

JAEA-Research 2021-002 DOI:10.11484/jaea-research-2021-002

環境試料中ヨウ素 -129 の ICP-MS 分析に向けた 固相抽出法の開発: 陰イオン交換樹脂および銀イオン担持樹脂の 干渉元素除去特性の比較

Development of Solid-phase Extraction Technique for ICP-MS Analysis of Iodine-129 in Environmental Samples: Comparative Study of Anion-exchange and Silver Ion-supported Resins on Isolation of Iodine-129 from Interference Elements

> 青木 譲 松枝 誠 小荒井 一真 寺島 元基 藤原 健壮 阿部 寛信

Jo AOKI, Makoto MATSUEDA, Kazuma KOARAI, Motoki TERASHIMA Kenso FUJIWARA and Hironobu ABE

> 福島研究開発部門 福島研究開発拠点 廃炉環境国際共同研究センター 環境影響研究ディビジョン

Fukushima Environmental Evaluation Research Division Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science Fukushima Research Institute Sector of Fukushima Research and Development

May 2021

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。 本レポートの転載等の著作権利用は許可が必要です。本レポートの入手並びに成果の利用(データを含む)は、 下記までお問い合わせ下さい。 なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト(<u>https://www.jaea.go.jp</u>)

なわ、本レホートの主义は日本原ナガ研究開発機構リェブサイト(<u>https://www.jaea.go.jp</u>) より発信されています。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究連携成果展開部 研究成果管理課 〒 319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2 番地 4 電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency. Reuse and reproduction of this report (including data) is required permission. Availability and use of the results of this report, please contact

Institutional Repository Section,

Intellectual Resources Management and R&D Collaboration Department, Japan Atomic Energy Agency.

2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2021

環境試料中ヨウ素-129の ICP-MS 分析に向けた固相抽出法の開発: 陰イオン交換樹脂および銀イオン担持樹脂の干渉元素除去特性の比較

日本原子力研究開発機構 福島研究開発部門 福島研究開発拠点 廃炉環境国際共同研究センター 環境影響研究ディビジョン

青木 譲,松枝 誠,小荒井 一真,寺島 元基,藤原 健壮,阿部 寛信

(2021年3月11日受理)

環境試料中に極低濃度で存在する¹²⁹Iを ICP-MS 法で高感度かつ迅速に分析するために,共 存する干渉元素 (Na, Mg, K, Ca, Mo, Cd, In) から I を分離する前処理として固相抽出法が 広く利用されている。固相抽出樹脂として、既存のアミノ基を導入した陰イオン交換樹脂とと もに,近年では Ag⁺担持樹脂の利用が進められており,それぞれの樹脂の特性を踏まえて前処 理法の最適化が必要となっている。本研究では、陰イオン交換樹脂である DOWEX1-X8 および AG1-X8, Ag⁺担持樹脂である CL Resin について,干渉元素からの I の分離特性を比較し,環境 試料中の¹²⁹Iの ICP-MS 分析への適用性を調査した。吸着・溶出試験の結果,全ての固相抽出 樹脂は I を定量的に吸着回収した。また、CL Resin は干渉元素の除去性能が最も高く、Mo を 3.1%残存するものの,その他の干渉元素を ICP-MS の検出下限値以下にまで除去した。しかし, ¹²⁹I と干渉元素との濃度比の考察から、CL Resin 処理後に残存する Mo 濃度は¹²⁹I の ICP-MS 測 定になお干渉するレベルであったことから、CL Resin からの溶出液を陽イオン交換樹脂 (DOWEX 50WX8) で処理したところ, 溶出液中 Mo の 98%以上が除去され, Mo による測定 干渉を除去することができた。従って、本研究の結果、干渉元素の除去には CL Resin が最適で あり、また、CL Resin と DOWEX 50WX8 を組み合わせた前処理法は、極低濃度(バックグラウ ンドレベル)の¹²⁹IのICP-MS分析を可能とする有力な手法となる可能性があることを提示し ている。

i

Development of Solid-phase Extraction Technique for ICP-MS Analysis of Iodine-129 in Environmental Samples: Comparative Study of Anion-exchange and Silver Ion-supported Resins on Isolation of Iodine-129 from Interference Elements

Jo AOKI, Makoto MATSUEDA, Kazuma KOARAI, Motoki TERASHIMA, Kenso FUJIWARA and Hironobu ABE

Fukushima Environmental Evaluation Research Division Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development Japan Atomic Energy Agency Miharu-machi, Tamura-gun, Fukushima-ken

(Received March 11, 2021)

In order to analyze extremely low concentrations of ¹²⁹I in environmental samples by ICP-MS with high sensitivity and rapidity, it is necessary to remove interfering elements (Na, Mg, K, Ca, Mo, Cd and In) using a pretreatment method with Solid-phase Extraction Resin. Anion Exchange Resins with amino groups have been widely used as Solid-phase Extraction Resins, while Ag⁺ Supported Resins have also been widely used in recent years. It is necessary to optimize the pretreatment technique based on characteristics of the resins. In this study, we compared in terms of separation of I from matrix elements (Na, Mg, K, Ca, Mo, Cd and In) for DOWEX1-X8, AG 1-X8 and CL Resin, and investigated their suitability for ICP-MS analysis of ¹²⁹I in environmental samples. The results of adsorption and elution experiments showed that all resins examined uptake and elute I quantitatively. CL Resin showed the highest removal performance of interfering elements, with 3.1% of Mo remaining, but other interfering elements were removed below the detection limit of ICP-MS. However, the Mo remained after the CL Resin treatment could interfere the ICP-MS measurement of ¹²⁹I, based on the consideration of ratio of ¹²⁹I and Mo. The eluate from CL Resin was treated with a Cation exchange resin (DOWEX 50WX8). As a result, Mo in the eluate was removed by up to 98% and the interference from Mo was reduced to measurable level. Therefore, the pretreatment method using CL Resin in combination with DOWEX 50WX8 is effective for ICP-MS analysis of ¹²⁹I at extremely low concentrations (background level).

Keywords: ¹²⁹I, ICP-MS, Solid-phase Extraction, Ag⁺ Supported Resin, Anion Exchange Resin, Cation Exchange Resin

目次

1. 序論	-1
	_
2. 実験	-2
2.1 試薬等	-2
2.2 装置	-3
2.3 固相抽出樹脂の評価	-3
2.3.1 吸着・溶出試験	-3
2.3.2 吸着率, 溶出率, 残存率の計算	-3
2.4 I 溶出液中干渉元素の除去	-3
3. 結果と考察	-4
3.1 Iの吸着挙動	-4
3.2 Iの溶出挙動	-4
3.3 溶出液中干渉元素による ICP-MS 測定への影響	-4
3.4 CL Resin 溶出液中干渉元素の除去	-5
4. まとめ	-6
参考文献	-6

Contents

1.	Introduction	-1
2.	Experimental	-2
	2.1 Materials	-2
	2.2 Instrumentation	-3
	2.3 Evaluation of solid phase extraction resins	-3
	2.3.1 Adsorption and elution experiments	-3
	2.3.2 Calculations of adsorption rate, elution rate and residue rate	-3
	2.4 Removal of interfering elements in the I eluate	-3
3.	Results and discussion	-4
	3.1 Adsorption behavior of I	-4
	3.2 Elution behavior of I	4
	3.3 Effect of interfering elements in eluent on ICP-MS measurement	-4
	3.4 Removal of interfering elements in CL Resin eluate	-5
4.	Conclusion	-6
Re	ferences	-6

1. 序論

福島第一原子力発電所の事故によって環境中に放出された放射性ヨウ素のうち,ヨウ素-129 (¹²⁹I)は半減期1.57×10⁷yの長半減期核種であり,海藻や地表付近の有機物に長期間捕捉され,

生態系内において滞留する可能性がある^{1,2,3)}。このため、海域や陸域環境における¹²⁹Iの濃度 とその分布を正確に把握する必要がある。

環境試料中の¹²⁹I は極低濃度で存在し、かつ、様々な同位体と共存するため、その分析には、 放射能分析法(γ 線スペクトロメトリー、X 線スペクトロメトリー、液体シンチレーションカ ウンター等)が用いられてきた^{4,5)}。しかし、放射能分析法は、単位時間あたりの放射線量が極 めて少ない¹²⁹I の高感度検出には不利であることから、近年、質量分析法の利用が進められて いる。質量分析法として、マイクロ波プラズマ微量元素質量分析法(MIP-MS)⁶⁾、プラズマ加 速器質量分析法(AMS)^{7,8)}、誘導結合型プラズマ質量分析法(ICP-MS)^{9,10)}が、報告されてい る。この中で、AMS は、最も高感度な分析方法(検出下限 0.01 mBq/kg)であるが¹¹⁾、装置導 入コストが高く、設置場所が制限されることから普及が進んでいない。MIP-MS は、Ar ガスの 代わりに N₂ ガスを利用するため、¹²⁹I の同重体となるキセノン-129(¹²⁹Xe)による干渉がない 有用な方法であるが、感度が低く(検出下限 16 mBq/kg)⁶⁾、環境試料中の¹²⁹I (1.04 mBq/kg) を検出できないという課題がある¹⁾。

一方, ICP-MS 法は, Ar ガス中の¹²⁹Xe による測定干渉が問題となるが, リアクションセル技術の発展により干渉除去(O₂ ガスとの反応による質量シフト)が可能となったことから^{12,13}, 現在, 環境試料中の¹²⁹I を高感度検出(検出下限 0.26 mBq/kg)できる数少ない有用な方法となっている¹⁰⁾。しかし, リアクションセル技術を採用する ICP-MS 法は, 試料に, Mo, Cd, In が含まれていると, 新たな同重体(⁹⁷Mo¹⁶O₂, ¹¹³Cd¹⁶O, ¹¹³In¹⁶O)が発生する他¹⁰⁾, マトリックス元素(Na, Mg, K, Ca)が高濃度で含まれる場合には, ¹²⁹I のイオン化収率が低下し, 検出感度が低下するという課題がある¹⁴⁾。従って, ICP-MS 法を様々な環境試料中の¹²⁹I の高感度分析に適用するには, 環境試料中の Mo, Cd, In, Na, Mg, K, Ca を除去する前濃縮分離手法の開発が鍵となる。

¹²⁹Iの ICP-MS 分析に向けた前濃縮分離手法として,溶媒抽出法及び固相抽出法が報告されている^{10,15)}。溶媒抽出法は,Iへの元素選択性が高く,干渉元素を効率よく分離できるため,広く利用されている。しかし,煩雑な実験操作が必要なうえ,Iの回収率が62.0±2.2%と低い¹⁰⁾。 一方,固相抽出法は,操作が簡便であるとともに,高い回収率(96.10%)が得られることが知られている¹⁵⁾。

固相抽出法には、ディスク法とカラム法の2種類が存在する。ディスク法は多量のサンプル を迅速に処理できる利点があるが、マトリックス成分が増えると通液時に目詰まりを起こし使 用できなくなるという欠点がある^{15,16)}。一方で、カラム法は、カラム調製の手間を必要とする ものの、マトリックス成分の濃度に応じてカラムに充填する樹脂量を調節することが可能であ り、化学分離条件の最適化を容易に行えると言う利点がある。環境試料中のIの前濃縮分離で は、陰イオン交換樹脂の DOWEX[®]1-X8(第3級アンモニウム基結合型スチレンジビニルベンゼ ン共重合体)、AG[®]1-X8(第4級アンモニウム基結合型スチレンビニルベンゼン共重合体)^{5,15)}、 そして、Ag⁺担持樹脂の CL Resin (有機ホスフィンスルフィド含有アクリル酸エステル母材へ Ag⁺を保持)¹⁷⁾が用いられている。しかし、これらの固相抽出樹脂による Mo, Cd, In, Na, Mg, K, Ca の除去性能の相異に関わる知見はこれまでに得られていない。

本研究では, ICP-MS 法による多様な環境試料中¹²⁹Iの高感度分析を達成するための前濃縮 分離手法の開発に向けて,固相抽出樹脂へのIの吸着・溶出試験を行った。固相抽出樹脂のI濃 縮性能や Mo, Cd, In, Na, Mg, K, Ca の除去性能の比較から, ICP-MS 分析に最適な固相抽 出樹脂を評価した。

2. 実験

2.1 試薬等

次節の2.3.1 吸着・溶出試験で使用した試薬の調整方法は、以下の通りである。

- ・CL Resin: TrisKem International 社製 CL Resin(粒径 100~150 µm, Ag⁺担持量: 382 µmol/g)を 使用した。調製手順は図1に示す。
- ・AG[®]1-X8: Bio-Rad 社製 AG1-X8 Anion Exchange Resin (Chloride form, 粒径 106~180 μm, 最 大交換容量 1.2 Eq/L)を使用した。調製手順は図2に示す。
- ・DOWEX[®]1-X8:富士フイルム和光純薬株式会社製 DOWEX1-X8 Anion Exchange Resin (Chloride form, 粒径 106~180 µm, 最大交換容量≥1.2 Eq/L) を使用した。調製手順は図3に示す。
- ・DOWEX[®] 50WX8:富士フイルム和光純薬株式会社製 DOWEX 50WX8 Cation Exchange Resin (粒径 100~200 Mesh, H型,最大交換容量≥1.7 Eq/L)を使用した。調製手順は図4に示す。
- ・6 mM Na₂CO₃ 水溶液:富士フイルム和光純薬株式会社製,和光一級(純度 99.5%)の炭酸ナトリウム 63.6 mg を超純水で溶解し,超純水で 100 mL にメスアップして調製した。
- ・0.35 M Na₂S 水溶液:富士フイルム和光純薬工業株式会社製(純度 98.0%)の硫化ナトリウム 2.73 g を超純水で溶解し,超純水で100 mL にメスアップして調製した。
- ・2 M KNO₃ 水溶液:富士フイルム和光純薬工業株式会社製,特級(純度 99.0%)の硝酸カリウム 20.2 g を超純水で溶解し,超純水で100 mL にメスアップして調製した。
- ・0.4 M NaClO 水溶液: 富士フイルム和光純薬工業株式会社製, 化学用(有効塩素量 5.0%)次 亜塩素酸ナトリウム水溶液(有効塩素 5%)を使用した。
- ・1 mg/L I 水溶液: SPEX CertiPrep 社製 1000 mg/L Anion Standard の 10.0 μL をメスフラスコに 分取し, 超純水で 10 mL にメスアップして調製した。
- 1 mg/L 多元素(66 元素)水溶液: Perkin Elmer 社製の多元素標準溶液 No.2, 3, 4, 5 を 1 mL 分取し, 6 mM Na₂CO₃水溶液で 10 mL にメスフラスコでメスアップすることで調製した。こ こで, No.2 は Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Sc, Tb, Th, Tm, Y 及び Yb 各 10 mg/L を含む 5% HNO₃水溶液, No.3 は Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga 及び In 各 10 mg/L を含む 5% HNO₃水溶液, No.4 は Au, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Sn, Te, Hf 及び Sb 各 10 mg/L を含む 10% HCl 水溶液, No.5 は B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W 及び Zr 各 10 mg/L を含む 0.2% HF 及び微少量の HNO₃水溶液である。
- ・超純水: Merck 社製超純水製造装置を用いて精製した(電気比抵抗 18.2 MQ·cm)。
- ・エンプティカラム: Eichrom Technologies 社製の2mL エンプティカラムを使用した。

2.2 装置

次節の2.3.1 吸着・溶出試験で使用した装置は、以下の通りである。

- ・誘導結合型プラズマ質量分析計(ICP-MS): NexION300S(Perkin Elmer 社製)
- STD モードでの測定条件は表 1, Methane DRC モードでの測定条件は表 2 に示す。
- ・ミキシング装置: Eppendorf Thermo Mixer C (Eppendorf 社製)
- ・真空吸引システム:真空吸引システム バキュームボックス (Eichrom Technologies 社製)
- 2.3 固相抽出樹脂の評価
 - 2.3.1 吸着·溶出試験

図 5 に,操作手順を示す。1.5 mL マイクロチューブに固相抽出樹脂 100 mg を量り取り, 1 mg/L 多元素水溶液 (5.4 mM Na₂CO₃, pH 10.5) を 1 mL 加え, 2000 rpm, 20°C で 1 時間 攪拌した。その後,スラリーの全量を 2 mL エンプティカラムに移し,吸引ろ過により上 澄み液を回収した。樹脂からの溶出は,エンプティカラム内の樹脂に溶出液 (CL Resin: 0.35 M Na₂S 水溶液, DOWEX1-X8: NaClO 水溶液, AG 1-X8: 2 M KNO₃ 水溶液) 5 mL を 浸漬・通液させて行った (計 5 回実施)。上澄み液及び溶出液中の元素イオン濃度は,各試 料液を超純水で 100 倍希釈した後, ICP-MS を用いて定量した。

2.3.2 吸着率, 溶出率, 残存率の計算

樹脂への各元素の吸着率は、式(1)を用いて求めた。

吸着率(%) =
$$\left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \times 100$$
 ------(1)

ここで, *C* は樹脂存在下での上澄み液中の元素イオン濃度 (µg/L), *C*₀ は樹脂非存在下での 試験水溶液中の元素イオン濃度 (µg/L) である。また,溶出率は,溶出液中の元素濃度か ら,式(2)を用いて算出した。

溶出率(%) =
$$\frac{c'}{c'_0} \times 100$$
 -----(2)

ここで, C' は溶出操作後の溶出液中の元素イオン濃度 (µg/L), C₀' は吸着操作によって樹 脂に吸着した元素イオン濃度 (µg/L) である。さらに,一連の吸着・溶出操作後の溶出液 中に残存する干渉元素による ICP-MS 測定への影響を評価するため,干渉元素の残存率を 以下の式(3)から求めた。

残存率(%) =
$$\frac{c_{\prime}}{c_{0}}$$
 × 100------(3)

なお, ICP-MS の検出下限値未満となった元素については, C' に検出下限値を代入して残 存率を算出した。

2.4 I 溶出液中干渉元素の除去

操作手順を図6に示す。1.5 mL マイクロチューブに10 倍希釈した溶出液1.0 mL, DOWEX 50WX8100 mg を加え, 2000 rpm, 20°C で1時間攪拌した。その後, スラリーの全量を2 mL エ

ンプティカラムに移し,吸引ろ過により上澄み液を回収した。上澄み液中の元素イオン濃度は, 上澄み液を超純水で10倍希釈した後に, ICP-MSを用いて定量した。

3. 結果と考察

3.1 Iの吸着挙動

表 3 に固相抽出樹脂に対する 67 元素の吸着率を示す。I の吸着率は、CL Resin, DOWEX1-X8, AG1-X8 で 99.5, 99.4, 99.2%であり、全ての樹脂で I は定量的に回収された。また、Na, Mg, K, Ca の吸着が全ての樹脂で検出されなかったことから、I と Na, Mg, K, Ca との分離は、樹脂の種類に関わらず、達成できることが分かった。各樹脂に対する Mo, Cd, In の吸着率は、それぞれ CL Resin で 8.9, 0.0, 0.0%, DOWEX1-X8 で 99.3, 11.2, 99.9%, AG1-X8 で 98.8, 16.1, 99.6%であり、樹脂の相違による違いが観察された。特に、CL Resin では、Cd と In を 100%除去した。一方、67 元素について、80%以上の吸着率を示した元素は、CL Resin で 6 元素 (Pd, Ag, Ta, Os, Pt, Au) であったのに対し、DOWEX1-X8 では 40 元素 (B, Sc, V, Cr, Cu, As, Y, Zr, Nb, Ru, Rh, Pd, Ag, Sn, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Pb, Bi, Th, U), AG1-X8 で 34 元素 (B, Sc, V, Cr, Y, Zr, Nb, Ru, Rh, Pd, Ag, Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Pb, Bi, Th, U) であった。

このことから、CL Resin は、使用した固相抽出樹脂の中でIに対する選択性が最も高いことがわかった。

3.2 Iの溶出挙動

図 7~9 に CL Resin, DOWEX1-X8, AG1-X8 からの I の溶出曲線を示す。CL Resin では, 溶出 液 (0.35 M Na₂S) を 5 mL 通液することにより, I が 100%溶出した。DOWEX1-X8 では, 溶出 液 (0.4 M NaClO) を 10 mL 通液することで 96.3%の I が溶出したが, 更に溶出液を総量 25 mL まで通液した場合でも I は完全に溶出しなかった(溶出率: 98.8%)。しかし, 同じ陰イオン交 換樹脂である AG1-X8 では, 2 M KNO₃ の 10 mL 通液により, I が 100%溶出した。従って, CL Resin は, 少ない溶出液によって I を溶出できることを示しており, 溶出操作による測定試料の 希釈を最も抑えることができた。

表4に、Iが>95%溶出する溶出液量(CLResin:5mL, DOWEX1-X8:10mL, AG1-X8:10mL) における Mo, Cd, In の溶出率を示す。CL Resin では、Mo のみが 34.4%溶出したのに対し、DOWEX1-X8 では、Mo 18.9、Cd 3.6、In 10.7%、AG1-X8 では、Mo 100、Cd 48.5、In 14.7% が溶出した。

この結果は、全ての樹脂で、Iの溶出と同時に Mo、Cd、In が溶出することを示している。

3.3 溶出液中干渉元素による ICP-MS 測定への影響

一連の吸着・溶出操作後の溶出液中 I および干渉元素の残存率を表 5 に示す。I の残存率は、
CL Resin で 99.5%, DOWEX1-X8 で 95.7%, AG1-X8 で 99.2%であった。マトリックス元素の残
存率はいずれの樹脂も、Na<4.8×10⁻¹, Mg<5.9×10⁻¹, K<2.9×10⁻², Ca<3.3×10⁻²%であった。同

重体干渉元素の残存率は、CL Resin の場合、Mo 3.1、Cd < 1.9×10⁻²、In < 3.1×10⁻²%、DOWEX1-X8 の場合、Mo 18.8、Cd 0.4、In 10.7%、AG1-X8 では、Mo 98.8、Cd 7.8、In 14.6%であった。

これらの結果は、Na、Mg、K、Ca、Mo、Cd、Inの残存率とIの残存率との差が三つの樹脂の中で CL Resin が最大であることを示しており、CL Resin が高い干渉元素除去性能を有する樹脂であることを示唆している。

ー般に、バックグラウンドレベルの極低濃度の¹²⁹I について干渉を抑え検出するには、¹²⁹I と 同重体干渉元素(Mo, Cd, In)との濃度比を¹²⁹I/Mo≥1.4×10⁻⁵, ¹²⁹I/Cd≥2.8×10⁻⁵, ¹²⁹I/In≥2.8×10⁻² にまで上げる必要がある^{10,18,19}。そこで、チェルノブイリにて採取された土壌(IAEA-375)1g の分解処理後の溶液を例に^{20,21}, CL Resinを適用した場合を考えると、Mo, Cd, In の濃度は、 残存率から、それぞれ1200 µg/Lから36.7 µg/L,300 µg/Lから5.6×10⁻² µg/L,37 µg/Lから1.2×10⁻² µg/L まで低下すると算出できる。この時、土壌試料中の¹²⁹I の濃度は1.8 mBq/kg(処理後溶液 試料として2.8×10⁻¹ ng/L)であることから、¹²⁹I と Mo, Cd, In との濃度比は7.6×10⁻⁶, 5.0×10⁻³, 2.3×10⁻² と算出でき、Mo については干渉を除去しきれないことが分かる。従って、CL Resin は、 検討した三種類の樹脂の中で最も高い干渉元素除去性能を有する樹脂であるが、試料の種類に よっては同重体元素による ICP-MS 測定への干渉を十分に除去できないということがわかった。

3.4 CL Resin 溶出液中干渉元素の除去

CL Resin からの I の溶出には、0.35 M Na₂S 水溶液を溶出液として用いるため、溶出液中¹²⁹I の ICP-MS 測定では、共存する Na が干渉する可能性がある。また、上述したように、CL Resin からの溶出液中 Mo の残存率は Cd や In に比べて高く、試料によっては Mo が¹²⁹I の ICP-MS 測定に干渉する可能性もある。そこで、CL Resin からの溶出液に含まれる Na および Mo を除去 するため、Na₂S により MoO₄²⁻が MoO₂⁺に還元されていることを想定して²²)、まず、陽イオン 交換樹脂 (DOWEX 50WX8) の適用を検討した。DOWEX 50WX8 適用前後における溶出液中 I, Na, Mo の残存率を表 6 に示す。溶出液から DOWEX 50WX8 への I, Na, Mo の吸着率は、0.0, 98.5、97.5%であった。DOWEX 50WX8 適用前後において、I の残存率はともに 99.5%と変化が ないのに対し、Mo の残存率は、3.1%から 7.8×10^{-2} %にまで低下した。この値は、土壌試料中の Mo 1200 µg/L を 9.3×10^{-1} µg/L にまで低下できること、つまり ¹²⁹I/Mo (3.0×10^{-4})> 1.4×10^{-5} になる ことを示しており、¹²⁹I の ICP-MS 測定における Mo 干渉を除去できることを示唆している。一方、Na の残存率は 100%から 1.5%に低下し、 1^{29} I の 微度比は 1.7×10^{-11} から 1.1×10^{-9} にまで向 上した。しかし、Na 除去前後における ¹²⁹I の ICP-MS 測定に干渉しないレベルであることが 分かった。

以上の結果より, CL Resin と DOWEX 50WX8 とを組み合わせた多段処理法は, m/z=129の 同重体元素による干渉を,¹²⁹Iのバックグラウンドレベルの分析が可能なレベルにまで低減で きる方法であることがわかった。

4. まとめ

干渉元素の吸着・溶出試験を通して、CL Resin が検討した三種類の樹脂の中で最も高い干渉 元素除去性能を有する樹脂であることを明らかにし、環境中¹²⁹Iの固相抽出-ICP-MS分析に用 いる固相抽出樹脂として有力であることを見出した。しかし、溶出液中の干渉元素の残存率の 評価から、CL Resin 単独での前処理では Mo による ICP-MS 測定への干渉を十分に除去できな い試料があることを指摘した。このため、CL Resin からの溶出液への DOWEX 50WX8 の適用 を調査し、溶出液の高濃度 Na の除去とともに、干渉を無視できるレベルにまで Mo の残存率 を低減できることを確認した。従って、本研究は、CL Resin と DOWEX 50WX8 とを組み合わ せた多段処理法が、極低濃度(バックグラウンドレベル)の¹²⁹Iの ICP-MS分析を可能とする 有力な手法になる可能性があることを提案している。その一方で、環境試料中には Iの CL Resin への吸着を阻害する共存陰イオン(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁻, HCO₃⁻)が多量に含まれ、Iの回収率に影 響を与える可能性がある。また、CL Resin 溶出液中の Mo が MoO₂⁺として存在することを支持 するデータや知見はなく、回収のメカニズムについては不明な点もある。従って、今後は、¹²⁹I の固相抽出-ICP-MS分析への共存陰イオンによる影響を調査し、環境試料への適用性について 検討するとともに、溶出液中 Mo の化学形の解明から DOWEX 50WX8 による回収メカニズム の解明を進める必要がある。

参考文献

- Y. Muramatsu, H. Matsuzaki, C. Toyama, and T. Ohno, Analysis of ¹²⁹I in the soils of Fukushima Prefecture: Preliminary reconstruction of ¹³¹I deposition related to the accident at Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (FDNPP), J. Environ. Radioact., vol.139, 2015, pp.344–350.
- S. L. Manley and C. G. Lowe, Canopy-forming kelps as Californias coastal dosimeter: ¹³¹I from damaged Japanese reactor measured in macrocystis pyrifera, Environ. Sci. Technol., vol.46, 2012, pp.3731–3736.
- 3) 藤永太一郎,海と湖の化学:微量元素で探る,京都大学学術出版会,京都府,2005, pp.213-251.
- X. Hou, H. Dahlgaard, B. Rietz, U. Jacobsen, S. P. Nielsen, and A. Aarkrog, Determination of ¹²⁹I in seawater and some environmental materials by neutron activation analysis, Analyst, vol.124, 1999, pp.1109–1114.
- X. Hou, H. Dahlgaard, B. Rietz, U. Jacobsen, S. P. Nielsen, and A. Aarkrog, Determination of chemical species of iodine in seawater by radiochemical neutron activation analysis combined with ion-exchange preseparation, Anal. Chem., vol.71, 1999, pp.2745–2750.
- 植頭康裕,森田重光,中野政尚,渡辺均,片桐祐実,質量分析法による環境試料中のヨウ 素I-129定量法の開発, Radioisotopes, vol.49, 2000, pp.136–139.
- E. Nottoli, P. Bienvenu, A. Labet, D. Bourlès, M. Arnold, and M. Bertaux, Accurate determination of ¹²⁹I concentrations and ¹²⁹I/¹³⁷Cs ratios in spent nuclear resins by Accelerator Mass Spectrometry, Appl. Radiat. Isot., vol.86, 2014, pp.90–96.
- 8) C. Stan-Sion, M. Enachescu, and A. R. Petre, AMS analyses of I-129 from the Fukushima Daiichi

nuclear accident in the Pacific Ocean waters of the Coast La Jolla - San Diego, USA, Environ. Sci. Process. Impacts, vol.17, 2015, pp.932–938.

- H. Fujiwara, K. Kawabata, J. Suzuki, and O. Shikino, Determination of ¹²⁹I in soil samples by DRC-ICP-MS, J. Anal. At. Spectrom., vol.26, 2011, pp.2528–2533.
- G. Yang, H. Tazoe, and M. Yamada, Improved approach for routine monitoring of ¹²⁹I activity and ¹²⁹I/¹²⁷I atom ratio in environmental samples using TMAH extraction and ICP-MS/MS, Anal. Chim. Acta, vol.1008, 2018, pp.66–73.
- Y. Muramatsu, Y. Takada, H. Matsuzaki, and S. Yoshida, AMS analysis of ¹²⁹I in Japanese soil samples collected from background areas far from nuclear facilities, Quat.Geochronol., vol.3, 2008, pp.291–297.
- D. R. Bandura, V. I. Baranov, and S. D. Tanner, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer with Axial Field in a Quadrupole Reaction Cell, J. Am. Soc. Mass Spectrom., vol.13, 2002, pp.1176–1185.
- S. D. Tanner and V. I. Baranov., A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS). II. Reduction of interferences produced within the cell, J. Am. Soc. Mass Spectrom., vol.10, 1999, pp.1083–1094.
- 14) 日本工業標準調査会,高周波プラズマ質量分析通則,JIS K 0133:2007,日本規格協会,2007.
- 15) 文部科学省,環境試料中ヨウ素129迅速分析法,放射能測定法シリーズ32,2004.
- 16) A. Shimada, K. Sakatani, Y. Kameo, and K. Takahashi, Determination of ¹²⁹I in the accumulated radioactive water and processed water of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant, J. Radioanal. Nucl. Chem., vol.303, 2015, pp.1137–1140.
- A. Zulauf, S. Happel, M. B. Mokili, A. Bombard, and H. Jungclas, Characterization of an extraction chromatographic resin for the separation and determination of ³⁶Cl and ¹²⁹I, J. Radioanal. Nucl. Chem., vol.286, 2010, pp.539–546.
- 18) T. Ohno, Y. Muramatsu, Y. Shikamori, C. Toyama, N. Okabe, and H. Matsuzaki, Determination of ultratrace ¹²⁹I in soil samples by Triple Quadrupole ICP-MS and its application to Fukushima soil samples, J. Anal. At. Spectrom., vol.28, 2013, pp.1283–1287.
- J. Olson, M. Adamic, D. Snyder, J. Brookhart, P. Hahn, and M. Watrous, 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, Appl. Radiat. Isot., vol.126, 2017, pp.54–57.
- 20) S. J. Deverel, S. Goldberg, and R. Fujii, Agricultural Salinity Assessment and Management, American Society of Civil Engineers, Virginia, 2011, pp.89–137.
- T. Asami, A. Yoshino, M. Kubota, and S. Gotoh, Background level of indium and gallium in soil with special reference to the pollution of the soils from zinc and lead smelters, Z. Pflanzenernähr. Bodenk., vol.153, 1990, pp.257–259.
- 22) P. L. Smedley and D. G. Kinniburgh, Molybdenium in natural waters: A review of occurrence, distributions and controls, Appl. Geochem., vol.84, 2017, pp.387–432.

JAEA-Research 2021-002

Ar ネブライザーガス流量 [L/min]	1.02
補助ガス流量 [L/min]	1.10
プラズマガス流量 [L/min]	18
プラズマ出力 [W]	1600
RPq	0.25
	⁷ Li, ¹¹ B, ²³ Na, ²⁴ Mg, ²⁷ Al, ⁸⁵ Rb, ⁸⁸ Sr, ⁸⁹ Y, ⁹⁰ Zr, ⁹³ Nb,
	⁹⁸ Mo, ¹⁰² Ru, ¹⁰³ Rh, ¹⁰⁶ Pd, ¹⁰⁷ Ag, ¹¹⁴ Cd, ¹¹⁵ In, ¹¹⁸ Sn,
	¹²¹ Sb, ¹³⁰ Te, ¹²⁷ I, ¹³³ Cs, ¹³⁸ Ba, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr,
測定元素	¹⁴² Nd, ¹⁵² Sm, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁸ Gd, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶⁴ Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁶ Er,
	¹⁶⁹ Tm, ¹⁷⁴ Yb, ¹⁷⁵ Lu, ¹⁸⁰ Hf, ¹⁸¹ Ta, ¹⁸⁴ W, ¹⁸⁷ Re, ¹⁹² Os,
	¹⁹³ Ir, ¹⁹⁵ Pt, ¹⁹⁷ Au, ²⁰⁵ Tl, ²⁰⁸ Pb, ²⁰⁹ Bi, ²³² Th, ²³⁸ U

表1 ICP-MS 測定条件 (STD モード)

Ar ネブライザーガス流量 [L/min]	1.02				
補助ガス流量 [L/min]	1.10				
プラズマガス流量 [L/min]	18				
セルガス流量 [L/min]	1				
プラズマ出力 [W]	1600				
RPq	0.65				
测学元素	²⁸ Si, ³⁹ K, ⁴⁰ Ca, ⁴⁵ Sc, ⁴⁸ Ti, ⁵¹ V, ⁵² Cr, ⁵⁵ Mn, ⁵⁶ Fe,				
側足儿糸	⁵⁹ Co, ⁶⁰ Ni, ⁶³ Cu, ⁶⁶ Zn, ⁶⁹ Ga, ⁷⁴ Ge, ⁷⁵ As, ⁷⁸ Se				

表 2 ICP-MS 測定条件 (Methane DRC モード)

										-	-				-	-							
	AG1-X8	82.3	87.1	89.3	90.7	92.4	94.3	95.4	96.0	99.1	98.0	98.9	8.66	98.7	8.66	98.4	94.6	0	81.4	95.1	9.66	99.8	
吸着率(%)	DOWEX1-X8	99.3	9.66	9.66	8.66	8.66	8.66	8.66	6.66	6.66	8.66	8.66	6.66	93.2	6.66	92.1	88.9	0	97.9	96.2	100	9.99	
	CL Resin	0	0	0	0	0	0	0	0	0	94.2	0	45.3	87.7	0.69	0.66	98.7	0	0	0	0	0	
 1	兀紊	Gd	Ть	Dy	Но	Er	Tm	Чþ	Lu	Ηf	Та	W	Re	O_{S}	Ir	Pt	Au	ΤI	Pb	Bi	Th	U	
	AG1-X8	0	81.2	98.6	99.3	98.8	97.6	7.66	91.2	97.8	16.1	9.66	75.1	28.5	0	99.2	0	0	73.8	87.4	77.4	79.4	80.9
吸着率(%)	DOWEX1-X8	0	99.3	8.66	8.66	99.3	99.4	9.66	86.6	0.06	11.2	6.66	95.0	39.1	0	99.4	0	0	98.9	7.66	0.06	99.2	99.1
	CL Resin	0	0	0	0	8.9	0	0	82.9	95.4	0	0	0	0	0	99.5	0	0	0	0	0	0	0
 1	兀紊	\mathbf{Sr}	γ	\mathbf{Zr}	ЧN	Mo^{**}	Ru	Rh	Ъд	Ag	Cd**	In**	Sn	\mathbf{Sb}	Te	Ι	$\mathbf{C}_{\mathbf{S}}$	Ba	La	Ce	\mathbf{Pr}	Nd	Sm
	AG1-X8	0	82.4	0	0	16.7	0	0	0	87.6	66.7	0.66	94.2	0	38.7	22.9	0	78.5	0	38.7	35.8	73.9	5.5
吸着率(%)	DOWEX1-X8	0	89.1	0	0	41.0	0	0	0	93.4	56.5	9.66	97.5	0	67.6	20.1	0	89.2	0	28.4	10.4	81.4	8.6
	CL Resin	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1 1	兀紊	Li	В	Na*	Mg^{*}	Al	Si	K*	Ca*	Sc	Ti	Λ	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	\mathbf{As}	Se

表 3 CL Resin, DOWEX1-X8, AG1-X8 に対する 67 元素の吸着率

固液比(樹脂:試験水溶液) = 100 mg:1 mL,初期元素濃度 100 g/L,溶液組成 6 mM Na₂CO₃ (pH 1 0.5) *:マトリックス元素, **: 同重体干渉元素

82.4

99.3

0

Εu

0

0

0

Rb

甘叱	溶出液組成	溶出液量	溶出率(%)						
111月		(mL)	Ι	Mo	Cd	In			
CL Resin	0.35 M Na ₂ S	5	100	34.4	0.0	0.0			
DOWEX1-X8	0.4 M NaClO	10	96.3	18.9	3.6	10.7			
AG1-X8	2 M KNO ₃	10	100	100	48.5	14.7			

表4 Iおよび Mo, Cd, In の溶出率

表5 固相抽出樹脂における Iおよび干渉元素の残存率

二丰								
儿糸	CL Resin	DOWEX1-X8	AG1-X8					
Ι	99.5	95.7	99.2					
Na	N.M. ^{**1}	N.M. ^{**1}	< 4.8×10 ⁻¹ **2					
Mg	< 5.9×10 ^{-1 **2}	$< 5.9 \times 10^{-1} \times 2$	< 5.9×10 ⁻¹ **2					
K	< 2.9×10 ⁻² *2	$< 2.9 \times 10^{-2} \times 2$	N.M. ^{**1}					
Ca	< 3.3×10 ⁻² **2	< 3.3×10 ⁻² *2	< 3.3×10 ⁻² **2					
Мо	3.1	18.8	98.8					
Cd	< 1.9×10 ⁻² **2	0.4	7.8					
In	< 3.1×10 ⁻² **2	10.7	14.6					

*1 溶出液に含まれるため測定不可。

*2100%除去可能であったため, ICP-MS 測定の検出下限値(µg/L)を式(2)の C として代入し,残存率の最低値を推定した。

表 6 Dowex 50WX8 適用前後における溶出液中 I, Na, Mo の残存率

二主	残存率	萃(%)
兀系	Dowex 50WX8 適用前	Dowex 50WX8 適用後
Ι	100	100
Na	100	1.5
Мо	3.1	7.8×10 ⁻²



図1 CL Resin の調製手順



図2 AG1-X8の調製手順



図3 DOWEX1-X8の調製手順



図4 DOWEX 50WX8 の調製手順







図6 CL Resin からの溶出液中干渉元素の除去操作



図 7 CL Resin からの I 及び同重体干渉元素の溶出率 CL Resin: 100 mg, 溶出液: 0.35 M Na₂S, 溶出液量: 5 mL×5 回



DOWEX1-X8:100 mg, 溶出液:0.4 M NaClO, 溶出液量:5 mL×5 回



AG1-X8:100 mg, 溶出液:2 M KNO₃, 溶出液量:5 mL×5 回