

TEVA レジンを用いた種々の環境試料中のレニウム分析法の検討とデータ紹介

(独)放射線医学総合研究所

田上恵子、内田滋夫

はじめに

レニウムは地球上で最も存在度の低い元素の一つであるが、地球化学的には $^{187}\text{Re} \rightarrow ^{187}\text{Os}$ による年代測定や、堆積物コア分析による過去の酸化還元雰囲気との判別に利用されるなど、興味深い元素である。さらに長半減期核種 ^{99}Tc の化学アナログとしても利用されつつある。以前は極低濃度Reの定量に放射化分析(RNAA)が用いられていたが、近年は誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)が使用され、より高感度で測れるようになった。しかし、河川水や海水などの環境水や、土壌等のRe濃度データは少なく、環境中における挙動は現在でも十分解明されていない。そこで、我々はTc分析に利用されるTEVAレジンを用いて、種々の環境試料中のReをICP-MSで測定するための分析法について検討した。本報告ではさらにデータについても紹介する。

環境水中 Re 分析

水試料は孔径 $0.45\mu\text{m}$ のフィルターでろ過後、100 mL に対し 0.5 mL の超高純度硝酸(多摩化学)を添加し、濃縮 ^{185}Re をスパイクし1日以上放置した。この試料をTEVAレジンカラム(Eichrom)に通水し、カラムを40mLの0.8M硝酸で洗浄後、8M硝酸5mLでReを溶離した。この分離濃縮操作において、8M硝酸5mLによるReの回収率はほぼ100%であった。このフラクションに、Hf, Osが一部混入したが、それ以外の元素(Ce, Co, Gd, Ir, Lu, Mn, Pm, Rb, Rh, Se, Sr, Y, 及びZn)はほぼ完全に除去できた。また、この溶液をICP-MSで測定したところ、NaやMgといった陽イオンで存在する共存多量元素も完全に除去できることがわかった。この溶液をホットプレート上 90°C で濃縮・減容した。5mLに超純水で希釈後、四重極型ICP-MS(Yokogawa, Agilent7500a)で測定を行った。ICP-MSの標準溶液としてXSTC-8(SPEX Industries Inc.)を用いた。

河川水: 比較的 Re 濃度が高い米代川(秋田県)の試料を用い、本分析法及び直接測定法により ICP-MS で Re を定量した結果を図 1 に示す。本分析法による定量結果は直接測定と非常に良く一致しており、正確な定量ができていることがわかる。本研究で測定した 25 河川、250 試料中の Re 濃度範囲は、明らかに海水が混入したと思われる試料を除くと、0.12–8.72 pg/mL であった。

海水: 東京湾やいくつかの日本の沿岸域、また豪州太平洋側で採取した海水中の Re 分析をした結果、6.2–9.1 ng/L であり、報告値の範囲以内であった(表 1)。さらに Re の深度分布を調べたところ、東京湾内のデータは表層から下層までの濃度分布に有意差はなかった。我々が採取したデータも含めたこれまでに測定された全地点の平均 Re 濃度は $7.8 \pm 2.0 \text{ ng/L}$ となった。レニウムはほぼ均一かつ低濃度で海水中に分布している。

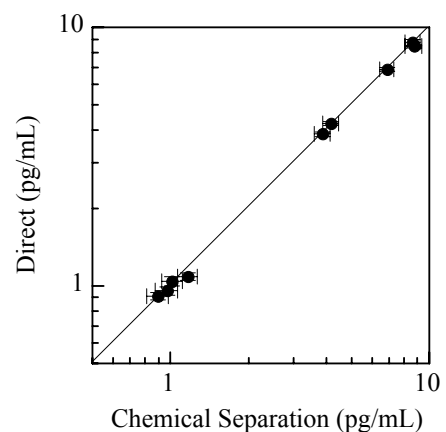


図 2 . 直接測定法と本法による定量結果の比較

表1 海水中レニウム濃度 (ng/L)

場所	範囲	平均
大西洋*	2.7-8.0	5.1
太平洋*	5.3-15.2	8.6
豪州 (太平洋側)	-	7.4
日本 (太平洋側)	6.9-9.1	7.6
日本 (日本海側)	6.2-6.9	6.6

*これまでの報告値のまとめ

岩石及び土壌試料中 Re 分析

アルカリ溶融法は全Reを分析するのに適しているが、ICP-MSで定量するためにはマトリクスを除去必要がある。そこで、沈殿除去とTEVAレジン法を組み合わせ、Reの分離・濃縮を行った。岩石標準試料に濃縮¹⁸⁵Reをスパイクし、炭酸ナトリウムと混合しプラチナ坩堝で強熱融解した。試料を純水に溶かし、さらに超高純度硝酸を加えて酸性とし生成した沈殿を除去した。次にアンモニア水でpH8-9に調整し水酸化鉄沈澱を除去した。再び試料を約0.1M硝酸酸性に調整後TEVAレジンカラムに通水し、Reを分離した。分析法全体の回収率は90-98%であり、平均は94%であった。四重極ICP-MSの検出下限値は¹⁸⁷Reで0.12pg/mLであり、今回供した試料中のRe定量は十分可能であった。表2に本方法による定量結果とRNAAで求めた暫定値とを示す。

アルカリ溶融以外の方法として、王水抽出法を試みた。用いた試料は同じである。約1gの試料をテフロンピーカーに分取後王水12mLと¹⁸⁵Reスパイクを添加し、時計皿をしてホットプレート上で120度で3時間加熱した。放冷後、濾過し、アンモニア水でpH8-9に調整して水酸化鉄沈澱を除去し、試料を約0.1M硝酸酸性に調整後TEVAレジンカラムに通水し、Reを分離した。2法による定量結果の比較を図2に示す。定量結果がよく一致しているのがわかる。

表2 いくつかの岩石標準試料中の Re 定量結果

Sample	Alkaline fusion	Provisional value
JG-1	0.074	0.098
JB-1	3.88	4.9
JB-3	0.355	0.24
JA-1	0.524	0.45
JA-2	0.056	0.063
JR-2	0.036	0.023

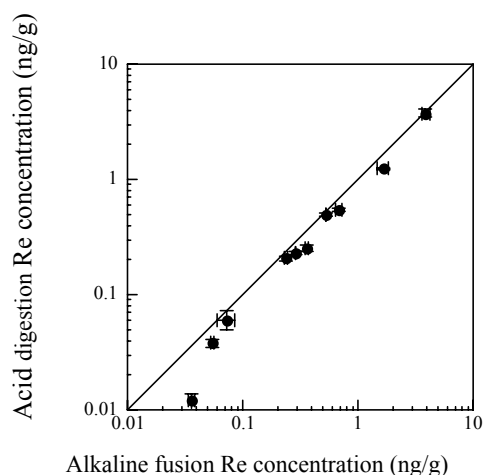


図2 アルカリ溶融と王水抽出の比較

参考文献

- S. Uchida, K. Tagami and M. Saito, Determination of Trace Rhenium in River Water Samples by Q-ICP-MS and HR-ICP-MS. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **255**,329 (2003)
- K. Tagami and S. Uchida, A Simple ICP-MS Method for the Determination of Rhenium in Seawater and Its Concentration in Tokyo Bay, *Atom. Spectrosc.* **24**, 201 (2003).
- S. Uchida, K. Tagami and K. Tabei, Comparison of Alkaline Fusion and Acid Extraction Methods for the Determination of Rhenium in Rock and Soil Samples by ICP-MS. *Anal. Chim. Acta* **535**, 317 (2005).