



質量分析法を用いた土壌試料中の¹²⁹I 定量法

植頭 康裕 中野 政尚 渡辺 均
圓尾 好宏

東海事業所 安全管理部

資料番号：10 - 9

Determination Method for ¹²⁹I in Soil Samples by MIP-MS

Yasuhiro UEZU Masanao NAKANO Hitoshi WATANABE
Yoshihiro MARUO

Environment and Safety Division, Tokai Works

半減期が長く、甲状腺に蓄積しやすいため、環境影響評価上重要な核種である¹²⁹Iを質量分析法の一つであるマイクロ波導入プラズマ質量分析装置（MIP-MS）で定量する方法を開発した。従来の中性子放射化分析法では、原子炉の運転状況等により、分析スケジュールが左右されるため、事故時の迅速な対応がとれないという問題があった。本法は、試料中のマトリクスを除去するために1,000℃にて灰化し、活性炭にトラップしたのち、ヨウ素を水酸化テトラメチルアンモニウムにて抽出し、直接MIP-MSにて測定する方法であり、簡便かつ感度の良いものである。中性子放射化分析法と本法により東海村周辺にて採取した表土中の¹²⁹Iを分析し、その妥当性を確認した。

The radioactive iodine-129 (¹²⁹I) is an important radionuclide for environmental assessment because it has a long half-life and is accumulated in the thyroid gland in humans.

A new analytical technique by Microwave Induced Plasma Mass Spectrometer (MIP-MS) was applied to the determination of ¹²⁹I in soil samples. In environmental samples, a large amount of matrix elements are present. Therefore, the matrix elements were eliminated by ashing at 1000℃, and iodine isotopes were trapped by an activated charcoal and finally extracted by 10% tetramethylammonium hydroxide (TMAH).

The concentration of ¹²⁹I in a soil samples were compared between results of neutron activation analysis and MIP-MS method. The results showed an excellent agreement.

キーワード

マイクロ波導入プラズマ質量分析装置，中性子放射化分析法，¹²⁹I，土壌試料

Microwave Induced Plasma Mass Spectrometer, Neutron Activation Analysis, ¹²⁹I, Soil Samples



植頭 康裕



中野 政尚



渡辺 均



圓尾 好宏

1. はじめに

ヨウ素-129 (^{129}I) は高エネルギー宇宙線とキセノンとの核反応やウラン、トリウム、の自発核分裂により生成されるほか、大気圏内核実験や再処理施設等原子力施設より人工的に生成され、その一部が環境中へ放出されており、1997年までに原子力施設からの放出量はおよそ15TBqと見積もられる¹⁾。

この核種の半減期は約1,600万年と長く、また、甲状腺に濃縮されるため、環境影響評価上重要な核種である。

しかし、環境中における ^{129}I の濃度レベルは極めて低いため、この核種の環境レベルを放射化学的に直接定量することは困難である。

従来、環境試料中の ^{129}I は、分離精製の後、照射用の原子炉において中性子を照射し、 $^{129}\text{I}(n, \gamma)^{130}\text{I}$ 反応によって短半減期(12.4h)の ^{130}I を生成させ、再度分離精製の後、 ^{130}I が放出する γ 線(536keV)を測定するという中性子放射化分析法(Neutron Activation Analysis :NAA)²⁾で定量が行われていた。

しかし、この分析法は工程が複雑で長時間を要し、分析作業員に中性子照射試料による被ばくの可能性がある。また、中性子照射用原子炉が停止中には ^{129}I 分析が行えないため、再処理施設等の事故時の迅速な評価が行えない等の問題がある。

そこで、近年、超微量無機元素の測定装置として開発されたマイクロ波導入プラズマ質量分析装置(Microwave Induced Plasma Mass Spectrometer : MIP-MS)を測定に用い、再処理施設において事故が発生した場合に迅速に分析・測定ができるように定量法を開発した。

なお、本研究では、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ の原子数比で $10^{-7} \sim 10^{-6}$ である土壌試料を測定することを目指とした。

2. 測定原理

測定装置は、(株)日立製作所製MIP-MS (P-6000)を用いた。基本的構造³⁾は誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)と同様であり、試料導入部、プラズマ部、質量分析部から構成されている。試料は、ネブライザーを介して装置に導入された後、プラズマ部でイオン化され、マスフィルターで目的元素のみ選択され、最終的に検出器で計数される。図1にMIP-MSの構造を示す。

キャリア及びプラズマガスは、ICP-MSではアルゴンガスを使用しているのに対し、MIP-MSは窒素ガス使用しており、この窒素ガスを2,450MHzのマグネトロンでプラズマ化している。

ICP-MSで ^{129}I を測定する場合、プラズマガス中

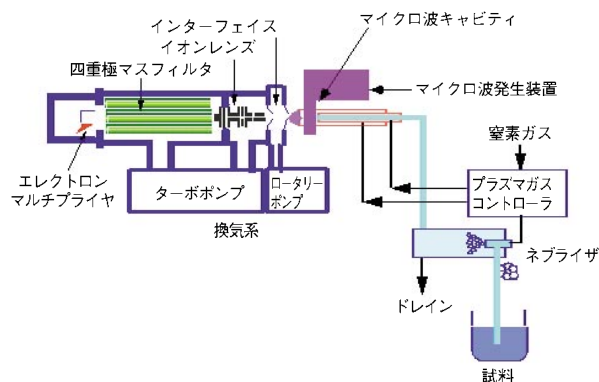


図1 MIP-Sの構造

に不純物として含まれる ^{129}Xe の質量ピークがスペクトル妨害となりバックグラウンドが高く、低濃度の ^{129}I の定量は困難であるが、窒素ガスには ^{129}Xe が含まれていないため、質量数129領域におけるバックグラウンドは低く、環境試料に含まれる低濃度の ^{129}I を検出できる。

3. 実験

3.1 機器のパラメータ調整及び検出下限値

MIP-MSの検出感度は、検出器電圧、測定条件等により変化する。そこで、最終溶液に含まれるヨウ素を模擬するため、測定器の最小アバundance比(原子数比)の約10倍に当たる ^{129}I と ^{127}I の原子数比が 10^{-6} となるような溶液(^{129}I :1.4mBq/mL, ^{127}I :200ppm)を作成し、この模擬溶液を用いて機器の諸パラメータを調整した。

また、 ^{127}I 濃度を50から200ppmに変化させた模擬試料(^{129}I :1.4mBq/mL)を用いて、分解能と検出感度との最適化を図った。

3.2 分離・精製法

MIP-MSで環境試料を測定する場合、目的とする元素を損失することなく溶液化する必要がある。溶液化に際しては、溶媒の種類によりバックグラウンドカウントが増加したり、測定上の妨害物質が混入したりすることもあるため、これらを考慮し、溶媒の選定を行った。

また、測定溶液中に土壌に含まれるナトリウムやカリウム等のマトリクス元素が高濃度に含まれていると、機器内に目詰まりが生じ、検出感度が低下する可能性があるため⁴⁾、これらを除去する方法について検討した。

3.3 環境試料への適用

本分析法の妥当性を確認するため、東海村周辺の2箇所の表土を採取し、MIP-MS法及び既存法であるNAAにより定量を行い、その値を比較した。

4. 結果

4.1 機器のパラメータ調整及び検出下限値

本測定機器の有する最小アバンダンス比がおおよそ 10^{-7} 程度であるため、 ^{129}I と ^{127}I の原子数比を 10^{-6} となるように模擬試料溶液(^{129}I :1.4mBq/mL, ^{127}I :200ppm)を調製し、機器のパラメータ及び測定条件を表1のように決定した。

また、分解能を調整した結果、図2に示すように分解能係数48においては、 ^{129}I と ^{127}I の弁別は難しいが、分解能係数を52以上に設定することで、機械的に ^{127}I の干渉を若干ではあるが防ぐことが可能になった。

この測定条件での ^{129}I の測定溶液における検出下限値は0.05mBq/mLであり、測定溶液25mL、供試量100g表土、回収率80%として算出した表土の検出下限値は、 $1.6 \times 10^{-5} \text{Bq/g} \cdot \text{dry}$ であり、表

表1 MIP-MS測定条件

マイクロ波電力	プラズマを生成するための電力	1.3Kw
検知器電圧	エレクトロンマルチプライアの印荷電圧	-3.5kV
偏向電極電圧	イオンビームを検出器に導入するための電極に印荷する電圧	-290V
測定元素	^{127}I , ^{129}I	2元素
滞在時間	1質量数に滞在して測定する時間	5ms
待機時間	次の質量数に移るのに要する時間	10ms
掃引回数	設定した滞在時間で測定する回数	6000回
測定時間	1質量数当たりの総測定時間	180s
	(滞在時間+待機時間)×掃引回数	
測定回数	一連の測定の繰り返し回数	10回

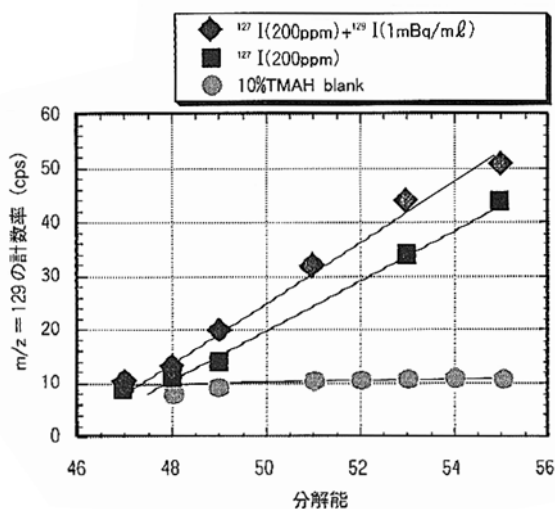


図2 M/Z=129領域の計数率

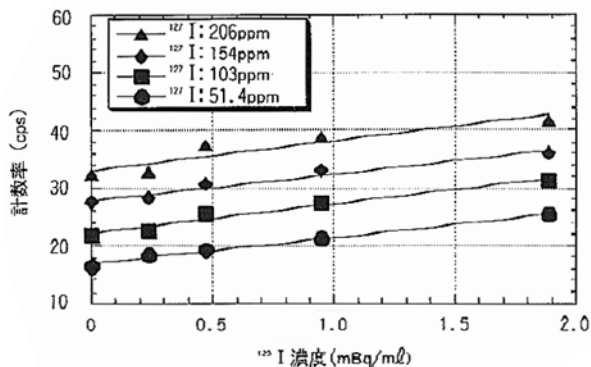


図3 ^{129}I 検量線への ^{127}I の影響

土試料の一部を検出できるレベル⁵⁾であることを確認した。

また、 ^{127}I のテーリングによる質量数129への影響を想定し、 ^{127}I の濃度を約50から200ppmに変化させた模擬試料を測定した。図3に ^{129}I 検量線への ^{127}I の影響を示す。ここでは、 ^{127}I の濃度が高くなるにつれて、検量線の切片(バックグラウンド)が高くなる傾向を示し、低濃度の ^{129}I 測定には測定溶液中の ^{127}I の影響が大きいことが確認できた。これらの結果から実試料をMIP-MSにおいて定量する場合には、まず測定溶液中の ^{127}I 濃度を定量し、その濃度と同量の ^{127}I を含む標準溶液系で検量線を作成する(マトリクスをマッチングさせる)必要がある。

このため、測定試料に含まれる ^{127}I の濃度によってバックグラウンドに差が生じ、検出下限値が変化することが分かった。

4.2 分離・精製法

表土等環境試料中のヨウ素を酸やアルカリで直接抽出することは困難であり、また、テフロン分解容器を用いた分解抽出の場合には、一度に処理できる量は多くても数グラムであり、さらに揮発したヨウ素が逸脱するおそれがあるため、環境試料中の ^{129}I を簡単に分離することはできない。

そこで、様々な前処理法及び分離・精製法について検討した結果、石英燃焼管に土壌試料を封入し、1,000℃にて燃焼後、ヨウ素の高い揮発性を利用して揮発させた後に活性炭で捕集する方法を繰り返し、20%水酸化ナトリウムによって浸出を行い、ヨウ素を PdI_2 の沈殿として捕集し、最終的に10%水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)⁶⁾に溶解することでマトリクスを効率よく除去でき、かつ、 ^{129}I を効率良く回収できることが分かった。

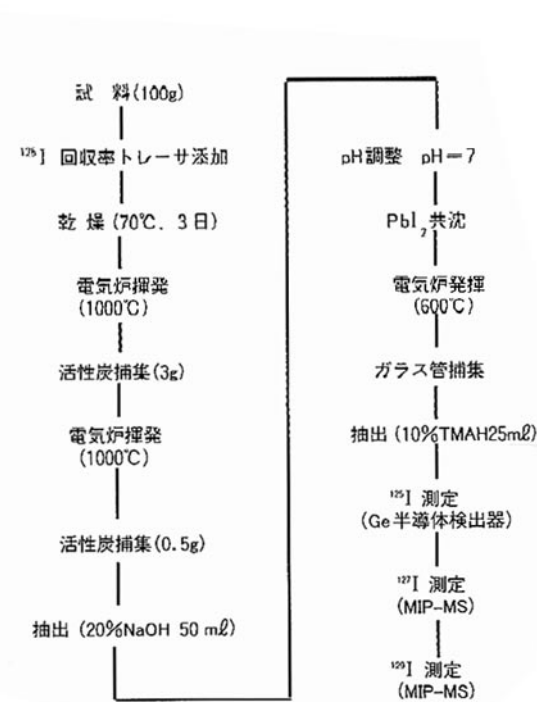


図4 MIP-MSを用いる環境試料中¹²⁹I分析フロー

なお、TMAHは水溶性の有機アルカリ溶媒のため、直接MIP-MSに導入することが可能である。また、ヨウ素はMIP-MS中にメモリ効果が現れるがTMAHは、その除染剤としても有効であり、測定終了後にブランクの10%TMAHを用いることで効果的に測定機器内部に蓄積したヨウ素を洗浄できることが分かった。

図4に開発した分析スキームを示す。なお、本法の回収率は約60～80%であった。

4.4 環境試料の測定

表土試料について、MIP-MS法及びNAA法により定量を行った。

まず、測定溶液中の¹²⁷Iの濃度を測定した結果、NAA法で92ppm及び88ppmであったのに対し、MIP-MS法では93ppm及び82ppmであり、ほぼ同等な値であった。

よって、¹²⁷I濃度を93ppmに調製した¹²⁹I標準溶液を用いて検量線(図5)を作成し、東海村周辺2箇所から採取した表土試料を定量した。

これら定量の結果、表2に示すようにMIP-MSによる¹²⁹Iの定量結果は 2.4×10^{-4} Bq/g・dry及び 1.9×10^{-4} Bq/g・dryであり、既存法である中性子放射化分析法による定量結果 2.3×10^{-4} Bq/g・dry及び 1.9×10^{-4} Bq/g・dryとよく一致し、本法の妥当性を確認することができた。

表2 MIP-MSとNAAによる実試料の定量結果

試料	測定法	¹²⁷ I (ppm)	¹²⁹ I (Bq/g・dry)
試料-1	MIP-MS	93	2.4×10^{-4}
	NAA	92	2.3×10^{-4}
試料-2	MIP-MS	88	1.9×10^{-4}
	NAA	82	1.9×10^{-4}

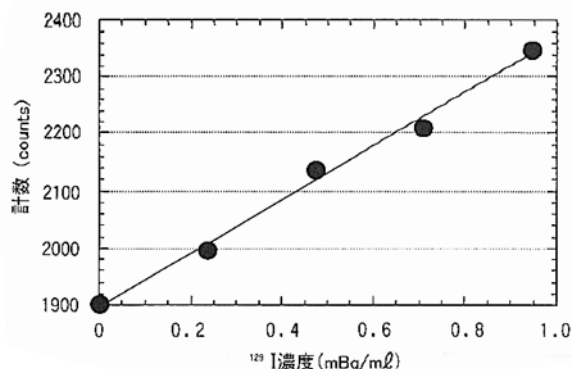


図5 ¹²⁹I検量線(¹²⁷I濃度: 93ppm)

5. おわりに

機器の測定条件及びヨウ素の分離・精製法について種々の検討の結果、MIP-MSを用いて土壌試料中の¹²⁹Iを測定・定量することが可能となった。本法では、¹²⁹Iと¹²⁷Iとの原子数比及び検出下限値等に制約はあるものの、¹²⁹Iと¹²⁷Iとの原子数比が 10^{-7} 程度の試料に関しては、測定溶液25mL、供試量100g、回収率80%の条件で、 1.6×10^{-5} Bq/g・dryの検出下限値が得られた。

また、同一試料をMIP-MSによる質量分析法と従来法のNAA法により比較定量を行うことで本法の妥当性について確認し、土壌試料中の¹²⁹I分析法を確立した。今後、本法を用いた土壌中の¹²⁹I分析を定常的に実施し、環境モニタリングに資する。

参考文献

- 1) United Nations Scientific Committee: "Sources and effects of ionizing radiation", 1, p.283 (2000).
- 2) Y. Muramatsu, S. Yoshida: "Determination of ¹²⁹I in Environmental Samples by Neutron Activation Analysis (NAA) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)", J. Radioanal. Chem. Articles, 197, p.149 ~ 159 (1995).
- 3) 大石公之助, 白崎俊浩 他: "溶液法によるマイクロ波誘導プラズマ質量分析", までりあ, 34, 5, p.262 ~ 266 (1995).
- 4) 五十嵐康人, 白石久二雄 他: "環境放射能分野への誘導結合プラズマ質量分析法の応用", Radioisotopes, 40, p.42 ~ 52 (1991).
- 5) 村松康行, 大桃洋一郎: "環境中でのヨウ素の分布と挙動について", 放射線科学 31, 8, p.199 ~ 203 (1988).
- 6) 赤羽勤子, 清水駿平: "有機アルカリ-水酸化テトラメチルアンモニウム-", 分析, 7, p.504 ~ 512 (1991).