

技術論文

凍結乾燥濃縮/機器中性子放射化分析法による河川水標準物質中の微量元素の定量

鈴木 章悟*, 岡田 往子*, 平井 昭司®*

Determination of trace elements in certified river water reference materials by instrumental NAA using a freeze-dried preconcentration

Shogo SUZUKI, Yukiko OKADA and Shoji HIRAI*

* Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology, 971, Ohzenji, Asao-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 215

(Received 9 October 1996, Accepted 20 November 1996)

Trace elements in JAC 0031 and JAC 0032 certified river water reference materials prepared by the Japan Society for Analytical Chemistry (JAC) were determined by instrumental neutron activation analysis (INAA). A JAC 0031 nonadditional sample (450 ml) and an additional JAC 0032 sample (450 ml) were freeze-dried at -50°C . The dry residues were irradiated for 10 sec at a thermal neutron flux of $1.5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ and 6 h at a thermal neutron flux of $3.7 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ at the Rikkyo University Research Reactor. The irradiated samples were measured by conventional γ -ray spectrometry using a coaxial Ge detector, and by anti-coincidence and coincidence γ -ray spectrometry with a coaxial Ge detector and a well-type NaI (Tl) detector. The concentrations of 27 elements in the JAC 0031 and 29 elements in the JAC 0032 were determined by these methods. The determined values were in good agreement with the certified values of 9~14 elements.

Keywords : determination of trace elements by instrumental NAA; certified reference materials of river water; γ -ray spectrometry; preconcentration in freeze-drying.

1 緒 言

近年、水道法に基づく水質基準や環境基本法に基づく環境基準の改正により、水質基準項目の元素の種類が大幅に増加し、かつ低濃度となった。そのため、これらの元素を低濃度で測定し、かつ正確に定量する分析技術の確立が急務となった。標準物質は正確で精度の高い分析

法を確立するためには大変重要な物質である。

河川水又は水道水の標準物質は極めて数が少ないのが現状であるが、1995年に日本分析化学会が2種類の河川水標準物質を調製した。そして、その認証値を定めるために、各種の分析法により33機関で共同分析が行われた¹⁾。本研究では、この河川水標準物質中の微量元素を機器中性子放射化分析法 (INAA) により定量する方法を検討したので報告する。

河川水中の微量元素の分析は ICP-MS²⁾ や放射化分析

* 武蔵工業大学原子力研究所: 215 神奈川県川崎市麻生区王禅寺 971

Table 1 Irradiation and counting conditions and analyzed elements

Irradiation facility	Irradiation time	Cooling time	Counting time	Analyzed element
Pneumatic transfer	10 s	1~5 min	6~21 min	Mg, Al, Si, S, Cl, Ca, Ti, V, Mn, Cu, In, I, Dy
Central thimble	6 h	5~18 d	3~50 h	Na, K, Ga, As, Br, Mo, Cd, Sb, Te, La, Pr, Sm, Ho, Yb, Lu, W, Pt, Au, U
		20~60 d	4~200 h	Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Se, Rb, Sr, Zr, Ag, Sn, Sb, Cs, Ba, Ce, Nd, Eu, Gd, Tb, Tm, Yb, Hf, Ta, Ir, Hg, Th

で行われているが、十分な感度を有しているとは言えない。放射化分析では大容量の水試料を照射することはできないので、汚染や損失などの問題はありますが蒸発乾燥法³⁾、共沈法⁴⁾、吸着法⁵⁾などで前濃縮を行うことが多い。本研究では前濃縮に汚染や損失の少ない凍結乾燥法を用いた。又、 γ 線測定において、コンプトンバックグラウンドを減少させて検出感度を上げ、微量元素を精度よく分析するため、通常の γ 線スペクトロメトリーのほかに、同軸型 Ge 検出器と井戸型 NaI(Tl) 検出器を用いた、反同時及び同時測定 γ 線スペクトロメトリ^{6)~8)}によるアンチコンプトン計測法も併用した。

2 実 験

2.1 試 料

河川水標準物質は、道志川系の水道水源の河川水を原料とし、濾過、硝酸添加しただけの無添加試料 (JAC 0031) と、それに B, Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Pb を $1\sim 50 \mu\text{g l}^{-1}$ 添加した添加試料 (JAC 0032) の 2 種類であり、各 1 本 (500 ml) で 1 セットとして頒布されている。送付された河川水標準物質 (無添加 7 本, 添加 8 本) は 3 回に分けて別々に分析した。

試料約 450 ml の 1 本を 6~7 日間凍結乾燥器 (東京理化製 FD-1, 凍結度 -50°C , 真空度 0.01 Torr) で、送付された 500 ml のテフロン製容器のまま凍結乾燥した。凍結乾燥後、デシケーターで 1 日以上保管し、乾燥した残留物を薬さじでかき出し、あらかじめひょう量してある洗浄したポリエチレン袋に入れた。更に、容器を 3 ml の試料水で洗浄し、容器の内面にわずかに付着している残留物を、溶液の状態に取り出し、前述のポリエチレン袋に入れ、再び 1 日間の凍結乾燥を行った。凍結乾燥後、ポリエチレン袋の封をしてひょう量を行い、試料の乾燥重量 (約 $54.9 \pm 1.7 \text{ mg}$) を求めた。更に外側をポリエチレン袋で封入して照射用試料とした。

元素濃度の定量は分析試料と比較標準試料とによる比較法で行った。比較標準試料には原子吸光用標準液 (関

東化学製又は和光純薬製) を用いた。これらの溶液から各々一定量 ($10\sim 200 \mu\text{l}$) をマイクロピペットで採取し、濾紙に浸み込ませ、試料と同様に照射・測定した。又、試料の内側のポリエチレン袋 (約 150 mg) は照射後、交換しないで γ 線測定を行うので、ポリエチレン袋の空試験値を差し引いて定量する必要があった。そのため、洗浄したポリエチレン袋約 $300\sim 600 \text{ mg}$ の 6 種類を試料と同様に照射・測定した。

2.2 照射及び測定

照射は、生成核種の半減期により短時間及び長時間の 2 種類の条件で立教大学原子炉 (TRIGA-II 型) で行った。Table 1 に照射・測定条件と分析元素を示す。元素の分析に用いた核種とその注目した γ 線エネルギーは既報⁹⁾と同様である。

短時間照射は気送管 (熱中性子束密度 $1.5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) で 10 秒間行った。照射後、外側のポリエチレン袋を交換し、1~5 分間冷却後、同軸型 Ge 検出器と 4096 チャンネルの多重波高分析器 (MCA) からなる通常の γ 線スペクトロメトリーを用いて、半減期が数分から数時間の核種に注目して 6~21 分間の γ 線測定を行った。更に、数日後に同一試料を長時間照射した。

長時間照射は中央実験管 (熱中性子束密度 $3.7 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) で 6 時間行った。照射後、外側のポリエチレン袋を交換し、5~18 日間冷却後、同軸型 Ge 検出器と 4096 チャンネルの MCA からなる γ 線スペクトロメトリー (GAMA-III システム)¹⁰⁾を用いて、半減期が数十時間から数日の核種に注目して 3~50 時間の γ 線測定を行った。更に同一試料を 20 日間以上冷却後、半減期が数十日以上以上の核種に注目して 4~200 時間測定した。

長時間照射試料は、通常用いられる同軸型 Ge 検出器による γ 線スペクトロメトリーのほか、同軸型 Ge 検出器と井戸型 NaI(Tl) 検出器を組み合わせた、反同時測定 γ 線スペクトロメトリーによっても γ 線測定を行

った. 又, Se の分析に用いる ^{75}Se の検出感度を向上させるために, ^{75}Se がカスケード状に 2 本の γ 線 (136, 265 keV) を同時に放出して壊変することを利用して, 同時測定 γ 線スペクトロメトリーによっても, 一部の試料の γ 線測定を行った.

同時測定 γ 線スペクトロメトリーでは, マルチパラメーター MCA (ラボラトリー・イクイPMENT製 LN-9000 型) を用い, 512 チャンネルの同軸型 Ge 検出器と 512 チャンネルの井戸型 NaI(Tl) 検出器の 2 パラメーターで測定し, NaI(Tl) 検出器の 100~160 keV と同時検出された同軸型 Ge 検出器のスペクトルから ^{75}Se 265 keV を使って Se を定量した.

得られた γ 線スペクトルの解析は, 非線形最小二乗法によるピークフィッティング, 注目核種による半減期補正等を自動的に行える γ 線スペクトル解析プログラム (GAMA98)¹¹⁾ を用いて, パーソナルコンピュータにより行った.

3 結果及び考察

3.1 ポリエチレン袋の分析結果

Table 2 にポリエチレン袋中の不純物元素濃度を示す. 22 元素を定量することができた. Au など幾つかの元素ではばらつきが大きかった. このポリエチレン袋の空試験値を差し引いて元素濃度を定量した. しかし, Sm, La, Au は試料の定量値に比べて空試験値が大きいため, 空試験値の変動を考えると定量することができなかった.

3.2 妨害核反応の補正

Al の分析においては, 高濃度の Si による妨害核反応の影響を受ける. Al は $^{27}\text{Al}(n, \gamma)^{28}\text{Al}$ 反応で生成する ^{28}Al の核種を分析に用いるが, Si の高速中性子による $^{28}\text{Si}(n, p)^{28}\text{Al}$ 反応によっても同じ ^{28}Al が生成する. このため, Si の比較標準試料 4 個を分析試料と同一条件で照射・測定することにより, この妨害反応の寄与量 (Si 1 g より Al 0.0051 \pm 0.0005 g 相当の ^{28}Al が生成) を求めて補正した. しかし, 無添加河川水標準物質では Al 濃度が低いため, 妨害核反応の寄与を差し引くと Al 濃度は 19 \pm 19 $\mu\text{g l}^{-1}$ となり, 誤差を考慮すると補正を行って定量することはできなかった.

このほかに補正を必要とする妨害核反応はなかった. 又, γ 線測定時に高計数率のために起こるパルス・パイルアップ現象による数え落としについては, 既報¹²⁾と同様の方法で補正を行った.

Table 2 Blank concentration of elements in sealding polyethylene bag

Element	Concentration/ $\mu\text{g g}^{-1}$	Element	Concentration/ $\mu\text{g g}^{-1}$
Na	21	Zn	0.29
Al	23	As	0.0172
Cl	4.0	Br	0.087
K	2.4	Rb	0.0189
Sc	0.0056	Mo	0.0096
V	0.178	Sb	0.0124
Cr	0.100	Cs	0.00187
Mn	0.0103	Ba	0.176
Fe	16.9	La	0.0190
Co	0.0093	Sm	0.0036
Ni	0.32	Au	0.0049

3.3 河川水標準物質の分析結果

Table 3 に無添加及び添加の河川水標準物質中の 57 元素の分析結果を示す. 表中の誤差はそれぞれ 7 及び 8 試料の分析値の標準偏差である. 日本分析化学会が定めた認証値及び参照値についても示す. 定量できなかった元素については定量下限値を示す. 定量下限値は対象とする γ 線ピーク部のバックグラウンド計数値の平方根の 3 倍した値から算出した.

^{24}Na などによるコンプトンバックグラウンドが, 反同時測定 γ 線スペクトロメトリーでは通常の γ 線スペクトロメトリーに比べて約 1/7 に減少するため, 反同時測定のほうが微量核種の検出感度がよくなった. このため, 25 元素 (K, Cr, Fe, Ni, Zn, As, Rb, Sr, Zr, Mo, Cd, Sn, Te, Ce, Pr, Nd, Sm, Ho, Tm, Yb, W, Pt, Au, Hg, Th) については, 反同時測定のほうが通常の γ 線スペクトロメトリーより定量下限値が低くなった. 逆に, カスケード状に γ 線を放出して壊変する核種を用いる 19 元素 (Na, Sc, Co, Ga, Se, Br, Ag, Sb, Cs, Ba, La, Eu, Gd, Tb, Lu, Hf, Ta, Ir, U) については, 通常の γ 線スペクトロメトリーのほうが反同時測定より定量下限値が低くなった. 定量結果は, 元素ごとに定量下限値の低い感度の良い方法の値を用いたが, 両方法の感度が同程度の元素については平均値を用いた.

Se については, 同時測定 γ 線スペクトロメトリーのほうが, 通常の γ 線スペクトロメトリーに比べてコンプトンバックグラウンドが約 1/10 に減少するため, 精度良い結果が得られた.

12 元素を添加した添加試料では, Pb, B は INAA では分析できなかったが, そのほかの添加元素は定量することができ, 認証値と誤差の範囲内でほぼ一致した.

Table 3 Concentration of elements in river water certified reference materials, $\mu\text{g l}^{-1}$

Element	Non addition (JAC 0031)				Addition (JAC 0032)			
	This work		Certified value		This work		Certified value	
Na	3900	± 200	4200	± 100	4200	± 200	4500	± 100
Mg	2600	± 200	2830	± 60	2700	± 100	2860	± 40
Al	<38		13.4	± 0.7	64	± 14	61	± 2
Si	20000	± 2000			19300	± 1800		
S	<4100				<4200			
Cl	18.4	± 3.2			18.0	± 2.6		
K	640	± 30	680	± 20	650	± 70	670	± 10
Ca	11700	± 500	12500	± 200	11900	± 600	12500	± 200
Sc	0.00123	± 0.00053			0.00152	± 0.00033		
Ti	<8.4				<8.3			
V	7.4	± 0.4			7.5	± 0.2		
Cr	0.139	± 0.009	0.14	± 0.02	10.4	± 1.3	10.1	± 0.2
Mn	0.45	± 0.04	0.46	± 0.02	5.4	± 0.3	5.4	± 0.1
Fe	7.2	± 0.9	6.9	± 0.5	58	± 5	57	± 2
Co	0.022	± 0.007			0.045	± 0.014		
Ni	0.38	± 0.19			11.2	± 0.7	10.2	± 0.3
Cu	<4.7		0.88	± 0.03	10.8	± 1.2	10.5	± 0.2
Zn	0.81	± 0.12	0.79	± 0.05	10.7	± 1.1	11.3	± 0.4
Ga	<1.3				<1.3			
As	0.23	± 0.01	0.28	± 0.04	5.0	± 0.4	5.5	± 0.3
Se	0.076	± 0.002	(0.1)		5.2	± 0.2	5.2	± 0.3
Br	2.0	± 0.3			1.95	± 0.16		
Rb	0.51	± 0.05			0.53	± 0.03		
Sr	20	± 1			24	± 2		
Zr	<0.12				<0.21			
Mo	0.41	± 0.05			0.40	± 0.03		
Ag	<0.0014				<0.0019			
Cd	<0.020		(0.003)		0.99	± 0.07	1.00	± 0.02
In	<0.0072				<0.0098			
Sn	<0.098				<0.17			
Sb	0.073	± 0.003			0.145	± 0.010		
Te	<0.011				<0.018			
I	<0.18				<2.23			
Cs	0.0058	± 0.0006			0.0061	± 0.0004		
Ba	0.88	± 0.07			0.86	± 0.05		
La	<0.0099				<0.019			
Ce	<0.0042				<0.011			
Pr	<0.64				<1.2			
Nd	<0.021				<0.032			
Sm	<0.0061				<0.0090			
Eu	0.00034	± 0.00003			0.00053	± 0.00009		
Gd	<0.0077				<0.012			
Tb	<0.00026				<0.00037			
Dy	<0.011				<0.011			
Ho	<0.0044				<0.0056			
Tm	<0.00047				<0.00058			
Yb	<0.00097				<0.0012			
Lu	0.00023	± 0.00005			0.00023	± 0.00003		
Hf	<0.00054				<0.00074			
Ta	<0.00028				<0.00035			
W	0.0143	± 0.0019			<0.030			
Ir	<0.0000097				<0.000029			
Pt	<0.027				<0.026			
Au	<0.00082				<0.00087			
Hg	<0.019				<0.41			
Th	<0.00078				<0.00098			
U	0.0035	± 0.0008			0.0026	± 0.0005		

<: Lower limit of determination. Values in parentheses are reference values.

一方, 無添加試料では, Cu と Cd は微量のため定量できず, Al は妨害核反応の影響により定量できなかった. そのほかの添加元素については定量でき, 認証値とほぼ一致した. 無添加試料の Se の定量値は参照値より低めであったが, 繰り返し精度もよく, 添加試料では認証値と一致していることから, 本研究で得られた値のほうが参照値に比べてより正確な値であると考え. 又, 微量のため無添加試料では参照値も求められていなかった Ni が定量できた.

W は無添加試料では定量できたが, 添加試料では定量できなかった. これは添加試料では, 添加元素によりコンプトンバックグラウンドが増加したためである. このほか, 認証値, 参照値が求められていない, Si, Cl, Sc, V, Co, Br, Rb, Sr, Mo, Sb, Cs, Ba, Eu, Lu, U の 15 元素が $20 \text{ mg l}^{-1} \sim 0.2 \text{ ng l}^{-1}$ の範囲で両試料で定量できた. 定量できなかった約 20 元素については, 無添加試料のほうが添加試料より定量下限値が低くなる元素が多かった. 無添加試料の Ir は定量下限値が最小の 0.01 ng l^{-1} であった.

以上, 河川水標準物質の INAA を行った. 試料の前処理では, 回収率を向上させるために凍結乾燥を 2 回行う方法を用いた. 57 元素の分析を試みて, 無添加試料で 27 元素, 添加試料で 29 元素が定量できた. 添加試料では水質基準項目の各元素が基準値の 1/10 濃度と

なるよう添加されており, 本方法により, この濃度が正確に定量できた. 更に, 無添加の河川水試料でも約 30 元素が定量できることが分かった.

文 献

- 1) 日本分析化学会標準物質委員会: “河川水標準物質認証書”, (1996).
- 2) 岩下正人, 安藤 寛, 影山英紀, 島村 匡: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 925 (1994).
- 3) M. B. H. AL-Bedri, S. AL-Jobori: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **147**, 235 (1991).
- 4) P. I. Beazley, R. R. Rao, A. Chatt: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **179**, 267 (1994).
- 5) S. J. Yeh, J. C. Wei, C. N. Ke, C. Y. Yang: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **179**, 221 (1994).
- 6) 鈴木章悟, 本多庸郎, 平井昭司: *Radioisotopes*, **27**, 268 (1978).
- 7) S. Suzuki, S. Hirai: *Anal. Sci.*, **3**, 193 (1987).
- 8) 鈴木章悟, 桂木夏子, 平井昭司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **39**, 55 (1990).
- 9) 鈴木章悟, 平井昭司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 845 (1994).
- 10) 鈴木章悟, 平井昭司: *Radioisotopes*, **34**, 563 (1985).
- 11) 鈴木章悟, 平井昭司: *Radioisotopes*, **38**, 315 (1989).
- 12) 鈴木章悟, 平井昭司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 209 (1995).

要 旨

機器中性子放射化分析法 (INAA) により, 日本分析化学会が調製した河川水標準物質中の微量元素を定量した. 河川水標準物質は道志川系の河川水を原料とした無添加試料 (JAC 0031) と, それに Cr など 12 元素を $1 \sim 50 \mu\text{g l}^{-1}$ 添加した添加試料 (JAC 0032) の 2 本 1 組となっている. 試料約 450 ml から回収率を向上させるために凍結乾燥を 2 回行って照射用試料を作製した. 照射は立教大学原子炉で 10 秒間及び 6 時間行った. γ 線測定は通常の γ 線スペクトロメトリーと, 同軸型 Ge 検出器と井戸型 NaI(Tl) 検出器による反同時及び同時測定 γ 線スペクトロメトリーを行った. 57 元素の分析を試みて, 無添加試料で 27 元素, 添加試料で 29 元素が定量できた. 認証値の示されている約 10 元素について, 認証値と誤差範囲内で一致した値が得られた. 更に, 認証値, 参照値の求められていない 15 元素が定量できた.