

誘導結合プラズマ質量分析計による 極微量放射性核種測定

坂口 綾 (筑波大)、高久 雄一(環境研)、宮田 滉介(筑波大)、
鹿籠 康行(Agilent)、伊藤 慎太郎(岡山大)、市村 晃一(東北大)、
中島 康博(東大)、伊藤 博士(東大)、関谷 洋之(東大)

極微量の放射性核種を測定するには？



装置や設備のスペック向上(検出下限を下げる)

- 感度を向上する
- バックグラウンドを低減する(妨害除去)



測定試料に関する工夫


- 試料量を多くする(可能なものは)
- 濃縮する
- 妨害を除去する

汚染なく、できるだけ簡単に、予算と体力そして気力の限界まで！

公募研究での目的・方法

硫酸ガドリニウム試薬中に含まれる放射性核種の簡便・迅速定量

 誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)の検出限界低減

 硫酸ガドリニウムからのPa回収・濃集



神岡のICP-MS

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

Pa-231

$T_{1/2}=3.276 \times 10^4$ 年 (アクチニウム系列)
半減期中途半端、化学挙動不明

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、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)



ICP-MS



質量/電荷 (m/z)で分別し、イオンの数を定量



高感度定量分析が可能 1ppb (10^{-9} g/g)で 10^5 cps以上



広いダイナミックレンジ ppt以下 (10^{-13} g/g) – % (10^{-2} g/g)



迅速な分析 1ppb溶液 1秒以内に1%以下のRSDで測定

試料導入・洗浄を含めても1分以内で終了



使用方法・メンテナンスが簡単

ルーチン分析ならば電源ONただけでチューニング、測定、リンスをすべて自動で



他の質量分析計に比べ安価で小型

理論については未だによく分かっていない事も多く、
改良も「*** やって見た！」等 経験的な知見に基づくものが多い

イオン源としてのアルゴンプラズマ

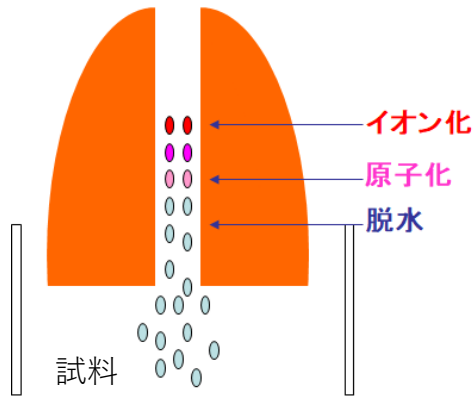
プラズマ：ほぼ同数の陽イオンと電子および任意の数の中性分子または原子からなる、空間電荷がほぼ0の電離気体

誘導結合プラズマ →アルゴンプラズマ



コレ重要
大気圧

溶液など様々な試料の導入が容易にできる



10 MHz 以上

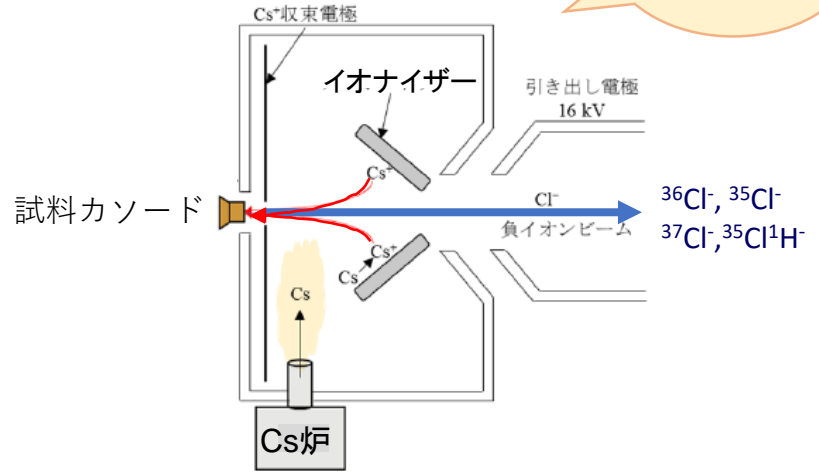
ドーナツ構造
プラズマ中心部へ効率よく
試料を運ぶ

温度：6000-10000 K
電子密度： $10^{15} / \text{cm}^3$
原子密度： $10^{18} / \text{cm}^3$

高久さん資料提供

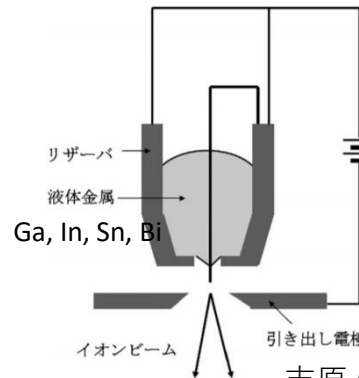
AMSイオン源：Csスパッター 陰イオンビームの取り出し

高真空



SIMSイオン源： 酸素、Cs、液体金属 陰・陽イオンビームの 取り出し

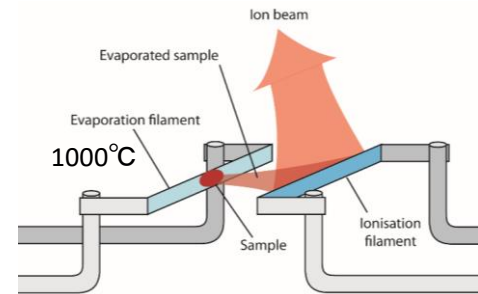
高真空



吉原 (2013)

TIMSイオン源： 熱 陰・陽イオンビームの 取り出し

高真空



Nu instrument HP

イオン源としてのアルゴンプラズマ

とにかく高いイオン化効率

多くの元素が90%以上イオン化 (1価の陽イオン)

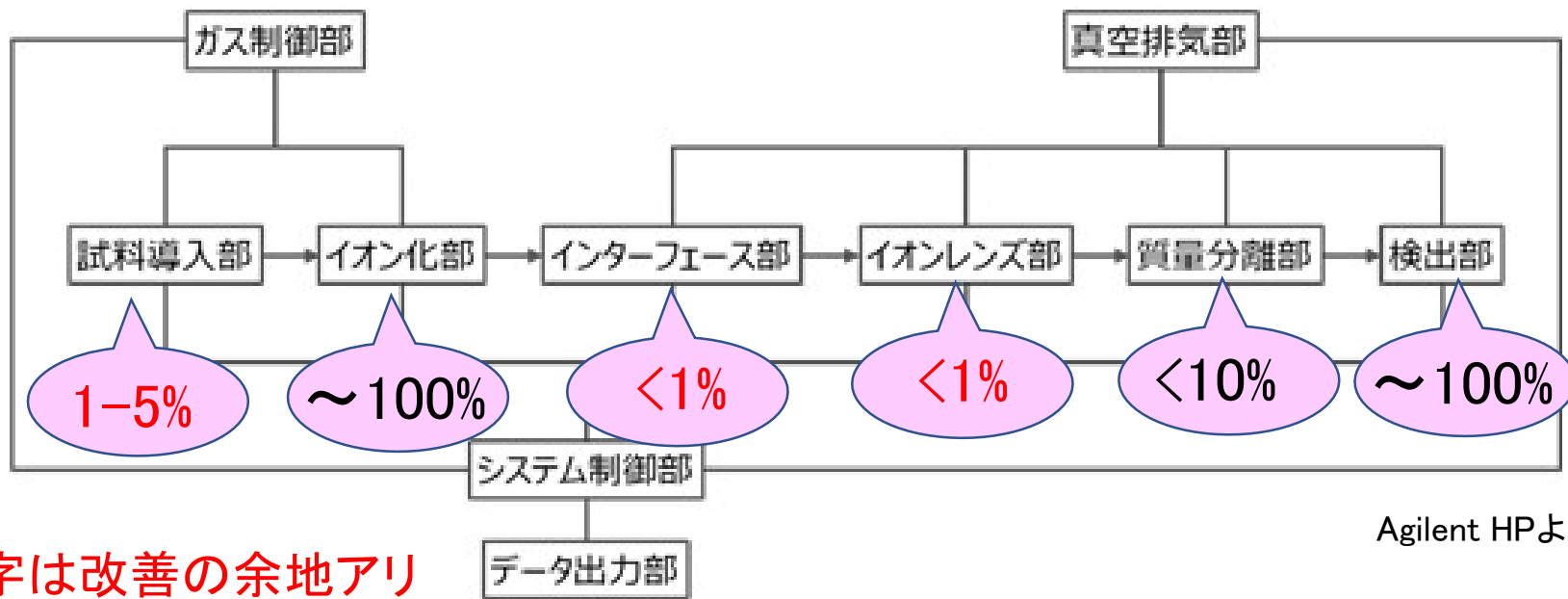


$(M^+ / (M^+ + M)) \times 100\%$

H 0.1																	He	
Li 100	Be 75											B 58	C 0.1	N 0.1	O 0.1	F 9e	Ne 6e	
Na 100	Mg 98											Al 98	Si 85	P 33	S 14	Cl 0.9	Ar 0.04	
K 100	Ca 99	Sc 100	Ti 99	V 99	Cr 98	Mn 95	Fe 96	Co 93	Ni 91	Cu 90	Zn 75	Ga 98	Ge 90	As 52	Se 33	Br 5	Kr 0.6	
Rb 100	Sr 96	Y 98	Zr 99	Nb 98	Mo 98	Tc	Ru 96	Rh 94	Pd 93	Ag 93	Cd 85	In 99	Sn 96	Sb 78	Te 66	I 29	Xe 8.5	
Cs 100	Ba 91	La 90	Hf 98	Ta 95	W 94	Re 93	Os 98	Ir	Pt 62	Au 51	Hg 38	Tl 100	Pb 97	Bi 92	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce 95	Pr 90	Nd 99	Pm	Sm 97	Eu 100	Gd 98	Tb 99	Dy 100	Ho	Er 99	Tm 91	Yb 92	Lu		
			Th 100	Pa	U 100	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

8eV以下のイオン化エネルギーを持つ原子は90%以上イオン化 (Ar: 15.76 eV)

試料導入・イオン透過効率



誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)の検出限界低減

- * バックグラウンドを下げる
- * 感度を上げる
- 試料導入効率やイオン透過効率を上げる

せっかくなので実物をお見せしながら解説します

本学の管理区域の造りが堅牢すぎてICP-MS部屋に無線届かず…



質量分離部・検出器

今回は対象外

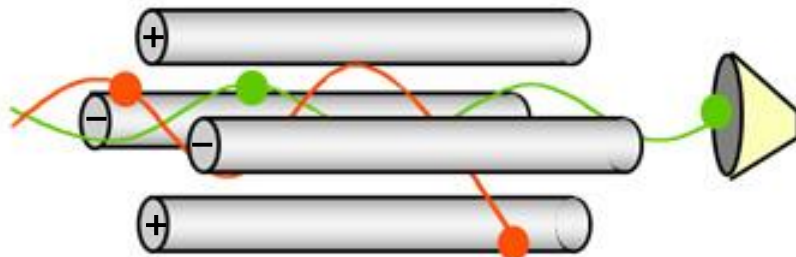


<https://www.chem-agilent.com/accessagilent/article.php?page=201204-04>

検出器

四重極マスフィルター

相対する電極の極性を同じにして直流電圧と高周波交流電圧を重ね合わせた電圧を印加し四重極電場を形成し、**目的の m/z** のイオンを検出器に送る



パルス(イオン)カウンティング

二次電子増倍管により増幅された信号を電極で検出

アナログカウンティング

10^6 ion/s以上ではSEMの印加電圧を下げて測定 または ファラデーコレクターに直接イオンビーム導入

スペクトル干渉 (BGの原因)



同重体干渉

$^{135}\text{Cs}^+$ 測定 環境中の $^{135}\text{Ba}^+$ (安定核種)



二価イオン干渉

$^{79}\text{Se}^+$ 測定 環境中の $^{158}\text{Gd}^{++}$ (安定核種)

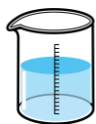
低減については後ほど



多原子イオン干渉

$^{231}\text{Pa}^+$ 測定 試薬, プラズマガスの $^{156}\text{Gd}^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$

スペクトル干渉の低減



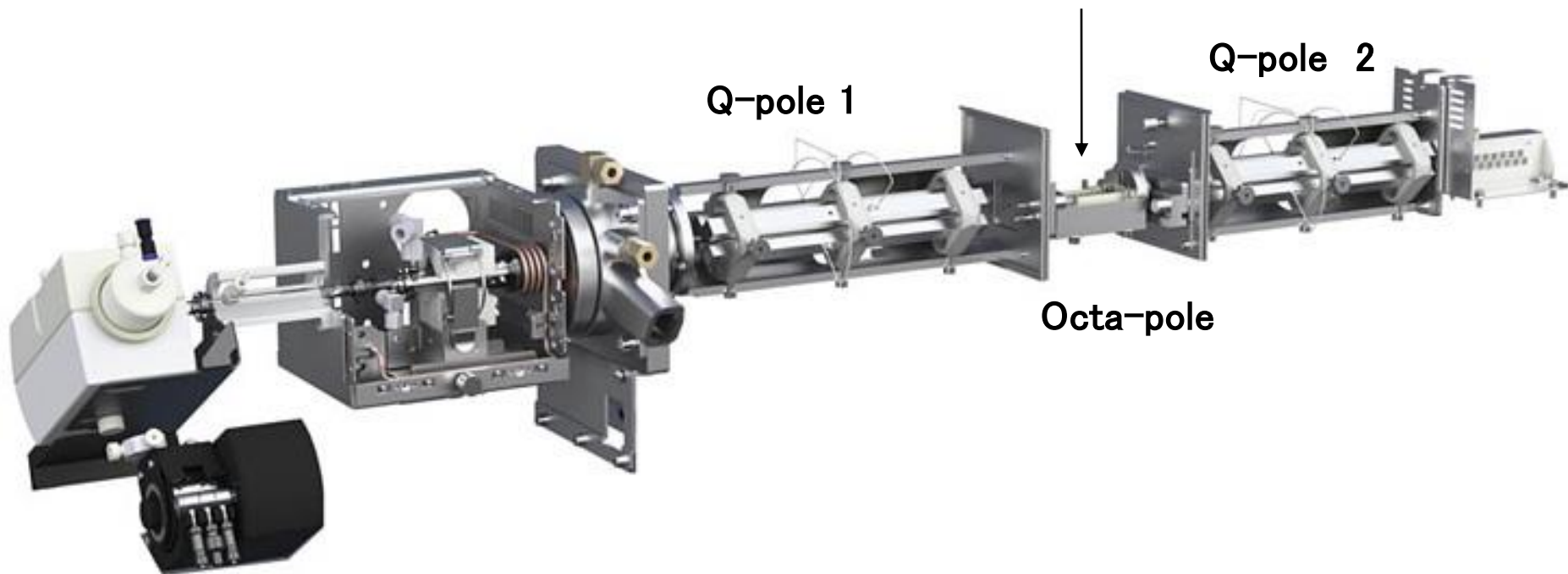
化学分離

樹脂、沈殿、抽出などにより妨害元素(核種)を除去



CRCやMS/MSの利用

コリジョン・リアクションセル



コリジョン・リアクションセル

ガス反応によりスペクトル干渉を低減

Heによるコリジョン

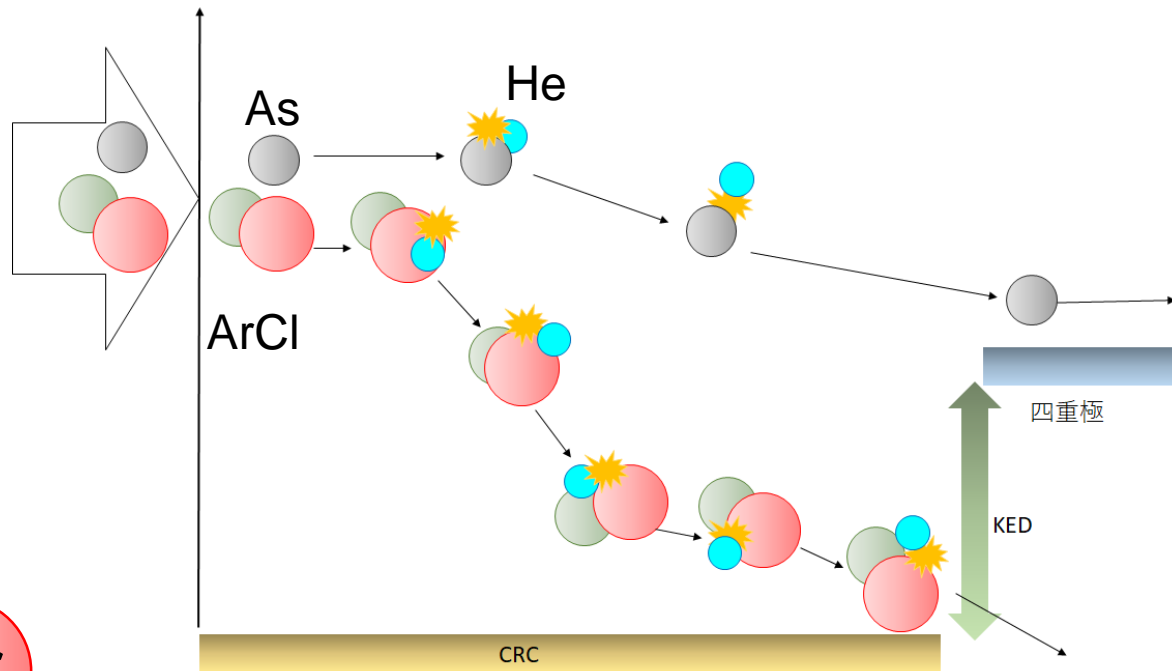
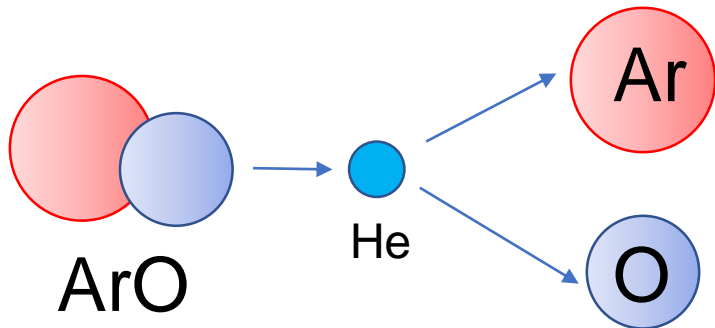
$^{75}\text{As}^+$ vs. $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$



<http://water-news.info/221.html>

Bangladesh のヒ素汚染
堆積層の鉄酸化物が関与

$^{56}\text{Fe}^+$ vs. $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$



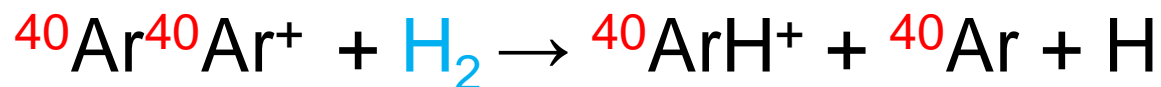
運動エネルギーの差により分別

コリジョン・リアクションセル

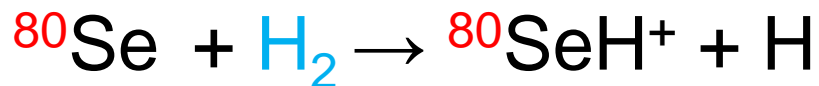
ガス反応によりスペクトル干渉を低減

適したガスによるリアクション

$^{80}\text{Se}^+$ vs. $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$



反応エンタルピー -21 kJ/mol



反応起こらない

反応エンタルピー 150 kJ/mol



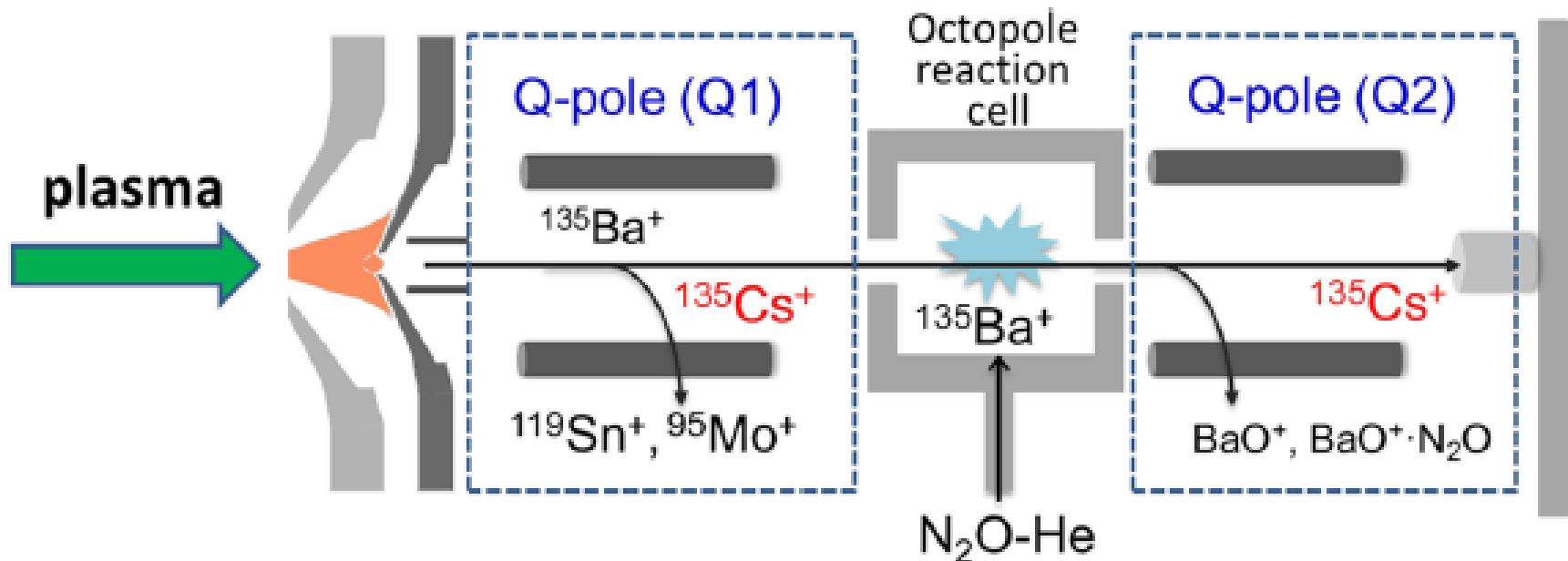
ICP-MS/MS

測定核種 $^{135}\text{Cs}^+$

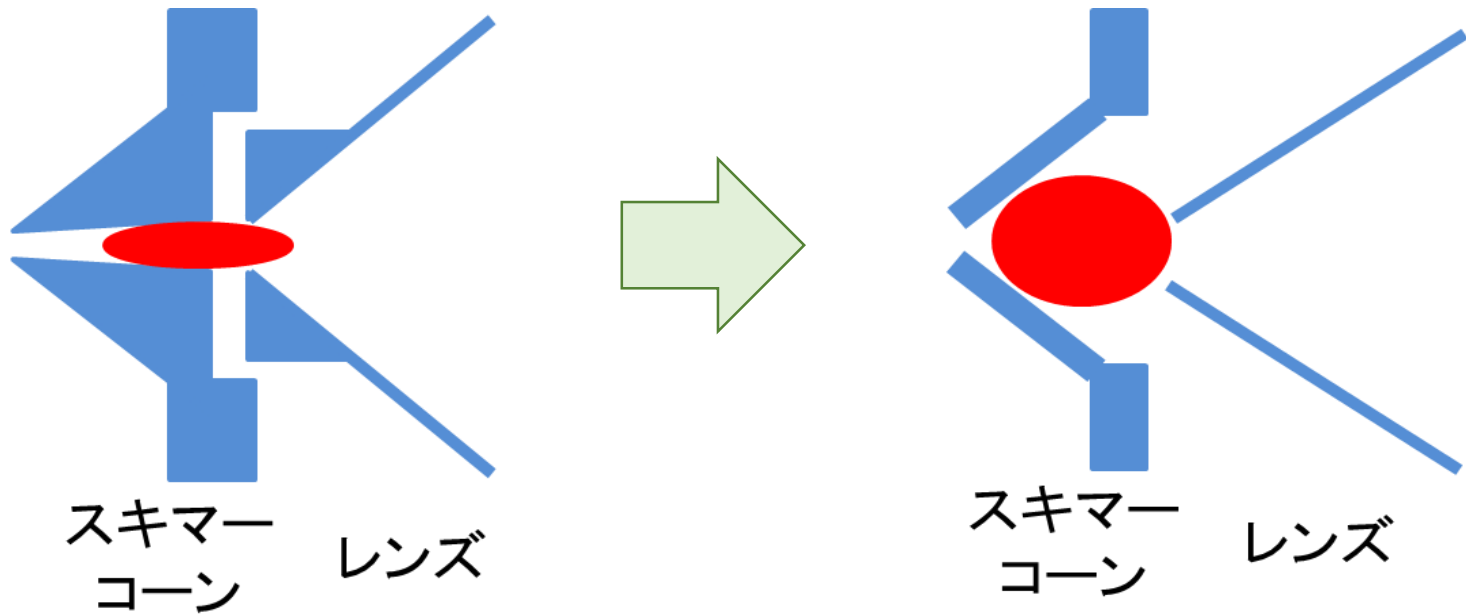
同重体 $^{135}\text{Ba}^+$

多原子イオン

$^{95}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$, $^{97}\text{Mo}^{38}\text{Ar}^+$, $^{121}\text{Sb}^{16}\text{O}^+$,
 $^{119}\text{Sn}^{16}\text{O}^+$

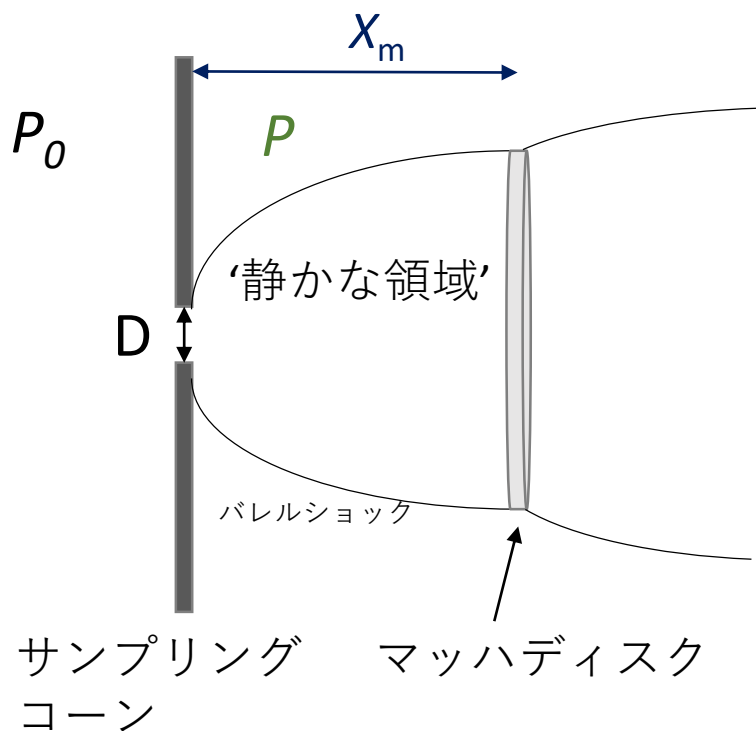


スキマーコーン・レンズ



環境試料など一般的に使用される
マトリクス耐性のあるコーンとレンズ

スキマーコーンへのイオンビーム取り込み



$$X_m = 0.67D \left(P_0/P \right)^{1/2}$$

X_m : マッハディスクとスキマーコーンの距離

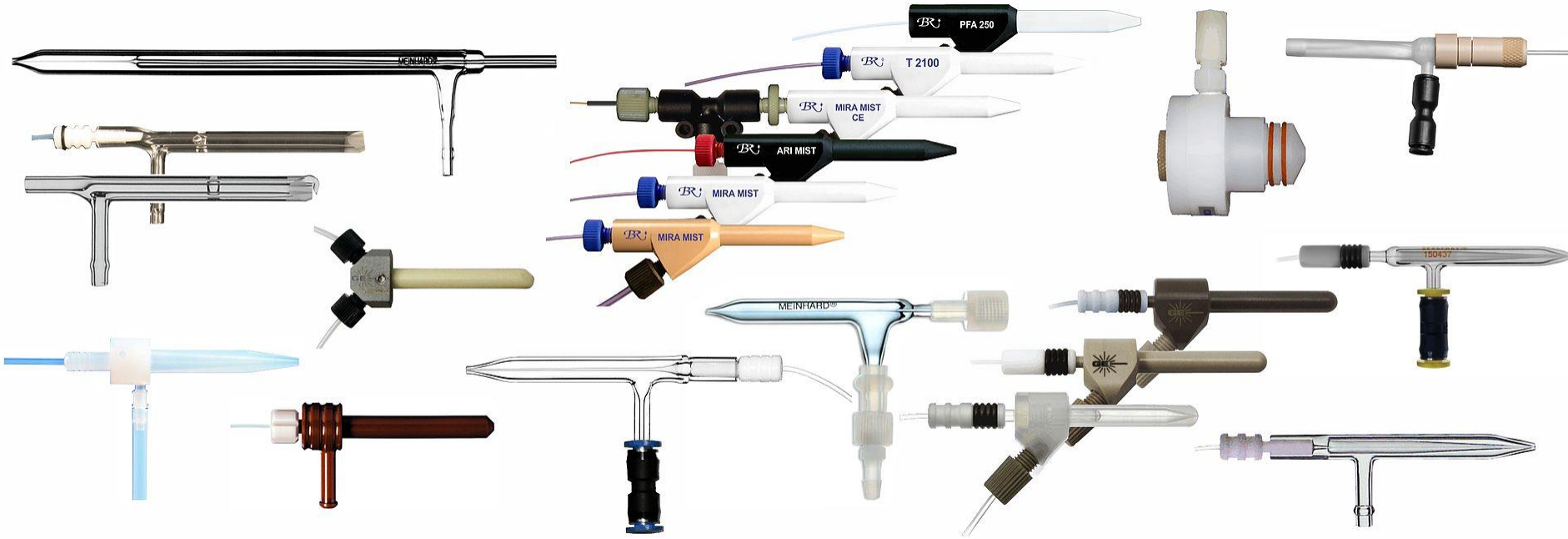
D : オリフィス径

P : 差動排気室の圧力

P_0 : 大気圧

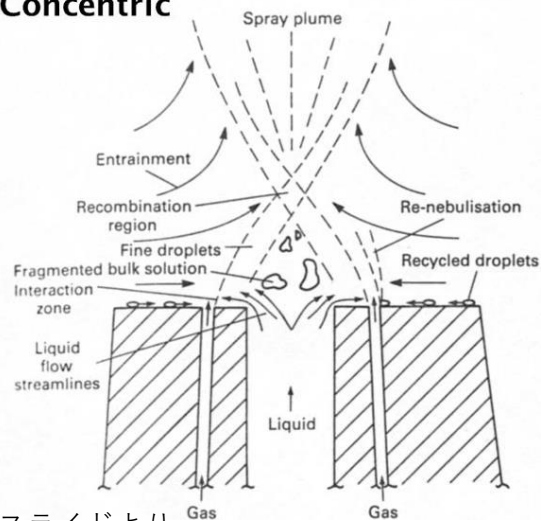
- * 静かな領域でスキマーに導入ならどこでもOK?
- * $2/3X_m$ でスキマーに導入するのが良い?
- * X_m の前縁で導入するのが良い?

ネブライザー

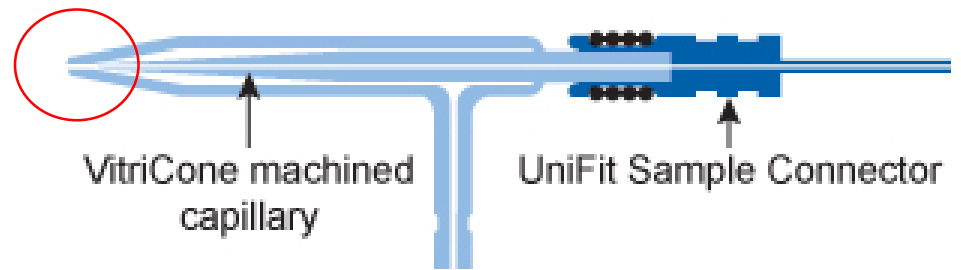


CC BY-SA 4.0, <https://en.wikipedia.org/w/index.php?curid=54280710>

Glass Concentric



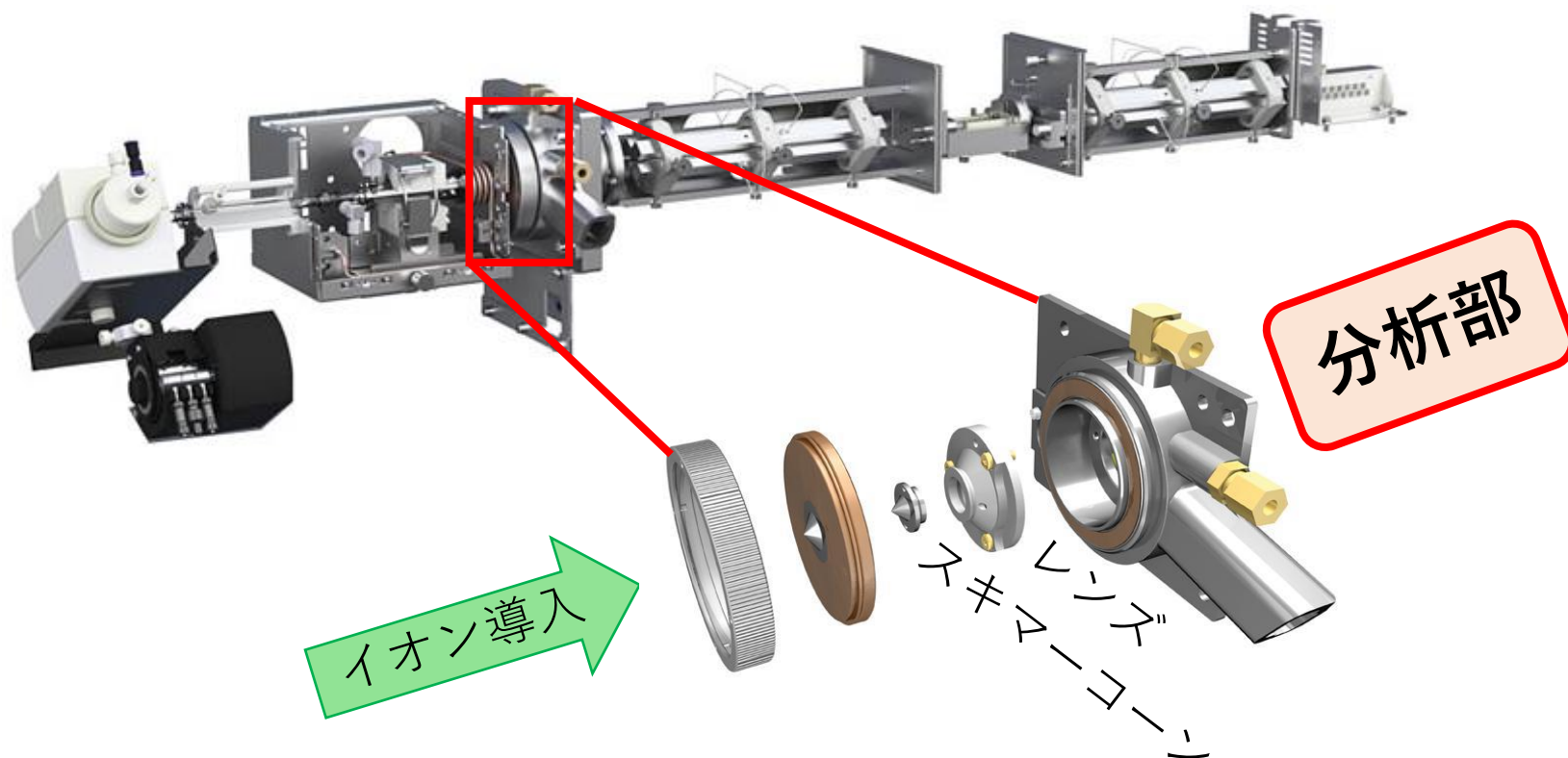
Meinhard社スライドより



GLASS EXPANSION HP

ICP-MSの高感度化

～イオン導入部分の改良～



イオンが効率よく分析部へ導入されるよう検討

^{233}Pa をトレーサーに用いたPa分離法確立

まとめ

◆ ^{231}Pa 測定に向けたICP-MSの高感度化

- スキマーコーン、レンズ形状等を変更することで感度上昇

定量下限: 231 ppq から **77 ppq** まで低下

◆ ^{233}Pa をトレーサーに用いた化学分離法の確立

- 樹脂 5 ml に対し 9 M HCl 系 飽和Gd溶液 500 ml 通液

高く安定した吸着率 (**$99.1 \pm 1.9\%$**)、回収率 (**$98.1 \pm 3.6\%$**)

今後の展望

SKで用いられる硫酸ガドリニウム中の ^{231}Pa 実測

- バックグラウンドレベルの定量