

化学分離を用いた  
硫酸ガドリニウム中  
Ra-226含有量の高速測定

---

東大宇宙線研  
細川佳志

2022/11/23

新学術「地下宇宙」若手研究会

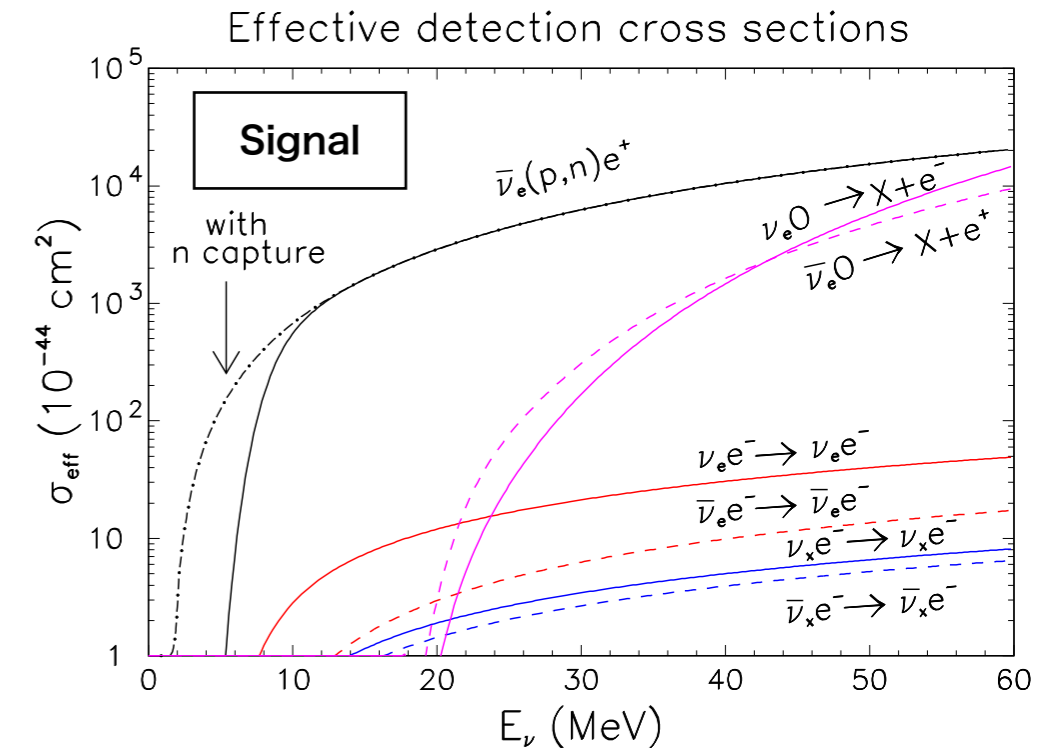
# 超新星背景ニュートリノ (SRN) 探索

- ▶ 重元素合成には超新星爆発が必要
  - 超新星ニュートリノがエネルギーの大半
  - 観測された超新星ニュートリノは SN1987Aのみ

- ▶ 宇宙開闢からこれまでの約  $10^{17}$  個の超新星爆発によるニュートリノ (SRN) は宇宙を漂っていて地球でも見れるはず

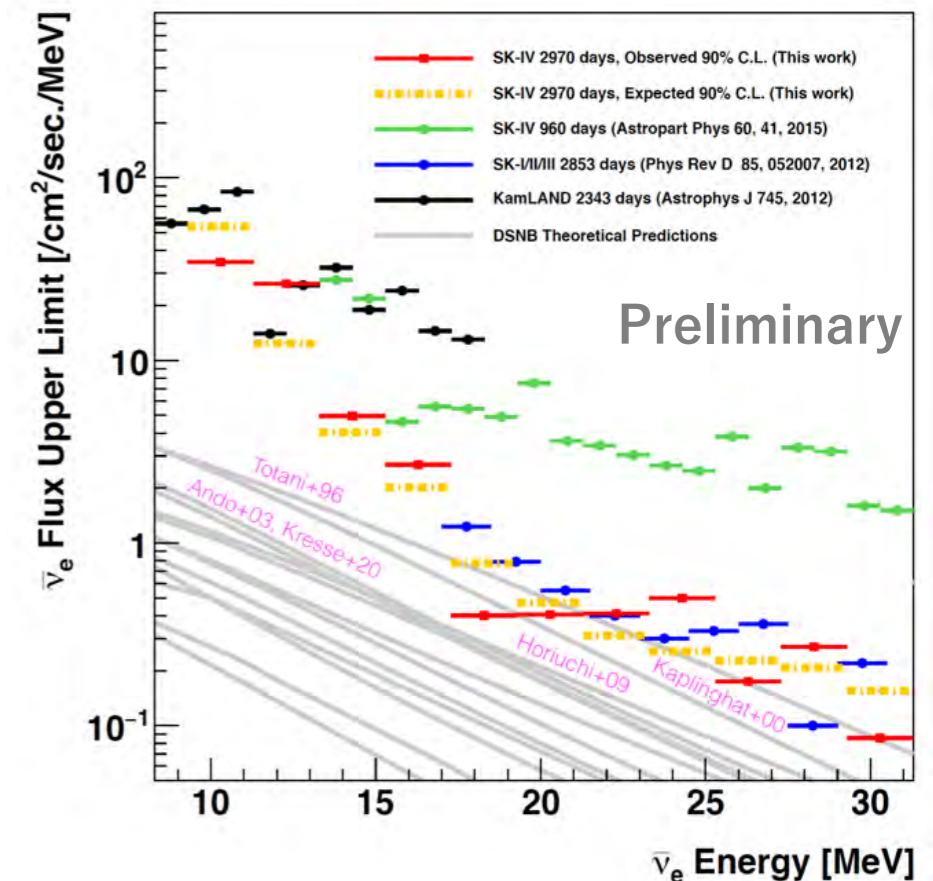
- ▶ スーパーカミオカンデ検出器 (SK) で超純水を標的とした SRN 探索  
(PhysRevD.104.122002)

- 観測まであと一歩！



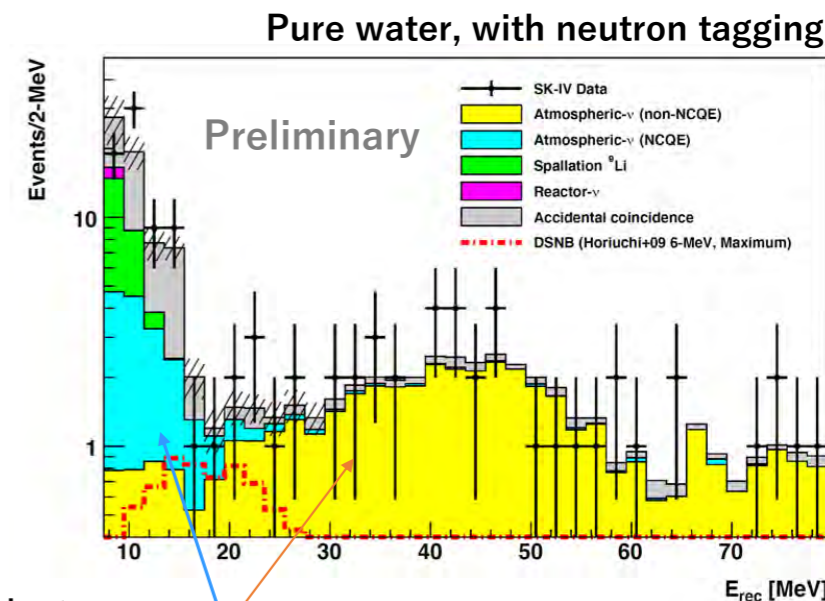
Already touched the predicted region!

Pure water, with neutron tagging

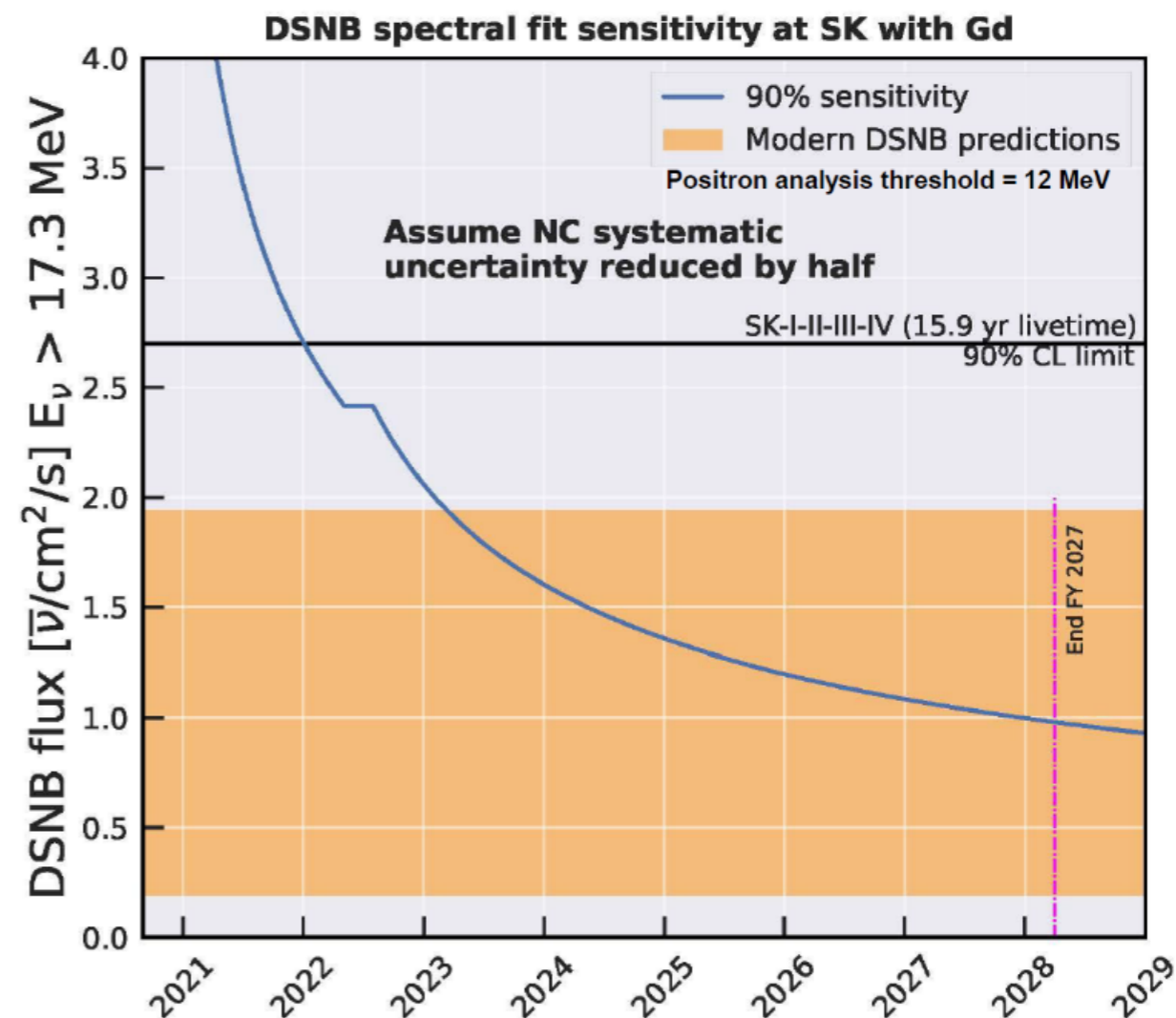
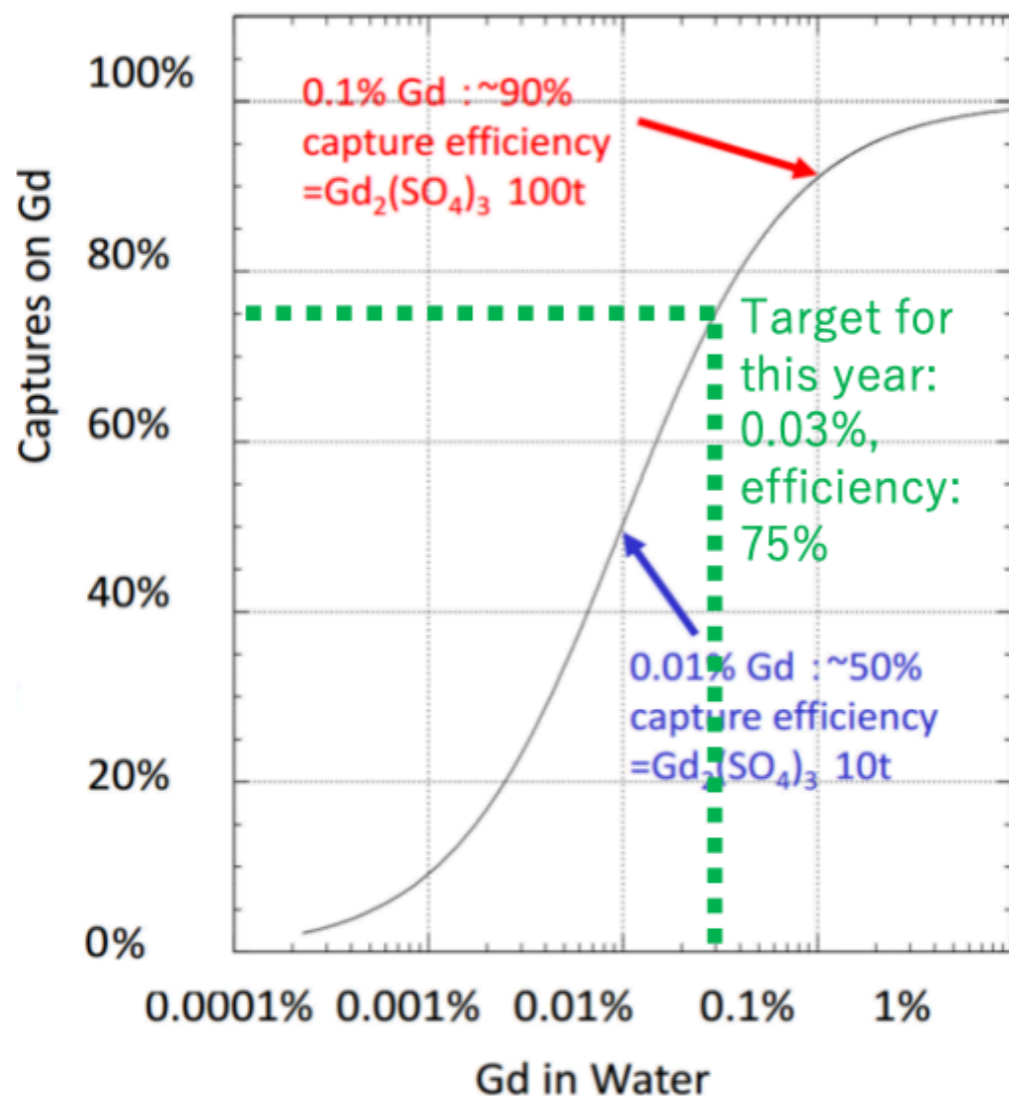


# スーパーカミオカンデ-ガドリニウム(SK-Gd)実験

- SKで見えるSRN信号のほとんどは  
反電子ニュートリノによるIBD事象で中性子を伴う
- スーパーカミオカンデ(SK)にガドリニウム(Gd)を導入
  - Gdの中性子捕獲事象検出で事象識別効率を上昇
  - SRN探索の主要背景事象の大気 $\nu$  BG除去 等



With Gd n-tag,  
Neutron multiplicity cuts and topology cuts will reduce these BG



# 硫酸ガドリニウム・8水和物 ( $Gd_2(SO_4)_3$ )

## $Gd_2(SO_4)_3$ 含有RIへの要請値

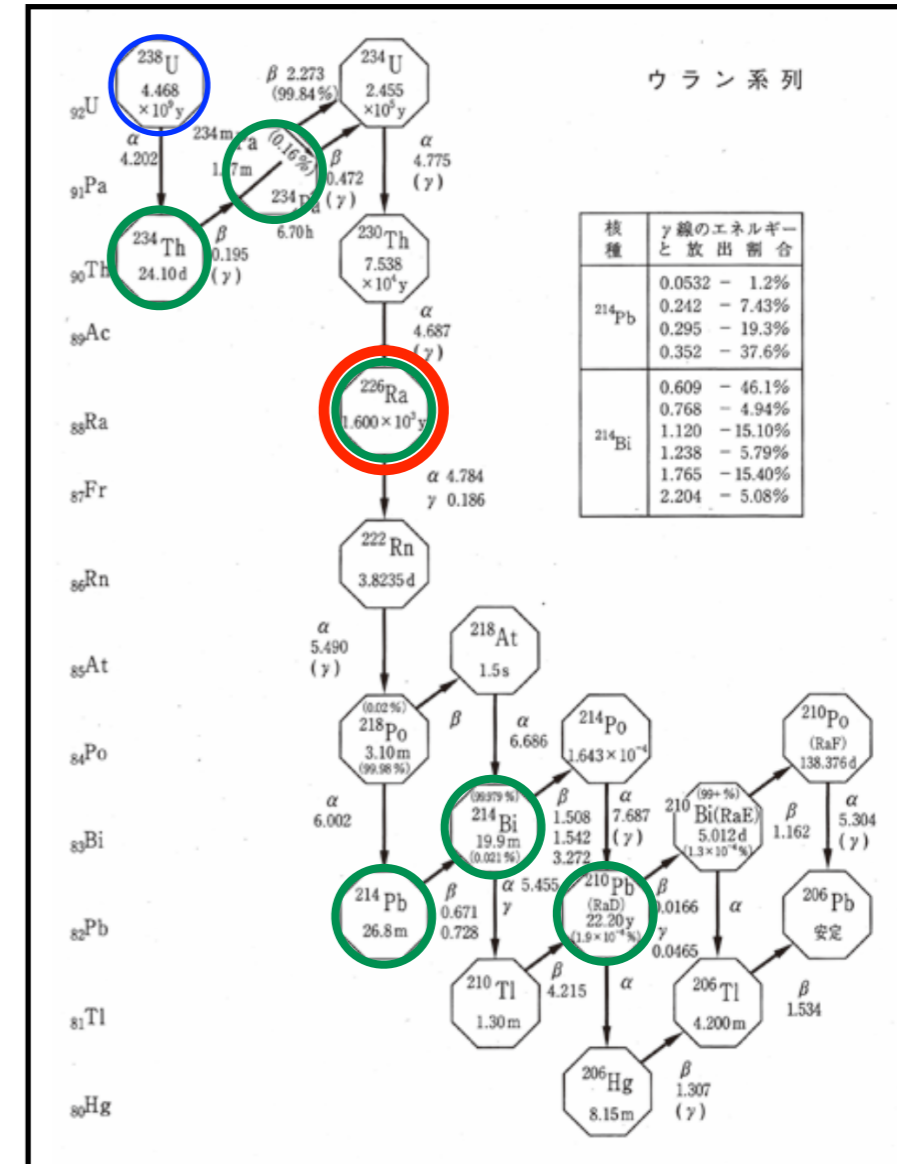
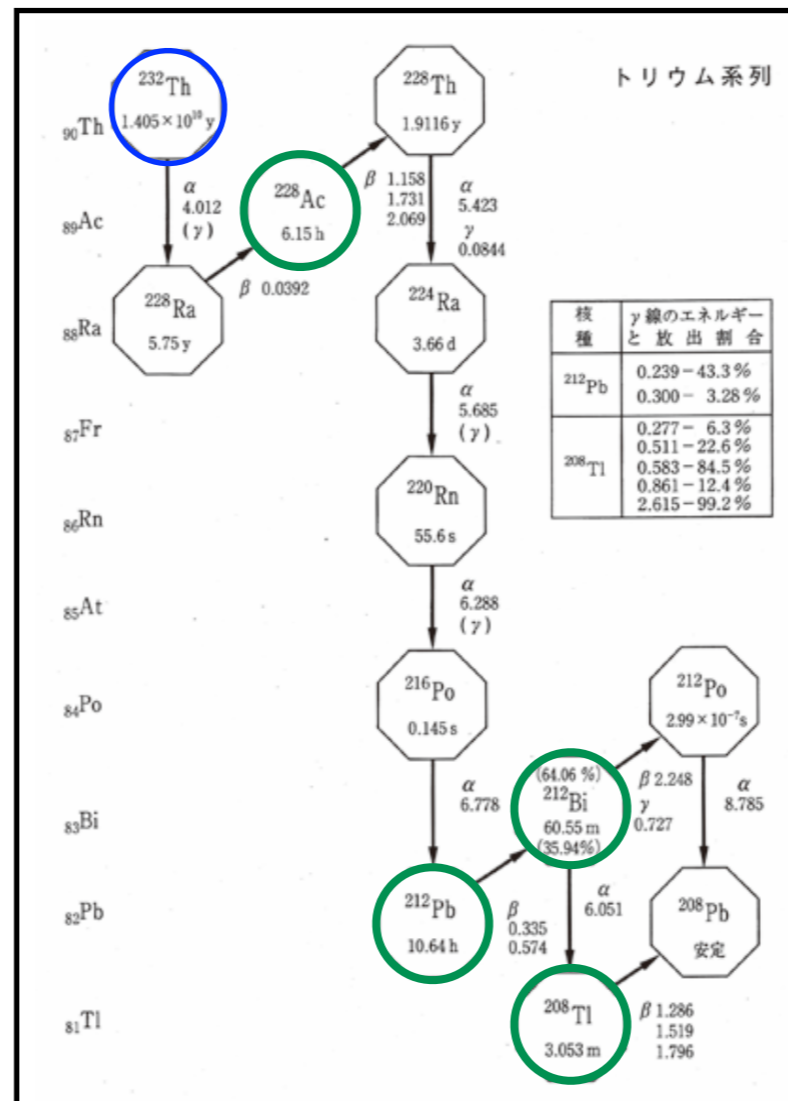
Table 1: Criteria of radioactive impurities in  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  powder.

Chain	Isotope	Criterion [mBq/kg]	Physics target
$^{238}U$	$^{238}U$	< 5	SRN
	$^{226}Ra$	< 0.5	Solar
$^{232}Th$	$^{232}Th$	< 0.05	Solar
	$^{228}Ra$	< 0.05	Solar
$^{235}U$	$^{235}U$	< 30	Solar
	$^{227}Ac/^{227}Th$	< 30	Solar

- 2020年の13tonに加えて、  
今回は倍量の27tonをSK水に溶解
- U,Th系列などのRI低減処理済

- SKタンクへの導入前に  
計37ロット全ての  
不純物量の把握が必要

- $^{238}U$ ,  $^{232}Th$ 濃縮  
→ ICP-MS
- $^{226}Ra$ 濃縮  
→ ICP-MS
- 他RI → Ge

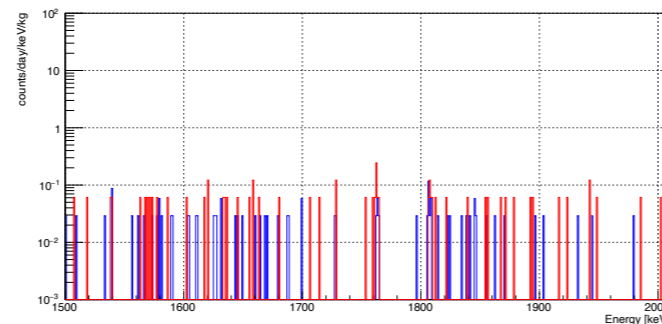
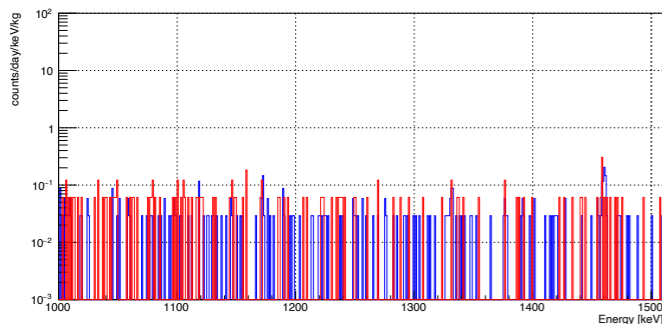
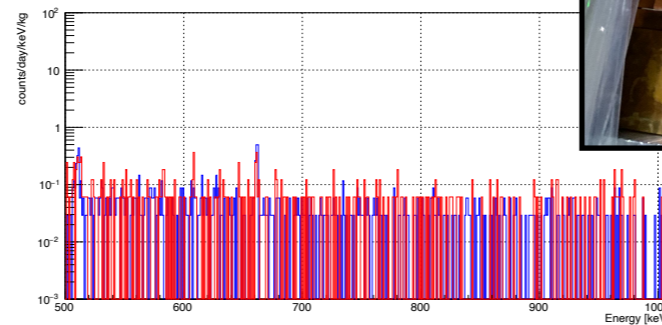
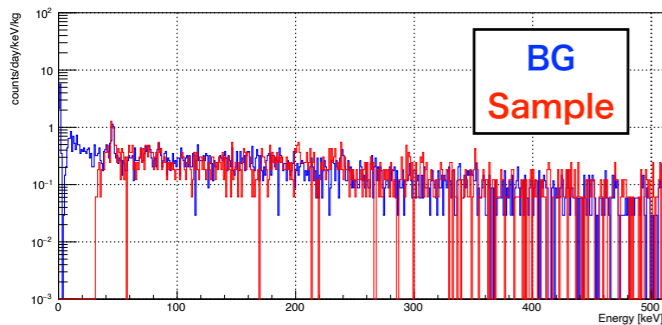
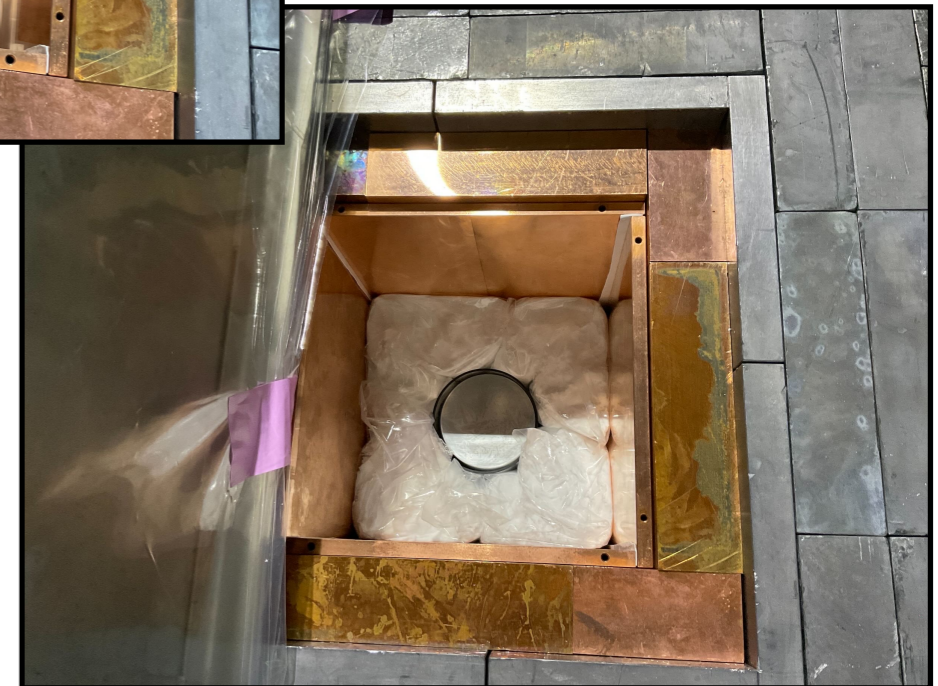
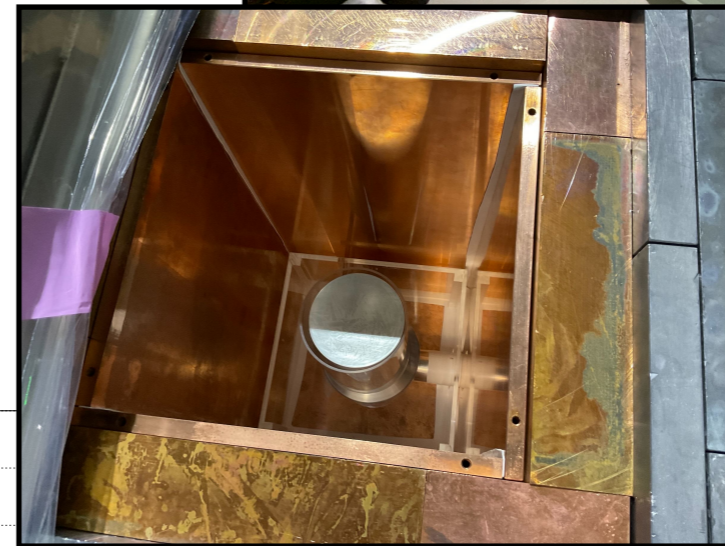
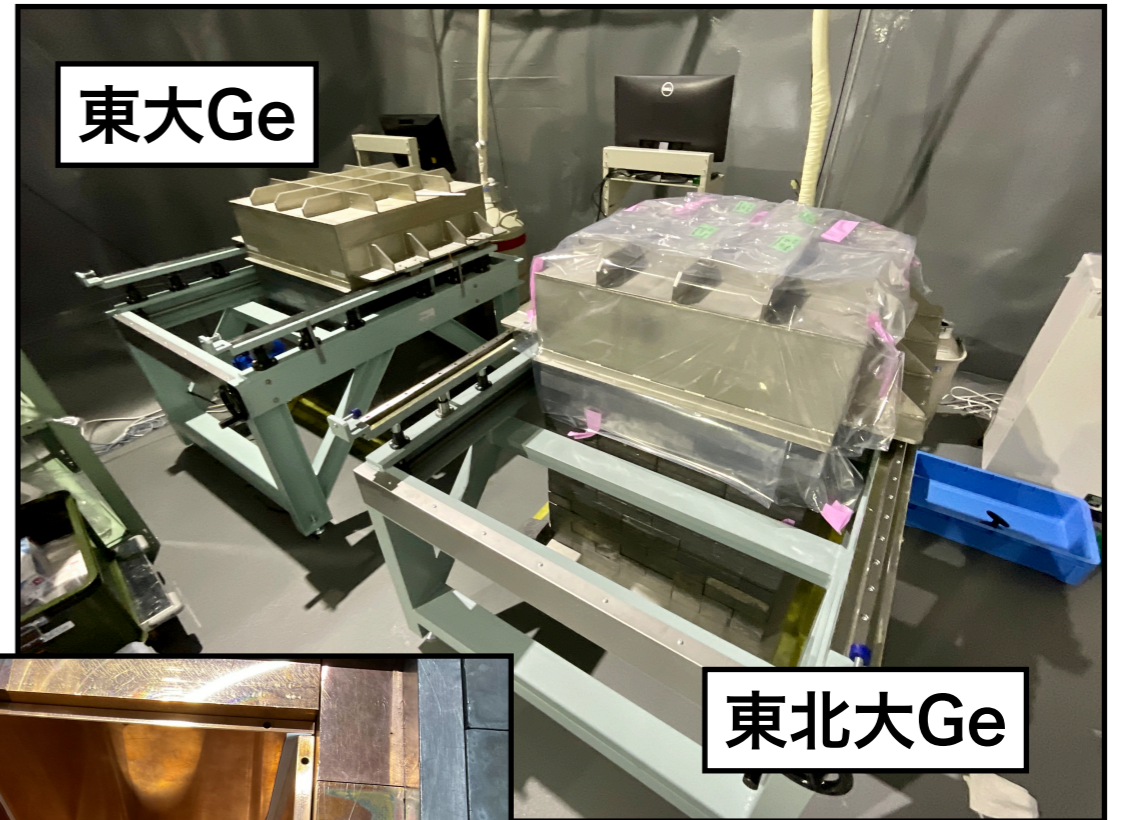




# ゲルマニウム検出器での放射性不純物測定

## ▶ 計37ロット全てを導入前に測定

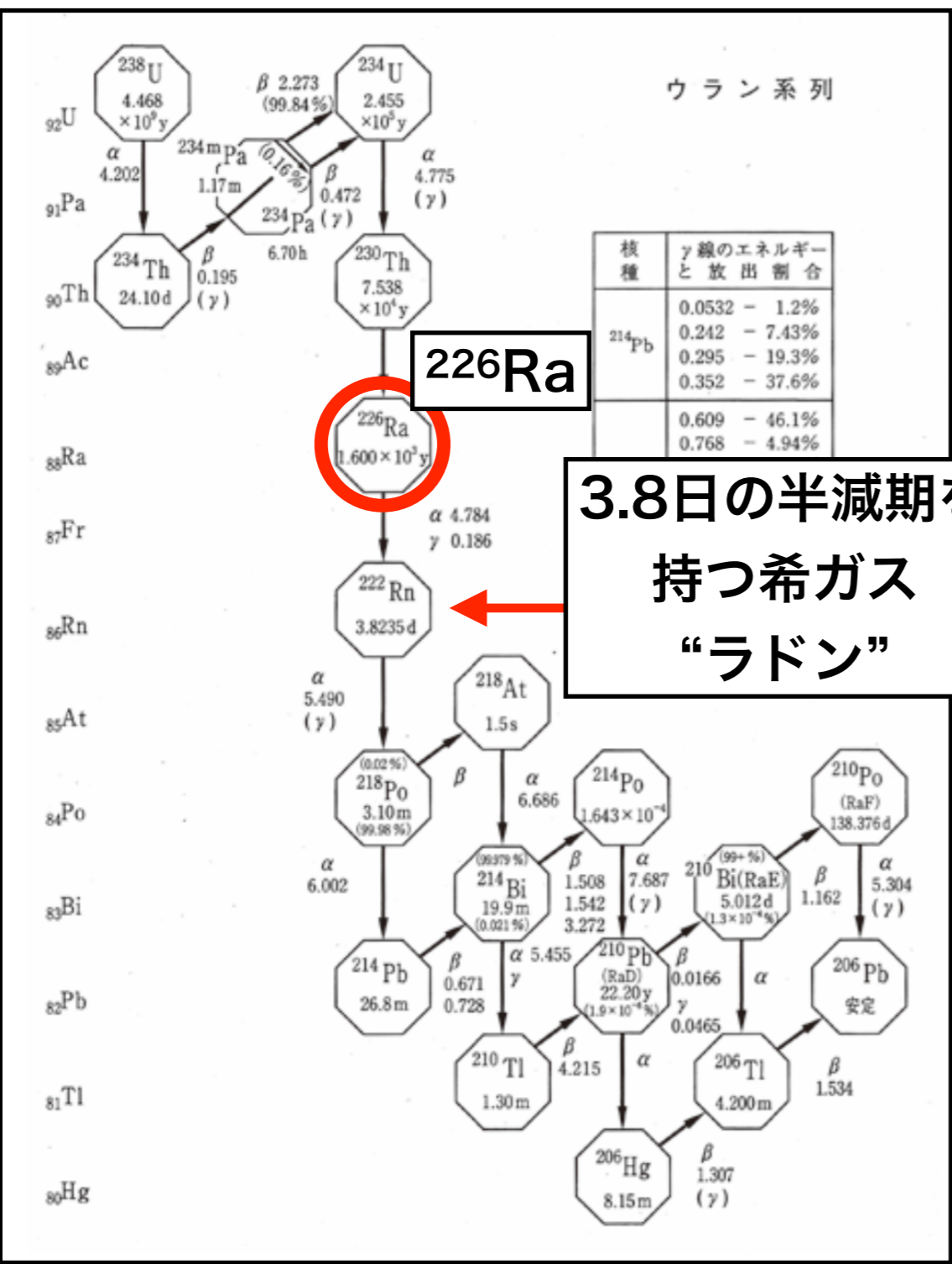
- 神岡では34ロットを測定し、残り3ロットはヨーロッパの共同研究者の測定結果を用いた



典型的なエネルギースペクトル



# “高速な”<sup>226</sup>Ra濃縮測定 of 動機



ラドン崩壊  
10日

+

測定  
10日

=

20日

- ▶ 最後のロットが導入直前に届く場合、**数日で<sup>226</sup>Ra量の評価が必要になる可能性大**
- 実際、今回入れた最後の2ロットは導入の9日前と13日前に到着した

- ▶ 500mL  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$ 硝酸溶液に溶けた  
 $^{226}\text{Ra}$ を1mL硝酸溶液へと濃縮
  - AnaLig Ra-01
    - ・  $\text{Ra}^{2+}$ イオンを捕獲
    - ・ EDTA溶液で捕獲したイオンを溶離
  - Ln樹脂
    - ・ 硝酸濃度で吸着イオンが変化
    - ・ AnaLig処理後の残留Gdを捕獲
- ▶ ICP-MSを用いて,  
濃縮した溶液中の $^{226}\text{Ra}$ 濃度を測定する

# 測定方法

- 500mL  $Gd_2(SO_4)_3$ 硝酸溶液に溶けた $^{226}Ra$ を1mL硝酸溶液へと濃縮

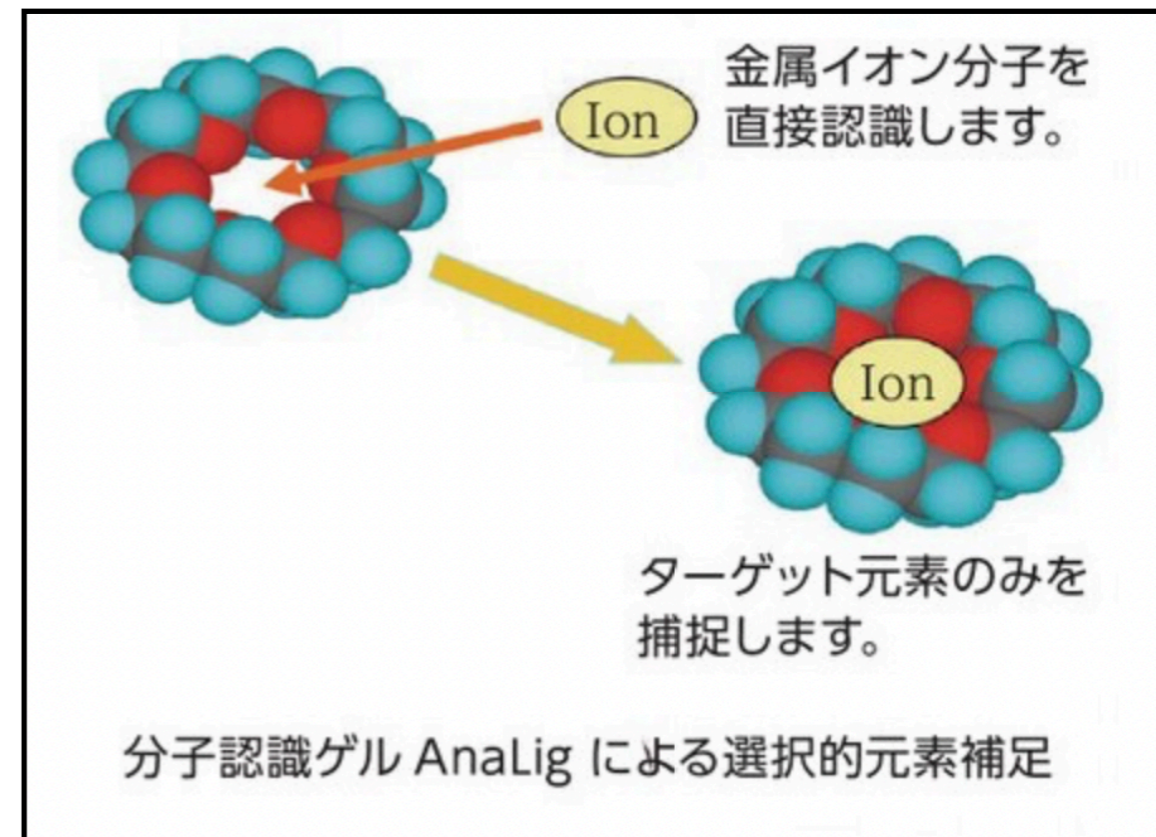
- **AnaLig Ra-01**

- $Ra^{2+}$ イオンを捕獲
- EDTA溶液で捕獲したイオンを溶離

- **Ln樹脂**

- 硝酸濃度で吸着イオンが変化
- AnaLig処理後の残留Gdを捕獲

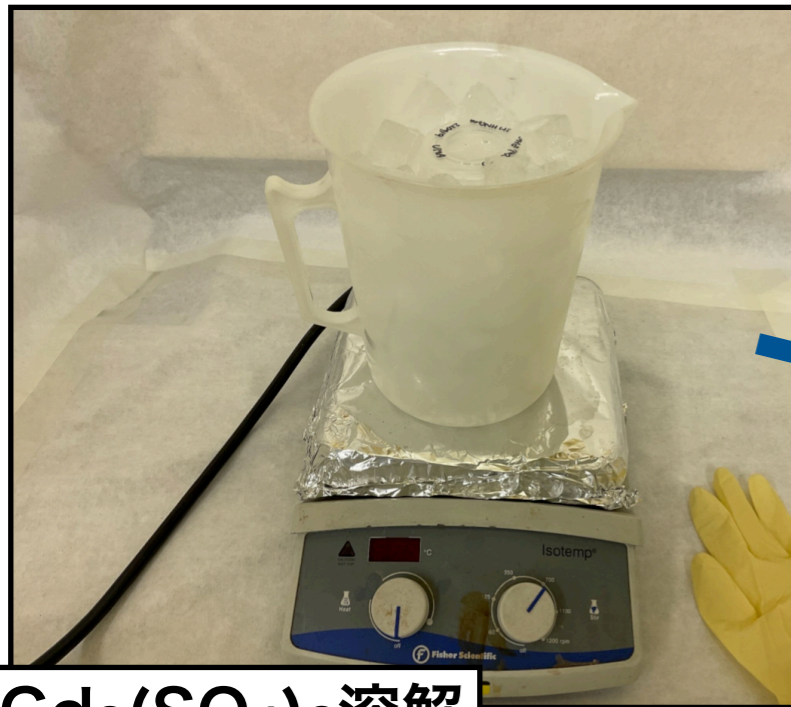
- ICP-MSを用いて,  
濃縮した溶液中の $^{226}Ra$ 濃度を測定する



AnaLig Ra-01によるRa捕獲の概念図



# 測定の様子



Gd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>溶解

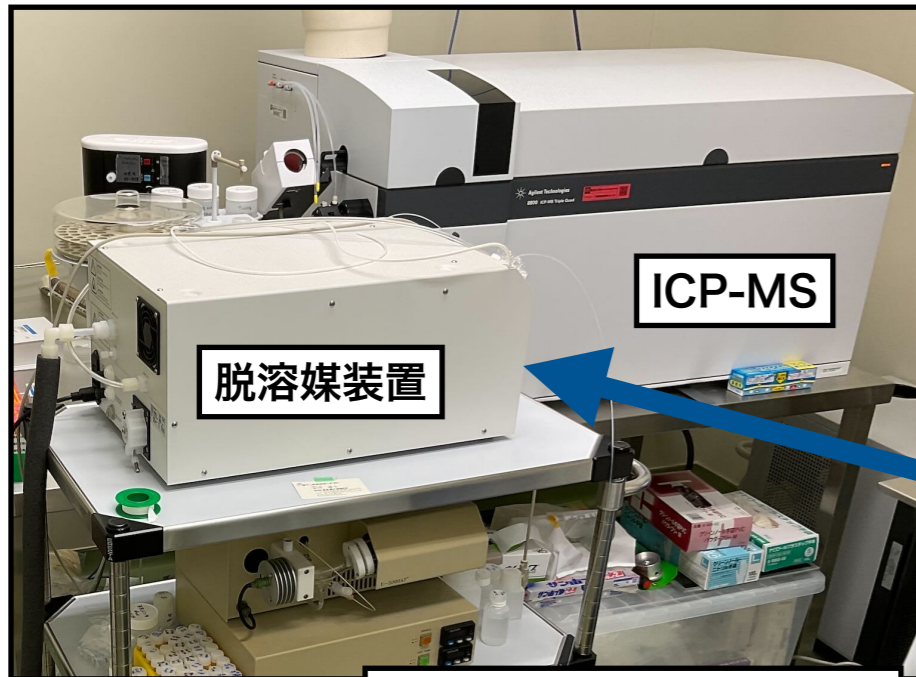


AnaLigによるRa濃縮  
EDTAによる溶離

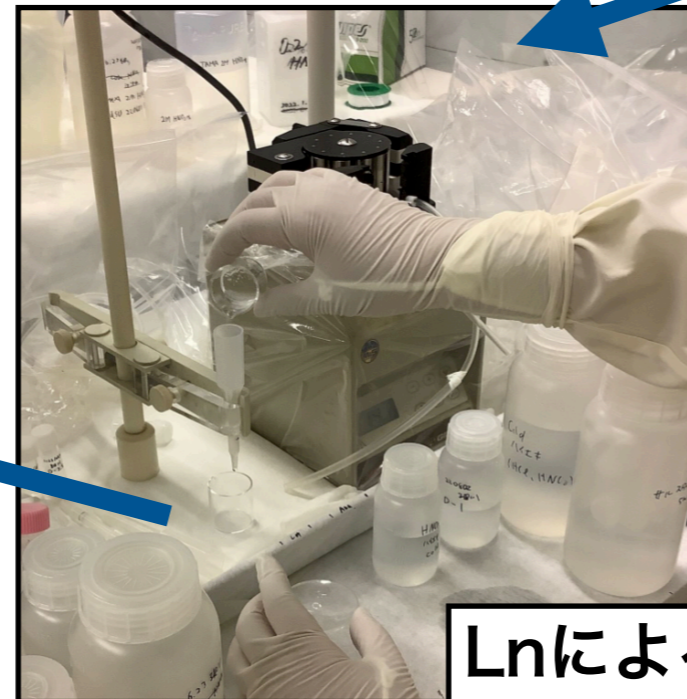


灰化

硝酸溶液化



ICP-MSでの測定



Lnによる  
Gd分離

- ▶ 測定手法の開発・最適化
  - ICP-MSの高感度化 (約32倍！)
    - ・ 脱溶媒装置・レンズ選定等
    - ・ <sup>226</sup>Ra定量下限値：0.35ppq
  - 樹脂量，通液量等々最適化
  - クリーン化でProcedure Blank 初回51cps → 現在3cps
  - <sup>133</sup>Ba回収率の上昇  
~40% → ~70%



# 測定方法

- 500mL  $Gd_2(SO_4)_3$ 硝酸溶液に溶けた  
 $^{226}Ra$ を1mL硝酸溶液へと濃縮

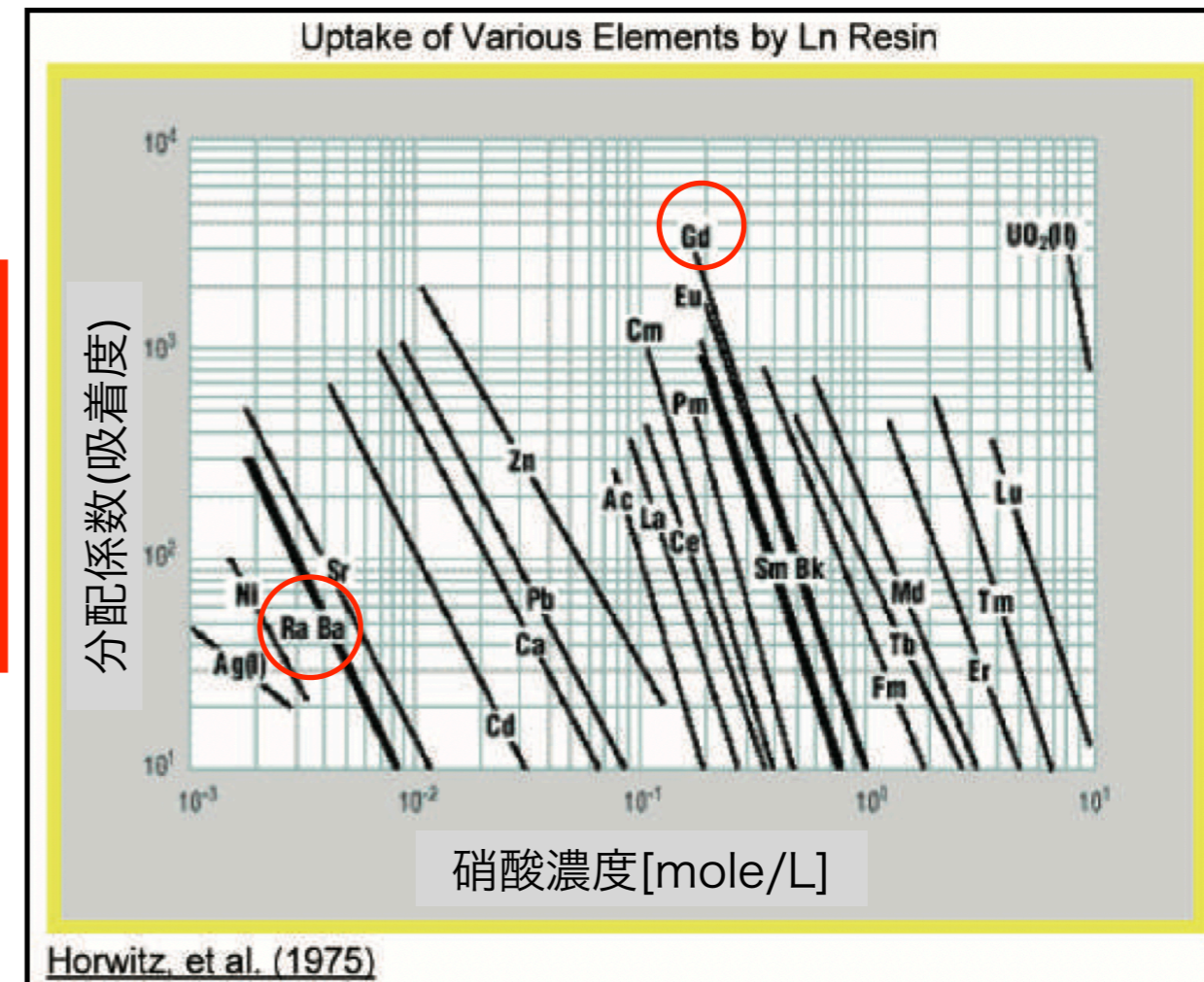
## - AnaLig Ra-01

- $Ra^{2+}$ イオンを捕獲
- EDTA溶液で捕獲したイオンを溶離

## - Ln樹脂

- 硝酸濃度で吸着イオンが変化
- AnaLig処理後の残留Gdを捕獲

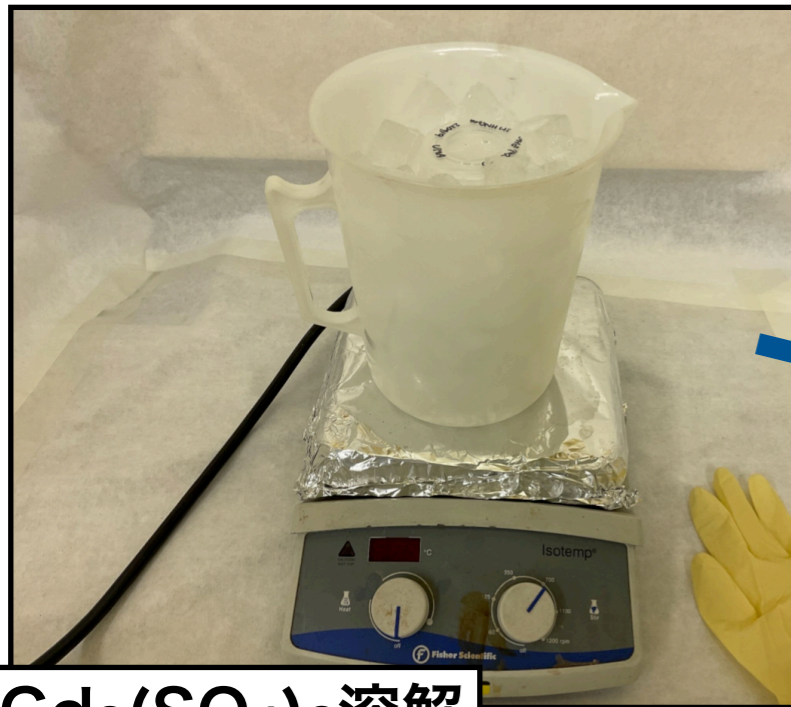
- ICP-MSを用いて、  
濃縮した溶液中の $^{226}Ra$ 濃度を測定する



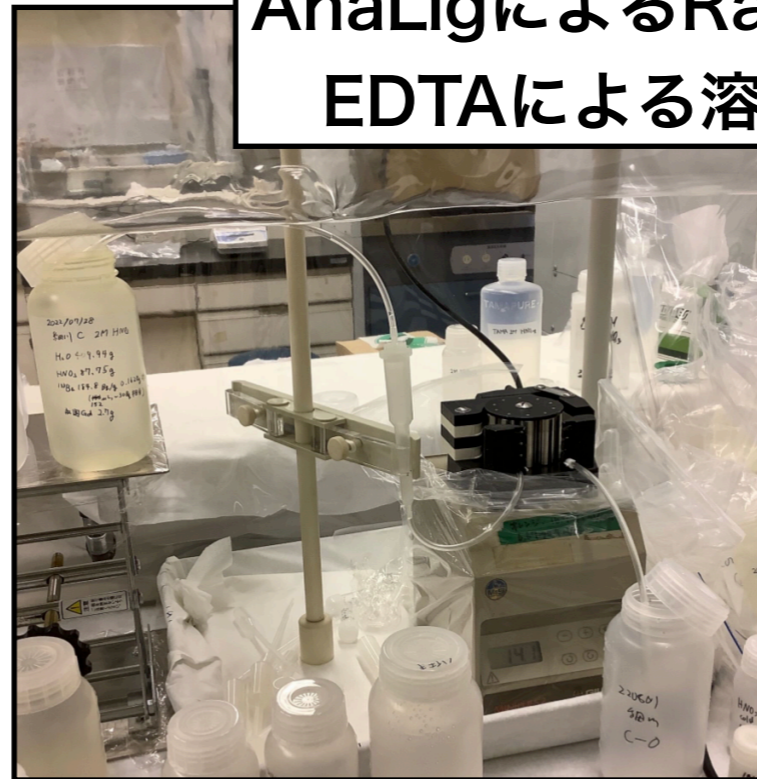
Ln樹脂によるイオン吸着率の硝酸濃度依存性



# 測定の様子



Gd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>溶解

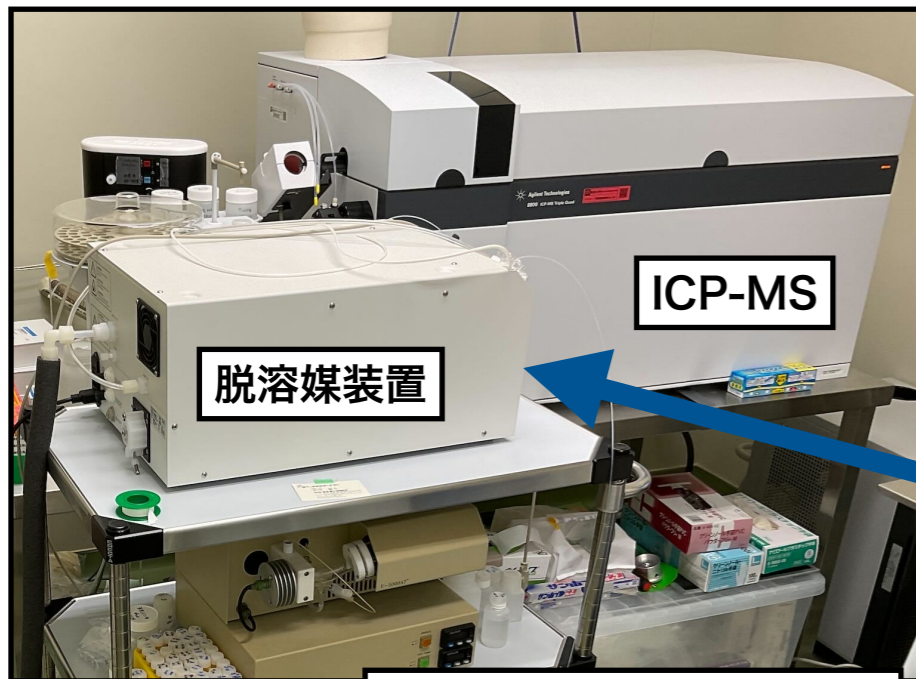


AnaLigによるRa濃縮  
EDTAによる溶離

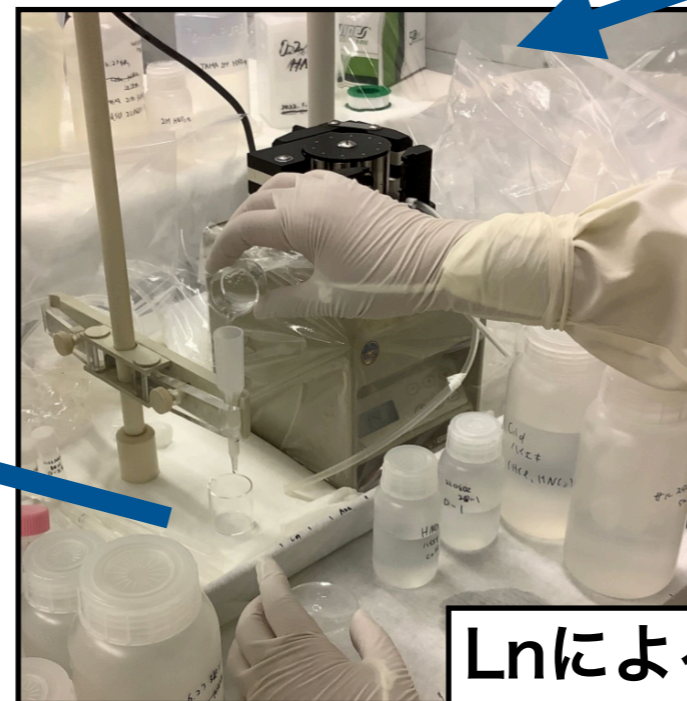


灰化

硝酸溶液化



ICP-MSでの測定



Lnによる  
Gd分離

- ▶ 測定手法の開発・最適化
  - ICP-MSの高感度化 (約32倍！)
    - ・ 脱溶媒装置・レンズ選定等
    - ・ <sup>226</sup>Ra定量下限値：0.35ppq
  - 樹脂量，通液量等々最適化
  - クリーン化でProcedure Blank 初回51cps → 現在3cps
  - <sup>133</sup>Ba回収率の上昇  
~40% → ~70%



# 測定方法

- ▶ 500mL  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$ 硝酸溶液に溶けた $^{226}\text{Ra}$ を1mL硝酸溶液へと濃縮

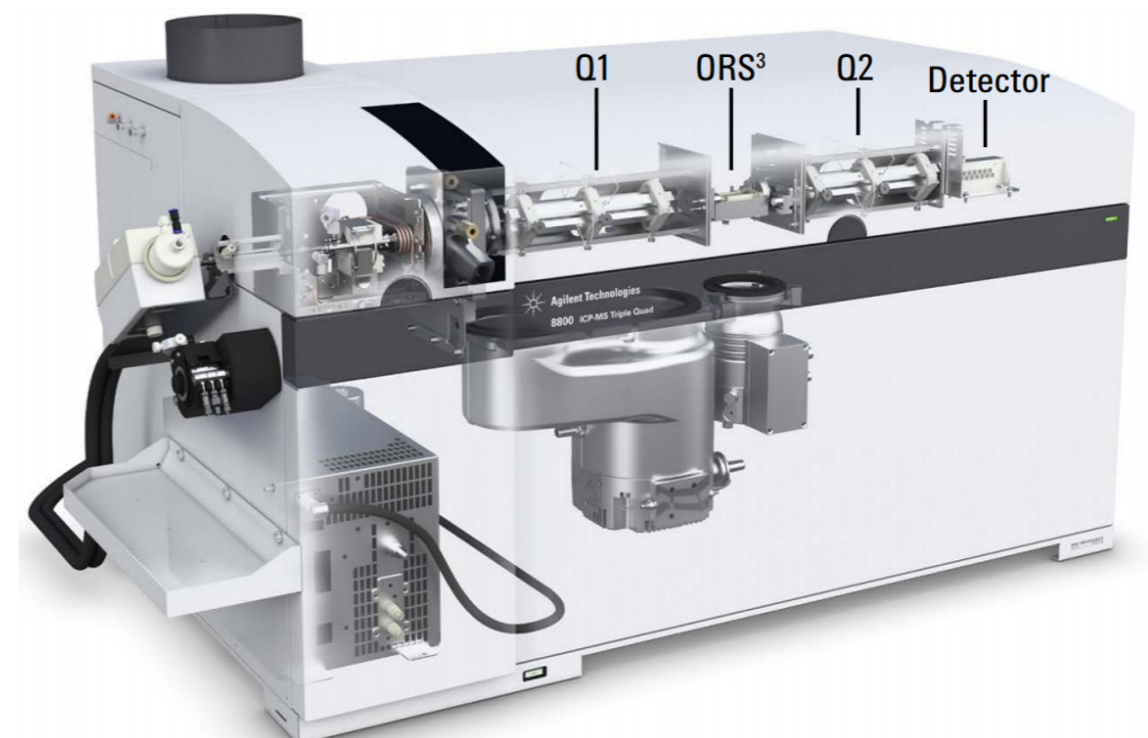
- AnaLig Ra-01

- $\text{Ra}^{2+}$ イオンを捕獲
- EDTA溶液で捕獲したイオンを溶離

- Ln樹脂

- 硝酸濃度で吸着イオンが変化
- AnaLig処理後の残留Gdを捕獲

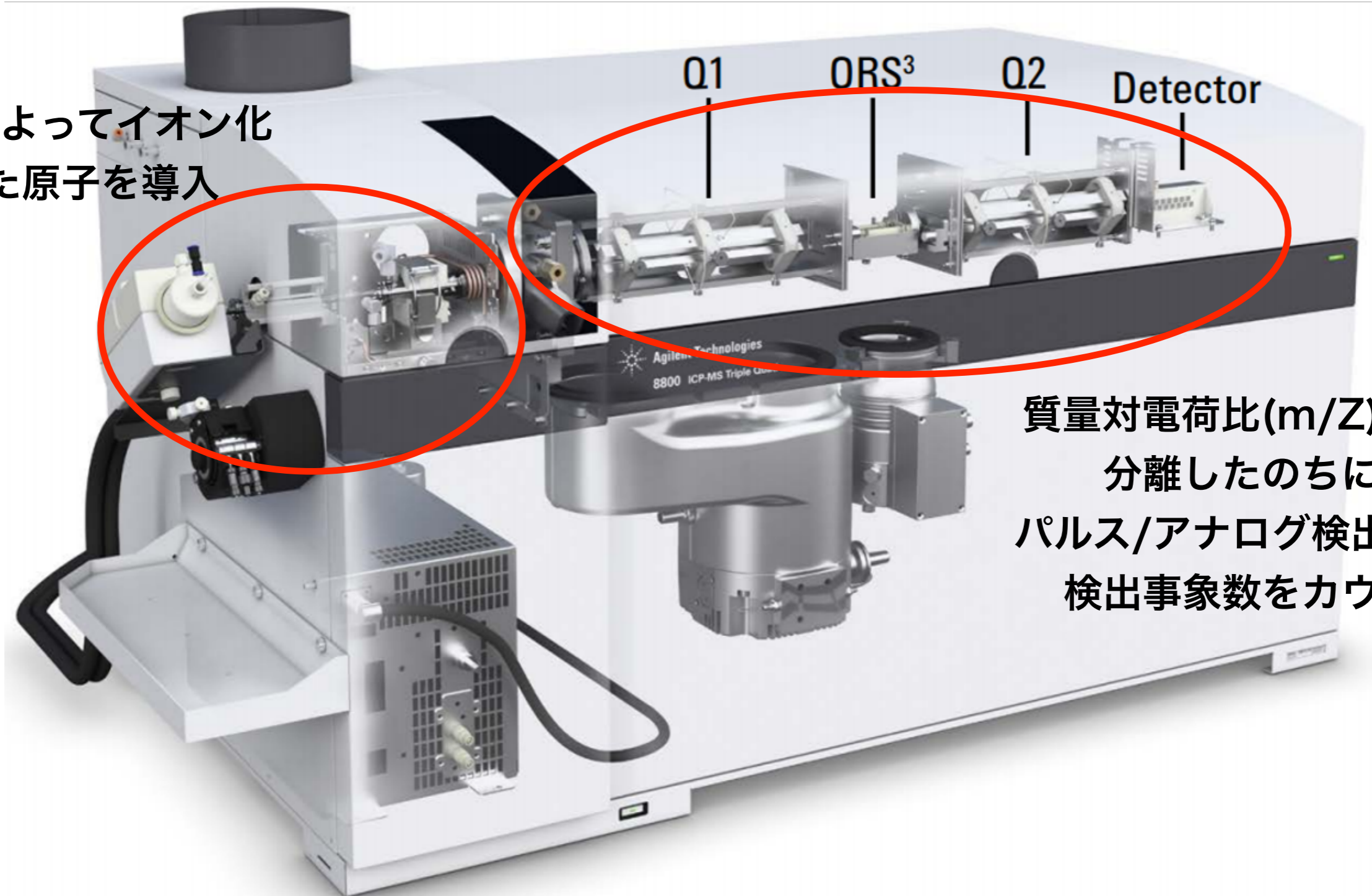
▶ ICP-MSを用いて、  
濃縮した溶液中の $^{226}\text{Ra}$ 濃度を測定する





# Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

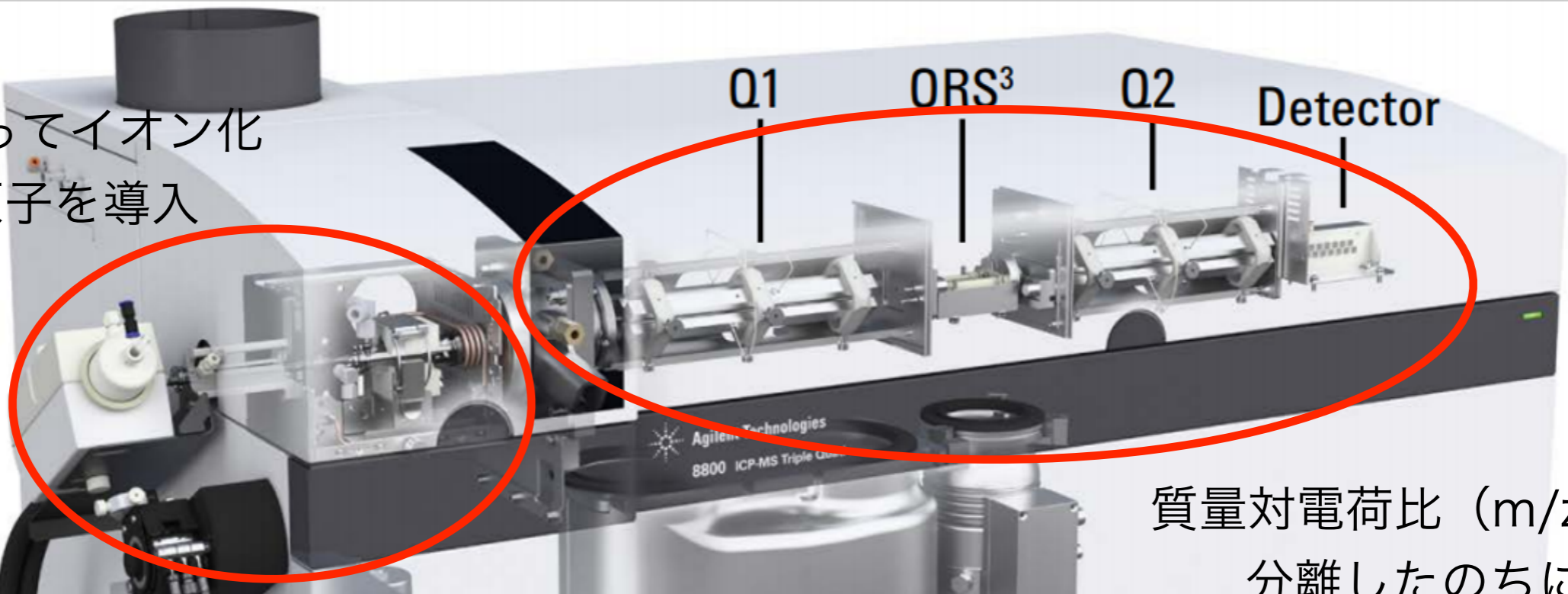
ICPによってイオン化  
した原子を導入



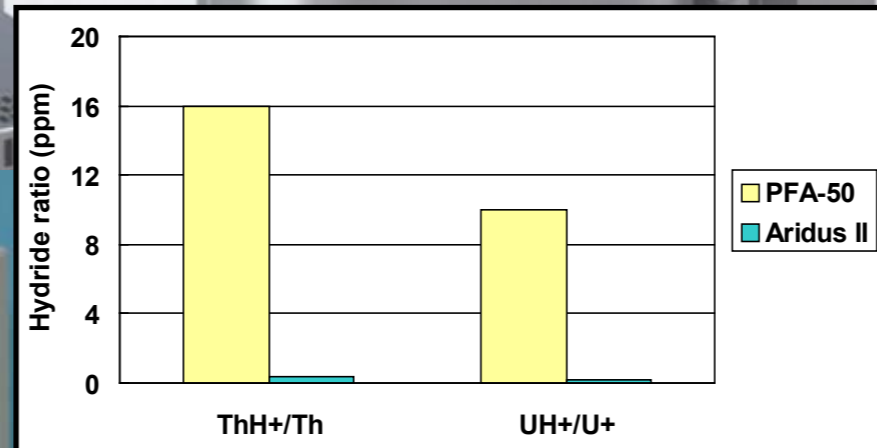
質量対電荷比( $m/Z$ )ごとに  
分離したのちに、  
パルス/アナログ検出器での  
検出事象数をカウント

# Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

ICPによってイオン化した原子を導入



質量対電荷比 ( $m/z$ ) 事に分離したのちに、パルス/アナログ検出器での検出事象数をカウント

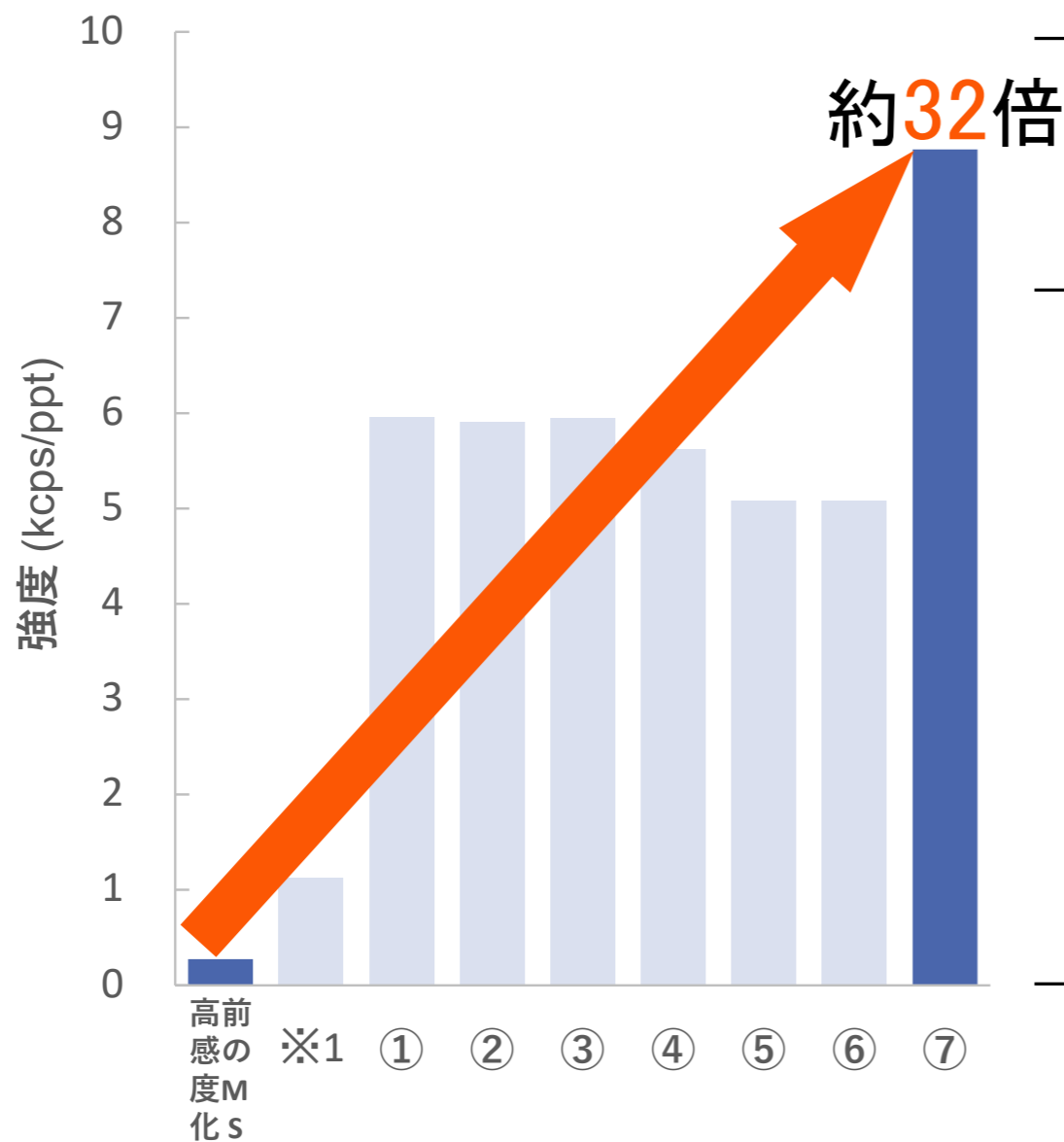


Aridus II™

- ＜試料のドライエアロゾル化＞
- ①チャンバーでの試料損失を低減  
⇒試料導入効率向上
  - ②溶媒によるプラズマの温度低下防止  
⇒イオン化効率向上

# 結果 ICP-MSの高感度化

24



	径 (mm)	流量 (μL/min)	IF <sup>※2</sup> 部の真空度 (Pa)	IF <sup>※2</sup> 部 拡張距離 (mm)
①	2.5	200	264	0.0
②	2.0	200	264	0.0
③	2.5	100	264	0.0
④	2.5	100	142	0.0
⑤	2.5	100	142	0.2
⑥	2.5	100	142	0.4
⑦	2.5	100	<b>238</b>	0.0

①～⑦全て脱溶媒装置を接続

筑波大 榊枝, 日本放射化学会第66回討論会(2022)

※1 宮田滉介, 卒業論文, 2021 ※2 IF=インターフェース

# サンプルの測定結果

preliminary

Unit	[ppq]	[mBq/kg]		
	ICP-MS 測定結果	本測定による結果 (サンプル内換算)	サンプル内 <sup>226</sup> Ra量 95%信頼度の上限値	Geによる測定
Procedure Blank (Background)	0.23±0.05	1.48±0.10	-	-
試料1 (lot220691)	0.19±0.02	1.32±0.07	<0.20	<0.28
試料2 (lot220603)	0.08±0.02	0.60±0.04	<0.20	<0.39 (0.21±0.14)

- ▶ 226Raへの要請値を満たすことを示し、SKへの導入決定
  - どちらの試料もブランク以下。それぞれの誤差から上限値を計算した
- ▶ 本測定による上限値は溶解後のGe解析結果の値と矛盾しない
- ▶ 必要な測定時間は1サンプル測定なら2日（Geは20日）



# “新” Procedure Blank 測定結果

2022/10/6	Ba回収率 [%]	Ra回収率 [%]	Procedure Blank [mBq/kg(Gd粉)]
PB1	48.2	66.0	<b>0.37±0.03</b>
PB2	46.5	63.7	<b>0.21±0.01</b>
PB3	53.2	72.9	<b>0.28±0.01</b>

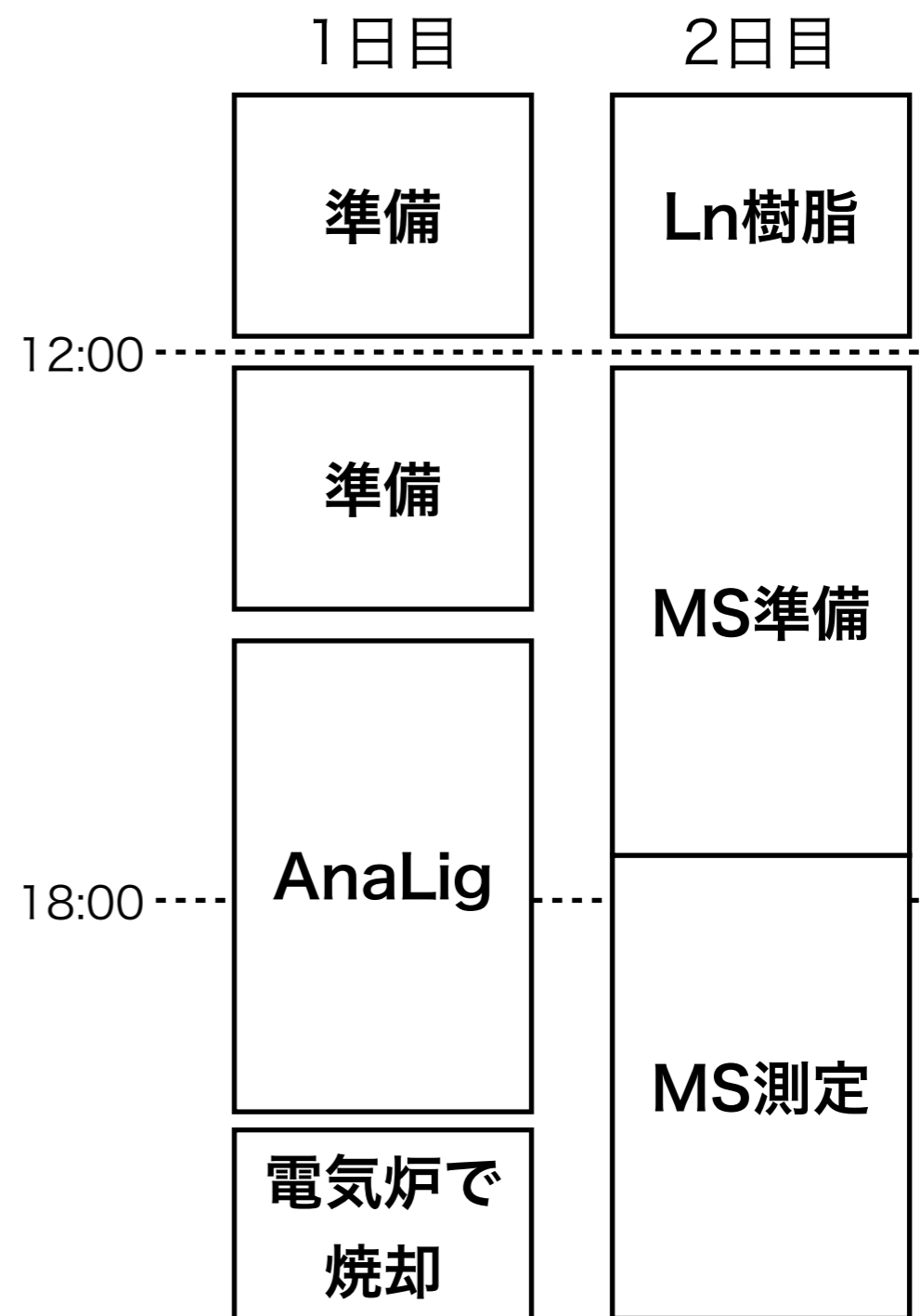
- ・ Gd粉Ra含有量に対する要請値：0.5mBq/kg
- ・ 安定して、充分低いProcedure Blankを達成できた。サンプル測定した時よりもBlank値低い。上達してクリーン度が上がった？とすると、サンプルも再測定すると低い値が出るかな。

# 測定に必要な日数

## 余裕を持った場合

9/28	準備
9/29	準備
9/30	PB1 樹脂A(AnaLig® Ra-01)
10/3	PB1 樹脂B(Ln), PB2 樹脂A
10/4	PB2 樹脂B, PB3 樹脂A
10/5	PB3 樹脂B, ICP-MS測定準備
10/6	ICP-MSで測定
10/7	片付け

## 急いだ場合



- ・ 余裕持ってやると(サンプル数×1日)+3日程度が必要
- ・ めちゃくちゃ急げば(サンプル数×1日)+1日で測定可能

# まとめ

- ▶ ガドリニウムをSKに導入して、超新星背景ニュートリノ観測したい！
- ▶ SKに導入前に、硫酸ガドリニウムのサンプルをRI測定した
  - ゲルマニウム検出器による $^{226}\text{Ra}$ 子孫核種の測定は時間がかかる
  - 最後の2ロットはGeでは間に合わない時期に到着
- ▶  $^{226}\text{Ra}$ 量を数日で測定可能な高速手法を開発。
  - 十分な感度と測定速度を達成！
  - 2種の樹脂を用いた化学分離
  - 好感度化したICP-MSでの測定
  - 溶解直前に届いた2ロットを測定
    - $^{226}\text{Ra}$ が許容量であると示した

