

炭酸ラジカルをプローブとした新規線量計の開発

横塚 恵莉*¹
Yokozuka Eri

清藤 一*¹
Seito Hajime

岡 壽崇*²
Oka Toshitaka

熊谷 友多*²
Kumagai Yuta

長澤 尚胤*¹
Nagasawa Naotsugu

1. はじめに

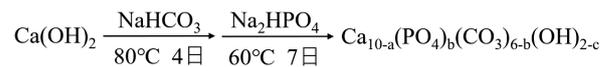
X線, γ 線, 電子線等の電離放射線は, 研究開発, 医療, 工業分野の様々な用途で利用されている。材料等に放射線がどの程度照射されたか(吸収線量)を計測することは品質保証の観点から重要であり, 例えば, がん治療では数 Gy~数十 Gy¹⁾, 医療器具の滅菌では数十 kGy~25 kGy²⁾, 高分子材料の改質では数十 kGy~数百 kGy³⁾と吸収線量の線量域は幅広い。吸収線量に応じて様々な線量計が利用されており, 簡便に測定できる化学線量計にはアラニン線量計, ポリメチルメタアクリレート (PMMA) 線量計やフリッケ線量計がある⁴⁻⁶⁾が, これらの化学線量計はそれぞれ測定範囲が限られており, 線量ごとに使い分ける必要がある。

歯のエナメル質で生成される長寿命の炭酸ラジカルを電子スピン共鳴 (ESR) 測定することで被ばく線量評価を行う研究が岡らによって報告されている⁷⁾。この炭酸ラジカルをプローブとした線量評価法では Gy オーダーの線量を検出できるだけでなく, 従来のアラニン線量計と比べて高感度なため 1 Gy 未満の線量も評価できる。そこで, 本研究では, 炭酸ラジカルをプローブとした広線量域測定可能な線量計を開発するため, 新規線量計基材として歯の再生材料である炭酸アパタイトを合成し, まずは高線量域の線量応答性を評価した。

2. 実験

炭酸アパタイト合成は, 石川らの方法^{8,9)}を参考にした。水酸化カルシウムを 80 °C の炭酸水素ナト

リウム水溶液に 4 日間浸漬して炭酸化させた。その後, 60 °C のリン酸水素二ナトリウム水溶液に 7 日間浸漬してリン酸化させ, 炭酸アパタイトを合成した。炭酸アパタイト合成の反応式を式 1 に示す。次に, 図 1 に示す様に, プラスチック製の試料管に粉末の炭酸アパタイト試料を充填し, アクリル板に固定した。試料の放射線照射は, QST 高崎量子技術基盤研究所において, ⁶⁰Co 線源からの γ 線を室温(25 ± 2 °C), 空气中で 100, 500, 1k, 5k, 10k, 30k, 200 kGy 照射した。その際に電離箱で測定した線量率はそれぞれ 240 Gy/h (線量 100 Gy), 601 Gy/h (線量 500 Gy), 1050 Gy/h (線量 1 kGy), 4360 Gy/h (線量 5k, 10k, 30 kGy), 3070 Gy/h (線量 200 kGy)であった。



式 1 炭酸アパタイト合成の反応式

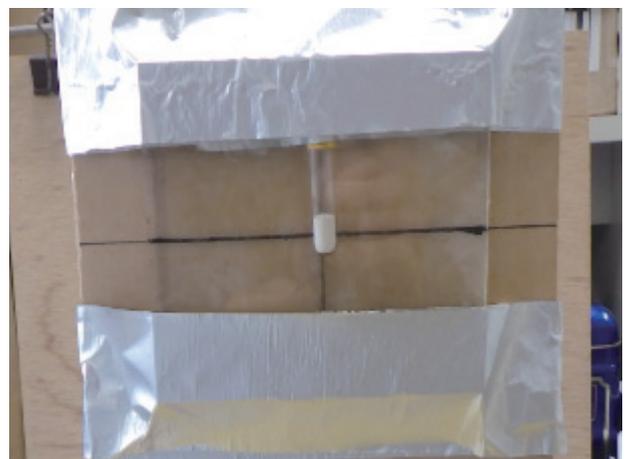


図 1 γ 線照射サンプルの写真

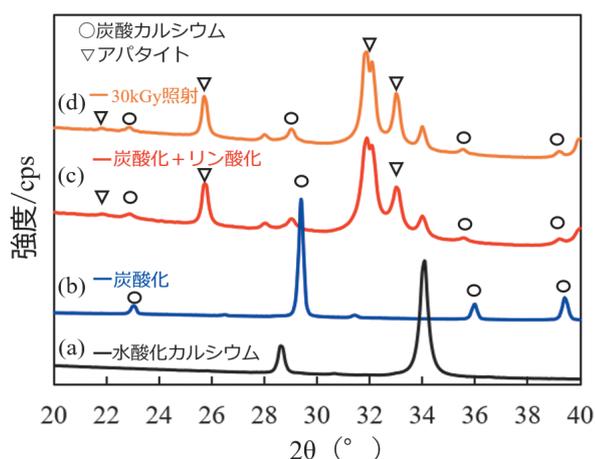


図2 XRD 回折パターン

照射後の炭酸ラジカル測定は室温 ($23 \pm 1^\circ\text{C}$) で ESR 装置 (JEOL, JES-FA200) で実施した。測定パラメータは、マイクロ波出力 1 mW, 掃引幅 ± 5 mT, 磁場変調幅 0.2 mT, 時定数 0.03 s, 掃引時間 30 s とした。合成した炭酸アパタイト試料の構造解析は、広角 X 線回折装置 (XRD) やフーリエ変換赤外分光装置 (FT-IR) で行った。XRD は Rigaku 社製の全自動多目的 X 線回折装置 Smart Lab を用い、測定間隔 0.1° , 測定速度 $1^\circ/\text{min}$, 管電圧 40 kV, 管電流 45 mA の条件で測定した。FT-IR は SHIMADZU 社製の IRAffinity-1S を用い、範囲 $200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, 積算回数 24 回の条件で測定した。

3. 構造解析結果

合成試料の構造を評価するため、出発物質の水酸化カルシウム、炭酸化試料、リン酸化処理試料、 γ 線を照射したリン酸化処理試料について、XRD, FT-IR 測定を行った。

試料の XRD 回折パターンを図 2, FT-IR スペクトルを図 3 に示す。図中の (a) は水酸化カルシウム, (b) は (a) を炭酸化処理した試料, (c) は (b) を 7 日間リン酸化処理した試料, (d) は (c) に 30 kGy を照射した試料を示す。図 2 の XRD 回折パターンにおいて、炭酸化処理した試料では、水酸化カルシウムに起因する $2\theta = 34.2^\circ$ のピークが消え、炭酸カルシウムに起因する $2\theta = 29.4^\circ$ のピークが観測された。また、炭酸化及びリン酸化処理した試料では、炭酸カルシウムに起因した $2\theta = 29.4^\circ$ のピークが減少し、アパ

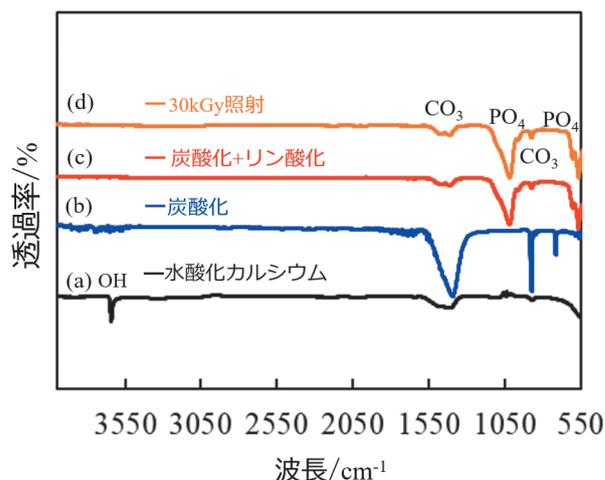


図3 FT-IR スペクトル

タイト結晶に起因する $2\theta = 31 - 35^\circ$ のピークが新たに発現した。照射後の試料において各結晶ピークに変化はなかった。

図 3 の FT-IR スペクトルにおいて、炭酸化及びリン酸化処理した試料では、炭酸化処理した試料で見られていた炭酸基に起因する $870, 1400 \text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、リン酸基に起因する $560, 1010 \text{ cm}^{-1}$ のピークが新たに見られた。照射後の試料では炭酸基、リン酸基ピークに変化はなかった。

図 2, 図 3 において、炭酸化及びリン酸化処理した試料にアパタイト結晶のピーク及び炭酸基、リン酸基のピークが見られたことから、炭酸アパタイトの合成に成功したことがわかった。

4. 線量応答性の評価

γ 線を照射した合成炭酸アパタイト試料の ESR スペクトルを図 4 に示す。 γ 線照射により炭酸ラジカル特有のスペクトルが観測され、線量の増加と共に炭酸ラジカルの強度が大きくなっているのが分かる。図 4 のスペクトルのピーク高さから炭酸ラジカル強度を算出し、 γ 線に対する線量応答曲線を図 5 に示す。炭酸ラジカル強度は吸収線量と共に増加し、 $100 \text{ Gy} \sim 270 \text{ kGy}$ の範囲で強い正の相関を示し、特に 28 kGy までは直線性であることを確認した。しかしながら、 270 kGy でピーク高さが飽和していく詳細についてはわかっていないので、合成炭酸アパタイトの構造・組成比と生成ラジカル強度との影響を調べる予定である。

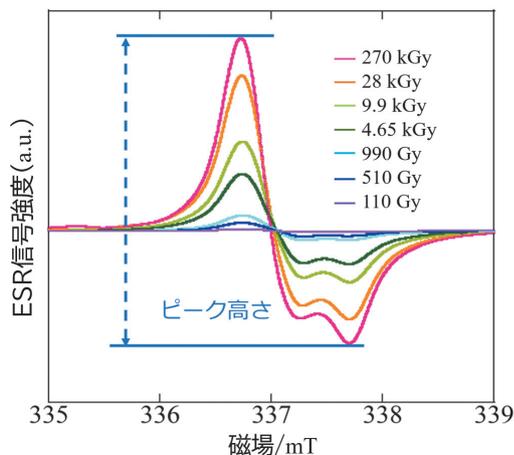


図4 γ 線照射した炭酸アパタイトのESRスペクトル

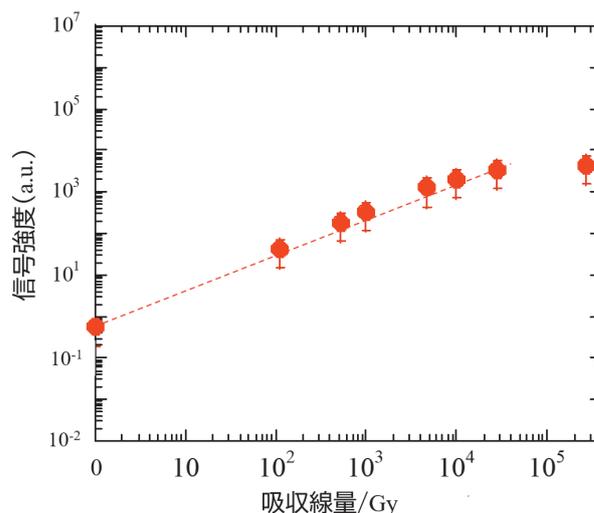


図5 炭酸アパタイトの線量応答曲線

5. まとめ

新規線量計基材探索の中で、XRD、FT-IR測定によって、炭酸化及びリン酸化処理した試料でアパタイト結晶のピーク及び炭酸基、リン酸基のピークをそれぞれ確認できたことから、溶液に浸漬する簡易な方法で炭酸アパタイトを合成することに成功したことが分かった。また、合成炭酸アパタイトの吸収線量に対する炭酸ラジカルのピーク高さは線量の増加に対して線形性を示したことから、新規線量計の素子材料として使用できることが分かった。今後は、構造や組成比の異なる炭酸アパタイトを合成してラジカルの生成、減衰挙動と合成炭酸アパタイトの結晶・格子構造との関係を明らかにする。また、広線量域測定可能な線量計の実用化に向けて、低線量域での線量応答性評価を行いながら、実用線量計に必要なデータを取得する。

参考文献

- 1) 平岡真寛, 日本原子力学会誌, **54**(7), 54-57 (2012)
- 2) 前口浩人, 他, 医機学, **79**(7), 445-446 (2009)
- 3) 中井康二, 他, 日新電機技報, **54**(2), 9-21 (2009)
- 4) T.Kojima, *et al.*, *Appl. Radiat. Isot.*, **46**(12), 1407-1411 (1995)
- 5) H. Seito, *et al.*, *Radiat. Phys. Chem.*, **78**, 356-359 (2009)
- 6) L. J Schreiner, *J Phys Conf Ser*, **3**, 9-21 (2004)
- 7) T. Oka, *et al.*, *Radiat. Meas.*, **134**, 106315-106318 (2020)
- 8) K. Ishikawa, *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **118**, 341-344 (2010)
- 9) 石川邦夫, 他, 炭酸カルシウムブロックの作製, WO2018/173915, 2018.9.27.

(*¹ 量子科学技術研究開発機構, *² 日本原子力研究開発機構)