

海洋汚染の状況把握を目的とした福島第一原発事故に由来する長寿命放射性ヨウ素のモニタリング法の開発

浅井 志保¹, 坂口 綾², 昆 慶明³, 堀田 拓摩⁴, 松枝 誠⁵, チョン 千香子¹

¹ 産業技術総合研究所計量標準総合センター, ² 筑波大学数理物質系,

³ 産業技術総合研究所地質調査総合センター, ⁴ 日本原子力研究開発機構大熊分析・研究センター,

⁵ 日本原子力研究開発機構廃炉環境国際共同研究センター

概要 福島第一原子力発電所では、事故後に 120 万トンを超える放射性汚染水が発生し、現在も周辺の海洋モニタリングが続けられている。モニタリング対象核種のうちヨウ素-129 (¹²⁹I) は半減期が 1570 万年であり、環境中に長期間存在し続けるため注視すべき核種の 1 つである。しかし、現行分析法は煩雑な操作を含むため分析に時間を要し、¹³⁷Cs 等と比べて実測データ数が少ない。本研究では、海水約 10 mL から ¹²⁹I を塩化銀 (AgCl) に共沈回収し、レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析計 (LA-ICP-MS) を用いて AgCl 沈殿中に取り込んだ ¹²⁹I を直接測定する手法の開発に取り組んだ。本方法により、前処理の負担軽減が可能となり、分析効率の向上が期待できる。

ヨウ素の共沈回収では、ヨウ化銀 (AgI) の溶解度積が AgCl の約 200 万倍小さいことを利用した。海水試料に硝酸銀 (AgNO₃) を添加すれば、AgCl 沈殿の生成時に優先的に I が AgI として取り込まれ、安定同位体 ¹²⁷I (天然存在率 100%) とともに沈殿中に存在する ¹²⁹I が濃縮できると考えた。

まず、効率的に I を共沈させる目的で、海水試料 10 mL に対して最適な AgNO₃ 添加量を検討した。Ag⁺ との共沈反応では、海水中の他のハロゲン化物イオン (Cl⁻, Br⁻) が I と競合する。そこで、I, Cl⁻, および Br⁻ の海水中濃度および各イオンと Ag⁺ との溶解度積から、「AgNO₃ 添加量とヨウ素回収率の関係」および「AgNO₃ 添加量と沈殿中 ¹²⁷I (¹²⁹I) の各濃度」の関係を予測した。¹²⁹I 濃度は、現行分析法 (飲料水試料) の分析目標レベル 0.09 Bq/L (1.4 × 10⁻⁵ mg/L) で存在している試料を想定した。結果から、AgNO₃ 添加量を 0.1 mg とした場合は、ヨウ素回収率は 40% 程度であったが、沈殿中 ¹²⁹I 濃度は約 0.5 mg/kg となり、LA-ICP-MS で十分に検出できる範囲となった。したがって、海水試料 10 mL に対して AgNO₃ を 0.1 mg 添加する条件を採用することとした。

低濃度の ¹²⁹I を ICP-MS で測定するには、プラズマイオン源である Ar ガス中不純物 ¹²⁹Xe による同重体干渉を除去する必要がある。そこで、試料導入後にガスと衝突反応させて干渉成分を除去するトリプル四重極型 ICP-MS (ICP-MS/MS) を用い、模擬 AgI 沈殿によって ¹²⁹Xe の影響を評価した。m/z 127 の計数 (天然のヨウ素同位体に帰属される計数) は 10⁸ ~ 10⁹ カウントであったが、m/z 129 では有意な計数が確認されず ¹²⁹Xe が十分に除去されていることがわかった。これは、¹²⁹I/¹²⁷I (原子数比) < 10⁻⁸ レベルの試料でも ¹²⁹I の有無の検出が可能であることを示唆している。したがって、LA-ICP-MS/MS により、現行分析法よりも低濃度の ¹²⁹I を検出できる見込みが得られた。

1. 研究目的

福島第一原子力発電所の事故によって発生した汚染水中には、¹³⁷Cs や ⁹⁰Sr 等の放射性物質とともに放射性のヨウ素が存在している。放射性ヨウ素のうち ¹³¹I は、半減期

が 8 日であり人体への影響が大きい。このため、放射性ヨウ素による汚染状況把握を目的とした分析では、これまで ¹³¹I を中心に評価されてきた。しかし、事故後 11 年が経過

した現在は、半減期 1570 万年の ^{129}I に関心がシフトしている。

環境試料中 ^{129}I の分析は、文部科学省で定められた方法(放射能測定法シリーズ 32¹⁾、以下「現行分析法」)に基づき実施されている。この方法では、水試料を対象とした場合、陰イオン交換等の前処理を経てヨウ素を分離精製し、得られたヨウ素溶液を測定用に希釈して ^{129}I の濃度を ICP-MS で測定する。目標検出レベルは、海洋への排水可能な最大 ^{129}I 濃度 0.009 Bq/mL の $1/100 (=0.014 \text{ ng/mL})$ 以下に設定されている。しかし、採取試料量を 2 L としていることから分析スケールが大きくなり扱いにくい。また、 ^{129}I の定量回収を促す担体として「非放射性ヨウ素 ^{127}I (天然同位体, 存在度 100%)」を多量に添加するため(10 mg, ^{129}I 最小検出想定量 28 ng の約 40 万倍)、担体 ^{127}I が装置の導入系に残存し ^{129}I の測定を妨害する。分離操作が煩雑な上、この残存 ^{127}I の洗浄に長い時間が必要であるために実測データが少ないのが現状である。

短時間多試料分析の実現には、分析の「小スケール化」と「 ^{127}I による影響の排除」が要件となる。本研究では、溶液導入を前提とする ICP-MS を、固体試料へ対応させる装置「レーザーアブレーション(LA)」を利用する。LA では、照射径 2~100 μm のレーザーで試料表面を溶発し、生成した凝集粒子を ICP-MS へ送る²⁻⁴⁾。LA-ICP-MS で ^{129}I を測定する場合は、海水から ^{129}I を沈殿回収し、濃縮された状態のままアブレーションする。これにより、無駄なく ^{129}I を ICP-MS へ送り込むことができる。したがって、海水 10 mL(現行分析法の $1/200$)でも検出可能となり、大幅な小スケール化が期待できる。

現行分析法において課題となっている ^{127}I の影響を排除するには、 ^{127}I の代わりにヨウ素以外の元素と「共沈」させればよい。そこで海水中に豊富に存在する Cl^- に着目し、海水に AgNO_3 を添加して AgCl を沈殿させ、 ^{129}I を海水

中の天然同位体 ^{127}I とともに回収することを発想した。 AgI の溶解度積 (8.5×10^{-17} , 25°C) が AgCl の溶解度積 (1.7×10^{-10} , 25°C) に対して約 200 万倍小さいことから、優先的に I^- が沈殿生成し AgCl に取り込まれると予想できる。そこで、 I^- と競合するハロゲン化物イオン (Cl^- , Br^-) と I^- の海水中濃度、および各イオンと Ag^+ との溶解度積から、「 AgNO_3 添加量とヨウ素回収率の関係」および「 AgNO_3 添加量と沈殿中 ^{127}I (^{129}I) の各濃度の関係」を予測し、LA-ICP-MS による沈殿中 ^{129}I 測定に適した AgNO_3 添加量を決定した。

ICP-MS による ^{129}I の測定では、 ^{127}I による影響の他、ICP のプラズマイオン源である Ar ガス中の不純物 ^{129}Xe がバックグラウンドとして計数されるため検出限界値を押し上げ、低濃度の測定が困難である。これを解決するため、試料導入後に共存成分を除去するトリプル四重極を備える ICP-MS (ICP-MS/MS) を利用することとした。ICP-MS/MS では、装置内に引き込んだ酸素ガスと ^{129}Xe を反応させて除去し、酸素ガスに不活性な ^{129}I のみをカウントする(Fig. 1)ため、バックグラウンド計数がゼロ近くまで低減される⁵⁻⁷⁾。本研究では、ICP-MS/MS を LA 装置に接続し、 ^{129}Xe を除去する条件下での ^{129}I 測定の検出可能レベルを評価した。

2. 研究方法

2.1 試薬

0.1 mol/L ヨウ化カリウム(KI)水溶液、0.1 M AgNO_3 溶液、および亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)は関東化学株式会社から購入した。25% TMAH(Tetramethyl Ammonium Hydroxide, $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$, TAMAPURE-AA TMAH)は、多摩化学工業株式会社製を使用した。容器洗浄や希釈用溶媒の調製等には、Milli-Q Advanced A10 で製造した超純水($> 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)を用いた。

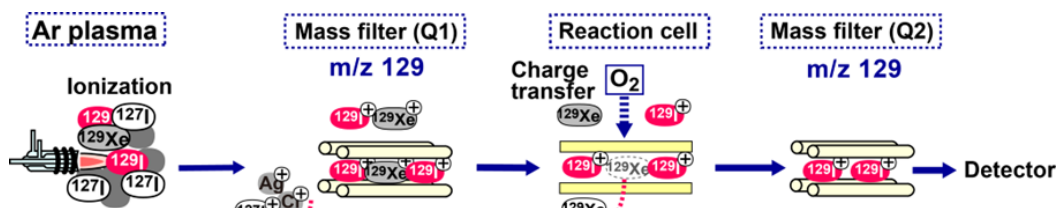


Fig. 1 Schematic illustration of ICP-MS/MS for ^{129}I measurement (on-mass mode).

2.2 沈殿の作成

ヨウ化銀の沈殿生成には、KI 水溶液および AgNO₃ 溶液を用いた。KI 水溶液は、I⁻が IO₃⁻に酸化されるのを防ぐため、0.06 M TMAH-0.006 M Na₂SO₃ 溶媒を用いて 0.001 M (127 mg-I/L)となるよう希釈した。試薬および調製液の秤量には、セミマイクロ天秤 (XP205, メトラー・トレード製) を用いた。調製した KI 希釈液 0.1 g (I:0.013 mg) に、0.1 M AgNO₃ を 0.01 mL (Ag:0.12 mg) 添加して得られた AgI 沈殿は、遠心ろ過フィルター (メルクミリポア製, 孔径 0.22 μm, 有効面積 0.2 cm²) を用いて遠心分離 (12000 rpm, 30 s) により回収した。

2.3 LA-ICP-MS/MS

ICP-MS/MS による ¹²⁹I の測定では、1 段目のマスフィルター (Q1) によって m/z 129 となるイオン (¹²⁹I⁺, ¹²⁹Xe⁺, ¹²⁷I⁺H⁺H⁺ など) だけをリアクションセルに送り、酸素ガスと ¹²⁹Xe⁺ を反応させる。これにより、¹²⁹Xe⁺ の電荷が移動して中性の ¹²⁹Xe となり、検出器への導入前に除去されるため、バックグラウンド計数をゼロ近くまで低減できる。この ¹²⁹Xe 除去性能は酸素ガス流量に依存することから、溶液測定モードで酸素ガス流量の最適値を決定してから測定した。

溶液中のヨウ素の ICP-MS/MS 測定には Agilent 8800 を、LA-ICP-MS/MS 測定には、Agilent 8900 (Agilent 8800 の同型後継機) に LA 装置 (IFRIT, Ti: sapphire femtosecond laser, Cyber Laser) を接続して使用した。測定条件をそれぞれ **Table 1** および **Table 2** に示す。

「2.2 沈殿の作成」の操作にしたがってフィルター上に回収された AgI 沈殿は、フィルター上にのせたまま遠心ろ過用容器から取り出して、スライドガラスに貼り付けた状態で LA-ICP-MS/MS で測定した (**Fig. 2**)。LA-ICP-MS/MS では、アブレーションで生成される粒子径が均質ではないため ICP へ導入される物質の変動が大きくなり、個々の同位体シグナルのばらつきが大きくなる。したがって、同位体の“比”を計測し、導入量変動に起因するシグナルの

ばらつきを相殺した「¹²⁹I/¹²⁷I の同位体シグナル比」と、溶液測定で別途定量した「¹²⁷I 濃度」から ¹²⁹I を定量することを考えた。作成した AgI 沈殿の LA-ICP-MS/MS 測定では、測定時間を、ガスブランク 120 秒、アブレーション 6 秒、ウォッシュアウト (洗浄) 54 秒に設定した。アブレーション時に得られた各同位体のシグナルは、6 秒間分を積算し、ガスブランク 6 秒間分をバックグラウンド計数として差し引いて正味の計数とした。

Table 1 Operation conditions of ICP-MS/MS (solution mode).

ICP-MS/MS instrument	Agilent 8800
RF Power	1550 W
Cooling gas flow rate	15.0 L/min
Auxiliary gas flow rate	0.9 L/min
Nebulizer gas flow rate	1.1 L/min
Nebulizer	PFA micro flow
Spray chamber	Scott type
Sampling uptake rate	0.3 mL/min
Number of sweeps	100
Integration time	m/z 127: 1 s m/z 129: 10 s
Repetition	5
Oxygen gas flow rate	0.35 mL/min

Table 2 Operation conditions of LA-ICP-MS/MS..

ICP-MS/MS	Agilent 8900
RF Power	1550 W
Cooling gas flow rate	15.0 L/min
Auxiliary gas flow rate	0.9 L/min
Oxygen gas flow rate	0.35 mL/min
Integration time	0.1 s
Monitored isotope	Mass shift: 107-123, 127-143 On mass: 127-127, 129-120
LA-ICP-MS	FRIT, Ti: sapphire femtosecond laser
Pulse duration	227 fs
Wavelength	260 nm
Pulse repetition rate	1000 Hz
Fluence	15 J/cm ²
Beam diameter	10 μm
Ablation area	1 mm × 1 mm
He gas flow rate	0.7 L/min
Ar gas flow rate	0.9 L/min

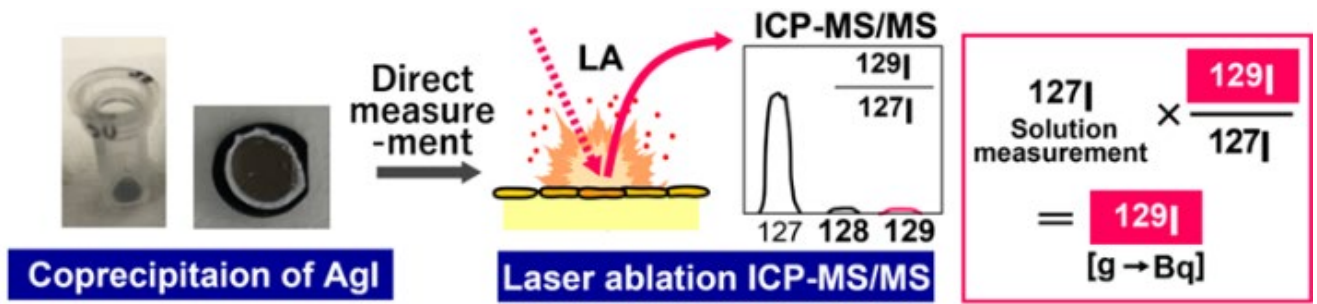


Fig. 2 Measurement of ^{129}I in AgI collected from seawater sample by LA-ICP-MS/MS.

3. 結果および考察

3.1 ヨウ素の共沈条件の評価

本研究で提案する ^{129}I 分析法は、分析試料量を少なく抑えることによる小スケール化と、沈殿の直接測定による操作の簡便化を特徴としている。まず、現行分析法において設定された試料量 2 L に対して、本研究において 10 mL を想定した場合に、効率よくヨウ素を回収するための AgNO_3 添加量を計算によって評価した。計算には、Table 3 に示す I $^-$ 、および I $^-$ と Ag^+ の沈殿生成において競合する Cl $^-$ と Br $^-$ の「海水中平均濃度」と「各イオンと Ag^+ との溶解度積」を用いた。なお ^{129}I は、現行分析法（飲料水試料）の分析目標レベル 0.09 Bq/L (1.4×10^{-5} mg/L) で存在している試料を想定して計算した。

AgNO_3 添加量と各イオンの溶存濃度の関係を Fig. 3 に示す。計算の結果、 AgNO_3 添加量が 10 μg ~ 0.1 g の範囲では、I $^-$ の半分近くは溶存状態となった。一方、 AgNO_3 添加量が 0.1 g を超えると急激に各イオンの溶存種の濃度が減少し、ほとんどが Ag^+ と沈殿生成する結果となった。これに基づき、 AgNO_3 添加量とヨウ素回収率の関係 (Fig. 4) を算出したところ、ヨウ素回収率は、 AgNO_3 添加量が 10 μg ~ 0.1 g の範囲で約 40% となり、 AgNO_3 添加量が 0.1 g を超えると 100% に近づいた。しかしながら、 AgNO_3 添加量が多い場合には、生成した沈殿中の ^{129}I 濃度の評価値が約 0.0001 mg/kg と低く (Fig. 5) LA-ICP-MS/MS での検出が困難であることに加え、Fig. 6 に示す沈殿中ヨウ素存在率が 0.001% 未満（ほとんどが AgCl として存在）となることから、適切な沈殿生成条件でないと判断した。これに対し、 AgNO_3 添加量が 200 μg 以下では、沈殿中の ^{129}I 濃度の評価値が 0.5 mg/kg 以上であり、 ^{127}I の担体を添加しなくても十分に検出できる濃度範囲 (LA-ICP-MS による沈殿

測定の検出限界目安: 0.01 ~ 0.1 mg/kg⁴⁾) で回収されることが示された。したがって、 AgNO_3 添加量を 100 ~ 200 μg の範囲内に設定することとした。

Table 3 Concentrations of Cl, Br, and I in sea water and solubility product constants for each Ag-halogen compounds.

Element (isotope)	Concentration* [mg/L]	Concentration* [mol/L]	Solid species	Solubility product constant (K_{sp})
Cl	1.9×10^5	5.5×10^{-1}	AgCl	1.8×10^{-10}
Br	67	8.4×10^{-4}	AgBr	3.3×10^{-13}
^{127}I	0.058	4.6×10^{-7}	AgI	8.5×10^{-17}
^{129}I	1.34×10^{-5}	7.6×10^{-11}		

* Average concentrations in sea water⁽⁸⁾

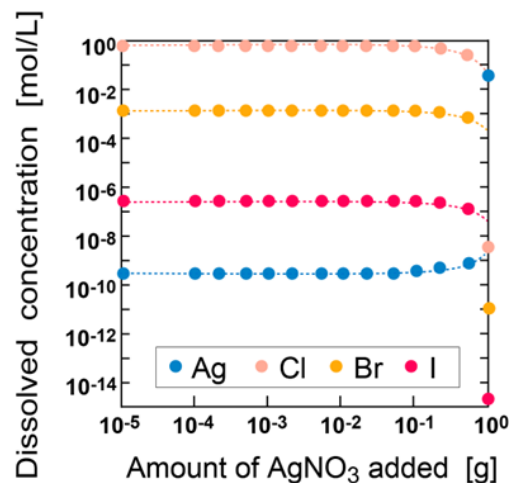


Fig. 3 Calculated concentrations of Ag^+ , Cl^- , Br^- , and I^- dissolved in sea water sample as a function of added amount of AgNO_3 .

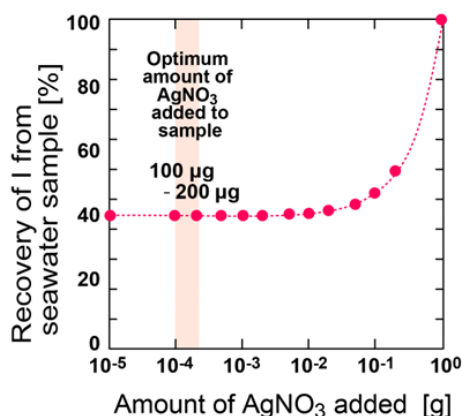


Fig. 4 Recovery percentage of I estimated based on solubility constants and concentrations of each ion in seawater.

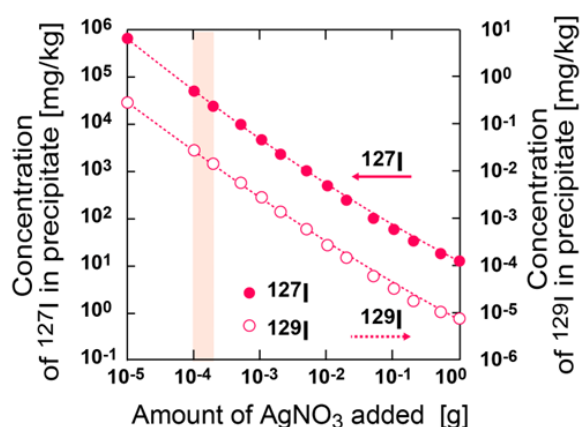


Fig. 5 Calculated concentrations of ^{127}I and ^{129}I in precipitate formed by AgNO_3 .

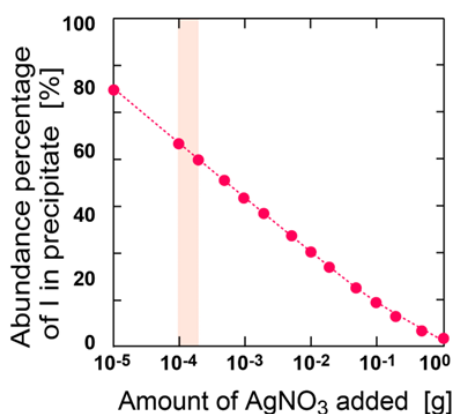


Fig. 6 Calculated abundance percentage of I ($^{127}\text{I} + ^{129}\text{I}$) in precipitate formed by AgNO_3 .

3. 2 ICP-MS/MS における測定条件の検討

LA-ICP-MS/MS による測定に先立ち、 ^{129}Xe 除去のための最適な酸素ガス流量を溶液モードにて評価した。ここでは、ヨウ化カリウム水溶液を 0.06 M TMAH-0.006 M Na_2SO_3 溶媒で希釈した 1 ng/mL のヨウ素溶液とヨウ素を含まない溶媒(ブランク液, BL)を用いた。酸素ガス流量を変化させたときの m/z 127 および 129 における計数率の関係を Fig. 7 に示す。酸素ガスなしでは、BL 導入時の m/z 129 における計数率は 2000 cps 程度であり、 ^{129}Xe の影響が明確であった (Fig. 7(a))。しかし、酸素ガス流量を増加させると計数率は減少し、0.35 mL/min 以上ではほぼゼロとなった。また、ヨウ素の感度 (1 ng/mL における計数率) とガス流量の関係 (Fig. 7(b)) から、酸素ガス流量を増加させると 0.20 mL/min 付近で感度が最大となったが、 ^{129}Xe の影響が認められなくなる 0.35 mL/min 付近では感度が減少した。しかし、感度が減少した場合でもガスなしモードと同等を維持することがわかった。したがって、酸素ガス流量は 0.35 mL/min が最適であると判断した。

この条件で 0.1 - 1 ng/mL のヨウ素溶液を測定し、得られた検量線から検出感度と検出限界値を算出した (Table 4)。 ^{127}I の感度を適用して算出した ^{129}I の検出限界濃度は 0.0004 ng/mL となり、ガスなしモード時に比べて 1/200 まで低減できた。

3. 3 ICP-MS/MS による測定

LA-ICP-MS/MS によって AgI 沈殿を測定した場合における ^{129}Xe の影響を評価するため、KI 溶液に、 AgNO_3 を添加して約 100 μg の AgI 沈殿を作成し、測定した (Fig. 8)。得られた AgI 沈殿では、Table 2 に示すアブレーション条件下において、約 6 秒間で 1 mm \times 1 mm の正方形のエリア全てが溶発(溶解し蒸発すること)された。アブレーションによって得られた m/z 127 の計数は 108~109 カウント(積算)となったが、m/z 129 では有意な計数が確認されなかった。これは、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ (原子数比) が 10^{-8} レベルの試料(現行分析法では $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}: 1.7 \times 10^{-4}$ が分析目標レベル)でも ^{129}I の有無が判定できることを示唆している。したがって、LA-ICP-MS/MS で測定することにより、現行法の 1 万分の 1 の濃度の ^{129}I を測定できる見込みが得られた。

なお、 AgI は淡黄色であるが得られた沈殿は褐色であった。これは、溶媒として用いた 0.06 M TMAH-0.006 M Na_2SO_3 中の SO_3 が共沈したためと推察される。 Ag_2SO_3 の

溶解度積が 1.5×10^{-14} であり沈殿しやすく、沈殿平衡に影響する可能性があるため実試料に適用する際には注意が必要である。

4. 今後の課題

本研究では、LA-ICP-MS/MS に適用することで、現行分析法よりも小スケールかつ簡便な操作で ^{129}I の分析ができる見込みが得られた。しかしながら、実際に ^{129}I を含む試料での試験は未実施であり、今後実海水での実証試験に取り組みたい。

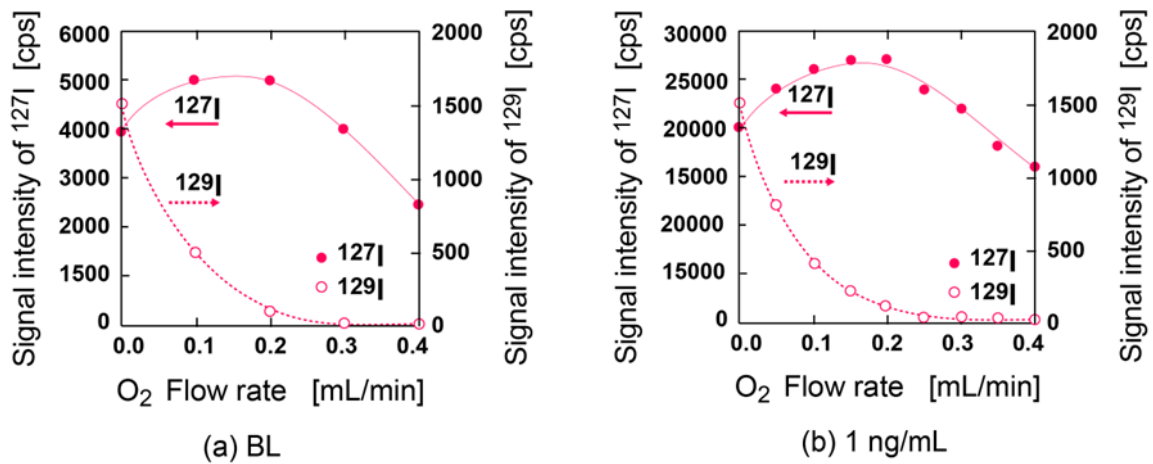


Fig. 7 Count rates at m/z 127 and 129 of I solution as a function of O_2 gas flow rate: (a) BL, (b) 1 ng/mL

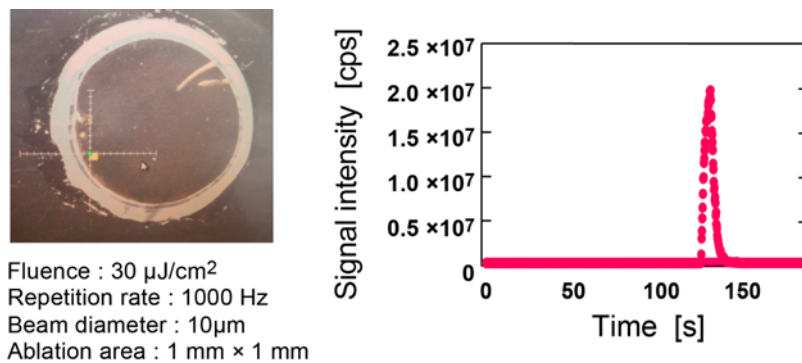


Fig. 8 Time-resolved signals of ^{127}I in AgI precipitate.

Table 4 Detection limits of ^{127}I and ^{129}I (O_2 gas flow rate: 0.35 mL/min)

	Detection limit [ng/L]		Sensitivity at m/z 127
	^{127}I	^{129}I *	
Non-gas mode	0.051 ± 0.015	0.074 ± 0.021	20,000
O_2 gas mode	0.012 ± 0.003	0.0004 ± 0.0001	18,000

*Evaluated based on sensitivity at m/z 127

5. 文献

1. 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, 文部科学省, 2004 年
2. S. Asai, A. Limbeck, LA-ICP-MS of rare earth elements concentrated in cation-exchange resin particles for origin attribution of uranium ore concentrate, *Talanta*, 135, 41-49, 2015.
3. S. Asai, M. Ohata, M. Saeki, H. Ohba, Y. Hanzawa, T. Horita, T. Yomogida, Y. Kitatsuji, Determination of ^{107}Pd in Pd purified by selective precipitation from spent nuclear fuel by laser ablation ICP-MS, *Anal. Bioanal. Chem.*, 411, 973-983, 2019.
4. S. Asai, M. Ohata, Y. Hanzawa, T. Horita, T. Yomogida, Y. Kitatsuji, Direct quantitation of ^{135}Cs in spent Cs adsorbent used for the decontamination of radiocesium-containing water by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.* 92, 3276- 3284, 2020.
5. X. Hou, W. Zhou, N. Chen, L. Zhang, Qi Liu, M. Luo, Y. Fan, W. Liang, Y. Fu, Determination of Ultralow Level $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in Natural Samples by Separation of Microgram Carrier Free Iodine and Accelerator Mass Spectrometry Detection, *Anal. Chem.*, 82, 2010, 7713-7721.
6. M. Luo, X. Hou, C. He, Q. Liu, Y. Fan, Speciation Analysis of ^{129}I in Seawater by Carrier-Free $\text{AgI}-\text{AgCl}$ Coprecipitation and Accelerator Mass Spectrometric Measurement, *Anal. Chem.*, 85, 2013, 3715-3722.
7. Mass-Shift Mode to Quantify Low Level ^{129}I in Environmental Samples by ICP-MS/MS, C. Coralie, H. Azza, A. Michelle, A. Celine, B. Didier, M. Denis, B. Lucilla, J. *Anal. At. Spectrom.*, published on May 5 2022
8. 野崎義行, 5.最新の海水の元素組成表(1996年版)とその解説, *日本海水学会誌*, 51(5) 302-208.

Analytical Technique of Long-Lived Radioiodine Released from Fukushima Daiichi NPP for Monitoring Marine Pollution

Shiho Asai ¹, Aya Sakaguchi ², Yoshiaki Kon ³, Takuma Horita ⁴,
Makoto Matsueda ⁵, and Chikako Chong ¹

¹ National Metrology Institute of Japan (NMIJ), National Institute of Advanced Science and Technology (AIST), ² Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba

³ Geological Survey of Japan, National Institute of Advanced Science and Technology (AIST)

⁴ Sector of Fukushima Research and Development, Japan Atomic Energy Agency, ⁵ Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (CLADS), Japan Atomic Energy Agency

Summary

Concentrations of radionuclides in seawater around Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant which generated more than 1.2 Mt of radioactively contaminated water has been monitored since the nuclear accident. Among the radionuclides found in the contaminated water, ¹²⁹I, radioiodine, can be one of the radionuclides to be monitored due to its long half-life of 1.57×10^7 years. Despite the importance of the measurement of ¹²⁹I, conventional analytical methods based on ICP-MS imposes cumbersome pretreatment, leading to insufficient number of measured data for the assessment of the contamination situation. In this study, we proposed a simple and rapid analytical technique using laser ablation ICP-MS which allows direct measurement of ¹²⁹I incorporated in AgCl by adding AgNO₃ to about 10 mL of seawater sample.

To efficiently recover I from a seawater sample, we focused on the solubility product constants of AgI. As it is about 2 million times smaller than that of AgCl, AgI can preferentially coprecipitate with AgCl by adding AgNO₃ to seawater sample. This enables efficient concentration of ¹²⁹I which can be incorporated in AgI (¹²⁷I, natural abundance: 100%) and AgCl. The amount of AgNO₃ added was optimized based on the prediction of the precipitation percentage of AgI calculated from the precipitation equilibrium among Cl⁻, Br⁻, I⁻ and Ag⁺. Here, the concentration of ¹²⁹I in seawater sample was assumed to be 0.09 Bq/L (1.4×10^{-5} mg/L), which is designated as a target level for ¹²⁹I measurement of the conventional method. The result showed that the concentration of ¹²⁹I in the precipitate formed by adding 0.1 mg of AgNO₃ was around 0.5 mg/kg, which is sufficient concentration for the measurement of LA-ICP-MS.

For the measurement of low level of ¹²⁹I by LA-ICP-MS, removal of the interference caused by isobar ¹²⁹Xe that can be found in Ar gas used for the plasma source of ICP is required. We thus employed triple quadrupole ICP-MS (ICP-MS/MS) to eliminate such interference inside the instrument by colliding interference sources with gas molecules. With ICP-MS/MS, the integrated counts at m/z 127 (¹²⁷I) in the simulated AgI precipitate was around 108-109 counts, whereas those at m/z 129 were negligibly low. This shows that ¹²⁹I in samples with less than 10^{-8} of ¹²⁹I/¹²⁷I (atomic ratio) can be detected by the proposed technique using LA-ICP-MS/MS.