

006 固体蛍光法による微量ウランの定量について

森 嶋 弥 重, 古 賀 妙 子, 本 田 嘉 秀*
総 谷 慎 二 郎*, 河 合 広

Studies on the Techniques of Fluorophotometric Determination of Trace Amount of Uranium

Hiroshige MORISHIMA, Taeko KOGA, Yoshihide HONDA*
Shinjiro KASETANI* and Hiroshi KAWAI

(Received Sept. 29, 1975)

Fluorophotometric determination of trace amount of uranium in soils and vegetables was studied and was compared with alpha-radiometry. The following results were obtained :

- 1) On the fluorophotometry the optimum temperature of fusion with fusing mixture of 9% sodium fluoride, 45.5% sodium carbonate and 45.5% potassium carbonate was 640°C for 20 minutes of fusion time.
- 2) The minimum detectable limit of fluorophotometry was about 0.01 μg. uranium. The relative standard deviation was about 7% at 1 μg. uranium.
- 3) The contents of uranium in soil samples assayed by fluorophotometry were in good agreement with those by alpha-radiometry within 10% of relative standard deviation.

1. はじめに

原子力産業の発展に伴なうウランの需要の増加とともに、核燃料廃棄物による環境の汚染が懸念されるが、土壌中に蓄積したウランの人間への移行の経路の一つとして、土壌→農産物→人間が考えられ、人体に取り入れられたウランは内部照射線源として重要となる。そして環境中におけるウランの移行と分布を研究することはこのような生態学的観点から興味ある問題と思われる。地球上におけるウランの分布は一般に広く、微量で、地殻中のすべての岩石中に約 4×10^{-6} g/g soil¹⁾ とされているが、海水中でのウラン濃度は約 3×10^{-6} g/l²⁾ でかなり均一な分布をしている。一般に微量ウランの定量法としては、現在

- 1) アルセナゾⅢなどの有機試薬による比色法³⁻⁵⁾

2) 熱中性子によるウランの核分裂生成物および²³⁹Npの生成を利用する放射化学分析法⁶⁻⁸⁾

3) ²³⁵Uの熱中性子による核分裂片の飛跡を検出する固体飛跡検出法⁹⁾

4) 放射能分析法

5) 固体蛍光法

などが挙げられる^{1, 10)}。これらのうち固体蛍光分析法¹¹⁻¹⁵⁾は微量ウランの定量分析法として感度が極めて高く、ウラン 10^{-10} g オーダーが検出可能であり、またその特異性もすぐれているといわれている。蛍光体をつくる融剤としては純粋なフッ化ナトリウムがもっとも強い蛍光を発するが、高融点(993°C)、潮解性などの欠点をもつため、NaF, KF, LiFなどのフッ化物と、Na₂CO₃, K₂CO₃, NaKCO₃などの炭酸塩の混合物がよく用いられる¹⁰⁾。赤石¹⁵⁾によると、NaF-NaKCO₃を融剤として、検出限界 10^{-9} gU、精度 ±4%を、J. T. Byrne¹¹⁾も10% NaF-90% NaKCO₃

* 近畿大学理工学部原子炉工学科

で、それぞれ $10^{-9}gU$ 、 $\pm 4\%$ と報告している。当研究室では環境試料中のウランを陰イオン交換分離により単離し、電着試料として 2π ガスフローカウンターで、その α 放射能を測定する放射能分析法¹⁶⁾を従来行ってきた。今回固体蛍光法による微量ウランの定量法の基礎的検討を、融剤として NaF 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 (9 : 45.5 : 45.5) の混合物⁹⁾を用いて行なった。

2. 材料および方法

2.1 試薬および装置

1) 標準ウラン溶液

関東化学製硝酸ウラニル ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) を $0.2N$ 硝酸に溶解して、 $1mgU/ml$ 溶液を作り、これを希釈して $0.4 \sim 20 \mu gU/ml$ とした。

2) ウラニン標準溶液

関東化学製フルオレセインナトリウム ($C_{20}H_{10}O_5 Na_2$) $5 \mu g/ml$ の水溶液をつくり、適宜希釈して用いた。

3) 融剤

関東化学製特級フッ化ナトリウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムを重量比で 9 : 45.5 : 45.5 として混合し、これをあらかじめ溶融の後、乳鉢で粉末として用いた。

4) 蛍光測定装置

蛍光スペクトルおよび蛍光強度の測定には日立蛍光光度計 139 型 (光源: 超高圧水銀灯) を用いた。

2.2 溶融方法および蛍光測定

溶融皿は直径 $16mm$ 、深さ $3mm$ の白金皿を用い、これに環境サンプル中のウランを陰イオン交換分離により単離した試料溶液 $0.5ml$ を入れ、赤外線ランプ下で蒸発乾固した後融剤 $0.6g$ を加え、蒸留水を少量添加して乾燥後、 $10 \times 10cm$ のステンレス鋼板に載せて電気炉内 $640^\circ C$ で 20 分間融解した。炉から白金皿を取り出し急速に凝固させ、デシケーター中で冷却後、蛍光光度計で、測定波長を $555nm$ として蛍光強度を測定した。

2.3 白金皿の洗滌

白金皿から蛍光体を取り出し、硫酸水素カリウムを加えて加熱後、冷却して溶融体を取り出し、温水で洗い、 $1N$ 塩酸に浸しておく。

2.4 放射能分析法¹⁶⁾ および比色法⁴⁾ は前報に詳述した。

3. 結果と考察

3.1 測定波長

ウラニン溶液の蛍光スペクトルおよびウランを含む溶融体に $365nm$ の紫外線を照射して発する蛍光スペクトルを Fig. 1 に示した。これによるとそれぞれ $515nm$ 、 $555nm$ に蛍光極大が認められた。U-NaF 系蛍光の測定において一定濃度のウラニン水溶液を蛍光計のセッティングのための内部標準として使用した。

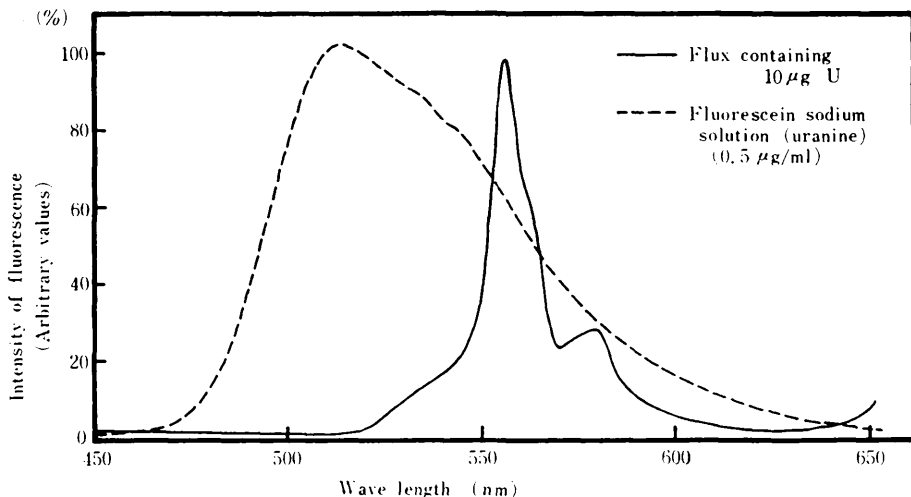


Fig. 1 Fluorescent spectra of uranine and flux containing uranium

3.2 融剤量の影響

ウラン1 μ gに融剤量を0.4gから白金皿に入る最大量0.8gまでその量を変えて加えて得た溶融体の蛍光強度をFig.2に示した。正味の蛍光強度は融剤量0.6g迄は融剤量が増すにつれて徐々に増加したが以後飽和状態に達した。融剤が少ない時には試料の中央が低

い歪曲を呈した溶融体が得られた。溶融体の蛍光強度は溶融体表面の形状に大きく影響されるものと思われるため以後融剤量としては表面が平坦となる0.6gを添加して溶融を行なった。

3.3 溶融温度

融剤とウランを含む試料の溶融温度を580 $^{\circ}$ ~900 $^{\circ}$ C

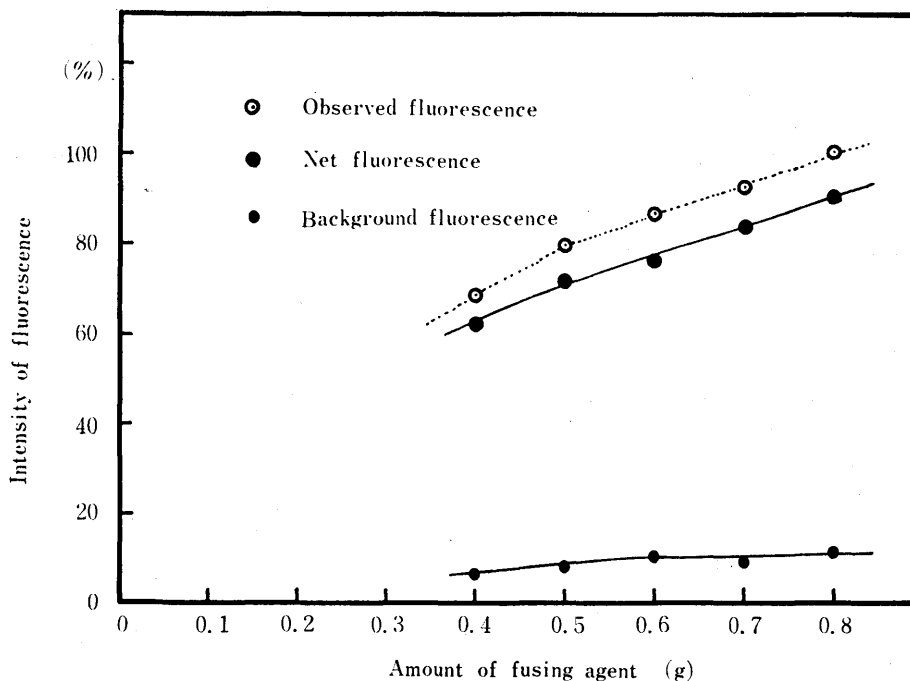


Fig. 2 Effect of amount of fusing agent

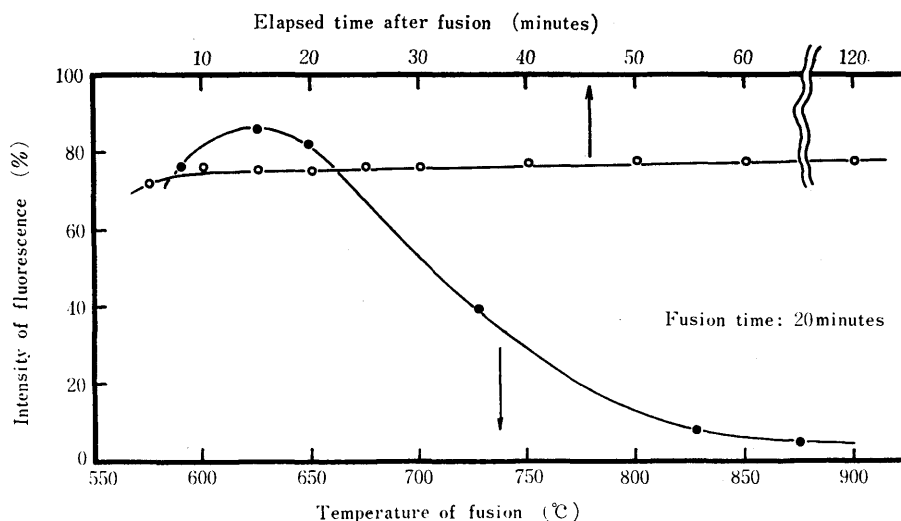


Fig. 3 Effect of temperature of fusion and of elapsed time after fusion

まで変えて20分間溶融を電気炉内で行ないその蛍光強度の変化を Fig. 3 に示した。

蛍光強度は 625°C 付近で溶融した場合に最高となり、それ以上の温度での融解では、急激な低下が見られた。溶融体の表面状態およびその色調にも溶融温度の影響が見られ、580~650°C では溶融体は白色であるが、温度が高くなるにつれてクリーム色となり、850~900°C で黄土色となり細かいひび破れが生じた。白金は約 1050°C の高温度で溶融した際、融剤中に溶出され、強い消光作用をもつと報告¹⁰⁾されている。高温および長時間の溶融での蛍光強度の減少は赤石¹⁵⁾も報告しているように白金の溶出の他にウランの損失、ウランあるいは溶融物質と空気との化学反応などが考えられるが、いずれの原因によるかは明らかではない。今回の実験では電気炉温度調整の都合上 640°C で溶融操作を行なった。

3.4 溶融時間

溶融温度 640°C で溶融時間と蛍光強度との関係を Fig. 4 に示した。5~30分間の溶融時間においては蛍光強度にそれほど差はなかったが短時間の溶融は混和不完全な溶融体が得られる恐れがあるため溶融時間としては20分間とした。また溶融体の固化した時からの蛍光強度の時間的变化を Fig. 3 に示した。蛍光強度は10分以後120分までわずかに増加の傾向にあるがほぼ一定であるため、デシケータ中で放冷し溶融後30分後に測定を行なった。

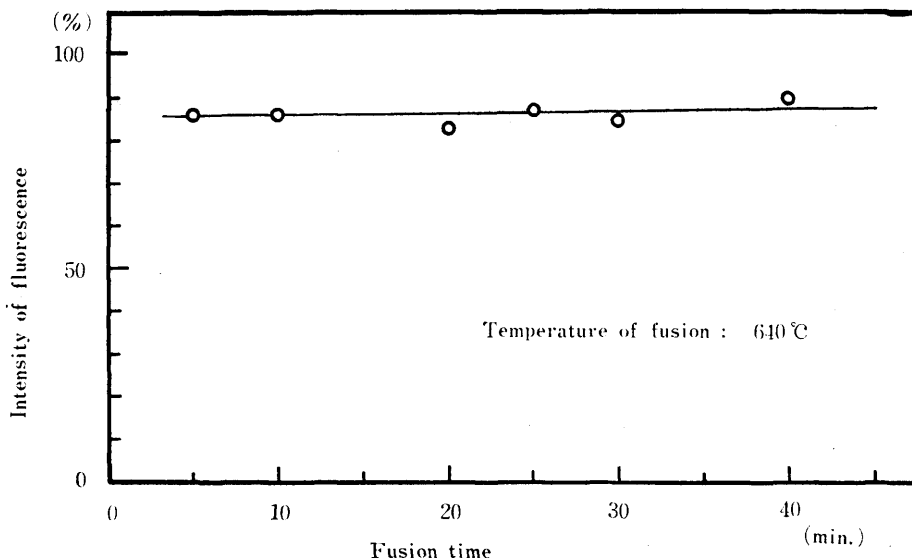


Fig. 4 Effect of fusion time

3.5 溶融体の蛍光強度分布について

溶融体の蛍光強度は溶融体の表面状態の他、いろいろな要因によって影響される¹⁵⁾。そこで蛍光光度計のホルダー内で溶融体を16方向に向きを変えて蛍光強度を測定し、その測定値をつぎの3方法により処理した。

- 1) 任意の1方向により測定
- 2) 任意の1方向とその反対方向の測定値の平均値
- 3) 4つの直角方向からの測定値の平均値。

標準ウラン溶液でウラン量としてそれぞれ 10 μg および 1 μg をスパイクした溶融体およびブランクの溶融体について測定を行なった結果を Table 1 に示した。これによると3通りの測定の標準偏差の平均値はそれぞれ約 9%, 4%, 1% となった。またブランクの溶融体についても蛍光計の読みとり値に、ウランを添加した場合とおおむね同程度のばらつきが生ずることから、これらのばらつきはウランの溶融体中の不均等分布のみによるものではなく溶融体の形成の状態（表面の不均斉、結晶サイズ、色分布など）によるものと思われる¹⁵⁾。そして本実験では4方向からの測定値の平均をとることとした。

3.6 溶融前処理

試料溶液を蒸発させた白金皿に、融剤を入れ電気炉内で溶融させる際、急激な熱の影響のため表面をかたく押えた状態でも飛散が生じる。これは Fig. 2 に示した様に融剤量の変化は蛍光強度に影響を与え、更に

Table 1 Relative standard deviation under various conditions for reading of fluorescence

| Method of measurement | Sample No. | Relative standard deviation (%) | | |
|-------------------------|------------|---------------------------------|-------------|-------|
| | | 10 μ g U | 1 μ g U | Blank |
| One direction reading | 1 | 6.0 | 8.4 | 9.7 |
| | 2 | 6.6 | 5.9 | 7.7 |
| | 3 | 16.2 | 11.3 | 8.7 |
| | 4 | 2.7 | 13.0 | 9.1 |
| | 5 | 2.7 | 9.4 | 3.1 |
| | 6 | 3.3 | 13.4 | |
| | 7 | 25.4 | 5.5 | |
| | 8 | 7.7 | 10.8 | |
| | 9 | 9.8 | 8.1 | |
| | 10 | 11.1 | 5.6 | |
| | Av. | 9.2 | 9.1 | 7.7 |
| Two directions reading | 1 | 3.6 | 3.8 | 1.7 |
| | 2 | 3.4 | 3.8 | 3.6 |
| | 3 | 6.3 | 4.2 | 2.8 |
| | 4 | 4.6 | | 3.1 |
| | 5 | 2.4 | | 1.5 |
| | 6 | 13.6 | | |
| | 7 | 7.6 | | |
| | 8 | 2.6 | | |
| | 9 | 2.2 | | |
| | 10 | 3.6 | | |
| | Av. | 5.0 | 3.9 | 2.5 |
| Four directions reading | 1 | 1.0 | 0.02 | 0.6 |
| | 2 | 1.4 | 2.94 | 1.8 |
| | 3 | 1.6 | 0.18 | 0.44 |
| | 4 | 3.7 | | 2.2 |
| | 5 | 0.9 | | 0.5 |
| | 6 | 1.3 | | |
| | 7 | 1.6 | | |
| | 8 | 0.6 | | |
| | 9 | 1.3 | | |
| | 10 | 1.7 | | |
| | Av. | 1.5 | 1.1 | 1.1 |

試料の飛散も考えられるのでこれを防ぐために、かたく押えた融剤表面をごく少量の蒸留水を加えて、赤外線ランプ下におき乾燥させて粉末表面を硬化させた後溶解を行なった。その結果を **Table 2** に示した。ブランクにおいても若干の増加が前処理を行なったサンプルについて見られたが、ウラン 10 μ g を添加したサンプルについては未処理のサンプルの約20%の蛍光強

度の増加が見られた。環境サンプル中のウランの測定についても蒸留水により前処理を行なった。

3.7 ウランの検出限界

標準ウラン溶液を用いてウランの検量線を **Fig. 5** に示した。これによるとウラン量 2 μ g まで直線性があり、それ以上では若干直線からの下降がみとめられ

Table 2 Effect of pretreatment with water before fusion

| Sample No. | Reading of fluorophotometer | | | |
|------------|---------------------------------------|-------------------|----------------------|-------------------|
| | Sample spiked with 10 μg U | | Blank sample | |
| | Without pretreatment | With pretreatment | Without pretreatment | With pretreatment |
| 1 | 91.8 % | 106.7 % | 1.2 % | 1.8 % |
| 2 | 98.4 | 110 | 1.1 | 1.6 |
| 3 | 84.9 | 110 | 1.3 | 1.6 |
| Mean | 91.7 | 108.9 | 1.2 | 1.7 |

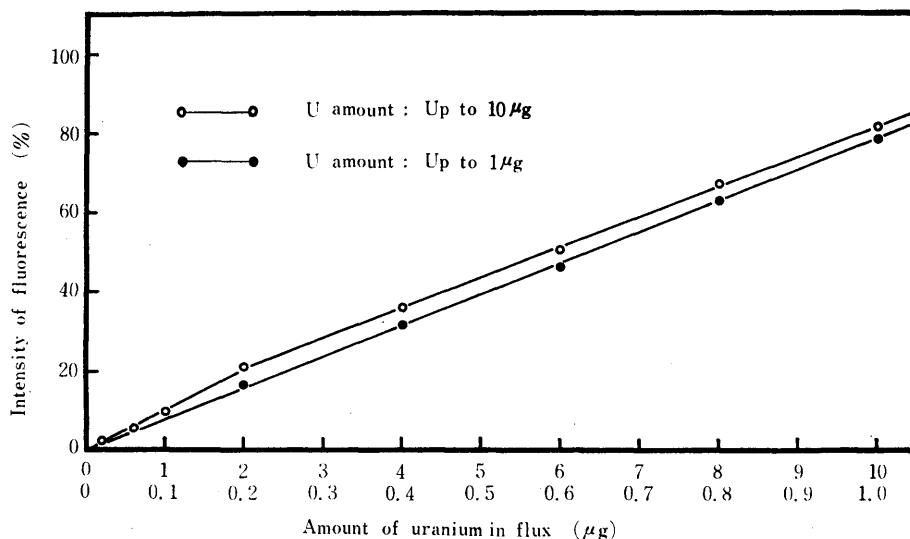


Fig. 5 Calibration curves of uranium

た。この蛍光法によるウランの最小検出限界をバックグラウンドの標準偏差の2倍とすると0.01 μg であった。ウラン1 μg の標準サンプルについてその精度は約7%であった。J. T. Byrne¹¹⁾, 赤石¹⁵⁾は蛍光法に

によるウランの最小検出限界を10⁻⁹gと報告している。しかし今回の著者らの測定条件では10⁻⁸gで1桁大きかった。この原因と考えられるブランク値の高かったことについては、蛍光光度計固有の感度およびその

Table 3 Comparison of some methods of low level uranium determination

| Method | Accuracy (on 1 μg U) | Detectable limit | | Remarks |
|------------------|---------------------------------|--------------------|------------------|--|
| | | Minimum | Maximum | |
| Fluorophotometry | 7 % | 0.01 μg | 10 μg | Fusing agent, NaF : Na ₂ CO ₃ : K ₂ CO ₃ = 9 : 45.5 : 45.5 Average of four directions reading |
| Radiometry | 4 % | 0.01 μg | 1.5 mg | 2 π gas flow counting after electroplating Measuring time (on 1 μg U) : 10 hrs |
| Colorimetry | 4 % | 0.3 μg | 80 μg | Colorimetric reagent : Arsenazo III |

他、蛍光計受光部への光の漏洩などがあったものと思われる。

3.8 微量ウラン定量における放射能分析法、 固体蛍光法および比色法の比較

微量ウラン定量のための標記三方法の精度として一定数の 10 μg ウラン添加サンプルの測定値の相対標準偏差および最小検出限界について **Table 3** に示した。これによると放射能分析法および固体蛍光法の二法は最小検出限界が 0.01 μg とほとんど変わらず、比較的微量ウランの定量に適しているが、比色法については 0.3 μg と他の二法に比べて大きかった。しかしウラン量 10 μg における各測定法の精度は固体蛍光法が約 7% と他の二法よりも若干悪かった。蛍光法の利点は測定の際に必要な試料の量が少なくてもよく、溶融体作製や蛍光測定に要する時間が短かく多数の試料の測定が可能である。放射能分析法の場合の電着試料は長期の保存ができ、同位体比測定およびエネルギー分析が可能である。奈良県室生村で採取した各地点の高ウラン土壌中のウラン量を放射能分析法および固体蛍光法により定量した結果を **Table 4** に示した。この結果、両法による値は相対標準偏差 10% 以内で一致し、その濃度は 40~96 $\mu\text{g/g dry soil}$ であった。

Table 4 Comparison between radiometry and fluorophotometry in the determination of uranium in soil

| Sample No. | U contents by fluorophotometry ($\mu\text{g/g soil}$) | U contents by radiometry ($\mu\text{g/g soil}$) |
|------------|---|---|
| 1 | 95.1 | 95.5 |
| 2 | 69.1 | 73.8 |
| 3 | 68.0 | 62.1 |
| 4 | 66.2 | 67.1 |
| 5 | 40.0 | 41.8 |
| 6 | 51.7 | 49.2 |
| 7 | 91.5 | 93.5 |
| 8 | 91.5 | 97.4 |
| 9 | 76.1 | 80.5 |
| 10 | 96.0 | 85.4 |
| 11 | 64.7 | 68.7 |
| 12 | 67.5 | 71.1 |
| 13 | 89.4 | 81.5 |

4. ま と め

環境試料中の微量ウランの定量法として、固体蛍光

法の基礎的検討を行ない、融剤としてフッ化ナトリウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウム (9:45.5:45.5, 重量比) の混合物を、試料溶液を蒸発乾固した白金皿に加え、電気炉内温度 $640 \pm 10^\circ\text{C}$ で、20 分間溶融して、日立 139 型蛍光光度計で波長 555 nm で測定を行なった。蛍光法によるウランの最小検出限界は 0.01 μg と放射能分析法と変らなかつたが、精度は約 7% (ウラン 1 μg に対して) と他二法に比べて若干悪かった。高ウラン土壌 (奈良県室生村で採取) 中のウラン濃度を放射能測定法および固体蛍光法の両法で分析した結果、相対標準偏差 10% 以内で一致し、その濃度は 40~96 $\mu\text{gU/g dry soil}$ であった。

参 考 文 献

- 1) Yu. P. Novikow, et al.; Analytical Chemistry of Uranium, A. P. Vinogradov, Daniel Davey and Co. Inc., 5p, 82p (1969)
- 2) E. Rona, L. O. Gilpatrick and L. M. Tebbrey; Trans. Am. Geophys. Union, **37**, 697 (1956)
- 3) V. I. Kuzretsov and S. B. Savvin; Analytical Chemistry of Uranium, A. P. Vinogradov, Daniel Davey and Co. Inc., 40p (1969)
- 4) 森嶋弥重, 古賀妙子, 河合広, 本田嘉秀, 田鳥幸信; 近畿大学原子力研究所年報, **11**, 1 (1974)
- 5) F. A. S. Adams and W. J. Maeck; Analytical Chemistry, **26**, 1635 (1954)
- 6) E. L. Hamilton; Health Physics, **22**, 149 (1972)
- 7) T. Nozaki, M. Ichikawa, T. Sasuga and M. Inarida; J. Radioanalytical Chemistry, **6**, 33 (1960)
- 8) N. Tamura, C. Yonezawa; J. of Radioanalytical Chemistry, **20**, 455 (1974)
- 9) B. S. Carpenter and C. H. Cheek; Analytical Chemistry, **42**, 121 (1970)
- 10) C. J. Rodden; Analytical Chemistry, **25**, 1598 (1953)
- 11) J. T. Byrne; Analytical Chemistry, **29**, 1408 (1957)
- 12) F. A. Centanni, A. M. Roso and M. A. Desesa; *ibid.*, **28**, 1651 (1956)
- 13) G. R. Price, R. J. Ferretti and S. Schwartz, *ibid.*, **25**, 322 (1953)
- 14) 阪上正信, 市川倫夫; 分析化学, **10**, 645 (1961)

15) J. Akaishi ; 日本原子力学会誌, **2**, 379 (1960)

16) 河合広, 本田嘉秀, 森嶋弥重, 古賀妙子, 木村雄

一郎, 蛭谷照明, 村上安弘, 西脇安; 近畿大学原子力研究所年報, **6**, 15 (1967)