資 料

ヨウ素-129 測定法

中 村 裕 二^{*1}

(1977年8月9日受理)

Methods for the Determination of Iodine-129

Yuji NAKAMURA^{*1}

The detection methods for ^{129}I now prevailing are based roughly on two different principles: one is the direct method such as the liquid scintillation method and X-ray detection method by use of the intrinsic Ge detector and the other is neutron activation method.

The detection limit of the direct method is about 1 dpm of ^{129}I , while that of the neutron activation method, though it changes with the irradiation conditions, can reach the level of 10^{-4} to 10^{-6} dpm.

A lot of data have been reported by means of those methods on the environmental materials such as water, milk, soils, vegetation and thyroid of animals and human-beings.

In this review, the level of ^{129}I in the environment is briefly stated first, and then the individual detection methods and the pretreatments required for each measurement are referred.

序 論

ヨウ素 129. 原子番号 53. 質量数 129.

ヨウ素同位体中, 最も長い半減期を持つ β^- 放射体。

この核種は, これまで核物理学以外の分野では, 主として, 地球化学, 宇宙化学の領域で注目され, 研究されてきている。特に ^{146}Sm , ^{236}U , ^{244}Pu とともに, 消滅核種 (extinct nuclide) としての役割が重要であり, 原子核合成 (nucleosynthesis) 後, 太陽系形成に至るいわゆる “形成期間” (formation interval) の推定に多大の情報を与えてきた。

近年, 人工的な核分裂現象の利用 (たとえば原子力発電) が進むにつれ, 環境中への ^{129}I 放出が現実のものとなっており, 人間環境への影響が懸念され始めている。

この稿では, まず環境中の ^{129}I レベルについて簡単にふれた後, 主として ^{129}I の測定法に話をしぼり, いくつかの報告例を紹介しよう。

I 環境中の ^{129}I レベル

環境物質中に存在する ^{129}I には, いくつかの異なった起源がある。

1. 天然の核反応に由来するもの^{1~3)}
 - (i) U, Th の自発核分裂 (spontaneous fission) や中性子捕獲核分裂 (neutron capture fission) によるもの
 - (ii) 宇宙線による核反応
大気中の Xe との核破砕反応 (spallation)
Te 鉱中での μ^- 中間子反応⁴⁾
地球外物質 (宇宙塵, 隕石) の流入
 - (iii) Te による中性子吸収反応
 $^{128}\text{Te} (n, \gamma) ^{129}\text{Te} (\beta^-) ^{129}\text{I}$ ⁵⁾
2. 人工的に放出されるもの
 - (i) 核実験に伴う fall-out
 - (ii) 原子力施設 (再処理施設, 原子力発電所など) から放出されるもの

天然の ^{129}I 生成量, 存在量については種々の推定がなされており, U 鉱 (ピッチブレンド), Te 鉱 (tellurobismuthite Bi_2Te_3), iodyrite (AgI)⁶⁾ などの ^{129}I 量, あるいは $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が報告されている。

^{*1} 放射線医学総合研究所那珂湊支所環境放射生態学研究部;
茨城県那珂湊市磯崎字入道 3609 (〒311-12)
Div. of Environmental Radioecology, Nakaminato
Laboratory, National Institute of Radiological
Sciences; 3609 Isozaki-Nyudo, Nakaminato-shi,
Ibaraki-ken.

近年、原子力施設の建設、稼動が進むにつれ、 ^{129}I の“環境”，とりわけ人間環境に与える影響が重要視されている。 ^{129}I は半減期も長く、 ^{239}Pu とともにその蓄積効果が問題となっている。このため人間をとり囲む環境、生態系内での ^{129}I 蓄積、移動、さらには被曝線量、人体への影響について、多くの試算、推定がなされている⁷⁻¹³⁾。

原子力施設、特に再処理施設周辺の ^{129}I レベルの測定も数多く行なわれており、空気、陸水、土壌、牧草、牛乳、生体の甲状腺など、種々の ^{129}I 量が求められている。

再処理施設周辺の ^{129}I レベルは、かなり高い値を示しており、J. M. MATUSZEK¹⁴⁾ によると、New York 州 (U.S.A.) の West Valley にある再処理施設 (Nuclear Fuel Survices, Inc.) 周辺では

陸水	$\leq 8.3 \text{ pCi/l}$
牛乳	$\leq 2.3 \text{ pCi/l}$
甲状腺 (動物)	$\leq 3700 \text{ pCi/g}$

に達する例も報告されている。F. P. BRAUER らは、米国各地からの環境試料について、数年間の ^{129}I レベルの推移を調べている¹⁵⁾。この報告によると、数年間の平均値として、地域ごとに

空気	粒子状	$7 \times 10^{-2} \sim 7 \text{ pCi}/10^6 \text{ m}^3$
	ガス状	$10^{-1} \sim 40 \text{ pCi}/10^6 \text{ m}^3$
水 (湖水、河川水)		$1.5 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-5} \text{ pCi/l}$
牧草		$7 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ pCi/g}$
牛乳		$10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ pCi/l}$
甲状腺 (牛)		$3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-1} \text{ pCi/g}$

程度の差異がみられる。

環境中の ^{129}I レベルは、地域により、また試料の種類によっても大きく異なっており、その測定を行なう場合には、きわめて微量の ^{129}I を検出する必要も生じる。次章からは、 ^{129}I 測定法について述べる。

II ^{129}I の核特性

Fig. 1 は、 ^{129}I の崩壊形式 (decay scheme) である。 ^{129}I は 1.7×10^7 年という長半減期を有し、 β^- 崩壊で ^{129}Xe の励起状態に遷移する¹⁶⁾。この ^{129}Xe はさらに基底状態へと遷移するが、この際 γ 線放出 (38.0 keV)¹⁷⁾

Fig. 1 Decay scheme of ^{129}I .

による遷移はごく少なく ($\sim 9\%$)、大部分は K 殻電子放出 (K/L ≈ 10) による内部転換 (internal conversion) である。この内部転換に伴い、Auger 電子および Xe の X 線が放出される。従って、 ^{129}I 崩壊時に放出されるおもな放射線は

- (1) β 線—— $\beta^-_{\text{max}} = 150 \text{ keV}$
- (2) X 線——Xe KX 線 $K\alpha_1 = 29.7 \text{ keV}$
 $K\alpha_2 = 29.4 \text{ keV}$
- (3) γ 線——38.0 keV

である。

環境物質中の ^{129}I を直接、その放射能から検出するためには、最大エネルギー 150 keV の軟 β 線か 38.0 keV の γ 線、または Xe の X 線を検出することになる。

^{129}I は長半減期核種であり、単位原子数当りの放射能値 (すなわち崩壊定数 λ) がきわめて小さい。たとえば、 ^{129}I 1 pCi の原子数は $\sim 2.8 \times 10^{13}$ 個 ($\sim 6 \text{ ng}^{129}\text{I}$) である。いいかえれば、 $1 \mu\text{g}$ の純粋な ^{129}I ($\sim 4.7 \times 10^{15} \text{ n}$) の放射能は、約 170 pCi しかない。

一方、 ^{129}I の核特性で忘れてならないのは、その熱中性子吸収断面積 (thermal neutron capture cross section) である。この断面積は $\sim 27 \text{ barn}$ であり、中性子吸収反応⁽¹⁾

によって ^{130}I へ転換される。

^{130}I は、 β^- 崩壊 (半減期 12.5 時間) で ^{130}Xe へ遷移する。この遷移の β 線エネルギーは、 $\beta_{\text{max}} \sim 0.62 \text{ MeV}$ (52%), 1.04 MeV (48%), 1.7 MeV (0.4%) である¹⁶⁾。 β^- 崩壊後の ^{130}Xe 励起状態からの放出 γ 線は 0.4 MeV 以上であり、その検出は容易である。

つまり、中性子放射化法という間接的な手段によって、 ^{129}I を検出することが可能である。次章では、これら直接測定法 (β 線, X 線, γ 線) および中性子放射化法について個別に述べる。

III ^{129}I 測定法

1. 直接測定法

^{129}I を直接検出する手段として、 β 線測定、X あるいは γ 線測定がある。また放射能測定によらない方法として、質量分析法がある。

(1) β 線測定

β 線測定に際して通常用いられている方法は、GM 計数管、ガス比例計数管、液体シンチレーション計数装置、プラスチックシンチレーション計数装置、Si (Li) 半導体検出器などを使用したものである。

* 39.6 keV, ref. 16).

^{129}I 測定の場合、 β 線のエネルギーが $\beta_{\max} \sim 150 \text{ keV}$ ときわめて小さいことから、測定法にも制限が加わる。 150 keV という β 線エネルギーは、 ^{14}C とほぼ同程度である。従って測定試料中での自己吸収が大きく、計数効率の低下をもたらす。この点、液体シンチレーション法

が適当であり、応用例も多い。

液体シンチレーション法のバックグラウンドは一般に比例計数管などに比べ、高い値を示す。しかし適当な条件下では、100% 近い計数効率を得ることができるという利点がある。

Fig. 2 Pathways and probabilities for ^{129}I emissions of β particles, Auger and conversion electrons assuming no Xe KX-rays, and all L-, M- etc., Xe X-rays are stopped in the 15 ml of liquid scintillator. See reference 18).

Table 1 Comparison of different scintillation solutions for ^{129}I -counting.(ref.)

Scintillation solution	Counting efficiency (%)	F.O.M*
1. 3 g of PPO,** 0.06 g of DM-POPOP***/liter of toluene	119	674
2. 1.5 g of PPO, 0.05 g of DM-POPOP/liter of toluene-absolute ethanol (1 : 1)	96	576
3. 1.8 g of PPO, 0.06 g of DM-POPOP/liter of toluene-absolute ethanol (1.5 : 1)	104	470
4. 4 g of PPO, 0.2 g of DM-POPOP, 60 g of naphthalene, 20 ml of ethylene glycol, 100 ml of methanol with <i>p</i> -dioane to make 1 liter	114	542
5. 10 g of PPO, 0.5 g of DM-POPOP, 80 g of naphthalene/liter of xylene-dioxane-ethylene glycol monoethyl ether	115	575
6. 7 g of PPO, 0.04 g of DM-POPOP, 80 g of naphthalene/liter of dimethoxyethane	111	513
7. 10 g of PPO, 0.4 g of DM-POPOP 80 g of naphthalene/liter of dioxane-anisole-dimethoxyethane (6 : 1 : 1)	121	732
8. Same as 7 except the solvent contains 20% ethylene glycol	114	650

* F.O.M.=figure of merit= $(100*\text{cpm}/\text{dpm})^2/\text{background}$, **PPO=2, 5-diphenyloxazole, ***DM-POPOP=1, 4-bis (4-methyl-5-phenyl-2-oxazolyl) benzene, (ref.): see reference 19).

シンチレーター中での発光は、 ^{129}I 測定の場合、 β 粒子、IC 電子、Auger 電子および Xe X 線の一部による。一例として、Fig. 2 は 15 ml の液体シンチレーター中での発光機構およびそのエネルギーを示したものである¹⁸⁾。この場合シンチレーター中では、 ^{129}I の 1 崩壊当り

- (a) 0~150 keV 9*% (β^-)
- (b) 10~160 keV 72*% ($\beta^- + \text{IC}$)
- (c) 39.6~189.6 keV 19*% ($\beta^- + \text{Auger}$)

の 3 グループの励起が起ることになる。

種々のシンチレーターを用いた場合の ^{129}I 計数効率 は、B. A. RHODES¹⁹⁾ によって調べられている (Table 1 参照)。この報告は、NaI 水溶液試料を用いた場合の例であり、96~121% にわたる計数効率が得られている。エマルジョンタイプのシンチレーターを用いた例では、D. L. HORROCKS¹⁸⁾ がある。この報告では、エマルジョン剤 (Beckmann BBS-3) を 16% 含んだトルエン溶液にブチル-PBD (8 g/l), PBBO (0.5 g/l) を加えたシンチレーターを用いて、95% の計数効率を得ている。

液体シンチレーション法での測定の際、問題となるのは、クエンチング効果である。クエンチングの原因は、試料溶液、シンチレーターなどの不純物によると考えられているが、明確にはなっていない。放射性ヨウ素の液体シンチレーション測定の際には、色クエンチング (color-quenching) が問題となる。特にヨウ素の分離のために用いる CCl_4 抽出法では、単体ヨウ素による色クエンチングが著しい。H. H. ROSS²⁰⁾, J. J. GABY²¹⁾ らは、炭素二重結合を有するオレフィン系有機化合物 (たとえば 2-メチル-1-ブテン) を加え、短波長の蛍光あるいは紫外線を照射し、付加反応を起すことによって (C-I 結合) クエンチングを解消している。この例では、85% 以上の高い計数効率が得られている。

環境試料中での ^{129}I 測定例も多く^{14, 21, 22)}, J. J. GABY らの報告では、検出限界として 1.2 pCi (~3.7 dpm)¹²⁹⁾ という値が得られている。

(2) γ 線および X 線測定

^{129}I の β^- 崩壊に伴って放出される γ 線あるいは I. C. に伴う Xe X 線を検出する方法もある。

Well 型の NaI (Tl) 検出器を用いた例では、B. A. RHODES¹⁹⁾ の報告がある。NaI (Tl) 検出器では 38.0 keV の γ 線と Xe KX 線 (29.7 keV) が検出されるが、 γ 線は放出率も小さく、実際上は Xe X 線が対象となる。この報告では、計数効率として 75% (3 inch $\times$ 3 inch, 0.7 inch ϕ NaI (Tl)) を得ている。しかし、NaI (Tl) 検

出器による測定では分解能も悪く、また測定器の S/N 比の問題もあり、環境試料中の ^{129}I 測定に応用した例は見あたらない。Ge (Li) 半導体検出器を用いた測定では ~1 dpm ^{129}I 程度の検出限界が得られている²³⁾。

環境試料中の ^{129}I 測定に固体検出器を用いた例としては、真性 Ge 半導体 (intrinsic Ge semiconductor) 検出器による Xe X 線測定がある²⁴⁾。

環境試料中の ^{129}I 測定を行なう際、 ^{125}I ($\tau_{1/2}=60$ d) が混在する場合がある。液体シンチレーション法では、放射能の減衰を追うことにより ^{129}I , ^{131}I の分別は可能であるが、 ^{125}I の分別には、長期間の減衰が必要であり、シンチレーターの安定性のうえからも不可能に近い。

^{125}I は、軌道電子捕獲 (electron capture) で ^{125}Te に崩壊する。従って、 ^{125}I 崩壊に伴い放出される X 線は、Te X 線 ($K\alpha_1=27.5$ keV, $K\alpha_2=27.2$ keV) である。この X 線は、intrinsic Ge 半導体検出器 (FWHM ~200 eV) を用いることによって Xe X 線 (29.7 keV, 29.4 keV) と分別測定することができる。J. C. DALY²⁴⁾ らは陸水、および牛乳中の ^{129}I 測定に、この Ge 半導体検出器を用い、検出限界として ~0.4 pCi (~0.9 dpm) ^{129}I を得ている。

(3) ^{129}I の質量分析法

放射能によらない ^{129}I 測定法として、固体用質量分析器による方法がある²⁵⁾。この方法では、KI 溶液を直接、タングステンフィラメント上で蒸発固化した後、スパッタリングによってイオン化し、 I^- イオンのビーム強度を測定する。J. A. MCHUGH の報告では、 $^{127}\text{I}/^{129}\text{I} > 10^7$ まで検出可能である。 ^{129}I に対する感度は、 $\sim 10^{-13}$ g ^{129}I ($\sim 3.6 \times 10^{-5}$ dpm) とされている。ヨウ素の安定同位体は ^{127}I のみであるため、 ^{129}I と ^{127}I 間の同位体効果の補正はむずかしく、有望な方法ではあるが、未解決の部分も多い。また、 ^{127}I 量の多い ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の小さい) 環境試料での測定は困難であろう。

2. 間接測定法——中性子放射化法

前節で述べたように、直接測定法における ^{129}I の検出限界は、質量分析法を除き 0.4~1 pCi 程度であり、極微量の ^{129}I 検出は困難である。しかし中性子放射化法では、数オーダー低い検出限界を実現できる。

中性子放射化法による ^{129}I 検出の可能性は、D. C. PURKAYASTHA²⁶⁾ らによって提唱され、U 鉱中の ^{129}I が測定された。以来、R. R. EDWARDS^{1~3)}, M. H. STUDIER²⁷⁾ らによって地球化学的なトレーサーとして注目され、気圏-水圏-陸圏でのヨウ素の挙動が論じられてきた。近年では環境放射能としての側面が問題となっており、環境物質中の ^{129}I 測定例も多い^{15, 28, 29)}。

* ref. 17).

反応(1)による ^{130}I の生成は(2)式

$$\frac{\lambda_{130}^{130}\text{I}}{\lambda_{129}^{129}\text{I}} = \frac{\sigma_{129} \cdot \phi_{\text{th}}}{\lambda_{129}} f(\tau) \quad (2)$$

で表わされる。 λ_{129} , λ_{130} は、それぞれ ^{129}I , ^{130}I の崩壊定数、 σ_{129} は ^{129}I の中性子捕獲断面積、 $f(\tau)$ は飽和係数 $(1 - \exp(-\lambda_{130} \cdot \tau))$ である。原子炉中での中性子束 ϕ_{th} を

$$\phi_{\text{th}} \sim 10^{15} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{min}$$

とした場合、飽和条件下 ($f(\tau)=1$) での(2)式は

$$\frac{\lambda_{130}^{130}\text{I}}{\lambda_{129}^{129}\text{I}} \sim 3 \times 10^5$$

となる。すなわち、1 dpm の ^{129}I から 3×10^5 dpm の ^{130}I が生成されることを示している。高中性子束の照射炉を用いれば、この比はさらに増大する。

一方、 ^{129}I を含む単体ヨウ素の中性子照射を行なうと、反応(1)以外に、共存する ^{127}I に由来する反応

が付随して起る。反応(5)は中性子束が特に大きい場合

や、 ^{127}I 量が多い場合に問題となる。Table 2, Fig. 3 に、 ^{129}I 近傍の放射性ヨウ素同位体 ^{125}I , ^{126}I , ^{128}I , ^{130}I , ^{131}I の核特性, decay scheme を示す^{16,17)}。

(1) ^{130}I 測定法

^{129}I 測定のためには、中性子照射によって生成される ^{130}I の測定を行なう。後述するように、Xe 同位体比を測定する方法も行なわれているが、一般的には、 ^{130}I の γ 線測定法が用いられている。

(i) Ge(Li) 半導体による γ 線スペクトロメトリー

照射試料中の ^{130}I 測定に際して、まず想起される方法は、Ge(Li) 半導体検出器による γ 線測定である。NaI (Tl) 検出器に比べ分解能も良く、特に $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が比較的大きい試料では有効な方法である。Fig. 4 は、 ^{129}I を含む単体ヨウ素を放射化したときの γ 線スペクトルの一例である。この例では

$$^{129}\text{I} \sim 7 \times 10^{-4} \text{ dpm}$$

$$^{129}\text{I}/^{127}\text{I} \sim 8 \times 10^{-9}$$

である。 γ 線の放出率、Ge(Li) 半導体での検出効率から、測定に適当な γ 線は¹⁷⁾

Table 2 Nuclear data of iodine isotopes.

Isotope	Half-life	Decay mode	Abundance (%)	Max. energy of β ray (MeV)	Associated γ ray energy and abundance (keV) (%)
^{125}I	60.0 d	E C	100	—	Te X rays 35.5 (7.0%)
^{126}I	12.8 d	E C	55	—	Te X rays 666.2 (32.6%) 753.8 (3.9%)
		β^+	1.3	1.13	511. 1420.0 (0.3%)
		β^-	44	0.385 (55%) 0.865 (30%)	388.5 (35.4%) 491.3 (2.7%) 879.8 (0.8%)
^{128}I	25.0 m	E C	6.4	—	Te X rays 743.3 (0.2%)
		β^-	93.6	1.13 (2%) 1.67 (16%) 2.12 (76%)	442.9 (17.5%) 526.6 (1.7%) 969.5 (0.4%)
^{129}I	1.7×10^7 y	β^-	100	0.15 (100%)	Xe X rays 38.0 (9%)
^{130}I	12.4 h	β^-	100	0.62 (52%) 1.04 (48%) 1.7 (0.4%)	418.0 (33%) 536.1 (100%) 668.4 (94%) 739.4 (81%) 1157.3 (11%)
^{131}I	8.05 d	β^-	100	0.25 (2.8%) 0.33 (9.3%) 0.608 (87.2%) 0.81 (0.7%)	80.2 (2.6%) 177.2 (0.2%) 284.3 (5.4%) 325.8 (0.2%) 364.5 (82.0%) 503.0 (0.4%) 637.0 (6.8%) 723.0 (1.6%)

Fig. 3 Decay scheme of iodine isotopes, ^{125}I , ^{126}I , ^{128}I , ^{130}I and ^{131}I .

γ_1	418.0 keV	33.0%
γ_2	536.1	100%
γ_3	668.4	94%
γ_4	739.4	81%
(γ_5)	1157.3	11%

である。しかし γ_3 , γ_4 はそれぞれ ^{126}I の EC 崩壊に伴う γ 線 (666.2 keV, 753.8 keV) の妨害を受ける。通常

用いられる Ge(Li) 半導体では, FWHM $\sim$ 2.0 keV 程度であり, ^{126}I , ^{130}I を完全に分別することはできない。また γ_1 , γ_2 は 666 keV 付近の γ 線による Compton 領域にある。従って単独の Ge(Li) 半導体検出器による測定では, 測定精度, 感度を上げることは, かなり困難である。

検出限界は照射試料の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比, および中性子束

Fig. 4 γ -ray spectrum of the irradiated iodine sample by Ge (Li) detector (after decay-out of ^{128}I).

$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}=8\times 10^{-9}$, $^{129}\text{I}=7\times 10^{-4}$ dpm.

ϕ_{th} によって左右され、一概には決められない。前出の例では $^{127}\text{I}\sim 1\text{ mg}$ に対し、 $^{129}\text{I}\sim 5\times 10^{-4}$ dpm ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}\sim 10^{-9}$) 程度が検出限界であろう。

^{127}I 担体を用いる場合の化学収率 (chemical yield) 決定には、副次反応生成核 ^{126}I , ^{128}I の放射能測定を用いることができる。

^{126}I の妨害を軽減するためには、 ^{127}I 量を極力少なくする必要があるが、化学分離、収率決定がむずかしくなる。他方 ^{125}I , ^{131}I などの放射性同位体をスパイクする方法もあるが、従来 ^{131}I 測定に用いられている化学分離法とは全く異なる分離法を講ずる必要がある。

(ii) Sum-peak 法

^{126}I , ^{130}I の分別測定の方法の 1 つに、Sum-peak 法がある。この方法では、感度の良い大型の NaI (Tl) 検出器で、 ^{130}I 崩壊に伴うカスケード γ 線の Sum-peak を検出する²⁾。

^{130}I からの γ 線 Sum-peak は、 $\sim 1.9\text{ MeV}$ および $\sim 2.3\text{ MeV}$ であるのに対し、 ^{126}I からは最大 $\sim 1.4\text{ MeV}$ である。従って、 1.6 MeV 以上の γ 線のみを検出することによって、 ^{130}I を単独に検出することができる。この際、 ^{130}I Sum-peak の計数効率、各 γ 線の計数効率の積となり、かなり低下するが、高エネルギー領域での

バックグラウンドはきわめて低く、精度の良い測定ができる。J. TAKAGI⁴⁾ らは、対面する 2 個の大型 NaI (Tl) 検出器 (6 inch $\times$ 6 inch cylindrical) を用いて、Sum-counting 法により、Te 鉱石 (tellurobismuthite Bi_2Te_3) 中の ^{129}I (宇宙線 μ 中間子による核反応生成核) を検出している* この報告では計数効率 (^{130}I Sum-peak に対して) 5.7%, 検出限界 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}\sim 2.6\times 10^{-11}$ (10^{-5} dpm $^{129}\text{I}/1\text{ mg } ^{127}\text{I}$) である。

(iii) 同時計数法

(a) (β - γ) 同時計数法^{23,30,31)}

^{130}I からの β 線を gate signal とし、同時に放出される γ 線を検出する方法である。

^{130}I の β 線は ^{129}I と異なり $\beta_{\text{max}}=0.62\text{ MeV}$, 1.04 MeV とエネルギーも大きく、試料中での自己吸収は比較的少ない。一方 ^{126}I は、 β^- 崩壊のほか EC 崩壊 (55%) で ^{126}Te へ遷移する。従って β 線を gate signal とすることによって、バックグラウンドを下げることも、 ^{126}I の EC 崩壊に伴う γ 線成分を除去することができる。偶然に ^{126}I からの signal を計数する確率を小さくするため、“速い同時計数回路” (fast coincidence circuit $\sim 100\text{ n sec}$) が用いられる^{2,3)}。 γ 線の signal は、Sum-peak と同じく、NaI (Tl) 検出器を用いて 1.6 MeV 以上の Sum-peak を検出する。この (β - γ) 同時計数法は、環境試料中の ^{129}I 測定に数多く用いられている^{15,23,28,29)}。検出限界は、 ^{125}I スパイクを用いた無担体分離の例では、 $\sim 10^{-6}$ dpm ^{129}I に達している^{28,29)}。

Ge (Li) 半導体検出器を用いた (β - γ) 同時計数法の例もある。この場合、 ^{126}I の EC 崩壊に伴う 666.2 keV , 753.8 keV の γ 線が除かれるため、前述した γ_2 , γ_3 , γ_4 の検出が容易となり同程度の検出限界が達成できる。

(b) (γ - γ) 同時計数法

(β - γ) 同時計数法では、gate signal として用いる β 線の試料中での吸収が計数効率の限界を定める。特に測定試料が厚みを有するときには、計数効率の低下を招くことになる。このため、 γ 線を gate signal として用いる同時計数法が報告されている。

^{130}I からの γ 線のうち、 ^{126}I よりの γ 線と比較的分離しているのは、 0.538 MeV および 1.15 MeV の γ 線である。この 2 本の γ 線を gate signal とし、他の検出器で同時 ($\leq 140\text{ n sec}$) の γ 線を検出する。この方法で、 ^{126}I の分別が可能となる。

(γ - γ) 同時計数法におけるバックグラウンドはきわめて低く、1 例では²⁾ $0.5\sim 0.6\text{ cph}$ と報告されている。R. R. EDWARDS らによると、この (γ - γ) 同時計数法での検出限界は $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}\sim 10^{-12}$ (4×10^{-7} dpm $^{129}\text{I}/1\text{ mg } ^{127}\text{I}$)

程度とされている。

これら (β - γ), (γ - γ) 同時計数法を組み合わせ、(β - γ - γ), (β - γ - γ - γ) など種々の同時計数法が用いられている²³⁾。

(iv) 同位体分離法

中性子放射化法と質量分析法とを組合せた例も報告されている。この方法は、中性子照射したヨウ素試料を¹²⁵I スパイクとともに質量分離装置 (mass separator) で分別し、得られた¹³⁰I rich の試料の放射能測定を行なうものである。H. L. ROOK³²⁾ らは mass separator による分離後、(β - γ) 同時計数法を用いて $10^{-13} \sim 10^{-14}$ g ¹²⁹I ($\sim 4 \times 10^{-5} \sim 6$ dpm) を検出している。

(v) Xe 同位体比測定法

中性子放射化法を用いた例のうち、ヨウ素同位体の放射能測定によらない方法もある。

照射試料中の¹²⁹I, ¹³⁰I は、それぞれ β^- 崩壊で Xe 同位体に遷移する。この Xe の同位体比、さらには¹³⁰Xe 量を求めることによって、¹²⁹I 量を求めることもできる。M. S. BOULOS らは³³⁾中性子照射後、¹²⁸I の崩壊を待ち、照射試料を溶解、再固定することによって¹³⁰Xe/¹²⁸Xe 比を高め、気体 (希ガス) 用質量分析装置による測定を行なっている。生体の甲状腺中の¹²⁹I 測定の場合では、 $\sim 2 \times 10^{-1}$ dpm ¹²⁹I という検出限界を得ている。

Xe 同位体比の測定から¹²⁹I/¹²⁷I 比を求めた例として、原子炉中での中性子照射によらない報告もある⁶⁾。この報告では、ヨウ素鉱物、iodyrite (AgI) 中での天然の核反応を利用している。天然には微量な中性子束 (~ 10 n/cm² · year) が存在しており、iodyrite 中では

$$^{127}\text{I}(n,\gamma)^{128}\text{I}(\beta^-)^{128}\text{Xe}$$

が生成されている。一方、iodyrite 形成時にとり込まれた¹²⁹I より¹²⁹Xe が生成される。この¹³⁰Xe/¹²⁸Xe 比を求めることによって、iodyrite 形成時の¹²⁹I/¹²⁷I 比および鉱物形成年代を得ることができる。B. SARINIVASAN らは Australia (New-South-Wales) 産の iodyrite を用い、

$$\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_{T=0} \simeq (2.2 \sim 3.3) \times 10^{-15}$$

$$\text{鉱物形成年代} \sim (3 \sim 7) \times 10^{-7} \text{年}$$

という値を得ている。

今まで述べてきたように、¹²⁹I 測定法には種々の手段が講じられている。Table 3 に、各測定法の検出限界をまとめて示す。放射化法では、中性子束密度によって検出限界も異なるが、ここでは各報告に示されている値を掲げてある。

Table 3 Comparison of the detection limit.

1. Direct method

Detection method	Detection limit (dpm ¹²⁹ I)	Reference
Liquid scintillation	2.7	22)
Ge(Li) semiconductor NaI(Tl) scintillation	1.0	23)
Intrinsic Ge semiconductor	0.4	24)
Mass-spectrometer	4×10^{-5}	25)

2. Neutron activation analysis

Detection method	Detection limit (¹²⁹ I/ ¹²⁷ I)	Reference
Single Ge(Li) semiconductor	10^{-9}	
NaI(Tl)-NaI(Tl) scintillation sum-counting	2.6×10^{-11}	4)
(β - γ) coincidence	5×10^{-12}	15)
(γ - γ) coincidence	10^{-12}	2)
Mass-separator and (β - γ) coincidence	10^{-14}	32)
Rare-gas mass-spectrometer	10^{-10}	33)

VI 試料調製法——化学分離

環境試料中の¹²⁹I 測定を行なう場合、前章で述べたいずれの測定法を用いるかによって、行なうべき試料の前処理＝化学分離法が異なる。

化学分離上、特に問題となるのは、試料中の安定ヨウ素量、あるいは担体ヨウ素の有無である。¹²⁷I 担体を用いる場合には、¹³¹I 測定のため確立されている方法と、基本的には同一の分離法が用いられる。

放射化分析法の場合のように、¹²⁷I 量が制限される場合、あるいは無担体、¹²⁵I, ¹³¹I スパイクを用いる場合などには、全く異なった分離法が必要とされる。

二、三の報告例に従って、液体試料 (水、牛乳)、固体試料 (鉱物、土壌、牧草、エアフィルター、臓器) の実際の分析法を紹介する。

1. ¹²⁷I 担体を用いる場合^{14, 21, 22, 24)}

液体シンチレーション法、あるいは Ge 検出器による X 線測定法では、¹²⁷I 量は測定上の難点とはならない。従って、 $10 \sim 20$ mg の¹²⁷I を担体とする化学分離が用いられている。この分離法は、

(a) 陰イオン交換法

(b) アルカリ溶融または浸出法

(c) 溶媒抽出法

に大別される。

陰イオン交換法は液体試料に対して行ない、 Cl^- 型の強塩基性樹脂（たとえば Dowex-1, 2）を用い、 NaNO_3 または NaOCl を溶離液とする。

アルカリ溶融や浸出法は、固体試料に用いる。 NaOH を用いた溶融、浸出を行なう。

溶媒抽出法はおもに CCl_4 抽出であるが、一部トルエン抽出も行なわれる。陰イオン交換や、アルカリ処理で得られる試料からのヨウ素の分離・精製に用いる。

(1) 液体試料（水、牛乳）の場合

^{127}I 担体を加えた後、 NaOCl 、塩酸ヒドロキシルアミン ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)、 NaHSO_3 を用いて酸化、還元を行ない、試料中の放射性ヨウ素、担体ヨウ素とも I^- の化学形に整える。 Cl^- 型イオン交換カラムに通し、吸着後 NaNO_3 による溶離または NaOCl による酸化、脱着、溶離する。溶離液は、再度 I^- 形に調整し、 CCl_4 抽出を行なう。抽出後は数度繰り返し、試料の精製を行なう。

生乳の場合には、イオン交換に先立ち、遠心分離などによって脱脂しておく必要がある。

(2) 固体試料の場合

(a) セルロース製エアフィルターおよび植物試料

担体とともに NaOH 、 Na_2CO_3 を用いて Ni ルツボ内で溶融する。溶解後、 HNO_3 で中和し、 CCl_4 抽出を行なう。報告では、化学分離による回収率は 70% 程度である。

(b) 活性炭フィルター、土壌試料などの場合

それぞれ 50%、10% の NaOH 溶液中で加熱し、脱着、浸出する。ろ別後、 HNO_3 で中和し、 CCl_4 抽出を行なう。

(c) 鉱物試料の場合^{3,4)}

試料を細粉とした後、熱分解あるいは酸化によって I_2 を回収する。iodyrite で行なわれた例では、熱分解 ($> 550^\circ\text{C}$) で I_2 が得られている。他の方法としては Fe (III)³⁾、 HNO_3 ⁴⁾ による酸化、蒸留法が用いられている。得られた I_2 は、 CCl_4 抽出で精製する。

(d) 生体試料^{24, 33)}

細片試料を NaOH 、 EtOH で加熱分解する。溶解後、 EtOH を揮発させ、 Ni ルツボに移しマッフル炉内で加熱分解 ($\sim 600^\circ\text{C}$) を行なう。分解終了後、 H_2O で溶解 HNO_3 で中和後、 CCl_4 抽出を行なう。この方法で、平均 70% 前後の回収率が得られている²⁴⁾。

CCl_4 抽出法によって精製した試料は、各測定法に必要な試料形とする。

液体シンチレーション法を用いる場合、 CCl_4 抽出さ

れた単体ヨウ素は、クエンチングの原因となる。シンチレーターはトルエンベースのものが多く用いられており、この場合、 CCl_4 抽出後さらにトルエン抽出を行なう。回収率はこのトルエン相の一部をとり、吸光度法により行なう。トルエン相の試料を液体シンチレーション測定用のガラス製バイアルに移し、2-メチル-1-ブチレンを加え、15 W 白色蛍光灯下で 2～3 日照射する。付加反応終了後、シンチレーター（たとえば 5 g PPO 0.1 g DM-POPOP/250 ml トルエン）を適量加え混合し、測定用試料とする。

X線測定用には、 CCl_4 抽出後、 PdI_2 または AgI の沈殿として回収する。この沈殿をろ別、乾燥後、測定用試料とする。化学収率は、重量法によって求める。

放射化分析法を行なう場合でも ^{129}I 量が比較的多い場合には、少量の担体 (1～2 mg) を用いた分離を行なうことができる。この場合には、 CCl_4 抽出後、 PdI_2 で回収する。 PdI_2 は熱分解しやすく ($\geq 350^\circ\text{C}$)、照射用の単体ヨウ素試料を容易に分離することができる。

2. 無担体分離法^{15, 27, 29, 33)}

中性子放射化法では多くの場合、無担体 (^{125}I 、 ^{131}I などを用いたスパイク法) で化学分離をしなければならない。化学収率は、スパイクの回収率から求める。M. H. STUDIER²⁷⁾、F. P. BRAUER^{15, 23, 28)} らは、P. R. GODFREY らの方法³⁴⁾に従い ^{131}I をスパイクとして、石英管中での燃焼、灰化を行なっている。二重石英管中の試料を酸素気流下で段階的に加熱、分解する。最終的には、 $\geq 800^\circ\text{C}$ で完全に灰化を行なう。この酸素気流を亜硫酸水溶液中に通し、ハロゲンのような揮発性元素をトラップする。この還元性溶液トラップから、塩化量 (AgCl) とともに AgI を沈殿分離する。次にこのハロゲン化銀を熱分解し、冷却トラップで回収し、照射試料とする。

照射後の試料は、 CCl_4 抽出法によって Cl 、 Br を除去し、精製後 AgI 、または PdI_2 として固容する。

この焼燃法の特長は、どのような固体試料でも分離できること、また ^{129}I 量のみではなく $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の測定も可能となることである。

液体試料の場合には、燃焼法を用いることができない。従って、前項で述べたイオン交換法を用いることになる。 ^{125}I 、 ^{131}I などのスパイクとともに陰イオン交換を行ない、濃縮した後、少量の塩化銀とともにハロゲン化銀を分離し、熱分解によってヨウ素を回収する方法が用いられる。

V 結 語

以上述べてきたように、 ^{129}I 測定には大別して 2 とお

りの方法が用いられている。液体シンチレーション法やX線測定法などの直接測定法と、放射化分析法である。いずれの測定法にもそれぞれ長所、短所があり、一概にその優劣を論ずることはできない。

感度（検出限界）の点では、放射化法が数段勝っているといえよう。ごく控え目に見積っても、 10^{3-5} 程度の差がある。従って極微量の ^{129}I 測定のため、あるいは $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の測定には、放射化法を用いることになる。

直接法の利点は、第1に担体を用いたごく普通の化学分離法を用いることができる点である。放射化法では、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の小さな試料では ^{126}I の妨害のため、測定が困難になる。

さらに、環境試料中の ^{129}I 測定のように、試料数が多い場合には、放射化法ではコストがかさむ点も見逃せない。放射化した試料は短時間内に処理、測定する必要がある、実験者の近くに照射炉があることも条件の1つとなろう。

従って、いずれの方法を用いるかは、感度、実験の難易、コスト、照射炉使用の可否、試料中の ^{129}I レベル、試料の種類などを考慮したうえで選択する必要がある。

参 考 文 献

- 1) R.R. EDWARDS; *Science*, **137**, 851 (1962).
- 2) T.P. KOHMAN and R.R. EDWARDS; USAEC Rep. NYO-3624-1 (1966).
- 3) R.R. EDWARDS and P. REY; *ibid.*, NYO-3624-3 (1969).
- 4) J. TAKAGI, W. HAMPEL and T. KIRSTEN; *Earth, Planet. Sci. Lett.*, **24**, 141 (1974).
- 5) E.C. ALEXANDER, Jr., B. SRINIVASAN and O. K. MANUEL; *ibid.*, **5**, 478 (1969).
- 6) B. SRINIVASAN, E.C. ALEXANDER, Jr. and O. K. MANUEL; *Science*, **173**, 327 (1971).
- 7) P.M. BRYANT; *Health Phys.*, **19**, 611 (1970).
- 8) J. TADMOR; *Radiological Health Data and Reports*, **12**, 611 (1971).
- 9) J.L. RUSSELL and P.B. HAHN; *ibid.*, **12**, 189 (1971).
- 10) J.A. MARTIN, Jr.; *Radiation Data and Reports*, **13**, 59 (1973).
- 11) J.K. SOLDAT; BNWL-SA-4879 (1974).
- 12) J.K. SOLDAT; *Health Phys.*, **30**, 61 (1976).
- 13) A. SAAS and A. GRAUBY; *ibid.*, **31**, 21 (1976).
- 14) J.M. MATUSZEK, J.C. DALY, S. GOODYEAR, C.J. PAPERIELLO and J.J. GABY; IAEA-SM-180/39, 3 (1974).
- 15) F.P. BRAUER, J.K. SOLDAT, H. TENNY and R.S. STREBIN, Jr.; IAEA-SM-180/34, 1 (1973) (BNWL-SA-4694).
- 16) C.M. LEDERER, J.M. HOLLANDER and I. PERLMAN; "Table of Isotopes," 6th ed. (1968), John Wiley & Sons, Inc.
- 17) M.A. WAKAT; *Nuclear Data Tables*, **8**, 445 (1971).
- 18) D.L. HORROCKS; *Nucl. Instr. Methods*, **120**, 345 (1974).
- 19) B.A. RHODES; *Analytical Chemistry*, **37**, 995 (1965).
- 20) H.H. ROSS; *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **3**, 57 (1970).
- 21) J.J. GABY, C.J. PAPERIELLO, S. GOODYEAR, J.C. DALY and J.M. MATUSZEK; *Health Phys.*, **26**, 89 (1974).
- 22) J.C. DALY, S. GOODYEAR, C.J. PAPERIELLO and J.M. MATUSZEK; *ibid.*, **26**, 333 (1974).
- 23) F.P. BRAUER and J.H. KAYE; BNWL-SA-4726 (1973).
- 24) J.C. DALY, C.J. PAPERIELLO, S. GOODYEAR and J.M. MATUSZEK; *Health Phys.*, **29**, 753 (1975).
- 25) J.A. MCHUGH, Jr. and J.C. SHEFIELD; *Analytical Chemistry*, **37**, 1099 (1965).
- 26) D.C. PURKAYASTHA and G.R. MARTIN; *Can. J. Chem.*, **34**, 298 (1956).
- 27) M.H. STUDIER, C. POSTMUS, Jr., J. MECH, R. R. WALTERS and E.N. SLOTH; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 755 (1962).
- 28) F.P. BRAUER, H.G. RIECK, Jr. and R.L. HOOPER; IAEA-SM-181/6, 351 (1973).
- 29) P.J. MAGNO, T.C. REAVEY and J.C. APIDIANAKIS; ORP-SID 72-5 (1972).
- 30) F.P. BRAUER and R.E. CONNALLY; HW-SA-2932 (1963) (CONF-39-23).
- 31) F.P. BRAUER, J.H. KAYE and R.E. CONNALLY; "Radionuclides in the Environment," p. 231 (1970) Amer. Chem. Soc.
- 32) H.L. ROOK, J.E. SUDDUETH and D.A. BECKER; *Analytical Chem.*, **23**, 1557 (1975).
- 33) M.S. BOULOS, V.J. BECKER and O.K. MANUEL; *Health Phys.*, **24**, 375 (1973).
- 34) P.R. GODFREY, H.E. PARKER and F.W. QUACKENBUSH; *Analytical Chem.*, **23**, 1850 (1951).