

## ノート

## 二酸化ケイ素及びガラス標準試料中のウラン，トリウム分析

山崎 正夫\*

Analysis of Uranium and Thorium in certified reference materials of silicon dioxide and glass

Masao Yamazaki\*

キーワード：ウラン，トリウム，二酸化ケイ素，ICP-MS

Keywords：uranium, thorium, silicon dioxide, ICP-MS

## 1. まえがき

ウラン(U)，トリウム(Th)などの線放出核種は，電子機器類の誤動作の原因となることが知られている。電子機器の安定な動作を確保するためには，極微量のU，Th等の分析技術が必須である。しかし，高感度な元素分析装置である誘導結合プラズマ-質量分析装置(ICP-MS)で固体試料を分析するには，予め何らかの方法で溶液化する必要がある。

本研究では，ICなどのシリコン製電子機器部品に含まれるU，Thの分析条件を探るため，U，Thの濃度が既知の二酸化ケイ素標準試料及びガラス標準試料を用い，前処理方法や回収率などを検討した。

## 2. 実験

## 2.1 標準試料

## (1) 二酸化ケイ素標準試料

日本分析化学会製 LSI 用二酸化ケイ素標準物質(JAC-0011, -0012, -0013)を用いた。この標準物質にはU及びThが3水準(10, 1, 及び0.1ng/g)含まれる。

## (2) ガラス標準試料

NIST製のガラス標準試料SRM 612を用いた。この標準物質にはU及びThが37.38及び37.89 μg/g含まれる。

## 2.2 試薬類及び水

硝酸及びフッ化水素酸：関東化学製超高純度品

炭酸ナトリウム：関東化学製ウラン定量用

ホウ酸：関東化学製特級品

水：水道水をイオン交換したものを原水とし，藤原製作所製石英二段蒸留装置で精製したもの

## (3) 標準溶液

Accu Standard Inc.製 ICP-MS Quality Control Sample  $\alpha$  U,Thを10 μg/mL(含有)を適宜希釈して使用した。

## 2.3 分析装置

横河アナリティカルシステムズ社製 HP4500型 ICP-MSを用いた。

## 3. 結果と考察

## 3.1 装置の検出下限と定量下限

ICP-MS装置を用い，市販の多元素混合標準液を適宜希釈した溶液を測定し，U及びThの濃度とそれぞれ測定されたイオンカウントの関係，すなわち検量線を得た。図1及び図2に結果を示す。

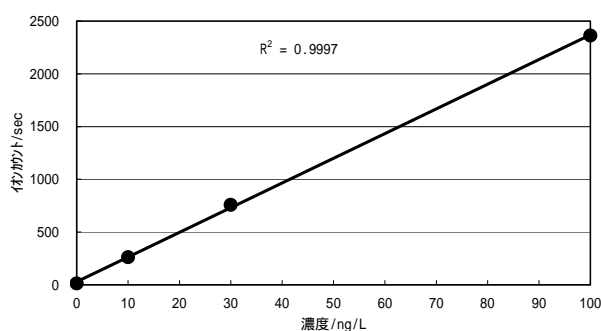


図1 Uの検量線

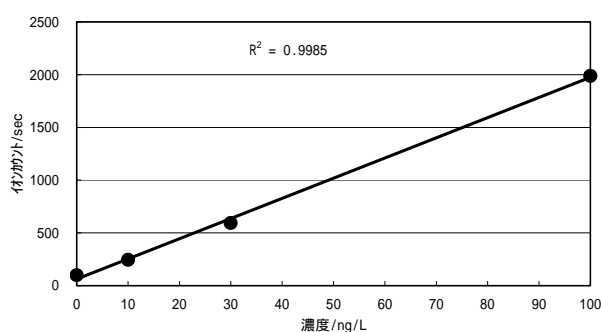


図2 Thの検量線

検量線用溶液のうち，U，Th濃度が最低(10ng/L)のものを5回測定した際に得られた測定値の標準偏差の3倍を検出下限値，及び10倍を定量下限値に当る濃度として算出した(表1)。検出下限値及び定量下限値の算出方法は，ダイオキシン類の測定に関する日本工業規格における「装置の検出下限、定量下限」の定義<sup>(1)</sup>と同様である。

\* ライフサイエンスグループ

表1 ICP-MS装置におけるU及びTh溶液試料の検出下限値と定量下限値

	U ng/L	Th ng/L
検出下限値	13	6
定量下限値	42	21

\*測定回数：5

実際に取り扱う試料は固体であることを想定しているで、例えば固体試料 5g を使用し、溶解処理後 25mL の溶液に調製すると仮定した場合の固体試料中濃度で表した検出下限値及び定量下限値を求めると表 2 の値が得られた。

表2 固体試料中濃度に換算したU及びThの検出下限値及び定量下限値

	U ng/g	Th ng/g
検出下限値	0.06	0.03
定量下限値	0.21	0.10

### 3. 2 フッ化水素酸 - 硝酸処理による二酸化ケイ素標準試料中の U, Th 分析

二酸化ケイ素やガラスなどのケイ素を主体とする物質は、フッ化水素酸との反応によりケイ素が四フッ化ケイ素として揮散し、溶液化した試料に残留しないというメリットがある<sup>(1)</sup>。そこで U 及び Th の既知量(約 1ng/g)を含む二酸化ケイ素 1g をテフロンビーカーに正確に秤量し、フッ化水素酸 5mL 及び硝酸 2mL を加え 30 分間静置した。その後ホットプレート上で加熱溶解し、最終的に乾固させた。ここに(1+4)硝酸 2.5mL を加えてビーカー内の残渣を溶解し、25mL のメスフラスコに移し水で定容とした。この操作を 5 回行って得られた分析結果を表 3 に示す。

表3 フッ化水素酸処理による二酸化ケイ素標準試料中のU及びThの分析結果<sup>\*)</sup>

	元素	U	Th
濃度の保証値	ng/g	1.00	0.85
変動係数	%	10	16
測定値(平均値)	ng/g	0.99	0.83
変動係数	%	2	13
回収率	%	99	97
分析回数	回	5	5

\*)試料1gに対しフッ化水素酸 - 硝酸処理を適用して溶液化し、最終液量を25mLとした。

約 1ng/g というごく低濃度の試料であったが、高い回収率を得ることができた。変動係数も試料に付されている数値以内に納まっていることから、二酸化ケイ素試料に対するフッ化水素酸 - 硝酸処理の有効性が明らかにされた。

### 3. 3 アルカリ溶融法によるガラス標準試料中の U, Th 分析

フッ化水素酸を用いた溶解処理は、ケイ素を主体とする固体試料の溶液化には極めて有効であるが、鉱物などでは完全溶解できないケースも多い。アルカリ溶融法は、試料

量の 2~10 倍もの溶融剤を必要とし、これらはケイ素がフッ化物となって揮散する前項の処理と異なり、分析対象成分と最後まで共存することから分解液の塩濃度が高くなり、測定時の妨害になるという欠点を持っているが、フッ化水素酸では対処不可能な鉱物試料などの難溶性物質の溶解法としても有力な手法である<sup>(2)</sup>ことから検討に加えた。溶融剤の影響に関しては、前項の二酸化ケイ素標準試料よりも U, Th 濃度が 1 万倍程度高い(約 38 µg/g)ガラス標準試料を用いたため大幅な希釈を行っても測定可能であり、この希釈操作により溶融剤の濃度が低減され、その影響を受けることなく分析作業を実行することが可能であった。

ガラス標準試料は直径 1cm ほどの円盤として供給されている。これをメノウ乳鉢で粉碎し、45mg 前後を正確に秤量し分析試料とした。溶融剤としては炭酸ナトリウム(500mg)及びホウ酸(150mg)を用い<sup>(3)</sup>、ガラス粉末試料と十分に混合し白金ルツボに移した。ルツボをマッフルで覆い、ガスバーナーで徐々に加熱していき、最終的にルツボ全体が赤橙色を呈するまで強熱して溶融した。冷却後、溶融物を(1+2)硝酸 2.5mL で溶解し、水で希釈して測定試料とした。測定用の標準液には、試料と同じ濃度になるよう硝酸、炭酸ナトリウム及びホウ酸を添加した。測定結果を表 4 に示す。

表4 アルカリ溶融法によるガラス標準試料中のU及びThの分析結果

	元素	U	Th
保証値	µg/g	37.38	37.79
変動係数	%	0.21	0.21
測定値	µg/g	35.9	36.1
変動係数	%	7.3	6.5
回収率	%	96.1	95.5
分析回数	回	4	4

U 及び Th の回収率はともに 95% 以上と高く、変動係数も 7% 程度であったことから、炭酸ナトリウムとホウ酸を用いたアルカリ溶融法もフッ化水素酸 - 硝酸法と同様にケイ素を主体とする固体試料中の U 及び Th 分析の前処理法として極めて有効であることが示された。

今後、二酸化ケイ素やガラス以外の固体試料について、U 及び Th 以外の元素も含めてフッ化水素酸処理やアルカリ溶融処理法の適用を試み、またアルカリ溶融処理後のキレート樹脂処理<sup>(4)</sup>による塩類除去の適用などについても検討していきたい。

(平成 19 年 7 月 3 日受付, 平成 19 年 8 月 14 日再受付)

## 文 献

- (1) 日本規格協会：“工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法”，JIS K0312 (2005)
- (2) 松本健：“難溶性物質の分解法”，ぶんせき, No.2 pp.60-66 (2002)
- (3) 今井登：“誘導結合プラズマ発光分析法による河川たい積物の分析”，BUNSEKI KAGAKU, Vol.36, pp.T41-T45 (1987)
- (4) 山崎正夫, 他：“微量有害元素分析における妨害成分除去処理へのキレート樹脂の利用”，東京都立産業技術研究所研究報告, No.8 号, p.11-14 (2006)