

九州大学中央分析センター

67

平成12年1月

## 目 次

分析機器解説シリーズ (65) .....	1
放射線を測る	
トピックス .....	6
表面ゾルゲル法を用いる高感度な分子認識デバイスの開発	
お知らせ .....	12

# 放射線を測る

— 環境変動評価における自然放射性核種の利用 —

大学院理学研究科 杉原 真司

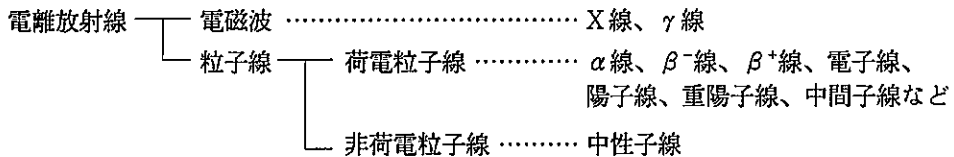
## 1. はじめに

「放射線」、「放射能」、「放射性物質」、「被ばく」という言葉を、最近よく耳にします。原爆被ばく国である日本においては、概して良いニュースで出てくることはないのが実状です。「放射能」とは放射線を出す能力、放射能を持った物質を「放射性物質」、そこから出てくる高エネルギーの粒子や電磁波の流れを「放射線」と呼びます。放射線は、このように物質から出てくる場合や、人工的に作る場合もあります。

レントゲン (W. C. Roentgen) が1895年にX線を発見して100年、原子力の利用、最近では臨界事故まで「放射線」に関する話題には事欠きませんが、基本に立ち返って、ここでは、放射線、放射線測定器について概説し、半導体検出器を使用した環境試料中の $\gamma$ 線の測定結果について紹介する。

## 2. 放射線とはなにか

放射線とは、直接または間接に、物質を電離する能力を持つ電磁波または粒子線で定義され、電離放射線と呼ばれる。広義では、可視光線、紫外線、赤外線も非電離放射線として含まれる。電離放射線の分類を次に示す。



## 3. 放射線測定の原理

我々の五官では放射線の存在を感知することができない。従って我々の周りに存在する放射線について体感することができず、知らない間に被ばくを受けていることも判らない。放射線

は、適切な測定器を使用すればその存在と量を知ることができる。前述した各放射線を検出する基礎となる現象を次に述べる。

#### (1) 物質の励起と電離

放射線が物質中を通過する際に、物質中の原子、分子にエネルギーを与え、電離（イオン化）や励起を起こす。これは、放射線の物質に対する作用のうちでもっとも基本的なものであり、以下の現象もその結果生じる。電離の結果発生した陽イオンや自由電子を電氣的に集めて容易に放射線を検出することができる。電離箱、ガイガー・ミュラー計数管（GMカウンタ）、比例計数管、半導体検出器など、電離作用を利用した検出器がある。

#### (2) 物質の発光

活性化した無機結晶（NaI (TI) など）やアントラセンなどの有機物に放射線が入射すると励起された物質がエネルギーを蛍光として放出し安定な状態に戻る。また、高い屈折率を有する物質中をその物質中の光速度を超える粒子が通過するとチェレンコフ光が発生する。蛍光作用を利用した検出器として、ZnS、NaIなどを用いたシンチレーションカウンタや液体シンチレーションカウンタがある。また、LiF、CaSO<sub>4</sub>などの粉末を利用した熱ルミネッセンス線量計（TLD）もある。最近開発された輝尽発光を利用したフィルム（照射後レーザー光にて読み出すイメージングプレート）も盛んに利用されている。

#### (3) 化学作用

物質中に放射線が入射した際に化学変化が発生する。高分子に対する架橋反応や分解反応などの例がある。放射線の酸化・還元作用を利用した化学線量計が線量測定に利用される。

#### (4) 写真作用

放射線の入射によって、写真乳剤が黒化される。黒化の度合いから放射線の量を測定することができる。線量測定用のフィルムバッチがある。

#### (5) 放射線損傷

放射線の入射によって、固体中に放射線損傷を生じ、その飛跡を観測する。

### 4. 測定機器紹介

放射線の種類、強度によって使用する機器は異なるが、よく利用されている測定器を簡単に紹介する。

#### (1) 電離箱

放射線によって空気または他の気体中に電離生成されたイオンの分量を測定して、その放射線の強度を測定する装置である。ガス増幅材を使わないで、単に発生した自由電子と陽イオンを分離収集するに過ぎない点の特徴であるが、そのため感度が低い。

## (2) GM計数管

円筒電極の中に細い中心電極を張った2極管に、Ar、He等の不活性気体と少量のアルコールまたはハロゲンガスを封入し、両極間に高電圧をかけておくと、放射線が管内に入射した際に生成したイオンが引き金になって放電が起こる。この放電（パルス）の回数を計測して放射線の強さを測定する。 $\beta$ 線や $\gamma$ 線の測定に用いられ、感度はよいが、エネルギー弁別はできない。

## (3) 比例計数管

構造はGM計数管と同様であるが、カウント当たりの全電離が最初の電離現象で生成した電離量に比例するように印加電圧を調整した計数管で、 $\beta$ 線の測定に適している。また、GM計数管より分解時間が短いため高計数率の測定が可能である。

## (4) シンチレーション検出器

$\beta$ 線、 $\gamma$ 線、中性子などの放射線が物質（シンチレータ）内を通過するときに発光（シンチレーション）する光を、隣接する光電子増倍管で電気信号に変え、電流パルスとして計測する。シンチレータとしては、無機物では、NaI、ZnSなどの結晶または粉末、不活性気体、有機物では、アントラセン、ナフタリンなどの結晶及び液体シンチレータが用いられる。

## (5) 液体シンチレーション検出器

液体シンチレータを使用した放射線検出器であり、低エネルギーの $\beta$ 線や $\alpha$ 線の計測に適している。液体シンチレータは、トルエン、キシレンなどの溶媒に、PPOなどの蛍光物質を溶かし込んだ物で、試料をこの溶媒に溶かし、シンチレータの蛍光を光電子増倍管で測定する。放射線の自己吸収がないため弱いエネルギーの $\beta$ 線を放出する $^3\text{H}$ 、 $^{14}\text{C}$ では高い効率を得られる。但し、試料によっては、消光現象（クエンチング）による効率の低下を補正する必要がある。

## (6) 半導体検出器

半導体検出器は、放射線の作用による半導体中の電子・正孔対の生成及びその移動を利用した放射線検出器である。一对の電子・正孔対を得るためのエネルギーが気体検出器に比べて小さく、優れたエネルギー分解能が得られる。Si、Geの半導体を利用した半導体検出器が主に使用されている。 $\alpha$ 線やX線はSi表面障壁型検出器、 $\gamma$ 線は高純度Ge検出器で測定される。エネルギー分解能が良い、出力パルスが速い、検出効率が高い等の特徴を持つ。

## 5. 天然に存在する放射能とは

放射性核種は、私たちの環境に広く分布している。その大部分は、天然に存在するもので、地球の誕生時から存在していたか、あるいは自然現象によって常時生じているものである。通常、その起源により、次のように分類される。

### (1) 一次放射性核種

一次放射性核種は地球の誕生時にすでに存在していたもので、十分長い半減期を持つために、現在においても存在する放射性核種である。最もよく知られているのは、 $^{238}\text{U}$  (半減期  $4.468 \times 10^9\text{y}$ )、 $^{232}\text{Th}$  ( $1.405 \times 10^{10}\text{y}$ )、 $^{235}\text{U}$  ( $7.038 \times 10^8\text{y}$ ) で、壊変系列を作る。また、壊変系列を構成しない核種として、 $^{40}\text{K}$  ( $1.277 \times 10^9\text{y}$ )、 $^{87}\text{Rb}$  ( $4.75 \times 10^{10}\text{y}$ ) などがある。

#### (2) 二次放射性核種

二次放射性核種は一次放射性核種の壊変によって生成する半減期の短い放射性核種である。

#### (3) 誘導放射性核種

誘導放射性核種は、地球上における天然の原子核反応の結果生成した放射性核種である。まず、地球上に絶えず降り注いでいる宇宙線による原子核反応がある。宇宙線が大気上層部で大気中の窒素、酸素やアルゴンの原子核に衝突し破砕反応を起こし、 $^3\text{H}$  (12.33y)、 $^7\text{Be}$  (53.29d)、 $^{10}\text{Be}$  ( $1.6 \times 10^6\text{y}$ )、 $^{14}\text{C}$  ( $5.730 \times 10^3\text{y}$ )、 $^{22}\text{Na}$  (2.602y)、 $^{28}\text{Si}$  (104y)、 $^{32}\text{P}$  (14.26d)、 $^{35}\text{S}$  (87.51d)、 $^{36}\text{Cl}$  ( $3.01 \times 10^5\text{y}$ ) などが生じる。 $^3\text{H}$ 、 $^{14}\text{C}$ は、天然水の移動拡散の研究や年代測定に利用されている。その他に、放射性鉱物中での核反応で生成する核種もある。

#### (4) 人工放射性核種

人工放射性核種は、核爆発実験や原子力平和利用などの人為的理由により地球上に広く分布するようになったものである。人工放射性核種には、 $^{90}\text{Sr}$  (28.78y)、 $^{137}\text{Cs}$  (30.07y) などの核分裂生成物や、 $^3\text{H}$ 、 $^{60}\text{Co}$  (5.271y)、 $^{65}\text{Zn}$  (244.3d) などがある。これらの人為的な原因から生じている放射性核種は、環境レベルに小さな付与的な寄与をしている。

### 6. 半導体検出器による大気浮遊塵の測定例

大気中に存在する核種としては、宇宙線生成核種、ラドンとその娘核種、地表等から舞い上げられた自然放射性核種である。宇宙線生成核種である  $^7\text{Be}$ 、ラドン娘核種である  $^{214}\text{Pb}$  (26.8m)、 $^{214}\text{Bi}$  (19.9m)、 $^{210}\text{Pb}$  (22.3y) は、 $\gamma$ 線の測定によって容易に測定することができる。これらの核種を利用して、大気や気団の動き、エアロゾルの移動についての研究が行われている。また核種によっては、放射性核種の持つ半減期を利用して、時間に対する情報も得ることが可能である。

Ge半導体検出器による測定結果の一例を図1に示す。測定試料は、福岡市(九州大学)で採取した大気からの降下物試料である。試料は、採取面積約 $0.5\text{m}^2$ の容器を屋外に設置し、降水を含む全降下物を1月間採集した。測定時間は約24時間である。各核種は固有の $\gamma$ 線を放出するため、 $\gamma$ 線のエネルギーから核種を同定することが可能であり、高い分解能を持つGe半導体検出器を利用すれば容易に核種の弁別ができる。 $^7\text{Be}$ 、 $^{210}\text{Pb}$ 、 $^{40}\text{K}$ 、その他のウラン系列、トリウム系列の核種のピークが存在している。

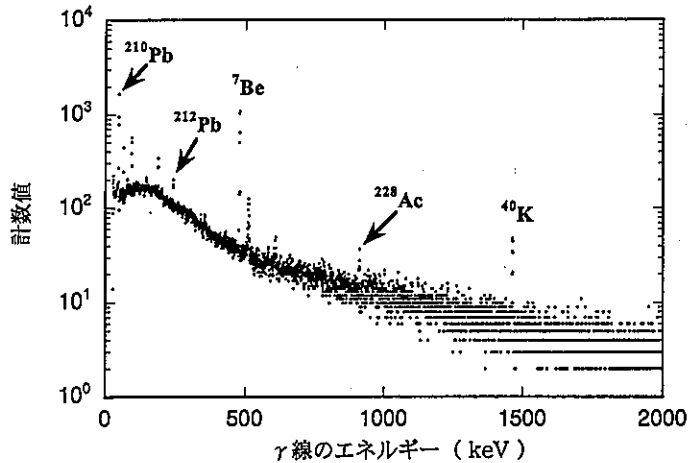


図1 ゲルマニウム検出器によるγ線スペクトルの測定結果の一例

1994年8月から、九州大学アイソトープ総合センターにおいて、月間の大気降水物試料（降水を含む）を集め、大気上層を発生源とする $^7\text{Be}$ と地表を発生源とする $^{210}\text{Pb}$ の濃度を測定している。測定結果を図2に月間降水量と共に示す。月間降水量は、 $^7\text{Be}$ が $1.11\sim 11.54\text{ Bq/m}^2/\text{d}$ 、 $^{210}\text{Pb}$ が $0.19\sim 1.31\text{ Bq/m}^2/\text{d}$ の範囲で変動している。年平均降水量はどちらも大きな変動はないが、図から明らかなように、3月から5月にかけての春に降水量が多くなる季節変動が観測される。また、冬季にも降水量が多くなる時期もあった。両核種とも同様な季節変動をしていることから、発生源の相違に関わらず、その挙動と除去機構は同じであると考えられる。核種の挙動は、すなわち付着しているエアロゾルの挙動である。エアロゾルは、太陽光の放射バランスに影響を与える因子の一つであり、地球温暖化等の地球環境変動予測・評価においては重要である。このように、自然に存在する放射性核種を利用して、環境変動を追跡することが可能となる。

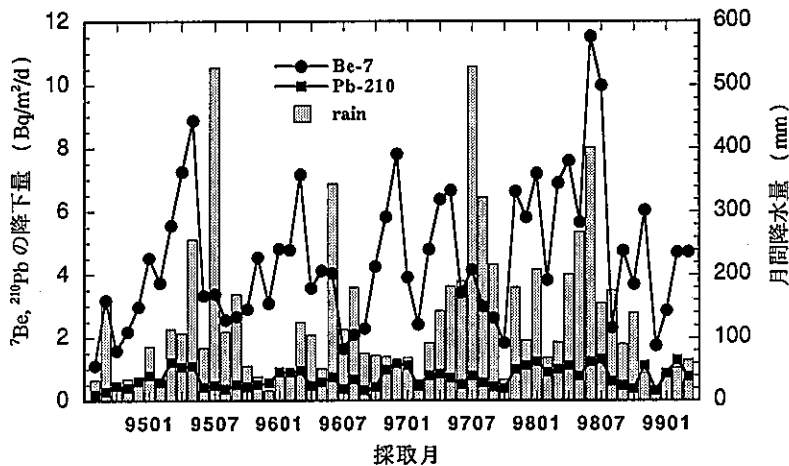


図2 福岡における $^7\text{Be}$ 、 $^{210}\text{Pb}$ の降水量と月間降水量

## 表面ゾルゲル法を用いる高感度な分子認識デバイスの開発

工学研究科 物質創造工学専攻 一ノ瀬 泉

### 1. はじめに

分子インプリント法は、架橋重合によりゲスト分子の回りを固定し、分子のサイズや形状、官能基の位置などを記憶させる方法である。鑄型分子を除去すると、その分子構造を反映した空孔が生じ、ゲスト分子の選択的な取り込みや化学反応が促進される。このような研究の歴史は古く、Dickeyはシリカゲル中での色素分子のインプリントを1949年に報告している<sup>1)</sup>。1970年代以降、架橋型高分子をマトリックスとする研究が盛んに行われ<sup>2)</sup>、分離、分析、触媒などの分野で幅広い応用が展開されている。

インプリント法を分子認識デバイスとして利用する場合、速く高感度な応答特性が求められる。また、生物由来の比較的大きな有機分子をターゲットとする場合、認識部位を固/液界面近傍に構築することが必要となる。このため、高分子超薄膜や吸着単分子膜をマトリックスとするインプリント法の開発が盛んに研究され、これらの高感度な検出手法との組み合わせが模索されている。我々は、「表面ゾルゲル法」を用いてナノ厚みの酸化物ゲル薄膜を作成し、分子インプリントのマトリックスとして利用している。ここでは、チタニアゲル超薄膜の優れた分子認識特性ならびに水晶発振子 (QCM) を用いた低濃度ゲスト溶液中での in-situ 検出法について紹介する。

### 2. 表面ゾルゲル法を用いる分子インプリント

表面ゾルゲル法は、金属アルコキシドの化学吸着と表面の加水分解を繰り返し、ナノ厚みの酸化物ゲル薄膜を逐次積層化する手法である<sup>3,4)</sup>。そのゲル超薄膜中には、様々な有機分子を高濃度に取り込むことができる<sup>5)</sup>。Fig. 1には、そのプロセスを模式的に示す。メルカプトエタノールで修飾した金電極 QCM をチタンブトキシドとアゾベンゼン色素 (C<sub>6</sub>AzoCO<sub>2</sub>H, Fig. 3参照) の混合溶液に浸漬し、有機溶媒で洗浄後、表面を水で加水分解する。この操作の繰り返しにより、チタニアゲル中にアゾベンゼン色素が導入される。薄膜の規則的な成長は、発振子の振動数変化からモニターできる<sup>6)</sup>。Fig. 2には、逐次吸着における UV-vis スペクトル変化を示す。250 nm 付近のチタニアゲルの吸収ならびに 358 nm のアゾベンゼン色素の吸収は、少なくとも 20 サイク

#### 4. まとめ

表面ゾルゲル法で作成されたチタニアゲル超薄膜は、分子インプリントの優れたマトリックスとなる。また、水晶発振子法は、微量なゲスト分子の結合に対し高感度な検出を可能にする。最近、本手法が $10\mu\text{M}$ 程度の水溶性ペプチドにも適用できることが示され、糖のエナンチオマー識別やアミノ酸の不斉認識にも応用できることが明らかとなりつつある。表面ゾルゲル法により得られるナノ厚みの薄膜は、分子認識の速い応答特性に寄与し、そのフレキシブルなネットワーク構造は、サイズや官能基の位置を正確に記憶するために有効なものと考えられる。これらの知見に基づき、タンパクを含めた生体高分子の認識に関する研究が、現在我々の実験室で進められている。

#### [文献]

- 1) F. H. Dickey, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **35**, 227 (1949)
- 2) G. Wulff, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 341 (1972)
- 3) I. Ichinose, H. Senzu, T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 831 (1996)
- 4) I. Ichinose, H. Senzu, T. Kunitake, *Chem. Mater.*, **9**, 1296 (1997)
- 5) I. Ichinose, T. Kawakami, T. Kunitake, *Adv. Mater.*, 535 (1998)
- 6) S. -W. Lee, I. Ichinose, T. Kunitake, *Langmuir*, **14**, 2857 (1998)
- 7) S. -W. Lee, I. Ichinose, T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 1193 (1998)

ここで述べた研究成果の一部は、文部省科学研究費 COE 形成基礎研究費 (#08CE2005) によって行われた。



★★★ お 知 ら せ ★★★

○新設装置の紹介

下記の装置が工学分室（箱崎地区）に設置されています。

本装置は、化合物、混合物、試薬に混入又は付着した不純物元素の同定、希土類など他の手法では確認しにくい元素の分析に有効です。定量分析は、標準試料を用いる検量線法と、理論蛍光X線強度を使用するFP（Fundamental Parameter）法が利用できます。非破壊で、試料の状態を問わず（固体・液体・粉体）測定可能ですので、どうぞご利用下さい。

型 式： 島津エネルギー分散型蛍光X線分析装置 EDX - 800

測 定 対 象： 固体・液体・粉体

測定雰囲気： 大気・真空・He

測 定 範 囲： C ~ U

・ X線発生部

X 線 管	Rh ターゲット
電 圧	5~50 kV
電 流	1~1000 $\mu$ A
冷却方式	空冷（ファン付）
照射面積	10mm $\Phi$
1次フィルタ	5種自動交換

・ 検出器

型 式 Si (Li) 半導体検出器

利用料金： 800円/時間