

資料 5-2

放射能測定法シリーズ (No. 26)

AN-I129

ヨウ素 129 分析法
改訂案

目 次

| | |
|-------------------|----|
| 序 論 | 1 |
| I. 放射化学分析法 | 7 |
| 第 1 章 大気浮遊じん | 8 |
| 1.1 試薬の調製 | 8 |
| 1.2 燃焼-活性炭吸着法 | 10 |
| 1.2.1 装置・器具・試薬 | 10 |
| 1.2.2 分析操作 | 11 |
| 1.3 燃焼-アルカリ溶液吸収法 | 20 |
| 1.3.1 装置・器具・試薬 | 20 |
| 1.3.2 分析操作 | 21 |
| 第 2 章 陸水・牛乳 | 25 |
| 2.1 試薬・樹脂の調製 | 25 |
| 2.1.1 試薬の調製 | 25 |
| 2.1.2 樹脂の調製 | 26 |
| 2.2 燃焼-活性炭吸着法 | 27 |
| 2.2.1 装置・器具・試薬 | 27 |
| 2.2.2 分析操作 | 28 |
| 2.3 燃焼-アルカリ溶液吸収法 | 30 |
| 2.3.1 装置・器具・試薬 | 30 |
| 2.3.2 分析操作 | 32 |
| 2.4 次亜塩素酸ナトリウム溶離法 | 33 |
| 2.4.1 装置・器具・試薬 | 33 |
| 2.4.2 分析操作 | 34 |
| 第 3 章 海水 | 36 |
| 3.1 試薬の調製 | 36 |
| 3.2 ヨウ化銀沈殿法 | 37 |
| 3.2.1 装置・器具・試薬 | 37 |
| 3.2.2 分析操作 | 38 |
| 第 4 章 土壌 | 40 |
| 4.1 試薬の調製 | 40 |
| 4.2 燃焼-活性炭吸着法 | 41 |
| 4.2.1 装置・器具・試薬 | 41 |
| 4.2.2 分析操作 | 42 |
| 4.3 燃焼-アルカリ溶液吸収法 | 44 |

| | | |
|-------|------------------------------|----|
| 4.3.1 | 装置・器具・試薬 | 44 |
| 4.3.2 | 分析操作 | 45 |
| 4.4 | 土試料中の安定ヨウ素の定量 | 47 |
| 4.4.1 | 試薬の調製 | 47 |
| 4.4.2 | 分析操作 | 47 |
| 第5章 | 野菜・精米・海藻 | 51 |
| 5.1 | 試薬の調製 | 51 |
| 5.2 | 燃焼-活性炭吸着法 | 53 |
| 5.2.1 | 装置・器具・試薬 | 53 |
| 5.2.2 | 分析操作 | 54 |
| 5.3 | 燃焼-アルカリ溶液吸収法 | 56 |
| 5.3.1 | 装置・器具・試薬 | 56 |
| 5.3.2 | 分析操作 | 57 |
| 5.4 | 海藻中の安定ヨウ素の定量 | 58 |
| 第6章 | 測定 | 59 |
| 6.1 | 計数効率曲線 | 59 |
| 6.1.1 | 試薬の調製 | 59 |
| 6.1.2 | 計数効率曲線作成用試料の調製 | 61 |
| 6.2 | ガンマ線スペクトロメトリー | 62 |
| 6.2.1 | 測定方法 | 62 |
| 6.2.2 | 放射能濃度の計算 | 62 |
| 6.3 | 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 | 64 |
| 6.3.1 | 測定方法 | 64 |
| 6.3.2 | 放射能濃度の計算 | 64 |
| 6.4 | 不確かさ | 66 |
| 6.5 | 検出下限値 | 66 |
| 第7章 | 品質保証 | 68 |
| 7.1 | 内部精度管理 | 68 |
| 7.1.1 | トレーサビリティの確保 | 68 |
| 7.1.2 | 日常点検 | 68 |
| 7.2 | 外部精度管理 | 71 |
| 7.2.1 | 試験所間比較 | 71 |
| 7.2.2 | 技能試験 | 71 |
| 解説 | | 72 |
| 解説A | 不確かさの評価例 | 74 |
| A.1 | 不確かさの評価手順 | 76 |
| A.2 | 不確かさの計算手順の例 | 80 |
| 解説B | 検出下限値の計算例 | 90 |

| | | |
|------------|---|-----|
| B.1 | ISO11929 による検出下限値 | 90 |
| B.2 | Kaiser 法における検出下限値 | 97 |
| B.3 | 検出下限値の計算例 | 98 |
| 解説 C | 土壌中のヨウ素 129 濃度に基づく 精米、葉菜及びジャガイモ中のヨウ素 129 濃度の推定 | 101 |
| 付 録 | | 1 |
| | 分析フロー | 105 |
| II. | トリプル四重極誘導結合プラズマ質量分析法 | 123 |
| 第 1 章 | 海水 | 125 |
| 1.1 | 装置・器具・試薬 | 126 |
| 1.2 | 分析操作 | 126 |
| 第 2 章 | 海藻 | 128 |
| 2.1 | 装置・器具・試薬 | 130 |
| 2.2 | 熱加水分解 | 134 |
| 2.2.1 | 分析の準備 | 134 |
| 2.2.2 | 熱加水分解によるヨウ素の捕集 | 134 |
| 2.3 | 測定試料の調製 | 136 |
| 第 3 章 | 測定 | 137 |
| 3.1 | 検量線用溶液の調製 | 138 |
| 3.1.1 | 装置・器具・試薬 | 138 |
| 3.1.2 | ¹²⁹ I 検量線用溶液の調製 | 139 |
| 3.1.3 | ¹²⁹ I 検量線作成例 | 139 |
| 3.2 | 測定操作 | 141 |
| 3.2.1 | 装置・器具・試薬 | 141 |
| 3.2.2 | 測定前の確認 | 142 |
| 3.2.3 | 機器の立ち上げ | 142 |
| 3.2.4 | 機器の調整 | 143 |
| 3.2.5 | ヨウ素の定量 | 143 |
| 3.2.6 | 測定上の注意点 | 144 |
| 3.2.7 | 測定の終了 | 145 |
| 3.3 | 酸素ガス流量の最適化 | 146 |
| 3.3.1 | 装置・器具・試薬 | 146 |
| 3.3.2 | 操作 | 147 |
| 3.4 | 二水素化物生成比の確認 | 148 |
| 3.4.1 | 装置・器具・試薬 | 148 |
| 3.4.2 | 測定試料の調製 | 149 |
| 3.4.3 | 測定 | 149 |

| | | |
|-------|-----------------------------------|-----|
| 3.4.4 | 計算 | 149 |
| 3.5 | ヨウ素濃度の計算 | 151 |
| 3.5.1 | ^{129}I 放射能濃度の計算 | 151 |
| 3.5.2 | 補正適用の判断 | 152 |
| 3.5.3 | 不確かさ | 155 |
| 3.5.4 | 検出下限値 | 155 |
| 第4章 | 品質保証 | 157 |
| 4.1 | 内部精度管理 | 157 |
| 4.1.1 | トレーサビリティの確保 | 157 |
| 4.1.2 | 日常点検 | 157 |
| 4.2 | 外部精度管理 | 159 |
| 4.2.1 | 試験所間比較 | 159 |
| 4.2.2 | 技能試験 | 159 |
| 解説 | | 161 |
| 解説A | トリプル四重極 ICP-MS の干渉要因 | 163 |
| A.1 | スペクトル干渉 | 163 |
| A.2 | 非スペクトル干渉 | 169 |
| A.3 | 塩による影響の検討 | 170 |
| 解説B | ヨウ素 127 の定量 | 172 |
| B.1 | 測定試料の調製 | 172 |
| B.2 | 検量線用溶液の作製 | 173 |
| B.3 | ^{127}I の定量 | 173 |
| B.4 | ^{127}I 濃度の計算 | 174 |
| B.5 | 分析工程の妥当性確認 | 175 |
| 解説C | 測定パラメータ例 | 177 |
| C.1 | 酸素ガス流量の検討例 | 177 |
| C.2 | 測定パラメータ例 | 180 |
| C.3 | 洗浄時間の確認 | 181 |
| 解説D | ヨウ素測定における溶媒の影響 | 183 |
| D.1 | TMAH 濃度による影響 | 183 |
| D.2 | 化学形による感度差 | 184 |
| D.3 | TMAH 溶媒と硝酸溶媒 | 186 |
| 解説E | 内標準元素の選定 | 189 |
| E.1 | 候補元素の選定 | 189 |
| E.2 | 内標準元素選定のための ^{129}I 添加試験 | 189 |
| E.3 | レニウム内標準による確認 | 191 |
| 解説F | 海水試料分析法の検討 | 192 |
| F.1 | 希釈測定での ^{129}I 添加試験 | 192 |

| | |
|----------------------------|-----|
| F.2 溶媒抽出法の適用結果 | 192 |
| F.3 海水試料の検出可能レベル | 197 |
| 解説 G クロスチェック結果 | 198 |
| G.1 クロスチェック用試料 | 198 |
| G.2 参加機関 | 198 |
| G.3 分析結果 | 198 |
| 付 録 | 200 |
| 分析フロー | 202 |
| III. 加速器質量分析法 | 205 |
| 第 1 章 大気浮遊じん | 207 |
| 1.1 装置・器具・試薬 | 207 |
| 1.2 分析操作 | 212 |
| 1.2.1 分析の準備及び試料の前処理 | 212 |
| 1.2.2 熱加水分解によるヨウ素の捕集 | 213 |
| 1.2.3 ヨウ素の精製及び AMS 測定試料の調製 | 214 |
| 第 2 章 海水 | 216 |
| 2.1 装置・器具・試薬 | 216 |
| 2.2 分析操作 | 218 |
| 2.2.1 分析の準備と試料の前処理 | 218 |
| 2.2.2 ヨウ素の精製及び AMS 測定試料の調製 | 218 |
| 第 3 章 土壌 | 221 |
| 3.1 装置・器具・試薬 | 221 |
| 3.2 分析操作 | 223 |
| 3.2.1 分析の準備及び試料の前処理 | 223 |
| 3.2.2 熱加水分解によるヨウ素の捕集 | 224 |
| 3.2.3 ヨウ素の精製及び AMS 測定試料の調製 | 225 |
| 第 4 章 海藻 | 227 |
| 4.1 装置・器具・試薬 | 227 |
| 4.2 分析操作 | 230 |
| 4.2.1 分析の準備 | 230 |
| 4.2.2 熱加水分解によるヨウ素の捕集 | 230 |
| 4.2.3 ヨウ素の精製及び AMS 測定試料の調製 | 231 |
| 第 5 章 野菜 | 234 |
| 5.1 装置・器具・試薬 | 234 |
| 5.2 分析操作 | 237 |
| 5.2.1 分析の準備及び試料の前処理 | 237 |
| 5.2.2 熱加水分解によるヨウ素の捕集 | 237 |

| | |
|---|-----|
| 5.2.3 ヨウ素の精製及び AMS 測定試料の調製 | 239 |
| 第 6 章 牛乳 | 241 |
| 6.1 装置・器具・試薬 | 241 |
| 6.2 分析操作 | 244 |
| 6.2.1 分析の準備及び試料の前処理 | 244 |
| 6.2.2 熱加水分解によるヨウ素の捕集 | 244 |
| 6.2.3 ヨウ素の精製及び AMS 測定試料の調製 | 245 |
| 第 7 章 測定 | 248 |
| 7.1 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) による ^{127}I の定量 | 248 |
| 7.1.1 装置・器具・試薬 | 248 |
| 7.1.2 測定機器に関する注意 | 249 |
| 7.1.3 測定前操作 | 250 |
| 7.1.4 安定ヨウ素の定量 | 250 |
| 7.2 加速器質量分析法による ^{129}I の定量 | 252 |
| 7.2.1 装置・器具・試薬 | 253 |
| 7.2.2 測定機器に関する注意 | 253 |
| 7.2.3 測定前操作 | 253 |
| 7.2.4 測定 | 254 |
| 7.2.5 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ の原子数比の定量 | 255 |
| 7.2.6 ^{129}I の放射能濃度の計算 | 256 |
| 7.3 不確かさ | 257 |
| 7.4 検出下限値 | 257 |
| 第 8 章 品質保証 | 258 |
| 8.1 内部精度管理 | 258 |
| 8.1.1 トレーサビリティの確保 | 258 |
| 8.1.2 日常点検 | 258 |
| 8.2 外部精度管理 | 260 |
| 8.2.1 試験所間比較 | 260 |
| 8.2.2 技能試験 | 260 |
| 解 説 | 262 |
| 解説 A ヨウ素 ^{129}I 分析用標準物質について | 264 |
| 解説 B $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ の原子数比について | 267 |
| 解説 C クロスチェック結果 | 268 |
| 付 録 | 270 |
| 分析フロー | 272 |
| 共 通 | 279 |
| 共通 A ^{129}I の核データと壊変図 | 281 |

| | |
|------------|-----|
| 共通 B 用語の解説 | 283 |
| 共通 C 参考文献 | 286 |

序 論

ヨウ素(I) 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だけでなく、大気、陸域、海域等における様々な環境試料を通じてヨウ素が循環することが知られていることから、環境影響評価において重要な核種の一つと位置づけられる。¹²⁹I の発生源としては、宇宙線反応による放射化物の生成等の天然起源の他、核実験、核燃料再処理施設、原子力施設事故等の人為起源が挙げられる。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。施設起因の被ばく線量全体に対する¹²⁹I 寄与分の比率や測定の困難さから、平常時モニタリングの測定対象には含まれていないが、再処理施設周辺におけるモニタリングにおいては、稼働状況を踏まえた上で、長期的な蓄積状況、変動傾向の把握が必要とされている。また、モニタリング調整会議^{*i} が定める総合モニタリング計画^{*ii} においても、海水や海洋生物のモニタリングでは、長期的な変動傾向を把握することが必要とされている。

¹²⁹I については、様々な調査研究目的に応じた分析手法により、分析・測定が実施されている。東京電力(株)福島第一原子力発電所事故(以下「1F 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、大気浮遊じん、土壌、海底土、海水等の環境試料について、分析・測定が実施された。また、¹²⁹I を用いて、短半減期核種の¹³¹I を推定・評価することが実施されるなど、多くの報告・研究論文が公表されている。

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、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。平常時モニタリングには放射能測定法シリーズ 26 を、緊急時モニタリングには放射能測定法シリーズ 32 を適用するものと位置付けられる。

これらの状況を踏まえ、放射能測定法シリーズ 26 の改訂に際し、再処理施設周辺の環境放射線モニタリングにおいて地方自治体及び事業者が実施している放射化学分析法、総合モニタリング計画に示されている海域モニタリングで研究機関が実施してい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。)^{*iii}、様々な調査研究目的で研究機関が環境試料に適用している加速器質量分析法を採用した。中性子放射化分析法については、分析者の被ばく管理のコストが高い等の理由により、利用する分析機関がないことから、削除することとした。今回の改訂で削除された中性子放射化分析方法を確認する場合は、本測定法初版のアーカイブを参考にされたい。

本測定法で採用した 3 つの分析法である放射化学分析法、トリプル四重極 ICP-MS 法及び加速器質量分析法の概要を以下に示す。

放射化学分析法：

試料に応じた分析操作により、測定試料を調製した後、 ^{129}I の β 線又は γ 線を測定する方法である。 β 線のエネルギーが 189.3 keV、 γ 線のエネルギーが 39.578 keV と非常に低い(共通 A 参照)ため、通常環境試料中の ^{129}I を測定する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や n 型ゲルマニウム半導体検出器又は低バックグラウンドガスフローカウンタを用いる。試料の種類ごとに、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て生成させ、測定試料とする。併せて、 ^{129}I 濃度が既知の標準液で計数効率曲線を作成し、測定試料中の ^{129}I を定量する。この分析法は、装置、器具等を一般的なものを使用して広く実施されている。

トリプル四重極 ICP-MS 分析法：

試料に応じた分析操作により、測定溶液を調製した後、対象となる質量数を測定する方法である。トリプル四重極 ICP-MS 法においては、総合モニタリング計画に示された環境試料(海水、海藻類)及び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。 ^{129}I 分析では、アルゴンガス中に不純物として含まれる ^{129}Xe 、 ^{97}Mo 及び ^{113}Cd の酸化物、安定ヨウ素である ^{127}I 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。本測定法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、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、分析法の妥当性を確認した。この分析法は、検出可能レベルは放射化学分析法より低く、近年普及が進んできているが、使用する装置は比較的高額である。

加速器質量分析法：

試料に応じた分析操作により、ターゲット試料を調製した後、 ^{127}I 、 ^{129}I を加速器にて分離し、それぞれ計測する方法である。試料の種類ごとに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精製し、ヨウ化銀沈殿を生成する。ヨウ化銀に金属ニオブ粉末と混合し、加速器のイオン源に装填するための「ターゲットピース」にプレスする。これが加速器質量分析における測定試料となり一般的に「ターゲット」と、またターゲットピースはイオン源において陰極になるため、「カソード」と呼ばれる。この分析法は、 ^{129}I を定量する分析法としては、現状、最も高感度なものである。なお、加速器質量分析装置は、極めて大型かつ高額であるため一般的には普及しておらず、日本国内では、測定できる分析機関は限られている^{*iv}。

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、使用目的や分析精度に応じて、分析方法を選択することが必要である。

各分析方法の分析供試量及び検出可能レベルを序表 1.1～1.3 に示す。

序表 1.1 放射化学分析法の分析供試量及び検出可能レベル

| 試料名 | 分析供試量 | 検出可能レベル ^{*v} | 単位 |
|--------|----------------------|-----------------------|-------------------|
| 大気浮遊じん | 1,000 m ³ | 5×10 ⁻⁴ | Bq/m ³ |
| 海水 | 5 L | 1×10 ⁻¹ | Bq/L |
| 陸水 | 5 L | 1×10 ⁻¹ | Bq/L |
| 土試料 | 100 g 乾土 | 5×10 ⁰ | Bq/kg 乾土 |
| 野菜 | 30 g 乾物 | 2×10 ⁰ | Bq/kg 生 |
| 海藻 | 30 g 乾物 | 4×10 ⁰ | Bq/kg 生 |
| 牛乳 | 5 L | 1×10 ⁻¹ | Bq/L |
| 精米 | 50 g | 1×10 ¹ | Bq/kg |

序表 1.2 トリプル四重極 ICP-MS 分析法の分析供試量及び検出可能レベル

| 試料名 | 分析供試量 | 検出可能レベル ^{*v} | 単位 |
|--------|--------------------|-----------------------|-------------------|
| 大気浮遊じん | 300 m ³ | 9×10 ⁻⁷ | Bq/m ³ |
| 海水 | 1 mL | 7×10 ⁻³ | Bq/L |
| 陸水 | 1 mL | 7×10 ⁻³ | Bq/L |
| 土試料 | 1 g 乾土 | 3×10 ⁻¹ | Bq/kg 乾土 |
| 野菜 | 2 g 乾物 | 1×10 ⁻² | Bq/kg 生 |
| 海藻 | 0.6 g 乾物 | 9×10 ⁻² | Bq/kg 生 |
| 牛乳 | 20 mL | 2×10 ⁻² | Bq/L |

序表 1.3 加速器質量分析法の分析供試量及び検出可能レベル

| 試料名 | 分析供試量 | 検出可能レベル ^{*v} | 単位 |
|--------|--------------------|-----------------------|-------------------|
| 大気浮遊じん | 300 m ³ | 3×10 ⁻¹⁵ | Bq/m ³ |
| 海水 | 1 L | 8×10 ⁻¹¹ | Bq/L |
| 陸水 | 1 L | 2×10 ⁻¹¹ | Bq/L |
| 土試料 | 1 g 乾土 | 2×10 ⁻⁹ | Bq/kg 乾土 |
| 野菜 | 2 g 乾物 | 2×10 ⁻¹⁰ | Bq/kg 生 |
| 海藻 | 0.5 g 乾物 | 2×10 ⁻⁶ | Bq/kg 生 |
| 牛乳 | 20 mL | 3×10 ⁻¹⁰ | Bq/L |

- *i 環境大臣を議長とした原子力災害対策本部の下に設置され、関係府省等の関係者によるモニタリングに関する会議。
- *ii 関係府省、地方公共団体、原子力事業者等が連携してモニタリングを実施するため、モニタリング調整会議において策定された計画。
- *iii 国際純正・応用化学連合(IUPAC)では、トリプル四重極質量分析計は、“a tandem mass spectrometer comprising two transmission quadrupole mass spectrometers in series, with a (non-selecting) RF-only quadrupole (or other multipole) between them to act as a collision cell” と定義。この分析方法の本質は、四重極の数に無く、セル前後の四重極による質量分析能力にある。また、異なるメーカーがそれぞれ名付けしており、国内では、アジレント・テクノロジー株式会社の“トリプル四重極誘導結合プラズマ質量分析計”、サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社の“トリプル四重極 ICP 質量分析”、及び株式会社パーキンエルマー・ジャパンの“マルチ四重極 ICP 質量分析装置”などが挙げられる。本測定法では、トリプル四重極誘導結合プラズマ質量分析法/計(トリプル四重極 ICP-MS)との名称を採用する。
- *iv ^{129}I -AMS が可能な加速器としては、NEC 社(National Electrostatics Corporation, USA)、HVEE 社(High Voltage Engineering Europa, Netherlands)、Ionplus 社(Switzerland)のものがあるが、国内では、NEC と HVEE のものがある。2023 年において、国内で ^{129}I -AMS が可能な施設は、原子力機構青森研究開発センター、同東濃地科学センター、東京大学タンデム加速器研究施設、筑波大学放射線・アイソトープ地球システム研究センター、国立環境研などがある。
- *v 検出可能レベルは、以下の条件で計算した。
- 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 %
 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

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 %、希釈容量は海水 50 mL、海藻 100 mL

海水及び海藻以外の試料は、本測定法を仮に適用した場合の値である。

なお、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。
 - 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、試料中の安定ヨウ素濃度は以下の値を用いて試算した。

| | |
|--------|--|
| 大気浮遊じん | : 2×10^{-6} mg/m ³ |
| 海水 | : 6×10^{-2} mg/L |
| 陸水 | : 1×10^{-2} mg/L |
| 土試料 | : 1×10^0 mg/kg 乾土 |
| 野菜 | : 1×10^{-1} mg/kg 生 |
| 海藻 | : 1×10^3 mg/kg 生 |
| 牛乳 | : 2×10^{-1} mg/L |
| 精米 | : 1×10^{-1} mg/kg 生 |
 - 野菜生試料に対する乾物の重量比を 10 %とした。
 - 海藻生試料に対する乾物の重量比を 20 %とした。

I. 放射化学分析法

第 1 章 大気浮遊じん

大気浮遊じんについては、大気浮遊じんを吸引したろ紙及び活性炭ろ紙又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、又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^{*1}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。

1.1 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。試薬は日本産業規格 (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) 塩基

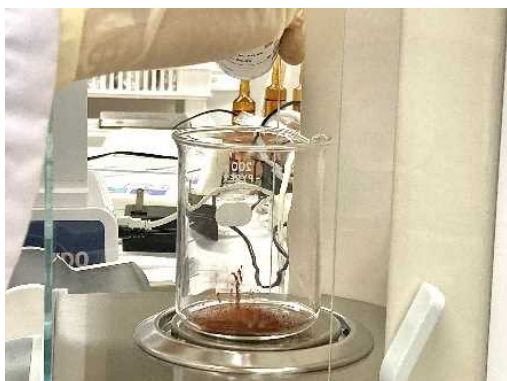
- 1) 水酸化ナトリウム溶液 (24 w/v%) : 水酸化ナトリウム^{*5,*6} 24 g を純水 100 mL に溶解する。
- 2) 水酸化カリウム溶液 (5 w/v%) : 水酸化カリウム^{*5,*6} 5 g を純水 100 mL に溶解する。

(2) その他溶液

- 1) 亜硝酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) : 亜硝酸ナトリウム^{*2,*5} 10 g を純水 100 mL に溶解する。
- 2) 亜硝酸カリウム溶液 (10 w/v%) : 亜硝酸カリウム^{*2,*5} 10 g を純水 100 mL に溶解する。
- 3) 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。
- 4) 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。
- 5) 塩化パラジウム溶液 (10 mgPd/mL) : 塩化パラジウム 1.7 g を秤量し、純水 50 mL 及び 36 % 塩酸^{*4,*5,*6} 5 mL を加え、加熱する。放冷してろ過 (ろ紙 (No. 5C) 使用) し、ろ液に純水を加え、100 mL とする。(図 I.1.1 を参照しながら操作を行う。)
- 6) ヨウ素担体溶液 (20 mgI/mL) : ヨウ化ナトリウム^{*5} 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 をメスフラスコの標線まで加える。冷暗所に保存する。

^{*1} 大気浮遊じん中の安定ヨウ素 (¹²⁷I) 量は、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} 消防法で危険物第 1 類(酸化性固体)、第 2 類(可燃性固体)、第 3 類(自然発火性物質及び禁水性物質)、第 4 類(引火性液体)、第 5 類(自己反応性)、第 6 類(酸化性液体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。



(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る。



(3) 塩酸を加え、加熱する。



(4) 放冷し、ろ過を行う。



(5) ろ過後の残留物の様子



(6) ろ液に純水を加える。(100 mL)

図 I. 1. 1 塩化パラジウム溶液の作製

1.2 燃焼-活性炭吸着法

1.2.1 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

- 1) 三連式管状型電気炉 (図 I.1.2)
- 2) 乾燥器
- 3) 天秤：秤量範囲 0～200 g、読み取り限度 0.1 mg 以下

(2) 器具

- 1) 石英管 (図 I.1.3)
- 2) シリコン栓
- 3) 石英ウール
- 4) ビーカー：100 mL
- 5) 時計皿：100 mL ビーカー用
- 6) 三角フラスコ：50 mL
- 7) 空気冷却管：長さ 30 cm 程度、50 mL 三角フラスコに取り付ける
- 8) 分液漏斗：100 mL
- 9) 1 L 耐圧瓶
- 10) 分離型フィルターホルダー：20 mm φ、42 mm φ
- 11) アスピレーター
- 12) ガラス漏斗：90 mm φ ろ紙用
- 13) ろ紙
 - ・ガラス繊維ろ紙：47 mm φ
 - ・分液ろ紙：90 mm φ
 - ・No. 5C：24 mm φ
- 14) マウント器具
 - ・マウント用ディスク (図 I.1.4)
 - ・ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム^{*3} (図 I.1.4)：0.8 mg/m² 以下
 - ・リング (図 I.1.4)：外径 24 mm φ、内径 21.8～21.9 mm φ
 - ・ステンレス鋼製 25 mm φ 試料皿
 - ・押さえ器具 (図 I.1.5)
- 15) マイクロピペット：1 mL、5 mL
- 16) ピペットチップ：1 mL、5 mL
- 17) ハンドバーナー：都市ガス用又はプロパンガス用
- 18) デシケーター
- 19) ホットプレート

^{*3} 使用する前に、標準試料等で遮へいの程度を確認し、放射能測定結果に影響がないことを確認する必要がある。

(3) 試薬

- 1) 硝酸^{*4, *5, *6}：約 60 %、比重約 1.38
- 2) 水酸化ナトリウム溶液 (24 w/v%)
- 3) 亜硝酸ナトリウム溶液 (10 w/v%)
- 4) 亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%)
- 5) 塩化パラジウム溶液 (10 mgPd/mL)
- 6) ヨウ素担体溶液 (20 mgI/mL)
- 7) キシレン^{*5, *6, *7, *8}
- 8) 純水：イオン交換等により精製した水
- 9) 活性炭
- 10) 酸化銅^{*5}：針状
- 11) ガス
 - ・酸素ガス：純度 99.999 %以上
 - ・窒素ガス：純度 99.99 %以上
 - ・都市ガス又はプロパンガス

1.2.2 分析操作

(1) 前処理

- 1) 大気 1,000 m³程度を吸引したろ紙及び活性炭ろ紙又は活性炭カートリッジの中身を、石英管 (図 I.1.2) の内管に隙間の無いようできるだけ密に充填する^{*9}。この際、あらかじめ石英管内管の先の細くなっている方に石英ウールを詰めておく。
- 2) ヨウ素担体溶液 (20 mgI/ mL) 1 mL を充填した試料に加え、端を石英ウールで止める。

(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 I.1.3 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^{*10} を詰める。

^{*4} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質 (大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質)：局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*5} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質 (作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの)：ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント (リスクの低減対策等) が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*6} 毒物及び劇物取締法の対象物質 (急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの)：貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*7} 特定化学物質障害予防規則の第二類物質 (がん等の慢性障害を引き起こす物質のうち、第 1 類物質に該当しないもの)：局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*8} 労働安全衛生法第 28 条第 3 項の規定に基づき厚生労働大臣が定める化学物質による健康障害を防止するための指針：対象物質へのばく露を低減するための措置を取る必要がある。

^{*9} 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。

^{*10} 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。

- 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)の方に移動する。酸素、窒素ガスの流量を一定に保つ*11。
 - 9) 電気炉(A)を電気炉(B)に触れるまで移動した後、電気炉(A)の温度を 280 °Cまで上げ、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)の部分で完全燃焼させる。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動する。
 - 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。また、窒素流量が適宜調整する。
 - 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おそれがあるので、燃焼の様子を見ながら昇温する。
 - 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、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。
 - 19) 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。
 - 20) 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)を徐々に左に移動し、活性炭を完全に燃焼する。
- (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。

*11 急激な燃焼反応が起こると、流量計が振り切れてしまう。

- 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瓶使用)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 20 mL を入れた 100 mL 分液漏斗に移す。
- 3) 分液漏斗を回すことでかき混ぜながら、硝酸 8 mL 程度を加え、pH を 1 に調整する^{*12}。
- 4) 亜硝酸ナトリウム溶液^{*13} (10 w/v%) 5 mL を徐々に加える。ガス抜きを行いながら、分液漏斗を 2 分間激しく振り混ぜる^{*14}。
- 5) 静置後、水相はあらかじめキシレン^{*15} 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 分間激しく振り混ぜる。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。
- 7) 純水 20 mL を加え、2 分間激しく振り混ぜ、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^{*16} (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 分間激しく振り混ぜる^{*17}。
- 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 分間激しく振り混ぜる。
- 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 mgPd/mL) 3 mL を加えて沸騰するまで加熱する。(以下、図 I.1.6 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 (No. 5C) 24 mm φ、分離型フィルターホルダー及び耐圧瓶使用) する。ろ液は捨てる。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。
- 14) 沈殿をろ紙ごとマウント用ディスクにのせ、PET フィルムで覆い、リングで固定する。リングからはみ出たフィルムを切り取り、試料皿に移して、測定用試料とする。(図 I.1.5 及び図 I.1.7 を参照しながら操作を行う。)

*12 pH は pH 試験紙で確認する。

*13 I⁻ を I₂ へ酸化する。

*14 有機相は赤紫となる。

*15 キシレンのほか、ベンゼン、トルエンが使用可能であるが、使用上の安全確保に注意する必要がある。また、異なる有機溶剤を用いたヨウ素の回収率がそれぞれ 91%(キシレン)、99%(ベンゼン)、84%(トルエン)である。

*16 I₂ を I⁻ へ還元する。

*17 有機相は無色となる。

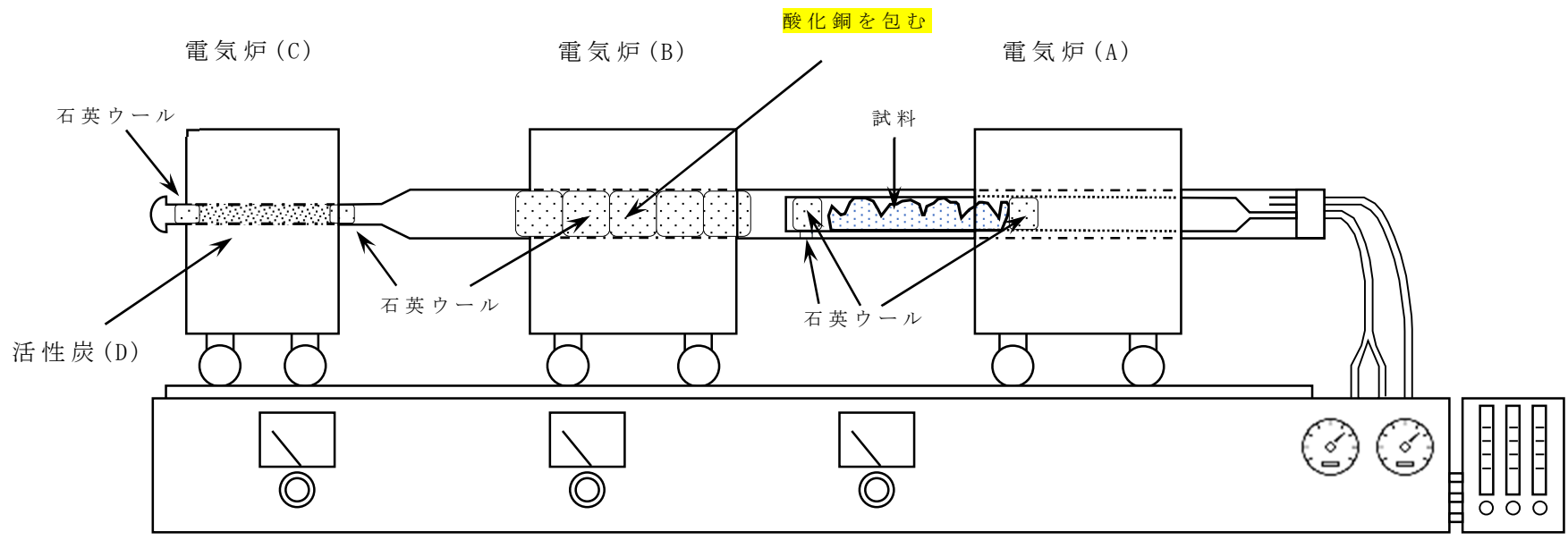


図 I. 1. 2 三連式管状型電気炉

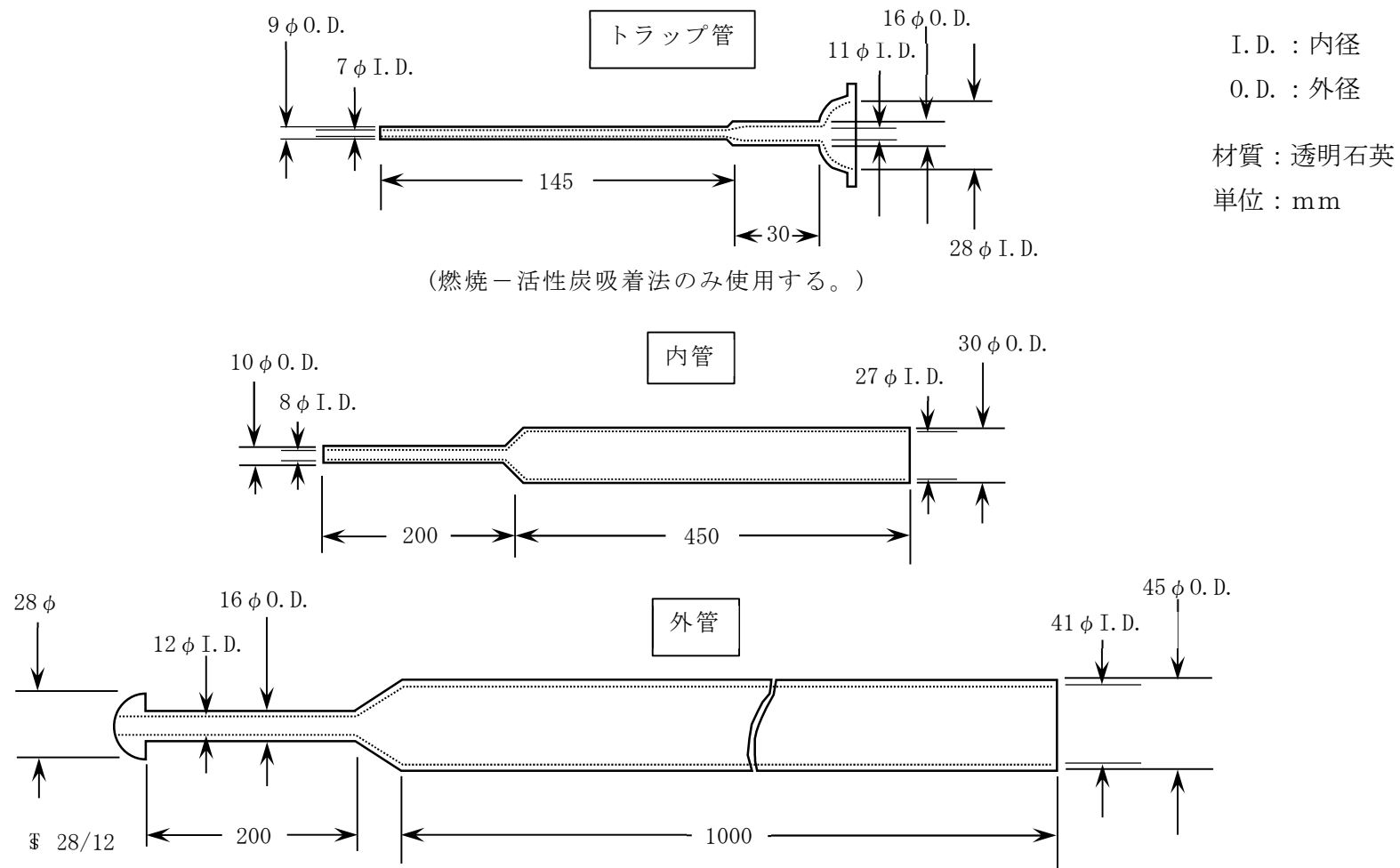


図 I.1.3 石英管

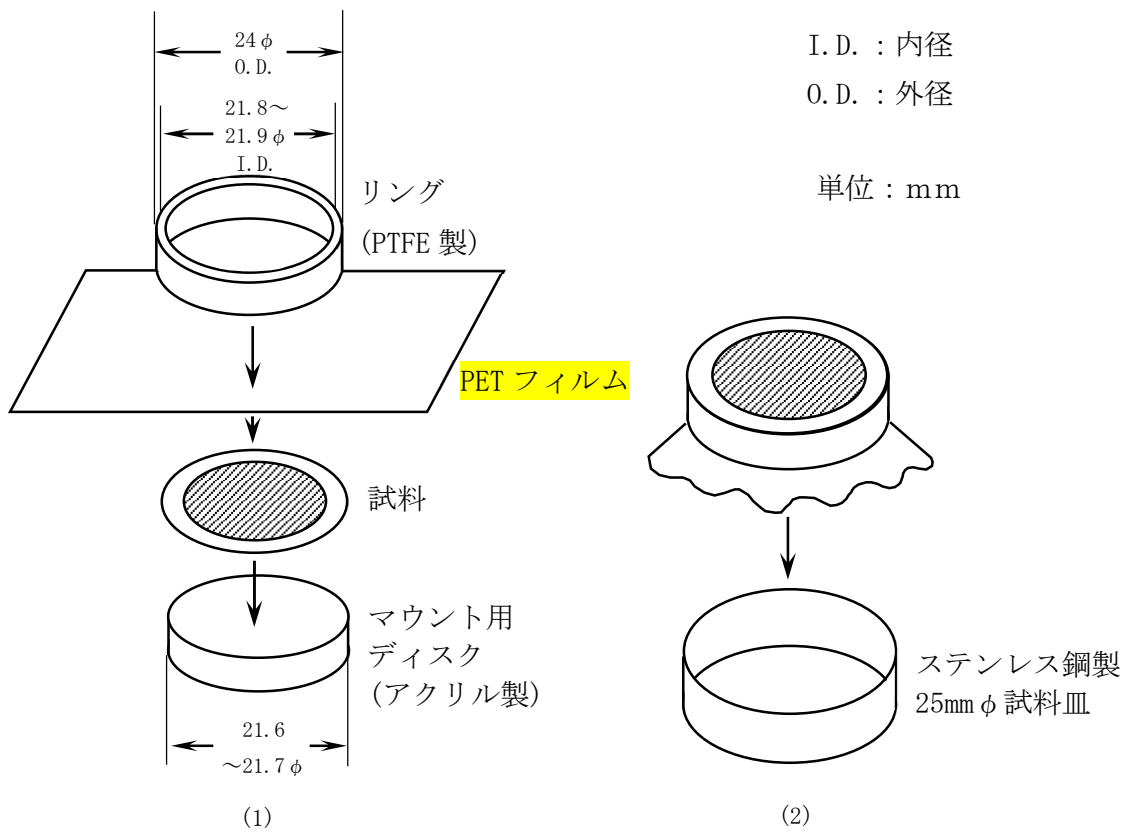


図 I. 1. 4 マウント用器具

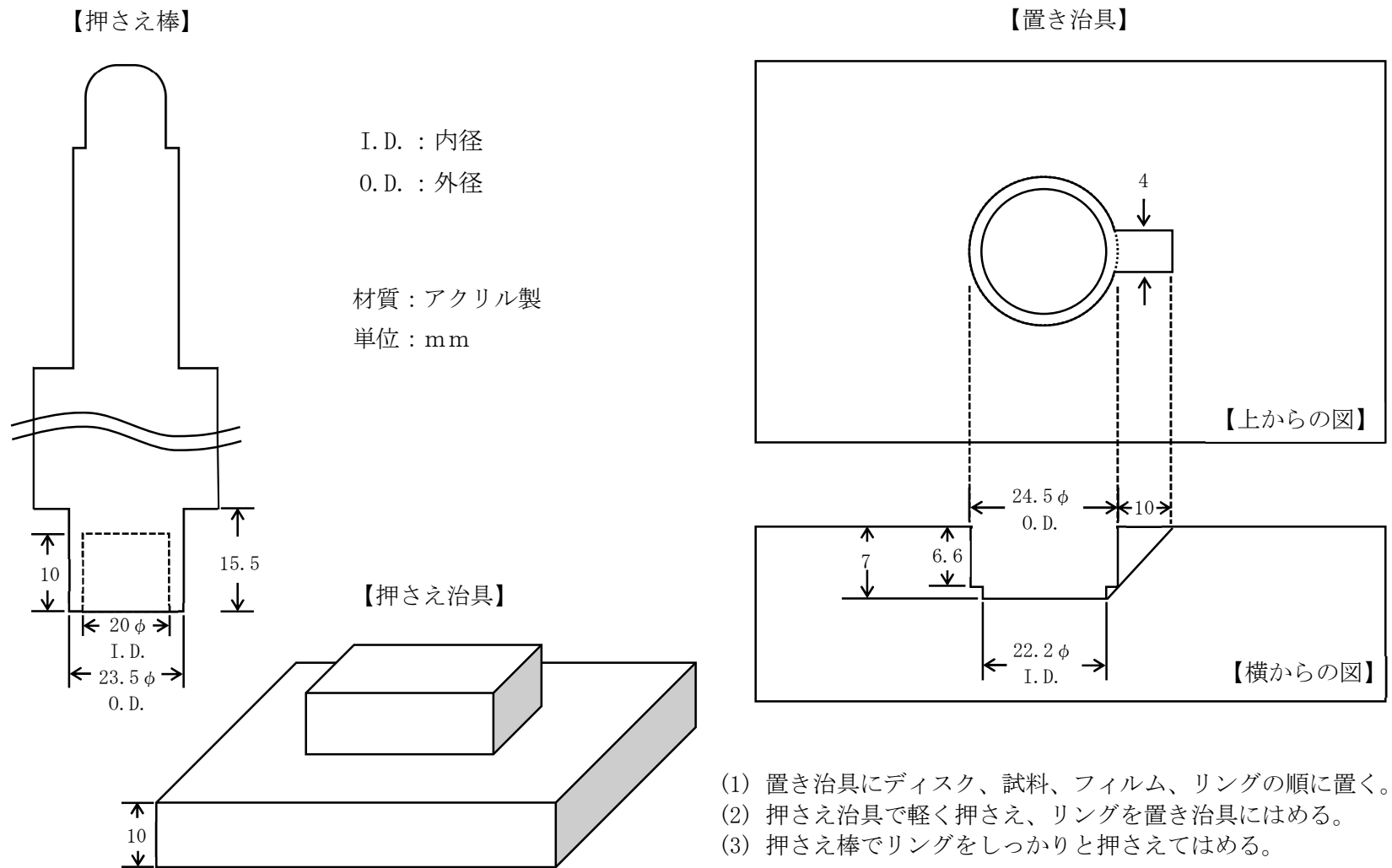


図 I.1.5 マウント時の押さえ器具



(1) 試料に塩化パラジウム溶液を加える。



(2) 沸騰するまで加熱し、沈殿を生成する。



(3) ヨウ化パラジウム沈殿の様子



(4) 吸引ろ過をする。

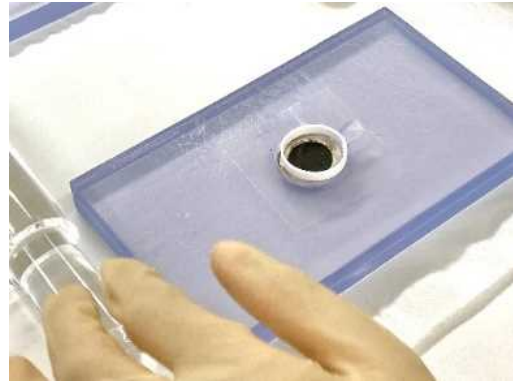


(5) 沈殿の様子
この後、沈殿をろ紙ごと乾燥する。

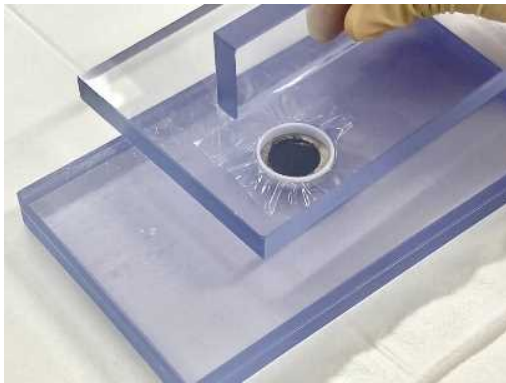
図 I.1.6 測定試料（ヨウ化パラジウム沈殿）の作製



(1) ディスクをセットする。



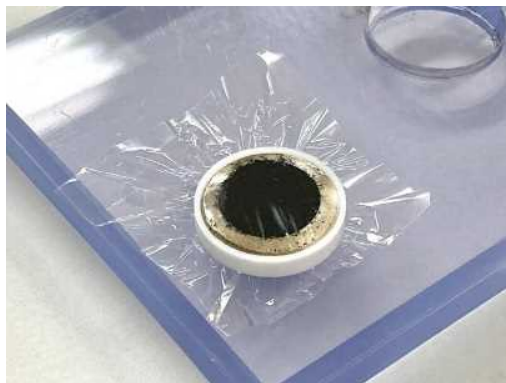
(2) 試料、フィルム、
リングの順に置く。



(3) 押さえ治具で軽く押さえる。



(4) 押さえ棒でリングがはまるまで
押さえる。



(5) 余分なフィルムを切り取る。



(6) 試料皿に乗せる。

図 I.1.7 マウント用器具と測定試料作製の様子

1.3 燃焼-アルカリ溶液吸収法

1.3.1 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

- 1) 二連式管状型電気炉 (図 I.1.8)
- 2) 乾燥器
- 3) 天秤：秤量範囲 0～200 g、読み取り限度 0.1 mg 以下

(2) 器具

- 1) 石英管 (図 I.1.3)
- 2) シリコン栓
- 3) 石英ウール
- 4) ガーゼ
- 5) ビーカー：100 mL、500 mL
- 6) 時計皿：100 mL ビーカー用
- 7) ガス洗浄美瓶：200 mL
- 8) 分液漏斗：100 mL
- 9) 1 L 耐圧瓶
- 10) 分離型フィルターホルダー：20 mm φ
- 11) アスピレーター
- 12) ガラス漏斗：90 mm φ ろ紙用
- 13) ろ紙
 - ・ガラス繊維ろ紙：90 mm φ
 - ・分液ろ紙：90 mm φ
 - ・No. 5C：24 mm φ
- 14) マウント器具
 - ・マウント用ディスク (図 I.1.4)
 - ・ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (図 I.1.4)：0.8 mg/m² 以下
 - ・リング (図 I.1.4)：外径 24 mm φ、内径 21.8～21.9 mm φ
 - ・ステンレス鋼製 25 mm φ 試料皿
 - ・押さえ器具 (図 I.1.5)
- 15) マイクロピペット：1 mL、5 mL
- 16) ピペットチップ：1 mL、5 mL
- 17) デンケーター
- 18) ホットプレート

(3) 試薬

- 1) 硝酸^{*18, *19, *20} : 約 60 %、比重約 1.38
- 2) 水酸化カリウム^{*19}
 - ・水酸化カリウム (顆粒)
 - ・水酸化カリウム溶液 (5 w/v%)
- 3) 亜硫酸カリウム
 - ・亜硫酸カリウム (顆粒)
 - ・亜硫酸カリウム溶液 (10 w/v%)
- 4) 亜硝酸カリウム溶液 (10 w/v%)
- 5) 塩化パラジウム溶液 (10 mgPd/mL)
- 6) ヨウ素担体溶液 (20 mgI/mL)
- 7) キシレン^{*19, *20, *21, *22}
- 8) 純水 : イオン交換等により精製した水
- 9) 活性炭
- 10) 酸化銅 : 針状
- 11) ガス
 - ・酸素ガス : 純度 99.999 %以上
 - ・窒素ガス : 純度 99.99 %以上

1.3.2 分析操作

(1) 前処理

「1.2 燃焼-活性炭吸着法」における「(1) 前処理」と同様の操作を行う。

(2) 試料の燃焼

- 1) 200 mL ガス洗浄瓶^{*23} を 2 本用意し、1 本は 1 段目用として、純水 180 mL、水酸化カリウム 10 g、亜硫酸カリウム 1 g を入れる。もう 1 本は 2 段目用として、純水 90 mL、水酸化カリウム 5 g、亜硫酸カリウム 0.5 g を入れる。(以下、**図 I.1.8** を参照しながら操作を行う。)

^{*18} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質(大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*19} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質(作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*20} 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*21} 特定化学物質障害予防規則の第二類物質(がん等の慢性障害を引き起こす物質のうち、第1類物質に該当しないもの) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*22} 労働安全衛生法第 28 条第 3 項の規定に基づき厚生労働大臣が定める化学物質による健康障害を防止するための指針を該当する。対象物質へのばく露を低減するための措置を取る必要がある。

^{*23} 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)を徐々に左へ移動する。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)の部分で完全燃焼させる。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。
- 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おそれがあるので、燃焼の様子を見ながら昇温する。
- 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。

(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 20 mL を入れた 100 mL 分液漏斗に移す。
- 2) 分液漏斗を回すことで溶液をかき混ぜながら、硝酸 18 mL 程度を加え、pH を 1 に調整する^{*24}。
- 3) 亜硝酸カリウム溶液^{*25} (10 w/v%) 5 mL を徐々に加える。ガス抜きを行いながら、分液漏斗を 2 分間激しく振り混ぜる^{*26}。

^{*24} pH 試験紙で確認する。

^{*25} I⁻ を I₂ へ酸化する。

^{*26} 有機相は赤紫となる。

- 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 分間激しくふり混ぜる。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 分間激しくふり混ぜ、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^{*27}（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 分間激しくふり混ぜる^{*28}。
- 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 分間激しくふり混ぜる。
- 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 mgPd/mL）3 mL を加えて沸騰するまで加熱する。（以下、図 I.1.6 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 (No. 5C) 24 mm φ、分離型フィルターホルダー及び耐圧瓶使用）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、PET フィルムで覆い、リングで固定する。リングからはみでたフィルムを切り取り、試料皿に移して、測定用試料とする。（図 I.1.5 及び図 I.1.7 を参照しながら操作を行う。）

^{*27} I₂ を I⁻ へ還元する。

^{*28} 有機相は無色となる。

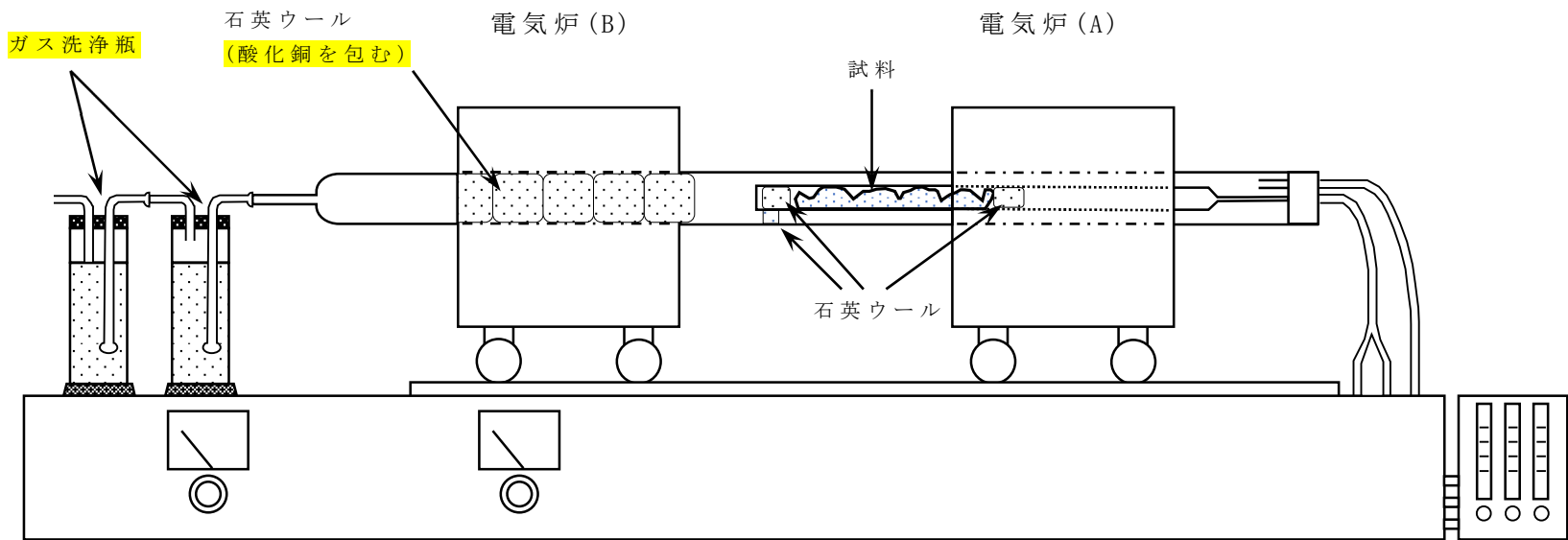


図 I.1.8 二連式管状型電気炉

第 2 章 陸水・牛乳

陸水及び牛乳については、試料中のヨウ素を陰イオン交換樹脂に吸着させ、燃焼法又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・牛乳中の安定ヨウ素量^{*29, *30}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。

2.1 試薬・樹脂の調製

陸水・牛乳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。試薬は日本産業規格(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。

2.1.1 試薬の調製

(1) 酸

- 1) 硫酸(1+1) : 95 %硫酸^{*32, *33, *34} 1 容と純水 1 容の割合で混合する。
- 2) 塩酸(1+1) : 36 %塩酸^{*32, *33, *34} 1 容と純水 1 容の割合で混合する。

(2) 塩基

1) 水酸化ナトリウム溶液

- ・水酸化ナトリウム溶液 (24 w/v%) : 水酸化ナトリウム^{*33, *34} 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。

2) 水酸化カリウム溶液 (5 w/v%) : 水酸化カリウム^{*33, *34} 5 g を純水 100 mL に溶解する。

(3) その他溶液

- 1) 亜硝酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) : 亜硝酸ナトリウム^{*34, *31} 10 g を純水 100 mL に溶解する。
- 2) 亜硝酸カリウム溶液 (10 w/v%) : 亜硝酸カリウム^{*34, *31} 10 g を純水 100 mL に溶解する。
- 3) 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。
- 4) 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。

^{*29} 陸水 5 L に含まれる安定ヨウ素 (¹²⁷I) 量は、多くて 0.05 mg 程度である。

^{*30} 牛乳 5 L に含まれる安定ヨウ素 (¹²⁷I) 量は、多くて 1 mg 程度である。

^{*31} 消防法で危険物第 1 類(酸化性固体)、第 2 類(可燃性固体)、第 3 類(自然発火性物質及び禁水性物質)、第 4 類(引火性液体)、第 5 類(自己反応性)、第 6 類(酸化性液体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

- 5) 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^{*33} 7 g を純水 100 mL に溶解する。
 - 6) 塩化パラジウム溶液 (10 mgPd/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、加熱する。放冷してろ過 (ろ紙(No. 5C)使用) し、ろ液に純水を加え、100 mL とする。(図 I. 1. 1 を参照しながら操作を行う。)
 - 7) ヨウ素担体溶液 (20 mgI/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 をメスフラスコの標線まで加える。冷暗所に保存する。
- (4) その他
- 1) 陰イオン交換樹脂 : 強塩基性陰イオン交換樹脂 (架橋度 8 %、50-100 メッシュ、C1 形)

2.1.2 樹脂の調製

樹脂の使用前に、樹脂の調製を行う。

(1) 器具

- 1) ビーカー : 1 L、2 L、3 L
- 2) 時計皿 : 3 L ビーカー用
- 3) ガラス棒
- 4) 陰イオン交換樹脂

(2) 試薬

- 1) 水酸化ナトリウム溶液 (10 w/v%)
- 2) 塩酸 (1+1)
- 3) 純水 : イオン交換等により精製した水

(3) 操作

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

2.2 燃焼-活性炭吸着法

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

- 1) 三連式管状型電気炉 (図 I.1.2)
- 2) 乾燥器
- 3) 天秤：秤量範囲 0～200 g、読み取り限度 0.1 mg 以下

(2) 器具

- 1) 石英管 (図 I.1.3)
- 2) シリコン栓
- 3) 石英ウール
- 4) 陰イオン交換樹脂：「2.1.2 樹脂の調製」を行ったもの
- 5) メスシリンダー：5 L
- 6) ガラス棒
- 7) ビーカー：100 mL、500 mL、5 L
- 8) 時計皿：100 mL ビーカー用
- 9) 三角フラスコ：50 mL
- 10) 空気冷却管：長さ 30 cm 程度、50 mL 三角フラスコに取り付ける
- 11) 分液漏斗：100 mL
- 12) 1 L 耐圧瓶
- 13) 分離型フィルターホルダー：20 mm φ、42 mm φ
- 14) アスピレーター
- 15) ガラス漏斗：90 mm φ ろ紙用
- 16) ろ紙
 - ・ガラス繊維ろ紙：47 mm φ
 - ・分液ろ紙：90 mm φ
 - ・No. 5C：24 mm φ
- 17) マウント器具
 - ・マウント用ディスク (図 I.1.4)
 - ・ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (図 I.1.4)：0.8 mg/m² 以下
 - ・リング (図 I.1.4)：外径 24 mm φ、内径 21.8～21.9 mm φ
 - ・ステンレス鋼製 25 mm φ 試料皿
 - ・押さえ器具 (図 I.1.5)
- 18) マイクロピペット：1 mL、5 mL
- 19) ピペットチップ：1 mL、5 mL
- 20) ハンドバーナー：都市ガス用又はプロパンガス用
- 21) デシケーター
- 22) ホットプレート

(3) 試薬

- 1) 硝酸^{*32, *33, *34} : 約 60 %、比重約 1.38
- 2) 水酸化ナトリウム溶液 (24 w/v%)
- 3) 亜硝酸ナトリウム溶液 (10 w/v%)
- 4) 亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%)
- 5) 塩化パラジウム溶液 (10 mgPd/mL)
- 6) ヨウ素担体溶液 (20 mgI/mL)
- 7) キシレン^{*33, *34, *35, *36}
- 8) 純水 : イオン交換等により精製した水
- 9) 活性炭
- 10) 酸化銅^{*33} : 針状
- 11) ガス
 - ・酸素ガス : 純度 99.999 %以上
 - ・窒素ガス : 純度 99.99 %以上
 - ・都市ガス又はプロパンガス

3.2.2 分析操作

(1) 陰イオン交換樹脂への吸着

- 1) 陸水又は牛乳 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 mgI/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) 調製済みの陰イオン交換樹脂 50 mL を加え、スターラーで 30 分間かき混ぜ、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 ビーカーに陸水又は牛乳を移す。イオン交換樹脂は 500 mL ビーカーに移す。
- 5) 陸水又は牛乳に、再び陰イオン交換樹脂 50 mL を加え、30 分間かき混ぜ、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、陸水又は牛乳を捨てる。イオン交換樹脂は操作 4) の 500 mL ビーカーに合わせる。

^{*32} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質(大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*33} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質(作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*34} 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*35} 特定化学物質障害予防規則の第二類物質(がん等の慢性障害を引き起こす物質のうち、第1類物質に該当しないもの) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある

^{*36} 労働安全衛生法第 28 条第 3 項の規定に基づき厚生労働大臣が定める化学物質による健康障害を防止するための指針を該当する。対象物質へのばく露を低減するための措置を取る必要がある。

6) 樹脂に温めた純水（およそ 70 °C）300 mL を加えて、数秒間かき混ぜて静置し、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。

(2) 陰イオン交換樹脂の燃焼

- 1) 陰イオン交換樹脂を、70 °Cに設定した乾燥器で少し湿り気のある状態まで乾燥する。
- 2) 「第1章 大気浮遊じん」の「1.2 燃焼-活性炭吸着法」における「(2) 試料の燃焼」と同様の操作を行う^{*37}。

(3) 燃焼後のヨウ素の化学分離

「第1章 大気浮遊じん」の「1.2 燃焼-活性炭吸着法」における「(3) 燃焼後のヨウ素の化学分離」と同様の操作を行う。

^{*37} 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、イオン交換樹脂の燃焼は極めて激しく制御が難しい(樹脂の成分からガスが発生して石英管内の圧力が上昇することがある)ので、内管にイオン交換樹脂を薄く広げ、内管には最初は窒素ガスのみ、外管には酸素を流し、十分に炭化させることが重要である。

2.3 燃焼-アルカリ溶液吸収法

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

- 1) 二連式管状型電気炉 (図 I.1.8)
- 2) 乾燥器
- 3) 天秤：秤量範囲 0~200 g、読み取り限度 0.1 mg 以下

(2) 器具

- 1) 石英管 (図 I.1.2)
- 2) シリコン栓
- 3) 石英ウール
- 4) ガーゼ
- 5) 陰イオン交換樹脂：「2.1.2 樹脂の調製」を行ったもの
- 6) メスシリンダー：5 L
- 7) ガラス棒
- 8) ビーカー：100 mL、500 mL、5 L
- 9) 時計皿：100 mL ビーカー用
- 10) ガス洗淨瓶：200 mL
- 11) 分液漏斗：100 mL
- 12) 1 L 耐圧瓶
- 13) 分離型フィルターホルダー：20 mm φ、42 mm φ
- 14) アスピレーター
- 15) ガラス漏斗：90 mm φ ろ紙用
- 16) ろ紙
 - ・ガラス繊維ろ紙：90 mm φ
 - ・分液ろ紙：90 mm φ
 - ・No. 5C：24 mm φ
- 17) マウント器具
 - ・マウント用ディスク (図 I.1.4)
 - ・ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (図 I.1.4)：0.8 mg/m² 以下
 - ・リング (図 I.1.4)：外径 24 mm φ、内径 21.8~21.9 mm φ
 - ・ステンレス鋼製 25 mm φ 試料皿
 - ・押さえ器具 (図 I.1.5)
- 18) マイクロピペット：1 mL、5 mL
- 19) ピペットチップ：1 mL、5 mL
- 20) デシケーター
- 21) ホットプレート

(3) 試薬

- 1) 硝酸^{*38, *39, *40} : 約 60 %、比重約 1.38
- 2) 水酸化カリウム^{*39, *40}
 - ・水酸化カリウム (顆粒)
 - ・水酸化カリウム溶液 (5 w/v%)
- 3) 亜硫酸カリウム
 - ・亜硫酸カリウム (顆粒)
 - ・亜硫酸カリウム溶液 (10 w/v%)
- 4) 亜硝酸カリウム溶液 (10 w/v%)
- 5) 塩化パラジウム溶液 (10 mgPd/mL)
- 6) ヨウ素担体溶液 (20 mgI/mL)
- 7) キシレン^{*39, *40, *41, *42}
- 8) 純水 : イオン交換等により精製した水
- 9) 活性炭
- 10) 酸化銅 : 針状
- 11) ガス
 - ・酸素ガス : 純度 99.999 %以上
 - ・窒素ガス : 純度 99.99 %以上

*38 特定化学物質障害予防規則の第三類物質(大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

*39 労働安全衛生法の有害物表示対象物質(作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

*40 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

*41 特定化学物質障害予防規則の第二類物質(がん等の慢性障害を引き起こす物質のうち、第1類物質に該当しないもの) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

*42 労働安全衛生法第 28 条第 3 項の規定に基づき厚生労働大臣が定める化学物質による健康障害を防止するための指針を該当する。対象物質へのばく露を低減するための措置を取る必要がある。

3.3.2 分析操作

(1) 陰イオン交換樹脂への吸着

「2.2 燃焼-活性炭吸着法」における「(1) 陰イオン交換樹脂への吸着」と同様の操作を行う。

(2) 陰イオン交換樹脂の燃焼

- 1) 陰イオン交換樹脂を、70 °Cに設定した乾燥器で少し湿り気のある状態まで乾燥する。
- 2) 「第1章 大気浮遊じん」の「1.3 燃焼-アルカリ溶液吸収法」における「(2) 試料の燃焼」と同様の操作を行う^{*43}。

(3) 燃焼後のヨウ素の化学分離

「第1章 大気浮遊じん」の「1.3 燃焼-アルカリ溶液吸収法」における「(3) 燃焼後のヨウ素の化学分離」と同様の操作を行う。

^{*43} イオン交換樹脂の燃焼は極めて激しく制御が難しい(樹脂の成分からガスが発生して石英管内の圧力が上昇することがある)ので、内管にイオン交換樹脂を薄く広げる。

2.4 次亜塩素酸ナトリウム溶離法

2.4.1 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

- 1) 天秤：秤量範囲 0～100 g、読み取り限度 0.01 mg 以下

(2) 器具

- 1) 陰イオン交換樹脂：「2.1.2 樹脂の調製」を行ったもの
- 2) メスシリンダー：5 L
- 3) ガラス棒
- 4) ビーカー：100 mL、300 mL、5 L
- 5) 時計皿：100 mL ビーカー用
- 6) 分液漏斗：100 mL、500 mL
- 7) 1 L 耐圧瓶
- 8) 分離型フィルターホルダー：20 mm φ
- 9) アスピレーター
- 10) ガラス漏斗：90 mm φ ろ紙用
- 11) ろ紙
 - ・ガラス繊維ろ紙：90 mm φ
 - ・分液ろ紙：90 mm φ
 - ・No. 5C：24 mm φ
- 12) マウント器具
 - ・マウント用ディスク (図 I.1.4)
 - ・ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (図 I.1.4)：0.8 mg/m² 以下
 - ・リング (図 I.1.4)：外径 24 mm φ、内径 21.8～21.9 mm φ
 - ・ステンレス鋼製 25 mm φ 試料皿
 - ・押さえ器具 (図 I.1.5)
- 13) マイクロピペット：1 mL、5 mL
- 14) ピペットチップ：1 mL、5 mL
- 15) デシケーター
- 16) ホットプレート

(3) 試薬

- 1) 硝酸^{*44, *45, *46}：約 60 %、比重約 1.38

^{*44} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質(大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質)：局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*45} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質(作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの)：ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*46} 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの)：貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

- 2) 硫酸(1+1)^{*44, *45, *46}
- 3) 次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素 5 %）
- 4) 塩酸ヒドロキシルアミン溶液（7 w/v%）^{*46}
- 5) 塩化パラジウム溶液（10 mgPd/mL）
- 6) ヨウ素担体溶液（20 mgI/mL）
- 7) キシレン^{*45, *46, *47, *48}
- 8) 純水：イオン交換等により精製した水

2.4.2 分析操作

(1) 陰イオン交換樹脂への吸着

「2.2 燃焼-活性炭吸着法」における「(1) 陰イオン交換樹脂への吸着」と同様の操作を行う。

(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^{*49}（有効塩素 5 %）100 mL を加え、5 分間かき混ぜる。
- 2) 樹脂を吸引ろ過（ガラスフィルター3G、耐圧瓶使用）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、スターラーで 5 分間かき混ぜる。
- 5) 樹脂を吸引ろ過（ガラスフィルター3G、耐圧瓶使用）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) ガラス棒でかき混ぜながら、硫酸(1+1) を加え^{*50}、溶液の pH を 1 とする。溶液からの発泡がなくなるまで、かき混ぜる。
- 7) 溶液をガラス棒でかき混ぜながら硫酸(1+1) 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) 溶離後のヨウ素の化学分離

- 1) 塩素を十分に追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。

^{*47} 特定化学物質障害予防規則の第二類物質（がん等の慢性障害を引き起こす物質のうち、第 1 類物質に該当しないもの）：局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*48} 労働安全衛生法第 28 条第 3 項の規定に基づき厚生労働大臣が定める化学物質による健康障害を防止するための指針を該当する。対象物質へのばく露を低減するための措置を取る必要がある。

^{*49} I⁻ を IO₃⁻ へ酸化する。

^{*50} 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。

- 2) キシレン^{*51} 50 mL を加える。時々ガス抜きを行いながら、1 分間激しくふり混ぜる。水相を新たな 500 mL 分液漏斗に移し、キシレンは捨てる^{*52}。
- 3) キシレン 50 mL 及び塩酸ヒドロキシルアミン溶液(7 w/v%) 5 mL を加える。栓をして、溶液を軽くふり混ぜ、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 分間激しくふり混ぜる^{*53}。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、溶液を軽くふり混ぜ、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 分間激しくふり混ぜる。水相は捨てる。
- 8) 操作 5) の有機相を入れた分液漏斗に、有機相をろ過(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 分間激しくふり混ぜ、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^{*54} (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 分間激しくふり混ぜる^{*55}。
- 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 分間激しくふり混ぜる。
- 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 mgPd/mL) 3 mL を加えて沸騰するまで加熱する。(以下、図 1.4 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(No. 5C) 24 mm φ、分離型フィルターホルダー及び耐圧瓶使用)する。ろ液は捨てる。
- 16) 沈殿をろ紙ごと乾燥器で、80 °C、1 時間乾燥し、デシケーター内で 30 分間放冷した後、沈殿の重量をはかる。
- 17) 沈殿をろ紙ごとマウント用ディスクにのせ、PET フィルムで覆い、リングで固定する。リングからはみ出たフィルムを切り取り、試料皿に移して、測定用試料とする。(図 I.1.5 及び図 I.1.7 を参照しながら操作を行う。)

*51 キシレンのほか、ベンゼン、トルエンが使用可能であるが、使用上の安全確保に注意する必要がある。また、異なる有機溶剤を用いたヨウ素の回収率がそれぞれ 91%(キシレン)、99%(ベンゼン)、84%(トルエン)である。

*52 残っている塩素を取り除くための操作である。

*53 有機相は赤紫となる。

*54 I₂ を I⁻ へ還元する。

*55 有機相は無色となる。

第 3 章 海水

海水については、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。

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

3.1 試薬の調製

海水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。試薬は日本産業規格 (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

- 1) 硝酸(1+6) : 60 %硝酸 1 容と純水 6 容の割合で混合する。
- 2) 硫酸(1+5) : 95 %硫酸 1 容と純水 5 容の割合で混合する。

(2) 塩基

- 1) 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) その他溶液

- 1) 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。
- 2) 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。
- 3) 硫酸ヒドラジニウム飽和溶液 : 硫酸ヒドラジニウム 5 g を純水 100 mL に溶解した上澄み液を使用する。
- 4) 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。
- 5) 塩化パラジウム溶液 (10 mgPd/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、加熱する。放冷してろ過 (ろ紙(No. 5C)使用) し、ろ液に純水を加え、100 mL とする。(図 I.1.1 を参照しながら操作を行う。)
- 6) ヨウ素担体溶液 (20 mgI/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 をメスフラスコの標線まで加える。冷暗所に保存する。

3.2 ヨウ化銀沈殿法

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

- 1) 天秤：秤量範囲 0～100 g、読み取り限度 0.01 mg 以下

(2) 器具

- 1) メスシリンダー：5 L
- 2) ガラス棒
- 3) ビーカー：100 mL、200 mL、300 mL、5 L
- 4) 時計皿：100 mL ビーカー用
- 5) 分液漏斗：100 mL、300 mL
- 6) 1 L 耐圧瓶
- 7) 分離型フィルターホルダー：20 mm φ
- 8) アスピレーター
- 9) ガラス漏斗：90 mm φ ろ紙用
- 10) ブフナー漏斗：110 mm φ ろ紙用
- 11) ろ紙
 - ・ガラス繊維ろ紙：90 mm φ
 - ・分液ろ紙：90 mm φ、110 mm φ
 - ・No. 5C：24 mm φ、110 mm φ
- 12) マウント器具
 - ・マウント用ディスク (図 I.1.4)
 - ・ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (図 I.1.4)：0.8 mg/m² 以下
 - ・リング (図 I.1.4)：外径 24 mm φ、内径 21.8～21.9 mm φ
 - ・ステンレス鋼製 25 mm φ 試料皿
 - ・押さえ器具 (図 I.1.5)
- 13) マイクロピペット：1 mL、5 mL
- 14) ピペットチップ：1 mL、5 mL
- 15) デシケーター
- 16) ホットプレート

(3) 試薬

- 1) 硝酸^{*56, *57, *58} : 約 60 %、比重約 1.38
 - ・硝酸 (原液)
 - ・硝酸 (1+6)
- 2) 硫酸 (1+5)^{*56, *57, *58}
- 3) 水酸化ナトリウム溶液 (24 w/v%)
- 4) 亜硝酸ナトリウム溶液 (10 w/v%)
- 5) 亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%)
- 6) 硫酸ヒドラジニウム飽和溶液
- 7) 硝酸銀溶液 (0.3 w/v%)
- 8) 塩化パラジウム溶液 (10 mgPd/mL)
- 9) ヨウ素担体溶液 (20 mgI/mL)
- 10) キシレン^{*57, *58, *59, *60}
- 11) 純水 : イオン交換等により精製した水
- 12) 粉末状亜鉛

3.2.2 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 mgI/mL) 1 mL、硫酸 (1+5) 20 mL 及び硫酸ヒドラジニウム飽和溶液^{*61} 40 mL を加える。
- 3) よくかき混ぜ、10 分間放置する。
- 4) 硝酸銀溶液 (0.3 w/v%) 100 mL をかき混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 (No. 5C) 110 mm φ、ブフナー漏斗及び耐圧瓶使用) 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^{*62} 1 g と硫酸 (1+5) 0.5 mL を加え、1 分間加熱する。

^{*56} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質 (大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*57} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質 (作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント (リスクの低減対策等) が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*58} 毒物及び劇物取締法の対象物質 (急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*59} 特定化学物質障害予防規則の第二類物質 (がん等の慢性障害を引き起こす物質のうち、第 1 類物質に該当しないもの) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*60} 労働安全衛生法第 28 条第 3 項の規定に基づき厚生労働大臣が定める化学物質による健康障害を防止するための指針を該当する。対象物質へのばく露を低減するための措置を取る必要がある。

^{*61} ヨウ素を I⁻ に還元する。

^{*62} 銀を還元し、ヨウ素を I⁻ として遊離する。

- 7) 生じた銀の金属と過剰の亜鉛をろ過（ろ紙(No. 5C) 110 mmφ 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 20 mL を入れた 300 mL 分液漏斗に移す。
- 9) 硝酸(1+5) 1 mL と亜硝酸ナトリウム溶液（10 w/v%）1 mL を加える^{*63}。時々ガス抜きを行いながら、2 分間激しくふり混ぜる^{*64}。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 mmφ 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 を加える。時々ガス抜きを行いながら、2 分間激しくふり混ぜる。水相は捨てる。
- 12) 操作 10) の有機相を入れた分液漏斗に、有機相をろ過（分液ろ紙 90 mmφ 及びガラス漏斗使用）しながら移す。
- 13) 分液漏斗を、2 分間激しくふり混ぜ、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^{*65}（10 w/v%）0.2 mL を加え、時々ガス抜きを行いながら、2 分間激しくふり混ぜる^{*66}。
- 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 分間激しくふり混ぜる。
- 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 mgPd/mL）3 mL を加えて沸騰するまで加熱する。（以下、図 I.1.6 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(No. 5C) 24 mmφ、分離型フィルターホルダー及び耐圧瓶使用）する。ろ液は捨てる。
- 20) 沈殿をろ紙ごと乾燥器で、80 °C、1 時間乾燥し、デシケーター内で 30 分間放冷する。放冷した後、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、PET フィルムで覆い、リングで固定する。リングからはみ出たフィルムを切り取り、試料皿に移して、測定用試料とする。（図 I.1.5 及び図 I.1.7 を参照しながら操作を行う。）

*63 I⁻ を I₂ へ酸化する。

*64 有機層は赤紫となる。

*65 I₂ を I⁻ へ還元する。

*66 有機層は無色となる。

第 4 章 土壌

土壌を燃焼し、ヨウ素を活性炭に吸着させる活性炭吸着法又はヨウ素をアルカリ溶液に吸着させるアルカリ吸収法により、分離・精製する。

なお、土壌には安定ヨウ素が多く含まれるものもある^{*67}ことから、回収率の補正を正確に行う必要がある時は、「4.4 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。

海底土及び堆積物などの底質試料にも適用できる。

4.1 試薬の調製

土壌の放射化学分析において、使用する試薬の調製法を示す。試薬は日本産業規格(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) 塩基

- 1) 水酸化ナトリウム溶液 (24 w/v%) : 水酸化ナトリウム^{*70,*71} 24 g を純水 100 mL に溶解する。
- 2) 水酸化カリウム溶液 (5 w/v%) : 水酸化カリウム^{*70,*71} 5 g を純水 100 mL に溶解する。

(2) その他溶液

- 1) 亜硝酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) : 亜硝酸ナトリウム^{*68,*71} 10 g を純水 100 mL に溶解する。
- 2) 亜硝酸カリウム溶液 (10 w/v%) : 亜硝酸カリウム^{*68,*71} 10 g を純水 100 mL に溶解する。
- 3) 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。
- 4) 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。
- 5) 塩化パラジウム溶液 (10 mgPd/mL) : 塩化パラジウム 1.7 g に純水 50 mL 及び 36 %、塩酸^{*69,*70,*71} 5 mL を加え、加熱する。放冷してろ過 (ろ紙(No. 5C)使用) し、ろ液に純水を加え、100 mL とする。(図 I.1.1 を参照しながら操作を行う。)
- 6) ヨウ素担体溶液 (20 mgI/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 をメスフラスコの標線まで加える。冷暗所に保存する。

^{*67} 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 (¹²⁷I) が含まれる。また、土壌中 ¹²⁹I 濃度は、一般に下層より表層の方が高いと報告されている。

^{*68} 消防法で危険物第 1 類(酸化性固体)、第 2 類(可燃性固体)、第 3 類(自然発火性物質及び禁水性物質)、第 4 類(引火性液体)、第 5 類(自己反応性)、第 6 類(酸化性液体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

4.2 燃焼-活性炭吸着法

4.2.1 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

- 1) 三連式管状型電気炉 (図 I.1.2)
- 2) 乾燥器
- 3) 天秤：秤量範囲 0～200 g、読み取り限度 0.1 mg 以下

(2) 器具

- 1) 石英管 (図 I.1.3)
- 2) シリコン栓
- 3) 石英ウール
- 4) ビーカー：100 mL
- 5) 時計皿：100 mL ビーカー用
- 6) 三角フラスコ：50 mL
- 7) 空気冷却管：長さ 30 cm 程度、50 mL 三角フラスコに取り付ける
- 8) 分液漏斗：100 mL
- 9) 1 L 耐圧瓶
- 10) 分離型フィルターホルダー：20 mm φ、42 mm φ
- 11) アスピレーター
- 12) ガラス漏斗：90 mm φ ろ紙用
- 13) ろ紙
 - ・ガラス繊維ろ紙：47 mm φ
 - ・分液ろ紙：90 mm φ
 - ・No. 5C：24 mm φ
- 14) マウント器具
 - ・マウント用ディスク (図 I.1.4)
 - ・ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (図 I.1.4)：0.8 mg/m² 以下
 - ・リング (図 I.1.4)：外径 24 mm φ、内径 21.8～21.9 mm φ
 - ・ステンレス鋼製 25 mm φ 試料皿
 - ・押さえ器具 (図 I.1.5)
- 15) マイクロピペット：1 mL、5 mL
- 16) ピペットチップ：1 mL、5 mL
- 17) ハンドバーナー：都市ガス用又はプロパンガス用
- 18) デシケーター
- 19) ホットプレート

(3) 試薬

- 1) 硝酸^{*69, *70, *71} : 約 60 %、比重約 1.38
- 2) 水酸化ナトリウム溶液 (24 w/v%)
- 3) 亜硝酸ナトリウム溶液 (10 w/v%)
- 4) 亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%)
- 5) 塩化パラジウム溶液 (10 mgPd/mL)
- 6) ヨウ素担体溶液 (20 mgI/mL)
- 7) キシレン^{*70, *71, *72, *73}
- 8) 純水：イオン交換等により精製した水
- 9) 活性炭
- 10) 酸化銅^{*70}：針状
- 11) ガス
 - ・酸素ガス：純度 99.999 %以上
 - ・窒素ガス：純度 99.99 %以上
 - ・都市ガス又はプロパンガス

4.2.2 分析操作

(1) 前処理

- 1) 土壌試料を 70 °C 程度で乾燥し重量をはかる。粉碎後、100 g 程度^{*74} を正確にはかりとり、石英管 (図 I.1.2) の内管に^{*75}。この際、あらかじめ石英管内管の先の細くなっている方に石英ウールを詰めておく。(以下、図 I.1.3 を参照しながら操作を行う。)
- 2) ヨウ素担体溶液 (20 mgI/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。

(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。

^{*69} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質(大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質)：局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*70} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質(作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの)：ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*71} 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの)：貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*72} 特定化学物質障害予防規則の第二類物質(がん等の慢性障害を引き起こす物質のうち、第 1 類物質に該当しないもの)：局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*73} 労働安全衛生法第 28 条第 3 項の規定に基づき厚生労働大臣が定める化学物質による健康障害を防止するための指針：対象物質へのばく露を低減するための措置を取る必要がある。

^{*74} 一回の操作で 100 g 程度まで燃焼することができる。

^{*75} 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。

- 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。
- 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)の方に移動し、水分を追い出す。
- 8) 電気炉(A)が電気炉(B)に触れるまで移動した後、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)の方に移動し、試料を燃焼する。
- 10) 電気炉(A)が電気炉(B)に触れるまで移動した後、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、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。
- 14) 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)を徐々に左に移動し、活性炭を完全に燃焼する。
- 15) 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。

(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 燃焼-活性炭吸着法」における「(3) 燃焼後のヨウ素の化学分離」と同様の操作を行う。

4.3 燃焼-アルカリ溶液吸収法

4.3.1 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

- 1) 二連式管状型電気炉 (図 I.1.8)
- 2) 乾燥器
- 3) 天秤：秤量範囲 0～200 g、読み取り限度 0.1 mg 以下

(2) 器具

- 1) 石英管 (図 I.1.3)
- 2) シリコン栓
- 3) 石英ウール
- 4) ガーゼ
- 5) ビーカー：100 mL、500 mL
- 6) 時計皿：100 mL ビーカー用
- 7) ガス洗浄瓶：200 mL
- 8) 分液漏斗：100 mL
- 9) 1 L 耐圧瓶
- 10) 分離型フィルターホルダー：20 mm φ
- 11) アスピレーター
- 12) ガラス漏斗：90 mm φ ろ紙用
- 13) ろ紙
 - ・ガラス繊維ろ紙：90 mm φ
 - ・分液ろ紙：90 mm φ
 - ・No. 5C：24 mm φ
- 14) マウント器具
 - ・マウント用ディスク (図 I.1.4)
 - ・ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (図 I.1.4)：0.8 mg/m² 以下
 - ・リング (図 I.1.4)：外径 24 mm φ、内径 21.8～21.9 mm φ
 - ・ステンレス鋼製 25 mm φ 試料皿
 - ・押さえ器具 (図 I.1.5)
- 15) マイクロピペット：1 mL、5 mL
- 16) マイクロピペットチップ：1 mL、5 mL
- 17) デンケーター
- 18) ホットプレート

(3) 試薬

- 1) 硝酸^{*76, *77, *78} : 約 60 %、比重約 1.38
- 2) 水酸化カリウム^{*77, *78}
 - ・水酸化カリウム (顆粒)
 - ・水酸化カリウム溶液 (5 w/v%)
- 3) 亜硫酸カリウム
 - ・亜硫酸カリウム (顆粒)
 - ・亜硫酸カリウム溶液 (10 w/v%)
- 4) 亜硝酸カリウム溶液 (10 w/v%)
- 5) 塩化パラジウム溶液 (10 mgPd/mL)
- 6) ヨウ素担体溶液 (20 mgI/mL)
- 7) キシレン^{*77, *78, *79, *80}
- 8) 純水 : イオン交換等により精製した水
- 9) 活性炭
- 10) 酸化銅 : 針状
- 11) ガス
 - ・酸素ガス : 純度 99.999 %以上
 - ・窒素ガス : 純度 99.99 %以上

4.3.2 分析操作

(1) 前処理

「4.2 燃焼-活性炭吸着法」における「(1) 前処理」と同様の操作を行う。

(2) 試料の燃焼

- 1) 200 mL ガス洗浄瓶^{*81} を 2 本用意し、1 本は 1 段目用として、純水 180 mL、水酸化カリウム 10 g 及び亜硫酸カリウムを 1 g を入れる。もう 1 本は 2 段目用として、純水 90 mL、水酸化カリウム 5 g 及び亜硫酸カリウム 0.5 g を入れる。(以下、[図 I.1.8](#) を参照しながら操作を行う。)

^{*76} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質(大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*77} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質(作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*78} 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*79} 特定化学物質障害予防規則の第二類物質(がん等の慢性障害を引き起こす物質のうち、第1類物質に該当しないもの) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*80} 労働安全衛生法第 28 条第 3 項の規定に基づき厚生労働大臣が定める化学物質による健康障害を防止するための指針を該当する。対象物質へのばく露を低減するための措置を取る必要がある。

^{*81} 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)の方に移動して、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。

(3) 燃焼後のヨウ素の化学分離

「第 1 章 大気浮遊じん」の「1.3 燃焼-アルカリ溶液吸収法」における「(3) 燃焼後のヨウ素の化学分離」と同様の操作を行う。

4.4 土試料中の安定ヨウ素の定量

安定ヨウ素の定量法として、幾つか分析方法が使用されている。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^{*82}。

4.4.1 試薬の調製

(1) 塩基

1) 水酸化ナトリウム溶液 (10 w/v%) : 水酸化ナトリウム^{*77,*78} 10 g を純水 100 mL に溶解する。

(2) その他溶液

1) 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。

2) 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。

3) 酢酸緩衝液 : 硝酸カリウム^{*83} 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 (10 w/v%) を加えて pH を 5 に調節し、純水を加え 1 L とする。

4) ヨウ素溶液

・ヨウ素担体溶液 (20 mgI/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 をメスフラスコの標線まで加える。冷暗所に保存する。

・ヨウ素標準液 (5 µgI/mL) : ヨウ素担体溶液 (20 mgI/mL) を、使用直前に純水で 4000 倍に希釈する。

4.4.2 分析操作

(1) 装置

1) 蒸留装置 (図 I.4.1)

2) イオンメーター

3) 天秤 : 秤量範囲 0~10 g、読み取り限度 0.01 mg 以下

(2) 器具

1) 蒸留用フラスコ : 300 mL

2) ビーカー : 100 mL

3) メスフラスコ : 100 mL

4) 試験管 : 30 mL

5) 駒込ピペット : 10 mL

^{*82} 他に、①ICP 質量分析法、②イオンクロマトグラフィー、③重量法、④容量法、⑤吸光度法、⑥接触法などが安定ヨウ素の定量法として利用できる。

^{*83} 消防法で危険物第 1 類(酸化性固体)、第 2 類(可燃性固体)、第 3 類(自然発火性物質及び禁水性物質)、第 4 類(引火性液体)、第 5 類(自己反応性)、第 6 類(酸化性液体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

- 6) マントルヒーター
- 7) 回転子
- 8) マグネチックスターラー
- 9) 温度計 (200 °C用)
- 10) ガス流量計
- 11) ホットプレート
- 12) マイクロピペット : 1 mL、5 mL、10 mL
- 13) ピペットチップ : 1 mL、5 mL、10 mL

(3) 試薬

- 1) 硫酸^{*84, *85, *86} : 約 95 %、比重約 1.84
- 2) 水酸化ナトリウム溶液 (10 w/v%)
- 3) 亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%)
- 4) 硝酸ナトリウム^{*87}
- 5) 硝酸カリウム^{*87}
- 6) 重クロム酸カリウム^{*88}
- 7) 氷酢酸^{*85, *86, *87}
- 8) 酢酸緩衝液
- 9) ホスホン酸溶液 (50 w/v%)
- 10) ヨウ素標準液 (5 μgI/mL)
- 11) 純水 (イオン交換等により精製した水)
- 12) 窒素ガス : 純度 99.99%以上

(4) 操作

- 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) 重クロム酸カリウム^{*89} 5 g と純水 20 mL を加え、よくかき混ぜる。
- 3) 駒込ピペットを用いて硫酸 30 mL を徐々に加え、よくかき混ぜる。
- 4) フラスコを時々ふりまぜながら、200 °C程度のホットプレート上で過剰な重クロム酸カリウムの赤がクロムの還元により緑となるまで加熱分解する。少量の硫酸でフラスコの内壁を洗う。

^{*84} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質(大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*85} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質(作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*86} 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*87} 消防法で危険物第1類(酸化性固体)、第2類(可燃性固体)、第3類(自然発火性物質及び禁水性物質)、第4類(引火性液体)、第5類(自己反応性)、第6類(酸化性液体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

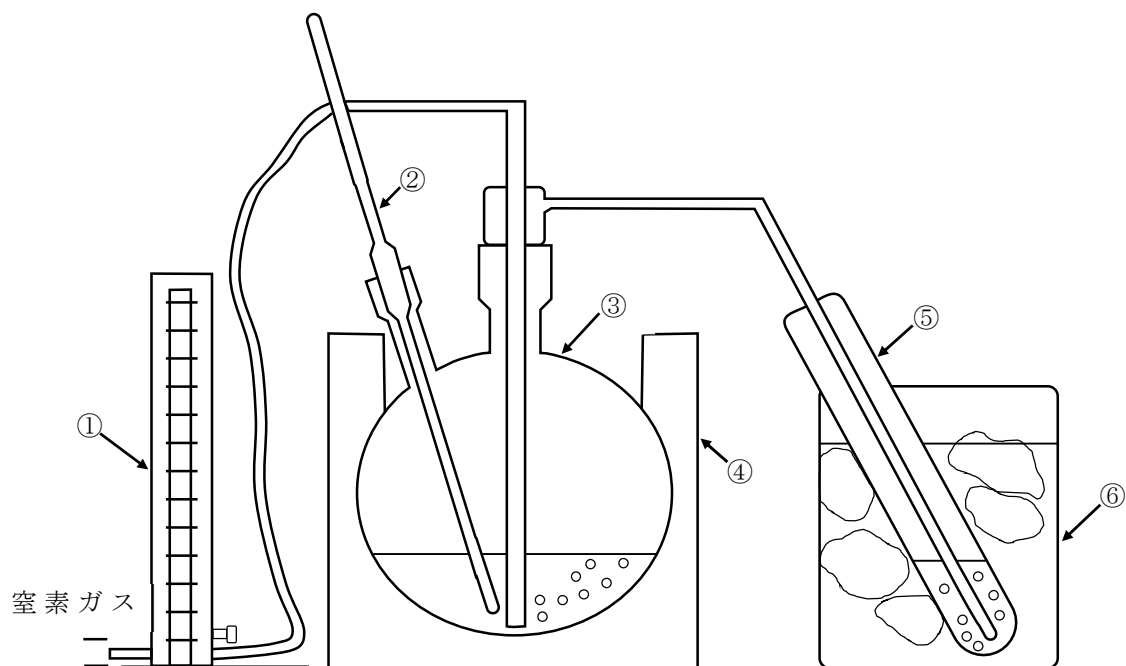
^{*88} 特定化学物質障害予防規則の第二類物質(がん等の慢性障害を引き起こす物質のうち、第1類物質に該当しないもの)を該当する。局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*89} 有機物を分解するとともに、ヨウ素を I₃⁻に酸化する。

- 5) 純水 20 mL と硝酸ナトリウム 0.2 g とホスホン酸溶液(50 w/v%) 5 mL を加え、蒸留装置 (図 I.4.1) 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 I.4.1 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、純水で 100 mL ビーカーに洗い移す。
- 10) 酢酸緩衝液 10 mL 及び亜硫酸ナトリウム溶液^{*90} (10 w/v%) 3 mL を加える。
- 11) 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^{*91}、100 mL メスフラスコに洗い移し、純水で液量を 100 mL とする。
- 12) この溶液を操作 9) の 100 mL ビーカーに移し、回転子を入れる。
- 13) マグネチックスターラーでかき混ぜながら、イオンメーターの電極電位を測定する。
- 14) 検量線を作成するため、ヨウ素標準液 (5 μgI/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 10) から操作 13) を行う。検量線は試料の測定時に、新しく作成する。
- 15) 検量線から、試料中のヨウ素量を求める。

^{*90} IO_3^- を I^- に還元する。

^{*91} pH メーターで確認する。



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

図 I.4.1 蒸留装置

第 5 章 野菜・精米・海藻

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又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^{*92*}^{*93}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^{*94}ため、試料中の安定ヨウ素を、「5.4 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。

5.1 試薬の調製

野菜・精米・海藻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。試薬は日本産業規格 (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) 塩基

- 1) 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。
- 2) 水酸化カリウム溶液 (5 w/v%) : 水酸化カリウム^{*85,*86} 5 g を純水 100 mL に溶解する。

(2) その他溶液

- 1) 亜硝酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) : 亜硝酸ナトリウム^{*85,*86,95} 10 g を純水 100 mL に溶解する。

^{*92} 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 (mg/kg 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 |

^{*93} 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。

^{*94} 各種海藻のおおよそのヨウ素濃度及び乾燥残分を示す。

| 種類 | 安定ヨウ素濃度 (mg/kg 生) | 乾燥残分 (%) |
|--------------|-------------------|----------|
| アサクサノリ(アマノリ) | 1 ~ 30 | 5 |
| コンブ | 30 ~ 1,300 | 20 |
| ヒジキ | 30 ~ 530 | 20 |
| ワカメ | 10 ~ 130 | 5 |

^{*95} 消防法で危険物第 1 類(酸化性固体)、第 2 類(可燃性固体)、第 3 類(自然発火性物質及び禁水性物質)、第 4 類(引火性液体)、第 5 類(自己反応性)、第 6 類(酸化性液体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

- 2) 亜硝酸カリウム溶液 (10 w/v%) : 亜硝酸カリウム^{*95, *97} 10 g を純水 100 mL に溶解する。
- 3) 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。
- 4) 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。
- 5) 塩化パラジウム溶液 (10 mgPd/mL) : 塩化パラジウム 1.7 g に純水 50 mL 及び 36 %、塩酸^{*96, *97, *98} 5 mL を加え、加熱する。放冷してろ過 (ろ紙(No. 5C)使用) し、ろ液に純水を加え、100 mL とする。(図 I.1.1 を参照しながら操作を行う。)
- 6) ヨウ素担体溶液 (20 mgI/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 をメスフラスコ標線まで加える。冷暗所に保存する。

5.2 燃焼-活性炭吸着法

5.2.1 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

- 1) 三連式管状型電気炉 (図 I.1.2)
- 2) 乾燥器
- 3) 天秤：秤量範囲 0～200 g、読み取り限度 0.1 mg 以下

(2) 器具

- 1) 石英管 (図 I.1.3)
- 2) シリコン栓
- 3) 石英ウール
- 4) ビーカー：100 mL
- 5) 時計皿：100 mL ビーカー用
- 6) 三角フラスコ：50 mL
- 7) 空気冷却管：長さ 30 cm 程度、50 mL 三角フラスコに取り付ける
- 8) 分液漏斗：100 mL
- 9) 1 L 耐圧瓶
- 10) 分離型フィルターホルダー：20 mm φ、42 mm φ
- 11) アスピレーター
- 12) ガラス漏斗：90 mm φ ろ紙用
- 13) ろ紙
 - ・ガラス繊維ろ紙：47 mm φ
 - ・分液ろ紙：90 mm φ
 - ・No. 5C：24 mm φ
- 14) マウント器具
 - ・マウント用ディスク (図 I.1.4)
 - ・ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (図 I.1.4)：0.8 mg/m² 以下
 - ・リング (図 I.1.4)：外径 24 mm φ、内径 21.8～21.9 mm φ
 - ・ステンレス鋼製 25 mm φ 試料皿
 - ・押さえ器具 (図 I.1.5)
- 15) マイクロピペット：1 mL、5 mL
- 16) ピペットチップ：1 mL、5 mL
- 17) ハンドバーナー：都市ガス用又はプロパンガス用
- 18) デシケーター
- 19) ホットプレート

(3) 試薬

- 1) 硝酸^{*96, *97, *98} : 約 60 %、比重約 1.38
- 2) 水酸化ナトリウム溶液 (24 w/v%)
- 3) 亜硝酸ナトリウム溶液 (10 w/v%)
- 4) 亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%)
- 5) 塩化パラジウム溶液 (10 mgPd/mL)
- 6) ヨウ素担体溶液 (20 mgI/mL)
- 7) キシレン^{*97, *98, *99, *100}
- 8) 純水：イオン交換等により精製した水
- 9) 活性炭
- 10) 酸化銅^{*97}：針状
- 11) ガス
 - ・酸素ガス：純度 99.999 %以上
 - ・窒素ガス：純度 99.99 %以上
 - ・都市ガス又はプロパンガス

5.2.2 分析操作

(1) 各種試料の前処理

① 野菜^{*101}

- 1) 野菜 1 kg 程度を、70 °C程度で乾燥し、重量をはかる。粉砕した後、30 g 程度を秤量し、石英管 (図 I.1.2) の内管に入れる。この際、あらかじめ石英管内管の先の細くなっている方に石英ウールを詰めておく。
- 2) ヨウ素担体溶液 (20 mgI/mL) 1 mL を加え、端を石英ウールで止める^{*102}。

② 精米

- 1) 精米を粉状化した試料 50 g 程度を秤量し、石英管 (図 I.1.2) の内管に入れる。この際、あらかじめ石英管内管の先の細くなっている方に石英ウールを詰めておく。
- 2) ヨウ素担体溶液 (20 mgI/mL) 1 mL を加え、端を石英ウールで止める。

^{*96} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質(大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質)：局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*97} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質(作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの)：ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*98} 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの)：貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*99} 特定化学物質障害予防規則の第二類物質(がん等の慢性障害を引き起こす物質のうち、第 1 類物質に該当しないもの)：局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*100} 労働安全衛生法第 28 条第 3 項の規定に基づき厚生労働大臣が定める化学物質による健康障害を防止するための指針：対象物質へのばく露を低減するための措置を取る必要がある。

^{*101} 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。

^{*102} 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。

③海藻^{*103}

- 1) 海藻 1 kg 程度を、70 °C程度で乾燥し、重量をはかる。粉碎した後、試料を秤量する。
このとき、あらかじめ、「5.4. 海藻試料中の安定ヨウ素の定量」に基づき試料中の安定ヨウ素を定量しておき^{*104}、その安定ヨウ素の量から供試量を決定する。あらかじめ先の細くなっている方に石英ウールを詰めた石英管（図 I.1.2）の内管に試料を入れる。
- 2) 供試量中のヨウ素が 20 mg 以下のものには、供試量中のヨウ素量が 20 mg 程度になるように、ヨウ素担体溶液（20 mgI/mL）を加え、端を石英ウールで止める^{*105}。

(2) 試料の燃焼

「第1章 大気浮遊じん」の「1.2 燃焼-活性炭吸着法」における「(2) 試料の燃焼」と同様の操作を行う。

(3) 燃焼後のヨウ素の化学分離

「第1章 大気浮遊じん」の「1.2 燃焼-活性炭吸着法」における「(3) 燃焼後のヨウ素の化学分離」と同様の操作を行う。

^{*103} 試料の形状によって異なるが、一回あたり試料 30 g 程度まで燃焼することができる。

^{*104} 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。

^{*105} 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。

5.3 燃焼-アルカリ溶液吸収法

5.3.1 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

- 1) 二連式管状型電気炉 (図 I.1.8)
- 2) 乾燥器
- 3) 天秤：秤量範囲 0～200 g、読み取り限度 0.1 mg 以下

(2) 器具

- 1) 石英管 (図 I.1.2)
- 2) シリコン栓
- 3) 石英ウール
- 4) ガーゼ
- 5) ビーカー：100 mL、500 mL
- 6) 時計皿：100 mL ビーカー用
- 7) ガス洗浄瓶：200 mL
- 8) 分液漏斗：100 mL
- 9) 1 L 耐圧瓶
- 10) 分離型フィルターホルダー：20 mm φ
- 11) アスピレーター
- 12) ガラス漏斗：90 mm φ ろ紙用
- 13) ろ紙
 - ・ガラス繊維ろ紙：90 mm φ
 - ・分液ろ紙：90 mm φ
 - ・No. 5C：24 mm φ
- 14) マウント器具
 - ・マウント用ディスク (図 I.1.4)
 - ・ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (図 I.1.4)：0.8 mg/m² 以下
 - ・リング (図 I.1.4)：外径 24 mm φ、内径 21.8～21.9 mm φ
 - ・ステンレス鋼製 25 mm φ 試料皿
 - ・押さえ器具 (図 I.1.5)
- 15) マイクロピペット：1 mL、5 mL
- 16) ピペットチップ：1 mL、5 mL
- 17) デンケーター
- 18) ホットプレート

(3) 試薬

- 1) 硝酸^{*106, *107, *108} : 約 60 %、比重約 1.38
- 2) 水酸化カリウム^{*107, *108}
 - ・水酸化カリウム (顆粒)
 - ・水酸化カリウム溶液 (5 w/v%)
- 3) 亜硫酸カリウム
 - ・亜硫酸カリウム (顆粒)
 - ・亜硫酸カリウム溶液 (10 w/v%)
- 4) 亜硝酸カリウム溶液 (10 w/v%)
- 5) 塩化パラジウム溶液 (10 mgPd/mL)
- 6) ヨウ素担体溶液 (20 mgI/mL)
- 7) キシレン^{*107, *108, *109, *110}
- 8) 純水 : イオン交換等により精製した水
- 9) 活性炭
- 10) 酸化銅^{*107} : 針状
- 11) ガス
 - ・酸素ガス : 純度 99.999 %以上
 - ・窒素ガス : 純度 99.99 %以上

5.3.2 分析操作

(1) 各種試料の前処理

「5.2 燃焼-活性炭吸着法」における「(1) 各種試料の前処理」と同様の操作を行う。

(2) 試料の燃焼

「第1章 大気浮遊じん」の「1.3 燃焼-アルカリ溶液吸収法」における「(2) 試料の燃焼」と同様の操作を行う。

^{*106} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質(大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*107} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質(作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*108} 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*109} 特定化学物質障害予防規則の第二類物質(がん等の慢性障害を引き起こす物質のうち、第1類物質に該当しないもの) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*110} 労働安全衛生法第28条第3項の規定に基づき厚生労働大臣が定める化学物質による健康障害を防止するための指針を該当する。対象物質へのばく露を低減するための措置を取る必要がある。

(3) 燃焼後のヨウ素の化学分離

「第1章 大気浮遊じん」の「1.3 燃焼-アルカリ溶液吸収法」における「(3) 燃焼後のヨウ素の化学分離」と同様の操作を行う。

5.4 海藻中の安定ヨウ素の定量

「第4章 土試料」の「4.4 土試料中の安定ヨウ素の定量」と同様である。

第 6 章 測定

第 1 章から第 5 章で作製した測定用試料中 ^{129}I の γ 線 (39.578 keV) 又は β 線 (189.3 keV) を測定する^{*111}。

6.1 計数効率曲線

ヨウ素担体溶液と ^{129}I 標準液を用いて、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 線又は β 線測定時における計数効率曲線作成用試料とする。

6.1.1 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。試薬は日本産業規格 (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) 放射能標準液^{*112}

1) ^{129}I 標準液 : 市販品より、以下の「(4) ^{129}I 標準液の調製」の操作を行い、所定濃度に調製する。

(2) 塩基

1) 水酸化リチウム溶液 (0.1 w/v%) : 水酸化リチウム一水和物^{*113,*114} 0.175 g を純水 100 mL に溶解する。

(3) その他溶液

1) 亜硫酸ナトリウム

- ・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。

2) ヨウ化ナトリウム溶液 (0.01 w/v%) : ヨウ化ナトリウム^{*113} 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。

^{*111} ^{129}I の壊変図等については、「共通 A ^{129}I の核データ」を参照のこと。

^{*112} 放射性同位元素等の規制に関する法律が適用される。使用の許可及び届出、販売及び賃貸の業の届出並びに廃棄の業の許可対象物質となる。令和二年三月十八日に原子力規制委員会告示第六号により、【放射線を放出する同位元素の数量等を定める件】に、核種ごとの下限数量(告示数量)が記載されている。使用施設が核種ごとの割合(保有 Bq/告示 Bq)を、保有している全ての核種で計算し、足し合わせた総和が「1」を超えないようにする必要がある。また、平成 17 年 6 月に「放射性同位元素等の規制に関する法律施行令」で核種ごとに下限数量の考え方が導入、下限数量以下であれば、管理区域外での使用が認められる。実際に応用する際、公益社団法人日本アイソトープ協会より公表した「下限数量以下での非密封 RI の使用に関する安全取扱マニュアル」を参照すること。(<https://www.jrias.or.jp/report/cat1/308.html>)

^{*113} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質(作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの): ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*114} 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの): 貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

3) 塩化パラジウム溶液 (10 mgPd/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、加熱する。放冷してろ過 (ろ紙(No. 5C)使用) し、ろ液に純水を加え、100 mL とする。(図 I. 1. 1 を参照しながら操作を行う。)

4) ヨウ素溶液

・ヨウ素担体溶液 (20 mgI/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 をメスフラスコの標線まで加える。冷暗所に保存する。

・ヨウ素標準液 (I : 5 μ gI/mL) : ヨウ素担体溶液 (20 mgI/mL) を、使用直前に純水で 4000 倍に希釈する。

(4) ^{129}I 標準液の調製

^{129}I 標準液の濃度がおよそ 0.04 kBq/g のものを使用する場合の調製手順である。入手する標準液の実際濃度によって、使用量や濃度は適宜計算すること。

- 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、 ^{129}I 標準液およそ 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、 ^{129}I 標準液の分取量 (g) を求め、 ^{129}I 標準液の濃度 (Bq/g) から ^{129}I の添加値 (Bq) を求める。
- 9) 分取した ^{129}I 標準液を 6) のメスフラスコに移す。試料瓶を純水で洗浄し、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、調製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 アンフル管に分取し、アンフ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。

6.1.2 計数効率曲線作成用試料の調製

(1) 装置

- 1) 低エネルギー光子スペクトロメータ（以下、「LEPS」という。）〔 γ 線測定用〕
又は n型ゲルマニウム半導体検出器〔 γ 線測定用〕
- 2) バックグラウンドガスフローカウンタ（以下、「LBC」という。）〔 β 線測定用〕

(2) 器具

- 1) ビーカー：100 mL
- 2) 分離型フィルターホルダー：20 mm ϕ
- 3) マウント器具
 - ・マウント用ディスク（図 I.1.4）
 - ・ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（図 I.1.4）：0.8 mg/m²以下
 - ・リング（図 I.1.4）：外径 24 mm ϕ 、内径 21.8~21.9 mm ϕ
 - ・ステンレス鋼製 25 mm ϕ 試料皿
 - ・押さえ器具（図 I.1.5）
- 4) マイクロピペット：1 mL、2 mL、5 mL、10 mL
- 5) ピペットチップ：1 mL、2 mL、5 mL、10 mL
- 6) デシケーター

(3) 試薬

- 1) ¹²⁹I 標準液 (¹²⁹I：10 Bq/mL)
- 2) 亜硫酸ナトリウム溶液（10 w/v%）
- 3) 塩化パラジウム溶液（10 mgPd/mL）
- 4) ヨウ素担体溶液（5 μ gI/mL）

(4) 操作

- 1) ¹²⁹I 標準液(¹²⁹I：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 μ gI/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 を加えてかき混ぜる。塩化パラジウム溶液（10 mgPd/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 I.1.6 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（No. 5C）25 mm ϕ 、分離型フィルターホルダー及び耐圧瓶使用）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、PET フィルムで覆い、リングで固定する。リングからはみでたフィルムを切り取り、試料皿に移して、計数効率曲線作成用試料とする。（図 I.1.5 及び図 I.1.7 を参照しながら操作を行う。）

6.2 ガンマ線スペクトロメトリー

LEPS 又は n 型ゲルマニウム半導体検出器^{*115}、広帯域(10 keV 以上) の X、 γ 線 NaI(Tl) シンチレーション検出器により、¹²⁹I の γ 線 (エネルギー : 39.578 keV) ^{*116} を測定し、試料中の ¹²⁹I を定量する。

6.2.1 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 又は 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。

6.2.2 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^{*117}。

(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。

1) 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。

$$\varepsilon = \frac{N_s}{t \times A_0 \times Y}$$
$$Y = \frac{W_p \times R}{W_0}$$

ε : 計数効率

N_s : ピークの正味計数値

t : 測定時間 (s)

A_0 : ¹²⁹I の添加放射能 (Bq)

Y : 回収率

W_p : ヨウ化パラジウム沈殿の重量 (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)

^{*115} 一般の P 型ゲルマニウム半導体検出器は利用できないが、LEPS、又は n 型ゲルマニウム半導体検出器の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。

^{*116} 広帯域 NaI シンチレーションサーベイメーターの中には、エネルギー範囲 10 ~ 200 keV の X 線を高感度で周辺線量当量を最大 4 μ Sv/h で測定可能と報告されている。(S.Yamamura et al., J. of Nuc. Sci. and Tech., Supplement5, 187-190, 2008)

^{*117} 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 γ 線スペクトロメトリー」を参照すること。

2) 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 I. 6. 1 に LEPS による計数効率曲線の例を示す。

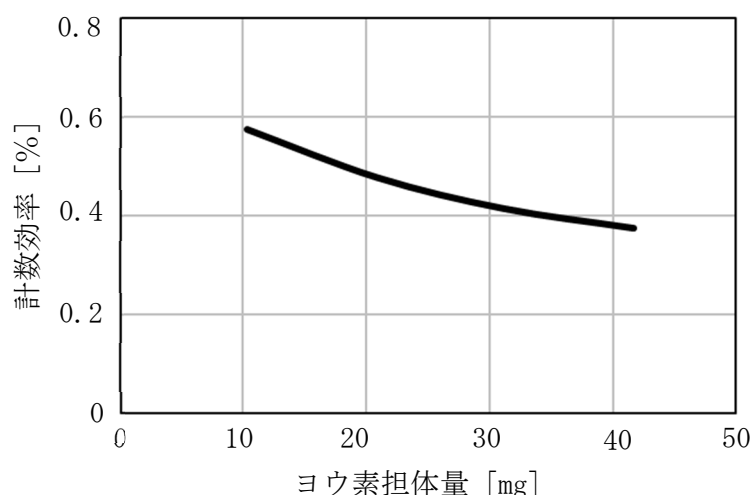


図 I. 6. 1 計数効率曲線 (LEPS) の

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

$$A_s = \frac{N_n}{t_s \times \varepsilon_s \times Y_s \times m}$$

$$\sigma_{A_s} = \frac{\sigma_{N_n}}{t_s \times \varepsilon_s \times Y_s \times m}$$

$$N_n = N_s - N_b$$

$$\sigma_{N_n} = \sqrt{N_s + N_b}$$

$$Y_s = \frac{W_p \times R}{W_0 + W_s}$$

A_s : 試料の ^{129}I の放射能濃度 (Bq/kg、Bq/L 等)

σ_{A_s} : 放射能濃度 A_s の誤差 (Bq/kg、Bq/L 等)

N_n : 試料のピークの正味計数値

σ_{N_n} : 試料のピークの正味計数値の計数誤差

N_s : 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_s : 試料の測定時間 (s)

ε_s : 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。]

Y_s : 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_0 : 分析開始前に添加したヨウ素量 (mg)

W_s : 分析供試量中にあらかじめ含まれるヨウ素量 (mg)

m : 分析供試量 (kg、L 等)

6.3 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

LBC^{*118} により ¹²⁹I の β 線(189.3 keV)を測定し、試料中の ¹²⁹I 濃度を定量する。

6.3.1 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^{*119}。

6.3.2 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。

$$r_n = \frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b}$$

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

r_n : 正味計数率 (cps)

σ_{r_n} : 正味計数率の計数誤差 (cps)

N_s : 試料の計数值

t_s : 試料の測定時間 (s)

N_b : バックグラウンドの計数值

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。

1) 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。

$$\varepsilon = \frac{r_{std}}{A_0 \times Y}$$

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

ε : 計数効率

r_{std} : 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)

2) 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 I.6.2 に LBC による計数効率曲線の例を示す。

^{*118} ¹²⁹I の β 線エネルギーは 189.3 keV と低いため、窓なし型の検出器を用いたほうがよい。

^{*119} 測定器が汚染していないことの確認のため、試料とバックグラウンドを交互に測定する。

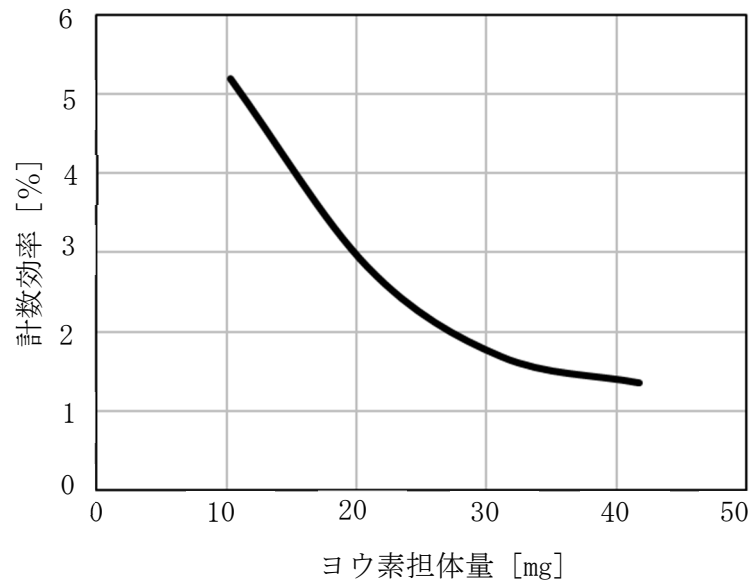


図 I.6.2 計数効率曲線 (LBC) の例

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

$$A_s = \frac{r_n}{\varepsilon_s \times Y_s \times m}$$

$$\sigma_{A_s} = \frac{\sigma_{r_n}}{\varepsilon_s \times Y_s \times m}$$

$$Y_s = \frac{W_p \times R}{W_0 + W_s}$$

A_s : 試料の ^{129}I の放射能濃度 (Bq/kg、Bq/L 等)

σ_{A_s} : 放射能濃度 A_s の誤差 (Bq/kg、Bq/L 等)

r_n : 測定用試料の正味計数率 (cps)

σ_{r_n} : 測定用試料の正味計数率の計数誤差 (cps)

ε_s : 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。]

Y_s : 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_0 : 分析開始前に添加したヨウ素量 (mg)

W_s : 分析供試量中にあらかじめ含まれるヨウ素量 (mg)

m : 分析供試量 (kg、L 等)

6.4 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。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』^{*120} 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。

¹²⁹I 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。

6.5 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^{*121}、Kaiser の方法^{*122,*123}、Currie の方法^{*124} 及び ISO11929^{*125} による評価方法などがあり、**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、採用した評価方法及び危険率を明記しておく必要がある。**

^{*120} JIS Z 8404-1 : 測定の不確かさ-第1部、 JIS Z 8404-1:2018 (2018)

^{*121} J. A COOPER, Factors determining the ultimate detection sensitivity of Ge(Li) gamma-ray spectrometers, Nuclear Instruments and Methods, 82, 273-277 (1970)

^{*122} H. Kaiser, Zum Problem der Nachweisgrenze, 209, Analytische Chemie, 1-18 (1965)

^{*123} 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)

^{*124} L. A. Currie, Limits for qualitative detection and quantitative determination Application to Radiochemistry, Analytical Chemistry, 40, 586-593 (1968)

^{*125} 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)

また、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 I.6.3 のように平均を頂点とした正規分布又はガウス分布といわれる数学モデルで表現される。

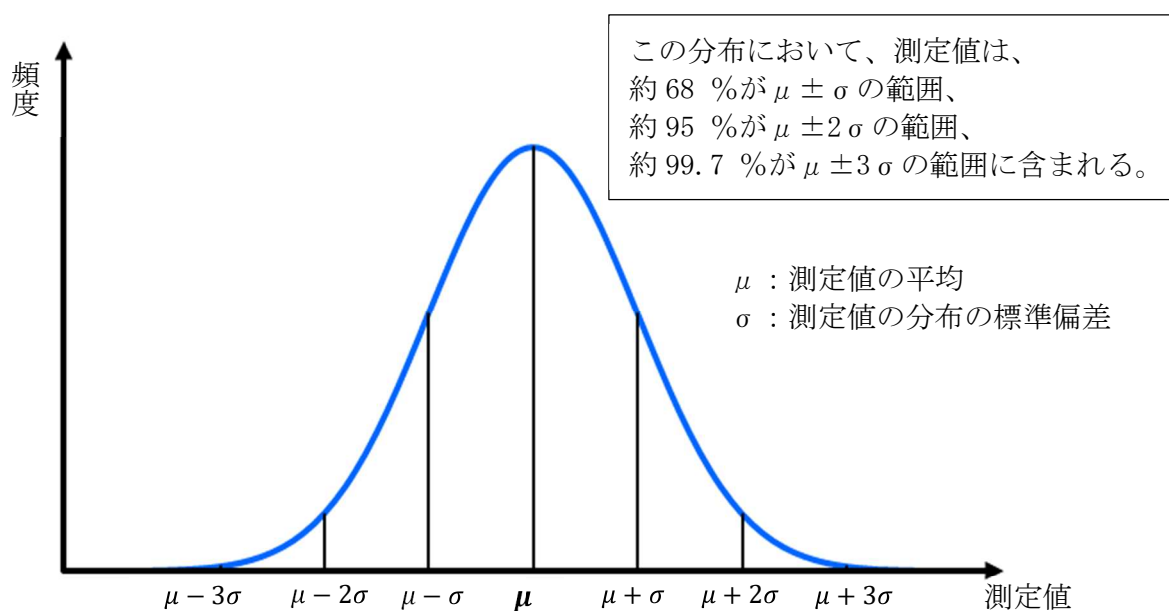


図 I.6.3 測定値の分布

これまで検出下限値の導出は試料の測定時間、バックグラウンドの測定時間、バックグラウンド計数率により比較的簡易に導出できる Kaiser の方法が使用されてきた。一方で各国の計量標準の国際比較における統一の観点から、一般的な放射線測定の不確かさとそれに関連する決定しきい値及び検出下限値は ISO11929 によって規定され、評価に使用され始めている。各測定に対する検出下限値の計算方法については、ユーザーが選択することになるが、必要に応じてどの方法で評価したのかを明示する。本測定法では、「解説 B」において、ISO11929 及び Kaiser 法による評価方法について記載した。

第 7 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。

7.1 内部精度管理

7.1.1 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、「7.1.2 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。

7.1.2 日常点検

¹²⁹I 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^{*126}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、**ここで例示されている方法と異なる方法**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。

^{*126} 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 等を点検し、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^{*127}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nte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^{*128}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^{*129}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。

^{*127} 実際に使用する測定容器と同形状である必要はない。

^{*128} 校正証明書付きの分銅（OIML(JIS)規格 F2以上）が望ましい。

^{*129} 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。）

(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、担体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

ヨウ素担体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。

7.2 外部精度管理

7.2.1 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。

7.2.2 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 不確かさの評価例

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 ^{129}I 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、検出器からの計数値だけではなく、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。したがって、式(A.2)は次の式となる。

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

$u(A)/A$: 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。

¹²⁹I 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 I.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 I.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・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。(表 I. A. 1 参照)

(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。測定結果の報告において、「±」という記号は、Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)^{*130} のルールにのっとり、特別の指定がなければ拡張不確かさを示す。

^{*130} JCGM GUM-6:2020, Guide to the expression of uncertainty in measurement — Part 6: Developing and using measurement models, 2020

表 I . A . 1 不確かさバジェットシート

| 不確かさの要因 | 相対標準 不確かさ | |
|-------------|--------------|--|
| 試料の秤量 | u_1 | $\sqrt{(u_{1.1})^2 + (u_{1.2})^2}$ |
| 丸め誤差 | $u_{1.1}$ | |
| 繰り返し測定の精度 | $u_{1.2}$ | $\sqrt{(u_{2.1})^2 + (u_{2.2})^2 + (u_{2.3})^2 + (u_{3.1})^2 + (u_{3.2})^2}$ |
| 担体溶液 | u_4 | |
| 担体溶液の調製 | u_2 | |
| 試薬の秤量 | $u_{2.1}$ | |
| 試薬の純度 | $u_{2.2}$ | |
| 試薬の希釈 | $u_{2.3}$ | |
| 担体溶液の添加 | u_3 | $\sqrt{(u_5)^2 + (u_6)^2}$ |
| ピペット校正 | $u_{3.1}$ | |
| 繰り返し精度 | $u_{3.2}$ | |
| 化学回収率 | u_7 | $\sqrt{(u_8)^2 + (u_9)^2 + (u_{10})^2}$ |
| ヨウ化パラジウムの秤量 | u_5 | |
| 安定ヨウ素の定量 | u_6 | |
| 測定器の校正 | u_{11} | $\sqrt{(u_1)^2 + (u_4)^2 + (u_7)^2 + (u_{11})^2}$ |
| 標準液の不確かさ | u_8 | |
| 標準液の分取 | u_9 | |
| 標準液の測定 | u_{10} | |
| 試料の測定 | 測定値に 付随 | |
| 相対合成標準不確かさ | u_{12} | |

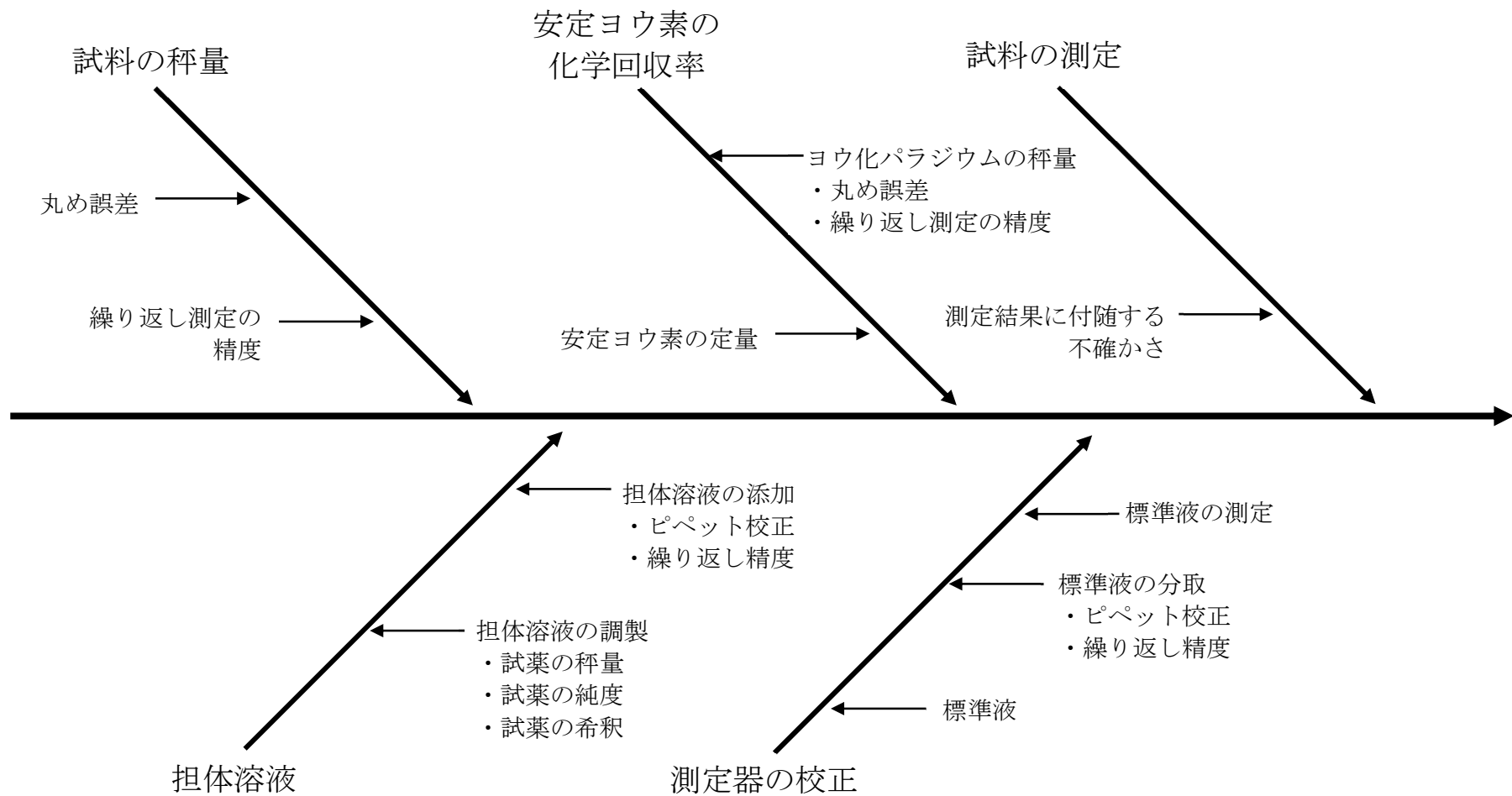


図 I . A . 1 放射化学分析による ^{129}I 測定における不確かさ要因図 (例)

A.2 不確かさの計算手順の例

放射化学分析によって試料の ^{129}I 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。

$$A_s = \frac{r_n}{\varepsilon_s \times Y_s \times m}$$

A_s : 試料の ^{129}I 放射能濃度 (Bq/kg、Bq/mL など)

r_n : 試料の ^{129}I 正味計数率 (cps)

ε_s : 試料の計数効率

Y_s : 試料の回収率

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) 担体溶液の添加 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、計測器の指示値の丸め誤差による不確かさと繰り返し測定精度による不確かさをそれぞれ評価する。ただし、他に重要な不確かさ要因がある場合には、それらについても考慮する必要があるため注意する。

1) 指示値の丸め誤差による不確かさ ($u_{1.1}$)

電子天びんの1目量 (読取限界又は最小目盛) を l とすると、ゼロ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。

$$u_{1.1} = \frac{l}{\sqrt{6} \times W}$$

l : 1目量 (g)

W : 秤量値 (g)

2) 繰り返し測定の精度による不確かさ ($u_{1.2}$)

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。

$$u_{1.2} = \frac{W_{STD}}{\bar{W}} \times \frac{1}{\sqrt{n}}$$

\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

$u_{1.1}$ と $u_{1.2}$ を合成し、秤量の相対標準不確かさ (u_1) とする。

$$u_1 = \sqrt{(u_{1.1})^2 + (u_{1.2})^2}$$

【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、

$$u_{1.1} = \frac{0.01}{\sqrt{6} \times 100} \times 100 = 0.0041 \%$$

繰り返し秤量によって、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、

$$u_{1.2} = \frac{0.0047}{90.1600} \times \frac{1}{\sqrt{1}} \times 100 = 0.0052 \%$$

したがって、秤量の不確かさは、

$$u_1 = \sqrt{0.0041^2 + 0.0052^2} = 0.0066 \%$$

表 I . A. 2 試料の繰り返し秤量の結果

| 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 ヨウ素担体溶液に係る不確かさ

¹²⁹I 測定においては、試料に添加するヨウ素担体溶液に係る不確かさを評価する必要がある。ここでは、その担体溶液の調製に係る不確かさと、担体溶液の添加に係る不確かさの2つを評価する。

(1) 担体溶液の調製に係る不確かさ (u_2)

1) 試薬の秤量による不確かさ ($u_{2.1}$)

「A.2.1 試料の秤量に係る不確かさ」「(1) 天秤の不確かさ」の「1) 指示値の丸め誤差による不確かさ」と同様の計算を行う。

2) 試薬の純度による不確かさ ($u_{2.2}$)

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。

$$u_{2.2} = \frac{1 - \text{Purity}}{\sqrt{3}}$$

3) メスフラスコでの定容による不確かさ ($u_{2.3}$)

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。

$$u_{2.3} = \frac{\text{Error}}{\sqrt{3} \times V_{\text{flask}}}$$

V_{flask} : メスフラスコの容量

(2) 担体溶液の添加に係る不確かさ (u_3)

担体溶液の添加に関しては、ピペット校正の不確かさと、そのピペットの繰り返し使用による不確かさを考慮する必要がある^{*131, *132, *133}。これには、体積計の許容誤差などを考慮してもよい^{*134}。

1) ピペットの校正による不確かさ ($u_{3.1}$)

使用するマイクロピペットの校正証明書に記載されている校正値と、校正時の拡張不確かさを用いる。

$$u_{3.1} = \frac{U_{\text{pipette}}/k}{V_{\text{pipette}}}$$

^{*131} K. Shirono et al., Evaluation of “method uncertainty” in the calibration of piston pipettes (micropipettes) using the gravimetric method in accordance with the procedure of ISO 8655, Accreditation and Quality Assurance 19, pp.377-389 (2014)

^{*132} K. Shirono et al., Evaluation of reproducibility uncertainty in micropipette calibrations for non-nominal volumes through an interlaboratory study, Accreditation and Quality Assurance 26, pp.27-39 (2021)

^{*133} 城野克広、マイクロピペットによる体積測定の精確さの管理、計測標準と計量管理、第73巻1号、pp.2-9 (2023)

^{*134} JIS K 0970:2013 ピストン式ピペット (2021)

$V_{pipette}$: マイクロピペットの校正値

k : 包含係数

$U_{pipette}$: マイクロピペット校正時の拡張不確かさ

使用するマイクロピペットに校正証明書がない場合、マイクロピペットの許容誤差を使用する。許容誤差は、矩形分布として計算する。

$$u_{3.1} = \frac{\sigma_{V_{pipette}}}{\sqrt{3} \times V_{pipette}}$$

$V_{pipette}$: マイクロピペットの容量

$\sigma_{V_{pipette}}$: マイクロピペットの容量の許容誤差

2) 繰り返し使用の精度による不確かさ ($u_{3.2}$)

マイクロピペットの繰り返し使用については、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する操作を 10 回程度行うことで確認し、「A. 2. 1 試料の秤量に係る不確かさ」の「(1) 天秤の不確かさ」と同様に、使用する天秤の丸め誤差による不確かさ ($u_{3.2.1}$) と、繰り返し精度の不確かさ ($u_{3.2.2}$) を計算する。この二つを合成し、マイクロピペットの繰り返し使用の精度による不確かさとする。

(3) 担体溶液に係る不確かさ (u_4)

$u_{2.1}$ から $u_{3.2}$ を合成し、ヨウ素担体溶液の相対標準不確かさ (u_4) とする。

$$u_4 = \sqrt{(u_{2.1})^2 + (u_{2.2})^2 + (u_{2.3})^2 + (u_{3.1})^2 + (u_{3.2})^2}$$

【計算例】

ヨウ素担体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、

$$u_{2.1} = \frac{0.0001}{\sqrt{6} \times 1} \times 100 = 0.0041 \%$$

試薬の純度が 99.95 % のとき、

$$u_{2.2} = \frac{1 - 0.9995}{\sqrt{3}} \times 100 = 0.029 \%$$

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、

$$u_{2.3} = \frac{0.25}{\sqrt{3} \times 500} \times 100 = 0.029 \%$$

担体溶液を添加する 1 mL マイクロピペットの校正値が 1000.0 μ L、校正時の拡張不確かさが 0.8 μ L、包含係数が 2 であるとき、

$$u_{3.1} = \frac{0.8/2}{1000.0} \times 100 = 0.0040 \%$$

マイクロピペットの繰り返し使用において、1 目量 0.0001 g の電子天びんで 1 g の秤量値のとき、

$$u_{3.2.1} = \frac{0.0001}{\sqrt{6} \times 1} \times 100 = 0.0041 \%$$

1 mL マイクロピペットの繰り返しの分取量が表 A. 2 の結果となったとき、担体溶液の添加では通常マイクロピペットを 1 回使用するため、

$$u_{3.2.2} = \frac{0.0017}{0.9974} \times \frac{1}{\sqrt{1}} \times 100 = 0.17 \%$$

したがって、担体溶液に係る不確かさは、

$$u_4 = \sqrt{0.0041^2 + 0.029^2 + 0.029^2 + 0.0040^2 + 0.0041^2 + 0.17^2} = 0.18 \%$$

表 I.A.3 マイクロピペットの繰り返し使用の結果（担体溶液）

| 回数 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 分取量 (g) | 1.0018 | 0.9959 | 0.9963 | 0.9988 | 0.9968 | 0.9972 | 0.9968 | 0.9959 | 0.9974 | 0.9972 |

測定値の平均：0.9974 g、標準偏差：0.0017 g

A. 2. 3 安定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_5)

安定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」「(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_6)

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_7)

u_5 と u_6 を合成し、安定ヨウ素の化学回収率の相対標準不確かさ (u_7) とする。

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

【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、

$$u_{5.1} = \frac{0.1}{\sqrt{6} \times 30} \times 100 = 0.14 \%$$

繰り返し秤量によって、表 A. 3 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、

$$u_{5.2} = \frac{0.1470}{29.7453} \times \frac{1}{\sqrt{1}} \times 100 = 0.47 \%$$

安定ヨウ素の測定における相対標準不確かさが $u_6 = 1.6 \%$ であるとき、化学回収率に係る不確かさは、

$$u_7 = \sqrt{0.14^2 + 0.47^2 + 1.6^2} = 1.7 \%$$

表 I . A . 4 ヨウ化パラジウムの繰り返し秤量の結果

| 回数 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 測定値 (mg) | 29.7072 | 29.9314 | 29.8343 | 29.6512 | 29.8440 | 29.5056 | 29.7252 | 29.9422 | 29.7628 | 29.5493 |

測定値の平均：29.7453 mg、標準偏差：0.1470 mg

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 ^{129}I 標準線源溶液から測定試料を調製して求める。

(1) 標準液の不確かさ (u_8)

使用する標準液の拡張不確かさと包含係数から、不確かさを算出する。

$$u_8 = \frac{U_{std}}{k}$$

k : 包含係数
 U_{std} : 標準液の拡張不確かさ

(2) 標準液の分取による不確かさ (u_9)

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

(3) 標準液の測定による不確かさ (u_{10})

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。

$$u_{10} = \frac{\sigma_{N_{std}}}{N_{std}}$$

N_{std} : 標準液の計数値
 $\sigma_{N_{std}}$: 標準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_{11})

u_8 から u_{10} を合成し、担体添加の相対標準不確かさ (u_{11}) とする。

$$u_{11} = \sqrt{(u_8)^2 + (u_9)^2 + (u_{10})^2}$$

【計算例】

^{129}I 標準液の拡張不確かさが 6.00 Bq/mL、包含係数が 2 であるとき、

$$u_8 = \frac{0.06}{2} \times 100 = 3.0 \%$$

標準液を添加する 5 mL マイクロピペットの校正値が 1000.0 μL 、校正時の拡張不確かさが 0.8 μL 、包含係数が 2 であるとき、

$$u_{9.1} = \frac{2.8/2}{5014.5} \times 100 = 0.028 \%$$

マイクロピペットの繰り返し使用において、1 目量 0.0001 g の電子天びんで 5 g の秤量値のとき、

$$u_{9.2.1} = \frac{0.0001}{\sqrt{6} \times 5} \times 100 = 0.00082 \%$$

1 mL マイクロピペットの繰り返しの分取量が表 A.4 の結果となったとき、担体溶液の添加では通常マイクロピペットを1回使用するため、

$$u_{9.2.2} = \frac{0.0031}{5.0018} \times \frac{1}{\sqrt{1}} \times 100 = 0.062 \%$$

標準液から測定試料を作製・測定し、計数值 1.461、計数に係る不確かさ 0.016 であるとき、

$$u_{10} = \frac{0.016}{1.461} \times 100 = 1.1 \%$$

したがって、測定器の校正に係る不確かさは、

$$u_{11} = \sqrt{3.0^2 + 0.028^2 + 0.00082^2 + 0.062^2 + 1.1^2} = 3.2 \%$$

表 I.A.5 マイクロピペットの繰り返し使用の結果 (標準液)

| 回数 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 分取量 (g) | 4.9993 | 5.0035 | 4.9948 | 5.0025 | 5.0041 | 5.0055 | 5.0042 | 5.0005 | 5.0054 | 4.9978 |

測定値の平均 : 5.0018 g、標準偏差 : 0.0031 g

A. 2.5 試料の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^{*135}。

A. 2.6 不確かさの合成 (u_{12})

u_1 、 u_4 、 u_7 、 u_{11} を合成することで、測定に係る不確かさ (u_{12}) を算出できる^{*136}。

$$u_{12} = \sqrt{(u_1)^2 + (u_4)^2 + (u_7)^2 + (u_{11})^2}$$

【計算例】

これまでに計算した全ての不確かさを合成すると、

$$u_{12} = \sqrt{0.0066^2 + 0.18^2 + 1.7^2 + 3.2^2} = 3.6 \%$$

不確かさのバジェットシートの計算例を表 I . A. 6 に示した。

^{*135} ¹²⁹I 測定においては、実試料による計数率をバックグラウンド計数率で差し引いた正味計数率に検出器の計数効率を行い、放射能濃度を算出する。試料測定に係る不確かさは、試料の実測値と実測値に付随した計数誤差より算出する。

^{*136} 不確かさの合成（例）では、試料測定値に付随した相対標準不確かさを計上していないが、実試料の測定結果に基づき、試料測定に係る不確かさを計上する必要がある。

表 I . A . 6 不確かさバジェットシート (計算例)

| 不確かさの要因 | 相対標準不確かさ (%) |
|--------------|--------------|
| 試料の秤量 | 0.0066 |
| 丸め誤差 | 0.0041 |
| 繰り返し測定 of 精度 | 0.0052 |
| 担体溶液 | 0.18 |
| 担体溶液の調製 | 0.058 |
| 試薬の秤量 | 0.0041 |
| 試薬の純度 | 0.029 |
| 試薬の希釈 | 0.029 |
| 担体溶液の添加 | 0.17 |
| ピペット校正 | 0.0040 |
| 繰り返し精度 | 0.17 |
| 化学回収率 | 1.7 |
| ヨウ化パラジウムの秤量 | 0.22 |
| 安定ヨウ素の定量 | 1.6 |
| 測定器の校正 | 3.2 |
| 標準液 | 3.0 |
| 標準液の分取 | 0.068 |
| 標準液の測定 | 1.1 |
| 試料の測定 | 測定値に付随 |
| 相対合成標準不確かさ | 3.6 |

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。この解説では、ISO11929 及び Kaiser 法について、検出下限値の算出方法や算出例を説明する。

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^{*137}。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」^{*138} に基づき、測定値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。

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

a^* : 決定しきい値

$k_{1-\alpha}$: 信頼度 $1 - \alpha$ となる係数

$\tilde{u}(0)$: 一次推定値が 0 の場合の測定値の不確かさ

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 I.B.1 のような分布 ($\mu = 0$) となる。この分布において、信頼度 $1 - \alpha$ 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、第一種の過誤となる確率は α である。

^{*137} 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 applications, ISO 11929-1:2019 (2019)

^{*138} 今井秀孝 他 著、日本規格協会出版、2018 年 6 月 27 日発行、ISBN : 9784542307056

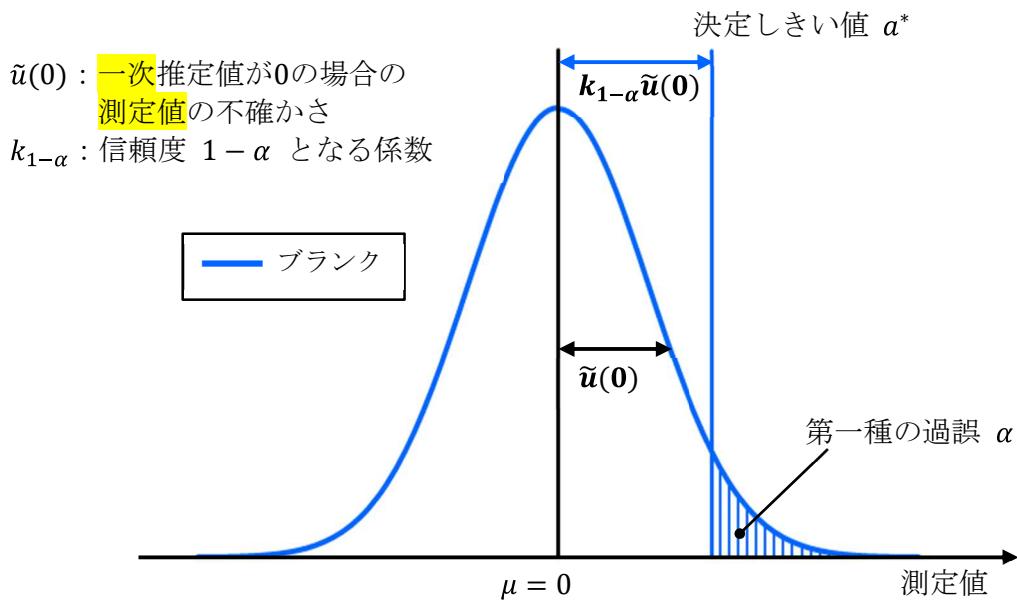


図 I . B . 1 決定しきい値

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。

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

$a^\#$: 検出下限値

$k_{1-\beta}$: 検出力 $1 - \beta$ となる係数

$\tilde{u}(a^\#)$: 一次推定値が $a^\#$ の場合の測定値の不確かさ

サンプルの測定において、測定値の一次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 I . B . 2 のような分布となり、ブランク測定の分布と重なる。

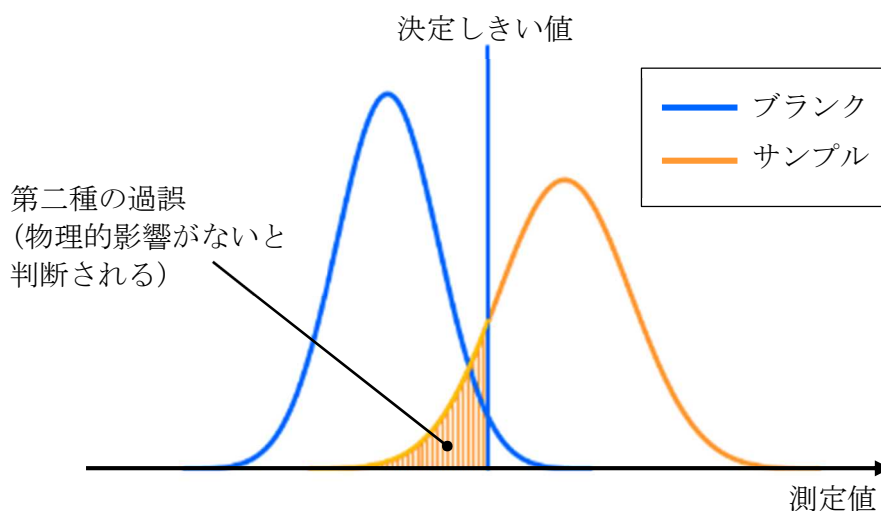


図 I . B . 2 測定値の一次推定値が決定しきい値に近い値のときの測定値の分布

このとき、図 I . 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 $1 - \beta$ となる区間を設け、図 B. 3 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値の一次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。

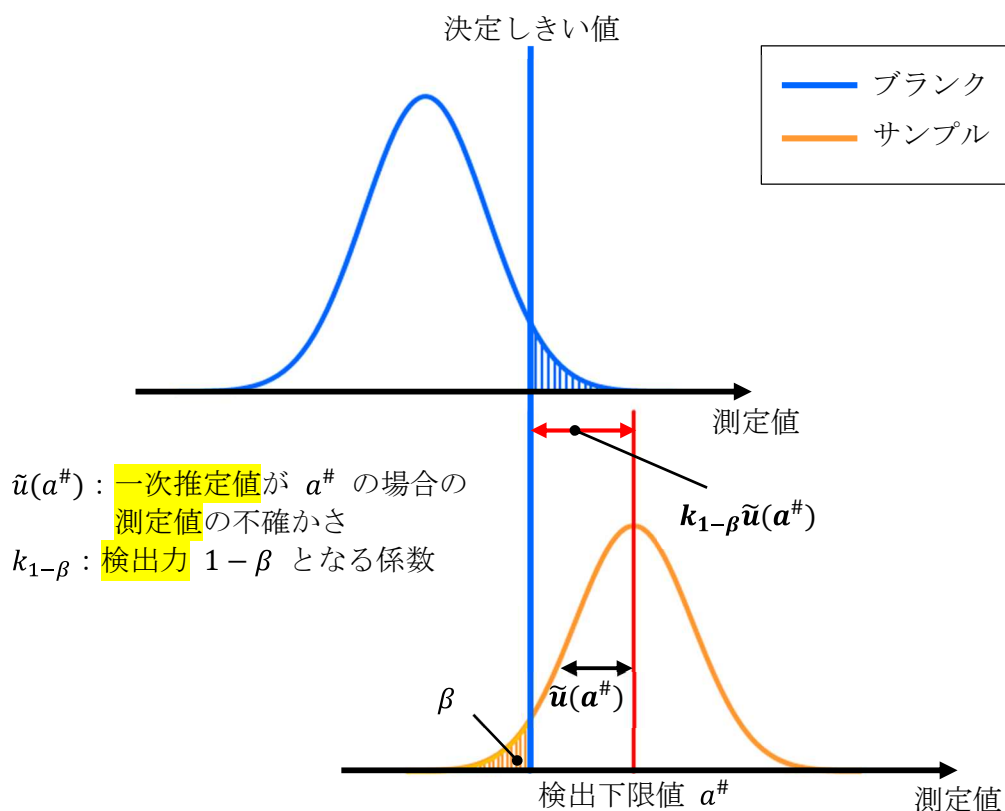


図 I . B. 3 検出下限値

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、測定時間を長くする、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、法的又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、放射能面密度又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、した

がって、測定目的に適しているかどうか決定される。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又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 I . B. 4 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。

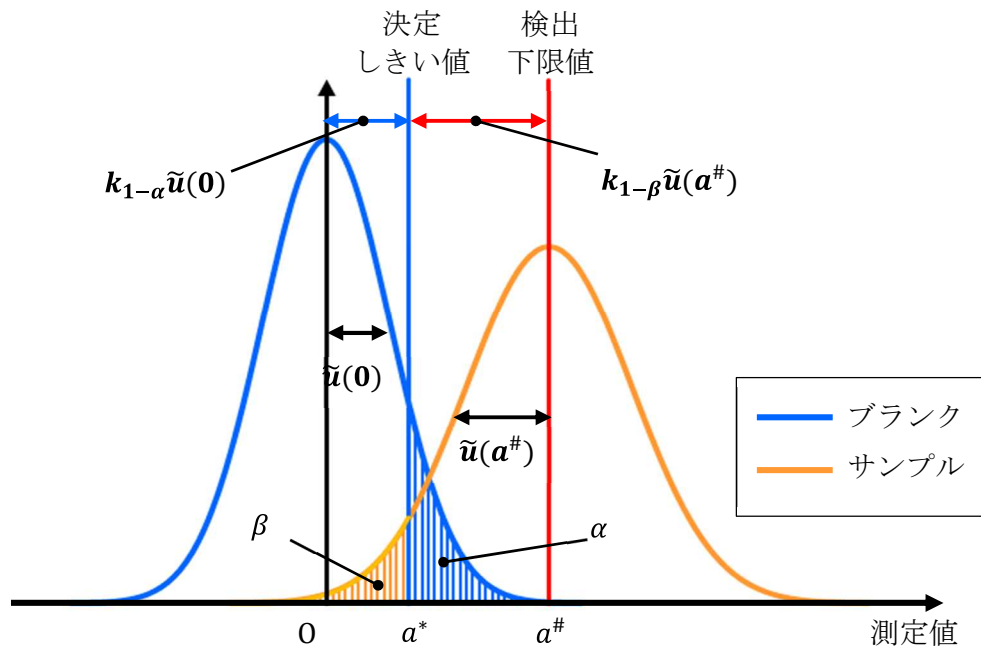


図 I . B. 4 IS011929 による検出下限値の概念

B.1.4 ISO11929 による検出下限値算出例

ISO11929-4^{*139} 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。

(1) 計数値から放射能を求める一般式

B.1.4.1 計数値から放射能を求める一般式

$$a = r_n \times w = (r_s - r_b) \times w \quad (\text{B.3})$$

a : 測定値 (放射能濃度)

r_n : 正味の計数率

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

r_b : 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_b 、測定時間を t_b としたとき、 $r_b = N_b/t_b$ が成り立つ。

w : 計数率から放射能への換算係数

$$w = \frac{1}{\varepsilon \times m \times D}$$

ε : 計数効率

m : 供試量 (kg、L 等)

ただし、 a を放射能濃度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 $u(r_n) = \sqrt{r_s/t_s + r_b/t_b}$ であることから、(B.5)に代入すると、以下で表される。

$$u(a) = \sqrt{w^2 \left(\frac{r_s}{t_s} + \frac{r_b}{t_b}\right) + a^2 \frac{u^2(w)}{w^2}} \quad (\text{B.6})$$

$u^2(w)/w^2$ 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。

^{*139} 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)

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、測定値の一次推定値 \tilde{a} を変数とした測定値の不確かさの関数 $\tilde{u}(\tilde{a})$ が必要となる。(B. 3)から、一次推定値 \tilde{a} を用いて以下の式が表される。

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

これを(B. 6)に代入して、以下の式が得られる。

$$\tilde{u}(\tilde{a}) = \sqrt{w^2 \left(\frac{\left(\frac{\tilde{a}}{w} + r_b \right)}{t_s} + \frac{r_b}{t_b} \right) + \tilde{a}^2 \frac{u^2(w)}{w^2}} \quad (\text{B. 8})$$

(2) 決定しきい値

B. 1. 4. 2 決定しきい値

式(B. 8)に測定値の一次推定値 $\tilde{a} = 0$ を代入し、(B. 1)における $\tilde{u}(0)$ に代入する。

$$a^* = k_{1-\alpha} w \sqrt{\frac{n_b}{t_b \times t_s} + \frac{n_b}{t_b^2}} \quad (\text{B. 9})$$

a^* : 決定しきい値 (Bq 又は Bq/kg、Bq/L 等)

$k_{1-\alpha}$: 第一種の過誤 (ないものを在るとする過誤) を起こさないための係数

(3) 検出下限値

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。

$$\begin{aligned} a^\# &= a^* + k_{1-\beta} \sqrt{w^2 \left(\left(\frac{a^\#}{w} + r_b \right) / t_s + \frac{r_b}{t_b} \right) + a^{\#2} \frac{u^2(w)}{w^2}} \\ (a^\# - a^*)^2 &= k_{1-\beta}^2 \left[w^2 \left(\left(\frac{a^\#}{w} + r_b \right) / t_s + \frac{r_b}{t_b} \right) + a^{\#2} \frac{u^2(w)}{w^2} \right] \\ (1 - k_{1-\beta}^2 u_{rel}^2(w)) a^{\#2} - 2 a^* a^\# + a^{*2} &= k_{1-\beta}^2 w^2 \left(\frac{a^\#}{w t_s} + \frac{r_b}{t_s} + \frac{r_b}{t_b} \right) \end{aligned} \quad (\text{B. 10})$$

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

$$a^{*2} = k w \left(\frac{r_b}{t_s} + \frac{r_b}{t_b} \right)$$

となるため、この式を(B. 10)に代入する。

$$\begin{aligned} (1 - k^2 u_{rel}^2(w)) a^{\#2} - 2 a^* a^\# + a^{*2} &= \frac{k^2 w}{t_s} a^\# + a^{*2} \\ (1 - k^2 u_{rel}^2(w)) a^{\#2} - \left(2 a^* + \frac{k^2 w}{t_s} \right) a^\# &= 0 \end{aligned}$$

2次方程式を解くことにより、検出下限値が得られる。

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

$a^{\#}$: 検出下限値 (Bq 又は Bq/kg、Bq/L 等)

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

$k_{1-\beta}$: 第二種の過誤 (在るものをないとする過誤) を起こさないための係数

一般的に、 $\alpha = \beta = 0.05$ (5 %) ($k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} \doteq 1.645$) 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 I.B.5 ような分布となる。このとき、正味計数率を 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率として、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)

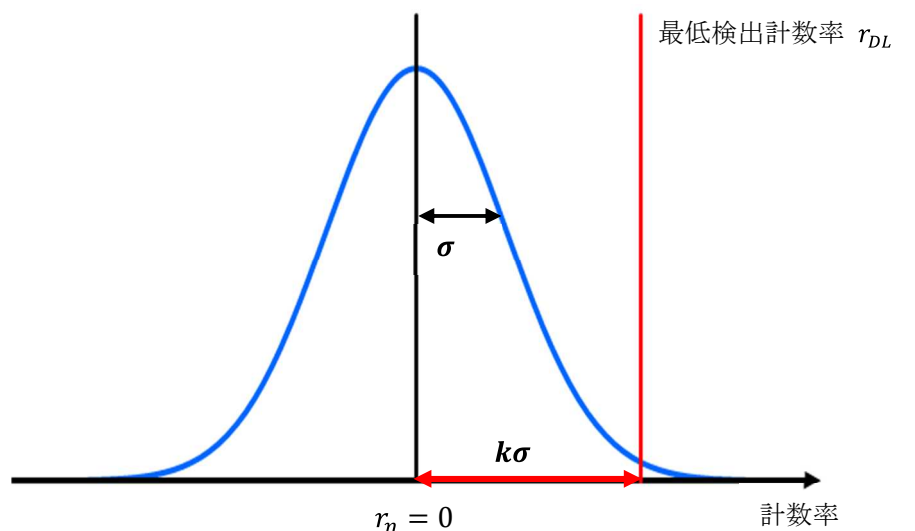


図 I.B.5 Kaiser 法による検出下限値の概

r_{DL} 及び σ は以下の式で表される。

$$r_{DL} = r_s - r_b \quad (\text{B. 13})$$

$$\sigma^2 = \frac{r_s}{t_s} + \frac{r_b}{t_b} \quad (\text{B. 14})$$

- r_s : 試料の全計数率 (cps)
 r_b : バックグラウンド計数率 (cps)
 t_s : 試料の測定時間 (s)
 t_b : バックグラウンドの測定時間 (s)

(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率が得られる。

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

得られた検出し得る限界の計数率を放射能又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 ISO11929 による検出下限値を算出する。

【測定条件 (LBC 測定)】

| | |
|-------------------------------------|------------------------|
| 分析試料 | 水 |
| 供試量 m | 49.689 (mL) |
| 試料の測定時間 t_s | 18000 (s) |
| 試料の計数值 N_s | 9845 (counts) |
| バックグラウンドの測定時間 t_b | 36000 (s) |
| バックグラウンドの計数值 N_b | 81 (counts) |
| 試料の回収率 Q_s | 90.26 (%) |
| 試料の検出効率 ε_s | 2.978 (%) |
| 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 $u_{rel}(carrier)$ | 0.06 (%) |
| 回収率に係る不確かさ $u_{rel}(Y)$ | 0.07 (%) |
| 測定器校正に係る不確かさ $u_{rel}(\varepsilon)$ | 3.39 (%) |
| ^{129}I の半減期 $T_{1/2}$ | 1.57×10^7 (y) |

- (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_b (cps) は、それぞれ以下のようになる。

$$\begin{aligned} r_s &= N_s/t_s \\ &= 9845/18000 = 0.54694 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r_b &= N_b/t_b \\ &= 81/36000 = 0.00225 \end{aligned}$$

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。

$$\begin{aligned} r_n &= r_s - r_b \\ &= 0.54694 - 0.00225 = 0.54468 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u(r_n) &= \sqrt{\frac{r_s}{t_s} + \frac{r_b}{t_b}} \\ &= \sqrt{\frac{0.54694}{18000} + \frac{0.00225}{36000}} = 0.005518 \end{aligned}$$

- (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 (y) を求める必要があるが、 ^{129}I の半減期が 1.57×10^7 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、減衰の影響を無視できることから 0 と近似することができる。

$$d = \exp\left(\frac{\ln(0.5) \times E}{T_{1/2}}\right)$$

$$\doteq \exp\left(\frac{\ln(0.5) \times 0}{1.57 \times 10^7}\right) = 1$$

- (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。

$$w = \frac{1}{\varepsilon_s/100 \times Y_s/100 \times D \times m}$$

$$= \frac{1}{0.02978 \times 0.9026 \times 1 \times 49.689} = 0.7488$$

$$u(w) = w \sqrt{u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(carrier) + u_{rel}^2(Y) + u_{rel}^2(\varepsilon)}$$

$$= 0.7488 \times \sqrt{\left(\frac{0.0002}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.06}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.07}{100}\right)^2 + \left(\frac{3.39}{100}\right)^2} = 0.02539$$

$$u_{rel}(w) = \frac{u(w)}{w}$$

$$= \frac{0.02539}{0.7488} = 0.03391$$

- (4) 放射能濃度 a 及び合成標準不確かさ $u(a)$ を求める。

$$a = r_n \times w$$

$$= 0.54469 \times 0.74882 = 0.4079$$

$$u(a) = a \times \sqrt{\left(\frac{u(r_n)}{r_n}\right)^2 + \left(\frac{u(w)}{w}\right)^2}$$

$$= 0.4079 \times \sqrt{\left(\frac{0.005518}{0.54469}\right)^2 + \left(\frac{0.02539}{0.74882}\right)^2} = 0.01444$$

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

$$\begin{aligned} r_{DL} &= \frac{\frac{k^2}{t_s} + k \sqrt{\left(\frac{k}{t_s}\right)^2 + 4 r_b \left(\frac{1}{t_s} + \frac{1}{t_b}\right)}}{2} \\ &= \frac{\frac{3^2}{18000} + 3 \sqrt{\left(\frac{3}{18000}\right)^2 + 4 \times 0.00225 \times \left(\frac{1}{18000} + \frac{1}{36000}\right)}}{2} \\ &= 0.001573 \end{aligned}$$

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。

$$\begin{aligned} a_{Kaiser}^{\#} &= \frac{r_{DL}}{m \times \varepsilon_s} \\ &= \frac{0.0015729}{49.689 \times \frac{2.978}{100}} = 0.001063 \end{aligned}$$

次に、ISO 11929 による検出下限値 $a_{ISO11929}^{\#}$ は、(B.9)及び(B.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。)

$$\begin{aligned} a^* &= k_{1-\alpha} \times w \times \sqrt{\frac{N_b}{t_b t_s} + \frac{N_b}{t_b^2}} \\ &= 1.645 \times 0.74882 \times \sqrt{\frac{81}{36000 \times 18000} + \frac{81}{36000^2}} = 0.0005334 \\ a_{ISO11929}^{\#} &= \frac{2 a^* + \frac{k^2 \times w}{t_s}}{1 - k^2 \times u_{rel}^2(w)} \\ &= \frac{2 \times 0.00053339 + \frac{1.645^2 \times 0.74882}{18000}}{1 - 1.645^2 \times 0.033913^2} = 0.001183 \end{aligned}$$

以上の結果を表 B.1 にまとめた。

表 I.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) | 0.014 | |
| 決定しきい値 a^* (Bq/mL) | 0.001063 ^{**} | 0.0005334 |
| 検出下限値 $a^{\#}$ (Bq/mL) | 0.001063 | 0.001183 |
| Kaiser との比率 (%) | - | 10.14 |

※Kaiser 法では決定しきい値=検出下限値

解説 C 土壌中のヨウ素 129 濃度に基づく精米、葉菜及びジャガイモ中のヨウ素 129 濃度の推定

生物試料中の ^{129}I 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 ^{129}I 濃度から、以下の計算により推定することができる。

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

A_{crop} : 生物試料中の ^{129}I 濃度 (Bq/g)

A_{soil} : 土壌試料中の ^{129}I 濃度 (Bq/g)

TF : 移行係数

平常時の移行係数は、精米は 0.002^{*140} 、葉菜は $0.003 \sim 0.016^{*141}$ である。

また、「1F 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壌試料の間の ^{129}I の移行係数は、幾何平均値で 0.00021 であると報告された^{*142}。

^{*140} Muramatsu et al., Water, Air & Soil Pollution, 521, 157-171 (1989)

^{*141} Muramatsu et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 194, 303-310 (1995)

^{*142} 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

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、又は活性炭カートリッジ

↓
石英管の内管に詰める（両端に石英ウールを詰める）

← ヨウ素担体溶液（20 mgI/mL） 1 mL

②試料の燃焼

外管に活性炭 3 g を入れる（両端に石英ウール）

電気炉(B)の位置する部分に、酸化銅を含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

燃焼

← 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)を試料の右端へ移動

← 電気炉(A) 240 °C

電気炉(A)を電気炉(B)へ移動

↓
電気炉(A)を電気炉(B)に接触

← 電気炉(A) 280 °C (1時間)

← 電気炉(A) 350 °C (2~3時間)

電気炉(A)を試料の右端へ移動

← 電気炉(A) 400 °C

← 内管：酸素ガス 50 mL/min

電気炉(A)を電気炉(B)へ移動（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)が電気炉(B)に触れたら、電気炉(A)を試料の中心へ移動

← 電気炉(A) 1000 °C

← 電気炉(B) 500 °C

← 電気炉(A) 電源 OFF

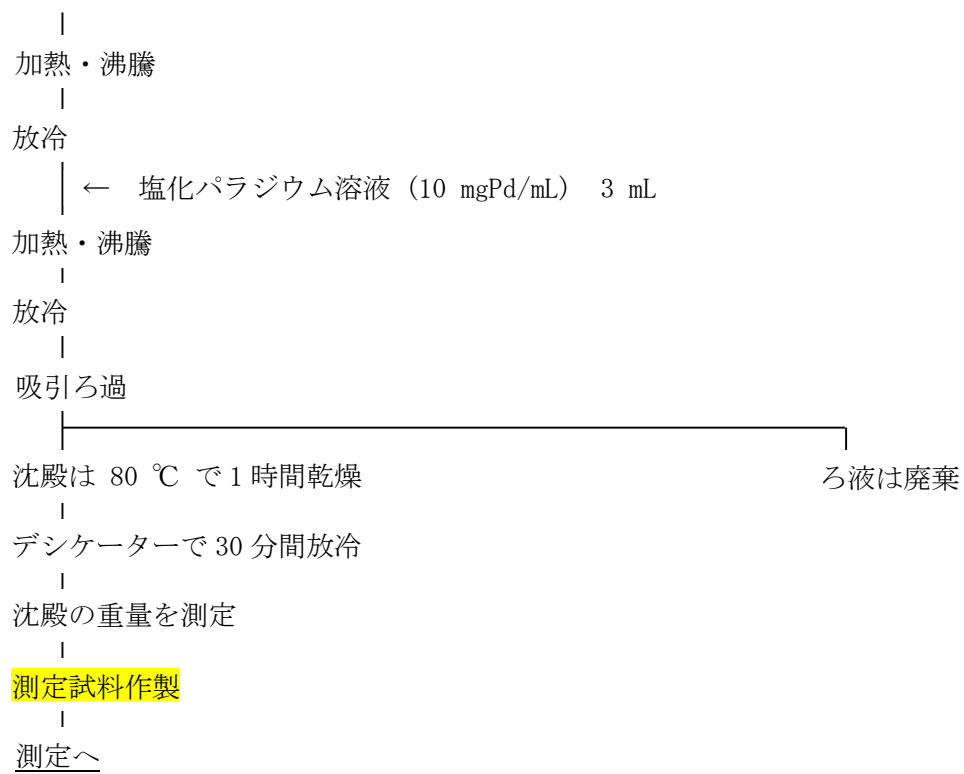
試料の燃焼終了

ヨウ素吸着済みの活性炭の燃焼

↓
トラップ管に新たな活性炭 0.5 g を入れる (両端に石英ウール)
↓
外管左端にトラップ管を接続
トラップ管を電気炉(C)に、(D)右端を電気炉(B)左端にセット
| ← 外管・内管：酸素ガス 50 mL/min
電気炉(B)を左へ移動
↓
活性炭(3 g)の燃焼終了

③燃焼後のヨウ素の化学分離

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
空気冷却管を取り付け、加熱・浸出
↓
冷却
↓
吸引ろ過
|-----|
ろ液を 100 mL 分液漏斗へ 残留物は廃棄
| ← キシレン 20 mL
| ← 硝酸 8 mL (pH 1 へ調整)
| ← 亜硝酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) 5 mL
激しくふりまぜる (2 分間)
|-----|
有機相は別の 100 mL 分液漏斗へ移す 水相
| ← キシレン 20 mL
|-----|
|-----|
有機相を合わせる 水相は廃棄
| ← 純水 20 mL
激しくふりまぜる (2 分間)
|-----|
有機相 水相は廃棄
| ← 純水 20 mL
| ← 亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) 0.5 mL
激しくふりまぜる (2 分間)
|-----|
水相は 100 mL ビーカーへ移す 有機相
| ← 純水 20 mL
|-----|
|-----|
水相を合わせる 有機相は廃棄



(1)-2. 燃焼-アルカリ溶液吸収法

①前処理

「(1)-1. 燃焼-活性炭吸着法」の「①」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含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

燃焼

電気炉(A)を試料の右端へ移動

← 電気炉(A) 240 °C

電気炉(A)を電気炉(B)へ移動

電気炉(A)を電気炉(B)に接触

← 電気炉(A) 280 °C (1時間)

← 電気炉(A) 350 °C (2~3時間)

電気炉(A)を試料の右端へ移動

← 電気炉(A) 400 °C

← 内管：酸素ガス 50 mL/min

電気炉(A)を電気炉(B)へ移動 (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)が電気炉(B)に触れたら、電気炉(A)を試料の中心へ移動

← 電気炉(A) 1000 °C

← 電気炉(A)(B) 電源 OFF

試料の燃焼終了

洗浄瓶を取り外す

洗浄瓶の溶液を 500 mL ビーカーへ移す

③ 燃焼後のヨウ素の化学分離

溶液を加熱・濃縮（～50 mL）

ろ液を 100 mL 分液漏斗へ

- ← キシレン 20 mL
- ← 硝酸 18 mL (pH 1 へ調整)
- ← 亜硝酸カリウム溶液 (10 w/v%) 5 mL

激しくふりまぜる (2 分間)

有機相は 100 mL 分液漏斗へ移す

水相

- ← キシレン 20 mL

激しくふりまぜる (2 分間)

有機相を合わせる

水相は廃棄

- ← 純水 20 mL

激しくふりまぜる (2 分間)

有機相

水相は廃棄

- ← 純水 20 mL
- ← 亜硫酸カリウム溶液 (10 w/v%) 0.5 mL

激しくふりまぜる (2 分間)

水相は 100 mL ビーカーへ移す

有機相

- ← 純水 20 mL

激しくふりまぜる (2 分間)

水相を合わせる

有機相は廃棄

加熱・沸騰

放冷

- ← 塩化パラジウム溶液 (10 mgPd/mL) 3 mL

加熱・沸騰

放冷

吸引ろ過

沈殿は 80 °C で 1 時間乾燥

ろ液は廃棄

デシケーターで 30 分間放冷

沈殿の重量を測定

測定試料作製

測定へ

(2) 陸水・牛乳

(2)-1. 燃焼-活性炭吸着法

①陰イオン交換樹脂への吸着

陸水又は牛乳 5 L

5 L ビーカーへ移す

- ← ヨウ素担体溶液 (20 mgI/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

かくはん (30 分間)、静置 (30 分間)

デカンテーション

樹脂は 500 mL ビーカーへ移す

試料は別の 5 L ビーカーへ移す

← 陰イオン交換樹脂 50 mL

かくはん (30 分間)、静置 (30 分間)

デカンテーション

樹脂を合わせる

試料は廃棄

← 温かい純水 (60~70 °C) 300 mL

数秒間かき混ぜて静置

洗液が透明になるまで
繰り返す

デカンテーション

樹脂

上澄みは廃棄

②試料の燃焼

樹脂を 70 °C で乾燥させる (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)

「(1)-1. 燃焼-活性炭吸着法」の「②」と同様

③燃焼後のヨウ素の化学分離

「(1)-1. 燃焼-活性炭吸着法」の「③」と同様

(2)-2. 燃焼-アルカリ溶液吸収法

①陰イオン交換樹脂への吸着

「(2)-1. 燃焼-活性炭吸着法」の「①」と同様

②試料の燃焼

樹脂を乾燥 (70 °C)

|

石英管の内管内に薄く広げる (両端に石英ウール)

|

「(1)-2. 燃焼-アルカリ溶液吸収法」の「②」と同様

③燃焼後のヨウ素の化学分離

「(1)-2. 燃焼-アルカリ溶液吸収法」の「③」と同様

(2)-3. 次亜塩素酸ナトリウム溶離法

①陰イオン交換樹脂への吸着

「(2)-1. 燃焼-活性炭吸着法」の「①」と同様

②陰イオン交換樹脂からの溶離

洗浄の終わった樹脂

← 次亜塩素酸ナトリウム溶液 100 mL

かくはん (5 分間)

吸引ろ過

ろ液は 500 mL ビーカーへ移す

樹脂は別の 300 mL ビーカーへ移す

← 次亜塩素酸ナトリウム溶液
100 mL

かくはん (5 分間)

吸引ろ過

ろ液を合わせる

樹脂は廃棄

← 9 mol/L 硫酸 48 mL

発泡がなくなるまでかき混ぜる

← 9 mol/L 硫酸 48 mL

加熱

放冷

③溶離後のヨウ素の化学分離

溶離後の次亜塩素酸ナトリウム溶液

← 純水 (~400 mL)

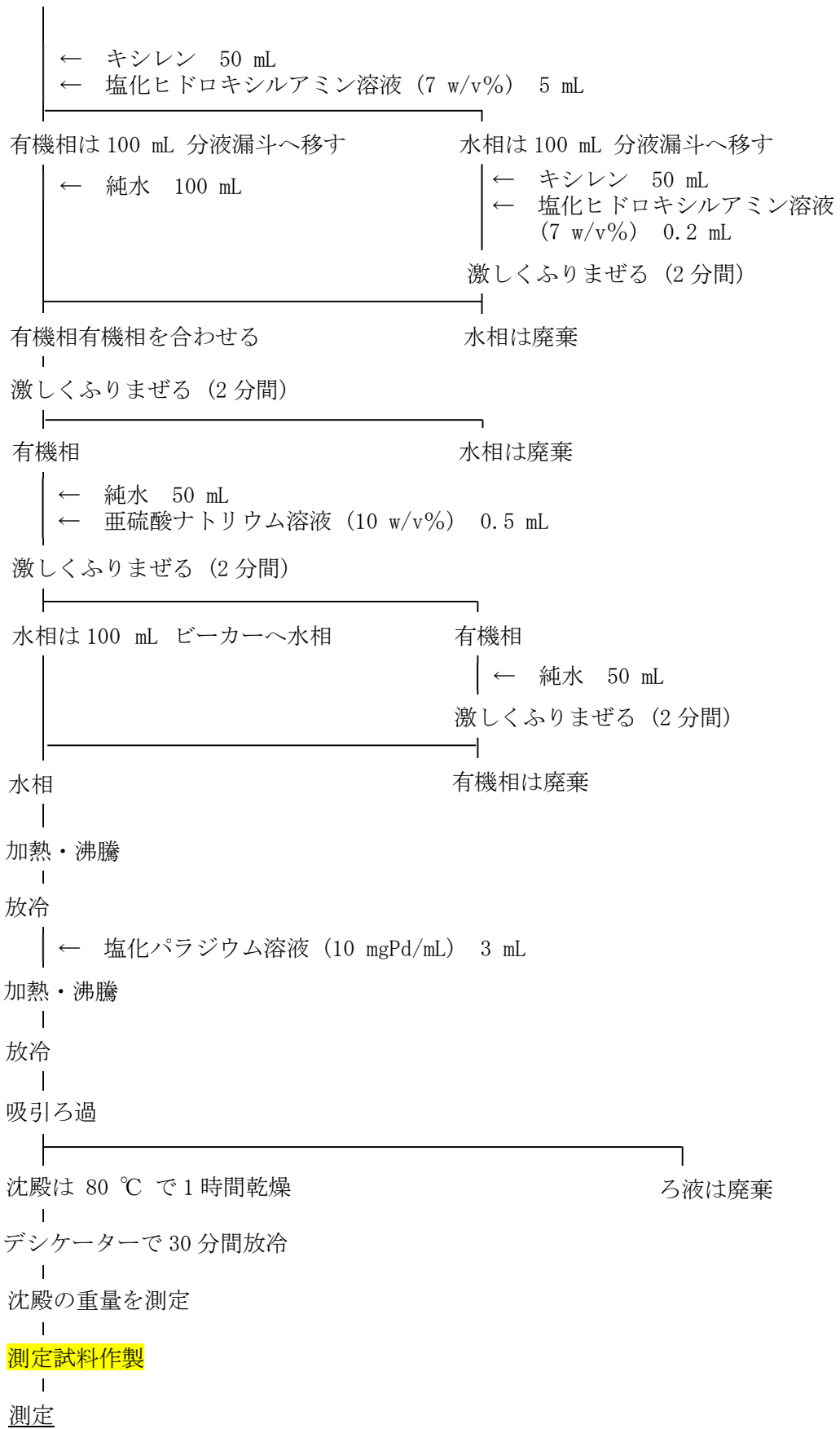
500 mL 分液漏斗へ

← キシレン 20 mL

激しくふりまぜる (1 分間)

水相は 500 mL 分液漏斗へ移す

有機相は廃棄



(3) 海水

海水 5 L

- ← ヨウ素担体溶液 (20 mgI/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

かくはん、静置 (10 分間)

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

ヨウ化銀沈殿を生成

↓
吸引ろ過

沈殿はろ紙ごと 300 mL ビーカーへ沈殿はろ紙ごと ろ液は廃棄

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

1 分間加熱する

↓
吸引ろ過

ろ液を 300 mL 分液漏斗へ移す 残留物は廃棄

- ← 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

激しくふりまぜる (2 分間)

有機相は 100 mL 分液漏斗へ移す 水相は 100 mL 分液漏斗へ

- ← キシレン 20 mL

激しくふりまぜる (2 分間)

有機相は合わせる 水相は廃棄

- ← 純水 20 mL

激しくふりまぜる (2 分間)

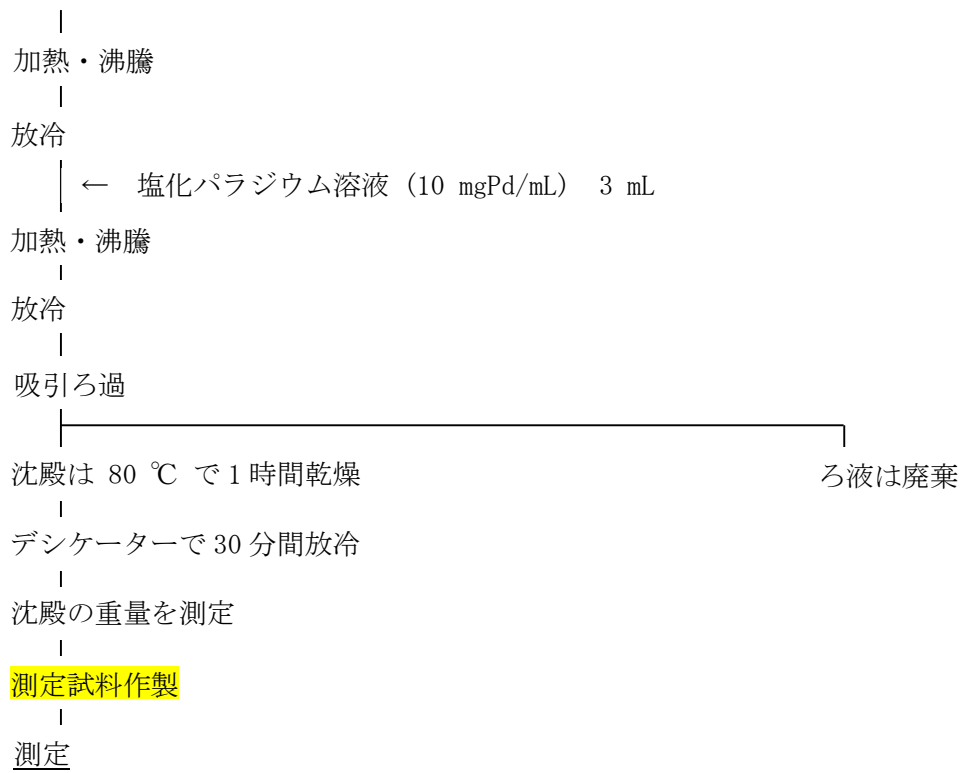
有機相 水相は廃棄

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

激しくふりまぜる (2 分間)

水相は 100 mL ビーカーへ 有機相
← 純水 20 mL
激しくふりまぜる (2 分間)

水相を合わせる 有機相は廃棄



(4) 土壤

(4)-1. 燃焼-活性炭吸着法

①前処理

土壤

↓
乾燥 (70 °C)

↓
粉碎

↓
秤量

↓
内管に入れる (両端に石英ウール)

← ヨウ素担体溶液 (20 mgI/mL) 1 mL

②試料の燃焼

外管に活性炭 3 g を入れる (両端に石英ウール)

電気炉(B)の位置する部分に酸化銅を含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

← 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)を試料の右端へ

← 電気炉(A) 250 °C

燃焼

↓
電気炉(A)を電気炉(B)へ

↓
電気炉(A)が電気炉(B)に触れたら、電気炉(A)を試料の右端へ

← 電気炉(A) 700 °C

↓
電気炉(A)を電気炉(B)へ

↓
電気炉(A)が電気炉(B)に触れたら、電気炉(A)を試料の中央へ

← 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

ヨウ素吸着済みの活性炭の燃焼

↓

トラップ管に新たな活性炭 0.5 g を入れる (両端に石英ウール)

↓

外管左端にトラップ管を接続

トラップ管を電気炉(C)に、(D)の右端を電気炉(B)の左端にセット
トラップ管を電気炉(C)に、(D)右端を電気炉(B)左端にセット

↓

電気炉(B)を左へ

↓

活性炭(3 g)の燃焼終了

③燃焼後のヨウ素の化学分離

「(1)-1. 燃焼-活性炭吸着法」の「(③)」と同様

(4)-2. 燃焼-アルカリ溶液吸収法

①前処理

「(4)-1. 燃焼-活性炭吸着法」の「①」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含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)を試料の右端へ

← 電気炉(A) 1000 °C

電気炉(A)を電炉(B)へ (2時間)

← 電気炉(A) (B) 電源 OFF

試料の燃焼終了

|

洗浄瓶を取り外す

|

洗浄瓶の溶液を 500 mL ビーカーへ移す

③燃焼後のヨウ素の化学分離

「(1)-2. 燃焼-アルカリ溶液吸収法」の「③」と同様

(5) 野菜・精米・海藻

(5)-1. 燃焼-活性炭吸着法

①各種試料の前処理

1)野菜

野菜 1 kg

|

乾燥 (70 °C)

|

粉碎

|

秤量

|

内管に入れる (両端に石英ウール)

|

← ヨウ素担体溶液 (20 mgI/mL) 1 mL

(次の工程)

2)精米

精米 1 kg

|

粉碎

|

秤量

|

内管に入れる (両端に石英ウール)

|

← ヨウ素担体溶液 (20 mgI/mL) 1 mL

(次の工程)

3)海藻

海藻 1 kg

|

乾燥 (70 °C)

|

粉碎

|

秤量

|

内管に入れる (両端に石英ウール)

|

← ヨウ素担体溶液 (20 mgI/mL) 1 mL

(次の工程)

②試料の燃焼

「(1)-1. 燃焼-活性炭吸着法」の「②」と同様

③燃焼後のヨウ素の化学分離

「(1)-1. 燃焼-活性炭吸着法」の「③」と同様

(5)-2. 燃焼-アルカリ溶液吸収法

①各種試料の前処理

「(5)-1. 燃焼-活性炭吸着法」の「(①)」と同様

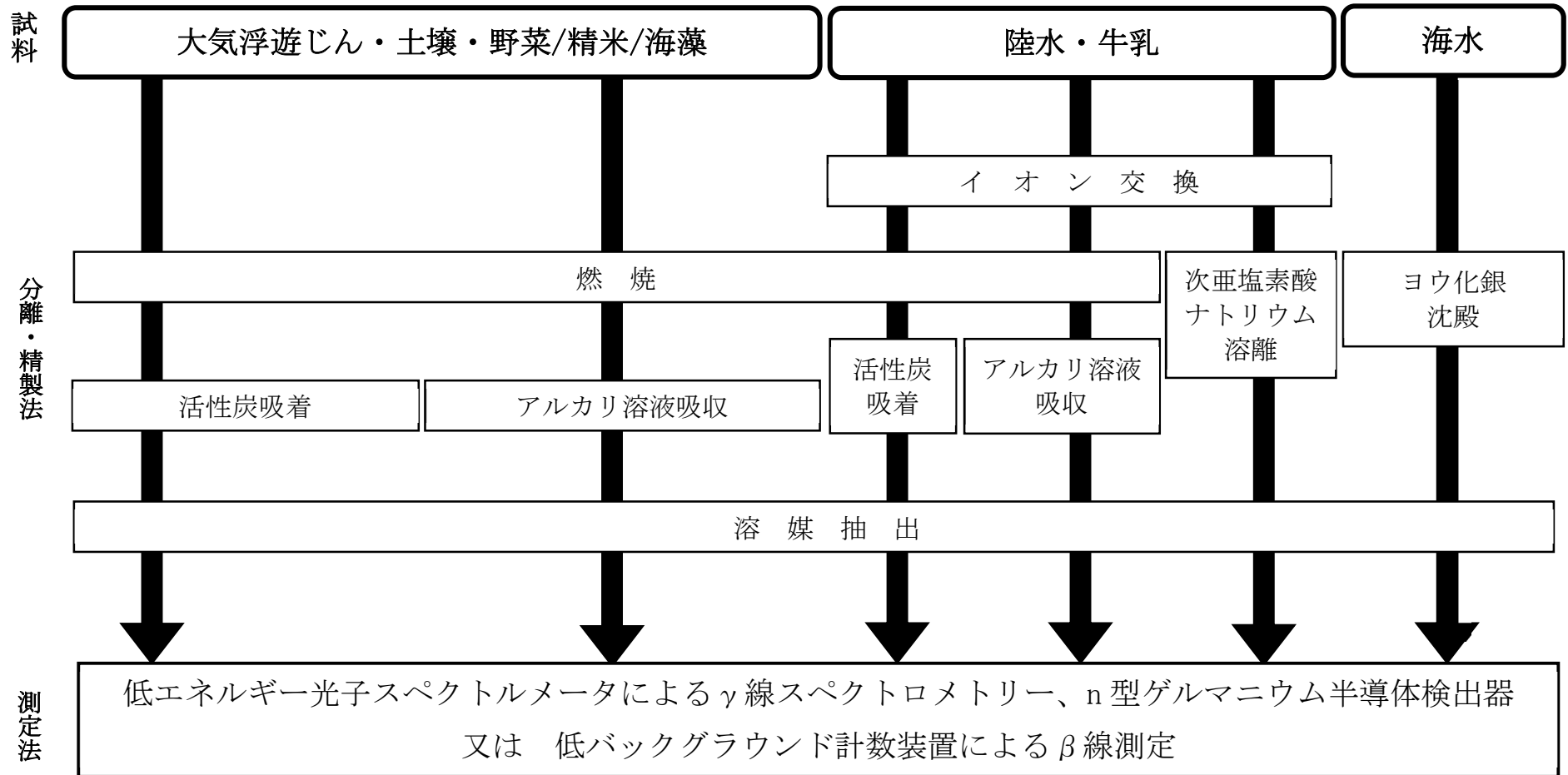
②試料の燃焼

「(1)-2. 燃焼-アルカリ溶液吸収法」の「(②)」と同様

③燃焼後のヨウ素の化学分離

「(1)-2. 燃焼-アルカリ溶液吸収法」の「(③)」と同様

放射化学分析法



付図 I.1 放射化学分析法を用いた ^{129}I 分析

II. トリプル四重極誘導結合プラズマ質量分析法

第 1 章 海水

採取した海水試料を酸等無添加でろ過後、希釈し、トリプル四重極 ICP-MS により ^{129}I を測定し、試料中の ^{129}I 濃度を求める。分析工程の妥当性確認のため、 ^{127}I の定量も行うとよい^{*143}
*144 *145。

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。希釈倍率と検出可能レベルの例を表 II.1.1 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 Bq/L ~ 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 倍希釈を採用した。

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採用した。

表 II.1.1 海水試料における ^{129}I 検出可能レベル

| 希釈倍率 | 塩濃度 (%) ^{*1} | 検出可能レベル (Bq/L) ^{*2} | 検出可能 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 同位体比 ^{*3-※4} | 目標検出下限値〔同位体比 ^{*3-※4} 〕 (Bq/L) ^{*5} |
|------|-----------------------|------------------------------|--|--|
| 1000 | 0.003 | 0.1 | 3×10^{-4} | 0.01~1.2 [$3 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-3}$] |
| 100 | 0.03 | 0.01 | 3×10^{-5} | |
| 50 | 0.06 | 0.007 | 2×10^{-5} | |
| 10 | 0.3 | 0.001 | 3×10^{-6} | |

※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、比放射能を 6.53×10^6 Bq/g とした。

※3 (^{129}I 検出可能レベル又は目標検出下限値)/(海水中 ^{127}I 濃度)より求めた $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 同位体比である。

※4 海水中 ^{127}I 濃度を 0.06 mg/L とした。

※5 総合モニタリング計画における各種調査において目標として設定された検出下限値である。

*143 海水中の ^{127}I 濃度は 0.06 mg/L 程度である。

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

*145 ^{127}I の定量は「解説 B」参照。

1.1 装置・器具・試薬

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。試薬は日本産業規格(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

- 1) 超純水製造装置

(2) 器具

- 1) ディスポシリンジ：針なし、容量 10 mL (図Ⅱ.2.1)
- 2) シリンジフィルター：親水性、孔径 0.45 μm (図 2.1)
- 3) ろ過受け用ビーカー又はポリ容器
- 4) マイクロピペット
- 5) ピペットチップ
- 6) メスフラスコ：50 mL

(3) 試薬

- 1) 超純水：抵抗率 18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上に精製された水^{*146}
- 2) 水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 溶液^{*147, *148, *149}：質量分率 25 %

1.2 分析操作

(1) 海水のろ過

- 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、容器にろ過した海水を受ける。

(2) 測定試料の調製

¹²⁹I 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) ろ過した海水 1 mL をマイクロピペットで分取する。
- 2) 50 mL メスフラスコに加える。
- 3) 25 %TMAH 溶液 1 mL を加える。
- 4) 超純水をメスフラスコの標線まで加える。

^{*146} JIS K 0211：分析化学用語(基礎部門)(2013)、番号 5218 の定義である。

^{*147} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質(作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの)：ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*148} 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの)：貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*149} 消防法で危険物第 1 類(酸化性固体)、第 2 類(可燃性固体)、第 3 類(自然発火性物質及び禁水性物質)、第 4 類(引火性液体)、第 5 類(自己反応性)、第 6 類(酸化性液体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

5) よく振り混ぜ、 ^{129}I 測定試料とする^{*150}。

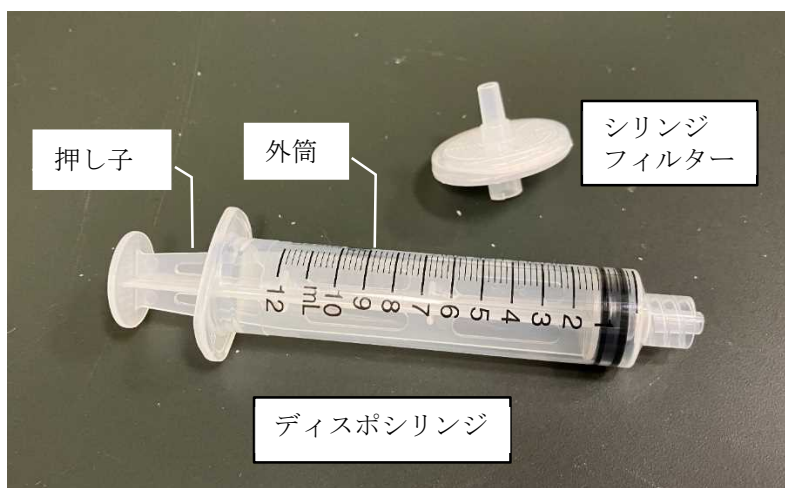


図 II.1.1 ディスポシリンジとシリンジフィルター

^{*150} 内標準を個別添加する場合は、内標準が正確に $10 \mu\text{g/L}$ になるよう添加する。

第 2 章 海藻

あらかじめ凍結乾燥^{*151}した試料を熱加水分解し、発生した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 ¹²⁹I を測定し、試料中の ¹²⁹I 濃度を求める。分析工程の妥当性を確認するため、同時に ¹²⁷I 濃度を求めるとよい^{*152, *153}。

海藻試料の特徴として、一般的に ¹²⁷I 濃度が高く、¹²⁷I¹H₂ (¹²⁷I²D) による m/z 129 へのスペクトル干渉に注意する必要がある。¹²⁷I¹H₂ (¹²⁷I²D) 量と ¹²⁷I 量の比（以下、「IH₂ (ID) 生成比」^{*154}という。）は、装置状態や測定パラメータによってある程度一定であるため、¹²⁷I¹H₂ (¹²⁷I²D) 量を計算によって求め、測定値から補正することによって、干渉の影響を低減可能である（以下、この補正法を「IH₂ (ID) 補正」という。）^{*155, *156}。この補正法が有効なのは、試料の ¹²⁹I/¹²⁷I 同位体比が (IH₂ (ID) 生成比 + 標準偏差) から求められる補正可能基準^{*157}以上である場合に限られる。補正可能基準未満の場合は、不確かさが大きくなるため適用できない^{*158}。

¹²⁹I 分析における分析供試量と希釈倍率は、検出可能レベルが目標検出下限値を満たし、検出可能 ¹²⁹I/¹²⁷I 同位体比が補正可能基準以上である条件を設定する。希釈倍率を低く、分析供試量を大きくした場合は検出可能レベルを低くできるが、それに伴い検出可能同位体比も低くなるため、補正可能基準を下回らないよう注意する。希釈倍率については、高濃度の亜硫酸ナトリウムは m/z 129 に干渉を生じるおそれがあり^{*159}、高マトリクス試料では内標準補正の不確かさが大きくなるおそれがある^{*160}ため、希釈倍率 50 倍以上が必要である。分析供試量と希釈倍率の組み合わせによる検出可能レベル、分析目標と試料中 ¹²⁷I 濃度から計算した ¹²⁹I/¹²⁷I 同位体比の例を表 II. 3. 1 に、その概念図を図 II. 3. 1 に示す。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、検出可能同位体比が補正可能基準以上である条件として、分析供試量 0.6 g 乾物、希釈倍率 100 倍を採用した。

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

*152 ¹²⁷I の定量は「解説 B」参照。

*153 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 [mg/kg 生] | 乾燥残分 [%] |
|--------------|-----------------|----------|
| アサクサノリ(アマノリ) | 1 ~ 30 | 5 |
| コンブ | 30 ~ 1,300 | 20 |
| ヒジキ | 30 ~ 530 | 20 |
| ワカメ | 10 ~ 130 | 5 |

*154 詳しい算出法は 3.4 参照。

*155 補正法の手順は 3.5.1 参照。

*156 その他の対策法は、「解説 A」A.1.1 参照。

*157 算出方法は 3.5.2 参照。

*158 本測定法における二水素化生成比は 8×10^{-9} であり、大野らは 5×10^{-9} を報告している。(T. Ohno et al. J. Anal. At. Spectrom., 28, 1283-1287, 2013) 同位体比 10^{-9} 以下の測定は困難と考えられるため、 10^{-9} 以下の同位体比を目標とする場合は、加速器質量分析法(「III. 加速器質量分析法」参照)を推奨する。

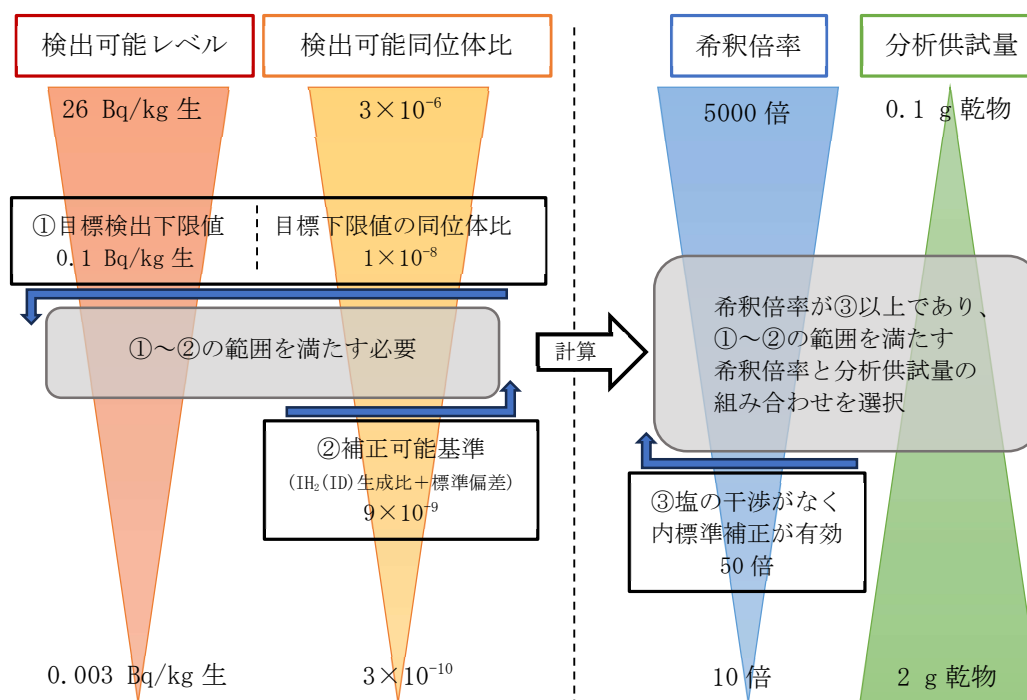
*159 塩の影響については、「解説 A」A.3 参照。

*160 希釈倍率による内標準補正の変化については「解説 E」E.2 参照。

表Ⅱ.2.1 海藻試料における¹²⁹I 検出可能レベルの例

| 分析 供試量 (g 乾物) | 希釈倍率 | 分析目標レベル (Bq/kg 生) ^{※1-※2} | 検出可能 ¹²⁹ I/ ¹²⁷ I 同位体比 ^{※3-※5} | 目標検出下限値 〔同位体比 ^{※3-※4} 〕 (Bq/kg 生) ^{※6} |
|---------------------|------|---------------------------------------|---|--|
| 0.1 | 500 | 3 | 3×10^{-7} | 0.1 〔 1×10^{-8} 〕 |
| | 100 | 0.5 | 6×10^{-8} | |
| | 10 | 0.05 | (6×10^{-9}) | |
| 0.6 | 2500 | 2 | 3×10^{-7} | |
| | 100 | 0.09 | 1×10^{-8} | |
| | 10 | 0.01 | (1×10^{-9}) | |
| 2 | 5000 | 1 | 2×10^{-7} | |
| | 100 | 0.03 | (3×10^{-9}) | |
| | 10 | 0.003 | (3×10^{-10}) | |

- ※1 装置検出下限値を 0.02 ng/L、比放射能を 6.53×10^6 Bq/g とした。
 ※2 海藻の生試料に対する乾物の重量比を 20 % とした。
 ※3 (¹²⁹I 検出可能レベル又は目標検出下限値)/(海藻中 ¹²⁷I 濃度)より求めた ¹²⁹I/¹²⁷I 同位体比である。
 ※4 海藻の ¹²⁷I 濃度を 1300 mg/kg 生とした。
 ※5 本測定法における補正可能基準 (9×10^{-9}) を満たさない同位体比は () 付きで表した。
 ※6 総合モニタリング計画における各種調査において目標として設定された検出下限値である。



図Ⅱ.2.1 海藻試料における分析供試量及び希釈倍率の考え方の概念図

2.1 装置・器具・試薬

熱加水分解法の装置概略図を図Ⅱ.2.2に示す。

(1) 装置

- 1) 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Ⅱ.2.3)
- 2) 電子天秤：最小表示 0.1 mg
- 3) 超純水製造装置
- 4) 乾燥器
- 5) 超音波洗浄器

(2) 器具

- 1) 石英管
 - ・石英外管 (図Ⅱ.2.4)
 - ・石英内管 (図Ⅱ.2.5)
- 2) バブラー管 (図Ⅱ.2.6)^{*161}
- 3) 石英ウール
- 4) クランプ
- 5) ビーカー：500 mL、5 L
- 6) マントルヒーター
- 7) フッ素樹脂テープ
- 8) 薬さじ及びステンレス製さじ
- 9) マイクロスパーテル
- 10) CB ボート (又は半割石英ガラス)：14 mm × 12 mm × 140 mm
- 11) スナップ管：容量 26 mL
- 12) メスフラスコ：100 mL
- 13) マイクロピペット
- 14) ピペットチップ
- 15) アルミ箔
- 16) ガスコンロ

(3) 試薬

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。試薬は日本産業規格(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) 亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%)：亜硝酸ナトリウム^{*162 *165} 10 g を超純水 100 mL に溶解する。

^{*161} JIS 規格 G2、ISO 規格 P40 (細孔の規格：40 μm ~ 50 μm)

^{*162} 消防法で危険物第1類(酸化性固体)、第2類(可燃性固体)、第3類(自然発火性物質及び禁水性物質)、第4類(引火性液体)、第5類(自己反応性)、第6類(酸化性液体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

- 2) 硝酸^{*163, *164, *165} : 質量分率 60 %～61 % (約 13 mol/L)、密度 1.38 g/mL
 - ・硝酸(1+13) : 水 13 容に硝酸 1 容を加えて混合する。
- 3) アセトン^{*164, *165, *166}
- 4) エタノール^{*164, *166}
- 5) 水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 溶液^{*164, *165, *166} : 質量分率 25%
- 6) 五酸化バナジウム^{*164, *165, *167}
- 7) 超純水 : 抵抗率 18 MΩ・cm 以上に精製された水^{*168}
- 8) ガス
 - ・酸素ガス : 純度 99.999%以上
 - ・都市ガス (プロパンガス)

^{*163} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質 (大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*164} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質 (作業者に危険や健康障害を生ずるおそれあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*165} 毒物及び劇物取締法の対象物質 (急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*166} 消防法で危険物第 1 類(酸化性固体)、第 2 類(可燃性固体)、第 3 類(自然発火性物質及び禁水性物質)、第 4 類(引火性液体)、第 5 類(自己反応性)、第 6 類(酸化性液体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

^{*167} 特定化学物質障害予防規則の第二類物質 (がん等の慢性障害を引き起こす物質のうち、第 1 類物質に該当しないもの) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*168} JIS K 0211 : 分析化学用語(基礎部門)(2013)、番号 5218 の定義である。

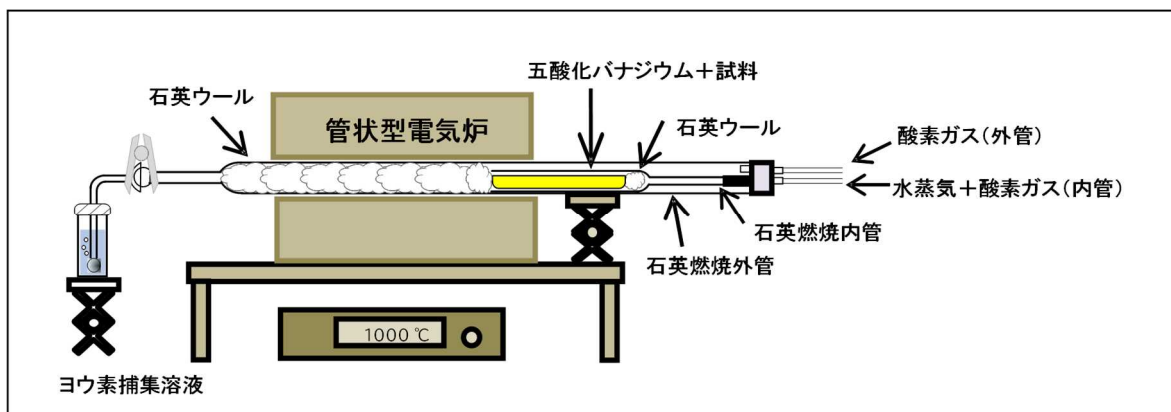


図 II. 2. 2 熱加水分解の分析装置

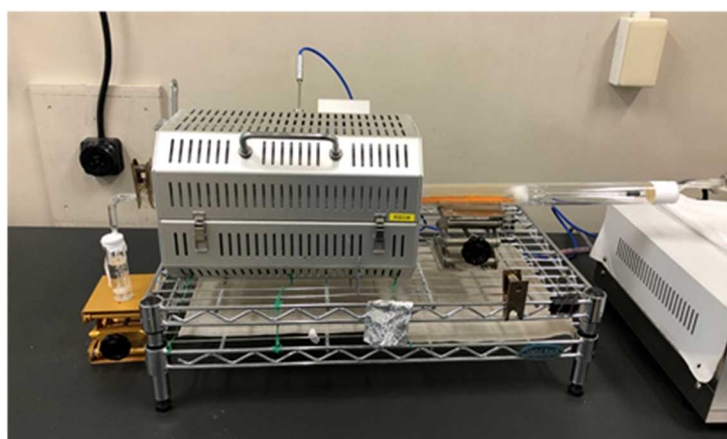


図 II. 2. 3 管状型電気炉

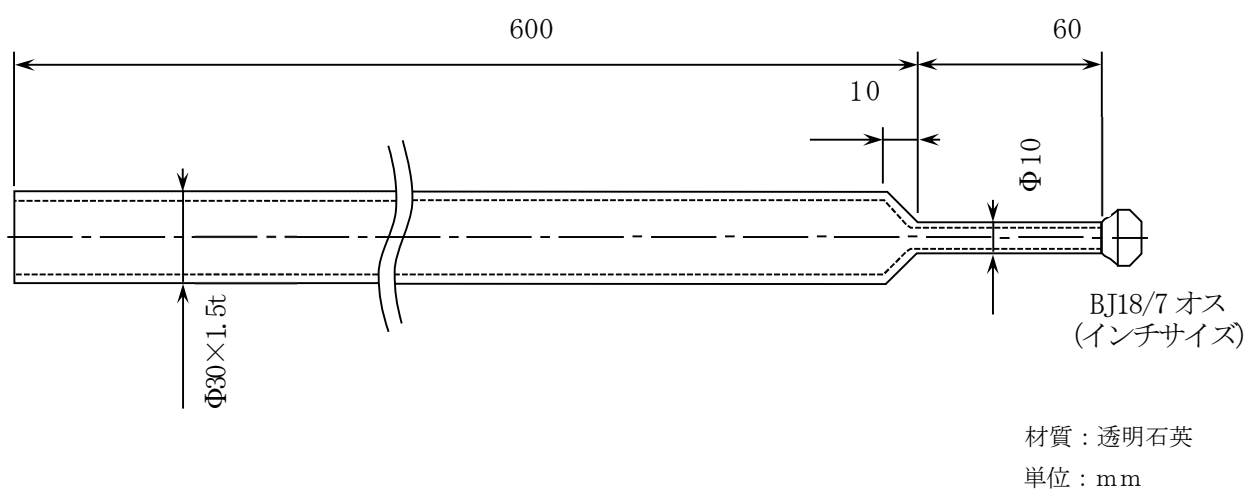
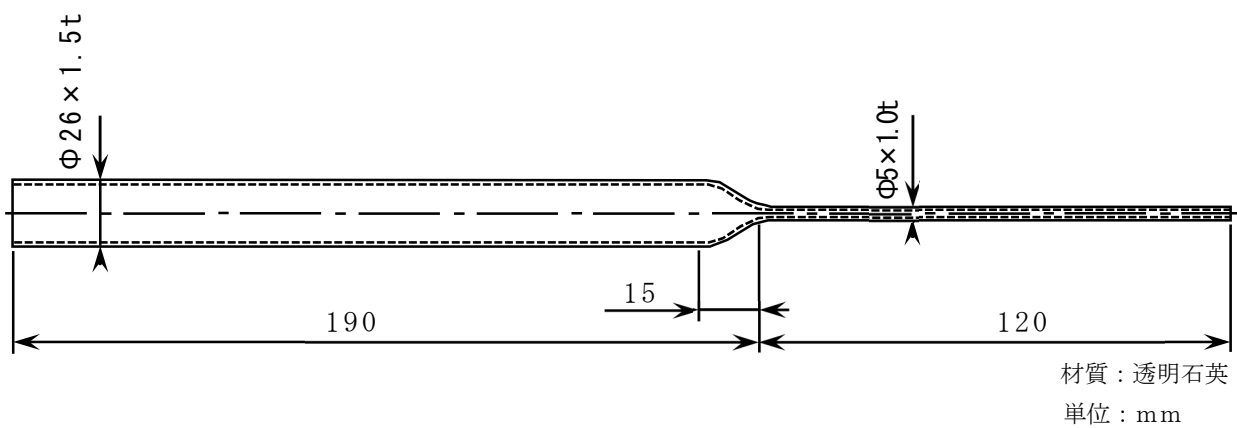
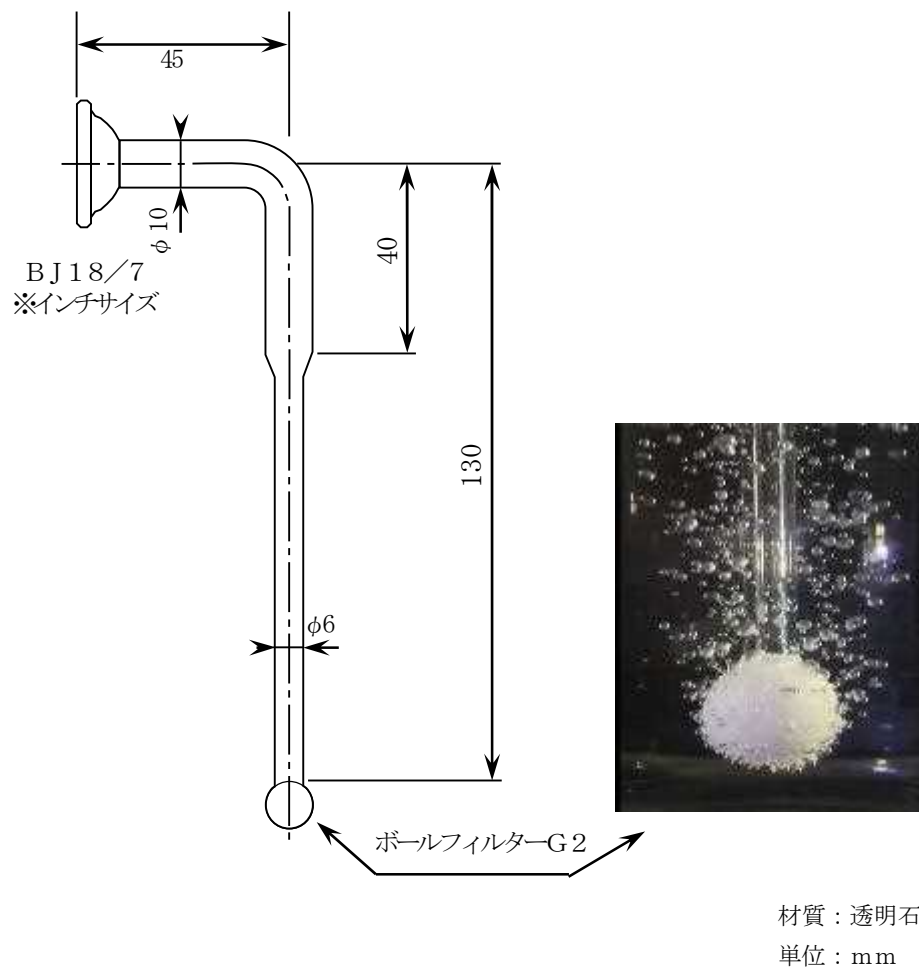


図 II. 2. 4 石英外管



図Ⅱ.2.5 石英内管



図Ⅱ.2.6 バブラー管

2.2 熱加水分解

2.2.1 分析の準備

(1) ガラス器具

- 1) ガラス器具をアセトン、エタノール、純水で洗浄する。
- 2) 5L ビーカーに 1) のガラス器具と硝酸(1+13)を入れ、時計皿で蓋をし、ガスコンロで溶液が沸騰するまで加熱する。
- 3) 沸騰している状態で、1 時間保持する。
- 4) 加熱を止め、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、乾燥器にて 110 °C で一昼夜乾燥する^{*169}。

(2) CB ボード（もしくは半割石英製ガラス）

- 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^{*170}。
- 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) 石英外管、内管及び CB ボードの空焼き

- 1) 石英外管、内管に石英ウールを詰める。
- 2) (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^{*171}。
- 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^{*172}。
- 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。

2.2.2 熱加水分解によるヨウ素の捕集

(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。

^{*169} 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。

^{*170} 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。

^{*171} 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。

^{*172} 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) マイクロピペットを用いて、超純水 8 mL、25 %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 の順でスナッフ管に入れ、¹²⁹I の捕集液とする。

(2) 試料の秤量、燃焼準備

- 1) 五酸化バナジウム 1 g ~ 2 g を秤量し、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、試料を五酸化バナジウムで上下に挟み込む。
- 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) で調製したヨウ素捕集液入りのスナッフ管をバブラー管に入れ、フッ素樹脂テープで蓋をする。
- 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/分、外管：12.5 mL/分になるように酸素流量を調節する。
- 9) 6) のバブラー管から気泡が出ることを確認する。気泡が出ない場合は、接続箇所を確認する。

(3) 熱加水分解

- 1) マントルヒーターの電源を入れる^{*173}。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 分で移動し^{*174}、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^{*175}。
- 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 分で移動させ、加熱する。先端まで移動したら、約 5 分間保持する^{*176}。
- 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フ管を外す。
- 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^{*177}。
- 6) スナッフ管の重さを秤量し、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フ管は、ふたとスナッフ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。

^{*173} 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。

^{*174} 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おそれがある。電気炉内は常時 1000 °C を保持する。

^{*175} 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。

^{*176} 1) ~ 3) の作業中、バブラー管から気泡が出ているか常に確認する。

^{*177} 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。

2.3 測定試料の調製

捕集液を希釈し、¹²⁹I 測定試料を調製する。本測定法では 100 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、100 倍希釈によって 0.006 %となるため、影響は無視できるものとする。

- 1) 2.2 で調製した捕集液 1 g をマイクロピペットで分取する。
- 2) 100 mL メスフラスコに加える。
- 3) 25 %TMAH 溶液 2 mL を加える。
- 4) 超純水をメスフラスコの標線まで加える。
- 5) よく振り混ぜ、¹²⁹I 測定試料とする^{*178}。

^{*178} 内標準液を個別添加する場合は、内標準液が正確に 10 μ g/L になるよう添加する。

第 3 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、 ^{129}I 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 1 章から第 2 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 との計数率の比から ^{129}I の量を求める。アルゴンガス中に不純物として存在する ^{129}Xe 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^{*179}により除去する。 ^{129}Xe 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、**酸素流量の最適化**について記述した。

計算では、 IH_2 (ID) 補正を用いた ^{129}I 放射能濃度の計算について記述した。 IH_2 (ID) 補正のためには、 $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) 量と ^{127}I 量の比 (IH_2 (ID) 生成比) が必要であり、求め方について記述した。

本測定法で検出可能な ^{129}I 濃度の認証値又は参考値がある標準物質はほとんど存在しないため、 **^{127}I の定量による分析工程の妥当性確認が必要である**^{*180}。

^{*179} 酸素との電荷移動反応 ($\text{Xe}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{Xe} + \text{O}_2^+$) により、電荷を失った Xe-129 が除去される。

^{*180} ^{127}I -の定量については、「解説 B」参照。

3.1 検量線用溶液の調製

3.1.1 装置・器具・試薬

(1) 装置

- 1) 電子天秤：最小表示 0.1 mg
- 2) 超純水製造装置

(2) 器具

- 1) マイクロピペット
- 2) チップ
- 3) メスフラスコ：100 mL

(3) 試薬

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。試薬は日本産業規格(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) 水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 溶液^{*181, *182, *183}：質量分率 25 %
- 2) 超純水：抵抗率 18 MΩ・cm 以上に精製された水^{*184}
- 3) ¹²⁹I 標準液 (40 Bq/g、6 μg ¹²⁹I/g 程度)^{*185, *186}
 - ・¹²⁹I 溶液 (2 Bq/L、0.3 μg ¹²⁹I/L 程度)：¹²⁹I 標準液 (40 Bq/g、6 μg ¹²⁹I/g 程度) 0.1 g を 100 mL メスフラスコに分取し、25 %TMAH 溶液 2 mL を加え、超純水を標線まで加える。さらに 5 g を 100 mL メスフラスコに分取し、25 %TMAH 溶液 2 mL を加え、超純水を標線まで加える。

^{*181} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質（作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの）：ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*182} 毒物及び劇物取締法の対象物質（急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの）：貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*183} 消防法で危険物第 1 類(酸化性固体)、第 2 類(可燃性固体)、第 3 類(自然発火性物質及び禁水性物質)、第 4 類(引火性液体)、第 5 類(自己反応性)、第 6 類(酸化性液体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

^{*184} JIS K 0211：分析化学用語(基礎部門)(2013)、番号 5218 の定義である。

^{*185} ヨウ素は揮発性が高く、¹²⁹I による汚染に十分注意する。¹²⁹I 標準液は ¹²⁹I 濃度が非常に高いため、¹²⁹I 標準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。

^{*186} 放射性同位元素等の規制に関する法律が適用される。使用の許可及び届出、販売及び賃貸の業の届出並びに廃棄の業の許可対象物質となる。令和二年三月十八日に原子力規制委員会告示第六号により、【放射線を放出する同位元素の数量等を定める件】に、核種ごとの下限数量(告示数量)が記載されている。使用施設が核種ごとの割合(保有 Bq/告示 Bq)を、保有している全ての核種で計算し、足し合わせた総和が「1」を超えないようにする必要がある。また、平成 17 年 6 月に「放射性同位元素等の規制に関する法律施行令」で核種ごとに下限数量の考え方が導入、下限数量以下であれば、管理区域外での使用が認められる。実際に応用する際、公益社団法人日本アイソトープ協会より公表した「下限数量以下での非密封 RI の使用に関する安全取扱マニュアル」を参照すること。(https://www.jrias.or.jp/report/cat1/308.html)

3.1.2 ^{129}I 検量線用溶液の調製

- 1) ^{129}I 溶液 (2 Bq/L、0.3 $\mu\text{g}^{129}\text{I}$ /L 程度) 0.2, 0.5, 1, 2, 4 mL を正確に 100 mL メスフラスコに分取する^{*187}。
- 2) 25 %TMAH 溶液を 2 mL 加える。
- 3) 超純水をメスフラスコの標線まで加える。
- 4) よく振り混ぜ、 ^{129}I 検量線用溶液 (0.6, 1.5, 3, 6, 12 ng ^{129}I /L) ^{*188, *189}とする。

3.1.3 ^{129}I 検量線作成例

3.1.2 に従い作製した検量線溶液の測定例を以下に示す。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 の計数率比、横軸に ^{129}I 濃度をプロットした検量線を作成した (表 II.3.1, 図 II.3.1)。

^{129}I 標準液 : 市販品 (41.7 \pm 1 Bq/g)

内標準元素 : レニウム (オンライン添加で導入、約 10 μgRe /L)

^{*187} 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。

^{*188} 装置ソフトウェアの単位に合わせ、本測定法では質量濃度での検量線を示した。標準液が放射能単位の場合は、比放射能によって単位換算する。

^{*189} 検量線ブランク液 (0 ng/L) は 0.5 %TMAH 溶液を用いる。

内標準を測定試料に個別添加する場合は、内標準が正確に 10 $\mu\text{g/L}$ になるよう検量線用溶液に添加する。

表 II. 3. 1 ¹²⁹I 検量線溶液測定例

| No. | ¹²⁹ I 濃度 ^{※1} (ng ¹²⁹ I/L) | m/z 129 (cps) | m/z 185 (cps) | 信号強度比 |
|-----|--|------------------|------------------------|-------------------------|
| 1 | 0 | 0.10 | 5.30 × 10 ⁴ | 1.89 × 10 ⁻⁶ |
| 2 | 0.65 | 6.24 | 5.28 × 10 ⁴ | 1.18 × 10 ⁻⁴ |
| 3 | 1.63 | 16.14 | 5.22 × 10 ⁴ | 3.09 × 10 ⁻⁴ |
| 4 | 3.26 | 30.26 | 5.20 × 10 ⁴ | 5.82 × 10 ⁻⁴ |
| 5 | 6.52 | 61.04 | 5.21 × 10 ⁴ | 1.17 × 10 ⁻³ |
| 6 | 13.05 | 125.68 | 5.23 × 10 ⁴ | 2.40 × 10 ⁻³ |

※1 比放射能を 6.53 × 10⁶ Bq/g とし、放射能濃度から単位換算した。

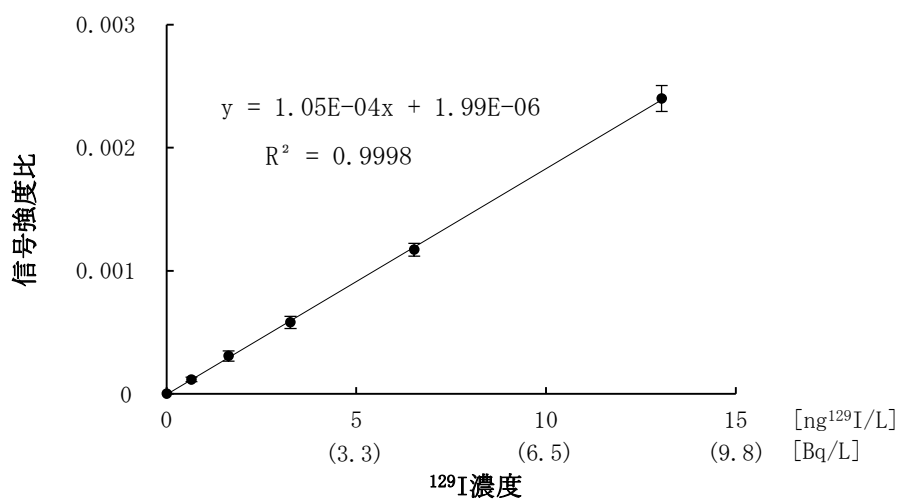


図 II. 3. 1 ¹²⁹I 検量線作成例

3.2 測定操作

3.2.1 装置・器具・試薬

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。試薬は日本産業規格(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

- 1) トリプル四重極 ICP-MS
- 2) 電子天秤：最小表示 0.1 mg
- 3) 超純水製造装置

(2) 器具

- 1) 測定試料用容器
- 2) 洗浄液用容器
- 3) オンライン添加用コネクタ^{*190}

(3) 試薬

- 1) 硝酸^{*191,*192,*193}：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。
- 2) 水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 溶液^{*192,*193,*194}：質量分率 25 %
 - ・ 0.5 %TMAH 溶液：25 %TMAH 溶液 20 mL を超純水で 1000 mL とする。
- 3) チューニング液^{*194,*195}
- 4) ヨウ化カリウム^{*192} (¹²⁹I/¹²⁷I 同位体比が 10⁻¹⁰ 以下のもの)
 - ・ ¹²⁷I 溶液 (10 mgI/mL)：ヨウ化カリウム約 3 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。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 メスフラスコに移し超純水を標線まで加える。
 - ・ ¹²⁷I 溶液 (100 μgI/L)：¹²⁷I 溶液 (10 mgI/mL) 1 mL を 100 mL メスフラスコに分取し、超純水を標線まで加える。さらに 1 mL を 100 mL メスフラスコに分取し、25 %TMAH 溶液 1 mL を加え、超純水を標線まで加える。
 - ・ ¹²⁷I 溶液 (10 μgI/L)：¹²⁷I 溶液 (100 μgI/L) 10 mL を 100 mL メスフラスコに分取し、25 %TMAH 溶液 1 mL を加え、超純水を標線まで加える。
- 5) レニウム標準液 (1000 mgRe/L) ^{*191,*192}

^{*190} 内標準を測定試料に個別添加する場合は不要である。

^{*191} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質(大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質)：局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*192} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質(作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの)：ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*193} 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの)：貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*194} 消防法で危険物第 1 類(酸性固体)、第 2 類(可燃性固体)、第 3 類(自然発火性物質及び禁水性物質)、第 4 類(引火性液体)、第 5 類(自己反応性)、第 6 類(酸化性液体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

^{*195} 機器の調整に用いる。通常はリチウム、イットリウム、セリウム、タリウムの溶液(1 μg/L 程度)である。

- ・レニウム内標準液 (100 μ gRe/L) : レニウム標準液(1000 mgRe/L) 1 mLを 100 mL メスフラスコに分取し、超純水を標線まで加える。さらに 1 mL を 100 mL メスフラスコに分取し、25 %TMAH 溶液 2 mL を加え、超純水を標線まで加える。
- 6) 超純水 : 抵抗率 18 M Ω ·cm 以上に精製された水^{*196}
- 7) ガス
- ・アルゴンガス : 純度 99.99 %以上
 - ・酸素ガス : 純度 99.999 %以上

3.2.2 測定前の確認

以下項目の確認を行う。詳しい内容及び手順は機器メーカーの手順書を確認すること。

- (1) セルガス (CRC ガス) のパージ
- (2) 導入系パーツの確認
- (3) オンライン添加用コネクタの接続^{*197} (図 II. 3. 2)

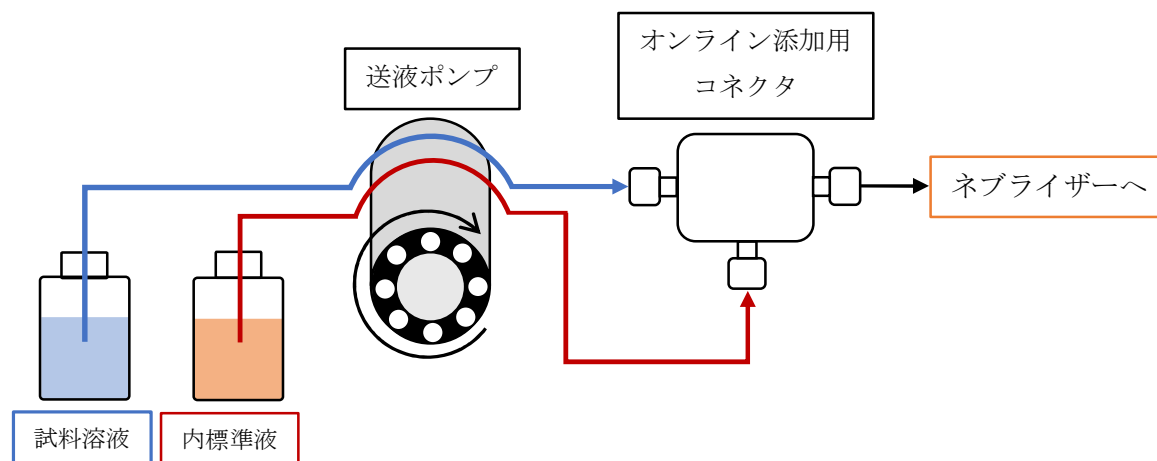


図 II. 3. 2 内標準オンライン添加の概略図

- (4) アルゴンガスの残量確認
- (5) 冷却水の確認
- (6) 排気装置の確認

3.2.3 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。

^{*196} JIS K 0211 : 分析化学用語 (基礎部門) (2013)、番号 5218 の定義である。

^{*197} 内標準を測定試料に個別添加する場合は不要である。

- 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^{*198}。
- 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 %硝酸又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^{*199}。

3.2.4 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。

- 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^{*200}。合わせて短時間安定性^{*201}、装置バックグラウンド^{*202}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^{*203}を設定してから調整を行う。
- 3) ¹²⁷I 溶液（100 μgI/L）を用い、PA ファクタの調整を行う^{*204}。
- 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 溶液を導入する。
- 6) ¹²⁷I 溶液（10 μgI/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 の計数率が十分に高いパラメータに調整する^{*205, *206}。
- 8) 0.5 %TMAH 溶液を導入し、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液（100 μgRe/L）を導入し、安定性を確認する。

3.2.5 ヨウ素の定量

ヨウ素はメモリー効果が大きく、測定順に注意する必要がある^{*207}。測定試料濃度がある程度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。

^{*198} ¹²⁷I 測定時など、必要に応じてヘリウムガスも開ける。

^{*199} 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。

^{*200} この調整により感度（検出下限値など）が決まる。

^{*201} 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。

^{*202} 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。

^{*203} 3.3 に従い、あらかじめ最適なガス流量を検討しておく。

^{*204} P（パルス計測）と A（アナログ計測）の感度差を調整する。¹²⁷I を定量しない場合は行わなくてもよいが、IH₂（ID）生成比の測定条件と同一とする。

^{*205} 本来であれば分析対象元素である ¹²⁹I 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、¹²⁹I 標準液が貴重であることから ¹²⁷I 溶液を用いる。

^{*206} パラメータ例は「解説 C」参照。

^{*207} ¹²⁷I の定量を行う場合は、¹²⁷I と ¹²⁹I 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、¹²⁷I、¹²⁹I とする。¹²⁹I 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 ¹²⁷I も装置内に導入されるため、¹²⁹I の測定後に ¹²⁷I を測定する際には、長時間の装置内の洗浄操作、又は導入系パーツの洗浄が必要となる。

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 溶液を測定し、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。

(1) 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^{*208}。なお、 m/z 127、 m/z 129、 m/z 185 を必ず測定する^{*209}。
- 2) 洗浄時間を設定する^{*210}。
- 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。

(2) 定量

- 1) 検量線用溶液、測定試料を測定容器に移す。
- 2) 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。
- 3) 検量線ブランク液として0.5 %TMAH 溶液を導入する。
- 4) 検量線用溶液を順次導入し、 m/z 129 と 185 における計数率比を求め、¹²⁹I 濃度と計数率比との検量線を作成する。
- 5) 測定試料溶液を導入し、 m/z 129 と 185 における計数率比と検量線から、測定試料溶液の¹²⁹I 濃度 (ng/L) を求める。

3.2.6 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^{*211}。

(3) メモリー効果の確認

測定試料の前後で0.5 %TMAH 洗浄液又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。

^{*208} パラメータ例は「解説 C」参照。

^{*209} IH_2 補正可能か判断するため、 m/z 129 と同時に m/z 127 を測定する。

^{*210} ヨウ素はメモリー効果が大きいので、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い。

^{*211} あらかじめ許容上限計数率を求めておくとうい。詳しくは「解説 A」A.1 を参照のこと。

(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。詳しくは JIS K 0133^{*212}を参照すること。

3.2.7 測定の終了

- 1) 0.5 %TMAH 溶液を 15 分以上導入したのち、超純水を 15 分間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^{*213}。

^{*212} JIS K 0133 : 誘導結合プラズマ質量分析通則 (2022)

^{*213} 詳しい洗浄方法は機器メーカーの手順書を参照のこと。

3.3 酸素ガス流量の最適化

理想的な酸素流量は、Xe-129 が十分に除去され、かつ ^{129}I の感度がよく、 IH_2 (ID) 生成比が低い酸素流量であるため、酸素流量条件の最適化の検討を行う。 $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) を用いた IH_2 (ID) 生成比で検討することが望ましいが、非常に高濃度の ^{127}I を導入する必要がありメモリー効果が大きいいため、 $^{127}\text{I}^1\text{H}$ を用いた一水素化物生成比 (以下、「IH 生成比」とする。) による確認とする。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, 128 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及び m/z 128 と 127 計数率比である IH 生成比が十分に低い流量を選定する。

^{127}I 濃度の高い試料にて m/z 127 及び 128 を測定し、試料マトリクス中における ^{127}I 感度及び IH 生成比を確認する。また、 ^{127}I 濃度の低い試料にて m/z 129 を測定し、 $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) が影響しない条件で ^{129}Xe 除去を確認する。

酸素ガス流量の検討例については、「解説 C」を参照のこと。

3.3.1 装置・器具・試薬

この項において、次の器具及び試薬が必要である。また、その他 3.2.1 記述の測定に必要な器具・試薬一式が必要となる。

(1) 装置

- 1) 天秤：最小目盛 1 mg のもの
- 2) 超純水製造装置

(2) 器具

- 1) メスフラスコ
- 2) マイクロピペット
- 3) チップ

(3) 試薬

- 1) ^{127}I 溶液 (10 mgI/mL) : 3.2.1 参照
- 2) 水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 溶液^{*214, *215, *216} : 質量分率 25 %
・ 0.5 %TMAH 溶液 : 25 %TMAH 溶液 20 mL を超純水で 1000 mL とする。
- 3) 超純水 : 抵抗率 18 M Ω ·cm 以上に精製された水^{*217}

^{*214} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質 (作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*215} 毒物及び劇物取締法の対象物質 (急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*216} 消防法で危険物第 1 類(酸化性固体)、第 2 類(可燃性固体)、第 3 類(自然発火性物質及び禁水性物質)、第 4 類(引火性液体)、第 5 類(自己反応性)、第 6 類(酸化性液体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

^{*217} JIS K 0211 : 分析化学用語(基礎部門) (2013)、番号 5218 の定義である。

3.3.2 操作

(1) 測定試料の調製

- 1) 海水は 1.2、海藻は 2.3 に従い、 ^{129}I 測定試料を調製し、129 確認用試料とする。
- 2) ^{129}I 測定試料 9 mL に ^{127}I 溶液 (10 mgI/L) 1 mL を添加し (1 mgI/L となる)、127 及び 128 測定用試料とする。

(2) 測定操作

- 1) 酸素ガス流量を 0.05 mL/分程度の間隔で、0 から最大まで変化させ、129 確認用試料及び 0.5 %TMAH ブランク溶液の m/z 129 を測定する。
- 2) 同様に、127 及び 128 測定試料と 0.5 %TMAH ブランク溶液の m/z 127 及び 128 を測定する。
- 3) ^{127}I 感度が高く、 m/z 129 計数率及び m/z 128 と 127 の計数率比 (IH 生成比) が十分に低い酸素ガス流量を決定する。(詳しい検討例は「解説 C」参照)。

3.4 二水素化物生成比の確認

IH₂ (ID) 補正には、IH₂ (ID) 生成比を求めておく必要がある。IH₂ (ID) 生成比を、本測定法では以下のように定義する。

$$[\text{IH}_2 (\text{ID}) \text{ 生成比}] = \frac{[m/z 129 \text{ 正味計数率}]}{[m/z 127 \text{ 計数率}]}$$

IH₂ (ID) 生成比は、数 100 ppm の ¹²⁷I 溶液を測定し、得られた *m/z* 129 の正味計数率を ¹²⁷I¹H₂ (¹²⁷I²D) の信号とみなし、*m/z* 127 の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^{*218}が大きい。IH₂ (ID) 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。

IH₂ (ID) 生成比は日によって変動するため^{*219}、定期的に測定することが望ましい。

3.4.1 装置・器具・試薬

この項において、次の器具及び試薬が必要である。また、その他に 3.2.1 記述の測定に必要な器具一式が必要となる。

(1) 装置

- 1) 超純水製造装置

(2) 器具

- 1) マイクロピペット
- 2) チップ
- 3) 100 mL 容器：メスフラスコ、ポリ容器、遠沈管など

(3) 試薬

- 1) ¹²⁷I 溶液：3.2.1 参照
 - ・ ¹²⁷I 溶液 (10 mgI/mL)
 - ・ ¹²⁷I 溶液 (100 μgI/L)
- 2) 水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 溶液^{*220, *221, *222}：質量分率 25 %
- 3) 超純水：抵抗率 18 MΩ・cm 以上に精製された水^{*223}

^{*218} 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)が大きいことで知られている。

^{*219} 日間変動については「解説 A」A.1.1 参照。

^{*220} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質（作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの）：ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*221} 毒物及び劇物取締法の対象物質（急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの）：貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*222} 消防法で危険物第 1 類(酸化性固体)、第 2 類(可燃性固体)、第 3 類(自然発火性物質及び禁水性物質)、第 4 類(引火性液体)、第 5 類(自己反応性)、第 6 類(酸化性液体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

^{*223} JIS K 0211：分析化学用語(基礎部門)(2013)、番号 5218 の定義である。

3.4.2 測定試料の調製

本測定法では、400 mgI/L の ^{127}I 溶液を水素化物確認用試料とした。 ^{127}I によるメモリー効果が低減するため低濃度にしてもよいが、 m/z 129 の計数率減少にともなう計数誤差の増加に注意する^{*224}。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^{*225}を超過しないか注意する。

- 1) 4 mL の ^{127}I 溶液 (10 mgI/mL) を 100 mL 容器に分取する。
- 2) 25 %TMAH 溶液 2 mL 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。

3.4.3 測定

- 1) 3.2 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。
- 3) ^{127}I 溶液 (100 $\mu\text{gI/L}$) を用い、PA ファクタの調整を行う^{*226}。
- 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 溶液) を測定する。測定パラメータは ^{129}I 測定時の条件と同一とするが、積分時間は m/z 127 が 0.1 秒、 m/z 129 が 10 秒とする^{*227}。
- 5) 測定終了後、試料導入系のパーツを取り外し洗浄する^{*228}。

3.4.4 計算

IH_2 (ID) 生成比を計算する際は、 IH_2 (ID) 補正の適用判断に用いるため (3.5.2 参照)、標準偏差も同時に計算する。

(1) 前後ブランクの平均値を差引し、水素化物確認用試料の m/z 129 正味計数率を求める。イオン計数率の標準偏差は、5 回繰り返し測定の標準偏差である。

$$r_{129n} \pm \sigma_{129n} = r_{129} - (r_{129b1} + r_{129b2})/2 \pm \sqrt{\sigma_{129}^2 + \left(\frac{\sigma_{129b1}}{2}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{129b2}}{2}\right)^2}$$

r_{129n} , σ_{129n} : 試料の m/z 129 正味計数率及び標準偏差 (cps)

r_{129} , σ_{129} : 試料の m/z 129 計数率及び標準偏差 (cps)

r_{129b1} , σ_{129b1} : 前ブランクの m/z 129 計数率及び標準偏差 (cps)

r_{129b2} , σ_{129b2} : 後ブランクの m/z 129 計数率及び標準偏差 (cps)

^{*224} ^{127}I 濃度域によるばらつきについては、「解説 A」A.1.1 参照。

^{*225} 一般的なトリプル四重極 ICP-MS での計数上限は、アナログ計測で $5 \times 10^9 \sim 8 \times 10^{10}$ cps である。 ^{127}I の 1 $\mu\text{g/L}$ あたり感度が 10000 cps のとき、 ^{127}I 1000 mgI/L 溶液は 1×10^{10} cps である。

^{*226} P(パルス計測)と A(アナログ計測)の感度差を調整する。 ^{127}I を定量しない場合は行わなくてもよいが、 ^{129}I の測定条件と同一とする。

^{*227} 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く、他元素の測定は行わない。

^{*228} ガラスパーツの洗浄法として一般的な希硝酸に浸け置く方法では汚染が残る場合は、0.5 %程度の TMAH 溶液に数時間～一晩漬けたのち、希硝酸に浸け置くとよい。

(2) m/z 127 の計数率を除することで、 IH_2 (ID) 生成比を求める。

$$H2 \pm \sigma_{H2} = r_{129n}/r_{127} \pm r_{129n}/r_{127} \times \sqrt{\left(\frac{\sigma_{129n}}{r_{129n}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{127}}{r_{127}}\right)^2}$$

$H2, \sigma_{H2}$: IH_2 (ID) 生成比及び標準偏差

r_{127}, σ_{127} : 試料の m/z 127 計数率及び標準偏差 (cps)

3.5 ^{129}I 放射能濃度の計算

3.5.1 ^{129}I 放射能濃度の計算

^{129}I 放射能濃度は、 IH_2 (ID) 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。 IH_2 (ID) 補正は、 ^{127}I 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。補正の際は、試料の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 同位体比を計算し、補正が有効な同位体比か確認する。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) IH_2 (ID) 補正

試料の m/z 127 計数率と IH_2 (ID) 生成比^{*229}から、 $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) 計数率を求める。

$$r_{\text{H2}} = r_{127} \times H2$$

r_{H2} : $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) 計数率 (cps)
 r_{127} : 測定試料の m/z 127 計数率 (cps)
 $H2$: IH_2 (ID) 生成比

(2) 正味計数率

試料の m/z 129 計数率よりブランク計数率及び $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) 計数率を減算し、正味計数率を求める。ヨウ素はメモリー効果の影響が大きいため、本測定法では前後ブランクを差引する^{*230}。

$$r_{129n} = r_{129} - (r_{129b1} + r_{129b2})/2 - r_{\text{H2}}$$

r_{129n} : m/z 129 正味計数率 (cps)
 r_{129} : 測定試料の m/z 129 計数率 (cps)
 r_{129b1} : 前ブランクの m/z 129 計数率 (cps)
 r_{129b2} : 後ブランクの m/z 129 計数率 (cps)

(3) 測定試料中の ^{129}I 濃度

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

$$C_s = \frac{r_{129n}/r_{is} - b}{a}$$

C_s : 測定試料の濃度 (ng/L)
 r_{is} : 内標準元素の計数率 (cps)
 a : 検量線の傾き (cps/(ng/L))
 b : 検量線の切片

(4) 試料中の ^{129}I 濃度

^{*229} 3.4 に従い求める。

^{*230} どのブランクの影響が強いかが判断し、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

希釈倍率、供試量から、試料中の ^{129}I 濃度を求める。

1) 海水試料の場合

試料中の ^{129}I 濃度を次式に従って求める。

$$C_{\text{sp}} = \frac{C_s \times V}{m}$$

C_{sp} : 試料の濃度 (ng/L)
 V : メスフラスコの容量 (mL)
 m : 供試量 (mL)

2) 海藻試料の場合

試料中の ^{129}I 濃度を次式に従って求める。

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

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
 m : 供試量 (g 乾物)

(5) 放射能濃度の算出

試料中の ^{129}I 放射能濃度を次式に従って求める。

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

A : 試料中の ^{129}I 放射能濃度 (Bq/L 又は Bq/kg 生)
 S : 比放射能 (Bq/g)

$$S = \frac{\ln 2 \times N_A}{T \times M}$$

N_A : アボガドロ数 (mol^{-1})
 T : ^{129}I の半減期 (s)
 M : ^{129}I の質量数 (g/mol)

3.5.2 補正適用の判断

IH_2 (ID) 補正のようなスペクトル干渉補正法は、補正後の結果を信頼できる場合のみ適用すべきであり、あらかじめ適用可能な基準値を設定しておくことが望ましい。

JIS K 0102^{*231} には、スペクトル干渉の補正の適用範囲について“補正量が元の測定値の 50 %を超える試料については正確さが低下するため、補正式を用いる方法は適用できない”、とある。これをそのまま $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 同位体比に適用すると、試料の同位体比が IH_2 (ID) 生成比

^{*231} JIS K 0102 : 工場排水試験方法 (2016)

未満であるときこの補正法は適用できないことになる^{*232} が、本測定法では、さらに測定のばらつきを考慮し、IH₂ (ID) 生成比に計数率の標準偏差を加えたものを基準値（以下、「補正可能基準」という。）とした。試料の同位体比が補正可能基準未満であるとき、IH₂ (ID) 補正は不可となる。

(1) 補正可能基準の計算

補正可能基準は次式に従って求める。

$$L = H2 + \sigma_{H2}$$

L : 補正可能基準

(2) 同位体比の確認

試料の同位体比は次式に従って求める。

$$r_{127n} = r_{127} - (r_{127b1} + r_{127b2})/2$$

r_{127n} : m/z 127 正味計数率 (cps)

r_{127b1} : 前ブランクの m/z 127 計数率 (cps)

r_{127b2} : 後ブランクの m/z 127 計数率 (cps)

$$R_{129/127} = r_{129n}/r_{127n}$$

$R_{129/127}$: 試料中の ¹²⁹I/¹²⁷I 同位体比

(3) 補正適用の判断

試料中の ¹²⁹I/¹²⁷I 同位体比が補正可能基準以上であるときのみ、3.5.1 (1) の補正法を適用可能である。なお、ここで求めた試料の同位体比は質量差別効果^{*233}を補正していないため、不確かさは大きい可能性があることに注意する。

(4) 検出の判定

¹²⁹I が検出できない理由としては、¹²⁹I が少ない場合と、¹²⁷I が多いために干渉が起こる場合の2通り存在する。検出・不検出は、¹²⁹I 放射能濃度の検出下限値のみで判断せず、IH₂ (ID) 補正を適用できないほど ¹²⁷I 量が多いときは不検出とするとよい。補正前の ¹²⁹I が検出であり、試料の同位体比が補正可能基準未満の試料の測定は、加速器質量分析法を推奨する。

検出・不検出の判定フロー例を図II.3.3に示す。

^{*232} JIS K 0102 の補正許容値を式で表し、IH₂ (ID) 補正について適用すると次のようになる。

$$0.5 = [\text{補正量}] / ([\text{補正量}] + [\text{試料中の量}])$$

$$\rightarrow 0.5 = [^{127}\text{I } ^1\text{H}_2 (^{127}\text{I } ^2\text{D}) \text{量}] / ([^{127}\text{I } ^1\text{H}_2 (^{127}\text{I } ^2\text{D}) \text{量}] + [\text{試料中の I-129 量}])$$

¹²⁹I/¹²⁷I 同位体比に適用し、整理すると次のようになる。

$$0.5 = [\text{IH}_2 (\text{ID}) \text{生成比}] / ([\text{IH}_2 (\text{ID}) \text{生成比}] + [\text{試料の同位体比}])$$

$$[\text{試料の同位体比}] = [\text{IH}_2 (\text{ID}) \text{生成比}]$$

^{*233} 質量差別効果とは、元素の質量によって元素イオンの透過効率が異なる現象である。質量差別効果の補正法として、同位体比既知の溶液を用いる方法がある。

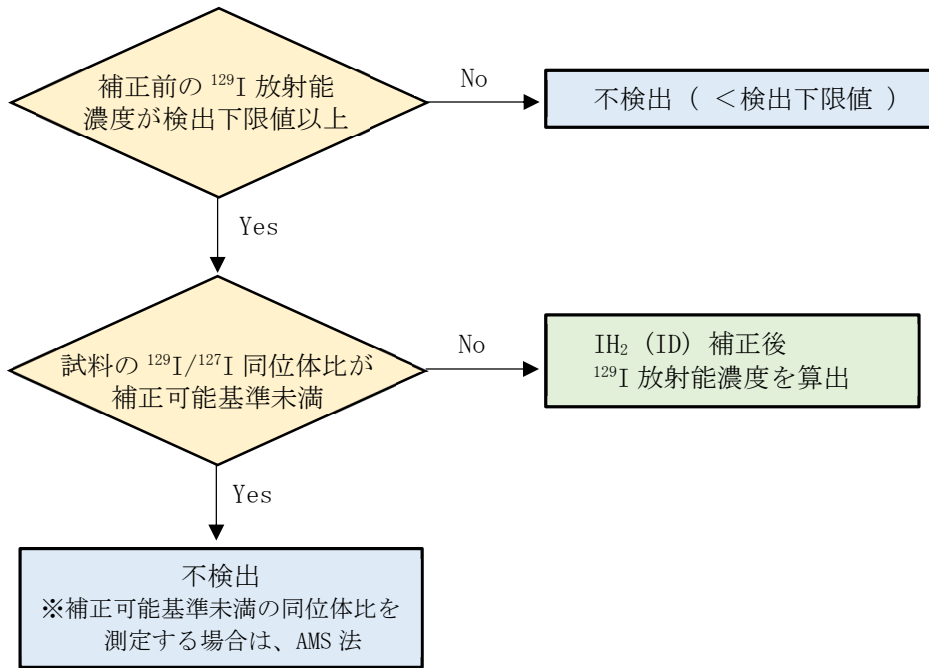


図 II. 3. 3 検出判定フロー例

3.5.3 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。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』^{*234}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。

3.5.4 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。

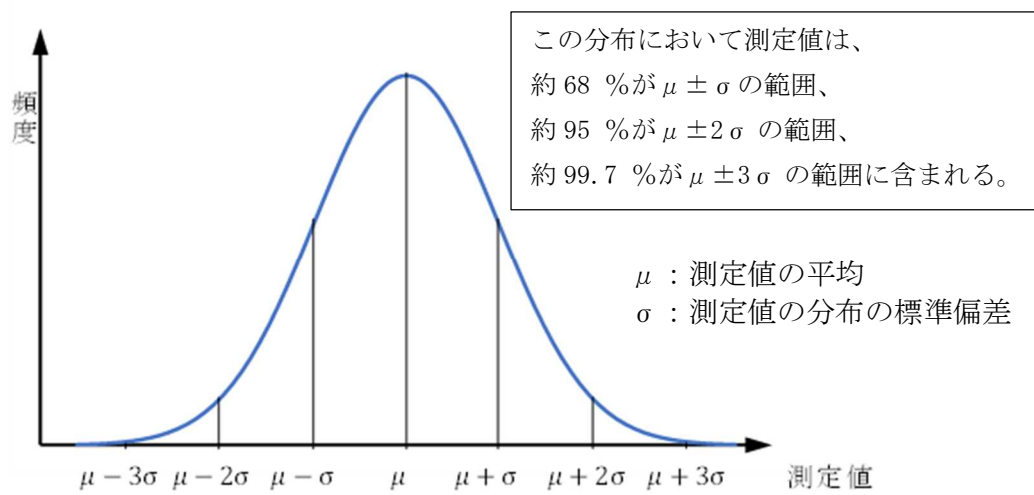
検出下限値の算出には、Kaiser の方法^{*235, *236}や、日本産業規格である JIS K 0133^{*237}による評価方法などがある。それぞれの検出下限値の概念において、測定値の分布を考慮しておく必要がある。ある測定対象を十分な回数だけ測定を繰り返すと、測定値は図 II.3.4 のように平均を頂点とした正規分布又はガウス分布といわれる数学モデルで表現される。

^{*234} JIS Z 8404-1 : 測定の不確かさ-第1部, JIS Z 8404-1:2018 (2018)

^{*235} H. Kaiser : Zum Problem der Nachweisgrenze. 209, Analytische Chemie, 1-18 (1965)

^{*236} IUPAC Commission on Spectrochemical and Other Optical Procedures for Analysis : Anal. Chem., 48, 2294 (1976)

^{*237} 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Ⅱ.3.4 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。

第 4 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。

4.1 内部精度管理

4.1.1 トレーサビリティの確保

¹²⁹I 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液を調製する場合には、国家標準にトレーサブルな標準液を、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、5.1.2 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。

4.1.2 日常点検

¹²⁹I 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^{*238}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。

^{*238} 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^{*239}。なお、頻度としては、測定之都度、実施することが望ましい。

1) 装置立ち上げ時の確認

- ・ 3.4.1 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、使用之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^{*240}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^{*241}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。

^{*239} 詳細は「JIS K 0133：誘導結合プラズマ質量分析通則(2022)」参照。

^{*240} 校正証明書付きの分銅(OIML(JIS)規格 F2 以上)が望ましい。

^{*241} 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）。

4.2 外部精度管理

4.2.1 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。

4.2.2 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 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、隣接した同位体のピーク裾が±1の質量に影響を与える現象（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} ～ 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。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。 ^{127}I のテーリングよりも、 m/z 129に 10^{-8} ～ 10^{-9} 干渉する ^{127}I 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、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 ^{129}I 分析で問題となるのは、安定ヨウ素である ^{127}I の二水素化物 $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ 又は重水素化物 $^{127}\text{I}^2\text{D}$ 、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 ^{129}Xe である。

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

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

$^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) による干渉は $^{127}\text{I}/^{129}\text{I}$ 同位体比が装置の IH_2 (ID) 生成比より低く、かつ ^{127}I 濃度が高い海藻試料で顕著である。

$^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) のイオン計数率を ^{129}I と見誤らないための対策として、次の2点がある。

- ① 分析供試量や希釈倍率を調整し、 $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) 生成量を減少させる。
- ② $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) 生成量を計算し、差引する^{*242}。

方法①は、分析供試量を小さく、希釈倍率を高くすることで測定試料中の ^{127}I 量が低くなるように調整し、 ^{127}I から生成する $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) の生成量を減少させる。 $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) がバックグラウンドレベルの計数率となれば、 m/z 129に影響を与えないとする考え方である。海藻試料における分析供試量及び希釈倍率の組み合わせによる $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) 計算値を表A.1に示す。簡便な方法であるが、分析供試量の減少及び希釈の高倍率化に伴い検出可能レベルが上昇するため、目標とする検出下限値がある場合は適用が難しい。また、検出可能レベルの上昇に伴い検出可能な $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 同位体比が上昇するため、目標値を下回るよう注意する必要がある。本測定法では、より低い検出可能レベル及び検出可能同位体比を達成可能な方法②を採用した。

^{*242} 3.5.1 「 ^{129}I 放射能濃度の計算」を参照。

表 II. A. 1 海藻試料における $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) 計算値及び検出可能レベル

| 分析 供試量 (g 乾物) | 希釈 倍率 | $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) 計算値 (cps) ^{※1-※2} | 検出可能レベル (Bq/kg 生) ^{※2-※3} | 検出可能 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 同位体比 ^{※4-※5} | 目標検出下限値 〔同位体比 ^{※4} 〕 (Bq/kg 生) ^{※6} |
|---------------------|----------|--|---------------------------------------|--|---|
| 0.1 | 500 | 0.01 | 3 | 3×10^{-7} | 0.1 〔 1×10^{-8} 〕 |
| | 100 | 0.03 | 0.5 | 6×10^{-8} | |
| | 10 | 0.26 | 0.05 | (6×10^{-9}) | |
| 0.6 | 2500 | 0.01 | 2 | 3×10^{-7} | |
| | 100 | 0.16 | 0.09 | 1×10^{-8} | |
| | 10 | 1.56 | 0.01 | (1×10^{-9}) | |
| 2 | 5000 | 0.01 | 1 | 2×10^{-7} | |
| | 100 | 0.52 | 0.03 | (3×10^{-9}) | |
| | 10 | 5.20 | 0.003 | (3×10^{-10}) | |

※1 IH_2 (ID) 生成比を 8×10^{-9} 、捕集液重量を 20 g、 ^{129}I の 1 ng/L あたり感度を 10 cps とした。

※2 海藻の ^{127}I 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 装置検出下限値を 0.02 ng/L、比放射能を 6.53×10^6 Bq/g とした。

※4 (^{129}I 検出可能レベル又は目標検出下限値) / (海藻中 ^{127}I 濃度) より求めた $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 同位体比である。

※5 本測定法における補正可能基準 (9×10^{-9}) を満たさない同位体比は () 付きで表した。

※6 総合モニタリング計画における各種調査において目標として設定された検出下限値である。

(2) 二水素化物生成比

$^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) 生成量の計算に必要である IH_2 (ID) 生成比の求め方について、適切な ^{127}I 濃度及び測定頻度を調べるため、 ^{127}I 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。

1) ^{127}I 濃度による変化

① 検討の手順

^{127}I が下記濃度の試料を調製し、3.3 の手順にて測定及び IH_2 (ID) 生成比の算出を行った。

- ・ ^{127}I 濃度 : 50, 200, 400, 500, 800 mgI/L (0.5 %TMAH 溶液)
- ・ 測定パラメータ : ^{129}I 測定条件 (「解説 C」参照)

② 検討の結果

m/z 129 正味計数率と m/z 127 の相関図及び ^{127}I 濃度における IH_2 (ID) 生成比を図 II. A. 1 に示した。おおむね直線性はよく、 IH_2 (ID) 生成比は、50 mgI/L がその他濃度から外れ、ばらつきが大きい結果となった。

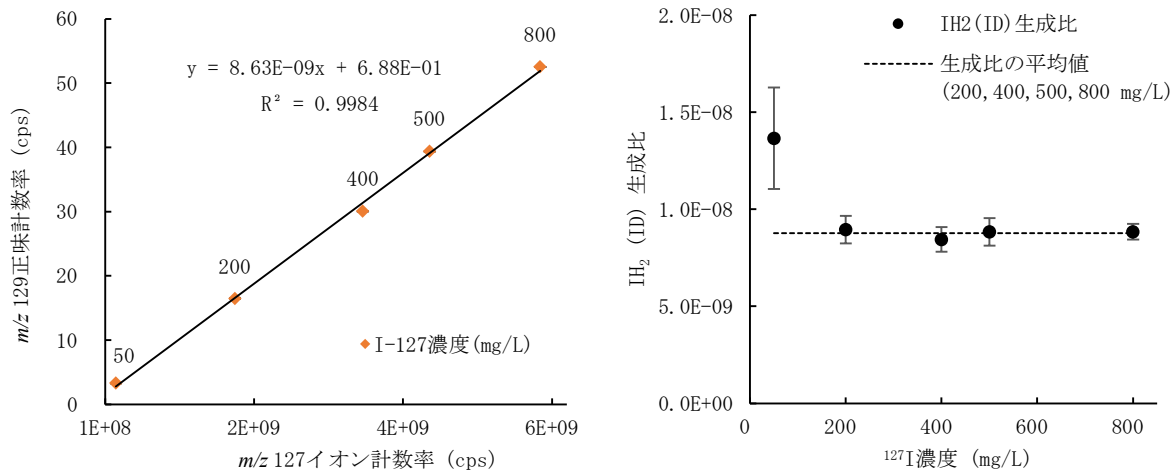


図 II . A . 1 m/z 127 及び m/z 129 の相関 (左) と ^{127}I 濃度における IH_2 (ID) 生成比 (右)

2) 繰り返し安定性

① 検討の手順

^{127}I が下記濃度の試料を調製し、酸素流量を変えて 3.3 の手順にて測定及び IH_2 (ID) 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。

- ・測定試料 : 400 mgI/L (0.5 %TMAH 溶液)
- ・酸素流量 : 1.05 mL/分又は 1.2 mL/分
- ・繰り返し安定性 : 同一日に 3 回測定 (試料間でブランクを測定)
- ・日間変動 : 3 日間測定

② 検討の結果

繰り返しの検討結果を図 II . A . 2 に示す。どちらの流量も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。

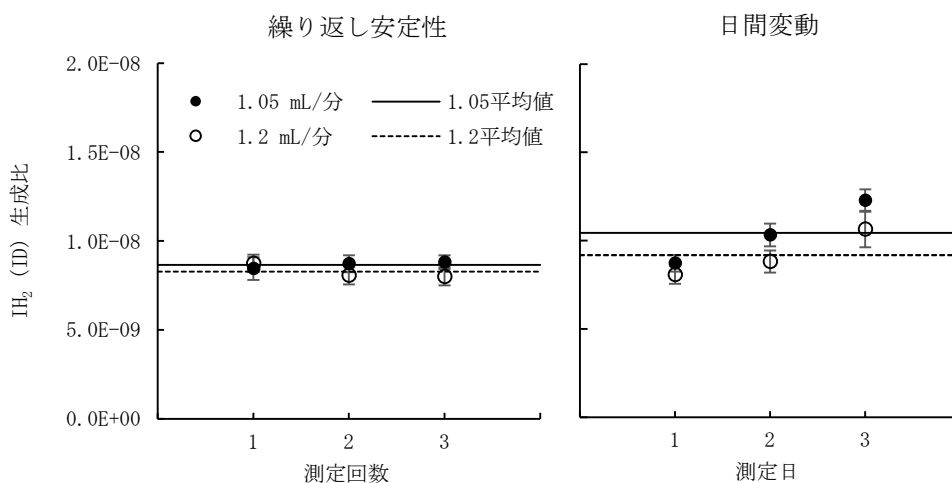


図 II . A . 2 IH_2 (ID) 生成比の繰り返し安定性と日間変動

3) まとめ

IH₂ (ID) 生成比は ¹²⁷I 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。

今回の検討での IH₂ (ID) 生成比は 8×10^{-9} 程度であったが、大野らは 5×10^{-9} を報告している^{*243}。今回の検討結果では、酸素流量を増加すれば IH₂ (ID) 生成比を低減可能であったが、感度の減少により検出下限値の上昇の可能性があることから、適する流量を検討しておく必要がある（詳しくは「解説 C」参照）。

^{*243} T. Ohno et al., J. Anal. At. Spectrom., 28, 1283-1287 (2013)

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 $^{97}\text{Mo}^{16}\text{O}_2$ 又は $^{113}\text{Cd}^{16}\text{O}$ が ^{129}I に干渉する可能性がある。これらの干渉の有無について、測定試料ごとにモリブデン、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。

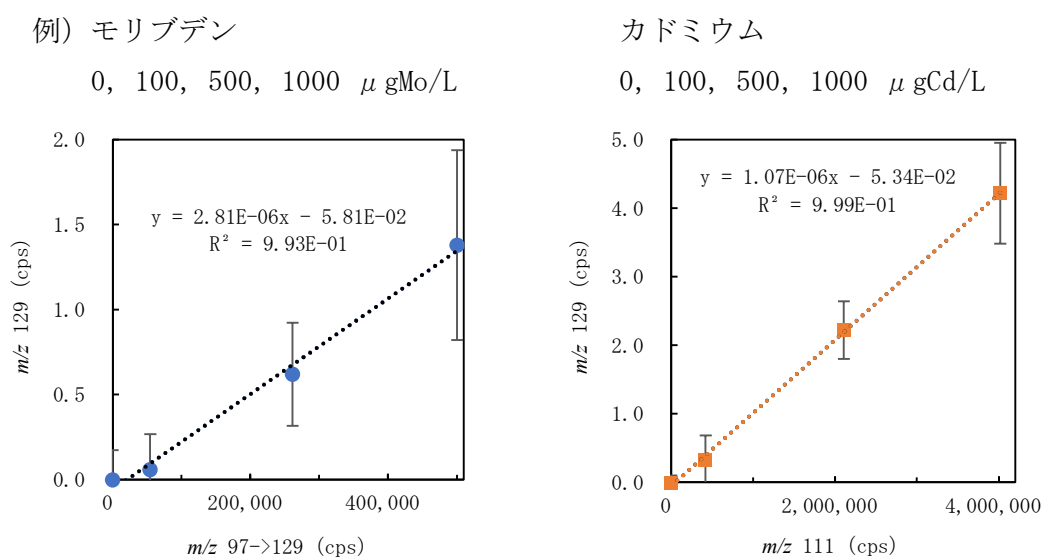
以下に、許容上限計数率検討の例を示す。

(1) モリブデン標準液又はカドミウム標準液を希釈し、それぞれ別々に 0, 100, 500, 1000 $\mu\text{g/L}$ の検量線用標準液 (0.5 %TMAH 溶液) を作製する。

(2) 各標準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 : ^{129}I 測定条件 (「解説 C」参照)
- ・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 の計数率から検量線ブランクのイオン計数率を差引し、 m/z 129 正味計数率を縦軸、モリブデン又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。



図II.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

(4) 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 検出する計数率^{*244}をモリブデン又はカドミウムの許容上限計数率とする。

^{*244} 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。

(5) 検量線の傾きから、モリブデン又はカドミウムの許容上限計数率を算出する^{*245}。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計数率

$$m/z\ 97 \rightarrow 129\ (\text{cps}) = 0.05 / (2.81 \times 10^{-6}) = 17800\ (36\ \mu\text{gMo/L})$$

カドミウム許容上限計数率

$$m/z\ 111 \rightarrow 129\ (\text{cps}) = 0.05 / (1.07 \times 10^{-6}) = 46700\ (12\ \mu\text{gCd/L})$$

A. 1. 3 アルゴンガス中の ^{129}Xe

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、 ^{129}Xe が m/z 129 に干渉することが知られている。 ^{129}I 測定時は酸素ガスにより ^{129}Xe を除去するが、酸素流量 0 mL/分にて m/z 129 を測定した場合の結果を図 II. A. 4 に示す。

m/z 129 には数 1000 cps の干渉があり、検出下限値を低減した測定を行うには、酸素による ^{129}Xe 除去が必須である。

測定パラメータ： ^{129}I 測定条件（「解説 C」参照。ただし、酸素流量 0 mL/分）

繰り返し測定：1 回測定×4 日間

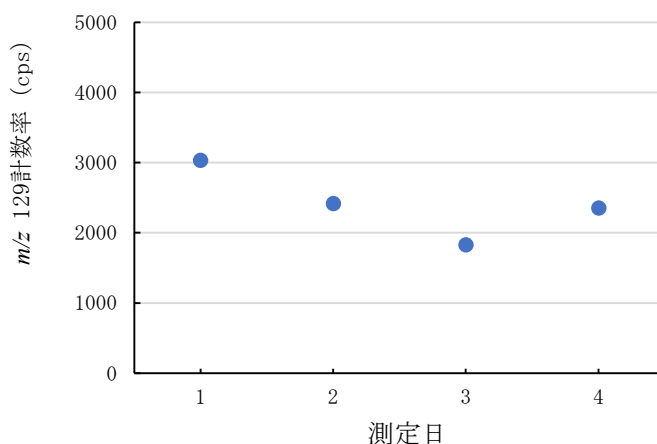


図 II. A. 4 酸素流量 0 mL/分での m/z 129 計数率

^{*245} 大野らは、土壌試料における Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS の測定において、 m/z 129 に 0.2 cps 干渉する濃度としてモリブデンは 20 ppb、カドミウムは 10 ppb と報告している (T. Ohno et al., J. Anal. At. Spectrom., 28, 1283-1287, 2013)。今回の検討の許容値はこの報告と異なっており、装置ごとに検討する必要がある。

A.2 非スペクトル干渉

A.2.1 物理干渉

測定試料の酸又は塩基濃度、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 イオン化干渉

特にアルカリ金属やアルカリ土類金属などのイオン化エネルギーの低い元素が多量に存在すると、分析対象元素のイオン化効率が大きく変化する現象。内標準補正によって低減できる場合がある。

A.2.3 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%と見積もられる。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 ^{129}I 測定に影響を与えるか検討した。 ^{129}I 標準液は貴重であるため、検討には ^{127}I 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 検討手順

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

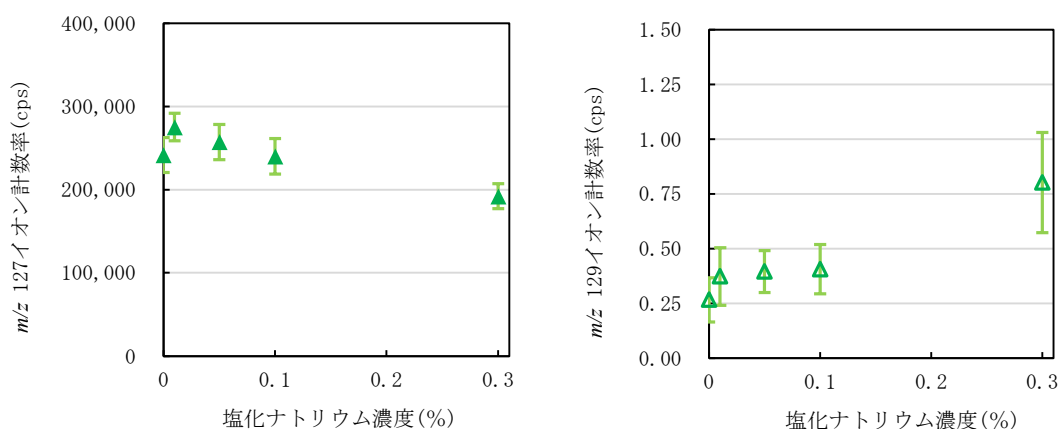
- ・測定パラメータ : ^{127}I 測定条件 (「解説C」参照)
- ・積分時間 : [m/z 127] 1秒、 [m/z 129] 10秒
- ・繰返し : 3回測定×3日間

A.3.2 塩化ナトリウム

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II.A.5に示す。 ^{127}I 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。物理干渉又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%まではほぼ一定であるが、0.3%のとき0%より上昇がみられた。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、 ^{129}I 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。



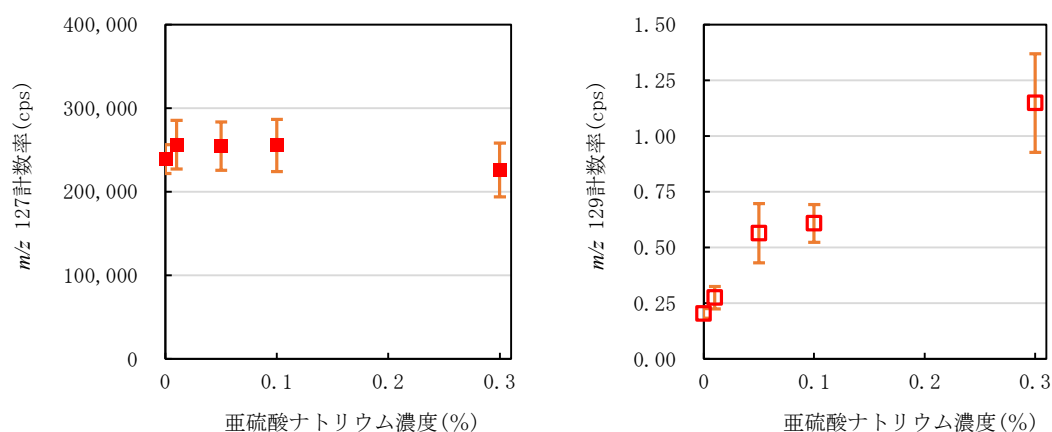
図II.A.5 塩化ナトリウム濃度における m/z 127 (左) 及び m/z 129 (右) 計数率変化

A. 3.3 亜硫酸ナトリウム

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II.A.6に示す。 ^{127}I イオン計数率は濃度0.01%で上昇し、その後はほぼ一定であった。物理干渉又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%の場合の約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II.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、 m/z 129における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 ^{129}I 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 ^{129}I 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

本測定法で検出可能な ^{129}I 濃度の認証値又は参考値がある標準物質はほとんど存在しないため、分析工程の妥当性確認として、 ^{127}I の定量が必要である。

^{127}I 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 ^{129}I 測定試料と同様に調製する。

B. 1.2 海藻

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

海藻の ^{127}I 濃度は、試料種類によって大幅に異なる。 ^{127}I 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 ^{127}I 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 ^{127}I 濃度を 500 mg/kg 生と想定し、25000 倍希釈の例を示した。

(1) 器具、試薬

2.1 記述の測定試料調製に必要なもの

(2) 操作

2.2.2 に従い分析したのち、次の通り測定試料を調製する。

- 1) 2.3 捕集液 1 g をマイクロピペットで分取し、50 mL メスフラスコに加える。
- 2) 25 %TMAH 溶液 1 mL を加える。
- 3) 超純水をメスフラスコの標線まで加え、メスフラスコをよく振り混ぜる。
- 4) メスフラスコの溶液をビーカー等容器にあけ、マイクロピペットで 0.1 mL 分取する。
- 5) 50 mL メスフラスコに加える。
- 6) 25 %TMAH 溶液 1 mL を先のメスフラスコに加える。
- 7) 超純水をメスフラスコの標線まで加える。
- 8) よく振り混ぜ、 ^{127}I 測定用試料とする。

B.2 検量線用溶液の作製

(1) 器具

3.1.1 記述の器具を使用する。

(2) 試薬

1) ^{127}I 溶液 (100 $\mu\text{gI/L}$) : 3.2.1 参照

2) 水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 溶液^{*246, *247, *248} : 質量分率 25 %

3) 超純水 : 抵抗率 18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上に精製された水^{*249}

(3) 操作

1) ^{127}I 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) 25 %TMAH 溶液 2 mL を加える。

3) 超純水をメスフラスコの標線まで加える。

4) よく振り混ぜ ^{127}I 検量線溶液 (0.1, 0.5, 1, 5, 10 $\mu\text{gI/L}$) ^{*250} とする。

B.3 ^{127}I の定量

ヨウ素はメモリー効果が大きく、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。

^{127}I の定量を行う場合は、 ^{127}I と ^{129}I 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、 ^{127}I 、 ^{129}I の順とする。 ^{129}I 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 ^{127}I も装置内に導入される。このため、 ^{129}I の測定後に ^{127}I を測定する際には、長時間の装置内の洗浄操作、又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又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) 器具、試薬

3.2.1 記述の器具、試薬を使用する。

(2) 操作

① 測定前の確認～機器の調整

1) 3.2.2～3.2.4 に従い操作を行う。

② ^{127}I の定量

^{*246} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質(作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*247} 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*248} 消防法で危険物第1類(酸化性固体)、第2類(可燃性固体)、第3類(自然発火性物質及び禁水性物質)、第4類(引火性液体)、第5類(自己反応性)、第6類(酸化性液体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

^{*249} JIS K 0211 : 分析化学用語(基礎部門) (2013)、番号 5218 の定義である。

^{*250} 検量線ブランク液(0 $\mu\text{g/L}$)は 0.5 %TMAH 溶液を用いる。

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

B.4 ^{127}I 濃度の計算

(1) 正味イオン計数率

試料の m/z 127 計数率よりブランクイオン計数率を減算し、正味計数率を求める。ヨウ素はメモリー効果の影響が大きいいため、本測定法では前後ブランクを差引する^{*251}。

$$r_{127n} = r_{127} - (r_{127b1} + r_{127b2})/2$$

r_{127n} : m/z 127 正味計数率 (cps)

r_{127} : 測定試料の m/z 127 計数率 (cps)

r_{127b1} : 前ブランクの m/z 127 計数率 (cps)

r_{127b2} : 後ブランクの m/z 127 計数率 (cps)

(2) 測定試料中の ^{127}I 濃度

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

$$C_s = \frac{\frac{r_{127n}}{r_{is}} - b}{a}$$

C_s : 測定試料の濃度 ($\mu\text{g/L}$)

X_{is} : 内標準元素の計数率 (cps)

a : 検量線の傾き (cps/ $(\mu\text{g/L})$)

b : 検量線の切片

(3) 試料中の ^{127}I 濃度

希釈倍率、供試量から、試料中の ^{127}I 濃度を求める。

1) 海水試料の場合

試料中の ^{127}I 濃度を次式に従って求める。

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

C_{sp} : 試料の濃度 ($\mu\text{g/L}$)

^{*251} どのブランクの影響が強いかわかり、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、補正可能と見込まれる影響を示す。

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

- V : メスフラスコの容量 (mL)
 m : 供試量 (mL)

2) 海藻試料の場合

試料中の ^{127}I 濃度を次式に従って求める。

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

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
 m : 供試量 (g 乾物)

B.5 分析工程の妥当性確認

^{127}I 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、 ^{129}I 測定条件の酸素ガスだけでなく、ガスを流さない条件 (以下、「ノーガス」とする) 及びヘリウムガスでも測定を行った。

(1) 操作

第 2 章に従い、表 II. B. 1 の標準物質を熱加水分解し、測定試料の調製を行った。B. 1 の手順で ^{127}I を定量した。

- ・ CRC ガス : ノーガス、ヘリウム又は酸素ガス
- ・ 繰り返し : 1 試料 \times 3 日間 (NIST SRM 3232、NIST SRM 1547)
 2 試料 \times 1 日 (NIST RM 8435)

表 II. B. 1 ^{127}I の標準物質

| 標準物質 | 試料種類 | ^{127}I 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 公益財団法人日本分析センター (以下、「JCAC」とする) にて分析^{*252}した結果 (検体数 22) の標準偏差は 0.02 である。

*252 分析は、III 加速器質量分析法 (第 4 章海藻、第 7 章 ICP-MS 測定) の通り実施した。

(2) 結果

CRC ガスをノーガス、ヘリウム又は酸素ガスとしたときの ^{127}I 定量結果を図 II. B. 1 に示す。結果はよく一致しており、認証値又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。

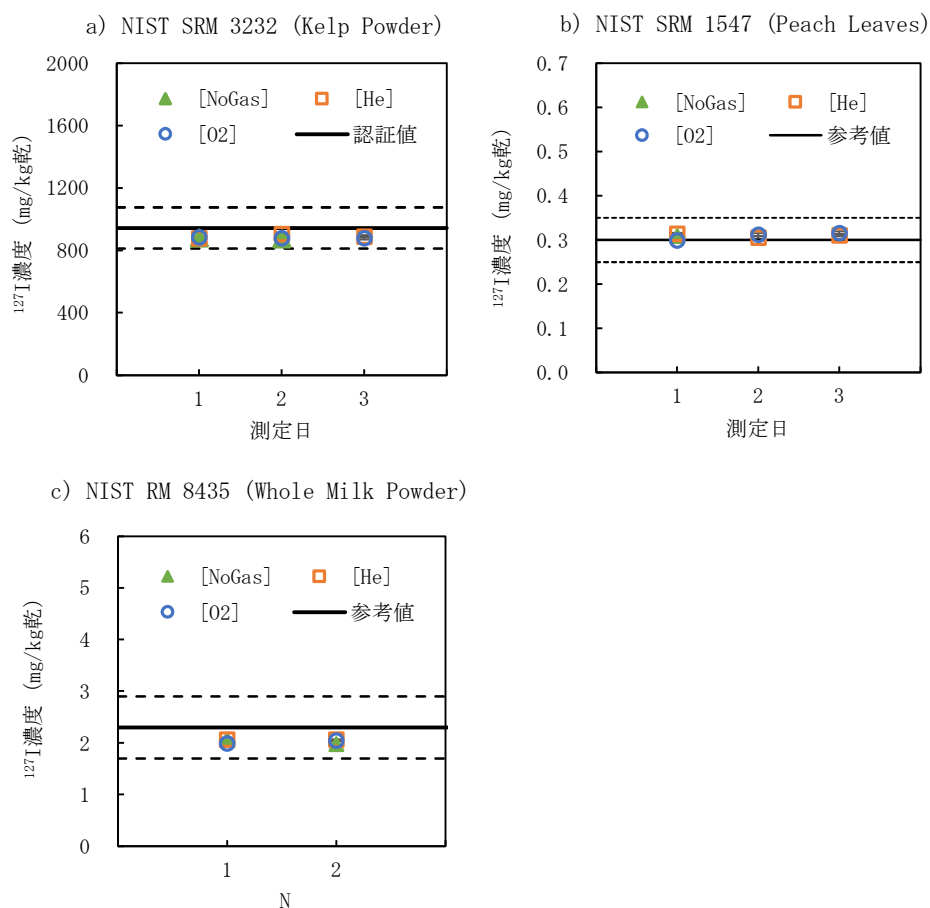


図 II. B. 1 標準物質の ^{127}I 定量結果

- 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。なお、示した範囲は不確かさ ($k=3$) 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 における分析結果 (検体数 22) の標準偏差を 3 倍したものである。
- c) 2 試料を測定した結果である。なお、示した範囲は不確かさ ($k=3$) である。

(3) まとめ

CRC ガスをノーガス、ヘリウム又は酸素ガスとしたときの ^{127}I 定量結果はよく一致しており、熱加水分解による ^{127}I 分析の妥当性を確認できた。

^{129}I の認証標準物質はほとんどないため、分析工程の確認には、 ^{127}I 標準物質の分析による妥当性確認が有効である。

解説 C 測定パラメータ例

C.1 酸素ガス流量の検討例

^{129}I 測定における酸素ガス流量の最適化において重要な点は、 ^{129}Xe が十分に除去されており、かつ感度が十分であることであり、バックグラウンド等価濃度（以下、「BEC」とする）による評価が良く行われる^{*253} ^{*254} ^{*255}。本測定法では IH_2 (ID) 補正が有効な条件として、試料中の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 同位体比が IH_2 (ID) 生成比以上としており、 IH_2 (ID) 生成比が十分に低い流量を設定することが望ましい。 IH_2 (ID) 生成比の直接測定は高濃度の ^{127}I 溶液によるメモリ一効果の不安があるため、本検討例では、IH 生成比による評価を行う。

3.3.2 に従い酸素ガス流量ごとの m/z 127、128 及び 129 計数率を測定し、以下の式に基づき ^{127}I 感度、IH 生成比、 BEC_{129} を計算した結果を図 C.1 (海水) 及び図 C.2 (海藻) に示す。 ^{127}I 感度は海水、海藻試料共に酸素流量 0.4~0.5 mL/分で最大を示し、それ以降は酸素流量が大きくなるにつれ減少した。IH 生成比は、酸素流量が大きくなるにつれ減少した。 m/z 129 計数率は海水、海藻試料共に酸素流量が大きくなるにつれ減少した ($\text{Xe}-129$ が除去された) が、同時に ^{127}I 感度が低くなるために、海藻試料では 1.05 mL/分で最小の BEC を示した。海水試料の BEC は 0.90 mL/分からほぼ一定であったが、1.5 mL/分で最小を示した。

本測定法では、海藻試料において最も BEC が低く、IH 生成比が良好であった酸素流量 1.05 mL/分を採用した。海水試料においては 1.5 mL/分で最小の BEC であったが、1.05 mL/分と遜色ない結果であったため、より感度が高く、利便性の良い 1.05 mL/分を採用した。

(1) 計算

1) ^{127}I 感度

$$S_{127} = r_{127n}/C_{s127}$$

S_{127} : 1 $\mu\text{g/L}$ あたりの ^{127}I 感度 (cps/($\mu\text{g/L}$))

r_{127n} : m/z 127 正味計数率 (cps)

C_{s127} : 測定試料中の ^{127}I 濃度 ($\mu\text{g/L}$)

2) IH 生成比

$$H1 = r_{128n}/r_{127}$$

$H1$: IH 生成比

r_{128n} : m/z 128 正味計数率 (cps)

r_{127} : m/z 127 計数率 (cps)

3) BEC (バックグラウンド等価濃度)

$$\text{BEC}_{129} = r_{129}/S_{127} \times 1000$$

^{*253} T. Ohno et al., J. Anal. At. Spectrom., 28, 1283-1287 (2013)

^{*254} Agilent Technologies, 5990-8171JAJP (2013)

^{*255} 青森県原子力センター所報, No.14 (2019)

BEC_{I129} : ^{129}I バックグラウンド等価濃度 (ng/L)

r : m/z 129 計数率 (cps)

(2) 測定条件

- 測定パラメータ : ^{129}I 測定条件 (「解説 C」 C. 2 参照)
- 積分時間 : [m/z 127 及び 128] 1 秒、 [m/z 129] 10 秒

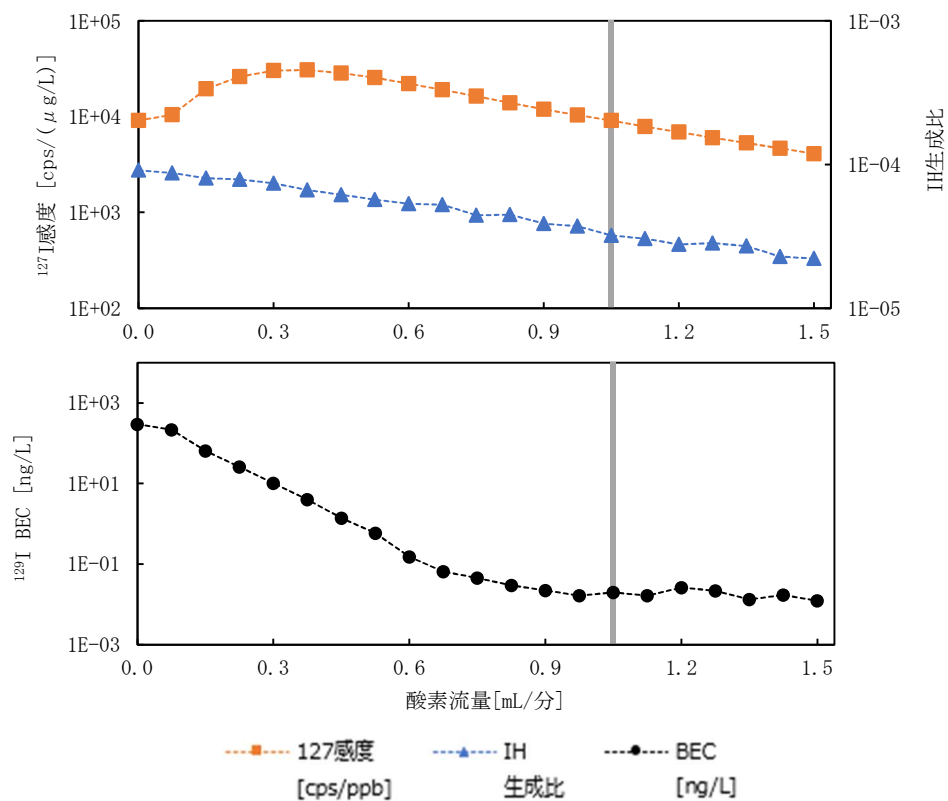


図 II. C. 1 海水における酸素流量の検討

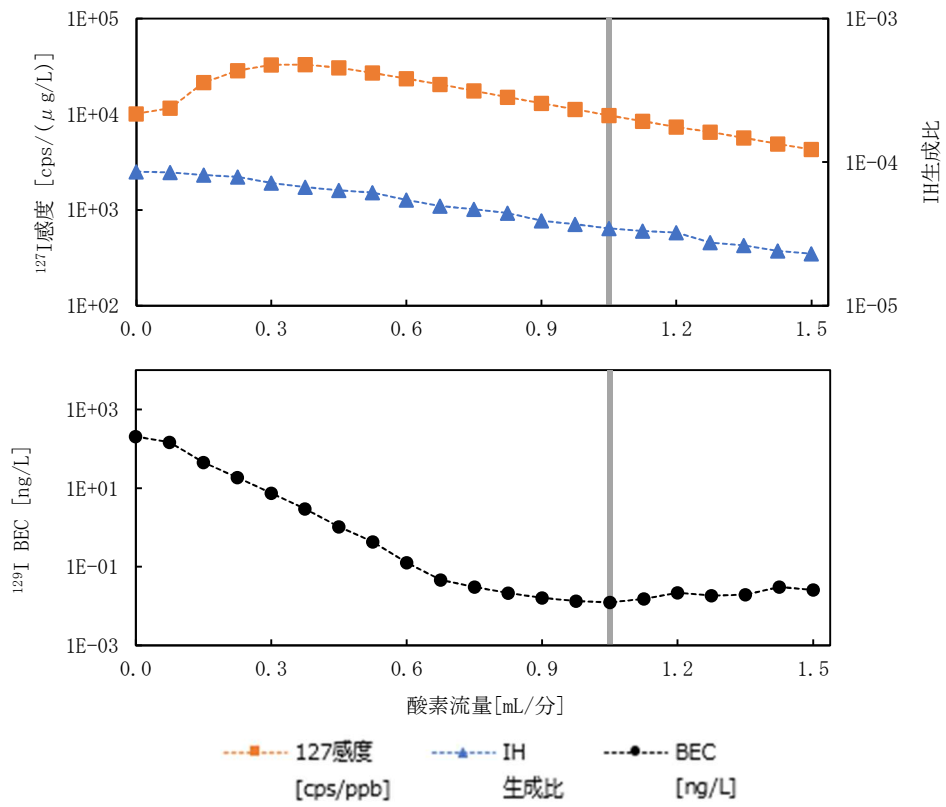


図 II. C. 2 海藻（アオサ）における酸素流量の検討

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、機器パラメータ及び測定メソッドの一例を表 II.C.1 に示す。

表 II.C.1 トリプル四重極 ICP-MS のパラメータ例

| パラメータ | ¹²⁹ I 定量 | ¹²⁷ I 定量 |
|----------------------|--|--|
| 機種名 | Agilent 8900 | |
| スキャンタイプ | MS/MS | |
| RF 出力 | 1550 W | |
| プラズマガス流量 | 15 L/分 | |
| 補助ガス流量 | 1.0 L/分 | |
| ネブライザーガス流量 | 1.0 L/分 | |
| メイクアップガス流量 | 0.10 L/分 | |
| スプレーチャンバー温度 | 2 °C | |
| サンプル流量 (ポンプ速度) | 300 μL/分 (0.1 rps) | |
| 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 ディスクリミネーション | -7 V | |
| 繰り返し回数 | 5 | |
| セルガス | 酸素 | 酸素* ²⁵⁶ |
| セルガス流量 | 1.05 mL/分 | 1.05 mL/分 |
| 軸方向加速 | 0 V | 1.5 V |
| 積分時間 | 0.1 秒 for $m/z = 97 \rightarrow 129, 113, 127$ 1 秒 for $m/z = 128, 185$ 10 秒 for $m/z = 129$ | 0.1 秒 for $m/z = 95, 111, 127$ 1 秒 for $m/z = 127, 185$ |
| 洗浄時間 (ポンプ速度) | 1: 超純水 120 秒 (0.3 rps) 2: 0.5 %TMAH 溶液 120 秒 (0.3 rps) | 1: 超純水 60 秒 (0.3 rps) 2: 0.5 %TMAH 溶液 60 秒 (0.3 rps) |

*²⁵⁶セルガスは、ノーガス(ガスを流さないモード)又はヘリウムガスでもよい([解説 B.5] 参照)。ヘリウムガスの流量例は 3 mL/分である。

C.3 洗浄時間の確認

ヨウ素はメモリー効果が大きい元素として知られている。試料測定後は、次の試料測定結果に影響を与えないよう十分な導入経路洗浄を行う必要があるため、表 C.1 の洗浄パラメータでの洗浄効果を評価した。同時に、長時間の洗浄及び TMAH 濃度が高く亜硫酸ナトリウムを含む洗浄液で洗浄効率が改善するか確認した。

(1) 検討条件

測定条件を表 C.2、検討に用いた溶液を以下に示す。1 試料につき、洗浄液の導入時間が約 30 秒となるよう調整したため、4 試料分繰り返し測定すると合計約 120 秒となる。ヨウ素溶液の測定後、超純水を 4 試料分（約 120 秒）測定し、TMAH 洗浄液を 8 試料分（約 240 秒）測定した。2 種類の TMAH 洗浄液にて、同様の検討を行った。

- ・ヨウ素溶液 : 1 mgI/L (0.5 %TMAH 溶液)
- ・超純水 : 抵抗率 18 M Ω ·cm 以上に精製された水^{*257}
- ・TMAH 洗浄液 : 0.5 %TMAH 溶液 又は 1 %TMAH+0.01 %亜硫酸ナトリウム溶液

表 II. C.2 洗浄時間の確認における測定条件

| パラメータ | 設定時間 (秒) | ポンプ速度 (rps) |
|-------------------------------|-------------|----------------|
| 置換時間 | 20 | 0.3 |
| 安定化時間 | 10 | 0.3 |
| <i>m/z</i> 127 積分時間 (繰り返し) | 1 (3 回) | 0.1 |
| プローブ洗浄 | 1 | 0.3 |

※ その他の測定パラメータは、¹²⁷I 測定条件（「解説 C」 C.2 参照）と同一である。

なお、表に記載の洗浄以外は行っていない。

(2) 検討結果

ヨウ素溶液の測定値を 1 とした時の *m/z* 127 相対強度を図 C.3 に示す。超純水及び 0.5 %TMAH 溶液をそれぞれ 4 試料分（約 120 秒）導入した後の *m/z* 127 相対強度は 1.6×10^{-4} であった。続けて 0.5 %TMAH 溶液を計 8 試料分（約 240 秒）導入した後の *m/z* 127 相対強度は 8.8×10^{-5} であり、相対強度の減少は緩やかだった。

TMAH 洗浄液を 1 %TMAH+0.01 %亜硫酸ナトリウム溶液とした場合、4 試料分測定後の *m/z* 127 相対強度は 1.0×10^{-4} であり、0.5 %TMAH 溶液と比べわずかに洗浄効率が良い結果であった。

^{*257} JIS K 0211 : 分析化学用語(基礎部門)(2013)、番号 5218 の定義である。

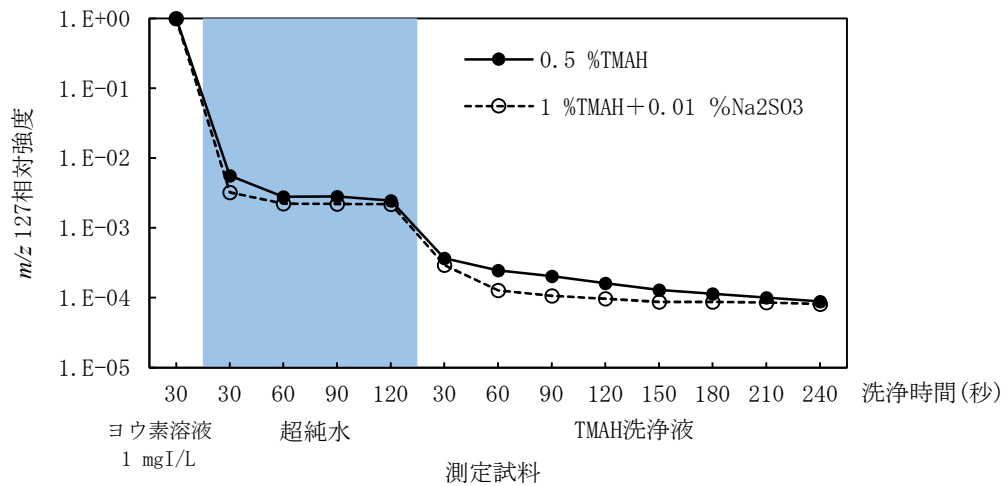


図 II.C.3 洗浄時間による m/z 127 相対強度の推移

(3) まとめ

相対強度が 10^{-4} 程度まで減少すれば、同一レベルの測定試料であれば結果に影響しないと考えられるため、0.5 %TMAH 溶液、120 秒の条件で十分な洗浄効果が確認された。長時間洗浄や TMAH 濃度の高い洗浄液では大きな改善は見られなかったため、作業の利便性を考慮し、TMAH 洗浄液は 0.5 %TMAH 溶液、洗浄時間 120 秒とした。

ただし、IH₂ (ID) 生成比確認用試料のように、高濃度のヨウ素溶液を導入した場合は上記の洗浄のみでは不十分であるため、導入系を取り外しての洗浄が必要である。

解説 D ヨウ素測定における溶媒の影響

ICP-MS の感度変化の要因として、多量の共存元素による影響（マトリクス干渉）、イオン化エネルギーの低い元素の存在によるイオン化効率の変化（イオン化干渉）がよく知られている。その他の要因として、溶媒種類や濃度による感度変化が報告されている。Grindlay ら^{*258}は、炭素含有の溶媒（グリセロール）中、イオン化エネルギーの高い一部の元素が増感すること、炭素濃度が高いほど感度が高くなることを報告している。本測定法では測定試料の溶媒として炭素を含有する水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）を用いているため、ヨウ素測定における TMAH 溶媒の影響を調査した。

また、環境試料のヨウ素化学形は、I⁻、IO₃⁻、有機ヨウ素など複数存在するが、溶媒によっては I⁻ 及び IO₃⁻ に感度差があることが報告されている。放射能測定法シリーズ No. 32^{*259}では、1 M 硝酸にて I⁻ の感度は高い一方ばらつきが大きく、IO₃⁻ は感度が低い一方安定という結果を得ている。Takaku ら^{*260}は、1 %硝酸にて同様の結果を報告しているが、1 %TMAH では I⁻ 及び IO₃⁻ に感度差はないと報告している。本測定法の測定試料調製条件である 0.5 %TMAH について、トリプル四重極 ICP-MS 測定において I⁻ 及び IO₃⁻ に感度差があるか確認した。

また、本測定法の試料調製条件である 0.5 %TMAH（検量線溶液の化学形 I⁻、測定試料は化学形不明）と、「III 加速器質量分析法」ICP-MS の測定条件である 1 M 硝酸（化学形 IO₃⁻）にて、ヨウ素測定結果に差異がないか確認を行った。

D.1 TMAH 濃度による影響

(1) 検討手順

TMAH 濃度による影響を確認するため、TMAH 濃度を変化させた ¹²⁷I 溶液を測定し、¹²⁷I の感度変化及び *m/z* 129 バックグラウンド変化の確認を行った。

1) 測定試料の調製

- ・ヨウ化カリウムを 10 μgI/L になるよう添加した 0, 0.1, 0.5, 1 %TMAH 溶液

2) 測定条件

- ・測定パラメータ : ¹²⁷I 測定条件（「解説 C」C.2 参照）
- ・積分時間 : [*m/z* 127] 1 秒、[*m/z* 129] 10 秒
- ・繰り返し : 1 試料につき 1 日 3 回×3 日間

(2) 検討結果

3 日間測定の平均強度、標準偏差を図 II.D.1 に示す。TMAH 濃度が高くなるにつれ *m/z* 127 計数率は増加し、*m/z* 129 バックグラウンド強度はわずかに減少する傾向を示した。

^{*258} G. Grindlay et al., Spectrochimica Acta Part B, 86, 42-49 (2013)

^{*259} 放射能測定法シリーズ No. 32 「環境試料中ヨウ素 129 迅速分析法」

^{*260} Y. Takaku et al., Analytical Sciences, 11, 823-827 (1995)

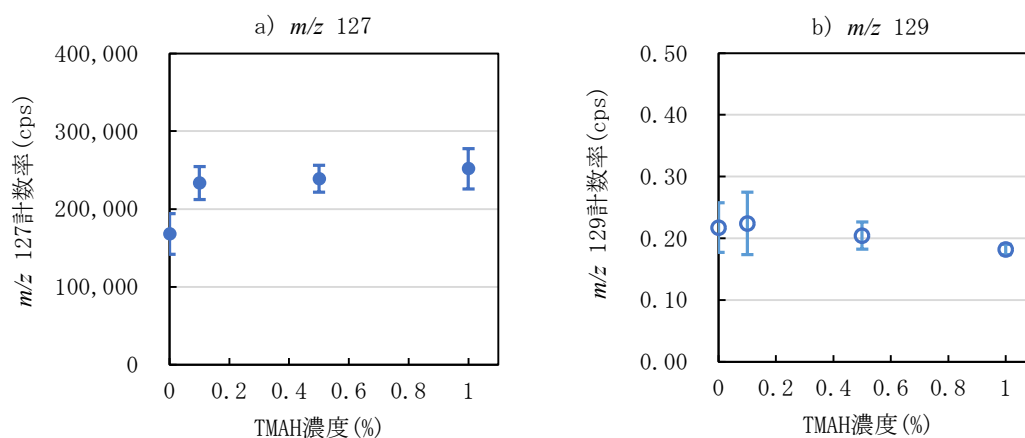


図 II.D.1 TMAH 濃度による m/z 127 及び m/z 129 計数率

(3) まとめ

TMAH 濃度が高いと ^{127}I 感度は上昇することから、正確な分析のためには、検量線溶液と試料溶液の TMAH 濃度を合わせることが重要である。また、高感度の測定を行う場合には TMAH 濃度を高めることが選択肢となるが、塩濃度の高い試料では塩基性が高いほど塩の析出による繰り返し安定性の低下が懸念されるため、注意が必要である。

D.2 化学形による感度差

本測定法の試料調製条件である 0.5 %TMAH について、トリプル四重極 ICP-MS 測定において I^- 及び IO_3^- に感度差があるか確認を行った。比較のため、純水中の I^- 及び IO_3^- についても検討した。また、「Ⅲ 加速器質量分析法」ICP-MS 測定条件である 1 M 硝酸と IO_3^- の組み合わせでも測定し、感度及び安定性の比較を行った。

(1) 検討手順

1) 測定試料の調製

- ・ヨウ素濃度 : $10 \mu\text{gI/L}$
- ・TMAH 溶媒 : ヨウ化カリウム又はヨウ素酸カリウムを超純水に溶解し、 $10 \mu\text{gI/L}$ 、0.5 %TMAH となるよう調製した。
- ・純水溶媒 : ヨウ化カリウム又はヨウ素酸カリウムを超純水に溶解し、 $10 \mu\text{gI/L}$ となるよう調製した。
- ・硝酸溶媒 : ヨウ化カリウムを超純水に溶解した後、次亜塩素酸ナトリウムを添加し、 I^- を IO_3^- に酸化した。硝酸を加え、1 M 硝酸、 $10 \mu\text{gI/L}$ となるよう調製した。

2) 測定条件

- ・測定パラメータ : ^{127}I 測定条件 (「解説 C」 C.2 参照)
- ・積分時間 : [m/z 127] 1 秒
- ・繰り返し : 1 試料 1 日 3 回 \times 3 日間測定

(2) 検討結果

各溶媒における I^- 又は IO_3^- の計数率を図 II.D.2 に示す。化学形の感度差については、純水にて I^- 及び IO_3^- の計数率に差がみられたが、TMAH 溶媒はほぼ同様であった。

溶媒間の感度差については、TMAH 溶媒、純水 (I^-)、硝酸溶媒、純水 (IO_3^-) の順に感度が高い結果であった。どの条件においても繰り返し安定性及び再現性は良好な結果であった。

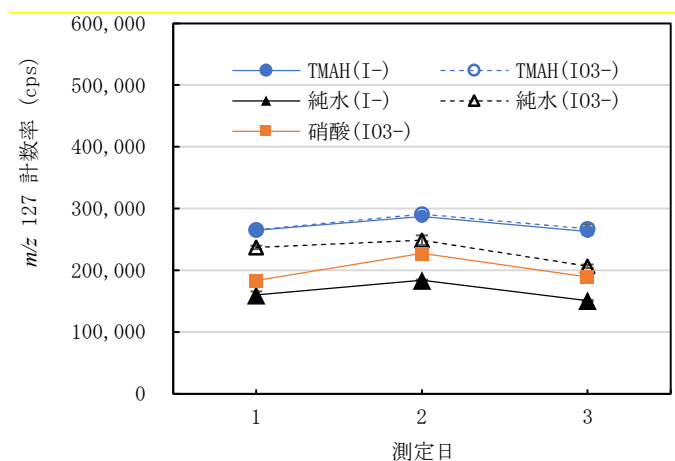


図 II.D.2 各溶媒における I^- 又は IO_3^- の計数率

(3) まとめ

0.5 %TMAH 溶液について、トリプル四重極 ICP-MS 測定において I^- 及び IO_3^- による感度差はないことがわかった。純水では感度が異なることから、溶媒によって感度差は異なることが確認できた。

純水及び硝酸溶媒と比べ TMAH 溶媒は感度が高い結果であったが、TMAH 中の炭素による増感効果と考えられる。

D.3 TMAH 溶媒と硝酸溶媒

本測定法の試料調製条件である 0.5 %TMAH（検量線溶液の化学形 I⁻、測定試料は化学形不明）と、「Ⅲ 加速器質量分析法」ICP-MS の測定条件である 1 M 硝酸（化学形 IO₃⁻）で、検量線及び試料測定結果を比較した。

D.3.1 感度と直線性

(1) 検討手順

下記の手順で検量線用溶液の調製及び測定を行った。

1) 検量線用溶液の調製

- ・ 検量線濃度 : 0, 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 μgI/L
- ・ TMAH 溶媒 : ヨウ化カリウムを超純水に溶解し、0.5 %TMAH の検量線溶液となるよう調製した。
- ・ 硝酸溶媒 : ヨウ化カリウムを純水に溶解した後、次亜塩素酸ナトリウムを添加し、I⁻を IO₃⁻に酸化した。硝酸を加え、1 M 硝酸の検量線用溶液となるよう調製した。

2) 測定条件

- ・ 測定パラメータ : ¹²⁷I 測定条件（「解説 C」 C.2 参照）
- ・ 積分時間 : [m/z 127] 1 秒
- ・ 測定日 : TMAH 溶媒及び硝酸溶媒を同一日に測定

(2) 検討結果

¹²⁷I イオン計数率及び ¹²⁷I 濃度の検量線を図 II.D.3 に示す。どちらの溶媒も良好な直線性であった。検量線の傾き（感度）は、本条件では TMAH 溶媒の方が硝酸溶媒より 20 %大きい結果であった。

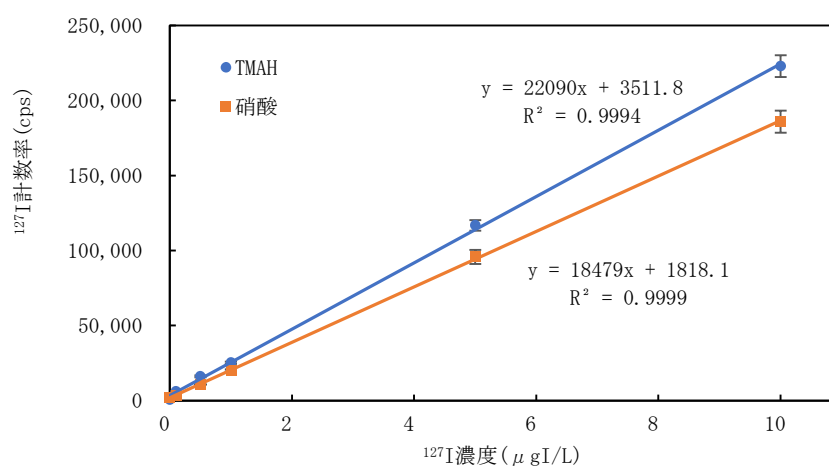


図 II.D.3 TMAH 及び硝酸溶媒の ¹²⁷I 検量線

D.3.2 試料測定結果

(1) 検討手順

標準物質又は環境試料を分析し、0.5 %TMAH 又は 1 M 硝酸に調製した測定試料にて ^{127}I 定量結果を比較した。

1) 測定試料の調製

- ・ TMAH 溶媒：試料原液（燃焼後捕集液又は海水）から適宜分取し、0.5 %TMAH 溶液になるよう調製
- ・ 硝酸溶媒：TMAH 溶媒と同一の試料原液から適宜分取し、次亜塩素酸ナトリウムを加えた後、1 M 硝酸溶液になるよう調製
- ・ 検量線溶液：0, 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 $\mu\text{gI/L}$ 、試料溶液と同様の溶媒に調製
- ・ 内標準元素：(TMAH 溶媒) レニウム (硝酸溶媒) インジウム

2) 測定条件

- ・ 測定パラメータ : ^{127}I 測定条件（「解説 C」 C.2 参照）
- ・ 積分時間 : [m/z 127] 1 秒、[内標準元素] 1 秒
- ・ 繰り返し : (標準物質) 1 試料を 3 日間測定
: (環境試料) 1 試料を 1 日で測定

(2) 標準物質

1) 検討試料

検討に用いた標準物質を表 II.D.1 に示す。

表 II.D.1 TMAH 及び硝酸溶媒の検討に用いた標準物質

| 標準物質 | 試料種類 | ^{127}I 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 |

^{*1} JCAC にて分析^{*261}した結果（検体数 22）の標準偏差は 0.02 である。

2) 検討結果

標準物質を TMAH 又は硝酸条件にて測定した結果を図 II.D.4 に示す。どちらの溶媒もばらつきの範囲内であった。

^{*261} 分析は、III 加速器質量分析法（第 4 章海藻、第 7 章 ICP-MS 測定）に示した通り実施した。

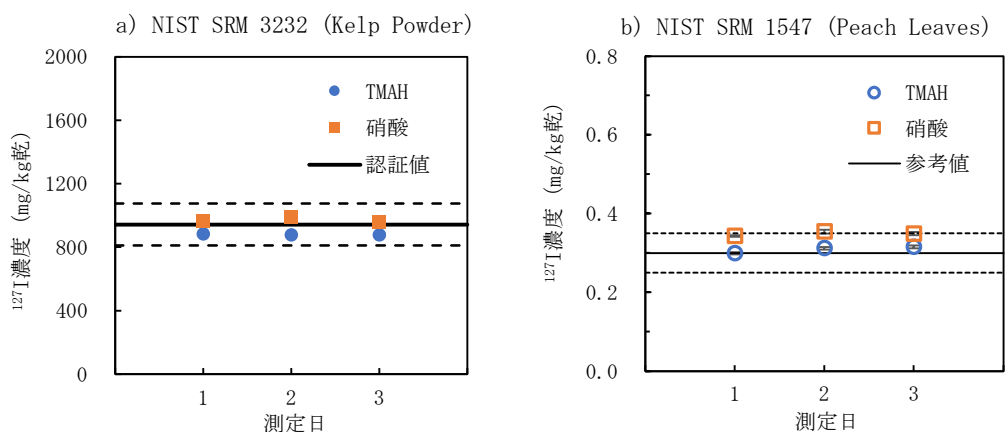


図 II . D. 4 標準物質測定結果の比較

a) 1 試料を 3 日間測定した結果である。なお、示した範囲は不確かさ (k=3) である。

b) 1 試料を 3 日間測定した結果である。なお、示した範囲は JCAC における分析結果 (検体数 22) の標準偏差を 3 倍したものである。

(3) 環境試料

1) 検討試料

下記の海水及び海藻試料を用い、検討を行った。

- ・海水試料：福島県沖の海水 6 試料
- ・海藻試料 コンプ、アオサ、アラメ、ハリガネ

2) 検討結果

TMAH 又は硝酸溶媒にて測定した結果を図 II . D. 5 に示す。測定結果はよく一致した。

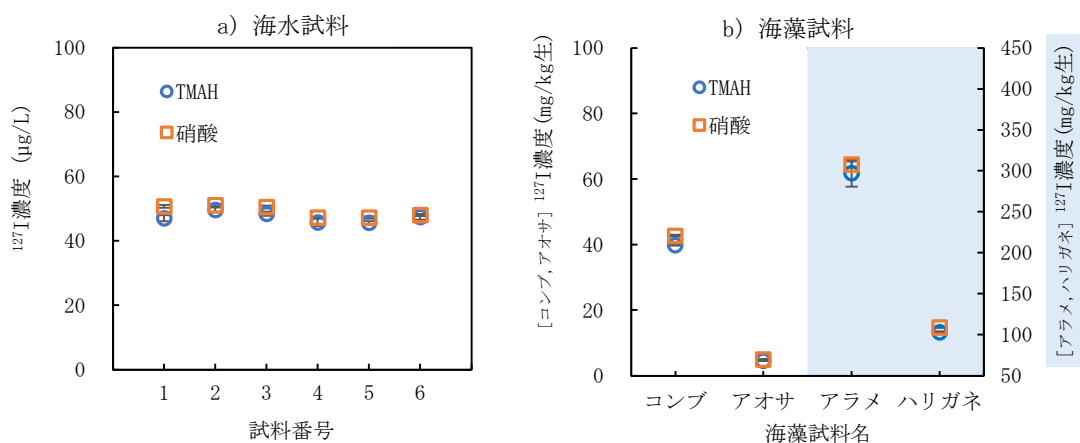


図 II . D. 5 環境試料測定結果の比較

D. 3. 3 まとめ

本測定法の試料調製条件 0.5 %TMAH は、直線性がよく、標準物質測定結果はばらつきの範囲内であり、環境試料測定結果は「Ⅲ 加速器質量分析法」の ICP-MS 測定結果とよく一致したことから、トリプル四重極 ICP-MS によるヨウ素分析の溶媒として問題ないことが確認された。

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。¹²⁹I 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、¹²⁷I 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 II.E.1 に示す。

¹²⁷I 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^{*262}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 II.E.1 内標準元素の候補

| 候補元素名 | 元素記号 | 候補質量数 | ¹²⁹ I 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 ⁴ 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 ¹²⁹I 添加試験

(1) 検討手順

海水及び陸水は希釈、海藻、土壌、野菜、牛乳、大気浮遊じんは熱加水分解を行い、希釈倍率を変えながら、¹²⁹I を添加した測定試料を調製した。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。

1) ¹²⁹I 標準液

^{*262} 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

- ^{129}I 標準液 (41.7 ± 1 Bq/g)
- 2) 添加量
- ^{129}I : 30~300 pg (200~2000 μBq 、測定試料濃度 20 mBq/L)
- 3) 測定条件
- 検量線 : 3.1 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 : ^{129}I 測定条件 (「解説 C」 C.2 参照)
 - 積分時間 : [m/z 129] 10 秒、[内標準元素] 1 秒

4) 検討試料

- 海水、陸水 : 試料及び 25 %TMAH 溶液をメスフラスコに分取し、希釈倍率を変えながら、 ^{129}I 溶液を添加した測定試料 (0.5 %TMAH 溶液) を調製した。
- 海藻 (アカモク)、土壤、野菜 (キャベツ)、大気浮遊じん : 海藻は第 2 章、土壤、野菜、牛乳、大気浮遊じんは「III 加速器質量分析法」に従い熱加水分解を行った。捕集溶液から適宜分取し、希釈倍率を変えながら、 ^{129}I を添加した測定試料 (0.5 %TMAH 溶液) を調製した。

(2) 検討結果

測定値と添加値の比を図 II.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。最も良好な結果を示したのはレニウムであった。

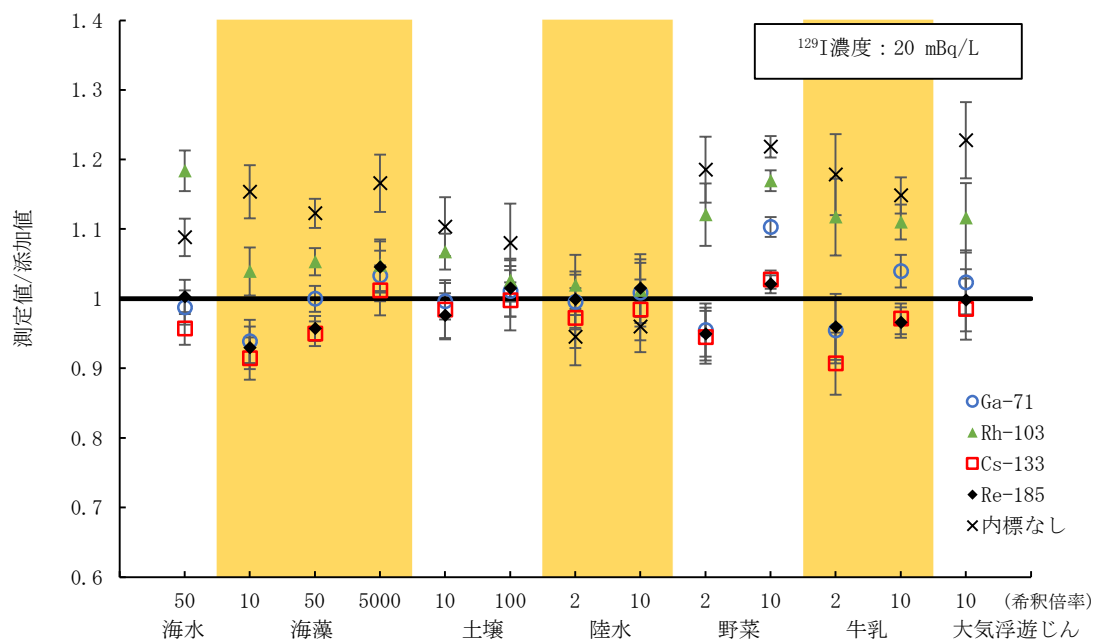


図 II.E.1 内標準元素の違いによる ^{129}I 添加試験の結果

E.3 レニウム内標準による確認

標準物質を中心に、E.2 とは異なる試料で ^{129}I 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

^{129}I 標準液、添加量、測定条件は E.2 と同様に検討した。ただし、内標準元素はレニウムのみで検討した。検討試料は E.2 と異なる次の試料を用いた。

1) 検討試料

- ・海水、海藻 (NIST SRM 3232)、大気浮遊じん (2 試料)、牛乳 (NIST RM 8435) : E.2 と同様の手順で調製した。
- ・海底土 (IAEA-412) : 土壌と同様の手順で調製した。
- ・植物 (NIST SRM 1547) : 海藻と同様の手順で調製した。
- ・操作ブランク (BL) : 試料なしで、海藻と同様の手順で調製した。
- ・0.5 %TMAH 溶液 : メスフラスコに ^{129}I 標準液を添加し、0.5 %TMAH 溶液を標線まで加えることで作製した。

(2) 検討結果

測定値と添加値の比を図 II.E.2 に示す。E.2 のレニウム内標準と同様に、高希釈倍率の試料では測定値と添加値がよく一致し、低希釈倍率の試料では測定値が小さくなる傾向を示した。0.5 %TMAH 溶液、操作ブランクでは低希釈倍率でも添加値とよく一致したことから、試料において測定値が小さくなる傾向を示したのは、マトリクスの影響による非スペクトル干渉と考えられる。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 50 倍以上に希釈することが望ましい。

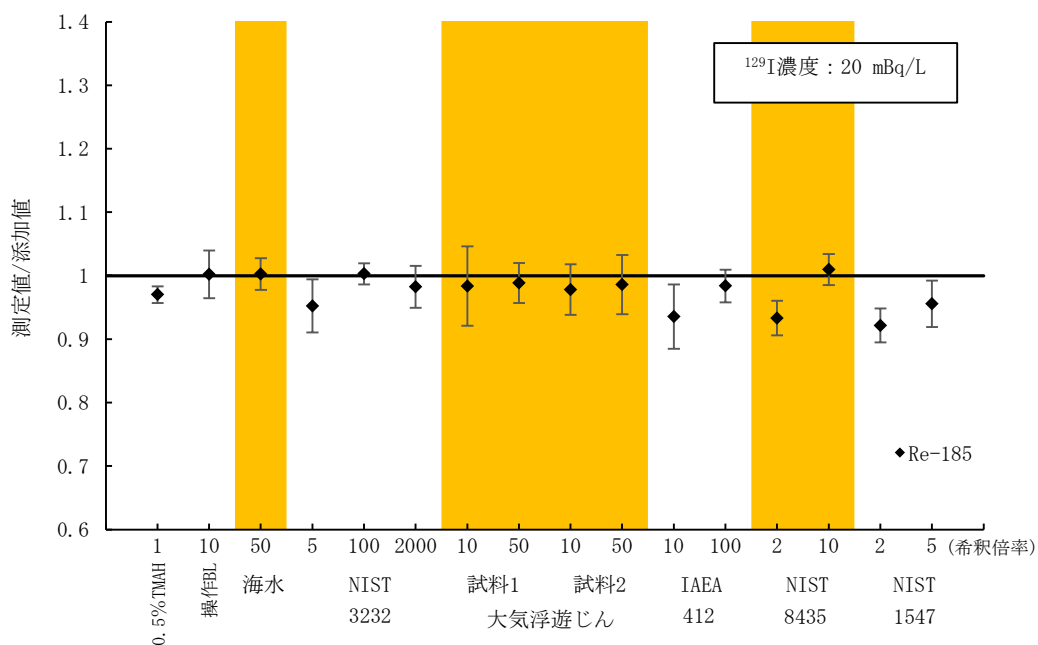


図 II.E.2 レニウム内標準の ^{129}I 添加試験結果

解説 F 海水試料分析法の検討

本測定法で作成した海水分析法の妥当性確認作業として、海水試料にて ^{129}I 添加試験を行った。また、化学分離によりマトリクス成分を除去すれば分析供試量を増やすことができ、検出下限値を下げるのが可能であるため、溶媒抽出によるヨウ素の分離を検討した。

F.1 希釈測定での ^{129}I 添加試験

(1) 分析手順

測定試料調製は 2.2 に従った。海水 6 試料から分取後、 ^{127}I を含む ^{129}I 溶液を添加し、メスアップした。この試料を 4.2 の手順で測定した。

1) ^{129}I 溶液

- tRIC-2 (^{129}I : 18.4 ± 0.7 Bq/kg, $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$: $(3.34 \pm 0.13) \times 10^{-6}$)^{*263}

2) 添加量

- ^{129}I : 6 pg (40 μBq 、測定試料中濃度 7 mBq/kg)
- ^{127}I : 2 μg (測定試料中濃度 300 $\mu\text{g/kg}$)

(2) 検討結果

^{129}I の測定値と添加値の比及び ^{127}I 回収率を図 II.F.1 に示す。 ^{127}I 回収率は 99~101 % であり、良好な結果であった。 ^{129}I の添加値からのずれは 2~5 % であり、良好な結果であった。

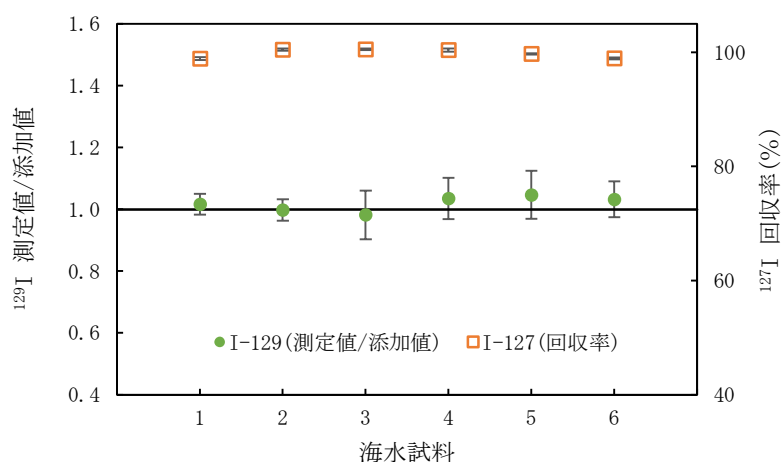


図 II.F.1 希釈測定での ^{129}I 添加試験結果

F.2 溶媒抽出法の適用結果

F.2.1 溶媒抽出法分析手順

(1) 検討手順 (図 II.F.2)

- 1) 海水 50 倍希釈試料 (0.5 %TMAH 溶液) を調製し、解説 B の手順でトリプル四重極 ICP-MS 測定を行い、分離前の ^{127}I を定量した。

^{*263} M. Honda et al., Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences, 18, 1-4 (2018)

- 2) 100 mL 分液漏斗にろ過した海水 100 mL、0.1 mol/L アスコルビン酸 0.4 mL、3 mol/L 塩酸 0.8 mL、ヘキサン 20 mL、10 w/v% 亜硝酸ナトリウム 0.4 mL を加え、振とうした。有機層と水層に分離した。
- 3) 100 mL 分液漏斗に水層、ヘキサン 10 mL を加え、振とうした。有機層と水層に分離した。この操作を繰り返した。
- 4) 有機層を合わせ、超純水 2 mL を加え振とうした。
- 5) 有機層に 0.5 %TMAH 溶液 5 mL、10 w/v% 亜硫酸アンモニウム 0.6 mL を加え、振とうした。有機層と水層を分離した。
- 6) 有機層に 0.5 %TMAH 溶液 5 mL、10 w/v% 亜硫酸アンモニウム 0.2 mL を加え、振とうした。有機層と水層を分離した。
- 7) 水層をビーカーに合わせ、100 °C で 5 mL 程度になるまで加熱濃縮した。
- 8) 重量を確認し、解説 B の手順でトリプル四重極 ICP-MS 測定を行い、¹²⁷I を定量した。分離前の ¹²⁷I と比較し、¹²⁷I 回収率を計算した。
- 9) 4.2 の手順でトリプル四重極 ICP-MS 測定を行い、4.5.1 の手順で ¹²⁹I 放射能濃度を計算した。
- 10) 回収率補正を行い、海水試料中の ¹²⁹I 測定値とした。

(2) 測定条件

¹²⁹I 測定条件（ただし、軸方向加速 1.5 V）及び ¹²⁷I 測定条件（「解説 C」 C.2 参照）

(3) ¹²⁹I 計算式

$$[^{129}\text{I測定値}] = \frac{[3.5.1 \text{ の } ^{129}\text{I 放射能濃度}]}{[^{127}\text{I 回収率}]} \times 100$$

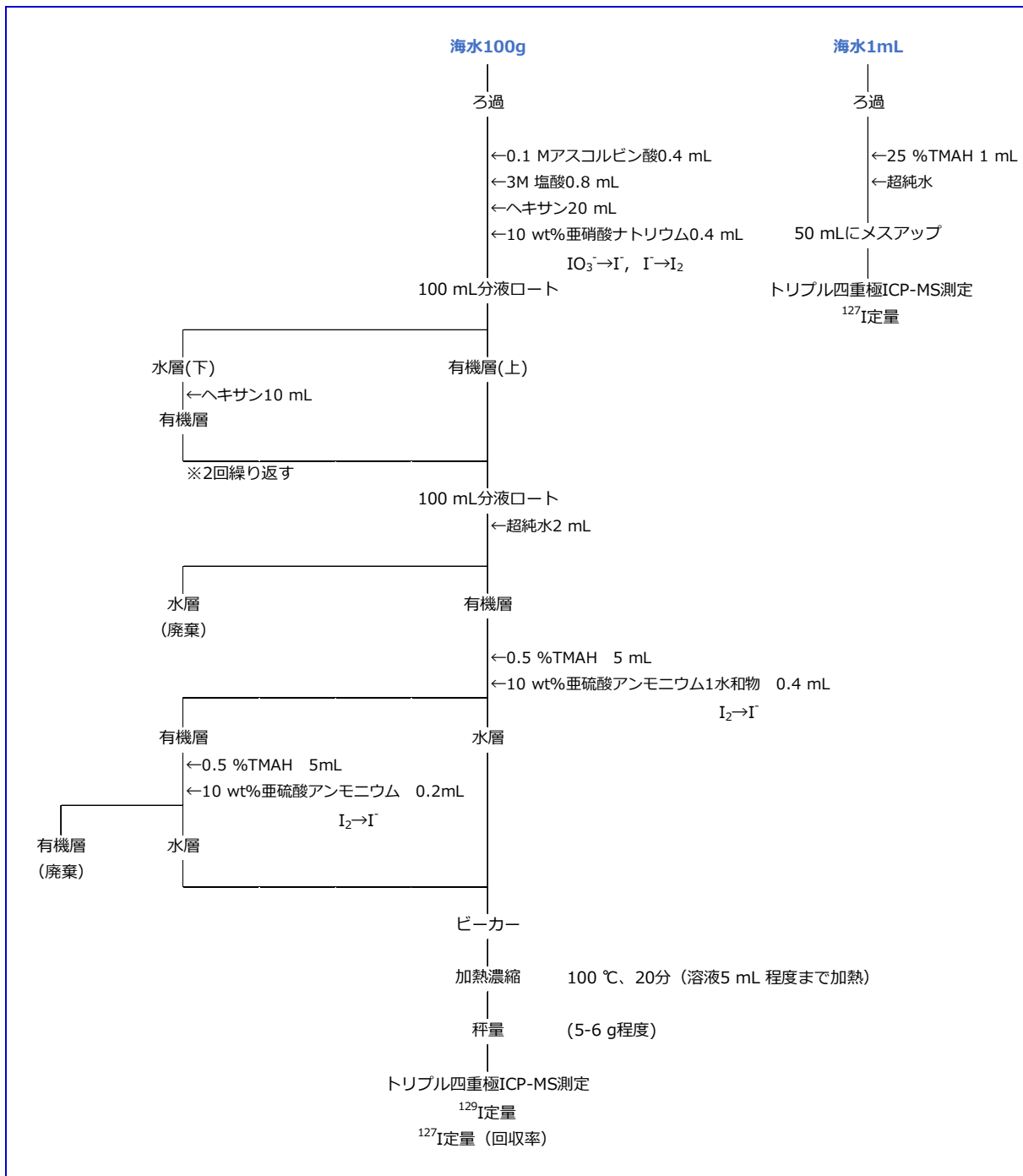


図 II.F.2 海水試料における溶媒抽出法の検討フロー

F. 2.2 ^{129}I 添加試験

(1) 手順

海水 6 試料 100 mL に、 ^{127}I を含む ^{129}I 溶液を添加し、F. 2. 1 の手順で分析操作を行った。

1) ^{129}I 溶液

- tRIC-2 (^{129}I : 18.4 ± 0.7 Bq/kg, $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$: $(3.34 \pm 0.13) \times 10^{-6}$)²⁶⁴

2) 添加量

- ^{129}I : 17 pg (100 μBq 、海水 100 g 中濃度 1 mBq/kg)
- ^{127}I : 5 μg (海水 100 g 中濃度 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$)

(2) 結果

^{129}I 測定値と添加値の比及び ^{127}I 回収率を図 II. F. 3 に示す。 ^{127}I 回収率は 60 % 程度であった。分離精製において、微量元素では回収率が低下する現象が知られている。海水中の ^{127}I 濃度は 60 $\mu\text{g}/\text{L}$ 程度であり、 ^{127}I の添加量は海水含有量と同程度であったため ^{127}I は微量であり、回収率が低下したと考えられる。

^{127}I 回収率補正後の ^{129}I 測定値は、添加値の 5 % 以内であり、良好な結果であった。

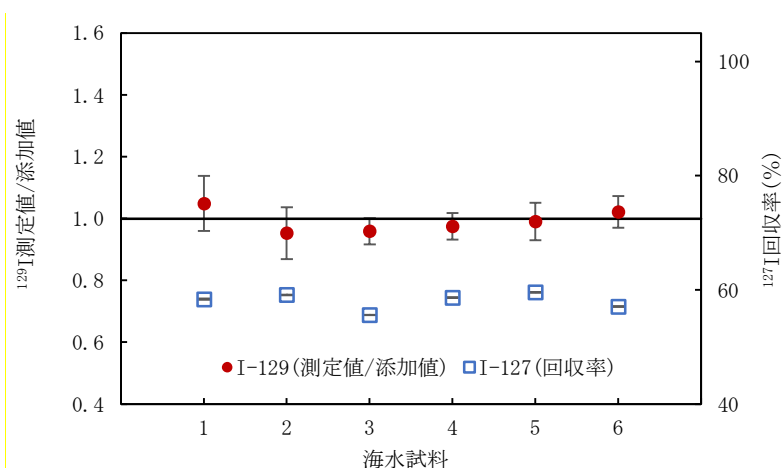


図 II. F. 3 溶媒抽出法における ^{129}I 添加試験結果

F. 2.3 環境試料の分析

(1) 手順

海水 6 試料について、F. 2. 1 の手順で分析を行った。

(2) 結果

溶媒抽出後の ^{127}I 回収率及び ^{129}I 濃度、計数率及び $^{127}\text{I}^2\text{H}$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) 計算値を表 F. 1 に示す。 ^{127}I 回収率は 36~52 % であり、添加試験より低い結果となった。添加試験では微量の ^{127}I を添加したが、環境試料はより低い ^{127}I 濃度であったためと考えられる。

²⁶⁴M. Honda et al., Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences, 18, 1-4 (2018)

海水測定試料の m/z 129 計数率は操作ブランクより高い傾向を示した。 $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) 計算値は 0.2~0.4 cps であったため、海水中の ^{127}I が溶媒抽出操作により濃縮され、 ^{127}I 水素化物が干渉したと考えられる。 IH_2 (ID) 補正後の ^{129}I 測定結果は、全て検出下限値未満であった。

表 II. F. 1 溶媒抽出後海水試料の測定結果

| 海水 No. | 濃縮倍率 | 回収率 (%) | m/z 127 計数率 (cps) ※1 | m/z 129 計数率 (cps) ※1 | $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) 計算値 (cps) ※2 | ^{129}I 濃度 (mBq/L) ※3-※4 |
|--------|------|---------|------------------------|------------------------|--|-----------------------------------|
| 1 | 20 | 36 | 1.1×10^7 | 0.56 | 0.24 | < 0.02 |
| 2 | 20 | 39 | 1.2×10^7 | 0.52 | 0.26 | < 0.02 |
| 3 | 20 | 49 | 1.6×10^7 | 0.64 | 0.34 | < 0.01 |
| 4 | 20 | 52 | 1.5×10^7 | 0.62 | 0.33 | < 0.01 |
| 5 | 20 | 49 | 1.3×10^7 | 0.40 | 0.28 | < 0.02 |
| 6 | 20 | 52 | 1.8×10^7 | 0.72 | 0.41 | < 0.01 |
| 操作 BL | - | - | 4.2×10^4 | 0.28 | 0.00 | - |

※1 ブランク及び IH_2 (ID) 補正前の計数率である。

※2 この検討における測定条件での IH_2 (ID) 生成比は 2.2×10^{-8} であった^{*265}。

※3 ブランク及び IH_2 (ID) 補正後の結果である。

※4 不検出の場合、< 検出下限値として示した。

*265 解説 C のパラメータと異なり、感度を優先し IH_2 (ID) 生成比が高い条件での測定である。

F.3 海水試料の検出可能レベル

希釈測定、溶媒抽出法の検出可能レベル及び $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) 計算値を表Ⅱ.F.2に示す。

海水の分析法は、目標とする検出下限値、許容できる手順の煩雑さに応じて決定するとよい。ただし、溶媒抽出法は ^{127}I の濃縮による $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) 干渉のおそれがあるため、 $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ 補正が必要である点に注意し、検出下限値と海水中 ^{127}I 濃度から算出した同位体比が、補正が有効な同位体比であるか（補正可能基準^{*266}以上であるか）確認すること。

表Ⅱ.F.2 海水試料の検出可能レベル及び $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ ($^{127}\text{I}^2\text{D}$) 計算値

| 分析法 | 濃縮倍率 | 供試量 (mL) | 回収率 (%) | $^{127}\text{I}^1\text{H}_2$ 計算値 (cps) ※1-※2 | 検出可能レベル (Bq/L) ※3 | 検出可能同位体比 ※4-※5 |
|------|------|----------|---------|--|--------------------|----------------------|
| 溶媒抽出 | 100 | 100 | 40 | 0.19 | 3×10^{-6} | (8×10^{-9}) |
| | 20 | 100 | 40 | 0.04 | 2×10^{-5} | 4×10^{-8} |
| | 1 | 100 | 40 | 0.002 | 3×10^{-4} | 8×10^{-7} |
| 希釈測定 | 0.02 | 1 | 100 | 0.0001 | 7×10^{-3} | 2×10^{-5} |

※1 海水中の ^{127}I 濃度を0.06 mg/Lとした。

※2 ^{127}I の1 $\mu\text{g/L}$ あたり感度を10000 cps、 IH_2 (ID) 生成比を 8×10^{-9} とした。

※3 装置検出下限を0.02 ng/L、 ^{129}I の比放射能を 6.53×10^6 Bq/gとした。

※4 (^{129}I 検出可能レベル)/(海水中 ^{127}I 濃度)によって算出した同位体比である。

※5 本測定法における補正可能基準 (9×10^{-9}) を満たさない同位体比は () 付きで表した。

*266 「3.5.2 補正適用の判断」参照。

解説 G クロスチェック結果

G.1 クロスチェック用試料

試料：溶液（ ^{129}I を添加した水溶液）

調製： ^{129}I 標準液から数 mL をメスフラスコに分取し、ヨウ化ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、水酸化リチウムを添加後、イオン交換水を標線まで加えた。

配布：調製した溶液をアンプル管に分取後封緘し、各機関に配布した。

G.2 参加機関

青森県原子力センター

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

公益財団法人 日本分析センター

G.3 分析結果

各機関の分析結果を表 II. G. 1 に示す。

表 II.G.1 クロスチェック試料分析結果

| 分析機関 | 希釈倍率 | ^{129}I 分析値 ^{*1} | 単位 ^{*3} |
|------|-------|------------------------------------|------------------|
| a | 10000 | 0.42 ± 0.024 | Bq/mL |
| | 50000 | 0.42 ± 0.025 | Bq/mL |
| b | 10000 | 0.42 ± 0.015 | Bq/g |
| | | 0.41 ± 0.012 | Bq/g |
| c | 10000 | 0.44 ± 0.01 | Bq/mL |
| | 20000 | 0.44 ± 0.01 | Bq/mL |

添加値：0.42 ± 0.01 Bq/g^{*2}

*1 分析値の誤差は繰り返し測定における標準偏差である。

*2 添加値の誤差は ^{129}I 標準溶液の不確かさ (k=2) である。

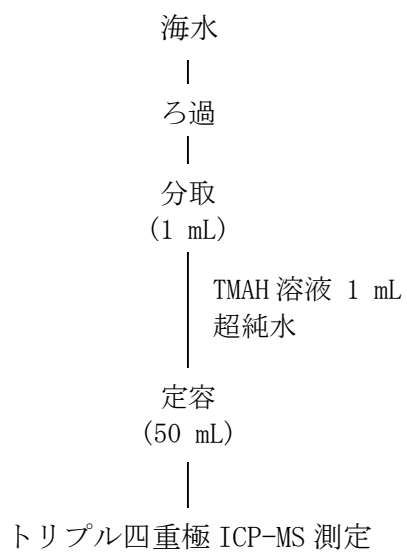
*3 校正済のピペット (1 mL) を用いて、10000 倍希釈したクロスチェック溶液を秤量した結果の平均値と標準偏差を以下に示す。

1.00 ± 0.002 g/mL (10 回測定)

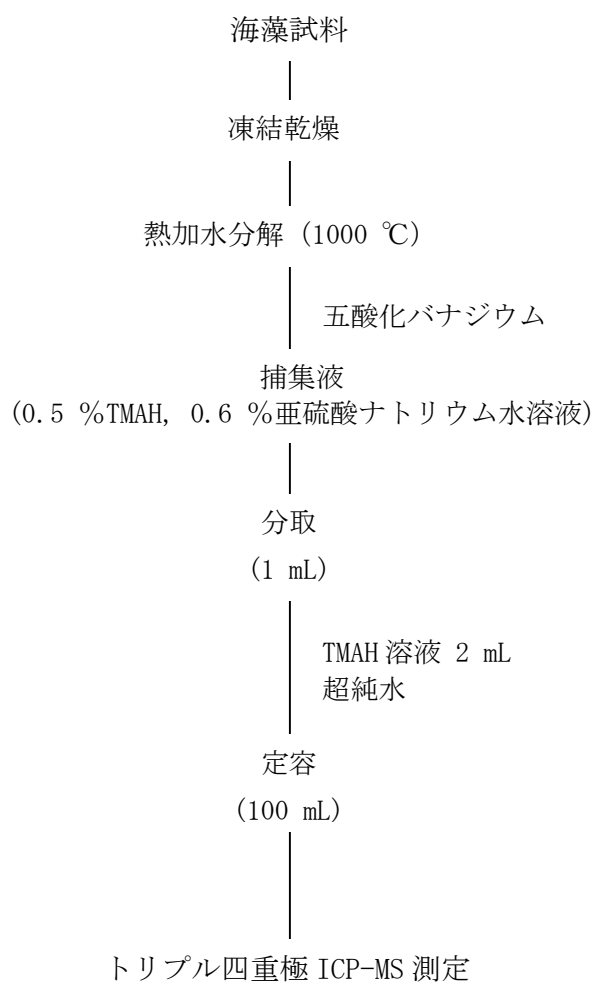
付 録

分析フロー

(1) 海水



(2) 海藻



III. 加速器質量分析法

第 1 章 大気浮遊じん

大気を吸引したろ紙を試料とする^{*267}。試料を熱加水分解し、発生したヨウ素を強塩基性捕集溶液に捕集する（図Ⅲ. 1. 1）。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 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 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 ^{127}I 量より、試料中の ^{129}I 濃度を求める。

1.1 装置・器具・試薬

(1) 装置

- 1) 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Ⅲ. 1. 2）
- 2) 電子天秤：最小表示 0.1 mg
- 3) 超純水製造装置
- 4) 遠心分離機
- 5) 乾燥器
- 6) 超音波洗浄器

(2) 器具

- 1) 石英管
 - ・石英外管（図Ⅲ. 1. 2）
 - ・石英内管（図Ⅲ. 1. 3）
- 2) バブラー管（図Ⅲ. 1. 4）^{*268}
- 3) 石英ウール
- 4) クランプ
- 5) ビーカー：100 mL、500 mL、5 L
- 6) 時計皿：100 mL ビーカー用
- 7) メスフラスコ：25 mL、50 mL、100 mL
- 8) 分液漏斗：100 mL
- 9) 50 mL プラスチック遠沈管
- 10) 26 mL スナップ管
- 11) マントルヒーター
- 12) フッ素樹脂テープ
- 13) 薬さじ及びステンレス製さじ
- 14) マイクロスパーテル
- 15) CB ボート（又は半割石英ガラス）：15 mm × 13 mm × 90 mm

^{*267} 大気浮遊じん中の安定ヨウ素（ ^{127}I ）量は、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。

^{*268} JIS 規格 G2、ISO 規格 P40（細孔の規格：40 ~ 50 μm ）。

- 16) メノウ乳鉢
- 17) デシケーター
- 18) 3 mL ガラスマイクロチューブ
- 19) マイクロピペット
- 20) ピペットチップ
- 21) ガラス棒
- 22) アルミ箔
- 23) 赤外線ランプ
- 24) ホットプレート
- 26) ガスコンロ
- 27) デシケーター

(3) 試薬

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。試薬は日本産業規格(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) 亜硝酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) : 亜硝酸ナトリウム^{*269, *271, *272} 10 g を超純水 100 mL に溶解する。
- 2) 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。
- 3) 硝酸^{*270, *271, *272} (1+13) : 硝酸 (1.38、質量分率 60 %~61 %、有害金属測定用) 1 容と超純水 13 容を混合する。
- 4) ヨウ素担体溶液 (10 mgI/mL) : ヨウ化カリウム^{*271} 約 3 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。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、超純水をメスフラスコの標線まで加える。溶液は、冷暗所に保存する。
- 5) 硝酸銀溶液 (10 mgAg/mL) : 硝酸銀^{*270, *271, *272} 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、超純水をメスフラスコの標線まで加える。

^{*269} 消防法で危険物第 1 類(酸化性固体)、第 2 類(可燃性固体)、第 3 類(自然発火性物質及び禁水性物質)、第 4 類(引火性液体)、第 5 類(自己反応性)、第 6 類(酸化性液体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

^{*270} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質(大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*271} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質(作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*272} 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

- 6) キシレン^{*271, *272, *273, *274}
- 7) アセトン^{*271, *272, *275}
- 8) メタノール^{*271, *272}
- 9) アンモニア水^{*270, *271, *272} : 質量分率 28.0 %～30.0 %
- 10) 水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 溶液^{*271, *272, *275} : 質量分率 25 %
- 11) 次亜塩素酸ナトリウム : 有効塩素量 4 %以上 (食品添加物)
- 12) ガス
 - ・酸素ガス : 純度 99.999%以上
 - ・都市ガス又はプロパンガス
- 13) ニオブ粉末^{*272}
- 14) 五酸化バナジウム^{*271, *272, *}
- 15) 超純水 : 抵抗率 18 MΩ・cm 以上に精製された水^{*276}

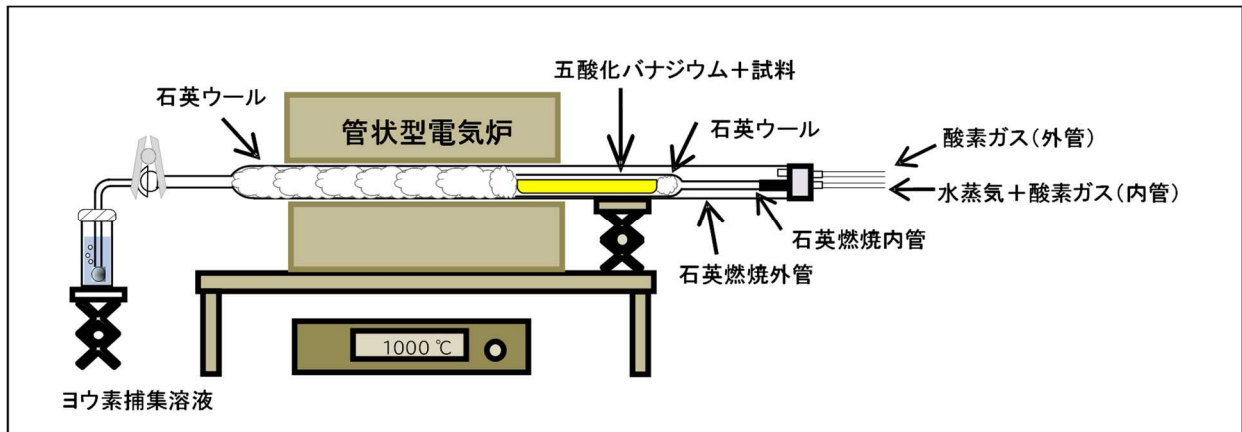
^{*273} 特定化学物質障害予防規則の第二類物質(がん等の慢性障害を引き起こす物質のうち、第1類物質に該当しないもの) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*274} 労働安全衛生法第 28 条第 3 項の規定に基づき厚生労働大臣が定める化学物質による健康障害を防止するための指針を意味する。

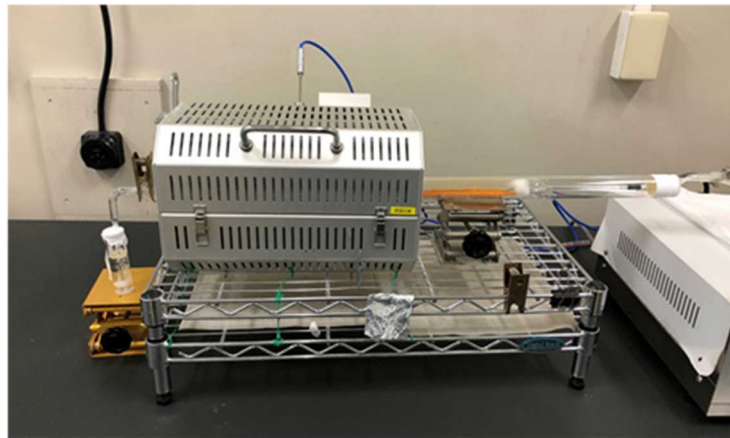
対象物質へのばく露を低減するための措置を取る必要がある。

^{*275} 消防法で危険物第1類(酸化性固体)、第2類(可燃性固体)、第3類(自然発火性物質及び禁水性物質)、第4類(引火性液体)、第5類(自己反応性)、第6類(酸化性液体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

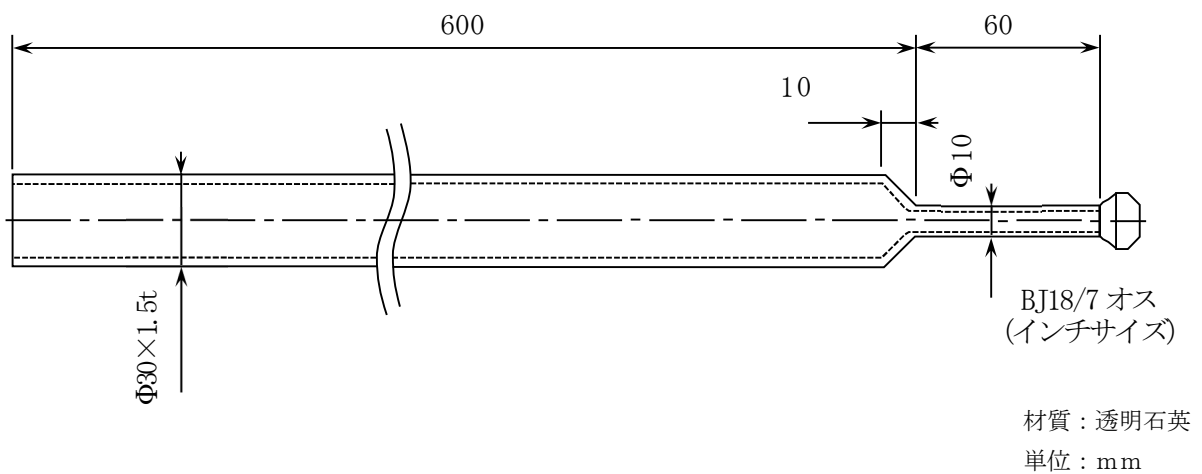
^{*276} JIS K 0211 : 分析化学用語(基礎部門)(2013)、番号 5218 の定義である。



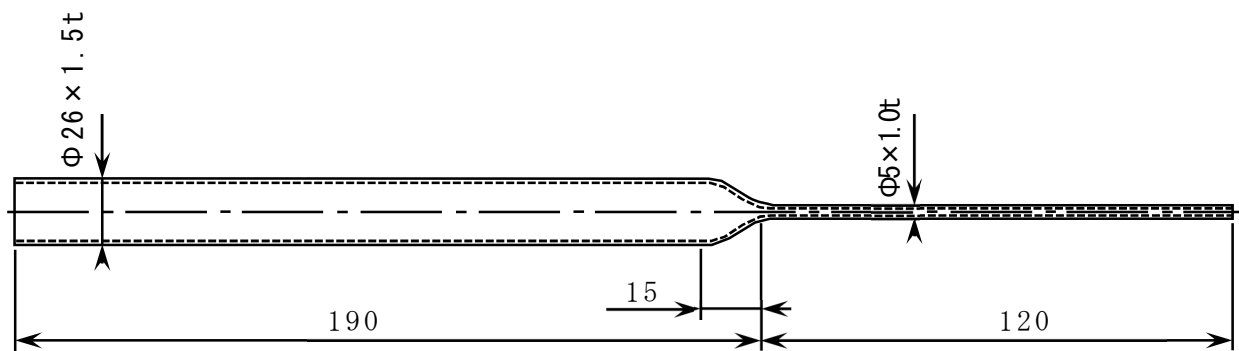
図Ⅲ. 1. 1 熱加水分解法の分析装置



図Ⅲ. 1. 2 管状型電気炉

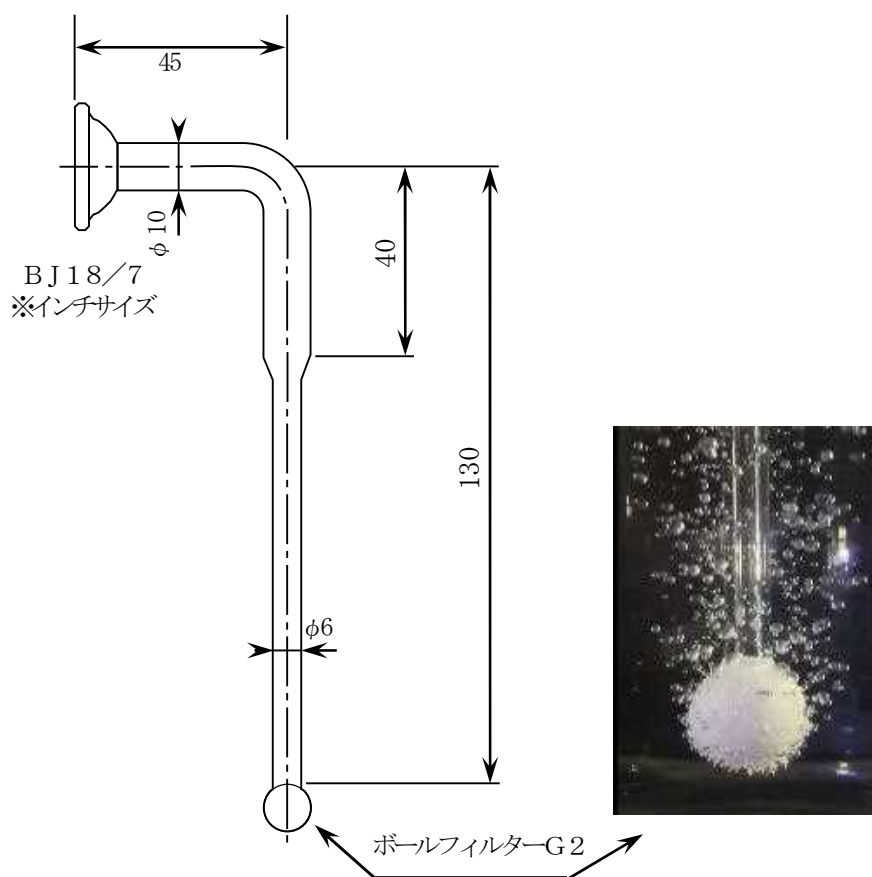


図Ⅲ. 1. 3 石英外管



材質：透明石英
単位：mm

図Ⅲ.1.4 石英内管



材質：透明石英
単位：mm

図Ⅲ.1.5 バブラー管

1.2 分析操作

1.2.1 分析の準備及び試料の前処理

(1) ガラス器具

- 1) ガラス器具をアセトン、エタノール、純水で洗浄する。
- 2) 5 L ビーカーに 1) と硝酸(1+13) を入れ、時計皿で蓋をして、ガスコンロで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) 加熱を止め、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、乾燥器にて 110℃で一昼夜乾燥する^{*277}。

(2) CB ボート（もしくは半割石英製ガラス）

- 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^{*278}。
- 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℃で一昼夜乾燥する。

(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) (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^{*279}。
- 3) 石英外管、内管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℃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^{*280}。
- 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。

(4) 試料の前処理

- 1) 大気浮遊じんを集塵したろ紙を乾燥器に入れ、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。

^{*277} メスフラスコの洗浄は、硝酸(1+13)を入れた溶液に 24 時間に含侵し、超純水で洗浄後、使用する。

^{*278} 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。

^{*279} 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。

^{*280} 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 熱加水分解によるヨウ素の捕集

(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。
- 2) マイクロピペットを用いて、超純水 8 mL、水酸化テトラメチルアンモニウム (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 の順でスナッフ管に入れ、¹²⁹I の捕集液とする。

(2) 試料の秤量、設置

- 1) 五酸化バナジウム 1 ~ 2 g を秤量し、CB ボートに半量を入れる。
- 2) 試料 1.0 g 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、試料を五酸化バナジウムで上下に挟み込む。
- 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) で調製したヨウ素捕集液入りのスナッフ管にバブラー管を入れ、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/分、外管：12.5 mL/分になるように酸素流量を調節する。
- 9) 6) のバブラー管から気泡が出ることを確認する。気泡が出ない場合は、接続箇所を確認する。

(3) 熱加水分解

- 1) マントルヒーターの電源を入れる^{*281}。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 分で移動し^{*282}、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^{*283}。
- 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 分で移動させ、加熱する。先端まで移動したら、約 5 分間保持する^{*284}。
- 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フ管を外す。
- 5) アセトンとエタノールで濡らした紙製ウエスを用いて、外管及びバブラー管に塗布したグリースを拭き取る^{*285}。

^{*281} 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。

^{*282} 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おそれがある。電気炉内は常時 1000°C を保持する。

^{*283} 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。

^{*284} 1) ~ 3) の作業中、バブラー管から気泡が出ているか常に確認する。

^{*285} 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。

- 6) マイクロピペットを用いて、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 溶液 0.14 mL、超純水 4 mL の順でバブラー管の内側、外側を洗い落とし、洗浄液が捕集液入りのスナップ管に入れる。
- 7) スナップ管を秤量し、ヨウ素捕集液の重量を計算する。
- 8) 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フッ素樹脂テープを巻き密閉し、アルミ箔で遮光保管する。

(4) 安定ヨウ素測定のための捕集液の分取

- 1) (3)の8) から 100 mL メスフラスコに一部を正確に分取する^{*286}。
- 2) 次亜塩素酸ナトリウム溶液約 0.15 mL を添加し、少量の超純水でメスフラスコ内壁付着した次亜塩素酸ナトリウム溶液を洗い落とす。約 15 分間静置する。
- 3) 2) に少量の硝酸(1+13)を入れ、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)で定容後、よく振り混ぜ測定試料溶液とする^{*287}。

1.2.3 ヨウ素の精製及び AMS 測定試料の調製

(1) ヨウ素の分離と精製 (溶媒抽出)

- 1) 1.2.2. の(4)の1) に分取後のヨウ素捕集溶液にヨウ素担体 (10 mgI/mL) 1 mL を添加し、あらかじめキシレン 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^{*288}。
- 4) 静置後、水相はあらかじめキシレン^{*289} 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)の水相を移した分液漏斗を 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 5)の分液漏斗に加え、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^{*290}。
- 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。

^{*286} 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、積算流量が 3500 ~ 4000 m³ 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。)

^{*287} 内標準元素の添加は、第 2 部に示したオンライン添加法を採用しても良い。

^{*288} ヨウ素イオン(I⁻)をヨウ素分子(I₂)に酸化する。(有機相：無色→桃色)

^{*289} キシレンのほか、ベンゼン、トルエンなども使えるが、使用上の安全確保に注意する必要がある。

^{*290} ヨウ素分子(I₂)をヨウ素イオン(I⁻)に還元する。(有機相：桃色→無色)

11) 10)をホットプレートで10 mL~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^{*291}。

(2) ヨウ化銀沈殿の作製

- 1) (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^{*292}、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) マイクロ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) マイクロ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) マイクロ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) ミクロチューブの風袋重量を秤量する。
- 7) 静置後の5)からマイクロピペットなどを用いて上澄み溶液が2 mL~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、ミクロチューブに移す。
- 8) ヨウ化銀沈殿を移したミ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) ミクロチューブの重量を秤量し、ヨウ化銀沈殿の重量を算出する。

(3) AMS測定試料の作製

- 1) (2)の9)のミ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算出した必要量の金属ニオブ粉末を秤量し、(2)の9)のミクロチューブに入れる^{*293}。
- 3) 2)をメノウ乳鉢、又はミクロチューブ内で均一になるまで十分に混合してから、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。

^{*291} 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。

^{*292} 銀担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。

^{*293} AMS測定施設装置の測定条件により、金属ニオブ粉末の添加量を調整する。

第 2 章 海水

海水中の無機ヨウ素は、多くはヨウ素酸イオン(IO_3^-)の形で存在するが、表層近傍では、ヨウ化物イオン (I^-) でも存在する。この他に、微量な溶存有機体もしくは粒子態をとるヨウ素も存在するが、本稿では、全無機ヨウ素の分析について述べる。この場合、海水試料に対して、ろ過を行い、還元剤により化学形をヨウ化物イオンにそろえる。適量のヨウ素担体(キャリア)溶液を添加し、溶媒抽出法によってヨウ素を分離・精製後、ヨウ化銀を作成し、AMS 測定試料(ターゲット)を作製する。試料中の ^{129}I 濃度は、AMS 測定で得られたターゲット中の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ の原子数比、別に測定された試料中の ^{127}I 濃度及び添加した担体量から計算される^{*294}。

2.1 装置・器具・試薬

(1) 装置

- 1) 電子天秤：最小表示 0.01 g
- 2) 超純水製造装置
- 3) 遠心分離機
- 4) 乾燥器
- 5) 振とう機
- 6) 超音波洗浄器
- 7) 真空ポンプ

(2) 器具

- 1) メンブレンフィルターユニット：0.45 μm
- 2) メスシリンダー：100 mL、1 L
- 3) ビーカー：100 mL、500 mL、1 L
- 4) 分液漏斗：1 L、2 L
- 5) メスフラスコ：100 mL
- 6) 時計皿：100 mL ビーカー用
- 7) 50 mL プラスチック遠沈管
- 8) テフロンテープ
- 9) 薬さじ及びステンレス製さじ
- 10) マイクロスパーテル
- 11) デシケーター
- 12) 3 mL ガラスマイクロチューブ
- 13) マイクロピペット
- 14) ピペットチップ
- 15) ガラス棒

^{*294} 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。

- 16) アルミ箔
- 17) 赤外線ランプ
- 18) ホットプレート
- 19) ガスコンロ
- 20) デシケーター

(3) 試薬

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。試薬は日本産業規格(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) 亜硝酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) : 亜硝酸ナトリウム^{*295, *298} 10 g を超純水 100 mL に溶解する。
- 2) 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。
- 3) アスコルビン酸溶液 (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。
- 4) 硝酸^{*296, *297, *298} (1+13) : 硝酸 (1.38、質量分率 60 %～61 %、有害金属測定用) 1 容と超純水 13 容を混合する。
- 5) 塩酸^{*296, *296, *297} (1+4) : 塩酸 (1.18、質量分率 35.0 %～37.0 %) 1 容と超純水 4 容を混合する。
- 6) ヨウ素担体溶液 (1 mgI/mL) : ヨウ化カリウム* 約 2 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。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、超純水をメスフラスコの標線まで加える。
- 7) 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、超純水をメスフラスコの標線まで加える。
- 8) ヘキサン^{*297, *299, *300}

^{*295} 消防法で危険物第 1 類(酸化性固体)、第 2 類(可燃性固体)、第 3 類(自然発火性物質及び禁水性物質)、第 4 類(引火性液体)、第 5 類(自己反応性)、第 6 類(酸化性液体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

^{*296} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質(大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*297} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質(作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*298} 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*299} 特定化学物質障害予防規則の第二類物質(がん等の慢性障害を引き起こす物質のうち、第 1 類物質に該当しないもの) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*300} 労働安全衛生法第 28 条第 3 項の規定に基づき厚生労働大臣が定める化学物質による健康障害を防止するための指針を該当する。対象物質へのばく露を低減するための措置を取る必要がある。

- 9) アセトン^{*297, *298, *301}
- 10) メタノール^{*297, *298}
- 11) アンモニア水^{*296, *296, *297} : 質量分率 28.0 % ~ 30.0 %
- 12) 次亜塩素酸ナトリウム : 有効塩素量 4 % 以上 (食品添加物)
- 13) ガス
 - ・酸素ガス : 純度 99.999 % 以上
 - ・都市ガス又はプロパンガス
- 14) ニオブ粉末^{*298}

2.2 分析操作

2.2.1 分析の準備と試料の前処理

(1) ガラス器具

1.2.1 の (1) と同様の操作を行い、ガラス器具を準備する。

(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^{*302}。
- 4) ろ過後の海水を集め、保管する。

2.2.2 ヨウ素の精製及び AMS 測定試料の調製

(1) 安定ヨウ素測定のための分取

- 1) 2.2.1 (2) の 4) より 1 mL 正確に分取し、100 mL メスフラスコに入れる^{*303}。
- 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付着した次亜塩素酸ナトリウム溶液を洗い落とす。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 μ gIn/mL) を正確に分取し、硝酸(1+13)をメスフラスコの標線まで加えた後、よく振り混ぜ測定試料溶液とする。

(2) ヨウ素の抽出及び精製

- 1) ろ過海水 1 L をメスシリンダーで測り取った後、天秤にて重量を秤量し、2 L 分液漏斗に入れる。

^{*301} 消防法で危険物第 1 類(酸化性固体)、第 2 類(可燃性固体)、第 3 類(自然発火性物質及び禁水性物質)、第 4 類(引火性液体)、第 5 類(自己反応性)、第 6 類(酸化性液体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

^{*302} 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。

^{*303} 海水の分取量は、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。

- 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^{*304}。
- 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) ヘキサン 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、ヘキサン 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。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、時々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。5 分程度静置以後、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、時々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^{*305}。
- 9) 超純水 10 mL を加え、時々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 (2) の 9) の 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液量が 5 mL~8 mL になるまで加熱沸騰させる。これをターゲット調製溶液とする^{*306}。

(3) ヨウ化銀沈殿の作製

- 1) (2) で調製したターゲット調製溶液に、超純水を加え約 10 mL とし、アンモニア水 1 mL 及び銀担体溶液 (2 mgAg/mL) 3 ~ 5 mL を加え^{*307}、ヨウ化銀(AgI)を沈殿させる。
- 2) 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) マイクロピペットなどを用いて上澄み溶液を取り除き、超純水約 10 mL とアンモニア水 0.5 mL を加え、激しく振とう後、遠心分離を行う。
- 4) マイクロ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) マイクロ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) ミクロチューブの風袋重量を秤量する。

^{*304} 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^-)

^{*305} 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、8) の操作を繰り返す。

^{*306} 残液量が少ないため、乾固しないよう注意する。

^{*307} 銀担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。

- 7) 静置後の 5) からマイクロピペットなどを用いて上澄み溶液が 2 mL~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
ンプの下で、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、ヨウ化銀沈殿の重量を算出する。

(4) AMS 測定試料の作製

- 2.2.3 の 3) と同様の操作を行い、AMS 測定試料を作製する。

第 3 章 土壌

土壌^{*308}試料を熱加水分解し、発生したヨウ素を強塩基性溶液に捕集する（図 2）。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担体溶液を添加し、溶媒抽出法を用いてヨウ素を分離・精製する。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 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 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 ^{127}I 量より、試料中の ^{129}I 濃度を求める。

海底土及び堆積物などの底質試料にも適用できる。

3.1 装置・器具・試薬

(1) 装置

- 1) 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Ⅲ. 1. 2）
- 2) 電子天秤：最小表示 0.1 mg
- 3) 超純水製造装置
- 4) 遠心分離機
- 5) 乾燥器
- 6) 超音波洗浄器
- 7) 振動ミル

(2) 器具

- 1) 石英管
 - ・石英外管（図Ⅲ. 1. 2）
 - ・石英内管（図Ⅲ. 1. 3）
- 2) バブラー管（図Ⅲ. 1. 4）^{*309}
- 3) 石英ウール
- 4) クランプ
- 5) ビーカー：100 mL、500 mL、5 L
- 6) 時計皿：100 mL ビーカー用
- 7) メスフラスコ：25 mL、50 mL、100 mL
- 8) 分液漏斗：100 mL
- 9) 50 mL プラスチック遠沈管
- 10) 26 mL スナップ管
- 11) マントルヒーター
- 12) フッ素樹脂テープ
- 13) 薬さじ及びステンレス製さじ

^{*308} 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、土試料 100 g 中に、約 0.1 mg ～ 0.4 mg の安定ヨウ素 (^{127}I) が含まれる。また、土壌中 ^{129}I 濃度は、一般に下層より表層の方が高いと報告されている。

^{*309} JIS 規格 G2、ISO 規格 P40（細孔の規格：40 ～ 50 μm ）。

- 14) マイクロスパーテル
- 15) CB ボート (又は半割石英ガラス) : 15 mm × 13 mm × 90 mm
- 16) メノウ乳鉢
- 17) デシケーター
- 18) 3 mL ガラスマイクロチューブ
- 19) マイクロピペット
- 20) ピペットチップ
- 21) ガラス棒
- 22) アルミ箔
- 23) 赤外線ランプ
- 24) ホットプレート
- 26) ガスコンロ
- 27) デシケーター
- 28) 磁製乳鉢と乳棒
- 29) 耐熱性バット

(3) 試薬

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。試薬は日本産業規格 (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) 亜硝酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) : 亜硝酸ナトリウム^{*310, *313} 10 g を超純水 100 mL に溶解する。
- 2) 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。
- 3) 硝酸^{*311, *312, *313} (1+13) : 硝酸 (1.38、質量分率 60 %~61 %、有害金属測定用) 1 容と超純水 13 容を混合する。
- 4) ヨウ素担体溶液 (10 mgI/mL) ヨウ化カリウム^{*313} 約 3 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。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、超純水をメスフラスコの標線まで加える。溶液は、冷暗所に保存する。

^{*310} 消防法で危険物第 1 類(酸化性固体)、第 2 類(可燃性固体)、第 3 類(自然発火性物質及び禁水性物質)、第 4 類(引火性液体)、第 5 類(自己反応性)、第 6 類(酸化性液体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

^{*311} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質(大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*312} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質(作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*313} 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

- 5) 硝酸銀溶液 (10 mgAg/mL) : 硝酸銀^{*312, *314} 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、超純水をメスフラスコの標線まで加える。
- 6) キシレン^{*312, *313, *315, *316}
- 7) アセトン^{*312, *313, *317} アセトン^{*, *314, *318}
- 8) メタノール^{*312, *313}
- 9) アンモニア水^{*311, *312, *317} : 質量分率 28.0 % ~ 30.0 %
- 10) 水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 溶液^{*312, *313, *317} : 質量分率 25 %
- 11) 次亜塩素酸ナトリウム : 有効塩素量 4 % 以上 (食品添加物)
- 12) ガス
 - ・酸素ガス : 純度 99.999% 以上
 - ・都市ガス又はプロパンガス)
- 13) ニオブ粉末^{*313}
- 14) 五酸化バナジウム^{*312, *313, *315}
- 15) 超純水 : 抵抗率 18 MΩ・cm 以上に精製された水^{*319}

3.2 分析操作

3.2.1 分析の準備及び試料の前処理

(1) ガラス器具

1.2.1 の (1) と同様の操作を行い、ガラス器具を準備する。

(2) CB ボート (もしくは半割石英製ガラス)

1.2.1 の (2) と同様の操作を行い、CB ボート (もしくは半割石英製ガラス) を準備する。

(3) 石英外管、内管、及び CB ボートの空焼き

1.2.1 の (3) と同様の操作を行い、石英外管、内管、及び CB ボートを空焼きする。

(4) 試料の前処理

^{*314} 毒物及び劇物取締法の対象物質 (急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*315} 特定化学物質障害予防規則の第二類物質 (がん等の慢性障害を引き起こす物質のうち、第 1 類物質に該当しないもの) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*316} 労働安全衛生法第 28 条第 3 項の規定に基づき厚生労働大臣が定める化学物質による健康障害を防止するための指針を意味する。
対象物質へのばく露を低減するための措置を取る必要がある。

^{*317} 消防法で危険物第 1 類 (酸化性固体)、第 2 類 (可燃性固体)、第 3 類 (自然発火性物質及び禁水性物質)、第 4 類 (引火性液体)、第 5 類 (自己反応性)、第 6 類 (酸化性液体) に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

^{*318} 消防法で危険物第 1 類 (酸化性固体)、第 2 類 (可燃性固体)、第 3 類 (自然発火性物質及び禁水性物質)、第 4 類 (引火性液体)、第 5 類 (自己反応性)、第 6 類 (酸化性液体) に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

^{*319} JIS K 0211 : 分析化学用語 (基礎部門) (2013)、番号 5218 の定義である。

- 1) 試料(湿土)を耐熱性バットに広げ、重量を測り記録し、乾燥器に入れ、70℃で12時間以上乾燥する。
- 2) 1)で乾燥した試料は、磁製乳鉢と乳棒を用いて軽く摩砕し、混入した石礫、植物根等を取り除きながら、2 mmふるいを用いてふるい分ける。
- 3) 振動ミルを用いて微粉碎後、混合してヨウ素分析用試料とする。

3.2.2 熱加水分解によるヨウ素の捕集

(1) ヨウ素捕集液の調製

- 1) 26 mL スナップ管の空重量を秤量する。
- 2) マイクロピペットを用いて、超純水 8 mL、水酸化テトラメチルアンモニウム (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 26 mL スナップ管に入れ、¹²⁹I の捕集液とする。

(2) 試料の秤量、設置

- 1) 五酸化バナジウム 1 ~ 2 g を秤量し、CB ボートに半量を入れる。
- 2) 試料 1.0 g 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、試料を五酸化バナジウムで上下に挟み込む。
- 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)で調製したヨウ素捕集液入りのスナップ管にバブラー管を入れ、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/分、外管：12.5 mL/分になるように酸素流量を調節する。
- 9) 6)のバブラー管からガスの気泡が出ることを確認する。気泡が出ない場合は、接続箇所を確認する。

(3) 熱加水分解

- 1) マントルヒーターの電源を入れる^{*320}。管状型電気炉の電源を入れ、電気炉の温度を1000℃に設定し昇温する。
- 2) 管状型電気炉が1000℃に達したら、電気炉内に外管を1 cm/3分で移動し^{*321}、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^{*322}。

^{*320} 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。

^{*321} 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おそれがある。電気炉内は常時1000℃を保持する。また、有機物が多い場合不完全燃焼でタールがバブラー側に付着することもある。

^{*322} 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。

- 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 分で移動させ、加熱する。先端まで移動したら、約 5 分間保持する^{*323}。
- 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紙製ウエスを用いて、外管及びバブラー管に塗布したグリースを拭き取る^{*324}。
- 6) マイクロピペットを用いて、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 溶液 0.14 mL、超純水 4 mL の順でバブラー管の内側、外側を洗い落とし、洗浄液が捕集液入りのスナップ管に入れる。
- 7) スナップ管を秤量し、ヨウ素捕集液の重量を計算する。
- 8) 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フッ素樹脂テープを巻き密閉し、アルミ箔で遮光保管する。

(4) 安定ヨウ素測定のための捕集液の分取

- 1) (3) の 8) から 100 mL メスフラスコに一部を正確に分取する^{*325}。
- 2) 次亜塩素酸ナトリウム溶液約 0.15 mL を添加し、少量の超純水でメスフラスコ内壁に付着した次亜塩素酸ナトリウム溶液を洗い落とす。約 15 分間静置する。
- 3) 2) に少量の硝酸(1+13)を入れ、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)をメスフラスコの標線まで加えた後、よく振り混ぜ測定試料溶液とする^{*326}。

3.2.3 ヨウ素の精製及び AMS 測定試料の調製

(1) ヨウ素の分離と精製 (溶媒抽出)

- 1) 3.2.2 の(4)の 1) に分取後のヨウ素捕集溶液にヨウ素担体 (10 mgI/mL) 1 mL を添加し、あらかじめキシレン 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^{*327}。
- 4) 静置後、水相はあらかじめキシレン^{*328} 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。

^{*323} 1)~3) の作業中、バブラー管から気泡が出ているか常に確認する。

^{*324} 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。

^{*325} 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、土試料の場合には、0.0 ~ 10.0 ppb の検量線に合わせて、約 0.5 ~ 1.0 mL 程度で分取する。)

^{*326} 内標準元素の添加は、第 2 部に示したオンライン添加法を採用しても良い。

^{*327} ヨウ素イオン(I⁻)をヨウ素分子(I₂)に酸化する。(有機相：無色→桃色)

^{*328} キシレンのほか、ベンゼン、トルエンなども使えるが、使用上の安全確保に注意する必要がある。

- 7) 亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) 0.5 mL を 5) の分液漏斗に加え、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^{*329}。
- 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。
- 11) 10) をホットプレートで 10 mL~20 mL まで加熱濃縮する。冷却後、50 mL プラスチック遠沈管に移し、これをターゲット調製溶液とする^{*330}。

(2) ヨウ化銀沈殿の作製

- 1) (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^{*331}、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) マイクロ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) マイクロ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) マイクロ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) ミクロチューブの風袋重量を秤量する。
- 7) 静置後の 5) からマイクロピペットなどを用いて上澄み溶液が 2 mL~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、ミクロチューブに移す。
- 8) ヨウ化銀沈殿を移したミ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) ミ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。

(3) AMS ターゲット試料の作製

- 1) (2) の 9) ミ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、(2) の 9) のミクロチューブに入れる。
- 3) 2) をメノウ乳鉢、又はミクロチューブ内で均一になるまで十分に混合してから、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。

^{*329} ヨウ素分子(I₂)をヨウ素イオン(I⁻)に還元する。(有機相：桃色→無色)

^{*330} 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。

^{*331} 銀担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。

第 4 章 海藻

海藻についてはあらかじめ凍結乾燥しておいたものを分析試料とする。試料を熱加水分解し、発生したヨウ素を強塩基性溶液に捕集する。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担体溶液を添加し、溶媒抽出法を用いてヨウ素を分離・精製する。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 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 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 ^{127}I 量より、試料中の ^{129}I 濃度を求める。

なお、海藻の品種によって試料に含まれた安定ヨウ素が異なるため、供試量を適宜に増減する必要がある^{*332}。

4.1 装置・器具・試薬

(1) 装置

- 1) 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Ⅲ. 1. 2)
- 2) 電子天秤：最小表示 0.1 mg
- 3) 超純水製造装置
- 4) 遠心分離機
- 5) 乾燥器
- 6) 超音波洗浄器
- 7) 凍結乾燥器

(2) 器具

- 1) 石英管
 - ・石英外管 (図Ⅲ. 1. 2)
 - ・石英内管 (図Ⅲ. 1. 3)
- 2) バブラー管 (図Ⅲ. 1. 4) ^{*333}
- 3) 石英ウール
- 4) クランプ
- 5) ビーカー：100 mL、500 mL、5 L
- 6) 時計皿：100 mL ビーカー用
- 7) メスフラスコ：25 mL、50 mL、100 mL
- 8) 分液漏斗：100 mL

^{*332} 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 | 安定ヨウ素濃度 [mg/kg 生] | 乾燥残分 [%] |
|--------------|-------------------|----------|
| アサクサノリ(アマノリ) | 1 ~ 30 | 5 |
| コンブ | 30 ~ 1,300 | 20 |
| ヒジキ | 30 ~ 530 | 20 |
| ワカメ | 10 ~ 130 | 5 |

^{*333} JIS 規格 G2、ISO 規格 P40 (細孔の規格：40 ~ 50 μm)。

- 9) 50 mL プラスチック遠沈管
- 10) 26 mL スナップ管
- 11) マントルヒーター
- 12) フッ素樹脂テープ
- 13) 薬さじ及びステンレス製さじ
- 14) マイクロスパーテル
- 15) CB ボート (又は半割石英ガラス) : 15 mm × 13 mm × 90 mm
- 16) メノウ乳鉢
- 17) デシケーター
- 18) 3 mL ガラスマイクロチューブ
- 19) マイクロピペット
- 20) ピペットチップ
- 21) ガラス棒
- 22) アルミ箔
- 23) 赤外線ランプ
- 24) ホットプレート
- 26) ガスコンロ
- 27) デシケーター

(3) 試薬

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。試薬は日本産業規格 (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) 亜硝酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) : 亜硝酸ナトリウム^{*334,*337} 10 g を超純水 100 mL に溶解する。
- 2) 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。
- 3) 硝酸^{*335,*336,*337} (1+13) : 硝酸 (1.38、質量分率 60 % ~ 61 %、有害金属測定用) 1 容と超純水 13 容を混合する。
- 4) ヨウ素担体溶液 (10 mgI/mL) : ヨウ化カリウム^{*336} 約 3 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。1.308 g を秤量し、超純水約 50 mL に溶解する。あ

^{*334} 消防法で危険物第 1 類(酸化性固体)、第 2 類(可燃性固体)、第 3 類(自然発火性物質及び禁水性物質)、第 4 類(引火性液体)、第 5 類(自己反応性)、第 6 類(酸化性液体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

^{*335} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質(大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*336} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質(作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*337} 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

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、超純水をメスフラスコの標線まで加える。溶液は、冷暗所に保存する。

5) 硝酸銀溶液 (10 mgAg/mL) : 硝酸銀^{*336, *337} 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、超純水をメスフラスコの標線まで加える。

6) キシレン^{*336, *337, *338, *339}

7) アセトン^{*336, *337, *340}

8) メタノール^{*336, *337}

9) アンモニア水^{*335, *336, *337} : 質量分率 28.0 % ~ 30.0 %

10) 水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 溶液^{*336, *337, *340} : 質量分率 25 %

11) 次亜塩素酸ナトリウム : 有効塩素量 4 % 以上 (食品添加物)

12) ガス

・酸素ガス : 純度 99.999% 以上

・都市ガス又はプロパンガス

13) ニオブ粉末^{*337}

14) 五酸化バナジウム^{*336, *337, *338}

15) 超純水 : 抵抗率 18 MΩ・cm 以上に精製された水^{*341}

^{*338} 特定化学物質障害予防規則の第二類物質(がん等の慢性障害を引き起こす物質のうち、第1類物質に該当しないもの) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*339} 労働安全衛生法第 28 条第 3 項の規定に基づき厚生労働大臣が定める化学物質による健康障害を防止するための指針を意味する。対象物質へのばく露を低減するための措置を取る必要がある。

^{*340} 消防法で危険物第1類(酸化性固体)、第2類(可燃性固体)、第3類(自然発火性物質及び禁水性物質)、第4類(引火性液体)、第5類(自己反応性)、第6類(酸化性液体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

^{*341} JIS K 0211 : 分析化学用語(基礎部門)(2013)、番号 5218 の定義である。

4.2 分析操作

4.2.1 分析の準備

(1) ガラス器具

1.2.1の(1)と同様の操作を行い、ガラス器具を準備する。

(2) CB ボート (もしくは半割石英製ガラス)

1.2.1の(2)と同様の操作を行い、CB ボート (もしくは半割石英製ガラス)を準備する。

(3) 石英外管、内管、及びCB ボートの空焼き

1.2.1の(3)と同様の操作を行い、石英外管、内管、及びCB ボートを空焼きする。

(4) 試料の前処理

1) 生試料(含水状態)を秤量後、ポリプロピレン製の容器に入れ、 -20°C 以下の冷凍庫内で36時間以上予備凍結させる。

2) 容器ごと凍結乾燥器に移し、真空度1Torr以下に維持しながら、連続的に凍結乾燥を行う。

3) 重量を測り記録し、微粉碎後、ヨウ素分析用試料とする。

4.2.2 熱加水分解によるヨウ素の捕集

(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) マイクロピペットを用いて、超純水8 mL、水酸化テトラメチルアンモニウム(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、 ^{129}I の捕集液とする。

(2) 試料の秤量、燃焼準備

1) 五酸化バナジウム1 ~ 1.5 gを秤量し、CB ボートに半量を入れる。

2) 試料0.5 g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、試料を五酸化バナジウムで上下に挟み込む。

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)で調製したヨウ素捕集液入りのスナップ管にバブラー管を入れ、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/分、外管:12.5 mL/分になるように酸素流量を調節する。

9) 6) のバブラー管から気泡が出ることを確認する。気泡が出ない場合は、接続箇所を確認する。

(3) 熱加水分解

- 1) マントルヒーターの電源を入れる^{*342}。管状型電気炉の電源を入れ、電気炉の温度を1000℃に設定し昇温する。
- 2) 管状型電気炉が1000℃に達したら、電気炉内に外管を1 cm/3分で移動し^{*343}、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^{*344}。
- 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分で移動させ、加熱する。先端まで移動したら、約5分間保持する^{*345}。
- 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紙製ウエスを用いて、外管及びバブラー管に塗布したグリースを拭き取る^{*346}。
- 6) マイクロピペットを用いて、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)溶液0.14 mL、超純水4 mLの順でバブラー管の内側、外側を洗い落とし、洗浄液が捕集液入りのスナップ管に入れる。
- 7) スナップ管を秤量し、ヨウ素捕集液の重量を計算する。
- 8) 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フッ素樹脂テープを巻き密閉し、アルミ箔で遮光保管する。

(4) 安定ヨウ素測定のための捕集液の分取

- 1) (3)の8) から100 mLメスフラスコに一部を正確に分取する^{*347}。
- 2) 次亜塩素酸ナトリウム溶液約0.15 mLを添加し、少量の超純水でメスフラスコ内壁に付着した次亜塩素酸ナトリウム溶液を洗い落とす。約15分間静置する。
- 3) 2) に少量の硝酸(1+13)を入れ、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)をメスフラスコの標線まで加えた後、よく振り混ぜ測定試料溶液とする^{*348}。

4.2.3 ヨウ素の精製及びAMS測定試料の調製

(1) ヨウ素の分離と精製 (溶媒抽出)

^{*342} 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。

^{*343} 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おそれがある。電気炉内は常時1000℃を保持する。また、有機物が多い場合不完全燃焼でタールがバブラー側に付着することもある。

^{*344} 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。

^{*345} 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。

^{*346} 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。

^{*347} 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、コンプの場合には、0.0～10.0 ppbの検量線に合わせて、約0.01 mL程度で分取する。)

^{*348} 内標準元素の添加は、第2部に示したオンライン添加法を採用しても良い。

- 1) 4.2.2.の(4)の1)に分取後のヨウ素捕集溶液にヨウ素担体 (10 mgI/mL) 1 mLを添加し、あらかじめキシレン 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^{*349}。
- 4) 静置後、水相はあらかじめキシレン^{*350} 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%) 1.0 mL を 5)の分液漏斗に加え、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^{*351}。
- 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%) 0.5 mL を加える^{*352}。
- 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。
- 11) 10)をホットプレートで 10 mL~20 mL まで加熱濃縮する。冷却後、50 mL プラスチック遠沈管に移し、これをターゲット調製溶液とする^{*353}。

(2) ヨウ化銀沈殿の作製

- 1) (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) 3 ~ 5 mL を加え^{*354}、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) マイクロ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) マイクロ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) マイクロ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) ミクロチューブの風袋重量を秤量する。
- 7) 静置後の 5)からマイクロピペットなどを用いて上澄み溶液が 2 mL~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。

^{*349} ヨウ素イオン(I⁻)をヨウ素分子(I₂)に酸化する。(有機相：無色→桃色)

^{*350} キシレンのほか、ベンゼン、トルエンなども使えるが、使用上の安全確保に注意する必要がある。

^{*351} ヨウ素分子(I₂)をヨウ素イオン(I⁻)に還元する。(有機相：桃色→無色)

^{*352} 桃色が消えない場合には、亜硫酸ナトリウム溶液の添加量が適宜追加する。

^{*353} 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。

^{*354} 銀担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。

- 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、ヨウ化銀沈殿の重量を算出する。

(3) AMS ターゲット試料の作製

- 1) (2)の9) 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) ヨウ化銀沈殿の重量から必要量の金属ニオブ粉末を秤量し、(2)の9)のマイクロチューブに入れる。
- 3) 2) をメノウ乳鉢、又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、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。

第 5 章 野菜

本測定法では、ハクサイ、キャベツを野菜試料の例として記載する。

あらかじめ凍結乾燥しておいたものを分析試料とする。試料を熱加水分解し、発生したヨウ素を強塩基性溶液に捕集する。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担体溶液を添加し、溶媒抽出法を用いてヨウ素を分離・精製する。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 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 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 ^{127}I 量より、試料中の ^{129}I 濃度を求める。

5.1 装置・器具・試薬

(1) 装置

- 1) 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Ⅲ. 1. 2)
- 2) 電子天秤：最小表示 0.1 mg
- 3) 超純水製造装置
- 4) 遠心分離機
- 5) 乾燥器
- 6) 超音波洗浄器
- 7) 凍結乾燥器

(2) 器具

- 1) 石英管
 - ・石英外管 (図Ⅲ. 1. 2)
 - ・石英内管 (図Ⅲ. 1. 3)
- 2) バブラー管 (図Ⅲ. 1. 4) ^{*355}
- 3) 石英ウール
- 4) クランプ
- 5) ビーカー：100 mL、500 mL、5 L
- 6) 時計皿：100 mL ビーカー用
- 7) メスフラスコ：25 mL、50 mL、100 mL
- 8) 分液漏斗：100 mL
- 9) 50 mL プラスチック遠沈管
- 10) 26 mL スナップ管
- 11) マントルヒーター
- 12) フッ素樹脂テープ
- 13) 薬さじ及びステンレス製さじ
- 14) マイクロスパーテル
- 15) CB ボート (又は半割石英ガラス)：15 mm × 13 mm × 90 mm

^{*355} JIS 規格 G2、ISO 規格 P40 (細孔の規格：40 ~ 50 μm)。

- 16) メノウ乳鉢
- 17) デシケーター
- 18) 3 mL ガラスマイクロチューブ
- 19) マイクロピペット
- 20) ピペットチップ
- 21) ガラス棒
- 22) アルミ箔
- 23) 赤外線ランプ
- 24) ホットプレート
- 26) ガスコンロ
- 27) デシケーター
- 28) ポリプロピレン製の容器

(3) 試薬

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。試薬は日本産業規格(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) 亜硝酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) : 亜硝酸ナトリウム^{*356, *358, *359} 10 g を超純水 100 mL に溶解する。
- 2) 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。
- 3) 硝酸^{*357, *358, *359} (1+13) : 硝酸 (1.38、質量分率 60 %~61 %、有害金属測定用) 1 容と超純水 13 容を混合する。
- 4) 低レベルヨウ素担体溶液 (5 mgI/mL)
- 5) 硝酸銀溶液 (10 mgAg/mL) : 硝酸銀^{*358, *359} 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、超純水をメスフラスコの標線まで加える。
- 6) キシレン^{*358, *359, *360, *361}

^{*356} 消防法で危険物第 1 類(酸化性固体)、第 2 類(可燃性固体)、第 3 類(自然発火性物質及び禁水性物質)、第 4 類(引火性液体)、第 5 類(自己反応性)、第 6 類(酸化性液体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

^{*357} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質(大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*358} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質(作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*359} 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*360} 特定化学物質障害予防規則の第二類物質(がん等の慢性障害を引き起こす物質のうち、第 1 類物質に該当しないもの) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*361} 労働安全衛生法第 28 条第 3 項の規定に基づき厚生労働大臣が定める化学物質による健康障害を防止するための指針を意味する。対象物質へのばく露を低減するための措置を取る必要がある。

- 7) アセトン^{*358, *359, *362}
- 8) メタノール^{*358, *359}
- 9) アンモニア水^{*357, *358, *359} : 質量分率 28.0 %~30.0 %
- 10) 水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 溶液^{*358, *359, *362} : 質量分率 25 %
- 11) 次亜塩素酸ナトリウム : 有効塩素量 4 %以上 (食品添加物)
- 12) ガス
 - ・酸素ガス : 純度 99.999%以上
 - ・都市ガス又はプロパンガス
- 13) ニオブ粉末^{*359}
- 14) 五酸化バナジウム^{*358, *359, *360}
- 15) 超純水 : 抵抗率 18 MΩ・cm 以上に精製された水^{*363}

^{*362} 消防法で危険物第 1 類(酸化性固体)、第 2 類(可燃性固体)、第 3 類(自然発火性物質及び禁水性物質)、第 4 類(引火性液体)、第 5 類(自己反応性)、第 6 類(酸化性液体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

^{*363} JIS K 0211 : 分析化学用語(基礎部門)(2013)、番号 5218 の定義である。

5.2 分析操作

5.2.1 分析の準備及び試料の前処理

(1) ガラス器具

1.2.1の(1)と同様の操作を行い、ガラス器具を準備する。

(2) CB ボート (もしくは半割石英製ガラス)

1.2.1の(2)と同様の操作を行い、CB ボート (もしくは半割石英製ガラス) を準備する。

(3) 石英外管、内管、及びCB ボートの空焼き

1.2.1の(3)と同様の操作を行い、石英外管、内管、及びCB ボートを空焼きする。

(4) 試料の前処理

1) 生試料(含水状態)を秤量後、ポリプロピレン製の容器に入れ、 -20°C 以下の冷凍庫内で36h以上予備凍結させる。

2) 容器ごと凍結乾燥器に移し、真空度1Torr以下に維持しながら、連続的に凍結乾燥を行う。

3) 重量を測り記録し、微粉碎後、ヨウ素分析用試料とする。

5.2.2 熱加水分解によるヨウ素の捕集

(1) ヨウ素捕集液の調製

1) 26 mL スナップ管の空重量を秤量する。

2) マイクロピペットを用いて、超純水 8 mL、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)溶液 0.09 mL、亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) 0.25 mL、超純水 8 mL の順でスナップ管に入れ、 ^{129}I の捕集液とする。

(2) 試料の秤量、燃焼準備

1) 五酸化バナジウム 2.0 g 程度を秤量し、CB ボートに約 1/3 量を入れる。

2) 試料 2.0 g を正確に秤量し、1)の上に入れる^{*364}。

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、試料を五酸化バナジウムで上下に挟み込む。

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)で調製したヨウ素捕集液入りのスナップ管にバブラー管を入れ、テフロンテープで蓋をする。

^{*364} 乾燥した野菜粉末において、作業時静電気に注意必要がある。(静電気除去装置を設置することを推奨する。また、場合により、秤量後、CB ボートに試料を移した後、移しきれず残留した試料の重量を測定し、差し引く必要がある。)

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：10.0 mL/分、外管：12.5 mL/分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) 熱加水分解

1) マントルヒーターの電源を入れる^{*365}。管状型電気炉の電源を入れ、電気炉の温度を1000℃に設定し昇温する。

2) 管状型電気炉が1000℃に達したら、電気炉内に外管を1 cm/3 分で移動し^{*366}、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^{*367}。

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 分で移動させ、加熱する。先端まで移動したら、約5分間保持する^{*368}。

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紙製ウエスを用いて、外管及びバブラー管に塗布したグリースを拭き取る^{*369}。

6) マイクロピペットを用いて、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)溶液0.05 mL、超純水4 mLの順でバブラー管の内側、外側を洗い落とし、洗浄液が捕集液入りのスナップ管に入れる。

7) スナップ管を秤量し、ヨウ素捕集液の重量を計算する。

8) 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フッ素樹脂テープを巻き密閉し、アルミ箔で遮光保管する。

(4) 安定ヨウ素測定のための捕集液の分取

1) (3)の8) から100 mL メスフラスコに一部を正確に分取する^{*370}。

2) 次亜塩素酸ナトリウム溶液約0.15 mL を添加し、少量の超純水でメスフラスコ内壁に付着した次亜塩素酸ナトリウム溶液を洗い落とす。約15分間静置する。

3) 2) に少量の硝酸(1+13)を入れ、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)をメスフラスコの標線まで加えた後、よく振り混ぜ測定試料溶液とする^{*371}。

^{*365} 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。

^{*366} 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おそれがある。電気炉内は常時1000℃を保持する。また、有機物が多い場合不完全燃焼でタールがバブラー側に付着することもある。

^{*367} 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。また、野菜など試料が熱分解時、タールを発生することにより、詰めやすい傾向がある。

^{*368} 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。

^{*369} 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。

^{*370} 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、ハクサイやキャベツの場合には、0.0～10.0 ppbの検量線に合わせて、約2 mL程度で分取する。)

^{*371} 内標準元素の添加は、第2部に示したオンライン添加法を採用しても良い。

5.2.3 ヨウ素の精製及び AMS 測定試料の調製

(1) ヨウ素の分離と精製 (溶媒抽出)

- 1) 5.2.2. の(4)の1) に分取後のヨウ素捕集溶液に低レベルヨウ素担体 (5 mgI/mL) 0.6 mL を添加し、あらかじめキシレン 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^{*372}。
- 4) 静置後、水相はあらかじめキシレン^{*373} 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 5)の分液漏斗に加え、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^{*374}。
- 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^{*375}。
- 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。
- 11) 10)をホットプレートで 5 mL 程度まで加熱濃縮する。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^{*376}。

(2) ヨウ化銀沈殿の作製

- 1) (5)で調製したターゲット調製溶液に、超純水を加え約 10 mL とし、アンモニア水 0.5 mL 及び銀担体溶液 (10 mgAg/mL) 1.5 ~ 2.5 mL を加え^{*377}、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) マイクロピペットなどを用いて上澄み溶液を取り除き、超純水約 10 mL とアンモニア水 0.5 mL を加え、激しく振とう後、遠心分離を行う。
- 4) マイクロ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) マイクロ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) ミクロチューブの風袋重量を秤量する。

^{*372} ヨウ素イオン(I⁻)をヨウ素分子(I₂)に酸化する。(有機相：無色→桃色)

^{*373} キシレンのほか、ベンゼン、トルエンなども使えるが、使用上の安全確保に注意する必要がある。

^{*374} ヨウ素分子(I₂)をヨウ素イオン(I⁻)に還元する。(有機相：桃色→無色)

^{*375} 桃色が消えない場合には、亜硫酸ナトリウム溶液の添加量が適宜追加する。

^{*376} 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。

^{*377} 銀担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。

- 7) 静置後の5)からマイクロピペットなどを用いて上澄み溶液が2 mL～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、ヨウ化銀沈殿の重量を算出する。

(3) AMS ターゲット試料の作製

- 1) (2)の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) ヨウ化銀沈殿の重量から必要量の金属ニオブ粉末を秤量し、(2)の9)のマイクロチューブに入れる。
- 3) 2)をメノウ乳鉢、又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、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。

第 6 章 牛乳

牛乳については、あらかじめ凍結乾燥しておいたものを分析試料とする。試料を熱加水分解し、発生したヨウ素を強塩基性溶液に捕集する。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担体溶液を添加し、溶媒抽出法を用いてヨウ素を分離・精製する。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 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 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 ^{127}I 量より、試料中の ^{129}I 濃度を求める。

6.1 装置・器具・試薬

(1) 装置

- 1) 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Ⅲ. 1. 2)
- 2) 電子天秤：最小表示 0.1 mg
- 3) 超純水製造装置
- 4) 遠心分離機
- 5) 乾燥器
- 6) 超音波洗浄器

(2) 器具

- 1) 石英管
 - ・石英外管 (図Ⅲ. 1. 2)
 - ・石英内管 (図Ⅲ. 1. 3)
- 2) バブラー管(図Ⅲ. 1. 4) ^{*378}
- 3) 石英ウール
- 4) クランプ
- 5) ビーカー：100 mL、500 mL、5 L
- 6) 時計皿：100 mL ビーカー用
- 7) メスフラスコ：25 mL、50 mL、100 mL
- 8) 分液漏斗：100 mL
- 9) 50 mL プラスチック遠沈管
- 10) 26 mL スナップ管
- 11) マントルヒーター
- 12) フッ素樹脂テープ
- 13) 薬さじ及びステンレス製さじ
- 14) マイクロスパーテル
- 15) CB ボート (又は半割石英ガラス)：15 mm × 13 mm × 90 mm

^{*378} JIS 規格 G2、ISO 規格 P40 (細孔の規格：40 ~ 50 μm)。

- 16) メノウ乳鉢
- 17) デシケーター
- 18) 3 mL ガラスマイクロチューブ
- 19) マイクロピペット
- 20) ピペットチップ
- 21) ガラス棒
- 22) アルミ箔
- 23) 赤外線ランプ
- 24) ホットプレート
- 26) ガスコンロ
- 27) デシケーター
- 28) ポリプロピレン製容器

(3) 試薬

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。試薬は日本産業規格(JIS)試薬を用い、JIS 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) 亜硝酸ナトリウム溶液 (10 w/v%) : 亜硝酸ナトリウム^{*379, *381} 10 g を超純水 100 mL に溶解する。
- 2) 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。
- 3) 硝酸^{*380, *381, *382} (1+13) : 硝酸 (1.38、質量分率 60 %~61 %、有害金属測定用) 1 容と超純水 13 容を混合する。
- 4) 低レベルヨウ素担体溶液 (5 mgI/mL)
- 5) 硝酸銀溶液 (10 mgAg/mL) : 硝酸銀^{*381, *382} 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、超純水をメスフラスコの標線まで加える。
- 6) キシレン^{*381, *382, *383, *384}

^{*379} 消防法で危険物第 1 類(酸化性固体)、第 2 類(可燃性固体)、第 3 類(自然発火性物質及び禁水性物質)、第 4 類(引火性液体)、第 5 類(自己反応性)、第 6 類(酸化性液体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

^{*380} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質(大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*381} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質(作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*382} 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*383} 特定化学物質障害予防規則の第二類物質(がん等の慢性障害を引き起こす物質のうち、第 1 類物質に該当しないもの) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*384} 労働安全衛生法第 28 条第 3 項の規定に基づき厚生労働大臣が定める化学物質による健康障害を防止するための指針を意味する。
対象物質へのばく露を低減するための措置を取る必要がある。

- 7) アセトン^{*381, *382, *385}
- 8) メタノール^{*381, *382}
- 9) アンモニア水^{*380, *381, *382} : 質量分率 28.0 % ~ 30.0 %
- 10) 水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 溶液^{*381, *382, *385} : 質量分率 25 %
- 11) 次亜塩素酸ナトリウム : 有効塩素量 4 % 以上 (食品添加物)
- 12) ガス
 - ・酸素ガス : 純度 99.999% 以上
 - ・都市ガスまたはプロパンガス
- 13) ニオブ粉末^{*382}
- 14) 五酸化バナジウム^{*381, *382, *383}
- 15) 超純水 : 抵抗率 18 MΩ・cm 以上に精製された水^{*386}

^{*385} 消防法で危険物第 1 類(酸化性固体)、第 2 類(可燃性固体)、第 3 類(自然発火性物質及び禁水性物質)、第 4 類(引火性液体)、第 5 類(自己反応性)、第 6 類(酸化性液体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

^{*386} JIS K 0211 : 分析化学用語(基礎部門)(2013)、番号 5218 の定義である。

6.2 分析操作

6.2.1 分析の準備及び試料の前処理

(1) ガラス器具

1.2.1の(1)と同様の操作を行い、ガラス器具を準備する。

(2) CB ボート (もしくは半割石英製ガラス)

1.2.1の(2)と同様の操作を行い、CB ボート (もしくは半割石英製ガラス) を準備する。

(3) 石英外管、内管、及びCB ボートの空焼き

1.2.1の(3)と同様の操作を行い、石英外管、内管、及びCB ボートを空焼きする。

(4) 試料の前処理

1) 生試料(含水状態)を秤量後、ポリプロピレン製容器に入れ、 -20°C 以下の冷凍庫内で36時間以上予備凍結させる。

2) 容器ごと凍結乾燥器に移し、真空度1Torr以下に維持しながら、連続的に凍結乾燥を行う。

3) 重量を測り記録し、微粉碎後、ヨウ素分析用試料とする。

6.2.2 熱加水分解によるヨウ素の捕集

(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) マイクロピペットを用いて、超純水8 mL、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)溶液0.09 mL、亜硫酸ナトリウム溶液(10 w/v%)0.25 mL、超純水8 mLの順でスナップ管に入れ、 ^{129}I の捕集液とする。

(2) 試料の秤量、燃焼準備

1) 五酸化バナジウム2.0 g程度を秤量し、CB ボートに約1/3量を入れる。

2) 試料1.5 g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、試料を五酸化バナジウムで上下に挟み込む。

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)で調製したヨウ素捕集液入りのスナップ管にバブラー管を入れ、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:10.0 mL/分、外管:11.0 mL/分になるように酸素流量を調節する。

9) 6) のバブラー管から気泡が出ることを確認する。気泡が出ない場合は、接続箇所を確認する。

(3) 熱加水分解

- 1) マントルヒーターの電源を入れる^{*387}。管状型電気炉の電源を入れ、電気炉の温度を1000℃に設定し昇温する。
- 2) 管状型電気炉が1000℃に達したら、電気炉内に外管を1 cm/3 分で移動し^{*388}、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、20 分間保持する^{*389}。
- 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 分で移動させ、加熱する。先端まで移動したら、約5分間保持する^{*390}。
- 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紙製ウエスを用いて、外管及びバブラー管に塗布したグリースを拭き取る^{*391}。
- 6) マイクロピペットを用いて、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)溶液0.05 mL、超純水4 mLの順でバブラー管の内側、外側を洗い落とし、洗浄液が捕集液入りのスナップ管に入れる。
- 7) スナップ管を秤量し、ヨウ素捕集液の重量を計算する。
- 8) 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フッ素樹脂テープを巻き密閉し、アルミ箔で遮光保管する。

(4) 安定ヨウ素測定のための捕集液の分取

- 1) (3)の8) から100 mLメスフラスコに一部を正確に分取する^{*392}。
- 2) 次亜塩素酸ナトリウム溶液約0.15 mLを添加し、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)を入れ、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)をメスフラスコの標線まで加えた後、よく振り混ぜ測定試料溶液とする^{*393}。

6.2.3 ヨウ素の精製及びAMS測定試料の調製

(1) ヨウ素の分離と精製 (溶媒抽出)

^{*387} 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。

^{*388} 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おそれがある。電気炉内は常時1000℃を保持する。また、有機物が多い場合不完全燃焼でタールがバブラー側に付着することもある。

^{*389} 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。また、野菜など試料が熱分解時、タールを発生することにより、詰りやすい傾向がある。

^{*390} 1)～3)の作業中、バブラー管から気泡が出ているか常に確認する。

^{*391} 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。

^{*392} 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、ハクサイやキャベツの場合には、0.0～10.0 ppbの検量線に合わせて、約2 mL程度で分取する。)

^{*393} 内標準元素の添加は、第2部に示したオンライン添加法を採用しても良い。

- 1) 6.2.2.の(4)の1)に分取後のヨウ素捕集溶液に低レベルヨウ素担体 (5 mgI/mL) 0.6 mL を添加し、あらかじめキシレン 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^{*394}。
- 4) 静置後、水相はあらかじめキシレン^{*395}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%) 0.1 mL を 5)の分液漏斗に加え、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^{*396}。
- 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^{*397}。
- 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。
- 11) 10)をホットプレートで 10 mL~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^{*398}。

(6) ヨウ化銀沈殿の作製

- 1) (5)で調製したターゲット調製溶液に、超純水を加え約 10 mL とし、アンモニア水 0.5 mL 及び銀担体溶液 (1 mgAg/mL) 3 ~ 5 mL を加え^{*399}、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) マイクロピペットなどを用いて上澄み溶液を取り除き、超純水約 10 mL とアンモニア水 0.5 mL を加え、激しく振とう後、遠心分離を行う。
- 4) マイクロ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) マイクロ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) ミクロチューブの風袋重量を秤量する。
- 7) 静置後の 5)からマイクロピペットなどを用いて上澄み溶液が 2 mL~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。

^{*394} ヨウ素イオン(I⁻)をヨウ素分子(I₂)に酸化する。(有機相：無色→桃色)

^{*395} キシレンのほか、ベンゼン、トルエンなども使えるが、使用上の安全確保に注意する必要がある。

^{*396} ヨウ素分子(I₂)をヨウ素イオン(I⁻)に還元する。(有機相：桃色→無色)

^{*397} 桃色が消えない場合には、亜硫酸ナトリウム溶液の添加量が適宜追加する。

^{*398} 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。

^{*399} 銀担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。

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。

(7) AMS ターゲット試料の作製

1) (2)の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) ヨウ化銀沈殿の重量から必要量の金属ニオブ粉末を秤量し、(2)の9)のマイクロチューブに入れる。

3) 2) をメノウ乳鉢、又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、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。

第 7 章 測定

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

ICP-MS 装置は、試料導入部、イオン化部 (ICP チャンバー)、インターフェース部、イオンレンズ部、質量分離部 (高周波四重極または磁場セクター)、検出部、システム制御部、データ出力部から構成される。イオン化部における ICP は、高温 (6000~10000 K) かつ高電子密度 (10^{15} / cm^3) のドーナツ構造のプラズマであるため、試料導入部のネブライザーを経由して導入された試料は、効率よくイオン化される。精製したイオンは、サンプリングコーンとスキマーコーンで構成されるインターフェース部を通過し、イオンレンズ部で軌道収束されたあと、質量分離部に取り込まれる。質量分離部では特定の質量電荷比 (質量数/電荷数: m/z) のイオンを選択し、検出部に通す。検出部で読み取り可能な信号に変換されてデータとして出力される。

^{127}I の測定では、質量電荷比 (m/z) = 127^{*400} のイオンを計測することになる。本参考部分では、第 1 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る。これは、測定試料に既知量のインジウムを加えておき、 $m/z = 127$ (ヨウ素) と $m/z = 115$ (インジウム) における信号の強度比から、 ^{127}I を定量する方法である。

7.1.1 装置・器具・試薬

(1) 装置

- 1) 電子天秤：最小表示 0.0001 mg
- 2) 超純水製造装置
- 3) 誘導結合プラズマ質量分析計：ICP-MS ^{*401}
- 4) 超音波洗浄器

(2) 器具

- 1) ビーカー：50 mL、100 mL
- 2) マイクロピペット
- 3) ピペットチップ
- 4) ガラス棒
- 5) プラスチック容器：18 mL

(3) 試薬

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。試薬は日本産業規格 (JIS) 試薬を用い、JIS 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。

^{*400} 通常の装置と条件では、+1 価 (I^+) を測定の対象とする。

^{*401} 内標準の添加は、オンライン添加法ではなく個別添加法を示す。

- 1) ^{127}I 溶液 (10 mgI/mL) : ヨウ化カリウム約 3 g を、110 °C で 3 時間乾燥後、デシケータ一内で 1 時間放冷する。ヨウ化カリウム 1.309 g を超純水で溶解し、亜硫酸ナトリウム 2.3g を加えた後、100mL メスフラスコに移し、超純水で定容にする。
- 2) インジウム標準液^{*402,*403} (In:1 $\mu\text{g/mL}$) : 市販品 (1,000 $\mu\text{gIn/mL}$) を硝酸(1+13)で 1,000 倍に希釈する。
- 3) 硝酸(1+13)^{*404,*405,*406} : 硝酸 (1.38、質量分率 60 %~61 %、有害金属測定用) 1 容と超純水 13 容を混合する
- 4) 次亜塩素酸ナトリウム : 有効塩素量 4 %以上 (食品添加物)
- 5) ^{127}I 標準液 (I:0.1~10 $\mu\text{g/mL}$) : ^{127}I 溶液 (10 mgI/mL) よりマイクロピペットを用いて、0.1、0.5、1.0、5.0、10 $\mu\text{g/mL}$ なるように、分取する。100 mL メスフラスコに移し、次亜塩素酸ナトリウム溶液 0.15 mL を添加する。少量の超純水でメスフラスコ内を洗い落とし、15 分間後、少量硝酸 (1+13) を添加し、インジウム標準液を内標元素として 0.4 mL 分取し、硝酸 (1+13) をメスフラスコの標線まで加える。よく振り混ぜ検量線用標準液とする。
- 6) ガス
 - ・ヘリウムガス : 純度 99.999%以上
 - ・アルゴンガス : 純度 99.99%以上
- 7) 超純水 : 抵抗率 18 M Ω ·cm 以上に精製された水^{*407}

7.1.2 測定前の確認

プラズマ点灯前に以下項目の確認を行う。詳しい内容及び手順は機器メーカーの手順書を確認すること。

- (1) サンプリグコーン及びスキマーコーンの汚れ^{*408}の確認
- (2) 冷却水循環装置の冷却水量^{*409}の確認
- (3) 溶液を導入しながら、ICP-MS に附随するチューブ類の劣化^{*410}の確認

^{*402} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質 (大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*403} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質 (作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*404} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質 (大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*405} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質 (作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*406} 毒物及び劇物取締法の対象物質 (急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵及び陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*407} JIS K 0211 : 分析化学用語(基礎部門)(2013)、番号 5218 の定義である。

^{*408} 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、メーカーごとの手順書に従い洗浄する。

^{*409} 冷却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。

^{*410} 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。

- (4) アルゴンガスの残量^{*411}の確認
- (5) ICP-MS の排気装置の動作確認の確認

7.1.3 測定前操作

試料の測定に先立ち、以下の操作を行う。

- (1) 装置の起動
 - 1) アルゴンガスのバルブを開ける。
 - 2) プラズマを点灯し、安定していることを確認する。
 - 3) プラズマが安定するまで約 30 分間待つ。

- (2) 測定条件の最適化
 - 1) 硝酸(1+13)を導入し、トーチまでの試料の流れを確認する。
 - 2) チューニング溶液^{*412}を用いて感度調整、マス軸調整を行う^{*413}。
 - 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作成する^{*414}。
 - 5) 分析試料、ブランク試料、確認試料の測定順序を設定し、測定する。

7.1.4 安定ヨウ素の定量

調製した ^{127}I 測定溶液に対し、以下の操作を行い、 ^{127}I を定量する。

- (1) ^{127}I の定量操作
 - 1) ^{127}I 標準液 (I:0.1~10 $\mu\text{g/mL}$) を用いて検量線用溶液を順次導入し、 m/z 127 と 115 の強度比を求め、 ^{127}I 濃度と強度比との検量線を作成する。
 - 2) 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 ^{127}I 濃度 (ng/mL) を求める^{*415}。

^{*411} 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。) 一方、可搬式液化ガスを利用する場合には、176 L 極低温容器 (液体充填用) で 120 m³ のアルゴンガスが充填されている。

^{*412} 通常はイットリウムやタリウムの標準液 (10 ng/mL 程度) を用いる。

^{*413} この調整により感度 (検出下限値など) が決まる。

^{*414} 測定時間は 3 秒、くり返し回数はそれぞれ 5 回とする。

^{*415} 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。

(2) 試料中の ^{127}I 濃度の計算

得られた結果から、試料中の ^{127}I 濃度を次式に従って計算する。

$$C = \frac{S_{127}}{P/m}$$

$$C_{127} = \frac{C_{S_{127}} \times w_{S_{127}} \times D_{S_{127}}}{10^6}$$

C : 試料中の ^{127}I 濃度 (mg/kg, mg/L 等)

C_{127} : ^{127}I 測定原液中の ^{127}I 量 (mg)

P : 分取率^{*416}

m : 供試量 (kg, L 等)

$C_{S_{127}}$: ^{127}I 測定溶液の ^{127}I 濃度 (ng/mL)

$w_{S_{127}}$: ^{127}I 測定原液の液量 (mL) ^{*417}

$D_{S_{127}}$: ^{127}I 測定原液から ^{127}I 測定溶液の希釈倍率^{*418}

^{*416} 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。

^{*417} 本法では 50 又は 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。

^{*418} 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。

7.2 加速器質量分析法による ^{129}I の定量

加速器質量分析法（以下、AMS 法；AMS = Accelerator Mass Spectrometry）は、分析対象イオンを加速器により高エネルギー（核子あたり MeV 程度）に加速した上で、質量分析を行う方法である。通常の質量分析系（エネルギー keV 程度）では目的核種の検出にとって重大な妨害となる、同重体や同重分子イオンを、加速器で得られた高い運動エネルギーを利用して排除することができる。このため、AMS 法は極めて高感度な核種分析法となる。

AMS システムの基本構成は、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（安定同位体測定システムを含む）、⑤検出器（目的核種検出用）である。現在世界で稼働している AMS 装置のほとんどが、加速器としてタンデム型静電加速器（タンデム加速器）を採用している。タンデム加速器は、入口と出口がグランド電位となっており、中央部の電極（ターミナルと呼ばれる）に高電位が付加される構造となっているため、加速する粒子は、負イオンで入射する必要がある。そのため、必然的に負イオン源と組み合わせられる。AMS 法の負イオン源としては、Cs スパッター型の固体イオン源が主流であるが、ガスイオン源が使われる場合もある。

なお、スパッターされて負イオンを供給する固体物質（AMS 法の場合は、個々の測定試料）はターゲットと呼ばれる。AMS においては、測定したい試料をイオン源装填に適した形にすることを、ターゲットを作成する、又はターゲットを準備する、などと言う。ターゲットから引き出された負イオンには、目的核種の元素以外のイオンも多量に含まれるため、低エネルギー側分析系で質量分析を行い、加速器に入射するイオンを選別する。加速器に入射した負イオンは入り口からターミナルまで加速する。ターミナル部には、荷電変換装置があり、正イオンに変換される。正イオンは、ターミナルの高電位から出口のグランド電位に向かって再度加速される^{*419}。加速後のイオンは、様々な電荷数とエネルギーを持っている。高エネルギー側の分析電磁石は、ここから特定の電荷数とエネルギーを持つイオンを選別することになる。

^{129}I の AMS 法（以下、 ^{129}I -AMS）においては、ターゲットに含まれる ^{129}I （目的核種、極微量な存在量）と ^{127}I （安定同位体、豊富に存在）の同位体比を計測することができる。低エネルギー側分析系では、質量数 129 を選別して加速器に入射するように、入射電磁石の磁場が設定されているが、電磁石に入射する際に、イオンをわずかに加速し、短時間だけ質量数 127 が加速器に入射するようにできる。このわずかな加速を行う電圧を周期的に付与することにより、質量数 129 と 127 のイオンを交互に加速器に入射する。このような方法を逐次入射（Sequential Injection）と呼んでいる。

^{129}I -AMS においては、タンデム加速器の加速電圧は 3~5 MV が用いられ、高エネルギー側では電荷数 5+ が選択されることが多い。分析電磁石は、 $^{129}\text{I}^{5+}$ に合わせて磁場が設定されている。逐次入射によって加速された $^{127}\text{I}^{5+}$ は、分析電磁石内で異なる軌道を取るため、中心軌道からずらした位置にファラデーカップを置くことによって、 $^{127}\text{I}^{5+}$ を計測することができる。一方、 $^{129}\text{I}^{5+}$ は、最終検出器まで導かれる。最終検出器は、ガスイオン検出器（Gas Ionization Chamber）が用いられることが一般的である。

^{*419} このように 2 段階に加速されることからタンデム加速器と呼ばれている。

ガスイオン検出器では、到達した $^{129}\text{I}^{5+}$ の数を数えるが、典型的には 0.1~100cps 程度の計数率である。一方、 $^{127}\text{I}^{5+}$ の計測はファラデーカップにより電流として計測され、その値は数 100 nA~数 μA といったところである。得られる同位体比は、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 10^{-14} \sim 10^{-10}$ である。このように、存在度が大きく異なり、検出法もまったく異なる場合、様々な理由により、得られた結果をそのままターゲットの持つ同位体比であるとすることはできない。同位体比が既知の標準試料を測定し、その結果で規格化することが必要である。

7.2.1 装置・器具・試薬

(1) 装置

- 1) 加速器質量分析装置^{*420}

(2) 器具

- 1) ターゲットピース (カソード) : 2.2.3 の (3) 等で作成した粉末試料をターゲットピースにプレスし、イオン源のターゲットとする。イオン源内ではターゲット自体が負極となることから、カソードとも呼ばれる。カソードは数十個まとめてターゲットホイールにセットされ、イオン源に装填し、真空引きされる。同じターゲットホイールに、未知試料及び標準試料、必要に応じてビーム調整用試料とブランク試料をセットする。なお、プレス後、ターゲットホイールのイオン源への装填・真空引き開始の時間はなるべくすること。

7.2.2 測定機器に関する注意

- (1) イオン源は定期的に洗浄しなければならない。AMS の測定を進めることは、多くの試料をスパッターすることになる。スパッターしてもイオン化しないものは、イオン源内のチャンバー内の各所に付着していく。このような汚れが甚だしくなると、測定試料へのコンタミが懸念される。
- (2) 適正な真空度。イオン源から最終検出器まで、イオンが通る空間 (ビームダクト内) は真空状態である。真空度はターボポンプで実現される程度以上の高真空が望まれる。
- (3) 加速器の安定性。加速器の変動は、イオンエネルギーの変動を招き、最終的には透過効率を落とし、測定精度に影響する。加速器を安定させるためには、日々のメンテナンスが重要であるが、高電圧による放電を防ぐためには、絶縁ガス (SF6) の露点 (絶縁ガスに混入している湿気の度合いを評価) に気をつけることも重要である。

7.2.3 測定前操作

試料測定に先立ち、以下の操作を行う。

(1) 装置の起動

^{*420} ^{129}I -AMS が可能な加速器としては、NEC 社 (National Electrostatics Corporation, USA)、HVEE 社 (High Voltage Engineering Europa, Netherlands)、Ionplus 社 (Switzerland) のものがあるが、国内では、NEC と HVEE のものがある。2023 年において、国内で ^{129}I -AMS が可能な施設は、原子力機構青森研究開発センター、同東濃地科学センター、東京大学タンデム加速器研究施設、筑波大学放射線・アイソトープ地球システム研究センター、国立環境研などがある。

- 1) ターゲットホイールをイオン源にセットし、真空引きする。
- 2) 加速器、分析系装置（静電ディフレクター及び電磁石）、レンズ類（アインツェルレンズ、静電 Q レンズ、マグネティック Q レンズ）、ステアラ、逐次入射システム、安定同位体測定用ファラデーカップ等に適切なパラメーターをセットする。
- 3) 検出器のセット（ガスイオン検出器の場合は、ガスフローや、電極への印加、エレクトロニクス等のセット等）を行う。
1)～3)は個別に行うため、順番は前後しても構わない。通常、複数のターゲットホイールを順次測定することもあるため、その場合は、加速器系、検出器系の状態は保持したまま、イオン源のみ落として、真空パージ、ホイール交換、真空引き、イオン源立ち上げ、となる。
- 4) イオン源の真空度が十分良くなったらイオン源を立ち上げ、ビームを引き出し、安定化させる。

(2) 測定装置の最適化

- 1) ビーム調整用試料からイオンを引き出し、 ^{129}I が最終検出器に最も良く到達するように、加速器系の各パラメータを最適化する。
- 2) 安定同位体測定用ファラデーカップにおける ^{127}I 電流値が最大となるように、逐次入射システムに関するパラメータ（負荷電圧、ステアラ等）を最適化する。

7.2.4 測定

(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 2.5～4.0 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。
- 2) イオン源装填用ターゲットピースにプレスし未知試料及び標準試料、必要に応じてビーム調整用試料とブランク試料をターゲットホイールにセットする。試料のヨウ化銀は極めて潮解性が高く、金属製のターゲットピースにプレスされると同時に、大気中の水分を吸着し始める。複数の試料をプレスし、都度ターゲットホイールにセットしていく間に、試料は大気と触れている。したがって、プレスしている間、ターゲットホイールを低湿度環境に保持し、かつプレス終了後は即座にイオン源にセットし、真空引きを開始する。試料が水分を吸ってしまうと、イオン源内でクロスコンタミネーションが起きやすくなる。

(2) 測定操作

- 1) 測定シーケンス（未知試料の測定時間と回数、標準試料の測定時間と回数、未知試料の測定順や、標準試料を測定するタイミング等）は、あらかじめ測定プログラムに入力しておく。実際の測定は、測定プログラムを実行することで行う。
- 2) 一つの測定が終わり、次の試料に移る場合、新しい試料から引き出されるイオンカレントは安定するまでに時間を要する。データ取得のための計測は、イオンカレントが安定

してから行うことが望ましい。通常は、このような計測開始までの予備照射も測定プログラムに入力可能である。

- 3) 異なる試料間のメモリー効果を排除するため、未知試料間にブランク試料を照射する考えもあるが、前節におけるプレスからイオン源セットまでにおける低湿度管理をしっかり行えば、不要である。

7.2.5 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ の原子数比の定量

連続測定の際、同時に標準物質^{*421}を測定し、その標準物質の値で規格化することにより、ターゲット中の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ の原子数比、 R_{Target} を求める。

供試料中の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ の原子数比、 R_{Sample} を次式に従って計算する。

$$M_C = C \times \frac{m}{126.904/N_A} \times 10^{-3}$$

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

$$R_{\text{Sample}} = R_{\text{Target}} + (M_I/M_C) \times (R_{\text{Target}} - R_{\text{Carrier}})$$

R_{Sample} : 試料中の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 原子数比

R_{Target} : 測定ターゲット中の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 原子数比

R_{Carrier} : ヨウ素担体中の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 原子数比

C : 試料中の ^{127}I 濃度 (mg/kg, mg/L 等)

m : 供試量 (kg, L 等)

W : ヨウ素担体量 (mg)

M_C : 試料中の ^{127}I の原子数

M_I : ヨウ素担体中の ^{127}I の原子数

N_A : アボガドロ数 (6.02×10^{23})

^{*421} 東京大学 MALT で使用例として、天然試料等 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の低い試料に対しては、“S-Purdue”標準試料を、人為起源 ^{129}I の影響等で比の高い試料に対しては、“S-Purdue2”標準試料を用いている。これらの標準試料は、PRIME Lab の Z94 シリーズの中の 2 つであり、その既知同位体比は、Sharma1997 に記載がある。
Z94-0597: $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}=8.378 \times 10^{-12}$ 、Z94-0596: $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}=6.3565 \times 10^{-11}$

7.2.6 ^{129}I の放射能濃度の計算

1.2.5 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 ^{127}I 濃度から、 ^{129}I の放射能濃度を次式に従って計算する。

$$M_C = C \times \frac{m}{126.904/N_A} \times 10^{-3}$$

$$A = \frac{\ln 2}{T} \times R_{\text{Sample}} \times \frac{M_C}{m}$$

R_{Sample} : 試料中の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 原子数比

C : 試料中の ^{127}I 濃度 (mg/kg, mg/L 等)

m : 供試量 (kg, L 等)

M_C : 試料中の ^{127}I の原子数

N_A : アボガドロ数 (6.02×10^{23})

A : 試料中の ^{129}I 放射能濃度 (Bq/kg, Bq/L 等)

T : ^{129}I の半減期 (4.95×10^{14} s)

7.3 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。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』^{*422}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。

AMS を用いた ¹²⁹I の分析では、現状、各 AMS 測定施設では、同一試料の繰り返し測定による標準偏差と標準試料の測定結果のズレを用いて誤差を付加されることが、一般的であるが、不確かさの評価には、各施設の AMS 測定装置に大きく依存することである。一方、標準試料の標準化や、ラボ間での比較実験などが実施されている。重要なのは、測定結果の報告に際しては、どのような標準試料を用いたかを明記し、AMS 測定上の誤差に起因する部分と、標準試料の‘既知’の値の不確かさに起因する部分を、明確に切り分けておくことである。

また、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、各分析機関が得られた分析結果の一致/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。

7.4 検出下限値

AMS による放射性核種の検出下限値を考える場合には、AMS の特性をよく理解しなければならない。¹²⁹I-AMS の場合、極微量の放射性同位体である ¹²⁹I は検出器でイオンを一つ一つ数えるのに対して、安定同位体 ¹²⁷I はファラデーカップにより電流として測定する。そのため、測定系におけるバックグラウンドは、検出器におけるノイズカウントで決まり、許容可能な長い測定時間 (例えば 10 時間程度) を考えてもほぼゼロである。しかし現実の試料の測定では、多くの試料では、前処理で担体 (キャリア) を用いる。現在知られている最も ¹²⁹I/¹²⁷I 比の小さい担体として Woodward Iodine があるが、 $1\sim 1.5\times 10^{-14}$ といわれている。すなわち、担体を使う以上は、これが実質的な AMS のバックグラウンドとなる。実試料 (未知試料) から作成したターゲット中の ¹²⁹I/¹²⁷I 比は、試料の ¹²⁹I 含有量、試料の供試量、および担体の量で決まる。バックグラウンド近辺では、測定誤差はほぼ、¹²⁹I のカウント数 (統計誤差) で決まる。そこで、未知試料の ¹²⁹I/¹²⁷I とブランク (通常担体から直接作成したターゲット) との差が統計的に有意となるところが、検出下限値ということになる。

とはいえ、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}=1\sim 1.5\times 10^{-14}$ という同位体比は極めて小さく、現代の環境試料の多くは、これより有意に高い同位体比をもつターゲットを作成可能である。十分に高い ¹²⁹I 量を含んでいる試料に対しては、より入手しやすい一般のヨウ素試薬 ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}=1.5\sim 1.7\times 10^{-13}$) を担体として用いることも可能である。

^{*422} JIS Z 8404-1 : 測定の不確かさ-第 1 部, JIS Z 8404-1:2018 (2018)

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。現状では、AMS 法を用いた ^{129}I 分析法における不確かさの算出は各分析機関の測定装置に大きく依存し、トレーサビリティ体制が国際機関により配布された標準試料を用いることが一般的である。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

AMS を用いた ^{129}I 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、標準物質を用いて校正する測定装置 (AMS) 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。使用者が必要な標準物質を使用する場合には、国家標準にトレーサブルな標準物質を、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できる場合にもある。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、8.1.2 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)、前処理、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

AMS 法を用いた ^{129}I 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。

(1) AMS 装置

定期的に AMS 装置を点検し、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。

1) 装置立ち上げ時の確認

- ・電源
- ・ガス
- ・PC 及び解析ソフトの動作

2) 機器調整時の確認

- ・感度
- ・装置バックグラウンド

3) 標準物質の測定

- ・標準物質測定結果のバラつき

(2) ICP-MS

定期的に 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^{*423}。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

- ・電源
- ・ガス
- ・PC 及び解析ソフトの動作

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

(3) 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

^{*423} 詳細は「JIS K 0133：誘導結合プラズマ質量分析通則(2022)」参照。

*424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^{*425}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。

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 E_n スコア等がある。

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

*425 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があるが、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）。

解 説

解説 A ヨウ素 129 分析用標準物質について

分析方法・分析値を評価するため、標準物質の使用が不可欠である。また、標準物質は、分析値の評価のみならず、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質量分析法に使用可能な分析標準物質を整理して、表Ⅲ. A. 1 を示す。

表Ⅲ. A. 1 ^{129}I (^{127}I) 分析用の標準物質^{※1}

| cc | | 配付機関 | 配付番号 | グレード | $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ | | ^{129}I 濃度 | | ^{127}I 濃度 | | 備考 ^{※2} |
|------|------------------------------------|------|-----------------------|------|--|-------------------|---|--------|------------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| 海水 | Sea water | IAEA | 418 ^{*426} | CRM | | | $3.2 \pm 0.3 \times 10^{-7}$ | Bq/L | | | 認証値 (^{129}I 濃度) (k=2) |
| 土壌 | Soil (Chelnobyl) | IAEA | 375 ^{*427} | RM | 1.72 | $\times 10^{-7}$ | $0.0017 \pm (0.0013-0.0021)$ | Bq/kg | 1.47 ± 0.08 | mg/kg | 推奨値 (^{129}I 濃度) (95%CI) |
| 土壌 | Soil (San Joaquin) | NIST | 2709a ^{*428} | SRM | 2.3 | $\times 10^{-10}$ | 6.5 ± 2.6 | mBq/g | 4.7 ± 0.5 | mg/kg | 文献値 |
| 堆積物 | Sediment (Bikini Atoll) | IAEA | 410 ^{*429} | CRM | 1.35 ± 0.34 | $\times 10^{-10}$ | $1.3 \pm 0.04 \times 10^{-5}$ | Bq/kg | 0.015 | $\mu\text{g}/\text{mg}$ | 文献値 |
| 堆積物 | Sediment (Pacific Ocean) | IAEA | 412 ^{*430} | CRM | | | 0.000299 ± 0.000090 | Bq/kg | | | 情報値 (^{129}I 濃度) (k=2) |
| 堆積物 | Sediment (Buffalo River) | NIST | 8704 ^{*431} | RM | | | | Bq/kg | 3.97 ± 0.10 | mg/kg | 文献値 |
| 堆積物 | Sediment (Freshwater Lake) | NIST | 4354 ^{*432} | | | | $0.0774 \pm 0.0285 \sim$ 0.0850 ± 0.0665 | Bq/kg | 7.075 ± 0.567 | $\mu\text{g}/\text{g}$ | 文献値 |
| 堆積物 | Sediment (Ocean) | NIST | 4357 ^{*433} | SRM | $(4.16 \pm 0.452$ $\sim 4.88 \pm 0.1945)$ | $\times 10^{-8}$ | $1.05 \pm 0.0281 \sim$ 1.14 ± 0.0931 | mBq/kg | (approximately) 3.1 | $\mu\text{g}/\text{g}$ | 文献値 |
| 海藻 | Kelp Powder | NIST | 3232 ^{*434} | SRM | | | | | 944 ± 88 | mg/kg | 認証値 (^{127}I 濃度) (k=2) |
| 海藻 | Seaweed (Fucusulosus) | IAEA | 446 ^{*435} | CRM | 8.3 ± 1.3 | $\times 10^{-8}$ | 0.13 ± 0.02 | mBq/g | 0.23 | $\mu\text{g}/\text{mg}$ | 文献値 |
| 海藻 | Seaweed (Radionuclide Standard) | NIST | 4359 ^{*436} | SRM | | | $0.0148 \sim 0.0151$ | mBq/g | | | 情報値 (^{129}I 濃度) |
| | | | | | $2.02 \sim 2.71$ | $\times 10^{-9}$ | 0.0142 ± 0.05 | mBq/g | 1.098 | $\mu\text{g}/\text{mg}$ | 文献値 |
| 牡蠣 | Oyster tissue | NIST | 1566a ^{*437} | SRM | | | | | 4.46 ± 0.42 | mg/kg | 推奨値 |
| 植物 | Peach Leaves | NIST | 1547 ^{*438} | SRM | | | | | 0.3 | | 文献値 |
| 植物 | tomato Leaves | NIST | 1573a ^{*439} | | | | | | 0.85 | mg/kg | 文献値 |
| 乾燥全卵 | whole egg powder | NIST | 1845a ^{*440} | SRM | | | | | 3.03 ± 0.10 | mg/kg | 推奨値 |
| 牛乳 | Milk Powder | NIST | 8435 ^{*441} | RM | | | | | 2.3 ± 0.4 | mg/kg | 参考値 (^{127}I 濃度) (95%CI) |
| 牛乳 | Milk Powder | NIST | 1549a ^{*442} | SRM | | | | | 3.34 ± 0.30 | mg/kg | 推奨値 |
| 母乳 | Human Milk | NIST | 1953 ^{*443} | RM | | | | | 193 ± 2 | mg/kg | 参考値 (^{127}I 濃度) (95%CI) |

^{※1} 一部分の標準物質は、売り切れ、又は一時的に販売中止となる場合がある。各頒布機関よりの最新情報を確認する必要がある。

^{※2} 認証値：Certified Value、推奨値：Recommended Value、参考値：Reference value、情報値：Information value、文献値：(Reference) Paper Value

-
- *426 IAEA Reference Sheet, Certified Reference Material IAEA-418, Iodine-129 in Mediterranean Sea Water, 2014
- *427 IAEA Reference Sheet, Reference Material IAEA-375, Radionuclides and Trace Elements in Soil, 2000
- *428 S. Szidat et al: Analysis of iodine-129 in environmental materials Quality Assurance & Applications, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 244(1), 45-50, 2000
- *429 Certification of Massic Activities of Radionuclides in IAEA-410 Bikini Atoll Sediment, IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series No. 53,11,2018
- *430 IAEA Reference Sheet, Reference Material IAEA-412, Radionuclides in Pacific Ocean Sediment, 2022
- *431 A. A. Marchetti et al: Determination of total iodine and sample preparation for AMS measurement of 129I in environmental matrices, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 123(1), 352-355, 1997
- *432 J. Qiao et al: Speciation Analysis of 129I, 137Cs, 232Th, 238U, 239Pu and 240Pu in Environmental Soil and Sediment, Applied Radiation and Isotopes, 70(8), 1698-1708, 2012
- *433 J. Okeson et al: A comparative study of 129I content in environmental standard materials IAEA 375, NIST SRM 4354 and NIST SRM 4357 by Thermal Ionization Mass Spectrometry and Accelerator Mass Spectrometry, Applied Radiation and Isotopes, 126, 54-57, 2017
- *434 NIST, Certificate of Analysis Standard Reference Material 3232, Kelp Powder (Thallus laminariae), 2019
- *435 Q. Liu et al: Preliminary Investigation on the Rapid and Direct AMS Measurement of 129I in Environmental Samples without Chemical Separation, Radiocarbon, 58(1), 147-156, 2016
- *436 Q. Liu et al: Preliminary Investigation on the Rapid and Direct AMS Measurement of 129I in Environmental Samples without Chemical Separation, Radiocarbon, 58(1), 147-156, 2016
- *437 NIST Certificate of Analysis, Standard Reference Material 1566a Oyster Tissue, 1989
- *438 NIST Certificate of Analysis, Standard Reference Material 1547 Peach Leaves, 2022
- *439 R. R. Rao et al: Microwave acid digestion and preconcentration neutron activation analysis of biological and diet samples for iodine, Anal. Chem., 63(13), 1298-1303, 1991
- *440 NIST Certificate of Analysis, Reference Material 1845a Whole Egg Powder, 2020
- *441 NIST Certificate of Analysis, Reference Material 8435 Whole Milk Powder, 2008
- *442 NIST Certificate of Analysis, Standard Reference Material@ 1549a Whole Milk Powde, 2022
- *443 NIST Certificate of Analysis, Reference Material 1953 Human Milk, 2017

解説 B $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ の原子数比について

自然界におけるヨウ素の挙動を調べるトレーサーとして $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 原子数比を用いることが重要である。 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 原子数比は、試料中の ^{129}I 濃度の微増を鋭敏に反映し、 ^{129}I 濃度を簡便かつ定量的にモニタリングするための優れた指標である。自然界においては、ヨウ素の挙動を調べるトレーサーとして $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 原子数比を用いることは重要である。

^{129}I としては、宇宙線との核反応による放射化生成物の天然由来のほか、核実験の核分裂生成物、や核燃料再処理施設からの放出、及び原発事故などにより、自然界に存在している。現状では、核燃料再処理施設からの放出が、主な放出源である（表 B. 1）。したがって ^{129}I の施設からの放出及び蓄積に関する施設寄与の判定には、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 原子数比が極めて重要である。

表Ⅲ. B. 1 ^{129}I の放出源^{*444}

| 放出源 | インベントリ/ 放出量 (kg) | $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 原子数比 |
|---|---------------------|--|
| 天然 | 250 | $\sim 1 \times 10^{-12}$ |
| 核兵器実験 | 57 | $10^{-11} \sim 10^{-9}$ |
| EU の核燃料再処理施設 (NFRP) から海洋への放出 (2008 年まで) | 5,600 | $10^{-8} \sim 10^{-6}$ (北海及び周辺海域) |
| EU の核燃料再処理施設 (NFRP) から大気への放出 (2007 年まで) | 440 (ガス) | $10^{-8} \sim 10^{-6}$ (西ヨーロッパの雨水、河川、湖沼水) $10^{-6} \sim 10^{-3}$ (施設周辺の土壌や植物) |
| Hanford の核燃料再処理施設から大気への放出 | 275 | $10^{-6} \sim 10^{-3}$ (施設周辺の大気) |
| チェルノブイリ原子力発電所事故 | 1.3 ~ 6 | $10^{-8} \sim 10^{-6}$ (汚染地域) |
| 福島第一原子力発電所事故 (大気への放出) ^{*445} | 0.79 ~ 1.1 | $10^{-8} \sim 10^{-7}$ |

^{*444} X. Hou, et al. Analytica Chimica Act., 632, 2, 181-196, 2009

^{*445} M. Honda, Chikyugaku (Geochemistry) 55, 176-192, 2021

解説C クロスチェック結果

加速器質量分析法において、分析法の妥当性を確認するため、本測定法に記載されているAMS法を用いて、環境試料と標準試料のクロスチェックを実施した。実施機関は、東京大学、と公益財団法人日本分析センターである。

千葉県で採水した海水をろ過し、1 L 試薬瓶に入れ、環境試料とした。クロスチェックの結果が表Ⅲ.C.1に示した。

表Ⅲ.C.1 環境試料のクロスチェック結果*1

| 試料 | 実施機関 | ^{129}I (mBq/kg) | $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 原子数比*1 |
|------------|------|---------------------------------|---|
| 海水 (千葉) | A | $(2.4 \pm 0.09) \times 10^{-5}$ | $(7.1 \pm 0.02) \times 10^{-11}$ |
| | | $(3.0 \pm 0.10) \times 10^{-5}$ | $(8.8 \pm 0.03) \times 10^{-11}$ |
| | | $(2.6 \pm 0.08) \times 10^{-5}$ | $(7.6 \pm 0.02) \times 10^{-11}$ |
| | B | $(2.6 \pm 0.10) \times 10^{-5}$ | $(7.8 \pm 0.29) \times 10^{-11}$ |

*1 : ^{129}I 濃度及び $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 原子数比に付した誤差は、「標準試料の測定の繰り返し誤差」と「未知同一試料の統計誤差」を合成したものである。

また、IAEAより頒布された標準試料 IAEA-412 (Pacific Ocean Sediment) を用いて、茶褐色試薬瓶に約 3g 程度入れたものをクロスチェック試料とした。クロスチェック結果が表Ⅲ.C.2に示した。

表Ⅲ.C.2 標準試料のクロスチェック結果*2

| 試料 | 実施機関 | ^{129}I (mBq/kg 乾物) | $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 原子数比*1 |
|--|------|---------------------------------|---|
| IAEA412*3 (Pacific Ocean Sediment) | A | 0.333 ± 0.011 | $(1.26 \pm 0.04) \times 10^{-9}$ |
| | | 0.321 ± 0.008 | $(1.22 \pm 0.03) \times 10^{-9}$ |
| | | 0.293 ± 0.010 | $(1.16 \pm 0.04) \times 10^{-9}$ |
| | B | 0.340 ± 0.007 | $(1.28 \pm 0.03) \times 10^{-9}$ |

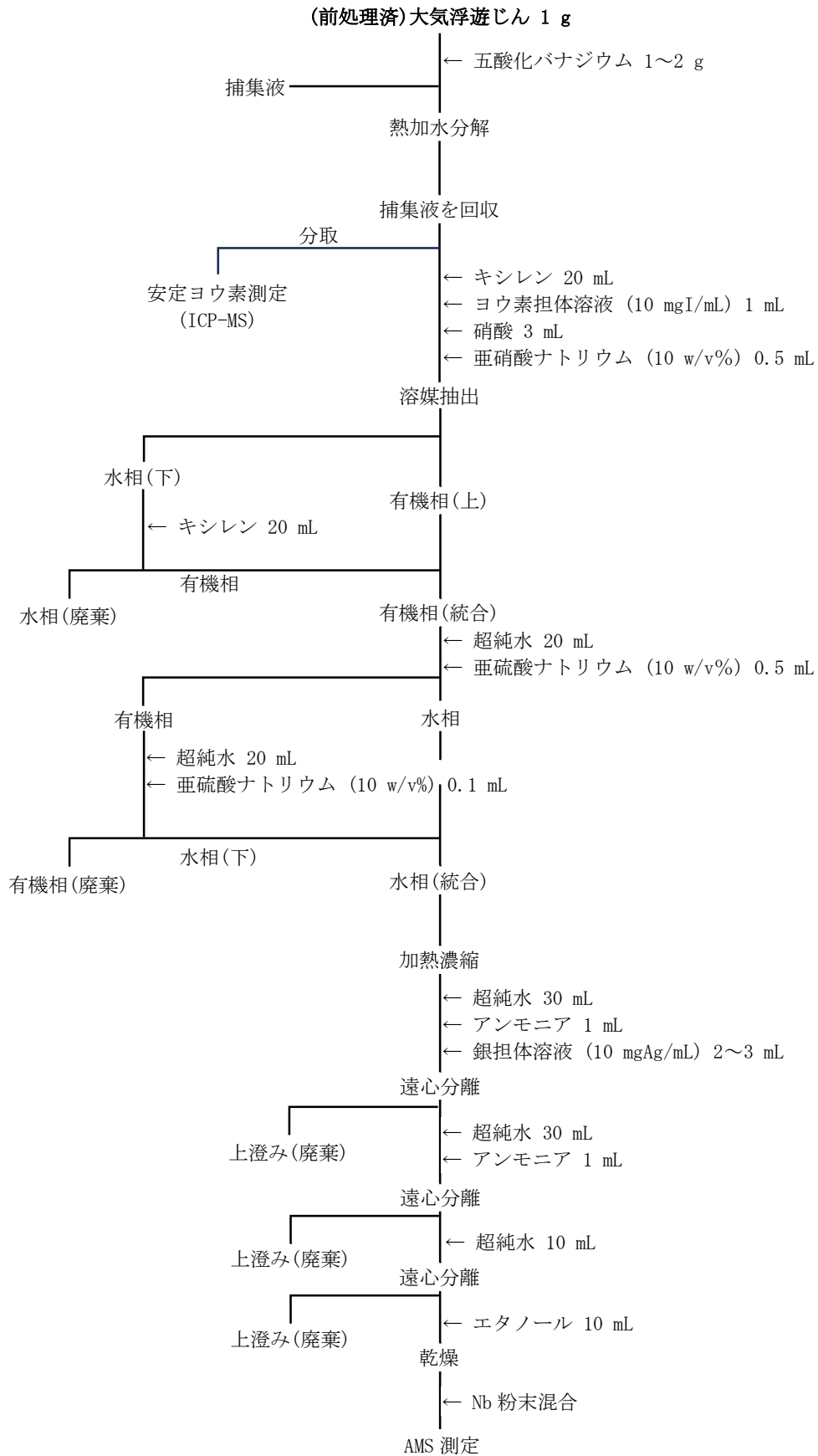
*2 : ^{129}I 濃度及び $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 原子数比に付した誤差は、「標準試料の測定の繰り返し誤差」と「未知同一試料の統計誤差」を合成したものである。

*3 : 情報値 (Bq/kg based on dry mass) : $0.000299 \pm 0.000090 \text{ Bq kg}^{-1}$ (IAEA-412_Rev.05 / 2021-09-16)

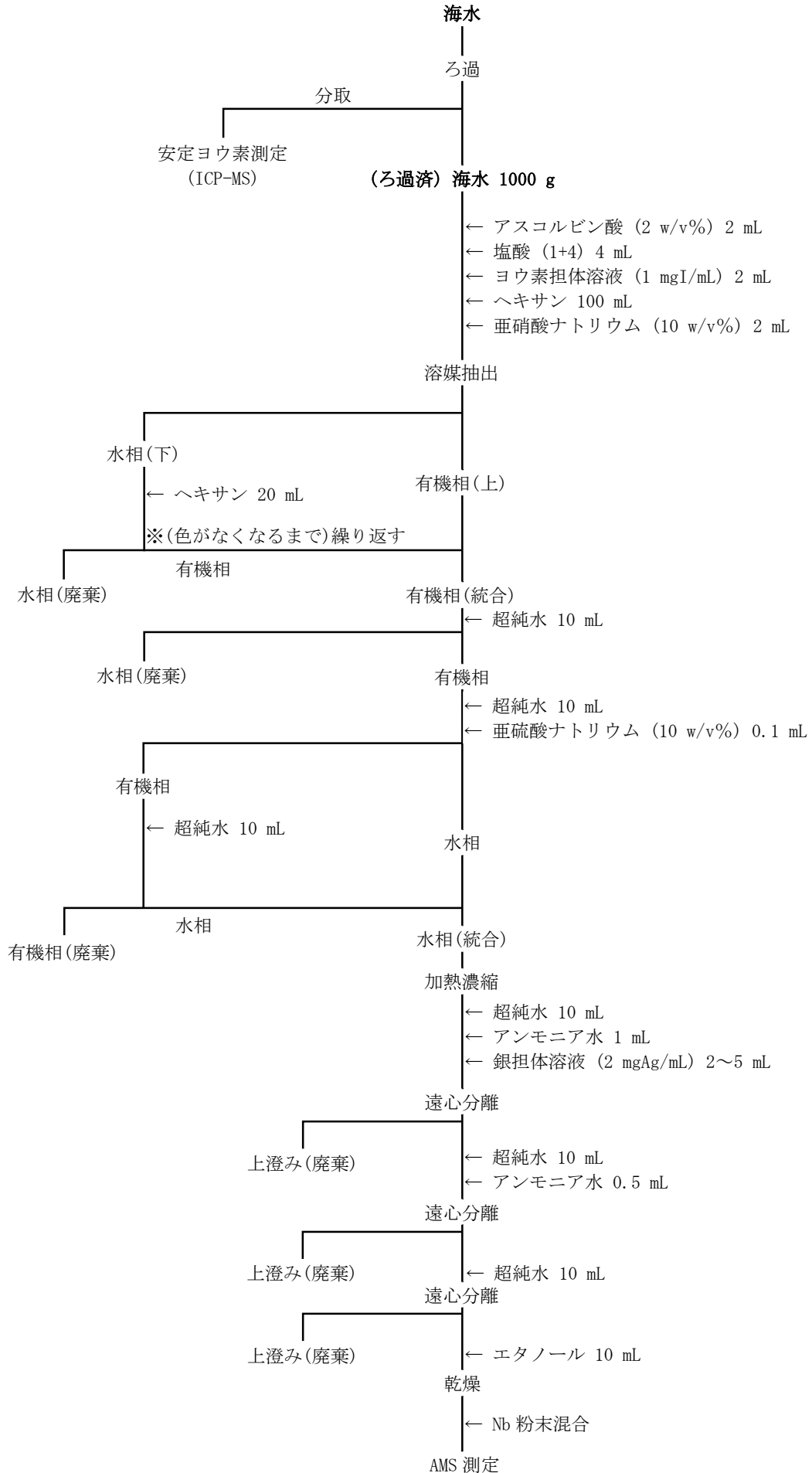
付 録

分析フロー

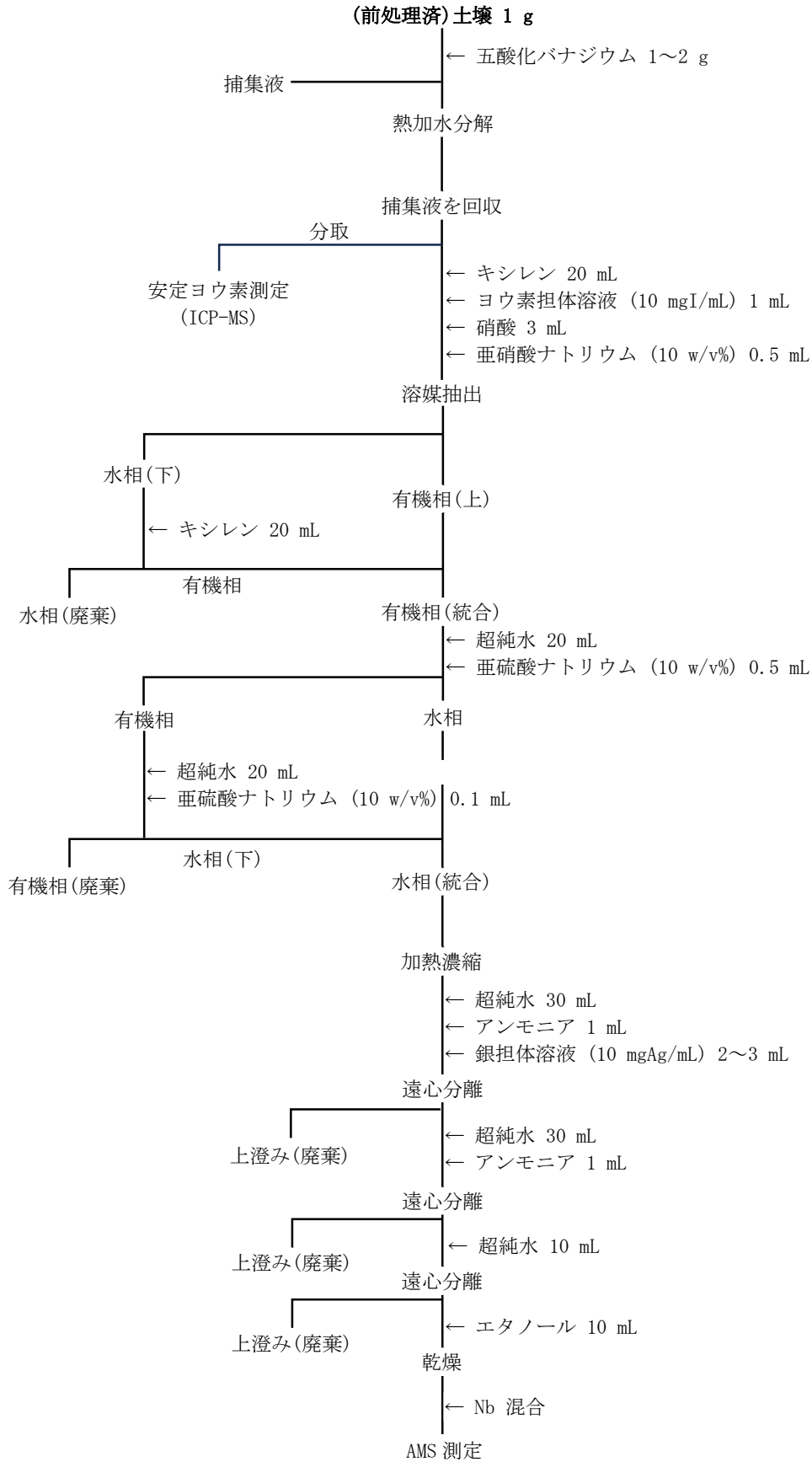
(1) 大気浮遊じん試料



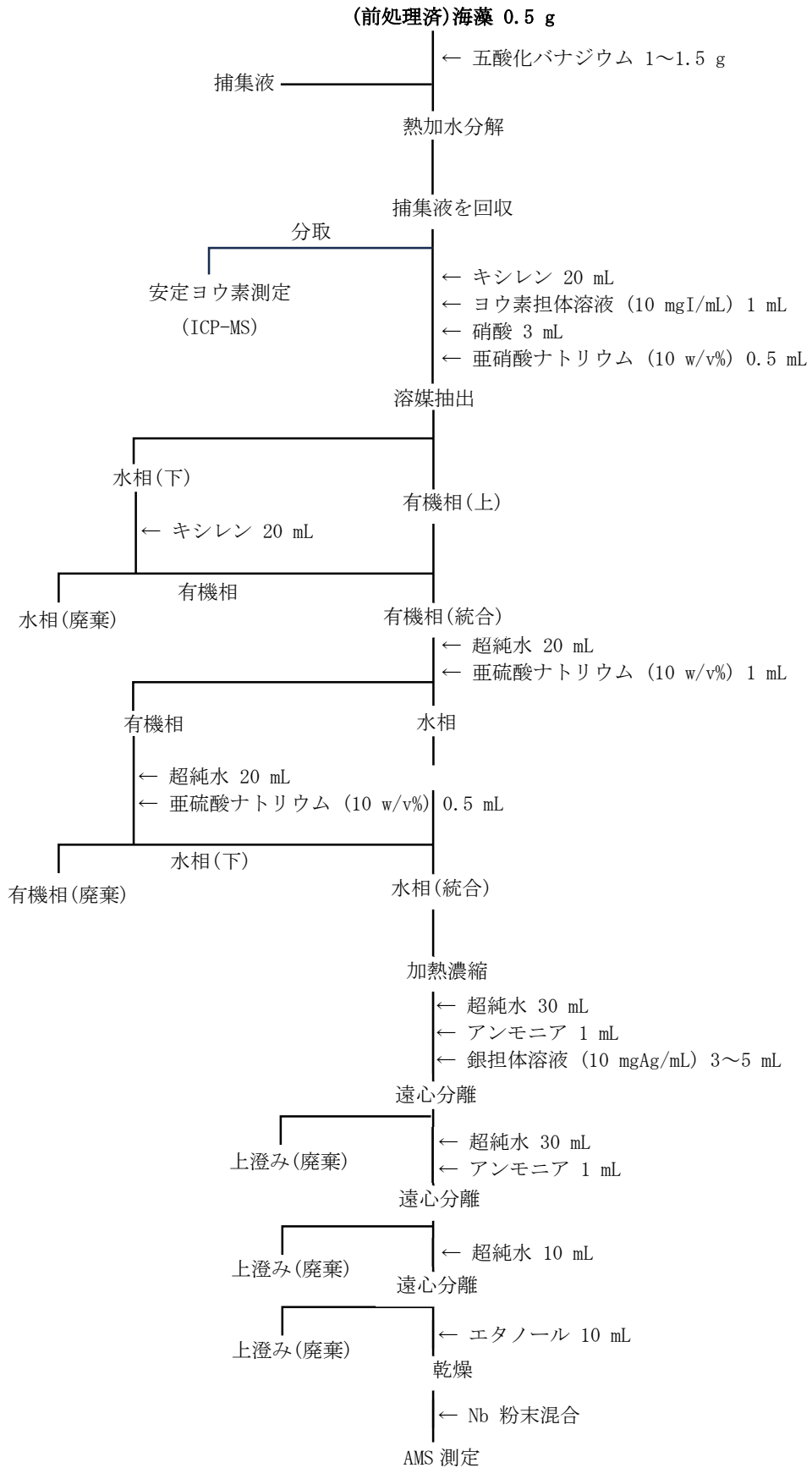
(2) 海水試料



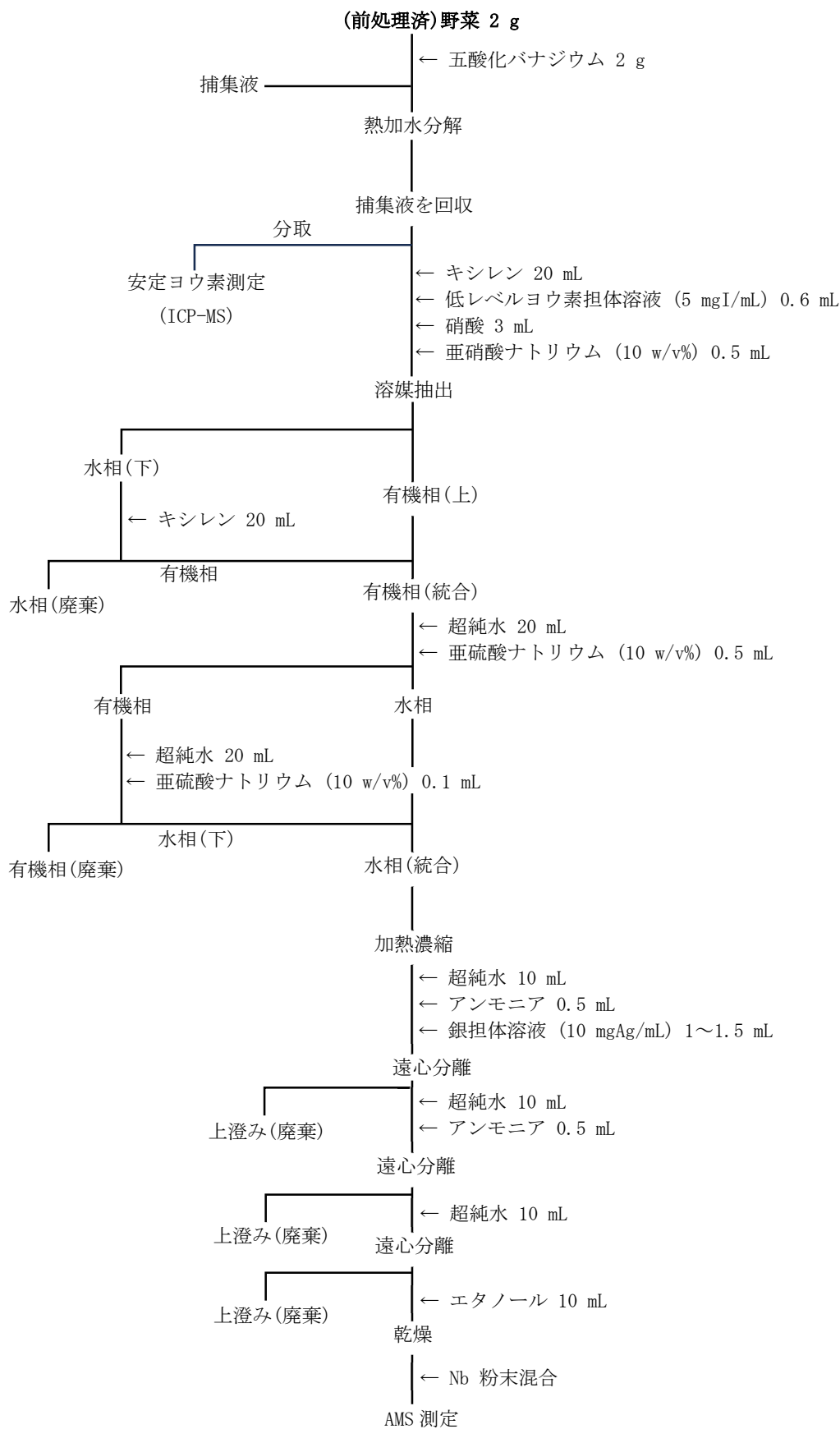
(3) 土壤



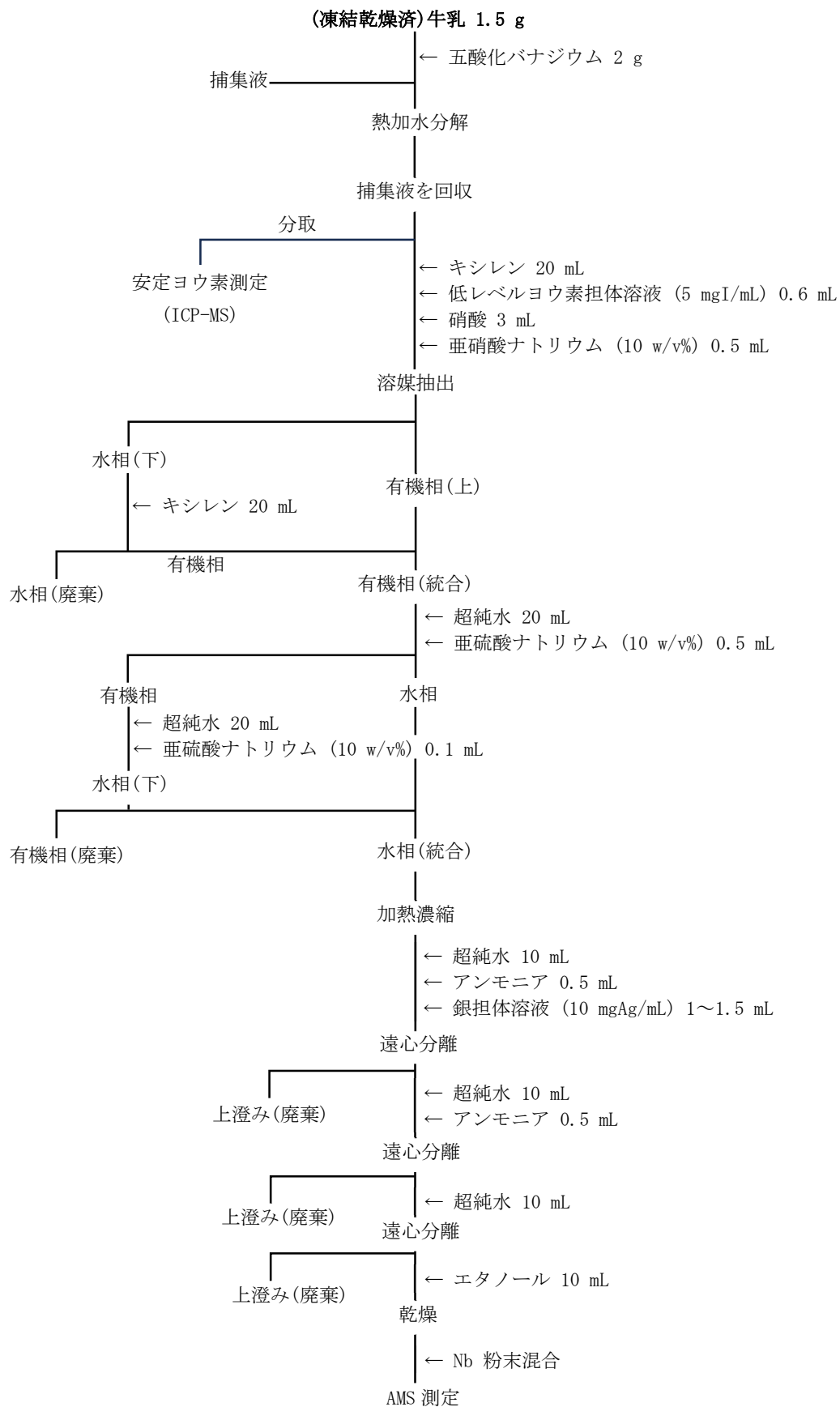
(4) 海藻



(5) 野菜



(6) 牛乳



共 通

共通 A ^{129}I の核データと壊変図

本測定法では、米国 NNDC (National Nuclear Data Center) が公表している ENSDF (Evaluated Nuclear Structure Data File) より取得した ^{129}I の核データを共表 1.1 に示す。

共表 1.1 ^{129}I の核データ^{※1、※2}

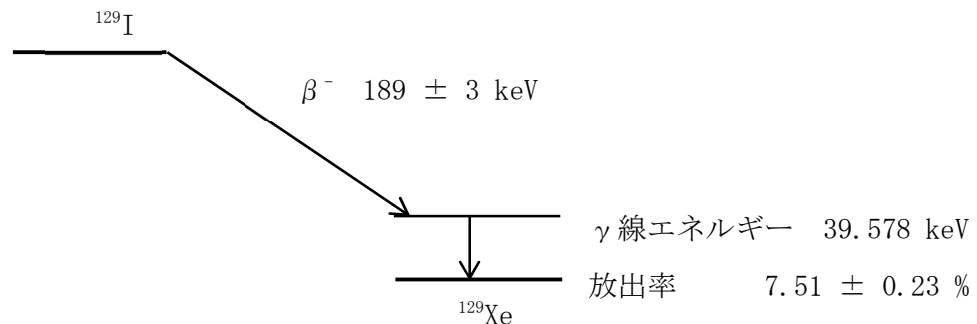
| 半減期 (年) | β 線最大エネルギー (keV) | 壊変様式 (放出割合(%)) |
|-------------------------------|---------------------------|-------------------|
| $(1.57 \pm 0.04) \times 10^7$ | 189 ± 3 | β^- 100 |

※1 核データの出典は、ENSDF (2023 年 11 月時点) である。

※2 半減期及び β 線最大エネルギーは不確かさとともに記載した。

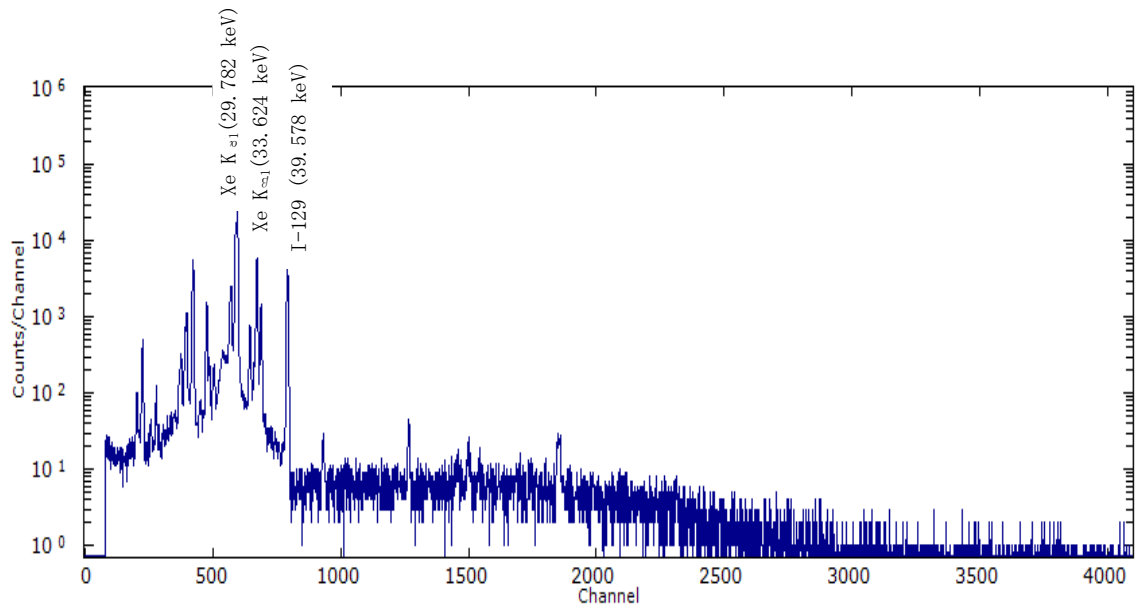
^{129}I の壊変図を共図 1.1 に記す。 ^{129}I は β^- 壊変後、 ^{129}Xe の励起状態に移る。その後、 $7.51 \pm 0.23\%$ は 39.578 keV の γ 線を放出し、 92.33% は内部転換により内部転換電子を放出する。よって、低エネルギー光子スペクトロメータ等で ^{129}I を測定すると、キセノンの X 線 ($K_{\alpha 1}$: 29.782 keV 、 $K_{\beta 1}$: 33.624 keV 等) のピークが見られる。

この他に、 ^{129}Xe の励起状態からの γ 線とゲルマニウムの相互作用により発生するゲルマニウムの X 線 ($K_{\alpha 1}$: 9.886 keV) 等が検出器の外へ出た場合、X 線エスケープとして、 29.692 keV 等にピークが見られる。



共図 1.1 ^{129}I の壊変図

また、低エネルギー光子スペクトロメータにより $80,000$ 秒間測定したスペクトル図の例を共図 1.2 に示す。なお、 γ 線及び X 線のエネルギー等の数値は、Table of Isotopes (8th Edition) 及び ENSDF より取得した。



共図 1.2 低エネルギー光子スペクトロメータにより測定したスペクトル図の例

共通 B 用語の解説

| 用語 | 説明 |
|------------|--|
| イオン交換樹脂 | イオン交換基を有する不溶性で多孔質の樹脂の総称。溶媒の性状により、溶質であるイオンの樹脂への吸着・脱着の分配係数が変化することを利用し、化学分離に用いられる。 |
| イオンメーター | 溶液中のイオン濃度を測定する機器である。イオンの濃度差によって生じる電位差から濃度が求められる。 |
| 計数率 | 単位時間当たりの計数值。通常は cpm(1分当たりの計数值)又は cps(1秒当たりの計数值)で示す。 |
| 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。 |
| 一次推定値 | 統計上最も確率が高い値を数式的に算出した推定値。ISO11929では“primary estimate”に当たる。 |
| 担体(キャリア) | 原子数としてごく微量の放射性核種を沈殿法などで取り扱う場合にそれを付加させるための多量の物質。ここでは、放射性核種を分離したり抽出したりする際に加える安定同位体のこと。 |
| (液液)抽出・逆抽出 | 水相に含まれる溶質を、より溶質と親和性の高い有機相に移動させて分離する操作を抽出、あついは液液抽出という。反対に、有機相中の溶質を水相に移動させて分離する操作を逆抽出という。 |
| デカンテーション | 生成した沈殿を沈降させたのち、容器を静かに傾けて上澄み液を分離する操作をいう。 |
| 半減期 | ある基準とする時刻における放射能に対して、放射能が 1/2 になる時間 半減期は核種に固有の値であり、短いもので1秒よりはるかに短く、長いもので数十億年以上である。半減期を T 、経過時間を t 、基準時 ($t=0$) の放射能を A_0 とすると、時間 t における放射能 A は次のように表される。 $A = A_0 e^{-\lambda t} \quad \text{又は、} \quad A = A_0 \left(\frac{1}{2}\right)^{t/T}$ なお、半減期 T と壊変定数 λ の関係は、 $T = \ln(2)/\lambda$ であり、 $\ln(2) \doteq 0.693$ である。 |
| 不確かさ | 得られた測定結果が統計学上取りうると思えられる変動幅。計数に係わる不確かさ(慣例的には計数誤差)、測定に用いた効率の不確かさや分析に用いた供試量を秤量する不確かさなど、測定値を導入に係わる不確かさを合成する。 |
| E_n スコア | 試験所の技能の評価方法の一つ。以下の式で表される。絶対値が1以下であれば満足なパフォーマンスであるといえる。 $E_n = \frac{\text{分析値}_{lab} - \text{分析値}_{ref}}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}}$ U_{lab} : 参加試験所の拡張不確かさ(包含係数 $k=2$) U_{ref} : 参照試験所又は付与値の拡張不確かさ(包含係数 $k=2$) |
| ICP-MS | Inductively Coupled Plasma mass spectrometer 試料に含まれる分析対象元素を誘導結合プラズマ(以下、ICPという。)によってイオン化し、生成したイオンを質量分析部に導入し、分 |

| 用語 | 説明 |
|---------------------|--|
| | 分析対象元素の m/z におけるイオンの個数を計測することによって元素又は同位体を分析する。 |
| トリプル四重極 ICP-MS | 四重極マスフィルターを2台直列に置き (MS/MS 配置)、その間にコリジョン・リアクションセルを配置した ICP-MS。 |
| コリジョン・リアクションセル | スペクトル干渉を生じるイオン (干渉イオン: 多原子イオン、分子イオン等) の低減又は除去を目的に、イオンと特定のガス (例えば、ヘリウム) とを衝突させる (コリジョン)、及び/又はイオンを特定のガス (例えば、水素、酸素、メタン、アンモニア等) と反応させる (リアクション) セル。 |
| m/z | イオンの質量を統一原子質量単位で割り、さらにイオンの電荷数で割って得られる無次元量を表す記号。質量電荷数比。 |
| スペクトル干渉 | 分析対象元素・同位体信号に対し、溶媒、共存元素、イオン源のプラズマなどに由来する信号 (同重体、多原子イオン、分子イオン、多価イオン) が質量スペクトル上で重なる現象。 |
| 内標準元素 | ICP-MS における非スペクトル干渉及び感度の経時変動を補正するため、検量線用ブランク液、検量線用標準液、操作ブランク液及び測定用試料溶液に添加する元素。 |
| メモリー効果 | 以前に分析した試料又は検量線用標準液に含まれていた元素が、ICP-MS 又はその付属装置内に残留し、その一部が現在分析中の試料の分析対象元素の信号に重なって現れる現象。 |
| 試料導入部 | ICP に液体試料を導入するための部分で、ネブライザー及びスプレーチャンバーから構成される。スプレーチャンバーではネブライザーによって生成した霧のうち、粒径の小さい霧のみ通過させる。 |
| ネブライザー | 高压高速のガス流によって液体試料を霧化する部品。 |
| トリプル四重極 ICPMS 検出下限値 | 検量線用ブランク液を10回測定したときに得られる信号の標準偏差の3倍を与える濃度。 |
| 検量線 | 横軸に検量線用ブランク液及び分析対象元素を含む検量線用標準液の濃度、縦軸に信号強度 (イオン計数率) を軸としたプロットで得られる関係線。検量線作成濃度範囲は、信号強度と濃度との間に直線関係が担保され、かつ、測定用試料溶液中の元素濃度を網羅しておくことが望ましい。 |
| 検量線用ブランク液 | 分析対象元素の添加がなく、検量線用標準液と同じ液性から成る溶液。 |
| 操作ブランク | 試料を含まず、かつ、試料と全く同様に処理した溶液。分析対象元素又は干渉元素の分析室環境、試薬類及び器具類からの汚染の有無を評価する。 |
| 前後ブランク | 試料溶液の前及び後で測定した検量線ブランク液又は洗浄液。装置のメモリー効果を評価する。 |
| バックグラウンド | 検量線用ブランク液を導入した際に得られる分析対象元素・同位体の信号量。装置バックグラウンド、スペクトル干渉及び非スペクトル干渉が合算された信号量。 |
| 装置バックグラウンド | イオン検出器が電氣的なノイズ及び ICP からの光によって受ける信号量。暗電流ともいう。 |
| アバンドンス感度 | 主成分及びマトリクスが多い試料をはじめとした隣接するピークがある場合に、隣接したピークの影響を確認するための指標。 |
| バックグラウンド等価濃度、BEC | バックグラウンド強度に等しい信号強度を与える分析対象元素の濃度。 |

| 用語 | 説明 |
|---------|---|
| w/v% | 質量百分率濃度。 |
| タンデム加速器 | 静電場によってイオンを加速する加速器の一つで、その特徴は加速管の真ん中に高電圧をかけることができる。これによって最初に負イオンを加速し、高圧ターミナル内で負イオンを正イオンに変換した後、さらに正イオンを加速することによって2段階にイオンを加速することとなる。 |
| 負イオン源 | タンデム加速器中に負イオン電流が得られるため、熱イオン化された Cs ⁺ イオンを試料表面に照射することにより、スパッタリングで試料から飛び出た原子が Cs と相互作用することのイオン源である。 |
| 低レベル担体 | ¹²⁹ I/ ¹²⁷ I の原子数比が 10 ⁻¹⁴ オーダーの担体である。 |

共通 C 参考文献

- 1) X. Hou et al.: Chemical speciation analysis of ^{129}I in seawater and a preliminary investigation to use it as a tracer for geochemical cycle study of stable iodine, *Marine Chemistry*, **74**, 145-155 (2001)
- 2) X. Hou et al.: Determination of Chemical Species of Iodine in Seawater by Radiochemical Neutron Activation Analysis Combined with Ion-Exchange Pre-separation, *Analytical Chemistry*, **71**, 2745-2750 (1999)
- 3) H. Matsuzaki et al.: Development of ^{129}I -AMS system at MALT and measurements of ^{129}I concentrations in several Japanese soils, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **259**, 721-726 (2007)
- 4) X. Hou: Liquid scintillation counting for determination of radionuclides in environmental and nuclear application, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **318**, 1597-1628 (2018)
- 5) K. C. Choi et al.: Determination of the I-129 in Primary Coolant of PWR, *Nuclear Engineering and Technology*, **45(1)**, 61-66 (2013)
- 6) S. Szidat et al.: Analysis of iodine-129 in environmental materials: Quality assurance and applications, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **244(1)**, 45-50 (2000)
- 7) J. E. Moran et al.: Atmospheric Dispersal of ^{129}I from Nuclear Fuel Reprocessing Facilities, *Environmental Science and Technology*, **33(15)**, 2536-2542 (1999)
- 8) M. J. KANG et al.: Measurement of ^{129}I Radioactivity in Groundwater of Radioactive Waste Disposal Site, *Progress in Nuclear Science and Technology*, **1**, 388-391 (2011)
- 9) 松崎浩之: 加速器質量分析の原理, *Journal of the Vacuum Society of Japan*, **50(7)**, 467-474 (2007)
- 10) X. Hou et al.: A review on speciation of iodine-129 in the environmental and biological sample, *Analytica Chimica Acta*, **632(2)**, 181-196 (2009)
- 11) T. Ohno et al.: Determination of ultratrace ^{129}I in soil samples by Triple Quadrupole ICP-MS and its application to Fukushima soil samples, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **28**, 1283-1287, 2013
- 12) 鹿籠康行 et al.: Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS の MS/MS モードを用いたヨウ素 129 の微量分析, *Agilent Technologies*, 1-6 (2012)
- 13) 川端克彦: コリジョン・リアクションセル ICP-MS の基礎原理について, *地球化学*, **42**, 157-163 (2008)
- 14) 大野剛: 誘導結合プラズマ質量分析法における同位体分析技術の進歩と環境地球化学への応用, *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan*, **62(6)**, 103-116 (2013)

- 15) 大野剛, 村松康行: 誘導結合プラズマ質量分析法を用いた福島環境放射能研究, *地球化学* **49**, 239-246 (2015)
- 16) P. He et al.: ^{127}I and ^{129}I species in the English Channel and its adjacent areas: Uncovering impact on the isotopes marine pathways, *Water Research*, **225**, 1-9 (2002)
- 17) S. Yamamura et al.: Development of Wide-energy Range X/ γ -ray Survey-meter, *Journal of Nuclear Science and Technology*, **Supplement 5**, 187-190 (2008)
- 18) Y. Muramatsu et al.: AMS analysis of ^{129}I in Japanese soil samples collected from background areas far from nuclear facilities, *Quaternary Geochronology*, **3**, 291-297 (2008)
- 19) 大塚良仁: 質量分析装置を用いた環境試料中の放射性核種分析の現状, *RADIOISOTOPES*, **55**, 651-664 (2006)
- 20) L.A. Currie: Limits for qualitative detection and quantitative determination Application to Radiochemistry. *Analytical Chemistry*, **40**, 586-593 (1968)
- 21) 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 applications. ISO 11929-1:2019, (2019).
- 22) B. Kumar et al.: A compact tritium enrichment unit for large sample volumes with automated re-filling and higher enrichment factor, *Applied Radiation and Isotopes*, **118**, 80-86 (2016)
- 23) JIS Z 8806 2001:湿度-測定方法 (2001)
- 24) H. Kuwata et al.: Rapid Tritium Analysis for Marine Products in the Coastal Area of Fukushima, *Radiation Environment and Medicine*, **9(1)**, 28-34 (2020)
- 25) 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)
- 26) 城野克広: マイクロピペットによる体積測定の精確さの管理, *計測標準と計量管理*, **73(1)**, 2-9 (2023)
- 27) K. Shirono et al.: Evaluation of reproducibility uncertainty in micropipette calibrations for non-nominal volumes through an interlaboratory study, *Accreditation and Quality Assurance*, **26**, 27-39 (2021)
- 28) 岩本振武: 物理量・数値・単位と分率の表記についての提言, *ぶんせき*, **17**, 340-346 (2017)
- 29) T.I. Todorov et al.: Analysis of iodine in food samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Food Additives and Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment* **33(2)**, 282-290 (2016)

- 30) JIS K 0133 2022: 誘導結合プラズマ質量分析通則 (2022)
- 31) IAEA Reference Sheet, Certified Reference Material IAEA-418, Iodine-129 in Mediterranean Sea Water, (2014)
- 32) IAEA Reference Sheet, Reference Material IAEA-375, Radionuclides and Trace Elements in Soil, (2000)
- 33) S. Szidat et al.: Analysis of iodine-129 in environmental materials Quality Assurance & Applications, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **244(1)**, 45-50 (2000)
- 34) Certification of Massic Activities of Radionuclides in IAEA-410 Bikini Atoll Sediment, *IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series, No. 53*, 11 (2018)
- 35) IAEA Reference Sheet, Reference Material IAEA-412, Radionuclides in Pacific Ocean Sediment, (2022)
- 36) A. A. Marchetti et al.: Determination of total iodine and sample preparation for AMS measurement of ^{129}I in environmental matrices, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **123(1)**, 352-355 (1997)
- 37) J. Qiao et al.: Speciation Analysis of ^{129}I , ^{137}Cs , ^{232}Th , ^{238}U , ^{239}Pu and ^{240}Pu in Environmental Soil and Sediment, *Applied Radiation and Isotopes*, **70(8)**, 1698-1708 (2012)
- 38) J. Okeson et al.: A comparative study of ^{129}I content in environmental standard materials IAEA 375, NIST SRM 4354 and NIST SRM 4357 by Thermal Ionization Mass Spectrometry and Accelerator Mass Spectrometry, *Applied Radiation and Isotopes*, **126**, 54-57 (2017)
- 39) NIST, Certificate of Analysis Standard Reference Material 3232, Kelp Powder (*Thallus laminariae*), (2019)
- 40) Q. Liu et al.: Preliminary Investigation on the Rapid and Direct AMS Measurement of ^{129}I in Environmental Samples without Chemical Separation, *Radiocarbon*, **58(1)**, 147-156 (2016)
- 41) NIST Certificate of Analysis, Standard Reference Material 1547 Peach Leaves, (2022)
- 42) NIST Certificate of Analysis, Standard Reference Material 1566a Oyster Tissue, (1989)
- 43) NIST Certificate of Analysis, Standard Reference Material 1845a Whole Egg Powder, (2020)
- 44) R. R. Rao et al.: Microwave acid digestion and preconcentration neutron activation analysis of biological and diet samples for iodine, *Analytical Chemistry*, **63(13)**, 1298-1303 (1991)
- 45) NIST Certificate of Analysis, Reference Material 8435 Whole Milk Powder, (2008)

- 46) NIST Certificate of Analysis, Standard Reference Material@ 1549a Whole Milk Powde, (2022)
- 47) NIST Certificate of Analysis, Reference Material 1953 Human Milk, (2017)
- 48) M. Maki: A compilation of the 10-year studies on ^{129}I in the terrestrial environment after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident, *Chikyukagaku (Geochemistry)*, **55**, 176-192 (2021)
- 49) Muramatsu et al.: Some considerations on the sorption and desorption phenomena of iodine and iodate on soil, *Water, Air and Soil Pollution*, **521**, 157-171 (1989)
- 50) Muramatsu et al.: Tracer experiments on the behavior of radioiodine in the soil-plant-atmosphere system, *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, **194**, 303-310 (1995)
- 51) JIS K 0211 : 分析化学用語(基礎部門)(2013)
- 52) JIS Z 8404-1 : 測定の不確かさ-第1部, JIS Z 8404-1:2018 (2018)
- 53) JIS K 0970: ピストン式ピペット (2013)
- 54) JIS K 0102 : 工場排水試験方法 (2016)
- 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, *Analytische Chemie*, **209**, 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 Apply Chemistry*, **45**, 105-123 (1976)
- 59) JCGM GUM-6:2020, Guide to the expression of uncertainty in measurement - Part 6: Developing and using measurement models, (2020)
- 60) K. Shirono et al.: Evaluation of "method uncertainty" in the calibration of piston pipettes (micropipettes) using the gravimetric method in accordance with the procedure of ISO 8655, *Accreditation and Quality Assurance*, **19**, 377-389 (2014)
- 61) IUPAC Commission on Spectrochemical and Other Optical Procedures for Analysis: *Analytical Chemistry*, **48**, 2294 (1976)