

Pure-Ge 検出器による、環境試料中フッ素定量分析法の開発

世良耕一郎、寺崎一典

岩手医科大学サイクロトンセンター

〒020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢留が森 348-58

伊藤じゅん、斉藤義弘、二ツ川章二

日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトンセンター

〒020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢留が森 348-58

村尾智

独立行政法人産業技術総合研究所資源エネルギー地質部

〒305-8567 茨城県つくば市東 1-1-3

櫻井四郎

大妻女子大学社会情報学部

〒206-8540 多摩市唐木田 2-7-1

1. はじめに

砒素^{1, 2}、水銀^{3, 4}などの有害元素による広域的な環境汚染とそれに伴う人体暴露の問題は、近年世界的問題となりつつある。我々は「無標準定量法⁵」に基づき、「無調製・無標準毛髪定量分析法^{6, 7}」、「無調製・無標準爪試料定量分析法⁸」、「無調製・無標準尿試料⁹及び血液試料¹⁰定量分析法」、を相次いで開発した。これらの方法論開発により、「有害元素広域的環境汚染に伴う人体暴露評価」のための調査研究が、従来よりもはるかに効率的に進められることとなった。これ等の研究の一つの特徴はその試料数の多さにある。一回の現地への遠征で広域的な区域から試料が採取され、また経時変化を調べるため、同じ地域からも何回かの採取が行われる。そのため一つのプロジェクト全体で、試料数が千を越えることも珍しくない。従来の方法では特に試料調製に多大な時間と労力を要し、多数試料の分析が困難であったが、これ等の方法の開発により年間数千にのぼる環境試料分析が可能となった。

広域的環境汚染をもたらす元素としては、砒素、水銀、カドミウム、マンガン、鉛などの重元素に加えフッ素も重要なものであり、我国では公害という観点からフッ素が重要視された時代もあった。しかし自然の要因でも世界的に、特に中国においては大きな問題が生じている。地質中のフッ素が地下水に浸出することによる飲料水経路でのフッ素暴露、また貴州省などで

は、石炭燃焼に伴うエアロゾル由来のフッ素暴露という問題が生じており¹¹、一説にはそれらによる中毒患者は合計1億人近いとも言われている。フッ素問題の特徴は、地質学的に他の重元素、特に砒素との強い相関が指摘されているところにあり、砒素中毒患者の多くがフッ素中毒をも併発しているとの見方もある。そのため環境中及び住民の体内中フッ素濃度を、他の重汚染元素と同時に調べることは大きな意味がある。

しかしながら、従来の PIXE はナトリウム～ウランまでの元素を対象としており、フッ素分析は不可能であった。一方フッ素分析は「イオン電極法¹²」、「中性子放射化分析法¹³」などの方法で行われるが、かなりの時間と手間を要し、他の全元素との相関を一度に調べられるものではなかった。そのためフッ素濃度と砒素、マンガン等の重元素の相関が調べられることは希であり、また異なる方法を組み合わせなければならぬため相対値に対する誤差も大きかった。

本研究においては、「有害元素広域的環境汚染」問題の研究をより多角的に進める目的で、従来の PIXE システムに純 Ge 検出器を組み込む「三検出器同時計測システム¹⁴」を用い、Si(Li) による X 線スペクトル測定と同時に、フッ素からの 110keV 即発 γ 線を Ge 検出器で測定することにより、フッ素の定量分析を行う方法が開発された。本法により Na から U までの全元素に加えフッ素定量分析が同時に可能となり、フッ素を加えた全有害元素の相関を論じることが可能となる。

2. 三検出器同時測定システム

従来の「二検出器同時測定システム¹⁵」は、図 1. の二台の Si(Li) を用いる。上方の No. 1 Si(Li) は X 線吸収体（一般に生物試料・環境試料においては 300～500 μm Mylar、硬組織では 1000 μm Mylar、鉱物学試料・材料工学試料等ではピンホールつき金属箔にプラスチック板を組み合わせた「特殊吸収体¹⁶」が用いられる場合もある。）を装着し、K 以上の中・重元素分析に用いられ、

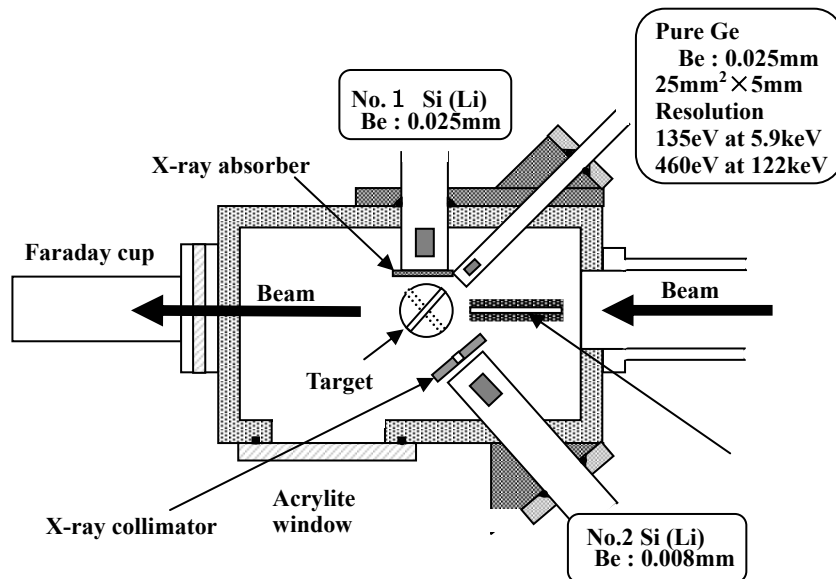


図 1. Pure-Ge 検出器を用いた、三検出器同時計測システム用 X 線散乱槽の構造・配置図

下方の Be ウィンドウの薄い No. 2 Si(Li) は吸収体なしで Na～Fe あたりまでの軽・中元素分析に用いられる。その際、二台の検出器の計数率を調整するために、No. 2 Si(Li) の前には 1～2mm Φ のグラファイト製コリメータが試料により選択され用いられる。この「二検出器同時測定シ

システム」及び、「高速データ解析システム」により、年間 5000～7000 もの試料分析が効率良く行われてきた。

昨年我々は Pure-Ge 検出器を購入し、重元素用 No. 1 Si (Li) 検出器側ビームに対して後方 135 度からそれを挿入することにより、X 線測定と同時に γ 線測定が可能となるシステムを構築した。検出器は CANBERRA-EURISIS 製 Pure-Ge SBF90-07A であり、実効面積は 25mm²、分解能は 5.89keV における実測値で 142eV と高性能 Si (Li) と比べても遜色は無い。本システムを用いると通常の PIXE 分析と同様に軽元素から放出される即発 γ 線の検出が可能となり、従来 PIXE では不可能であったフッ素など軽元素の分析が可能となる。さらに我々は、Pure-Ge 検出器の検出効率曲線を簡便かつ正確に測定する方法を考案し、Pure-Ge においても全く Si (Li) と同様な精度・感度で PIXE 分析が可能であることが確認された¹⁴。低エネルギーにおける検出効率は、K-K α X 線において 60%以上あり、PIXE においても中・重元素分析用に用いるには全く問題は無い。そのため、内部標準元素などにより PIXE で既知濃度の中・重元素特性 X 線ピークと、フッ素の 110keV、198keV の即発 γ 線ピークが同一スペクトル内で測定可能となった。

3. 実験方法

仁科記念サイクロトロンセンター小型サイクロトロン（島津製作所 MCY1750）から引き出された 2.9 MeV の陽子ビームは、6mm ϕ のグラフィートコリメータにより整形され、ターゲットを照射する。発生した X 線は 300、500 μ m マイラー吸収体を装着した重元素測定用 No.1 Si (Li) 検出器により測定され、K～U までの分析が行われ、軽元素分析は吸収体を用いない No.2 Si (Li) で行われる。 γ 線分析は Pure-Ge 検出器で行われるが、一般の試料に対しては即発 γ 線の強度が特性 X 線のそれと比べて非常に低いため、軽元素からの特性 X 線を減弱するため 500、1000 μ m マイラー吸収体が装着されている。本研究においては、ビーム強度は 10～50nA であり、測定時間は 1 試料あたり 5～10 分であった。

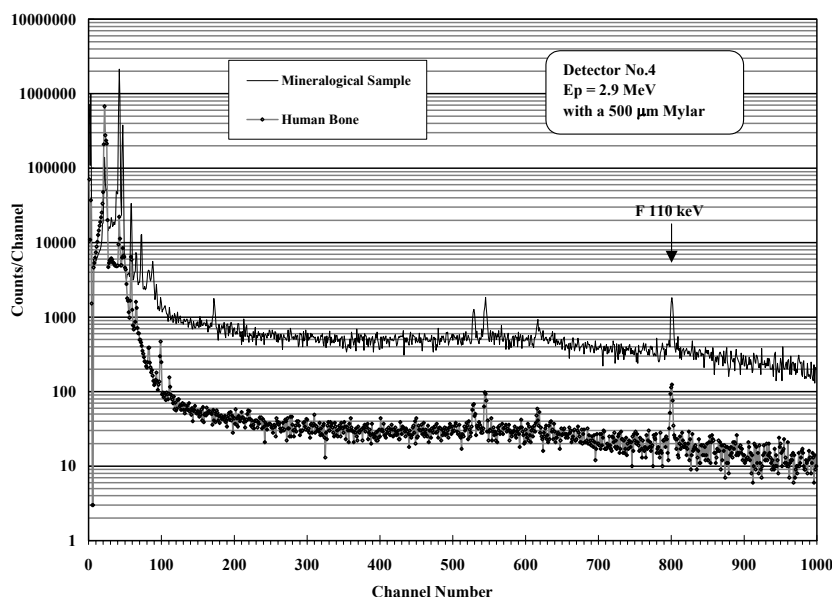


図 2. 500 μ m マイラーを吸収体として得られた人骨と岩石試料の Pure-Ge 検出器によるスペクトル

図 2 に、人骨、及び岩石試料の典型的な Pure-Ge によるスペクトルを示す。Ca、Fe などのピークが 100ch までに、人骨中の In 内部標準のピークが 170ch 付近に観測されているが、多重波高分析器のコンバージョンゲインを 4 倍にすれば、通常の PIXE スペクトルのエネルギー校正

にほぼ等しい。一方、800ch 付近にフッ素からの 110keV 即発 γ 線が同時に観測されている。

4. フッ素定量分析法

図 1、2 に示すように「三検出器同時計測システム」により、フッ素からの 110keV 即発 γ 線が多元素からの X 線ピークと同時に分析可能となる。特定の特性 X 線ピークに対する 110keV γ 線の相対強度は、フッ素の当該元素に対する相対濃度、検出効率および吸収体の透過係数の比、そして X 線及び γ 線の発生断面積の比のみに依存する。濃度を除くこれらのパラメータは、相対濃度の既知である標準試料を測定することにより実験的に求めることができる。相対濃度を求める際の不確定要素は、X 線の自己吸収が無視できるターゲットにおいては極めて小さい。そのためピーク収量比を求める X 線ピークとして軽元素を用いない限り、精度の良い定量分析が可能となる。

フッ素からの即発 γ 線としては、198keV のピークの方が 110keV ピークよりも発生断面積は高いが、以下の理由から後者が選択された。それらは、① 198keV の γ 線を X 線ピークと同時に測定するためには多重波高分析器のコンバージョンゲインを低くしなければならず、X 線ピークに対して正確なフィッティングを行うにはチャンネル数が少なくなること、② 198keV γ 線の近傍には、 ^{18}O など他の元素からの即発 γ 線が重なり、標準試料の分析を行った際にも良い再現性が得られなかったこと、の二つの理由である。

Targets	Weight ratios
K (KF)	F : K = 0.486
Ca (CaF ₂)-1	F : Ca = 0.948
Ca (CaF ₂)-2	F : Ca = 0.948
Fe (FeF ₃)	F : Fe = 1.021
Cu (KF+CuO)-1	F : Cu = 0.322
Cu (KF +CuO)-2	F : Cu = 0.322
Pd (KF +Pd)-1	F : Pd = 104
Pd (KF +Pd)-2	F : Pd = 104
Ag (KF +Ag ₂ O)-1	F : Ag = 1.11
Ag (KF +Ag ₂ O)-2	F : Ag = 1.11

表 1. 使用された標準 10 ターゲットと、それぞれの元素に対するフッ素の濃度比

多くの試料中に存在する鉄のピーク収量との相対値からフッ素濃度を求めるための変換係数は、FeF₃ の粉末を薄く塗布したターゲットを 6 枚調製し、その測定結果から求めることができた。他の元素からの X 線ピークに対する変換係数は、X 線発生断面積、検出効率、吸収体の透過率を考慮することにより、理論的に算出される。それらの値の精度を確認するために、6 種の 10 ターゲットが調製され測定された。それらのうち 3 種は化合物の粉末で、① KF (1 ターゲット)、② CaF₂ (2)、③ FeF₃ (1) である。残る標準試料はいずれも粉末内部標準法により任意のフッ素濃度に調製された ④ KF+CuO (2)、⑤ KF+Pd (2)、⑥ KF+Ag₂O₂ (2) の 6 つである。それらの濃度は表 1 にまとめて示されているが、異なるフッ素濃度での精度を確認するため、フッ素の相対濃度には 4 桁の差異をつけてある。

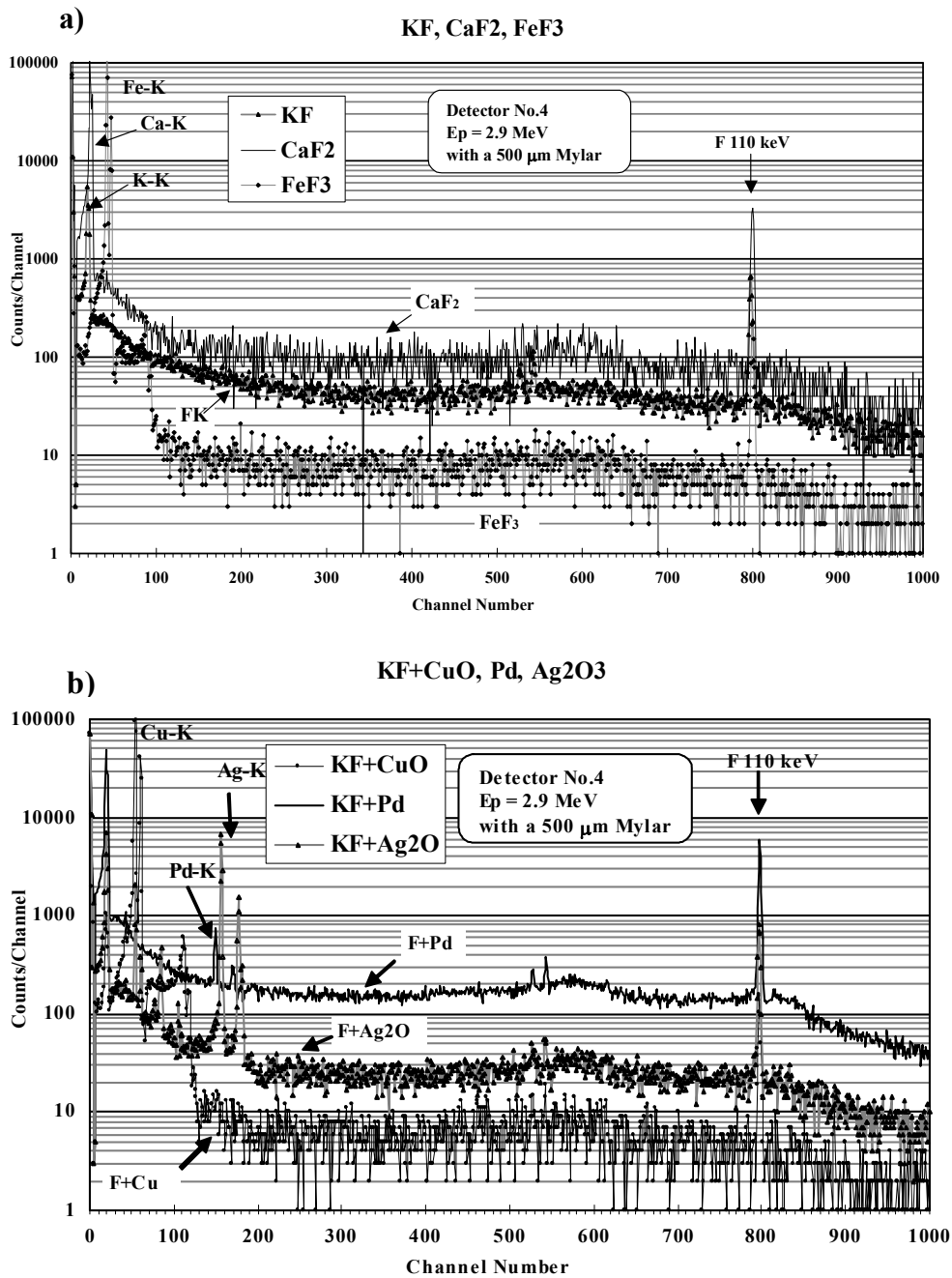


図 3-a, b. 表 1 に示された標準試料の X 線及び γ 線スペクトル。a) 化合物三種 (KF、CaF₂、FeF₃)、
b) 粉末内部標準法によるターゲット三種 (KF+CuO、KF+Pd、KF+Ag₂O₃)

図 3a には①～③までの化合物のスペクトルが、図 3b には④～⑥までの粉末内部標準法により調製された試料のスペクトルがそれぞれ示されている。吸収体としては 500 μ m マイラーフィルムが用いられている。

5. 環境試料中フッ素分析

本法はいくつかの環境試料分析に応用された。求められた Ca-F 変換係数を用い、図 1 に示された人骨中のフッ素濃度が他の多元素と同時に求められる。フッ素は骨に集積しやすく、骨試料中フッ素濃度は、食餌・飲料水、呼吸等を経由した、環境から体内へのフッ素移行の指標となる。基準となる Ca 濃度は、内部標準法により従来の PIXE の方法で求められる。図 4 に番茶の葉と家畜の餌試料のスペクトルを示す。これらの試料に対しては、内部標準法により鉄の値がまず求められ、その鉄の濃度を基準として Fe-F 変換係数を用いてフッ素の濃度が求められた。

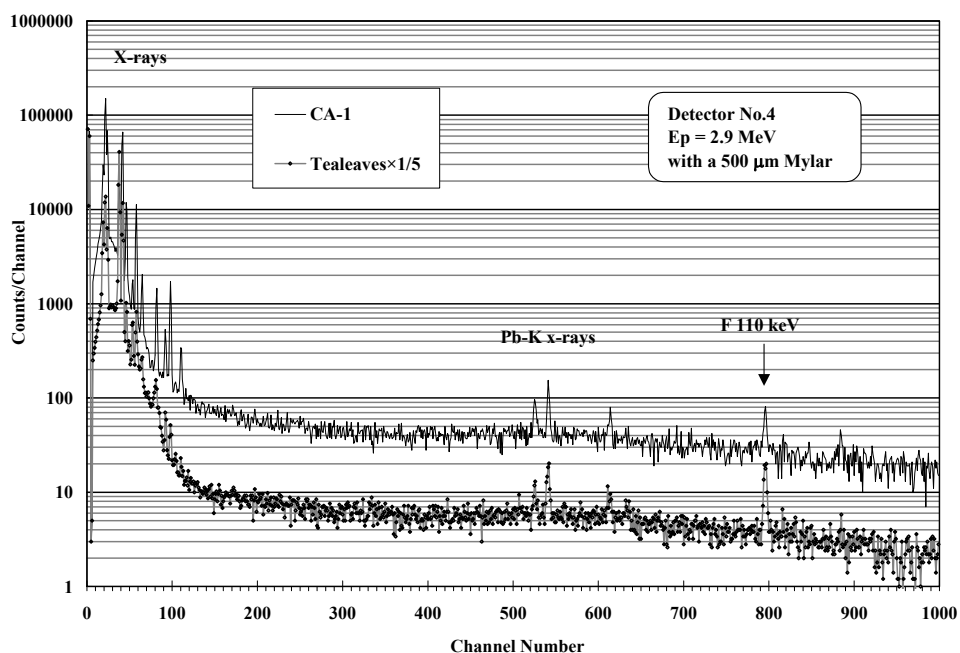


図 4. Pure-Ge 検出器による家畜の飼料 (CA-1) と番茶からの X 線及び γ 線スペクトル

5. 結果と議論

図 5.には上述の 10 標準ターゲットの結果を示す。フッ素定量値は、 FeF_3 の 6 ターゲットから実験的に求めた Fe-F の変換係数に、発生断面積などの物理量を考慮して得られた各元素からの変換係数を用いて求められた。図は、表 1 に示されている理論的元素濃度、また粉末内部標準法で調製されたターゲットに関しては秤量の結果による元素濃度との比の形で値が示されている。ピークチャンネルが数点しかなく $K\alpha$ と $K\beta$ の分離精度の悪い K を除き、本法による結果は満足すべきものであり、このことからフッ素濃度は軽元素を除くどの元素の特性 X 線ピークを基準にとった場合でも、正確に求められることが確認された。

図 6.には図 1.にスペクトルを示す人骨中の、フッ素を含む 18 元素の濃度を示す。これらの結果は全て Pure-Ge 検出器のスペクトルのみを解析して得られたものである。この人骨はフッ素汚染地域の住民のものではなく一般的な試料であるが、フッ素が 1000ppm 以上含まれておりその値は他の方法で測定された値とほぼ一致していた。このことから一般の人骨中のフッ素濃度は Na や Mg とほぼ同等であることが分かる。

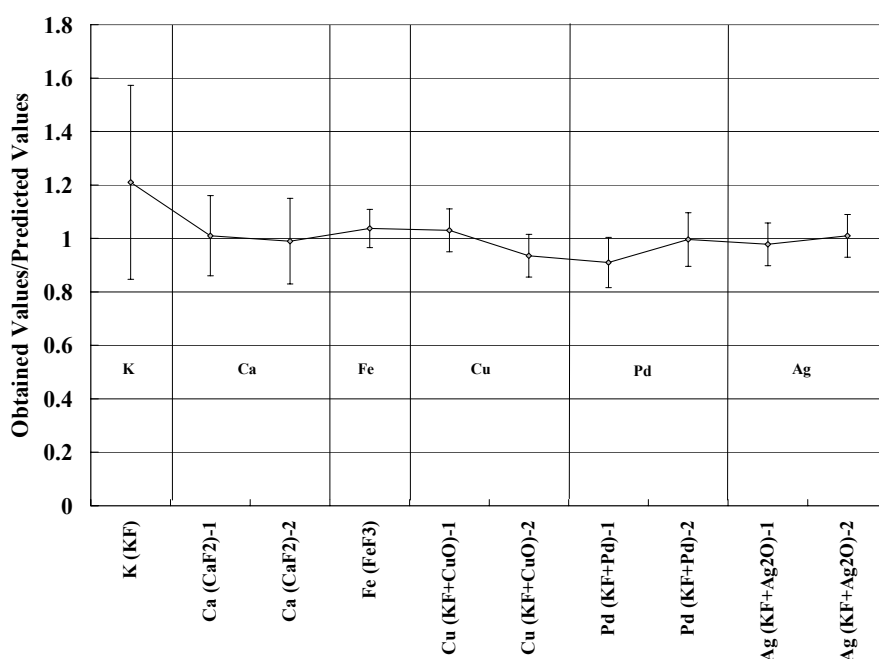


図 5. 本法による標準試料中フッ素の分析結果。表 1 に与えられた値に対する比で示されている。

図 7.には番茶及び家畜飼料の分析結果を示す。これらの試料中のフッ素はおおむね 100ppm 前後であり、やはり Na や Mg と同等な濃度といえる。本法においては X 線ピークと γ 線ピークが同一スペクトルの中で解析可能であるため、フッ素を含めたこれらの元素濃度の相対値は極めて正確であると予想される。これらの試料のフッ素濃度も、他法により求められた値と矛盾がないことが確認された。

しかしながら図 5.の K に対する結果から分かるように、軽元素においてはそのピークのチャンネル数が著しく少なく、十分なフィッティング精度が得られなくなることが多い。実際に全体のスペクトルを 1 K にすると、K-K α 、K β は分離して観測されない。従って全チャンネルを 4 K にとるようコンバージョンゲインを上げ、最初の 1 K において X 線スペクトルの解析を行い、それに加え 110keV γ 線の解析を行うために 4 K 目のみを保存する data taking 法を採用することとした。そのような方法を採用し解析を行えば、図 5.の K に対する値はほぼ 1 に近くなる。番茶試料に対しての data taking 例を図 8.に示す。1 K 目のスペクトルは通常の Si(Li)検出器 No.1 のスペクトルとほぼ同じエネルギー校正となり、通常の PIXE と同程度の精度でのスペクトル解析が可能となる。

フッ素は、有害元素による広域的環境汚染の問題を論じる際に非常に重要な元素であるため、本法は世界におけるさまざまな環境汚染問題の調査研究に応用可能であると思われる。自然環境中のフッ素濃度は砒素、マンガンなど他の有害元素との相関が強く、他の全元素とフッ素と

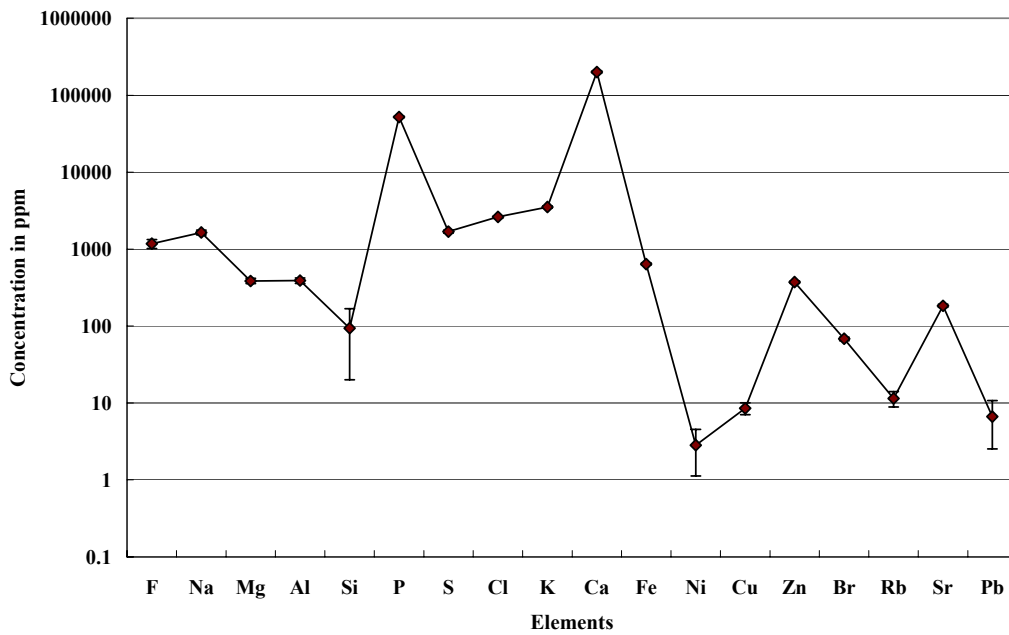


図 6. 人骨試料中のフッ素を含む 18 元素濃度

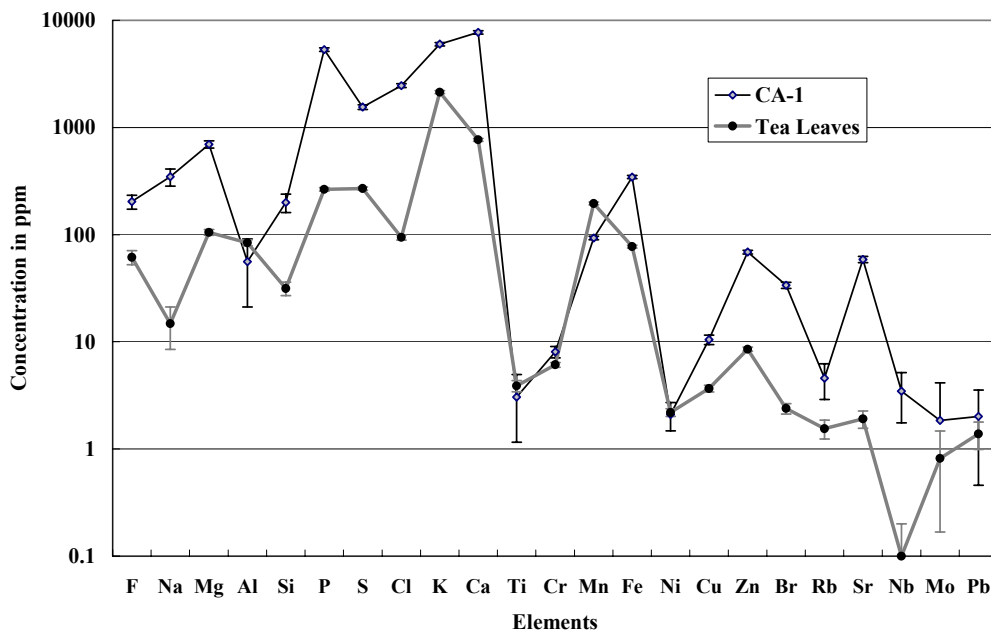


図 7. 番茶、及び家畜飼料 (CA-1) 中の 23 元素濃度

を同時に計れる方法として、これらの調査研究には不可欠な方法となることが期待される。本法の長所をまとめると、① 環境科学的興味からそれらの濃度を知る必要があるほぼ全元素を一度に精度よく分析でき、特にその相対値は極めて正確である、② フッ素濃度が、他法と比べはるかに簡便に迅速に測定できる、の二点である。

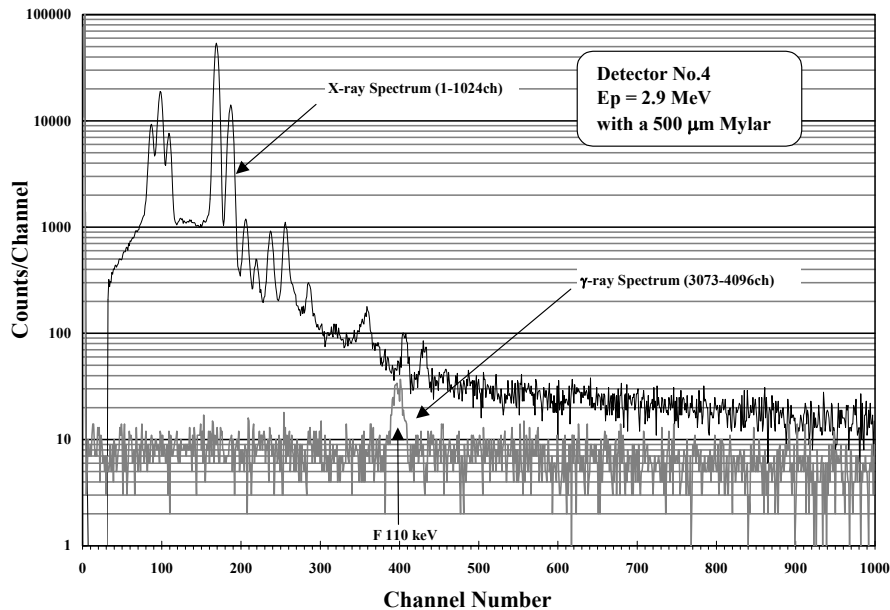


図 8. Pure-Ge による番茶のスペクトル。1024ch までの X 線解析用セグメント（黒線）と 3073-4096ch のフッ素 γ 線解析用スペクトル(灰色線)。500 μ m マイラーを吸収体としてとられている。

謝辞

共同利用の円滑な運営のために日々献身的な働きをしておられる日本アイソトープ協会 NMCC のスタッフの方々、及び岩手医大サイクロトロンセンターのスタッフに謝意を表します。また高エネルギー物理学研究機構榊本博士には、本法の開発にあたり貴重なご指導を頂きました。ここに感謝いたします。

参考文献

1. Characteristics of Arsenic Poisoning in China.
H. Yamauchi et al., Biomed. Res. Trace Elements. 11, (2000) 301-311 (in Japanese)
2. PIXE Analysis of Hair in Arsenic Pollution, Bangladesh.
M. A. Habib, S. Miono, K. Sera and S. Futatsugawa
Int'l Journal of PIXE Vol. 12, No.1,2 (2000) 19-34
3. PIXE Measurement of Human Hairs from a Small-scale Mining Site of the Philippines.
S. Murao, E. Daisa, K. Sera, V. Maglambayan and S. Futatsugawa
Nucl. Instr. and Meth. B189 (2002) 168-173
4. PIXE Analysis of Hair Samples from Artisanal Mining Communities in the Acupan Region, Banguet, Philippines., E. Clemente, K. Sera, S. Futatsugawa and S. Murao
Nucl. Instr. and Meth. B219-220 (2004) 161-165
Preliminary PIXE measurement of human hairs from small-scale mining sites of the Philippines.
K.Sera, S.Futatsugawa, S.Murao, K.Tanno, E.B.Daisa, V.B.Maglambayan and H.Cabria
Proceedings on The 12th Annual Geological Convention "Geology Challenges in the 21st Century",
December (1999), (Manila)
5. Standard-free Method of Quantitative Analysis for Bio-samples.

- K. Sera, S. Futatsugawa, K. Matsuda and Y. Miura
Int'l Journal of PIXE Vol. 6-3,4 (1996) 467-481
6. Quantitative Analysis of Untreated Bio-samples.
K.Sera, S.Futatsugawa and K.Matsuda
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 150 (1999) 226-233
7. Quantitative Analysis of Untreated Hair Samples for Monitoring Human Exposure to Heavy Metals.
K.Sera, S.Futatsugawa and S.Murao
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 189 (2002) 174-179
8. Quantitative Analysis of Untreated Nail Samples for Monitoring Human Exposure to Heavy Metals.
K. Sera, S. Futatsugawa, S. Murao and E. Clemente
Int'l Journal of PIXE Vol. 12, No.3,4 (2002) 125-136
9. Application of a Standard-free Method to Quantitative Analysis of Urine Samples.
K. Sera, S. Futatsugawa and Y. Miura, Int'l Journal of PIXE Vol. 11, No.3,4 (2001) 149-158
10. Quantitative Analysis of Bio-medical Samples of Very Small Quantities by the Standard-free Method., K. Sera, S. Futatsugawa S. Hatakeyama, Y. Saitoh and K. Matsuda
Int'l Journal of PIXE Vol. 7-3,4 (1997) 157-169
11. Skeletal Fluoriosis from Indoor Burning of Coal in Southwestern China., T. Watanabe et al.
Fluoride Vol. 33, No.3 (2000) 123-127
12. Electrode for Sensing Fluoride Ion Activity in Solution., M. S. Frant and I. W. Ross Jr.
Science 154 (1996) 1553-1555
13. The Determination of Fluoride in Bones by No-destructive Neutron Activation Analysis using 11.2 sec ²⁰F., K. Tomura and N. Ohta, J.Radioanal.Chem. 34, (1976) 375-380
14. A Three-detector Measuring System Using a Pure-Ge Detector
K. Sera, K. Terasaki, S. Murao, S. Futatsugawa and Y. Saitoh
Int'l Journal of PIXE Vol. 13-1,2 (2003) 23-35
15. Bio-PIXE at the Takizawa Facility. (Bio-PIXE with a Baby Cyclotron.)
K.Sera, T. Yanagisawa, H.Tsunoda, S.Futatsugawa, S.Hatakeyama, Y.Saitoh, S.Suzuki and H.Orihara., International Journal of PIXE Vol.2, No.3 (1992) 325-330
16. Effects of X-ray Absorbers Designed for Some Samples in PIXE Analyses.,
Sera, K. and Futatsugawa, S., Int'l Journal of PIXE Vol. 5-2,3 (1995) 181-193
Design of Absorbers for Metal-rich Samples in PIXE Analysis. (Application of PIXE to Various Research Fields at NMCC)
K. Sera and S. Futatsugawa, Int'l Journal of PIXE Vol. 6-1,2 (1996) 71-88