

野菜中の安定ヨウ素分析法の検討

—イオン選択性電極法を用いた迅速測定法の開発(2)—

Study on the Analytical Methods of Iodine in Vegetables.

1985年12月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

資料で

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001



野菜中の安定ヨウ素分析法の検討

— イオン選択性電極法を用いた迅速測定法の開発(2) —

実施責任者 岩 井 誠*
報告者 並 木 篤*
武 石 稔*
石 田 順一郎*

期 間 1984年4月～1985年10月

目 的 野菜中の安定ヨウ素の迅速分析法の開発及び挙動調査

要 旨

^{129}I は、物理的半減期が非常に長いことから、長期的には、人体への影響を考慮することが必要と考えられ、その環境中での挙動調査を行なうことが極めて重要となってきた。ヨウ素の環境中における移行については、主要な被曝経路について安定ヨウ素を測定するなどの方法により調査が可能で、土壌や海藻などの安定ヨウ素含有量の多い試料についてはすでに報告した。今回は、野菜などの安定ヨウ素含有量の少ない試料についての分析法の開発、検討を行なった。分析は次の手順で実施した。まず、試料に ^{125}I を添加し、炭酸塩を加えて焙焼した。次に溶媒抽出操作により炭酸塩などの妨害元素を除去し、イオン選択性電極法により安定ヨウ素を測定、Ge検出器により ^{125}I の回収率を求めて安定ヨウ素測定値を補正した。その結果、変動係数は11%であり、この時の平均回収率は72%、供試量換算による検出限界は $0.35\sim 0.59\mu\text{g/g dry}$ であった。従って、本分析法は、野菜などの安定ヨウ素含有量の少ない試料についても有効であることが実証された。

目 次

第1章	はじめに	1
第2章	分析法	2
2.1	試薬及び装置	3
2.2	分析操作	4
第3章	分析法の検討結果	7
3.1	分析工程について	7
3.1.1	供試量と炭酸塩フラックス量との関係	7
3.1.2	溶媒抽出時における抽出率	8
3.1.3	溶媒抽出後のイオン電極に及ぼす影響	9
3.1.4	浸出、焙焼及び溶媒抽出操作でのヨウ素の損失	10
3.1.5	安定ヨウ素と ¹²⁵ Iの挙動	11
3.2	分析精度について	12
3.2.1	化学的回収率及び分析精度	12
3.2.2	検出限界	12
第4章	炭酸塩焙焼溶媒抽出精製法の紹介	14
4.1	炭酸塩焙焼法との違い	14
4.2	炭酸塩焙焼法との比較	15
第5章	まとめ	16

第 1 章 はじめに

長半減期核種である ^{129}I ($T_{1/2}$: 1.6×10^7 年)は、大気圏核実験や原子力施設によって環境中に放出される。環境中に放出されたもののうち、一部は土壌に降下、蓄積して野菜、米、麦、牛乳（牧草を通して）などの人間が飲食するものに移行すると考えられる。そのため長期的観点から、長半減期核種である ^{129}I は、最も取り込まれ易い甲状腺への被曝が問題となり、線量評価に必要な移行係数を求めることが極めて重要になってくる。しかし環境中に存在する ^{129}I 濃度は非常に低いため、 ^{129}I を用いて移行係数を求めることは難しい。

長半減期核種である ^{129}I は、長期的には環境中に存在する安定ヨウ素と同一挙動をとると考えられ、安定ヨウ素を測定することにより、 ^{129}I の移行を評価するうえで有効であると考えられた。

土壌や海藻などのような安定ヨウ素含有量の多い試料についての分析法はすでに報告され確立している。しかし野菜などのような安定ヨウ素含有量の少ない試料の分析法がまだ確立していないため、今後移行係数を求めていくうえで、早急に分析法を確立することが必要となっている。

今回は、野菜の中でも比較的安定ヨウ素含有量が多いホウレン草を対象に、高い精度の分析法の開発を目的とし検討を行なった。

その分析法及び分析法確立に至った検討実験の結果について報告する。

第 2 章 分 析 法

(炭酸塩焙焼溶媒抽出精製法)

野菜中の安定ヨウ素分析法の開発を目的として、その中でも比較的安定ヨウ素濃度が高いとされているハウレン草を用いて検討を実施した。

野菜中に含まれている安定ヨウ素濃度は、数 ppb と極めて微量であるため、より精度の高い分析法が要求される。現在、土壌や海藻など安定ヨウ素含有量の多い試料の分析には炭酸塩焙焼法を用いており、極めて高い分析精度を有している。そこで炭酸塩焙焼法の一部を改良あるいは新しく操作を加えることにより野菜中の安定ヨウ素分析が可能と考え、炭酸塩焙焼溶媒抽出精製法を開発した。その分析操作を 2.2 に、分析操作工程図を図-1 にそれぞれ示す。また開発するに当たり以下の問題が生じてきたため検討実験を実施した。その結果を第 3 章で述べる。

- (1) 供試量と炭酸塩フラックス量の関係による焙焼中のヨウ素の揮発
- (2) イオン選択性電極に影響を及ぼす炭酸塩フラックス量
- (3) 妨害となる炭酸塩の除去

一般に試料の前処理法には、酸及び酸化剤を用いた湿式分解処理法や電気炉による灰化処理法の二法がある。

土壌や海藻に比べてはるかに安定ヨウ素濃度の低い野菜を分析するには、供試量を多くする必要がある。しかしそれに伴い有機物の量もまた多くなるため、酸及び酸化剤を加えて行なう湿式分解処理法では有機物との分解反応が激しくなり非常に危険である。

電気炉による灰化処理法は、ヨウ素は 70℃ 以上の温度で揮発する性質を持っているため何らかの方法により焙焼中のヨウ素の揮発を防がなければならない。

武石らの報告 (PNC N834 84-12) によれば、アルカリ溶液あるいは炭酸塩を加えて溶融することにより焙焼中のヨウ素の揮発をある程度防ぐことができるとされている。但しこの場合加える炭酸塩の量は、供試量の 4~5 倍となっている。そのためハウレン草のようなヨウ素含有量の少ない試料は、供試量を多くしなければならず、それに伴い炭酸塩の量も多く加えなければならない。イオン選択性電極の検出感度を考慮すると最低供試量は、生試料当り約 60 g 以上必要で乾燥重量換算で、乾分率にも影響するが、約 5 g~6 g 必要である。この供試料と、加える炭酸塩との関係がイオン選択性電極にどの程度影響を及ぼすものなのか、また影響を及ぼすとしてどのような方法により妨害となる元素を除去すればよいかを事前に明確にしておかなければならない。

次に炭酸塩フラックス (炭酸カリウムナトリウムと酸化マグネシウム 4 対 1 の混合試薬) の共融点は約 720℃ 前後であり、これ以上の温度で焙焼しようとする溶融が始まるため、ヨウ素の揮発による回収率の低下が生じると考えられる。また 650℃ 以下ではヨウ素は試料から十分に分離しないため、試料の焙焼温度は 650~700℃ の範囲が最適と考えられる。さらに、野菜などのような有

機物を多く含む試料を焙焼する際、時間を掛けながら徐々に温度を上げて行くことが必要である。最初から650~700℃の温度雰囲気中で焙焼しようとする、試料の内側まで完全に焙焼しきれず後の操作が面倒になるばかりでなく、ヨウ素の損失にも大きく影響してくると思われる。

本分析法の操作工程図を図-1に示す。これら一連の操作において最も大きな問題は、分析操作を補正するため加える ^{125}I と、試料中に含まれている安定ヨウ素が同一挙動をとるかどうかである。もともと試料中に含まれている安定ヨウ素濃度が低いため、操作中において器壁などに付着したり、また安定ヨウ素のイオン価と ^{125}I のイオン価が異なり、同一挙動をとらぬ恐れがある。本分析法では、イオン選択性電極で求めた安定ヨウ素の測定値を、Ge検出器で求めた ^{125}I の回収率で補正するため、同一挙動をとらない場合正確な安定ヨウ素濃度を求めることができなくなる。そのため安定ヨウ素と ^{125}I の挙動を求めることが、本検討実験の中でも最も大きな意味を持つことになる。

本章では、確立した分析法の操作手順について述べる。また本分析法を確立するために実施した検討結果、分析精度、検出限界については第3章で、更に炭酸塩焙焼法との比較については第4章で述べる。

2.1 試薬及び装置

- 1) 炭酸塩フラックス；炭酸カリウムナトリウムと酸化マグネシウムを4対1の割合で混合した。
- 2) 硫酸(1+1)；濃硫酸と蒸留水を体積比1：1に混合した。
- 3) 酢酸緩衝液(pH5.0)；硝酸カリウム100gと氷酢酸50mlを500mlの蒸留水に溶解した後10w/v%の水酸化ナトリウム溶液でpH5.0とした。最後に蒸留水で全量を1ℓとした。
- 4) 亜硫酸水；市販品(SO₂含有量6%)を使用した。
- 5) 水酸化ナトリウム溶液；濃度10w/v%の水溶液とした。
- 6) クエン酸アンモニウム溶液；濃度10w/v%の水溶液とした。
- 7) 塩化パラジウム溶液(Pd=10mg/ml)；塩化パラジウム1.667gを100mlの蒸留水に溶かし濃度10mg/mlの水溶液とした。
- 8) ヨウ素標準溶液(5.0mg/ml)；ヨウ化カリウム3.353g(I：約2.5g担当)を秤量し500mlのメスフラスコに移し入れ、10w/v%の水酸化ナトリウム2mlを加え弱酸性とした後蒸留水で全量を500mlとした。
- 9) ヨウ素標準溶液；8)で作成した原液をもとに100μg/ml及び1μg/mlの標準溶液を作成した。
- 10) 電気炉；箱型、設定温度が常温~1000℃のものを用いた。
- 11) ミキサ；日立製作所VA-895形
- 12) イオン選択性電極；オリオン社製94-53型固体膜式電極を使用した。

- 13) 比較電極；オリオン社製 90-01 型を用いた。
- 14) イオンメータ；オリオン社製 901 型マイクロプロセッサ・イオンアナライザを使用した。
- 15) Ge 検出器；ORTEC 社製 MODEL-1013-32360-S

2.2 分析操作

採取したハウレン草は風乾もしくは60～70℃の低温で通風乾燥する。その後ミキサを用いて粉末状にし試料とする。

1) 供試量と炭酸塩フラックス量との関係及び焙焼の際の温度条件

ハウレン草を磁製ルツボにはかり取り、操作中のヨウ素の損失を補正するため¹²⁵Iを添加する。次に炭酸塩フラックスを加え試料とよく混合し、さらに炭酸塩フラックスで表面を均一に覆う。

試料を電気炉に入れ最初200℃の温度で2時間程試料全体に熱を加え、次に300℃、400℃、500℃の順にそれぞれ1時間程度加熱する。最後に670℃で約2時間焙焼し、その後電気炉の電源を切り炉内の余熱で一晩放置する。この状態では炭酸塩フラックスは溶融せず一部が固まる程度である。また焙焼する際の温度決定は、前にも述べたように炭酸塩フラックスの溶融が始まる温度が700℃以上であり、試料からヨウ素が分離する温度が650℃ということから炉内の温度分布の違いなども考慮して670℃とする。この焙焼の際の温度決定については武石らの報告(PNC N843 84-12)を参照されたい。

焙焼する際に気を付けることは、時間をかけながら徐々に温度を上げ試料全体に熱を加え完全に焙焼することである。これによって焙焼中のヨウ素の揮発を最少限に押えることができる。

2) 焙焼物からのヨウ素の損失

1)で焙焼した試料を放冷後、200 mlのビーカーに蒸留水で洗い出す。ルツボに付着物が残る場合は、少量の蒸留水を加え加温溶解し母液に合わせる。液量は最終的に100 ml程度とし、約40分間サンドバス上で加温浸出し、放冷後、8.0 μmのメンブランフィルタでろ過する。ろ液は300 mlのビーカーに受け残渣は廃棄する。

3) 脱炭酸ガス操作

焙焼する際にヨウ素の揮発を防ぐために加えた炭酸塩フラックスの炭酸イオンが、炭酸ガスの気泡を発生してイオン電極により安定ヨウ素を測定する際、測定の妨害となる。そのため硫酸(1+1)を加えて炭酸ガスの除去を行う。

溶液はpH12～13と強アルカリ性であるため、スターラ上で攪拌しながら徐々に硫酸(1+1)を加え、最終的にpH2.5～3.0に調整する。完全に炭酸ガスを除去するため約2～3分間攪拌を続ける。

この操作は、次の操作4)で溶媒抽出を行なう際に炭酸ガスが除去されていないと振とう中に吹き出す恐れがあるため、完全に炭酸ガスを除去する必要がある。

4) 妨害元素の除去

焙焼の際に多量の炭酸塩フラックスを加えているため、溶液中には相当量の炭酸塩が含まれている。そのためイオン選択性電極で安定ヨウ素を測定する際、この炭酸塩が電極に大きく影響をあたえるため何らかの方法により除去しなければならない。そこで四塩化炭素を用いて溶媒抽出を行い妨害となる炭酸塩を除去する。

四塩化炭素は、ヨウ素を溶解する性質があるが、同族元素である塩素や臭素さらには炭酸塩などは溶解しない。この性質を利用し有機相として四塩化炭素を用いた抽出操作を行う。

抽出回数は3回で殆どのヨウ素が四塩化炭素に溶解する。

次に有機相に溶解したヨウ素は、1対1の亜硫酸水と水との混合液を用いて逆抽出する。逆抽出は1回で分離することができる。逆抽出後、有機相は廃棄し水相はGA-100のろ紙を用いてろ過する。

5) 液量規正, pH 及びイオン強度の調整

ろ液は100mlのメスフラスコに受け、液量規正後100mlのビーカー及び300mlのビーカーにそれぞれ50mlずつ分取する。100mlのメスフラスコ内は蒸留水で数回洗浄後、300mlビーカーに加え、ヨウ素標準溶液20mgを加えてサンドバス上で煮沸し亜硫酸ガスを脱気する。放冷後塩化パラジウム溶液(Pd=10mg/ml)を5ml加え、ヨウ化パラジウムの沈殿をつくり氷水で一晩熟成する。沈殿は0.45µmのメンブランフィルタでろ過して、ビニール袋に入れシールし、2インチの容器に入れてGe検出器により¹²⁵Iを測定して分析操作全体の回収率とする。

一方100mlのビーカーに分取した試料は、安定ヨウ素の測定試料としてpH5.0の酢酸緩衝溶液10ml、亜硫酸水5ml、10w/v%のクエン酸アンモニウム溶液2mlを加え、10w/v%の水酸化ナトリウム溶液でpH5.0に調整する。クエン酸アンモニウム溶液は、アルミニウムやケイ酸などの測定の際の妨害となる水酸化物やケイ酸塩等の生成を抑制する。但し、野菜は土壤に比べてこれらの物質が少ないため、仮に加えなくても電極には影響をあたえないと考えられるが万一を考えて加えておく。また酢酸緩衝溶液には、イオン強度を調整するための硝酸カリウムを含んでおり、pH調整と同時にイオン強度の調整も行なう。電位差は、塩基性側では水酸イオンの妨害を受け、また強酸側では水素イオンによる錯化作用の影響を受け変動する。そのためpHは5.0とする。

以上の操作が終了後、試料を100mlのメスフラスコに移しビーカーを蒸留水で洗浄後母液に合せて液量規正する。溶液は再びビーカーに移し安定ヨウ素の測定試料とする。

6) イオン選択性電極法による測定

オリオン社製901型マイクロプロセッサ・イオンアナライザを用いて、内蔵するマイクロプロセッサにより直接ヨウ素濃度を求める。

測定に用いる標準溶液は、操作5)の安定ヨウ素測定試料を作成する際の酢酸緩衝溶液を加える時点から同様の操作を行う。またこの時の標準溶液は、濃度が10倍異なるものとし、これ

を測定することにより測定器に検量線を記憶させることになる。

測定は電位の変動を防止するため温度を一定に保ち、かつスターラにより攪拌しながら行う。

安定ヨウ素の測定値は、 ^{125}I の回収率で補正しホウレン草中の正確な安定ヨウ素濃度を求める。

第3章 分析法の検討結果

3.1 分析工程について

炭酸塩焙焼法は、イオン選択性電極を利用した安定ヨウ素の分析として考え出された分析法であり、操作は簡単で分析時間が短くまた高い精度をもった非常に良い分析法である。しかしこの分析法の欠点は、土壌や海藻などのような安定ヨウ素含有量が多く供試量が1 g以下で分析可能な試料にしか適用できないということである。そのため野菜や精米などのような安定ヨウ素含有量の極めて少ない試料に対しては、適用することができない。

この理由としては、炭酸塩フラックスが電極電位に影響を及ぼすことが挙げられる。

図-2から炭酸塩フラックスが5 gまではほとんど電位は変わらないが、5 gを超えると急激に電位が上がっていることがわかる。これは炭酸塩フラックスに含まれている炭酸塩が妨害元素となって電極に影響を及ぼすためである。

ハウレン草を分析するために必要な最低供試量は、生試料当たり60 g以上で、乾重量にすると乾分率にも影響するが約5 g以上となる。そのため焙焼する際に加える炭酸塩フラックスは、供試量の4~5倍ということから判断しても20 g以上を必要とするため図-2より電極に影響を及ぼすことは必然的である。このことから野菜や精米などのような安定ヨウ素含有量の極めて少ない試料は、炭酸塩焙焼法では分析不可能であることがわかる。

現在野菜や精米などのヨウ素分析には、中性子放射化分析法が用いられているが、原子炉を利用するため簡便な方法とはいえない。また一工程当たり1件の分析しかできず、分析時間も掛かることからイオン選択性電極を利用した安定ヨウ素の分析法の開発が必要となった。

炭酸塩焙焼溶媒抽出精製法は、炭酸塩焙焼法の一部を改良し、また電極に影響を及ぼす炭酸塩の妨害元素を除去するため溶媒抽出操作などを加えた分析法である。

本分析法を開発するに当たり幾つかの問題が生じたため、これらについて以下の検討実験を実施した。

3.1.1 供試量と炭酸塩フラックス量との関係

灰化処理法による試料の前処理で一番の問題は、焙焼する際のヨウ素の揮発を如何に最少限で押えるかということである。

武石らの報告(PNC N843 84-12)によると、試料に炭酸塩フラックスをある割合で加えてよく混合し、さらに表面を炭酸塩フラックスで均一に覆うことによって焙焼中のヨウ素の揮発を防ぐことができるとされている。しかしその際加える炭酸塩フラックス量は供試料の4~5倍の量が必要とされているため、現在のイオン電極の性能からするとハウレン草の供試量は、乾重量で最低5 g(生重量当たりになると約60 gに相当)を必要とする。そのため加える炭酸塩フラックス量は20 g以上となり図-2より電極に大きな影響を及ぼすばかりでなく、炭酸塩フラッ

スの結晶が析出すると予想されることから、できるだけ少ない量に押える必要がある。そこで実際に供試量と炭酸塩フラックス量との関係を求め、これにより焙焼時のヨウ素の揮発を防ぐことのできる最低量を求めるため以下の検討を行なった。

乾燥したハウレン草 5 g を 8 件分取し¹²⁵I を添加した。次に 8 件の内の 1 件には炭酸塩フラックスは全く加えず、もう 1 件については 4 g を加えてよく混合した後、1 g の炭酸塩フラックスで表面を均一に覆った。さらに残りの 6 件については炭酸塩フラックスをそれぞれ 5 g, 10 g, 15 g, 20 g, 25 g, 30 g を加えよく混合した後、5 g の炭酸塩フラックスで表面を均一に覆い焙焼した（最終的に加えた炭酸塩フラックスは 5 g, 10 g, 15 g, 20 g, 25 g, 30 g, 35 g となった）。焙焼は 200℃ で 2 時間, 300℃, 400℃, 500℃ でそれぞれ 1 時間, 670℃ で約 2 時間とした。この時の結果を図-3 に示す。

図-3 より, ¹²⁵I の回収率が最も高い条件は炭酸塩フラックスが 15 g の時で、約 95% の回収率が得られた。また、炭酸塩フラックスを全く加えなかった時の¹²⁵I の回収率は約 9% であり、炭酸塩フラックス 5 g の時は約 74%, 10 g の時は約 82% であった。これ以外の場合でも¹²⁵I の回収率は約 90% 前後であった。このことから加える炭酸塩フラックス量は、供試量の 3 倍程度で焙焼中のヨウ素の揮発を防ぐことができることがわかった。但し、供試量と炭酸塩フラックスをよく混合しなかった場合、また表面を均一に覆わなかった場合は¹²⁵I の回収率に影響を及ぼすと考えられる。

以上の結果、本検討実験により供試量と炭酸塩フラックス量との関係は、供試量 5 g に対して加える炭酸塩フラックスは 15 g（内 5 g で表面を覆う）と決定し、今後検討実験を進めて行くうえでの条件とした。

3.1.2 溶媒抽出時における抽出率

安定ヨウ素をイオン選択性電極により測定する際、焙焼中のヨウ素の揮発を防ぐために過剰に加えた炭酸塩フラックスが妨害となり、これを除去するため四塩化炭素による抽出操作を考えた。しかし四塩化炭素は水相との分離があまり良くなく、また試料中に含まれている安定ヨウ素濃度が低いため抽出率があまり良くないと考えられる。そこで実際にどの程度の抽出率があるのか、またその時の抽出回数は何回が良いのかを調べるため次の検討を行なった。

あらかじめ 10 ml の四塩化炭素が入った 300 ml の分液ロートに水 100 ml を加えヨウ素標準溶液 50 μg を添加し、硝酸 10 ml, 滴下ロートにより亜硝酸ナトリウム 10 ml を加え抽出を行なった。有機相を抜き、再び四塩化炭素 10 ml を加えて抽出を行ない、5 回の抽出操作を行なった。有機相に溶解したヨウ素は、1 対 1 の亜硫酸水と水との混合液により逆抽出を 1 回行なった。その結果を表-1 に示す。1 回目の抽出により安定ヨウ素の抽出率は 70%, 2 回目が 18%, 3 回目が 8% で 4 回目以降は検出限界以下であった。ちなみに今回測定に用いたオリオン社製 94-53 型のイオン選択性電極はその性能から検出限界値を 2.0 μg とした。

この結果から、抽出操作を 3 回行なうことによって 96% の抽出率が得られ、当初の考えよりも

良い結果を得ることができた。

また今回の検討結果により、今後検討実験を行なっていくうえでの抽出操作は3回と決定した。

3.1.3 溶媒抽出後のイオン電極に及ぼす影響

土壌や海藻に比べてヨウ素含有量が極めて少ない野菜を分析するには、現在の測定器の性能から考えると供試量を多くする必要がある。ハウレン草については最低5gを必要とするためそれに伴い、加える炭酸塩フラックス量も多くなることからイオン選択性電極による電位差の測定に大きく影響する。

図-2の結果から、溶媒抽出精製を行なわない場合炭酸塩フラックスが5gを超えると電位は急激に変化することが示唆される。炭酸塩フラックス量の変化によって電位が変動し、正確な測定値が望めなくなる。このため炭酸塩フラックス量は5g、多くても6gまでが限界である。

この結果より、イオン選択性電極に影響を及ぼさない炭酸塩フラックス量から判断すると、供試量は1~2g程度となる。しかし、3.1.1の検討結果からハウレン草を分析するには、加える炭酸塩フラックス量は15gとなり、妨害となる炭酸塩を除去しなければならない。

さらに電位の変動の原因としては、イオン強度の変化が考えられる。即ち、炭酸塩フラックスを多量に用いると脱炭酸ガス操作をする時の硫酸の使用量が増え、それに伴って生じる硫酸塩の濃度が増える。このためイオン強度調整剤 (ISA)を入れても調整できないほどイオン強度が変化し、電位が変動すると考えられる。そこでこれらの妨害を取り除くため、四塩化炭素を用いた溶媒抽出及び1対1の亜硫酸水と水との混合液による逆抽出操作を行ない、妨害となる炭酸塩を取り除くことのできる炭酸塩フラックス量を以下の方法で求めた。

炭酸塩フラックスそれぞれ10g, 20g, 30g, 40g, 50gに水を加えて浸出し、8.0 μ mのメンブランフィルタでろ過した時のろ液を300mlの分液ロートに移した。ヨウ素標準溶液20 μ gを添加し、四塩化炭素10mlを加えさらに硝酸10ml、滴下ロートにより亜硝酸ナトリウムを10ml加えて抽出を行なった。抽出回数は3.1.2より3回とした。有機相は1対1の亜硫酸水と水との混合液に移し逆抽出を1回行ない有機相は廃棄した。水相はGA-100のろ紙によりろ過し、pH調整及び液量規正後、イオン選択性電極によりヨウ素濃度を求めた。その結果を図-4に示す。同図より、炭酸塩フラックス50gまでは、添加したヨウ素量を超えることはなかった(この時の平均回収率は約83%であった)。

しかし、炭酸塩フラックスが40gを超えるあたりからヨウ素濃度が急激に上がっているため、ある程度炭酸塩による妨害が現われてくるものと考えられる。

従って、炭酸塩フラックスを40g以上加えると炭酸塩による影響が現われ出し、50g以上となると四塩化炭素を用いて溶媒抽出操作を行なっても妨害となる炭酸塩を完全に取り除くことはできないと考える。

3.1.4 浸出、焙焼及び溶媒抽出操作でのヨウ素の損失

炭酸塩焙焼溶媒抽出精製法の分析工程でヨウ素が損失すると考えられる操作は、浸出、焙焼及び溶媒抽出の3ヶ所と考えられる。そこでこれらの操作におけるヨウ素の損失を調べるため、以下の検討実験を行ないヨウ素がどの程度損失しているかを求めた。

(1) 浸出時におけるヨウ素の損失

表-2は、浸出時におけるヨウ素の損失を求めたものである。

200 mlのビーカーに炭酸塩フラックス15 gを5件分取し、それぞれに ^{125}I 及びヨウ素標準溶液10 μg を添加して約40分間浸出した（ヨウ素標準溶液添加量は、ホウレン草5 g中に含まれている安定ヨウ素濃度相当量より10 μg とした）。放冷後8.0 μm のメンブランフィルタでろ過し、ろ液は炭酸ガスを除去するため硫酸（1+1）でpH 3.0に調整後、再びヨウ素標準溶液10ml加え塩化パラジウム溶液20mg加えてヨウ化パラジウムの沈殿をつくった。沈殿は一晚熟成後、0.45 μm のメンブランフィルタでろ過し、フィルタをビニール袋に入れてシールし、2インチの容器に入れて測定試料とした。

その結果、表-2の値を見てもわかるように5件の試料全ての ^{125}I の回収率がほぼ100%であり、このことから浸出中においてはヨウ素の損失は無視してよいと考えられる。

(2) 焙焼時におけるヨウ素の損失

表-3は、焙焼中におけるヨウ素の損失を求めたものである。

ホウレン草5 gを、5件分取し、それぞれに ^{125}I を添加後炭酸塩フラックス10 gを加えてよく混合した後再び5 gの炭酸塩フラックスで表面を均一に覆い焙焼した。焙焼物は蒸留水で200 mlのビーカーに洗い出し、約40分間浸出した。これ以降、測定試料の作成に至るまでの操作は、(1)の検討実験の操作に準じて行なった。

その結果、 ^{125}I の平均回収率は91%で、最大値が93%、最小値が87%、標準偏差は2.5、変動係数は2.7%の値が得られた。これにより焙焼時のヨウ素は、約7~13%の割合で損失することになる。また ^{125}I の回収率の最大値と最小値との差が約6%もあるため変動係数が2.7%とやや大きいその理由としては、供試量と炭酸塩フラックスの混合の割合とその後炭酸塩フラックスで表面を覆う際の不均一差によるもの、あるいは炉内の温度分布の違い等が考えられる。

いずれにしても焙焼中におけるヨウ素の損失の割合は、約10%前後であった。

(3) 溶媒抽出時におけるヨウ素の損失

表-4は、溶媒抽出時におけるヨウ素の損失を求めたものである。

あらかじめ四塩化炭素10mlを入れた300 mlの分液ロートに、炭酸塩フラックス15 gを浸出し、ろ過した際のろ液を入れ、 ^{125}I とヨウ素標準溶液10 μg を添加し、硝酸10ml及び滴下ロートにより亜硝酸ナトリウム溶液10mlを加えて抽出した。抽出回数は3回、逆抽出は1対1の亜硫酸水と水との混合液で1回とした。水相を300 mlのビーカーに受け、ヨウ素標準溶液10

mg加えて亜硫酸ガスを脱気するため煮沸した。塩化パラジウム溶液 20mgを加えヨウ化パラジウムの沈殿をつくり、一晚熟成後 0.45 μm のメンブランフィルタでろ過し、ろ紙はビニール袋に入れてシールした後 2 インチの容器に入れ測定試料とした。

その結果、 ^{125}I の平均回収率は 88 %で、最大値が 91 %、最少値が 85 %、標準偏差は 2.2、変動係数は 2.5 %の値が得られた。これにより溶媒抽出時のヨウ素は、約 9 ~15%の割合で損失することになる。また ^{125}I の回収率の最大値と最少値との差が約 6 %もあるため変動係数が 2.5 %とやや大きい値であった。この理由としては、添加したヨウ素標準溶液 10 μg はホウレン草 5 g 中に含まれていると考えられる安定ヨウ素濃度相当量であり、そのためもともと試料中の安定ヨウ素濃度が低いことから器壁に付着したり、また四塩化炭素は水相との分離があまり良くないなどのことから回収率が低下したのと考えられる。

そこで供試量を増やして安定ヨウ素濃度を高くすれば回収率は今よりも高くなると考えられるが、この条件を有する供試量は生試料でも最低 500 g 以上必要となる。これに伴い相当量の炭酸塩フラックスを加えるため、塩が析出し溶媒抽出操作による塩の除去を行なおうとしても完全に除去できないことからこの方法は使えないことになる。

3.1.5 安定ヨウ素と ^{125}I の挙動

炭酸塩焙焼溶媒抽出精製法で安定ヨウ素を分析する際、トレーサとして加える ^{125}I と試料中の安定ヨウ素が操作中において同じ挙動をとるかどうかが大きな問題となる。そこで ^{125}I と安定ヨウ素の挙動を求めるため以下の検討実験を行なった。

炭酸塩フラックス 10 g を 5 件分取し、 ^{125}I 及びヨウ素標準溶液を添加してよく混合した後、5 g の炭酸塩フラックスで表面を覆った。以下は図-1 の分析操作工程に従って行ない、 ^{125}I と安定ヨウ素の回収率を求めて比較を行なった。

表-5 に示した結果から、 ^{125}I の平均回収率は 80%、標準偏差は 1.9、変動係数は 2.4 %の値が得られた。次に安定ヨウ素の平均回収率は 80%、標準偏差は 0.7、変動係数は 0.9 %の値であった。この結果から双方を比較してみると平均回収率については、両方共 80% と非常に良くあっている。また標準偏差については 0.7 に対し 1.9 であり、変動係数は 0.9% に対し 2.4 %と ^{125}I の回収率の値に多少のバラツキが見られるが、だいたい一定した値が両方共得られていることがわかる。

このことから本分析法において最も問題となっていた安定ヨウ素と、トレーサとして加える ^{125}I は分析中において同一挙動をとることがわかった。

これによりイオン選択性電極で求めた安定ヨウ素濃度を、 ^{125}I の回収率で補正することにより試料に含まれる真のヨウ素濃度を求めることが可能となった。

3.2 分析精度について

3.2.1 化学的回収率及び分析精度

炭酸塩焙焼溶媒抽出精製法による10回の繰り返し分析結果を表-6に示す。

^{125}I の回収率は、70~76%で平均回収率は72%であった。 ^{125}I の平均回収率が若干低いと考えられるが、3.1.4での焙焼及び溶媒抽出操作での検討結果からも、それぞれ1%及び13%で計24%の損失があるため、このことから判断すると良く一致していると考えられる。安定ヨウ素と ^{125}I は3.1.5の検討実験から、同一挙動をとることがわかった。このことから試料中に含まれている安定ヨウ素濃度が低ければ、器壁に付着したり、水相との分離があまり良くない四塩化炭素による抽出操作などで生じる損失がこれに影響すると考えられる。表-5と表-6の ^{125}I の回収率を比較すると約8%の差があり、これは安定ヨウ素量の差が起因していると考えられる(表-5では安定ヨウ素を45 μg 添加しているが、表-6でのハウレン草5g中に含まれている安定ヨウ素は約10 μg 前後である)。

回収率を上げるためには供試量を増やし、試料中の安定ヨウ素濃度を多くすることが良いと考えられるが、試料の増加に伴い炭酸塩フラックス量もまた増加し、図-4に示すように四塩化炭素による抽出操作を行なっても妨害となる炭酸塩を除去できなくなる。そのため後の操作に大きく影響を及ぼすことから、別な方法により回収率を向上させることが必要であり今後の課題である。

次に繰り返し分析精度であるが、ハウレン草中の安定ヨウ素濃度は、0.11~0.15 $\mu\text{g}/\text{g}$ 生で平均0.12 $\mu\text{g}/\text{g}$ 生、標準偏差は0.01であった。これにより変動係数は10.9%と精度としては若干大きい値が得られた。これは ^{125}I の変動係数が3.1%とかなり良い精度を有しているのに対して、安定ヨウ素測定値の変動係数が9.8%と大きいことによるためのものである。この原因としては、イオン選性電極の持つ検出限界値を若干上回る程度の領域で測定しているため誤差が生じて標準偏差が大きくなり、それに伴って変動係数が大きくなると考えられる。しかし変動係数が10.9%という値は、10回の繰り返し分析精度として判断するとそれ程悪い値ではないと考える。そのため分析精度をさらに良くするには、化学的回収率の場合と同様に安定ヨウ素濃度を多くしなければならないと考える。

3.2.2 検出限界

炭酸塩焙焼溶媒抽出精製法による検出限界は、選択性イオン電極のヨウ素イオンに対する検出感度及び直線性と供試量で決まる。

本分析法で用いたオリオン社製94-53型のヨウ素イオンに対する検出感度は 2.5×10^{-2} ppm(メーカー仕様)である。通常は100mlに容量規正して測定するため、2.5 $\mu\text{g}/100\text{ml}$ が検出限界になる。

そこで実際に標準溶液を用いて検量線を引くと図-5のようになり、数 $\mu\text{g}/100\text{ml}$ 以下では直線性が悪くなる。しかしブランク補正をすればある程度低い濃度まで測定が可能であるた

め、メーカ仕様と同様 $2 \sim 3 \mu\text{g}/100 \text{ ml}$ 付近が検出限界である。

次に供試量による検出限界の問題であるが、本分析法では 3.1.1 で示したように、5 g の供試量の時が最も良い条件である。この場合の検出限界は供試量 1 g 当たり $0.35 \sim 0.59 \mu\text{g}/\text{g}$ 乾程度であった。

検出限界を下げるためには供試量を増やさなければならないが、供試量を増やすことにより炭酸塩フラックスの使用量も増え四塩化炭素による溶媒抽出操作を行なっても妨害となる炭酸塩を完全に除去できる量は $40 \sim 50 \text{ g}$ が限度である。そのため本分析法で分析可能となる供試量は、 $5 \sim 10 \text{ g}$ 程度となる。

第4章 炭酸塩焙焼溶媒抽出精製法の紹介

4.1 炭酸塩焙焼法との違い

炭酸塩焙焼溶媒抽出精製法は、炭酸塩焙焼法の一部の改良と四塩化炭素による溶媒抽出操作を加えた分析法である。

両者の違いとしては、分析対象とする試料中に含まれる安定ヨウ素濃度の差が挙げられる。土壌や海藻などのように比較的安定ヨウ素濃度の高い試料には、従来の炭酸塩焙焼法による分析法を用いる。しかし野菜のような安定ヨウ素濃度が極めて低い試料をイオン選択性電極により測定可能とするためには、測定器の持つ精度から考えると供試量を増やさなければならない。炭酸塩焙焼法は、供試量が1 g以下の試料にのみ分析が可能でありそれ以上になると加える炭酸塩フラックスによる電極への影響が現われるため、分析が不可能である。そこで妨害となる炭酸塩の除去操作を加え、また炭酸塩焙焼法の一部を改良することにより分析可能と考え本分析法を開発した。図-1に示す分析操作工程図に添って紹介する。

第1に焙焼する前の試料中に ^{125}I を添加し、分析操作全体を補正する。焙焼及び溶媒抽出操作はヨウ素が最も損失すると思われるため、 ^{125}I により補正し真のヨウ素濃度を求める。

第2に焙焼する際の温度条件である。従来は650℃の温度で直接2～3時間程焙焼していたが、本分析法では時間を掛けて徐々に温度を上げることにした。これは従来よりも供試量及び炭酸塩フラックス量を多くしたため、高温で直接焙焼しようとする内側までは完全に焙焼できず、後の操作に影響しヨウ素の損失にもつながる。

第3に電極に影響を及ぼす炭酸塩の妨害元素を取り除くため、四塩化炭素による溶媒抽出操作を加えた。

供試量を増したことにより加える炭酸塩フラックス量もまた増えたため、炭酸塩が安定ヨウ素測定の際電極に影響を及ぼすためである。

四塩化炭素は、塩素や臭素及びヨウ素などの同族元素の内、ヨウ素だけを溶解し塩素や臭素さらには今回妨害となった炭酸塩（ナトリウム塩）は溶解しない性質がある。また四塩化炭素に溶解したヨウ素は、亜硫酸水と水との混合液により水相側に逆抽出する。

第4に溶液を二分し、安定ヨウ素測定用と ^{125}I の測定用の試料とした。これにより一方で選択性イオン電極で安定ヨウ素の測定値を求め、もう一方ではヨウ素標準溶液を加え、さらに塩化パラジウム溶液を加えてヨウ化パラジウムの沈殿をつくり、Ge検出器で ^{125}I を測定し操作全体の回収率を求める。安定ヨウ素の測定値を ^{125}I の回収率で補正することにより、試料中の真の安定ヨウ素濃度を求めることができる。

4.2 炭酸塩焙焼法との比較

炭酸塩焙焼溶媒抽出精製法と炭酸塩焙焼法を比較したものを表-7に示す。

特徴としては、炭酸塩焙焼法は操作が容易であり分析時間が1日と非常に短いのに対し、本分析法は操作が若干複雑で分析時間が約3日と少し時間が掛かる欠点がある。しかし¹²⁵Iのトレーサを加えているため、仮に操作中においてあきらかに損失したとしても¹²⁵Iの回収率補正により真のヨウ素濃度を求めることができる。

検出限界については、炭酸塩焙焼法の1~2 µg/g dryに対し0.35~0.59 µg/g dryと供試量を多くしている分だけ検出限界が低い。また分析精度としては、炭酸塩焙焼法の10%以下に対し本分析法の11%以下とほとんど同じ分析精度をもっている（ただし本分析法の分析精度は、10件における繰り返し分析精度であるためそれから判断すれば良い精度を有していると考えられる）。さらに平均回収率に関しては、炭酸塩焙焼法は約97%と非常に高い回収率であるのに対し、本分析法では約72%と炭酸塩焙焼法に比べて約25%低いが、これは焙焼および溶媒抽出操作でそれぞれ11%及び13%の損失があるためによるものである。これに関しては今後検討を要するところである。

第5章 ま と め

野菜などのようなヨウ素含有量の極めて低い試料の分析法を開発検討してきた結果、分析精度も良く再現性も高いイオン選択性電極法による炭酸塩焙焼溶媒抽出精製法が有効であると判明した。

表-7に本分析法と、土壌や海藻など比較的ヨウ素含有量の高い試料の分析として開発された炭酸塩焙焼法を比較したものについて示す。本分析法の問題としては、炭酸塩焙焼法の化学的回収率が約100%に対して約72%と若干低いことが挙げられる。これは炭酸塩フラックスを増やした結果、図-2に示したように炭酸塩フラックスが妨害となって電極に影響を及ぼしたことによる。この妨害となる炭酸塩を除去するため、四塩化炭素による抽出操作を加えたことにより、水相との分離があまり良くない性質があることから、ヨウ素含有量の低い野菜はこれに大きく起因し、結果的に回収率が低くなっていると考ええる。対策としては、ヨウ素含有量を増やすため供試量をさらに多くすることが望ましいと考えられるが、図-4の結果より四塩化炭素による抽出操作によって除去できる炭酸塩の量にも限度があるため一概には言えず、他の方法により化学的回収率を向上させることが今後の課題となるところである。

環境中における安定ヨウ素の挙動調査として、土壌中の安定ヨウ素濃度はすでに確立した炭酸塩焙焼法により、野菜中の安定ヨウ素濃度は本分析法によって、それぞれ、求め、 ^{129}I の環境中における移行の評価のため今後調査を行っていききたい。

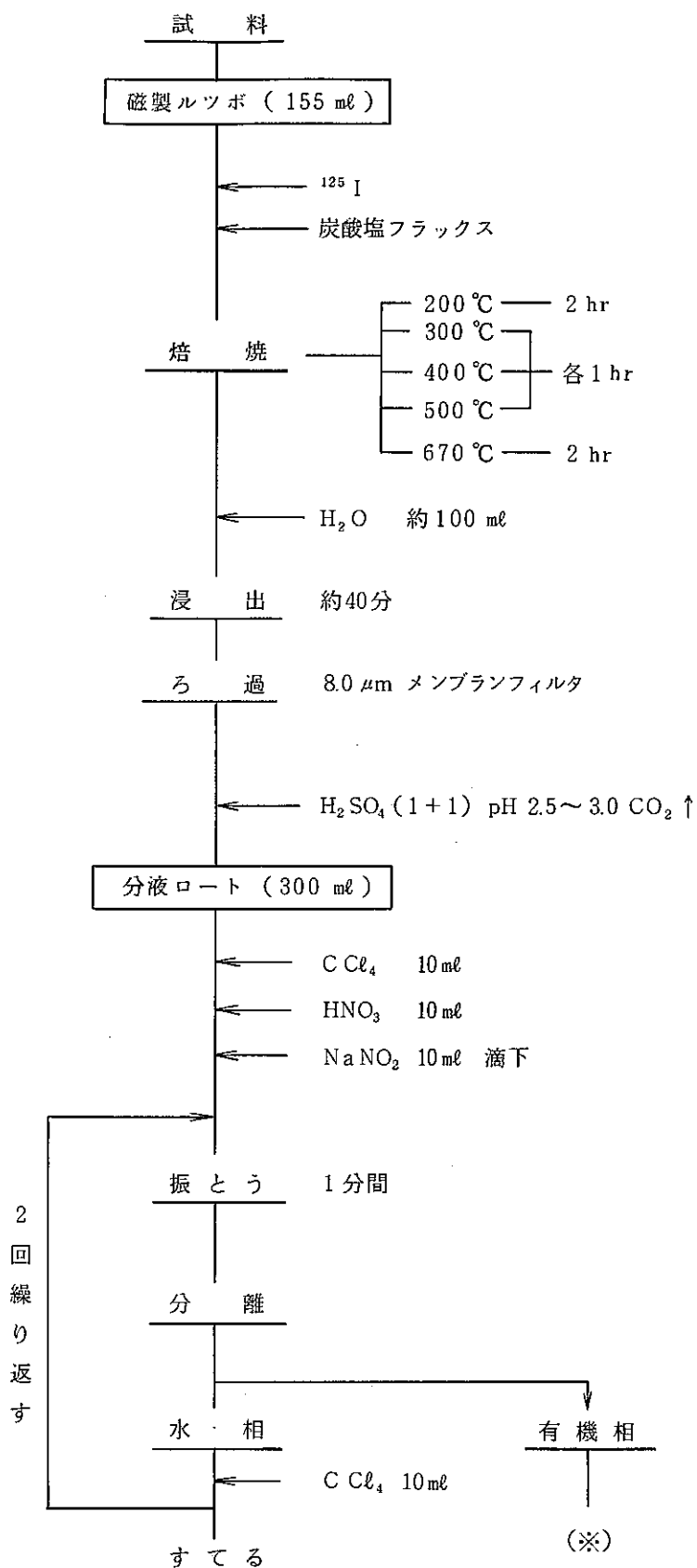


図-1 (1) 分析操作工程図

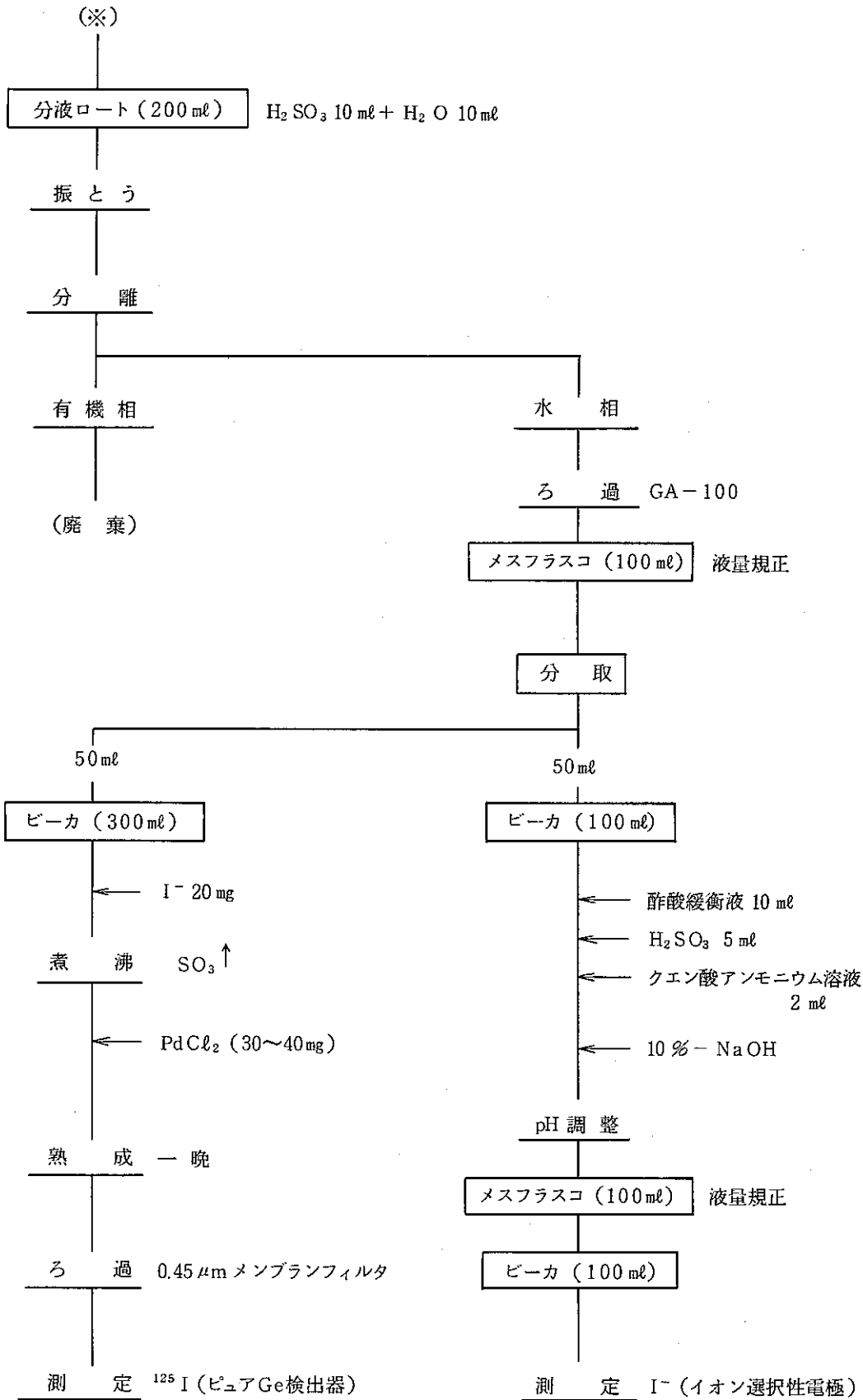


図-1 (2) 分析操作工程図

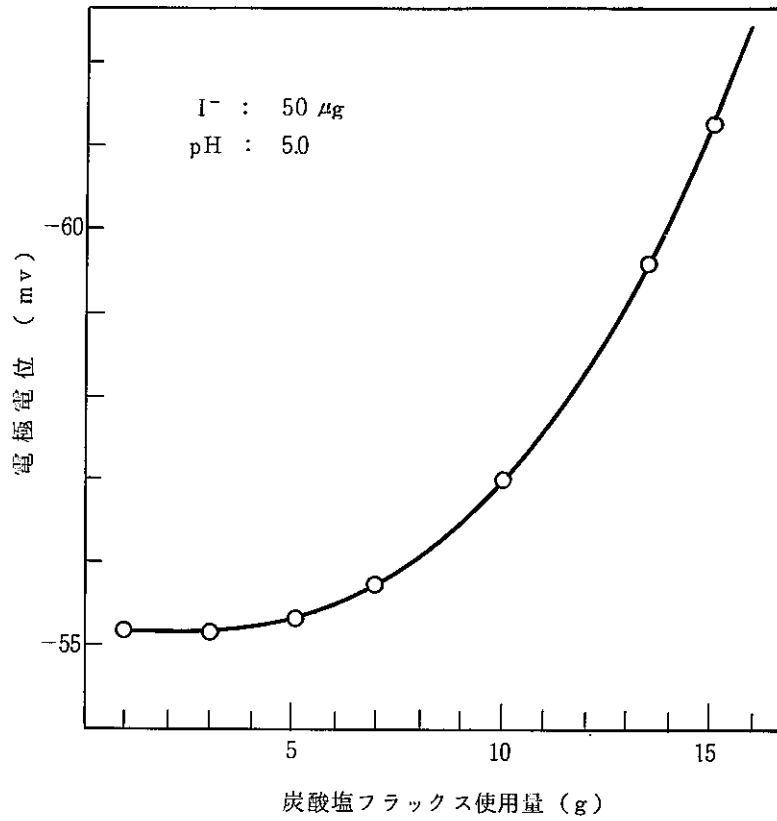


図-2 電極電位に及ぼす炭酸塩フラックスの影響

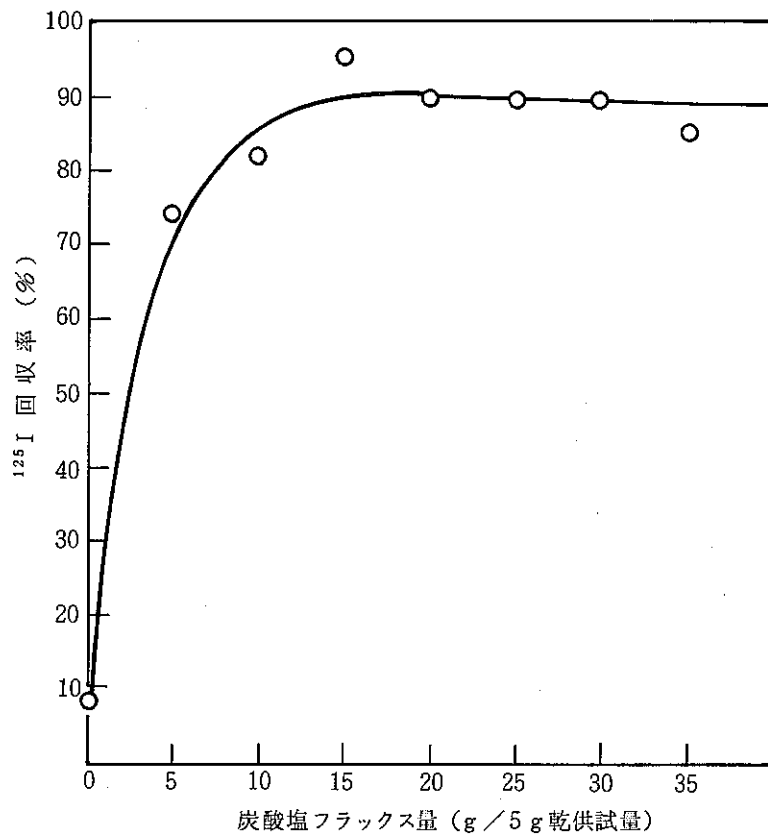
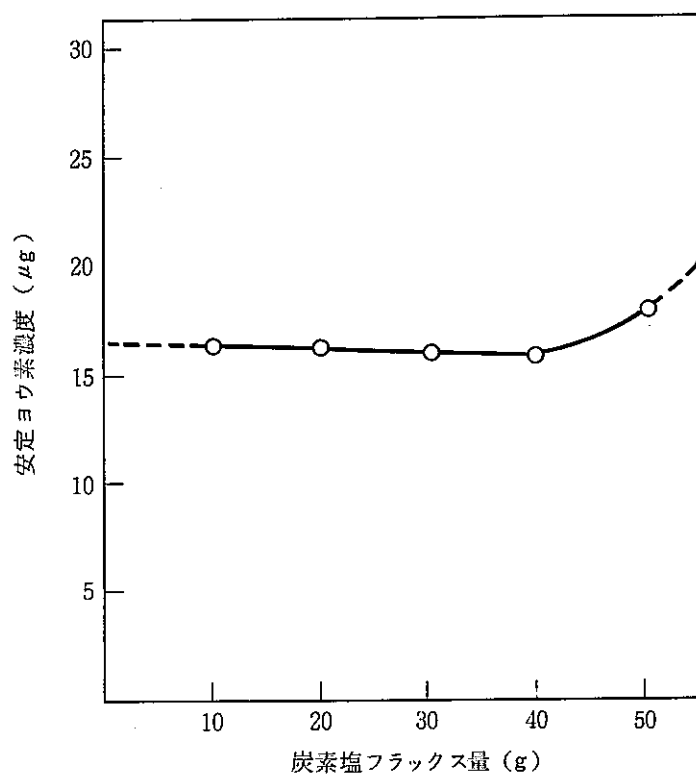


図-3 供試量と炭酸塩フラックス量との関係



注) 安定ヨウ素添加量: 20 μg

図-4 溶媒抽出後のイオン電極に及ぼす影響

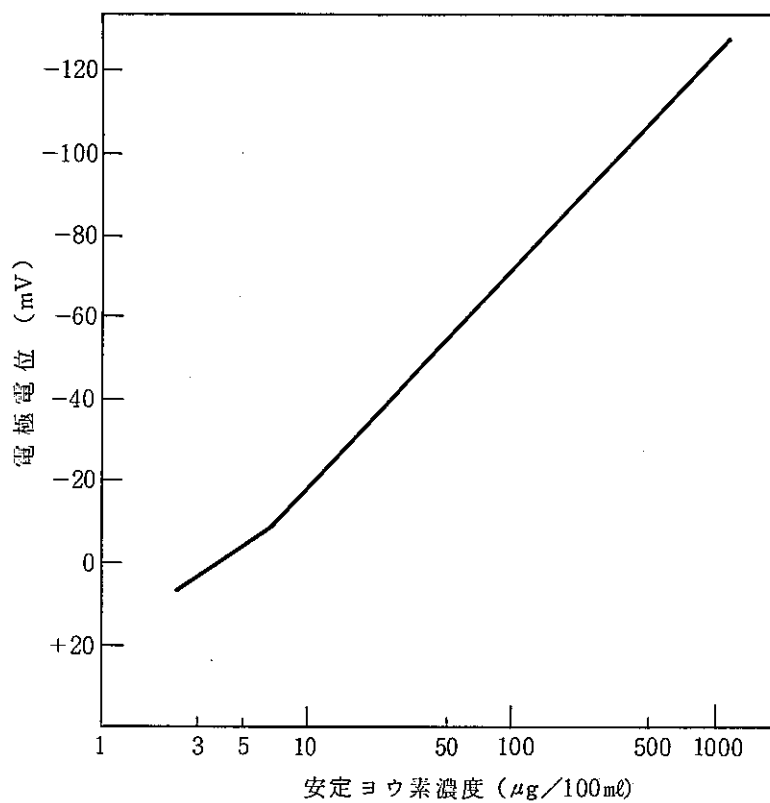


図-5 選択性イオン電極法による検量線

表-1 溶媒抽出時における抽出率

抽出回数	安定ヨウ素濃度 (μg)	抽出率 (%)
1	35	70
2	9	18
3	4	8
4	—	—
5	—	—
合計	48	96

注) 安定ヨウ素添加量: 50 μg

注) 逆抽出: 1回

表-2 浸出時における ^{125}I 回収率

試料 No.	^{125}I 回収率 (%)
1	99
2	98
3	99
4	100
5	100
平均 (Mean)	99
標準偏差 (S · D)	0.7
変動係数 (C · V)	0.7 %

注) 安定ヨウ素添加量: 10 μg

表-3 焙焼時における¹²⁵I回収率

試料 No.	¹²⁵ I 回収率 (%)
1	93
2	89
3	93
4	87
5	93
平均 (Mean)	91
標準偏差 (S · D)	2.5
変動係数 (C · V)	2.7 %

表-4 溶媒抽出時における¹²⁵I回収率

試料 No.	¹²⁵ I 回収率 (%)
1	87
2	86
3	85
4	91
5	89
平均 (Mean)	88
標準偏差 (S · D)	2.2
変動係数 (C · V)	2.5 %

注) 安定ヨウ素添加量: 10 μg

表-5 炭酸塩焙焼溶媒抽出精製法における I⁻ と ¹²⁵I の挙動

試料 No.	I ⁻ 測定値 (μg)	I ⁻ 回収率 (%)	¹²⁵ I 回収率 (%)
1	35.6	7.9	7.8
2	36.1	8.0	8.0
3	36.6	8.1	8.2
4	36.5	8.1	8.1
5	35.8	8.0	7.7
平均 (Mean)		8.0	8.0
標準偏差 (S·D)		0.7	1.9
変動係数 (C·V)		0.9 %	2.4 %

注) 安定ヨウ素添加量: 45 μg

表-6 ホウレン草中の安定ヨウ素濃度

試料 No.	I ⁻ 測定値 (μg)	¹²⁵ I 回収率 (%)	I ⁻ 濃度 ($\mu\text{g/g}\cdot\text{Fresh}$)
1	5.3	7.6	0.12
2	4.7	7.0	0.12
3	5.2	7.0	0.13
4	4.6	7.1	0.11
5	4.9	7.1	0.12
6	6.1	7.1	0.15
7	5.7	7.2	0.14
8	4.6	7.2	0.11
9	4.8	7.6	0.11
10	4.6	7.5	0.11
平均 (Mean)	5.1	7.2	0.12
標準偏差 (S·D)	0.5	2.2	0.01
変動係数 (C·V)	9.8 %	3.1 %	10.9 %

表-7 炭酸塩焙焼溶媒抽出精製法と炭酸塩焙焼法との比較

項 目	選 択 性 イ オ ン 電 極 法	
	炭酸塩焙焼溶媒抽出精製法	炭 酸 塩 焙 焼 法
対 象	ホ ウ レ ン 草	土 壤 , 海 藻
検 出 限 界	0.35 ~ 0.59 $\mu\text{g/g dry}$	1 ~ 2 $\mu\text{g/g dry}$
精 度	11 % 以 下	10 % 以 下
平均回収率	約 72 %	約 100 %
所用分析時間	3 日	1 日
特 徴	<ol style="list-style-type: none"> 1. 分析値の補正ができる。 2. 低濃度（数 ppb）の試料の分析が可能。 3. 再現性が良い。 4. 分析時間が長い。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 操作が容易である。 2. 分析時間が短い。 3. 比較的安定ヨウ素濃度の高い試料の分析に適用する。

参 考 文 献

- 1) 「分析化学便覧」日本分析化学会編, PP. 239~242, (1971)
- 2) 亀谷勝昭, 河上一美, 「植物中のヨウ素の定量分析化学」, Vo 1. 1, (29), PP. 651~654 (1980)
- 3) 武石稔, 片桐裕美, 野村保, 「環境試料中の¹²⁹Iの測定」; 日本保健物理学会第18回研究発表会報告, (1983)
- 4) 武石稔, 宮永尚武他, 「環境試料中の安定ヨウ素の定量」; 日本保健物理学会第19回研究発表会報告 (1984)