

高マトリクス試料中の極微量放射性核種測定法確立

地下宇宙研究への応用

筑波大学 坂口 綾

硫酸ガドリニウム中の放射性核種

- REE採掘で放射性核種汚染が問題になるほど(逆も然り)
- ウラン、トリウム、アクチニウム系列の放射性核種
- ウラン、トリウムのSFや系列核種崩壊からの放射線
- 放射性核種であるため化学的性質が不明なものが多い
⇒精製段階において除去プロセスから排除されてしまう

放射性核種の要求値 (mBq/kg)

核種	超新星背景 ニュートリノ	太陽 ニュートリノ
U-238	<5	-
Ra-226	-	<0.5
Th-232	-	<0.05
Ra-228	-	<0.05
Ac-227	-	<30
Pa-231	-	<30



カザフスタン U/REE廃液池 (Oct. 2019)

ラジウム(Ra-226)

原子番号 88 2族(アルカリ土類)

酸化数 +2価

イオン半径 1.48 Å (8配位) \Leftrightarrow Ba²⁺ 1.42 Å (8配位) Shannon et al (1976)

Ra-226 $T_{1/2}$ =1600年 (ウラン系列)

Ra-228 $T_{1/2}$ =5.75年 (トリウム系列)

Ra-224 $T_{1/2}$ =3.66日 (トリウム系列)

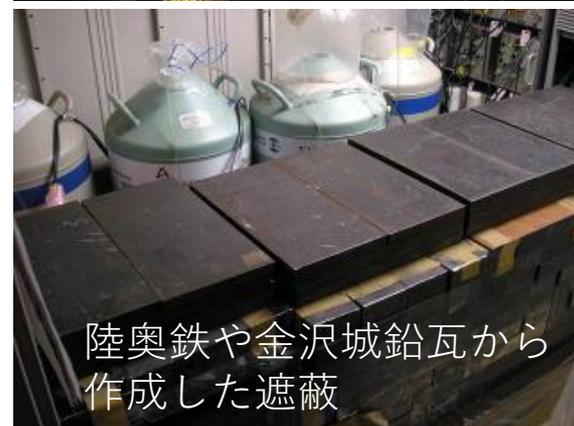
Ra-223 $T_{1/2}$ =11.43日 (アクチニウム系列)

Ra-225 $T_{1/2}$ =14.9日 (放射線医薬品)

BaSO₄による共沈法 (重量法で回収率定量)
⇒極低BG Ge半導体検出器で
子孫核種測定

検出限界~3 mBq (1週間測定)

超高純度(放射能的に)Baが入手できなくなった



アクチニウム(Ac-227)

原子番号 89 アクチニド

酸化数 +3価

イオン半径 1.12 Å (6配位) Shannon et al (1976)

Ac-227 $T_{1/2}=21.77$ 年 (アクチニウム系列)

Ac-228 $T_{1/2}=6.15$ 時間 (トリウム系列)

Ac-225 $T_{1/2}=10.0$ 日 (放射線医薬品)

地球化学的利用価値やMAとして重要でない

半減期が短くマクロ量収集できない

Ac³⁺が閉殻であり紫外可視領域分光法が利用できない

⇒化学的性質が理解されていない

La³⁺ やAm³⁺と類似する(?)

⇒イオン半径が著しく異なる、塩酸中でのAc-O/Cl原子間距離や配位数が異なる Feirrer et al. (2016)



<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%82%A2%E3%82%AF%E3%83%81%E3%83%8B%E3%82%A6%E3%83%A0>

プロトアクチニウム(Pa-231)

原子番号 91 アクチニド

酸化数 +5価 ‘偽5族’ (?)

イオン半径 0.78 Å (6配位) Shannon et al (1976)

Pa-231 $T_{1/2}=3.276 \times 10^4$ 年 (アクチニウム系列)

Pa-234 $T_{1/2}=6.7$ 時間/1.17分 (ウラン系列)

1950,60年代から“much of mystery and witchcraft (魔術) of protactinium chemistry”と言われ、そして残念ながら現在も... Knight et al (2016)

海洋では粒子吸着性(安定して溶存しない) (Anderson et al., 1981, 1983)

化学種不明、陰イオン交換2回+HCl-HF溶液で精製(Shen et al., 2003)

化学種不明、濃塩酸系で1-オクタノールに親和性 (Sill, 1966;

Burnett & Yeh, 1995; Knight et al., 2016)

硫酸ガドリニウム中の極微量放射性核種測定

1. マトリクスを除去することが必須 (α 測定の場合には精製)

- 大量の Gd^{3+} 、 SO_4^{2-} という特殊な条件

2. 目的核種を効率よく濃縮することが必須

- $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の溶解度が低い
- 測定目的核種の化学種や挙動が不明すぎる

3. 検出感度を向上させる

- コンベンショナルなICP-MSの感度向上
- α 線スペクトロメトリーの併用

分離(妨害元素)・濃縮法

共沈法

担体と共に目的成分の沈殿を生成して分離

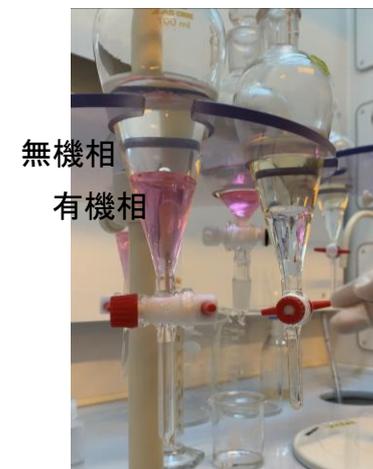
- 安価
- 担体がマトリクスとして残る



溶媒抽出法

目的成分の有機錯体生成により、有機相に抽出

- 多量の有機溶媒が必要(濃縮倍率上がらない)

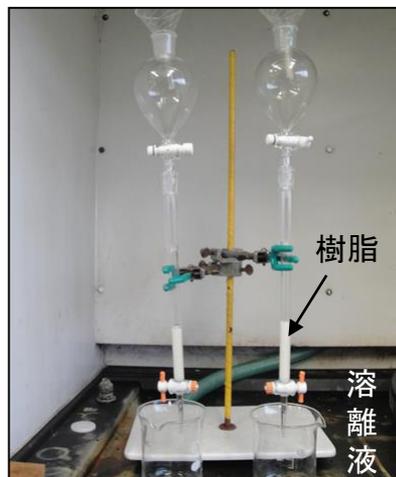


固相抽出法

抽出剤を固相に固定し目的成分を液相から抽出

- 操作が簡便
- 試薬消費量が比較的少ない

カラム法やバッチ法など様々な用途



いずれにしても…

元素の化学的性質が良く分かっていることが必須

収率トレーサー (スパイク) が必要

ラジウム(Ra)分離・測定法

抽出剤

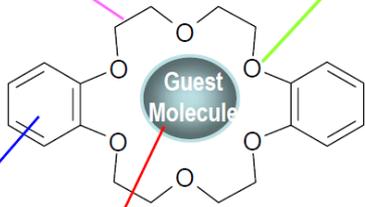
AnaLig Ra-01

Cage size,
chemistry

Bonding, electronic
interaction

Ligand不明

Ligand
Stereochemistry



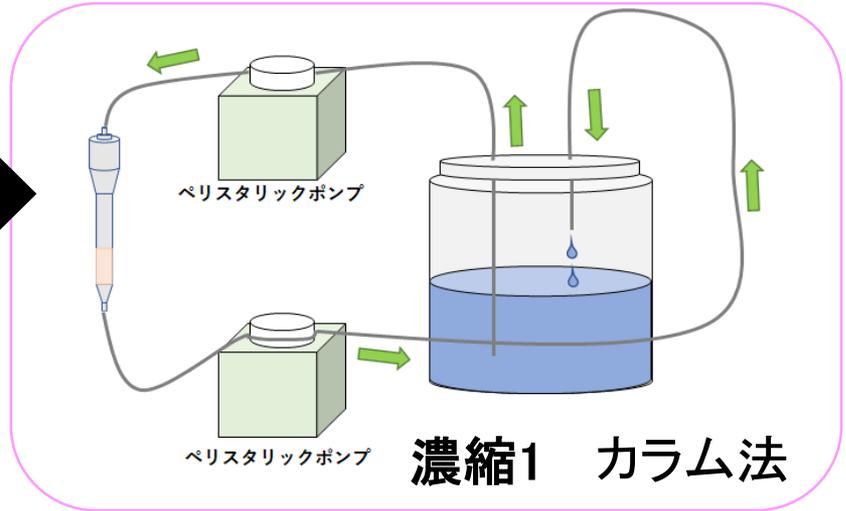
Size, configuration, charge and wetting

IBC社/GLサイエンス提供

10% HNO₃系

分子認識によりRa²⁺を選択的に吸着

Ito et al. PTEP, 2018, 091H01

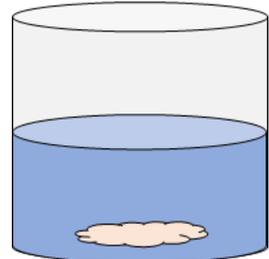


濃縮1 カラム法

精製



イオン交換 Gd除去



濃縮2
バッチ法

溶液化



HF/HClO₄分解

ラジウム(Ra)分離・測定法

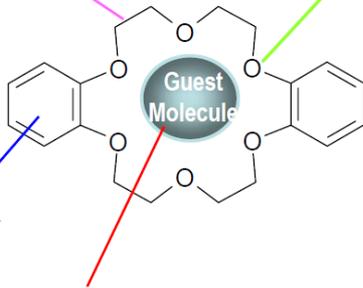
抽出剤

AnaLig Ra-01

Cage size,
chemistry

Bonding, electronic
interaction

Ligand不明
Ligand
Stereochemistry



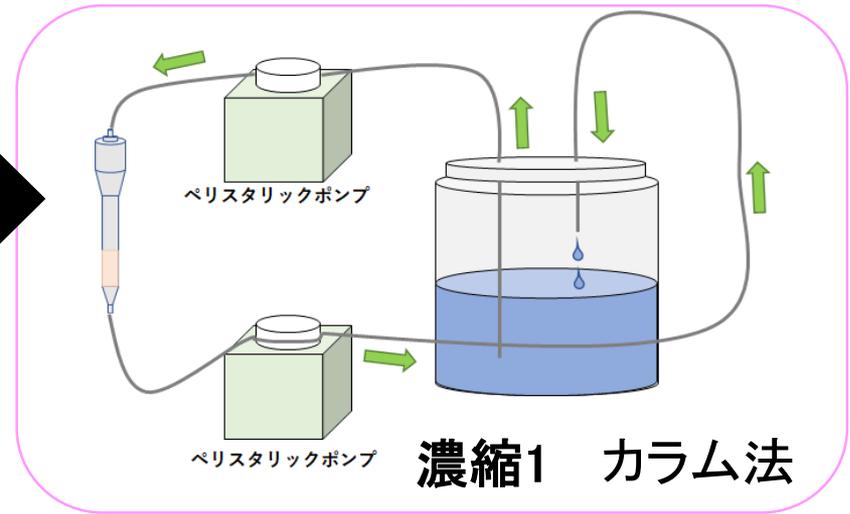
Size, configuration, charge and wetting

IBC社/GLサイエンス提供

10% HNO₃系

分子認識によりRa²⁺を選択的に吸着

Ito et al. PTEP, 2018, 091H01



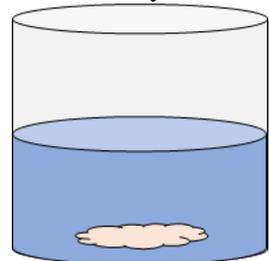
測定



質量分析



α線分析



濃縮2
バッチ法

溶液化



HF/HClO₄分解

問題点(α線分析)

Ra-225(実際はAt-217で定量)が短半減期
Ra-223やRa-224にRa-226が混在する可
可能性大

アクチニウム(Ac)分離・測定法

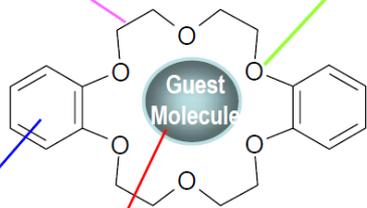
抽出剤

AnaLig Ra-01

Cage size,
chemistry

Bonding, electronic
interaction

Ligand不明
Ligand
Stereochemistry



Ra-223を濃縮

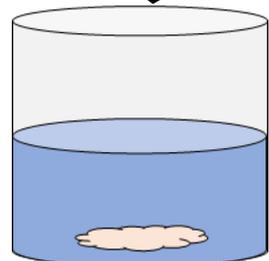
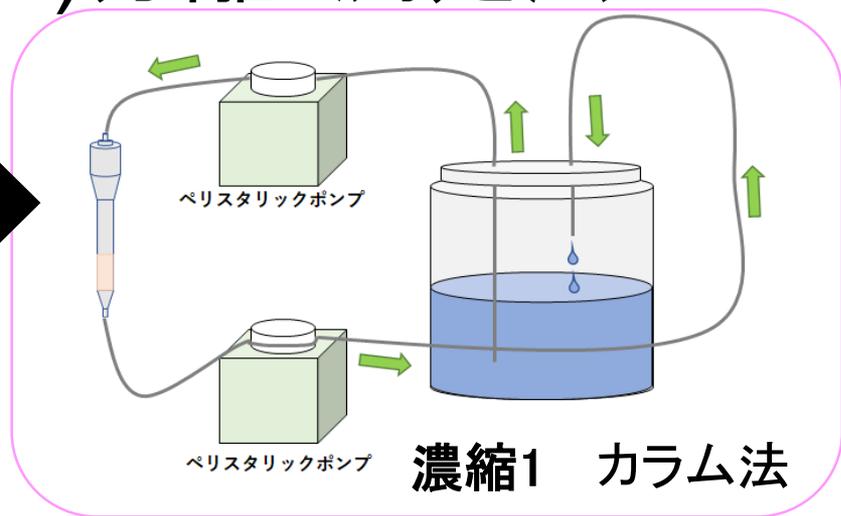
Size, configuration, charge and wetting

IBC社/GLサイエンス提供

10% HNO₃系

分子認識によりRa²⁺を選択的に吸着

Ito et al. PTEP, 2018, 091H01



濃縮2
バッチ法

溶液化



HF/HClO₄分解

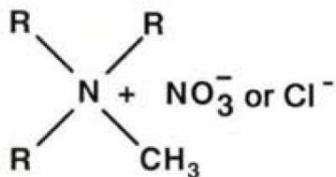
問題点(α線分析)

Ra-225(実際はAt-217で定量)が短半減期

アクチニウム(Ac)分離・測定法

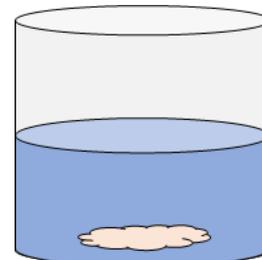
抽出剤

4級アミン化合物
(tri-C8- 10-alkylmethyl, chlorides)



R = C₈H₁₇ and C₁₀H₂₁

4価のThを選択的に抽出
樹脂使用の場合 Ichrom TEVA resin



濃縮2
バッチ法

測定



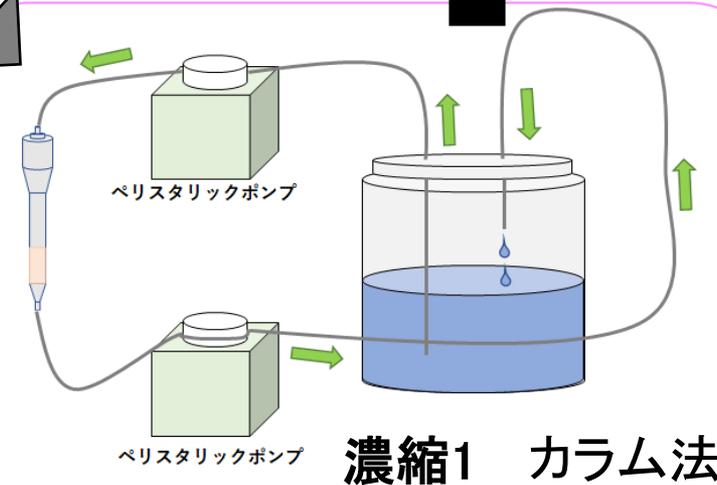
Th-227
α線分析

問題点
人工スパイクはTh-229で核燃
天然ThにはTh-227の
混入の可能性

測定



Th-227
γ線分析



プロトアクチニウム(Pa)分離・測定法

抽出剤

1-オクタノール



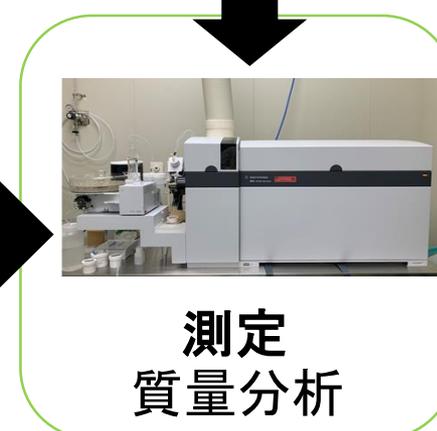
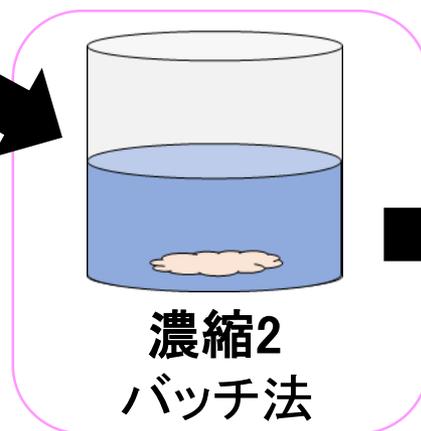
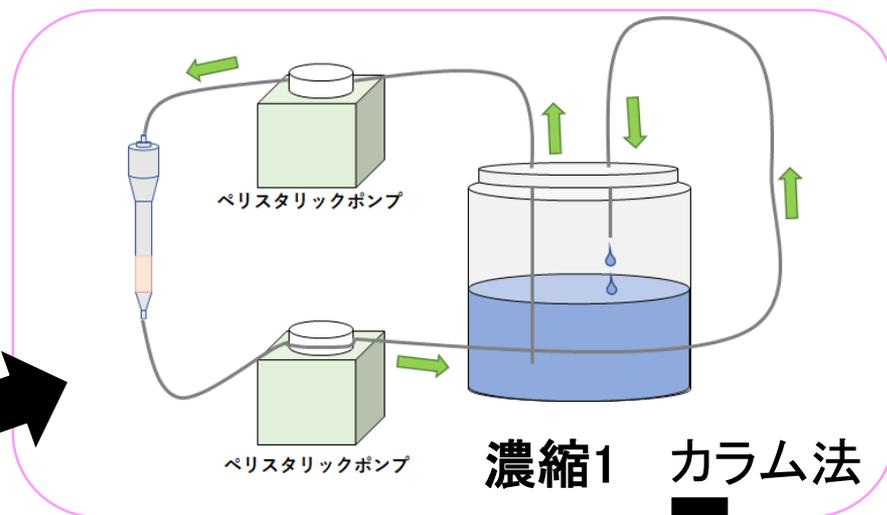
9M HCl系

PaCl_7^{3-} , PaCl_6^{2-} , PaOCl_6^{3-} ,
 $\text{Pa}(\text{OH})\text{OCl}_6^{2-}$, $\text{PaOCl}_5^{2-}??$

経験的に濃塩酸系でPaが効率よく抽出される、希塩酸系でアルコールとの親和性が低い

樹脂の場合はTrisKem TK400

(Knight et al. 2016)



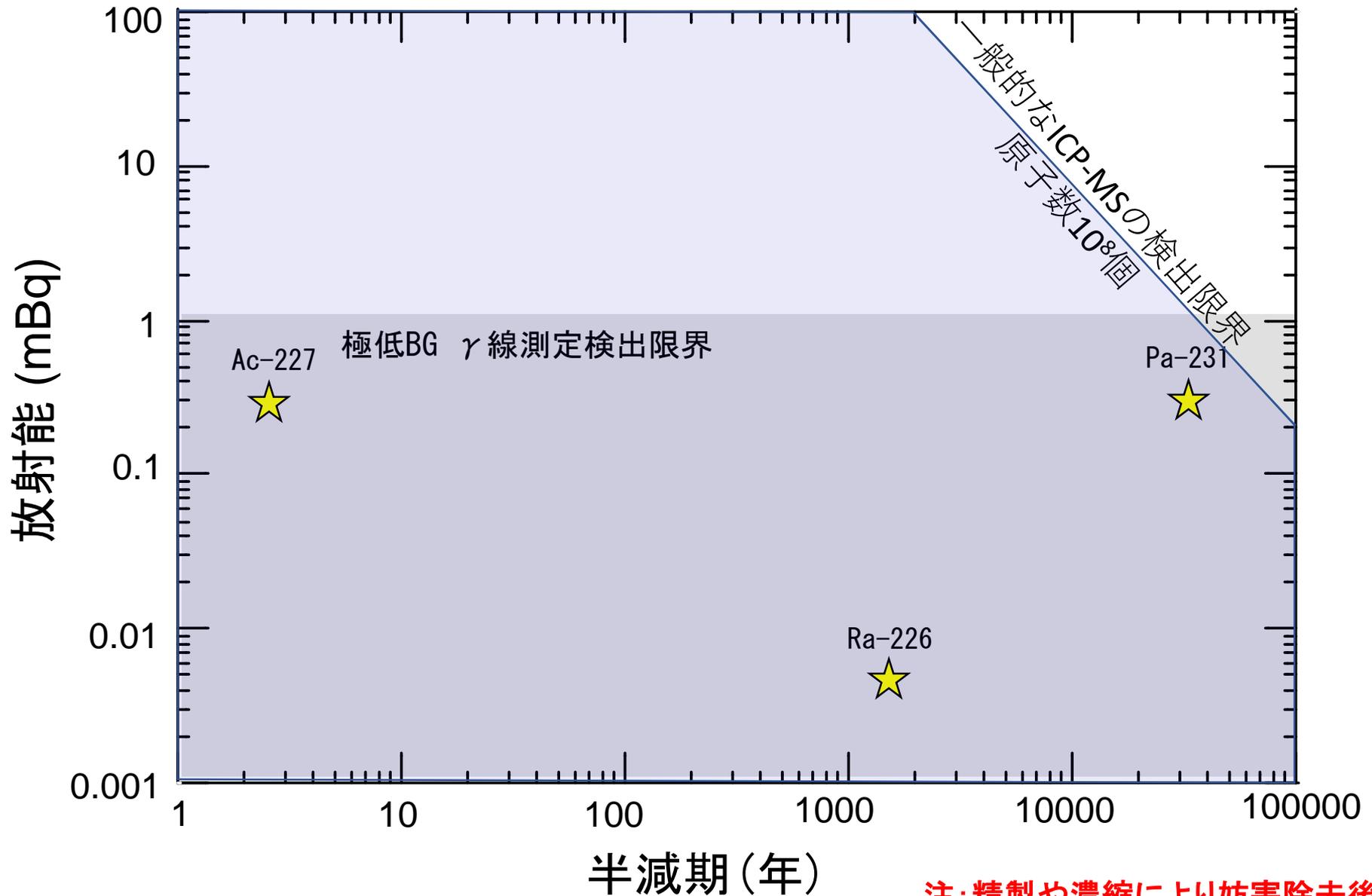
問題点

Gdの挙動が不明 (Gd^{3+} 、 SO_4^{2-} が大量にある条件でのPa挙動不明)

Pa-233 (Np-237の子孫核種をミルキング)の子孫がU-233(核燃)

そもそも $\text{Gd}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ が塩酸に数パーセントしか溶解しない...

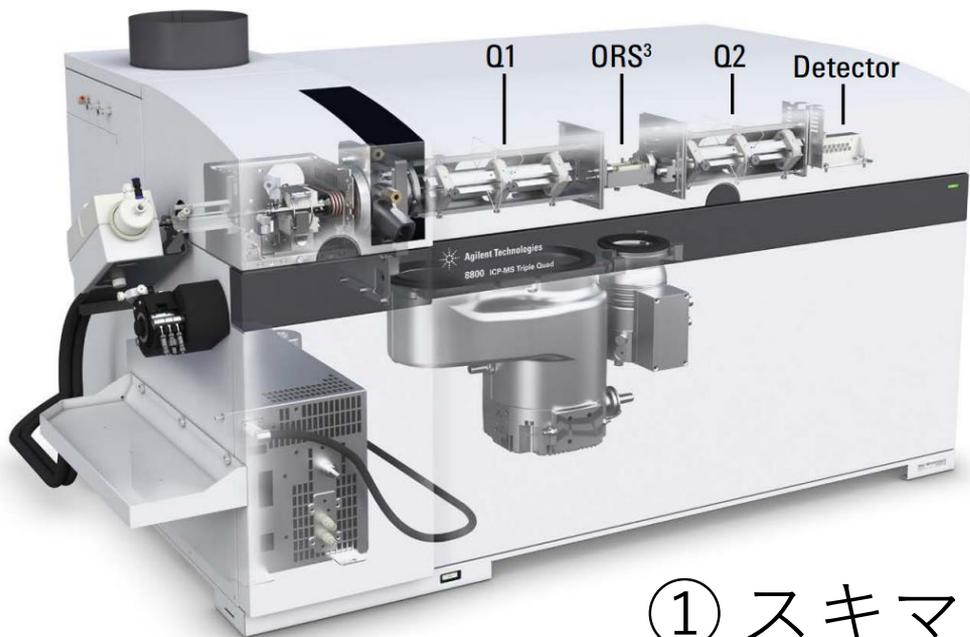
硫酸ガドリニウム10g中の濃度



注: 精製や濃縮により妨害除去後

ICP-MSの高感度化

1 kgの硫酸ガドリニウム中放射性核種: 10^7 atoms ($\sim 10^{-15}$ g)



$\sim 10^5$ cps/ppb

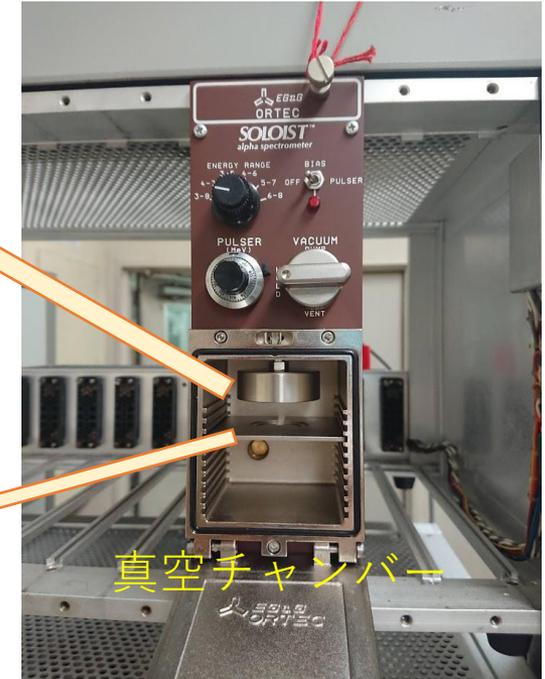
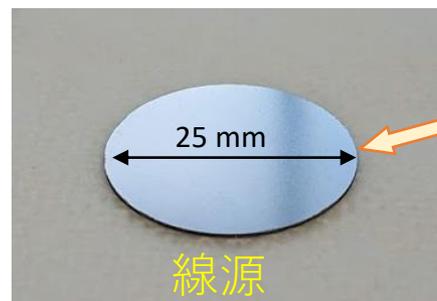
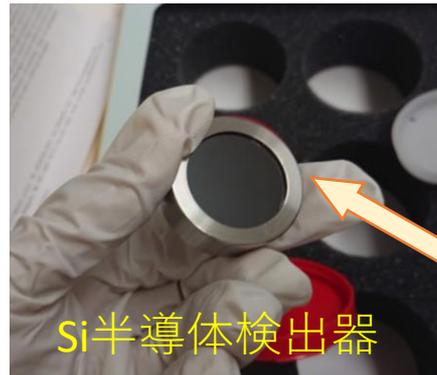
現在の感度の数十倍以上は欲しい!

- ① スキマーコーン、レンズ形状
- ② 試料導入法
- ③ スキマーコーンのオリフィス径
- ④ インターフェースの圧力
- ⑤ イオン収束部への取込位置の違い

放射線測定(αスペクトロメトリー)

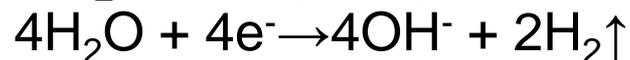
Stopping powerの大きいα粒子を効率よく測定するために…

- 空気による遮蔽を減らす
⇒真空チャンバー内での測定
- “均質”で“できるだけ薄い”線源を作成する
⇒電着(Electro-deposition)による不溶性化合物薄膜の析出



目的核種を精製すれば、基本的にBGシグナルはない
⇒極低レベル放射能測定が可能

例えば・・・



まとめ

硫酸ガドリニウム中の極微量放射性核種測定

あまりスマートな方法ではないのですが…

情報収集もさることながら、とにかくやってみる

1. マトリクスを除去する (α 測定の場合には精製)
 - 大量の Gd^{3+} 、 SO_4^{2-} という特殊な条件
2. 目的核種を効率よく濃縮
 - $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の溶解度が低い
 - 測定目的核種の化学種や挙動が不明すぎる
3. 検出感度を向上
 - コンベンショナルなICP-MSの感度向上
 - α 線スペクトロメトリーの併用