



展 TENBO 望

電子サイクロトロン共鳴イオン源と 重イオン線形加速器を用いた 極微量多元素同時分析法



木寺 正憲

Kidera Masanori

(独立行政法人理化学研究所仁科加速器研究センター)

1 はじめに

加速器を利用した極微量元素分析法として有名な加速器質量分析法(AMS: Accelerator Mass Spectrometry)は、 ^{14}C 年代測定法に始まった開発やその後の研究から、現在では測定対象元素、すなわち測定可能な長寿命放射性同位体は ^{10}Be 、 ^{26}Al 、 ^{36}Cl や ^{129}I など複数種に及ぶ。近年では年代測定のみならずトレーサーなどの動的な測定にも多く用いられており、 ^{14}C の年代測定並みに精度を上げる研究が様々な角度から盛んに行われている。

そのAMSにおいて、例えば新しい長寿命放射性同位体を測定対象とする際に困難なこととして、タンデム加速器を用いることに端を発する試料の負イオン化がある。多くの場合、AMSにて用いられているイオン源はCsイオンによるスパッタ法を利用した負イオン源である。タンデム加速器は、加速器中間での炭素薄膜によって負イオンから正イオンへと荷電変換することで、中間の正の高電圧から二重に加速を受ける(ゆえにタンデムという名になる)タイプの装置である。そもそもAMSにおいて負

イオン源とタンデム加速器のペアを用いるのには大きな理由がある。加速器にてイオン粒子を加速する際の条件は質量 A と電荷 q の比(A/q)であり、この値が同じならば、どのタイプの加速器でも基本的には加速される。つまり質量と電荷(価数)が同じならば加速器でそれらを完璧に分離することは難しくなり、極微量の元素を検出しようとした場合、その同重体があれば邪魔物だらけとなる。例えば、極微量の ^{14}C を検出する場合はその同重体である ^{14}N の存在が問題となる。そこで ^{14}N を排除する手段として負イオン化がなされた。なぜならば ^{14}N は電子親和力が負であるので、原理的に負イオンにならず、 ^{14}C のみを検出できるようになり、とても好都合なのである。同様に ^{26}Al の検出に対しても ^{26}Mg の排除は負イオン化がなされることで達成される。

AMSにおいて、負イオン化は邪魔な元素を排除する基本的な手法となっているが、一方では、この負イオン化が測定対象元素の広がりを妨げる一番の要因となってしまう。電子親和力によって支配され、一部は負イオンにほぼ成り得ないことは、測定対象元素を限定したり、又

は著しい感度の減少を招いたりしてしまうことになる。これら装置と手法を超微量の元素が測定できる“道具”として見た場合、その利用価値を狭めてしまう結果となってしまう。

タンデム加速器は静電加速器の一種であり、入射に“負イオン”を用いる。一方、リニアックと呼ばれる線形加速器やサイクロトロンなどの円形加速器は高周波加速器と呼ばれ“正イオン”を用いる。正イオンの生成は電子サイクロトロン共鳴 (ECR: Electron Cyclotron Resonance) イオン源を用いるのが一般的で、重イオン加速器の入射器として今や世界中の加速器にて広く普及しているイオン源である。単純に“イオン化”という観点のみで見た場合、正イオン化にはイオン化エネルギーの差による成りやすさ (イオン化率) の差はあれ、負イオン化のときのような“イオンにならない”といった問題はない。そこで、筆者は正イオン源である ECR イオン源と重イオン加速器のペアを用いて、測定可能な極微量元素の種類を増やす試みを理研の中川孝秀チームリーダー、高橋和也専任研究員、岡山大学大学院の榎本秀一教授らとともに 1998 年より行っている^{1,2)}。

2 ECR イオン源

極微量元素分析として用いている ECR イオ

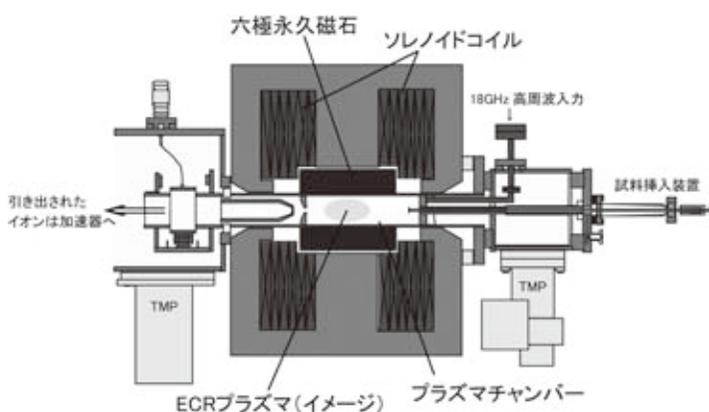


図1 RIKEN 18 GHz ECR イオン源

ン源³⁾の概略図を図1に示す。この ECR イオン源は minimum-B 型 (又は minimum-B 構造) ECR イオン源と呼ばれ、18 GHz の高周波によって ECR プラズマを生成し、試料のイオン化を行う。図中の2つのソレノイドコイルによるミラー磁場は軸方向の閉じ込めを、また六極永久磁石は動径方向の閉じ込めを担い、それぞれの磁場強度に 18 GHz の周波数にて電子が共鳴を起こす条件である 0.643 T を内在し、最大磁場は 1.4 T である。つまり、これら磁場にはプラズマの閉じ込めと電子サイクロトロン共鳴という2つの役割がある。それら磁場が合成された結果、複雑な形をした 0.643 T の共鳴磁場の位置にて電子は加速されエネルギー (温度) が上昇する。これら加速された電子がイオン又は中性粒子と衝突し、軌道電子を剥ぎ取ることで正イオンが生成される。イオン化にて軌道電子ははじき出されるが、その一部が加速され電子を剥ぎ取る側になり逐次的に衝突し、また閉じ込め磁場中のプラズマゆえに電子、イオンともある一定時間閉じ込められているので、多価が生成されやすい環境となっている。ちなみに、磁場による閉じ込めは電子に対してのみ有効であり、イオンは電子とのクーロン力により束縛されることで間接的に閉じ込められている。

ECR プラズマを生成する際に、プラズマの元となるプラズマガスの選択には特に制限がない。測定したい対象元素の邪魔をしないガスを選択するのが一般的であるが、測定試料が気体の場合なら、試料ガスそのものでプラズマを生成することも可能である。

3 試料導入について

ある試料中の極微量の元素を測定したい場合、その試料の物性的な状態は、イオン源への試料導入において非常に

重要な要素を占める。例えば最初試料がどのような状態であれ、液体クロマトグラフ又はガスクロマトグラフなどを用いる場合は試料をそれぞれ液化、気化する試料処理を行う。ECR イオン源においては、プラズマチャンバーと呼ばれるイオン化室が高真空のため、試料は気体、又は固体の状態が好ましい。気体はプラズマチャンバーにおいてイオン化に適した真空度に保つように導入量を調節することで安定したイオン化が行える。一方、固体試料の場合、固体の状態により幾つかの選択肢がある。一番手取り早いのが、プラズマに直接導入して、プラズマの熱で蒸発、気化させイオン化する方法 (Insertion 法) である。試料はある程度の量がある固形物でなければならないが、確実にイオン化が行える。固体の中でも粉体の場合 Insertion 法は難しいが、融点が低ければヒータを巻いた坩堝にて蒸発気化させるオープン法がとられる。粉体で高融点物質は高温オープンなどで対応するが開発的要素は多い。また、固体試料が導体ならばスパッタ法の選択が可能である。これは試料にマイナスを印加することでプラズマ中の正イオンを用いて試料をスパッタリングすることで蒸発気化させる方法である。

このように幾つもの試料導入の選択があることは、極微量元素分析においてとても重要なことである。なぜならば、通常行われる試料前処理において測定対象元素が汚染を受ける可能性があるため、できるならば試料処理を行いたくない、といった要望が多いからである。試料中の存在量が極端に少ないため、処理を行う過程で測定対象元素と同じ物質が入り込む可能性を極力排除したいわけで、おおよそ ppb から ppt レベルでは容器や保管などにそれなりの注意を必要とする。試料によってはそのままイオン化することも可能であり、様々な疑いの可能性を排除することができる。

4 ECRIS-RILAC-TEA の測定手順

我々の極微量元素分析法を紹介する際、一般的によく知られている AMS を取り上げて比較するのだが、我々の装置では先に説明した AMS のように極微量の長寿命放射性同位元素を積極的に測定した実績がないので、今のところ “ECR イオン源と重イオン加速器 (RILAC)⁴⁾ を用いた極微量多元素同時質量分析 (ECRIS-RILAC-TEA : ECRIS - Riken Linear Accelerator - Trace Element Analysis)” と正式には紹介している。ちなみに、ECR イオン源と重イオン加速器との併用で放射性同位元素 ³⁹Ar の測定を長く研究している P. Collon らのグループもある⁵⁾。我々もユーザーからの長寿命放射性同位元素測定の要望があれば是非ともチャレンジしたいところである。

ECRIS-RILAC-TEA の全景を図 2 に示す。おおまかに 3 つの構成部分からなる。ECR イオン源、重イオン線形加速器 (RILAC) と検出器 (多電極の Frisch Grid 型電離箱) である。以下に ECRIS-RILAC-TEA の基本的な測定手順を説明する。まず、測定したい対象元素の質量数 A に対して加速エネルギーを決め、それに見合う価数を決定する。加速エネルギーは後述の C-foil での荷電変換に有効なエネルギーを見積る。ECR イオン源から引き出されたイオンは最初の分析電磁石にて選択した A/q を分析し、加速器へと導かれる。測定したい元素の A/q 値と同じ A/q 値を持つ元素は基本的に加速さ

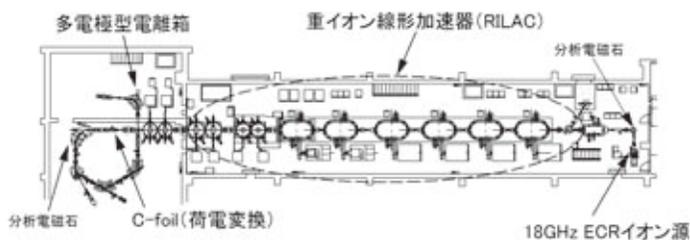


図 2 ECRIS-RILAC-TEA の全景

RILAC 部は長さ約 50 m に及ぶ。通常用いる加速エネルギーが低いので、実験では加速性能の半分以下の運転で行う

れる（必然的に同重体は必ず、また、その他は価数による）。とはいえ厳密には元素の質量にはわずかながら差があるので、例えば質量分解能が非常に高いリングサイクロトロン加速器などではそのわずかな質量差でも分離される。しかし、重イオン線形加速器はあまり質量分解能が高くなく（加速条件にもよるが、実験では1%前後である）、質量数を整数値にて表すその値が同じならば同じように加速される。ゆえに、例えば、 q の値によっては同じ A/q 値に成り得る邪魔な元素が、試料中に大量に存在する場合などは、その元素が成り得ない A/q 値を選択しておく。それでも分離できない A/q が同じ元素（基本的には A の整数倍の質量数を持つ元素）は加速後C-foilに通してフィルタリングされる。この辺りのくぐりや、測定対象元素を ^{58}Fe として説明する。測定対象元素 ^{58}Fe に対して邪魔になる可能性がある元素（又は質量数）は ^{29}Si , ^{58}Ni , (87), ^{116}Sn , ^{145}Nd , (174)である。最初にイオン源から引き出す価数を $^{58}\text{Fe}^{15+}$ ($A/q=3.87$) とすることで ^{29}Si , (87), ^{145}Nd はほぼ排除される。 $^{58}\text{Ni}^{15+}$, $^{116}\text{Sn}^{30+}$ と(174) $^{45+}$ は同じ A/q 値を取るのので、最初の分析電磁石では分離されず加速される。加速された元素（イオン）はC-foilに通過させることで、再度軌道電子が剥ぎ取られ、新たな価数分布を形成する。加速エネルギーを2 MeV/uとすると、C-foil通過後のFeの最大の荷電変換価数は19価で、変換率はおおよそ30%である⁶⁾。加速器後の後段の分析電磁石にて19価を分析し、新たな $A/q=3.05$ を選択する。一方、 ^{116}Sn , (174)において、 $A/q=3.05$ を取るのはいずれも38, 57価が対応するが、2 MeV/uのエネルギーでは荷電変換効率が0.1%以下であるので、 ^{116}Sn , (174)は数百分の1以下に減らすことができ、結果として ^{58}Fe の検出感度(S/N比)を上げることができる。さて、最後に同重体である ^{58}Ni との分離であるが、これは多電極電離箱にて質量数 A と原子番号 Z で分離され、区別することができる。ちなみに、もし試料中

にNiが大量に存在する場合は、信号処理の限界で ^{58}Fe の検出効率を著しく悪くするので、おそらくは一工夫必要になることを付け加えておく。

前述の ^{58}Fe の例では邪魔な元素をなるべく排除する測定手順であるが、測定の目的によっては選択する A/q や加速エネルギーとC-foilとの関係を巧く考えることで多元素を同時に計測することができ、試料ごとの相対的な量を精度よく測定することが可能である。分析に関するもののほとんどは相対値換算であり、絶対値測定はかなり困難なものであるの、むしろ多元素同時測定が実際にはよく行われる。その一例を次の章で紹介する。

ECRIS-RILAC-TEAの感度は非常に高く、例えば空気を直接イオン化させた場合、 ^{130}Xe が10,000 Counts/min以上なので、基本的にはpptからppqレベルの測定を行えるポテンシャルを持っていることにはなるが、むしろイオン化の条件や前述の測定条件によってはこの感度とはならない。感度良く測定するためには試料に合わせた様々な工夫が必要である。

5 多層膜中のプラセオジウム (^{141}Pr) の測定

これまでに古墳や朱鉾山から採取した朱中の微量元素の比較や、高純度酸化アルミ中の不純物測定などを行ってきた^{7,8)}。ここでは、ここ数年開発している ^{141}Pr の測定法を紹介する。

“パラジウム (Pd) をベースとした多層膜中に ^{141}Pr が存在するか、するとすればおおよそどのくらいの量かを試料の前処理を一切行わず調べたい”といった依頼を三菱重工(株)の岩村康弘氏、放送大学 岡野達雄 文京学習センター長より受けている。本測定法には正しくうってつけの測定条件である。試料は固体(箔)でほとんどが金属なので導体である。よって、スパッタ法を用いることにした。一部をチタン(Ti)にて製作した試料ホルダーに取り付け、プラズマチャンバーに入れてスパッタリングを

行う。 ^{141}Pr の測定にて同時に加速される元素は ^{47}Ti 、 ^{94}Mo と ^{188}Os である。極微量の元素を測定するとき、そのみを捕捉する測定条件にした場合は、計測数が極端に少ないので、加速器の調整や実験における様々な設定が安定的に巧く合っているのか確認できない。また、相対値換算用としてキャリブレーションも必要であるので、同時に加速される得る元素を故意に計測する条件を設定した。まずイオン源からの価数は ^{47}Ti 、 ^{94}Mo 、 ^{141}Pr 、 ^{188}Os に対しそれぞれ6、12、28、24価 ($A/q=7.83$) とし、C-foil通過後はそれぞれ9、18、27、36価 ($A/q=5.22$) とした。加速エネルギーは $^{141}\text{Pr}^{27+}$ の荷電変換効率が高い0.82 MeV/uである。チタン (Ti) は試料ホルダーに、また、モリブデン (Mo) はプラズマチャンバーの部材の一部に使用し、さらにオスmium (Os) は有機金属化合物からの気化ガスをプラズマチャンバーへ導入した。常にこれら3種類のカウントをモニターすることで実験が正常に行われていることが常時確認できる。図3はオンライン測定画面である。モニターしている元素の間に ^{141}Pr のカウントが確認できる (この時の画面は ^{141}Pr 測定の確認

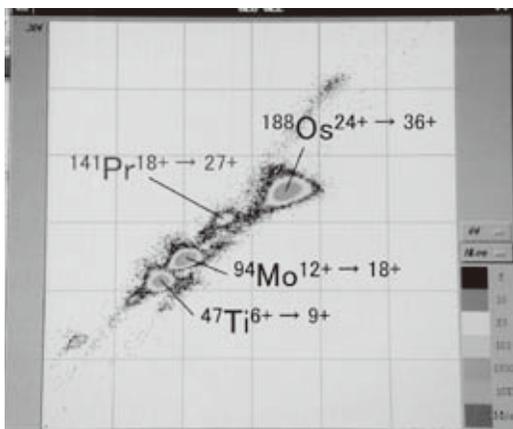


図3 多電極型電離箱からのデータをオンラインで表示させた ΔE - ΔE スペクトル画面
モニター元素として同時に計測している ^{188}Os と ^{94}Mo の間に ^{141}Pr のカウントが確認できる

のために ^{141}Pr を強制的にインプラントした試料を用いたもので、実際に依頼された試料ではない)。

6 おわりに

ECR イオン源の特徴と、重イオン加速器の特性を利用した極微量多元素同時質量分析法の開発はまだまだ発展途上の段階であるため、多くの細かいテクニックが必要であり、また、超えなければならない問題も数多くある。また、いまだ長寿命放射性同位体の測定には至っていない。

加速器を用いた実験は、年に1、2度、数日程度しかできず、開発はなかなか進まない現状がある。いつでも使用できる専用の加速器施設が望まれるところである。しかし、このような測定法の開発は世界的にもここだけであるので、今後とも地道に開発を進めて、この測定法に価値がある測定依頼に対してより多くの結果を出したいと考えている。

参考文献

- 1) Kidera, M., *et al.*, *Nucl. Instrum. and Methods*, **B 172**, 316–320 (2000)
- 2) 中川孝秀, 木寺正憲, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **48**(2), 169–173 (2000)
- 3) Nakagawa, T., *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **73**, 513 (2002)
- 4) Odera, M., *et al.*, *Nucl. Instrum. and Methods*, **227**, 187 (1984)
- 5) Collon, P., *et al.*, *Nucl. Instrum. and Methods*, **B 283**, 77–83 (2012)
- 6) Shima, K., Kuno, N., Yamanouchi, M., and Tawara, H., NIFS-DATA-10 (1991)
- 7) 木寺正憲, 他, *原子核研究*, **48**(5), 163–170 (2003)
- 8) Kidera, M., *et al.*, *AIP Conf. Proc.*, **749**, 85–87 (2005)

◆ 本テーマの企画：日本アイソトープ協会理工学部会 ◆