

# キレートディスクカートリッジ前処理／高周波誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) による高濃度マトリックス試料中のウラン分析法の検討

Study on Determination of Uranium in High Density Matrix by ICP-MS with Chelating Resin

## Disk Cartridge Pretreatment

三好 益美

Masumi MIYOSHI

### 要旨

高濃度の塩類を含有する水試料中のウランの分析について、イミノ二酢酸キレート樹脂を充填したキレートディスクカートリッジを用い固相抽出-ICP質量分析法の検討を行った。本法では高濃度のマトリックス試料においても環境基準の指針値の1/10(0.2 $\mu\text{g}/\ell$ )を満たす感度が得られた。従来の前処理法に比べ、操作性が良く分析時間が短縮出来た。試料溶液に1M酢酸アンモニウム溶液を0.1M溶液となるように添加し、pH5.5、流量10 $\text{m}\ell/\text{min}$ の条件で通液し、3M硝酸3 $\text{m}\ell$ で溶出した。PH4.0~5.5でウランは塩類の影響を受けずに効率よく回収されることがわかった。また、高濃度の塩化ナトリウム溶液への添加回収実験では、0.1M~0.4M酢酸アンモニウム溶液で洗浄することにより、回収率が改善された。本法を用いて10,000ppmの塩化ナトリウム溶液に50ngのウランを添加し定量したところ、回収率は92.0%~101.3%であった。実試料として産業廃棄物最終処分場放流水及び海水について添加回収試験を行った結果、産業廃棄物最終処分場放流水の回収率は76.8%~118.6%、海水での回収率は100.7%~106.6%であり良好な結果が得られた。

キーワード：イミノ二酢酸キレート樹脂 固相抽出 キレートディスクカートリッジ 高濃度マトリックス

## I はじめに

ウランは地殻の岩石や海水中に広く薄く分布し、そのため淡水中のウランは地質及び海水に起因する場合が多い<sup>1)</sup>。また、鉱物中からの溶出や石炭その他のウランを含む肥料等から環境中へ放出される<sup>1)</sup>。花崗岩帯に多く存在するといわれ、硬度の高い地下水から高濃度のウランが検出される場合がある<sup>2)</sup>。

ウランは平成16年3月、人の健康の保護に関する環境基準の要監視項目に追加され、試験方法に直接導入によるICP質量分析法及びキレート樹脂濃縮によるICP発光分析法が採用された<sup>3)</sup>。

高周波誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)は、高感度かつ多元素同時分析が可能であり、環境試料中の元素分析に汎用されているが、高濃度に存在する共存塩類中の微量のウランを分析するためには妨害物質を除去する必要がある。また、微量元素の場合には検出感度が低く、濃縮操作が必要である。このため、高濃度のマトリックスを除去するための前処理法として、イミノ二酢酸キレート樹脂を充填したキレートディスクカートリッジを用いた固相抽出法の検討を行った。併せて産業廃棄物最終処分場放流水、海水及び模擬試料として3%食塩水中のウ

ランの定量及び添加回収実験を行い、良好な結果が得られたので報告する。

## II 方法

### 1 試薬

#### (1) ウラン標準溶液

AccuStandard社製ICP-MS Quality Control Sample 2(10 $\mu\text{g}/\text{m}\ell$ )を0.2M硝酸で適当な濃度に希釈した。

#### (2) 分解試薬

硝酸は多摩化学工業製の超高純度試薬 TAMA PURE-AA-100を使用した。

#### (3) 3M硝酸

多摩化学工業製の超高純度試薬 TAMA PURE-AA-100をテフロン瓶で希釈した。

#### (4) キレートディスクカートリッジ

3M製(Empore<sup>TM</sup>)Extraction Disk Cartridges

#### (5) キレートディスク

3M製(Empore<sup>TM</sup>)Extraction Disk 47mm

#### (6) その他の試薬

酢酸アンモニウム、アンモニア水、アセトニトリルについては特級品以上の規格のものを使用した。

## 2 検討に用いた試料

添加回収用実試料として産業廃棄物最終処分場放流水を硝酸酸性にして保存したもの及び海水を使用

## 3 装置

### (1) 機器

固相抽出 スペルコ製 Visiprep DL 型 SPE バキュームマニホールド

ICP-MS 島津製作所製 ICPM-8500

### (2) 測定条件

表1 ICP-MS 測定条件

高周波出力	1.2 Kw
サンプリング深さ	5.0 mm
プラズマガス流量	1.5 L/min
キャリアガス流量	0.60 L/min
クーラントガス	7.0 L/min
積分時間	1.0 sec
積分繰返し回数	20 回

## 4 操作

### (1) コンディショニング

キレートディスクカートリッジのコンディショニングは、アセトニトリル 5 ml で膨潤後、3 M 硝酸 10 ml で洗浄し、続いて超純水 20 ml、0.1 M 酢酸アンモニウム溶液 10 ml を流し使用した。

### (2) 固相抽出操作

試料水 100 ml に超高純度硝酸 5 ml を加え沸騰しない程度に加熱し、液量が 70 ml 程度になったら加熱をやめ冷後超純水で全量 100 ml とする。この液に 1 M 酢酸アンモニウム溶液を添加し、0.1 M 酢酸アンモニウム溶液とする。アンモニア水を滴下し、pH 5.5 に調整した後、試料水をキレートディスクカートリッジを装着したマニホールドに 10 ml/min で通水しウランを捕集する。超純水または 0.25 M の酢酸アンモニウム溶液 50 ml で固相カラムを洗浄

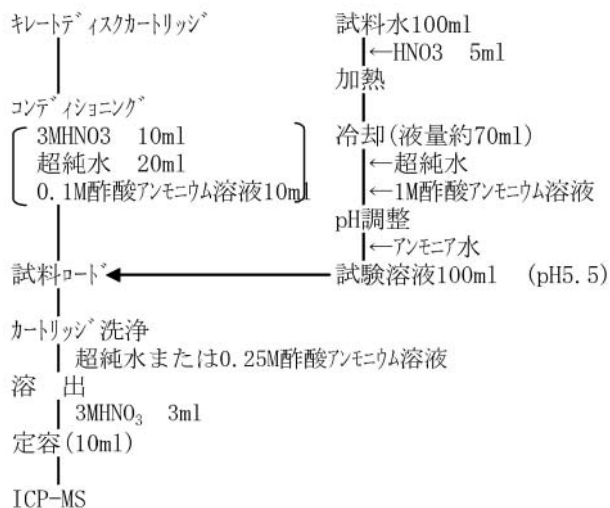


図1 分析法フローチャート

後、3 M 硝酸 3 ml で溶出し超純水で全量 10 ml に定容する(図1)。内部標準としてビスマスを添加し、表1に示す条件でウランを定量する。

## III 結果及び考察

### 1 分析条件等について

#### (1) 検量線の濃度範囲

検量線は 0 - 1 µg/l の範囲で r=0.9999 と高い相関性を示した。検量線を図2に示す。

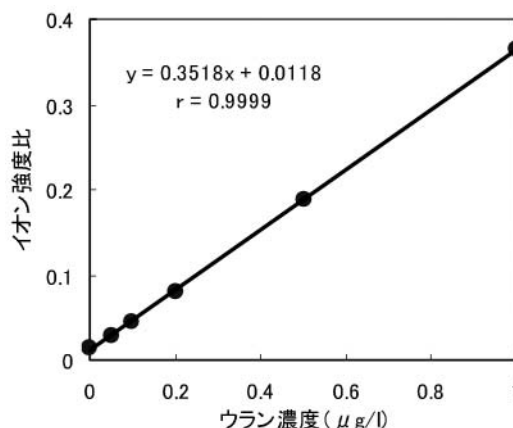


図2 検量線

#### (2) 1 M 酢酸アンモニウム溶液の精製

試料溶液に添加する酢酸アンモニウムは高純度の試薬が推奨されているが、本法では 1 M 酢酸アンモニウム溶液を作製し、あらかじめ精製しておいたものを試料溶液に添加し 0.1 M 溶液となるよう調整した。1 M 酢酸アンモニウム溶液については、特級品を用いて 1 M 酢酸アンモニウム溶液 1 l を作製し、当初キレートディスクカートリッジに通液して精製を行っていたが、改良法として、ウランのブランク値に差がなく取り扱いが簡便なことから 3 M 製(Empore™)キレートディスク 1 枚を入れておいたものを使用することとした。

ブランク値を確認するため、この液 100 ml を固相カートリッジに通液しウランの量を測定したところ、吸着量は 0.5 ng であった。ウラン以外の金属元素 Cd, Pb, Al, Zn, Mn, Cu, Ni のブランク値について調べたところ、最大 117 ng 吸着されたことからさらにディスク 1 枚を追加し、2 枚入れたものを作製した。ブランク値を確認したところ、1 枚入れたものよりブランク値が 38~53% に減少したことから、抽出操作に使用する酢酸アンモニウム溶液は、1 M 酢酸アンモニウム溶液 1 l を作製しキレートディスクを 2 枚入れて精製したものを使用した。

なお、コンディショニングに使用する0.1M酢酸アンモニウム溶液は、本法で精製した1M酢酸アンモニウム溶液を超純水で希釈して使用した。

(3) pHによるウランの回収率

水溶液中の金属元素のキレートディスクカートリッジへの吸着は溶液のpHに依存することから、ウラン回収率に対するpHの影響を調べた。マトリックスの影響を把握するため、ウランを含む0.2M硝酸酸性溶液と10,000ppmの塩化ナトリウム溶液(硝酸酸性)について、pHをアンモニア水で4.0から7.0まで変化させウラン回収率に対するpHの影響を調べた。結果を図3に示す。0.2M硝酸酸性溶液ではウランはpH4.0~pH6.0で94%以上の高い回収率が得られた。10,000ppmの塩化ナトリウム溶液についてもほとんど同じ挙動を示したが、pH6.0で若干回収率が低下した。同時にCd, Pb, Al, Zn, Mn, Cu, Niの回収率についても調べたが、多元素同時分析を考慮の上でこれらの元素の最適pHであるpH5.5で通液することとした。

(4) 高濃度塩化ナトリウム溶液によるウラン添加回収実験における洗浄液の検討

ウランを測定する際のナトリウムの影響について検討を行った。1,000ppm, 5,000ppm, 10,000ppm, 30,000ppmの塩化ナトリウム溶液100mlに50ngのウラン標準液を添加し、回収実験を行った。表2のように1,000ppmの塩化ナトリウム溶液については

回収率91.8%~105.9%と良好な結果が得られたが、5,000ppm, 10,000ppm, 30,000ppmの塩化ナトリウム溶液については、回収率が110%を超過しており、全体的に高めの回収率を示した。このため、高濃度のマトリックス元素を含有する試料溶液の固相抽出法として、10,000ppmの塩化ナトリウム溶液100mlにウラン50ngを添加し、試料溶液を通液後の洗浄液について0.1M, 0.25M, 0.4M, 0.5M酢酸アンモニウム溶液各50mlを用いて洗浄し、マトリックス除去効果を検討した。

図4に示すように、0.1M, 0.25M及び0.4Mの酢酸アンモニウム溶液50mlで洗浄したところ、回収率92.0%~101.3%と良好な結果が得られた。図5に示すように、本法で1,000ppm, 5,000ppm, 10,000ppm, 30,000ppmの塩化ナトリウム溶液を処理した後超純水50mlで洗浄した場合、検液中に残存するナトリウム濃度は約20ppm, 60ppm, 100ppm, 140ppmであった。また、10,000ppm, 30,000ppmの塩化ナトリウム溶液を固相抽出し0.25M酢酸アンモニウム溶液50mlで洗浄した場合、検液中に残存するナトリウムの濃度は、10,000ppmの塩化ナトリウム溶液で1.7ppm, 30,000ppmの塩化ナトリウム溶液で3.0ppmであり、水で洗浄した場合の約1/50まで低下した。

実際の分析操作では目的物質以外の共存元素の影響を低減するため、0.25M酢酸アンモニウム溶液

表2 塩化ナトリウム溶液への添加回収試験結果

塩化ナトリウム濃度 (ppm)	測定回数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	標準偏差 ( $\mu\text{g/l}$ )	変動係数 (%)	回収率 (%)
1,000	7	0.489	0.0228	4.66	91.8~105.9
5,000	7	0.559	0.0316	5.66	101.9~121.1
10,000	7	0.547	0.0227	4.14	101.3~115.7
30,000	5	0.544	0.0148	2.72	103.7~112.0

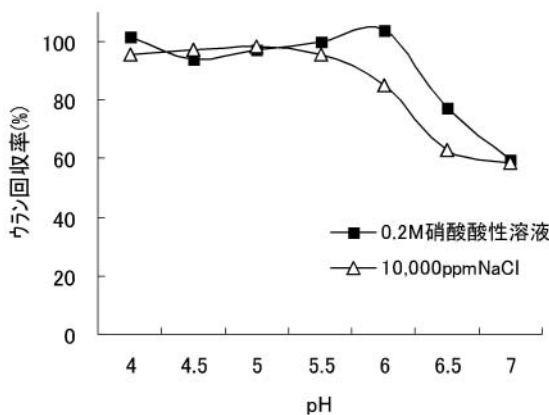


図3 pHによるウラン回収率

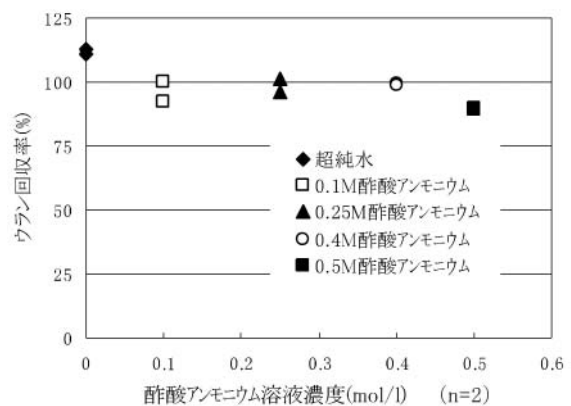


図4 酢酸アンモニウム溶液濃度と回収率

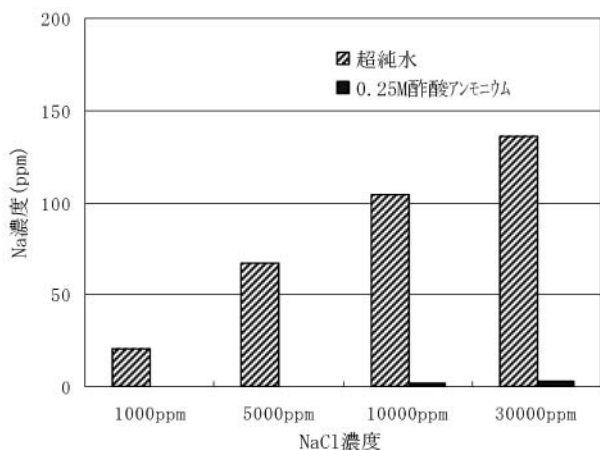


図5 固相抽出後のNa濃度

表5 検出限界

項目	U(μg/l)	
測定値	1	0.0117
	2	0.0110
	3	0.0108
	4	0.0134
	5	0.0147
	6	0.0133
	7	0.0109
平均値(μg/l)	0.0123	
標準偏差(μg/l)	0.0014	
変動係数(%)	11.7	
検出限界(μg/l)	0.004 (0.0004)*	

\*10倍濃縮を行うので実際の濃度に換算した値

表4 産業廃棄物最終処分場放流水等への添加回収試験結果

No.	試料	マトリックス						電気伝導率 mS/cm	回収率 %
		Na mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Ca mg/l	Fe* mg/l	Mn* mg/l		
1	放流水A	46	2.8	14	41	<0.05	<0.4	-	94.4
2	放流水B	80	29	12	110	0.08	<0.4	4.37	85.9
3	放流水C	300	88	0.26	290	<0.05	<0.4	3.00	96.0
4	放流水D	1000	150	81	300	<0.05	0.9	10.8	95.4
5	放流水E	2000	90	440	210	<0.05	<0.4	16.0	94.5
6	放流水F	230	56	0.25	560	<0.05	<0.4	2.78	76.8
7	放流水G	34	5.9	9.1	44	<0.05	<0.4	0.50	94.4
8	放流水H	3300	330	230	400	<0.05	<0.4	9.00	96.6
9	放流水I	310	47	23	77	0.09	1.2	1.88	118.6
10	海水A	7600	300	940	270	0.28	<0.4	41.3	106.6
11	海水B	6400	270	730	160	0.10	<0.4	36.3	100.7
12	3%NaCl	11000	12	<0.01	<0.1	<0.05	<0.4	47.3	108.4

\* 産業廃棄物最終処分場放流水については溶解性Fe、溶解性Mn

50mlで洗浄することとした。

なお、洗浄用の0.25M酢酸アンモニウム溶液は前述の3M製(Empore™)ディスク2枚を入れて精製した1M酢酸アンモニウムを超純水で希釈して使用した。

## 2 検出限界

表3に最低濃度0.01μg/lにおける繰り返し試験の結果を示した。

ウランの検出限界は、標準偏差(σ)の3倍に相当する濃度から、0.004μg/lであった。測定時の液量10ml及び試料量100mlから、本法による検出限界値は0.0004μg/lとなる。指針値の1/10である0.2μg/lを十分満たす装置感度を得ることが確認された。

## 3 添加回収試験

pH5.5におけるウランの定量及び回収率について、県内の産業廃棄物最終処分場放流水の添加回収実験を行った。併せて、ウランは海水中に3μg/l程度存在していることから<sup>4),5)</sup>海水及び模擬試料とし

て3%食塩水についても添加回収実験を行った。添加回収実験では、産業廃棄物最終処分場放流水及び海水中のウラン濃度が試料ごとに異なるため、試料水100mlにウラン濃度が2ng/mlだけ増加するようウランを添加したものと、添加しないものを試料として添加回収率を求めた。

表4にマトリックス濃度と添加回収試験の結果を示した。回収率は産業廃棄物最終処分場放流水9試料中7試料について回収率90%以上であり、良好な結果が得られた。電気伝導率は0.50~16.0mS/cmであったが、マトリックスによる影響は認められなかった。このうち1試料については回収率が110%を超過しているが、塩類が影響しているとは考えにくく、塩類以外にも有機物や遷移金属、アルカリ金属等共存元素の影響も考えられ、今後は洗浄時の酢酸アンモニウムの濃度を濃くするか、洗浄液の量を増やす必要があると考えている。海水2試料については回収率が106.6%, 100.7%, また3%食塩水についても108.4%と良好な結果が得られた。

#### IV まとめ

高濃度のマトリックス試料について、キレートディスクカートリッジを用いた固相抽出後 ICP 質量分析法で定量する方法を検討し、高濃度マトリックス試料中の微量ウランの測定が可能となった。本法では操作が簡便で、従来よりも短時間で分析が可能になった。

- 1) 0 - 1  $\mu\text{g}/\ell$  の検量線で高い相関性 ( $r=0.9999$ ) を示した。
- 2) 本試験法の検出限界は0.0004 $\mu\text{g}/\ell$ であった。
- 3) ウランは pH4.0~5.5で塩類の影響を受けず、良好な回収率が得られた。
- 4) マトリックスを高濃度に含む試料については 0.1M~0.4M の酢酸アンモニウム溶液50m $\ell$ でカートリッジの洗浄を行うことにより回収率が改善された。
- 5) キレートディスクカートリッジ前処理/ICP-MSにより産業廃棄物最終処分場放流水及び海水について添加回収実験を行ったところ、産業廃棄物最終処分場放流水については76.8%~118.6%、海水2試料については106.6%、100.7%であり高濃度の塩類を含有する水試料についても精度の良い分析結果が得られた。

#### 文献

- 1) 社団法人 日本水道協会：上水試験方法 解説編 2001年版 443-445
- 2) 社団法人 日本水道協会：上水試験方法 2001年版 390-392
- 3) 環境省水環境部長通知：水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について（通知）、環水企発040331003・環水土発040331005
- 4) 三浦勉，森本隆夫，早野和彦，岸本武士：分析化学，49,245-249（2000）
- 5) 池田享司，吉田敏裕，中南真里子，中村環：第36回日本水環境学会年会講演要旨集 428（2002）