技術論文

Ge 検出器- γ 線スペクトロメトリーによる玄米認証標準物質中

^{134}Cs , ^{137}Cs 及び ^{40}K の分析

—第 1 部 放射能濃度の定量—

米沢伸四郎¹

Ge 検出器- γ 線スペクトロメトリーにより、日本分析化学会が作製した玄米 CRM 中 ^{134}Cs , ^{137}Cs 及び ^{40}K の放射能濃度を定量した。放射能濃度定量は、分析核種の標準線源と比較する単純比較法、及び混合核種標準線源の測定によって得られる γ 線ピーク効率曲線を使用する効率曲線法によって行った。効率曲線法で問題になる ^{134}Cs のカスケード γ 線のサム効果は、同効果がない γ 線を測定して作成した P/T 比曲線と、 γ 線スペクトル解析プログラムによって補正した。試料と標準線源の γ 線自己吸収補正係数を実験と計算によって評価した結果、その違いは 1 % 以下であった。単純比較法と効率曲線法による ^{134}Cs , ^{137}Cs 及び ^{40}K の放射能濃度定量結果は 4 % 以内で一致し、玄米 CRM の認証値ともそれぞれの不確かさの範囲内で一致した。しかし、使用したサム効果補正法では、 ^{134}Cs の計数損失補正が 4.5 % 不足することが分かった。このため、効率曲線法による ^{134}Cs の定量結果は、単純比較法のものよりも 4 % 低い。

1 ま え が き

東電福島第一原発事故（福島原発事故）から約 5 年経過した現在、環境から検出される主な放射性核種は、 γ 線を放出する ^{134}Cs （半減期：2.0644 年）と ^{137}Cs （半減期：30.05 年）になっている。したがって、食品や環境試料の精密な放射能分析には、Ge 検出器を使用する γ 線スペクトロメトリー¹⁾が用いられている。Ge 検出器- γ 線スペクトロメトリーでは、あらかじめ使用する Ge 検出器の γ 線全エネルギー吸収ピーク効率（以後、 γ 線ピーク効率と記す）を標準線源によって、あるいは数値計算によって校正する必要がある。標準線源を使用する方法²⁾は、放射能強度が既知の標準線源によって校正するもので、分析する放射性核種の標準線源を使用する単純比較法と、多種類の放射性核種の標準線源を使用する効率曲線法がある。単純比較法は、試料と標準線源の γ 線ピーク計数率を比較する方法で、標準線源の測定によって得られる分析核種の γ 線ピーク効率によって、試料中の放射能濃度を定量するものである。効率曲線法は、種々のエネルギーの γ 線を放出する放射性核種の標準線源を測定して得られる、 γ 線ピーク効率曲線を使用して放射能濃度を定量する方法である。単純比較法では分析核種の標準線源が必要であるが、その調製や購入が

困難な場合が多く、そのような場合は効率曲線法に頼らなければならない。標準線源法では、 γ 線ピーク効率校正やカスケード γ 線の真の加算同時計数効果（サム効果）及び試料と標準線源間の γ 線自己吸収の違い等の補正が必要であるが、数値計算法はこれらの校正と補正をモンテカルロ法^{3)~5)}等によって計算するものである。同法は、使用する検出器の構造や材質、及び測定の幾何学的条件に基づき、試料から放出された γ 線光子が Ge 結晶内で吸収される割合をモンテカルロ計算等によって求める方法で、主に核物理や核化学分野で使用されている。我が国において、福島原発事故で汚染された食品及び環境試料の分析には専ら標準線源法が用いられ、多くの分析試験所は効率曲線法の、いわゆる“文部科学省マニュアル”²⁾に基づいた γ 線スペクトル解析プログラムによって分析を行っている。

我が国では福島原発事故によって放射能分析の必要性が急増し、従来からの放射能分析試験所に加え、事故前は放射能分析の経験がなかった試験所も食品や環境試料の放射能分析を行っている。事故による放射能汚染問題は社会的関心が高いため、放射能分析結果には高い信頼性が要求される。このことから、国際規格 ISO/IEC 17025⁶⁾の認定を取得する放射能分析試験所が増え、2016 年現在 40 以上の試験所にのぼる。ISO/IEC 17025 規格の認定取得には、一定した高品質の分析結果を得るために品質マネジメントシステムを設定し、規定された技術的要求事項を満足しなければならない。技術的要求事項には、分析法の確立と分

E-mail: chushiro.yonezawa@cpdnp.jp

¹ 日本国際問題研究所 軍縮・不拡散促進センター：100-0013 東京都千代田区霞が関 3-8-1 虎の門三井ビル 3 階

析結果の不確かさ評価が含まれる。しかし、ISO/IEC 17025 規格の認定を取得しようとする我が国の試験所が参考にすることができる、標準線源法による不確かさ評価を含めた包括的な放射能分析の報告は見当たらない。このため、著者らは標準線源法（単純比較法と効率曲線法）による、玄米認証標準物質（Certified Reference Material, CRM）中 ^{134}Cs , ^{137}Cs 及び ^{40}K の放射能濃度定量とその不確かさ評価を行ったので報告する。本報告第1部では、日本分析化学会が作製した玄米CRM中 ^{134}Cs , ^{137}Cs 及び ^{40}K の放射能濃度定量結果を報告する。第2部⁷⁾では、定量結果の不確かさ評価を報告する。

2 標準線源法による放射能濃度定量の原理⁸⁾⁹⁾

いま、質量 m (kg) の試料の γ 線を Ge 検出器- γ 線スペクトロメーターで t_m 時間 (s) 測定し、そのスペクトル解析によって放射性核種の γ 線正味ピーク計数値が N カウント得られたとする。単純比較法と効率曲線法による、特定日時における試料に含まれる放射性核種の放射能濃度 A ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) は、それぞれ以下の式によって計算される。

$$\text{単純比較法: } A = \frac{N \cdot K}{t_m \cdot \varepsilon_s \cdot m \cdot C_A} \quad (1)$$

$$\text{効率曲線法: } A = \frac{N \cdot K}{t_m \cdot \varepsilon_c \cdot I_\gamma \cdot m \cdot C_A} \quad (2)$$

ここで、 K は正確な N を求めるために必要な γ 線測定特有の補正係数、 ε_s と ε_c はそれぞれ単純比較法と効率曲線法による分析核種の γ 線ピーク効率 ($\text{s}^{-1}\cdot\text{Bq}^{-1}$)、 I_γ は測定する γ 線の放出率、及び C_A は試料と標準線源間の γ 線自己吸収効果の違いを補正する係数である。 m は天秤による試料の秤量によって得られ、 I_γ は核データ集から得られる。分析核種の γ 線ピークがバックグラウンドスペクトルに存在する場合には、次式によってバックグラウンド計数値を補正する必要がある。

$$N = N_s - \frac{t_m}{t_b} \cdot N_b \quad (3)$$

ここで、 N_s はバックグラウンド計数値を含む試料の正味ピーク計数値、 N_b はバックグラウンド正味ピーク計数値、 t_b はバックグラウンドスペクトルの測定時間 (s) である。

式(1)及び(2)の補正係数 K は、次式のように $K_1 \sim K_4$ の4種類の補正項で構成する。

$$K = \frac{1}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} \quad (4)$$

K_1 は偶発同時計数による γ 線信号の数え落としを補正する係数で、次式⁹⁾¹⁰⁾で表される。

$$K_1 = \exp(-2R\tau) \quad (5)$$

ここで、 R は平均計数率 (s^{-1}) で、 τ は測定システムの分解時間 (s) である。通常、偶発同時計数による数え落としは、電子回路が数え落としをする不感時間分を延長して測定することによって補正される。不感時間に対する不感時間分を延長した実際の測定時間 (リアルタイム) の割合 (%) は、 K_1 の指標になる。環境試料のような低計数率試料の測定では、通常この不感時間割合がほぼゼロになるのでその補正は必要がない。 K_2 と K_3 は、それぞれ測定及び冷却中における放射能の壊変補正係数で、それらは以下に示す式で計算される。

$$\text{測定中の壊変補正係数: } K_2 = \frac{t_{1/2}}{\ln 2 \cdot t_m} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\ln 2 \cdot t_m}{t_{1/2}}\right) \right\} \quad (6)$$

$$\text{冷却中の壊変補正係数: } K_3 = \exp\left(-\frac{\ln 2 \cdot t_c}{t_{1/2}}\right) \quad (7)$$

ここで、 t_m は実際の測定時間 (s)、 t_c は冷却時間 (s)、及び $t_{1/2}$ は放射性核種の半減期である。 $t_{1/2}$ は I_γ と同様に核データ集から得られる。 K_4 は ^{134}Cs , ^{60}Co 及び ^{88}Y 等のカスケード γ 線のサム効果による計数損失の補正係数で、次のように定義される。

$$K_4 = \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{c,0}} \quad (8)$$

単純比較法では、試料と標準線源を同一条件で測定するため、カスケード γ 線のサム効果の割合は両者で等しいので、 K_4 の補正は不要である。式(8)の ε_c と $\varepsilon_{c,0}$ は、カスケード γ 線に対する効率曲線法のピーク効率 ($\text{s}^{-1}\cdot\text{Bq}^{-1}$) であり、それぞれ測定されたピーク効率 (ε_c)、及びサム効果を補正したピーク効率 ($\varepsilon_{c,0}$) である。 K_4 はサム効果がない、あるいは少ない γ 線を測定して得られるピーク対トータル (P/T) 比曲線使用し、 γ 線解析プログラムによって計算される。

単純比較法と効率曲線法の γ 線ピーク効率は、放射能強度が既知で試料と同じ形状の標準線源を試料と同じ位置で測定して求める。単純比較法のピーク効率には分析する核種の標準線源が、効率曲線法のピーク効率には種々のエネルギーの γ 線を放出する複数の放射性核種の標準線源が使用される。いま、放射能が $A_{st}(\text{Bq})$ の標準線源を $t_{m,st}$ 時間 (s) 測定し、分析目的核種の γ 線正味ピーク計数値が N_{st} カ

ウント得られたとする。単純比較法と効率曲線法の γ 線ピーク効率、それぞれ ε_s と ε_c は以下の式によって計算される。

$$\text{単純比較法の}\gamma\text{線ピーク効率: } \varepsilon_s = \frac{N_{st} \cdot K_{st}}{t_{m,st} \cdot A_{st}} \quad (9)$$

$$\text{効率曲線法の}\gamma\text{線ピーク効率: } \varepsilon_c = \frac{N_{st} \cdot K_{st}}{t_{m,st} \cdot A_{st} \cdot I_{\gamma,st}} = \frac{\varepsilon_s}{I_{\gamma,st}} \quad (10)$$

ここで、 K_{st} は標準線源の γ 線正味ピーク計数値の補正係数で、試料に対する K と同じ補正係数である。なお、単純比較法の ε_s 測定においてもサム効果補正の $K_{t,st}$ 項は不要である。更に、 $I_{\gamma,st}$ は測定する γ 線の放出率である。単純比較法では、式(9)によって計算される ε_s を直接式(1)に代入して放射能濃度を計算する。効率曲線法では、まず式(10)によって求めた種々のエネルギーの γ 線ピークの ε_c を γ 線エネルギーに対してプロットして、効率曲線を作成する。次に、作成した効率曲線を最小二乗法で多項式にフィッティングし、得られた式から分析核種の γ 線エネルギーの ε_c を求める。式(10)から分かるように、 ε_c は ε_s を測定した γ 線の $I_{\gamma,st}$ で規格化したピーク効率である。

最後に、試料と標準線源間の γ 線自己吸収効果の違いを補正する係数 C_A を説明する。試料と標準線源のマトリックスが異なり、 γ 線の自己吸収効果が異なる場合には、その違いを補正しなければならない。試料又は標準線源の γ 線自己吸収補正係数(f_{SA}^* 又は f_{SA})は、次式のように定義される¹¹⁾。

$$\text{試料: } f_{SA}^* = \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_0^*} \quad (11)$$

$$\text{標準線源: } f_{SA} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (12)$$

ここで、 ε^* (又は ε)は γ 線自己吸収を補正しない試料(又は標準線源)の γ 線ピーク効率、及び ε_0^* (又は ε_0)は γ 線自己吸収を補正した試料(又は標準線源)の γ 線ピーク効率である。これまで、効率曲線法と単純比較法の γ 線ピーク効率を、それぞれ ε_s と ε_c のように区別したが、ここでは両者を区別しない。自己吸収を補正した γ 線ピーク効率は等しいので、次式が成立する。

$$\frac{\varepsilon^*}{f_{SA}^*} = \frac{\varepsilon}{f_{SA}} \quad (13)$$

したがって、式(13)から試料と標準線源間の γ 線自己吸収効果の違いを補正する係数 C_A は、次式のように定義される。

$$C_A = \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon} = \frac{f_{SA}^*}{f_{SA}} \quad (14)$$

C_A は、試料と標準線源の自己吸収補正係数から求められる。 f_{SA}^* と f_{SA} は市販の γ 線解析プログラムによって計算するか、あるいは γ 線源を使用して測定することができる。 γ 線解析プログラムによる計算では、試料又は標準線源のマトリックスと化学組成が近い物質名又は化学式を入力し、内蔵する原子の質量減弱係数を使用して計算する。 γ 線源による測定法は、試料及び標準線源に外部からコリメートした γ 線を照射し、その吸収の大きさから求めた線減弱係数 μ (cm^{-1})から、次式によって計算するものである。

$$f_{SA} = (1 - e^{-\mu h}) / \mu h \quad (15)$$

ここで、 h は線源の厚さ (cm) である。

3 実 験

3.1 装 置

γ 線スペクトロメータ: p型で同軸型のGe検出器 (ORTEC GEM110型, 相対検出効率: 110%, エネルギー分解能: 1.97 keV (^{60}Co 1332 keV γ 線), U字型クライオスタット)を高圧電源, 主増幅器, アナログデジタル変換器, 及びメモリーを内蔵する多重波高分析器 (SEIKO EG&G 7700型)に接続して使用した。 γ 線スペクトル測定には、波形整形時間が6 μs のユニポーラパルスを使用した。Ge検出器は10 cm厚の鉛遮へい体中に設置され、0 ~ 2000 keV γ 線を4096チャンネルで測定した。

天秤: 試料等の秤量には、Mettler-Toledo製AX504型天秤 [最大秤量: 510 g, 目量 (最小表示): 0.0001 g] を使用した。

3.2 試料, 標準線源, γ 線測定と解析, 放射壊変データ, 及び各種計算

玄米 CRM 試料: 日本分析化学会が作製した玄米 CRM (JSAC 0731)¹²⁾ 80.7099 gを、U-8型測定容器 [ポリプロピレン製, 内径: 48 mm, 高さ (内寸): 50 mm, 容量: 90 mL] に充填した。

混合核種標準線源: 日本アイソトープ協会が作製した、混合核種放射能標準ガンマ体積線源 (MX033U8PP) を使用した。本線源には、アルミナ粉末と均一に混合された 278.6 ~ 6970 Bq (2012年6月28日12時00分時点) の ^{109}Cd , ^{57}Co , ^{139}Ce , ^{51}Cr , ^{85}Sr , ^{137}Cs , ^{54}Mn , ^{88}Y , ^{60}Co が、U-8型測定容器に充填されている。線源の放射能強度は、計量法トレーサビリティ制度 (JCSS) によって校正され、我が国の国家標準へのトレーサビリティが確保されている。

Table 1 Decay data¹³⁾ of ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs and ⁴⁰K used for the analysis

Nuclide	Half-life/y		Gamma-ray energy/keV		Emission probability per 100 decays	
	Value	Uncertainty*	Value	Uncertainty*	Value	Uncertainty*
¹³⁴ Cs	2.0644 ± 0.0014		604.720 ± 0.003		97.63 ± 0.08	
			795.86 ± 0.01		85.47 ± 0.09	
¹³⁷ Cs	30.05 ± 0.08		661.657 ± 0.003		84.99 ± 0.20	
⁴⁰ K	(1.2504 ± 0.0030)10 ⁹		1460.822 ± 0.006		10.55 ± 0.11	

*Uncertainty: defined as standard deviations corresponding to the 1σ confidence level

¹³⁴Cs 標準線源: 日本アイソトープ協会が作製した, ¹³⁴Cs 放射能標準ガンマ体積線源 (CZ031U8PP) を使用した. 本線源には, アルミナ粉末と均一に混合された 332.2 Bq (2012 年 4 月 25 日 12 時 00 分時点) の ¹³⁴Cs が, U-8 型測定容器に充填されている. 本線源も計量トレーサビリティが確保されている.

⁴⁰K 標準線源: 和光純薬工業製試薬特級塩化カリウム (純度 99.5 % 以上) 102.6411 g を U-8 型測定容器に充填し, ⁴⁰K の標準線源として使用した. KCl の分子量, ⁴⁰K の存在比, アボガドロ数, 及び ⁴⁰K の半減期から線源中の ⁴⁰K の放射能を計算した結果, 1705 Bq (2013 年 8 月 21 日 12 時 00 分時点) であった⁷⁾.

γ 線スペクトル測定と解析: 玄米 CRM 試料, 混合核種標準線源, ¹³⁴Cs 標準線源, 及び ⁴⁰K 標準線源を, アクリル樹脂製試料保持具を使用して Ge 検出器のエンドキャップ上の中心部に取り付け, 1000 ~ 50000 秒間 γ 線スペクトルを測定した. γ 線スペクトルの測定と解析には, SEIKO EG&G 製コンピュータプログラム Gamma Studio を使用した. 試料及び各標準線源の測定中及び冷却中における放射性核種の壊変は, 式 (6) と (7) よって補正した. 偶発同時計数による数え落としは, ライブタイムモード測定によって自動的に補正した. 玄米 CRM 試料測定における, 不感時間補正割合は 0.1 % 以下であった.

放射壊変データ: 分析に使用した ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs 及び ⁴⁰K の放射壊変データを Table 1 に示す. 分析には, 国際度量衡局 (BIPM, Bureau International des Poids et Mesures) が推奨するフランス Laboratoire National Henri Bequerel の Decay Data Evaluation Project (DDEP) データ¹³⁾を使用した. 表より, 各核種の放射能濃度の定量には他核種の影響が少ない, γ 線放出率 (I_γ) が大きな γ 線を使用した. すなわち, ¹³⁴Cs は 604 と 795 keV, ¹³⁷Cs は 661 keV, 及び ⁴⁰K は 1460 keV γ 線である. なお, 本論文 (第 1 部及び 2 部) では Table 1 を除き, γ 線エネルギー値は小数点以下を切り捨てた値を表示する.

計算: 各種補正計算と定量計算には, マイクロソフト社の EXCEL を使用した. 放射能濃度定量とピーク効率測定における加重平均の計算は, ANSI の規格⁸⁾に従い, 外部分

散と内部分散を計算し, その大きな方の分散から標準偏差を求めた.

3.3 Ge 検出器の校正

3.3.1 単純比較法の γ 線ピーク効率測定 ¹³⁴Cs 標準線源, ¹³⁷Cs が含まれる混合核種標準線源, 及び ⁴⁰K 標準線源の γ 線スペクトルを約 1 年間にわたって, 1000 ~ 50000 秒間, 5 ~ 7 回ずつ測定し, ¹³⁴Cs (604 と 795 keV), ¹³⁷Cs (661 keV), 及び ⁴⁰K (1460 keV) の γ 線正味ピーク計数値 (3109 ~ 209022 カウント) から各 γ 線のピーク効率 (ϵ_s) を求めた. 上記分析核種の γ 線ピークはバックグラウンドスペクトルにも存在するため, 式 (3) に従ってバックグラウンド γ 線正味計数値を補正した. バックグラウンドを補正した各標準線源の γ 線正味ピーク計数値の測定結果を, 測定時間 (ライブタイム) $t_{m,st}$ (s) と冷却期間中の壊変補正係数 ($K_{2,st}$) で各線源の基準日時における ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs 及び ⁴⁰K の γ 線正味計数率を求めた. 各測定で得られた基準日時における γ 線正味計数率について, それらの標準不確かさを重みとして加重平均を計算した. 得られた加重平均値と標準線源の放射能強度から, 各核種の γ 線ピーク効率 ϵ_s を求めた. 得られた ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs 及び ⁴⁰K の γ 線ピーク効率とその標準不確かさを, 効率曲線法のものと一緒に Table 2 に示す. ϵ_s 値測定におけるバックグラウンド計数値の割合は 0.10 ~ 0.18 % であった. また, $K_{1,st}$ と $K_{2,st}$ 項の寄与も無視できるほど小さいのでそれらの補正は省略した. 表中の標準不確かさの評価法は, 第 2 部⁷⁾に示す.

3.3.2 効率曲線法のための P/T 比校正とサム効果補正 カスケード γ 線のサム効果補正係数 (K_4 及び $K_{4,st}$) は, 同効果がない, あるいは少ない γ 線を測定して得られる P/T 比曲線を使用し, Gamma Studio によって計算した. P/T 比曲線の作成には, 放射能強度が 36 ~ 94 kBq の ⁵⁴Mn, ⁵⁷Co, ⁶⁵Zn, ⁸⁵Sr, ¹⁰⁹Cd, ¹¹³Sn, ¹³⁹Ce, ¹³⁷Cs, ²⁴¹Am の点線源を使用した. 各線源を Ge 検出器から 5 cm の高さに設置し, γ 線ピーク計数値が 50000 カウント以上になるまで γ 線スペクトルを測定し, Gamma Studio で解析して P/T 比曲線を作成した. 得られた P/T 比曲線を Fig. 1 に示す. 本曲線は, 200 keV 以下の低エネルギー領域とそれ以上の高エネ

Table 2 Gamma-ray peak efficiencies of ^{134}Cs , ^{137}Cs and ^{40}K for the simple comparison and efficiency curve methods

Nuclide	Gamma-ray line/ keV	Simple comparison method (ϵ_s)/s $^{-1}$ ·Bq $^{-1}$		Efficiency curve method (ϵ_c)/s $^{-1}$ ·Bq $^{-1}$	
		Mean value	Standard uncertainty	Mean value	Standard uncertainty
^{134}Cs	604	0.0261	0.00059	0.0315	0.00085
	795	0.0196	0.00044	0.0268	0.00072
^{137}Cs	661	0.0255	0.00059	0.0299	0.00081
^{40}K	1460	0.00200	0.000060	0.0183	0.00059

Fig. 1 Peak to total ratio (P/T) curve for a true coincidence summing (TCS) correction of the cascade gamma-rays

ルギー領域の曲線をそれぞれ2次式にフィッティングした。

得られた ^{134}Cs , ^{60}Co 及び ^{88}Y のサム効果補正係数 (K_4 , $K_{4,\text{st}}$) を Table 3 に示す。表より、上記核種の γ 線はサム効果によって9～13 % の計数損失があることが分かる。また、低エネルギーの ^{134}Cs γ 線の $K_{4,\text{st}}$ 値は、高エネルギーの ^{60}Co と ^{88}Y の γ 線のものよりも小さく、サム効果の影響が大きい。

3.3.3 効率曲線法の γ 線ピーク効率測定 購入して間もない混合核種標準線源の γ 線スペクトルを20000秒間測定し、ピーク効率曲線を作成した。 ^{137}Cs (661 keV) γ 線正味ピーク計数値は、式(3)によってバックグラウンド計数値を差し引いた。得られたピーク効率曲線を Fig. 2 に示す。使用した混合核種標準線源には、カスケード γ 線を放

Table 3 List of the true coincidence summing (TCS) correction factors (K_4 , $K_{4,\text{st}}$) for ^{134}Cs , ^{60}Co and ^{88}Y

Nuclide	Gamma-ray line/ keV	TCS correction factor (K_4 , $K_{4,\text{st}}$)
^{134}Cs	604	0.887
	795	0.890
^{60}Co	1173	0.912
	1332	0.914
^{88}Y	898	0.917
	1836	0.912

Fig. 2 Gamma-ray peak efficiency curve for the efficiency curve method

Table 4 Stability of the peak efficiency curve

Nuclide	Gamma-ray line/keV	Relative peak efficiencies during the measurement period*		Number of measurement	Measurement period/day
		Mean	Standard deviation		
¹⁰⁹ Cd	88	1.008	0.012	15	702
⁵⁷ Co	122	1.002	0.010	15	702
⁵⁷ Co	136	1.006	0.009	5	226
¹³⁹ Ce	169	1.013	0.023	13	463
⁵¹ Cr	320	1.004	0.006	2**	35**
⁸⁵ Sr	514	1.000	0.0004	2**	35**
¹³⁷ Cs	661	1.001	0.006	15	702
⁵⁴ Mn	834	1.002	0.006	15	702
⁸⁸ Y	898	1.004	0.008	7	307
⁶⁰ Co	1173	1.001	0.006	15	702
⁶⁰ Co	1332	1.003	0.012	15	702
⁸⁸ Y	1836	1.000	0.004	5	226

* The relative peak efficiency means peak efficiency of the gamma-ray line at the measurement during the measurement period relative to that of the first measurement for the efficiency curve creation. The measurement period is duration between the first measurement and the subsequent one whose peak count rates larger than 1 s^{-1} .

** Due to their short half-life, only 2 measurements were performed during the period.

出する⁶⁰Coと⁸⁸Yが含まれる。このため、⁶⁰Coの1173と1332 keV γ 線、及び⁸⁸Yの898と1836 keV γ 線正味ピーク計数値を、Table 3に示す K_{4st} 値で割り、サム効果を補正した。上記核種のサム効果を補正しない γ 線ピーク効率、サム効果がない他の核種の γ 線のものよりも約10%低い、補正により他の γ 線ピーク効率と良く一致した。図には境界値の170 keVよりも低エネルギー領域とそれ以上の高エネルギー領域のデータをそれぞれ2次式にフィッティングした曲線も示す。2次式にフィッティングした効率曲線より、¹³⁴Csの602と795 keV、¹³⁷Csの661 keV、そして⁴⁰Kの1460 keV γ 線のピーク効率(ϵ_c)を求めた。得られた¹³⁴Cs、¹³⁷Cs及び⁴⁰Kの γ 線ピーク効率(ϵ_c)とその相対標準不確かさをTable 2に示す。 γ 線ピーク効率 ϵ_c の不確かさ評価は、第2部⁷⁾に示す。

玄米CRM試料の測定は、約2年間にわたり断続的に行われた。玄米CRM試料の測定と同日に、毎回混合核種標準線源を1000～50000秒間測定して、ピーク効率曲線の安定性をしらべた。ピーク効率曲線の安定性は、ピーク効率曲線測定時の γ 線ピーク正味計数率に対する、ピーク効率曲線測定時に壊変補正をした各測定時のピーク計数率の比から検討した。線源には、半減期が27.704日の⁵¹Crから30.05年の¹³⁷Csまで、種々の寿命の放射性核種が含まれる。このため、 γ 線正味ピーク計数率の比較は、測定時に 1 s^{-1} 以上のピーク強度を持つ γ 線についてのみのみ行った。混合核種標準線源の放射性核種が放出する上記条件を満足する γ 線ピークについて、校正時のピーク計数率に対する壊変補正した各測定時のピーク計数率比の平均値とその標準偏差をTable 4に示す。⁵¹Crと⁸⁵Srは短半減期のため、上記条件を満足する測定データは2個しかない。図より、各

核種の γ 線ピークの計数率比の平均は1.000～1.013で、その変動幅は0.04～2.3%であった。このことから、約2年間におけるFig. 2のピーク効率曲線の安定性は、2.3%以下であったといえることができる。

3・4 試料と標準線源間の γ 線自己吸収効果の違い

分析核種¹³⁴Cs、¹³⁷Cs及び⁴⁰Kの γ 線エネルギーは、604～1460 keVと高いため、玄米CRMとアルミナ及びKClの標準線源間の γ 線自己吸収効果の違いは小さいと考えられる。しかし、その違いの大きさを確認するため、外部 γ 線源法による測定と γ 線解析プログラムによる計算によって C_A 値を評価した。

3・4・1 外部 γ 線源法による測定

試料及び各標準線源上に γ 線点線源を置き、試料又は標準線源と空容器の γ 線吸収差からそれぞれの自己吸収補正係数(f_{SA}^* と f_{SA})を測定した。式(15)は物質に平行線束の γ 線が入射した場合に成立するが、ここでは平行線束の条件を無視し、外部点線源からの等方放射の γ 線によって線減弱係数(μ)を求めた。外部線源には、分析対象核種の γ 線エネルギー(604～1460 keV)をほぼカバーする121～1408 keV γ 線を放出する¹⁵²Euの密封点線源(フランスLMRI製、2014年時点の放射能787 Bq)を使用した。¹⁵²Eu点線源を玄米CRM試料、各標準線源及び空のU-8型測定容器の蓋上の中心部に取り付け、 γ 線スペクトルを測定した。得られた γ 線スペクトル中、 γ 線放出率が高い121, 244, 344, 411, 444, 778, 867, 964, 1085, 1112及び1408 keV γ 線の正味ピーク計数値から、試料と各標準線源の前記 γ 線エネルギーにおける線減弱係数(μ)を求めた。アルミナマトリックスの混合核種標準線源と¹³⁴Cs標準線源の場合、標準線源からの

Table 5 Self-absorption correction factors of the sample and standard sources and ratio of the factors obtained by the measurement and calculation

Nuclide	Gamma-ray line/keV	Method	Self-absorption correction factor (f_{SA})			Ratio of the self-absorption correction factors (C_A)*	
			Al_2O_3	KCl	Brown Rice	KCl	Brown Rice
^{134}Cs	604	Measurement	0.820		0.822		1.003
		Calculation	0.873		0.877		1.005
	795	Measurement	0.839		0.841		1.002
		Calculation	0.886		0.890		1.005
^{137}Cs	661	Measurement	0.826		0.828		1.003
		Calculation	0.877		0.882		1.005
^{40}K	1460	Measurement	0.878	0.869	0.880	0.988	1.002
		Calculation	0.914	0.909	0.917	0.994	1.004

*The ratio is the self-absorption correction factors of KCl or Brown Rice to that of Al_2O_3 .

γ 線の影響を避けるため、放射性核種を含まない模擬線源も使用した。試料、模擬線源、及び標準線源の γ 線スペクトル中の γ 線ピーク計数率 R_s と空の U-8 型測定容器の γ 線ピーク計数率 R_0 から、次式¹⁴⁾によって各 γ 線の μ を求めた。

$$\mu = \frac{\ln(R_s/R_0)}{-h} \quad (16)$$

ここで、 h は線源の厚み 5.0 cm である。得られた各 γ 線の μ を次式のようにかさ密度 ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) で割り、各線源の各 γ 線エネルギーにおける質量源弱係数 μ_m ($\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$) を求めた。なお、かさ密度は試料質量を体積で割った値である。

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \quad (17)$$

得られた各線源の 121 ~ 1408 keV における γ 線質量減弱係数を試料と線源毎にプロットし、最小二乗法によって以下に示す質量減弱係数の経験式¹⁵⁾にフィッティングし、試料及び線源の原子番号 Z に依存するパラメータ $A(Z)$ と $B(Z)$ を求めた。

$$\mu_m(E, Z) = A(Z) \cdot E^{3.15} + B(Z) \cdot \exp\{0.408(\ln E) - 0.066(\ln E)^2\} \quad (18)$$

得られたパラメータ $A(Z)$ と $B(Z)$ 値を式(18)に代入して、試料及び各線源の 604, 795 keV (^{134}Cs), 661 keV (^{137}Cs), 1460 keV (^{40}K) における質量源弱係数を求めた。得られた質量減弱係数と各線源のかさ密度から、試料と標準線源間の自己吸収の違いを補正する係数 C_A は、次式によって計算した。

$$C_A = \frac{f_{\text{SA}}^*}{f_{\text{SA}}} = \frac{(\mu_m)\rho}{(\mu_m)^*\rho^*} \cdot \frac{1 - e^{-(\mu_m)^*\rho^*h}}{1 - e^{-(\mu_m)\rho h}} \quad (19)$$

ここで、 $(\mu_m)^*$ と (μ_m) は、それぞれ試料と標準線源の質量源弱係数、 ρ^* と ρ は試料と標準のかさ密度、そして h は線源の厚さ 5.0 cm である。

3.4.2 γ 線スペクトル解析プログラムによる計算 γ 線解析プログラムによる自己吸収補正係数の計算には、Gamma Studio と共にキャンベラジャパン社の Gamma Explorer も使用した。これらのプログラムは、種々の物質に対する γ 線の質量減弱係数¹⁶⁾を使用し、距離逆二乗法¹¹⁾によって各種物質の自己吸収補正係数を計算する。

3.4.3 C_A の測定結果と計算結果 外部線源法による測定と Gamma Studio による計算によって求めた玄米 CRM 試料、アルミナ線源及び KCl 線源の f_{SA} 値、及びアルミナ線源に対する各線源の C_A 値を Table 5 に示す。Gamma Studio と Gamma Explorer による f_{SA} 値の計算結果は、0.01 % 以内で一致した。また、解析プログラムによる f_{SA} 値の計算では、玄米 CRM 試料を水、寒天又はポリエチレン等と近似した方が、アルミナ又は KCl の f_{SA} 値との違いが小さかったため、玄米 CRM は水と近似した。外部線源法と計算法によるアルミナ、KCl 及び玄米 CRM (計算法では水と近似) の f_{SA} 値を比較すると、外部線源法の値はすべてに対して小さい。これは、非平行成分の γ 線効果によるものと考えられる。しかし、アルミナ線源に対する KCl 標準線源及び玄米 CRM の C_A 値は、それらの効果が試料と標準線源間で相殺され、計算値と良い一致を示した。表より、外部線源法及び計算法によって求めた C_A 値は、ほぼ $1.00 \pm < 0.01$ となり、自己吸収の違いは 1 % 以下であると言える。測定と計算法によって求めた f_{SA} 値の精度から、1 % 以下の補正は無意味であるため、玄米 CRM 試料とアルミナ及び KCl 線源間の自己吸収の違いは補正しなかった。

Fig. 3 Gamma-ray spectra of the Brown Rice CRM and background

4 玄米 CRM の分析結果と考察

4.1 分析結果

玄米 CRM とバックグラウンドの γ 線スペクトルを Fig. 3 に示す。玄米 CRM の γ 線スペクトルからは、福島原発事故に由来する ^{134}Cs と ^{137}Cs に加え、天然放射性核種の ^{40}K , ^{235}U (アクチニウム系列), ^{226}Ra , ^{214}Bi (ウラン系列), ^{212}Bi , ^{228}Ac , $^{234\text{m}}\text{Pa}$ (トリウム系列) の γ 線ピークが検出された。 ^{134}Cs と ^{137}Cs の γ 線ピークは、バックグラウンドスペクトル中にもかなりの大きさで検出された。これは福島原発事故によって汚染されたもので、測定装置や測定室の除染によって除ききれなかったものである。玄米 CRM 中の ^{40}K 以外の天然放射性核種の γ 線ピークは、主に測定環境に起因するものである。バックグラウンドスペクトル中からは、わずかな計数値ではあるが人工放射性核種の ^{60}Co や、宇宙線によって生成される高速中性子と遮蔽材料との非弾性散乱による γ 線も検出された。 ^{60}Co は、遮蔽体の鉄材中に含まれるものと思われる。

玄米 CRM 試料を約 9 か月にわたって 3000 ~ 50000 秒間、5 回測定し、単純比較法と効率曲線法によって ^{134}Cs , ^{137}Cs 及び ^{40}K の放射能濃度を定量した。5 回測定による各核種の定量結果について、偶発成分の不確かさ (正味ピーク計数値の標準不確かさ) を重みとして加重平均を計算し

た。得られた単純比較法と効率曲線法による ^{134}Cs , ^{137}Cs 及び ^{40}K の分析結果の加重平均値と、それらの核種の認証値を Table 6 に示す。604 と 795 keV γ 線ピークによる ^{134}Cs の定量値は、1 % 以内で一致した。このため、これら 2 本の γ 線ピークの加重平均値を ^{134}Cs の定量値とした。単純比較法と効率曲線法による ^{134}Cs , ^{137}Cs 及び ^{40}K の分析結果は、認証値とその拡張不確かさの範囲内で一致した。単純比較法と効率曲線法による ^{137}Cs と ^{40}K の分析結果は、非常に良い一致を示したが、 ^{134}Cs の場合両方で 4 % の差異があった。

4.2 ^{134}Cs 分析結果間の差異の原因

^{134}Cs の分析結果の差異の原因として、1) 混合核種標準線源と ^{134}Cs 標準線源の放射能校正値間の誤り、及び 2) サム効果の補正不足が考えられる。このため、1) に関してはサム効果の影響が無視できる、試料-検出器間距離 21.4 cm で混合核種標準線源と ^{134}Cs 標準線源を測定し、両線源に含まれる放射性核種の γ 線ピーク効率を比較した。また、2) に関しては ^{134}Cs 標準線源を Ge 検出器のエンドキャップ上で測定し、効率曲線法による ^{134}Cs の放射能強度定量値と線源の校正値を比較した。

1) の混合核種標準線源と ^{134}Cs 標準線源を、試料-検出器間距離 21.4 cm の位置で 80000 秒及び 200000 秒間測定

Table 6 Analysis results of ^{134}Cs , ^{137}Cs and ^{40}K in the Brown Rice CRM by the simple comparison and efficiency curve methods

Nuclide	*Massic activity and its expanded uncertainty ($k = 2$)/ $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$			
	^{134}Cs	^{137}Cs	^{40}K	
Gamma-ray line/keV	604	795	661	1460
Simple comparison	143 ± 7	141 ± 8	203 ± 10	71 ± 6
Mean value	142 ± 5			
Efficiency curve	136 ± 16	135 ± 16	204 ± 12	72 ± 7
Mean value	136 ± 11			
Certified value	141 ± 9	210 ± 13	75 ± 7	

*The figures are weighted mean and its expanded uncertainty obtained from 5 measurements.

Reference date and time for decay correction: 1st June, 2012 at 0:00:00 (JST).

Fig. 4 Comparison of the gamma-ray peak efficiencies obtained from the ^{134}Cs and mixed-radionuclides standard sources measured at a distance of 21.4 cm from the detector

して得られた、両線源に含まれる放射性核種の γ 線ピーク効率値とそれらの2次式フィッティング曲線を Fig. 4 に示す。図より、両線源に含まれる ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{54}Mn , 及び ^{60}Co の γ 線ピーク効率は1%以内で一致した。このことから、両線源の放射能強度値はそれらの不確かさの範囲内で正しいことを確認した。また、2) の効率曲線法による ^{134}Cs 標準線源の放射能強度の定量結果は、同線源の校正值よりも4.5%低い値になった。これらの結果より、 ^{134}Cs 分析方法間の4%の差異はサム効果の補正不足によることが明らか

になった。

本研究のサム効果補正には、Gamma Studioが使われた。Gamma Studioと同じサム効果補正法のGamma Explorer (キャンベラジャパン) によっても解析を行ったが、Gamma Studio とほぼ同様の結果が得られた。更に、サム効果補正に使用されるGamma Studioのカスケード γ 線データについても検討を行ったが、両者の差異は改善されなかった。現在、我が国に於ける γ 線スペクトロメトリには、文献2)に基づいて作製されたGamma Studioと

Gamma Explorer が最も多く使用されている。本研究で
使用した Ge 検出器の相対検出効率 (110 %) は、一般に福
島原発事故の汚染試料の測定に使われている 20 ~ 50 %
のものよりも大きい。また、サム効果の影響も大きい。しか
し、魚類認証標準物質の国際共同比較試験 (IICE)¹⁷⁾におい
ても、我が国の共同分析に基づく認証値は、IICE のものよ
りも低い傾向が見られるので、我が国の γ 線スペクトル解
析プログラムのサム効果補正法の改善が望まれる。なお、
検出器エンドキャップ上での ^{134}Cs 標準線源の測定結果と
Fig. 2 のピーク効率曲線から求めた Table 3 の ^{134}Cs カス
ケード γ 線のサム効果補正係数 (K_4) は、604 keV: 0.849,
795 keV: 0.855 となった。

5 ま と め

単純比較法と効率曲線法による Ge 検出器— γ 線スペク
トロメトリーによって玄米 CRM 中 ^{134}Cs , ^{137}Cs 及び ^{40}K の放
射能濃度を定量した。使用した Ge 検出器の相対効率が
110 % と高いため、U-8 型測定容器の試料を検出器に密着
して測定した場合、 ^{134}Cs 等のカスケード γ 線のサム効果に
よる計数損失が約 10 % 以上と大きい。また、玄米 CRM 試
料とアルミナマトリックスの標準線源による ^{134}Cs , ^{137}Cs 及
び ^{40}K の γ 線の自己吸収係数を測定と計算によって求めた
結果、両者の差異は、1 % 以下であった。単純比較法と効
率曲線法による玄米 CRM 中の ^{134}Cs , ^{137}Cs 及び ^{40}K の放射能
濃度の定量値は、ほぼ 4 % 以内で一致し、さらに認証値と
も拡張不確かさの範囲で一致した。使用した解析プログラ
ムによる ^{134}Cs のサム効果補正が不十分なため、効率測定法
の定量値は単純比較法のものよりも 4 % 低い値になった。
更に精確なサム効果補正法の開発が望まれる。

謝 辞

本研究は、公益財団法人放射線計測協会が主催する γ 線
スペクトロメトリーに関する研修実験とその準備で得られ
たデータに基づいている。データ測定等に協力していただ
いた、同協会の澤畑忠広氏及び研修・普及グループに感謝
する。また、玄米 CRM を提供していただいた、日本分析
化学会の放射能標準物質作製委員会 (平井昭司委員長) と
科学技術振興機構の放射能標準物質開発委員会 (葉袋佳孝
委員長)、試料調製に協力していただいた環境テクノス(株)
の高城義幸氏と日本原子力研究開発機構の江坂文孝氏、そ
してアルミナマトリックスの模擬線源を提供していただい
た日本アイソトープ協会の中村吉秀氏に感謝する。

(2014 年 7 月、第 51 回アイソトープ・
放射線研究発表会において、一部発表)

文 献

- 1) 米沢伸四郎, 松江秀明, 宮本ユタカ, 鈴木大輔, 安
田健一郎, 伊奈川潤, 齋藤陽子共訳: “実用ガンマ
線測定ハンドブック”, (2002), (日刊工業新聞社);
Gordon Gilmore, John D. Hemingway: “*Practical
Gamma-Ray Spectrometry*”, (1995), (John Wiley &
Sons).
- 2) 文部科学省: 放射能測定法シリーズ 7, “ゲルマニ
ウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメ
トリ”, 平成 4 年改訂版, (1992).
- 3) K. M. Wainio, G. F. Knoll: *Nucl. Instr. Meth.*, **44**,
213 (1966).
- 4) T. Nakamura: *Nucl. Instr. Meth.*, **131**, 521 (1975).
- 5) R. G. Helmer, J. C. Hardy, V. E. Jacob, M. Sanchez-
Vega, R. G. Neilson, J. Nelson: *Nucl. Instr. Meth.
Phys. Res.*, **A511**, 360 (2003).
- 6) ISO/IEC 17025:2005, “*General requirements for the
competence of testing and calibration laboratories*”; 日本
語訳: JIS Q 17025:2005, “試験所及び校正機関の
能力に関する一般事項”, (2005).
- 7) 米沢伸四郎, 城野克広, 原賀智子: 分析化学
(*Bunseki Kagaku*), 印刷中.
- 8) ANSI N42.14-1999, American National Standard for
Calibration and Use of Germanium Spectrometers
for the Measurement of Gamma-Ray Emission Rates
of Radionuclides, (1999).
- 9) C. Dovelte, P. P. Povinec: IAEA-TECDOC-1401,
p.103 (2004).
- 10) 文献 1), p.158.
- 11) 野口正安, 小峰孝志, 秋山正和: *RADIOISOTOPES*,
49, 189 (2000).
- 12) 公益社団法人日本分析化学会: “開発成果報告書
放射能分析用玄米認証標準物質 (粒状) JSAC 0731,
JSAC0732, 2012 年 8 月 21 日 (2012 年 10 月 15 日
改 1), available from <[http://www.jsac.or.jp/srm/
RDJSAC0731.pdf](http://www.jsac.or.jp/srm/RDJSAC0731.pdf)>, (accessed 2016-6-4).
- 13) Table of Radionuclides, Monographie BIPM-5,
available from <[http://www.nucleide.org/DDEP_
WG/DDEPdata.htm](http://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.htm)>, (accessed 2016-6-4).
- 14) 文献 1), p.157.
- 15) K. Satoh, N. Ohashi, H. Higuchi, M. Noguchi: *J.
Radioanal. Nucl. Chem.*, **84**, 431 (1984).
- 16) 野口正安: *RADIOISOTOPES*, **36**, 49 (1987).
- 17) 米沢伸四郎, 柿田和俊, 小島勇夫, 三浦 勉, 岡田
章, 荒川史博, 葉袋佳孝, 平井昭二: 日本アイソ
トープ協会第 53 回アイソトープ・放射線研究発表
会要旨集, p.95 (2016).

Analysis of ^{134}Cs , ^{137}Cs and ^{40}K in the certified reference material of Brown Rice by gamma-ray spectrometry using a Ge detector — Part 1: Determination of massic activity —

Chushiro YONEZAWA¹

E-mail : chushiro.yonezawa@cpdnp.jp

¹ Japan Institute of International Affairs, 3-8-1, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0013

(Received June 15, 2016; Accepted August 10, 2016)

The massic activity of ^{134}Cs , ^{137}Cs and ^{40}K in the certified reference material (CRM) of Brown Rice prepared by the Japan Society for Analytical Chemistry has been determined by gamma-ray spectrometry using a Ge detector. The determination was carried out by a simple comparison method that compares the gamma-ray peak counts of the sample with that of the standard source of the analyzing radionuclide, and by an efficiency curve method that uses a peak-efficiency curve obtained by measuring a multi-nuclides mixed standard source. Commercial standard sources were used for ^{134}Cs and ^{137}Cs analysis; however, a self-prepared standard source composed of reagent-grade KCl was used for ^{40}K analysis in the simple comparison method. A true coincidence summing (TCS) effect of cascade gamma-rays, which is significant in the efficiency curve method, was corrected by a gamma-ray spectrum analysis program using a peak-to-total (P/T) ratio curve prepared by measurements of non-cascade gamma-rays. Any difference of the self-absorption effect of measuring gamma-rays between the standard sources and the sample was examined by experiments using an external gamma-ray source, and by calculations using analysis programs. It was found to be smaller than 1 %. The stability of the gamma-ray peak efficiency curve was found to be better than 2.3 %, obtained by measuring the multi-nuclide mixed standard source during 2 years of the analysis period. The analysis results of the massic activity of ^{134}Cs , ^{137}Cs and ^{40}K in the Brown Rice CRM by the simple comparison and efficiency curve methods agreed within 4 %, and with the certified values within their uncertainties. Because of an insufficient correction of the TCS effect, the analysis result of the ^{134}Cs by the efficiency curve method was 4 % lower than that of the simple comparison method. Further development of the TCS correction for ^{134}Cs is required for high peak-efficiency measurements.

Keywords: massic activity; ^{134}Cs ; ^{137}Cs ; ^{40}K ; Ge detector; gamma-ray spectrometry; certified reference material; Brown Rice.