

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. 6

[技術情報室]

高周波プラズマ質量分析装置による 極微量元素分析法の開発(1)

1990年10月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

高周波プラズマ質量分析装置による極微量元素分析法の開発 (I)



鈴木弘之* 斉藤和則** 大内義房*
岡本文敏* 富樫昭夫*

要 旨

処分環境下におけるガラス固化体の健全性を評価するため、ガラス固化体浸出液中の極微量元素分析法の開発は、必要不可欠な分析技術開発課題である。

従来の分析手法である ICP-発光分光法や原子吸光法は、ppmオーダーの元素分析法として、有効な分析手法であるが、処分技術開発において要求されるppbオーダーの極微量元素濃度分析には、分析感度及び精度の点で、その対応が困難であった。

そこで、これらの極微量濃度域をカバーできる分析法として、高周波プラズマ質量分析装置を用いたICP-質量分析法に着目し、検討した。

その結果、以下に示す知見が得られた。

- (1) 浸出挙動評価上重要な、リチウム、ナトリウム、アルミニウムなど33元素の最適な測定条件を検出し、従来法の100~1000倍の検出感度で定量できることを確かめた。
- (2) 上記の測定条件に基づき、模擬ガラス固化体浸出液を分析し、従来法において検出不能であったppbオーダーの極微量元素を有意値として検出した。また、この時の分析精度はほとんどの元素において±5%以下であった。
- (3) 実ガラス固化体浸出液の分析に対応するため、イオン化源であるICP部と質量分析部を分離したフード設置型の高周波プラズマ質量分析装置を開発し、本装置がホット試料分析装置として、十分な分析性能を有することを確認した。

今後は、ホット試料分析に向けた各種の条件を検討していく計画である。

* 東海事業所 再処理技術開発部 プロセス・分析開発室

** 常陽産業㈱

目 次

| | |
|--------------------------------|----|
| 1. はじめに | 1 |
| 2. ICP-質量分析法 | 2 |
| 2.1 原 理 | 2 |
| 2.2 システム構成 | 2 |
| 2.3 特 徴 | 5 |
| 3. ICP-MSの改造 | 6 |
| 3.1 必要性及び改造概要 | 6 |
| 3.2 改造箇所 | 6 |
| 4. 最適な測定条件 | 10 |
| 4.1 操作条件の検討 | 10 |
| 4.1.1 キャリアガス流量の設定 | 10 |
| 4.1.2 試料導入量の設定 | 12 |
| 4.1.3 イオンレンズ電圧調整用ダイヤルの設定 | 12 |
| 4.1.4 硝酸濃度による影響 | 15 |
| 4.1.5 水冷スプレーチャンバーの冷却条件設定 | 17 |
| 4.2 測定条件の検討 | 20 |
| 5. 分析対象元素の分析条件の検討 | 22 |
| 6. 分析対象元素の濃度調製条件 | 23 |
| 7. 妨害元素による影響 | 24 |
| 8. 各元素の検出下限及び定量下限の検討 | 46 |
| 9. 分析結果 | 49 |
| 9.1 ガラス固化体浸出液の分析例 | 49 |
| 9.2 Nd溶解度試験液の分析例 | 54 |
| 10. まとめ | 56 |
| 11. 今後の課題 | 57 |
| 12. 謝 辞 | 58 |
| 13. 参考文献 | 59 |

1. はじめに

再処理工程から発生する高レベル放射性廃液には、使用済燃料中の核分裂生成物を99%以上含むほか、ネプツニウム(Np)やアメリシウム(Am)などの長半減期核種を含有している。

これらの放射性核種を長期間、安全に保存する方法として、ガラス固化技術開発が進められており、ガラス固化体の処分技術に関する各種の評価試験が行われている。

ガラス固化体の特性を評価するために行われる固化体の浸出試験において、ガラス固化体からの核種の溶出量は、ppmオーダーまたは、それ以下のppbオーダーの極微量濃度であり、従来の分析法であるICP発光分光分析法や原子吸光分析法では、これらの極微量分析に対応することが困難である。

また、核分裂生成物やネプツニウム(Np)、アメリシウム(Am)などの長半減期核種については、緩慢な浸出挙動を示しており、その溶出量は極微量濃度域のppbオーダーである。このppbオーダーを正確に分析評価できれば、処分環境下におけるガラス固化体の健全性が評価でき、処分技術を更に向上させるための環境がとれる。

そこで、この極微量元素分析に対応する分析技術として、ICP-MS装置を選定し、ホット試料分析へ向けた基礎試験及び装置開発に着手した。

ホット試験における極微量元素を分析するためには、そのホット試料を安全に取り扱うことができ、且つ、装置性能を損なうことなく、市販の装置と同等の性能を維持できるような改造が必要である。

以上の分析装置上の問題を解決し、ホット及びコールド試料中の極微量元素を短時間で高感度、高精度で分析可能な方法が確立されれば高レベル放射性廃棄物の処分評価上、大きなメリットがある。

今回は、ホット試料の極微量分析に対応ができるフード設置型ICP-MS装置の開発概要、性能評価及びガラス固化体浸出液中の極微量元素分析法を確立するために、コールド試料を用いて、装置の最適な操作条件、測定条件、妨害元素による影響等を検討し、極微量元素分析法としての実用性を確認したので報告する。

2 . I C P - 質 量 分 析 法

2.1 原理

^{*}
I C P - M S は、高周波誘導結合プラズマをイオン化源にした四重極質量分析装置である。

主として溶液中に含有する多種の元素を短時間にて測定することができ、極微量濃度域 (p p b ~ p p t) を対象とした分析装置である。

装置の概要として、溶液試料をペリスタリックポンプにて吸入し、I C P 部のネブライザーに導入する。導入された溶液試料はネブライザーにより、霧化され、水冷スプレーチャンパー及びトーチを經由し、高温の誘導結合プラズマ (I C P) により、イオン化される。

このイオンは、直径約 1 m m のオリフィスを有するサンプリングコーン及びスキマーコーンから成るイオ 導入部を通過し、四重極質量分析計に導入される。ここで、質量分離されたイオンをパルスカウンティング式のマルチプライヤーで計測し、マルチチャンネル・スケーラ (M C S) を經由したパルス信号をコンピュータで処理し、各質量数の元素濃度を測定する方法であり、共存元素の妨害が少なく検出感度が極めて高い点が特徴である。

2.2 システム概要

I C P - M S は、図-1 に示すように、大きく分類して、(1)試料導入部、(2)I C P 部、(3)インターフェイス部、(4)質量分析部、(5)真空排気系部、(6)データ処理部から構成されており、(1)の試料導入部は溶液試料を I C P 部へ送る場合、長時間、安定した供給ができるようにローラーポンプであるペリスタリックポンプを採用している。この溶液試料の供給量をポンプで一定にし、送液用のチューブには、内径 1 m m 以下の細いチューブを用いると、ポンプの回転速度を早くでき、そのために脈流の少ない溶液試料の導入が可能となる。(2)の I C P 部では、誘導結合型プラズマで、溶液試料をイオン化するものであり、使用する電源の周波数は水晶発振器で制御された 27.12 M H z が用いられ、出力安定性は、最大出力 2000 W において、1%以下である。(3)のインターフェイス部は、I C P と

* I C P - M S = Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry

MS（質量分析計）をつないでいるものであり、ICP中のイオンをできるだけ多く、しかも、変質させないで質量分析計の高真空部へ導入する役目をもっており、インターフェイス部に設置されているサンプリングコーン、スキマーコーンの設置位置、ノズル穴の損傷は高感度、高精度の測定を左右する大きな要因となることから、高い加工精度と定期的なメンテナンスが必要である。(4)の質量分析部内には、直径12mm、長さ230mmのモリブデンロッドが4本配列されており、その4本のロッド（四重極）に印加する電場を操作することにより、ある特定のイオンのみを通過させ、そのイオン量を計数できる。(5)真空排気系部は、インターフェイス部と質量分析部を高真空にするものであり、ロータリーポンプと油拡散ポンプにより、効率良く $10^{-2} \sim 10^{-8}$ mbarの範囲で真空制御する。(6)のデータ処理部は、質量分析部で得た各イオンのパルス信号を質量別に処理し、最終的に元素濃度に換算する装置であり、CRT、ハードディスク、XYプロッタ、プリンタ等で構成されている。

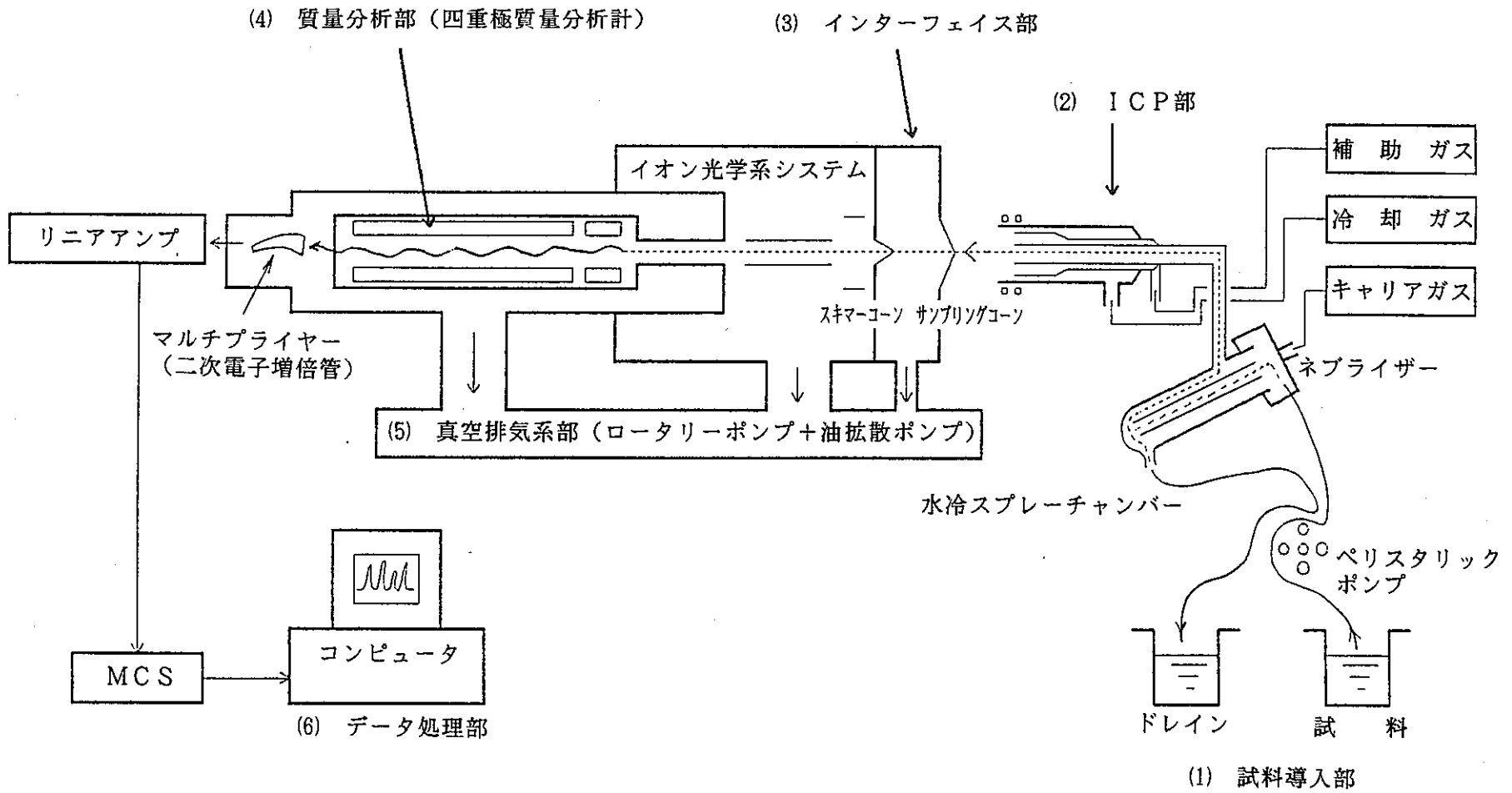


図-1 ICP-MSのシステム構成図

2.3 特徴

ICP-MS装置の特徴を以下に示す。

- (1) 従来の分析法の1つであるICP-AES^{*}での問題点として、分析元素濃度が低くなるにつれ、スペクトル干渉やバックグラウンド発光の変動による影響があったが、ICP-MSは、ICP部をイオン化源にする質量分析法であるため、それらの影響が少なく、ppb～pptオーダーの高感度、高精度で分析が可能である。

その理由は、ICP-MSで得られる質量スペクトルは、極めて単純で、スペクトルの相互干渉が少ない点にある。

また、イオン量を測定するため、全質量範囲にわたって一定の感度が得られる点も特徴である。

- (2) 特別に試料の前処理を行う必要がなく、測定ができる。
- (3) 検量線のダイナミックレンジが広く、多元素同時測定ができる。
- (4) 標準試料がいない半定量分析が可能である。
- (5) 同位体比の測定が高精度で行える。
- (6) レーザを用いた気化導入法を用いれば、固体試料の分析にも応用が可能である。

* ICP-AES = Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

3. ICP-MSの改造

3.1 必要性及び改造概要

ホット試料中の元素分析装置としてICP-MSを用いる場合、試料のイオン化源であるICP部は放射性物質による汚染が考えられる。そのため、放射性気体廃棄物や分析廃液を安全に処理することが重要であり、そのためにICP部と試料導入部を隔離する必要がある。

そこで、グローブボックスあるいはフード内にイオン化源を分離設置し、質量分析部をインターフェイス部で取り合う装置構造を考案し、検討した。

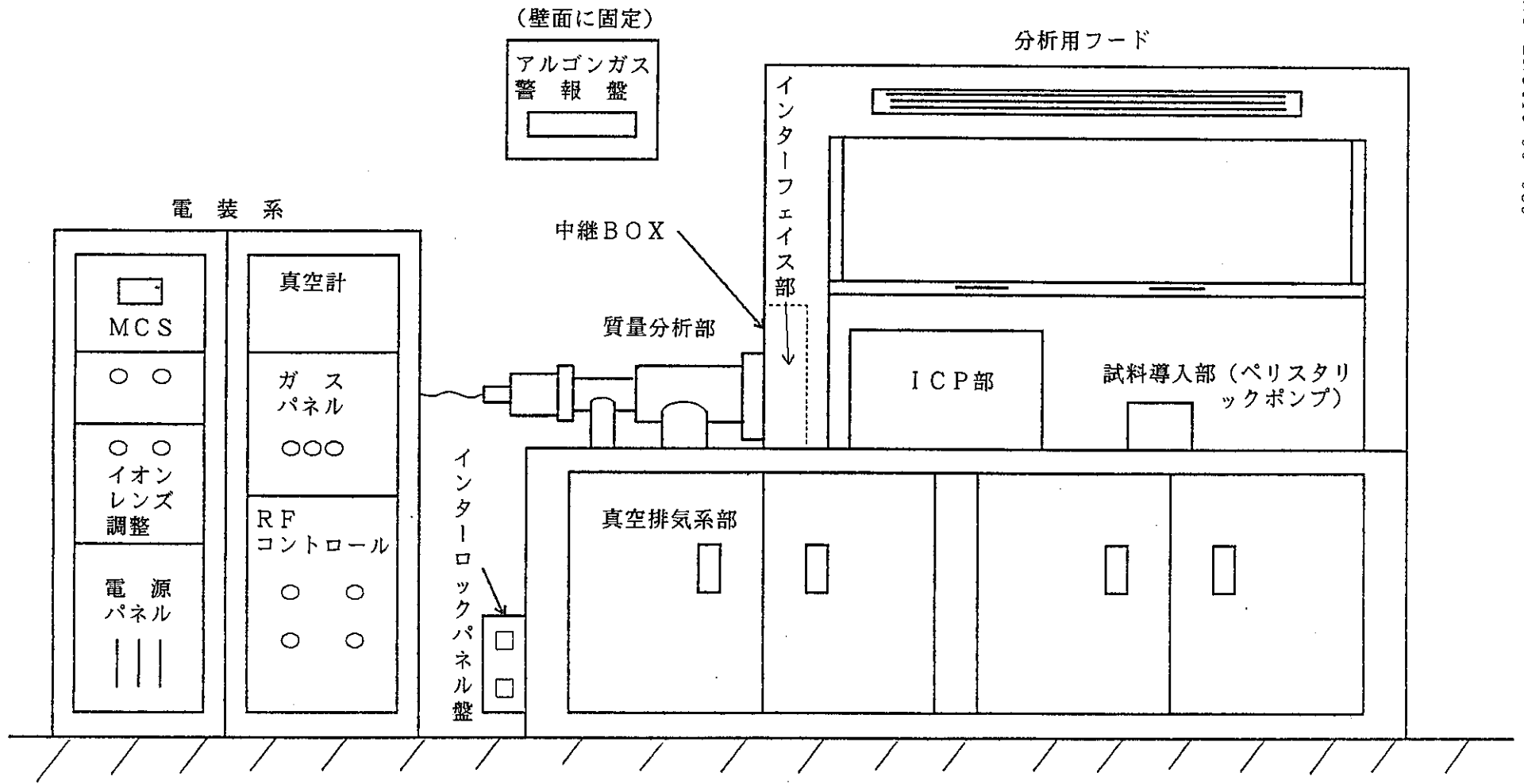
改造は、装置の性能維持及びメンテナンス性を考慮し、インターフェイス部のサンプリングコーン、スキマーコーン及びイオン光学系システムの各イオンレンズを交換、洗浄し易いように、フードとICP-MS装置とを合体する構造を選択した。

3.2 改造箇所

改造に用いた市販のICP-MS装置は、国外における有数のICP-MS装置の製造メーカーであるVGエレメンタル社のものであり、装置と合体するフードは使用実績のあるオークリッジ型フードを採用した。

装置の構造は、図-2に示すとおり、ICP部と試料導入部をフード内にしたことにより、放射性物質を安全、且つ容易に扱うことのできるものとし、ロータリポンプや油拡散ポンプで構成される真空排気系部からの放射性物質を含んだ排気はフード内で処理する構造とした。

また、フードの外には質量分析部を設置し、従来、質量分析部と一体構造であったイオンレンズの電圧調整系やアルゴンガスの制御系等である電装系については、信号ケーブルの延長化により、質量分析部と分離させることができた。



-7-

図-2 オークリッジ型フード仕様 ICP-M 外観図

以下に具体的な改造箇所を示す。

(1) フードと装置との構造上の取り合い

定期的にメンテナンスあるいは交換が可能なサンプリングコーン、スキマーコーン及びイオンレンズの着脱を安全、且つ容易に行うために、インターフェイス部をフードの壁面に設置（図-3にフードと装置との構造上の取り合い図を示す。）し、フード内側にICP部と試料導入部、フード外側に質量分析部を設置した。

(2) フード内外における各装置との電源及び信号

フード内にICP部と試料導入部、フード壁面にインターフェイス部を設置したことにより、動力線、信号線、冷却水及びガス配管をフードの側壁に各種配管を集中させた中継BOXを設置し、ケーブルの劣化、損傷等による交換を安全、且つ容易にできるワントッチコネクタをそれぞれの配管に取り付け、保守性を高めた。

(3) 装置の安全機構

ICP部の冷却用として、冷却水循環装置や冷却用アルゴンガス系があるが、冷却水循環装置には、水圧、流量、温度、レベル計等、アルゴンガス系については、ガス圧、流量等を設置し、それらを監視するインターロックパネル盤をフードの側壁に設置し、確認できるようにした。

(4) ICP部の位置調整

ICP部をフード底板に固定する場合、プラズマ位置を確実に微調整できる架台が必要である。

そのため、ICP部をXYZ方向に微調整できる架台を採用し、その架台をフード底板に確実に固定する方法として、フード底板のステンレス板にボルト穴を空け、平ワッシャに通したボルトをフードの構造材であるステンレス板にネジ込みし、フード底板とボルトを溶接する架台固定方式を採用した。

この固定方法により、ICP部の架台をフード内に確実に固定でき、且つ、放射性物質を含んだ溶液の漏洩を防いでいる。

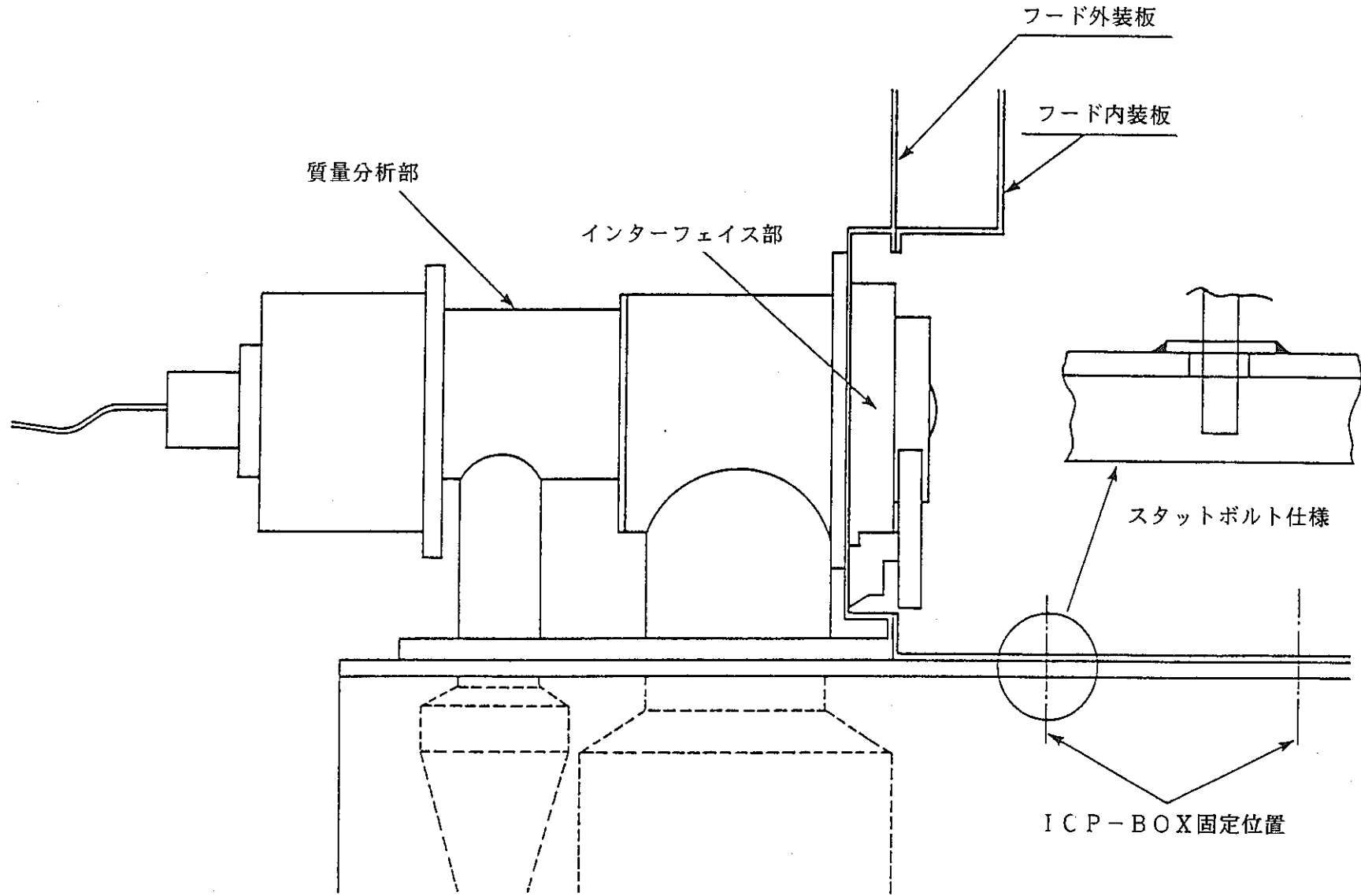


図-3 フードと装置との構造上の取り合い図

4. 最適な測定条件

4.1 操作条件の検討

4.1.1 キャリアガス流量の設定

検出感度及び精度を決定する重要な要因の一つとして、ICP部のキャリアガス流量⁽¹⁾の設定がある。

キャリアガス流量が増加すれば、プラズマ温度が下がり、また、ネブライザー^{*}の霧状効果にも影響を与え、その結果、試料気化効率が減少する。

そのため、最適なキャリアガスの流量を設定しなければならない。

キャリアガス流量の最適値を出すための方法として、同一元素濃度であれば、各元素間の相対強度は一定であるというICP-MSの特性を利用し、標準試料を用いてキャリアガス流量を0.7~0.9 (ℓ/min)の範囲で変化させ、内部標準試料のアンチモン(Sb)との相対強度が一定となるキャリアガス流量を求めた。(図-4にガス流量による相対強度の影響を示す。)

この内部標準試料との相対強度が一定とならないキャリアガス流量範囲については、各元素間のスペクトル強度の変動が多く、測定時の精度に影響を及ぼすことから、その使用を避ける必要がある。

検討の結果、キャリアガス流量による相対強度の変動は、図-4に示すように元素による依存性が認められ、ベリリウム(Be)はキャリアガス流量を変えてもほぼ一定であるのに対し、チタン(Ti)、バナジウム(V)は流量の変化に対して、約2倍の相対強度を示す点があり、キャリアガス流量による依存性が大きいことがわかった。

したがって、元素間の相対強度の変動が少ない、最適なキャリアガス流量として、0.75~0.85 (ℓ・min)を設定した。

* ネブライザー=Nebliser (NEB)

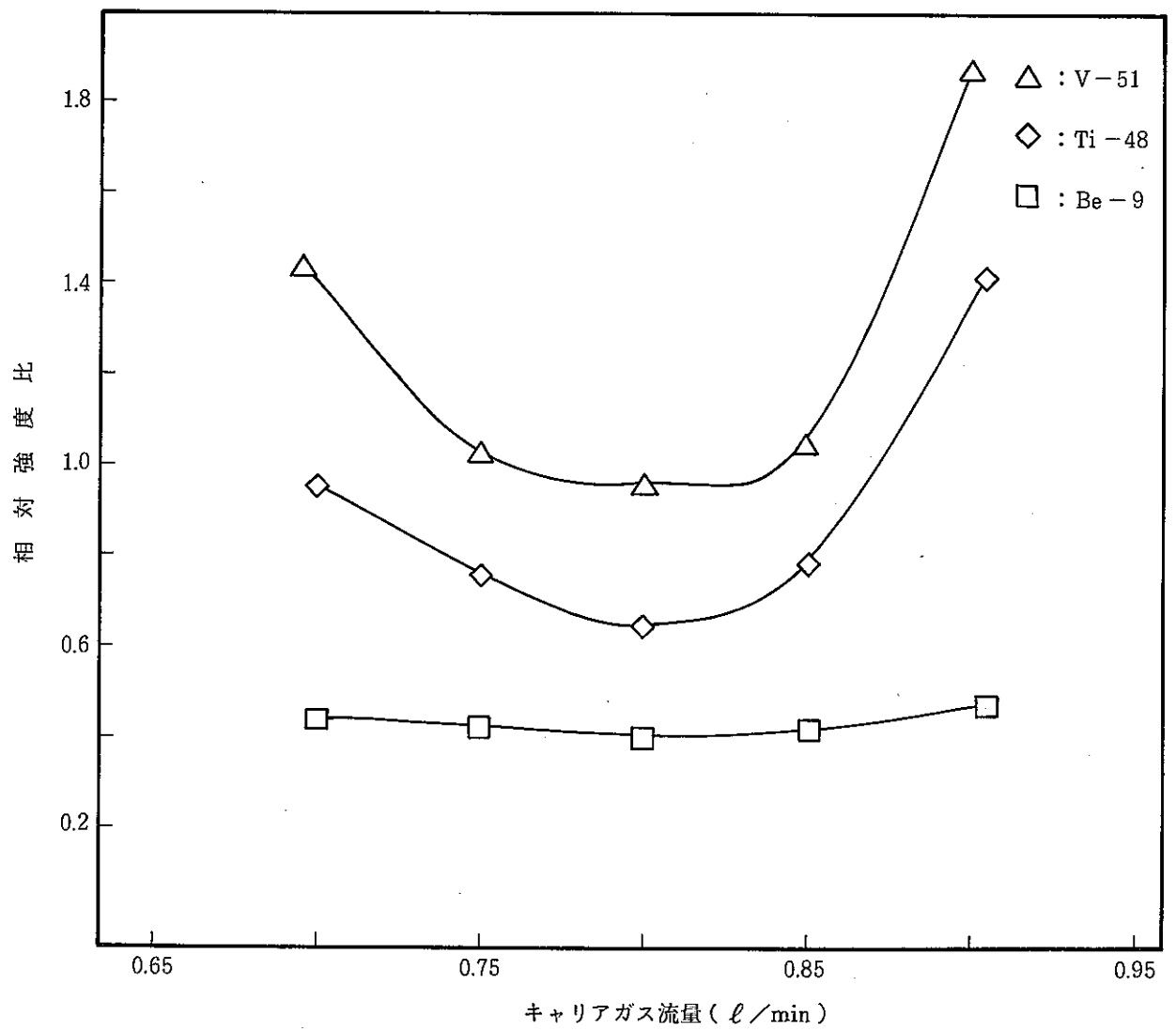


図-4 ガス流量による相対強度の影響

4.1.2 試料導入量の設定

溶液試料をICP部へ導入するために、ペリスタリックポンプが用いられており、このポンプにより長時間、安定した供給量を維持している。

また、送液用のチューブは内径約1mmのものを用いており、ポンプの脈流による供給量の変動を最小限に抑えながら、試料をICP部のプラズマ中へ導入している。

ポンプの試料供給速度が遅い場合、ポンプの脈流によって測定値の変動に大きく影響する。逆にポンプの試料供給速度が速い場合、水の導入が多くなり、プラズマ中で酸素と結びつく酸化分子イオン等の発生割合が高くなるために妨害元素の影響がでる。

したがって、ペリスタポンプの最適な溶液導入量として、0.5~1.0 ml/minの範囲について、測定値の変動を調べた結果、0.5 ml/minの場合が7%、0.7 ml/minの場合が5%、0.9 ml/minの場合が3%、1.0 ml/minの場合が10%となり、0.9 ml/minの試料導入量が最も変動が少ない値であることがわかった。

4.1.3 イオンレンズ電源調整用ダイヤルの設定

インターフェイス部のサンプリングコーン、スキマーコーンでサンプリングされたイオンは質量分析部に導入される前に、イオン光学系システムの計6つのイオンレンズで正イオンを抽出し、質量分析するために必要なイオンの集束を行っている。

このイオンの集束を電圧調整しているダイヤル設定値を導き出す必要があり、最適な各レンズの調整値を把握するためには、通常、イオンレンズの感度調整法である低質量域のマグネシウム(Mg: 24 a. m. u)^{*}、中間質量域のインジウム(In: 115 a. m. u)、高質量域の鉛(Pb: 208 a. m. u)を各々100 ppbになるように調製し、測定した時に表-1に示す各イオンレンズの電圧調整用ダイヤル設定を初期値として、更に微調整する必要がある。

微調整する目安は、検出される各元素のシグナル強度が低質量域で100 kHz程度、中間質量域で200 kHz、高質量域で150 kHz程度にする。

表-1に各イオンレンズの最低値を示す。

図-5に各イオンレンズの構成図を示す。

* a. m. u = Atomic Mass Unit

表-1 各イオンレンズの最適値

| No | 各イオンレンズ | 電圧調整ダイヤルの 設定値 (設定範囲) |
|----|---------------|-------------------------|
| 1 | EXTRACTIONレンズ | 1.0 (0~2.5) |
| 2 | COLLECTORレンズ | 7.7 (6~8) |
| 3 | L-1 | 7.7 (6~8) |
| 4 | L-2 | 5.4 (4~6) |
| 5 | L-3 | 5.0 (4~8) |
| 6 | L-4 | 3.8 (2~4) |

以下に各イオンレンズの働きを示す。

- No. 1 : EXTRACTIONレンズは、ICP部でイオン化されたもののうち、正イオンを抽出する。
- No. 2 : COLLECTOR レンズは、再度、正イオンの抽出を行うものである。
- No. 3 : L-1 } このレンズにより、正イオンを集束させる。
- No. 4 : L-2 }
- No. 5 : L-3 } 再度、このレンズにより、正イオンを集束させ、四重極質
- No. 6 : L-4 } 量分析計へ導入させる。

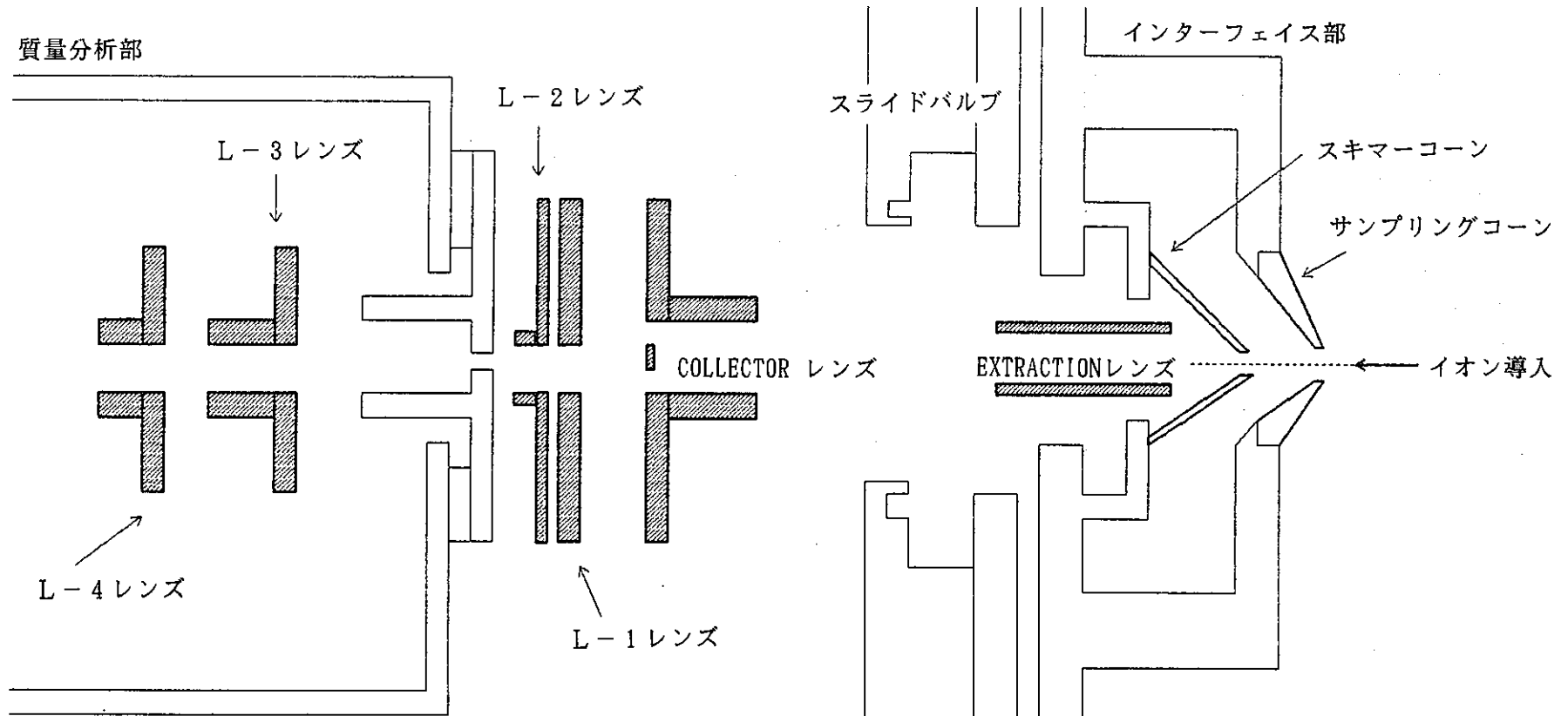


図-5 各イオンレンズの構成図

4.1.4 硝酸濃度による影響

ICP-MSで測定される溶液は、通常、酸性溶液であり、その中でも硝酸溶液が最も妨害スペクトルの干渉が少ないことが報告⁽¹⁾されている。

ガラスの浸出試験による試料の液性は、元素の容器への吸着を考慮し、1%硝酸とされているが、ICP-MSの測定時に硝酸溶液の濃度によっては検出感度、精度に影響を及ぼす可能性があるため、硝酸溶液の濃度における最適な濃度範囲を把握することが必要である。

そこで、硝酸濃度における測定値の繰り返し精度及び硝酸濃度による内部標準試料の相対強度変動に着目し、検討した。

その結果、アルミニウム(27 a. m. u)による測定結果を図-6に示した。

10 ppb~100 ppbの濃度範囲は、硝酸濃度による影響は少ないが、500 ppbでは、硝酸濃度が0%と5%で相対強度の変動がみられる。

硝酸濃度が1%~3%の範囲では、ほぼ相対強度が安定しており、硝酸濃度の影響が少ないことを示している。

なお、ICP部のネブライザー、水冷スプレーチャンバー、トーチからのメモリー効果の影響を少なくするために、洗浄用硝酸濃度は3%に設定し、測定前後の2~3分程度、ICP部に導入し、試料導入内部を洗浄した。

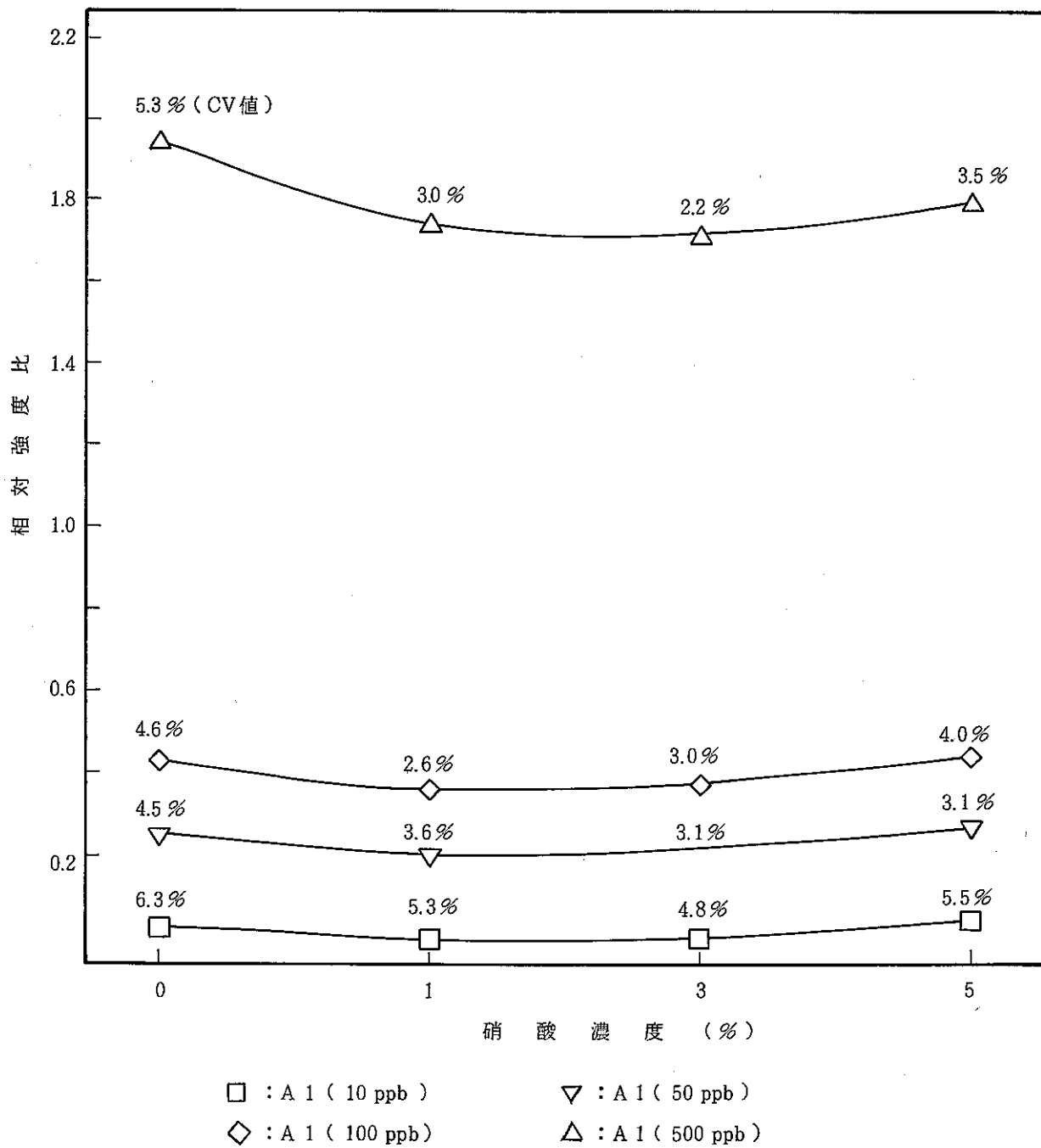


図-6 硝酸濃度による相対強度の変動

4.1.5 水冷スプレーチャンバーの冷却条件設定

ICP部のイオン化過程において、各種のイオンがインターフェイス内で発生する⁽⁷⁾ことがわかっている。

その各種イオンは以下のものである。

- ① 酸化分子イオン…………… (例 : BaO⁺)
- ② Arプラズマに関するイオン…………… (例 : ArO⁺)
- ③ 結合イオン…………… (例 : ArCu⁺)
- ④ 二価イオン…………… (例 : Ba²⁺)
- ⑤ Arガス不純物イオン…………… (例 : Xe⁺, Ke⁺)

目的元素の測定において、溶液試料をICP部に導入する場合、酸化分子イオンやプラズマに関するイオンは避けがたい干渉ピークとして出現する。

これらイオンの発生を抑えるためには、ICP部に導入する水分子の数を⁽³⁾おさえれば良い。

その方法として、ICP部のスプレーチャンバーを冷却する方法があり、ネブライザーでの試料の霧化により、発生した水蒸気をチャンバー内の壁に急速に凝縮させ、水分が気体の状態でトーチに導入する割合を少なくするものである。

⁽³⁾報告によれば、スプレーチャンバーを冷却した場合と冷却しない場合とでは、冷却した方が発生する妨害イオン(ArO:質量数56)が、約1/5程度、減少することが知られている。

筆者らが改造したICP-MSに水冷スプレーチャンバーを取り付け、試験した結果、スプレーチャンバーを冷却した場合(-3℃)、冷却しない場合(20℃)との比較において、妨害イオン(ArO:質量数56)は約1/4減少することを確認した。

このため、ICP部の水冷スプレーチャンバーの冷却温度を-3℃にすれば、ICP部における温度依存性が少なくなり、高感度、高精度の測定ができる。

図-8に水冷スプレーチャンバー冷却効果を示す。

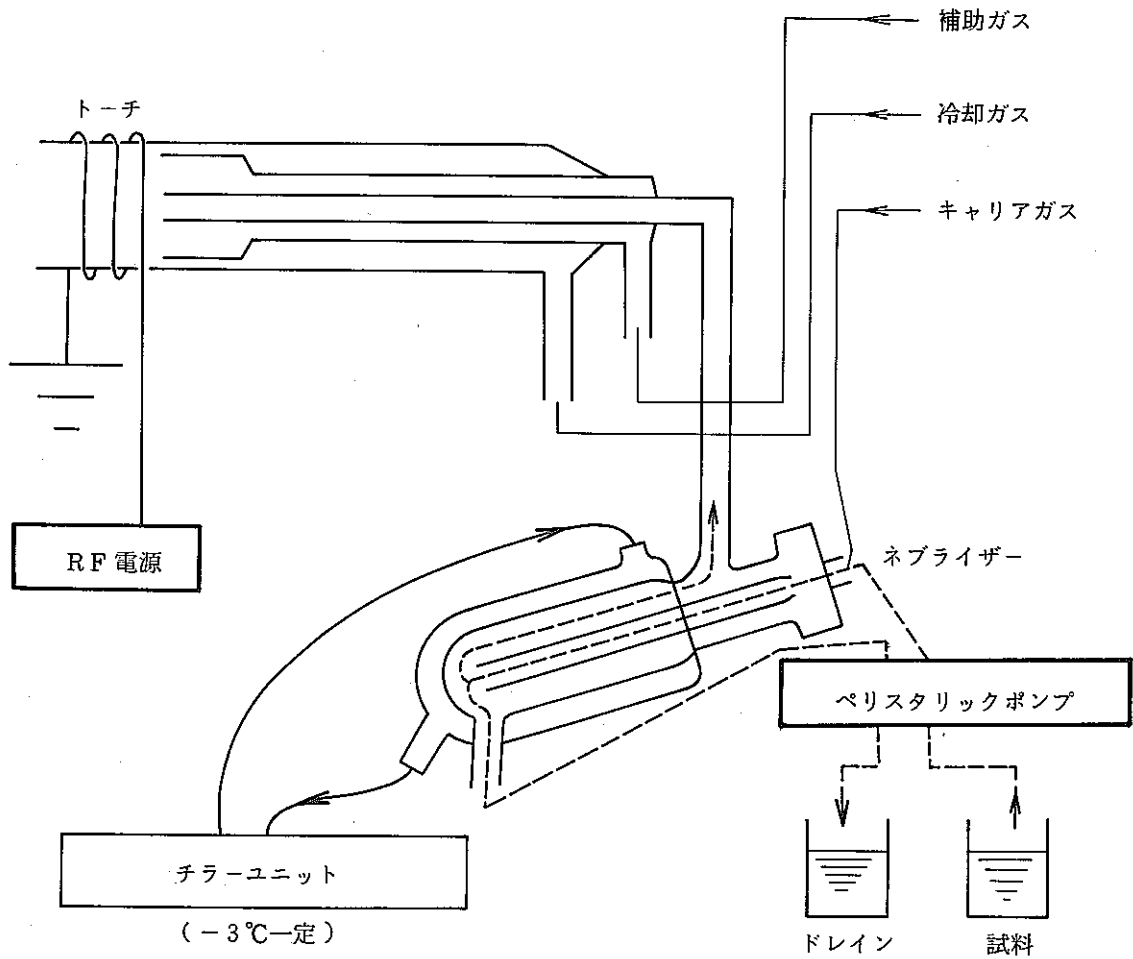


図-7 水冷スプレーチャンバーの構造図

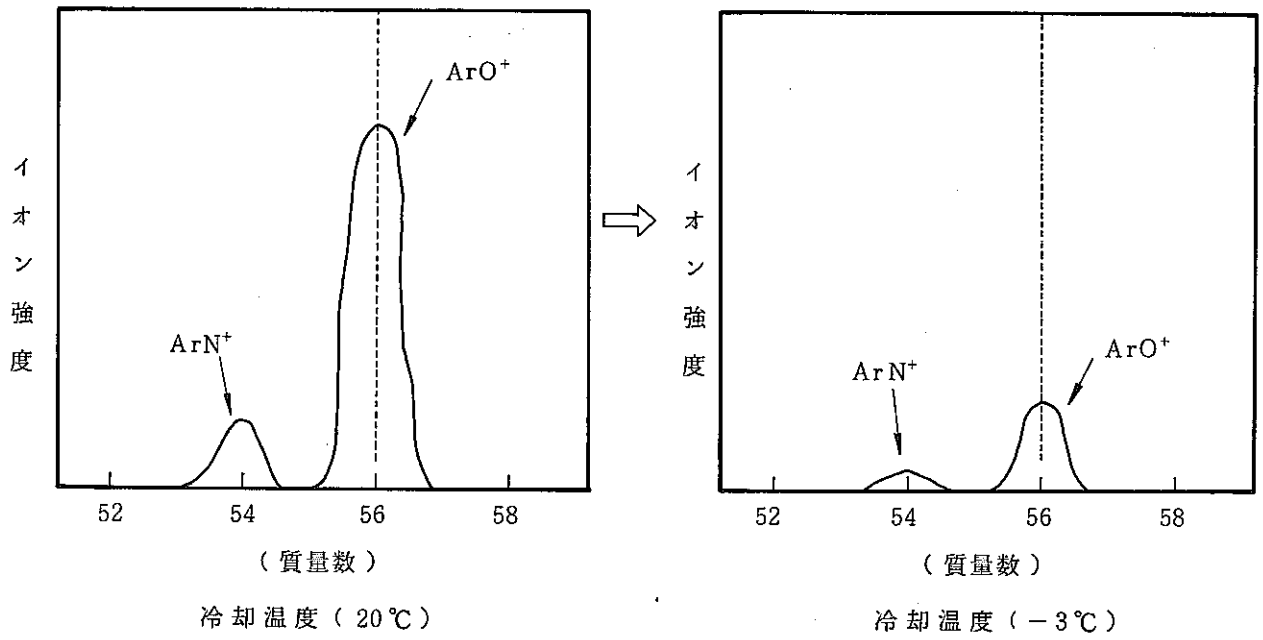


図-8 水冷スプレーチャンバーの冷却効果

4.2 測定条件の検討

測定データの取り込み方法として、ある設定条件の下で、質量範囲全体あるいは、任意に選択した質量範囲の高速スキャン測定法と同位体ピークから次のピークに順次とステップしながら測定するピークホッピング方法との2つの測定法がある。

この2つの測定法について、分析対象であるガラス固化体浸出液の試料組成を考慮すると、次の理由から、高速スキャン測定法が適切と判断する。

- ① 低質量から高質量までの範囲を一度に測定可能。
- ② 1試料の測定時間として、約1分間で測定が可能。
- ③ 目的元素以外の元素も定性解析が可能。

以上の理由により、高速スキャン測定法を採用することにしたが、極微量元素濃度であるガラス固化体浸出液中の元素を高感度、高精度で分析する必要があるため、標準試料による検量線法と内部標準による内部標準法とを組み合わせた解析法を用い、分析元素と共存するマトリックスによる測定値の増減を補正し、分析精度を向上させることにした。

以下に測定条件として、設定した値を示す。

① 測定モード

高速スキャンモード

| | | |
|------------|---------------|-----------------------|
| ○ スキャン回数 | : 100回 | } 1試料の測定時間 65.5sec |
| ○ チャンネル数 | : 4096ch | |
| ○ 1chの測定時間 | : 160 μ s | |

② データ解析法

○ 検量線法 + 内部標準法

検量線法 : 原子吸光用標準試料を使用 (各1000ppm)

内部標準法 : In (インジウム) を使用・質量領域は115 a. m. u

また、ICP-MSで測定が困難な質量領域は、キャンセルされるようにデータ処理部で設定し、測定の迅速化を図った。

干渉スペクトルとして、キャリアガス成分であるアルゴンイオン (Ar^+ : 質量数40) や空気中からCOイオン (CO^+ : 質量数28等) があり、これらは、ほとんど避けがたい干渉ピークとして存在しており、その影響を防ぐために測定しない質量領域を以下に示す。

- ① 11.50～22.00 a. m. u : (主に空気中からの影響を防ぐ : C, N, O等)
- ② 27.50～30.50 a. m. u : (主に空気中からの影響を防ぐ : C, N, O等)
- ③ 31.50～42.00 a. m. u : (主にキャリアガスからの影響を防ぐ : Ar等)
- ④ 79.50～80.50 a. m. u : (主にキャリアガスからの影響を防ぐ : Ar²⁺等)

この質量領域には、ガラス固化体中の主成分であるけい素 (Si) やカルシウム (Ca) 等が存在している。

また、鉄 (Fe) については、アルゴン (Ar) と酸素 (O) が結びついた酸化分子イオンピークである ArO⁺ の質量数が同じ56の質量スペクトルと重なり合うため、測定が困難であるが、56以外の干渉を受けない、他の同位体を選ぶことにより、ppbオーダーの定量が可能である。

5. 分析対象元素の分析条件の検討

処分評価におけるガラス固化体浸出液の分析対象元素のリストを表-2に示す。

この分析対象元素である39元素を3区分に分け、検討した。

主に区分1にはガラスの主成分であるLi, B, Na, Al, Si, Caの6元素や核分裂生成物の中でも、特にガラスから溶出しやすい元素のSr, Mo, Cs, Baの4元素など、金属の酸化を促進するFe, Cr, Ni等の代表としてFeの1元素を含め、計11元素とした。

区分2は、主にLa, Ce, Pr, Ndの希土類元素を主にした計20元素とし、区分3は、白金族元素であるRh等の8元素とした。

表-2 ガラス固化体浸出液の分析対象元素リスト

| 区 分 | 元 素 名 | 数 |
|-----|---|----|
| 1 | Li, B, Na, Al, Si, Ca, Fe, Sr Mo, Cs, Ba | 11 |
| 2 | P, K, Ti, Cr, Ni, Zn, Cu, Se, Y Zr, Ru, Te, Sb, La, Ce, Pr, Nd Sm, Eu, Gd | 20 |
| 3 | Mg, Rb, Rh, Ag, Cd, Sn, Pb, Bi | 8 |

6. 分析対象元素の濃度調製条件

使用した各元素標準溶液は、原子吸光用標準試料を用いて、以下の手順で調製した。
標準試料濃度の調製方法を図-9に示す。

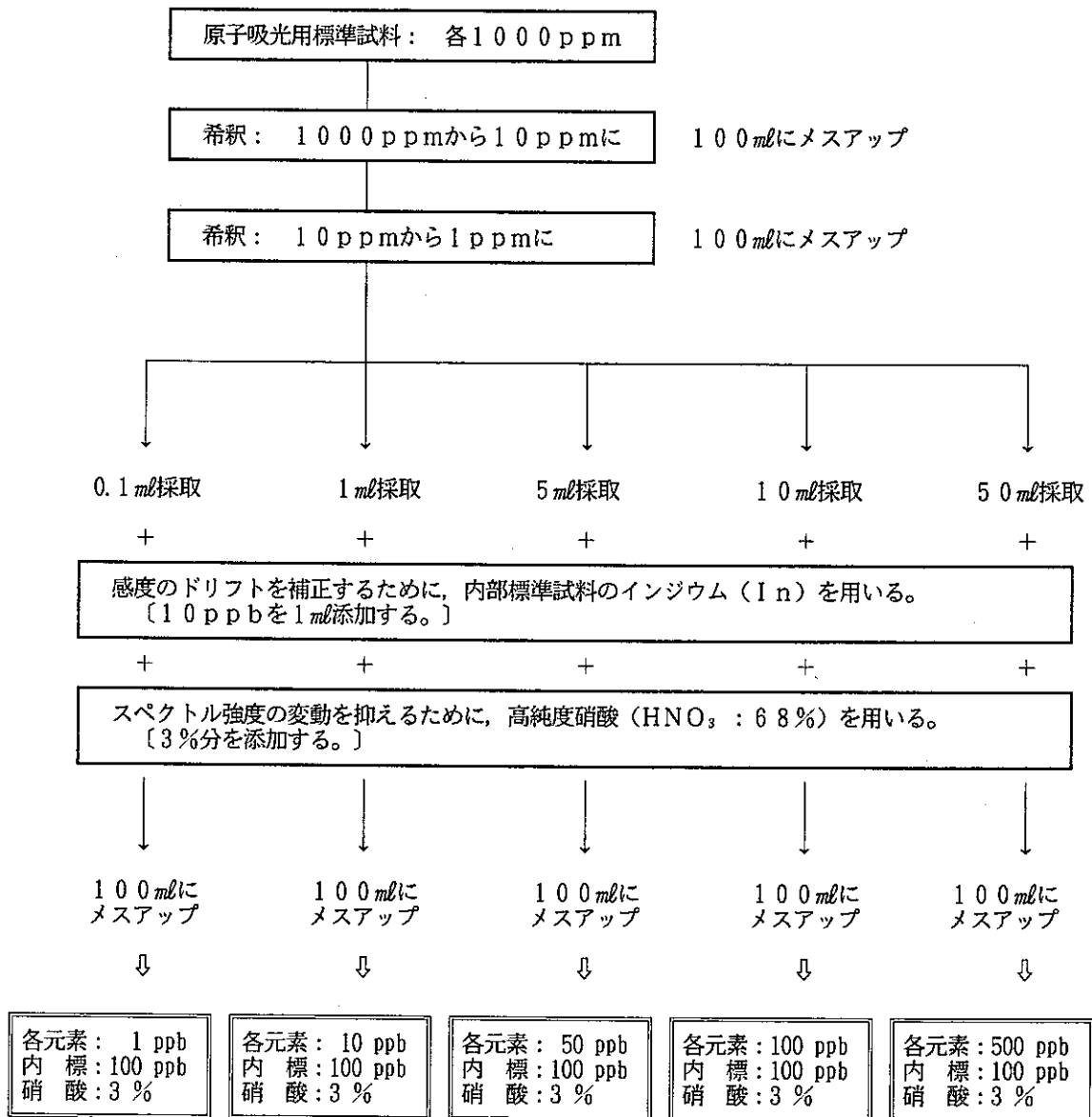


図-9 標準試料の濃度調製フロー図

7. 妨害元素による影響

ICP-MS装置のデータ処理部には、天然に存在する元素と酸化分子イオン等の妨害元素の約440の同位体が入力されており、同位体存在比については、1983年版の国際純正・応用化学連合（IUPAC）をベースにしたデータが入力されている。

解析方法は、目的元素の同位体の1つを選び、測定し、同位体存在比から目的元素の濃度に換算する方法であるが、ICP-MS装置で得られるスペクトルは、試料中の元素の他にキャリアガスからのアルゴンや空気からの窒素、酸素のスペクトル、酸素や水素と結びつく酸化分子イオンスペクトル等の干渉スペクトルとして、目的元素の測定に悪影響を及ぼすものがある。

妨害がない場合、目的元素における各同位体のうち、存在割合の高い質量数を選び測定をすれば良いが、ガラス固化体中に含まれる多種の共存元素を考慮した場合、妨害の影響が少ない質量数を選ぶことが特に重要であると考えられる。

したがって、目的元素に対して妨害元素がどの程度あるのかを調査し、ガラス固化体浸出液の分析対象元素の区分ごとに表-3にまとめた。

この調査の結果から、妨害を受けず同位体存在比の高い質量数で測定ができる元素（ナトリウム、アルミニウム、セシウム等）と他元素からの妨害を受けてしまう元素（モリブデン、バリウム、チタン等）があることがわかった。

他元素からの妨害を受ける元素については、表-4にその関係をまとめた。

表-3 目的元素に対する妨害元素の調査

(区分1:11元素)

| No | 元素 | 質量数 | Abundance % | 妨害元素 |
|-----|------|---------|-------------|------------------|
| 1 | Li | 6 | 7.52 | — |
| | | 7 | 92.48 | LiH |
| 2 | B | 10 | 18.98 | — |
| | | 11 | 81.02 | C |
| 3 | Na | 23 | 100.00 | — |
| 4 | Al | 27 | 100.00 | — |
| 5 | Si | 28 | 92.18 | N ₂ |
| | | 29 | 4.71 | N ₂ H |
| | | 30 | 3.12 | NO |
| 6 | Ca | 40 | 96.92 | Ar |
| | | 42 | 0.64 | ArH |
| | | 43 | 0.13 | — |
| | | 44 | 2.13 | CO ₂ |
| | | 46 | 0.0032 | Ti |
| | | 48 | 0.179 | Ti, SO, POH |
| 7 | Fe | 54 | 5.90 | Cr, ArN |
| | | 56 | 91.52 | ArO |
| | | 57 | 2.25 | ArOH |
| | | 58 | 0.33 | Ni |
| 8 | Sr | 84 | 0.56 | Kr |
| | | 86 | 9.86 | Kr |
| | | 87 | 7.02 | Rb |
| | | 88 | 82.56 | — |
| 9 | Mo | 92 | 15.05 | Zr |
| | | 94 | 9.35 | Zr |
| | | 95 | 14.78 | — |
| | | 96 | 16.56 | Ru, Zr |
| | | 97 | 9.60 | — |
| | | 98 | 24.00 | Ru |
| 100 | 9.68 | Ru, SrO | | |
| 10 | Cs | 133 | 100.00 | — |
| 11 | Ba | 130 | 0.101 | Xe, Te |
| | | 132 | 0.097 | Xe |
| | | 134 | 2.42 | Xe |
| | | 135 | 6.59 | — |
| | | 136 | 7.81 | Xe, Ce |
| | | 137 | 11.32 | CeH |
| | | 138 | 71.66 | Ce, BaH, La |

(区分 2 : 20 元素)

| No | 元素 | 質量数 | Abundance % | 妨害元素 |
|----|----|--|---|--|
| 1 | P | 31 | 100.00 | NOH |
| 2 | K | 39 40 41 | 93.08 0.012 6.91 | — Ca, Ar ArH |
| 3 | Ti | 46 47 48 49 50 | 7.95 7.75 73.45 5.51 5.34 | Ca PO Ca SOH Cr, V, SO |
| 4 | Cr | 50 52 53 54 | 4.31 83.76 9.55 2.38 | Ti, Cr, SO ArC ClO, ArC, ArCH — |
| 5 | Ni | 58 60 61 62 64 | 67.76 26.16 1.25 3.66 1.16 | Fe — — — Zn |
| 6 | Zn | 64 66 67 68 70 | 48.89 27.81 4.11 18.56 0.62 | Ni, S ₂ , SO ₂ S ₂ , SO ₂ Ba ²⁺ Ba ²⁺ Ge |
| 7 | Cu | 63 65 | 69.09 30.91 | PO ₂ Ba ²⁺ |
| 8 | Se | 74 76 77 78 80 82 | 0.96 9.12 7.50 23.61 49.96 8.84 | Ge, ArS, Cl ₂ Ge, Ar ₂ ArCl Ar ₂ Ar ₂ , Kr Kr |
| 9 | Y | 89 | 100.00 | — |
| 10 | Zr | 90 91 92 94 96 | 51.46 11.23 17.11 17.40 2.80 | — — — Mo Mo, Ru |
| 11 | Ru | 96 98 99 100 101 102 104 | 5.68 2.22 12.81 12.70 16.98 31.34 18.27 | Mo, Zr Mo Tc SrO, Mo RbO SrO SrO, Pd |

| No | 元素 | 質量数 | Abundance % | 妨害元素 |
|----|----|-----|-------------|----------------|
| 12 | Te | 120 | 0.089 | — |
| | | 122 | 2.46 | Sn |
| | | 123 | 0.87 | Sb |
| | | 124 | 4.61 | Sn |
| | | 125 | 6.99 | — |
| | | 126 | 18.71 | — |
| | | 128 | 31.79 | Xe |
| | | 130 | 34.49 | Xe, Ba |
| 13 | Sb | 121 | 57.25 | — |
| | | 123 | 42.75 | Te |
| 14 | La | 138 | 0.089 | Ba, BaH |
| | | 139 | 99.911 | BaH |
| 15 | Ce | 136 | 0.193 | Ba |
| | | 138 | 0.250 | Ba, BaH |
| | | 140 | 88.48 | LaH |
| | | 142 | 11.07 | Nd |
| 16 | Pr | 141 | 100.00 | CeH |
| 17 | Nd | 142 | 27.09 | Ce |
| | | 143 | 12.14 | CeH |
| | | 144 | 23.83 | Sm |
| | | 145 | 8.29 | — |
| | | 146 | 17.26 | BaO |
| | | 148 | 5.74 | Sm |
| | | 150 | 5.63 | Sm, BaO |
| 18 | Sm | 144 | 3.16 | Nd |
| | | 147 | 15.07 | — |
| | | 148 | 11.27 | Nd |
| | | 149 | 13.84 | — |
| | | 150 | 7.47 | Nd, BaO |
| | | 152 | 26.63 | BaO, CeO, Gd |
| | | 154 | 22.53 | BaO, CeO, Gd |
| 19 | Eu | 151 | 47.77 | BaO |
| | | 153 | 52.23 | BaO |
| 20 | Gd | 152 | 0.20 | BaO, CeO, Sm |
| | | 154 | 2.15 | BaO, CeO, Sm |
| | | 155 | 14.73 | LaO |
| | | 156 | 20.47 | BaO, CeO, Dy |
| | | 157 | 15.68 | PrO, LaO, CeOH |
| | | 158 | 24.87 | NdO, CeO |
| | | 160 | 21.90 | NdO, SmO, Dy |

(区分3:8元素)

| No | 元素 | 質量数 | Abundance % | 妨害元素 |
|----|----|-----|-------------|-------------------|
| 1 | Mg | 24 | 78.60 | C ₂ |
| | | 25 | 10.11 | C ₂ |
| | | 26 | 11.29 | — |
| 2 | Rb | 85 | 72.15 | — |
| | | 87 | 27.85 | Sr |
| 3 | Rh | 103 | 100.00 | SrO, RbO |
| 4 | Ag | 107 | 51.35 | ZrO, YO |
| | | 109 | 48.65 | — |
| 5 | Cd | 106 | 1.22 | ZrO, Pd, SrO, YOH |
| | | 108 | 0.89 | ZrO, Pd, MoO, YOH |
| | | 110 | 12.43 | ZrO, Pd, MoO |
| | | 111 | 12.86 | MoO |
| | | 112 | 23.79 | ZrO, Sn |
| | | 113 | 12.34 | MoO, In |
| | | 114 | 28.81 | MoO, Sn |
| | | 116 | 7.66 | MoO, Sn |
| 6 | Sn | 112 | 0.95 | ZrO, MoO, Cd |
| | | 114 | 0.65 | MoO, Cd |
| | | 115 | 0.34 | In |
| | | 116 | 14.24 | MoO, Cd |
| | | 117 | 7.57 | — |
| | | 118 | 24.01 | — |
| | | 119 | 8.58 | — |
| | | 120 | 32.97 | — |
| | | 122 | 4.71 | — |
| | | 124 | 5.98 | — |
| 7 | Pb | 204 | 1.37 | Hg |
| | | 206 | 25.15 | — |
| | | 207 | 21.11 | — |
| | | 208 | 52.38 | — |
| 8 | Bi | 209 | 100.00 | — |

表-4 目的元素と妨害元素

| 目的元素 | | 妨害元素 |
|--------|---|---------------------|
| Ti-48 | ⇔ | Ca-48 |
| Zn-64 | | Ni-64 |
| Cu-63 | | PO ₂ -63 |
| Mo-98 | | Ru-98 |
| Ru-100 | | Mo, SrO-100 |
| Ru-102 | | SrO-102 |
| Ba-138 | | Ce, La-138 |
| La-139 | | BaH-139 |
| Ce-140 | | LaH-140 |
| Pr-141 | | CeH-141 |
| Nd-146 | | BaO-146 |
| Eu-151 | | BaO-151 |
| Eu-153 | | BaO-153 |
| Gd-155 | | LaO-155 |
| Gd-158 | | NdO, SeO-158 |

表-4の目的元素と妨害元素との組合せに基づき、妨害元素の影響の度合いを調べるために、目的元素濃度を一定にし、妨害元素濃度を1～300ppb範囲で変化させ、目的元素の計数率(CPS)の増加度から、妨害元素による影響を調査した。

妨害元素による影響がないと判断する条件として目的元素の計数値の変動係数が5%以下と仮定し、検討した結果を図-10から図-21に示す。

その結果、妨害元素の影響があると判断された質量数は、Zn-64, Mo-98, Ru-100, Eu-153, Gd-155であり、その妨害による影響をさけるため、それぞれ妨害を受けない質量数で測定することにした。

妨害元素の影響を検討した結果、妨害元素の影響が少ない質量数を用いて、測定することにより、目的元素の10ppbに対し、妨害元素300ppbが共存しても、測定値の補正なしに分析ができることを確認し、補正なしで測定できることがわかった。

表-5に補正なしで測定できる質量数を示す。

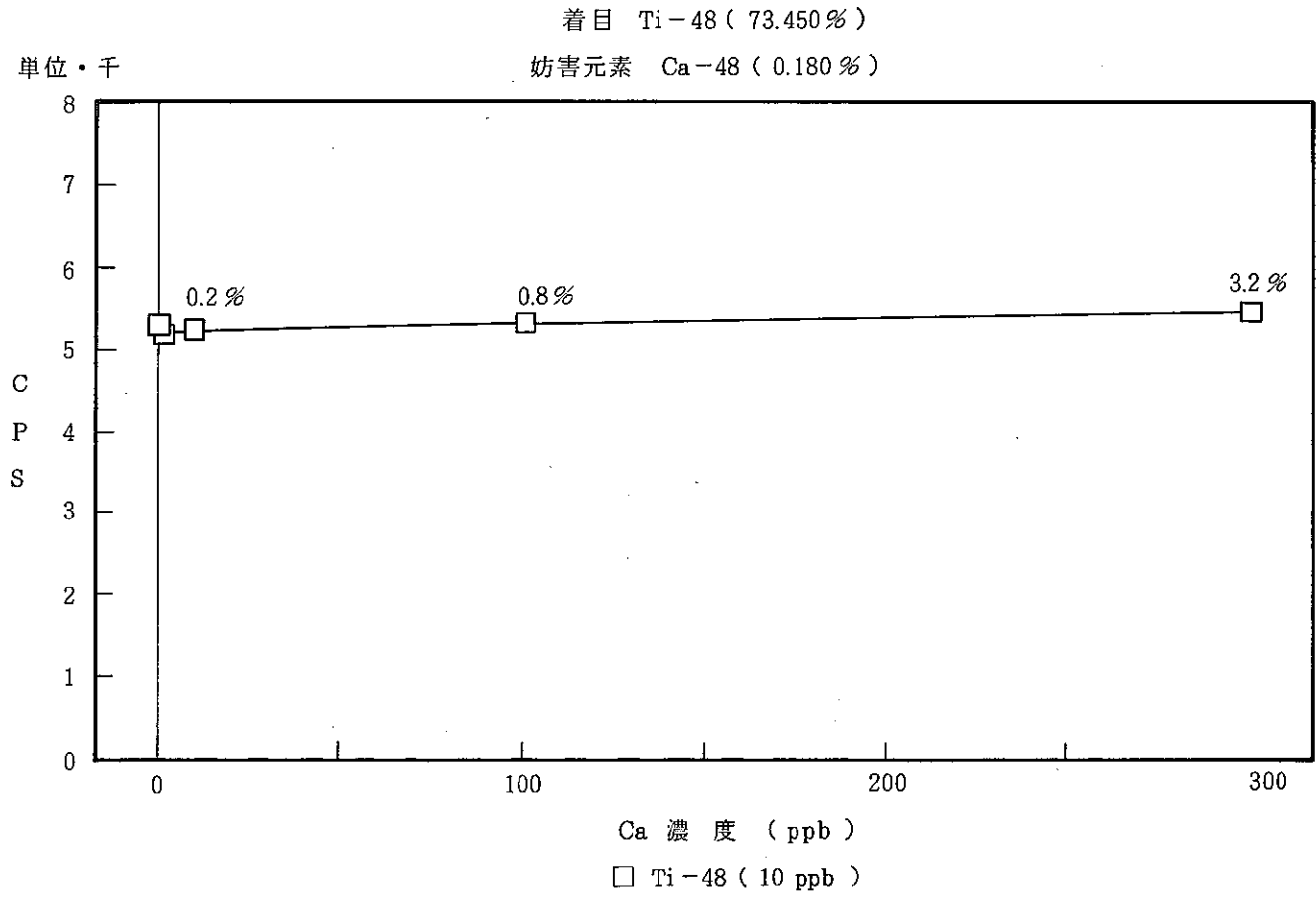


図-10 妨害元素による影響 (Ti)

着目 Zn-64 (48.890 %), Zn-66 (27.810 %)

妨害元素 Ni, S₂, S₀₂

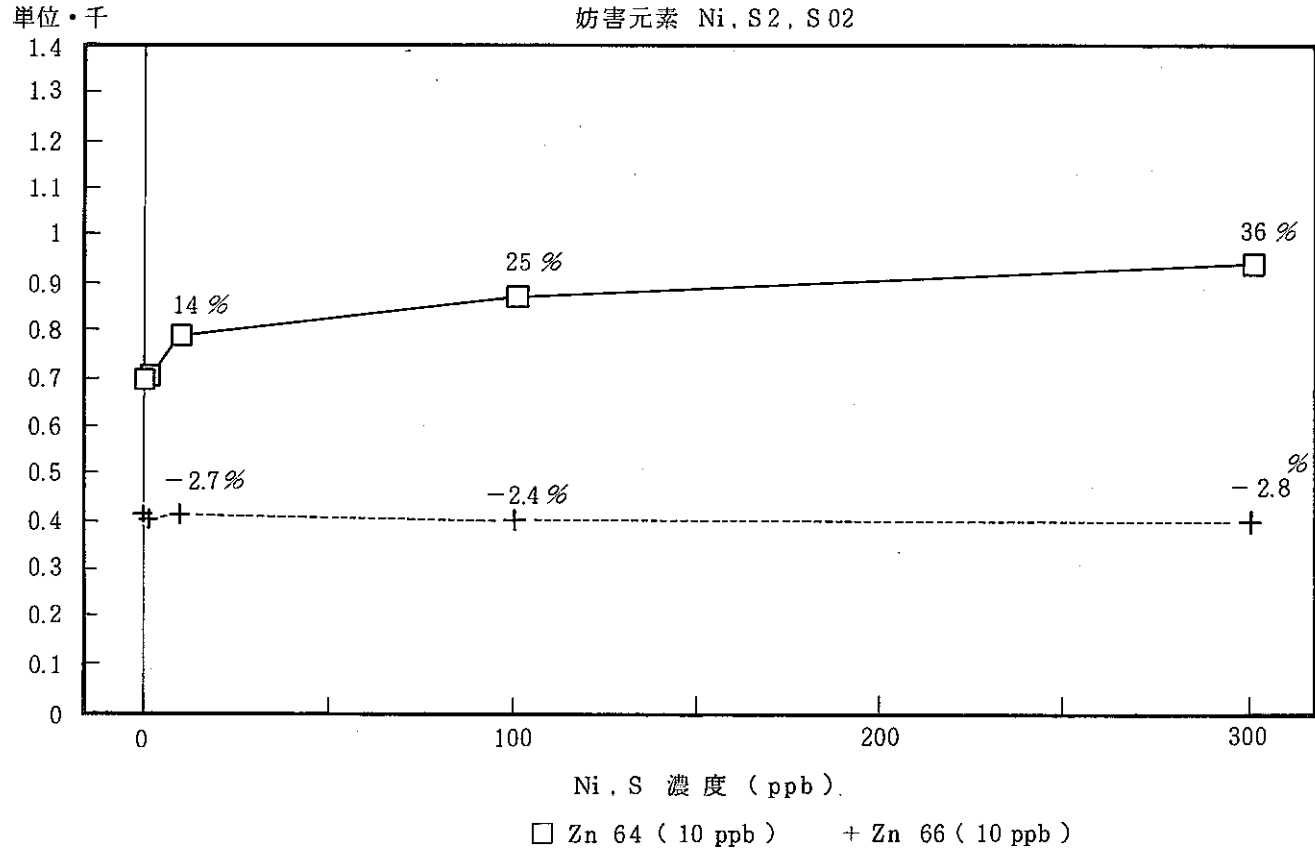


図-11 妨害元素による影響 (Zn)

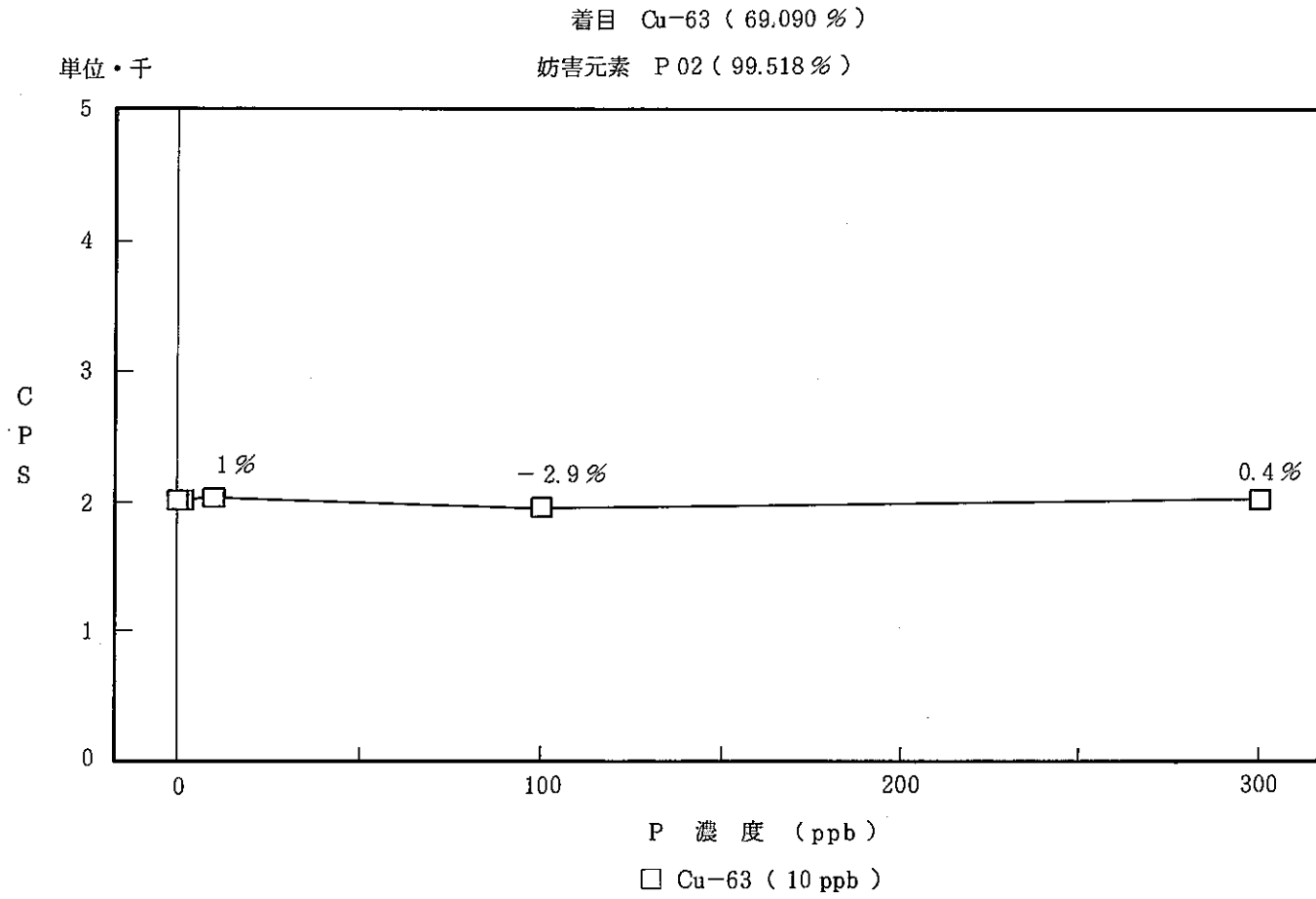


図-12 妨害元素による影響 (Cu)

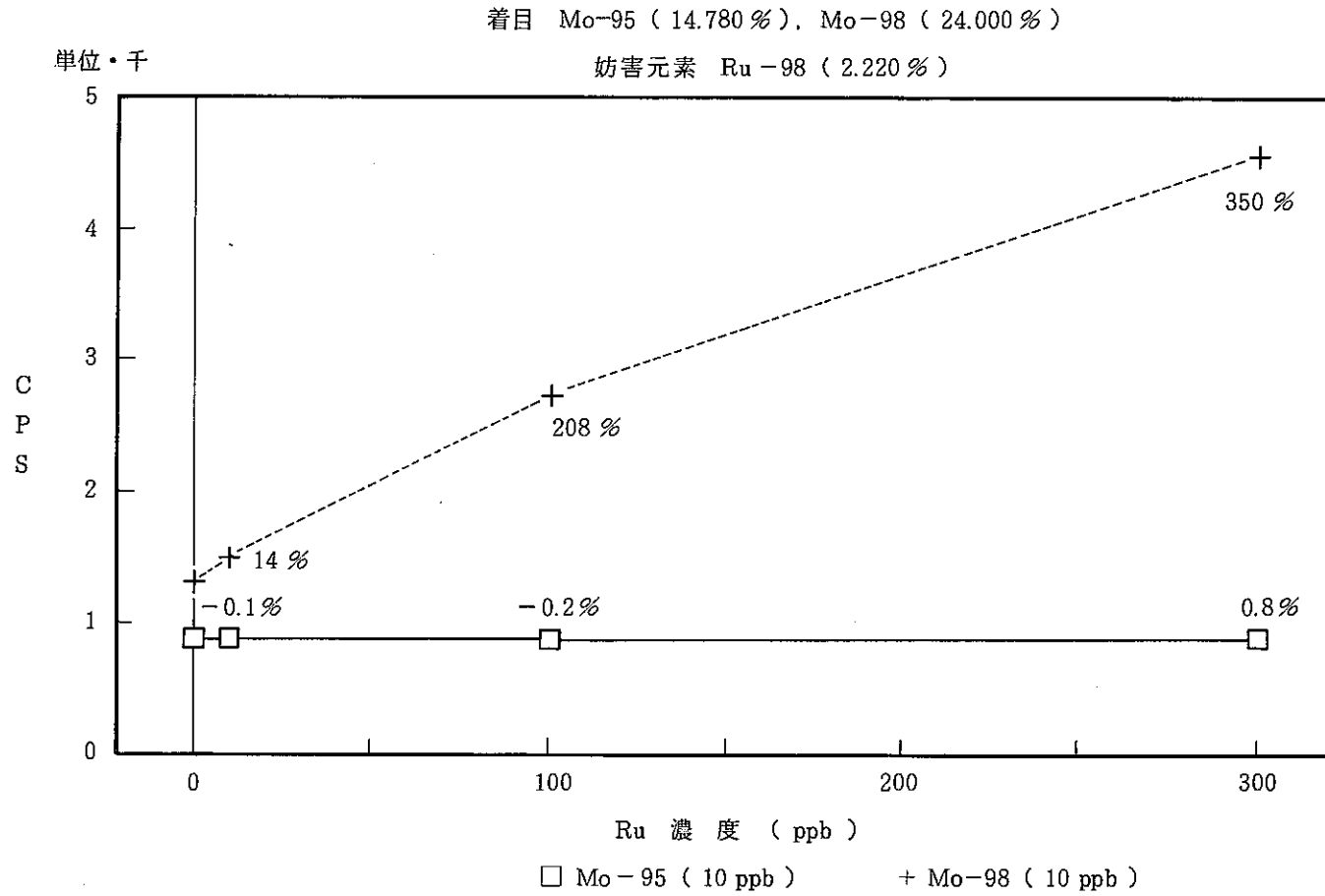


図-13 妨害元素による影響 (Mo)

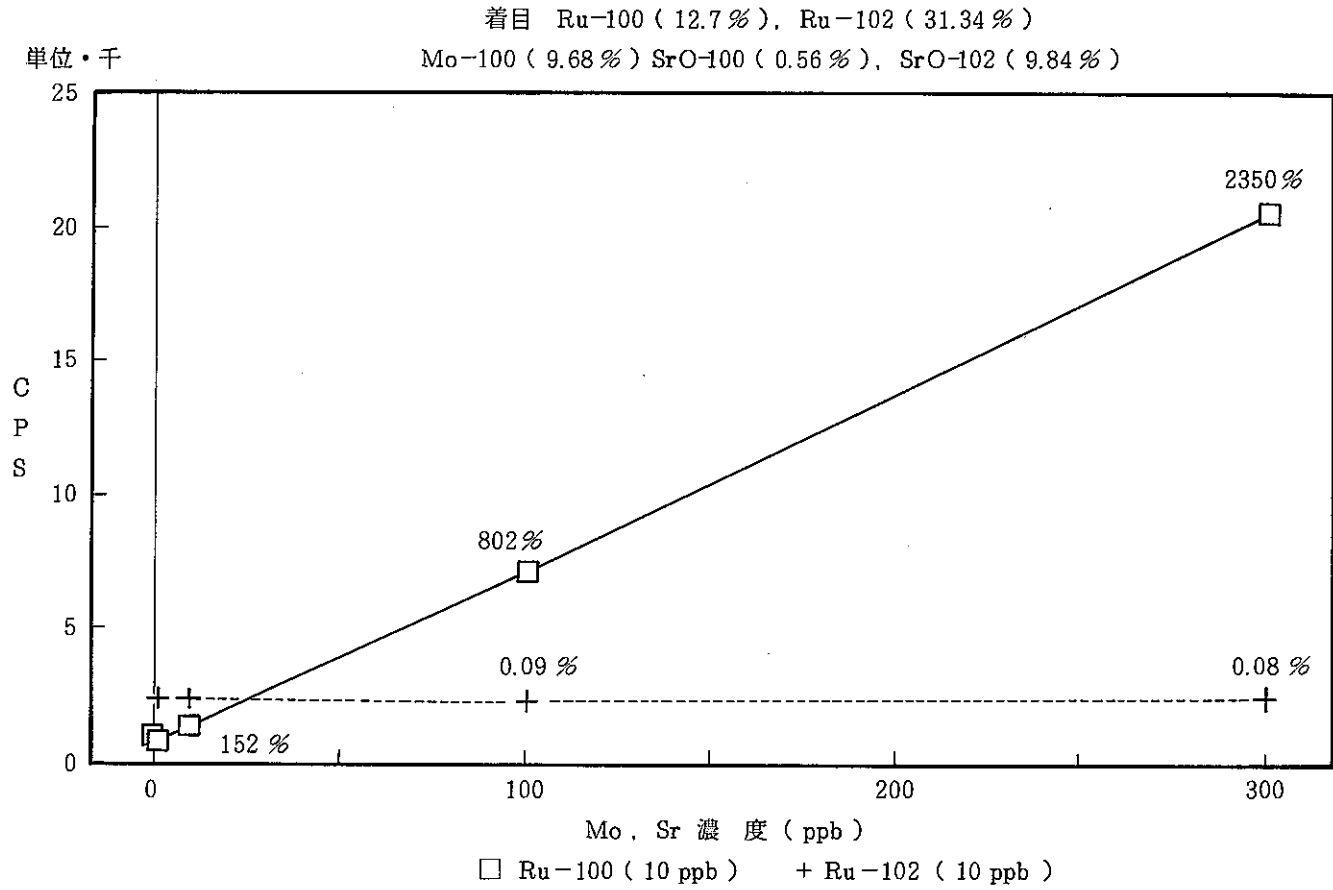


図-14 妨害元素による影響 (Ra)

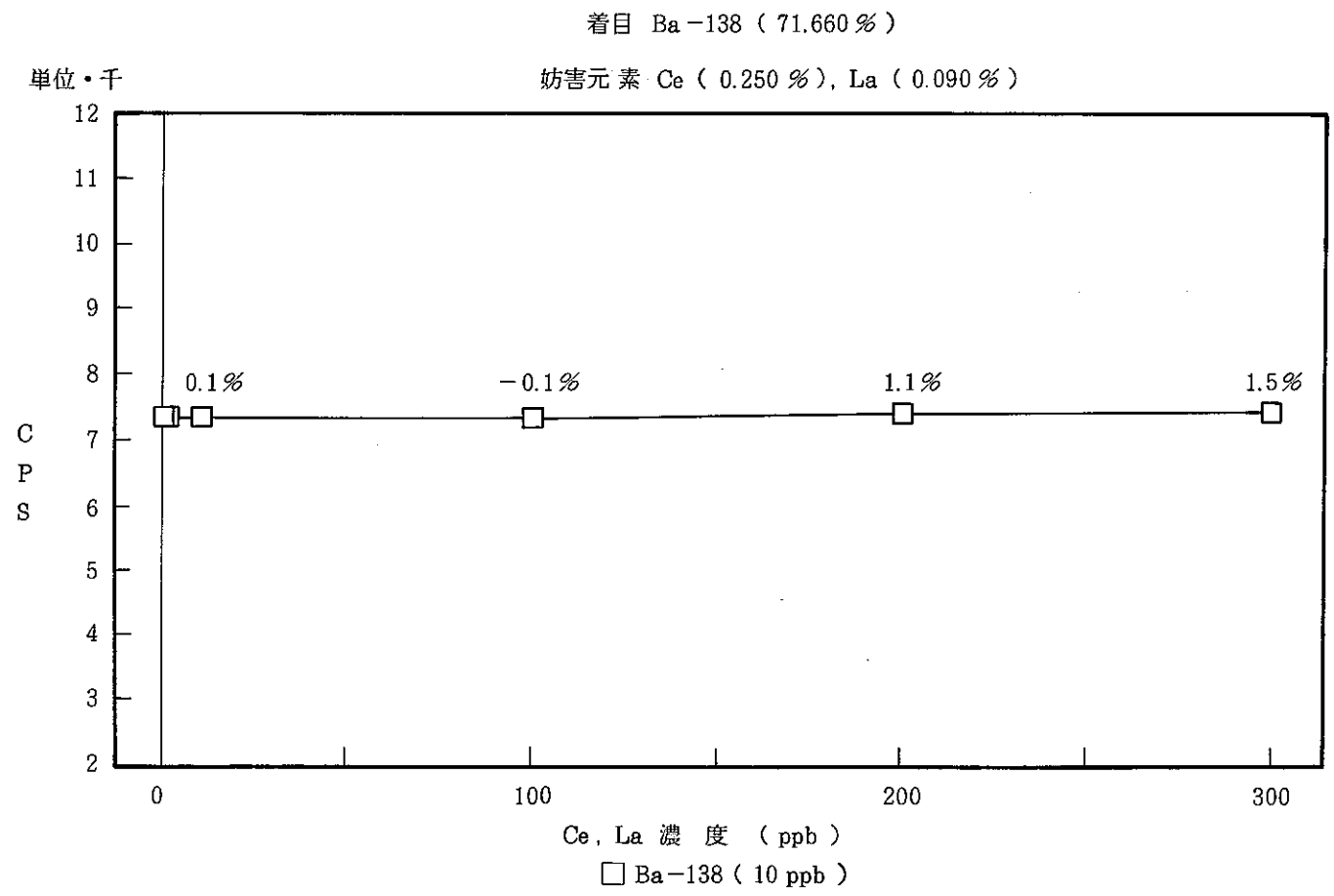


図-15 妨害元素による影響 (Ba)

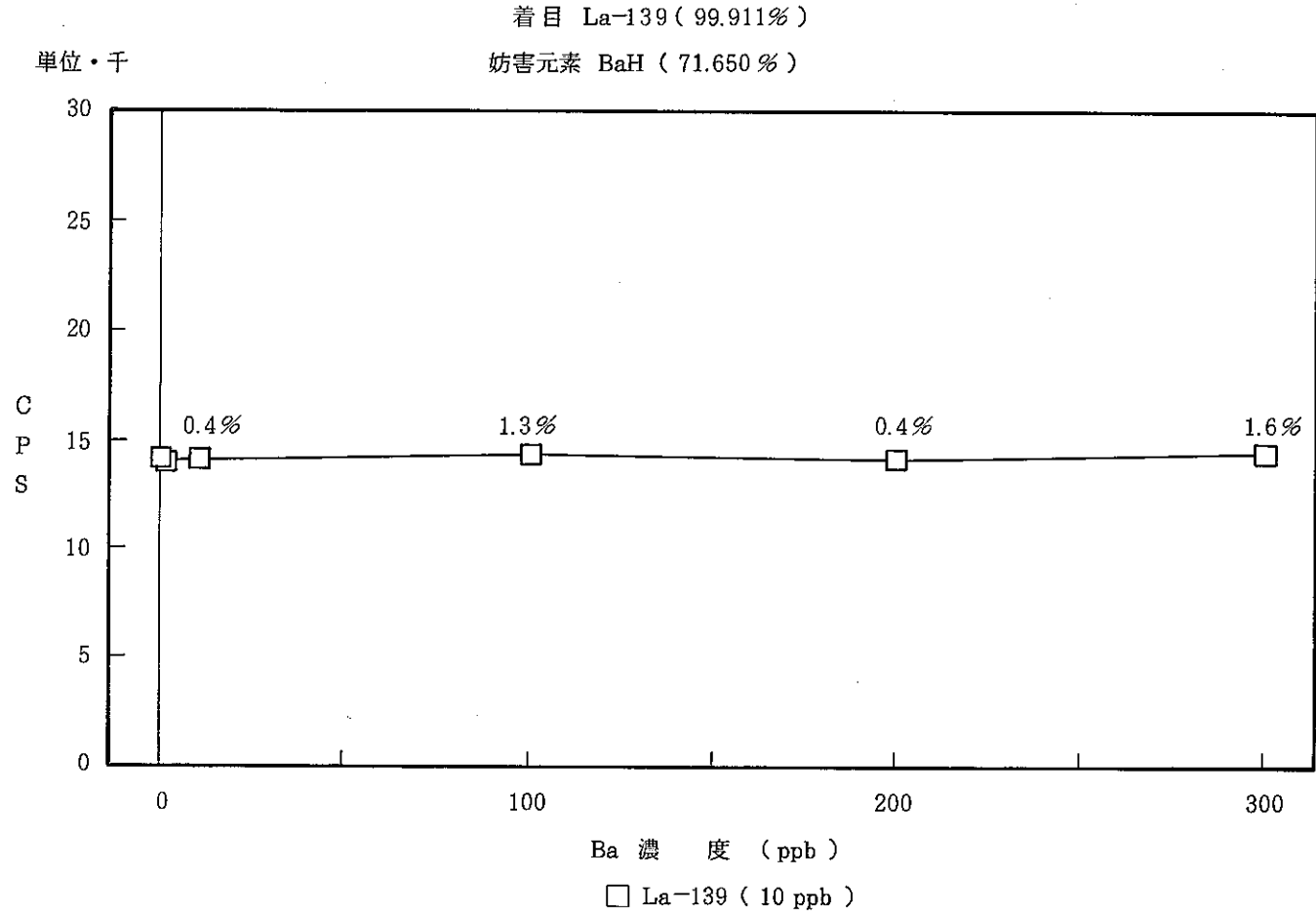


図-16 妨害元素による影響 (La)

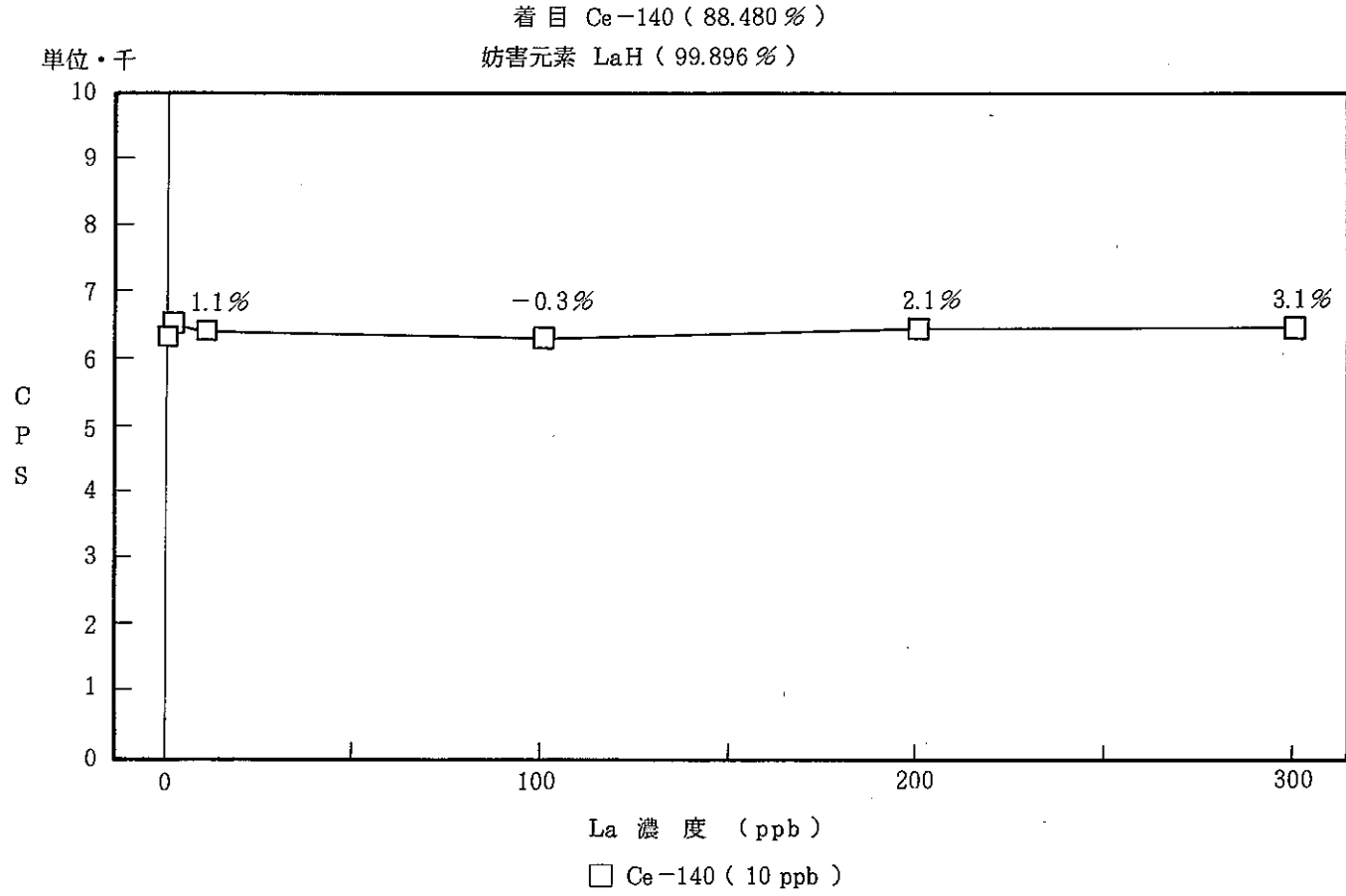


図-17 妨害元素による影響 (Ce)

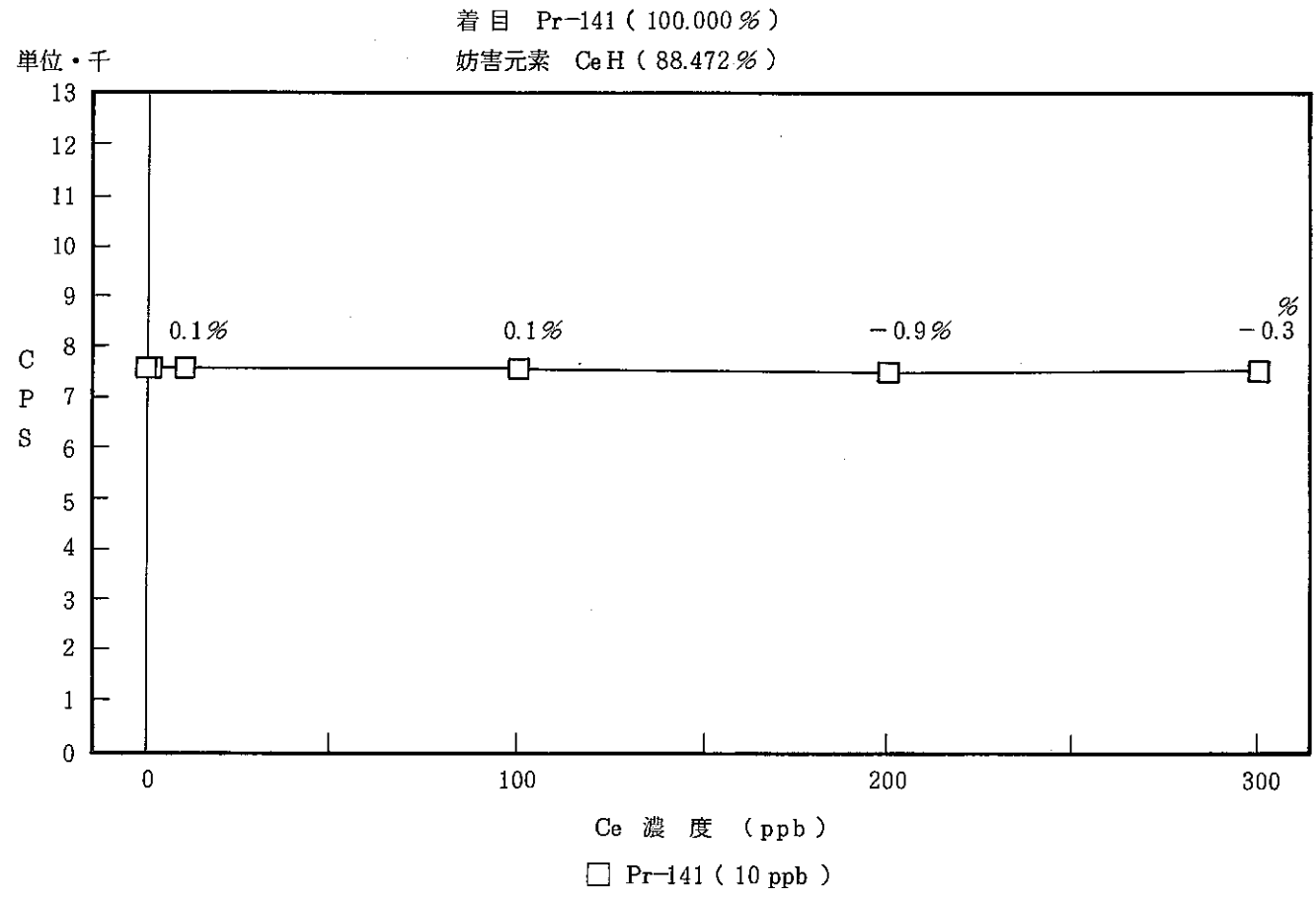


図- 18 妨害元素による影響 (Pr)

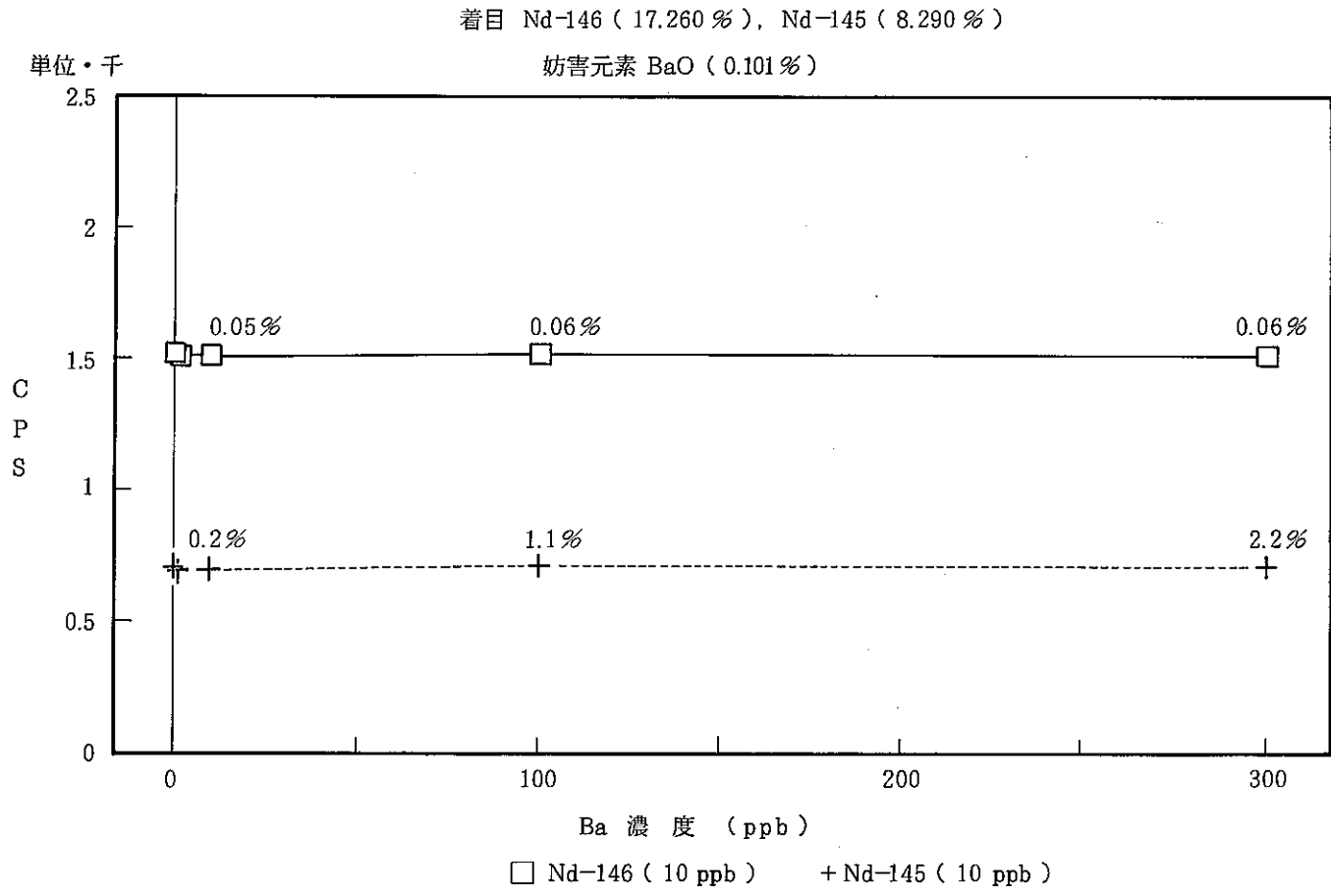


図-19 妨害元素による影響 (Nd)

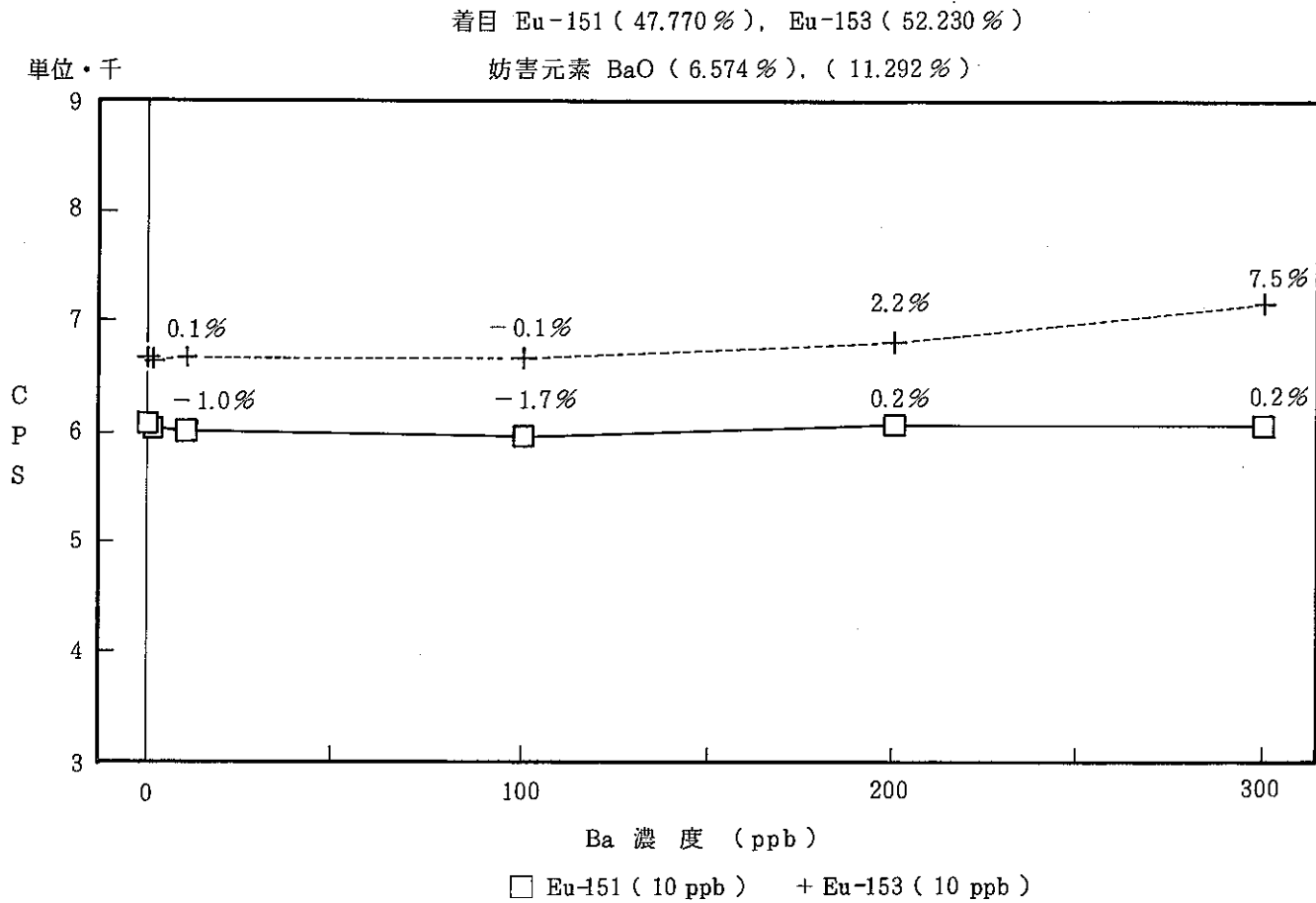


図-20 妨害元素による影響 (Eu)

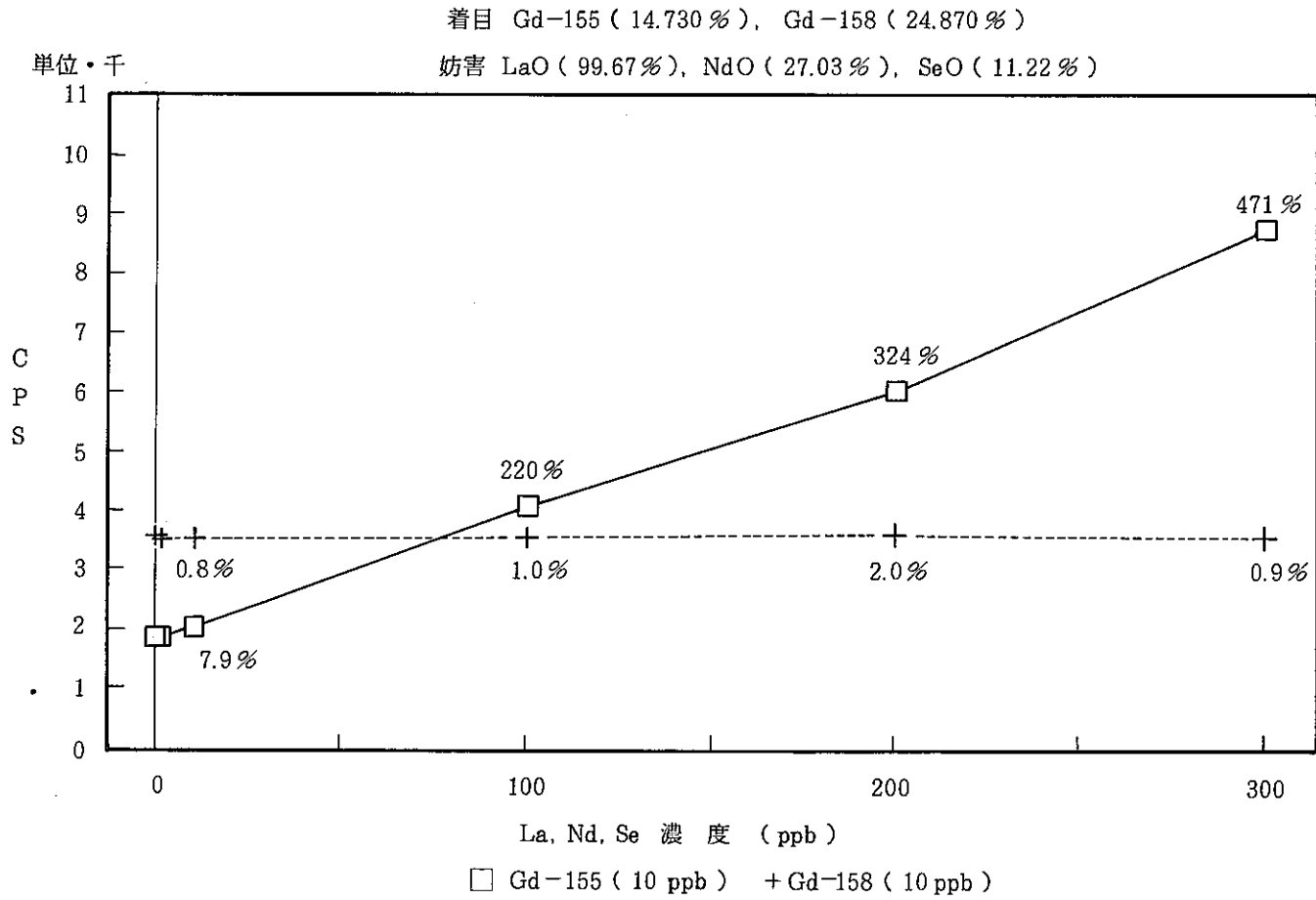


図-21 妨害元素による影響 (Gd)

表-5 補正なしで測定できる質量数

(区分1:11元素)

| No | 元素 | 質量数 | 同位体存在比 |
|----|----|-----|--------|
| 1 | Li | 7 | 92.48 |
| 2 | B | 11 | 81.02 |
| 3 | Na | 23 | 100.00 |
| 4 | Al | 27 | 100.00 |
| 5 | Si | — | |
| 6 | Ca | 44 | 2.13 |
| 7 | Fe | 57 | 2.25 |
| 8 | Sr | 88 | 82.56 |
| 9 | Mo | 95 | 14.78 |
| 10 | Cs | 133 | 100.00 |
| 11 | Ba | 138 | 71.66 |

(区分 2 : 20 元素)

| No | 元 素 | 質 量 数 | 同位体存在比 |
|----|-----|-------|--------|
| 1 | P | ——— | |
| 2 | K | ——— | |
| 3 | Ti | 48 | 73.45 |
| 4 | Cr | 52 | 83.76 |
| 5 | Ni | 60 | 26.16 |
| 6 | Zn | 66 | 27.81 |
| 7 | Cu | 63 | 69.09 |
| 8 | Se | 82 | 8.84 |
| 9 | Y | 89 | 100.00 |
| 10 | Zr | 90 | 51.46 |
| 11 | Ru | 102 | 31.34 |
| 12 | Te | 128 | 31.79 |
| 13 | Sb | 121 | 57.25 |
| 14 | La | 139 | 99.911 |
| 15 | Ce | 140 | 88.48 |
| 16 | Pr | 141 | 100.00 |
| 17 | Nd | 146 | 17.26 |
| 18 | Sm | 147 | 15.07 |
| 19 | Eu | 151 | 47.77 |
| 20 | Gd | 158 | 24.87 |

(区分 3 : 8 元素)

| No | 元 素 | 質 量 数 | 同位体存在比 |
|----|-----|-------|--------|
| 1 | Mg | 24 | 78.60 |
| 2 | Rb | 85 | 72.15 |
| 3 | Rh | 103 | 100.00 |
| 4 | Ag | 107 | 51.35 |
| 5 | Cd | 114 | 28.81 |
| 6 | Sn | 120 | 32.97 |
| 7 | Pb | 208 | 52.38 |
| 8 | Bi | 209 | 100.00 |

8. 各元素の検出下限及び定量下限の検討

ガラス固化体浸出液の分析において要求されるppbオーダーの定量や10%以内の測定精度を満足するために、各元素ごとの検出下限及び定量下限を測定、検討した。

検出下限の算出方法としては、通常、ICP-発光分光法で用いられているブランク信号の⁽⁶⁾バラツキの3倍(3σ)に相当する濃度を検出下限濃度とした。

また、定量下限の算出方法としては、標準試料を用い、検出下限濃度近辺の数百pptから、数十ppbまでを測定し、その繰り返し精度が10%以下になる最も低い元素濃度を算出し、その値を定量下限とした。

① 検出下限 (Detection Lower Limit:D.L)

= \bar{x} (ブランク値の平均値) + 3σ (ブランク値の標準偏差の3倍)

② 定量下限 (Concentration Lower Limit:C.L)

= 検出下限値をベースに、繰り返し精度が10%以下の値

各元素の検出下限及び定量下限を表-6に示す。

ほとんどの元素の検出下限値は、数ppt～数百pptを示すが、けい素(Si)、リン(P)、カリウム(K)の3元素は、窒素(N)やアルゴン(Ar)の影響を受け、ICP-MS装置で分析は不可能であった。

また、妨害元素の影響を考慮した質量数を用いた測定条件でも、カルシウム(Ca)、鉄(Fe)、セレン(Se)の3元素については、定量できる濃度が100～400ppb以上であった。

それ以外の元素は、ほとんどが数ppbオーダーで定量できることを確認し、ガラス固化体浸出液の極微量元素分析に対して、十分に対応できることを確認した。

なお、この高感度、高精度で分析できる条件を維持するためには、前処理用を使用する水は超純水(約18MΩ以上の電気伝導度を示す水)を使用し、硝酸は不純物の少ない高純度の硝酸(不純物の濃度がpptオーダー)を用いることが必要である。

また、数十ppm～数ppbオーダーにおける各元素のブランク値を一定に保つためには、ICP部のガラス器具（ネブライザー、水冷スプレーチャンバー、トーチ）からのメモリー効果を抑えることが必要であり、そのためガラス器具の洗浄、交換作業を頻繁に行うことが重要であると判明した。

表-6 各元素ごとの検出下限及び定量下限値

単位：ppb

| 元素名 | D. L | C. L | 元素名 | D. L | C. L | 元素名 | D. L | C. L |
|-----|------|------|-----|------|------|-----|------|------|
| Li | 0.19 | 2 | Cu | 0.10 | 5 | Sb | 0.10 | 5 |
| B | 7.07 | 40 | Zn | 3.00 | 10 | Te | 2.00 | 13 |
| Na | 0.40 | 1 | Se | 20.0 | 110 | Cs | 0.09 | 0.7 |
| Mg | 0.37 | 2 | Rb | 0.01 | 0.2 | Ba | 0.25 | 3 |
| Al | 1.80 | 9 | Sr | 0.10 | 1 | La | 0.10 | 2 |
| Si | — | — | Y | 0.10 | 1 | Ce | 0.10 | 2 |
| P | — | — | Zr | 0.10 | 1 | Pr | 0.01 | 0.2 |
| K | — | — | Mo | 0.68 | 1 | Nd | 0.20 | 1 |
| Ca | 61.8 | 220 | Ru | 0.30 | 1 | Sm | 0.10 | 2 |
| Ti | 0.40 | 10 | Rh | 0.05 | 0.2 | Eu | 0.09 | 0.8 |
| Cr | 0.20 | 7 | Ag | 0.02 | 2 | Gd | 0.10 | 1 |
| Fe | 84.1 | 330 | Cd | 0.03 | 1 | Pb | 0.15 | 1 |
| Ni | 4.00 | 8 | Sn | 0.33 | 2 | Bi | 0.10 | 1 |

D. L = 検出下限 C. L = 定量下限

9. 分析結果

9.1 ガラス固化体浸出液の分析例

ICP-MSによるコールド試験試料の分析検討結果に基づき、模擬ガラス固化体浸出液の分析を実施した。

表-7に模擬ガラス固化体浸出試験の浸出条件を示す。

表-7 模擬ガラス固化体の浸出条件

| | |
|-------|--|
| 浸出法 | : MCC-1 [*] に準拠（静的） |
| 使用ガラス | : P0500 |
| 浸出液 | : 蒸留水 |
| 浸出温度 | : 90℃ |
| 浸出期間 | : 3日, 7日, 14日, 28日 |
| SA/V | : 0.1 cm ⁻¹ |
| 保存容器 | : テフロン製（PFA） |
| 試料数 | : 各 3 試料 |
| その他 | : 浸出容器への浸出元素の吸着を防ぐために、浸出容器容積の約1%の硝酸（Conc）を添加 |

* MCC-1 = 廃棄物固化体の化学的耐久性を評価するために、設計された試験方法の1つで、候補固化体の浸出挙動を比較、検討するために考案されたものである。

測定対象元素は、Li, B, Na, Sr, Mo, Cs, Zr, La, Ce, Nd, Smの11元素とし、その各元素の測定条件は、コールド試験の検討において得られた測定条件とした。

表-8に測定に用いられた各元素の質量数を示す。

表-8 各元素の測定に用いた質量数

| 元 素 | 質 量 数 | Abundance(%) | 測定に用いた質量数 |
|-----|-------|--------------|-----------|
| L i | 6 | 7.52 | ● |
| | 7 | 92.48 | |
| B | 10 | 18.98 | ● |
| | 11 | 81.02 | |
| Na | 23 | 100.00 | ● |
| S r | 84 | 0.56 | ● |
| | 86 | 9.86 | |
| | 87 | 7.02 | |
| | 88 | 82.56 | |
| Z r | 90 | 51.46 | ● |
| | 91 | 11.23 | |
| | 92 | 17.11 | |
| | 94 | 17.40 | |
| | 96 | 2.80 | |
| M o | 92 | 15.05 | ● |
| | 94 | 9.35 | |
| | 95 | 14.78 | |
| | 96 | 16.56 | |
| | 97 | 9.60 | |
| | 98 | 24.00 | |
| 100 | 9.68 | | |
| C s | 133 | 100.00 | ● |
| L a | 138 | 0.089 | ● |
| | 139 | 99.911 | |
| C e | 136 | 0.193 | ● |
| | 138 | 0.250 | |
| | 140 | 88.48 | |
| | 142 | 11.07 | |
| N d | 142 | 27.09 | ● |
| | 143 | 12.14 | |
| | 144 | 23.83 | |
| | 145 | 8.29 | |
| | 146 | 17.26 | |
| | 148 | 5.74 | |
| | 150 | 5.63 | |
| S m | 144 | 3.16 | ● |
| | 147 | 15.07 | |
| | 148 | 11.27 | |
| | 149 | 13.84 | |
| | 150 | 7.47 | |
| | 152 | 26.63 | |
| | 154 | 22.53 | |

以下に模擬ガラス固化体浸出液の分析フロー図を示す。

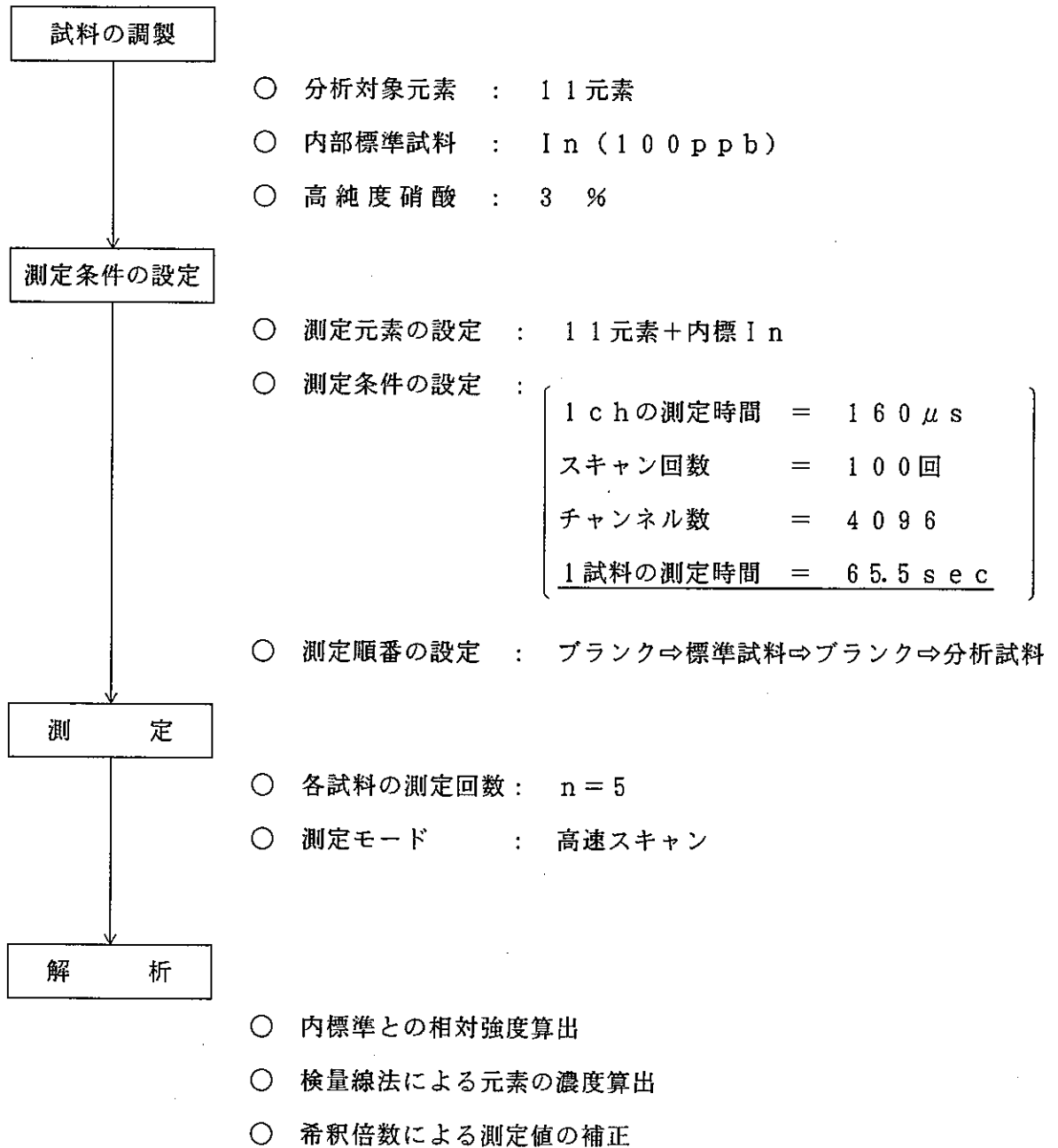


図-22 模擬ガラス浸出液の分析フロー図

測定試料の濃度調製は、ガラス固化体中の主成分であるLi, Na, Bがppmオーダーの濃度であり、ICP-MSの測定範囲に整合させるため、測定前に試料溶液を希釈し、数十ppb～数百ppbオーダー程度で測定した。

また、廃棄物成分であるSr, Mo, Csは、そのほとんどが、ppbオーダーであり、直接分析が可能である。

分析結果は、ほとんどの試料が5%以下の高精度で分析できることを確認した。

表-9に模擬ガラス固化体浸出液の測定結果を示す。

従来のICP-発光分光法や原子吸光法による分析結果では、ppmオーダーの有意値として検出された元素を除き、ほとんどが、200ppb以下の定量下限値として検出不能であった元素について、ICP-MS装置では、1ppb以下の定量値を得た。これは、従来法の200倍の感度となる。

以上の結果から、ガラス固化体浸出液の極微量元素分析において、要求されるppbオーダーを十分に分析でき、その確証がコールド試験試料により得られた。

表-9 模擬ガラス固化体浸出液の測定結果

単位=ppb

| 元素名 | | ICP-MSによる測定値 * ()内はn=5の繰り返し精度を示す。 | | | | 備考 |
|-------------------|---|------------------------------------|------------|------------|------------|---------|
| | | 浸出期間=3日 | 浸出期間=7日 | 浸出期間=14日 | 浸出期間=28日 | |
| ⁷ Li | 1 | 24 (3.1%) | 60 (3.3%) | 140 (5.2%) | 161 (1.5%) | 1/10希釈値 |
| | 2 | 32 (3.4%) | 88 (3.4%) | 150 (3.5%) | 164 (0.5%) | |
| ¹¹ B | 1 | 79 (2.5%) | 184 (4.4%) | 420 (5.9%) | 450 (1.8%) | 1/10希釈値 |
| | 2 | 103 (4.0%) | 275 (3.9%) | 458 (5.8%) | 466 (1.8%) | |
| ²³ Na | 1 | 78 (2.9%) | 226 (3.4%) | 493 (5.4%) | 606 (2.4%) | 1/10希釈値 |
| | 2 | 104 (5.2%) | 287 (4.0%) | 504 (3.9%) | 612 (1.6%) | |
| ⁸⁸ Sr | 1 | 5 (6.4%) | 11 (3.6%) | 18 (3.9%) | 21 (2.3%) | 1/10希釈値 |
| | 2 | 6 (5.0%) | 15 (4.2%) | 21 (1.8%) | 20 (2.4%) | |
| ⁹⁰ Zr | 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | 原液 |
| | 2 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | |
| ⁹⁵ Mo | 1 | 24 (2.4%) | 52 (3.0%) | 105 (1.9%) | 145 (0.4%) | 1/10希釈値 |
| | 2 | 28 (5.3%) | 68 (5.3%) | 109 (1.6%) | 140 (1.7%) | |
| ¹³³ Cs | 1 | 14.3(4.3%) | 31.4(1.1%) | 65.1(1.5%) | 88.5(1.2%) | 1/10希釈値 |
| | 2 | 16.4(2.7%) | 39.5(1.5%) | 65.8(2.0%) | 87.3(1.3%) | |
| ¹³⁹ La | 1 | < 2 | < 2 | < 2 | < 2 | 原液 |
| | 2 | < 2 | < 2 | < 2 | < 2 | |
| ¹⁴⁰ Ce | 1 | < 2 | < 2 | < 2 | < 2 | 原液 |
| | 2 | < 2 | < 2 | < 2 | < 2 | |
| ¹⁴⁶ Nd | 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | 原液 |
| | 2 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | |
| ¹⁴⁷ Sm | 1 | < 2 | < 2 | < 2 | < 2 | 原液 |
| | 2 | < 2 | < 2 | < 2 | < 2 | |

9.2 Nd溶解度試験液の分析例

処分研究のうち、ガラス固化体中の核種溶解度を試験する項目があり、その試験目的としては、ガラス固化体中の放射性核種が地下水により浸出する場合を想定し、ランタノイドであるネオジウム（Nd）によって、その溶解度を試験評価するものである。

その試験液中の元素濃度は、ppbオーダーの極微量濃度領域であるためにICP-質量分析法による高感度分析が必要である。

ICP-MSによるNdの測定条件を表-10に示す。

表-10 Ndの測定条件

| | |
|-------------|---------------------|
| ① 使用チャンネル数 | : 4096 |
| ② スキャン回数 | : 100回 |
| ③ 1chの測定時間 | : 160 μ s |
| ④ Ndの測定同位体 | : 146 |
| ⑤ 測定質量領域 | : 100~175 (a. m. u) |
| *⑥ 未測定質量領域 | : 132~139 (a. m. u) |
| ⑦ 1試料の測定回数 | : n=5 |
| ⑧ 希釈倍率 | : 1/10 ~ 1/100 |
| (溶液量が少ないため) | |

* 未測定質量領域 = 試験液の作製時に多量のBaが添加されており、その影響を除くために、測定質量領域から、その存在するBaの質量領域をスキャンしないようにするものである。

表-10に示す測定条件を基に、測定した結果の1例を表-11に示す。

この結果、ほとんどが数ppbであり、標準試料の測定を含めて、約3時間でNd溶解度確認試料の測定ができ、繰り返し精度は、約6%以下であった。

表-11 Nd溶解度試験測定結果

単位：ppb

| No | 試料番号 | Nd測定結果 |
|----|------|----------|
| 1 | Nd01 | 80 (3.8) |
| 2 | Nd02 | 74 (4.2) |
| 3 | Nd03 | 3 (5.8) |
| 4 | Nd04 | 3 (5.3) |
| 5 | Nd05 | 5 (2.8) |
| 6 | Nd06 | 1 (5.1) |
| 7 | Nd07 | 9 (2.6) |
| 8 | Nd08 | 2 (3.4) |
| 9 | Nd09 | <1 |
| 10 | Nd10 | <1 |
| 11 | Nd11 | <1 |
| 12 | Nd12 | 2 (2.2) |
| 13 | Nd13 | 7 (4.9) |
| 14 | Nd14 | 2 (5.2) |
| 15 | Nd15 | 15 (3.0) |

()内の数字は、繰返し精度を示す。

10. まとめ

高レベル廃棄物処分評価分析への対応として、ICPをイオン化源に用いる質量分析装置をホット溶液試料にも対応が可能な構造に改造し、極微量元素分析法としての実用性を評価した。

その結果、下記に示す成果を得た。

- (1) ガラス固化体浸出液の浸出挙動を把握するために、重要な39元素中、33元素の最適な測定条件を設定し、従来法であるICP-発光分光法や原子吸光法の100～1000倍の検出感度で定量できることを確かめた。
- (2) 妨害元素による影響を考慮した測定条件に基づき、模擬ガラス固化体浸出液等を分析し、従来法において、検出不可能である数ppb～数十ppbオーダーの極微量元素を有意値として検出した。

また、この時の分析精度は、ほとんどの元素において±5%以下であった。

- (3) 実ガラス固化体浸出液の分析に対応するため、イオン化源であるICP部と質量分析部を分離したフード型のICP-MS装置を開発し、本装置がホット試料の極微量元素分析装置として、十分な分析性能を有することを確認した。

11. 今後の課題

今回のコールドによる検討において、測定が困難である元素や測定が不可能である6元素は、低質量領域に存在する元素であり、微量の軽元素に対する定量が難しいことがわかった。

今後は、溶液試料の導入方式の改善や分子イオンによる妨害の除去、共存元素による干渉の軽減化等を検討していく考えである。

今後の主な課題を以下に示す。

- (1) 未確立元素の分析法開発
- (2) ホット溶液試料の極微量核種分析法の開発
- (3) レーザを用いた固体試料の分析法の開発

12. 謝 辞

本分析法の開発を実施するにあたり、適切な助言及び計画遂行に御指導、御協力して頂いた東海事業所環境技術開発部地層処分技術開発室並びに大洗工学センター実験炉部技術課の関係者各位に深く感謝致します。

13. 参考文献

- (1) 河口 広司 : ICP/MSの原理
質量分析 Vol. 36, No. 6, (December 1988),
P. 229
- (2) 伊藤 哲雅 : 感度; ICP/AESかICP/MSか
質量分析 Vol. 36, No. 6, (December 1988),
P. 263
- (3) 島村 匡 : ICP/MSの試料導入系
質量分析 Vol. 36, No. 6, (December 1988),
P. 273
- (4) 中原 武利 : プラズマイオン源質量分析
ぶんせき (1985, 7), P. 505
- (5) 松田 久 : マススペクトロメトリー (初版, 1983)
朝倉書店
- (6) 高橋 務 : 液体試料の発光分光分析 (初版, 1983)
村山 精一 学会出版センター
- (7) 阪田 健一 : ICP/MSのインターフェイスについて
質量分析 Vol. 36, No. 6, (December 1988)