資 料

X, γ 線利用の世界の動向 (I)[†]

はじめに

佐 藤 乙 丸

東京大学生産技術研究所

106 東京都港区六本木 7-22-1

Key Words: X-ray, γ -ray, radioisotopes, application

この資料は、1983年1月28日にアイソトープ協会理工学部会主催で開かれた勉強会「X, γ 線利用の世界の動向」の講師の方々にお話し、当日の講演内容を中心にまとめたものである。もともとこの勉強会は、1981年6月に米国ミシガン州のアナーバー市で開催された「第5回X, γ 線源と応用に関するシンポジウム」の概要を紹介するという目的で計画されたのであったが、時間的制約もあって、応用技術に重点をおいた構成とし、検出器の大部分や測定の基礎、電子回路などに関するものは割愛せざるを得なかった。

さらに準備の過程で、発表内容を上記の第5回シンポジウムに限定せず、国内外の最近の進歩も含めることとしたため、本資料から、それぞれのサブテーマに関する世界の動向をうかがい知ることができるものと期待している。

さて、「X, γ 線源と応用に関するシンポジウム」は5回開催され、第3回までは「低エネルギー」に限定されてきたが、第4回からは名実ともにすべてのエネルギーのX, γ 線を対象とするシンポジウムに様変わりした。こうしてこのシンポジウムは、この種の国際会議が数少ないこともあって、アイソトープ・放射線利用専門家の関心をひきつつあるので、以下にその跡をたどってみる。

第1回シンポジウム¹⁾は19年前に開かれ、低エネルギー線源としては、 β 線励起制御放射X線に関する研究と応用例が多く、²⁴¹Am, ¹²⁵IなどのX, γ 線源に関するものが少ないのが目につく。蛍光X線分析、骨密度測定、ラジオグラフィなどの利用技術が発表され

た。

第2回²⁾は1967年で、メスbauer効果のセッションが初日に取りあげられ、10篇の発表がなされた。すでにPIXE (particle induced X-ray emission) に関する研究も現れたが、蛍光X線分析技術の向上をめざす研究が中心であった。また、日本、イギリス、フランス、ポーランド、オーストラリアの現状のサーベイが行われた。

1970年の第3回³⁾にいたり、低エネルギーX, γ 線源の主役が、 β 励起X線源から²⁴¹Am, ¹⁰⁹Cd, ⁵⁷Co, ⁵⁵Feなどへと交替した。半導体検出器の利用がはかれるとともに、蛍光X線分析の工程管理への応用、排煙中のSO₂の分析や岩石成分分析計の開発など、実用化がはかられた。翌年9月、このシンポジウムに参加した種村氏を講師として理工学部会の勉強会が持たれた。

1976年の第4回のシンポジウム⁴⁾では、前述のようにすべてのエネルギーのX, γ 線を対象とすることになったため、線源としてもシンクロトロン放射線、⁶⁰Coなど密封 γ 線源の小型化、 α 励起X線源、超ウラン核種の密封法など、各種の課題が発表された。検出器では、高純度Ge, CdTe, HgI₂などの製造と特性が取り上げられ、検出効率の測定結果が検討された。また蛍光X線分析、骨密度測定、PIXEなどの応用例が、工業、生物、環境各分野で発表された。なお、この回に参加した加藤、富永両氏を講師とする理工学部会の勉強会が1977年2月に開催された。

メスbauer効果に関する論文は、第3回以降も取り上げられているが、別に国際会議が開催されているため、このシンポジウムでの発表件数は少ない。しかし第4回では、油田や鉱床開発用のメスbauer重力計に関するSpijkermanの発表がなされた。

第5回⁵⁾は1981年に開かれ、本資料の中に、応用研

[†] Current Status of X-, γ -Ray Applications in the World(I). Introduction. Otomaru SATO: Institute of Industrial Science, University of Tokyo, 22-1, Roppongi 7chome, Minato-ku, Tokyo 106.

究を中心として紹介されている。Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, **193**, (1/2) Feb. (1982)に全発表論文が掲載されているので、線源と検出器の基礎的研究や測定法と測定機器に関する論文については、上記の雑誌を参照されたい。

文 献

- 1) Proc. of Symp. on Low Energy X- and Gamma Sources and Applications, ORNL-11C-5, Nov. (1965)
- 2) Proc. of 2nd Symp. on Low Energy X- and Gamma Sources and Applications, ORNL-11C-10, Vol. 1, Vol. 2, Sept. (1967)
- 3) Applications of Low Energy X- and Gamma Rays, Gordon and Beach Science Pub. (1971)
- 4) ERDA Symp. on X- and Gamma Ray Sources and Applications (1976)
- 5) Proc. of 5th Symp. on X- and Gamma-Ray Sources and Applications: *Nucl. Instr. and Methods*, **193**, (1/2) 1~400, Feb. (1982)

1. 半 導 体 検 出 器 の 進 歩

——シリコン検出器を中心として——†

伏 見 和 郎

東京大学原子核研究所

188 東京都田無市緑町3-2-1

Key Words: semiconductor radiation detector, high purity material, silicon

1. は し が き

半導体検出器の進歩を特徴づけるものとして、

- 素材精製の高度化
- 加工技術の多様化
- 新素材の開発

を挙げることができる。このうち新素材の開発については、室温で使用できるようエネルギー帯幅が比較的大きく (1.5~2.2 eV), γ 線に対する相互作用の大きい、原子番号の大きい金属間化合物に焦点をあてて研究されてきた。現在のところ、CdTe および HgI₂ が有望な候補とされているが、なお大きな結晶を得ることができるには至っていないうえに分解能も十分ではなく、今のところ特別の用途に限られている状態である。

このことから、ここでは Ge およびシリコンに限つ

て、素材精製の高度化と加工技術の多様化を軸として、最近得られた半導体検出器の進歩を展望してみることとする。

2. 素材精製の高度化

Li を拡散した Ge あるいはシリコンに代わり、高純度の素材の開発が進んだ結果、Ge 検出器においてはすでに実用化が行われ、シリコン検出器においても高純度化の機運にある。

2.1 高純度 Ge¹⁾

高純度 Ge 結晶は、帯融解法による高純度化を行ったのち、引き上げ法により単結晶化を行い製作される。

帯融解法では、熔融石英で作られたボートの内面に炭素煤煙あるいはシリカ煤煙を塗付したものをルツボとして使用する。精製した高純度水素あるいは窒素雰囲気中で帯融解法を繰り返すことにより (Na-Nd) で表した不純物濃度が $10^{10}/\text{cm}^3$ 級の高純度 Ge を得る技術が LBL で開発された。その後もさらに残留不純物の分析、とくに雰囲気から入ってくる水素との関連を

† 1. Progress of Semiconductor Radiation Detectors —In special reference to silicon detectors—. Kazuo HUSIMI: Institute for Nuclear Study, University of Tokyo, 2-1, Midori-cho 3-chome, Tanashi-shi, Tokyo 188.

明らかにする研究が精力的に続けられている。

2・2 高純度シリコン²⁾

半導体工業用として広く用いられているシリコンはトリクロロシラン (SiHCl_3) の水素還元による精製法で作られている。この方法は、トリクロロシランが粗金属シリコンと無水塩化水素の反応で安価に得ることができるうえ、常温で液体であるため蒸留精製が容易であるなどの利点を有している。しかし、分解温度が高いこと ($900\sim 1,100^\circ\text{C}$) と含んでいる塩素成分は活性の強い元素であるために不純物を取り込む原因となる。

これに対してモノシラン (SiH_4) の熱分解法による精製法は、モノシランがマグネシヤシリサイド (Mg_2Si) を中間体としているのでコストがかさむが、分解温度が低く ($800\sim 900^\circ\text{C}$)、そのうえ塩素のような活性な元素を含んでいないために不純物が混入する危険は軽減される。また、熱分解であるため還元剤が不要で、これに伴う汚染もない。

さらに重要なことは、シリコンの主要な不純物である B と P のうち B はモノシラン生成の反応の途中で不揮発性の塩になって除去されることである。B は帯溶融法ではとれにくいので、重要な特徴である。他の不純物である P はフォスフィン (PH_3) の形で混入してくるが、これはゼオライトをモレキュラーシーブとして用いた吸着精製法で除去している。このような方法によって高純度シリコンの製造が可能になってきている。

3. 加工技術の多様化

検出器の整流性接合としては、サーフェスバリア型が古くから用いられてきた。これは半導体結晶を高温にする処理を必要としない利点を有するが、不安定であるという欠点を有する。不純物の熱拡散も広く用いられてきたものであるが、半導体工業の発展に伴い開発された加工技術が検出器の分野にも応用されるようになり、その発展をうながしてきた。

3・1 イオンインプランテーション

イオンインプランテーションは1968年にすでにシリコン位置検出器に応用され、最近では市販もされているので、とくに新しい技術とはいえないが、位置検出器の場合のように均一な抵抗層を作る目的以外に、放射線の入射窓の不感層の厚さを拡散法で作った場合に比して非常に薄く作ることが可能になること、および

高純度の素材で P 型と N 型の領域が混在していて、サーフェスバリアで検出器を作ることができない素材でもイオンインプランテーションで検出器を作ることができるため、高純度 Ge あるいはシリコンから検出器を作るのに有効な方法となっている。

3・2 エピタキシャル結晶成長

エピタキシャル結晶法の特徴は得られたシリコン層の厚さの均一性がよいこと、その抵抗率を正確に制御できること、その値も $0.1\Omega\text{cm}$ 程度から数百 Ωcm までの広い範囲の値をとることができることである。エピタキシャル結晶成長法を利用すれば、半導体のなかに埋めこまれた電極ができるほか、さらに多層構造のシリコン結晶も可能であり、半導体検出器に新しい機能を持たせることが期待できる。

3・3 プレーナ技術

プレーナ技術は最近ますます高集積度化に向かってすすんでおり、ミクロン級の微細加工が可能になっている。これを利用すれば高分解能の位置検出器を作ることができる。このような検出器においては、分解能は電極の線幅よりむしろ検出器の厚さが制限要素となってくる。

4. 最近のトピック

4・1 高純度 Ge を用いた同軸型検出器³⁾

P 型 Ge を素材とし、外周から Li を拡散して作った従来の Ge 同軸型検出器においては、この拡散層の厚さが $300\mu\text{m}$ ほどあるため低エネルギーの X 線を測定できない。これに対して最近開発されたものに、N 型高純度 Ge の外周に B をイオン注入して作った同軸型検出器がある。イオン注入により P^+ 層を薄く ($0.3\mu\text{m}$) できるために、 20keV 付近の低い X 線も測定できる。

放射線損傷は正孔捕獲中心として働くが、このような型の検出器では正孔が外周に向かって流れるためにその密度が減少してゆくので、正孔が中心に向かって流れるこれまでの型の同軸型検出器に比して正孔が捕獲される確率が減少する。同一寸法の同軸型検出器について P 型および N 型素材を用いた場合を比較してみると、 ^{252}Cf からの高速中性子による照射で分解能の低下を調べると、N 型高純度 Ge を用いたものの方が P 型 Ge を素材としたものに比して、同じ劣化をひきおこすのに 28 倍も多くの中性子照射を必要としたという結果が得られている⁴⁾。

4.2 P型シリコン検出器⁵⁾

Pは蒸気圧が高いため真空中で帯溶融精製をすればPは失われ、残留BのためP型となったシリコン結晶が得られる。モノシランから作られた高純度シリコンではB含有量が少ないから、これだけで100 k Ω cm級の高抵抗シリコン結晶が得られる。

P型シリコン結晶を用いたサーフェスバリア検出器については今まで報告が少なかったが、最近 HF-HNO₃ によるエッチング処理後 K₂Cr₂O₇ 1% の水溶液にひたすなど、一連の表面処理により良好な特性を持った検出器が作られるようになった。N型シリコンの場合と反対に整流性電極は Al を、抵抗接触電極は Au を蒸着して得られる。検出器の厚さは10mmを超えるものまで作られている。図1には厚さ3.1mmの高純度P型シリコン検出器の²⁰⁷Biの β 線に対するスペクトルを示している。

図1 液体窒素温度における3.1mm厚のP型シリコン
検出器による²⁰⁷Biの内部転換電子のエネルギースペクトル

サーフェスバリア検出器は安定性などに難点も残っているが、検出器を作るのにシリコン素材の温度を上げないで行うことができ、素材のよい性質を生かして使用できるのが大きな利点で、とくに厚い検出器の製作に有望と考えられる。

4.3 中性子変換シリコン検出器(NTD Si 検出器)⁶⁾

P型シリコン結晶に原子炉で熱中性子を照射すると、³⁰Si(n, γ)³¹Si $\rightarrow$ ³¹Pの反応で生じたPによりN型シリコンに変換される。Pの生成が一様であるため不純物分布の様なN型シリコン結晶が得られるのがこの方法の特徴である。NTD法でN型の高抵抗シリコン結晶を得るためには、初めに含まれているアクセプタ濃度の少ないことが中性子照射量の制御を容易にするために望ましい。モノシランによる高純度シリコンは

Bの含有量が少ないのでこの目的に好適である。

中性子照射したシリコンは熱処理することにより結晶性が回復する。この熱処理は赤外線電気炉で汚染を少なくすれば、800°Cで20分位の短時間で十分であることが明らかになった。長時間の熱処理は少数担体の寿命を短くする結果となる。図2はNTD Siを用いたサーフェスバリア検出器の²⁴¹AmからのX線スペクトルを示している。

図2 NTD シリコンサーフェスバリア 検出器による²⁴¹AmのX線スペクトル

NTD Si は大面積のシリコン整流器用のシリコン結晶としてすでに実用に供されているが、放射線検出器として実用されるようになるか否かは、P型シリコンの応用の発展とN型高抵抗シリコン結晶製造技術の進歩にかかっている。

4.4 エピタキシャルシリコン検出器⁷⁾

エピタキシャル結晶成長層の抵抗の一様性のよいことを利用すれば、位置検出器を作ることができる。図3はこの結果を示したもので、位置分解能は0.2mm (FWHM) と従来のイオンインプランテーションで作

図3 エピタキシャルシリコン位置検出器の²⁴¹Amの α 線に対するスペクトルと直線性プロット

られたものに比較して遜色がない。エピタキシャルシリコンウエハは量産性にすぐれているため、この種の位置検出器は有望と考えられる。

サブストレートを化学研磨で除去して得られたエピタキシャルシリコン層を用いて $10\mu\text{m}$ あるいはそれ以下の薄いシリコン検出器を作ることができ、すでに市販もされている。サブストレート部をそのまま残して E - dE のような複合検出器を作ることができる。

図4は一体化 E - dE シリコン検出器の構造を模式的に示したものであり、図5は ^{241}Am の α 線を用いて測った一体化 E - dE シリコン検出器の E および dE 部のスペクトルを示したものである。

図4 一体化 E - dE シリコン検出器 (斜線部は低抵抗埋込層)

この種の検出器で興味あることは、 E と dE 部の間の埋込層 (N^+) の厚さがそのまま不感層にはならないことである。これは不純物分布の変化が急激であるため内部電界が発生し、自由電荷がこの内部電界でドリ

図6 P型素材を用いたプレーナ法によるシリコン検出器

図7 N型素材を用いたプレーナ法によるシリコン検出器の ^{241}Am から得られた α 線スペクトル⁹⁾
©1982 IEEE

図5 一体化 E - dE シリコン検出器の ^{241}Am から得られた α 線に対する E , dE および $(E+dE)$ 信号のスペクトル

図8 マイクロストリップシリコン検出器

フトするため、実質的な不感層は $1\mu\text{m}$ 以下の狭い幅となることである。

4・6 SiO_2 被覆シリコン検出器

$10\sim 30\text{ k}\Omega/\text{cm}$ のP型シリコンに SiO_2 の被覆を行ったのちPとBを拡散して作った図6の型の検出器のX線に対するスペクトルを図7に示す。厚さが $140\mu\text{m}$ であるので、20Vの低い電圧で空乏層が形成される。この検出器はガイガー計数管の固体化を目的としたものであるが、PN接合の形成にイオンインプランテーションを用いれば、より厚くしかも荷電粒子の測定可能な検出器を得ることが期待される⁹⁾。

N型シリコンを素材とし、プレーナ技術とイオンインプランテーションにより作られた厚さ $300\mu\text{m}$ のシリコン検出器の結果では、リーク電流がサーフェスバリア検出器に比べて2桁よく、熱酸化 (O_2+HCl 雰囲気, $1,030^\circ\text{C}$) にもかかわらずライフタイムは素材の

値 ($1\sim 3\text{ ms}$) よりよくなって 15 ms になったと考えられるという結果を得ている。普通は熱処理で寿命が劣化するとされてきたのでこれは注目すべき結果といえる。図7はこの検出器による ^{241}Am の α 線のスペクトルである。

さらに興味あることは、放射線損傷を受けた検出器でも高真空中で 200°C で30分間熱処理しただけでリーク電流は $\frac{1}{2}$ に減少したという結果も得ている⁹⁾。

最近の超微細加工技術を用いることによって、図8のようなマイクロストリップシリコン検出器が可能になった¹⁰⁾。このような検出器は高エネルギー物理の分野における使用のため開発が進められているが、ミクロン級の位置分解能を可能にするものとして他の分野での応用も広がるであろう。

文 献

- 1) G.S. Hubbard, et al.: *IEEE Trans. NS-26*, **1**, 362 (1978)
- 2) Yusa, Doctor thesis: Tohoku Univ. (1980)
- 3) T.W. Randorf, et al.: *IEEE Trans. NS-27*, **1**, 297 (1979)
- 4) R.H. Pehl, et al.: *ibid.*, **1**, 321 (1979)
- 5) F. Shiraishi, et al.: *Nucl. Instr. and Methods*, **196**, 137 (1982)
- 6) C. Kim, et al.: *ibid.*, **193**, 69 (1982)
- 7) K. Husimi, et al.: *ibid.*, **196**, 69 (1982)
- 8) M. Yabe, et al.: *ibid.*, **193**, 63 (1982)
- 9) J. Kermmer, et al.: *IEEE Trans. NS-29*, (1), 733 (1982)
- 10) G.R. Kalfleisch, et al.: Silicon Detectors for High Energy Physics, Proc. of a Workshop held at Fermilab. Oct. 45 (1981)

2. 螢光 X 線の応用†

榎 本 茂 正

豊橋技術科学大学

440 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1

Key Words: X-ray fluorescence, radioisotope sources, mining industry, diagnosis, environmental pollution

1. ま え が き

1955年, 放射性同位元素 (RI) 線源を用いる螢光 X 線法の可能性を示す論文が発表されてから, すでに四半世紀あまりになる。この間, 各国において絶えざる研究開発が続けられ, 基礎共通的な装置, 技法の高度化, システム化が進められる一方, 応用対象分野の拡大, 多様化とともに適用性評価に関する研究が多くなって, 実用, 普及が促進されてきている。

以下, 最近 (1978年以降) の文献に基づいて, 研究開発ないし実用化の現状を概観する。

2. 装置および方法

エレクトロニクス, 放射線検出器の進歩とともに装置の開発も目ざましい。マイクロプロセッサを内装する汎用型ポータブル分析計が Outokumpu Oy (フィンランド) と Columbia Scientific Industries (米) の協力で開発された¹⁾。これに新しい混合希ガスを用い, ガス利得を 10~100 と低くして実現した高分解能の比例計数管を用いている。また, Si(Li) 検出器-計算機システムにより, 最大36元素までの同時分析可能の高性能ポータブル分析計が Inax Instr. Ltd. (カナダ) から発表されている²⁾。

二次ターゲットを用いる RI 線源の散乱線低減, 遮蔽とコリメーションの最適化設計に役立てるためのモンテカルロプログラムが North Carolina State Univ. (米) で開発³⁾されたり, 種々の試料形状に対処して取扱者の作業性, 放射線防護を考慮した支持台付シャッター器械が Diamond Shamrock Corp. (米) で考案されたりしている⁴⁾。

AERE-Harwell (英) では低出力 X 線管球に 2 次タ

ーゲットを組み合わせた単色 X 線源と高分解能半導体検出器とよりなるシステムの多目的な利用研究を進めている⁵⁾。一方, Seibersdorf 研究所 (オーストリア) ではマイクロプロセッサを用いた多目的型 “intelligent” 計装システムの広い適用を検討している⁶⁾。

密封線源を用いず, 分析試料と β 放射体を均一に混合して β 線飛程より十分薄くした試料から発生する螢光 X 線を半導体検出器で測定する方法が京都大学で試みられ, 精度数%, 検出感度は原子番号 40 あたりで 50 ppm と報告されている⁷⁾。

3. 鉱業分野

鉱石資源の探査, 品質鑑定における利用はこの技術開発の初期の頃から最も重要な目標の 1 つであった。とくに現場では拙速といえども “迅速” な分析が要求される。ベネゼエラ科学研究所におけるシリケート鉱石中の TiO_2 , CaO , K_2O ⁸⁾ (表 1), またラテライト中の Ba , La , Ce の定量⁹⁾などがこの観点から検討された。

表 1 標準比較試料 AGV-1* についての分析結果⁸⁾

成分	含有量(平均値(%))	標準偏差(%)
別々な 6 試料, 100秒測定		
K_2O	2.75	0.16
CaO	4.78	0.21
TiO_2	1.09	0.02
同一試料 6 回, 100秒測定		
K_2O	2.79	0.15
CaO	4.71	0.19
TiO_2	1.10	0.02
同一試料 6 回, 300秒測定		
K_2O	2.81	0.14
CaO	4.72	0.20
TiO_2	1.06	0.02

* 試料 AGV-1 について既報の分析値: K_2O 2.90%, CaO 4.98%, TiO_2 1.08%

† 2. Applications of Radioisotope Excited X-Ray Fluorescence. Shigemasa ENOMOTO: Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi-shi 440.

同様にラテライト鉱石中のNi, Feの分析がキューバの国立科学研究センターにおいても取扱われた¹⁰⁾。資源産出国への技術移転の活発さをうかがわせる。

鉱山現場で使用するポータブル分析計の開発は1960年代の中頃、AERE (英) において精力的に行われ、その後のポアホール分析計とともに南西イングランドのWheal Jane スズ鉱山の開発に顕著な経済的効果をあげてきている。この状況がGold Fields Mining Corp. (米) より報告されている¹¹⁾。

鉱石スラリー、溶液プロセスの各所に複数の浸漬型比例計数管を配置し、それらからの信号の電算機処理に基づく多元素自動分析システムがOutokumpu Oy (フィンランド) により開発され、小規模コンセントレータにおける鉱石スラリーのプロセスコントロールに役立つことを示した¹²⁾。また、La Reina 原研 (チリ) ではLa Andina 銅鉱山における鉱石スラリーのインストリーム分析にさいして、蛍光X線と散乱X線のスラリー密度変化に関する逆特性の利用に基づく密度補正法を提案し、その実証を行った¹³⁾。これはIAEAの専

門家 (原研富永氏) 派遣による援助プロジェクトとして実施されたものである。

4. 工業分野

脱水素反応、酸化反応などに用いるアルミナや炭素に担持させたPt触媒、アルキル化、脱カルボニル化、水素化などに用いるアルミナ炭素に担持させたPd触媒、およびそれらの中の微量元素 (Co, Ni, Mo) の定量分析がベネゼラ科学研究所において、内部・薄膜標準法により検討された^{14), 15)}。またAnaconda Copper Co. (米) では天然ゼオライトの評価のためゼオライト充てんカラム上でイオン交換したCs, Agの分布をon-column で非破壊測定し、良好な結果を得ている¹⁶⁾。

Alabama電力会社 (米) では、石炭灰分量測定のため、10 mCi ^{144}Cm 線源を用い、その散乱線強度を鉄分量で補正することにより、粒度、水分にあまり影響されない方法を報告している¹⁷⁾。わが国では硫黄分析装置に関して試料調製、温度、C/H、重金属の影響などについて検討の結果、従来からのポンプ法と同等以上

図1 X線吸収と蛍光X線法を用いた紙のオンライン計測システム²⁶⁾

の性能をもつものと判定され, 1978年に JIS に制定されている¹⁹⁾が, その後, カナダなどでも石油製品中の S, Pb 定量の報告がある^{19), 20)}。

原子力分野における利用研究も興味深い。Pu 分析の可能性の検討(フランス)²¹⁾, 溶液中核物質の LX 線検出による分析(イタリア)²²⁾, 高放射能溶液中の Pu/U のオンライン測定(英)²³⁾など各国の原子力研究所における新しい分野の開拓として注目できる。

鋼板上の Zn あるいは Sn めっきの生産ライン計測, 制御は主要な利用例で, その経済的効果はきわめて顕著である。鋼板めっき面を連続測定し, 小型電算機援用による制御の結果, 製品の均一性の向上, とくに overcoating の予防によって, めっきライン当たりの年間節約額は 100 万 US ドル(数億円)にもなり, これは年間運転維持費の 30~50 倍と評価が高い。日本でも約 50 のライン設備があるという²⁴⁾。

Sentrol Systems Ltd. (カナダ)では製紙ラインにおける TiO₂ と粘土添加剤濃度のオンライン計測システムを開発した。⁵⁵Fe 線源からの 5.9 keV X 線の透過と同時に 4.5 keV TiK 強度を検出し, 別に β 線厚み計による厚さ測定値とともに演算処理することにより, 紙質, コストの最適化を行った^{25), 26)} (図 1)。

5. 医学分野

生体試料中の元素濃度分析は, 病気の診断, 治療のほか, 各種器官の生理学的研究の重要な手段でもある。このため生体内多元素の迅速分析法が *in vitro* で試みられている。ハンガリー科学アカデミーの原子核研究所では, 頭部毛髪分析を診断手段に役立てるため, 採取毛髪の汗, 水, エアロゾルまたは化粧品など外因性汚染を除去するための洗浄法について検討したうえ, 毛髪長さ方向の Ca 量の測定により, 不健康時の Ca 摂取量の低下を認めた²⁷⁾。

最近, 臓器機能診断のための *in vivo* 測定に高い関心が払われている。Univ. of Lund (スウェーデン)の放射線医学部門では, 体内に入った Pb の 90%以上が骨に蓄積することに基づき指骨中の Pb (20 mCi ⁵⁷Co 線源使用), ヒト腎臓中の Cd (300 mCi ²⁴¹Am), あるいは人差し指中ヨウ素量の時間的変化測定による腎機能検査の可能性 (300 mCi ²⁴¹Am) について, それぞれの適用性, 患者被曝線量の検討を行っている^{28)~30)}。

Hg の体内摂取による症候はその化学的性状によるが, どんな化学形でも腎臓に蓄積されることに着眼し, Univ. of Birmingham (英)ではファントム中に 135 cc 塩化水銀溶液を入れた模擬装置により, *in vivo*

測定の可能性の試験を行っている³¹⁾。

6. 環境調査分野

大気汚染調査への利用については, 1970年代初期に米国において全自動分析システムが開発され, 1973年以来 Texas Air Control Board に設置, 実用されている³²⁾。わが国でも大放研^{33), 34)}などにおいて基礎研究がすすめられた。ヨーロッパにおいては, 化石燃料を使用する火力発電所から発生する重金属の流れと, その生態学的, 生化学的影響についての調査研究が Euratom により実施され, 火力発電所で使用した石炭中の重金属分析が行われている³⁵⁾。

GM 研究所(米)では, 作業環境における Pb 規制量が 1979年 8 月, 従来の 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ からその 1/4 量に低減されたため, その測定を in-plant で行うポータブル分析計の開発を行い, それによる結果を原子吸光法と比較し, 実用性を評価した³⁶⁾。

表 2 各種トレーサ法の経済性の比較³⁹⁾

標識した水量	3×10 ⁶ l
実験期間	1 日
採取試料数	60
蛍光染料法: ローダミン B ^{*1}	
必要量	30 g
トレーサ価格 ^{*5}	7 \$
分析費用	160 \$
放射線トレーサ法: ³ H ^{*2}	
必要放射能	5 mCi
トレーサ価格 ^{*5}	50 \$
分析費用	1,800 \$
アクチバブルトレーサ法: Dy ^{*3}	
必要量	1 g
トレーサ価格	22 \$
分析費用 ^{*5}	617 \$
安定トレーサ-蛍光 X 線法: Y ^{*4}	
必要量	150 g
トレーサ価格	23.50 \$
分析費用 ^{*5}	200.00 \$

*1 平均濃度 10 $\mu\text{g}/\text{l}$ とし, 3.50 \$/25 g 染料で最小購入量は 50 g とする。

*2 10 \$/mCi で, 平均濃度 1.622 nCi/l とする。

*3 平均濃度 100 ng/l とし, Dy 最小購入量 25 g で 13.50 \$, DTPA 500 g で 8.50 \$ とする。

*4 平均濃度 50 $\mu\text{g}/\text{l}$ とし, 7.5 \$/100 g Y で最小購入量 200 g Y, DTPA 500 g で 8.50 \$ とする。

*5 Oregon State Univ. における学内サービス費用。

表3 RI X線分析装置のおよその価格

(参考文献⁴¹⁾より引用)

RI X線分析計の種類	仕 様*	概価** (USドル)
ポータブル分析計	RI PC, SC または SSD	5,000～ 20,000
ポアホール探査計	RI PC, SC, 1～数元素用	10,000～ 20,000
オンストリーム分析計 (4ストリーム)	RI PC, SC, 計算機処理	120,000～200,000
〃 (〃)	RI SSD, サンプリングライン方式	約 100,000
めっき厚さ計	RI PC, 両面, 全面走査	100,000～250,000
高分解能 EDXRF 装置	RI SSD, 計算機なし	10,000～ 25,000
〃	LPXT, SSD, 自動データ処理	75,000

* PC: 比例計数管, SC: シンチレーション計数管, SSD: 半導体検出器, LPXT: 低出力X線管

** 1979年

水質調査の場合は水中の極微量元素が対象となる。Queen's Univ. (カナダ) では水溶液中の Cd, Ni, Zn の定量のための試料をグラファイト被覆電極を用いる電着法によって調製し、分析のさいのX線強調、吸収効果について検討している³⁷⁾。また、ORNL(米)では、生物組織体および人間食物連鎖への影響の研究に役立てるため、表面水、地下水中の1 ppm以下のU, ThをYを内部標準とする鉄-アルミキャリア溶液で水酸化物として共沈、ろ過した試料によって同時分析した³⁸⁾。

Oregon State Univ. (米) では小規模水システムにおける水質汚染経路調査の方法として SFT (stable X-ray fluorescent) 法に用いるトレーサ物質に Y-DTPA (diethylenetriamine pentaacetic acid) 陰イオン錯体をあげ、その安全性、魚類への有害濃度などを調査し、さらに他の方法と経済性についても比較している³⁹⁾ (表2)。

Univ. of Ghana (ガーナ) では植物葉中のK, Caの同時測定により、天然および人工管理した2種類の植物についての3年間の観測結果を報告している⁴⁰⁾。また、New York Univ. (米) を中心とする米・ブラジル協力チームによって、ブラジルのMiras Gerais地方にある埋蔵量2万tのThの挙動予測モデルの研究が行われ、土壌、堆積物中のTh, Uを含むアクチニド、ランタニド18元素の分析を行った⁴¹⁾。

都市廃棄物中のプラスチックの約10%を塩化ビニル材が占め、焼却のさいCl₂ガスの発生がある。東ア研では100 μCi以下の⁵⁵Fe線源を用いた装置による2.62 keV Cl Kの検出によって、焼却前に塩化ビニル含有廃材を分別できることを示した⁴²⁾。

7. あとがき

以上、最近の文献に基づいてRI線源を用いる蛍光

X線分析の各分野における研究、応用について概観してきた。詳細は引用文献を参照していただきたい。

最後に、各国において市販されている装置のコストを参考までに示しておく(表3)。

参 考 文 献

- i) "Practical Aspects of Energy Dispersive X-Ray Emission Spectrometry", IAEA-216, 258pp. IAEA, Vienna (1979)
- ii) 榎本茂正: X線分析の進歩, **13**, 127 (1981)
- iii) 田口堯雄, 原礼之助: アイストープ線源を用いた蛍光X線分析法, *Radioisotopes*, **32**, 344, (1983)

文 献

- 1) von Alfthan, C., et al.: "Advances in X-Ray Analysis", Vol. 23, p. 27 (1980)
- 2) Lantos, J., et al.: *ibid.*, Vol. 23, p. 37 (1980)
- 3) Doster, J.M., et al.: *ibid.*, Vol. 24, p. 413 (1981)
- 4) Harrington, D.E., et al.: *Spectrochim. Acta Part B*, **33**, 835 (1978)
- 5) Clayton, C.G., et al.: "Advances in X-ray Analysis", Vol. 23, p. 1 (1980)
- 6) Don Hoffer, D.K., et al.: IAEA-CN-40/3P, 43 (1981)
- 7) Ishida, T., et al.: *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **12**, 549 (1979)
- 8) LaBrecque, J.J.: *Int. J. Appl. Radiation Isotopes*, **29**, 661 (1978)
- 9) LaBrecque, J.J., et al.: *J. Radioanal. Chem.*, **59**, 193 (1980)
- 10) Aguila, C.: *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **50**, 139 (1981)

- 11) Springett, M.W.: "Advances in X-Ray Analysis", Vol. 23, p. 19 (1980)
- 12) Hietala, M., et al.: *ibid.*, Vol. 21, p. 193 (1978)
- 13) Tominaga, H., et al.: *Int. J. Appl. Radiation Isotopes*, **29**, 537 (1978)
- 14) LaBrecque, J.J.: "Advances in X-ray Analysis", Vol. 24, p. 393 (1981)
- 15) Parker, W.C., et al.: *ibid.*, Vol. 25, p. 151 (1982)
- 16) Vincent, H.A., et al.: *ibid.*, Vol. 25, p. 157 (1982)
- 17) Brown, F.V., et al.: *ibid.*, Vol. 23, p. 57 (1980)
- 18) 日本アイソトープ協会理工学会イオウ分析計専門委員会: *Radioisotopes*, **24**, 821, 910 (1975); **25**, 122 (1976)
- 19) Magrini, A., et al.: *Kerntechnik*, **20**, 94 (1978)
- 20) Szöghy, I.M., et al.: *X-ray Spectrometry*, **10**, 69 (1981)
- 21) Martinelli, P.: *Analysis*, **8**, 499 (1980)
- 22) DiLorenzo, A.F., et al.: At. Energy Rep. Italy CNENRT-CHI-80-18, 17pp. (1980)
- 23) Andrew, G., et al.: UKAEA AERE-M-3134, 15pp. (1980)
- 24) Ishijima, H., et al.: IAEA-CN-40, 151 (1981)
- 25) Kamphorst, B.J.: *Pulp pap.*, **55**, 92 (1981)
- 26) Buchnea, A., et al.: *Int. J. Appl. Radiation Isotopes*, **33**, 285 (1982)
- 27) Bacsó, J., et al.: *ibid.*, **33**, 5 (1982)
- 28) Ahlgren, L., et al.: *Phys. Med. Biol.*, **24**, 136 (1979)
- 29) Ahlgren, L., et al.: "Advances in X-ray Analysis", Vol. 23, p. 185 (1980)
- 30) Ahlgren, L., et al.: *Phys. Med. Biol.*, **26**, 19 (1981)
- 31) Smith, J.R.H., et al.: *Int. J. Appl. Radiation Isotopes*, **33**, 557 (1982)
- 32) Rhodes, J.R.: IAEA-216, 149 (1979)
- 33) Matsuda, Y., et al.: *J. Radioanal. Chem.*, **36**, 209 (1977)
- 34) 真室哲雄: X線分析の進歩, **10**, 67 (1978)
- 35) Goetz, L., et al.: EUR-6998-3, 63pp. (1981)
- 36) Schneider, E.W., et al.: *Nucl. Instr. and Methods*, **193**, 303 (1982)
- 37) Marshall, H., et al.: *Spectrochim. Acta Part B*, **33**, 795 (1978)
- 38) Stewart, J.H., et al.: *Nucl. Instr. and Methods*, **193**, 315 (1982)
- 39) Dzata, F.K.A., et al.: *ibid.*, **193**, 319 (1982)
- 40) Dakubu, T., et al.: *Int. J. Appl. Radiation Isotopes*, **33**, 193 (1982)
- 41) Laurer, G.R., et al.: "Advances in X-ray Analysis", Vol. 25, p. 201 (1982)
- 42) Kumasaki, H., et al.: *Int. J. Appl. Radiation Isotopes*, **30**, 637 (1979)