

# ICPMS (2) @神岡

岡山大学 伊藤慎太郎

# イントロ

- ICP-MSについては、すでに高久さんの方から講演があったので、詳細は省略するが、水溶液中の元素を高感度ppt~ppqレベルで測定できる。
- SK-Gdでは、硫酸ガドリニウム中の長寿命の放射性元素 ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ) やCeの分析に使用している。
  - ➔ 短寿命のラジウムは次の市村さんの講演で。
- また、2018年には、2台目のICP-MSを導入し、SKの周りの湧水(斜坑水)中のGdの分析にも使用している。
- これまで色々なところでU, Thの分析の話はしてきたので、今日は
  - なぜ、複数台のICP-MSが神岡にあるのか？
  - 神岡でクリーンルームの運営、徹底したLowBGの手法。
  - 最新のICP-MS分析結果。を中心に話します。

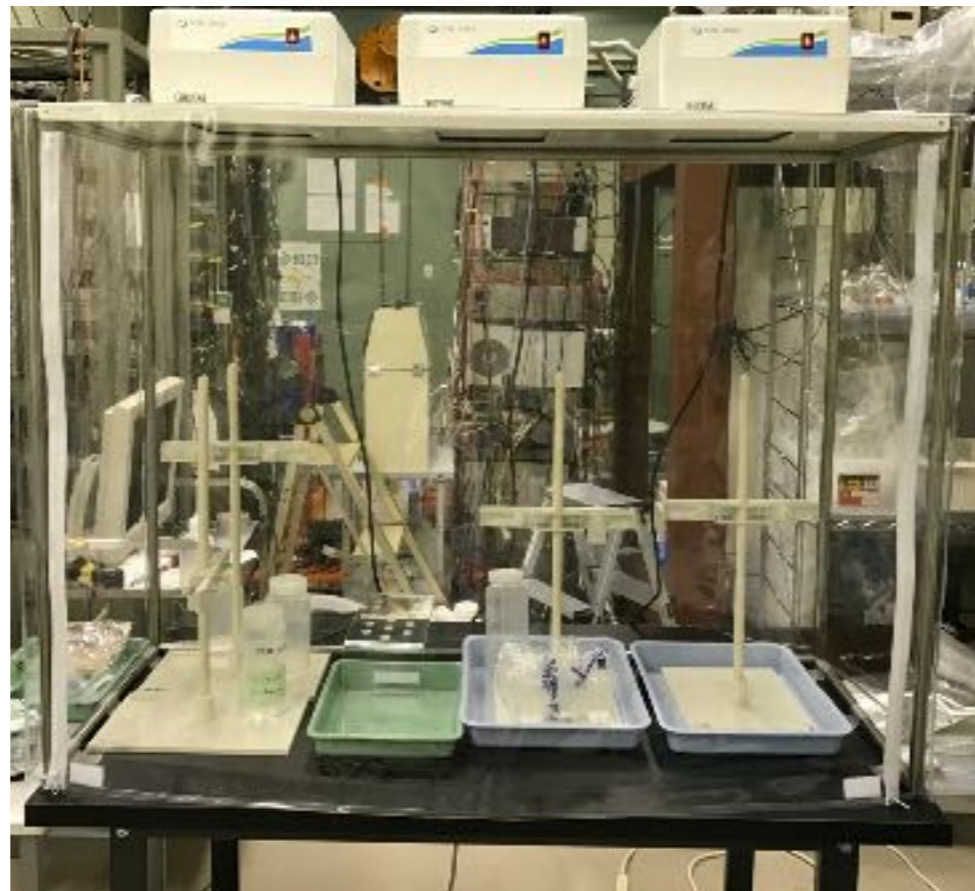
# 神岡ICP-MSその1

- Agilent 7900。2016年12月に導入。
  - SK横のクリーンルーム(SK-クリーンルーム)に設置。
  - 硫酸ガドリニウム中のU, Th, Ceなどの不純物の分析。
  - U, Thはそれぞれ400ppt, 13pptと、要求値が厳しいため、硫酸ガドリニウムからU, Thを取り出して分析(化学分離)している。
- ➡ S. Ito et al., PTEP, 113H01 (2017). 詳細は後ほど。



# 神岡ICP-MSその1

- より感度を上げるために、様々な工夫を!!!
    - ICP-MSのオートサンプラや作業場所をクリーンブースで覆う。
    - ボトルなど使用する器具は、硝酸で洗浄してから使う。
    - 超純水や超高純度試薬を使用する。
- ➡コンタミ、バックグラウンドを大幅に減らし、  
**ppqレベルのU, Thの分析を可能にした。**





# 神岡ICP-MSその2

- 2018年12月に2台目ICP-MS(同じくAgilent 7900)を導入。
- こちらは、神岡坑内のLab1のクリーンルームに設置。  
➡用途は、SK周りの湧水中のGdの濃度を分析するため。  
つまり、SKからGdが漏れていないかをチェックするため。
- 希土類元素の感度は10~100ppqレベル。
- クリーンブースの設置、徹底した器具の洗浄など。



# 洗浄の大切さ

- よく使われているBig Boy。
  - Big Boyは綺麗だ!!! と、思っている人も多いのでは?
  - Big Boyを洗浄なしで使っている人もいるのでは?
- テスト: Big Boyを2つ用意。
  - 片方は1M HNO<sub>3</sub>で洗浄、もう片方は新品のまま。
  - 両方に2% HNO<sub>3</sub>を入れて一晩放置。翌日にICP-MS測定。



**Big Boy**

# 洗浄の大切さ

- よく使われているBig Boy。
  - Big Boyは綺麗だ!!! と、思っている人も多いのでは?
  - Big Boyを洗浄なしで使っている人もいるのでは?
- テスト: Big Boyを2つ用意。
  - 片方は1M HNO<sub>3</sub>で洗浄、もう片方は新品のまま。
  - 両方に2% HNO<sub>3</sub>を入れて一晩放置。翌日にICP-MS測定。

**新品のBig Boyは汚れている。**

単位: Count Per Second (CPS)

	洗浄済みボトル	新品ボトル	比率 (新品/洗浄済み)
<sup>52</sup> Cr	345	1869	5.4
<sup>55</sup> Mn	73	354	4.8
<sup>56</sup> Fe	10416	34765	3.3
<sup>61</sup> Ni	26	25659	986.9
<sup>63</sup> Cu	146	817	5.6
<sup>208</sup> Pb	87	208	2.4



Big Boy

# ところで、、、

- どうして、二台もICP-MSがあるのか？
- それも、別々のクリーンルームで？
- 一つでいいのではないか？
- 同じクリーンルームでいいのではないか？



# ところで、、、

- どうして、二台もICP-MSがあるのか？
- それも、別々のクリーンルームで？
- 一つでいいのではないか？
- 同じクリーンルームでいいのではないか？

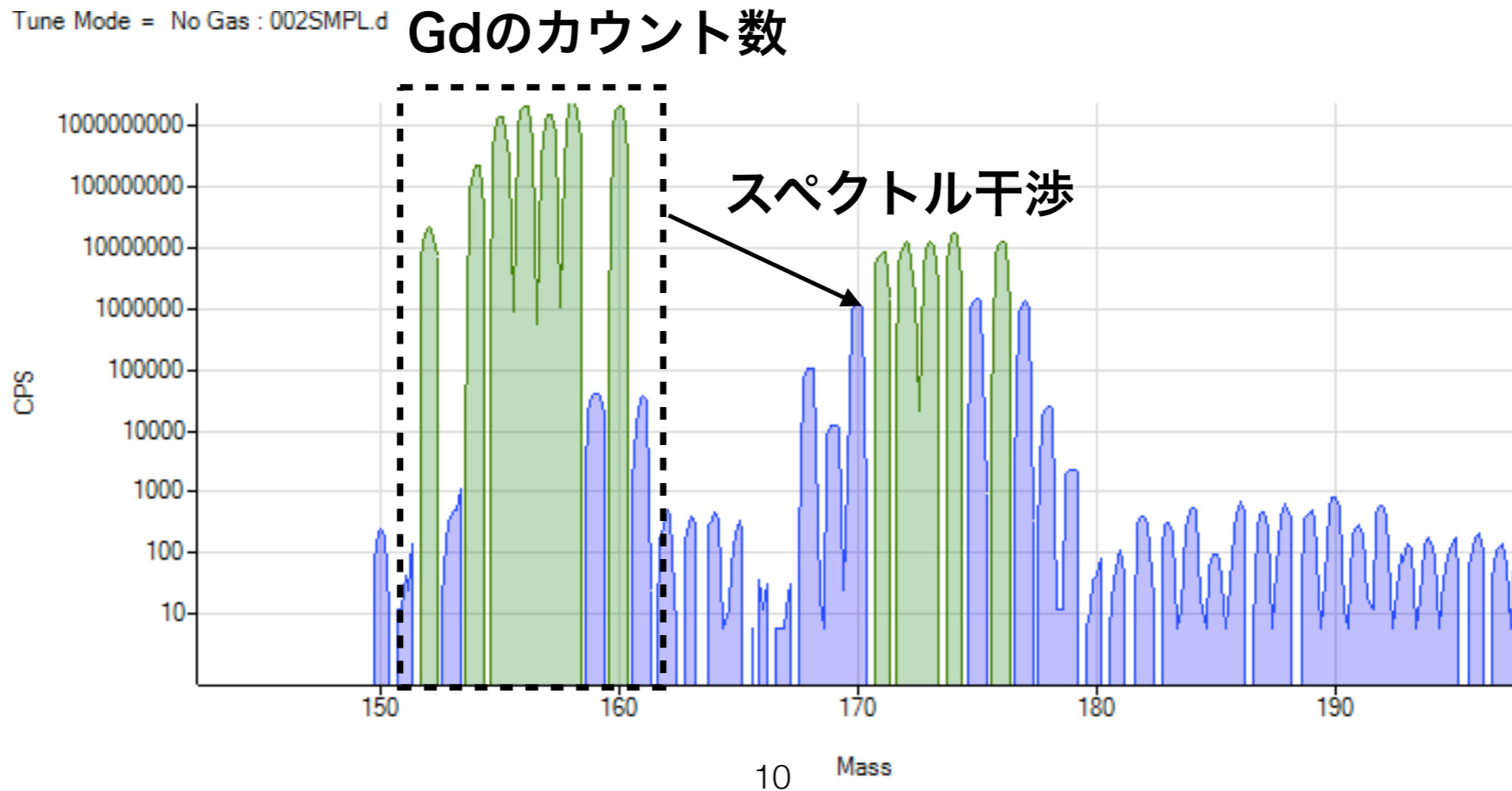


**ダメです!!!**

**分けているのは、ちゃんと理由があります。**

# ダメな理由は2つ

- 1台目のICP-MSでは、大量のGdを分析しまくった。  
→ **ICP-MSの内部がGdで汚染されている。**
- 2% HNO<sub>3</sub>をICP-MSで測ると、**ppbレベルのGdのカウント数**が見られる。  
→ これでは、Gdの微量分析は不可能。



# ダメな理由は2つ

- 1台目のICP-MSでは、大量のGdを分析しまくった。  
→ **ICP-MSの内部がGdで汚染されている。**
- 2% HNO<sub>3</sub>をICP-MSで測ると、**ppbレベルのGdのカウント数**が見られる。  
→ これでは、Gdの微量分析は不可能。
- SK周りの河川水を採水してきて、その処理をしていた時の話。
  - 通常河川水中のGdを含んだ希土類元素の濃度はpptレベル。
  - ところが、処理後の河川水を分析すると、**ppbレベルのGdのカウント数。**→ 今まで大量の硫酸ガドリニウムを処理していたため、**化学処理室やSKクリーンルーム内がGdで汚染されている。**

# 神岡でのクリーンルームの運営

- 分析目的によって、場所や装置などをきちんと使い分ける。
  - Lab1クリーンルーム及び前室では、**硫酸ガドリニウムの持ち込みやその作業を禁止している。**
  - Gdの作業した後は、Lab1クリーンルームに入室しない。
- 週に一回**床のモップがけ**をすることにした(両クリーンルーム)。→ これだけで、例えば希土類のブランクが2/3に。





# さらに、、、

- Low BGに超純水は不可欠。
- 今まではSKの超純水を使っていたが、  
今後はGdを溶かすから使えない。
- クリーンルームのすぐ側に、  
超純水製造装置があれば便利。
- よって、自作した。
- 蛇口にいくつかのフィルターや  
イオン交換樹脂(SKと同じもの)  
を接続することで、MilliQレベル  
の超純水が得られる。
- 管理も比較的楽。

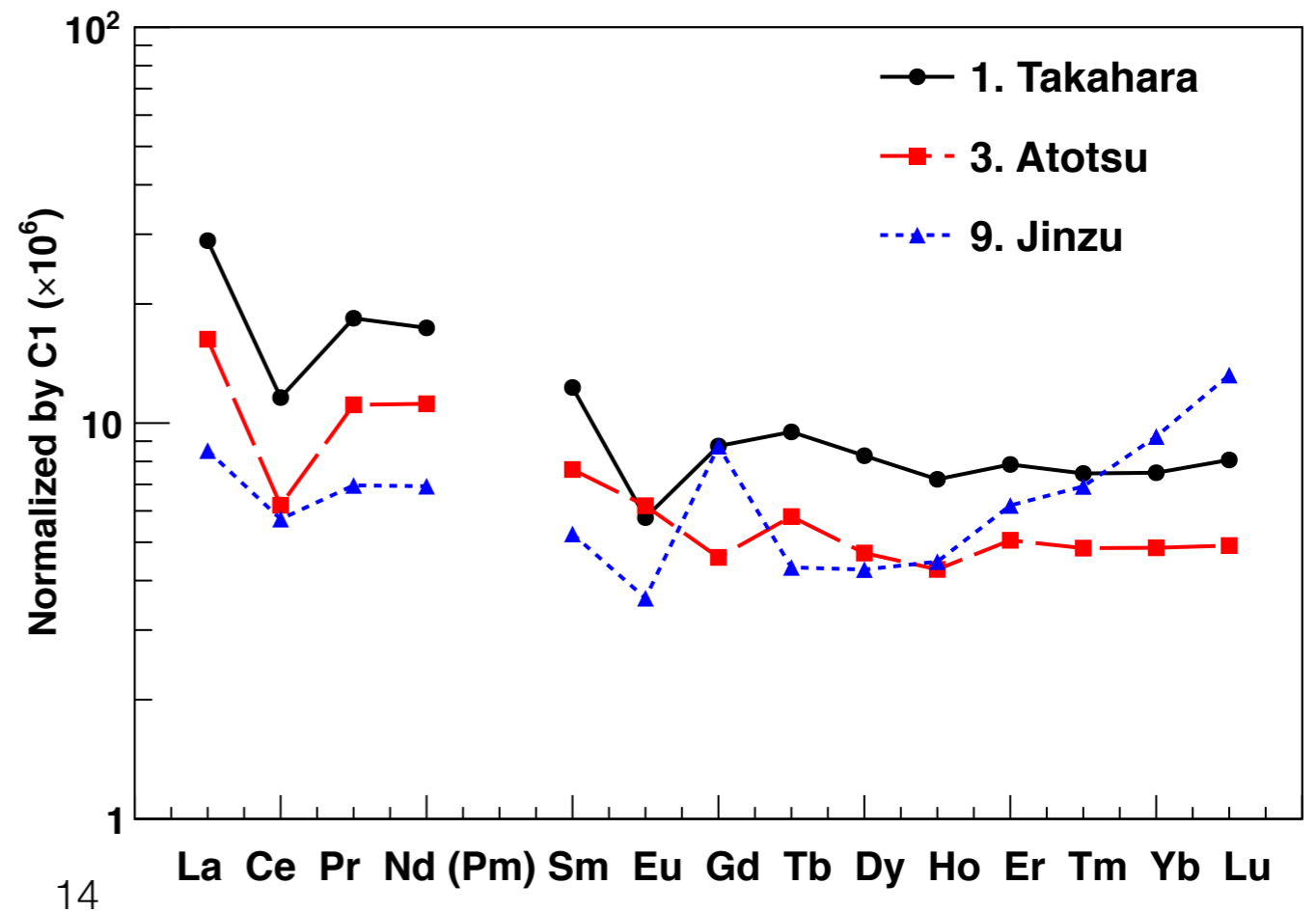
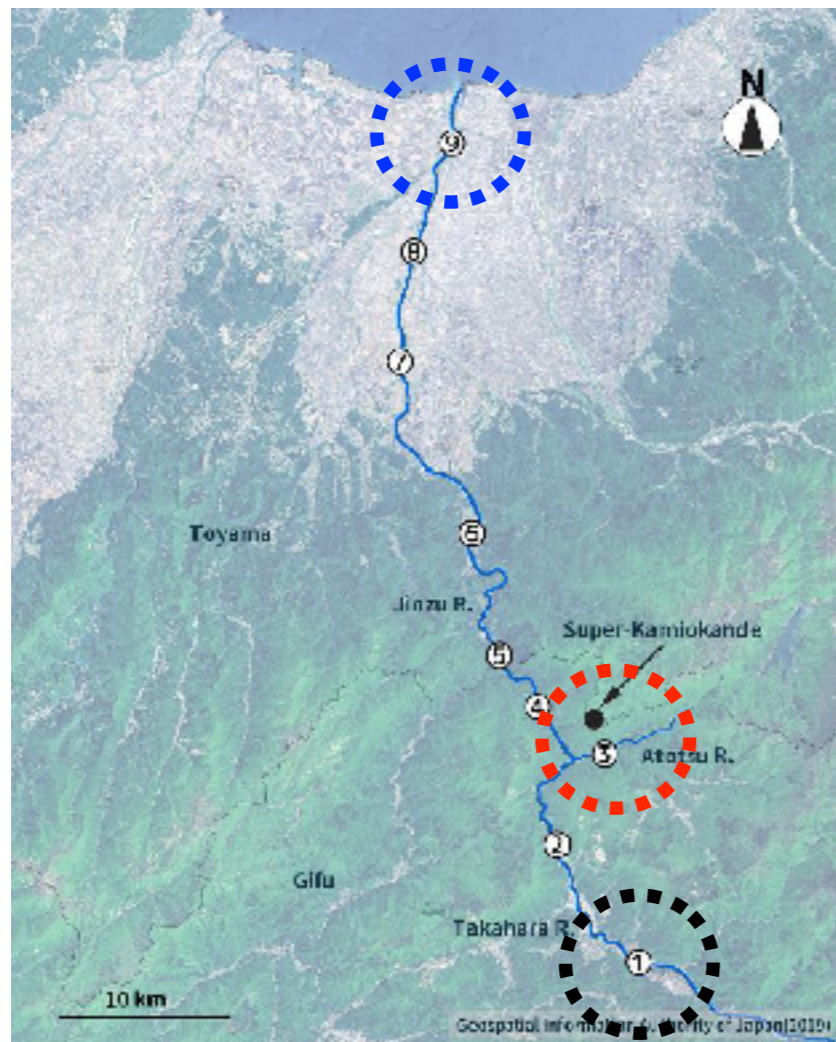




# ICP-MS測定 —希土類の分析—

- ICP-MSの設置やLab1クリーンルームの準備もできたので、SK-Gdが始まる前に、Gdを含めた希土類元素の微量分析の試験を兼ねた、SK周辺の河川水の分析を行った。
- キレート樹脂を用いた化学分離を採用。
- 希土類元素のパターンを見ることで、アノーマリがわかる。

S. Ito et al., PTEP 2019 6 063H03





# ICP-MS測定 —硫酸ガドリニウム中のU,Th,Ce分析—

- まずは、0.02%の硫酸ガドリニウムをSKに溶解する。
  - ➡ Gd用水循環装置の樹脂用と合わせて、**合計14トン**。
  - ➡ すでに、神岡に納品済み。
- 1バッチ500kg (一部500kg未満のものあり) ⇒ **合計30バッチ以上**。
- 各バッチ毎にトリウムとウラン、セリウムを分析(Ge測定は市村さん)。

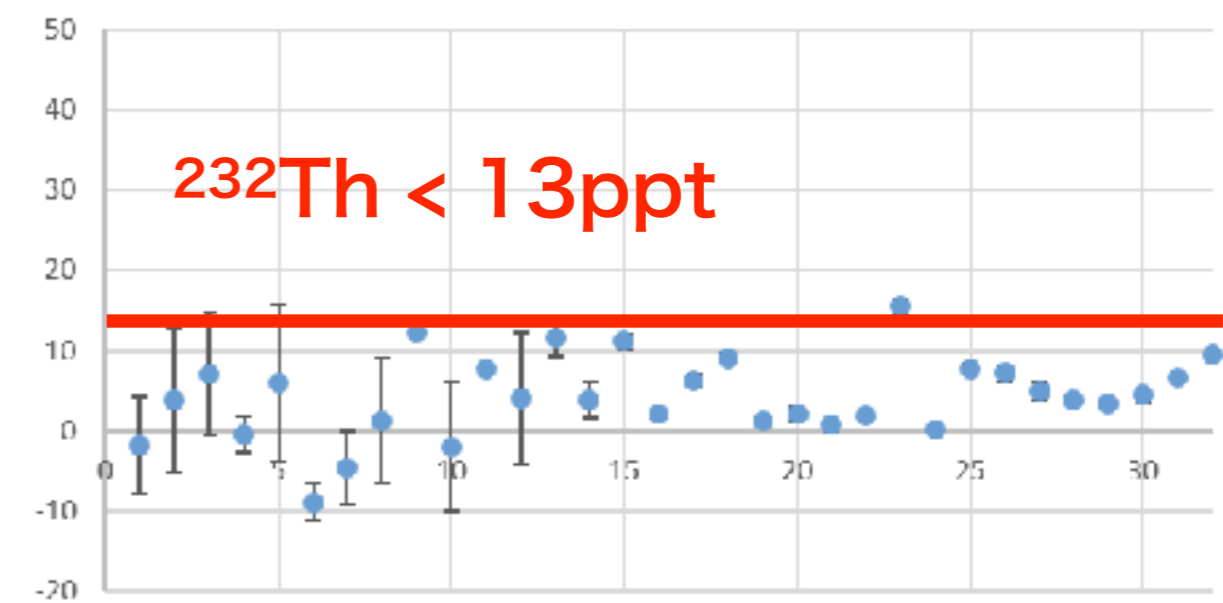
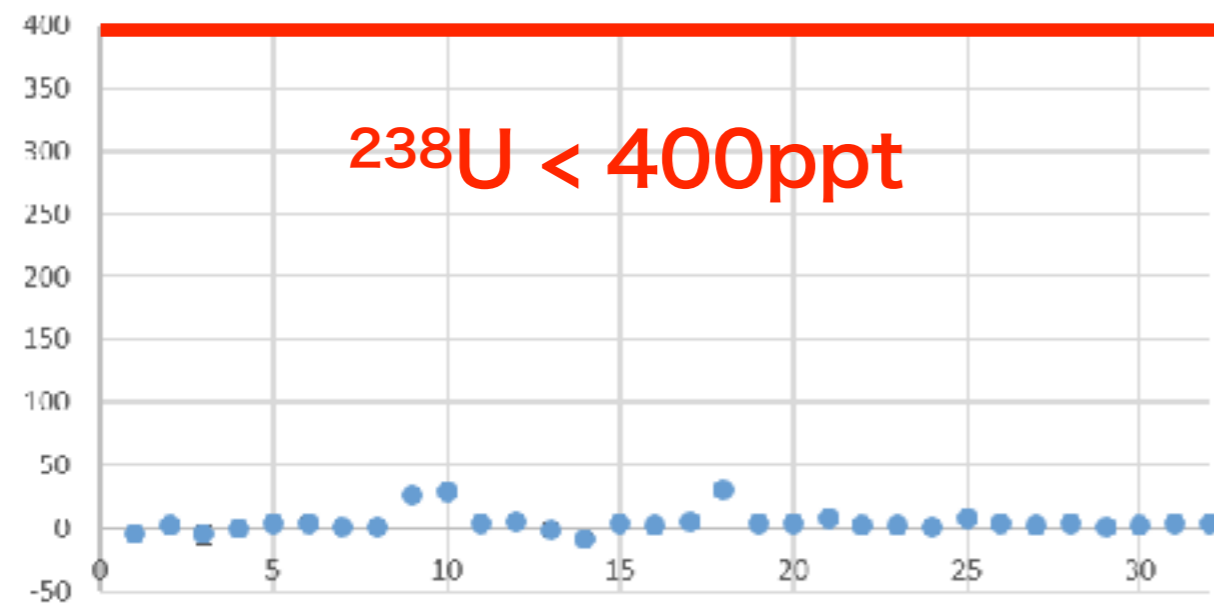
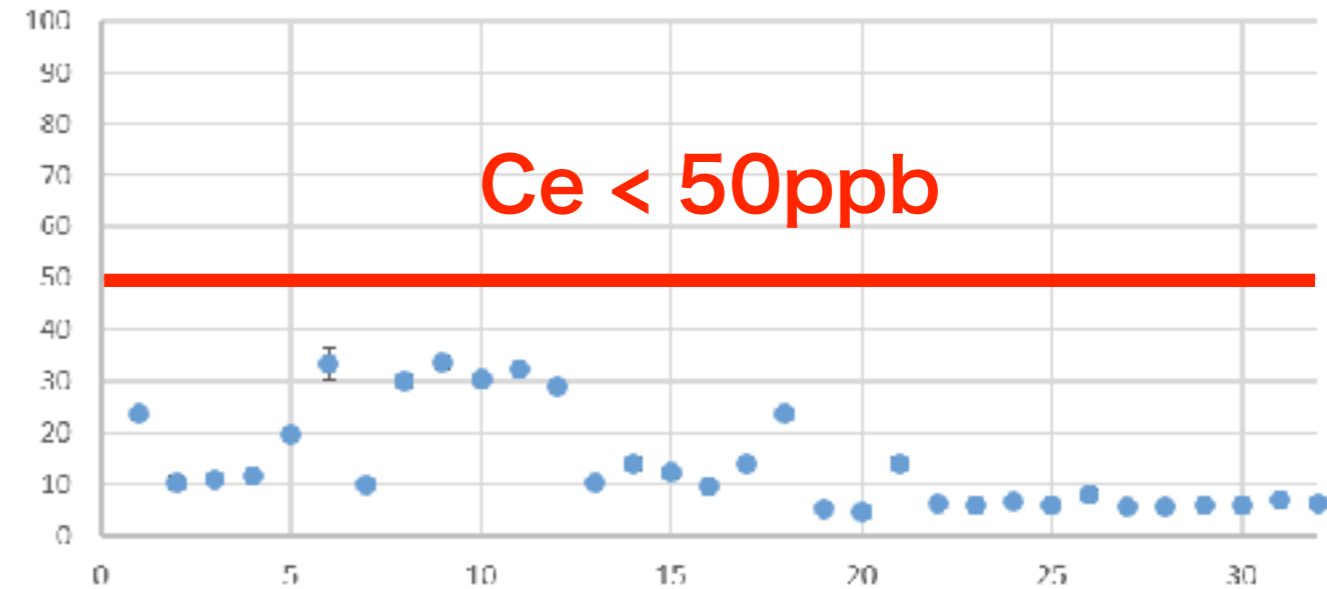


1袋500kg



# ICP-MS測定 —硫酸ガドリニウム中のU,Th,Ce分析—

- 1つの $^{232}\text{Th}$ を除き、全てのバッチは基準をクリア。
- Thが基準をオーバーしたものの、オーバーした値がそれほど高くないのと、他は綺麗なので、問題なさそう。



# まとめ

- 神岡ではICP-MSを用いた微量分析を行っている。  
目的や用途に合わせて、2台のICP-MSを使い分けている。
- より高感度をめざすために、クリーンルームの管理、  
化学分離の開発などを行っている。
- SK斜坑水中のGd分析方法の確立。
- 硫酸ガドリニウム中のU, Th, Ceの分析。  
➡14トン、30バッチ以上。
- SKへのGd導入に向けて、準備・分析は着々と進んでいる。

# Back Up



