度が等しい2種類の標準試料である硝酸ベースの炭酸ストロンチウム（表 3.3.2 の試料①）及び塩酸ベースの塩化ストロンチウム（表 3.3.2 の試料③）について図 3.3.3 に示す測定結果に有意な差異が観測されなかったことから、炭酸塩及び塩化物の化学形ともに適していると考えられる。共存元素については、試料の加熱温度が低い条件ではアルカリ金属のナトリウム及びカリウムがストロンチウム原子化に影響を与える可能性があることがわかった。一方で、試料の加熱温度が十分に高い条件では共存元素による有意な信号量の低下は観測されず、影響が小さいと考えられる。

3.2.2 実試料に適した化学分離手法の検討

前項で得られた他元素の影響を考慮し、未処理の試料（生試料）及び前処理済み試料（乾燥試料又は灰試料）に対して有機物分解、沈殿による濃縮分離、及びストロンチウム樹脂を用いた手法を検討し、ストロンチウム原子化に支障が無く迅速性に優れた化学分離手法を検討した。

アルカリ金属（ナトリウム及びカリウム）のみ除去する前処理手法として、Eichrom Technologies 社製の Sr レジンの他、TrisKem 社製 TK100 レジン、ジーエルサイエンス社製 InertSep ME-2（キレート樹脂）等を用いてそれぞれにおける除去率を確認し、適用可能性について検討した。

(1) Sr レジン

Sr レジンは、1 オクタノール中に 1.0M に調製した 4,4'-(5')-di-tbutylcyclohexano 18-crown-6 (crown ether) でできた抽出用レジンである[17]。Horwitz 氏らは Sr レジンにおけるストロンチウム及びその他元素の分配係数値の酸依存性を調査した[18]。その結果では、硝酸濃度の増加とともにストロンチウムは抽出され、一方、硝酸濃度が低くなるとともに、分配係数値は減少している。一方、本分析手法において、ストロンチウム原子化に影響を与える可能性のあるアルカリ金属のナトリウム及びカリウムについては、ストロンチウムに比べレジンに対する親和性が低く[18]、分離が可能と考えられる。また、Chao Wu 氏らは、海水試料を用いて Sr レジンでストロンチウム、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の分離を行った[19]。8 M 硝酸溶液でアルカリ金属及びアルカリ土類金属を除去し、0.05 M 硝酸溶液でストロンチウムの溶離を行いその化学回収率は 109 %であった。

以上のことから、本研究においても、8 M 硝酸溶液 20 mL にストロンチウム標準液(1000 ppm、富士フイルム和光純薬株式会社)を 0.1 mL、ナトリウム標準液(1000 ppm、富士フイルム和光純薬株式会社) 0.5 mL、カリウム標準液(1000 ppm、富士フイルム和光純薬株式会社) 1 mL 添加した試料溶液を作成し、Sr レジン（粒径：50～100 μm、2 mL カートリ

ッジ) を用いてナトリウム及びカリウムの分離 (除去) が可能か検討した。

Sr レジンは、マニーホールド (ジーエルサイエンス株式会社製) に設置し、吸引しながら通液を行った (図 3.2.1)。Sr レジンはあらかじめ 8 M 硝酸 30 mL でコンディショニングを実施し、試料溶液を通液後、8 M 硝酸 20 mL で洗浄したのち、純水 30 mL でストロンチウムを溶離した (図 3.2.2)。試料は 3 件分析を行った。溶離後の溶液について、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) (図 3.2.3) でストロンチウム濃度を測定した。なお、カリウム及びナトリウムにおいては、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) で測定を行う予定であったが、装置の故障により年度内に測定が終了できなかった。そのため、取り急ぎカリウムについては原子吸光光度計 (図 3.2.4) で測定を行った。分析の結果、本手法では、ストロンチウムの化学回収率は 102 %、カリウムの除去率は 9 割であった。

(2) TK100 レジン

TK100 レジンは、ストロンチウム、鉛、ビス (2-エチルヘキシル) リン酸 (HDEHP) に対する選択性の優れたクラウン・エーテルと液体陽イオン交換体で構成されている [20]。Surman 氏らは TK100 レジンにおけるストロンチウム及びイットリウムの分配係数値の酸依存性を調査した [21]。その結果では、硝酸濃度の増加とともにストロンチウムは抽出され、一方、塩酸濃度が約 2 M のときに分配係数値は低かった。一方、彼らは TK100 レジンを用いてカルシウム、カリウム、マグネシウム、バリウム、鉛等のような様々な元素からストロンチウムが分離できることも報告している [22]。その結果では、8M 硝酸でカルシウム、カリウム等の他の元素が除去可能であり、2 M 塩酸でストロンチウムが溶離可能であった。

以上のことから、本研究では、8 M 硝酸溶液 20 mL にストロンチウム標準液 (1000 ppm、富士フイルム和光純薬株式会社) を 0.1 mL、ナトリウム標準液 (1000 ppm、富士フイルム和光純薬株式会社) 0.5 mL、カリウム標準液 (1000 ppm、富士フイルム和光純薬株式会社) 1 mL 添加した試料溶液を作成し、TK100 レジン (粒径: 100~150 μm 、2 mL カートリッジ) を用いてナトリウム及びカリウムの分離 (除去) が可能か検討した。TK100 レジンは、マニーホールド (ジーエルサイエンス株式会社) に設置し、吸引しながら通液を行った (図 3.2.1)。TK100 レジンは予め 8 M 硝酸 30 mL でコンディショニングを実施し、試料溶液を通液後、8 M 硝酸 20 mL で洗浄したのち、2 M HCl 30 mL でストロンチウムを溶離した (図 3.2.5)。試料は 3 件分析を行った。溶離後の溶液について、ICP-MS でストロンチウム濃度を測定した。なお、カリウム及びナトリウムにおいては、ICP-AES で測定を行う予定であったが、装置の故障により年度内に測定が終了できなかった。そのため、取り急ぎカリウムについては原子吸光光度計で測定を行った。分析の結果、本手法では、ストロンチウムの化学回収率は 11 %、カリウムの除去率は、9 割であった。

(3) InertSep ME-2

InertSep® ME-2 は、海水試料中の微量元素を濃縮するために開発されたキレート樹脂固相であり、カルシウム及びマグネシウムを保持せずに、精製水の洗浄のみで脱塩が可能である。ベースゲルはメタクリート、官能基はイミノニ酢酸基で構成されている [23]。加賀

谷らは、InertSep ME-2 における 21 元素の固相抽出挙動を調査した[24]。その結果では、pH 範囲により抽出挙動が異なっており、ストロンチウムは中性からアルカリ性において抽出される結果であった。

そこで本研究では、まず InertSep ME-2 を用いるうえで最適な pH を確認した。InertSep ME-2 (平均粒子径 : 70 μm 、2 mL カートリッジ) は、マニーホールド (ジーエルサイエンス株式会社製) に設置し、吸引しながら通液を行った (図 3.2.6)。まず、InertSep ME-2 のコンディショニングとして、純水 10 mL を 3 回通液し、その後 1 M 硝酸 5 mL を 3 回、純水 10 mL を 3 回で洗浄後、検証する pH に調整した 0.1 M 酢酸アンモニウム溶液 (緩衝液) 10 mL を 3 回通じた。なお pH の調整は、硝酸溶液及びアンモニア溶液を用いた (図 3.2.7)。試料溶液は、純水 10 mL と 0.1 M 酢酸アンモニウム溶液 10 mL を加えた 20 mL にストロンチウム標準液 (1000 ppm、富士フイルム和光純薬株式会社) を 0.1 mL 加えて、pH を 2~9 に調整した。試料溶液を InertSep ME-2 に通液し、その後純水 3 mL で洗浄後、3 M 硝酸 10 mL で溶離した。試料は 2 件ずつ分析を行った。その結果、各 pH 溶液におけるストロンチウムの化学回収率は、図 3.2.8 に示すように酸性領域は低く、pH5 以降から徐々に上昇し、pH7 以降で約 100 %であった。そこで、本研究では、中性である pH7 を用いて、ナトリウム及びカリウムを添加した検証を行った。

試料溶液は、純水 10 mL と 0.1 M 酢酸アンモニウム溶液 10 mL を加えた 20 mL にストロンチウム標準液 (1000 ppm、富士フイルム和光純薬株式会社) を 0.1 mL、ナトリウム標準液 (1000 ppm、富士フイルム和光純薬株式会社) 0.5 mL、カリウム標準液 (1000 ppm、富士フイルム和光純薬株式会社) 1 mL 添加して作成し、pH を 7 に調整した。調整した試料溶液を予めコンディショニングしておいた InertSep ME-2 に通液してナトリウム及びカリウムの分離 (除去) が可能か検討した。pH 確認試験と同様に、InertSep ME-2 は、その後純水 3 mL で洗浄して、3 M 硝酸 10 mL で溶離した (図 3.2.9)。試料は 3 件分析を行った。溶離後の溶液について、ICP-MS でストロンチウム濃度を測定した。なお、カリウム及びナトリウムにおいては、ICP-AES で測定を行う予定であったが、装置の故障により年度内に測定が終了できなかった。そのため、取り急ぎカリウムについては原子吸光光度計で測定を行った。分析の結果、本手法では、ストロンチウムの化学回収率は 103 %、カリウムの除去率は、9 割であった。

(4) まとめ

アルカリ金属 (ナトリウム及びカリウム) のみ除去する前処理手法として上記(1)-(3)の手法を検討した結果、(1)Sr レジン及び(3)InertSep ME-2 ではストロンチウムの化学回収率及びカリウムの除去率ともに高い値が得られた。従って、ナトリウムの除去率については評価中であるが、ストロンチウム原子化に支障が無く迅速性に優れた化学分離手法として(1)Sr レジン及び(3)InertSep ME-2 が候補になると考えられる。

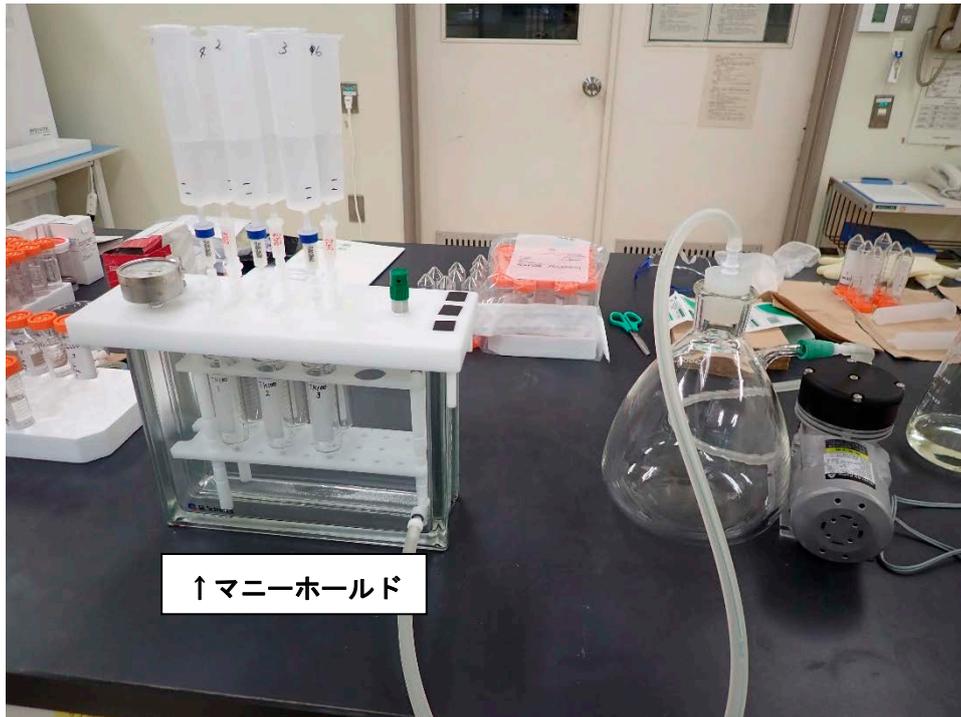


図 3.2.1 Sr レジン及び TK100 レジンを用いた化学分析

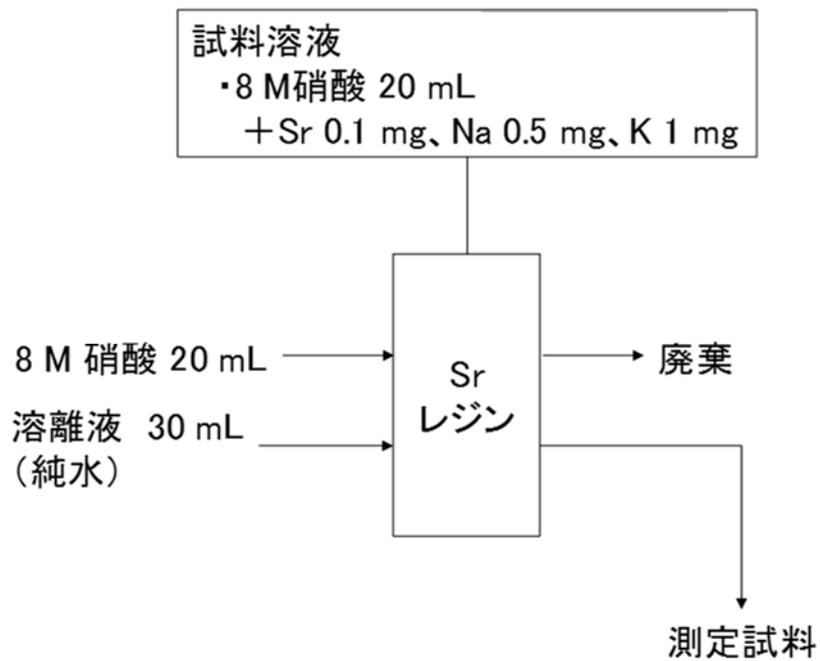


図 3.2.2 Sr レジンを用いた化学分析手順



図 3.2.3 誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS)



図 3.2.4 原子吸光光度計

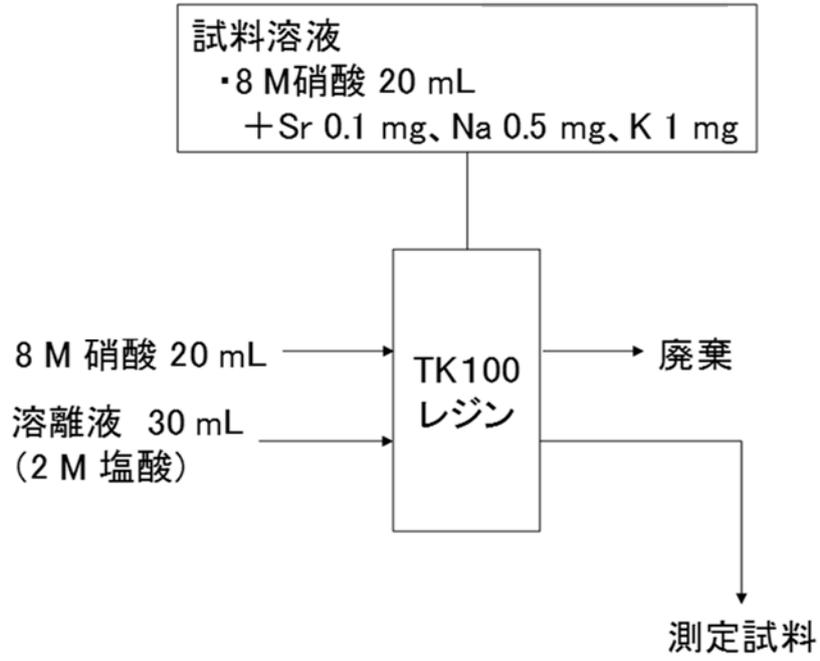


図 3.2.5 TK100 レジンを用いた化学分析手順



図 3.2.6 pH 確認試験



図 3.2.7 pH 調整操作

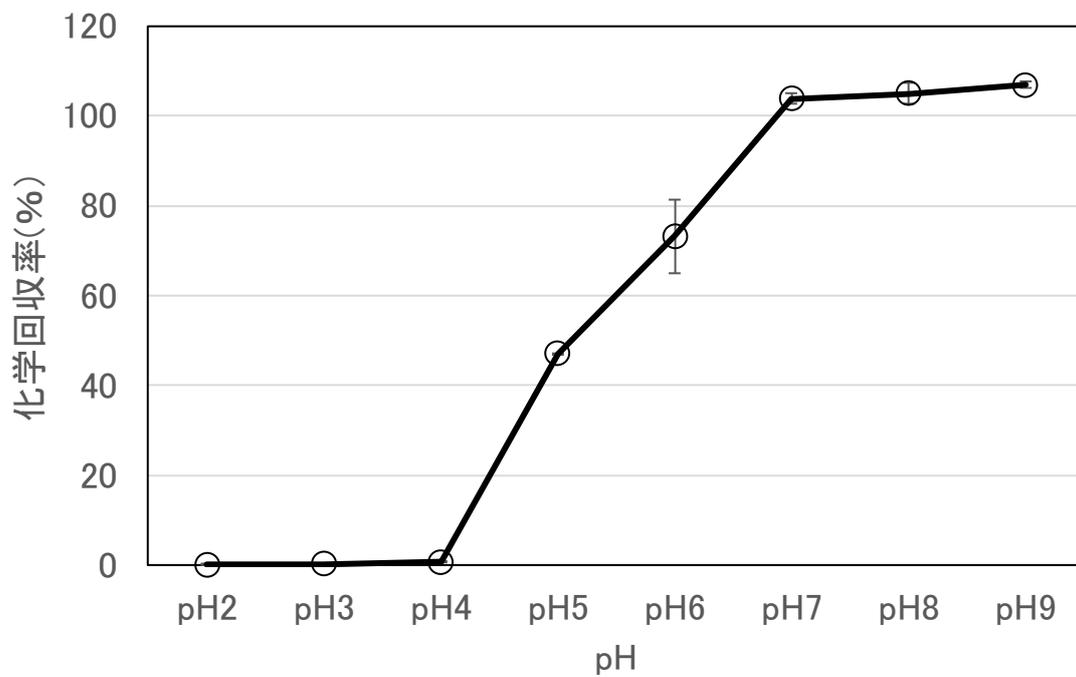


図 3.2.8 pH 領域を変えた Sr 化学回収率の確認試験結果

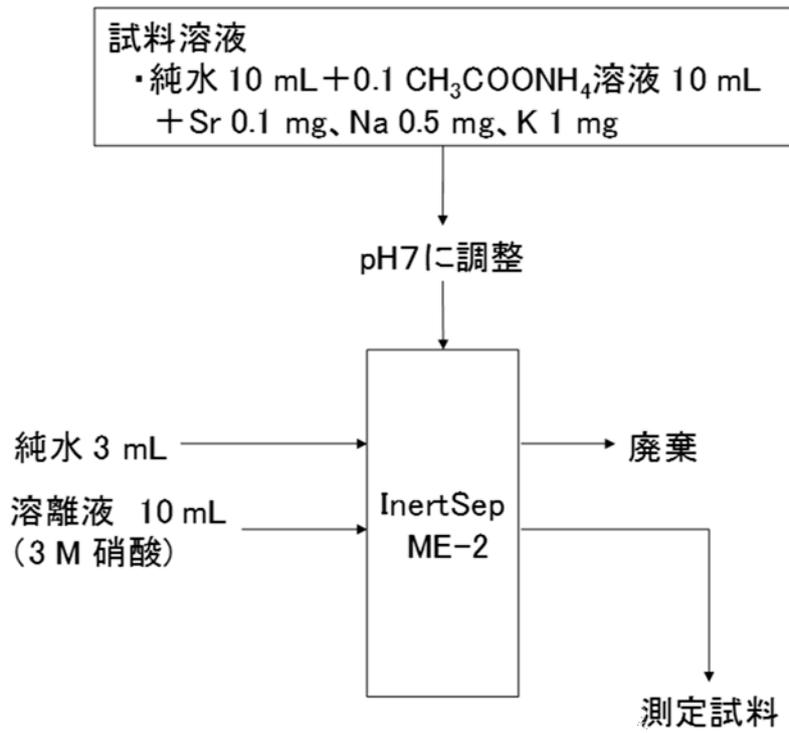


図 3.2.9 InertSep ME-2 を用いた化学分析手順

3.3 実試料中のストロンチウム 90 分析

レーザー共鳴イオン化手法を用いて海洋試料等の実試料中の ^{90}Sr を分析するにあたり、予め共存元素の影響を把握しておく必要がある。レーザー共鳴イオン化過程は元素選択性という大きな特徴を持つため Sr 以外の元素による影響はほぼ無視できると考えられるが、チタンとの酸化還元反応により試料中の ^{90}Sr を原子化する過程に影響を与える可能性がある。本研究では、代表的な海洋試料として海水及びその主成分として塩素 (Cl)、カルシウム (Ca)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、マグネシウム (Mg) 各元素が与える影響を調べた。また、既存の分析手法である ICP-MS において同重体干渉の影響が問題視されているジルコニウム (Zr) についても影響の有無を調べた。

3.3.1 ストロンチウム原子化の効率評価

Sr 原子化過程における他元素の影響評価では、同位体選択性は重要ではないため共同研究先のウラン濃縮研究棟で構築した図 3.1.13 のセットアップにある市販の QMS を用いて、レーザー共鳴イオン化には図 3.1.2 (I) のシンプルなスキームを利用した。共存元素の影響評価に使用した試薬一覧を表 3.3.1 に示す。これらの試薬及び海水を用いて、表 3.3.2 のとおり Sr 安定同位体試料①-⑨を作製した。表に記載の試薬又は海水を塗布した 1 枚のチタンフォイルを炭素るつぼに入れて、真空中で黒鉛炉により加熱することで Sr 原子蒸気を生成した。スキーム (I) を用いて ^{88}Sr 原子をレーザー共鳴イオン化し、市販の QMS で $^{88}\text{Sr}^+$ イオンを検出した。

まず、本測定の再現性を確認するため試料①の測定を 5 回行った。黒鉛炉 (furnace) の消費電力と $^{88}\text{Sr}^+$ イオンのカウントレートの関係を調べた測定結果を図 3.3.1 に示す。ここで、縦軸の値はレーザー出力及び光軸調整の精度等により測定毎に若干変わるため、共存元素の影響を評価する際は $^{88}\text{Sr}^+$ イオン信号が観測される閾値となる黒鉛炉の消費電力 (以下、ファーネス電力閾値と記載する) に着目する。図 3.3.1 では、いずれの測定においてもファーネス電力閾値が 60 W 程度であり、十分な再現性が確認された。

次に、海水の影響を調べるため試料①と試料②の比較測定を行った。図 3.3.2 に測定結果を示す。海水 20 μl が共存することで、ファーネス電力閾値が 60 W 程度から 120 W 程度に増加しており、Sr の原子化過程に海水が影響を与えていることが判明した。ファーネス電力 120 W 程度に相当する加熱温度では、海水共存下での相対的な Sr 原子化効率は 10^{-4} 程度と得られた。一方で、ファーネス電力 200 W 程度に加熱温度を高くすると $^{88}\text{Sr}^+$ イオンのカウントレートの違いは小さくなり、海水共存下での相対的な Sr 原子化効率は 0.1-1 程度と得られた。

次に、海水共存下でファーネス電力閾値が増加した原因を調べるため、海水の主成分である Cl, Ca, Na, K, Mg の共存下で同様な測定を行った。測定に用いた試料は、表 3.3.2 の試料①及び③-⑧である。ここで、海水 20 μl に含まれる Ca 及び Na と重量が等しくなる Ca 標準液及び Na 標準液 (いずれも濃度 1,000 ppm) の塗布量が各々約 8 μl 及び 200 μl であることを考慮して、各元素の標準液の塗布量を決定した。測定結果を図 3.3.3-図 3.3.7 に示す。測定により信号量のばらつきが大きいものもあるが、Cl, Ca, Mg についてはファーネス電力閾値に大きな変化は観測されず、これらの元素の共存下における相対的な Sr 原子化

効率は1程度と得られた。一方で、Naについてはファーネス電力閾値が海水の場合と同程度の100-120 W程度に増加し、Srの原子化過程に影響を与えていることが判明した。Na共存下での相対的なSr原子化効率は、ファーネス電力120 W程度では 10^{-3} 程度であり、ファーネス電力200 W程度に加熱温度を高くすると1程度（すなわち共存元素の影響は小さい）と得られた。Kについてはファーネス電力閾値が80-100 W程度と若干増加し、K共存下での相対的なSr原子化効率は、ファーネス電力100 W程度では 10^{-2} 程度であり、ファーネス電力200 W程度に加熱温度を高くすると1程度（すなわち共存元素の影響は小さい）と得られた。以上から、海水の主成分の中でアルカリ金属であるNa, K（特にNa）がSr原子化過程に影響を与えていると考えられる。

また、ICP-MSで同重体干渉の影響が指摘されているZrについて、試料①及び⑨を用いて同様な比較測定を行った。図3.3.8に測定結果を示す。信号量のばらつきが大きいもののファーネス電力閾値に大きな変化は観測されず、Zr共存下での相対的なSr原子化効率はファーネス電力60 W程度及び200 W程度の場合いずれにおいても1程度と得られた。

チタンフォイルを用いたSr原子化過程において共存元素が影響を与える理由として、イオン化傾向及び蒸気圧の大小関係が挙げられる。Sr原子化は $\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Sr}$ の還元反応であるため、Srと比べてイオン化傾向が小さく（相対的に還元されやすく）、蒸気圧が大きい（相対的に蒸気になりやすい）元素が影響を与える可能性があると考えられる。ここで、陰イオンとなるClを除いたSr, Ca, Na, K, Mg, Zr及びチタン(Ti)の7元素について考えてみる。イオン化傾向は表3.3.3に示した標準電極電位の大小で定量的に比較でき[25]、大きい順に7元素を並べ替えると式(3.3.1)のとおりとなる。

$$\text{イオン化傾向} : \text{K} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Ti} > \text{Zr} \quad \text{式 (3.3.1)}$$

蒸気圧については、文献[26]のデータを用いて蒸気圧曲線をプロットしたものを図3.3.9に示す。この結果から、蒸気圧の大きい順に7元素を並べ替えると下記の式(3.3.2)のとおりとなる。

$$\text{蒸気圧} : \text{K} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Ti} > \text{Zr} \quad \text{式 (3.3.2)}$$

以上の結果から、NaはSrよりイオン化傾向が小さく蒸気圧が大きい元素であり、Sr原子化に大きな影響を与える可能性のあることが定性的にも示されたことになる。一方で、MgはNaと同様な大小関係であるが測定結果からは有意な影響は観測されず、KはSrよりイオン化傾向が大きいものの測定結果では有意な影響が観測されている。従って、イオン化傾向と比べて蒸気圧の大小の方が、Sr原子化過程に与える影響と密接な関係にあると推測される。以上の評価結果及び考察内容を日本原子力研究開発機構にフィードバックした。

表 3.3.1 共存元素の影響評価に使用した試薬一覧

試薬	メーカー	製品コード
ストロンチウム標準液 (1,000 ppm)	富士フイルム和光純薬株式会社	199-13871
ストロンチウム標準液 (1,000 ppm)	林純薬工業株式会社	I2-13
カルシウム標準液 (1,000 ppm)	富士フイルム和光純薬株式会社	039-16161
ナトリウム標準液 (1,000 ppm)	富士フイルム和光純薬株式会社	199-10831
カリウム標準液 (1,000 ppm)	富士フイルム和光純薬株式会社	162-28351
マグネシウム標準液 (1,000 ppm)	富士フイルム和光純薬株式会社	136-12121
ジルコニウム標準液 (1,000 ppm)	富士フイルム和光純薬株式会社	264-02261

表 3.3.2 共存元素の影響評価用に作製した Sr 安定同位体試料

試料の名称	ストロンチウム試薬, 塗布量	共存元素試薬 (共存元素), 塗布量
試料①	199-13871, 100 μ l	なし
試料②	199-13871, 100 μ l	— (海水), 20 μ l
試料③	I2-13, 100 μ l	なし
試料④	199-13871, 100 μ l	039-16161 (Ca), 8 μ l
試料⑤	199-13871, 100 μ l	039-16161 (Ca), 200 μ l
試料⑥	199-13871, 100 μ l	199-10831 (Na), 200 μ l
試料⑦	199-13871, 100 μ l	162-28351 (K), 200 μ l
試料⑧	199-13871, 100 μ l	136-12121 (Mg), 200 μ l
試料⑨	199-13871, 100 μ l	264-02261 (Zr), 200 μ l

表 3.3.3 K, Sr, Ca, Na, Mg, Ti, Zr の化学平衡と標準電極電位[25]

化学平衡	標準電極電位 E°/V
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	-2.925
$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr$	-2.89
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	-2.84
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2.714
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2.356
$Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti$	-1.63
$Zr^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Zr$	-1.55

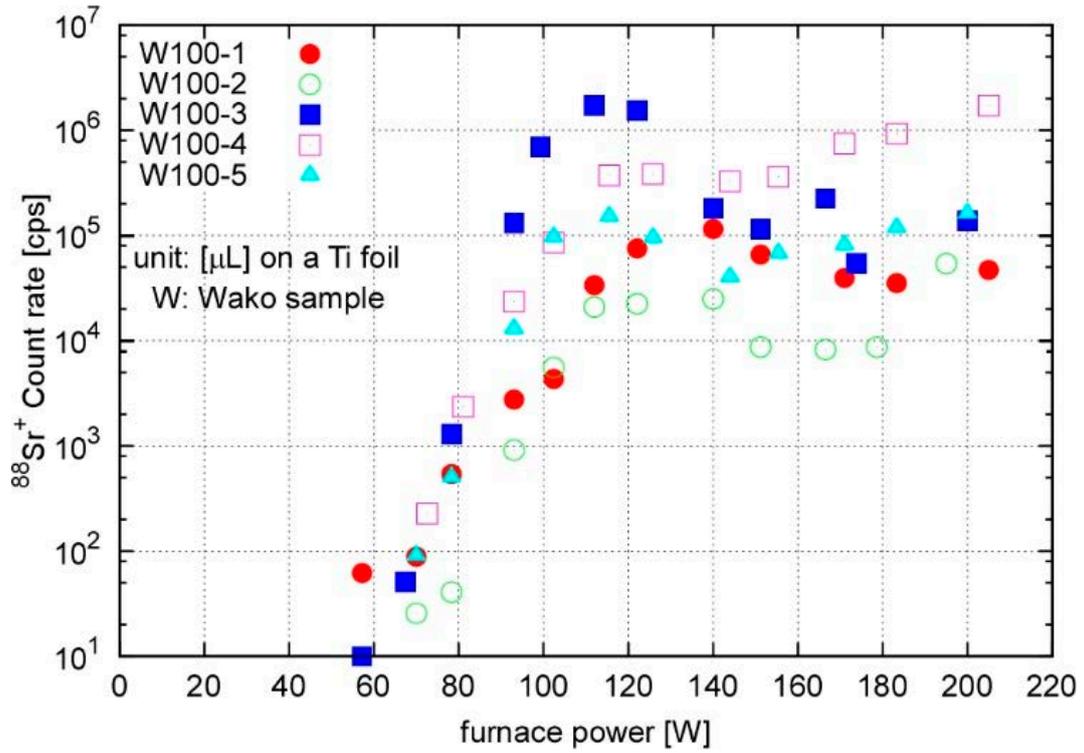


図 3. 3. 1 試料①を用いた再現性測定

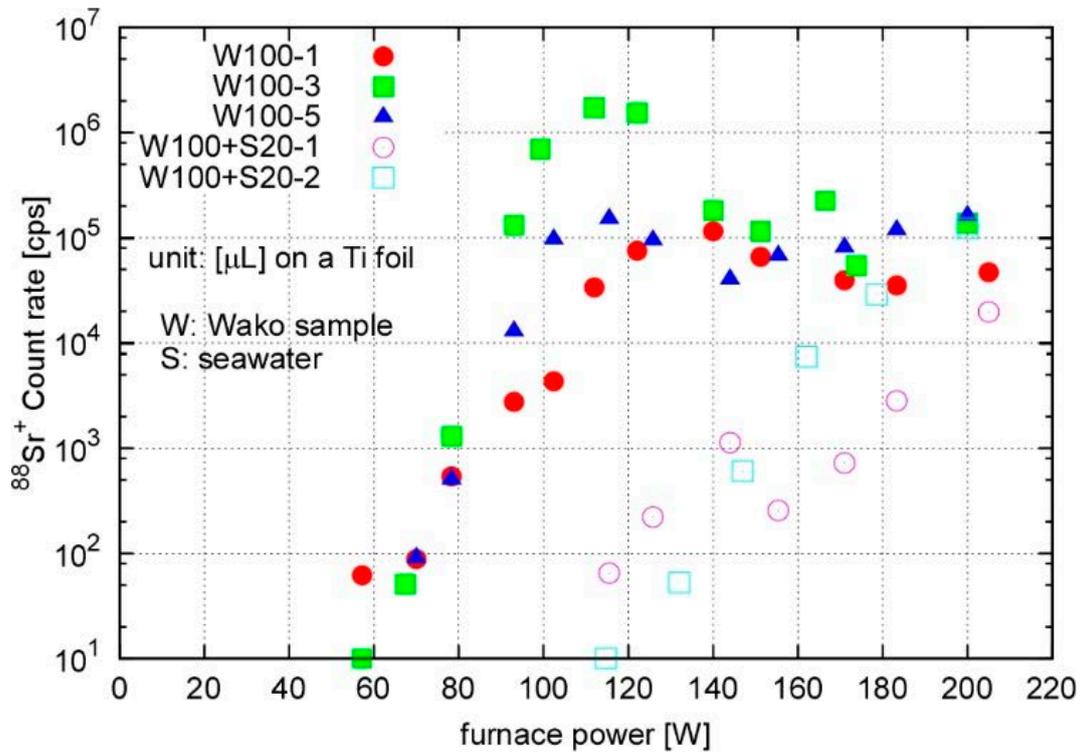


図 3. 3. 2 試料①及び②を用いた海水の影響評価

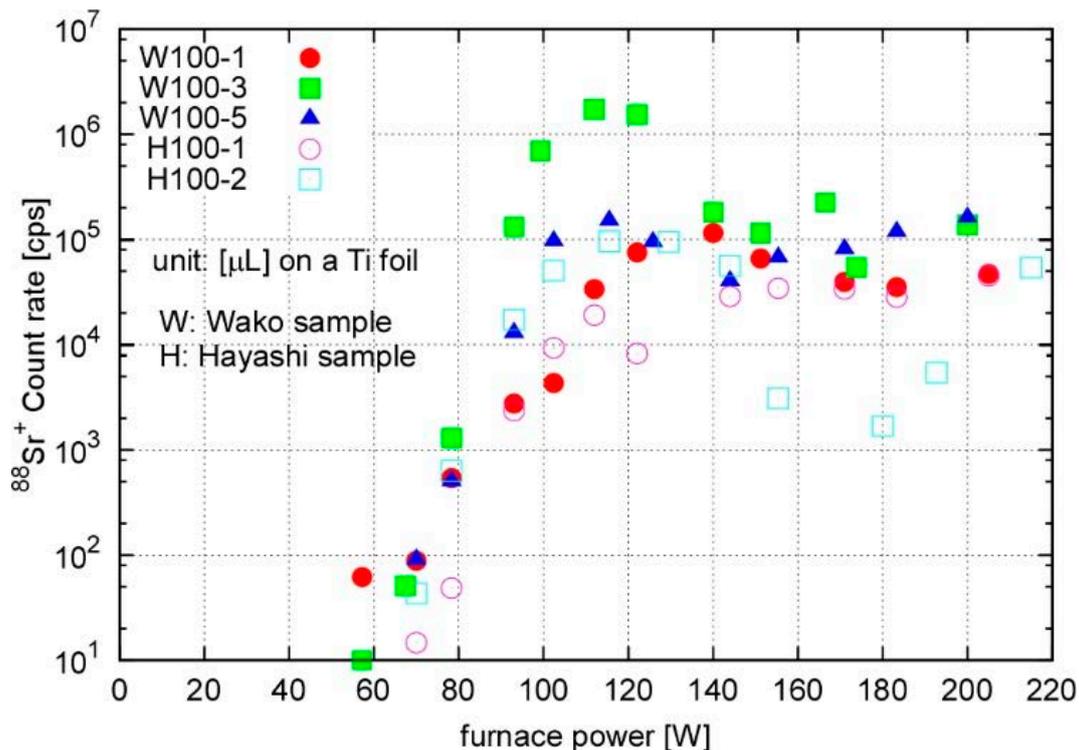


図 3.3.3 試料①及び③を用いた塩素 (Cl) の影響評価

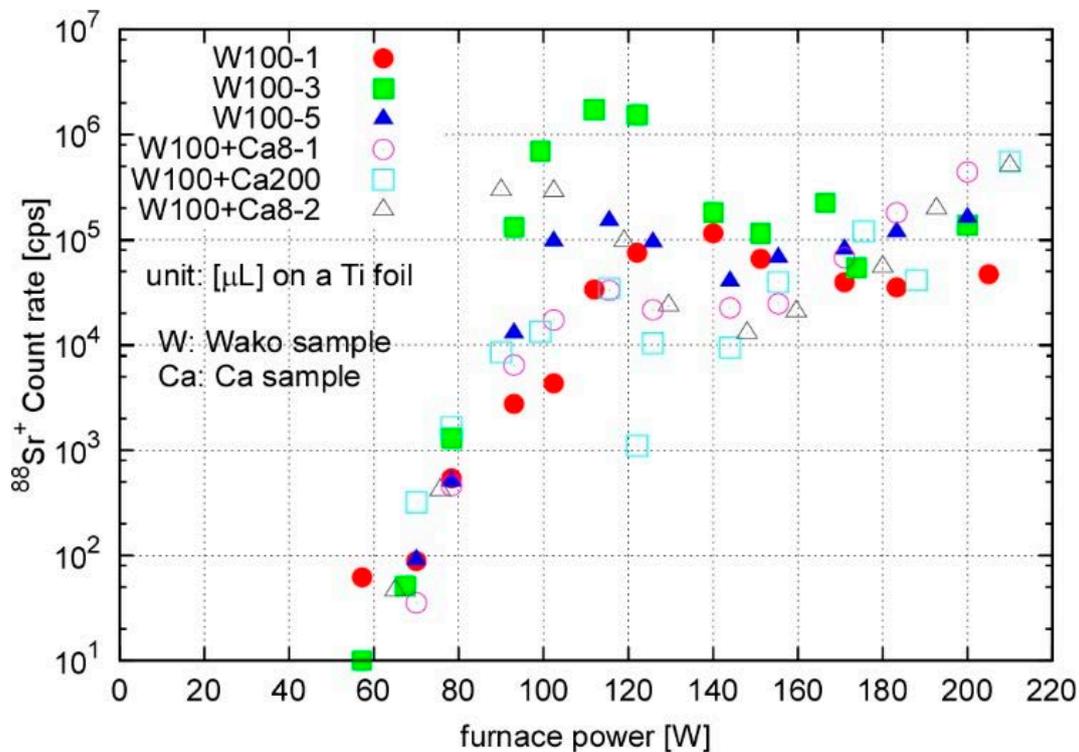


図 3.3.4 試料①, ④及び⑤を用いたカルシウム (Ca) の影響評価

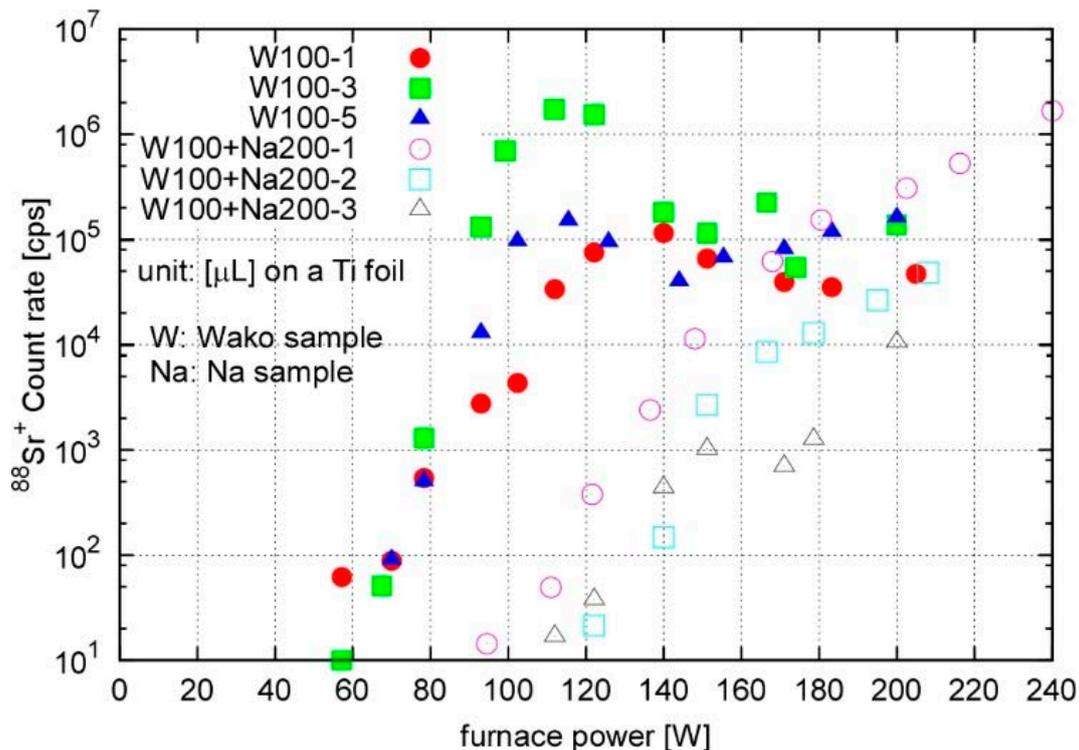


図 3.3.5 試料①及び⑥を用いたナトリウム (Na) の影響評価

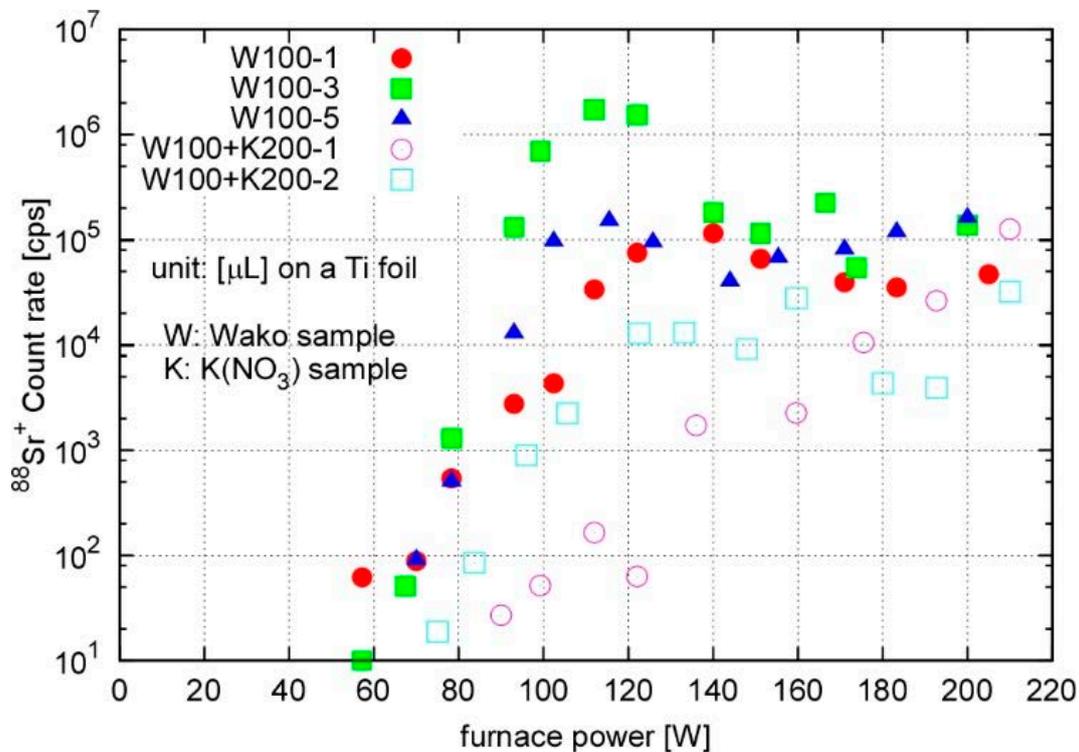


図 3.3.6 試料①及び⑦を用いたカリウム (K) の影響評価

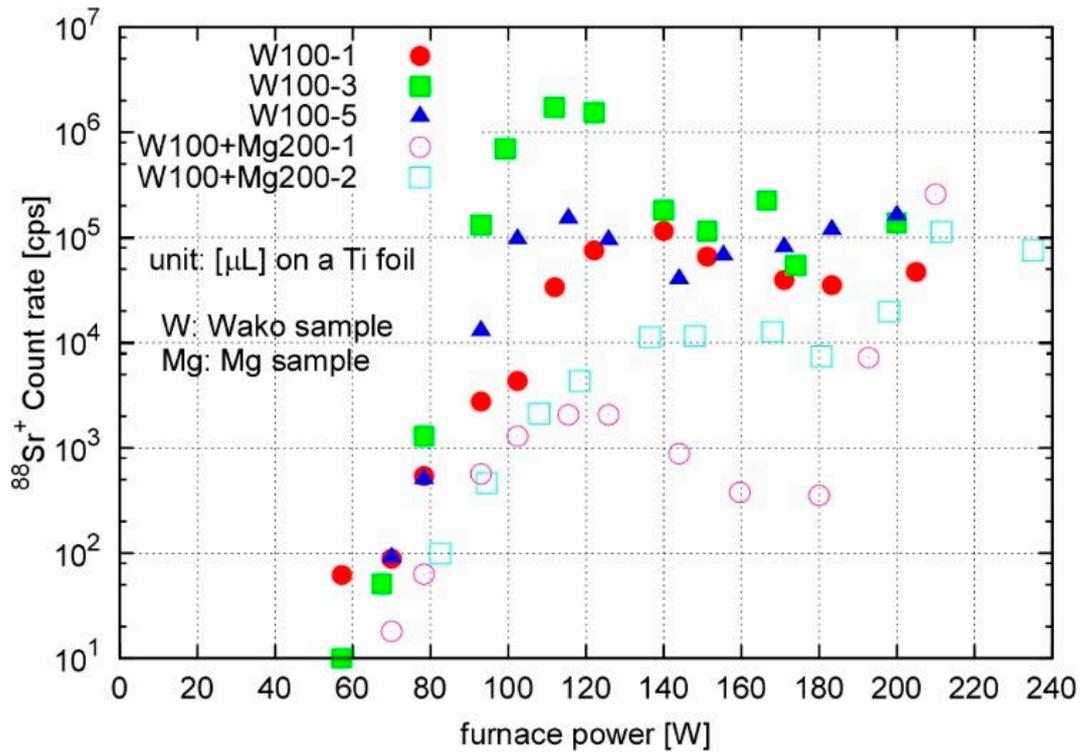


図 3.3.7 試料①及び⑧を用いたマグネシウム (Mg) の影響評価

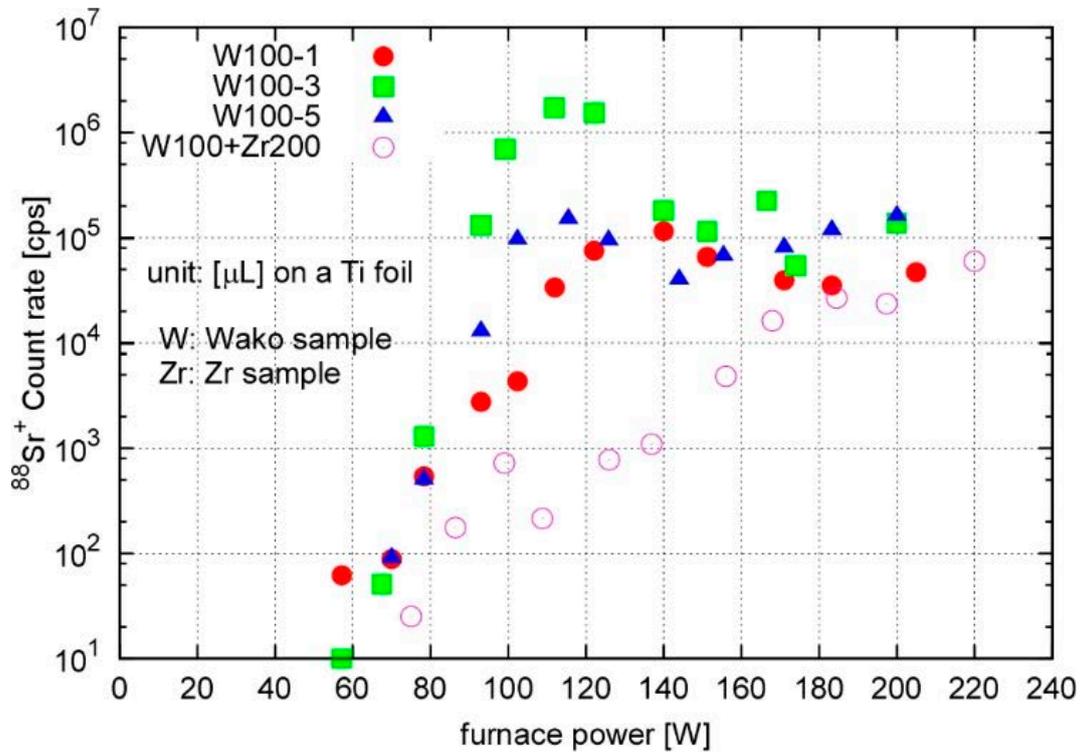


図 3.3.8 試料①及び⑨を用いたジルコニウム (Zr) の影響評価

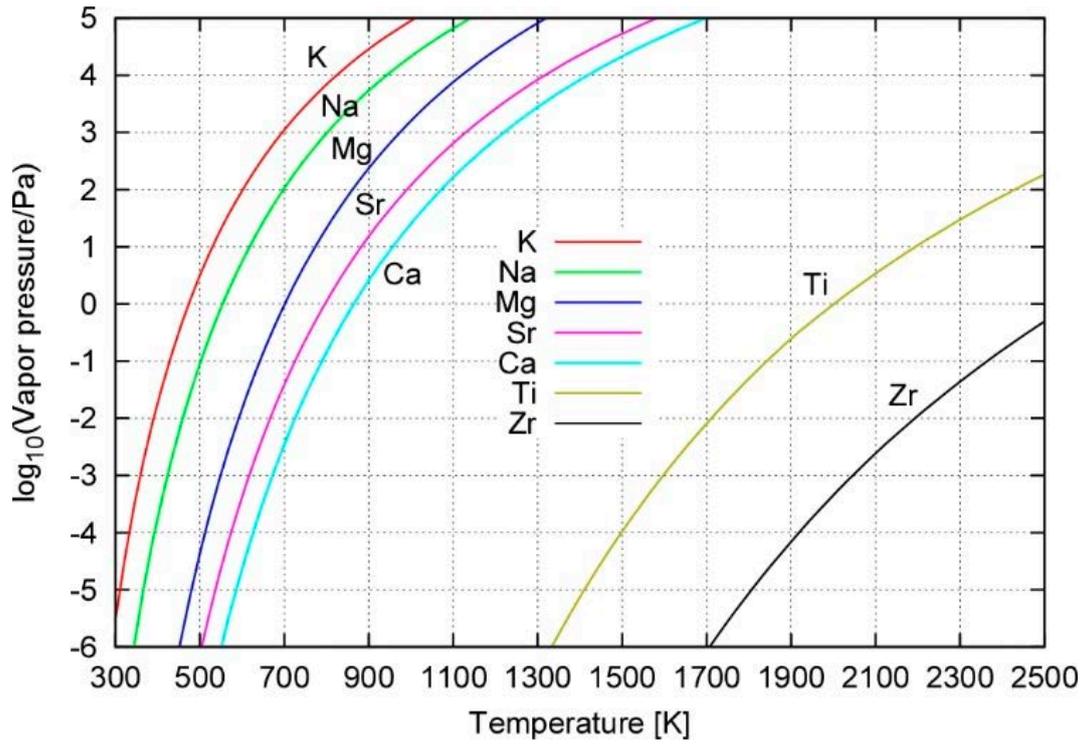


図 3.3.9 K, Na, Mg, Sr, Ca, Ti, Zr の蒸気圧曲線 ([26]のデータを使用)

3.4 研究推進

本研究を推進するにあたり、研究代表者・分担者間で連携を密にして、研究を着実に進めた。2019年度については、2019年4月2日（火）及び2019年8月6日（火）に進捗状況及び研究計画に関する打合せを連携先の日本原子力研究開発機構核燃料サイクル工学研究所にて実施し、研究代表者・分担者の3名で活発な議論を行った。

本研究の成果発表として、研究代表者が国際会議 International Conference Merger of the Poznan Meeting on Lasers and Trapping Devices in Atomic Nuclei Research and the International Conference on Laser Probing (PLATAN2019, Helmholtz Institute Mainz, Germany) に参加し、2019年5月24日（金）に「Spectroscopic analysis of radioactive strontium with low isotopic abundance using laser resonance ionization」のタイトルで口頭発表を行った。本内容は、査読付プロシーディングス論文として Hyperfine Interactions 誌に掲載されている[10]。また、Sr 原子の共鳴イオン化に使用する干渉フィルター型 ECDL 開発の内容で Review of Scientific Instruments 誌に論文発表を行った[4]。さらに、「自動電離準位を用いたストロンチウム共鳴イオン化における外部電場の影響」のタイトルで日本原子力学会 2020年春の年会（新型コロナウイルス感染症の影響で開催中止）の予稿集に概要を発表した。

4. 結言

本研究では、半導体レーザー3本を用いたレーザー共鳴イオン化により元素かつ同位体選択的に⁹⁰Srをイオン化する手法に着目し、一般食品の基準値100 Bq/kg以下の濃度をターゲットとした⁹⁰Srの迅速分析技術を開発する。3カ年計画の2年目である2019年度の成果は下記のとおりである。

(1) レーザー共鳴イオン化セットアップの構築

①光学系の開発

曲率半径250 mmで波長460.9 nm, 655.2 nm, 426.3 nm, 393.8 nmの反射率が90-95%程度の凹面ミラー2枚を対向させた共焦点型エタロンを準備し、Sr原子のレーザー共鳴イオン化に使用する外部共振器半導体レーザー6台(波長460.9 nm, 655.2 nm, 426.3 nm, 689.4 nm, 487.4 nm, 393.8 nm)の波長制御系を構築した。管理区域内実験室にて3種類のレーザー共鳴イオン化スキーム：(I)460.9 nm-405 nm, (II)460.9 nm-655.2 nm-426.3 nm及び(III)689.4 nm-487.4 nm-393.8 nmの切り替えが可能なレーザー共鳴イオン化光学系を構築し、スキーム(I)及び(II)についてSr原子のレーザー共鳴イオン化スペクトルを測定した。スキーム(II)の測定において、波長426.3 nmの共鳴遷移先である自動電離準位がイオン加速電場の影響を受けてシフトする現象が観測され、イオン加速領域を構成する平行平板電極2枚の印加電圧を最適化した。また、共同研究先である日本原子力研究開発機構原子力科学研究所のウラン濃縮研究棟にてスキーム(III)のレーザー共鳴イオン化光学系を構築し、当該スキームについてSr原子のレーザー共鳴イオン化スペクトルを測定した。

②同位体選択性の評価

スキーム(II)及び(III)の各遷移について、近共鳴遷移による系統誤差に注意して波長スキャンによりSr安定同位体の同位体シフトを測定した。波長460.9 nm, 655.2 nm, 426.3 nm, 689.4 nmについては過去の論文又は学会で報告された値と矛盾の無い結果であり、波長487.4 nm及び393.8 nmの遷移については本研究で初めて測定データを得た。King plotを用いた解析手法により文献値の無い波長655.2 nm, 426.3 nm, 487.4 nm, 393.8 nmの⁹⁰Sr同位体シフトを評価し、⁸⁴Sr, ⁸⁶Sr, ⁸⁸Srに対する⁹⁰Srの光学的同位体選択性はスキーム(II)及び(III)について各々 10^2 - 10^6 程度及び 10^4 - 10^9 程度と得られた。いずれもセットアップ及び測定条件を改良することで数桁程度の改善が見込まれる。

(2) 化学処理法の確立(連携先：日本原子力研究開発機構)

①共存元素の影響評価

共存元素の中で、試料の加熱温度が低い条件ではアルカリ金属のナトリウム及びカリウムがストロンチウム原子化に影響を与える可能性があることがわかった。一方で、試料の加熱温度が十分に高い条件では共存元素による有意な信号量の低下は観測されず、影響が小さいと考えられる。

②実試料に適した化学分離手法の検討

アルカリ金属（ナトリウム及びカリウム）のみ除去する前処理手法として、Eichrom Technologies 社製の Sr レジンの他、TrisKem 社製 TK100 レジン、ジーエルサイエンス社製 InertSep ME-2（キレート樹脂）等を用いてそれぞれにおける除去率を確認し、適用可能性について検討した。Sr レジンをを用いた手法では、ストロンチウムの化学回収率は 102 %、カリウムの除去率は 9 割であった。TK100 レジンをを用いた手法では、ストロンチウムの化学回収率は 11 %、カリウムの除去率は 9 割であった。InertSep ME-2 をを用いた手法では、ストロンチウムの化学回収率は 103 %、カリウムの除去率は 9 割であった。

(3) 実試料中のストロンチウム 90 分析

①ストロンチウム原子化の効率評価

海洋試料として海水を例にとり、Sr 標準試料に添加してレーザー共鳴イオン化測定を行った結果、ファーンエス電力閾値の増加が観測され、海水共存下での相対的な Sr 原子化効率はファーンエス電力の値により 10^{-4} -1 程度と得られた。海水の主成分 Cl, Ca, Na, K, Mg 及び ICP-MS で同重体干渉の問題が指摘されている Zr の各元素について影響を調べた結果、アルカリ金属の Na 及び K（特に Na）について海水の場合と同様なファーンエス電力閾値の増加が観測された。共存元素が Sr 原子化に影響を与える原因としてイオン化傾向及び蒸気圧の大小関係が挙げられ、特に Na の影響が大きい点については両者により定性的に説明することができる。以上の評価結果及び考察内容を日本原子力研究開発機構にフィードバックした。

(4) 研究推進

2019 年 4 月 2 日（火）及び 2019 年 8 月 6 日（火）に進捗状況及び研究計画に関する打合せを連携先の日本原子力研究開発機構核燃料サイクル工学研究所にて実施し、研究代表者・分担者の 3 名で活発な議論を行った。本研究の成果発表として、研究代表者が PLATAN2019 国際会議における口頭発表 1 件、査読付論文発表 2 件（うち 1 件は PLATAN2019 国際会議プロシーディングス）、日本原子力学会の予稿集発表 1 件（新型コロナウイルス感染症の影響で開催中止）を行った。

以上、3 カ年計画の 2 年目である令和元年度の業務項目を実施し、所期の目標を達成した。

参考文献

- [1] 廃炉に関する基礎・基盤研究の課題リスト_ (18/02/16)
https://clads.jaea.go.jp/jp/assets/deta/about/meeting_08/platform0808.pdf (参照日：2020年4月20日) .
- [2] 食品中の放射性物質の新たな基準値
https://www.mhlw.go.jp/shinsai_jouhou/dl/leaflet_120329.pdf (参照日：2020年11月11日) .
- [3] JAEA-Review 2019-027 「レーザー共鳴イオン化を用いた同位体存在度の低いストロンチウム90の迅速分析技術開発」 (平成30年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業) .
- [4] “Development of an interference-filter-type external-cavity diode laser for resonance ionization spectroscopy of strontium”, Yoshihiro Iwata et al., *Rev. Sci. Instrum.* **90** (2019) 123002 (8 pages).
- [5] “Laser cooling and imaging of individual radioactive $^{90}\text{Sr}^+$ ions”, Kyunghun Jung et al., *Phys. Rev. A* **96** (2017) 043424 (6 pages).
- [6] “Laser Cooling and Spectroscopy of Trapped Sr Ions”, Yoshihiro Iwata et al., *JPS Conf. Proc.* **24** (2019) 011039 (6 pages).
- [7] NIST Atomic Spectra Database, <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> (参照日：2020年11月11日) .
- [8] “The Spherical Mirror Fabry-Perot Interferometer”, M. Hercher, *Appl. Opt.* **7** (1968) 951-966.
- [9] ソーラボ社, ファブリペローチューブリアル,
https://www.thorlabs.co.jp/newgrouppage9.cfm?objectgroup_ID=859 (参照日：2020年11月11日) .
- [10] “Spectroscopic analysis of radioactive strontium with low isotopic abundance using laser resonance ionization”, Yoshihiro Iwata et al., *Hyperfine Interact.* **241** (2020) 29 (8 pages).
- [11] “Influence of the N=50 shell closure on mean square charge radii of strontium”, F. Buchinger et al., *Phys. Rev. C* **32** (1985) 2058-2066.
- [12] “Resonance ionization spectroscopy of stable strontium isotopes and ^{90}Sr via $5s^2\ ^1\text{S}_0 \rightarrow 5s5p\ ^1\text{P}_1 \rightarrow 5s5d\ ^1\text{D}_2 \rightarrow 5s11f\ ^1\text{F}_3 \rightarrow \text{Sr}^+$ ”, B. A. Bushaw, W. Nörtershäuser, *Spectrochim. Acta B* **55** (2000) 1679-1692.
- [13] 宮部昌文ほか、「レーザー共鳴イオン化法によるストロンチウム同位体分析法の開発(2)」, 日本原子力学会 2015年秋の大会.
- [14] “Diode laser based resonance ionization mass spectrometric measurement of strontium-90”, B. A. Bushaw, B. D. Cannon, *Spectrochim. Acta B* **52** (1997) 1839-1854.

- [15] “Isotope Shift of a Series of Sr Isotopes”, M. Anselment et al., *Z. Phys. D* **3** (1986) 421-422.
- [16] “Investigation of Optical Ionization of Strontium via $5s^2 \ ^1S_0 \rightarrow 5s5p \ ^3P^{\circ}_1 \rightarrow 5s5d \ ^3D_2 \rightarrow 4dnp$ (or $4ndf$, $n=39$) for Isotope Selectivity Enhancement”, Donguk Cheon et al., *J. Spectrosc.* 2018 (2018) 5612360 (6 pages).
- [17] “桑和貿易株式会社 Sr レジン”
<http://www.sowa-trading.co.jp/docs/EIC%20Sr%20Resin.pdf> (参照日：2020年11月6日) .
- [18] “A novel strontium-selective extraction chromatographic Resin. Solvent Extr Ion Exch 10:313”, Horwitz P., Chiarizia R., Dietz M., *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **10** (2), p.310 (1992); *Eichrom Referenz* HP292.
- [19] “Separation of strontium from associated elements with selective specific resin and extraction chromatography, S.-C. Wu et al. / *Chinese Chemical Letters* **24** (2013) 633-635.
- [20] “桑和貿易株式会社 抽出クロマトグラフィ用レジンおよびカラム 技術資料付”,
[http://www.sowa-trading.co.jp/docs/TRISKEM クロマトグラフィ 01.pdf](http://www.sowa-trading.co.jp/docs/TRISKEM%20クロマトグラフィ%2001.pdf) (参照日：2020年11月6日) .
- [21] J. J. Surman, J. M. Pates, H. Zhang and S. Happel: “Development and characterisation of a new Sr selective resin for the rapid determination of ^{90}Sr in environmental water samples”, *Talanta*, **129** (2014) 623-628.
- [22] J. Surman, J. Pates, H. Zhang and S. Happel: “Development of a new resin for the rapid determination of strontium-90 in environmental waters”, Oral presentation at the International Symposium on environmental Radioactivity, Plymouth (UK), 4-5 September, 2012.
- [23] “ジーエルサイエンス株式会社 HP InertSep® シリーズ”
https://www.gls.co.jp/product/spe_columns/inertsep_series/01060.html (参照日：2020年11月6日) .
- [24] S. Kagaya, Y. Aoki, Y. Saeki, T. Goto, M. Ohki, I. Obata, M. Saito, R. Shirota and M. Gemmei-Ide: Applicability of InertSep ME-2 to Solid-Phase Extraction of Trace Elements, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **71** (2017) 282-290.
- [25] 電気化学会、「電気化学便覧第5版」, 丸善 (2000).
- [26] “Vapor Pressure of The Metallic Elements”, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet Version 2005, David R. Lide, ed., <http://www.hbcpnetbase.com>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.

This is a blank page.

国際単位系 (SI)

表1. SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質량	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m ²
体積	立方メートル	m ³
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s ²
波数	毎メートル	m ⁻¹
密度, 質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m ²
比体積	立方メートル毎キログラム	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m ²
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
量濃度 ^(a) , 濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³
質量濃度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈折率 ^(b)	(数字の)	1
比透磁率 ^(b)	(数字の)	1

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) ともよばれる。
 (b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン ^(b)	rad	1 ^(b)	m/m
立体角	ステラジアン ^(b)	sr ^(e)	1 ^(b)	m ² /m ²
周波数	ヘルツ ^(d)	Hz		s ⁻¹
力	ニュートン	N		m kg s ⁻²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²	m ⁻¹ kg s ⁻²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N m	m ² kg s ⁻²
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s	m ² kg s ⁻³
電荷, 電気量	クーロン	C		s A
電位差 (電圧), 起電力	ボルト	V	W/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻¹
静電容量	ファラド	F	C/V	m ² kg ⁻¹ s ⁴ A ²
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻²
コンダクタンス	ジーメン	S	A/V	m ² kg ⁻¹ s ³ A ²
磁束	ウェーバ	Wb	Vs	m ² kg s ⁻² A ⁻¹
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²	kg s ⁻² A ⁻¹
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m ² kg s ⁻² A ⁻²
セルシウス温度	セルシウス度 ^(e)	°C		K
光照射量	ルーメン	lm	cd sr ^(e)	cd
放射線量	グレイ	Gy	J/kg	m ² s ⁻²
放射性核種の放射能 ^(f)	ベクレル ^(d)	Bq		s ⁻¹
吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	m ² s ⁻²
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量	シーベルト ^(g)	Sv	J/kg	m ² s ⁻²
酸素活性化	カタール	kat		s ⁻¹ mol

(a) SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコヒーレントではない。
 (b) ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明示されない。
 (c) 測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
 (d) ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。
 (e) セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。
 (f) 放射性核種の放射能 (activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
 (g) 単位シーベルト (PV, 2002, 70, 205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

表4. 単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘力のモーメント	パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹
表面張力	ニュートンメートル	N m	m ² kg s ⁻²
角速度	ニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角加速度	ラジアン毎秒	rad/s	m m ⁻¹ s ⁻¹ = s ⁻¹
熱流密度, 放射照度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s ²	m m ⁻¹ s ⁻² = s ⁻²
熱容量, エントロピー	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg s ⁻³
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m ² kg s ⁻² K ⁻¹
比エネルギー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	m ² s ⁻² K ⁻¹
熱伝導率	ジュール毎キログラム	J/kg	m ² s ⁻²
体積エネルギー	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹
電界の強さ	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²
電荷密度	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m kg s ⁻³ A ⁻¹
電表面積	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ s A
電束密度, 電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² s A
誘電率	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² s A
透磁率	ファラド毎メートル	F/m	m ³ kg ⁻¹ s ⁴ A ²
モルエネルギー	ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s ⁻² A ⁻²
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル	J/mol	m ² kg s ⁻² mol ⁻¹
照射線量 (X線及びγ線)	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	m ² kg s ⁻² K ⁻¹ mol ⁻¹
吸収線量率	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ s A
放射線強度	グレイ毎秒	Gy/s	m ² s ⁻³
放射輝度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m ⁴ m ⁻² kg s ⁻³ = m ² kg s ⁻³
酵素活性濃度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m ² sr)	m ² m ⁻² kg s ⁻³ = kg s ⁻³
	カタール毎立方メートル	kat/m ³	m ³ s ⁻¹ mol

表5. SI 接頭語

乗数	名称	記号	乗数	名称	記号
10 ²⁴	ヨタ	Y	10 ¹	デシ	d
10 ²¹	ゼタ	Z	10 ²	センチ	c
10 ¹⁸	エクサ	E	10 ³	ミリ	m
10 ¹⁵	ペタ	P	10 ⁶	マイクロ	μ
10 ¹²	テラ	T	10 ⁹	ナノ	n
10 ⁹	ギガ	G	10 ¹²	ピコ	p
10 ⁶	メガ	M	10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ³	キロ	k	10 ⁻¹⁸	アト	a
10 ²	ヘクト	h	10 ⁻²¹	ゼプト	z
10 ¹	デカ	da	10 ⁻²⁴	ヨクト	y

表6. SIに属さないが、SIと併用される単位

名称	記号	SI単位による値
分	min	1 min=60 s
時	h	1 h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	'	1'=(1/60)°=(π/10 800) rad
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648 000) rad
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²
リットル	L, l	1 L=1 l=1 dm ³ =10 ³ cm ³ =10 ⁻³ m ³
トン	t	1 t=10 ³ kg

表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI単位で表される数値
電子ボルト	eV	1 eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J
ダルトン	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg
統一原子質量単位	u	1 u=1 Da
天文単位	ua	1 ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ m

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1MPa=100 kPa=10 ⁵ Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg=133.322Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10 ⁻¹⁰ m
海里	M	1 M=1852m
バイン	b	1 b=100fm ² =(10 ¹² cm ²) ² =10 ⁻²⁸ m ²
ノット	kn	1 kn=(1852/3600)m/s
ネーパ	Np	SI単位との数値的關係は、 対数量の定義に依存。
ベレル	B	
デシベル	dB	

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI単位で表される数値
エルグ	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N
ポアズ	P	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1Pa s
ストークス	St	1 St=1cm ² s ⁻¹ =10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹
スチルブ	sb	1 sb=1cd cm ⁻² =10 ⁴ cd m ⁻²
フオト	ph	1 ph=1cd sr cm ⁻² =10 ⁴ lx
ガリ	Gal	1 Gal=1cm s ⁻² =10 ⁻² ms ⁻²
マクスウェル	Mx	1 Mx=1 G cm ² =10 ⁻⁸ Wb
ガウス	G	1 G=1Mx cm ⁻² =10 ⁻⁴ T
エルステッド ^(a)	Oe	1 Oe _e =(10 ³ /4π)A m ⁻¹

(a) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「△」は対応關係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例

名称	記号	SI単位で表される数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R=2.58×10 ⁻⁴ C/kg
ラド	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T
フェルミ	f	1 フェルミ=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット		1 メートル系カラット=0.2 g=2×10 ⁻⁴ kg
トル	Torr	1 Torr=(101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm=101 325 Pa
カロリ	cal	1 cal=4.1858J (「15°C」カロリ), 4.1868J (「IT」カロリ), 4.184J (「熱化学」カロリ)
マイクロン	μ	1 μ=1μm=10 ⁻⁶ m

