誘導結合プラズマ質量分析法による 環境試料中のウランの定量

小倉 光夫

神奈川県環境科学センター (〒254-0072 神奈川県平塚市中原下宿842)

[平成11年 9 月20日受理]

Determination of Uranium in Environmental Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Mitsuo OGURA

Kanagawa Environmental Research Center
(842 Nakaharashimoshuku, Hiratsuka, Kanagawa 254-0072)

[Received September 20, 1999]

Summary

An analytical condition of ICP-MS has been developed for accurate and rapid determination of uranium in environmental samples. The sample was digested with $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$, then uranium was determined by internal standardization method to compensate for non-spectroscopic interferences arising from matrix elements in the sample solution. Platinum was found to be effective as an internal standard.

Analytical results of 10 certified reference materials showed good agreement with the certified or reference values. The precision for the determination of uranium (relative standard deviation at 5 determinations) was 1.3~2.2% when Buffalo River Sediment and SL-1 were analyzed.

Uranium was detected in the range from 0.28 to 1.9 $\mu\text{g/g}$ in sediments, 0.80 to 6.5 $\mu\text{g/g}$ in sewage sludge, fly ash and suspended particulates, 0.004 to 0.068 $\mu\text{g/l}$ in river and spring water, and 2.6 $\mu\text{g/l}$ in seawater.

The determination limit (10σ) was 0.004 $\mu\text{g/l}$ in solution or 0.004 $\mu\text{g/g}$ in environmental samples.

Key words: Uranium determination, ICP-MS, sediment, rock, environmental samples, internal standardization

1. はじめに

WHO (世界保健機関) では、ラットを用いた毒性試験で腎障害が認められたとして、1998年ウラン (U) について、飲料水水質ガイドラインとして0.002mg/l の暫定値を定めた。これを受けて厚生省も同年 6 月「水道水

質に関する基準の制定について」の一部改正¹⁾を行い、亜硝酸性窒素とともにウランについて監視項目として新たに追加し、その指針値は0.002mg/l と設定した。

ウランは腎臓に蓄積されやすく、ヒトや動物に腎障害をおこす²⁾。また、ウランは水銀と似た強い毒性をもち、肝臓障害および腎臓障害、胃炎を引き起こすと言われて

いる³⁾。

ウランは原子力プラントの核燃料のほか、陶磁器の黒色うわ薬（八酸化三ウラン）、ガラスの着色剤（二ウラン酸ナトリウム）、写真、分析用（硝酸ウラニル）の用途^{3,4)}がある。

ウランの分析方法として、吸光光度法、固体蛍光法、 α -スペクトロメトリー法⁵⁾、ICP 質量分析法（ICP-MS 法）^{1,6-10)}などが報告されている。このうち、ICP-MS 法は前記水道水質基準の測定法にも取り入れられており、その概要は硝酸酸性の試料水にタリウムを内標準元素として加えて加熱分解後、ICP-MS 法で、²³⁸U と ²⁰⁵Tl のイオン強度からウランを定量することとなっている。しかし、タリウムを内標準とするこの方法を環境試料全般に適用することは、タリウムが底質中に0.24~0.47 $\mu\text{g/g}$ 、粉じんや汚泥中には1.2~1.9 $\mu\text{g/g}$ と比較的高濃度で含まれていることから¹¹⁾、不適當である。

ここでは、極めて高感度で迅速な分析方法である ICP-MS 法を、幅広い環境試料（淡水、海水や底質、岩石、汚泥などの固体試料）中のウラン定量に適用するため、適切な内標準元素の選定、試料の調製方法など、分析条件を検討した。

2. 実験

2. 1 試薬

U 標準溶液（10mg/l）は、Specx 社製（CL-ICS-4）を用いた。なお、本標準溶液はUの他Mo、Th各10mg/lを含む2%硝酸溶液となっている。Pt（1,000mg/l）及びBi（1,000mg/l）標準溶液は、和光純薬製原子吸光分析用試薬を用いた。硝酸、塩酸、過塩素酸、硫酸は有害

金属測定用を、その他の試薬は特級規格品を用いた。りん酸トリ-*n*-ブチルは東京化成工業製、シクロヘキサンは和光純薬製精密分析用試薬を用いた。水はバンステッド社製 Nanopure 水を用いた。

2. 2 装置と測定条件

ICP 質量分析装置は、横河アナリティカルシステムズ社製 HP4500を用いた。測定条件を Table 1に示した。試料溶液のプラズマへの導入はペリスタルティックポンプを用いて行い、ネブライザーはバビントン型を用いた。

Table 1 Operating conditions

RF power	1.5Kw
Plasma gas flow	15l/min
Carrier gas flow	1.4l/min
Sampling depth	6 mm
Sample uptake rate	0.35ml/min
Measurement point	3 points/peak
Integration time	1.0 sec/point
Mass number	U238,Pt195 (Bi209)

2. 3 試料

環境標準試料は105~110℃で3時間乾燥し、デシケータ中に保存した。実環境試料として、河川水、湧水、海水、底質、汚泥、飛灰及び浮遊粉じんを用いた。これらの採取地点の一部を Fig. 1に示した。水質試料は、1998年8月~12月に採取し、速やかに分析した。底質は1998年7~10月に採取し、小石や異物を取り除いた後、ろ紙上に広げて時々かき混ぜながら約18時間風乾して水分を

Fig. 1 Location of sampling sites

○ river water ▲ spring water
□ seawater ● sediment

除去した。これを105～110℃で3時間乾燥後めのう製乳鉢で細かく粉碎し、デシケータ中に保存した。飛灰はA市清掃事業所、下水汚泥はB流域下水処理場で採取した。これらの試料は底質と同様の処理を行った。浮遊粉じんは平塚市内(当センター屋上)でハイボリウムエアサンプラーに石英繊維ろ紙(パルフレックス社製)を装着し、約1 m³/minの吸引速度で24時間採取した。

2. 4 固体試料の分解

試料の分解方法として、全量分解法と一般的に底質など環境試料の分解に用いられている混酸による抽出法として底質調査方法¹²⁾に準じた方法を用いた。

2. 4. 1 硝酸/過塩素酸/ふっ化水素酸分解(A法)

試料0.25gをテフロンビーカーに量り取り、また浮遊粉じん試料はろ紙の1/2を切り取り、硝酸10mlと水少量を加えて加熱分解後、硝酸5mlと過塩素酸1mlを加えて加熱を続け、徐々に温度を上げ、白煙を発生させた。次いでふっ化水素酸10mlを加えて加熱分解した。更にふっ化水素酸2mlを加えて加熱し、ほとんど蒸発乾固した。これに1M硝酸5mlと水約20mlを加えて1時間加熱溶解し、水ですすぎ50ml定容とした。

2. 4. 2 硝酸/塩酸/過塩素酸分解(B法)

試料1gをビーカーに量り取り、硝酸10mlと塩酸20mlと少量の水を加えて砂浴上で2時間加熱分解後、硝酸10mlを加えて更に1時間加熱を続けた。これをろ紙5種Bでろ過し、ビーカー内及びろ紙を0.1M硝酸ですすいだ。これらのろ液を砂浴上で約10mlになるまで濃縮後、過塩素酸1mlを加えて加熱分解し、温度を上げ白煙を発生させ、ほとんど蒸発乾固した。これに1M硝酸5mlと過酸化水素水3ml、水約20mlを加えて1時間加熱溶解し、水ですすぎ50ml定容とした。

2. 5 水質試料の試験溶液の調製

ICP-MS装置への導入のし易さから、想定される塩濃度によって、試料に応じて次の2種類の調製方法を用いた。

(a) 河川水及び湧水

試料を良く振り混ぜ20mlを分取し、1M硝酸2mlを加えて静かに煮沸分解し、放冷後、水を加えて20ml定容とした。

(b) 海水

試料10mlを分液ロートに取り、硝酸1mlと硝酸アンモニウム4.8g¹³⁾を加えて良く振り混ぜ、10% (v/v) りん酸トリ-n-ブチルシクロヘキサン溶液10mlを加えて10分間振とうし、分離した。水層に10%りん酸トリ-n-ブチルシクロヘキサン溶液10mlを加えて再び抽出

し、溶媒層を別の分液ロートに合わせた。これに0.1M塩酸10mlを加えてUを2回逆抽出した。0.1M塩酸層をビーカーに集め、過塩素酸0.5mlを加えて砂浴上(約160℃)で加熱分解し、ほとんど蒸発乾固するまで濃縮した。これに0.1M硝酸10mlを加えて、30分間加熱溶解し、放冷後0.1M硝酸ですすぎ、20ml定容とした。

2. 6 定量操作

2. 4, 2. 5で調製した試験溶液を0.1M硝酸溶液となるように適宜希釈し、その20mlを分取し、Pt溶液(100 µg/l, 0.1M硝酸溶液) 1mlを添加した。U 0～10 µg/lを含む標準溶液も同様にPt溶液(100 µg/l)を加えた。これらの溶液をICP-MS装置でそれぞれのイオン強度を測定し、U(測定質量数238)/Pt(測定質量数195)の強度比から内標準添加検量線法でUを定量した。また比較のため、Biを内標準とする方法及び検量線(無補正)法でも定量した。

3. 結果と考察

3. 1 測定条件の検討

ICP-MS法でのU及びPt測定において、イオン強度に大きく影響すると思われる高周波出力などについて検討した。U標準溶液(2.5 µg/l)及び環境標準試料NIST2704(Buffalo River Sediment)から2.4A法で調製した試験溶液を20倍希釈(U濃度約1.5 µg/l)したもの、それぞれを20ml分取し、Pt標準溶液(100 µg/l)を1ml添加した溶液に対し、高周波出力を1.0～1.5Kwに変化させて、U及びPtのイオン強度を調べた。その結果をFig. 2に示した。標準溶液ではU及びPtとも1.25Kwでイオン強度は最大となった。しかし、Buffalo River Sedimentから調製した試験溶液ではPtは1.25Kwで最大となったが、Uのイオン強度は出力の増加と共に増大した。この差異は、標準溶液に比べ試験溶液中には高濃度のマトリックスが含まれているため、Uのイオン化はより高いエネルギーが必要となるためと考えられた。ここでは高周波出力を、各溶液とも安定したイオン強度が得られた1.5Kwとすることとした。次に、キャリアーガス流量(1.0～1.6 l/min.)及びサンプリング位置(4～9 mm)を変化させて検討したところ、両溶液ともU及びPtは1.4 l/min., 6 mmで最大のイオン強度が得られた。これらの結果から、ICP-MSの測定条件をTable 1の通りとした。

3. 2 酸濃度の影響

ICP-MS法でのU測定の際に共存する硝酸、塩酸、過塩素酸及び硫酸のUイオン強度に与える影響について検討した。U 5 µg/lを含む硝酸0.05～1.5M溶液、塩酸、過塩素酸、硫酸の0.005～0.1M溶液を個別に導入してU

イオン強度を測定した (Fig. 3)。U イオン強度は0.05～0.25M 硝酸ではほぼ一定で最大感度となったが、それ以上の濃度では減少した。その他の3種の酸では、0.025M 以下では影響は少ないが、0.1M の共存では10%程度減感した。従って、2.4、2.5での試料の分解、調製で混酸を使用する際は、ほとんど蒸発乾固して過塩素酸等を除

Fig. 2 Effect of RF power on the ion intensity of uranium and platinum

a,b: U c,d: Pt
a,c: 2.5 $\mu\text{g}/\ell$ U standard solution spiked 5 $\mu\text{g}/\ell$ Pt
b,d: Diluted to twenty-fold of solution prepared from Buffalo River Sediment and spiked 5 $\mu\text{g}/\ell$ Pt
(carrier gas flow rate 1.4l/min., sampling depth 6mm)

Fig. 3 Effect of acid concentration on the ion intensity of uranium ($\text{U}5 \mu\text{g}/\ell$)

○ — ○ nitric acid
□ — □ hydrochloric acid
△ — △ perchloric acid
■ — ■ sulfuric acid

去し、試験溶液は0.1M 硝酸溶液とすることとした。

3. 3 内標準元素の選定

ICP-MS 法による測定では、共存するマトリックスによって目的元素のイオン化が抑制される等信号強度が変化するマトリックス効果を受けやすい (Table 2)。これを補正するため、内標準元素を添加し、マトリックス効果による影響を相殺する方法が有効である。そこで、適切な内標準元素の選定を行うため、後述 (3.6, 3.7.1) の固体試料中の U 分析に先立ってそれぞれの試験溶液を適宜希釈して、質量数170～240で定性分析を行った。一般的に内標準元素として、目的元素と質量数が近いこと、イオン化ポテンシャルが同等である、試験溶液に含まれていないことが望ましいとされている。このため一般に高質量側では Tl が用いられているが、定性分析の結果、Tl は U と同濃度レベルかそれ以上でいずれの試験溶液からも検出された。環境試料中には Tl が底質中 0.24～0.47 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、浮遊粉じんや下水汚泥中 1.2～1.9 $\mu\text{g}/\text{g}$ 含まれていることが報告¹¹⁾されており、この濃度は後述の環境試料中 (固体試料) の U 濃度と同濃度レベルに相当した。このことから、前記水道水質基準の測定方法に定められている Tl を内標準とする方法¹⁾は、幅広い環境試料に適用することは困難であることが明らかになった。そこで、質量数の近さ及びイオン化ポテンシャルの高さから、Bi を選定したが Fig. 4 に一例 (Pt, Bi, U のみを抜粋) を示したように、一部の試験溶液から U を上回る高いイオン強度の Bi が検出される試料があることが判明した。このように Bi が高い濃度で共存する試料を、Bi を内標準元素として U 分析を行うと過補正の結果、U 分析値は低値となる (Table 2)。そこで、各試験溶液から低濃度でしか検出されなかった Pt を内標準元素とすることとした。Pt は ICP におけるイオン化率が 62% と低い難点があるが、前報¹¹⁾で示したように内標準元素としての有効性が証明されている。

3. 4 質量スペクトル干渉

ICP-MS 法で測定する際には、共存成分による分子イオンや多原子イオンによる質量スペクトル干渉を考慮する必要がある。この干渉は、酸化物、水素化物、水酸化物やアルゴン化合物が問題となることが多い。²³⁸U に干渉すると考えられるのは ¹⁹⁸Hg⁴⁰Ar, ¹⁹⁸Pt⁴⁰Ar, ²⁰³Tl³⁵Cl などである。そこで、これらの分子イオン生成による ²³⁸U への影響を検討した。Hg²⁺ 及び Pt⁴⁺ の 10～1000 $\mu\text{g}/\ell$ (0.1M 硝酸) 各標準溶液と ²³⁸U の 10～1000 $\mu\text{g}/\ell$ (0.1M の硝酸及び塩酸を含む) 標準溶液を個別に ICP-MS 装置に導入し、²³⁸U のイオン強度を測定した。その結果、これらによる ²³⁸U のイオン強度の増加は認められなかった。

Fig. 4 ICP-MS spectrum of Pt, Bi, U in diluted (ten-fold) sample solutions

a: River Sediment (NIST1645)
b: Buffalo River Sediment (NIST2704)
c: sludge d: suspended particulates

3. 5 海水試料からのU抽出/逆抽出

海水試料を直接 ICP-MS 装置に導入できないため、海水中の U を溶媒抽出後逆抽出する方法を検討した。U は硝酸溶液から、りん酸トリ-*n*-ブチルの各種溶媒に抽出されることが知られている¹³⁾。また、U は高濃度の硝酸塩の共存下で、含酸素有機溶媒に抽出される¹³⁾。更に抽出された U は、0.1M の塩酸で定量的に逆抽出されることが報告されている¹⁰⁾。そこで、東京湾海水10mℓを用いて2.5 (b) 中の硝酸アンモニウム4.8g (約6Mに相当) 添加と無添加について、また同海水10mℓに U を0.01 μg 添加した場合について、得られる分析値及び回収率を比較した。その結果同海水中の U 濃度は、硝酸アンモニウムの有無にかかわらず2.64 μg/ℓとなったが、回収率は添加96%、無添加86%と差が見られたため、添加することとした。なお、硝酸塩として硝酸ナトリウムも検討したが、この場合逆抽出溶液中には高濃度のナトリウムの残留が認められ不適当であった。

この操作によって、海水中の主要陽イオン (Na, K, Mg, Ca) はいずれも約98%が除去され、ICP-MS 装置に導入する試験溶液中の残留濃度は Na 109, K 3.3, Mg 9.6, Ca 3.5mg/ℓであることをフレイム原子吸光法によって確認した。

3. 6 標準試料の U 分析

種々の環境標準試料の U 分析結果を Table 2に示した。表には、本法 (Pt 内標準法) の他、Bi 内標準法及

び検量線法 (無補正) による結果も比較のため表記した。本法による底質 (河川、湖沼)、岩石、飛灰及び土壌から調製された10種の標準試料の U 分析値はいずれも保証値、推薦値または参考値と良く一致した結果が得られた。これに対し、Bi 内標準法によった場合 NIST1645 (River Sediment) では有意に低値となった。この原因は3.3で示したように、試料中に高濃度で含まれていた Bi によって過補正が生じ、その結果低値となったものと考えられる。検量線法での U 分析値は、本法及び保証値等と比較して、いずれも10~30%低値となり、マトリックス効果を強く受けており、適切な内標準元素による補正が不可欠であることが明らかになった。

また、5回の全操作に亘る繰り返し分析精度は Buffalo River Sediment 1.3%, SL-1 2.2%と良好であった。更に Buffalo River Sediment 0.25g に U 1 μg を添加し回収率を検討したところ、平均96% (n=2:93, 98%) が得られた。

3. 7 実環境試料の U 分析

3. 7. 1 固体試料

神奈川県内から採取した環境試料 (固体) について、2.4.1 (A 法) で分解し、本法 (Pt 内標準法) で U 分析を行った結果を Table 3に示した。表には3.6と同様、Bi 内標準法、検量線法による結果及び2.4.2 (B 法) で分解し、本法で分析した結果も併記した。U 分析値は、底質では Bi 内標準法は本法とほぼ同等の結果となったが、飛灰、下水汚泥及び浮遊粉じんでは低値となった。これ

Table 2 Analytical results of uranium in standard reference materials

Sample	Certified value	(μ g/g)		
		Analytical value		
		proposed method	Bi internal standardization	calibration method
NIST ^a				
Buffalo River Sediment (NIST2704)	3.13 $\pm$ 0.13	3.05 $\pm$ 0.04 ₁ (n=5)	2.83 $\pm$ 0.01 ₁ (n=5)	2.63 $\pm$ 0.18 ₁ (n=5)
River Sediment (NIST1645)	1.11 $\pm$ 0.05	1.12	0.650	0.806
Coal fly ash (NIST1633a)	10.2	9.89	10.1	8.90
Coal fly ash (NIST1633b)	8.79 $\pm$ 0.36	8.55	8.40	6.92
San Joaquin Soil (NIST2709)	(3) *	2.76	2.74	2.27
GSJ ^b				
JA-3 (rock)	1.18	1.00	1.07	0.741
JB-1 (rock)	1.67	1.76	1.89	1.23
JG-1 (rock)	3.47	3.18	3.14	2.51
JLK-1 (sediment)	3.83	3.81	3.59	3.30
IAEA ^c SL-1 (sediment)	4.02 $\pm$ 0.32	3.86 $\pm$ 0.08 ₁ (n=5)	3.79 $\pm$ 0.05 ₁ (n=5)	3.32 $\pm$ 0.12 ₁ (n=5)

^a National Institute of Standard and Technology, U.S.A^b Geological Survey of Japan, Japan^c International Atomic Energy Agency, Austria

* Value is information only, and is not certified

Table 3 Determination of uranium in environmental samples

Sample	(μ g/g)			
	Analytical value			
	proposed method (Pt internal standardization)		Bi internal standardization	calibration method
	A*	B*	A*	A*
Sediment				
Sagami river	0.600	0.252	0.625	0.460
Sakawa river	0.289	0.103	0.313	0.192
Sakai river	0.523	0.226	0.560	0.378
lake Sagami	1.17	0.495	1.17	0.858
lake Tsukui	0.878	0.423	0.880	0.661
lake Ashi	0.584	0.448	0.566	0.442
lake Tanzawa	0.322	0.266	0.326	0.207
Tokyo bay	0.822	0.496	0.862	0.617
Sagami bay	0.295	0.149	0.309	0.228
mouth of Tsurumi river	1.91	1.26	1.77	1.59
Fly ash	0.802	0.674	0.416	0.549
Sewage sludge	1.78	1.43	0.585	1.50
Suspended particulate	6.57	0.333	4.98	5.91

Digestion method *A; HNO₃/HClO₄/HF*B; HNO₃/HCl/HClO₄

ら後者の試験溶液中には、3.3で述べたように、定性分析の結果 Bi が高濃度で検出されていた。また、検量線法での分析値は標準試料の場合と同様に本法に比べ、10～35%低値となった。

底質中の U 濃度は $0.289 \sim 1.91 \mu\text{g/g}$ (平均 $0.739 \mu\text{g/g}$)、飛灰など他の環境試料では $0.802 \sim 6.57 \mu\text{g/g}$ で、浮遊粉じん中に高濃度で検出された。B 法による U 分析値は、全量分析値 (A 法) と比べ、浮遊粉じんでは 95%、その他試料でも約 15～65% 低い値であった。

3. 7. 2 環境水試料

河川水 (4 河川, 25 地点) 中の U 濃度は、 $<0.004 \sim 0.043 \mu\text{g/l}$ で平均濃度は $0.018 \mu\text{g/l}$ であった。また、神奈川名水百選に選ばれている 10 湧水中の U 濃度は、 $0.007 \sim 0.068 \mu\text{g/l}$ 、平均 $0.027 \mu\text{g/l}$ であった。これら河川水、湧水中の U 濃度分布はともに、 $0.01 \mu\text{g/l}$ 以下が約 20%、 $0.01 \sim 0.02 \mu\text{g/l}$ が約 50% であり、いずれも U 指針値 0.002mg/l と比較して、低濃度であった。

東京湾、相模湾海水中の U 濃度は、それぞれ 2.64 、 $2.78 \mu\text{g/l}$ であった。また、全操作に亘る 5 回の繰り返し分析精度は 0.3% (東京湾海水) であった。

一般に、海水中の U は陸水に比べ約 100 倍に濃集していると言われているが¹⁴⁾、今回の調査結果はそれと一致するものであった。

本法の定量限界は空試験値の 10σ から算出すると、溶液中 $0.004 \mu\text{g/l}$ が得られ、本研究で用いた標準的な測定では、試料 0.25g を分解し、 50ml とした後 5 倍希釈したため、固体試料中 $0.004 \mu\text{g/g}$ に相当した。

要 約

ICP 質量分析法による環境試料中のウランの正確で迅速な分析方法を検討した。試料を硝酸/過塩素酸/ふっ化水素酸で分解し、希硝酸に溶解して試験溶液とした。マトリックス効果を補正するため、白金を内標準元素として用いた。本法による種々の環境標準試料のウラン分析値は、いずれの試料でも保証値等と良く一致した。また、繰り返し分析精度 ($n=5$) は、Buffalo River Sediment 及び SL-1 は、1.3～2.2% であった。本法のウランの定量限界は溶液中 $0.004 \mu\text{g/l}$ 、試料中 (固体) $0.004 \mu\text{g/g}$ であった。環境試料から $0.28 \sim 1.9 \mu\text{g/g}$ (底質)、 $0.80 \sim 6.5 \mu\text{g/g}$ (下水汚泥、飛灰、浮遊粉じん)、 $0.004 \sim 0.068 \mu\text{g/l}$ (河川水、湧水)、 $2.6 \mu\text{g/l}$ (海水) の U が検出された。

文 献

- 1) 厚生省「水道水質に関する基準の制定について」：生衛発第928号 (1998)
- 2) 荒木 俊, 沼田 眞, 和田 攻編：環境科学辞典, pp63, 東京化学同人 (1985)
- 3) 化学工業日報社編：13398の化学商品, pp199-200 (1998)
- 4) 馬淵久夫編集：元素の事典, pp269, 朝倉書店 (1994)
- 5) 日本分析化学会編：分析化学便覧, pp307-311, 丸善, (1991)
- 6) Igarashi, Y., Kawamura, H., Shiraishi, K. and Takaku Y.: Determination of Thorium and Uranium in Biological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using Internal Standardisation. *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 571-576 (1989)
- 7) Boomer, D.W. and Powell, M.J.: Determination of Uranium in Environmental Samples Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **59**, 2810-2813 (1987)
- 8) Bailey, E.H., Kemp, A.J. and Ragnarsdottir, V.: Determination of Uranium and Thorium in Basalts and Uranium in Aqueous Solution by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 551-556 (1993)
- 9) McLaren, J.W., Beauchemin, D. and Berman, S.S.: Analysis of the marine sediment reference material PACS-1 by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta*, **43B**, 413-420 (1988)
- 10) Takeda, K., Yamaguchi, T., Akiyama, H. and Masuda, T.: Determination of Ultra-trace Amounts of Uranium and Thorium in High-purity Aluminium by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analyst*, **116**, 501-504 (1991)
- 11) 小倉光夫：誘導結合プラズマ質量分析法による環境試料中のタリウムの定量, 環境化学, **8**, 781-786 (1998)
- 12) 環境庁：底質調査方法 水質保全局長通達 (昭和63年環水管第127号) (1988)
- 13) Sandell, E.B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, pp903-904, Interscience, New York (1959)
- 14) 工業技術院地質調査所編：地球科学的試料の化学分析法 1, pp230 (1976)