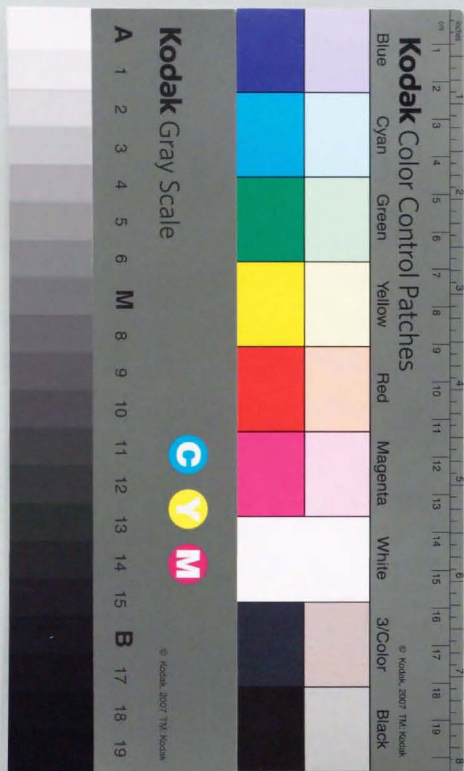


アラニン／E S R 線量測定  
システムの開発に関する研究

小 嶋 拓 治



①

アラニン／E S R線量測定  
システムの開発に関する研究

平成5年11月

小嶋 拓治



## 目 次

|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| 第1章 序 論 .....                       | 1  |
| 1.1 はじめに .....                      | 1  |
| 1.2 大線量放射線計測における問題点 .....           | 1  |
| 1.2.1 大線量域の放射線計測の現状 .....           | 1  |
| 1.2.2 現在用いられている線量計の特徴と問題点 .....     | 2  |
| 1.2.3 線量標準化の意義 .....                | 4  |
| 1.3 アラニン/ESR線量測定法 .....             | 5  |
| 1.3.1 アラニン/ESR線量測定法の特徴 .....        | 5  |
| 1.3.2 本研究の背景 .....                  | 7  |
| 1.3.3 本研究の目的と成果 .....               | 8  |
| 参考文献 .....                          | 10 |
| 第2章 アラニン線量計素子の成形成に関する研究 .....       | 19 |
| 2.1 緒 言 .....                       | 19 |
| 2.2 実験方法 .....                      | 20 |
| 2.2.1 アラニン試薬及びポリマー試料 .....          | 20 |
| 2.2.2 試料の成形成方法及び手順 .....            | 21 |
| 2.2.3 $\gamma$ 線照射 .....            | 22 |
| 2.2.4 ESR測定 .....                   | 22 |
| 2.2.5 その他の測定 .....                  | 22 |
| 2.3 素子の材料・組成の検討 .....               | 22 |
| 2.3.1 素子材料としてのアラニン試薬 .....          | 22 |
| 2.3.2 アラニン結晶の大きさ .....              | 24 |
| 2.3.3 母材とするポリマー試料の選択 .....          | 24 |
| 2.4 素子の成形成に関する検討 .....              | 29 |
| 2.4.1 ロッド状素子の成形成 .....              | 29 |
| 2.4.2 フィルム状素子の成形成 .....             | 35 |
| 2.5 その他のポリマー母材・成形成方法との比較 .....      | 37 |
| 2.6 結 言 .....                       | 39 |
| 参考文献 .....                          | 39 |
| 第3章 ESR線量測定システムの開発 .....            | 61 |
| 3.1 緒 言 .....                       | 61 |
| 3.2 実験方法 .....                      | 61 |
| 3.3 主要なESR測定パラメータの検討 .....          | 62 |
| 3.4 トランスファー線量測定用「ESR線量測定システム」 ..... | 62 |
| 3.4.1 システムの概要 .....                 | 62 |
| 3.4.2 ESR装置部の諸特性 .....              | 64 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.4.3 測定プログラム                             | 67  |
| 3.4.4 自動試料交換機構                            | 68  |
| 3.5 アラニン線量計リーダー                           | 68  |
| 3.5.1 概念設計と製作                             | 69  |
| 3.5.2 ESR部の基本的諸特性                         | 70  |
| 3.5.3 アラニン線量計リーダーの諸特性                     | 70  |
| 3.6 ESR装置の感度校正方法の検討                       | 71  |
| 3.7 結 言                                   | 72  |
| 参考文献                                      | 73  |
| 第4章 アラニン/ESR線量測定システムを用いた放射線計測             | 89  |
| 4.1 緒 言                                   | 89  |
| 4.2 実験方法                                  | 89  |
| 4.3 ポリスチレン成形ロッド状素子による $\gamma$ 線線量測定      | 91  |
| 4.3.1 ブレドーズ                               | 91  |
| 4.3.2 線量応答特性                              | 91  |
| 4.3.3 精 密 度                               | 92  |
| 4.4 ポリエチレン成形フィルム状素子の $\gamma$ 線・電子線線量応答特性 | 93  |
| 4.5 ルーチン用アラニン/ESR線量測定                     | 94  |
| 4.6 線量応答に影響を与える諸因子                        | 94  |
| 4.6.1 照射温度の影響                             | 95  |
| 4.6.2 照射後の湿度の影響                           | 95  |
| 4.6.3 照射後の温度の影響                           | 96  |
| 4.7 アラニンに生じるラジカルの減衰機構の考察                  | 98  |
| 4.8 結 言                                   | 99  |
| 参考文献                                      | 100 |
| 第5章 トランスファー線量測定への応用                       | 117 |
| 5.1 緒 言                                   | 117 |
| 5.2 実験方法                                  | 117 |
| 5.3 $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線照射       | 117 |
| 5.4 ESR測定                                 | 117 |
| 5.5 結果及び考察                                | 118 |
| 5.6 結 言                                   | 118 |
| 参考文献                                      | 119 |
| 第6章 総 括                                   | 125 |
| 謝 辞                                       | 129 |
| 高線量測定法に関する主な研究発表                          | 130 |

## 第 1 章 序 論

### 1.1 はじめに

1895年のRöntgenによるX線の発見、1896年のBecquerelによるウランからの放射線の発見、続いて1898年のCurie夫妻による放射性物質ラジウムの分離を起点として、生物学的、化学的あるいは物理学的に特異な効果を与える放射線、及びその利用技術の研究開発が発展してきた。吸収線量（線量）は、放射線が物質に与える効果の尺度であり、物質に吸収される単位質量あたりの放射線エネルギー量である。身近な放射線利用関連の事項をこの線量（率）のレベルによってFig.1.1に示す。放射線の工業利用は、一般に行われている胃や歯のX線診断、及び癌などの放射線治療よりもさらに高い10 Gy以上の大線量域であり、主に $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線または0.1～数MeVの電子線を用いて、放射線滅菌、食品保存、プラスチック加工、植物品種の改良等を目的として行われている。これらの放射線利用は、先進国での工業化が進む一方で、発展途上国でも急速に進展しつつあり、この技術的、経済的利点、安全性についても広く認識されてきている。これらに関しては、放射線照射効果の有用性の研究と同時に、この効果の科学的な解明や制御に不可欠である、線量測定・評価法の確立が求められている<sup>1)</sup>。また、特に、照射製品の品質保証やその流通の観点から、計測・評価法について国内、国際間で共通な尺度を持つこと、すなわち、線量の標準化が重要となっている。

本研究は、 $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線または電子線を対象とした大線量域の吸収線量測定法の一つであるアラニン/電子スピン共鳴(ESR)線量測定法に関して、大別して以下の三項目の研究開発を行うことにより、簡便かつ精密な線量測定法を確立するとともに国内外における線量の標準化に寄与することを目的とした。

- (1) 同じ特性をもった素子の再現性ある供給を可能とするため、ポリマーを母材とした均質かつ均一な形状の線量計素子の開発。
- (2) ESR法を利用した線量計読み取りシステムの精密化と簡便化。
- (3) 上記の素子及び読み取りシステムを用いたトランスファー線量測定法の確立。

以下に、大線量域の放射線計測における問題点、本研究の背景、意義、成果等について概観する。

### 1.2 大線量放射線計測における問題点

#### 1.2.1 大線量域の放射線計測の現状

放射線の工業利用は、大線量域の放射線場を使用する特殊な分野であるために、



これまで需要のあったごく限られた線量(率)範囲や照射条件についての線量測定法しか開発されていない。近年、放射線滅菌等の工業利用のみならず、高エネルギー加速器施設や人工衛星等において使用される材料、機器部品類の模擬環境下での耐放射線性試験などの利用分野も拡大しており、これに伴って使用される放射線源や照射条件も多様化している。放射線利用の大線量域を分野によって分けると、Fig. 1.1に示すように、食品保存( $10^{-10^3}$  Gy)、放射線滅菌及び架橋などの高分子材料の加工( $10^4 - 10^5$  Gy)などの放射線プロセス、及び模擬環境下における材料、機器部品類の耐放射線性試験( $10^3 - 10^6$  Gy)などがあり、線量測定の対象となる線量(率)範囲はおおよそ10 Gy-100 kGy(100 Gy/h-100 kGy/s)である。また、これらに使用する線源も、 $^{60}\text{Co}$ ( $\gamma$ 線)、 $^{137}\text{Cs}$ ( $\gamma$ 線)、0.1-10 MeVの電子加速器(電子線、高エネルギー電子線の変換線)などであり、放射線照射場の特徴などの計測に関わる要因は多様である。

放射線滅菌、食品加工などの分野では、照射製品の健全性、安全性を保证するために、吸収線量が法的規制の対象となるため、プロセスの機械的な信頼性チェックとともに、線量測定による厳密な工程管理が重要である。また、放射線の工業利用の国際的な拡大にともなって、照射製品の輸出入も盛んになり、共通の尺度に基づいた厳密な品質(線量)保証が必要である<sup>2, 3)</sup>。したがって、これらのために高精度な線量計が求められている。

一方、原子力施設、高エネルギー加速器施設、人工衛星などの放射線場で用いられる電線ケーブル類、半導体素子などの材料、機器部品について、 $\gamma$ 線や電子線を用いた模擬環境下における耐放射線性試験を行うことにより、これらの寿命を予測することは、安全性や経済性の観点から重要である。このような寿命予測では線量測定の正確さが重要視されており、線質、線量率、照射時間、温度等の条件が異なる実環境下での照射効果を、線量に基づく共通の尺度で模擬環境下と比較し正確に評価することが必要となっている。このため、使用環境条件に左右されにくく、また長時間にわたる積算測定が可能な線量計が求められている<sup>4, 5)</sup>。

以上のように、利用する放射線や照射場の多様化に対応し、線質(主に $\gamma$ 線、電子線)、線量率、温度等の照射条件の影響を受けにくく、放射線工業利用分野に共通して用いることができる高精度な大線量測定法の確立が望まれている。

### 1.2.2. 現在用いられている線量計の特徴と問題点

これまで、大線量測定用に数多くの線量計が研究開発されてきたが、放射線の工業利用分野では、主としてTable 1.1及びTable 1.2に示す線量計が現在使用されている。それぞれの特徴と問題点を概観する。

ガンマ線用の基準となる線量計としては、溶液系の放射線化学反応を利用した

液体化学線量計、特に硫酸第一鉄(Fricke)線量計が国際的にもよく用いられており測定法の標準化も進んでいる<sup>6)</sup>。化学的手法は物理的手法に比べて容易であり、校正を行わなくても単位吸収エネルギー量あたりの反応量の指標であるG値を用いて線量計算ができるためと考えられる。kGy以上の線量では硫酸セリウム線量計やその改良法も行われており<sup>7)</sup>、最近では英国立物理研究所(NPL)からアンブル化した重クロム酸線量計素子なども有料頒布され使用されている<sup>8)</sup>。MGyレベルでは、グルコース溶液の放射線による旋光性の変化を利用した方法などもある<sup>9)</sup>。これらの多くは、アンブルなどに密封するために線量計の容積が大きく測定空間分解能を高めることが困難であること、通常線量範囲が非常に狭いため、この拡大には溶質イオン濃度や溶存酸素濃度が異なるものを幾種も必要とすること、基準となる線量計により校正をせずにG値から線量値を計算できるようにその方法全体の不確定さの評価がなく使用される危険性があることなどの問題がある。

指型空気電離箱は、電子線線量測定も含めて、放射線治療分野における低線量率照射場用の基準となる線量計測手段として、国際的にも広く用いられている。大線量域では、高線量率用の平行平板型自由空気電離箱<sup>10)</sup>及び固体電離箱(太陽電池線量率計)<sup>11)</sup>が普及してきている。放射線プロセスでは、コンベアによる移動照射が不可欠であり、電気的な同時測定はケーブル類の接続等に問題があり困難である。したがって、使用は基準的な測定に限られる。

ガンマ線の放射線プロセスにおけるルーチン線量測定では、無色透明<sup>12, 13)</sup>や赤色透明<sup>14)</sup>のポリメチルメタクリレート(PMMA)の放射線による色変化を利用した線量計が、取り扱い易くまた一般的機器である分光光度計を利用しているために、製品化されたものが広く使用されている。しかし、素子の製造のバッチ毎に应答の校正をする必要があること、線量範囲が狭いこと、及び照射前後の保存や照射中の温湿度の影響を受けやすいなどの欠点がある。

工業照射用エネルギーレベルの電子線の基準線量測定には、エネルギーフルエンスあるいはエネルギー束密度を測定するカロリメトリーと、粒子フルエンスあるいは粒子束密度を測定するファラデーカップの原理に基づく電子流密度測定器が用いられている<sup>15, 16)</sup>。これらは、測定器の材質や構造が熱容量、熱伝導性や電気伝導に影響を与えるためにその材質選択と製作が非常に難しいこと、受感部中の深さによって吸収線量が急激に変化するような低いエネルギーの電子線を対象とするには受感部が厚すぎることなどの使いにくさがある。このため、主に後述のフィルム線量計の校正等の目的に用いられている。

電子線プロセスのルーチン線量測定には、プラスチックあるいはその含有した染料の放射線による着色・退色を利用した厚さ数10~数100  $\mu\text{m}$ のフィルム線量計が主に使用されている。これらは光学的に読み取るため、高分解能の二次元線量

分布測定ができる利点があり、イオンビームの線量分布測定への応用も進められている<sup>17)</sup>。国内でよく用いられている三酢酸セルロース(CTA)線量計<sup>18, 20)</sup>は、厚さ125  $\mu\text{m}$ のテープ状またはシート状フィルムで、低エネルギーの電子線や重荷電粒子線などの飛程の短い放射線用に、厚さ30  $\mu\text{m}$ のフィルムも試作されている。照射中、照射後に酸素の影響を受けること、線量率効果があるなどの欠点がある。

米国国立標準技術研究所(NIST)を中心に系統立った開発が行われているラジックロミック線量計(RCD)では、放射線で発色する染料と母材としてのプラスチックの種々の組み合わせが試みられ、フィルム状以外に、紙状、溶液状、及び光導波管のアンプル状の線量計素子も開発されている<sup>18, 19)</sup>。中でも、ナイロンにルウコシアニド色素を含有させたFMT-60は、放射線による着色が照射後も安定であること、また素子の厚さが10  $\mu\text{m}$ あるいは50  $\mu\text{m}$ と薄いこと、物質中の深さ方向の線量分布測定などにおいて分解能が高いことなどから、国際的に $\gamma$ 線や電子線の線量測定に用いられている。しかし、紫外光に感じ易く暗室操作が必要であること、湿度依存性が比較的大きいこと等の問題点がある。

熱ルミネッセンス線量計(TLD)は、放射線障害防護の目的で用いられているLiF,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BeO}$ 等<sup>21)</sup>が大線量域まで使用可能であるが、線量応答の素子間でのばらつきが他の線量計に比べて大きいこと、大線量でスーパーリニアの傾向を示すことなど欠点があり、積極的に利用されていない。また、国内ではほとんど研究も使用もされていないが、糖類やアミノ酸を水溶液に溶解したときの発光現象を利用したライオルミネッセンス線量計(LLD)<sup>22)</sup>は、大線量域まで直線的な線量応答を示すこと、素子材料が有機物質等価であることなどの利点がある。しかし、TLDと同様に素子間のばらつきが大きいこと、線量応答が照射及び測定の環境パラメータの影響を受け易いという欠点がある。

以上のように、これまで広く普及していた液体化学線量計は、測定可能な線量範囲や照射条件が限定されるうえに取扱いが簡便でないこと、また、フィルム線量計を始めとする有機物質を利用した従来の固体線量計は、製造のバッチによって感度が大きく異なること、着色等の線量応答値が照射後時間とともに変化(フェーディング)すること、温度、湿度などの環境条件を受け易いこと、及び測定できる線量範囲が広くないことなどから、現在の多様な需要に対応することが困難である。

### 1.2.3 線量標準化の意義

一方、放射線の工業利用の拡大にともなって、国内あるいは国際的に線量基準の統一の標準化が重要となってきた。線量計測の体系の中では、Fig.1.2に示すように、通常使用しているルーチン線量計は、照射施設・機関の基準とする線

量計で校正され、その基準とする線量計は国家標準もしくは国際的標準で校正されているといった、計測標準に対する適応性(トレーサビリティ)をもつことが基本的な要求される<sup>23)</sup>。放射線治療分野では、古くから空気電離箱を用いたトレーサビリティシステムが定着しているが、放射線工業利用分野では、照射製品の流通上線量値が法的に規制を受ける滅菌プロセスなどが現れてから、その確立の重要性が認識され始めた。これまでのトレーサビリティシステムでは、電離箱などの基準となる線量計あるいは測定システム一式を標準機関に持ち込み校正を行ったが、この方法に代わって、実際の照射条件下で使用できる小型の固体線量計素子を郵送し、照射機関で照射して正確な線量の値づけを行う、あるいは、ルーチン線量計の線量応答特性の校正を行うために、間接的に標準との比較校正を行う方法(トランスファー線量測定)が行われ始めている。これに使用される高い安定性と精密度をもち郵送等の取扱いが容易である線量計をトランスファー線量計という。Table 1.3にトランスファー線量計として望ましい特性を示す<sup>24)</sup>。

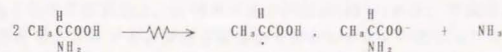
トランスファー線量計は、線量基準をもたない施設や線量校正が容易でなかった測定手段に線量基準を与えたとともに、各施設間の線量相互比較をも容易にする。また、対象とする線質の標準照射場を設定することが困難であっても、線質効果やエネルギー依存性等の線量計の特性が十分に明らかにされていれば、線質が異なる放射線間であっても $\gamma$ 線を基準とした線量標準化が可能である。このような目的には、照射中の温湿度などの雰囲気の影響を受けにくくあるいはフェーディングがなく、 $\gamma$ 線を基準として異なる線質の放射線線量を共通に評価できる線量計が望まれている。

## 1.3 アラニン/ESR線量測定法

本論文では、このような大線量計測の多様な要求を満たす最も有望な線量測定法としてアラニン/ESR線量測定法に着目し、その確立及び応用に関する研究を行った。以下に、線量測定法の特徴、本研究の背景、目的、成果について簡単に述べる。

### 1.3.1 アラニン/ESR線量測定法の特徴

アミノ酸の一種であるアラニンは、放射線照射により結晶中に室温で安定なラジカルを生じることが知られている<sup>25-27)</sup>。



このラジカル濃度は線量に比例するので、ESR法によるラジカル濃度の定量に



より逆に線量を求めることができる。

1962年に、Bradshawらは、アラニン結晶粉末をチューブに詰めた素子を用いて、 $\gamma$ 線、X線、 $\beta$ 線、陽子線に対する特性を調べ、広い線量測定範囲をもつ線量計として有用であることを示した<sup>35)</sup>。1971年に、Bermannらは、パラフィン素材とした固形素子を製造し、再現性あるESR測定を可能とするとともに、未照射素子のゼロ線量応答(ブレードズ)の評価、線量計の特性として光子線に対するエネルギー依存性や中性子線線量測定への応用研究を行った<sup>36)</sup>。これと同様の組成の線量計素子を用いたドイツ放射線環境防護研究所(GSF)のRegullaらは、計測の観点からさらにESR法を含めて精密度を徹底的に追及した系統立ったアラニン/ESR線量測定法の研究を行い、これまでの線量計に比べアラニン線量計は以下のような非常に優れた基本的特性をもつことが明らかにした<sup>28), 32)</sup>。

- (1)精密度が高いこと
- (2)線量測定範囲が広いこと
- (3)線量率やエネルギー依存性が少ないこと
- (4)生体組織に近い組成をもち標準照射場で校正し易いこと
- (5)温度、湿度等、環境条件の影響を受けにくいこと
- (6)線量応答が照射後も安定で、積算線量測定が容易であること
- (7)読み取りによって情報が消失しないため、繰り返し測定が可能であり、素子を記録として保存できること

アラニン/ESR線量測定法は、これまで線量の厳密な校正に用いられてきたカロリメーター、空気電離箱あるいは、硫酸第一鉄溶液に代わり、これらと同等の高い精度と安定性をもち、しかも取扱易い、基準となる線量計として位置づけることができると考えられる。放射線滅菌プロセスにおける工程管理のための線量測定にも、環境条件の影響を受けにくく、素子を線量保証記録として保存できる利点がある。また、放射線場で使用される材料機器部品等の低線量率、長時間照射による耐放射線性試験における積算吸収線量測定にも応用できる。

アラニン線量計は、受感体が有機物質でありながら、高い精密度をもち、照射中照射後の環境条件の影響を受け難く、線量応答が安定であるという優れた基本的特徴をもつだけでなく、上述のトランスファー線量計として望ましい特性をも備えているため、Regullaらは、トランスファー線量測定への応用を検討した<sup>33)</sup>。この結果に基づき、国際原子力機関(IAEA)は、GSFの協力を得てアラニン線量計を用いた国際線量保証サービス(IDAS)を1985年より開始し、その有用性を示した<sup>34)</sup>。

これらに並行して、1966年のHenriksenらによって報告されたアミノ酸の重粒子放射線の照射効果研究<sup>35)</sup>に基づき、Hansenらによる重粒子線に対する線量応答性及びトラック構造理論による照射効果の解析<sup>36), 37)</sup>、1982年以降のWaligórski<sup>38)</sup>、

池添<sup>39)</sup>、勝村ら<sup>40)</sup>、Schraube<sup>41)</sup>、Galindo<sup>42)</sup>による中性子線量測定への応用などが行われた。誘導放射能が低いため中性子線場の線量測定、あるいは母材中の水素やボロン含有量を要した素子の応答の違いを比較することによる $n-\gamma$ 混成場における弁別測定、及びフィルム状素子により電子線、重荷電粒子線などの線量測定への応用の可能性もある。ESRイメージングなどフィルム状素子中のラジカル二次元分布測定法の開発によって、電子線や重粒子線の照射場での線量率分布測定に用いることも可能と考えられる。

### 1.3.2 本研究の背景

アラニン/ESR線量測定法は、以上のように、特に高線量域において非常に多くの優れた基本的特徴をもつ線量測定法であり、数多くの研究がなされているが、以下の問題点があり、標準となる測定法の確立及びそのトランスファー線量測定などへの実用化は容易ではない。

- (1)同じ線量計特性をもった均質な素子及び精密なESR測定を可能とする形状の均一な素子を大量に再現性良く製造することが困難であること。
- (2)電子線などの飛程の短い放射線に应用するために不可欠である薄いフィルム状素子の成形が困難であること。
- (3)読み取りに用いるESR装置及び測定手順が簡便でなく、十分な測定再現性を得ることが非常に困難であること。

(1)について、母材としてパラフィン<sup>28), 39-44)</sup>、セルロース<sup>45)</sup>などが用いられた。1986年に小嶋らは、ポリマーを母材とすることにより、成形できる素子形状に自在性を付加しかつ法精度の高い素子の成形方法を示した<sup>46)</sup>。これに続き、小嶋<sup>46)</sup>、Janovský<sup>47), 48)</sup>、Solier<sup>49)</sup>、Hansen<sup>50)</sup>、Coninckx<sup>51)</sup>、Yinfen<sup>52)</sup>、立石<sup>53)</sup>などが形状は異なるがポリマーを母材とする素子を製造し、線量計の特性及びその応用に関する研究が行われた。ポリマーを母材とすることの利点は、素子中のアラニンの分散が均一であること、形状が均一な素子が製造できること、これにより測定法全体の精密度を高めることが可能であること、及び線量計の特性が同じ素子が常に供給できることである。しかし、この成形にともなう母材の使用や成形工程によりブレードズの増加が不可避であり、特に低線量域における精密度を高めるためには、この低減が必要である。

(2)について、小嶋らはポリマーを母材とする利点としてフィルム素子の成形を示唆した<sup>46)</sup>が、Janovský<sup>46), 47)</sup>らは、厚さ200 $\mu$ m程度のフィルム状素子を成形しその電子線に対する基本的な線量応答特性等を明らかにした。しかし、ESR測定時におけるキャピティ内の試料の位置や方向の影響等により測定の再現性を高めることが困難であるなどの欠点がある。

(3)について、ESRスペクトロメーターは、化学分析や定量を目的とした多くの機能をもっており、この調整にともない不確定さが増大すること、また価格が高いという欠点がある。アラニン線量計の読み取りのみを目的とすれば、測定線量範囲で線幅が変わらないことを利用して、そのラジカルの相対濃度として中央ピークの高さを用いる簡便法をとることができ、二重積分の計算に関わる誤差を含まず高精度度が得られること、及びピーク近傍のスペクトルのみの測定で済むため測定時間を短縮できること等の利点がある。さらに、素子試料が均質かつ一定形状であれば、ESR測定に必要な調整パラメーターを特定し減らすことできるために、ESR分析装置ではなくESR法を利用した線量計リーダーとして単機能化し、より精密な読み取りを簡便、小型かつ廉価な装置で実現できると考えられる。このことから、小嶋らは、アラニン線量計の読み取りのみを目的とした装置、システムの開発研究を進めた<sup>6,7)</sup>。

最近では、考古学的年代推定を目的とした化石、鉱物類のESR信号からの自然放射線被曝量<sup>8,9)</sup>測定、毛髪、衣類、ボタンのESR信号を利用した放射線事故時の人体被曝線量の推定<sup>10,11)</sup>や放射線照射処理された食品の検知<sup>12)</sup>等にもこのESR法の応用が研究されている。このような分野では、オンサイトでの簡便な測定が望まれており、永久磁石を利用した廉価な小型ESRスペクトロメーターの開発<sup>13,14)</sup>とともに、コンピュータ制御による測定の自動化などが進められ、簡便な操作のESR装置の開発も進められている<sup>15)</sup>。これらの設計概念や技術を上述のリーダーの開発に利用することも可能と考えられる。

また、これらとともに、試料中のラジカルの濃度分布測定を目的としたESRイメージング<sup>16)</sup>の技術開発が進められており、これが高い分解能で達成されると、アラニン線量計を利用した二次元線量分布測定も可能である。

アラニン線量計の読み取りについては、このESR法のほかに、水に溶解してルミネッセンスを測定する方法(ライオールミネッセンス)<sup>17,18)</sup>、及び溶解後のアンモニウムイオン濃度をイオン電極を用いて定量する方法<sup>19)</sup>も提案されているが、測定にともなう操作が多いこと、測定時の溶液の温度等環境条件の影響を受け易いこと、また測定に時間を要することなどの欠点があり実用化は困難であると考えられる。

### 1.3.3 本研究の目的と成果<sup>8,12)</sup>

本研究は、優れた特徴をもつアラニン/ESR線量測定法を実用的に確立し、ひいては国内における高線量域のトレーサビリティ体系の構築に寄与することを目的とした。1.3.2で述べた問題に対応して、素子及びESR線量測定システムそれぞれに関して行った本研究の目的及び過程をFig.1.3に示す。すなわち、高精度

の基準測定法からルーチン線量測定法へ、またトレーサビリティをもつ線量測定法から電子線線量測定法へ、素子及び線量計リーダーの開発研究を進めた。

第二章では、1.3.2における問題点(1)(2)を解決するため、母材としてポリマーの使用に着目して、飛程の異なる放射線に対応した、ロッド状及びフィルム状素子等の製造に関する研究を行った。ロッド状素子については、トランスファー線量測定及びルーチン線量測定をそれぞれ目的とした素子を開発した。この過程において、ポリマー種、組成、添加剤、及び温度等の成形条件が、成形した線量計素子のブレドーズ、照射前後のESRスペクトル特性、その線及び電子線に対する線量応答特性に与える影響、ESR測定における素子の形状及びキャビティ内の試料の位置や方向が測定の再現性に与える影響等について明らかにするとともに、キャビティ内でのフィルム状素子の固定法の改良なども示した。

第三章では、上記問題点(3)について、ESR装置を分析機器でなく計測器としての観点から捉え直し、また、上述の均質かつ均一形状の線量計素子の製造により、ESR測定条件を特定することが可能となったため、簡便かつ精密度の高い線量計専用リーダーの開発を目的とした。この研究の第一段階として、簡便化、高精度化を目的として、市販のESR装置を改造し、コンピュータ等と接続によってESR測定の自動化、線量リーダー機能としての線量換算ソフトウェア作成を行った。さらに、この知見に基づき、放射線加工分野におけるルーチン線量測定のため、システム化した簡便な小型リーダーを概念設計、試作するとともに、この過程で、装置特性の把握により、読み取りに最適な測定条件を見だし、試料固定法の改良等による再現性の向上、及び線量換算のソフトウェアの開発を目的とした。また、装置の時定数と変換速度等の関連から測定時間の短縮化を、またESR信号強度が低くノイズを含んだESRスペクトルに対する平滑化処理等による測定の高精密化を行った。これらにより、簡便かつ高精度なシステム及び簡便な小型線量計リーダーが製作できることを示した。

第四章では、上記において確立した方法について、各形状の線量計素子の線及び電子線に対する線量応答性を明らかにし、ロッド状素子をトランスファー線量計に應用することを目的として、照射中の温度湿度依存性及び照射後の線量応答安定性について線量等との関連において明らかにした。さらに、アラニンに生成するラジカルの放射線照射中及び照射後の保存温度依存性に関する特性試験結果に基づき、ラジカルの挙動の解析を行い、この機構についての考察を行った。

第五章では、このシステムを国内における高線量域線量相互比較実験等に適用し、トランスファー線量計としての有用性の検証、国内のトレーサビリティ体系構築の可能性を明らかにした。この結果、本研究によるアラニン/ESR線量測定法は、国内外の高線量域における線量標準化において重要な役割を担うことの



できる方法であることを明らかにした。

また、第六章では、以上の結果を総括するとともに、今後の研究課題と展望を示した。

## 参考文献

- 1) McLaughlin, W.L., Boyd, A.W., Chadwick, K.H., McDonald, J.C. and Miller, A.: "Dosimetry for Radiation Processing", Taylor and Francis, London(1989)
- 2) Process Control Guidelines for Gamma Radiation Sterilization of Medical Devices AAMI Recommended Practice(1986)
- 3) IAEA Manual of Food Irradiation Dosimetry, Tech.Rep.Ser., No.178(IAEA, Vienna), (1977)
- 4) 後川昭雄, 大西功: 応用物理, 55, 225(1986)
- 5) Schönbacher, H. and Stolarz-Izyska, A.: CERN79-04, CERN79-08(CERN, Geneva)(1979)
- 6) Matthews, R.W.: *Int.J.Appl.Radiat.Isot.*, 33, 1159(1982)
- 7) 小嶋拓治, 羽田徳之, 田中隆一, 鷺野正光: JAERI M88-096(1988)
- 8) Sharpe, P.H.G., Barrett, J.H., and Berkley, A.W.: *Int.J.Appl.Radiat.Isot.*, 36, 647(1985)
- 9) 小嶋拓治, 神沢康弘, 田中隆一, 吉田健三: JAERI M87-201(1987)
- 10) Tanaka, R., Kaneko, H., Tamura, N., Katoh, A. and Moriuchi, Y.: STI/PUB/671(IAEA, Vienna), 203(1985)
- 11) Tanaka, R., Tajima, T. and Usami, A.: *Int.Appl.Radiat.Isot.*, 27, 73(1976)
- 12) Barrett, J.H.: *Int.J.Appl.Radiat.Isot.*, 33, 1177(1982)
- 13) Kojima, T., Haneda, N., Mitomo, S., Tachibana, H., and Tanaka, R.: *Appl.Radiat.Isot.*, 43, 1197(1992)
- 14) Whittaker, B., Watts, M.F., Wellor, S., and Heneghan, M.: STI/PUB/671(IAEA, Vienna), 293(1985)
- 15) Tanaka, R., Sunaga, H. and Agematsu, T.: STI/PUB/671(IAEA, Vienna), 317(1985)
- 16) Tanaka, R., Sunaga, H. and Kojima, T.: STI/PUB/846(IAEA, Vienna), 189(1991)
- 17) 須永博美, 上松敬, 田中隆一, 吉田健三, 河野功: *RADIOISOTOPES*, 37, 84(1988)
- 18) Humpherys, K.C. and Kantz, A.D.: *Radiat.Phys.Chem.*, 9, 737(1977)
- 19) McLaughlin, W.L., Humphreys, J.C., Radak, B.B., Miller, A., and Olejnik, T.A.: *Radiat.Phys.Chem.*, 14, 535(1979)
- 20) Tanaka, R., Mitomo, S., and Tamura, N.: *Int.J.Appl.Radiat.Isot.*, 35, 875(1984)
- 21) B.Baeyen, Coninckx, F., Maiyer, P., and Schoenbacher, H.: STI/PUB/671(IAEA, Vienna), 275(1985)
- 22) Puite, K.J. and Ettinger, K.V.: *Int.J.Appl.Radiat.Isot.*, 33, 1139(1982)
- 23) McLaughlin, W.L.: STI/PUB/671, 357(1985)
- 24) "High-Dose Measurement in Industrial Radiation Processing", IAEA Tech.Ser., No.205(IAEA, Vienna), (1981)
- 25) Regulla, D.F. and Deffner, U.: *Int.J.Appl.Radiat.Isot.*, 33, 1101(1982)
- 26) Miyagawa, I. and Gordy, W.: *J.Chem.Phys.*, 32, 225(1960)
- 27) Sinclair, J.W. and Hanna, M.W.: *J.Phys.Chem.*, 71, 84(1967)
- 28) Winegishi, A., Shinozaki, Y., and Meshitsuka, G.: *Bull.Chem.Soc. Japan*, 40, 1271(1967)
- 29) Samskog, P.O., Nilsson, G., Lund, A., and Gillbra, T.: *J.Phys.Chem.*, 84, 2819(1980)
- 30) Bradshaw, W.W., Cadena, D.C., Crawford, E.W. and Spetzler, H.A.W.: *Radiat.Res.*, 17, 11(1962)
- 31) Bermann, F., De Choudens, H. and Descours, S.: STI/PUB/269(IAEA, Vienna), 311(1971)
- 32) Regulla, D.F. and Deffner, U.: STI/PUB/567(IAEA, Vienna), 391(1981)
- 33) Regulla, D.F. and Deffner, U.: STI/PUB/671(IAEA, Vienna), 221(1985)
- 34) Nam, J.W.: STI/PUB/846(IAEA, Vienna), 397(1991)
- 35) Henriksen, T.: *Radiat.Res.*, 27, 676(1966)
- 36) Hansen, J.W., and Olsen, K.J.: *Radiat.Res.*, 104, 15(1985)
- 37) Hansen, J.W., Olsen, K.J., and Wille, M.: *Radiat.Prof.Dosim.*, 19, 43(1987)
- 38) Waligórski, M.P.R., Katz, R., Byrski, Sorna, T., Pasenkiewicz-Gierula, M. and Knaczyk, J.: Radiation Protection, (EUR7948), Vol.1, 498(1981)
- 39) Ikezoe, Y., Sato, S., Onuki, K., Morishita, N., Nakamura, T., and Katsumura, Y.: *J.Nucl.Sci.Tech.*, 21, 722(1984)

- 40) Katsumura, Y., Tabata, Y., Seguchi, T., Morishita, N. and Kojima, T.: *Radiat. Phys. Chem.*, **28**, 337(1986)
- 41) Schraube, H., Weitzenegger, E., Weiser, A. and Regulla, D.F.: *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 941(1989)
- 42) Galindo, S. and Urena-Nunez, F.: *Radiat. Res.*, **133**, 387(1993)
- 43) Bartolotta, A., Onori, S. and Pantaloni, M.: *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 1003(1989)
- 44) Arber, J.W. and Sharpe, P.H.G.: *Appl. Radiat. Isot.*, **44**, 19(1993)
- 45) Kojima, T., Tanaka, R., Morita, Y. and Seguchi, T.: *Appl. Radiat. Isot.*, **37**, 517(1986)
- 46) Kojima, T. and Tanaka, R.: *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 851(1989)
- 47) Janovsky, I., Hansen, J.W., Ceroch, P.: *Appl. Radiat. Isot.*, **39**, 651(1988)
- 48) Janovský, I.: STI/PUB/846(IAEA, Vienna), 173(1991)
- 49) Solier, T.J.L., Mosse, D.C., Chartier, M.W.T. and Joli, J.E.: *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 961(1989)
- 50) Coninkx, F., Schonbacher, H., Onori, S. and Bartolotta, A.: STI/PUB/846(IAEA, Vienna), 411(1991)
- 51) Yinfen, Z., Hongbin, P., Linqing, X., and Ruiying, Z.: *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 783(1990)
- 52) 立石恒夫, 小林敏和, 磯勝明, 曾根宏治, 真室哲雄: *RADIOISOTOPES*, **40**, 851(1992)
- 53) 池谷元何: "E S R(電子スピン共鳴)年代測定", アイオニクス(株), 東京(1988)
- 54) Grun, R.: *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 1045(1989)
- 55) Dalgarno, B.G. and McClymont, J.D.: *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 1013(1989)
- 56) Nakajima, T.: *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **33**, 1077(1982)
- 57) Bogl, K.W.: *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 1203(1989)
- 58) Ikeya, M. and Furusawa, M.: *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 845(1989)
- 59) Hara, H. and Ikeya, M.: *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 841(1989)
- 60) Nakanishi, A., Sugahara, N. and Furuse, A.: *Appl. Radiat. Isot.*, **44**, 357(1993)
- 61) 大野桂一編: "E S R イメージング = 電子スピン共鳴断層映像と応用 =", アイピーシー(株), 東京(1990)

- 62) Gupta, B.L., Bhat, R.M., Narayan, G.R., and Nilekani, S.R.: *Radiat. Phys. Chem.*, **26**, 647(1985)
- 63) Van Laere, K., Buysse, J., and Berkvens, P.: *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 885(1989)
- 64) 小嶋拓治, 田中隆一: *RADIOISOTOPES*, **41**, 320(1992)



Table 1.1 Reference dosimeters for high-dose range

| Dosimeter                     | Readout system                       | Useful dose range                         | Remarks                           |
|-------------------------------|--------------------------------------|---|-----------------------------------|
| ionization chamber            | ammeter                              | $10\text{-}3 \times 10^4$ (Gy/h)          | parallel-plate type, thimble type |
| solar-cell dose-rate meter    | ammeter                              | $10\text{-}10^5$ (Gy/h)                   | thimble type                      |
| ferrous sulfate               | UV spectro-photometer                | $40\text{-}2 \times 10^3$ (Gy)            | oxygenated solution, ampoule      |
| ceric-cerous sulphate         | UV spectro-photometer, potentiometer | $10^3\text{-}10^5$ (Gy)                   | aerated solution, ampoule         |
| potassium dichromate          | UV-visible spectro-photometer        | $5 \times 10^3\text{-}4 \times 10^4$ (Gy) | aerated solution, ampoule         |
| calorimeter                   | thermometer                          | $10^3\text{-}10^5$ (Gy)                   | mainly for EB                     |
| electron current densitometer | ammeter                              | $0.01\text{-}10$ (A/cm <sup>2</sup> )     | EB                                |

EB:electron beam

Table 1.2 Routine dosimeters for high-dose range

| Dosimeter                      | Readout system                       | Useful dose range (Gy)  | Remarks  |
|--------------------------------|--------------------------------------|---|--|
| dyed polymethyl-methacrylate   | UV-visible spectro-photometer        | $5 \times 10^3\text{-}5 \times 10^4$<br>$10^3\text{-}5 \times 10^3$<br>$1 \times 10^4\text{-}3 \times 10^3$ | Red Perspex 4034<br>Amber 3042<br>Gammachrome YR |
| undyed polymethyl-methacrylate | UV spectro-photometer                | $5 \times 10^3\text{-}5 \times 10^4$  | Radix RN-15                                      |
| ceric-cerous sulfate           | UV spectro-photometer, potentiometer | $10^3\text{-}10^5$  | aerated solution, ampoule                        |
| cellulose triacetate           | UV spectro-photometer                | $10^4\text{-}3 \times 10^5$   | FTR-125  |
| radiochromic dye film          | UV-visible spectro-photometer        | $10^3\text{-}10^5$  | FWT-60   |

Table 1.3 Properties of transfer dosimeter

Wide useful dose range

Energy independence

insensitivity to environmental extremes  
long-term stability of dose response after irradiationeasily calibrated  
Correctable systematic errorsStability  
Ruggedness  
Portability      Mailability

Mass produced in reproducible lots

Relatively inexpensive

Simple and reproducible readout system

| Gy<br>(Gy/h) | DOSE LEVEL          | APPLICATIONS OF IONIZING<br>RADIATION   |
|--------------|---------------------|---|
| $10^7$       |                     |   |
| $10^6$       | reactor level       | radiation hardness test   |
| $10^5$       | -----               |   |
| $10^4$       |                     | cross-linking   |
| $10^3$       | processing level    | radiation sterilization   |
| $10^2$       |                     | preservation of food  |
| $10^1$       | therapy level       | radiotherapy  |
| $10^0$       | -----               |   |
| $10^{-1}$    | inspection level    | non-destructive inspection  |
| $10^{-2}$    | -----               |   |
| $10^{-3}$    |                     | X-raying inspection   |
| $10^{-4}$    | protection level    | X-ray examination(one time)<br>cosmic-ray (one year)<br>RI exposure by food stuff |
| $10^{-5}$    | -----               |   |
|              | environmental level | RI exposure in atmosphere   |

Fig. 1.1 Dosimetry areas of applications

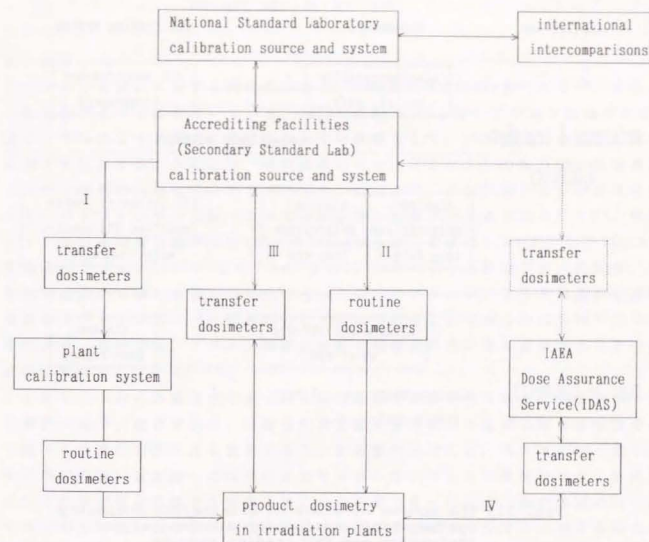


Fig. 1.2 A schematic diagram of traceability system for radiation processing dose level.

- (I) Transfer dosimeters calibrated at standard lab are delivered to the plants for calibration of irradiation field in plants, or of working routine dosimeters.
- (II) Transfer dosimeters (or stable routine dosimeters) are sent to standard lab by the plant for calibration of routine dosimeters.
- (III) Direct calibration of radiation processing by transfer dosimeters.
- (IV) International dose assurance service by IAEA for the country in which there is no national standard lab (solid lines) and dose inter-comparison between IAEA and standard labs (dotted lines).



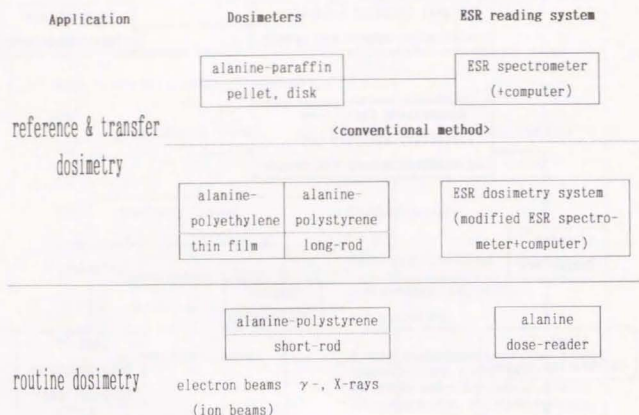


Fig. 1.3 The scheme of study on alanine/ESR dosimetry system which consists of alanine-polymer dosimeters and ESR reading systems.

## 第2章 アラニン線量計素子の成形に関する研究

### 2.1 緒言

アラニン線量計に関する研究の始点は、1962年のBradshawらであり<sup>1)</sup>、アラニン結晶粉末そのままを用いている。1972年にBermannらは、アラニン結晶中に生じるラジカルによるESR測定に影響を与えない母材として、パラフィンを用いた固形の素子を成形することにより、通常結晶粉末であるアラニンの取り扱いを容易にし、かつ測定の再現性を高める方法を見いだした<sup>2)</sup>。これ以降、多くの研究者により、パラフィンやセルロース等の母材を用いた素子が製造された<sup>3, 4, 5)</sup>。特に、ドイツ放射線環境防護研究所(GSF)のRegullaらは、組成比L- $\alpha$ -アラニン90wt%、高融点パラフィン10wt%、直径5 mm、長さ10 mmのベレット状素子が、精密度、安定性等において優れた基本的特性をもっており、アラニン/ESR線量計が基準線量計及びトランスファー線量計として有用であることを明らかにした<sup>6)</sup>。これらにより、現在では、アラニン線量計は最も精密度の高い固体線量計としてその応用が期待されている<sup>7, 8)</sup>。

しかし、これらの高精度な素子は実験室規模で製造されており、均質かつ一定の形状の素子、換言すれば、精密なESR測定を可能とする同じ線量計特性をもつ素子を大量に再現性良く製造することが困難だったこと、低エネルギー電子線等の飛程の短い放射線への応用に必要な厚さの薄いフィルム状素子など、目的に応じて形状が異なる素子を成形することが困難であったこと、また取扱いにおいてかどが欠け易いなど物理的強度や耐環境性等の点で不十分であったことなどの問題点があった。また、共振器内の素子の方向によりESR信号強度の変動が認められ、素子の成形方法やESR測定方法の改良が必要とされていた。

本研究では、上記の問題点の解決にあたり、特に、種々の形状の素子を成形すること、及び同じ特性をもつ素子を大量に再現性良く製造することを可能とする母材としてポリマーに着目した<sup>9)</sup>。母材としてのポリマーの特徴を、パラフィンとの比較においてTable 2.1に示す。いずれの点においても、素子の特性が改善し用途の拡大が期待できる。本章では、ポリマーを母材とした均質かつ形状が一定な素子の開発を目的とした、材料、組成、及び素子成形方法の検討について述べる。

線量計素子としては以下の特性をもつことが望ましい。

(a)測定可能な線量域の下限に影響する未照射時の信号(以下ブレドーズ)が小さく、かつそのばらつきが小さいこと。

(b)線量応答性の再現性が良いこと。

(a)は、試料の化学的構造などの性質の他に、試料中に含まれる不純物、外部から与えられた影響等の履歴に、また、(b)は、試料及び成形素子の形状、密度等の均一さ、特性の均質さ及びこれらの特性の安定性にそれぞれ依存する。

このことから、線量計の構成成分であるアラニン及びポリマー試料について、単独でそれぞれ以下の事項について、線量計の特性を調べた。

まず、上記の(a)に関して、アラニンについては、(1)旋光性、(2)試薬中の不純物、(3)粉砕や再結晶化の影響及び得られた結晶の粒径と形状、またポリマーについては、ポリマー自体のラジカル及び不純物、さらに、両者の混合物・成形体について、成形素子のブレドーズを調べた。次に、上記の(b)に関しては、試料の照射後の安定性、形状や密度等の均一性、特性の均質性に影響を与える組成比、成形方法及び成形条件、溶剤の添加等について検討し、成形性の優れた系を見いだした。また、このような系について、ブレドーズの原因となる特に混練・成形時に混入する金属不純物の寄与、混練・成形時の加工操作や加熱等により生じるアラニラジカルやポリマーのラジカルの寄与を低減するためには、流動性と粘着性を改善するための溶剤の添加及び加熱による酸化分解の抑制のための酸化防止剤の添加を検討した。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 アラニン試薬及びポリマー試料

アラニン試薬は、旋光性の異なるD-, L-, DL- $\alpha$ -アラニン(いずれも和光純薬工業(株)、特級)を用い、さらにDL- $\alpha$ -アラニンについては、製造メーカーの異なる他の特級試薬(協和発酵(株)、Fluka(スイス))も用いた。

アラニン結晶の細粒化に関しては、次の二つの方法で行った。機械的粉砕は、温度上昇が少ないピンミル型式微粉砕器(ホソカワ・マイクロ(株)、ACMバルベライザー)を用いて行い、スクリーンを用いないエアセパレータシステム方式によって分級した。再結晶は、室温でアラニンの過飽和溶液(アラニン結晶:蒸留水=1:10重量比)を調製し、これに0℃で徐々に非溶媒であるエチルアルコール(和光純薬工業(株)、特級)を加えることによって行った。得られた結晶はエチルアルコールで十分洗浄後ろ過し、約1か月間重量が一定となるまで自然乾燥した。

ポリマーには、主として、Table 2.2に示すように、ゴム系ポリマーとして、エチレンプロピレンゴム(EPR)、エチレンブテンターポリマー(EBT)、エチレンビニルアセテートコポリマー(EVA)、樹脂系ポリマーとして、低密度ポリエチレン(PE)、ポリスチレン(PS)、エチレンエチルアクリレートコポリマー(EEA)のそれぞれ三種

類を特に精製せず利用した。

さらに、アラニンとポリマーの混練・成形時に必要に応じて溶剤及び酸化防止剤を用いた。溶剤の選択にあたっては、ステアリン酸、ステアリン酸Ca、ステアリン酸Ba、ステアリン酸Zn、複合型ステアリン酸あるいは脂肪酸エステルを混練物に1wt%添加した。酸化防止剤として、2,6-ジ-*t*-4メチルフェノール(BHT)(アンテージBHT、川口化学(株))あるいはノクラック(#300)を混練物に0.1wt%添加した。

### 2.2.2 試料の成形方法及び手順

組成比や成形条件の検討における素子試料は、主に以下の手順で製造した。

#### (a)ロール混練

ロール回転数20 rpm、ロールギャップ1 mmの6インチテストロール(西村工機(株))上で溶解したポリマーに所定量のアラニン結晶粉末を少量ずつ加えながら約15分間均一に混練した。溶剤あるいは酸化防止剤を用いた場合は、アラニンとともに添加した。混練の温度は、ポリマー種で異なるが、120~170℃の範囲である。混練物を冷却し厚さ約1 mmのシート状とした。

#### (b)押し出し成形

上記の混練物を切断し、小型押し出し機(BRABENDER, MOD.FD0234H)に投入し、温度約150℃、スクリュウ回転数50 rpm、速度1 m/minで、直径3.0 mmのコード状に押し出し成形した。フィルム状試料は、同条件で、スリット状の金型を通して幅8 mmのテープ状に押し出し成形した。成形体が固化する前に外力を加えると、変形してE/S R測定等に支障をきたすため、成形体を直線状に引き取りながら成形した。

#### (c)プレス成形

(b)の後の二次成形としてのプレス成形は、プレス機(MARUYAMA, 80トン油圧プレス, 50 kg/cm<sup>2</sup>)を用いて行った。混練物の金型への粘着は、離型剤(シリコーングリースオイルコンパウンド、信越化学(株))を180~190℃で5時間金型に焼きつけることにより防止した。なお、この表面処理が、得られる線量計の特性に与える影響は認められなかった。

成形方法の比較に用いたフィルム状試料は、ポリマーとアラニンの混練物約2gを大きさ100 mm x 100 mmのシート状にプレスして製造した。



#### (d) 素子試料の切断

上記で得られたコード状、テープ状あるいはシート状の試料を、直径3 mm、長さ30 mm若しくは20 mmのロッド状、幅8 mm、長さ30 mmのフィルム状にそれぞれ切断し、線量計素子試料とした。

#### 2.2.3 $\gamma$ 線照射

ガンマ線照射は、日本原子力研究所高崎研究所の $^{60}\text{Co}$ 板状線源(375 mm X 450 mm, 5.80 PBq)を用いて行った。試料は、両側に十分な広さをもつ厚さ4 mmのアクリル板を置くことによって、電子平衡条件下で照射した。照射点における線量率の測定は、国家標準である電子技術総合研究所で校正した平行平板型電離箱を用いて行った<sup>1,2)</sup>。線量率は1 kGy/h(水換算)であった。照射中の温度は、17~27℃であった。

#### 2.2.4 ESR測定

ESR測定は、日本電子(株)製ESRスペクトロメータ(FE-3X)を用い、主に、中心磁場335 mT、マイクロ波4 mW、変調磁場1 mT及び0.2 mT(100 kHz)の条件で、室温で行った。固形及び粉末試料は、いずれも試料の長さが30 mmとなるように内径3.5 mm、肉厚0.5 mmの石英試料管に充填してESR測定し、必要に応じて重量の補正を行った。

#### 2.2.5 その他の測定

細粒化したアラニン結晶粉末は、電子顕微鏡(JEOL, JXA-733)により結晶粒径及び形状を観察した。ポリマー及び混練物の流動性の指標として用いたムーニ粘度(JIS K-6300準拠, 150℃)及びメルトインデックス(MI)(JIS K-7210準拠)は、ムーニ式ビスコメータ(島津製作所(株))、及びメルトインデクサー(TAKARA KOGYO, MIX-101-HB, 直径2.095 mm, 荷重20 kg)を用いてそれぞれ測定した。素子試料の厚さ及び重量の測定は、それぞれデジタル厚さ計(Ozaki MFG, Co., LTD, D-10)及び電子天秤(Sartorius, R200D)を用いて行った。

### 2.3 素子の材料・組成の検討

#### 2.3.1 素子材料としてのアラニン試薬

線量計素子材料としては、生成ラジカルが室温で安定であること、ESRスペクトルが十分に解明されてラジカル種が同定されていること、材料が微結晶粉末状で結晶の配向性等によるESRスペクトルの変化がないこと、及び純度の高い

材料が入り易いこと等が必要である。

二番目に分子量の小さいアミノ酸である $\alpha$ -アラニンは、放射線により、Fig. 2.1に示すような一次微分スペクトルを持つ、室温で安定なラジカルを生じる。このスペクトル形状は線量に依存しないため、ラジカル濃度に比例するスペクトルの中央ピークの高さを線量応答として用いることができる。また、 $\alpha$ -アラニンは高純度の結晶化が容易であり、安価な試薬が入手できる。このことから、アラニンは、素子材料の要件をいずれも満たしている。 $\beta$ -アラニン及びその他のアミノ酸は、ESRスペクトルの微細構造が複雑であるなどの点で不十分であり<sup>1,3)</sup>、最も分子量の小さいアミノ酸であるグリシンは類似の線量応答性をもつが、放射線誘起ラジカルが室温で十分に安定でないため、素子材料には適さない<sup>1,2)</sup>。

$\alpha$ -アラニンには、その旋光性の違いにより、 $D$ -,  $L$ -, 及び $DL$ -のラセミ体がある。放射線誘起ラジカルESRスペクトルの形状には、旋光性による差は認められなかった。 $10^2$ ~ $10^4$  Gy照射した時の線量応答をFig. 2.2に示すが、各アラニンの線量応答は、いずれも線量に対してほぼ同じ傾きをもつ直線となった。線量応答の絶対値の大きさは、 $D$ -> $L$ -> $DL$ -の順であり、 $D$ -と $DL$ -では10%程度の差があった。Bermannら<sup>2)</sup>及び赤星ら<sup>1,3)</sup>により、それぞれ $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線及び偏極・非偏極 $\beta$ 線に対して、同様に $D$ -> $L$ -> $DL$ -の感度差があることが知られているが、旋光性による線量応答値の差異は約5~20%とばらつきがある。例えば、和光純薬工業㈱の試薬では、試薬の結晶の平均粒径がこの順で小さくなっており、旋光性によるものだけでなく、粒径の違いによるラジカルの安定性も寄与していると考えられる。線量計材料としては、この絶対値の多少の差は、線量計の読み取り時にESR装置のゲインでカバーできる程度であるので、感度及び直線性の点では、いずれのアラニンも使用可能である。本研究では、形状が均一かつ均質な素子を製造するために、平均粒径が数10  $\mu\text{m}$ と小さく、母材との混練が容易である $DL$ - $\alpha$ -アラニンを使用した。

製造元の異なる $DL$ - $\alpha$ -アラニン特級試薬について、ブレドーズ及び線量応答を比較した。ブレドーズ値は、和光純薬工業㈱と協和発酵㈱が1.0~1.2 Gy相当、Flukaが1.5 Gy相当であった。これは、若干ながら純度や含まれる不純物の種類が異なるためと考えられる。また、線量応答の絶対値は和光純薬工業(株)が最も高く他社の試薬に比べて約10%の差があったが、いずれの試薬も線量に対し同じ傾き45°の直線となる応答曲線を示した。これらの値の差は試薬間で粒径が異なったためと考えられる。本研究では、若干ではあるがブレドーズが小さく、かつ線量応答値の高い和光純薬工業㈱の $DL$ - $\alpha$ -アラニンをを用いた。

### 2.3.2 アラニン結晶の大きさ

厚さ数100  $\mu\text{m}$ のフィルム状素子を得るには、混練の均一性から粒径数 $\mu\text{m}$ のアラニン結晶が必要である。特級DL- $\alpha$ -アラニン試薬(和光純薬工業㈱)は、大きいもので300  $\mu\text{m}$ 程度の粒径をもつため、機械的粉砕と再結晶の二つの方法による細粒化を行った<sup>14, 15)</sup>。試薬は特に精製せずに用いた。

Fig. 2.3に、粉砕で得られたアラニン結晶(以下粉砕アラニンと記す。)の電子顕微鏡(JEOL, JXA-733)観察による外観を、再結晶で得られた結晶(再結晶アラニンと記す。)の外観と比較して示す。粉砕アラニンは、平均粒径約12  $\mu\text{m}$ のブロック状、また、再結晶アラニンは、直径数 $\mu\text{m}$ 長さ約10~数100  $\mu\text{m}$ の針状であった。

粉砕アラニンでは、ESRスペクトルの中央部の形状がもとの試薬と若干異なるが、これは機械的衝撃によって結晶格子に歪が生じたためと考えられる。再結晶アラニンでは、未処理と全く違いはみられなかった。

粉砕アラニンのブレドーズ(未照射時のゼロ線量応答値)を、粉砕しないアラニンと比較してFig. 2.4に示す。線量応答値としてスペクトルの中央ピーク高さをを用いた場合は、アラニン結晶の粒径が300  $\mu\text{m}$ 以下では、粒径が小さいほど見かけの応答値は小さいが、二重積分値では粒径による差異は認められないことが報告されている<sup>2)</sup>。これは、ESR空洞共振器内の試料の結晶配向性及び密度の効果と考えられる。そこで、各粒径の範囲毎に分類した後、ピーク高さを比較した。粉砕により、いずれの粒径範囲においてもブレドーズは未処理のもの(ESR装置のノイズ寄与を含めて約0.3 Gy)に比べて、平均約1.5倍の増加がある。これは、機械的衝撃によってアラニン結晶中にラジカルが生成したこと、及び常磁性金属粉が粉砕機から混入したことによる影響と考えられる。

一方、再結晶アラニンでは、ブレドーズはもとの試薬の約1/3に低下するが、kGyレベルの線量を照射した時得られるESR信号は減衰がやや早い(2%/月)ことがわかった。前者は、もとの試薬に含まれるラジカルが水溶液とした際に再結合により消滅したためであり、また、後者は、結晶内に包括されている水分子がもとの試薬よりも多く、これがラジカルの消滅に寄与すること、及び結晶の粒径が小さいために結晶界面で環境にある水分子と反応し消滅する確率が高くなることによると考えられる。

後述するようにフィルム状素子製造のための結晶の細粒化の方法の選択は、成形性及び線量計特性との関連において行った。

### 2.3.3 母材とするポリマー試料の選択

母材としてのポリマーと粉末状アラニン結晶を、種々の組成比で均質に混練し、プレス、押し出し、射出等することにより、いろいろな形状に自在に成形するこ

とができる。Fig. 2.5に、ポリマーを用いて成形した種々の素子を示す。 $\gamma$ 線、X線用のロッド状素子、電子線、荷電粒子線用のフィルム状素子、高エネルギー電子線用板状素子、及び線量分布測定用のコード、シートあるいはテープ状の素子等のように、放射線の飛程に応じたいろいろな形状の素子が成形でき、また、同じ特性をもつ素子を大量に再現性良く製造することができる。

このような母材としては、以下のようなポリマーが適していると考えられた。

- 1)ポリマーは、共に線量計素子のブレドーズの原因となる不純物のラジカルの含有、及び素子の成形過程におけるラジカルの生成がないこと。
- 2)ポリマーは、放射線によりラジカルを生成しない、あるいは生成したラジカルが室温で速やかに消滅し、アラニン結晶中に生じるラジカルのESR測定に影響を与えないこと。
- 3)熔融ポリマーは、アラニンと均質に混練され、希望の素子形状に高い寸法精度で成形できること。

これらの要件を満たすポリマーとして、ガラス転移温度が室温よりも低く非晶質であるため、放射線によりラジカルが生成しても動き易いために室温では短時間に消滅するゴム系ポリマー、及び成形素子とした時の物理的強度等の物理的特性が期待できる樹脂系ポリマーを検討した。まず、加工温度がDL- $\alpha$ -アラニンの昇華温度より低い120~150℃程度であること、重合における金属性触媒などの添加剤の使用の有無、放射線により生成したラジカルがポリマー結晶内に長時間残留しないように、結晶性が低いもの、あるいは、芳香環をもつなどにより生成ラジカル量を微量に抑えられること等が適する要件と考え予備的な選択を行った。この結果、それぞれの系から、エチレンプロピレンゴム(EPR(D2P))、エチレンブテンポリマー(EBT)、エチレンビニルアセテートコポリマー(EVA)、及びポリスチレン(PS)、低密度ポリエチレン(PE)、エチレンエチルアクリレートコポリマー(EEA)の各3種類を有望な母材として選び、未照射及び照射ポリマーのブレドーズ、素子の成形性、成形素子のブレドーズ及び線量応答性などの特性試験を行った。

#### (1)未照射ポリマーのブレドーズ

未照射のゴム系及び樹脂系ポリマーのESRスペクトルをFig. 2.6に示す。いずれもESR信号強度が低いためにノイズが多い。樹脂系ポリマーであるPS、PE及びEEAと異なり、ゴム系ポリマーのEPR、EBT、及びEVAでは、合成過程で生じたポリマーのラジカルによると考えられるピーク(線量に換算するとEPR:4.0 Gy, EBT:1.5 Gy, EVA:2.5 Gy相当)が中心磁場335 mT付近に認められる。また、磁場掃引幅±250 mTの観測では、ゴム系ポリマーは、樹脂系ポリマーでは認められない、非常に平坦な曲線をもつスペクトルを示した。ゴム系ポリマーは、バナジウム等



の金属系触媒を用いたイオン重合で得られたものであり、樹脂系ポリマーは、このような触媒を用いないラジカル重合で製造されているためと考えられる。しかし、照射によりアラニン結晶中に生じるラジカルのESRSスペクトルは、線量計の読み取り使用する掃引幅 $\pm 10$  mT, Amp. 1~250で十分大きなスペクトルを与えることから、この程度のポリマーラジカルの影響は、アラニン線量計の母材とした場合にはきわめて小さく問題とならないと考えられる。しかし、高精度の線量測定や1~数10 Gyの低線量の測定を行う場合には、EPR, EBTのように未照射ポリマーにラジカルや金属系触媒を含むものは適当でない。

#### (2) 照射ポリマーのブレドーズ

ポリマーの放射線誘起ラジカルは非常に少ないので10 kGyを照射した時のESRSスペクトルをFig. 2.7に示す。Fig. 2.6との比較から、照射により、EEAを除いて、ポリマーラジカルが生成していることが認められる。しかし、EPR(O2P)を除き、EBT, EVAの照射によるラジカル生成量はごく僅かである。これを線量に換算すると、EPR(O2P):10 Gy, EBT:2.5 Gy, EVA:1.5 Gy, PS:15 Gy, 及びPE:10 Gyである。樹脂系のポリマーでは、室温でラジカルの減衰が早いと推定されるEEAを除き、照射により生成したラジカルが、結晶表面に残留するために大きく、またPSでは、さらにこれがフェニル基によって安定化するためと考えられる。

以上から、最も大きいPSを含め、後述する同線量照射したアラニン素子の線量応答に対するいずれのポリマーラジカルの寄与も、組成比を考慮すると3桁以上も小さく、kGyレベルの高線量域では無視し得る量であることがわかった。

#### (3) 素子の成形性及びその外観

2.2で述べた成形方法に従って混練、成形した、アラニン67wt%, 組成ポリマー33wt%の素子試料について、その成形性を調べた。熔融状態における流動性は、ポリマーの架橋度に依存するために、平均分子量でなく、メルトインデックスやムーニ粘度を指標とした。

ゴム系ポリマーを用いた場合のムーニ粘度は、Table 2.2に示すように、樹脂系ポリマーを用いた場合に比べ高く従って、流動性が高い。また、カーボンブラックの混合によるポリマー中のアラニン結晶粉末の分散の目視試験から、いずれのポリマーでも、比較的混合状態は良く、アラニンは均一に分散していることがわかった。直径3 mmのロッド状に成形した素子は、EPR, PS及びPEでは比較的滑らかな表面をもち、EBT, EVA, EEAを用いたものでは表面に波状突起があった。微小の波状突起は、素子の脱扱い時に欠落が予想されるため線量計としては適当でないが、後述する滑剤等の添加剤などにより、表面の特性の改善は可能と考えられる。

ゴム系ポリマーではEP, 樹脂系ポリマーではPSとPEが表面の滑らかさが要求されるロッド状素子に、脆さがなくやや柔らかいEVAとPEが薄いフィルム状素子に適していると考えられる。

以上の基本的な特性から、EPRを母材とした場合は成形性の点で比較的良好な条件であることが明らかであるが<sup>18)</sup>, EPRは柔らかくかつ木架橋のため圧縮等により塑性変形することから、素子として適当でない<sup>19)</sup>と判断された。しかし、Coninckxらは、全く同じ組成比 $\beta$ - $\alpha$ -アラニン67wt%, EPR33wt%からなる直径4.8mmのコード状素子を製造しており、直径0.2 mmのポリエステルファイバーを芯線として用いることによってこの欠点を補っている<sup>17)</sup>。また、Janovskýらは、組成比 $\beta$ - $\alpha$ -アラニン30wt%, EVA70wt%のフィルム状素子を押し出し成形で製造している<sup>18, 19)</sup>。素子の厚さを薄くするため、アラニン結晶の含有量を低くして混練物の流動性を高めているが、上述のようにポリマー自体の混練時の粘性が高いため、混練・成形時に金属不純物を取り込み易くブレドーズが高いことが推測され、ブレドーズは、線量応答曲線より約20 Gy相当と見積もられる。

#### (4) 成形素子のブレドーズとその線量応答特性

ポリマーとアラニンを上述の組成比で混練、成形した素子の未照射時のESRSスペクトルをFig. 2.8に示す。これから、いずれの素子においてもポリマーのみのスペクトル(Fig. 2.6)より大きなスペクトル強度を示した。いずれのポリマーも、金属不純物によると考えられるブロードなスペクトルのためベースラインの傾きが見られるが、樹脂系の場合はゴム系の場合の約1/3である。ポリマーのみに比べて数十倍もスペクトルが大きいのが、混練、成形時に機械や金型から混入する金属不純物によると考えられる。ゴム系ポリマーでは、ムーニ粘度からわかるように特に混練物の粘性が高いため、混練・成形過程で成形機械から金属不純物を取り込み易いと考えられる。このため、この寄与は、ポリマーに含まれる金属系触媒の寄与よりも大きいと考えられる。

樹脂系ポリマーは、ゴム系ポリマーと異なり、磁場335 mT付近にアラニン、あるいはポリマーのラジカルによると考えられるスペクトルが明確に認められる。樹脂系ポリマーの場合の未照射素子のブレドーズ(ベースラインの傾きを含む)は、ポリマー母材で表すとPS(7.0 Gy) > PE(1.2 Gy) > EEA(1.0 Gy)の順で大きい。ポリマー単独では認められなかったこれらのブレドーズは、混練時の機械的な力と加熱等によってアラニン結晶中あるいはポリマーに生じるラジカルによると考えられる。特に、PSの場合が大きいのは、熱分解して生成したポリマーラジカルが、フェニル基により安定化して残存しているためと推定される。

これらは、照射によって生成するアラニンのラジカルのピークと重なるため測

定誤差の原因となるため、後述する滑剤等の添加剤などにより、混練物の流動性の改善や熱分解を抑制しその低減を行う必要がある。

Fig. 2.9に各素子試料に1 kGy照射した時のESRスペクトルを示す。Fig. 2.9(a)は、磁場変調(以下Mod.と略す)0.2 mT、Fig. 2.9(b)はMod.1 mTである。照射によってポリマー中のアラニンに生成したラジカルは、Amp. 25 (Mod.1 mT)程度で十分な大きな強度をもつ。スペクトルの形状は6種類の素子間で全く同じであり、上述のゴム系ポリマーの場合の金属不純物等の影響もほとんど認められない。Mod. 0.2 mTで測定したスペクトル(a)を比較すると、母材によって中央のピークの形が異なっていることがわかる。すなわちPSを除いて、いずれのポリマーの場合も中央のピークの左側の方が大きい。アラニン単独では、中央ピーク右側が大きく、PSの場合はこのスペクトルの形状に近い。PSでは、ムーニ粘度(Table 2.2参照)が20と小さく、混練時にアラニン結晶にほとんど力が作用していないが、他のポリマーの場合では、ロールによる力がアラニンに作用し、結晶がごくわずかであるが歪むなどの影響があることが考えられる。しかし、Mod. 0.2 mTで認められるこの違いはMod. 1 mTではほとんど認められず、後述するMod. 1 mTでのESR測定による高線量測定では実際上問題とならないと考えられる。

線量率1 kGy/hで1, 10, 100 kGy照射した時の応答曲線は、いずれの素子も照射した線量に対して両対数で45°の傾きをもち、この線量域では上述したブレドーズやベースラインの傾きの影響は認められない。また、線量応答のばらつきも比較的小さく、特に、PSを母材とした素子は2%以内であった。これは、ムーニ粘度及びメルトインデックスが小さいため、アラニンとの混練がより均一であったことによると考えられる。

#### (5)母材として適したポリマー

ゴム系ポリマー及び樹脂系ポリマーを母材としたアラニン線量計素子について、上述の実験結果をまとめてTable 2.3に示した。

ゴム系ポリマーより樹脂系ポリマーが、中でも、PS次いでPEを用いた場合が成形性が良好である。未照射成形素子の特性では、ゴム系ポリマーの場合は、金属触媒を含むこと及び成形過程で金属不純物を取り込み易いことによるESRスペクトルのベースラインの傾きが非常に大きく、また樹脂系ポリマーの場合は、成形過程でアラニンあるいはポリマーに生成するラジカルのためにブレドーズがやや大きい。照射素子のESRスペクトルは、アラニン単独と比較して若干変形するものもあるが、特にPSの場合は比較の変形が少ない。線量応答はいずれのポリマーの場合も良い直線性を示し、特にPSではばらつきが小さい。

したがって、前述した線量計として望ましい特性である、(a)測定可能な線量域

の下限に影響するブレドーズ及びそのばらつきが小さいこと、及び(b)線量応答性の再現性が良いことを考慮すると、上記の結果から、ブレドーズが高く低線量域における線量測定範囲が狭くなる欠点があるとはいえ、素子の寸法精度が高く、取扱い易いアラニン線量計素子の製造が可能と考えられるPSが適していると考えられる。ベースラインの傾き、ポリマーラジカルによるブレドーズへの寄与などはいずれも後述の滑剤等の添加や混練、成形方法の検討により減少させることができると思われる。また、PEは、ESRスペクトルの変形が若干あるものの、PSに次いで加工性等が良く、後述する厚さの薄いフィルム状素子の製造には最も適していると判断した。

### 2.4 素子の成形に関する検討

#### 2.4.1 ロッド状素子の成形

前節で述べたように、ポリマーを母材としてアラニンを成形する際の成形条件や滑剤等の添加によって、線量計素子の外観を平滑にしたり、ブレドーズやESRスペクトルのベースラインの傾き等を減らすことが可能である。このことは、得られる線量計の寸法精度及びESR測定の再現性を高め、線量応答の素子間のばらつきを減らすことにつながる。

ここでは、γ線・X線の線量測定を目的とした、母材ポリマーにPSを用いたロッド状素子の成形方法を検討した。

#### (1)アラニンとポリスチレンの混合比

アラニン線量計素子を製造する場合、PSが多いほどアラニンとの混練物の流動性が良くなり混練及び成形が容易となるが、一方では、線量計として特に低線量域の線量測定に使用する場合にはアラニン含有量が多いほど強いESR信号強度が得られるために、S/N比が向上し測定精度が高くなる。そこで、アラニンとPSの混合重量比(アラニン/PS)を30/70~70/30と変化した組成で素子試料を押し出しによって製造し、その加工性及び線量応答性を調べた。

ブラベンダーによる押し出し成形では、アラニン混合比が50wt%以下になると流動性が良すぎるために、引き取りが困難である。しかし、混練性のものには70/30とアラニン含有量が多くなっても特に支障はない。さらに、アラニンの混合比を変えたときのESRスペクトルを調べた。混合比が30/70及び70/30の線量計素子を各々5 kGy照射して、Mod. 0.2 mT及びMod. 1 mTで測定したESRスペクトルを比較した。Mod. 0.2 mTの時は中央ピークのスペクトルに変化が認められるが、これは、混練、成形過程でアラニン結晶にかかる力が混合比の違いによって異なる



ためと考えられる。しかし、Mod.1 mTでは、スペクトル形状はほぼ同形であり、ピーク高さを読み取るには問題とならない。アラニンの含有量と線量応答(ピーク高さ/素子重量・ゲイン)の関係をFig.2.10に示す。線量応答はアラニン含有量にはほぼ比例しており、このことからアラニンとPSが均一に混合されていることがわかる。アラニン混合比を変えて1, 10, 100 kGyの照射して得られる線量応答性は、その絶対値はアラニン混合比によって異なるが、アラニンが60wt%以上では、比例関係となり、50wt%以下では、やや低線量域が高い傾向がみられた。これは、成形過程でPSに生じるラジカルが多く、ブレドーズが高いためと考えられる。

以上の結果により、アラニンの混合比によって押し出し成形体の外観、E S Rスペクトルの変化には若干差はあるが線量応答はほぼ混合比に比例することがわかった。そこで、低線量におけるS/N比を良くするため、アラニン/PSの混合比の高い70/30以下の成形条件を検討することとした。なお、この条件で素子の製造方法が確立されれば、これ以下のアラニンの混合比についてはPS量が多くなって流動性が高くなるために容易に素子を製造することができる。

## (2)成形手順・方法の検討

本組成のようにポリマー単独でなく流動性が低い粉体との混練物の成形には、プレス、押し出し、及び射出成形が適していると考えられる。上記のような組成等の検討には、簡便さからアラニンとポリマーを混練後、単にブラベンダー押し出し機で直径3 mmのコード状に押し出す方法であった。この方法は、成形体の表面に波状突起が生じることが多く、線量計素子としては不十分であり、以下に寸法精度の高い素子の成形方法を検討した。

### (2.1)ロッド状素子の成形方法

ロッド状素子では、E S R測定の再現性を高めるために、素子の長さが空洞共振器内の有効体積より十分長い。したがって、素子の外径のばらつきを低減が重要である。このため、工程は複雑になるが、押し出し成形とプレス成形との組み合わせることを検討した。上述のように、PSは押し出し成形が容易であることが示されたので、ここではアラニン/PSの混合比を70/30としてプレス成形による素子試料を製造した。Table 2.3に示すように、PEの場合は金型からの離型が悪いいため表面に部分的な荒れを生じるが、PSの場合は押し出し成形に比べて表面がさらに平滑で均一な素子が得られる。これから、押し出しによる一次成形後、プレスによる二次成形を行うという二段階成形方法が適していると結論づけられる。

後述するルーチン用ロッド状素子では、線量計としての精度密度がやや低くなっても成形方法の簡便さが重要であるため、押し出し成形のみによる成形方法を検

討した。高線量域のみを対象とする素子であるので、低いアラニンの混合比と押し出し速度を変えることにより、混練物の流動性と素子の直径のばらつきを低減した。さらに、再現性あるE S R測定を可能とするためには、成形された素子の曲がりをなくす必要があったが、押し出し後引き取りながら成形体を室温まで冷却することによってこれを解決した。

### (2.2)ブレドーズに対する滑剤の添加効果

通常ポリマーの混練、成形に良く用いられる滑剤や酸化防止剤がアラニン結晶中に生じるラジカルに与える影響が明らかでないため、これまでの検討では、主にこれらの添加剤を用いずに成形する方法を検討してきた。しかし、混練時にポリマーがロールに粘着すること、また押し出し成形性が悪いことなどの問題があった。さらに、線量計素子のブレドーズやE S Rスペクトルのベースラインの傾きの増加はいずれも混練時に生じることから、滑剤等の添加によってこれらの改善を検討した。

加工性の比較的良好だったアラニン/PSの組成比70/30について、ステアリン酸系及び脂肪酸エステル6種の滑剤を1%添加し素子試料の成形を行った。滑剤を添加するといずれの場合も混練時のロールへのPSの粘着が防止され、かつブラベンダー押し出し成形後の表面の滑らかさも幾分改善された。さらにこれをプレス成形した素子試料の表面の平滑さは非常に良好であった。

Fig.2.11に示すように、E S Rスペクトルのベースラインの傾きはいずれの滑剤を加えても減少するが、ステアリン酸Znはやや効果が小さい。ステアリン酸Baを添加した場合、ブレドーズは約7 Gyであり、ブレドーズに対する滑剤の効果は明瞭には認められない。滑剤の添加、無添加のアラニン混合比70/30の素子について線量応答性を比較したが、いずれも直線上にのり線量応答に対する滑剤の影響は認められない。滑剤の添加によって、混練過程でアラニン結晶にかかる力が緩和され、Mod.0.2 mTのE S Rスペクトルの中央ピークの変化が起きないことが期待されたが、いずれの滑剤の添加においても改善は認められなかった。これらの滑剤の添加により、混練、成形時に加工装置及び金型への粘着性を抑制し、また不純物の混入を低減することが可能であることが明らかとなった。素子試料の外径、及び重量のばらつきは、ステアリン酸Ca、ステアリン酸Znを添加した試料が若干大きかった。

アラニンを含まない組成比PS 96wt%, ステアリン酸Ba 4wt%の素子を1 kGy及び10 kGy照射し、同線量照射した組成比DL- $\alpha$ -アラニン 50wt%, PS 49wt%, ステアリン酸Ba 1wt%の素子と照射後のE S R強度を比較しPS及びステアリン酸Baの寄与を求めた。この結果、組成比を考慮した寄与はそれぞれ0.5%及び0.05%程度であっ

た。また、E S R強度の照射後の安定性は、PSでは24時間後には半減するが、ステアリン酸Baでは照射後も1か月以上も変動なく安定である。これから、放射線により滑剤に生成するラジカルの生成量及びその照射後の変動は、無視し得るものであることがわかる。

以上のことから、滑剤としては、加工性の向上の他にE S Rスペクトルのベースラインの傾き及び線量応答のばらつきが小さいステアリン酸Baが特に有用であることが明らかとなった。また、ステアリン酸は、ステアリン酸Baとほぼ同様に用いることが可能であり、特に中性子や重荷電粒子線用の素子では、放射化が少なく有用であると考えられる。

### (2.3) 酸化防止剤の添加効果と混練温度<sup>29)</sup>

2.3.3(4)において、PSを母材とした場合のブレドーズは、PSとアラニンの混練過程で生じていることがわかった。このことから、混練過程におけるPSの熱分解によって生じるラジカルの寄与が考えられた。そこで、混練温度との関係において、PSの熱分解を抑制するため、ラジカル捕捉剤である酸化防止剤の添加を検討した。

アラニン/PSの組成比70/30に酸化防止剤 BHT0.1%を添加し、混練温度との関係において、ブレドーズと線量応答を無添加の場合と比較した結果をFig. 2.12に示す。図において、いずれの混練温度においてもBHT添加によってブレドーズは明らかに低下しており、特に混練温度180℃では無添加の場合に比べて約半分となった。これは、機械的な力によりアラニン結晶中に生じたラジカルによるものだけでなく、PSの熱分解によるラジカルの寄与があることを示唆している。また、混練温度を150℃から160℃に高くすることによって、混練物の流動性は高くなるため、添加の有無によらずブレドーズは低下する。このブレドーズの低下は、ポリマーの熱分解はあるものの、混練物の流動性が高くなることによって、機械的な力によりアラニン結晶中に生じたラジカルが減少するため、この和として現れるブレドーズは低下するものと考えられる。170℃では、BHTを添加した場合は、この温度でもポリマーの熱分解を抑制するため、流動性が高まることでアラニン結晶中に機械的な力により生じるラジカルの生成が減少しブレドーズがさらに低下する。しかし、無添加では、ポリマーの熱分解によるラジカルの寄与が増加し、それがアラニン結晶中に機械的な力により生じるラジカルの生成の減少を上回るために、ブレドーズは低下せず逆に増加する。

このブレドーズ値は、製造後約3年たっても変動がほとんど認められない。これから、PSの熱分解による生成ラジカルは、フェニル基あるいはそれと酸素結合を介して安定化していると考えられる。したがって、照射前後における線量計特

性には変動を与えないと考えられる。

一方、1 kGy照射時の線量応答は、BHT添加の場合は無添加の場合に比べいずれの混練温度においても若干大きくなった。この原因としては、機械的な力によりアラニン分子が分解し、このため室温で安定なラジカルの生成が減少したこと及びBHTに生成するラジカルが残存することが考えられる。しかし、E S Rスペクトルの形からは、アラニン結晶中に生じるラジカルのスペクトルとの違いは認められなかった。後者については、アラニンを含有しないPS 98wt%, BHT 2wt%の素子試料を1 kGy及び10 kGy照射し、同線量照射したアラニン50wt%, PS 50wt%, BHT 0.1%の素子試料のE S R信号強度におけるPS及びBHTの寄与分を求めた。この結果、いずれの線量においても、照射後速やかに見積られたPS及びBHTの寄与は、それぞれ組成比を考慮すると0.1%及び1%程度と見積もられた。このPS及びBHTに生成するラジカルは室温では不安定であり、照射後24 hで半減する。したがって、BHT添加により、照射後の線量応答が高くなるのは、BHTに生成するラジカルも若干寄与していると考えられる。

以上のように、混練及び成形時のPSの熱分解を抑制する酸化防止剤を加えることにより、素子のブレドーズを低減することが可能である。

アラニンの昇華が190℃付近、分解が264℃、及びPSの熱変質が200℃であることを考慮しつつ、PSとアラニンの混練及び成形温度は、加工性の点から、でき得る限り高い温度の方が良いが、以上の結果から、PSとアラニンに滑剤、酸化防止剤を加えた組成では、混練温度は170℃が適当と考えられる。

### (2.4) プレス成形の温度及び時間のブレドーズに及ぼす影響

線量計素子のプレス成形(押し出し成形後の二次成形)時の温度及び時間がブレドーズに与える影響を調べた。このために、成形の温度及び時間を各々160, 170, 180℃及び1, 2, 5分と変え、この時の素子の外径と重量、ブレドーズ及びE S Rスペクトルの変形を測定した。成形に使用した混練物には、滑剤と酸化防止剤としてステアリン酸Ba 1wt%, 及びBHT 0.1wt%を添加した。

この結果、成形された素子の外径、重量のばらつき、及びブレドーズの増加量には、成形温度及び時間の影響はなかった。また、線量計各2本を約5 kGy照射し、Mod. 0.2 mTで測定したE S Rスペクトル形状を比較したが、線量応答及びE S Rスペクトルの形は、成形温度及び時間に依らず一定であった。ブレドーズの増加量等がプレス成形条件によらないのは、混練の場合と異なり、成形機器と接触摩擦が少なくまたステアリン酸Baの添加によって金属不純物の混入が無視し得る程度であること、PSの熱分解がBHTによって抑制されていること、成形時間がごく短時間であるためと考えられる。



以上のことから、二次成形時の温度及び時間が各々160~180℃及び1~5分の範囲で成形した線量計素子の外径や特性に有意差はなく、このことから素子の製造時における金型の温度分布や成形時間の多少の違いがブレドーズ等のばらつきに与える影響も少ないと考えられる。

#### (2.5) 成形条件のまとめ

PSを母材としたアラニン線量計において成形条件を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) アラニンとPSの混合重量比(アラニン/PS)が30/70~70/30の範囲では、これらは均一に混合されており、線量応答はアラニンの混合比にほぼ比例する。
- 2) 寸法精度の高い線量計素子を得るには、プレス成形が適している。押し出しによる一次成形後さらにプレスによる二次成形を行うと、より寸法精度の高い素子を得ることができる。
- 3) 滑剤としては、加工性の向上の他に、ESRスペクトルのベースラインの傾きを小さくする効果のあるステアリン酸Baが有用である。また、この1wt%の添加は線量応答性に影響を与えない。
- 4) 混練・成形時のPSの熱分解を抑制する酸化防止剤(BHT)の添加によって、ブレドーズを低減することができる。また、BHTの0.1%添加は、線量応答性に若干ながら寄与するが、それは1%程度であり照射後時間とともに減少する。
- 5) アラニンとPSに滑剤、酸化防止剤を加えた組成では、混練及び成形温度は170℃が適当である。

#### (3) ロッド素子の物理的特性

以上の結果に基づいて、以下の2種のロッド状素子を製造した<sup>2.1-2.3.3</sup>。

(a) 精密度を要求されるトランスフェー線量計用の押し出し・プレス成形素子

(組成比  $\beta$ - $\alpha$ -アラニン70wt%, PS 30wt%, 直径3mm, 長さ30mm)

(b) ルーチン線量計用の押し出し成形素子

(組成比  $\beta$ - $\alpha$ -アラニン50wt%, PS 50wt%, 直径3mm, 長さ20mm)

線量計素子のESR測定の実現性を高めるには、空洞共振器内の試料部分が均一な形状及び密度をもつことが必要である。磁場に垂直な方向について、長さの異なる素子を素子中心が強度分布中心と一致するようにおいて、測定した信号強度をFig. 2.13に示す。素子の長さを十分長くとることによって、素子間のばらつきの影響を低減でき、例えば、ルーチン用素子であっても、長さが $\pm 1$ mm異なってもその寄与は $\pm 1\%$ 以内であることがわかる。ルーチン用は後述する線量計リーダーとの組み合わせを目的としており、これはESR空洞共振器内の強度分布が

比較的狭いため素子の長さがやや短くても十分な精度が得られると考えられるためである。また、磁場方向については、ベッセル関数で表される分布をもっているといわれている。これについては、後述するTable 2.7及びTable 2.8に示すように、軸方向の位置再現性が得られていることから、影響はないと考えられる。

したがって、線量応答における誤差に直接影響を与える要因は、線量計素子の外径のばらつきであるとみなされる。これを素子形状の均一性の尺度として(a)、(b)それぞれ素子1,000及び500個について調べた。

この結果(a)では、素子の外径は全て2.965 mm~3.015 mmの間にあること、その多くは2.985 mm~2.990 mmの間にあることがわかった。また平均値は2.988 mmであり、標準偏差は0.01であった。また、(b)では、2.91 mm~3.25 mm(標準偏差0.04)、平均値3.06 mmであった。

これらのばらつきが線量応答に与える影響については後述する。

#### 2.4.2 フィルム状素子の成形<sup>2.4-2.5</sup>

上記のロッド状素子の成形の検討において得られた、混合比、混練物のブレドーズ、成形温度、添加剤の効果等の成形条件の知見に基づき、厚さ200  $\mu$ m程度のフィルム状素子の成形方法を検討した。ポリマー種としては、上述の結果から選択されたポリマーのうち、薄膜とした時の力学的強度を考慮して、低密度ポリエチレン系が適していると判断された。このため、Table 2.4に示すような密度が異なる数種のPEについて、その成形性、線量計特性等を検討した。素子の組成を選択するための試料の製造は2.2に述べた手順に従って行った。

##### (1) 母材として用いる低密度ポリエチレンの選択

比較的低密度の低いポリエチレン(PE)は、溶融時の流動性の指標であるメルトインデックス値(MI, JIS7210準拠)、硬さの指標である密度( $\rho$ )、融点(m.p.)が異なる中密度PE(MDPE)、低密度PE(LDPE)、リニア低密度PE(LLDPE)、及び極低密度PE(VLDPE)の4種に分類される。これらの分類の中の1ないし2種を選び、PE単独試料のロール混練性及びプレス成形性、粉砕アラニンとPEを1:1重量比で混合した試料の、ロール混練性、押し出し及びプレス成形性の試験結果をTable 2.4に示す。なお、滑剤及び酸化防止剤として、それぞれステアリン酸1wt%及びノクラック0.1wt%を添加している。

線量計素子としては、形状、密度が均一であることが重要であるので、ロール混練性及び成形性は、いずれも溶融時の流動性、機械や金型への粘着性、気泡等の混入度、成形体の外観(表面の滑らかさ、均質性)及びその物理的強度から定性的な評価を行った。

この結果、以下のことが明らかとなった。

- (a) プレス成形素子については、MI 18の線状低密度PE(LLDPE-1)が適していることがわかった。MIが大きいほど溶融状態では柔らかく細粒のアラニンとの混和が容易であり、また、 $\rho$ が大きいほど成形・冷却後の得られるフィルムの物理的強度が強くて、金型からの剥離が容易で、滑らかな表面の素子が得られる。
- (b) 押し出し成形素子の場合、MI2の線状低密度PE(LLDPE-2)が適していることがわかった。上記のLLDPE-1のようにPEのMIが大きく流動性が高すぎるとスリット金型から引き出すときにフィルム形状を保持できず変形してしまい、逆に、MIが小さいと押し出しが滑らかでなく表面に液状の突起が生じる。また、長尺のテープに成形できることが押し出し成形の利点の一つであり、冷却後得られるフィルムに折れにくかつ柔軟性ある物理的特性をもたせるために密度がやや低いPEが適している。
- (c) 再結晶アラニンをを用いた場合は、粉砕アラニン結晶を用いた場合と比較して若干表面の滑らかさや厚さの均一性などの成形性の違いがみられ、プレス成形及び押し出し成形には、それぞれ再結晶アラニンとLLDPE-1、及び粉砕アラニン結晶とLLDPE-2が適した組み合わせである。アラニン結晶の平均粒径には顕著な差は見いだせないことから、Fig.2.3に見られる結晶形状の違いによってPEとの混練物の流動性が異なることが原因と考えられる。

## (2) フィルム状素子の成形方法の検討

以上の結果から、再結晶アラニン60wt%とLLDPE-1 40wt%、及び粉砕アラニン60wt%とLLDPE-2 40wt%を、それぞれ、プレス成形及び押し出し成形した素子200個についてその特性を比較しTable 2.5に示す。プレス及び押し出し成形で得られた素子の厚さは、それぞれ $150 \pm 20 \mu\text{m}$ 及び $223 \pm 15 \mu\text{m}$ であり、プレス成形の方がより薄い素子が成形可能である。また、厚さ測定の誤差を考慮すると、厚さのばらつきには成形方法による差はほとんど認められない。

再結晶アラニンをを用いたプレス成形素子及び粉砕アラニンをを用いた押し出し成形素子、各々素子20個を同時に0.1, 1, 10, 100 kGy、ガンマ線照射した時の素子間の線量応答値(E SRスペクトル中央ピーク高さ/素子重量)のばらつきの比較をTable 2.6に示す。素子間の厚さのばらつきが線量応答値に与える影響は無視できないために、1素子内の厚さの平均値に比例する量として各素子の重量を用いて応答値を補正した。補正後の線量応答値のばらつきは、押し出し成形素子は $\pm 1\%$ (68%信頼度)と小さいが、プレス成形素子で $\pm 4\%$ と両者に大きな差が認められた。上述のように厚さのばらつきでは成形方法による大きな違いはみられなかったことから、アラニンの分散状態が異なるためと考えられる。すなわち、押し出し成形

素子は、スクリーによる混練を受けながらフィルム状に成形されることに加えて、粉砕アラニンがブロック状であるため結晶の分散が容易であるのに対して、プレス成形素子は、溶融したPEは流動性に富み容易に延伸するが、再結晶アラニンは針状であり流動性に乏しく中央部に局在するため均一性が劣ることが考えられる。

プレス成形で得られたシート状アラニンフィルムの厚さのばらつきの測定例をFig.2.14に示す。プレス成形では、混練物は中央から周辺にかけて大きさ $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ に延伸するが、中央から周辺にかけて厚さが薄くなる傾向が見られる。E SR測定で十分な信号強度を得るためには素子を小さくすることに制約がありアラニン結晶の分散状態をE SRにより実測することは困難であるが、アラニン結晶と溶融PEの流動性に差があることの傍証と考えられる。プレス成形の場合に線量応答のばらつきが大きくなるのは、アラニンの分散の不均一が原因と考えられる。

ここでは、プレス成形素子試料として $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ のシートから試料を採取したが、実用的には、さらに広い面積のシートを成形することにより、厚さやアラニンの分散の均一性を改善し、線量応答のばらつきを低減することが可能であると考えられる。

## (3) 成形条件のまとめ

0.1~100 kGyの高線量域の精密な線量測定を主目的とした場合は、粉砕アラニンのブレドーズ値が再結晶アラニンよりも高いとはいえ測定しようとする線量に対して無視できること、及び照射後の応答安定性が他に替え難い大きい利点であることから、粉砕アラニンをを用いた押し出し成形が有用である。一方、再結晶アラニンをを用いたプレス成形は、成形後の素子の精密度と照射後の安定性の点では粉砕アラニンをを用いた押し出し成形にやや劣るが、素子の厚さをさらに薄くできる利点をもっている。

アラニンを再結晶することによるブレドーズの低減が可能であることを述べたが、最近、放射線治療分野における数Gyレベルの線量評価へのアラニン線量計を応用することも期待されており、再結晶法は、低線量測定用のアラニン線量計素子の開発にも有効な方法と考えられる。

## 2.5 その他のポリマー母材・成形方法との比較

Hansenらは、セルロース( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ )またはポリビドン(Polyvinylpyrrolidone,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ )粉末5wt%を $L$ - $\alpha$ -アラニン結晶粉末と混合し、直径4.5 mm、厚さ2 mmの素子にプレス成形している<sup>24)</sup>。前者はブレドーズ及び照射後のセルロースラ



ジカルの寄与が大きく、また後者は成形方法とも関連するが、空洞共振器内の素子の方向によってE S R信号強度が変動する(以下方向依存性と呼ぶ)。立石らは、組成比DL- $\alpha$ -アラニン70wt%、低密度PE 30wt%からなる直径5 mm、長さ10 mmの素子を射出成形している<sup>2,8)</sup>。また、Janovskyらは、組成比L- $\alpha$ -アラニン 30wt%、EVA 70wt%からなるフィルム状素子の押し出し成形を行っている<sup>1,8,10)</sup>。後者は、フィルム状素子を円形に切り出し、空洞共振器内に磁場と平行に置いて測定する方法を採っている。素子形状等は異なるがこれらの素子もまた方向依存性をもつことが報告されている。しかし、上述の2種のロッド状素子(Table 2.9参照)について方向を変えた時のE S R強度をTable 2.7, Table 2.8にそれぞれ示すが、いずれの素子も顕著な依存性が認められなかった。

方向依存性の原因として、以下のことが考えられる。

- 1) アラニン結晶の分散あるいは素子試料の密度が不均一であること。
  - 2) 押し出し成形では、押し出し方向に結晶の配向が揃うこと。
  - 3) アラニン多結晶中に比較的大きい単結晶が混入している。
- 3)に関しては、実験的な確認は困難であるため、ここでは、1)2)について議論する。

1)に関しては、Hansenら<sup>2,4)</sup>の場合のようなプレス成形では、圧縮下におけるアラニンと母材の混合物の動き均等でないために、アラニン結晶の分散あるいは素子の密度が不均一になり易いと考えられる。また、立石ら<sup>2,8)</sup>の場合は、混合物を射出する時の方向によって成形器内における流動状態が異なり、これが、アラニンの分散あるいは素子試料の密度を不均一にしている原因と考えられる。

2)に関して以下の実験を行った。1 kGy照射した、上述の押し出し成形及びプレス成形によるフィルム状素子試料を直径4 mmの円に切り出し、磁場に垂直に素子試料を置き、磁場との角度を変えながらE S R信号強度測定した。この結果をFig. 2.15に示す。押し出し成形では、方向依存性が顕著であるが、プレス成形素子では比較的方向依存性は少ない。このことから、押し出しでは結晶配向がきれいに揃うが、プレス成形では、前述のように混合物の流れが一方向でないために揃いが悪く、したがって方向依存性に差を生じたものと考えられる。これから、Janovskyら<sup>1,8,10)</sup>の場合も、押し出し方向と磁場方向との角度によってE S R信号強度が変動していると考えられる。この方向依存性の影響を受けずにE S R測定の再現性を得る方法については後述する。

この他に、シリコーンゴムを母材にした素子がある<sup>2,6)</sup>が、まだ再現性あるデータが報告されていない。これは、成形過程で溶媒を揮発させる方法であるが、成形条件が一定にならず、また、アラニンとの混合の均一性や、成形後の寸法精度を高めることは困難と考えられる。

## 2.6 結言

以上のように、精度が高い線量計を実現するために、ポリマーを母材として、均質でかつ均一な形状及び密度をもったアラニン線量計素子の成形方法について、最終的に得られる線量計素子の特性との関連において、最適な素材、成形条件、成形方法等について明らかにした。この結果、ポリスチレンを母材として押し出し・プレス成形したロッド状素子と低密度ポリエチレンを母材として押し出し成形したフィルム状素子が、精密なレファレンスあるいはトランスファー線量計素子の要件を、またポリスチレンを母材として押し出し成形したロッド状素子がルーチン用の線量計素子の要件をそれぞれ満たすものとして得られた。これらの成形方法及びその特性をFig. 2.16及びTable 2.9に示す。

この他の系でも、ポリマーを母材とした成形方法があるが、いずれも実用的な線量計として用いるには改善が必要と考えられる。

## 参考文献

- 1) Bradshaw, W.W., Cadena, D.C., Crawford, E.W. and Spetzler, H.A.W.: *Radiat. Res.*, **17**, 11(1962)
- 2) Bermann, F., De Choudens, H. and Descours, S.: STI/PUB/269(IAEA, Vienna) 311(1971)
- 3) Regulla, D.F. and Deffner, U.: STI/PUB/671(IAEA, Vienna), 221(1985)
- 4) Katsumura, Y., Tabata, Y., Seguchi, T., Morishita, N. and Kojima, T.: *Radiat. Phys. Chem.*, **28**, 337(1986)
- 5) Hansen, J.W. and Olsen, K.J.: *Radiat. Res.*, **104**, 15(1985)
- 6) Regulla, D.F., and Deffner, U.: *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **33**, 1101(1982)
- 7) McLaughlin, W.L., Boyd, A.W., Chadwick, K.H., McDonald, J.C., and Miller, A.: "Dosimetry for radiation processing", p.167, Taylor & Francis, London, (1989)
- 8) 小嶋拓治, 田中隆一: *RADIOISOTOPES*, **41**, 320(1992)
- 9) Kojima, T., Tanaka, R., Morita, Y., and Seguchi, T.: *Appl. Radiat. Isot.*, **37**, 517(1986)
- 10) Tanaka, R., Kaneko, H., Tamura, N., Katoh, A. and Moriuchi, Y.: STI/PUB/671(IAEA, Vienna), 203(1985)
- 11) Prydz, S. and Henriksen, T.: *Acta. Chem. Scand.*, **15**, 791(1961)

- 12)Thomet, P., Passat, A., Servoz-gavin, P. and De Choudens, H.:  
CEA R-3250(1967)
- 13)赤星光彦, 野田真人, 河合建一, 牧広利, 伊藤義郎:第18回理工学における同  
位元素研究発表会要旨集 p.51(1981)
- 14)Kojima, T., Ranjith, H.L.A., Haruyama, Y., Kashiwazaki, S., and  
Tanaka, R.:*Appl.Radiat.Isot.*, 44, 41(1993)
- 15)Kojima, T., Tachibana, H., Haruyama, Y., Tanaka, R., and Okamoto, J.:  
*Radiat.Phys.Chem.*, 43, 813(1993)
- 16)Morita, Y., Seguchi, T., Kojima, T., and Tanaka, R.:US Patent  
No.4668714(1987)
- 17)Coninkx, F., Schonbacher, H., Onori, S., and Bartolotta, A.:  
STI/PUB/846(IAEA, Vienna), 411(1991)
- 18)Janovský, I.:STI/PUB/846(IAEA, Vienna), 173(1991)
- 19)Janovský, I., Hansen, J.W., and Cernoch, P.:*Appl.Radiat.Isot.*, 39,  
651(1988)
- 20)Kojima, T., Morita, Y., Tanaka, R., Kashiwazaki, S., and Matsuyama, S.:  
*Nitachi Cable Review*, No.7, 85(1988)
- 21)小嶋拓治, 田中隆一, 森田洋右, 瀬口忠男, 吉田健三:JAERI W-86-137(1986)
- 22)Kojima, T., and Tanaka, R.:*Appl.Radiat.Isot.*, 40, 851(1989)
- 23)Kojima, T., Tachibana, H., Haruyama, Y., Tanaka, R., Okamoto, J.,  
Yagi, K., Tamura, N., Hara, H., and Kashiwazaki, S.:*Radiat.Phys.Chem.*,  
43, 757(1993)
- 24)Hansen, J.W., Olsen, K.J., and Wille, M.:*Radiat.Prot.Dosim.*, 19,  
43(1987)
- 25)立石恒夫, 小林敏和, 磯勝明, 曾根宏治, 真室哲雄:*RADIOISOTOPES*, 41,  
49(1992)
- 26)Flores M., J. and Galindo, S.:*Radiat.Res.*, 125, 335(1991)

Table 2.1 Comparison of properties of alanine dosimeters using different binders

| binders                  | paraffin             | polymers                                 |
|--------------------------|----------------------|--|
| molding method           | batch type           | continuous type                          |
| production scale         | laboratory scale     | mass production scale                    |
| shape variation          | rod, pellet,<br>disk | rod, pellet, disk,<br>sheet, thin film   |
| physical characteristics | chip-off             | rigidity, high<br>distortion temperature |



Table 2.2 Properties of polymer samples as binders

| synthesis density<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | EPR <sup>*1</sup><br>ion | EBT <sup>*2</sup><br>ion | EVA <sup>*3</sup><br>radical | PE <sup>*4</sup><br>radical | EEA <sup>*5</sup><br>radical | PS <sup>*6</sup><br>radical |
|---|--------------------------|--------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|
|   | 0.86                     | 0.89                     | 0.96                         | 0.92                        | 0.93                         | 1.05                        |
| melt-index<br>(190°C)                     | 1.90                     | 5.00                     | 1.00                         | 1.10                        | 0.82                         | 7.50                        |
| Mooney viscosity <sup>*7</sup>            | 49.0<br>(20)             | 38.5                     | —                            | 46.0                        | 54.5                         | 20.0                        |
| tensile strength<br>(kg/mm <sup>2</sup> ) | 0.16                     | 0.60                     | 1.50                         | 1.90                        | 2.60                         | 5.00                        |
| elongation<br>(%)                         | 760                      | 1100                     | 900                          | 650                         | 820                          | 2                           |
| content                                   | Ethylene<br>80 mol%      | Ethylene<br>90 mol%      | VA<br>33 wt%                 |                             | EA<br>14.5wt%                |                             |

\*1 Japan Synthetic Rubber Co., LTD., EP-02P

\*2 Mitsui Petrochemicals, Co., LTD., X-75

\*3 Dupont-Mitsui Polychemicals, Co., LTD., EVAL70

\*4 Ube Industries, Co., LTD., Z-265

\*5 Nihon Petrochemicals, Co., LTD., A-170

\*6 Asahi Petrochemicals, Co., LTD., STYLON

\*7 Mooney viscosity measured at 150° for the mixture with 67wt% of DL- $\alpha$ -alanine. The values in parentheses shows mooney viscosity for polymer 100%.

Table 2.3 Qualitative evaluation of mixing, molding and dosimetric characteristics of different polymers as binders.

|                | EPR<br>02P | EBT<br>X-75 | EVA<br>EVAL70 | PE<br>Z-265  | EEA<br>A170 | PS<br>Stylon       |
|----------------|------------|-------------|---------------|--------------|-------------|--------------------|
| roll-mixing    | x          | x           | x             | x            | x           | x                  |
| extrusion      | ---        | ---         | ---           | $\Delta$     | x           | $\Delta$ ~ $\circ$ |
| press-molding  | x          | x           | x             | x ~ $\Delta$ | x           | $\Delta$           |
| pre-dose       | $\Delta$   | $\circ$     | $\circ$       | $\Delta$     | $\Delta$    | x ~ $\Delta$       |
| base-line      | x          | $\Delta$    | $\Delta$      | $\Delta$     | $\Delta$    | $\circ$            |
| dose response  | $\circ$    | $\circ$     | $\circ$       | $\circ$      | $\circ$     | $\Delta$           |
| precision      | ---        | ---         | ---           | $\Delta$     | $\circ$     | $\circ$            |
| spectral shape | odd        | odd         | odd           | odd          | odd         | normal             |

$\circ$  good,  $\Delta$  good enough, x need to be improved  
 --- no experimental result

Table 2.4 Qualitative evaluation of mixing and molding characteristics of DL- $\alpha$ -alanine(50wt%)/polyethylene(PE) (50wt%) mixtures.

|         | MI<br>(g/10min) | $\sigma$<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | m.p.<br>(°C) | roll-<br>mixing | extrusion<br>A B | sheet-<br>pressing |
|---------|-----------------|----------------------------------|--------------|-----------------|------------------|--------------------|
| MDPE    | 1.0             | 0.935                            | 129          | $\circ$         | x $\Delta$       | $\Delta$           |
| LDPE    | 1.1             | 0.920                            | 119          | $\circ$         | x $\Delta$       | $\Delta$           |
| LLDPE-1 | 18              | 0.942                            | 127          | $\circ$         | x $\Delta$       | $\circ$            |
| LLDPE-2 | 2.0             | 0.935                            | 126          | $\circ$         | x $\circ$        | $\Delta$           |
| VLDPE   | 0.5             | 0.900                            | 121          | $\circ$         | x $\circ$        | $\circ$            |

MDPE:Medium Density PE, LDPE:Low Density PE,  
 LLDPE:Linear Low Density PE, VLDPE:Very Low Density PE,  
 MI:Melt Index,  $\sigma$ :density, m.p.:melting point  
 A:grain size of alanine crystals: <300 $\mu$ m  
 B:grain size of alanine crystals: <100 $\mu$ m  
 $\circ$  good,  $\Delta$  good enough, x need to be improved

Table 2.5 Properties of film alanine-PE dosimeters

| molding method              | press-molding        | extrusion            |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|
| DL- $\alpha$ -alanine       | recrystallized       | ground               |
| LLDPE                       | LLDPE-1              | LLDPE-2              |
| MI(g/10min)                 | 18                   | 2                    |
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) | 0.942                | 0.935                |
| dimension                   | 100 mm x 100 mm      | 8 mm width           |
| thickness                   | 150 $\pm$ 20 $\mu$ m | 223 $\pm$ 15 $\mu$ m |
| shape                       | sheet                | tape                 |
| density(g/cm <sup>3</sup> ) | 1.22                 | 0.812                |

Table 2.6 Interbatch random uncertainties(1 $\sigma$ ) of dose response of film alanine dosimeters molded by press or extrusion.

| Dose (kGy) | press-molding | extrusion |
|------------|---------------|-----------|
| 0.1        | 5.9           | 3.0       |
| 1          | 4.4           | 0.9       |
| 10         | 2.7           | 0.8       |
| 100        | 5.4           | 0.9       |

Table 2.7 ESR signals(peak-to-peak height, mm) measured with different angle in the ESR cavity using rod dosimeters of different length molded extrusion and subsequent press-molding.

| length<br>(mm) | angle(°) |     |     |     |     |
|----------------|----------|-----|-----|-----|-----|
|                | 0        | 45  | 90  | 135 | 180 |
| 30             | 118      | 119 | 117 | 117 | 118 |
| 25             | 117      | 117 | 117 | 117 | 117 |
| 20             | 116      | 115 | 116 | 116 | 116 |
| 15             | 111      | 111 | 111 | 111 | 111 |
| 10             | 96       | 96  | 96  | 96  | 96  |
| 5              | 58       | 58  | 58  | 58  | 58  |

dosimeter sample: 1 kGy, amplitude:20

Table 2.8 ESR signals(peak-to-peak height, mm) measured with different angle in the ESR cavity using rod dosimeters of different length molded extrusion.

| length<br>(mm) | angle(°) |      |      |      |      |
|----------------|----------|------|------|------|------|
|                | 0        | 45   | 90   | 135  | 180  |
| 20             | 93       | 93   | 93   | 93   | 93   |
| 15             | 88       | 88   | 88   | 89   | 88   |
| 10             | 75       | 75   | 74   | 74   | 74   |
| 5              | 39.5     | 39.5 | 39.5 | 39.5 | 39.5 |

dosimeter sample: 1 kGy, amplitude:20



Table 2.9 Properties of alanine-PS and alanine-PE dosimeters.

| type                        | alanine-PS<br>long-rod                          | alanine-PE<br>thin film                              | alanine-PS<br>short-rod              |
|-----------------------------|---|--|--------------------------------------|
| application                 | $\gamma$ -, X-rays<br>reference and<br>transfer | electrons,<br>ion beams<br>reference and<br>transfer | $\gamma$ -, X-rays<br>routine        |
| composition<br>(wt%)        | DL- $\alpha$ -alanine<br>70<br>PS 30            | ground DL- $\alpha$ -<br>alanine 60<br>PE 40         | DL- $\alpha$ -alanine<br>50<br>PS 50 |
| dimension<br>(mm)           | $\phi 2.988 \pm 0.02$<br>length 30              | $0.223 \pm 0.015$<br>length 30                       | $\phi 3.064 \pm 0.18$<br>length 20   |
| lubricant                   | StBa 1wt%                                       | St 1wt%  | St 1wt%                              |
| anti-oxidant                | BHT 0.1wt%                                      | BHT 0.1wt%   | BHT 0.1wt%                           |
| molding                     | extrusion<br>+press                             | extrusion  | extrusion                            |
| density(g/cm <sup>3</sup> ) | 1.30  | 0.81   | 1.15                                 |
| pre-dose(Gy)                | 2- 3  | 30   | 10                                   |
| useful dose<br>range(Gy)    | $2 \cdot 10^5$                                  | $10^2 \cdot 10^5$                                    | $10^2 \cdot 10^5$                    |
| precision(1 $\sigma$ )      | < $\pm 1$ %                                     | $\pm 1$ %  | $\pm 2$ %                            |

PS:polystyrene, PE:polyethylene  
St:stearin acid, StBa:Barium stearate  
BHT:2,6-di-t-4 methylphenol

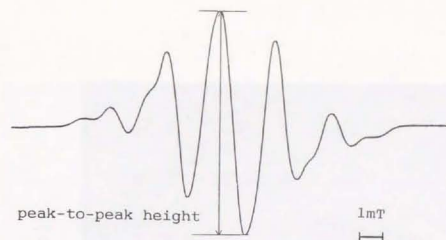


Fig. 2.1 Typical first derivative ESR spectrum of DL- $\alpha$ -alanine.  
dose:1 kGy, microwave power:4 mW,  
magnetic field modulation amplitude:1 mT

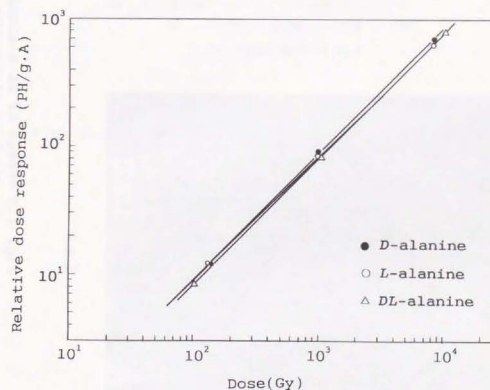


Fig. 2.2 Dose response relations for  $\alpha$ -alanine with different optical rotation properties(Wako Pure chemicals Co., Ltd.)

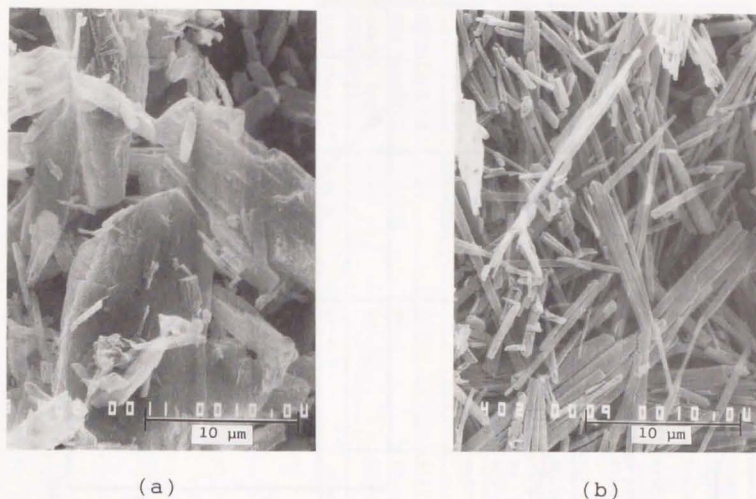


Fig. 2.3 Photos of DL- $\alpha$ -alanine crystalline shape by electron microscopy.  
 (a) mechanical ground crystals  
 (b) crystals recrystallized at 0°C.

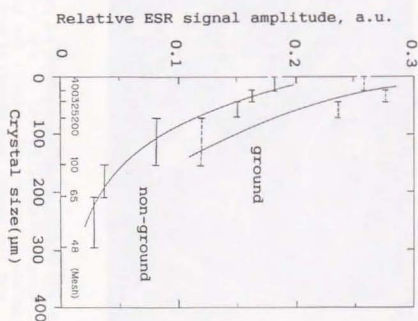


Fig. 2.4 ESR signal amplitudes before and after grinding.



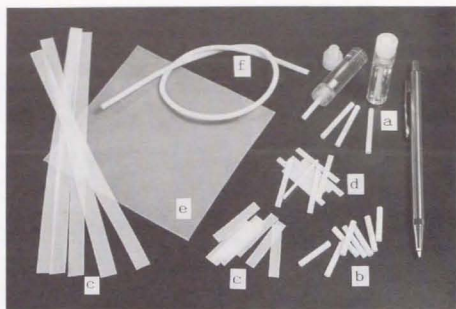


Fig. 2.5 Various alanine dosimeters in different shapes: rods(a, b) for  $\gamma$ - and X-rays, thin films(c) and chip(d) for electron and ion beams, and sheet(e) and cord(f) for dose profile measurement.

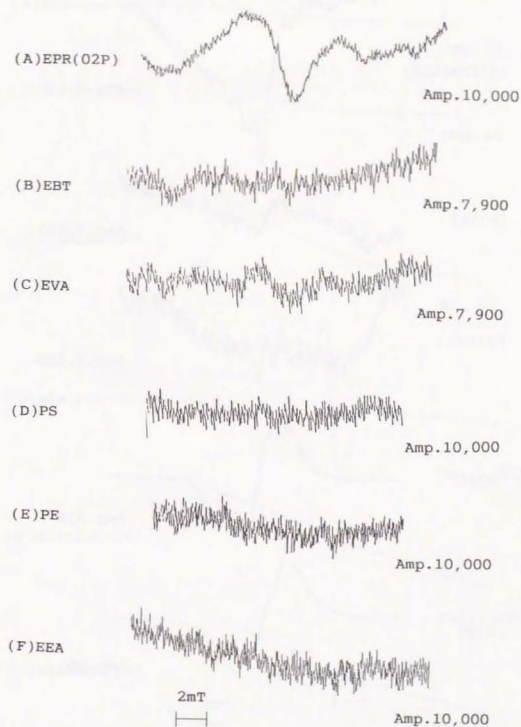


Fig.2.6 ESR spectra of unirradiated polymer samples.  
magnetic field:  $335 \pm 10$  mT  
modulation amplitude: 1 mT  
microwave power: 4 mW

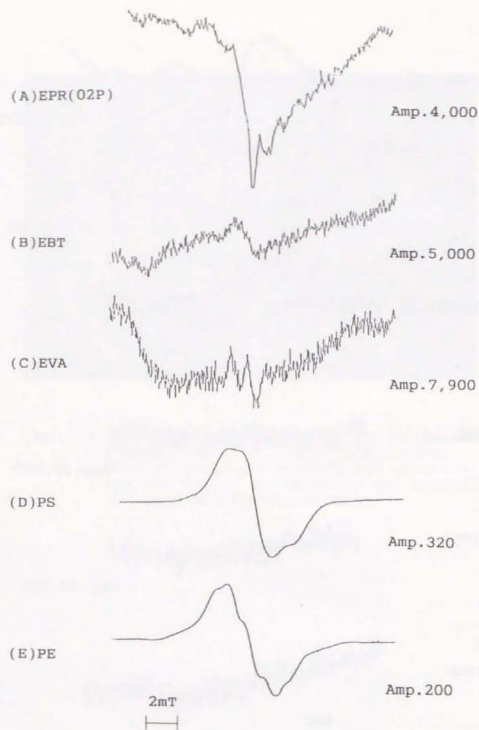


Fig. 2.7 ESR spectra of polymer samples irradiated to 10 kGy at a dose rate of 5 kGy/h.  
magnetic field:  $335 \pm 10$  mT  
modulation amplitude: 1 mT  
microwave power: 4 mW

(note) The difference in the ESR spectrum shape of EEA before and after irradiation is not appreciable.

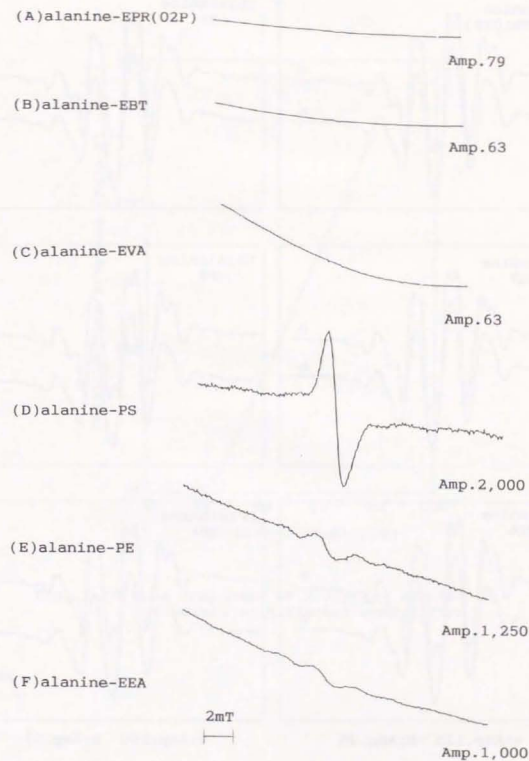


Fig. 2.8 ESR spectra of unirradiated alanine-polymer samples.

magnetic field:  $335 \pm 10$  mT  
modulation amplitude: 1 mT  
microwave power: 4 mW



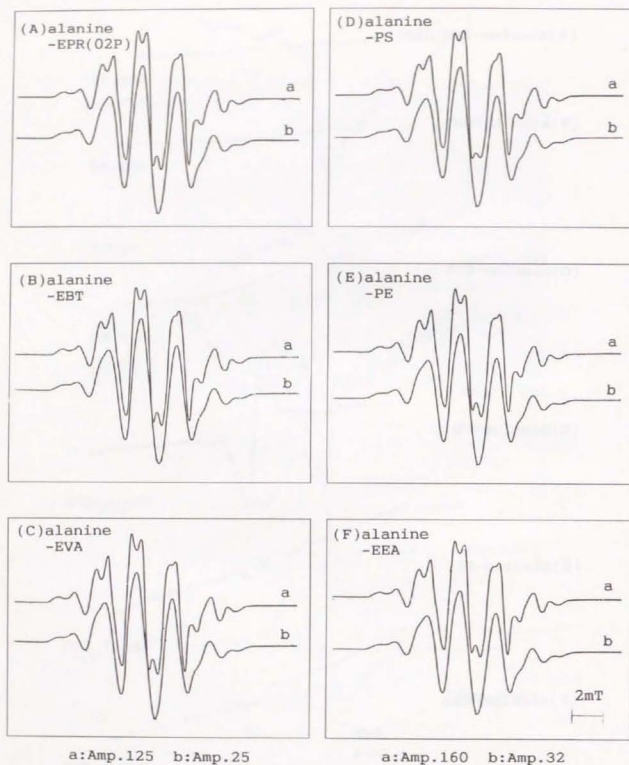


Fig. 2.9 ESR spectra of alanine-polymer samples irradiated to 1 kGy at a dose rate of 1 kGy/h.  
magnetic field sweep width:  $335 \pm 10$  mT  
magnetic field modulation amplitude:  
a: 0.2 mT, b: 1 mT  
microwave power: 4mW

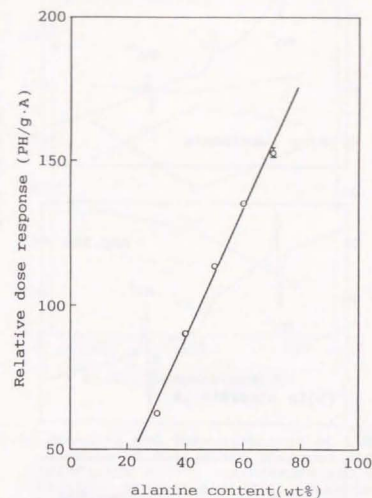


Fig. 2.10 Dose responses of 5 kGy for alanine-PS dosimeters of different composition.

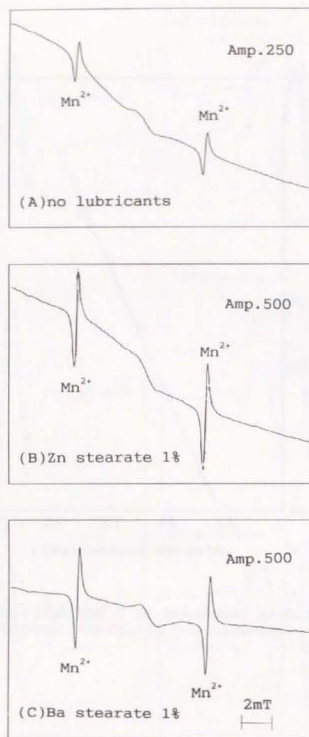


Fig. 2.11 ESR spectra of alanine-PS dosimeters included lubricants measured with  $Mn^{2+}$  reference material.  
magnetic field sweep width:  $335 \pm 10$  mT  
magnetic field modulation amplitude: 1 mT

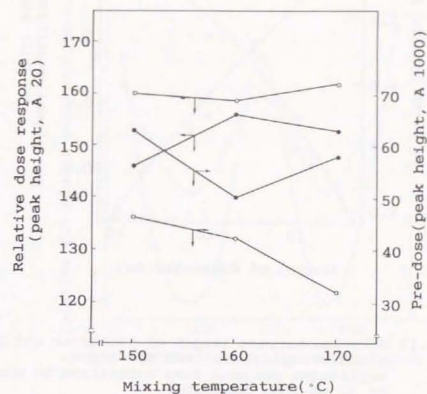


Fig. 2.12 Pre-dose and dose responses at 1 kGy of alanine-PS dosimeters prepared under different mixing temperature and with or without antioxidant(BHT). Peak-to-peak height value measured with amplitude 1,000 and Amp.20 are used as pre-dose values and dose responses to 1 kGy, respectively.  
○ BHT 0.1%, ● no anti-oxidant



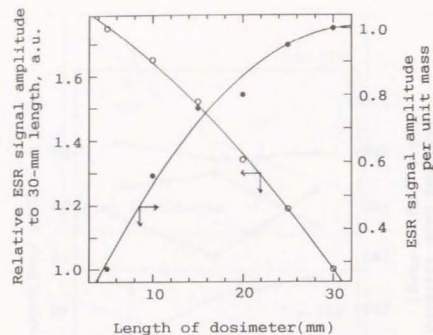


Fig. 2.13 Relation between length of dosimeter and ESR signals amplitudes, and ESR signal amplitudes per unit mass normalized to those of 30 mm-long dosimeter.

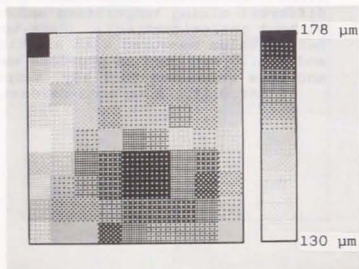


Fig. 2.14 Example of variation of measured thickness for alanine sheet molded by press.

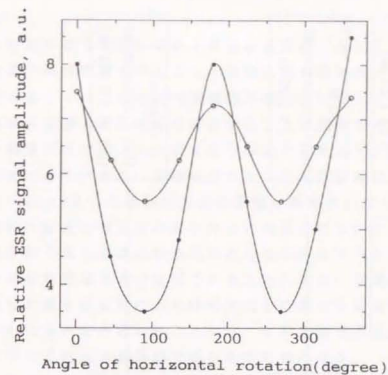


Fig. 2.15 Orientation difference of ESR signal amplitude for film dosimeters molded press-molding or extrusion.  
○ press-molding, ● extrusion

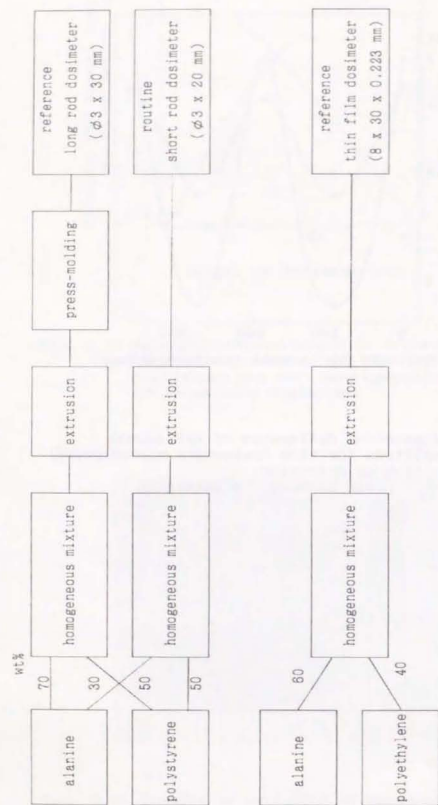


Fig. 2.16 Preparation methods of long and short rod alanine-PS dosimeters, and film alanine-PE dosimeter.

### 第 3 章 ESR 線量測定システムの開発

#### 3.1 緒言

アラニン線量計の読み取りに用いる ESR 分析装置は、従来、装置自体が大きな電磁石とその電源や冷却装置を伴うこと、測定に関わる可変パラメータが多くその調整が複雑であること、これにより測定の不確かさが増大することなどから、線量測定に要求される簡便さと高精度を両立することは困難である。

トランスファー線量測定では、一カ所で集中評価するため<sup>1)</sup>、簡便かつ高精度な ESR 装置が必要である。また、放射線プロセスの工程管理におけるルーチン線量測定にも、アラニン/ESR 線量測定法の応用が期待されており<sup>2)</sup>、このためには、簡便、小型かつ安価な専用読み取り装置の実現が望まれている。

アラニン線量計の読み取りでは、線量応答としての ESR 一次微分スペクトルの中央ピーク高さの精密測定のみが重要であること、また、前章に述べたように、ポリマーを母材とした素子の成形により誘電率などの ESR 測定に関わる物性や形状の素子間のばらつきが改善されたことから、ESR 測定の可変パラメータを限定でき、これに伴う不確かさを低減することが可能となる。

そこで、従来の ESR 分析装置を用いて得られた主要な測定パラメータの検討結果に基づき、特に高線量域における高精度な ESR 測定を目的として、市販の小型 ESR 装置をもとにコンピュータ制御により測定を自動化した「ESR 線量測定システム」を構築した<sup>3)</sup>。さらに、簡便なルーチン用の ESR 測定を目的として、近年開発が進んでいる小型でも強磁場が得られる希土類合金の永久磁石を利用<sup>4-6)</sup>し、また、周波数掃引型 ESR 装置<sup>7)</sup>におけるバラクタダイオードの利用などの構成要素のコンパクト化の設計を導入して、単機能化した「アラニン線量計リーダー」を設計、試作した<sup>8)</sup>。この過程で高精度度を追及するために、装置及びシステムの特性試験を行いつつ測定パラメータの最適化を行い、低線量域におけるノイズ処理を含んだ ESR 測定と線量換算等のソフトウェアを作成した。また、マイクロ波周波数及び磁場の掃引速度にともなう時定数等を最適化し、測定時間の短縮を図った。

#### 3.2 実験方法

「ESR 線量測定システム」及び「アラニン線量計リーダー」の ESR 測定パラメータの検討等には、第 2 章 2.2 と同様にして線量 0.1, 1, 10, 100 kGy を Co<sup>60</sup>- $\gamma$ 線照射した高精度ロッド状アラニン線量計素子 (DL- $\alpha$ -アラニン 70wt%, ポリスチレン 30wt%, 直径 3 mm, 長さ 30 mm) を用いた。ルーチン用の線量計リーダーの試



験には、同様に照射したルーチン用ロッド状素子( $\text{DL-}\alpha$ -アラニン50wt%, ポリスチレン50wt%, 直径3 mm, 長さ20 mm)も用いた。いずれの場合も、ESR測定には第2章 2.2と同様の石英試料管を使用した。

### 3.3 主要なESR測定パラメータの検討

読み取りシステムの簡便化、高精密度にあたって、従来のESR装置(JEOL, FE-3X)を用い、アラニン線量計を読み取るための主要な測定パラメータを調べた。

アラニン結晶中に生じるラジカルは、第2章 Fig.2.1のようなスペクトルをもっている。このスペクトルの観測条件は、マイクロ波の共振周波数(以下Dip.)と磁場の組み合わせで決まり、本装置では、Dip.が約9.4 GHzであり、磁場の掃引(幅)  $335 \pm 1.25$  mTであれば、スペクトルの中央ピーク(線幅1.2 mT)を捉えることができる。また、Fig.3.1(a)に変調磁場とピーク高さの相対値、Fig.3.1(b)にマイクロ波出力(平方根)とピーク高さの相対値の関係をそれぞれ示す。スペクトルのブロードニング及び飽和現象がそれぞれMod.5 mT、マイクロ波出力3mW以上から認められる。線量測定においては、直線性よりも再現性が高いことが重要であり、低線量域においてできるだけ高い信号強度が得られるように、変調磁場を1 mT、及び0.2 mT、マイクロ波出力を4 mWとした。幅広い線量範囲をカバーするため変調磁場を二種類としたが、0.1 kGy以上の高線量域の測定に限定すれば、0.2~1 mTの範囲で変調磁場を固定することが可能である。

### 3.4 トランスファー線量測定用「ESR線量測定システム」

高線量域のトランスファー線量測定法の確立のために、簡便かつ高精密度なESR測定を目的として、市販の小型ESR装置を単一機能化及び自動化できるように改造し、信号変換器、デジタル電圧計等を接続し、コンピュータ制御によるESR線量測定システムを構築した。

#### 3.4.1 システムの概要

システムの基本部分であるESR部には、永久磁石を用いた比較的小型かつ感度の安定性が良い、市販の小型ESR装置(日本電子㈱, JEOL JES-3000)を用い、以下の要件を満足するように改造した。

- (1) 周波数及び磁場の掃引、AFC(自動周波数制御)操作、マイクロ波及び変調磁場の設定、増幅率の設定等を外部制御する。
- (2) ESR測定及びデータ処理を行うために必要なI/Oインターフェイスとして、周波数及び磁場掃引用のD/A変換器2基、ESR信号のデータ処理用A/D変換器1基、増幅率調節用デジタル電圧計、これらのスイッチ切り替え制御器を接続し

た小型コンピュータ、及び入出力表示装置等を、改造後接続することによってシステムを構成する。

- (3) ESR装置の感度の安定性や測定の再現性をさらに高めるため、回路で使用するコイルとコンデンサーの温度特性の良いものを選択する。また、空洞共振器付近の温度を制御する。

上記の(2)において、一般的なESR装置は増幅率調節にリレー回路を用いているが、増幅率の直線性が得られるように切り替えレベルそれぞれについて校正する必要があること、及び切り替え速度が遅く測定時間の短縮が困難である欠点がある。このため、増幅率調節には、これらの点で優れるデジタル電圧計を選んだ。また、(3)において、ESR装置の小型、軽量化のためには、磁石間距離を狭くする必要があり、空洞共振器として比較的感度が高く厚みが薄い円筒型TW<sub>110</sub>を用いた。このため、空間的に温度効果を受け易いことが考えられたため、従来のESR装置にはないファンによる空冷機構を付属した。構成したシステムの主な仕様を、後述のアラニン線量計リーダーの仕様と同時にTable 3.1に示す。Table 3.1に示す本システムの基本的な測定パラメータは、FE-3Xで得られた知見をもとに設定した。

外観写真及びシステム構成のダイアグラムを、それぞれFig.3.2及びFig.3.3に示す。ESR線量測定システムは、ESR部(自動試料交換機構付属)、入出力変換部、制御・演算部(コンピュータ)及び出力部により構成し、GP-IBインターフェースを介して接続した。また、後述するESR制御及び線量演算ソフトウェアによって作動するようにした。このシステムの主な動作手順は、以下のように設計した。

- 1) マイクロ波周波数の掃引(入力電圧  $0 \pm 10$  V)とDip.(信号出力が最小となる電圧)の検知。
- 2) Dip.の設定と自動周波数制御回路(AFC)の作動。
- 3) ESR信号回路の切り替え。
- 4) 早い速度での磁場掃引と信号強度レベルの予備的な測定。
- 5) 信号強度レベルに応じた増幅率の設定。
- 6) 特定数及び変換定数を考慮した速度での磁場掃引と信号強度の本測定。
- 7) データ処理(ノイズ処理)。
- 8) ESR応答(ピーク高さ)測定、線量換算、結果の出力。

この手順に従って、簡便化及び高精度化を目的として行った諸特性の検討結果について以下に述べる。

### 3.4.2 ESR装置部の諸特性

ESR測定は、①マイクロ波周波数掃引によりDip.を見いだす手順と、②その周波数において磁場を掃引することによりマイクロ波吸収を測定する手順に大きく分けられる。それぞれの手順において、マイクロ波周波数及び磁場の掃引幅、掃引速度、これらのESR信号に与える影響、及び電源ONからのESR応答の安定性などについて検討した。

ESR測定の自動化では、精密度の低下を最小にした測定時間の短縮化のため、Dip.検知手順、磁場及びマイクロ波に関する測定パラメータ及び増幅率の自動調整、必要最低限の磁場掃引幅、掃引に伴う入出力変換器の時定数の検討を行った。

#### (1)マイクロ波周波数の掃引

掃引の範囲は、試料がない試料管のみの場合、及び照射素子を充填した場合が測定可能であれば十分であり、これらについて、回路の応答時間に影響ない十分遅い掃引速度で調べた。この結果、Dip.を見いだすには、9292.3~9295.5 MHz(入力信号2.5~3.0 V)の掃引範囲と、0.01937 MHz(0.02 V)以上の分解能が必要である。FE-3XとのDip.値の差異は磁場の中心値の差異によると考えられる。遅い掃引速度では回路の時定数のため、Dip.検知曲線が変形するが、0.375 MHz/sec(0.2 V/sec)以下の掃引速度では変形は認められない。周波数を変化させたときのESR信号の変化をFig.3.5に示す。周波数を変化させた直後から0.05 secは急激に変化し、その後は安定する。これから、この応答の遅れに対する時定数として0.05 secが適していることがわかる。

Dip.検知曲線の変形のみでなく、信号の取り込みの遅れの考慮も必要である。このため、Fig.3.5に示すように、掃引速度を上記の可能な限り遅い速度とし、先ず低い周波数から高い周波数に掃引した後、逆に高い周波数から低い周波数へ同じ速度で掃引することにより、各々の場合で得られたDip値の中央値を真のDip値とする方法を出した。この方法は、2回の掃引それぞれに対する応答の遅れからくるDip値のずれを両者の中央値を求めることによって相殺しており、遅い周波数掃引速度で得られたDip値と同一の値を示す。この方法により、短時間でDip.値を正確に求めることができる。

#### (2)磁場の掃引

掃引範囲 $\pm 1.25$  mT,  $\pm 2.5$  mT,  $\pm 5.0$  mT, 及び $\pm 7.5$  mTのそれぞれについて、0.1kGy照射した素子の測定により得られたスペクトルをFig.3.6に示す。アラニンの中央ピークの幅は約1.2 mTであり、これを十分カバーし、ノイズの影響が小さいと考えられる幅広いスペクトルを与える最低限の掃引幅である $\pm 1.25$  mTが適し

ている。また、分解能は、0.025 mTが適している。なお、Fig.3.6において広い掃引幅では、アラニンラジカルESRスペクトルの両端のピークは、標準試料に使用した $Mn^{2+}$ のものである。

磁場の掃引速度は、本装置で変え得る範囲では、ピーク位置が磁場方向に平行移動するのみであり高さ測定には影響を与えない。これは、磁場掃引の信号ノイズを除去するためのCR回路による電気フィルタに起因する時定数によると考えられる。掃引に伴う応答の取り込みの遅れについては、同様にピーク高さの測定には影響はみられず、磁場掃引に関する時定数は必要がない。

#### (3)感度の安定性

本装置では、回路の温度特性を考慮した部品選択を行った。また、空洞共振器近傍に温度センサーを設置し、冷却ファンにより温度上昇の抑制を図った。電源ONからのDip.値及びESR信号強度の経時変動を調べた結果、Dip.値は徐々に増加し、また逆にESR応答値は徐々に減少するが、いずれも1時間後には共にほぼ一定となる。この原因として、前者はガン発信器の安定化及び後者はそれに伴う空洞共振器の温度上昇によると考えられる。1時間後からのESR応答の安定性から、ガン発信器安定後の空洞共振器の温度上昇の影響は、温度制御が機能し抑制されていることがわかる。

Regullaらは、電源ONから約2時間、ESR応答値は徐々に増加後安定することを報告している<sup>9)</sup>。この傾向は、本結果と正反対であるが、クライストロンによるマイクロ波を用いたESR装置(Varian E29)とは、マイクロ波の安定するまでの変動が異なるためと考えられる。

#### (4)その他の測定パラメーターの検討

上述以外の最適化に必要なESR測定パラメーターは次の通りである。

- a)マイクロ波出力(2段)      b)磁場変調幅(2段)
- c)ESR内部回路増幅率(5段)      d)A/Dコンバータの増幅率(5段)

ESRスペクトルを精度良く測定するために、パラメーターの組み合わせを変えて最適な条件を選択した。Fig.3.7にa)及びb)をそれぞれ3 mV, 0.8 mTとした場合の結果を例示する。これより、c)を1/1に固定し、d)を5段切り替えることにより必要な線量範囲の全てのスペクトルが測定できることが明らかである。

通常ESR信号は手動可変ダイアルによって増幅度を調整し、アナログ信号をチャートの大きさに出力調整してレコーダー出力するが、この信号をパソコンにデジタル信号として取り込む場合は、上述のようなA/D変換器に適した入力レベルに合わせる必要があり、外部制御による増幅あるいは減衰が必要となる。このこ



とにより、増幅過程において直線性が失われることや、制御が複雑になることが考えられるが、上記のように、E S R 部における増幅度を一定とし、A/D変換器部の読み取りレンジでのみ必要な増幅を行うことにより、これらの問題を解決した。

#### (5) ノイズ処理

本システムのE S R 部は、従来の分析用装置よりも感度が一桁程度低いいため、特に、E S R 信号強度が小さい低線量域では、不確定さへのノイズの寄与が無視できない。このノイズの処理方法として、CR回路による電気回路フィルタ、繰り返し測定による積算・平均化、数値処理によるフィッティングなどがある。CR回路による電気回路フィルタは、回路の時定数によってパルスノイズの処理に効果があり、繰り返し測定による積算・平均化と数値処理によるフィッティングは、ともに低周波ノイズ及びパルスノイズ処理に効果が期待できるが、処理時間の長い欠点があり、ここでは時間の短縮も兼ねた数値処理について検討した。

平滑化処理は不規則なノイズを含んだ波形データに適用するものであり、コンボリューション演算を基本とした移動平均の応用である。一般的な積算・平均化処理では、雑音を含む測定標本値が互いに独立である場合の標準偏差が $N^{1/2}$ に逆比例して減少することを利用している。しかし、標本間隔が一定であると、この処理自体が雑音のみならず波形をも平滑化してしまい、系統誤差としての波形の歪みを増大させることになる。そこで、移動平均において不規則雑音に対しても効果的であり、かつ波形の歪みを最小限にする手段として、適当な重みをつけた移動平均処理が考えられる。この不規則な雑音の乗った曲線のある範囲で、等間隔で採取した逐次サンプルデータ点に、Table 3.2に示すような対称形の重み係数を用いて多項式関数を適合する方法<sup>1,2)</sup>で、最小二乗法の誤差基準で多項式適合を行うことと同じ結果を与えるものである。

次数には三次を選び、平滑点数を5～25点と変えて未処理の場合と比較した。9点及び25点の結果を例としてFig. 3.8に示す。これから、中央ピーク高さに対するノイズレベルが、未処理のスペクトルにおける8%程度から、25点処理した場合における1%以下まで低減でき、平滑化処理の効果が明らかである。これから、後述する測定プログラムでは、平滑点数を25点とした。

#### (6) E S R 測定の再現性

装置の感度の安定性の他に、試料のセッティング等に関わる同一測定の再現性を検討した。この再現性試験は、1 kGy照射した一つの試料を用いて、以下の二つの条件についてそれぞれ行った。

a) 試料を空洞共振器に入れたまま、E S R パラメータを変えずに繰り返し測定。

b) 試料を空洞共振器に入れ測定後、取り出して再度入れるつどに、E S R 測定パラメータを再調整して測定をする手順の繰り返し。

Fig. 3.9(a)(b)に両条件における試験結果をそれぞれ示す。これから、最大最小の差は、a) 0.1%以内、及びb) 1%以内であった。再現性は、A/D変換器の分解能にも依存し、3 1/2桁ではデータ処理過程における数値の丸め誤差のため、再現性は低下するため、ここでは4 1/2桁を用いた。FE-3Xを用いた場合ではb)が1.5%程度であり、本システムによりさらに高精度な測定が可能となったことが明らかである。後述するように、10 Gyレベルの低線量域では、感度が高いFE-3Xの方が精密度が高いが、本線量測定システムは、高線量域を目的としているため、この領域での高い精密度がより重要である。

同一製造ロットから任意抽出した20個の素子を同時に1 kGy照射し、上記の(b)場合における測定値のばらつきをFig. 3.9(c)に例示する。これから、照射した線量のばらつきも含めて、最大最小の差が1%以内である。後述するように、0.1～100 kGyの線量範囲で同等の精密度が得られる。

#### 3.4.3 測定プログラム

3.4.1に基づいて、簡便化のために、Fig. 3.10に示す標準的な測定手順のソフトウェアを作成し自動化を行った。これにより、アラニン線量計素子を石英の試料管に充填し、パソコンのキーを押すことにより、以下の手順が自動で行なわれる。

マイクロ波周波数を設定範囲で掃引してDipを見出す。Dipに周波数を固定しAPCをかけ、磁場を掃引しながらスペクトルの中央ピーク高さの読み取りを行う。この磁場掃引は2回行う。すなわち、1回目の掃引ではE S R のシグナルをA/D変換器によりオートレンジで高速度で読み取りその最大・最小値に応じた最適なレンジに固定する。次に、時定数等を考慮した速度で2回目の掃引を行いスペクトルを測定する。低線量におけるスペクトルへのノイズの寄与を考慮し、中央ピーク近傍のスペクトルに多項近似式を適合し平滑化を行う。この結果得られる正確な中央ピークの高さが測定値として、あらかじめ作成した信号-吸収線量の校正曲線を参照してグレイ(Gy)単位で計算され出力される。このプログラムによる1素子当たりの線量読み取り時間は約10 secである。

図において点線で囲まれた部分は、従来E S R 装置を取り扱う上で非常に複雑な操作を必要とする。例えば、Dipを見出す操作はマイクロ波やカップリングの調整など、測定者にはある程度の習熟度が要求されたが、本自動化により短時間でかつ再現性良く測定パラメータの自動調整が可能となった。

従来、FE-3Xを用いレコーダーに記録されたスペクトルのピーク高さを定規で読み取り、増幅率を考慮して校正曲線から線量に換算する手順は3分以上要するのに

比べて、本システムにより測定時間が大幅に短縮された。

測定中のシステムの状態はパソコンのディスプレイ画面に同時に表示されており (Fig. 3.11), Dip. の探索手順, スペクトルの位置・形状, 中央ピーク高さの測定手順等が同時観測できる。画面に中央ピークの全容を現すために対数軸を用いてスペクトルの下部を反転して表示している。このピーク高さ等の測定結果は、ディスプレイ画面上の他に、プリンター及びプロッターに出力できる。

### 3.4.4 自動試料交換機構

線量計素子の ESR 測定においては、素子を試料管に充填後、空洞共振器の磁場分布の中心と素子の中心が一致するように、試料管をホルダーに固定する手順が必要であり、測定時間の多くの部分を占めていた。放射線減菌の工程管理や放射線治療における照射管理では、大量の素子を読み取るため、自動素子交換が必須である。また、素子のセッティングの誤差が測定の再現性を低下させる原因にもなるため、ESR 測定に影響を与えず、素子の交換と再現性あるセッティングを自動で行う装置の開発を行った。

自動試料交換器<sup>11)</sup>の機構を Fig. 3.12 に示す。ESR 測定に重要な磁場分布を乱さぬように、圧縮空気による素子の移動機構を用いたこと、ESR 装置内部及び付近に用いる支持等の部品に常磁性金属の代わりにプラスチック製及び高純度石英管を使用したこと、試料室における素子位置の検知機構には半導体光センサを用いることによって磁場への影響を最小限にした。現在、ロボット制御による素子交換器がいくつか開発されている<sup>12), 13)</sup>が、本機構は、大きな装置を必要とせずコンパクトに機能を実現した。

しかしながら、自動化では試料管の内壁と素子の外径のギャップに余裕をもたせる必要があり、素子のセッティングの再現性は若干低下し、最大最小の差で 3% 程度である。現在、この分野で使用されている他の線量測定法に比べ、この精密度は依然として高く、また照射後の安定性等のアラニン線量計の利点を考えると本装置は有用と考えられる。

## 3.5 アラニン線量計リーダー

上記で構成した「ESR 線量測定システム」は、基準測定あるいはトランスファー線量測定を目的とする高い精密度を要求される場合には適しているが、放射線の工業利用においては、分光光度計等の他のルーチン用線量計の読み取り測定に比べ、システムの構成が複雑でありまた若干ながら高価である欠点がある。そこで、この「ESR 線量測定システム」の開発を通じて得られた必要な機器類の性能等の基礎的な知見に基づき、測定精度を犠牲にすることなく、さらに簡便、

小型かつ安価なアラニン線量計リーダーの開発を行った。

### 3.5.1 概念設計と製作

本リーダーの主要部分である ESR 部は、以下の要件を満たすように設計した。

- 1) ロッド状線量計素子 (直径 3 mm, 長さ 30 mm あるいは 20 mm) を測定対象とする。
- 2) 高線量域 (1~100 kGy) の精密測定を可能とする。
- 3) 可変な ESR 測定のパラメータを最小限にする。
- 4) 測定、データ処理等の操作の外部制御を可能とする。
- 5) 簡便化、小型化、及び低廉化を追及する。

上述の「ESR 線量測定システム」における知見に基本的に基づいた構成で設計し、装置の機能試験のために手動でパラメータが可変である。製作したリーダーの仕様及び全体構成を Table 3.1 及び Fig. 3.13 にそれぞれ示す。

リーダーは、主に① ESR 部と②外部コントローラ部から構成し、オンサイトへの持ち込み等も可能な小型、軽量化された卓上型装置とした。

① ESR 部は、永久磁石 (Sm-Co 合金)、空洞共振器ユニット及びマイクロ波・磁場制御ユニットにより構成した。後者の電源、マイクロ波発信回路、磁場掃引回路等は完全密閉型のモジュール回路を用い、回路相互間の漏洩や干渉を防止した。両ユニットをつなぐマイクロ波伝送管は、磁場や高周波の影響を配慮し、従来の導波管と同等の効率をもつセミリジッドタイプの同軸ケーブルを用い、同時に配置の柔軟性をもたせた。また、構成要素を独立して取り扱えるようにし、さらなる研究開発を目的とした場合に、分割や組立あるいは回路の改良や変更が容易であるようにした。ESR 部は、②外部コントローラ部によっても、また、外部制御に必要な ESR 測定に関わる基本的機能の試験のために設置した Fig. 3.13 中に見られるツマミ類の手動操作でも作動する。

また、「ESR 線量測定システム」の ESR 部では、大きさに余裕があったため円筒型  $TM_{110}$  を用いたが、本リーダーでは小型化のために磁石間距離を狭くする必要があり矩形型  $TE_{102}$  を用いた。共振器モードは、いずれも比較的に長さある試料に適しており、また比較的高い ESR 信号強度が得られることから選んだ。

②外部コントローラ部は、プリンタ付属のパーソナルコンピュータ (以下パソコン、NEC PC-9801ns) とインタフェースボックスで構成した。パソコンとインタフェースボックス間の接続は、上記システムで用いた GP-IB インタフェースの代わりに、データの転送量及び速度とパソコンの機能を考慮してシリアルポート (RS-232C) を使用した。インタフェースボックス内部は、マイクロ波周波数及び磁場の制御に必要な D/A 変換器 (分解能 12bit, 出力電圧 0~10 V) 2基、出力信号を読み取る A/D 変換器 (分解能 16bit, 入力電圧  $\pm 5$  V) 1基、及び AFC の ON/OFF 切替等



のスイッチ2チャンネルを1枚の基板に搭載した。この基板は、必要に応じてESR部への組み込みが可能のように設計した。

なお、これらは、ルーチン線量測定での使用に不可欠である経済的な設計を図り、一般的に用いられている分光光度計と同様の価格となるように配慮した。

### 3.5.2 ESR部の基本的諸特性

このリーダーについて、手動操作によるESR装置としての基本的諸特性の試験後、自動化のために制御信号授受等のインタフェース機能の最適化を行った。

放射線加工処理レベルの1~100 kGyの線量範囲について、 $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線照射したアラニン線量計を用いて、手動操作により測定パラメータを調整し、アナログレコーダーに測定結果を出力して、ESR装置としての基本的な諸特性を調べた。

アラニン線量計を読み取るのに必要なESR測定の変調パラメータは、マイクロ波の周波数および出力、磁場の掃引範囲、変調磁場(Mod.)とESR信号の増幅率である。これらについて、前述したESR線量測定システムにおける知見があるので、これに基づいて簡単に検討した。

マイクロ波の周波数掃引幅及び磁場掃引幅は、アラニンの中央の3本のスペクトルピークが観測できる10.5 GHz(Dip.) $\pm$ 0.3 GHz、及び375 $\pm$ 10 mTとした。マイクロ波出力及び変調磁場は、それぞれ0.1~10 mW及び0.03~2.0 mTの範囲について、1 kGy照射素子のESRスペクトルを測定した結果から、ノイズの寄与が無視できかつスペクトル形状が歪まない4 mW及び0.9 mTをそれぞれ最適値とした。ESR信号の増幅率は、線量0.1~100 kGyの範囲のスペクトルを観測可能な桁数をカバーするように設定した。ESR装置自体のノイズは約15 Gy相当あり、0.1 kGyの線量レベルは、スペクトルへのノイズ寄与が無視できず平滑化処理を行っても測定の再現性は改善が困難である。しかし、1~100 kGyの線量範囲では、素子試料を空洞共振器内に固定しESR測定パラメータを変えない状態で $\pm$ 1%以内(68%信頼度)、試料の出し入れのつどESR測定パラメータを再調整した場合は、 $\pm$ 3% (68%信頼度)(Fig. 3.15参照)であり、手動操作測定としては比較的良好な再現性が得られた。

以上から、自動化に必要な基本的パラメータの最適値が明らかとなった。

### 3.5.3. アラニン線量計リーダーの諸特性

アラニン線量計の読み取り装置として、本リーダーのESR部の機能が十分な基本的な性能を有していることを確認したので、基本的には、Fig. 3.10と同様の測定手順に従い、外部制御によりキー操作1つで簡単に線量換算まで行うことができる。簡便な線量計リーダーの開発を行った。ESR線量測定システムの開発に

おける知見を踏まえて、特に、以下の項目について検討を行った。

- (1)再現性の向上及び測定時間の短縮化のためには、マイクロ波周波数や磁場の掃引範囲の最小化、及び掃引速度と信号の授受の特定数の関係を最適化する。
- (2)ESR部における増幅率は一定とし、後述するインターフェースボックス内のA/D変換器部の読取りレンジのみによる増幅率の切り替えを検討する。
- (3)装置感度の安定性を含めて同一測定手順の反復による再現性を追及する。

(1)については、ESR装置側の応答速度とパソコン側の取り込み速度の組み合わせによって、スペクトルの形状の歪みや信号強度の低下が認められたため、周波数及び磁場の各掃引に対してそれぞれ50 msec, 250 msecのウェイト(特定数と変換時間分)を加えた。また、Dip.を見出すための周波数の掃引幅は、10.52 $\pm$ 0.1 GHz(入力電圧2.25~2.75 V)の範囲とした。磁場の掃引幅を最小とするため、373 $\pm$ 1.25 mT(入力電圧4.2~6.0 V)の範囲とした。掃引間隔は、中央ピークの位置が正確に測定できるように分解能0.025 mTを選んだ。

(2)については、A/D変換における1~128倍の増幅率で十分な強度となるようにESR部における固定増幅率を設定した。また、有効桁数を4 1/2とすることにより、Fig. 3.14に示すように0.1~100 kGyの線量範囲を測定可能とした。

(3)については、Fig. 3.15に示すように、1 kGy照射した同一素子を共振器に入れ入れた場合であっても測定値の変動係数は $\pm$ 1%(68%信頼度)と手動操作より高い精度が得られた。1素子当たりの線量読み取り時間は1分以内と測定時間も大幅に短縮できる。また、本リーダーは、「ESR線量測定システム」と同様にパソコンのディスプレイ画面及びプリンターにデータを出力できる。

### 3.6 ESR装置の感度校正方法の検討

ESR装置の感度の絶対値の安定性を確認するため、ESR信号が安定な標準試料を用いる校正方法を検討した。

磁場の校正試料として知られる $\text{Mn}^{2+}$ は、非常に信号が安定であり、6本のピークをもつESR一次微分スペクトルを示す。例えば、3.5で述べた「ESR線量測定システム」では、磁場範囲が335 $\pm$ 10 mTであるので、このうち3, 4番目のピーク( $\pm$ 43.5 mT)を捉えることができる。したがって、このピーク位置で磁場の校正が可能である。

感度の校正については、(1)信号強度が既知の $\text{Mn}^{2+}$ 試料を常に空洞共振器の端に挿入しておき、アラニン試料と同時にESR測定を行うと、アラニンのESR一次微分スペクトルの5本のピークの末端が $\text{Mn}^{2+}$ のピークに重なり、これを単独で測定することが困難であること、(2) $\text{Mn}^{2+}$ のピークの幅が非常に狭いために、磁場掃引の特定数に帰因するスペクトルの歪みやノイズ等の影響が避けられないこと、

(3)アラニン線量計の信号強度測定に用いる増幅率の桁と大きく異なるために、増幅率間の直線性も含めた校正が必要でありかつこれが困難であることなどが挙げられる。(1)については、磁場掃引範囲を拡張することは装置上困難であるが、磁場の中心を低磁場側にシフトして、 $Mn^{2+}$ の2番目のピークとアラニンの中央ピークを測定する方法によれば、校正が可能と考えられる。(2)については、非常に広い磁場掃引幅をもつE S R装置であれば、6本のいくつかのピークの平均強度を基準として精密度を高めることが可能である。この方法では、長い測定時間を要する欠点があるが、外部制御により $Mn^{2+}$ ピーク付近及びアラニンの中央ピークの測定に必要な範囲のみを掃引する方法も可能である。(3)については、アラニン線量計の信号と同等の強度が得られるような $Mn^{2+}$ 濃度の高い試料を調製することは密度や試料容積の限度から困難である。

以上の検討から、ほぼ同じ誘電率、形状、容積、密度等をもち、照射後の信号安定性に優れる、既知線量照射したアラニン線量計自体が校正試料として適していると考えられる。E S R装置の感度の校正は、一連の測定の前後における感度安定性チェックと、数日、数カ月などの長期にわたる感度の安定性チェックに分けられる。前者については、桁の異なる既知線量をそれぞれ照射したアラニン線量計素子を用いる方法が考えられる。後者については、照射後十分時間が経過し照射後の変化が無視し得るまで安定化した素子を用いるか、あるいは照射後一定期間経過後に新たに同線量照射した素子と比較し、必要に応じて交換をする方法とが考えられる。このような校正用試料を、室温よりやや低めの温度下に保存する、あるいは不活性気体中に保存する必要性などの考慮も今後検討が必要である。

### 3.7 結言

以上のように、ルーチン線量計の校正に用いる基準線量計、あるいは郵送による線量比較等を行うためのトランスファー線量測定に必要な簡便かつ高精度な読み取りシステムとして、改造した小型E S R装置をもとに、高精密かつ自動測定が可能な「E S R線量測定システム」を構築した。これにより、線量0.1~100 kGyの範囲をロッド状素子では $\pm 0.5\%$ 、フィルム状素子では $\pm 1\%$ (68%信頼度)で、しかも1素子あたり10 secで読み取りが可能となった。この開発過程においては、高精密化のため、構成装置あるいはシステムの特性を詳細に検討し測定条件の最適化や低線量域におけるノイズ処理を含んだソフトウェアを作成し、また簡便化のために、E S R測定や線量換算等の手順を自動化した。さらに、放射線プロセスへの応用のために、磁場を乱さないような自動素子交換機構を開発した。これにより、60個の素子の自動連続測定を可能とした。

また、放射線加工分野の工程管理におけるルーチン用線量測定を目的として、

上記で得られた知見に基づき、簡便、小型かつ安価な「アラニン線量計リーダー」を開発した。これにより、精密度 $\pm 1\%$ (68%信頼度)かつ短時間で線量1~100 kGyの範囲の測定を可能にした。また、このリーダーにより、第2章で述べたルーチン用ロッド状線量計素子(DL- $\alpha$ -アラニン50wt%, ポリスチレン50wt%,  $\phi 3 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ )を用いた場合でも、 $\pm 2.5\%$ (68%信頼度)の精密度で1~100kGyの線量範囲が測定できる。この素子と本リーダーの組み合わせによって、信頼性あるアラニン/E S R線量測定法が、放射線加工プロセスの工程管理におけるルーチン線量測定に応用できることを示した。リーダーの一般への普及には、例えば、中及び低エネルギー電子線等の飛程の短い放射線を対象としたフィルム状アラニン線量計素子<sup>14)</sup>の測定が可能な高感度リーダーの検討、連続自動測定のための自動素子交換機構の付加やAFC操作の省略の検討など、より一層の使い易さ、性能の改善、及び低廉化を図ることも重要である。本リーダーにより、読み取りシステムは大幅に簡便化され、E S R装置としての諸機能を試験するために設置した各種ツマミ類については、測定パラメータの最適化と外部制御によりほとんど必要がなくなり、今後この測定パラメータを半固定化した回路基板を用いることも可能と考えられる。

### 参考文献

- 1) Nam, J.W.: STI/PUB/846(IAEA, Vienna), 397(1991)
- 2) Kojima, T., Tachibana, H., Haruyama, Y., Tanaka, R., Okamoto, J., Yagi, K., Tamura, N., Hara, H., Kashiwazaki, S.: *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 757 (1993)
- 3) Kojima, T., and Tanaka, R.: *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 851(1989)
- 4) Sagawa, M., Fujimura, S., Togawa, N., Yamamoto, H. and Matsuwa, Y.: *J. Appl. Phys.*, **55**, 2083(1984)
- 5) Ikeya M. and Furusawa, M.: *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 845(1989)
- 6) Nakanishi, A., Sugawara, N., and Furuse, A.: *Appl. Radiat. Isot.*, **43**, 360 (1993)
- 7) Hara, H. and Ikeya, M.: *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 841(1989)
- 8) Kojima, T., Haruyama, Y., Tachibana, H., Tanaka, R., Okamoto, J., Hara, H. and Yamamoto, Y.: *Appl. Radiat. Isot.*, **44**, 361(1993)
- 9) Regulla, D.F. and Deffner, U.: STI/PUB/671(IAEA, Vienna), 221(1985)
- 10) Savitzky, A. and Golay, M.J.E.: *Anal. Chem.*, **36**, 1627(1964)



- 11) 小嶋 拓治, 上松 敬, 田中 隆一, 荒巻 寛: 公開平1-138484
- 12) 池谷 元司: "ESR (電子スピン共鳴) 年代測定", アイオニクス(株)(東京), 196(1987)
- 13) Sollier, T.J.L., Mosse, D.C., Chartier, M.W.T., and Joli, J.E.: *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 961(1989)
- 14) Kojima, T., Tachibana, H., Haruyama, Y., Tanaka, R. and Okamoto, J.: *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 813(1993)
- 15) Kojima, T., Ranjith, H.L.A., Haruyama, Y., Kashiwazaki, S. and Tanaka, R.: *Appl. Radiat. Isot.*, **44**, 41(1993)
- 16) Waier, D. and Schmalbein, D.: *Appl. Radiat. Isot.*, **44**, 345(1993)

Table 3.1 Optimized specification of ESR part of the ESR dosimetry system and that of the alanine dose-reader

| type  | ESR dosimetry system   | alanine dose-reader   |
|---|--|---|
| application   | reference and transfer   | routine   |
| microwave control<br>microwave power(mW)<br>frequency(GHz)  | 3, 10<br>9.3   | 4<br>10.5   |
| magnetic field control<br>permanent magnet<br>sweep width(mT)<br>resolution( $\mu$ T)<br>modulation amplitude<br>(mT) (100 kHz) | samarium-cobalt<br>$\pm 1.25$<br>(center:330 mT)<br>50<br>0.1, 0.8 | samarium-cobalt<br>$\pm 10$<br>(center:370 mT)<br>10<br>0.9 |
| resonator   | TM110  | TE104   |
| sensitivity(spins/mT)   | $\sim 1 \times 10^{11}$  | $\sim 1 \times 10^{12}$                                     |
| size and weight<br>control unit   | 100 x 60 x 75 cm<br>70 kg  | 40 x 43 x 21 cm<br>16 kg                                    |
| magnet and<br>resonator unit  |  | 30 x 12 x 20 cm<br>8 kg                                     |

Table 3.2 Weight coefficients for smoothing with different points. (Savitzky, A. and Golay, M.J.E.:Anal.Chem., 36, 1627, 1964)

| CONVOLUTES |      | SMOOTHING |      | QUADRATIC |     | CUBIC | A20 | A30 |
|------------|------|-----------|------|-----------|-----|-------|-----|-----|
| POINTS     | 25   | 23        | 21   | 19        | 17  | 15    | 13  | 11  |
| -12        | -253 | -42       | -171 | -136      | -21 | -78   | -11 | -36 |
| -11        | -138 | -21       | -76  | -51       | -1  | -42   | 0   | 9   |
| -10        | -33  | 12        | 84   | 69        | 7   | 13    | 0   | 14  |
| -09        | 62   | 30        | 159  | 144       | 18  | 87    | 9   | 21  |
| -08        | 222  | 43        | 204  | 189       | 27  | 122   | 16  | 44  |
| -06        | 287  | 54        | 249  | 224       | 34  | 147   | 21  | 69  |
| -05        | 322  | 63        | 284  | 254       | 42  | 162   | 24  | 84  |
| -04        | 387  | 70        | 309  | 264       | 42  | 162   | 24  | 84  |
| -03        | 422  | 75        | 324  | 264       | 42  | 162   | 24  | 84  |
| -02        | 447  | 78        | 324  | 264       | 42  | 162   | 24  | 84  |
| -01        | 462  | 78        | 324  | 264       | 42  | 162   | 24  | 84  |
| 0          | 462  | 78        | 324  | 264       | 42  | 162   | 24  | 84  |
| 01         | 447  | 75        | 309  | 249       | 39  | 147   | 21  | 69  |
| 02         | 422  | 70        | 284  | 224       | 34  | 122   | 16  | 44  |
| 03         | 387  | 63        | 249  | 189       | 27  | 87    | 9   | 21  |
| 04         | 322  | 54        | 204  | 144       | 18  | 42    | 0   | 9   |
| 05         | 287  | 43        | 159  | 89        | 7   | 13    | -11 | -36 |
| 06         | 222  | 30        | 84   | 24        | -6  | -78   |     |     |
| 07         | 147  | 15        | 9    | -51       | -21 |       |     |     |
| 08         | 62   | -2        | -76  |           |     |       |     |     |
| 09         | -33  | -21       | -171 |           |     |       |     |     |
| 10         | -138 | -42       |      |           |     |       |     |     |
| 11         | -253 |           |      |           |     |       |     |     |
| 12         |      |           |      |           |     |       |     |     |
| NORM       | 5175 | 8059      | 3059 | 2261      | 323 | 1105  | 143 | 429 |
|            |      |           |      |           |     |       | 231 | 21  |
|            |      |           |      |           |     |       |     | 35  |

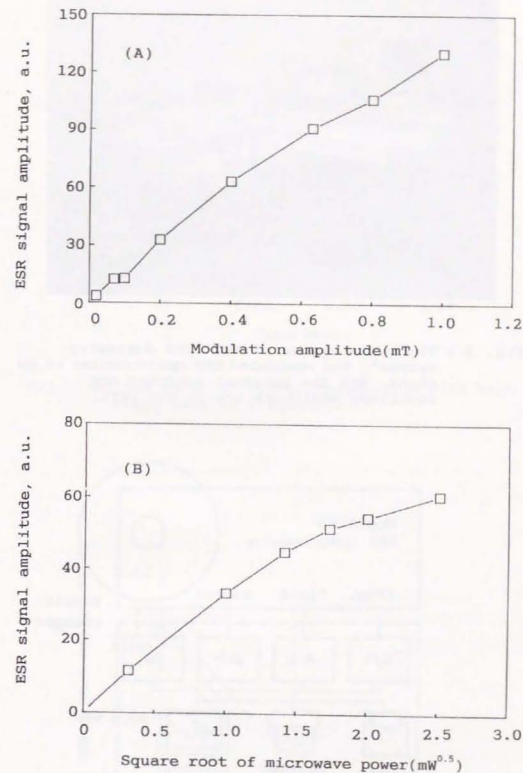


Fig. 3.1 Magnetic field modulation broadening and microwave power saturation characteristics of alanine dosimeter.  
(A) Dose: 1 kGy, microwave power: 1 mW  
(B) Dose: 1 kGy, magnetic field modulation: 1 mT





Fig. 3.2 The whole system of the "ESR dosimetry system". The remodeled ESR spectrometer is on right, and the personal computer and auxiliary equipment are on the left.

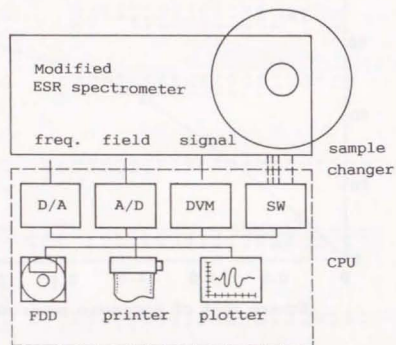


Fig. 3.3 The functional diagram of the "ESR dosimetry system"

DVM: digital volt meter,  
SW: switching controller,  
FDD: file disk drive

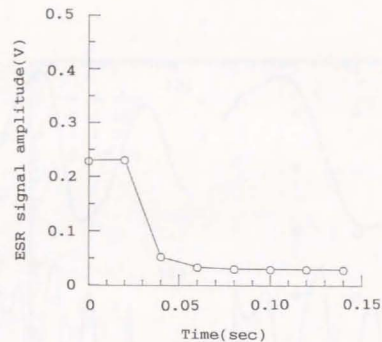


Fig. 3.4 Time delay of signal acquisition with high sweep rate of frequency.

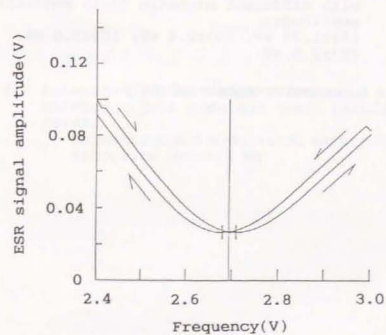


Fig. 3.5 Offset method of time delay of signal acquisition.

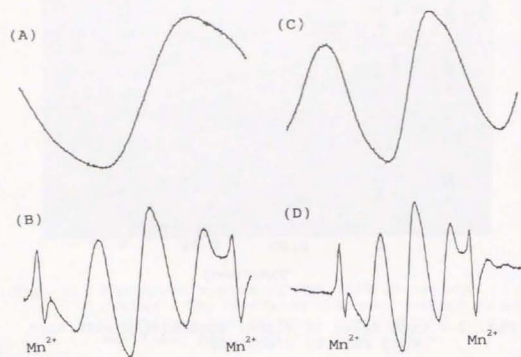


Fig. 3.6 The first derivative ESR spectra measured with different magnetic field modulation amplitude:  
(A)  $\pm 1.25$  mT, (B)  $\pm 2.5$  mT, (C)  $\pm 5.0$  mT,  
(D)  $\pm 7.5$  mT

Dosimeter sample: 0.1kGy

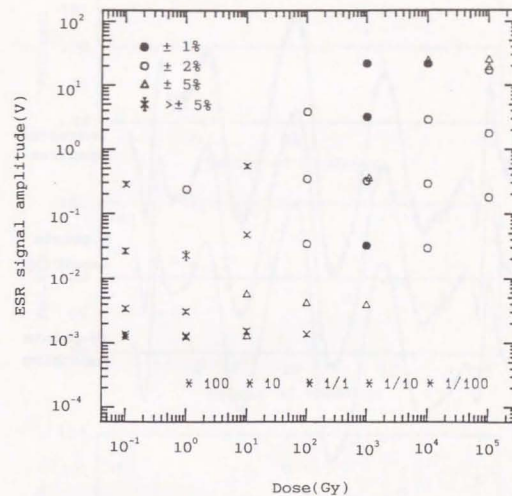


Fig. 3.7 Relation of dose response measured with different gain mode and their precision level.  
magnetic field modulation amplitude: 0.8 mT  
microwave power: 3 mW



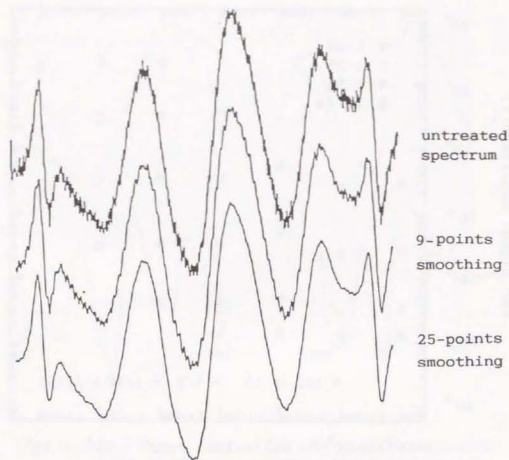


Fig. 3.8 ESR spectra with 9- and 25-points smoothing and untreated spectrum.  
Dosimeter sample: 0.1kGy

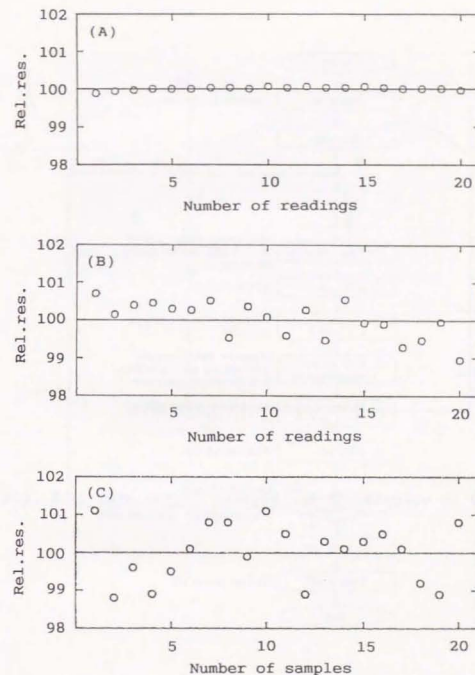


Fig. 3.9 Precision measured by three different procedures;

- (A) Measurement of one same dosimeter sample without removing it from the ESR cavity and re-tuning measuring parameters.
- (B) Measurement of one same dosimeter sample by removing it from the cavity and reinsert it to the ESR cavity with re-tuning measuring parameters.
- (C) Measurement of 20 replicate dosimeters irradiated to 1kGy by changing samples and re-tuning measuring parameters.

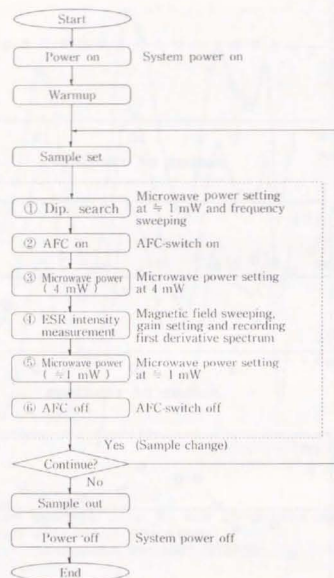


Fig. 3.10 Flow chart of measurement procedure comparing automatic operation with manual operation (inside of the dotted-line frame).

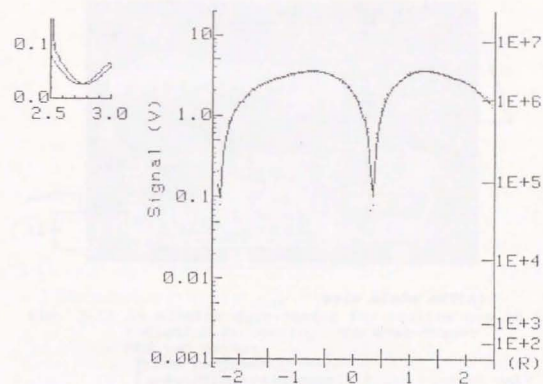
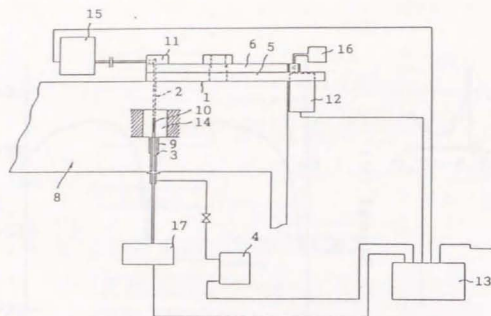
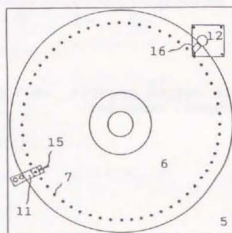


Fig. 3.11 Data output example on the display of the personal computer.





(A) The whole view



(B) Turning table and sample detector parts

Fig. 3.12 The schematic diagram of the auto-sample changer system.

1:sample mover, 2:quartz tube, 3:holder,  
4:air compressor, 5:base of the table,  
6:turn table, 7:sample hole, 8:ESR spectrometer,  
9:holder guard, 10:dosimeter, 11:top-stopper,  
12:motor, 13:external controller, 14:ESR cavity,  
15, 16, 17:photo-sensor

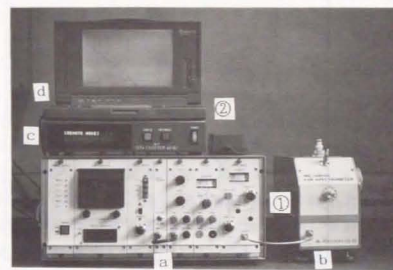


Fig. 3.13 An alanine dose-reader for routine use in radiation processing. The dose-reader has two parts:

- ① ESR part:
  - (a) microwave/magnetic field control unit
  - (b) magnet/resonator unit
- ② external controller part:
  - (c) interface box
  - (d) personal computer.

The dose-reader can be operated by external controller part, not using most of parameter controls on the panel.

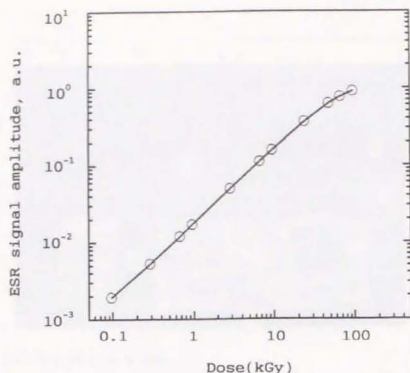


Fig. 3.14 Dose response curve for  $^{60}\text{Co}$ -gamma rays obtained for the long-rod dosimeters and the alanine dose-reader.

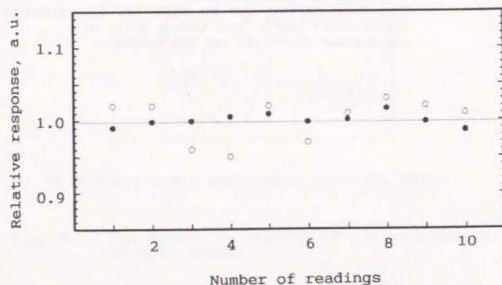


Fig. 3.15 Comparison of precision of measurement between manual operation and automatic operation.

Dosimeter sample: 1 kGy

○ manual      ● automatic

## 第4章 アラニン/ESR線量測定システムを用いた放射線計測

### 4.1 緒言

第2章で述べた押し出し後プレス成形したポリスチレン(以下PS)を母材とする高精密ロッド状アラニン線量計素子、押し出し成形したポリエチレン(以下PE)を母材とするフィルム状素子、及び第3章で述べた「ESR線量測定システム」によって構成されるアラニン/ESR線量測定システムについて、基準線量計及びトランスファー線量計を目的として、その線量応答性、照射中及び照射後における温度、湿度等の影響因子について系統的に調べた。また、照射後の線量応答の安定性に関して、アラニン結晶中に生じるラジカルの減衰機構の考察を行った。

また、第2章で述べた押し出しのみによって成形したPSを母材とするルーチン用ロッド状素子の線量計特性を明らかにするとともに、第3章で述べた「アラニン線量計リーダー」との組み合わせにより、放射線プロセスのルーチン線量測定における有用性を検証した。

### 4.2 実験方法

$\gamma$ 線及び電子線線量測定には、主に線量計素子試料として、それぞれ第2章で述べたPSを母材とする高精密ロッド状アラニン線量計素子(直径3 mm、長さ30 mm)とルーチン用ロッド状素子(直径3 mm、長さ20 mm)、及びPEを母材とするフィルム状素子(幅8 mm、長さ30 mm)を用いた。

線量応答特性を調べるための $\gamma$ 線照射は、日本原子力研究所高崎研究所 $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線照射施設において、高線量域の照射は板状線源(450 mm x 375 mm, 4PBq)、及び低線量域の照射は棒状線源(直径10 mm x 300 mm, 0.96 TBq)をそれぞれ用いて行った。それぞれの照射場における線量率は、国家標準である電子技術総合研究所で校正した平行平板型自由空気電離箱(JTC-8, 3 cc)<sup>12</sup>及び指頭型電離箱(C-110, 6cc)を用いて測定し、1 kGy/h及び0.5 Gy/hであった。

電子線照射は、同所2号加速器(Dynamitron, Radiation Dynamics, Inc., 電子エネルギー: 2 MeV, 電流: 1 mA)の走査ビームを用い、後方散乱を防ぐ厚さ5 mmのポリエチレン板上に素子一枚ずつ並べて行った。線量率は電子流密度測定器<sup>23</sup>で校正した三酢酸セルロース(CTA)線量計(Fuji Photo film, FTR-125)<sup>23</sup>を用いて測定した。

ESR測定には、未照射時線量計のブレドーズを正確に測定するために感度が



高いESRスペクトロメータ(JEOL, FE-3X)を用いた。マイクロ波出力は4 mW、変調磁場には主に1 mTを用いたが、30 kGy以上ではスペクトルが過大となるため、0.2 mTも用いて測定した。一次微分スペクトルは、レコーダーでチャート上に記録し、中央のピーク高さを定規で測定した。高線量域におけるESR測定には、第3章で述べたESR線量測定システムを用いた。マイクロ波出力は3 mW、変調磁場は0.8 mTであり、ピーク高さとして、それに相当する電圧出力値を測定した。ロッド状素子のESR測定においては、内径が3.5 mm、肉厚0.5 mmの高純度の石英管(御英光社製)を用い、素子の外径とのギャップによる素子の位置のずれを低減した。また、石英管の肉厚のばらつきによっても共振周波数位置が若干ずれるが、これはAFC(自動周波数制御)機能で制御できる範囲内であり問題とならなかった。

フィルム状素子のESR測定では、ESR共振器内の試料位置及び方向の再現性を確保するために、Fig. 4.1に示す厚さ0.5 mmの二枚の石英板間に素子を固定する構造のホルダーを用いた<sup>4,5)</sup>。Fig. 4.2に同一の試料をESR共振器内に磁場に垂直に入れたまま軸方向に回転した時の角度とESR信号強度を示す。素子の方向によって信号強度は三角関数的に変化し、磁場に平行の位置が最も信号強度が大きかった。なお、この方向依存性は、第3章で議論された結晶方向性等によるものでなく、共振器内の磁場及び電場の強度分布から生じるものと考えられる。フィルム状素子では、含有するアラニン量が少なく、得られるESR信号強度も低い。そのため、より感度が高い測定条件が適している。このため、ESR共振器の上部及び下部の二カ所においてホルダーを素子が磁場方向と平行となるように固定した。一連の測定中のESR装置感度の安定性については、照射後室温で保存した1 kGy照射した素子試料を用いて感度の若干の変動についての補正を行った。

線量計の線量応答性及び照射後のその安定性に関する実験では、PS成形ロッド状アラニン素子を、温度25℃、湿度50%の条件下でそれぞれ厚さ4 mmのポリスチレン円筒状ケースに密封することによって、照射中の湿度変動の影響がないようにした。このケースは、 $\gamma$ 線照射における電子平衡状態を成立させるために十分な厚さをもっている。5個の素子を、同時に $1.41 \times 10^3$ 、 $1.41 \times 10^4$ 、 $1.02 \times 10^5$  Gyの三種の異なる線量、またそれぞれ0、25、40、50、60℃の異なる温度で照射した。照射中の温度は、照射容器(厚さ1 mmのアルミ板製、内寸300 mm  $\times$  300 mm  $\times$  300 mm)を用いて $\pm 1^\circ\text{C}$ の範囲で制御した。照射前には素子試料の温度が周囲と平衡に達するように1 h照射容器内で安定化させた。照射後の素子は、0~40℃で160日間保存し、逐次25℃、湿度50%でESR線量測定システムを用いてESR信号値を読み取った。

#### 4.3 ポリスチレン成形ロッド状素子による $\gamma$ 線線量測定

##### 4.3.1 ブレドーズ<sup>6)</sup>

第2章で述べたように、未照射時においてもFig. 4.3に示すようなESRスペクトルを示す。700個の素子について測定したこのピーク高さの値のばらつきをFig. 4.4に示す。これから、ピーク高さを線量に換算した値であるブレドーズは $3.5 \pm 1$  Gy相当であり、この変動係数は14%であった。このばらつきが外径のばらつきよりも大きいのは、混合過程における金属不純物の混入量が素子間で異なり、ベースラインの傾きの寄与が含まれるためと考えられる。

ブレドーズは、第2章で述べたように、照射前に既にアラニン試薬中に少量のラジカルが存在すること、アラニン粉末とPSの混合及び成形過程でアラニン及びPSにラジカルが生成すること、さらに混合過程で混入する微量の金属不純物の示す非常に幅広いスペクトルからくるベースラインの傾き等が加算されたものと考えられる。高精度ロッド状素子についてそれぞれの見積もられた寄与をTable 4.1に示すが、成形過程で加算される寄与分がかなり大きいことがわかる。このブレドーズは、照射しない状態で一年間は変動が認められなかった。これから、ブレドーズに寄与している上記のラジカル等はかなり安定なものと考えられる。立石らもポリエチレン成形素子についてブレドーズとして2.6 Gyを報告しており<sup>6)</sup>、ポリマーを母材とする方法では、成形過程でブレドーズを生じさせることは避けられないと考えられる。ブレドーズ $3.5 \pm 1$  Gyは、100 Gy~100 kGyの高線量範囲では $3.5 \sim 0.0035\%$ に相当し、1 kGy以上の線量域では測定に関わる不確定さへのブレドーズの寄与は無視できる。1 kGy以下の線量範囲では、線量応答からブレドーズを差し引くことによって2 Gyまでの線量域の測定であるが、10 Gyレベルの放射線治療分野等への応用拡大には、これを低減する必要がある。

##### 4.3.2 線量応答特性<sup>6,7)</sup>

0.1、1、10、30、100 kGyの異なる線量を同時に照射した時の5素子のESR一次微分スペクトルをFig. 4.5に示す。いずれの線量においてもスペクトルは同形であり、素子間のばらつきは非常に少ない。3  $\times$  10<sup>4</sup> Gy以上ではスペクトルの大きさが過大となるのでMod. 0.2 mTを用いたが、アラニン単独のスペクトルと若干異なる形状ではあるが再現性は良いことがわかる。

高線量域の線量校正曲線をFig. 4.6に示す。応答は0.1~10 kGyの広い線量域にわたってほぼ正比例の関係にある。5 kGyを超えると飽和の傾向が見られるが、厳密な測定では、2 kGyからこの傾向は認められた。100 kGy以上では曲線の傾きは低下するので精密な測定は難しくなる。これは、生成したラジカルが過剰の放射線

被曝によって崩壊するためと考えられる<sup>8)</sup>。変調磁場を1 mTと0.2 mTと変えても、線量応答の大きさは変わるが応答曲線の傾きは同じであった。

この線量応答性について、Rotblat and Simon<sup>9)</sup> によって以下の式が示されている。

$$C_D = C_\infty [1 - \exp(-D/D_{57})]$$

$C_D$ は線量Dにおけるラジカル濃度、 $C_\infty$ は無限大線量におけるラジカル濃度、 $D_{57}$ はラジカル濃度が飽和に達した値の(1-1/e)に相当する63%値となる線量である。この $D_{57}$ として、L- $\alpha$ -アラニンを用いた場合に<sup>60</sup>Co- $\gamma$ 線について $1 \sim 1.05 \times 10^4$  Gyが、Olsenら<sup>10)</sup>により求められている。しかし、この値は、アラニンの旋光性、線量率、照射後から測定までの時間などによって異なり定数とはならない。このため、E S R線量測定システムにおいては、校正曲線はこの式によらず、最小二乗法に基づく10次の多項式を用いた。

4.3.1で述べたように、約3.5 Gyのブレドーズがあるため、100 Gy以下の線量範囲では線量応答に対するブレドーズの割合が相対的に大きくなり、誤差が大きくなる。しかし、線量応答からブレドーズを差し引くことによってさらに低い線量範囲での測定も可能である。Fig. 4.7に0.1~100 Gyの低線量域の応答曲線(A)及びブレドーズを差し引いたことによる補正した曲線(B)を示す。(A)の曲線はブレドーズのため0.1~10 Gyの範囲において曲線の傾きが小さい、すなわち、線量に対するE S Rスペクトルの中央ピーク高きの変化が急激に小さくなるのに対し、ブレドーズを差し引いた曲線(B)は2 Gyまで非常によい直線性を示した。線量応答のばらつきは、5~100 Gyの線量範囲では最大値最小値間で $\pm 2\%$ 以内であった。しかし、2 Gy以下の線量域では、ブレドーズを差し引いても直線からずれを生じ、ばらつきも大きい。この領域では、約0.3 Gyの線量応答に相当するE S R装置自体のノイズ寄与を考慮する必要があると考えられる。

#### 4.3.3 精密度

同一ロットから抽出した20個の素子を、同時に0.1 kGy以上の線量を $\gamma$ 線照射し、E S Rスペクトロメータ(FE-3X)及びE S R線量測定システム(JES-3000S)で測定したときの素子間の線量応答のばらつきを変動係数で表しTable 4.2に示す。FE-3Xを用いた読み取りの場合は、レコーダーに記録されたスペクトルのピーク高さを定規で読み取る操作で行うため誤差を多く含まれると考えられるが、0.1 kGy以上の線量域については、良好なE S R測定条件のもとで、ほぼ $\pm 1\%$ 以内(68%信頼度)の高精密度が得られることがわかった。これに対して、第3章で述べたE S R線量測定システムでは、1 kGy以上の線量範囲であるが、ほぼ $\pm 0.5\%$ のさらに高い精密度が得られることがわかった。

#### 4.4 ポリエチレン成形フィルム状素子の $\gamma$ 線・電子線線量応答特性

ロッド状素子は透過力の大きい放射線や放射線の入射方向が線量計応答に影響されない照射場には適しているが、放射線加工に利用されている数MeV以下の電子線や高エネルギーでも飛程の短いイオンビーム等には薄いフィルム状の素子が必要である。

Fig. 4.8に通常のE S R分析装置(FE-3X)及びE S R線量測定システムを用いて測定された<sup>60</sup>Co- $\gamma$ 線及び2 MeV電子線についての線量応答曲線を示す<sup>4)</sup>。フィルム状素子では、ロッド状素子に比べてブレドーズが約10 Gyと大きく、かつ測定にかかるアラニン分子の絶対数が少ないため、E S R応答が小さくS/N比が低い。このため、ロッド状素子の応答曲線に比べて低い線量域での精密度が良くなり、またブレドーズやノイズの寄与により測定値も高い。したがって、正比例関係とならないが、どちらの測定装置を用いても、現在大線量域で実用線量計として用いられているCTA線量計及びRCDの測定可能線量域(第1章Table 1.2参照)をカバーできることがわかった。

また、 $\gamma$ 線と電子線の線量応答値は約3%の範囲で一致した。アラニン線量計素子の光子に対する質量エネルギー吸収係数は、0.5~5 MeVの範囲でエネルギーによってあまり差異はなく<sup>11)</sup>、Fig. 4.8にみられるように、<sup>60</sup>Co- $\gamma$ 線と2 MeV電子線の異なった線種の間でも線量応答に差がないことが実験的に確認された。

任意に抽出した20個の素子を同時に同線量照射し、E S R線量測定システムで測定したときの線量応答のばらつきを変動係数としてTable 4.3に示す。高精密測定のためには、素子の厚さのばらつきによる誤差の補正が必要であり、ここでは試料形状・密度が一定であることから厚さに比例する量として重量を用いて補正を行った。この補正により、1 kGy以上の線量域では変動係数 $\pm 1\%$ (68%信頼度)の高精密測定が可能であることが明らかとなった。低線量域では精密度は低くなるが、E S R感度の高い通常のE S R分析装置を用いれば、若干は改善できると考えられる。

さらに、フィルム状素子を積層することにより、1及び2 MeV電子線の深度線量分布の測定結果を、EDMULT<sup>12)</sup>コードを用いて計算した計算結果とともに、Fig. 4.9に示す。深度分布は深さ方向に若干ずれは見られるが、傾向はよく一致しており、これから、このレベルの電子線に対しては、素子の空間分解能が十分であることが明らかである。

以上から、工業用電子線の線量測定では、E S R線量測定システムを用いることにより、十分な高精密度が得られた。また、フィルム状素子はトランスファー線量計及び基準線量計としての基本的な性能条件を満たしており、放射線加工処理用電子線についての線量計測の標準化、高エネルギーの陽子線、重荷電粒子線



の線量測定への応用などが期待される<sup>18)</sup>。シンクロトロン放射光の実験にも用いられており<sup>14)</sup>、今後さらに広い分野にわたって応用されることが期待される。

#### 4.5 ルーチン用アラニン/ESR線量測定

押し出しのみによって成形されたPSを母材とするルーチン用ロッド状素子は、放射線滅菌の工程管理など特に高線量域で用いることを目的としており、精密度についても現在使用されているPMMA線量計の $\pm 3\%$ (68%信頼度)と同等であっても、照射後の安定性等の点で優れていると判断される。そこで、その線量計特性、第3章で述べたアラニン線量計リーダーとの組み合わせによるルーチン用アラニン/ESR線量測定法の有用性を検証した<sup>18)</sup>。

素子自体の精密度は、ESR線量測定システムを用いて調べた。Table 4.4に同時に同線量照射した20個の素子間の線量応答のばらつきを示す。これから、0.1~100 kGyの範囲で、変動係数で表された精密度は $\pm 2\%$ (68%信頼度)、素子の重量補正を行うとほぼ $\pm 1\%$ であることが明らかとなった。重量補正は、ルーチンでは実用的な方法でないが、この補正を行わなくても現在使用されているPMMA線量計よりも高い精密度をもっており、しかも照射後の安定性などのアラニン線量計の優れた特徴を維持している。

アラニン線量計リーダーを用いた場合は、この精密度は若干低下し、1~100 kGyで $\pm 2.5\%$ であった<sup>18)</sup>。これから、押し出しのみによって成形されたPSを母材とするロッド状素子とアラニン線量計リーダーとの組み合わせによるアラニン/ESR線量測定法はルーチン線量測定に有用であることが明らかとなった。

#### 4.6 線量応答に影響を与える諸因子

4.3及び4.4で述べたように、ロッド状及びフィルム状アラニン線量計は広い線量範囲にわたって、しかも高精度に線量測定が可能であることが明らかとなった。実際の使用においては、線量応答としてラジカル濃度を測定しているので、線量計素子の照射中及び照射後の温度・湿度等の環境条件の影響を受ける可能性がある。したがって、精密度の高い線量測定を行うには照射前後の保存、照射中の温湿度、照射線量率などの線量応答に影響を与える諸因子について線量計の特性を明らかにしておく必要がある。

また、線量応答の変動が照射後も長期にわたり極めて少ない線量計は、低線量率での長時間照射における積算線量測定、また、素子の郵送による線量相互比較や線量測定サービスを行ういわゆるトランスファー線量測定等に应用が期待でき

る。このことから、照射後の素子の線量応答の経時変化及び保存温湿度の影響等の特性を明らかにすることが必要である。

このような因子のうち、上述のように、照射前のブレードの変動はほとんどないこと、また、線量率は100 Gy/h~100 kGy/hの範囲で線量応答への影響は認められないことが明らかとなったので、以下では、照射中の温度、照射後の線量応答の経時変化(減衰)、保存温度湿度がこれに与える影響等について調べた結果について述べる。

本実験では、湿度の影響を調べる実験以外では、主に、PS成形ロッド状アラニン素子を、温度25℃、湿度50%の条件下でそれぞれ厚さ4 mmのポリスチレン円筒状ケースに密封することによって、照射中の湿度変動の影響がないように特性を調べた。

##### 4.6.1 照射温度の影響<sup>17)</sup>

線量応答はFig.4.10に示すように、線量1~100 kGy、0~70℃の範囲で+0.24%/℃の正の係数をもち、応答は照射中の温度とともに増加した。Regullaらは、アラニン:パラフィン=90:10の素子を用いて温度係数として0.18%/℃( $\leq 10^4$  Gy)及び0.31%/℃( $< 10^5$  Gy)を得ている<sup>18)</sup>。本結果は、1~100 kGyの線量範囲での平均値としては一致しており、また、立石らがアラニン:ポリエチレン=70:30の素子を用いて求めた温度係数0.24%/℃(1.4 kGy、5~50℃)<sup>19)</sup>と良く一致した。この高線量域においては、照射中の温度の影響は、パラフィン、ポリスチレン、低密度ポリエチレンなどの異なった母材を用いても差は無視できる程度であり、アラニン自体の基本的特性と考えられる。また、後述の国内線量比較実験において行った温度補正にこの係数を用いて、有効であることが実証された。

照射中の湿度の影響については、後述する保存湿度の影響の結果から、高温高湿度下での長時間照射などの極端な場合を除いては影響はほとんどなく、むしろ、照射前後における保存時の湿度の影響が顕著であると考えられる。

##### 4.6.2 照射後の湿度の影響<sup>20)</sup>

線量応答に与える照射後の湿度の影響について、25℃では湿度の影響は少ないので、1、10、100 kGyそれぞれ照射した素子を50℃ないし70℃及び相対湿度20%ないし80%の条件下で保存し、線量応答の経時変化を調べた。この結果をFig.4.11に示す。Fig.4.11(a)には1 kGy照射した素子を25℃湿度60%で保存したときの経時変化も併せて示す。さらに(c)には、1 kGy照射したアラニン結晶粉末との比較も示す。これから、25℃、60%の条件下では1,000時間後も全く減衰がみられないが、高温かつ高湿度下に保存すると線量応答は照射後の時間とともに指数関数的に減

衰することがわかった。この減衰は、湿度が高いほどまた高線量照射した素子ほど大きい。しかし、いずれも十分時間がたつと一定値に達する傾向を示す。したがって、湿度による減衰は、素子表面近傍のアラニンラジカルのみが湿度の影響を受けたとも考えられる。このことは、アラニン結晶粉末とPS成形素子の湿度の影響を比較することによっても支持される。すなわち、(c)にみられるように70℃湿度20%では同一の減衰を示すが、湿度80%では明らかにPS成形素子の方が減衰が遅く、湿度が高い場合には、PSがアラニンを湿度から保護していることがわかる。また、Fig. 4.11より、1 kGy照射後70℃、湿度20%の条件で保存すると500時間で5%減衰すると見積もられるが、(c)から70℃、湿度80%では、5%の減衰に約10時間と減衰が遅く、湿度と湿度の相乗効果があることがわかる。

照射後の保存における湿度影響については、Regullaらは、1~110 kGy照射したパラフィン成形素子を、温度20~70℃、相対湿度dry~70%の条件下で保存し線量応答の経時変化を調べており、1 kGy照射した素子では、dryでは70℃の保存温度であっても照射200時間後で5%程度、また70℃、湿度70%では20%減衰することを報告している<sup>18)</sup>。これからも母材のPSがアラニンの保護効果に優れていることがわかる。

Amberらは、照射前が低湿度である場合、及び照射後の保管が特に高湿度下である場合は、線量応答は照射後速やかに低下する傾向がみられることを報告している<sup>19)</sup>。このような湿度の影響については、基本的には、素子の表面におけるアラニンラジカルと近傍の水分子との反応及び素子内部にあるアラニンラジカルと素子内に含有される水分子との反応によるものと考えられる。しかし、照射前、照射中及び照射後における素子中に含有される水分子の量の変動を定量的に把握した実験及び議論を行うことは困難であるため、アラニン素子中に含まれる水分の影響あるいは環境の湿度の影響かの判別などについて定量的な議論はできない。このため、以下では、素子を一定の湿度のもとで容器に封入し、湿度による影響を抑制して照射後の湿度の影響を調べた。

#### 4.6.3 照射後の湿度の影響

##### (1) 室温における減衰評価<sup>20)</sup>

照射した素子の線量応答の安定性は高く、室温で保存する限り、減衰はESR装置の感度の長期安定性の不確定性に含まれて明瞭でないほどである。このため、25℃での長時間保存時の線量応答の減衰を見積もるために、1 kGy照射したアラニン結晶粉末を、80、100、120、150℃の温度で、同線量照射したエチレンプロピレンゴム(EPR)成形ロッド状素子(重量比アラニン2:EPRI)を80、100℃の温度でそれぞれ保存したときの線量応答の経時変化を調べた。減衰を加速するために、通

常よりも高い温度での保存を行い、減衰の評価を行った。各温度について、この減衰曲線を求め、線量応答の初期値からの減衰の割合を保存温度に対してプロットした結果をFig. 4.12に示す。減衰挙動に関して、アラニン結晶単独とEPR成形素子間の母材及び組成比による違いは認められなかった。

保存時間 $t$ と保存温度 $T(^{\circ}\text{K})$ は、以下のArrheniusの式に従うことを仮定した。

$$t = t_0 \exp(\Delta E/RT)$$

ここで、初期時間 $t_0$ は定数、 $\Delta E$ は活性化エネルギー、 $R$ は気体定数である。

そこで、この減衰曲線から、線量応答の初期値の2%及び5%減衰に相当する $t/t_0$ をそれぞれ求め、これらの対数値と絶対温度で表した保存温度の逆数との関係をFig. 4.13に示す。外挿から1 kGy照射された素子の照射後の減衰は25℃で保存すると4年間で2%、30年間で5%減衰すると見積もられた。40℃においてもこの関係があることが確かめられたが、25℃付近の恒温室内の保存では、1年では減衰は全くみられず2年未満で2%程度の減衰が認められ、上記の仮定は成立しないことがわかった。ESR装置の感度の安定性確認の不確定性を考慮すると、 $\text{Mn}^{2+}$ 等の標準試料で補正しつつ減衰をこれ以上の精度で定量することは困難であると考えられる。

なお、後述するように、高温、高線量になるほど減衰速度は早くなり、また、この速度は照射前後の保存時の湿度にも依存する。

##### (2) 比較的高い保存温度の影響<sup>17)</sup>

以上のようにアラニン線量計の線量応答は、照射後室温では非常に安定であるが、後述の放射線滅菌分野である高線量域(数10 kGyレベル)における、近隣の東南アジア諸国等とのトランスファー線量比較の場合は、照射後の安定性に照射中及び照射後の温度が相乗的に影響を与えることが考えられた。

そこで、照射後の保存時間の関数として、保存温度、照射温度、線量について、25℃で照射後、トランスファー線量測定には十分な時間である160日という比較的長い期間にわたって減衰を測定した。保存温度は5℃、25℃及び40℃である。

25℃で1.4 kGy照射後の減衰は、5℃及び25℃の保存では、無視できるほどであったが、40℃で100日保存後では約3%の減衰が認められた。Fig. 4.14に示すように、14 kGyでは、5℃及び25℃の100日保存では2%以下であったが、40℃の100日保存では約5%であった。100 kGyでは、5、25及び40℃の保存温度では、それぞれ約3、6及び15%であった。5日後では、5℃及び25℃では約1%、40℃では約3%であった。

これから、トランスファー線量測定において、14 kGyレベルの線量では、40℃の保存温度での減衰を考慮する必要があることがわかった。



### (3) 照射温度と保存温度の相乗的な影響<sup>17)</sup>

照射中の温度が減衰特性に与える影響について調べた。10～70℃の範囲の異なる温度で14 kGy照射後、40℃で保存した場合の減衰をFig. 4.15に示す。比較的温度が低い10、25、40℃と、比較的高い照射温度60及び70℃とでは、減衰特性の初期の傾向が若干異なり、若干の照射温度依存性が認められた。また、100 kGy照射の場合も同様な傾向が認められた。

### (4) 減衰特性に及ぼす吸収線量の影響<sup>17)</sup>

100日にわたる減衰は、10～70℃の範囲の照射温度によらず、1.4及び14 kGyでは2%以下であり、100 kGyでは5%であった。Fig. 4.16に10、25、及び40℃の温度でそれぞれ三種の異なる線量を照射した後、40℃で保存した場合の減衰を示す。これからどの減衰曲線も初期の早い減衰と続くゆっくりとした減衰の二成分をもっていると考えられる。100 kGyの高い線量では、照射温度が70℃に比べて10℃の場合では初期の減衰が相対的に早い傾向がみられた。しかし、1.4及び14 kGyでは、このような照射中の温度の影響は認められなかった。40℃で160日保存したときの減衰率をTable 4.5に示す。1.4及び14 kGy照射後40℃で保存した場合は、照射中の温度への依存性はみられず、またそれぞれ約2及び5%の減衰率であった。100 kGyの場合は、照射温度依存性が認められ、照射温度10、25及び70℃に対してそれぞれ、約20、15、及び10%であった。

## 4.7 アラニンに生じるラジカルの減衰機構の考察

Hansen *et al.* (1987)は、重粒子線を照射したアラニン線量計(母材としてポリビニルピロリドン5wt%)の減衰曲線が、速度が早い減衰と遅い減衰の二段の二次反応であることを報告している<sup>21)</sup>。γ線照射後比較的高い温度に保存した時の上記の結果も、100 kGy以上照射した試料を除き、同様の傾向を示した。この類似性は、線エネルギー付与(LET)の違いはあるが、基本的に同じ二次の反応であることを示唆している。

ラジカルの消滅機構としては、Regulla and Deffnerらがパラフィンで成形したアラニン線量計について非常に高い湿度下での比較早い減衰を報告している<sup>18)</sup>ように、結晶界面付近のラジカルが、ポリマーマトリックス中あるいは高湿度環境の水分子との反応で消滅するものも考えられるが、ここでは、上述のような高湿度条件下でない、再結合による消滅機構に焦点を絞って考察する。

室温でESRにより観測されるアラニン結晶中に生じるラジカルの生成機構は、Sinclear and Hanna, Winegishi *et al.*, Samskog *et al.*によりアラニン分子が

二種類のラジカルとアンモニウムに分解するとされている<sup>22-24)</sup>。



しかし、真空中でアラニン結晶を照射した場合の発生ガスの分析からは、NH<sub>3</sub>は全く検出できなかった。また、Van Laereは照射後のアラニン線量計を水溶液とし、NH<sub>3</sub>濃度の定量から線量読み取りを行う方法を探っている<sup>25)</sup>が、このように水溶液とすることによってのみNH<sub>3</sub>が遊離することから、アラニン結晶中にかなりしっかりとトラップされていると考えられる。

再結合機構としては、この逆反応によってラジカル消滅を考えることが最も普通と考えられる。黒田らは、ENDORにより、照射前後におけるアラニンラジカルの分析を行い、室温でアミノ基の水素が、アラニンラジカルのカルボキシル負イオン基のごく近傍(数Å)に位置していることを報告している<sup>26)</sup>。この配置は、照射前後で、二種のラジカルに分解した後もアンモニウムラジカルを生成せずに、保たれていることを示唆している。これらは、高温下では再結合し得るに十分近い距離にあるといえる。また、フーリエ変換赤外分光(FTIR)分析の測定結果からも、照射前において会合状態であることがわかっており、これを支持していると考えられる。従って、これから、第1ステップの早い減衰は、このアミノラジカルと親ラジカルの再結合であり、続いての遅い減衰はラジカルの拡散移動の後の再結合と推定される。

また、他の減衰機構も減衰に寄与しているように思われる。上述のような減衰は、ポリエチレン成形の素子では観測されなかったことがJanovský(1991)によって報告されており<sup>27)</sup>、ポリスチレンあるいは滑剤等の添加物ラジカルによる減衰増加も原因として考えられた。しかし、第2章で述べたように微量の添加剤を含むポリスチレンの放射線誘起ラジカルの減衰への寄与は10 kGy照射直後でも2%以下であり、線量計素子全体の減衰への寄与は最大でも2%以下であると見積もられた。比較的大きなアラニン結晶粒と細かいポリスチレンマトリックスの表面接触はごく限られているとはいえ、減衰機構の説明には、ポリスチレンラジカルの拡散移動によるラジカル-ラジカル再結合を考慮する必要があると考えられる。

## 4.8 結言

PSを母材とするロッド状素子、PEを母材とするフィルム状素子をそれぞれ「ESR線量測定システム」で読み取ることににより、(1)γ線、電子線線量についてそれぞれ2 Gy～100 kGy及び0.1～100 kGyの線量範囲が測定できること、(2)線量応答は照射中の温度に依存し1～100 kGyで正の温度係数0.24%/℃をもつこと、(3)照

射後の室温保存における経時変化は非常に小さく、高温保存による加速試験から、1 kGy照射した素子の4年間における減衰は約2%と見積もられること、及び(4)線量応答の照射後の経時変化は、保存温度、線量、湿度及び照射中の温度との相乗的影響を受け、特に、40℃以上の高温や高湿度での保存の場合、及び高線量照射後の素子ではこれが顕著であることを明らかにした。

また、アラニン結晶中に生じるラジカルは、初期の速い減衰に次いで遅い減衰からなる機構をもつことから、これに関して、アラニンラジカルとアミノラジカルの分子の配置の観点から考察を加えた。この結果、照射前後において、アミノ基はカルボキシル基近傍にあり、このため、室温では非常に安定であり、減衰は主にアミノラジカルとアラニンラジカルの再結合であると結論づけた。

#### 参考文献

- 1) Tanaka, R., Kaneko, H., Tamura, N., Katoh, A. and Moriuchi, Y.: STI/PUB/671(IAEA, Vienna), 203(1985)
- 2) Tanaka, R., Mizuhashi, K., Sunaga, H. and Tamura, N.: *Nucl. Instrum. Methods*, **174**, 20(1980)
- 3) Tanaka, R., Sunaga, H. and Agematsu, T.: STI/PUB/671(IAEA, Vienna), 203(1985)
- 4) Kojima, T., H.L. Ranjith, A., Haruyama, Y., Kashiwazaki, S. and Tanaka, R.: *Appl. Radiat. Isot.*, **44**, 41(1993)
- 5) 小嶋拓治, 田中隆一, 森田洋右, 瀬口忠男, 吉田健三: JAERI M-86-137(1986)
- 6) 立石恒夫, 小林敏和, 磯勝明, 根宏治, 真室哲雄: *RADIOISOTOPES*, **40**, 851(1992)
- 7) Kojima, T. and Tanaka, R.: *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 851(1989)
- 8) Horan, P.K. and Snipes, W.: *Int. J. Radiat. Biol.*, **15**, 157(1969)
- 9) Rotbalt, J. and Simmons, J.A.: *Phys. Med. Biol.*, **7**, 489(1963)
- 10) Olsen, K.J. and Hansen, J.W.: *Radiat. Res.*, **116**, 547(1988)
- 11) Miller, A.: STI/PUB/671(IAEA, Vienna), 425(1985)
- 12) Tabata, R., Ito, R. and Tsukui, S.: *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 821(1990)
- 13) Kojima, T., Tanaka, R. and Uwamino, Y.: Annual Report of Institute for Nuclear Study, University of Tokyo, p.43(1987)
- 14) Nakashima, H., Tanaka, S., Yoshizawa, W., Hirayama, H., Ban, S. and Nariyama, N.: The second Int. Sympos. on Advanced Nucl. Energ. Res., Evolution by Accelerator(Mito, Jan. 1990)
- 15) Kojima, T., Haruyama, Y., Tachibana, H., Tanaka, R., Okamoto, J., Yagi, K., Tamura, N., Hara, H., Kashiwazaki, S.: *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 757(1993)
- 16) Kojima, T., Tachibana, H., Haruyama, Y., Tanaka, R. and Okamoto, J.: *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 813(1993)
- 17) Kojima, T., Chen, L., Haruyama, Y., Tachibana, H., Tanaka, R.: *Appl. Radiat. Isot.*, **43**, 863(1992)
- 18) Regulla, D.F. and Deffner, U.: *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **33**, 1101(1982)
- 19) Arber, J.W. and Sharpe, P.H.G.: *Appl. Radiat. Isot.*, **44**, 19(1993)
- 20) Kojima, T., Tanaka, R., Morita, Y. and Seguchi, T.: *Appl. Radiat. Isot.*, **37**, 517(1986)
- 21) Hansen, J.W., Olsen, K.J. and Wille, M.: *Radiat. Prot. Dosim.*, **19**, 43(1987)
- 22) Sinclair, J.W. and Hanna, M.W.: *J. Phys. Chem.*, **71**, 84(1967)
- 23) Winegishi, A., Shinozaki, Y. and Meshitsuka, G.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1271(1967)
- 24) Samskog, P.O., Nilsson, G., Lund, A., and Gillbra, T.: *J. Phys. Chem.*, **84**, 2819(1980)
- 25) Van Laere, K., Buysse, J. and Berkvens, P.: *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 885(1989)
- 26) Kuroda, S. and Miyakawa, I.: *J. Chem. Phys.*, **76**, 3933(1982)
- 27) Janovský, I.: STI/PUB/846(IAEA, Vienna), 173(1991)



Table 4.1 Component of pre-dose of alanine-PS long-rod dosimeter

|  |            |
|--|------------|
| alanine radicals in crystalline reagent  | about 1 Gy |
| 1)mechanical friction during mixing<br>2)decomposition of polymer at high temp.<br>3)impurities of paramagnetic metals | >2 Gy      |
| noise contribution to the ESR response   | 0.2-0.3 Gy |

Table 4.2 Random uncertainty( $1\sigma$ ) of dose responses among 20 alanine-PS long-rod dosimeters irradiated simultaneously by  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  rays.

| Dose (kGy) | ESR spectrometer<br>(JEOL, FE-3X) | ESR dosimetry system<br>(modified JES-3000S) |
|------------|-----------------------------------|--|
| 0.1        | 0.9 %                             | 0.5 %  |
| 1          | 0.8                               | 0.4  |
| 10         | 1.1                               | 0.7  |
| 100        | 0.7                               | 0.5  |

Table 4.3 Random uncertainty( $1\sigma$ ) of dose responses among 20 alanine-PE film dosimeters irradiated simultaneously by  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  rays and measured using the ESR dosimetry system.

| Dose (kGy) | without weight<br>correction (%) | with weight<br>correction (%) |
|------------|----------------------------------|-------------------------------|
| 0.1        | 6.0                              | 3.0                           |
| 1          | 5.1                              | 0.9                           |
| 10         | 8.5                              | 0.8                           |
| 100        | 9.2                              | 0.9                           |

Table 4.4 Random uncertainty( $1\sigma$ ) of dose responses among 20 alanine-PS short-rod dosimeters irradiated simultaneously by  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  rays and measured using the ESR dosimetry system.

| Dose (kGy) | without weight<br>correction (%) | with weight<br>correction (%) |
|------------|----------------------------------|-------------------------------|
| 0.1        | 2.2                              | 1.4                           |
| 1          | 1.2                              | 1.2                           |
| 10         | 1.7                              | 1.0                           |
| 100        | 2.0                              | 1.0                           |

Table 4.5 Fading of an alanine-PS long-rod dosimeter when stored at 40°C, measured 160 days after irradiation to three different doses at various temperatures. The readings are relative to those made immediately after irradiation.

| Irradiation temperature<br>(°C) | Dose (kGy) |      |      |
|---------------------------------|------------|------|------|
|                                 | 1.4        | 14   | 100  |
| 10                              | 0.97       | 0.94 | 0.83 |
| 25                              | 0.98       | 0.94 | 0.87 |
| 70                              | 0.97       | 0.95 | 0.91 |



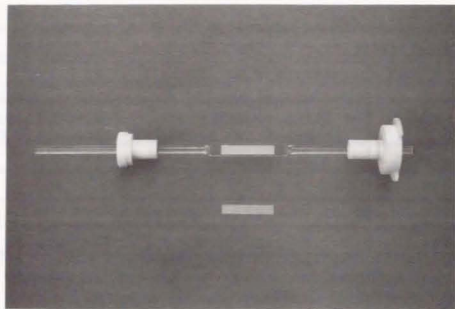


Fig. 4.1 View of the ESR quartz holder with teflon supports designed for thin-film alanine-PE dosimeters.

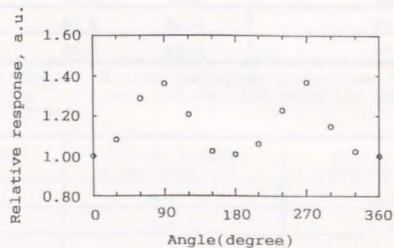


Fig. 4.2 Angular dependence of ESR signal amplitude when a film dosimeter is insert into the ESR cavity horizontally. 90° and 270° are when the film position is parallel to the magnetic field.

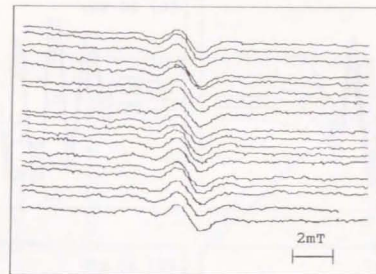


Fig. 4.3 Example of measured ESR spectra of unirradiated alanine-PS dosimeters. magnetic field sweep width:  $335 \pm 10$  mT magnetic field modulation amplitude: 1 mT microwave power: 4mW

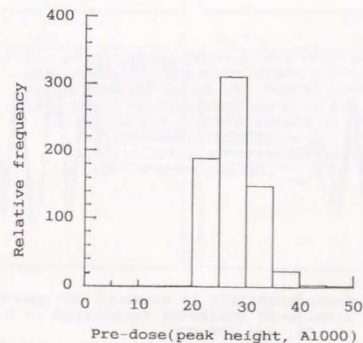


Fig. 4.4 Scattering of pre-dose values in terms of peak-to-peak height measured with amplitude of 1,000. magnetic field modulation amplitude: 1 mT microwave power: 4 mW

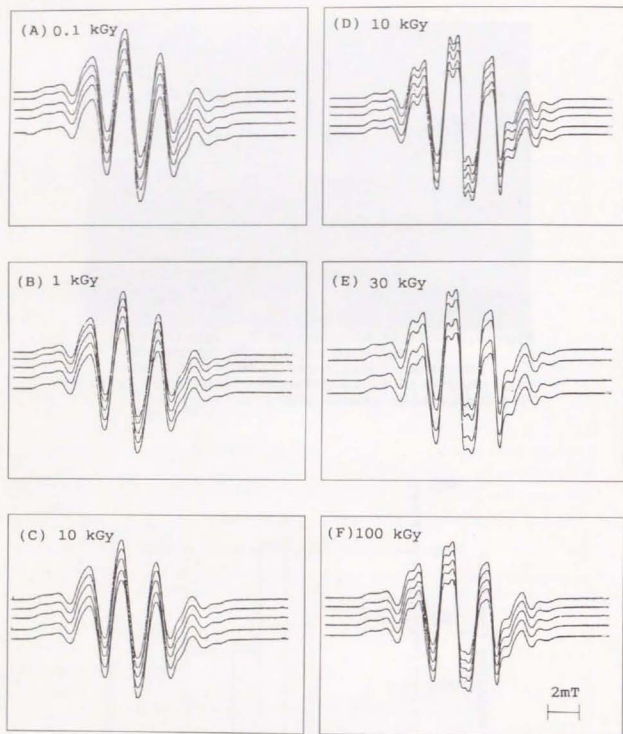


Fig. 4.5 Reproducibility of measured ESR spectra of alanine-PS dosimeter irradiated to 0.1, 1, 10, 30, and 100 kGy.  
magnetic field modulation amplitude: 1 mT  
microwave power: 4 mW  
(A) Mod. 1 mT, Amp. 200  
(B) Mod. 1 mT, Amp. 20  
(C) Mod. 1 mT, Amp. 2  
(D) Mod. 0.2 mT, Amp. 12.5  
(E) Mod. 0.2 mT, Amp. 4  
(F) Mod. 0.2 mT, Amp. 2

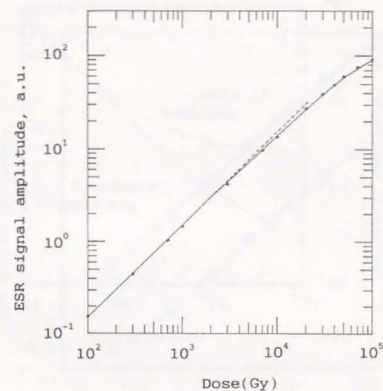


Fig. 4.6 The relationship between ESR main peak-to-peak amplitude and dose (in water) in the dose range from  $10^2$  to  $10^5$  Gy. Dashed line is 45° line based on the response at 1 kGy.  
irradiation temperature: 25°C,  
relative humidity: 60%,  
magnetic field modulation: 0.2 mT.  
microwave power: 4 mW

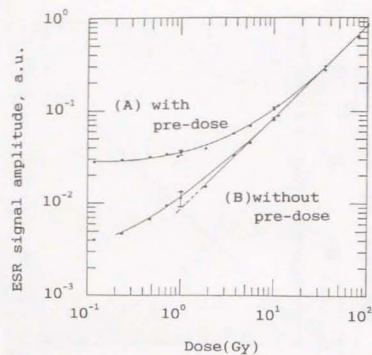


Fig. 4.7 The relationship between ESR main peak-to-peak amplitude and dose(in water) in the dose range from 0.1 to 100 Gy. Dashed line is extension of the 45° line based on the response at 1 kGy.

irradiation temperature: 25°C,  
relative humidity: 60%,  
magnetic field modulation: 1 mT.  
microwave power: 4 mW

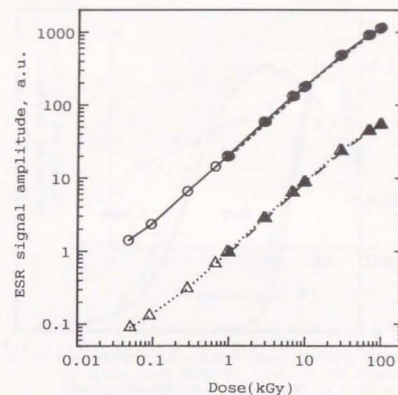


Fig. 4.8 Dose response curves of alanine-PE dosimeter for gamma-rays and 2.0-MeV electron beam, measured by the conventional ESR spectrometer(JEOL, FE-3X) and the ESR dosimetry system.

FE-3X( $\gamma$ )    FE-3X( $e^-$ )    system( $\gamma$ )    system( $e^-$ )  
—○—    —●—    —△—    —▲—



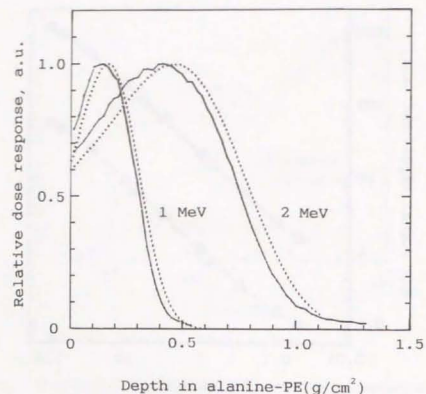


Fig. 4.9 Depth dose profiles measured with stacks of thin-film alanine-PE dosimeters for 1- and 2-MeV electron beams, comparing those estimated with EDMULT code calculation.

— alanine-PE    ---- EDMULT

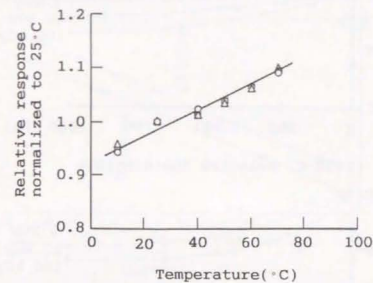


Fig. 4.10 The effect of temperature during irradiation on dose response of alanine-PS dosimeter. The response is normalized to that at 25°C.   
○, 1.4 kGy; △, 14 kGy; □ 100 kGy.

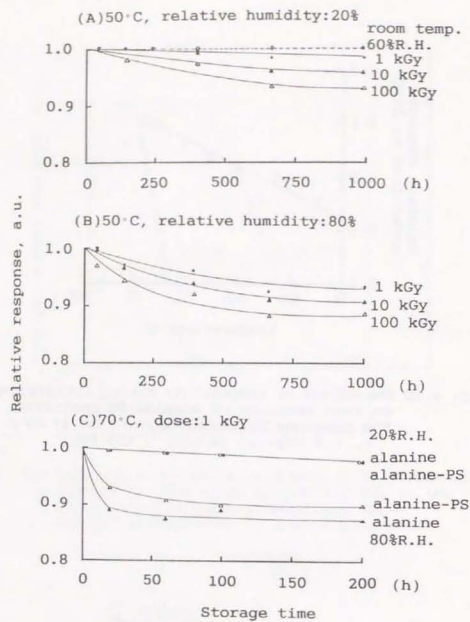


Fig. 4.11 Relative responses of ESR spectral peak height irradiated to 10, 10, and 10 Gy and stored under different relative humidity and ambient temperatures are plotted as a function of storage time.

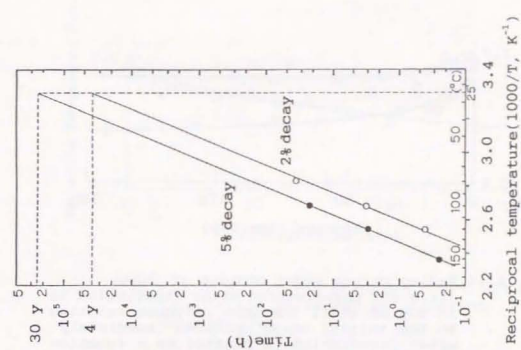


Fig. 4.13 Arrhenius plots for 2 and 5% of decay in the decay curves in Fig. 4.12. Dose: 1 kGy.

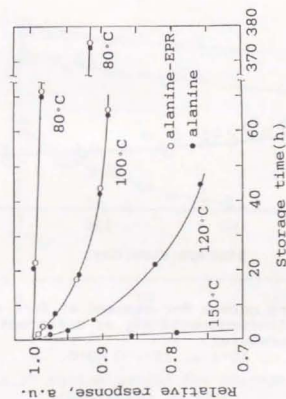


Fig. 4.12 Decay curves of ESR spectral peak height of irradiated alanine-EPR dosimeter and virgin alanine crystals to 1 kGy. ESR measurement: 25°C.

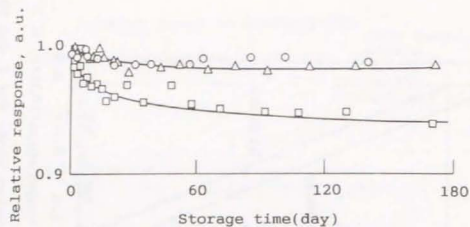


Fig. 4.14 Fading curves under storage at three different temperatures after irradiation to 14 kGy at 25°C. The dose response relative to the initial value measured immediately after irradiation is plotted as a function of elapsed time after irradiation.  
 ○, 5°C; △, 25°C; □ 40°C.

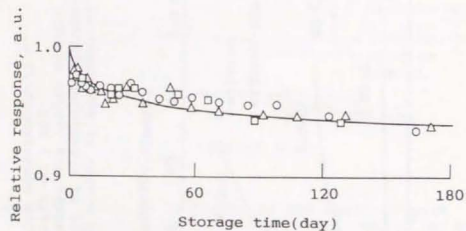


Fig. 4.15 Fading curves for storage at 40°C after irradiation to 14 kGy at different temperatures.  
 ○, 10°C; △, 25°C; □ 40°C.

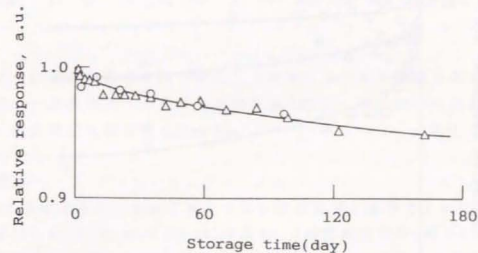


Fig. 4.16 Fading curves for storage at 40°C after irradiation to 14 kGy at different temperatures.  
 ○, 60°C; △, 70°C.

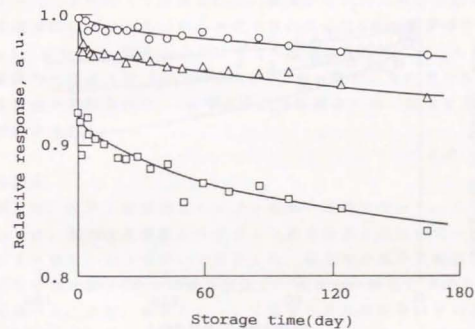


Fig. 4.17 Fading curves for storage at 40°C after irradiation to three different doses at 10°C.  
 ○, 1.4 kGy; △, 14 kGy; □ 100 kGy.



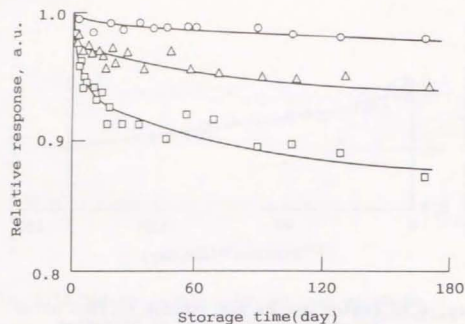


Fig. 4.18 Fading curves for storage at 40°C after irradiation to three different doses at 25°C.  
○, 1.4 kGy; △, 14 kGy; □ 100 kGy.

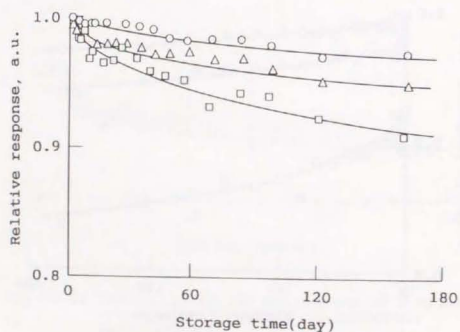


Fig. 4.19 Fading curves for storage at 40°C after irradiation to three different doses at 70°C.  
○, 1.4 kGy; △, 14 kGy; □ 100 kGy.

## 第5章 トランスファー線量測定への応用

### 5.1 緒言

上記のように優れた特性を持つアラニン線量計及びESR線量測定システムのトランスファー線量測定への有用性を検証するため、国内の10の放射線施設に協力を得て、線量相互比較実験を行った。

### 5.2 実験方法

Fig.5.1に示すように、ロッド状アラニン線量計素子を厚さ4 mmのポリスチレンの円筒容器(12 mm X 16 mm X 50 mm)に入れ、(a)照射用試料(素子5本)と(b)照射されずに返送される輸送中の応答安定性チェック素子からなる線量計セットを用意した。(a)は、円筒容器7本が厚さ1 mmのポリスチレンの箱(87 mm X 57 mm X 19 mm)(以下照射容器)に横一列に並べてあり、このうち両端の2本はダミーである。

### 5.3 $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線照射

照射用の線量計は、照射容器にいたまま、各照射機関において基準とされている線量計によって校正された照射点で照射された。線源繰り出しによる被曝は各施設において補正された。照射はほとんどの施設では固定であったが、一部の施設ではコンベアを使用して照射された。線量計をいれた照射容器は、指定された側面を線源側にし、かつあらかじめ校正された点に5本の素子の中央の中心(箱に印、Fig.5.1参照)が一致するように固定され照射された。ほとんどの施設における吸収線量の公称値は約500 Gy(水換算)であったが、その他でも100~1,000 Gyの範囲の線量が照射された。5本の素子間の線量率が均一な場で照射され、照射中の温度が記録された。

### 5.4 ESR測定

ESR測定は、ESR線量測定システムを用い室温で行った。ESR感度の安定性に関しては、既知線量照射したアラニン線量計素子を用いて一連の測定前後におけるESR感度の微小な違いを補正した。郵送中の素子の安定性に関しては、チェック用照射済み素子2本を同様に測定し、郵送中の線量計への予期できない影響の有無を調べた。また、各照射について記録された照射中の平均温度値を用いて各線量に対する照射温度の影響を補正した。読み取り値は、電子技術総合研究所において25°Cで標準照射された試料の単位線量あたりの読み取り値(電圧出力値)に規格化して評価を行った。

## 5.5 結果及び考察

気温が比較的低い第1回目及び比較的高い第2回目の結果をそれぞれTable 5.1及びTable 5.2に示す。電子技術総合研究所以外の施設は匿名とした。

Table 5.1及び Table 5.2から、各施設における照射条件は、線量率及び照射中の温度にかなり差があること、基準となる線量計には、空気電離箱、固体電離箱、及びフリッケ線量計が用いられていることがわかる。また、5本の素子間のばらつきは、照射場の線量率分布のばらつきを含んでいると考えられるが、 $\pm 1\%$ 以内であり、郵送にともなうばらつきの増加は郵送中の温度によらず認められなかったこと、及びコンベア照射と固定照射の照射方法による顕著な違いはみられないことがわかった。Table中の単位線量あたりの読み取り値をプロットしてFig. 5.2に示す。これから、2回の実験ともに、2施設を除いて $\pm 5\%$ 以内、さらにこのうち5施設は $\pm 1\%$ 以内であり、非常に良く一致した。第2回の実験では、線源の減衰の考慮に基づく照射時間の延長以外は単純に同じ手順の繰り返しであり、第1回の結果に基づく照射パラメータの補正等はいっさい行っていない。しかし、実験の再現性は気候の違いによらず非常に良かった。なお、2回とも同封した安定性チェック用照射済み試料の測定値は、郵送前後で2%以内で一致した。

以上から、各施設の基準としている線量計のうち空気電離箱と固体電離箱では、はっきりとした差異はみられないが、フリッケ線量計はやや高い評価を与える傾向がみられた。これは、フリッケ線量計は溶液のためにアラニン線量計に比べて容積が大きく、線量計内に線量分布が生じており、その容積全体の平均線量率は、実際にアラニン線量計が照射された照射点のそれよりも低めになっていたことが考えられる。また、照射中の温度の補正によつて、上記の良い結果を得たことから、照射温度係数を用いた補正が有効な手段であることがわかった。

しかし、この実験では比較的低い照射温度であったため非常に良い結果が得られたが、第4章で述べたように、比較的高い気温である東南アジア諸国とのトランスファー線量測定では、照射中及び郵送中の温度の影響等が大きいと考えられ、このような温度補正がどこまで有効か今後不確定さを正確に評価する必要がある。

以上のように、本研究によるアラニン/E S R線量測定法は、トランスファー線量測定に有用であることが明らかとなった。

## 5.6 結言

特に放射線治療レベルでは、従来から国際的な標準施設間での線量測定の相互比較などによる標準の互換性(コンパティビリティ)の確認がなされてきたが、IAEAは、大線量測定標準化プログラムの一環として1977年から始めた線量測定相互比較実験をもとにして、ドイツの放射線防護環境研究所(GSF)が開発したアラニン

線量計<sup>13)</sup>をトランスファー線量計として用いた国際線量保証サービス(IDAS)を1985年から実施している<sup>2)</sup>。IDAS実施後3年間に250回以上もの線量チェックが、18カ国、27施設に対して行われてきている。線量偏差についてはかなり向上し、全線量チェック回数のうち、 $\pm 5\%$ 以内の偏差は51%、 $\pm 10\%$ 以内の偏差は86%にも達している。

Table 5.3に、GSFの素子及び測定システムと、本研究開発の素子及び測定システムの特性比較を示す。素子の基本的な線量計特性に関しては、ポリマーを母材とすることにより未照射時のブレドーズ値がパラフィンを用いたものに比べて高いために低い線量域の測定範囲に若干差があることを除いて、両者には高線量域を対象としたトランスファー線量計としての差は認められない。素子の使用については、特に電子線を対象とした場合にパラフィンを母材とした場合は厚さの薄いフィルム状素子の成形は困難であり、1 mm厚の素子では数MeVのエネルギーの電子線の測定においては、素子中の深さでの線量が急激に変化して測定誤差を生じしてしまう欠点がある。さらに、トランスファー線量計として使用するために必要な特性が均一な線量計素子の大量の供給には、パラフィンを母材とする方法では限界がある。このようなことから、現在、本研究のPS成形ロッド状素子が日立電線(株)で製品化されIAEA及び日本原子力研究所等のトランスファー線量測定を中心機関で使用されている。

## 参考文献

- 1) Regulla, D.F. and Deffner, U.: *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **33**, 1101(1982)
- 2) McLaughlin, W.L., Boyd, A.W., Chadwick, K.H., MacDonald, J.C. and Wiler, A.: "Dosimetry for Radiation Processing", Taylor and Francis, London(1989)
- 3) Nam, J.W.: STI/PUB/846(IAEA, Vienna), 397(1991)
- 4) Nette, H.P., Onori, S., Fattibene, P., Regulla, D.F., and Wieser, A.: *Appl. Radiat. Isot.*, **44**, 7(1993)
- 5) Regulla, D.F., Bartolotta, A., Deffner, U., Onori, S., Pantaloni, W., and Wieser, A.: *Appl. Radiat. Isot.*, **44**, 23(1993)



Table 5.1 The result of the first dose-intercomparison experiment

| facilities         | exposure <sup>*1)</sup><br>rate(kR/h) | exposure<br>time (h) | temperature<br>(°C) | V <sup>*2)</sup><br>(%) | S <sup>*3)</sup><br>(Gy <sup>-1</sup> ) | ratio <sup>*4)</sup> | reference<br>dosimeter |
|--------------------|---------------------------------------|----------------------|---------------------|-------------------------|---|----------------------|------------------------|
| ETL <sup>*5)</sup> | 21.49                                 | 2.34                 | 22.0                | 0.56                    | 0.376                                   | 1.000                | ICa <sup>*6)</sup>     |
| A                  | 9.84                                  | 5.08                 | 19.0                | 1.15                    | 0.375                                   | 0.997                | ICa                    |
| B                  | 8.62                                  | 6.17                 | 18.0                | 1.23                    | 0.376                                   | 1.000                | ICa                    |
| C                  | 31.89                                 | 1.60                 | 21.0                | 0.75                    | 0.435                                   | 1.157                | Fricke                 |
| D                  | 51.80                                 | 1.00                 | 11.4                | 1.17                    | 0.409                                   | 1.087                | Fricke                 |
| E                  | 329.5                                 | 0.157                | 19.0                | 1.02                    | 0.365                                   | 0.974                | ICa                    |
| F                  | 22.97                                 | 1.26                 | 25.0                | 0.41                    | 0.391                                   | 1.040                | Fricke                 |
| G                  | 42.00                                 | 1.233                | 18.0                | 1.00                    | 0.391                                   | 1.040                | ICa                    |
| H                  | 25.62                                 | 1.952                | 19.7                | 0.43                    | 0.377                                   | 1.003                | Fricke                 |
| I                  | 6.43                                  | 5.00                 | 5.0                 | 0.53                    | 0.396                                   | 1.053                | Fricke                 |
| J                  | 230.53                                | 0.217                | 13                  | 0.66                    | 0.372                                   | 0.989                | ICs <sup>*6)</sup>     |

\*1) 1 kR=2.58x10<sup>-1</sup> C/kg

\*2) V: the ratio of standard deviation of measured values to averaged value.

\*3) S: the relative ESR response per unit dose(water) after correction of temperature effect.

\*4) the ratio of S to that of ETL.

\*5) Electrotechnical Laboratory, National standard laboratory in Japan.

\*6) ICa: Free air ionization chamber, ICs: Solid ionization chamber(Silicon solar cell).

Table 5.2 The result of the second dose-intercomparison experiment

| facilities         | exposure <sup>*1)</sup><br>rate(kR/h) | exposure<br>time (h) | temperature<br>(°C) | V <sup>*2)</sup><br>(%) | S <sup>*3)</sup><br>(Gy <sup>-1</sup> ) | ratio <sup>*4)</sup> | ratio<br>(1st exp.) |
|--------------------|---------------------------------------|----------------------|---------------------|-------------------------|---|----------------------|---------------------|
| ETL <sup>*5)</sup> | 20.17                                 | 2.48                 | 21.6                | 0.53                    | 0.339                                   | 1.000                | 1.000               |
| A                  | 112.00                                | 0.45                 | 26.5                | 0.64                    | 0.339                                   | 0.999                | 0.997               |
| B                  | 9.35                                  | 6.78                 | 31.0                | 0.18                    | 0.330                                   | 0.972                | 1.000               |
| C                  | 31.09                                 | 1.67                 | 24.5                | 0.91                    | 0.377                                   | 1.112                | 1.157               |
| D                  | 51.47                                 | 1.00                 | 25.8                | 1.30                    | 0.365                                   | 1.077                | 1.087               |
| E                  | 308.60                                | 0.168                | 28.0                | 0.71                    | 0.327                                   | 0.964                | 0.974               |
| F                  | 40.10                                 | 1.283                | 28.0                | 0.49                    | 0.350                                   | 1.034                | 1.040               |
| G                  | 24.19                                 | 2.142                | 23.0                | 0.81                    | 0.341                                   | 1.006                | 1.003               |
| H                  | 7.979                                 | 6.49                 | 23.0                | 0.41                    | 0.334                                   | 1.088                | 1.053               |
| I                  | 217.93                                | 0.23                 | 29.0                | 0.29                    | 0.338                                   | 0.969                | 0.989               |

\*1) 1 kR=2.58x10<sup>-1</sup> C/kg

\*2) V: the ratio of standard deviation of measured values to averaged value.

\*3) S: the relative ESR response per unit dose(water) after correction of temperature effect.

\*4) the ratio of S to that of ETL.

\*5) Electrotechnical Laboratory, National standard laboratory in Japan.

\*6) ICa: Free air ionization chamber, ICs: Solid ionization chamber(Silicon solar cell).



Table 5.3 Comparison of dosimetric properties of alanine-PS, alanine-PE dosimeter, and GSF-made alanine-paraffin dosimeter.

| type                         | alanine-PS                           | alanine-PE                               | alanine-paraffin                       |
|------------------------------|--------------------------------------|--|--|
| composition (wt%)            | DL- $\alpha$ -alanine<br>70<br>PS 30 | ground DL- $\alpha$ -alanine 60<br>PE 40 | L- $\alpha$ -alanine 80<br>paraffin 20 |
| shape                        | rod                                  | thin film                                | pellet                                 |
| dimension (mm)               | 3 dia. X 30                          | 8 x 30,<br>thickness:0.2                 | 4.8 dia.x10,<br>4.8 dia.x1             |
| density (g/cm <sup>3</sup> ) | 1.30                                 | 0.812                                    | 1.22                                   |
| $Z_{eff}$                    | 6.2                                  | 6.0                                      | 7.2                                    |
| dose range (Gy)              | 2 - 10 <sup>5</sup>                  | 10 <sup>2</sup> - 10 <sup>5</sup>        | 0.1-5x10 <sup>5</sup>                  |
| precision(1 $\sigma$ ,%)     | 0.5                                  | <1.0                                     | <0.5                                   |
| reading system               | JEOL,<br>JES-3000S                   | JEOL,<br>JES-3000S                       | Varian, E9                             |

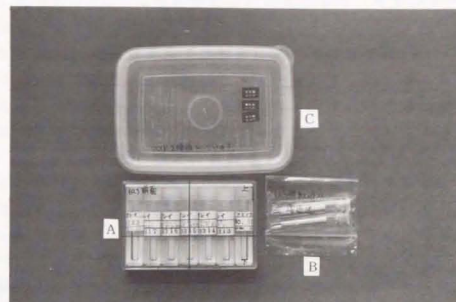


Fig. 5.1 View of dosimeter samples to mail for dose-intercomparison in the radiation processing level.

- (A) Five alanine-PS dosimeters for irradiation with dummy vacant sample tubes(both ends).
- (B) Irradiated dosimeters to check of unexpected harms for stability of dosimeter samples.
- (C) Mailing box with thermolabels.

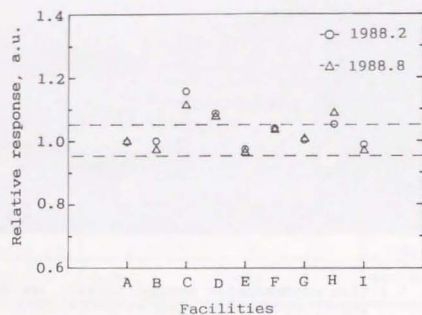


Fig. 5.2 Dose response relative to that of dosimeters irradiated at Electrotechnical Laboratory, with the correction of temperature effect on dose responses.

本論文は、アラニン/ESR線量測定法の研究として、先ず、第一にアラニン結晶粉末を固形素子とするために必要な母材としてポリマーの使用に着目し、均質かつ形状と密度が均一な線量計素子の製造に関する研究を行い、 $\gamma$ 線、 $X$ 線等を対象としたロッド状素子及び電子線等飛程の短い放射線を対象としたフィルム状素子の、実用的かつ信頼性ある製造方法を確立した。第二に、線量計の読み取りのためのESR装置及び測定手順を簡便かつ高精度化するために、第一段階として、市販小型ESR装置をもとに改造、自動化することによる簡便かつ高精度な線量測定システムを構築し、第二段階としてこの知見に基づいて簡便、小型かつ安価なアラニン線量計リーダーの開発を行った成果について述べた。第三に、各種形状のアラニン線量計素子を $\gamma$ 線、電子線線量測定に用いたときの特性を詳しく調べた結果について述べた。第四に、このアラニン/ESR測定システムのトランスファー線量計としての有用性を検証した結果について述べた。

以下に本研究で得た主要な成果を列挙する。

- (1) ポリマーを母材とすることにより、均質かつ寸法精度の良い均一形状のアラニン線量計素子、ひいては、高精度の優れた特性をもつ素子が再現性良く成形できる方法を確認した。押し出し成形後、プレス成形したロッド状素子、及び押し出し成形したフィルム状素子は、その精密度の高さから、それぞれ、 $\gamma$ 線、電子線を対象として、他のルーチン用線量計の校正に用いる基準線量計、あるいは、線量標準化のためのトランスファー線量計として有用であることが明らかになった。また、押し出し成形のみによっても、 $\gamma$ 線の照射プロセスの工程管理用のルーチン線量計として十分な特性をもつロッド状素子が成形できることを示した。
- (2) ポリマーを母材とした線量計は、成形過程、特に混練過程でブレドーズが増加する。この原因は、(a)アラニン結晶にかかる機械的な力により生じるラジカル、(b)ポリマーの熱分解ラジカル、(c)混練、成形機器から混入する金属不純物の寄与であることを明らかにした。このため、混練温度との関連において、アラニンとポリマーの混合物の流動性を制御しながら、滑剤の添加によって(a)及び(c)を、酸化防止剤の添加によって(b)をそれぞれ抑制、低減できることを明らかにした。
- (3) アラニン線量計の読み取りに用いるESR装置は、従来、安定性も悪く、可変パラメータが多いためにこの調整に伴う不確定さの増加が避けられなかった。

簡便かつ高精度な読み取りを可能とするために、市販小型E S R装置を改造し、パソコン制御のE S R線量測定システムを構成し、ソフトウェアを作成した。これにより、特に1~100 kGyの高線量において従来のE S R装置を用いた方法よりも精度を±1%から約±0.5%に改善し、かつ1素子あたりの読み取りを10 sec以内で可能とした。また、多量の素子の短時間での測定が必要なルーチン測定用に自動試料交換機構を製作した。

- (4)上記の線量測定システムとほぼ同等の精度をもち、特に放射線プロセスの工程管理に有用な、簡便、小型かつ安価なアラニン線量計リーダーを開発した。これによって、従来用いているプラスチック線量計の着色を読み取る分光光度計と同等の簡便さ、廉価さでアラニン線量計の読み取りを実現した。また、これと押し出しのみの成形によるルーチン用ロッド状素子とを組み合わせることによって、±2.5%の比較的高精度でルーチン線量測定を可能とした。
- (5)PSを母材とするロッド状素子及びPEを母材とするフィルム状素子をE S R線量測定システムで読み取ることにより、 $\gamma$ 線、電子線線量についてそれぞれ2 Gy~ 100 kGy及び0.1~100 kGyの線量範囲が測定できることを明らかにした。また、線量応答の照射中の温度の影響を調べ、線量応答は照射中の温度に依存し、1~100 kGyで正の温度係数0.24%/℃をもつこと、及び国内における線量比較実験結果からこの係数を用いた補正が有効であることを示した。
- (6)線量応答の照射後の室温保存における経時変化は非常に小さく、このため、高温保存による加速試験を行い、Arrheniusの関係の仮定のもとでその減衰を推定した。この結果、1 kGy照射した素子の4年間にわたる減衰は約2%と見積もられた。
- (7)線量応答の照射後の経時変化は、保存温度のみならず、線量、湿度及び照射中の温度との相乗的影響を受ける。特に、40℃以上の高温や高湿度における保存の場合、高線量照射後の素子ではこれが顕著であることを明らかにした。
- (8)アラニン結晶中に生じるラジカルの減衰は、初期の速い減衰に次いで遅い減衰からなる機構をもっていることから、これに関して、アラニンラジカルとアミノラジカルの分子配置の観点から考察を加えた。この結果、照射前後において、アミノ基はカルボキシル基近傍にあり、このため、室温では非常に安定であり、減衰は主にアミノラジカルとアラニンラジカルの再結合であると結論づけた。
- (9)国内の照射機関等の協力を得て、本研究で開発されたロッド状素子及びE S R線量測定システムからなるアラニン/E S R線量測定システムを用いた高線量域における線量相互比較実験を行い、これらの機関における線量評価の正確さとともに、このシステムがトランスファー線量測定に有用であることを検証した。

以上のように、放射線プロセスレベルである高線量域におけるアラニン/E S R線量測定法はほぼ確立でき、これに使用される素子及びリーダーは実用レベルに到達したと考えられる。また、IAEAでは、本素子を1992年からIDASプロジェクトに用いており、国内外における線量標準化に重要な役割を果たすことが期待されている。今後は、この方法の応用に関して以下の研究課題が残されている。

放射線プロセスレベルのトランスファー線量測定においては、線量の国家標準への適応性の維持のために、素子の製造バッチ毎の品質チェックとリーダーのE S R感度校正用標準試料としての照射済みアラニン線量計素子のフェーディングチェックなどの方法を確立することが必要である。また、現在国家標準が規定されていない放射線プロセスレベルの電子線あるいはその制動放射X線の線量標準化については、 $\gamma$ 線と電子線両方について特性が明確な線量計を介するが、線量率等の影響を受けにくいフィルム状アラニン線量計がこれに適していると考えられ、この方法の確立が必要である。

また、材料の力学的強度と被曝線量の関係を明らかにする模擬環境下での耐放射線性試験と実環境下での被曝線量の実測は、材料の余寿命評価の目的のために相補的關係にある。しかし、線質やエネルギーが異なる放射線が混在する実環境下における線量の実測にアラニン線量計を応用するためには、線量応答の線質及びエネルギー依存性を明らかにする必要がある。

さらに、現在、核融合炉あるいは人工衛星用の有機材料及半導体の耐放射線性試験や細胞加工にイオンビームの利用が進められている。このような放射線では、物質中においてその深さ方向で急激に線量に変化するために、物質中における線量分布評価が重要である。特に、有機材料及生物試料では、従来の粒子フルエンス測定では線量評価は不可能であり、このためには正確な線量測定法の確立が必要である。イオンビームの入射方向に垂直な平面での線量分布あるいは物質中の深さ方向における分布測定には、厚さ数 $\mu\text{m}$ のプラスチックフィルムあるいはそれに放射線感受性をもつ色素を含有させた線量計が空間分解能も高く適しているが、照射環境条件の影響を受け易い欠点をもつために、正確な線量測定のためには校正が必要である。精度が高く安定性あるアラニン線量計は、このような校正に用いる線量計として有用であり、このためには、アラニン線量計の線量応答値に対する線エネルギー付与(LET)効果を明らかにする必要がある。Hansenらは、異なるLETのイオンビームがRCD及びアラニン線量計に与える相対効果(Relative Effectiveness)を調べており、この効果についてトラック構造理論による説明を試みている。また、これらについて生成ラジカルの減衰についてもイオントラック近傍のラジカルの分散分布を用いた近似計算からその解析を行っている。上記の5)~8)に関しても、このような近似計算を用いたラジカルの生成、減衰機構へ



のアプローチも重要である。Hansenらの研究は、素子中でイオンを完全に止めた全吸収型の方法であるために、質量阻止能評価の分解能が悪く線エネルギー付与(LET)効果の評価に不確定さを多く含むが、本研究で得られた厚さ220  $\mu\text{m}$ のフィルム状素子を用いることによって、イオンが素子を透過する部分吸収型の方法が可能でありこのような不確定さを低減した研究が可能と考えられる。

## 謝辞

## 吉幸

本論文をまとめるにあたり、終始懇切なるご指導を賜り、絶えざるご鞭撻をいただいた東京大学工学部 石博顯吉教授、有益なご教示とご懇篤なるご検討を賜った中沢正治教授、勝村庸介助教授に衷心より深く感謝の意を表します。

本研究において、有益なご教示をいただいた大阪大学理学部 池谷元何教授、山口大学工学部 三木俊克教授、米国標準技術研究所(NIST) W. L. McLaughlin, W. F. Desrosiers 各氏に深甚なる謝意を表します。

本研究の研究期間を通じて、絶えざるご指導とご鞭撻をいただいたIAEA事務次長 町末男氏、園ラジエ工業専務取締役 武久正昭氏、(財)放射線照射振興協会専務理事 田村直幸氏、部長 鷺野正光氏、部長 岡本次郎氏、JICAマレーシア放射線利用研究プロジェクトチームリーダー 吉田健三氏に深く感謝いたします。

また、本研究の遂行にあたり、終始ご指導とご鞭撻をいただいた日本原子力研究所高崎研究所長 佐藤章一氏、材料開発部長 川上和市郎氏、照射施設課長 四本圭一氏に衷心より感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、長年の研究期間を通じて、終始懇切なるご指導とご鞭撻をいただいた日本原子力研究所放射線高度利用推進室次長 田中隆一氏、有益なご教示とご激励をいただいた極限材料研究室長 瀬口忠男氏、技術開発課主任研究員 森田洋右氏に深甚なる感謝の意を表します。

本研究の遂行において、実験及びデータの解析等に関してご協力いただいた科学技術庁原子力研究交流制度研究員 S. Sujiro, R. L. Tobing, 陳麗妹, A. B. L. Ranjith 各氏、E S R線量測定システム及びアラニン線量計リーダーの開発に関して多大なご助力をいただいた日本原子力研究所イオン加速器管理課 橋宏行課長代理、上松敏氏、照射施設課 春山保幸氏に深く感謝いたします。また、本研究に関して、有益なご教示とご協力をいただいた日本原子力研究所技術開発課 森下憲雄、吉川正人、伊藤久義各氏、高機能材料第一研究室 細井文雄氏に厚く御礼申し上げます。さらに、放射線の照射実験等に関するご助力及びご激励をいただいた日本原子力研究所照射施設課 須永博美、金沢孝夫、岡田敏平、金子広久、羽田徳之各氏、イオン工学計画課長代理 田中進氏に厚く御礼申し上げます。

最後に、素子の成形に関する共同研究者である日立電線㈱パワーシステム研究所第二部 柳生秀樹部長、柏崎茂、山本康彰各氏、同日高工場絶縁線設計部 松山茂樹氏に、また、E S R装置の改造・システム化等に関してご助力とご助言をいただいた日本電子㈱磁気共鳴グループ 藤井金苗氏、㈱マイクロデバイス 原秀元氏に深く感謝いたします。

## 高線量測定法に関する主な研究発表

### <本論文を構成する主な発表論文>

- 1) Kojima, T., Tanaka, R., Morita, Y. and Seguchi, T.: "Alanine dosimeters using polymers as binders.", *Appl. Radiat. Isot.*, **37**, 517(1986)
- 2) Katsunura, Y., Tabata, Y., Seguchi, T., Worishita, N. and Kojima, T.: "Fast neutron irradiation effects-III, Sensitivity of alanine systems for fast neutron having an energy of  $\sim 1$  MeV.", *Radiat. Phys. Chem.*, **28**, 337(1986)
- 3) Kojima, T., and Tanaka, R.: "Polymer-alanine dosimeter and compact reader", *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 851(1989)
- 4) Kojima, T., Chen, L., Haruyama, Y., Tachibana, H., Tanaka, R.: "Fading characteristics of an alanine-polystyrene dosimeter", *Appl. Radiat. Isot.*, **43**, 863(1992)
- 5) Kojima, T., Tachibana, H., Haruyama, Y., Tanaka, R. and Okamoto, J.: "Recent progress in JAERI alanine/ESR dosimetry system", *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 813(1993)
- 6) Kojima, T., Haruyama, Y., Tachibana, H., Tanaka, R., Okamoto, J., Yagi, K., Tamura, N., Hara, H., Kashiwazaki, S.: "Alanine/ESR dosimetry system for routine use in radiation processing", *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 757(1993)
- 7) Kojima, T., Haruyama, Y., Tachibana, H., Tanaka, R., Okamoto, J., Hara, H. and Yamamoto, Y.: "Development of portable ESR spectrometer as a reader for alanine dosimeters", *Appl. Radiat. Isot.*, **44**, 361(1993)
- 8) Kojima, T., H. L. Ranjith, A., Haruyama, Y., Kashiwazaki, S. and Tanaka, R.: "Thin film alanine-polystyrene dosimeter", *Appl. Radiat. Isot.*, **44**, 41(1993)
- 9) 春山保幸, 小嶋拓治, 橋宏行, 岡本次郎: "アラニン線量計リーダーの開発", *RADIOISOTOPES*, **42**, 445(1993)
- 10) 小嶋拓治, 春山保幸, Sutjipto Sujiro, Rosmina, L. Tobing, 柏崎茂: "細粒アラニン結晶を用いたフィルム状線量計素子の成形条件と線量応答特性", *RADIOISOTOPES*, **42**, 607(1993)

### <参考文献等>

#### <総説>

- 1) 小嶋拓治, 田中隆一: "ESR法を用いた大線量測定法", *RADIOISOTOPES*, **41**, 320(1992)

#### <アラニン/ESR線量測定法以外の大線量計測に関する論文>

- 1) 宮沢靖直, 小嶋拓治, 塩川孝信: *RADIOISOTOPES*, **37**, 15(1988)
- 2) Tanaka, R., Sunaga, H., Kojima, T.: STI/PUB/846(IAEA, Vienna), 189(1991)
- 3) Hasegawa, T., Hazumi, M., Kasai, S., Tokushuku, K., Yamada, S., Kojima, T., and Simizu, T.: *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res.* **A311**, 498(1992)
- 4) Kojima, T., Haneda, N., Mitomo, S., Tachibana, H. and Tanaka, R.: *Appl. Radiat. Isot.*, **43**, 1197(1992)

#### <研究会要旨集, 所内報等公開報告書>

- 1) 小嶋拓治, 田中隆一, 森田洋右, 瀬口忠男, 吉田健三: JAERI M-86-137(1986)
- 2) Kojima, T., Tanaka, R. and Uwamino, Y.: Annual Report of Institute for Nuclear Study, University of Tokyo, 43(1987)
- 3) 柏崎茂, 松山茂樹, 柳生秀樹, 小嶋拓治, 田中隆一, 森田洋右: 電気学会絶縁材料研究会 EIM-88-124(1988)
- 4) 小嶋拓治, 神沢康弘, 田中隆一, 吉田健三: JAERI M-87-201(1987)
- 5) 小嶋拓治: 放射線, **14**, 27(1988)
- 6) 小嶋拓治, 羽田徳之, 田中隆一, 鷺野正光: JAERI M-88-096(1988)
- 7) Kojima, T., Morita, Y., Tanaka, R., Kashiwazaki, S. and Matsuyama, S.: *Hitachi Cable Review*, No. 7, 85(1988)

#### <解説>

- 1) 小嶋拓治: 放射線化学, No. 44, 55(1987)
- 2) 小嶋拓治: *Isotope News*, No. 395, 6(1987)

#### <特許>

- 1) 森田洋右, 瀬口忠男, 小嶋拓治, 田中隆一: 公開昭60-196583(1985)
- 2) 森田洋右, 瀬口忠男, 小嶋拓治, 田中隆一: 公開昭61-57878(1986)
- 3) 森田洋右, 瀬口忠男, 小嶋拓治, 田中隆一: 公開昭61-97585(1986)

4) Morita, Y., Seguchi, T., Kojima, T., Tanaka, R.: US Patent No. 4668714  
(1987)

5) 小嶋拓治, 森田洋右, 田中隆一, 瀬口忠男, 吉田健三, 大西隆雄, 柳生秀樹,  
柏崎茂, 山本康彰: 公開昭63-277956(1988)

6) 小嶋拓治, 森田洋右, 田中隆一, 瀬口忠男, 柏崎茂, 柳生秀樹, 松山茂樹,  
小椋次郎: 公開昭64-80895(1989)

7) 小嶋拓治, 森田洋右, 田中隆一, 瀬口忠男, 柏崎茂: 公開平1-102388(1989)

8) 小嶋拓治, 上松敬, 田中隆一, 荒巻覚: 公開平1-138484(1989)



