

ヨウ素 129 分析法
改訂案

序 論

ヨウ素 129 は半減期が 1,570 万年と長く、その化学的性質により環境中に長く留まり続けることから、環境影響評価上重要な核種の一つと位置づけられる。ヨウ素 129 の発生源としては、宇宙線反応による放射化生成物の天然起源の他、核実験、核燃料再処理施設、原子力施設事故等が挙げられる。環境における放射能レベルの把握及びその影響を評価することは重要である。

平常時モニタリングについて(原子力災害対策指針補足参考資料)においては、再処理施設周辺における平常時モニタリングでは、周辺住民等の被ばく線量に寄与する主な核種として取り上げられているが、線量寄与、測定の高難さから、平常時モニタリングの測定対象には含まれていない。一方、モニタリング調整会議が定める総合モニタリング計画においては、海水や海洋生物のモニタリングではヨウ素 129 が対象になっていることから、長期的な変動傾向を把握することが必要とされている。

ヨウ素 129 については、様々な調査研究目的によって、数々の分析手法により、ヨウ素 129 分析が実施されている。東京電力株式会社福島第一原子力発電所事故(以下「東電事故」という。)時には、放出された放射性核種の一つとされており、種々の環境試料(大気浮遊じん、土壌、海底土、海水等)について、分析・測定が実施され、種々の報告・研究論文が出されている。

放射能測定法シリーズにおけるヨウ素 129 分析法については、ヨウ素 129 の分析法には、低レベルの環境試料を対象とした放射能測定法シリーズ 26「ヨウ素 129 分析法」(平成 8 年)と迅速性を重視した放射能測定法シリーズ 32「環境試料中ヨウ素 129 迅速分析法」(平成 16 年)がある。

今回の放射能測定法シリーズ 26 の改訂では、ヨウ素 129 分析法における不確かさ、品質保証におけるトレーサビリティの観点を考慮して、ヨウ素 129 から放出される放射線を計測する放射化学分析法、ヨウ素 129 の質量を計測するトリプル四重極誘導結合プラズマ質量分析法(以下「トリプル四重極 ICP-MS 法」という。)を採用した。近年、環境試料に適用され、感度が優れた加速器質量分析法(以下「AMS 法」という。)については、参考資料として掲載した。また、これまで採用していた中性子放射化分析法については、現在の利用状況や分析者の被ばく管理、測定感度等を考慮して、改訂の対象外とした。

よって、ヨウ素 129 分析法については、第 I 部として放射化学分析法を、第 II 部としてトリプル四重極 ICP-MS を、参考として加速器質量分析法という構成とした。

本測定法は環境放射線モニタリングで用いられる一般的な手法を示しているが、日々進歩する分析技術も含めた新技術を否定するものではなく、分析の目的や精度に応じた分析法を選択すればよい。

各分析方法の分析供試量及び分析目標レベルを表 1 に示す。

(作成中) 表 1.1 各分析方法の分析供試量及び分析目標レベル

試料名	分析供試量	安定ヨウ素	分析目標レベル ⁱ			単位
			放射化学分析	トリプル四重極 ICP-MS	加速器質量分析	
大気浮遊じん	1,000 m ³	2×10 ⁻⁶ mg/m ³	5×10 ⁻⁴	—		Bq/m ³
	(300 m ³)		—	7×10 ⁻⁷	3×10 ⁻¹⁵	
海水	5 L	0.06 mg/L	1×10 ⁻¹	—		Bq/L
	1 L		—		8×10 ⁻¹¹	
	1×10 ⁻³ L		—	7×10 ⁻³	—	
陸水	5 L	0.01 mg/L	1×10 ⁻¹	—		Bq/L
	1 L		—		2×10 ⁻¹¹	
	1×10 ⁻³ L		—	7×10 ⁻³	—	
土試料	100 g 乾土	1 mg/kg	5	—		Bq/kg 乾土
	1 g 乾土		—	1×10 ⁻¹	2×10 ⁻⁹	
生物試料						
野菜 ⁱⁱ	300 g 生	0.1 mg/kg 生	2	—		Bq/kg 生
	(2 g 乾物)			7×10 ⁻³	2×10 ⁻¹⁰	
海藻 ⁱⁱⁱ	150 g 生	1300 mg/kg 生	4	—		Bq/kg 生
	(0.5 g 乾物)		—	5×10 ⁻²	2×10 ⁻⁶	
牛乳	5 L	0.2 mg/L	1×10 ⁻¹	—		Bq/L
	0.02 L (乾物から換算)		—	8×10 ⁻³	3×10 ⁻¹⁰	
精米	50 g	0.1 mg/kg 生	10	—		Bq/kg
	(他の生物試料を参考)		—			

i 分析目標レベルは、以下の条件で計算した。

1. 放射化学分析法

①低エネルギー光子スペクトロメータによる測定 計数効率 0.5 %、測定時間 20 時間、回収率 60 %

②低バックグラウンドガスフローカウンタによる測定 計数効率 4 %、測定時間 100 分、回収率 60 %

3. ICP 質量分析法

トリプル四重極型 ICP-MS(同軸型ネブライザー)による測定

検出下限値 0.02 ng/L、回収率 100 %、希釈容量 50 ml

4. 加速器質量分析法

AMS 測定試料中の原子数比 ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$) は、添加するヨウ素担体の原子数比を下回らないという条件で、AMS 定量限界の原子数比 2×10^{-14} 、ヨウ素担体の原子数比 2×10^{-13} 、固体試料のヨウ素担体量 10 mg、液体試料のヨウ素担体量 2 mg、分析供試量及び試料中の安定ヨウ素濃度は表. 2 の値を用いて試算した。

なお、放射化学分析法においては、正味計数率に伴う計数誤差の 3 倍を分析目標レベルとした。トリプル四重極 ICP-MS 分析法においては、10 秒間 5 回くり返し測定した時のバックグラウンド計数値の変動 (標準偏差) の 3 倍を分析目標レベルとした。

大気 $1,000 \text{ m}^3$ に含まれる量は多くて 0.002 mg 程度である。

ii 生試料に対する乾物の重量比を 10 %とした。

iii 生試料に対する乾物の重量比を 20 %とした。中性子放射化分析法では、分析供試量中のヨウ素量を 20 mg 程度までとする必要がある。海藻は安定ヨウ素を多く含むものがあるため、分析供試量を 150 g 生にできない場合がある。

構 成

【第 1 部 放射化学分析】

第 1 章 はじめに
第 2 章 大気浮遊じん
第 3 章 陸水・牛乳試料
第 4 章 海水試料
第 5 章 土試料
第 6 章 生物試料
第 7 章 測定
第 8 章 品質保証
解 説
付 録

【第 2 部 トリプル四重極誘導結合プラズマ質量分析法】

第 1 章 はじめに
第 2 章 海水試料
第 3 章 海藻試料
第 4 章 測定
第 5 章 品質保証
解 説
付 録

【参考 加速器質量分析法】

第 1 章 分析試料
第 2 章 測定
解 説
付 録

【共通】

ヨウ素の核データ
用語解説
参考文献

第 1 部 放射化学分析法

第1部 放射化学分析法

第1章 はじめに	10
第2章 大気浮遊じん	12
2.1 試薬の調製	12
2.2 分析操作	13
第3章 陸水・牛乳試料	26
3.1 試薬の調製	26
3.2 分析操作	27
第4章 海水試料	35
4.1 試薬の調製	35
4.2 分析操作	36
第5章 土試料	39
5.1 試薬の調製	39
5.2 分析操作	39
5.3 土試料中の安定ヨウ素の定量	41
第6章 生物試料	45
6.1 試薬の調製	45
6.2 分析操作	45
6.3 海藻中の安定ヨウ素の定量	47
第7章 測定	48
7.1 計数効率曲線作成用試料の調製	48
7.2 ガンマ線スペクトロメトリー	50
7.3 低バックグラウンドガスフローカウンタによるベータ線の測定	53
7.4 不確かさ	55
7.5 検出下限値	55
第8章 品質保証	56
8.1 内部精度管理	56
8.2 外部精度管理	59
解 説	60
解説A 不確かさの評価	62
解説B 検出下限値の計算例	72
解説C 土壌中のヨウ素129濃度に基づく生物試料中のヨウ素129濃度の推定	83
付 録	84
付録 分析フロー	86

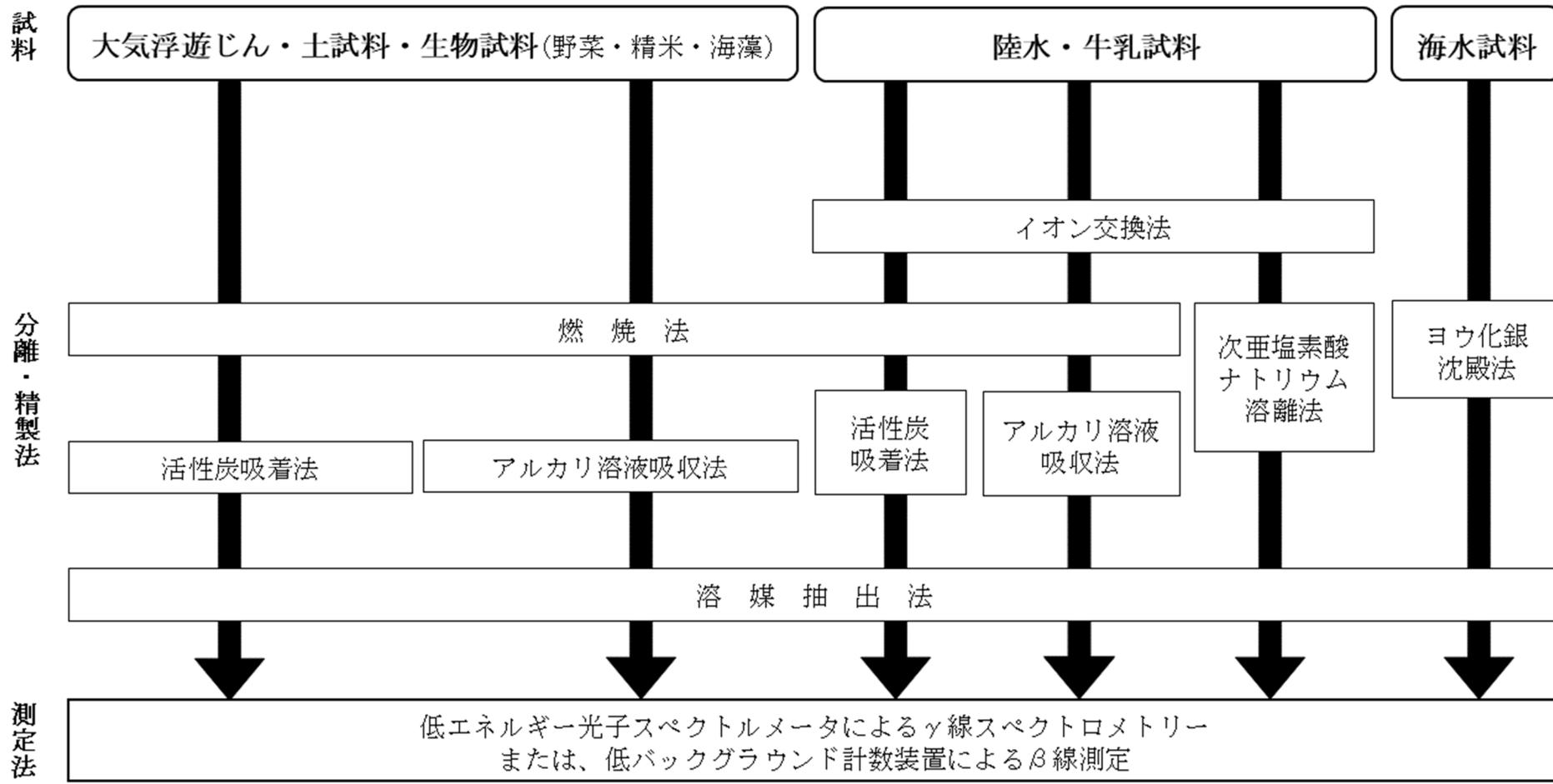
第 1 章 はじめに

放射化学分析法は、ヨウ素 (I) を分離・精製後、ヨウ素 129 (以下、I-129 とする。) の β 線あるいは γ 線を測定する方法である。I-129 は、半減期が 1.57×10^7 年と長半減期核種であり、 β 線が 154 keV、 γ 線が 40 keV と非常に低エネルギーであるため、通常環境試料中の I-129 の測定には化学分離が必要であり、測定器には低エネルギー光子スペクトロメータあるいは低バックグラウンドガスフローカウンタを用いる。

放射化学分析法は、使用する装置が一般的なものであり、比較的簡単な分析法である。

放射化学分析法による I-129 分析においては、ヨウ素の分離方法は、試料の種類ごとに、それぞれの試料の特徴に応じて、燃焼やイオン交換の前処理操作を行った後、溶媒抽出法によって、ヨウ素を精製する。これをヨウ化パラジウム沈殿とし、測定試料を作成する。併せて、I-129 濃度が既知の標準溶液で計数効率曲線作成用試料を作成し、測定試料中の I-129 を定量する(図 1-1)。

放射化学分析法



※ 土試料の燃焼-活性炭吸着法においては、溶媒抽出法の代わりに固相抽出法が適用できる。

図 1.1 放射化学分析法を用いた I-129 分析

第 2 章 大気浮遊じん

大気浮遊じん¹ については、大気浮遊じんを吸引したろ紙及び活性炭ろ紙あるいは活性炭カートリッジを燃焼し、ヨウ素を活性炭に吸着させる活性炭吸着法、あるいはアルカリ溶液に吸収させるアルカリ溶液吸収法により分離・精製する。

なお、大気浮遊じん中の安定ヨウ素量は少なく、分析開始前にヨウ素担体を 20 mg 添加するので、試料中のヨウ素量は回収率にはほとんど影響しないことから、試料中の安定ヨウ素の定量は行わない。

2.1 試薬の調製

大気浮遊じんの放射化学分析法において、使用する試薬の調製法を示す。試薬は日本工業規格 (JIS) 特級を用い、特に記述がない場合は市販品をそのまま使用する。また、ここでいう純水とは、イオン交換等により精製したものをいう。

(1) 酸

- ・硝酸：約 60 %、比重約 1.38

(2) 塩基

- ・水酸化ナトリウム溶液 (24 w/v%)：水酸化ナトリウム 24 g を純水 100 mL に溶解する。
- ・水酸化カリウム溶液 (5 w/v%)：水酸化カリウム 5 g を純水 100 mL に溶解する。

(3) 塩

- ・亜硝酸ナトリウム溶液 (10 w/v%)：亜硝酸ナトリウム 10 g を純水 100 mL に溶解する。
- ・亜硝酸カリウム溶液 (10 w/v%)：亜硝酸カリウム 10 g を純水 100 mL に溶解する。
- ・亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%)：亜硫酸ナトリウム 10 g を純水 100 mL に溶解する。
- ・亜硫酸カリウム溶液 (10 w/v%)：亜硫酸カリウム 10 g を純水 100 mL に溶解する。
- ・塩化パラジウム溶液 (10 mg-Pd²⁺/mL)：塩化パラジウム 1.7 g に純水 50 mL 及び 36 % 塩酸 5 mL を加え、加熱し溶解する。ろ過 (ろ紙 (5 種 C) 使用) し、ろ液に純水を加え、100 mL とする。(図 2.1 を参照しながら操作を行う。)
- ・ヨウ素担体溶液 (20 mg-I⁻/mL)：ヨウ化ナトリウム約 14 g を、110 °C で 3 時間乾燥後、デシケーター内で 1 時間放冷する。11.812 g を正確にはかり取り、純水 50 mL に溶解する。あらかじめ、水酸化ナトリウム溶液 (24 w/v%) 0.2 mL 及び亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) 1 mL を入れた褐色の 500 mL メスフラスコに移し、純水で 500 mL に定容する。冷暗所に保存する。

¹ 大気浮遊じん中の安定ヨウ素 (I-127) 濃度は、捕集場所及び天候などにより異なるが、大気 1,000 m³ に含まれる量は多くて 0.002 mg 程度である。

2.2 分析操作

2.2.1 燃焼-活性炭吸着法

2.2.1.1 装置・器具・試薬

この項において、次の装置、器具及び試薬が必要である。

(1) 装置

- ・三連式管状型電気炉（図 2.3）
- ・乾燥器
- ・天秤（秤量範囲 0～200 g、読み取り限度 0.1 mg 以下）

(2) 器具

- ・石英管（図 2.2）
- ・シリコン栓
- ・石英ウール
- ・50 mL 三角フラスコ
- ・100 mL 分液漏斗
- ・都市ガスあるいはプロパンガス用ハンドバーナー
- ・ホットプレート
- ・100 mL ビーカー
- ・100 mL ビーカー用時計皿
- ・30 cm 程度の空気冷却管（50 mL 三角フラスコに取り付ける）
- ・分離型フィルターホルダー（フィルターサイズ 20 mm φ 及び 42 mm φ）
- ・1 L 耐圧びん
- ・アスピレーター
- ・デシケーター
- ・90 mm φ ろ紙用ガラス漏斗
- ・ピペッター
- ・チップ
- ・47 mm φ ガラス繊維ろ紙（ADVANTEC GA-100 相当品）
- ・90 mm φ 分液ろ紙
- ・24 mm φ ろ紙（5 種 C）
- ・マウント用ディスク（図 2.5）
- ・マイラー²（0.8 mg/m² 以下）（図 2.5）
- ・リング（外径 24 mm φ、内径 21.8 mm φ）（図 2.5）
- ・ステンレス鋼製 25 mm φ 試料皿

(3) 試薬

- ・硝酸
- ・水酸化ナトリウム溶液（24 w/v%）
- ・亜硝酸ナトリウム溶液（10 w/v%）

² マイラーはデュポン社が工業化に成功した PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムの商品名である。

- ・亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%)
- ・塩化パラジウム溶液 (10 mg-Pd²⁺/mL)
- ・ヨウ素担体溶液 (20 mg-I⁻/mL)
- ・キシレン
- ・純水 (イオン交換等により精製した水)
- ・活性炭
- ・酸素ガス
- ・窒素ガス
- ・都市ガスあるいはプロパンガス

2.2.1.2 分析操作

2.2.1.2.1 前処理

- (1) 大気 1,000 m³ を吸引したろ紙及び活性炭ろ紙あるいは活性炭カートリッジ³ を、あらかじめ先の細くなっている方に石英ウールを詰めた石英管 (図 2.2) の内管に入れる。
- (2) ヨウ素担体溶液 (20 mg-I⁻/ mL) 1 mL を加え、端を石英ウールで止める。

2.2.1.2.2 試料の燃焼

- (1) 外管の細くなっている部分に、石英ウールを詰め、活性炭 3 g を入れ、端を石英ウールで止める。(以下、図 2.3 を参照しながら操作を行う。)
- (2) 外管の電気炉(B)に位置する部分に、触媒として針状の酸化銅を包んだ石英ウール⁴ を詰める。
- (3) 外管を燃焼装置に、内管を外管内に取り付ける。
- (4) 活性炭保温用電気炉(C)の温度を 150 °C にする。
- (5) 内管に窒素ガスを毎分 100 mL で流す。外管に酸素ガスを毎分 200 mL で流す。
- (6) 電気炉(B)の温度を 1000 °C にする。
- (7) 電気炉(A)を試料の右端に合わせ、温度を 240 °C にする。
- (8) タールの発生状況、炭化状況を見ながら電気炉(A)を徐々に電気炉(B)の方に移す。酸素、窒素ガスの流量を一定に保つようにする。
- (9) 電気炉(A)を電気炉(B)に触れるまで移した後、電気炉(A)の温度を 280 °C まで徐々に上げ、1 時間程度燃焼する。
- (10) 燃焼が安定していれば、電気炉(A)の温度を 350 °C まで段階的に上げ、可燃性の成分を試料から追い出し、電気炉(B)の部分で完全燃焼する。この状態を 2~3 時間続ける。350 °C までの昇温時間は試料の状態により異なり、燃焼の状況に応じて、石英管内の圧力が上昇しないように注意しながら行なう。
- (11) 可燃成分の燃焼終了後、電気炉(A)を試料の右端まで移す。

³ 活性炭自体は燃焼しやすいが、急な燃焼反応が起こりやすくなるため、隙間の無いようできるだけ密に充填するとよい。

⁴ 試料の燃焼効率を上昇させるため、触媒として針状の酸化銅を含んだ石英ウールを詰める。

- (12) 電気炉(A)の温度を 400 °Cにし、内管に酸素ガスを毎分 50 mL で流し、炭化した試料を燃焼する。
- (13) 電気炉(A)を徐々に電気炉(B)の方に移して、内管の窒素ガスの流量を少なくする。
- (14) さらに燃焼状態を見ながら電気炉(A)の温度を 600 °Cに上げる。燃焼が激しくなるようであれば温度を下げる。
- (15) 内管の酸素ガスを毎分 100 mL とし、さらに燃焼する。
- (16) 電気炉(A)が電気炉(B)に達した後、電気炉(A)を試料の中央に戻す。温度を 1000 °Cに上げ試料を完全に燃焼する。内管の出口にタールがたまっている時は、一時的に燃焼が激しくなる恐れがあるので、時間をかけて昇温する。
- (17) 電気炉(B)の温度を 500 °Cに設定し、電気炉(A)のスイッチを切る。
- (18) 試料の燃焼終了後、ヨウ素を吸着した活性炭の燃焼操作を行う。
- (19) トラップ管の細い部分に、石英ウールを詰め、活性炭 0.5 g を入れ、端を石英ウールで止める。外管左端のボールジョイント部分にトラップ管をクランプにより接続する。外管を右にずらし、トラップ管が電気炉(C)に、(D)の右端部分が電気炉(B)の左端になるようにする。酸素ガスを、外管及び内管に毎分 50 mL で流す。
- (20) 活性炭(D)の着火、燃焼状態と石英管内の圧力を見ながら、内管の酸素ガスの流量を調節する。
- (21) 活性炭の燃焼終了後、ジョイント部をハンドバーナーで加熱し、燃え残ったタール分を燃焼する。電気炉(B)を徐々に左に移し、活性炭を完全に燃焼する。

2.2.1.2.3 燃焼後のヨウ素の化学分離

- (1) ヨウ素を吸着させた活性炭を 50 mL 三角フラスコに移し、水酸化ナトリウム溶液 (24 w/v%) 20 mL を加える。長さ 30 cm 程度の空気冷却管を三角フラスコに付け、ホットプレート上で 1 時間程度おだやかに加熱して、ヨウ素を浸出する。
- (2) 放冷後、空気冷却管を取り外し、吸引ろ過(ガラス繊維ろ紙 47mm φ、分離型フィルターホルダー及び耐圧びん使用)し、残った活性炭は純水で洗浄する。ろ液と洗液を合わせ、あらかじめキシレン⁵ 20 mL を入れた 100 mL 分液漏斗に移す。
- (3) 硝酸 8 mL 程度をかきまぜながら加え、pH を 1 に調節する。
- (4) 亜硝酸ナトリウム溶液⁶ (10 w/v%) 5 mL を徐々に加え、ガス抜きを行いながら、分液漏斗を 2 分間激しく振りまぜる⁷。
- (5) 静置後、水相はあらかじめキシレン 20 mL を入れた新たな 100 mL 分液漏斗に移す。有機相はろ過 (分液ろ紙 90 mm φ 及びガラス漏斗使用) しながら別の新たな 100 mL 分液漏斗に移す。
- (6) 水相を入れた操作(5)の分液漏斗を 2 分間激しく振りまぜる。静置後、水相は捨てる。有機相は操作(5)の有機相の入った分液漏斗に、ろ過 (分液ろ紙 90 mm φ 及びガラス漏斗使用) しながら移す。

⁵ キシレンの他、トルエン、四塩化炭素も使える。

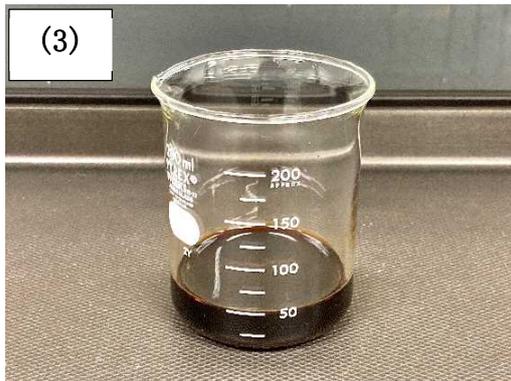
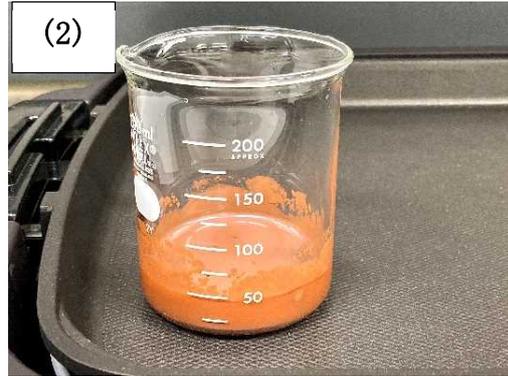
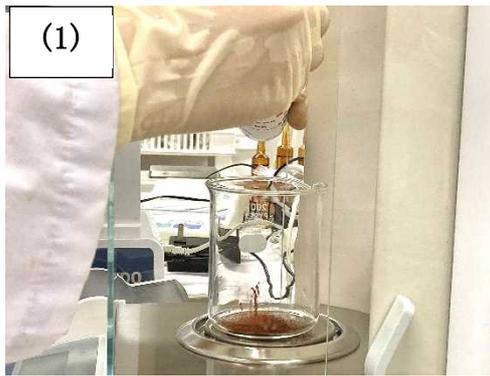
⁶ I⁻ を I₂ へ酸化する。

⁷ 有機相は赤紫色となる。

- (7) 純水 20 mL を加え、2 分間激しくふりまぜ、有機相を洗浄する。水相は捨てる。
- (8) 純水 20 mL 及び亜硫酸ナトリウム溶液⁸ (10 w/v%) 0.5 mL を分液漏斗に加え、時々ガス抜きを行いながら、2 分間激しくふりまぜる⁹。
- (9) 水相を 100 mL ビーカーに移す。有機相は分液漏斗に残し、純水 20 mL を加える。
- (10) 時々ガス抜きを行いながら、2 分間激しくふりまぜる。
- (11) 水相を操作(9)の 100 mL ビーカーに合わせる。有機相は捨てる。
- (12) ビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート上でキシレンがなくなるまで加熱し沸騰させる。放冷後、塩化パラジウム溶液 (10 mg-Pd²⁺/mL) 3 mL を加えて沸騰するまで加熱する。(以下、図 2.4 を参照しながら操作を行う。)
- (13) 放冷後、沈殿を吸引ろ過 (重量既知のろ紙(5 種 C)24 mm φ、分離型フィルターホルダー及び耐圧びん使用) する。ろ液は捨てる。
- (14) 沈殿をろ紙ごと乾燥器で、80 °C、1 時間乾燥後、デシケーター内で 30 分間放冷する。沈殿の重量をはかる。
- (15) 沈殿をろ紙ごとマウント用ディスクにのせ、マイラーで覆い、リングで固定する。リングからはみ出たマイラーを切り取り、試料皿に移して、測定用試料とする。(図 2.5 を参照しながら操作を行う。)

⁸ I₂ を I⁻ へ還元する。

⁹ 有機相は無色となる。



- (1) 塩化パラジウムを秤量する。
- (2) 塩化パラジウムに純水を加え、加熱する。
- (3) さらに塩酸を加え、加熱する。

- (4) 放冷し、吸引ろ過を行う。
- (5) ろ過後の残留物の様子
- (6) 塩化パラジウム溶液の様子

図 2.1 塩化パラジウム溶液の作製

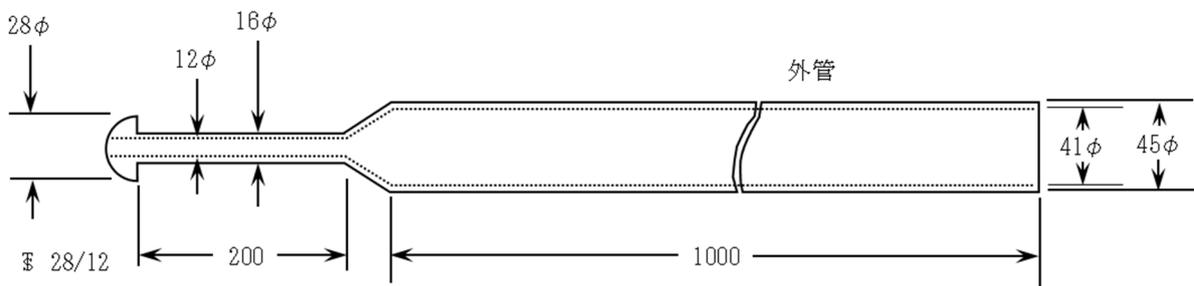
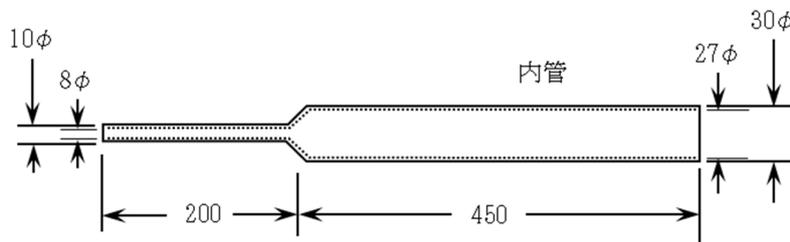
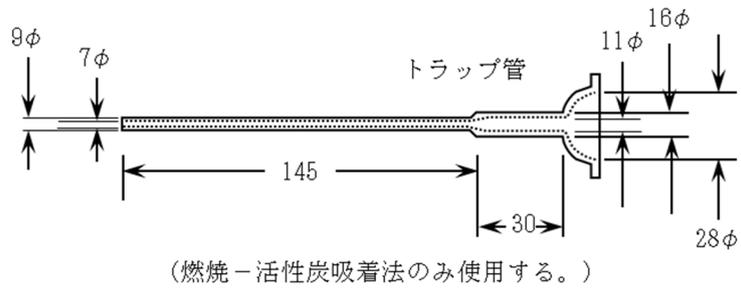


図 2.2 石英管

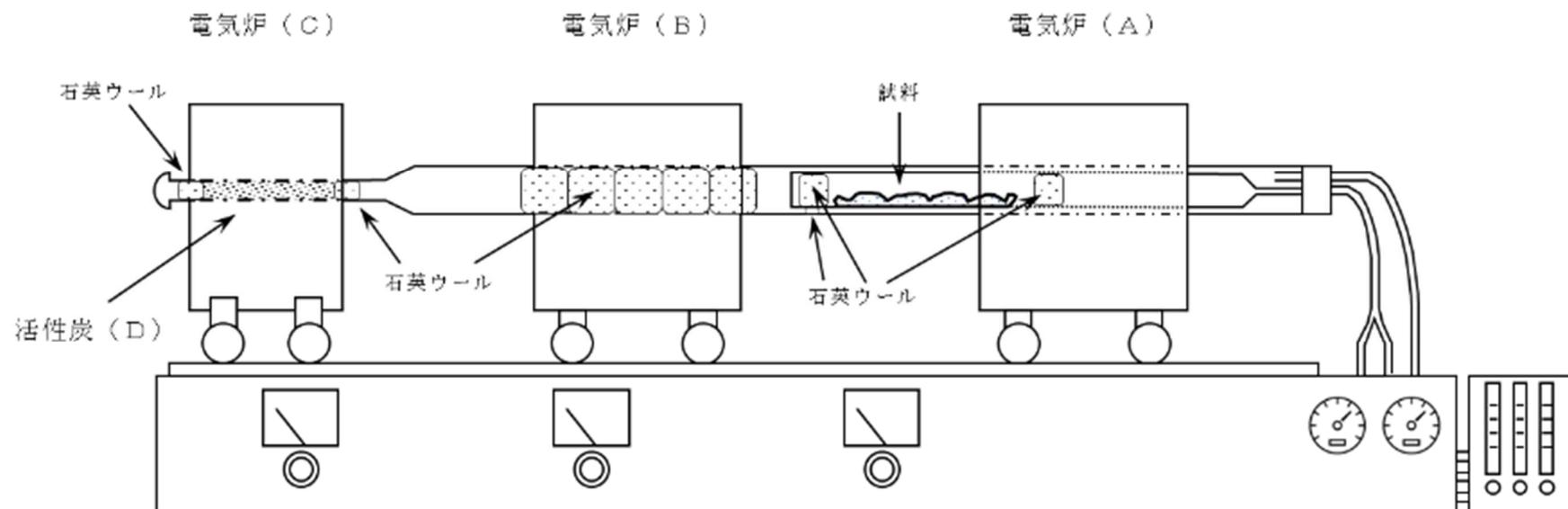
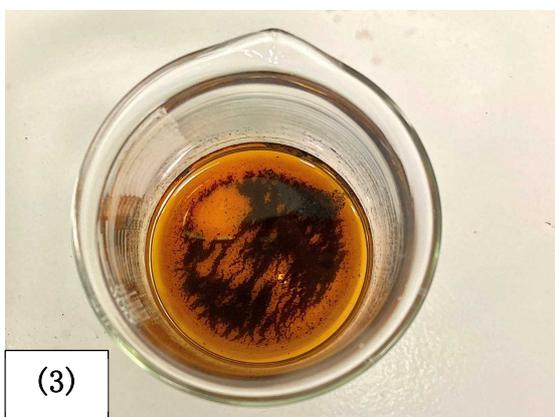
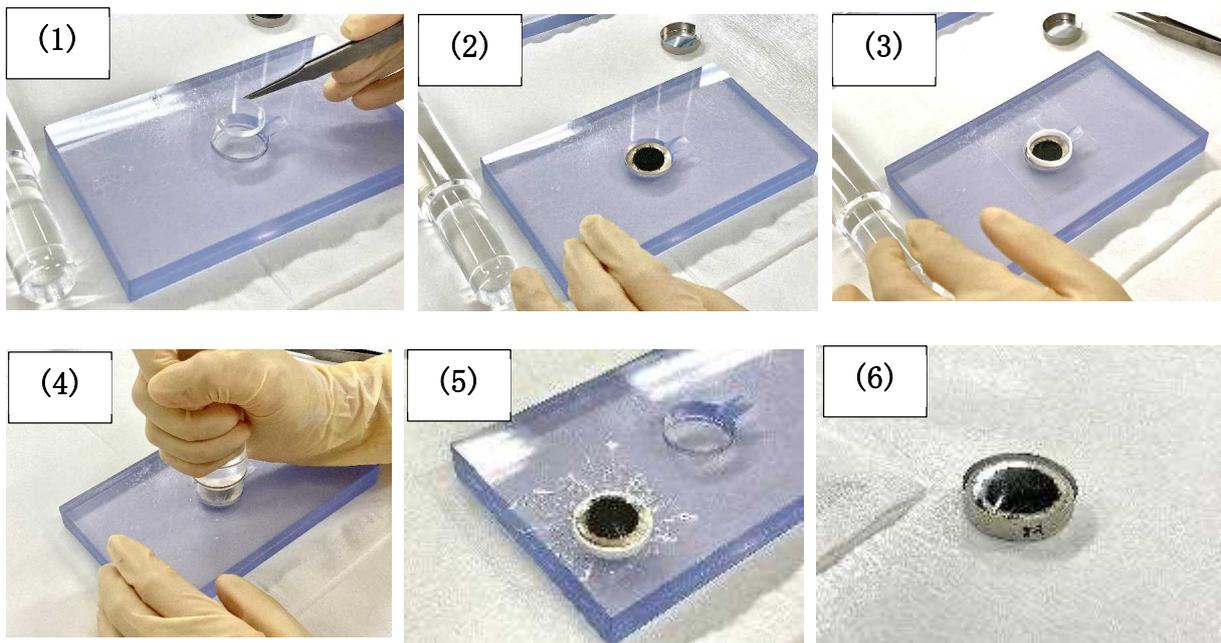
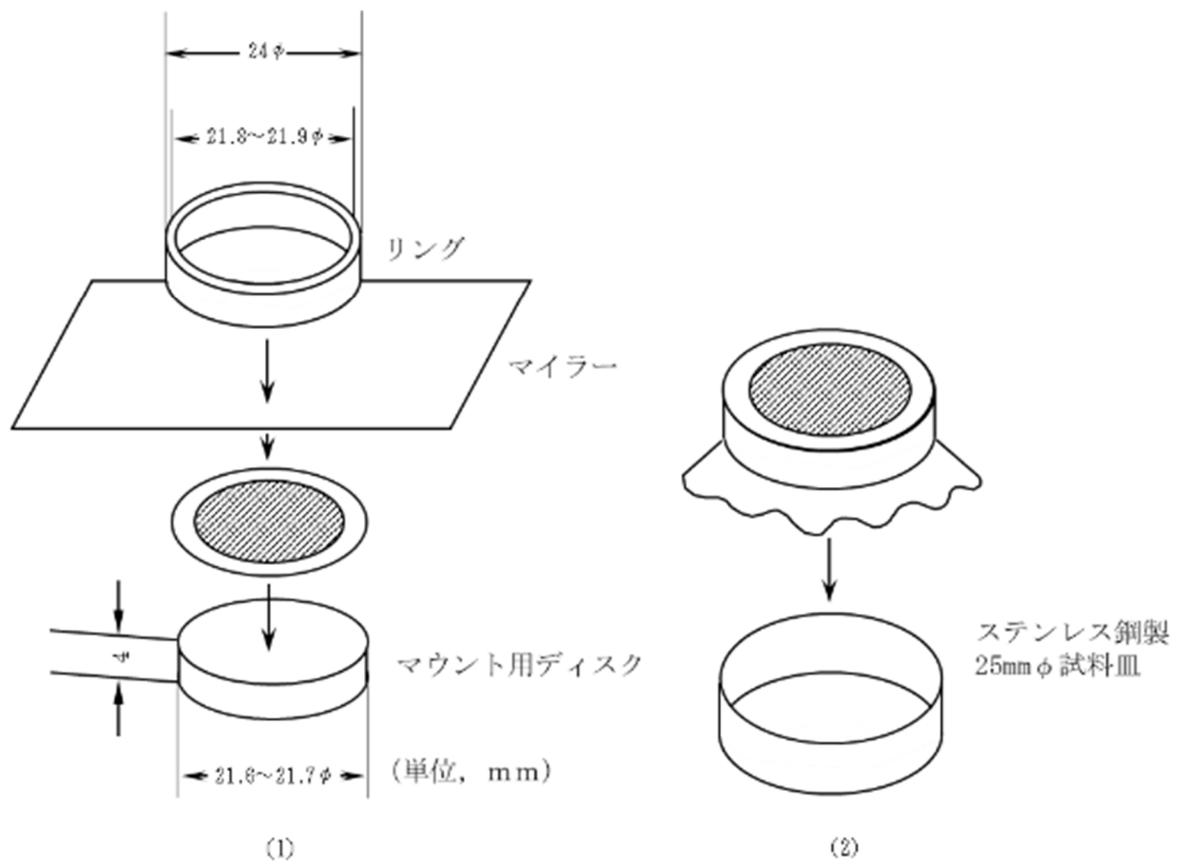


図 2.3 三連式管状電気炉



- (1) 試料に塩化パラジウム溶液を加える。
- (2) 加熱して沈殿を生成する。
- (3) ヨウ化パラジウム沈殿の様子
- (4) 吸引ろ過を行う。
- (5) 沈殿をろ紙ごと取出し、乾燥する。

図 2.4 測定試料（ヨウ化パラジウム沈殿）の作製



- (1) マウント用ディスクをセットする。 (4) 押さえる。
 (2) 試料をろ紙ごとセットする。 (5) 余分なマイラーを切り取る。
 (3) マイラー、リングの順に置く。 (6) 測定用の試料皿に乗せる。

図 2.5 マウント用器具と測定試料作製の様子

2.2.2 燃焼-アルカリ溶液吸収法

2.2.2.1 装置・器具・試薬

この項において、次の装置、器具及び試薬が必要である。

(1) 装置

- ・二連式管状型電気炉（図 2.6）
- ・乾燥器
- ・天秤（秤量範囲 0～200 g、読み取り限度 0.1 mg 以下）

(2) 器具

- ・石英管（図 2.2）
- ・シリコンゴム
- ・石英ウール
- ・200 mL ガス洗浄瓶
- ・500 mL ビーカー
- ・100 mL ビーカー
- ・100 mL 分液漏斗
- ・100 mL ビーカー用時計皿
- ・ホットプレート
- ・分離型フィルターホルダー（フィルターサイズ 20 mm φ）
- ・1 L 耐圧びん
- ・アスピレーター
- ・デシケーター
- ・90 mm φ ろ紙用ガラス漏斗
- ・90 mm φ 分液ろ紙
- ・24 mm φ ろ紙（5 種 C）
- ・マウント用ディスク（図 2.5）
- ・マイラー（0.8 mg/m²以下）（図 2.5）
- ・リング（外径 24 mm φ、内径 21.8 mm φ）（図 2.5）
- ・ピペッター
- ・チップ
- ・ステンレス鋼製 25 mm φ 皿試料皿
- ・ガーゼ

(3) 試薬

- ・硝酸
- ・水酸化カリウム
- ・水酸化カリウム溶液（5 w/v%）
- ・亜硫酸カリウム
- ・亜硝酸カリウム溶液（10 w/v%）
- ・亜硫酸カリウム溶液（10 w/v%）

- ・ヨウ素担体溶液 (20 mg-I⁻/mL)
- ・塩化パラジウム溶液 (10 mg-Pd²⁺/mL)
- ・キシレン
- ・純水 (イオン交換等により精製した水)
- ・活性炭
- ・酸化銅 (針状)
- ・酸素ガス

2.2.2.2 分析操作

2.2.2.2.1 前処理

「2.2.1 燃焼-活性炭吸着法」における「2.2.1.2.1 前処理」と同様の操作を行う。

2.2.2.2.2 試料の燃焼

- (1) 200 mL ガス洗浄瓶¹⁰ を2本用意し、1本は1段目用として、純水を180 mL、水酸化カリウムを10 g、亜硫酸カリウムを1 g入れる。もう1本は2段目用として、純水を90 mL、水酸化カリウムを5 g、亜硫酸カリウムを0.5 g入れる。(以下、図2.6を参照しながら操作を行う。)
- (2) 外管の中央部電気炉(B)に位置する部分に、触媒として針状の酸化銅を包んだ石英ウールを詰める。
- (3) 外管を燃焼装置に、内管を外管内に取り付ける。
- (4) 内管に窒素ガスを毎分100 mLで流す。外管に酸素ガスを毎分200 mLで流す。
- (5) 電気炉(B)の温度を1000 °Cにする。
- (6) 電気炉(A)を試料の右端に合わせ、温度を240 °Cにする。
- (7) タールの発生状況、炭化状況を見ながら電気炉(A)を徐々に左へ移す。酸素ガス及び窒素ガスの流量を一定に保つようにする。
- (8) 電気炉(A)が電気炉(B)に触れるまで移動したら電気炉(A)の温度を280 °Cまで徐々に上げ、1時間程度燃焼する。燃焼が激しければ温度を下げる。
- (9) 燃焼が安定していれば、電気炉(A)の温度を350 °Cまで段階的に上げ、可燃性の成分を試料から追い出し、電気炉(B)の部分で完全燃焼する。この状態を2~3時間続ける。350 °Cまでの昇温時間は試料の状態により異なり、燃焼の状況に応じて、石英管内の圧力が上昇しないように注意しながら行なう。
- (10) 可燃成分の燃焼が終了したならば、電気炉(A)を試料の右端まで移動する。
- (11) 電気炉(A)の温度を400 °Cにし、内管に酸素ガスを毎分50 mLで流し、炭化した試料を燃焼する。
- (12) 電気炉(A)を徐々に電気炉(B)の方に移しながら、内管の窒素ガスの流量を少なくする。
- (13) さらに燃焼状態を見ながら電気炉(A)の温度を600 °Cに上げる。燃焼が激しくなるようであれば温度を下げる。
- (14) 内管に酸素ガスを毎分100 mLで流し、さらに燃焼する。

¹⁰ 試料を加熱している間に、洗浄瓶の温度が上昇するので、ガーゼ等を巻き常に水でぬらしておく。

- (15) 電気炉(A)が電気炉(B)に達した後、温度を 1000 °Cに上げ試料を完全に燃焼する。内管の出口にタールがたまっている時は、一時的に燃焼が激しくなる恐れがあるので、時間をかけて昇温する。
- (16) 燃焼終了後、電気炉のスイッチを切り、洗浄瓶を取りはずす。
- (17) 1 段目と 2 段目のヨウ素を吸収した溶液を 500 mL ビーカーに移す。洗浄瓶の内側を水酸化カリウム溶液 (5 w/v%) で洗浄し、500 mL ビーカーに移す。

2.2.2.2.3 燃焼後のヨウ素の化学分離

- (1) ヨウ素を吸収した溶液を、ホットプレート上で加熱、濃縮して、50 mL 程度とする。放冷後、あらかじめキシレン¹¹ 20 mL を入れた 100 mL 分液漏斗に移す。
- (2) かきまぜながら、硝酸 18 mL 程度を加え pH を 1 に調節する。
- (3) 亜硝酸カリウム溶液¹² (10 w/v%) 5 mL を徐々に加え、ガス抜きを行いながら、分液漏斗を 2 分間激しくふりまぜる¹³。
- (4) 静置後、水相はあらかじめキシレン 20 mL を入れた新たな 100 mL 分液漏斗に移す。有機相はろ過 (分液ろ紙 90 mm φ 及びガラス漏斗使用) しながら、別の新たな 100 mL 分液漏斗に移す。
- (5) 水相を入れた分液漏斗を 2 分間激しくふりまぜる。静置後、水相は捨てる。有機相は、操作(4)の有機相の入った分液漏斗にろ過 (分液ろ紙 90 mm φ 及びガラス漏斗使用) しながら移す。
- (6) 純水 20 mL を加え、2 分間激しくふりまぜ、有機相を洗浄する。水相は捨てる。
- (7) 純水 20 mL 及び亜硫酸カリウム溶液¹⁴ (10 w/v%) 0.5mL を分液漏斗に加え、時々ガス抜きを行いながら、2 分間激しくふりまぜる¹⁵。
- (8) 水相を 100 mL ビーカーに移す。有機相は分液漏斗に残し、純水 20 mL を加える。
- (9) 時々ガス抜きを行いながら、2 分間激しくふりまぜる。
- (10) 水相を操作(8)の 100 mL ビーカーに合わせる。有機相は捨てる。
- (11) ビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート上でキシレンがなくなるまで、加熱、沸騰させる。放冷後、塩化パラジウム溶液 (10 mg-Pd²⁺/mL) 3 mL を加えて沸騰するまで加熱する。(以下、図 2.4 を参照しながら操作を行う。)
- (12) 放冷後、沈殿を吸引ろ過 (重量既知のろ紙(5 種 C) 24 mm φ、分離型フィルターホルダー及び耐圧びん使用) する。ろ液は捨てる。
- (13) 沈殿をろ紙ごと乾燥器内 80 °C で 1 時間乾燥後、デシケーター内で 30 分間放冷する。沈殿の重量をはかる。
- (14) 沈殿をろ紙ごとマウント用ディスクにのせ、マイラーで覆い、リングで固定する。リングからはみでたマイラーを切り取り、試料皿に移して、測定用試料とする。(図 2.5 を参照しながら操作を行う。)

¹¹ キシレンの他、トルエン、四塩化炭素も使える。

¹² I⁻ を I₂ へ酸化する。

¹³ 有機相は赤紫色となる。

¹⁴ I₂ を I⁻ へ還元する。

¹⁵ 有機相は無色となる。

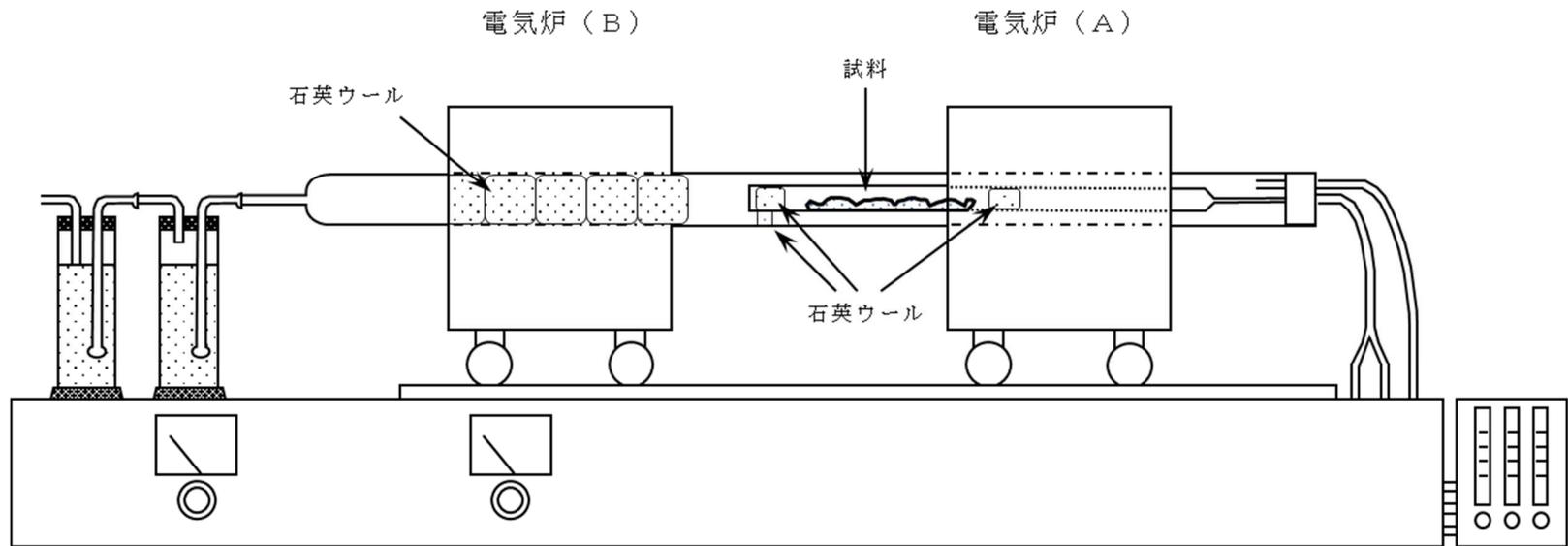


図 2.6 二連式管状型電気炉

第 3 章 陸水・牛乳試料

陸水¹⁶ 及び牛乳¹⁷ 試料については、試料中のヨウ素を陰イオン交換樹脂に吸着させ、燃焼法あるいは次亜塩素酸ナトリウム溶離法により分離・精製する。燃焼法には活性炭吸着法とアルカリ溶液吸収法がある。

なお、陸水・牛乳試料中の安定ヨウ素量は少なく、分析開始前にヨウ素担体を 20 mg 添加するので、試料中のヨウ素の回収率への影響は 5 %程度以下となることから、試料中の安定ヨウ素の定量は行わない。

3.1 試薬の調製

陸水・牛乳試料の放射化学分析法において、使用する試薬及び陰イオン交換樹脂の調製法を示す。試薬は日本工業規格(JIS)特級を用い、特に記述がない場合は市販品をそのまま使用する。また、ここでいう純水とは、イオン交換等により精製したものをいう。

3.1.1 試薬の調製

(1) 酸

- ・硝酸：約 60 %、比重約 1.38
- ・9 mol/L 硫酸：95 %硫酸 1 容と純水 1 容の割合で混合する。
- ・6 mol/L 塩酸：36 %塩酸 1 容と純水 1 容の割合で混合する。

(2) 塩基

- ・水酸化ナトリウム溶液 (24 w/v%) : 水酸化ナトリウム 24 g を純水 100 mL に溶解する。
- ・水酸化ナトリウム溶液 (10 w/v%) : 水酸化ナトリウム 10 g を純水 100 mL に溶解する。
- ・水酸化カリウム溶液 (5 w/v%) : 水酸化カリウム 5 g を純水 100 mL に溶解する。

(3) 塩

- ・亜硝酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) : 亜硝酸ナトリウム 10 g を純水 100 mL に溶解する。
- ・亜硝酸カリウム溶液 (10 w/v%) : 亜硝酸カリウム 10 g を純水 100 mL に溶解する。
- ・亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) : 亜硫酸ナトリウム 10 g を純水 100 mL に溶解する。
- ・亜硫酸カリウム溶液 (10 w/v%) : 亜硫酸カリウム 10 g を純水 100 mL に溶解する。
- ・次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素 5 %) : 市販品をそのまま使用する。
- ・塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (7 w/v%) : 塩酸ヒドロキシルアミン 7 g を純水 100 mL に溶解する。

¹⁶ 陸水 5 L に含まれる安定ヨウ素 (I-127) 量は、多くて 0.05 mg 程度である。

¹⁷ 牛乳 5 L に含まれる安定ヨウ素 (I-127) 量は、多くて 1 mg 程度である。

- ・塩化パラジウム溶液 (10 mg-Pd²⁺/mL) : 塩化パラジウム 1.7 g に純水 50 mL 及び塩酸 5 mL を加え、加熱し溶解する。ろ過 (ろ紙(5種C)使用) し、ろ液に純水を加え、100 mL とする。(図 2.1 を参照しながら操作を行う。)
- ・ヨウ素担体溶液 (20 mg-I⁻/mL) : ヨウ化ナトリウム約 14 g を、110 °C で 3 時間乾燥後、デシケーター内で 1 時間放冷する。11.812 g を正確にはかり取り、純水 50 mL に溶解する。あらかじめ、水酸化ナトリウム溶液 (24 w/v%) 0.2 mL 及び亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) 1 mL を入れた褐色の 500 mL メスフラスコに移し、純水で 500 mL に定容する。冷暗所に保存する。

(4) その他

- ・陰イオン交換樹脂 : 富士フィルム和光純薬(株)の強塩基性陰イオン交換樹脂 No. 5 (架橋度 8 %、50-100 メッシュ、C1 形) 相当品

3.1.2 樹脂の調製

樹脂の使用前に、次の調製を行う。

- (1) 樹脂 500 mL を 3 L ビーカーに入れ、純水 2 L を加えよくかきまぜ、デカンテーションにより、上澄み液を捨てる。この操作を 3 回繰り返す。
- (2) 水酸化ナトリウム溶液 (10 w/v%) 1 L を加えよくかきまぜ、デカンテーションにより、上澄み液を捨てる。
- (3) 純水 2 L を加えよくかきまぜ、デカンテーションにより、上澄み液を捨てる。この操作を上澄み液の pH が 7 になるまで繰り返す。
- (4) 6 mol/L 塩酸 2 L を加えよくかきまぜ、デカンテーションにより、上澄み液を捨てる。
- (5) 純水 2 L を加えよくかきまぜ、デカンテーションにより、上澄み液を捨てる。この操作を上澄み液の pH が 7 になるまで繰り返す。水に浸したまま保存する。

3.2 分析操作

3.2.1 陰イオン交換吸着-燃焼-活性炭吸着法

3.2.1.1 装置・器具・試薬

この項において、次の装置、器具及び試薬が必要である。

(1) 装置

- ・三連式管状型電気炉 (図 2.3)
- ・乾燥器
- ・天秤 (秤量範囲 0~200 g、読み取り限度 0.1 mg 以下)

(2) 器具

- ・5 L メスシリンダー
- ・5 L ビーカー
- ・500 mL ビーカー
- ・100 mL ビーカー
- ・石英管 (図 2.2)

- ・石英ウール
- ・陰イオン交換樹脂
- ・ピペッター
- ・チップ
- ・都市ガスあるいはプロパンガス用ハンドバーナー
- ・1 L 耐圧びん
- ・アスピレーター
- ・50 mL 三角フラスコ
- ・30 cm 程度の空気冷却管 (50 mL 三角フラスコに取り付ける)
- ・100 mL 分液漏斗
- ・100 mL ビーカー用時計皿
- ・ホットプレート
- ・分離型フィルターホルダー (フィルターサイズ 20 mm φ 及び 42 mm φ)
- ・デシケーター
- ・90 mm φ ろ紙用ガラス漏斗
- ・47 mm φ ガラス繊維ろ紙 (ADVANTEC GA-100 相当品)
- ・90 mm φ 分液ろ紙
- ・24 mm φ ろ紙 (5 種 C)
- ・ステンレス鋼製 25 mm φ 試料皿
- ・マウント用ディスク (図 2.5)
- ・マイラー (0.8 mg/m²以下) (図 2.5)
- ・テフロン製リング (外径 24 mm φ、内径 21.8 mm φ) (図 2.5)

(3) 試薬

- ・硝酸
- ・水酸化ナトリウム溶液 (24 w/v%)
- ・亜硝酸ナトリウム溶液 (10 w/v%)
- ・亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%)
- ・塩化パラジウム溶液 (10 mg-Pd²⁺/mL)
- ・ヨウ素担体溶液 (20 mg-I⁻/mL)
- ・キシレン
- ・純水 (イオン交換等により精製した水)
- ・活性炭
- ・酸素ガス
- ・窒素ガス
- ・都市ガスあるいはプロパンガス

3.2.1.2 分析操作

3.2.1.2.1 陰イオン交換樹脂への吸着

- (1) 陸水または牛乳 5 L をメスシリンダーではかり取り、5 L ビーカーに移す。
- (2) ヨウ素担体溶液 (20 mg-I⁻/mL) 1 mL 及び亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) 0.5 mL を加える。
- (3) 調整済みの陰イオン交換樹脂 50 mL を加え、30 分間かきまぜ、30 分間静置する。
- (4) デカンテーションによりイオン交換樹脂が流出しないように注意して、新しい 5 L ビーカーに陸水または牛乳を移す。イオン交換樹脂は 500 mL ビーカーに移す。
- (5) 陸水または牛乳に、再び陰イオン交換樹脂 50 mL を加え、30 分間かきまぜ、30 分間静置する。デカンテーションによりイオン交換樹脂が流出しないように注意して、陸水または牛乳を捨てる。イオン交換樹脂は操作(4)の 500 mL ビーカーに合わせる。
- (6) 樹脂に温温めた純水 (60~70 °C) 300 mL を加えて、数秒間かきまぜて静置し、樹脂が沈降後、デカンテーションにより上澄み液を捨てる。この操作を洗液が透明になるまで繰り返す。

3.2.1.2.2 陰イオン交換樹脂の燃焼

- (1) 陰イオン交換樹脂を 70 °C で少し湿り気のある状態まで乾燥する。乾燥したイオン交換樹脂を、あらかじめ先が細くなっている方に石英ウールを詰めた石英管 (図 2.2) の内管内に、少量ずつ薄く広げる¹⁸。端を石英ウールで止める。(以下、図 2.3 を参照しながら操作を行う。)
- (2) 「第 2 章 大気浮遊じん」の「2.2.1 燃焼-活性炭吸着法」における「2.2.1.2.2 試料の燃焼」と同様の操作を行う¹⁹。

3.2.1.2.3 燃焼後のヨウ素の化学分離

「第 2 章 大気浮遊じん」の「2.2.1 燃焼-活性炭吸着法」における「2.2.1.2.3 燃焼後のヨウ素の化学分離」と同様の操作を行う。

3.2.2 陰イオン交換吸着-燃焼-アルカリ溶液吸収法

3.2.2.1 装置・器具・試薬

この項において、次の装置、器具及び試薬が必要である。

(1) 装置

- ・三連式管状型電気炉 (図 2.6)
- ・乾燥器
- ・天秤 (秤量範囲 0~200 g、読み取り限度 0.1 mg 以下)

(2) 器具

¹⁸ 樹脂を燃焼する際には、一回の操作で 100 g 程度まで燃焼することができる。

¹⁹ 石英管外管の電気炉に位置する部分に、試料の燃焼効率を上昇させるため、触媒として針状の酸化銅を含んだ石英ウールを詰める。この場合、樹脂の成分からガスが発生し、石英管内の圧力が上昇することがあるため、十分注意する必要がある。

- ・ 5 L メスシリンダー
- ・ 陰イオン交換樹脂
- ・ 5 L ビーカー
- ・ 500 mL ビーカー
- ・ 100 mL ビーカー
- ・ 石英管 (図 2.2)
- ・ 石英ウール
- ・ 200 mL ガス洗淨瓶
- ・ 100 mL 分液漏斗
- ・ 100 mL ビーカー用時計皿
- ・ ホットプレート
- ・ 1 L 耐圧びん
- ・ アスピレーター
- ・ 分離型フィルターホルダー (フィルターサイズ 20 mm φ 及び 42 mm φ)
- ・ デシケーター
- ・ 90 mm φ ろ紙用ガラス漏斗
- ・ ガラス繊維ろ紙 (ADVANTEC GA-100 相当品)
- ・ 90 mm φ 分液ろ紙
- ・ 24 mm φ ろ紙 (5 種 C)
- ・ ピペッター
- ・ チップ
- ・ ステンレス鋼製 25 mm φ 試料皿
- ・ マイラー (0.8 mg/m²以下) (図 2.5)
- ・ マウント用ディスク (図 2.5)
- ・ テフロン製リング (外径 24 mm φ、内径 21.8mm φ) (図 2.5)
- ・ ガーゼ

(3) 試薬

- ・ 硝酸
- ・ 水酸化カリウム
- ・ 水酸化カリウム溶液 (5 w/v%)
- ・ 亜硝酸カリウム溶液 (10 w/v%)
- ・ 亜硫酸カリウム
- ・ 亜硫酸カリウム溶液 (10 w/v%)
- ・ 塩化パラジウム溶液 (10 mg-Pd²⁺/mL)
- ・ ヨウ素担体溶液 (20 mg-I⁻/mL)
- ・ キシレン
- ・ 純水 (イオン交換等により精製した水)
- ・ 活性炭

- ・酸化銅（針状）
- ・酸素ガス

3.2.2.2 分析操作

3.2.2.2.1 陰イオン交換樹脂への吸着

「3.2.1 陰イオン交換吸着-燃焼-活性炭吸着法」における「3.2.1.2.1 陰イオン交換樹脂への吸着」と同様の操作を行う。

3.2.2.2.2 陰イオン交換樹脂の燃焼

- (1) 70 °Cで少し湿り気のある状態まで乾燥する。乾燥したイオン交換樹脂を、あらかじめ先の細くなっているほうに石英ウールを詰めた石英管（図 2.2）の内管内に、少量ずつ薄く広げる。端を石英ウールで止める。（以下、図 2.6 を参照しながら操作を行う。）
- (2) 「第2章 大気浮遊じん」の「2.2.2 燃焼-アルカリ溶液吸収法」における「2.2.2.2.2 試料の燃焼」と同様の操作を行う。

3.2.2.2.3 燃焼後のヨウ素の化学分離

「第2章 大気浮遊じん」の「2.2.2 燃焼-アルカリ溶液吸収法」における「2.2.2.2.3 燃焼後のヨウ素の化学分離」と同様の操作を行う。

3.2.3 陰イオン交換吸着-次亜塩素酸ナトリウム溶離法

3.2.3.1 装置・器具・試薬

この項において、次の装置、器具及び試薬が必要である。

(1) 装置

- ・天秤（秤量範囲 0～100 g、読み取り限度 0.01 mg 以下）

(2) 器具

- ・5 L メスシリンダー
- ・5 L ビーカー
- ・300 mL ビーカー
- ・100 mL ビーカー
- ・陰イオン交換樹脂
- ・500 mL 分液漏斗
- ・100 mL 分液漏斗
- ・100 mL ビーカー用時計皿
- ・ガラス棒
- ・ホットプレート
- ・分離型フィルターホルダー（フィルターサイズ 20 mm）
- ・1 L 耐圧びん
- ・アスピレーター

- ・デシケーター
- ・90 mm φ ろ紙用ガラス漏斗
- ・90 mm φ 分液ろ紙
- ・24 mm φ ろ紙 (5 種 C)
- ・ガラスフィルター (3G)
- ・マウント用ディスク (図 2.5)
- ・マイラー (0.8 mg/m²以下) (図 2.5)
- ・リング (外径 24 mm φ、内径 21.8 mm φ) (図 2.5)
- ・ステンレス鋼製 25 mm φ 試料皿
- ・ピペッター
- ・チップ

(3) 試薬

- ・硝酸
- ・9 mol/L 硫酸
- ・次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素 5 %)
- ・塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (7 w/v%)
- ・塩化パラジウム溶液 (10 mg-Pd²⁺/mL)
- ・ヨウ素担体溶液 (20 mg-I⁻/mL)
- ・キシレン
- ・純水 (イオン交換等により精製した水)

3.2.3.2 分析操作

3.2.3.2.1 陰イオン交換樹脂への吸着

「3.2.1 陰イオン交換吸着-燃焼-活性炭吸着法」における「3.2.1.2.1 陰イオン交換樹脂への吸着」と同様の操作を行う。

3.2.3.2.2 陰イオン交換樹脂からの溶離

- (1) 洗浄の終わった樹脂に次亜塩素酸ナトリウム溶液²⁰ (有効塩素 5 %) 100 mL を加え、5 分間かきまぜる。
- (2) 樹脂を吸引ろ過 (ガラスフィルター3G、耐圧びん使用) する。
- (3) イオン交換樹脂は、新たな 300 mL ビーカーに、ろ液は新たな 500 mL ビーカーに移す。
- (4) 操作(3)のイオン交換樹脂に、さらに次亜塩素酸ナトリウム溶液 100 mL を加え、5 分間かきまぜる。
- (5) 樹脂を吸引ろ過 (ガラスフィルター3G、耐圧びん使用) する。ろ液は操作(3)の 500 mL ビーカーに合わせる。樹脂は捨てる。
- (6) ガラス棒でかきまぜながら、9 mol/L 硫酸を加え²¹、溶液の pH を 1 とする。溶液からの発泡がなくなるまで、かきまぜる。

²⁰ I⁻ を IO₃⁻ へ酸化する。

²¹ 多量の塩素が発生するので、ドラフトチェンバー内で行う。

(7) さらに、溶液をガラス棒でかきまぜながら 9 mol/L 硫酸 48 mL を加え、ホットプレート上で加熱し、発生する塩素を十分に追い出す。

3.2.3.2.3 溶離後のヨウ素の化学分離

- (1) 塩素を十分に担い出した溶液を放冷後、純水を加え、液量を 400 mL とし、500 mL 分液漏斗に移す。
- (2) キシレン 50 mL を加え、時々ガス抜きを行いながら、1 分間激しくふりまぜる。水相を新たな 500 mL 分液漏斗に移し、キシレンは捨てる²²。
- (3) キシレン 50 mL²³ 及び塩酸ヒドロキシルアミン溶液²⁴ (7 w/v%) 5 mL を加える。栓をして、溶液を軽くふりまぜ、10 分間放置する。
- (4) 時々ガス抜きを行いながら、分液漏斗を 2 分間激しくふりまぜる²⁵。水相を新たな 500 mL 分液漏斗に移す。
- (5) 有機相を、純水 100 mL を入れた 500 mL 分液漏斗にろ過（分液ろ紙 90 mm φ 及びガラス漏斗使用）しながら移す。
- (6) 操作(4)の水相を入れた分液漏斗に、キシレン 50 mL 及び塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (7 w/v%) 0.2 mL を加え、栓をして、溶液を軽くふりまぜ、2 分間放置する。
- (7) 時々ガス抜きを行いながら、分液漏斗を 2 分間激しくふりまぜる。水相は捨てる。
- (8) 有機相を、操作(5)の有機相を入れた分液漏斗に、ろ過（分液ろ紙 90 mm φ 及びガラス漏斗使用）しながら移す。
- (9) 分液漏斗を 2 分間激しくふりまぜ、有機相を洗浄する。水相は捨てる。
- (10) 純水 50 mL 及び亜硫酸ナトリウム溶液²⁶ (10 w/v%) 0.5 mL を分液漏斗に加え、時々ガス抜きを行いながら、2 分間激しくふりまぜる²⁷。
- (11) 水相を 200 mL ビーカーに移す。有機相は分液漏斗に残し、純水 50 mL を加える。
- (12) 時々ガス抜きを行い、2 分間激しくふりまぜる。
- (13) 水相を操作(11)のビーカーに合わせる。有機相は捨てる。
- (14) ビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート上でキシレンがなくなるまで加熱し沸騰させる。放冷後、塩化パラジウム溶液 (10 mg-Pd²⁺/mL) 3 mL を加えて沸騰するまで加熱する。(以下、図 2.4 を参照しながら操作を行う。)
- (15) 放冷後、沈殿を吸引ろ過（重量既知のろ紙(5 種 C) 24 mm φ、分離型フィルターホルダー及び耐圧びん使用）する。ろ液は捨てる。
- (16) 沈殿をろ紙ごと乾燥器で、80 °C、1 時間乾燥後、デシケーター内で 30 分間放冷する。沈殿の重量をはかる。

²² 残っている塩素を取り除くための操作である。

²³ キシレンの他トルエン、四塩化炭素なども使える。

²⁴ IO₃⁻ を I₂ へ還元する。

²⁵ 有機相は赤紫色となる。

²⁶ I₂ を I⁻ へ還元する。

²⁷ 有機相は無色となる。

(17) 沈殿をろ紙ごとマウント用ディスクにのせ、マイラーで覆い、リングで固定する。リングからはみ出たマイラーを切り取り、試料皿に移して、測定用試料とする。（図 2.5 を参照しながら操作を行う。）

第 4 章 海水試料

海水²⁸については、硝酸銀を用いてヨウ素を回収後、溶媒抽出により、ヨウ素を分離・精製する。

海水試料中の安定ヨウ素量は少なく、分析開始前にヨウ素担体を 20 mg 添加するので、試料中のヨウ素の回収率への影響は 5 %程度以下ことから、試料中の安定ヨウ素の定量は行わない。

4.1 試薬の調製

海水試料の放射化学分析法において、使用する試薬の調製法を示す。試薬は日本工業規格 (JIS) 特級を用い、特に記述がない場合は市販品をそのまま使用する。また、ここでいう純水とは、イオン交換等により精製したものをいう。

(1) 酸

- ・硝酸：約 60 %、比重約 1.38
- ・2 mol/L 硝酸：60 %硝酸 1 容と純水 6 容の割合で混合する。
- ・3 mol/L 硫酸：95 %硫酸 1 容と純水 5 容の割合で混合する。

(2) 塩基

- ・水酸化ナトリウム溶液 (24 w/v%)：水酸化ナトリウム 24 g を純水 100 mL に溶解する。

(3) 塩

- ・亜硝酸ナトリウム溶液 (10 w/v%)：亜硝酸ナトリウム 10 g を純水 100 mL に溶解する。
- ・亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%)：亜硫酸ナトリウム 10 g を純水 100 mL に溶解する。
- ・硫酸ヒドラジニウム飽和溶液：硫酸ヒドラジニウム(2+) 5 g を純水 100 mL に溶解した上澄み液
- ・硝酸銀溶液 (0.3 w/v%)：硝酸銀 0.3 g を純水 100 mL に溶解する。
- ・塩化パラジウム溶液 (10 mg-Pd²⁺/mL)：塩化パラジウム 1.7 g に純水 50 mL 及び塩酸 5 mL を加え、加熱し溶解する。ろ過 (ろ紙(5種C)使用) し、ろ液に純水を加え、100 mL とする。(図 2.1 を参照しながら操作を行う。)
- ・ヨウ素担体溶液 (20 mg-I⁻/mL)：ヨウ化ナトリウム約 14 g を、110 °C で 3 時間乾燥後、デンケーター内で 1 時間放冷する。11.812 g を正確にはかり取り、純水 50 mL に溶解する。あらかじめ、水酸化ナトリウム溶液 (24 w/v%) 0.2 mL 及び亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) 1 mL を入れた褐色の 500 mL メスフラスコに移し、純水で 500 mL に定容する。冷暗所に保存する。

²⁸ 海水中のヨウ素量が採取地域及び採取深度に関連するが、現在、日本近海表層海水にはヨウ素が 0.06 mg/L 程度含まれている。

4.2 分析操作

4.2.1 装置・器具・試薬

この項において、次の装置、理化学器材及び試薬が必要である。

(1) 装置

- ・天秤（秤量範囲 0～100 g、読み取り限度 0.01 mg 以下）

(2) 器具

- ・5 L メスシリンダー
- ・5 L ビーカー
- ・300 mL ビーカー
- ・200 mL ビーカー
- ・100 mL ビーカー
- ・300 mL 分液漏斗
- ・100 mL 分液漏斗
- ・100 mL ビーカー用時計皿
- ・ホットプレート
- ・分離型フィルターホルダー（フィルターサイズ 20 mm）
- ・1 L 耐圧びん
- ・アスピレーター
- ・デシケーター
- ・90 mm φ ろ紙用ガラス漏斗
- ・110 mm φ ろ紙用ガラス漏斗
- ・90 mm φ 分液ろ紙
- ・24 mm φ ろ紙（5 種 C）
- ・110 mm φ ろ紙（5 種 C）
- ・110 mm φ ろ紙用ブフナー漏斗
- ・マウント用ディスク（図 2.5）
- ・マイラー（0.8 mg/m²以下）（図 2.5）
- ・リング（外径 24 mm φ、内径 21.8 mm φ）（図 2.5）
- ・ステンレス鋼製 25 mm φ 試料皿
- ・ピペッター
- ・チップ

(3) 試薬

- ・硝酸
- ・3 mol/L 硫酸
- ・2 mol/L 硝酸
- ・水酸化ナトリウム溶液（24 w/v%）
- ・亜硝酸ナトリウム溶液（10 w/v%）
- ・亜硫酸ナトリウム溶液（10 w/v%）

- ・硫酸ヒドラジニウム飽和溶液
- ・硝酸銀溶液 (0.3 w/v%)
- ・塩化パラジウム溶液 (10 mg-Pd²⁺/mL)
- ・ヨウ素担体溶液 (20 mg-I⁻/mL)
- ・キシレン
- ・純水 (イオン交換等により精製した水)
- ・粉末状亜鉛

4.2.2 分析操作

- (1) 海水 5 L をメスシリンダーではかり取り、5 L ビーカーに移す。
- (2) ヨウ素担体溶液 (20 mg-I⁻/mL) 1 mL、3 mol/L 硫酸 20 mL 及び硫酸ヒドラジニウム飽和溶液²⁹ 40 mL を加える。
- (3) よくかきまぜ、10 分間放置する。
- (4) 硝酸銀溶液 (0.3 w/v%) 100 mL をかきまぜながら徐々に加え、ヨウ化銀の沈殿を生成する。
- (5) 沈殿をろ過 (ろ紙(5種C)110 mm φ、ブフナー漏斗及び耐圧びん使用) する。ろ液は捨てる。
- (6) ろ紙ごと 300 mL ビーカーに移す。水 50 mL と粉末状亜鉛³⁰ 1 g と 3 mol/L 硫酸 0.5 mL を加え、1 分間加熱する。
- (7) 生じた銀の金属と過剰の亜鉛をろ過 (ろ紙(5種C)110 mm φ 及びガラス漏斗使用) する。ろ液は 200 mL ビーカーに受ける。残留物は捨てる。
- (8) ろ液を、あらかじめキシレン³¹ 20 mL を入れた 300 mL 分液漏斗に移す。
- (9) 2 mol/L 硝酸 1 mL と亜硝酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) 1 mL を加え³²、時々ガス抜きを行いながら、2 分間激しくふりまぜる³³。水相を新たな 300 mL 分液漏斗に移す。
- (10) 有機相を、純水 20 mL を入れた 100 mL 分液漏斗にろ過 (分液ろ紙 90 mm φ 及びガラス漏斗使用) しながら移す。
- (11) 操作(9)の水相を入れた分液漏斗に、キシレン 20 mL を入れ、時々ガス抜きを行いながら、2 分間激しくふりまぜる。水相は捨てる。
- (12) 有機相は、操作(10)の有機相を入れた分液漏斗にろ過 (分液ろ紙 90 mm φ 及びガラス漏斗使用) しながら移す。
- (13) 分液漏斗を、2 分間激しくふりまぜ、有機相を洗浄する。水相は捨てる。
- (14) 純水 20 mL 及び亜硫酸ナトリウム溶液³⁴ (10 w/v%) 0.2 mL を加え、時々ガス抜きを行いながら、2 分間激しくふりまぜる³⁵。

²⁹ ヨウ素を I⁻ に還元する。

³⁰ 銀を還元し、ヨウ素を I⁻ として遊離する。

³¹ キシレンの他トルエン、四塩化炭素なども使える。

³² I⁻ を I₂ へ酸化する。

³³ 有機層は赤紫色となる。

³⁴ I₂ を I⁻ へ還元する。

³⁵ 有機層は無色となる。

- (15) 水相を 100 mL ビーカーに移す。有機相は分液漏斗に残し、純水 20 mL を加える。
- (16) 時々ガス抜きを行いながら、2 分間激しくふりまぜる。
- (17) 水相を操作(15)のビーカーに合わせる。有機相は捨てる。
- (18) ビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート上でキシレンがなくなるまで加熱し沸騰させる。放冷後、塩化パラジウム溶液 (10 mg-Pd²⁺/mL) 3 mL を加えて沸騰するまで加熱する。(以下、図 2.4 を参照しながら操作を行う。)
- (19) 放冷後、沈殿を吸引ろ過 (重量既知のろ紙(5 種 C)24 mmφ、分離型フィルターホルダー及び耐圧びん使用) する。ろ液は捨てる。
- (20) 沈殿をろ紙ごと乾燥器で、80 °C、1 時間乾燥後、デシケーター内で 30 分間放冷する。沈殿の重量をはかる。
- (21) 沈殿をろ紙ごとマウント用ディスクにのせ、マイラーで覆い、リングで固定する。リングからはみ出たマイラーを切り取り、試料皿に移して、測定用試料とする。(図 2.5 を参照しながら操作を行う。)

第 5 章 土試料

土試料³⁶ は土壌、海底土及び堆積物などの底質試料を対象とする。

試料を燃焼し、ヨウ素を活性炭に吸着させる活性炭吸着法あるいはヨウ素をアルカリ溶液に吸収させるアルカリ吸収法により、分離・精製する。

なお、土試料には安定ヨウ素が多く含まれるものもあることから、回収率の補正を正確に行う必要がある時は、「5.3 土試料中の安定ヨウ素の定量」に基づき、試料中のヨウ素を定量する。

5.1 試薬の調製

土壌・海底土の放射化学分析法において使用する試薬の調製法に関しては、「第 2 章 大気浮遊じん」と同様に行う。

5.2 分析操作

5.2.1 燃焼-活性炭吸着法

5.2.1.1 装置・器具・試薬

この項において必要な装置、器具及び試薬は、「第 2 章 大気浮遊じん」の「2.2.1 燃焼-活性炭吸着法」と同様である。

5.2.1.2 分析操作

5.2.1.2.1 前処理

- (1) 土試料を 60～70 °C 程度で乾燥し重量をはかる。粉砕後、100 g 程度³⁷ を正確にはかりとり、あらかじめ先の細くなっている方に石英ウールを詰めた石英管（図 2.2）の内管に入れる³⁸。（以下、図 2.3 を参照しながら操作を行う。）
- (2) ヨウ素担体溶液（20 mg-I⁻/mL）1 mL を正確に加える。
- (3) 内管の端を石英ウールで止める。

5.2.1.2.2 試料の燃焼

- (1) 外管の細くなっている部分に石英ウールを詰め、活性炭 3 g を入れ、端を石英ウールで止める。
- (2) 外管の中央部の電気炉 (B) に位置する部分に、石英ウールを詰める。
- (3) 外管を燃焼装置に、内管を外管内に取り付ける。
- (4) 活性炭保温用電気炉 (C) の温度を 150 °C に、電気炉 (B) の温度を 1000 °C にする。

³⁶ 土試料については、試料の種類や採取場所により異なるが、土 100 g 中に 0.1 mg から 4 mg 程度の安定ヨウ素 (I-127) が含まれる。また、土壌表層の I-129 濃度が下層より高いと報告されていた。

³⁷ 一回の操作で 100 g 程度まで燃焼することができる。

³⁸ 石英管内管に試料を入れる際に、酸素及び窒素ガスが通るすき間を確保しないと、うまく燃焼が行えないことがある。また、試料中に有機物が多く含まれる場合には、燃焼途中で急激な燃焼反応が起きることがあるため、十分注意する必要がある。

- (5) 内管に酸素ガス及び窒素ガスを、それぞれ毎分 50 mL で流す。外管に酸素ガスを、毎分 200 mL で流す。
- (6) 電気炉 (A) を試料の右端に合わせ、温度を 250 °C にする。
- (7) 電気炉 (A) を徐々に電気炉 (B) の方に移して、水分を追い出す。
- (8) 電気炉 (A) が電気炉 (B) に触れるまで移した後、電気炉 (A) を試料の右端に戻す。
- (9) 電気炉 (A) の温度を 700 °C とし、徐々に電気炉 (B) の方に移して、試料を燃焼する。
- (10) 電気炉 (A) が電気炉 (B) に触れるまで移した後、電気炉 (A) を試料の中央に戻す。
- (11) 電気炉 (A) の温度を 1000 °C とし、試料を 2 時間程度燃焼する。
- (12) 電気炉 (B) の温度を 500 °C に設定し、電気炉 (A) のスイッチを切る。
- (13) 試料の燃焼終了後、ヨウ素を吸着した活性炭の燃焼操作を行う。
- (14) トラップ管の細い部分に石英ウールを詰め、活性炭 0.5 g を入れ、端を石英ウールで止める。外管左端のボールジョイント部分にトラップ管をクランプにより接続する。外管を右にずらし、トラップ管が電気炉 (C) に、(D) の右端部分が電気炉 (B) の左端になるようにする。外管及び内管に、酸素ガスを毎分 50 mL で流す。
- (15) 活性炭 (D) の着火、燃焼状態と石英管内の圧力を見ながら、内管の酸素ガスの流量を調節する。電気炉 (B) を徐々に左に移し、活性炭を完全に燃焼する。
- (16) 活性炭の燃焼終了後、ジョイント部をハンドバーナーで加熱し、燃え残ったタール分を燃焼する。

5.2.1.2.3 燃焼後のヨウ素の化学分離

「第 2 章 大気浮遊じん」の「2.2.1 燃焼-活性炭吸着法」における「2.2.1.2.3 燃焼後のヨウ素の化学分離」と同様の操作を行う。

5.2.2 燃焼-アルカリ溶液吸収法

5.2.2.1 装置・器具・試薬

この項において必要な装置、器具及び試薬は、「第 2 章 大気浮遊じん」の「2.2.2 燃焼-アルカリ溶液吸収法」と同様である。

5.2.2.2 分析操作

5.2.2.2.1 前処理

「5.2.1 燃焼-活性炭吸着法」における「5.2.1.2.1 前処理」と同様の操作を行う。

5.2.2.2.2 試料の燃焼

- (1) 200 mL ガス洗浄瓶³⁹ を 2 本用意し、1 本は 1 段目用として、純水を 180 mL、水酸化カリウムを 10 g 及び亜硫酸カリウムを 1 g 入れる。もう 1 本は 2 段目用として、純水を 90 mL、水酸化カリウムを 5 g 及び亜硫酸カリウムを 0.5 g 入れる。(以下、図 2.6 を参照しながら操作を行う。)

³⁹ 試料を加熱している間に、洗浄瓶の温度が上昇するので、ガーゼ等を巻き常に水でぬらしておく。

- (2) 外管の電気炉(B)に位置する部分に石英ウールを詰める。石英ウール中には触媒として酸化銅(針状)を包む。
- (3) 外管を燃焼装置に、内管を外管内に取り付ける。
- (4) 酸素ガスを内管に毎分 100 mL、外管に毎分 200 mL で流す。
- (5) 電気炉(B)の温度を 1000 °Cにする。
- (6) 電気炉(A)を試料の右端に合わせ温度を 1000 °Cとし、2 時間程度かけ徐々に電気炉(B)の方に移して、試料を燃焼する。
- (7) 燃焼終了後、電気炉のスイッチを切り、洗浄瓶を取りはずす。
- (8) 1 段目と 2 段目のヨウ素を吸収した溶液を 500 mL ビーカーに移す。洗浄瓶の内側を少量の水酸化カリウム溶液 (5 w/v%) で洗浄し、先の 500 mL ビーカーに移す。

5.2.2.2.3 燃焼後のヨウ素の化学分離

「第 2 章 大気浮遊じん」の「2.2.2 燃焼-アルカリ溶液吸収法」における「2.2.2.2.3 燃焼後のヨウ素の化学分離」と同様の操作を行う。

5.3 土試料中の安定ヨウ素の定量

安定ヨウ素の定量法⁴⁰として、一般的にはイオン電極法や ICP 質量分析法が知られている。このうち、ICP 質量分析法に関しては、「第 2 部 トリプル四重極誘導結合プラズマ質量分析法」の「解説 B ヨウ素 127 の定量」における海藻試料の方法や、「参考 加速器質量分析法」の「2.1 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) によるヨウ素 127 の定量」を参照すること。この項では、イオン電極法を用いて安定ヨウ素を測定する方法を記載する。

5.3.1 試薬の調製

安定ヨウ素定量のためのイオン電極法において、使用する試薬の調製法を示す。試薬は日本工業規格(JIS)特級を用い、特に記述がない場合は市販品をそのまま使用する。また、ここでいう純水とは、イオン交換等により精製したものをいう。

- (1) 酸
 - ・硫酸：約 95 %、比重約 1.84
- (2) 塩基
 - ・水酸化ナトリウム溶液 (10 w/v%) : 水酸化ナトリウム 10 g を純水 100 mL に溶解する。
- (3) 塩
 - ・亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) : 亜硫酸ナトリウム 10 g を純水 100 mL に溶解する。
 - ・ホスホン酸溶液 (50 w/v%) : 亜リン酸溶液 1 容と純水 1 容の割合で混合する。

⁴⁰ ほかに、①重量法、②容量法、③吸光光度法、④接触法、⑤イオンクロマトグラフィーなどが安定ヨウ素の定量法として利用できる。

- ・酢酸緩衝液：硝酸カリウム 100 g を氷酢酸 25 mL に加えて溶解する。水酸化ナトリウム溶液 (10w/v%) を加えて pH を 5 に調節し、純水を加え 1 L とする。
- ・ヨウ素担体溶液 (20 mg-I⁻/mL)：ヨウ化ナトリウム約 14 g を、110 °C で 3 時間乾燥後、デシケーター内で 1 時間放冷する。11.812 g を正確にはかり取り、純水 50 mL に溶解する。あらかじめ、水酸化ナトリウム溶液 (24 w/v%) 0.2 mL 及び亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) 1 mL を入れた褐色の 500 mL メスフラスコに移し、純水で 500 mL に定容する。冷暗所に保存する。
- ・ヨウ素標準溶液 (5 μg-I⁻/mL)：ヨウ素担体溶液 (20 mg-I⁻/mL) を、使用直前に純水で 4000 倍に希釈する。

5.3.2 分析操作

5.3.2.1 装置・器具・試薬

この項において、次の装置、器具及び試薬が必要である。

(1) 装置

- ・蒸留装置 (図 5.1)
- ・イオンメーター
- ・天秤 (秤量範囲 0~10 g、読み取り限度 0.01 mg 以下)

(2) 器具

- ・蒸留用 300 mL フラスコ
- ・駒込ピペット
- ・マントルヒーター
- ・試験管
- ・100 mL ビーカー
- ・100 mL メスフラスコ
- ・回転子
- ・マグネチックスターラー
- ・温度計 (200 °C用)
- ・ガス流量計
- ・ホットプレート
- ・ピペッター
- ・チップ

(3) 試薬

- ・硫酸
- ・水酸化ナトリウム溶液 (10 w/v%)
- ・亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%)
- ・硝酸ナトリウム
- ・硝酸カリウム
- ・ニクロム酸カリウム

- ・氷酢酸
- ・酢酸緩衝液
- ・ホスホン酸溶液 (50 w/v%)
- ・ヨウ素標準溶液 (5 $\mu\text{g-I}^-/\text{mL}$)
- ・純水 (イオン交換等により精製した水)
- ・窒素ガス

5.3.2.2 分析操作

5.3.2.2.1 安定ヨウ素の化学分離

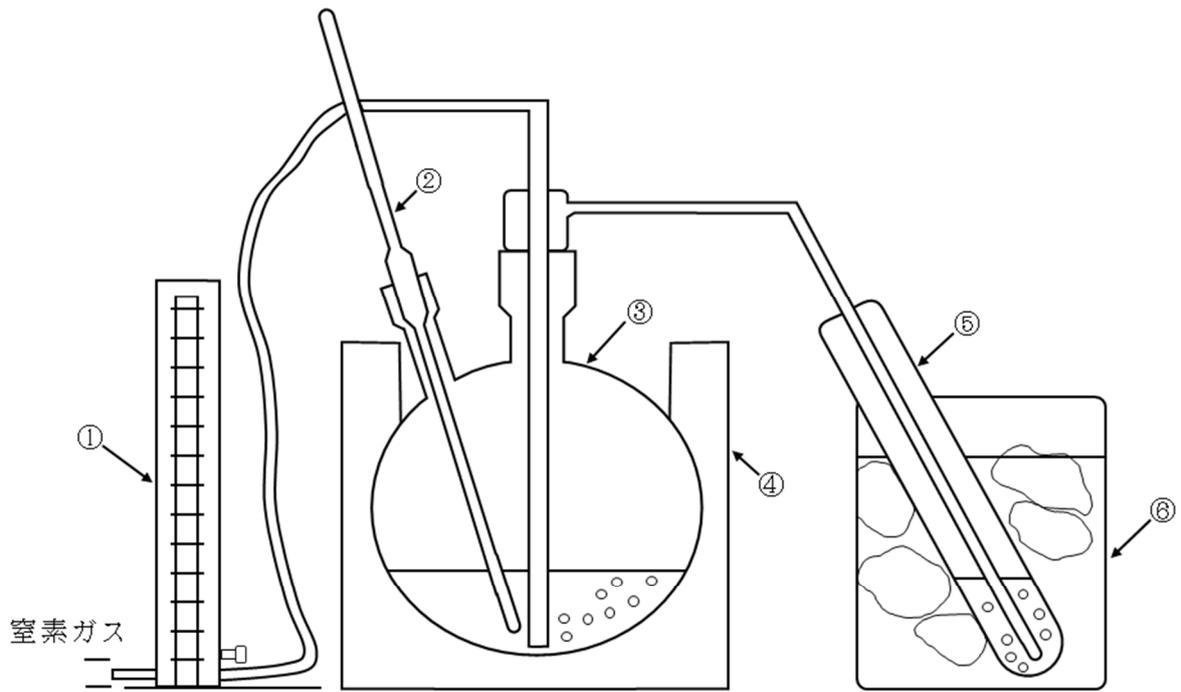
- (1) 試料 0.5 g 程度を正確に蒸留用 300 mL フラスコにはかりとる。
- (2) ニクロム酸カリウム⁴¹ 5 g と純水 20 mL を加え、よくかきまぜる。
- (3) 駒込ピペットを用いて硫酸 30 mL を徐々に加えよくかきまぜ、ホットプレート上で加熱し分解する。
- (4) フラスコは時々ふりまぜながら、200 °C 程度で過剰のニクロム酸の赤色がクロムの還元により緑色となるまで加熱する。少量の硫酸でフラスコの内壁を洗う。
- (5) 純水 20 mL と硝酸ナトリウム 0.2 g と亜リン酸溶液 (50 w/v%) 5 mL を加え、蒸留装置 (図 5.1) に設置する。水酸化ナトリウム溶液 (10 w/v%) 10 mL を入れた試験管を設置する。(図 5.1 中⑤)
- (6) 窒素ガスを毎分 50 mL で流し、マントルヒーターで加熱する。
- (7) 蒸留温度を徐々に上昇して、120 °C で二酸化窒素を発生させる。この二酸化窒素の褐色がなくなるまで蒸留を行う。
- (8) 蒸留用の管をフラスコよりはずし、純水で洗浄する。洗液は留出液に合わせる。
- (9) 試験管内の留出液を、100 mL ビーカーに洗い移す。

5.3.2.2.2 イオンメーターによる測定

- (1) 酢酸緩衝液 10 mL 及び亜硫酸ナトリウム溶液⁴² (10 w/v%) 3 mL を加える。
- (2) 氷酢酸及び水酸化ナトリウム溶液 (10 w/v%) を用いて、pH を 5.0 とし、100 mL メスフラスコに洗い移し液量を 100 mL とする。
- (3) この溶液を「5.3.2.2.1 安定ヨウ素の化学分離操作」の(9)の 100 mL ビーカーに移し、回転子を入れる。
- (4) マグネチックスターラーでかきまぜながら、イオンメーターの電極電位を測定する。
- (5) 検量線を作成するため、ヨウ素標準溶液 (5 $\mu\text{g-I}^-/\text{mL}$) から、0, 1, 5, 10, 15, 20 mL ずつ分取して、100 mL ビーカーに入れ、純水を加え 50 mL 程度とする。操作(1)から(4)を行う。検量線は試料の測定時に、新しく作成する。
- (6) 検量線から、試料中のヨウ素量を求める。

⁴¹ 有機物を分解すると共に、ヨウ素を IO_3^- に酸化する。

⁴² IO_3^- を I^- に還元する。



- | | |
|-----------------|------------------------------------|
| ① ガス流量計 | ④ マントルヒータ (100 V 300 W) |
| ② 温度計 (200 °C) | ⑤ 試験管 (30) : NaOH (10 w/v%) 10 ml |
| ③ フラスコ (300 ml) | ⑥ 冷却水 (氷冷却用) |

図 5.1 蒸留装置

第 6 章 生物試料

生物試料は、主に野菜⁴³、精米⁴⁴ 及び海藻⁴⁵ を対象とする。

あらかじめ乾燥しておいた試料を、燃焼しながらヨウ素を活性炭に吸着させる活性炭吸着法あるいはヨウ素をアルカリ溶液に吸収させるアルカリ溶液吸収法により分離・精製する。

なお、野菜や精米に含まれる安定ヨウ素量は少なく、分析開始前にヨウ素担体を 20 mg 添加するので、試料中のヨウ素の回収率への影響は 0.5 %程度以下となることから、試料中の安定ヨウ素の定量は行わない。

一方で海藻については、試料の種類にもよるが、安定ヨウ素が多く含まれるため、試料中の安定ヨウ素を、「6.3 海藻試料中の安定ヨウ素の定量」に基づき定量し、回収率の補正に用いる。

6.1 試薬の調製

生物試料の放射化学分析法において使用する試薬の調製法に関しては、「第 2 章 大気浮遊じん」と同様に行う。

6.2 分析操作

6.2.1 燃焼-活性炭吸着法

6.2.1.1 装置・器具・試薬

この項において必要な装置、器具及び試薬は、「第 2 章 大気浮遊じん」の「2.2.1 燃焼-活性炭吸着法」と同様である。

⁴³ 野菜 300 g 生相当に含まれる安定ヨウ素は多くて 0.1 mg 程度である。
(以下に各種野菜のおおよその安定ヨウ素濃度を示す。)

種類	安定ヨウ素濃度 [$\mu\text{g/g}$ 生]
キャベツ	0.002 ~ 0.03
ダイコン	0.005 ~ 0.01
タマネギ	0.003 ~ 0.04
ニンジン	0.003 ~ 0.03
ハクサイ	0.01 ~ 0.02
ホウレンソウ	0.01 ~ 0.1

⁴³ 精米 50 g に含まれる安定ヨウ素は多くて 0.005 mg 程度である。

⁴⁴ 各種海藻のおおよそのヨウ素濃度及び供試量を示す。

種類	安定ヨウ素濃度 [$\mu\text{g/g}$ 生]	乾燥残分* [%]	乾燥供試量 [g]
アサケサリ(アマリ)	1 ~ 30	5	30
コンブ	30 ~ 1,300	20	1 ~ 30
ヒジキ	30 ~ 530	20	7.5 ~ 30
ワカメ	10 ~ 130	5	7.5 ~ 30

*代表的な例

6.2.1.2 分析操作

6.2.1.2.1 各種試料の前処理

1) 野菜⁴⁶

(1) 野菜 1 kg 程度を、60～70 °C程度で乾燥し、重量をはかる。粉碎し 30 g 程度を正確にはかりとり、あらかじめ先の細くなっている方に石英ウールを詰めた石英管（図 2.2）の内管に入れる。

(2) ヨウ素担体溶液（20 mg-I⁻/ mL）1 mL を加え、端を石英ウールで止める⁴⁷。

2) 精米

(1) 精米を粉状化した試料 50 g 程度を正確にはかりとり、あらかじめ先の細くなっている方に石英ウールを詰めた石英管（図 2.2）の内管に入れる。

(2) ヨウ素担体溶液（20 mg-I⁻/ mL）1 mL を加え、端を石英ウールで止める。

3) 海藻⁴⁸

(1) 海藻 1 kg 程度を、60～70 °C程度で乾燥し、重量をはかり、粉碎する。あらかじめ、「5.3. 海藻試料中の安定ヨウ素の定量」に基づき試料中のヨウ素を定量しておく⁴⁹。あらかじめ先の細くなっている方に石英ウールを詰めた石英管（図 2.2）の内管に試料を入れる。

(2) 供試料中のヨウ素が 20 mg 以下のものには、供試料中のヨウ素量が 20 mg 程度になるように、ヨウ素担体溶液（20 mg-I⁻/ mL）1 mL を加え、端を石英ウールで止める⁵⁰。

6.2.1.2.2 試料の燃焼

「第 2 章 大気浮遊じん」の「2.2.1 燃焼-活性炭吸着法」における「2.2.1.2.2 試料の燃焼」と同様の操作を行う。

6.2.1.2.3 燃焼後のヨウ素の化学分離

「第 2 章 大気浮遊じん」の「2.2.1 燃焼-活性炭吸着法」における「2.2.1.2.3 燃焼後のヨウ素の化学分離」と同様の操作を行う。

6.2.2 燃焼-アルカリ溶液吸収法

6.2.2.1 装置・器具・試薬

この項において必要な装置、器具及び試薬は、「第 2 章 大気浮遊じん」の「2.2.2 燃焼-アルカリ溶液吸収法」と同様である。

⁴⁶ 図 2.2 に例示した装置で一回約 30 g 試料程度まで燃焼することができる。

⁴⁷ 試料燃焼中に、試料中の成分がガスとなり、石英管内の圧力が上昇することがあるため、十分注意する必要がある。

⁴⁸ 試料の形状によって異なるが、一回の操作で 30 g 程度まで燃焼することができる。

⁴⁹ 安定ヨウ素の量が 50 mg を超える場合は、「第 7 章 測定」の「7.1 計数効率曲線作成用試料の調製」時に、50 mg を超える計数効率曲線用試料を作製する必要がある。

⁵⁰ 燃焼残さにはヨウ素が残留することがあり、ヨウ素の回収率が低下する場合がある。

6.2.2.2 分析操作

6.2.2.2.1 各種試料の前処理

「6.2.1 燃焼-活性炭吸着法」における「6.2.1.2.1 各種試料の前処理」と同様の操作を行う。

6.2.2.2.2 試料の燃焼

「第2章 大気浮遊じん」の「2.2.2 燃焼-アルカリ溶液吸収法」における「2.2.2.2 試料の燃焼」と同様の操作を行う。

6.2.2.2.3 燃焼後のヨウ素の化学分離

「第2章 大気浮遊じん」の「2.2.2 燃焼-アルカリ溶液吸収法」における「2.2.2.3 燃焼後のヨウ素の化学分離」と同様の操作を行う。

6.3 海藻中の安定ヨウ素の定量

「第5章 土試料」の「5.3 土試料中の安定ヨウ素の定量」と同様である。

第 7 章 測定

第 2 章から第 6 章で作製した測定用試料中 I-129 の γ 線 (39.6 keV) あるいは β 線 (150 keV) を測定する⁵¹。

7.1 計数効率曲線作成用試料の調製

ヨウ素担体溶液と I-129 標準溶液を用いて、重量の異なった数個のヨウ化パラジウム沈殿を作製し、 γ 線あるいは β 線測定時における計数効率曲線作成用試料とする。

7.1.1 試薬の調製

計数効率曲線作成用試料の調製において、使用する試薬の調製法を示す。試薬は日本工業規格 (JIS) 特級を用い、特に記述がない場合は市販品をそのまま使用する。また、ここでいう純水とは、イオン交換等により精製したものをいう。

7.1.1.1 試薬の調製

(1) 放射能標準溶液

- ・ I-129 標準溶液 (I-129 : 10 Bq/mL) : Eckert & Ziegler Isotope Products Specific activity (0.0417 ± 0.0010 kBq/g) 相当品より、以下の「7.1.1.2 I-129 標準溶液の調製」の操作を行い、所定濃度に調整する。

(2) 塩基

- ・ 水酸化リチウム溶液 (0.1 w/v%) : 水酸化リチウム一水和物 0.175 g を純水 100 mL に溶解する。

(3) 塩

- ・ 亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) : 亜硫酸ナトリウム 10 g を純水 100 mL に溶解する。
- ・ 亜硫酸ナトリウム溶液 (0.1 w/v%) : 亜硫酸ナトリウム 0.1 g を純水 100 mL に溶解する。
- ・ ヨウ化ナトリウム溶液 (0.01 w/v%) : ヨウ化ナトリウム 0.01 g を純水 100 mL に溶解する。褐色のガラス器具で調製し、冷暗所に保存する。
- ・ 塩化パラジウム溶液 (10 mg-Pd²⁺/mL) : 塩化パラジウム 1.7 g に純水 50 mL 及び塩酸 5 mL を加え、加熱し溶解する。ろ過 (ろ紙 (5 種 C) 使用) し、ろ液に純水を加え、100 mL とする。(図 2.1 を参照しながら操作を行う。)
- ・ ヨウ素担体溶液 (20 mg-I⁻/mL) : ヨウ化ナトリウム約 14 g を、110 °C で 3 時間乾燥後、デシケーター内で 1 時間放冷する。11.812 g を正確にはかり取り、純水 50 mL に溶解する。あらかじめ、水酸化ナトリウム溶液 (24 w/v%) 0.2 mL 及び亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) 1 mL を入れた褐色の 500 mL メスフラスコに移し、純水で 500 mL に定容する。冷暗所に保存する。

⁵¹ I-129 の壊変図等については、「資料 A I-129 の核データ」を参照のこと。

- ・ヨウ素標準溶液 (5 $\mu\text{g-I}^-/\text{mL}$) : ヨウ素担体溶液 (20 $\text{mg-I}^-/\text{mL}$) を、使用直前に純水で 4000 倍に希釈する。

7.1.1.2 I-129 標準溶液の調製

- (1) あらかじめ、褐色の 250 mL メスフラスコを洗浄し、乾燥させておく。
- (2) 乾燥済みのメスフラスコを天秤で秤量し、風袋重量を求める。
- (3) 風袋測定をしたメスフラスコに、亜硫酸ナトリウム溶液 (0.1 w/v%) 2.5 mL を加える。
- (4) メスフラスコに水酸化リチウム溶液 (0.1 w/v%) を 2.5 mL 加える。
- (5) メスフラスコにヨウ化ナトリウム溶液 (0.01 w/v%) を 2.5 mL 加える。
- (6) メスフラスコに純水を 150 mL 程度加える。
- (7) 20 mL 蓋付き試料瓶を 0.01 mg まで秤量して、試料瓶の風袋重量を求める。
- (8) 試料瓶に、おおもとの I-129 標準溶液およそ 6.25 g を分取して蓋をした後、重量を測定する。その重量から試料瓶の風袋重量を差引いて、おおもとの I-129 標準溶液の分取量 [g] を求め、I-129 標準溶液の濃度 [Bq/g] から I-129 の添加値 [Bq] を求める。(おおもとの I-129 標準溶液の使用量は、その溶液の濃度から計算すること。)
- (9) 分取した I-129 標準溶液を(6)のメスフラスコに移す。試料ビンを純水で洗浄し、洗液もメスフラスコに移す。
- (10) (8)のメスフラスコに純水を標線に到達するまで加える。重量を測定し、その重量からメスフラスコの風袋重量を差引いて、調整した溶液の重量とする。
- (11) よく混合した後、冷暗所で保存する。
場合によっては、褐色の 50 mL アンプル管に分取し、アンプル管をポリ袋に入れ、真空シーラーで空気を抜きながら圧着封入して保管する。

7.1.2 分析操作

7.1.2.1 装置・器具・試薬

計数効率曲線作成用試料の調製に必要な装置、器具及び試薬は以下のとおりである。

- (1) 装置
 - ・低エネルギー光子スペクトロメータ (以下 LEPS とする) [γ 線測定用]
 - または n 型ゲルマニウム半導体検出器 [γ 線測定用]
 - ・低バックグラウンドガスフローカウンタ (以下 LBC とする) [β 線測定用]
- (2) 器具
 - ・分離型フィルターホルダー (フィルターサイズ 20 mm ϕ)
 - ・マイラー (0.8 mg/m^2 以下)
 - ・ピペッター
 - ・チップ
 - ・テフロン製リング (外径 24 mm ϕ 、内径 21.8 mm ϕ) (図 2.5)

- ・マウント用ディスク
 - ・デシケーター
 - ・100 mL ビーカー
- (3) 試薬
- ・I-129 標準溶液 (I-129 : 10 Bq/mL)
 - ・亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%)
 - ・塩化パラジウム溶液 (10 mg-Pd²⁺/mL)
 - ・ヨウ素担体溶液 (5 μg-I⁻/mL)

7.1.2.2 分析操作

- (1) I-129 標準溶液 (I-129 : 10 Bq/mL) 5 mL を 100 mL ビーカー5 個にそれぞれ分取する。
- (2) これらのビーカーにヨウ素担体溶液 (5 μg-I⁻/mL) を、それぞれ 2, 4, 6, 8, 10 mL 加える。
- (3) 各ビーカーに水を加えて全量を 20 mL とし、亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) 0.5 mL を加えてかきまぜる。塩化パラジウム溶液 (10 mg-Pd²⁺/mL) 3 mL を加え、ヨウ化パラジウムの沈殿を生成する。(以下、図 2.4 を参照しながら操作を行う。)
- (4) 溶液をホットプレート上で加熱、沸騰して、放冷後沈殿を吸引ろ過 (重量既知のろ紙(5 種 C)25 mm φ、分離型フィルターホルダー及び耐圧びん使用) する。ろ液は捨てる。
- (5) 沈殿をろ紙ごと乾燥器で、80 °C、1 時間乾燥後、デシケーターの中で 30 分間放冷する。
- (6) 沈殿の重量をはかり、回収率を求める。
- (7) 沈殿をろ紙ごとマウント用ディスクにのせ、マイラーで覆い、リングで固定する。リングからはみでたマイラーを切り取り、試料皿に移して、計数効率曲線作成用試料とする。(図 2.5 を参照しながら操作を行う。)

7.2 ガンマ線スペクトロメトリー

LEPS あるいは n 型ゲルマニウム半導体検出器⁵² により、I-129 の γ 線 (エネルギー:39.57 keV) を測定し、試料中のヨウ素-129 を定量する。

7.2.1 測定方法

計数効率曲線作成用試料及び測定用試料を、おおよそ 0.2 keV/ch に設定した LEPS あるいは n 型ゲルマニウム半導体検出器により、80,000 秒程度測定する。試料は、沈殿を検出器面側に向けできるだけ検出器に近づける。

⁵² 入射窓が薄くおおよそ 10 keV 以上のエネルギー領域を測定できる。

7.2.2 放射能濃度の計算

(1) 計数効率曲線作成用試料を測定したスペクトルを用いて、対象とする γ 線 (39.57 keV) のピーク領域とベースライン領域を設定し、ピーク面積を求める。試料のピーク領域とベースライン領域は、計数効率曲線作成用試料と同一のチャンネルとする。ただし、ベースライン領域に他のピークが見られる時は、そこを避けて、ベースライン領域を設定する⁵³。

(2) 計数効率曲線作成用試料の測定結果から計数効率曲線を作成する。

i) それぞれの計数効率曲線作成用試料の計数効率を次式に従って求める。

$$E = \frac{N_s}{t \times A_0 \times Y}$$

$$Y = \frac{W_p \times R}{W_0}$$

E : 計数効率 [cps/Bq]

N_s : ピークの正味計数値

t : 測定時間 [s]

A_0 : I-129 の添加量 [Bq]

Y : 回収率

W_p : ヨウ化パラジウムの沈殿重量 [mg]

R : ヨウ化パラジウム中のヨウ素の重量比 (0.7046)

W_0 : 最初に添加したヨウ素量 [mg]

ii) 計数効率(E)を縦軸に、測定試料中のヨウ素量 [mg] を横軸にとり、計数効率曲線を作成する。図 7.1 に LEPS による計数効率曲線の例を示す。

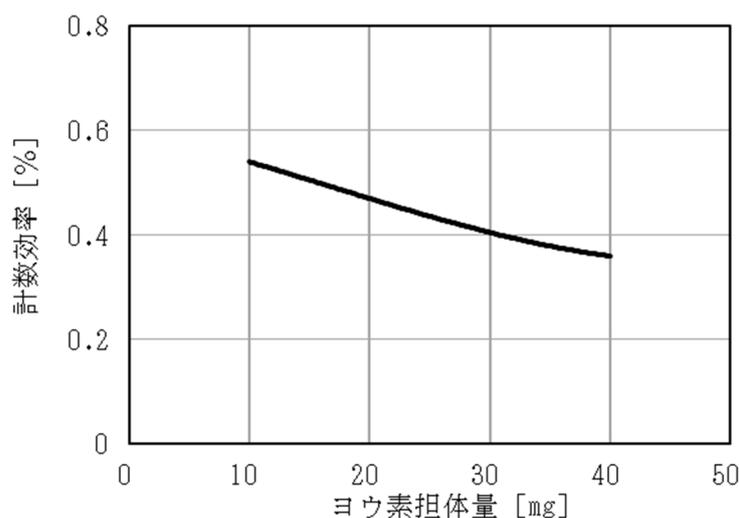


図 7.1 計数効率曲線 (LEPS) の例

⁵³ 詳細については、放射能測定法シリーズ 7「ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー」を参照すること。

(3) 試料中の I-129 の放射能濃度及びその計数誤差を次式に従って求める。

$$A_x = \frac{N_x}{t_x \times E_x \times Y_x \times W_x}$$

$$\sigma_{A_x} = \frac{\sigma_{N_x}}{t_x \times E_x \times Y_x \times W_x}$$

$$N_x = N_p - N_b$$

$$\sigma_{N_x} = \sqrt{N_p + N_b}$$

$$Y_x = \frac{W_p \times R}{W_a + W_b}$$

A_x : 試料の I-129 の放射能濃度 (Bq/kg、L 等)

σ_{A_x} : 放射能濃度 A_x の計数誤差 (Bq/kg、L 等)

N_x : 試料のピークの正味計数値

σ_{N_x} : 試料のピークの正味計数値の計数誤差

N_p : 試料のピーク領域の計数値

N_b : 試料のベースライン領域の計数値

t_x : 試料の測定時間 [s]

E_x : 試料の計数効率 [試料中のヨウ素量等に相当する計数効率。計数効率曲線から求める。] [cps/Bq]

Y_x : 試料の回収率

W_p : ヨウ化パラジウムの沈殿重量 [mg]

R : ヨウ化パラジウム中のヨウ素の重量比 (0.7046)

W_a : 分析開始前に添加したヨウ素量 [mg]

W_b : 分析供試量中にあらかじめ含まれるヨウ素量 [mg]

W_x : 分析供試量 (kg、L 等)

7.3 低バックグラウンドガスフローカウンタによるベータ線の測定

LBC⁵⁴ により I-129 の β 線(150 keV)を測定し、試料中の I-129 濃度を定量する。

7.3.1 測定方法

計数効率曲線作成用試料とバックグラウンドを交互に 100 分程度測定する。ヨウ化パラジウムとして、沈殿させ作製した測定用試料について、試料とバックグラウンドを交互に 100 分程度測定する。

7.3.2 放射能濃度の計算

(1) 正味計数率及びその計数誤差を次式に従って求める。

$$n = \frac{N}{t} - \frac{N_b}{t_b}$$

$$\sigma_n = \sqrt{\frac{N}{t^2} + \frac{N_b}{t_b^2}}$$

n : 正味計数率 [cps]

σ_n : 正味計数率の計数誤差 [cps]

N : 試料の計数値

t : 試料の測定時間 [s]

N_b : バックグラウンドの計数値

t_b : バックグラウンドの測定時間 [s]

(2) 計数率曲線作成用試料の測定結果から計数効率曲線を作成する。

i) それぞれの計数効率曲線作成用試料の計数効率を次式に従って求める。

$$E = \frac{n_s}{A_0 \times Y}$$

$$Y = \frac{W_p \times R}{W_0}$$

E : 計数効率 [cps/Bq]

n_s : 計数効率曲線作成用試料の正味計数率 [cps]

A_0 : ¹²⁹I の添加量 [Bq]

Y : 回収率

W_p : ヨウ化パラジウムの沈殿重量 [mg]

R : ヨウ化パラジウム中のヨウ素の重量比 (0.7046)

W_0 : 最初に添加したヨウ素量 [mg]

ii) 計数効率(E)を縦軸に、測定試料中のヨウ素量 [mg] を横軸にとり、計数効率曲線を作成する。図 7.2 に LBC による計数効率曲線の例を示す。

⁵⁴ ヨウ素-129 の β 線エネルギーは 150 keV と低いため、窓なし型の検出器を用いたほうがよい。

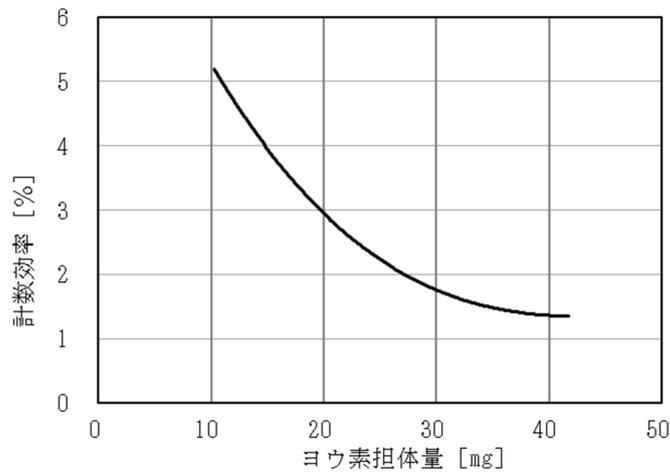


図 7.2 計数効率曲線 (LBC) の例

(3) 試料中の I-129 の放射能濃度及びその計数誤差を次式に従って求める。

$$A_x = \frac{n_x}{E_x \times Y_x \times W_x}$$

$$\sigma_{A_x} = \frac{\sigma_{n_x}}{E_x \times Y_x \times W_x}$$

$$Y_x = \frac{W_p \times R}{W_a + W_b}$$

A_x : 試料の I-129 の放射能濃度 (Bq/kg、L 等)

σ_{A_x} : 放射能濃度 A_x の計数誤差 (Bq/kg、L 等)

n_x : 測定用試料の正味計数率 [cps]

σ_{n_x} : 測定用試料の正味計数率の計数誤差 [cps]

E_x : 試料の計数効率 [試料中のヨウ素量等に相当する計数効率。計数効率曲線から求める。] [cps/Bq]

Y_x : 試料の回収率

W_p : ヨウ化パラジウムの沈殿重量 [mg]

R : ヨウ化パラジウム中のヨウ素の重量比 (0.7046)

W_a : 分析開始前に添加したヨウ素量 [mg]

W_b : 分析供試量中にあらかじめ含まれるヨウ素量 [mg]

W_x : 分析供試量 (kg、L 等)

7.4 不確かさ

測定結果がどの程度信頼のおける値であるのかを示す一つの指標として、測定に対する不確かさ (Uncertainty of Measurement) が用いられている。その定義は次のとおりである。測定の不確かさとは『測定結果に付随した、合理的に測定対象量に結び付けられ得る値のばらつきを特徴付けるパラメータ』⁵⁵ である。注意すべき点は測定の不確かさは測定結果それぞれのばらつきではなく、一連の測定の持つ潜在的な変動を示す値であるということである。

従来では、放射能測定における計数の統計による不確かさ (計数誤差) のみを求めて、報告することが一般的であった。低レベルの環境試料の分析においては、計数の不確かさが支配的ではあるものの、前処理や測定機器の校正等を含めた一連の分析においても不確かさの要因は存在しており、各工程における不確かさを評価することが求められている。不確かさを評価することで、技能試験や試験所間比較において、各分析機関の分析結果の一致/不一致を判定することができ、さらに、最も不確かさの大きい工程を抽出し、不確かさを小さくする取り組みを行うことで、分析結果の品質の改善につなげることも可能となる。

I-129 の放射化学分析における不確かさの評価方法については、解説 A を参照のこと。

7.5 検出下限値

放射能測定における検出下限値は、分析供試量、測定時間、バックグラウンド計数率等に依存して変化するものであり、分析・測定の目的に応じて、目指すべき検出下限値を設定すべきものである。検出された、されない、の判定は、正味計数率の統計による不確かさの 3 倍を越えているか否か、で行われるのが一般的である。検出下限値を計算することで、その測定がどのレベルまで検出可能かの指標となる。環境放射能は微弱で検出されないことが多いため、分析試料を測定する際には検出下限値を得ておくのが望ましい。ここで注意すべきは、検出下限値以上の放射能より多い放射能があればほとんどの場合検出されるが、それ以下であっても必ず不検出になるわけではなく、検出される可能性があることである。

検出下限値の算出は Cooper の方法⁵⁶、Kaiser の方法^{57, 58}、Currie の方法⁵⁹ 及び ISO11929⁶⁰ による評価方法などがあり、どれを選択するかは分析や測定方法によって選択する。なお、検出下限値を報告する際には、採用した評価方法及び危険率を明記しておく必要がある。本測定法では、Kaiser の方法及び ISO11929 による評価方法について記載し、具体的な算出例は解説 B に記載した。

⁵⁵ JIS Z 8404-1 : 測定の不確かさ-第 1 部、 JIS Z 8404-1:2018 (2018)

⁵⁶ J. A COOPER, Factors determining the ultimate detection sensitivity of Ge(Li) gamma-ray spectrometers, Nuclear Instruments and Methods, 82, 273-277 (1970)

⁵⁷ H. Kaiser, Zum Problem der Nachweisgrenze, 209, Analytische Chemie, 1-18 (1965)

⁵⁸ IUPAC, Analytical Chemistry Division Commission on Spectrochemical and Other Optical Procedures for Analysis: Nomenclature, Symbols, Units and their Usage in Spectrochemical Analysis - III. Analytical Flame Spectroscopy and Associated Non-Flame Procedures, Pure and Applied Chemistry, 45, 105-123 (1976)

⁵⁹ L. A. Currie, Limits for qualitative detection and quantitative determination Application to Radiochemistry, Analytical Chemistry, 40, 586-593 (1968)

⁶⁰ ISO 11929-4:2022, Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the coverage interval) for measurements of ionizing radiation -Fundamentals and application- Part 4: Guidelines to application, ISO 11929-4:2022 (2022)

第 8 章 品質保証

本測定法に記載の手順に沿った分析、測定を実施することと併せて、国家標準等とのトレーサビリティの確保や機器の健全性を担保する日常点検を実施することも極めて重要である。これらの行為を継続的に実施することにより、第三者に対して分析結果の質が保証されていることを証明することができる。分析結果の質の保証を担保する上で、ISO/IEC 17025 の考え方に沿って実施することが望ましく、分析・測定者自身が実施する内部精度管理と外部機関が実施する技能試験等に参加する外部精度管理に大別される。

8.1 内部精度管理

8.1.1 トレーサビリティの確保

分析結果において、トレーサビリティを確保すべき項目として、放射能 (Bq) と質量 (kg) があげられる。前者は、標準溶液線源を用いて校正する測定器について、後者は測定試料調製時に使用する電子天秤について、トレーサビリティを確保しておく必要がある。使用者が効率線源を調製する場合には、国家標準にトレーサブルな標準溶液線源を、計量法に基づく校正事業者登録制度による校正事業者が発行した校正証明書付きで入手することができる。また、電子天秤については、製造者による校正サービスを利用することができるので、校正証明書の発行を含めた保守点検を実施すればよい。機器の校正は適切な頻度で実施すべきであり、校正の有効期限を設けて管理する必要がある。有効期限内において、分析結果に影響を及ぼす変化が機器に生じていないことを、「8.1.2 日常点検」で確認する。

トレーサビリティは、分析結果に付随する記録類等に対しても、同様に確保しておく必要がある。具体的には、試料採取日や採取場所を記録した採取記録票、分析試料を識別するユニーク番号（分析番号等）、分析及び測定作業で発生する各種記録類や帳票等が切れ目なく紐づけされた状態で管理されていることが重要である。

8.1.2 日常点検

I-129 分析及び測定で使用する機器についての点検項目及び点検方法を以下に記載する。機器が健全であり、使用可能と判断するためには、各点検項目における許容基準を設けておく必要がある。実験的に得た初期データで暫定基準を設け、データが蓄積されたのち、統計的な処理により許容基準を再設定⁶¹することが望ましい。なお、分析結果に影響を及ぼす変化が機器に生じていないことが確認できればよいので、異なる方法で確認してもよい。なお、日常点検を実施した日付、担当者、点検結果等は記録として残しておく。

日常点検の結果、許容基準を満たさない場合は機器の使用を一時停止し、その原因を調査し、解消する必要がある。使用者による再測定や機器の再設定などで原因が解消されない場合は、製造者による点検や修理を行う。

⁶¹ 平均値及び標準偏差を求めて、平均値を中心とした $\pm k\sigma$ (k として、2もしくは3) の範囲を許容基準とするのが簡便である。また、機器の保守点検を行った際には、許容基準を見直すべきか検討する。

(1) 測定機器

定期的に LEPS や LBC を点検し、分析結果に影響を及ぼす変化が機器に生じていないことを確認する。なお、頻度としては、測定の都度、実施することが望ましい。

・計数効率

一定量の放射能が含まれている標準線源⁶²を同一の条件で測定し、得られた計数値（もしくは計数率）が許容基準内にあることをもって、結果に影響を及ぼすほどの計数効率の変化がないと判断することができる。なお、計数効率の変化を確認する際には標準線源に含まれる放射性核種の減衰を考慮に入れておく必要がある。

・設置環境

適切な空調管理ができる場所に測定機器を設置し、その設置環境が維持されていることを確認する。

また、1～2年に1回程度、製造者による定期点検を行うことが望ましい。その際には、例えば LBC であればプラトー特性や効率特性だけでなく、電源や入力感度、エレベータやターンテーブルの動作などを製造者に確認してもらうとよい。

(2) 電子天秤

定期的に電子天秤を点検し、分析結果に影響を及ぼす変化が機器に生じていないことを確認する。なお、頻度としては、使用の都度行う使用前点検及び月ごとなどに行う定期点検を実施することが望ましい。

・使用前点検

天秤使用前に実施する点検である。内蔵分銅がある天秤は、事前に内部校正を実施しておくことよい。実際に秤量する測定試料の質量に近い（もしくは使用範囲の下限）分銅⁶³を用いて、電子天秤の使用前点検を実施し、秤量結果が許容基準内⁶⁴であることを確認する。電子天秤の使用後にも同じ点検を実施するとさらによい。

・定期点検

使用する電子天秤の最大秤量値に近い質量の分銅を用いて、電子天秤の感度を確認する。内蔵分銅がある天秤は、事前に内部校正を実施しておくことよい。使用する分銅のグレード、許容基準については、使用前点検に準じてよい。一定の間隔で実施する点検であり、1か月程度の頻度で実施することが望ましい。

天秤に関しても、1年に1回程度、製造者やそれに準じた者による定期点検を行うことが望ましい。

(3) マイクロピペット

定期的にマイクロピペットを点検し、分析結果に影響を及ぼす変化が生じていないことを確認する。なお、頻度としては、キャリア溶液添加の都度行う使用前点検を実施することが望ましい。

・使用前点検

⁶² 実際に使用する測定容器と同形状である必要はない。

⁶³ 校正証明書付きの分銅（OIML(JIS)規格 F2以上）が望ましい。

⁶⁴ 許容基準は、秤量の不確かさ、最小計量値、安全係数から求める必要はあるが、初期値として、0.5%を管理幅として設定してもよい。（例：10gの分銅の場合、許容基準は9.95～10.05gとなる。）

キャリア溶液添加前に実施する点検である。マイクロピペットで純水 1 mL を分取し、その重量を電子天秤で秤量し、秤量結果が 1 g となるようマイクロピペットを調整する。秤量結果が、マイクロピペットの校正証明書などに記載されている許容基準内に入ることを確認する。

マイクロピペットに関しても、1 年に 1 回程度、製造者やそれに準じた者による定期点検を行うことが望ましい。

8.2 外部精度管理

8.2.1 試験所間比較

同一の試料を用いて他の試験所（ISO/IEC17025 認定試験所が望ましい）との間で相互比較分析を実施し、両者の分析結果に有意な差が見られないことを確認することで、測定、解析のプロセスの妥当性を確認することができる。

8.2.2 技能試験

外部機関（ISO/IEC17043 認定を取得している機関が望ましい）が提供する技能試験に参加し、試験品の分析結果を添加値(付与値)と比較することにより、試験所としての技能を客観的に示すことができる。ISO/IEC17043 に基づいた技能試験の場合には、参加試験所のパフォーマンス評価方法として、 z スコアや En スコア等がある。

解 説

解説 A 不確かさの評価

環境試料の放射能濃度測定に影響を及ぼす条件（重量、補正係数、機器効率など）を全て拾い上げて完全に定義することは非常に困難である。その意味において放射能濃度の真の値を得ることはほぼ不可能であり、得られた測定結果は、一連の測定の過程でどのように厳密に測定や解析を実施したとしても、一般的には、あくまで放射能濃度の真の値の近似か推定値でしかない。また、この不完全さにより最終的に得られる測定結果はある変動幅を持って得られることになる。

放射化学分析による I-129 測定では、測定の対象となる放射性核種の放出する β 線や γ 線を測定している。そして、測定の結果である放射能濃度は、検出器からの計数值だけではなく、測定試料の供試量、検出器の計数効率、測定時間及びその他の補正係数といった入力量の関数として算出されることになる。

$$A = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = f(N, m, t, \varepsilon, \gamma, \dots) \quad (\text{A. 1})$$

- A : 放射能濃度
 $f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$: 放射能濃度を導出する計算を表現する関数
 $N, m, t, \varepsilon, \gamma, \dots$: 放射能濃度を求めるために必要な入力量

求めるべき放射能濃度の標準不確かさは、放射能濃度の導出に関わる全ての入力量の不確かさを合成した値で評価される。それぞれの入力量が全て独立な（相関がない）場合、それぞれの入力量の不確かさは次の式に従って合成される。

$$u(A) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\partial f}{\partial x_i} u(x_i) \right\}^2} \quad (\text{A. 2})$$

- $u(A)$: 放射能濃度の合成標準不確かさ
 $u(x_i)$: 入力量 x_1, x_2, x_3, \dots の標準不確かさ

式 (A. 2) において微分係数 $\partial f / \partial x_i$ は感度係数と呼ばれ、出力量 A が入力量 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ のそれぞれの値の変化に伴ってどのように変化するかを記述する。例えば、入力量 x_i の微小変化 Δx_i によって生じる出力量 A の変化は $(\Delta A)_i = (\partial f / \partial x_i)(\Delta x_i)$ で与えられる。この変化が入力量 x_i の標準不確かさによって生じるものであれば、対応する出力量 A の変化は $(\partial f / \partial x_i)u(x_i)$ となる。

また、出力量 A が入力量 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ の乗除のみで表される場合、出力量の相対標準不確かさはそれぞれの入力量の相対標準不確かさの 2 乗和の平方根で求めることができる。従って、式(A. 2)は次の式となる。

$$\frac{u(A)}{A} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left\{ \frac{u(x_i)}{x_i} \right\}^2} \times 100 [\%] \quad (\text{A. 3})$$

$u(A)/A$: 放射能濃度の相対合成標準不確かさ

$u(x_i)/x_i$: 入力量 x_1, x_2, x_3, \dots の相対標準不確かさ

本解説では、式(A. 3)を用いて不確かさの評価を行う。

A. 1 不確かさの評価手順

測定の不確かさの評価は一般に以下のような手順で行われる。

- (1) 測定結果に影響を及ぼす要因をピックアップし測定のモデル式として整理する。
- (2) モデル式に基づき不確かさの要因を整理する。
- (3) 個々の不確かさの要因について不確かさを評価する。
- (4) 個々の不確かさを全て合成し、測定の結果の不確かさを求める。

上述した不確かさの評価の手順に従って以下に概略を示す。

- (1) 測定結果に影響を及ぼす要因をピックアップし測定のモデル式として整理する。
測定の手順及び精度管理による許容基準などから最終的な測定結果に影響を及ぼすような要因（供試量、回収率、計数効率、半減期補正など）を可能な限りピックアップし、測定のモデル式として整理する。
- (2) モデル式に基づき不確かさの要因を整理する。
I-129 測定に伴う放射能濃度の定量に伴う不確かさの要因は大きく次の 3 種類に分けられる。
 - ・試料の分析に係る不確かさ
 - ・校正及び補正に係る不確かさ
 - ・試料の測定に係る不確かさそれぞれの項目にはさらに詳細な要因が考えられる。図 A-1 に不確かさの要因を特定するために作成した不確かさの要因図の例を示す。図 A-1 に示された要因以外にも、測定の結果に影響を及ぼす要因が存在する可能性があることに注意が必要である。
- (3) 個々の不確かさの要因について不確かさを評価する。
不確かさを評価する方法は、タイプ A 評価とタイプ B 評価の 2 つに分類される。
タイプ A 評価は、一連の観測値の統計的解析による不確かさの評価方法であり、それぞれの要因について、繰り返し測定から実験標準偏差を求めて標準不確かさとする。

タイプ B 評価は、一連の観測値の統計的解析以外の手段による不確かさの評価方法であり、それぞれの要因について、起こり得る変動について入手できる全ての情報に基づく科学的判断によって評価する。入手できる情報とは、次のようなものがある。

- ・製造業者の仕様
- ・校正その他の証明書に記載されたデータ
- ・ハンドブックから引用した参考データに割り当てた不確かさ
- ・当該材料及び測定器の挙動及び特性についての一般的知識または経験

それぞれの不確かさの要因全てが、評価すべき測定の結果の不確かさに対して寄与が大きい訳ではない。それぞれの不確かさの評価を行い、不確かさを合成して全体の不確かさに対する寄与を求め、ほとんど寄与のない項目については今後の測定で評価しなくても差し支えない。

(4) 個々の不確かさを全て合成し、測定の結果の不確かさを求める。

(3)によって得られた個々の不確かさを全て合成して合成標準不確かさを求める。

(4)によって得られる合成標準不確かさは、測定結果に結び付けられた標準偏差を表している。測定結果を含むと期待できる区間を表すことが必要な場合には、包含係数 k を合成標準不確かさに乗じて拡張不確かさとする。 k は信頼の水準と t -分布から決定され、一般に 2~3 の間で選ばれることが多い。放射能濃度測定では、測定結果の分布は正規分布とみなすことができるため、信頼の水準が約 95 % のとき $k = 2$ となる。測定結果の報告の際は、測定値に併記した不確かさがどのような値であるのか（合成標準不確かさであるのか拡張不確かさ ($k = 2 \sim 3$) であるのか) を必ず明記する。

A.2 不確かさの計算手順の例

試料の I-129 放射能濃度を求めるにあたり、そのモデル式は例えば次のようなものが考えられる。

$$A = \frac{r_n}{\varepsilon_E \times R \times m}$$

A : 試料の I-129 放射能濃度 (Bq/kg、Bq/mL など)

r_n : 試料の I-129 正味計数率 [cps]

ε_E : 計数効率

R : 回収率

m : 供試量 (kg、mL など)

このモデル式から、不確かさの要因となりうるものを抽出すると、(1) 試料の秤量、(2) キャリア溶液の添加 及び (3) 化学回収率、(4) 測定器の校正 (計数効率)、(5) 測定値となる。これらの要因について、不確かさを計算する。

A.2.1 試料の秤量に係る不確かさ

(1) 天秤の不確かさ (u_1)

校正証明書に記載されている不確かさ（不確かさ方程式）を用いる。記載されている不確かさが相対値でない場合は、次の式により相対標準不確かさを算出する。

$$u_1 = \frac{u(w)}{w}$$

$u(w)$: 秤量値の不確かさ [g]

w : 秤量値 [g]

校正証明書に記載がない場合は、①繰り返し性の不確かさ、②丸め誤差の不確かさ、③偏置加重の不確かさ、④正確さ、⑤温度特性、⑥校正分銅の不確かさを考える。本測定法では、丸目誤差の不確かさを考える。電子天びんの1目量（読取限界あるいは最小目盛）を l とすると、零点に補正したとき及び秤量したときのそれぞれにおいて、 $\pm l/2$ を上下限とする矩形分布となる。これら2つの分布を合成することで得られる、 $\pm l$ を上下限とする三角分布から相対標準不確かさを求める。

$$u_1 = \frac{l}{\sqrt{6}w}$$

l : 1目量 [g]

w : 秤量値 [g]

(2) 繰り返し測定 of 精度による不確かさ (u_2)

天秤の秤量精度の資料がない場合は、繰り返し測定により不確かさを求める。繰り返し測定による評価は、実試料や測定重量に近い重量の標準分銅を用いて、10回程度繰り返し測定を行い、その平均値及び標準偏差を算出し、相対標準不確かさを求める。また、実際の運用における測定において、 n 回の繰り返しの平均値を採用する場合、その標準不確かさは次式で与えられる。

$$u_2 = \frac{w_{STD}}{\bar{w}} \times \frac{1}{\sqrt{n}}$$

\bar{w} : 繰り返し測定の平均値 [g]

w_{STD} : 繰り返し測定の標準偏差 [g]

n : 繰り返し数

(3) 秤量の不確かさの合成

u_1 と u_2 を合成し、秤量の相対標準不確かさ (u_3) とする。

$$u_3 = \sqrt{(u_1)^2 + (u_2)^2}$$

【計算例】

1目量 0.01 g の電子天びんで 100 g の秤量値のとき、

$$u_1 = \frac{0.01}{\sqrt{6} \times 100} \times 100 = 0.00408 \%$$

繰り返し測定によって、表 A. 1 の結果を得たとき、試料の秤量では通常は 1 回の測定値を採用するため、

$$u_2 = \frac{0.0047}{59.16} \times \frac{1}{\sqrt{1}} \times 100 = 0.0052 \%$$

従って、秤量の不確かさは、

$$u_3 = \sqrt{0.00408^2 + 0.0052^2} = 0.0066 \%$$

表 A. 1 質量の繰り返し測定の結果

回数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
測定値 [g]	90.15	90.16	90.16	90.17	90.16	90.16	90.16	90.16	90.16	90.16

測定値の平均：90.16 g、標準偏差：0.0047 g

A. 2. 2 キャリア溶液に係る不確かさ

I-129 測定においては、試料に添加するキャリア溶液に係る不確かさを評価する必要がある。ここでは、そのキャリアの調製に係る不確かさと、キャリア溶液の添加に係る不確かさの 2 つを評価する。

(1) キャリア溶液の調製に係る不確かさ

① 試薬の秤量による不確かさ (u_4)

「A. 2. 1 試料の秤量に係る不確かさ」の「(1) 天秤の不確かさ」と同様の計算を行う。

② 試薬の純度による不確かさ (u_5)

使用する試薬の純度 (Purity) を使用し、その値を上下限とする矩形分布として計算する。

$$u_5 = \frac{1 - Purity}{\sqrt{3}}$$

③ メスフラスコでの定容による不確かさ (u_6)

メスフラスコ本体に記載されている許容誤差 (Error) を上下限とする、矩形分布として計算する。

$$u_6 = \frac{Error}{\sqrt{3} \times V}$$

V : メスフラスコの容量

(2) キャリア溶液の添加に係る不確かさ (u_7)

キャリアの添加に関しては、使用するピペットの校正証明書に記載されている不確かさを用いる。

(3) キャリア溶液に係る不確かさ (u_8)

u_4 から u_7 を合成し、キャリア添加の相対標準不確かさ (u_8) とする。

$$u_8 = \sqrt{(u_4)^2 + (u_5)^2 + (u_6)^2 + (u_7)^2}$$

【計算例】

キャリア溶液の調製において、1目量 0.0001 g の電子天びんで 1 g の試薬の秤量値のとき、

$$u_4 = \frac{0.0001}{\sqrt{6} \times 1} \times 100 = 0.00408 \%$$

試薬の純度が 99.95 % のとき、

$$u_5 = \frac{1 - 0.9995}{\sqrt{3}} \times 100 = 0.029 \%$$

許容誤差 0.25 mL の 500 mL メスフラスコで担体溶液を調製するとき、

$$u_6 = \frac{0.25}{\sqrt{3} \times 500} \times 100 = 0.029 \%$$

キャリア溶液を添加するピペットの相対標準不確かさは $u_7 = 0.600 \%$ であった。

従って、キャリア溶液に係る不確かさは、

$$u_8 = \sqrt{0.0408^2 + 0.029^2 + 0.029^2 + 0.600^2} = 0.601 \%$$

A. 2.3 ヨウ素の化学回収率に係る不確かさ

(1) ヨウ化パラジウムの秤量による不確かさ (u_9)

ヨウ素の化学回収率は、ヨウ化パラジウムの重量から求める。そのため、その不確かさは、「A. 2.1 試料の秤量に係る不確かさ」の「(1) 天秤の不確かさ」と同様の計算を行う。

(2) 安定ヨウ素測定による不確かさ (u_{10})

得られた試料の測定結果の相対標準偏差を用いて、安定ヨウ素測定による不確かさとする。

(3) 化学回収率に係る不確かさ (u_{11})

u_9 と u_{10} を合成し、化学回収率の相対標準不確かさ (u_{11}) とする。

$$u_{11} = \sqrt{(u_9)^2 + (u_{10})^2}$$

【計算例】

1 目量 0.1 mg の電子天びんで 30 mg の秤量値のとき、

$$u_9 = \frac{0.1}{\sqrt{6} \times 30} \times 100 = 0.136 \%$$

安定ヨウ素の測定における相対標準不確かさが $u_{10} = 1.61 \%$ であるとき、化学回収率に係る不確かさは、

$$u_{11} = \sqrt{0.136^2 + 1.61^2} = 1.616 \%$$

A. 2.4 測定器の校正に係る不確かさ

測定器の計数効率、値付けされた I-129 標準線源溶液から測定試料を調製して求める。

(1) 標準溶液の不確かさ (u_{12})

使用する標準溶液の不確かさと包含係数から、不確かさを算出する。

$$u_{12} = \frac{U_{std}}{k}$$

k : 包含係数

U_{std} : 標準溶液の不確かさ

(2) 標準溶液の分取による不確かさ (u_{13})

「A. 2.2 キャリア溶液に係る不確かさ」の「(2) キャリア溶液の添加に係る不確かさ」と同様の計算を行う。

(3) 標準溶液の測定による不確かさ (u_{14})

測定によって得られた計数値と計数に係る不確かさから、相対標準不確かさを算出する。

$$u_{14} = \frac{\sigma_{x_{std}}}{x_{std}}$$

x_{std} : 標準溶液の計数値

$\sigma_{x_{std}}$: 標準溶液の計数に係る不確かさ

(4) 測定器の校正に係る不確かさ (u_{15})

u_{12} から u_{14} を合成し、担体添加の相対標準不確かさ (u_{15}) とする。

$$u_{15} = \sqrt{(u_{12})^2 + (u_{13})^2 + (u_{14})^2}$$

【計算例】

I-129 標準溶液の不確かさが 6.00 %、包含係数が $k = 2$ であるとき、

$$u_{12} = \frac{0.06}{2} \times 100 = 3.00 \%$$

その標準溶液を分取したピペットの相対標準不確かさは $u_{13} = 0.600 \%$ であった。

標準溶液から測定試料を作製・測定し、計数値 1.461、計数に係る不確かさ 0.0156 であるとき、

$$u_{14} = \frac{0.0156}{1.461} \times 100 = 1.07 \%$$

したがって、測定器の校正に係る不確かさは、

$$u_{15} = \sqrt{3.00^2 + 0.600^2 + 1.07^2} = 3.24 \%$$

A. 2.5 測定に係る不確かさ

実試料中の測定に伴う不確かさは、測定結果に付記されている。

A. 2.6 不確かさの合成 (u_{16})

u_3 、 u_8 、 u_{11} 、 u_{15} を合成することで、測定に係る不確かさ (u_{16}) を算出できる。

$$u_{16} = \sqrt{(u_3)^2 + (u_8)^2 + (u_{11})^2 + (u_{15})^2}$$

不確かさ算出のバジェットシートを表 A. 2、不確かさ要因図を図 A. 1 に示した。

表 A.2 不確かさバジェットシート (相対標準不確かさ)

不確かさの要因	相対標準不確かさ	
試料の秤量に係る不確かさ	u_3	$\sqrt{(u_1)^2 + (u_2)^2}$
天秤	u_1	
繰り返し測定の精度	u_2	
キャリア溶液に係る不確かさ	u_8	$\sqrt{(u_4)^2 + (u_5)^2 + (u_6)^2 + (u_7)^2}$
キャリア溶液の調製		
試薬の秤量	u_4	
試薬の純度	u_5	
試薬の希釈	u_6	
キャリア溶液の添加	u_7	
化学回収率に係る不確かさ	u_{11}	$\sqrt{(u_9)^2 + (u_{10})^2}$
ヨウ化パラジウムの秤量	u_9	
安定ヨウ素の定量	u_{10}	
測定器の校正に係る不確かさ	u_{15}	$\sqrt{(u_{12})^2 + (u_{13})^2 + (u_{14})^2}$
標準溶液の不確かさ	u_{12}	
標準溶液の分取	u_{13}	
標準溶液の測定	u_{14}	
測定に係る不確かさ	測定値に付随	
相対合成標準不確かさ	u_{16}	$\sqrt{(u_3)^2 + (u_8)^2 + (u_{11})^2 + (u_{15})^2}$

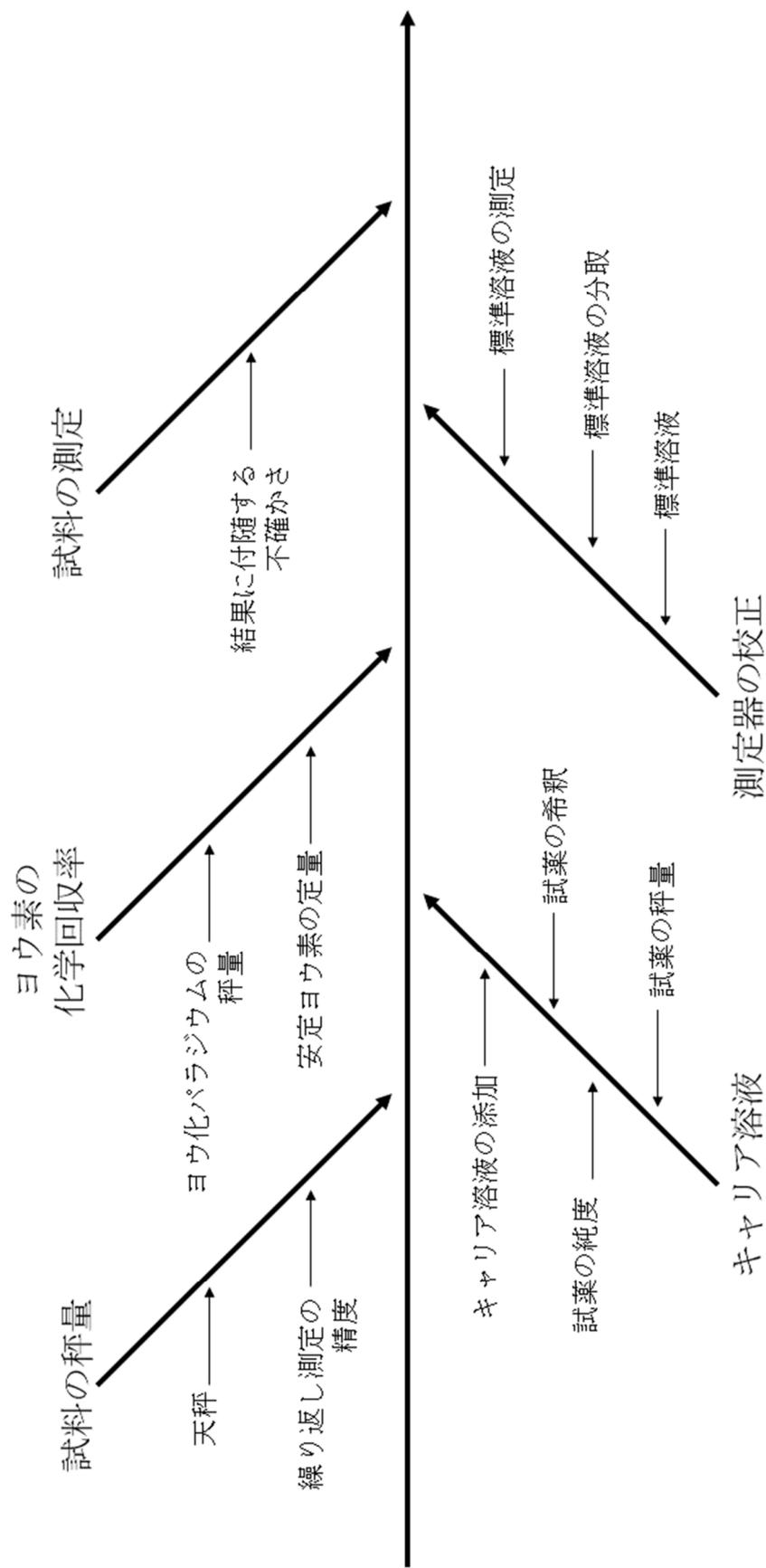


図 A.1 放射化学分析による I-129 測定における不確かさ要因図の例

解説 B 検出下限値の計算例

検出下限値の算出には、Kaiser の方法や、国際規格である ISO11929 による評価方法などがある。それぞれの検出下限値の概念において、測定値の分布を考慮しておく必要がある。ある測定対象を十分な回数だけ測定を繰り返すと、測定値は図 B.1 のように平均を頂点とした正規分布あるいはガウス分布といわれる数学モデルで表現される。

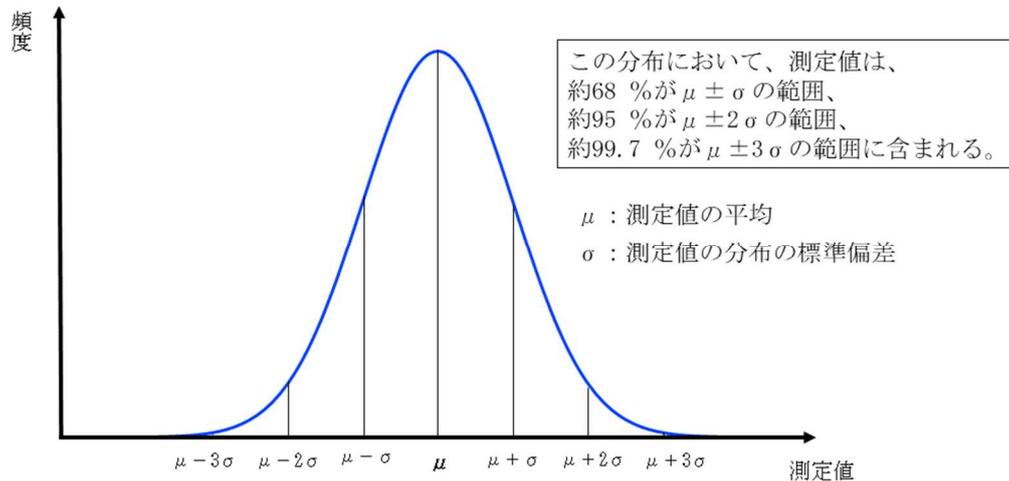


図 B.1 測定値の分布

B.1 ISO11929 による検出下限値

B.1.1 概念

ISO11929 による検出下限値はバックグラウンド値及び測定値それぞれの分布について、第 1 種の過誤、第 2 種の過誤による概念を導入し、決定しきい値及び検出下限値を定義している⁶⁵。さらに、それぞれの分布の標準偏差に不確かさを取り扱えるようにしたものである。Kaiser の方法では測定値の分布の標準偏差は計数に係る不確かさを用いるが、ISO11929 による検出下限値では、分布の標準偏差は、「測定における不確かさの表現のガイド [GUM] のハンドブック」⁶⁶ に基づき、測定量の合成標準不確かさを用いる。

B.1.2 決定しきい値

物理的影響が存在すると決定する値で、次のようなブランク測定の分布により定義され、以下の式で表される。

$$a^* = k_{1-\alpha} \times \tilde{u}(0) \quad (\text{B.1})$$

※ $\tilde{u}(0)$: 最良推定値が0の場合の測定量の不確かさ

⁶⁵ ISO 11929-1:2019, Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the coverage interval) for measurements of ionizing radiation Fundamentals and application Part 1: Elementary applications0, ISO 11929-1:2019 (2019)

⁶⁶ 今井秀孝 他 著、日本規格協会出版、2018年6月27日発行、ISBN : 9784542307056

測定の対象となる放射性核種を全く含まないバックグラウンド測定において、測定値は図 B.2 のような分布 ($\mu = 0$) となる。この分布において、信頼度 $1 - \alpha$ (危険率 α) となる区間の上限値を超える測定値を、ブランクとは有意に異なり物理的影響が存在する「第 1 種の過誤」の値として、決定しきい値とする。このとき、第 1 種の過誤となる確率は α である。

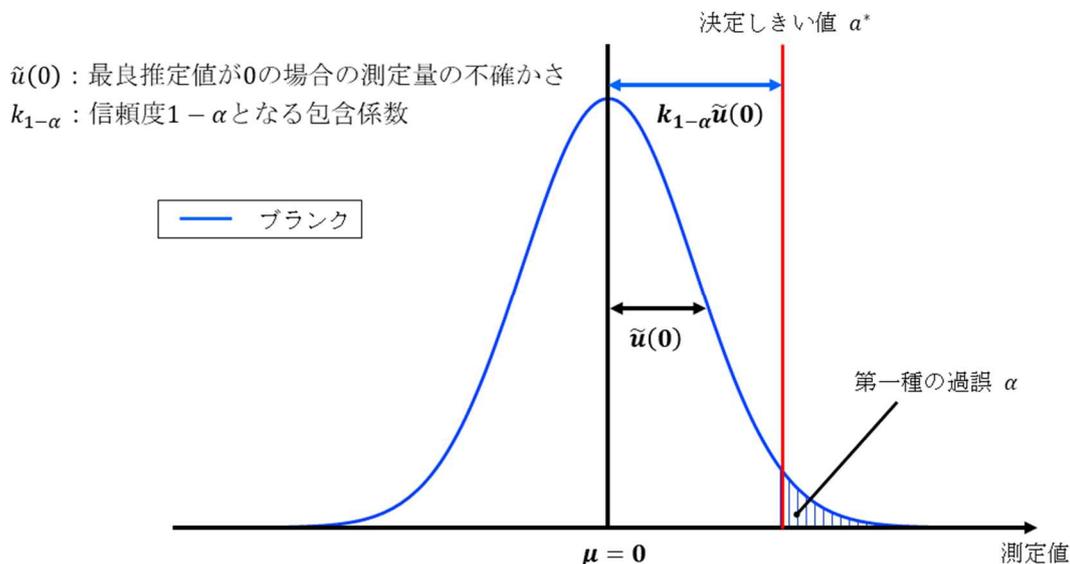


図 B.2 決定しきい値

B.1.3 検出下限値

測定値がブランクによるものだけではなく試料に由来するものであるとする値で、次のように定義される。

$$a^\# = a^* + k_{1-\beta} \times \tilde{u}(a^\#) \quad (\text{B.2})$$

※ $\tilde{u}(a^\#)$: 最良推定値が $a^\#$ の場合の測定量の不確かさ

サンプルの測定において、測定量の最良推定値が決定しきい値より大きい値ではあるが決定しきい値に近い値であるとき、測定値は図 B.3 のような分布となり、ブランク測定の分布と重なる。

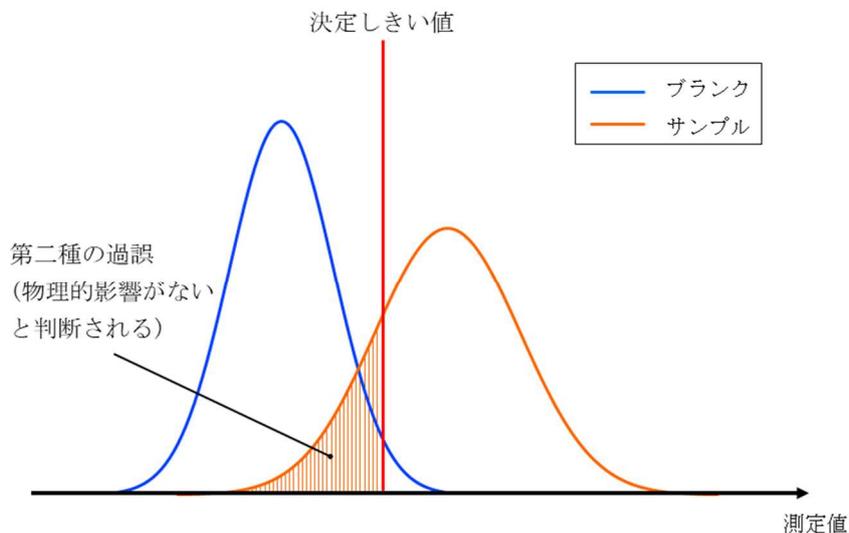
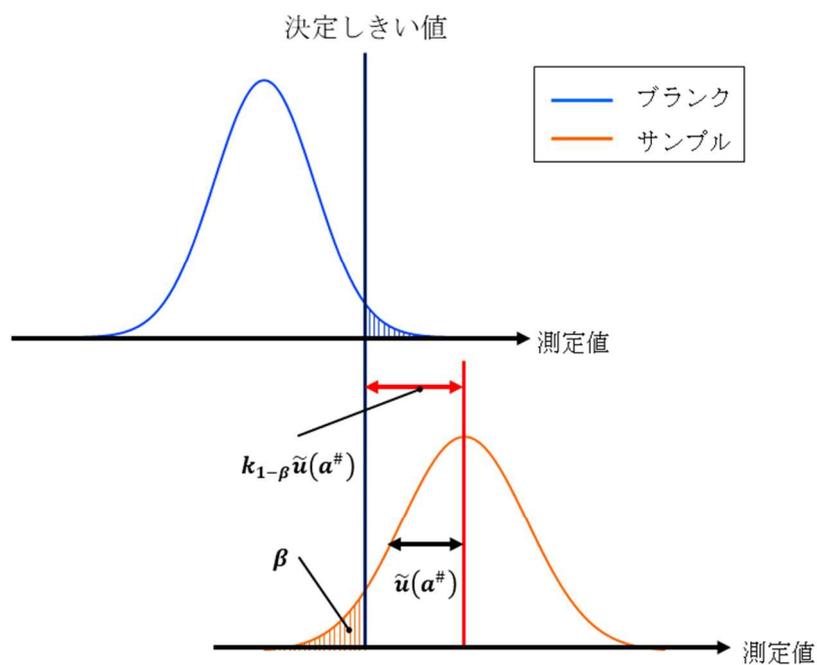


図 B.3 測定量の最良推定値が決定しきい値に近い値のときの測定値の分布

このとき、図 B.3 の赤で示された区間の測定値は決定しきい値を下回り物理的影響は存在しないと判断される。そこで、サンプル測定分布において、信頼度 $1 - \beta$ (危険率 β)となる区間を設け、図 B.4 のように、その区間の下限値が決定しきい値と一致するときの測定量の最良推定値を検出下限値とする。このとき、第二種の過誤となる確率は β である。



$\tilde{u}(a\#)$: 最良推定値が $a\#$ の場合の測定量の不確かさ 検出下限値 $a\#$

$k_{1-\beta}$: 信頼度 $1 - \beta$ となる包含係数

図 B.3 検出下限値

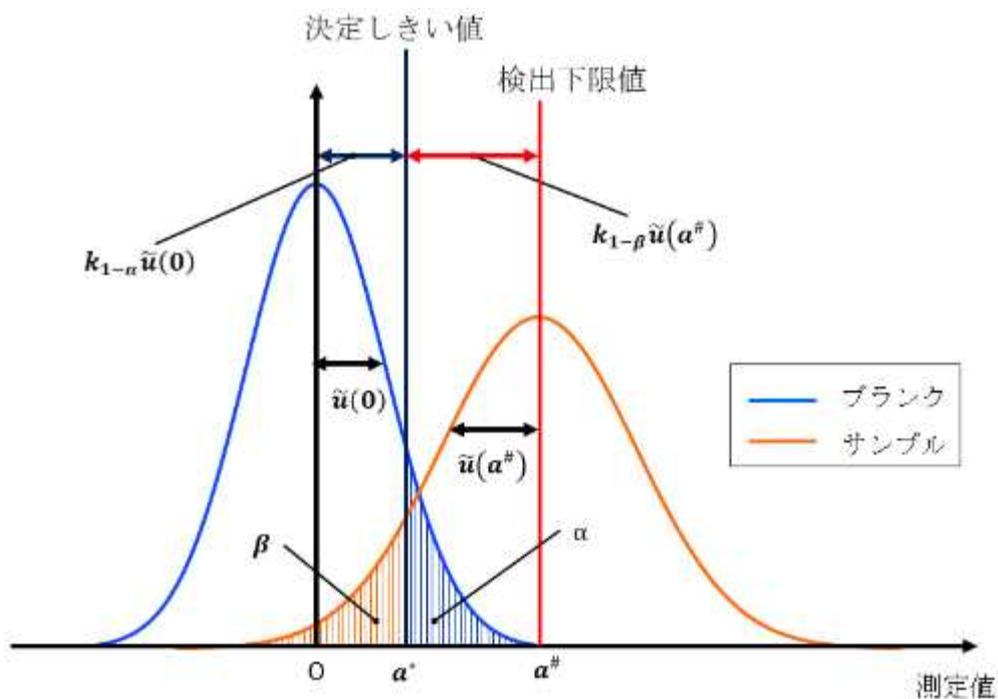


図 B.4 検出下限値

検出下限値は、ガイドライン値 a_r との比較により測定手順の評価に用いられる。 $a^\# < a_r$ のとき、測定手順は適切と評価される。 $a^\# > a_r$ となった場合、測定時間が長くする、カウントを見直すなど、検出下限値を減らす必要がある。ISO11929-4:2022 では一般的な測定においてはガイドライン値 a_r を 3 Bq としている。(バックグラウンドのカウントが少ない場合については 0.1 Bq と定めている。)

ここで、ISO11929-1:2019 によるガイドライン値 a_r とは検出能力に関して科学的、法的またはその他の要件に対応する値であり、さらに検出下限値との比較により測定手順の評価を目的とした値のことである。

- 注記 1 例としてガイドライン値は放射能、比放射能、放射能濃度、放射能面密度または線量率として与えられる。
- 注記 2 検出下限値とガイドライン値とを比較することにより、測定手順がガイドライン値によって定められた要件を満たしているかどうかを判断することができ、従って、測定目的に適しているかが決定される。測定手順は、検出限界がガイドライン値より小さい場合に要件を満たす。
- 注記 3 ガイドライン値は適合要求または規制制限に規定される他の値と混合しないようにする。

図 B.5 は決定しきい値と検出下限値の概念を 1 つの図にまとめたものである。

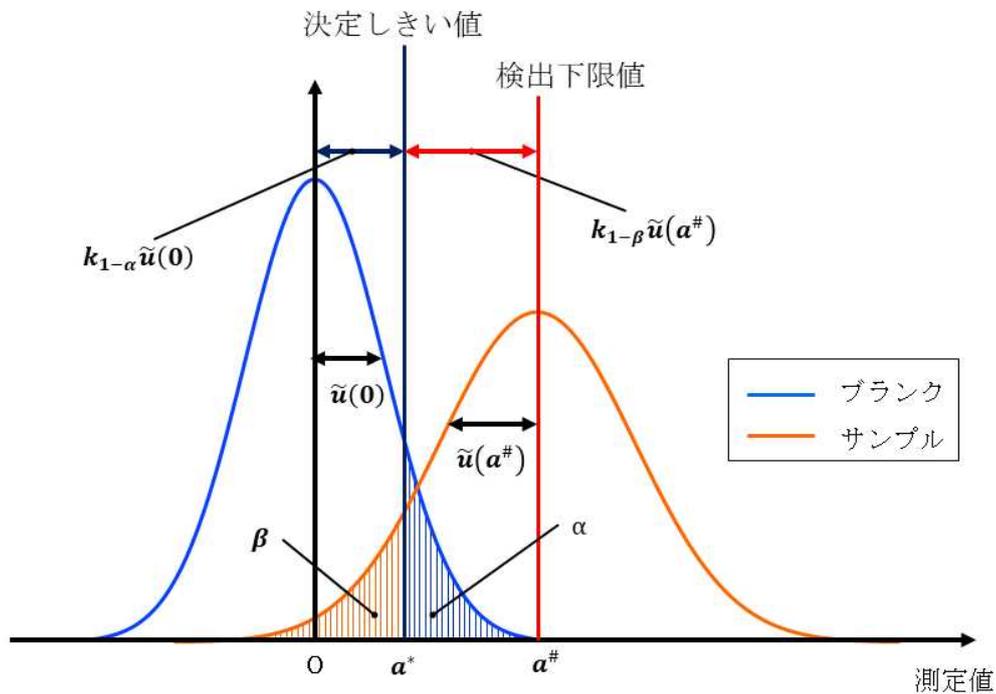


図 B.5 ISO11929 による検出下限値の概念

B.1.4 ISO11929 による検出下限値算出例

ISO11929-4⁶⁷ に記載されているモデル式を用いて、決定しきい値及び検出下限値を導出する。

B.1.4.1 計数値から放射能を求める一般式

$$A = r_n \times w = (r_g - r_0) \times w \quad (\text{B.3})$$

A : 測定量 (放射能濃度)

r_n : 正味の計数率

r_g : サンプル測定 of 計数率。サンプル測定 of 計数を n_g 、測定時間を t_g としたとき、 $r_g = n_g/t_g$ が成り立つ。

r_0 : バックグラウンド測定 of 計数率。バックグラウンド測定 of 計数を n_0 、測定時間を t_0 としたとき、 $r_0 = n_0/t_0$ が成り立つ。

w : 計数率から放射能への換算係数

$$w = \frac{1}{\varepsilon_E \cdot m \cdot D}$$

ε_E : 検出効率

m : 供試量 (kg、L 等)

ただし、 a を放射能として求める場合は不要

D : 減衰補正係数

このとき、 r_n 及び w の不確かさをそれぞれ $u(r_n)$ 、 $u(w)$ としたとき、 a の不確かさ $u(a)$ は以下で表される。

$$u(a) = r_n \times w \times \sqrt{\left(\frac{u(r_n)}{r_n}\right)^2 + \left(\frac{u(w)}{w}\right)^2} \quad (\text{B.4})$$

$$= \sqrt{w^2 u^2(r_n) + r_n^2 u^2(w)} \quad (\text{B.5})$$

さらに、(B.3) から $r_n = a/w$ 及び $u(r_n) = \sqrt{r_g/t_g + r_0/t_0}$ であることから、(B.5) に代入する。

$$u(a) = \sqrt{w^2 \left(\frac{r_g}{t_g} + \frac{r_0}{t_0}\right) + a^2 \frac{u^2(w)}{w^2}} \quad (\text{B.6})$$

$u^2(w)/w^2$ は測定 of 計数に係わる不確かさを除いた相対標準不確かさ $u_{rel}(w)$ を表している。

ISO11929 における決定しきい値及び検出下限値を算出するためには、測定量 of 最良推定値 \tilde{a} を変数とした測定量 of 不確かさ of 関数 $\tilde{u}(\tilde{a})$ が必要となる。(B.3) から、最良推定値 \tilde{a} を用いて以下の式が表される。

$$r_g = \frac{\tilde{a}}{w} + r_0 \quad (\text{B.7})$$

これを (B.6) に代入して、以下の式が得られる。

⁶⁷ ISO 11929-4:2022, Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the coverage interval) for measurements of ionizing radiation - Fundamentals and application - Part 4: Guidelines to applications, ISO 11929-4:2022(2022)

$$\tilde{u}(\tilde{a}) = \sqrt{w^2 \left(\left(\frac{\tilde{a}}{w} + r_0 \right) / t_g + \frac{r_0}{t_0} \right) + \tilde{a}^2 \frac{u^2(w)}{w^2}} \quad (\text{B. 8})$$

B. 1. 4. 2 決定しきい値

式(B. 8)に測定量の最良推定値 $\tilde{a} = 0$ を代入し、(D. 1)における $\tilde{u}(0)$ に代入する。

$$a^* = k_{1-\alpha} \cdot w \cdot \sqrt{\frac{n_0}{t_0 t_g} + \frac{n_0}{t_0^2}} \quad (\text{B. 9})$$

a^* : 決定しきい値 (Bq または Bq/kg、Bq/L 等)

$k_{1-\alpha}$: 第1種の過誤 (ないものを在るとする過誤) を起こさない信頼区間の包含係数

B. 1. 4. 3 検出下限値

検出下限値を $a^\#$ としたとき、式(B. 8)に $a^\#$ を代入し、(B. 2)の $\tilde{u}(a^\#)$ に代入する。

$$a^\# = a^* + k_{1-\beta} \sqrt{w^2 \left(\left(\frac{a^\#}{w} + r_0 \right) / t_g + \frac{r_0}{t_0} \right) + a^{\#2} \frac{u^2(w)}{w^2}}$$

$$(a^\# - a^*)^2 = k_{1-\beta}^2 \left[w^2 \left(\left(\frac{a^\#}{w} + r_0 \right) / t_g + \frac{r_0}{t_0} \right) + a^{\#2} \frac{u^2(w)}{w^2} \right]$$

$$\left(1 - k_{1-\beta}^2 \cdot u_{rel}^2(w) \right) a^{\#2} - 2a^* a^\# + a^{*2} = k_{1-\beta}^2 w^2 \left(\frac{a^\#}{w t_g} + \frac{r_0}{t_g} + \frac{r_0}{t_0} \right) \quad (\text{B. 10})$$

ここで、 $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = k$ としたとき、(B. 9) から

$$a^{*2} = k \cdot w \left(\frac{r_0}{t_g} + \frac{r_0}{t_0} \right)$$

となるため、この式を(B. 10)に代入する。

$$\left(1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w) \right) a^{\#2} - 2a^* a^\# + a^{*2} = \frac{k^2 w}{t_g} a^\# + a^{*2}$$

$$\left(1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w) \right) a^{\#2} - \left(2a^* + \frac{k^2 w}{t_g} \right) a^\# = 0$$

2次方程式を解くことにより、検出下限値が得られる。

$$a^{\#} = \frac{2 \cdot a^* + (k^2 \cdot w) / t_g}{1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w)} \quad (\text{B. 11})$$

$a^{\#}$: 検出下限値 (Bq または Bq/kg、Bq/L 等)

k : 包含係数 $k = k_{1-\alpha} = k_{1-\beta}$

$k_{1-\beta}$: 第2種の過誤 (在るものをないとする過誤) を起こさない信頼区間の包含係数

一般的に、危険率 $\alpha = \beta = 0.05$ (5%) (包含係数 $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} \cong 1.645$) としている。

$u_{rel}(w)$: 換算係数 w の相対標準不確かさ

試料測定の数値に係る不確かさを除き、測定に係わる全ての不確かさを合成した相対標準不確かさ

B.2 Kaiser 法における検出下限値

サンプルの測定において、測定の対象となる放射性核種が全く含まれていないとき、バックグラウンドの正味計数値は図 B.6 のような分布となる。このとき、正味計数値を r_n 、計数の統計による不確かさを σ とすると、 $r_{DL} = k\sigma$ となる検出しうる限界の計数値として、検出下限値を定義する。

$$r_{DL} = k\sigma \quad (\text{B. 12})$$

σ : 計数に係る不確かさ

k : 包含係数 (3 とすることが多い)

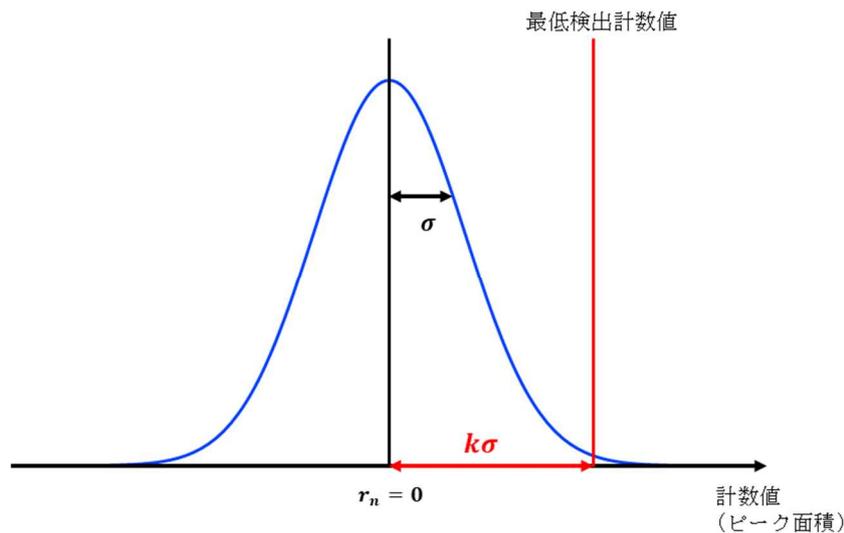


図 B.6 Kaiser 法による検出下限値の概念

r_{DL} 及び σ は以下の式で表される。

$$r_{DL} = r_g - r_0 \quad (\text{B. 13})$$

$$\sigma^2 = \frac{r_g}{t_g} + \frac{r_0}{t_0} \quad (\text{B. 14})$$

r_g : 試料の全計数率 [cps]

r_0 : バックグラウンド計数率 [cps]

t_g : 試料の測定時間 [秒]

t_0 : バックグラウンドの測定時間 [秒]

(B. 13)及び(B. 14)を(B. 12)に代入し、 r_{DL} について二次方程式を解くことで、検出しうる限界の計数値が得られる。

$$r_{DL} = \frac{\frac{k^2}{t_g} + k \sqrt{\left(\frac{k}{t_g}\right)^2 + 4r_0\left(\frac{1}{t_g} + \frac{1}{t_0}\right)}}{2} \quad (\text{B. 15})$$

得られた検出し得る限界の計数値を放射能または放射能濃度に換算し、検出下限値とする。

B.3 検出下限値の計算例

ここでは、Kaiser 法及び IS011929 による検出下限値を算出する。

○測定条件

分析試料	水
供試量 m	49.689 [mL]
試料の測定時間 t_s	18000 [秒]
試料の計数値 n_s	9845 [counts]
バックグラウンドの測定時間 t_0	36000 [秒]
バックグラウンドの計数値 n_0	81 [counts]
回収率 R	90.26262319 [%]
検出効率 ε_E	2.97751 [%]
秤量に係る不確かさ $u_{rel}(m)$	0.0002 [%]
担体添加に係る不確かさ $u_{rel}(car)$	0.06 [%]
回収率に係る不確かさ $u_{rel}(rec)$	0.07 [%]
測定器校正に係る不確かさ $u_{rel}(cal)$	3.39 [%]
I-129 の半減期 $T_{1/2}$	15700000 [years]

- (1) サンプルの計数率 r_s [cps] 及びバックグラウンド計数率 r_0 [cps] は、それぞれ以下のようになる。

$$\begin{aligned} r_s &= n_s/t_s \\ &= 9845/18000 = 0.54694 \text{ [cps]} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r_0 &= n_0/t_0 \\ &= 81/36000 = 0.00225 \text{ [cps]} \end{aligned}$$

よって、正味計数率 r_n [cps] とその不確かさ $u(r_n)$ は次のようになる。

$$\begin{aligned} r_n &= r_s - r_0 \\ &= 0.54694 - 0.00225 = 0.54469 \text{ [cps]} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u(r_n) &= \sqrt{\frac{r_s}{t_s} + \frac{r_0}{t_0}} \\ &= \sqrt{\frac{0.54694}{18000} + \frac{0.00225}{36000}} = 0.0055180 \end{aligned}$$

- (2) 半減期補正係数 D を求める。このとき、試料採取から測定までの経過時間 E [years] を求める必要があるが、I-129 の半減期が 1570 万年と長いことから、この経過時間は半減期と比べはるかに短いため、0 と考えることができる。

$$\begin{aligned} D &= \exp\left(\frac{\ln(0.5) \times E}{T_{1/2}}\right) \\ &= \exp\left(\frac{\ln(0.5) \times 0}{15700000}\right) = 1 \end{aligned}$$

- (3) 換算係数 w [/mL] とその不確かさ $u(w)$ 及び相対標準不確かさ $u_{rel}(w)$ を求める。

$$\begin{aligned} w &= \frac{1}{\varepsilon_E/100 \times R/100 \times D \times m} \\ &= \frac{1}{0.0297751 \times 0.9026262319 \times 1 \times 49.689} = 0.74882 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u(w) &= w \times \sqrt{u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(car) + u_{rel}^2(rec) + u_{rel}^2(cal)} \\ &= 0.7488 \times \sqrt{\left(\frac{0.0002}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.06}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.07}{100}\right)^2 + \left(\frac{3.39}{100}\right)^2} \\ &= 0.025394 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u_{rel}(w) &= \frac{u(w)}{w} \\ &= \frac{0.02539}{0.7488} = 0.033913 \end{aligned}$$

(4) 放射能濃度 a 及び合成標準不確かさ $u(a)$ を求める。

$$\begin{aligned}
 a &= r_n \times w \\
 &= 0.54469 \times 0.74882 = 0.4079 \text{ [Bq/mL]} \\
 u(a) &= a \times \sqrt{\left(\frac{u(r_n)}{r_n}\right)^2 + \left(\frac{u(w)}{w}\right)^2} \\
 &= 0.4079 \times \sqrt{\left(\frac{0.0055180}{0.54469}\right)^2 + \left(\frac{0.025394}{0.74882}\right)^2} = 0.01444 \text{ [Bq/mL]}
 \end{aligned}$$

ここから、まず Kaiser 法による検出下限値を求める。求める上で検出しうる計数率 r_{DL} [cpm] は(B. 15)により得られる。(このとき、 $k = 3$ とする。)

$$\begin{aligned}
 r_{DL} &= \frac{\frac{k^2}{t_s} + k \sqrt{\left(\frac{k}{t_s}\right)^2 + 4r_0\left(\frac{1}{t_s} + \frac{1}{t_0}\right)}}{2} \\
 &= \frac{\frac{3^2}{18000} + 3 \sqrt{\left(\frac{3}{18000}\right)^2 + 4 \times 0.00225 \times \left(\frac{1}{18000} + \frac{1}{36000}\right)}}{2} = 0.0015729
 \end{aligned}$$

さらに、供試量、計数効率などを用いて放射能度に換算し、検出下限値 $a_{Kaiser}^{\#}$ [Bq/mL] が得られる。

$$\begin{aligned}
 a_{Kaiser}^{\#} &= \frac{r_{DL}}{m \times \varepsilon_E} \\
 &= \frac{0.0015729}{49.689 \times 2.97751/100} = 0.001063 \text{ [Bq/mL]}
 \end{aligned}$$

次に、ISO 11929 による検出下限値 $a_{ISO11929}^{\#}$ は、(D. 9)及び(D. 11)から決定しきい値 (a^*) とともに得られる。(このとき、 $k = 1.645$ とする。)

$$\begin{aligned}
 a^* &= k_{1-\alpha} \times w \times \sqrt{\frac{n_0}{t_0 t_s} + \frac{n_0}{t_0^2}} \\
 &= 1.645 \times 0.74882 \times \sqrt{\frac{81}{36000 \times 18000} + \frac{81}{36000^2}} = 0.00053339 \text{ [Bq/mL]} \\
 a_{ISO11929}^{\#} &= \frac{2a^* + \frac{k^2 \times w}{t_s}}{1 - k^2 \times u_{rel}^2(w)} \\
 &= \frac{2 \times 0.00053339 + \frac{1.645^2 \times 0.74882}{18000}}{1 - 1.645^2 \times 0.033913^2} = 0.001183 \text{ [Bq/mL]}
 \end{aligned}$$

以上の結果を表 B. 1 にまとめた。

表 B.1 各パラメータと各算出方法における検出下限値

パラメータ		Kaiser 法	ISO 11929
放射能濃度	a [Bq/mL]	0.4079	
合成標準不確かさ	$u(a)$ [Bq/mL]	0.01444	
決定しきい値	a^* [Bq/mL]	-	0.0005334
検出下限値	$a^\#$ [Bq/mL]	0.001063	0.001183
Kaiser との比率 [%]		-	10.14

解説 C 土壌中のヨウ素 129 濃度に基づく生物試料中のヨウ素 129 濃度の推定

(作成中)

生物試料中の I-129 濃度は低く、検出されないことが多いが、生育時に使用した土壌の I-129 濃度から、以下の計算により推定することができる。

$$C_{crop} = C_{soil} \times TF$$

C_{crop} : 生物試料中の I-129 濃度 [Bq/g]

C_{soil} : 土壌試料中の I-129 濃度 [Bq/g]

TF : 移行係数

平常時の移行係数は、精米は 0.002⁶⁸、葉菜は 0.003~0.016⁶⁹ である。

また、東京電力福島第一原子力発電所事故後の 2019 年度に、福島県内で採取されたジャガイモと土試料の間の I-129 の移行係数⁷⁰ は、幾何平均値で 0.00021 であると報告された。

⁶⁸ Muramatsu et al., Water, Air & Soil Pollution, 521, 157-171, 1989

⁶⁹ Muramatsu et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 194, 303-310, 1995

⁷⁰ 塚田祥文、厚生労働行政推進調査事業費補助金（食品の安全確保推進研究事業）分担研究報告

付 録

付録 分析フロー

(1) 大気浮遊じん

(1)-1. 燃焼-活性炭吸着法

①前処理

ろ紙及び活性炭ろ紙、あるいは活性炭カートリッジ

石英管の内管に入れる

(あらかじめ先の細くなっている方に石英ウールを詰めておく)

← ヨウ素担体溶液 (20 mg-I⁻/mL) 1 mL

端を石英ウールで止める

②試料の燃焼

石英管の外管の細くなっている部分に石英ウールを詰め、

活性炭3 gを入れ、石英ウールで止める

(電気炉(B)の位置する部分に酸化銅を包んだ石英ウールを詰める)

外管を燃焼装置に、内管を外管に取り付ける

電気炉(C) 150 °C

← 内管：窒素ガス 100 mL/min

← 外管：酸素ガス 200 mL/min

電気炉(B) 1000 °C

電気炉(A)を試料の右端に合わせる

電気炉(A) 240 °C

電気炉(A)を電気炉(B)へ向けて徐々に動かす

電気炉(A)を電気炉(B)に触れたら、電気炉(A) 280 °C、1時間

電気炉(A) 段階的に350 °C、2~3時間

電気炉(A)を試料の右端まで動かす

電気炉(A) 400 °C

← 内管：酸素ガス 50 mL/min

電気炉(A)を電気炉(B)へ向けて徐々に動かす

内管の窒素ガス流量を少なくする

電気炉(A) 600 °C

← 内管：酸素ガス 100 mL/min

電気炉(A)を電気炉(B)に触れたら、電気炉(A)を試料の中心に戻す

電気炉(A) 1000 °C

電気炉(B) 500 °C、電気炉(A) 電源OFF

試料の燃焼終了

ヨウ素吸着済活性炭 3 g

トラップ管の細い部分に石英ウールを詰め、
新たな活性炭 0.5 gを入れ、端を石英ウールで止める

外管左端のボールジョイント部分にトラップ管を接続
外管を右にずらし、トラップ管が電気炉(C)に、
(D)の右端部分が電気炉(B)の左端になるようにする

← 外管・内管：酸素ガス 50 mL/min

電気炉(B)を徐々に左に動かす

活性炭の燃焼終了

③燃焼後のヨウ素の化学分離

ヨウ素吸着済活性炭 0.5 gを50 mL三角フラスコへ

← 水酸化ナトリウム溶液 (24 w/v%) 20 mL

長さ30 cm程度の空気冷却管を取り付け、1時間程度おだやかに加熱・浸出
冷却

吸引ろ過 (ガラス繊維ろ紙)

ろ液を100 mL分析ろうとへ 残留物

← キシレン 20 mL

← 硝酸 8 mL程度 (pH 1に調整)

← 亜硝酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) 5 mL

抽出(2分間)

有機相はろ過 (分液ろ紙)して 水相は新たな100 mL分液ろうとへ
新たな100 mL分液ろうとへ

← キシレン 20 mL

抽出(2分間)

有機相はろ過 (分液ろ紙)して 水相
合わせる

← 純水 20 mL

抽出(2分間)

有機相 水相

← 純水 20 mL

← 亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) 0.5 mL

逆抽出(2分間)

水相は100 mLビーカーへ 有機相

← 純水 20 mL

逆抽出(2分間)

水相を合わせる 有機相

(1)-2. 燃焼-アルカリ溶液吸収法

①前処理

「第2章 大気浮遊じん」 「2.2.1 燃焼-活性炭吸着法」の「2.2.1.2.1 前処理」と同様

②試料の燃焼

200 mLガス洗浄瓶を2本用意し、外管に取り付ける

1段目：純水 180 mL、水酸化カリウム 10 g、亜硫酸カリウム 1 g

2段目：純水 90 mL、水酸化カリウム 5 g、亜硫酸カリウム0.5 g

(電気炉(B)の位置する部分に酸化銅を包んだ石英ウールを詰める)

外管を燃焼装置に、内管を外管に取り付ける

← 内管：窒素ガス 100 mL/min

← 外管：酸素ガス 200 mL/min

電気炉(B) 1000 °C

電気炉(A)を試料の右端に合わせる

電気炉(A) 240 °C

電気炉(A)を電気炉(B)へ向けて徐々に動かす

電気炉(A)を電気炉(B)に触れたら、

電気炉(A) 280 °C、1時間

電気炉(A) 段階的に350 °C、2~3時間

電気炉(A)を試料の右端まで動かす

電気炉(A) 400 °C

← 内管：酸素ガス 50 mL/min

電気炉(A)を電気炉(B)へ向けて徐々に動かす

内管の窒素ガス流量を少なくする

電気炉(A) 600 °C

← 内管：酸素ガス 100 mL/min

電気炉(A)を電気炉(B)に触れたら、

電気炉(A)を試料の中心に戻す

電気炉(A) 1000 °C

燃焼装置 電源OFF

洗浄瓶を取り外す

試料の燃焼終了

③ 燃焼後のヨウ素の化学分離

洗浄瓶の溶液を500 mLビーカーへ

洗浄瓶内部は水酸化カリウム溶液 (5 w/v%)で洗浄

50 mL程度まで加熱・濃縮

ろ液を100 mL分析ろうとへ

← キシレン 20 mL

← 硝酸 18 mL程度 (pH 1に調整)

← 亜硝酸カリウム溶液 (10 w/v%) 5 mL

抽出(2分間)

有機相はろ過 (分液ろ紙)して
新たな100 mL分液ろうとへ

水相は新たな100 mL分液ろうとへ

← キシレン 20 mL

抽出(2分間)

有機相はろ過 (分液ろ紙)して
合わせる

水相

← 純水 20 mL

抽出(2分間)

有機相

水相

← 純水 20 mL

← 亜硫酸カリウム溶液 (10 w/v%) 0.5 mL

逆抽出(2分間)

水相は100 mLビーカーへ

有機相

← 純水 20 mL

逆抽出(2分間)

水相を合わせる

有機相

加熱・沸騰、放冷

← 塩化パラジウム溶液 (10 mg-Pd²⁺/mL) 3 mL

加熱・沸騰、放冷

吸引ろ過 (5C、重量既知)

沈殿は80 °Cで1時間乾燥

ろ液

デシケータで30分放冷

沈殿の重量を測定

マイラーかけ

測定

(2) 陸水・牛乳試料

(2)-1. 陰イオン吸着-燃焼-活性炭吸着法

①陰イオン交換樹脂への吸着

陸水あるいは牛乳 5 L

5 Lビーカーへ移す

- ← ヨウ素担体溶液 (20 mg-I⁻/mL) 1 mL
- ← 亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) 0.5 mL
- ← 陰イオン交換樹脂 50 mL

30分攪拌、30分静置

デカンテーション

樹脂は500 mLビーカーへ

試料は新しい5 Lビーカーへ

- ← 陰イオン交換樹脂 50 mL

30分攪拌、30分静置

デカンテーション

樹脂は合わせる

試料

- ← 温かい純水 (60~70 °C) 300 mL

数秒かき混ぜて静置

デカンテーションで上澄みを捨てる

洗液が透明になるまで

繰り返す

②試料の燃焼

70 °Cで乾燥 (少し湿り気がある状態まで)

石英管の内管内に薄く広げる

(あらかじめ先の細くなっている方に石英ウールを詰めておく)

端を石英ウールで留める

「第2章 大気浮遊じん」 「2.2.1 燃焼-活性炭吸着法」の

「2.2.1.2.2 試料の燃焼」と同様

③燃焼後のヨウ素の化学分離

「第2章 大気浮遊じん」 「2.2.1 燃焼-活性炭吸着法」の

「2.2.1.2.3 燃焼後のヨウ素の化学分離」と同様

(2)-2. 陰イオン吸着-燃焼-アルカリ溶液吸収法

①陰イオン交換樹脂への吸着

「第3章 陸水・牛乳試料」 「3.2.1 陰イオン吸着-燃焼-活性炭吸着法」の
「3.2.1.2.1 陰イオン交換樹脂への吸着」と同様

②試料の燃焼

70 °Cで乾燥（少し湿り気がある状態まで）

石英管の内管内に薄く広げる

（あらかじめ先の細くなっている方に石英ウールを詰めておく）

端を石英ウールで留める

「第2章 大気浮遊じん」 「2.2.2 燃焼-アルカリ溶液吸収法」の

「2.2.2.2.2 試料の燃焼」と同様

③燃焼後のヨウ素の化学分離

「第2章 大気浮遊じん」 「2.2.2 燃焼-アルカリ溶液吸収法」の

「2.2.2.2.3 燃焼後のヨウ素の化学分離」と同様

③溶離後のヨウ素の化学分離

放冷後の溶液

← 純水 (～400 mL)

500 mL分液ろうとへ

← キシレン 50 mL

抽出(1分間)

水相を新たな500 mL分液ろうとへ 有機相

← キシレン 50 mL

← 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (7 w/v%) 5 mL

軽く振り混ぜ、10分放置

抽出 (2分間)

有機相は吸引ろ過 (分液ろ紙) して
新たな500 mL分液ろうとへ

← 純水 100 mL

水相は新たな500 mL分液ろうとへ

← キシレン 50 mL

← 塩酸ヒドロキシルアミン溶液
(7 w/v%) 0.2 mL

軽く振り混ぜ、2分放置

抽出 (2分間)

有機相は吸引ろ過 (分液ろ紙) して
合わせる

水相

抽出 (2分間)

有機相

水相

← 純水 50 mL

← 亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) 0.5 mL

逆抽出 (2分間)

水相は200 mLビーカーへ

有機相

← 純水 50 mL

逆抽出 (2分間)

水相は合わせる

有機相

加熱・沸騰、放冷

← 塩化パラジウム溶液 (10 mg-Pd²⁺/mL) 3 mL

加熱・沸騰、放冷

吸引ろ過 (5C、重量既知)

沈殿は80 °Cで1時間乾燥

ろ液

デシケータで30分放冷

沈殿の重量を測定

マイラーかけ

測定

(3) 海水試料

海水 5 L

- ← ヨウ素担体溶液 (20 mg-I⁻/mL) 1 mL
- ← 3 mol/L硫酸 20 mL
- ← 硫酸ヒドラジニウム飽和溶液 40 mL

攪拌、10分静置

- ← 硝酸銀溶液 (0.3 w/v%) 100 mL (かき混ぜながら、徐々に)

ヨウ化銀沈殿生成
ろ過 (5C)

沈殿はろ紙ごと300 mLビーカーへ ろ液

- ← 純水 50 mL
- ← 粉末状亜鉛 1 g
- ← 3 mol/L硫酸 0.5 mL

1分間加熱
ろ過 (5C)

ろ液は200 mLビーカーへ 残留物

300 mL分液ろうとへ移す

- ← キシレン 20 mL
- ← 2 mol/L硝酸 1 mL
- ← 亜硝酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) 1 mL

抽出(2分間)

有機相はろ過 (分液ろ紙) して
新たな100 mL分液ろうとへ

水相は新たな100 mL分液ろうとへ

- ← キシレン 20 mL

抽出(2分間)

有機相はろ過 (分液ろ紙) して
合わせる

水相

- ← 純水 20 mL

抽出(2分間)

有機相

水相

- ← 純水 20 mL
- ← 亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) 0.2 mL

逆抽出(2分間)

水相は100 mLビーカーへ

有機相

- ← 純水 20 mL

逆抽出(2分間)

水相を合わせる

有機相

加熱・沸騰、放冷
← 塩化パラジウム溶液 (10 mg-Pd²⁺/mL) 3 mL
加熱・沸騰、放冷
吸引ろ過 (5C、重量既知)
沈殿は80 °Cで1時間乾燥
ろ液
デシケータで30分放冷
沈殿の重量を測定
マイラーかけ
測定

(4) 土試料

(4)-1. 燃焼-活性炭吸着法

①前処理

土試料

60～70 °Cで乾燥、重量測定

粉碎後、100 g程度を正確に秤量

石英管の内管に入れる

(あらかじめ先の細くなっている方に石英ウールを詰めておく)

← ヨウ素担体溶液 (20 mg-I⁻/mL) 1 mL

端を石英ウールで留める

②試料の燃焼

石英管の外管の細くなっている部分に石英ウールを詰め、

活性炭3 gを入れ、石英ウールで止める

(電気炉(B)の位置する部分に石英ウールを詰める)

外管を燃焼装置に、内管を外管に取り付ける

電気炉(C) 150 °C

電気炉(B) 1000 °C

← 内管：酸素ガス・窒素ガス それぞれ50 mL/min

← 外管：酸素ガス 200 mL/min

電気炉(A)を試料の右端に合わせる

電気炉(A) 250 °C

電気炉(A)を電気炉(B)へ向けて徐々に動かす

電気炉(A)を電気炉(B)に触れたら、電気炉(A)を試料の右端に戻す

電気炉(A) 700 °C

電気炉(A)を電気炉(B)へ向けて徐々に動かす

電気炉(A)を電気炉(B)に触れたら、電気炉(A)を試料の中央に戻す

電気炉(A) 1000 °C、2時間

電気炉(B) 500 °C、電気炉(A) 電源OFF

試料の燃焼終了

ヨウ素吸着済活性炭 3 g

|
トラップ管の細い部分に石英ウールを詰め、
新たな活性炭 0.5 gを入れ、端を石英ウールで止める

|
外管左端のボールジョイント部分にトラップ管を接続
外管を右にずらし、トラップ管が電気炉(C)に、
(D)の右端部分が電気炉(B)の左端になるようにする

|
← 外管・内管：酸素ガス 50 mL/min

|
電気炉(B)を徐々に左に動かす

|
活性炭の燃焼終了

③燃焼後のヨウ素の化学分離

「第2章 大気浮遊じん」 「2.2.1 燃焼-活性炭吸着法」 の
「2.2.1.2.3 燃焼後のヨウ素の化学分離」 と同様

(4)-2. 燃焼-アルカリ溶液吸収法

①前処理

「第5章 土試料」 「5.2.1 燃焼-活性炭吸着法」の「5.2.1.2.1 前処理」と同様

②試料の燃焼

200 mLガス洗浄瓶を2本用意し、外管に取り付ける

1段目：純水 180 mL、水酸化カリウム 10 g、亜硫酸カリウム 1 g

2段目：純水 90 mL、水酸化カリウム 5 g、亜硫酸カリウム0.5 g

(電気炉(B)の位置する部分に石英ウールを詰める)

↓
外管を燃焼装置に、内管を外管に取り付ける

← 内管：酸素ガス 100 mL/min

← 外管：酸素ガス 200 mL/min

↓
電気炉(B) 1000 °C

↓
電気炉(A)を試料の右端に合わせる

↓
電気炉(A) 1000 °C

↓
2時間かけて電気炉(A)を電気炉(B)へ向けて徐々に動かす

↓
燃焼装置 電源OFF

↓
洗浄瓶を取り外す

↓
試料の燃焼終了

③燃焼後のヨウ素の化学分離

「第2章 大気浮遊じん」 「2.2.2 燃焼-アルカリ溶液吸収法」の

「2.2.2.2.3 燃焼後のヨウ素の化学分離」と同様

(5) 生物試料

(5)-1. 燃焼-活性炭吸着法

①前処理

(1) 野菜

野菜 1 kg

60~70 °Cで乾燥、重量測定
粉碎後、30 g程度を正確に秤量

石英管の内管に入れる
(あらかじめ先の細くなっている方に石英ウールを詰めておく)

← ヨウ素担体溶液 (20 mg-I⁻/mL) 1 mL
端を石英ウールで止める

(2) 精米

精米

粉碎後、50 g程度を正確に秤量

石英管の内管に入れる
(あらかじめ先の細くなっている方に石英ウールを詰めておく)

← ヨウ素担体溶液 (20 mg-I⁻/mL) 1 mL
端を石英ウールで止める

(3) 海藻

海藻 1 kg

60~70 °Cで乾燥、重量測定
粉碎後、正確に秤量する
(あらかじめ試料中の安定ヨウ素を定量しておく)

石英管の内管に入れる
(あらかじめ先の細くなっている方に石英ウールを詰めておく)

← ヨウ素担体溶液 (20 mg-I⁻/mL) 1 mL
供試料中のヨウ素量が20 mgになるようにする
端を石英ウールで止める

②試料の燃焼

「第2章 大気浮遊じん」 「2.2.1 燃焼-活性炭吸着法」 の
「2.2.1.2.2 試料の燃焼」と同様

③燃焼後のヨウ素の化学分離

「第2章 大気浮遊じん」 「2.2.1 燃焼-活性炭吸着法」 の
「2.2.1.2.3 燃焼後のヨウ素の化学分離」と同様

(5)-2. 燃焼-アルカリ溶液吸収法

①前処理

「第6章 生物試料」 「6.2.1 燃焼-活性炭吸着法」の
「6.2.1.2.1 各種試料の前処理」と同様

②試料の燃焼

「第2章 大気浮遊じん」 「2.2.1 燃焼-活性炭吸着法」の
「2.2.1.2.2 試料の燃焼」と同様

③燃焼後のヨウ素の化学分離

「第2章 大気浮遊じん」 「2.2.1 燃焼-活性炭吸着法」の
「2.2.1.2.3 燃焼後のヨウ素の化学分離」と同様

第2部 トリプル四重極誘導結合プラズマ質量分析法

第2部 トリプル四重極誘導結合プラズマ質量分析法

第1章 はじめに	105
第2章 海水試料	106
2.1 装置・器具・試薬	107
2.2 海水のろ過	107
2.3 測定試料の調製	107
第3章 海藻試料	109
3.1 装置・器具・試薬	111
3.2 燃焼	115
3.3 測定試料の調製	117
第4章 測定	118
4.1 検量線用溶液の調製	119
4.2 測定操作	121
4.3 酸素ガス流量の設定	127
4.4 水素化物生成比の確認	128
4.5 ヨウ素濃度の計算	130
第5章 品質保証	134
5.1 内部精度管理	134
5.2 外部精度管理	136
解 説	137
解説 A トリプル四重極 ICP-MS の干渉要因	139
解説 B ヨウ素 127 の定量	146
解説 C 測定パラメータ例	152
解説 D ヨウ素測定に最適な化学形及び溶媒の検討	155
解説 E 内標準元素の選定	156
解説 F 海水試料分析法の検討	159
解説 G 環境試料への適用	160
解説 H クロスチェック結果	161
付録 分析フロー	162

第 1 章 はじめに

トリプル四重極 ICP 質量分析法は、試料に応じた方法より測定溶液を調製した後、トリプル四重極 ICP 質量分析計により測定する方法である。分析目標レベルは放射化学分析法より低く、使用する装置が一般的なものであり、比較的簡単な分析法である。

トリプル四重極 ICP 質量分析法による I-129 分析においては、総合モニタリング計画に示された環境試料（海水、海藻類）を対象試料として、そこで示された検出下限値を参考に分析目標値を設定した。

トリプル四重極 ICP 質量分析計は誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）の一種であり、2つの四重極にコリジョン・リアクションセル（CRC）がはさまれた構造をしている。

ICP-MS は目的イオンと同じ質量電荷比 (m/z) をもつイオンによるスペクトル干渉が問題となる。I-129 分析では、アルゴンガス中に不純物として含まれる Xe-129、モリブデンやカドミウムの酸化物、安定ヨウ素である I-127 の水素化物が主たる原因となるため、これらに十分留意して、分析・測定を行う必要がある。

測定溶液中のマトリクス干渉を補正するため、測定においては内標準元素の添加する必要がある。個別の測定溶液に内標準元素を直接添加する方法があるが、本測定法では、試料調製の簡便さからオンライン添加法を採用した。なお、ヨウ素はイオン化効率が低いため試料導入部に残存する現象（メモリー効果）が大きく、測定前後でブランク溶液を測定することで、これらの補正を行う。

本マニュアルを策定に当たっては、誘導結合プラズマ質量分析通則（2022 ; JIS K 0133）に準拠し、マニュアル内で使用する用語、試薬の名称等にも留意した。また、分析機関との相互比較分析（クロスチェック）を実施することで、分析方法の妥当性を確認した。

測定器メーカーによって測定機器の名称が異なっているため、本マニュアルでは「トリプル四重極 ICP-MS」を使用することとした。

第 2 章 海水試料

酸等無添加で採取した海水試料をろ過後、希釈し、トリプル四重極 ICP-MS により I-129 を測定し、試料中の I-129 濃度を求める。分析工程の妥当性確認のため、I-127 の定量も行うとよい^{71 72 73}。

海水試料の塩濃度は一般的に 3 % であり、一般的なプラズマ条件で分析するには、塩濃度が 0.1 % 以下になるよう希釈することが望ましい。加えて、目標検出下限値を満たす希釈倍率を設定する必要がある。希釈倍率と分析目標レベルの例を表 2.1 に示した。

総合モニタリング計画における海水の目標検出下限値は 0.01~1.2 Bq/L である。目標検出下限値を十分に満たし、かつ塩濃度が 0.1 % 以下になる希釈倍率として、本測定法では 50 倍希釈を記述した。

ICP-MS の試料導入系であるネブライザーは、試料を霧化する微細な管を持っている。サンプル中の不溶残分等固形物によってネブライザーが閉塞することを防ぐため、ろ過を行うことが望ましい。ろ過法としては吸引ろ過、シリンジによるろ過がある。本測定法では、分析供試量が少量であることから、簡便なシリンジによるろ過を記述した。

表 2.1 海水試料における I-129 分析目標レベル

希釈倍率	塩濃度 (%) ※1	分析目標レベル (Bq/L) ※2	目標検出下限値 (Bq/L) ※3
10	0.3	0.001	0.01~1.2
50	0.06	0.007	
100	0.03	0.01	
1000	0.003	0.1	

※1 海水の塩濃度を 3 % とした。

※2 装置検出下限値を 0.02 ng/L とした。

※3 総合モニタリング計画の検出下限値である。

⁷¹ 海水中の I-127 濃度は 0.06 μ g/L 程度である。

⁷² 同一地点で採取した海水試料であれば、I-127 濃度の経年変化を確認するとよい。

⁷³ I-127 の定量は [解説 B] 参照。

2.1 装置・器具・試薬

この項において、次の理化学器材及び試薬が必要である。試薬についての本文中の重量及び容量の数字は、単に調製の割合を示したもので、調製にあたっては必要に応じて適宜増減する。試薬は日本工業規格（JIS）試薬を用い、規格に規定されていないものについては、できるだけ純度の高いものを用いる。

(1) 理科学器材

- ・ディスポシリンジ（針なし、容量 10 mL）（図 2.1）
- ・シリンジフィルター（親水性、孔径 0.45 μm ）（図 2.1）
- ・ろ過受け用ビーカーまたはポリ容器
- ・マイクロピペット及びチップ
- ・全量フラスコ（容量 50 mL）

(2) 試薬

- ・超純水（抵抗率 18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上（電気伝導率 0.056 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下）に精製された水）
- ・TMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム、質量分率 25 %）

2.2 海水のろ過

(1) 操作

- ① ディスポシリンジに海水試料を分取し、フィルターをセットする。
- ② シリンジの押し子を押して海水試料を排出し、シリンジ及びフィルターを共洗いのする。
- ③ シリンジに海水を分取し、フィルターをセットする。
- ④ シリンジの押し子を押して海水試料を排出し、受け容器に海水をろ過する。

2.3 測定試料の調製

I-129 測定試料を調製する本測定法では、50 倍希釈を採用し、0.5 %TMAH 測定試料を調製する。

(1) 操作

- ① ろ過した海水をマイクロピペットで 1 mL 分取する。
- ② 50 mL 全量フラスコに加える。
- ③ TMAH 1 mL を加える。
- ④ 超純水を全量フラスコの標線まで加える。
- ⑤ よく振り混ぜ、I-129 測定試料とする。

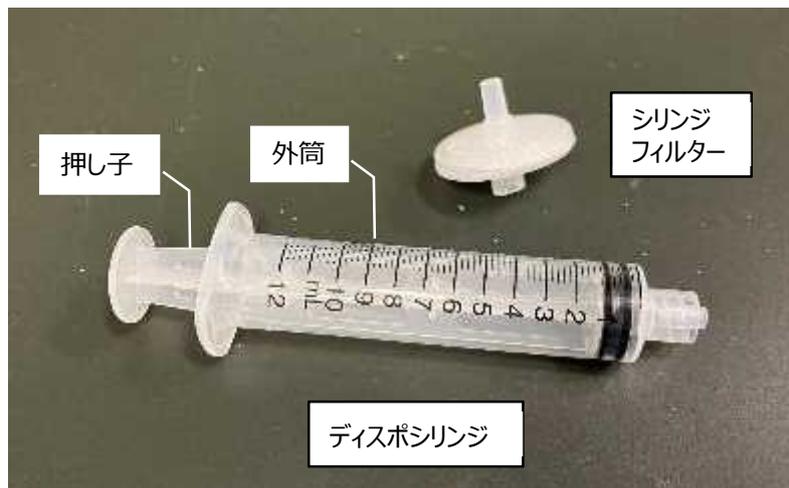


図 2.1 デスポシリンジとシリンジフィルター

第 3 章 海藻試料

あらかじめ凍結乾燥⁷⁴した試料を燃焼し、発生した気体状ヨウ素をアルカリ捕集液に吸着させ、捕集液を希釈することで測定試料とする。トリプル四重極 ICP-MS により I-129 を測定し、試料中の I-129 濃度を求める。分析目標レベルに応じて分析供試量と希釈倍率を設定する。分析工程の妥当性を確認するため、同時に I-127 濃度を求めるとよい^{75 76}。

海藻は一般的に I-127 濃度が高く、¹²⁷I¹H₂ (¹²⁷I²D) によるスペクトル干渉に注意する必要がある。もっとも簡単な対策は希釈倍率を高くすることであるが、同時に検出下限も高くなり、目標検出下限値を満たせない可能性がある。

分析供試量と希釈倍率の組み合わせによる計算上の ¹²⁷I¹H₂ (¹²⁷I²D) イオン計数率、分析目標レベルの例を表 3.1 に示した。¹²⁷I¹H₂ (¹²⁷I²D) が 0.1 cps 以下となる希釈倍率は非常に高く、総合モニタリング計画の目標検出下限値 0.1 Bq/kg 生を満たすことは困難である。

その他の対策として、¹²⁷I¹H₂ (¹²⁷I²D) を補正する方法について第 4 章に記述した。JIS K 0133⁷⁷ には、スペクトル干渉の補正法として、「測定対象元素の質量数とは異なる質量数のイオン計数率から計算して補正する方法」が紹介されている。I-129 分析の場合には、測定試料中 *m/z* 127 から ¹²⁷I¹H₂ (¹²⁷I²D) を計算し補正することによって、干渉の影響を低減可能である。

また、高濃度の亜硫酸ナトリウム Na₂SO₃ は干渉を生じる恐れがあるため⁷⁸、測定試料は亜硫酸ナトリウム濃度が 0.1 %以下になるよう希釈する。加えて、希釈倍率が低いほどマトリクスの影響が大きくなり、内標準元素では補正が不十分になる⁷⁹。本測定法では、総合モニタリング計画の目標検出下限値 0.1 Bq/kg 生を満たし、内標準補正が十分に有効な条件として、分析供試量 0.5 g 乾物、希釈倍率 50 倍を記述した。

⁷⁴ 凍結乾燥については、測定法シリーズ No. 9 「トリチウム分析法」参照。

⁷⁵ I-127 の定量は [解説 B] 参照。

⁷⁶ 各種海藻のヨウ素濃度及び乾燥残分の代表的な例を以下に示す。

種 類	ヨウ素濃度 (μg/g 生)	乾燥残分 (%)
アサケリ(アマリ)	1 ~ 30	5
コンブ	30 ~ 1,300	20
ヒジキ	30 ~ 530	20
ワカメ	10 ~ 130	5

⁷⁷ JIS K 0133 : 誘導結合プラズマ質量分析通則 (2022)

⁷⁸ 塩の影響については、[解説 A] 参照。

⁷⁹ [解説 E] 参照。

表 3.1 海藻試料における I-129 分析目標レベルと $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) イオン計数率の例

供試量 (g 乾物)	希釈倍率	$^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) (cps) ※1-※2	分析目標レベル (Bq/kg 生) ※3-※4	目標検出下限値 (Bq/kg 生) ※5
0.1	10	1.79	0.05	0.1
	50	0.36	0.3	
	500	0.04	3	
0.5	10	8.94	0.01	
	50	1.79	0.05	
	2500	0.04	3	
2	10	35.75	0.003	
	50	7.15	0.01	
	5000	0.07	1	

※1 水素化物生成比を $2.2\text{E}-08$ 、捕集液重量を 20 g、 m/z 129 の 1 ng/L あたり感度を 25 cps とした。

※2 海藻の I-127 濃度を 1300 mg/kg 生、生試料に対する乾物の重量比を 20 % とした。

※3 方法検出下限値を 0.02 ng/L とした。

※4 比放射能を $6.53\text{E}+06$ Bq/g とした。

※5 総合モニタリング計画の検出下限値である。

3.1 装置・器具・試薬

この項において、次の装置、理化学器材及び試薬・ガスが必要である。試薬についての本文中の重量及び容量の数字は、単に調製の割合を示したもので、調製にあたっては必要に応じて適宜増減する。試薬は日本工業規格（JIS）試薬を用い、規格に規定されていないものについては、できるだけ純度の高いものを用いる。

(1) 装置

- ・管状型電気炉（温度コントローラー、ガス流量計付き、Max Temp. ≥ 1000 °C）
（図 1-1）
- ・電子天秤（最小表示 0.1 mg）
- ・乾燥機

(2) 器具

- ・石英外管（図 1-2）
- ・石英内管（図 1-3）
- ・バブラー管（図 1-4）⁸⁰
- ・石英ウール
- ・クランプ
- ・各種ビーカー
- ・マントルヒーター
- ・テフロンテープ
- ・薬さじ及びステンレス製さじ
- ・マイクロスパーテル
- ・CB ボート（または、半割石英ガラス）（14×12×140 mm）
- ・スナップ管（容量 26 mL）
- ・メスフラスコ（50 mL）
- ・マイクロピペット、ピペットチップ
- ・アルミ箔
- ・ガスコンロ

(3) 試薬

- ・亜硫酸ナトリウム溶液（10 W/V%）
- ・硝酸：1.38、質量分率 60 ~ 61 %
- ・硝酸（1+13）
- ・アセトン⁸¹
- ・エタノール
- ・酸素ガス
- ・都市ガス（プロパンガス）

⁸⁰ JIS 規格 G2、ISO 規格 P40（細孔の規格：40 ~ 50 μm ）。

⁸¹ 危 4-1（水溶性）-II 安衛法 57 条・有害物表示対象物質 麻薬原料 有機則第 2 種 労 57-2

- ・水酸化テトラメチルアンモニウム⁸²：質量分率約 25%
- ・五酸化バナジウム⁸³

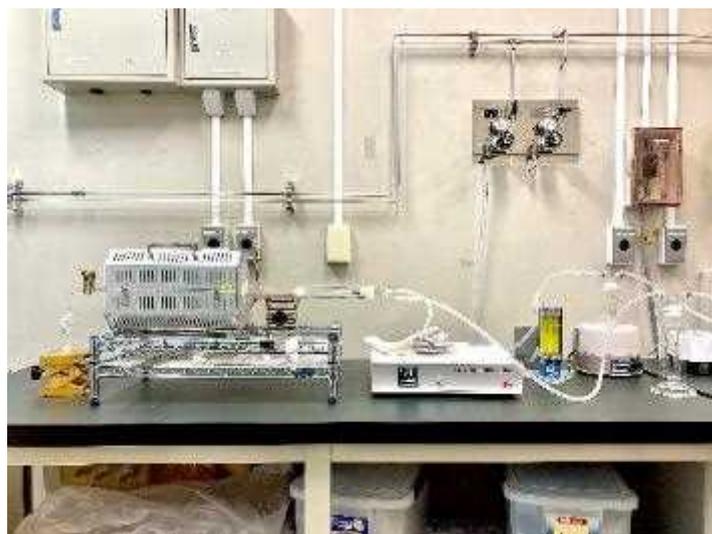


図 3-1 管状型電気炉

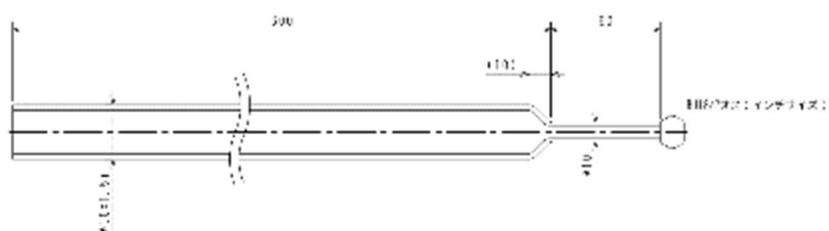


図 3-2 石英外管

⁸² 略称 TMAH (Tetramethylammonium Hydroxide) 危 4-1 (水溶性) -II PRTR-1 安衛法 57 条・有害物表示対象物質 有機則第 2 種 労 57-2 優先評価物質 毒-II

⁸³ 特化則第 2 類 PRTR-1 安衛法 57 条・有害物表示対象物質 労 57-2 劇-III

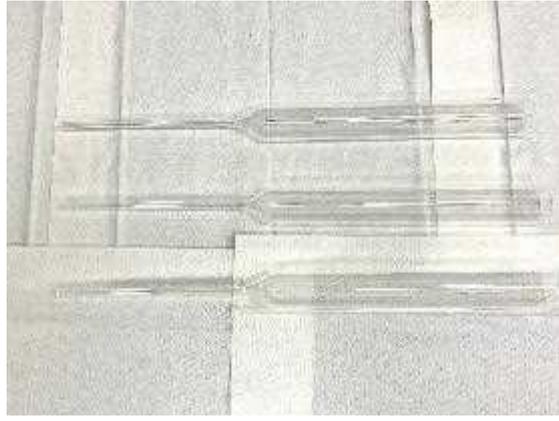


图 3-3 石英内管

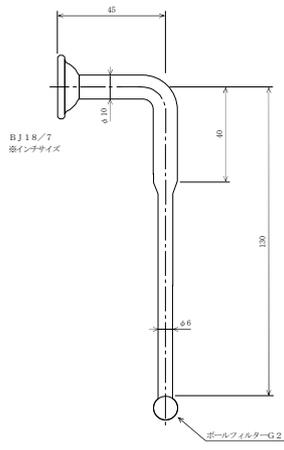


図 3-4 バブラー管

3.2 燃焼

3.2.1 分析の準備

3.2.1.1 ガラス器具の準備

- (1) ガラス器具をアセトン、エタノール、純水で洗浄する。
- (2) 5000 mL ビーカーに (1) と硝酸 (1+13) を入れ、時計皿で蓋をして、溶液が沸騰するまで加熱する。
- (3) (2) が沸騰している状態で、1 時間保持する。
- (4) 火を止め、溶液が室温になるまで放置する。
- (5) 超純水を用いてガラス器具を洗浄し、乾燥機にて 110°C で一昼夜乾燥する⁸⁴。

3.2.1.2 CB ボート (半割石英製ガラス) の準備

- (1) 500 mL ビーカーに CB ボート、超純水を入れ、超音波装置にて 30 分洗浄する⁸⁵。
- (2) ビーカー内の超純水を捨て、(1) の操作を 3 回繰り返す。
- (3) ビーカー内の超純水を捨て、アセトンを入れ、超音波装置にて 10 分洗浄する。
- (4) ピンセットで CB ボートを取り出し、洗浄済の 500 mL ビーカーに入れ、80°C で一昼夜乾燥する。

3.2.1.3 石英外管、内管、及び CB ボートの空焼き

- (1) 石英外管、内管に石英ウールを詰める。
- (2) 3.2.1.2 の CB ボートを内管に装入し、石英外管に入れ、管状型電気炉に CB ボートの右端に合わせ、設置する⁸⁶。
- (3) 石英外管、内管をそれぞれ酸素ガスラインに接続し、内管：11.0 mL/分、外管：12.0 mL/分になるように酸素流量を調節する。
- (4) 管状型電気炉の電源を入れ、設定温度 1000°C で加熱後、30 分間保持する。
- (5) 石英外管を 10 cm 程度右端に移動させる⁸⁷。
- (6) 管状型電気炉の温度が 1000°C であることを確認してから、30 分間保持する。
- (7) (5) と (6) の操作を繰り返しながら、石英外管を移動させ、石英外管全体を空焼きする。
- (8) 石英外管全体の空焼きが済んだら、管状型電気炉の電源を切り、酸素ガスラインを止め、石英外管の温度が室温に下がるまで待つ。
- (9) (CB ボートを石英内管に入れたまま) アルミ箔を用いて、石英外管の両端に蓋をする。

3.2.2 熱加水分解法によるヨウ素の捕集

3.2.2.1 ヨウ素捕集液の調製

- (1) スナッフ管の空重量を秤量する。

⁸⁴ メスフラスコの洗浄は、硝酸 (1+13) を入れた溶液に 24 時間に含浸し、超純水で洗浄後、使用する。

⁸⁵ 超音波洗浄時、超音波装置内が発熱するため、超音波装置内に氷水を入れる。

⁸⁶ 管状型電気炉の蓋を閉じる時、CB ボートが見えないように設置する。

⁸⁷ 石英外管全体を空焼きするため、図 1-2 に示した燃焼外管の場合には、約 4~5 回移動する。

- (2) ピペットを用いて、超純水 8 mL、TMAH 溶液 0.36 mL、亜硫酸ナトリウム溶液 (10 W/V%) 1 mL、超純水 8 mL の順でスナップ管に入れ、I-129 の捕集液とする。

3.2.2.2 試料の秤量、燃焼準備

- (1) 五酸化バナジウムを 1 ~ 2 g 秤量し、CB ボートに半量を入れる。
- (2) 試料を正確に秤量し、(1) の上に入れる。
- (3) (1) の残りの五酸化バナジウムを(2)の CB ボート中の試料の上に覆い入れる⁸⁸。
- (4) (3) を石英内管に入れる。
- (5) 石英外管の摺り部分にグリースを塗り、バブラー管と石英外管を的確に繋ぎ、クランプで止める。
- (6) 3.2.2.1 で調製したヨウ素捕集液入りのスナップ管をバブラー管に入れ、テフロンテープで蓋をする。
- (7) (4) を(5)に入れる。
- (8) 石英内管、外管に酸素ガスラインに接続し、内管 : 11.0 mL/min、外管 : 12.5 mL/min になるように酸素流量を調節する。
- (9) (6) のバブラー管から酸素ガスの気泡が出ることを確認する。酸素ガスの気泡が出ない場合は、接続箇所を確認する。

3.2.2.3 熱加水分解

- (1) マントルヒーターの電源を入れる⁸⁹。管状型電気炉の電源を入れ、電気炉の温度を 1000°C に設定し昇温する。
- (2) 管状型電気炉が 1000°C に達したら、電気炉内に外管を 1 cm/3 min で移動し⁹⁰、試料を熱分解させ、CB ボートが全て電気炉内に移動したら、15 分間保持する⁹¹。
- (3) 管状型電気炉内から外管を外管先端部分に向かって 2 cm/1.5 min で移動させ、加熱する。先端まで移動したら、約 5 分間保持する⁹²。
- (4) 管状型電気炉の電源を切り、外管からバブラー管とスナップ管を外す。
- (5) アセトンとエタノールで濡らしたキムワイプを用いて、外管及びバブラー管に塗布したグリースを拭き取る⁹³。
- (6) スナップ管の重さを秤量し、ヨウ素捕集液の重量を計算する。
- (7) ヨウ素捕集溶液入りスナップ管は、ふたとスナップ管の間にテフロンテープを巻き密閉し、アルミ箔で遮光保管する。

⁸⁸ サンドイッチなるように、試料を五酸化バナジウムに挟む。

⁸⁹ マントルヒーター中の超純水が沸騰したら、マントルヒーターのスイッチを切る。

⁹⁰ 石英外管の移動速度が早いと、管状型電気炉内の温度が下がる恐れがある。電気炉内は常時 1000°C を保持する。

⁹¹ 五酸化バナジウムと試料が完全に熔融状態であることを確認してから、(3) の作業に進む。

⁹² (1) ~ (3) の作業中、バブラー管から酸素ガスの気泡が出ているか常に確認する。

⁹³ 石英外管及びバブラー管は高温のため、やけどに注意する。

3.3 測定試料の調製

捕集液を希釈し、I-129 測定試料を調製する。本測定法では 50 倍希釈を採用し、0.5 %TMAH の測定試料を調製する。捕集液中には 0.6 %の TMAH が存在するが、50 倍希釈によって 0.01 % となるため、影響は無視できるものとする。

操作

- ① 3.2 で調製した捕集液をマイクロピペットで 1 g 分取する。
- ② 50 mL 全量フラスコに加える。
- ③ TMAH 1 mL を加える。
- ④ 超純水を全量フラスコの標線まで加える。
- ⑤ よく振り混ぜ、I-129 測定試料とする。

第 4 章 測定

本章では、測定前の準備からトリプル四重極 ICP-MS による測定操作、放射能濃度の計算まで、I-129 定量の一連の流れを記述した。

測定前の準備として、検量線用溶液の作製について記述した。

測定では、第 2 章から第 3 章に従って 0.5 %TMAH 溶液とした測定試料を、トリプル四重極 ICP-MS で測定する方法を記述した。定量法は、レニウムを内部標準とした内標準法を用い、 m/z 129 と 185 とのイオン計数率の比から I-129 の量を求める。アルゴンガス中に不純物として存在する Xe-129 は、コリジョン・リアクションセル（以下、「CRC」という。）内で酸素ガスとの電荷移動反応により除去する。Xe-129 を除去しかつ感度のよい酸素流量を設定することが重要であるため、事前に CRC の酸素ガス流量を検討しておく必要があり、求め方について記述した。

計算では、 $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) 補正を用いた I-129 放射能濃度の計算について記述した。 $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) 補正のためには、 m/z 127 と $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) の信号強度比（以下、「水素化物生成比」という。）が必要であり、求め方について記述した。

I-129 濃度を求めるには I-127 の定量は必要ないが、本測定法で検出可能な I-129 濃度の認証値または参考値がある標準物質はほとんど存在しないため、I-127 の定量によって分析工程の妥当性を確認するとよい⁹⁴。

⁹⁴ [解説 B] 参照。

4.1 検量線用溶液の調製

4.1.1 装置・器具・試薬

次の理化学器材及び試薬が必要である。試薬についての本文中の重量及び容量の数字は、単に調製の割合を示したもので、調製にあたっては必要に応じて適宜増減する。試薬は日本工業規格（JIS）試薬を用い、規格に規定されていないものについては、できるだけ純度の高いものを用いる。

(1) 装置

- ・電子天秤（最小表示 0.1 mg）

(2) 理化学器材

- ・マイクロピペット及びチップ
- ・全量フラスコ（100 mL）

(3) 試薬

- ・I-129 標準溶液（40 Bq/g、6 μ g/g 程度）⁹⁵
- ・I-129 溶液（2 Bq/L、0.3 μ g/L 程度）：I-129 標準溶液（40 Bq/g、6 μ g/g 程度）0.1 g を 100 mL 全量フラスコに分取し、TMAH 2 mL を加え、超純水で定容する。さらに 5 g を 100 mL 全量フラスコに分取し、TMAH 2 mL を加え、超純水で定容する。
- ・TMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム、質量分率 25 %）
- ・超純水：2.1 参照

4.1.2 I-129 検量線用溶液の調製

(1) 操作

- ① I-129 溶液（2 Bq/L、0.3 μ g/L 程度）0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 4 mL を正確に 100 mL 全量フラスコに分取する⁹⁶。
- ② TMAH を 2 mL 加える。
- ③ 超純水を全量フラスコの標線まで加える。
- ④ よく振り混ぜ、I-129 検量線用溶液（0.3, 0.6, 1.5, 3, 6, 12 ng/L）⁹⁷とする。

4.1.3 I-129 検量線作成例

4.2.2 に従い作製した検量線溶液の測定例を以下に示す。I-129 標準溶液として Eckert&Ziegler 社製 I-129 標準溶液を用いた。内標準元素としてはレニウムを用い、縦軸に m/z 129 及び 185 のイオン計数率比、横軸に I-129 濃度を持つ検量線を作成した（表 4.1, 図 4.1）。

I-129 標準溶液：Eckert&Ziegler 社製 I-129 標準溶液（ 41.7 ± 1 Bq/g）

内標準元素：レニウム（オンライン添加で導入、約 10 μ gRe/L）

⁹⁵ ヨウ素は揮発性が高く、I-129 による汚染に十分注意する。I-129 標準溶液は I-129 濃度が非常に高いため、I-129 標準溶液を使用する実験室と、環境試料を扱う実験室を分けるとよい。

⁹⁶ 本測定法に示す検量線の濃度域は一例であり、装置の感度、試料濃度に応じて決定するとよい。

⁹⁷ 検量線ブランク液（0 μ g/L）は 0.5 %TMAH である。

表 4.1 I-129 検量線溶液測定例

No.	I-129 濃度 (ng/L)	m/z 129 (cps)	m/z 185 (cps)	イオン計数率比 (-)
1	0	0.4	2.12E+05	1.79E-06
2	0.33	8.2	2.11E+05	3.86E-05
3	0.65	15.0	2.10E+05	7.12E-05
4	1.63	36.3	2.10E+05	1.73E-04
5	3.26	68.7	2.09E+05	3.29E-04
6	6.52	144	2.06E+05	6.96E-04
7	13.05	279	2.05E+05	1.36E-03

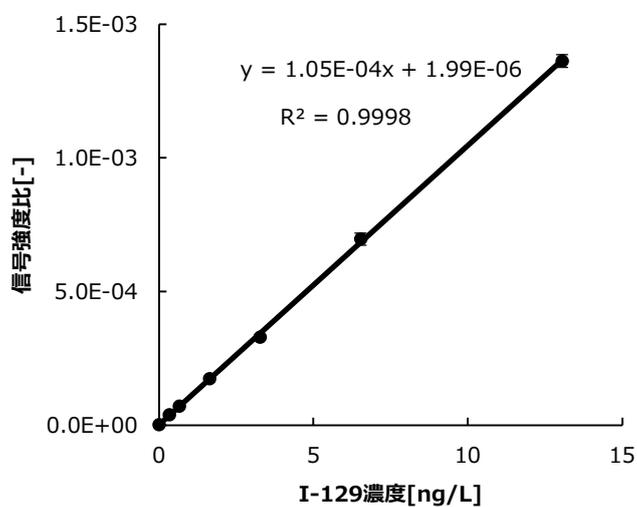


図 4.1 I-129 検量線作成例

4.2 測定操作

4.2.1 装置・器具・試薬

この項において、次の理化学器材及び試薬が必要である。試薬についての本文中の重量及び容量の数字は、単に調製の割合を示したもので、調製にあたっては必要に応じて適宜増減する。試薬は日本工業規格（JIS）試薬を用い、規格に規定されていないものについては、できるだけ純度の高いものを用いる。

(1) 装置

- ・トリプル四重極 ICP-MS
- ・電子天秤（最小表示 0.1 mg）

(2) 理化学器材

- ・測定試料用容器⁹⁸
- ・洗浄液用容器
- ・オンライン添加用コネクタ

(3) 試薬

- ・硝酸（質量分率 60%～61%（約 13 mol/L）、密度 1.38 g/mL）
- ・2 %硝酸（0.4 mol/L 硝酸、硝酸(1+29)）：水 29 容に硝酸 1 容を加えて混合する。
- ・TMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム、質量分率 25 %）
- ・0.5 %TMAH：TMAH 20 mL を超純水で 1000 mL とする。
- ・チューニング液⁹⁹
- ・ヨウ化カリウム（¹²⁹I/¹²⁷I が 10⁻¹⁰ 以下のもの）
- ・I-127 溶液（10 mgI/mL）：ヨウ化カリウム 0.1308 g を超純水で溶解したのち、亜硫酸ナトリウム 2.3 g を加えた後、100 mL 全量フラスコに移し超純水で定容する。
- ・I-127 溶液（100 μgI/L）：I-127 溶液（10 mgI/mL）1 mL を 100 mL 全量フラスコに分取し、超純水で定容する。さらに 1 mL を 100 mL 全量フラスコに分取し、TMAH 1 mL を加え、超純水で定容する。
- ・I-127 溶液（10 μgI/L）：I-127 溶液（100 μgI/L）10 mL を 100 mL 全量フラスコに分取し、TMAH 1 mL を加え、超純水で定容する。
- ・レニウム標準溶液（1000 mgRe/L）
- ・レニウム内標準溶液（100 μgRe/L）：レニウム標準溶液（1000 mgRe/L）1 mL を 100 mL 全量フラスコに分取し、超純水で定容する。さらに 1 mL を 100 mL 全量フラスコに分取し、25 %TMAH 2 mL を加え、超純水で定容する。
- ・超純水：2.1 参照。
- ・アルゴンガス
- ・酸素ガス

⁹⁸ 例としてマルエム容器 No. 4、がある。

⁹⁹ 通常はリチウム、イットリウム、セリウム、タリウムの標準溶液（1 μg/L 程度）を用いる。

4.2.2 測定前の確認

(1) セルガスのパージ

セルガスラインに空気や水分が混入していると、反応効率や感度の低下、バックグラウンドの上昇を招く恐れがあるため、以下の操作を行う。

- ・前日：セルガスラインの真空引き
- ・前日に真空引きを行わなかった場合：セルガスのパージ

15分以上ガスをフローし、パージする。長期間セルガスを使用していなかった場合や配管工事後は、1～2時間パージする。

(2) 導入系パーツの確認

- ・サンプリング及びスキマーコーンの汚れ

塩の析出によりコーンの空孔が狭まると、感度が低下する。コーンの先端、裏面に汚れがあると、バックグラウンドが上昇する。

- ・装置に附随するチューブ類の劣化

くり返しの使用によるチューブ類の劣化は、ガス漏れや脈流の原因となる。

(3) オンライン添加用コネクタの接続

内標準元素をオンラインで添加するため、試料溶液と混合するラインにコネクタを取り付ける（図 4.2）。

(4) アルゴンガスの残量確認

(5) 冷却水の確認

- ・残量
- ・汚れ：汚れがひどい場合は冷却水流量の低下を招くため、交換する。

(6) 排気装置の確認

オイル真空ポンプを使用している場合は、オイルミストが発生するため、排気装置は終夜運転が望ましい。

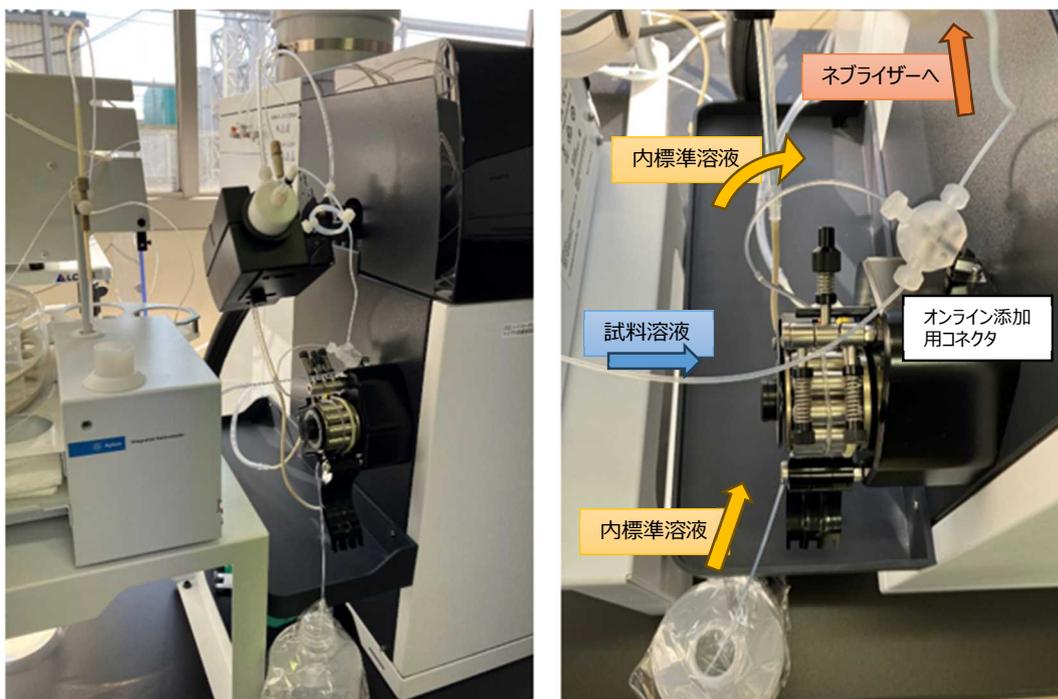


図 4.2 オンライン添加用コネクタの接続

4.2.3 機器の立ち上げ

測定試料の吸引方法は、送液ポンプによる吸引（手動、オートサンプラによる吸引）、負圧吸引がある。負圧吸引は、送液ポンプを使用しないため脈流がなく、信号が安定しやすいが、粘性の高い試料には向かず、測定試料を手動で交換しなければならない。本測定法では、ルーチン分析では一般的なオートサンプラで吸引する方法を想定する。

操作

- ① アルゴンガスのバルブを開ける。
- ② 冷却水循環装置、排気装置の電源を入れる。
- ③ 酸素ガスのバルブを開ける¹⁰⁰。
- ④ サンプルチューブ及びドレインチューブを送液ポンプに取り付ける。
- ⑤ オートサンプラの電源を入れる。
- ⑥ 洗浄液（2 %硝酸及び超純水）をセットする。
- ⑦ プラズマを点灯する。
- ⑧ 2 %硝酸または超純水を導入しながら、プラズマが安定するまで 10 分程度待つ¹⁰¹。

4.2.4 機器の調整

日によって最適なパラメータが変化するため、立ち上げ後に毎回機器の調整を行う。

¹⁰⁰ I-127 測定時など、必要に応じてヘリウムガスも開ける。

¹⁰¹ インターフェース圧力、アナライザー圧力、キャリアガス流量が前回のプラズマ点灯時と変化ないことを確認する。

操作

- ① チューニング溶液を用いて感度調整、マス軸調整を行う¹⁰²。合わせて短時間安定性¹⁰³、装置バックグラウンド¹⁰⁴を確認する。
- ② チューニング溶液を用い、各ガス種にて感度調整を行う。酸素ガスは、最適なガス流量¹⁰⁵を設定してから調整を行う。
- ③ I-127 溶液 (100 $\mu\text{gI/L}$) を用い、PA ファクタ調整を行う¹⁰⁶。
- ④ 超純水を導入したのち、2 %硝酸を導入し、試料導入系を洗浄する。
- ⑤ 超純水を 15 分程度導入したのち、0.5 %TMAH を導入する。
- ⑥ I-127 溶液 (10 $\mu\text{gI/L}$) を導入する。
- ⑦ m/z 129 のバックグラウンドが十分に低く、 m/z 127 のイオン計数率が十分に高いパラメータに調整する^{107 108}。
- ⑧ 0.5 %TMAH を導入し、試料導入系を洗浄する。
- ⑨ オンライン添加によりレニウム内標準溶液 (100 $\mu\text{gRe/L}$) を導入し、安定性を確認する。

4.2.5 ヨウ素の定量

ヨウ素はメモリー効果が強く、測定順に注意する必要がある¹⁰⁹。ある程度測定試料濃度がわかっているならば、濃度の低いものから測定するとよい。

本測定法では、メモリー効果の影響を低減するため、試料の前後で 0.5 %TMAH 洗浄液を測定し、測定試料のイオン計数率からメモリー寄与分として差引する。

操作

【測定メソッドの作成】

- ① 測定する m/z 、積分時間、くり返し回数などの条件を設定する。
- ② 洗浄時間を設定する¹¹⁰。
- ③ 検量線溶液及び測定試料の情報、測定順を登録する。オートサンプラ上の測定試料位置を指定し、測定試料と 0.5 %TMAH 洗浄液が交互になるように、測定順を設定する。

¹⁰² この調整により感度（検出下限値など）が決まる。

¹⁰³ 短時間安定性が 5 %より大きい場合は、送液ポンプの締め付けを調整する。

¹⁰⁴ バックグラウンドが高い場合は、洗浄液の導入による経路の洗浄を行う。

¹⁰⁵ 4.3 に従い、あらかじめ最適なガス流量を検討しておく。

¹⁰⁶ P（パルス計測）と A（アナログ計測）の感度差を調整する。I-127 を定量しない場合は行わなくてもよいが、水素化物生成比の測定条件と同一とする。

¹⁰⁷ 本来であれば分析対象元素である I-129 の SB 比（シグナルとバックグラウンドイオン計数率の比）で調整することが望ましいが、I-129 標準液が貴重であることから I-127 溶液を用いる。

¹⁰⁸ パラメータ例は [解説 C] 参照。

¹⁰⁹ I-127 の定量を行う場合は、I-127 と I-129 は測定試料の希釈倍率が異なるため別々に測定し、測定の順序は、I-127、I-129 とする。I-129 測定試料は希釈倍率が低く、測定の際には同時に高濃度の I-127 も装置内に導入されるため、I-129 の測定後に I-127 を測定する際には、長時間の装置内の洗浄操作、または導入系パーツの洗浄が必要となる。

¹¹⁰ ヨウ素はメモリー効果が大きいいため、十分な洗浄時間が必要である。あらかじめ必要な洗浄時間を確認しておくとうよい。

【定量】

- ④ 検量線用溶液、測定試料を測定容器に移す。
- ⑤ 測定メソッドに設定した通りの位置でオートサンプラーにセットする。
- ⑥ 検量線ブランク液として 0.5 %TMAH を導入する。
- ⑦ 検量線用溶液を順次導入し、 m/z 129 と 185 のイオン計数率比を求め、I-129 濃度とイオン計数率比との検量線を作成する。
- ⑧ 測定試料溶液を導入し、 m/z 129 と 185 のイオン計数率比と検量線から、測定試料溶液の I-129 濃度 (ng/L) を求める。

4.2.6 測定上の注意点

より正確な測定を行うためには、以下の点に注意する必要がある。

(1) 操作ブランクの確認

操作ブランクのイオン計数率が高く、検量線ブランク液のイオン計数率が十分に低い場合には、分析工程での汚染が疑われる。汚染度合いによっては、考えられる原因を取り除き、再分析を行う。

(2) スペクトル干渉の確認

測定試料ごとにモリブデン、カドミウムのイオン計数率が十分に低いことを確認する¹¹¹。

(3) メモリー効果の確認

測定試料の前後で 0.5 %TMAH 洗浄液または検量線ブランク液を測定し、メモリー効果の確認を行う。十分に洗浄できていない場合は、洗浄時間を長くする、洗浄液濃度を高くする等の対策を行う。

(4) 内標準イオン計数率の増減

非スペクトル干渉と装置ドリフト（経時変動）の確認のため、測定試料の内標準イオン計数率が、検量線ブランク液と比べ大幅に増減していないことを確認する。目安は 60～125 %の範囲である。

非スペクトル干渉が起こった場合は、測定試料測定時にのみ内標準イオン計数率が増減する。許容範囲を超過した場合は、試料の希釈倍率を高くする、検量線溶液の組成を合わせる（マトリックスマッチング）等の対策を行うとよい。装置ドリフトが起こった場合は、内標準イオン計数率が徐々に減少していく。許容範囲を超過した場合は、再度検量線用標準液を測定するとよい。

(5) 測定試料の相対標準偏差（RSD）

極端に大きくなっていないか確認する。イオン計数率が低い場合は大きくても問題ないが、イオン計数率が十分に高い試料では 5 %以下が目安である。

¹¹¹ あらかじめ許容上限イオン計数率を求めておくと良い。詳しくは[解説]を参照のこと。

4.2.7 測定の終了

- ① 0.5 %TMAH を導入したのち、超純水を導入し流路を洗浄する。
- ② プラズマを消灯する。
- ③ 導入系パーツに汚れが見られた場合や装置バックグラウンドが上昇していた場合は、取り外しての洗浄を行う¹¹²。

¹¹² 詳しい洗浄方法は機器メーカーの手順書を参照のこと。

4.3 酸素ガス流量の設定

Xe-129 が十分に除去され、かつ I-129 の感度がよい酸素流量を決定する。測定対象である I-129 の感度で検討することが望ましいが、I-129 標準溶液は貴重であることから I-127 の感度で検討を行う。酸素ガス流量を変化させながら、海水又は海藻試料中の m/z 127 及び 129 を測定し、 m/z 127 の感度が良好であり、 m/z 129 のバックグラウンドが十分に低い流量を選定する。

試料マトリクス中における I-127 感度を測定するための I-127 濃度の高い試料と、 $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) が影響しない条件で Xe-129 除去を確認するための I-127 濃度の低いブランク試料を用意する。海水試料は、I-127 を添加した海水試料と、添加しない海水ブランク試料を用意する。I-127 濃度が高い海藻試料は、I-127 を添加すると $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) が生成する恐れがあり、バックグラウンドの測定ができなくなる恐れがある。海藻の感度測定用試料には I-127 を添加せず、ブランク試料として 0.5 %TMAH 溶液を用いるとよい。

酸素ガス流量の検討例については、[解説 C] を参照のこと。

4.3.1 装置・器具・試薬

この項において、次の理化学器材及び試薬が必要である。

(1) 理化学器材

- ・天秤(最小目盛 1 mg のもの)
- ・全量フラスコ
- ・マイクロピペット及びチップ

(2) 試薬

- ・I-127 溶液 (10 mgI/mL) : 4.2.1 参照
- ・TMAH (水酸化テトラメチルアンモニウム、質量分率 25 %)
- ・0.5 %TMAH : 4.2.1 参照
- ・超純水 : 2.1 参照

その他、4.2.1 記述の測定に必要な器具・試薬

4.3.2 操作

(1) 測定試料の調製

【海水試料】

- ① 第 2 章に従い、I-129 測定試料を調製し、ブランク試料とする。
- ② I-129 測定試料 10 mL に I-127 溶液 (10 mgI/L) を 0.1 mL 程度添加し (100 $\mu\text{gI/L}$ 程度となる)、感度測定用試料とする。

【海藻試料】

- ③ 第 3 章に従い、I-129 測定試料を調製し、感度測定用試料とする。

(2) 測定操作

- ④ 酸素ガス流量を 0.05 mL/min 程度の間隔で、0 から最大まで変化させ、感度測定用試料、ブランク試料の m/z 129 及び m/z 127 を測定する。
- ⑤ 縦軸にイオン計数率、横軸に酸素流量をとったグラフを作成する。
- ⑥ m/z 127 イオン計数率が高く、 m/z 129 イオン計数率が十分に低い酸素ガス流量を決定する。

4.4 水素化物生成比の確認

$^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) 補正に使用する、水素化物生成比の求め方について記述した。水素化物生成比を、本測定法では以下のように定義する。

$$[\text{水素化物生成比}] = [^{127}\text{I}^1\text{H}_2 \text{ (}^{127}\text{I}^2\text{D)イオン計数率}] / [m/z 127 \text{イオン計数率}]$$

水素化物生成比は、数 100 ppm の I-127 溶液を測定し、得られた m/z 129 の正味イオン計数率を $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) の信号とみなし、 m/z 127 のイオン計数率で除することで求める。非常に高濃度のヨウ素溶液を導入するため、メモリー効果¹¹³が大きい。水素化物生成比の測定後に通常の試料を測定するのは避け、必ず導入系を取り外しての洗浄を行う。

水素化物生成比は日によって変動するため¹¹⁴、定期的に測定することが望ましい。

4.4.1 装置・器具・試薬

この項において、次の理化学器材及び試薬が必要である。

(1) 理化学器材

- ・マイクロピペット及びチップ
- ・100 mL 容器 (全量フラスコ、ポリ容器、遠沈管など)

(2) 試薬

- ・I-127 溶液 (10 mgI/mL) : 4.2.1 参照
- ・I-127 溶液 (100 $\mu\text{gI/L}$) : 4.2.1 参照
- ・TMAH (水酸化テトラメチルアンモニウム、質量分率 25 %)
- ・超純水 : 2.1 参照

その他、4.2.1 記述の測定に必要な器具一式

4.4.2 水素化物確認用試料の調製

本測定法では、400 mgI/L の I-127 溶液を水素化物確認用試料とした。I-127 によるメモリー効果が心配な場合は、低濃度にしてもよいが、 m/z 129 のイオン計数率減少にともなうば

¹¹³ ヨウ素はメモリー効果 (前に測定した試料中の元素が装置内に残留し、信号として現れる現象) が強いことで知られている。

¹¹⁴ 日間変動については [解説 A] 参照。

らつきの増加に注意する¹¹⁵。400 mgI/L より高濃度とする場合は、メモリー効果だけでなく、装置の計数上限¹¹⁶を超過しないか注意する。

操作

- ① 0.4 mL の I-127 溶液 (10 mgI/mL) を 100 mL 容器に分取する。
- ② TMAH 2mL を加える。
- ③ 超純水で 100 mL とし、水素化物確認用試料 (400 mgI/L) とする。

4.4.3 測定

操作

- ① 第 4 章に従い、トリプル四重極 ICP-MS を立ち上げ、機器の調整を行う。
- ② 測定メソッドを設定する。酸素モードで測定し、積分時間は m/z 127 が 0.1 秒、 m/z 129 が 10 秒とする¹¹⁷。
- ③ I-127 溶液 (100 μ gI/L) を用い、PA ファクタ調整を行う¹¹⁸。
- ④ 水素化物確認用試料 (400 mgI/L) を測定し、前後でブランク試料 (0.5 %TMAH) を測定する。

4.4.4 計算

- ① 前後ブランクの平均値を差引することで、水素化物確認用試料の m/z 129 正味イオン計数率を求める。

$$X_{129net} = X_{129} - (X_{129b1} + X_{129b2})/2$$

ここで、 X_{129net} : 水素化物確認用試料の m/z 129 イオン正味計数率(cps)

X_{129} : 水素化物確認用試料の m/z 129 イオン計数率(cps)

X_{129b1} : 前ブランクの m/z 129 イオン計数率(cps)

X_{129b2} : 後ブランクの m/z 129 イオン計数率(cps)

- ② m/z 127 のイオン計数率を除することによって、水素化物生成比を求める。

$$H = X_{129net}/X_{127}$$

ここで、 H : 水素化物生成比

X_{127} : 水素化物確認用試料の m/z 127 イオン計数率(cps)

¹¹⁵ I-127 濃度域によるばらつきについては、[解説 A] 参照。

¹¹⁶ Agilent 8900 の計数上限はアナログ計測で 8×10^{10} cps である。I-127 の 1 μ g/L あたり感度が 25000 cps のとき、I-127 1000 mgI/L 溶液は 2.5×10^{10} cps である。

¹¹⁷ 非常に高濃度のヨウ素溶液を導入するため、測定時間は短くすることが望ましい。

¹¹⁸ P (パルス計測) と A (アナログ計測) の感度差を調整する。I-127 を定量しない場合は行わなくてもよいが、I-129 の測定条件と同一とする。

4.5 ヨウ素濃度の計算

4.5.1 I-129 放射能濃度の計算

I-129 放射能濃度は、 $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) 補正したのち試料中濃度を求め、比放射能から放射能濃度へ換算する。 $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) 補正は、I-127 濃度の低い海水試料であれば行わなくてもよいが、海藻試料では行うことが望ましい。分析操作は 100 %の回収を想定しており、回収率補正は行わない。

(1) $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) 補正

試料の m/z 127 イオン計数率と水素化物生成比¹¹⁹から、計算上の $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) 計数率を求める。

$$X_{H2} = X_{127} \times H$$

ここで、 X_{H2} : 計算上の $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) イオン計数率(cps)
 X_{127} : m/z 127 イオン計数率(cps)
 H : 水素化物生成比

(2) 正味イオン計数率

試料のイオン計数率よりブランクイオン計数率及び $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) 計数率を引き算し、正味イオン計数率を求める。ヨウ素はメモリー効果の影響が強いため、本測定法では前後ブランクを差引する¹²⁰。

$$X_{net} = X_s - (X_{b1} + X_{b2})/2 - X_{H2}$$

ここで、 X_{net} : 正味イオン計数率(cps)
 X_s : 測定試料のイオン計数率(cps)
 X_{b1} : 前ブランクのイオン計数率(cps)
 X_{b2} : 後ブランクのイオン計数率(cps)

(3) 測定試料中の I-129 濃度

検量線の傾き、切片、内標準計数率から、測定試料中の I-129 濃度を求める。

$$C_s = \frac{\frac{X_{net} - b}{X_{is}}}{a}$$

ここで、 C_s : 測定試料の濃度(ng/L)
 X_{is} : 内標準元素のイオン計数率(cps)
 a : 検量線の傾き(cps/(ng/L))
 b : 検量線の切片

¹¹⁹ 4.4 に従い求める。

¹²⁰ どのブランクの影響が強いか判断し、差引するブランクを選択してもよい。以下にブランク種類と、補正可能と見込める影響を示す。

検量線ブランク：バックグラウンド

操作ブランク：分析工程における汚染

前後ブランク：メモリー効果

(4) 試料中の I-129 濃度

希釈倍率、供試量から、試料中の I-129 濃度を求める。

① 海水試料の場合

試料中の I-129 濃度を次式に従って求める。

$$C_{sp} = \frac{C_s \times V}{V_{sp}}$$

ここで、 C_{sp} : 試料の濃度 (ng/L)
 V : 全量フラスコの容量 (mL)
 V_{sp} : 供試量 (mL)

② 海藻試料の場合

試料中の I-129 濃度を次式に従って求める。

$$C_{sp} = \frac{C_s \times Z \times w \times D}{W_{sp} \times 100}$$

ここで、 C_{sp} : 試料の濃度 (ng/kg 生)
 Z : 乾燥残分 (%)
 w : 捕集液の重量 (g)
 D : 希釈倍率
 W_{sp} : 供試量 (g 乾物)

(5) 放射能濃度の算出

試料中の I-129 放射能濃度を次式に従って求める。

$$A = C_{sp} \times S \times 10^{-9}$$

ここで、 A : 試料中の I-129 放射能濃度 (Bq/L または Bq/kg 生)
 S : 比放射能 (Bq/g) = $\frac{\ln 2 \times N_A}{T \times M}$
ただし、 N_A : アボガドロ数 (mol^{-1})
 T : I-129 の半減期 (秒)
 M : I-129 の質量数 (g/mol)

である。

4.5.2 不確かさ

測定結果がどの程度信頼のおける値であるのかを示す一つの指標として、測定に対する不確かさ(Uncertainty of Measurement) が用いられている。その定義は次のとおりである。測定の不確かさとは『測定結果に付随した、合理的に測定対象量に結び付けられ得る値のばらつきを特徴付けるパラメータ』¹²¹である。注意すべき点は測定の不確かさは測定結果それぞれのばらつきではなく、一連の測定の持つ潜在的な変動を示す値であるということである。

従来の ICP-MS 分析では、繰り返し測定の不確かさ(標準偏差)のみを求めて、報告することが一般的であった。低レベルの環境試料の分析においては、計数の不確かさが支配的ではあるものの、前処理や測定機器の校正等を含めた一連の分析においても不確かさの要因は存在している。不確かさを評価することで、技能試験や試験所間比較において、各分析機関の分析結果の一致/不一致を判定することができ、さらに、最も不確かさの大きい工程を抽出し、不確かさを小さくする取り組みを行うことで、分析結果の品質の改善につなげることも可能となる。

4.5.3 検出下限値

質量分析による放射性核種の測定における検出下限値は、分析供試量、希釈倍率、ブランク計数率等に依存して変化するものであり、分析・測定の目的に応じて、目指すべき検出下限値を設定すべきものである。検出下限値を計算することで、その測定がどのレベルまで検出可能かの指標となる。環境放射性核種は微量で検出されないことが多いため、分析試料を測定するには検出下限値を得ておくのが望ましい。ここで注意すべきは、検出下限値以上の濃度より高い濃度であればほとんどの場合検出されるが、それ以下であっても必ず不検出になるわけではなく、検出される可能性があることである。

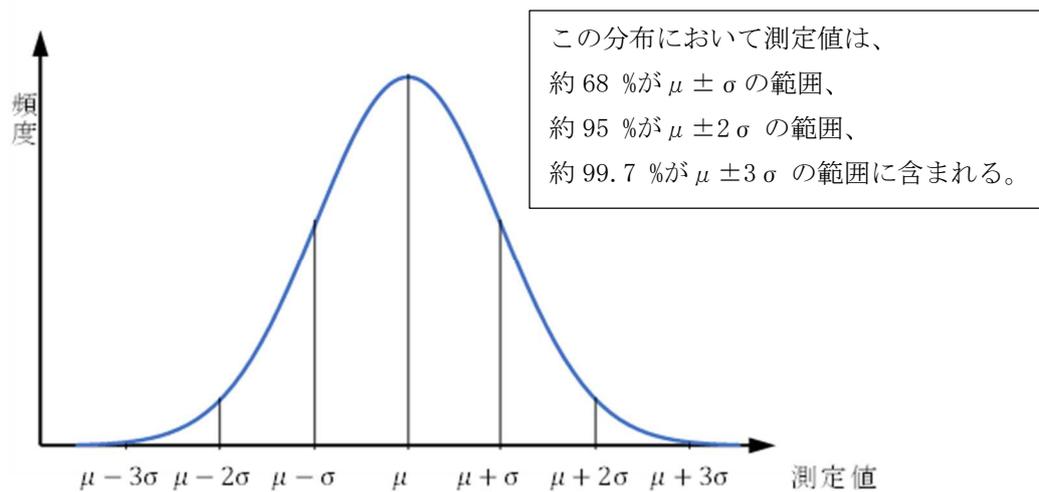
検出下限値の算出には、Kaiser の方法^{122, 123}や、日本産業規格である JIS K 0133¹²⁴による評価方法などがある。それぞれの検出下限値の概念において、測定値の分布を考慮しておく必要がある。ある測定対象を十分な回数だけ測定を繰り返すと、測定値は図 4.3 のように平均を頂点とした正規分布あるいはガウス分布といわれる数学モデルで表現される。

¹²¹ JIS Z 8404-1 : 測定の不確かさ-第 1 部, JIS Z 8404-1:2018 (2018)

¹²² H. Kaiser : Zum Problem der Nachweisgrenze. 209, Analytische Chemie, 1-18 (1965)

¹²³ IUPAC Commission on Spectrochemical and Other Optical Procedures for Analysis : *Anal. Chem.*, **48**, 2294 (1976).

¹²⁴ JIS K 0133 : 誘導結合プラズマ質量分析通則 (2022)



μ : 測定値の平均

σ : 測定値の分布の標準偏差

図 4.3 測定値の分布

検出下限値の評価方法は複数あるが、どれを選択するかは測定を実施した調査の要求仕様等に則って選択する。なお、検出下限値を報告する際には、採用した評価方法を明記しておく必要がある。

検出下限値の算出は Kaiser の方法及び JIS K 0133 による評価方法などがある。

第 5 章 品質保証

本測定法に記載の手順に沿った分析、測定を実施することと併せて、国家標準等とのトレーサビリティの確保や機器の健全性を担保する日常点検を実施することも極めて重要である。これらの行為を継続的に実施することにより、第三者に対して分析結果の質が保証されていることを証明することができる。分析結果の質の保証を担保する上で、ISO/IEC 17025 の考え方に沿って実施することが望ましく、分析・測定者自身が実施する内部精度管理と外部機関が実施する技能試験等に参加する外部精度管理に大別される。

5.1 内部精度管理

5.1.1 トレーサビリティの確保

I-129 分析結果において、トレーサビリティを確保すべき項目として、放射能 (Bq) と質量 (kg) があげられる。前者は、標準溶液を用いて校正するトリプル四重極 ICP-MS について、後者は測定試料調製時に使用する電子天秤について、トレーサビリティを確保しておく必要がある。使用者が検量線用標準溶液を調製する場合には、国家標準にトレーサブルな標準溶液を、計量法に基づく校正事業者登録制度による校正事業者が発行した校正証明書付きで入手することができる。また、電子天秤については、製造者による校正サービスを利用することができるので、校正証明書の発行を含めた保守点検を実施すれば良い。機器の校正は適切な頻度で実施すべきであり、校正の有効期限を設けて管理する必要がある。有効期限内において、分析結果に影響を及ぼす変化が機器に生じていないことを、7.1.2 に示す日常点検で確認する。

トレーサビリティは、分析結果に付随する記録類等に対しても、同様に確保しておく必要がある。具体的には、試料採取日や採取場所を記録した採取記録票、分析試料を識別するユニーク番号 (分析番号等)、分析及び測定作業で発生する各種記録類や帳票等が切れ目なく紐づけされた状態で管理されていることが重要である。

5.1.2 日常点検

I-129 分析及び測定で使用する機器についての点検項目及び点検方法を以下に記載する。機器が健全であり、使用可能と判断するためには、各点検項目における許容基準を設けておく必要がある。実験的に得た初期データで暫定基準を設け、データが蓄積されたのち、統計的な処理により許容基準を再設定¹²⁵することが望ましい。なお、分析結果に影響を及ぼす変化が機器に生じていないことが確認できれば良いので、異なる方法で確認しても良い。なお、日常点検を実施した日付、担当者、点検結果等は記録として残しておくが良い。

日常点検の結果、許容基準を満たさない場合は機器の使用を一時停止し、その原因を調査し、解消する必要がある。使用者による再測定や機器の再設定などで原因が解消されない場合は、製造者による点検や修理を行う。

¹²⁵ 平均値及び標準偏差を求めて、平均値を中心とした $\pm k\sigma$ (k として、2 もしくは 3) の範囲を許容基準とするのが簡便である。

(1) トリプル四重極 ICP-MS

定期的にトリプル四重極 ICP-MS を点検し、分析結果に影響を及ぼす変化が機器に生じていないことを確認する¹²⁶。なお、頻度としては、測定の都度、実施することが望ましい。

① 装置立ち上げ時の確認

- ・ 4.4.1 を参照

② 機器調整時の確認

- ・ 感度
- ・ 装置バックグラウンド
- ・ 酸化物イオン及び二価イオン生成比
- ・ 短時間安定性
- ・ 質量分解能

③ 検量線の確認

- ・ 検量線の直線性

(2) 電子天秤

定期的に電子天秤を点検し、分析結果に影響を及ぼす変化が機器に生じていないことを確認する。なお、頻度としては、使用の都度行う使用前点検及び月ごとなどに行う定期点検を実施することが望ましい。

・ 使用前点検

天秤使用前に実施する点検である。内蔵分銅がある天秤は、事前に内部校正を実施しておくが良い。実際に秤量する測定試料の質量に近い（もしくは使用範囲の下限）分銅¹²⁷を用いて、電子天秤の使用前点検を実施し、秤量結果が許容基準内¹²⁸であることを確認する。電子天秤の使用後にも同じ点検を実施するとさらに良い。

・ 定期点検

使用する電子天秤の最大秤量値に近い質量の分銅を用いて、電子天秤の感度を確認する。内蔵分銅がある天秤は、事前に内部校正を実施しておくが良い。使用する分銅のグレード、許容基準については、使用前点検に準じて良い。一定の間隔で実施する点検であり、1 か月程度の頻度で実施することが望ましい。

¹²⁶ 詳細は「JIS K 0133：誘導結合プラズマ質量分析通則（2022）」参照。

¹²⁷ 校正証明書付きの分銅（OIML(JIS)規格 F2 以上）が望ましい。

¹²⁸ 許容基準は、秤量の不確かさ、最小計量値、安全係数から求める必要はあるが、初期値として、0.5 %を管理幅として設定しても良い（例 10 g の分銅の場合、許容基準は 9.95～10.05g となる）。

5.2 外部精度管理

5.2.1 試験所間比較

同一の試料を用いて他の試験所（ISO/IEC17025 認定試験所が望ましい）との間で相互比較分析を実施し、両者の分析結果に有意な差が見られないことを確認することで、測定、解析のプロセスの妥当性を確認することができる。

5.2.2 技能試験

外部機関（ISO/IEC17043 認定を取得している機関が望ましい）が提供する技能試験に参加し、試験品の分析結果を添加値（付与値）と比較することにより、試験所としての技能を客観的に示すことができる。ISO/IEC17043 に基づいた技能試験の場合には、参加試験所のパフォーマンス評価方法として、 z スコアや En 数等がある。

解 説

解説 A トリプル四重極 ICP-MS の干渉要因

ICP-MS における主な干渉要因は、スペクトル干渉、非スペクトル干渉、隣接した同位体による干渉（テーリング）である。テーリングは、アバンダンス感度が $10^{-6} \sim 10^{-7}$ であったシングル四重極では、測定を妨害する大きな要因であった。I-129 分析においても、I-127 のテーリングが影響した。一方、トリプル四重極 ICP-MS はアバンダンス感度が 10^{-11} 以下に改善している。I-127 のテーリングよりも、 m/z 129 に $10^{-8} \sim 10^{-9}$ 干渉する I-127 水素化物の影響が遥かに大きいため、テーリングによる影響は考慮しなくてもよい。

A. 1 スペクトル干渉

ICP-MS では測定対象の同位体に同重体、多原子イオン等のスペクトルが重なる干渉、スペクトル干渉が問題となる。トリプル四重極 ICP-MS による I-129 分析で問題となるのは、安定ヨウ素である I-127 の二水素化物 $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ または重水素化物 $^{127}\text{I}^2\text{D}$ 、モリブデン及びカドミウムの酸化物 $^{97}\text{Mo}^{16}\text{O}_2$ 、 $^{113}\text{Cd}^{16}\text{O}$ 、アルゴンガス中の Xe-129 である。

A. 1.1 I-127 水素化物 $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$)

A. 1.1.1 $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) の対策

$^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) は $^{127}\text{I}/^{129}\text{I}$ 同位体比が装置の水素化物生成比より低く、かつ I-127 濃度が高い試料で顕著である。

$^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) を I-129 と見誤らないための対策として、次の 3 点がある。

- ① 測定試料の I-127 濃度が低くなるよう、分析供試量や希釈倍率を調整する。
- ② $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) を計算し、差引する。¹²⁹
- ③ $^{127}\text{I}/^{129}\text{I}$ 同位体比測定可能レベルを設定する。

同位体比測定可能レベルは、水素化物生成から設定するとよい。

A. 1.1.2 水素化物生成比

$^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) の計算に必要な水素化物生成比の求め方について、適切な I-127 濃度及び測定頻度を調べるため、I-127 濃度による変化と、繰り返し安定性及び日間変動を調査した。

[I-127 濃度による変化]

(1) 検討の手順

I-127 が下記濃度の試料を調製し、4.3 の手順にて測定及び水素化物生成比の算出を行った。

I-127 濃度 : 50, 200, 400, 500, 800 mgI/L (0.5 %TMAH)

¹²⁹ 4.5.1 「I-129 放射能濃度の計算」を参照。

(2) 検討の結果

縦軸に m/z 129 正味計数率、横軸に m/z 127 を取った近似曲線と、水素化物生成比のグラフを図 A.1 に示した。相関係数 R^2 は 0.9938 であり、おおむね直線性のよい近似曲線となった。水素化物生成比は、I-127 低濃度域のばらつきが比較的大きい結果となった。

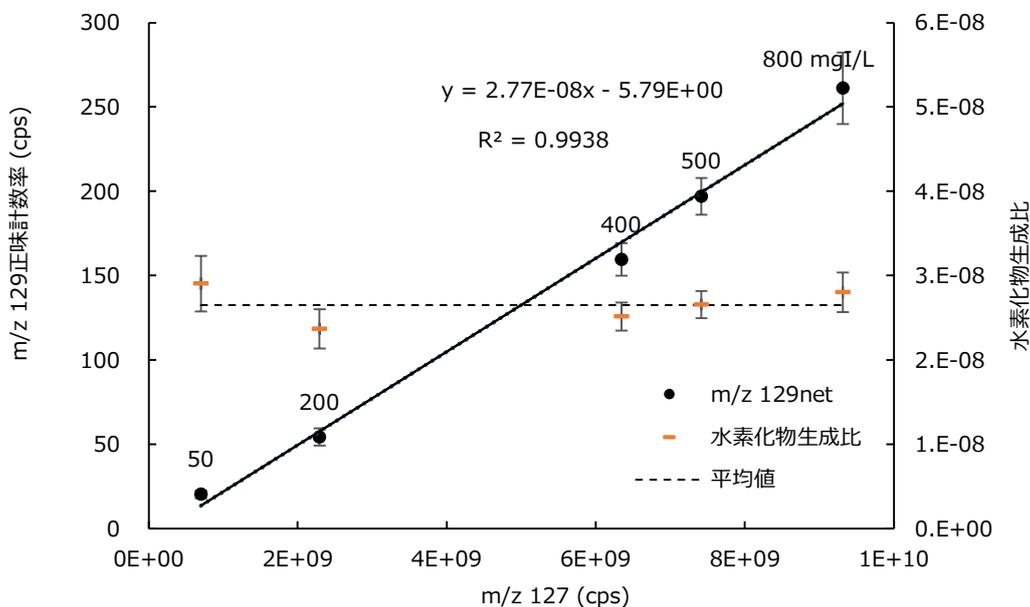


図 A.1 I-127 濃度による m/z 129 と水素化物生成比

[繰り返し安定性]

(1) 検討の手順

I-127 が下記濃度の試料を調製し、4.3 の手順にて測定及び水素化物生成比の算出を行った。同一サンプルにて下記条件で繰り返し測定を行った。

繰り返し安定性：200 mgI/L を同一日に 3 回測定

日間変動：400 及び 500 mgI/L を 4 日間測定

(2) 検討の結果

検討結果を図 A.2 に示す。繰り返し安定性は安定していたが、日間変動はばらつきがみられる結果となった。

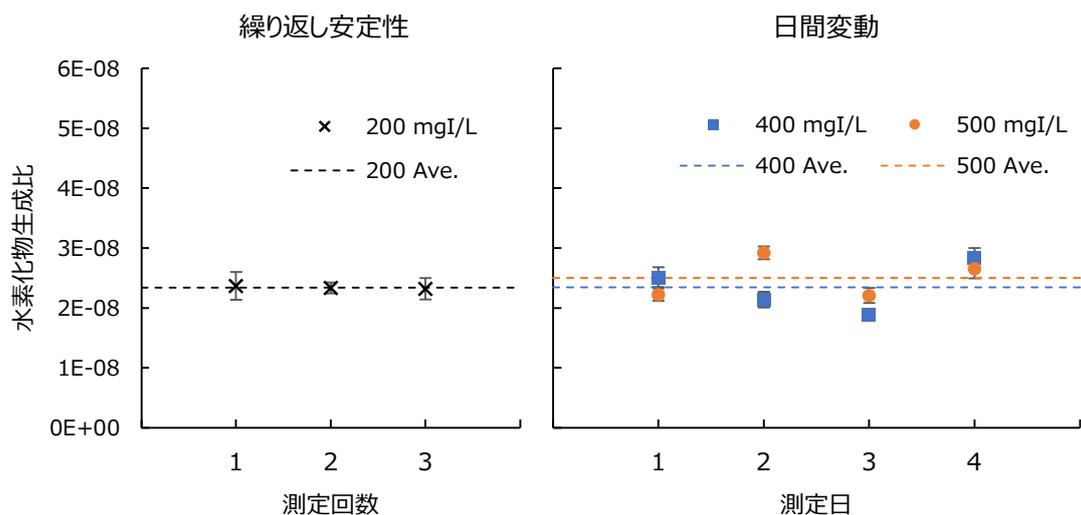


図 A.2 水素化物生成比の繰り返し安定性と日間変動

[まとめ]

水素化物生成比は I-127 高濃度域ほどばらつきが少ないことから、本測定法では 400 mgI/L を採用した。日間変動が見られたため、定期的に測定することが望ましい。

A.1.2 モリブデン及びカドミウム

モリブデン及びカドミウムは環境試料中に存在し、酸化物生成比が高く、それぞれ $^{97}\text{Mo}^{16}\text{O}_2$ または $^{113}\text{Cd}^{16}\text{O}$ が I-129 に干渉する可能性がある。これらの干渉の有無について、測定試料毎にモリブデン、カドミウムのイオン計数率を測定し、確認するとよい。影響なしと判断する基準、許容上限イオン計数率については、事前に検討しておくことよい。許容上限イオン計数率を超過した場合は、測定試料の希釈倍率を高くする等の対応を行う。

以下に、許容上限イオン計数率検討の例を示す。

(1) モリブデン及びカドミウムの許容上限イオン計数率の設定

- ① モリブデン標準液またはカドミウム標準液を希釈し、それぞれ別々に 0, 1, 5, 10, 20, 30, 50, 70 $\mu\text{g/L}$ の検量線用標準溶液 (0.5 %TMAH) を作製する。
- ② 各標準溶液をトリプル四重極 ICP-MS にて測定する。測定条件は以下のとおりである。
 パラメータ : I-129 分析条件と同一
 測定質量 : モリブデン m/z 97 \rightarrow 129 及び m/z 129
 カドミウム m/z 111 及び m/z 129
- ③ m/z 129 のイオン計数率から検量線ブランクのイオン計数率を差引する。
- ④ m/z 129 正味イオン計数率を縦軸、モリブデンまたはカドミウムのイオン計数率を横軸に取ったグラフを作成する。低濃度域で m/z 129 が計数しない濃度は除外する。

例) モリブデン

10, 20, 30, 50, 70 $\mu\text{gMo/L}$

カドミウム

5, 10, 20, 30, 50, 70 $\mu\text{gCd/L}$

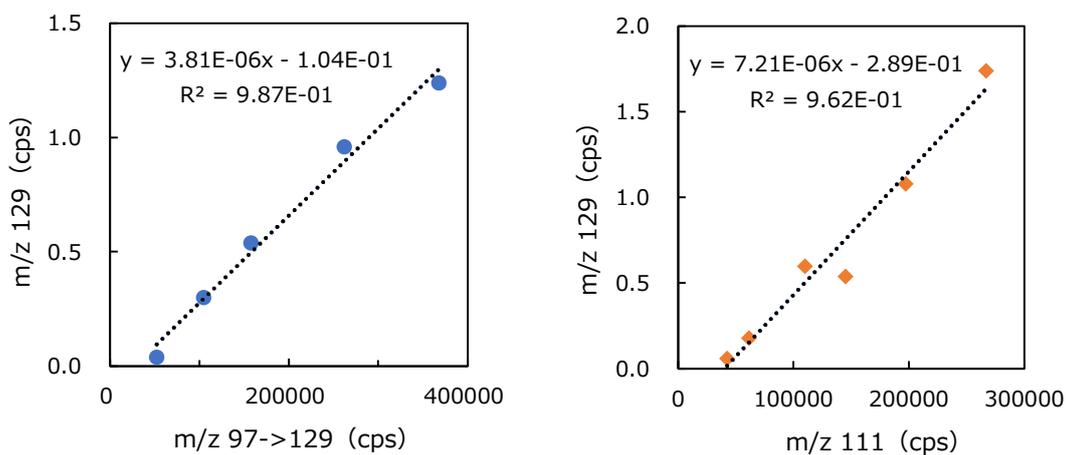


図 A.3 モリブデン (左) 及びカドミウム (右) イオン計数率による m/z 129 変化

- ⑤ m/z 129 に何 cps までの干渉が許容できるか決定する。ここでは、 m/z 129 に 0.05 cps 検出するイオン計数率¹³⁰をモリブデンまたはカドミウムの許容上限イオン計数率とする。
- ⑥ 検量線の傾きから、モリブデンまたはカドミウムの許容上限イオン計数率を算出する。安全側に評価するため、切片は加味しない。

例) [モリブデン許容上限イオン計数率]

$$m/z\ 97 \rightarrow 129\ (\text{cps}) = 0.05 / (3.81 \times 10^{-6}) = 13000$$

[カドミウム許容上限イオン計数率]

$$m/z\ 111\ (\text{cps}) = 0.05 / (7.21 \times 10^{-6}) = 6900$$

A. 1.3 アルゴンガス中の Xe-129

プラズマの生成に用いるアルゴンガス中には微量のキセノンが含まれており、Xe-129 が m/z 129 に干渉することが知られている。酸素流量 0 mL/min にて m/z 129 を測定したところ、図 A. 4 の結果となった。

測定パラメータ : I-129 測定条件と同一 (ただし、酸素流量 0 mL/min)

繰り返し測定 : 1 回測定 × 4 日間

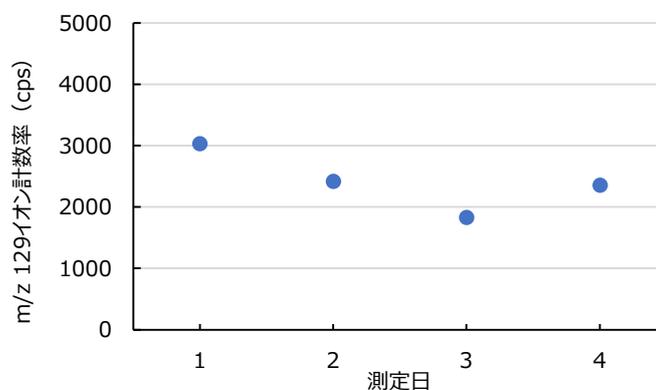


図 A. 4 酸素流量 0 mL/min での m/z 129 イオン計数率

¹³⁰ バックグラウンドイオン計数率を 0.5 cps とし、その 10 分の 1 量として設定した。

A.2 非スペクトル干渉

A.2.1 物理干渉

測定試料の酸または塩基濃度、共存成分濃度が変動するとネブライザーの霧化効率が変動し、イオン計数率変動の要因となる。この物理干渉を低減するには、検量線標準溶液と測定試料の液性を一致する、内標準補正を用いる等がある。

また、塩濃度が高いとサンプリングコーン及びスキマーコーンに塩が析出し、オリフィス径が小さくなるために感度低下を招く。通常のプラズマ条件では、塩濃度を0.1%以内に抑えることが望ましい。

A.2.2 マトリクス干渉

多量の共存元素が存在することで、分析対象元素のイオン計数率が一般的に減少する現象。内標準補正によって低減可能である。

A.3 塩による影響の検討

本測定法の測定試料には、海水試料には主に塩化ナトリウム、海藻試料には主に亜硫酸ナトリウムが含まれる。海水の総塩濃度は一般的に 3.4 % であり、そのうち塩化ナトリウムは 2.7 % であるため、50 倍希釈した海水試料での塩化ナトリウム濃度は 0.05 % と見積もれる。海藻試料の燃焼捕集液には 0.5 % 亜硫酸ナトリウムが含まれており、50 倍希釈で 0.01 % である。これら塩が I-129 測定に影響を与えるか検討した。I-129 標準液は貴重であるため、検討には I-127 を用いた。感度として m/z 127、バックグラウンドとして m/z 129 を測定し、塩による影響を調査した。

A.3.1 塩濃度変化による影響の検討

手順 I-127 が $10 \mu\text{g/L}$ となる 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.3 % の塩化ナトリウムまたは亜硫酸ナトリウム溶液 (0.5 % TMAH) を作製し、下記条件で 3 回測定を 3 日間行った。

測定パラメータ : I-129 測定条件と同一

積分時間 : [m/z 127] 1 秒、 [m/z 129] 10 秒

繰り返し : 3 回測定 \times 3 日間

A.3.2 塩化ナトリウムの検討結果

(1) 塩化ナトリウム濃度変化による影響の検討結果

3 日間のイオン計数率の平均値及び塩化ナトリウム濃度を図 A.5 に示す。I-127 イオン計数率は濃度 0.01 % で最大であり、濃度が上昇するにつれて減少した。物理干渉またはマトリクス効果が原因と考えられる。

m/z 129 のバックグラウンド計数率は、0.01 % でやや上昇し 0.1 % までは横ばいであるが、0.3 % で 0 % の約 3 倍に上昇した。原因は不明であるが、塩化ナトリウム濃度が高い試料は m/z 129 に干渉を引き起こす可能性が示された。

塩化ナトリウム濃度を 0.1 % 以下にすれば、I-129 測定に大きな影響はないと考えられる。3 % 塩化ナトリウム濃度の海水試料では、50 倍希釈により 0.06 % となる。

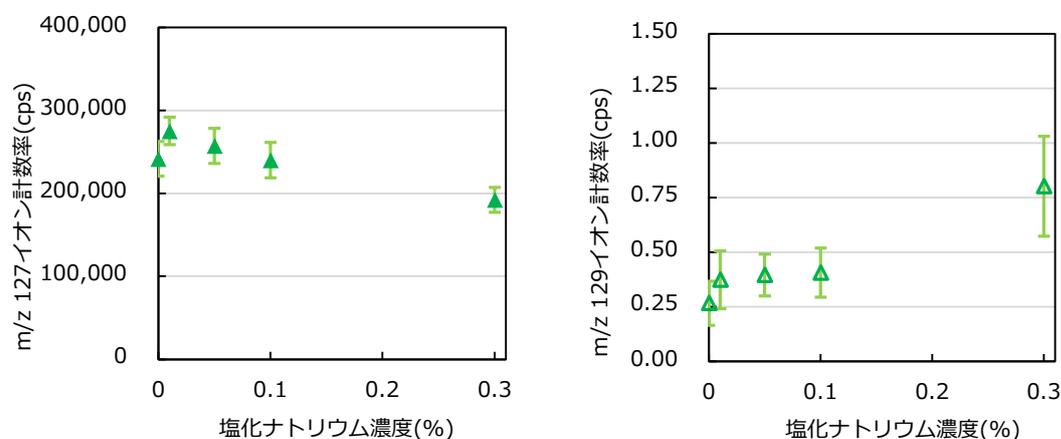


図 A.5 塩化ナトリウム濃度における m/z 127 (左) 及び m/z 129 (右) 計数率変化

A. 3.3 亜硫酸ナトリウムの検討結果

(1) 亜硫酸ナトリウム濃度変化による影響の検討結果

3日間のイオン計数率の平均値及び亜硫酸ナトリウム濃度を図A.6に示す。I-127イオン計数率は濃度0.01%で上昇し、0.1%までは横ばいで合ったが、0.3%でやや減少した。物理干渉またはマトリクス効果が原因と考えられるが、塩化ナトリウムにくらべ影響は小さいことが分かった。

m/z 129のバックグラウンド計数率は、濃度が高くなるほど上昇し、0.3%で0%の約6倍と顕著に上昇した。

海藻試料では、亜硫酸ナトリウム濃度を0.1%以下に抑えるよう希釈することが望ましい。0.5%亜硫酸ナトリウムの捕集液では、50倍希釈で0.01%となる。

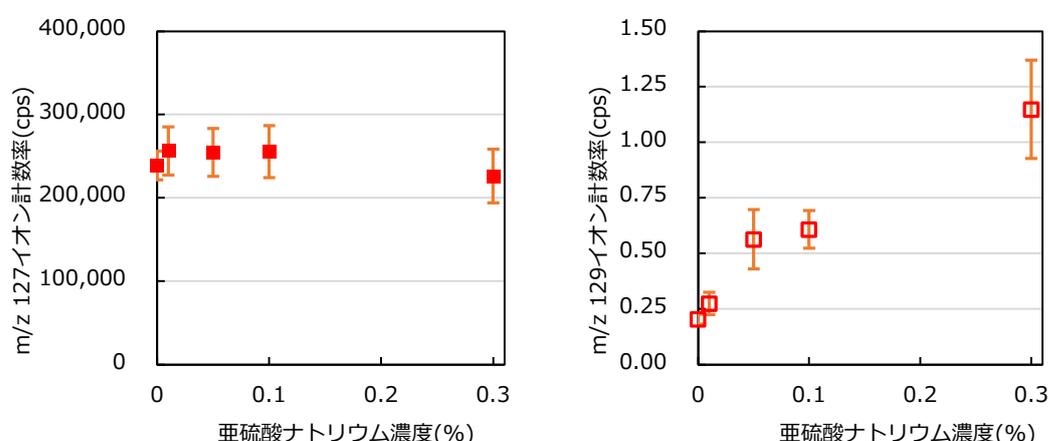


図 A.6 亜硫酸ナトリウム濃度による m/z 127 (左) 及び m/z 129 (右) 計数率変化

A. 3.4 まとめ

塩濃度の増加により、感度はやや減少し、バックグラウンドは上昇する可能性が示された。バックグラウンド上昇の原因は不明であるが、試薬の微量成分の影響、装置内に残留していた I-129 が洗い流された、といった可能性がある。3日間の測定で同様の結果が得られているためある程度再現性はあると判断できるものの、1 cps 前後と非常に低いイオン計数率での現象であるため、判断には注意を要する。

今回の検討結果から、海水試料は塩化ナトリウム濃度を、海藻試料は亜硫酸ナトリウム濃度を0.1%以下にすれば I-129 測定への影響は少ないと考えられる。この塩濃度は一般的に ICP-MS 分析で推奨される測定試料の塩濃度と同一であり、通常の実験条件であれば塩の影響は受けにくいと判断できる。

解説 B ヨウ素 127 の定量

I-129 濃度を求めるためには、I-127 の定量は必要ないが、本測定法で検出可能な I-129 濃度の認証値または参考値がある標準物質はほとんど存在しないため、I-127 の定量によって分析工程の妥当性を確認するとよい。

I-127 の定量手順を以下に示す。

B.1 測定試料の調製

B.1.1 海水試料

2.1 I-129 測定試料と同様に調製する。

B.1.2 海藻

海藻の I-129 測定試料は希釈倍率が低く、I-127 濃度が非常に高いため、I-127 測定試料は I-129 測定試料と別で調製するとよい。

海藻のヨウ素濃度は、試料種類によって大幅に異なる。I-127 測定試料は、検量線の濃度域に収まる濃度となるよう、試料中ヨウ素濃度に合わせて希釈倍率を変更する。本測定法は海藻試料中ヨウ素濃度を 500 mg/kg 生と想定し、25000 倍希釈の例を示した。

(1) 理化学器材、試薬

3.1 記述の測定試料調製に必要なもの

(1) 操作

3.2.1 に従い分析したのち、次の通り測定試料を調製する。

- ① 3.2 捕集液をマイクロピペットで 1 g 分取し、50 mL 全量フラスコに加える。
- ② TMAH 1 mL を加える。
- ③ 超純水を全量フラスコの標線まで加え、全量フラスコをよく振り混ぜる。
- ④ 全量フラスコの溶液をビーカー等容器にあげ、マイクロピペットで 0.1 mL 分取する。
- ⑤ 50 mL 全量フラスコに加える。
- ⑥ TMAH 1 mL を先の全量フラスコに加える。
- ⑦ 超純水を全量フラスコの標線まで加える。
- ⑧ よく振り混ぜ、I-127 測定用試料とする。

B.2 検量線用溶液の作製

(1) 理化学器材

- ・ 4.1.1 記述の器具

(2) 試薬

- ・ ヨウ素 127 溶液 (100 μ gI/L) : 4.2.1 参照
- ・ TMAH (水酸化テトラメチルアンモニウム、質量分率 25 %)

・超純水：2.1 参照

(2) 操作

- (1) ヨウ素 127 溶液 (100 $\mu\text{gI/L}$) 0.1, 0.5, 1, 5, 10 mL を正確に 100 mL メスフラスコに分取する
- (2) TMAH 2 mL を加える。
- (3) 超純水を全量フラスコの標線まで加える。
- (4) よく振り混ぜ I-127 検量線溶液 (0.1, 0.5, 1, 5, 10 $\mu\text{gI/L}$)¹³¹とする。

B.3 I-127 の定量

ヨウ素はメモリー効果が強く、測定順に注意する必要がある。ある程度測定試料濃度がわかっているならば、濃度の低いものから測定するとよい。

I-127 の定量を行う場合は、I-127 と I-129 は測定試料の希釈倍率が異なるため別々に測定する必要がある。測定の順序は、I-127、I-129 の順とする。I-129 測定試料は希釈倍率が低く、測定の際には同時に高濃度の I-127 も装置内に導入される。このため、I-129 の測定後に I-127 を測定する際には、長時間の装置内の洗浄操作、または導入系パーツの洗浄が必要となる。

また、試料の前後で洗浄液または検量線ブランク液を測定し、測定試料のイオン計数率からメモリー寄与分として差引する方法も有効である。

(1) 理化学器材、試薬

・4.2.1 記述の器具、試薬

(2) 操作

【測定前の確認～機器の調整】

- ① 4.2.2～4.2.4 に従い操作を行う。

【I-127 の定量】

- ② 検量線用溶液、測定試料を測定容器に移す。
- ③ オートサンプラーにセットする。
- ④ 検量線ブランク液として 0.5 %TMAH を導入する。
- ⑤ 検量線用溶液を順次導入し、 m/z 127 と 185 のイオン計数率比を求め、I-127 濃度とイオン計数率比との検量線を作成する。
- ⑥ 測定試料溶液を導入し、 m/z 127 と 185 のイオン計数率比と検量線から、測定試料溶液の I-127 濃度 ($\mu\text{g/L}$) を求める。

¹³¹ 検量線ブランク液 (0 $\mu\text{g/L}$) は 0.5 %TMAH である。

B.4 I-127 濃度の計算

(1) 正味イオン計数率

試料のイオン計数率よりブランクイオン計数率を引き算し、正味イオン計数率を求める。ヨウ素はメモリー効果の影響が強いため、本測定法では前後ブランクを差引する¹³²。

$$X_{net} = X_s - (X_{b1} + X_{b2})/2$$

ここで、 X_{net} : 正味イオン計数率(cps)
 X_s : 測定試料のイオン計数率(cps)
 X_{b1} : 前ブランクのイオン計数率(cps)
 X_{b2} : 後ブランクのイオン計数率(cps)

(2) 測定試料中の I-127 濃度

検量線の傾き、切片、内標準計数率から、測定試料中の I-127 濃度を求める。

$$C_s = \frac{\frac{X_{net}}{X_{is}} - b}{a}$$

ここで、 C_s : 測定試料の濃度(ng/L)
 X_{is} : 内標準元素のイオン計数率(cps)
 a : 検量線の傾き(cps/(ng/L))
 b : 検量線の切片

(3) 試料中の I-127 濃度

希釈倍率、供試量から、試料中の I-127 濃度を求める。

③ 海水試料の場合

試料中の I-127 濃度を次式に従って求める。

$$C_{sp} = \frac{C_s \times V}{V_{sp}}$$

ここで、 C_{sp} : 試料の濃度(μ g/L)
 V : 全量フラスコの容量(mL)
 V_{sp} : 供試量(mL)

④ 海藻試料の場合

試料中の I-127 濃度を次式に従って求める。

$$C_{sp} = \frac{C_s \times Z \times w \times D}{W_{sp} \times 100}$$

¹³² どのブランクの影響が強いか判断し、差引するブランクを選択してもよい。以下にブランク種類と、補正可能と見込める影響を示す。

検量線ブランク : バックグラウンド
操作ブランク : 分析工程における汚染
前後ブランク : メモリー効果

ここで、 C_{sp} : 試料の濃度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ 生)
 Z : 乾燥残分 (%)
 w : 捕集液の重量 (g)
 D : 希釈倍率
 W_{sp} : 供試量 (g 乾物)

B.5 分析工程の妥当性確認

I-127 の定量による分析工程の妥当性確認のため、標準物質の燃焼を行った。CRC のガスとして、I-129 測定条件の酸素ガスだけでなく、ガスを流さないノーガス、ヘリウムガスでも測定を行った。

(1) 操作

第3章に従い、表の標準物質を燃焼し、測定試料の調製を行った。B.1の手順で I-127 を定量した。

CRC ガス：ノーガス、酸素またはヘリウムガス

繰り返し：1 試料×3 日間 (NIST SRM 3232、NIST SRM 1547)

2 試料×1 日 (NIST RM 8435)

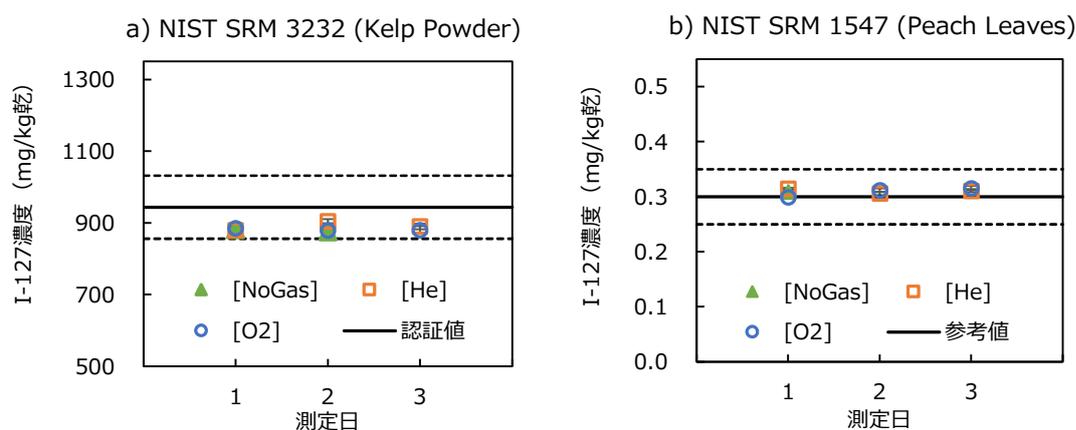
表 I-127 の標準物質

標準物質	試料種類	I-127 濃度 (mg/kg 乾)	ばらつき (mg/kg 乾)	備考
NIST SRM 3232	Kelp Powder	944	88 (k=2)	認証値
NIST SRM 1547	Peach Leaves	0.3	— ^{※1}	参考値
NIST RM 8435	Whole Milk Powder	2.3	0.4 (95 %CI)	参考値

※1 JCAC にて過去 10 年間分析した結果のばらつきは 0.02 である。

(1) 結果

各種ガスでの I-127 定量結果を図 B.2 に示す。結果はよく一致しており、認証値または参考値のばらつきの範囲内であった。なお NIST SRM 1547 の範囲は、JCAC における過去 10 年間の分析結果のばらつきを 3 倍したものである。



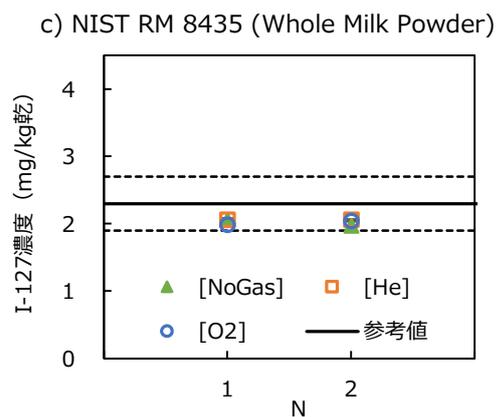


図 B.2 標準物質の I-127 定量結果

- a) 1 試料を 3 日間測定した結果である。ただし、ノーガスは 1, 2 日目の結果のみである。
- b) 1 試料を 3 日間測定した結果である。ただし、ノーガスは 1 日目の結果のみである。なお、示した範囲は JCAC における過去 10 年間の分析結果のばらつきを 3 倍したものである。
- c) 2 試料を測定した結果である。

解説 C 測定パラメータ例

C.1 酸素ガス流量の検討例

4.3.2 に基づき測定した酸素ガス流量の検討例を図 C.1 及び図 C.2 に示す。この例では、感度測定用試料のイオン計数率 127/129 比が比較的高く、 m/z 127 のイオン計数率が十分に高い 1.05 mL/min を採用とした。

[検討条件]

装置 : Agilent 8900

測定パラメータ : I-129 測定条件と同一

積分時間 : [m/z 127] 1 秒、[m/z 129] 10 秒

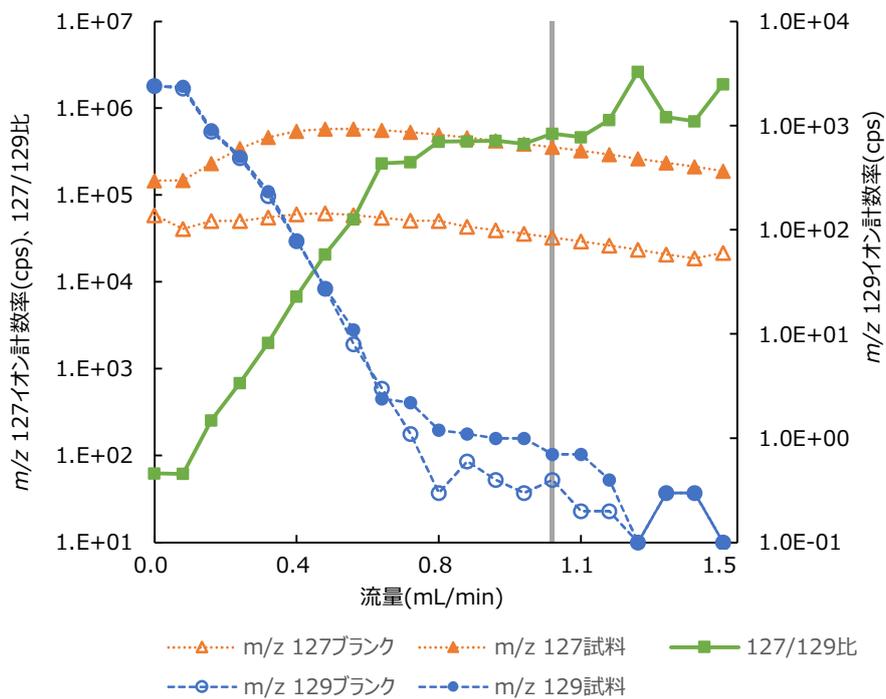


図 C.1 海水における酸素流量の検討

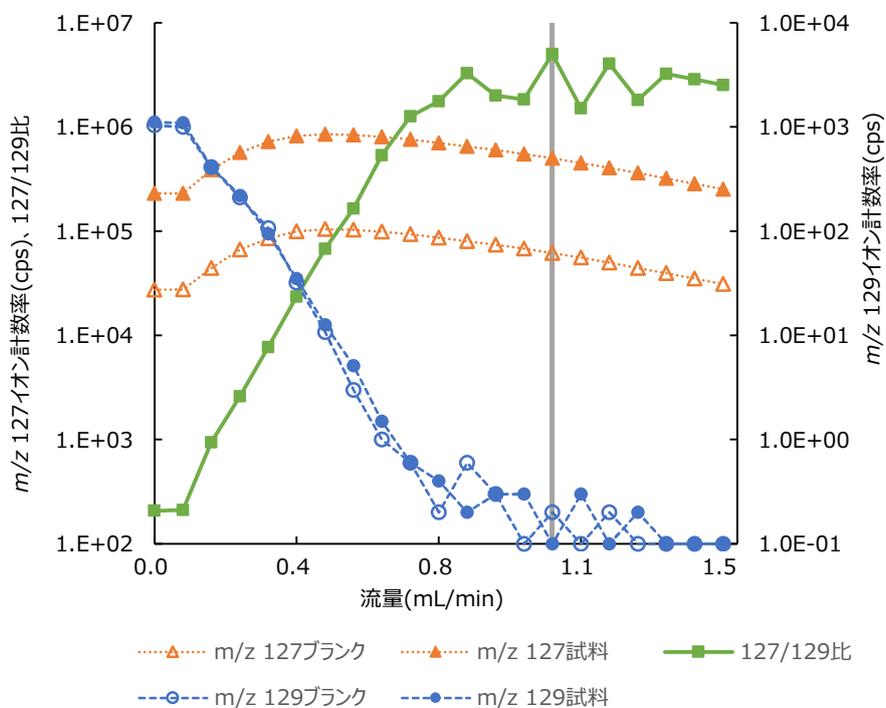


図 C.2 海藻（アオサ）における酸素流量の検討

C.2 測定パラメータ例

トリプル四重極 ICP-MS での測定において、機器パラメータおよび測定メソッドの一例を表 C.1 に示す。

表 C.1 トリプル四重極 ICP-MS のパラメータ例

パラメータ	I-129 定量	I-127 定量
機種名	Agilent 8900	左に同じ ¹³³
スキャンタイプ	MS/MS	
RF 出力	1550 W	
プラズマガス流量	15 L/min	
補助ガス流量	1.0 L/min	
ネブライザーガス流量	1.0 L/min	
メイクアップガス流量	0.10 L/min	
スプレーチャンバー温度	2 °C	
サンプリング深さ	8 mm	
引き出し電極 1, 2	0 V, -200 V	
エネルギー ディスクリメーション	-7 V	
セルガス	酸素	
セルガス流量	1.05 mL/min	
繰り返し回数	5	
積分時間	0.1 s for $m/z = 97 \rightarrow 129, 113, 127$ 1 s for $m/z = 128, 185$ 10 s for $m/z = 129$	0.1 s for $m/z = 95, 111, 127$ 1 s for $m/z = 127, 185$
洗浄時間	1: 超純水 120 s 2: 0.5 %TMAH 120 s	1: 超純水 60 s 2: 0.5 %TMAH 60 s

¹³³ セルガスは、ノーガス（ガスを流さないモード）またはヘリウムガスでもよい。ヘリウムガスの流量例は 3 mL/min である。

解説D ヨウ素測定に最適な化学形及び溶媒の検討

作成中

解説 E 内標準元素の選定

内標準補正法は非スペクトル干渉を低減可能であるが、分析対象元素と内標準元素の挙動が近いほど正確に補正可能である。I-129 分析に最適な内標準元素の検討を行った。

E.1 候補元素の選定

内標準元素は、分析対象元素へスペクトル干渉がなく、測定試料溶液の溶媒で使用可能であることが重要である。さらに、対象元素と同様の挙動を示すことが望ましく、質量が近く、測定試料中の濃度が十分に低い元素を選定することが望ましい。合わせて、イオン化ポテンシャルが近いとなおよい。

はじめに、I-127 の定量でよく用いられる元素と、塩基性溶液で使用可能な元素を中心に選定した結果を表 E.1 に示す。

I-127 定量において硝酸条件での内標準としてよく使用されるインジウムは、塩基性条件では使用不可であり、また m/z 129 への干渉があることから、検討の候補から外した。また日本食品標準成分表分析マニュアル¹³⁴にヨウ素分析の内標準として使用されるテルルは、同様に m/z 129 への干渉があることから検討候補から外した。

よって、本検討ではガリウム、ロジウム、セシウム、レニウムで検討を行った。

表 E.1 内標準元素の候補

候補元素名	元素記号	候補質量数	I-129 との質量差	第一イオン化ポテンシャル (eV)	I とのポテンシャル差 (eV)	m/z 129 への干渉	備考
ガリウム	Ga	71	-58	6.00	-4.45	-	
ロジウム	Rh	103	-26	7.46	-2.99	-	
インジウム	In	115	-14	5.79	-4.66	¹¹³ In ¹⁶ O	※塩基性不可
テルル	Te	125	-4	9.01	-1.44	¹²⁸ Te ⁺ H	
セシウム	Cs	133	4	3.89	-6.56	-	
レニウム	Re	185	56	7.83	-2.62	-	
ヨウ素	I	129	-	10.45	-	-	

E.2 内標準元素選定のための I-129 添加試験

(1) 検討手順

海水は第 2 章、海藻は第 3 章、土壌、陸水、野菜、牛乳、大気浮遊じんは解説 G に従い、分析操作を行った。試料原液から適宜分取し、希釈倍率を変えながら、I-129 を添加した測定試料 (0.5 %TMAH) を調製した。オンライン添加で複数の内標準候補元素を添加し、下記条件で測定を行った。

[I-129 標準溶液]

Eckert&Ziegler 社製 I-129 標準溶液 (41.7±1 Bq/g)

¹³⁴ 日本食品標準成分表 2015 年版 (七訂) 分析マニュアル 第 2 章 無機質

[添加量]

I-129 : 30 μ g (200 Bq 程度)

[測定条件]

検量線 : 4.1 の検量線溶液

内標準元素 : ガリウム、ロジウム、セシウム、レニウム

内標準添加方法 : オンライン

測定パラメータ : I-129 測定条件と同一

積分時間 : [m/z 129] 10 秒、内標準元素 1 秒

(2) 検討結果

測定値と添加値の比を図 E.1 に示す。内標準補正を行わない場合、測定値は添加値より全体的に 10~20%程度高い結果となった。ロジウムは、複数の試料で添加値より高い結果となった。ガリウム、セシウム、レニウムは挙動が似通っており、添加値に近い良好な結果であった。これら 3 元素は、希釈倍率が低い試料では添加値より 5~10 %程度低い結果を示した。希釈倍率が低い試料では、非スペクトル干渉を十分に補正できない可能性があり、測定試料は十分に希釈することが望ましい。

最も良好な結果を示したのはレニウムであったが、1 つの内標準元素では対応できない試料が出てくる可能性もあり、複数の元素を添加し、測定毎に最適な元素を選択してもよい。

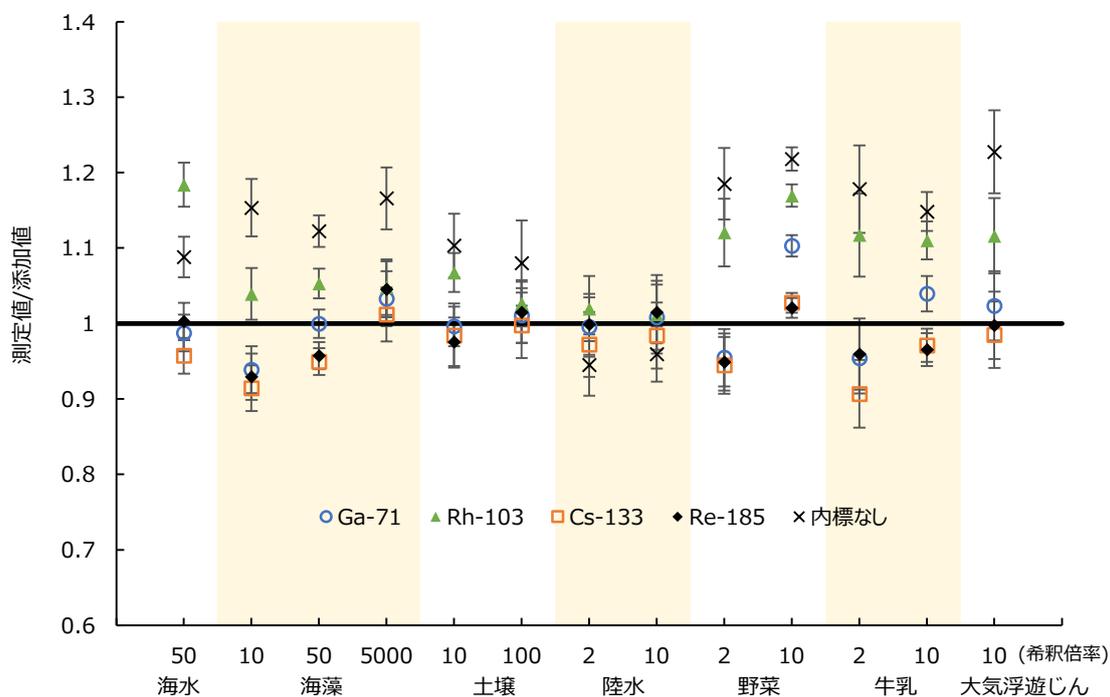


図 E.1 内標準元素の違いによる I-129 添加試験の結果

E.3 レニウム内標準による確認

標準試料を中心に、E.2 とは異なる試料で I-129 添加試験を行い、レニウム内標準の確認を行った。

(1) 検討手順

0.5 %TMAH は、メスフラスコに I-129 標準液を添加し、0.5 %TMAH で定容することで作製した。その他試料、操作ブランクは E.2 と同様の手順で調製した。内標準元素はレニウムのみで、E.2 と同様の測定条件で検討した。

(2) 検討結果

測定値と添加値の比を図 E.2 に示す。E.2 と同様の結果であった。

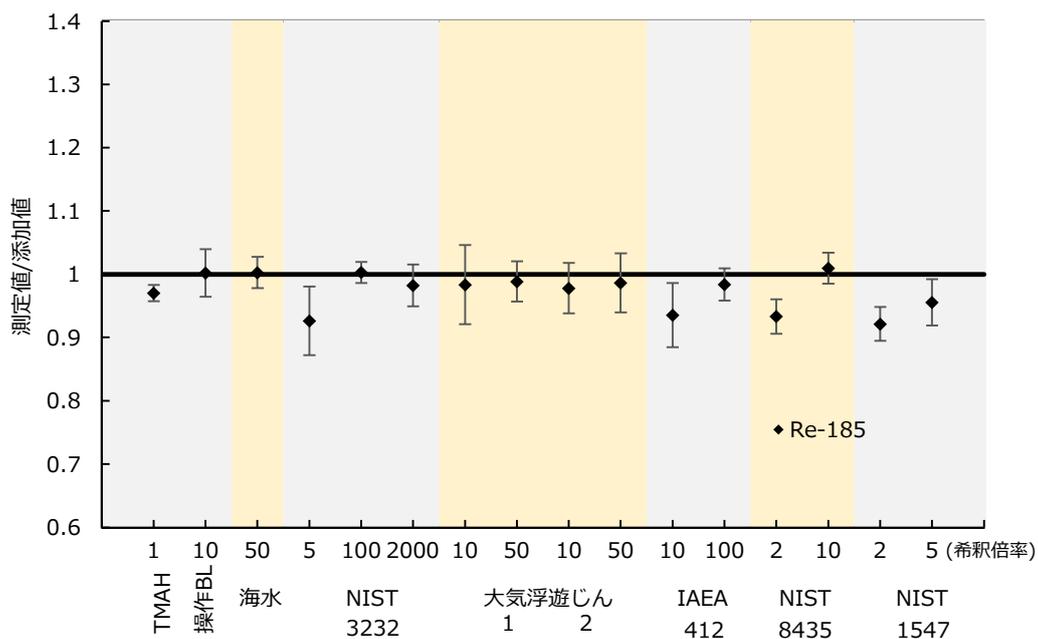


図 E.2 レニウム内標準の I-129 添加試験結果

解説 F 海水試料分析法の検討

作成中

解説 G 環境試料への適用

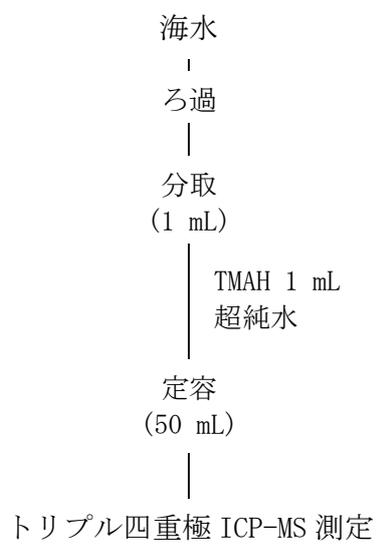
作成中

解説H クロスチェック結果

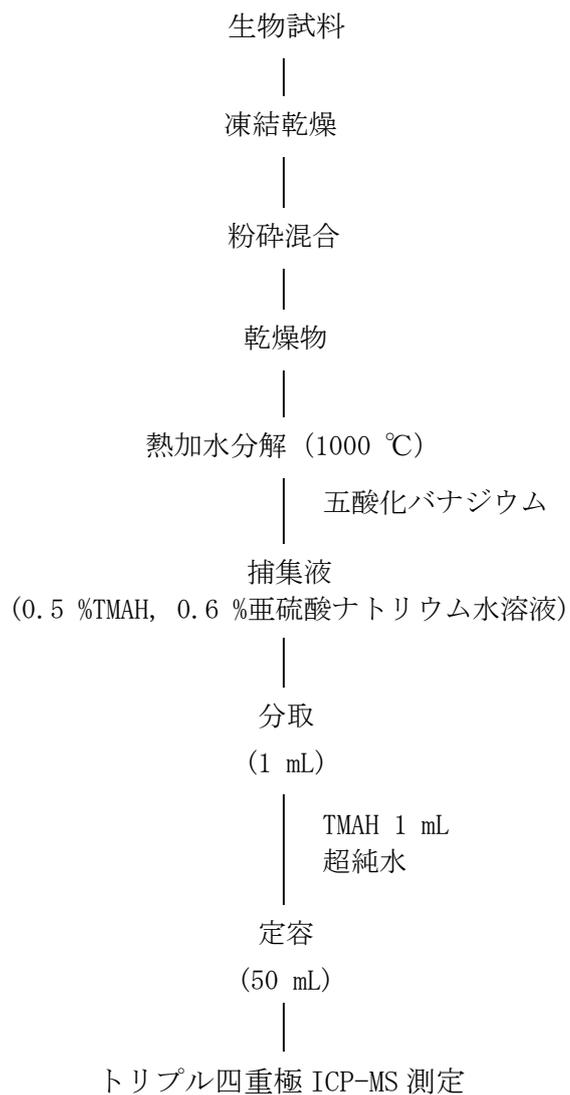
作成中

付録 分析フロー

(1) 海水試料



(2) 生物試料



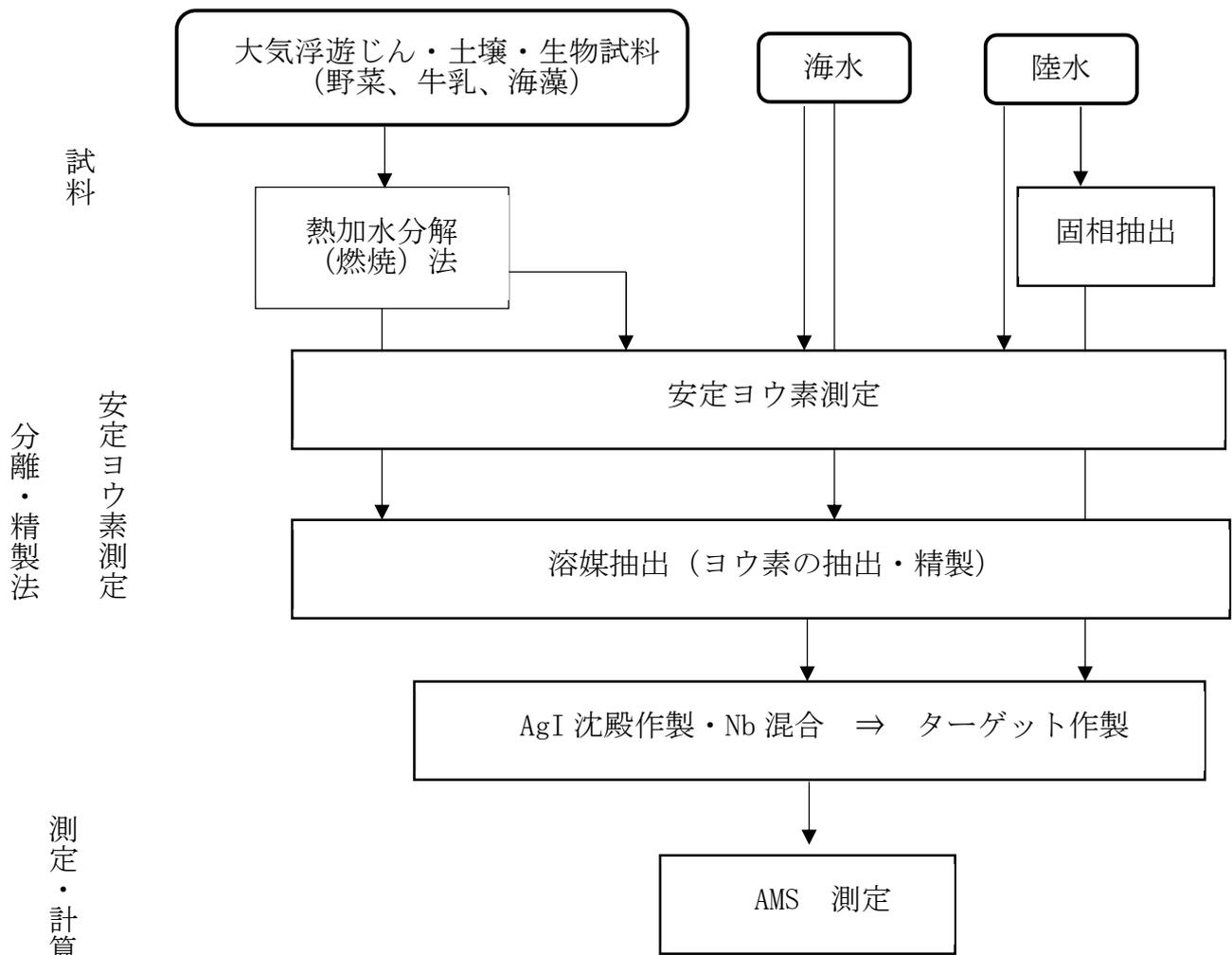
参考 加速器質量分析法

参考 加速器質量分析法

加速器質量分析法は、ヨウ素を分離・精製後、I-127、I-129 の質量を計数する方法である。加速器質量分析計（AMS : Accelerator Mass Spectrometry）は、加速器に質量分析計を接続した装置であり、微量な放射性同位体と安定同位体との同位体比を測定する手法である。分析法の特徴として、対象試料の同位体比はイオン一つ一つを数える「カウンティング」の手法で検出し「超高感度」の分析を実現しているため、I-129/I-127 の原子数比が E-14 レベル程度まで、大気浮遊じん、水試料、土試料、及び生物試料等を分析することが可能である。

ヨウ素の分離方法は、試料の種類ごとに、それぞれの試料の特徴に応じて、熱加水分解の前処理操作を行った後、溶媒抽出法によって、ヨウ素を精製する。これをヨウ化銀の沈殿を調製し、金属ニオブ粉末と混合して測定試料を作成する。加速器質量分析計で測定して得られた I-127、I-129 の計数比から、試料中 I-127 濃度を定量した結果から測定試料中の I-129 を定量する。

I-129 を定量する分析法としては、最も高感度の手法の一つである。しかし、AMS 測定装置が一般的に普及しておらず、国内では、限られた分析機関しか測定ができないという状況がある。また、当該分析法における不確かさの算出方法やトレーサビリティ体制が必ずしも確立されていない。そのことから、本測定法シリーズとしては、参考資料として取り扱った。



図参-1 加速器質量分析法を用いた I-129 分析

参考・共通

参考 加速器質量分析法	167
第 1 章 分析試料	170
1.1 試薬の調製	170
1.2 大気浮遊じん	172
1.3 海水	180
第 2 章 測定	183
2.1 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) による I-127 の定量	183
2.2 加速器質量分析法による I-129 の定量 (作成中)	186
解説 A 加速器質量分析法の環境試料への適用について	191
解説 B 陸水試料に対するヨウ素 129 分析について (作成中)	192
解説 C ヨウ素 129 分析用標準物質について (作成中)	194
付 録 (作成中)	161
付録 A ヨウ素 129 の核データ (作成中)	198
付録 B 用語の解説 (作成中)	199

第 1 章 分析試料

1.1 試薬の調製

本文中の質量及び容量の数字は、単に調製の割合を例示したもので、調製時、必要に応じて適宜増減する。試薬は日本工業標準規格 (JIS) 試薬を用い、規格外の試薬については、可能な限り純度の高いものを用いる。

(1) 標準溶液

- ・ I-127 標準溶液 ($0.1 \mu\text{gI}^-/\text{mL}$) : ヨウ化カリウム 0.1308 g を秤量し、超純水約 50 mL で溶解する。これを、あらかじめ次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素量 5%) 2 mL を入れた 100 mL メスフラスコに移し、超純水で定容する。
- ・ インジウム標準溶液 ($1 \mu\text{gIn}/\text{mL}$) : 市販品 ($1,000 \mu\text{gIn}/\text{mL}$) を硝酸 (1+13) で $1,000$ 倍に希釈する。

(2) 酸

- ・ 硝酸 (1+13) : 硝酸 (1.38、質量分率 $60\sim 61\%$ 、有害金属測定用) 1 容と超純水 13 容を混合する。
- ・ 塩酸 (1+10) : 塩酸 (1.18、質量分率 $35.0\sim 37.0\%$) 1 容と超純水 10 容を混合する。
- ・ アスコルビン酸 (2 W/V%) : アスコルビン酸 2.0 g を秤量し、超純水で溶解し、 100 mL メスフラスコに移し、超純水で定容する。

(3) 塩

- ・ 亜硝酸ナトリウム溶液 (10 W/V%) : 亜硝酸ナトリウム 10 g を超純水 100 mL に溶解する。
- ・ 亜硫酸ナトリウム溶液 (10 W/V%) : 亜硫酸ナトリウム 10 g を超純水 100 mL に溶解する。
- ・ ヨウ素担体溶液 ($10 \text{ mgI}^-/\text{mL}$) : ヨウ化カリウム 1.308 g を秤量し、超純水約 50 mL に溶解する。あらかじめ亜硫酸ナトリウム溶液 (10 W/V%) 0.2 mL を入れた 100 mL メスフラスコに移し、超純水で定容後、冷暗所に保存する。
- ・ ヨウ素担体溶液 ($1 \text{ mgI}^-/\text{mL}$) : ヨウ化カリウム 0.1308 g を秤量し、超純水約 50 mL に溶解する。あらかじめ亜硫酸ナトリウム溶液 (10 W/V%) 0.02 mL を入れた 100 mL メスフラスコに移し、超純水で定容する。
- ・ 硝酸銀溶液 ($10 \text{ mgAg}^+/\text{mL}$) : 硝酸銀 1.575 g を秤量し、超純水で溶解し、 100 mL メスフラスコに移し、超純水で定容する。

- ・硝酸銀溶液 (2 mgAg⁺/mL) : 硝酸銀 0.315 g を秤量し、超純水で溶解し、100 mL メスフラスコに移し、超純水で定容する。

1.2 大気浮遊じん

大気を吸引したろ紙を試料とする^{*参1}。試料を熱加水分解し、発生した揮発性ヨウ素を強塩基性捕集溶液に捕集する。得られた捕集液から一部分取し、安定ヨウ素を測定する。分取後の捕集液にヨウ素キャリア溶液を添加し、溶媒抽出法を用いてヨウ素を精製・分離する。硝酸銀溶液を加えて、ヨウ化銀沈殿を生成し、AMS 測定試料のターゲットを調製する。

AMS 測定で得られた I-129/I-127 の原子数比から、あらかじめ測定していた試料中に含まれる I-127 量より、試料中の I-129 濃度を求める。

1.2.1 装置・器具・試薬

(1) 装置

- ・管状型電気炉（温度コントローラー、ガス流量計付き、Max Temp. ≥ 1000 °C）
（図 1-1）
- ・電子天秤（最小表示 0.1 mg）
- ・超純水製造装置^{*参2}
- ・遠心分離機
- ・乾燥機
- ・超音波装置

(2) 器具

- ・石英外管（図 1-2）
- ・石英内管（図 1-3）
- ・バブラー管（図 1-4）^{*参3}
- ・石英ウール
- ・クランプ
- ・各種ビーカー
- ・マントルヒーター
- ・テフロンテープ
- ・薬さじ及びステンレス製さじ
- ・マイクロスポーテル
- ・CB ボート（または、半割石英ガラス）（14×12×140 mm）
- ・スナップ管（容量 26 mL）
- ・メノウ乳鉢
- ・メスフラスコ（25 mL、50 mL、100 mL）
- ・分液漏斗（100 mL）
- ・時計皿
- ・デシケーター

*参1 大気浮遊じん中のヨウ素濃度には、捕集場所及び天候などより異なり、約 0.002 mg/1000 m³ である。

*参2 ミリポア社製 Milli-Q シリーズ程度の性能を有するもの。（超純水の比抵抗は 17.5 ~ 18.2 M Ω ・cm）

*参3 JIS 規格 G2、ISO 規格 P40（細孔の規格：40 ~ 50 μ m）。

- ・プラスチック遠沈管 (50 mL)
- ・ガラスマイクロチューブ (容量 3 mL)
- ・ピペット、ピペットチップ
- ・ガラス棒
- ・アルミ箔
- ・赤外線ランプ
- ・ホットプレート
- ・ガスコンロ

(3) 試薬

- ・亜硝酸ナトリウム溶液 (10 W/V%)
- ・亜硫酸ナトリウム溶液 (10 W/V%)
- ・ヨウ素担体溶液 (10 mgI⁻/mL)
- ・硝酸銀溶液 (10 mgAg⁺/mL)
- ・硝酸 : 1.38、質量分率 60 ~ 61 % (有害金属測定用)
- ・硝酸 (1+13)
- ・キシレン^{*参4}
- ・アセトン^{*参5}
- ・メタノール
- ・酸素ガス
- ・都市ガス (プロパンガス)
- ・アンモニア水^{*参6} : 質量分率 28.0 ~ 30.0 %
- ・水酸化テトラメチルアンモニウム^{*参7} : 質量分率約 25%
- ・次亜塩素酸ナトリウム : 有効塩素量 4 %以上 (食品添加物)
- ・ニオブ粉末^{*参8}
- ・五酸化バナジウム^{*参9}

*参4 特化則第2類 PRTR-1 安衛法 57 条・有害物表示対象物質 有機則第2種 労 57-2 安衛法・指針・がん原性 危 4-2 (非水溶性) -III 優先評価物質 劇-III

*参5 危 4-1 (水溶性) -II 安衛法 57 条・有害物表示対象物質 麻薬原料 有機則第2種 労 57-2

*参6 特化則第3類 安衛法 57 条・有害物表示対象物質 労 57-2 劇-III

*参7 略称 TMAH (Tetramethylammonium Hydroxide) 危 4-1 (水溶性) -II PRTR-1 安衛法 57 条・有害物表示対象物質 有機則第2種 労 57-2 優先評価物質 毒-II

*参8 危 2-III

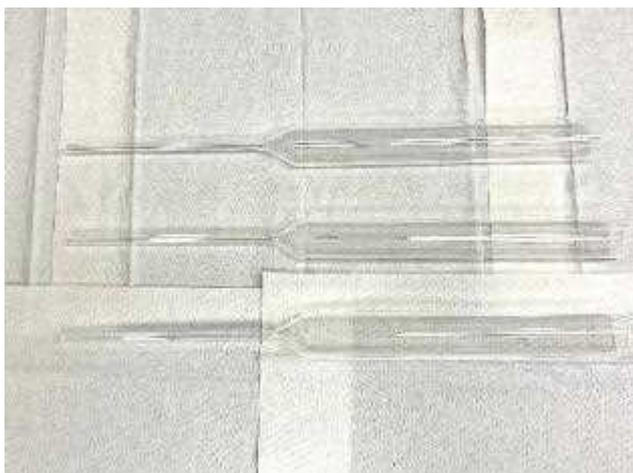
*参9 特化則第2類 PRTR-1 安衛法 57 条・有害物表示対象物質 労 57-2 劇-III



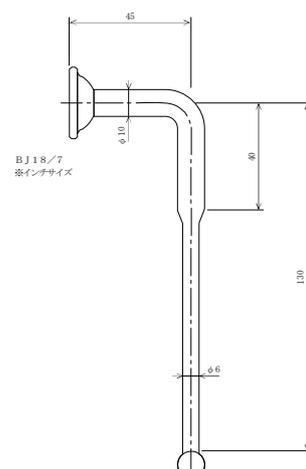
図参 1-1 管状型電気炉



図参 1-2 石英外管



図参 1-3 石英内管



図参 1-4 バブラー管

1.2.2 分析操作

1.2.2.1 分析の準備

1.2.2.1.1 ガラス器具の準備

- (1) ガラス器具をアセトン、エタノール、純水で洗浄する。
- (2) 5000 mL ビーカーに (1) と硝酸 (1+13) を入れ、時計皿で蓋をして、溶液が沸騰するまで加熱する。
- (3) (2) が沸騰している状態で、1 時間保持する。
- (4) 火を止め、溶液が室温になるまで放置する。
- (5) 超純水を用いてガラス器具を洗浄し、乾燥機にて 110°C で一昼夜乾燥する^{*参¹⁰}。

1.2.2.1.2 CB ボート (半割石英製ガラス) の準備

- (1) 500 mL ビーカーに CB ボート、超純水を入れ、超音波装置にて 30 分洗浄する^{*参¹¹}。
- (2) ビーカー内の超純水を捨て、(1) の操作を 3 回繰り返す。
- (3) ビーカー内の超純水を捨て、アセトンを入れ、超音波装置にて 10 分洗浄する。
- (4) ピンセットで CB ボートを取り出し、洗浄済の 500 mL ビーカーに入れ、80°C で一昼夜乾燥する。

1.2.2.1.3 石英外管、内管、及び CB ボートの空焼き

- (1) 石英外管、内管に石英ウールを詰める。
- (2) 1.2.2.1.2 の CB ボートを内管に装入し、石英外管に入れ、管状型電気炉に CB ボートの右端に合わせ、設置する^{*参¹²}。
- (3) 石英外管、内管をそれぞれ酸素ガスラインに接続し、内管：11.0 mL/分、外管：12.0 mL/分になるように酸素流量を調節する。
- (4) 管状型電気炉の電源を入れ、設定温度 1000°C で加熱後、30 分間保持する。
- (5) 石英外管を 10 cm 程度右端に移動させる^{*参¹³}。
- (6) 管状型電気炉の温度が 1000°C であることを確認してから、30 分間保持する。
- (7) (5) と (6) の操作を繰り返しながら、石英外管を移動させ、石英外管全体を空焼きする。
- (8) 石英外管全体の空焼きが済んだら、管状型電気炉の電源を切り、酸素ガスラインを止め、石英外管の温度が室温に下がるまで待つ。
- (9) (CB ボートを石英内管に入れたまま) アルミ箔を用いて、石英外管の両端に蓋をす
る。

*参¹⁰ メスフラスコの洗浄は、硝酸 (1+13) を入れた溶液に 24 時間に含浸し、超純水で洗浄後、使用する。

*参¹¹ 超音波洗浄時、超音波装置内が発熱するため、超音波装置内に氷水を入れる。

*参¹² 管状型電気炉の蓋を閉じる時、CB ボートが見えないように設置する。

*参¹³ 石英外管全体を空焼きするため、図 1-2 に示した燃焼外管の場合には、約 4~5 回移動する。

1.2.2.1.4 試料の前処理

- (1) 大気浮遊じんを集塵したろ紙を乾燥機に入れ、60°Cで5時間乾燥後、ろ紙の重量を秤量し、積算流量に換算する。(m³/g ろ紙乾物)
- (2) プラスチック製容器に入れ、薬さじ等を用いて粉碎し、ヨウ素分析用試料とする。

1.2.2.2 熱加水分解法によるヨウ素の捕集

1.2.2.2.1 ヨウ素捕集液の調製

- (1) スナップ管の空重量を秤量する。
- (2) (2) ピペットを用いて、超純水 8 mL、TMAH 溶液 0.36 mL、亜硫酸ナトリウム溶液 (10 W/V%) 1 mL、超純水 8 mL の順でスナップ管に入れ、I-129 の捕集液とする。

1.2.2.2.2 試料の秤量、燃焼準備

- (1) 五酸化バナジウムを 1 ~ 2 g 秤量し、CB ボートに半量を入れる。
- (2) 試料を正確に秤量し、(1) の上に入れる。
- (3) (1) の残りの五酸化バナジウムを (2) の CB ボート中の試料の上に覆い入れる^{*15}。
- (4) (3) を石英内管に入れる。
- (5) 石英外管の摺り部分にグリースを塗り、バブラー管と石英外管を的確に繋ぎ、クランプで止める。
- (6) 1.2.2.2.1 で調製したヨウ素捕集液入りのスナップ管をバブラー管に入れ、テフロンテープで蓋をする。
- (7) (4) を (5) に入れる。
- (8) 石英内管、外管に酸素ガスラインに接続し、内管 : 11.0 mL/min、外管 : 12.5 mL/min になるように酸素流量を調節する。
- (9) (6) のバブラー管から酸素ガスの気泡が出ることを確認する。酸素ガスの気泡が出ない場合は、接続箇所を確認する。

1.2.2.2.3 熱加水分解

- (1) マントルヒーターの電源を入れる。^{*16} 管状型電気炉の電源を入れ、電気炉の温度を 1000°C に設定し昇温する。
- (2) 管状型電気炉が 1000°C に達したら、電気炉内に外管を 1 cm/3 min で移動し^{*17}、試料を熱分解させ、CB ボートが全て電気炉内に移動したら、15 分間保持する^{*18}。
- (3) 管状型電気炉内から外管を外管先端部分に向かって 2 cm/1.5 min で移動させ、加熱する。先端まで移動したら、約 5 分間保持する^{*19}。

^{*15} サンドイッチなるように、試料を五酸化バナジウムに挟む。

^{*16} マントルヒーター中の超純水が沸騰したら、マントルヒーターのスイッチを切る。

^{*17} 石英外管の移動速度が早いと、管状型電気炉内の温度が下がる恐れがある。電気炉内は常時 1000°C を保持する。

^{*18} 五酸化バナジウムと試料が完全に熔融状態であることを確認してから、(3) の作業に進む。

^{*19} (1) ~ (3) の作業中、バブラー管から酸素ガスの気泡が出ているか常に確認する。

- (4) 管状型電気炉の電源を切り、外管からバブラー管とスナップ管を外す。
- (5) アセトンとエタノールで濡らしたキムワイプを用いて、外管及びバブラー管に塗布したグリースを拭き取る^{*20}。
- (6) スナップ管の重さを秤量し、ヨウ素捕集液の重量を計算する。
- (7) ヨウ素捕集液入りスナップ管は、ふたとスナップ管の間にテフロンテープを巻き密閉し、アルミ箔で遮光保管する。

1.2.2.2.4 安定ヨウ素測定ための捕集液の分取

- (1) 1.2.2.2.3の(7)から100 mLメスフラスコに一部を正確に分取する^{*21}。
- (2) 次亜塩素酸ナトリウム溶液約0.15 mLを入れ、少量の超純水でメスフラスコ内壁を洗い落とす。約15分間静置する。
- (3) (2)に少量の硝酸(1+13)をいれ、内標準元素としてインジウム溶液(1 μgIn/mL)を正確に分取し、硝酸(1+13)でメスアップ後、よく振り混ぜ測定試料溶液とする^{*22}。

1.2.2.2.5 ヨウ素の単離と精製(溶媒抽出)

- (1) 1.2.2.2.4の(1)に分取後のヨウ素捕集溶液にヨウ素担体(10 mgI⁻/mL)を1mL添加し、あらかじめキシレン^{*23}20 mLを入れた100 mL分液漏斗に移す。
- (2) 硝酸3 mL程度を加え、振り混ぜてpHを1に調整する。
- (3) 亜硝酸ナトリウム溶液(10 W/V%)0.5 mLを加え、ガス抜きを行いながら、分液漏斗を1分間激しく振とうする^{*24}。
- (4) 静置後、水相はあらかじめキシレン20 mLを入れた新たな100 mL分液漏斗に移す。
- (5) 有機相に超純水20 mLを入れる。
- (6) (4)の水相を入れた分液漏斗を1分間激しく振とうする。静置後、水相は捨て、有機相は(5)に合わせる。
- (7) 亜硫酸ナトリウム溶液(10 W/V%)0.5 mLを分液漏斗に加え、ガス抜きを行いながら、分液漏斗を1分間激しく振とうする^{*25}。
- (8) 水相を50 mLビーカーに移す。有機相は分液漏斗に残し、超純水20 mL、亜硫酸ナトリウム溶液(10 W/V%)0.1 mLを加える。
- (9) ガス抜きを行いながら、分液漏斗を1分間激しく振とうする。
- (10) 水相を(8)に合わせ、有機相は廃棄する。

^{*20} 石英外管及びバブラー管は高温のため、やけどに注意する。

^{*21} 希釈倍率は、試料中に含まれるヨウ素量により適宜変更し、測定条件に合わせて測定試料溶液を作製する。(通常、大気浮遊じんの場合には、0.0 ~ 10.0 ppbの検量線に合わせて、約0.5 mL程度で分取する。)

^{*22} 内標元素の濃度は、検量線溶液の濃度と同量になるように調整する。

^{*23} キシレンの代わりに四塩化炭素も使用可能である。(四塩化炭素：審-2 特化則第2類 PRTR-1 安衛法57条・有害物表示対象物質 オゾン層保護法 労57-2 安衛法・指針・がん原性 劇-II)

^{*24} ヨウ素イオン(I⁻)をヨウ素分子(I₂)に酸化する。(有機相：無色→ピンク色)

^{*25} ヨウ素分子(I₂)をヨウ素イオン(I⁻)に還元する。(有機相：ピンク色→無色)

- (11) (10) をホットプレートで 10 ～ 20 mL まで加熱濃縮する。冷却後、プラスチック製遠沈管 (50 mL) に移し、これをターゲット調製溶液とする^{*26}。

1.2.2.2.6 ヨウ化銀沈殿の作製

- (1) 1.2.2.2.5 で調製したターゲット調製溶液に、超純水を加え約 30 mL とし、アンモニア水 1 mL 及び銀担体溶液 (10 mgAg⁺/mL) 2 ～ 5 mL を加え^{*27}、ヨウ化銀 (AgI) を沈殿させる。
- (2) (1) でヨウ化銀沈殿の生成を目視で確認後、プラスチック製遠沈管の周囲をアルミ箔で遮光し、遠心分離を行う。
- (3) 静置後、ピペットなどを用いて上澄み溶液を取り除き、超純水約 30 mL とアンモニア水 1 mL を加え、激しく振とう後、遠心分離を行う。
- (4) 静置後、ピペットなどを用いて上澄み溶液を取り除き、超純水 10 mL を加え、激しく振とう後、遠心分離を行う。
- (5) 静置後、ピペットなどを用いて上澄み溶液を取り除き、エタノール 10 mL を加え、激しく振とう後、遠心分離を行う。
- (6) ガラス製マイクロチューブ (以下「マイクロチューブ」という。) の風袋重量を秤量する。
- (7) 静置後の (5) からピペットなどを用いて上澄み溶液が 2 ～ 3 mL 程度残るように取り除く。遠沈管に残ったヨウ化銀沈殿とエタノールを混合後、マイクロチューブに移す。
- (8) ヨウ化銀沈殿を移したマイクロチューブを遠心分離し、上澄み溶液を取り除き、赤外線ランプの下、エタノールが蒸発するまで乾燥する。
- (9) マイクロチューブの重量を秤量し、正味のヨウ化銀沈殿の重量を算出する。

1.2.2.2.7 AMS ターゲット試料の作製

- (1) 1.2.2.2.6 (9) のマイクロチューブを電子天秤で秤量し、重量を記録する。
- (2) ヨウ化銀沈殿の正味重量から必要量の金属ニオブ粉末を秤量し、(1) に入れる^{*28}。
- (3) (2) をメノウ乳鉢、またはマイクロチューブ内で均一になるまで十分に混合してから、電子式デシケーターに保管する。これを AMS ターゲット試料とする。

^{*26} 濃縮量については、ヨウ素イオンの量により適宜調整する。

^{*27} 銀単体の添加量については、ヨウ素イオンの量の 3 倍になるように添加する。

^{*28} AMS 測定施設装置により、金属ニオブ粉末の添加量が異なる。(例えば、東大 MALT では、ヨウ化銀沈殿に対して、4.0 倍の金属ニオブ粉末を添加必要、JAEA 青森センターでは、2.5 倍金属ニオブ粉末を添加必要。)

1.3 海水

海水中のヨウ素分析には、還元剤を用いてヨウ素の化学種を変換（統一）してから、溶媒抽出法にて海水中のヨウ素を分離・精製する。その後、ヨウ化銀沈殿を生成し、AMS 測定試料のターゲットを調製する。AMS 測定で得られた I-129/I-127 の原子数比から、あらかじめ測定していた試料中に含まれる I-127 量より、試料中の I-129 濃度を求める。^{*29}

1.3.1 装置・器具・試薬

(1) 装置

- ・電子天秤（最小表示 0.0001 mg、最小表示 0.01 g）
- ・超純水製造装置^{*30}
- ・遠心分離機
- ・乾燥機
- ・振とう機
- ・超音波装置
- ・真空ポンプ

(2) 器具

- ・メンブレンフィルターユニット（0.45 μ m）
- ・メスシリンダー（100 mL、1000 mL）
- ・各種ビーカー
- ・テフロンテープ
- ・薬さじ及びステンレス製さじ
- ・マイクロスポーテル
- ・メスフラスコ
- ・分液漏斗
- ・時計皿
- ・デシケーター
- ・プラスチック遠沈管（50 mL）
- ・ガラスマイクロチューブ（容量 3 mL）
- ・ピペット、ピペットチップ
- ・ガラス棒
- ・アルミ箔
- ・赤外線ランプ
- ・ホットプレート
- ・ガスコンロ

(3) 試薬

^{*29} 海水中のヨウ素量は採取地域や採取深度により異なるが、現在、日本近海表層海水にはヨウ素が 0.06 mg/L 程度含まれている。

^{*30} ミリポア社製 Milli-Q シリーズ程度の性能を有するもの。（超純水の比抵抗は 17.5 ～18.2 M Ω ・cm）

- ・亜硝酸ナトリウム溶液 (10 W/V%)
- ・亜硫酸ナトリウム溶液 (10 W/V%)
- ・アスコルビン酸溶液 (2 W/V%)
- ・ヨウ素担体溶液 (1 mgI⁻/mL)
- ・硝酸銀溶液 (1 mgAg⁺/mL)
- ・硝酸：1.38、質量分率 60 ~ 61 % (有害金属測定用)
- ・硝酸 (1+13)
- ・塩酸 (1+10)
- ・キシレン
- ・アセトン
- ・メタノール
- ・酸素ガス
- ・都市ガスあるいはプロパンガス
- ・アンモニア水：質量分率 28.0 ~ 30.0 %
- ・水酸化テトラメチルアンモニウム：質量分率約 25 %
- ・次亜塩素酸ナトリウム：有効塩素量 4 %以上 (食品添加物)
- ・ニオブ粉末

1.3.2 分析操作

1.3.2.1 分析の準備

1.3.2.1.1 ガラス器具の準備

1.2.2.1.1 と同様の操作を行い、ガラス器具を準備する。

1.3.2.1.2 海水試料の前処理 (吸引ろ過)

- (1) 真空ポンプとメンブレンフィルターユニットを繋ぐ。
- (2) 真空ポンプの電源を入れ、超純水、海水の順にメンブレンフィルターユニットを洗浄する。
- (3) 海水試料を (2) に入れ、連続的にろ過を行う^{*31}。
- (4) ろ過後の海水を集め、室温で保管する。

1.3.2.2 溶媒抽出法によるヨウ素の回収

1.3.2.2.1 安定ヨウ素測定ための分取

- (1) 1.3.2.1.2 (4) より 1 mL 正確に分取し、100 mL メスフラスコに入れる^{*32}。
- (2) 次亜塩素酸ナトリウム溶液約 0.15 mL を入れ、少量の超純水でメスフラスコ内壁を洗い落とす。約 15 分間静置する。

^{*31} 海水ろ過中に明らかに速度が遅い場合には、メンブレンフィルターユニットを交換する。新たなメンブレンフィルターユニットを使用する際は 1 回目の海水を回収せず、廃棄する。

^{*32} 海水の採取量は、試料中に含まれるヨウ素量によって適宜変更し、測定条件に合わせて測定試料溶液を作製する。

- (3) (2) に少量の硝酸 (1+13) をいれ、内標準元素としてインジウム溶液 (1 $\mu\text{gIn/mL}$) を正確に分取し、硝酸 (1+13) で定容後、よく振り混ぜ測定試料溶液とする。

1.3.2.2.2 ヨウ素の抽出

- (1) ろ過後海水 1 L をメスシリンダーで秤量後、天秤にて重量を秤量し、2 L 分液漏斗に分取する。
- (2) アスコルビン酸溶液 (2 W/V%) 2 mL と塩酸 (1+4) 4 mL を加え、2 L 分液漏斗を激しく振とう後、1 分間静置する^{*33}。
- (3) ヨウ素担体溶液 (1 mgI^-/mL) 2 mL を正確に加え、2 L 分液漏斗を激しく振とう後、1 分間静置する。
- (4) キシレン^{*34} 100 mL、亜硝酸ナトリウム溶液 (10 W/V%) 2 mL を加え、ガス抜きを行いながら、分液漏斗を 1 分間激しく振とう後、5 分間静置する。
- (5) 水相を新たな 2 L 分液漏斗に移し、有機相を 1 L 分液漏斗に移す。
- (6) (5) の水相を入れた分液漏斗に、キシレン 20 mL を加え、ガス抜きを行いながら、分液漏斗を 1 分間激しく振とう後、静置する。水相は別の 2 L 分液漏斗に移し、有機相は (5) の有機相を入れた 1 L 分液漏斗に移す。この操作を更に有機相が完全に無色なるまで繰り返す^{*35}。最後に残った水相は廃棄する。
- (7) (6) の有機相を入れた分液漏斗に、超純水 10 mL を加え、ガス抜きを行いながら、分液漏斗を 1 分間激しく振とう後、5 分程度静置する。水相は捨てる。
- (8) 超純水 10 mL と亜硫酸ナトリウム溶液 (10 W/V%) 0.1 mL を加え、ガス抜きを行いながら、分液漏斗を 1 分間激しく振とう後、水相を 100 mL ビーカーに移す^{*36}。
- (9) 超純水 10 mL を加え、ガス抜きを行いながら、分液漏斗を 1 分間激しく振とう後、水相を 100 mL ビーカーに移す。
- (10) ビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート上で残液量が 5 ~ 8 mL になるように加熱沸騰させる。これをターゲット調製溶液とする^{*37}。

1.3.2.2.2.3 AMS 測定試料の調製

1.3.2.2.2 で調製したターゲット溶液について、1.2.2.2.6 及び 1.2.2.2.7 と同様の操作を行い、AMS 測定試料ターゲットを作製する。

^{*33} 海水中のヨウ素が還元される。(ヨウ素酸イオン $\text{IO}_3^- \rightarrow$ ヨウ素イオン I^-)

^{*34} キシレンの代わりに四塩化炭素も使用可能である。

^{*35} 参図 3-3 に参照しながら、海水中のヨウ素濃度及びヨウ素担体の添加量によるが、通常の場合、有機相が完全に無色なるまで 10~15 回程度繰り返す。

^{*36} 有機相の色が無色にならない場合は、さらに亜硫酸ナトリウム溶液 (10 W/V%) 0.1 mL を加える。

^{*37} 残液量が少ないため、乾固しないよう注意する。

第 2 章 測定

2.1 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) による I-127 の定量

ICP-MS 装置は試料導入部、イオン化部、インターフェイス部、イオンレンズ部、質量分離部、検出部、システム制御部、データ出力部から構成される。ICP は高温 (5000K) 及び高電子密度 ($10^{15}/\text{cm}^3$) のドーナツ構造を持つプラズマであるため、ネブライザー経由して導入された試料は、効率よくイオン化する。生成したイオンは、サンプラーとスキマーで挟まれたインターフェイス領域を通過してイオンレンズ系で軌道収束された後、質量分析計に取り込まれる。質量分析計において質量分離されたイオンは検出部で読み取り可能な信号に変換される。

I-127 の測定には、 $^{127}\text{I}^+$ つまり質量電荷比 (質量数/電荷数、 m/z 127) ^{*1} のイオンを計数することになる。本参考部分では、第 1 章から第 2 章に従ってヨウ素を化学分離後、硝酸溶液とした測定試料を ICP-MS で測定する方法を記述した。定量法は、インジウムを内部標準とした内標準法を用い、 m/z 127 と 115 との強度の比から安定ヨウ素である I-127 の量を求める。

2.1.1 装置、器具、試薬

(1) 装置

- ・電子天秤 (最小表示 0.0001 mg)
- ・超純水製造装置^{*2}
- ・誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS、Inductively coupled plasma mass spectrometry) ^{*3}
- ・超音波装置

(2) 器具

- ・ビーカー (50 mL、100 mL)
- ・ピペット、ピペットチップ
- ・ガラス棒
- ・プラスチック容器 (18 mL)

(3) 試薬

- ・I-127 標準溶液 (0.1~10 $\mu\text{gI}^-/\text{mL}$)
- ・インジウム標準溶液 (1 $\mu\text{gIn}/\text{mL}$)
- ・硝酸 (1+13)
- ・ヘリウムガス
- ・アルゴンガス

^{*1} 通常の装置と条件では、+1 価 (I^+) を測定の対象とする。

^{*2} ミリポア社製 Milli-Q シリーズ程度の性能を有するもの。(超純水の比抵抗は 17.5~18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)

^{*3} アジレント・テクノロジー社製 Agilent7500 と同等の性能を有すること。

- ・水酸化テトラメチルアンモニウム^{*4}：質量分率約 25%
- ・次亜塩素酸ナトリウム：有効塩素量 4 %以上（食品添加物）

2.1.2 測定機器に関する注意

プラズマ点灯前の確認事項

- (1) サンプリングコーン及びスキマーコーンの汚れ^{*5}
- (2) 冷却水循環装置の冷却水量^{*6}
- (3) ICP-MS に附随するチューブ類の劣化^{*7}
- (4) アルゴンガスの残量^{*8}
- (5) ICP-MS の排気装置の動作確認
- (6) 試料溶液の流路確認

2.1.3 測定前操作

試料の測定に先立ち、以下の操作を行う。

2.1.3.1 装置の起動

- (1) アルゴンガスのバルブを開け、冷却水循環装置、排気装置の電源を入れる。
- (2) プラズマを点灯し、安定していることを確認する。
- (3) ICP-MS のインターフェイスが安定するまで約 30 分間待つ。

2.1.3.2 測定条件の最適化

- (1) 硝酸（1+13）を導入し、トーチまでの試料経路を確認する。
- (2) チューニング溶液^{*9}を用いて感度調整、マス軸調整を行う。^{*10}
- (3) 硝酸（1+13）を導入し、トーチまでの試料経路を洗浄して、m/z 127 カウントの変化を確認する。
- (4) 測定する m/z、測定時間、くり返し測定回数、試料経路の洗浄時間などの条件を設定し、メソッドを作成する。^{*11}
- (5) 分析試料、ブランク試料、確認試料の測定順序を設定し、シーケンスを作成する。

^{*4} 略称 TMAH (Tetramethylammonium Hydroxide) 危 4-1 (超純水溶性) -II PRTR-1 安衛法 57 条・有害物表示対象物質 有機則第 2 種 劣 57-2 優先評価物質 毒-II

^{*5} コーンの汚れは感度が低下し、安定したデータが得られなくなるため、使用済みコーン表面の汚れを綿棒で取り、超純超純水入りのビーカーにコーンを入れ、超音波洗浄機にて洗浄する。

^{*6} 冷却超純水循環装置の冷却超純水が蒸発等により不足した場合、ICP-MS の冷却が不十分となり、測定中に装置が停止する可能性がある。

^{*7} くり返しの使用によるチューブ類の劣化は、ガス漏れや脈流の原因となる。

^{*8} 7 m³ のボンベ一本で約 4.5 時間の運転が可能である。（使用条件により多少変動する）

^{*9} 通常はイットリウムやタリウムの標準溶液（10 ng/mL 程度）を用いる。

^{*10} この調整により感度（検出下限値など）が決まる。

^{*11} 測定時間は 3 秒、くり返し回数はそれぞれ 5 回とする。

2.1.4 安定ヨウ素の定量

調製した I-127 測定溶液を以下の操作を行い、I-127 を定量する。

2.1.4.1 I-127 の定量

- (1) I-127 標準溶液^{*12} (0.1 $\mu\text{gI}^-/\text{mL}$) 0, 0.1, 0.5, 1, 5, 10 mL を正確に 100 mL メスフラスコに分取し、内部標準としてインジウム標準溶液 (1 $\mu\text{gIn}/\text{mL}$) 1 mL を加える。
- (2) 硝酸 (1+13) をメスフラスコの標線まで加え、よく振り混ぜ検量線用溶液とする。^{*13}
- (3) 検量線用溶液を順次導入し、m/z 127 と 115 の強度比を求め、I-127 濃度と強度比との検量線を作成する。
- (4) 測定試料溶液を導入し、m/z 127 と 115 の強度比と検量線から、測定試料溶液の I-127 濃度 (ng/mL) を求める。^{*14}

2.1.4.2 試料中の I-127 濃度の計算

得られた結果から、試料中の I-127 濃度を次式に従って計算する。

$$S = S_{127}/P/W$$

$$S_{127} = C_{S127} \times V_{S127} \times D_{S127} / 10^6$$

S : 試料中の I-127 濃度 (mg/kg, mg/L 等)

S_{127} : I-127 測定原液中の I-127 量 (mg)

P : 分取率^{*15}

W : 供試量 (kg, L 等)

C_{S127} : I-127 測定溶液の I-127 濃度 (ng/mL)

V_{S127} : I-127 測定原液の液量 (mL) ^{*16}

D_{S127} : I-127 測定原液から I-127 測定溶液の希釈倍率^{*17}

^{*12} 次亜塩素酸ナトリウム溶液を加えて、溶液中のヨウ素を IO_3^- とする。

調製方法については、1.1 を参照。

^{*13} (1) 及び (2) の操作は、ヨウ素の溶液中での安定性を考慮して測定の直前に行う。

^{*14} 測定後は 5 分以上硝酸 (1+13) を導入して経路を洗浄し、次の試料の測定前にブランク試料を測定し、バックグラウンドレベルになったことを確認する。

^{*15} 本法では 0.01 の割合である。ただし、分取しない場合は 1 とする。

^{*16} 本法では 50 または 100 mL である。なお、希釈しない場合はヨウ素 127 測定溶液と読み替える。

^{*17} 安定ヨウ素濃度により調整が必要となる。なお、希釈しない場合は 1 とする。

2.2 加速器質量分析法による I-129 の定量（作成中）

加速器質量分析法は、目的核種を質量分析する際、妨害となる同質量の分子イオンを、加速器を用いることにより破壊し、目的核種を選別する分析法である。

加速器質量分計の基本構成には、①イオン源、②低エネルギー側分析系、③加速器、④高エネルギー側分析系、⑤検出器である。ヨウ素分析用イオン源は、Cs スパッターすることにより、ヨウ素がイオン化し、負イオンを生成する。分析電磁石や静電気ディフレクターによって生成したイオンのエネルギーが分散しないよう、加速器に入射させるイオンを選別する。加速されたヨウ素イオンは加速器中にガスや薄膜との相互作用することにより電子を剥ぎ取られ、正のヨウ素イオンになる。さらに、加速され電磁石や静電偏向器を組み合わせることにより、目標イオンを選別して、最終検出器に送られ、ガスカウンターや飛行時間型の検出器により I-129 を検出する。現在、I-129 の AMS 測定には、逐次入射によりヨウ素の同位体比を測定システムであり、イオン源から最終検出器に至る過程では、イオン源におけるイオン化効率、加速器のトランスミッション、及び荷電変換におけるチャージフラクションなどにより、妨害イオンを除去することになる。

一方、安定ヨウ素のイオン化された安定ヨウ素のイオンがファラデーカップにてカウントされる。

2.2.1 装置、器具、試薬

(1) 装置

- ・加速器質量分析計^{*18}

(2) 器具

(3) 試薬

- ・標準試料：S-Purdue2 (Z94-0596) : 129I/127I = 6.540 × 10⁻¹¹

2.2.2 測定機器に関する注意

(1) 真空度の安定^{*19}

(2) イオン源内の汚れ^{*20}

(3) 絶縁ガス (SF6) の露点^{*21}

(4) 異常時のインターロック^{*22}

2.2.3 測定前操作

試料測定に先立ち、以下の操作を行う。

^{*18} High Voltage Engineering Europa 社製 Model 4130-AMS と同等の性能を有すること。なお、加速器質量分析計としては、日本原子力研究開発機構青森研究開発センター、東京大学タンデム加速器研究施設などが利用できる。

^{*19} ビームの安定に影響するため、安定したデータが得られなくなる。

^{*20} 測定試料がスパークする可能性がある。

^{*21} 加速器内でスパークが発生する可能性がある。

^{*22} 真空度に異常がある場合、復旧の影響を最小限に抑える。

2.2.3.1 装置の起動

- (1) 測定用試料とビーム調整用試料のターゲットをイオン源にセットし、真空引きする。
- (2) イオン源、加速器、静電ディフレクター、検出器等を昇圧し、電磁石に通電し、荷電変換装置を稼働させ各機器が安定するまで待つ。

2.2.3.2 測定装置の最適化

- (1) ビーム調整用試料を用いて加速器の中心にビームが通るよう加速器前に設置してある静電ディフレクター、電磁石を調整する。
- (2) 加速器を通過したヨウ素 127 がファラデーカップに検出されるように、分析電磁石の電流を設定し、ヨウ素 129 が検出器に入射されるように、静電ディフレクターの電圧を設定する。

2.2.4 測定

2.2.4.1 AMS ターゲット試料の調製

- (1) ヨウ化銀沈殿とヨウ化銀沈殿重量の 2.5 倍量の金属ニオブ粉末をメノウ乳鉢に移し、よく混合し十分均一になるまで混合する。^{*23}
- (2) AMS 測定用アルミニウム製容器（ターゲットホルダー）に詰め、180 ～ 250 MPa でプレスし、充填したものを AMS ターゲット試料とする。

2.2.4.2 測定操作

- (1) 連続測定を行う場合は加速器への入射時間、測定時間などを設定し、測定順序をプログラムファイルに入力する。
- (2) 各測定用試料は連続測定前に安定したビームを得るために、あらかじめセシウムでスパッターする。
- (3) ビーム調整時のメモリーを排除するために、連続測定前に市販のヨウ化銀等低濃度の試料を約 30 分間測定する。
- (4) プログラムファイルを実行することにより連続測定を開始する。

2.2.5 I-129/I-127 の原子数比の定量

連続測定の際、同時に標準物質^{*24}を測定し、その標準物質の値で規格化することにより、I-129/I-127 の原子数比を求める。

^{*23} 混合後はデシケーター内で保管する。

^{*24} 例として NIST SRM3232 (Standard Reference Material level II : $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = (9.85 \pm 0.12) \times 10^{-13}$) が利用可能。

I-129/I-127 の原子数比を次式に従って計算する。

$$M_C = S \times W / 126.904 / N_A \times 10^{-3}$$

$$M_I = I / 126.904 / N_A \times 10^{-3}$$

$$R_{\text{SAMPLE}} = R_{\text{TARGET}} + (M_I / M_C) \times (R_{\text{TARGET}} - R_{\text{CARRIER}})$$

R_{SAMPLE} : 試料中の I-129 / I-127 原子数比

R_{TARGET} : 測定ターゲット中の I-129 / I-127 原子数比

R_{CARRIER} : ヨウ素担体中の I-129 / I-127 原子数比

S : 試料中の I-127 濃度 (mg/kg, mg/L 等)

W : 供試量 (kg, L 等)

I : ヨウ素担体量 (mg)

M_C : 試料中の I-127 の原子数

M_I : ヨウ素担体中の I-127 の原子数

N_A : アボガドロ数 (6.02×10^{23})

2.2.6 I-129 の放射能濃度の計算

2.2.5 で得られた原子数比の結果及び 2.1.4.2 で得られた試料中の I-127 濃度から、I-129 の放射能濃度を次式に従って計算する。

$$M_C = S \times W / 126.904 / N_A \times 10^{-3}$$

$$A = \ln 2 / T \times R_{\text{SAMPLE}} \times M_C / W$$

R_{SAMPLE} : 試料中の I-129 / I-127 原子数比

S : 試料中の I-127 濃度 (mg/kg, mg/L 等)

W : 供試量 (kg, L 等)

M_C : 試料中の I-127 の原子数

N_A : アボガドロ数 (6.02×10^{23})

A : 試料中の I-129 放射能濃度 (Bq/kg, Bq/L 等)

T : I-129 の半減期 (4.95×10^{14} sec)

解 説

解説 A 加速器質量分析法の環境試料への適用について

環境試料物性やヨウ素含有量が異なるため、熱加水分解法（燃焼法）により、AMS 分析用ターゲットを作製する際、試料の調製方法、ヨウ素の抽出、及び供試量などの分析条件を試料ごとに異なるので、環境試料に対応する分析条件が表参 A. 1 に示す。

試料	調製方法	処理法	供試量	五酸化バナジウム 添加量	捕集液の組成	担体溶液の添加量
大気浮遊じん	均質・分取	熱加水分解	1.0 g	1g	TMAH : 0.36ml Na2SO3 : 1ml 純水 : 16ml (バブラー洗浄 : TMAH : 0.18ml純水 : 4ml)	ヨウ素担体 (I-) : 10 mg (市販のKIにより調整)
海水	ろ過	溶媒抽出	1000g	-	-	ヨウ素担体 (I-) : 2 mg (市販のKIにより調整)
陸水	ろ過	溶媒抽出 固相抽出	1000g	-	-	ヨウ素担体 (I-) : 2 mg (市販のKIにより調整)
土壌	湿土を80℃乾燥		1.0 g (乾土)	1g	TMAH : 0.09ml Na2SO3 : 0.25ml 純水 : 16ml (バブラー洗浄 : TMAH : 0.0.05ml純水 : 4ml)	ヨウ素担体 (I-) : 10 mg (市販のKIにより調整)
海藻		熱加水分解	0.5 g (乾物)	1g	TMAH : 0.05ml純水 : 4ml)	ヨウ素担体 (I-) : 10 mg (市販のKIにより調整)
牛乳	凍結乾燥		1.5 g (乾物)	2g	TMAH : 0.09ml Na2SO3 : 0.25ml 純水 : 16ml (バブラー洗浄 : TMAH : 0.0.05ml純水 : 4ml)	ヨウ素担体 (I-) : 3 mg
野菜			2.0 g (乾物)	2g	(バブラー洗浄 : TMAH : 0.0.05ml純水 : 4ml)	(Woodwardヨウ素製品より調整)

解説 B 陸水試料に対するヨウ素 129 分析について (作成中)

自然界中のヨウ素リサイクルでは、陸水試料が重要なポジションを示してある。陸水試料に対して、固相抽出法及び溶媒抽出法を用いて、ヨウ素の分離・精製法として適用できるかどうか検討を行った。陸水試料は、雨水、河川水及び地下水を対象とした。

あらかじめメンブランフィルター (0.45 μm , 47 mm ϕ) でろ過した陸水 1L 程度を試料とした。固相抽出法では、ヨウ素担体溶液 (2 mgI⁻/mL) 1 mL を正確に加え、亜硫酸ナトリウム溶液 (10 W/V%) 0.5 mL を加え、よく攪拌した。固相抽出法*1により、ヨウ素の分離・精製を行い、銀担体を添加後、ヨウ化銀沈殿を生成した。得られたヨウ化銀沈殿を金属ニオブ粉末と混合、均質化したのち、AMS にて測定した。

溶媒抽出法には、海水中のヨウ素 129 分析手順を参照し、AMS にて測定した。異なる分析法を用いた分析結果を表参 B.1 に示す。

*1 固相抽出法に使用ディスクのコンディショニングの調製について、下記に記す。

- (1) 固相抽出用ディスク (3M Empore™ Anion-SR) を分離型ろ過器にのせてアセトンで湿らせ、ガラス製ファネルをのせてクランプで固定する。アスピレーターで吸引し、アセトンを完全に除去する。
- (2) アセトンを 15 ml 加えて吸引し、固相抽出用ディスク上の残留有機溶媒を洗浄し、そのまま吸引を続けて固相抽出用ディスクを乾燥させる。
- (3) メタノールを 15 ml 加えて 5 ml 程度吸引して止め、そのまま 1 分間湿潤させる。その後、表面が濡れる程度にメタノールを残すように吸引する。
- (4) 水を 15 ml 加え、表面が濡れる程度に水を残すように吸引する。
- (5) 水酸化ナトリウム溶液 (4 W/V%) を 15 ml 加え、表面が濡れる程度に溶液を残すように吸引する。
- (6) 水を 15 ml 加え、表面が濡れる程度に水を残すように吸引する。
- (7) (6)の操作を 3 回繰り返す。

(注：(3)から (7) の操作中に固相抽出用ディスクが乾燥してしまった場合は、(3)の操作からやり直す。)

図参 B.1 陸水の固相抽出

表参 B.1 陸水の固相抽出と溶媒抽出の分析結果

解説 C ヨウ素 129 分析用標準物質について(作成中)

分析方法・分析値の正確さの評価を確認するため、標準物質の応用が不可欠である。また、標準物質は、測定機器の校正、試料や試薬の値付け、分析精度管理・工程管理などにも用いられる。ISO Guide 34:2009(JIS Q 17034 : 2018) によれば、標準物質(Reference materials、RF と略される)と認証標準物質(Certified Reference Materials、CRM と略される)に分類される。標準物質とは一つ以上の規定特定について、十分均質、かつ安定であり、測定プロセスでの使用目的に適用するように作製された物質であり、認証標準物質とは計量学的に妥当な手順によって値付けされ、規定特性の値及びその不確かさ、並びに計量学的トレーサビリティを記載した認証書が付いている標準物質である。測定結果のトレーサビリティを確保するためには、認証標準物質が使用される。

ヨウ素 129 分析において、国際分析機関より頒布されている放射化学分析に使用のヨウ素 129 トレーサー溶液や質量分析法に使用可能な分析標準試料を整理して、表参 C.1 を示す。

表参 C.1 I-129 (I-127) 分析用の標準試料

共 通 (作成中)

共通 A ヨウ素 129 の核データ (作成中)

共通 B 用語の解説 (作成中)

用語	説明
決定しきい値	ISO11929 による検出下限値算出の際、第 1 種の過誤（バックグラウンド測定において物理的影響が存在すると誤って判断する）となる確率を α と決めた時のバックグラウンド分布における境界値。
検出下限値	検出できる最小量。検出下限値の算出方法は Kaiser 法、ISO11929 (Currie 法)、Copper 法がある。

共通C 参考文献 (作成中)