分別捕集/放射化分析による降水中ヨウ素の 化学形態別定量*

高城 裕之[®], 飯島 育代^{**}, 岩 島 清^{***}

(1994 年 6 月 22 日受理)

長半減期放射性核種 ^{129}I による被ばく線量を算定評価する上で必要な, 降水中の安定ヨウ素濃度の形態別定量法を開発した. 本法は, メンブラン濾紙と陰イオン交換濾紙を利用し, 降水中のヨウ素を粒子態, ヨウ化物イオン, ヨウ素酸イオン, その他(溶解している非イオン態ヨウ素)の4形態に分別捕集した後, 放射化分析法で定量する方法である. 降水試料 $0.1\sim 0.2\text{ l}$ を用いることにより, それぞれ約 1 ng ($5\sim 10\text{ ng l}^{-1}$) まで定量可能である.

1 緒 言

核燃料サイクルの過程で環境中に放出される ^{129}I (半減期 1.6×10^7 年) による被ばく線量を推定する上で, 降水中の形態別安定ヨウ素濃度が必要となる.

降水中の安定ヨウ素濃度は, $0.1\sim 15\text{ }\mu\text{g l}^{-1}$ の範囲^{1)~4)}にあるとされているが, 地域差が大きく移行に関する法則を求めるにはなお多くのデータが必要である. 又, 植物の葉表面に付着した元素の吸収と転流は, その化学形により差が生ずる⁵⁾⁶⁾と言われている. 降水中のヨウ素は主にヨウ化物イオン, ヨウ素酸イオン, 有機態及び微小粒子等に付着した形で存在していると考えられるが, その形態別濃度分布はほとんど知られていない.

水溶液中の低濃度のヨウ素の定量には, 滴定法, イオンクロマトグラフ法^{7)~9)}等が用いられている. しかし, 降水中ヨウ素濃度は極めて低いと考えられ, 共存イオンの影響や検出感度等から試料を $10^2\sim 10^3$ 倍以上濃縮する必要がある, 汚染, 揮散の防止が分析時の大きな課題となる^{2)10)~13)}.

ここでは, 降水試料中ヨウ素を形態別に分別捕集する方法を開発し, 放射化分析法と組み合わせ迅速で正確な定量が可能となったので報告する.

2 実 験

2.1 装 置

γ 線スペクトルの計測は, Aptec 製 Ge 検出器 (FWHM=1.9 keV)-Nuclear Data 製 ND66 型波高分析器, もしくは Ortec 製 Ge (Li) 検出器 (FWHM=2.1 keV)-Canberra 製 8100 型 4096 チャンネル波高分析器を用いた.

中性子照射は立教大学原子力研究所 TRIGA II 型炉の F 孔 (熱中性子束: $1.5\times 10^{12}\text{ n cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$) で行った.

2.2 試 薬

2.2.1 トレーサー実験用試薬 I^- 溶液: ヨウ化ナトリウム 0.6 g を脱イオン水に溶解して 0.5 l とした. $8\times 10^{-3}\text{ M}$ となる. IO_3^- 溶液: ヨウ素酸カリウム 0.7 g を脱イオン水に溶解して 0.5 l とした. $6.6\times 10^{-3}\text{ M}$ となる. $^{131}\text{I}^-$ トレーサー溶液: 無担体 ^{131}I (日本アイソトープ協会, 半減期: 8.04 d) $3.7\times 10^7\text{ Bq}$ を I^- 溶液 10 ml に溶解した. ^{131}I の放射能が $3.7\times 10^9\text{ Bq l}^{-1}$, I^- 濃度が $8\times 10^{-3}\text{ M}$ となる. $^{131}\text{IO}_3^-$ トレーサー溶液: $^{131}\text{I}^-$ トレーサー溶液 2 ml に臭素水 ($2\sim 3\text{ w/v\%}$) 0.5 ml を加え一夜放置, 脱色するまで穏やかに加熱し, 脱イオン水で 100 ml とした. ^{131}I の放射能が $7.4\times 10^7\text{ Bq l}^{-1}$, IO_3^- 濃度が $1.6\times 10^{-4}\text{ M}$ となる.

* 本報を「生態系におけるヨウ素の挙動に関する基礎的研究 (第4報)」。前報は, 高城裕之, 木村敏正, 小林宏信, 岩島 清, 山 泉 登: 保健物理, **20**, 251 (1985).

** 神奈川県衛生研究所: 241 神奈川県横浜市旭区中尾町 52-2

*** (株)環境管理センター環境基礎研究所: 195-01 東京都八王子市下恩方町 323-1

これらを原液とし必要に応じ希釈して用いた。

2・2・2 放射化分析用試薬 ヨウ素担体溶液: ヨウ化ナトリウム 62 g を脱イオン水に溶解し, 少量の亜硫酸ナトリウム及び収率計測用 ^{131}I を加え水で 1 l とした。 ^{131}I の放射能が $4 \times 10^6 \text{ Bq l}^{-1}$, I^- 濃度が 10 mg ml^{-1} となる。塩化パラジウム溶液: 塩化パラジウム粉末 1 g を 6 M 塩酸 10 ml に溶解し, 脱イオン水で 60 ml とした。 10 mg Pd l^{-1} となる。ヨウ素標準溶液: ヨウ化カリウム 0.1374 g を蒸留水に溶解, 6% 亜硫酸水を数滴加えた後粒子状水酸化リチウムで pH 8 とし, 蒸留水で 100 ml とした。 1.050 g l^{-1} となる。

2・2・3 その他の試薬 次亜塩素酸ナトリウム溶液は有効塩素 10% の食品添加物を用いたほか, 試薬 1 級もしくは試薬特級を常法に従い調製し使用した。

2・3 分析方法

2・3・1 エクスパピール F3 陰イオン交換濾紙の精製 エクスパピール F3 陰イオン交換濾紙 (住友化学工業製 47 mmφ; 以下 F3 濾紙) を 1 分間蒸留水に浸した後, 吸引濾過器にセットする。流量 $5 \sim 10 \text{ ml min}^{-1}$ で 2 M 塩酸溶液 50 ml, 脱イオン水 20 ml で 5 回, 2 M 水酸化ナトリウム溶液 50 ml, 最後に脱イオン水 10 ml で 10 回洗浄する¹⁴⁾。

2・3・2 降水中ヨウ素の分別捕集 降水 0.1~0.2 l を用い, 粒子態ヨウ素をミリポア濾紙 (HAWP 47

mmφ) 上に濾過捕集する。濾液を 2 分割し, それぞれ流量 5 ml min^{-1} で F3 濾紙を通し, ヨウ化物イオン及びヨウ素酸イオンを F3 濾紙に捕集する。1 枚はそのままイオン態ヨウ素全量の定量に用いる。一方は 0.5 M 水酸化ナトリウム溶液 15 ml でヨウ素酸イオンを溶離し, 濾紙に残ったヨウ化物イオンの定量に用いる。F3 濾紙を通過した濾液から 5 ml をミニバイアル¹⁵⁾に分取し, 非イオン態溶存ヨウ素の定量に用いる。

2・3・3 放射化分析によるヨウ素の定量 調製した試料はそれぞれポリエチレン袋に密封し, 5 分間中性子照射する。ミリポア濾紙上に捕集した粒子態ヨウ素は機器中性子放射化分析法 (INAA) により定量する。照射した F3 濾紙は 300 ml のコニカルビーカーに移し, ヨウ素担体溶液 0.5 ml, 次亜塩素酸ナトリウム溶液 15 ml を加え煮沸しヨウ素を溶出させる。次に塩酸 3 ml で次亜塩素酸ナトリウム溶液を分解し塩素を除去する。ガラス繊維濾紙で吸引濾過し, 水で洗浄する。濾液に 40% ギ酸ナトリウム溶液 2 ml を加え, 穏やかに加熱する。冷却後 6% 亜硫酸ナトリウム溶液を加えた後, 塩化パラジウム溶液を加えヨウ化パラジウムを生成させる。ミニバイアル中の溶液はヨウ素担体溶液及び少量の次亜塩素酸ナトリウム溶液を加え, ビーカーに移し加熱する。塩酸で酸性とし, 6% 亜硫酸ナトリウム溶液を加えた後, 塩化パラジウム溶液を加えヨウ化パラジウムを生成させる。生成したヨウ化パラジウムの沈殿はガラス繊維

Fig. 1 Flow chart for the separation procedures of iodide, iodate and other forms in rain water

Fig. 2 Flow chart for the analytical procedures after irradiation

濾紙(東洋濾紙製 GC90, 25 mm ϕ)上に濾過捕集し, 水で洗浄する。ポリエチレン袋に密封し, γ 線スペクトロメトリーにより ^{128}I の 443 keV 及び ^{131}I の 365 keV の光電ピークを計測する。 ^{131}I の回収率により収率補正を行い, ヨウ素標準との比較によりヨウ素を定量する。ヨウ化物イオン濃度は, 全イオン態ヨウ素濃度からヨウ素酸イオン濃度を差し引いて求める。Fig. 1 に分別捕集方法を, Fig. 2 に放射化学分離方法をフローチャートで示した。

3 分析方法の検討

3・1 粒子態ヨウ素捕集用濾紙の選定

塚田¹⁶⁾らの各種濾紙中の元素プランク及びトレーサー実験により求めたヨウ化物イオン, ヨウ素酸イオンの吸着率から, 降水中粒子対ヨウ素捕集用濾紙としてミリポア HAWP 濾紙を選定した。

3・2 イオン態ヨウ素の捕集

3・2・1 F3 濾紙中のヨウ素プランク F3 濾紙中のヨウ素プランクは 2・3・1 に示した方法で精製することにより, 精製前の約 1/2, $3.6 \pm 0.3 \text{ ng cm}^{-2}$ ($n=3$) に減少し一定の値を示した。

3・2・2 F3 濾紙の交換容量 F3 濾紙は官能基として四級アンモニウム塩を持ち, 1 枚当たり 0.23 meq の

総イオン交換容量があるとされている。又, 濾過速度は 1 cm^2 当たり 1 ml min^{-1} 以下で使用するよう指示されている¹⁴⁾。 $^{131}\text{I}^-$, $^{131}\text{IO}_3^-$ トレーサー溶液から 1.6 mM I^- 及び 1.1 mM IO_3^- 溶液を調製し, 両イオンに対する F3 濾紙の交換容量を調べた。有効濾過面積(ホルダーにセットしたとき: 約 10 cm^2) 当たりヨウ化物イオンで 0.07 meq (12 mgI), ヨウ素酸イオンで 0.01 meq (1.8 mgI) まで捕集できることが分かった。

3・2・3 F3 濾紙の pH による捕集率の変化 F3 濾紙は通常 pH 7 で使用するよう指示されている。しかし都市圏における降水の pH は, 酸性雨問題に見られるように, 主に pH 4~6 の範囲にある。しかし, ここで pH 7 に調整するためアンモニア水を用いることは, 化学形に変化を生ずるおそれがあること, 試薬からの汚染について考慮する必要が生ずること等から, 適当ではない。そこで, F3 濾紙の有効 pH 範囲について調べた。 I^- 及び IO_3^- トレーサー溶液から pH 3.7, 4.6, 7 の溶液 [I^- : $8 \times 10^{-8} \text{ M}$ ($10 \mu\text{g l}^{-1}$), IO_3^- : $7 \times 10^{-8} \text{ M}$ ($9 \mu\text{g l}^{-1}$)] を調製し, それぞれ 200 ml を流量 5 ml min^{-1} ($0.5 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$) で F3 濾紙を通し捕集率を調べた。両イオンとも pH 3.7 から pH 7 の範囲では 100% 捕集されることが分かり, pH 調整せずにイオン態ヨウ素を捕集できることが明らかとなった。

3・2・4 濾過速度の影響 濾紙状イオン交換体はカ

Fig. 3 Separation of iodide and iodate ion

Resin: Expapier F3 anion exchange filter paper;
Flow rate: 5 ml min^{-1} ; Eluant: 0.5 M NaOH;
Iodate: $7 \times 10^{-8} \text{ M}$; Iodide: $8 \times 10^{-8} \text{ M}$

ラム法と異なり交換段数が少なく官能基との接触時間も短いため、流速が捕集率に大きく影響する。そこでヨウ化物イオンに比べ交換能の低いヨウ素酸イオン ($7 \times 10^{-8} \text{ M}$) について、流量を $2.5 \sim 100 \text{ ml min}^{-1}$ の間で変化させ捕集率を調べた。ヨウ素酸イオンは上記流量の範囲で 100% 捕集されることが分かった。なお、流量 100 ml min^{-1} は F3 濾紙 1 cm^2 当たりに換算すると 10 ml min^{-1} である。

3・3 ヨウ素酸イオンの分離

$^{131}\text{I}^-$ トレーサー溶液 ($8 \times 10^{-8} \text{ M}$) 及び $^{131}\text{IO}_3^-$ トレーサー溶液 ($7 \times 10^{-8} \text{ M}$) を用い、F3 濾紙に捕集したヨウ化物イオンとヨウ素酸イオンの分離条件を検討した。

種々の溶離液について溶離曲線を求めたところ、溶離液として 0.5 M 水酸化ナトリウム溶液 15 ml を用いたとき、最も効果的に分離ができることが分かった。Fig. 3 に示すように、ヨウ素酸イオンはほぼ 100% 溶離され、一方ヨウ化物イオンは 95% 以上が F3 濾紙に保持されていた。

3・4 放射化学分離

中性子照射した F3 濾紙からのヨウ素の溶離方法について検討した。

次亜塩素酸ナトリウム溶液 15 ml を加えて加熱し、沸騰後さらに 5 分間加熱することで 100% 溶離できることが分かった。

溶離液からのヨウ素の分離と固定は既報¹³⁾に従い、 Pd^{2+} のヨウ化物イオンに対する選択性を利用する方法によった。ヨウ化パラジウムの生成に際し、次亜塩素酸ナトリウムの残存により沈殿の生成が不安定になる。そこで本法では、抽出後硝酸ナトリウムを加え、残存次亜塩素酸ナトリウムを分解する操作を加えることで、安定した回収率が得られるようになった。

回収率の補正は、従来どおり ^{131}I を担体溶液にスパイクし、ヨウ化パラジウム中の ^{131}I の放射能を計測す

ることにより行った。

本報における分析所要時間は 1 試料当たり、照射開始から計測終了まで約 30 分、回収率は全イオン態ヨウ素、ヨウ素酸イオンで平均約 70%、非イオン態溶存ヨウ素で 90% 以上、定量下限は 1 ng であった。

4 降水への適用

横浜市旭区で採取した降水試料に本法を適用し、分析した結果を Table 1 に示す。

Table 1 に示すように、横浜市旭区で採取した降水ではイオン態ヨウ素が全ヨウ素の約 80% を、その中でもヨウ化物イオンの割合が高いことが分かった。又、降水中の全ヨウ素濃度は $2 \sim 6 \mu\text{g l}^{-1}$ の範囲であった。なお、太平洋沿岸地域での全ヨウ素濃度は、名古屋¹⁾で $0.2 \sim 9.5 \mu\text{g l}^{-1}$ 、茨城県東海村²⁾で $0.15 \sim 4.8 \mu\text{g l}^{-1}$ と報告されている。以上、ミリポア濾紙と F3 濾紙を用い、降水中ヨウ素を化学形態別に分別捕集し、放射化分析により定量する方法を報告した。本法は簡易・迅速であり多数試料の分析に有効な方法である。

本研究にあたり、原子炉の利用等に多大の便宜を図って下さった立教大学原子力研究所の方々、常に有益な助言を下された日本分析センター木村敏正博士に厚く感謝いたします。

(1985 年 4 月, 第 50 回日本化学会春季年会,
1985 年 7 月, 第 22 回理工学における同位元
素研究発表会, 1993 年 5 月, 第 28 回日本保
健物理学会で一部発表)

文 献

- 1) 寺田喜久雄: “気圏, 水圏を通じてのヨウ素の分布及び循環に関する研究”, 1959 年, 学位論文.
- 2) 結田康一, 渋谷政夫, 信沢由美子: 日土壤肥誌, **52**, 159 (1981).
- 3) S. Sadasivan, S. J. S. Anand: *Tellus*, **31**, 290 (1979).
- 4) J. B. Luten: *J. Radioanal. Chem.*, **37**, 897 (1977).
- 5) Y. Muramatsu, D. Christoffers, Y. Ohmomo: *J. Radiation Res.*, **24**, 326 (1983).
- 6) 茅野充男: 第 13 回放射医研環境セミナー報文集, p. 3 (1987).

Table 1 Some data of particulate iodine, iodide, iodate, and other forms in rain water (in Yokohama)

Sampling date	Precipitation/mm	pH	Concentration/ $\mu\text{g l}^{-1}$				
			Particulate	I^-	IO_3^-	Others	Total
84/11/20	30.2	3.9	0.1	1.8	1.2	0	3.0
84/12/12	42.0	3.7	0.1	1.0	0.2	0.6	1.9
85/02/19	7.0	4.1	0.2	3.7	1.5	0.5	5.9
85/02/20	52.0	4.9	0.3	1.2	0.7	0.1	2.3

- 7) S. D. Jones, C. P. Spencer, V. W. Truesdale: *Analyst* (London), **107**, 1417 (1982).
- 8) C. Y. Wang, S. D. Bunday, J. G. Tartar: *Anal. Chem.*, **55**, 1617 (1983).
- 9) 鈴木孝治, 有賀広志, 石和田仁志, 大嶋豊子, 井上秀成, 白井恒雄: 分析化学, **32**, 585 (1983).
- 10) Y. Kusaka, H. Tsuji, Y. Fujimoto, K. Ishida, Y. Fukui, T. Mamuro, T. Matsumami, A. Mizohata, S. Hirai: *J. Radioanal. Chem.*, **71**, 7 (1982).
- 11) S. H. Harrison, P. D. LaFleur, W. H. Zoller: *Anal. Chem.*, **47**, 1685 (1975).
- 12) J. B. Luten, H. A. Das, C. L. DeLigny: *J. Radioanal. Chem.*, **35**, 147 (1977).
- 13) J. B. Luten, J. R. W. Woittiez, H. A. Das, C. L. DeLigny: *J. Radioanal. Chem.*, **43**, 175 (1978).
- 14) 住友化学工業: エクスパピール濾紙標準操作方法.
- 15) 高城裕之: 神奈川衛研研究報告, No. 15, 47 (1985).
- 16) 塚田祥文, 原 宏, 岩島 清, 山縣 登, 高城裕之: 第19回保健物理学会要旨集, p. 31, (1984).

Determination of iodine with chemical forms in rain water by fractional sampling/NAA. Hiroyuki TAKAGI, Ikuyo IJIMA* and Kiyoshi IWASHIMA**

(*Kanagawa Prefectural Public Health Laboratory, 52-2, Nakao-cho, Asahi-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 241; **The Institute of Basic Environmental Research, Environmental Control Center Co., Ltd., 323-1, Shimo-onkata-machi, Hachioji-shi, Tokyo 192-01)

A simple and rapid method has been developed for the fractional determination of particulate, iodide, iodate and non-ionic dissolved iodine in rain waters by using some filter technique and neutron activation analysis. The following procedure was chosen as a result of the tracer experiments. Particulate iodine in rain water (0.1~0.2 l) is obtained as the residue on Millipore HAWP filter paper by filtration and determined by INAA. Iodide and iodate ion in half of the filtrate are adsorbed on Expapier F3 anion exchange filter papers and passed through the filter as non-ionic dissolved iodine which is then sealed into a plastic vial for irradiation. The iodate ion fraction is eluted with 15 ml of 0.5 M sodium hydroxide, and iodide ion and total ionic iodine (iodide+iodate) in another fraction are determined by the following method. The irradiated sample is decomposed together with an iodide carrier solution containing I-131 by heating in a sodium hypochlorite solution. After decomposition, the solution is acidified with hydrochloric acid, and the insoluble residue is filtered off. To the filtrate sodium sulfite solution and palladium chloride solution are added, and the precipitate of palladium iodide is separated with a glass fiber filter paper. Iodine contents of samples are calculated from the peak areas under the 443 keV γ -ray of I-128 in the precipitate and comparative standard. Corrections for chemical recovery are applied to them by means of the areas under 365 keV γ -ray of I-131. This method was applied to the rain water in Yokohama. The concentration of particulate, iodide, iodate and non-ionic dissolved iodine were 0.1~0.3, 1.0~3.7, 0.2~1.5 and 0~0.6 $\mu\text{g/l}$. The recovery of iodine in this procedure was about 70%. About 30 min was required for the radiochemical procedure and the limit of determination was 1 ng/l of iodine in a volume of 0.2 l.

(Received June 22, 1994)

Keyword phrases

determination of particulate iodine, iodide and iodate ion; Expapier F3 anion exchange filter paper; rain water; NAA; chemical forms of iodine.