

# ウラン分析における高周波誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)法に関する調査

－陸水，土壤及び生物中のウラン分析－

Studies on Uranium Analyses by ICP-MS

信森達也，宮崎 清，清水光郎，道広憲秀（放射能科）

Tatsuya Nobumori, Kiyoshi Miyazaki, Mitsuo Shimizu, Kenshu Michihiro

【調査研究】

ウラン分析における高周波誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)法に関する調査

- 陸水, 土壌及び生物中のウラン分析 -

Studies on Uranium Analyses by ICP-MS

信森達也, 宮崎 清, 清水光郎, 道広憲秀 (放射能科)

Tatsuya Nobumori, Kiyoshi Miyazaki, Mitsuo Shimizu, Kenshu Michihiro

要 旨

近年公定法に採用されたICP-MS法について, 従来の公定法である吸光光度法及びα線スペクトロメトリ-との比較分析を行ったところ, それぞれ両方法の分析値はよく一致した。さらに, U-235/U-238放射能比を測定したが, ICP-MS法とα線スペクトロメトリ-の結果はよく一致した。ICP-MS法は高感度, 高精度であるとともに, U-235/U-238同位体比が得られる利点があり, 通常時と緊急時のいずれの監視測定にも有効であると考えられた。

[キーワード: ウラン分析, U-238, U-235, U-234, ICP-MS法, ウラン同位体比]

1 はじめに

岡山県では, 苫田郡鏡野町上齊原にある日本原子力研究開発機構人形峠環境技術センターウラン濃縮施設周辺の環境監視の一環として, 陸水(放流水, 河川水, 飲料水等), 土壌(河底土, 水田土, 畑土, 未耕地)及び生物(樹葉, 野菜, 牧草等)中のウランを分析している。従来の分析法として, 陸水中ウランは吸光光度法(キレート樹脂法+吸光光度法)<sup>1)</sup>, 土壌及び生物中ウランはα線スペクトロメトリ-<sup>1)</sup>により分析を行ってきたが, 結果を得るためには少なくとも1~2週間程度の日数が必要である。

一方, ICP-MS法<sup>1)</sup>は, 比較的短時間で結果が得ら

れ, 高感度かつ高精度であるとともに, 同位体比が同時に測定できるメリットがある。監視測定に採用するために, 事前に従来の分析法によるデータとの整合性を確認し継続性をはかる必要があると考え, 従来の方法による分析に並行してICP-MS法による分析を行ったので, その結果を報告する。

2 分析方法及び測定機器

文部科学省編のウラン分析法<sup>1)</sup>に準じて, 試料前処理, 分離・精製及び測定を行った。表1に分析法の比較を示す。

陸水試料は, 採水後, 吸光光度法用として塩酸を,

表1 ウラン分析法の比較

項目	陸水試料		土壌及び生物試料	
	分析法	ICP-MS法	吸光光度法	ICP-MS法
分析供試量	10mL	1 L	5g	
前処理法	ろ過(メンブランフィルター(0.45μm))		硝酸浸出	U-232スパイク 硝酸浸出
			ろ過(メンブランフィルター(0.45μm))	
分離・精製法	—	キレート樹脂法 +アルセナゾIII	—	TBP抽出法+電着
測定機器	ICP-MS測定装置	分光吸光光度計	ICP-MS測定装置	α線スペクトロメータ
	島津製ICPM-8500	島津製 MultiSpec-1500型	島津製ICPM-8500	キャンベラ製 α-Analyst型

表2 ICP-MS装置の測定条件

装置	島津製 ICPM-8500 (四重極型)	
モード	定量分析	
質量分析器	定量プロファイルポイント数	11
	定量積分ポイント数	1
	分解能	0.8
	積分線返し回数	200
	測定時間(msec/回)	TI-205: 15, U-235:200, U-238:15
	積分時間(sec)	TI-205: 3, U-235: 40, U-238: 3
プラズマトーチ	測定の繰り返し回数	3回
	高周波出力(kW)	1.2
	サンプリング深さ(mm)	5.0
	クーラントガス(L/min)	7.0
	プラズマガス(L/min)	1.5
	キャリアガス(L/min)	0.6

ICP-MS法用として硝酸をそれぞれ0.2%濃度になるように加えて分析に用いた。人工的に調製したウラン試料(純水にウラン, 少量の塩化マグネシウム, 塩化カルシウム, 硫酸ナトリウム及び1L当たり塩酸5mLを添加して混合)も分析に用いた。測定値は, ICP-MS法ではU-238重量( $\mu\text{g}$ )を80.42で除して, 吸光光度法では天然ウランを仮定してウラン重量( $\mu\text{g}$ )を81.01で除してU-238放射能(Bq)へ換算した。

土壌試料は, 採取後, 乾燥(105℃)し, 2mmメッシュのふるいにかけて通過したものを分析に用いた。有機物を加熱分解(500℃, 4時間), 硝酸を添加し煮沸・浸出(30分間), メンブランフィルター(0.45 $\mu\text{m}$ )でろ過及び希釈した後, ICP-MSで測定した。

生物試料は, 採取後, 乾燥(105℃), 灰化(450℃)

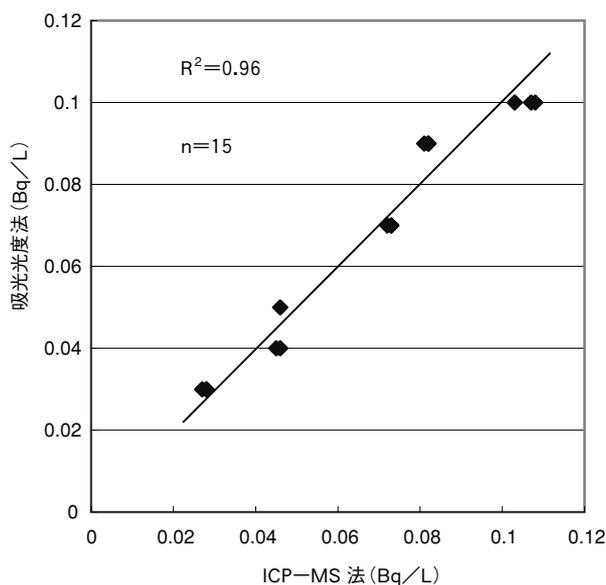


図1 陸水中U-238の分析結果

したものを分析に用いた。硝酸及び過酸化水素水を添加し, 灰の色が白くなるまで煮沸・浸出を繰り返し, メンブランフィルター(0.45 $\mu\text{m}$ )でろ過及び希釈した後, ICP-MSで測定した。

表2にICP-MS装置の測定条件を示す。試料中のU-235はU-238に比較して低濃度であるため, 測定時間を40秒と長く設定した。ウラン標準溶液としてXSTC-480 (U-238 0.2mg/L, SPEX社製)を1%硝酸溶液で希釈して用いた。内標準元素(TI-205)は試料自動希釈装置により添加した。

### 3 結果及び考察

#### (1) 陸水, 土壌及び生物中のU-238濃度

陸水について, 吸光光度法で検出下限値(0.03 Bq/L)以上検出されたのは, 114検体中3検体(2.6%)であった。その3検体及び人工的に調製した試料2検体について, それぞれ3試料ずつ分析した結果を図1に示すが, 吸光光度法に対してICP-MS法の結果は90~115%の間にあり, 両方法の結果はよく一致した。

土壌及び生物(樹葉, 野菜, 牧草)の分析結果を図2, 3及び4に示すが, ICP-MS法と $\alpha$ 線スペクトロメトリの結果はよく一致した。 $\alpha$ 線スペクトロメトリに対するICP-MS法の結果は, 水田土, 畑土及び未耕土では87~116%の間に, 生物質では79~135%の間にあり, 全て計数誤差の2倍以内で一致した。河底土で

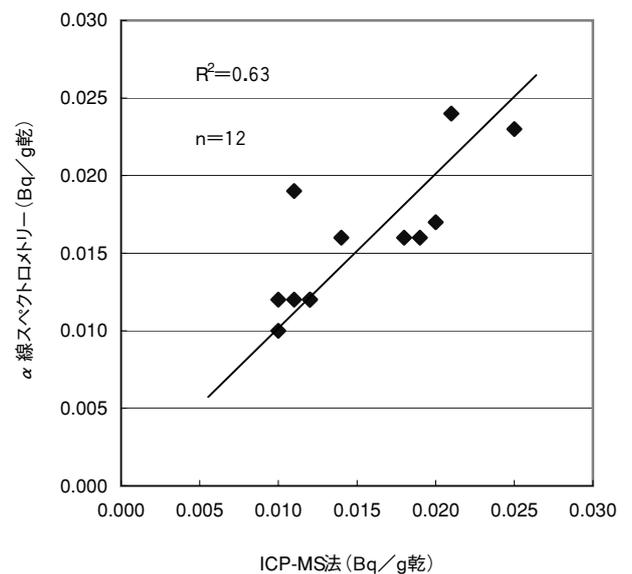


図2 土壌中U-238の分析結果(河底土)

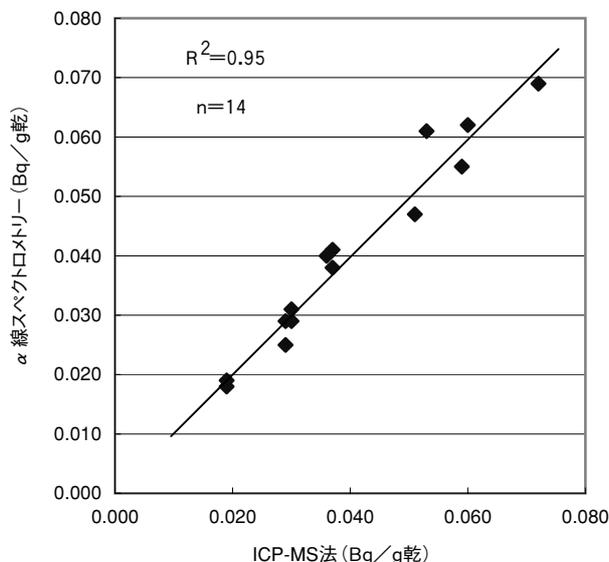


図3 土壌中U-238の分析結果（水田土、畑土、未耕土）

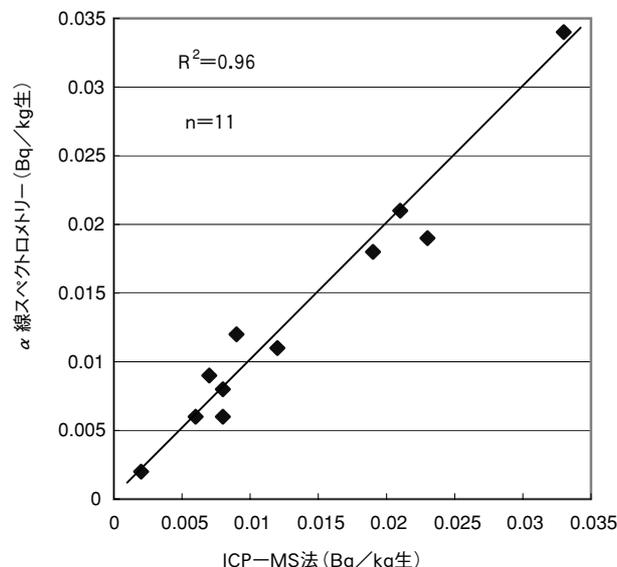


図4 生物中U-238の分析結果

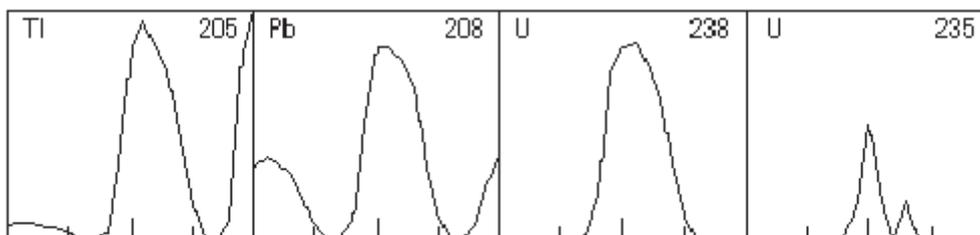


図5 環境試料の典型的なICP-MSスペクトル（河川水）

は1試料を除くと83~119%の間にあり、計数誤差のほぼ2倍以内で一致した。河底土の1試料は58%と一致しなかったが、同地点は、粗い粒子と細かい粒子が混在した砂質であり、分析供試量が5gと少量のため、2つの試料が同等でないことが原因と考えられた。

図5に環境試料（河川水）の典型的なICP-MSスペクトルを示すが、隣接質量数との分離は良好であるとともに、バックグラウンドも低かった。なお、横軸の目盛は質量/電荷数(m/z)を0.5刻みで示し、縦軸はイオン強度を示している。

### (2) 陸水及び調製水中のU-235/U-238同位体比

吸光光度法では測定できなかった同位体比をICP-MS法では測定できる。ウランには、U-234、U-235、U-238の同位体が天然に存在する。事業所では、ウラン濃縮生産が平成13年3月に終了し、現在使用した遠心分離機の解体作業を行っているが、敷地内に天然ウラン、低濃縮ウラン、劣化ウランを保有している。それらのいずれかが漏洩した場合、採取した試料中の同位体比に注目することにより、由来を判別することが

表3 ICP-MS法によるU-235/U-238同位体比の測定結果

試料名	U-235/U-238	U-238濃度(Bq/L)
陸水D	0.0137 ± 0.00058	0.003 ± 0.00006
陸水E	0.0100 ± 0.00020	0.007 ± 0.00006
陸水F	0.0090 ± 0.00015	0.009 ± 0.00005
陸水G	0.0079 ± 0.00013	0.023 ± 0.00016
陸水H	0.0075 ± 0.00006	0.023 ± 0.00004
陸水I	0.0075 ± 0.00012	0.025 ± 0.00029
陸水J	0.0075 ± 0.00018	0.026 ± 0.00006
陸水K	0.0074 ± 0.00014	0.028 ± 0.00008
陸水L(排水)	0.0073 ± 0.00008	0.070 ± 0.00057
陸水M(排水)	0.0073 ± 0.00008	0.072 ± 0.00056
調製水2	0.0073 ± 0.00003	0.107 ± 0.00009

(注) 繰り返し3回測定の平均値とその標準偏差(1σ)を示した。

できるので、同位体比の測定を試みた。その結果を表3に示す。U-238濃度が0.02Bq/L以上の場合には、U-235/U-238比は、ほぼ天然ウランの比(0.00725)を示した。このことから、天然ウランでU-238濃度が0.02Bq/L以上の試料については、同位体比が測定可能であるものと考えられた。

### (3) 天然比でない試料水のU-235/U-238放射能比の測定

今回の試料には天然ウランのU-235/U-238比と異なる

U-238 : U-235 : U-234

天然ウランの放射能比 1.00 : 0.046 : 1.00



比較参考試料の放射能比 1.00 : 0.15 : 3.45

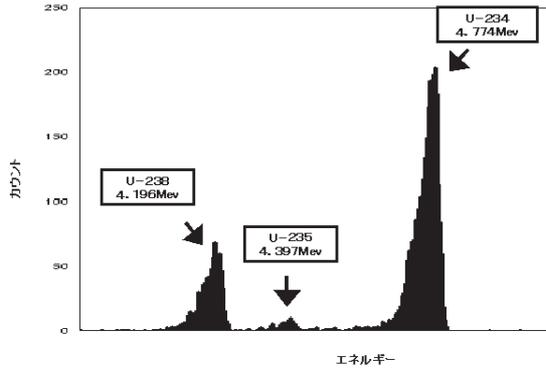


図6 比較参考試料（原子力発電用燃料加工工場排水）のα線スペクトル

るものはなかった。そこで、U-235/U-238比がICP-MSを用いて測定できていることを確認するために、天然と異なる試料（原子力発電用燃料加工工場の排水）をICP-MS法とα線スペクトロメトリー（測定時間：20万秒）の両方法により測定した。

天然ウランでは、U-234、U-235、U-238の同位体の割合は0.0055%、0.72%、99.2745%であり、放射能比では1:0.046:1の関係がある。図6に上記排水のα線スペクトルを示すが、明らかに天然ウランとは異なった放射能比であり、濃縮ウランであることを示している。両方法によるU-235/U-238放射能比の測定結果は、表4のとおりでよく一致した。天然ウランでは、U-

表4 比較参考試料中U-235/U-238放射能比の測定結果

分析法	分析結果	
	U-235/U-238	U-238濃度 (Bq/L)
ICP-MS法	0.173±0.001	0.027±0.00003
α線スペクトロメトリー	0.154±0.014	0.027±0.002

(注) ICP-MS法では繰り返し3回測定の平均値とその標準偏差(1σ)を、α線スペクトロメトリーでは濃度と計数誤差(1σ)を示した。

235の計数値はU-238の計数値に比べ0.046しかないもので、α線スペクトロメトリーによる測定では、U-235/U-238放射能比は比較的大きな計数誤差をもつと同時に近接するU-234とU-238ピークとの分離も不十分である。このため、低濃度のウランについて、同方法ではU-235/U-238放射能比を測定することは難しいので、当センターではU-234/U-238放射能比を測定<sup>2)</sup>して間接的にウラン同位体比の変化に注目して監視していたが、今後はU-235に対して高感度であるICP-MS法によりU-235/U-238比を直接測定することにより監視できることとなった。

## 文献

- 1) 文部科学省：ウラン分析法（平成14年改訂），放射能測定法シリーズ14，（財）日本分析センター，千葉，2002
- 2) 杉山広和ら：ウラン濃縮施設周辺における環境試料中のウラン同位体組成について，岡山県環境保健センター年報，9，287-289，1985