— 原著論文 —

ガンマ線スペクトロメトリーにおける ^{210}Pb , ^{214}Pb の解析方法に関する検討小栗 一将^{1,2*}, 杉崎 彩子¹, 飯島 耕一¹, 坂本 竜彦¹, 北里 洋¹

^{210}Pb 濃度を用いた堆積速度の測定や、石英粒子を用いた光ルミネッセンス年代測定の際に必要な線量率を測定するため、筆者らのラボにガンマ線分析システムが導入された。とりわけ堆積速度の算出や年代決定の用途においては、分析対象となる核種の定量結果によって堆積速度や線量率が変化してしまうため、定量には正確さが要求される。そこで、双方の分析で測定される ^{210}Pb と ^{214}Pb について、システムに付属するソフトウェア（MCAエミュレーション）が計算するピーク面積を用いた核種濃度の定量のほか、コベル法と関数適合法による手計算を行い、それぞれの値を比較した。その結果、とくに ^{210}Pb 濃度については、MCAエミュレーションを用いた計算の結果のなかに、コベル法や関数適合法によって得られた値と一致しないものが見られた。この原因として、MCAエミュレーションは、ピークのネット面積を計算する際に、グロス面積から差し引かれるベースライン領域を自動的に設定してしまうこと、このことが、ピーク面積の計算に影響を与えていることが考えられる。

キーワード：ガンマ線スペクトロメトリー、コベル法、関数適合法、 ^{210}Pb , ^{214}Pb

2010年10月4日受領；2010年12月10日受理

- 1 独立行政法人海洋研究開発機構・海洋・極限環境生物圏領域
- 2 独立行政法人海洋研究開発機構・海洋工学センター

*代表執筆者：

小栗 一将

独立行政法人海洋研究開発機構・海洋・極限環境生物圏領域

〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町2-15

046-867-9794

ogurik@jamstec.go.jp

著作権：独立行政法人海洋研究開発機構

— Original Paper —

Investigation of analytical methods of ^{210}Pb and ^{214}Pb nuclides from gamma-ray spectrometry

Kazumasa Oguri^{1,2*}, Saiko Sugizaki¹, Koichi Iijima¹, Tatsuhiko Sakamoto¹, and Hiroshi Kitazato¹

We introduced gamma ray analysis system in order to measure recent sedimentation rates by ^{210}Pb method and to obtain dose rates of quartz grains in sediments for optically stimulated luminescence (OSL) dating. Because both ^{210}Pb method and OSL dating require precisional values of the radionuclide concentrations, we compared ^{210}Pb and ^{214}Pb concentrations determined by MCA emulation software of the system, Covell's method and curve fitting method, respectively. ^{210}Pb concentrations in some samples determined by the MCA emulation software showed higher values to compare with other methods. The cause would be in an automatic definition of the baseline by the software during the calculation of the net area of ^{210}Pb peaks.

Keywords: Gamma-ray spectrometry, Covell's method, Curve fit method, ^{210}Pb , ^{214}Pb

Received 4 October 2010 ; Accepted 10 December 2010

1 Institute of Biogeosciences (Biogeos), Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC)

2 Marine Technology Center (MARITEC), Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC)

*Corresponding author:

Kazumasa Oguri

Institute of Biogeosciences (Biogeos), Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC)

2-15 Natsushima-cho, Yokosuka 237-0061, Japan

Tel. +81-46-867-9794

ogurik@jamstec.go.jp

Copyright by Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

1. はじめに

天然・人工放射性核種は海洋におけるトレーサーや堆積物の年代測定などに幅広く利用されている。核種の定量は、核種が放出する放射線を計測することで行われるが、なかでもガンマ線スペクトロメトリーによる定量方法は、試料の前処理時に化学的な処理を必要としないため、容易に分析ができるという特徴がある。海洋・極限環境生物圏領域では、科学研究費補助金・基盤研究（A）「光ルミネッセンス年代決定法を用いた極域寒冷圏の高分解能古海洋変動解析（研究代表者：坂本竜彦）（2008年度～2010年度）」の一環として、堆積物中の ^{210}Pb や ^{137}Cs を用いた近年の堆積速度測定や、光ルミネッセンス年代測定の際に必要な、石英粒子が長期間堆積物に埋没している間に受ける線量率を測定するために、ゲルマニウム半導体検出器とマルチチャンネルアナライザからなるガンマ線分析システムを導入した。このシステムでは、分析、データ取得から測定したい核種のピーク面積を計算するまでを行うことができるが、一方で計算処理が自動化されており、どのような過程を経て計算が行われるのかを評価できないという問題がある。スペクトルから求められる放射性核種濃度の値は、データ解析後の考察に大きな影響を与えるため、濃度の計算は細心の注意を払って行わなければならない、その手法も検証できる形をとることが望ましい。

そこで本研究では、ガンマ線分析システムに付属するソフトウェアによる自動計算のほか、市販の表計算・グラフ作成ソフトを用いて、手計算によってスペクトルから特定の核種の濃度を定量化する手法を行い、それぞれの結果について検討を行った。ターゲットにした核種は、近年（数十年～百年）の平均堆積速度や、石英粒子が堆積物中で受ける線量率の測定に用いられる ^{210}Pb と ^{214}Pb である。これらの核種の定量結果が、ガンマ線分析システムに付属するソフトウェアによる自動計算と、市販のソフトウェアを利用して手動で計算を行う方法によって計算した結果の間でどれほどの差があるか、また、差の原因について検討を行ったので報告する。

2. 方法

2.1. ガンマ線分析システムの概要

ガンマ線分析システム（Fig. 1）は、ウェル型ゲルマニウム半導体検出器（ORTEC, GWL-12030）と厚さ10 cmの鉛遮蔽体からなる検出部、マルチチャンネルアナライザ（セイコー・イーザーアンドジー, MCA7800）、高圧電源（ORTEC, 659）と信号増幅器（ORTEC, 672）からなるNIMモジュールと、データ処理装置（NEC, PC-9801BX4）から構成される。マルチチャンネルアナライザにはA/D変換器

Fig. 1. Overview of a gamma ray analysis system.

図1. ガンマ線分析システム。

(セイコー・イージーアンドジー, ADC1821) が組み込まれており, 検出器からの出力は0.5keVごとに分けられる。マルチチャンネルアナライザは4096個のチャンネルを持ち, 1~2048keVのガンマ線スペクトルを表示・記憶することができる。

データ処理装置には, ソフトウェア (セイコー・イージーアンドジー, MCAエミュレーション) がインストールされている。このソフトウェアは, 主にマルチチャンネルアナライザの遠隔操作に使われるが, スペクトルデータの取得・保存, エネルギー校正, そして測定されたスペクトルから核種の検出を行い, ピーク面積を計算するまでの一連の操作も行うことができる。

2.2. 使用した試料と定量を行った核種について

試料は「よこすか」YK08-11アラビア海航海において, インド大陸棚斜面より採取した海底堆積物を用いた。試料の前処理方法は以下の通りである。まず, コアから1 cm間隔で取り分けた堆積物をオープンに入れ, 60℃で二日間乾燥した。乾燥後, 試料をめのう乳鉢で粉碎した。次に, 粉末化した堆積物を3 gはかりとり, 外径12 mm φのプラスチック製試験管に密封した。その後, 試料内で²²⁶Raと²²²Rnの間で放射平衡が成立するよう, 一月以上放置した。

放射性核種の濃度が既知の標準物質には, Uranium-Thorium Ore DL-1a (Canadian Centre for Mineral and Energy Technology) を用いた。標準物質も堆積物試料同様, 粉末を3 gはかりとり, プラスチック製試験管に密封して一月以上放置した。

なお, ウェル型検出器を用いてガンマ線を計測する場合, 試験管内に密封された粉末試料の高さをすべての試料・標準物質の間で等しくするか, 同一試料を用いて高さごとに検出効率を求めておき, 高さによる検出効率の違いを補正する必要がある。標準物質は堆積物試料より密度が高いため, 試験管に充填すると粉末が占める高さは堆積物試料のそれよりも低くなるが, 本研究では, 標準物質の入った試験管を軽く振ることによって, 標準物質内に空隙を作ることによって, 試験管内における標準物質と堆積物試料の高さが等しくなるよう調整した。

定量した核種は, 近年 (10~100年) の平均堆積速度の測定や, 石英粒子を用いたOSL年代測定法で用いられる線量率の測定などで用いられる²¹⁰Pb (46.5keV) と, ²¹⁴Pb (351.9keV) である。測定に要した時間は, 標準物質が86400秒, 堆積物試料が86400~345600秒であった。

2.3. 装置のエネルギー校正

ガンマ線スペクトルから核種を同定する際には, あらかじめマルチチャンネルアナライザのエネルギー校正を

行い, エネルギーとチャンネルの関係を求めておく必要がある。校正は, ¹³³Baと⁶⁰Coの線源がそれぞれ発するガンマ線ピークをマーカーとして, 0.5keV/チャンネルとなるよう, アンプのゲインとA/D変換器のオフセットを調整した (表)。これらの校正結果はデータ処理装置に保存し, 核種の定性の際に使用した。

Table. Radionuclides used for energy calibration, their gamma ray energy and the emission rates.

表. エネルギー調整に使用した核種とそのガンマ線エネルギーピーク, 放出比。

Radionuclide for energy calibration	Gamma ray energy (ke V)	Emission rate (%)
¹³³ Ba	80.998	36
¹³³ Ba	276.397	7.5
¹³³ Ba	302.851	19.6
¹³³ Ba	356.005	67
¹³³ Ba	383.851	9.4
⁶⁰ Co	1173.21	99.92
⁶⁰ Co	1332.46	100

2.4. 核種の検出と定性分析

スペクトルに含まれる放射性核種の検出と定性は, ソフトウェア「MCAエミュレーション」が付属の核種ライブラリを参照することで自動的に行われる。また, 検出された核種のスペクトルのピーク面積の計算は自動的に行われ, レポートファイルとして出力される。本研究では, MCAエミュレーションによる計算結果と手計算による結果とを比較するため, コベル法と関数適合法によるピーク面積の計算もそれぞれ行った。

MCAエミュレーションで保存されたスペクトルファイルを市販の表計算ソフトウェアで読み込むには, バイナリ形式のファイルをカンマ区切りテキスト (.csv) ファイルに変換する必要がある。そこで, まずスペクトルファイルをフロッピーディスクに保存したのち, これをMS Windowsを搭載するコンピュータで読み込み, フリーソフトウェアのwPKview (<http://rcwww.kek.jp/hmatsu/specanal/>) を用いて.csv形式のファイルに変換した。そして, 表計算ソフトウェア (Microsoft, Excel) 上に, ²¹⁰Pbと²¹⁴Pbのピークを含むスペクトルをそれぞれ取り出した。

2.5. コベル法によるピーク面積の計算方法

コベル法 (Covell, 1959) は, ピーク領域のカウント数からベースライン領域のカウント数を引くことで, ピークのネット面積を求める方法である。ベースラインは, ピーク両側の近隣部分のカウント数を用いるため計算が簡

単である一方、他核種による妨害ピークが無いこと、近隣に他のピークがある場合、これを避けてベースラインを選ばなければならない、などの条件がある。コベル法の詳細は科学技術庁（現：文部科学省, 1992）に詳しいが、ここでは、ベースラインの傾きが一次式で表され、かつピークが単一である場合のネット面積を計算する方法を示す。

まず、ピーク全体（グロス）のカウンツ数 N_p は、

$$N_p = \sum_{i=L_0}^{R_0} n_i \quad (1)$$

で表される（Fig. 2）。ここで、 n_i はチャンネルのカウンツ数である。ピークの左右両方のベースライン N_L 、 N_R はそれぞれ、

$$N_L = \sum_{i=L_2}^{L_1} n_i, \quad N_R = \sum_{i=R_1}^{R_2} n_i \quad (2,3)$$

で表される。ピークのネット面積 N_{net} と標準偏差は、次のように計算される。

$$N_{net} = N_p - \beta_L N_L - \beta_R N_R \quad (4)$$

標準偏差 σ_N は、

$$\sigma_N = \sqrt{N_p + \beta_L^2 N_L + \beta_R^2 N_R} \quad (5)$$

Fig. 2. Peak area calculation by Covell's method (Cited after Science and Technology Agency, 1992).

図2. コベル法によるピーク面積の計算法（科学技術庁，1992より引用）。

である。なお、 β_L 、 β_R はそれぞれ次の式で表される。

$$\beta_L = \frac{(R_1 + R_2 - L_0 - R_0)(R_0 - L_0 + 1)}{(L_1 - L_2 + 1)(R_1 + R_2 - L_2 - L_1)}, \quad (6,7)$$

$$\beta_R = \frac{(L_0 + R_0 - L_1 - L_2)(R_0 - L_0 + 1)}{(R_2 - R_1 + 1)(R_1 + R_2 - L_2 - L_1)}$$

本研究では上記の計算法に従い、表計算ソフトウェアを用いて ^{210}Pb と ^{214}Pb ピークのネット面積をそれぞれ算出した。なお、面積を計算するために使用したピーク領域は、半値幅の1.5倍とした。これは、MCAエミュレーションがピークを計算する際に用いる値に等しい値である。

2.6. 関数適合法によるピーク面積の計算法

関数適合法は、かつては測定者自身が複雑なプログラムを作成する必要があり、敷居の高い方法であったが、現在では市販のグラフ作成ソフトウェアを利用することで、簡単にピーク面積を計算することができ、関数適合法について簡単に示す。

ガンマ線のピークスペクトルを近似する関数は、一次式とガウス関数の和で表される（野口，1980；山崎・殿内，2000）。

$$F(x) = a + bx + \sum_{i=1}^n \left[h_i \cdot e^{-\left\{ \frac{2.7726}{W_i^2} (x - p_i)^2 \right\}} \right] \quad (8)$$

ここで、一次式 $a+bx$ はベースラインを表し、 n は領域に含まれるピークの数、そして、 h_i 、 W_i 、 p_i はピーク i の高さ、半値幅、ピークの中心エネルギーをそれぞれ表す。ピークが単独である場合、ピークスペクトルは以下の式で示される。

$$F(x) = a + bx + h_i \cdot e^{-\left\{ \frac{2.7726}{W_i^2} (x - p_i)^2 \right\}} \quad (9)$$

データ解析方法は以下の通りである。まず、wPKviewによって.csv形式に変換・保存されたスペクトルデータを、一旦表計算ソフトウェア上に読み込んだ。次に、解析に用いるピーク領域を含むスペクトルデータをグラフ作成ソフトウェア（Synergy Software, Kaleida Graph）上に移し、ピークおよびその前後の領域をグラフ表示した。そして、同ソフトウェアの関数適合機能を用い、ピークに式（9）を適合させることで、ピークの高さ、半値幅、ピークの中心値をそれぞれ決定した。ピークのネット面積 N_{net} は、以下の式にピークの高さ、半値幅、ピークの中心値をそれぞれ代入することで得た。

$$N_{net} = h_i \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left\{ \frac{2.7726}{W_i^2} (x - p_i)^2 \right\}} dx = h_i \cdot W_i \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2.7726}} \quad (10)$$

なお、 ^{210}Pb のピーク算出には40～53.5keVの領域を、 ^{214}Pb は

345.5～359keVの領域をそれぞれ用いた。Fig. 3は、グラフ作成ソフトウェアを用いて ^{210}Pb のピークの高さ、半値幅、中心エネルギーを求めている様子である。

2.7. ^{210}Pb , ^{214}Pb 濃度の定量

^{210}Pb と ^{214}Pb の濃度は、堆積物試料の測定によって得られたスペクトルピークのネット面積と、標準物質のそれとを比較することで定量した。ネット面積の算出には、MCAエミュレーションによる自動計算のほか、コベル法と、関数適合法によって得られたピークの高さと半値幅を式(10)に代入することでそれぞれ求めた。定量を行った試料は計17個であり、 ^{210}Pb 、 ^{214}Pb ピークの半値幅はそれぞれ $2.92 \pm 0.39\text{keV}$ 、 $3.27 \pm 0.44\text{keV}$ であった。

3. 結果と考察

Fig. 4(1)～(4)に、MCAエミュレーションによる自動計算、コベル法、関数適合法によってそれぞれ得られた ^{210}Pb 、 ^{214}Pb 濃度の比較を示したグラフを示す。Fig. 4 (1)によると、MCAエミュレーションによる計算によって求められた ^{210}Pb 濃度は、コベル法の手計算によって求められた値よりも高いものが見受けられた (Fig. 4 (1))。一方、コベル法と関数適合法による ^{210}Pb 濃度の計算結果を比較した結果は、MCAエミュレーションの結果とコベル法の結果よりも高い相関を示した。また、それぞれの方法で得られた値は互いに非常に近いため、近似直線も1:1の関係に近い (Fig. 4 (2))。 ^{214}Pb 濃度については、 0.08Bq g^{-1} より高い濃度の試料におい

Fig. 3. An image applying curve fit method using with a Kaleida Graph.

図3. Kaleida Graphによる関数適合法の適用。

Fig. 4. Comparison of ^{210}Pb and ^{214}Pb concentrations calculated with MCA emulation software, Covell's method and curve fit method: (1) Comparison of ^{210}Pb concentrations between Covell's method and MCA emulation. (2) Comparison of ^{210}Pb concentrations obtained by Covell's method and curve fit method. (3) Comparison of ^{214}Pb concentrations obtained by Covell's method and MCA emulation. (4) Comparison of ^{214}Pb concentrations obtained by Covell's method and curve fit method. Dashed lines in each figure represent relationship of 1:1. "N" in the graph represents the values that MCA emulation software detected another peak around the ^{210}Pb or ^{214}Pb peaks and the baseline area for the calculation was automatically shifted.

図4. コベル法, MCAエミュレーション, 関数適合法によって得られた ^{210}Pb および ^{214}Pb 濃度の比較. (1) コベル法とMCAエミュレーションで得られた ^{210}Pb 濃度. (2) コベル法と関数適合法で得られた ^{210}Pb 濃度, (3) コベル法とMCAエミュレーションで得られた ^{214}Pb 濃度, (4) コベル法と関数適合法で得られた ^{214}Pb 濃度. 図中の点線は1:1の関係を示す. 図中, Nの付いた点は, MCAエミュレーションが近接ピークを検出し、ベースラインを自動的に設定した試料を示す.

て、MCAエミュレーションや関数適合法による計算結果が、コベル法による計算結果よりも高くなる傾向が見られた。これは特にMCAエミュレーションによる計算において顕著であった (Fig. 4 (3))。コベル法と関数的合法との比較では、 0.08Bq g^{-1} 以上の3つの試料を除き、誤差範囲が1:1のラインに乗る結果となった (Fig. 4 (4))。

なぜMCAエミュレーションのピーク面積計算に基づいた濃度 (とくに ^{210}Pb 濃度) のうちのいくつかは、コベル法や関数適合法による手計算の結果よりも高い値を示したのだろうか。セイコー・イーザーアンドジー (1991) によれば、MCAエミュレーションによるスペクトルピークのネット面積の計算方法はコベル法に基づいており、通常は計算に用いるピーク領域、ベースライン領域の幅は、共に半値幅の1.5倍の値を採っている。従って、本来ならば同条件で手計算を行ったコベル法の結果と一致するはずである。ただ、このソフトウェアは、目的の核種のピーク付近に他のピークを検出した場合、そのピークより外れたところからベースラインを得ようになっている。実際、MCAエミュレーションによる ^{210}Pb 、 ^{214}Pb 双方の検出結果のなかに、近接ピークの存在を示す分析結果が示されているものがあつた。そこでDL-1a標準物質を86400秒計測して得られたスペクトルを観察してみると、46.5keVにおける ^{210}Pb ピークの付近には、53keV付近と63.3keVに核種不明のピークらしきものと、 ^{234}Th のピークがそれぞれ見られた (Fig. 5 (1))。また、351.9keVにおける ^{214}Pb ピークの付近には、

338.3keVに ^{228}Ac のピークが見られた (Fig. 5 (2))。MCAエミュレーションがピーク面積を計算する際、どの領域をベースラインに設定したかを調べることはできないが、これらを近接ピークと見なし、ベースライン領域をずらしてピークのネット面積を計算した可能性がある。ただ、351.9keVにおける ^{214}Pb のガンマ線放出比は35.8%と高く、スペクトルのピークのカウンタ数も高い。また、このピーク付近のベースラインは低く、エネルギーに対するカウンタ値の変動も小さい (Fig. 5 (2))。このため ^{214}Pb ピークのネット面積の計算においては、ベースライン面積の変動の影響を受けにくいと考えられる。一方、 ^{210}Pb のガンマ線放出率は4.05%と低いため、ピークのカウンタ値も低い。さらに、この領域ではベースラインも高く、エネルギーに対してベースラインの高さも変動している (Fig. 5 (1))。これは、 ^{210}Pb の定量については ^{214}Pb のそれに比べ、ベースライン面積の影響を受けやすいことを意味している。このことは、Fig. 4 (1)中のNがついた印に示されるように、MCAエミュレーションによって近接ピークが検出された場合の ^{210}Pb 濃度が、コベル法による手計算の結果よりもかなり高い値 (最大で、コベル法による計算結果の2.4倍) となることから推測できる。一方、MCAエミュレーションによって近接ピークが検出された ^{214}Pb 濃度 (Fig. 4 (3)中のNがついた印) は、最大でコベル法による計算結果の1.3倍となり、 ^{210}Pb の場合のようにベースラインの影響を強く受けていないことが分かる。

Fig. 5. ^{210}Pb (1) and ^{214}Pb (2) peaks obtained to measure DL-1a reference material.

図5. 標準物質 (DL-1a) を86400秒計測して得られた ^{210}Pb のピーク付近のスペクトル(1)と、 ^{214}Pb のピーク付近のスペクトル(2)。

以上のことから、とくに ^{210}Pb の定量については、ピーク面積を算出する際に参照するベースライン領域を固定した上でコベル法を適用するか、関数適合法によって行うことが望ましいことが明らかになった。

4. 結論

ガンマ線分析システムを用いて、堆積物のガンマ線スペクトルを計測した。そして、測定された ^{210}Pb 、 ^{214}Pb 濃度を評価するため、ソフトウェア「MCAエミュレーション」による自動計算、コベル法と関数適合法による手計算という3種類の方法を用いて定量を行った。その結果、 ^{210}Pb 濃度については、MCAエミュレーションによる自動計算の値が、他の二つの手法で得られた結果よりも相関が悪く、最高で2.4倍ほど高い値を示すことがあった。その原因として、ピークのネット面積を計算する際に適用するベースライン領域が試料によって異なっており、このことが定量結果に影響を与えていることが考えられた。 ^{214}Pb 濃度については、濃度が 0.08Bq g^{-1} を超えるものについて、MCAエミュレーションによる計算結果が、コベル法による結果に比べ、最高で1.3倍ほど高い値を示した。とくに ^{210}Pb の定量については、ベースライン領域を固定したコベル法か、関数適合法を適用することが望ましい。

謝辞

本研究で導入したガンマ線分析システムは、名古屋大学大学院環境学研究科より移管・移設したものである。同研究科の中塚武教授、阿部理博士には移設に際して大変お世話になった。試料の採取においては、「よこすか」クルー、「しんかい6500」チームの方々にお世話になった。また、本研究を進めるにあたり、海洋研究開発機構運営費交付金ならびに科学研究費補助金・基盤研究（A）「光ルミネセンス年代決定法を用いた極域寒冷圏の高分解能古海洋変動解析（研究代表者：坂本竜彦）（2008年度～2010年度）（研究課題番号：20244084）」を使用した。

引用文献

- Covell, D.F. (1959), Determination of gamma-ray abundance directly from total absorption peak, *Anal. Chem.*, 31 (11), 1785-1790.
- 科学技術庁（現、文部科学省）編（1992）, 「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ー」, 財団法人日本分析センター, 134-143.
- 野口正安（1980）, 「実験と演習 γ 線スペクトロメトリー」, 日刊工業新聞社, 112-116.
- セイコー・イージーアンドジー株式会社（1991）, 環境用ガンマ線分析システム取扱説明書.
- 山崎 興樹, 殿内重政（2000）, ゲルマニウム半導体検出器を用いた γ 線スペクトロメトリー—コベル法と関数適合法の比較—, *新潟県保健環境化学研究所年報*, 15, 133-137.