

オゾン酸化を利用したタンデム質量分析法による極微量放射性ヨウ素の分析

浅川 大樹
Asakawa Daiki

朱 彦北
Zhu Yanbei

1. 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あり、大気中のキセノン-129 (^{129}Xe) と宇宙線の反応及び、地殻中のウラン-238 (^{238}U) の核分裂反応により極微量、環境中に放出される。一方、 ^{129}I は、核実験や原子力発電等人為活動によっても生成される。2011 年の福島原子力災害時に首都圏で短寿命の放射性同位体ヨウ素-131 (^{131}I , 半減期 8 日) が放出され、様々な場所から検出されたことは記憶に新しいが、 ^{131}I と同時に ^{129}I も大気中に放出された。半減期が 8 日の ^{131}I は放射能測定による検出が容易であるのに対し、 ^{129}I は長寿命放射性核種であるため、壊変定数が小さく検出が難しい。また、 ^{129}I は長寿命であるため、物質循環に伴って環境中に長く滞在し、生体系に影響を与えるとされている。特に、人体に取り込まれると主に甲状腺に移行し、健康への影響が懸念されている。このため、 ^{129}I は環境影響評価において重要な核種の 1 つであり、その放射能レベルの把握と評価が重要である。実際に、基本的人権の 1 つである「安全な飲料水へのアクセス」を保護するため、世界保健機関 (WHO) によって策定された「飲料水水質ガイドライン」において、 ^{129}I のガイダンスレベルは 1 Bq/L (約 0.15 $\mu\text{g}/\text{L}$) である¹⁾。このためにも、天然水等環境試料中極低濃度の ^{129}I の定量分析法が求められている。

しかしながら先に述べたとおり、 ^{129}I は長半減期放射性核種であり、壊変定数が小さい。また、 ^{129}I のガイダンスレベルから要求される放射能濃度も 1 Bq/L (約 0.15 $\mu\text{g}/\text{L}$) と低いため、放射能測定に

よる定量分析は長い測定時間が必要であることや、他の放射性核種による干渉を受ける等の課題があり、分析が難しいのが現状である。

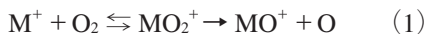
2. 長半減期放射性核種の分析

長半減期放射性核種の迅速かつ高感度分析には (Mass Spectrometry, MS) が有効である。特に加速器質量分析法 (Accelerator Mass Spectrometry, AMS) は加速器を組み込んだ質量分析計であり、超高感度な元素同位体分析を可能としている。実際に、 ^{129}I をはじめ ^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{41}Ca , ^{59}Ni 等の極微量長半減期放射性核種の測定に用いられている。しかしながら、AMS は専用の大型加速器設備を必要とし、国内外でも設置施設が限られている。このため、日常的なモニタリングやルーチン分析への適用には制約がある。

より汎用的な手法として、誘導結合プラズマ質量分析法 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) による長半減期放射性核種の分析が期待されている。ICP-MS は試料を ICP によりイオン化し、生成したイオンを、そのイオンの質量電荷比 (Mass-to-charge ratio, m/z) にしたがって分離し、検出を行う手法である。しかしながら四重極や磁場セクター等通常の質量分離部では、同じ質量数と電荷を持つイオン、つまり同重体イオン同士の分離は難しい。 ^{129}I の同重体としては ^{129}Xe がある。この ^{129}Xe は大気に約 93 nL/L 程度存在し、ICP のキャリアガスとして用いているアルゴン中にも不純物として存在している。そのため、 ^{129}Xe は常に ICP-MS

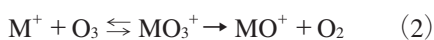
のバックグラウンドイオンとして検出され、干渉信号として¹²⁹Iの高感度測定を妨害する。実際に、ICP-MSによる¹²⁹Iの測定は1993年以来複数のグループにより報告されているが、このスペクトル干渉の影響もあり、¹²⁹Iの検出限界は30 ng/L程度であった。

スペクトル干渉の影響を低減し、ICP-MSの高感度化するためのブレイクスルーとなったのは四重極を用いたタンデム質量分析法(Tandem Mass Spectrometry, MS/MS)である。MS/MSの質量分離部では、まず1つ目の四重極マスフィルターで目的の m/z を持つイオンのみを通過させ、反応ガスを1 Pa程度導入したリアクションセルにイオンを入射する。リアクションセル通過後のイオンを2つ目の四重極マスフィルターで分離し、検出を行う。スペクトル干渉低減の程度は、分析対象及び干渉イオンと反応ガスの反応特性に依存する。ここでは、反応ガスとして広く使われる酸素分子を例として説明する。式(1)に示すように、四重極マスフィルターで分離されたイオン M^+ (M は任意の元素)はこのリアクションセルにおいて酸素分子 O_2 と結合し、 M^+ は MO_2^+ を生じる。この MO_2^+ はこの結合エネルギーを内部エネルギーとして有するため、1 Paの圧力下では、速やかに M^+ 、又は MO^+ へと分解する。

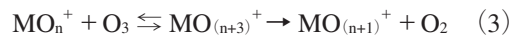


この反応で生成する酸化物 MO^+ の生成効率は元素ごとに異なるため、2つ目のマスフィルターを MO^+ に設定することでスペクトル干渉を低減することができる。しかしながら生成物の酸素原子が不安定であることに起因して、多くの元素において O_2 との反応による MO^+ の生成反応は吸熱であり反応効率が低い。また、¹²⁹Iの分析に関しては、¹²⁹Xeも MO^+ を生じるため、スペクトル干渉の低減効果は限定的であった。

筆者らは O_2 の代わりにオゾン O_3 を反応ガスとして使用する手法を提案した²⁻⁶⁾。オゾンと M^+ の反応では式(2)に示すように O_2 が生じるため、多くの元素について MO^+ の生成は発熱反応となり、速やかに進行する。



MO^+ の生成効率がいため、式(3)に示すように生成した酸化物が更に O_3 と反応し、二酸化物 MO_2^+ や三酸化物 MO_3^+ の生成も確認されている。



ここで n は任意の整数である。密度汎関数理論や多参照配置間相互作用法等対象の系に応じた適切な理論を用いることで、分析対象のイオンと O_3 との反応の主生成物の予測等が可能となっている。

¹²⁹Iの分析に O_3 を用いたMS/MS法を適用した場合、まず m/z 129のイオンである、¹²⁹I⁺と¹²⁹Xe⁺を透過させリアクションセルに入射する。¹²⁹I⁺は O_3 との反応により、¹²⁹I¹⁶O⁺(m/z 145)、及び¹²⁹I¹⁶O₂⁺(m/z 161)が生じる。一方、¹²⁹Xe⁺と O_3 の反応により、¹²⁹Xe¹⁶O⁺(m/z 145)が生じる。この¹²⁹Xe¹⁶O⁺は更なる O_3 との反応により、¹²⁹Xe⁺と2分子の O_2 に分解され、¹²⁹Xe¹⁶O₂⁺はほとんど生成しない。したがって、 O_3 との反応によって生成する m/z 161のイオンは¹²⁹I¹⁶O₂⁺であり、¹²⁹I⁺と¹²⁹Xe⁺の分離が可能となる。同様に、¹²⁹Xe以外の干渉イオン、例えば¹²⁷I¹⁶H₂⁺等も本手法によって除去が可能であり、リアクションセルから射出される m/z 161のイオンを計測することで¹²⁹Iの高感度分析が可能となった。

3. おわりに

本手法を用いた¹²⁹Iの検出限界は0.1 ng/L以下であり、これまでの報告値よりも優れている。本手法は¹²⁹Iの分析のみならず、アルミニウム、カルシウム等の元素の高感度分析についても報告している。本手法の汎用性から、他の長半減期放射性核種の分析への応用が期待される。

参考文献

- 1) WHO, *Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda*, 4 ed. (2022)
- 2) Zhu, Y., *Chem. Commun.*, **60** 3974-3977 (2024)
- 3) Zhu, Y., *et al.*, *iScience*, **27**, 111138 (2024)
- 4) Asakawa, D., *et al.*, *Anal. Chem.*, **96**, 16315-16321 (2024)
- 5) Zhu, Y., *et al.*, *Anal. Chim. Acta* **1329**, 343185 (2024)
- 6) 朱彦北, 他, *環境と測定技術*, **52**, 3-11 (2025)

((国研)産業技術総合研究所)