

技術論文

フローインジェクションオンライン前濃縮/誘導結合プラズマ質量分析法による天然水及び高純度アルミニウム中のウランの定量

関 達也¹, 小熊 幸一²

Determination of uranium in natural waters and high-purity aluminum by flow-injection on-line preconcentration and ICP-MS detection

Tatsuya SEKI¹ and Koichi OGUMA²¹ Chemical Research Laboratories, Nissan Chemical Industries, Ltd., 722, Tsuboi-cho, Funabashi-shi, Chiba 274-8507² Department of Materials Technology, Faculty of Engineering, Chiba University, 1-33, Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba-shi, Chiba 263-8522

(Received 1 December 2003, Accepted 27 January 2004)

A flow injection method has been developed for the determination of uranium in natural waters and high-purity aluminum by use of on-line preconcentration on a U/TEVATM column and ICP-MS detection. The sample solution prepared as a nitric acid solution in 3 mol l⁻¹ was passed through the U/TEVATM column to collect uranium and uranium adsorbed was eluted with 0.1 mol l⁻¹ nitric acid. The effluent was introduced directly into the nebulizer of the ICP-MS and ²³⁸U was measured. The detection limit, calculated as 3-times the standard deviation of the background noise, was 3 pg and the sample throughput was about 10 per hour. The proposed method was successfully applied to the determination of uranium in river-water reference materials, a seawater reference material and high-purity aluminum reference materials.

Keywords : flow injection; uranium; on-line preconcentration; natural water; high-purity aluminum.

1 緒 言

河川水中のウランの平均濃度は 0.04 µg l⁻¹, 海水中の濃度は 3.3 µg l⁻¹ と報告されている¹⁾. また, ウランは 1998 年に我が国の水道法の監視項目に指定され, その基準値は 2 µg l⁻¹ 以下となっている²⁾. また, 天然ウランは ²³⁸U (存在比 99.2745%), ²³⁵U (存在比 0.7200%), ²³⁴U (存在比 0.0055%) から成り, いずれも長寿命放射性同位体で α 壊変する³⁾. 電子材料中にウランが含まれると, この壊変で生じる α 線がコンピュータのソフトエラーを誘発するため⁴⁾, デバイスの集積度の増大とともに電子材料中のウ

ラン濃度を厳しく管理することが必要になっている.

環境水中あるいは電子材料中の微量ウランを定量する際, その定量感度において誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) は優れた装置である. 例えば, 河川水標準物質 (SLRS-1, NRC, Canada) 中の 0.28 µg l⁻¹ のウラン (及び他の 14 元素)⁵⁾, 同標準物質 (JAC 0031, JAC 0032, 日本分析化学会) 中の約 3 ng l⁻¹ のウラン (及び他の 19 元素⁶⁾又は 21 元素⁷⁾) は, 試料を直接 ICP-MS に導入して測定されている. しかしながら, ICP-MS でも感度が不足する試料の場合は, ウランを水酸化鉄 (III) 共沈法⁸⁾あるいはセリン型キットサン⁹⁾を用いたカラム法により濃縮後 ICP-MS で定量されている.

一方, ICP-MS の難点は高濃度のマトリックスが存在すると感度変動等により定量値の信頼性が損なわれることである. したがって, ICP-MS において正確さと再現性を確

¹ 日産化学工業株式会社物質科学研究所: 274-8507 千葉県船橋市坪井町 722

² 千葉大学工学部物質工学科: 263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33

保するには、ウランをマトリックスからあらかじめ分離することが望ましい。高純度チタン¹⁰⁾及び高純度アルミニウム¹¹⁾中のウランを塩酸系陰イオン交換クロマトグラフィーで分離後 ICP-MS で定量した報告がある。アルミニウム及びアルミニウム合金中の極微量ウランをトリウムとともに加熱酸化-ICP-MS で測定する際は、マトリックス及び共存元素を除くため、塩酸溶液とした試料を陰陽混合イオン交換樹脂カラムに目的の両元素を吸着させている¹²⁾。また、高純度アルミニウム中のウランは高濃度塩酸からトリブチルリン酸-シクロヘキサンで抽出、次いで希塩酸に逆抽出し、ICP-MS で定量することもできる¹³⁾。

ところで、フローインジェクション分析 (FIA) 法は分離、濃縮を迅速かつオンラインで行うことができる。しかも、FIA 法は密閉系内ですべてのプロセスが進行するため実験環境からの汚染を低減することができる¹⁴⁾。著者らは、これら FIA 法の長所に着目して鉄鋼中の鉛¹⁵⁾、天然水中のカドミウム¹⁶⁾、高純度アルミニウム中のトリウム¹⁷⁾、天然水中のヒ素¹⁸⁾、河川水¹⁹⁾、海水¹⁹⁾²⁰⁾並びに焼却灰²¹⁾中の鉛、鉄鋼中のモリブデン²²⁾の高感度、高精度定量法を開発した。なお、オンライン分離濃縮-ICP-MS による天然水中のウランの定量には、これまで8-キノリノールで修飾したシリカゲル²³⁾又は活性アルミナ²⁴⁾を充填したカラム、あるいはイミノ二酢酸型樹脂を含むキレートディスク²⁵⁾が前濃縮に用いられている。

一方、アクチニド元素を選択的に吸着する抽出クロマトグラフィー用樹脂が開発され、EICrom Industries 社 (Darien, IL, U.S.A.) から市販されている。それらのうち、オクチル(フェニル)-*N,N*-ジイソブチルカルバモイルメチル-ホスフィンオキシド (CMPO) とリン酸トリ-*n*-ブチル (TBP) を不活性なポリマー樹脂に担持した TRUTM 充填カラムは、地下水中ウランのオンライン前濃縮/ICP-MS 定量に利用された²⁶⁾。ただし、TRUTM は希土類元素も吸着するため、希土類元素の共存量に注意を要する。

本研究では、ウランに対して TRUTM よりも若干吸着性が弱く、吸着したウランを溶離しやすいホスホン酸エステル担持樹脂 (U/TEVATM)²⁷⁾ をカラム充填剤に用い、FIA/ICP-MS により河川水、海水及び LSI 用高純度アルミニウム中の数 ppt~数 ppb のウランを高精度に定量する方法を確立した。なお、U/TEVATM は4価以上のアクチニド元素に選択性が高く、希土類元素を全く吸着しない利点がある。したがって、本法は、ウランにしばしば付随する希土類元素共存下のウランの定量にも適用でき、実用性の高い分析法といえる。

2 実験

2.1 試薬

ウランの選択的吸着剤には U/TEVATM (EICrom

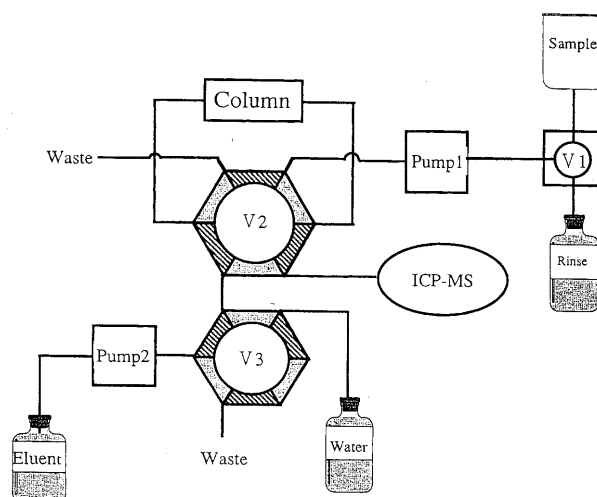


Fig. 1 Block diagram of FIA system for determination of uranium

Pump1: HPLC pump, Pump2: peristaltic pump, V1, V2, V3: six-way valve, Column: U/TEVA column (4.6 × 50 mm), Rinse: 3 mol l⁻¹ nitric acid, Eluent: 0.1 mol l⁻¹ nitric acid

Industries 製, Darien, IL) を使用した。U/TEVATM は、疎水性のポリマー Amberchrom CG-71 (100~150 μm) にペンチルホスホン酸ジペンチルを質量で 40% 担持したものである。

硝酸、塩酸は関東化学製電子工業用試薬 (EL グレード) を使用した。

純水は日本ミリポア製 ICP-MS 分析用純水製造器 Milli-Q SP ICP-MS システムで調製したものを用いた。

標準液: ウラン標準液は関東化学製特級硝酸ウラニルを純水に溶解して調製した。

2.2 装置

FIA システムの構成を Fig. 1 に示す。ポンプはサンプリングと洗浄液用 (P1) にペリスター型東京理化学器械製 MICROTUBE PUMP MP-3 を、溶離液用 (P2) にはダブルプランジャー型日立製 L-6010 (全溶媒型) を使用した。配管には内径 1 mm のテフロンチューブを用いた。前濃縮用カラムは、内径 4.6 × 50 mm の PEEK 製カラムに U/TEVATM 約 0.3 g を充填して作製した。切換バルブは GL サイエンス製フレアー式切換バルブを使用した。ICP-MS の操作条件を Table 1 に示す。ICP-MS から出力される質量数モニターファイルは「csv」形式のファイルであり、これをパソコン用表計算ソフト Excel で読み込み溶離プロファイルを作成しピーク高さを測定した。

2.3 分析操作

2.3.1 試料溶液の調製 試料は、ウラン 10 pg 以上

Table 1 Operating conditions for ICP-MS

ICP-MS	Seiko Instruments SPQ-9000
Plasma conditions	
R_f power	1.3 kw
Nebulizer gas flow	1.0 l min ⁻¹
Plasma gas flow	16.0 l min ⁻¹
Auxiliary gas flow	1.0 l min ⁻¹
Sampling depth	10 mm
Measured isotope	²³⁸ U

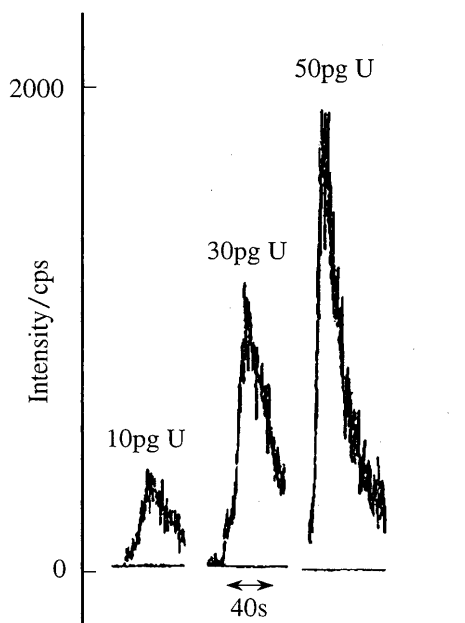


Fig. 2 FIA signals for uranium determination

を含む 3 mol l^{-1} 硝酸溶液とし、体積は約 5 ml とした。河川水標準物質は試料 5 g をひょう量後、硝酸を添加し硝酸濃度を 3 mol l^{-1} とした。海水標準物質は 0.1 g をひょう量後、硝酸を添加して硝酸濃度を 3 mol l^{-1} に調製した。

高純度アルミニウム標準物質は、塩酸-硝酸で溶解後、 3 mol l^{-1} 硝酸 5 ml に溶解した。すなわち、試料をひょう量後、濃塩酸 3 ml と濃硝酸 3 ml を加え加温処理し、ほぼ乾固後、再度濃塩酸 3 ml と濃硝酸 3 ml を加え加温ほぼ乾固、更に硝酸を 3 ml 加え加温濃縮乾固した後、 3 mol l^{-1} 硝酸 5 ml で溶解し試料溶液とした。

2.3.2 定量 本システムによる定量操作は以下のとおりである。なお、溶液の流量はすべて 3 ml min^{-1} とした。

(1) 3 mol l^{-1} 硝酸でカラムをコンデショニングする (1 分), (2) 試料溶液 (通常 5 ml) をカラムに流しウランを吸着させる, (3) カラムを 3 mol l^{-1} 硝酸で洗浄する (2 分), (4) 0.1 mol l^{-1} 硝酸をカラムに (1)~(3) の方向とは逆向きに流してウランを溶離し、ICP-MS に直接導入する (3.5 分)。検出には質量数 238 のシグナルを連続的に

記録し、ピーク高さを用いて外部検量線法により定量する。なお、検量線の作成には、一つの標準溶液を体積を変えて分析システムに注入し、ウランの絶対量とカウント数との関係線を得た。1 時間当たり約 10 回の測定が可能である。

3 結果と考察

3.1 前濃縮カラムへのウランの吸着性とマトリックス成分の除去

U/TEVATM に対するウランの k' は 3 mol l^{-1} 硝酸系で約 200 である²⁷⁾。更に Fe(III), Al(III), Ca(II), Mg(II) を含むほとんどの金属イオンは 3 mol l^{-1} 硝酸系で U/TEVATM にほとんど吸着しない²⁷⁾。これらの金属は、環境試料中のウランを定量する際、マトリックスとして比較的多量に共存することが多いが、本法では容易に分離除去することができる。更に、後述するように、アルミニウム中のウランを分離することも可能である。

試料溶液をカラムに負荷する際の流量は 3 ml min^{-1} とした。この流量ではウランの漏れは全く認められなかった。また、試料溶液の体積を 5 ml とし、引き続きマトリックスを洗浄するために 3 mol l^{-1} 硝酸 6 ml を流したが (3 ml min^{-1} , 2 分)、計 11 ml の通液の間にウランは漏れいしなかった。

ウランの絶対量が一定であれば、試料溶液の体積にかかわらず同一のピーク高さが得られた。よって、一つの標準溶液を調製し、その溶液の体積を変えて分析システムに注入することにより検量線を作成することができた。

バックグラウンドノイズの標準偏差の 3 倍として求めた検出限界は 3 pg である。

本定量に使用したカラムは、少なくとも 50 回使用後も吸着、溶離挙動に変化は認められなかった。

3.2 溶離液の検討

0.1 mol l^{-1} 硝酸における U/TEVATM に対するウランの k' は約 3 であり、 3 mol l^{-1} 硝酸から U/TEVATM に吸着されたウランは、 0.1 mol l^{-1} 硝酸で溶離できると思われる²⁷⁾。よって、本システムでは 0.1 mol l^{-1} 硝酸を溶離液として使用したが、ウランのテイリングが認められたため、余裕をみて溶離時間を 3.5 分とした。なお、溶離時以外は 0.1 mol l^{-1} 硝酸をカラムをう回して ICP-MS に常時送液した。

TRUTM カラムでウランを 2 mol l^{-1} 硝酸から濃縮した際には、 0.1 mol l^{-1} シュウ酸水素アンモニウム溶液をウランの溶離に用いているが²⁶⁾、硝酸のほうがシュウ酸水素アンモニウムよりも純度の高いものが入手できるため、濃縮、溶離の双方とも硝酸を用いる本法のほうがより微量のウランを測定するには適していると考えられる。

Table 2 Determination of uranium in river-water certified reference materials^{a)}

Sample	Sample taken/ g	U added/ pg	U found/ pg	Content in original sample/ppt	Reported value ^{b)/} ppt
JAC 0031	6.88	0	21	3.0	$3 \pm 1^{(6)}, 2.7 \pm 0.2^{(7)}, 3.5 \pm 0.8^{(28)}$
	4.75	0	15	3.2	
	6.50	0	17	2.6	
				av. 2.9 ± 0.3	
JAC 0032	6.15	0	18	2.9	
	5.93	0	18	3.0	
	3.48	0	9.5	2.7	
	6.00	10	29	3.2	
	5.81	20	39	3.3	
	5.63	30	47	3.0	
				av. 3.0 ± 0.2	$3 \pm 1^{(6)}, 2.6 \pm 0.7^{(7)}, 2.6 \pm 0.5^{(28)}$

a) Provided by the Japan Society for Analytical Chemistry; b) Ref. 6 and 7: ICP-MS used, ref. 20: neutron activation analysis used.

Table 3 Determination of uranium in seawater certified reference materials (BCR CRM403^{a)})

Sample taken/ g	U added/ pg	U found/ pg	Content in original sample/ppb
0.104	0	270	2.7
0.103	0	290	2.9
0.104	0	290	2.9
0.104	100	380	2.7
0.104	200	480	2.7
0.104	300	580	2.7
av. 2.8 ± 0.1			

a) Provided by Community Bureau of Reference

Table 4 Determination of uranium in high-purity aluminum certified reference materials^{a)}

Sample	Sample taken/ g	U found/ pg	Content in original sample/ppb	Certified value/ ppb	
JAC 0021	0.0274	163	5.9	5.5 ± 0.8	
	0.0271	143	5.3		
	0.0267	152	5.7		
					av. 5.6 ± 0.3
JAC 0022	0.0268	32	1.2		1.0 ± 0.1
	0.0282	34	1.2		
	0.0264	28	1.1		
				av. $1.2 \pm 0.0_6$	
JAC 0023	0.1110	14	0.13	0.10 ± 0.01	
	0.1196	13	0.11		
	0.1044	13	0.12		
					av. 0.12 ± 0.01

a) Provided by the Japan Society for Analytical Chemistry

3.3 実試料へ応用

本法を河川水標準物質（日本分析化学会 JAC 0031, JAC 0032）、海水標準物質（BCR CRM403）並びに LSI 用高純度アルミニウム標準物質（日本分析化学会 JAC 0021, JAC 0022, JAC 0023）中のウランの定量に応用した。結果をそれぞれ Table 2~4 に示す。河川水標準物質のウランの定量値は、従来の報告値によく一致し、本法の再現性は従来法⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽²⁸⁾に比較して同等あるいは良好である。海水標準物質については比較する値がないが、添加回収実験を含

めて再現性が良いことから、満足できる結果と考えられる。高純度アルミニウム中のウランの定量値は、認証値とよく一致した。

文 献

- 1) 小山忠四郎, 半田暢彦, 杉村行勇: “湖水・海水の分析”, (1972), (講談社).
- 2) 厚生省通達衛水第 41 号 (1998).
- 3) 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢 洋, 岩村 秀, 佐藤文隆, 久保亮五編: “岩波理化学辞典”, 第 5 版, p.

- 1534 (1998), (岩波書店).
- 4) T. C. May, M. H. Woods: *16th Annual Proceedings, Reliability Phys.*, p. 33 (1978).
 - 5) D. Beauchemin, J. W. McLaren, A. P. Mykytiuk, S. S. Berman: *Anal. Chem.*, **59**, 778 (1987).
 - 6) T. Shimamura, M. Iwashita: *Anal. Sci.*, **13**, 177 (1997).
 - 7) 伊藤彰英, 岩田浩介, 紀 杉, 藪谷智規, 木全千泉, 猿渡英之, 原口紘丞: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 109 (1998).
 - 8) 津村明人, 山崎慎一, 木方展治: *Radioisotopes*, **40**, 279 (1991).
 - 9) K. Oshita, M. Oshima, Y. Gao, K.-H. Lee, S. Motomizu: *Anal. Chim. Acta*, **480**, 239 (2003).
 - 10) 小塚祥二, 今 雅夫, 林 勝, 松永秀樹: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **42**, T19 (1993).
 - 11) S. Kozuka, Y. Yamada, M. Takenaka, M. Hayashi, H. Matsunaga: *Anal. Sci.*, **13**, 1017 (1997).
 - 12) 中村 靖, 小林義男, 加倉井洋祐: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **42**, 525 (1993).
 - 13) K. Takeda, T. Yamaguchi, H. Akiyama, T. Masuda: *Analyst*, **116**, 501 (1991).
 - 14) Z. Fang: "Flow Injection Separation and Preconcentration", (1993), (VCH).
 - 15) T. Seki, H. Takigawa, Y. Hirano, Y. Ishibashi, K. Oguma: *Anal. Sci.*, **16**, 513 (2000).
 - 16) Y. Hirano, J. Nakajima, K. Oguma, Y. Terui: *Anal. Sci.*, **17**, 1073 (2001).
 - 17) T. Seki, K. Oguma: *J. Flow Injection Anal.*, **18**, 140 (2001).
 - 18) 平野義博, 櫻井裕樹, 遠藤晃洋, 小熊幸一, 照井康: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 885 (2001).
 - 19) T. Seki, Y. Hirano, K. Oguma: *Anal. Sci.*, **18**, 351 (2002).
 - 20) J. Nakajima, Y. Hirano, K. Oguma: *Anal. Sci.*, **19**, 585 (2003).
 - 21) T. Tomioka, T. Seki, K. Oguma: *Environmental Chemistry*, **22**, 211 (2003).
 - 22) 関 達也, 小熊幸一, 石橋耀一: 鉄と鋼, **89**, 59 (2003).
 - 23) D. Beauchemin, S. S. Berman: *Anal. Chem.*, **61**, 1857 (1989).
 - 24) S. Dadfarnia, C. W. McLeod: *Appl. Spectrosc.*, **48**, 1331 (1994).
 - 25) K.-H. Lee, M. Oshima, S. Motomizu: *J. Flow Injection Anal.*, **19**, 39 (2002).
 - 26) J. H. Aldstadt, J. M. Kuo, L. L. Smith, M. D. Erickson: *Anal. Chim. Acta*, **319**, 135 (1996).
 - 27) E. P. Horwitz, M. L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond: *Anal. Chim. Acta*, **266**, 25 (1992).
 - 28) 鈴木章悟, 岡田往子, 平井昭司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 223 (1997).

要 旨

フローインジェクション前濃縮-誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) を用いる天然水及び高純度アルミニウム中のウランの定量法を確立した。3 mol l⁻¹ 硝酸溶液とした試料を分析システムに注入し、ウランをホスホン酸エステル担持樹脂 U/TEVATM を充填したカラムに捕集する。カラムに吸着したウランを 0.1 mol l⁻¹ 硝酸で溶離、溶出液を直接 ICP-MS のネブライザーに導入する。²³⁸U のカウント数を連続的に記録し、ピーク高さを用いて定量する。バックグラウンドノイズの標準偏差の 3 倍として求めた検出下限は 3 pg, 1 時間当たり 10 回の測定ができる。本法を日本分析化学会頒布の河川水及び高純度アルミニウムの標準物質に適用したところ、報告値又は認証値によく一致する分析値を得た。また、BCR 海水標準物質については、添加回収実験により妥当な分析値であることを確認した。