

ICP 質量分析計を用いた減損亜鉛同位体分析法の開発

Development of Isotopic Analysis Method for Depleted Zinc by ICP-MS

中川 克広* 佐藤 哲也*
NAKAGAWA Katsuhiko SATOU Tetsuya

1. はじめに

減損亜鉛は、天然存在比が約50%である質量数64の亜鉛(⁶⁴Zn)を1%以下まで減損させた亜鉛のことであり、原子炉冷却水に添加すると冷却水配管内面への放射性⁶⁰Coの付着を抑制、被ばくを低減する効果がある。本技術は米国 General Electric 社の特許であり試験的な使用に限定されていた。同特許の権利満了をむかえ、今後減損亜鉛添加の需要増加が見込まれる。当社は世界的な原子力産業企業である Urenco 社より減損亜鉛の国内販売権を獲得した。また、厳格な原子力仕様への対応には、自社の品質管理技術を保有することが重要である。

金属元素の同位体比を精度良く測定するにはマルチコレクターを有する磁場セクタ型誘導結合プラズマ(ICP)質量分析計を用いる方法が最適であるが¹⁾、今回は四重極型 ICP 質量分析計(エスアイアイ・ナノテクノロジー社製 SPQ9000 以下 ICP-MS)を用いて精度良く測定するための分析方法を検討した。

2. 分析方法

試料は減損亜鉛の中から Urenco 社製の減損酢酸亜鉛(Depleted Zinc Acetate, 以下 DZA)を選定した。DZA を秤量した後、超純水に溶解させて亜鉛濃度が10~100 μg/L となるように溶液を調製して試料溶液とした。分析条件の比較検討のため、天然存在比の亜鉛同位体濃度も測定した。天然存在比の亜鉛は Zn 1000 mg/L 標準液(関東化学製)を超純水で希釈して、試料溶液とした。今回実験に用いた DZA のメーカー分析表の同位体濃度と天然存在比の亜鉛同位体濃度を表1に示す。

同位体濃度は亜鉛の質量数64, 66, 67, 68, 70 全ての強度を ICP-MS で同時に測定し、その強度比から算出した。また、分析値の評価については亜鉛の天然存在比、メーカーの分析表、二重収束型質量分析計

*開発・エンジニアリング本部つくば研究所分析技術センター

表1 DZA 及び天然亜鉛²⁾の同位体濃度

試料名	同位体濃度(%(atom))				
	⁶⁴ Zn	⁶⁶ Zn	⁶⁷ Zn	⁶⁸ Zn	⁷⁰ Zn
DZA	0.89	32.38	9.6	55.1	2.03
天然亜鉛	48.268	27.975	4.102	19.024	0.631

(日本電子製 JMS-AX505W)の測定値と比較することで正確さを評価し、同条件で複数回測定を行い、相対標準偏差(以下 RSD)を算出することで分析精度を評価した。

3. 結果及び考察

3.1 バックグラウンド確認試験

ICP-MS で測定を行う際に亜鉛の質量数64~70の強度が高いと亜鉛の正確な同位体比の測定は行えない。そこで ICP-MS に超純水を導入してバックグラウンド強度を測定した。また、比較のため DZA を100 μg/L に調製した試料も測定し、その結果を表2に示す。

表2 超純水及び DZA の ICP-MS 強度

試料名	各質量数の強度(cps)				
	64	66	67	68	70
超純水	8	3	0.7	1.3	0.7
DZA (100 μg/L)	603	22080	6487	36463	1378

表2より超純水の各質量数の強度は充分低く、DZA の測定を行う質量数64~70において同重体の影響がなく、バックグラウンド強度が低いことを確認した。

3.2 試料導入時間による亜鉛濃度の変化

ICP-MS に DZA を連続導入して⁶⁴Zn の強度が安定するまでに要する時間の検討を行った。DZA を100 μg/L に調製したものを試料溶液として1分間隔で70分間測定を行った。その結果を図1に示す。⁶⁴Zn 濃度は測定開始時1.18%(atom)であったが、10分後には1%(atom)となり、その後も徐々に低下し、約60分後に0.9%(atom)前後で安定した。このことより試料導入後、同位体濃度が安定するまでに要す

る時間は60分であることが判明した。また、DZAを導入する前に天然存在比の亜鉛の試料100 $\mu\text{g/L}$ 導入してもDZAを60分間ICP-MSに導入すると0.9% (atom) 前後となり、前の試料の履歴が影響しないことも確認した。

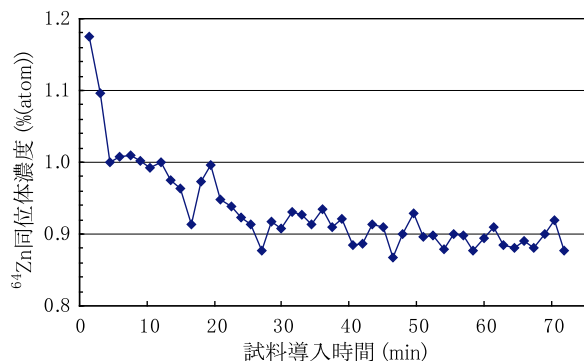


図1 試料導入時間による ^{64}Zn 濃度変化

3.3 ICP-MS プラズマ条件

ICP-MSで測定を行う際、RFパワーを上げてプラズマ温度を高くするホットプラズマ時はイオン強度が強く、非常に感度が良い反面、目的元素と同じ質量数のイオンや分子イオンのスペクトルが重なり干渉を及ぼすことがある。逆にRFパワーを下げてプラズマ温度を低くするクールプラズマ時は分子イオンが生成されにくいので、バックグラウンドを極力低く抑えることができる。そこで両プラズマ条件において、100 $\mu\text{g/L}$ のDZA及び10 $\mu\text{g/L}$ の天然亜鉛試料を測定し、正確さについて検討した。分析は各試料ICP-MS導入後60分後に測定し、測定回数は10回とした。ICP-MSの測定とは別にDZAを加熱気化させて二重収束型質量分析計で測定した。それぞれの結果を表3に示す。

表3 各プラズマ条件における同位体濃度

分析計	試料	同位体濃度 (% (atom))				
		^{64}Zn	^{66}Zn	^{67}Zn	^{68}Zn	^{70}Zn
ICP-MS (ホットプラズマ)		0.969	33.905	10.003	53.052	2.072
ICP-MS (クールプラズマ)	DZA	0.902	32.912	9.697	54.439	2.050
二重収束型 質量分析計		0.881	33.730	9.902	53.544	1.943
ICP-MS (ホットプラズマ)	天然亜鉛 試料	48.877	27.466	4.105	18.910	0.642
ICP-MS (クールプラズマ)		48.082	27.900	4.152	19.213	0.653

表3より ^{64}Zn に着目するとDZA、天然亜鉛共にクールプラズマの方がホットプラズマより0.7~0.8% (atom) 低い値となったが、クールプラズマの分析結果の方が、DZAに関してはメーカーの分析表、二重収束型質量分析計の分析値に近い値となり、天然亜鉛試料に関しても天然存在比に近い分析値となった。よって、プラズマ条件はクールプラズマを適用することとした。

3.4 室内再現精度

ICP-MSで積分時間、分解能の測定条件を検討し、最適化後、3日間同条件でDZAを測定した。ICP-MSの最適分析条件を表4、分析結果を表5に示す。

表4 DZA測定におけるICP-MS最適分析条件

プラズマ条件	クールプラズマ
試料導入時間	60 min
DZA濃度	100 $\mu\text{g/L}$
積分時間	5s
分解能	0.5 amu

表5 室内再現精度

測定回数	同位体濃度 (% (atom))				
	^{64}Zn	^{66}Zn	^{67}Zn	^{68}Zn	^{70}Zn
1回目	0.900	32.923	9.673	54.443	2.061
2回目	0.894	32.879	9.699	54.485	2.044
3回目	0.902	32.912	9.697	54.439	2.050
平均値	0.899	32.905	9.689	54.456	2.051
標準偏差	0.0043	0.0232	0.0145	0.0254	0.0087
RSD (%)	0.48	0.071	0.15	0.047	0.42

表5より ^{64}Zn の同位体濃度は0.899% (atom)でメーカー分析表とほぼ同等の分析値で、同条件で3日間の測定した時のRSDは0.48%となり、良好な再現性で測定することが可能となった。

4. まとめ

四重極型ICP-MSによるDZAの同位体分析方法を確立した。本方法でDZAの同位体比を測定したところ、メーカーの分析値、及び二重収束型質量分析計による分析値とほぼ同等の同位体比を得られることを確認した。

参考文献

- 1) 上本道久. 東京都立産業技術研究所研究報告. (5), 9-12 (2002).
- 2) 原子量表 (2008). 日本化学会原子量小委員会, (2008).