

技術論文

機器中性子放射化分析法によるヒト尿標準物質中の微量元素の定量

鈴木 章悟^{®1}, 岡田 往子¹, 平井 昭司¹

Determination of trace elements in certified reference material of human urine by instrumental neutron activation analysis

Shogo SUZUKI¹, Yukiko OKADA¹ and Shoji HIRAI¹¹ Faculty of Engineering, Musashi Institute of Technology, 1-28-1, Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo 158-8557

(Received 15 April 2003, Accepted 4 December 2003)

Trace elements in a certified reference material of human urine prepared at the National Institute for Environmental Studies (NIES) of Japan were determined by instrumental neutron activation analysis (INAA). Twelve aliquots of NIES No.18 human urine samples (2.5 ml) were freeze-dried at -50°C . The dry residues and comparative standards were irradiated for a short time (10 s) at a thermal neutron flux of $1.5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (pneumatic transfer) and for a long time (6 h) at a thermal neutron flux of $3.7 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (central thimble) in the Rikkyo University Research Reactor (TRIGA Mark-II, 100 kW). The irradiated samples were measured by conventional γ -ray spectrometry using a coaxial Ge detector, and by anti-coincidence γ -ray spectrometry with a coaxial Ge detector and a well-type NaI(Tl) detector. The concentrations of 15 elements (Na, Mg, Cl, K, Co, Ni, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Mo, I, Cs) were determined by these methods. The determined values were in good agreement with the certified values of 3 elements (As, Se, Zn).

Keywords : determination of trace elements; instrumental NAA; environmental reference material; NIES No.18 CRM human urine; γ -ray spectrometry.

1 緒 言

近年、環境基準の改正などにより、環境試料中の多数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てきた。また、環境悪化による人間への影響が懸念されている。そのため、現在の状況を正しく把握し、未来の環境悪化を未然に防ぐためにも、環境試料分析の重要性が一層増している。正確で精度の高い分析法を環境分析の標準化として確立するためには、環境標準物質がたいへん重要となる。国立環境研究所 (NIES) では約 20 年前より各種の環境標準物質の調製を行い、共同分析の結果から認証値の決定を行ってきた¹⁾。

人体試料として比較的容易に採取できる「ヒト尿」が NIES より 18 番目の環境標準物質として調製された。この標準物質は尿中のヒ素化合物とその他の微量分析の際に、分析値及び分析方法の正確さを評価することを目的として作られた。そして、種々の分析法を用いて 15 機関により共同分析が行われ、ヒ素、セレンなどの認証値が定められた²⁾。

本研究では、この「ヒト尿」標準物質について共同分析に参加し、原子炉中性子を用いた機器中性子放射化分析法 (INAA) により微量元素を中心に 57 元素の定量を試みた。

溶液試料をそのまま原子炉で照射することはできないので、INAA を行うため前処理法として、凍結乾燥法を用いた。これは汚染や損失の少ない方法であり、溶液試料分析の標準化のひとつとして、凍結乾燥濃縮-INAA の組み合

¹ 武蔵工業大学工学部: 158-8557 東京都世田谷区玉堤 1-28-1

わせの一例として検討した。

また, INAA における 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に, 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^{3)~5)} によるアンチコンプトン計測法も併用して定量を行った。

2 実 験

2.1 試料調製

NIES No.18「ヒト尿」標準物質は, NIES 事務系男性職員 26 人から採取した尿 (早朝尿が主) 約 10 l を原料としている。採取された尿はメンブレンフィルターで汙過後, ガラス瓶 1 本当たり約 10 g ずつ 950 本に分注され, 凍結乾燥された。

NIES より配布された 3 本の瓶を分析試料として用いた。NIES の定めた手順に従い, 凍結乾燥試料は純水を 9.6 ml 加えた。静かに混ぜ合わせて溶解し, 約 10 ml の元の尿に戻した。

照射後の放射能を弱めるためと試料の均一性の検討のためにマイクロピペッターで 1 試料を 4 つずつ計 12 個に分注し, 洗浄及びひょう量したポリエチレン袋 (290~370 mg) に入れ, ひょう量した。分注した液体状の試料 (約 2.5 ml) 12 個はポリエチレン袋ごとビニル製のカプセルに入れ, 1 日間凍結乾燥器 (東京理化製 FD-1, 凍結温度 -50℃ (メタノール中), 真空度 0.1 Torr) で凍結乾燥した。粉末状の試料 (約 100 mg) はポリエチレン袋ごとひょう量して, 洗浄したポリエチレンの外袋に封入した。

2.2 比較標準試料

定量は比較標準試料を用い比較法で行った。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 (10~200 μ l) をマイクロピペットで採取し, 汙紙に浸み込ませ, 試料と同様に照射・測定した。

また, 試料の内側のポリエチレン袋は照射後, 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る。そのため, 洗浄したポリエチレン袋 4 種類 (340~360 mg) を試料と同様に照射・測定した。

2.3 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, 熱出力 100 kW) で行った。Table 1 に分析に用いた核種の半減期と注目した γ 線エネルギーを示す。

Table 1 Nuclear data used for analysis

Element	Nuclide	Half-life	γ -Ray energy/keV
Al	²⁸ Al	2.24 m	1778.7
V	⁵² V	3.76 m	1434.1
S	³⁷ S	5.00 m	3103.3
Cu	⁶⁶ Cu	5.10 m	1039.2
Ti	⁵¹ Ti	5.80 m	319.7
Si	²⁹ Al	6.60 m	1273.3
Ca	⁴⁹ Ca	8.72 m	3084.4
Mg	²⁷ Mg	9.46 m	843.8, 1014.4
I	¹²⁸ I	24.99 m	442.9
Cl	³⁸ Cl	37.3 m	1642.2, 2167.6
In	^{116m} In	54.1 m	417.0, 1097.3
Dy	¹⁶⁵ Dy	2.33 h	94.7
Mn	⁵⁶ Mn	2.58 h	846.8, 1810.7, 2113.1
K	⁴² K	12.36 h	1524.6
Ga	⁷² Ga	14.1 h	629.9
Na	²⁴ Na	15.02 h	1368.5, 1732.1, 2754.1
Pr	¹⁴² Pr	19.2 h	1575.7
W	¹⁸⁷ W	23.9 h	685.8
As	⁷⁶ As	26.3 h	559.1, 657.0
Ho	¹⁶⁰ Ho	26.8 h	80.6
Br	⁸² Br	35.34 h	554.3, 619.1, 776.5
La	¹⁴⁰ La	40.3 h	487.0, 1596.5
Sm	¹⁵³ Sm	46.8 h	103.2
Cd	^{115m} In	4.5 h	336.2
U	²³⁹ Np	2.35 d	106.1, 228.2, 277.6
Pt	¹⁹⁹ Au	2.69 d	158.4
Au	¹⁹⁸ Au	2.70 d	411.8
Mo	^{99m} Tc	6.02 h	140.5
Lu	¹⁷⁷ Lu	6.71 d	208.4
Te	¹³¹ I	8.04 d	364.5
Nd	¹⁴⁷ Nd	11.0 d	91.1, 531.0
Ba	¹³¹ Ba	12.0 d	123.7, 216.0, 496.2
Rb	⁸⁶ Rb	18.8 d	1077.2
Th	²³³ Pa	27.0 d	311.9
Cr	⁵¹ Cr	27.7 d	320.1
Yb	¹⁷⁵ Yb	4.19 d	282.5, 396.3
	¹⁶⁹ Yb	32.0 d	177.2, 198.0
Ce	¹⁴⁴ Ce	32.5 d	145.4
Hf	¹⁸¹ Hf	42.4 d	133.0, 482.0
Fe	⁵⁹ Fe	44.5 d	1099.3, 1291.6
Hg	²⁰³ Hg	46.8 d	279.2
Sb	¹²² Sb	2.70 d	564.4
	¹²⁴ Sb	60.2 d	602.7, 1691.0
Zr	⁹⁵ Zr	64.0 d	724.2, 756.7
Sr	⁸⁵ Sr	64.8 d	514.0
Ni	⁵⁸ Co	70.8 d	810.8
Tb	¹⁶⁰ Tb	72.1 d	298.6, 966.2, 1178.0
Ir	¹⁹² Ir	74.2 d	316.5
Sc	⁴⁶ Sc	83.8 d	889.3, 1120.5
Ta	¹⁸² Ta	115.0 d	222.1, 1221.4
Sn	¹¹³ Sn	115.1 d	391.7
Se	⁷⁵ Se	118.5 d	136.0, 264.7
Tm	¹⁷⁰ Tm	128.6 d	84.3
Zn	⁶⁵ Zn	224.1 d	1115.5
Gd	¹⁵³ Gd	241.6 d	97.4
Ag	^{110m} Ag	252 d	657.7, 884.7
Cs	¹³⁴ Cs	2.06 y	604.7, 795.8
Co	⁶⁰ Co	5.27 y	1173.2, 1332.5
Eu	¹⁵² Eu	13.1 y	121.8, 344.2, 1408.1

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, 1~20 分間冷却後, 同軸型 Ge 検出器と 4096 チ

チャンネル波高分析器を用いて, 半減期が数分から数時間の核種に注目して6~15分間 γ 線測定を行った。

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, 6~12日間冷却後, 同軸型 Ge 検出器と4096チャンネル波高分析器から成る γ 線スペクトロメトリー(GAMA-III システム)⁶⁾を用いて, 半減期が数十時間から数日の核種に注目して2~72時間測定した。更に同一試料を13~32日間冷却後, 再び半減期が数十日以上核種に注目して1~7日間測定した。

また, 長時間照射試料は検出感度を向上させるために, 同軸型 Ge 検出器と井戸型 NaI(Tl) 検出器と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同様の条件で γ 線測定を行った。

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)⁷⁾を用いて, パーソナルコンピュータにより行った。

求められた分析値は, γ 線スペクトロメトリーによる γ 線測定時の高計数率による γ 線ピーク面積の減少などについて次の方法で補正を行った。

2・4 高計数率測定における数え落としの補正

γ 線測定において波高分析器の不感時間率が高い, 高計数率時の測定ではパルス・パイルアップによりピーク面積が減少し, 定量値が低めになるので, その補正を行う必要がある。このため, 短寿命核種の測定では, 実験的に計数率と数え落としによるピーク面積の減少割合の関係から実験式を求め, 計数率の変化が定量値へ及ぼす影響を補正した。また, 長寿命核種の測定ではパルス・パイルアップを機器的に除去できるパイルアップ・リジェクターを付加して測定を行った⁸⁾。

3 結果及び考察

Table 2にNIES No.18「ヒト尿」標準物質の分析結果を示す。57元素の定量を試みて15元素が定量できた。誤差は12個の分析試料による繰り返し精度(標準偏差)である。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を3倍した値から算出した⁹⁾。

²⁴Na, ⁸⁶Rbなどによるコンプトンバックグラウンドが反同時測定では通常の 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 γ 線スペクトロメトリーのほうが微量元素が検出しやすくなっていた。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

Table 2 Analytical results of NIES certified reference material of human urine

Element	Concentration/ mg l ⁻¹	Element	Concentration/ mg l ⁻¹
Na	2670 ± 100	Sn	<0.030
Mg	110 ± 9	Sb	<0.00046
Al	<3.0	Te	<0.0078
Si	<1900	I	0.537 ± 0.035
S	<3800	Cs	0.00544 ± 0.00036
Cl	4430 ± 70	Ba	<0.063
K	1180 ± 60	La	<0.0015
Ca	<110	Ce	<0.0027
Sc	<0.00038	Pr	<0.55
Ti	<6.5	Nd	<0.011
V	<0.033	Sm	<0.00016
Cr	<0.0092	Eu	<0.000043
Mn	<0.099	Gd	<0.010
Fe	<1.5	Tb	<0.000042
Co	0.000413 ± 0.000132	Dy	<0.0088
Ni	0.0126 ± 0.0038	Ho	<0.0039
Cu	<3.2	Tm	<0.00022
Zn	0.619 ± 0.015	Yb	<0.00039
Ga	<1.2	Lu	<0.000078
As	0.132 ± 0.013	Hf	<0.00021
Se	0.0592 ± 0.0016	Ta	<0.000033
Br	5.72 ± 0.12	W	<0.012
Rb	1.05 ± 0.04	Ir	<0.0000026
Sr	0.403 ± 0.035	Pt	<0.089
Zr	<0.046	Au	<0.000046
Mo	0.125 ± 0.014	Hg	<0.013
Ag	<0.00025	Th	<0.00025
Cd	<0.011	U	<0.00092
In	<0.0083		

Table 3 Blank concentration of elements in polyethylene bag

Element	concentration/ μg g ⁻¹	Element	concentration/ μg g ⁻¹
Na	19.4 ± 0.1	As	0.00667 ± 0.00055
Al	26.9 ± 1.1	Br	0.0199 ± 0.0030
Cl	4.11 ± 0.70	Sb	0.00262 ± 0.00078
Sc	0.00502 ± 0.00036	Cs	0.00191 ± 0.00048
V	0.192 ± 0.024	Ce	0.0137 ± 0.0022
Cr	0.111 ± 0.015	Sm	0.00163 ± 0.00014
Fe	13.4 ± 2.1	Hg	0.0904 ± 0.0049
Co	0.00504 ± 0.00103	Th	0.00202 ± 0.00046

を用いた。

また, Table 3にポリエチレン袋中の不純物濃度を4試料の平均と標準偏差で示す。16元素を定量することができた。Sb, Cs, Thなどは4試料でのばらつきが大きかった。このポリエチレン袋のブランク値を差し引いて定量値を求めた。しかし, Sc, V, Cr, Fe, Sm, Thの6元素はポリエチレン袋のブランク値を差し引くと定量することができなかった。

Alの分析では, 定量に用いる²⁸Alが, Pの高速中性子

との $^{31}\text{P}(\text{n},\alpha)^{28}\text{Al}$ 反応でも生成される。この試料では P が 950 mg/l 程度含まれているので、この妨害反応による生成量のほうが 4 倍ほど大きくなり、定量することができなかった。

Au では、定量に用いる ^{198}Au 411.8 keV の γ 線ピークが微小であったため、12 試料の定量値のばらつきが大きく、相対誤差が約 50% と大きくなり、定量できなかった。その他の元素は低い相対誤差で定量できた。

NIES より認証値²⁾の定められている As (0.137 ± 0.011 mg/l), Se (0.059 ± 0.005 mg/l), Zn (0.62 ± 0.05 mg/l) について定量値と比較すると、どれも誤差範囲内でよく一致していた。

4 結 言

環境標準物質「ヒト尿」中の微量元素の機器中性子放射化分析を行った。12 個の分析試料による繰り返し精度は良く、試料の均一性と凍結乾燥法の精度が良いことを確認した。

ポリエチレン袋の空試験値などの補正を行って、15 元素を定量することができた。また、Ir の 2.6 ng/l をはじめ

42 元素の定量下限値が求められた。このことは、この「ヒト尿」が標準物質として使用される際に、十分な情報を提供できることを示すものである。

終わりに、本研究を行うに当たり、実験に協力していただいた武蔵工業大学工学部卒研究生の坂本征士郎氏（現在文部科学省）に感謝します。

文 献

- 1) K. Okamoto, J. Yoshinaga, M. Morita: *Mikrochim. Acta*, **123**, 15 (1996).
- 2) J. Yoshinaga, A. Chatterjee, Y. Shibata, M. Morita, J. Edmonds: *Clin. Chem.*, **46**, 1781 (2000).
- 3) 鈴木章悟, 本多庸郎, 平井昭司: *Radioisotopes*, **27**, 268 (1978).
- 4) 鈴木章悟, 桂木夏子, 平井昭司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **39**, 55 (1990).
- 5) S. Suzuki, S. Hirai: *Anal. Sci.*, **3**, 193 (1987).
- 6) 鈴木章悟, 平井昭司: *Radioisotopes*, **34**, 563 (1985).
- 7) 鈴木章悟, 平井昭司: *Radioisotopes*, **38**, 315 (1989).
- 8) 鈴木章悟, 平井昭司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 209 (1995).
- 9) 岡田往子, 鈴木章悟, 平井昭司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **36**, 856 (1987).

要 旨

機器中性子放射化分析法により、国立環境研究所 (NIES) が調製した NIES No.18 「ヒト尿」標準物質中の微量元素の定量を行った。約 2.5 ml の試料 12 個を凍結乾燥し、比較標準試料とともに照射した。照射は立教大学原子炉で 10 秒間及び 6 時間行った。 γ 線測定は通常と同軸型 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) 検出器による反同時測定 γ 線スペクトロメトリーでも行った。53 元素の分析を試みて、15 元素が定量できた。認証値が求められている As, Zn, Se について、定量値は認証値と誤差範囲内でよく一致していた。