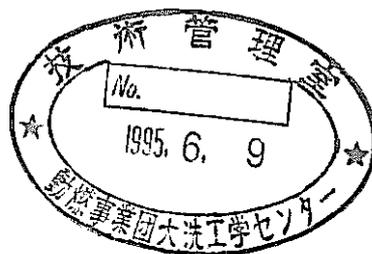


# 微量元素分析方法の調査

(動力炉・核燃料開発事業団 契約業務報告書)

1995年3月



株式会社 化研

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせください。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団

大洗工学センター システム開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section O-arai Engineering Center, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Narita-cho, O-arai-machi, Higashi-Ibaraki, Ibaraki-ken, 311-13, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

## 微量元素分析の調査

吉田 茂<sup>\*</sup>  
黒沢 きよ子<sup>\*\*</sup>  
青山 美栄<sup>\*\*</sup>

### 要 旨

ソースターム試験においては、試験時採取したサンプル中のNa, FPの分析が、その結果の評価上重要な位置を占める。現在ソースターム試験で対象としているFPとしてはヨウ素、セシウム、テルル等があるが、これらの元素はサンプル中微量であり、また、その水溶液サンプルについて高濃度のNa溶液である場合が多く、このとき溶液中NaがマトリックスとなってFP元素分析精度に影響を与えることなどの問題あることが知られている。

本調査は上記サンプルの状態を想定し、FP元素の定量分析に関してその分析精度・再現性、マトリックスとなる元素の存在とその影響の程度等の問題点を明らかにし、今後の分析方法の選定・結果の評価について調査検討を行った。

---

本報告書は、(株)化研が動力炉・核燃料開発事業団との契約により実施した業務の成果である。

契約番号：06C5856

事業団担当部課室および担当者：大洗工学センター 安全工学部 プラント安全工学室 宮原 信哉

※：株式会社 化研 基盤技術部付技術担当

※※：株式会社 化研 基盤技術部 分析技術課

## 目 次

1. 試料中ヨウ素の定量分析方法	
1.1 純水中もしくは低濃度Na溶液中のヨウ素の定量分析	1
1.2 高濃度Na溶液中の低濃度ヨウ素の定量分析	6
1.3 高濃度Na溶液中の高濃度ヨウ素の定量分析	13
1.4 ステンレスに吸着したヨウ素化合物の分離抽出・定量分析	21
1.5 活性炭に吸着したヨウ素の定量分析	25
1.6 活性炭に吸着したヨウ素の定量分析 ( $^{131}\text{I}$ 添加による回収率の測定実施)	30
1.7 大気中ヨウ化メチルの定量分析	34
2. 水溶液中セシウムの定量分析方法	
2.1 純水中もしくは低濃度Na溶液中の低濃度セシウムの定量分析	39
2.2 高濃度Na溶液中の低濃度セシウムの定量分析	45
2.3 高濃度Na溶液中の高濃度セシウムの定量分析	52
3. 水溶液中のテルルの定量分析方法	
3.1 純水中もしくは低濃度Na溶液中の低濃度テルルの定量分析	59
3.2 高濃度Na溶液中の低濃度テルルの定量分析	66
3.3 高濃度Na溶液中の高濃度テルルの定量分析	74
4. 水溶液中Naの定量分析法	
4.1 水溶液中のNa分析	82
5. 水溶液中のヨウ素の定量方法一覧	90
6. 活性炭に吸着したヨウ素の定量方法一覧	91
7. 大気中のヨウ化メチル測定方法一覧	91
8. 水溶液中のセシウムの定量方法一覧	92
9. 水溶液中のテルルの定量方法一覧	93
10. 水溶液中のナトリウムの定量方法一覧	94

1 1. 添付資料	イオンクロマトグラフィーの原理	.....	95
1 2. 添付資料	炎光光度法及び原子吸光光度法の原理	.....	97
1 3. 添付資料	高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法の原理	.....	99
1 4. 添付資料	高周波誘導結合プラズマ質量分析法の原理	.....	101
1 5. 添付資料	ガスクロマトグラフィーの原理	.....	104
1 6. 添付資料	ガスクロマトグラフ質量分析法の原理	.....	106

## 表 リ ス ト

表1.1	ICによる低濃度Na溶液中の低濃度ヨウ素の定量下限	..... 3
表1.2	ICによる低濃度Na溶液中の低濃度ヨウ素の再現性	..... 3
表1.3	ICP/MSによる低濃度Na溶液中の低濃度ヨウ素の定量下限	..... 5
表1.4	ICP/MSによる低濃度Na溶液中の低濃度ヨウ素の再現性	..... 5
表1.5	ICによる高濃度Na溶液中の低濃度ヨウ素の定量下限	..... 8
表1.6	IC（電気伝導度検出器）による高濃度Na溶液中の低濃度ヨウ素の再現性	..... 8
表1.7	IC（電気化学検出器）による高濃度Na溶液中の低濃度ヨウ素の再現性	..... 9
表1.8	ICP/MSによる高濃度Na溶液中の低濃度ヨウ素の定量下限	..... 10
表1.9	ICP/MSによる高濃度Na溶液中の低濃度ヨウ素の再現性	..... 11
表1.10	ICによる高濃度Na溶液中の高濃度ヨウ素の定量下限	..... 15
表1.11	ICによる高濃度Na溶液中の高濃度ヨウ素の再現性	..... 15
表1.12	ICP-AESによる高濃度Na溶液中の高濃度ヨウ素の定量下限	..... 17
表1.13	ICP-AESによる高濃度Na溶液中の高濃度ヨウ素の再現性	..... 17
表1.14	ICP/MSによる高濃度Na溶液中の高濃度ヨウ素の定量下限	..... 18
表1.15	ICP/MSによる高濃度Na溶液中の高濃度ヨウ素の再現性	..... 19
表1.16	ICによるステンレスに吸着したヨウ素化合物の定量下限	..... 24
表1.17	ICによるステンレスに吸着したヨウ素化合物の再現性	..... 24
表1.18	ポンプ燃焼-ICP/MSによる活性炭に吸着したヨウ素の定量下限	..... 28
表1.19	ポンプ燃焼-ICP/MSによる活性炭に吸着したヨウ素の再現性	..... 28
表1.20	<sup>131</sup> I添加による回収率測定実施の活性炭に吸着したヨウ素の定量下限	..... 33
表1.21	<sup>131</sup> I添加による回収率測定実施の活性炭に吸着したヨウ素の再現性	..... 33
表1.22	GCによる大気中ヨウ化メチルの定量下限	..... 35
表1.23	GCによる大気中ヨウ化メチルの再現性	..... 35
表1.24	GC/MSによる大気中ヨウ化メチルの定量下限	..... 37
表1.25	GC/MSによる大気中ヨウ化メチルの再現性	..... 37

表 2.1	AAS及びFAEによる純水中もしくは低濃度Na溶液中の 低濃度セシウムの定量下限	..... 42
表 2.2	AAS及びFAEによる純水中もしくは低濃度Na溶液中の 低濃度セシウムの再現性	..... 42
表 2.3	ICP/MSによる純水中もしくは低濃度Na溶液中の 低濃度セシウム定量下限	..... 43
表 2.4	ICP/MSによる純水中もしくは低濃度Na溶液中の 低濃度セシウム再現性	..... 43
表 2.5	AAS及びFAEによる高濃度Na溶液中の低濃度セシウムの定量下限	..... 48
表 2.6	AAS及びFAEによる高濃度Na溶液中の低濃度セシウムの再現性	..... 48
表 2.7	ICP/MSによる高濃度Na溶液中の低濃度セシウム定量下限	..... 50
表 2.8	ICP/MSによる高濃度Na溶液中の低濃度セシウム再現性	..... 50
表 2.9	AAS及びFAEによる高濃度Na溶液中の高濃度セシウムの定量下限	..... 55
表 2.10	AASによる高濃度Na溶液中の高濃度セシウムの再現性	..... 55
表 2.11	ICP/MSによる高濃度Na溶液中の高濃度セシウム定量下限	..... 57
表 2.12	ICP/MSによる高濃度Na溶液中の高濃度セシウム再現性	..... 57
表 3.1	ICP/MSによる純水もしくは低濃度Na溶液中の 低濃度テルルの定量下限	..... 61
表 3.2	ICP/MSによる純水もしくは低濃度Na溶液中の 低濃度テルルの再現性	..... 61
表 3.3	AASによる純水中もしくは低濃度Na溶液中の低濃度テルルの定量下限	..... 62
表 3.4	ICP-AESによる純水もしくは低濃度Na溶液中の 低濃度テルルの定量下限	..... 64
表 3.5	ICP-AESによる純水もしくは低濃度Na溶液中の 低濃度テルルの再現性	..... 64
表 3.6	ICP/MSによる高濃度Na溶液中の低濃度テルルの定量下限	..... 68
表 3.7	ICP/MSによる高濃度Na溶液中の低濃度テルルの再現性	..... 68
表 3.8	AASによる高濃度Na溶液中の低濃度テルルの定量下限	..... 70
表 3.9	ICP-AESによる高濃度Na溶液中の低濃度テルルの定量下限	..... 72
表 3.10	ICP-AESによる高濃度Na溶液中の低濃度テルルの再現性	..... 72
表 3.11	ICP/MSによる高濃度Na溶液中の高濃度テルルの定量下限	..... 76
表 3.12	ICP/MSによる高濃度Na溶液中の高濃度テルルの再現性	..... 76
表 3.13	AASによる高濃度Na溶液中の高濃度テルルの定量下限	..... 77
表 3.14	AASによる高濃度Na溶液中の高濃度テルルの再現性	..... 78

表3.15	ICP-AESによる高濃度Na溶液中の高濃度テルルの定量下限	..... 80
表3.16	ICP-AESによる高濃度Na溶液中の高濃度テルルの再現性	..... 80
表4.1	AASによる水溶液中のナトリウムの定量下限	..... 84
表4.2	AASによる水溶液中のナトリウムの再現性	..... 84
表4.3	ICP/MSによる水溶液中のナトリウムの定量下限	..... 85
表4.4	ICP/MSによる水溶液中のナトリウムの再現性	..... 86
表4.5	ICP-AESによる水溶液中のナトリウムの定量下限	..... 87
表4.6	ICP-AESによる水溶液中のナトリウムの再現性	..... 88
表5.1	水溶液中のヨウ素の定量方法一覧	..... 90
表5.2	活性炭に吸着したヨウ素の定量方法一覧	..... 91
表5.3	大気中のヨウ化メチル測定方法一覧	..... 91
表6	水溶液中のセシウムの定量方法一覧	..... 92
表7	水溶液中のテルルの定量方法一覧	..... 93
表8	水溶液中のナトリウムの定量方法一覧	..... 94

## 1. 試料中ヨウ素の定量分析方法

### 1.1 純水中もしくは低濃度Na溶液中のヨウ素の定量分析

#### 1.1.1 要旨

純水もしくは低濃度Na溶液中のヨウ素の定量分析に関して、イオンクロマトグラフ（IC）及び高周波誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP/MS）により分析を行う。

#### 1.1.2 適用範囲

本法は、溶液中Na濃度0～10 $\mu\text{g}/\ell$ 中のヨウ素濃度0.1 $\mu\text{g}/\ell$ ～1 $\text{mg}/\ell$ の定量に適用できる。

#### 1.1.3 装置及び試薬

##### 3-1 装置

- (1) イオンクロマトグラフ : Dionex 2010i
- (2) ICP/MS : セイコー SPQ 8000A1

##### 3-2 試薬

###### (1) ヨウ素標準溶液 (1 $\text{mgI}^-/\text{ml}$ )

よう化カリウム1.31gをとり、水に溶かして全量フラスコ1000 $\text{ml}$ に入れ、水を標線まで加える。

###### (2) イオンクロマトグラフィー用試薬

溶離液 : 2.5 $\text{mM}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$     10 $\text{mM}$   $\text{NaOH}$     1 $\text{mM}$  P-シアノフェノール  
          2%アセトニトリル

再生液 : 0.05 $\text{N}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$

#### 1.1.4 測定

##### 4-1 IC

###### (1) 測定条件

- 溶離液流量 : 1.5 ml/min.  
再生液流量 : 2 ml/min. (AMMS使用)  
分離カラム : AG-5  
                  AS-5  
サンプル量 : 150  $\mu$ l  
検出器 : 電気伝導度検出器  
          電気化学検出 (ECD)

###### (2) 操作

- ① ICのバルブ駆動用N<sub>2</sub>ガスを流す。(5 kg/cm<sup>2</sup>)
- ② ICの電源を入れる。
- ③ 溶離液の選択スイッチを押す。
- ④ AMMSに再生液を流す。(流量 2 ml/min.)
- ⑤ 溶離液流量を1.5 ml/min.に設定する。
- ⑥ ポンプをスタートさせ、溶離液を流す。
- ⑦ 溶離液送りだし圧力が上昇し、溶離液流量が安定するとReadyランプが点灯する。
- ⑧ データ処理の電源を入れ、ベースラインをかかせる。(チャートスピード 5 mm/min.)
- ⑨ ベースライン安定後、AUTO OFF SETボタンを押し、そのときの電気伝導度をゼロにする。
- ⑩ Out-Put Rangeで、測定レンジを10  $\mu$ Sに設定する。
- ⑪ ECD検出器の電源を入れる。
- ⑫ 電極電圧を0Vにセットする。
- ⑬ 測定レンジを3 nAにセットする。
- ⑭ 電気伝導度検出器及びECD検出器のベースラインの安定するのを待つ。  
(30~60分)
- ⑮ ベースライン安定後、標準試料及び試料の測定を行う。

## (3) 検量線作成

数個のメスフラスコ (100ml) にヨウ素標準液が0~1mg/lとなるように段階的に採取し水を加えて100mlとする。

その溶液をイオンクロマトグラフで測定を行う。

得られたクロマトグラム of ヨウ素のピークとヨウ素濃度との関係線を作成し検量線とする。

## (4) 分析精度・再現性

## ① 分析精度

a. 定量下限 (ナトリウム濃度: 10 µg/l)

表1.1 ICによる低濃度Na溶液中の低濃度ヨウ素の定量下限

検出器	定量下限 (mg/l)
電気伝導度	0.1
電気化学	注1 0.01
	注2 0.00003

注1 ループ (150 µl) 導入

注2 濃縮法 (20ml)

b. 再現性 (ナトリウム濃度: 10 µg/l)

表1.2 ICによる低濃度Na溶液中の低濃度ヨウ素の再現性

検出器	ヨウ素濃度 (mg/l)	変動係数 (%)
電気伝導度	1.0	< 5
電気化学	注1 0.1	< 3
	注2 0.0001	< 5

注1 ループ (150 µl) 導入

注2 濃縮法 (20ml)

## 4-2 ICP/MS

## (1) 測定条件

測定質量数 : I m/z = 127

プラズマガス : アルゴン (Ar) 16 l/min.

オキシジェンガス	:	アルゴン	0.4 ℓ/min.
ネブライザーガス	:	アルゴン	1.2 ℓ/min.
高周波出力	:	1kw	27.12MHz
試料導入量	:		1ml/min.

## (2) 操作

- ① 高周波電源を入れる。
- ② 質量分析装置の真空度を確認する (約  $1 \times 10^{-4}$  Pa以下)。
- ③ アルゴンガス圧を確認する ( $5 \text{ kg/cm}^2$ )。
- ④ ICP/MSの **RF ON** を入れ、ICPプラズマを自動点灯させる。
- ⑤ 質量分析計のシャッターが自動開放するのを確認後、本体中の**READY** ランプが点灯するまで待つ。
- ⑥ データ処理の電源を入れる。
- ⑦ 測定元素を選択して分析条件にセットする。
- ⑧ プラズマ点灯後、約30分間装置の安定をみる。
- ⑨ 安定確認後、標準試料を導入し標準化を行う。
- ⑩ 標準化終了後、試料の分析操作を行う。
- ⑪ 全試料の分析が終了したならばICP/MSの **RF OFF** ボタンを押し、自動停止させる。
- ⑫ 測定データより必要なデータを取り出し、分析結果とする。

## (3) 検量線作成

数個のメスフラスコ (100ml) にヨウ素標準液が  $0 \sim 10 \mu\text{g}/\text{l}$  となるように段階的に採取し水を加えて100mlとする。その溶液をICP/MSにて測定し、得られたイオン強度とヨウ素濃度との関係を作成し、検量線とする。

## (4) 分析精度・再現性

## ① 分析精度

## a. 定量下限

表1.3 ICP/MSによる低濃度Na溶液中の低濃度ヨウ素の定量下限

ナトリウム濃度( $\mu\text{g}/\ell$ )	定量下限 ( $\mu\text{g}/\ell$ )
0	0.1
10	0.1

## b. 再現性

表1.4 ICP/MSによる低濃度Na溶液中の低濃度ヨウ素の再現性

ナトリウム濃度( $\mu\text{g}/\ell$ )	ヨウ素濃度 ( $\text{mg}/\ell$ )	変動係数 (%)
0	0.1	<5
10	0.1	<5

## 1.1.5 問題点

(1) IC、ICP/MS法ともに定量下限、精度等に関しては問題はないが、ヨウ素濃度が極微量であるため下記に示す項目について特に注意しなければならない。

- ① 使用容器及び器具の汚染 (試料ポリ容器、ガラス器具等)
- ② 分析室内でのヨウ素 (I) 及び有機ヨウ素等の使用による室内雰囲気汚染
- ③ 高濃度試料による装置の汚染

なお、汚染が確認された場合は、40mM-NaOHによる洗浄が効果的である。

## 1.2 高濃度Na溶液中の低濃度ヨウ素の定量分析

### 1.2.1 要旨

高濃度Na溶液の低濃度ヨウ素の定量分析に関して、イオンクロマトグラフ（IC）及び高周波誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP/MS）により分析を行う。

### 1.2.2 適用範囲

本法は、溶液中Na濃度10mg/l～10%中のヨウ素濃度0.1μg/l～1mg/lの定量に適用できる。

### 1.2.3 装置及び試薬

#### 3-1 装置

- (1) イオンクロマトグラフ : Dionex 2010i
- (2) ICP/MS : セイコー SPQ 8000A1

#### 3-2 試薬

- (1) ヨウ素標準溶液 (1mgI/ml)

よう化カリウム1.31gをとり、水に溶かして全量フラスコ1000mlに入れ、水を標線まで加える。

- (2) イオンクロマトグラフィー用試薬

溶離液 : 2.5mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>    10mM NaOH    1mM P-シアノフェノール  
          2%アセトニトリル

再生液 : 0.05N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

1.2.4 測定

4-1 IC

(1) 測定条件

- 溶離液流量 : 1.5 ml/min.
- 再生液流量 : 2 ml/min. (AMMS使用)
- 分離カラム : AG-5  
AS-5
- サンプル量 : 150  $\mu$ l
- 検出器 : 電気伝導度検出器  
電気化学検出器

(2) 操作

- ① ICのバルブ駆動用N<sub>2</sub>ガスを流す。(5 kg/cm<sup>2</sup>)
- ② ICの電源を入れる。
- ③ 溶離液の選択スイッチを押す。
- ④ AMMSに再生液を流す。(流量 2 ml/min.)
- ⑤ 溶離液流量を1.5 ml/min.に設定する。
- ⑥ ポンプをスタートさせ、溶離液を流す。
- ⑦ 溶離液送りだし圧力が上昇し、溶離液流量が安定するとReadyランプが点灯する。
- ⑧ データ処理の電源を入れ、ベースラインをかかせる。(チャートスピード 5 mm/min.)
- ⑨ ベースライン安定後、AUTO OFFSETボタンを押し、そのときの電気伝導度をゼロにする。
- ⑩ Out-Put Rangeで、測定レンジを10  $\mu$ Sに設定する。
- ⑪ ECD検出器の電源を入れる。
- ⑫ 電極電圧を0Vにセットする。
- ⑬ 測定レンジを3 nAにセットする。
- ⑭ 電気伝導度検出器及びECD検出器のベースラインの安定するのを待つ。  
(30~60分)
- ⑮ ベースライン安定後、標準試料及び試料の測定を行う。

## (3) 検量線作成

数個のメスフラスコ（100ml）にヨウ素標準液が0～1mg/lとなるように段階的に採取し水を加えて100mlとする。

その溶液をイオンクロマトグラフで測定を行う。

得られたクロマトグラムのヨウ素のピークとヨウ素濃度との関係線を作成し検量線とする。

## (4) 分析精度・再現性

## ① 分析精度

## a. 定量下限

表1.5 ICによる高濃度Na溶液中の低濃度ヨウ素の定量下限

検出器	ナトリウム濃度 (mg/l)				
	10	100	1000	※ 10000	※※100000
電気伝導度	0.1mg/l	0.1mg/l	0.1mg/l	1.0mg/l	10mg/l
電気化学	1μg/l	1μg/l	1μg/l	10μg/l	100μg/l

※ 10倍希釈を行って測定した。

※※ 100倍希釈を行って測定した。

## b. 再現性

表1.6 IC（電気伝導度検出器）による高濃度Na溶液中の低濃度ヨウ素の再現性

ナトリウム濃度(mg/l)	ヨウ素濃度(mg/l)	変動係数 (%)
10	1.0	<5
100	1.0	<5
1000	1.0	<10
※ 10000	10.0	<10
※※100000	100.0	<20

※ 10倍希釈を行って測定した。

※※ 100倍希釈を行って測定した。

表1.7 I C (電気化学検出器) による高濃度Na溶液中の低濃度ヨウ素の再現性

ナトリウム濃度(mg/l)	ヨウ素濃度(mg/l)	変動係数 (%)
10	1.0	<5
100	1.0	<5
1000	1.0	<5
※ 10000	1.0	<10
※※100000	1.0	<20

※ 10倍希釈を行って測定した。

※※ 100倍希釈を行って測定した。

#### 4-2 ICP/MS

ICP/MSにおいて、導入可能な試料濃度は全成分で1000  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 程度が限界である。

そのためNa濃度で1000  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下の試料の分析に適する。

##### (1) 測定条件

測定質量数	: I m/z = 127
プラズマガス	: アルゴン (Ar) 16 l/min.
オキシジェンガス	: アルゴン 0.4 l/min.
ネブライザーガス	: アルゴン 1.2 l/min.
高周波出力	: 1kw 27.12MHz
試料導入量	: 1ml/min.

##### (2) 操作

- ① 高周波電源を入れる。
- ② 質量分析装置の真空度を確認する (約 $1 \times 10^{-4}$ Pa以下)。
- ③ アルゴンガス圧を確認する ( $5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ )。
- ④ ICP/MSの **RF ON** を入れ、ICPプラズマを自動点灯させる。
- ⑤ 質量分析計のシャッターが自動開放するのを確認後、本体中の**READY** ランプが点灯するまで待つ。
- ⑥ データ処理の電源を入れる。
- ⑦ 測定元素を選択して分析条件にセットする。
- ⑧ プラズマ点灯後、約30分間装置の安定をみる。

- ⑨ 安定確認後、標準試料を導入し標準化を行う。
- ⑩ 標準化終了後、試料の分析操作を行う。
- ⑪ 全試料の分析が終了したならば ICP/MS の **RF OFF** ボタンを押し、自動停止させる。
- ⑫ 測定データより必要なデータを取り出し、分析結果とする。

### (3) 検量線作成

数個のメスフラスコ (100 ml) に試料と同程度の Na を添加する。そのメスフラスコにヨウ素標準液が 0 ~ 1 mg/l となるように段階的に採取し水を加えて 100 ml とする。その溶液を ICP/MS にて測定し、得られたヨウ素のイオン強度とヨウ素濃度との関係線を作成し、検量線とする。

### (4) 分析精度・再現性

#### ① 分析精度

##### a. 定量下限

表 1.8 ICP/MS による高濃度 Na 溶液中の低濃度ヨウ素の定量下限

ナトリウム濃度 (mg/l)	定量下限 ( $\mu\text{g/l}$ )
10	0.1
100	0.5
1000	0.5
※ 10000	5.0
※※ 100000	50.0

※ 10 倍希釈を行って測定した。

※※ 100 倍希釈を行って測定した。

b. 再現性

表1.9 ICP/MSによる高濃度Na溶液中の低濃度ヨウ素の再現性

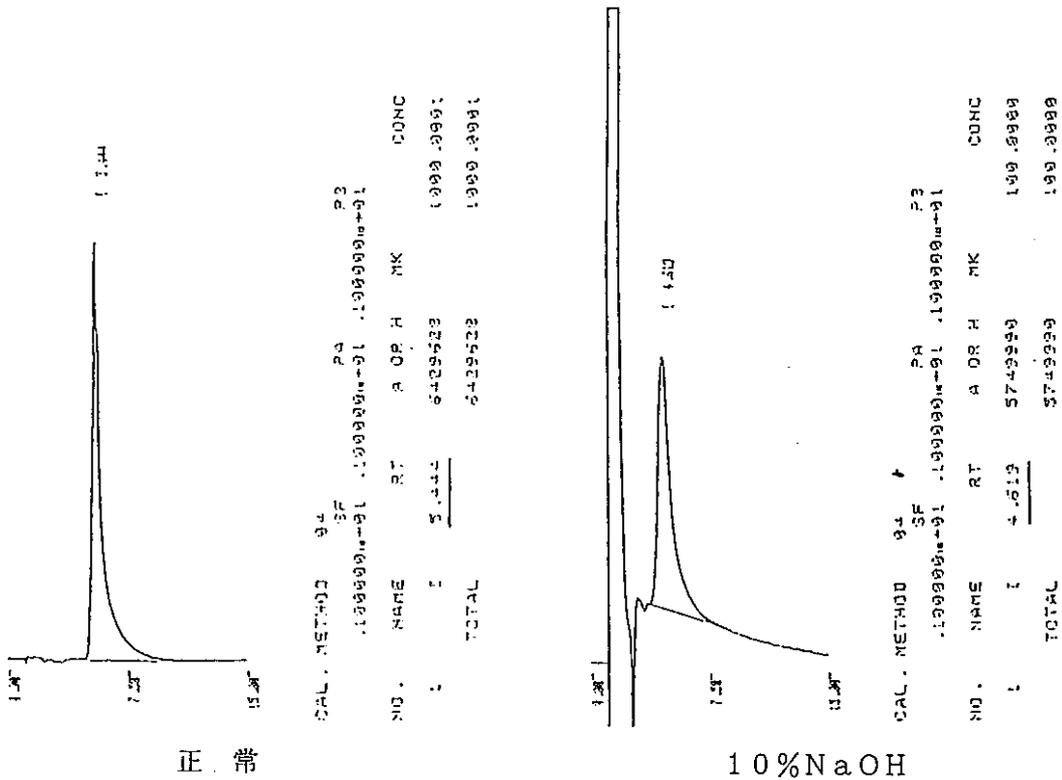
ナトリウム濃度(μg/l)	ヨウ素濃度 (μg/l)	変動係数 (%)
10	1	<5
100	1	<5
1000	5	<5
※ 10000	50	<10
※※100000	500	<20

※ 10倍希釈を行って測定した。

※※ 100倍希釈を行って測定した。

1.2.5 問題点

(1) イオンクロマトグラフィーでは溶液中のNa濃度が1000mg/l程度までは分析精度の良い定量が可能であるが、溶液中のNa濃度が1%以上になると溶離液中のpHが高まりカラム吸着容量に変化が出るため、保持時間が短くなる傾向が見られる。参考にクロマトグラムを下記に示す。



- (2) イオンクロマトグラフィーの検出器による差もNa濃度が1%以上になると見られる。電気伝導度検出器を使用すると、ウォーターディブと同じ保持時間に水酸基(-OH)による負のピークが発生し、ヨウ素イオンの定量が困難になるが、電気化学検出器ではヨウ素イオンのピークが確認される。このような点から溶液中のNa濃度は1%以下にする必要がある。高濃度Naの場合は1%以下に希釈して定量することが望ましい。
- (3) ICP/MSによる定量においては、Na濃度1000mg/l以下の試料について定量が可能である。1000mg/l程度のNa溶液を導入するとマトリックス効果による感度の低下が見られるため、できるかぎり試料中のNa濃度と同量のNaを入れた標準試料を使用することが望ましい。(表1.9を参考)

### 1.3 高濃度Na溶液中の高濃度ヨウ素の定量分析

#### 1.3.1 要旨

高濃度Na溶液の高濃度ヨウ素の定量分析に関して、イオンクロマトグラフ（IC）、高周波誘導結合プラズマ発光分光装置（ICP-AES）及び高周波誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP/MS）により分析を行う。

#### 1.3.2 適用範囲

本法は、溶液中Na濃度10mg/ℓ～10%中のヨウ素濃度10mg/ℓ～1%の定量に適用できる。

#### 1.3.3 装置及び試薬

##### 3-1 装置

- (1) イオンクロマトグラフ : Dionex 2010i
- (2) ICP-AES : パーキンエルマー OPTIMA 3000
- (3) ICP/MS : セイコー SPQ 8000A1

##### 3-2 試薬

###### (1) ヨウ素標準溶液 (1mgI<sup>-</sup>/ml)

よう化カリウム1.31gをとり、水に溶かして全量フラスコ1000mlに入れ、水を標線まで加える。

###### (2) イオンクロマトグラフィー用試薬

溶離液 : 2.5mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>    10mM NaOH    1mM P-シアノフェノール  
          2%アセトニトリル

再生液 : 0.05N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### 1.3.4 測定

#### 4-1 IC

##### (1) 測定条件

溶離液流量 : 1.5 ml/min.

再生液流量 : 2 ml/min. (AMMS使用)

分離カラム : AG-5  
AS-5

検出器 : 電気伝導度検出器

##### (2) 操作

- ① ICのバルブ駆動用N<sub>2</sub>ガスを流す。(5 kg/cm<sup>2</sup>)
- ② ICの電源を入れる。
- ③ 溶離液の選択スイッチを押す。
- ④ AMMSに再生液を流す。(流量 2 ml/min.)
- ⑤ 溶離液流量を1.5 ml/min.に設定する。
- ⑥ ポンプをスタートさせ、溶離液を流す。
- ⑦ 溶離液送りだし圧力が上昇し、溶離液流量が安定するとReadyランプが点灯する。
- ⑧ データ処理の電源を入れ、ベースラインをかかせる。(チャートスピード 5 mm/min.)
- ⑨ ベースライン安定後、AUTO OFF SETボタンを押す、そのときの電気伝導度をゼロにする。
- ⑩ Out-Put Rangeで、測定レンジを10 μSに設定する。
- ⑪ 電気伝導度検出器及びECD検出器のベースラインの安定するのを待つ。  
(30~60分)
- ⑫ ベースライン安定後、標準試料及び試料の測定を行う。

##### (3) 検量線作成

数個のメスフラスコ(100 ml)にヨウ素標準液が0~1000 mg/lとなるように段階的に採取し水を加えて100 mlとする。

その溶液をイオンクロマトグラフで測定を行う。

得られたクロマトグラム中のヨウ素のピークとヨウ素濃度との関係線を作成し検量線とする。

## (4) 分析精度・再現性

## ① 分析精度

## a. 定量下限

表 1.10 ICによる高濃度Na溶液中の高濃度ヨウ素の定量下限

ナトリウム濃度 (mg/l)	定量下限 (mg/l)
10	0.1
100	0.1
1000	0.1

## b. 再現性

表 1.11 ICによる高濃度Na溶液中の高濃度ヨウ素の再現性

ナトリウム濃度(mg/l)	ヨウ素濃度 (mg/l)	変動係数 (CV%)
10	10	< 3
100	10	< 3
1000	10	< 3

## 4-2 ICP-AES

## (1) 測定条件

測定波長	: 178.209nm
分析モード	: 定量
測定モード	: 検量線法
走査モード	: 積分法
積分時間	: 200mS
バックグラウンド補正	: あり
プラズマ観測位置	: 15mm
高周波出力	: 1.1kw 40MHz
プラズマガス流量	: 15 l/min.
ネブライザーガス流量	: 1.0 l/min.
補助ガス流量	: 0.4 l/min.

(2) 操作

- ① Ar、窒素 (N<sub>2</sub>) ガス圧を確認する。
- ② 本体メインスイッチをONにする。
- ③ 高周波電源をONにする。
- ④ プリンター及びコンピューターのスイッチを入れる。
- ⑤ ネブライザーガスを流す。
- ⑥ ペリスリックポンプをONにして水を流す。
- ⑦ ペリスリックポンプをOFFにする。
- ⑧ プラズマを自動点灯する。
- ⑨ 装置が安定するまで運転を行う。(20分程度)
- ⑩ 分析条件を設定する。
- ⑪ 標準試料により標準化を行う。
- ⑫ 試料の発光強度を測定し、⑩で得た検量線により定量を行う。
- ⑬ 全試料の分析が終了したならば、必要なデータを取り出し、分析結果とする。
- ⑭ プラズマを消灯させる。
- ⑮ プリンター及びコンピューターのスイッチを切る。
- ⑯ 高周波電源及び本体スイッチをOFFにする。

(3) 検量線作成

数個のメスフラスコ (100ml) に試料と同程度のNaを添加する。そのメスフラスコにヨウ素標準液が10mg/l~1000mg/lとなるように段階的に採取し水を加えて100mlとする。その溶液をICP-AESにより測定し、得られたヨウ素の発光強度とヨウ素濃度との関係線を作成し、検量線とする。

(4) 分析精度・再現性

- ① 分析精度

## a. 定量下限

表 1.12 ICP-AESによる高濃度Na溶液中の高濃度ヨウ素の定量下限

ナトリウム濃度 (mg/l)	定量下限 (mg/l)
10	1
100	1
1000	5

## b. 再現性

表 1.13 ICP-AESによる高濃度Na溶液中の高濃度ヨウ素の再現性

ナトリウム濃度(mg/l)	ヨウ素濃度 (mg/l)	変動係数 (CV%)
10	10	<10
100	10	<10
1000	50	<5

## 4-3 ICP/MS

ICP/MSにおいて、導入可能な試料濃度は全成分で1000  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 程度が限界である。

そのためNa濃度とヨウ素濃度の合量で1000  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下の試料の分析に適する。

## (1) 測定条件

測定質量数	: I. $m/z = 127$
プラズマガス	: アルゴン (Ar) 16 l/min.
オキシジェンガス	: アルゴン 0.4 l/min.
ネブライザーガス	: アルゴン 1.2 l/min.
高周波出力	: 1kw 27.12MHz
試料導入量	: 1ml/min.

## (2) 操作

- ① 高周波電源を入れる。
- ② 質量分析装置の真空度を確認する (約  $1 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 以下)。
- ③ アルゴンガス圧を確認する ( $5 \text{kg}/\text{cm}^2$ )。

- ④ ICP/MSの **RF ON** を入れ、ICPプラズマを自動点灯させる。
- ⑤ 質量分析計のシャッターが自動開放するのを確認後、本体中の**READY** ランプが点灯するまで待つ。
- ⑥ データ処理の電源を入れる。
- ⑦ 測定元素を選択して分析条件にセットする。
- ⑧ プラズマ点灯後、約30分間装置の安定をみる。
- ⑨ 安定確認後、標準試料を導入し標準化を行う。
- ⑩ 標準化終了後、試料の分析操作を行う。
- ⑪ 全試料の分析が終了したならばICP/MSの **RF OFF** ボタンを押し、自動停止させる。
- ⑫ 測定データより必要なデータを取り出し、分析結果とする。

### (3) 検量線作成

数個のメスフラスコ(100ml)にヨウ素標準液が0~100mg/lとなるように段階的に採取し水を加えて100mlとする。その溶液をICP/MSで測定を行う。得られたヨウ素のイオン強度との関係線を作成し、検量線とする。

### (4) 分析精度・再現性

#### ① 分析精度

##### a. 定量下限

表1.14 ICP/MSによる高濃度Na溶液中の高濃度ヨウ素の定量下限

ナトリウム濃度 (mg/l)	定量下限 ( $\mu\text{g/l}$ )
10	※ 測定不可
100	※ 測定不可
1000	※ 測定不可

※ 測定不可 : ICP/MSの測定上限(100 $\mu\text{g/l}$ )を大きく越えているため検量線の作成不能

##### b. 再現性

ICP/MSにおける1成分の定量上限値は100ppb程度であるため再現性は100ppbで測定。

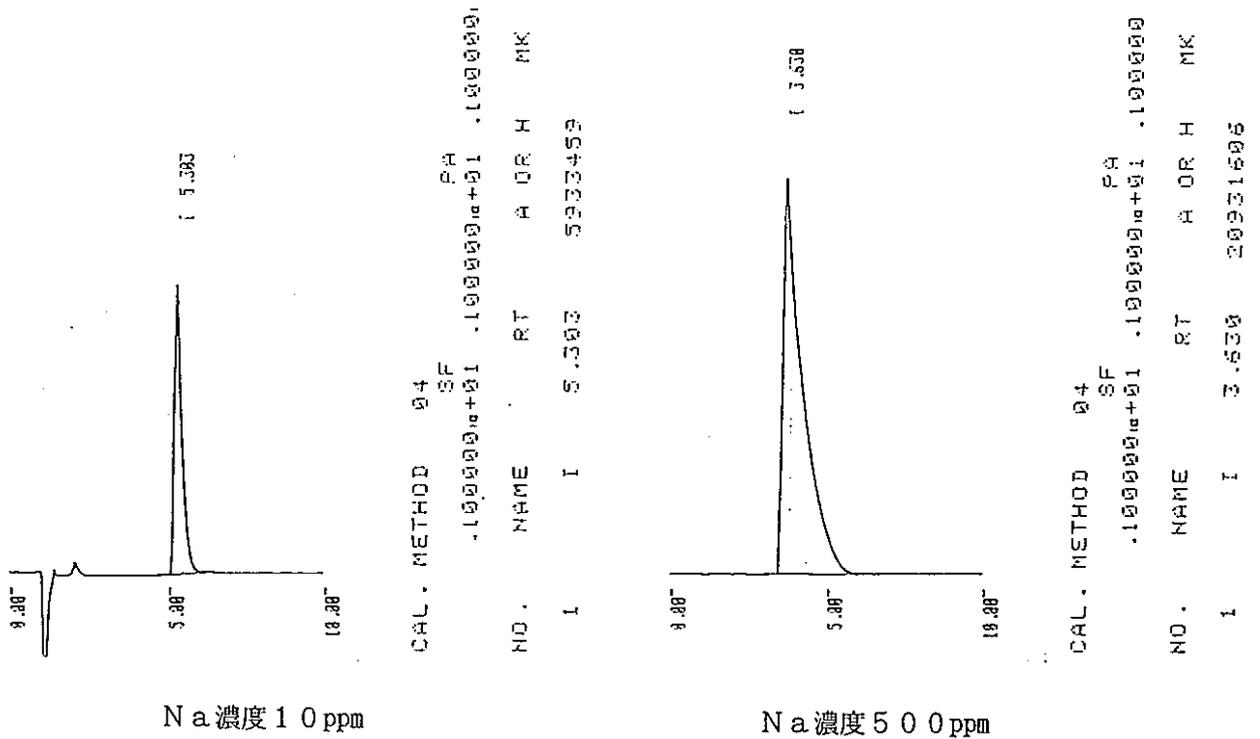
表 1.15 ICP/MSによる高濃度Na溶液中の高濃度ヨウ素の再現性

ナトリウム濃度(mg/l)	ヨウ素濃度 (mg/l)	変動係数 (CV%)
10	100	<20
100	100	<20
1000	100	<20

※ 試料を希釈して測定

1.3.5 問題点

(1) イオンクロマトグラフィーでの導入量は50μlとすることにより、溶液中Naによる影響は低減されるが、長時間にわたる使用によりカラム充填剤に対する影響（保持容量の変化）が考えられるため、Na濃度は1000μg/ml以下とすることが望ましい。参考に下記にクロマトグラムを示す。



(2) ICPによる定量では、定量範囲が広く汎用性が認められるが、Na濃度が増すと同時に溶液の粘性も増すことから、ICPに導入する量は濃度が増すにつれて少なくなる傾向が見られる。そのために試料と標準試料のNa濃度を同量にすることが望ましい。

- (3) ヨウ素の測定波長は178.209nmと紫外領域にあるため、分光器中の空気除去は必ず必要である。(パージ型あるいは真空型の分光器を使用する。)
  
- (4) ICP/MSによる定量は試料溶液を大きく希釈する必要があるためできるだけ使用しないことが望ましい。

## 1.4 ステンレスに吸着したヨウ素化合物の分離抽出・定量分析

### 1.4.1 要旨

ステンレスU字管をコールドトラップとして使用した時に、管内に付着したヨウ素化合物を分離抽出し、イオンクロマトグラフ (IC) により分析を行う。

### 1.4.2 適用範囲

本法は、ステンレスU字管に付着したNaI、I<sub>2</sub>及びI<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を分離抽出し、各成分濃度が1～100 µg/lの定量に適用できる。

### 1.4.3 装置及び試薬

#### 3-1 装置

(1) イオンクロマトグラフ : Dionex 2010i

#### 3-2 試薬

(1) ヨウ素標準溶液 (1mgI<sup>-</sup>/ml)

よう化カリウム1.31gをとり、水に溶かして全量フラスコ1000mlに入れ、水を標線まで加える。

(2) ヨウ素酸標準溶液 (1mgI<sup>-</sup>/ml)

よう素酸ナトリウム1.56gをとり、水に溶かして全量フラスコ1000mlに入れ、水を標線まで加える。

(3) 四塩化炭素

(4) 40mM水酸化ナトリウム

(5) イオンクロマトグラフィー用試薬

- ① I<sup>-</sup>用 溶離液 : 2.5mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10mM NaOH  
1mM P-シアノフェノール 2%アセトニトリル  
再生液 : 0.05N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- ② IO<sub>3</sub><sup>-</sup>用溶離液 : 1mM NaHCO<sub>3</sub>  
再生液 : 50mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

1.4.4 測定

(1) 測定条件

- 溶離液流量 : 1.5 ml/min.  
再生液流量 : 2 ml/min. (AMMS使用)  
分離カラム : AG-5  
AS-5  
サンプル量 : 150 μl  
検出器 (I<sup>-</sup>) : 電気化学検出器  
(IO<sub>3</sub><sup>-</sup>) : 電気伝導度検出器

(2) 操作

① 分離抽出

- 1) ステンレスU字管のメクラ栓を開ける。
- 2) 純水を洗浄ビンに入れ、ステンレスU字管の片方の口から純水約5~10mlを加える。
- 3) ステンレスU字管の両口にメクラ栓をし、ステンレスU字管を上下左右に動かし、純水により内面の洗浄を行う。
- 4) 両口のメクラ栓をはずし、純水をメスフラスコ100mlに入れる。
- 5) 同様の操作(2)~4))を2回繰り返す。
- 6) このメスフラスコに純水を標線まで加え、I<sup>-</sup>、IO<sub>3</sub><sup>-</sup>測定溶液とする。(A液)
- 7) 純水で洗浄が終わったステンレスU字管に四塩化炭素を使用して、操作の2)~5)と同様の操作を行う。(B液)
- 8) A液線量を分液ロート300mlに入れ、B液も入れ抽出操作を行う。(3分間抽出)

- 9) 静置後、四塩化炭素を別の分液ロートに入れる。残った水溶液を(C液)  $I^-$ 及び  $IO_3^-$ の測定溶液とする。
- 10) 分液ロートに入れた四塩化炭素に40mM-NaOH 20mlを加え抽出操作を2回繰り返し、その抽出液を100mlのメスフラスコに入れる。
- 11) 標線まで純水を加える。水溶液は  $I_2$ の測定溶液とする。(D液)

## ② 操作

- 1) ICのバルブ駆動用  $N_2$ ガスを流す。(5kg/cm<sup>2</sup>)
- 2) ICの電源を入れる。
- 3) 溶離液の選択スイッチを押す。
- 4) AMMSに再生液を流す。(流量 2ml/min.)
- 5) 溶離液流量を1.5ml/min.に設定する。
- 6) ポンプをスタートさせ、溶離液を流す。
- 7) 溶離液送りだし圧力が上昇し、溶離液流量が安定するとReadyランプが点灯する。
- 8) データ処理の電源を入れ、ベースラインをかかせる。  
(チャートスピード 5mm/min.)
- 9) ベースライン安定後、AUTO OFFSETボタンを押す、そのときの電気伝導度をゼロにする。
- 10) Out-Put Rangeで、測定レンジを10  $\mu$ Sに設定する。
- 11) ECD検出器の電源を入れる。
- 12) 電極電圧を0Vにセットする。
- 13) 測定レンジを3nAにセットする。
- 14) 電気伝導度検出器及びECD検出器のベースラインの安定するのを待つ。  
(30~60分)
- 15) ベースライン安定後、標準試料及び試料の測定を行う。

## (3) 検量線作成

数個のメスフラスコ(100ml)にヨウ素標準液が0~1mg/lとなるように段階的に採取し水を加えて100mlとする。同様に作成したヨウ素酸標準液イオンクロマトグラフで測定を行う。クロマトグラム上のヨウ素のピークとヨウ素濃度の関係線を作成し、検量線とする。ヨウ素酸も同様に検量線を作成する。

## (4) 分析精度・再現性

## ① 分析精度

## a. 定量下限

表1.16 ICによるステンレスに吸着したヨウ素化合物の定量下限

イオン種	定量下限 (mg/ℓ)
I <sup>-</sup>	0.001
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.1

## b. 再現性

表1.17 ICによるステンレスに吸着したヨウ素化合物の再現性

イオン種	測定濃度 (mg/ℓ)	変動係数 (%)
I <sup>-</sup>	0.01	<5
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.0	<5

## 1.4.5 問題点

- (1) ヨウ素イオン (I<sup>-</sup>) の定量下限は0.01mg/ℓまで可能であるが、ヨウ素酸イオン (IO<sub>3</sub><sup>-</sup>) は0.1mg/ℓであり、その濃度差における評価が困難である。そのためC液中の全ヨウ素量をICP/MSにより定量後、C液をICによりヨウ素イオンの定量を行い、その差からIO<sub>3</sub><sup>-</sup>を算出することが望ましい。
- (2) I<sub>2</sub>を抽出する溶媒が四塩化炭素を使用するため、その使用方法 (室内換気等) について特に注意を要する。

## 1.5 活性炭に吸着したヨウ素の定量分析

### 1.5.1 要旨

活性炭に吸着したヨウ素をポンプ燃焼及び大型燃焼装置を使用して抽出（液体捕集）を行い、その抽出液を高周波誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP/MS）により分析を行う。

### 1.5.2 適用範囲

本法は、活性炭に吸着したヨウ素0.01mg/g以上の定量に適用できる。

### 1.5.3 装置及び試薬

#### 3-1 装置

- (1) 酸素ポンプ : 小川サンプリング 300ml SUS製
- (2) 大型燃焼炉 : 化研 大型移動炉付燃焼炉
- (3) ICP/MS : セイコー SPQ 8000A1

#### 3-2 試薬

- (1) 2%硫酸ヒドラジン溶液（液体捕集液）

- (2) ヨウ素標準溶液（1mgI<sup>-</sup>/ml）

よう化カリウム1.31gをとり、水に溶かして全量フラスコ1000mlに入れ、水を標線まで加える。

### 1.5.4 測定

#### (1) 前処理条件

- ① ポンプ燃焼 ポンプ容量 : 300ml  
酸素量 : 35kg/cm<sup>2</sup>

吸収液量 : 2%硫酸ヒドラジン 10ml

試料量 : 0.5g

② 大型燃焼炉 燃焼炉温度 : 1000°C (固定炉・移動炉)

雰囲気ガス : 酸素 300ml/min.

吸収液量 : ガス洗淨ビン  
2%硫酸ヒドラジン 200ml

試料量 : 10g

## (2) 前処理操作

### 1) ポンプ燃焼

- a. 活性炭約2g程度を分取し、メノウ乳バチに入れ粉碎を行う。
- b. 粉碎試料約0.5gを正確に秤量後、ガンベ紙で包み測定試料とする。
- c. 酸素ポンプ内面を純水を使用し洗淨後、吸収液10mlを入れる。
- d. 測定試料を点火線を使用して電極間に付ける。
- e. ポンプを操立てる、酸素導入口に導入管を付けて酸素を35kg/cm<sup>2</sup>の圧力まで導入する。
- f. 酸素導入管をはずし、電極間に燃焼スイッチをセットする。
- g. 点火スイッチを押し燃焼を行う。
- h. 約30分後放冷後、酸素ポンプ内部の酸素を大気圧までもどす。
- i. 酸素ポンプを開き、内面及び電極等を純水で洗淨しその洗淨を100mlメスフラスコに入れ、標線まで水を加え、測定溶液とする。

### 2) 大型ポンプ燃焼

- a. 燃焼部(固定炉・移動炉)の位置を初期の状態であるか確認する。  
(移動炉が初期位置にあるか、固定炉が固定されているか)
- b. 電源を入れ、炉温を1000°Cにセットし、加熱を開始する。
- c. 洗淨ビンに吸収液200mlを加え、炉管にセットする。
- d. 炉管内部に活性炭約10gを正確に重量測定後、入れる。(前後を石英ウールで固定)
- e. 内部を炉管にセット後、外筒及び内筒に酸素100ml/min.及び200ml/min.を流す。

- f. 移動炉の移動スイッチを押し、燃焼を開始する。
- g. 移動炉が固定炉に接しているから約2時間燃焼を行い、試料を完全に燃焼させる。
- h. 固定炉のストッパーをはずし、洗浄ビン側に手で移動を行い、炉管内壁についたヨウ素を完全に吸収させる。
- i. 洗浄ビンを炉管からはずし、250mlメスフラスコ中に入れ、純水を標線まで加える。これを測定溶液とする。

### (3) 測定条件

#### ① 測定条件

測定質量数	: I m/z = 127
プラズマガス	: アルゴン (Ar) 16 ℓ/min.
オキシジェンガス	: アルゴン 0.4 ℓ/min.
ネブライザーガス	: アルゴン 1.2 ℓ/min.
高周波出力	: 1kw 27.12MHz
試料導入量	: 1ml/min.

#### ② 操作

- 1) 高周波電源を入れる。
- 2) 質量分析装置の真空度を確認する (約  $1 \times 10^{-4}$  Pa以下)。
- 3) アルゴンガス圧を確認する ( $5 \text{ kg/cm}^2$ )。
- 4) ICP/MSの **RF ON** を入れ、ICPプラズマを自動点灯させる。
- 5) 質量分析計のシャッターが自動開放するのを確認後、本体中の**READY** ランプが点灯するまで待つ。
- 6) データ処理の電源を入れる。
- 7) 測定元素を選択して分析条件にセットする。
- 8) プラズマ点灯後、約30分間装置の安定をみる。
- 9) 安定確認後、標準試料を導入し標準化を行う。
- 10) 標準化終了後、試料の分析操作を行う。
- 11) 全試料の分析が終了したならばICP/MSの **RF OFF** ボタンを押し、自動停止させる。
- 12) 測定データより必要なデータを取り出し、分析結果とする。

## (4) 検量線作成

数個のメスフラスコ（100ml）に測定試料と同量吸収溶液を入れる。ヨウ素標準液が0～100 $\mu\text{g/l}$ となるように段階的に採取し水を加えて100mlとする。その溶液をICP/MSで測定を行う。得られたヨウ素のイオン強度とヨウ素濃度との関係線を作成し、検量線とする。

## (5) 分析精度・再現性

## ① 分析精度

## a. 定量下限

表1.18 ポンプ燃焼－ICP/MSによる活性炭に吸着したヨウ素の定量下限

前処理法	定量下限
ポンプ燃焼	0.5mg/g-活性炭
大型燃焼炉	0.001mg/g-活性炭

## b. 再現性

表1.19 ポンプ燃焼－ICP/MSによる活性炭に吸着したヨウ素の再現性

前処理法	ヨウ素濃度	変動係数 (CV%)
ポンプ燃焼	20mg/g-活性炭	<35
大型燃焼炉	20mg/g-活性炭	<7

## 1.5.5 問題点

- (1) ポンプ燃焼法による前処理では試料採取量が少ない点から、測定値の変動が大きくなっている。
- (2) 大型燃焼炉法では採取量が多い点から測定値の変動が少ないが、採取量を10gとすると石英内筒の劣化が見られる場合がある。その原因は活性炭中に含まれるNaと考えられるため、その含有の有無について事前に検討する必要がある。
- (3) 活性炭に含有するヨウ素が多量であると、液体捕集用洗浄ピンのガラスフィルターの目づ

PNC TJ9407 95-001

まりが発生するので注意を用する。

また、そのような試料溶液の定量分析は I C P を利用すると良い。

## 1.6 活性炭に吸着したヨウ素の定量分析 ( $^{131}\text{I}$ 添加による回収率の測定実施)

### 1.6.1 要旨

活性炭に吸着したヨウ素を大型燃焼装置を使用し回収率測定用トレーサとして $^{131}\text{I}$ を添加し抽出(液体捕集)を行い、その抽出液を高周波誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP/MS)及び、ゲルマニウム半導体検出装置により $^{131}\text{I}$ の回収率を測定して分析を行う。

### 1.6.2 適用範囲

本法は、活性炭に吸着したヨウ素0.01mg/g以上の定量に適用できる。

### 1.6.3 装置及び試薬

#### 3-1 装置

- (1) 大型燃焼炉 : 化研 大型移動炉付燃焼炉
- (2) ICP/MS : セイコー SPQ 8000A1
- (3) ゲルマニウム半導体検出器 : オーテック GMX 15190  
セイコー 7800 (他一式)

#### 3-2 試薬

- (1) 2%硫酸ヒドラジン溶液(液体捕集液)

- (2) ヨウ素標準溶液(1mgI<sup>-</sup>/ml)

よう化カリウム1.31gをとり、水に溶かして全量フラスコ1000mlに入れ、水を標線まで加える。

- (3) 131ヨウ素標準溶液(1000Bq/ml)

日本アイソトープ協会

#### 1.6.4 測定

##### (1) 前処理条件

- ① 大型燃焼炉 燃焼炉温度 : 1000°C (固定炉・移動炉)  
雰囲気ガス : 酸素 300ml/min.  
吸収液量 : ガス洗浄ビン  
                  2%硫酸ヒドラジン 10ml  
試料量 : 10g  
<sup>131</sup>I添加量 : 1000Bq

##### (2) 前処理操作

###### 1) 大型ポンプ燃焼

- a. 燃焼部 (固定炉・移動炉) の位置を初期の状態であるか確認する。  
(移動炉が初期位置にあるか、固定炉が固定されているか)
- b. 電源を入れ、炉温を1000°Cにセットし、加熱を開始する。
- c. 洗浄ビンに吸収液200mlを加え、炉管にセットする。
- d. 炉管内部に活性炭約10gを正確に重量測定後、入れる。(前後を石英ウールで固定)
- e. 活性炭試料に<sup>131</sup>Iヨウ素溶液1mlを加える。
- f. 内部を炉管にセット後、外筒及び内筒に酸素100ml/min.及び200ml/min.を流す。
- g. 移動炉の移動スイッチを押し、燃焼を開始する。
- h. 移動炉が固定炉に接しているから約2時間燃焼を行い、試料を完全に燃焼させる。
- i. 固定炉のストッパーをはずし、洗浄ビン側に手で移動を行い、炉管内壁についたヨウ素を完全に吸収させる。
- j. 洗浄ビンを炉管からはずし、250mlメスフラスコ中に入れ、純水を標線まで加える。これを測定溶液とする。
- k. 測定溶液から100gを分取し、<sup>131</sup>I回収測定を行う。
- l. 測定試料は試料調整後、8日以後にICP/MS分析を行う。

##### (3) 測定条件 (ICP/MS)

###### ① 測定条件

測定質量数 : I m/z = 127

プラズマガス	:	アルゴン (Ar)	16 ℓ/min.
オキシジェンガス	:	アルゴン	0.4 ℓ/min.
ネブライザーガス	:	アルゴン	1.2 ℓ/min.
高周波出力	:	1kw	27.12MHz
試料導入力	:	1ml/min.	

## ② 操作

- 1) 高周波電源を入れる。
- 2) 質量分析装置の真空度を確認する (約  $1 \times 10^{-4}$  Pa以下)。
- 3) アルゴンガス圧を確認する ( $5 \text{ kg/cm}^2$ )。
- 4) ICP/MSの **RF ON** を入れ、プラズマを自動点灯させる。
- 5) 質量分析計のシャッターが自動開放するのを確認後、本体中の**READY** ランプが点灯するまで待つ。
- 6) データ処理の電源を入れる。
- 7) 測定元素を選択して分析条件にセットする。
- 8) プラズマ点灯後、約30分間装置の安定をみる。
- 9) 安定確認後、標準試料を導入し標準化を行う。
- 10) 標準化終了後、試料の分析操作を行う。
- 11) 全試料の分析が終了したならばICP/MSの **RF OFF** ボタンを押し、自動停止させる。
- 12) 測定データより必要なデータを取り出し、分析結果とする。

## (4) 検量線作成

数個のメスフラスコ (100ml) に測定試料と同量吸収溶液を入れる。ヨウ素標準液が  $0 \sim 100 \mu\text{g}/\ell$  となるように段階的に採取し水を加えて100mlとする。その溶液を ICP/MSで測定を行う。得られたヨウ素のイオン強度とヨウ素濃度との関係線を作成し、検量線とする。

## (5) 分析精度・再現性

## ① 分析精度

## a. 定量下限

表 1.2.0  $^{131}\text{I}$  添加による回収率測定実施の活性炭に吸着したヨウ素の定量下限

前 処 理 法	定 量 下 限
大型燃焼炉	0.01mg/g-活性炭

## b. 再現性

表 1.2.1  $^{131}\text{I}$  添加による回収率測定実施の活性炭に吸着したヨウ素の再現性

前 処 理 法	ヨウ素濃度	変動係数 (CV%)	回 収 率
大型燃焼炉	2.0mg/g-活性炭	< 5	< 95%

## 1.6.5 問題点

- (1) 回収率測定用 $^{131}\text{I}$ は放射性同位元素であるため、放射線障害防止法による使用・管理を行う必要がある。
- (2) 大型燃焼炉法では採取料が多い点から測定値の変動が少ないが、採取料を10gとすると石英内筒の劣化が見られる場合がある。その原因は活性炭中に含まれるNaと考えられるため、その含有の有無について事前に検討する必要がある。
- (3) 活性炭に含有するヨウ素が多量であると、液体捕集用洗浄ビンのガラスフィルターの目づまりが発生するので注意を要する。  
また、そのような試料溶液の定量分析はICPを利用すると良い。
- (4) ヨウ素の定量は必ず試料調整後、8日以後にする。

## 1.7 大気中ヨウ化メチルの定量分析

### 1.7.1 要旨

大気中に含まれるヨウ化メチルの定量分析に関して、ガスクロマトグラフ（GC）及びガスクロマトグラフ質量分析装置（GC/MS）により分析を行う。

### 1.7.2 適用範囲

本法は、大気中に含まれるヨウ化メチル濃度0.01ppb～10ppbの定量に適用できる。

### 1.7.3 装置及び試薬

#### 3-1 装置

- (1) GC : 島津 GC-14A ECD検出器付
- (2) GC/MS : GC ヒューレット パッケージ HP5890シリーズII  
MS ヒューレット パッケージ HP5971A
- (3) 濃縮装置 : クロムパック CP4010型 TCT

#### 3-2 試薬

- (1) ヨウ化メチル標準ガス（1000ppm）  
高千穂化学工業製 標準ガス

### 1.7.4 測定

#### 4-1 GC

##### (1) 測定条件

- カラム充填剤 : DC550 5% 60～80メッシュ
- カラム長 :  $\phi 3 \times 3\text{m}$
- キャリアーガス : 窒素（N） 30ml/min.
- カラム温度 : 50℃

検出器温度 : 100℃

検出器 : ECD

## (2) 操作

- ① カラム充填剤及びカラム長さを確認し、ガスクロマトグラフにセットする。
- ② キャリヤーガス (N<sub>2</sub>) を流し、30 ml/min. にセットする。(1時間流す)
- ③ ガスクロマトグラフの電源を入れ、ECD検出器の温度を設定する。
- ④ 検出器の温度が設定温度になったことを確認した後、各部の温度を設定する。
- ⑤ 検出器アンプの電源を入れ、データ処理装置によりベースラインの確認をする。
- ⑥ ベースラインの安定後、標準試料及び試料の測定を行う。

## (3) 検量線作成

数個のテドラーバックに窒素1ℓを入れ、ヨウ化メチル標準ガスが0～100ppbとなるように段階的に採取し混合する。そのガスをガスクロマトグラフで測定を行う。そのクロマトグラム上のヨウ化メチルのピークとヨウ素濃度との関係線を作成し検量線とする。

## (4) 分析精度・再現性

### ① 分析精度

#### a. 定量下限

表1.2.2 GCによる大気中ヨウ化メチルの定量下限

ガスクロマトグラフ法	5 ppb
------------	-------

試料量 : 1 ml

#### b. 再現性

表1.2.3 GCによる大気中ヨウ化メチルの再現性

ヨウ化メチル濃度	変動係数 (%)
10 ppb	< 10

## 4-2 GC/MS

## (1) 測定条件

## 1) 使用装置

・ Gas Chromatograph	<u>HP5890A-SERIESII</u>
・ M S D	<u>HP5971A</u>
・ OTHERS	<u>Thermal Desorption Cold Trap Injector(TCT)</u>

## 2) 分析条件

・ Column	<u>TC-1 60m×0.25mm df=0.25μm</u>
・ Column Temp. Isothermal	<u>40°C(hold 10min.)</u>
Programmed	<u>40~80°C</u> ・ Rate <u>5°C/min.</u>
・ Injection Temp.	<u>250°C</u> ・ Detector Temp. <u>-°C</u>
・ Carrier Gas	<u>He 1.6kgf/cm<sup>2</sup></u> ・ Flow Rate <u>1.2ml/min.</u>

## ※MSD Condition

・ Interface Temp.	<u>280°C</u>	・ イオン電圧	<u>70eV</u>
・ EM	<u>1906V</u>	・ SIM	<u>127,142</u>
・ Solvent Delay	<u>0.1min.</u>		

## ※Thermal Desorption Cold Trap Injector(TCT) condition

・ Cold Trap material	<u>シリカキヤピラリチューブ I.D. 0.53mm</u>
・ Cryofocussing	<u>-180°C</u> ・ Precool Time <u>1min.</u>
・ Desorb Flow	<u>10ml/min.</u> ・ Desorb Time <u>10min.</u>
・ Desorption Oven Temp.	<u>200°C</u>
・ Injection Temp.	<u>250°C</u> ・ Injection Time <u>5min.</u>

## (2) 操作

- ① GC及びGC/MSの電源を入れる。
- ② TCTの電源を入れる
- ③ ワークステーションの電源を入れ、各測定条件を設定する。
- ④ TICモードにより装置のベースラインの安定を確認する。
- ⑤ 空試験により装置ブランク及びベースラインの安定を確認する。
- ⑥ 標準試料及び試料の測定を行う。

(3) 検量線作成

50 ℓ の数個のテドラーバックに窒素ガス 50 ℓ を入れ、ヨウ化メチル標準ガスが 0 ~ 200 ppt となるように段階的に採取し混合する。そのガスを TCT により濃縮を行い GC/MS により測定を行う。また 200 ppt 以上の場合は直接導入を行う。

(4) 分析精度・再現性

① 分析精度

a. 定量下限

表 1.24 GC/MS による大気中ヨウ化メチルの定量下限

導入方法	定量下限 (ppt)
直接	200
TCT 使用	5

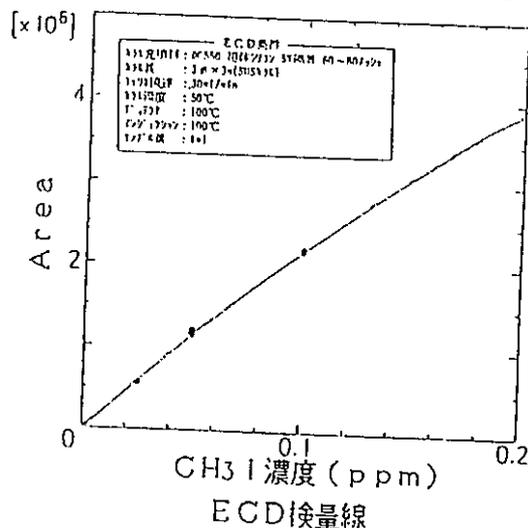
b. 再現性

表 1.25 GC/MS による大気中ヨウ化メチルの再現性

導入方法	ヨウ化メチル濃度	変動係数 (CV%)
直接	2 ppb	< 2
TCT 使用	100 ppt	< 5

1.7.5 問題点

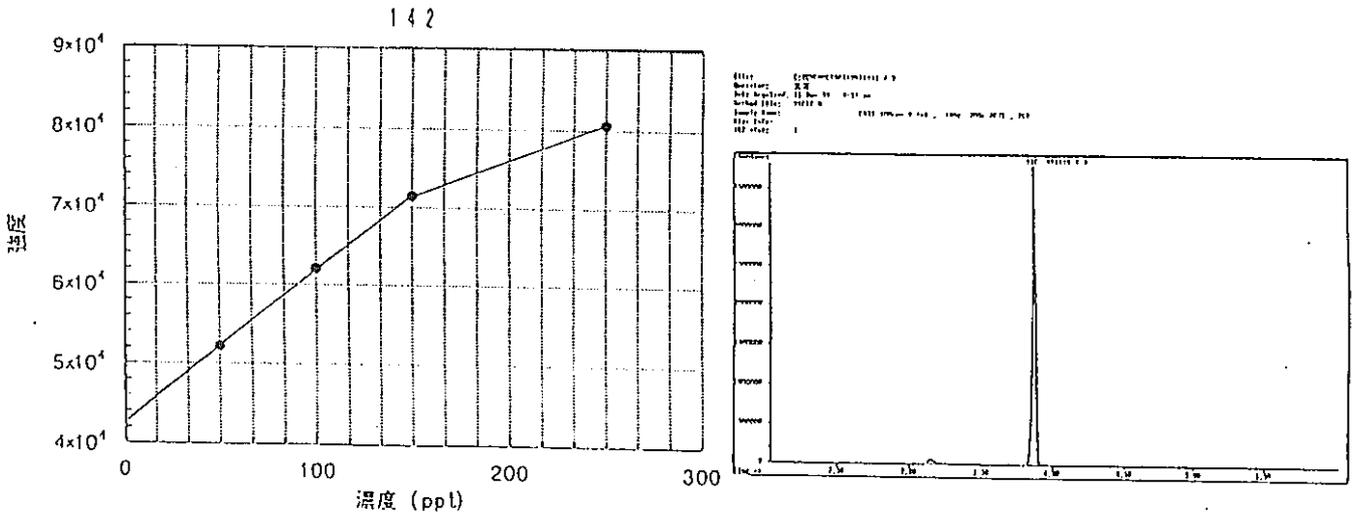
(1) GC による定量は 5 ppb 以上の試料に適する。参考に下記に検量線を示す。



(2) 使用するGCは放射性同位元素 $^{63}\text{Ni}$ を使用した検出器を使用するため、放射線障害防止法による使用・管理を行う必要がある。

(3) GC/MSによる定量は装置が高感度であるため、濃縮に使用する濃縮管の汚染に特に注意が必要である。

参考に下記に検量線とマスクロマトグラムを示す。



検量線

マスクロマトグラム

(4) 標準ガスの $\text{CH}_3\text{I}$ は特定化学物質であるため、その使用・管理について注意を要する。

## 2. 水溶液中セシウムの定量分析方法

### 2.1 純水中もしくは低濃度Na溶液中の低濃度セシウムの定量分析

#### 2.1.1 要旨

純水もしくは低濃度Na溶液中のセシウムの定量分析に関して、原子吸光光度計（AAS）及び高周波誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP/MS）により分析を行う。

#### 2.1.2 適用範囲

本法は、溶液中Na濃度0～10  $\mu\text{g}/\ell$  中のセシウム濃度0.1  $\mu\text{g}/\ell$  ～1  $\text{mg}/\ell$  の定量に適用できる。

#### 2.1.3 装置及び試薬

##### 3-1 装置

- (1) 原子吸光光度計（AAS）： 島津 AA-646型
- (2) ICP/MS                    : セイコー SPQ 8000A1

##### 3-2 試薬

- (1) セシウム標準溶液（1  $\text{mgCs}/\text{ml}$ ）  
      関東化学（株）製 原子吸光用標準液

## 4. 測定

### 4-1 AAS（FAE）

#### (1) 測定条件

##### ① AAS（原子吸光光度法）

元素                            : Cs

ランプ電源	: 10mA
測定波長	: 852.1nm
スリット	: 0.95nm
フレイム	: Air-アセチレン (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )
助燃ガス流量	: 10 ℓ/min.
燃焼ガス流量	: 2.4 ℓ/min.
バーナー高さ	: 2mm

② FAE (炎光光度法)

元素	: Cs
測定波長	: 852.1nm
スリット	: 0.95nm
フレイム	: Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
助燃ガス流量	: 10 ℓ/min.
燃焼ガス流量	: 2.4 ℓ/min.
バーナー高さ	: 2mm

(2) 操作

① フレイム原子吸光光度法

- 1) 本体メインスイッチを入れる。
- 2) ランプを装着して、ランプ電源を10mAに設定後、約20分間安定させる。
- 3) Air, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>のガス圧を設定する。  
(Air 1.5kg/cm<sup>2</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 0.5kg/cm<sup>2</sup>)
- 4) 分析条件を設定する。
- 5) Air, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を流しフレイムを点火する。
- 6) Air, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>のガス圧を再度調節する。  
(Air 1.5kg/cm<sup>2</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 0.5kg/cm<sup>2</sup>)
- 7) 標準試料及び試料の吸光度を測定する。
- 8) 全試料の分析が終了したならば、フレイムを消火させる。
- 9) ランプ電流を0mAにし、ランプを外す。

- 10) Air、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を止める。
- 11) 本体スイッチを切る。
- 12) 標準試料の吸光度より検量線を作成し、試料の濃度を求め、分析結果とする。

## ② 炎光光度法

- 1) 本体メインスイッチを入れる。
- 2) Air、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>のガス圧を設定する。  
(Air 1.5 kg/cm<sup>2</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 0.5 kg/cm<sup>2</sup>)
- 3) 分析条件を設定する。
- 4) Air、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を流しフレイムを点火する。
- 5) Air、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>のガス圧を再度調節する。  
(Air 1.5 kg/cm<sup>2</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 0.5 kg/cm<sup>2</sup>)
- 6) **GAIN** により感度を調節する。
- 7) 標準試料及び試料の吸光度を測定する。
- 8) 全試料の分析が終了したならば、フレイムを消火させる。
- 9) Air、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を止める。
- 10) 本体スイッチを切る。
- 11) 標準試料の吸光度より検量線を作成し、試料の濃度を求め、分析結果とする。

## (3) 検量線作成

数個のメスフラスコ (100 ml) にセシウム標準液が 0 ~ 1 mg/l となるように段階的に採取し水を加えて 100 ml とする。その溶液を AAS あるいは FAE により測定を行う。吸光度と濃度との関係線を作成し検量線とする。

## (4) 分析精度・再現性

### ① 分析精度

## a. 定量下限

表 2.1 AAS及びFAEによる純水中もしくは低濃度Na溶液中の低濃度セシウムの定量下限

分析 方法	ナトリウム濃度( $\mu\text{g}/\ell$ )	定 量 下 限 ( $\text{mg}/\ell$ )
AAS	0	※ 測定不可
	10	※ 測定不可
FAE	0	0.05
	10	0.05

※ 測定不可 : 1mg/ℓの標準試料では検出されなかった。

b. 再現性 (ナトリウム濃度 : 10  $\mu\text{g}/\ell$ )

表 2.2 AAS及びFAEによる純水中もしくは低濃度Na溶液中の低濃度セシウムの再現性

分析 方法	セシウム濃度	変動係数 (%)
AAS	測定不可	—
FAE	0.1mg/ℓ	<10

## 4-2 ICP/MS

## (1) 測定条件

測定質量数	: Cs m/z = 133
プラズマガス	: アルゴン (Ar) 16 ℓ/min.
オキシジェンガス	: アルゴン 0.4 ℓ/min.
ネブライザーガス	: アルゴン 1.2 ℓ/min.
高周波出力	: 1kw 27.12MHz
試料導入量	: 1ml/min.

## (2) 操作

- ① 高周波電源を入れる。
- ② 質量分析装置の真空度を確認する (約  $1 \times 10^{-4}$  Pa以下)。
- ③ アルゴンガス圧を確認する ( $5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ )。
- ④ ICP/MSの **RF ON** を入れ、ICPプラズマを自動点灯させる。

- ⑤ 質量分析計のシャッターが自動開放するのを確認後、本体中の **READY** ランプが点灯するまで待つ。
- ⑥ データ処理の電源を入れる。
- ⑦ 測定元素を選択して分析条件にセットする。
- ⑧ プラズマ点灯後、約30分間装置の安定をみる。
- ⑨ 安定確認後、標準試料を導入し標準化を行う。
- ⑩ 標準化終了後、試料の分析操作を行う。
- ⑪ 全試料の分析が終了したならば ICP/MS の **RF OFF** ボタンを押し、自動停止させる。
- ⑫ 測定データより必要なデータを取り出し、分析結果とする。

### (3) 検量線作成

数個のメスフラスコ (100ml) にセシウム標準液が0~100  $\mu\text{g}/\text{l}$  となるように段階的に採取し水を加えて100mlとする。その溶液を ICP/MS で測定を行う。得られたセシウムのイオン強度とセシウム濃度との関係線を作成し、検量線とする。

### (4) 分析精度・再現性

#### ① 分析精度

##### a. 定量下限

表 2.3 ICP/MS による純水中もしくは低濃度 Na 溶液中の低濃度セシウム定量下限

ナトリウム濃度 ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	定量下限 ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )
0	0.05
10	0.05

##### b. 再現性

表 2.4 ICP/MS による純水中もしくは低濃度 Na 溶液中の低濃度セシウム再現性

ナトリウム濃度 ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	セシウム濃度 ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	変動係数 (CV%)
0	1.0	< 5
10	1.0	< 5

#### 2.1.5 問題点

- (1) 原子吸光光度法では低濃度のCsの定量は不能であったが、蛍光光度法では0.05 mg/ℓまで定量可能であった。蛍光光度法による定量では特に問題はないと考えられる。
  
- (2) ICP/MS法による定量において、セシウム濃度が100 μg/ℓ以上では検量線の直線性は得られなかった。従って、ICP/MSによるセシウムの定量範囲は0.05～100 μg/ℓとする。

## 2.2 高濃度Na溶液中の低濃度セシウムの定量分析

### 2.2.1 要旨

高濃度Na溶液中の低濃度セシウムの定量分析に関して、原子吸光光度計(AAS)及び高周波誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP/MS)により分析を行う。

### 2.2.2 適用範囲

本法は、溶液中Na濃度10mg/l～10%中のセシウム濃度0.1μg/l～1mg/lの定量に適用できる。

### 2.2.3 装置及び試薬

#### 3-1 装置

- (1) 原子吸光光度計(AAS) : 島津 AA-646型
- (2) ICP/MS : セイコー SPQ 8000A1

#### 3-2 試薬

- (1) セシウム標準溶液(1mgCs/ml)  
関東化学(株)製 原子吸光用標準液

### 2.2.4 測定

#### 4-1 AAS (FAE)

##### (1) 測定条件

##### ① AAS (原子吸光光度法)

元素	: Cs
ランプ電源	: 10mA
測定波長	: 852.1nm

スリット	: 0.95mm
フレイム	: Air-アセチレン (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )
助燃ガス流量	: 10 ℓ/min.
燃焼ガス流量	: 2.4 ℓ/min.
バーナー高さ	: 2mm

② FAE (炎光光度法)

元素	: Cs
測定波長	: 852.1nm
スリット	: 0.95mm
フレイム	: Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
助燃ガス流量	: 10 ℓ/min.
燃焼ガス流量	: 2.4 ℓ/min.
バーナー高さ	: 2mm

(2) 操作

① 原子吸光光度法

- 1) 本体メインスイッチを入れる。
- 2) ランプを装着して、ランプ電源を10mAに設定後、約20分間安定させる。
- 3) Air, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>のガス圧を設定する。  
(Air 1.5kg/cm<sup>2</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 0.5kg/cm<sup>2</sup>)
- 4) 分析条件を設定する。
- 5) Air, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を流しフレイムを点火する。
- 6) Air, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>のガス圧を再度調節する。  
(Air 1.5kg/cm<sup>2</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 0.5kg/cm<sup>2</sup>)
- 7) 標準試料及び試料の吸光度を測定する。
- 8) 全試料の分析が終了したならば、フレイムを消火させる。
- 9) ランプ電流を0mAにし、ランプを外す。
- 10) Air, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を止める。
- 11) 本体スイッチを切る。

1 2) 標準試料の吸光度より検量線を作成し、試料の濃度を求め、分析結果とする。

② 炎光光度法

- 1) 本体メインスイッチを入れる。
- 2) Air, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>のガス圧を設定する。  
(Air 1.5kg/cm<sup>2</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 0.5kg/cm<sup>2</sup>)
- 3) 分析条件を設定する。
- 4) Air, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を流しフレイムを点火する。
- 5) Air, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>のガス圧を再度調節する。  
(Air 1.5kg/cm<sup>2</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 0.5kg/cm<sup>2</sup>)
- 6) GAIN により感度を調節する。
- 7) 標準試料及び試料の吸光度を測定する。
- 8) 全試料の分析が終了したならば、フレイムを消火させる。
- 9) Air、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を止める。
- 10) 本体スイッチを切る。
- 11) 標準試料の吸光度より検量線を作成し、試料の濃度を求め、分析結果とする。

(3) 検量線作成

数個のメスフラスコ(100ml)にセシウム標準液が0~1mg/lとなるように段階的に採取し水を加えて100mlとする。その溶液をAASあるいはFAEにより測定を行う。吸光度と濃度との関係線を作成し、検量線とする。

(4) 分析精度・再現性

① 分析精度

## a. 定量下限

表 2.5 AAS及びFAEによる高濃度Na溶液中の低濃度セシウムの定量下限

分析 方法	ナトリウム濃度(mg/l)	定 量 下 限 (mg/l)
AAS	10	※ 測定不可
	100	※ 測定不可
	1000	※ 測定不可
	10000	※ 測定不可
	※※100000	※ 測定不可
FAE	10	0.05
	100	0.05
	1000	0.05
	10000	0.05
	※※100000	0.5

※ 測定不可 : 1mg/lの標準試料では検出されなかった。  
 ※※ : 10倍希釈を行って測定した。

## b. 再現性 (ナトリウム濃度: 100mg/l)

表 2.6 AAS及びFAEによる高濃度Na溶液中の低濃度セシウムの再現性

分析 方法	セシウム濃度	変動係数 (%)
AAS	測定不可	—
FAE	0.1mg/l	<10

## 4-2 ICP/MS

ICP/MSにおいて、導入可能な試料濃度は全成分で1000 $\mu$ g/ml程度が限界である。

そのためNa濃度で1000 $\mu$ g/ml以下の試料の分析に適する。

## (1) 測定条件

測定質量数 : Cs m/z = 133  
 プラズマガス : アルゴン (Ar) 16 l/min.  
 オキシジェンガス : アルゴン 0.4 l/min.  
 ネブライザーガス : アルゴン 1.2 l/min.

高周波出力 : 1kw 27.12MHz  
試料導入量 : 1ml/min.

## (2) 操作

- ① 高周波電源を入れる。
- ② 質量分析装置の真空度を確認する（約 $1 \times 10^{-4}$ Pa以下）。
- ③ アルゴンガス圧を確認する（5kg/cm<sup>2</sup>）。
- ④ ICP/MSの **RF ON** を入れ、ICPプラズマを自動点灯させる。
- ⑤ 質量分析計のシャッターが自動開放するのを確認後、本体中の**READY** ランプが点灯するまで待つ。
- ⑥ データ処理の電源を入れる。
- ⑦ 測定元素を選択して分析条件にセットする。
- ⑧ プラズマ点灯後、約30分間装置の安定をみる。
- ⑨ 安定確認後、標準試料を導入し標準化を行う。
- ⑩ 標準化終了後、試料の分析操作を行う。
- ⑪ 全試料の分析が終了したならばICP/MSの **RF OFF** ボタンを押し、自動停止させる。
- ⑫ 測定データより必要なデータを取り出し、分析結果とする。

## (3) 検量線作成

数個のメスフラスコ（100ml）に試料と同程度のNaを添加する。そのメスフラスコにセシウム標準液が0～100μg/lとなるように段階的に採取し水を加えて100mlとする。その溶液をICP/MSで測定を行う。得られたセシウムのイオン強度とセシウム濃度との関係を作成し、検量線とする。

## (4) 分析精度・再現性

- ① 分析精度

a. 定量下限

表2.7 ICP/MSによる高濃度Na溶液中の低濃度セシウム定量下限

ナトリウム濃度 (mg/l)	定量下限 ( $\mu\text{g/l}$ )
10	0.05
100	0.1
1000	1.0

b. 再現性

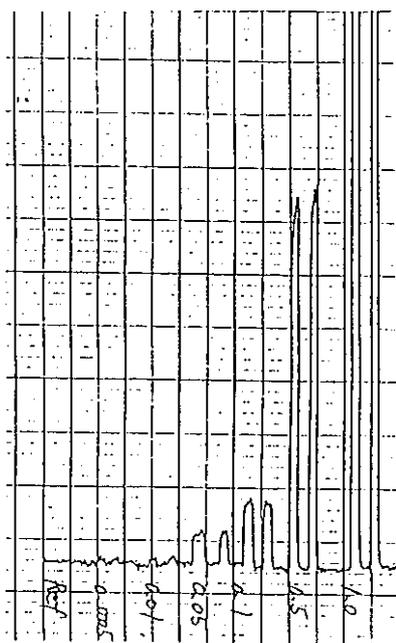
表2.8 ICP/MSによる高濃度Na溶液中の低濃度セシウム再現性

ナトリウム濃度 (mg/l)	セシウム濃度 ( $\mu\text{g/l}$ )	変動係数 (CV%)
10	1.0	< 5
100	1.0	< 5

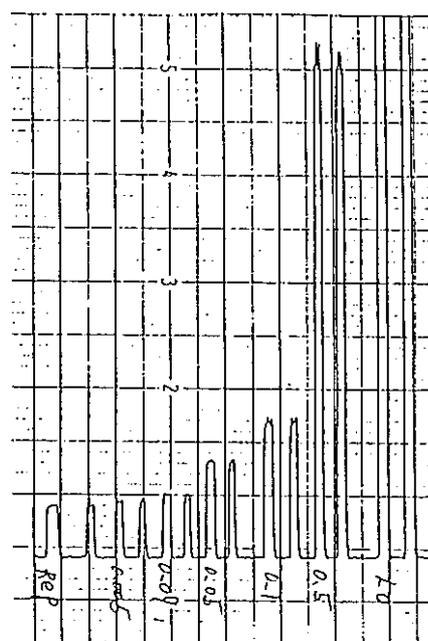
2.2.5 問題点

(1) 原子吸光光度法では低濃度のCsの定量は不能であった。

(2) 炎光光度法はNa濃度が100ppm程度では特に問題はないが、Na濃度1000ppmになるとバックグラウンドが高くなる傾向が見られるため低濃度(0.05  $\mu\text{g/ml}$ 付近)の定量精度が悪くなることが考えられる。参考に下記に炎光光度法のチャートを示す。



Na 濃度 10 ppm



Na 濃度 1000 ppm

- (3) Na 濃度が 1% 以上の場合はフレームの目詰まりが発生するため、1% まで希釈を行い定量を行うのが望ましい。
- (4) ICP/MS では Na 濃度に対するマトリックス効果が認められており、その影響は濃度が高くなればなるほど顕著になるため、できるだけ低濃度の試料を測定することが望ましい。

## 2.3 高濃度Na溶液中の高濃度セシウム分析の定量

### 2.3.1 要旨

高濃度Na溶液中の高濃度セシウムの定量分析に関して、原子吸光光度計(AAS)及び高周波誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP/MS)により分析を行う。

### 2.3.2 適用範囲

本法は、溶液中Na濃度10mg/ℓ～10%中のセシウム濃度10mg/ℓ～1%の定量に適用できる。

### 2.3.3 装置及び試薬

#### 3-1 装置

- (1) 原子吸光光度計(AAS) : 島津 AA-646型
- (2) ICP/MS : セイコー SPQ 8000A1

#### 3-2 試薬

- (1) セシウム標準溶液(1mgCs/ml)  
関東化学(株)製 原子吸光用標準液

### 2.3.4 測定

#### 4-1 AAS (FAE)

##### (1) 測定条件

##### ① AAS (原子吸光光度法)

元素	: Cs
ランプ電源	: 10mA
測定波長	: 852.1nm

スリット	: 0.95mm
フレイム	: Air-アセチレン (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )
助燃ガス流量	: 10 l/min.
燃焼ガス流量	: 2.4 l/min.
バーナー高さ	: 2mm

② FAE (炎光光度法)

元素	: Cs
測定波長	: 852.1nm
スリット	: 0.95mm
フレイム	: Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
助燃ガス流量	: 10 l/min.
燃焼ガス流量	: 2.4 l/min.
バーナー高さ	: 2mm

(2) 操作

① 原子吸光光度法

- 1) 本体メインスイッチを入れる。
- 2) ランプを装着して、ランプ電源を10mAに設定後、約20分間安定させる。
- 3) Air, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>のガス圧を設定する。  
(Air 1.5kg/cm<sup>2</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 0.5kg/cm<sup>2</sup>)
- 4) 分析条件を設定する。
- 5) Air, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を流しフレイムを点火する。
- 6) Air, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>のガス圧を再度調節する。  
(Air 1.5kg/cm<sup>2</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 0.5kg/cm<sup>2</sup>)
- 7) 標準試料及び試料の吸光度を測定する。
- 8) 全試料の分析が終了したならば、フレイムを消火させる。
- 9) ランプ電流を0mAにし、ランプを外す。
- 10) Air、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を止める。
- 11) 本体スイッチを切る。

- 1 2) 標準試料の吸光度より検量線を作成し、試料の濃度を求め、分析結果とする。

## ② 炎光光度法

- 1) 本体メインスイッチを入れる。
- 2) Air, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>のガス圧を設定する。  
(Air 1.5kg/cm<sup>2</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 0.5kg/cm<sup>2</sup>)
- 3) 分析条件を設定する。
- 4) Air, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を流しフレイムを点火する。
- 5) Air, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>のガス圧を再度調節する。  
(Air 1.5kg/cm<sup>2</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 0.5kg/cm<sup>2</sup>)
- 6) GAIN により感度を調節する。
- 7) 標準試料及び試料の吸光度を測定する。
- 8) 全試料の分析が終了したならば、フレイムを消火させる。
- 9) Air、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を止める。
- 10) 本体スイッチを切る。
- 11) 標準試料の吸光度より検量線を作成し、試料の濃度を求め、分析結果とする。

## (3) 検量線作成

数個のメスフラスコ(100ml)にセシウム標準液が0~100mg/lとなるように段階的に採取し水を加えて100mlとする。その溶液をAASあるいはFAEにより測定を行う。吸光度と濃度との関係線を作成し、検量線とする。

## (4) 分析精度・再現性

### ① 分析精度

## a. 定量下限

表 2.9 AAS及びFAEによる高濃度Na溶液中の高濃度セシウムの定量下限

分析 方法	ナトリウム濃度(mg/l)	定 量 下 限 (mg/l)
AAS	10	2
	100	2
	1000	2
	10000	2
	※※100000	20
FAE	10	※ 測定不可
	100	※ 測定不可
	1000	※ 測定不可
	10000	※ 測定不可
	※※100000	※ 測定不可

※ 測定不可 : 1mg/lの標準試料では検出されなかった。  
 ※※ : 10倍希釈を行って測定した。

## b. 再現性 (ナトリウム濃度 : 1000mg/l)

表 2.10 AASによる高濃度Na溶液中の高濃度セシウムの再現性

分析 方法	セシウム濃度	変動係数 (%)
AAS	5mg/l	< 5

## 4-2 ICP/MS

ICP/MSにおいて、導入可能な試料濃度は全成分で1000 $\mu$ g/ml程度が限界である。  
 そのためNa濃度とセシウム濃度の合量が1000 $\mu$ g/ml以下の試料の分析に適する。

## (1) 測定条件

測定質量数 : Cs m/z = 133  
 プラズマガス : アルゴン (Ar) 16 l/min.  
 オキシジェンガス : アルゴン 0.4 l/min.  
 ネブライザーガス : アルゴン 1.2 l/min.  
 高周波出力 : 1kw 27.12MHz

試料導入力 : 1 ml/min.

## (2) 操作

- ① 高周波電源を入れる。
- ② 質量分析装置の真空度を確認する (約  $1 \times 10^{-4}$  Pa以下)。
- ③ アルゴンガス圧を確認する ( $5 \text{ kg/cm}^2$ )。
- ④ ICP/MSの **RF ON** を入れ、ICPプラズマを自動点灯させる。
- ⑤ 質量分析計のシャッターが自動開放するのを確認後、本体中の**READY** ランプが点灯するまで待つ。
- ⑥ データ処理の電源を入れる。
- ⑦ 測定元素を選択して分析条件にセットする。
- ⑧ プラズマ点灯後、約30分間装置の安定をみる。
- ⑨ 安定確認後、標準試料を導入し標準化を行う。
- ⑩ 標準化終了後、試料の分析操作を行う。
- ⑪ 全試料の分析が終了したならばICP/MSの **RF OFF** ボタンを押し、自動停止させる。
- ⑫ 測定データより必要なデータを取り出し、分析結果とする。

## (3) 検量線作成

数個のメスフラスコ (100 ml) に試料と同程度のNaを添加する。そのメスフラスコにセシウム標準液が0~100 mg/lとなるように段階的に採取し水を加えて100 mlとする。その溶液をICP/MSで測定を行う。得られたセシウムのイオン強度とセシウム濃度との関係線を作成し、検量線とする。

## (4) 分析精度・再現性

- ① 分析精度

## a. 定量下限

表 2.11 ICP/MSによる高濃度Na溶液中の高濃度セシウム定量下限

ナトリウム濃度 (mg/l)	定量下限
10	※ 測定不可
100	※ 測定不可
1000	※ 測定不可

※ 測定不可 : ICP/MSの測定上限 (100  $\mu\text{g/l}$ ) を大きく越えているため検量線の作成不能

## b. 再現性

ICP/MSにおける1成分の定量上限値は100  $\mu\text{g/l}$ 程度であるため再現性は100  $\mu\text{g/l}$ で測定。

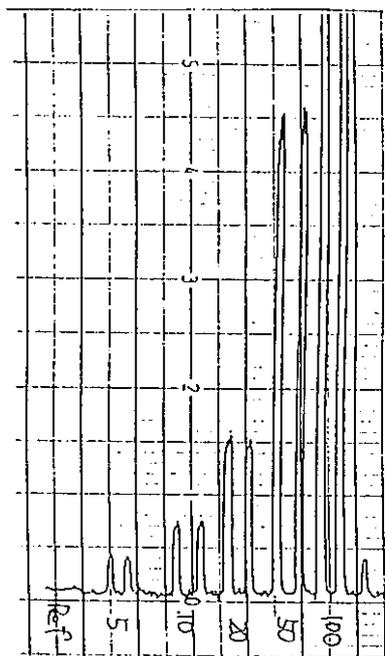
表 2.12 ICP/MSによる高濃度Na溶液中の高濃度セシウム再現性

ナトリウム濃度(mg/l)	セシウム濃度 (mg/l)	変動係数 (CV%)
10	100	< 20
100	100	< 20
1000	100	< 20

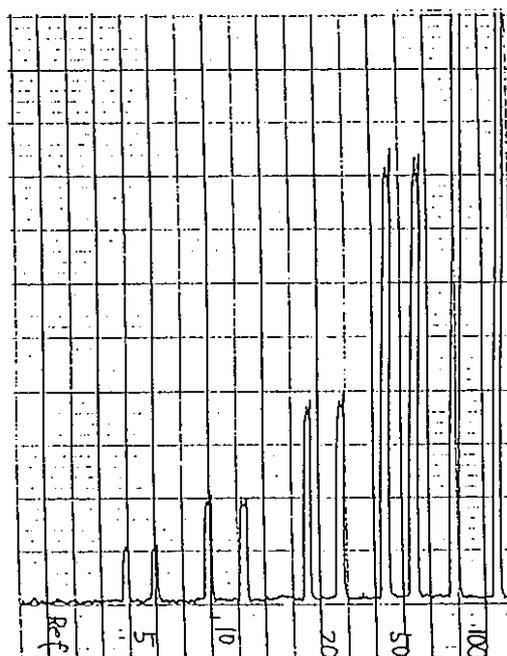
※ 試料を1000倍希釈して測定

## 2.3.5 問題点

- (1) 炎光光度法の定量上限は1 mg/l程度であり、方法として不適である。
- (2) 原子吸光光度では2 mg/l ~ 100 mg/l程度まで定量範囲があり、Na濃度が高くなっても大きな影響はない。参考に下記に原子吸光チャートを示す。なお、Na濃度が1%以上の場合はフレームの目詰まりが発生するため、1%まで希釈を行い定量を行うのが望ましい。



Na濃度 10 ppm



Na濃度 10%

- (3) ICP/MSによるセシウム定量において、ICP/MSによるセシウム測定上限が100  $\mu\text{g}/\text{l}$ であるため、希釈を行って測定した結果、希釈倍率が大きいほど変動係数が大きく、再現性はあまり良くなかった。従って、高濃度セシウムを定量する場合、ICP/MSは適当な方法ではないと言える。

### 3. 水溶液中のテルルの定量分析方法

#### 3.1 純水中もしくは低濃度ナトリウム溶液中の低濃度テルルの定量分析

##### 3.1.1 要旨

純水もしくは低濃度ナトリウム溶液中のテルルの定量に関して、高周波誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP/MS）、原子吸光光度計（AAS）及び高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES）により分析を行う。

##### 3.1.2 適用範囲

本法は、溶液中ナトリウム濃度0～10  $\mu\text{g}/\ell$  中のテルル濃度0.1  $\mu\text{g}/\ell$ ～1  $\text{mg}/\ell$  の定量に適用できる。

##### 3.1.3 装置及び試薬

###### 3-1 装置

- (1) ICP/MS : セイコー SPQ 8000A1
- (2) AAS : 島津 AA-646型
- (3) ICP-AES : パーキンエルマー OPTIMA 3000

###### 3-2 試薬

テルル標準溶液（1  $\text{mgTe}/\text{ml}$ ）

関東化学（株）製 原子吸光用標準液Te 1000  $\text{mg}/\ell$  をそのまま使用した。

##### 3.1.4 測定

###### 4-1 ICP/MS

###### (1) 測定条件

測定質量数	: Te m/z = 130
プラズマガス	: アルゴン (Ar) 16 ℓ/min.
オキシジェンガス	: アルゴン 0.4 ℓ/min.
ネブライザーガス	: アルゴン 1.2 ℓ/min.
高周波出力	: 1kw 27.12MHz
試料導入量	: 1ml/min.

## (2) 操作

- ① 高周波電源を入れる。
- ② 質量分析装置の真空度を確認する (約  $1 \times 10^{-4}$  Pa 以下)。
- ③ アルゴンガス圧を確認する ( $5 \text{ kg/cm}^2$ )。
- ④ ICP/MS の **RF ON** を入れ、ICP プラズマを自動点灯させる。
- ⑤ 質量分析計のシャッターが自動開放するのを確認後、本体中の **READY** ランプが点灯するまで待つ。
- ⑥ データ処理の電源を入れる。
- ⑦ 測定元素を選択して分析条件にセットする。
- ⑧ プラズマ点灯後、約 30 分間装置の安定をみる。
- ⑨ 安定確認後、標準試料を導入し標準化を行う。
- ⑩ 標準化終了後、試料の分析操作を行う。
- ⑪ 全試料の分析が終了したならば ICP/MS の **RF OFF** ボタンを押し、自動停止させる。
- ⑫ 測定データより必要なデータを取り出し、分析結果とする。

## (3) 検量線作成

数個のメスフラスコ (100ml) にテルル標準液が  $0 \sim 1000 \mu\text{g}/\ell$  となるように段階的に採取し、水を加えて 100ml とする。その溶液について ICP/MS により測定を行う。測定によって得られたテルルのイオン強度と濃度との関係線を作成し、検量線とする。

## (4) 分析精度・再現性

- ① 分析精度

## a. 定量下限

表 3.1 ICP/MSによる純水もしくは低濃度Na溶液中の低濃度テルルの定量下限

ナトリウム濃度 ( $\mu\text{g}/\ell$ )	定量下限 ( $\mu\text{g}/\ell$ )
0	0.01
10	0.01

## b. 再現性

表 3.2 ICP/MSによる純水もしくは低濃度Na溶液中の低濃度テルルの再現性

ナトリウム濃度 ( $\mu\text{g}/\ell$ )	テルル濃度 ( $\mu\text{g}/\ell$ )	変動係数 (%)
0	0.1	< 10
	10	< 2
10	0.1	< 10
	10	< 2

## 4-2 AAS

## (1) 測定条件

元素 : Te  
 ランプ電源 : 10mA  
 測定波長 : 214.3nm  
 スリット : 0.38nm  
 フレーム : Air-アセチレン ( $\text{C}_2\text{H}_2$ )  
 助燃ガス流量 : 10  $\ell$ /min.  
 燃焼ガス流量 : 2.6  $\ell$ /min.  
 バーナー高さ : 5mm

## (2) 操作

- ① 本体メインスイッチを入れる。
- ② ランプを装着して、ランプ電源を10mAに設定後、約20分間安定させる。

- ③ Air, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>のガス圧を設定する。  
(Air 1.5kg/cm<sup>2</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 0.5kg/cm<sup>2</sup>)
- ④ 分析条件を設定する。
- ⑤ Air, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を流しフレイムを点火する。
- ⑥ Air, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>のガス圧を再度調節する。  
(Air 1.5kg/cm<sup>2</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 0.5kg/cm<sup>2</sup>)
- ⑦ 標準試料及び試料の吸光度を測定する。
- ⑧ 全試料の分析が終了したならば、フレイムを消火させる。
- ⑨ ランプ電流を0mAにし、ランプを外す。
- ⑩ Air、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を止める。
- ⑪ 本体スイッチを切る。
- ⑫ 標準試料の吸光度より検量線を作成し、試料の濃度を求め、分析結果とする。

(3) 検量線作成

数個のメスフラスコ(100ml)にテルル標準液が0~1mg/lとなるように段階的に採取し、水を加えて100mlとする。その溶液についてAASによって得られたテルルのピークと濃度との関係線を作成し、検量線とする。

(4) 分析精度・再現性

① 分析精度

a. 定量下限

表3.3 AASによる純水中もしくは低濃度Na溶液中の低濃度テルルの定量下限

分析 方法	ナトリウム濃度	定 量 下 限
AAS	0	※ 測定不可
	10 μg/l	※ 測定不可

※ 測定不可 : 1mg/lの標準試料では検出されなかった。

b. 再現性

AASによる1mg/l以下のテルルは測定不可のため、再現性の測定は行われなかった。

### 4-3 ICP-AES

#### (1) 測定条件

元素	: Te
測定波長	: 214.281nm
分析モード	: 定量
測定モード	: 検量線法
走査モード	: 積分法
積分時間	: 200ms
バックグラウンド補正	: あり
プラズマ観測位置	: 15mm
高周波出力	: 1.1kw 40MHz
プラズマガス流量	: 15ℓ/min.
ネブライザーガス流量	: 1.0ℓ/min.
補助ガス流量	: 0.4ℓ/min.

#### (2) 操作

- ① Ar、窒素 (N<sub>2</sub>) ガス圧を確認する。
- ② 本体メインスイッチをONにする。
- ③ 高周波電源をONにする。
- ④ プリンター及びコンピューターのスイッチを入れる。
- ⑤ ネブライザーガスを流す。
- ⑥ ベリスリックポンプをONにして水を流す。
- ⑦ ベリスリックポンプをOFFにする。
- ⑧ プラズマを点灯する。
- ⑨ 装置が安定するまで運転を行う。(20分程度)
- ⑩ 分析条件を設定する。
- ⑪ 標準試料により標準化を行う。
- ⑫ 試料の発光強度を測定し、⑩で得た検量線により定量を行う。
- ⑬ 全試料の分析が終了したならば、必要なデータを取り出し、分析結果とする。
- ⑭ プラズマを消灯させる。

- ⑮ プリンター及びコンピューターのスイッチを切る。
- ⑯ 高周波電源及び本体スイッチをOFFにする。

### (3) 検量線作成

数個のメスフラスコ（100ml）にテルル濃度が0～1mg/lとなるようにテルル標準溶液を段階的に採取し、水を加えて100mlとする。その溶液についてICP-AESにより測定を行う。測定によって得られたテルルの発光強度と濃度との関係線を作成し、検量線とする。

### (4) 分析精度・再現性

#### ① 分析精度

##### a. 定量下限

表3.4 ICP-AESによる純水もしくは低濃度Na溶液中の低濃度テルルの定量下限

ナトリウム濃度(μg/l)	定量下限(mg/l)
0	0.10
10	0.10

##### b. 再現性

表3.5 ICP-AESによる純水もしくは低濃度Na溶液中の低濃度テルルの再現性

ナトリウム濃度(μg/l)	テルル濃度 (mg/l)	変動係数 (%)
0	0.1	< 10
	1.0	< 2

### 3.1.5 問題点

- (1) ICP/MSによるテルルの定量において、テルル濃度が100μg/l以上では検量線の直線性は得られなかった。従って、ICP/MSによるテルルの定量範囲は0.01～100μg/lとする。

- (2) AASによるテルルの定量においても、AASではテルル濃度0.1 mg/ℓはピークとして不検出であり、テルル濃度1 mg/ℓもピークは検出されたが微弱であり、定量操作を行うのに十分な吸光度は得られなかった。従って、AASによる低濃度のテルルの定量不能である。
- (3) ICPによるテルルの定量を試みた結果、0.1 mg/ℓ以上で良好な分析精度及び再現性が得られた。従って0.1 mg/ℓ以上のテルルの定量にはICPが適している。
- (4) 実試料はテルルを溶解するために4 N-HNO<sub>3</sub>に溶解しているが、本法ではHNO<sub>3</sub>が共存する場合の影響については検討を行っていない。今後はHNO<sub>3</sub>の共存による影響についても検討が必要である。

### 3.2 高濃度ナトリウム溶液中の低濃度テルルの定量分析

#### 3.2.1 要旨

高濃度ナトリウム溶液中の低濃度テルルの定量に関して、高周波誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP/MS）、原子吸光光度計（AAS）及び高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES）により分析を行う。

#### 3.2.2 適用範囲

本法は、溶液中Na濃度10mg/l～10%中のテルル濃度0.1μg/l～1mg/lの定量に適用できる。

#### 3.2.3 装置及び試薬

##### 3-1 装置

- (1) ICP/MS : セイコー SPQ 8000A1
- (2) AAS : 島津 AA-646型
- (3) ICP-AES : パーキンエルマー OPTIMA 3000

##### 3-2 試薬

テルル標準溶液（1mgTe/ml）

関東化学（株）製 原子吸光用標準液Te1000mg/lをそのまま使用した。

#### 3.2.4 測定

##### 4-1 ICP/MS

##### (1) 測定条件

- 測定質量数 : Te m/z = 130
- プラズマガス : アルゴン (Ar) 16 l/min.

オギザリーガス	: アルゴン 0.4 ℓ/min.
ネブライザーガス	: アルゴン 1.2 ℓ/min.
高周波出力	: 1kw 27.12MHz
試料導入量	: 1ml/min.

## (2) 操作

- ① 高周波電源を入れる。
- ② 質量分析装置の真空度を確認する (約 $1 \times 10^{-4}$ Pa以下)。
- ③ アルゴンガス圧を確認する ( $5 \text{ kg/cm}^2$ )。
- ④ ICP/MSの **RF ON** を入れ、ICPプラズマを自動点灯させる。
- ⑤ 質量分析計のシャッターが自動開放するのを確認後、本体中の**READY** ランプが点灯するまで待つ。
- ⑥ データ処理の電源を入れる。
- ⑦ 測定元素を選択して分析条件にセットする。
- ⑧ プラズマ点灯後、約30分間装置の安定をみる。
- ⑨ 安定確認後、標準試料を導入し標準化を行う。
- ⑩ 標準化終了後、試料の分析操作を行う。
- ⑪ 全試料の分析が終了したならばICP/MSの **RF OFF** ボタンを押し、自動停止させる。
- ⑫ 測定データより必要なデータを取り出し、分析結果とする。

## (3) 検量線作成

数個のメスフラスコ (100ml) にテルル濃度が0~1mg/ℓとなるように段階的に採取し、水を加えて100mlとする。その溶液についてICP/MSの測定を行う。測定によって得られたテルルのイオン強度と濃度との関係線を作成し検量線とする。

## (4) 分析精度・再現性

- ① 分析精度

## a. 定量下限

表 3.6 ICP/MSによる高濃度Na溶液中の低濃度テルルの定量下限

ナトリウム濃度 (mg/l)	定量下限 ( $\mu\text{g/l}$ )
10	0.01
100	0.05
1000	0.1
※ 10000 (1%)	1.0
※※ 100000 (10%)	10.0

※ 10倍に希釈を行って測定  
 ※※ 100倍に希釈を行って測定

## b. 再現性

表 3.7 ICP/MSによる高濃度Na溶液中の低濃度テルルの再現性

ナトリウム濃度(mg/l)	テルル濃度 ( $\mu\text{g/l}$ )	変動係数 (%)
10	0.1	<10
	10	<2
100	0.1	<10
	10	<2
1000	1.0	<5
	100	<2
10000 (1%)	※ 10	<5
100000 (10%)	※※ 100	<10

※ 10倍に希釈を行って測定  
 ※※ 100倍に希釈を行って測定

## 4-2 AAS

## (1) 測定条件

元素 : Te  
 ランプ電源 : 10mA  
 測定波長 : 214.3nm  
 スリット : 0.38nm

フレイム : Air-アセチレン ( $C_2H_2$ )  
助燃ガス流量 : 10 l/min.  
燃焼ガス流量 : 2.6 l/min.  
バーナー高さ : 5mm

## (2) 操作

- ① 本体メインスイッチを入れる。
- ② ランプを装着して、ランプ電源を10mAに設定後、約20分間安定させる。
- ③ Air,  $C_2H_2$ のガス圧を設定する。  
(Air 1.5kg/cm<sup>2</sup>、 $C_2H_2$  0.5kg/cm<sup>2</sup>)
- ④ 分析条件を設定する。
- ⑤ Air,  $C_2H_2$ を流しフレイムを点火する。
- ⑥ Air,  $C_2H_2$ のガス圧を再度調節する。  
(Air 1.5kg/cm<sup>2</sup>、 $C_2H_2$  0.5kg/cm<sup>2</sup>)
- ⑦ 標準試料及び試料の吸光度を測定する。
- ⑧ 全試料の分析が終了したならば、フレイムを消火させる。
- ⑨ ランプ電流を0mAにし、ランプを外す。
- ⑩ Air、 $C_2H_2$ を止める。
- ⑪ 本体スイッチを切る。
- ⑫ 標準試料の吸光度より検量線を作成し、試料の濃度を求め、分析結果とする。

## (3) 検量線作成

数個のメスフラスコ(100ml)にテルル標準液が0~1mg/lとなるように段階的に採取し、水を加えて100mlとする。その溶液についてAASによって得られたテルルのピークと濃度との関係線を作成し、検量線とする。

## (4) 分析精度・再現性

- ① 分析精度

## a. 定量下限

表 3.8 AASによる高濃度Na溶液中の低濃度テルルの定量下限

ナトリウム濃度 (mg/ℓ)	定量下限 (mg/ℓ)
10	※ 測定不可
1000	※ 測定不可

※ 測定不可 : 1 mg/ℓ の標準試料では検出されなかった。

## b. 再現性

AASによる1 mg/ℓ以下のテルルは測定不可のため、再現性の測定は行われなかった。

## 4-3 ICP-AES

## (1) 測定条件

元素	: Te
測定波長	: 214.281nm
分析モード	: 定量
測定モード	: 検量線法
走査モード	: 積分法
積分時間	: 200mS
バックグラウンド補正	: あり
プラズマ観測位置	: 15mm
高周波出力	: 1.1kw 40MHz
プラズマガス流量	: 15 ℓ/min.
ネブライザーガス流量	: 1.0 ℓ/min.
補助ガス流量	: 0.4 ℓ/min.

## (2) 操作

- ① Ar、窒素 (N<sub>2</sub>) ガス圧を確認する。
- ② 本体メインスイッチをONにする。

- ③ 高周波電源をONにする。
- ④ プリンター及びコンピューターのスイッチを入れる。
- ⑤ ネブライザーガスを流す。
- ⑥ ペリスリックポンプをONにして水を流す。
- ⑦ ペリスリックポンプをOFFにする。
- ⑧ プラズマを点灯する。
- ⑨ 装置が安定するまで運転を行う。(20分程度)
- ⑩ 分析条件を設定する。
- ⑪ 標準試料により標準化を行う。
- ⑫ 試料の発光強度を測定し、⑩で得た検量線により定量を行う。
- ⑬ 全試料の分析が終了したならば、必要なデータを取り出し、分析結果とする。
- ⑭ プラズマを消灯させる。
- ⑮ プリンター及びコンピューターのスイッチを切る。
- ⑯ 高周波電源及び本体スイッチをOFFにする。

### (3) 検量線作成

数個のメスフラスコ(100ml)にテルル濃度が0~1mg/lとなるようにテルル標準溶液を段階的に採取し、水を加えて100mlとする。その溶液についてICP-AESにより測定を行う。測定によって得られたテルルの発光強度と濃度との関係線を作成し、検量線とする。

### (4) 分析精度・再現性

#### ① 分析精度

## a. 定量下限

表3.9 ICP-AESによる高濃度Na溶液中の低濃度テルルの定量下限

ナトリウム濃度 (mg/ℓ)	定量下限 (mg/ℓ)
10	0.1
100	0.1
1000	0.1
10000 (1%)	0.5
100000 (10%)	※ 測定不可

※ 測定不可 : 10倍希釈を行って測定した結果、  
1 mg/ℓの標準試料では検出されなかった。

## b. 再現性

表3.10 ICP-AESによる高濃度Na溶液中の低濃度テルルの再現性

ナトリウム濃度(mg/ℓ)	テルル濃度 (mg/ℓ)	変動係数 (%)
10	0.1	< 10
	10	< 2
100	0.1	< 10
1000	1.0	< 2
10000 (1%)	1.0	< 5

## 3.2.5 問題点

- (1) ICP/MSによるテルルの定量において、共存するNa濃度が10mg/ℓでは特に問題はないが、Na濃度が100mg/ℓ以上ではテルルのイオン強度が大きく減少することを確認した。従って、実試料の測定では、試料に含まれるNa濃度が10mg/ℓを大きく上回る場合、試料と標準試料のNa濃度を合わせる必要がある。
- (2) ICP/MSの装置の特性として、試料溶液中の総マトリックス濃度（溶解固体濃度）は1000mg/ℓを越えると、検出器等にダメージを与えるため、共存するNa濃度が1000mg/ℓを越える場合については試料の希釈を行う必要があるが、100倍程度の希

釈を行っても特に問題はなかった。

- (3) AASによるテルルの定量において、テルル濃度1mg/ℓは明確なピークが得られなかった。従って、AASによる低濃度テルルの定量は不能である。
- (4) ICP-AESによるテルルの定量を試みた結果、共存するNa濃度が1000mg/ℓ以下の場合には特に問題はないが、Na濃度が1%では、発光強度が減少することを確認した。従って、実試料の測定では、試料に含まれるNa濃度が1000mg/ℓを越える場合、試料と標準試料のNa濃度を合わせる必要がある。
- (5) ICP-AESの装置の特性として、試料溶液中の総マトリックス濃度（溶解固体濃度）が5%以下が望ましいことから、Na10%が共存する場合については、試料の希釈を行ったが、テルル1mg/ℓの標準試料は検出されなかった。
- (6) 実試料はテルルを溶解するために4N-HNO<sub>3</sub>に溶解しているが、ICP/MS及びICP-AESともテルルの定量に及ぼすHNO<sub>3</sub>の影響については検討を行っていない。従って、今後はHNO<sub>3</sub>によるテルルの定量値への影響及び種々の濃度のナトリウムが共存する場合のNaとHNO<sub>3</sub>の影響について検討が必要である。

### 3.3 高濃度ナトリウム溶液中の高濃度テルルの定量分析

#### 3.3.1 要旨

高濃度ナトリウム溶液中の高濃度テルルの定量に関して、高周波誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP/MS）、原子吸光光度計（AAS）及び高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES）により分析を行う。

#### 3.3.2 適用範囲

本法は、溶液中Na濃度10mg/ℓ～10%中のテルル濃度10mg/ℓ～1%の定量に適用できる。

#### 3.3.3 装置及び試薬

##### 3-1 装置

- (1) ICP/MS : セイコー SPQ 8000A1
- (2) AAS : 島津 AA-646型
- (3) ICP-AES : パーキンエルマー OPTIMA 3000

##### 3-2 試薬

テルル標準溶液（1mgTe/ml）

関東化学（株）製 原子吸光用標準液Te1000mg/ℓをそのまま使用した。

#### 3.3.4 測定

##### 4-1 ICP/MS

##### (1) 測定条件

- 測定質量数 : Te m/z=130
- プラズマガス : アルゴン (Ar) 16ℓ/min.

オキシジェンガス	:	アルゴン	0.4 l/min.
ネブライザーガス	:	アルゴン	1.2 l/min.
高周波出力	:	1kw	27.12MHz
試料導入量	:	1ml/min.	

## (2) 操作

- ① 高周波電源を入れる。
- ② 質量分析装置の真空度を確認する (約  $1 \times 10^{-4}$  Pa 以下)。
- ③ アルゴンガス圧を確認する ( $5 \text{ kg/cm}^2$ )。
- ④ ICP/MS の **RF ON** を入れ、ICP プラズマを自動点灯させる。
- ⑤ 質量分析計のシャッターが自動開放するのを確認後、本体中の **READY** ランプが点灯するまで待つ。
- ⑥ データ処理の電源を入れる。
- ⑦ 測定元素を選択して分析条件にセットする。
- ⑧ プラズマ点灯後、約 30 分間装置の安定をみる。
- ⑨ 安定確認後、標準試料を導入し標準化を行う。
- ⑩ 標準化終了後、試料の分析操作を行う。
- ⑪ 全試料の分析が終了したならば ICP/MS の **RF OFF** ボタンを押し、自動停止させる。
- ⑫ 測定データより必要なデータを取り出し、分析結果とする。

## (3) 検量線作成

数個のメスフラスコ (100ml) にテルル濃度が 10~1000mg/l となるように段階的に採取し、水を加えて 100ml とする。その溶液について ICP/MS の測定を行う。測定によって得られたテルルのイオン強度と濃度との関係線を作成し検量線とする。

## (4) 分析精度・再現性

- ① 分析精度

## a. 定量下限

表 3.11 ICP/MSによる高濃度Na溶液中の高濃度テルルの定量下限

ナトリウム濃度 (mg/l)	定量下限 (mg/l)
10	※ 測定不可
1000	※ 測定不可

※ 測定不可 : ICP/MSの定量上限 (100  $\mu\text{g/l}$ ) を大きく越えるため、検量線の作成不可能

## b. 再現性

表 3.12 ICP/MSによる高濃度Na溶液中の高濃度テルルの再現性

ナトリウム濃度 (mg/l)	テルル濃度 (mg/l)	変動係数 (%)
10	※ 10	< 10
	※※ 100	< 20
10000 (1%)	※ 10	< 10
	※※ 100	< 20

※ 試料を100倍に希釈して測定

※※ 試料を1000倍に希釈して測定

## 4-2 AAS

## (1) 測定条件

元素 : Te  
 ランプ電源 : 10mA  
 測定波長 : 214.3nm  
 スリット : 0.38nm  
 フレーム : Air-アセチレン (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)  
 助燃ガス流量 : 10 l/min.  
 燃焼ガス流量 : 2.6 l/min.  
 バーナー高さ : 5mm

## (2) 操作

- ① 本体メインスイッチを入れる。

- ② ランプを装着して、ランプ電源を10mAに設定後、約20分間安定させる。
- ③ Air, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>のガス圧を設定する。  
(Air 1.5kg/cm<sup>2</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 0.5kg/cm<sup>2</sup>)
- ④ 分析条件を設定する。
- ⑤ Air, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を流しフレイムを点火する。
- ⑥ Air, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>のガス圧を再度調節する。  
(Air 1.5kg/cm<sup>2</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 0.5kg/cm<sup>2</sup>)
- ⑦ 標準試料及び試料の吸光度を測定する。
- ⑧ 全試料の分析が終了したならば、フレイムを消火させる。
- ⑨ ランプ電流を0mAにし、ランプを外す。
- ⑩ Air、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を止める。
- ⑪ 本体スイッチを切る。
- ⑫ 標準試料の吸光度より検量線を作成し、試料の濃度を求め、分析結果とする。

### (3) 検量線作成

数個のメスフラスコ(100ml)にテルル標準液が10~10000mg/lとなるように段階的に採取し、水を加えて100mlとする。その溶液についてAASによって得られたテルルのピークと濃度との関係線を作成し、検量線とする。

### (4) 分析精度・再現性

#### ① 分析精度

##### a. 定量下限

表3.13 AASによる高濃度Na溶液中の高濃度テルルの定量下限

ナトリウム濃度 (mg/l)	定量下限 (mg/l)
10	5.0
1000	5.0
100000 (10%)	20.0

## b. 再現性

表 3.14 AASによる高濃度Na溶液中の高濃度テルルの再現性

ナトリウム濃度(mg/l)	テルル濃度 (mg/l)	変動係数 (%)
10	10	<5
	100	※ 測定不可
1000	10	<5
100000 (10%)	100	<20

※ 測定不可 : 定量上限 (50mg/l) を越えている。

AASによる1mg/l以下のテルルは測定不可のため、再現性の測定は行われなかった。

## 4-3 ICP-AES

## (1) 測定条件

元素	: Te
測定波長	: 214.281nm
分析モード	: 定量
測定モード	: 検量線法
走査モード	: 積分法
積分時間	: 200ms
バックグラウンド補正	: あり
プラズマ観測位置	: 15mm
高周波出力	: 1.1kw 40MHz
プラズマガス流量	: 15 l/min.
ネブライザーガス流量	: 1.0 l/min.
補助ガス流量	: 0.4 l/min.

## (2) 操作

- ① Ar、窒素 (N<sub>2</sub>) ガス圧を確認する。
- ② 本体メインスイッチをONにする。
- ③ 高周波電源をONにする。

- ④ プリンター及びコンピューターのスイッチを入れる。
- ⑤ ネブライザーガスを流す。
- ⑥ ペリスリックポンプをONにして水を流す。
- ⑦ ペリスリックポンプをOFFにする。
- ⑧ プラズマを点灯する。
- ⑨ 装置が安定するまで運転を行う。(20分程度)
- ⑩ 分析条件を設定する。
- ⑪ 標準試料により標準化を行う。
- ⑫ 試料の発光強度を測定し、⑩で得た検量線により定量を行う。
- ⑬ 全試料の分析が終了したならば、必要なデータを取り出し、分析結果とする。
- ⑭ プラズマを消灯させる。
- ⑮ プリンター及びコンピューターのスイッチを切る。
- ⑯ 高周波電源及び本体スイッチをOFFにする。

### (3) 検量線作成

数個のメスフラスコ(100ml)にテルル濃度が10~100mg/lとなるようにテルル標準溶液を段階的に採取し、水を加えて100mlとする。その溶液についてICP-AESにより測定を行う。測定によって得られたテルルの発光強度と濃度との関係線を作成し、検量線とする。

### (4) 分析精度・再現性

#### ① 分析精度

## a. 定量下限

表3.15 ICP-AESによる高濃度Na溶液中の高濃度テルルの定量下限

ナトリウム濃度 (mg/l)	定量下限 (mg/l)
10	0.1
100	0.1
1000	0.1
10000 (1%)	0.5
※ 100000 (10%)	5.0

※ 10倍希釈を行って測定した。

## b. 再現性

表3.16 ICP-AESによる高濃度Na溶液中の高濃度テルルの再現性

ナトリウム濃度 (mg/l)	テルル濃度 (mg/l)	変動係数 (%)
10	10	< 2
	100	< 2
	1000	< 2
100	10	< 2
1000	10	< 2
10000 (1%)	100	< 2
100000 (10%)	※ 100	< 5

※ 10倍希釈を行って測定した。

## 3.3.5 問題点

- (1) ICP/MS、AAS及びICP-AESによるテルルの定量において、テルル濃度1000mg/lを越える標準溶液の調製が困難なため、テルル濃度1000mg/lを越える範囲の検討はできなかった。
- (2) ICP/MSによるテルルの定量において、ICP/MSによるテルルの測定上限が100μg/lであるため、希釈を行って測定した結果、希釈倍率が大きいほど変動係数が大きく、

再現性はあまり良くなかった。従って、高濃度のテルルを定量する場合、ICP/MSは適当な方法ではないと言える。

- (3) AASによるテルルの定量において、検量線の直線範囲は10～50mg/l程度でありAASでは広範囲の濃度のテルルは不適である。
- (4) ICP-AESによるテルルの定量を試みた結果、10～1000mg/lの範囲の検量線が良好な直線性を示した。また、共存するNa濃度が1000mg/l以下の場合には特に問題がないが、Na濃度が1%では、発光強度が減少することを確認した。従って、実試料の測定では、試料に含まれるNa濃度が1000mg/lを越える場合、試料と標準試料のNa濃度を合わせる必要がある。
- (5) ICP-AESの装置の特性として、試料溶液中の総マトリックス濃度（溶解固体濃度）が5%以下が望ましいことから、Na10%が共存する場合については、希釈を行ってテルルを定量したが、特に問題はなかった。
- (6) 実試料の測定においては、ICP/MS及びAASはICP-AESに比較して定量可能範囲が非常に狭く希釈操作等が多く必要とされると予想され、希釈による誤差も懸念されることから、高濃度テルルの定量にはICP-AESが適している。
- (7) 実試料はテルルを溶解するために4N-HNO<sub>3</sub>に溶解しているが、ICP/AESともテルルの定量に及ぼすHNO<sub>3</sub>の影響については検討を行っていない。従って、今後はHNO<sub>3</sub>によるテルルの定量値への影響及び種々の濃度のナトリウムが共存する場合のNaとHNO<sub>3</sub>の影響について検討が必要である。

## 4. 水溶液中のナトリウムの定量分析法

### 4.1 要旨

水溶液中のナトリウムの定量に関して、原子吸光光度計（AAS）及び高周波誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP/MS）及び高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES）により分析を行う。

### 4.2 適用範囲

本法は、水溶液中Na濃度 $1\mu\text{g}/\ell \sim 100000\text{mg}/\ell$ （10%）の定量に適用できる。

### 4.3 装置及び試薬

#### 3-1 装置

- (1) AAS : 島津 AA-646型
- (2) ICP/MS : セイコー SPQ 8000A1
- (3) ICP-AES : パーキンエルマー OPTIMA 3000

#### 3-2 試薬

- (1) ナトリウム標準溶液（ $1\text{mgNa}/\text{ml}$ ）

関東化学（株）製 原子吸光用標準液Na $1000\text{mg}/\ell$ をそのまま使用した。

- (2) ナトリウム標準溶液（ $100\text{mgNa}/\text{ml}$ ）

塩化ナトリウム $254\text{g}$ をとり、水に溶かして全量フラスコ $1000\text{ml}$ に入れ、水を標線まで加える。

### 4.4 測定

#### 4-1 AAS

(1) 測定条件

元素 : Na  
ランプ電源 : 6mA  
測定波長 : 588.9nm  
スリット : 0.38nm  
フレーム : Air-アセチレン (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)  
助燃ガス流量 : 10 l/min.  
燃焼ガス流量 : 2.4 l/min.  
バーナー高さ : 5mm

(2) 操作

- ① 本体メインスイッチを入れる。
- ② ランプを装着して、ランプ電源を10mAに設定後、約20分間安定させる。
- ③ Air, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>のガス圧を設定する。  
(Air 1.5 kg/cm<sup>2</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 0.5 kg/cm<sup>2</sup>)
- ④ 分析条件を設定する。
- ⑤ Air, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を流しフレームを点火する。
- ⑥ Air, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>のガス圧を再度調節する。  
(Air 1.5 kg/cm<sup>2</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 0.5 kg/cm<sup>2</sup>)
- ⑦ 標準試料及び試料の吸光度を測定する。
- ⑧ 全試料の分析が終了したならば、フレームを消火させる。
- ⑨ ランプ電流を0mAにし、ランプを外す。
- ⑩ Air, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を止める。
- ⑪ 本体スイッチを切る。
- ⑫ 標準試料の吸光度より検量線を作成し、試料の濃度を求め、分析結果とする。

(3) 検量線作成

数個のポリプロピレン製のメスフラスコ(100ml)にナトリウム標準液が1μg/l～100000mg/lとなるように段階的に採取し、水を加えて100mlとする。その溶液についてAASにより測定を行う。測定によって得られたナトリウムのピークと濃度との関

係線を作成し、検量線とする。

(4) 分析精度・再現性

① 分析精度

a. 定量下限

表 4.1 AASによる水溶液中のナトリウムの定量下限

測定方法	定量下限 (mg/ℓ)
AAS	0.5
※ FAE	0.05

※ FAE : 炎光光度法

b. 再現性

表 4.2 AASによる水溶液中のナトリウムの再現性

分析方法	ナトリウム濃度(mg/ℓ)	変動係数 (%)
AAS	1.0	< 5
	10	< 5
※ FAE	0.1	< 5
	1.0	< 5

※ FAE : 炎光光度法

4-2 ICP/MS

(1) 測定条件

測定質量数	: Na m/z = 23
プラズマガス	: アルゴン (Ar) 16 ℓ/min.
オキシジェンガス	: アルゴン 0.4 ℓ/min.
ネブライザーガス	: アルゴン 1.2 ℓ/min.
高周波出力	: 1kw 27.12MHz
試料導入量	: 1ml/min.

## (2) 操作

- ① 高周波電源を入れる。
- ② 質量分析装置の真空度を確認する (約  $1 \times 10^{-4}$  Pa以下)。
- ③ アルゴンガス圧を確認する ( $5 \text{ kg/cm}^2$ )。
- ④ ICP/MSの **RF ON** を入れ、ICPプラズマを自動点灯させる。
- ⑤ 質量分析計のシャッターが自動開放するのを確認後、本体中の**READY** ランプが点灯するまで待つ。
- ⑥ データ処理の電源を入れる。
- ⑦ 測定元素を選択して分析条件にセットする。
- ⑧ プラズマ点灯後、約30分間装置の安定をみる。
- ⑨ 安定確認後、標準試料を導入し標準化を行う。
- ⑩ 標準化終了後、試料の分析操作を行う。
- ⑪ 全試料の分析が終了したならばICP/MSの **RF OFF** ボタンを押し、自動停止させる。
- ⑫ 測定データより必要なデータを取り出し、分析結果とする。

## (3) 検量線作成

数個のポリプロピレン製のメスフラスコ (100 ml) にナトリウム標準液が1～1000  $\mu\text{g/l}$  となるように段階的に採取し、水を加えて100 mlとする。その溶液についてICP/MSの測定を行う。測定によって得られたナトリウムのイオン強度と濃度との関係線を作成し検量線とする。

## (4) 分析精度・再現性

## ① 分析精度

## a. 定量下限

表4.3 ICP/MSによる水溶液中のナトリウムの定量下限

定量下限 ( $\mu\text{g/l}$ )
0.1

## b. 再現性

表4.4 ICP/MSによる水溶液中のナトリウムの再現性

ナトリウム濃度( $\mu\text{g}/\ell$ )	変動係数 (%)
1.0	< 10
10	< 5
100	< 2

## 4-3 ICP-AES

## (1) 測定条件

元素	: Na
測定波長	: 589.592nm
分析モード	: 定量
測定モード	: 検量線法
走査モード	: 積分法
積分時間	: 200mS
バックグラウンド補正	: あり
プラズマ観測位置	: 15mm
高周波出力	: 1.1kw 40MHz
プラズマガス流量	: 15 $\ell$ /min.
ネブライザーガス流量	: 1.0 $\ell$ /min.
補助ガス流量	: 0.4 $\ell$ /min.

## (2) 操作

- ① Ar、窒素 ( $\text{N}_2$ ) ガス圧を確認する。
- ② 本体メインスイッチをONにする。
- ③ 高周波電源をONにする。
- ④ プリンター及びコンピューターのスイッチを入れる。
- ⑤ ネブライザーガスを流す。
- ⑥ ペリスリックポンプをONにして水を流す。

- ⑦ ペリスリックポンプをOFFにする。
- ⑧ プラズマを点灯する。
- ⑨ 装置が安定するまで運転を行う。(20分程度)
- ⑩ 分析条件を設定する。
- ⑪ 標準試料により標準化を行う。
- ⑫ 試料の発光強度を測定し、⑪で得た検量線により定量を行う。
- ⑬ 全試料の分析が終了したならば、必要なデータを取り出し、分析結果とする。
- ⑭ プラズマを消灯させる。
- ⑮ プリンター及びコンピューターのスイッチを切る。
- ⑯ 高周波電源及び本体スイッチをOFFにする。

### (3) 検量線作成

数個のポリプロピレン製のメスフラスコ(100ml)にナトリウム標準液が $1\mu\text{g}/\ell \sim 100000\text{mg}/\ell$ となるように段階的に採取し、水を加えて100mlとする。その溶液についてICP-AESにより測定を行う。測定によって得られたナトリウムの発光強度と濃度との関係線を作成し、検量線とする。

### (4) 分析精度・再現性

#### ① 分析精度

##### a. 定量下限

表4.5 ICP-AESによる水溶液中のナトリウムの定量下限

定量下限(mg/l)
0.05

## b. 再現性

表4.6 ICP-AESによる水溶液中のナトリウムの再現性

ナトリウム濃度(mg/l)	変動係数 (%)
0.1	<5
1.0	<2
10	<2
100	<2
※ 10000 (1%)	<2
※※100000(10%)	<5

※ 100倍希釈を行って測定した。

※※ 1000倍希釈を行って測定した。

## 4.5 問題点

- (1) AASによるナトリウムの定量において、検量線の直線範囲は0.5～10mg/lであった。また、FAEでは、検量線の直線範囲は0.05～2mg/lであった。
- (2) ICP/MSによるナトリウムの定量において、ナトリウム濃度10μg/l以下と低い場合、測定回数を増すごとに徐々に定量値が上昇することを確認した。原因として、雰囲気からの汚染が考えられるため、試料の取扱いには注意を要する。
- (3) ICP/MSによるナトリウムの定量において、ナトリウム濃度が100μg/l以上では検量線は直線性を示さなかった。従って、ICP/MSによるナトリウムの定量上限は100μg/l程度とする。
- (4) ICP-AESによるナトリウムの定量を試みた結果、ナトリウム濃度が0.05～1000mg/lで検量線が良好な直線性を示した。しかし、ナトリウム濃度が1000mg/lでは若干のメモリー効果が認められた。このため実試料の定量には、ナトリウム濃度は100mg/l以下が望ましいと考えられる。なお、ナトリウム濃度が100mg/lを超える場合については希釈を行ってナトリウムを定量したが、特に問題はなかった。

- (5) 実試料の測定においては、AASはICP-AESに比較して定量可能範囲が非常にせまく、希釈操作等が多く必要とされると予想され、希釈による誤差も懸念される。従って、実試料のナトリウムの定量には、ナトリウム濃度が $100\ \mu\text{g}/\ell$ 以下ではICP/MS、ナトリウム濃度が $100\ \mu\text{g}/\ell$  ( $0.1\ \text{mg}/\ell$ )以上ではICP-AESが適している。

表 5.1 水溶液中のヨウ素の定量方法一覧

I 濃度 Na濃度	0	100 ( $\mu\text{g}/\ell$ )	1.0 ( $\text{mg}/\ell$ )	10 ( $\text{mg}/\ell$ )	100 ( $\text{mg}/\ell$ )	1000 ( $\text{mg}/\ell$ )
	0	ICP/MS ( $0.1\mu\text{g}/\ell$ )				
	IC ( $0.03\mu\text{g}/\ell$ ) (%ECD)		IC (%cond)		ICP	
10 $\text{mg}/\ell$	ICP/MS ( $0.1\mu\text{g}/\ell$ )					
	IC ( $0.03\mu\text{g}/\ell$ ) (ECD)		IC (cond)		ICP	
100 $\text{mg}/\ell$	ICP/MS ( $0.5\mu\text{g}/\ell$ )					
	IC ( $0.03\mu\text{g}/\ell$ ) (ECD)		IC (cond)		ICP	
1000 $\text{mg}/\ell$	ICP/MS ( $5\mu\text{g}/\ell$ )					
			IC (cond)		ICP ( $5\text{mg}/\ell$ )	
10000 $\text{mg}/\ell$ (1%)		ICP/MS ( $50\mu\text{g}/\ell$ )				
100000 $\text{mg}/\ell$ (10%)					ICP	

※ E C D : 電気化学検出器、 ※※ C o n d : 電気伝導度

表5.2 活性炭に吸着したヨウ素の定量方法一覧

I 濃度		
0	0.5	50
	mg	mg
ICP/MS		
(0.01mg)		
ICP		

表5.3 大気中のヨウ化メチル測定方法一覧

CH <sub>3</sub> I 濃度				
0	1	10	1	10
	(ppb)	(ppb)	(ppm)	(ppm)
GC/MS				
(0.005ppb)				
GC				
(ECD)				

表6 水溶液中のセシウム定量方法一覧

Cs濃度 Na濃度	0	100 ( $\mu\text{g}/\ell$ )	1.0 ( $\text{mg}/\ell$ )	10 ( $\text{mg}/\ell$ )	100 ( $\text{mg}/\ell$ )	1000 ( $\text{mg}/\ell$ )
0		ICP/MS ( $0.05\mu\text{g}/\ell$ )		FAE ( $50\mu\text{g}/\ell$ )		
			AAS ( $2\text{mg}/\ell$ )		(20 $\text{mg}/\ell$ )	
10 $\text{mg}/\ell$		ICP/MS ( $0.05\mu\text{g}/\ell$ )		FAE ( $50\mu\text{g}/\ell$ )		
			AAS ( $2\text{mg}/\ell$ )		(20 $\text{mg}/\ell$ )	
100 $\text{mg}/\ell$		ICP/MS ( $0.1\mu\text{g}/\ell$ )		FAE ( $50\mu\text{g}/\ell$ )		
			AAS ( $2\text{mg}/\ell$ )		(20 $\text{mg}/\ell$ )	
1000 $\text{mg}/\ell$		ICP/MS ( $1.0\mu\text{g}/\ell$ )		FAE ( $50\mu\text{g}/\ell$ )		
			AAS ( $2\text{mg}/\ell$ )		(20 $\text{mg}/\ell$ )	
10000 $\text{mg}/\ell$ (1%)		FAE ( $50\mu\text{g}/\ell$ )			AAS ( $2\text{mg}/\ell$ )	
100000 $\text{mg}/\ell$ (10%)		AAS ( $2\text{mg}/\ell$ )				

表7 水溶液中のテルルの定量方法一覧

Te濃度 Na濃度	0	100 ( $\mu\text{g}/\ell$ )	1.0 ( $\text{mg}/\ell$ )	10 ( $\text{mg}/\ell$ )	100 ( $\text{mg}/\ell$ )	1000 ( $\text{mg}/\ell$ )
0		ICP/MS ( $0.01\mu\text{g}/\ell$ )		AAS ( $5\text{mg}/\ell$ )	ICP	
10 $\text{mg}/\ell$		ICP/MS ( $0.05\mu\text{g}/\ell$ )		AAS ( $5\text{mg}/\ell$ )	ICP	
100 $\text{mg}/\ell$		ICP/MS ( $0.1\mu\text{g}/\ell$ )		AAS ( $5\text{mg}/\ell$ )	ICP	
1000 $\text{mg}/\ell$			( $0.5\text{mg}/\ell$ )			
10000 $\text{mg}/\ell$ (1%)		ICP/MS ( $1.0\mu\text{g}/\ell$ )		AAS ( $5\text{mg}/\ell$ )	ICP	
			( $0.5\text{mg}/\ell$ )			
100000 $\text{mg}/\ell$ (10%)		ICP/MS ( $10\mu\text{g}/\ell$ )		AAS ( $5\text{mg}/\ell$ )	ICP	
				( $5\text{mg}/\ell$ )		

表8 水溶液中のナトリウムの定量方法一覧

Na濃度					
1.0 ( $\mu\text{g}/\ell$ )	100 ( $\mu\text{g}/\ell$ )	1.0 ( $\text{mg}/\ell$ )	10 ( $\text{mg}/\ell$ )	100 ( $\text{mg}/\ell$ )	1000 ( $\text{mg}/\ell$ )
ICP/MS ( $0.1\mu\text{g}/\ell$ )					
FAE ( $0.05\text{mg}/\ell$ )					
AAS ( $0.5\text{mg}/\ell$ )					
ICP ( $0.05\text{mg}/\ell$ )					

[ 添付資料 ]

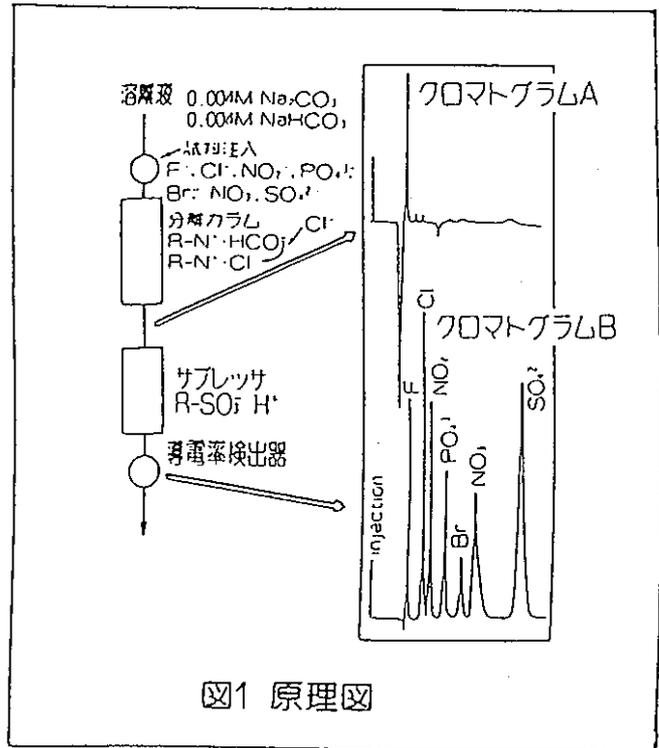
イオンクロマトグラフィー (IC) の原理

1. 原理

イオンクロマトグラフィーは、低交換容量のイオン交換樹脂を充填した分離カラムで分離を行い、それに続くサブレッサにより溶離液の導電率を下げ、導電率検出器にてイオンの測定を行う方法です。ここでは、陰イオンを測定する場合を例にとって説明します。図1にその原理図を示します。

試料中の各種陰イオンは溶離液とともに分離カラムに送り込まれ、充填された陰イオン交換樹脂との選択係数の差により分離されます。

溶離液として電解質溶液 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  /  $\text{NaHCO}_3$  等) を、検出器として導電率検出器を使用すると、溶離液自身のもつ導電率が大きいため、測定対象のイオンによる導電率の微小の変化を信号として検出することが極めて困難となります。その様子をクロマトグラムAに示します。そこで、分離カラムの後にサブレッサを置き、そのイオン交換作用を利用して溶離液を低電導率の溶液 ( $\text{H}_2\text{CO}_3$  等) に変換させます。そうすると、導電率のバックグラウンドは低くなり、SN比は大幅に改善され高感度測定が可能となります。その様子をクロマトグラムBに示します。サブレッサとしては、陽イオン交換樹脂を充填したカラム、または陽イオン交換チューブを用いたものがあります。



2. 装置の構成例

図2に装置の構成例を示します。

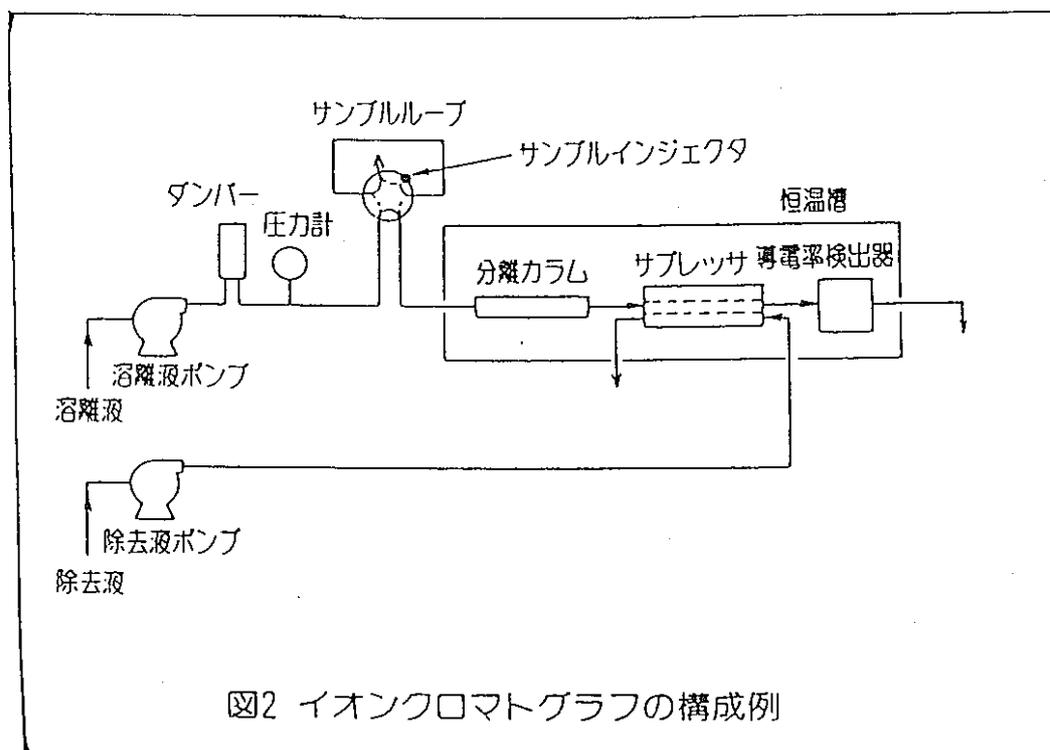


図2 イオンクロマトグラフの構成例

溶離液は溶離液ポンプで送液され、ダンパー、サンプルインジェクタ、分離カラム、サブレッサ、導電率検出器を通して排出されます。カラム充填剤は、通常粒径5～20 $\mu\text{m}$ で、そのイオン交換容量は10～50 $\mu\text{eg/g}$ です。サブレッサでは、分離カラムを通った溶離液を細い陽イオン交換膜チューブの内側に流し、外側に除去液として酸を向流方向に流します。このようにして、陽イオン交換チューブで連続的にイオン交換を行います。

ここでは、一例としてサブレッサと導電率検出器を組み合わせたイオンクロマト装置について述べましたが、溶離液の組成を工夫してサブレッサを使用しないものや、紫外可視吸光検出器や電気化学検出器等を用いるものもあり、一般的な陰・陽イオンだけでなく、有機酸や遷移金属等の分析にも応用されています。

### 3. 特徴

- (1) 迅速、高感度でイオン種の測定ができる。(検出限界濃度は、試料注入量100 $\mu\text{l}$ で、Cl 5ppb、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 20ppb程度である。)
- (2) 少量の試料で複数のイオンを分析できる。
- (3) 共存成分の干渉が少ない。
- (4) 濃縮測定が応用できる。
- (5) 自動化が容易である。

### 4. 応用例

河川水、雨水、湖沼水などの環境分析、原子力発電用冷却水、半導体製造用水、メッキ液などプラント維持管理、電子材料抽出液、輸液などの製品管理、その他元素分析、肥料、食品分析などの広い分野で応用できる。

[ 添付資料 ]

炎光光度法 (F A E) 及び原子吸光光度法 (A A S) の原理

1. 原理

金属の塩類を炎の中に入れると金属固有の波長をもった光を発する現象は、炎色反応として古くから知られています。この金属原子固有の波長光の発光量を測定するのが炎光光度法です。

一方、原子の蒸気はその元素特有の波長の光を吸収します。炎の中に導入された金属の塩類は、熱分解などを受け原子状の蒸気となります。そこで金属固有の波長の光の吸収量を測定するのが、原子吸光光度法です。

2. 装置及び分析法の特長

装置の構成例を図1に示します。

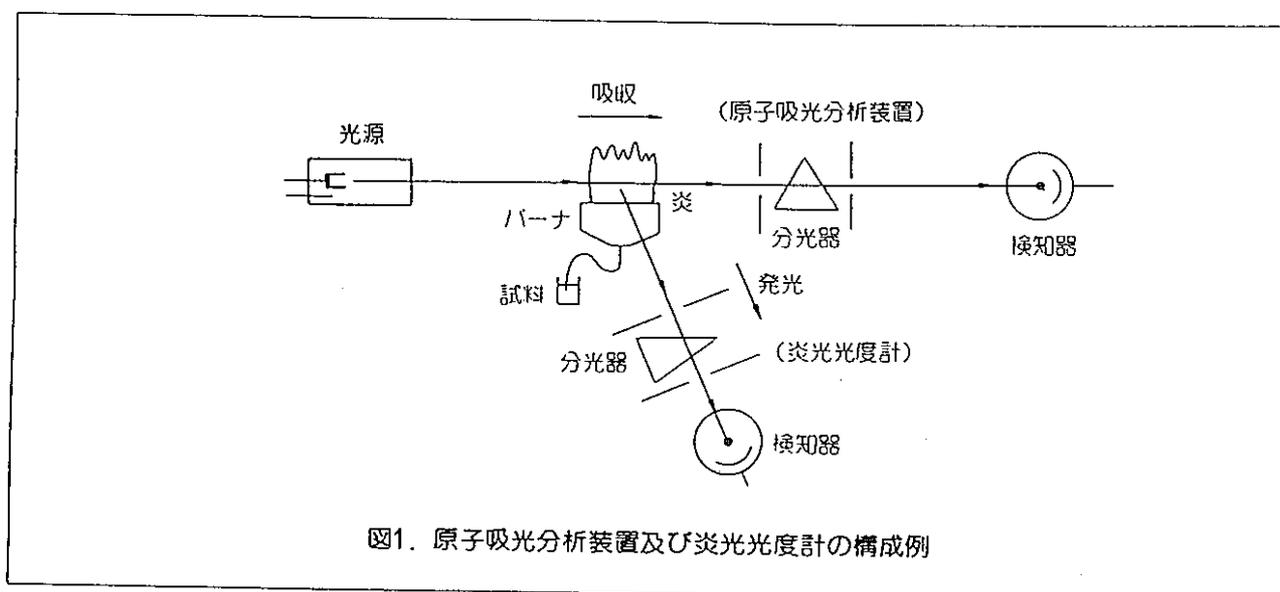


図1. 原子吸光分析装置及び炎光光度計の構成例

炎光光度法では、通常液体試料を霧状にして炎の中に導入します。求める金属の発光量は、プリズムや回折格子を用いた分光器で測定します。共存する目的元素以外の発光から目的波長の光だけを選び出すには、分光器を用いた測定が優れています。炎光光度法は分析操作も簡単なことから、Na、K、Liなどの分析に多く用いられます。

原子吸光光度法においても、通常金属の原子化は試料を炎の中に導入して行います。この時、金属特有の波長の光を持つ光源として、中空陰極放電管（ホローカソードランプ）やディスチャージランプ（高輝度ランプ）が用いられます。従って目的元素ごとに別々の光源が必要になりますが、波長が充分離れている元素については、複数の元素を合わせて1個の光源（複合ランプ）にすることも可能です。

吸収量は分光器を介して測定されますが、Cd : 288.8 nmなど比較的紫外線領域を用いることが多いので、検出器としては光電子増倍管が用いられます。この方法は他の分析方法に比し、

高い選択性と感度を有し、共存元素の干渉も比較的少ないとされています。従って、広い分野での微量金属の分析法として優れています。

### 3. 応用例

炎光光度法 : 血清、生体、食品、水質などのNa、K

原子吸光光度法 : 化学、金属、鉱工業や食品、生体、土壌、水質、臨床検査などにおける微量成分、不純物などのCd、Mg、Mn、Ni、Pb……など多岐にわたる。

## [ 添付資料 ]

## 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) の原理

## 1. 発光分光分析の原理

原子は原子核とそれを取り巻く電子から成っています。この原子に外部からエネルギーを与えると、軌道電子は定常状態から、高いエネルギー準位に移りますが、この電子は $10^{-6} \sim 10^{-8}$ 秒程度の短い時間のうちにより低いエネルギー準位の軌道に移ります。このときのエネルギーの差が光として放出されます。この光を分光器に入ると分光されて、元素特有の原子スペクトル線を観測することができます。また物質中に含まれているある元素の量が変化すると、その物質が発光した場合の元素のスペクトル線の強さも変化します。この強弱により定量を行うことができます。

発光分光分析では、原子に外部からエネルギーを与える必要がありますが、エネルギー供給源として、誘導結合形高周波プラズマ (ICP) を用いたものが ICP 発光分析法 (ICP-AES) です。

## 2. ICPの構造と原理

エネルギーを加えていくと、分子は原子に解離し、さらに原子は原子核イオンと電子にわかれ、それらが混在した状態になります。このような状態をプラズマと呼びます。アルゴンプラズマを形成する石英製プラズマトーチの先端部の断面を図1に示します。プラズマ生成には、まず三重管構造の石英管 (Plasma Torch) の周囲に巻いた銅管コイルに高周波電流を流します。次にテスラーコイルで放電開始を行うとアルゴンガスから遊離した電子やイオンが発生し、プラズマトーチの出口付近にいわゆるプラズマが生じます。

発生過程は次のように説明されます。コイルに高周波を流すと磁力線はこれと垂直な高周波磁界を作ります。磁界は周波数に応じて周期変化をするため、時間変化に比例した電界がコイル内側に発生します。荷電粒子である電子やイオンがこの電界によって加速され、アルゴン分子と衝突を繰り返し、さらにイオン化を促進します。

ICP 発光分析で用いられる高周波源は 27 ~ 40 MHz の周波数で、出力 0.5 ~ 2 kW 程度のもので一般的です。安定なプラズマを得るには三重管になっている石英管が必要で、これに流すアルゴンガスを外側から順に、冷却ガス、補助ガス、試料ガスと呼んでいます。試料は普通水溶液または有機溶媒が用いられ、ネブライザーを通してプラズマに導入されます。

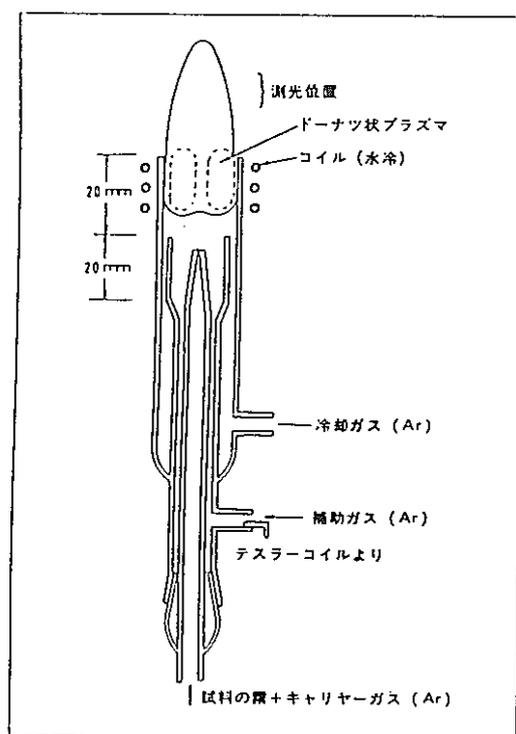


図1 プラズマトーチの基本構成図

### 3. ICP発光分析装置の構成

ICP発光分析装置は、図2に示すように試料導入・高周波(RF)源・分光器測光光学系より構成します。試料の水溶液また有機溶媒溶液はネブライザーを通して微細な霧状になり、プラズマ中に導入され、脱溶媒、蒸発、原子化、励起およびイオン化が行われます。励起された原子及びイオンは、それぞれ元素特有の発光線を放出します。

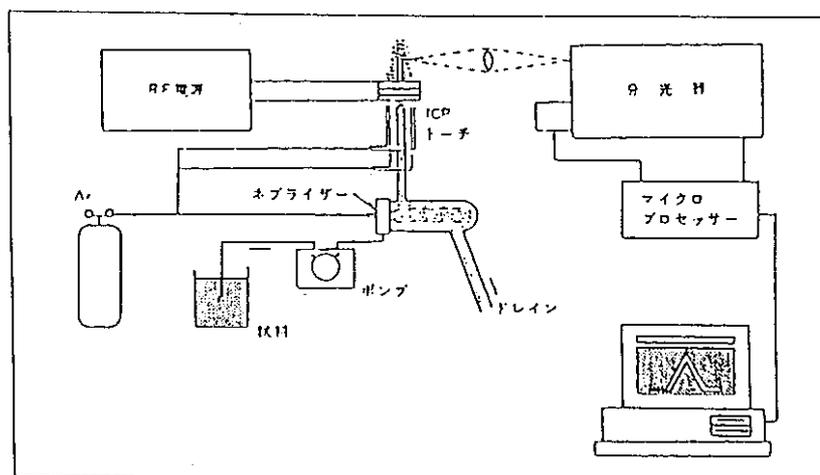


図2 典型的なICP-AES装置の構成

### 4. ICP-AESの特長

- ① 溶液試料を導入することができるため、固体試料に比べて標準試料の作製が容易であり、また分析精度も向上する。
- ② 多くの元素に対して検出限界が低く、極めて高感度である。
- ③ プラズマの温度が高温であること、ドーナツ状の穴に試料が入り、その滞留時間が比較的に長いことから、従来のフレームにあるような化学的干渉が少ない。
- ④ 自己吸収が少なく、検量線の直線範囲が5～6桁にも及び、いわゆるダイナミックレンジが極めて広い。
- ⑤ 同一条件で多くの元素を励起でき、主成分元素・中成分元素・微量成分元素までの多くを同時に定量することが可能である。

## 〔 添付資料 〕

## 高周波誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP/MS) の原理

## 1. 質量分析法の原理

質量分析法は、試料物質をイオン化して、生成した諸イオンをその質量 $m/e$ によって分離し、各相対強度を質量スペクトルとして測定する機器分析法です。この装置では、生成イオンの初速分布が無視できるように大きな一定の運動エネルギーを持たせ、また方向を絞って真空中に加速します。一般に、運動する荷電粒子に対しては電場及び磁場を作用させることにより、運動エネルギー $1/2 m v^2$ 、運動量 $m v$ 、あるいは速度 $v$ を決定できます。そこで、これらの物理量の2種を組み合わせる測定法によって、質量 $m/e$ を決定し、分離した各イオンの相対強度を測定します。

質量分析法では、試料物質をイオン化する必要がありますが、イオン源として高周波誘導結合プラズマ (ICP) を用いたものがICP質量分析法 (ICP/MS) です。

## 2. ICPの構造と原理

エネルギーを加えていくと、分子は原子に解離し、さらに原子は原子核イオンと電子にわかれ、それらが混在した状態になります。このような状態をプラズマと呼びます。アルゴンプラズマを形成する石英製プラズマトーチの先端部の断面を図1に示します。プラズマ生成には、まず三重管構造の石英管 (Plasma Torch) の周囲に巻いた銅管コイルに高周波電流を流します。次にテスラーコイルで放電開始を行うとアルゴンガスから遊離した電子やイオンが発生し、プラズマトーチの出口付近にいわゆるプラズマが生じます。

発生過程は次のように説明されます。コイルに高周波を流すと磁力線はこれと垂直な高周波磁界を作ります。磁界は周波数に応じて周期変化をするため、時間変化に比例した電界がコイル内側に発生します。荷電粒子である電子やイオンがこの電界によって加速され、アルゴン分子と衝突を繰り返し、さらにイオン化を促進します。

ICP発光分析及びICP質量分析で用いられる高周波源は27~40MHzの周波数で、出力0.5~2kw程度のものが一般的です。安定なプラズマを得るには三重管になっている石英管が必要で、これに流すアルゴンガスを外側から順に、冷却ガス、補助ガス、試料ガスと呼んでいます。試料は普通水溶液または有機溶媒が用いられ、ネブライザーを通してプラズマに導入されます。

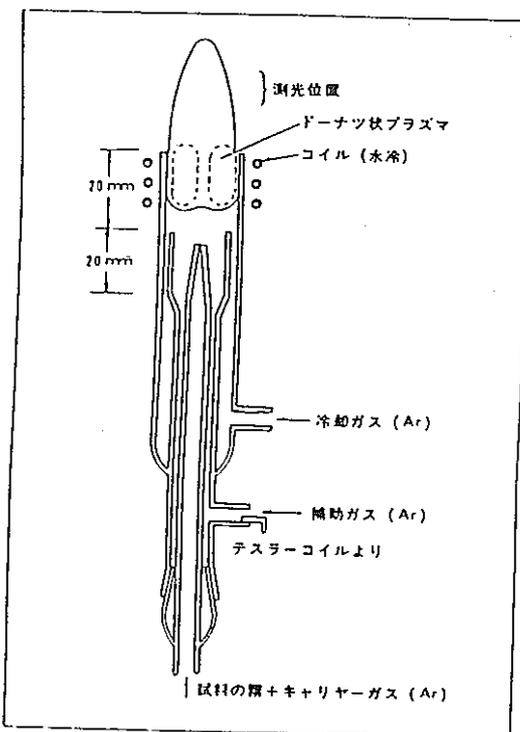


図1 プラズマトーチの基本構成図

### 3. 四極子形質量分析装置（四重極質量分析装置）の構成と原理

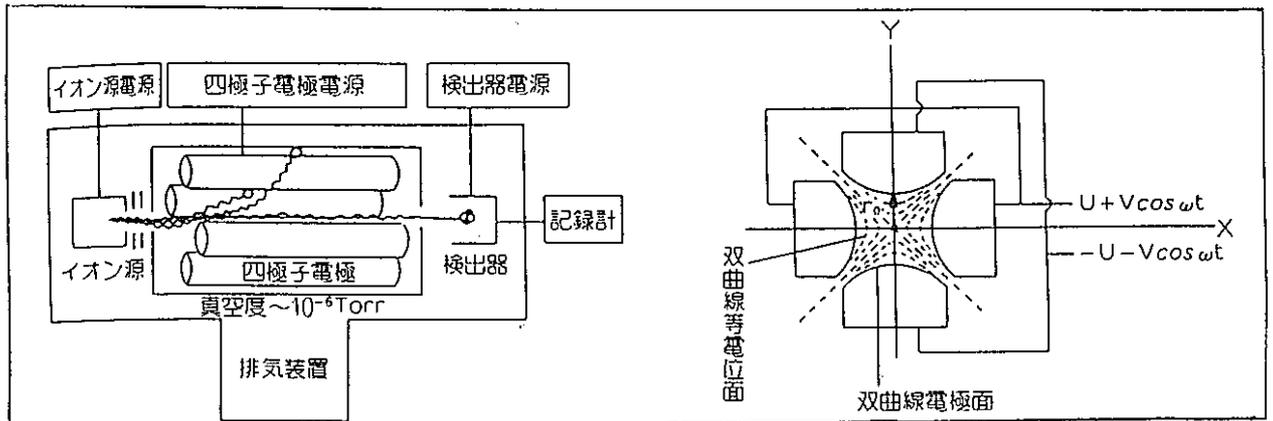


図2 四極子形質量分析装置の構成例

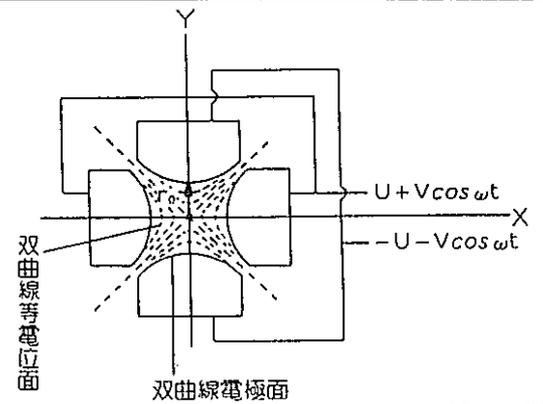


図3 双曲線電界の形成

質量分析法はイオン源に導入された試料を電子衝撃法等でイオン化したのち、分析部に送り込み、電場や磁場条件の下でイオンの走行・挙動がそれぞれの質量/電荷数 ( $m/z = m/e$ ) に依存して一義的に決まることを利用しています。

四極子形質量分析装置は、磁場を用いず電場による作用のみを利用して質量分析を行い、イオンの加速電圧は10V前後で、磁場タイプ3~10kVに比較して極めて低い電圧の下で高感度の分析が行えることと、分析部の構造が簡単であることから、小形でかつ操作性に優れています。

分析部は図2及び図3に示したように、4本の金属ロッドを相対させ、かつ直角双曲線の電場を形成するように配置してあります。相対する2組の電極には、それぞれ  $U + V \cos \omega t$  と  $-U - V \cos \omega t$  ( $\omega = 2\pi f$ ) の直流電圧 (U) と高周波電圧 ( $V \cos \omega t$ ) とを重畳させて印加しています。高周波の周波数  $f$  (通常1~数MHz) を決定すれば、検出器に検出される質量数  $U$  と  $V$  の値で決まり、 $U/V \cos \omega t$  の下で  $V$  の値を直線的に掃引すれば (1) 式に従ってマススペクトルが得られます。

$$m/z = \frac{1}{14.438} \cdot \frac{V}{r_0^2 \cdot f^2} \quad (1)$$

$m/z$  : 質量/電荷数  
 $r_0$  : ロッドの内径円の半径cm  
 $V$  : 高周波電圧 (振幅: peak to peak値)

基本的な性能は分解能と測定可能な質量範囲であり、装置の分解能は、 $r_0$ の加工精度、直流電圧と高周波電圧の安定度、及び分析部内でのイオン振動回数を支配する周波数  $f$  の2乗に依存します。また質量範囲 (マスレンジ) は  $V$  で決定され、特に四極子形質量分析装置では質量範囲の大小で性能を表すのが一般的となっています。(1) 式からもわかるように、質量/電荷数は高周波電圧  $V$  に1対1で対応するため、低質量から高質量までの全マスレンジにおいてスペクトル幅が一定であり、質量校正が容易であることも優れた特長のひとつです。

### 4. ICP質量分析装置の構成

図4にICP質量分析装置の概略図を示します。

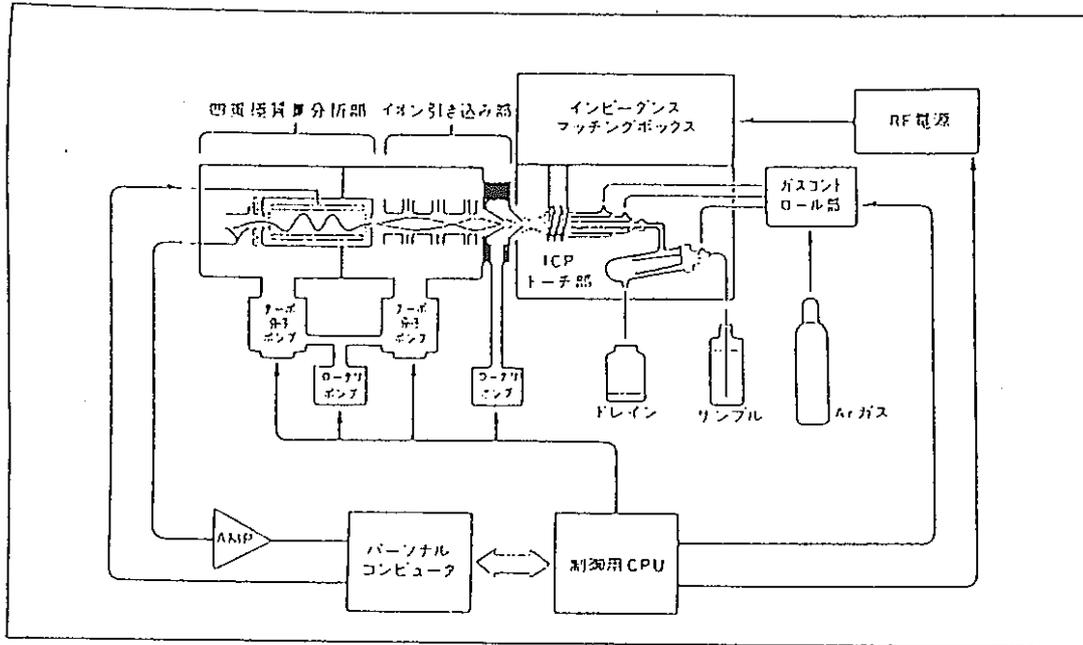


図4 ICP質量分析装置の構成

分析に供される試料は主として溶液試料です。ネブライザーにより霧化された試料は、スプレーチャンバー内で粒径選別され、キャリアガス (Ar) とともにプラズマに導入されます。ICPは質量分析のためのイオン源としては理想的であり、多くの元素が90%以上の割合でイオン化します。ICP内で生成したイオンは、インターフェイス部を経て質量分析部へと導かれます。インターフェイス部はサンプリングコーンとスキマーコーンから成り、この間はロータリポンプにより約1 Torrに排気されます。スキマーコーンの後には引出し電極とイオンレンズが配置されており、導入されたイオンはイオンレンズによりその軌道を調整され、四重極質量分析計へと導かれます。イオンレンズ部、四重極質量分析部はターボポンプにより、それぞれ $10^{-4}$ 、 $10^{-6}$  Torrに排気されます。四重極質量分析計により質量選択されたイオンは、イオン検出器 (チャンネルトロン) により検出されます。検出器は、バックグラウンドの原因となる光量子や中性粒子が直接検出器に入らないように、四重極質量分析計の軸からはずして取り付けられています。

## 5. ICP/MSの特長

- (1) 高感度であり、多くの元素の検出限界が数ppt程度である。
- (2) 多元素同時分析が可能である。
- (3) 定量、半定量分析が迅速にできる。
- (4) 同位体比の測定、同位体希釈法が可能。

## 6. 応用例

環境分析、生物学、地質学、冶金学、石油化学及び半導体産業等における微量成分及び不純物等の微量元素の分析に、広く応用されている。

[ 添付資料 ]

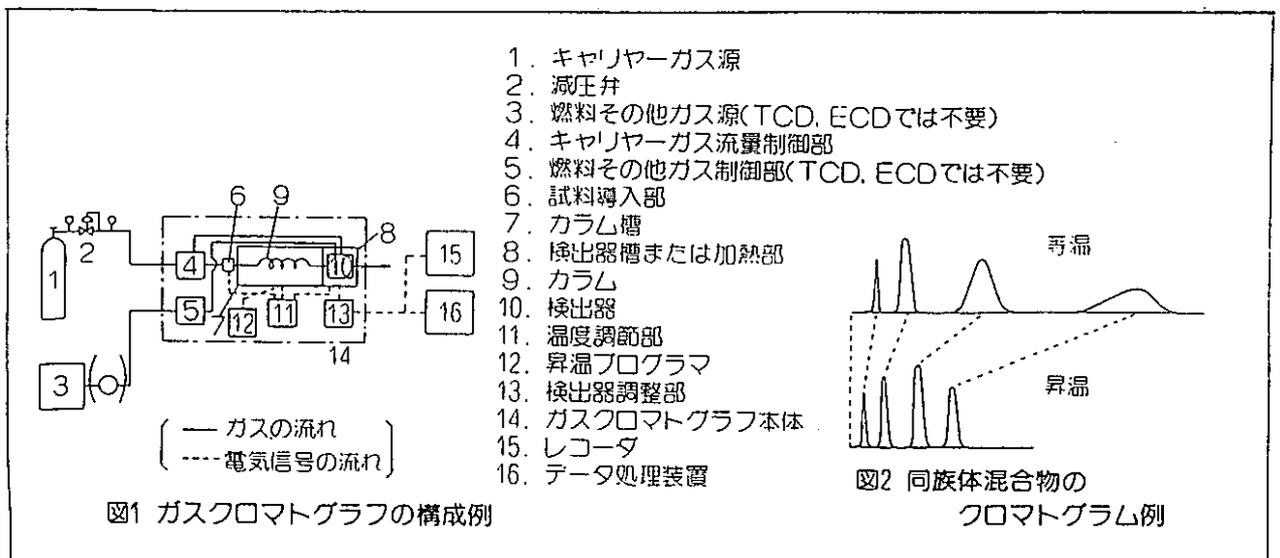
ガスクロマトグラフィー (GC) の原理

1. 原理及び装置の構成

ある媒体に固定された固定相に接して流れる移動相に混合成分をのせ、成分分離を行うクロマトグラフィーの中で、移動相に気体を用いるものをガスクロマトグラフィーと定義し、このために用いる装置がガスクロマトグラフです。試料ガスとキャリアーガスは常に相溶であることから、分離を支配するのは分析対象成分の蒸気及びその固定相に対する親和性です。固定相には吸着剤または使用温度で液状の溶媒が用いられます。前者はそのまま粒状としたものを径2~6mmの管に充填し、後者はこれを不活性な多孔質担体粒(通常けい藻土)に含浸したものを上記の管に充填するか、あるいは径0.5mm以下の細い管の壁に直接保持させます。粒子を充填したものは充填カラムといい、管材はステンレス鋼または硬質ガラス、細い管のものはOpen Tubeまたはキャピラリーカラムといい、管材はステンレス鋼、ガラスあるいは石英が用いられます。ガスの吸脱着、あるいは溶媒への分配平衡は温度に敏感なため、カラムの温度制御は重要かつ精密を要します。

検出器は種々のものがありますが、代表的なものは熱伝導度検出器(TCD)、水素炎イオン化検出器(FID)、電子捕獲検出器(ECD)、炎光光度検出器(FPD)です。

TCDは、キャリアーガスを試料成分との熱伝導度の差が熱線フィラメントの冷却効果の差に現れることを利用し、これをブリッジ回路で検出するもので普遍的なもの、FIDは有機化合物の炭素の水素炎中でのイオン化を利用して高感度の有機物検出を行うものです。また、ECDは放射線または放電によるキャリアーガスのイオン化と親電子性物質による電荷の一時的不平衡を利用して、有機ハロゲン化物などの選択的高感度検出を行うもの、FPDは還元性水素炎中での分子内SやPの化学発光を利用して含硫黄、含燐化合物の選択的検出を行うものです。これらの各要素から成る装置の構成例を図1に示します。



## 2. 特徴

ガスは透過性が高いので長いカラムを用いることができるため、分離能が極めて優れており、しかも迅速です。また検出器の種類が多いので広い範囲に適用できます。検出器の感度が高いので、試料の蒸気圧は極微小でよく、このためかなりの高沸点の試料まで適用できます。分子構造上揮発し難い試料でも、TMSエーテル化、ハロアセチル化などによって沸点を下げて分析することができます。

沸点範囲の広い混合試料は、図2のように昇温分析を適用して迅速な、また確実な分析を行うことができます。有機高分子化合物は、熱分解により定性を行うこともできます。

## 3. 用途

大部分の無機物及び熱により容易に変成する有機物を除く、すべてのものに適用できます。品質管理から各種分野の研究まで極めて広く応用されます。自動化されてプロセス用、環境監視用にも用いられます。

## [ 添付資料 ]

ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS) の原理

## 1. 概要

質量分析装置は、試料分子の質量測定、構造解析、微量定量測定等に広く利用されており、その原理の違いにより、磁場分散型、四重極形、飛行時間形、イオンサイクロトロン共鳴形などに分けられます。ここでは、もっとも一般的である磁場形と四極子形（四重極形）について説明します。

## 2. 原理及び特徴

## (1) 磁場形（単収束形・二重収束形）

磁場分散形質量分析装置は高真空（ $10^{-4} \sim 10^{-6}$  Pa）に保たれた空洞内に、イオン源、分析場（磁場、電場）、検出器などを配置した装置です。試料は、気化した状態で高電位（1～8 kV）を持つイオン化室に導入されます。試料分子は加速された熱電子（20～70 eV）による衝撃を受け、電荷を得てイオンとなります。生成イオンはイオン化室に設けられた出射口より、電位によるエネルギーを与えられて分析場に向けて出射されます。出射された高速イオンは、分析磁場に入ると、磁界及び速度に垂直な方向に力を受けて円運動を行います。円運動の半径  $r$ 、イオンの質量と電荷の比（質量数； $m/z$ ）、イオン源電位（ $V$ ）、磁場強度（ $H$ ）の間には次の関係式が成り立ちます。

$$(m/z) = K r^2 H^2 / V^2$$

従って軌道半径一定のイオンを検出し、加速電位を一定とすれば磁場強度  $H$  をスケールとして  $m/z$  を測定することができます。

一方、イオンは出射の際にある開き角を持って出射されますが、扇形磁場はイオンに対して光におけるレンズと同様の作用を持ち、出射されたイオンを1点に収束させ、像を結びます。この収束作用は、最寄のイオンの識別のため重要であり、同一分解能での感度、イオンの質量数決定の精度にも影響します。磁場のみを分析場として持つ装置では、イオンが持つ加速エネルギーのばらつきは収差としてあらわれるため、高分解能を得るのは困難です。エネルギーによる収差には、電場が収束作用を持つため、磁場及び電場を組み合わせることで高分解能を得ることができます。

このように磁場を用いた質量分析装置では、その構成により、磁場のみのものを単収束形、電場、磁場双方を持つものを二重収束形と呼び、区別しています。

このように、質量分析装置では磁場強度により異なった質量数のイオンを収束させます。磁場強度を連続的に変化させ、横軸に質量数、縦軸にイオン量としてバーグラフで表したものが質量スペクトルです。試料分子は、イオン化されてそのままの質量でイオンとなるのみならず、イオン化の際の余剰のエネルギーによって、分子内の結合が切れて開裂します。開裂によって生成するイオンは、開裂の位置を示唆し、構造に関する情報を与えます。また天

然に存在する同位体元素の存在比も、そのイオン強度の比としてあらわれます。これら分子のイオン、開裂イオン、同位体イオンの作るスペクトルのパターンは試料によって異なり、定性分析の重要なデータとなるとともに、その構造に関する多くの情報を含んでいます。また、微量イオンの測定技術により、質量分析装置は  $10^{-12}$ g 程度の試料をも測定できる感度特性を持ち、定量測定においても大きな威力を発揮します。

このようにいくつかの優れた特性を持つ質量分析装置も、混合物の分析では結果が複雑となり、解析が難しくなります。一方、混合物の分離、定量測定に広く利用されているガスクロマトグラフは、その定性能が必ずしも充分ではありません。これら2つの装置は、気体試料を扱うという共通点と、おのこの弱点を補い合う特徴を持っています。大気圧以上の圧力で使用するガスクロマトグラフと、真空が不可欠な質量分析装置は、キャリアーガスを選択的に取り除き、濃縮するインターフェイス（ジェットセパレータ）の考案により結合が可能となりました。その結果、混合物試料を直接ガスクロマトグラフに注入し、質量分析装置を検出器として高感度でクロマトグラムを検出するとともに、分離された各成分の質量スペクトルを測定することにより、定性、定量測定が同時に行えるようになりました。また、試料のスペクトル中の、試料に由来する特定のイオンに注目したクロマトグラムの測定では、その選択性も手伝って、 $10^{-12}$ g 以下の定量測定が可能です。

他方、コンピュータの利用技術の進歩は、質量分析装置においてもその膨大なデータの迅速な処理を可能にしました。このデータ処理装置は、質量スペクトル・クロマトグラム等の作図、リスト出力のほかに、特定のイオンによるクロマトグラムのトレース、高分解能装置による精密質量の測定値から、試料の構成元素の可能な組み合わせを計算し、組成式を出力する精密質量数測定、既測定データベースから試料スペクトルと類似のスペクトルを選択して同定を行うデータ検索等を可能としました。

なお、ガスクロマトグラフ二重収束質量分析装置の構成例を図1に示します。

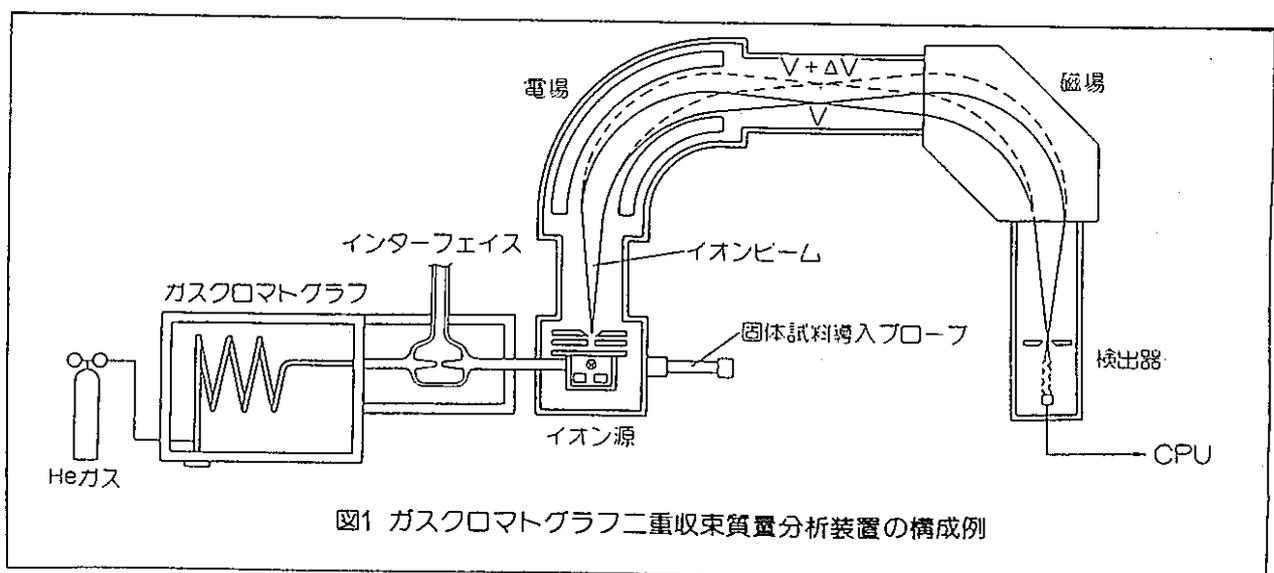


図1 ガスクロマトグラフ二重収束質量分析装置の構成例

(2) 四極子形 (四重極形)

四極子形質量分析装置は、磁場を用いず電場による作用のみを利用して質量分析を行い、イオンの加速電圧は10V前後で、磁場タイプ3~10kVに比較して極めて低い電圧の下で高感度の分析が行えることと、分析部の構造が簡単であることから、小形でかつ操作性に優れ、微量ガス分析や混合物分析法としてGC/MSに採用されています。また、大気圧下でのイオンを適用し易く、大気圧イオン化質量分析計として最近用いられています。

分析部は図2及び図3に示したように、4本の金属ロッドを相對させ、かつ直角双曲線の電場を形成するように配置してあります。相對する2組の電極には、それぞれ $U + V \cos \omega t$ と $-U - V \cos \omega t$  ( $\omega = 2\pi f$ )の直流電圧(U)と高周波電圧( $V \cos \omega t$ )とを重畳させて印加しています。高周波の周波数f(通常1~数MHz)を決定すれば、検出器に検出される質量数UとVの値で決まり、 $U/V \cos \omega t$ の下でVの値を直線的に掃引すれば(1)式に従ってマススペクトルが得られます。

$$m/z = \frac{1}{14.438} \cdot \frac{V}{r_0^2 \cdot f^2} \quad (1)$$

$m/z$  : 質量/電荷数  
 $r_0$  : ロッドの内径円の半径cm  
 $V$  : 高周波電圧(振幅: peak to peak値)

基本的な性能は分解能と測定可能な質量範囲であり、装置の分解能は、 $r_0$ の加工精度、直流電圧と高周波電圧の安定度、及び分析部内でのイオン振動回数を支配する周波数fの2乗に依存します。また質量範囲(マスレンジ)はVで決定され、特に四極子形質量分析装置では質量範囲の大小で性能を表すのが一般的となっています。(1)式からもわかるように、質量/電荷数は高周波電圧Vに1対1で対応するため、低質量から高質量までの全マスレンジにおいてスペクトル幅が一定であり、質量校正が容易であることも優れた特長のひとつです。

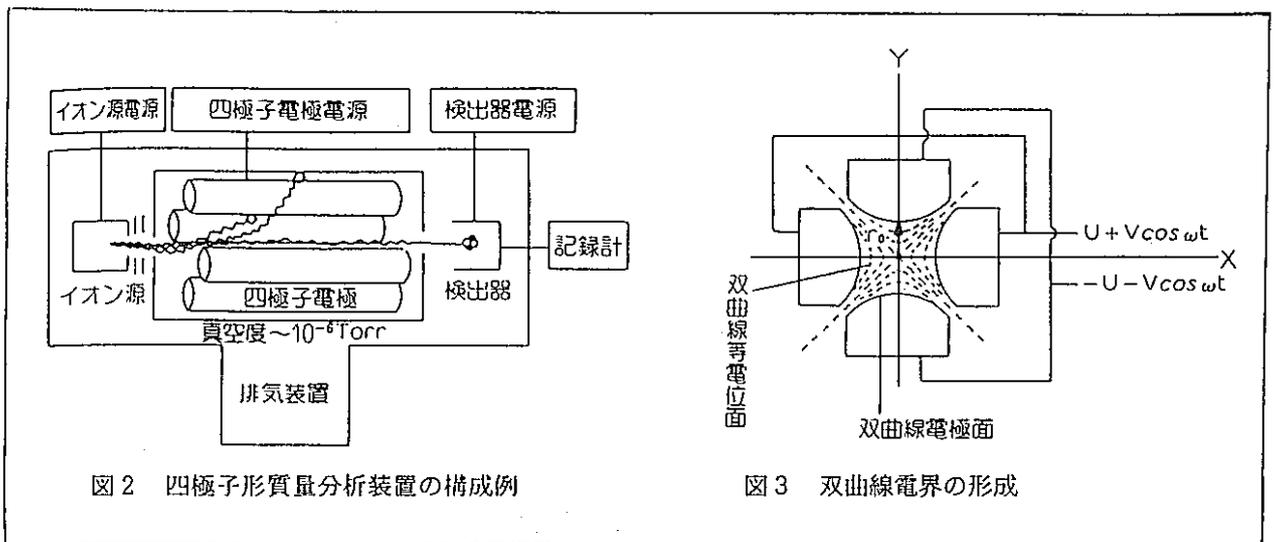


図2 四極子形質量分析装置の構成例

図3 双曲線電界の形成

### 3. 用途

- (1) 測定されるイオンのうち、質量数の最大のものから分子量を把握し、そのスペクトルのパターンにより、試料を同定するのに用いられる。  
(未知試料の同定、合成化合物の検討等)
- (2) 多成分系の試料の分離をガスクロマトグラフで行い、各成分の混合比を定量するとともに、質量スペクトルから成分の定性分析を行うのに用いられる。  
(石油類、香料、その他、多成分系試料の分析)
- (3) 高分解能測定により、試料分子の組成式を求めるために用いられる。  
(天然物の組成決定、合成化合物の確認等)
- (4) 試料の特徴的なイオンを選択して高感度測定を行い、微量成分を定量するために用いられる。  
(公害物質の濃度測定、薬品代謝物の測定等)