

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 2 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)

-FY2020 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

August 2022

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。本レポートはクリエイティブ・コモンズ 表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。本レポートの成果（データを含む）に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の条件で利用してください。（<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja>）
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト（<https://www.jaea.go.jp>）より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 JAEA イノベーションハブ 研究成果利活用課
〒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.
This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>).
Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under the same terms and conditions as CC-BY.
For inquiries regarding this report, please contact Institutional Repository and Utilization Section, JAEA Innovation Hub, 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

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 2 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

(2022 年 3 月 29 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 2 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」の平成 30 年度から令和 3 年度の研究成果について取りまとめたものである (令和 3 年度まで契約延長)。本課題は令和 3 年度が最終年度となるため 4 年度分の成果を取りまとめた。

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 1 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)

— FY2020 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 March 29, 2022)

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 FY2020.

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 from FY2018 to FY2021 (this contract was extended to FY2021). Since the final year of this proposal was FY2021, the results for four fiscal years were summarized.

The present study aims to 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, Coexisting Elements, Marine 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	2
3. 令和元年度 採択課題	5
4. 令和 2 年度 採択課題	8
付録 成果報告書	11

Contents

1. Outline of Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project	1
2. Accepted Proposal in FY2018.....	2
3. Accepted Proposal in FY2019.....	5
4. Accepted Proposal in FY2020.....	8
Appendix Result Report	11

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式会社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、従来のプログラムを、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

平成 30 年度採択課題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評価	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

令和元年度採択課題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 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

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 康一朗	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 (令和元年度まで) 大曲 新矢	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DESTAL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 (令和2年度 まで) 岡山大学

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

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 (平成30年度まで) 竹下 健二	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

4. 令和2年度 採択課題

令和2年度は、2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：令和2年3月17日～令和2年5月14日（課題解決型）
令和2年5月13日～令和2年7月15日（国際協力型）

課題数：10 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 8 課題（若手研究2 課題、一般研究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）

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2年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査	楊 会龍	東京大学
健全性崩壊をもたらす微生物による視認不可腐食の分子生物・電気化学的診断及び抑制技術の開発	岡本 章玄	物質・材料研究機構

課題解決型廃炉研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
遮蔽不要な臨界近接監視システム用ダイヤモンド中性子検出器の要素技術開発	田中 真伸	高エネルギー加速器研究機構
$\alpha / \beta / \gamma$ 線ラジオリシス影響下における格納容器系統内広域防食の実現：ナノバブルを用いた新規防食技術の開発	渡邊 豊	東北大学
β 、 γ 、X線同時解析による迅速・高感度放射性核種分析法の開発	篠原 宏文	日本分析センター
合理的な処分のための実機環境を考慮した汚染鉄筋コンクリート長期状態変化の定量評価	丸山 一平	東京大学
溶脱による変質を考慮した汚染コンクリート廃棄物の合理的処理・処分の検討	小崎 完	北海道大学
マイクロ波重畳 LIBS によるデブリ組成計測の高度化と同位体の直接計測への挑戦	池田 裕二	アイラボ

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
革新的水質浄化剤の開発による環境問題低減化技術の開拓	浅尾 直樹	信州大学
無人航走体を用いた燃料デブリサンプルリターン技術の研究開発	鎌田 創	海上・港湾・航空技術研究所

本報告書は、以下の課題の平成 30 年度から令和 3 年度の研究成果について取りまとめたものである（令和 3 年度まで契約延長）。本課題は令和 3 年度が最終年度となるため 4 年度分の成果を取りまとめた。

共通基盤型原子力研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
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

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 2 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 R02I014-2)

成果報告書

令和 3 年 9 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」の平成 30 年度から令和 3 年度の研究成果について取りまとめたものである（令和 3 年度まで契約延長）。本課題は令和 3 年度が最終年度となるため 4 年度分の成果を取りまとめた。

目次

概略	vii
1. はじめに	1-1
2. 業務計画	2. 1-1
2.1 全体計画	2. 1-1
2.2 各年度の成果の目標及び業務の実施方法	2. 2-1
2.2.1 平成30年度の成果の目標及び業務の実施方法	2. 2-1
2.2.2 令和元年度の成果の目標及び業務の実施方法	2. 2-1
2.2.3 令和2年度の成果の目標及び業務の実施方法	2. 2-2
3. 業務の実施内容及び成果	3. 1-1
3.1 レーザー共鳴イオン化セットアップの構築【平成30年度－令和2年度】	3. 1-1
3.1.1 標準試料の準備【平成30年度】	3. 1-1
3.1.2 光学系の開発【平成30年度－令和元年度】	3. 1-4
3.1.3 同位体選択性の評価【令和元年度－令和2年度】	3. 1-15
3.2 化学処理法の確立（連携先：日本原子力研究開発機構）【平成30年度－令和2年度】	3. 2-1
3.2.1 共存元素の影響評価【平成30年度－令和元年度】	3. 2-1
3.2.2 実試料に適した化学分離手法の検討【平成30年度－令和元年度】	3. 2-1
3.2.3 最適な化学処理方法の確立【令和2年度】	3. 2-5
3.3 実試料中のストロンチウム90分析【令和元年度－令和2年度】	3. 3-1
3.3.1 ストロンチウム原子化の効率評価【令和元年度】	3. 3-1
3.3.2 ストロンチウム90分析【令和2年度】	3. 3-2
3.3.3 検出限界濃度の評価【令和2年度】	3. 3-4
3.4 研究推進【平成30年度－令和2年度】	3. 4-1
4. 結言	4-1
参考文献	5-1

執筆者リスト

事業代表者	国立大学法人東京大学	客員研究員	岩田 圭弘
連携先	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構	主査	永岡 美佳

表一覧

表 2.1	本研究の年度別全体計画.....	2.1-2
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))	3.1-19
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))	3.1-19
表 3.2.1	各化学分離手法における Sr 化学回収率と Na 及び K 除去率.....	3.2-6
表 3.2.2	作製した人工海水試料中元素濃度.....	3.2-6
表 3.2.3	人工海水試料及び海藻試料の化学分離後における Sr 化学回収率及びアルカリ 金属、アルカリ土類金属の除去率	3.2-6
表 3.3.1	共存元素の影響評価に使用した試薬一覧.....	3.3-6
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.....	3.3-6
表 3.3.3	K、Sr、Ca、Na、Mg、Ti、Zr の化学平衡と標準電極電位	3.3-7
表 3.3.4	Sr レジンの有効性確認用に作製した Sr 安定同位体試料	3.3-7

図一覧

図 1.1	ウラン・プルトニウム核分裂収率.....	1-3
図 1.2	⁹⁰ Sr 原子のレーザー共鳴イオン化例.....	1-3
図 2.1	本研究の実施体制図.....	2. 1-3
図 3.1.1	レーザー共鳴イオン化質量分析装置の概念図.....	3. 1-20
図 3.1.2	日本アイソトープ協会の ⁹⁰ Sr 放射能標準溶液 SR005 (左) と溶液全量の保管 に使用した二重容器 (右)	3. 1-20
図 3.1.3	⁹⁰ Sr 標準試料の準備に用いるチタンフォイルの寸法 (単位: mm)	3. 1-21
図 3.1.4	作製した 6 枚のチタンフォイル (手前は炭素るつぼ)	3. 1-21
図 3.1.5	フード内作業用に準備した工具等一覧 (二重容器及びチャック付ポリ袋 は除く)	3. 1-22
図 3.1.6	フード手前側に準備した物品等一覧.....	3. 1-22
図 3.1.7	⁹⁰ Sr 放射能標準溶液を塗布している時の様子.....	3. 1-23
図 3.1.8	チタンフォイル 2 枚を炭素るつぼ内に挿入.....	3. 1-23
図 3.1.9	本研究における Sr 原子の共鳴イオン化スキーム.....	3. 1-24
図 3.1.10	Littrow 型 ECDL の構造	3. 1-24
図 3.1.11	干渉フィルター型 ECDL の構造.....	3. 1-25
図 3.1.12	回折格子 (上) 及び部分反射ミラー (下) における角度ずれ α と並進ずれ δ の影響	3. 1-25
図 3.1.13	波長 689.4 nm 干渉フィルター型 ECDL の写真.....	3. 1-26
図 3.1.14	波長 426.3 nm Littrow 型 ECDL の写真.....	3. 1-26
図 3.1.15	波長 487.4 nm Littrow 型 ECDL の写真.....	3. 1-27
図 3.1.16	波長 393.8 nm Littrow 型 ECDL の写真.....	3. 1-27
図 3.1.17	波長 689.4 nm 干渉フィルター型 ECDL に使用したサーミスタの仕様.....	3. 1-28
図 3.1.18	共焦点型エタロンの概要.....	3. 1-28
図 3.1.19	共焦点型エタロンを用いた透過光フリンジ (赤線) の観測例.....	3. 1-29
図 3.1.20	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 (2 h) 及び ミラー間距離 L のずれ ($\epsilon = L - r$)	3. 1-29
図 3.1.21	透過光フリンジを用いた波長制御の原理.....	3. 1-30
図 3.1.22	共焦点型エタロンに使用されている凹面ミラーの仕様.....	3. 1-30
図 3.1.23	本研究用に準備した共焦点型エタロン.....	3. 1-31
図 3.1.24	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.....	3. 1-31
図 3.1.25	東京大学原子力専攻の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	3. 1-32
図 3.1.26	イオン加速領域の詳細.....	3. 1-33
図 3.1.27	レーザー共鳴イオン化光学系の写真.....	3. 1-33
図 3.1.28	真空チェンバーの写真.....	3. 1-34
図 3.1.29	連携先 (日本原子力研究開発機構) の原子力科学研究所ウラン濃縮研究棟 で構築したセットアップ概念図	3. 1-34

図 3.1.30	図 3.1.9 スキーム(I)における 1 段目周波数スペクトル	3.1-35
図 3.1.31	図 3.1.9 スキーム(I)を用いた 2 段目周波数スペクトル	3.1-35
図 3.1.32	図 3.1.9 スキーム(II)における近共鳴遷移の影響	3.1-36
図 3.1.33	図 3.1.9 スキーム(II)における 3 段目周波数スペクトル	3.1-36
図 3.1.34	図 3.1.9 スキーム(III)における 2 段目周波数スペクトル	3.1-37
図 3.1.35	図 3.1.9 スキーム(III)における 3 段目周波数スペクトル	3.1-37
図 3.1.36	図 3.1.9 スキーム(III)における 1 段目周波数スペクトル	3.1-38
図 3.1.37	⁹⁰ Sr 含有試料を用いた 2 段目 (波長 655.2 nm) 周波数スペクトル	3.1-38
図 3.1.38	King plot を用いた ⁹⁰ Sr 同位体シフトの評価	3.1-39
図 3.1.39	光学的同位体選択性の評価方法	3.1-39
図 3.2.1	Sr レジン、TK100 レジン、InertSep ME-2 を用いた化学分析	3.2-7
図 3.2.2	Sr レジンを用いた化学分析手順	3.2-7
図 3.2.3	TK100 レジンを用いた化学分析手順	3.2-8
図 3.2.4	InertSep ME-2 における pH 領域を変えた Sr 化学回収率の確認試験結果	3.2-8
図 3.2.5	InertSep ME-2 を用いた化学分析手順	3.2-9
図 3.2.6	海藻 (アラメ) の試料状態	3.2-9
図 3.3.1	試料①を用いた再現性測定	3.3-8
図 3.3.2	試料①及び②を用いた海水の影響評価	3.3-8
図 3.3.3	試料①及び③を用いた塩素 (Cl) の影響評価	3.3-9
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	3.3-9
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	3.3-10
図 3.3.6	試料①及び⑦を用いたカリウム (K) の影響評価	3.3-10
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	3.3-11
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	3.3-11
図 3.3.9	K、Na、Mg、Sr、Ca、Ti、Zr の蒸気圧曲線	3.3-12
図 3.3.10	試料①における炭素ろつばに流す電流と ⁸⁸ Sr ⁺ カウントレートの関係	3.3-12
図 3.3.11	試料⑩における炭素ろつばに流す電流と ⁸⁸ Sr ⁺ カウントレートの関係	3.3-13
図 3.3.12	試料⑪における炭素ろつばに流す電流と ⁸⁸ Sr ⁺ カウントレートの関係	3.3-13
図 3.3.13	⁹⁰ Sr 含有試料を用いた 2 段目 (波長 655.2 nm) の波長スキャンによる ⁸⁸ Sr 周波数スペクトルの測定結果例	3.3-14
図 3.3.14	⁹⁰ Sr 含有試料を用いた質量スペクトル例 (有効主量子数 n_{eff} : ~37 のブロードなリュードベリ準位に励起)	3.3-14
図 3.3.15	⁹⁰ Sr 含有試料を用いた質量スペクトル例 (有効主量子数 n_{eff} : ~39 のリュードベリ準位に励起)	3.3-15

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)
LD	: Laser Diode (レーザーダイオード)
MCP	: MicroChannel Plate (マイクロチャネルプレート)
PM	: Partially reflective Mirror (部分反射ミラー)
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、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所 (以下、「1F」と記載する。) の事故で環境中に放出された主要な難測定核種の 1 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、放射平衡に達するまで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、平成 30 年度～令和 2 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【平成 30 年度】
 - ②光学系の開発【平成 30 年度～令和元年度】
 - ③同位体選択性の評価【令和元年度～令和 2 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【平成 30 年度～令和元年度】
 - ②実試料に適した化学分離手法の検討【平成 30 年度～令和元年度】
 - ③最適な化学処理方法の確立【令和 2 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【令和元年度】
 - ②ストロンチウム 90 分析【令和 2 年度】
 - ③検出限界濃度の評価【令和 2 年度】
- (4) 研究推進【平成 30 年度～令和 2 年度】

3 ヶ年の研究期間全体の主な研究成果は、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

①標準試料の準備【平成 30 年度】

東海村にある東京大学の管理区域内化学実験室に設置されているフード内で、公益社団法人日本アイソトープ協会 (以下、「日本アイソトープ協会」と記載する。) の ^{90}Sr 放射能標準溶液 SR005 (作業日時点で、容量 2.5 mL 及び数量 286.3 kBq) をチタンフォイル 2 枚に各 0.2 mL 分取・塗布してホットプレート上で乾燥させた (塗布量は計 45.8 kBq)。乾燥後にチタンフォイル 2 枚を折り畳んで炭素るつぼ内に挿入し、 ^{90}Sr のレーザー共鳴イオン化実験を行うまで RI 貯蔵庫のロッカーに保管した。

②光学系の開発【平成 30 年度～令和元年度】

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 種類のスキームに着目した。必要なレーザーの中で、波長 460.9

3 nm 及び 655.2 nm については既に製作されている回折格子型の外部共振器半導体レーザー (ECDL: External Cavity Diode Laser) を使用することとした。本研究では、波長 426. nm、689. 4 nm、487. 4 nm、393. 8 nm の 4 本のレーザーについて、波長 689. 4 nm は自然幅の狭い遷移であるため安定性の高い干渉フィルター型の ECDL を業者に製作依頼し、他の 3 本は回折格子型の ECDL を製作した。各々の ECDL に取り付けられているピエゾ素子の印加電圧により、各 ECDL の波長を Sr 原子の共鳴励起波長付近となるよう微調整した。また、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、レーザー 6 台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【令和元年度－令和 2 年度】

(1)②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 ^{90}Sr の光学的同位体選択性を評価した。2 種類の共鳴イオン化スキーム各々における ^{90}Sr 同位体選択性及び相対的な検出効率から、試料毎に想定される Sr 濃度及び ^{90}Sr 同位体存在度をもとに、測定に使用する共鳴イオン化スキームを選定した。

(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【平成 30 年度－令和元年度】

主なストロンチウム化合物及び海水又は実試料で想定される共存元素の試薬を準備した。また実海水中の主要元素について濃度を測定し、想定される共存元素の情報を得た。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分かった。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【平成 30 年度－令和元年度】

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) の試料を準備した。(2)①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最適な化学処理方法の確立【令和2年度】

(2)②で検討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した。化学分離手法として、アルカリ金属（ナトリウム及びカリウム）の除去率が高く、分析法が容易な Sr レジンを選定し、海水及び海産生物（海藻）の乾燥試料及び灰試料における分析手法を確立した。

(3) 実試料中のストロンチウム 90 分析【令和元年度】

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。

②ストロンチウム 90 分析【令和2年度】

実試料として Sr レジンに通した人工海水を用意し、一定量の Sr 安定同位体及び ^{90}Sr 標準溶液を添加した試料を作製した。共鳴イオン化スキームとして 460.9 nm–655.2 nm–426.3 nm を選定し、 ^{90}Sr 及び安定同位体 ^{88}Sr 、 ^{84}Sr のレーザー共鳴イオン化スペクトルを測定した。また、 ^{90}Sr と安定同位体 ^{84}Sr の信号量比から ^{90}Sr の定量分析を行った。

③検出限界濃度の評価【令和2年度】

(3)②の測定で得られた $^{90}\text{Sr}^+$ イオンのカウントレート及び MCP 検出器の暗電流ノイズをもとに、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 ^{90}Sr 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した。

(4) 研究推進【平成30年度–令和2年度】

平成31年1月10日、平成31年4月2日、令和元年8月6日、令和2年9月9日及び令和3年6月28日に進捗状況及び研究計画に関する打合せを東海村にある東京大学の施設、日本原子力研究開発機構核燃料サイクル工学研究所又は日本原子力研究開発機構原子力科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3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4件（うちポスター1件）を行った。

1. はじめに

2011年に発生した1F事故では、環境中に大量の放射性物質が放出された。図1.1はウラン・プルトニウムの核分裂収率を質量数の関数として示したものであり[1]、質量数90～100及び130～140付近にピークを持つ形状となる。質量数90のストロンチウム90 (^{90}Sr 、半減期28.8年)は主要な難測定核種の1つとして知られ、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」[2]にも掲載されている分析ニーズの高い放射性核種となっている。 ^{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。

食品中の放射性物質に対して、厚生労働省では新たな基準値を設定し[3]、平成24年4月1日から施行されている。一般食品については基準値100 Bq/kgとなっているが、これは半減期1年以上の核種である放射性セシウム ($^{134,137}\text{Cs}$)、ストロンチウム (^{90}Sr)、プルトニウム ($^{238-241}\text{Pu}$)、ルテニウム (^{106}Ru)からの被ばく線量が合計で年間1 mSvとなるように分析が容易な放射性セシウムで規制された値である。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。

^{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}Sr – ^{90}Y の放射平衡に達するまで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: Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry)及び加速器質量分析(AMS: Accelerator Mass Spectrometry)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分光(RIS: Resonance Ionization Spectroscopy)手法を利用する。図1.2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]。シンプルな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、ヘリウムガスとの衝突により常温程度まで減速させたのち、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 蛍光を観測することで、 $^{90}\text{Sr}^+$ 単一イオンを可視化・検出する。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 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。

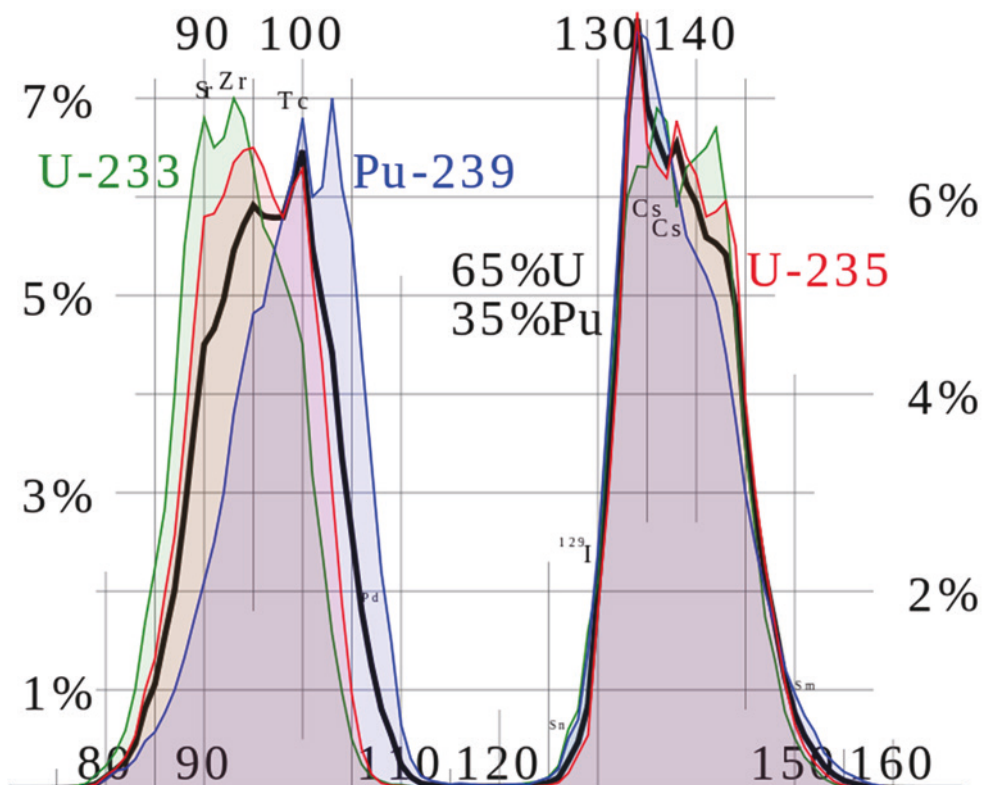


図 1.1 ウラン・プルトニウム核分裂収率[1]
 (出典: Wikimedia Commons, File:ThermalFissionYield.svg)

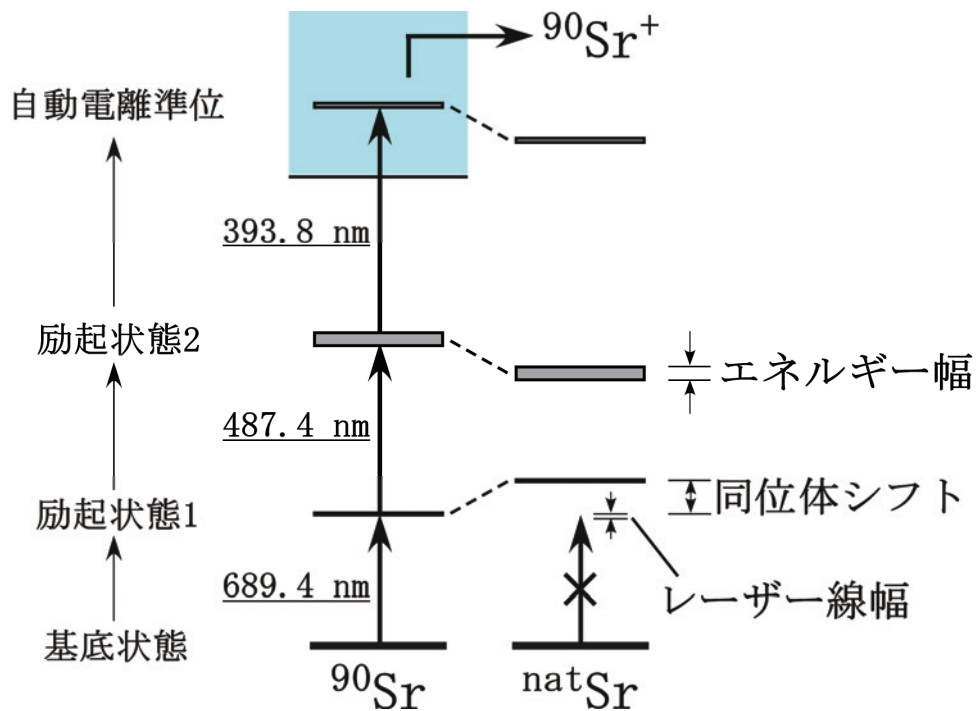


図 1.2 ^{90}Sr 原子のレーザー共鳴イオン化例

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、平成30年度～令和2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及び図2.1に本研究の年度別全体計画及び実施体制図を示す。

- (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【平成30年度】
 - ②光学系の開発【平成30年度～令和元年度】
 - ③同位体選択性の評価【令和元年度～令和2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【平成30年度～令和元年度】
 - ②実試料に適した化学分離手法の検討【平成30年度～令和元年度】
 - ③最適な化学処理方法の確立【令和2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【令和元年度】
 - ②ストロンチウム90分析【令和2年度】
 - ③検出限界濃度の評価【令和2年度】

- (4) 研究推進【平成30年度～令和2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	平成30年度	令和元年度	令和2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 →
	③検出限界濃度の評価			← スペクトル測定 →
				← 定量分析 →
(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 →

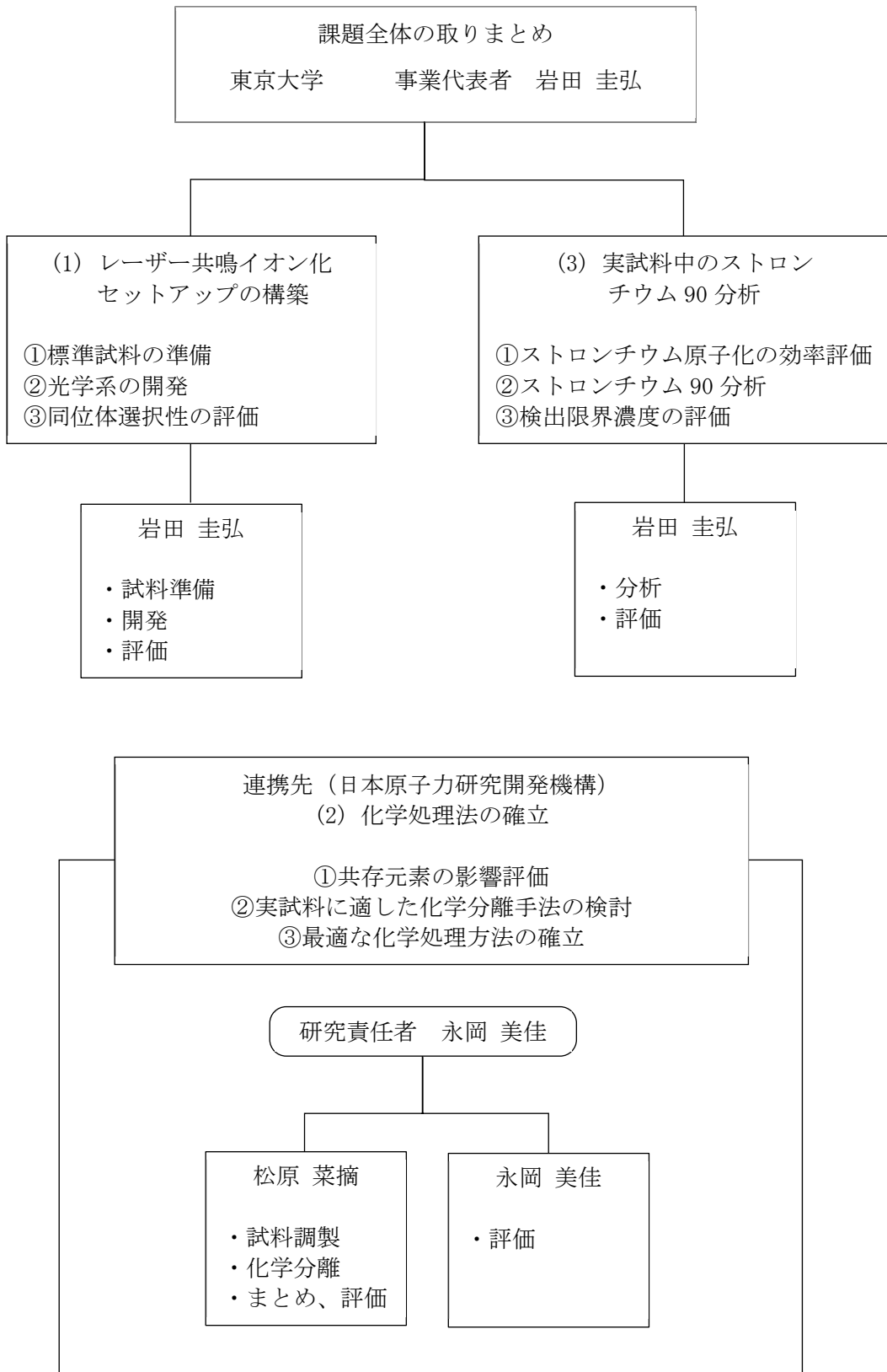


図 2.1 本研究の実施体制図

2.2 各年度の成果の目標及び業務の実施方法

2.2.1 平成 30 年度の成果の目標及び業務の実施方法

2.1 節で述べた本研究の全体計画に基づき、平成 30 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標準試料の準備

管理区域の化学実験室フード内で、日本アイソトープ協会の ^{90}Sr 放射能標準溶液をチタンフォイルに 0.1~0.5 mL 程度塗布する。乾燥後にチタンフォイルを折り畳んで炭素るつぼ内に挿入することで、レーザー共鳴イオン化実験用の標準試料を準備する。

②光学系の開発

ストロンチウム原子の共鳴イオン化に使用する ECDL として、回折格子及び干渉フィルター型の 2 種類を検討し、必要な波長のレーザーを製作する。波長計を用いて、製作したレーザーの波長をストロンチウム原子の共鳴励起波長となるよう微調整する。

(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

主なストロンチウム化合物（炭酸ストロンチウム、塩化ストロンチウム、硝酸ストロンチウム等）に海水又は実試料で想定される共存元素（ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、カリウム、バリウム、鉄、塩素、ジルコニウム等）を一定濃度添加した安定同位体試料を作製する。各試料を用いたレーザー共鳴イオン化測定を東京大学に依頼する。

②実試料に適した化学分離手法の検討

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）を準備する。

(3) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびに廃炉環境国際共同研究センター（以下、「CLADS」と記載する。）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。

2.2.2 令和元年度の成果の目標及び業務の実施方法

令和元年度における成果の目標及び業務の実施方法は、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

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、平成 30 年度に製作した ECDL 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

(1)①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

平成 30 年度に作製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

(2)①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。

2.2.3 令和 2 年度の成果の目標及び業務の実施方法

令和 2 年度における成果の目標及び業務の実施方法は、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同位体選択性の評価

令和元年度に構築した 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）

①最適な化学処理方法の確立

令和元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

①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)①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。

②検出限界濃度の評価

上記(3)①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 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. 業務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【平成30年度～令和2年度】

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MCPで検出する。図3.1.1に、本研究で開発したレーザー共鳴イオン化質量分析装置の概念図を示す。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 ^{90}Sr 標準試料として炭素るつぼに入れて黒鉛炉で加熱し、真空中で ^{90}Sr 原子蒸気を発生させる。3本の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フォトンカウンタで計測し、専用のPCに計測制御ソフト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 標準試料の準備【平成30年度】

本研究の実施前に用意した日本アイソトープ協会の ^{90}Sr 放射能標準溶液SR005[7](図3.1.2の左)を用いて、 ^{90}Sr 標準試料の準備を行った。 ^{90}Sr 放射能標準溶液SR005の仕様は下記のとおりである。

放射能：370 kBq

容積：3 mL

化学形： SrCl_2 (0.1N-HCl aq.)

担体： SrCl_2 0.05 mg/g、 YCl_3 0.05 mg/g

^{90}Sr 放射能標準溶液に含まれる ^{90}Sr の同位体存在度は納品時点で $^{90}\text{Sr}/^{\text{nat}}\text{Sr} : \sim 8.5 \times 10^{-4}$ 程度である。この溶液を事前に図3.1.2の右に示す二重容器(10 mLバイアル瓶を250 mL広口瓶で覆い、バイアル瓶底面を広口瓶の蓋に両面テープで固定したもの)に全量移し替えた。一部を他の用途に使用したため、本研究の開始時点での ^{90}Sr 放射能標準溶液の残量は2.5 mL(1回目のホット作業日時点で286.3 kBq)である。

1回目のホット作業では、残量2.5 mLのうち0.4 mLを使用し、各0.2 mLをチタンフォイル2枚に塗布したのち、この2枚のチタンフォイルを炭素るつぼ内に挿入する作業を実施した。以下に作業手順の詳細を述べる。

(1) チタンフォイルの作製

株式会社ニラコ製の厚さ0.02 mmチタンフォイルを使用し、はさみで切断して図3.1.3の寸法(単位:mm)のものを計6枚作製した。6枚のチタンフォイル各々について、先折れピンセットを用いて図3.1.4のとおり斜線箇所を上下を“U”の字に折り曲げた。図3.1.4の手前に見えるものが炭素るつぼである。作製した6枚の中から3枚を選び、アルミフォイルを敷いたホットプレート(株式会社エル・エム・エス製HPS-2000)上に配置して、図3.1.3斜線箇所の左右を耐熱アルミテープで固定した。3枚のうち1枚は溶液塗布のテスト用であり、残りの2枚がホット作業用のものである。

(2) 溶液塗布のテスト

コールドランの一環として、チタンfoil 1枚を用いて溶液塗布のテストを行った。ホット作業を模擬するため、管理区域内化学実験室に設置されているフード内でホットプレートを加熱した状態で、0.5～10 µL用マイクロピペット(株式会社ニチリョー製00-NLE-10)を用いて純水10 µLを“U”の字に折り曲げたチタンfoilの中心(図3.1.3斜線箇所)に塗布し、乾燥させた。乾燥に要する時間及び高温に加熱しすぎない点を考慮し、ホットプレートの目盛2～3あたりに相当する温度で加熱することとした。実際のホット作業では⁹⁰Sr放射能標準溶液を2枚のチタンfoilに各0.2 mL塗布することになるので、2枚各々に「10 µL塗布・乾燥」を20回繰り返すことになる。ここでは、純水を10 µL塗布・乾燥後に、塗布した箇所(図3.1.3斜線箇所)が隠れるようにチタンfoilの“U”の字側面を折り畳んだ。ここで、チタンfoil内に隙間があると、以下に示す酸化還元反応、すなわち⁹⁰Sr原子蒸気生成の効率が低下するため、チタンfoil同士が密着するように折り畳むことがポイントである。



チタンfoilを折り畳んだのち、耐熱アルミテープをはがしてチタンfoilの両脇(図3.1.3斜線箇所の左右)をはさみで切り離した。実際のホット作業では、このチタンfoilを炭素るつぼ内に挿入する。

(3) ⁹⁰Sr標準試料の準備：ホット作業

前述の(2)のテストをふまえて、⁹⁰Sr放射能標準溶液をチタンfoil 2枚に各0.2 mL塗布し、乾燥後に2枚を折り畳んで炭素るつぼ内に挿入するホット作業を実施した。フード内で使用した工具等の一覧は下記のとおりで、写真を図3.1.5に示す。なお、写真左側の炭素るつぼ保管用二重容器及びチャック付ポリ袋は、ホット作業時に⁹⁰Srが付着する可能性があるため、作業前にフード外に移動した。

- *ホットプレート 1台(アルミfoilで覆った上に、“U”の字に折り曲げたチタンfoil 2枚の両端を耐熱アルミテープで固定したもの)
- *マイクロピペット 1本(0.5～10 µL用)
- *浅型バット(タオルペーパーを1枚敷いたもの)
- *マイクロピペット用チップ 5本(実際に使用するものは1本で、残り4本は予備)
- *先折れピンセット 3本(実際に使用するものは2本で、残り1本は予備)
- *はさみ 2本(実際に使用するものは1本で、残り1本は予備)
- *炭素るつぼ 1個
- *ポリエチレン袋 3枚(RI可燃ゴミ、RI不燃ゴミ、RI金属ゴミ用)

フード手前側に準備した物品等の一覧は下記のとおりで、写真を図3.1.6に示す。作業時に着用するもの以外は、予備として用意したものである。フード内及び手前側の床には、事前に養生用のポリエチレンろ紙を敷いた。作業用の丸椅子は2脚(1脚は予備)用意し、ポリ袋でカバーを行った。

- *SMS 保護服 3 着（実際に使用するものは 1 着で、残り 2 着は予備）
- *腕カバー 多数
- *靴カバー 多数
- *綿手袋 12 双入り 2 袋
- *PROTEX 手袋 20 双入り 1 箱
- *キムワイプ 2 箱
- *タオルペーパー 1 袋
- *ベンコット 2 袋
- *クアラテック手袋 100 枚入り 1 箱
- *炭素るつぼ 1 個
- *アルミフویل 1 巻
- *テープ類

まず、SMS 保護服及び綿手袋・PROTEX 手袋（二重）・腕カバー・靴カバーを着用した。PROTEX 手袋は二重とし、着用のためテープで固定した。次に、RI 貯蔵庫で保管されていた⁹⁰Sr 放射能標準溶液（残量 2.5 mL、286.3 kBq）の入った二重容器を取り出し、フード内で外側の 250 mL 広口瓶を開封した。マイクロピペットに専用チップを装着し、チタンフویل 2 枚に⁹⁰Sr 放射能標準溶液を各 10 µl 塗布して乾燥させた（図 3.1.7）。この操作を 20 回繰り返すことで、2 枚のチタンフویلに各 0.2 mL（計 0.4 mL、45.8 kBq）塗布した。⁹⁰Sr 放射能標準溶液の塗布・乾燥後、2 枚のチタンフویلの“U”の字箇所を先折れピンセット 2 本で隙間が生じないように折り曲げた。その後、耐熱アルミテープをはがしてチタンフویلの両端をはさみで切り離し、チタンフویل 2 枚を炭素るつぼ内に挿入した（図 3.1.8）。チタンフویل 2 枚を挿入した炭素るつぼをチャック付ポリ袋に入れたのち、汚染の拡大防止という観点から、フード外で⁹⁰Sr 放射能標準溶液用に使用しているものと同様な二重容器に入れた。

作業終了後、マイクロピペット用チップを RI 不燃ゴミとして処理し、ホットプレートを覆っていたアルミフویلは RI 金属ゴミとして処理した。フード内で使用した工具等については全てエタノールを染み込ませたウェットティッシュで 1~2 回程度ふき取ったあと、汚染が無いことを確認してフード外に移動した。ふき取りに使用したウェットティッシュは RI 可燃ゴミとして処理した。フード内に準備し使用しなかった工具等は、ウェットティッシュによるふき取り作業を省略し、汚染が無いことを確認してフード外に移動した。フード内及びフード手前側の床の複数箇所においてスミア測定を行い、念のためフード内で養生用に使用していたポリエチレンろ紙は、RI 可燃ゴミとして処理した。最後に、身体汚染検査を行って問題が無いことを確認し、ホット作業の全工程を終了した。

上述の二重容器を RI 貯蔵庫に運搬して専用のロッカーに保管した。1 回目のホット作業では、⁹⁰Sr 放射能標準溶液 2.5 mL（286.3 kBq）のうち 0.4 mL（45.8 kBq）を使用し、残量 2.1 mL（240.5 kBq）は引き続き⁹⁰Sr 放射能標準溶液用の二重容器に入れて、炭素るつぼと同様に RI 貯蔵庫に運搬し、専用のロッカーに保管した。

ホット作業は、平成 30 年度～令和 2 年度の研究期間で計 4 回実施した。2、3、4 回目における⁹⁰Sr 放射能標準溶液の使用量は、下記のとおりである。カッコ内の放射能はホット作業実施日における値を表しており、3 回目は新しい⁹⁰Sr 放射能標準溶液を使用した。いずれも、チタンフویل 1 枚に塗布した⁹⁰Sr 放射能標準溶液は 0.2 mL である。

- 2回目：2.1 mL (234.9 kBq) のうち 0.4 mL (44.7 kBq) を使用、チタンフォイル 2 枚
 3回目：3.0 mL (330.0 kBq) のうち 0.6 mL (66.0 kBq) を使用、チタンフォイル 3 枚
 4回目：2.4 mL (260.1 kBq) のうち 1.2 mL (130.0 kBq) を使用、チタンフォイル 6 枚

3.1.2 光学系の開発【平成 30 年度～令和元年度】

Sr 原子の共鳴イオン化スキームとして下記 3 種類のスキーム (図 3.1.9 の(I)～(III)、エネルギーレベルの一部は文献[8]から引用) に着目し、各スキームを切り替えて測定するためのレーザー共鳴イオン化光学系を開発した。

- (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

3 種類のスキームで使用する計 7 本の半導体レーザーの中で、405 nm は ECDL ではなく固定波長である。残りの 6 本は ECDL であり、本研究の前に製作済みの 460.9 nm 及び 655.2 nm を除いた 4 本：426.3 nm、689.4 nm、487.4 nm、393.8 nm の ECDL を新たに製作した。スキーム (II) 及び (III) による Sr 原子のレーザー共鳴イオン化では、3 本の ECDL 波長を制御した状態で測定を行う必要があり、波長制御用の共焦点型エタロンを準備した。開発したレーザー共鳴イオン化光学系を用いて、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) ECDL の製作

ECDL は一般的にレーザーダイオード (LD : Laser Diode) からの光をレンズで平行光にし、特定の光学素子を用いて一部の光を LD にフィードバックすることで、単一の周波数モードでレーザー発振を行う構造となっている。それにより、線幅の狭いレーザー光が得られる。本研究では、光学素子として回折格子を用いた構造が最もシンプルな Littrow 型のタイプと、ここ近年高い安定性が得られるとして注目されている干渉フィルターを用いたタイプの 2 種類の ECDL について検討した。

Littrow 型 ECDL の構造を図 3.1.10 に示す。LD からの光をレンズで平行光にしたのち、ピエゾ素子を取り付けられた回折格子に角度 θ で入射させる。回折格子の格子間隔を d とすると、1 次回折光が LD にフィードバックするための波長 λ と d の関係は式 (3.1.1) のとおりである。

$$\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad \text{式(3.1.1)}$$

図 3.1.10 のピエゾ素子は印加電圧により伸縮する性質を持っており、印加電圧を大きくしてピエゾ素子を伸ばすことで、発振するレーザー周波数を高い (波長を短い) 側に微調整することが可能となる。

干渉フィルター型 ECDL の構造を図 3.1.11 に示す。LD からの光をレンズで平行光にして、バンド幅の狭い (透過するレーザー周波数幅の狭い) 干渉フィルターを入射角 θ で透過させて、リング型のピエゾ素子を取り付けられた部分反射ミラー (PM : Partially reflective Mirror) の表面に集光させる。干渉フィルターは入射角 $\theta = 0^\circ$ の垂直入射で透過波長が

最も長くなる。この時の波長を λ_{\max} とすると、入射角 θ の時の透過波長 λ は式(3.1.2)で表される。ここで、 n は干渉フィルターの屈折率である。

$$\lambda = \lambda_{\max} \cdot \sqrt{1 - \sin^2\theta/n^2} \quad \text{式(3.1.2)}$$

干渉フィルターの入射角 θ を変えることで透過波長を粗調整し、さらにPMに取り付けられたリング型ピエゾ素子の印加電圧により、発振するレーザー周波数を微調整することが可能である。

上記2種類のECDLを比較すると、Littrow型ECDLは構造がシンプルで製作が容易である一方で、干渉フィルター型ECDLは角度ずれに強く、安定性が高い特徴を持つ。ここで、角度ずれによる影響を2種類のECDLで比較する。一例としてECDL波長を689.4 nm(図3.1.9の(Ⅲ)1段目)とし、回折格子は格子間隔 $d = 1/1800$ mmのものを使用し、干渉フィルターは屈折率 $n = 2$ 及び入射角 $\theta = 6^\circ$ で透過波長が689.4 nmのものを使用することとする。まず、回折格子及び干渉フィルターについて角度ずれに伴う波長の変動を計算する。回折格子では、式(3.1.3)と式(3.1.4)が得られ、

$$\lambda = 2d \cdot \sin \theta \Rightarrow \theta \cong 38.4^\circ \quad \text{式(3.1.3)}$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial \theta} = 2d \cdot \cos \theta \sim 0.871 \text{ nm/mrad} \quad (\sim 550 \text{ GHz/mrad}) \quad \text{式(3.1.4)}$$

干渉フィルターでは、式(3.1.5)、式(3.1.6)と計算される。

$$\lambda = \lambda_{\max} \cdot \sqrt{1 - \sin^2\theta/n^2} \quad (\lambda = 689.4 \text{ nm at } \theta = 6^\circ \text{ and } n = 2) \quad \text{式(3.1.5)}$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial \theta} = -\frac{\lambda_{\max}}{n^2} \cdot \sin \theta \cos \theta \cdot \left(1 - \frac{\sin^2\theta}{n^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \sim 18 \text{ pm/mrad} \quad (\sim 11.3 \text{ GHz/mrad}) \quad \text{式(3.1.6)}$$

したがって、 $\partial \lambda / \partial \theta$ の値が小さい干渉フィルター型ECDLの方が角度ずれに伴う波長の変動は小さく、安定性が高いと言える。次に、回折格子及びPMによるLDへのフィードバック効率を比較する。これら光学素子による反射率を R とすると、規格化されたフィードバック F は式(3.1.7)で表される[9]。

$$F = \frac{1}{R} \cdot \left| \iint E_{\text{do}}^* E_{\text{dr}} dx dy \right|^2 \quad \text{式(3.1.7)}$$

ここで、 E_{do}^* 及び E_{dr} は各々LD出射面におけるLDからの光及び光学素子による反射光による電場である。回折格子及びPMについて、図3.1.12のとおり角度方向のずれ α 及び並進方向のずれ δ を定義し、これらがフィードバック効率に与える影響を調べる。角度ずれ α については、式(3.1.8)で表され

$$F = \exp \left[- \left(\frac{\alpha \pi w_0}{\lambda} \right)^2 \right] \Rightarrow \left. \frac{\partial F}{\partial \alpha^2} \right|_{\alpha \rightarrow 0} = - \frac{2\pi^2 w_0^2}{\lambda^2} \propto w_0^2 \quad \text{式(3.1.8)}$$

並進ずれ δ については、式(3.1.9)で表され、

$$F = \left(1 + \frac{\delta^2 \lambda^2}{\pi^2 w_0^4}\right)^{-1} \Rightarrow \left. \frac{\partial^2 F}{\partial \alpha^2} \right|_{\alpha \rightarrow 0} = -\frac{2\lambda^2}{\pi^2 w_0^4} \propto 1/w_0^4 \quad \text{式(3.1.9)}$$

いずれも光学素子（すなわち外部共振器の出射面）におけるレーザー光のビーム径 w_0 へのみ依存する[9]。Littrow 型 ECDL では平行光のため w_0 : ~ 1 mm を仮定し、干渉フィルター型 ECDL では PM 表面に集光させるため w_0 : ~ 10 μm を仮定すると、フィードバック F が 10 % 低下する時の角度ずれ α 及び並進ずれ δ は、式(3.1.10)、式(3.1.11)と計算される。

$$F = 0.9 \text{ at } \alpha : \sim 0.07 \text{ mrad or } \delta : \sim 1.5 \text{ mm} \quad (w_0 : \sim 1 \text{ mm}) \quad \text{式(3.1.10)}$$

$$F = 0.9 \text{ at } \alpha : \sim 7 \text{ mrad or } \delta : \sim 0.15 \text{ mm} \quad (w_0 : \sim 10 \mu\text{m}) \quad \text{式(3.1.11)}$$

すなわち、角度方向のずれによる影響は Littrow 型 ECDL の方が大きく、逆に並進方向のずれによる影響は干渉フィルター型 ECDL の方が大きいことになる。前者の α : ~ 0.07 mrad と後者の δ : ~ 0.15 mm を比較すると、ECDL を製作する上では前者の方が厳しい条件となることから、一般的に Littrow 型 ECDL と比較して干渉フィルター型 ECDL の方が高い安定性が得られると言える。本研究では、自然幅の狭い波長 689.4 nm の遷移に干渉フィルター型 ECDL を使用し、波長 426.3 nm、487.4 nm、393.8 nm の遷移に製作が容易な Littrow 型 ECDL を使用することとした。製作した ECDL の写真を図 3.1.13（波長 689.4 nm）、図 3.1.14（波長 426.3 nm）、図 3.1.15（波長 487.4 nm）及び図 3.1.16（波長 393.8 nm）に示す。

波長 689.4 nm の干渉フィルター型 ECDL については、別用途で株式会社オプトクエストに製作依頼した ECDL のレーザーヘッドに対して、LD に流す電流・ECDL の温度・ピエゾ素子の印加電圧を各種コントローラから制御するための配線を行った。業者に提供した部品は下記のとおりであり、温度制御には図 3.1.17 に示す仕様のサーミスタが使用されている。スキーム(Ⅲ)1 段目の共鳴波長付近でレーザー出力約 11 mW 及び周波数スキャン幅約 3 GHz を確認した。

- *LD : eagleyard Photonics 社製、EYP-RWE-0690-00703-1000-SOT02-0000 1 個
- *レンズ : ソーラボジャパン株式会社製、355390-B 1 個
- *干渉フィルター : 株式会社オプトクエスト製、半値幅 0.3 nm、 $5 \times 5 \times t_1$ mm 1 個
- *レンズ : ソーラボジャパン株式会社製、354350-B 2 個
- *PM : シグマ光機株式会社製、反射率 20 %、 $\phi 10$ mm $\times t_3$ mm 1 個
- *ピエゾ素子 : 株式会社キーストンインターナショナル製、NAC2123-A01 1 個

波長 426.3 nm、487.4 nm、393.8 nm の Littrow 型 ECDL の製作に使用した部品は下記のとおりである。

【波長 426.3 nm (図 3.1.14)】

- *LD : 日亜化学工業株式会社製、NDV4A16 (中心波長 424.5 \sim 425.0 nm を選別) 1 個
- *レンズチューブ : ソーラボジャパン株式会社製、LT230P-B で非球面レンズ A230TM-B を A230TM-A に交換、上記 LD をセットして使用する 1 個

- *回折格子：ソーラボジヤパン株式会社製、GH13-36U（格子間隔 $d = 1/3600$ mm） 1 個
- *出力用ミラー：ソーラボジヤパン株式会社製、BB05-E02 1 個
- *ピエゾ素子：ソーラボジヤパン株式会社製、AE0203D08F 1 個
- *温度トランスデューサ：ソーラボジヤパン株式会社製、AD590 1 個
- *ペルチェ素子：TEC1-12708 1 個

【波長 487.4 nm（図 3.1.15）】

- *LD：日亜化学工業株式会社製、NDS4216 1 個
- *レンズチューブ：ソーラボジヤパン株式会社製、LT230P-B で非球面レンズ A230TM-B を A230TM-A に交換、上記 LD をセットして使用する 1 個
- *回折格子：Spectrogon 社製（格子間隔 $d = 1/3000$ mm） 1 個
- *出力用ミラー：ソーラボジヤパン株式会社製、BB05-E02 1 個
- *ピエゾ素子：ソーラボジヤパン株式会社製、AE0203D08F 1 個
- *温度トランスデューサ：ソーラボジヤパン株式会社製、AD590 1 個
- *ペルチェ素子：TEC1-12708 1 個

【波長 393.8 nm（図 3.1.16）】

- *LD：日亜化学工業株式会社製、NDU4316（中心波長 393.5～394.0 nm を選別） 1 個
- *レンズチューブ：ソーラボジヤパン株式会社製、LT230P-B で非球面レンズ A230TM-B を A230TM-A に交換、上記 LD をセットして使用する 1 個
- *回折格子：ソーラボジヤパン株式会社製、GH13-36U（格子間隔 $d = 1/3600$ mm） 1 個
- *出力用ミラー：ソーラボジヤパン株式会社製、BB05-E02 1 個
- *ピエゾ素子：ソーラボジヤパン株式会社製、AE0203D08F 1 個
- *温度トランスデューサ：ソーラボジヤパン株式会社製、AD590 1 個
- *ペルチェ素子：TEC1-12708 1 個

Littrow 型 ECDL で使用する回折格子の回折効率は、LD 波長及び偏光の向きに依存して変化する。一般的に、回折効率が低い・高い場合における ECDL の特徴をまとめると、下記のとおりとなる。なお、フラッシングとは回折格子からの 1 次回折光を LD にフィードバックさせた際に観測される、閾値の LD 電流付近でのレーザー出力の増加のことである。

【回折効率が低い場合】

- *単一モード発振の安定性が良好で、周波数スキャン幅が広い
- *1 次回折光による損失が大きく、レーザー出力は低下する
- *LD 電流の閾値が大きく低下し、フラッシング調整が容易
- *大きい LD 電流では、複数の周波数モードが成長するため単一モード発振が難しい

【回折効率が低い場合】

- *単一モード発振の安定性が十分でないことがあり、周波数スキャン幅が狭い
- *1 次回折光による損失が小さいため、大きいレーザー出力が得られる
- *LD 電流の閾値低下は僅かであり、フラッシング調整がやや困難
- *大きい LD 電流では、発振の安定性が十分でないため単一モード発振が難しい

回折効率が低い場合は周波数スキャン幅が広く、回折効率が低い場合は大きいレーザー出力が得られる点が各々の長所となる。本研究では、レーザー共鳴イオン化スペクトルの測定において、レーザー出力と周波数スキャン幅の兼ね合いから、レンズチューブを回転させて各 Littrow 型 ECDL の偏光の向きを微調整した。

(2) 共焦点型エタロンを用いた波長制御

Sr 原子のレーザー共鳴イオン化に使用する ECDL の波長制御用として共焦点型エタロンを準備した。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 3.1.18 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_i 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と、ミラー間距離 L が周期的に微小変化し、フォトディテクタ (PD) で観測される波形は図 3.1.19 に示したようなフリンジ波形となる。フリンジ間隔は FSR (Free Spectral Range) と呼ばれ、光速を c として式(3.1.12)となる。

$$FSR = \frac{c}{4L} \quad \text{式(3.1.12)}$$

フリンジ幅 (半値幅 : FWHM) $\Delta\nu$ は、式(3.1.13)と表され、

$$\Delta\nu = \frac{c}{4L} \cdot \frac{1-R^2}{\pi R} \quad \text{式(3.1.13)}$$

フリンジ間隔とフリンジ幅の比で定義されるフィネス (Finesse) F_R は式(3.1.14)と得られる。

$$F_R = \frac{FSR}{\Delta\nu} = \frac{\pi R}{1-R^2} \quad \text{式(3.1.14)}$$

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 3.1.20 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(3.1.15)のとおり F_R より低下する[10]。

$$F_{tot} = \left(\frac{1}{F_R} + \frac{1}{F_i} \right)^{-1} \quad \text{式(3.1.15)}$$

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 3.1.20 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 Δ (r 、 h 、 ε) を計算すると、式(3.1.16)と得られる。

$$\Delta(r, h, \varepsilon) \equiv (h = h \text{ の光路長}) - (h = 0 \text{ の光路長}) \sim - \left(\frac{h^4}{r^3} + \frac{4\varepsilon h^2}{r^2} \right) \quad \text{式(3.1.16)}$$

したがって、フィネス F_i は

$$F_i = \frac{\lambda/4}{|\Delta(r,h,\varepsilon)|} = \frac{\lambda}{4} \left(\frac{h^4}{r^3} + \frac{4\varepsilon h^2}{r^2} \right)^{-1} \quad \text{式(3.1.17)}$$

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[11]では式(3.1.17)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 (フリッジ幅 $\Delta\nu$ 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ッジのピーク位置のずれという形で現れる。したがって、透過光フリッ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 3.1.21 のとおり透過光フリッ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。したがって、予め設定した位置における透過光フリッ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。

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} が大きくフリッジ幅 $\Delta\nu$ が小さいほど、透過光フリッ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 3.1.21 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、透過光のフリッジ幅 $\Delta\nu$ 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 $L = r = 250 \text{ mm}$ とした。したがって、透過光フリッジの周波数間隔である FSR は約 300 MHz である。この時、ミラー反射率 R 、フリッジ幅 $\Delta\nu$ 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 %の時	$\Delta\nu$: ~43.0 MHz, F_{tot} : ~7.0
ミラー反射率 R = 90 %の時	$\Delta\nu$: ~20.2 MHz, F_{tot} : ~14.9
ミラー反射率 R = 95 %の時	$\Delta\nu$: ~ 9.8 MHz, F_{tot} : ~30.6
ミラー反射率 R = 99.5 %の時	$\Delta\nu$: ~ 1.0 MHz, F_{tot} : ~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3.1.22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3.1.23）。波長制御を行うECDLのうち、図3.1.9(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3.1.9(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 $\Delta\nu$ が大きくなるため、レーザー共鳴イオン化スペクトルの測定時に高精度な波長制御が必要となった場合に図3.1.24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株式会社製で、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。

(3) 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、図3.1.9(I)~(III)のスキームを用いたレーザー共鳴イオン化光学系を東京大学大学院工学系研究科原子力専攻（以下、「東京大学原子力専攻」と記載する。）の管理区域内実験室で構築した。図3.1.25に光学系の詳細を示す。半導体レーザー①~⑦の中で、ECDL③、④、⑤、⑥が本研究で製作した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、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、 $\lambda/2$ 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。DL⑦については、2枚目のミラーを反射させて偏光ビームスプリッタ(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各々の出力の一部は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、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、高安定ヘリウム・ネオン(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 $f = 200$ 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で空間的に重ねたのち、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) はフリップマウントに取り付けたミラーにより導入方向を 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。

ECDL①～⑥の偏光について、本研究ではいずれも直線偏光 (1、3 段目が紙面に垂直で、2 段目が紙面に平行) となるよう調整したが、 $\lambda/4$ 波長板により円偏光での測定も可能である。また、遷移断面積が大きいスキーム(Ⅱ)の 1、2 段目 (波長 460.9 nm、655.2 nm) については、過度なレーザー出力によるスペクトル幅の広がり (パワー広がり) を抑制するため、ND フィルターを用いて真空チェンバーに導入するレーザー出力を 1 段目は 0.2～0.3 mW 程度に、2 段目は 1.0 mW 程度に調整した。

真空チェンバー内のイオン加速領域 (図 3.1.26) で、Sr 原子蒸気はスキーム(I)～(Ⅲ)のいずれかによりレーザー共鳴イオン化される。ここで、スキーム(Ⅱ)及び(Ⅲ)の場合は 3 段目の ECDL により Sr 原子はイオン化ポテンシャルよりエネルギーレベルの高いリュードベリ準位に遷移し、自動電離する。一般的に、リュードベリ準位は電場の影響を受けて容易にエネルギーレベルがシフト (DC シュタルクシフト) することが知られている。本研究で用いるリュードベリ準位 ($4d(^2D_{3/2})$ 系列の有効主量子数 $n_{\text{eff}} : \sim 39$) については、シフトする周波数方向が低周波数側であり、DC シュタルクシフトの影響を抑えるためにはイオン化領域の電場を 0.1 V/cm 程度以下に調整する必要がある [12]。そこで、SIMION ソフトウェア [13] によるシミュレーション及び測定データをもとに、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 原子蒸気のプロファイルによってはイオン化位置がずれることがあるため、スキーム(Ⅱ)又は(Ⅲ)を用いたレーザー共鳴イオン化スペクトルの測定では、測定の都度 3 段目共鳴周波数が最も高くなるように Extraction 電極の印加電圧を最適化することとした。イオン加速領域で生成・加速された Sr⁺イオンは、四重極質量フィルターで質量分離されたのちに 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 3.1.27 及び図 3.1.28 に示す。

東京大学原子力専攻の管理区域内実験室で構築したセットアップとは別に、概念図を図 3.1.29 に示したセットアップを連携先である日本原子力研究開発機構の原子力科学研究所ウラン濃縮研究棟にて構築した。図 3.1.25 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 [14]。レーザーは 3 本ともに Littrow 型 ECDL であり、1 段目及び 3 段目のレーザー出力は最大出力 12 mW 及び 4 mW 程度である。2 段目については、遷移断面積が大きくパワー広がりを抑制するため 0.1 mW 程度に調整した。図 3.1.25 との違いは、質量分析及びイオン検出に Hiden Analytical 社の四重極質量分析計 (QMS : Quadrupole Mass Spectrometer) を使用している点である。この QMS はイオン加速領域の電場が十分小さくなるよう設計されており、DC シュタルクシフトの影響はほぼ無視できる。

(4) レーザー共鳴イオン化スペクトルの測定

図 3.1.25 及び図 3.1.29 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 3.1.9 のスキーム(I)～(III)による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 3.1.25 セットアップ (管理区域内実験室、スキーム(I)、(II))

仕様：林純薬工業株式会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 1000 ppm

使用量：2 枚のチタンフォイルに各 200 μL で計 400 μL

*図 3.1.29 セットアップ (連携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 μL 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 1000 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 1000 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 3.1.25 のセットアップを用いて図 3.1.9 のスキーム(I)及び(II)による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 3.1.30 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求めた各同位体のピーク周波数をもとに、 ^{88}Sr を基準としたピーク周波数の差すなわち波長 460.9 nm の遷移における同位体シフト $IS_{460.9 \text{ nm}}(A-88)$ (A: 84, 86) を評価した結果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が 1~2 %程度含まれていると考えられる。これらの測定値は、文献値と矛盾の無い結果となっている [15][16]。

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

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 3.1.31 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の差から評価した波長 655.2 nm の遷移における同位体シフト $IS_{655.2 \text{ nm}}(A-88)$ 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。これらの測定値は、過去の報告例と矛盾の無い結果となっている [17]。

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

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 3.1.32 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 3.1.32 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 3.1.33 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の差から評価した波長 426.3 nm の遷移における同位体シフト $IS_{426.3 \text{ nm}}(A-88)$ 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 %程度含まれていると考えられる。これらの測定値は、過去の報告例と矛盾の無い結果となっている [17]。

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

次に、図 3.1.29 のセットアップを用いて図 3.1.9 のスキーム(Ⅲ)による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。したがって、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 のスキームを利用した。最後の 689.4 nm により Sr 原子は $4d6p \ ^3P_1$ 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 [18] 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 3.1.34 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の差から評価した波長 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 [14]。波長制御に起因する系統誤差は数 MHz 程度と考えられる。

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

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 3.1.35 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の差から評価した波長 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[14]。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。

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

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。

スキーム(Ⅲ)の状態、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 3.1.36 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の差から評価した波長 689.4 nm の遷移における同位体シフト $IS_{689.4 \text{ nm}}(A-88)$ は統計誤差を含めて下記のとおりである。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。これらの測定値は、文献値と矛盾の無い結果となっている[18]。

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

最後に、図 3.1.25 のセットアップを用いて、 ^{90}Sr 含有試料の加熱により生成した Sr 原子蒸気に対して、図 3.1.9 のスキーム(Ⅱ)によるレーザー共鳴イオン化スペクトルを測定した。試料の詳細は後述の 3.3.2 項に記載のとおりであり、ここではこの試料を ^{90}Sr 標準試料とした。1 段目 (波長 460.9 nm) については、 ^{90}Sr の同位体シフト $IS_{460.9 \text{ nm}}(90-88) = -206.2 \pm 2.4 \text{ MHz}$ が報告されている[15]。しかし、2 段目 (波長 655.2 nm) 及び 3 段目 (波長 426.3 nm) については報告されていないため、図 3.1.32 に示した近共鳴遷移に注意して 2 段目の遷移における同位体シフト $IS_{655.2 \text{ nm}}(90-88)$ を測定した。

$IS_{655.2 \text{ nm}}(90-88)$ の測定方法として、図 3.1.31 のようにスキーム(I)における Sr^+ 信号量の低下を観測する方法は高感度な測定が難しいため、ここではスキーム(Ⅱ)における 3 段目の波長を調整し、有効主量子数 $n_{\text{eff}}: \sim 39$ ではなく比較的ブロードな準位である $n_{\text{eff}}: \sim 37$ のリュードベリ準位に遷移させることで、近共鳴遷移の影響を抑えて高感度に同位体シフトを測定することとした。また、 ^{88}Sr と ^{90}Sr は同位体存在度が大きく異なるため、天然存在度の最も小さい安定同位体 ^{84}Sr に対する ^{90}Sr の同位体シフト $IS_{655.2 \text{ nm}}(90-84)$ を測定した。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 3.1.37 に示す。1 段目の波長は、文献[15]を参考にして予め各同位体 (^{84}Sr 及び ^{90}Sr) の共鳴波長に調整した。3 段目の波長については、有効主量子数 $n_{\text{eff}}: \sim 37$ 及び 39 のリュードベリ準位で同位体シフトに大きな違いは無いと考えて、3.1.2 項で述べる有効主量子数 $n_{\text{eff}}: \sim 39$ のリュードベリ準位に対する King plot による評価値をもとに ^{84}Sr に対する ^{90}Sr の波長を周波数単位で +900 MHz と設定した。有効主量子数 $n_{\text{eff}}: \sim 37$ の準位はブロードであるため、3 段目の周波数が 100 MHz 程度ずれても 2 段目の同位体シフト測定に与える影響は軽微である。図 3.1.37 でスキャン幅は 2 GHz であり、縦軸は見やすさを考慮して $^{84}Sr^+$ イオンのカウントレートを 1/15 倍にして表示している。各同位体のピーク周波数の差から評価した波長 655.2 nm の遷移における同位体シフト $IS_{655.2 \text{ nm}}(90-84)$ 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、波長制御等に起因する系統誤差が 10 MHz 程度含まれていると考えられる。

$$IS_{655.2 \text{ nm}}(90-84) = 804.1 \pm 1.3 \text{ MHz}$$

^{90}Sr 標準試料を用いて 3 段目の遷移における同位体シフト $IS_{426.3 \text{ nm}}(90-84)$ を測定しようとしたところ、試料の加熱温度の上昇に伴い 3 段目の共鳴周波数が低周波数側にシフトする現象が観測された。原因として、炭素るつぼからの熱電子による電場の乱れに起因した DC シュタルクシフトが考えられるが、詳細については別途考察が必要である。

以上から、3.1.3 項では ^{90}Sr の同位体シフトとして、スキーム(Ⅱ)及び(Ⅲ)の 1 段目 (波長 460.9 nm 及び 689.4 nm) については文献値を使用し、スキーム(Ⅱ)の 2 段目 (波長 655.2 nm) については本項の測定値を使用し、他の遷移 (波長 426.3 nm、487.4 nm、393.8 nm) については安定同位体の同位体シフトを用いた King plot による評価値を使用して ^{90}Sr の同位体シフトを算出する。これらの値を用いて、図 3.1.9 のスキーム(Ⅱ)及び(Ⅲ)各々において 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評価する。

3.1.3 同位体選択性の評価【令和元年度～令和 2 年度】

図 3.1.9 のスキーム(Ⅱ)及び(Ⅲ)における各遷移 (波長 λ) の同位体シフト $IS_{\lambda}(A-88)$ として、3.1.2 項の同位体シフト測定値及び文献値[15][17][18]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[15]

$$IS_{460.9 \text{ nm}}(84-88) = -270.6 \text{ MHz}, \quad IS_{460.9 \text{ nm}}(86-88) = -124.5 \text{ MHz}, \\ IS_{460.9 \text{ nm}}(90-88) = -206.2 \text{ MHz}$$

*スキーム(Ⅱ)2 段目 (波長 655.2 nm) : 文献[17]及び 3.1.2 項測定値

$$IS_{655.2 \text{ nm}}(84-88) = -807 \text{ MHz}, \quad IS_{655.2 \text{ nm}}(86-88) = -387 \text{ MHz}, \\ IS_{655.2 \text{ nm}}(90-84) = 804.1 \text{ MHz} \text{ より } IS_{655.2 \text{ nm}}(90-88) = -2.9 \text{ MHz}$$

*スキーム(Ⅱ)3 段目 (波長 426.3 nm) : 文献[17]

$$IS_{426.3 \text{ nm}}(84-88) = -579 \text{ MHz}, \quad IS_{426.3 \text{ nm}}(86-88) = -283 \text{ MHz}, \\ IS_{426.3 \text{ nm}}(90-88) \text{ は、後述の King plot により評価}$$

*スキーム(Ⅲ)1 段目 (波長 689.4 nm) : 文献[18]

$$IS_{689.4 \text{ nm}}(84-88) = -352.6 \text{ MHz}, \quad IS_{689.4 \text{ nm}}(86-88) = -164.9 \text{ MHz}, \\ IS_{689.4 \text{ nm}}(90-88) = -187.4 \text{ MHz}$$

*スキーム(Ⅲ)2 段目 (波長 487.4 nm) : 3.1.2 項測定値

$$IS_{487.4 \text{ nm}}(84-88) = -97.0 \text{ MHz}, \quad IS_{487.4 \text{ nm}}(86-88) = -50.0 \text{ MHz}, \\ IS_{487.4 \text{ nm}}(90-88) \text{ は、後述の King plot により評価}$$

*スキーム(Ⅲ)3 段目 (波長 393.8 nm) : 3.1.2 項測定値

$$IS_{393.8 \text{ nm}}(84-88) = -1201.6 \text{ MHz}, \quad IS_{393.8 \text{ nm}}(86-88) = -576.7 \text{ MHz}, \\ IS_{393.8 \text{ nm}}(90-88) \text{ は、後述の King plot により評価}$$

スキーム(Ⅱ)の3段目及びスキーム(Ⅲ)の2、3段目における同位体シフト IS_λ (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)における ^{90}Sr 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(3.1.18)のとおり mass shift と field shift の和で表される。

$$\delta \nu_k^{A,A'} = M_k \cdot \frac{m_{A'} - m_A}{m_A m_{A'}} + F_k \cdot \lambda^{A,A'} \quad (k = i, j) \quad \text{式(3.1.18)}$$

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(3.1.19)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(3.1.20)が得られる。

$$\delta \nu_k^{A,A'}(\text{mod}) \equiv \frac{m_A m_{A'}}{m_{A'} - m_A} \cdot \delta \nu_k^{A,A'} \quad (k = i, j) \quad \text{式(3.1.19)}$$

$$\delta \nu_j^{A,A'}(\text{mod}) = \frac{F_j}{F_i} \cdot \delta \nu_i^{A,A'}(\text{mod}) + \left(M_j - \frac{F_j}{F_i} \cdot M_i \right) \quad \text{式(3.1.20)}$$

式(3.1.20)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)の3段目及びスキーム(Ⅲ)の2、3段目における ^{88}Sr に対する ^{90}Sr の同位体シフト IS_λ (90-88)を King plot により評価した。また、King plot の評価精度を大まかに把握するため、スキーム(Ⅱ)の2段目についても同様に同位体シフト $IS_{655.2 \text{ nm}}$ (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[19]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のち、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 3.1.38 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。

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

スキーム(Ⅱ)の2段目について、上述の文献及び測定値から評価した値(−2.9 MHz)と比較して 63.4 MHz の違いが生じているが、これは図 3.1.38 の King plot において近い2点 (^{84}Sr 及び ^{86}Sr) から外挿で遠い点 (^{90}Sr) を予測するために誤差が大きくなることが原因である。 ^{90}Sr のデータ点が安定同位体 ^{84}Sr 、 ^{86}Sr のデータ点から離れる理由として、安定同位体 ^{88}Sr の中性子数 $N = 50$ が魔法数であるために ^{88}Sr を境にして平均二乗荷電半径 $\delta \langle r^2 \rangle$ が大きく変化することが挙げられ、これはクリプトン (Kr)、ルビジウム (Rb)、イットリウム (Y)、ジルコニウム (Zr)、モリブデン (Mo) 等の原子番号が近い他の元素でも観測

されている[20][21]。以上から、King plot による同位体シフト IS_{λ} (90-88) の評価精度は $10^1 \sim 10^2$ MHz 程度と考えられる。

(2) 光学的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、上述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 3.1.39 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(3.1.21)で表される。

$$S_{\text{tot}}(A, 90) = S_1(A, 90) \times S_2(A, 90) \times S_3(A, 90) / \text{NA}(A) \quad \text{式(3.1.21)}$$

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)及び(III)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 3.1.25 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多少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 $10^2 \sim 10^3$ 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 1~2 桁程度の改善が見込まれる。一方で、図 3.1.29 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 $10^4 \sim 10^9$ 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 ^{86}Sr に対する ^{90}Sr の同位体シフトが $IS_{689.4 \text{ nm}}(90-86) = -22.5$ 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 $4d6p \ ^3P_1$ 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 μs 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[22]。

スキーム(II)及び(III)の相対的なイオン化効率 (すなわち相対的な検出効率) は、図 3.1.25 のセットアップで得られた測定データをもとに、スキーム(II)を 1 としてスキーム(III)を 1/200 程度と評価した。両者の大きな違いは 1 段目の遷移効率にあり、波長 689.4 nm ECDL のレーザー出力をテーパアンプ等で 0.1~1 W 程度まで増幅することで、スキーム(III)について、高い同位体選択性を維持した状態でイオン化効率を 1~2 桁程度改善できると考えられる[23]。なお、スキーム(II)について 3 段目の励起準位を有効主量子数 $n_{\text{eff}} : \sim 39$ から $n_{\text{eff}} : \sim 37$ のブロードなリュードベリ準位に変更すると、イオン化効率はスキーム(II)の約 1/6 倍となった。

以上から、本研究で構築したレーザー共鳴イオン化セットアップを用いて試料中の ^{90}Sr を分析する際に、試料中の Sr 濃度及び ^{90}Sr 同位体存在度を念頭に置いて、以下のとおり測

定に使用する共鳴イオン化スキームを選定した。但し、本研究では ^{90}Sr の取扱量が限られていることから、 ^{90}Sr 含有試料を用いた測定では検出効率を優先して、スキーム(Ⅱ)を使用することとした。

*安定同位体を含む Sr 濃度が低い試料の場合は、検出効率を優先してスキーム(Ⅱ)：460.9 nm－655.2 nm－426.3 nmを使用する。

*Sr 濃度は高めであるが ^{90}Sr 同位体存在度が低い試料の場合は、同位体選択性を優先してスキーム(Ⅲ)：689.4 nm－487.4 nm－393.8 nmを使用する。

なお、3.1.3項は令和元年度～令和2年度に実施した内容を記載しており、令和2年度の実施内容を要約すると下記①～④の4点となる。

- ①図3.1.9のスキーム(Ⅱ)2段目(波長655.2 nm)の同位体シフト $\text{IS}_{655.2\text{ nm}}(90-88)$ として、King plotによる評価ではなく、3.1.2項測定値を使用した。
- ②(1)King plotを用いた ^{90}Sr 同位体シフトの評価で、 $\text{IS}_{655.2\text{ nm}}(90-88)$ についてKing plotによる評価値(60.5 MHz)と3.1.2項測定値から評価した値(−2.9 MHz)を比較した。両者に63.4 MHzの違いが生じているが、これは平均二乗荷電半径 $\delta\langle r^2\rangle$ の変化に関係しており、King plotによる同位体シフト $\text{IS}_\lambda(90-88)$ の評価精度は $10^1\sim 10^2$ MHz程度と考えられる。
- ③(2)光学的同位体選択性の評価で、測定データをもとにスキーム(Ⅱ)の各遷移及びトータル光学的同位体選択性を再評価した(表3.1.1)。
- ④スキーム(Ⅱ)及び(Ⅲ)の光学的同位体選択性及び相対的なイオン化効率から、試料中の Sr 濃度及び ^{90}Sr 同位体存在度を念頭に置いて、以下のとおり測定に使用する共鳴イオン化スキームを選定した。

*安定同位体を含む Sr 濃度が低い試料の場合は、検出効率を優先してスキーム(Ⅱ)：460.9 nm－655.2 nm－426.3 nmを使用する。

*Sr 濃度は高めであるが ^{90}Sr 同位体存在度が低い試料の場合は、同位体選択性を優先してスキーム(Ⅲ)：689.4 nm－487.4 nm－393.8 nmを使用する。

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}Sr	0.56	1.53813	54.7396	457.072	6.87.E+06
^{86}Sr	9.86	1.90687	13.0199	194.198	4.89.E+04
^{88}Sr	82.58	8.05855	1.00054	45.1761	4.41.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}Sr	0.56	10789.5	290.139	14.3995	8.05.E+09
^{86}Sr	9.86	2.80398	192.449	14.3347	7.85.E+04
^{88}Sr	82.58	13971.9	110.231	11.6445	2.17.E+07

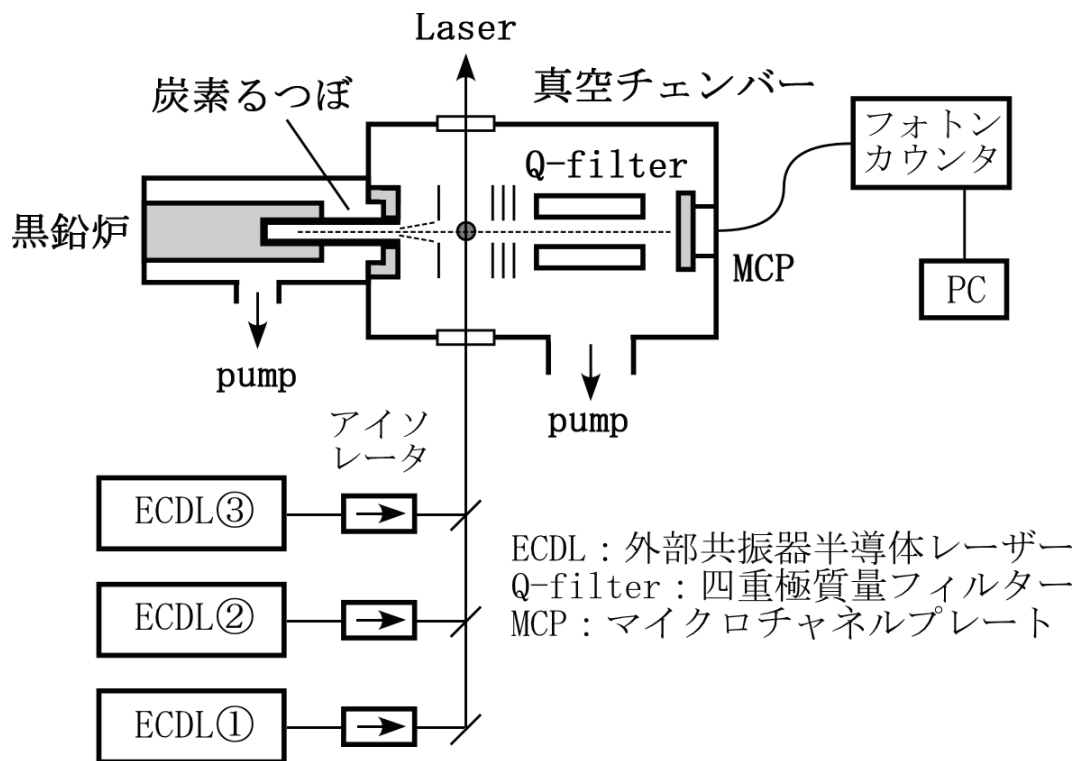


図 3.1.1 レーザー共鳴イオン化質量分析装置の概念図



図 3.1.2 日本アイソトープ協会の ^{90}Sr 放射能標準溶液 SR005 (左) と 溶液全量の保管に使用した二重容器 (右)

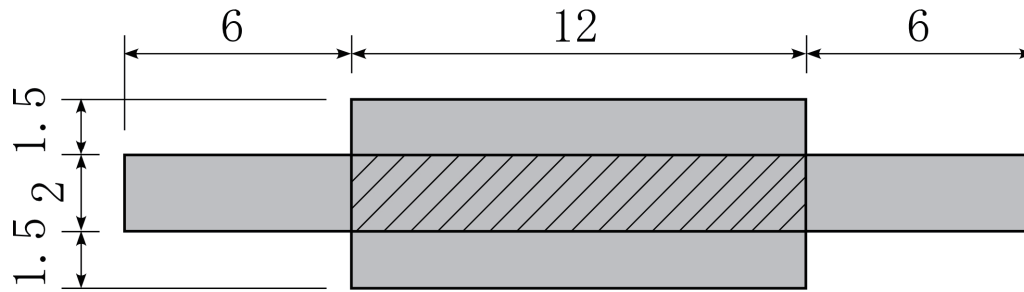


図 3.1.3 ^{90}Sr 標準試料の準備に用いるチタンフォイルの寸法 (単位: mm)

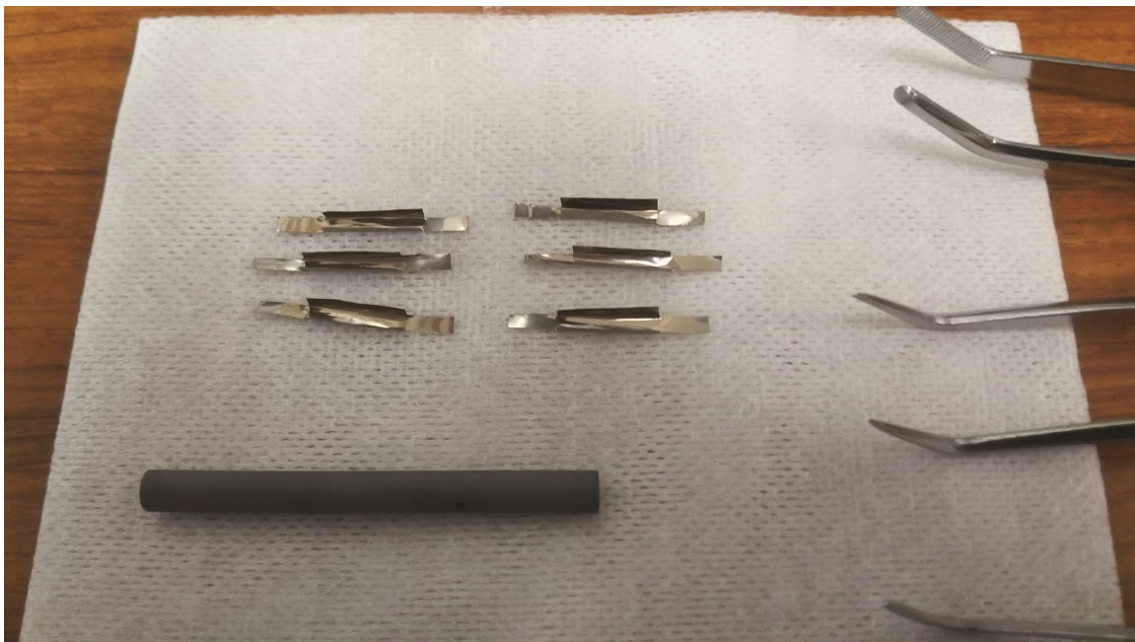


図 3.1.4 作製した 6 枚のチタンフォイル (手前は炭素るつぼ)



図 3.1.5 フード内作業用に準備した工具等一覧（二重容器及びチャック付ポリ袋は除く）



図 3.1.6 フード手前側に準備した物品等一覧



図 3.1.7 ^{90}Sr 放射能標準溶液を塗布している時の様子



図 3.1.8 チタンフォイル 2 枚を炭素るつぼ内に挿入

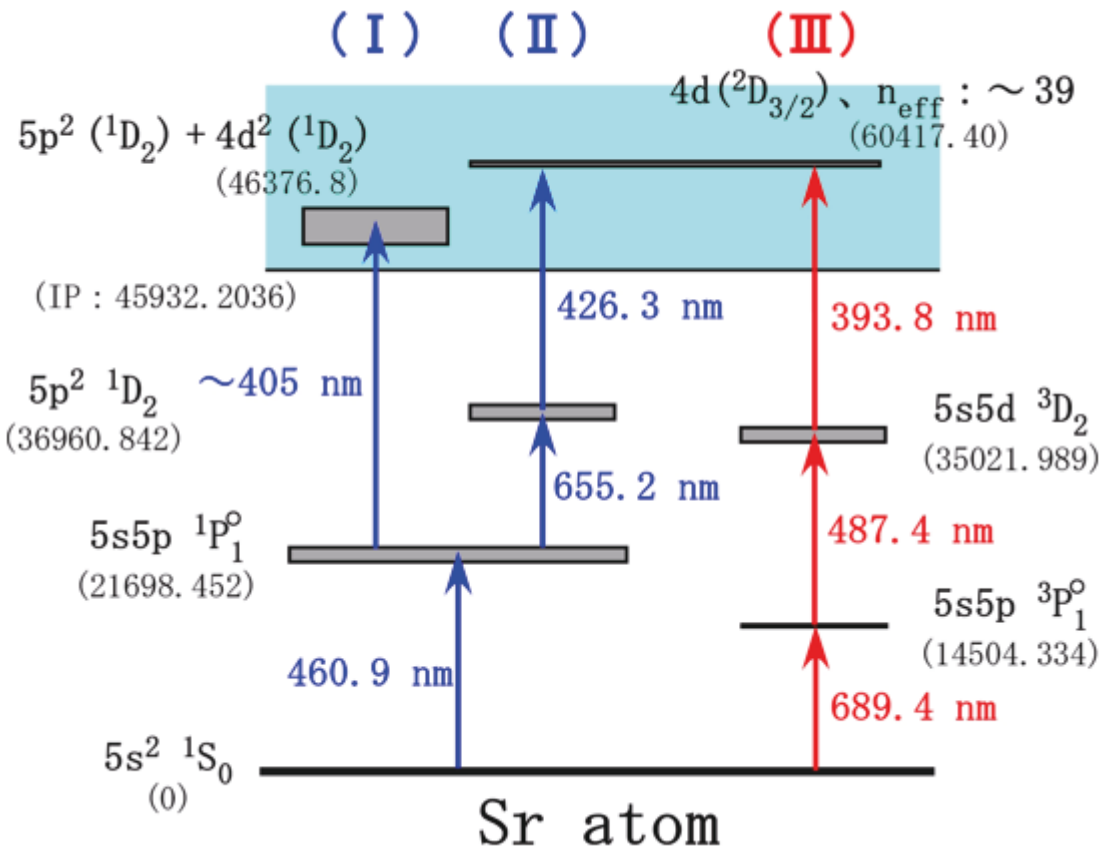


図 3.1.9 本研究における Sr 原子の共鳴イオン化スキーム[8]
 (出典 : National Institute of Standards and Technology, Atomic Spectra Database)

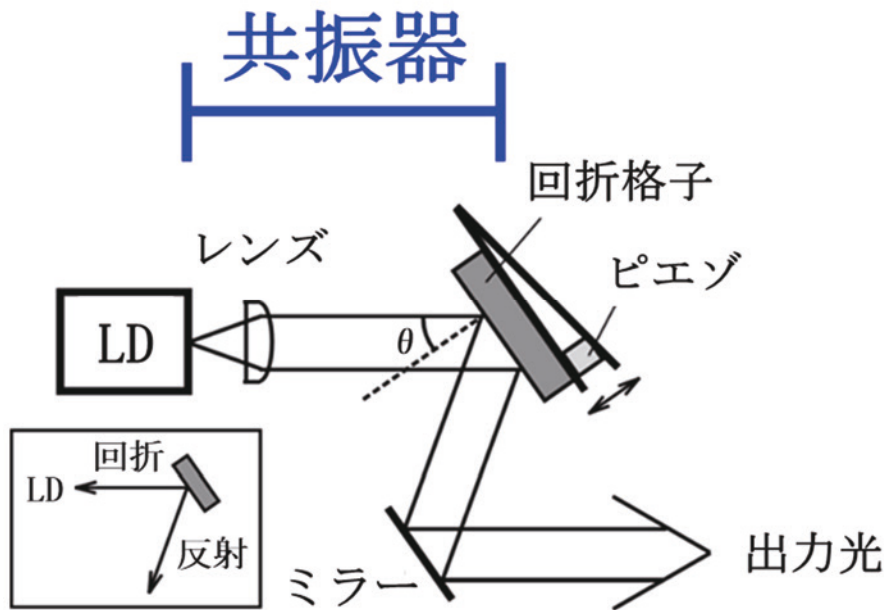


図 3.1.10 Littrow 型 ECDL の構造

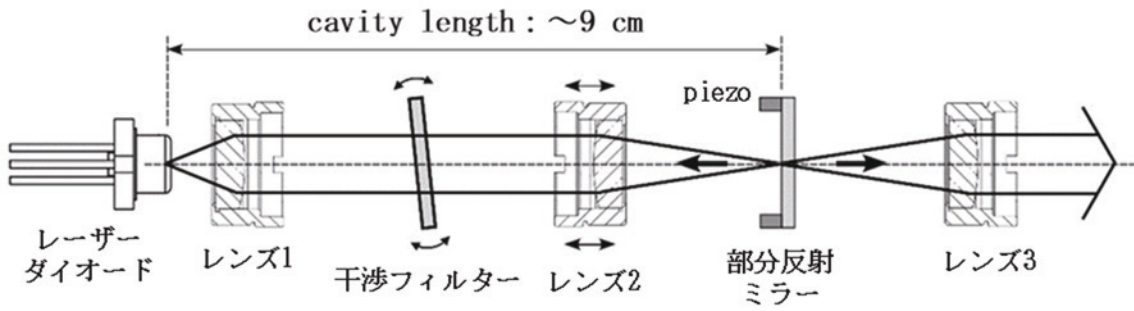


図 3.1.11 干渉フィルター型 ECDL の構造

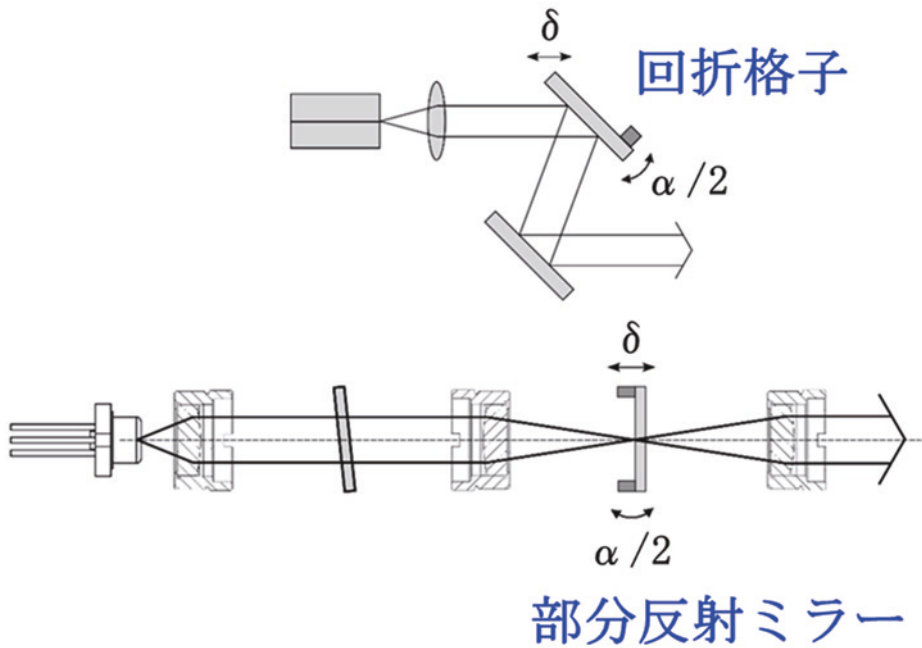


図 3.1.12 回折格子（上）及び部分反射ミラー（下）における
角度ずれ α と並進ずれ δ の影響

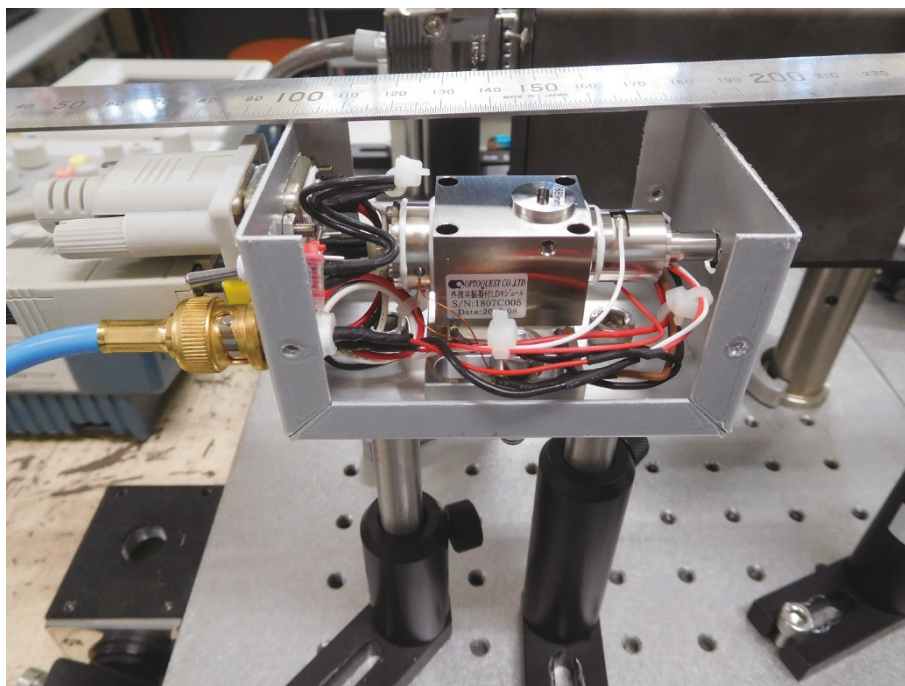


図 3.1.13 波長 689.4 nm 干渉フィルター型 ECDL の写真

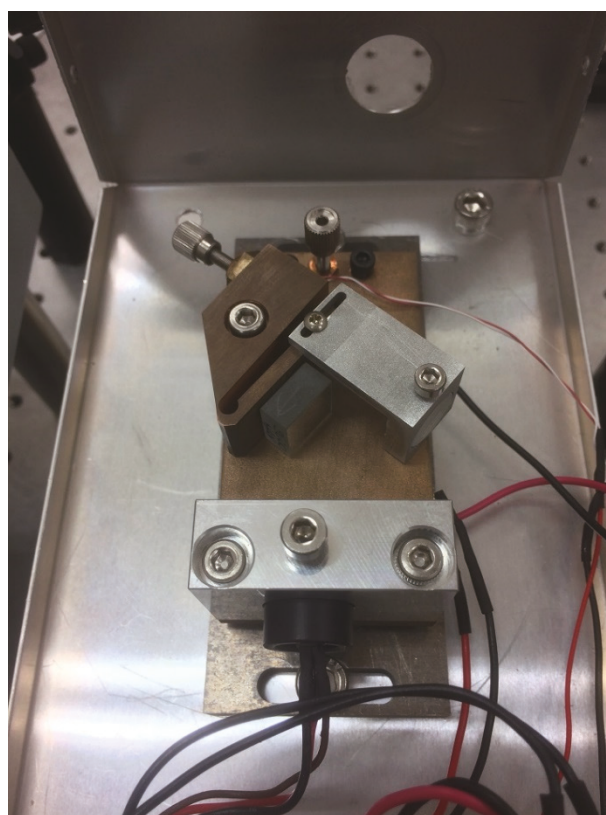


図 3.1.14 波長 426.3 nm Littrow 型 ECDL の写真

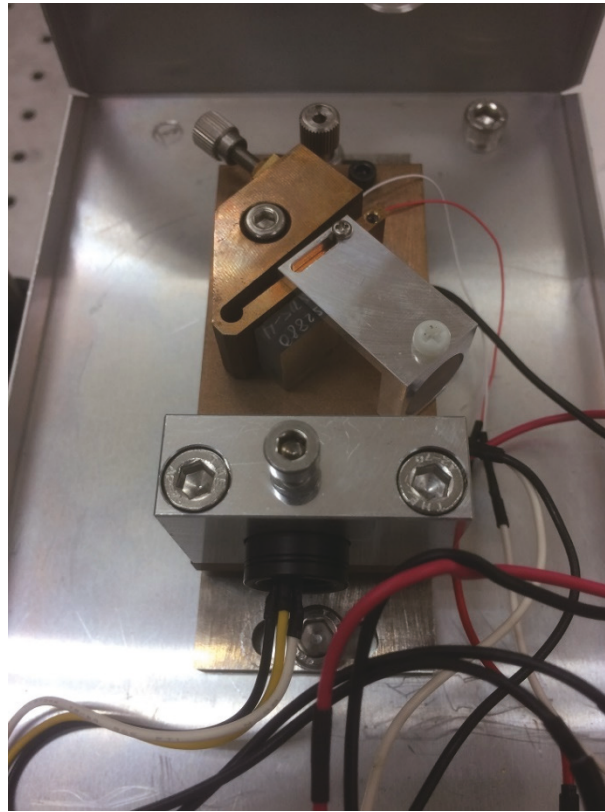


図 3.1.15 波長 487.4 nm Littrow 型 ECDL の写真

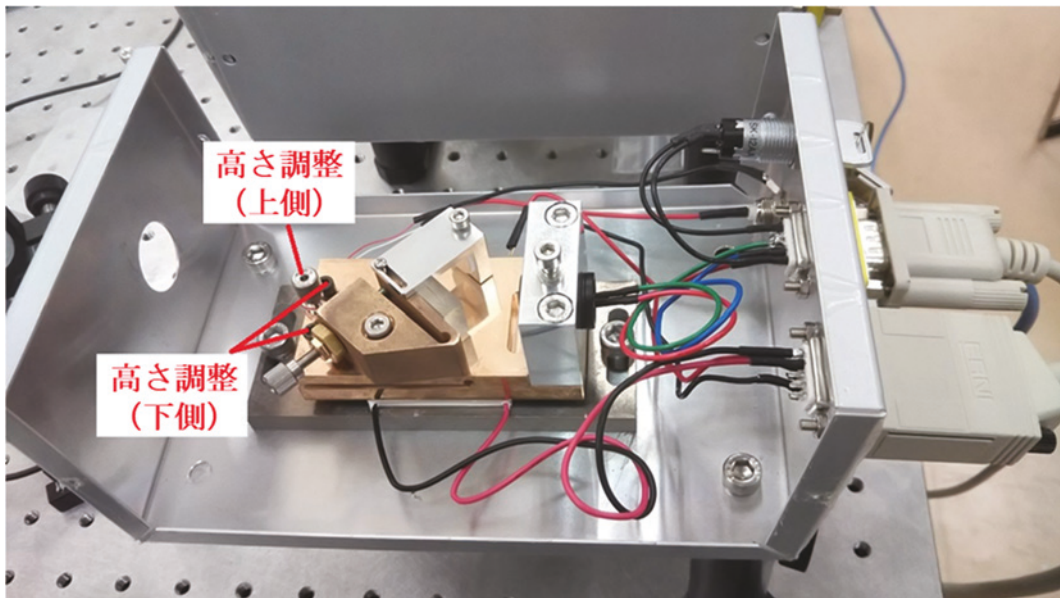


図 3.1.16 波長 393.8 nm Littrow 型 ECDL の写真

R	T(°C)		平均
	B1	B2	
	3381	3319	
30	-1.33	-1.78	-1.56
29	-0.59	-1.03	-0.81
28	0.18	-0.24	-0.03
27	0.99	0.58	0.78
26	1.83	1.43	1.63
25	2.71	2.33	2.52
24	3.63	3.26	3.45
23	4.60	4.24	4.42
22	5.62	5.28	5.45
21	6.69	6.37	6.53
20	7.83	7.52	7.67
19	9.03	8.75	8.89
18	10.31	10.05	10.18
17	11.67	11.43	11.55
16	13.13	12.92	13.03
15	14.71	14.52	14.61
14	16.41	16.25	16.33
13	18.26	18.13	18.20
12	20.28	20.20	20.24
11	22.51	22.47	22.49
10	25.00	25.00	25.00
9	27.80	27.85	27.82
8	30.98	31.10	31.04
7	34.68	34.87	34.78
6	39.06	39.34	39.20
5	44.41	44.80	44.60
4	51.21	51.74	51.48
3	60.41	61.16	60.79
2	74.31	75.39	74.85
1	100.96	102.75	101.86

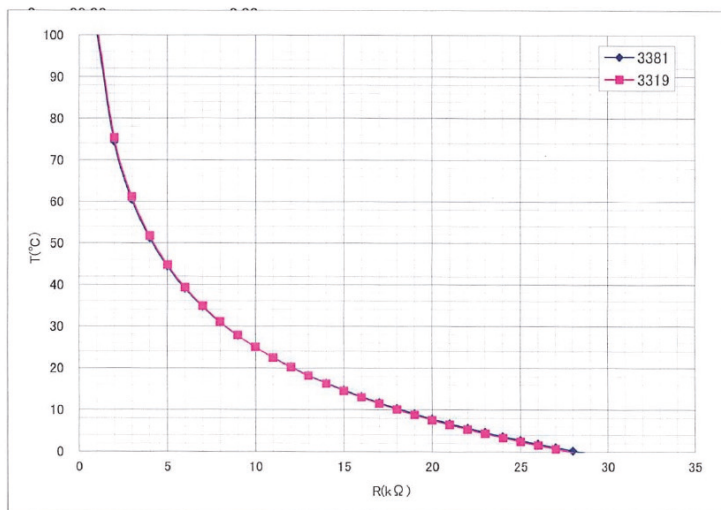


図 3.1.17 波長 689.4 nm 干渉フィルター型 ECDL に使用したサーミスタの仕様

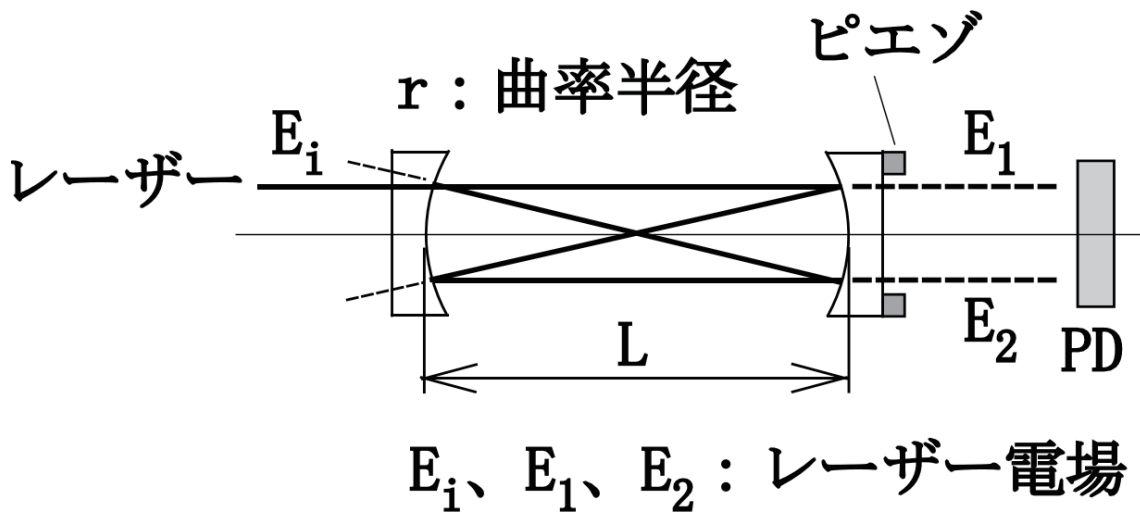


図 3.1.18 共焦点型エタロンの概要

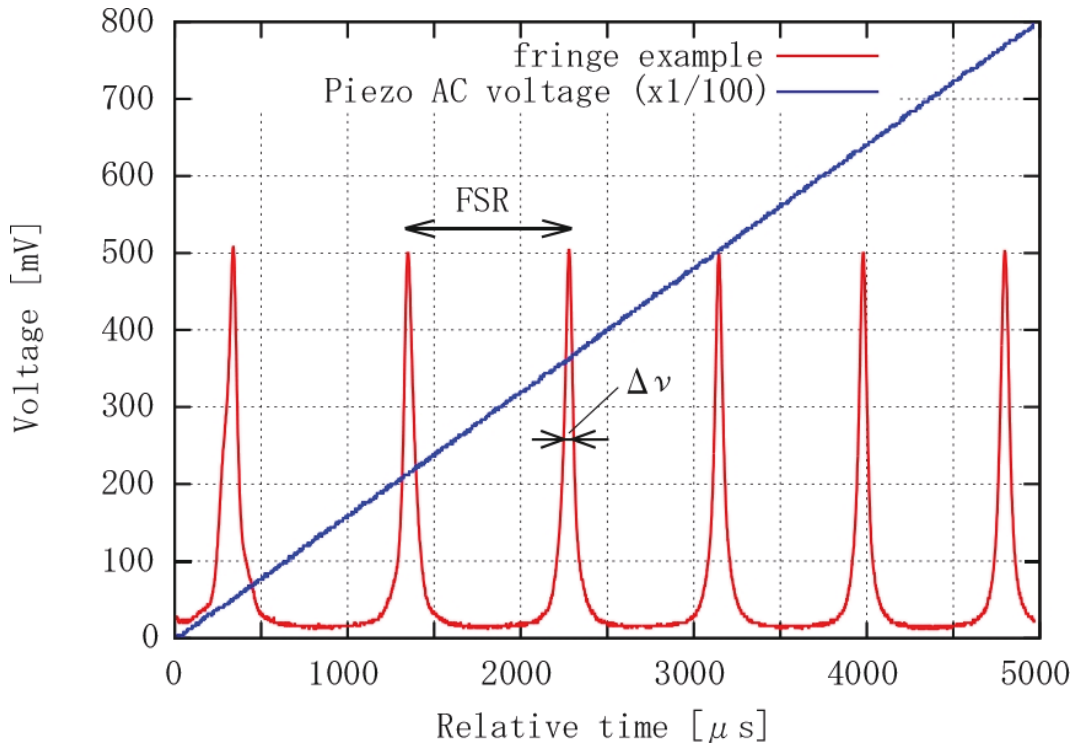
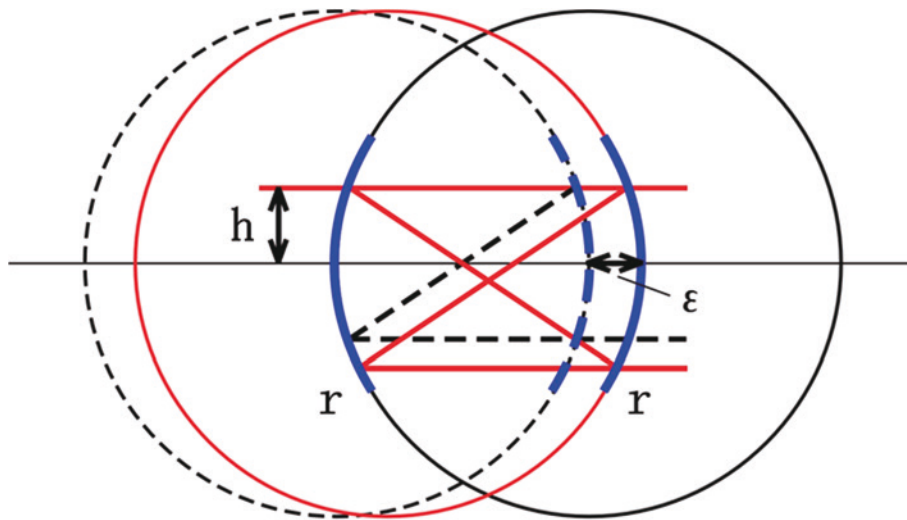


図 3.1.19 共焦点型エタロンを用いた透過光フリッジ（赤線）の観測例



r : 凹面ミラーの曲率半径
 ダッシュ : $r =$ 共振器長

図 3.1.20 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 ($\epsilon = L - r$)

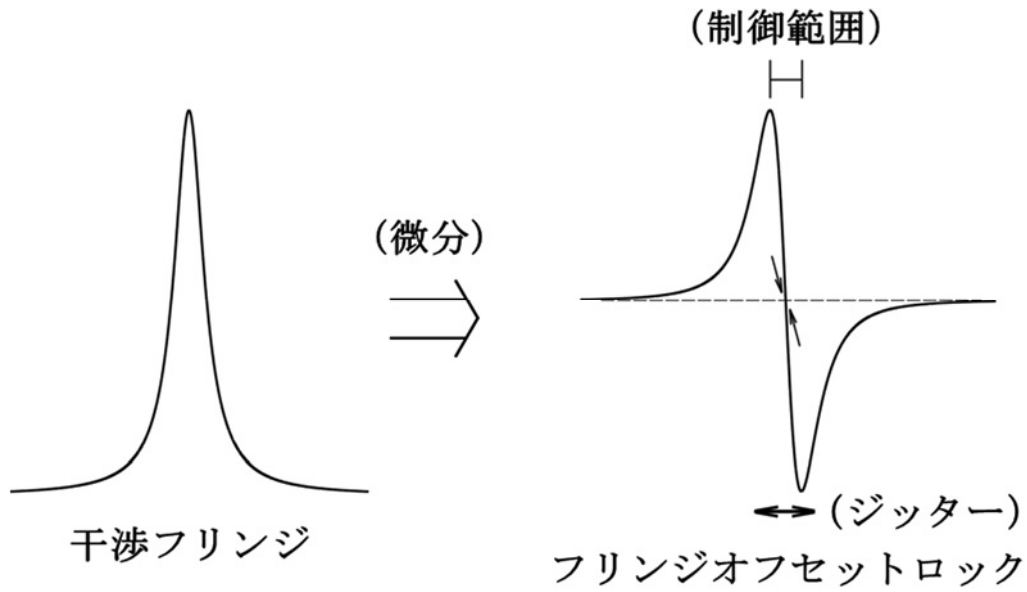


図 3.1.21 透過光フリンジを用いた波長制御の原理

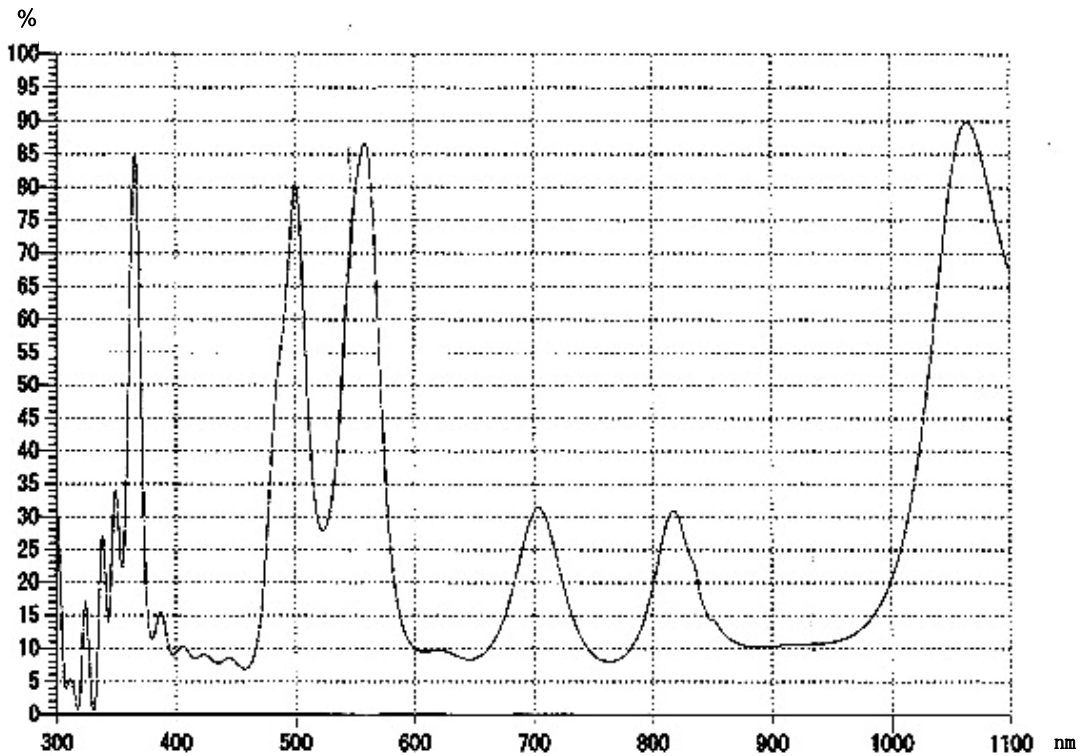


図 3.1.22 共焦点型エタロンに使用されている凹面ミラーの仕様

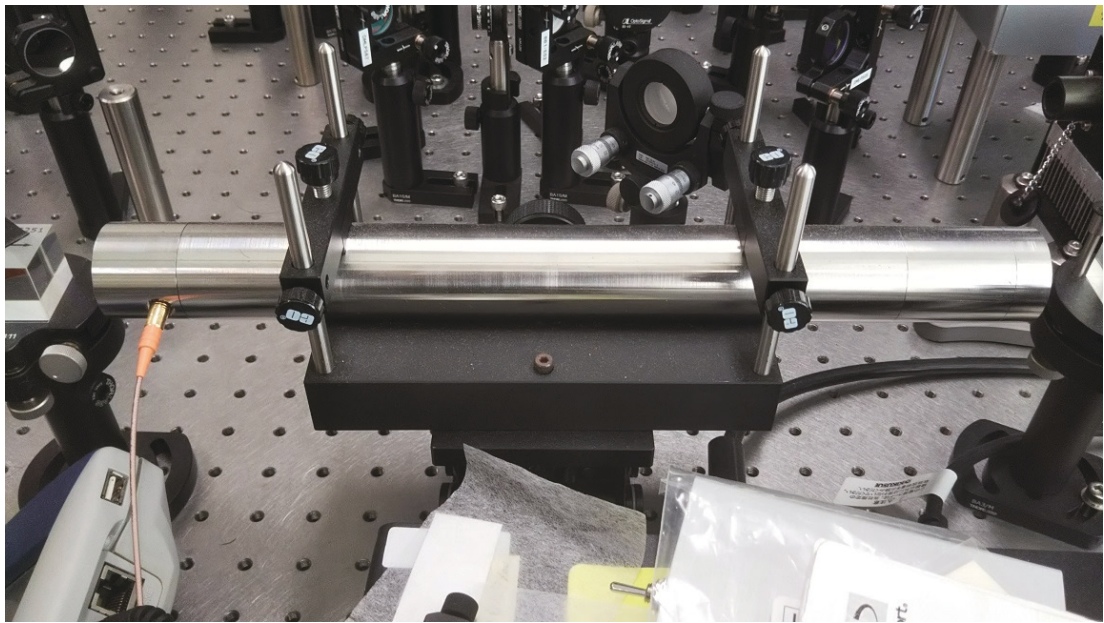


図 3.1.23 本研究用に準備した共焦点型エタロン

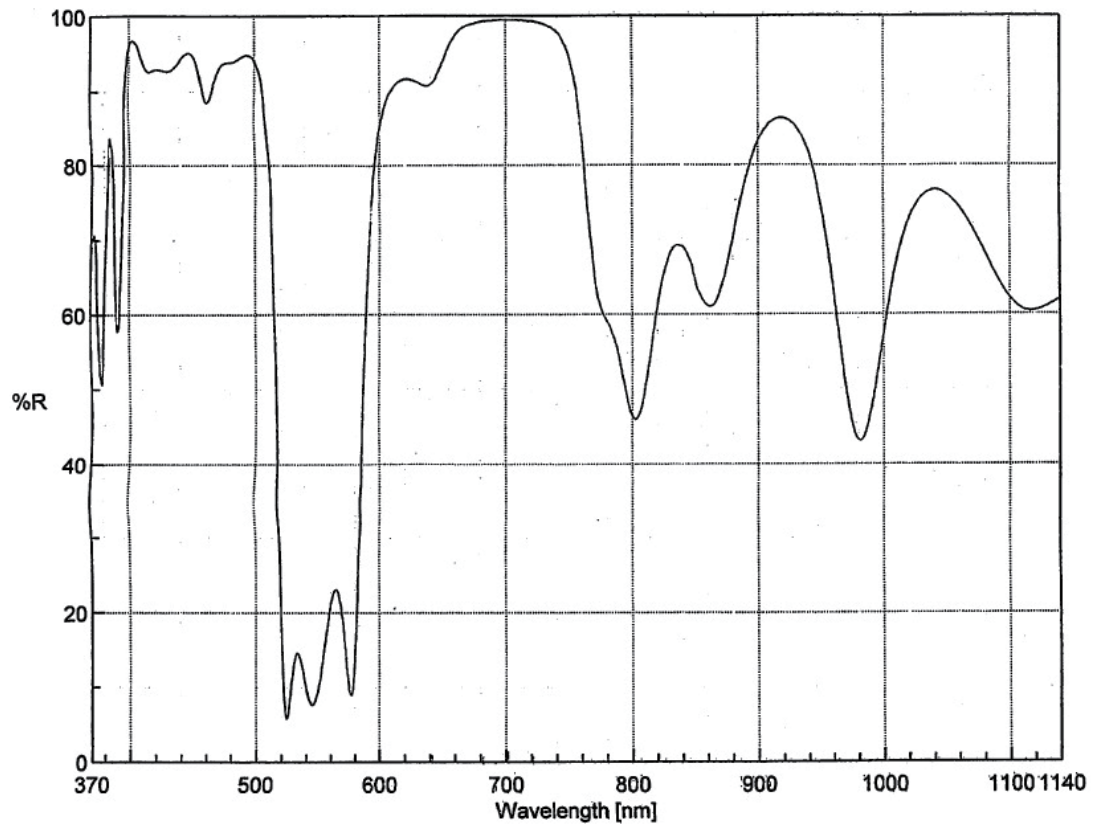


図 3.1.24 波長 689.4 nm ECDL の高精度な波長制御に使用する凹面ミラーの仕様

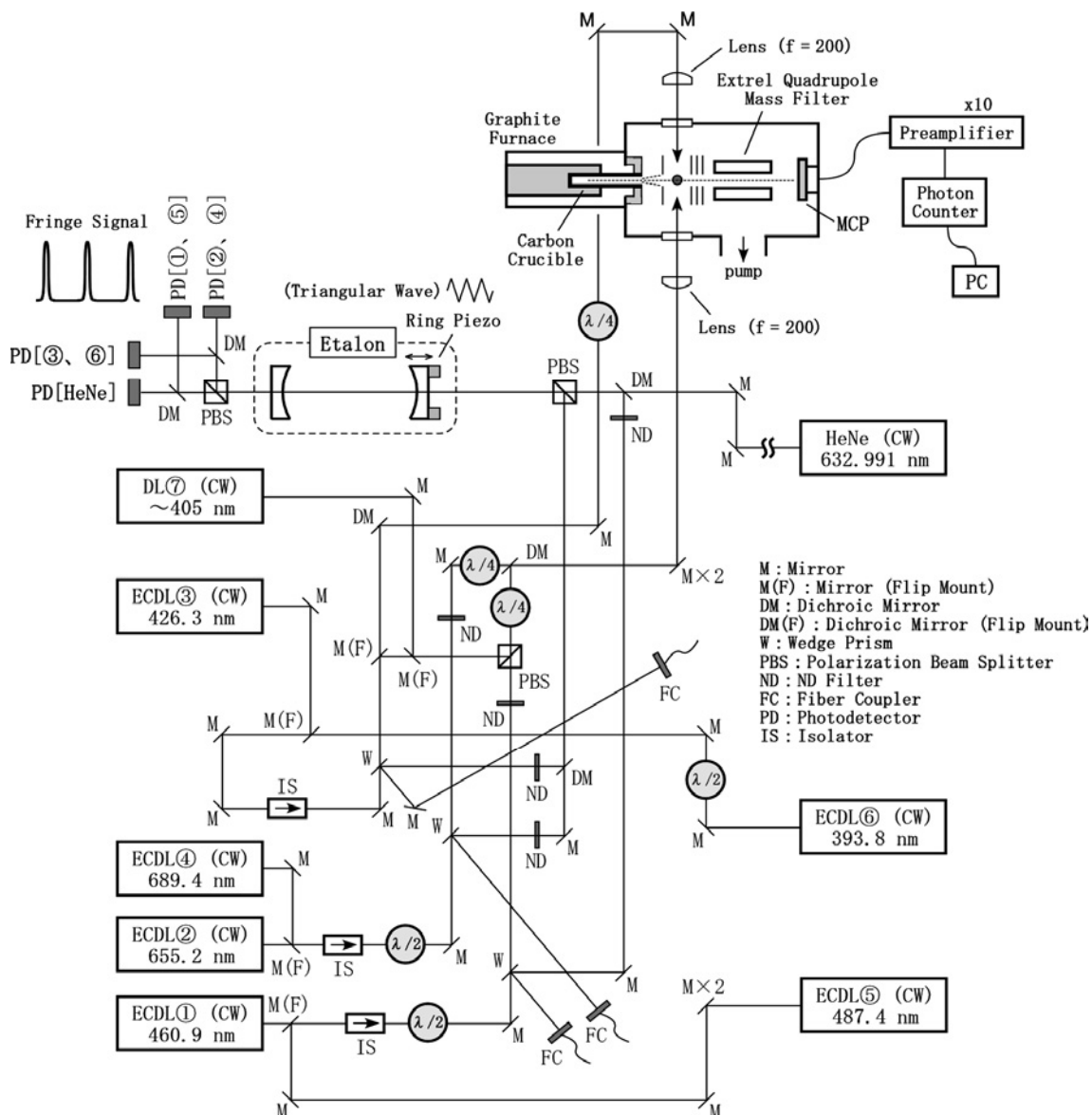


図 3.1.25 東京大学原子力専攻の管理区域内実験室で構築したレーザー共鳴イオン化光学系

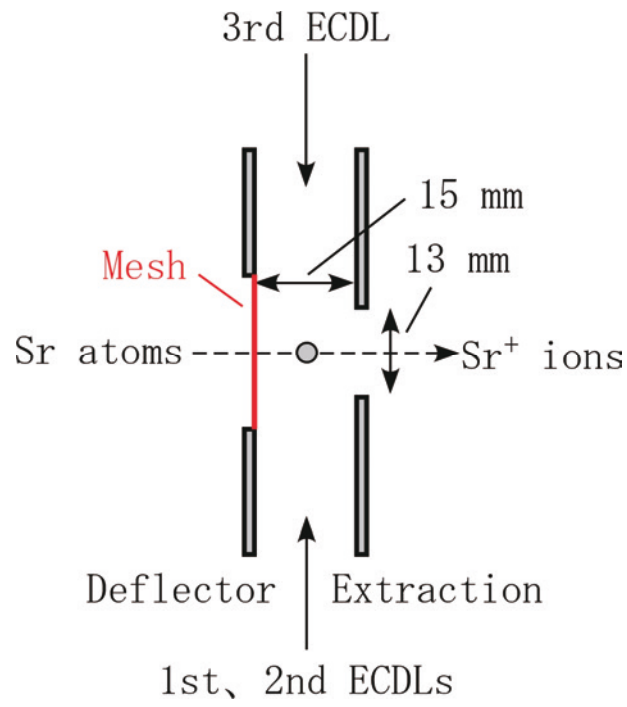


図 3.1.26 イオン加速領域の詳細

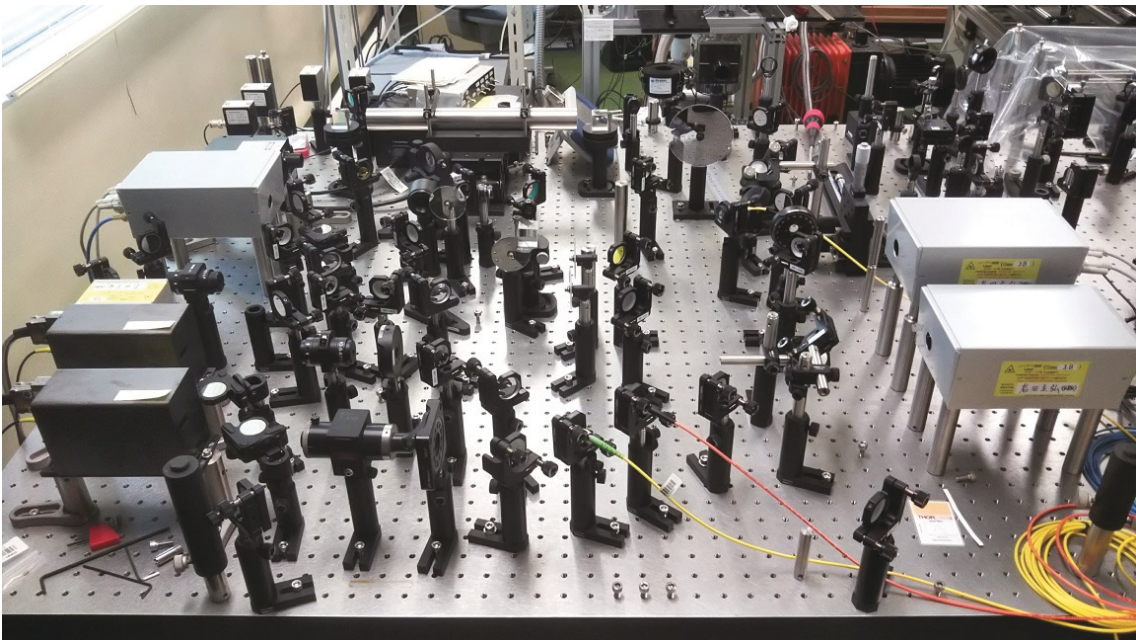


図 3.1.27 レーザー共鳴イオン化光学系の写真

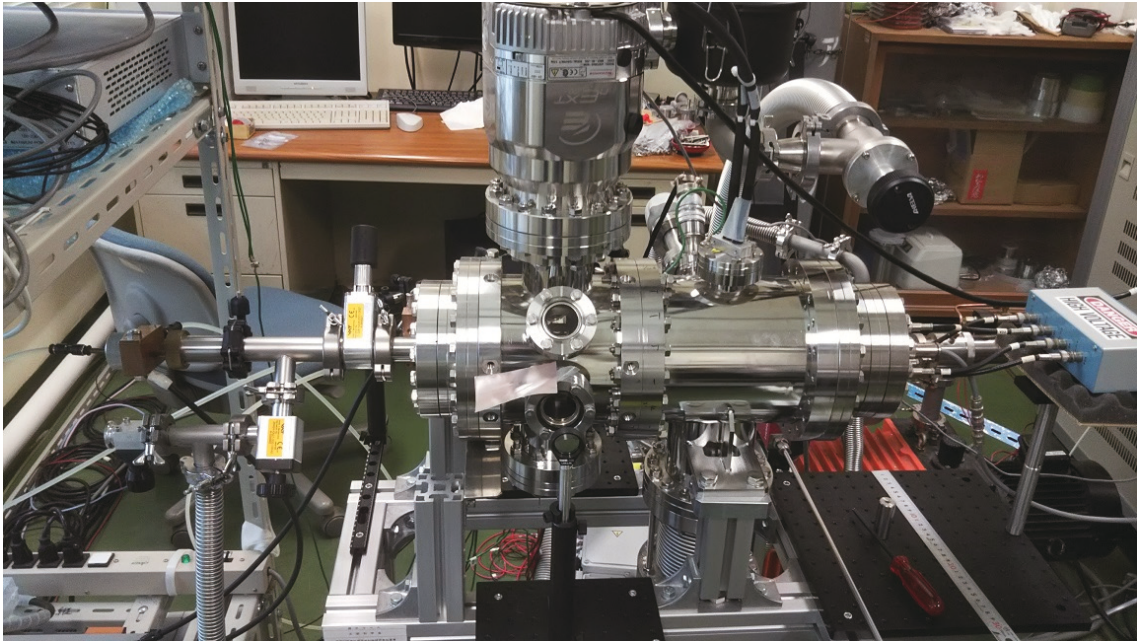


図 3.1.28 真空チェンバーの写真

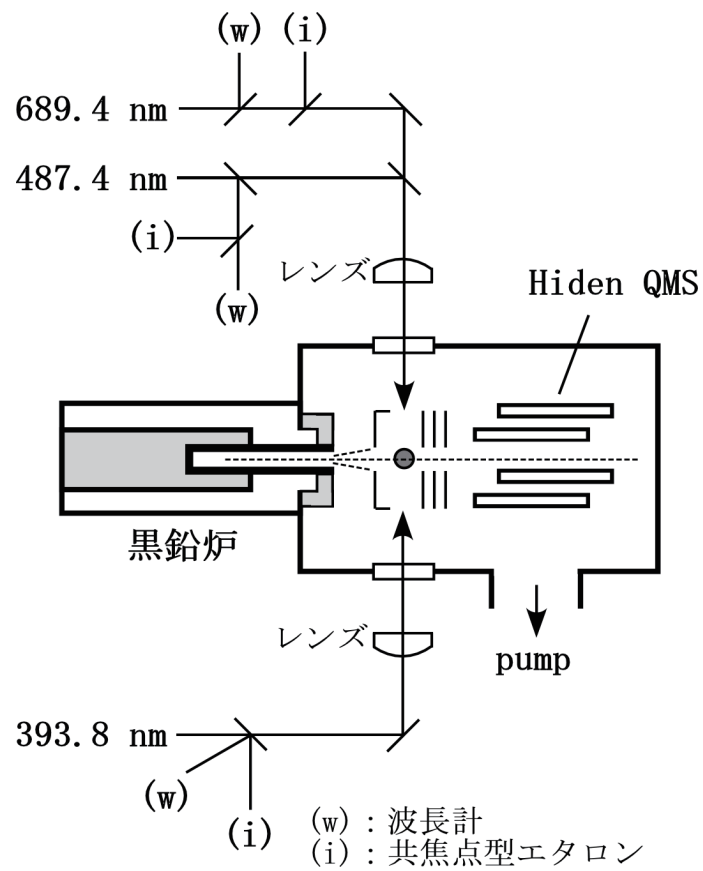


図 3.1.29 連携先（日本原子力研究開発機構）の原子力科学研究所
ウラン濃縮研究棟で構築したセットアップ概念図

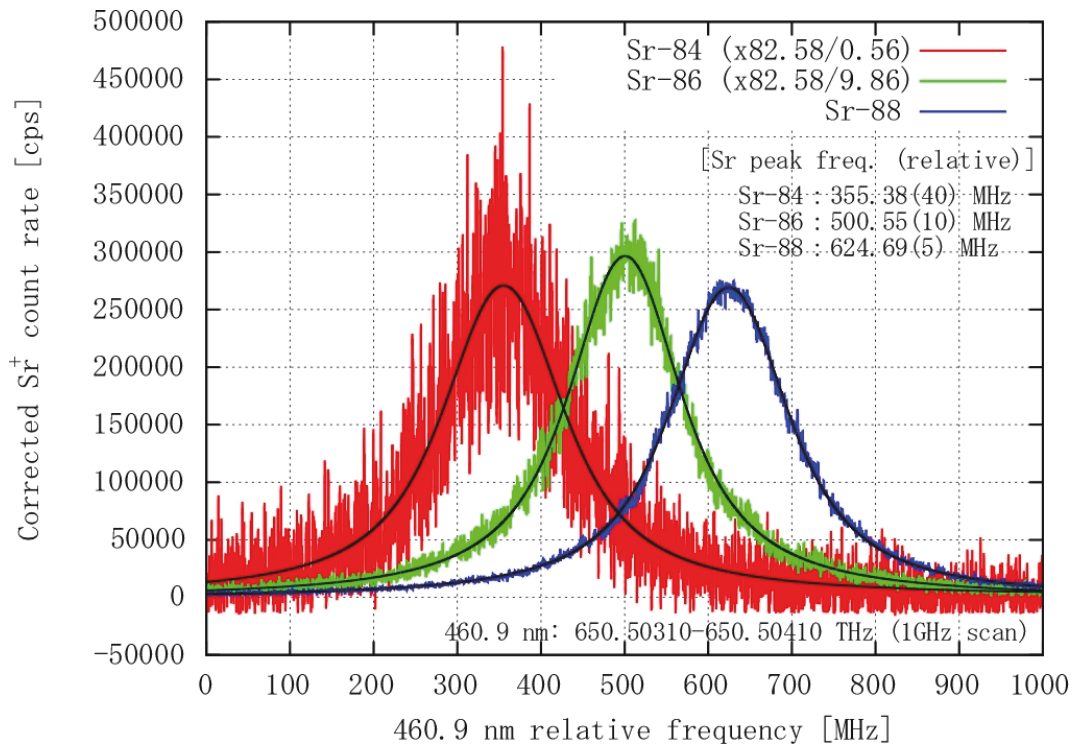


図 3.1.30 図 3.1.9 スキーム(I)における1段目周波数スペクトル

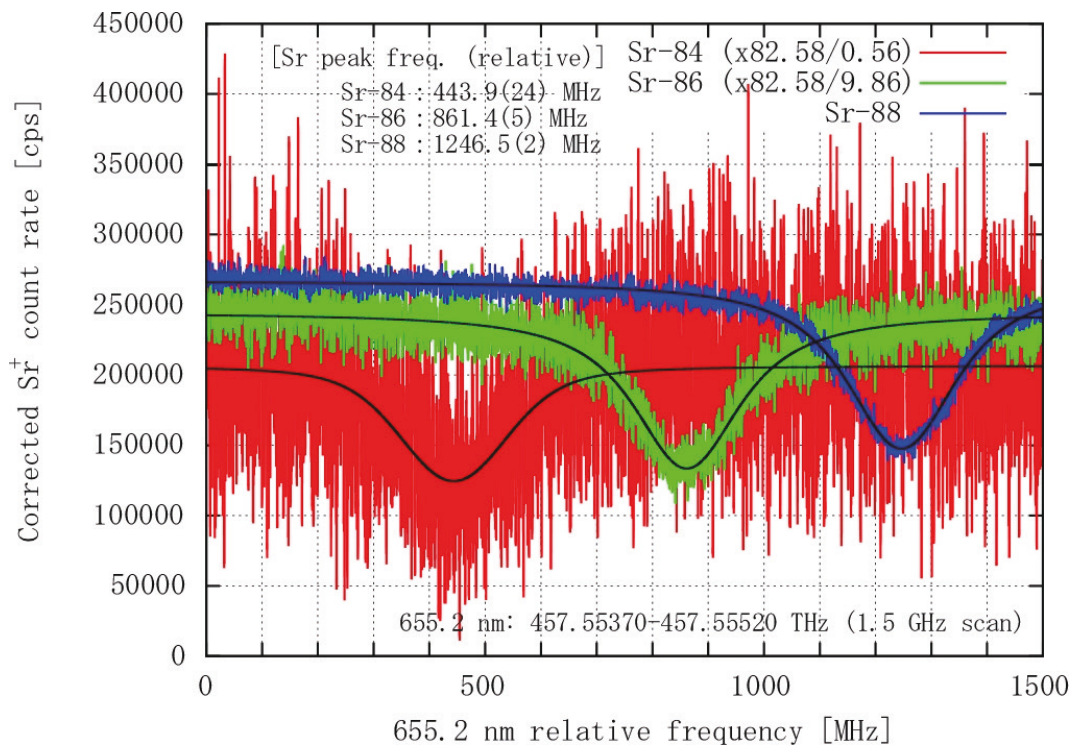


図 3.1.31 図 3.1.9 スキーム(I)を用いた2段目周波数スペクトル

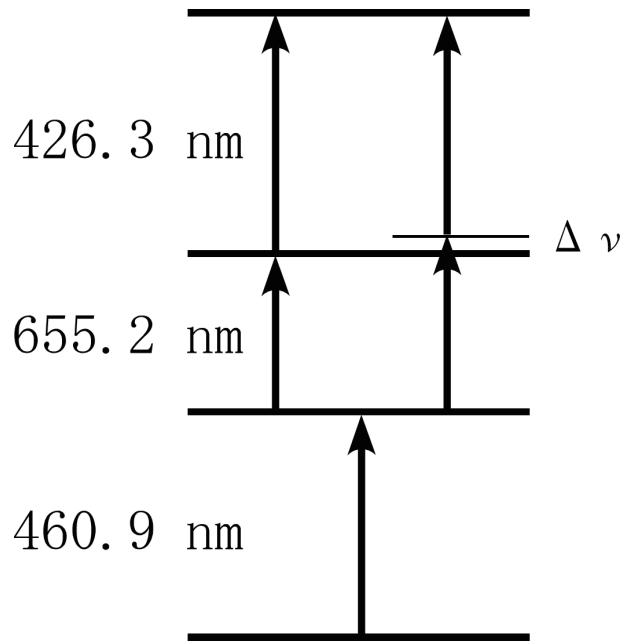


図 3.1.32 図 3.1.9 スキーム(Ⅱ)における近共鳴遷移の影響

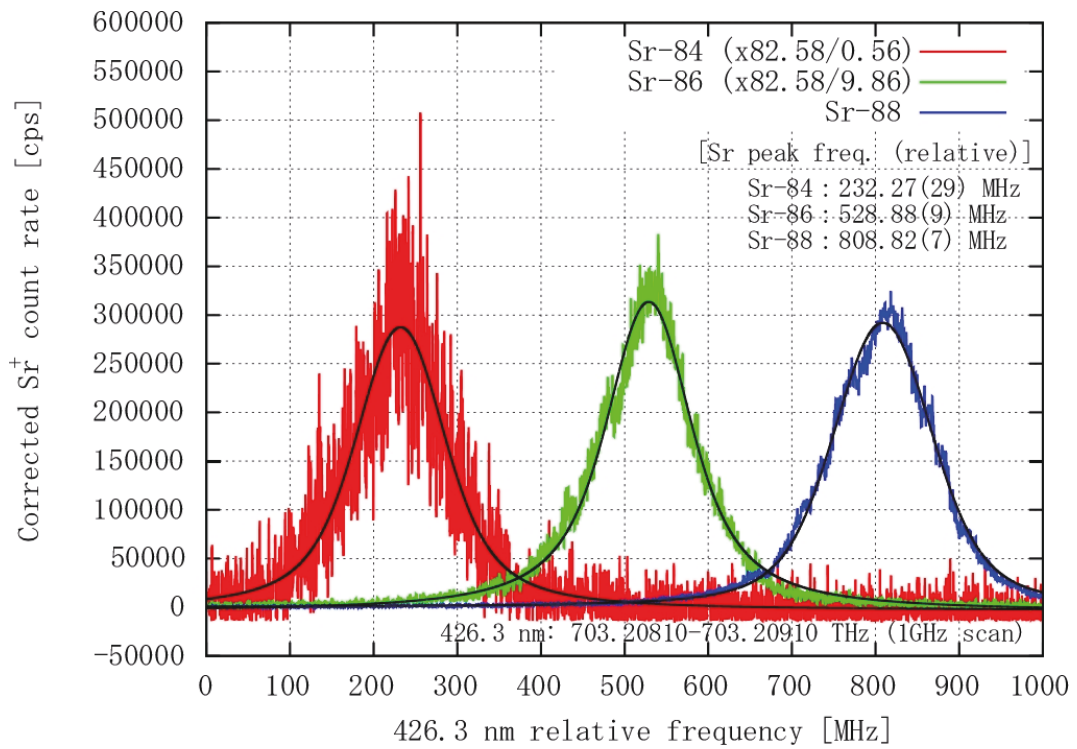


図 3.1.33 図 3.1.9 スキーム(Ⅱ)における3段階周波数スペクトル

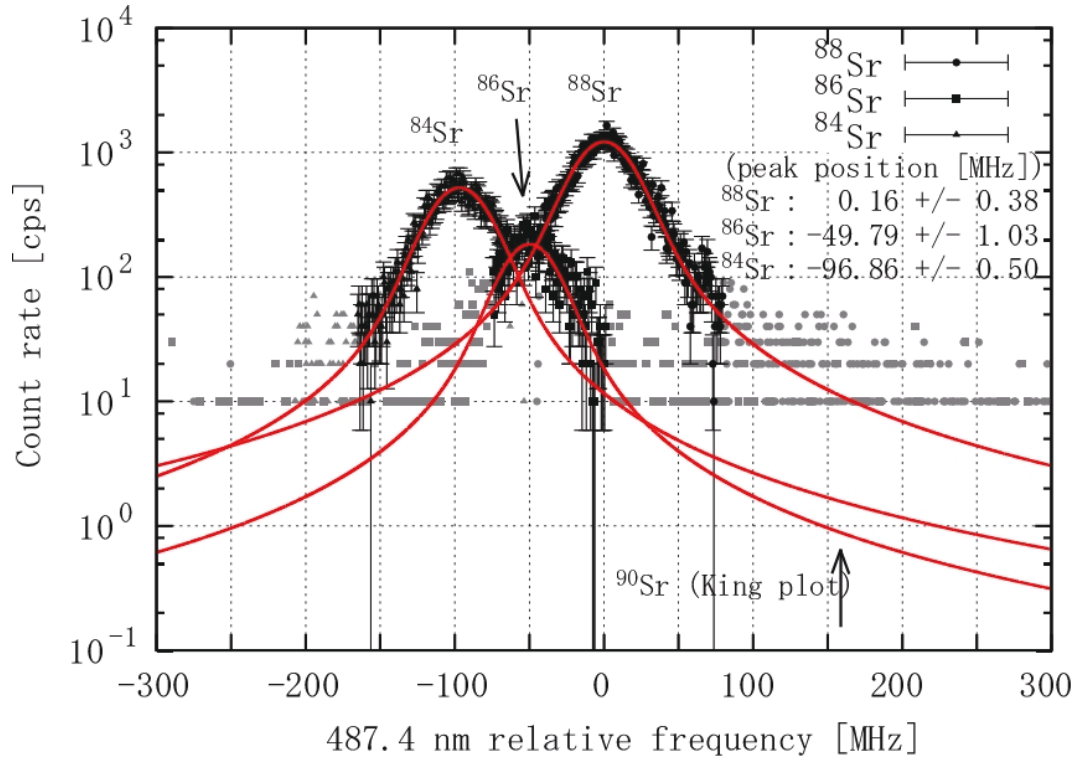


図 3.1.34 図 3.1.9 スキーム(Ⅲ)における2段目周波数スペクトル

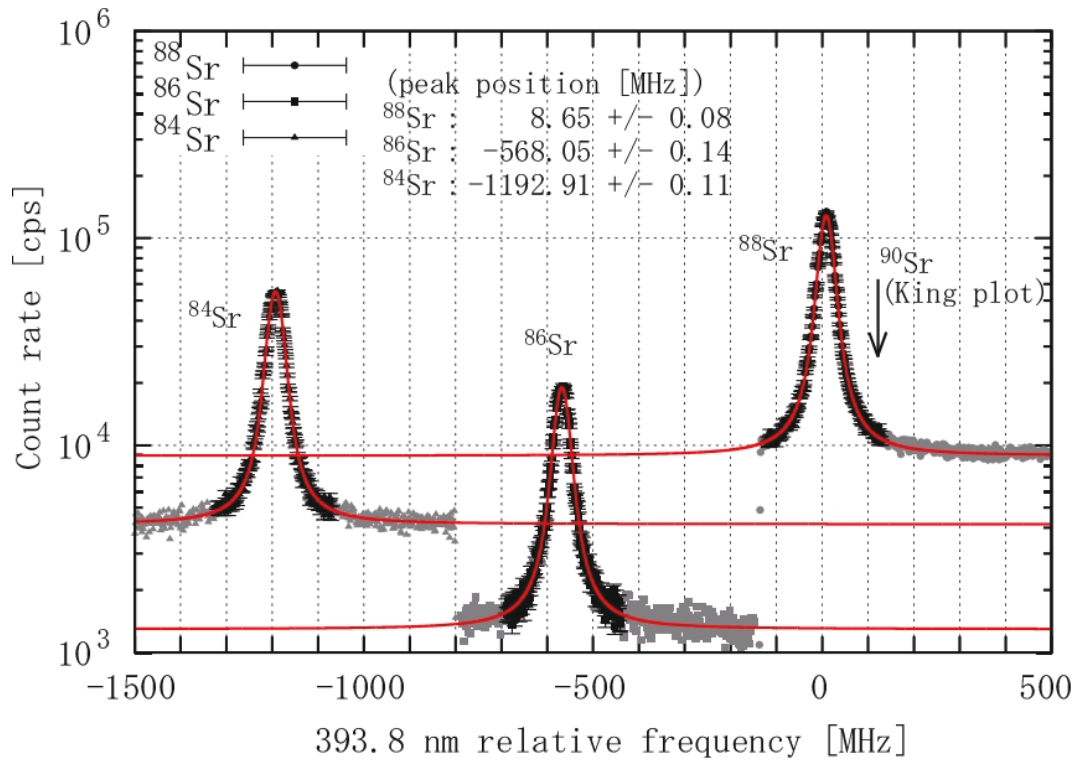


図 3.1.35 図 3.1.9 スキーム(Ⅲ)における3段目周波数スペクトル

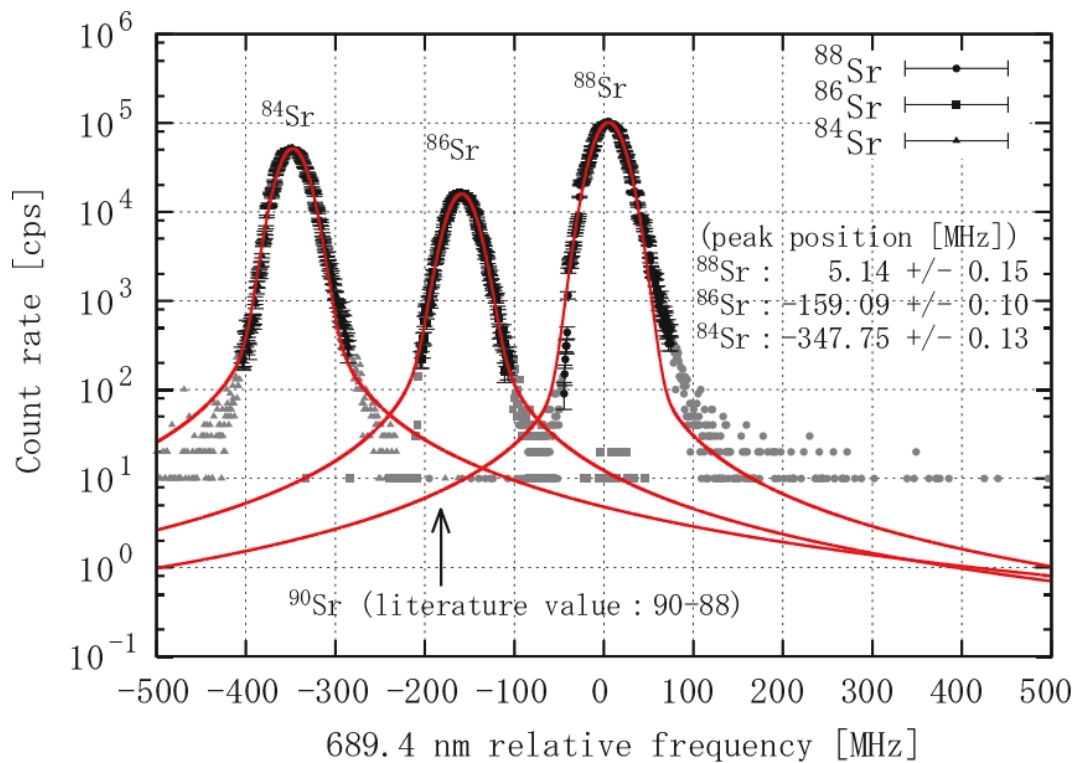


図 3.1.36 図 3.1.9 スキーム(Ⅲ)における1段階周波数スペクトル

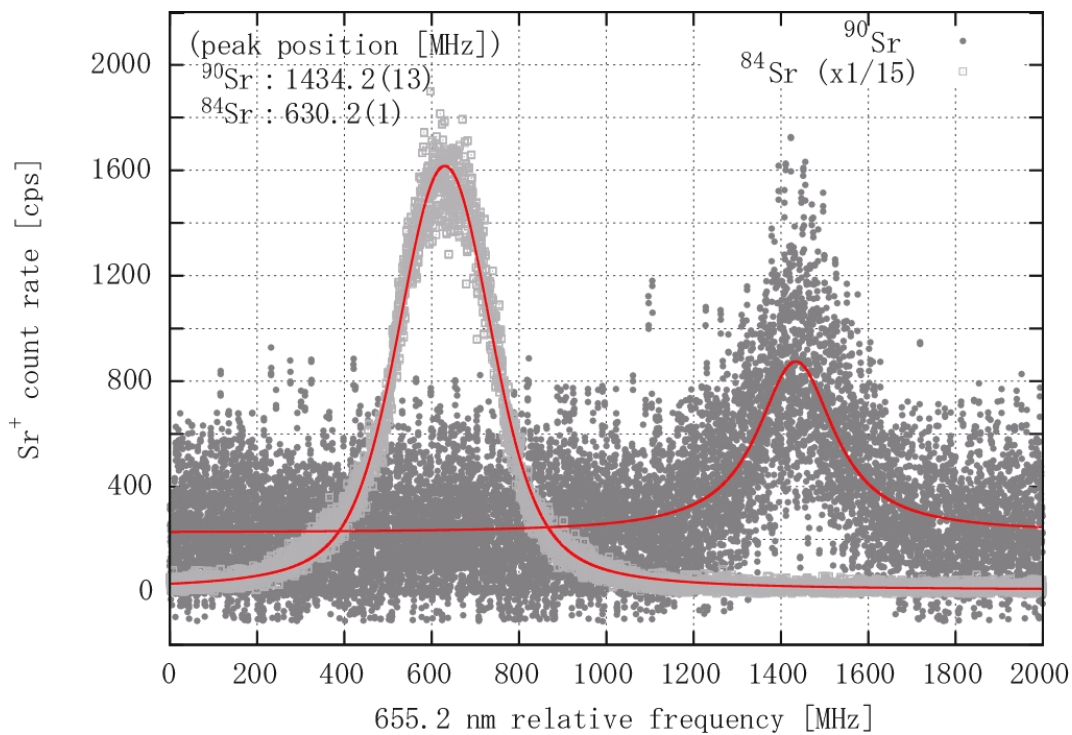


図 3.1.37 ^{90}Sr 含有試料を用いた2段階(波長 655.2 nm)周波数スペクトル

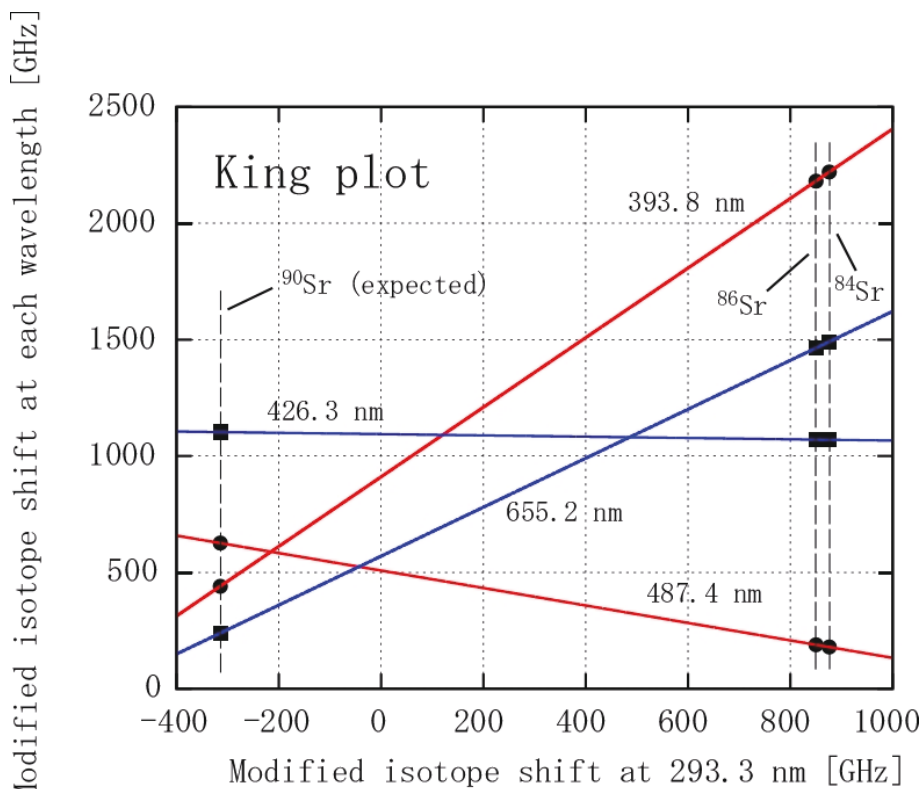


図 3.1.38 King plot を用いた ^{90}Sr 同位体シフトの評価

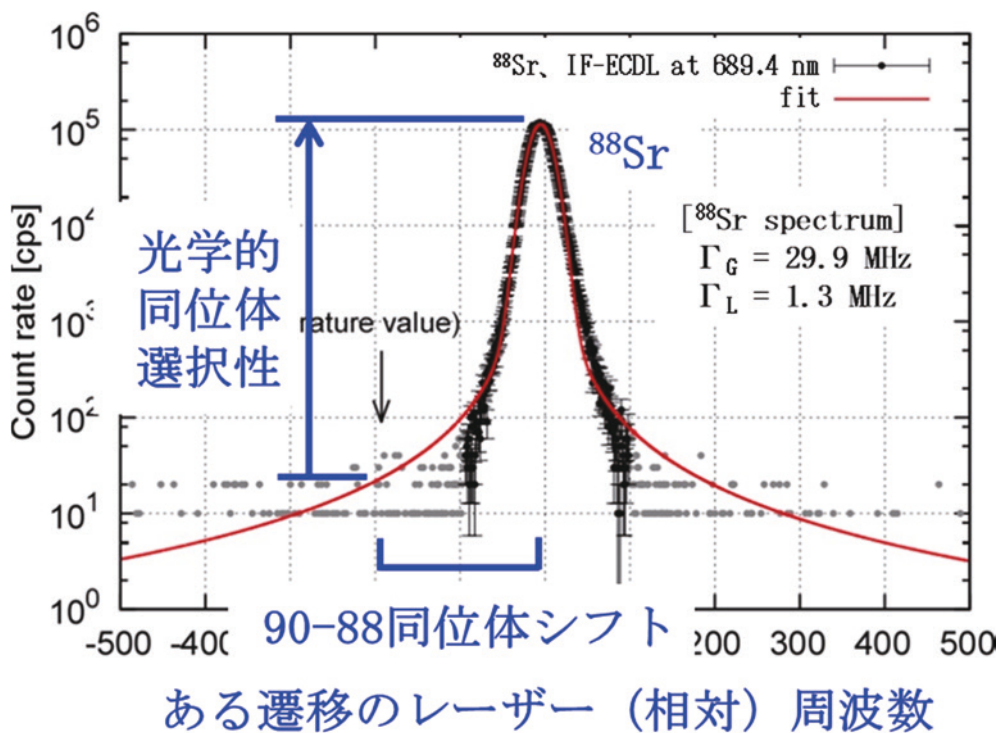


図 3.1.39 光学的同位体選択性の評価方法

3.2 化学処理法の確立（連携先：日本原子力研究開発機構）【平成30年度～令和2年度】

3.2.1 共存元素の影響評価【平成30年度～令和元年度】

化学形態の異なるストロンチウム標準液、及びストロンチウム標準液に海水又は海産生物の実試料で想定される共存元素の試薬を準備した。また、実海水中の主要元素について濃度を測定し、想定される共存元素の情報を得た。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て作製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。

その結果、ストロンチウム化学形については、硝酸ベースの炭酸ストロンチウム及び塩酸ベースの塩化ストロンチウムにおいて、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測定に影響は無いと考えられた。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分かった。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た。

3.2.2 実試料に適した化学分離手法の検討【平成30年度～令和元年度】

3.2.1 項で得られた他元素の影響を考慮し、海水試料又は海産生物の未処理の試料（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等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。

(1) 標準液を用いたナトリウム及びカリウム除去手法の選定

アルカリ金属（ナトリウム及びカリウム）を除去する前処理手法として、Eichrom Technologies 社製の Sr レジン、TrisKem International 社製 TK100 レジン、ジーエルサイエンス株式会社製 InertSep ME-2（キレート樹脂）を選択した。そこで、最初に標準液を用いて、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。

①Sr レジン

Sr レジンは、1 オクタノール中に 1.0 M 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り[24]、硝酸濃度の増加とともにストロンチウムは抽出され、硝酸濃度の低下とともに、分配係数値は減少する[25]。一方、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[25]、分離が可能と考えられる。Chao Wu らが、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結果では、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[26]。

そこで本研究では、まず各標準液で Sr レジンを用いた、ナトリウム及びカリウムの分離（除去）を検討した。検討には、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（以下、「模擬標準試料」と記載する。）を作製し、用いた。Sr レジン（粒径：50～100 μm、2 mL カートリッジ）は、マニホールド（ジーエル

サイエンス株式会社製) に設置し、ダイヤフラム真空ポンプで吸引しながら通液を行った。

図 3.2.1 に分析設備の設置状況を示す。Sr 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、純水 30 mL でストロンチウムを溶離した (図 3.2.2)。溶離液について、ストロンチウム濃度は ICP-MS (アジレント・テクノロジー株式会社製、Agilent 8800) で測定し、ナトリウム及びカリウム濃度は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) (Perkin Elmer, Inc.、Optima™ 8300) で測定を行った。それらの分析の結果、表 3.2.1 に示すように、ストロンチウムの化学回収率は 103 %、カリウムの除去率は 99.1 %、ナトリウムの除去率は 99.6 %であった。

②TK100 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 [27]。硝酸濃度の増加とともにストロンチウムは抽出され、一方で塩酸濃度が約 2 M の時に分配係数値が低くなる結果が報告されており [28]、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 [29]。

そこで、模擬標準試料を用いて、TK100 レジンをを用いた、ナトリウム及びカリウムの分離 (除去) を検討した。TK100 レジン (粒径: 100~150 μm 、2 mL カートリッジ) は、図 3.2.1 のように設置して分析を行った。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 3.2.3)。溶離液について、Sr レジンと同様に測定を行った結果、表 3.2.1 に示すようにストロンチウムの化学回収率は 10.5 %、カリウムの除去率は 99.6 %、ナトリウムの除去率は 99.5 %であった。

③InertSep 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 [30]。InertSep ME-2 を用いた元素の固相抽出挙動は、pH 範囲によって抽出挙動が異なっており [31]、[32]、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ことが報告されている [32]。

そこで、InertSep ME-2 を用いた、ナトリウム及びカリウムの分離 (除去) を検討した。分析手順は、小池ら [31] の方法を参考にして実施した。InertSep ME-2 (平均粒子径: 70 μm 、2 mL カートリッジ) は、図 3.2.1 のように設置して分析を行った。まず、最適な pH 領域の確認のために、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作製した。なお、pH の調整は、硝酸溶液及びアンモニア溶液を用いて行った。次に、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、検討する 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。作製した試料溶液を 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。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 3.2.4 に示すように酸性領域は低く、pH 5 以降から徐々に上昇し、pH 7 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の分離（除去）を検討した。

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 添加して作製し、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、その後純水 3 mL で洗浄して、3 M 硝酸 10 mL で溶離した（図 3.2.5）。溶離液について、Sr レジンと同様に測定を行った結果、表 3.2.1 に示すようにストロンチウムの化学回収率は 103 %、カリウムの除去率は 99.9 %、ナトリウムの除去率は 99.9 %であった。

①～③の結果から、アルカリ金属（ナトリウム及びカリウム）を除去する手法としては、ストロンチウムの化学回収率及びナトリウム、カリウムの除去率ともに高い値が得られた、①Sr レジン又は③InertSep ME-2 が適していると考えられる。しかし、InertSep ME-2 は、Sr レジンに比べてコンディショニングが煩雑であり、pH 調整を行う必要があり時間を要する。そのため、より簡便で、迅速である（約 4 時間）Sr レジンを用いた化学分離を選定した。

(2) 人工海水試料を用いた化学分離手法の検討

(1) で選定した Sr レジンを用いて、人工海水試料中のナトリウム及びカリウムの除去率の確認、ストロンチウムの化学回収率の確認を行った。なお、人工海水試料には、ナトリウム、カリウムの他、アルカリ土類金属であるマグネシウム、カルシウムも多く含まれている。そこで、それらの元素についても、除去率を確認した。

人工海水試料は、ダイゴ人工海水 SP（富士フイルム和光純薬株式会社）36 g を超純水 1 L に攪拌しながら溶解して作製した。そこから人工海水試料 20 mL を分取し、濃硝酸を加えて、液性を 8 M 硝酸とした。予めコンディショニングした Sr レジンに試料を通液し、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。ICP-AES で測定を行い、それぞれの元素濃度を測定した。また、人工海水試料中の元素濃度も測定した。

作製した人工海水試料中のストロンチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム濃度を表 3.2.2 に示す。なお、Sr レジンに通液した元素量は、それぞれストロンチウムが 0.1 mg、ナトリウムが 181 mg、カリウムが 9 mg、マグネシウムが 22 mg、カルシウムが 7 mg であった。Sr レジンを用いた化学分離後に得られたストロンチウム化学回収率、及びその他元素の除去率を表 3.2.3 に示す。得られた結果からは、アルカリ金属及びアルカリ土類金属が確実に除去されており、また、ストロンチウムの化学回収率もほぼ 100 %と溶離できていることが分かる。今回用いた化学処理は、供試量は 20 mL と少ないものの、従来の分析では必要となる海水試料の蒸発乾固や沈殿による濃縮、有機物分解等を必要とせず、ストロンチウム原子化に影響を及ぼす恐れのある元素だけを除去することができる非常に迅速（約 5 時間）で容易な方法である。

(3) 未処理及び前処理済みの海藻試料を用いた化学分離手法の検討

次に、2020年2月12日に茨城県の久慈浜で採取された海藻（アラメ）試料から、未処理の試料（生試料）と前処理済み試料（乾燥試料及び灰試料）を作製し、Sr レジンを用いた化学分離手法の検討を行った。まず、採取されたアラメは、砂等がなくなるまでよく水で洗浄し、くきの部分を包丁で取り除いたのち、脱水機にかけて水気を切り、フードカッターで裁断した。一部試料をペースト状になるまで十分にミキサーで攪拌して、生試料とした（図 3.2.6(a)）。フードカッターで裁断した試料は、磁性皿に入れて大型乾燥器で 105 °C、約 5 日間乾燥させた。その際の乾分率は、14.31 %であった。試料を一部分取し、ミキサーで十分攪拌して、乾燥試料とした（図 3.2.6(b)）。次に、大型電気炉に入れて、約 3 日かけて温度を 450 °C まで上げたのち、約 2 日間おいて灰化させた。試料は同様にミキサーで攪拌、均一化させ、灰試料とした（図 3.2.6(c)）。灰分率は、3.98 %であった。作製した生試料、乾燥試料、灰試料を用いて、化学分析を行った。まず、それぞれの試料について、生試料換算で 10 g となるように試料を分取して、500 mL のコニカルビーカーに入れて、8 M 硝酸 20 mL を加えてサンドバス上で煮沸分解して蒸発乾固させ、再度 8 M 硝酸を加えて溶液化した。従来の海藻試料のストロンチウム分析では、この工程を繰り返し実施し、試料中の有機物を分解するが、本研究においては、溶液化された時点で終了とした。いずれの試料も 1~2 回の処理で溶液化されたが、灰試料の溶液化が一番容易であり、また、生試料や乾燥試料では、一部透明な浮遊物も見られた。浮遊物が発生した試料はろ過を行い、取り除いた。

溶液化した試料から一部（生試料換算で約 6.4 g）分取して、予めコンディショニングした Sr レジンに試料を通液し、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。溶離液について、ICP-AES で測定を行い、それぞれの元素濃度を測定した。溶液化した試料中の元素濃度も測定した。

Sr レジンに通液した、生試料換算で約 6.4 g 中における元素量は、それぞれストロンチウムが 0.5~0.6 mg、ナトリウムが 22~23 mg、カリウムが 63~100 mg、マグネシウムが 5~6 mg、カルシウムが 7~8 mg であり、人工海水に比べてカリウム量が多く、ナトリウム、マグネシウム量は少なかった。Sr レジンを用いた化学分離後に得られたストロンチウム化学回収率、及びその他元素の除去率を表 3.2.3 に示す。得られた結果からは、アルカリ金属及びアルカリ土類金属が確実に除去されていることが分かる。また、ストロンチウムの化学回収率は、生試料、乾燥試料、灰試料の順に増加しており、灰試料では、88.2 %であった。これは、おそらく試料中の有機物が影響していると考えられる。通常、乾燥試料及び灰化試料を作製するのに要する時間は、生試料約 10 kg を処理する場合にそれぞれ約 5 日、約 10 日必要となる。そのため、分析の迅速性を考えると生試料での化学処理が適していると考えられるが、一方で、海産生物の中でも有機物が多い、魚などの試料においては、海藻に比べて回収率が悪くなることも想定される。本研究で行うストロンチウムの原子化では、チタンフォイルに分取・塗布する試料量が 0.2 mL と少量であることを考えると、必要となる生試料は僅かで良いことから、乾燥、灰化に要する時間も 1 日~2 日程度に短縮することができ、灰化試料を用いた試料の溶解、Sr レジンでの化学分離を行う方法（全工程 3 日~4 日程度）が非常に迅速で容易な方法であると考えられる。

3.2.3 最適な化学処理方法の確立【令和2年度】

3.2.2 で実施した人工海水試料、海藻試料（灰試料、乾燥試料、生試料）の分析結果から、今回検討した Sr レジンを用いた化学分離、海藻試料においては灰化したのちに硝酸を添加して加熱分解を行う前処理により、ストロンチウムの原子化に影響を与える可能性があるアルカリ金属のナトリウム及びカリウムが十分除去できることが確認された。これらの結果から、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した。また、分析にかかる時間は、海水試料で約 5 時間、海藻試料で 3 日～4 日と想定され、従来のストロンチウム分析に比べて迅速性に優れた手法と言える。

表 3.2.1 各化学分離手法における Sr 化学回収率と Na 及び K 除去率

	Sr化学回収率 (%)	Na除去率 (%)	K除去率 (%)
Srレジソ	103	99.1	99.6
TK100レジソ	10.5	99.6	99.5
InertSep ME-2 (pH 7)	103	99.9	99.9

表 3.2.2 作製した人工海水試料中元素濃度

人工海水試料中元素濃度 (ppm)				
Sr	Na	K	Mg	Ca
5	8838	436	1077	343

表 3.2.3 人工海水試料及び海藻試料の化学分離後における Sr 化学回収率及びアルカリ金属、アルカリ土類金属の除去率

	Sr化学回収率 (%)	Na除去率 (%)	K除去率 (%)	Mg除去率 (%)	Ca除去率 (%)
人工海水試料	99.6	100.0	100.0	100.0	100.0
海藻 生試料	74.5	100.0	100.0	100.0	100.0
海藻 乾燥試料	81.2	100.0	100.0	100.0	100.0
海藻 灰試料	88.2	100.0	100.0	100.0	100.0

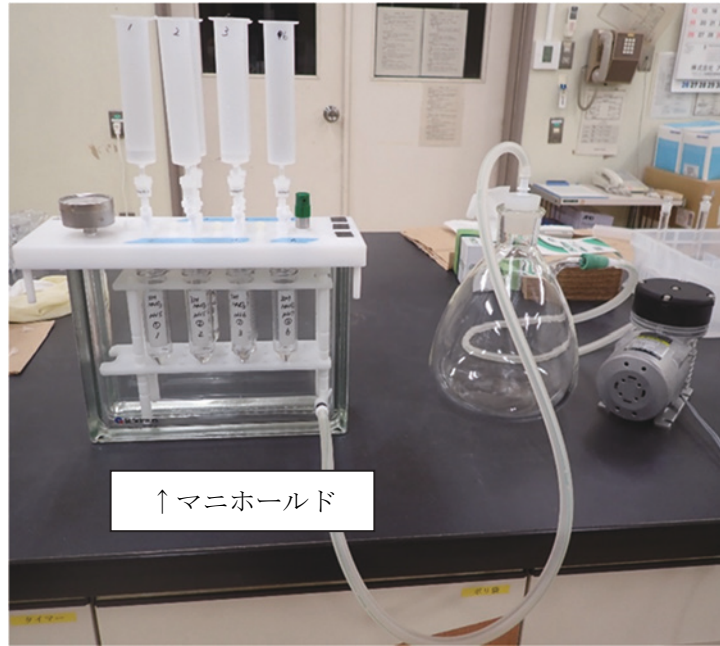


図 3.2.1 Sr レジン、TK100 レジン、InertSep ME-2 を用いた化学分析
(写真は、InertSep ME-2 を設置している)

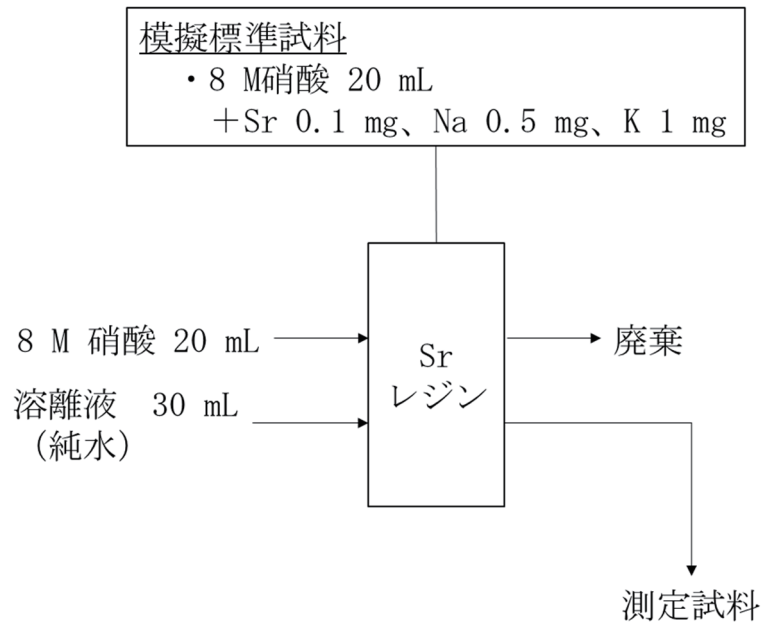


図 3.2.2 Sr レジンを用いた化学分析手順

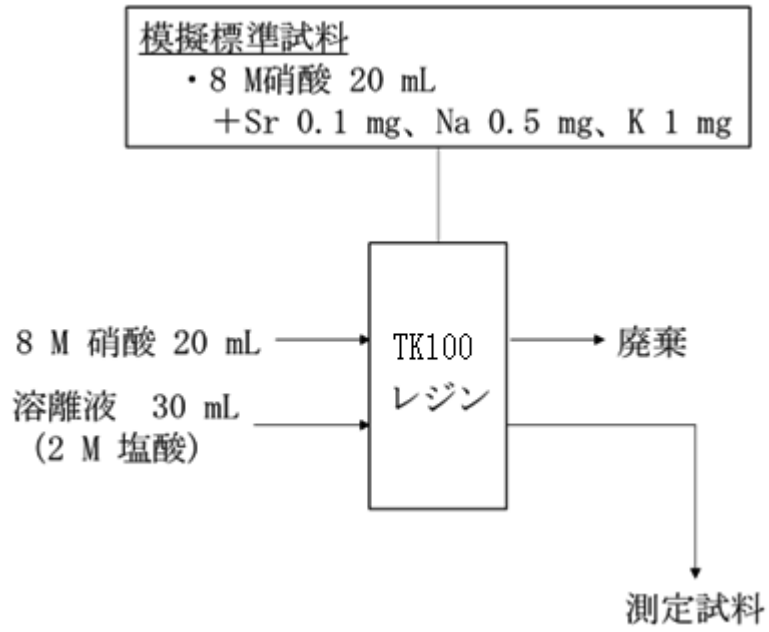


図 3.2.3 TK100 レジンを用いた化学分析手順

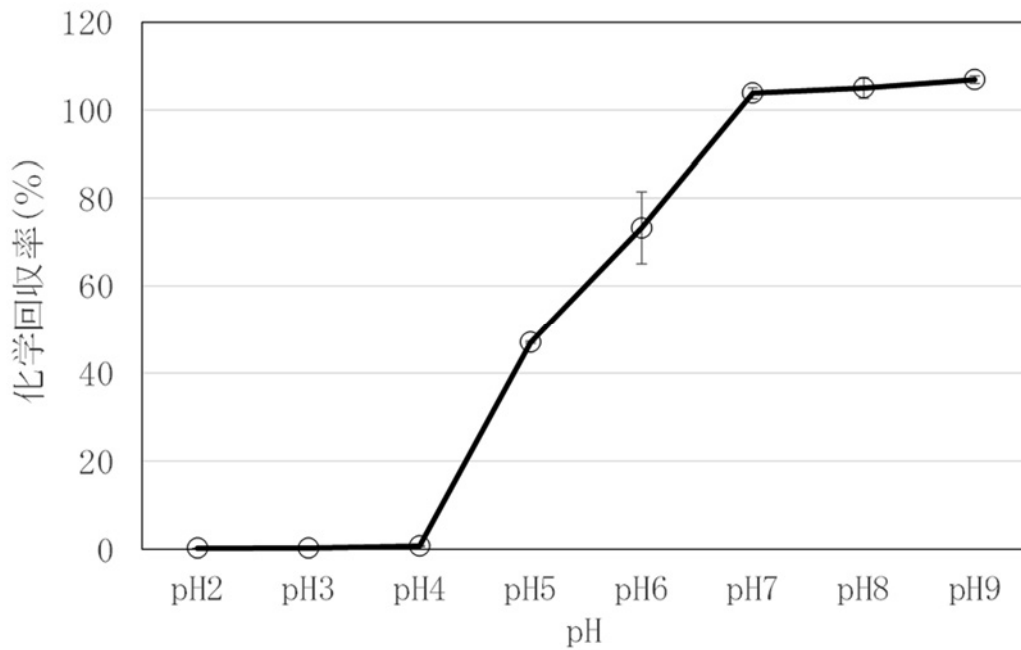


図 3.2.4 InertSep ME-2 における pH 領域を変えた Sr 化学回収率の確認試験結果

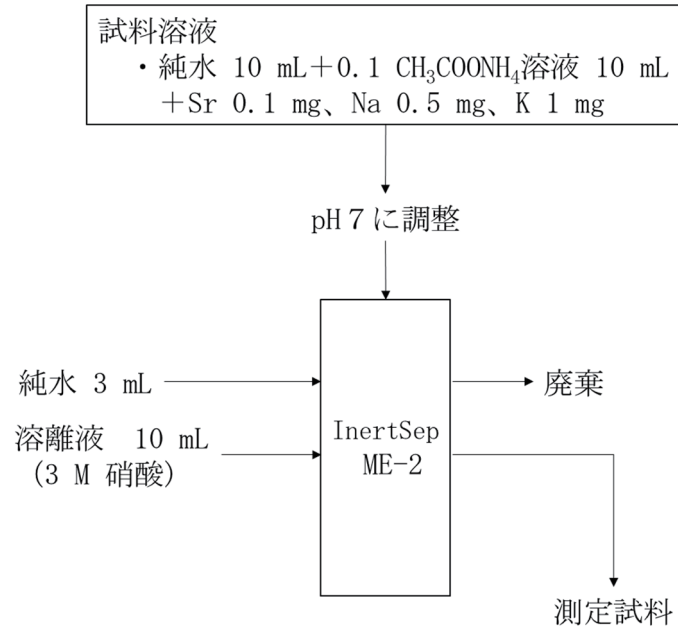


図 3.2.5 InertSep ME-2 を用いた化学分析手順

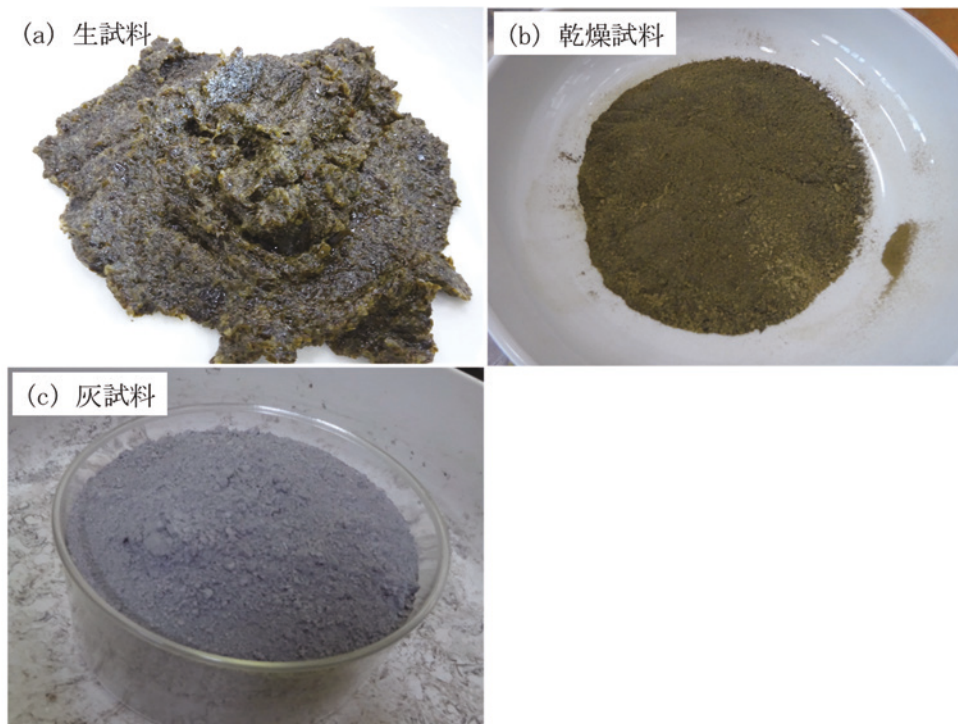


図 3.2.6 海藻（アラメ）の試料状態
(a) 生試料、(b) 乾燥試料、(c) 灰試料

3.3 実試料中のストロンチウム 90 分析【令和元年度～令和 2 年度】

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【令和元年度】

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連携先である日本原子力研究開発機構の原子力科学研究所ウラン濃縮研究棟で構築した図 3.1.29 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 3.1.9 のスキーム (I) 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、QMS で $^{88}\text{Sr}^+$ イオンを検出した。

まず、本測定の実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 各元素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 1000 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、ファーンズ電力 100 W 程度では 10^{-2} 程度であり、ファーンズ電力 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ンズ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ンズ電力 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。

チタン箔を用いた 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[33]、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[34]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。したがって、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連携先の日本原子力研究開発機構にフィードバックした。

3.3.2 ストロンチウム 90 分析【令和 2 年度】

3.3.1 項で述べたとおり、チタンとの酸化還元反応による Sr 原子化過程において、アルカリ金属元素 Na、K の共存下でファーンズ電力閾値の増加が観測され、試料の加熱温度が低い場合に Sr 原子化効率の低下が確認された。一方で、海水の主成分のうち他元素 Cl、Ca、Mg については目立った影響は観測されなかった。そこで、3.2.3 項で述べたとおり、連携先の日本原子力研究開発機構において Na、K を除去する Sr レジンを用いた、従来と比べて大幅に簡略化した化学処理方法を確立した。

^{90}Sr 分析の前に、Sr レジンを用いた化学処理方法の有効性を確認するため、実試料として人工海水試料を用意し、表 3.3.4 に示した 3 種類の Sr 安定同位体試料①、⑩、⑪を作製した。試料①は表 3.3.2 の試料①と同一であり、人工海水試料の準備は連携先の日本原子力研究開発機構に依頼した。3.3.1 項と同様に、表 3.3.4 に記載の試薬を塗布したチタン箔 1 枚を炭素るつぼに入れて真空中で加熱することで Sr 原子蒸気を生成し、スキーム(I)に

より ^{88}Sr 原子をレーザー共鳴イオン化して QMS で $^{88}\text{Sr}^+$ イオンを検出した。試料①、⑩、⑪ 各々について、炭素るつぼに流す電流を 20 A から 30 A まで変えて $^{88}\text{Sr}^+$ イオンのカウントレートを測定した結果を図 3.3.10、図 3.3.11 及び図 3.3.12 に示す。各図には、炭素るつぼに流した電流とその時の電圧値を明記しており、“Wako” は富士フイルム和光純薬株式会社の製品コード 199-13871 を表す。なお、図 3.3.11 の時間 800~1000 秒あたりでは一時的にモードホップにより波長 460.9 nm ECDL の動作が不安定となったため、電流 30 A については時間 1000 秒以降のデータを参照されたい。3 枚の図を比較すると、人工海水が共存する試料⑩については電流 25 A あたりから $^{88}\text{Sr}^+$ イオン信号が観測され、電流 30 A での $^{88}\text{Sr}^+$ イオンのカウントレートは 10^3 cps に満たない。一方で、試料①と⑪については電圧値（したがって加熱温度）が多少異なっているが、概ね電流 20~22 A あたりから $^{88}\text{Sr}^+$ イオン信号が観測され、電流 30 A での $^{88}\text{Sr}^+$ イオンのカウントレートは両者ともに $10^4\sim 10^5$ cps 程度であった。したがって、Sr レジンに通すことで人工海水中の Na、K が除去された結果、Sr 原子化に与える共存元素の影響は大幅に低減され、少なくとも表 3.3.4 の塗布量では影響はほぼ無視できると考えられる。

Sr レジンを用いた化学処理方法の有効性が確認されたため、 ^{90}Sr 分析では実試料として Sr レジンに通した人工海水試料を用意し、下記のとおり ^{90}Sr 含有試料を作製した。当該作業は 3.1.1 項で述べた 4 回目のホット作業の一部として実施し、3.1.2 項で述べた同位体シフト $\text{IS}_{655.2\text{ nm}}$ ($90\text{-}88$) の測定にはこの試料を使用した。

- * ^{90}Sr 含有試料の仕様：チタンフォイル 3 枚に試薬 1 を各 200 μL 、試薬 2 を各 40 μL 、試薬 3 を各 200 μL 塗布し、3 枚を同一の炭素るつぼ内に挿入
 - (試薬 1) ストロンチウム標準液 I2-13-2 (林純薬工業株式会社)
 - (試薬 2) Sr レジンに通した人工海水試料
 - (試薬 3) ^{90}Sr 放射能標準溶液 SR005 (日本アイソトープ協会)

試薬 2 の塗布量は、表 3.3.2 の試料②及び表 3.3.4 の試料⑪と同様に濃度 1000 ppm の Sr 標準液の塗布量に対して 20 %となるように調整した。 ^{90}Sr 含有試料中の ^{90}Sr の同位体存在度は 2.0×10^{-5} であり、安定同位体 ^{84}Sr との存在比で表すと $^{90}\text{Sr}/^{84}\text{Sr} = 3.6\times 10^{-3}$ 程度の計算となる。

図 3.1.25 のセットアップを用いて、 ^{90}Sr 含有試料の加熱により生成した Sr 原子蒸気に対して、図 3.1.9 のスキーム(II)による ^{90}Sr 及び安定同位体 ^{88}Sr 、 ^{84}Sr のレーザー共鳴イオン化スペクトルを測定した。但し、3.1.2 項で述べたとおり、3 段目の励起準位に有効主量子数 $n_{\text{eff}} : \sim 39$ のリユードベリ準位を使用した場合は熱電子による電場の乱れに起因した DC シュタルクシフトと思われる共鳴周波数の変化が観測されたため、3 段目の励起準位を有効主量子数 $n_{\text{eff}} : \sim 37$ のブロードなリユードベリ準位に変更して測定した。炭素るつぼに流す電流を 30 A に設定した状態で、2 段目（波長 655.2 nm）の波長スキャンによる ^{88}Sr 周波数スペクトルの測定結果例を図 3.3.13 に示す。1、3 段目の波長は、予め ^{88}Sr の共鳴波長付近に調整した。2 段目の周波数スキャン範囲は 457.55440~457.55540 THz で、スキャン幅は 1 GHz である。

これまでの実験データから、炭素るつぼに流す電流を 2.5 A 上げる毎に Sr^+ イオンのカウントレートが約 5 倍に増加することが経験的に分かっている。炭素るつぼに流す電流が 30 A で $^{88}\text{Sr}^+$ イオンのカウントレートは 150 kcps 程度であったため、電流を 30 A から 42.5 A に上げると $^{90}\text{Sr}^+$ イオンのカウントレートは単純計算で 10 kcps 程度と予想される。そこで、炭素る

つぼに流す電流を 42.5 A に上げて同様に 2 段目の波長スキャンによる ^{90}Sr 及び ^{84}Sr の周波数スペクトルを測定した。2 段目の周波数スキャン範囲は 457.55355~457.55555 THz で、スキャン幅は 2 GHz である。得られたスペクトルは図 3.1.37 に示したとおりである。 $^{90}\text{Sr}^+$ イオンのカウントレートは 1 keps 程度と予想より 1 桁低かったが、これは時間の経過とともに同じ測定条件であっても Sr^+ イオンのカウントレートが徐々に低下するためである。試料の加熱開始直後は、炭素るつぼの出口付近に付着した試料が比較的低温で蒸発するためにカウントレートが高めとなる傾向にあり、時間とともに信号に寄与する Sr 原子の初期位置が炭素るつぼの奥側に移るため、炭素るつぼに流す電流を上げて加熱温度を高くしないとカウントレートを維持できないことになる。図 3.1.37 で $^{90}\text{Sr}^+$ イオンと $^{84}\text{Sr}^+$ イオンのカウントレートの比をとると $^{90}\text{Sr}/^{84}\text{Sr} = 2.5 \times 10^{-2}$ 程度となるが、上述の試料中 $^{90}\text{Sr}/^{84}\text{Sr} = 3.6 \times 10^{-3}$ 程度と比較して 7 倍程度と高くなっている。これも、 $^{90}\text{Sr} \rightarrow ^{84}\text{Sr}$ の順番で測定したことが原因と考えられる。 ^{90}Sr の定量分析を行うにあたって、おおよその桁での評価 (order estimation) はある程度可能であるが、精度を上げるためには時間経過によるカウントレートの減少が系統誤差要因となる点に注意が必要である。例えば、2 段目の周波数スペクトル測定時に 1、3 段目の共鳴波長及び QMS の設定を途中で瞬時に ^{84}Sr から ^{90}Sr に切り替えて、1 回の波長スキャンで ^{90}Sr と安定同位体 (ここでは ^{84}Sr) の 2 本のピークを観測することにより、スキンスピードに依存するが、数%程度の誤差で ^{90}Sr の定量分析を行うことが可能であると考えられる。

3.3.3 検出限界濃度の評価【令和 2 年度】

3.3.2 項で述べた ^{90}Sr 含有試料を用いた測定結果をもとに、一般食品の規制レベル (濃度 100 Bq/kg) 以下の実試料に対する本手法の適用性について考察する。その際に、(1) どの程度微量の ^{90}Sr を検出できるか、及び(2) どの程度 ^{88}Sr の影響無く ^{90}Sr を検出できるかの 2 点に分けて考える必要がある。 ^{88}Sr の影響を評価するため、図 3.1.37 の周波数スペクトルとは別に、 ^{90}Sr の共鳴波長における質量スペクトルを取得した。図 3.3.14 に得られた質量スペクトルを示す。質量電荷比 $m/z = 89.8$ 付近に $^{90}\text{Sr}^+$ イオンのピークが観測されたが、図 3.1.37 に示した ^{90}Sr の周波数スペクトル測定後に取得したため、カウントレートが 600 cps 程度に若干低下した。

まず、(1) として ^{90}Sr の検出限界濃度を評価する。本手法では分析に使用する ^{90}Sr の個数が重要であるため、分析可能な試料の重量を炭素るつぼの形状等を考慮して 1 g (0.001 kg) と設定して濃度に換算することとし、また測定時間は 1 min と想定した。検出限界については、図 3.3.14 の質量スペクトルで $m/z = 90 \sim 91$ をバックグラウンド (BG) 領域として、この領域におけるカウントレートの標準偏差 σ_{BG} の 3 倍を基準とした。フォトンカウンタのトリガー周波数が 50 Hz であるため、図 3.3.14 の σ_{BG} は測定時間 0.02 sec における BG カウントレートの標準偏差に相当し、測定時間 1 min の場合は BG カウントレートの標準偏差が σ_{BG} の $1/\sqrt{3000}$ 倍になると考えられる。また、3.3.2 項の測定では炭素るつぼに充填された ^{90}Sr の数量が測定日ベースで 64.8 kBq (8.5×10^{13} 個) であり、炭素るつぼに流す電流は 60 A 程度まで上げられることが経験的に分かっている。図 3.3.14 では炭素るつぼに流す電流が 42.5 A であったため、60 A に上げることで $^{90}\text{Sr}^+$ イオンのカウントレートが $5^7 = 78125$ 倍になると見込まれる。以上から、 ^{90}Sr の検出限界濃度 C_{90} [Bq/kg] は

$$C_{90} = \frac{64.8 \text{ kBq}}{0.001 \text{ kg}} \times \frac{3\sigma_{\text{BG}}/\sqrt{3000}}{600} \times \frac{1}{78125} \sim 14 \text{ [Bq/kg]} \quad \text{式(3.3.3)}$$

と評価される。式(3.3.3)は試料の重量が1 gの場合であり、数量に換算すると 1.8×10^7 個となる。一般的に、レーザー共鳴イオン化質量分析の検出効率が $10^{-6} \sim 10^{-5}$ 程度であることから、この値は妥当であると考えられる。試料の重量が1 gの場合は、式(3.3.3)のとおり規制レベル100 Bq/kg以下の検出限界濃度が得られた。逆に、試料中の ^{90}Sr 濃度が規制レベルである場合は試料の重量を0.14 gに抑えられることを意味する。

次に、(2)として分析計全体で見た ^{88}Sr に対する ^{90}Sr の同位体選択性を大まかに評価する。規制レベル100 Bq/kgに相当する海洋試料中の ^{90}Sr 同位体存在度は1-1ページで述べたとおり 2×10^{-9} 程度であり、3.3.2項の測定で使用した ^{90}Sr 含有試料中の ^{90}Sr の同位体存在度は上述のとおり 2.0×10^{-5} である。レーザー共鳴イオン化による光学的同位体選択性はスキームの種類及び同位体に依存するが、QMSによる質量分解能を合わせると最終的に安定同位体の中で ^{90}Sr と質量数が近く天然存在度の最も大きい ^{88}Sr がスペクトル干渉という点で最も影響を与える可能性が高い同位体であると言える。図3.3.14を見ると、 $^{88}\text{Sr}^+$ イオンはm/zが1ずれたm/z = 88.8付近ではほぼBGレベルまで低下し、有意なピークは観測されていない。 $^{88}\text{Sr}^+$ イオンのカウントレートは、ダイナミックレンジの関係でLabVIEWに表示・記録できなかったが、フォトンカウンタのデジタル表示によると 10^6 cps程度であった。このカウントレートがm/zで1ずれるとBGレベルの 10^2 cpsまで4桁低下することから、 $^{90}\text{Sr}^+$ イオンの質量数領域ではさらに4桁低下すると予測される。したがって、3.3.2項の測定で使用した ^{90}Sr 含有試料より ^{90}Sr 同位体存在度が4桁低い、すなわち ^{90}Sr 同位体存在度が規制レベルの海洋試料に相当する 2.0×10^{-9} の試料についても、 $^{88}\text{Sr}^+$ イオンのテールに対して有意に $^{90}\text{Sr}^+$ イオンの信号を観測できると考えられる。

なお、図3.3.14は3段目の励起準位として有効主量子数 $n_{\text{eff}} : \sim 37$ のブロードなリユードベリ準位を使用した時の質量スペクトルであり、有効主量子数 $n_{\text{eff}} : \sim 39$ のリユードベリ準位を使用した場合と比較して光学的同位体選択性が低下していると考えられる。3段目の励起準位に有効主量子数 $n_{\text{eff}} : \sim 39$ のリユードベリ準位を使用した時の質量スペクトルも取得したが(図3.3.15)、 $^{90}\text{Sr}^+$ イオンのカウントレートが低く、前述のとおり熱電子起因のDCシュタルクシフトと思われる現象により、ECDLを ^{90}Sr の共鳴波長に調整できていないと考えられる。この現象については、炭素るつぼとイオン加速領域の間にマイナスの電圧を印加した電極を追加して炭素るつぼからの熱電子が侵入しないようにすることで、大幅に低減できると考えられる。有効主量子数 $n_{\text{eff}} : \sim 37$ のブロードなリユードベリ準位を用いた現状のセットアップでも上述のとおり、(1) ^{90}Sr の検出限界濃度 C_{90} 及び(2) ^{88}Sr に対する ^{90}Sr の同位体選択性の両面で規制レベル100 Bq/kgの海洋試料に検出感度を有すると評価したが、熱電子起因のDCシュタルクシフトと思われる現象が無くなり有効主量子数 $n_{\text{eff}} : \sim 39$ のリユードベリ準位を用いた測定が可能となれば、イオン化効率及び同位体選択性の双方で改善が期待できるため、さらなる検出感度の向上に直結すると考えられる。

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 (1000 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 (1000 ppm)	林純薬工業株式会社	I2-13-2
カルシウム標準液 (1000 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 (1000 ppm)	富士フイルム和光純薬株式会社	199-10831
カリウム標準液 (1000 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 (1000 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 (1000 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	無し
試料②	199-13871、100 μ L	-(海水)、20 μ L
試料③	I2-13-2、100 μ L	無し
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

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

表 3.3.4 Sr レジンの有効性確認用に作製した 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	共存試薬、塗布量
試料①	199-13871、100 μL	無し
試料⑩	199-13871、100 μL	人工海水、20 μL
試料⑪	199-13871、100 μL	Sr レジン処理後の人工海水、20 μL

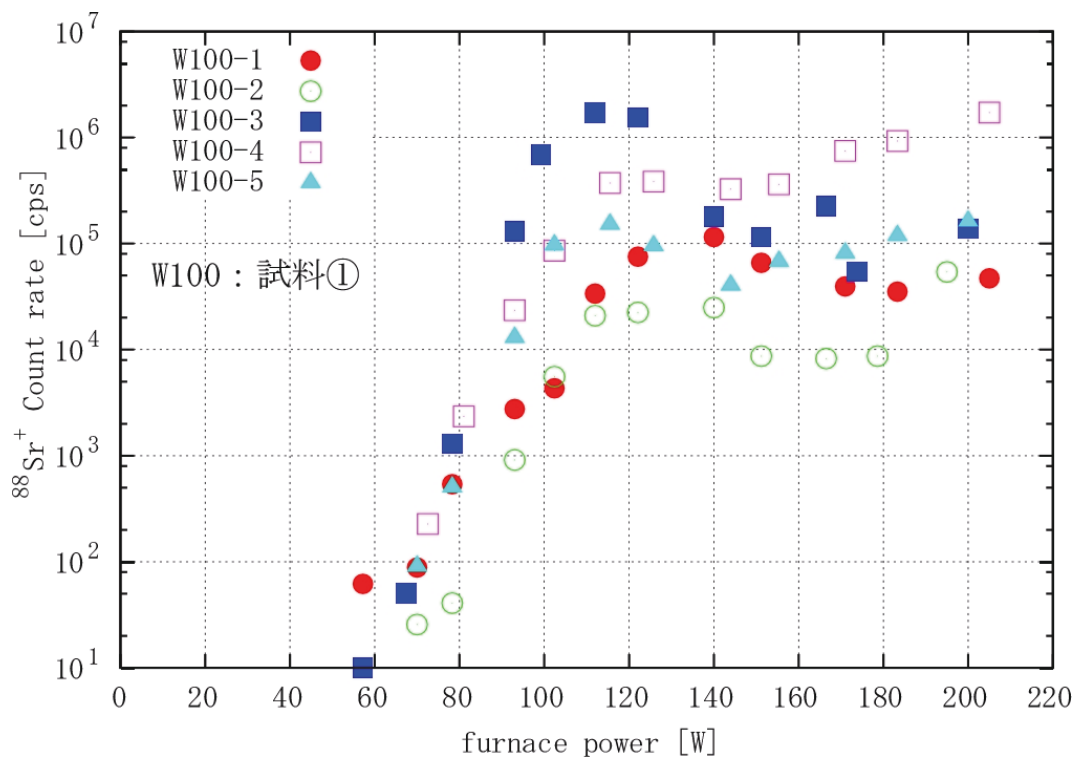


図 3.3.1 試料①を用いた再現性測定

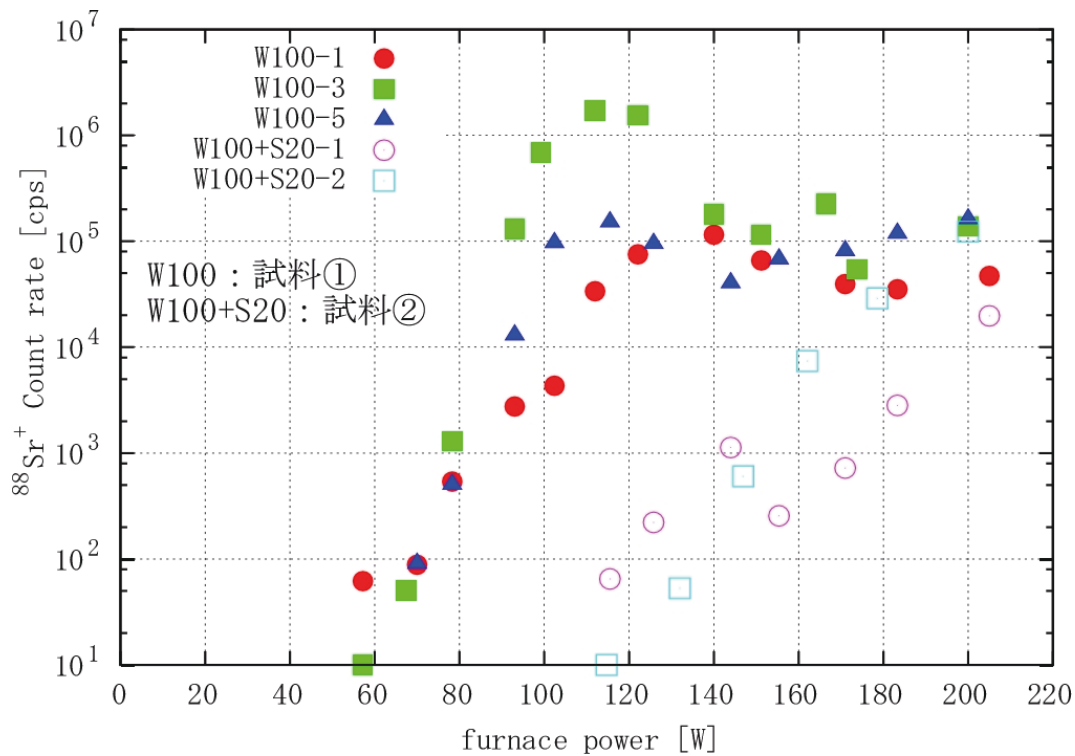


図 3.3.2 試料①及び②を用いた海水の影響評価

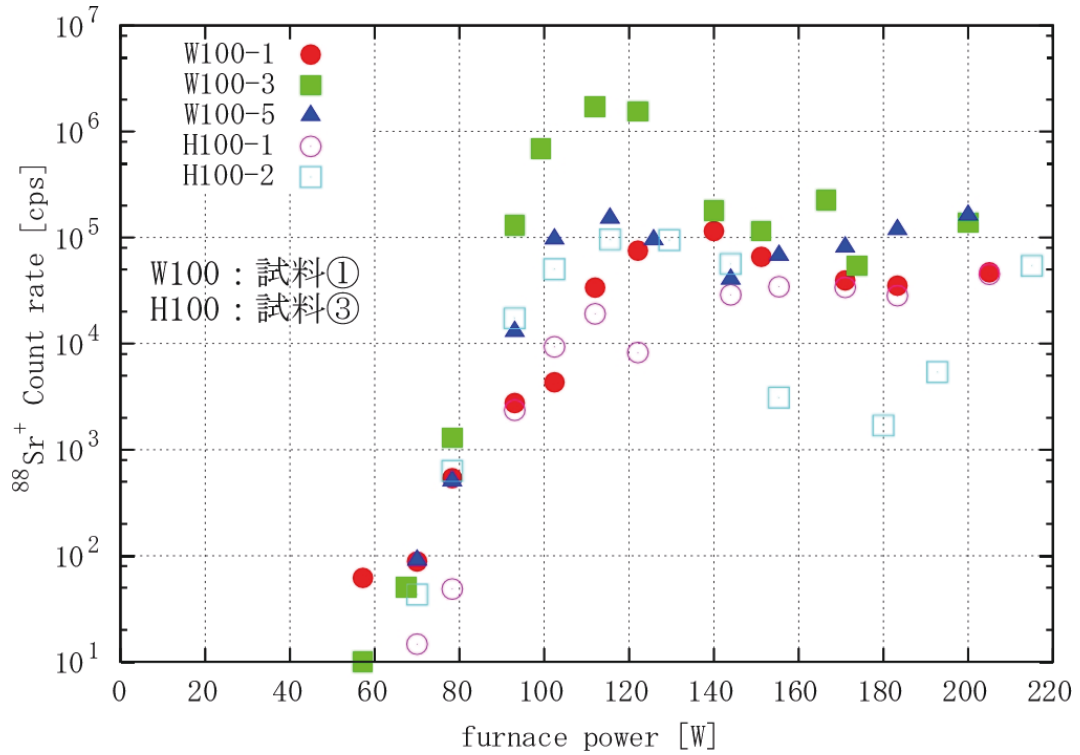


図 3.3.3 試料①及び③を用いた塩素 (Cl) の影響評価

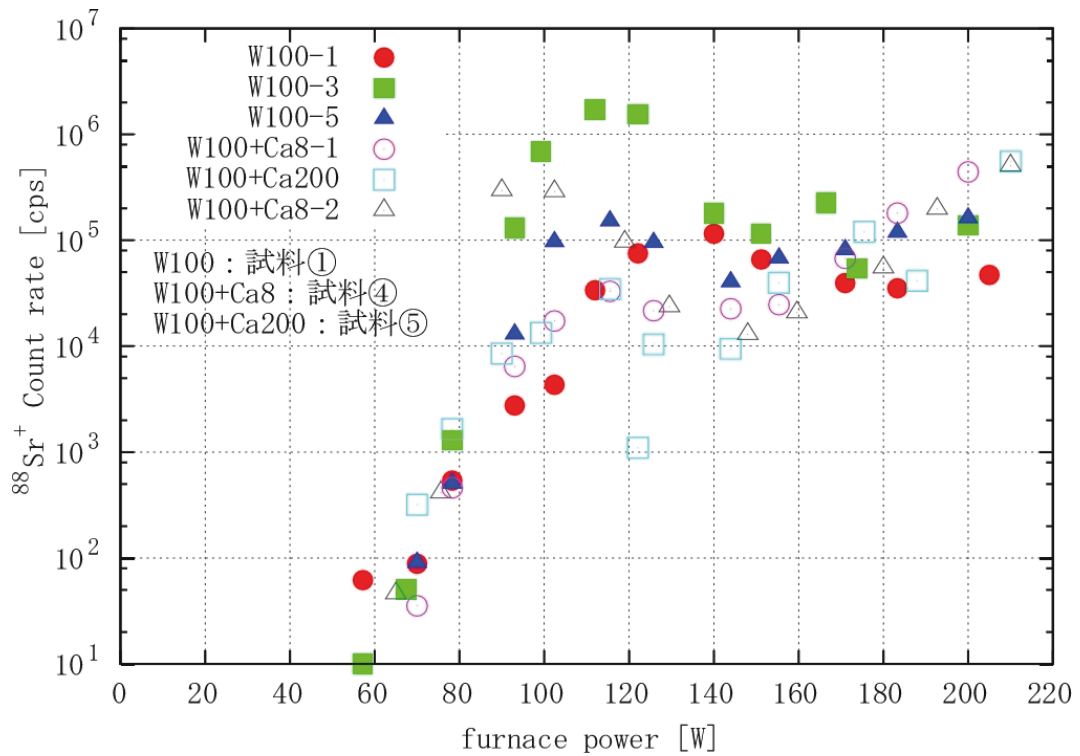


図 3.3.4 試料①、④及び⑤を用いたカルシウム (Ca) の影響評価

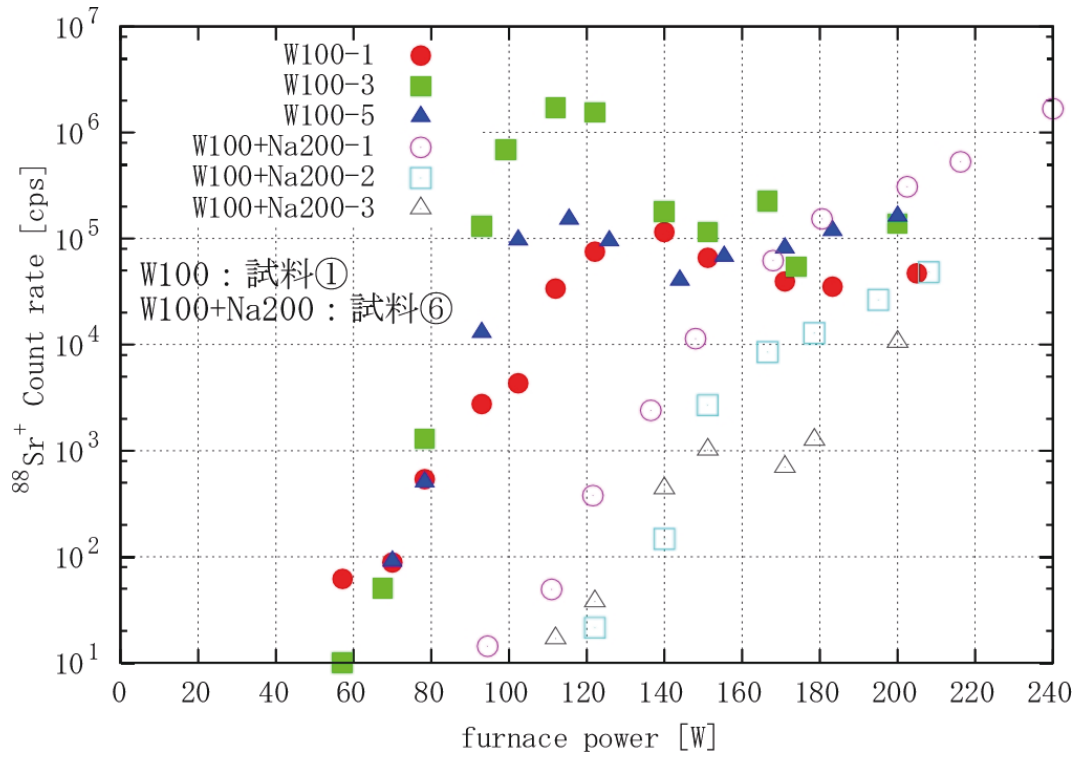


図 3.3.5 試料①及び⑥を用いたナトリウム (Na) の影響評価

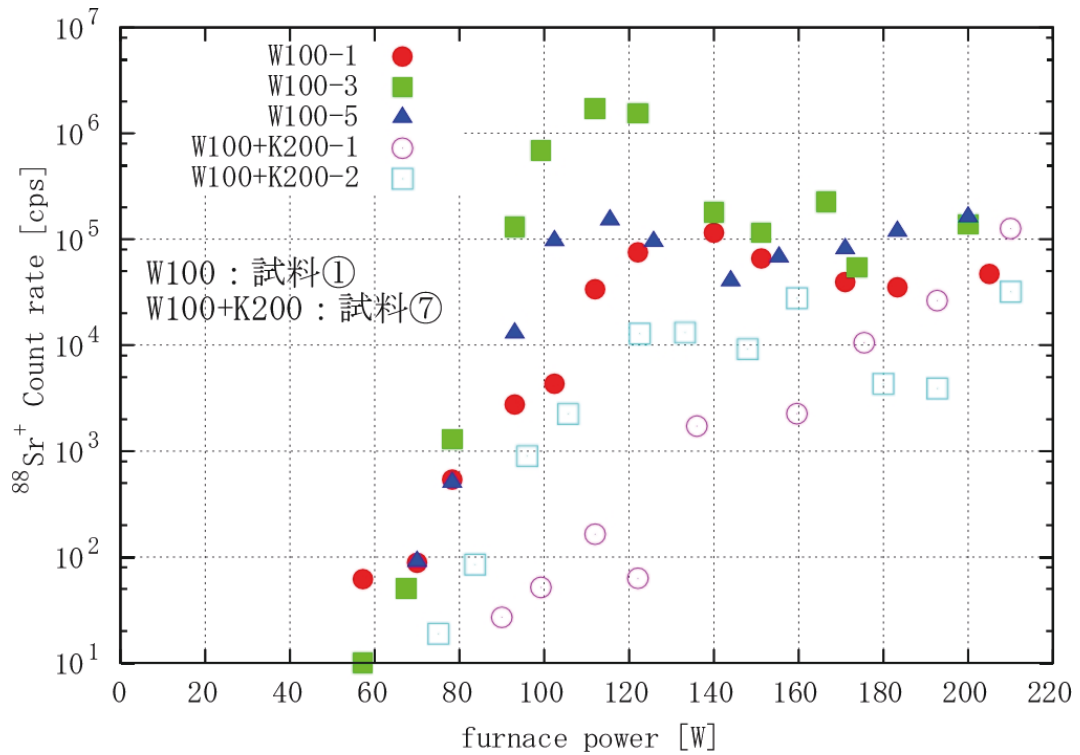


図 3.3.6 試料①及び⑦を用いたカリウム (K) の影響評価

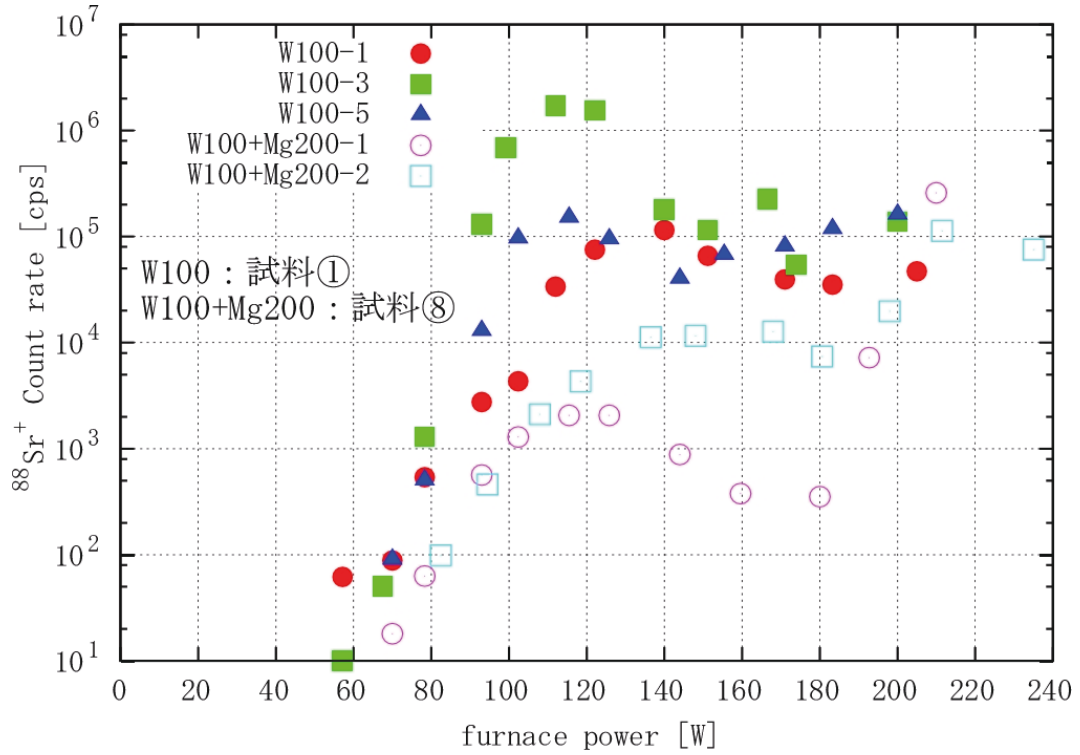


図 3.3.7 試料①及び⑧を用いたマグネシウム (Mg) の影響評価

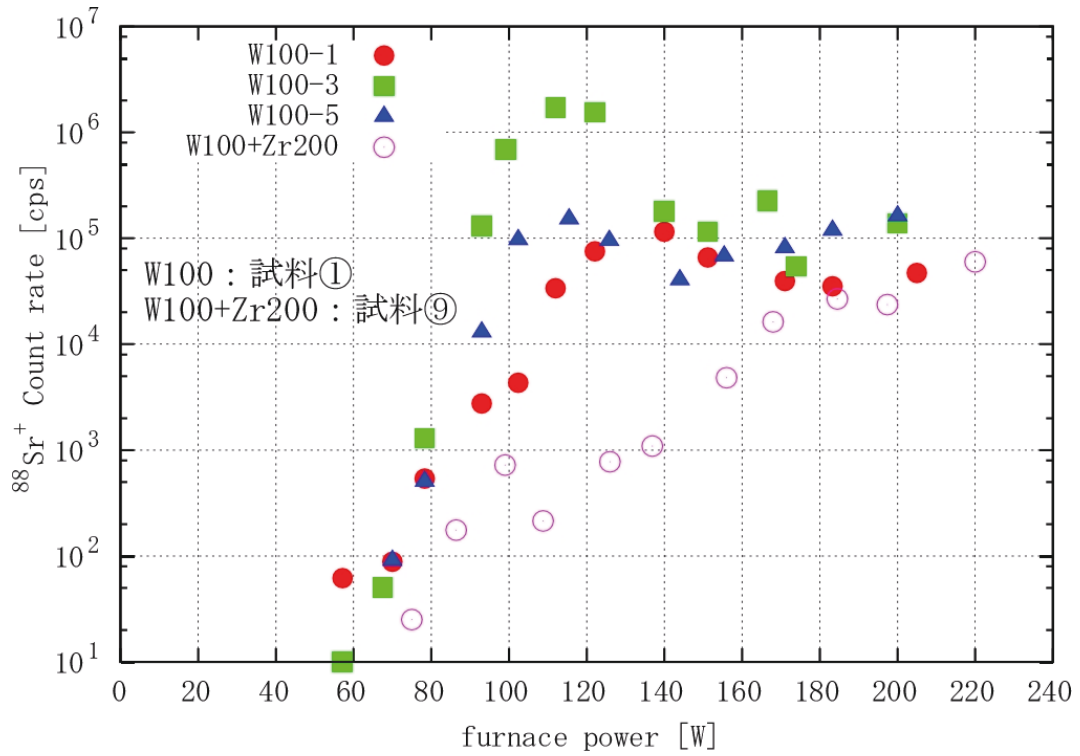


図 3.3.8 試料①及び⑨を用いたジルコニウム (Zr) の影響評価

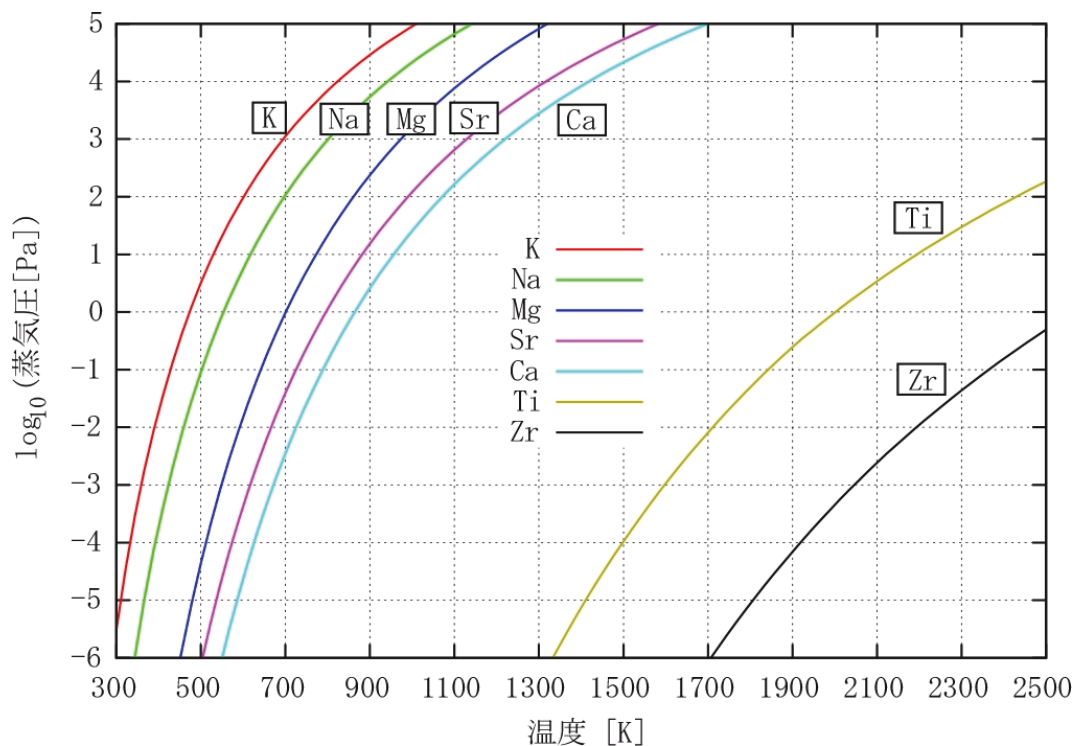


図 3.3.9 K、Na、Mg、Sr、Ca、Ti、Zr の蒸気圧曲線

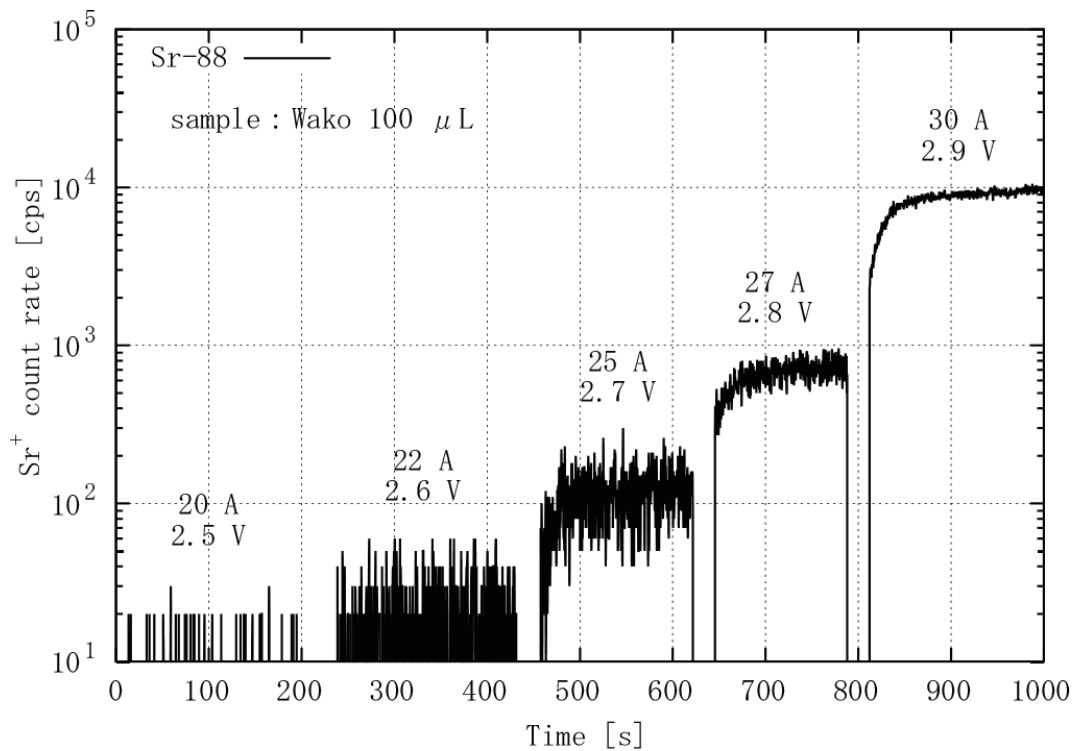


図 3.3.10 試料①における炭素るつぼに流す電流と $^{88}\text{Sr}^+$ カウントレートの関係

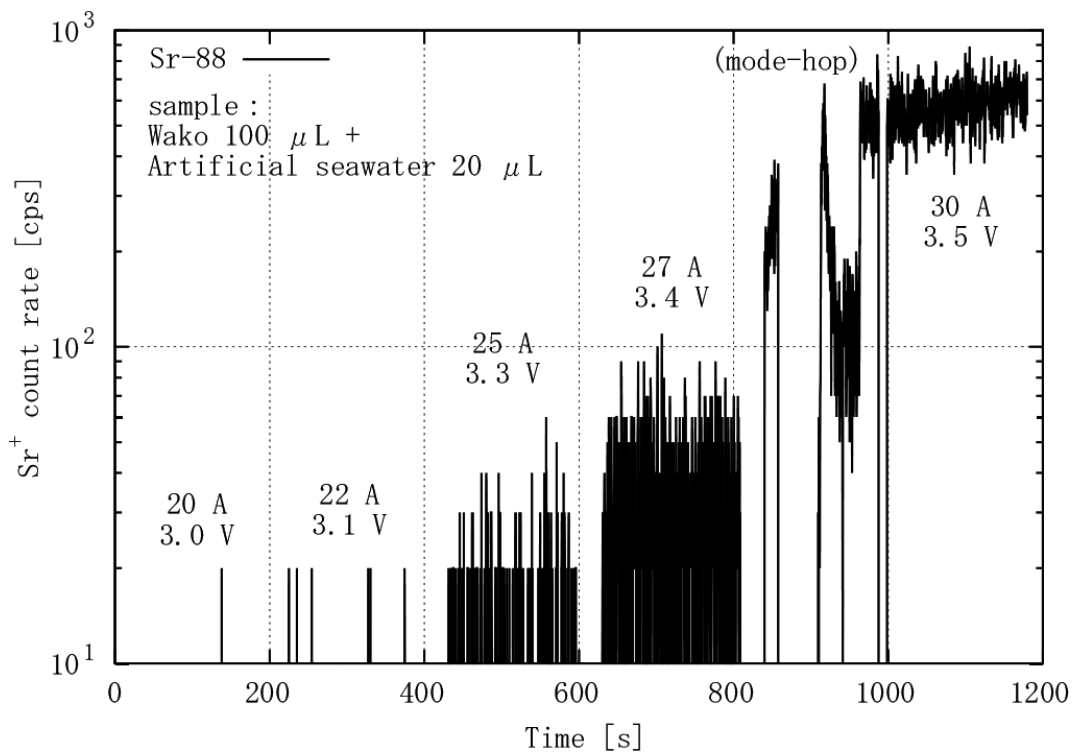


図 3.3.11 試料⑩における炭素ろつばに流す電流と $^{88}\text{Sr}^+$ カウントレートの関係

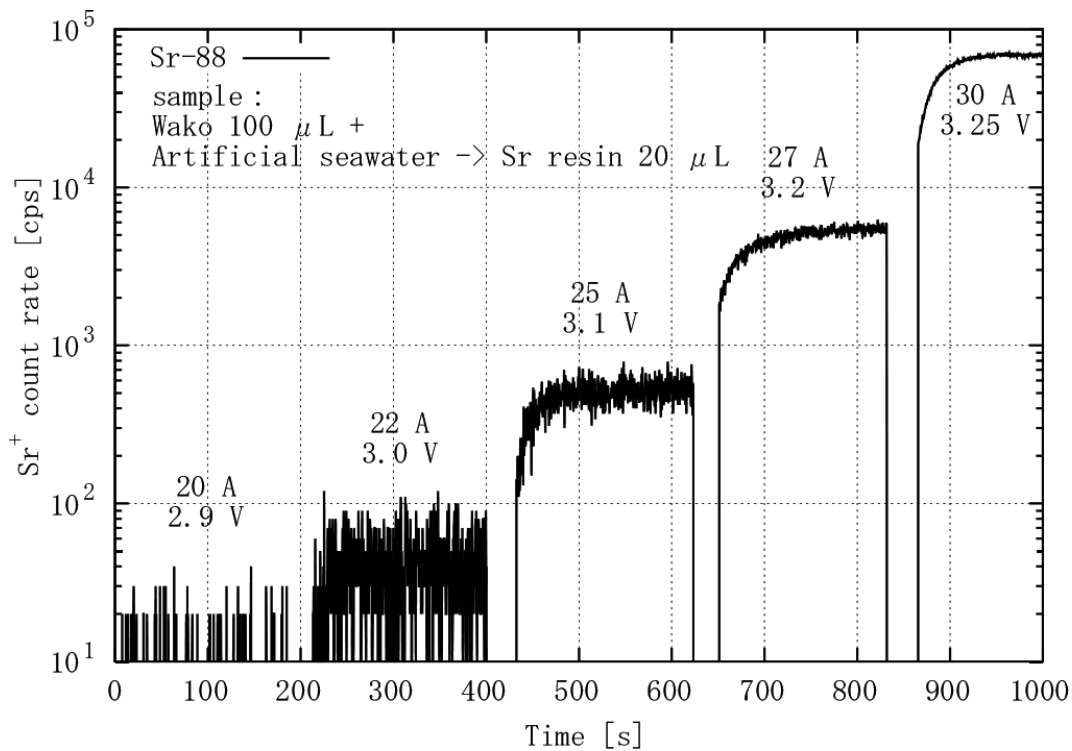


図 3.3.12 試料⑪における炭素ろつばに流す電流と $^{88}\text{Sr}^+$ カウントレートの関係

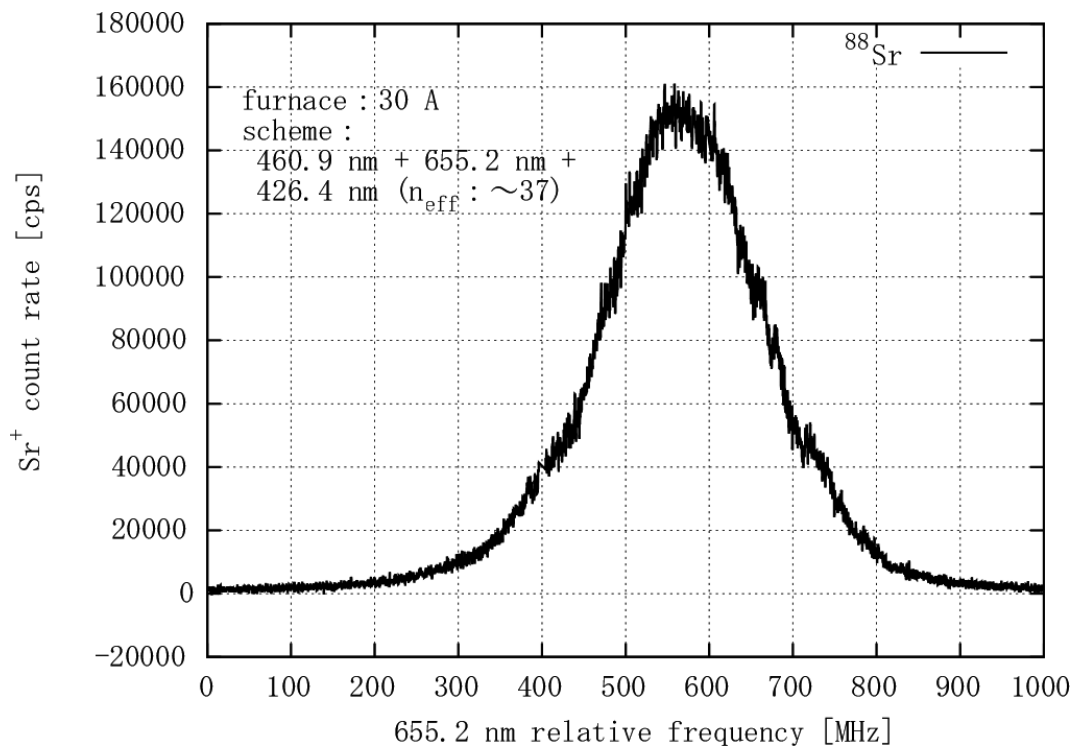


図 3.3.13 ^{90}Sr 含有試料を用いた 2 段目 (波長 655.2 nm) の波長スキャンによる ^{88}Sr 周波数スペクトルの測定結果例

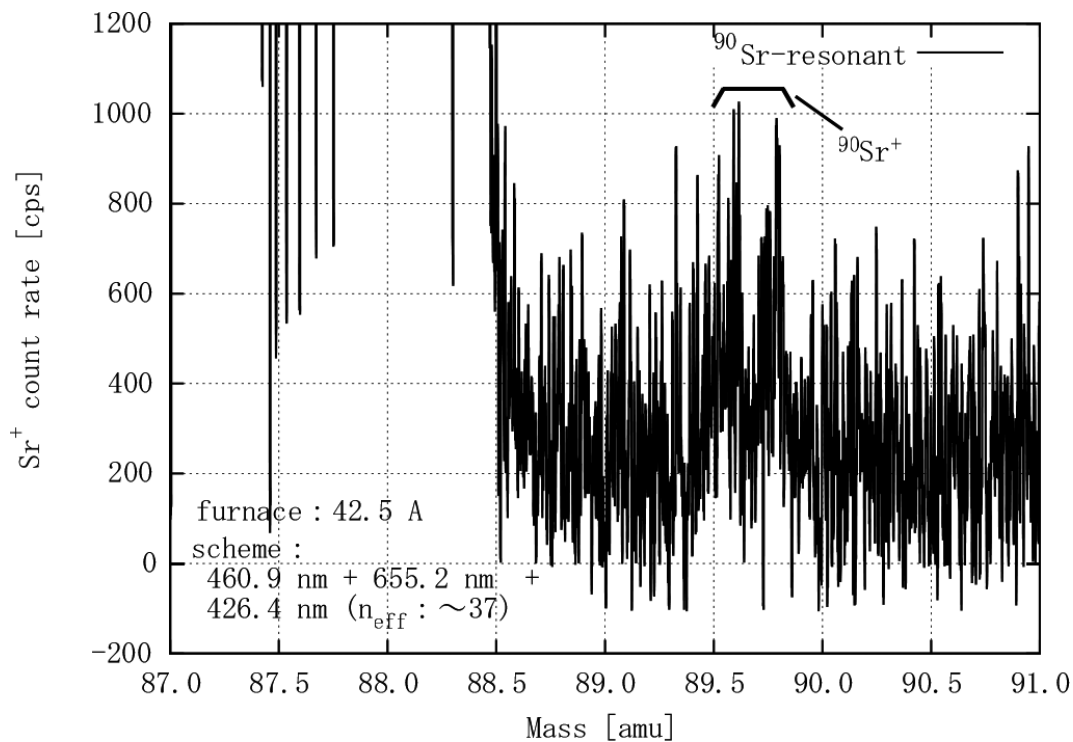


図 3.3.14 ^{90}Sr 含有試料を用いた質量スペクトル例
(有効主量子数 n_{eff} : ~ 37 のブロードなリユードベリ準位に励起)

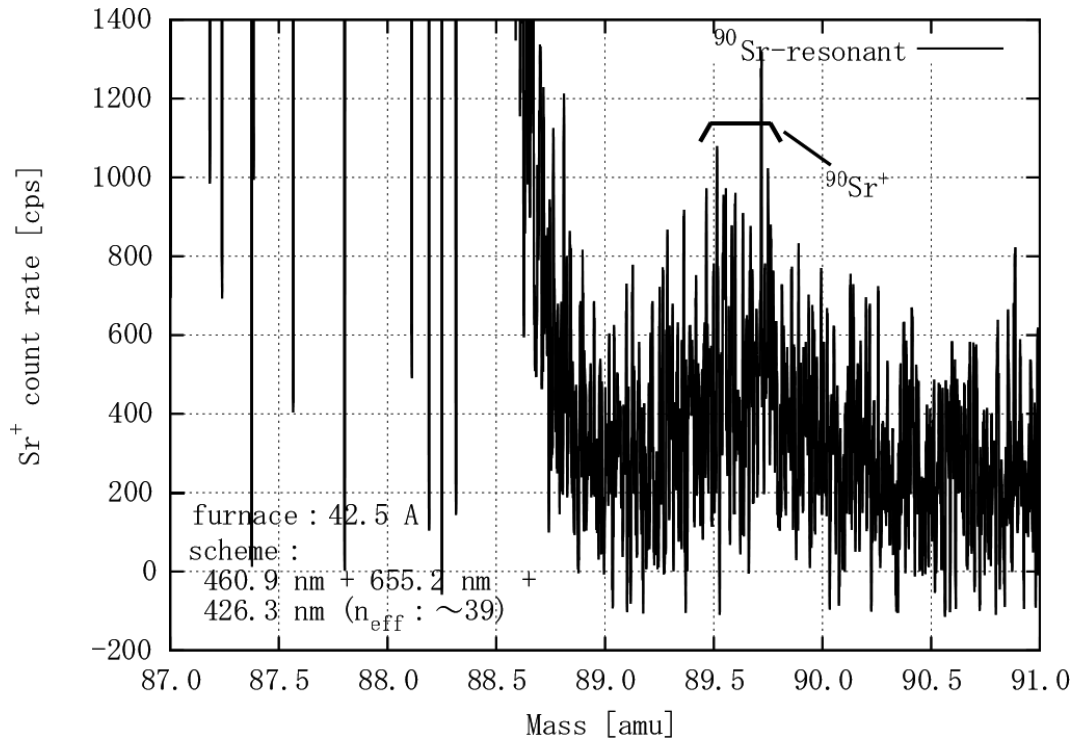


図 3.3.15 ⁹⁰Sr 含有試料を用いた質量スペクトル例
 (有効主量子数 $n_{\text{eff}} : \sim 39$ のリュードベリ準位に励起)

3.4 研究推進【平成30年度－令和2年度】

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。平成31年1月10日、平成31年4月2日、令和元年8月6日、令和2年9月9日及び令和3年6月28日に進捗状況及び研究計画に関する打合せを東海村にある東京大学の施設、日本原子力研究開発機構核燃料サイクル工学研究所又は日本原子力研究開発機構原子力科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、下記のとおり原著論文3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4件（うちポスター1件）を行った。

【平成30年度】

- * 「レーザー共鳴イオン化を用いた実試料中⁹⁰Sr分析の検討」（ポスター）

岩田 圭弘、Cheon Donguk、宮部 昌文、永岡 美佳、松原 菜摘、長谷川 秀一
第17回同位体科学研究会、首都大学東京、2019年3月。

【令和元年度】

- * 「Spectroscopic analysis of radioactive strontium with low isotopic abundance using laser resonance ionization」（口頭）

Yoshihiro Iwata, Donguk Cheon, Masabumi Miyabe, Shuichi Hasegawa

International Conference Merger of the Poznan Meeting on Lasers and Trapping Devices in Atomic Nuclei Research and the International Conference on Laser Probing (PLATAN2019), Mainz (Germany), May 2019.

- * 「Development of an interference-filter-type external-cavity diode laser for resonance ionization spectroscopy of strontium」（原著論文）

Yoshihiro Iwata, Donguk Cheon, Masabumi Miyabe, Shuichi Hasegawa

Review of Scientific Instruments 90 (2019) 123002 (8 pages).

- * 「Spectroscopic analysis of radioactive strontium with low isotopic abundance using laser resonance ionization」（国際会議プロシーディングス）

Yoshihiro Iwata, Donguk Cheon, Masabumi Miyabe, Shuichi Hasegawa

Hyperfine Interactions 241 (2020) 29 (8 pages).

- * 「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」（口頭）

岩田 圭弘、Cheon Donguk、宮部 昌文、長谷川 秀一

日本原子力学会 2020年春の年会、福島大学、2020年3月。

[新型コロナウイルス感染の影響で開催中止]

【令和2年度】

- * 「ストロンチウム共鳴イオン化における自動電離準位のシュタルクシフト観測」（口頭）

岩田 圭弘、Cheon Donguk、宮部 昌文、長谷川 秀一

日本原子力学会 2020年秋の大会、オンライン、2020年9月。

- * 「Investigation on the DC Stark shifts of strontium autoionization states for isotope-selective resonance ionization」 (原著論文)
Yoshihiro Iwata, Masabumi Miyabe, Shuichi Hasegawa
Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 265 (2021) 107549 (7 pages).

- * 「自動電離準位を用いたレーザー共鳴イオン化による Sr 同位体分析」 (口頭)
岩田 圭弘、宮部 昌文、永岡 美佳、長谷川 秀一
第 18 回同位体科学研究会、オンライン、2021 年 3 月.

- * 「Isotope shift and hyperfine structure measurements on triple resonance excitation to the autoionizing Rydberg state of atomic strontium」 (原著論文)
Yoshihiro Iwata, Masabumi Miyabe, Katsuaki Akaoka, Ikuo Wakaida
Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 275 (2021) 107882 (9 pages).

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した。3ヵ年の研究期間全体における各項目の成果は下記(1)～(4)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標準試料の準備

東海村にある東京大学の施設の管理区域内化学実験室に設置されているフード内で、日本アイソトープ協会の⁹⁰Sr放射能標準溶液SR005をチタンフォイル1枚あたり0.2 mL分取・塗布してホットプレート上で乾燥させた。乾燥後にチタンフォイルを折り畳んで炭素るつぼ内に挿入し、⁹⁰Srのレーザー共鳴イオン化実験を行うまでRI貯蔵庫のロッカーに保管した。

このホット作業を研究期間全体で計4回実施した。各回において使用したチタンフォイルの枚数及び⁹⁰Sr放射能標準溶液の使用量(カッコ内の放射能はホット作業実施日における値)は、下記のとおりである。

- 1回目：チタンフォイル2枚に計0.4 mL (45.8 kBq) を使用
- 2回目：チタンフォイル2枚に計0.4 mL (44.7 kBq) を使用
- 3回目：チタンフォイル3枚に計0.6 mL (66.0 kBq) を使用
- 4回目：チタンフォイル6枚に計1.2 mL (130.0 kBq) を使用

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種類のスキームに着目した。必要なレーザーの中で、波長460.9 nm及び655.2 nmについては既に製作されているLittrow型ECDLを使用することとした。波長426.3 nm、689.4 nm、487.4 nm、393.8 nmのうち、本研究で波長689.4 nmについては干渉フィルター型ECDLを業者に製作依頼し、他の3本についてはLittrow型ECDLを製作した。また、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、上記6台のECDL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。また、連携先である日本原子力研究開発機構の原子力科学研究所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。

スキーム(II)については、管理区域内実験室のセットアップを用いて⁹⁰Sr含有試料の加熱により生成したSr原子蒸気に対して⁹⁰Sr及び安定同位体⁸⁴Srのレーザー共鳴イオン化スペクトルを測定し、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から当該遷移における同位体シフト $IS_{655.2\text{ nm}}(90-84) = 804.1 \pm 1.3\text{ MHz}$ (誤差は統計誤差のみ、他に波長制御等に起因する系統誤差10 MHz程度)と評価した。3段目(波長426.3 nm)の遷移については、熱電子起因のDCシュタルクシフトと思われる共鳴周波数のシフトが観測され、同位体シフトの測定には別途この影響を抑制する必要がある。

③同位体選択性の評価

(1)②で測定したレーザー共鳴イオン化スペクトルから各遷移(波長 λ)の同位体シフト IS_{λ} (A-88) (A: 84, 86, 90) を評価し、文献値[15][17][18]と比較して最も信頼度の高い(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。但し、波長 426.3 nm、487.4 nm、393.8 nm の各遷移については、同位体シフト IS_{λ} (90-88) を安定同位体の同位体シフトから King plot を用いた解析手法により評価した。

*スキーム(Ⅱ)1段目(波長 460.9 nm) : 文献[15]

$$IS_{460.9 \text{ nm}}(84-88) = -270.6 \text{ MHz}, \quad IS_{460.9 \text{ nm}}(86-88) = -124.5 \text{ MHz}, \\ IS_{460.9 \text{ nm}}(90-88) = -206.2 \text{ MHz}$$

*スキーム(Ⅱ)2段目(波長 655.2 nm) : 文献[17]及び3.1.2項測定値

$$IS_{655.2 \text{ nm}}(84-88) = -807 \text{ MHz}, \quad IS_{655.2 \text{ nm}}(86-88) = -387 \text{ MHz}, \\ IS_{655.2 \text{ nm}}(90-84) = 804.1 \text{ MHz} \text{ より } IS_{655.2 \text{ nm}}(90-88) = -2.9 \text{ MHz}$$

*スキーム(Ⅱ)3段目(波長 426.3 nm) : 文献[17]

$$IS_{426.3 \text{ nm}}(84-88) = -579 \text{ MHz}, \quad IS_{426.3 \text{ nm}}(86-88) = -283 \text{ MHz}, \\ IS_{426.3 \text{ nm}}(90-88) = 279.4 \text{ MHz} \quad (\text{King plot})$$

*スキーム(Ⅲ)1段目(波長 689.4 nm) : 文献[18]

$$IS_{689.4 \text{ nm}}(84-88) = -352.6 \text{ MHz}, \quad IS_{689.4 \text{ nm}}(86-88) = -164.9 \text{ MHz}, \\ IS_{689.4 \text{ nm}}(90-88) = -187.4 \text{ MHz}$$

*スキーム(Ⅲ)2段目(波長 487.4 nm) : 3.1.2項測定値

$$IS_{487.4 \text{ nm}}(84-88) = -97.0 \text{ MHz}, \quad IS_{487.4 \text{ nm}}(86-88) = -50.0 \text{ MHz}, \\ IS_{487.4 \text{ nm}}(90-88) = 158.6 \text{ MHz} \quad (\text{King plot})$$

*スキーム(Ⅲ)3段目(波長 393.8 nm) : 3.1.2項測定値

$$IS_{393.8 \text{ nm}}(84-88) = -1201.6 \text{ MHz}, \quad IS_{393.8 \text{ nm}}(86-88) = -576.7 \text{ MHz}, \\ IS_{393.8 \text{ nm}}(90-88) = 111.5 \text{ MHz} \quad (\text{King plot})$$

スキーム(Ⅱ)及び(Ⅲ)の各遷移について、上述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表 3.1.1 及び表 3.1.2 のとおり評価した。スキーム(Ⅱ)については高々 $10^2 \sim 10^3$ 程度であるが、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1~2桁程度の改善が見込まれる。一方でスキーム(Ⅲ)については、同位体により $10^4 \sim 10^9$ 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。

スキーム(Ⅱ)及び(Ⅲ)の相対的なイオン化効率については、スキーム(Ⅱ)を1としてスキーム(Ⅲ)を1/200程度と評価した。スキーム(Ⅱ)について3段目の励起準位を有効主量子数 n_{eff} : ~ 39 から n_{eff} : ~ 37 のブロードなリユードベリ準位に変更すると、イオン化効率はスキーム(Ⅱ)の約1/6倍となった。以上から、本研究で構築したレーザー共鳴イオン化セットアップを用いて試料中の ^{90}Sr を分析する際に、試料中の Sr 濃度及び ^{90}Sr 同位体存在度を

念頭に置いて、以下のとおり、測定に使用する共鳴イオン化スキームを選定した。但し、本研究では ^{90}Sr の取扱量が限られていることから、 ^{90}Sr 含有試料を用いた測定では検出効率を優先して、スキーム(Ⅱ)を使用することとした。

*安定同位体を含む Sr 濃度が低い試料の場合は、検出効率を優先してスキーム(Ⅱ)：460.9 nm－655.2 nm－426.3 nm を使用する。

*Sr 濃度は高めであるが ^{90}Sr 同位体存在度が低い試料の場合は、同位体選択性を優先してスキーム(Ⅲ)：689.4 nm－487.4 nm－393.8 nm を使用する。

(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

主なストロンチウム化合物及び海水又は海産生物の実試料で想定される共存元素の試薬を準備した。また実海水中の主要元素について濃度を測定し、想定される共存元素の情報を得た。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分かった。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た。

②実試料に適した化学分離手法の検討

人工海水試料、未処理の海藻試料（生試料）及び前処理済み海藻試料（乾燥試料又は灰試料）を準備した。(2)①で得られた他元素の影響を考慮し、各試料に対して有機物分解、沈殿による濃縮分離、及び Sr レジン等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した。まずは、標準液を用いて、アルカリ金属（ナトリウム及びカリウム）を除去する前処理手法として、Sr レジンの他、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。その結果、Sr レジン及び InertSep ME-2 がアルカリ金属の除去率、ストロンチウムの化学回収率ともに高い値が得られたが、分析の簡便性、迅速性から、Sr レジンを化学分離手法として用いることとした。次に、人工海水試料、海藻試料（生試料、乾燥試料、灰試料）を実際に用いて、Sr レジンを用いた分析を行った結果、アルカリ金属の他、アルカリ土類金属も確実に除去されており、また、ストロンチウムの化学回収率も 74.5 %～99.6 %と高い結果であった。海藻試料においては、含有する有機物の影響と思われる Sr 化学回収率の低下が見られたため、灰化処理を行ったのちに、硝酸を添加して加熱分解を行う前処理が適していると考えられた。

③最適な化学処理方法の確立

(2)②で検討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した。化学分離手法として、アルカリ金属（ナトリウム及びカリウム）の除去率が高く、分析法が容易な Sr レジンを選定し、海水及び海産生物（海藻）の乾燥試料及び灰試料における分析手法を確立した。また、分析にかかる時間は、海水試料で約 5 時間、海藻試料で 3 日～4 日と想定され、従来のストロンチウム分析に比べて迅速性に優れた手法と言える。

(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

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、ファーンズ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ズ電力の値により 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、アルカリ金属元素の Na 及び K (特に Na) について海水の場合と同様なファーンズ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。

②ストロンチウム 90 分析

(3)①をふまえて(2)③で開発した Na、K を除去する Sr レジンの有効性を確認するため、実試料として人工海水試料及び Sr レジンに通した人工海水試料を用意した。(3)①と同様なレーザー共鳴イオン化測定を行った結果、人工海水試料を含む場合はファーンズ電力閾値の増加が観測された一方で、Sr レジンに通した人工海水試料を含む場合は Sr 標準試料のみの場合と有意な差は観測されず、Sr レジンを用いた化学処理方法の有効性が確認された。

^{90}Sr 分析用の実試料として、Sr レジンに通した人工海水に対して一定量の Sr 安定同位体及び ^{90}Sr 標準溶液を添加した試料を作製した。共鳴イオン化スキームとして 460.9 nm–655.2 nm–426.3 nm を選定し、 ^{90}Sr 及び安定同位体 ^{88}Sr 、 ^{84}Sr のレーザー共鳴イオン化スペクトルを測定した。3 段目の励起準位に有効主量子数 n_{eff} : ~37 のブロードなリュードベリ準位を使用し、2 段目の波長スキャンによる ^{90}Sr 及び ^{84}Sr の周波数スペクトルを比較した結果、 ^{90}Sr の定量分析として桁での評価 (order estimation) はある程度可能であるが、時間の経過とともに Sr 原子蒸気の特徴が変わり、同じ測定条件であっても Sr^+ イオンのカウントレートが徐々に低下する現象が確認された。そのため、分析精度を上げるためには 1 回の周波数スペクトル測定において、波長スキャン対象以外の ECDL 波長を瞬時に切り替えて ^{90}Sr と安定同位体 ^{84}Sr の 2 本のピークを観測する等の対策が必要であると考えられる。

③検出限界濃度の評価

(3)②の ^{90}Sr 含有試料を用いた測定で得られた質量スペクトルをもとに、一般食品の規制レベル (濃度 100 Bq/kg) 以下の実試料に対する本手法の適用性について考察した。 ^{90}Sr の検出限界濃度については、試料の重量 1 g・測定時間 1 min・炭素ろつぽに流す電流 60 A の前提条件で、質量スペクトルのバックグラウンド領域におけるカウントレートの標準偏差の 3 倍を基準として評価した結果、規制レベル 100 Bq/kg 以下の 14 Bq/kg と得られた。次に、分析計全体で見た ^{88}Sr に対する ^{90}Sr の同位体選択性については、 $^{88}\text{Sr}^+$ イオンのカウントレートが質量電荷比 m/z で 1 ずれると 4 桁低下することから、 ^{90}Sr 同位体存在度が規制レベルの海洋試料に相当する 2.0×10^{-9} の試料についても $^{88}\text{Sr}^+$ イオンのテールに対して有意に $^{90}\text{Sr}^+$ イオンの信号を観測できると考えられる。

本研究では、 ^{90}Sr 含有試料を用いた測定においてスキーム(II)の 3 段目励起準位に有効主量子数 n_{eff} : ~37 のブロードなリュードベリ準位を使用したが、現状のセットアップでも ^{90}Sr の検出限界濃度及び ^{88}Sr に対する ^{90}Sr の同位体選択性の両面で、規制レベル 100 Bq/kg の海洋試料に検出感度を有すると評価した。熱電子起因の DC シュタルクシフトと思われる現象が

無くなり有効主量子数 n_{eff} : ~ 39 のリュードベリ準位を用いた測定が可能となれば、イオン化効率及び同位体選択性の双方で改善が期待できるため、さらなる検出感度の向上に直結すると考えられる。

(4) 研究推進

平成 31 年 1 月 10 日、平成 31 年 4 月 2 日、令和元年 8 月 6 日、令和 2 年 9 月 9 日及び令和 3 年 6 月 28 日に進捗状況及び研究計画に関する打合せを東海村にある東京大学の施設、日本原子力研究開発機構核燃料サイクル工学研究所又は日本原子力研究開発機構原子力科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 3 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 4 件（うちポスター 1 件）を行った。

本研究で開発した分析装置の性能として、 ^{90}Sr の検出限界濃度及び分析時間を評価した結果をまとめると以下のとおりである。

* 検出限界濃度 C_{90} [Bq/kg]

3.3.3 項で述べたとおり、質量スペクトルの BG 領域におけるカウントレートの標準偏差 σ_{BG} の 3 倍を基準として、分析試料の重量 1 g・測定時間 1 min・炭素ろつばに流す電流 60 A の条件で $C_{90} \sim 14$ [Bq/kg] と評価した。これは、一般食品の基準値 100 Bq/kg より低い値である。検出限界濃度は分析試料の重量に反比例し、検出限界に相当する ^{90}Sr の数量は 1.8×10^7 個となる。また、質量スペクトルの形状をもとに、規制レベルの海洋試料に相当する ^{90}Sr 同位体存在度 $\sim 2.0 \times 10^{-9}$ の試料について、Sr 安定同位体から分離して有意に ^{90}Sr の信号を観測可能であると評価した。なお、 C_{90} は測定側の検出限界濃度であり、分析試料の濃度に換算した値は Sr レジンを用いた前処理における供試量（図 3.2.2 では 20 mL）及び溶離液量（図 3.2.2 では 30 mL）に依存し、図 3.2.2 の場合は ^{90}Sr の回収率を 100 % として $30/20 = 1.5$ 倍の 21 [Bq/kg] となる。

* 分析時間

分析試料の前処理（分析試料の入手からレーザー共鳴イオン化質量分析装置への導入まで）にかかる時間は、3.2.3 項で述べたとおり、海水試料で約 5 時間、海藻試料で 3 日～4 日と評価した。計測に要する時間（レーザー共鳴イオン化質量分析装置への導入から分析値の算出まで）は、真空引き等の装置起動に半日程度、試料加熱による測定時間については 3.3.3 項で述べた検出限界濃度の評価では 1 min としたが 1 時間以内を想定している。したがって、分析試料の入手から分析値の算出までの分析時間は海水試料で 1 日程度、海藻試料で 5 日程度となり、従来の分析法で要する 3 週間程度に対して大幅な分析時間の短縮が見込まれる。

本研究では、レーザー共鳴イオン化の持つ元素・同位体選択性により同重体干渉を大幅に抑制できる点に着目し、Sr レジンを用いた簡易的な前処理のみを組み合わせ、海水及び海藻試料について基準値レベル以下の ^{90}Sr を 1 日及び 5 日程度以内で分析できる見通しであると評価した。さらに、3.1.2 項で述べたとおりレーザー共鳴イオン化スペクトルの測定において ^{90}Sr の分光データとして、本研究ではじめて波長 655.2 nm の遷移における同位体シフト $\text{IS}_{655.2 \text{ nm}}(90-88)$ を測定した。一方で、本手法の実用化に向けた今後の課題として、下記の 3 点が挙げられる。

*当初計画していた有効主量子数 n_{eff} : ~ 39 のリユードベリ準位を用いたレーザー共鳴イオン化測定において熱電子起因の DC シュタルクシフトと思われる現象が観測され、 n_{eff} : ~ 37 のブロードなリユードベリ準位に変更した。電極構造の改良等により DC シュタルクシフトの問題を解決し、 n_{eff} : ~ 39 のリユードベリ準位を用いた測定が可能となれば、イオン化効率が約 6 倍に向上し、計算上、検出限界濃度が約 1/6 倍に改善することが見込まれる。

*Sr レジンをを用いた簡易的な前処理について、本研究では海水及び海藻試料について検討を行ったが、実試料分析に向けて他の海産物試料についても検討する必要がある。特に、海産生物等の有機物が多い試料についても Sr レジンで良いか、及び前処理に要する時間がどの程度変わるかについての検討が必要と思われる。また、前処理において ^{90}Sr 回収率、供試量、及び溶離液量により分析試料の濃度に換算した検出限界濃度が変わるため、実試料の種類により供試量及び溶離液量の最適化も 1 つの課題になるとと思われる。

*検出限界濃度の評価において ^{90}Sr の信号を観測しやすくするため、本研究では実試料（人工海水を Sr レジンで処理したもの）中の ^{90}Sr に対して十分に大きい量の ^{90}Sr 放射能標準溶液を添加して測定を行った。実用化に向けて、本研究で評価した検出限界濃度以上の実試料を用いて ^{90}Sr 放射能標準溶液の添加無く ^{90}Sr の信号を観測する必要があると思われる。

上記 3 点の課題をクリアすることで、レーザー共鳴イオン化の持つ元素・同位体選択性を活かした、海洋試料等の ^{90}Sr 同位体存在度が低い (10^{-9} レベル以下の) 実試料中の ^{90}Sr 迅速分析が実現されると考えられる。

以上、3 ヶ年の研究期間全体の業務項目を実施し、所期の目標を達成した。

参考文献

- [1] Wikimedia Commons, File:ThermalFissionYield.svg,
<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:ThermalFissionYield.svg> (参照：2021年9月29日) .
- [2] 廃炉環境国際共同研究センター, 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：2021年9月29日) .
- [3] 厚生労働省 医薬食品局食品安全部, 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：2021年9月29日) .
- [4] Y. Iwata et al., Development of an Interference-filter-type External-cavity Diode Laser for Resonance Ionization Spectroscopy of Strontium, *Rev. Sci. Instrum.*, vol.90, no.12, 2019, 123002, 8p.
- [5] K. Jung et al., Laser Cooling and Imaging of Individual Radioactive $^{90}\text{Sr}^+$ Ions, *Phys. Rev. A*, vol.96, 2017, 043424, 6p.
- [6] Y. Iwata et al., Laser Cooling and Spectroscopy of Trapped Sr Ions, *JPS Conf. Proc.*, vol.24, 2019, 011039, 6p.
- [7] 公益社団法人日本アイソトープ協会, 1.放射能標準溶液,
<https://www.jrias.or.jp/products/cat3/catalog01.html> (参照：2021年10月1日) .
- [8] National Institute of Standards and Technology, Atomic Spectra Database,
<https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> (参照：2021年10月5日) .
- [9] X. Baillard et al., Interference-filter-stabilized External-cavity Diode Lasers, *Opt. Commun.*, vol.266, no.2, 2006, pp.609-613.
- [10] M. Hercher, The Spherical Mirror Fabry-Perot Interferometer, *Appl. Opt.*, vol.7, no. 5, 1968, pp.951-966.
- [11] ソーラボジヤパン株式会社, 走査型ファブリペロー干渉計,
https://www.thorlabs.co.jp/newgroupage9.cfm?objectgroup_ID=859 (参照：2021年10月5日) .
- [12] Y. Iwata et al., Investigation on the DC Stark Shifts of Strontium Autoionization States for Isotope-selective Resonance Ionization, *J. Quant. Spec. Rad. Transfer*, vol.265, 2021, 107549, 7p.
- [13] Scientific Instrument Services/Adaptas, SIMION®, The Field and Particle Trajectory Simulator, <https://simion.com/> (参照：2021年10月5日) .
- [14] Y. Iwata et al., Spectroscopic Analysis of Radioactive Strontium with Low Isotopic Abundance Using Laser Resonance Ionization, *Hyperfine Interact.*, vol.241, 29, 2020, 8p.
- [15] F. Buchinger et al., Influence of the N=50 Shell Closure on Mean Square Charge Radii of Strontium, *Phys. Rev. C*, vol.32, no.6, 1985, pp.2058-2066.
- [16] B.A. Bushaw et al., Resonance Ionization Spectroscopy of Stable Strontium Isotopes and ^{90}Sr via $5s^2\ ^1S_0 \rightarrow 5s5p\ ^1P_1 \rightarrow 5s5d\ ^1D_2 \rightarrow 5s11f\ ^1F_3 \rightarrow \text{Sr}^+$, *Spectrochim. Acta B*, vol.55, no.11, 2000, pp.1679-1692.

- [17] 宮部昌文他, 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, 2015.
- [18] B. A. Bushaw et al., Diode Laser Based Resonance Ionization Mass Spectrometric Measurement of Strontium-90, *Spectrochim. Acta B*, vol.52, no.12, 1997, pp.1839-1854.
- [19] M. Anselment et al., Isotope Shift of a Series of Sr Isotopes, *Z. Phys. D*, vol.3, 1986, pp.421-422.
- [20] F. C. Charlwood et al., Nuclear Charge Radii of Molybdenum Fission Fragments, *Phys. Lett. B*, vol.674, no.1, 2009, pp.23-27.
- [21] F. Buchinger et al., Systematics of Nuclear Ground State Properties in $^{78-100}\text{Sr}$ by Laser Spectroscopy, *Phys. Rev. C*, vol.41, no.6, 1990, pp.2883-2897.
- [22] D. Cheon et al., Investigation of Optical Ionization of Strontium via $5s^2\ ^1S_0 \rightarrow 5s5p\ ^3P_1 \rightarrow 5s5d\ ^3D_2 \rightarrow 4dnp$ (or $4ndf$, $l=39$) for Isotope Selectivity Enhancement, *J. Spectrosc.*, vol.2018, 2018, 5612360, 6p.
- [23] Y. Iwata et al., Isotope Shift and Hyperfine Structure Measurements on Triple Resonance Excitation to the Autoionizing Rydberg State of Atomic Strontium, *J. Quant. Spec. Rad. Transfer*, vol.275, 2021, 107882, 9p.
- [24] 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:2021年10月18日).
- [25] E. P. Horwitz et al., A Novel Strontium-selective Extraction Chromatographic Resin, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol.10, no.2, 1992, pp.313-336, *Eichrom Referenz HP292*.
- [26] S.-C. Wu et al., Separation of Strontium from Associated Elements with Selective Specific Resin and Extraction Chromatography, *Chinese Chemical Letters*, vol.24, 2013, pp.633-635.
- [27] 桑和貿易株式会社, 抽出クロマトグラフィー用レジンおよびカラム, TK100 レジン,
<http://www.sowa-trading.co.jp/docs/TK100%20Resin.pdf> (参照日:2021年10月18日).
- [28] J. J. Surman et al., Development and Characterisation of a New Sr Selective Resin for the Rapid Determination of ^{90}Sr in Environmental Water Samples, *Talanta*, vol.129, 2014, pp.623-628.
- [29] J. Surman et al., 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.
- [30] ジーエルサイエンス株式会社, InertSep® シリーズ,
https://www.gls.co.jp/product/spe_columns/inertsep_series/01060.html (参照日:2021年10月18日).
- [31] 小池優子他, 全 α 放射能濃度分析のための脱塩処理方法の確立(受託研究), *JAEA-Technology* 2021-011, 2021, 39p.
- [32] S. Kagaya et al., Applicability of InertSep ME-2 to Solid-Phase Extraction of Trace Elements, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, vol.71, 2017, pp.282-290.

- [33] 公益社団法人電気化学会, 電気化学便覧, 第5版, 丸善, 2000, 756p.
- [34] W. M. Haynes, David R. Lide, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th ed., Vapor Pressure of the Metallic Elements, CRC Press, 2014, https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4557662/mod_resource/content/1/CRC%20Handbook%20of%20Chemistry%20and%20Physics%2095th%20Edition.pdf (参照日:2022年3月31日) .

