

酸素リアクションモードを用いた 7700x ICP-MS による水溶液サンプル中 ヨウ素 129 の超微量分析

アプリケーションノート

原子力

著者

中野かずみ、鹿籠康行、
杉山尚樹、角田紳一郎

アジレント・テクノロジー株式会社



概要

オクタポールリアクションシステム (ORS) ICP-MS の酸素リアクションモードを用いて、ICP-MS による放射性ヨウ素 129 の測定法を開発しました。リアクションガスに酸素を使用することで、プラズマを構成する Ar ガス中不純物の Xe と、共存する 127 に起因する多原子イオン $^{127}\text{IH}_2^+$ に由来する m/z 129 に対するバックグラウンドシグナルを除去することができました。異なる $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の、複数の濃度の NIST SRM 標準試料について、良好な分析結果が得られ、 ^{129}I について 1.1 ppt の検出下限が得られました。このメソッドは水溶液サンプルに対して特別な前処理を必要とせず、高いサンプルスループットが実現できます。



Agilent Technologies

はじめに

ヨウ素 129 (^{129}I) は半減期 1570 万年の長寿命放射性核種で、核実験や、原子力発電所、使用済み核燃料再処理施設の事故などにより環境中に放出されます。雰囲気レベル (核時代以前) の ^{129}I の測定法として中性子放射化分析 (NAA) や加速器質量分析が用いられますが、これらの分析法は放射化学的分離が伴いコストと時間 (NAA で数週間) が掛かります。これらの方法と比較して感度は劣るものの、より迅速でルーチン分析に対応できる ^{129}I 放出モニタリングの手法として、液体シンチレーション計測法やガンマ線スペクトロメトリーが用いられていますが、それでも測定には数時間を要し、煩雑な放射化学的試料前処理が必要とされます。

誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) も ^{129}I の測定に使用できますが、アルゴンプラズマガス中の Xe に起因する ^{129}Xe のスペクトル干渉により、検出下限が悪化します。 ^{129}Xe は多原子干渉ではなく同重体の干渉で、磁場型 ICP-MS によっても、この 2 つの同重体を十分に分離することはできず、別のアプローチが必要となります。本研究では、オクタポールリアクションシステム (ORS) を搭載した四重極 ICP-MS (Agilent 7700x) を用い、ORS セルでの酸素ガスとのリアクション反応により、 ^{129}I から Xe の干渉を除去しました。

使用機器

Agilent 7700x ICP-MS は、第 3 世代 ORS セル (ORS³) を搭載しています。このセルには、従来機より長くて幅の狭いオクタポールが使用されており、従来の ORS よりも高い周波数、高いセルガス流量、高い衝突エネルギーで動作させることができます [1]。こうした改良の組み合わせにより、コリジョンモードとリアクションモードの両方のモードで、干渉除去効率が向上しています。ORS³ セルは、不活性コリジョンガス (ヘリウム) と運動エネルギー弁別 (KED) を用いたコリジョンモードでも、水素などの反応性の高いガスをを用いたリアクションモードでも両方に効率的に機能します。この研究では、ORS³ をリアクションモードで使用し、リアクションガスには酸素を使用しました。酸素は Xe と反応し、電荷移動により Xe^+ イオンを Xe 原子に変換します。また、化学反応により、 ^{129}I に対する $^{127}\text{IH}_2$ の干渉も除去し、 ^{129}I に対するこれら両方の干渉を除去できます。イオンビームをサーマライズさせるために、ヘリウムもセルに追加しました。これにより、 ^{127}I が高

濃度で存在する場合に m/z 129 で測定されるシグナルに寄与する ^{127}I ピークの高質量側のテーリングを最小限に抑えられます。2 つのセルガス (酸素とヘリウム) は、装置に対するフレキシビリティを高めるために、あらかじめ混合して使用することも、個別のマスフローコントローラを用いて別々に導入し、装置内で混合して使用することもできます。この研究では、オプションの低流量第 3 セルガスコントローラを用い、後者の手法を採用しました。サンプル導入には、アジレントの標準仕様のガラス製コンセントリックネプライザと 2 °C に冷却したダブルパス石英スプレーチャンバを使用しました。ヨウ素は揮発性の化学形態になると溶液から急速に失われてしまいます。ヨウ素が揮発性の化学形態に変化するのを防ぐために、通常、サンプルはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) などの塩基性希釈液で調製します。

装置条件は Agilent ICP-MS MassHunter ソフトウェアにあらかじめ設定されたプリセットプラズマとオートチューン機能を用いて、「ロバストプラズマ」条件になるように、プラズマパラメータを自動的に最適化しました。ロバストプラズマ条件は、 CeO^+/Ce^+ 比が 1 % 以下と定義されており、ルーチン使用における優れたマトリクス耐性が得られます。イオンレンズ電圧についても、感度が最大になるようにオートチューンで設定しました。

酸素セルガス流量の最適化

7700 シリーズ ICP-MS のオプションである低流量第 3 セルガスマスフローコントローラは、He、水素以外のガスをを用いる場合に使用します。酸素をセルガスに用いる場合、流量範囲は 0~1.12 mL/min です (0~100 % 流量で表現、100 % = 1.12 mL/min)。0.5 % TMAH (多摩化学工業製) で調製した ^{127}I 標準液を導入させ、 m/z 127 と 129 をモニタリングしながら (図 1)、酸素流量を最適化しました。 ^{129}I の標準液の入手しにくさを考慮し、1 の 2 つの同位体 (127 と 129) の感度応答が等しいと仮定して、測定した ^{127}I の感度応答から ^{129}I のバックグラウンド相当濃度 (BEC) を算出し、 m/z 129 におけるもっとも低い BEC が得られる流量を、最適な酸素セルガス流量としました。 ^{129}I について得られた最小の BEC は、90 % (1.01 mL/min) の酸素ガス流量で得られた 0.6 ng/L (ppt) でした。この数字は、Xe および IH_2 干渉を効果的に除去できたことを証明しています。図 1 に、セルガス流量の最適化プロットを示しました。

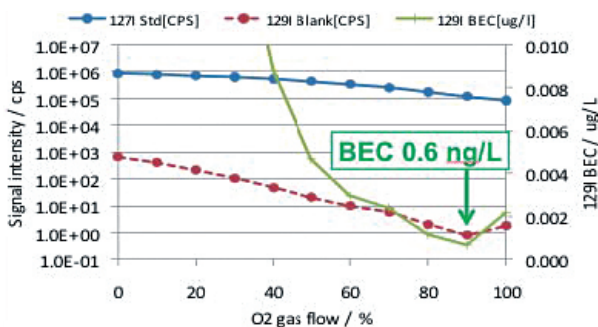


図 1. 酸素流量に対する ^{127}I 感度、 m/z 129 バックグラウンドおよび ^{129}I BEC の変化

高純度アルゴンに含まれる Xe 濃度は、供給される Ar により異なりますが (通常、ボトル入り Ar ガスのほうが、液体 Ar タンク入りのものより高くなります)、ICP-MS スペクトルでは、強大な Xe ピークが常に存在しています。この Xe シグナルの除去における ORS³ の顕著な効果が、図 2 のログスケールスペクトルにおいて視覚的に示されています。

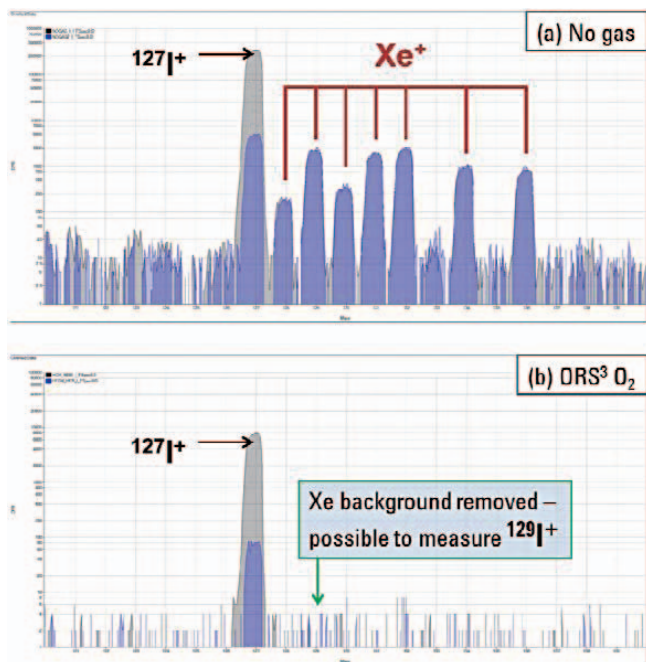


図 2. (a) ノーガスモードおよび (b) 酸素リアクションモードにおける m/z 120~140 の質量スペクトル。いずれのケースでも、灰色のスペクトルは $10 \mu\text{g/L}$ ^{127}I で、重ね書きした青色のスペクトルはブランク (0.5% TMAH)。

ノーガスモード (酸素流量ゼロ) の上図 (a) では、Ar プラズマガスから生じる Xe バックグラウンドと、実サンプルの分析中のプラズマで生じる多原子イオン $^{127}\text{IH}_2^+$ のバックグラウンドの影響が明らかに示されています。灰色のスペクトルは $10 \mu\text{g/L}$ ^{127}I 溶液のもので、重ね表示した青のスペクトルはブランクのもので、セルガスモード (b) に切り替えると、感度は低下しますが、熱力学的に優勢な電荷移動反応 ($\text{Xe}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{Xe} + \text{O}_2^+$; $k = 1.1 \times 10^{-10}$) により、酸素が Xe^+ を Xe に変換するため、 Xe^+ ピークが消失し m/z 129 に対するバックグラウンドが低減するため ^{129}I を微量濃度域で測定できるようになります。ここでも、灰色のスペクトルは $10 \mu\text{g/L}$ ^{127}I 溶液のもので、重ね表示した青のスペクトルはブランクのもので、前回に分析したヨウ素標準の影響が少ないことが示されています。酸素リアクションモードでは、 m/z 131 に対するバックグラウンド低減にも利用できるため、 ^{131}I の微量測定も可能と考えられます。ただし、この放射性元素の半減期はわずか 8 日なので、この方法はあまり実用的ではありません。

表 1 に ICP-MS の測定条件を示しました (最適な酸素流量におけるパラメータ)。トータルのセルガス流量は 5.01 mL/min です (4 mL/min He プラス 1.01 mL/min 酸素)。

表 1. ICP-MS 装置条件

パラメータ	設定値
RF 電源 (W)	1550
サンプリング位置 (mm)	8
キャリアガス (L/min)	1.05
スプレーチャンバ温度 ($^{\circ}\text{C}$)	2
He ガス流量 (mL/min)	4
酸素流量 (mL/min)	1.01
KED (V)	10

検量線用標準液

^{129}I Isotopic Standard NIST SRM 3231 Level I および II (NIST, Gaithersbuth MD, USA) を、 0.5% TMAH を含む超純水で希釈し、検量線用標準液を調製しました。 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の認証値は、Level I で $0.981 \times 10^{-6} \pm 0.012 \times 10^{-6}$ 、Level II で $0.982 \times 10^{-8} \pm 0.012 \times 10^{-8}$ です。ヨウ化カリウム溶液を用いて、適当な濃度の ^{127}I を含む Level I 標準液を添加し、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が 10^{-7} レベルの中間体標準液を調製しました。測定時のリンス液には 1% TMAH 溶液を使用しました。

分析データ

NIST 3231 Level I 標準の測定

種々の濃度の ^{129}I 測定におけるこのメソッドの適用可能性を確認するために、NIST 3231 を表 2 に示したとおり 4 種類の濃度に希釈した溶液について $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比を測定しました。希釈の倍率がかつとも大きい場合 (NIST 3231 を 100 倍に希釈)、 ^{129}I の存在量は 1 ppt レベルになります。各溶液について、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比を 5 回繰り返し測定しました。5 回繰り返し測定のデータ採取の総時間は 10 分でした。試薬ブランク分を減算したのちの $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の測定値は、すべての濃度において、 0.981×10^{-6} (9.81×10^{-7}) という認証値と良好な一致が得られました。相対標準偏差 RSD の値は、一般的な同位体比測定法に比較して高くなりました。これは、 ^{129}I で測定したカウントがきわめて低いためです。ただし、10 倍に希釈した標準では、 ^{129}I カウントが 70 cps に上昇したため、RSD は 1.5 % に向上しました。

表 2. NIST 3231 Level I — 各希釈倍率のヨウ素 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比 (積分時間は $m/z=127$ で 0.3 秒、 $m/z=129$ で 15 秒)

希釈倍率	^{127}I (cps)	^{129}I (cps)	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ (平均)	RSD (%)
100	6224116	6.1	9.80×10^{-7}	9.81×10^{-7}	8.6
	6092355	6.3	1.03×10^{-6}		
	6073353	6.4	1.05×10^{-6}		
	6125790	6.2	1.01×10^{-6}		
	6099791	5.1	8.37×10^{-7}		
50	14044748	12.3	8.76×10^{-7}	9.93×10^{-7}	7.8
	13933138	13.4	9.64×10^{-7}		
	13475103	13.6	1.01×10^{-6}		
	14128483	15.0	1.06×10^{-6}		
	14144548	15.0	1.06×10^{-6}		
20	36305910	33.8	9.32×10^{-7}	9.62×10^{-7}	3.9
	35573975	32.9	9.24×10^{-7}		
	36062147	36.4	1.01×10^{-6}		
	36295813	36.0	9.93×10^{-7}		
	36050890	34.3	9.51×10^{-7}		
10	75347525	72.6	9.64×10^{-7}	9.68×10^{-7}	1.5
	75216132	74.5	9.90×10^{-7}		
	73965391	71.2	9.62×10^{-7}		
	73792267	71.9	9.74×10^{-7}		
	74307176	70.7	9.52×10^{-7}		

^{127}I および ^{129}I の検量線

^{127}I と ^{129}I それぞれのヨウ素同位体における検量線の直線性を確認するために、表 2 で用いた希釈倍率の NIST 3231 Level I を検量線標準液として測定しました。得られた検量線を図 3 に示しました。どちらの同位体についても、優れた直線性が得られています。

^{127}I および ^{129}I の BEC は、 $0.65 \mu\text{g/L}$ および 1.9 ng/L でした。 ^{127}I および ^{129}I の検出下限値 (3σ , $n=10$) は、 $0.14 \mu\text{g/L}$ および 1.1 ng/L でした。 ^{127}I の BEC および DL は、前回測定のキャリーオーバーにより高くなっています。

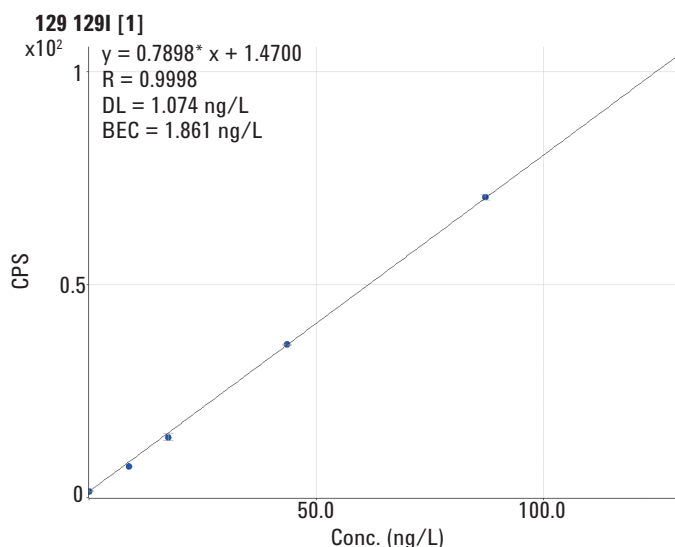
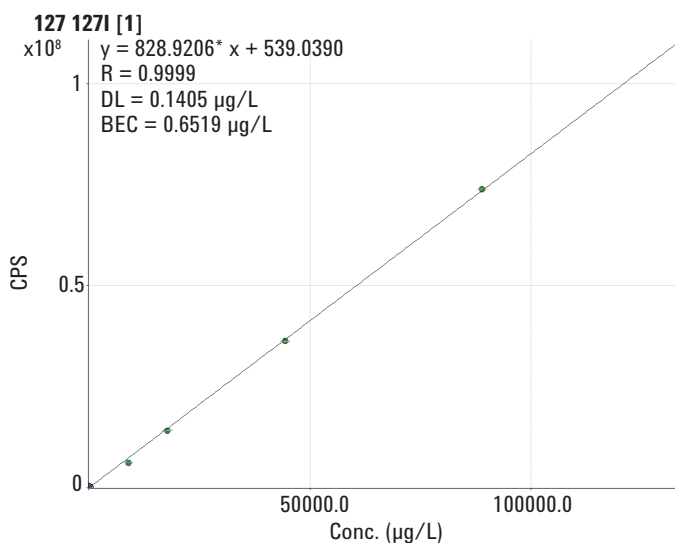


図 3. NIST3231 Level I を 4 段階に希釈し測定して得られた ^{127}I (上) と ^{129}I (下) の検量線

「中間体」NIST 3231 標準液および NIST 3231 Level II の分析

メソッドの有効性を確認するために、ヨウ化カリウム溶液 (88.9 mg/L ヨウ素) で NIST 3231 Level I を 100 倍希釈し、「中間体」標準 ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比 10^{-7} に設定) を調製しました。この中間体標準における $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の測定値は設定した 1×10^{-7} の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 値と良好な一致が得られました (表 3)。さらに NIST 3231 Level II ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 0.982 \times 10^{-8}$) を測定した結果を表 4 に示しました。こちらも認証値と良好な一致が得られました (表 4)。

^{129}I の濃度が本手法の検出下限に近い場合、RSD は高くなっていますが、標準的なサンプル導入系を用いて、特段のサンプル前処理をせずに実現できた 10^{-8} レベルでの $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ の高速かつ直接的な測定の結果は、 ^{129}I サンプルの高速スクリーニングにおけるこのメソッドの有効性を示しています。

高濃度で ^{127}I が存在する場合でも ^{129}I への ^{127}I のテーリングによる干渉が生じないことを確認するために、NIST 3231 Level I、調製済み中間体 NIST 3231 標準液、NIST 標準と同じ濃度 (88.9 mg/L (ppm)) の ^{127}I を含むブランク液のスペクトルをそれぞれ測定しました。図 4 に、各スペクトルを重ねて表示しました。m/z 129 において ^{129}I の高質量側のピークテールがオーバーラップしていないことに注目してください。m/z 128 では若干のヨウ化水素 ($^{127}\text{I}^1\text{H}$) のピークが認められますが、過去の研究でも示されているような IH_2 のピーク [2] は m/z 129 に観察されませんでした。

表 3. 「中間体」NIST 3231 標準液の測定結果

測定溶液	^{127}I (cps)	^{129}I (cps)	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ (平均)	RSD (%)
NIST 3231 の 100 希釈に 1 88.9 mg/L を添加 (設定値 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 0.98 \times 10^{-7}$)	76548859	7.3	0.95×10^{-7}	0.99×10^{-7}	7.9
	76618521	8.3	1.08×10^{-7}		
	76523125	6.8	0.89×10^{-7}		
	76849756	8.1	1.05×10^{-7}		
	76052388	7.6	1.00×10^{-7}		

表 4. NIST 3231 Level II の測定結果

測定溶液	^{127}I (cps)	^{129}I (cps)	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ (平均)	RSD (%)
NIST 3231 Level II $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 0.982 \times 10^{-8}$	536908532	4.0	0.74×10^{-8}	1.07×10^{-8}	22.4
	526648579	5.9	1.13×10^{-8}		
	518477906	7.3	1.41×10^{-8}		
	508547526	5.2	1.03×10^{-8}		
	503530493	5.3	1.05×10^{-8}		

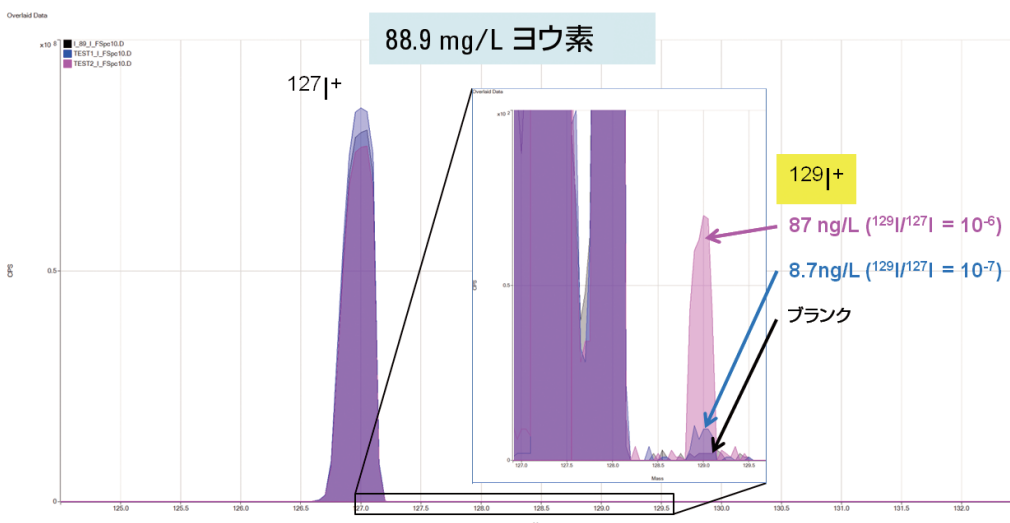


図 4. 88.9 mg/L ^{127}I ブランク、NIST 3231 レベル I (87 ng/L ^{129}I)、中間体標準 (8.7 ng/L ^{129}I) スペクトルの重ね書き表示

【補足】

日本における放射能測定に関して

日本では環境放射線（能）のモニタリングに用いられる分析、測定の手法について、文部科学省より、「文部科学省放射能測定法シリーズ」が刊行されており、これらはわが国の環境モニタリングにおける標準として位置付けられているマニュアルです。表 5 に一覧を示しました。

この中の一つに「No 32 環境試料中ヨウ素 129 迅速分析法 (平成 16 年 2 月)」があり、この中から抜粋したデータと本研究で得られたデータを図 5 (a)~(d) で比較しまし

た。図 5 から明らかなように、定量下限値について約二桁の向上がはかれました。

環境放射線（線）のモニタリングに関する測定技術の進歩に伴い、現状に即した手法を迅速に取り入れて改訂されることが非常に重要であると考えられます。

本研究で開発された酸素リアクションによる放射性ヨウ素の高感度測定法を始め、今後も開発されるであろう新規な手法が広く採用されることを期待します。

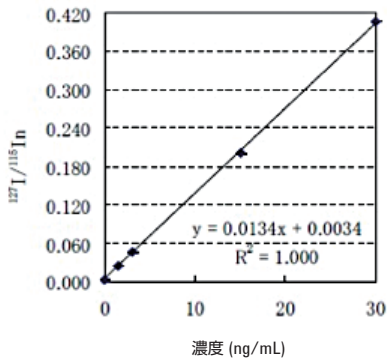


図 5(a) ヨウ素 127 の検量線

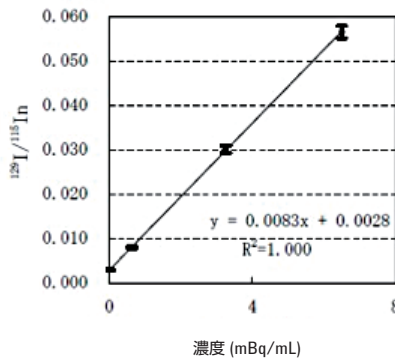


図 5(b) ヨウ素 129 の検量線

放射能測定シリーズ No.32 抜粋

装置：PMS2000

液性：1 mol/L 硝酸溶液

ヨウ素 127

検量線範囲 0.1~30 ng/mL

定量下限 0.1 ng/mL

ヨウ素 129

検量線範囲 0.65~6.5 mBq/mL

定量下限：0.65 mBq/mL (**0.1 ng/mL**)

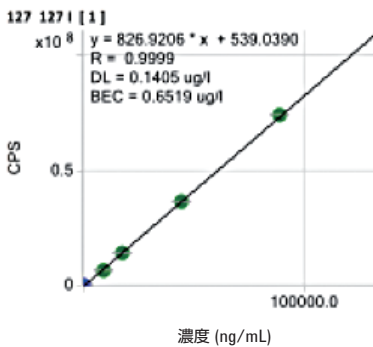


図 5(c) ヨウ素 127 の検量線

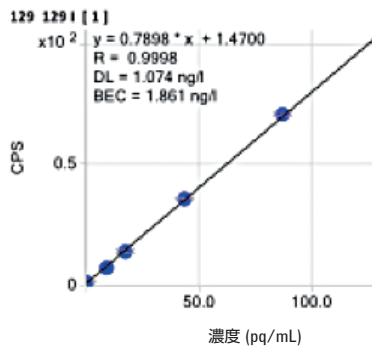


図 5(d) ヨウ素 129 の検量線

本報による測定結果

装置：Agilent 7700x

液性：0.5 % TMAH

ヨウ素 127

検量線範囲 889~8890 ng/mL

定量下限 0.14 ng/mL

ヨウ素 129

検量線範囲 0.0087~0.087 ng/mL

定量下限：**0.0011 ng/mL**

図 5. No 32 環境試料中ヨウ素 129 迅速分析法 (上) と本報 (下) の検量線と定量下限値の比較

【参考情報】

文部科学省 放射線モニタリング情報のホームページ

<http://radioactivity.mext.go.jp/ja/>

放射線関連情報 (環境放射能測定結果、測定方法等)

http://radioactivity.mext.go.jp/ja/#related_information

放射能の測定方法

(※財団法人日本分析センターウェブサイトへリンク)

財団法人日本分析センター 放射能測定シリーズ

<http://www.jcac.or.jp/series.html>

No.	書名	制定 (改訂)
1	全ベータ放射能測定法	昭和 51 年 9 月 (2 訂)
2	放射性ストロンチウム分析法	平成 15 年 7 月 (4 訂)
3	放射性セシウム分析法	昭和 51 年 9 月 (1 訂)
4	放射性ヨウ素分析法	平成 8 年 3 月 (2 訂)
5	放射性コバルト分析法	平成 2 年 2 月 (1 訂)
6	NaI (TI) シンチレーションスペクトロメータ機器分析法	昭和 49 年 1 月
7	ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー	平成 4 年 8 月 (3 訂)
8	放射性ジルコニウム分析法	昭和 51 年 9 月
9	トリチウム分析法	平成 14 年 7 月 (2 訂)
10	放射性ルテニウム分析法	平成 8 年 3 月 (1 訂)
11	放射性セリウム分析法	昭和 52 年 10 月
12	プルトニウム分析法	平成 2 年 11 月 (1 訂)
13	ゲルマニウム半導体検出器等を用いる機器分析のための試料の前処理法	昭和 57 年 7 月
14	ウラン分析法	平成 14 年 7 月 (2 訂)
15	緊急時における放射性ヨウ素測定法	平成 14 年 7 月 (1 訂)
16	環境試料採取法	昭和 58 年 12 月
17	連続モニタによる環境 γ 線測定法	平成 8 年 3 月 (1 訂)
18	熱ルミネセンス線量計を用いた環境 γ 線量測定法	平成 2 年 2 月 (1 訂)
19	ラジウム分析法	平成 2 年 2 月
20	空間 γ 線スペクトル測定法	平成 2 年 2 月
21	アメリカシウム分析法	平成 2 年 11 月
22	プルトニウム・アメリカシウム逐次分析法	平成 2 年 11 月
23	液体シンチレーションカウンタによる放射性核種分析法	平成 8 年 3 月 (1 訂)
24	緊急時におけるガンマ線スペクトロメトリーのための試料前処理法	平成 4 年 8 月
25	放射性炭素分析法	平成 5 年 9 月
26	ヨウ素-129 分析法	平成 8 年 3 月
27	蛍光ガラス線量計を用いた環境 γ 線量測定法	平成 14 年 7 月
28	環境試料中プルトニウム迅速分析法	平成 14 年 7 月
29	緊急時におけるガンマ線スペクトル解析法	平成 16 年 2 月
30	環境試料中アメリカシウム 241、キュリウム迅速分析法	平成 16 年 2 月
31	環境試料中全アルファ放射能迅速分析法	平成 16 年 2 月
32	環境試料中ヨウ素 129 迅速分析法	平成 16 年 2 月
33	ゲルマニウム半導体検出器を用いた in-situ 測定法	平成 20 年 3 月
34	環境試料中ネプツニウム 237 迅速分析法	平成 20 年 3 月

結論

酸素リアクションモードで動作する ORS₃ セルを搭載した Agilent 7700x ICP-MS を使用することにより、水溶液サンプル中の ¹²⁹I の直接測定における ICP-MS の分析性能を改良できました。新たに設計された ORS₃ セルにより、干渉除去能力が向上しています。Ar プラズマガス中の Xe に起因する Xe バックグラウンドについて、完全に除去することができます。¹²⁹I の検出下限は 1.1 ppt で、優れたアバンダンス感度により、ppm レベルで存在する ¹²⁷I による ¹²⁹I への干渉も防止できました。¹²⁹I/¹²⁷I 比が 10⁻⁸ の低濃度 NIST 3231 Level II など、¹²⁹I/¹²⁷I 比が異なる複数濃度の NIST 標準液を、標準的な液体サンプル導入系を用いて、特段のサンプル前処理なしで正確に測定できました。このメソッドは、ルーチン分析に適用可能で、高サンプルスループットにも対応できます。

参考文献

1. Enhanced Helium Mode Cell Performance for Improved Interference Removal in ICP-MS. Agilent publication, 5990-7573EN, February 2011, available from www.agilent.com/chem/icpms
2. Bienvenue et al, CJASS, Volume 49, No. 6, 423 (2004)

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2013
September 19, 2013
5990-8171JAJP