

# 荷電粒子放射化分析法の難測定放射能核種分析および血液中ホウ素濃度分析への 適応性検討

Applicability of charged particle activation analysis to the determinations of hardly measurable radioactive nuclides and boron concentration in blood

川上 智彦<sup>1)</sup> 大島 真澄<sup>2)</sup> 後藤 淳<sup>3)</sup> 岡崎 航大<sup>1)</sup> 鬼沢 祐二<sup>1)</sup> 浅井 雅人<sup>4)</sup>  
塚田 和明<sup>4)</sup> 田仲 睦<sup>1)</sup>

Tomohiko KAWAKAMI Masumi OSHIMA Jun GOTO Koudai OKAZAKI Yuji ONISAWA Masato ASAI  
Kazuaki TSUKADA Atsushi TANAKA

<sup>1)</sup> 化研 <sup>2)</sup> 日本分析センター <sup>3)</sup> 新潟大学 <sup>4)</sup> 原子力機構

## (概要)

迅速かつ信頼性の高い非破壊微量元素分析法として知られる放射化分析法<sup>1)</sup>はこれまで主に中性子を利用してきたため、実施施設が大型原子炉、加速器施設に限られ、産業利用としては現在ほとんど行われていない。本研究は、小型施設で可能な**荷電粒子放射化分析法** (Charged Particle Activation Analysis, CPAA)<sup>2,3)</sup>を新たな分野への適用性を調べることで、迅速、高精度の非破壊微量元素分析法としての有効性を確かめた。今回挙げる新たな適用分野は、福島第1原子力発電所(1F)事故由来の難測定放射性核種分析、および次世代がん治療として注目されているホウ素中性子捕捉療法(以下、BNCT)のための血液中ホウ素濃度分析である。

## キーワード:

CPAA (Charged Particle Activation Analysis, 荷電粒子放射化分析法)

## 1. 目的

本研究では、1F事故由来の難測定放射性核種分析、および血液中ホウ素濃度分析について、CPAAの有効性を確かめることを目的とする。

1Fの事故以来、食品や一般環境中の放射性核種への関心が高まった。しかし、Ge半導体検出器等で測定できない難測定核種の中で広く分析が行われている核種は<sup>90</sup>Sr程度で、その他の核種に関するデータは各段に少ないのが現状である。一方、文部科学省放射能測定シリーズにおいて難分析核種の分析マニュアルが制定されているが、<sup>90</sup>Srを分析するにあたり3~4週間を必要とするため、迅速分析法に対するニーズが高い。この難測定核種についてCPAA法を応用し迅速に分析できるかをタンデム加速器で検証した。今回1F事故由来の対象核種は、<sup>90</sup>Sr、<sup>129</sup>I、および<sup>135</sup>Csとし、分析有効性を評価した。

事故時に放出された<sup>131</sup>I等の放射性ヨウ素は、当初多くのモニタリング地点で検出され、甲状腺に蓄積されやすいために人体への影響が問題になった。<sup>131</sup>Iは短い半減期のために早期に消滅してしまい、その当時の<sup>131</sup>I放出量や分布などの詳細を調べるには、地表などに沈着した長半減期の<sup>129</sup>Iを測定する必要がある。しかし、<sup>129</sup>Iの放出する光子エネルギーは39.6keVと低いため、前処理をせずにGe半導体検出器で計測することは困難である。<sup>129</sup>I分析の文部科学省放射能測定シリーズにおいては、放射化学分析法(前処理が比較的簡単)と中性子放射化分析法(検出感度が高い)がある。前者は<sup>129</sup>Iを分離精製した後、<sup>129</sup>Iのβ線あるいはγ線を測定する方法であるが、測定感度が見込めない。後者は同じく分離精製した後、原子炉で中性子を照射して<sup>129</sup>Iから<sup>130</sup>Iを生成させ、<sup>130</sup>Iのγ線を測定し<sup>129</sup>Iを求める方法であり、高感度が見込める。しかし、原子炉などで中性子照射が必要なため、ルーチン分析とするには実施が難しく、測定に熟練者を必要とし、結果が出るまで長い期間がかかる。また、近年ではICP-MS法も用いられるようになった。

<sup>134</sup>Csや<sup>137</sup>Csと同時に放出された<sup>135</sup>Cs( $t_{1/2}$  2.6x10<sup>6</sup> y, β max. 0.269 MeV)は純β核種のため、<sup>134</sup>Csと<sup>137</sup>Cs共存状態では<sup>135</sup>Csの放出放射線を直接計測できない。その理由により、分析例がほとんどない。<sup>135</sup>Csの同位体分離は困難であり、実際には<sup>137</sup>Csの測定結果から<sup>135</sup>Cs濃度を推測しているのが実情である。また、Csの分離精製後ICP-MS法により分析する手法も報告されているが、結果が得られるまで長時間を要する。

以上のことから  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{129}\text{I}$ 、および  $^{135}\text{Cs}$  の迅速分析法への応用は非常に有用であり、本実験では食品サンプルや認証標準試料を用いて有効性を評価した。

BNCT では大強度の中性子線を使用するため、正常細胞への影響を最小限にして、最大の治療効果を上げるためには、精確な中性子線量測定と同時にがん細胞中の高精度のホウ素濃度測定とが不可欠である。ホウ素濃度の定量にはこれまで、中性子即発ガンマ線分析と ICP 発光分析が適用されてきたが、in-situ で高精度で定量する手段として、今回我々は新たに、血液中ホウ素濃度分析のための CPAA 利用を検討し、その適用性を調べた。

## 2. 方法

タンデム加速器試験に用いた  $^{90}\text{Sr}$  と  $^{129}\text{I}$  のサンプルは、RI を金属 Be に任意の濃度を滴下し乾燥した。 $^{90}\text{Sr}$  は、Be に担持する際キャリアとして含まれている  $^{89}\text{Y}$  が (p, n) 反応し  $^{89}\text{Zr}$  を生成することで妨害となる。このため、Y 除去操作を実施し、7200Bq の  $^{90}\text{Sr}$  を金属 Be に担持した。

$^{129}\text{I}$  は、校正証明書付  $^{129}\text{I}$  線源 (10,973 Bq/g 合成不確かさ 2.5%) を校正した電子天秤を用いて採取し、質量から 536 Bq, 524 Bq, 88 Bq, および 33 Bq を金属 Be ( $\phi$  10mm $\times$ 0.5mm) 上に  $\phi$  5 mm になるように滴下し乾燥した。 $^{129}\text{I}$  線源には 30  $\mu\text{g/g}$  の安定同位体が添加されており、 $^{127}\text{I}$  も Be ターゲットに担持された。

食品サンプルは、食品認証標準物質として IAEA 製 Spinach (IAEA-330) および日本分析化学製灰化魚骨 (JSAC0785) を選定した。このサンプルは、 $^{90}\text{Sr}$  等の放射能濃度が認証値として付与されている。実サンプルの一例として桃の可食部を灰化した試料を用意した。その他に福島県で採取した  $^{137}\text{Cs}$  で汚染した土壌を用意した。食品サンプルや汚染土壌は、日本分析センターの圧力プレス機を用いて約 26mm $\phi$  の厚さ 2~3mm のコイン状に加工した。成型後、SEM/EDS 分析により照射部近傍の SEM 二次電子像と組成分析を実施し組成情報を取得した。全てのサンプルは汚染防止のためにアルミ箔 (0.02mm) で二重に包み照射サンプルとした。

血液試料は、60 ppm および 30 ppm の  $^{10}\text{B}$  入り血液試料を、多孔質グラファイト板に滴下し、ドライヤーにて乾燥させた。0.02mm アルミ箔にて包み、照射サンプルとした。

タンデム加速器での実験は、2018 年 1 月 12 日~13 日間と 3 月 28 日の 2 回に分けて実施した。1 月 12 日~13 日はエネルギー条件が 8 MeV で、表 1 の No. 1 ~11 の試料に陽子線を照射した。3 月 28 日はエネルギー条件を 12 MeV に変更し、表 1 の No. 12 ~15 の試料に陽子線を照射した。表 1 に示す 1 回目の実験で有効性が確認された  $^{129}\text{I}$  担持 Be は、濃度依存性に関する実験を実施した。また、汚染土壌は夾雑成分が多いために  $\gamma$  線スペクトルのバックグラウンドが上がってしまったため、2 回目の実験では分離精製し、遷移金属を除去した塩を金属 Be に担持し検討した。

表 1 タンデム加速器実験結果

| No. | 試料名                                 | 照射時間<br>/s | 平均電流<br>/ $\mu\text{A}$ | エネルギー<br>/MeV | 照射開始日時          |
|-----|-------------------------------------|------------|-------------------------|---------------|-----------------|
| 1   | 血液試料 (60ppm $^{10}\text{B}$ )       | 1843       | 1.01                    | 8             | 2018/1/12 13:56 |
| 2   | 血液試料 (30ppm $^{10}\text{B}$ )       | 1795       | 0.98                    | 8             | 2018/1/12 14:50 |
| 3   | 血液試料 (30ppm $^{10}\text{B}$ )       | 1765       | 1.23                    | 8             | 2018/1/13 17:30 |
| 4   | 湖底堆積岩標準試料 JSd-1                     | 1775       | 1.15                    | 8             | 2018/1/13 16:18 |
| 5   | IAEA 製 Spinach (IAEA-330)           | 1800       | 1.01                    | 8             | 2018/1/12 16:37 |
| 6   | 日本分析化学製灰化魚骨<br>(JSAC0785)           | 1790       | 0.99                    | 8             | 2018/1/12 17:27 |
| 7   | 食品サンプル (桃の灰化物)                      | 1830       | 0.99                    | 8             | 2018/1/12 18:19 |
| 8   | Be                                  | 600        | 1.20                    | 8             | 2018/1/13 17:04 |
| 9   | $^{90}\text{Sr}/\text{Be}$ (7200Bq) | 1790       | 1.37                    | 8             | 2018/1/13 18:17 |
| 10  | $^{129}\text{I}/\text{Be}$ (536Bq)  | 1940       | 0.93                    | 8             | 2018/1/13 15:28 |
| 11  | 汚染土壌                                | 1800       | 0.99                    | 8             | 2018/1/12 15:41 |
| 12  | 土壌抽出塩/Be                            | 3690       | 1.24                    | 12            | 2018/3/28 17:30 |
| 13  | $^{129}\text{I}/\text{Be}$ (524Bq)  | 3600       | 1.22                    | 12            | 2018/3/28 18:55 |
| 14  | $^{129}\text{I}/\text{Be}$ (88Bq)   | 3600       | 1.22                    | 12            | 2018/3/28 20:27 |
| 15  | $^{129}\text{I}/\text{Be}$ (33Bq)   | 3600       | 1.17                    | 12            | 2018/3/28 21:53 |

加速イオン：H、ビームライン：R2

陽子線照射により生成した放射性核種は Ge 半導体検出器および BG0-Ge 検出器体系を用いて分析した。<sup>90</sup>Sr 担持 Be は、陽子線照射後に担持した Sr を含む塩を精製水で洗浄及び溶解し、この溶液を計測することで金属 Be ターゲットの生成核種の影響を無くした。

### 3. 結果及び考察

血液中ホウ素濃度分析においては、<sup>10</sup>B(p, α)反応で生成される <sup>7</sup>Be(半減期 53 d)からの 478 keV ガンマ線により、<sup>10</sup>B を定量した。H26 年度に行ったタンデム実験により、主なバックグラウンドは、<sup>13</sup>C(p, n)反応で生成する <sup>13</sup>N(半減期 10 m)、<sup>14</sup>N(p, n)反応で生成する <sup>11</sup>C(半減期 20 m)、また <sup>18</sup>O(p, n)反応で生成する <sup>18</sup>F(半減期 1.83 h)などからの 511 keV ガンマ線であることが判明した。今回新たに開発した BG0-Ge 検出器体系を用いて反同時計数測定を行うことにより、この 511 keV ガンマ線を 1/10-1/60 に低減することで、1 時間オーダーでの迅速分析を可能にした。

各試料における生成核種一覧を表 2 に示す。IAEA 製 Spinach (IAEA-330) および日本分析化学製灰化魚骨 (JSAC0785) では、CPAA 生成核種に <sup>90</sup>Sr や <sup>135</sup>Cs 由来の <sup>90m</sup>Y および <sup>135m</sup>Ba を確認できなかった。食品試料では、Ca 由来と思われる <sup>44</sup>Sc, <sup>44m</sup>Sc および <sup>48</sup>Sc、また、Zn からの生成核種、<sup>67</sup>Ga を確認した。IAEA-330 および JSAC0785 では、<sup>87</sup>Y、<sup>87m</sup>Y および <sup>88</sup>Y を確認した。その他にも Fe 由来と思われる <sup>56</sup>Co や <sup>57</sup>Co を確認した。

汚染土壌では <sup>135</sup>Cs の (p, n)反応で生成する <sup>135m</sup>Ba を確認できなかった。その原因は共存元素の放射化物が多く、γ線スペクトルのベースラインが上がったためであった。そこで 2 回目の実証試験では分離精製し、遷移金属を除去した塩を金属 Be に担持し検討した。その結果、夾雑核種による妨害が除去できたが、分離生成の際に Sr が混在したため陽子線を照射後に Y の放射性核種が生成した。

金属 Be では、Fe 由来 <sup>56</sup>Co、<sup>57</sup>Co、および <sup>58</sup>Co、Cr 由来の <sup>52</sup>Mn、そして Ni 由来の <sup>67</sup>Cu を検出した。

RI を添加した <sup>90</sup>Sr 担持 Be は、精製水で洗浄し、この溶液を Ge 半導体検出器および BG0-Ge 検出器体系で計測したが、<sup>90m</sup>Y のピークを確認できなかった。キャリアとして RI 線源に添加された安定 Sr から生成した <sup>86</sup>Y、<sup>87</sup>Y、<sup>87m</sup>Y 及び <sup>88</sup>Y を検出した。

<sup>129</sup>I を担持した Be では、陽子線照射直後は、短半減期の放射化物が多く、<sup>129m</sup>Xe を確認できなかったが、約 6 時間後、<sup>129</sup>I およびキャリアの <sup>127</sup>I から (p, n)反応から生成した <sup>129m</sup>Xe および <sup>127</sup>Xe を検出した (図 1)。有効性が確認された <sup>129</sup>I 担持 Be については、濃度依存性に関しての実験を実施した。その結果、図 2 に示すように、<sup>129</sup>I 添加量に対して <sup>129m</sup>Xe の生成量が比例したことから定量分析への適応が期待できた。

表 2 各試料における生成核種

| 核種                 | IAEA-330 | JSAC0785 | 桃の<br>灰化物 | Be | <sup>90</sup> Sr | <sup>129</sup> I/Be | 汚染土壌 | 土壌抽出<br>塩/Be |
|--------------------|----------|----------|-----------|----|------------------|---------------------|------|--------------|
| <sup>44</sup> Sc   | ○        | ○        | ○         | —  | —                | —                   | ○    | —            |
| <sup>44m</sup> Sc  | ○        | ○        | ○         | —  | —                | —                   | ○    | —            |
| <sup>48</sup> Sc   | ○        | ○        | ○         | —  | —                | —                   | ○    | —            |
| <sup>48</sup> V    | —        | —        | —         | ○  | —                | ○                   | ○    | —            |
| <sup>52</sup> Mn   | —        | —        | ○         | ○  | —                | ○                   | ○    | —            |
| <sup>56</sup> Co   | ○        | —        | ○         | ○  | —                | ○                   | ○    | —            |
| <sup>57</sup> Co   | —        | —        | ○         | ○  | —                | ○                   | ○    | —            |
| <sup>58</sup> Co   | —        | —        | —         | ○  | —                | —                   | ○    | —            |
| <sup>67</sup> Cu   | —        | —        | —         | ○  | —                | ○                   | —    | —            |
| <sup>67</sup> Ga   | ○        | ○        | ○         | —  | —                | —                   | ○    | —            |
| <sup>86</sup> Y    | —        | ○        | —         | —  | ○                | —                   | —    | ○            |
| <sup>87m</sup> Y   | ○        | ○        | —         | —  | ○                | —                   | —    | ○            |
| <sup>87</sup> Y    | ○        | ○        | —         | —  | ○                | —                   | ○    | ○            |
| <sup>88</sup> Y    | ○        | ○        | —         | —  | ○                | —                   | —    | ○            |
| <sup>130</sup> I   | —        | —        | —         | —  | —                | ○                   | —    | —            |
| <sup>127</sup> Xe  | —        | —        | —         | —  | —                | ○                   | —    | —            |
| <sup>129m</sup> Xe | —        | —        | —         | —  | —                | ○                   | —    | —            |

○：同定，—：不検出

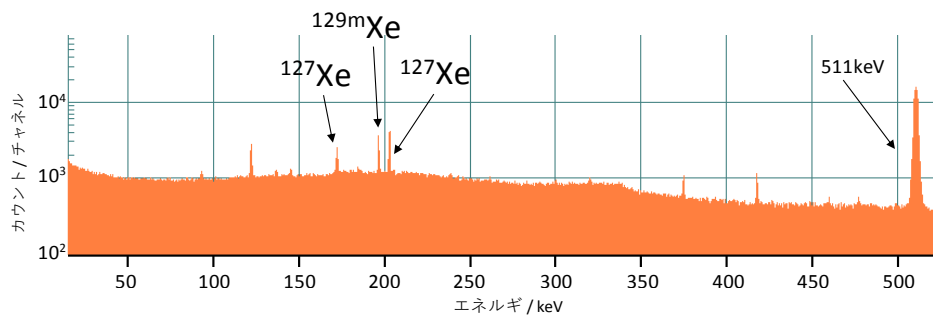


図1  $^{129}\text{I}$  担持 Be の陽子線照射後の  $\gamma$  線スペクトル

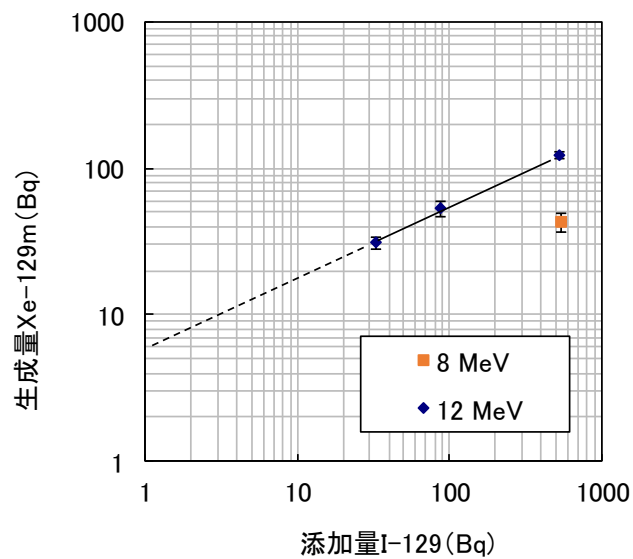


図2  $^{129}\text{I}$  から  $^{129\text{m}}\text{Xe}$  生成量

4. 引用(参照)文献等

- 1) 三浦勉：“標準物質開発に有効な中性子放射化分析”，*ぶんせき*, 488-494, 2012.
- 2) see , for example, K. Masumoto, M. Hara, D. Hasegawa, E. Iino, and M. Yagi, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 217 (1997) 247-253.
- 3) M. Oshima, Y. Yamaguchi, W. Muramatsu, H. Amano, C. Bi, H. Seto, S. Bamba and T. Morimoto, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 308 (2016) 711-719.