速 報

マイクロ波導入プラズマ質量分析装置 (MIP-MS) による ^{129}I 測定法の開発[†]

吉田美香, 森田重光, 渡辺 均, 清水武彦, 片桐裕実, 赤津康夫

動力炉・核燃料開発事業団東海事業所安全管理部環境安全課
319-11 茨城県那珂郡東海村村松 4-33

1995年11月14日 受理

Key Words: iodine-129, microwave induced plasma mass spectrometer, atomic ratio, iodine-127

1. 緒 言

^{129}I は、天然には上層大気中で高エネルギー宇宙線とキセノンとの相互作用などによって生成されるほか、人工的には大気圏内核実験や原子力施設により生成される。このように生成された ^{129}I は、半減期が 1.6×10^7 年ときわめて長いため、環境中における移行挙動等を把握する必要がある^{1), 2)}。しかし、現在の環境中における濃度はきわめて低く、また、低エネルギー (β 線最大エネルギー 150 keV, γ 線エネルギー 39.6 keV (放出率 7.5%)) であるため、ヨウ素のみを精製分離し、 β 線を測定する放射化学分析法による定量は困難である。

環境試料中の ^{129}I 分析法としては、ヨウ素を精製分離後、 ^{129}I (n, γ) ^{130}I 反応によって ^{130}I を生成させ、 ^{130}I から放出される γ 線を測定する中性子放射化分析法³⁾⁻⁵⁾ が主流である。しかし、この分析法は操作が複雑で長時間を要し、

また、熱中性子照射に用いる原子炉の運転に分析スケジュールおよび分析件数が制約されるという問題がある。

そこで、近年、超微量分析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) を用いた ^{129}I の簡便な微量測定法について検討した。

2. 測定方法

測定装置は、(株)日立製作所製 MIP-MS (P-6000) を用いた。その構造を Fig. 1 に示す。基本的には誘導結合プラズマ質量分析装置 (inductively coupled plasma mass spectrometer; ICP-MS) に類似するが、プラズマガスとして窒素ガスを用い、これを 2 450 MHz のマグネトロンでプラズマ化している点が異なる。しかし、ICP-MS は、Ar ガス中の不純物として含まれる ^{129}Xe が ^{129}I のピークの妨害となるため、 ^{129}I の高感度測定は不可能である。なお、検出器はチャンネルトロンエレクトロンマルチプライヤ (CEM) およびファラデーカップ (FC) を装備しており、低濃度の試料は前者で、高濃度の試料は後者で検出する。

測定試料は、超純水を溶媒として調製した水溶液系試料 (^{129}I 濃度: 0-2 Bq/ml, ^{127}I 濃度: 0-820 $\mu\text{g}/\text{ml}$) およびキシレンまたはテトラ

[†]Development of Measurement for Iodine-129 by Microwave Induced Plasma Mass Spectrometer. Mika YOSHIDA, Shigemitsu MORITA, Hitoshi WATANABE, Takehiko SHIMIZU, Hiromi KATAGIRI and Yasuo AKATSU: Environmental Protection Section, Health and Safety Division, Tokai Works, Power Reactor & Nuclear Fuel Development Corporation, 4-33, Muramatsu, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-Pref. 319-11, Japan.

Fig. 1 Systematic diagram of microwave induced plasma mass spectrometer.

メチル水酸化アンモニウム (tetramethylammonium hydroxide; TMAH) を溶媒として調製した有機溶液系試料である。

MIP-MS の測定条件を Table 1 に示した。なお、有機溶液系試料の測定には、試料導入部に有機溶媒試料測定システムを接続し、プラズマガスに酸素を混合した。

3. 結 果

CEM を用いて、水溶液系試料の ^{129}I を測定した結果を Fig. 2 に示した。相関係数 $R = 0.9999$ であり、よい直線性が得られた。この結果から、Currie の式⁶⁾を用いて検出限界値 (de-

tection limit; D.L.) を求めた。

その結果、D.L. は、 0.92 mBq/ml となった。環境試料中の ^{129}I 濃度は、高いもので数十 mBq/kg という報告⁷⁾ があり、供試量数百 g を処理し、最終的に試料を溶媒約 10 ml に溶解し測定することによって有意に検出できるものと考えられる。

CEM および FC を用いて水溶液系の ^{127}I を測定した結果を Fig. 3 に示した。CEM での測定限界は 10^6 cps であり、これは $10 \mu\text{g/ml}$ 程度の ^{127}I 濃度に相当する。このため、これ以上の濃度の試料は、FC で測定した。CEM による測定結果は、 $0.0075 - 7.5 \mu\text{g/ml}$ の濃度範囲で $R = 0.9999$ であ

り、FC による測定結果は、 $8.2 - 820 \mu\text{g/ml}$ の濃度範囲で $R = 0.9747$ であった。以上の二つの検出器の使用により、 ^{127}I の測定は、 $0.0075 - 200 \mu\text{g/ml}$ の濃度範囲で $R = 0.9988$ のよい直線性が得られた。

^{129}I および ^{127}I の測定結果から、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ の原子数比は、最小 6.9×10^{-7} まで測定可能であることがわかった。環境試料中の原子数比は、 $10^{-6} - 10^{-9}$ と報告されている⁷⁾ ため、 ^{127}I が比較的低濃度の環境試料については適用可能であると考えられる。

有機溶液系試料を測定した結果、バックグラウンドのカウン数が増加し、低濃度の ^{129}I を

Table 1 MIP-MS

Operating conditions	
Microwave power (kW)	1.3
Plasma gas flow (l/min)	14
Carrier gas flow (l/min)	1.3
Sample uptake rate (ml/min)	0.3
Detector ① Channeltron electron multiplier ② Faraday cup	
Scanning conditions	
Dwell time (ms)	50
Int. time (s)	2

Fig. 2 Calibration curve for ^{129}I .

Fig. 3 Calibration curve for ^{129}I .

測定することは困難であった。これは、有機溶媒の構成元素によりバックグラウンドのカウント数が増加し、また、プラズマに酸素ガスが混合され、プラズマ温度の低下に伴いイオン化効率が低下するためであると考えられる。このため、有機溶液系試料は、水溶液系試料より高濃度にする必要がある。しかし、先の水溶液系試料での供試量を考慮すると、有機溶媒試料測定システムを必要とするキシレン等の有機溶液系の極低レベル試料は、MIP-MS で測定することは困難である。

なお、有機溶液系試料である TMAH 溶媒試料については、直接ネブライザーで噴霧する方法が可能であった。このため、直接ネブライザーで噴霧する方法と、有機溶媒試料測定システムを接続する方法で測定したが、直接測定する方が D.L. を低く抑えて測定することができた。

4. ま と め

MIP-MS を用いた環境試料中 ^{129}I の高感度測定は、試料中の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ の原子数比が大きく測定に関与するため、 ^{127}I が低濃度の試料に限定される。また、D.L. を低く抑えるため、数百 g の供試量を用いる必要がある。ただし、現在、 ^{129}I 分析法が確立されている放射化分析による環境試料の前処理量は、約 100 g で報告されている³⁾⁻⁵⁾ため、この前処理能力を向上させる検討が必要となる。

D.L. は、土壌試料 500 g を用いた場合、MIP-

MS による測定法においては約 10^{-5} Bq/g であり、中性子放射化分析法においては約 10^{-7} Bq/g、また、放射化学分析法においては約 10^{-3} Bq/g である。

以上より、MIP-MS による ^{129}I の測定では、中性子放射化分析法に比べ D.L. が 2 桁程度高い値となるが、放射化学分析法に比べ 2 桁程度低い値となるため、低レベル試料の測定に適用できることが確認できた。

試料の調製法としては、直接ネブライザーで噴霧できる超純水または TMAH を溶媒とする必要がある。ヨウ素は、アルカリ溶液に溶解し、酸性溶液で揮発する性質がある。このため、超純水を溶媒とし、アルカリ性に調製するよりも、アルカリ溶液である TMAH を溶媒としたほうが調製が簡便であり、環境試料への適用が期待できる。

本測定法は、ICP-MS では高感度測定できなかった ^{129}I の測定が可能となった。また、中性子放射化分析法と比べ、照射が不要になり、照射後の精製等の分析操作が省略でき、分析時間も短縮できることが確認できた。

謝 辞

本測定にご協力下さいました(株)日立製作所の白崎俊浩様、奥本豊治様、飯野敬史様に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 福田整司: 放医研環境セミナーシリーズ, 301 (1981)
- 2) NCRP, Report 75 (1983)
- 3) 武石 稔, 並木 篤, 石田順一郎, 岩井 誠: 保健物理, **22**, 39-45 (1987)
- 4) Katagiri, H., Narita, O., Yamato, A. and Kinoshita, M.: *J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic.*, **138**, (1), 187-192 (1990)
- 5) Muramatsu, Y., Uchida, S., Sumiya, M. and Ohmomo, Y.: *J. Radioanal. Nucl. Lett.*, **94**, (5), 329-338 (1985)
- 6) Currie, L. A.: *Anal. Chem.*, **40**, (3), 586-593 (1986)
- 7) Muramatsu, Y. and Ohmomo, Y.: *Sci. Total Environ.*, **48**, 33-43 (1986)