

# 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

坂口 綾 (筑波大)、宮田 滉介(筑波大)、高久 雄一(筑波大)、  
榊枝 優真(筑波大)、鹿籠 康行(Agilent)、伊藤 慎太郎(KEK)、  
市村 晃一(東北大)、中島 康博(東大)、伊藤 博士(東京理科  
大)、関谷 洋之(東大)

# 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	-
Th-232	-	<0.05
Ra-228	-	<0.05
Pa-231	-	<30
Ra-226	-	<0.5
Ac-227	-	<30



# 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)の定量限界低減



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	-
Th-232	-	<0.05
Ra-228	-	<0.05
<b>Pa-231</b>	-	<b>&lt;30</b>
Ra-226	-	<0.5
Ac-227	-	<30

### Pa-231

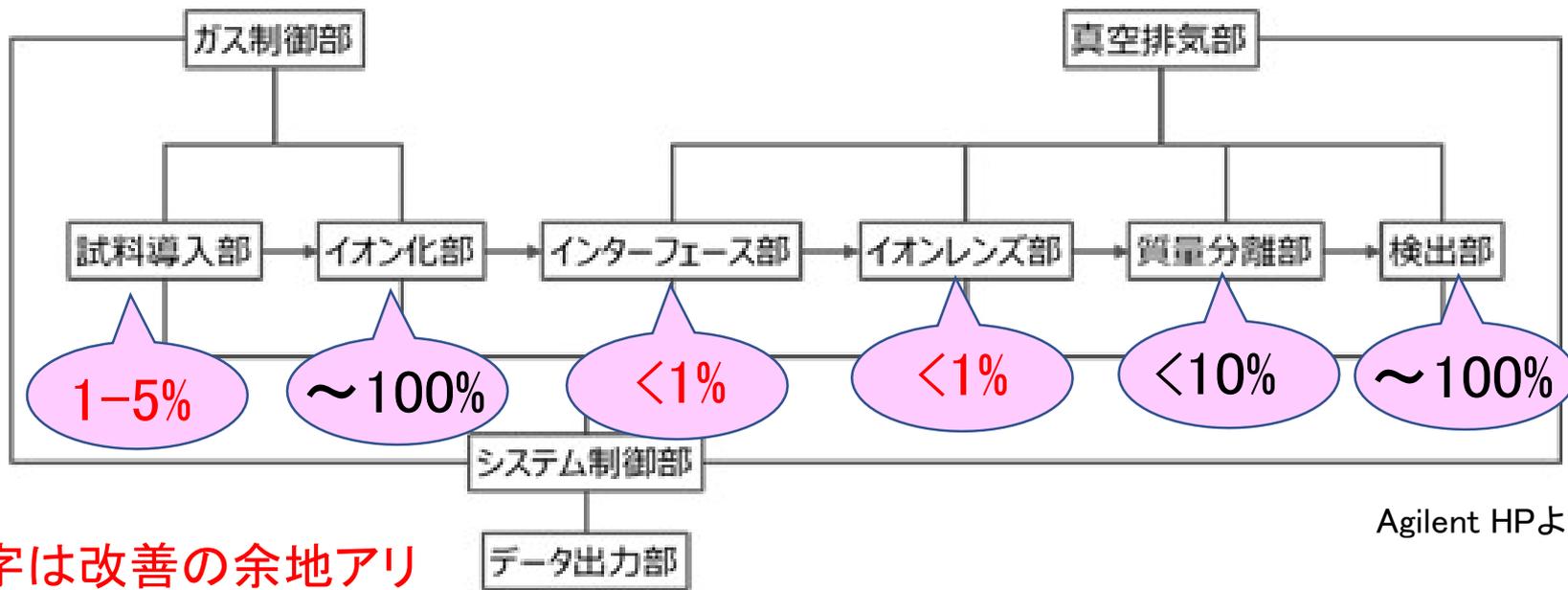
$T_{1/2}=3.276 \times 10^4$  年 (アクチニウム系列)  
半減期中途半端、化学挙動不明

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)

# 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)の定量下限低減

- \* 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

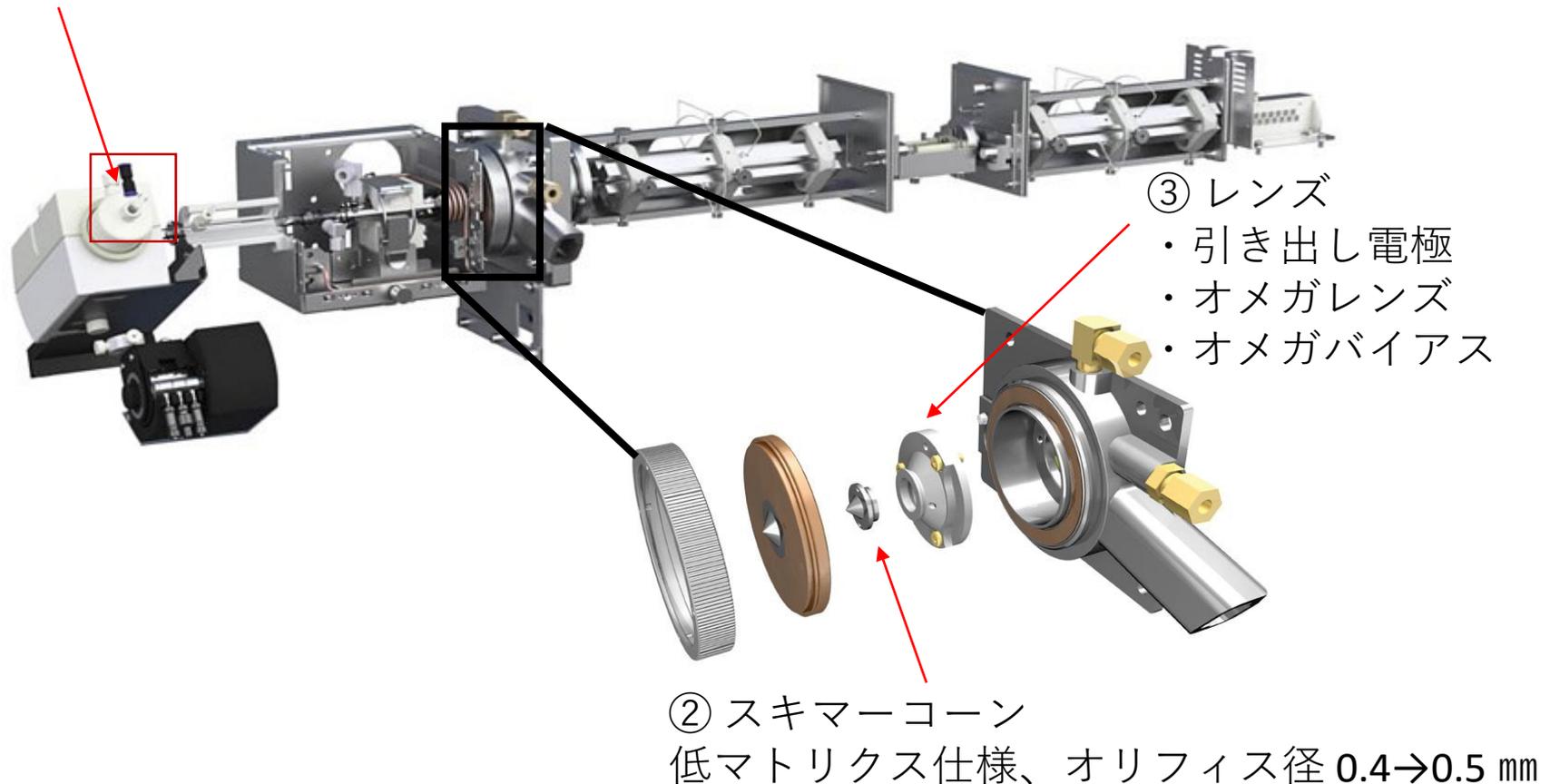
# 2020年度の成果 ICP-MSによる高質量同位体分析 高感度化

- ①ネブライザー素材・形状変更、②スキマーコーン・レンズ形状変更、③チューニング溶液&条件変更

## ① ネブライザー

石英→PFA

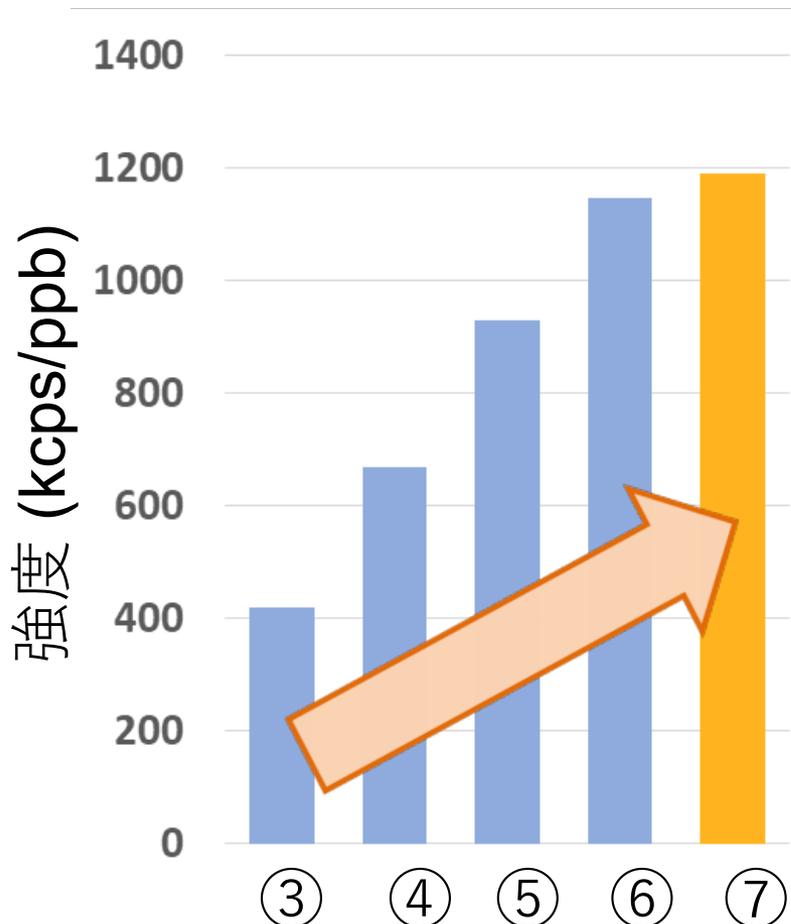
マイクロフロー→マイクロミストネブライザー



# 2020年度の成果 ICP-MSによる高質量同位体分析 高感度化

- ①ネブライザー素材・形状変更、②スキマーコーン・レンズ形状変更、③チューニング溶液&条件変更

感度の推移 (M=232)

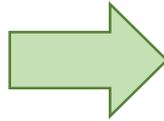


チューニング条件

	元素	モード
④	${}^7\text{Li}$ , ${}^{89}\text{Y}$ , ${}^{205}\text{Tl}$	Normal
⑤	${}^7\text{Li}$ , ${}^{89}\text{Y}$ , ${}^{205}\text{Tl}$	High-mass
⑥	${}^{205}\text{Tl}$ , ${}^{232}\text{Th}$ , ${}^{238}\text{U}$	Normal
⑦	${}^{205}\text{Tl}$ , ${}^{232}\text{Th}$ , ${}^{238}\text{U}$	Normal

< 定量下限 >

①  
231 ppq

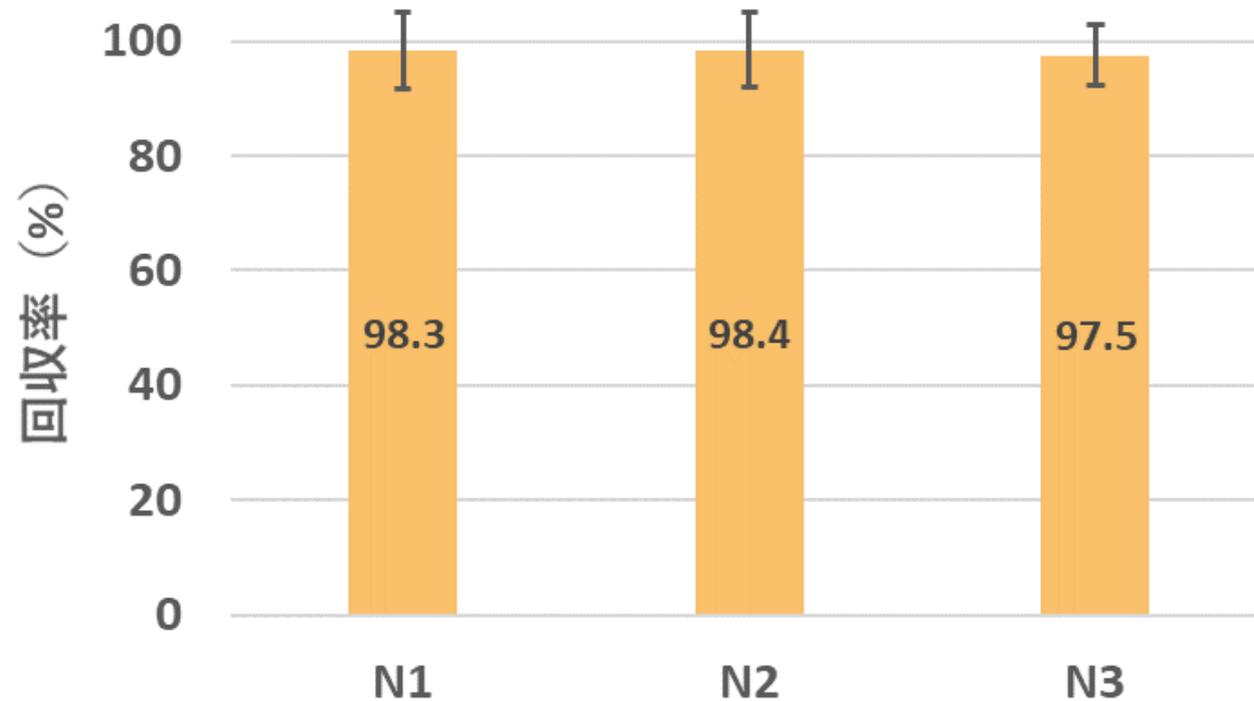


⑦  
77 ppq

定量下限を1/3に低減

# 2020年度の成果 硫酸ガドリニウムからのPa精製法確立

回収率(総通液量500 ml)



回収率 **98.1 ± 3.6 %** (N=3)

➤ 樹脂の4倍量の 1 M HCl で十分溶離可能

# 2021年度 研究課題・計画

# 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)の定量限界低減



硫酸ガドリニウムからの放射性元素回収・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	-
Th-232	-	<0.05
Ra-228	-	<0.05
Pa-231	-	<30
Ra-226	-	<0.5
Ac-227	-	<30

Pa-231

標準試料の問題

実試料の測定 (Paの質量分析)

Ra-226

さらに厳しい要求レベル

半減期がPaの1/20

Ac-227

放射線測定必須

分離法と標準試料の問題

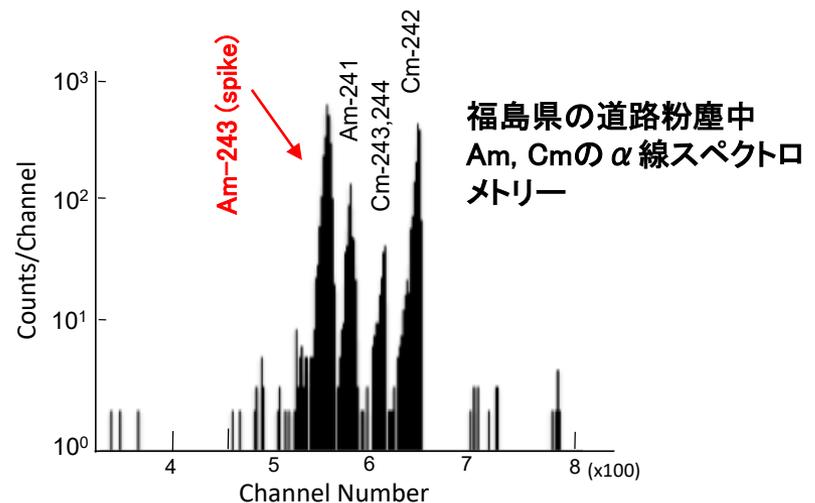
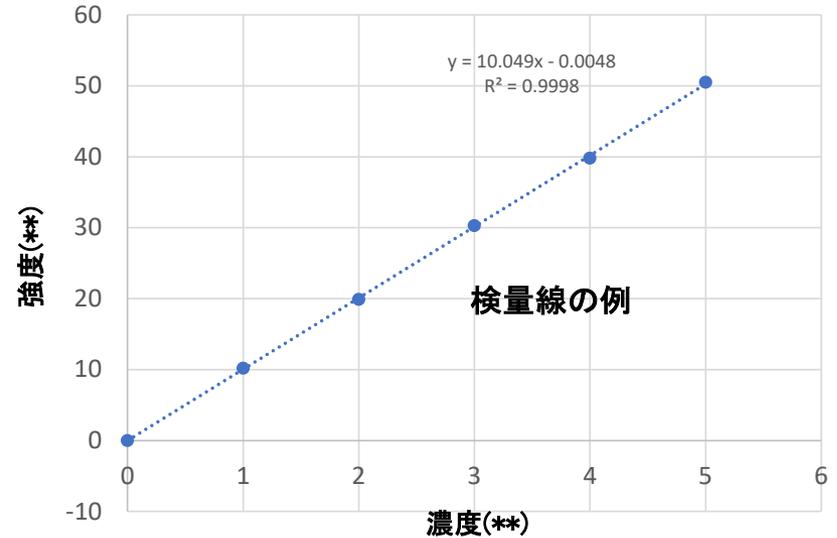
# 測定のための標準試料/スパイク

**標準試料**: 化学分析値が確定された物質であり、測定機器の目盛り付けを行う「物差し」の役割を果たす

- 分析対象核種そのもの
- 分析対象物と同じ物理化学的挙動
- 分析対象物と同じ感度

**スパイク**: 化学収率や測定効率補正のため、既知量添加される核種

- 目的核種の同位体(または同じ物理化学的挙動をする)
- 測定の妨害にならない
- 試料中に存在しない核種⇒存在する核種の場合は無視できるくらい大量に添加



# Pa測定のためのスパイク

入手可能で半減期長め(?)の核種 $^{233}\text{Pa}$  ( $T_{1/2}=27.0\text{ d}$ )

<b>Np 233</b> 36.2 m ε; α 5.54 γ(312; 299; 547...)	<b>Np 234</b> 4.4 d ε; β <sup>+</sup> ... γ 1559; 1528; 1602... σ <sub>γ</sub> 900	<b>Np 235</b> 396.1 d ε; α 5.025; 5.007... γ(26; 84...); e <sup>-</sup> g; σ 160 + ?	<b>Np 236</b> 22.5 h 1.54 · 10 <sup>6</sup> a ε; β <sup>+</sup> 0.5...; β <sup>-</sup> 7... γ(542...); e <sup>-</sup> σ <sub>γ</sub> 2700	<b>Np 237</b> 2.144 · 10 <sup>6</sup> a sf α 4.790; 4.774... γ 29; 87...; e <sup>-</sup> σ 170; σ <sub>γ</sub> 0.020	<b>Np 238</b> 2.117 d β <sup>-</sup> 1.2... γ 984; 1029; 1026; 924...; e <sup>-</sup> g; σ <sub>γ</sub> 2600	<b>Np 239</b> 2.355 d β <sup>-</sup> 0.4; 0.7... γ 106; 278; 228...; e <sup>-</sup> ; g σ 32 + 19; σ <sub>γ</sub> <1
<b>U 232</b> 68.9 a α 5.320; 5.262... Ne 24; γ(58; 129...); e <sup>-</sup> σ 73; σ <sub>γ</sub> 74	<b>U 233</b> 1.592 · 10 <sup>5</sup> a α 4.824; 4.783... Ne 25; γ(42; 97...); e <sup>-</sup> σ 47; σ <sub>γ</sub> 530	<b>U 234</b> 0.0054 2.455 · 10 <sup>5</sup> a α 4.775; 4.723...; sf Mg 25; Ne; γ(53; 121...); σ 26; σ <sub>γ</sub> 37	<b>U 235</b> 0.7 7.04 · 10 <sup>8</sup> a α 4.583...; e <sup>-</sup> Ne; γ 198... σ 95; σ <sub>γ</sub> 248	<b>U 236</b> 120 ns 2.342 · 10 <sup>7</sup> a α 4.494; 4.445...; β <sup>-</sup> 1783; sf; γ(49...; 642...; 113...) e <sup>-</sup> ; σ = 5.1	<b>U 237</b> 6.75 d β <sup>-</sup> 0.2... γ 60; 206... σ = 100; σ <sub>γ</sub> <0.35	<b>U 238</b> 99.2742 298 ns 4.468 · 10 <sup>9</sup> a β <sup>-</sup> 254...; α 4.196...; 150...; σ <sub>γ</sub> 90...; e <sup>-</sup> ; σ 27...; σ <sub>γ</sub> 2.4
<b>Pa 231</b> 3.276 · 10 <sup>4</sup> a α 5.014; 4.962; 5.028...; Ne 24; F 23T γ 27; 300; 303...; e <sup>-</sup> σ 200; σ <sub>γ</sub> 0.320	<b>Pa 232</b> 1.31 d β <sup>-</sup> 0.3; 1.3...; ε γ 969; 894; 150...; e <sup>-</sup> σ 460; σ <sub>γ</sub> 1500	<b>Pa 233</b> 27.0 d β <sup>-</sup> 0.3; 0.6... γ 312; 300; 341...; e <sup>-</sup> σ 20 + 19; σ <sub>γ</sub> <0.1	<b>Pa 234</b> 1.17 m 6.70 h β <sup>-</sup> 2.3...; β <sup>-</sup> 0.5... γ(1909); 1.2... 767...; e <sup>-</sup> σ <sub>γ</sub> 74...; σ <sub>γ</sub> 883...; e <sup>-</sup> σ <sub>γ</sub> 500	<b>Pa 235</b> 24.2 m β <sup>-</sup> 1.4... γ 128 - 659 m	<b>Pa 236</b> 9.1 m β <sup>-</sup> 2.0; 3.1... γ 642; 687; 1763...; g βsf ?	<b>Pa 237</b> 8.7 m β <sup>-</sup> 1.4; 2.3... γ 854; 865; 529; 541...
<b>Th 230</b> 7.54 · 10 <sup>4</sup> a α 4.687; 4.621... γ(68; 144...); e <sup>-</sup> Ne 24; σ 23.4 σ <sub>γ</sub> <0.0005	<b>Th 231</b> 25.5 h β <sup>-</sup> 0.3; 0.4... γ 26; 84... e <sup>-</sup>	<b>Th 232</b> 100 1.405 · 10 <sup>10</sup> a α 4.013; 3.960...; sf γ(64...); e <sup>-</sup> σ 7.37; σ <sub>γ</sub> 0.000004	<b>Th 233</b> 22.3 m β <sup>-</sup> 1.2... γ 67; 29; 459...; e <sup>-</sup> σ 1500; σ <sub>γ</sub> 15	<b>Th 234</b> 24.10 d β <sup>-</sup> 0.2... γ 63; 92; 93... e <sup>-</sup> ; m σ 1.8; σ <sub>γ</sub> <0.01	<b>Th 235</b> 7.1 m β <sup>-</sup> 1.4... γ 417; 727; 696...	<b>Th 236</b> 37.5 m β <sup>-</sup> 1.0... γ 111; (647; 196...)

77 ppq(現在の定量下限)溶液1 g ⇒ 77 fg (約60Bq)

定量下限の5-10倍量⇒300-600 Bqの $^{237}\text{Np}$ の使用

子孫核種 $^{233}\text{U}$ が核燃料物質 (廃液・廃棄物の永久保管)

不可能ではないが、積極的に使用したくない⇒販売 $^{231}\text{Pa}$ がないため標準作成

# 実際のICP-MSによるPa測定

導入系は石英・ガラス製が多い



## プロトアクチニウム

原子番号 91 第7周期 アクチニド

酸化数 +5価 ‘偽5族’ ⇒ 溶液に比較的安定して溶存する性質

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

化学種・存在状態は基本的に不明

化学分離の過程において、ガラスビーカーに強固に吸着することが多い  
しかし・・・「毎回」というわけではない、吸着が見られる溶液系は塩酸系が多い  
いずれも「経験的」に言われていること

# 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) Shannon et al (1976)

⇔ Ba<sup>2+</sup> 1.42 Å (8配位)

Ra-226 T<sub>1/2</sub>=1600年 (ウラン系列)

これまでの極低BG Ra測定

BaSO<sub>4</sub>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 ~3 mBq (1週間測定)

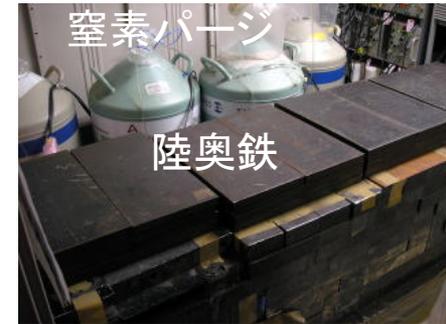
本新学術による成果 Ito et al., 2018; 2020

AnaLig-Ra1フィルターによる濃縮

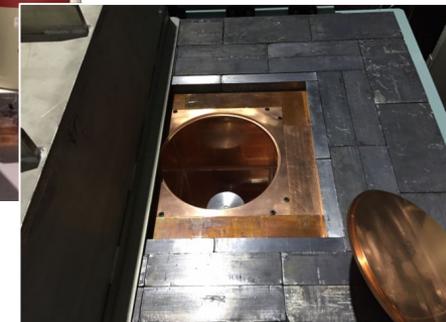
⇒極々低BG Ge半導体検出器で

子孫核種測定 ~0.1 mBq (1-2週間測定)

金沢大LLRL



通称(私の中で)  
市村Ge



# 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

Ac<sup>3+</sup>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



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

La<sup>3+</sup> やAm<sup>3+</sup>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)

# $^{231}\text{Pa}$ の質量分析

# Pa測定のための標準溶液

## ピッチブレンド(溶液)からのPa抽出



『放射平衡が成立している』と言われた秘伝の溶液

ピッチブレンド(変質閃ウラン鉱)の溶解溶液

金沢大 阪上名誉教授が溶液化と $^{238}\text{U}$ 値付け

年月不明

希釈作業と値付け 金沢大 山本名誉教授

1982年10月15日

最後の値付け 金沢大山本名誉教授

2000年4月12日  $^{238}\text{U}$  99.4 mBq/g

仮定 1  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ が天然存在比

仮定 2 溶液化プロセスで、Paまでの放射平衡が崩れていない

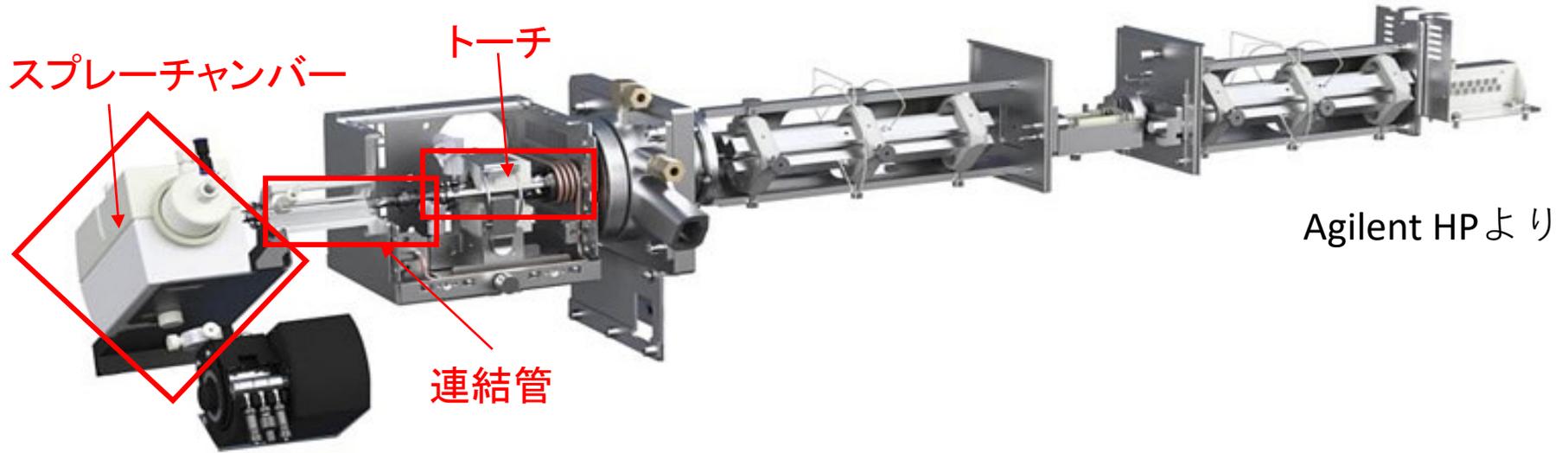
仮定 3 保存プロセスで容器への吸着が起こっていない (8M硝酸系 ガラス保存瓶)

携帯ゲーム「ラジウム・クリッカー」  
(マリーキュリーがRaを分離するゲーム)より

**$^{231}\text{Pa}$  として2.65 ppt**

# 実際のICP-MSによるPa測定

導入系は石英・ガラス製が多い



本来得られるべき計数率が得られない場合は…

プラズマトーチ

白金インジェクターに変更

スプレーチャンバー、連結管

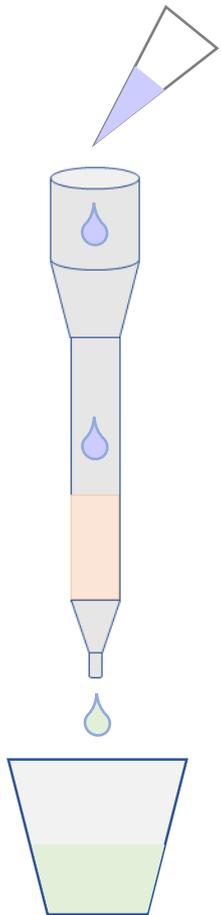
テフロン性脱溶媒装置に変更

全てチューニング(最適)条件  
検討しなおしの可能性も

# 前回の研究会(3月24日)からの進展

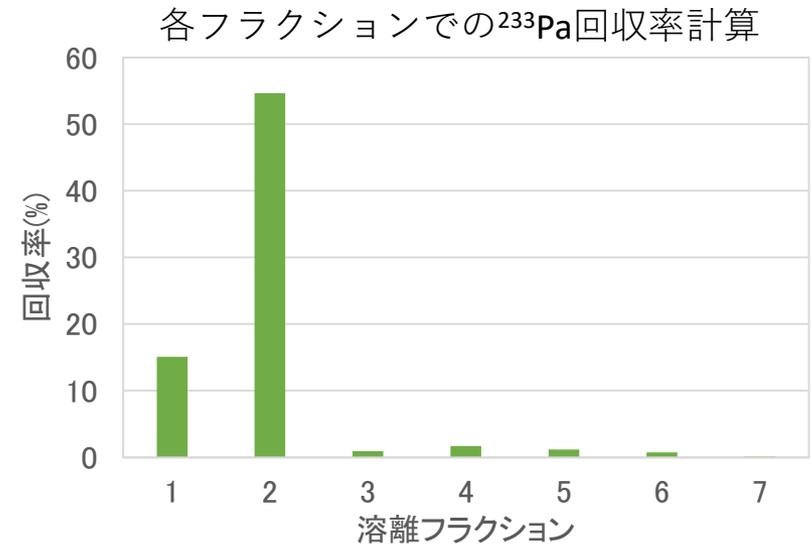
# Pa測定のための標準溶液

## ピッチブレンド(溶液)からのPa抽出



ピッチブレンド溶液からできるだけマトリクスを除去したPa溶液を得たい

→ 硫酸ガドリニウム溶液に用いた方法を応用（詳しくは発表で）



2 mlで69.8%の回収率

2.70 pgの<sup>231</sup>Paが回収できた計算

# 硝酸系での $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 溶解

Pa分離は9M塩酸系(溶解量 5w%)

AnaLig Ra-1分離

硝酸にできるだけ溶解したい

硝酸溶液から効率よくRaを回収したい(濃すぎると吸着しない?)

条件を満たす硝酸濃度は?



1. 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14Mの硝酸に飽和量溶解させる
2. 溶液中のGd量をICP-MSで定量する
3. それぞれの溶液にBa-133を添加し、通過液中のBa-133からAnaLigRa-1への吸着量を見積もる
4. 実験に使用する酸濃度の最適値を決定

溶解実験

# まとめ

## 硫酸ガドリニウム試薬中に含まれる極微量放射性核種の定量

 誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)の定量限界低減

 硫酸ガドリニウムからの放射性元素回収・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	-
Th-232	-	<0.05
Ra-228	-	<0.05
Pa-231	-	<30
Ra-226	-	<0.5
Ac-227	-	<30

Pa-231

標準試料の作成

実試料の測定(Paの質量分析)

Ra-226

ICP-MSの高感度化(10倍以上)

濃縮・精製方法の確立

Ac-227

Ra,Th回収法を応用した $\alpha$ ・ $\gamma$ 測定  
の確立