

ICP-QQQ を用いた UO_2^+ プロダクトイオン 測定による、ウラン水素化物イオン干渉 の軽減とトレース ^{236}U の同位体比分析

アプリケーションノート
環境

著者

杉山尚樹
アジレント・テクノロジー株式会社



はじめに

ウラン 236 は長寿命の放射性核種であり、熱中性子捕捉によるトレース同位体 ^{235}U (0.72 % の存在比) の自然発生によって作られます。このプロセスによって、主要な ^{238}U 同位体と比較して、天然存在比が $10^{-14} \sim 10^{-13}$ の範囲で ^{236}U が天然に存在します。また、 ^{236}U は、核燃料や核兵器のウラン濃縮処理中に、核リアクタでの濃縮ウラン燃料の消費による廃棄物として発生します。使用済み核燃料中の $^{236}U/^{238}U$ の比率は、最大 10^{-3} まで上昇します。またグローバルフォールアウトの結果、環境中のバックグラウンドレベルは最大で約 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ に上昇します [1]。このため、 $^{236}U/^{238}U$ の同位体比を使って、濃縮ウラン燃料漏れ、使用済み燃料、核廃棄物の漏れを正確にトレースし、環境と人体に対する核技術の影響を調査できます。したがって、グローバルフォールアウトの厳密な調査で使用する機器は、 10^{-9} レベル未満で $^{236}U/^{238}U$ の同位体比分析を実行する必要があります。



Agilent Technologies

ウラン同位体の調査では、加速器質量分析計 (AMS) がよく使用されます。AMS は感度が高く、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ の検出限界が 10^{-13} であるためです [2]。ICP-MS は AMS より使用範囲が広く、サンプル前処理もずっと簡単であるため、多くの分析者が ICP-MS による $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ の分析を検討しています [3、4、5]。このアプリケーションでの ICP-MS の主な課題は、水素化物イオン $^{235}\text{UH}^+$ による $^{236}\text{U}^+$ への干渉と、 m/z 236 での $^{235}\text{U}^+$ および $^{238}\text{U}^+$ のピークテーリングからの寄与です。含まれる ^{235}U の割合が高くなるため、濃縮済みサンプル中の水素化物のオーバーラップとピークテーリングは、より大きな問題です。

谷水氏らによる研究では、Agilent 8800 ICP-QQQ で O_2 セルガスと脱溶媒試料導入装置によるサンプル導入を組み合わせると、 $^{235}\text{UH}^+$ の干渉を効果的に回避できる可能性があることが示されています [6]。 O_2 リアクションガスは、 UH^+ を使った方が U^+ を使った場合より反応しにくくなります。このため、 UOH^+ プロダクトイオンの形成が UO^+ より少なく、 $^{235}\text{UOH}^+$ からの大きな寄与なしで、 ^{236}U を $^{236}\text{UO}^+$ として測定できます。

ピークテーリングの問題は、ICP-QQQ でも軽減できます。MS/MS 操作によって、アバンダンス感度 (AS) の性能が大幅に上がるためです。AS は、隣接するピーク ($M - 1$ および $M + 1$) が、ターゲット化合物質量に及ぼす影響を示す値です。Agilent ICP-QQQ のタンデム MS 構成の AS は、2 つの四重極のアバンダンス感度の積 ($\text{Q1 AS} \times \text{Q2 AS}$) です。このため、MS/MS モードでの全体の AS は、 10^{-10} 未満となります。これは、一般的な四重極 ICP-MS や二重収束型 ICP-MS で達成される AS より数桁優れた数値です。また、ピークテーリングからの寄与が少なくなるため、 10^{-10} レベルで $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ の比率を測定できます [6]。

アジレントの第 2 世代の ICP-QQQ である Agilent 8900 トリプル四重極 ICP-MS が用いられましたが、本装置は感度が高く質量範囲が広いので、ウランを酸化物 (UO^+) と二酸化物 (UO_2^+) の反応プロダクトイオンとして測定できます。 O_2 セルガスによって、 U^+ から UO_2^+ に効率的に (ほぼ 100%) 変換できるため本研究では、ウランはその二酸化物イオンである UO_2^+ を使って測定します。この方法が成功するには、MS/MS 機能を搭載した ICP-QQQ が反応処理とプロダクトイオンの形成を制御する必要があります。コリジョンリアクションセル (CRC) の前に質量を選択する手順がないため、通常の四重極 ICP-MS (ICP-QMS) では、このアプリケーションに対応できません。例えば ^{236}U が対象成分の場合、(m/z 268 で) $^{236}\text{U}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ は $^{235}\text{U}^{17}\text{O}^{16}\text{O}^+$ から大きなオーバーラップを受けます。ICP-QMS では、 $^{235}\text{U}^+$ が CRC に入る前に排除できないためです。ICP-QQQ を使った場合、最初の四重極 (Q1) でセルに入ることができるイオンを制御するため、同位体プロダクトイオン間のオーバーラップが発生する可能性はありません。このため、 UO^+ や UO_2^+ を使った同位体比分析測定が、制御可能な一貫性のあるものになります。

実験

使用機器と測定条件

Agilent 8900 ICP-QQQ (#100 アドバンスアプリケーションコンフィグレーション) が全ての測定に用いられました。この装置を 2.5 mm のインジェクタ付の標準的な石英製トーチに取り付け、標準的な x レンズを使用しました。サンプル供給には自己吸引型 PFA ネブライザ (部品番号 G3139-65100) を使用しました。このため、標準的なガラス製同軸ネブライザおよびペリスタルティックポンプより洗浄性能が高くなりました。感度が最高になるようにプラズマ条件を最適化したため、通常のキャリアガス総流量より少し多く、 CeO^+/Ce^+ が 1.8 % になりました。水素化物イオンの形成がキャリアガスの流量に依存しないため、このようなプラズマ条件では、 UH^+ のレベルが大幅に上がることはありませんでした。機器の使用条件を表 1 に示します。

表 1. ICP-QQQ の動作条件

パラメータ	単位	値
RF 出力	W	1550
サンプリング深さ	mm	8.0
キャリアガス流量	L/min	0.8
メークアップガス流量	L/min	0.30
引き出し電極 1	V	-15
引き出し電極 2	V	-250
オメガレンズ	V	12
オメガバイアスレンズ	V	-180
オクタポールバイアス	V	0
KED	V	-10
取り込みモード		MS/MS
待機時間のオフセット	ms	10

試薬

SPEX 多元素標準溶液 XSTC-331 (SPEX CertiPrep、米国ニュージャージー州メアチエン) を脱イオン水で希釈して、ウラン溶液を適切な濃度で調製しました。すべてのサンプル、ブランク、リンス溶液は、高純度の TAMAPURE 100 HNO_3 (埼玉県、多摩化学工業) で 1% の濃度にスパイクしました。

結果と考察

O_2 セルガス流量に応じた UO^+ と UO_2^+ の形成

O_2 セルガス流量に応じた UO^+ と UO_2^+ の形成率を調査しました。10 ppb のウランを含む溶液 (XSTC-331 を 1000 倍に希釈) を ICP-QQQ に導入しました。 $^{238}\text{U}^+$ 、 $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$ 、および $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ のシグナルを 3 つの質量ペア ($\text{Q1} \rightarrow \text{Q2}$) = ($238 \rightarrow 238$)、($238 \rightarrow 254$)、($238 \rightarrow 270$) で測定し、 O_2 セルガス流量に対してプロットしました。オクタポールバイアス (Octp バイアス) の電圧は、 UO_2^+ シグナル (0 V) が最大になるように最適化しました。

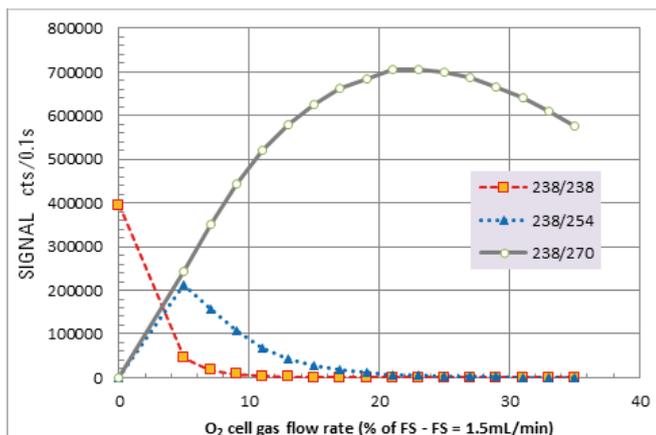


図 1. O₂ セルガス流量に応じた U⁺ (238 → 238)、UO⁺ (238 → 254)、UO₂⁺ (238 → 270)

図 1 は、UO⁺ の形成がフルスケールの 5 % の O₂ 流量 (O₂ として 0.074 mL/min と同等) で最大になることを示しています。これは、谷水氏の結果と良好に一致しています [6]。流量が 0.075 mL/min を超えると、UO⁺ の形成が減り、UO₂⁺ の形成が増えて、フルスケールの 22 % の O₂ 流量 (0.33 mL/min) で最大になりました。これは、連鎖反応によって UO⁺ から UO₂⁺ に変換されたことを示しています。22 % の流量での UO₂⁺ の最大カウントは、0 % の流量 (つまりノーガスモード) での U⁺ のカウントを大幅に超えています。8900 は、UO₂⁺ プロダクトイオンで感度が最大になるように最適化しました。これが、UO₂⁺ の感度が U⁺ より向上した理由である可能性があります。

水素化物イオン形成率に対するプロダクトイオン選択の影響

水素化物の比率は U⁺ と次の各ウラン酸化物プロダクトイオンに最適な O₂ 流量で測定しました。²³⁸UH⁺/²³⁸U⁺、²³⁸UOH⁺/²³⁸UO⁺、および ²³⁸UO₂H⁺/²³⁸UO₂⁺

表 2. ウランを U⁺、UO⁺ および UO₂⁺ として測定した場合に得られる UH⁺/U⁺ の比率

	O ₂ セルガス流量	U ⁺ の分析			UH ⁺ の分析			UH ⁺ /U ⁺
		U ⁺ の質量ペア	カウント	RSD	UH ⁺ の質量ペア	カウント	RSD	
	%	Q1/Q2	cps	%	Q1/Q2	cps	%	
U ⁺ として	0	238/238	24168974	2.8	239/239	1578.5	0.6	6.53E-05
UO ⁺ として	5	238/254	14152816	4.2	239/255	48.9	4.3	3.46E-06
UO ₂ ⁺ として	22	238/270	40527770	2.0	239/271	2.3	20.8	5.68E-08

表 3. UO₂⁺ メソッドを使用した ²³⁶U/²³⁸U 分析用の質量ペアのブランクシグナルと SD。0.33 mL/min の O₂ セルガス流量を使用、n = 10

236→268		238→270		239→271	
カウント-cps	SD cps	カウント-cps	SD cps	カウント-cps	SD cps
0.15	0.14	0.18	0.09	0.09	0.09

水素化物形成率の測定用テスト溶液として、50 ppb のウラン (200 倍に希釈した XSTC-331) を含むサンプルを導入しました。繰り返し分析を 10 回行いました。この際の分析対象物と水素化物イオンの積分時間は、それぞれ 1 秒と 10 秒でした。表 2 の結果は、UO⁺ の測定で水素化物の比率が 20 倍まで減少したことを示しています。また、UO₂⁺ の測定結果が 3 桁以上改善され、水素化物の比率が 10⁻⁸ まで下がりました。これは、²³⁶U を ²³⁶UO₂⁺ プロダクトイオンとして測定することで、²³⁶U に対する ²³⁶U 水素化物の干渉も約 3 桁減少する可能性があることを示しています。

ウランの検出下限

UO₂⁺ メソッドを使って、ウランの検出限界 (DL) を推定しました。ブランク溶液を導入して、²³⁶U⁺→²³⁶UO₂⁺、²³⁸U⁺→²³⁸UO₂⁺、および ²³⁸UH⁺→²³⁸UO₂H⁺ に対応する 3 つの質量ペア (236→268、238→270、239→271) のシグナルを積分時間 10 秒で測定しました。表 3 の結果は、10 回の繰り返し分析測定に基づいています。対象の各質量ペアで得られるバックグラウンドカウントが非常に少ないことがわかります。ウランの DL は、バックグラウンドの標準偏差の 3 倍相当の濃度から計算しました。この際、表 2 の ²³⁸UO₂⁺ の感度と、表 3 の質量ペア 238→270 のバックグラウンドを使用しました。ウランの DL の計算結果は 0.34 ppq (fg/g) です。

結論

Agilent 8900 ICP-QQQ を O₂ セルガスを使って MS/MS モードで操作すると、ウランを反応プロダクトイオン UO₂⁺ として測定するのに適しています。この方法で、水素化物イオンからの寄与 (つまり ²³⁶U に対する ²³⁵UH のオーバーラップ) を減らすことができました。また、U⁺ の直接的なオンマス測定と比べて、水素化物イオンの形成が 3 桁も減少しました。O₂ セルガスを使った MS/MS モードでは、脱溶媒システムを使わずに UO₂H⁺/UO₂⁺ 比率の範囲が 10⁻⁸ となりました。これは、濃縮ウランを含むサンプルであっても、この方法で ²³⁶U⁺ に対する ²³⁵UH⁺ の干渉を減らせることを示しています。このため、²³⁶U/²³⁸U 同位体比の迅速なトレースレベル測定を行い、核物質が環境に漏出した後のグローバルフォールアウトに関する貴重な情報を提供できる可能性があります。

²³⁵U/²³⁸U の通常の比率が 7 x 10⁻³ であることを考えると、以上の結果から、このメソッドを使えば ²³⁶U に対する ²³⁵UH の干渉を大幅に減らして、10⁻¹⁰ の範囲で ²³⁶U/²³⁸U を測定できることがわかります。8900 ICP-QQQ のバックグラウンドノイズが非常に低く、感度が高いことは、0.34 fg/g のウランの DL を達成したことを意味します。

以前の調査に基づき、Agilent 8900 ICP-QQQ とメンブレン脱溶媒システムを使ったサンプル導入を組み合わせれば、ウランの DL を下げ、低い ²³⁶U アバンドンスで ²³⁶U/²³⁸U を測定できることが期待できます。

参考文献

1. A. Sakaguchi, K. Kawai, P. Steiner, F. Quinto, et al, *Science of the Total Environment*, 2009, 407, 4238
2. F. Quinto, P. Steier, G. Wallner, A. Wallner et al, *Applied Radiation and Isotopes*, 2009, 67, 1775
3. S. F. Boulyga and J. S. Becker, *Fresenius J. Anal.Chem.*, 2001, 370, 612
4. S. F. Boulyga, U. Klötzli and T. Prohaska, *J. Anal.At.Spectrom.*, 2006, 21, 1427
5. J. G. Arnason, C. N. Pellegrini and P. J. Parsons, *J. Anal.At.Spectrom.*, 2015, 30, 126
6. M. Tanimizu, N. Sugiyama, E. Ponzevera and G. Bayon, *J. Anal. At.Spectrom.*, 2013, 28, 1372.

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本資料掲載の製品は、すべて研究用です。本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2016

Printed in Japan, March 1 2016

5991-6553JAJP



Agilent Technologies