

環境試料中ヨウ素 129 迅速分析法

平成 16 年

文 部 科 学 省

科学技術・学術政策局

原子力安全課防災環境対策室

目 次

| | |
|-------------------------|----|
| 第1章 序 論 | 1 |
| 第2章 試薬の調製 | 3 |
| 2.1 標準溶液 | 3 |
| 2.2 担体溶液 | 3 |
| 2.3 酸類 | 3 |
| 2.4 アルカリ類 | 3 |
| 2.5 塩類 | 4 |
| 2.6 固相抽出用ディスクのコンディショニング | 4 |
| 2.7 陰イオン交換樹脂のコンディショニング | 4 |
| 第3章 大気浮遊じん | 5 |
| 3.1 試薬・器具・装置 | 5 |
| 3.2 分析操作 | 5 |
| 第4章 土 壌 | 11 |
| 4.1 試薬・器具・装置 | 11 |
| 4.2 分析操作 | 11 |
| 第5章 降下物 | 13 |
| 5.1 試薬・器具・装置 | 13 |
| 5.2 分析操作 | 13 |
| 第6章 飲料水 | 15 |
| 6.1 試薬・器具・装置 | 15 |
| 6.2 分析操作 | 15 |
| 第7章 牛 乳 | 16 |
| 7.1 試薬・器具・装置 | 16 |
| 7.2 分析操作 | 16 |
| 第8章 葉 菜 | 19 |
| 8.1 試薬・器具・装置 | 19 |
| 8.2 分析操作 | 20 |

| | | |
|------|----------------------|----|
| 第9章 | ICP-MSによるヨウ素 129 の定量 | 21 |
| 9.1 | 測定装置 | 21 |
| 9.2 | 測定機器に関する注意 | 21 |
| 9.3 | 測定前操作 | 21 |
| 9.4 | ヨウ素の定量 | 22 |
| 解 説 | | |
| 解説 A | 固相抽出用ディスクの性能と特性 | 27 |
| 解説 B | ICP-MS 測定に適したヨウ素の化学形 | 32 |
| 解説 C | アルゴンガス中のキセノン 129 の影響 | 33 |
| 解説 D | 検量線と検出下限値 | 34 |
| 解説 E | ヨウ素のメモリー効果 | 35 |
| 解説 F | 土壌試料におけるアルカリ浸出法の適用効果 | 36 |
| 解説 G | 土壌試料中の安定ヨウ素の定量 | 38 |
| 解説 H | 牛乳からのヨウ素の分離 | 39 |
| 解説 I | 環境試料への適用結果 | 41 |
| 解説 J | クロスチェック結果 | 43 |
| 解説 K | 最近のヨウ素 129 分析法について | 45 |
| 付 録 | | |
| 付録 1 | ヨウ素 129 迅速分析法の流れ図 | 51 |
| 付録 2 | 参考文献 | 59 |

第 1 章 序 論

原子炉施設、再処理施設等から放出される放射性核種について、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が重要となる。ヨウ素 129 は、半減期が 1.57×10^7 年と長く、また人体に取り込まれると主に甲状腺に移行する核種である。

ヨウ素 129 の分析法には、放射化学分析法、中性子放射化分析法等がある。文部科学省放射能測定法シリーズ 26「ヨウ素-129 分析法」（平成 8 年）には、分析が比較的簡単に行える放射化学分析法及びより低い分析目標レベルまで定量できる中性子放射化分析法が記載されている。

一方、Houk らによって発表された誘導結合プラズマ質量分析法 (Inductivity Coupled Plasma - Mass Spectrometry、以下「ICP-MS 法」という。) は、簡単な試料調製により多くの元素をほぼ同時にかなり低い濃度まで定量できるため、近年急速に普及している。

本マニュアルでは、分離精製工程において固相抽出法を、測定について ICP-MS 法を用い、12 時間程度で結果を得ることができる迅速で簡便なヨウ素 129 迅速分析法について記載した。

対象試料は、大気浮遊じん、土壌、降下物、飲料水、牛乳及び葉菜とした。

分析供試量及び分析目標レベルを表 1.1 及び表 1.2 に示す。本法は従来の放射化学分析法とほぼ同程度の分析精度を有するため、分析の目的や保有機器等により適宜選択できる。

なお、分析試料の採取については、別に発行されている文部科学省放射能測定法シリーズ 16「環境試料採取法」（昭和 58 年）に記載されている。

表 1.1 分析供試量及び分析目標レベル(ICP-MS 法)

| 試料名 | 分析供試量 | 分析目標レベル*2 |
|--------|-----------------|--------------------------------------|
| 土 壤 | 10g 乾土 | 9 Bq/kg 乾土 |
| 降下物 | 2L | 9×10^{-2} Bq/L |
| 飲料水 | 2L | 9×10^{-2} Bq/L |
| 葉 菜 | 10g 生 | 9 Bq/kg 生 |
| 牛 乳 | 0.1L | 9×10^{-1} Bq/L |
| 大気浮遊じん | 1m ³ | 9×10^{-2} Bq/m ³ |

表 1.2 分析供試量及び分析目標レベル(放射化学分析法、中性子放射化分析法)

| 試料名 | 分析供試量 | 分析目標レベル*2 | |
|--------|---------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | | 放射化学分析法 | 中性子放射化分析法 |
| 土 壤 | 100g 乾土 | 5 Bq/kg 乾土 | 5×10^{-3} Bq/kg 乾土 |
| 降下物 | 5L | 1×10^{-1} Bq/L | 1×10^{-4} Bq/L |
| 飲料水 | 5L | 1×10^{-1} Bq/L | 1×10^{-4} Bq/L |
| 葉 菜 | 300g生(30g乾物)*3 | 2 Bq/kg 生 | 2×10^{-3} Bq/kg生 |
| 牛 乳 | 5L | 1×10^{-1} Bq/L | 1×10^{-4} Bq/L |
| 大気浮遊じん | 1,000m ³ | 5×10^{-4} Bq/m ³ | 5×10^{-7} Bq/m ³ |

*2 分析目標レベルは、以下の条件で計算した。

1. ICP-MS 法

四重極型 ICP-MS (同軸型ネブライザー) を使用した場合

[検出下限値 0.65mBq/ml、回収率 80%、希釈容量 100ml で、3 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 倍の値]

2. 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. 中性子放射化分析法

熱中性子束密度 $6 \times 10^{13} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ で 40 分間照射、照射後 24 時間冷却、ゲルマニウム半導体検出器の計数効率 4%、測定時間 5.5 時間、回収率 40%

また、2. 放射化学分析法及び 3. 中性子放射化分析法のいずれの測定方法においても、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。

*3 生試料に対する乾物の重量比を 10% とした。

*4 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 20mg 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 50g 生にできない場合がある。

第 2 章 試薬等の調製

本分析法に必要な試薬の調製方法を示す。また、固相抽出用ディスク及び陰イオン交換樹脂のコンディショニング方法を示す。

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。

2.1 標準溶液

2.1.1 放射能標準溶液*¹

ヨウ素 129 標準溶液:正確な放射能濃度のわかっているもの。

2.1.2 ICP-MS 用標準溶液

ヨウ素 127 標準溶液 (0.1 μ g/ml) : ヨウ化カリウム 0.1308g をはかり取り、水約 50ml に溶解する。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%) 2ml を入れた 100ml 全量フラスコに移し、水で定容する。さらに、この溶液を水で 10,000 倍に希釈する。

インジウム標準溶液 (1 μ g/ml) : 市販品 (1,000 μ g/ml) を硝酸 (1+13) で 1,000 倍に希釈する。

2.2 担体溶液

ヨウ素担体溶液 (10mgI⁻/ml) : ヨウ化カリウム 1.308g をはかり取り、水約 50ml に溶解する。あらかじめ亜硫酸ナトリウム溶液 (5W/V%) 0.2ml を入れた 100ml 全量フラスコに移し、水で定容にする。

2.3 酸類

硝酸 : 有害金属測定用、約 60%、比重 1.38

硝酸 (1+13) : 硝酸 7 容と水 93 容の割合で混合する。

2.4 アルカリ類

炭酸ナトリウム溶液 (5W/V%) : 炭酸ナトリウム 50g を水に溶解し、1L とする。

*¹ 社団法人日本アイソトープ協会 (<http://www.jrias.or.jp/>、〒113-8941 東京都文京区本駒込 2-28-45) から頒布されている。

2.5 塩類

ヨウ化カリウム：純度 99.9%

亜硫酸ナトリウム溶液（5W/V%）：炭酸ナトリウム 50 g を水に溶解し、1L とする。

次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素量 5%）

2.6 固相抽出用ディスクのコンディショニング^{*2}

- (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 15ml 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 15ml 加えて 5ml 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) 純水を 15ml 加え、表面が濡れる程度に純水を残すように吸引する。
- (5) 水酸化ナトリウム溶液（4W/V%）を 15ml 加え、表面が濡れる程度に溶液を残すように吸引する。
- (6) 純水を 15ml 加え、表面が濡れる程度に純水を残すように吸引する。
- (7) (6) の操作を 3 回くり返す。

2.7 陰イオン交換樹脂のコンディショニング

- (1) 陰イオン交換樹脂（Dowex 1-X8(100~200mesh)）500ml を 3L のビーカーに入れ、水 2L を加えよくかくはんし、傾斜法により上澄み液を捨てる。この操作を 3 回くり返す。
- (2) 水酸化ナトリウム溶液（12W/V%）1L を加えよくかくはんし、傾斜法により上澄み液を捨てる。
- (3) 水 1L を加えよくかくはんし、傾斜法により上澄み液を捨てる。
- (4) 塩酸（1+1）2L を加え、よくかくはんし傾斜法により上澄み液を捨てる。
- (5) (1) の操作で樹脂を水洗いする（pH 試験紙で洗浄液の pH が 5~7 になっていることを確認）。
- (6) 樹脂を水に浸したまま保存する。
- (7) 使用直前に樹脂をカラムに詰め、樹脂量の 10 倍の水を流す。さらに、樹脂の 10 倍量の硝酸（3+2）を流してから使用する。

*2 (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。

第 3 章 大気浮遊じん

大気を吸引したろ紙及び活性炭カートリッジを試料とする。燃焼し、発生した気体状ヨウ素を活性炭に捕集し、アルカリ溶液でヨウ素を浸出する。固相抽出用ディスクによりヨウ素を分離・精製し、ICP-MSによりヨウ素 127^{*1}及びヨウ素 129 を測定して、試料中のヨウ素 129 濃度を求める。

試料の前処理、化学分離から ICP-MS による測定までに要する時間は、約 12 時間である。

3.1 試薬・器具・装置

試薬

| | |
|----------|---|
| 標準溶液 | インジウム標準溶液 (1 μ g In /ml) |
| 担体溶液 | ヨウ素担体溶液 (10mg I ⁻ /ml) |
| 酸類 | 塩酸 硝酸 (1+13) |
| アルカリ類 | 水酸化ナトリウム溶液 (24W/V%) |
| 塩類 | 亜硫酸ナトリウム溶液 (5W/V%) 次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素量 5%) |
| ガス | 酸素 窒素 |
| 固相抽出ディスク | 固相抽出用ディスク (Empore Anion-SR) ^{*2} |
| 器具 | 石英管 (図 3.1)、三角フラスコ (50ml)、ビーカー (500ml)、全量フラスコ (50ml、100ml)、分離型ろ過器(47mm ϕ)、分注器、ホットプレート、空気冷却管 (内径 7mm、長さ 30cm 程度のガラス管) ガラス繊維ろ紙 (GA100, 47mm ϕ)、定量ろ紙 (No. 5C, 47mm ϕ)、活性炭 (ガスクロマトグラフィー用 30~60mesh)、石英ウール |
| 装置 | 三連式管状型電気炉 (図 3.2)、アスピレーター、超純水製造装置 ^{*3} |

3.2 分析操作

3.2.1 燃焼法によるヨウ素の捕集

図 3.2 を参照しながら操作を行う。

^{*1} 試料中に含まれるヨウ素の回収率への寄与は無視できる(大気 1m³に含まれるヨウ素量は最大 2 $\times 10^{-6}$ mg程度である。また、活性炭カートリッジに含まれるヨウ素量も分析時に添加するヨウ素担体(I⁻: 10mg)に比べると無視できる)。

^{*2} コンディショニングの方法については、2.6 を参照。

^{*3} ミリポア社製 Milli-Qシリーズ程度の性能を有するもの。

- (1) 内管の右端（細くなっている方）に石英ウールを詰め、内管内に活性炭カートリッジ中の活性炭（両側のろ紙を含む）を入れる*⁴。
- (2) 試料（活性炭）にヨウ素担体溶液（10mg I⁻/ml）1mlを正確に添加し、内管の左端を石英ウールで止める。
- (3) 外管の細くなっている部分の右端に石英ウールを詰め、左端から活性炭 3g を入れ、左端を石英ウールで止める。
- (4) 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。
- (5) 外管を三連式管状型電気炉に設置し、次いで内管を外管内に取り付ける。
- (6) 電気炉（C：活性炭保温用）の温度を 150℃に、電気炉（B）の温度を 750℃にする。
- (7) 内管に酸素ガス（流速：100ml/分）と窒素ガス（流速：50ml/分）を、外管に酸素ガス（流速：100ml/分）を流す。
- (8) 電気炉（A）を試料の中央に合わせ、温度を 150℃にして 10 分間加熱し、水分を追い出す。
- (9) 電気炉（A）の温度を 150℃から 750℃まで徐々に上昇させ、試料を燃焼する*⁵。
- (10) 試料の燃焼終了後、以下の手順でヨウ素を吸着した活性炭の燃焼操作を行う。
- (11) 電気炉（B）の温度を 500℃に設定する。
- (12) トラップ管の細い部分の左端に石英ウールを詰め、活性炭 0.5g を右端から入れ、右端を石英ウールで止める。
- (13) 外管左端のボールジョイント部分に、クランプを用いてトラップ管を接続する。
- (14) 外管を右にずらし、トラップ管が電気炉（C）に、外管に詰めた活性炭の右端部分が電気炉（B）の左端になるようにする。
- (15) 酸素ガスを外管（流速：50ml/分）と内管（流速：毎分 60ml/分）に流す。*⁶
- (16) 電気炉（B）を徐々に左に移し、活性炭を完全に燃焼する。*⁷

3.2.2 分離・精製用試料溶液の調製

- (1) 3.2.1 においてヨウ素を吸着した活性炭を 100ml 三角フラスコに移し、水酸化ナトリウム溶液（24W/V%）20ml を加える。空気冷却管の一端にゴム栓を付けたものを三角フラスコに取り付け、ホットプレート上で 1 時間加熱して、ヨウ素を浸出する。

*⁴ 活性炭を内管に詰める際、薄くまんべんなく広げて詰めると急激な燃焼反応が起こりやすくなるため、すき間のないように密に充填した方がよい。

*⁵ 例として、150℃から 750℃までは 100℃/20 分で昇温させ、750℃で 3.5 時間燃焼を続ける。

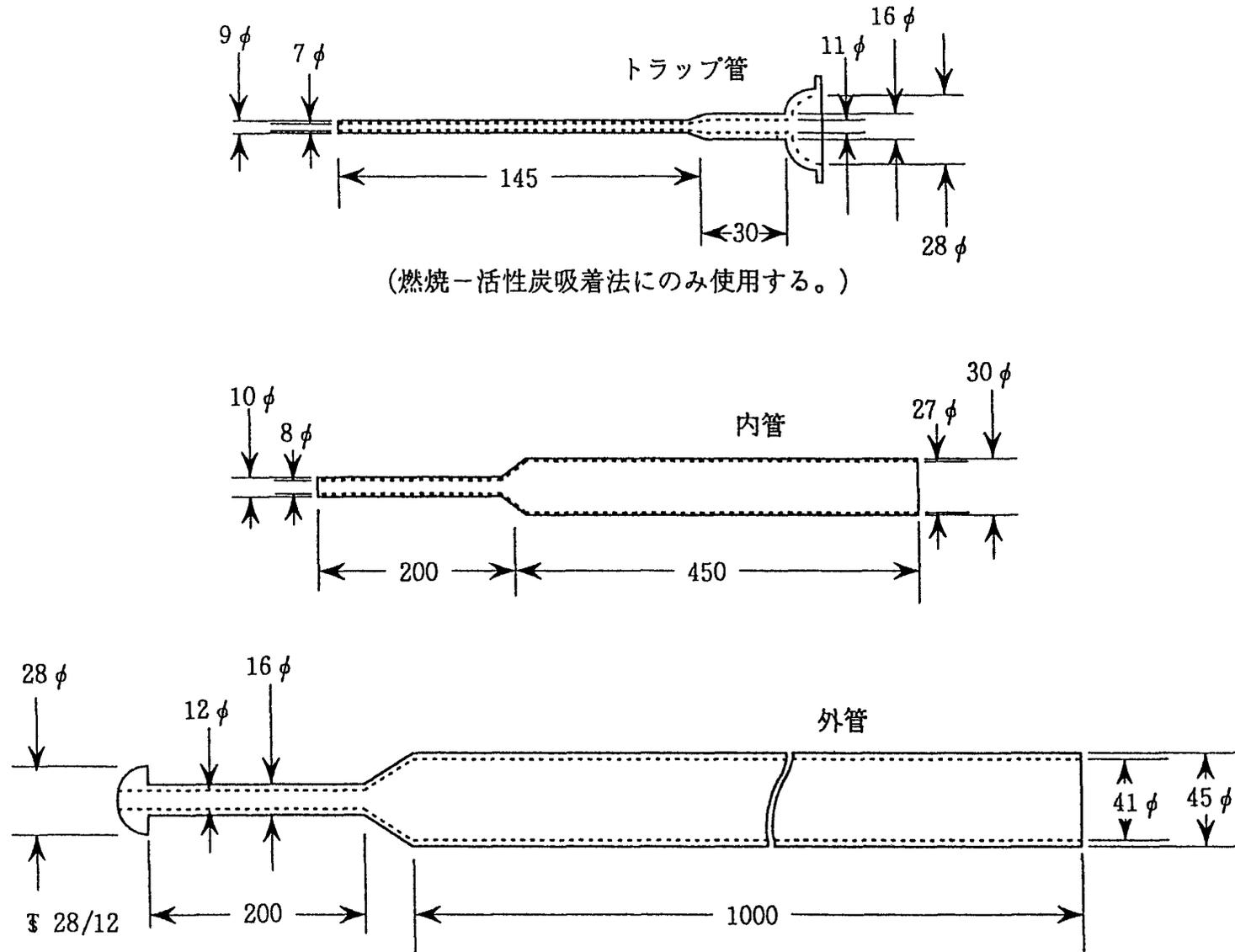
*⁶ 活性炭の着火、燃焼状態と石英管内の圧力を見ながら、内管の酸素ガスの流量を調節する。

*⁷ 燃焼終了後、ジョイント部にタール分の付着が認められたら、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。

- (2) 放冷後、空気冷却管を取り外し、分離型ろ過器(47mmφ)及びガラス繊維ろ紙(GA100, 47mmφ)と定量ろ紙(No. 5C, 47mmφ)を用いて吸引ろ過し*⁸、水で洗浄する。ろ液及び洗液は500mlビーカーに受ける。
- (3) 水を加え容量を400ml程度とした後、亜硫酸ナトリウム(5W/V%) 5mlをかきまぜながら加え*⁹、分離・精製用試料溶液とする。

*⁸ ガラス繊維ろ紙を上、定量ろ紙を下にして重ねて用いる。

*⁹ ヨウ素を IO_3^- から I^- へ還元する。



(燃焼-活性炭吸着法にのみ使用する。)

図 3.1 石英管

材質：透明石英
単位：mm

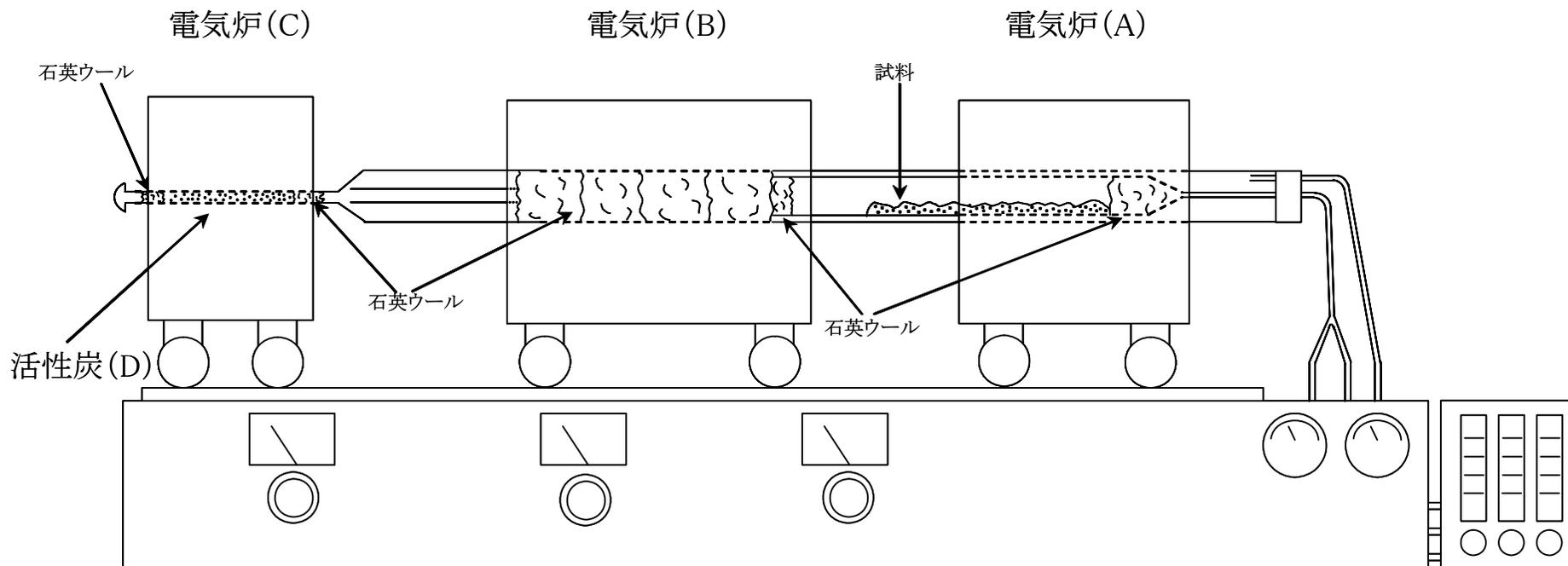


図 3.2 三連式管状型電気炉

3.2.3 固相抽出法によるヨウ素の分離・精製 *10

- (1) 固相抽出用ディスクを分離型ろ過器に取り付け、第2章2.6の方法でコンディショニングをする。
- (2) 3.2.2で得た分離・精製用試料溶液を分離型ろ過器に入れ吸引（(4)の操作までの流速は220ml/分以下とし、固相抽出用ディスクの表面には常に少量の溶液を残す状態に保つ）してヨウ素を固相抽出用ディスクに捕集する。*11
- (3) 少量の純水で試料溶液の入ったビーカーを洗浄する。洗浄液は分離型ろ過器に入れ吸引する。
- (4) 純水 20ml で分離型ろ過器内壁を洗浄し吸引する。
- (5) 流速 9ml/分以下で硝酸(1+13)溶液 15ml 流し、ヨウ素を溶離する（完全に吸引する）。溶離液はビーカー（容量 50ml）に受ける。
- (6) 溶離液を 50ml 全量フラスコに移し、次亜塩素酸ナトリウム溶液 0.5ml を加える*12。
- (7) 硝酸(1+13)を全量フラスコの標線まで加え、よく振り混ぜ測定原液とする。

3.2.4 測定溶液の調製

- (1) 3.2.3(7)で調製した測定原液 0.5ml を 100ml 全量フラスコに分取し、硝酸(1+13)溶液で定容とする。
- (2) (1)で調製した溶液 0.5ml を 50ml 全量フラスコに分取し、内部標準としてインジウム標準溶液($1\mu\text{g In/ml}$) 0.5ml を加える。
- (3) 硝酸(1+13)を全量フラスコの標線まで加え、よく振り混ぜヨウ素 127 測定溶液とする。
- (4) 3.2.3(7)で調製した測定原液 25ml を 50ml 全量フラスコに分取し、内部標準としてインジウム標準溶液($1\mu\text{g In/ml}$) 0.5ml を加える。
- (5) 硝酸(1+13)を全量フラスコの標線まで加え、よく振り混ぜヨウ素 129 測定溶液とする。

3.2.5 ヨウ素 129 の定量

3.2.4(3)及び(5)で得た測定溶液について、第9章に従ってヨウ素 127（回収率）とヨウ素 129 の定量を行う。

*10 条件設定の詳細は〔解説A〕を参照のこと。

*11 吸引量の設定については〔解説A〕を参照のこと。

*12 ヨウ素をI⁻からIO₃⁻へ酸化する。詳細は〔解説B〕を参照のこと。

第 4 章 土壌

予め乾燥した試料を燃焼し^{*1}、発生した気体状ヨウ素を活性炭に捕集後、アルカリ溶液で浸出し、固相抽出用ディスクにより分離・精製後、ICP-MSによりヨウ素 127 及びヨウ素 129 を測定し、試料中のヨウ素 129 濃度を求める。^{*2}

試料の前処理、化学分離から ICP-MS による測定までに要する時間は約 10 時間である。

4.1 試薬・器具・装置

(1) 燃焼法

3.1 に同じ。

(2) アルカリ浸出法

試薬

担体溶液 ヨウ素担体溶液 (10mg I⁻/ml)

塩類 炭酸ナトリウム (5W/V%)

亜硫酸ナトリウム溶液 (5W/V%)

器具 250ml ポリプロピレン製広口ビン、ガラス繊維ろ紙 (GA200 90mm φ)、
ブフナーろうと (90mm φ)、ビーカー (300ml、500ml)

装置 アスピレーター、純水製造装置^{*3}

4.2 分析操作

4.2.1 ヨウ素の捕集

燃焼法

図 3.2 を参照しながら操作を行う。

- (1) 内管の右端 (細くなっている方) に石英ウールを詰め、内管内に試料 10 g 乾土 (風乾または 70°C 程度で乾燥したもの) を入れる。
- (2) 試料にヨウ素担体溶液 (10mg I⁻/ml) 1ml を正確に添加し、内管の左端を石英ウールで止める。

^{*1} アルカリ浸出法も適用できるが、試料に吸着した放射性ヨウ素と浸出時に添加するヨウ素担体の挙動が多少異なるため、得られるヨウ素 129 濃度が若干低めの値となる可能性がある。

詳細は〔解説 F〕を参照のこと。

^{*2} 試料中に含まれるヨウ素の回収率への寄与は 5% 以下である (土壌 10g には 0.01mg から 0.4mg 程度のヨウ素が含まれる)。

回収率の補正を正確に行う必要がある時は〔解説 G 土壌試料中の安定ヨウ素の定量〕に従って、試料中のヨウ素を定量する。

^{*3} ミリポア社製 Milli-Q シリーズ程度の性能を有するもの。

(3) 3.2.1の(3)以降と同様の操作を行う。^{*4}

アルカリ浸出法

- (1) 試料 10g 乾土（70℃程度で乾燥したもの）を 250ml ポリプロピレン製広口ビンに入れる。
- (2) ヨウ素担体（10mg I⁻/ml）1mlを正確に加える。
- (3) 炭酸ナトリウム溶液（5W/V%）100ml と、亜硫酸ナトリウム溶液（5W/V%）5ml を加える。
- (4) ふたをしっかりと閉めて、手で3分間振とうする。
- (5) ポリプロピレン製広口ビンの内容物をブフナーろうと（90mmφ）とガラス繊維ろ紙（GA 200 90mmφ）を用いて吸引ろ過し、不溶物は純水で洗浄する。ろ液及び洗液は 300ml ビーカーに受ける。
- (6) ろ紙と不溶物を先の 250ml ポリプロピレン製広口ビンに戻し、炭酸ナトリウム溶液（5W/V%）50ml と亜硫酸ナトリウム溶液（5W/V%）2.5ml を加える。
- (7) (4)、(5)の操作をくり返す。ろ紙と不溶物は廃棄する。
- (8) (5)及び(7)で得られた溶液を、ブフナー漏斗（90mmφ）とガラス繊維ろ紙（GA200 90mmφ）を用いて吸引ろ過し、不溶物は純水で洗浄する。ろ液及び洗液は 500ml ビーカーに受ける。

4.2.2 分離・精製用試料溶液の調製

(1) 燃焼法

3.2.2と同様の操作を行い、分離・精製用試料溶液を調製する。

(2) アルカリ浸出法

4.2.1(8)の500mlビーカーに水を加え、容量を400～500mlとし、分離・精製用試料溶液とする。

4.2.3 固相抽出法によるヨウ素の分離・精製

4.2.2で得た分離・精製用試料溶液について、3.2.3と同様の操作を行いICP-MS測定原液を調製する。

4.2.4 測定溶液の調製

4.2.3で調製した測定原液について、3.2.4に従いヨウ素127及びヨウ素129測定溶液を調製する。

4.2.5 ヨウ素129の定量

4.2.4で得た測定溶液について、第9章に従い、ICP-MSを用いて回収率（ヨウ素127）及びヨウ素129の定量を行う。

^{*4} 土壌は、大気浮遊じんに比べて有機物含有量が少ないため、燃焼時間は少なくてもよい。例えば、150℃から650℃までは100℃/30分で昇温させ、650℃で1時間燃焼を続ける。

第 5 章 降下物

大型水盤に捕集された塵埃及び降水を試料とする。

試料中のヨウ素を、固相抽出法により分離・精製後、ICP-MS によりヨウ素 127 及びヨウ素 129 を測定し、試料中のヨウ素 129 濃度を求める。

試料の前処理、化学分離から ICP-MS による測定までに要する時間は約 4 時間である。

5.1 試薬・器具・装置

試薬

| | |
|------|---|
| 標準溶液 | インジウム標準溶液 ($1 \mu\text{g In/ml}$) |
| 担体溶液 | ヨウ素担体溶液 ($10\text{mg I}^-/\text{ml}$) |
| 酸類 | 硝酸 (1+3) |
| 塩類 | 次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素量 5%) 亜硫酸ナトリウム溶液 (5W/V%) |

固相抽出ディスク 固相抽出用ディスク (Empore Anion-SR)

器具 ガラス繊維ろ紙 (GA200, 47mm ϕ)、定量ろ紙 (No. 5C, 47mm ϕ)、メスシリンダー (2L)、ビーカー (3L)、全量フラスコ (50ml, 100ml)、分離型ろ過器 (47mm ϕ)、分注器

装置 アスピレーター、超純水製造装置*¹

5.2 分析操作

5.2.1 分離・精製用試料溶液の調製

- (1) 1L をメスシリンダーを用いて (全量が 1L に達しない場合は全量を用いる) 2L ビーカーに分取する。
- (2) ヨウ素担体溶液 ($10\text{mg I}^-/\text{ml}$) 1ml を正確に加え、次いで亜硫酸ナトリウム溶液 (5W/V%) 2ml を加え、よくかくはんする。
- (3) 分離型ろ過器 (47mm ϕ) 及びガラス繊維ろ紙 (GA200, 47mm ϕ) と定量ろ紙 (No. 5C, 47mm ϕ) を用いて吸引ろ過し、残留物は純水で洗浄する。ろ液及び洗液は 2L ビーカーに受け、分離・精製用試料溶液とする。

5.2.2 固相抽出法によるヨウ素の分離・精製

5.2.1 で得た分離・精製用試料溶液について、3.2.3 と同様の操作を行い、ICP-MS 測定原液を調製する。

*¹ ミリポア社製 Milli-Q シリーズ程度の性能を有するもの。

5.2.3 測定溶液の調製

5.2.2 で調製した測定原液について、3.2.4 に従いヨウ素 127 及びヨウ素 129 測定溶液を調製する。

5.2.4 ヨウ素 129 の定量

5.2.3 で得た測定溶液について、第 9 章に従って回収率（ヨウ素 127）及びヨウ素 129 の定量を行う。

第 6 章 飲料水

試料中のヨウ素を、固相抽出法により分離・精製後、ICP-MS によりヨウ素 127 及びヨウ素 129 を測定し、試料中のヨウ素 129 濃度を求める。

試料の前処理、化学分離から ICP-MS による測定までに要する時間は約 4 時間である。

6.1 試薬・器具・装置

試薬

| | |
|------|---|
| 標準溶液 | インジウム標準溶液 ($1 \mu\text{g In /ml}$) |
| 担体溶液 | ヨウ素担体溶液 ($10\text{mg I}^-/\text{ml}$) |
| 酸類 | 硝酸 (1+3) |
| 塩類 | 次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素量 5%) 亜硫酸ナトリウム溶液 (5W/V%) |

固相抽出ディスク 固相抽出用ディスク (Empore Anion-SR)

器具 ガラス繊維ろ紙 (GA200、 $47\text{mm } \phi$)、定量ろ紙 (No. 5C、 $47\text{mm } \phi$)、メスシリンダー (2L)、ビーカー (3L)、全量フラスコ (50ml、100ml)、分離型ろ過器 ($47\text{mm } \phi$)、分注器

装置 アスピレーター、超純水製造装置*¹

6.2 分析操作

6.2.1 分離・精製用試料溶液の調製

- (1) 試料 2L をメスシリンダーを用いて 3L ビーカーに分取する。
- (2) ヨウ素担体溶液 ($10\text{mg I}^-/\text{ml}$) 1ml を正確に加え、次いで亜硫酸ナトリウム溶液 (5W/V%) 2ml を加え、よくかくはんし、分離・精製用試料溶液とする。

6.2.2 固相抽出法によるヨウ素の分離・精製

6.2.1 で得た分離・精製用試料溶液について、3.2.3 と同様の操作を行い、ICP-MS 測定原液を調製する。

6.2.3 測定溶液の調製

6.2.2 で調製した測定原液について、3.2.4 に従いヨウ素 127 及びヨウ素 129 測定溶液を調製する。

6.2.4 ヨウ素 129 の定量

6.2.3 で得た測定溶液について、第 9 章に従って回収率 (ヨウ素 127) 及びヨウ素 129 の定量を行う。

*¹ ミリポア社製 Milli-Q シリーズ程度の性能を有するもの。

第 7 章 牛乳

試料中のヨウ素を、イオン交換法と溶媒抽出法により分離・精製後、ICP-MSによりヨウ素 127 及びヨウ素 129 を測定し、試料中のヨウ素 129 濃度を求める。^{*1, *2}

試料の前処理、化学分離から ICP-MS による測定までに要する時間は約 7 時間である。

7.1 試薬・器具・装置

試薬

| | |
|---------|---|
| 標準溶液 | インジウム標準溶液 (1 μ g In /ml) |
| 担体溶液 | ヨウ素担体溶液 (10mg I ⁻ /ml) |
| 酸類 | 塩酸 硝酸 硝酸 (1+13) |
| 塩類 | 次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素量 5%) 亜硫酸ナトリウム溶液 (5W/V%) 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (7W/V%) |
| 有機溶媒 | キシレン |
| イオン交換樹脂 | 陰イオン交換樹脂 (Dowex 1-X8、50~100mesh) 陰イオン交換樹脂のコンディショニングについては、2.7 を参照。 |
| 器具 | 定量ろ紙 (No. 5C, 47mm ϕ)、定量ろ紙 (No. 5A, 90mm ϕ)、メスシリンダー (100ml)、ビーカー (100ml、200ml、300ml)、イオン交換カラム (10mm ϕ)、ガラスろと、分液ろと (100ml、200ml)、全量フラスコ (50ml、100ml (短形がよい))、分離型ろ過器 (47mm ϕ)、分注器 |
| 装置 | アスピレーター、超純水製造装置 ^{*3} 、ホットプレート |

7.2 分析操作

7.2.1 陰イオン交換樹脂によるヨウ素の分離・精製

- (1) 牛乳 0.1L をメスシリンダーを用いて 200ml ビーカーに分取する。
- (2) ヨウ素担体溶液 (10mg I⁻/ml) 1ml を正確に加える。
- (3) 亜硫酸ナトリウム溶液 (5W/V%) 1ml を加え、2 分間かくはんする。
- (4) 陰イオン交換樹脂カラム (Dowex 1-X8 50~100mesh、樹脂量 5ml) に流速 7ml/分程度で流す。

^{*1} 牛乳試料の分析では、固相抽出法を適用しない。詳細は〔解説G〕を参照のこと。

^{*2} 牛乳 100ml に含まれるヨウ素は 0.02mg 程度であるため、試料中に含まれるヨウ素の回収率への寄与は無視できる。

^{*3} ミリポア社製 Milli-Q シリーズ程度の性能を有するもの。

- (5) 新たな分液ろうとを用いて温水 (60℃) 100mlをカラムに流す。*⁴
- (6) 少量の純水を用いて樹脂をカラムから 200ml ビーカーに移す。
- (7) 次亜塩素酸ナトリウム溶液 2.5mlを加え、よくかくはんして 10 分間静置する。*⁵
- (8) 分離型ろ過器(47mm φ)と定量ろ紙 (No. 5C, 47mm φ) を用いて吸引ろ過し、樹脂は純水で洗淨する。ろ液及び洗液は 200ml ビーカーに受ける。
- (9) 樹脂を(6)で用いた 200ml ビーカーに移し、次亜塩素酸ナトリウム溶液を 2.5ml 加え、よくかくはんして 5 分間静置する。
- (10) 分離型ろ過器(47mm φ)と定量ろ紙 (No. 5C, 47mm φ) を用いて吸引ろ過し、純水で洗淨する。ろ液及び洗液は(8)の 200ml ビーカーに合わせ、分離・濃縮用試料溶液とする。

7.2.2 溶媒抽出法によるヨウ素の分離・濃縮

- (1) ガラス棒でかき混ぜながら、7.2.1 で得られた分離・濃縮用試料溶液に塩酸 10ml をゆっくり加え、溶液からの発泡がなくなるまでかき混ぜる。
- (2) ホットプレート上で 10 分煮沸し、発生する塩素を十分追い出す。*⁶
- (3) 放冷後、水を加えて液量を 100ml とし、200ml 分液ろうとに移す。
- (4) キシレン 50mlを加え、時々ガス抜きを行いながら、1 分間激しく振り混ぜる。水相を新たな 200ml分液ろうとに移し、キシレンを捨てる。*⁷
- (5) キシレン 50mlと塩酸ヒドロキシルアミン溶液*⁸ (7W/V%) 5mlを加える。栓をして、溶液を軽く振り混ぜ、10 分間放置する。
- (6) 時々ガス抜きを行いながら、分液ろうとを 1 分間激しく振り混ぜる。*⁹ 水相を新たな 200ml分液ろうとに移し、有機相を水 100mlを入れた別の 200ml分液ろうとに移す。
- (7) 操作(6)の水相を入れた分液ろうとに、キシレン 50ml と塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (7W/V%) 0.2ml を加え、栓をして溶液を軽く振り混ぜ、2 分間放置する。
- (8) 時々ガス抜きを行いながら、分液ろうとを 1 分間激しく振り混ぜる。
- (9) 水相は捨て、有機相を操作(6)の有機相の残った 200ml 分液ろうとに移す。
- (10) 分液ろうとを 1 分間激しく振り混ぜ、有機相を洗淨する。水相を捨てる。
- (11) 水 40mlと亜硫酸ナトリウム溶液*¹⁰ (10W/V%) 0.25mlを加え、時々ガス抜きを行いながら、1 分間激しく振り混ぜる。*¹¹
- (12) 定量ろ紙 (No. 5A, 90mm φ) を用いて水相をろ過しながら*¹²、300ml ビーカーに移す。

*⁴ 樹脂に乳脂肪分が残ると、のちの分析操作に支障をきたす。

*⁵ ヨウ素をI⁻からIO₃⁻へ酸化する。

*⁶ 塩素が発生するので、ドラフトチェンバー内で行う。

*⁷ 残っている塩素を取り除くための操作である。

*⁸ ヨウ素をIO₃⁻からI₂へ還元する。

*⁹ 有機相は赤紫色となる。

*¹⁰ I₂をI⁻へ還元する。

*¹¹有機相は無色となる。

*¹²キシレンを取り除くための操作である。

- (13) 有機相には水 40ml を加え、時々ガス抜きを行いながら、1 分間激しく振り混ぜる。
- (14) 水相を操作(12)と同様にろ過し、(12)の 300ml ビーカーに合わせる。キシレンを捨てる。
- (15) ビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート上で 20 分間加熱、沸騰させる。^{*13}
放冷後、100ml 全量フラスコに移して、硝酸 7ml ^{*14}と次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素量 5%）を 0.5ml 加え ^{*15, *16}、水で定容とし ICP-MS 測定原液とする。

7.2.3 測定溶液の調製

7.2.2 で調製した測定原液について、3.2.4 に従いヨウ素 127 及びヨウ素 129 測定溶液を調製する。^{*16}

7.2.4 ヨウ素 129 の定量

7.2.3 で得た測定溶液について、第 9 章に従い ICP-MS を用いてヨウ素 127 及びヨウ素 129 の定量を行う。

^{*13}キシレンを除くための操作である。キシレンが残っていると、次亜塩素酸ナトリウム溶液と反応して溶液が白くにごる。

^{*14}溶液を硝酸（1+13）溶液とする。

^{*15}ヨウ素を I⁻から IO₃⁻へ酸化する。

^{*16}分注器を用いて 1ml 分取できるよう、短形（首の短い）全量フラスコを用いる。

^{*17}全量フラスコから直接分取する。

第 8 章 葉菜

試料表面に付着したヨウ素を還元剤を含むアルカリ溶液に抽出し、不溶解物をろ別した後、ろ液中のヨウ素を固相抽出法により分離・精製する。^{*1}

試料の前処理、化学分離から ICP-MS による測定までに要する時間は約 5 時間である。

8.1 試薬・器具・装置

試薬

| | |
|------|--|
| 標準溶液 | インジウム標準溶液 (1 μ g In /ml) |
| 担体溶液 | ヨウ素担体溶液 (10mg I ⁻ /ml) |
| 酸類 | 硝酸 (1+13) |
| 塩類 | 炭酸ナトリウム溶液 (5W/V%) 次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素量 5%) 亜硫酸ナトリウム溶液 (5W/V%) |

固相抽出ディスク 固相抽出用ディスク (Empore Anion-SR)

器具 ガラス繊維ろ紙 (GA200, 47mm ϕ)、定量ろ紙 (No. 5C, 47mm ϕ)、ポリプロピレン製広口ビン (250ml)、ビーカー (300ml、500ml)、全量フラスコ (50ml、100ml)、分離型ろ過器 (47mm ϕ)、分注器

装置 アスピレーター、超純水製造装置^{*2}

^{*1} 試料中に含まれるヨウ素による回収率への寄与は 0.1%程度以下である。各種野菜のヨウ素濃度を以下に示す。

| 野 菜 | ヨウ素濃度 (μ 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 |
| ハウレンソウ | 0.01 ~0.1 |

^{*2} ミリポア社製 Milli-Qシリーズ程度の性能を有するもの。

8.2 分析操作

8.2.1 ヨウ素の抽出

- (1) 試料 10g 生を適当な大きさに切り、250ml ポリプロピレン製広口ビンに入れる。
- (2) ヨウ素担体溶液 (10mg I⁻/ml) 1mlを正確に加える。
- (3) 炭酸ナトリウム溶液 (5W/V%) 100ml と亜硫酸ナトリウム溶液 (5W/V%) 5ml を加える。
- (4) ふたをしっかりと閉めて、手で3分間よく振とうする。
- (5) 分離型ろ過器(47mmφ)とガラス繊維ろ紙 (GA200, 47mmφ) を用いて吸引ろ過し、不溶物は純水で洗浄する。ろ液及び洗液は 300ml ビーカーに受ける。
- (6) ろ紙と不溶物を元の 250ml ポリプロピレン製広口ビンに戻し、炭酸ナトリウム溶液 (5W/V%) 100ml と亜硫酸ナトリウム溶液 (5W/V%) 5ml を加える。
- (7) (4)、(5)の操作をくり返す。ろ紙と不溶物は廃棄する。
- (8) (5)及び(7)で得られた溶液を、分離型ろ過器(47mmφ)と定量ろ紙 (No. 5C, 47mmφ) を用いて吸引ろ過し、不溶物は純水で洗浄する。ろ液及び洗液は 500ml ビーカーに受ける。

8.2.2 分離・精製用試料溶液の調製

水を加え容量を 400ml から 500ml 程度とし、分離・精製用試料溶液とする。

8.2.3 固相抽出法によるヨウ素の分離・精製

8.2.2 で得た分離・精製用試料溶液について、3.2.3 と同様の操作を行い、ICP-MS測定原液を調製する。^{*3}

8.2.4 測定溶液の調製

8.2.3 で調製した測定原液について、3.2.4 に従いヨウ素 127 およびヨウ素 129 測定溶液を調製する。

8.2.5 ヨウ素 129 の定量

8.2.4 で得た測定溶液について、第 9 章に従い、ICP-MS を用いてヨウ素 127 及びヨウ素 129 の定量を行う。

^{*3} 試料の種類によっては固相抽出用ディスクが詰まることがある。このときは詰まる前に通液をやめ、2枚以上のディスクを用いて何度かに分けて分離を行う。

第 9 章 ICP-MS によるヨウ素 129 の定量

ICP-MSは、アルゴンガスを 27.12MHzもしくは 40.68MHzの高周波で励起し、その熱エネルギーを用いて溶液中の化合物を解離させてイオン化する。生成したイオンを質量電荷比（質量数／電荷数）^{*1}（以下、 m/z と記す）で振り分け、特定のイオンのみフィルターを通して計数する方法である。ヨウ素 129 の測定には、 $^{129}\text{I}^+$ つまり $m/z129$ のイオンを計数することになる。本章では、第 3 章から第 8 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、 $m/z127$ と 115 との強度の比から回収率の補正用に添加したヨウ素担体（安定ヨウ素 ヨウ素 127）の量を、 $m/z129$ と 115 との強度の比からヨウ素 129 の量を求める。

なお、ICP-MSによるヨウ素 129 の測定においては、アルゴンガス中に微量ではあるが不純物として存在するキセノン 129 の影響を考慮する必要がある。^{*2}

9.1 測定装置

ICP-MS（四重極型）^{*3}

9.2 測定機器に関する注意

プラズマ点灯前の確認事項

- (1) サンプリングおよびスキマーコーンの汚れ^{*4}
- (2) 冷却水^{*5}
- (3) 装置に附随するチューブ類の劣化^{*6}
- (4) アルゴンガスの残量^{*7}

9.3 測定前操作

試料の測定に先立ち、以下の操作を行う。

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

^{*2} 詳細は〔解説C〕を参照のこと。

^{*3} 横河アナリティカルシステムズ社製 Agilent7500 と同等の性能を有すること。

^{*4} コーンが汚れていると感度が低下するとともに、安定したデータが得られなくなる。

^{*5} 冷却水循環装置の冷却水が蒸発等により不足した場合、装置の冷却が不十分となり、測定中に運転が停止する場合がある。

^{*6} 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。

^{*7} 7m^3 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）

9.3.1 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 のインターフェースが安定するまで約 30 分間待つ。

9.3.2 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洗浄する。
- (2) チューニング溶液^{*8}を用いて感度調整、マス軸調整を行う。^{*9}
- (3) 硝酸 (1+13) を導入し、トーチまでの試料経路を洗浄する。
- (4) 測定する m/z、測定時間、くり返し測定回数などの条件を設定する。^{*10}

9.4 ヨウ素の定量

回収率補正用に添加したヨウ素 127 とヨウ素 129 は、測定溶液の希釈倍率が違うため別々に測定する必要がある。測定の順序は、ヨウ素 127、ヨウ素 129 の順とする。^{*11}

9.4.1 ヨウ素 127 の定量

- (1) ヨウ素 127 標準溶液^{*12} (0.1 μ g/ml) 0, 0.1, 0.5, 1, 5, 10ml を正確に 100ml 全量フラスコに分取し、内部標準としてインジウム標準溶液 (1 μ g/ml) 1ml を加える。
- (2) 硝酸 (1+13) を全量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/z127 と 115 の強度比を求め、ヨウ素 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/z127 と 115 の強度比と検量線から、測定試料溶液のヨウ素 127 濃度 (ng/ml) を求める。^{*14}

^{*8} 通常はイットリウムやタリウムの標準溶液 (10ng/ml程度) を用いる。

^{*9} この調整により感度 (検出下限値など) が決まる。

^{*10} 測定時間は 3 秒、くり返し回数はそれぞれ 5 回とする。

^{*11} ヨウ素 129 の測定の際には、同時に高濃度のヨウ素 127 も装置内に入る。このため、ヨウ素 129 の測定後にヨウ素 127 を測定する際には、長時間の装置内の洗浄操作が必要となる。

^{*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^- としておく。調製方法については、2.1 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 分間以上硝酸 (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 (詳細は [解説D] を参照)。

9.4.2 ヨウ素の回収率の計算

得られた結果から、ヨウ素の回収率を次式に従って計算する。

$$Y = I_R / I_0$$

$$I_R = C_{127} \times V \times D_{127} / 10^6$$

Y : ヨウ素の回収率

I_0 : 添加したヨウ素 127 の量 (mg)

I_R : 化学分離後のヨウ素 127 の回収量 (mg)

C_{127} : 測定試料溶液のヨウ素 127 濃度 (ng/ml) *¹⁵

V : 測定原液量(ml) ←本法では 50(ml)

D_{127} : 測定原液から測定試料溶液の希釈倍率←本法では 20000 倍

9.4.3 ヨウ素 129 の定量

- (1) ヨウ素 129 標準溶液 (0.65Bq/ml) 0, 0.1, 0.5, 1, 5, 10ml を正確に 100ml 全量フラスコに分取し、ヨウ素担体溶液 (10mgI⁻/ml) 0.9ml*¹⁶、次亜塩素酸ナトリウム溶液 0.15ml*¹⁷及び内部標準としてインジウム標準溶液(1μg/ml) 1mlを加える。
- (2) 硝酸 (1+13) を全量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。*¹⁸
- (3) 検量線用溶液を順次導入し、m/z129 と 115 の強度比を求め、ヨウ素 129 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/z129 と 115 の強度比と検量線から測定試料溶液のヨウ素 129 濃度 (mBq/ml) を求める。*¹⁹

*¹⁵各章の操作で、ヨウ素 127 の回収率が 100%とした時の測定溶液のヨウ素濃度は 10ng/mlとなる。

*¹⁶ヨウ素 127 がm/z129 に影響を与えるので、マトリックスをマッチングさせ取り除くために添加する。

*¹⁷標準溶液中のヨウ素の化学形をIO₃⁻とする。

*¹⁸ 0.65~65mBq/ml (0.1~10ng/ml) 程度の検量線を作成する。ヨウ素 129 の比放射能は、6.53 × 10⁶ (Bq/g) である。

*¹⁹測定後は 5 分間以上硝酸 (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。

9.4.4 放射能濃度の計算

得られた結果から、ヨウ素 129 の放射能濃度を次式に従って計算する。

$$A = A_R / Y / W$$

$$A_R = C_{129} \times V \times D_{129} / 10^3$$

A : 試料中のヨウ素 129 の濃度 (Bq/kg、L 等)

A_R : 化学分離後のヨウ素 129 量 (Bq)

Y : ヨウ素の回収率

W : 供試量 (kg、L 等)

C₁₂₉ : 測定試料溶液のヨウ素 129 濃度 (mBq/ml)

V : 測定原液量(ml) ←本法では 50(ml)

D₁₂₉ : 測定原液から測定試料溶液の希釈倍率←本法では 2 倍

解

説

解説 A 固相抽出用ディスクの性能と特性

ヨウ素に対して高い相対的選択性を持つ米国 3M™社製固相抽出用ディスク Empore™ Anion-SR（以下、固相抽出用ディスクと記す。）を、環境試料中のヨウ素 129 の分離に用いることを目的として、その性能及び特性を確認した。なお本検討において、試料に加えるヨウ素担体（ヨウ素 127）の量は、交換容量の検討（1.4）では 100mgとし、その他の検討では 10mgとした。

1. 固相抽出用ディスクの特徴

固相抽出用ディスクは、糸状のテフロン^(R)*1に充填剤(陰イオン交換体)が固定された、厚さ約 0.5mmの膜状ディスク型固相である。その組成は重量の約 90%が充填剤で、残りの 10%がテフロン繊維である。粒径の揃った充填剤が均一に固定されているので、固相中での溶液の流れが均一となり、かつ試料との接触表面積が大きくなるので、多量の試料を短時間で流しても捕集効率が高く維持されるという特徴を有している。

2. 通過溶液の pH によるヨウ素の捕集率への影響

固相抽出用ディスクを通過する試料溶液の pH がヨウ素の捕集率に及ぼす影響を調べるため、ヨウ素担体を加えた水溶液に硝酸または水酸化ナトリウム溶液を加えて pH1~14 の数種類の溶液を調製した。この溶液を固相抽出用ディスクに通液した後（流速 9ml/分）、捕集されたヨウ素を次亜塩素酸ナトリウム溶液 15ml で溶離した（流速 9ml/分）。溶離液を、1mol/L 硝酸を用いて測定に適した濃度に希釈後、内部標準としてインジウムを添加し、ICP-MS でヨウ素を定量した。

pH とヨウ素の捕集率の関係を図 A.1 に示す。pH2~14 の範囲で捕集率はほぼ 100%であったが、pH2 以下において捕集率の低下が見られた。そこで、硝酸または塩酸を用いて pH1~2 の溶液を調製し、同様に捕集率を求めた。結果を図 A.2 に示す。塩酸を用いて pH を調整した溶液については、pH1~2 においても捕集率の低下は見られなかった。このことから、低 pH 領域でのヨウ素の捕集率の低下は溶液の pH ではなく、溶液中の硝酸イオンがヨウ素の捕集を妨害するものと考えられる。なお、本法は、固相抽出用ディスクに通液する試料溶液の pH は 2 以下となることはないのでこの影響は受けない。

*1 テフロン^(R)はデュポン社が製造、販売するフッ素樹脂の登録商標（商品名）である。

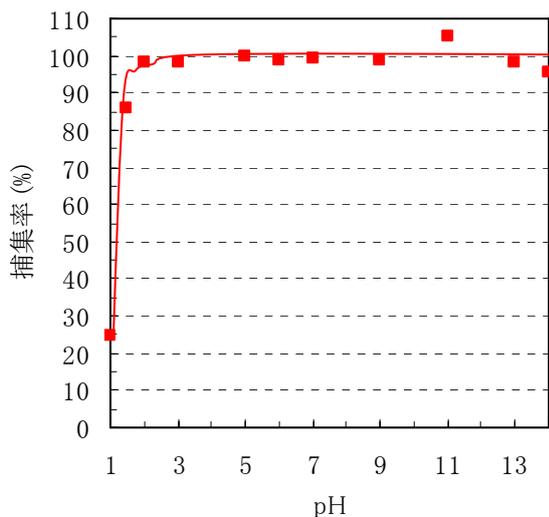


図 A. 1 ヨウ素捕集率への pH 影響
(硝酸または水酸化ナトリウム溶液)

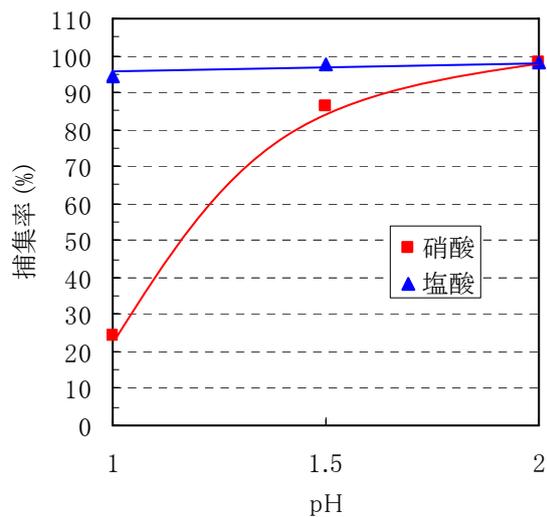


図 A. 2 硝酸溶液と塩酸溶液による捕集率の違い

3. 通液速度の影響

2. で示したとおり、通液速度 9ml/分ではヨウ素がほぼ 100%捕集される。しかし、この流速を用いたときの操作時間は 1 試料あたり 30 分程度である。そこで、試料溶液の導入及び溶離時の速度をそれぞれ変えて、さらに短時間でヨウ素を分離できる条件を検討した。

ヨウ素担体を加えた pH6 の溶液を用い、導入及び溶離の通液速度を 9ml/分(低速)と 220ml/分(高速)との 2 種類の速度を組み合わせることで捕集-溶離率を調べた。結果を表 A. 1 に示す。表 A. 1 の結果から、溶離操作の通液速度を低速にすれば導入操作の通液速度が多少速くても良好な捕集率が得られた。

この結果より、本法では溶離時の通液速度を低速で行い、それ以外(コンディショニング及び試料溶液の導入)の通液速度を高速で行うこととした。これにより、ヨウ素の分離操作時間を 12 分程度に短縮することができる。

表 A. 1 試料溶液の通液速度とヨウ素の回収率

| 導入時通液速度 | 溶離時通液速度 | 溶離液量 (ml) | 回収率 (%) |
|---------|---------|-----------|---------|
| 低速 | 低速 | 15 | 99±0.6 |
| 高速 | 低速 | 15 | 100±1 |
| 低速 | 高速 | 15 | 69±0.4 |
| 高速 | 高速 | 15 | 61±0.6 |
| 高速 | 高速 | 30 | 82±1.2 |

低速：9ml/分、高速：220ml/分

4. ヨウ素の交換容量

固相抽出用ディスクのヨウ素交換容量を調べた。

ヨウ素担体を 100mg 加えた pH6 の溶液を用い、固相抽出用ディスクに通液し、捕集されなかった通過液中のヨウ素を測定し、交換容量を求めた。結果を表 A. 2 に示す。固相抽出用ディスクのヨウ素交換容量は約 40 mg であった。

表 A. 2 固相抽出用ディスクのヨウ素交換容量

| 試料 | 交換容量 (mg) |
|-----|-----------|
| 1 | 47±0.6 |
| 2 | 41±0.6 |
| 3 | 38±0.8 |
| 4 | 41±0.4 |
| 5 | 45±0.5 |
| 平均値 | 42±3.5 |

5. 共存する陰イオンがヨウ素の捕集に及ぼす影響

試料中に共存する陰イオンがヨウ素の捕集に及ぼす影響を確認するために、ハロゲンイオン 3 種 (F^- , Cl^- , Br^-)、陰イオン 4 種 (CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^-) について、共存濃度とヨウ素の捕集率の関係を検討した。

5.1 ハロゲンイオンの影響

他のハロゲンイオンはヨウ素と類似の挙動をとり、ヨウ素の捕集率に影響をおよぼす可能性が大きいことから、これらについて検討した。

ハロゲンイオンを、10mgのヨウ素(I)と重量比で 1, 10, 100 倍 (当量比に換算するとその数倍) に相当する F^- , Cl^- , Br^- を含む各溶液を調製した。これらの溶液を固相抽出用ディスクに通液後、捕集されたヨウ素を次亜塩素酸ナトリウム溶液 15ml で溶離し、ICP-MSを用いて測定した。結果を図A. 3 に示す。ハロゲンイオンは、重量比、当量比 (換算) 共に 100 倍程度共存していてもヨウ素の捕集に影響を与えなかった。

5.2 他の陰イオンの影響

10mgのヨウ素(I)と重量比で 0.5, 5, 50 に相当する CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} を含む各溶液と、同様に 0.5, 1, 5, 10, 50, 100 に相当する NO_3^- を含む各溶液を調製した。これらの溶液を、固相抽出用ディスクに通液後、捕集されたヨウ素を次亜塩素酸ナトリウム溶液 15ml で溶離し、ICP-MSでヨウ素を定量した。結果を図A. 4 に示す。硝酸イオンを除く各イオンが重量及び当量比で数 100 倍存在してもヨウ素の捕集率に影響しなかった。しかし、硝酸イオンが約 20 倍当量以上共存するとヨウ素の捕集率が低くなった。これは、2. で記載した pH1~2 の硝酸溶液と同様の現象である。

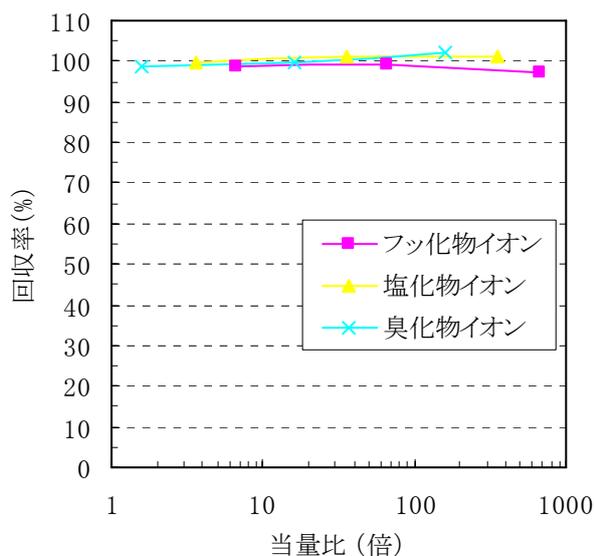


図 A.3 共存イオンのヨウ素回収率への影響
(ハロゲン)

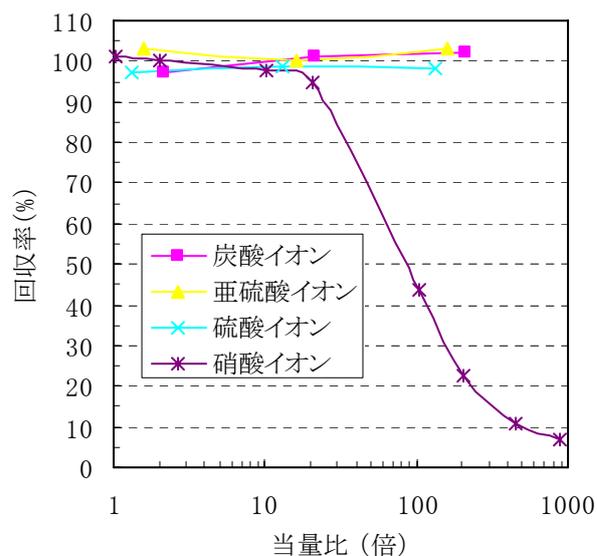


図 A.4 共存イオンのヨウ素回収率への影響
(陰イオン)

6. 硝酸を用いるヨウ素の溶離

5.2 で示したように、約 1,000 倍当量の硝酸イオンが共存すると、ヨウ素がほとんど捕集されない。これは硝酸イオンが、I⁻の固相抽出用ディスクへの保持を妨害することを示す。これを利用するとディスクに保持されたI⁻は硝酸で溶離できる。10mgのヨウ素(I⁻)を含むpH6の溶液をディスクに通液させ、固相抽出用ディスクに保持されたヨウ素 10mgを 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 2, 3mol/L 硝酸 15mlで溶離して硝酸濃度と溶離率との関係を調べた。結果を図A.5 に示す。ディスクに捕集されたヨウ素は 1mol/L以上の硝酸を用いることにより溶離できた。

また、1mol/L 硝酸を用いた時の溶離液量と回収率を、次亜塩素酸を用いた時と比較し図 A.6 に示す。ディスクに捕集されたヨウ素を溶離するには、1mol/L 硝酸 15ml で十分であった。なお、この量は次亜塩素酸を用いて溶離する際と同程度である。

硝酸で溶離した時のヨウ素の化学形はI⁻となっている。ICP-MSで測定するには、I⁻をIO₃⁻に変える必要があるが、次亜塩素酸ナトリウム溶液を 0.5ml程度加えることにより可能である。この次亜塩素酸ナトリウム溶液の量は、次亜塩素酸ナトリウム溶液で溶離する場合の 1/30 の量であり、ICP-MS測定に適した試料（塩濃度を 0.1%程度以下とする）とするための希釈が不要になり、検出下限値を 30 倍程度低くすることができる。

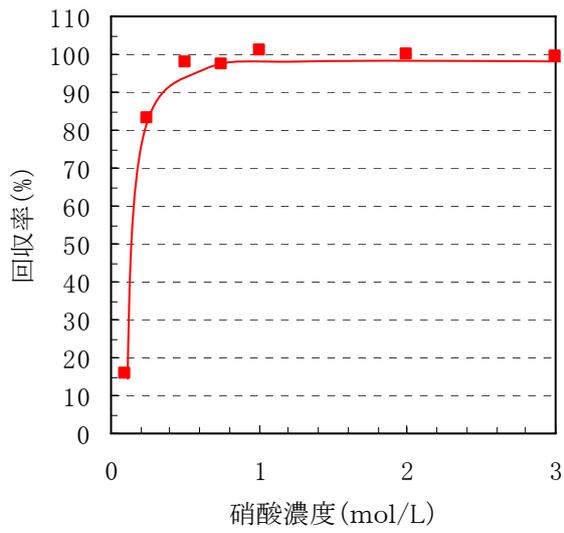


図 A.5 溶離に用いる硝酸濃度とヨウ素の回収率

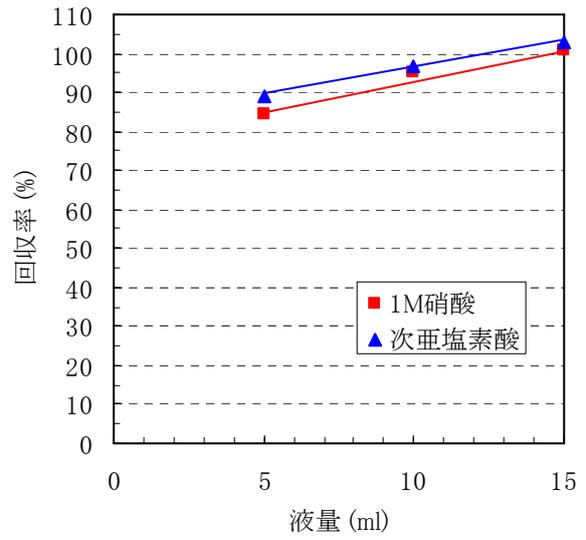


図 A.6 溶離液量とヨウ素の回収率

解説 B ICP-MS 測定に適したヨウ素の化学形

水溶液中のヨウ素イオンは I^- (I_3^-) または IO_3^- として存在する。これらの化学形の違いが、ICP-MSによる測定に与える影響を調べた。

水溶液中で I^- (I_3^-) となるヨウ素化合物としてヨウ化カリウム (KI) を、 IO_3^- となるヨウ素化合物としてヨウ素酸カリウム (KIO_3) を用い、それらの水溶液を調製した。水溶液 (10ng/ml) を順次ICP-MS導入し、 $m/z115$ と 127 の強度比 (I/I_n) を求めた。また、安定性と再現性の見地から、この操作を数日間にわたって4回くり返した。結果を図B.1に示す。

ヨウ化カリウムを用いて調製した溶液の測定では、測定毎に感度に変化し計数値にバラツキが見られた。しかし、ヨウ素が IO_3^- の化学形で存在するヨウ素酸カリウム溶液の測定ではバラツキは見られなかった。この結果から、測定試料溶液中のヨウ素の化学形は IO_3^- が適していることがわかった。 I^- を IO_3^- に変える酸化剤は、次亜塩素酸ナトリウム溶液が適する。 I^- 10mg をすべて IO_3^- に酸化するために最低限必要な次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素 5%) の量は約 0.15ml である。

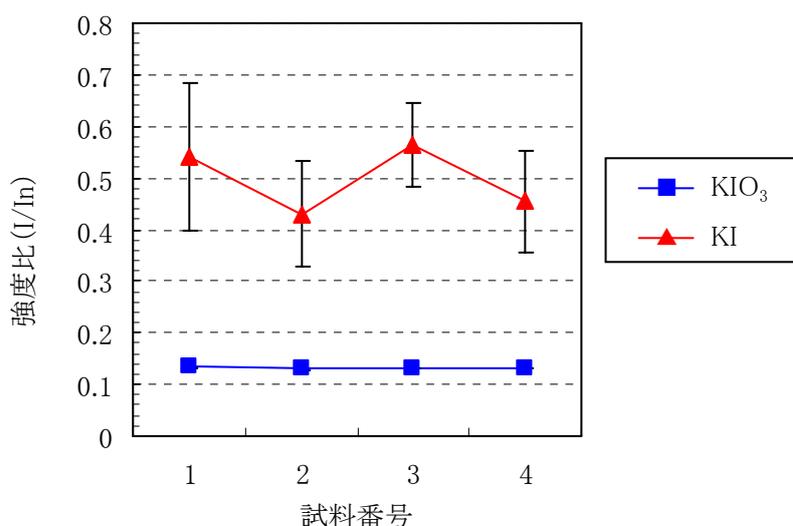


図 B.1 ヨウ素の ICP-MS 測定の再現性

解説 C アルゴンガス中のキセノン 129 の影響

ICP の励起源であるアルゴンガス中には、不純物としてキセノン 129 が存在し、これが m/z129 におけるバックグラウンドの要因となる。そこで、市販のアルゴンガス中のキセノン 129 量とその影響について検討した。

検討には、国内 2 社が販売する 2 種類の規格（超高純度アルゴンと高純度アルゴン）の計 4 種類のアルゴンガスを用い、四重極型 ICP-MS（横河アナリティカルシステムズ社製、PMS2000）を用いて 30 秒間 3 回の測定により、m/z129 の計数値の平均値を求めた。結果を表 C.1 に示す。

表 C.1 市販アルゴンガスを用いたときの m/z129 におけるバックグラウンド

| 製造者（充填者） | 規格 | 純度 (%) | カウント数 (cps) |
|----------|------|-----------|-------------|
| A 社 | 超高純度 | > 99.9999 | 860 |
| B 社 | 超高純度 | > 99.9999 | 890 |
| A 社 | 高純度 | > 99.999 | 870 |
| B 社 | 高純度 | > 99.999 | 880 |

検討した範囲内では、異なった規格のアルゴンガスを用いたときのバックグラウンド(キセノン 129 の影響)に差は見られなかった。

解説 D 検量線と検出下限値

ヨウ素 127 およびヨウ素 129 の検出下限値を求めるために、検量線を作成した。ヨウ素 127 は内部標準としてインジウムを含み、ヨウ素 127 濃度が 0.03 から 30ng/ml の 1mol/L 硝酸溶液 100ml を調製した。これらの溶液を ICP-MS に溶液を順次導入し、m/z115 と 127 の強度比 (I/In) を求め、I/In を縦軸に、ヨウ素 127 濃度を横軸にとり検量線を作成した。検量線を図 D.1 に示す。この測定値の感度とバラツキから、ヨウ素 127 の定量下限値は 0.1ng/ml、検量線範囲は 0.1 から 30ng/ml 程度が適当と判断される。

ヨウ素 129 は内部標準としてインジウムを、さらに実際の測定と同じ条件のヨウ素 127 を含み、ヨウ素 129 濃度が 0.65 から 6.5mBq/ml の 1mol/L 硝酸溶液 100ml を調製した。これらの溶液を ICP-MS に溶液を順次導入し、m/z115 と 129 の強度比 (I/In) を求め、I/In を縦軸に、ヨウ素 129 濃度を横軸にとり検量線を作成した。検量線を図 D.2 に示す。この結果より、定量下限値は 0.65mBq/ml (重量濃度 0.1ng/ml) であった。

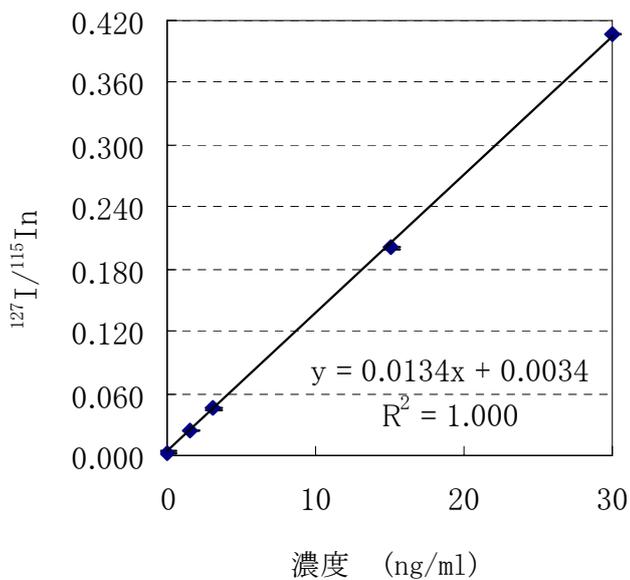


図 D.1 ヨウ素 127 の検量線

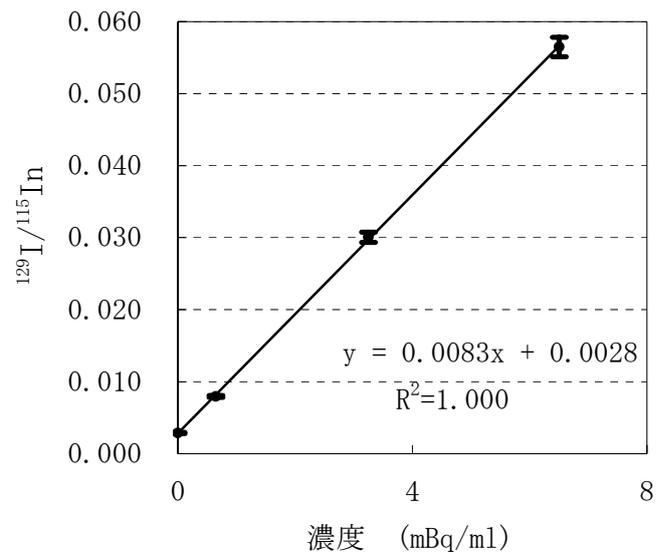


図 D.2 ヨウ素 129 の検量線

解説 E ヨウ素のメモリー効果

ヨウ素は、水銀などとともにメモリー効果が高い（導入経路に残留しやすい）元素として知られている。そこで、洗浄時間と残留するヨウ素の濃度の関係を調べた。

ヨウ素 127 を $10\mu\text{g}$ 含む 1mol/L 硝酸溶液 100ml (100ng/ml) を調製した。通常の測定（3 秒間 5 回くり返し）の後、1 分毎にブランク溶液を測定し、 $m/z127$ のカウント数から残留濃度（ブランク溶液を導入したとき示すカウント数に相当するヨウ素濃度）を求めたところ、ヨウ素の残留濃度を 0.1ng/ml 以下にするためには、15 分以上の洗浄が必要であった。なお、内部標準として添加しているインジウムの場合は 4 分程度の洗浄で残留濃度が 0.1ng/ml 以下（ 100ng/ml の 0.1% 以下）となった。このように、ヨウ素は他の元素に比べてメモリー効果が高いため、長い時間の洗浄が必要である。

次に、試料の測定をくり返し行ったときのヨウ素の導入経路内での蓄積について調べた。 100ng/ml のヨウ素を含む 1mol/L 硝酸溶液について、通常の測定（3 秒間 5 回くり返し）を行った後、 1mol/L 硝酸を洗浄液として 15 分間洗浄した。これを 5 回くり返したときのそれぞれのヨウ素の残留濃度を測定した。結果を表 E.1 に示す。どの回においてもヨウ素の残留濃度は検出下限値 0.1ng/ml を下回り、測定の都度 15 分間洗浄を行えば、くり返し測定を行っても問題ないことがわかった。

表 E.1 くり返し測定におけるヨウ素の残留濃度

| 洗浄回数 | ヨウ素 (ng/ml) |
|------|-------------|
| 1回目 | 0.05 |
| 2回目 | 0.08 |
| 3回目 | < 0.05 |
| 4回目 | 0.10 |
| 5回目 | 0.05 |

この検討では、ヨウ素 127 の濃度は 100ng/ml としているが、本法でヨウ素を測定するときの上限濃度は 10ng/ml である。そのため、洗浄時間は 5～10 分とするが、次の試料を測定する前にブランク溶液を用いて測定し、残留濃度が検出下限値（ 0.1ng/ml ）以下であることを確認することが望ましい。

なお、導入経路の材質やネブライザーなどの測定条件違いにより必要な洗浄時間は異なる。

解説 F 土壌試料におけるアルカリ浸出法の適用結果

土壌試料について、分析時間を短縮できるアルカリ溶液を用いた浸出操作（アルカリ浸出法）がヨウ素迅速分析法に適用できるかどうか、ヨウ素 127 と放射性のヨウ素 125 を用いた添加回収実験を行った。アルカリ浸出法とは、試料に還元剤を含むアルカリ溶液を加え、土壌粒子表面に吸着したヨウ素を浸出し、不溶解物をろ別した後、ろ液中のヨウ素を固相抽出法により分離・精製する方法である。

1. ヨウ素 127（担体レベル）の添加回収実験

250ml 広口ビンに自然乾燥した黒ぼく土 10g を入れ、ヨウ素担体（ヨウ素 127）を 10mg 添加した。ふたをして手でよく振り混ぜた後、室温で 7 日もしくは 10 日放置した。炭酸ナトリウム溶液（5W/V%）100ml と、亜硫酸ナトリウム溶液（5W/V%）5ml を加え、手で 3 分間振とうした。ガラス繊維ろ紙（GA200, 90mm φ）を用いて吸引ろ過し、ろ液をビーカーに受け、ろ紙と不溶物をポリエチレン製広口ビンに戻した。炭酸ナトリウム溶液（5W/V%）50ml と亜硫酸ナトリウム溶液（5W/V%）2.5ml を加え、手で 3 分間振とうし、ろ過後、先のろ液と合わせた。本マニュアル 2.2.3 に従って、固相抽出法によりヨウ素を分離・精製し、ICP-MS によりヨウ素 127 を測定して回収率を求めた。

その結果、表 F.1 に示すように、7 日放置した試料も 10 日の試料でも回収率は 90%以上であった。そのため、土壌に吸着したヨウ素は、アルカリ浸出法で十分浸出できることが判った。

表 F.1 ヨウ素担体（ヨウ素 127）の回収率

| 試料名 | 放置期間（日） | 回収率（%） |
|-----|---------|--------|
| 1 | 7 | 92 |
| 2 | 10 | 97 |

2. ヨウ素 125（トレーサーレベル）の添加回収実験

次いで、ヨウ素 125 を用いたトレーサーレベルの添加回収実験を行った。なおこの実験では、土壌を 3g 用い、使用する溶液量も 1. の実験に比例してスケールダウンしてある。本マニュアル 3.2 に準じて試料からヨウ素を分離・精製し、得られた溶液から一部分取して NaI シンチレーションカウンターでヨウ素 125 を測定し、回収率を求めた。

その結果、表 F.2 に示すように回収率は 50%程度であり、土壌に吸着したトレーサーレベルのヨウ素は、担体レベルのヨウ素（ヨウ素 127）のように浸出できないことが確認できた。

事故時において環境中に放出されるヨウ素 129 も、ヨウ素 125 トレーサーの結果と同様の挙動を示すと考えられる。そのため、放射性ヨウ素とヨウ素担体（ヨウ素 127）では抽出率が異なる可能性があり、結果的にヨウ素 129 放出レベルが過小評価される恐れがある。しか

し、アルカリ浸出法は分析時間が 5.5 時間と短く、迅速に多数の試料の汚染レベルを把握するのには有効な方法である。

表 F.2 ヨウ素トレーサー（ヨウ素 125）の回収率

| 試料名 | 放置期間(日) | 回収率(%) |
|-----|---------|--------|
| 1 | 7 | 53 |
| 2 | 7 | 48 |

以上の検討結果に基づき、アルカリ浸出法によるヨウ素の迅速分析法の流れ図を〔付録 1〕に記す。

解説 G 土壤試料中の安定ヨウ素の定量

土壤中の安定ヨウ素の量が多く安定ヨウ素を分析する必要がある場合は、4.2.1(2)でヨウ素担体溶液を加えずに4.2の操作を行い、得られた測定溶液について、第9章に従いICP-MSを用いてヨウ素127の定量を行う。

また、アルカリ浸出法の場合は、4.2.1(2)でヨウ素担体溶液を加えずに4.2の操作を行い、得られた測定溶液について、第9章に従い、ICP-MSを用いてヨウ素127の定量を行う。

解説 H 牛乳からのヨウ素の分離

牛乳試料（原乳及び市販乳）には乳脂肪分が含まれているため、そのままでは固相抽出用ディスクに通液すると目詰まりを起こして分離操作ができなくなる。そこで、イオン交換法と溶媒抽出法を併用してヨウ素 129 を分離濃縮することを考え、以下の検討を行った。試料については、表 H.1 に示すように牛乳試料を 3 種類用意した。試料 A 及び B は低温殺菌牛乳 (Pasteurized Milk) と呼ばれるもので、タンパク質があまり熱変性を起こさず原乳の資質を損なわないため原乳相当試料とした。また試料 C は、日本では販売量の 95%以上がこの種類であるため、これを市販乳相当試料とした。

表 H.1 検討に使用した牛乳試料一覧

| 試料 | 殺菌方法 | 乳脂肪分 (%) |
|----|----------------------------|----------|
| A | 低温保持殺菌法, LTLT (63°C、30 分) | 3.2 |
| B | 高温短時間法, HTST (75°C、15 秒) | 3.5 |
| C | 超高温短時間殺菌法, UHT (130°C、2 秒) | 3.7 |

1. 溶離液量の検討

牛乳試料 100ml にヨウ素 127 を 10mg 添加し、陰イオン交換樹脂カラム (Dowex 1-X8 50~100mesh、樹脂量 5ml) に通液した。温水をカラムに流して乳脂肪分を洗浄した後、次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素量 5%) を用いてヨウ素を溶離した。このとき、溶離液としての次亜塩素酸ナトリウム溶液の必要量を求めたところ、4.5ml で 95%以上の回収率を得ることができた。結果を表 H.2 に示す。

表 H.2 溶離液量とヨウ素の回収率

| 溶離液量 (ml) | 回収率 (%) |
|-----------|---------|
| 1 | 65±0.8 |
| 2 | 76±1.2 |
| 2.5 | 82±0.9 |
| 4.5 | 95±0.6 |
| 5 | 96±1.6 |
| 10 | 98±1.4 |

2. イオン交換による分離法の検討

1. の結果を踏まえて、次亜塩素酸ナトリウム溶液の溶離液を 5ml として 3 試料（試料 A, B 及び C）についてイオン交換法によるヨウ素の分離を行った。牛乳試料 100ml にヨウ素担体 10mg を添加し、イオン交換樹脂カラムに通液させた。100ml の温水（60℃）で脂肪分を洗い流し、捕集されたヨウ素を次亜塩素酸ナトリウム溶液 5ml で溶離した。ヨウ素の回収率を、ICP-MS を用いて測定した結果を表 H. 3 に示す。

表 H. 3 イオン交換法によるヨウ素の回収率

| 試料 | 回収率 (%) |
|----|---------|
| A | 96±0.2 |
| B | 96±1.0 |
| C | 95±0.6 |

この結果から、陰イオン交換樹脂を用いたイオン交換法では、ヨウ素を定量的に分離できた。しかし、この溶離液は次亜塩素酸ナトリウム溶液 5ml（乾固後の固形分重量として 1g）を含むので、ICP-MS での測定に適する塩濃度（0.1%以下）とするためには、1L まで希釈しなければならず、ヨウ素 129 の検出下限値が高くなる。

3. 溶媒抽出法による精製

次亜塩素酸ナトリウム溶液を除去して希釈率を下げるために、イオン交換法で得られた試料について、溶媒抽出法によるヨウ素の分離精製を行った。試料溶液にキシレンを加え、塩酸ヒドロキシルアミン溶液を用いてヨウ素を I_2 として有機相へ移した。次いで、亜硫酸ナトリウム溶液を用いてヨウ素を I^- として水相へ移した。煮沸してキシレンを完全に追い出した後、次亜塩素酸ナトリウム溶液 0.5ml を加えてヨウ素を IO_3^- とした。ICP-MS を用いて回収率を測定した結果を表 H. 4 に示す。

表 H. 4 イオン交換法と溶媒抽出法を併用した時のヨウ素の回収率

| 試料 | 回収率 (%) |
|----|---------|
| A | 79±0.6 |
| B | 85±0.8 |
| C | 78±0.7 |

この結果から、溶媒抽出法を併用することで回収率 80%と、イオン交換法のみの場合より下がるが、最後に添加する次亜塩素酸ナトリウム溶液（ヨウ素を IO_3^- とする）の量を 0.5ml と抑えることができる。この溶液は塩濃度が低く希釈することなく ICP-MS で測定することができる。このため、イオン交換法のみの場合と比べて検出下限値を 10 倍下げることができた。

解説 I 環境試料への適用結果

作成した分析法の妥当性を確認するため、各種環境試料に適用してヨウ素を分離・濃縮し、添加したヨウ素 127 の回収率を求めた。結果を表 I.1 に示す。

表 I.1 本マニュアルに従って分析したときのヨウ素 127 の回収率

| 試料名 | | 回収率 (%) |
|-------------|---------------|----------|
| 大気 | 活性炭 カートリッジ | 92 ± 2.3 |
| | | 95 ± 0.8 |
| | | 88 ± 0.5 |
| 土壌 (抽出法) | 黒ぼく土 | 98 ± 1.0 |
| | | 96 ± 0.5 |
| | | 95 ± 0.4 |
| (燃焼法) | 黒ぼく土 | 92 ± 1.5 |
| | | 85 ± 1.6 |
| | | 86 ± 1.1 |
| 降下物 | 0.5L | 95 ± 0.4 |
| | | 95 ± 0.7 |
| | | 94 ± 0.5 |
| 飲料水 | 水道水 | 93 ± 1.7 |
| | 深井戸水 | 96 ± 1.3 |
| | 湧水 | 98 ± 0.5 |
| | 鉱泉水 | 95 ± 0.6 |
| 牛乳 | A | 79 ± 0.6 |
| | B | 85 ± 0.8 |
| | C | 78 ± 0.7 |
| 葉菜 | 白菜 | 86 ± 0.8 |
| | ほうれん草 | 92 ± 1.8 |
| | レタス | 87 ± 1.9 |
| | 小松菜 | 97 ± 1.9 |

(1) 大気浮遊じん

大気試料は、カートリッジの活性炭を完全に燃焼し終えるまで3時間半ほど時間がかかり、それでも少量燃え残ることもある。しかし、ヨウ素は気体となって遊離するため、燃え残ったとしてもヨウ素は90%程度回収できる。

(2) 土壌

土壌試料は、アルカリ浸出法では、振とう操作により様々な有機物や無機物などが抽出され、捕集率に影響を与える可能性がある。しかし、ヨウ素を100%近く回収することができたことから、固相抽出用ディスクによるヨウ素の分離の際に溶液中に多くのマトリックス（試料から抽出された物質）が存在していても、捕集率に影響を与えないことがわかった。燃焼法では大気試料よりも燃焼時間が短くて済み、回収率も90%程度を得ることができた。

(3) 降下物

降下物試料についても土壌同様少量の有機物や無機物を含んでいると思われるが、その影響は見られなかった。

(4) 飲料水

飲料水試料については何ら問題はなかった。

(5) 牛乳

牛乳試料については、イオン交換法と溶媒抽出法を併用することとした。回収率は 80%程度を維持することができた。

(6) 葉菜

葉菜試料については、洗浄効果により 90%程度の回収率を得ることができた。

解説 J クロスチェック結果

作成した分析法の妥当性を確認するため、クロスチェックを実施した。

クロスチェックは、分離法と測定法に分けて行った。分離法に関しては、ヨウ素 129 と化学的に同じ挙動を示すヨウ素 127 を用いて土壌からの回収率を調べた。その際、燃焼法ではなく、多数の試料を迅速に処理できるアルカリ浸出法により行った。また、測定法に関しては、ヨウ素 129 溶液を用いて ICP-MS 測定を行い、内標準検量線法によりヨウ素 129 を定量した。

1. クロスチェック配布試料とその調製方法

1.1 分離法（ヨウ素 127 回収率の確認）

試料：土壌（日本分析センター敷地内で採取した土壌（黒ぼく土））

前処理：8 時間の自然乾燥後、2mm のふるいを通し、木片及び石礫等を取り除き、広口びんに入れてよく振り混合して乾燥細土とした。

配布試料：乾土 50g をポリエチレン容器に分取し、各機関に配布した。

1.2 測定法（ヨウ素 129 定量値の確認）

試料：溶液（ヨウ素 129 を一定量添加した 1mol/L 硝酸溶液）

調製：トレーサー原液から数 ml を 500ml 全量フラスコに分取し、1mol/L 硝酸溶液で一定容とした。

配布試料：上記溶液 100ml をフッ素樹脂製試料びんに分取し、各機関に配布した。

2. 参加機関

核燃料サイクル開発機構東海事業所

独立行政法人放射線医学総合研究所

日本分析センター

3. 測定条件とクロスチェック結果

各参加機関が用いた ICP-MS の測定条件とクロスチェック結果を以下に示す。

3.1 測定条件

| 分析機関 | A | B | C |
|------|---|--------------|------------------|
| 機種名 | YOKOGAWA PMS2000 | Agilent 7500 | YOKOGAWA PMS2000 |
| 積分時間 | 0.48 ^{*1} , 10 秒 ^{*2} | 12 秒 | 3 秒 |
| 測定回数 | 10 ^{*1} , 5 回 ^{*2} | 3 回 | 5 回 |

*1 分離法におけるヨウ素 127 測定時の条件

*2 測定法におけるヨウ素 129 測定時の条件

3.2 クロスチェック結果

3.2.1 分離法

| 分析機関 | 単位 (%) | | |
|------|--------|--------|--------|
| | A | B | C |
| 試料-1 | — | 90±1.2 | 98±1.0 |
| 試料-2 | — | 95±1.1 | 96±0.5 |
| 試料-3 | — | 94±0.7 | 95±0.4 |
| 平均値 | — | 93±2.6 | 96±1.5 |

目標値：60%~100%

3.2.2 測定法

| 分析機関 | 単位 (mBq/ml) | | |
|------|-------------|----------|----------|
| | A | B | C |
| 試料-1 | 6.4±0.06 | 6.4±0.06 | 7.1±0.11 |
| 試料-2 | 6.4±0.19 | 7.1±0.05 | 7.3±0.18 |
| 試料-3 | 6.0±0.17 | — | 7.1±0.15 |
| 平均値 | 6.2±0.23 | 6.8±0.49 | 7.2±0.11 |

基準値：7.00±0.28mBq/ml

解説 K 最近のヨウ素 129 分析法について

環境試料中のヨウ素 129 分析法としては、主として中性子放射化分析法が用いられてきたが、近年さらに感度の優れた分析法が開発され、環境試料の分析に用いられている。ここでは、加速器質量分析法 (AMS) と多重 γ 線検出法による放射化分析法について、その概要と応用例を述べる。また、マイクロ波導入プラズマ質量分析装置 (Microwave Induced Plasma Mass Spectrometer、以下「MIP-MS」という。)を用いた質量分析法についても併せて紹介する。

1. 加速質量分析法 (AMS)

(1) 加速器質量分析法について

AMSは、加速器を用い目的とする同位体を質量や電荷の違いに従い分離し測定する方法である。つまり、放射性同位体の壊変を待つのではなく、それ自身を識別して直接計数する方法であるため、長半減期核種も感度よく測定できる。AMSを用いたヨウ素 129 測定では、Ag I のターゲットをイオン源にセットし、セシウムスパッターおよび前段加速により、 I^- (ヨウ素の負) イオンを引き出す。入射電磁石にて、質量数 129 のイオンを選別し、加速器 (タンデム加速器) へと導く。タンデム加速器では、まず負イオンとしてターミナル部まで加速される。ここで荷電変換装置によって正の多価イオンとなり、加速器出口へ向かってさらに加速される。加速された多価のヨウ素イオンのうち、目的の価数のイオンを分析電磁石で選別する。ヨウ素 129 のAMS測定の場合、目的核種の検出にとって同位体であるヨウ素 127 が最大の妨害イオンである。これを分けるため、後段でエネルギー分析を行い、ガスカウンターや飛行時間型 (TOF) 検出器により検出する。一方、入射電磁石の部分に、逐次入射または同時入射技術により、短い時間だけヨウ素 127 を加速器に通し、分析電磁石の後にオフセットして取り付けられているファラデーカップによりヨウ素 127 を定量する。検出限界値は、装置によっても異なるが、適切な条件を整えることによりヨウ素 129/ヨウ素 127 比として 10^{-14} 程度まで下げることが可能である。分析システムの概要を図K. 1 に示す。

(2) 特徴と検出下限レベル

環境試料中に存在するヨウ素 129 は、ウラン、トリウムの自発核分裂及び大気中のキセノンと宇宙線と宇宙線との核反応で生成し、安定ヨウ素であるヨウ素 127 との比は、水圏で 10^{-12} 程度と推定されている。AMSを用いたヨウ素 129 分析法では、降水、土壌、海水、海藻等の環境試料から試料の形態に応じた燃焼等の前処理法によりヨウ素を抽出し、最終的にヨウ化銀 (5~10mgI) としてターゲットを作製し、30MeVに加速した I^{5+} を、妨害となる同重体キセノン 129 と分離して測定する。検出下限値は、ヨウ素 129/ヨウ素 127 比で 1×10^{-14} 、ヨウ素 129 の原子数でおよそ 10^{-7} である。

(3) 環境試料への応用

近年、核爆発実験及び原子力施設に起因して、ヨウ素 129 が人工的に放出されるため、環境中のヨウ素 129 濃度レベルは上昇している。

一例として、英国及びフランスの再処理施設から海洋へ放出されたヨウ素 129 が北大西洋にまで拡散していることが海水や海藻の分析結果から示されている。

(4) 参考文献

- ・中村俊夫, 加速器質量分析(AMS)による環境中およびトレーサ放射性同位体の高感度測定, RADIOISOTOPES, Vol. 52, No. 3 37-63 (2003)
- ・村松康行, ヨウ素の微量分析とその応用—地球化学・環境化学分野を中心に—
ぶんせき 2003年12月号, 709-715
- ・G. M. Raisbeck et al., ^{129}I from nuclear fuel reprocessing facilities at Sellafield(U.K.) and La Hague(France); potential as an oceanographic tracer, Journal of Marine Systems, Vol. 6, 561-570(1995)

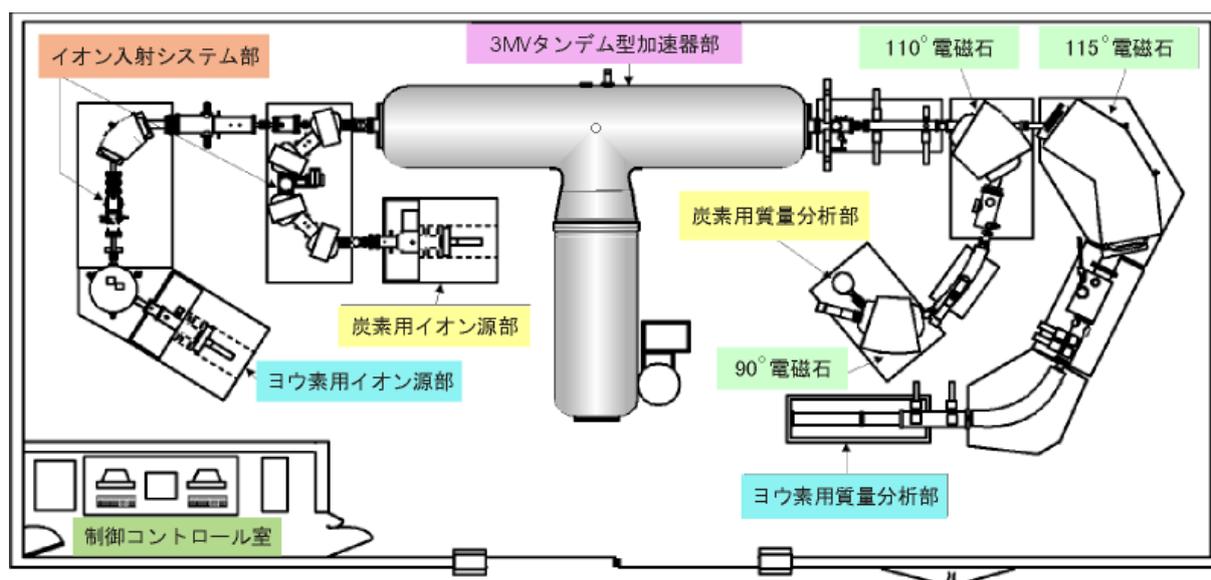


図 K.1 加速器質量分析計

2. 多重 γ 線検出法による放射化分析法

(1) 多重 γ 線検出装置について

バックグラウンドを削減する高効率シンチレータと高分解能ゲルマニウム検出器を組み合わせた高感度・高分解能 γ 線分析器を多数、球状に配置した装置のことである。同時発生する多重 γ 線を検出して、原子核の構造、特に高スピン状態の構造を調べることを目的として開発された。日本原子力研究所には12台のアンチコンプトン γ 線分析器からなる多重 γ 線検出装置(GEMINI)がある。

(2) 多重 γ 線検出法について

多重 γ 線検出法とは、多くの放射性核種が複数の同時発生 γ 線(多重 γ 線)を放出することに着目して、これらを多重 γ 線検出装置により、同時計数測定して得られる2個の γ 線の相関を解析する方法である。具体的には、2つの γ 線の同時発生した事象を記録して、そのエネルギー値を縦軸と横軸とする2次元マトリクス上に事象の頻度分布を作り、この上のピーク高さから核種を定量する。この2次元 γ 線ピークを解析することにより、従来の千倍である百万分の一の高分解能が得られ、数千の核種が同時に存在しても全て完全に分離できる。

また、1次元スペクトルのバックグラウンドは2次元平面上では線上に局在するために、それを除いた大部分の領域では数カウント以下に押さえられ、微弱なピークの検出が可能になり、高感度が達成される。図K.2参照。

(3) 特徴と検出下限レベル

ヨウ素 129 は、環境中濃度は低いものの半減期が長い(1,570 万年)ため、環境中での蓄積が問題となるが、多重 γ 線分析法は高い検出感度を有するためヨウ素 129/ヨウ素 127= 10^{-13} という極低レベルの測定が可能である。従来の放射化分析法と異なり、本法は中性子放射化後に高い放射線場での化学分離によって不純物を除く工程がなく、 γ 線測定までの時間を数時間オーダーから10分オーダーまで短縮できるので迅速な分析が可能である。さらに作業者の被ばくを著しく低減でき、最小限に抑えられる。

(4) 環境試料への応用

ヨウ素 129 分析への応用としては、現時点では海藻試料のみである。茨城県大洗海岸で採取した海藻試料(約 100g)よりヨウ素を抽出した後ヨウ化パラジウム(PdI_2)として石英管に封入し、研究炉JRR-4で中性子を3時間照射し、半日程度冷却(ヨウ素 128の減衰を待つ)させた後、多重 γ 線検出装置を用いた測定(測定時間10~20分)により、化学分離なしでヨウ素 129の定量を行った。得られた値は安定同位体であるヨウ素 127との比で表すとヨウ素 129/ヨウ素 127= 3.5×10^{-10} であった。

(5) 参考文献

- ・大島真澄, 中性子放射化法の高度化による微量 49 元素の同時定量 2次元マトリクスによる新たな高感度核種分析法の応用, Isotope News 2000年6月号
- ・Y. Hatsukawa, M. Oshima, T. Hayakawa, Y. Toh, N. Shinohara, Application of multidimensional spectrum analysis for neutron activation analysis, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol.248, No.1 121-124(2001)

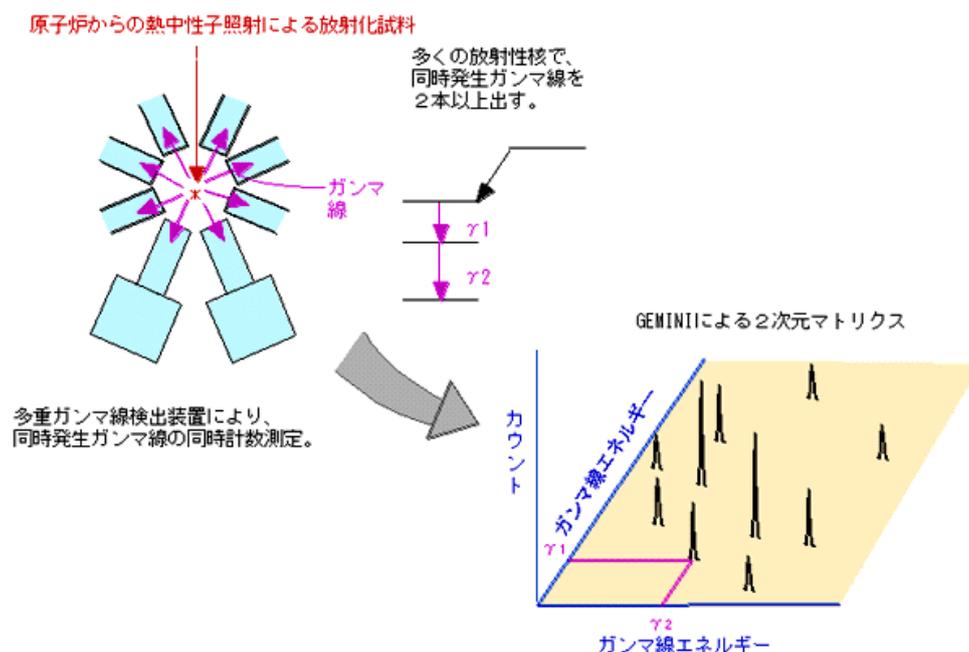


図 K.2 多重ガンマ線検出法

3. MIP-MS を用いた質量分析法

(1) MIP-MS について

基本構造は、ICP-MS と同様であり、試料導入部、プラズマ部、質量分析部から構成されている。試料は、ネブライザーを介して装置に導入された後、プラズマ部でイオン化され、マスフィルターで同重体が選択され、最終的に検出器で計数される。ICP-MS と異なるのはプラズマ部であり、ICP-MS がアルゴンを高周波 (27.12 もしくは 40.68MHz) で励起させるのに対し、MIP-MS は、窒素を高周波 (2,450MHz) により励起させている。

(2) 特徴と検出下限レベル

ICP-MS でヨウ素 129 を測定する場合、アルゴン中に不純物として含まれるキセノン 129 の質量ピークのスペクトル妨害を受けるが、窒素ガスにはキセノン 129 がほとんど含まれていないため、質量電荷比 (以下、 m/z と記す) 129 領域のバックグラウンドは低く、低濃度のヨウ素 129 を検出できるのが特徴となっている。

ヨウ素 129 の検出下限レベルは、測定時のバックグラウンドの 3 倍値を検出下限値とした場合は 0.05mBq/ml 程度である。しかし、試料中の安定ヨウ素 (ヨウ素 127) が原子数比で 10^6 から 10^7 倍あるため、試料溶液中のヨウ素 127 のピークが 2 つ先の m/z 129 領域までテーリングし、バックグラウンドが変化することから、ヨウ素 129 の検出下限値が変化する。そこで、実試料を定量する場合、まず測定溶液中のヨウ素 127 濃度を定量し、その濃度と同等のヨウ素 127 を含む標準溶液でヨウ素 129 の検量線を作成 (マトリックスマッチング) する必要がある。また、ヨウ素は装置内の溶液経路に残留 (メモリー効果) するため、現状では連続使用に向かないことや、プラズマの温度が低いためにイオン化しにくく感度が低い等、いくつかの欠点もあるが、メモリー効果に対しては、試料導入ポンプ速度を早めたり遅めることで洗浄効果を向上できる。

(3) 環境試料への応用

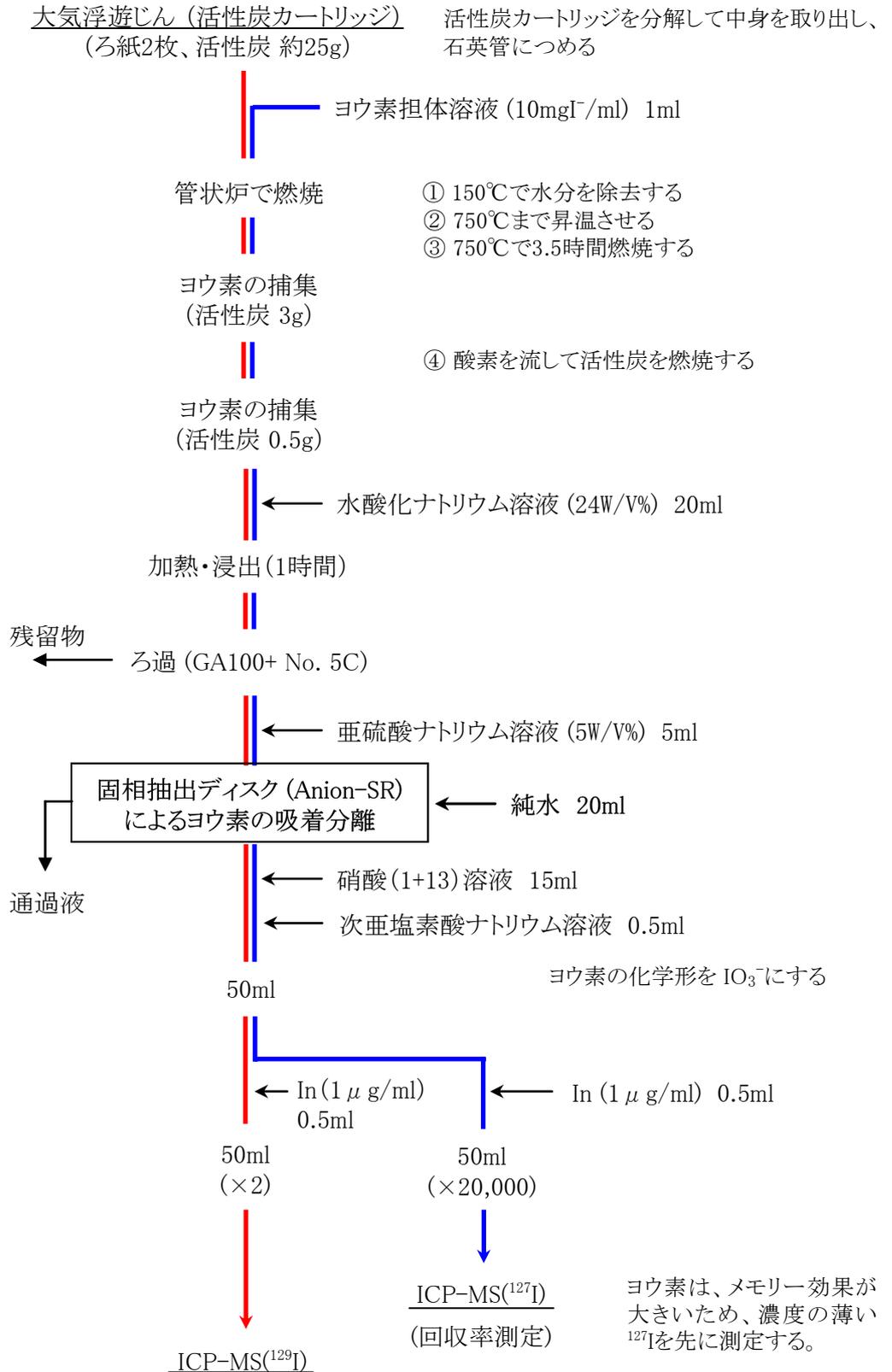
土壌試料 (表土) 分析に応用されている。土壌試料を 70°C で 3 日間乾燥した後、石英燃焼管に封入し、 $1,000^{\circ}\text{C}$ で加熱し、揮発したヨウ素を 3.0g の活性炭に捕集する。この活性炭を $1,000^{\circ}\text{C}$ で加熱し、再び 0.5g の活性炭にヨウ素を捕集する。この 0.5g の活性炭からヨウ素を 20% NaOH 50ml に浸出後、 PdI_2 として捕集する。この PdI_2 の沈殿を 600°C で加熱し、揮化したヨウ素を 10% 水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) に溶解し、マトリックスを除去する。本操作におけるヨウ素の損失分を補正するため、予めヨウ素 125 をトレーサーとして添加し、最終溶液にしたところで γ 線測定によりヨウ素 125 を定量し、化学回収率の補正を行う。本法ではヨウ素 129 とヨウ素 127 との原子数比および検出下限値等に制約があるものの、ヨウ素 129 とヨウ素 127 との原子数比が 10^{-7} 程度の試料に関しては、最終溶液 25ml、供試量 100g、回収率 80% の条件で、 1.6×10^{-5} Bq/g 乾土の検出下限値が得られている。

(4) 参考文献

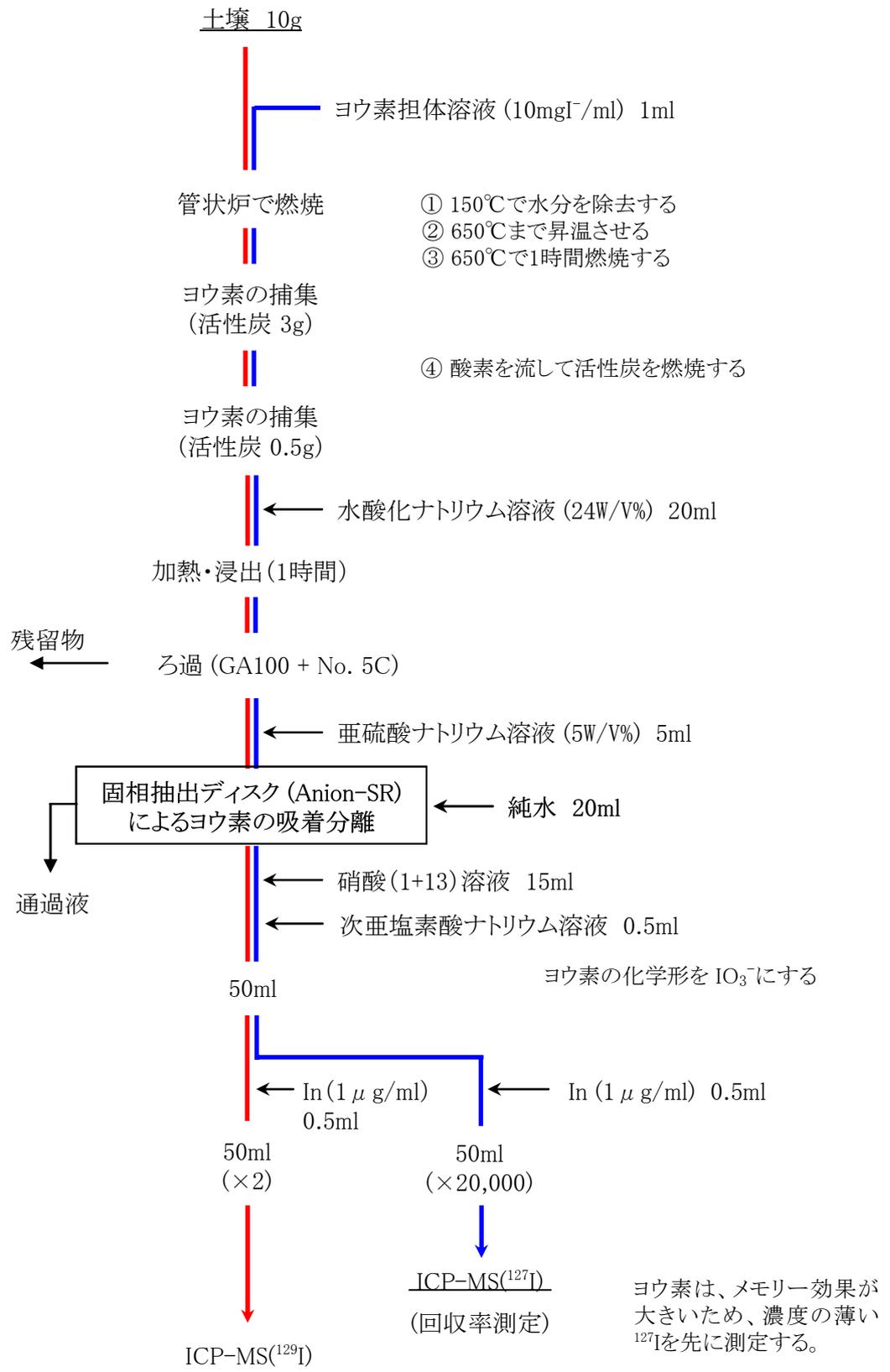
・植頭康裕、森田重光、中野政尚、渡辺均、片桐裕実、質量分析法による環境試料中のヨウ素 129 定量法の開発, RADIOISOTOPES, 49, 136-139 (2000)

付 録

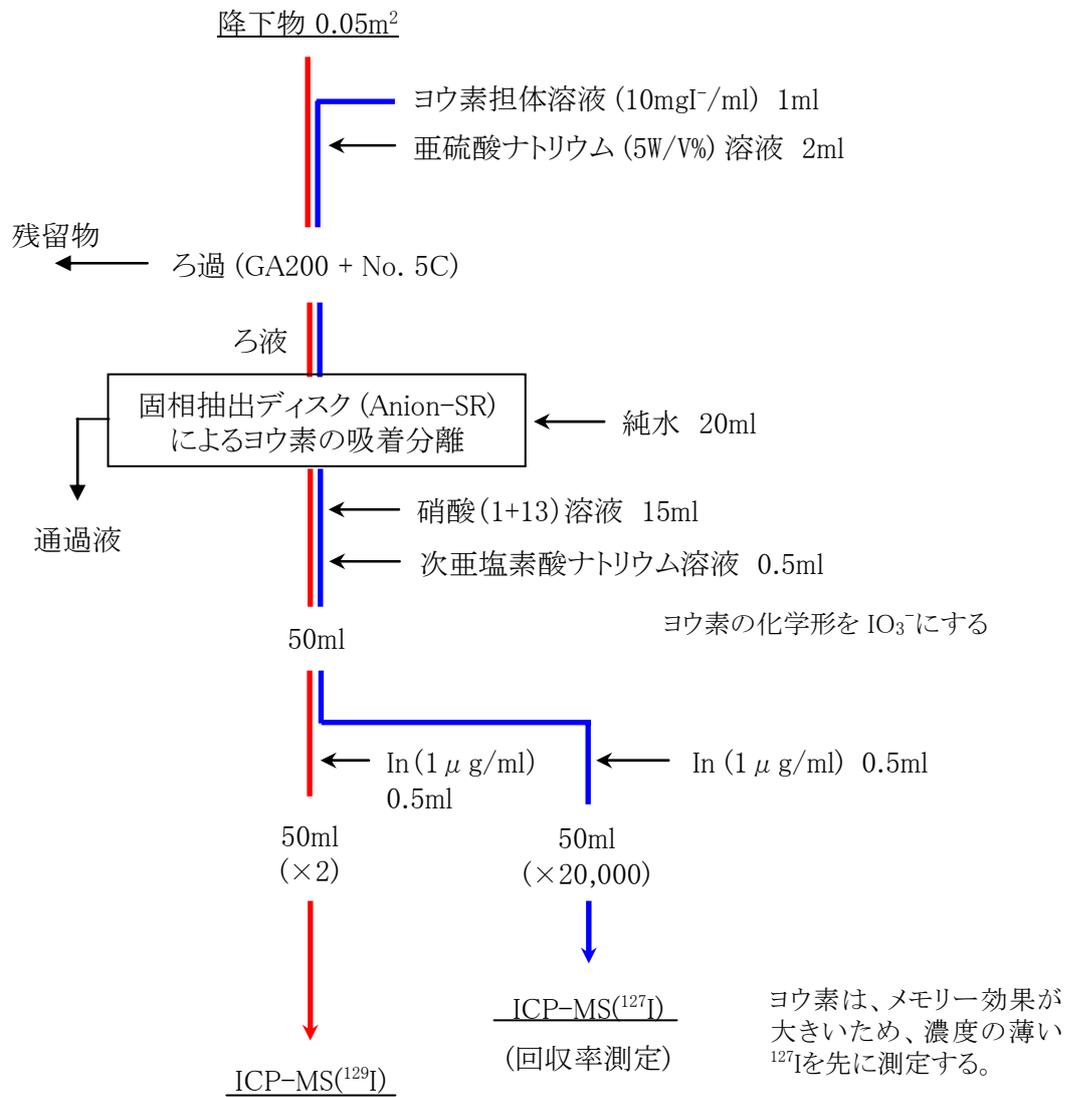
付録1 ヨウ素 129 迅速分析法の流れ図



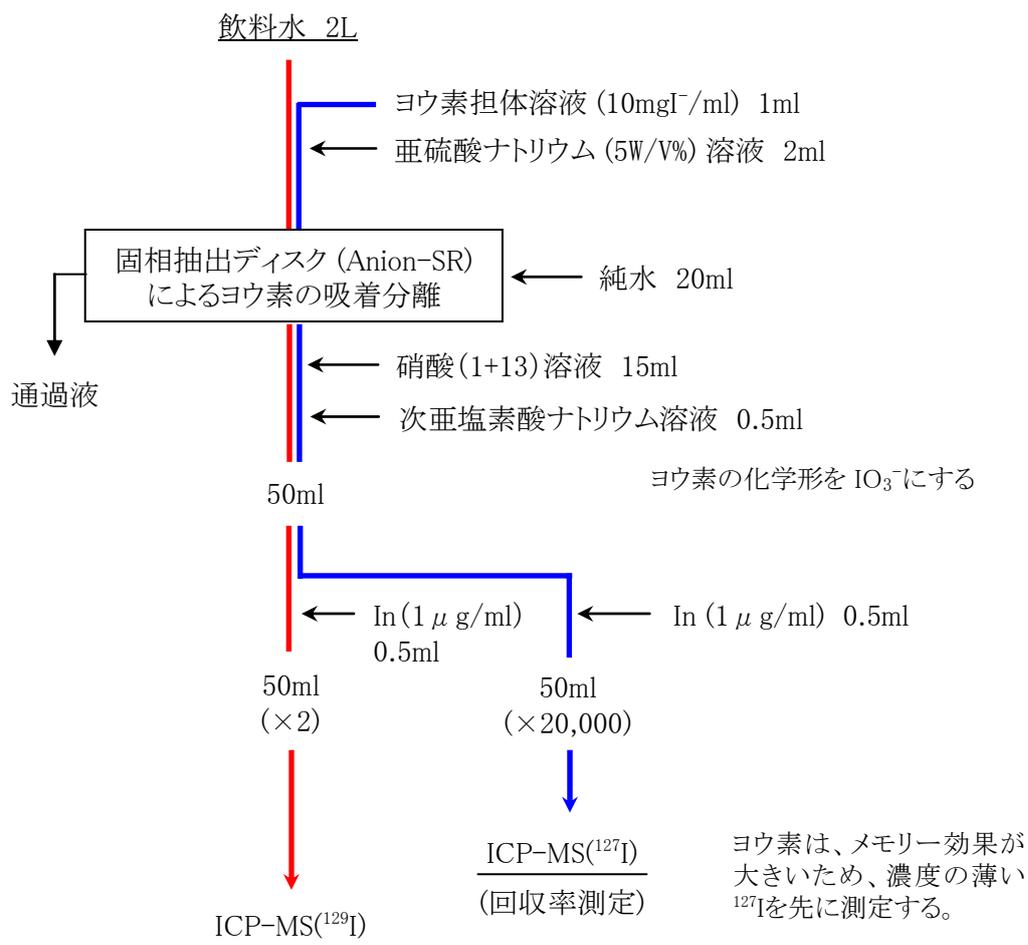
ヨウ素129迅速分析法の流れ図 (大気浮遊じん)



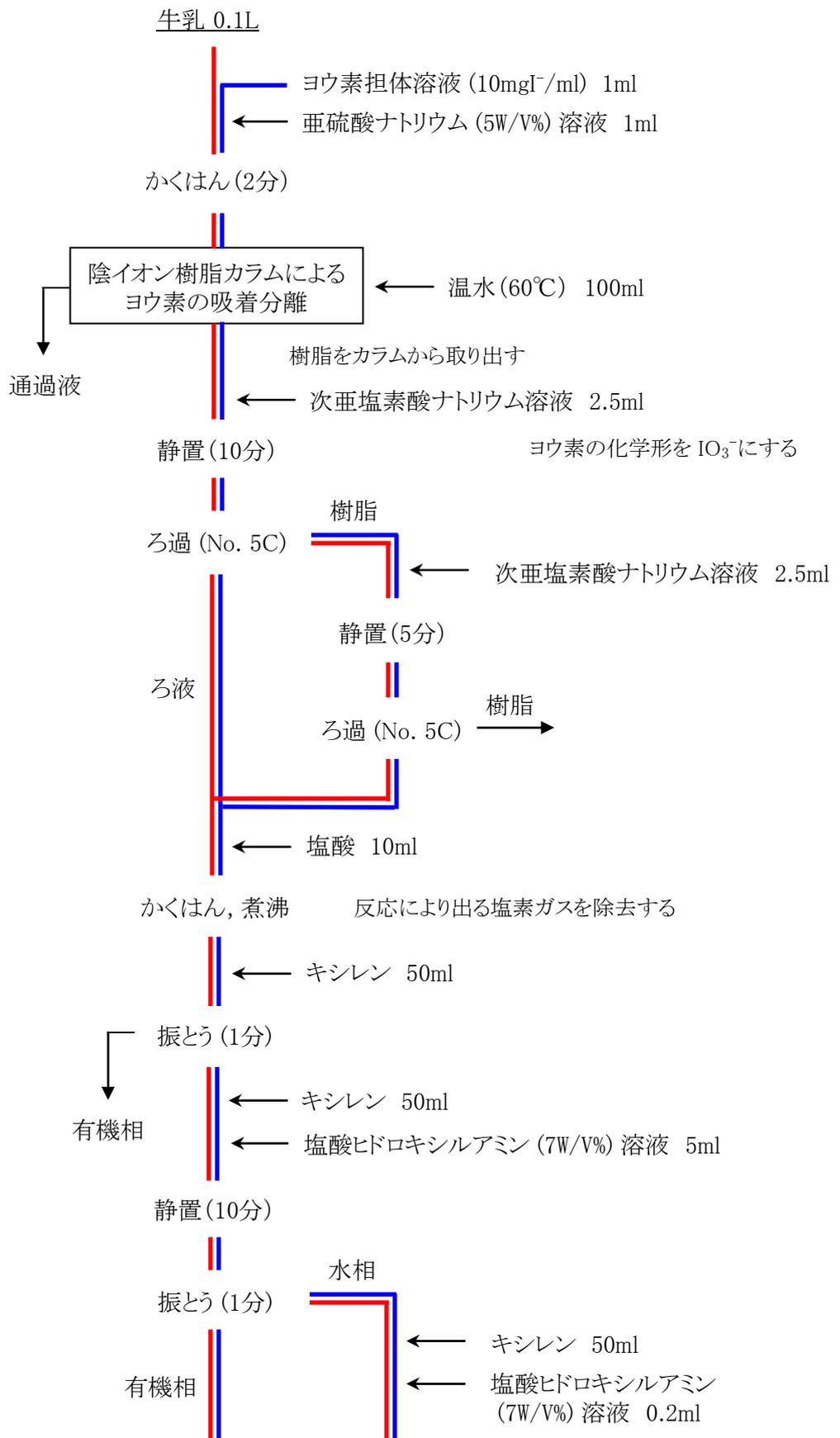
ヨウ素129迅速分析法の流れ図 (土壌)

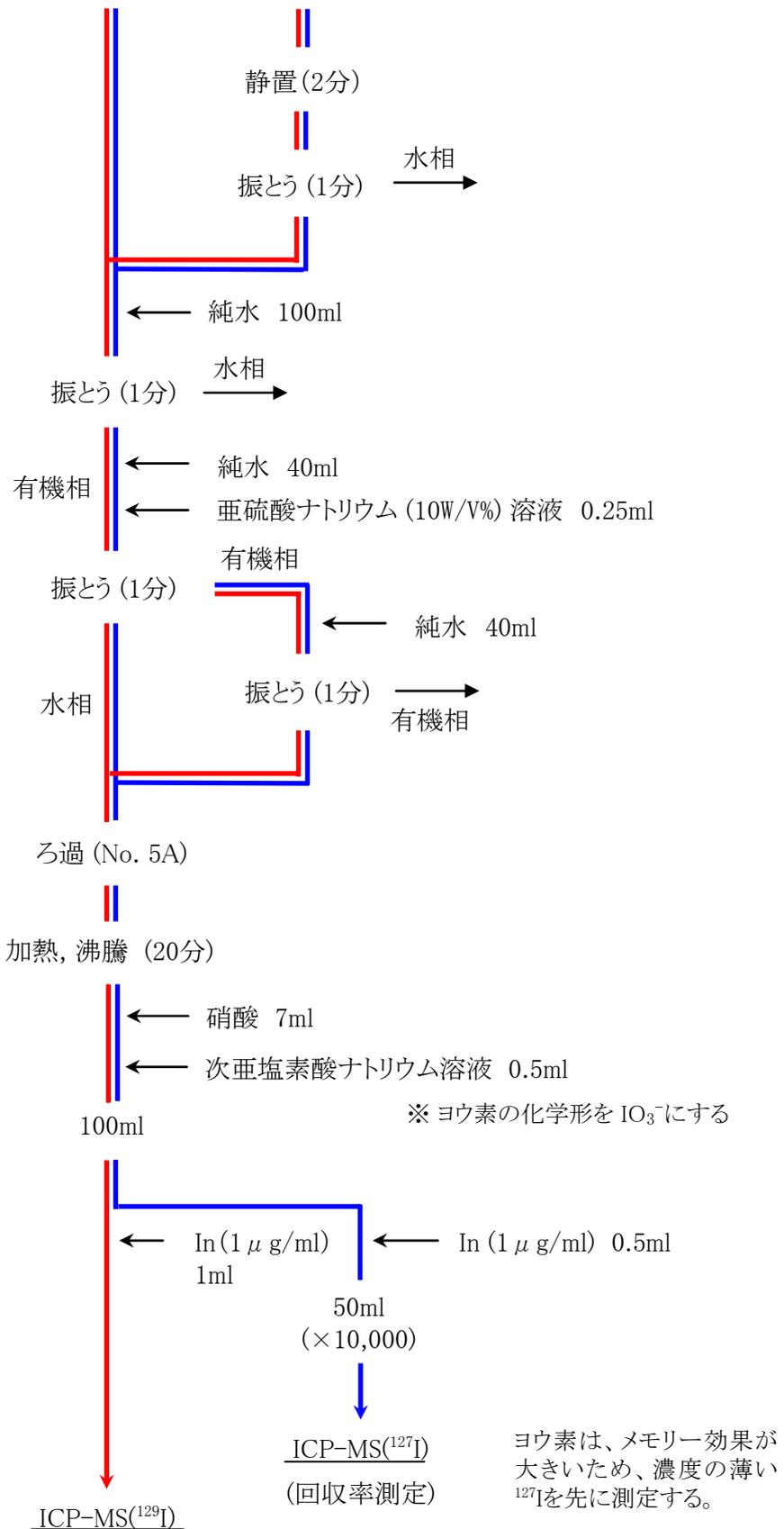


ヨウ素129迅速分析法の流れ図 (降下物)

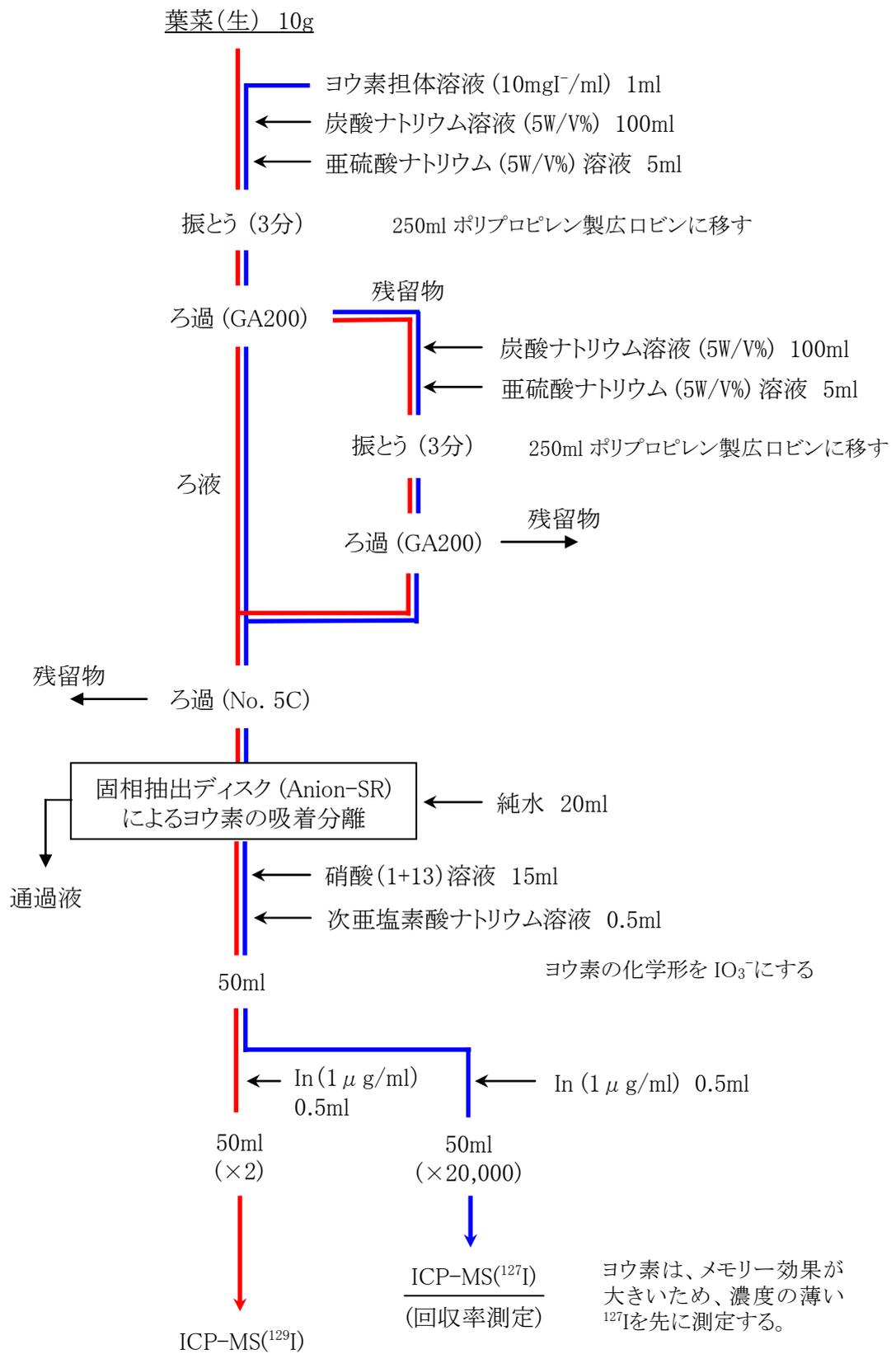


ヨウ素129迅速分析法の流れ図 (飲料水)





ヨウ素129迅速分析法の流れ図 (牛乳)



ヨウ素129迅速分析法の流れ図 (葉菜)

付録2 参考文献

- (1) E. Robens and D. C. Aumann
Iodine-129 in the Environment of a Nuclear Fuel Reprocessing Plant: I. ^{129}I and ^{127}I
Contents of Soils, Food Crops and Animal Products
J. Environ. Radioactivity, 7, 159-175 (1988)
- (2) M. R. Smith, E. J. Wyse and D. W. Koppelaar
Radionuclide detection by inductively coupled plasma mass spectrometry: A comparison
of atomic and radiation detection method
PNL-SA-19335
- (3) R. J. Rosenberg
Non-conventional measurement techniques for the determination of some long-lived
radionuclides produced in nuclear fuel Literature survey
PB-93-165397
- (4) M. Noé and A. Hérès
Optimizing the Characterization of Iodine-129 and Technetium-99 in Radioactive Waste
Using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
- (5) Yuichi TAKAKU, Tadashi SHIMAMURA, Kimihiko MASUDA and Yasuhito IGARASHI
Iodine Determination in Natural and Tap Water Using Inductively Coupled Plasma Mass
Spectrometry
ANALYTICAL SCIENCES, OCTOBER 1995, VOL. 11
- (6) Yves Gélinas, Antoaneta Krushevska, and Ramon M. Barnes
Determination of Total Iodine in Nutritional and Biological Samples by ICP-MS
Following Their Combustion within an Oxygen Stream
Analytical Chemistry, Vol. 70, No. 5, March 1, (1998)
- (7) A. Schmidt, Ch. Schnabel, J. Handl, D. Jakob, R. Michel, H.-A. Synal, J. M. Lopez and
M. Suter
On the analysis of iodine-129 and iodine-127 in environmental materials by
accelerator mass spectrometry and ion chromatography
The Science of the Total Environment, 223, 131-156 (1998)
- (8) J. M. López-Gutiérrez, M. García-León, Ch. Schnabel, A. Schmidt, R. Michel,
H-A. Synal and M. Suter
Determination of ^{129}I in atmospheric samples by accelerator mass spectrometry
Applied Radiation and Isotopes, 51, 315-322 (1999)
- (9) Jean E. Moran, Sarah Oktay, Peter H. Santschi and David R. Schink
Atmospheric Dispersal of ^{129}I from Nuclear Fuel Reprocessing Facilities
ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY / VOL. 33, NO. 15 (1999)

- (10) Xiaolin Hou, H. Dahlgaard, B. Rietz, U. Jacobsen, S. P. Nielsen, and A. Aarkrog
Determination of Chemical Species of Iodine in Seawater by Radiochemical Neutron
Activation Analysis Combined with Ion-Exchange Preseparation
Analytical Chemistry, Vol. 71, No. 14, July 15 (1999)
- (11) S. Szidat, A. Schmidt, J. Handl, D. Jakob, R. Michel, H. -A. Synal and M. Suter
Analysis of iodine-129 in environmental materials: Quality assurance and
applications
Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 244, No. 1, 45-50 (2000)
- (12) L. VanMiddlesworth, J. Handl and P. Johns
Iodine-129 in thyroid glands: A sensitive biological marker of fission product
exposure
Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry, Vol. 245, No. 2, 447-453 (2000)
- (13) J. M. López-Gutiérrez, H. -A. Synal, M. Suter, Ch. Schnabel and M. García-León
Accelerator mass spectrometry as a powerful tool for the determination of ^{129}I in
rainwater
Applied Radiation and Isotopes, 53, 81-85 (2000)
- (14) 結田康一
ヨウ素およびフッ素の土壌・地下水系における分布と移行 筑波台地上の水田、畑地、林
地
KURRI KR NO. 44 PAGE. 5-20 (2000)
- (15) 吉田聡
日本の土壌に対するヨウ素の分配係数
KURRI KR NO. 44 PAGE. 183-186 (2000)
- (16) 大島真澄
中性子放射化法の高度化による微量 49 元素の同時定量 2次元マトリクスによる新たな
高感度核種分析法の応用
Isotope News 2000年6月号
- (17) 植頭康裕、森田重光、中野政尚、渡辺均、片桐裕実
質量分析法による環境試料中のヨウ素-129 定量法の開発
RADIOISOTOPES, 49. 136-139 (2000)
- (18) Y. Hatsukawa, M. Oshima, T. Hayakawa, Y. Toh and N. Shinohara
Application of multidimensional spectrum analysis for neutron activation analysis
Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 248, No. 1, 121-124 (2001)
- (19) C. Fréchet, D. Calmet, P. Bouisset, D. Piccot, A. Gaudry, F. Yiou and G. Raisbeck
 ^{129}I and $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratio determination in environmental biological samples by RNAA, AMS
and direct γ -X spectrometry measurements
Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 248, No. 1, 133-138 (2001)

- (20) K. Simpson, S. J. Parry and M. J. Fulker
Determination of the loss of ^{129}I from milk during storage using neutron activation analysis
Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 249, No. 1, 89-94 (2001)
- (21) J. M. López-Gutiérrez, M. García-León, Ch. Schnabel, M. Suter, H. -A. Synal and S. Szidat
Wet and dry deposition of ^{129}I in Seville (Spain) measured by accelerator mass spectrometry
Journal of Environmental Radioactivity, 55, 269-282 (2001)
- (22) H. N. Edmonds, Z. Q. Zhou, G. M. Raisbeck, F. Yiou, L. Kilius, and J. M. Edmond
Distribution and behavior of anthropogenic ^{129}I in water masses ventilating the North Atlantic Ocean
JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH, VOL. 106, NO. C4, PAGES 6881-6894, APRIL 15 (2001)
- (23) Nadia Buraglio, Ala Aldahan, Goran Possnert and Ingemar Vintersved
 ^{129}I from the Nuclear Reprocessing Facilities Traced in Precipitation and Runoff in Northern Europe
ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY, VOL. 35, NO. 8 (2001)
- (24) 大島真澄、初川雄一、藤 暢輔、早川岳人、篠原伸夫
多重ガンマ線検出法による中性子放射化分析の高度化
化学と教育 49 卷 9 号 (2001 年)
- (25) Y. Toh, M. Oshima, Y. Hatsukawa, T. Hayakawa and N. Shinohara
Comparison method for neutron activation analysis with γ - γ matrix
Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 250, NO. 2, 373-376 (2001)
- (26) S. Szidat, R. Michel, J. Handl, D. Jakob, H. -A. Synal and M. Suter
Status and Trends of Iodine-129 Abundances in the European Environment
P-4a-229
- (27) 村松康行
ヨウ素の微量分析とその応用 —地球化学・環境化学分野を中心に—
ぶんせき 2003 年 12 月号, 709-715

○専門家会合

本分析法の制定は、下記の専門家会合において行った。

- ・第3回 放射能測定法マニュアル等専門家会合
平成15年10月20日 文部科学省別館第3会議室
- ・第4回 放射能測定法マニュアル等専門家会合
平成15年11月20日 文部科学省別館第3会議室
- ・第5回 放射能測定法マニュアル等専門家会合
平成16年2月5日 文部科学省ビル2F1会議室

(回数は会合設置からの通算回数)

(専門委員)

| | |
|-------|----------------------|
| 石黒 秀治 | (財)原子力研究バックエンド推進センター |
| 植頭 康裕 | 核燃料サイクル開発機構 |
| 大島 真澄 | 日本原子力研究所 |
| 木村 秀樹 | 青森県原子力センター |
| 佐藤 兼章 | (財)日本分析センター |
| 高山 裕美 | 福井県原子力環境監視センター |
| 武石 稔 | 核燃料サイクル開発機構 |
| 村松 康行 | 独立行政法人放射線医学総合研究所 |
| 山本 政儀 | 金沢大学自然計測応用研究センター |
| 渡部 和男 | 日本原子力研究所 |

○協力者

本分析法の制定に関する調査検討及び本マニュアルの作成は、専門委員他下記の方々のご協力を得て行いました。ご尽力に対し深く御礼申し上げます。

| | | | |
|-------|-------------|-------|--------------|
| 虻川 成司 | (財)日本分析センター | 野口 正安 | 元(財)日本分析センター |
| 磯貝 啓介 | (財)日本分析センター | 橋本 和子 | 茨城県公害技術センター |
| 大木 善之 | (財)日本分析センター | 樋口 英雄 | (財)日本分析センター |
| 大西 俊彦 | 日本原燃(株) | 平井 保夫 | 茨城県公害技術センター |
| 岸本 武士 | (財)日本分析センター | 森本 隆夫 | (財)日本分析センター |
| 津浦 伸次 | 日本原燃(株) | 吉田 善行 | 日本原子力研究所 |
| 沼宮内弼雄 | (財)放射線計測協会 | | |

(敬称略・五十音順)

文部科学省放射能測定法シリーズ

- | | |
|--|------------------|
| 1. 全ベータ放射能測定法 | 昭和 51 年 9 月(2 訂) |
| 2. 放射性ストロンチウム分析法 | 平成 15 年 7 月(4 訂) |
| 3. 放射性セシウム分析法 | 昭和 51 年 9 月(1 訂) |
| 4. 放射性ヨウ素分析法 | 平成 8 年 3 月(2 訂) |
| 5. 放射性コバルト分析法 | 平成 2 年 2 月(1 訂) |
| 6. NaI(Tl) シンチレーションスペクトロメータ機器分析法 | 昭和 49 年 1 月 |
| 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 | 平成 4 年 8 月(3 訂) |
| 8. 放射性ジルコニウム分析法 | 昭和 51 年 9 月 |
| 9. トリチウム分析法 | 平成 14 年 7 月(2 訂) |
| 10. 放射性ルテニウム分析法 | 平成 8 年 3 月(1 訂) |
| 11. 放射性セリウム分析法 | 昭和 52 年 10 月 |
| 12. プルトニウム分析法 | 平成 2 年 11 月(1 訂) |
| 13. ゲルマニウム半導体検出器等を用いる機器分析のための 試料の前処理法 | 昭和 57 年 7 月 |
| 14. ウラン分析法 | 平成 14 年 7 月(2 訂) |
| 15. 緊急時における放射性ヨウ素測定法 | 平成 14 年 7 月(1 訂) |
| 16. 環境試料採取法 | 昭和 58 年 12 月 |
| 17. 連続モニタによる環境 γ 線測定法 | 平成 8 年 3 月(1 訂) |
| 18. 熱ルミネセンス線量計を用いた環境 γ 線量測定法 | 平成 2 年 2 月(1 訂) |
| 19. ラジウム分析法 | 平成 2 年 2 月 |
| 20. 空間 γ 線スペクトル測定法 | 平成 2 年 2 月 |
| 21. アメリシウム分析法 | 平成 2 年 11 月 |
| 22. プルトニウム・アメリシウム逐次分析法 | 平成 2 年 11 月 |
| 23. 液体シンチレーションカウンタによる放射性核種分析法 | 平成 8 年 3 月(1 訂) |
| 24. 緊急時におけるガンマ線スペクトロメトリーのための 試料前処理法 | 平成 4 年 8 月 |
| 25. 放射性炭素分析法 | 平成 5 年 9 月 |
| 26. ヨウ素-129 分析法 | 平成 8 年 3 月 |
| 27. 蛍光ガラス線量計を用いた環境 γ 線量測定法 | 平成 14 年 7 月 |
| 28. 環境試料中プルトニウム迅速分析法 | 平成 14 年 7 月 |
| 29. 緊急時におけるガンマ線スペクトル解析法 | 平成 16 年 2 月 |
| 30. 環境試料中アメリシウム 241、キュリウム迅速分析法 | 平成 16 年 2 月 |
| 31. 環境試料中全アルファ放射能迅速分析法 | 平成 16 年 2 月 |
| 32. 環境試料中ヨウ素 129 迅速分析法 | 平成 16 年 2 月 |