

連載講座

超低レベル放射能測定の現状と展望（第7回）

質量分析装置を用いた環境試料中の 放射性核種分析の現状

大塚良仁

Reprinted from
RADIOISOTOPES, Vol.55, No.10
October 2006



Japan Radioisotope Association

<http://www.jrias.or.jp/>

連載講座



超低レベル放射能測定の実況と展望 (第7回)

質量分析装置を用いた環境試料中の放射性核種分析の実況[†]

大塚良仁

財団法人 環境科学技術研究所 環境動態研究部 環境研究グループ
039-3212 青森県上北郡六ヶ所村大字尾駮字家ノ前 1-7

Key Words : mass spectrometer, radionuclide, environmental sample, ICP-MS,
ultralow level radioactivity

1. はじめに

質量分析装置 (mass spectrometer; MS) は、もともと超微量元素の分析や同位体比測定のために開発された分析装置である。この装置の種類は多岐にわたり、その応用分野も広い。例えば、工業製品の品質管理や環境汚染の調査など、身近な分野でも使用されている。科学の分野での利用も進んでおり、その定量下限の低さと多元素同時分析ができる利点を生かし、理学、工学、医学、考古学など多くの分野で活用されている。近年の質量分析装置の高感度化は目を見張るものがあり、半減期が1000年を越える長半減期放射性核種に限らず、様々な放射性核種の測定が試みられている。質量分析装置には様々な種類があるが、一般的には取り扱いの容易さ等の理由から誘導結合プラズマ質量分析装置 (Inductively coupled plasma mass spectrometer; ICP-MS) が用いられることが多い。

環境試料中のUとThを除く放射性核種の測定にICP-MSを用いた最初の研究は、1989年に日本で行われた¹⁾。これ以降、研究機関、大学、自治体等にICP-MSが導入され、一部の機関で放射性核種が測定されてきたが、一般的に使用されるようになったのは、平成15(2003)年に公布された水道水質基準にUが水質管理目標の元素のひとつに挙げられ、その検査方法にICP-MS法が適応されたためであろう。

質量分析装置による測定が行われるまでは、測定対象の核種が放出する放射線 (α 線, β 線, γ 線) を荷電粒子検出器等で検出することで分析されてきた。放射能と原子数の関係 ($A = \lambda \cdot N$; A : 放射能, λ : 壊変定数, N : 原子数) は、放射性核種から放出される放射線を測定することと、その目的核種の原子の個数を測定することが等価であることを示している。式中の λ は $\ln 2 / T_{1/2}$ ($T_{1/2}$: 半減期) であり、半減期が長くなれば λ は小さくなる。したがって、半減期が長い核種であれば放射能 (A) を測定するよりも、原子の数 (N) を直接測定する方が有利になることを示している。図1は、放射能 (Bq) と原子数 (N) の関係を示したグラフであり、環境中に存在する放射性核種のうち、半減期が数年から 10^{10} 年までの主だった30核種についてプロットした図である。質量分析装置の検出下限は、測定器の種類や核種

[†] Present Status and Prospects of Ultralow Level Radioactivity Measurements (7).

Current Status of Analysis of Radionuclides in Environmental Samples by Using a Mass Spectrometer. Yoshihito OHTSUKA : Environment Research Group, Department of Radioecology, Institute for Environmental Sciences, 1-7, Ienomae, Obuchi, Rokkasho-mura, Kamikita-gun, Aomori Pref. 039-3212, Japan.

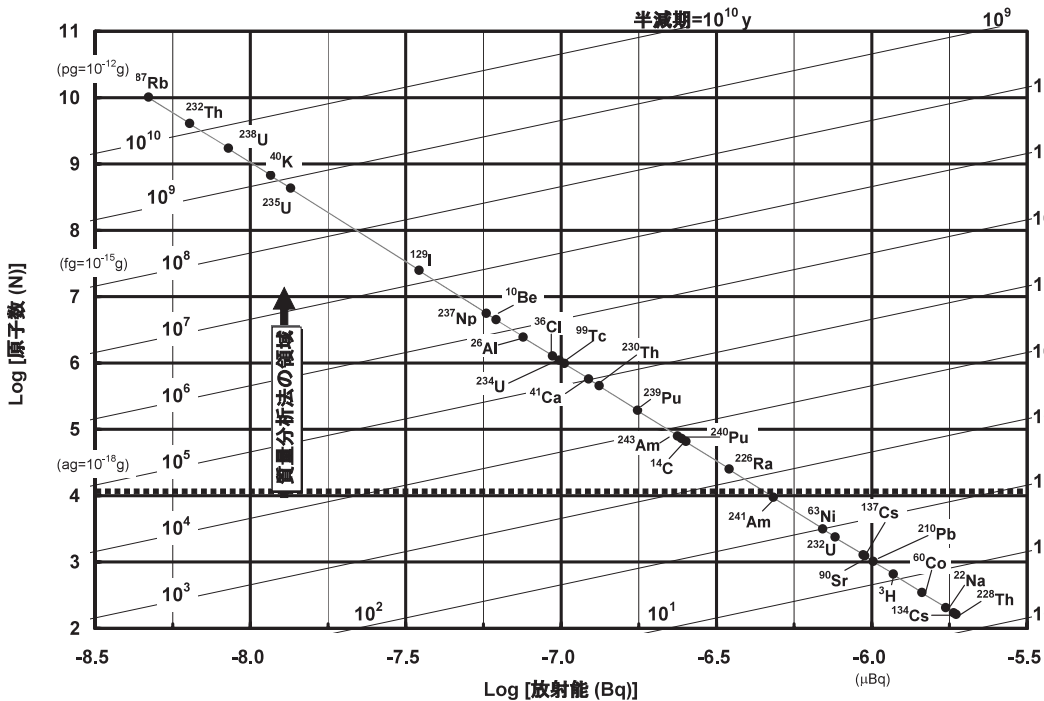


図1 放射能と原子数の関係

(元素)にも因るが、原子数にして 10^4 個以上と考えられる。一方、放射能測定の定量下限も測定器の種類、放射線の種類等によるため、一概には決定できないが、 $20 \mu\text{Bq}$ が限界であろう(これは、放射線の放出率が100%の核種を、測定効率100%の測定器で1週間測定した際に12カウント得られる量に相当する)。この図から放射性核種を測定する際に、その核種の半減期が1000年を越える核種の場合には、質量分析装置で分析する方が有利であることが分かる。一部の研究者により半減期が数年から数十年の核種についても、質量分析装置による測定が試みられている(これについては後述する)。

実際の測定時には、試料の種類や化学分離等の前処理に係る時間も考慮する必要があり、必ずしも半減期や試料中の濃度だけでどちらの測定器が有利であるかが決定されるわけではない。例えば、 γ 線スペクトロメトリに代表される非破壊分析は、貴重な試料の分析や非常に複雑な化学分離が必要とされる核種の測定に有利であ

る。しかしながら、質量分析装置の低い定量下限や迅速な分析は、それ以上の利点をもたらす場合が多い。低い定量下限は、試料供試量の低減化と、それに続く化学分離の迅速化・簡便化に繋がり、結果的に分析に係る時間の短縮になる。質量分析装置による分析では、機器分析そのものに係る時間は1試料あたり長くても1時間であるので、ルーチン分析には欠かせない分析法である。

質量分析装置による放射性核種の測定については、五十嵐²⁾や関³⁾によりレビューされているが、質量分析装置に関する技術的進歩は早く、またその応用範囲も広がっている。そこで、本報では極力最新の論文を引用しつつ、質量分析装置を用いた環境試料中の放射性核種の分析について解説する。始めに現在放射性核種の測定に利用されている質量分析装置について解説し、そのメリットや応用面について説明する。後半には、実際に質量分析装置で測定されている代表的な放射性核種について、その測定方法や問

表1 質量スペクトロメータの種類

イオン化源	質量分析計	質量分析装置の略称
誘導結合プラズマ(ICP)	四重極型質量分析計(Q-MS)	ICP-Q-MS
	扇形磁場型質量分析計(SF-MS)	ICP-SF-MS(*)
	飛行時間型アナライザ(TOF)	ICP-TOF-MS
	イオントラップ(IT)	ICP-IT-MS
イオンビーム	四重極型質量分析計(Q-MS)	Q-SIMS
	扇形磁場型質量分析計(SF-MS)	SF-SIMS, AMS
	飛行時間型アナライザ(TOF)	TOF-SIMS
熱イオン化源(TI)	四重極型質量分析計(Q-MS)	Q-TIMS
	扇形磁場型質量分析計(SF-MS)	TIMS
電子イオン化源	扇形磁場型質量分析計(SF-MS)	希ガス質量分析装置, AMS(ガス導入)
レーザー共鳴イオン化源(RI)	飛行時間型アナライザ(TOF)	RI-MS
超短波誘導プラズマ(MIP)	四重極型質量分析計(Q-MS)	MIP-MS

(*) 検出器が複数のものはICP-MC-MSとも呼ばれる

題点についてまとめる。最後に、質量分析装置による放射性核種の測定に関する展望について考察する。

2. 質量分析装置の種類

2.1 イオン源による分類

質量分析装置は、大まかに四つの部分から構成される〔(1)試料をイオン化するイオン源(Ion source)、(2)生成されたイオンを質量と電荷の比 (m/z) で分離する質量分析計(Mass analyzer)、(3)分離されたイオンを検出する検出部(Detector)、(4)検出されたデータを解析処理するデータ解析システム〕。更に、イオン源の前には測定試料を導入するための試料導入部が附属する。通常、測定系の内部は排気ポンプ(油拡散ポンプ、ターボ分子ポンプ及びロータリーポンプ)により高真空 ($10^{-3} \sim 10^{-5}$ Pa) に維持されている。これは、内部を高真空に維持することで、生成したイオンを安定かつ分解せずに検出器まで到達させるためである。

質量分析装置には様々な種類があり、その分類方法も様々であるが、ここではイオン源で分

類し、それぞれについて説明する。表1は、現在一般的に使用されている質量分析装置をイオン源の種類で分類し、まとめたものである。イオン化の方法にはこの他にも、化学イオン化法(Cheical ionization; CI)、高速原子衝突法(Fast atom bombardment; FAB)、エレクトロスプレーイオン化法(Electrospray ionization; ESI)、大気圧化学イオン化法(Atmospheric pressure chemical ionization; APCI)、マトリックス支援レーザー脱離イオン化法(Matrix-assisted laser desorption ionization; MALDI)等があるが、これらは主に有機化合物の分析に用いられる方法であり、無機元素の分析を主体とする放射性核種の分析に用いられることは少ないので、ここでは取り扱わない。

2.1.1 誘導結合プラズマ

ICPはもともと発光分光分析用の光源として開発されたものであるが、イオン源としても非常に有効なものとして1980年にHoukらによって開発された⁴⁾。ICPに試料溶液を導入する時は、まず溶液をペリスタルチックポンプ等によってネブライザに導入し、細かい霧状にする。

この霧化された粒子状の試料をキャリアーガス (Ar などの不活性ガス) と一緒にイオン源に導く。イオン源の温度を 7500K で電子密度 10^{15} cm^{-3} とした場合のイオン化率を計算すると、ICP 内では効率よく 1 価イオンが生成されているが、温度や電子密度は過剰に高くないため、2 価イオンはほとんど生成されていない⁵⁾。実際には、50 以上の元素で 1 価イオンの生成率は 90% 以上である。ICP をイオン源として用いた質量分析装置を ICP 質量分析装置 (ICP-MS) と呼び、質量分析計に四重極型質量計 (Quadrupole-MS; Q-MS) を用いた ICP-Q-MS が一般に普及している。ICP-Q-MS は、(1) 多くの元素について超微量レベル ($< \text{pg g}^{-1}$) で分析が可能、(2) 検量線の直線範囲が 8 桁の範囲で取ることができ、定量範囲が広い、(3) バックグラウンドが低い、(4) 同位体比分析が可能である等の特徴がある。しかし、質量数が 80 以下の元素に関しては、溶媒や Ar ガスに起因する分子イオンが妨害となり、これらの妨害分子イオンと目的元素の m/z が近接する遷移金属等の極微量分析を行う場合には大きな障害となる。

この問題を解決する目的で、1989 年に Bradshaw ら⁶⁾ と Morita ら⁷⁾ の二つのグループによって、ほぼ同時に高分解能型 ICP-MS が開発された。この装置は、電場と磁場を組み合わせた二重収束型質量分析計 (Sector field mass spectrometer; SF-MS: 詳細については、2・2・2 で述べる) を用いる場合が一般的である。この質量分析計は、質量分解能 (近接した二つの m/z を互いに分離する能力のことで、1 amu (原子質量単位) をどれほど細かく分離できるかを示す値) を 400 から 10 000 の範囲で変化させることが可能であり、測定対象元素の妨害分子イオンを質量分離することが可能である。

同位体比を測定する際に、検出器が一つしか装備していないタイプの測定器 (Single collector; SC) を用いると、ICP の出力の揺らぎ等のために、同位体比測定精度を 1% 以下にす

ることは困難である。ICP-Q-MS の検出部は通常一つであるが、ICP-SF-MS には複数の検出部を備える機器 (Multi collector-ICP-MS; ICP-MC-MS) も市販されている。この測定器は異なった質量数の同位体を同時に検出できることから、高精度の同位体分析に使用されており、同位体比の精度も 0.1% 程度で分析できるものもある。

2・1・2 イオンビーム

試料に一次イオン (O_2^+ , Ar^+ , Cs^+ 等) を照射し、試料表面の元素をイオン化する方法であり、この試料表面から放出されるイオンを二次イオン (Secondary ion; SI) と呼ぶ。この二次イオンの質量を分析する装置が二次イオン質量分析装置 (SIMS) である。この装置は、微量元素の分析に適しており、H や He を含む全元素の分析が高感度で行えることが特徴であり、構成元素の定性分析に用いられることが多い。また、一次イオンを非常に小さい領域 (数 μm オーダー) に絞ることが可能であり、試料表面の微小領域を分析することが可能である。更に、一次イオンを同じ場所に照射し続け、試料の深さ方向に関する情報を得ることができる。

SIMS は、地球化学的な試料 (岩石や堆積物等) や地球外物質 (隕石・宇宙塵等) では年代測定 (U-Pb 法、 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法、及び I-Xe 法等) や物質の起源や循環の解明の分野で活躍しており、生物学的試料の分析等にも適応されている⁸⁾。

また、国際原子力機関 (International Atomic Energy Agency; IAEA) で実施されている保障措置環境試料分析で得られるスワイプ試料 (原子力施設の内壁、配管、装置をコットンにより拭き取った試料) に含まれる粒子中の極微量核物質を SIMS で測定する試みが行われている。これまでには試料を酸溶解した後、ICP-MS 等で分析する方法があったが、SIMS を使用することにより、個々の粒子について分析することが可能となっている⁹⁾。

加速器質量分析装置 (Accelerator mass spec-

trometer ; AMS) は、加速器と質量分析計を組み合わせた分析装置であり、イオン源にはイオンのスパッタリング (通常、Cs⁺イオン) を利用している。AMS の場合、試料表面に一次イオンを照射すると、二次イオンは負イオンとして試料から飛び出してくる。この負イオンはプラス数十万ボルトの電圧で1段目の加速が行われる。次に、加速されたイオンは荷電変換部において、Ar ガスと衝突することで電子がはぎ取られ、正イオンに変換される。この正イオンは、更にプラス数十万ボルトの電圧に反発して2段目の加速を受ける。このように2段階で加速するのでタンデム型加速器と呼ばれる。このようにして加速して高エネルギーになったイオンは、磁場及び静電場によって質量分離され、イオン検出器や飛行時間型 (Time-of-flight ; TOF, 後述) アナライザで検出される。

この際に加速されたイオンのエネルギーも計測し、元素を区別することで測定対象元素 (核種) と妨害元素を完全に区別して測定できるため、極微量の放射性核種の分析が可能となっている。現在では、⁷Be, ¹⁰Be, ¹⁴C, ²⁶Al, ³²Si, ³⁶Cl, ⁴¹Ca, ⁶³Ni, ⁹⁹Tc, ¹²⁹I, ²³⁰Th, ²³⁴U, ²³⁸U, ²³⁸Pu, ²⁴⁴Pu が測定可能であり、環境放射能研究で関心が持たれている核種のほとんどが測定対象となっている^{10) - 12)}。国内では約 10 台の AMS が研究及び商用目的で放射性核種の測定に使用されている。

2・1・3 電子イオン化 (Electron ionization ; EI)

フィラメントを加熱させて発生した熱電子を加速させて、気体状の試料に衝突させてイオン化する方法であり、一般的には有機物の質量分析時に用いられる方法である。したがって、液体あるいは個体試料の場合、予め気化させる必要があるが、熱不安定物質や難揮発性物質には不向きなイオン化である。現在、無機元素に対してこのイオン化を用いている分析装置には、希ガス質量分析装置とガス導入する AMS¹³⁾がある。希ガス質量分析装置は、He 等の希ガスを質量分析する装置である。ガス導入する AMS

では、気体の二酸化炭素などから直接炭素負イオンを生成させるために開発されたガスイオン源を装備しており、極微量の試料でも効率よく測定することが可能になることが期待されている。この気体イオン源は、国立環境研究所と英国オックスフォード大学の 2 施設において稼働している。

2・1・4 熱イオン化 (Thermal ionization ; TI)

金属フィラメント上に塗布した試料を真空中で加熱し、試料中の目的元素をイオン化する。TI を搭載した質量分析装置は表面電離型質量分析装置 (TI-MS) と呼ばれ、質量分離には通常扇形磁場型質量計が用いられる。検出部の数は、過去には一つだけの SC 型であったが、現在では複数個搭載する MC 型のもが主流である。TI-MS は非常に高精度で同位体比を測定することができるため、核燃料の品質管理や保障措置の試料のみならず、環境試料や地球外物質の測定にも用いられる。その一方で、試料をフィラメントに塗布するテクニックや測定時のフィラメントの温度管理等、熟練を要求される部分が多く、前述の ICP-MS 程には普及していない。

2・1・5 レーザー共鳴イオン化 (Resonance ionization ; RI)

レーザー光を用いて特定の原子や分子のエネルギー順位間隔に相当する波長の光子を気体試料に照射し、それらを共鳴的に選択励起・イオン化する方法である。共鳴励起を利用することによって、分析対象元素のみを選択的にイオン化できるため元素分離が可能であるが、照射場が高温になるために、表面電離作用も起こり、アルカリ金属元素などは同時にイオン化されてしまう。このイオン源では、レーザー光の波長の微調整を行うことで、核異性体分離にも成功している¹⁴⁾。

2・1・6 超短波誘導プラズマ (Microwave Induced Plasma ; MIP)

マグネトロンで発生させた高周波 (2 450 MHz 等) により作られるプラズマで、He, Ar,

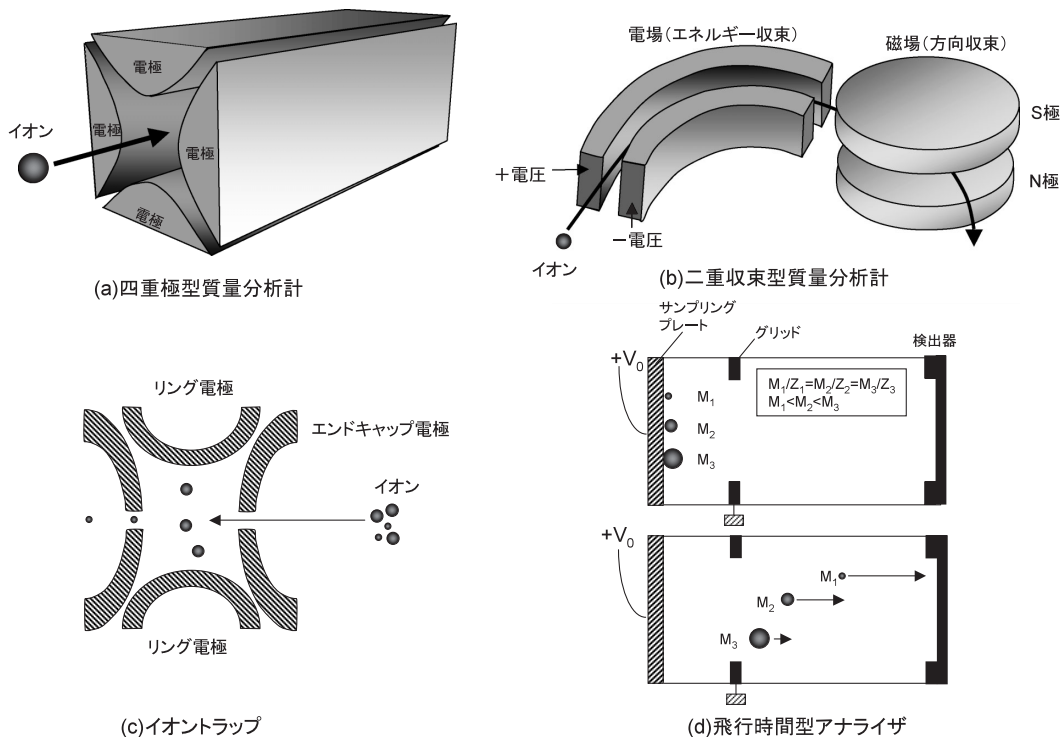


図2 質量分析計の種類

N_2 などがプラズマガスとして用いられる。 N_2 ガスを用いる N_2 -MIPでは、Arを用いる場合と異なりガス中に不純物として含まれるXeに由来する妨害を軽減することができるため、 ^{129}I の分析等に応用されている¹⁵⁾。

2・2 質量分析計

イオン化された元素(核種)は、それぞれに固有の質量電荷比(m/z)を持つため、目的元素(核種)のみを質量分析計で分離することが可能である。ここでは、主な4種類の質量分析計について述べる。

2・2・1 四重極型質量分析計(Quadrupole mass analyzer)

イオンを4本の電極内を通し、電極に高周波電圧と直流電圧を印加することでイオンに摂動をかけ、目的とするイオンのみを通過させる質量分析計である(図2(a))。イオンビームが通過中に電圧を変化させることで、通過できるイ

オンの m/z が変化し、質量スペクトルを得ることができる。質量電荷比を高速で走査することも特徴のひとつであるが、質量走査範囲が狭く、また分解能もあまり良くないのが欠点である。

2・2・2 扇形磁場型質量分析計(Magnetic sector mass analyzer)

磁場強度が一樣のところへ一定のエネルギーで加速されたイオン群を通過させると、軽いイオンほど軌道が曲げられるが、同一の質量電荷比(m/z)を持つイオンであれば、その方向に多少の開きがあっても同一点に収束させることができる。これを方向収束(Direction focusing)と言う。様々な m/z を持ったイオンが検出器に収束する様に磁場強度を走査することにより、質量スペクトルが得られる。無機元素を対象としたほとんど全ての単収束質量分析計(Sector field mass spectrometer; SF-MS)は、扇形磁場型質量分析計を装備している。特別な

用途、例えば高分解能の質量分析が必要な場合には、電場を磁場の前方（正配置型）、または後方（逆配置型）に配置した二重収束型質量分析計が用いられる（図2(b)）。この質量分析計は、質量分解能を10 000以上にすることも可能である。

2・2・3 イオントラップ (Ion trap; IT)

イオントラップは、双曲面の三つの電極（リング電極と二つのエンドキャップ電極）から構成され、内部は四重極質量分析計と同様の電場を形成している（図2(c)）。リング電極に交流電圧をかけて電場を作ると、電圧やリング電極間距離等によって規定される m/z のイオンのみが安定した振動状態になり、エンドキャップとリングに囲まれた空間に閉じこめられる。規定される m/z 以外のイオンはトラップされないため、結果として空間内に目的元素が濃縮されることになる。交流電圧等を変化させるとトラップされたイオンが不安定状態になり、エンドキャップ電極の孔から放出される。 m/z のスキャンは、交流電圧を変化させることにより行われる。

2・2・4 飛行時間型アナライザ (TOF)

加速器等でイオンを加速した場合、イオンが受け取るエネルギーは電荷量が等しければ一定であるため、 m/z が大きいものほど飛行速度が遅くなり、検出器に到達するまで時間がかかる（図2(d)）。つまり、イオン化した元素（核種）をパルス的に加速し、検出器に到達するまでの時間差を検出できれば、質量を割り出すことが可能となる。TOFはこの原理を応用したアナライザであり、一定の距離をイオンが通過する時間からイオンの質量を測定する装置である。原理上測定可能な質量範囲に制限がなく、また高感度である。

2・3 ICP-MS における試料導入

現在最も普及している ICP-MS の試料の導入方法について説明する。ICP-MS による分析の際の試料導入装置は、溶液試料を対象としたも

のと固体試料を対象としたものがある。一般的に ICP-MS で環境試料を分析する際には、試料を溶液化したものを使用する。水試料等の場合には、直接あるいは化学分離を行ったものを導入する。岩石や土壌等の固体試料の場合には、酸などを用いて溶液化したものを希硝酸などで希釈、あるいは化学分離したものを分析試料とする。これらの試料溶液をペリスタルチックポンプ等を用いた強制吸入か、ベンチュリ効果による自然吸入によってネブライザ中に導入し、霧状にする。この霧化された粒子状の試料はキャリアーガスにより ICP へと導かれる。極低濃度の試料を分析する際には、超音波ネブライザ (Ultrasonic nebulizer; USN) が用いられることが多い。USN は、約 1 MHz で振動する振動板上に試料溶液を供給し、非常に細かいエアロゾル（霧）を生成させるものである。このエアロゾルは、キャリアーガスのアルゴンの気流により、加熱チューブ内を通過し、続いて冷却チューブ内に通される。この際に、目的元素を含んだ溶液は脱溶媒されるため、大量の溶液がプラズマ内に流れ込むことで起きるプラズマの冷却（イオン化効率の低下）を防ぐことができる。その結果、プラズマのエネルギーはイオン化に有効に使われることになるため、定量下限が 10 ~ 20 倍に改善される^{16), 17)}。

近年では、フローインジェクション法 (Flow injection analysis; FIA) を適応するケースが増えている。この方法は、試料溶液を樹脂等を詰めたガラス製やテフロン製のカラム中に流通させている間に試薬や樹脂等と反応させて、カラムから出てきた反応後の溶液を分析する方法である。放射性核種の分析では、イオン交換樹脂や固相抽出樹脂を詰めたカラムを ICP-MS に直結して分析するフローインジェクション ICP-MS (Flow-injection ICP-MS; FI-ICP-MS) の開発が盛んである。この FIA の利点として、分析時間の短縮、試料・試薬の少量化、分析の自動化を挙げることが出来る。また、試料溶液のカラムへの導入に高性能な送液ポンプを使うこ

とにより、精密に制御された反応場を創り出すことが可能で、分析の高感度化、高精度化を達成することが出来る¹⁸⁾。

固体試料の表面を分析するには、レーザーアブレーション法 (Laser ablation; LA) が適応できる。LA 法は、固体試料を溶液化せずに、試料表面に直接レーザー光を照射し、試料を気化する方法である。レーザー光はエネルギー密度が非常に高いために、これを集光して固体試料の表面に照射すると、レーザー光の当たった部分が局所的に温度上昇し、照射された部分のみが気化する。これを ICP に導入して分析する装置がレーザーアブレーション ICP-MS (LA-ICP-MS) である。レーザー光の制御により微小領域 (>5 μm) や試料の極表層の分析が可能である^{19) - 21)}。

更に進んで、放射性核種 (及び安定元素) の存在状態を分析する目的で、高速液体クロマトグラフ装置 (High performance liquid chromatography; HPLC) やキャピラリー電気泳動装置 (Capillary Electrophoresis; CE) を ICP-MS に直結して分析する方法が試みられている。HPLC-ICP-MS や CE-ICP-MS では、目的核種の物理・化学的形態 (目的核種が結合した有機物の分子量や価数等) を明らかにすることが可能である。天然環境試料中の放射性核種濃度は極めて低い、分析装置の高感度化に伴い、環境中で比較的高濃度で存在する U 等に対しては、応用が進められている²²⁾。

3. 質量分析装置による放射性核種の測定

質量分析装置による放射性核種の測定は、環境放射能、地球化学、宇宙科学など、様々な分野で応用されている。ここでは、質量分析装置により測定可能な核種を挙げ、代表的な測定法や定量下限、応用例等について解説する。

3.1 ³H

³H の測定は通常液体シンチレーションカウンタ (Liquid scintillation counter; LSC) で行

われるが、希ガス質量分析装置で測定する試みが行われており^{23) - 26)}、³H の半減期測定にも応用されている²⁷⁾。これは、³H が β 壊変してできる³He を希ガス質量分析装置で測定する方法である。試料を容器中に保存しておくと、試料中の³H が β 崩壊して³He が生成する。この³He 生成量は、試料の保存期間に依存するため、保存期間が長くなるほど容器内の³He 濃度は上昇する。実際には、保管容器内の³He/⁴He 比と大気中の³He/⁴He 存在比 (1.384×10^{-6}) を測定し、その差分から³H 濃度を計算する。測定には希ガス質量分析装置が使用されるが、保存容器や He 精製ラインなどが必要となり、かなり大掛かりな測定系となる。測定器自身に関するバックグラウンドは小さいが、試料を保管する際に容器内の真空度が小さいと、容器内部に残った He がバックグラウンドとなり定量下限の低下につながる。更に、He は非常に透過性の高い元素であるために、密閉容器の素材や保管条件について技術的に厳しい面もある。しかしながら、有機結合型³H (organic binding tritium: OBT) を測定する際には、試料の前処理を大幅に簡素化することができ、かつ非常に少ない試料量で分析できることから、非常に有望な分析法である。国内では、(財)環境科学技術研究所で実用化が進められている。

3.2 宇宙線生成核種 (⁷Be, ¹⁰Be, ¹⁴C, ³⁶Cl, ²⁶Al, ³²Si, ⁴¹Ca 等)

これらの核種は、高エネルギーの宇宙線と大気との核破砕反応 (spallation reaction) で生成されるが、¹⁴C 等のように大気圏核実験により大量に生成され、大気中に放出された核種もある。⁷Be を除く、上記の核種は非常にエネルギーの小さい β 線しか放出しないものが多く、放射線検出では困難である。⁷Be は大気中や降水中に比較的高濃度で存在するが、半減期が 53 日と短いことから、この核種が放出する γ 線を計測する方法が一般的であったが、AMS で測定する方が高感度であることが示されてお

り²⁸⁾、質量分析法の対象核種が1000年以上の長半減期核種のみである時代は終わりつつある。¹⁰Be ($T_{1/2}$: 1.6×10^6 年) や ²⁶Al ($T_{1/2}$: 7.20×10^5 年) は宇宙線の研究や隕石の(照射)年代測定や海洋及び湖沼堆積物の堆積速度の算定に有効な放射性核種として利用されている²⁹⁾。³⁶Cl は、 $T_{1/2}$: 3.01×10^5 年の β 線放出核種であり、放射線測定による定量が困難であるため、比較的早くから AMS による測定が行われてきた。地下水の循環に関する研究³⁰⁾や氷床コアを用いて核実験の痕跡を検出する試みに使用されている³¹⁾。日本では、広島に投下された原爆に由来する³⁶Cl や JCO 臨界事故に関連した試料の測定データが得られている^{32), 33)}。

¹⁴C ($T_{1/2}$: 5730 年) は考古学における年代測定や地下水の年代測定に用いられるだけでなく、地球環境での炭素循環の研究に欠かせないトレーサとして、海水、サンゴ、堆積物試料中の¹⁴C が測定されている。

³²Si ($T_{1/2}$: 133 年) は海洋学の分野では注目されつつある核種である。特に堆積速度を測定する際には、これまで²¹⁰Pb ($T_{1/2}$: 22.3 年) や¹⁴C が用いられてきたが、³²Si を用いることができれば、²¹⁰Pb と¹⁴C が適応可能な年代(30~1000年)の間を埋める核種として有効である³⁴⁾。かつては、³²Si はその子孫核種(³²P)を測定して間接的に定量され、実試料では氷床コア、降水や海水中の³²Si を測定した例があるが、現在では AMS での測定が試みられている³⁵⁾。

⁴¹Ca は、 $T_{1/2}$: 1.03×10^5 年の β 線放出核種であり、消滅核種のひとつでもある。この核種は、年代測定(⁴¹Ca-⁴¹K 法)で利用される以外にはあまり測定されることはないが、近年では、原子炉廃棄物(特に、中性子による放射化の汚染があったコンクリート廃棄物)中に含まれる核種であることから、その測定法が開発されつつある。環境中の濃度は極めて低く、通常の放射線分析では定量が困難であったが、RI-MS^{14), 36)} や AMS³⁷⁾ による定量が試みられている。

3・3 ⁶³Ni 及び ⁷⁹Se

⁶³Ni の半減期は100年、⁷⁹Se の半減期は 6.5×10^5 年であり、両核種ともに β 線放出核種である。これらの核種は核分裂収率の大きさと半減期の長さから、特に核廃棄物処分関連の研究において注目されている核種である。これらの核種の質量分析装置による分析は、ICP-MS と AMS^{38), 39)} で試みられている。ICP-MS では、電気的加熱気化法(Electrothermal vaporation; ETV)による試料導入法と組み合わせて ETV-ICP-MS で⁷⁹Se を分析した例があり、定量下限は 13 ng L^{-1} (2 Bq L^{-1} 相当)であった⁴⁰⁾。ETV とは、カーボンロッド及び金属フィラメント等に試料を注入・塗布し、電気的に加熱気化して試料を測定器に導入する方法である。加熱する際の温度や時間を工夫することにより、マトリックスと分離させながら目的元素を ICP に導入することが可能である。試料は極少量(20~50 μL)で分析可能であり、実際には試料中に約 0.1 mBq 存在すれば測定が可能である。

3・4 ⁹⁰Sr

⁹⁰Sr は半減期 28.8 年の β 線放出核種であり、¹³⁷Cs 等と同様に比較的大きな核分裂収率を持つ人工放射性核種である。この核種の測定は、通常 LSC やガスフロー型比例計数管で測定されるが、ICP-SF-MS で測定する試みが行われている。Vonderheide らは、尿中の⁹⁰Sr を固相抽出樹脂等を用いて 200 倍に濃縮することで測定が可能であることを示した⁴¹⁾。また、Zority らは ICP-MS による地下水中の⁹⁰Sr 分析を試みている⁴²⁾。⁹⁰Sr 測定時には、妨害元素となる Zr (同重体に安定核の⁹⁰Zr が存在する)のイオン化を防ぐために、プラズマの温度を下げ(クールプラズマ)、試料の導入系にも工夫を加えることで、定量下限 0.02 pg L^{-1} (0.1 Bq L^{-1} に相当)を達成している。チェルノブイリ事故後のミュンヘンにおける大気中⁹⁰Sr が RI-MS により測定され、 1.2 mBq m^{-3} という値が報告されている。この場合は 1000 m^3 の大気試

料を分析しているが、放射能測定の結果ともよく一致していたことが報告されている⁴³⁾。

3・5 ⁹⁹Tc

⁹⁹Tcは半減期21万年の長半減期核種であり、²³⁵Uや²³⁹Puの核分裂収率が約6%と大きい値を持つ。この核種はβ線しか放出せず、環境中の濃度が非常に低いため⁹⁹Tcを放射線検出により測定することは困難であったが、質量分析装置の高感度化により短時間に測定することが可能になった。AMSで測定した例も報告されているが、通常はICP-MSが用いられる。この核種のICP-MSによる測定で問題となるのは、質量数99の同重体をもつRuやMo水素化物(⁹⁸MoH)である。これらの元素との化学分離には、溶媒抽出が用いられてきたが^{44), 45)}、近年は高性能の固相抽出樹脂が用いられることが多い^{46), 47)}。回収率モニタには⁹⁹Moからミルキングした^{99m}Tcや加速器などを利用して製造した^{95m}Tcが用いられるほか、Tcと化学的性質の似たReが利用される⁴⁸⁾。このうち、最も優秀なトレーサは、Nbを加速器で加速したα粒子と衝突させて製造する^{95m}Tcであろう⁴⁹⁾。この核種の半減期は61日であり^{99m}Tc(6時間)と比べて長いうえに、γ線の放出率も比較的大きく、利用しやすい。更に、この製造方法では⁹⁹Tcを理論上全く含まないために⁴⁹⁾、極低濃度の⁹⁹Tcを分析する際には、この核種しかないといっても過言ではない。土壌試料中Tcの回収には、酸リーチング法の他に、Tc酸化物の沸点が比較的低い温度であることを利用して、昇華法で回収する方法がある⁵⁰⁾。海水試料中Tcを回収する際には、鉄共沈法⁵¹⁾や活性炭吸着法がある⁵²⁾。

3・6 ¹²⁹I

¹²⁹Iは、半減期 1.57×10^7 年のβ線放出核種の人工放射性核種である。大気圏核実験、核施設の事故や計画放出等により環境中に放出された他には、地核中のUの自発核分裂により生

成した¹²⁹Iが存在する。また、使用済核燃料再処理施設から排出される可能性のある核種でもある。再処理施設のある茨城県東海村とそれ以外の地域の各種環境試料中の¹²⁹Iを分析した結果では、東海村の試料で濃度が高い傾向にあり、土壌試料で最大 0.18 Bq kg^{-1} であった⁵³⁾。¹²⁹I/¹²⁷I原子数比は試料中の安定ヨウ素含量にも依存するが、ヨウ素濃度が低い松葉や雨水中で $10^{-8} \sim 10^{-5}$ 、土壌中で $< 10^{-8} \sim 10^{-6}$ 程度であることが報告されている⁵³⁾。

環境試料中¹²⁹Iの測定は、この核種が放出するβ線を直接測定するのではなく、中性子放射化分析で測定するのが一般的であった(中性子放射化分析; ¹²⁹I(n, γ)¹³⁰Iで生成する¹³⁰Iをγ線スペクトロメトリで定量する)。近年では、AMSでの測定例も増加している。これは、国内で中性子照射できる原子炉が少なくなってきたことも一因であろう。試料中のヨウ素をアルカリ抽出、もしくは昇華法により回収した後、AgIの化学系で調製し、測定試料とする。試料量はサンプルの種類により異なるが、AgIで5~10mg程度で測定可能であり、同位体比も¹²⁹I/¹²⁷I原子数比で 10^{-14} まで測定できる⁵³⁾。

ICP-MSによる測定も試みられているが^{54), 55)}、キャリアーガスに使用される高純度Arガスには極微量ではあるがXeが含まれ、¹²⁹Iの同重体にあたる¹²⁹Xeが妨害となる。そこで、キャリアーガスにN₂を用いたMIP-MSでの測定も試みられている。N₂ガスには不純物としてほとんどXeを含まないため、 m/z が129領域のバックグラウンドが低く、低濃度の¹²⁹Iが測定できる。MIP-MSによる測定では、¹²⁹Iの定量下限は 0.05 mBq mL^{-1} で、¹²⁹I/¹²⁷I原子数比は 10^{-7} 位まで測定できる¹⁵⁾。最近のトピックスとしては、Xeの影響を極力抑えることのできるリアクションセル(Dynamic reaction cell; DRC, コリジョンセルとも呼ばれる)を装備したICP-MSにより、¹²⁹I/¹²⁷I原子数比が 10^{-8} 程度の試料まで分析できる方法が開発されている⁵⁶⁾。この分析法では、DRCの中にO₂やHeガスを流

し込み、 ^{129}Xe によるバックグラウンドを低減化させる方法が採られている。

3・7 ^{226}Ra

^{226}Ra は半減期1600年の α 線放出核種であり、Ra同位体の中で最も半減期が長い。U系列に属するこの核種は、放射線検出により測定されることがほとんどであるが、ICP-MS^{57)~64)}やTI-MS⁶⁵⁾での測定も可能であり、その定量下限も40 μBq と低い。しかしながら、回収率モニタに使用できる適当な同位体がないため、同位体希釈分析法による定量が困難である。 ^{229}Th からミルキングして得られる ^{225}Ra (14.8日)を使用する方法があるが、半減期が短く、更に回収率の測定に放射線検出器を使用しなくてはならないため、迅速な分析法とは言えない。そこで、化学的性質の似たBaを使用する方法がある。

水試料中のRa同位体の分析では、Raの回収にBa共沈法が使われてきたが、 BaSO_4 沈澱は酸に溶けないため、化学分離等に不都合である。これに変わる方法として、繊維状のアクリル樹脂にMnで被膜したもので水中のRa同位体を効率よく回収する方法⁶⁶⁾やRaに選択性のある固相抽出ディスクを用いることで^{67), 68)}、水試料中のRa同位体を比較的迅速的に回収することが可能である。岩石試料等の比較的濃度の高い試料では、 γ 線スペクトロメトリ等の放射線検出器による分析の方が有利である。

3・8 アクチノイド (Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm等)

アクチノイドの多くは、ICP-MSでの測定が一般的になってきており、特にTh, U及びPuの分析は、 α 線スペクトロメトリに取って代わりつつある。ICP-MSによるこれらの放射性核種の測定法開発やその応用に関しては、非常に多くの論文発表があり、ここではその全てを網羅することはできないが、J. S. Beckerの最近のICP-MC-MSに関するレビューが参考にな

る⁶⁹⁾。

近年におけるこれらの核種の分析法には、FI-ICP-MSが適応されることが多く^{68)~72)}、環境試料^{73), 74)}やバイオアッセイ試料^{75), 76)}などの実試料への応用も進んでいる。更に進んで、迅速な試料の分解法とFI-ICP-MSを組み合わせることで、土壌試料中のPu同位体を試料の分取から分析終了まで1時間以内に終了する迅速分析法も開発されている⁷⁷⁾。

固体試料中のアクチノイド分析については、LA-ICP-MSによる分析が開発されており^{19), 20)}、良好な結果が得られている。正確な同位体比測定では、TI-MSやICP-MC-MSで測定されており、同位体比精度が0.1%程度の高精度測定が行われている^{78), 79)}。UやPuの同位体比測定は、AMSでも試みられており、極めて高感度で高精度な分析が可能であることが示されており、環境試料中の ^{236}U や ^{244}Pu が分析されている^{80), 81)}。あまり一般的ではないが、RI-MSを用いた ^{238}Pu 、 ^{236}U 等の測定も試みられており、検出限界はそれぞれの核種の半減期によらず $10^6\sim 10^7$ 原子であることが報告されている^{36), 82)~84)}。

4. まとめ

ICP-MSをはじめとする質量分析装置の高感度化・高精度化は目を見張るものがあり、長半減期の放射性核種の分析には、不可欠な分析装置になりつつある。例えば、平成18年4月3~7日にハワイで開催された“放射化学分析に関する国際会議 (Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry-VII)”でも、質量分析装置による長半減期核種の測定に関するセッションが設けられるなど、世界的にも活発に分析法開発や環境試料分析への応用が行われている。環境中の放射性核種濃度は極めて低く、特に核実験由来の人工放射性核種の濃度レベルは減少する一方であり、測定装置の更なる感度の向上が必要になるであろう。装置開発については測定器メーカーに期待するしかないが、試料

の導入方法の工夫や化学分離法など、ユーザーサイドで実施可能な開発要素は残されている。

分析装置の高感度化は、極低濃度の放射性核種の定量を可能にするが、一方で試料の前処理や化学分離時に実験室環境や試薬などから試料へのコンタミネーションが問題となる。質量分析装置は、放射性核種の定量にも非常に有効な分析装置であるが、正確な測定値を出すためには、ブランク・コントロールを含めた分析操作のクオリティー・コントロールがこれまで以上に重要になることを念頭に置く必要がある。

文 献

- 1) Kim, C. K., Takaku, Y., Yamamoto, M., Kawamura, M. H., Shiraishi, K., Igarashi, Y., Igarashi, S., Takayama, H. and Ikeda, N., *RADIOISOTOPES*, **38**, 153-154 (1989)
- 2) 五十嵐康人, ぶんせき, **3**, 174-180 (1993)
- 3) 関 李紀, ぶんせき, **12**, 684-689 (2001)
- 4) Houk, R. S., Fassel, V. A., Flesch, G. D., Svec, H. J., Gray, A. L. and Taylor, C. E., *Anal. Chem.*, **52**, 2283-2289 (1980)
- 5) Houk, R. S., *Anal. Chem.*, **58**, 97A-105A (1986)
- 6) Bradshaw, N., Hall, E. F. H. and Sanderson, N. E., *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 801-803 (1989)
- 7) Morita, M., Ito, H., Uehiro, T. and Otsuka, K., *Anal. Sci.*, **5**, 609-610 (1989)
- 8) Betti, M., *Int. J. Mass. Spectrom.*, **242**, 169-182 (2005)
- 9) 江坂文孝, ぶんせき, **11**, 688-691 (2003)
- 10) Yuanfang, L., Zhiyu, G., Xinqi, L., Tong, Q. and Jinglin, A., *Pure Appl. Chem.*, **66**, 305-334 (1994)
- 11) Vockenhuber, C., Ahmad, I., Golser, R., Kutschera, W., Liechtenstein, V., Priller, A., Steier, P. and Winkler, S., *Int. J. Mass. Spectrom.*, **223-224**, 713-732 (2003)
- 12) Oughton, D. H., Skipperud, L., Fifield, L. K., Gresswell, R. G., Salbu, B. and Day, P., *Appl. Radiat. Isot.*, **61**, 249-253 (2004)
- 13) Shibata, Y., Kume, H., Tanaka, A., Yoneda, M., Kumamoto, Y., Uehiro, T. and Morita, M., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **123**, 554-557 (1997)
- 14) Trautmann, N., Passler, G. and Wendt, K. D. A., *Anal. Bioanal. Chem.*, **378**, 348-355 (2004)
- 15) Uezu, N., Morita, S., Nakano, M., Watanabe, K. and Katagiri, Y., *RADIOISOTOPES*, **49**, 136-139 (1999)
- 16) Becker, J. S., Soman, R. S., Sutton, K. L., Caruso, J. A. and Dietze, H.-J., *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 933-937 (1999)
- 17) Montaser, A., *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, pp.128-131, Wiley-VCH, Inc., Canada (1998)
- 18) Montaser, A., *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, pp.159-160, Wiley-VCH, Inc., Canada (1998)
- 19) Pickhardt, C., Dietze, H.-J. and Becker, J. S., *Int. J. Mass Spectrom.*, **242**, 273-280 (2005)
- 20) Gastel, M., Becker, J. S., Küppers, G. and Dietze, H.-J., *Spectrochim. Acta B*, **52**, 2051-2059 (1997)
- 21) Becker, J. S., *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 1172-1185 (2002)
- 22) 高久雄一, 林 匠馬, 狩野光正, 西村幸一, 大塚良仁, 久松俊一, 稲葉次郎, 環境水試料中微量金属元素形態別分析法の開発, 日本分析化学会第54年会アブストラクト (2005)
- 23) Jones, W. M., *Phys. Rev.*, **100**, 124-125 (1955)
- 24) Oliver, B. M., Bretscher, M. M. and Farrar IV, H., *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 199-208 (1989)
- 25) Surano, K. A., Hudson, G. B., Failor, R. A., Sims, J. M., Holland, R. C., MacLean, S. C. and Garrison, J. C., *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, **161**, 443-453 (1992)
- 26) Kotzer, T. and Trivedi, A., *Radiat. Prot. Dosimetry*, **93**, 61-66 (2001)
- 27) Oliver, B. M., Farrar IV, H. and Bretscher, M. M., *Appl. Radiat. Isot.*, **38**, 959-965 (1987)
- 28) Nagai, N., Tada, W. and Kobayashi, T., *Nucl. Instr. Meth. B*, **172**, 796-801 (2000)
- 29) Shibata, Y., Tanaka, A., Yoneda, M., Kume, H., Uehiro, T., Kawai, T., Morita, M. and Kobayashi, K., *Nucl. Instru. Meth. Phys. Res. B*, **172**, 827-831 (2000)
- 30) Torgensen, T., Habermehl, M. A., Philips, F. M., Elmore, D., Kubik, P., Jones, B. G., Hemmick, Y. and Gove, H. E., *Water Resour. Res.*, **27**, 3201-3213 (1991)
- 31) Sinal, H. A., Beer, J., Bonai, G., Suter, M. and Wolfli, A., *Nucl. Instr. Meth. B*, **52**, 483-488 (1990)
- 32) Nagashima, Y., Seki, R., Matsushiro, T., Takahashi,

- T., Sasa, K., Sueki, K., Hoshi, M., Fujita, S., Shizuma, K. and Hasai, H., *Nucl. Instr. Meth.*, **B223-224**, 782-787 (2004)
- 33) Seki, R., Arai, D., Nagashima, Y., Imanaka, T., Takahashi, T. and Matsuhiro, T., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **225**, 245-247 (2003)
- 34) Morgenstern, U., Geyh, M. A., Kudrass, H. R., Ditchburn, R. G. and Graham, I. J., *Radiocarbon*, **43**, 909-916 (2001)
- 35) Morgenstern, U., Fifield, L. K. and Zondervan, A., *Nucl. Instr. Meth. B*, **172**, 605-609 (2000)
- 36) Wendt, K. and Trautmann, N., *Int. J. Mass Spectrom.*, **242**, 161-168 (2005)
- 37) Yuanfang, L., Zhiyu, G., Xinqi, L., Tong, Q. and Jinglin, X., *Pure Appl. Chem.*, **66**, 305-344 (1994)
- 38) Rühm, W., Knie, K., Rugel, G., Marchetti, A. A., Faestermann, T., Wallner, C., McAninch, J. E., Straume, T. and Korschinek, G., *Health Phys.*, **79**, 358-364 (2000)
- 39) He, M., Jiang, S., Jiang, S., Chen, Q., Qin, J., Wu, S., Dong, Y. and Zhao, Z., *Nucl. Instr. Meth. B*, **172**, 177-181 (2000)
- 40) Comte, J., Bienvenu, P., Brochard, E., Frenandez, J.-M. and Andreoletti, G., *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 702-707 (2003)
- 41) Vonderheide, A. P., Zoriy, M. V., Izmer, A. V., Pickhardt, C., Caruso, J. A., Ostapczuk, P., Hille, R. and Becker, J. S., *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 675-680 (2004)
- 42) Zoriy, M. V., Ostapczuk, P., Halicz, L., Hille, R. and Becker, J. S., *Int. J. Mass Spectrom.*, **242**, 203-209 (2005)
- 43) Zimmer, K., Atenner, J., Schwarz, M., Stevens, H., Herrmann, G., Niess, S., Trautmann, N., Walter, K. and Bushaw, B. A., *Appl. Phys. B*, **59**, 117-121 (1994)
- 44) Kim, C. K., Otsuji, M., Takaku, Y., Kawamura, H., Shiraishi, K., Igarashi, Y., Igarashi, S. and Ikeda, N., *RADIOISOTOPES*, **38**, 151-152 (1989)
- 45) Morita, S., Kim, C. K., Takaku, Y., Seki, R. and Ikeda, N., *Appl. Radiat. Isot.*, **42**, 531-534 (1991)
- 46) Tagami, K., Uchida, S. and García-León, M., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **234**, 147-151 (1998)
- 47) Uchida, S. and Tagami, K., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **240** (1), 357-359 (1999)
- 48) Harvey, B. R., Williams, J. K., Lovett, M. B. and Ibbett, R. D., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **158**, 417-436 (1992)
- 49) Sekine, T., Konishi, M., Kudo, H., Tagami, K. and Uchida, S., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **239**, 483-487 (1999)
- 50) Tagami, K. and Uchida, S., *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, **3**, 1-5 (2002)
- 51) 百島則幸, 江藤一郎, *RADIOISOTOPES*, **40**, 17-22 (1991)
- 52) Holm, E., Gäfvert, T., Lindahl, P. and Ross, P., *Appl. Radiat. Isot.*, **53**, 153-157 (2000)
- 53) 村松康行, ぶんせき, **12**, 709-715 (2003)
- 54) Izmer, A. V., Boulyga, S. F. and Becker, J. S., *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 1339-1345 (2003)
- 55) Izmer, A. V., Boulyga, S. F., Zoriy, M. V. and Becker, J. S., *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 1278-1280 (2004)
- 56) Kawabata, K., Kishi, Y. and Takaku, Y., *Abstract of winter plasma conference* (2003)
- 57) Kim, C. K., Seki, R., Morita, S., Yamasaki, S.-I., Tsumura, A., Takaku, Y., Igarashi, Y. and Yamamoto, M., *J. Anal. At. Spectrom.*, **6**, 205-209 (1991)
- 58) Hodge, V. F. and Laing, G., *Radiochim. Acta.*, **64**, 211-215 (1994)
- 59) Kim, Y.-J., Kim, C.-K., Kim, C.-S., Yun, J.-Y. and Rho, B.-H., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **240**, 613-618 (1999)
- 60) Park, C. J., Oh, P. J., Kim, H. Y. and Lee, D. S., *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 233-227 (1999)
- 61) Takaku, Y., Hasegawa, H., Ohtsuka, Y. and Yamamoto, H., *Proc. International workshop on distribution and speciation of radionuclides in the environment*, 195-201, Rokkasho, Japan (2000)
- 62) Pietruszka, A. J., Carlson, R. W. and Hauri, E. H., *Chem. Geol.*, **188**, 171-191 (2002)
- 63) Epov, V. N., Larivier, D., Evams, R. D., Li, C. and Cornett, R. J., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **256**, 53-56 (2003)
- 64) Foster, D. A., Staubwasser, M. and Henderson, G. M., *Mar. Chem.*, **57**, 59-71 (2004)
- 65) Cohen, A. S. and O'nions, R. K., *Anal. Chem.*, **63**, 2705-2708 (1991)
- 66) 中野(太田)朋子, 齊藤 敬, 佐藤 純, 分析化

- 学, **54**, 1219-1222 (2005)
- 67) Durecová, A., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **223**, 225-228 (1997)
- 68) Seely, D. C. and Osterheim, J. A., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **236**, 175-180 (1998)
- 69) Becker, J. S., *J. Anal. At. Spectrom.*, **20**, 1173-1184 (2005)
- 70) Ohtsuka, Y., Takaku, Y., Kimura, J., Hisamatsu, S. and Inaba, J., *Anal. Sci.*, **21**, 205-208 (2005)
- 71) Kim, C. S., Kim, C. K. and Lee, K. J., *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 743-750 (2004)
- 72) Perna, L., Betti, M., Moreno, J. M. B. and Fuoco, R., *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 26-31 (2001)
- 73) Truscott, J. B., Jones, P., Fairman, B. E. and Evans, E. H., *J. Chromatogr. A*, **928**, 91-98 (2001)
- 74) Kim, C. K., Kim, C. S., Chang, B. U., Choi, S. W., Chung, C. S., Hong, G. H., Hirose, K. and Igarashi, Y., *Sci. Total Environ.*, **318**, 197-209 (2004)
- 75) Tolmachev, S. Y., Kuwabara, J. and Noguchi, H., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **261**, 125-131 (2004)
- 76) Pappas, R. S., Ting, B. G. and Paschal, D. C., *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 762-766 (2004)
- 77) Ohtsuka, Y., Takaku, Y., Nishimura, K., Kimura, J., Hisamatsu, S. and Inaba, J., *Anal. Sci.*, **22**, 309-311 (2006)
- 78) Kelley, J. M., Bond, L. A. and Beasley, T. M., *Sci. Total Environ.*, **237/238**, 483-500 (1999)
- 79) Taylor, R. N., Warneke, T., Milton, J. A., Croudice, I. W., Warwick, P. E. and Nesbitt, R. W., *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 279-284 (2001)
- 80) Hotchkis, M. A. C., Child, D., Fink, F., Jacobsen, D., Lee, G. E., Mino, N. and Tuniz, C., *Nucl. Instru. Meth. Phys. Res. B*, **172**, 659-665 (2000)
- 81) Vockenhuber, C., Ahmad, I., Golser, R., Kutschera, W., Liechtenstein, V., Priller, A., Steier, P. and Winkler, S., *Int. J. Mass. Spectrom.*, **223-224**, 713-732 (2003)
- 82) Erdmann, N., Herrmann, G., Huber, G., Köhler, S., Kratz, J. V., Mansel, A., Nunnemann, M., Passler, G., Trautmann, N., Turchin, A. and Waldek, A., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **359**, 378-381 (1997)
- 83) Nunnemann, M., Erdmann, N., Hasse, H.-U., Huber, G., Kartz, J. V., Kunz, P., Mansel, A., Passler, G., Stetzer, O., Trautmann, N. and Qaldek, A., *J. Alloys Compd.*, **271-273**, 45-48 (1998)
- 84) Grüning, C., Huber, G., Klopp, P., Kartz, J. V., Kunz, P., Passler, G., Trautmann, N., Waldek, A. and Wendt, K., *Int. J. Mass Spectrom.*, **235**, 171-178 (2004)
-