

JAERI-Research

95-066



テクネチウムの誘導結合プラズマ
発光スペクトル測定

1995年10月

渡部和男・福島弘之

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1995

編集兼発行 日本原子力研究所

印刷 株式会社原子力資料サービス

テクネチウムの誘導結合プラズマ発光スペクトル測定

日本原子力研究所東海研究所燃料研究部

渡部 和男・福島 弘之

(1995年9月19日受理)

誘導結合プラズマ発光分析法(ICP—AES)によるテクネチウムの検出, 定量のためICP発光スペクトルを波長160~460nmの領域で測定した。強度の大きいスペクトル線は, ほとんどが230~280nmの紫外部にあり, 真空紫外部にはないことが分った。主なスペクトル線について相対強度を求めた。スペクトル線の相対強度は, スパーク励起発光スペクトルのそれと同様な傾向を示した。最大強度を示すスペクトル線は, 波長が254.32nmであり, この線をテクネチウムの定量に用いた場合の 3σ 検出限界は, 2 ng ml^{-1} であった。最も強度の大きいスペクトル線3本(254.32nm, 261.00nm, 264.70nm)を選び32元素についてスペクトル干渉を定量的に調べた。

Measurement of Technetium Emission Lines by Inductively Coupled
Plasma Emission Spectrometry

Kazuo WATANABE and Hiroyuki FUKUSHIMA

Department of Chemistry and Fuel Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received September 19, 1995)

For detection or determination of technetium by inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP/AES), its emission lines are measured in the wavelengths range from 160 to 460nm. Most of intense lines are observed in an ultra violet wavelength region : between 230 and 280nm. But no intense line is observed in a vacuum ultra violet region. Relative intensities of the intense lines are presented. They are similar to those of spark emission lines. The strongest emission line has wavelength 254.32nm. Detection limit defined as three times the standard deviation of ten measurements of blank solution is 2ng ml^{-1} . Interference of foreign elements on three of the most intense emission lines, 254.32, 261.00 and 264.70 nm, are measured for 32 elements.

Keywords : Technetium, Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry,
Detection Limit, Interference of Foreign Elements

目 次

1. 緒 言	1
2. 実 験	2
2.1 装 置	2
2.2 試 薬	2
2.3 方 法	2
3. 結 果	3
3.1 ICP発光スペクトル測定	3
3.2 検出限界	3
3.3 スペクトル干渉	3
謝 辞	4
参考文献	4

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
2.1 Apparatus	2
2.2 Reagents	2
2.3 Procedure	2
3. Results	3
3.1 Measurements of Technetium by ICP/AES	3
3.2 Detection Limits	3
3.3 Interference by Other Elements	3
Acknowledgement	4
Reference	4

1. 緒 言

テクネチウムは安定同位体を持たない元素である。現在知られているテクネチウムの核種のうち一番半減期の長いものは ^{99}Tc であるが、それも 4.2×10^6 年であり地球の年齢(4.6×10^9 年)に比べ極めて短い。従って、始原的なテクネチウムを地球上で確認することは困難である。現在環境中に検出することのできるテクネチウムは、 ^{99}Tc のみであり、ほとんどが人工的に生成されたもの、すなわち、核爆発実験及び核燃料サイクル施設からの漏洩等に由来している。 ^{99}Tc は、半減期が 2.1×10^5 年と長いため、環境中での長期間にわたる滞留・蓄積による被曝線量の増加等が懸念される。 ^{99}Tc の核分裂収率は ^{235}U 、 ^{239}Pu ともに約6%と ^{137}Cs (半減期: 30.17年)のそれと同程度であるにもかかわらず、 ^{137}Cs と比較して ^{99}Tc の環境中での分布、挙動等についてはほとんど知られていない¹⁾。それは偏に半減期が長く、 β 線放出核種であるため、 ^{137}Cs と比べ放射能測定感度が極めて低く定量が難しいからである。地球環境におけるテクネチウムの移行、分布等の基礎データを取得するためにも、環境レベルの ^{99}Tc 定量法の開発が強く望まれている。

テクネチウムの高感度な分析法として、従来より使われている放射能測定法²⁾以外に、原子吸光法³⁻⁷⁾、誘導結合プラズマ発光分析法^{8, 9)}(ICP-AES)、誘導結合プラズマ質量分析法^{10, 11)}(ICP-MS)、同位体希釈質量分析法^{12, 13)}(ID-MS)及びレーザー共鳴イオン化質量分析法^{14, 15)}(RI-MS)が検討されている。それぞれの方法の検出下限をTable 1に示す。放射能測定法は、他の方法と比較すると必ずしも感度が高い方法とは言えず、環境レベルの ^{99}Tc の測定に適用するためには、大量の試料を処理しなければならない。また、この方法は、微量になると核種の同定が難しいうえ信頼性の高い測定値を得るためには共存する放射性核種から完全に分離する必要がある。ICP-MSは、高感度な測定が可能なことから有望であると考えられるが、共存するルテニウムの同位体 ^{99}Ru と質量が重なるためその完全な分離が必要であり、その達成が至難である。表面電離法により負イオン(TcO_4^-)を測定するID-MSは、現在のところ最も高感度な方法であると考えられるが、スパイクとして長半減期の ^{97}Tc 又は ^{98}Tc が必要でありそれらの入手が難しいこと及び多重収束質量分析計が必要なこと等から、一般的に適用することが難しい。RI-MSは、原子数レベルの測定が可能になると期待できるが、特殊な装置と技術開発が必要である。これらの方法に比べ日常分析に使用されているICP-AESをはじめとする発光を利用する方法は、近年の光測定技術の飛躍的な進歩等から、更に高感度化できる可能性を秘めていると考える。

テクネチウムの発光スペクトル線の情報については、Meggersら¹⁶⁾が測定したアーク及びスパーク励起発光スペクトルの強度表及びZaidelら¹⁷⁾のスパーク励起スペクトル線強度表がある。しかし、ICP-AESによるテクネチウムの定量に関する報告は極めて少

ない。また、そのICPスペクトル測定も十分には行われていない現状にある。特に真空紫外部のスペクトル線についての報告は見当らない。これまで報告されたテクネチウムのICP発光スペクトルは、Zaidelら¹⁷⁾の波長表のうち最も強いスペクトル線3本を選びICP-AESで相対強度を測定し比較したものである⁸⁾。ここでは、スペクトロメトリによるテクネチウムの高感度分析法開発の一環として、真空紫外部から可視部(160~460nm)のICP発光スペクトル測定を行い、主なスペクトル線について相対強度を求めた。更に、最も強度の大きいスペクトル線3本を選び他元素によるスペクトル干渉について定量的に調べた。

2. 実 験

2.1 装 置

ICP-AES装置は島津製 ICPS2000型を用いた。装置の仕様及び測定条件をTable 2及びTable 3にそれぞれ示す。放射性試料の測定のため発光スタンドの排気ダクトには、2段階の高性能HEPAフィルター等からなる気体浄化装置が設けられている。テクネチウムの測定は、簡易リサイクリング試料導入方式で行った。すなわち、ペリスタルチックポンプを用いて、スプレーチャンバーから排出される溶液を導入中の試料溶液瓶に戻した。この循環システムにより少ない溶液量で、長時間にわたってスペクトル測定をすることができた。なお、Table 3のICP測定条件下では、30分間に約1.5mlの溶液が消費された。

2.2 試 薬

標準テクネチウム溶液：アマーシャム社から購入した過テクネチウム酸アンモニウム試薬を0.5M硝酸に溶かし、 $1\sim 58\mu\text{gTc ml}^{-1}$ に調製した。低濃度のテクネチウムの測定は、これらの溶液を適宜希釈して行った。

ブランク測定用溶液：硝酸アンモニウム 0.502gを超純水に溶かし100mlとした。この溶液1mlを100倍に希釈し、0.5M硝酸溶液とした。この溶液は、アンモニウム濃度がスペクトル測定に用いた標準テクネチウム溶液と同一である。

元素標準溶液：各元素単体または化合物を酸等で分解し、濃度 $1,000\mu\text{g ml}^{-1}$ に調製した。この溶液をさらに薄め、元素濃度 $100\mu\text{g ml}^{-1}$ 、5%硝酸溶液に調製した。

2.3 方 法

標準テクネチウム溶液($58\mu\text{gTc ml}^{-1}$)約 20mlをポリエチレン製バイアル瓶に採取し、簡易リサイクリング試料導入方式により、1回の測定に20nmの波長走査を行い、波長160nmから460nm領域のICP発光スペクトル測定を行った。ブランクのスペクトル測定もテクネチウムの測定と同一の条件で行った。

他元素によるスペクトル干渉については、あらかじめテクネチウムの標準溶液を用い

ない。また、そのICPスペクトル測定も十分には行われていない現状にある。特に真空紫外部のスペクトル線に関しての報告は見当たらない。これまで報告されたテクネチウムのICP発光スペクトルは、Zaidelら¹⁷⁾の波長表のうち最も強いスペクトル線3本を選びICP-AESで相対強度を測定し比較したものである⁸⁾。ここでは、スペクトロメトリによるテクネチウムの高感度分析法開発の一環として、真空紫外部から可視部(160~460nm)のICP発光スペクトル測定を行い、主なスペクトル線について相対強度を求めた。更に、最も強度の大きいスペクトル線3本を選び他元素によるスペクトル干渉について定量的に調べた。

2. 実 験

2.1 装 置

ICP-AES装置は島津製 ICPS2000型を用いた。装置の仕様及び測定条件をTable 2及びTable 3にそれぞれ示す。放射性試料の測定のため発光スタンドの排気ダクトには、2段階の高性能HEPAフィルター等からなる気体浄化装置が設けられている。テクネチウムの測定は、簡易リサイクリング試料導入方式で行った。すなわち、ペリスタルチックポンプを用いて、スプレーチャンバーから排出される溶液を導入中の試料溶液瓶に戻した。この循環システムにより少ない溶液量で、長時間にわたってスペクトル測定をすることができた。なお、Table 3のICP測定条件下では、30分間に約1.5mlの溶液が消費された。

2.2 試 薬

標準テクネチウム溶液：アマーシャム社から購入した過テクネチウム酸アンモニウム試薬を0.5M硝酸に溶かし、 $1\sim 58\mu\text{gTc ml}^{-1}$ に調製した。低濃度のテクネチウムの測定は、これらの溶液を適宜希釈して行った。

ブランク測定用溶液：硝酸アンモニウム 0.502gを超純水に溶かし100mlとした。この溶液1mlを100倍に希釈し、0.5M硝酸溶液とした。この溶液は、アンモニウム濃度がスペクトル測定に用いた標準テクネチウム溶液と同一である。

元素標準溶液：各元素単体または化合物を酸等で分解し、濃度 $1,000\mu\text{g ml}^{-1}$ に調製した。この溶液をさらに薄め、元素濃度 $100\mu\text{g ml}^{-1}$ 、5%硝酸溶液に調製した。

2.3 方 法

標準テクネチウム溶液($58\mu\text{gTc ml}^{-1}$)約 20mlをポリエチレン製バイアル瓶に採取し、簡易リサイクリング試料導入方式により、1回の測定に20nmの波長走査を行い、波長160nmから460nm領域のICP発光スペクトル測定を行った。ブランクのスペクトル測定もテクネチウムの測定と同一の条件で行った。

他元素によるスペクトル干渉については、あらかじめテクネチウムの標準溶液を用い

て254.32 nm、261.00 nm及び264.70 nmの各波長に関して検量線を作成した後、各元素の標準溶液(100 $\mu\text{g ml}^{-1}$)を測定し、上記3波長における発光強度から見掛け上のテクネチウム濃度を求めた。

3. 結 果

3.1. ICP発光スペクトル測定

テクネチウム(濃度58 $\mu\text{g Tc ml}^{-1}$)及びブランクのICP発光スペクトルのプロファイルを図1に示す。発光スペクトルのうち比較的強度の大きいスペクトル線を選び、相対強度を求めた。結果を図4に示す。ここで波長は、図1の測定で観測された波長を基にMeggersら¹⁰⁾の波長表から一致するものを選んだ。テクネチウムのICP発光スペクトルの相対強度はMeggersらのスパーク励起発光スペクトルのそれと近い傾向を示している。

プラズマの高さ方向の観測位置によるテクネチウムのスペクトル線強度をコイル上11~20mmの位置で測定した。結果を図2に示す。コイル上11mmが最大のスペクトル強度を示しており、本研究での観測位置15 mmでは、発光強度が約15%低い。

3.2. 検出限界

スペクトル強度の大きいスペクトル線254.32nm及び261.00nmについて、ppbレベルの濃度のテクネチウム標準溶液を調製し、直線性を調べた。図3に結果を示す。この勾配とブランク溶液の繰返し測定からテクネチウムの検出限界(3 σ)を求め、それぞれ254.32nmで2ng ml^{-1} 、261.00nmで1ng ml^{-1} を得た。

3.3. スペクトル干渉

テクネチウムのICP発光スペクトルのうち強度が大きいスペクトル線、254.32 nm、261.00 nm及び264.70 nmへの他元素によるスペクトル干渉を32元素(Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Dy, Eu, Fe, Gd, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Re, Si, Sm, Sr, Ti, U, V, W, Y, Zn, Zr)について調べた。各元素濃度100 $\mu\text{g ml}^{-1}$ 、5%硝酸溶液を用いて上記3本のスペクトル線のところで発光強度を測定し、見掛け上のテクネチウム濃度を求めた。測定した32元素のうち上記3波長のうちいずれかにスペクトル干渉が認められる元素についてその度合いをテクネチウム濃度に換算した結果を図5に、また、それらのスペクトルのプロファイルを図4に示す。図4のプロファイルは、テクネチウムのそれぞれの測定波長の ± 0.03 nmの範囲であり、通常の測定モードでは、この範囲に元素の発光スペクトル線が存在すると、テクネチウムの発光スペクトルに重ならなくても自動的にテクネチウムの発光ピークとして測定される。これらの妨害元素のうち3波長全てにスペクトル干渉が認められる元素はクロム、鉄、モリブデン、タン

て254.32 nm、261.00 nm及び264.70 nmの各波長に関して検量線を作成した後、各元素の標準溶液(100 $\mu\text{g ml}^{-1}$)を測定し、上記3波長における発光強度から見掛け上のテクネチウム濃度を求めた。

3. 結 果

3.1. ICP発光スペクトル測定

テクネチウム(濃度58 $\mu\text{g Tc ml}^{-1}$)及びブランクのICP発光スペクトルのプロファイルを図. 1 に示す。発光スペクトルのうち比較的強度の大きいスペクトル線を選び、相対強度を求めた。結果をTable 4に示す。ここで波長は、Fig. 1の測定で観測された波長を基にMeggersら¹⁰⁾の波長表から一致するものを選んだ。テクネチウムのICP発光スペクトルの相対強度はMeggersらのスパーク励起発光スペクトルのそれと近い傾向を示している。

プラズマの高さ方向の観測位置によるテクネチウムのスペクトル線強度をコイル上11~20mmの位置で測定した。結果を図. 2 に示す。コイル上11mmが最大のスペクトル強度を示しており、本研究での観測位置15 mmでは、発光強度が約15%低い。

3.2. 検出限界

スペクトル強度の大きいスペクトル線254.32nm及び261.00nmについて、ppbレベルの濃度のテクネチウム標準溶液を調製し、直線性を調べた。Fig. 3に結果を示す。この勾配とブランク溶液の繰返し測定からテクネチウムの検出限界(3 σ)を求め、それぞれ254.32nmで2ng ml^{-1} 、261.00nmで11ng ml^{-1} を得た。

3.3. スペクトル干渉

テクネチウムのICP発光スペクトルのうち強度が大きいスペクトル線、254.32 nm、261.00 nm及び264.70 nmへの他元素によるスペクトル干渉を32 元素(Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Dy, Eu, Fe, Gd, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Re, Si, Sm, Sr, Ti, U, V, W, Y, Zn, Zr)について調べた。各元素濃度100 $\mu\text{g ml}^{-1}$ 、5% 硝酸溶液を用いて上記3本のスペクトル線のところで発光強度を測定し、見かけ上のテクネチウム濃度を求めた。測定した32元素のうち上記3波長のうちいずれかにスペクトル干渉が認められる元素についてその度合いをテクネチウム濃度に換算した結果をTable 5に、また、それらのスペクトルのプロファイルを図. 4に示す。Fig. 4のプロファイルは、テクネチウムのそれぞれの測定波長の ± 0.03 nmの範囲であり、通常の測定モードでは、この範囲に元素の発光スペクトル線が存在すると、テクネチウムの発光スペクトルに重ならなくても自動的にテクネチウムの発光ピークとして測定される。これらの妨害元素のうち3波長全てにスペクトル干渉が認められる元素はクロム、鉄、モリブデン、タン

グステン及びウランの5元素である。これらの元素が混在する試料溶液中のテクネチウムの定量の際には、ICP-AES測定に先立ち分離が必要である。

謝 辞

ICP発光分析法によるスペクトル干渉の一部の測定を大阪大学大学院生稲川聡氏に手伝っていただいた。深く感謝する。

参 考 文 献

- 1) C.I. Sanchez-angulo, M.Garcia-leon, Nucl. Geophys., 2, 69 (1988).
- 2) N.W. Golchert, J. Sedlet, Anal. Chem., 41, 669 (1969).
- 3) W.A. Hareland, R.E. Ebersole, T.P. Ramachandran, Anal. Chem., 44, 520 (1972).
- 4) J.H. Kaye, N.E. Ballou, Anal. Chem., 50, 2076 (1978).
- 5) P.M. Pollard, J.W. McMillan, T. McCullough, J.L. Bowen, L.C. Buckley, J.P. Arthur, AERE R11499 (1986).
- 6) K. Dittrich, T. Glaubauf, H. Fuchs, J. Anal. Atom. Spectrom., 3, 89 (1988).
- 7) H.O. Haug, *ibid.*, 7, 451 (1992).
- 8) R.M. Brown, C.J Pickford, Analyst, 109, 673 (1984).
- 9) Y. Kuno, K. Yamada, T. Akiyama, Anal. Sci., 6, 97 (1990).
- 10) S. Morita, C.K. Kim, Y. Takaku, R. Seki, N. Ikeda, Appl. Radiat. Isot., 42, 531 (1991).
- 11) C-K. Kim, R. Seki, S. Morita, S. Yamasaki, A. Tsumura, Y. Takaku, Y. Igarashi, M. Yamamoto, J. Anal. Atom. Spectrom., 6, 205 (1991).
- 12) T.J. Anderson, R.L. Walker, Anal. Chem., 52, 709 (1980).
- 13) D.J. Rokop, N.C. Schroeder, K. Wolfsberg, Anal. Chem., 62, 1271 (1990).
- 14) P. Sattelberger, M. Maug, G. Herrmann, J. Riegel, H. Rimke, N. Trautmann, F. Ames, H-J. Kluge, Radiochim. Acta, 48, 165 (1989).
- 15) S.W. Downey, N.S. Nogar, Int. J. Mass Spectrom. Ion Process., 61, 337 (1984).
- 16) W.F. Meggers, B.F. Scribner, J. Res. Nat. Bur. Stand., 45, 476 (1950).
- 17) A.N. Zaidel, V.K. Prokof'ev, S.M. Raiskii, "Tables of Spectrum Lines", Pergamon Press, Oxford (1961).
- 18) M. Otsuki, R. Seki, N. Ikeda, Radioisotopes, 36, 473 (1987).

グステン及びウランの5元素である。これらの元素が混在する試料溶液中のテクネチウムの定量の際には、ICP-AES測定に先立ち分離が必要である。

謝 辞

ICP発光分析法によるスペクトル干渉の一部の測定を大阪大学大学院生稲川聡氏に手伝っていただいた。深く感謝する。

参 考 文 献

- 1) C.I. Sanchez-angulo, M.Garcia-leon, Nucl. Geophys., 2, 69 (1988).
- 2) N.W. Golchert, J. Sedlet, Anal. Chem., 41, 669 (1969).
- 3) W.A. Hareland, R.E. Ebersole, T.P. Ramachandran, Anal. Chem., 44, 520 (1972).
- 4) J.H. Kaye, N.E. Ballou, Anal. Chem., 50, 2076 (1978).
- 5) P.M. Pollard, J.W. McMillan, T. McCullough, J.L. Bowen, L.C. Buckley, J.P. Arthur, AERE R11499 (1986).
- 6) K. Dittrich, T. Glaubauf, H. Fuchs, J. Anal. Atom. Spectrom., 3, 89 (1988).
- 7) H.O. Haug, *ibid.*, 7, 451 (1992).
- 8) R.M. Brown, C.J Pickford, Analyst, 109, 673 (1984).
- 9) Y. Kuno, K. Yamada, T. Akiyama, Anal. Sci., 6, 97 (1990).
- 10) S. Morita, C.K. Kim, Y. Takaku, R. Seki, N. Ikeda, Appl. Radiat. Isot., 42, 531 (1991).
- 11) C-K. Kim, R. Seki, S. Morita, S. Yamasaki, A. Tsumura, Y. Takaku, Y. Igarashi, M. Yamamoto, J. Anal. Atom. Spectrom., 6, 205 (1991).
- 12) T.J. Anderson, R.L. Walker, Anal. Chem., 52, 709 (1980).
- 13) D.J. Rokop, N.C. Schroeder, K. Wolfsberg, Anal. Chem., 62, 1271 (1990).
- 14) P. Sattelberger, M. Maug, G. Herrmann, J. Riegel, H. Rimke, N. Trautmann, F. Ames, H-J. Kluge, Radiochim. Acta, 48, 165 (1989).
- 15) S.W. Downey, N.S. Nogar, Int. J. Mass Spectrom. Ion Process., 61, 337 (1984).
- 16) W.F. Meggers, B.F. Scribner, J. Res. Nat. Bur. Stand., 45, 476 (1950).
- 17) A.N. Zaidel, V.K. Prokof'ev, S.M. Raiskii, "Tables of Spectrum Lines", Pergamon Press, Oxford (1961).
- 18) M. Otsuki, R. Seki, N. Ikeda, Radioisotopes, 36, 473 (1987).

グステン及びウランの5元素である。これらの元素が混在する試料溶液中のテクネチウムの定量の際には、ICP-AES測定に先立ち分離が必要である。

謝 辞

ICP発光分析法によるスペクトル干渉の一部の測定を大阪大学大学院生稲川聡氏に手伝っていただいた。深く感謝する。

参 考 文 献

- 1) C.I. Sanchez-angulo, M.Garcia-leon, Nucl. Geophys., 2, 69 (1988).
- 2) N.W. Golchert, J. Sedlet, Anal. Chem., 41, 669 (1969).
- 3) W.A. Hareland, R.E. Ebersole, T.P. Ramachandran, Anal. Chem., 44, 520 (1972).
- 4) J.H. Kaye, N.E. Ballou, Anal. Chem., 50, 2076 (1978).
- 5) P.M. Pollard, J.W. McMillan, T. McCullough, J.L. Bowen, L.C. Buckley, J.P. Arthur, AERE R11499 (1986).
- 6) K. Dittrich, T. Glaubauf, H. Fuchs, J. Anal. Atom. Spectrom., 3, 89 (1988).
- 7) H.O. Haug, *ibid.*, 7, 451 (1992).
- 8) R.M. Brown, C.J Pickford, Analyst, 109, 673 (1984).
- 9) Y. Kuno, K. Yamada, T. Akiyama, Anal. Sci., 6, 97 (1990).
- 10) S. Morita, C.K. Kim, Y. Takaku, R. Seki, N. Ikeda, Appl. Radiat. Isot., 42, 531 (1991).
- 11) C-K. Kim, R. Seki, S. Morita, S. Yamasaki, A. Tsumura, Y. Takaku, Y. Igarashi, M. Yamamoto, J. Anal. Atom. Spectrom., 6, 205 (1991).
- 12) T.J. Anderson, R.L. Walker, Anal. Chem., 52, 709 (1980).
- 13) D.J. Rokop, N.C. Schroeder, K. Wolfsberg, Anal. Chem., 62, 1271 (1990).
- 14) P. Sattelberger, M. Maug, G. Herrmann, J. Riegel, H. Rimke, N. Trautmann, F. Ames, H-J. Kluge, Radiochim. Acta, 48, 165 (1989).
- 15) S.W. Downey, N.S. Nogar, Int. J. Mass Spectrom. Ion Process., 61, 337 (1984).
- 16) W.F. Meggers, B.F. Scribner, J. Res. Nat. Bur. Stand., 45, 476 (1950).
- 17) A.N. Zaidel, V.K. Prokof'ev, S.M. Raiskii, "Tables of Spectrum Lines", Pergamon Press, Oxford (1961).
- 18) M. Otsuki, R. Seki, N. Ikeda, Radioisotopes, 36, 473 (1987).

Table 1 Detection limits in several methods for the determination of ^{99}Tc

Analytical method	Detection limit	Reference
Low background gas flow counting	27 pg	2)
Liquid scintillation counting	160 pg	18)
AAS (graphite furnace)	60 pg	4)
AAS (flame)	3 $\mu\text{g ml}^{-1}$	3)
ICP-AES	4 ng ml^{-1}	8)
ICP-MS	2 pg ml^{-1}	10)
IDMS (resin-bead technique)	1 pg (6×10^9 atoms)	12)
IDMS (negative thermal ionization)	10^9 atoms	13)
RIMS	10^7 atoms	14)

Table 2 Instrumentation

Spectrometer	Shimadzu Model ICPS-2000: 1 m Czerny-Turner vacuum monochromator
Grating	3600 groove/mm
Entrance slit	0.020mm (width); 1mm (height)
Exit slit	0.030mm
RF generator	Shimadzu Model SSPG-2, 27.12 MHz
Plasma torch	Quartz, 20.5 mm od, Fassel type three concentric tubes configuration
Nebulizer	Coaxial pneumatic nebulizer with Scott type double-barrel spray chamber
Detector	Hamamatu Photonics R-306 photomultiplier tube
Computer	Mitsubishi Model M-3307

Table 3 ICP-AES operating conditions

RF power output	1.2 KW
Argon flow rates	
Outer gas	14 l/min
Intermediate gas	1.2 l/min
Nebulizer gas	1.0 l/min
Purge gas	3.5 l/min
Observation height	15 mm above load coil
Sample uptake rate	0.8 ml/min

Table 5 Spectral interference of each element on the technetium ICP emission lines

Element	Concentration ($\mu\text{gTc/ml}$) at each line ^{a)}		
	254.32nm	261.00nm	264.70nm
Barium, Ba	0.000	0.000	0.410
Chromium, Cr	0.150	0.065	0.015
Iron, Fe	0.610	0.068	0.010
Manganese, Mn	0.890	6.700	0.000
Molybdenum, Mo	0.042	0.004	0.090
Samarium, Sm	0.000	0.410	0.013
Uranium, U	0.035	0.079	0.460
Tungsten, W	0.084	0.020	0.230
Zirconium, Zr	0.002	0.000	0.800

Detection limit of Tc is $0.002 \mu\text{g/ml}$ for 254.32 nm, $0.011 \mu\text{g/ml}$ for 261.00 nm and $0.040 \mu\text{g/ml}$ for 264.70nm, respectively.

a) The apparent technetium concentration due to spectral interference of each element.

Table 4 Wavelengths and relative intensities of observed atomic technetium emissions from 160 to 460 nm in ICP

Wavelength ^a , nm	Intensity ^{b, c}	Wavelength ^a , nm	Intensity ^{b, c}
180.53*	<3	281.16 (II)	<3
185.03*	<3	282.14 (II)	<3
212.46*	<3	283.12 (II)	<3
228.56*	<3	288.24 (II)	<3
229.81 (II)	4	319.52 (II)	7
249.68 (II)	26	321.20 (II)	10
249.72 (II)	3	323.70 (II)	13
251.63 (II)	7	346.63 (I)	3
253.04 (II)	11	354.97 (I)	<3
254.32 (II)	100	355.06 (I)	<3
254.44 (II)	3	358.80 (I)	<3
254.79 (II)	4	363.61 (I)	9
255.86 (II)	7	371.89 (I)	6
256.70 (II)	5	374.69 (I)	5
257.63 (II)	<3	375.44 (I)	<3
260.89 (II)	<3	376.88 (I)	4
261.00 (II)	71	377.94 (I)	<3
261.42 (I)	7	398.50 (I)	<3
261.59 (I)	<3	403.16 (I)	6
263.49 (II)	3	404.91 (I)	<3
264.70 (II)	40	408.87 (I)	<3
265.24 (II)	<3	409.57 (I)	3
268.12 (II)	<3	411.51 (I)	<3
270.79 (II)	<3	423.81 (I)	<3
272.67 (I)	<3	426.23 (I)	3
279.58 (II)	<3	429.71 (I)	4

^aWavelengths are from reference (16). *Observed wavelengths.

^bIntensity of line relative to the strongest line of 254.32 nm.

^cUncorrected for the nonlinearity of photomultiplier tube response with respect to wavelength.

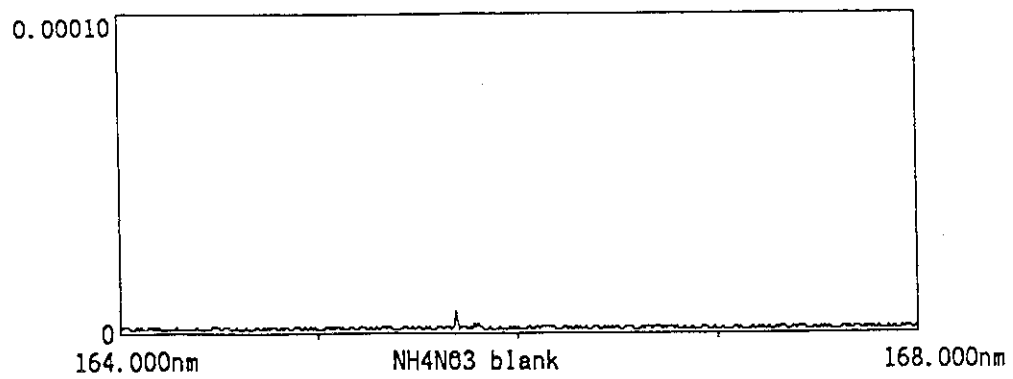
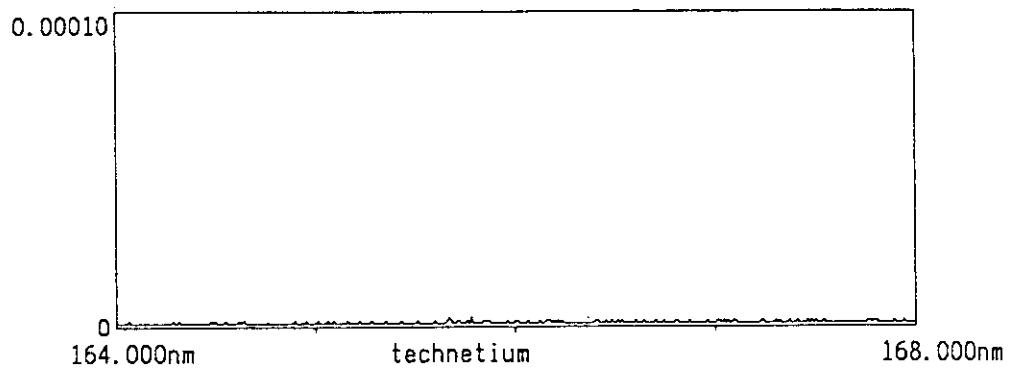
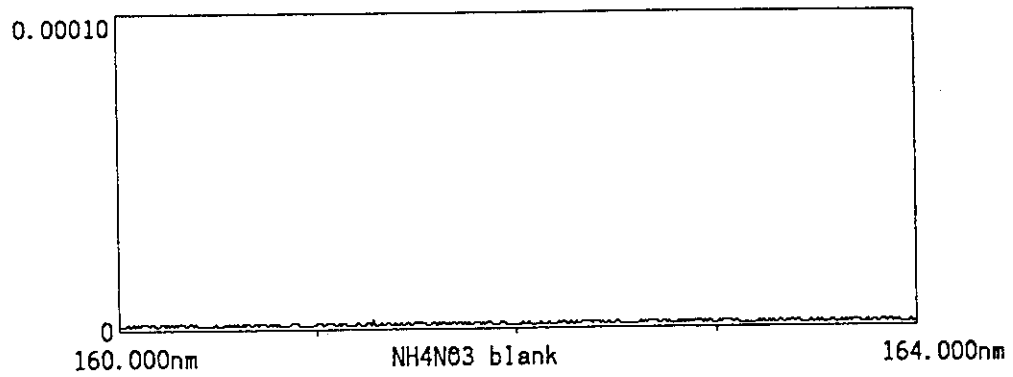
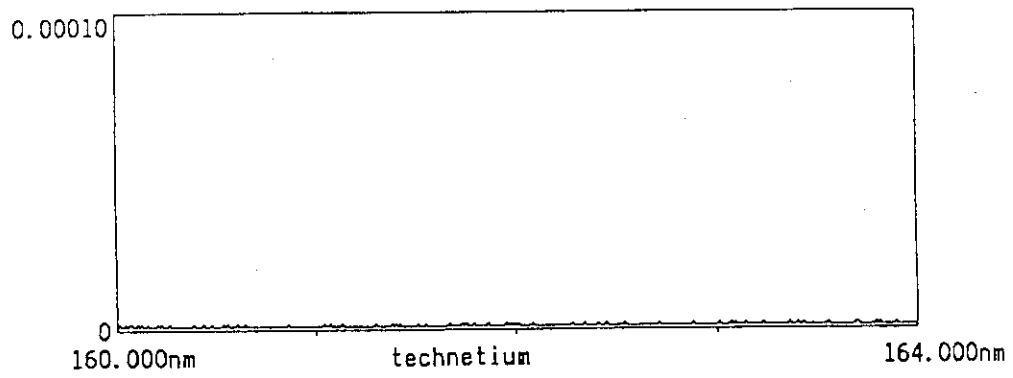


Fig.1 ICP-AES spectra of 58 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (1/38)

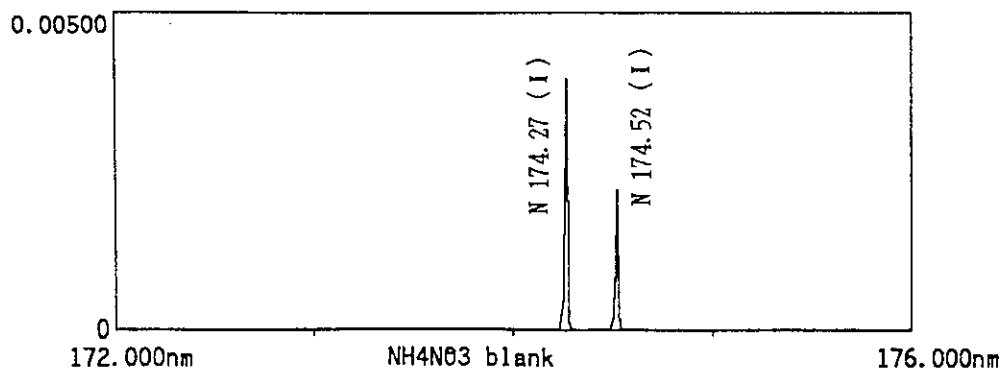
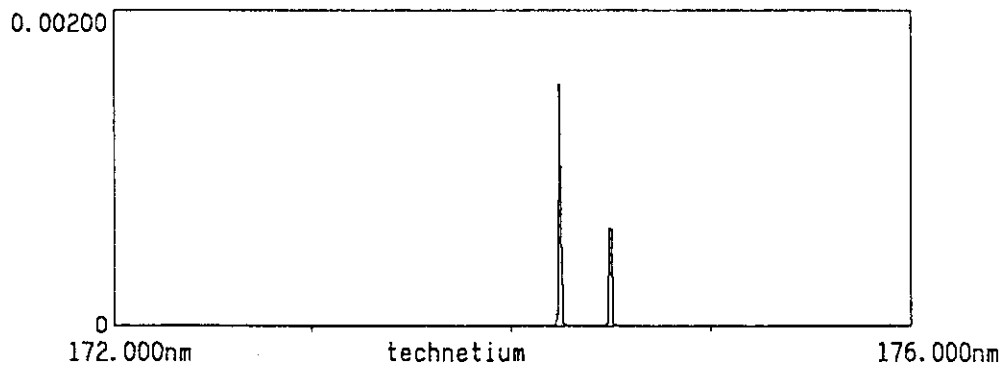
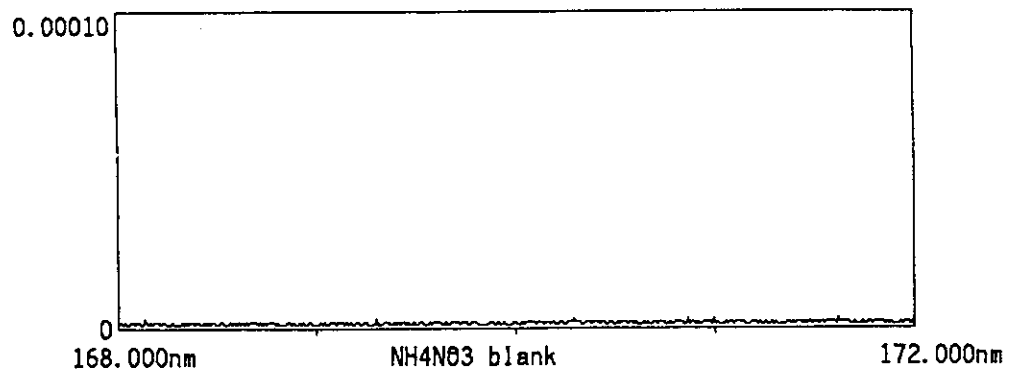
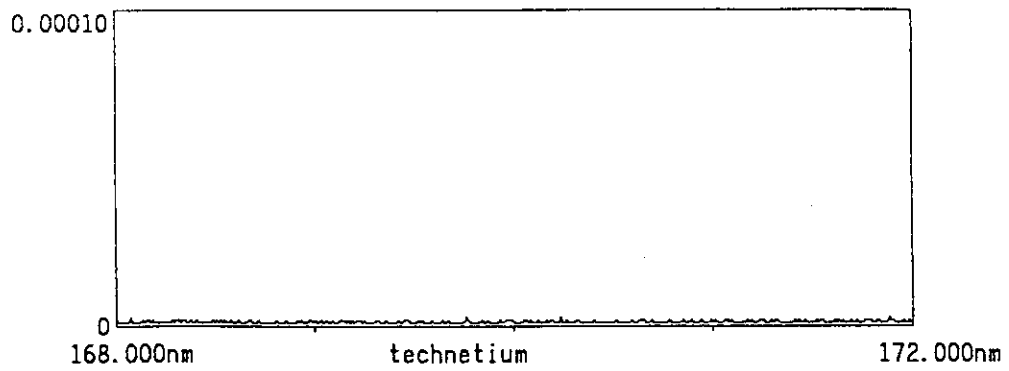


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (2/38)

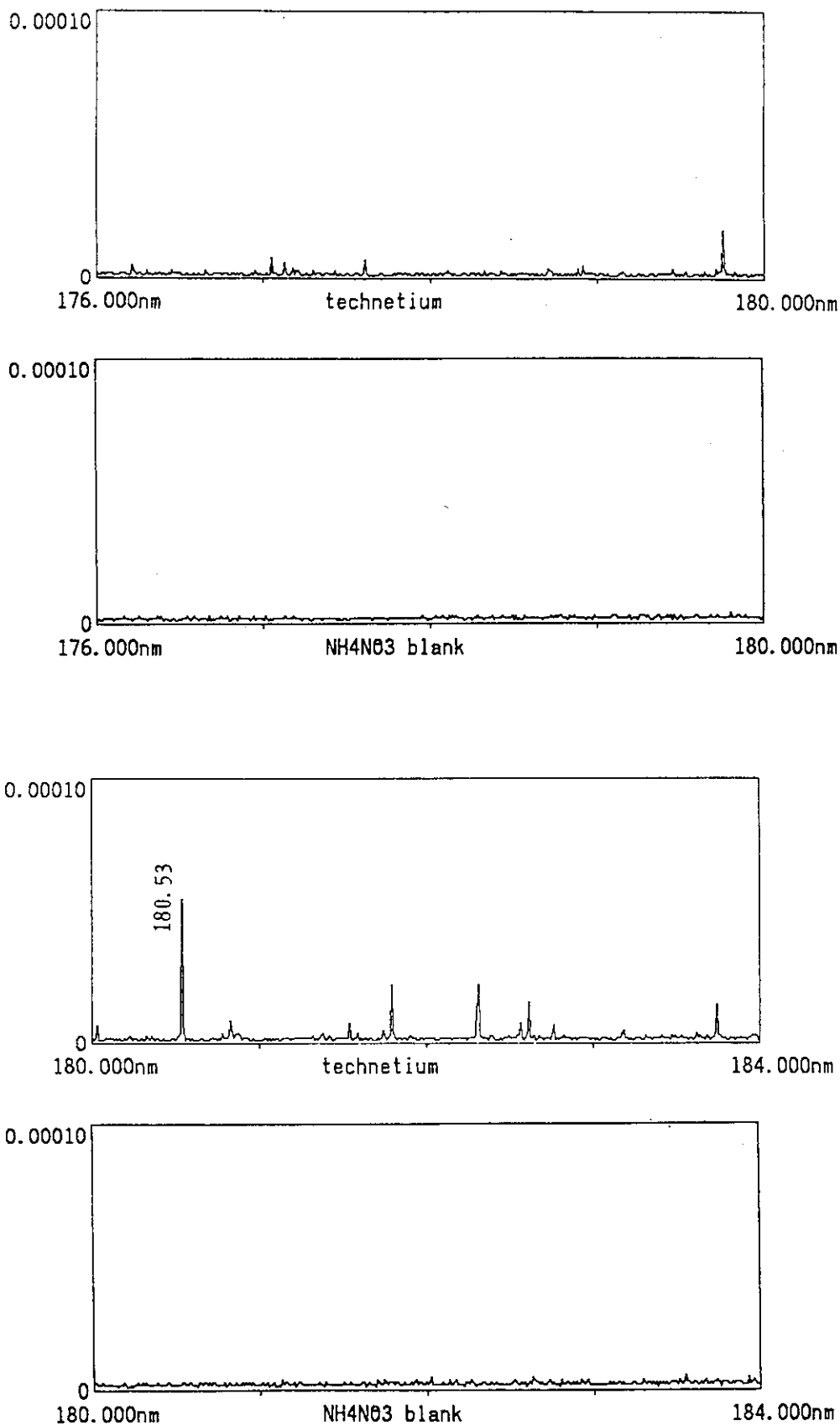


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (3/38)

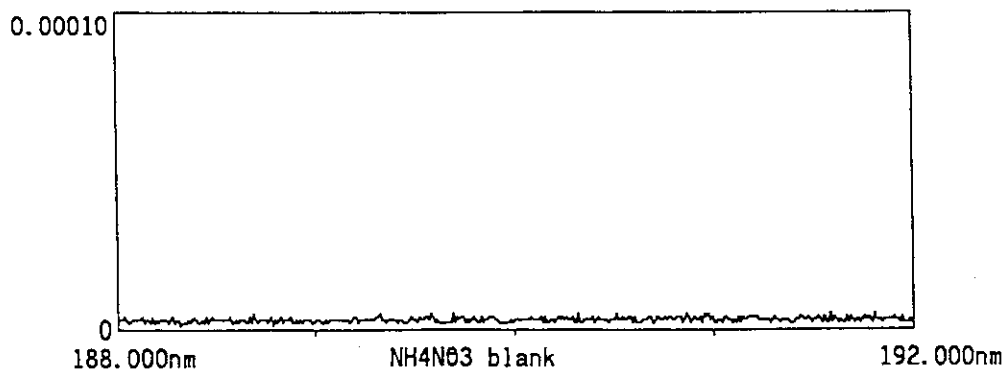
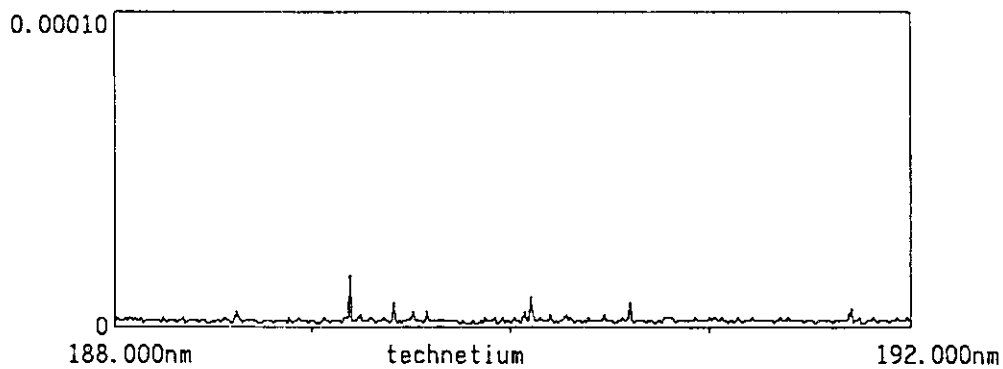
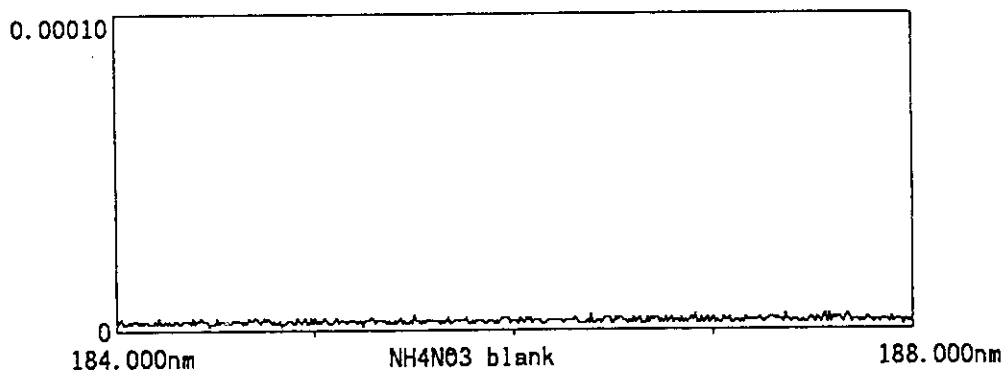
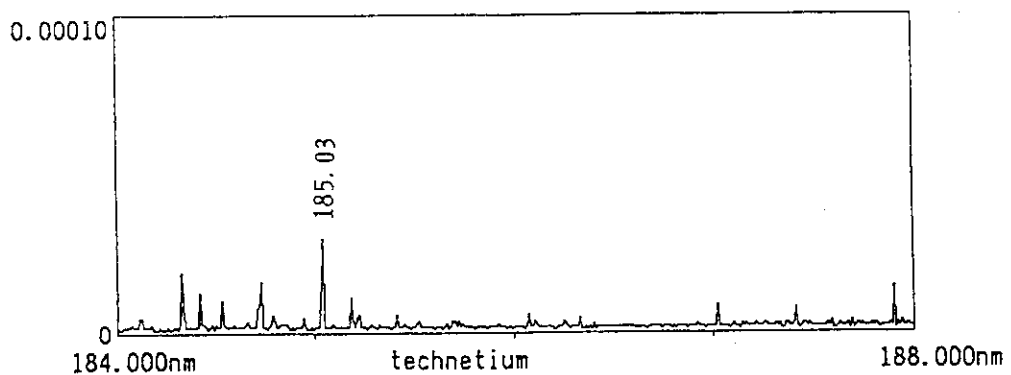


Fig.1 ICP-AES spectra of 58 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (4/38)

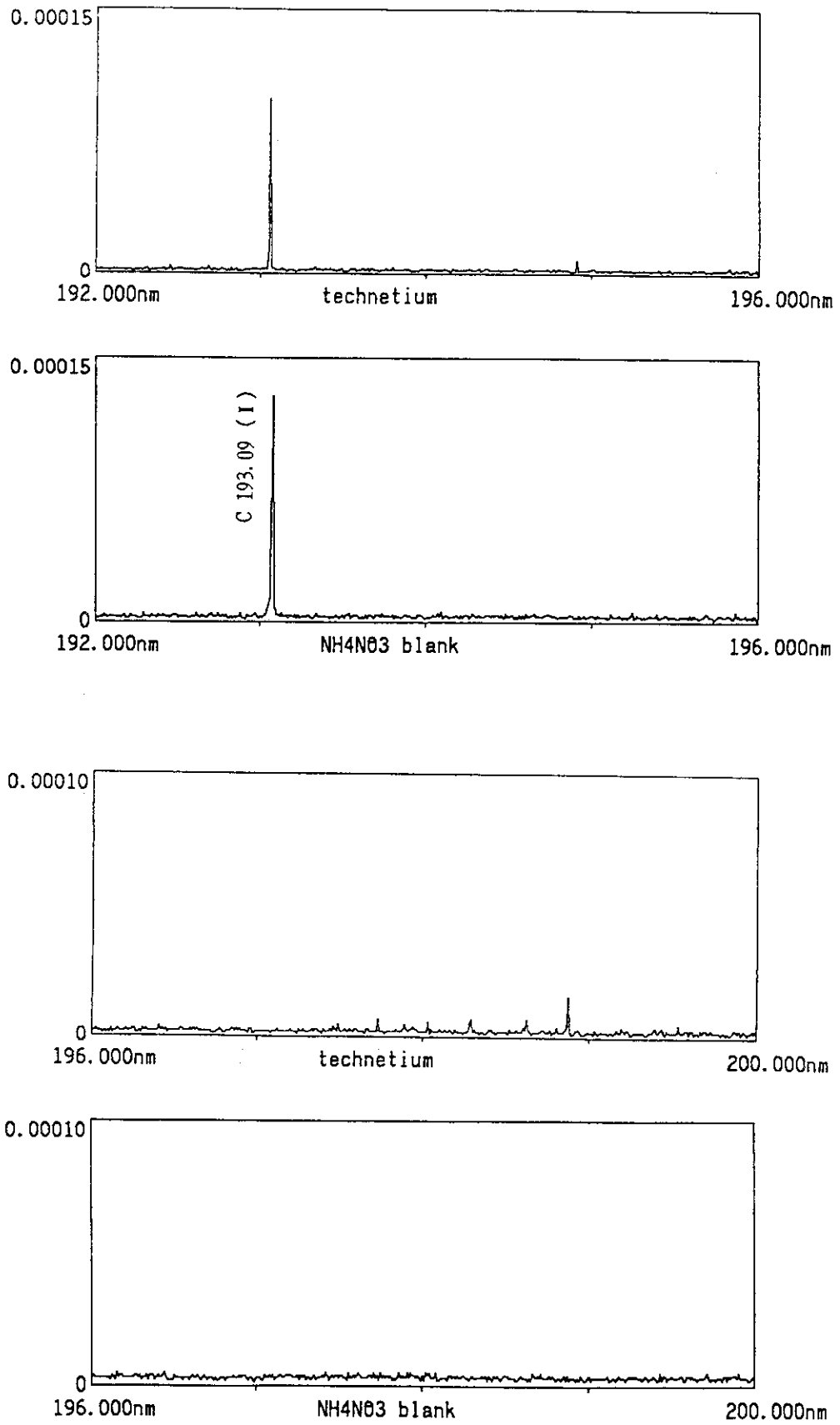


Fig.1 ICP-ABS spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (5/38)

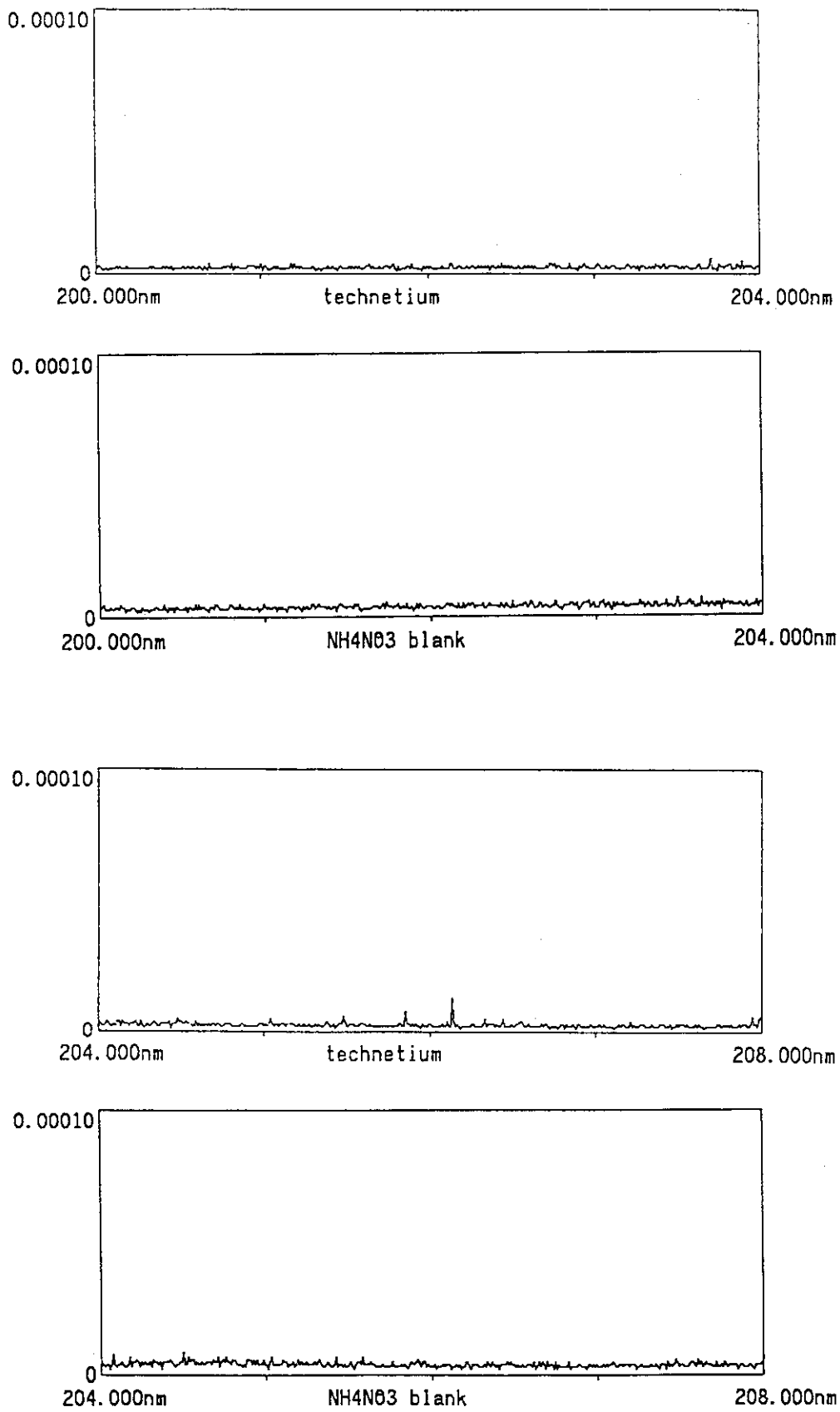


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (6/38)

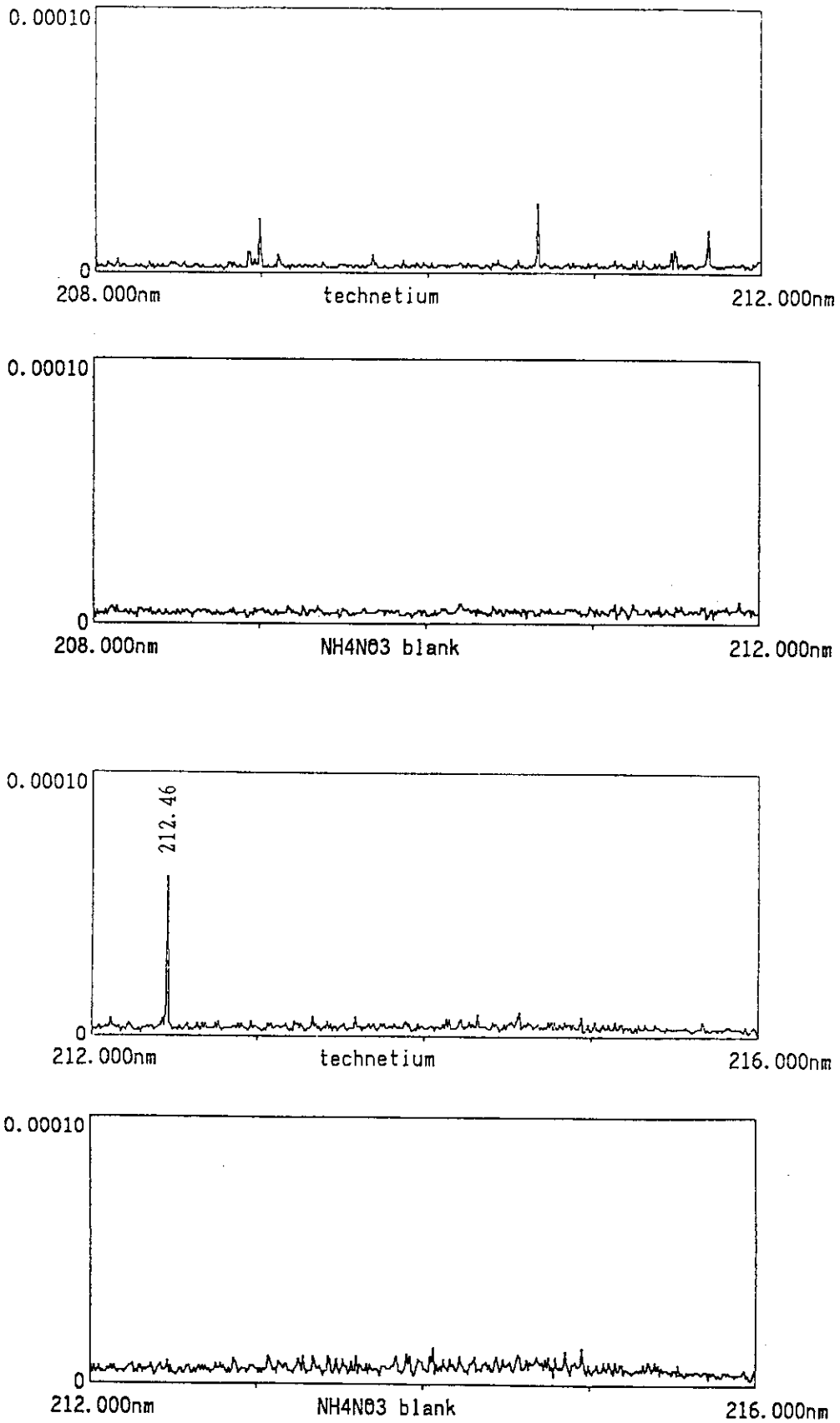


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (7/38)

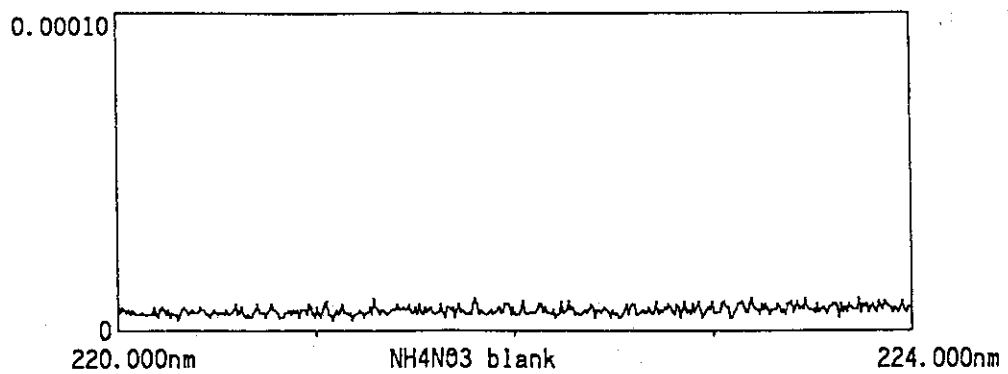
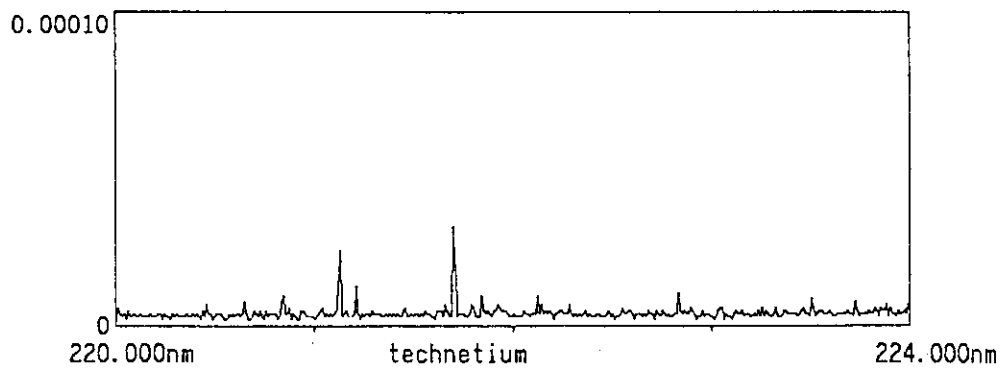
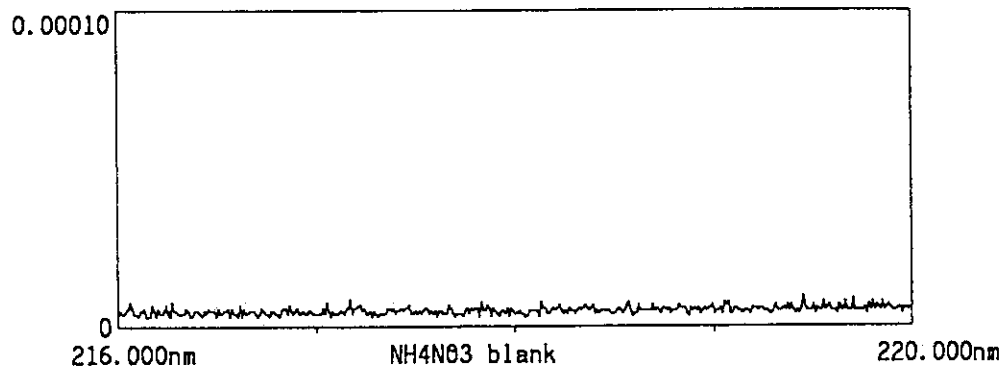
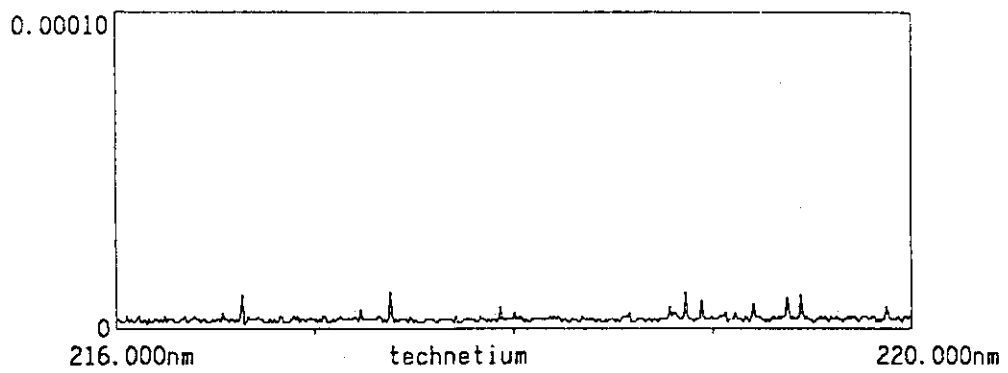


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (8/38)

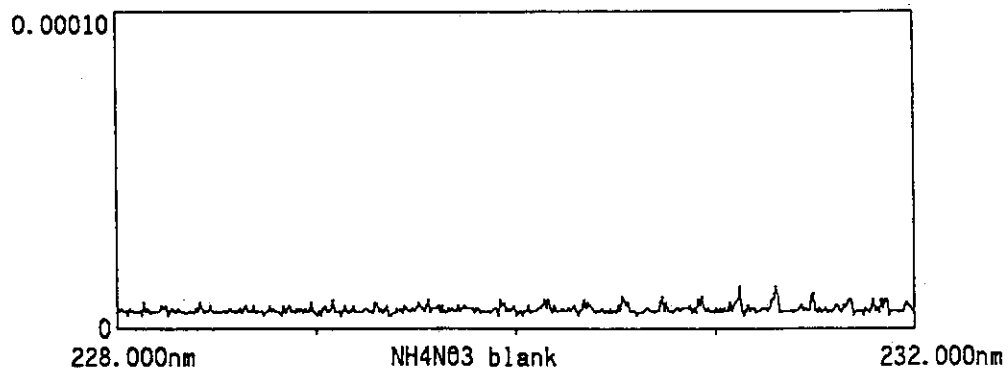
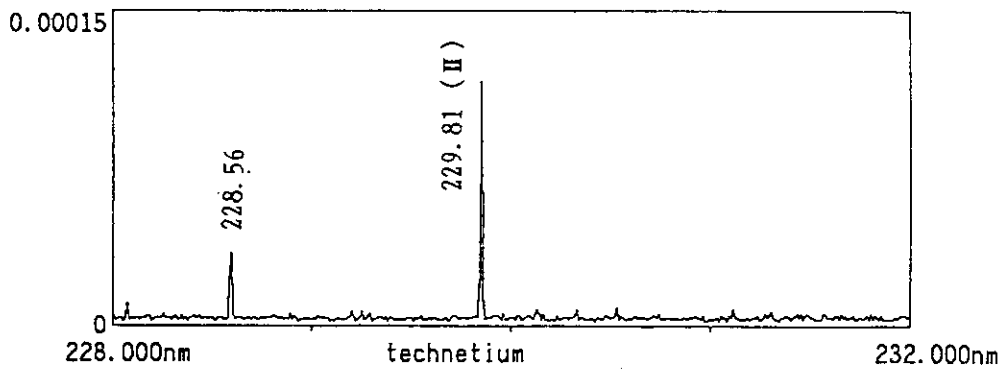
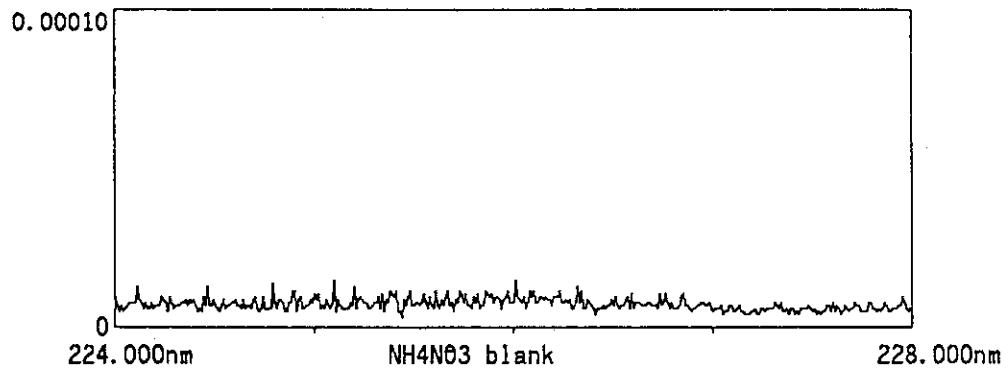
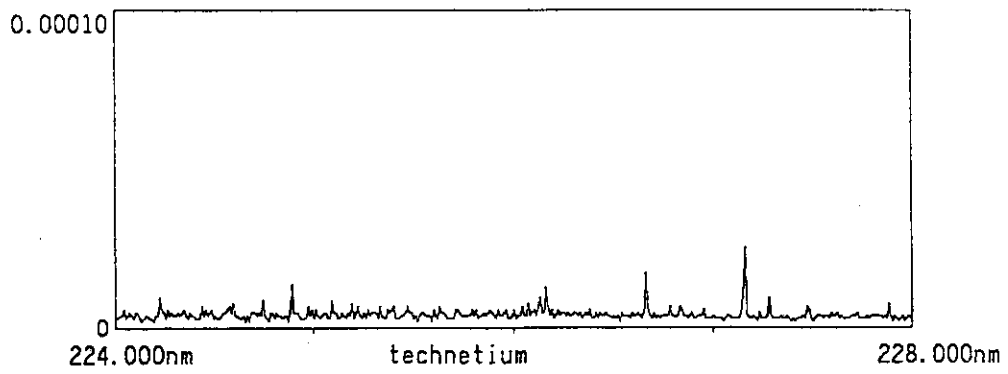


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (9/38)

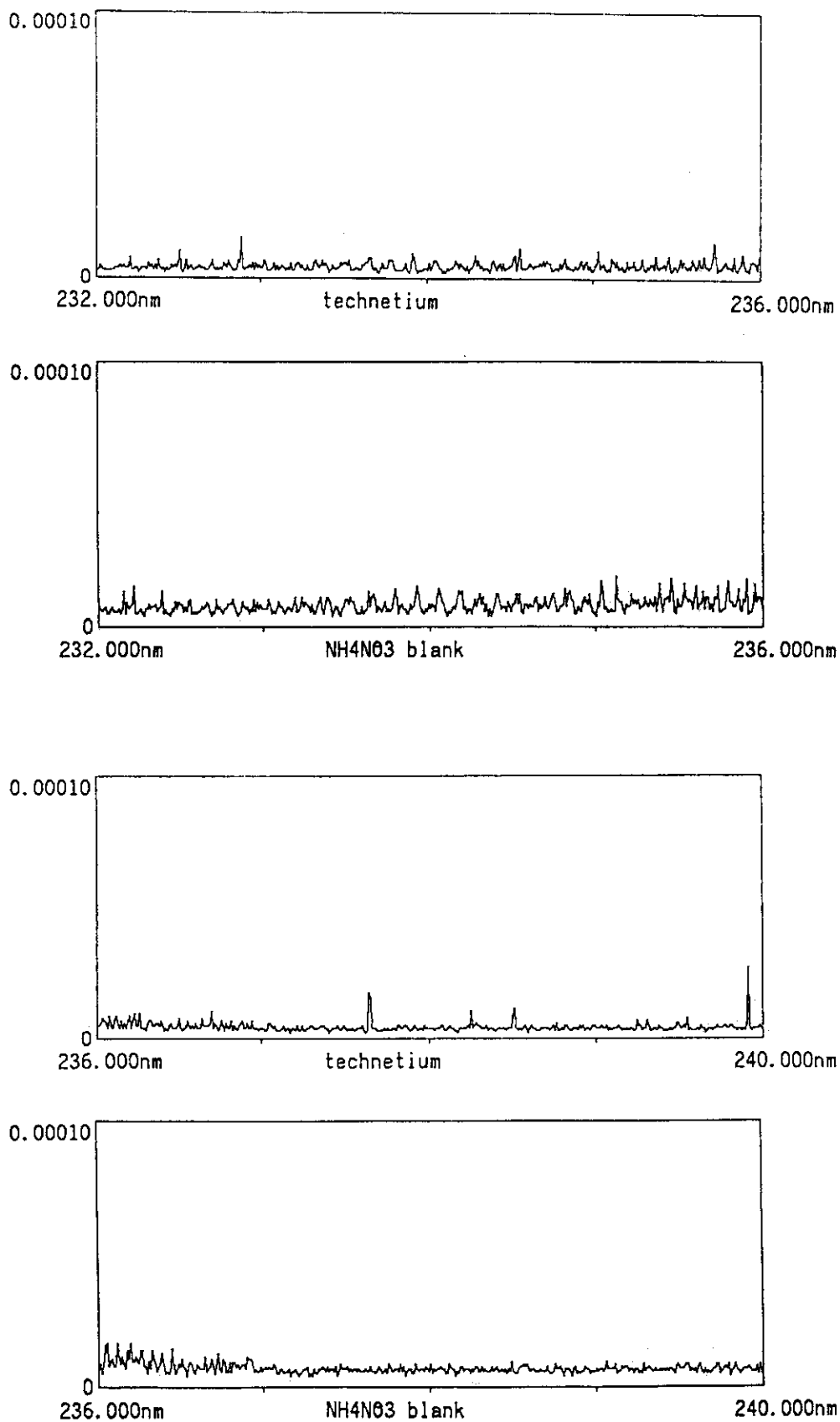


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (10/38)

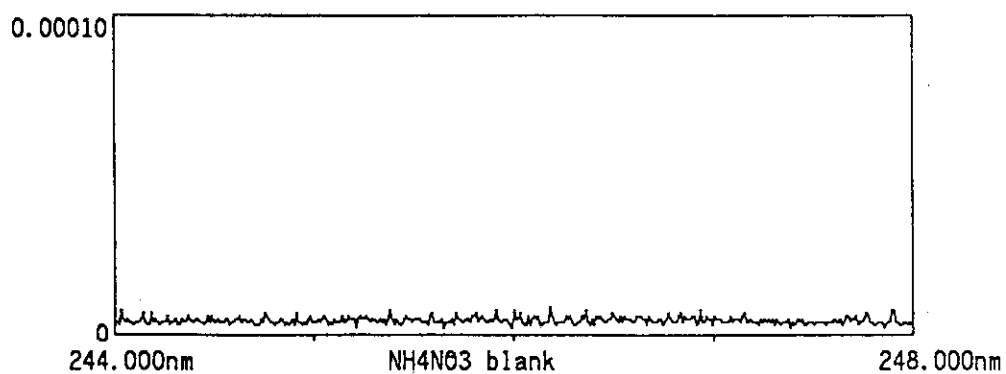
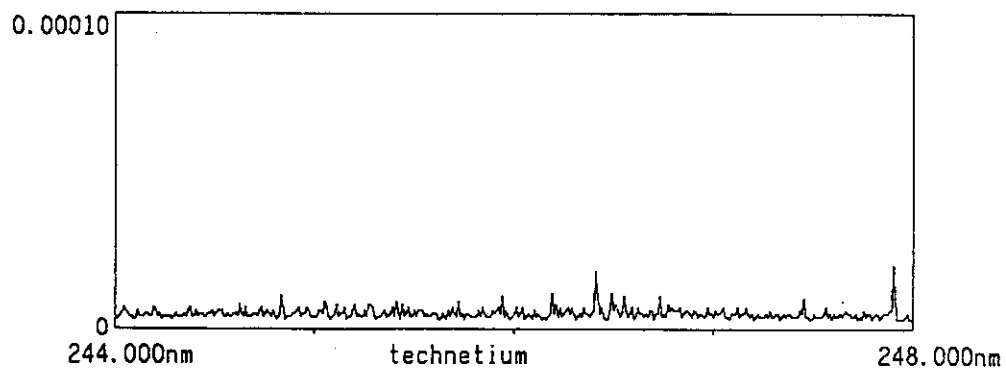
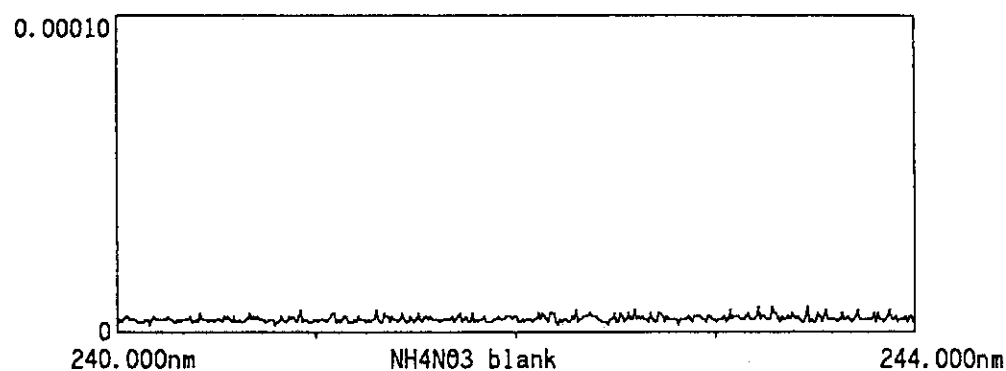
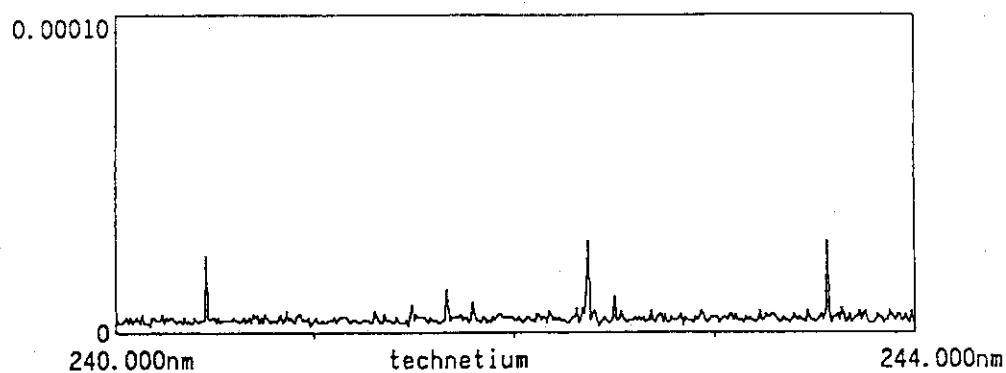


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (11/38)

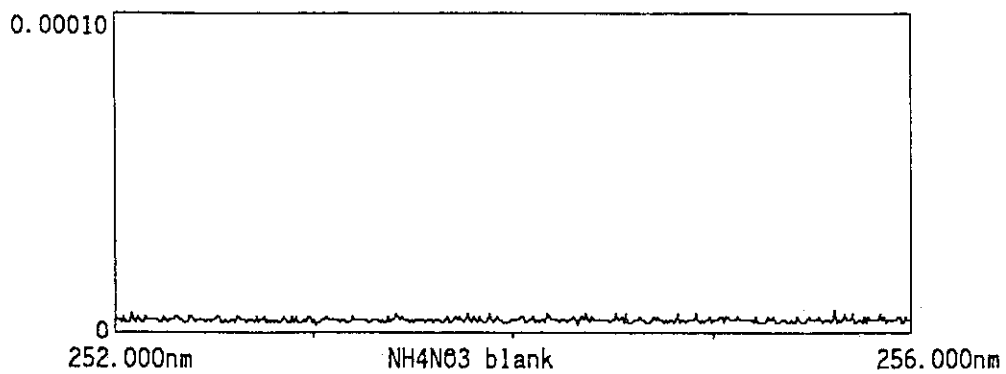
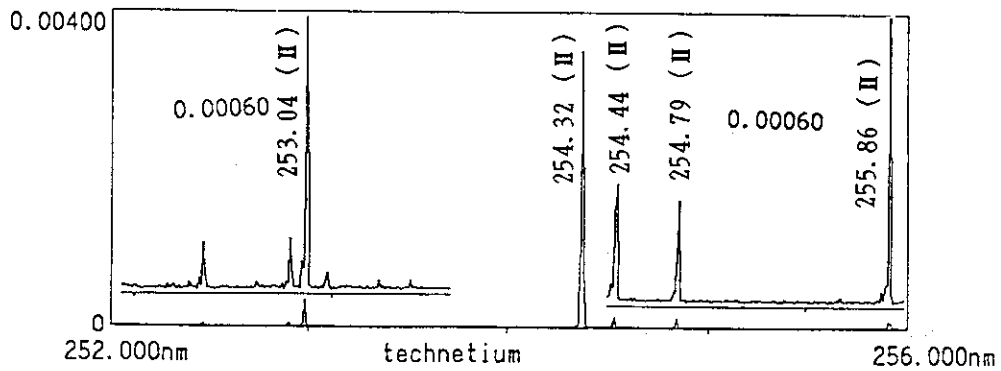
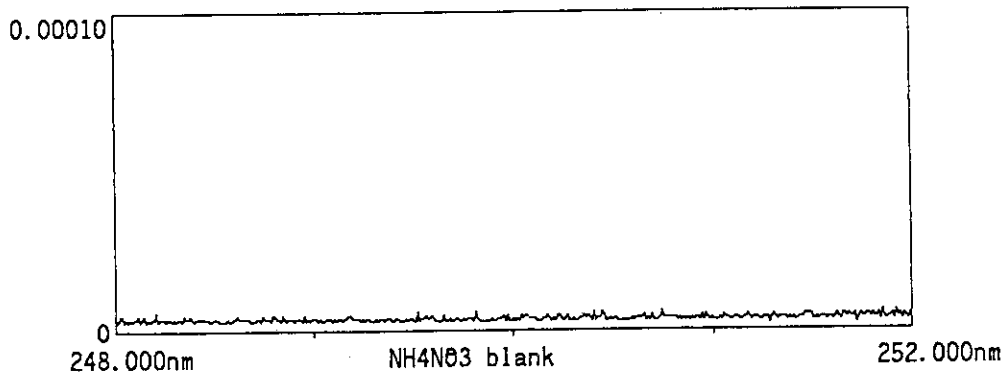
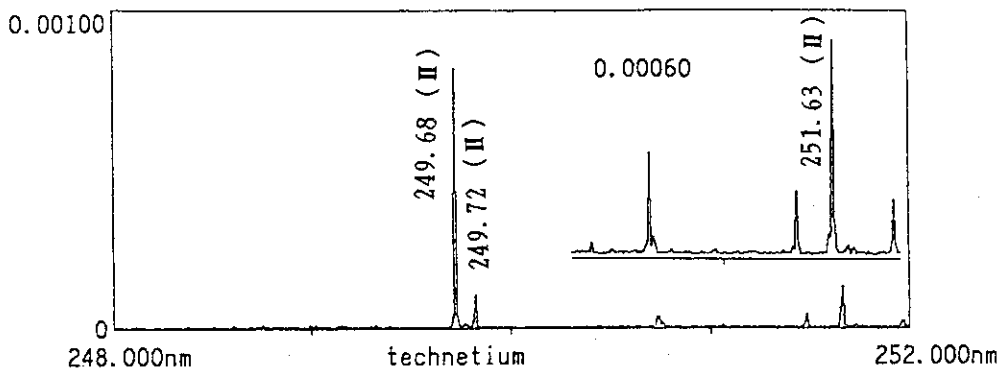


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (12/38)

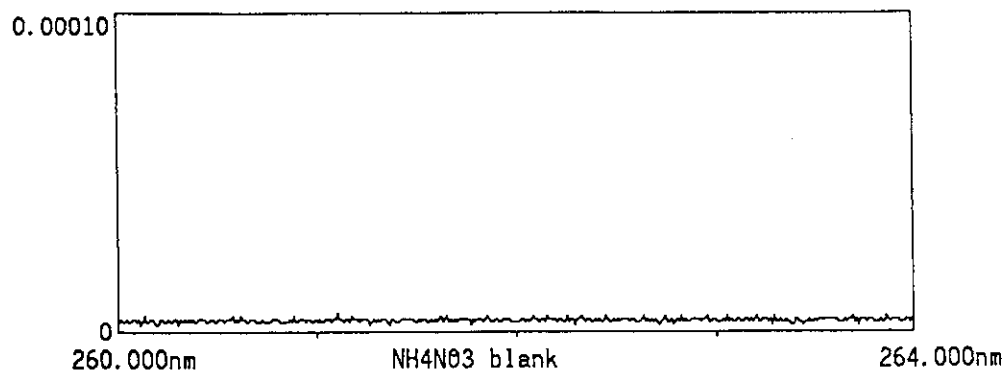
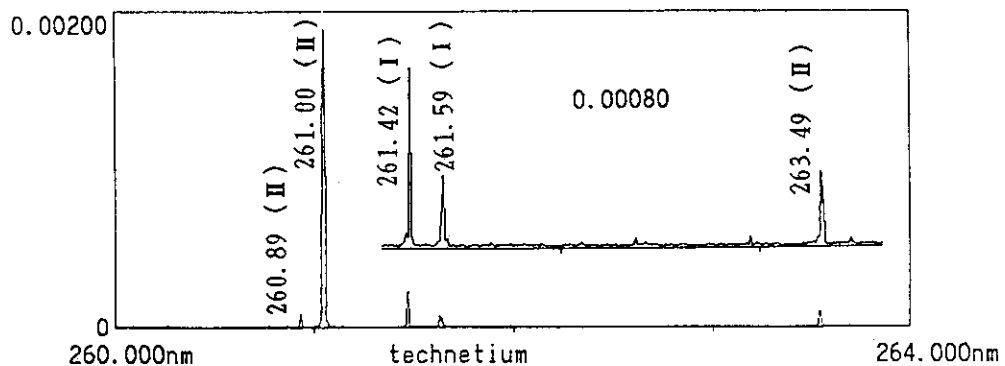
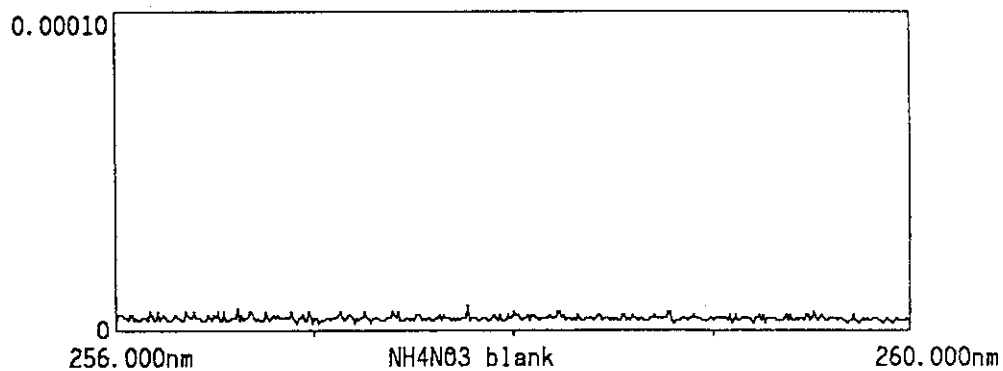
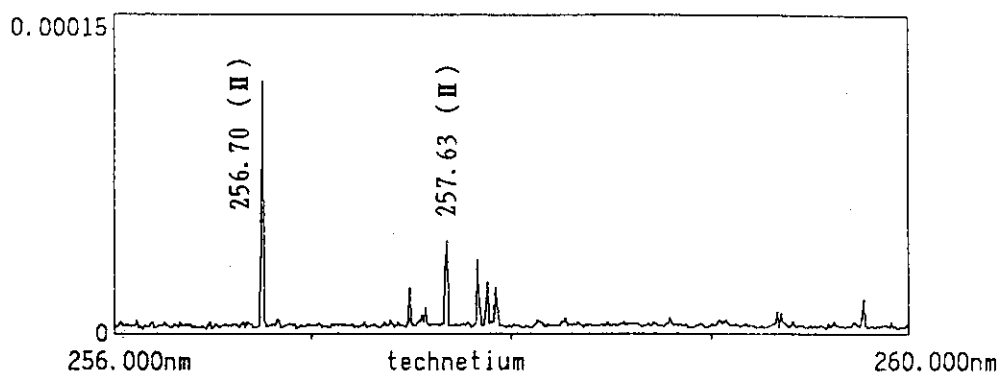


Fig.1 ICP-AES spectra of 58 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (13/38)

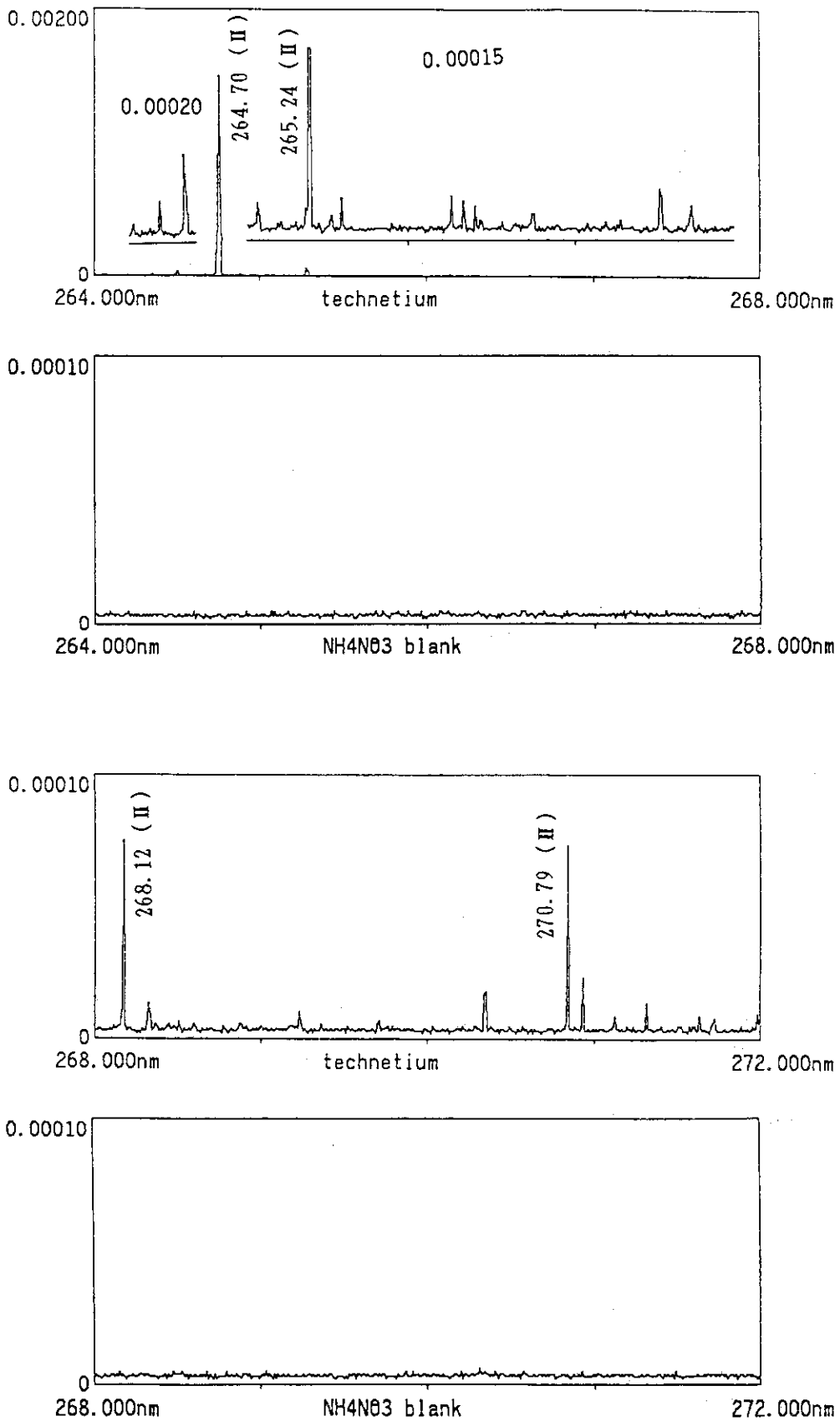


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (14/38)

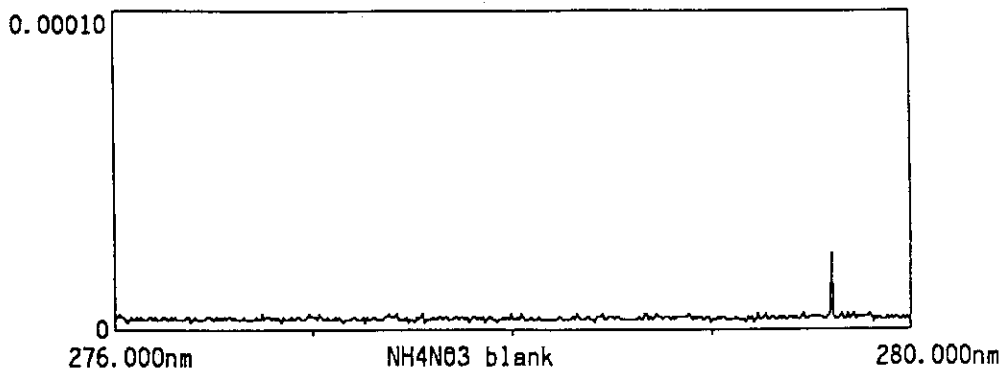
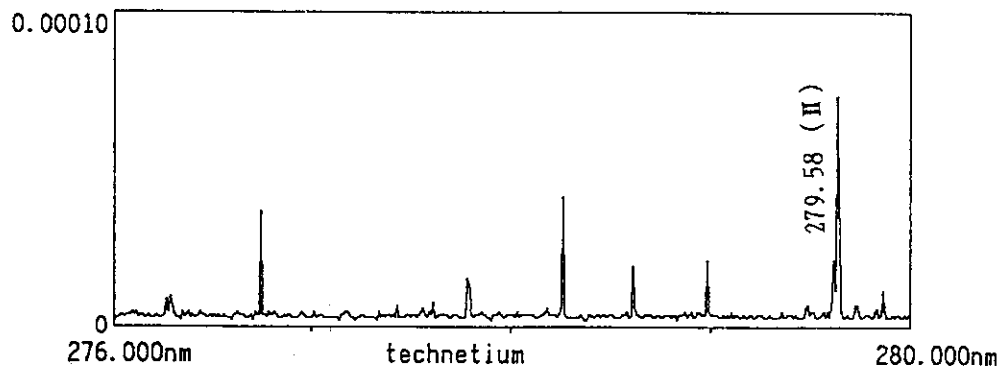
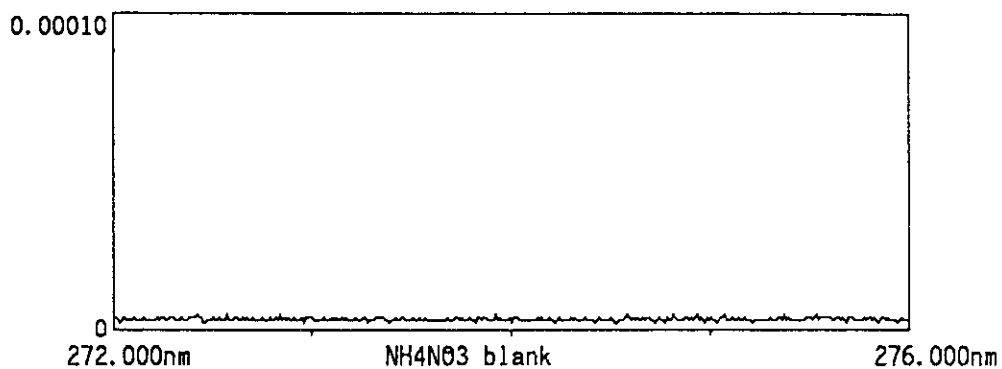
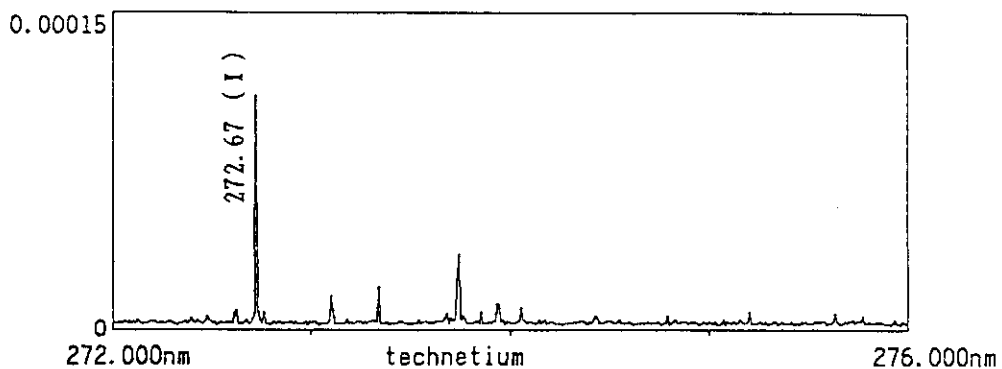


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (15/38)

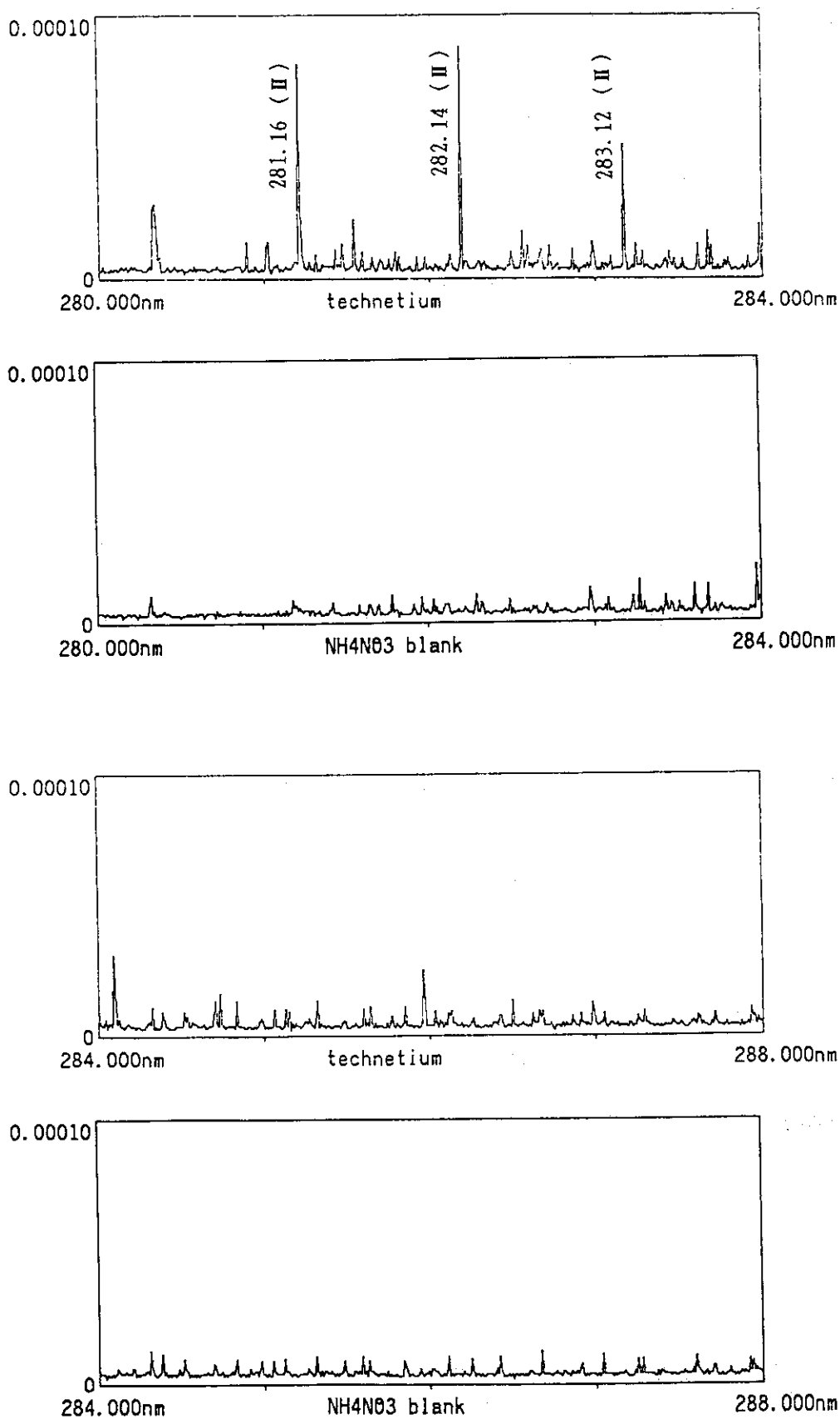


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (16/38)

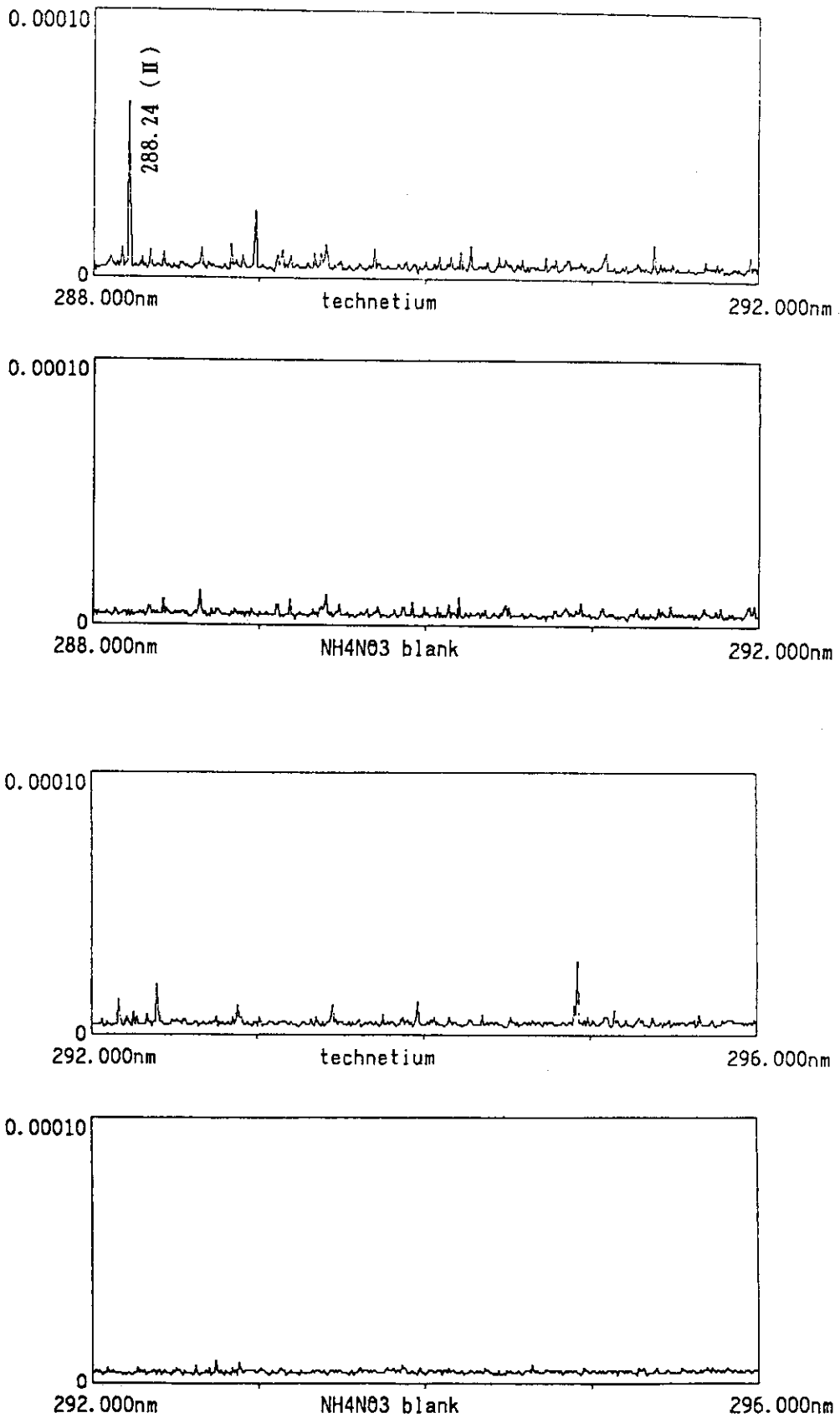


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (17/38)

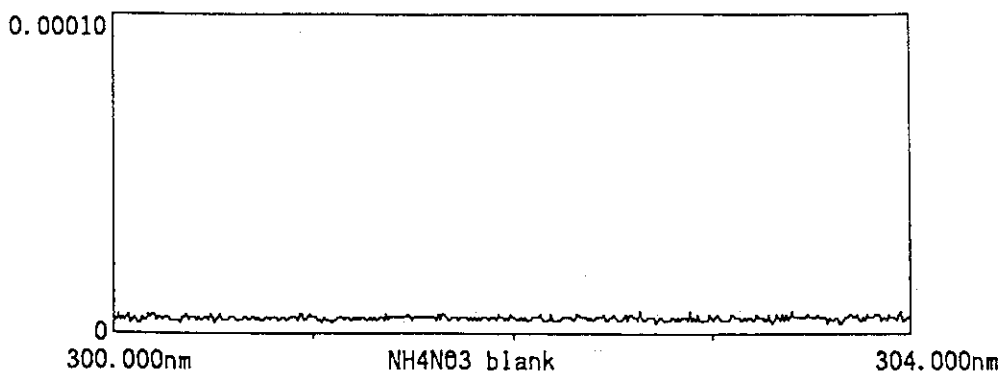
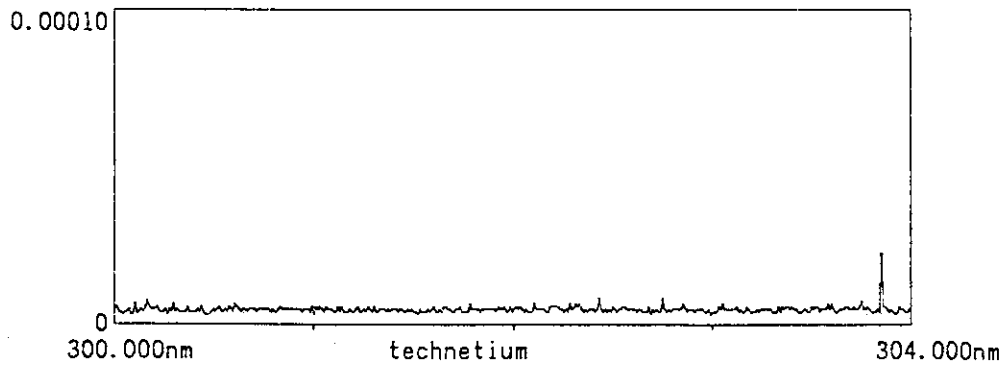
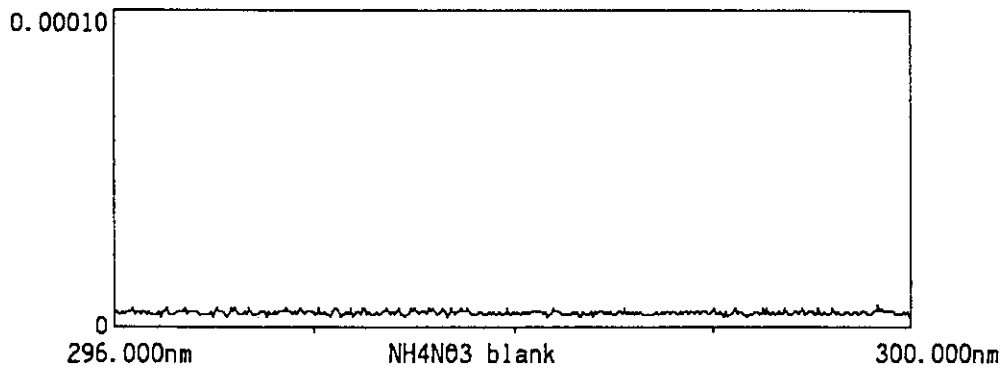
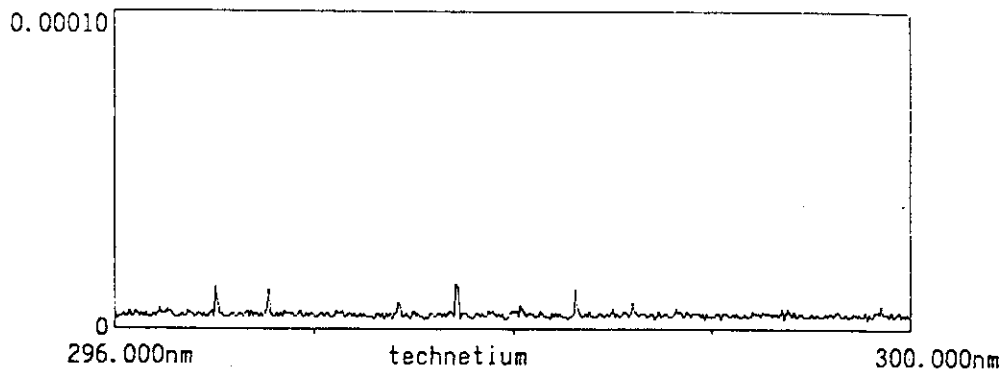


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (18/38)

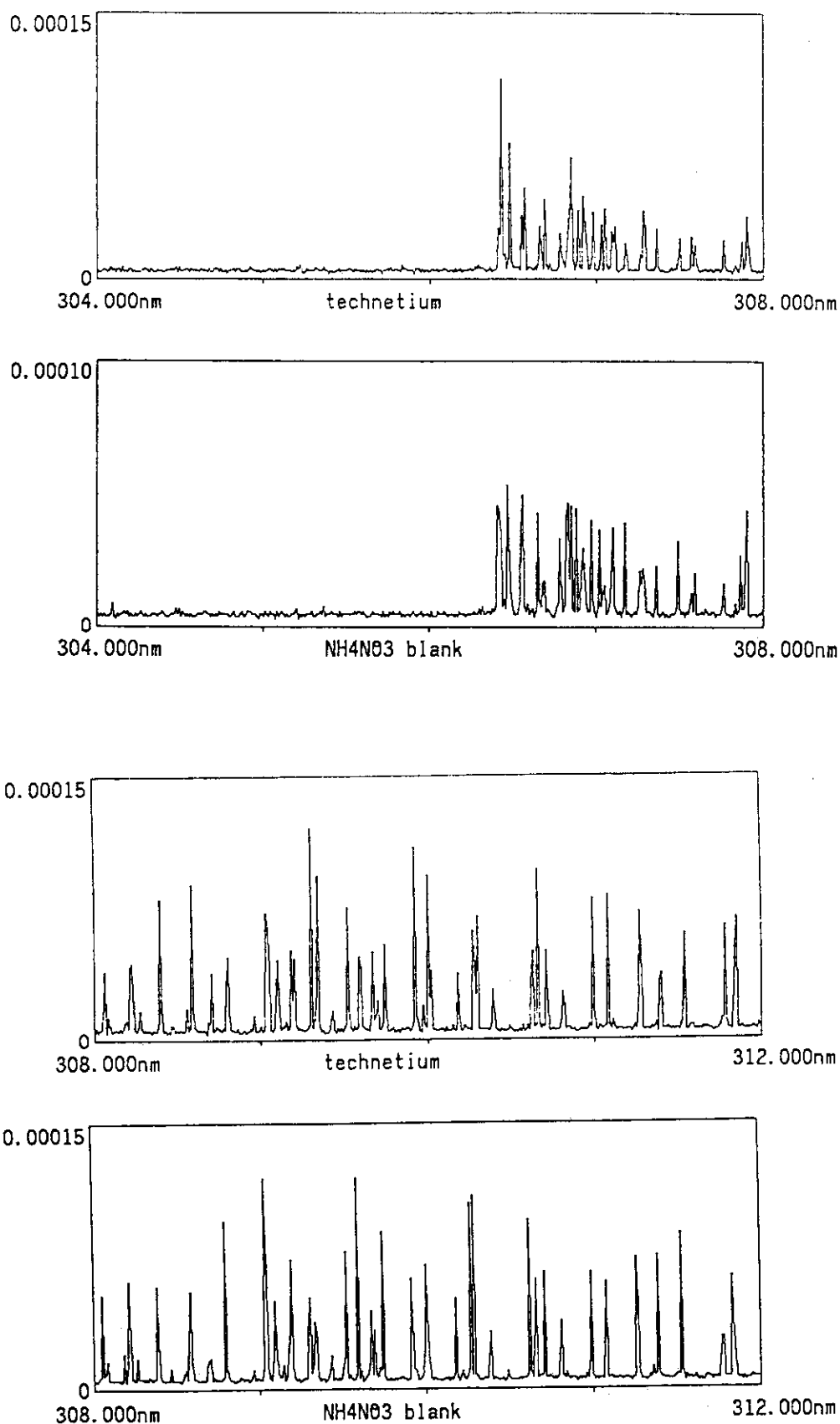


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (19/38)

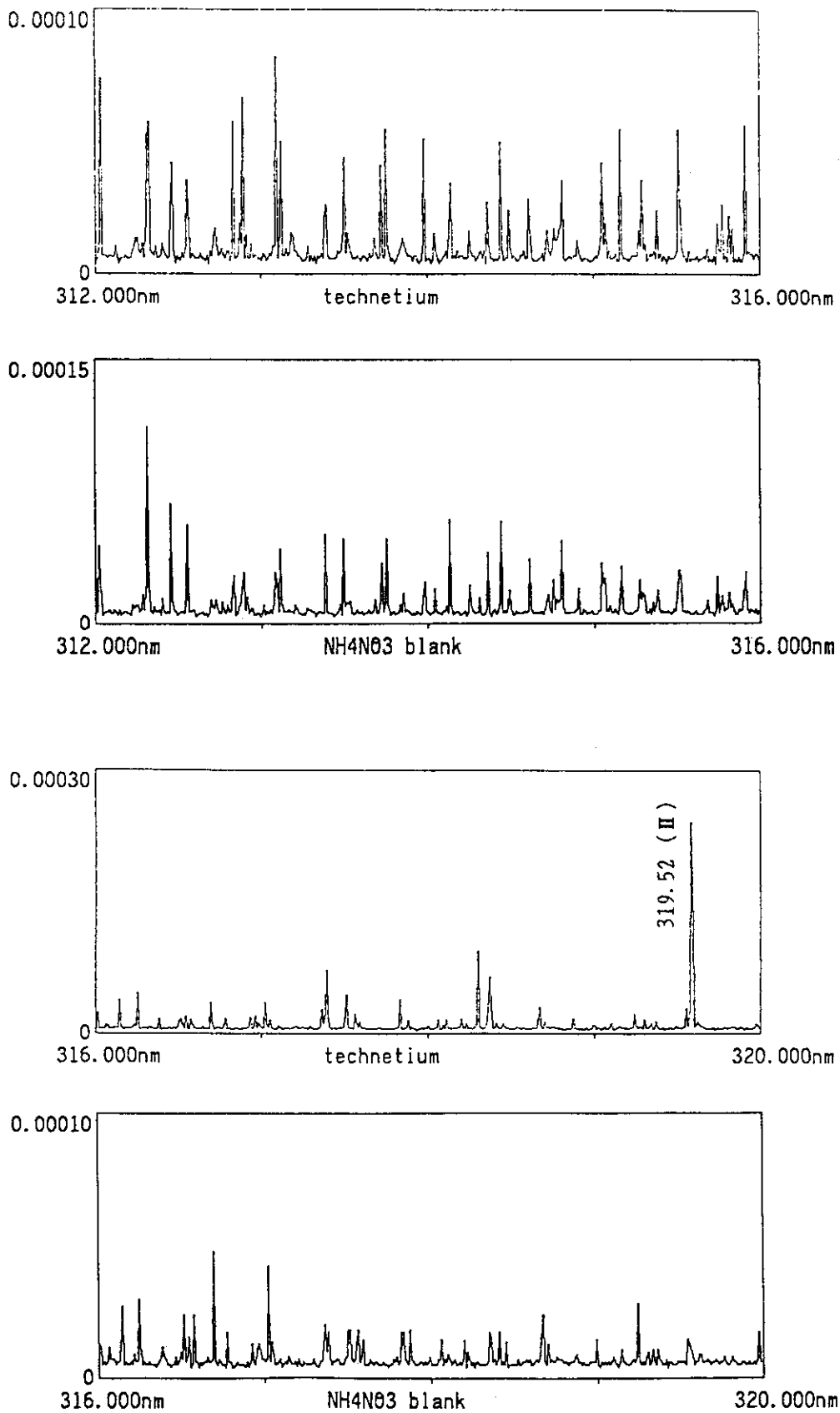


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (20/38)

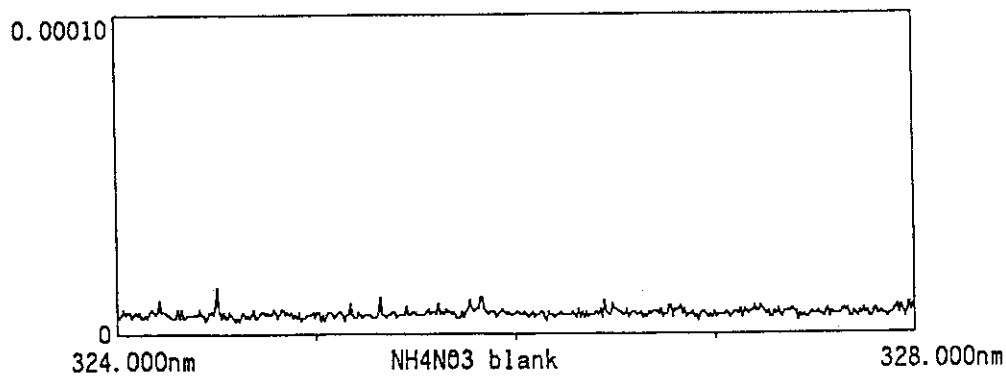
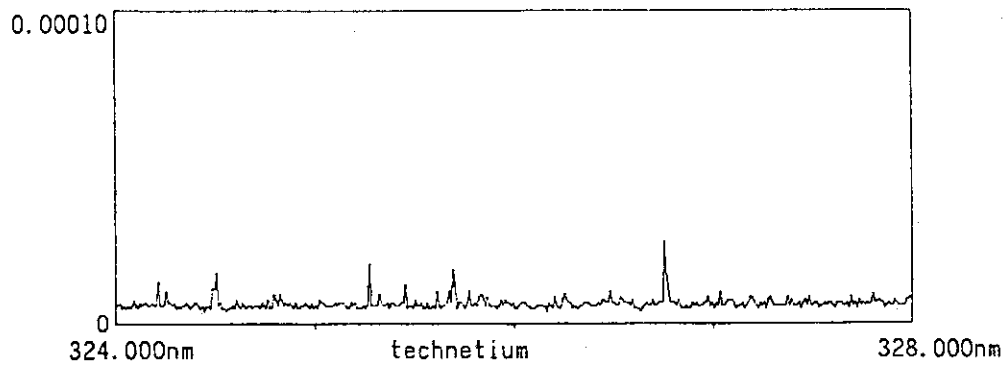
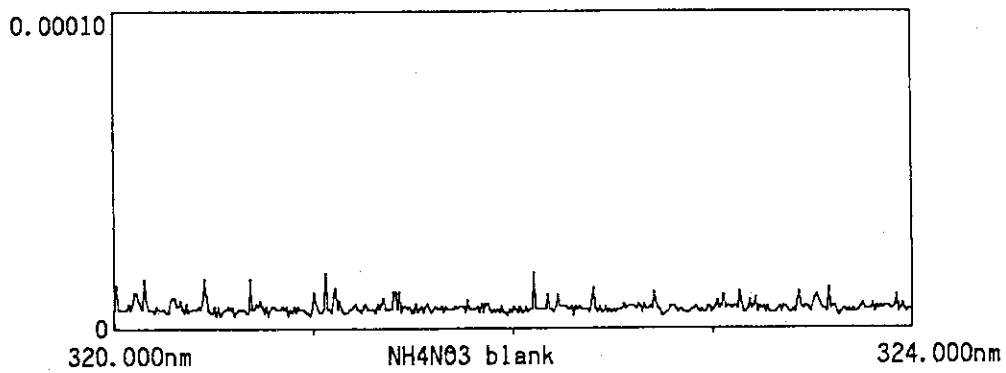
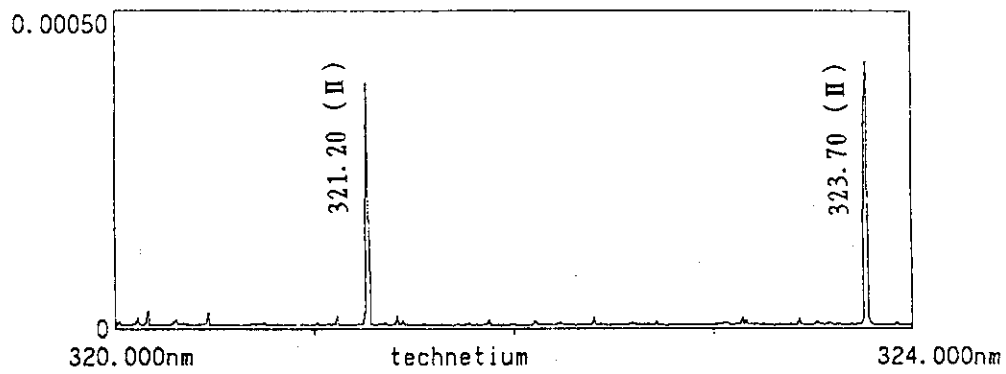


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (21/38)

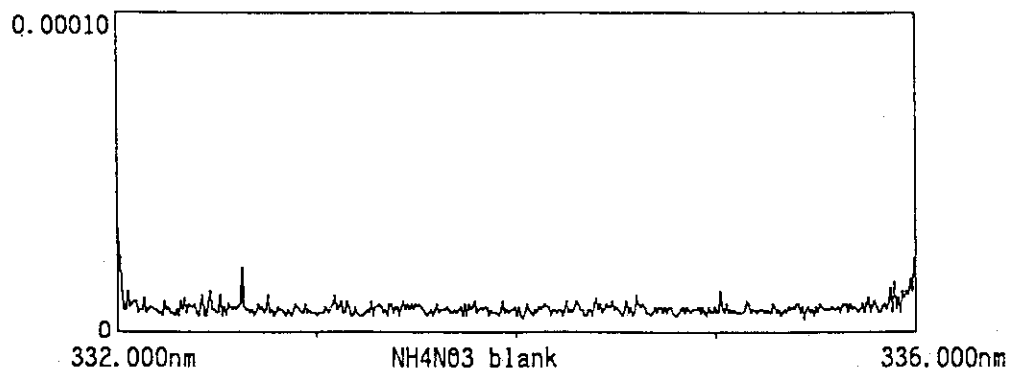
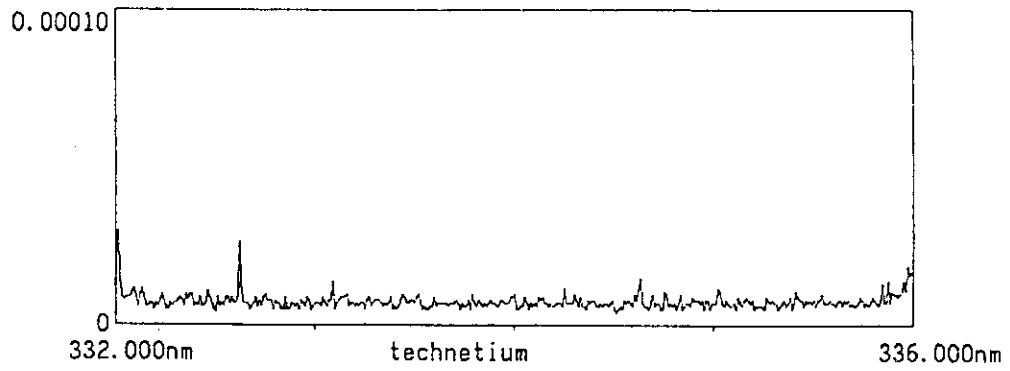
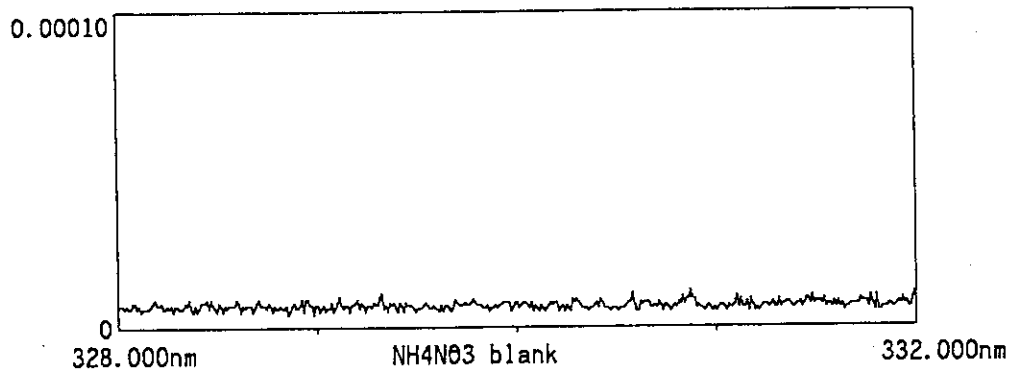
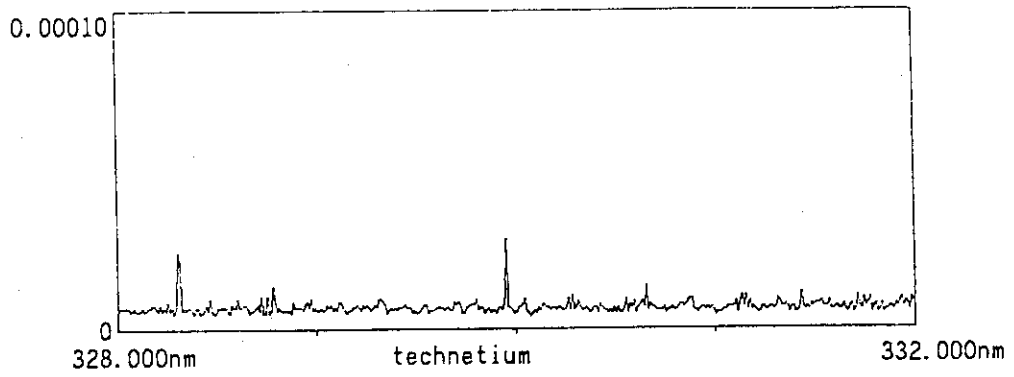


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (22/38)

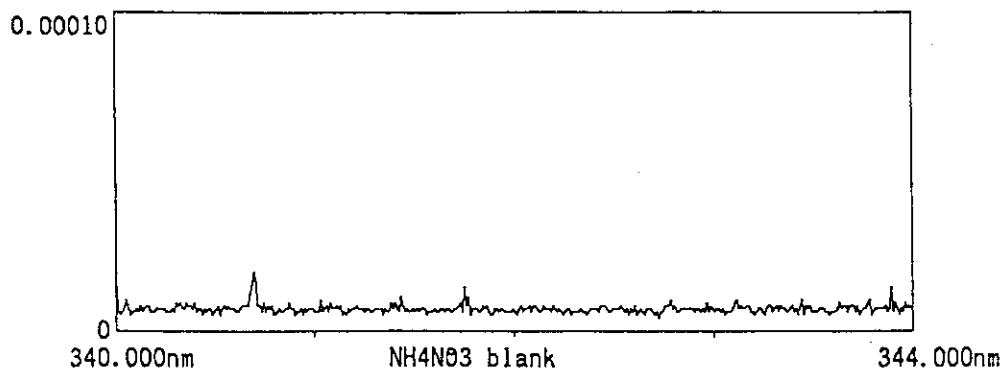
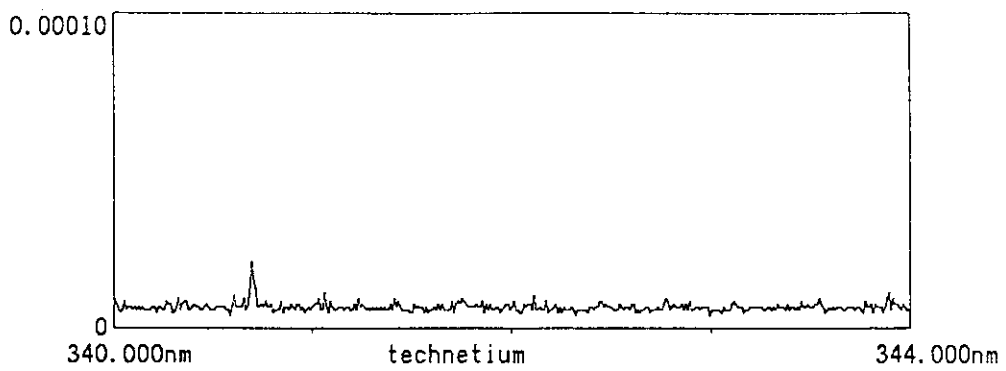
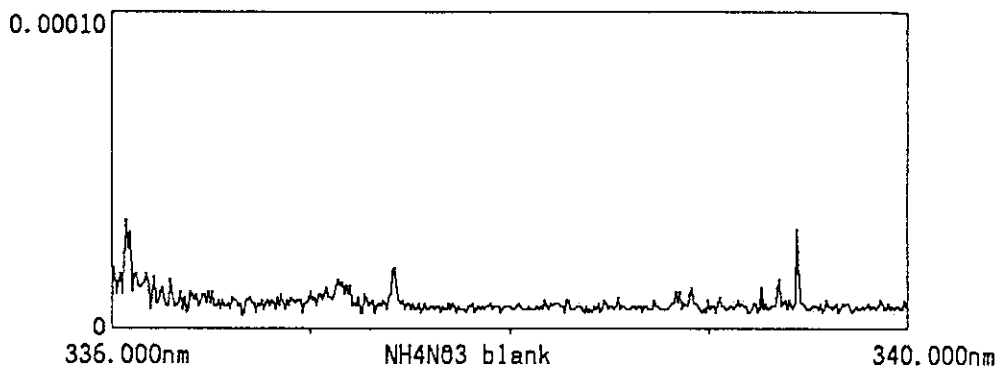
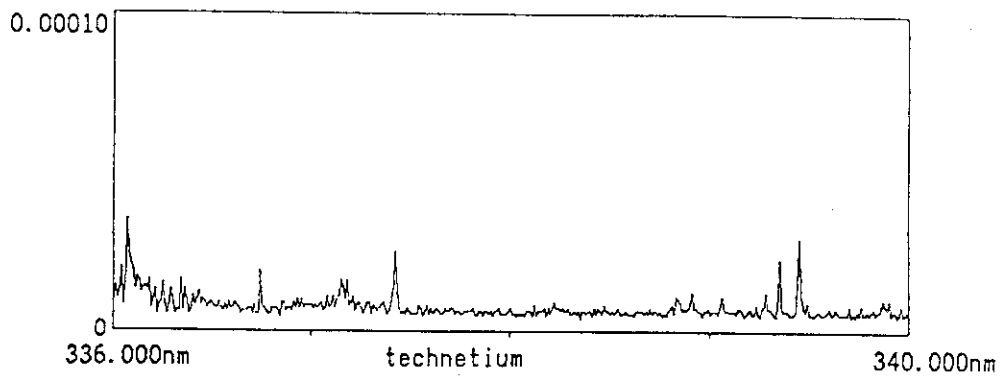


Fig.1 ICP-AES spectra of 58 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (23/38)

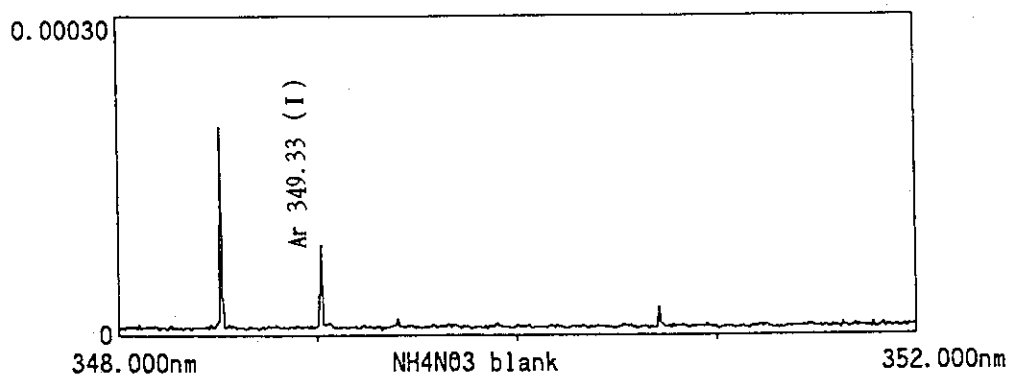
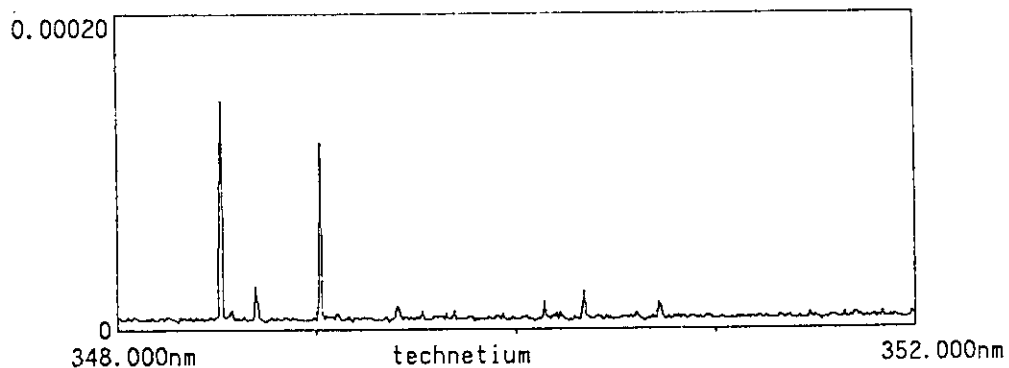
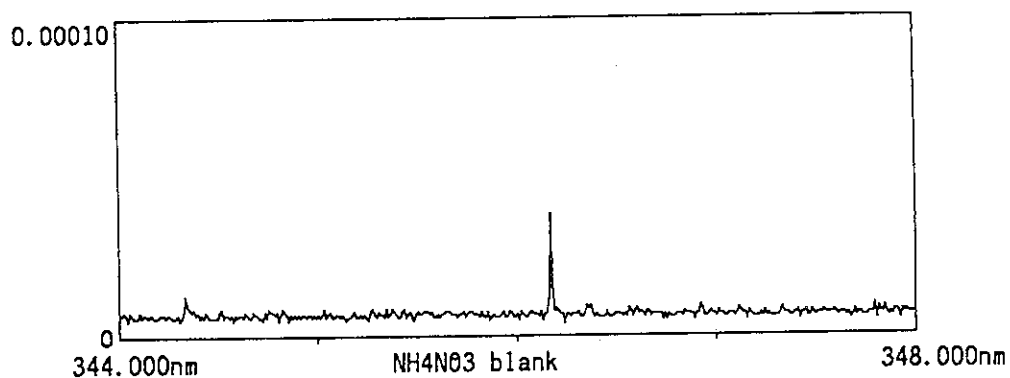
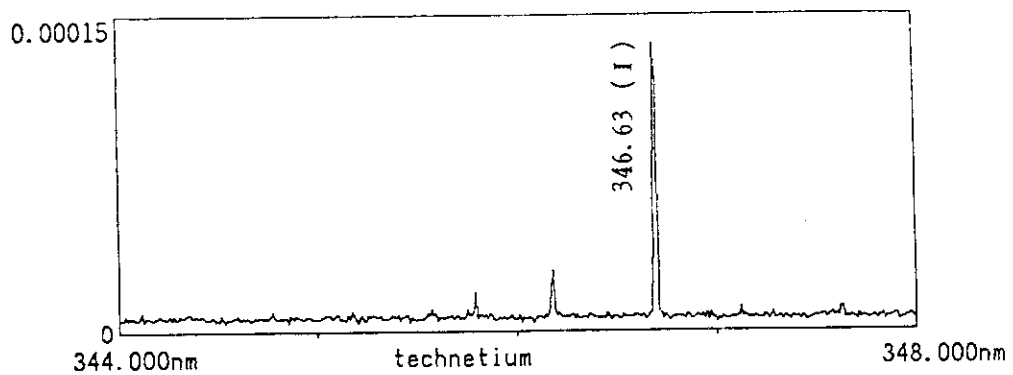


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (24/38)

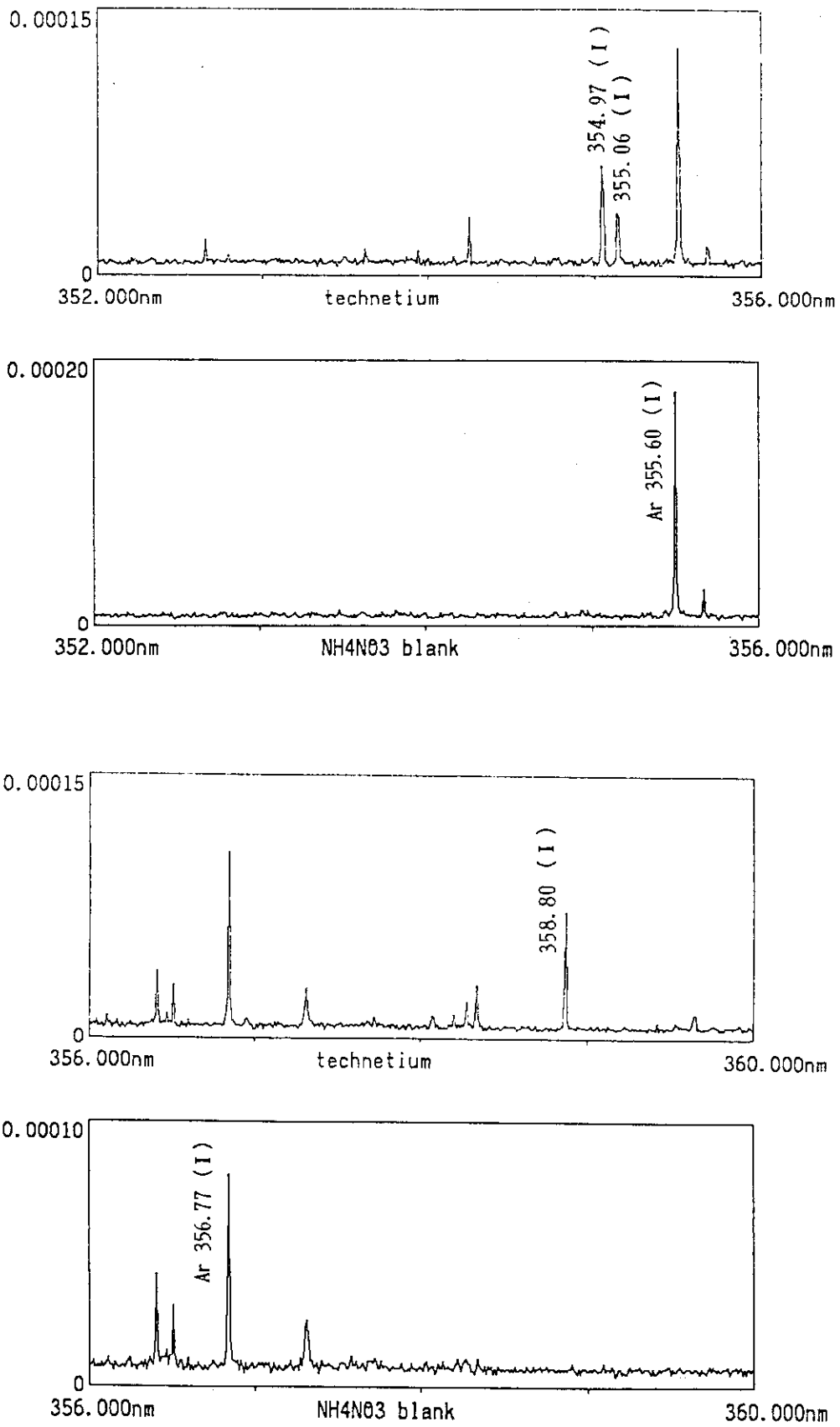


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (25/38)

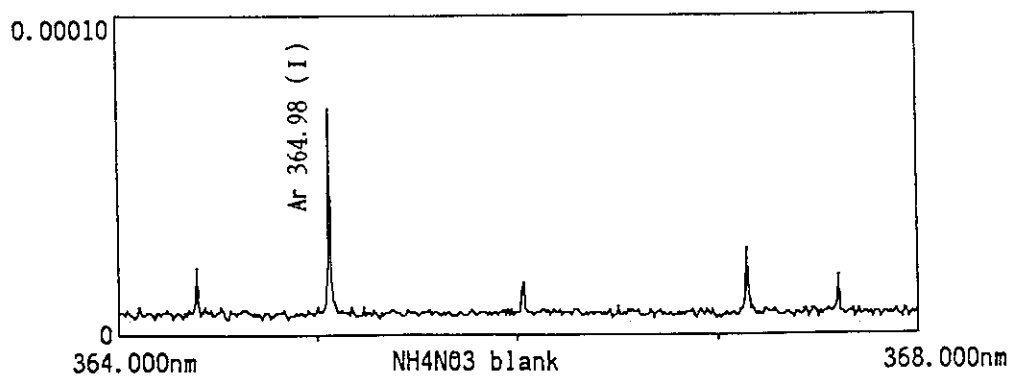
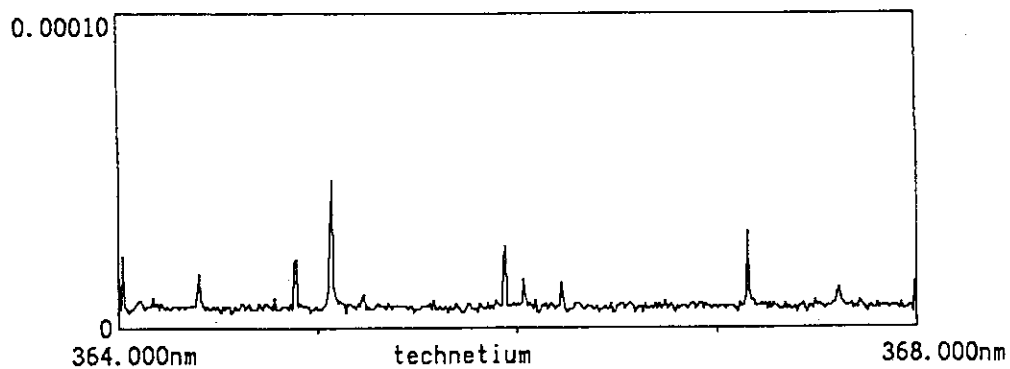
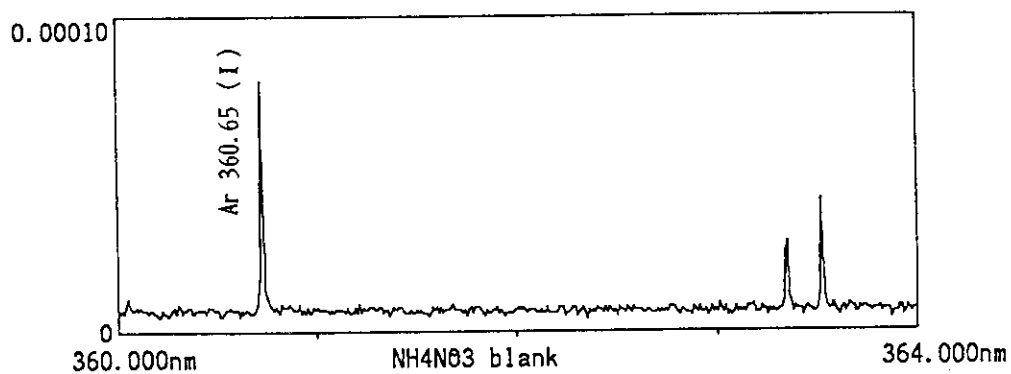
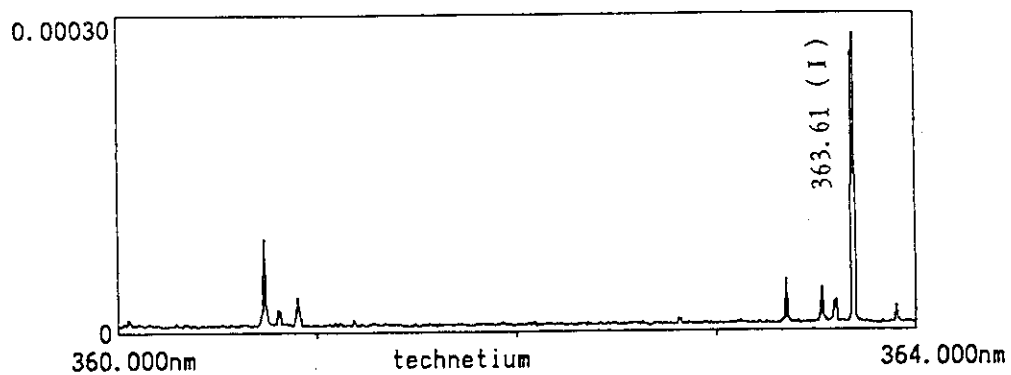


Fig.1 ICP-ABS spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (26/38)

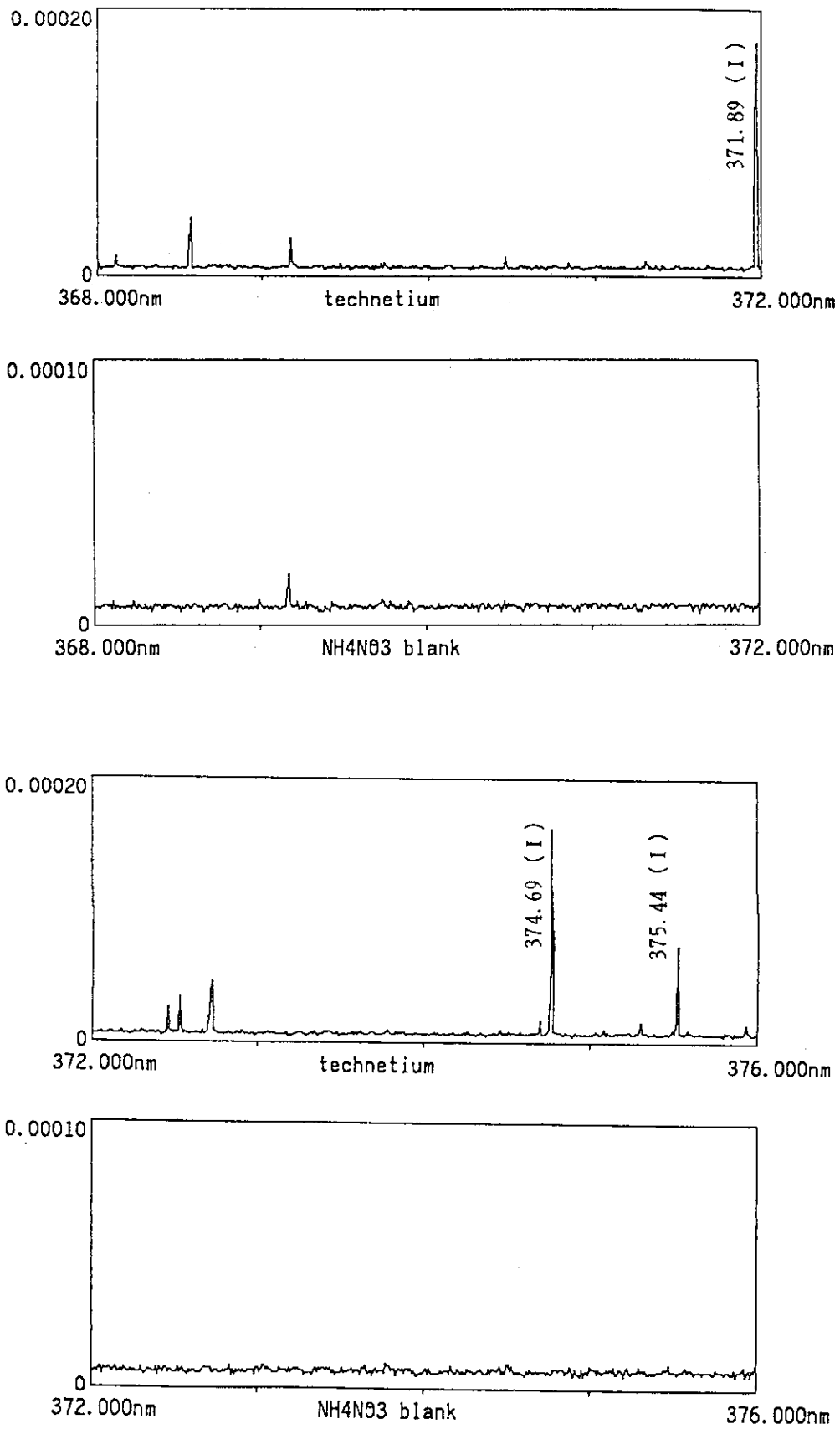


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (27/38)

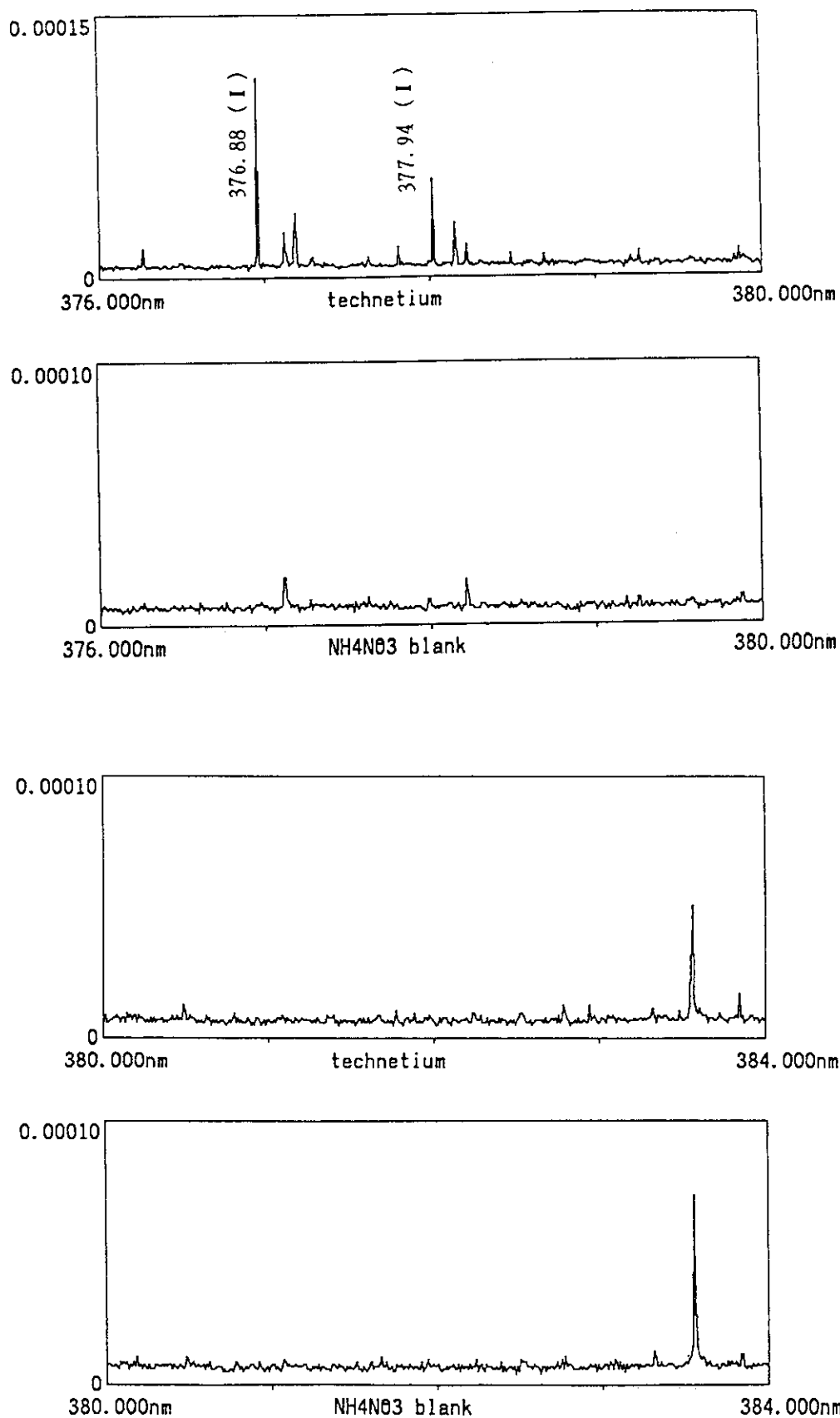


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (28/38)

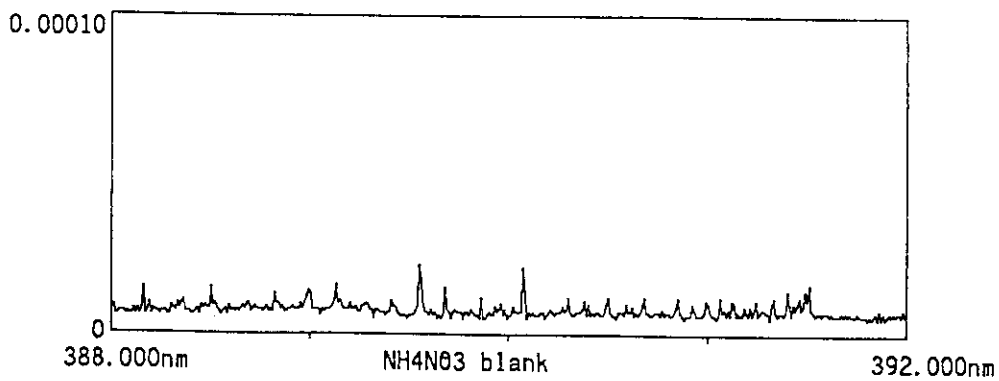
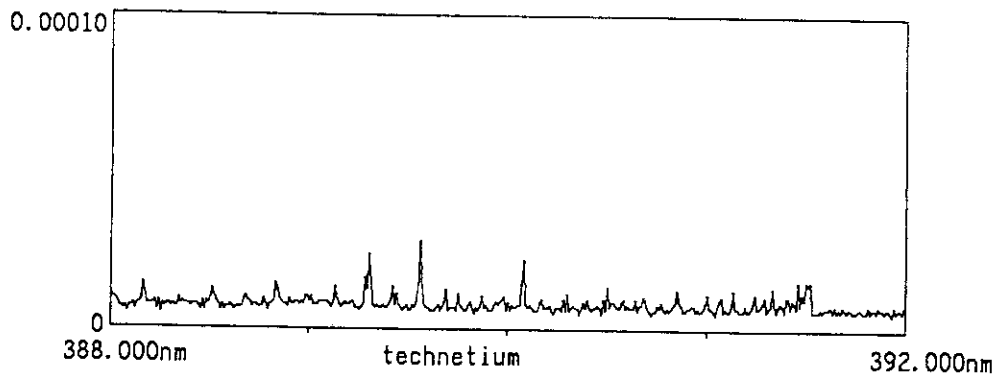
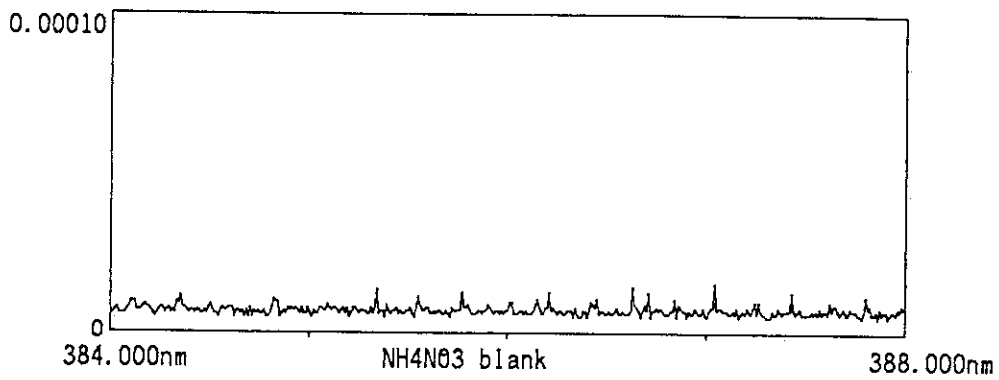
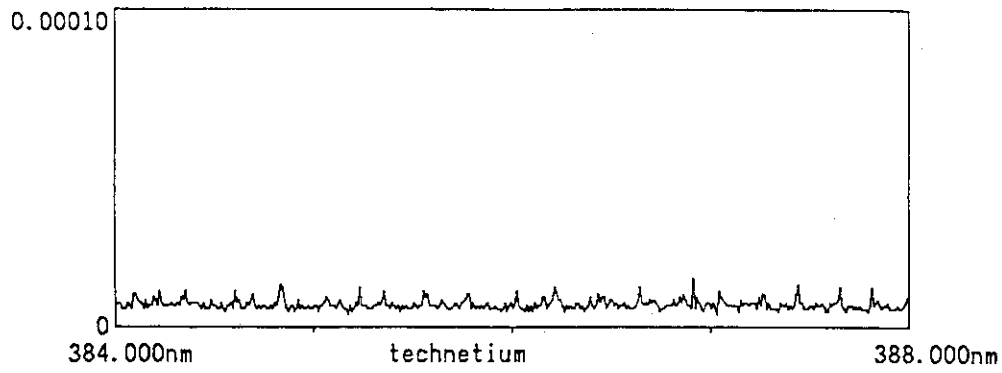


Fig.1 ICP-AES spectra of 58 μg ml⁻¹ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (29/38)

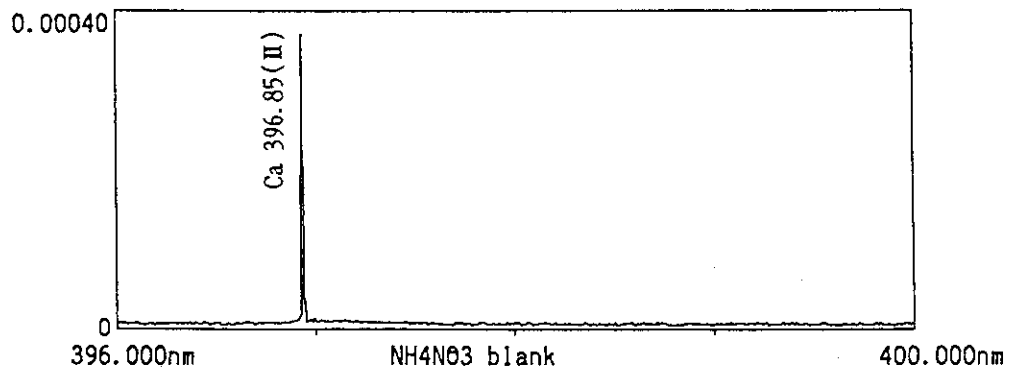
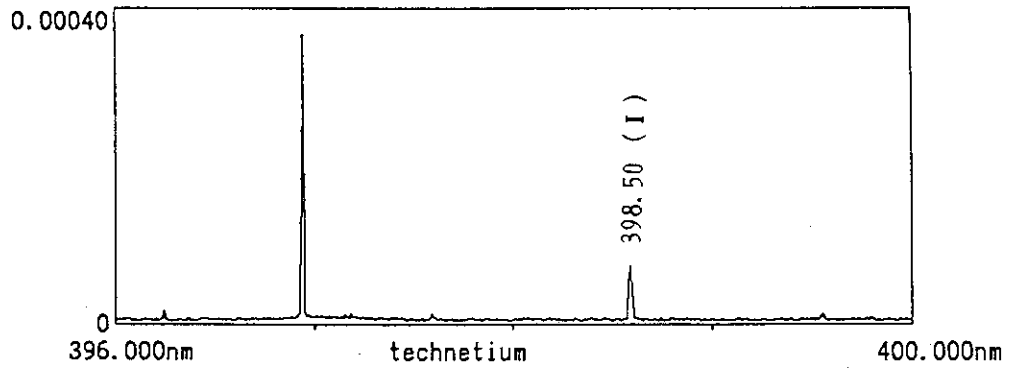
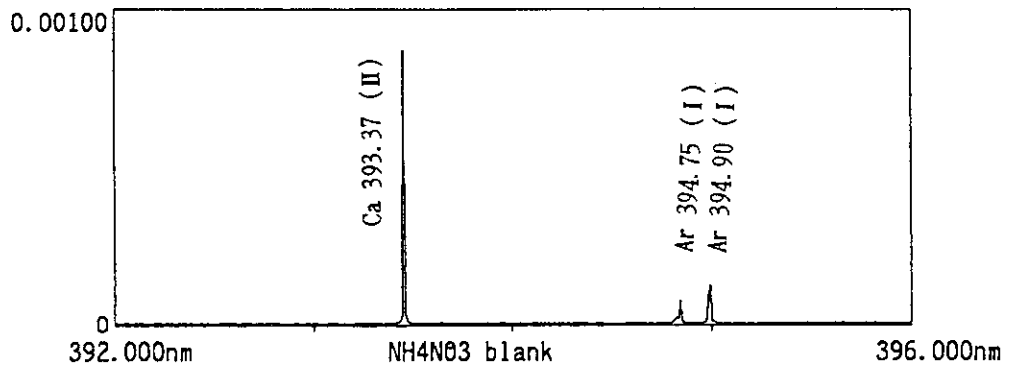
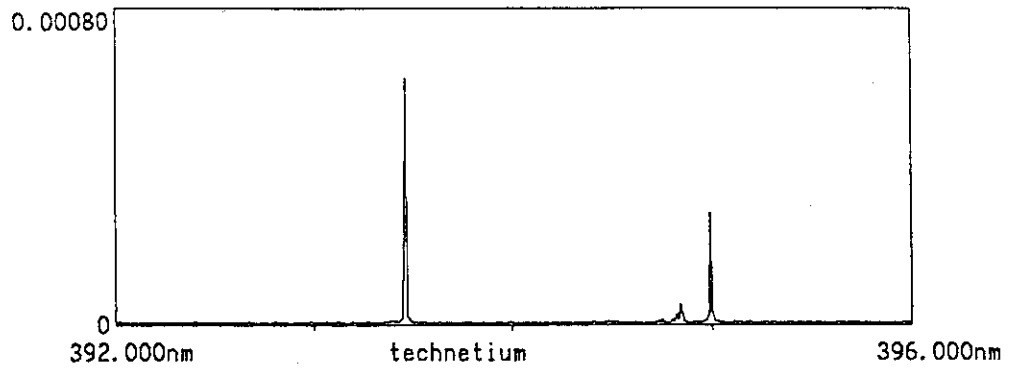


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (30/38)

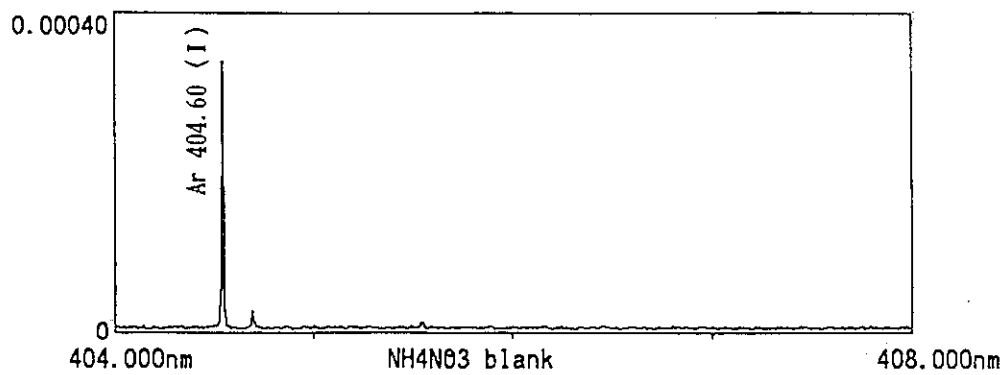
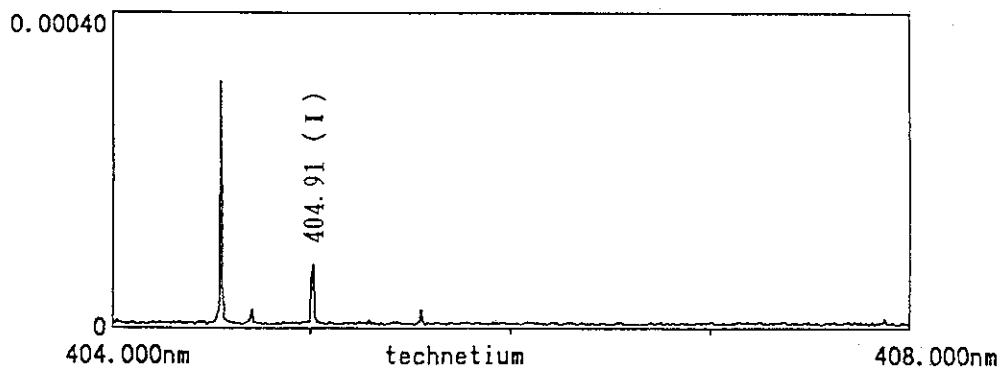
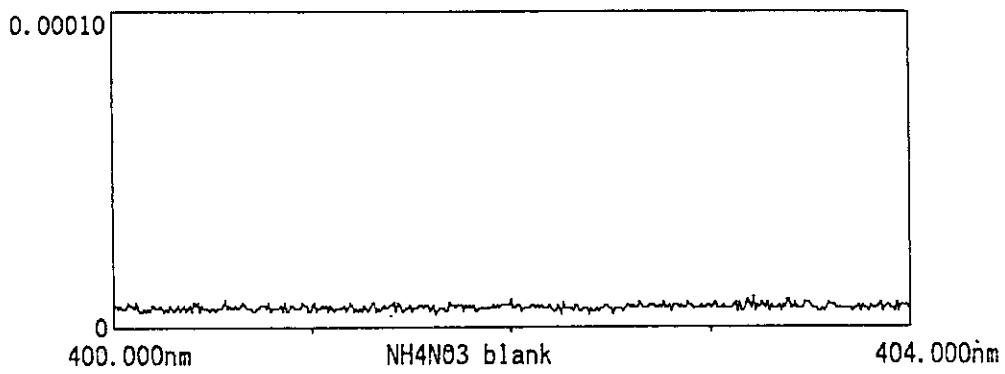
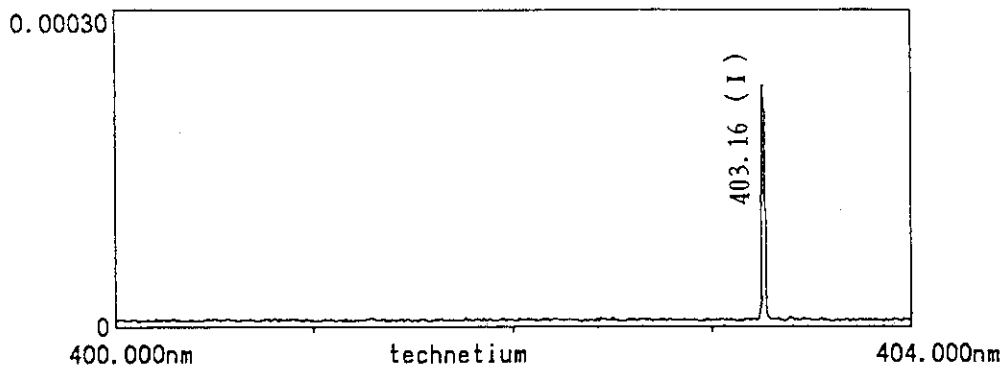


Fig.1 ICP-AES spectra of 58 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (31/38)

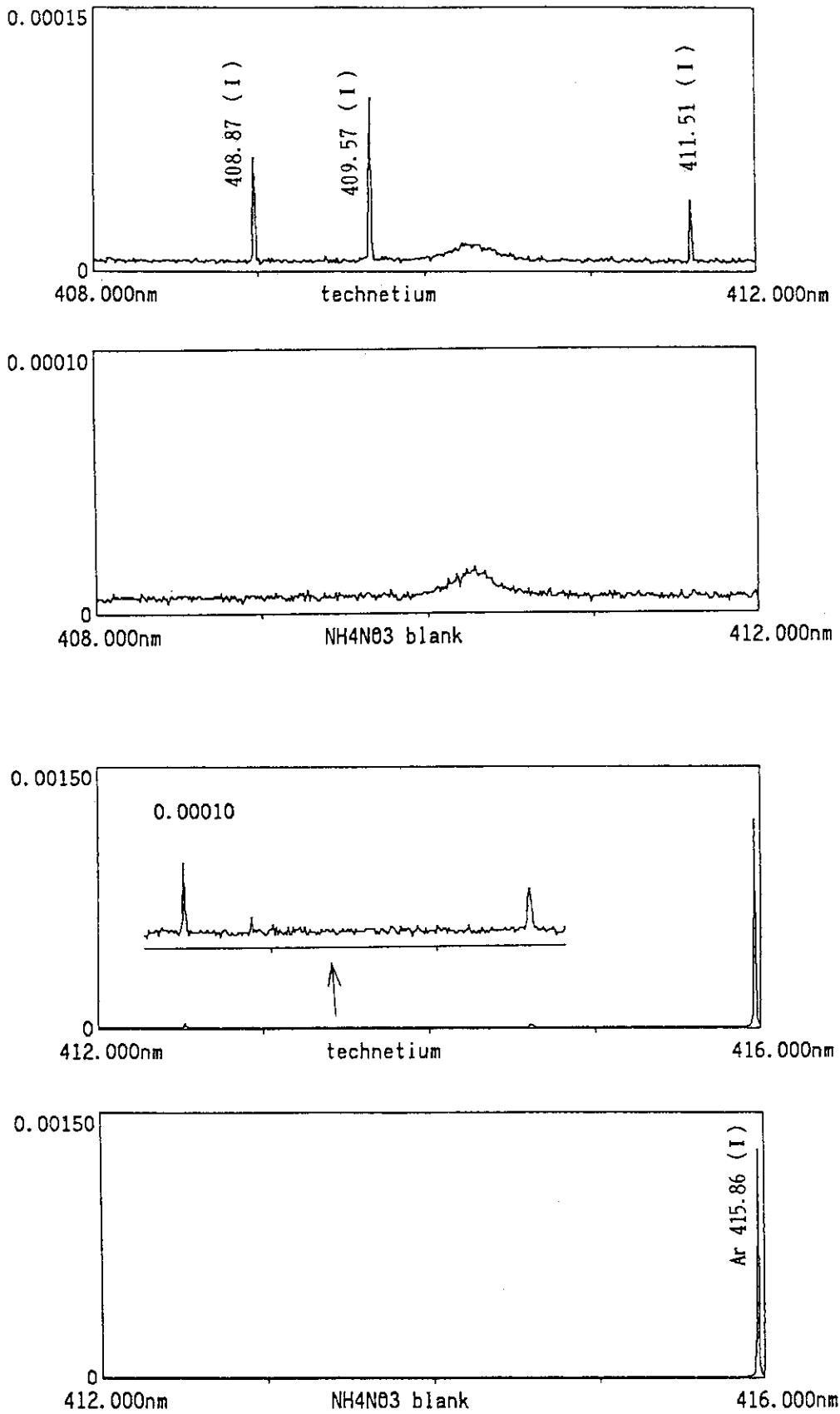


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (32/38)

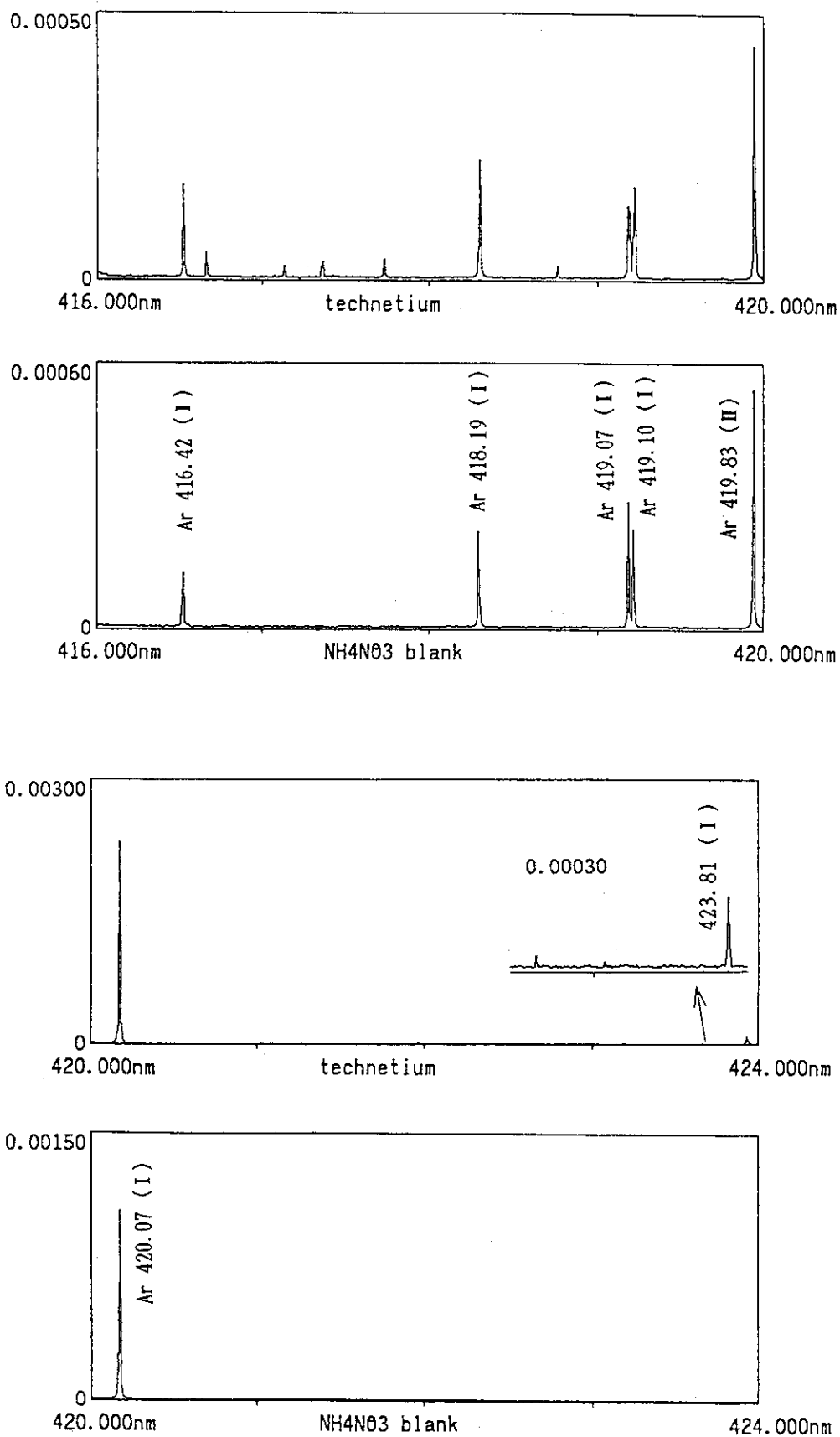


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (33/38)

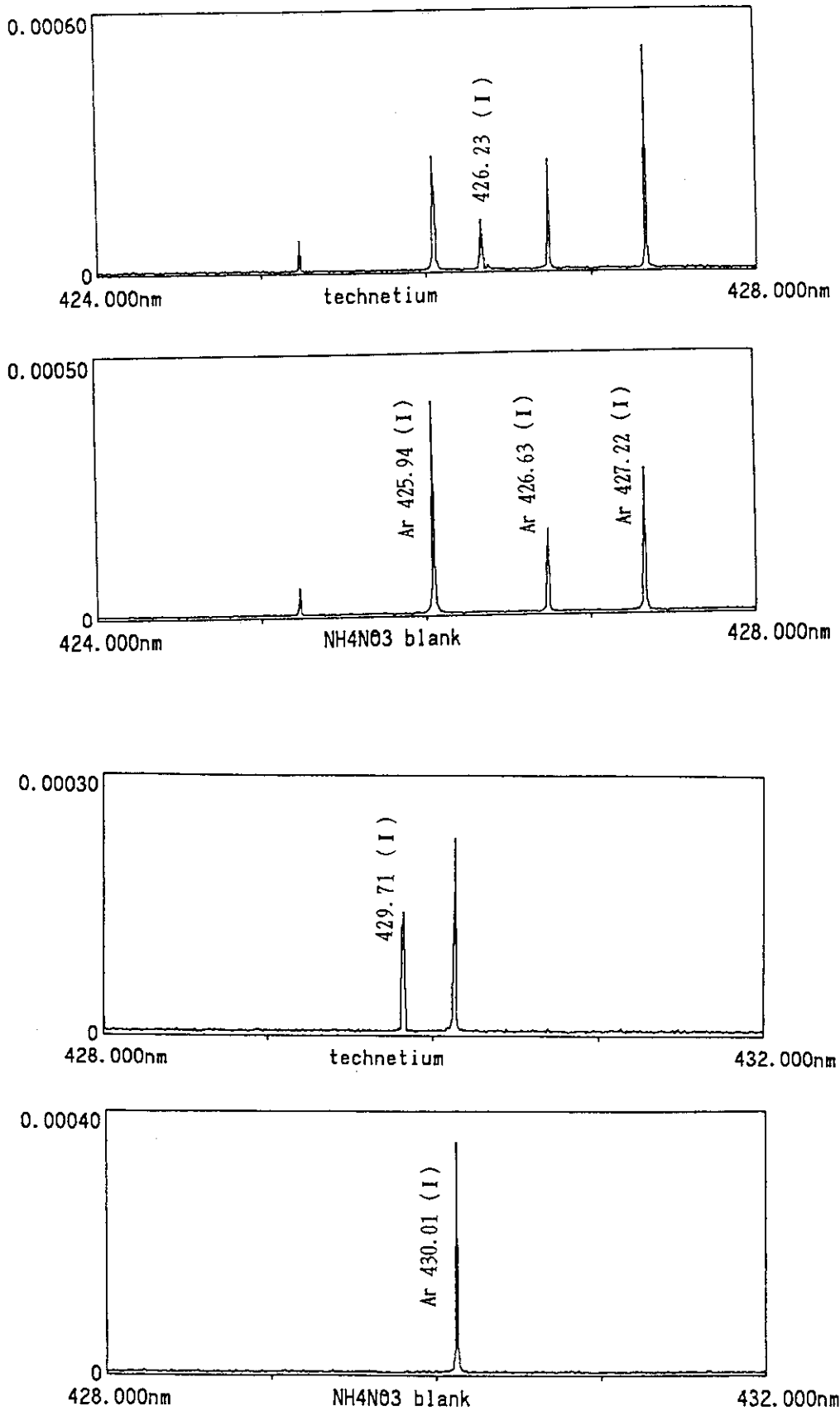


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (34/38)

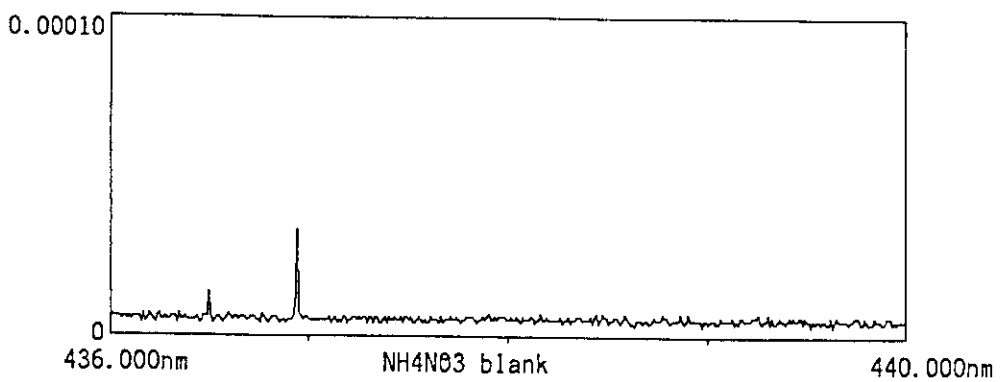
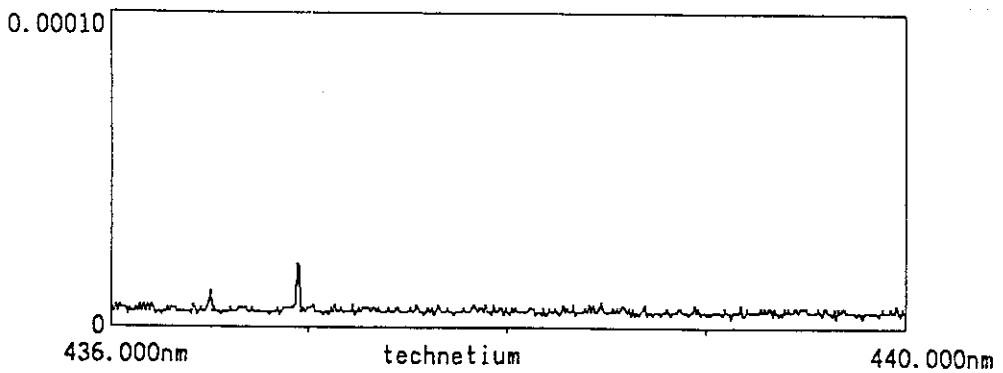
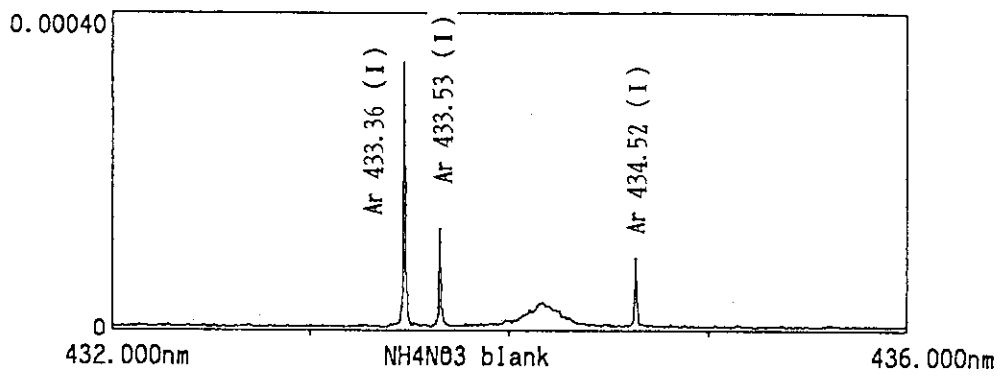
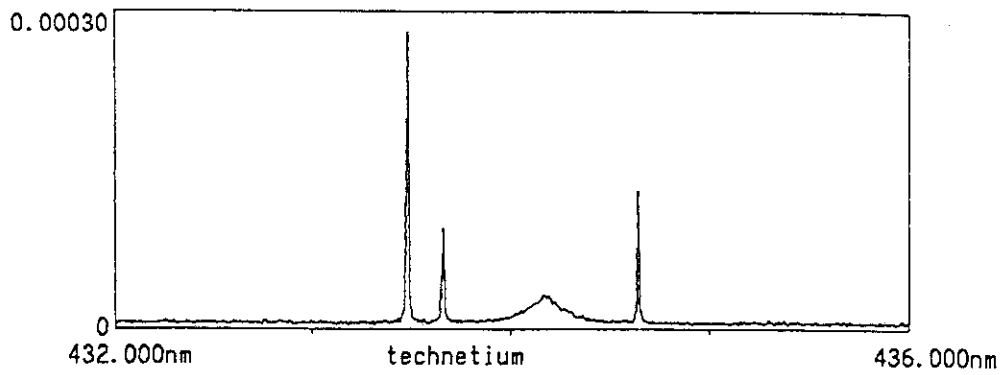


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (35/38)

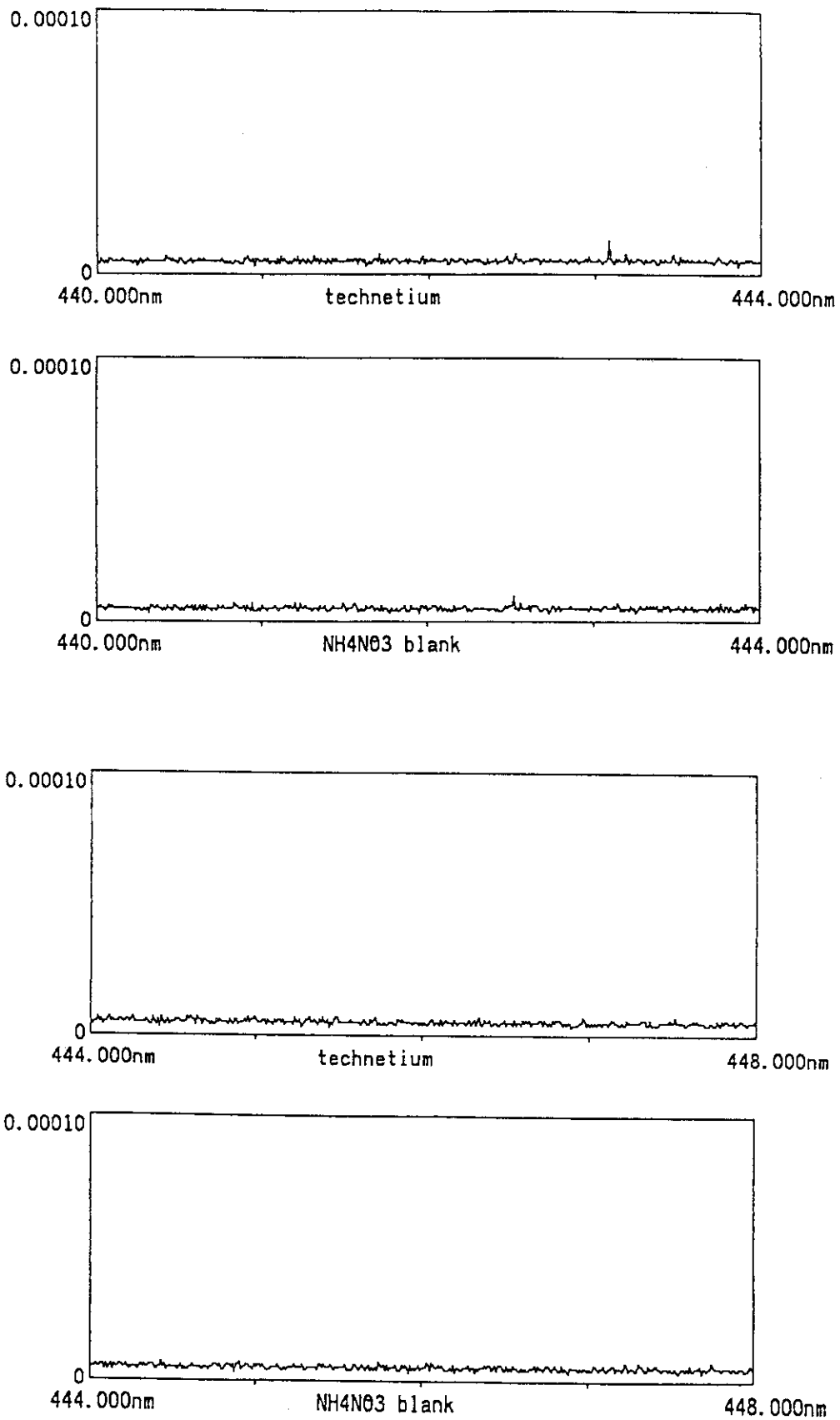


Fig. 1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (36/38)

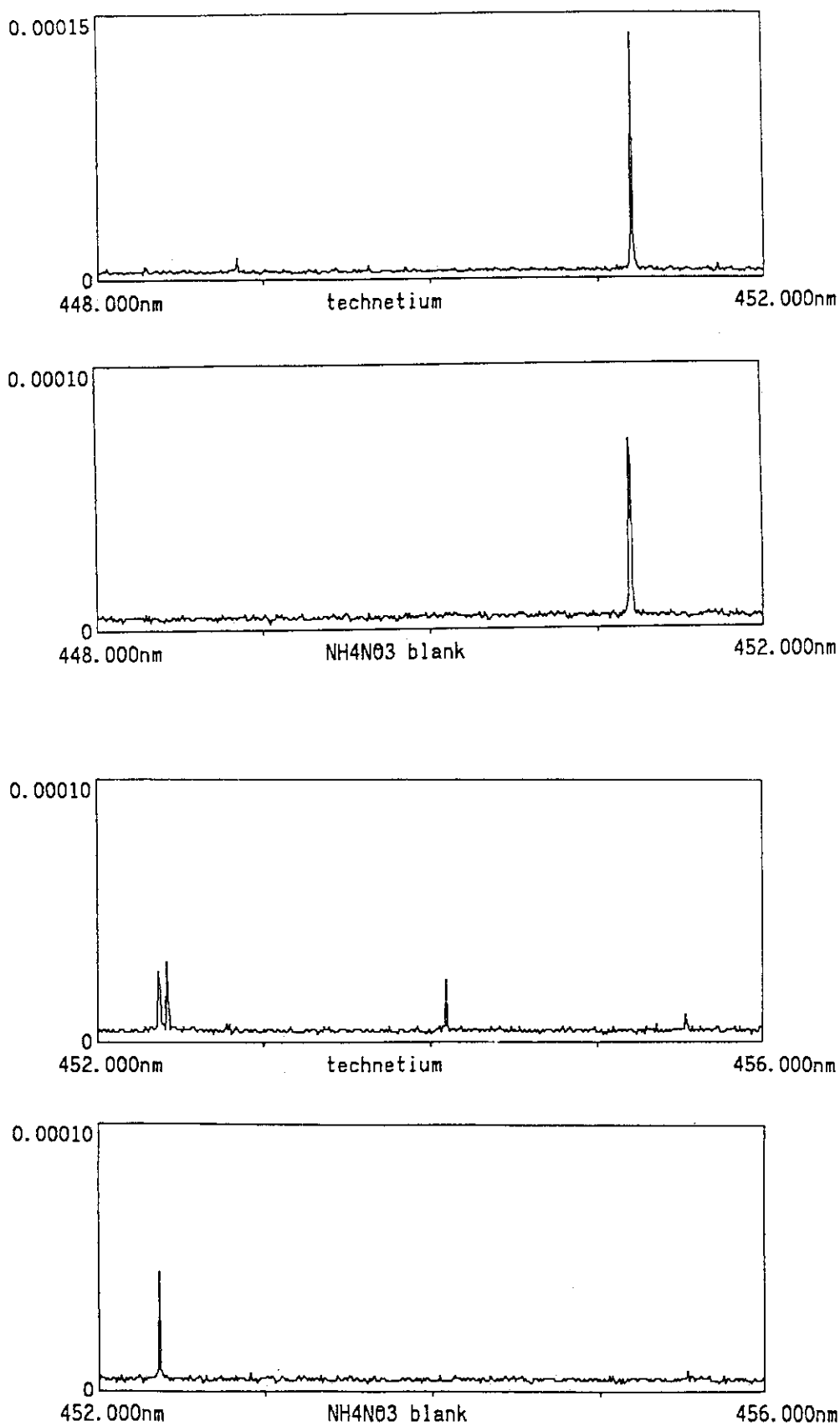


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (37/38)

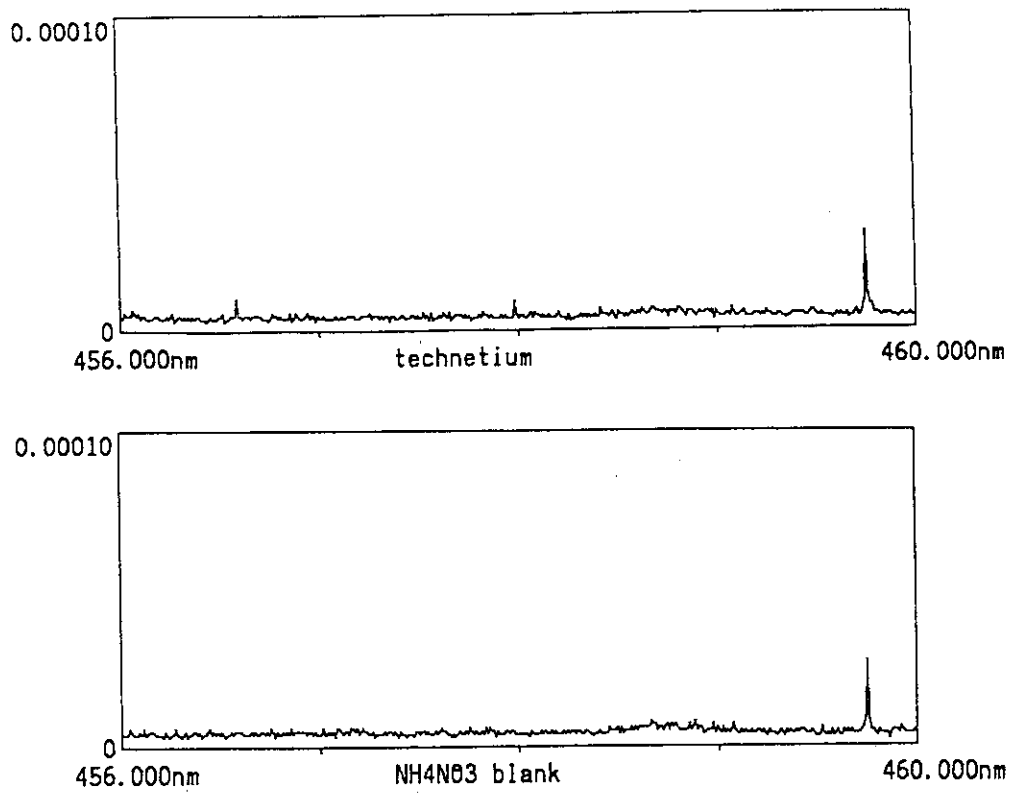


Fig.1 ICP-AES spectra of $58 \mu\text{g ml}^{-1}$ Tc-99 solution as compared with those of blank solution. (38/38)

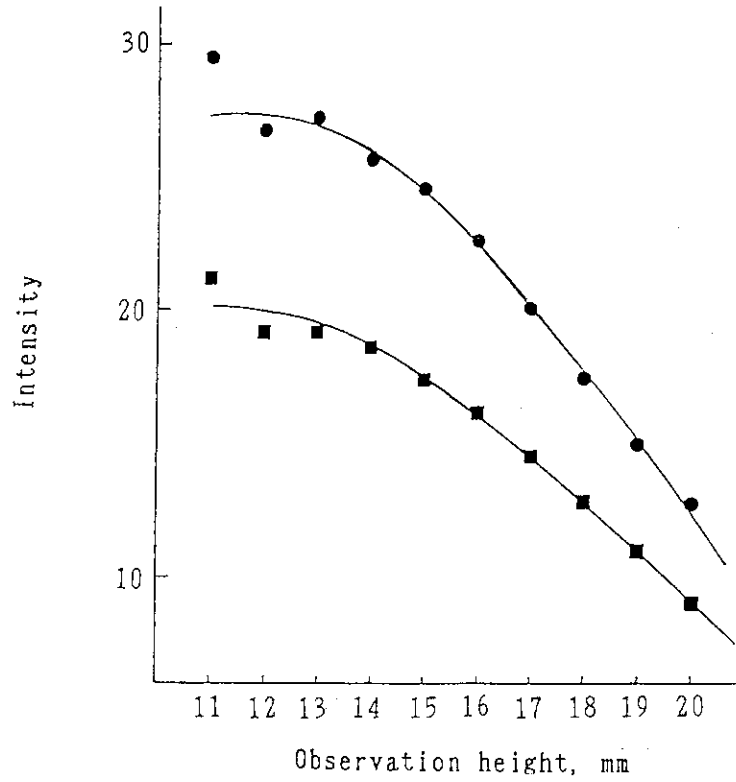


Fig.2 Relation between the spectral intensities and the observation height above load coil.
 ● : 254.32nm ; ■ : 261.00nm

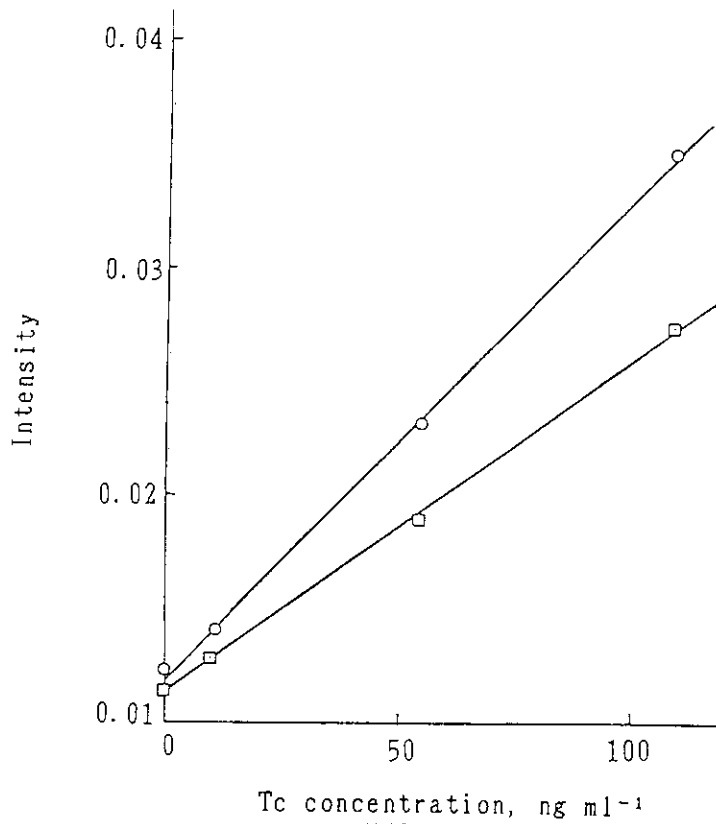


Fig.3 Calibration curves for technetium determination at 254.32nm and 261.00nm.
 ○ : 254.32nm ; □ : 261.00nm

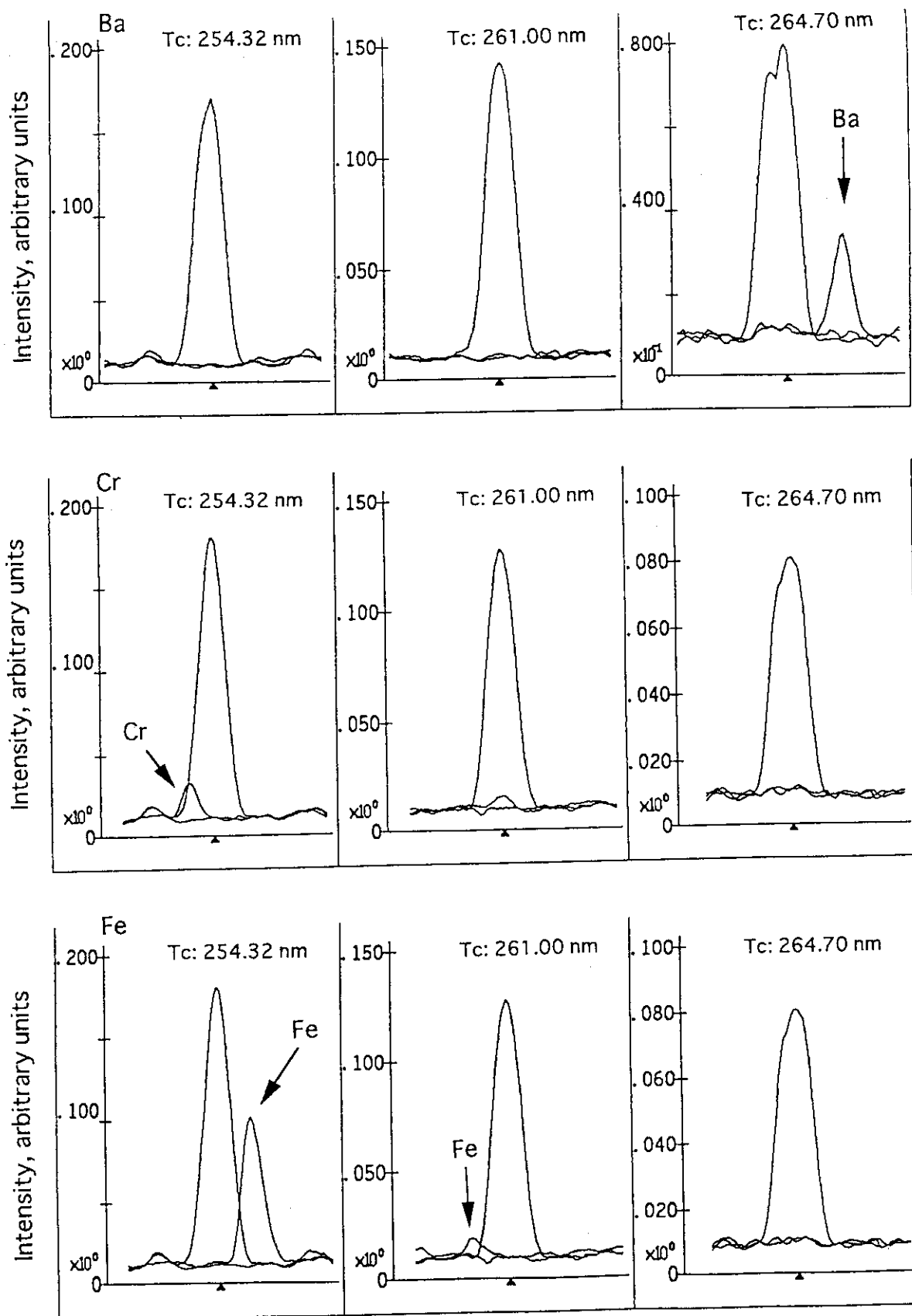


Fig.4 Spectral interference profile of foreign elements on Tc ICP emission lines : Tc of $1.1 \mu\text{g ml}^{-1}$ solution and each element of $100 \mu\text{g ml}^{-1}$ solution. (1/3)

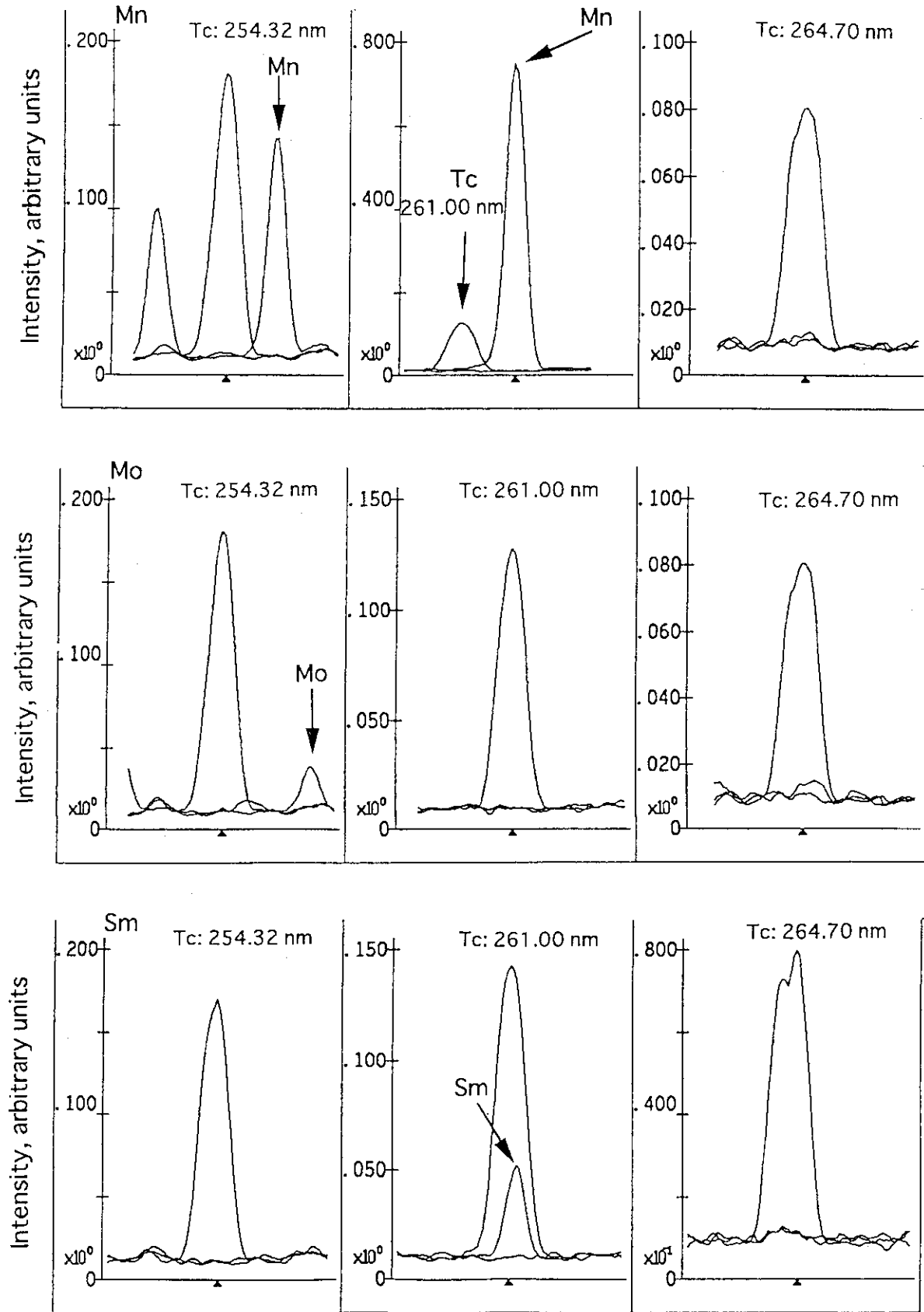


Fig.4 Spectral interference profile of foreign elements on Tc ICP emission lines : Tc of $1.1 \mu\text{g ml}^{-1}$ solution and each element of $100 \mu\text{g ml}^{-1}$ solution. (2/3)

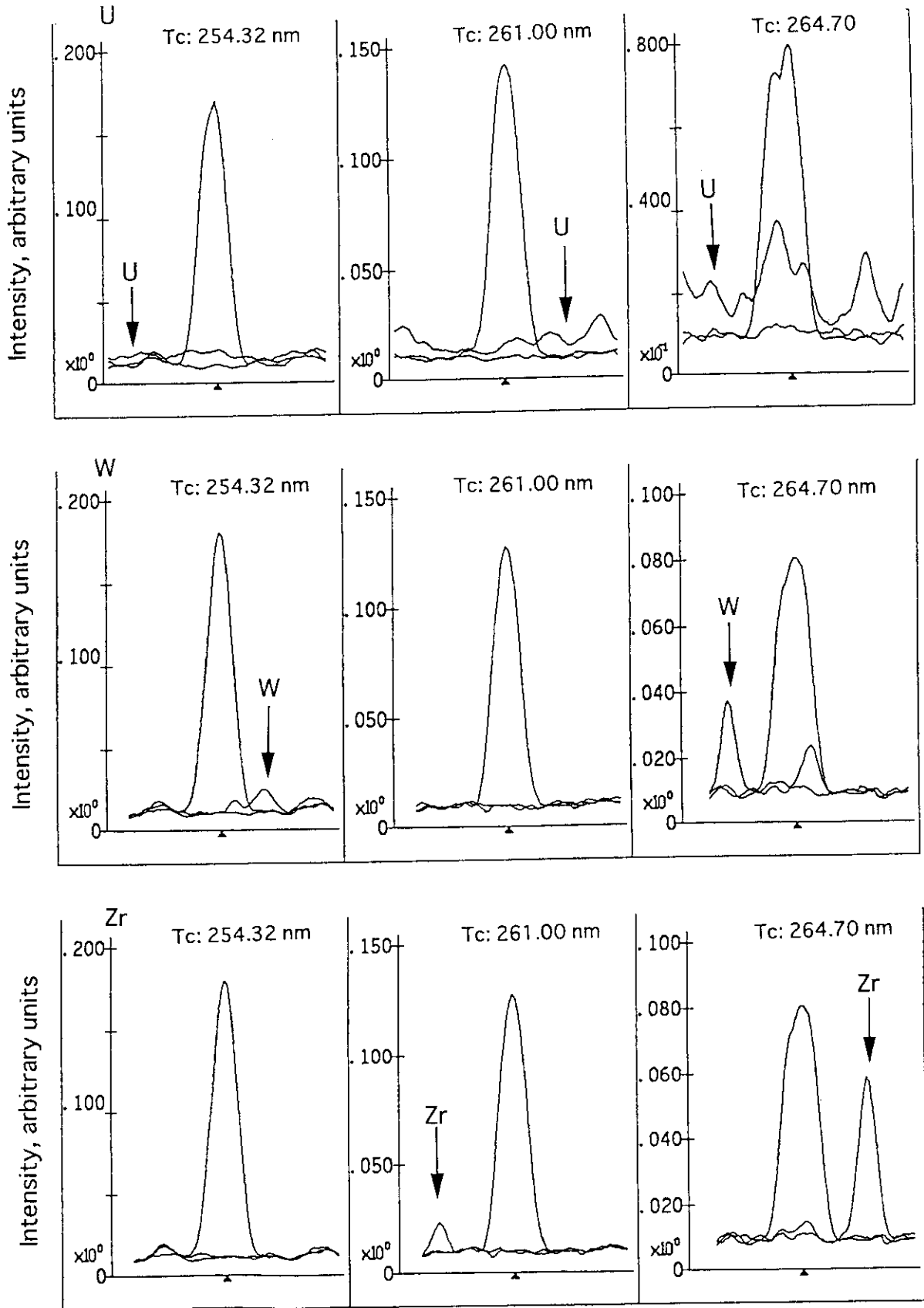


Fig.4 Spectral interference profile of foreign elements on Tc ICP emission lines : Tc of $1.1 \mu\text{g ml}^{-1}$ solution and each element of $100 \mu\text{g ml}^{-1}$ solution. (3/3)