

JAERI - M  
88-096

5-50kGyの基準線量測定用硫酸セリウム線量計

1988年6月

小嶋 拓治・羽田 徳之・田中 隆一・鷺野 正光

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の問合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）  
あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城  
県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.  
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department  
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,  
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1988

---

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 山田軽印刷所

5-50 kGy の基準線量測定用硫酸セリウム線量計

日本原子力研究所高崎研究所開発部

小嶋 拓治・羽田 徳之・田中 隆一

鷺野 正光<sup>+</sup>

(1988年5月2日受理)

硫酸第二セリウム溶液を用いた基準測定法を確立するために、5-50 kGyにおける線量計特性、線量測定法の簡便化と精度の向上の検討を行った。

超純水製造装置による水精製の自動化及びマイクロフローセルを用いた連続的な試料供給により線量測定手順が簡便化でき、測定時間が短縮された。測定手順の簡便化は同時に吸光度測定値の再現性を向上させ、線量測定の精度は±3%以内となった。簡便化の一方法として電位差法について検討した結果、吸光度法より精度が低く基準線量測定には適していないことが明らかとなった。

線量計特性については、吸光度は照射前後において長期間安定であること、放射線による吸光度変化は照射中の温度にわずかに依存し、その温度係数は線量に依存することを明らかにした。

これらの結果に基づき吸光度測定による硫酸セリウム線量計の線量測定法の最適な測定手順を作成した。

Ceric Sulfate Dosimeter for Reference Dosimetry  
in the Range of 5 - 50 kGy

Takuji KOJIMA, Noriyuki HANEDA, Ryuichi TANANA  
and Masamitsu WASHINO<sup>+</sup>

Department of Development  
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Watanuki-cho, Takasaki-shi, Gunma-ken

(Received May 2, 1988)

Properties of ceric sulfate dosimeter in the range from 5 to 50 kGy were examined and improvement of accuracy of dose measurement and simplification of dose measurement were investigated in order to establish a reference dosimetry using ceric sulfate solution.

Simplification of dosimetry procedure and time saving of measurement were achieved with the water purification by an ultra-filtration instrument and spectrophotometry using continuous feeding with micro flow cell system. The simplification results in improving the reproducibility of measured optical density values and measuring dose within an accuracy of  $\pm 3\%$ . Potentiometric method was examined as an another method to simplify the dosimetry procedure, but it was found to be less accurate than spectrophotometric method and not suitable for the reference dosimetry.

In the dosimetric characteristics, it was found that the optical density is very stable for long time before and after irradiation, and that the radiation-induced change in optical density slightly depends on temperature during irradiation and the temperature coefficient depends on dose.

The dosimetry procedure of ceric sulfate dosimeter using spectrophotometry is proposed on the basis of these results.

---

+ Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment

Keywords: Ceric Sulfate Dosimeter, Reference Dosimeter, Gamma-rays,  
Temperature Coefficient, Spectrophotometry, Potentiometry,  
Ultra-filtration, Micro Flow Cell, Dosimetry Procedure

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 実験方法 .....	2
2.1 水の精製 .....	2
2.2 線量計溶液の調製 .....	3
2.3 $\gamma$ 線照射 .....	5
2.4 吸光度測定 .....	6
3. 線量計溶液の吸光度安定性 .....	7
3.1 照射前の吸光度安定性 .....	7
3.2 照射後の吸光度安定性 .....	9
3.3 希釈後の吸光度安定性 .....	9
3.4 吸光度安定性に及ぼす光の影響 .....	9
3.5 吸光度安定性に影響を及ぼすその他の因子 .....	10
4. 線量校正曲線 .....	10
5. 線量応答に影響を与える諸因子 .....	11
5.1 照射温度の影響 .....	11
5.2 線量率の影響 .....	12
5.3 溶存酸素の影響 .....	12
5.4 第一セリウムイオンの影響 .....	13
6. 電位差測定を用いた第二セリウムイオンの定量 .....	14
7. 考察 .....	16
7.1 吸光度法と電位差法の比較 .....	16
7.2 測定法の簡便化 .....	17
7.3 測定精度 .....	18
7.4 その他 .....	18
8. 標準的な測定手順 .....	19
9. 結語 .....	22
謝 辞 .....	22
参考文献 .....	23

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental .....	2
2.1 Purification of Water .....	2
2.2 Preparation of Dosimeter Solution .....	3
2.3 Gamma Irradiation .....	5
2.4 Measurement of Optical Density .....	6
3. Stability of Optical Density of Dosimeter Solution .....	7
3.1 Stability before Irradiation .....	7
3.2 Stability after Irradiation .....	9
3.3 Stability after Dilution .....	9
3.4 Effect of Light on Stability .....	9
3.5 Other Influences .....	10
4. Dose Calibration Curve .....	10
5. Factors Influencing on Dose Response .....	11
5.1 Temperature during Irradiation .....	11
5.2 Dose Rate .....	12
5.3 Dissolved Oxygen .....	12
5.4 Cerrous Ion .....	13
6. Potentiometric Measurement .....	14
7. Discussion .....	16
7.1 Comparison between Spectrophotometric and Potentiometric Measurement .....	16
7.2 Simplification of Procedure .....	17
7.3 Accuracy of Ceric Sulfate Dosimeter .....	18
7.4 Others .....	18
8. Standard Procedure of Ceric Sulfate Dosimeter .....	19
9. Summary .....	22
Acknowledgement .....	22
References .....	23

## 1. はじめに

放射線滅菌工程では、吸収線量が滅菌の成立するのに必要とされる線量を越えること、被滅菌物の材料劣化を最小限にするため線量を低く抑えることが要求されており、滅菌工程管理において線量測定は重要な役割をもっている。工程管理用の線量計としては、個々の被滅菌物に貼付して品質管理に使用される実用線量計の他に積算型の基準線量計が必要とされている。現在実用線量計としては、主にラディックス、パースペックス、レッドパースペックスなどのプラスチック線量計が用いられている<sup>1)</sup>が、これらは共通して、線量応答が照射中、照射後の温度、湿度などの使用環境及び滅菌工程の照射時間モードの影響を受けるという問題をもっている<sup>2)</sup>。これらの実用線量計の校正を目的とした基準線量計としては、フリッケ線量計及び硫酸セリウム線量計などの液体化学線量計が用いられる。これまで広く用いられてきたフリッケ線量計は500 Gy付近が有効測定範囲の上限とされており、窒素飽和や銅イオンの添加などによって測定範囲を高線量域まで広げることが可能であるが、滅菌線量として広く用いられている25 kGy 付近の高線量域についてはよい精度は期待できない。このため、近年欧米では、数10 kGy 領域の測定に適した硫酸セリウム線量計が工程管理用の基準線量計として広く使用されてきている<sup>3)</sup>。

従来硫酸セリウム線量計はごく微量の有機不純物の影響を敏感に受けやすいため、化学的安定性及び線量応答の再現性が十分でないことを理由に、一般に普及しなかったが、近年Matthewsによって、第一セリウムイオンの添加による改良法と分光光度計を用いない簡便な電位差測定法が開発され<sup>4)</sup>、これを基準としたAECL(カナダ原子力公社)のCompu-Dose Systemが国際的に普及してきている<sup>5)</sup>。しかし、国内においては、数10 kGy の領域の積分型のガンマ線基準測定法がまだ確定されておらず、国外で開発されたいくつかの液体化学線量測定法についても十分にチェックできる段階に至っていない。

このため、本研究は従来の硫酸セリウム線量計の改良を含めて、正確かつ簡便な基準測定法としての手順の確立を意図し、基本となる吸光度測定法について、線量計溶液の調製法の簡便化、吸光度の安定性や線量計の取扱い条件、照射中及び照射前後の環境の影響などについて検討した結果をまとめたものである。またこの結果に基づいて、数10 kGy 領域の測定を目的とした硫酸セリウム線量計の標準的な測定手順を作成した。

硫酸セリウム線量計の改良では、線量計溶液及び吸光度測定における希釈用希硫酸の調製に用いる水の精製方法として、高純度自動蒸留装置とMilli-Q超純水製造装置を組み合わせ用いることにより、従来の三回精製水と同等の精密度を与える精製水を迅速かつ簡便に得ることが可能となった。また、吸光度の測定方法として、分光光度計にフローセルを付属し、迅速かつ簡便な測定及び測定データの記録を可能にした。このほか測定方法の標準化のため、測定手順、測定に使用する容器・器具の容量等の選択を行った。

線量計の使用に必要なとされる基本特性として、線量校正曲線、照射前後の吸光度安定性、線量応答に対する照射中の温度依存性、その温度係数の線量依存性等を詳しく調べた。

第二セリウムイオンの定量法には、吸光度法と電位差法とがあり、両者の比較および考察を行



った。

本報告の構成は、以下のとおりである。2章では主に水の精製方法、線量計溶液の調製方法及び吸光度の測定方法について述べるとともに、これらに関連した取扱い手順について検討した。3章では、線量計溶液の吸光度安定性について照射前後及び希釈後の安定性を調べた結果とともに、吸光度安定性に影響を与える諸因子について述べる。4章では、吸光度変化量と吸収線量の関係について述べる。5章では、線量応答に影響を与える諸因子の検討を行い、照射温度係数を用いた照射温度依存性の補正方法についても言及した。6章では、電位差法による線量応答の読み取り方法を検討した結果について述べる。7章では、吸光度法と電位差法の比較及びその考察について述べる。さらに7章では、簡便化への改良結果及び線量計の精度について検討した結果について述べる。8章では、以上の結果に基づいて推奨できる標準的な測定手順を述べる。

## 2. 実験方法

### 2.1 水の精製

硫酸セリウム線量計は、他の液体化学線量計に比べて有機不純物の影響を受け易く、このことが照射前の線量計溶液の吸光度安定性および線量応答の再現性を悪くする原因となることが指摘されている。<sup>6), 7)</sup> このため使用する水の精製法としては、単蒸留した原水に過マンガン酸カリウムと硫酸を加えて蒸留した後、過マンガン酸カリウムと水酸化ナトリウムを加えた蒸留を行い、さらに線量計溶液の調製直前に単蒸留を行う（この操作によって得られた精製水を三回精製水と呼ぶ）方法が一般的に採られているが、手順が複雑であり長時間を要する。<sup>8)</sup>

ここでは、硫酸セリウム線量計を実用性の高い基準測定法として確立するため、高純度自動蒸留装置とMilli-Q超純水製造装置を組み合わせる方法（Milli-Q精製法）によって、水の精製手順の簡便化を試みた。

線量計溶液の原水には高崎研究所専用水道水を用い、まず東洋科学産業（株）製の高純度自動蒸留水製造装置アクエリアスGS-50を用いて単蒸留を行った。本装置による精製法では、水道水中の沈殿物や比較的大きな不純物を除去するためのプラスチック材のろ過筒及び塩類や金属イオンを除去するためのイオン交換樹脂筒を用いて前段処理を行い、これを蒸留した後さらにイオン交換樹脂筒及び除菌フィルターを用いて精製を繰り返している。除菌フィルターは、蒸留後貯水した際に混入する微生物や雑菌、及びイオン交換樹脂筒を通すことによって混入する微細な樹脂片などを除去するために用いた。この方法によって、5 l/hの処理速度で比抵抗 $15 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の精製水が得られた。

この精製水をさらに日本ミリポア・リミテッド社製のMilli-Q超純水製造装置を用いて精製した。この装置は、溶解無機塩類や金属イオン類を除去するイオン交換樹脂筒および溶解有機不純物を吸着する活性炭筒による処理の後、メッシュ0.22  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルター（Twin90）によってさらに不溶解成分、微粒子、微生物などを除去し水を精製するものである。これによ

った。

本報告の構成は、以下のとおりである。2章では主に水の精製方法、線量計溶液の調製方法及び吸光度の測定方法について述べるとともに、これらに関連した取扱い手順について検討した。3章では、線量計溶液の吸光度安定性について照射前後及び希釈後の安定性を調べた結果とともに、吸光度安定性に影響を与える諸因子について述べる。4章では、吸光度変化量と吸収線量の関係について述べる。5章では、線量応答に影響を与える諸因子の検討を行い、照射温度係数を用いた照射温度依存性の補正方法についても言及した。6章では、電位差法による線量応答の読み取り方法を検討した結果について述べる。7章では、吸光度法と電位差法の比較及びその考察について述べる。さらに7章では、簡便化への改良結果及び線量計の精度について検討した結果について述べる。8章では、以上の結果に基づいて推奨できる標準的な測定手順を述べる。

## 2. 実験方法

### 2.1 水の精製

硫酸セリウム線量計は、他の液体化学線量計に比べて有機不純物の影響を受け易く、このことが照射前の線量計溶液の吸光度安定性および線量応答の再現性を悪くする原因となることが指摘されている。<sup>6), 7)</sup> このため使用する水の精製法としては、単蒸留した原水に過マンガン酸カリウムと硫酸を加えて蒸留した後、過マンガン酸カリウムと水酸化ナトリウムを加えた蒸留を行い、さらに線量計溶液の調製直前に単蒸留を行う（この操作によって得られた精製水を三回精製水と呼ぶ）方法が一般的に採られているが、手順が複雑であり長時間を要する。<sup>8)</sup>

ここでは、硫酸セリウム線量計を実用性の高い基準測定法として確立するため、高純度自動蒸留装置とMilli-Q超純水製造装置を組み合わせる方法（Milli-Q精製法）によって、水の精製手順の簡便化を試みた。

線量計溶液の原水には高崎研究所専用水道水を用い、まず東洋科学産業（株）製の高純度自動蒸留水製造装置アクエリアスGS-50を用いて単蒸留を行った。本装置による精製法では、水道水中の沈殿物や比較的大きな不純物を除去するためのプラスチック材のろ過筒及び塩類や金属イオンを除去するためのイオン交換樹脂筒を用いて前段処理を行い、これを蒸留した後さらにイオン交換樹脂筒及び除菌フィルターを用いて精製を繰り返している。除菌フィルターは、蒸留後貯水した際に混入する微生物や雑菌、及びイオン交換樹脂筒を通すことによって混入する微細な樹脂片などを除去するために用いた。この方法によって、5 l/hの処理速度で比抵抗 $15 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の精製水が得られた。

この精製水をさらに日本ミリポア・リミテッド社製のMilli-Q超純水製造装置を用いて精製した。この装置は、溶解無機塩類や金属イオン類を除去するイオン交換樹脂筒および溶解有機不純物を吸着する活性炭筒による処理の後、メッシュ0.22  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルター（Twin90）によってさらに不溶解成分、微粒子、微生物などを除去し水を精製するものである。これによ

て1.5 l/minの処理速度で比抵抗が $18 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の精製水が得られた。

線量計溶液の調製には、上述のように高純度自動蒸留装置の精製水をさらに調製直前にMilli-Q超純水製造装置によって精製した水(Milli-Q精製水)を用いた。この精製水の短期貯蔵等には、線量計溶液の調製等に用いた容器と同様に洗浄した容器を使用した。

Milli-Q精製水を用いた場合の調製後の線量計溶液の吸光度の値、吸光度の安定性、10 kGyの線量応答及びそれを希釈用希硫酸溶液の調製に用いたときの吸光度の値は、いずれも三回精製水と変わらない結果を示した。これについては、2.2(3)で述べる。

## 2.2 線量計溶液の調製

### (1) 線量計溶液の調製方法

通常は、結晶水の分子数が既知の硫酸第二セリウムアンモニウム2水塩〔 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 〕を0.8 N希硫酸に溶解して線量計溶液を調製した。第二セリウムイオン濃度 $1.5 \times 10^{-2} \text{M}$ の溶液の調製手順は次のように行った。まず約800 mlのMilli-Q精製水に濃硫酸22.4 mlを加え、十分攪拌した後室温まで冷却した。これに硫酸第二セリウムアンモニウム2水塩を9.45 g加え完全に溶解した。次に保存用の褐色の1 lメスフラスコに全量を移し、1 lに定容した。試薬はいずれも和光純薬工業(株)製の特級試薬を再精製せずそのまま用いた。

以上のような手順で調製された線量計溶液は、調製後1～2日間は十分な吸光度安定性が得られないため<sup>9), 10)</sup>、通常は2日以上冷暗所に保存後使用した。

希釈用の0.8 N希硫酸溶液は、まず約800 mlのMilli-Q精製水に濃硫酸22.4 mlを加え、十分攪拌した後室温まで冷却し、1 lメスフラスコに定容して調製した。

線量計溶液は、通常空気と平衡となった酸素濃度で使用した。溶存酸素濃度を変える実験では、木下式洗気びんに線量計溶液を入れ、0.8 N硫酸を通過させた酸素ガス、空気および窒素ガスをそれぞれ15分間通気し飽和させた三種類の溶存酸素濃度の試料溶液を調製した。

### (2) 容器の洗浄

線量計溶液の調製、保存、照射及び吸光度測定に用いた器具・容器は、すべてパイレックスガラス製のものを使用した。容器は中性洗剤で洗ったのち、一昼夜クロム硫酸に浸漬した。その後水道水、蒸留水、Milli-Q精製水で順次十分洗浄して乾燥した。線量計溶液を長期保存する容器や照射に用いる容器では、ガラス壁面の凹凸や細孔などに除去しにくい不純物が残留して測定に影響を与えるおそれがある。このため前述の洗浄の後に、線量計溶液の溶媒である0.8 Nの希硫酸溶液を容器に満して高線量の照射(10 kGy以上)を行い不純物を分解した。これをMilli-Q精製水で十分洗浄し乾燥した。

また線量計溶液の保存及び照射に用いる容器は、線量計溶液に及ぼす光の影響を防ぐため、褐色の容器を用いることが望ましく、ここでは、前述の照射によって褐色に着色した容器を用いた。

### (3) Milli-Q精製水と三回精製水の比較

硫酸セリウム線量計にMilli-Q精製水を利用できるかどうかを確認するために、一般的に推奨されている三回精製水、Milli-Q精製水をそれぞれ用いて調製した線量計溶液について照射前の吸光度、照射後の吸光度変化量及び照射前後の吸光度安定性を比較した。また三回精製水および

Milli-Q精製水でそれぞれ調製した希釈用希硫酸溶液を用いた場合について、線量計溶液の希釈後の吸光度を比較した。

線量計溶液の照射前及び照射後の吸光度変化量の値の比較は、10 kGyの照射および吸光度測定の時期を変えて行った。

吸光度、吸光度変化量の測定値のばらつきの変動係数（測定値の平均値に対する標準偏差の割合）は、Milli-Q精製水と三回精製水のいずれを用いた場合も、照射前の吸光度では±1%以内、照射後の吸光度変化量では±3%以内であり、精製法による差は見られなかった。吸光度変化量の変動係数がやや大きい値を示した理由は線量が比較的低く吸光度変化量が小さいためであり、吸光度変化量が大きい25 kGy付近では±2%以内と考えられる。

照射前及び10 kGy照射後の線量計溶液の吸光度の経時変化は、いずれの精製水を用いた場合もそれぞれ8日間および12日間見られなかった。

さらにMilli-Q精製水及び三回精製水を希釈の希硫酸溶液調製に用いた場合では、照射前の線量計溶液の吸光度測定の際のばらつきは、いずれの精製水を用いた場合も変動係数が1.5%以内となり差は見られなかった。

以上から、Milli-Q精製水は三回精製水と同等に硫酸セリウム線量計の調製に利用できるものとみなされた。また、希釈の希硫酸溶液の調製にも同等に用いることができることが確かめられた。

#### (4) 試薬

硫酸セリウム線量計の第二セリウムイオンの試薬には、主として硫酸第二セリウムと硫酸第二セリウムアンモニウムの二種を用いることができる。JISでは、硫酸第二セリウム及び硫酸第二セリウムアンモニウム（2水塩）の特級試薬について、それぞれの塩の含有量を80.0%以上および99.0%以上を規定している。<sup>11)</sup> このため、本研究では、試薬として試薬純度の高い硫酸第二セリウムアンモニウム（2水塩）を選んだ。アンモニウムイオンが第二セリウムイオンの吸光度測定に影響を与えないことは、Miller, N.によって確かめられている。<sup>12)</sup>

セリウム塩の精製は難しく特級試薬の場合でも試薬製品によって含まれる不純物の種類や量に違いがあることが考えられた。このため、三種の試薬製品を用いて、線量計溶液の照射前後の吸収スペクトル、吸光度の値及び吸光度の安定性の比較を行った。

試薬には、和光純薬工業(株)、半井化学薬品(株)及びメルク社の特級試薬を用い、それぞれ第二セリウムイオン濃度 $1.5 \times 10^{-3}$  Mの線量計溶液を調製した。各試料とも20 kGyおよび80 kGyの線量を照射した。Fig. 1に照射前(a)、20 kGy照射後(b)及び80 kGy照射後(c)の各吸収スペクトルの代表例を示す。(c)では、照射によって第二セリウムイオンを完全に第一セリウムイオンに還元されている。これらの吸収スペクトルには試薬による差異は見られなかった。また微量の不純物が読み取り波長320 nm付近に吸収をもつ可能性も考えられるが、(c)からは特に不純物の影響はないと見なされた。

照射前の線量計溶液の吸光度の値及び吸光度安定性に関して、試薬製品間の比較を行ったが、吸光度の値及び80日間の吸光度安定性に関して試薬による差異は見られなかった（Fig. 6参照）。比較結果の詳細は3.1で述べる。

以上から、試薬製品による差異はないため、本実験では、主として和光純薬工業(株)製特級の

硫酸第二セリウムアンモニウム 2 水塩を用いた。

#### (5) 第二セリウムイオンの最適初濃度の決定

放射線滅菌プロセスの工程管理では、通常 5 ~ 50 kGy の線量範囲が重要と考えられるため、この範囲をカバーできるように第二セリウムイオンの初濃度を設定する必要がある。硫酸セリウム線量計は、吸収線量の増大にともなって吸光度が減少するため、照射前、照射後の吸光度が精度よく測定できるように初濃度の設定を適切に行う必要がある。上記の線量範囲において初濃度の 10 - 90% が還元されるような第二セリウムイオンの濃度が適している。そこで種々の濃度の硫酸第二セリウム溶液を調製し吸収線量と吸光度変化量の関係を調べるとともに、すでに報告されている G 値<sup>4), 6), 8)</sup> を参考にして上記の線量範囲をカバーできるような第二セリウムイオンの初濃度を推定した。この結果、初濃度は  $1.5 \times 10^{-2}$  M が最適であることがわかった。

ASTM (American Society for Testing and Materials)<sup>8)</sup> では、線量計溶液中の第二セリウムイオン濃度を三酸化二ヒ素 ( $As_2O_3$ ) による滴定によって定量することを推奨しているが、本実験では、まず硫酸第二セリウムアンモニウム 2 水塩を正確に秤量し、その値をもとにして第二セリウムイオンの濃度を算出した。この濃度と吸光度の関係は Fig. 2 に示すように直線となった。ここで用いた吸光度の値は、硫酸第二セリウム溶液を調製後数日間暗所に保存することによって吸光度が安定したのち測定した値である。希釈率は 100 である。得られたグラフの傾きから分子吸光係数は  $5580 \pm 33 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  と決定された。この値は ASTM に記載された分子吸光係数の値  $5500 \sim 5600 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  の範囲内にあり、秤量および吸光度測定の精度を  $\pm 0.5 \%$  とするとこの分子吸光係数の値はよく一致しているとみなされた。したがって本実験における第二セリウムイオン濃度の値は、硫酸第二セリウム溶液の吸光度と得られた分子吸光係数の積によって求めることにした。

### 2.3 $\gamma$ 線照射

照射容器は、内径 12 mm、長さ 150 mm、厚さ 1.5 mm のパイレックス製共栓試験管を用いた。ガラスの 1.5 mm の厚さは、線量計溶液の  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  線に関する電子平衡条件を近似的に満している。ガラス壁は線量計溶液よりも実効原子番号は高いが、内径が十分大きいので、二次電子エネルギー吸収に関する器材の影響はほとんど無視できる。<sup>13)</sup> また、線量計溶液が光の影響を受けないように、照射によって茶褐色に着色させた容器を用いた。

空気飽和の線量計溶液 8 ml (液長 90 mm) を照射容器に入れ、共栓をし、さらにその上をパラフィルムで被ったものを試料とした。試料は照射用だけでなく、照射しないコントロール用も用意した。これは、照射前後において線量計溶液に雰囲気などによる変化があったとしても、その影響を差引くことができるためである。

照射は高崎研究所コバルト照射 2 棟第 5 照射室、1.35 PBq の板状線源 (大きさ 150 mm  $\times$  300 mm) を用い、照射線量率  $1 \times 10^6$  R/h、照射温度 25°C で行った。Fig. 3 に照射ジオメトリの平面図 (a) および側面図 (b) を示す。照射支持台には、照射場を乱さないよう十分細かいステンレス針金で製作した試験管立てを用い、線量計溶液の液長中心の高さが、線源の高さ方向の中心と一致するようにした。また、3 本の試験管を線源の幅方向の中心から延びる垂直線 (線源中心軸) 上に、横

幅 5 cm の範囲内に線源と平行になるように並べた。この時の試験管内の平均吸収線量の均一度は  $\pm 1\%$  以内であった。

硫酸セリウム線量計の照射温度依存性を調べる照射実験は、同照射室、4.96 PBq の板状線源（大きさ  $420 \times 300 \text{ mm}$ ）を用いた。Fig. 4 に照射ジオメトリの側面図を示す。照射下における線量計溶液の温度制御には、卓上型の温湿度試験器（楠本化成（株）ジュニア-JLH-300 特殊型）を線源近傍に設置し、恒温槽内の温度を  $0 \sim 50^\circ\text{C}$  の各温度で  $\pm 1^\circ\text{C}$  の精度で所定の条件に設定した。恒温槽内には、4 本の試験管（内径 8 mm、長さ 60 mm、厚さ 1.5 mm）を線源の中心から延びる垂直線上に横幅 70 mm の範囲内に線源と平行となるように並べた。試験管内の液深は 40 mm とした。この位置での照射線量率は、 $6.3 \times 10^5 \text{ R/h}$  であり、照射方向に垂直な試料面内の線量率の均一度は  $\pm 1.5\%$  であった。

照射線量率の校正は、電総研とトレーサブルである基準の平行平板型電離箱（JTC-8）を用いて、同一ジオメトリで行った。照射線量から吸収線量への換算係数には、0.963<sup>14)</sup>を用いた。

## 2.4 吸光度測定

従来の吸光度測定法は、2 個の石英セルを用い一方に溶媒を満たしてレファレンスとし、他方に種々の測定試料を入れ換えて測定を行う。この方法では、試料を入れ換える度に石英セルの洗浄やふき取りなどの面倒な操作が必要であり、またこれらの操作に起因する測定値のばらつきを生じる可能性がある。このため分光光度計の試料側にフローセルを用いて、測定済みの試料溶液の自動排出及び次の新しい試料溶液の自動吸入による迅速かつ繰返し性に優れたフローシステムを採用した。2 個の石英セルを用いる従来の方法とこのフローシステムを用いた場合の比較を 10 個の吸光度測定試料について行った結果、吸光度の平均値の差は  $\pm 0.001$  以内で一致した。また値のばらつきの変動係数は共に 0.46% であった。この結果、フローシステムを用いた場合は特に細心の注意を払わなくても、従来の 2 個の石英セルを用いる方法で測定した場合と同等の精度で測定が可能であることが確かめられた。

希釈は、1 ml のメスピペットで線量計溶液を 0.5 ml 分取し、これに Milli-Q 精製水であらかじめ調製しておいた 0.8 N の希硫酸溶液を加え 50 ml のメスフラスコに定容することによって行った。すなわち希釈倍率は 100 倍とした。線量計溶液の分取量及び定容に用いるメスフラスコの容量は、分取量及び定容のばらつきと、同時に多数の試料溶液を希釈する場合に一度に膨大な量の希硫酸を要しないことを考慮して決定した。また線量計溶液の分取に使用する分析用器具としては、1 ml および 0.5 ml のメスピペットならびに 0.5 ml のホールピペットがあるが、これらを用いて 10 個の吸光度測定試料の希釈操作のばらつきの変動係数を比較すると、それぞれのピペットについて 0.33, 0.41, 0.94% となり、1 ml のメスピペットを使用した場合が最もばらつきが少ない結果が得られた。したがって線量計溶液の分取には 1 ml のメスピペットを使用することにした。

希釈操作におけるばらつきを考慮して、1 つの照射前の試料または照射後の試料から最低 3 回溶液を分取し、それぞれを希釈して吸光度の測定試料とした。

吸光度の測定には、日立 220 A ダブルビーム分光光度計にフローシステムを付属した機器を用い

た。硫酸セリウム線量計の分子吸光係数は、吸光度測定時の溶液の温度に依存しないが、<sup>15)</sup>吸光度測定ごとの溶液の温度を一定にするために分光光度計を25℃の恒温室内に設置した。試料側の吸収セルは、Fig. 5に示すようなセル内容量70 $\mu$ lの石英ガラス製マイクロフローセルを用いた。

吸光度の測定条件は、読み取り波長320 nm、スリット幅2 nm、試料吸入時間3 s、排出時間1 s、応答時間1 sとした。

吸光度の測定手順は次の通りである。まず、レファレンス側の石英セル、試料側のマイクロフローセルを希釈に用いた0.8 N希硫酸でよく洗浄した。次にレファレンス側の石英セルに0.8 N希硫酸を満たし、またマイクロフローセルにも同じ0.8 N希硫酸を吸入して零調整し、バックグラウンドの消去を行った。各試料の吸光度は5回以上測定し、セル内の溶液交換が不十分なために前試料の影響を受けたおそれのある最初の1, 2回の値を除いて、それ以後の読み取り値の平均値を求めた。吸光度の読みは、小数点以下4桁目の数値を四捨五入することによって得た。

一連の測定の終了時にも前記と同様の零点の確認を行い、分光光度計の安定性をチェックした。

以上の手順で求められた照射前及び照射後の溶液の吸光度の値から両者の差を求め、照射による吸光度変化量( $\Delta A$ )とした。

### 3. 線量計溶液の吸光度安定性

照射前照射後における線量計溶液の吸光度の安定性は液体化学線量計の精度に影響を与える重要な因子である。硫酸セリウム線量計では、照射前の線量計溶液の吸光度を高い値(> 0.80)にする必要があるため、保存中の吸光度の小さい変動が線量測定における相対的に大きな誤差要因となり得る。また、溶液の吸光度が長時間安定であるならば、調製後の保存時間を長くすることが可能となり、線量測定の度に溶液を調製するという面倒な操作を省くことができる。照射後の吸光度安定性は、郵送による照射施設間の線量相互比較、およびトランスファー線量測定において特に重要視されている。

このため、照射前の線量計の溶液の吸光度の経時変動を調べるとともに、その安定性に関して保存温度、酸素雰囲気および光の影響を調べた。照射後の線量計溶液については、25℃室温で暗所に保存した時の吸光度の経時変動を調べた。

また通常の測定手順では、希釈後速やかに吸光度を測定するが、同時に多数の測定を行う場合は希釈後吸光度測定までに時間がかかることが予想され、希釈後の吸光度の経時変動について調べた。さらに水の精製法や試薬製品の違いが、吸光度の安定性に与える影響について調べた。

#### 3.1 照射前の吸光度安定性

照射前の線量計溶液を調製後80日間暗所に保存したときの吸光度安定性を3つの試薬製品間について調べた結果をFig. 6に示す。破線で示した吸光度の範囲は、吸光度測定値の平均値から $\pm 2\%$ の値を示している。この結果から吸光度はいずれの試薬についても、 $\pm 2\%$ のばらつきの範

た。硫酸セリウム線量計の分子吸光係数は、吸光度測定時の溶液の温度に依存しないが、<sup>15)</sup>吸光度測定ごとの溶液の温度を一定にするために分光光度計を25℃の恒温室内に設置した。試料側の吸収セルは、Fig. 5に示すようなセル内容量70μlの石英ガラス製マイクロフローセルを用いた。

吸光度の測定条件は、読み取り波長320 nm、スリット幅2 nm、試料吸入時間3 s、排出時間1 s、応答時間1 sとした。

吸光度の測定手順は次の通りである。まず、レファレンス側の石英セル、試料側のマイクロフローセルを希釈に用いた0.8 N希硫酸でよく洗浄した。次にレファレンス側の石英セルに0.8 N希硫酸を満たし、またマイクロフローセルにも同じ0.8 N希硫酸を吸入して零調整し、バックグラウンドの消去を行った。各試料の吸光度は5回以上測定し、セル内の溶液交換が不十分なために前試料の影響を受けたおそれのある最初の1, 2回の値を除いて、それ以後の読み取り値の平均値を求めた。吸光度の読みは、小数点以下4桁目の数値を四捨五入することによって得た。

一連の測定の終了時にも前記と同様の零点の確認を行い、分光光度計の安定性をチェックした。

以上の手順で求められた照射前及び照射後の溶液の吸光度の値から両者の差を求め、照射による吸光度変化量( $\Delta A$ )とした。

### 3. 線量計溶液の吸光度安定性

照射前照射後における線量計溶液の吸光度の安定性は液体化学線量計の精度に影響を与える重要な因子である。硫酸セリウム線量計では、照射前の線量計溶液の吸光度を高い値(> 0.80)にする必要があるため、保存中の吸光度の小さい変動が線量測定における相対的に大きな誤差要因となり得る。また、溶液の吸光度が長時間安定であるならば、調製後の保存時間を長くすることが可能となり、線量測定の度に溶液を調製するという面倒な操作を省くことができる。照射後の吸光度安定性は、郵送による照射施設間の線量相互比較、およびトランスファー線量測定において特に重要視されている。

このため、照射前の線量計の溶液の吸光度の経時変動を調べるとともに、その安定性に関して保存温度、酸素雰囲気および光の影響を調べた。照射後の線量計溶液については、25℃室温で暗所に保存した時の吸光度の経時変動を調べた。

また通常の測定手順では、希釈後速やかに吸光度を測定するが、同時に多数の測定を行う場合は希釈後吸光度測定までに時間がかかることが予想され、希釈後の吸光度の経時変動について調べた。さらに水の精製法や試薬製品の違いが、吸光度の安定性に与える影響について調べた。

#### 3.1 照射前の吸光度安定性

照射前の線量計溶液を調製後80日間暗所に保存したときの吸光度安定性を3つの試薬製品間について調べた結果をFig. 6に示す。破線で示した吸光度の範囲は、吸光度測定値の平均値から±2%の値を示している。この結果から吸光度はいずれの試薬についても、±2%のばらつきの範



围内で長時間にわたって一定であることが確認された。また吸光度の値についても差異はないことが確かめられた。

Matthews らは第二セリウムイオンが同濃度の線量計溶液を用いた場合、照射前の吸光度は6ヶ月間安定していることを報告しているが、<sup>4)</sup>本実験において吸光度の安定の限界を調べるため、調製約1年後の吸光度を測定した結果、 $\pm 2\%$ のばらつきの範囲内であった。

線量計溶液の調製直後からの吸光度安定性の測定では、調製直後1～2日間は吸光度の減少が見られた。この減少量や吸光度が一定となるまでの時間は、調製のロットにより若干異なる。この吸光度の減少は酸化され易い不純物等によると推定されるが、<sup>16)</sup>不純物の混入経路としては、硫酸第二セリウムアンモニウムおよび硫酸の試薬あるいは線量計溶液の調製に用いた精製水に起因するものが考えられる。前者の場合、塩化物と鉄が考えられる。塩素イオンは第二セリウムイオンの光還元反応を促進することが知られており、<sup>17)</sup>鉄も溶液中では酸化されやすい。

吸光度の減少に対する硫酸第二セリウムアンモニウム試薬に含まれる不純物の影響を確認するため、0.8 N 希硫酸溶液を照射することによって調製に用いた精製水および硫酸試薬に含まれる不純物を放射線分解した後、この溶液を溶媒として線量計溶液を調製し、吸光度を調べた。この結果、吸光度の値は通常の線量計溶液を用いた場合より全体的に低い値となったが、調製後1～2日間の吸光度の減少傾向は依然として認められた。このことから硫酸セリウムアンモニウム試薬には明らかに不純物が含まれており、これによって吸光度が減少したと考えられる。なお、吸光度の値が全体的に低い値となったのは、水の放射線分解の生成物である過酸化水素によって第二セリウムイオンの還元が起きたためと考えられる。

吸光度の減少に対する硫酸試薬に含まれる不純物の影響については硫酸試薬に起因する不純物だけを区別して調べることは困難であるため、Milli-Q 精製水を用いて0.8 N 希硫酸溶液を調製し、これに含まれる不純物の影響、すなわち、精製水中の不純物の影響も含んだものとして調べた。吸光度の減少にこれらに起因する不純物が関与していると仮定すると、吸光度の減少は線量計溶液の調製後に限らず、吸光度の測定のための希釈時にも認められることが予想される。これを確認するため、3.3で述べるように線量計溶液を希釈後暗所に保存して吸光度の経時変動を調べた。その結果希釈後にも吸光度の減少が認められた。このことから、線量計溶液調製後の吸光度の減少には、硫酸第二セリウムアンモニウム試薬に含まれる不純物だけでなく硫酸試薬及び調製に用いる精製水に含まれる不純物も関与していることが確認された。

このことから、線量計溶液調製後1～2日間の吸光度の減少は、試薬及び調製に用いる精製水いずれにも含まれている不純物の影響であることが明らかになったが、この影響を防ぐ方法は現在のところほとんど見出されていない。Matthews は、調製直後の吸光度の減少を防ぎ安定化を早めるため、低線量前照射した線量計溶液の検討を行い、吸光度が一定になるまでの貯蔵が不要であることを報告している。<sup>18)</sup>この原因は十分明らかにされていないが、照射によって溶液中の不純物が放射線分解されたこと、照射により生じた第一セリウムイオンが吸光度の安定化に寄与すること、及び調製後照射等の時間中に吸光度が減少しすでに一定に達したことなどが考えられる。しかし、この方法による吸光度安定化時間の短縮の効果は、実用上たいして大きくないと考えられるため、本研究においては、溶液調製後3日間以上貯蔵し、吸光度が一定の値となった後使用することとした。

### 3.2 照射後の吸光度安定性

次に照射後の線量計溶液の吸光度安定性を調べるため、線量 10 kGy を照射後暗所に室温で長時間保存し、その期間中の吸光度を繰返し測定した。その結果12日間にわたって吸光度は一定であり、照射後も吸光度の安定性はよいことがわかった。また、25 kGy照射後の溶液の保存温度を 0 ~ 60 °C の範囲で変えても、6 時間後の吸光度に変動はみられなかった。

### 3.3 希釈後の吸光度安定性

照射前及び10 kGy 照射した線量計溶液を100 倍に希釈した後暗所に室温で保存し、4 日間にわたって吸光度の安定性を調べた。照射前、照射後の線量計溶液の吸光度は、4 日間で希釈直後の値よりそれぞれ5 %、2.5 %減少することがわかった。Matthews は、1 時間で2 %減少することを確かめており、この減少は希釈に用いた硫酸試薬に含まれる酸化され易い不純物が原因であると推定している。<sup>10)</sup>しかし、希釈に用いた精製水に含まれる不純物も吸光度の減少の原因として考える必要がある。

Matthews は第一セリウムイオンをあらかじめ線量計溶液に添加しておくことによって、希釈後の吸光度の減少を減らすことが可能であることを見出している。<sup>10)</sup>このことは、今回の実験において照射後の線量計溶液の希釈後の吸光度減少が照射前の線量計溶液のそれに比較して少ないことから確認された。

以上から、吸光度の測定は照射前及び照射後の線量計溶液を希釈後ほぼ同一時間経過後に行い、両溶液の希釈操作に伴う変化分を相殺して、吸光度変化量を測定する方法も考えられるが、多くの測定試料を同時に希釈することは困難であり、本研究では希釈後速やかに吸光度の測定を行うことにした。

### 3.4 吸光度安定性に及ぼす光の影響

硫酸セリウム線量計が紫外・可視光の影響を受けることに関してはすでに研究がなされており、<sup>10), 19-21)</sup>第二セリウムイオンが光還元反応で第一セリウムイオンになるため吸光度が減少することが明らかになっている。光の影響は、第二セリウムイオン濃度が  $1.5 \times 10^{-2}$  M の線量計溶液ではわずかであるが、吸光度測定のために希釈した線量計溶液では、無視できないと考えられた。このため、希釈後の第二セリウムイオン濃度  $1 \times 10^{-3}$  M および  $1 \times 10^{-4}$  M の溶液を調製し、光の影響が顕著に現れるように直射日光に露光して吸光度の変動を調べた。この結果を Fig. 7 に示す。吸光度は  $1 \times 10^{-3}$  M の溶液では10倍希釈後の値を、 $1 \times 10^{-4}$  M の溶液では原液のままの値を示した。5 時間の露光では、 $1 \times 10^{-3}$  M の溶液ではほとんど吸光度の減少が見られないが、 $1 \times 10^{-4}$  M の溶液では17%減少した。また通常の測定室においてブラインドを下し蛍光灯を点灯した通常的环境条件下では、 $1 \times 10^{-4}$  M の溶液の吸光度は1日で2.5%減少することが認められた。この2.5%の減少は光によるものだけでなく、約1%分は3.1で述べた希釈溶液中の不純物に依るものと考えられる。この結果から、希釈後の線量計溶液は通常の実験室内でも長時間放置することは避けた方がよい

ことが明らかになった。

Matthews は、光の影響を防ぐ改良法として第二セリウムイオン濃度  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$  の溶液に第一セリウムイオン  $8 \times 10^{-2} \text{ M}$  を添加することによって、光による吸光度の減少を半減することができる<sup>10)</sup> ことを見出しているが、通常の測定では第一セリウムイオンの添加は不要と考えられる。しかし、 $\gamma$ 線照射室内の照明には、劣化が少ない照度の強力な水銀灯が使われており、この場合には有効な手段となり得ると考えられる。

### 3.5 吸光度安定性に影響を及ぼすその他の因子

線量計溶液の調製に用いる精製水中の不純物が照射前照射後の溶液の吸光度安定性に与える影響は、2.2(3)で述べたように線量計溶液の調製に Milli-Q 精製水と三回精製水との間に有意差はないことが確かめられた。

吸光度の安定性に関する線量計溶液の保存温度の影響を調べるため、実用的な立場から、 $25^\circ\text{C}$  及び  $4^\circ\text{C}$  の冷蔵庫内温度で暗所に保存した時の吸光度の経時変動を測定した。その結果、吸光度の安定性は、いずれの場合も差がなく、室温に保存することにより十分に吸光度の安定性を保つことができることが確認された。

吸光度安定性に関する保存雰囲気中の酸素の影響を調べるため、酸素ガス、空気及び窒素ガスを用いて溶存および雰囲気中の酸素濃度を変えて吸光度の変動を測定した。この結果、いずれのガスを保存雰囲気とした場合も10日間の吸光度安定性に差がなく、酸素の影響は見られなかった。

## 4. 線量校正曲線

硫酸セリウム線量計の校正は次のように行った。

線量計溶液の調製手順の再現性を調べるため、調製時期を変えて同濃度の線量計溶液を3バッチ調製した。調製後吸光度が一定になったことを確認して、内径12mm、長さ150mm、厚さ1.5mmのピレックス製共栓試験管にそれぞれ8ml充填し、密栓後パラフィルムで被って照射試料とした。溶液中の溶存酸素は空気平衡であると見なした。

線量校正のための照射は、次のように行った。電離箱によって測定された照射線量率  $9.93 \times 10^5 \text{ R/h}$  の校正位置において、照射時間を変えることによって、硫酸セリウム線量計の吸収線量が、5, 10, 20, 30, 40, 50 kGy となるように照射した。照射温度は  $25^\circ\text{C}$  であった。照射は時期を変えて4回行い、またそれぞれの照射毎に3本の試料を照射した。

照射後速やかに各試料から2回ずつ溶液を採取し、希釈した後、吸光度を測定した。希釈率は100、測定時の液温は  $23 \sim 26^\circ\text{C}$  であった。照射前後の吸光度変化量には、調製後吸光度が一定となった時の照射前の吸光度と各照射試料の吸光度測定値の平均値の差を用いた。この結果を Table 1 に示す。吸光度測定値は、同時に照射した3本の試料間で  $\pm 1\%$  の誤差であり、吸光度測定値のばらつきを変動係数で表わすと、30 kGy 以下においては、調製のロットおよび照射時期によら

ことが明らかになった。

Matthews は、光の影響を防ぐ改良法として第二セリウムイオン濃度  $1 \times 10^{-2} \text{M}$  の溶液に第一セリウムイオン  $8 \times 10^{-2} \text{M}$  を添加することによって、光による吸光度の減少を半減することができる<sup>10)</sup> ことを見出しているが、通常の測定では第一セリウムイオンの添加は不要と考えられる。しかし、 $\gamma$ 線照射室内の照明には、劣化が少ない照度の強力な水銀灯が使われており、この場合には有効な手段となり得ると考えられる。

### 3.5 吸光度安定性に影響を及ぼすその他の因子

線量計溶液の調製に用いる精製水中の不純物が照射前照射後の溶液の吸光度安定性に与える影響は、2.2(3)で述べたように線量計溶液の調製に Milli-Q 精製水と三回精製水との間に有意差はないことが確かめられた。

吸光度の安定性に関する線量計溶液の保存温度の影響を調べるため、実用的な立場から、 $25^\circ\text{C}$  及び  $4^\circ\text{C}$  の冷蔵庫内温度で暗所に保存した時の吸光度の経時変動を測定した。その結果、吸光度の安定性は、いずれの場合も差がなく、室温に保存することにより十分に吸光度の安定性を保つことができることが確認された。

吸光度安定性に関する保存雰囲気中の酸素の影響を調べるため、酸素ガス、空気及び窒素ガスを用いて溶存および雰囲気中の酸素濃度を変えて吸光度の変動を測定した。この結果、いずれのガスを保存雰囲気とした場合も10日間の吸光度安定性に差がなく、酸素の影響は見られなかった。

## 4. 線量校正曲線

硫酸セリウム線量計の校正は次のように行った。

線量計溶液の調製手順の再現性を調べるため、調製時期を変えて同濃度の線量計溶液を3バッチ調製した。調製後吸光度が一定になったことを確認して、内径12mm、長さ150mm、厚さ1.5mmのピアレックス製共栓試験管にそれぞれ8ml充填し、密栓後パラフィルムで被って照射試料とした。溶液中の溶存酸素は空気平衡であると見なした。

線量校正のための照射は、次のように行った。電離箱によって測定された照射線量率  $9.93 \times 10^5 \text{R/h}$  の校正位置において、照射時間を変えることによって、硫酸セリウム線量計の吸収線量が、5, 10, 20, 30, 40, 50 kGy となるように照射した。照射温度は  $25^\circ\text{C}$  であった。照射は時期を変えて4回行い、またそれぞれの照射毎に3本の試料を照射した。

照射後速やかに各試料から2回ずつ溶液を採取し、希釈した後、吸光度を測定した。希釈率は100、測定時の液温は  $23 \sim 26^\circ\text{C}$  であった。照射前後の吸光度変化量には、調製後吸光度が一定となった時の照射前の吸光度と各照射試料の吸光度測定値の平均値の差を用いた。この結果をTable 1に示す。吸光度測定値は、同時に照射した3本の試料間で  $\pm 1\%$  の誤差であり、吸光度測定値のばらつきを変動係数で表わすと、30 kGy 以下においては、調製のロットおよび照射時期によら

いずれも2%以内であったが、それ以上ではばらつきが大きくなる。各線量における吸光度変化量の平均値を吸収線量に対してプロットした結果をFig. 8に示す。吸光度変化量は5~50kGyの範囲で吸収線量に対し良い比例性を示した。最小二乗法により求めたこの直線の傾きから、吸光度変化量 $\Delta A$ と吸収線量 $D$  (kGy)は、次の関係式で表わされる。

$$D \text{ (kGy)} = \Delta A / 1.39 \times 10^{-2} = 71.9 \Delta A \quad (4-1)$$

この算出式による $\Delta A$ から吸収線量への変換誤差は、40kGy以下で $\pm 3\%$ 以内と見積もられる。以上の結果は、線量計溶液の調製のロットや照射時期が異なる線量計間の応答のばらつきを調べたものであるが、同一ロットから取出した線量計溶液8試料を回転しながら同時に照射を行った場合の応答のばらつきはTable 2に示すように、いずれの線量においても約0.5%の高い精密度であった。

## 5. 線量応答に影響を与える諸因子

硫酸セリウム線量計の標準的な照射条件の線量応答はこれまで述べてきた通りであるが、実際の線量測定では、照射施設が変わることによって照射温度や線量率などが校正条件と異なるために正確な線量評価ができない場合がある。<sup>3)</sup>このため、このような照射条件に関して、線量応答への影響を調べておく必要がある。ここでは、照射温度、線量率及び溶存酸素濃度の影響に関して述べるとともに、照射温度の影響の補正について述べる。

### 5.1 照射温度の影響

25kGy および40kGyの線量を照射した時の照射温度と吸光度変化量の関係をFig. 9に示す。いずれの線量においても、照射温度が高くなるにしたがって、吸光度変化量は直線的に減少し、その傾きは線量によって異なる。

これから、傾きを表わす温度係数 $f$ は、照射温度25°Cにおける吸光度変化量 $\Delta A$  25°Cを基準とすると、次式で与えられる。

$$f = \frac{d(\Delta A)}{dt} \times \frac{1}{\Delta A \text{ 25}^\circ\text{C}} \times 100 \text{ (\% / } ^\circ\text{C)} \quad (5-1)$$

ここで、 $d(\Delta A)/dt$ は単位温度変化量あたりの $\Delta A$ の変化の割合である。Fig. 9から求められる温度係数の値は、25°Cを基準として25kGyでは $-0.22\%/^\circ\text{C}$ 、40kGyでは $-0.27\%/^\circ\text{C}$ である。この結果は、温度係数が線量依存性をもつことを示唆している。Fig. 10に5~40kGyの範囲における温度係数と線量の関係を示す。これから、温度係数(負符号)は線量に比例して増加することが明らかとなった。

<sup>6)</sup>, 22~25)

硫酸セリウム線量計の照射温度依存性に関しては、従来より研究が進められている。Matthews

いずれも2%以内であったが、それ以上ではばらつきが大きくなる。各線量における吸光度変化量の平均値を吸収線量に対してプロットした結果をFig. 8に示す。吸光度変化量は5～50kGyの範囲で吸収線量に対し良い比例性を示した。最小二乗法により求めたこの直線の傾きから、吸光度変化量 $\Delta A$ と吸収線量 $D$  (kGy)は、次の関係式で表わされる。

$$D \text{ (kGy)} = \Delta A / 1.39 \times 10^{-2} = 71.9 \Delta A \quad (4-1)$$

この算出式による $\Delta A$ から吸収線量への変換誤差は、40kGy以下で $\pm 3\%$ 以内と見積もられる。以上の結果は、線量計溶液の調製のロットや照射時期が異なる線量計間の応答のばらつきを調べたものであるが、同一ロットから取出した線量計溶液8試料を回転しながら同時に照射を行った場合の応答のばらつきはTable 2に示すように、いずれの線量においても約0.5%の高い精密度であった。

## 5. 線量応答に影響を与える諸因子

硫酸セリウム線量計の標準的な照射条件の線量応答はこれまで述べてきた通りであるが、実際の線量測定では、照射施設が変わることによって照射温度や線量率などが校正条件と異なるために正確な線量評価ができない場合がある。<sup>3)</sup>このため、このような照射条件に関して、線量応答への影響を調べておく必要がある。ここでは、照射温度、線量率及び溶存酸素濃度の影響に関して述べるとともに、照射温度の影響の補正について述べる。

### 5.1 照射温度の影響

25kGy および40kGyの線量を照射した時の照射温度と吸光度変化量の関係をFig. 9に示す。いずれの線量においても、照射温度が高くなるにしたがって、吸光度変化量は直線的に減少し、その傾きは線量によって異なる。

これから、傾きを表わす温度係数 $f$ は、照射温度25°Cにおける吸光度変化量 $\Delta A$  25°Cを基準とすると、次式で与えられる。

$$f = \frac{d(\Delta A)}{dt} \times \frac{1}{\Delta A \text{ 25}^\circ\text{C}} \times 100 \text{ (\% / }^\circ\text{C)} \quad (5-1)$$

ここで、 $d(\Delta A)/dt$ は単位温度変化量あたりの $\Delta A$ の変化の割合である。Fig. 9から求められる温度係数の値は、25°Cを基準として25kGyでは $-0.22\%/^\circ\text{C}$ 、40kGyでは $-0.27\%/^\circ\text{C}$ である。この結果は、温度係数が線量依存性をもつことを示唆している。Fig. 10に5～40kGyの範囲における温度係数と線量の関係を示す。これから、温度係数(負符号)は線量に比例して増加することが明らかとなった。

<sup>6), 22～25)</sup>

硫酸セリウム線量計の照射温度依存性に関しては、従来より研究が進められている。Matthews

は、 $Ce^{4+}$ :  $2 \times 10^{-4} M$ の溶液を用い、 $Ce^{3+}$ :  $77 \times 10^{-3} M$ 及び  $9.3 \times 10^{-3} M$ をそれぞれ添加した場合の照射温度依存性を報告しており、次式の関係を示した。<sup>26)</sup>

$$G(Ce^{3+}) = 2.55 - 0.87 [Ce^{3+}]^{1/3} - 0.0052T \quad (10 \leq T \leq 60^\circ C) \quad (5-2)$$

ここで $[Ce^{3+}]$ は、照射前後の溶液中の第一セリウムイオン濃度 (mol/l) の平均値である。Fig. 10に、温度係数と線量の関係に関して、本実験の結果とともにMatthewsのデータ (図中△) を示すが、(5-2)式からも明らかなように、Matthewsのデータでは線量依存性はない。この理由として、Matthewsは、第二セリウムイオン濃度が希薄な溶液を用いており、さらに5~40 kGyの線量範囲で生成する以上の第一セリウムイオン濃度 (40 kGy照射した場合、約  $1 \times 10^{-2} M$ 生成) を反応前に添加しているため、 $Ce^{4+}$ イオンのみの場合とG値が異なること、および第二セリウムイオンの熱による還元反応の補正がなされているが不確定さが多いことが考えられる。

他の液体化学線量計の照射温度依存性に関して、フリッケ線量計は照射温度依存性はないが、重クロム酸線量計は温度係数  $-0.2\% / ^\circ C$  をもつことがSharpeらによって知られている。<sup>27)</sup> この温度係数は、硫酸セリウム線量計とよく一致している。この原因として、水の放射線分解生成物の生成G値の温度依存性が考えられる。Hochanadelらは、0.8 N硫酸溶液について、2~65°Cの範囲の $H_2$ 、H、 $H_2O_2$ 、OH等の生成G値を調べ、温度が高くなるにしたがって $H_2$ 及び $H_2O_2$ のG値は減少し、H及びOHのG値が増加することを見出している。<sup>24)</sup> またSchillerら、<sup>28)</sup> Rahmanら<sup>29)</sup>によって水の放射線分解の温度依存性の説明が試みられているが、定量的な議論が可能なほど十分明らかにされておらず、今後の研究課題と考えられる。

## 5.2 線量率の影響

線量応答に関する線量率依存性は、20 kGy/s ~  $2 \times 10^3$  kGy/s までの線量率範囲では認められないことがTaimutyらによって報告されている。<sup>6)</sup> 本研究では、少なくとも5 kGy/h ~ 20 kGy/hの範囲で線量率依存性は認められなかった。

線量率効果は、一次生成物としての活性種の平均的密度が高くなり、十分拡散する以前に相互反応を起すため、線量応答として観測する最終生成物の生成反応が抑制されること、及び最終生成物が不安定であるために後効果を起し、これが照射中にも進行するため、照射時間全体にわたって積分された線量計の応答に影響することの2つが考えられる。

硫酸セリウム線量計に関しては、前者による効果は $10^3$  kGy/s オーダー以上の超高線量率で現われると考えられ、また後者による効果は、3.2で述べた照射後の吸光度安定性が良いことから無視できると考えられる。

## 5.3 溶存酸素の影響

第一セリウムイオンの初期生成G値は、硫酸濃度が4 M以上の場合を除いて、酸素濃度に依存しないことが知られている。<sup>30~32)</sup> 線量計溶液中の溶存酸素が完全に消費されるのは10~20 kGyと考えられ、本線量計の線量測定範囲内で系が変化する。このため、この変化に起因する不確定さ

のないことを確認することが重要である。

線量計溶液の溶存酸素濃度を変えるため、酸素ガス、空気及び窒素ガスをそれぞれ通気し飽和させた後、同時に13kGy/hで13, 27, 40kGy照射して線量応答を比較した。結果をTable 3に示す。線量応答は、いずれの溶存酸素濃度の線量計溶液も±2%以内で一致した。これから、酸素の有無の変化が線量測定範囲内で起こっているが、線量応答には全く影響がないことが確かめられた。

#### 5.4 第一セリウムイオンの影響

従来から硫酸セリウム線量計は微量の有機不純物の影響を受けやすく、線量計溶液の調製には高純度の水の使用が必要とされている。有機不純物の影響を防ぐためにこれまでは高純度の水の製造や器具の洗浄の工夫の他に、線量計の反応には影響を与えず、有機不純物の影響だけを抑えるような添加物を加えることが検討されてきた。<sup>10), 33), 34)</sup> Muñoz & Miróらは添加物としてCu<sup>2+</sup>イオンの添加の影響を調べており、0.01MのCuSO<sub>4</sub>を添加することにより不純物の影響が減少することを見出している。<sup>33)</sup> Matthewsは、添加物として第一セリウムイオン(Ce<sup>3+</sup>)を用い、照射前の線量計溶液の化学的安定性、線量応答の再現性及び濃淡電池の原理を利用した電位差測定法などの研究を行っており、Ce<sup>3+</sup>を添加しない線量計と比較して次の改良がなされることを明らかにしている。<sup>4), 10), 16), 26), 35)</sup>

- (1) 線量計溶液の調製に用いる水に含まれる不純物の影響がほとんどなく、一回蒸留水で十分である。
- (2) 希釈後、Ce<sup>4+</sup>濃度が低い場合の光還元反応が抑制できる。
- (3) 線量応答が直線性をもつ線量範囲が広い。

本研究では、線量計溶液の調製には、Milli-Q精製水を用いており、この方法により、調製が簡便化されていること、滅菌線量を中心としたごく限られた線量域を高精度で測定することを目的としていることから、Ce<sup>3+</sup>の添加効果は大きな利点にはなりにくいと考えられる。しかし、精製水の純度が高い場合でも、Ce<sup>3+</sup>を添加した場合の線量計特性や、線量計溶液調製直後の吸光度安定化時間への効果などを調べておくことは重要である。

ここでは、Ce<sup>4+</sup>濃度測定へのCe<sup>3+</sup>の添加の影響、照射前後の吸光度安定性および線量応答曲線に関する結果を述べる。

Ce<sup>4+</sup>濃度 $1.0 \times 10^{-2}$ MにCe<sup>3+</sup> $1.0 \times 10^{-2}$ M添加した溶液の吸収スペクトルは、Fig. 1(b)と同形でありFig. 1(a)と比較して、200~250nmのサブピークの形が若干変化しているが、Ce<sup>4+</sup>の320nmにおける特異吸収ピークは変わらない。これからCe<sup>3+</sup>の添加はCe<sup>4+</sup>の吸光度測定に影響を与えていないことがわかる。分子吸光係数も等しい。

Ce<sup>4+</sup>: $1.0 \times 10^{-2}$ MにCe<sup>3+</sup>: $1.0 \times 10^{-2}$ Mを添加した溶液を室温で暗所に保存した時の調製直後の吸光度変化を7日間にわたり調べたが、調製直後から約2日間の吸光度減少現象およびその後の安定性に関して、Ce<sup>3+</sup>を添加しない溶液と差異は見られなかった。また、Ce<sup>3+</sup>濃度が $0.1 \sim 1 \times 10^{-2}$ Mの範囲では、その添加量による差異は認められなかった。

Ce<sup>4+</sup>, Ce<sup>3+</sup>ともに $1.5 \times 10^{-2}$ Mの溶液の線量応答曲線は、Ce<sup>3+</sup>を添加しない溶液と同様、吸光



度変化量は線量に比例するが、その傾きはやや小さくなり、 $D(\text{kGy})=82.6\Delta A$ である。線量応答のばらつきは、添加しない溶液と同様変動係数で2%である。これから、Milli-Q精製水を用いている場合は、 $\text{Ce}^{3+}$ の添加により、若干のG値の低下の他に影響はなかった。

$\text{Ce}^{3+}$ 添加によって吸光度に対する光の影響が抑制されることが知られているが、<sup>4), 10)</sup> 3.4で述べたように、 $\text{Ce}^{4+}$ が希薄濃度の時にのみ光の影響が顕著であることから、実用的には、光の影響防止のために $\text{Ce}^{3+}$ 添加することは不要と考えられる。

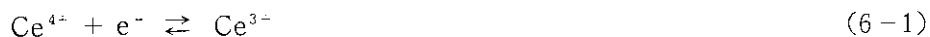
## 6. 電位差測定を用いた第二セリウムイオンの定量

これまでは、第二セリウムイオン濃度の定量法として吸光度を測定する方法について述べてきた。もう一つの定量法として、照射前後の線量計溶液間のイオン濃度の差によって生じる電位差の測定を利用する方法（電位差法と呼ぶ）があり、MatthewsやSaidらによって研究され、またカナダ原子力公社(AECL)のCompu-Dose Systemとして普及している。<sup>4), 5), 26), 35~39)</sup> この方法では、照射前後の溶液の成分系が同一であることが必要とされるため、線量計溶液にはあらかじめ第一セリウムイオンが添加されていなければならない。

ここでは、この方法の一例としてCompu-Dose Systemを利用して電位差法の検討を行った結果について述べる。

測定原理は以下のとおりである。異種の電解質溶液の接触面あるいは、同種の溶液でも濃度勾配があるような接触面では、その化学ポテンシャルの異なるため液界電位を生じる。適当な塩橋を利用して両溶液を接触させる方法（静止界面法）、あるいは両溶液を多孔質ガラスや雲母板などで隔て毎分3~7滴位の速度で両溶液を流動させ、2液の界面が常に更新されるようにする方法（流動界面法）で接触界面をつくることによって両溶液間の電位差が測定できる。また、この電位差が電解質濃度に比例することを利用して電位差測定によって電解質濃度が求められる。硫酸セリウム線量計における第二セリウムイオンの定量手順を以下に算式を用いて説明する。

白金電極を第一セリウムイオンを含む硫酸セリウム溶液に浸すと、この溶液内では、次のような酸化還元平衡状態が成立している。



この平衡状態での電極電位Eは、Nernstの式にしたがって、

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \quad (6-2)$$

で表わされる。ここで、 $E^0$ は標準電極電位、Rは気体定数、Tは溶液の絶対温度、FはFaraday定数であり、 $[\text{Ce}^{4+}]$ および $[\text{Ce}^{3+}]$ はそれぞれ $\text{Ce}^{4+}$ および $\text{Ce}^{3+}$ のモル濃度である。（厳密には活量を用いるが、活量係数は1に近いのでモル濃度と考えてよい。）(6-2)式は、照射前後の溶液についてそれぞれ成立するから、照射前後の溶液の電極電位 $E_u$ 、 $E_i$ は、次式で表わされる。

度変化量は線量に比例するが、その傾きはやや小さくなり、 $D(\text{kGy})=82.6\Delta A$ である。線量応答のばらつきは、添加しない溶液と同様変動係数で2%である。これから、Milli-Q精製水を用いている場合は、 $\text{Ce}^{3+}$ の添加により、若干のG値の低下の他に影響はなかった。

$\text{Ce}^{3+}$ 添加によって吸光度に対する光の影響が抑制されることが知られているが、<sup>4), 10)</sup> 3.4で述べたように、 $\text{Ce}^{4+}$ が希薄濃度の時にのみ光の影響が顕著であることから、実用的には、光の影響防止のために $\text{Ce}^{3+}$ 添加することは不要と考えられる。

## 6. 電位差測定を用いた第二セリウムイオンの定量

これまでは、第二セリウムイオン濃度の定量法として吸光度を測定する方法について述べてきた。もう一つの定量法として、照射前後の線量計溶液間のイオン濃度の差によって生じる電位差の測定を利用する方法（電位差法と呼ぶ）があり、MatthewsやSaidらによって研究され、またカナダ原子力公社（AECL）のCompu-Dose Systemとして普及している。<sup>4), 5), 26), 35~39)</sup> この方法では、照射前後の溶液の成分系が同一であることが必要とされるため、線量計溶液にはあらかじめ第一セリウムイオンが添加されていなければならない。

ここでは、この方法の一例としてCompu-Dose Systemを利用して電位差法の検討を行った結果について述べる。

測定原理は以下のとおりである。異種の電解質溶液の接触面あるいは、同種の溶液でも濃度勾配があるような接触面では、その化学ポテンシャルの異なるため液界電位を生じる。適当な塩橋を利用して両溶液を接触させる方法（静止界面法）、あるいは両溶液を多孔質ガラスや雲母板などで隔て毎分3～7滴位の速度で両溶液を流動させ、2液の界面が常に更新されるようにする方法（流動界面法）で接触界面をつくることによって両溶液間の電位差が測定できる。また、この電位差が電解質濃度に比例することを利用して電位差測定によって電解質濃度が求められる。硫酸セリウム線量計における第二セリウムイオンの定量手順を以下に算式を用いて説明する。

白金電極を第一セリウムイオンを含む硫酸セリウム溶液に浸すと、この溶液内では、次のような酸化還元平衡状態が成立している。



この平衡状態での電極電位Eは、Nernstの式にしたがって、

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \quad (6-2)$$

で表わされる。ここで、 $E^0$ は標準電極電位、Rは気体定数、Tは溶液の絶対温度、FはFaraday定数であり、 $[\text{Ce}^{4+}]$ および $[\text{Ce}^{3+}]$ はそれぞれ $\text{Ce}^{4+}$ および $\text{Ce}^{3+}$ のモル濃度である。（厳密には活量を用いるが、活量係数は1に近いのでモル濃度と考えてよい。）(6-2)式は、照射前後の溶液についてそれぞれ成立するから、照射前後の溶液の電極電位 $E_u$ 、 $E_i$ は、次式で表わされる。

$$E_u = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ce^{4+}]_u}{[Ce^{3+}]_u} \quad u: \text{照射前} \quad (6-3)$$

$$E_i = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ce^{4+}]_i}{[Ce^{3+}]_i} \quad i: \text{照射後} \quad (6-4)$$

これから、この両液を隔膜で接したときの溶液間の電位差 $\Delta E$ は

$$\Delta E = E_u - E_i = \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ce^{4+}]_u [Ce^{3+}]_i}{[Ce^{3+}]_u [Ce^{4+}]_i} \quad (6-5)$$

により表わすことができる。また照射前後において、 $Ce^{4+}$ と $Ce^{3+}$ の総濃度は不変であるから、

$$[Ce^{4+}]_u + [Ce^{3+}]_u = [Ce^{4+}]_i + [Ce^{3+}]_i \quad (6-6)$$

である。この式を用いて(6-5)式から $[Ce^{3+}]_i$ を消去すると、

$$[Ce^{4+}]_i = \frac{[Ce^{4+}]_u + [Ce^{3+}]_u}{1 + \frac{[Ce^{3+}]_u}{[Ce^{4+}]_u} \text{anti} \ln \frac{\Delta E}{RT/F}} \quad (6-7)$$

となる。照射前の溶液の $[Ce^{4+}]_u$ 及び $[Ce^{3+}]_u$ があらかじめ定量されていれば、電位差 $\Delta E$ を測定することによって照射後の第二セリウムイオン濃度 $[Ce^{4+}]_i$ が定量できることになる。ここで照射前の溶液中のイオン濃度であるが、第一および第二セリウムイオン濃度は、測定しようとする線量範囲で変化する割合が平均して小さくなるように決定する。これは平衡電位を測定するうえで、電位が平衡に到達するまでの時間を短くするためである。

電位差の測定にはFig. 12の装置を用いた。本装置はAECL製のCompu-Dose Systemの電池セル部分で、このセルでの電位差を電位計(Beckman 3020)で測定した。電池セルは、内外2つのセルから成り、内側のセル底面は多孔質の半融ガラスの隔膜となっており、外側のセル底面はセル内に溶液を吸入できるような管となっている。この内側のセルには照射前の線量計溶液を上部より入れ、外側のセルには照射後の溶液をシリンジによって隔膜に十分接するまで吸入する。そしてこの内外セルの溶液に浸された白金電極の電位差を測定する。

電位差の測定は以下の手順で行った。まず、内外両セルに共に照射前の溶液を入れ、バックグラウンドの測定を行った。この操作を5回程度行い、その測定された電位差の平均値を未照射時の値とした。次に、内セルの照射前の溶液は入れかえず、外側セルへ種々の線量を照射した溶液を順次吸入して電位差を測定した。アンプルの容量は2mlであるので、初めの1ml吸入、排出によってセル等の洗浄を行い、次の1mlを吸入した時の電位差を測定値とした。また、測定する電位差は液温の影響を受けるため、測定結果は液温について補正した。

照射はあらかじめ電離箱で測定された照射線量率 $9.50 \times 10^5$  R/hの位置に測定試料を置いて、照射時間を変えることによって、5~50 kGyの範囲の線量を温度25℃で照射した。照射試料は各線量毎に8個照射した。各照射溶液と照射前の溶液との電位差の測定は、前述の手順にしたがって、照射後速やかに行った。測定時の液温は21~26℃であった。

8 試料の測定値の平均値と吸収線量との関係を Fig. 13 に示す。実線は AECL 作製の校正曲線である。図中には、参考として吸光度変化量と吸収線量の関係も破線で示した。電位差  $\Delta E$  と吸収線量の関係は、吸光度変化量と吸収線量の直線的な増加の関係と異なり、下に凸の増加曲線となった。また測定値のばらつきの変動係数は約 1.5% であった。実験で得られた線量依存性は AECL から与えられた校正曲線とほぼ一致しているが、線量応答の絶対値は、高い線量では 10% の差となった。この原因は、高い線量で照射前後のセリウムイオンの濃度差が大きいため、平衡電位が不安定となり不確定さが大きくなったためと推定される。

また、Fig. 13 から求めた初期  $Ce^{3+}$  生成 G 値を求めると 2.26 となった。これは、AECL の校正曲線から求めた初期 G 値 2.16<sup>5)</sup> と 5% の差で一致しており、また 5.4 で述べたように、吸光度測定法により求めた G 値 2.22 とよく一致した。(Table 4 参照)

以上の結果から、第二セリウムイオンの定量は、照射前後の線量計溶液間の電位差を測定することによっても行えることが確かめられた。しかし、高い線量の場合は、不確定さがやや大きく、この領域の測定では吸光度測定法が優れていると考えられる。

## 7. 考 察

### 7.1 吸光度法と電位差法の比較

これまで、硫酸セリウム線量計の線量応答の読み取り法として、吸光度法および電位差法 (AECL Compu-Dose System) について検討してきた。これらの結果から、第二セリウムイオンの濃度測定法の操作手順及び精度等を比較し、その利点、欠点について考察する。

測定法についての両者の比較結果を Table 5 に示す。線量計溶液の組成は、吸光度法では第二セリウムイオンだけでよいが、電位差法では第一セリウムイオンの添加を必要とする。

測定機器は、吸光度法では分光光度計を、電位差法では電池セルおよび電位計を用いる。測定機器自体のレスポンス安定化に要する時間は、吸光度法では通常約 10 分、電位差法では電池セルの安定すなわち内外両セルに照射前の溶液を満してバックグラウンドの安定が得られるまでに約 30 分を要する。

線量応答の測定には、吸光度法では吸光度の測定のために照射前の溶液の希釈が必要だが、電位差法ではこの操作は不要となる。また、照射前の溶液の吸光度および電位差の測定であるが、電位差法では照射前後の溶液の電位の差を測定しているので、照射前の測定は不要である。吸光度法の場合も、ダブルビームを用いて照射前後の溶液の吸光度の差をとることによって未照射溶液の吸光度測定を省くことができるが、未照射溶液試料に関わる偶然誤差を含むおそれがある。したがって吸光度法では 0.8 N 希硫酸を吸光度測定のレファレンスとする測定法がよいと考えられる。

1 回の測定に要する線量計の溶液量は、線量測定の空間分解能を高めるためには、できる限り少量が望ましい。吸光度法では 100 倍に希釈をするため、この希釈のための採取量の相対誤差が

8 試料の測定値の平均値と吸収線量との関係を Fig. 13 に示す。実線は AECL 作製の校正曲線である。図中には、参考として吸光度変化量と吸収線量の関係も破線で示した。電位差  $\Delta E$  と吸収線量の関係は、吸光度変化量と吸収線量の直線的な増加の関係と異なり、下に凸の増加曲線となった。また測定値のばらつきの変動係数は約 1.5% であった。実験で得られた線量依存性は AECL から与えられた校正曲線とはほぼ一致しているが、線量応答の絶対値は、高い線量では 10% の差となった。この原因は、高い線量で照射前後のセリウムイオンの濃度差が大きいため、平衡電位が不安定となり不確定さが大きくなったためと推定される。

また、Fig. 13 から求めた初期  $Ce^{3+}$  生成 G 値を求めると 2.26 となった。これは、AECL の校正曲線から求めた初期 G 値 2.16<sup>5)</sup> と 5% の差で一致しており、また 5.4 で述べたように、吸光度測定法により求めた G 値 2.22 とよく一致した。(Table 4 参照)

以上の結果から、第二セリウムイオンの定量は、照射前後の線量計溶液間の電位差を測定することによっても行えることが確かめられた。しかし、高い線量の場合は、不確定さがやや大きく、この領域の測定では吸光度測定法が優れていると考えられる。

## 7. 考 察

### 7.1 吸光度法と電位差法の比較

これまで、硫酸セリウム線量計の線量応答の読み取り法として、吸光度法および電位差法 (AECL Compu-Dose System) について検討してきた。これらの結果から、第二セリウムイオンの濃度測定法の操作手順及び精度等を比較し、その利点、欠点について考察する。

測定法についての両者の比較結果を Table 5 に示す。線量計溶液の組成は、吸光度法では第二セリウムイオンだけでよいが、電位差法では第一セリウムイオンの添加を必要とする。

測定機器は、吸光度法では分光光度計を、電位差法では電池セルおよび電位計を用いる。測定機器自体のレスポンス安定化に要する時間は、吸光度法では通常約 10 分、電位差法では電池セルの安定すなわち内外両セルに照射前の溶液を満してバックグラウンドの安定が得られるまでに約 30 分を要する。

線量応答の測定には、吸光度法では吸光度の測定のために照射前の溶液の希釈が必要だが、電位差法ではこの操作は不要となる。また、照射前の溶液の吸光度および電位差の測定であるが、電位差法では照射前後の溶液の電位の差を測定しているので、照射前の測定は不要である。吸光度法の場合も、ダブルビームを用いて照射前後の溶液の吸光度の差をとることによって未照射溶液の吸光度測定を省くことができるが、未照射溶液試料に関わる偶然誤差を含むおそれがある。したがって吸光度法では 0.8 N 希硫酸を吸光度測定のレファレンスとする測定法がよいと考えられる。

1 回の測定に要する線量計の溶液量は、線量測定の空間分解能を高めるためには、できる限り少量が望ましい。吸光度法では 100 倍に希釈をするため、この希釈のための採取量の相対誤差が

精度に影響を与えないことが必要とされるが、1個の照射試料から3回分採取するためには、全量で約2mlが必要である。電位差法では、AECLアンプルは容量が2mlであるが、電池セルの隔膜の洗浄を十分に行い、また同一アンプルから3回の測定を行うとすれば、5ml程度が望ましいと考えられる。

前に測定した試料の溶液の残留分が後に測定する試料の測定値に与える影響は、吸光度法では2回洗浄すれば問題ないが、電位差法では電池セルの隔膜が多孔質であるため、洗浄しにくいので、残留分の影響については注意を要する。

測定時の液温は、吸光度法ではほとんどその影響を受けないが、電位差法では1°C上がるごとに0.3%電位差が高くなるため、これを補正する必要がある<sup>16)</sup>。線量応答と吸収線量の関係は、吸光度法では直線的であり電位差法では曲線である。線量測定の精度の観点からは直線的応答の方が望ましい。原研で調製した硫酸セリウム線量計溶液を用いて吸光度法で、AECLアンプルを用いて吸光度法及び電位差法でそれぞれ三つの異なる線量を測定した時の測定値のばらつきの変動係数をTable 2に示す。吸光度法の場合は試料溶液の種類および線量に依らず変動係数は1%以下であるが、電位差法では1%以上であり、吸光度法に比べてばらつきが大きい。

以上の吸光度法とAECL Compu-Dose Systemとの比較から、一般的に電位差測定法は希釈操作が省けるので測定手順を簡略化できる利点をもつが、高精度を要求される基準測定では、吸光度測定法が適していると考えられる。

## 7.2 測定法の簡便化

硫酸セリウム線量計を用いた従来の測定法では、線量計溶液の調製に使用する水の精製手順および吸光度測定手順が複雑であり長時間を要した。本実験では、高純度自動蒸留装置とMilli-Q超純水製造装置を組合わせた水の精製法、およびマイクロセルを用いた吸光度測定法を導入して、操作の簡便化を試みた。この結果2.2(3)で述べたように、水の精製については従来の三回精製水と同純度の精製水が得られることが確かめられた。また、マイクロセルの導入によって、2個の石英セルを用いた従来の測定方法のような熟練度を必要とせずに高精度の測定が可能であることがわかった。さらに、この方法により、石英セルの洗浄やふき取りなどの操作を省いて連続的に吸光度測定が可能となった。

吸光度法において短所となっている希釈操作についても検討を行った。これを省くには、次の三つの方法が考えられる。

- a. 第二セリウムイオンの吸収ピークの長波長側の吸収スペクトルの tail 部分の吸光度を測定する方法
- b. 厚さの薄い吸収セルを用いる方法
- c. 生成する第一セリウムイオンの吸光度を測定する方法

方法aは、第二セリウムイオンの吸収ピーク曲線の傾きが大きいため、長波長側の吸光度の変化の測定が困難であること、方法bはセル内の洗浄や溶液交換が容易でない欠点をもつ。また、方法a、bを組合わせても、希釈倍率にして80倍相当にすぎず、吸光度を希釈法と同時の精度で測定することは難しい。方法cについては、第一セリウムイオンはFig. 1(c)に示すように250nm付

近に特異吸収ピークをもち、分子吸光係数 $685 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (25°C)が与えられているが、<sup>40)</sup> 硫酸第二セリウムイオンのサブピークが第一セリウムイオンのピークと重なるので、第一セリウムイオンの濃度変化の定量測定は実際には困難である。

以上から、吸光度法では希釈操作を省いて、かつよい精度を保つのは難しいと考えられる。

今後、使用するガラス器具の洗浄方法の簡便化などを図ることによって、<sup>41)</sup> より簡便な線量計になると考えられる。

### 7.3 測定精度

#### 7.3.1 測定精度

4項において、線量計間の応答のばらつきや測定等の繰返しの再現性から $\pm 2\%$ の精密度であることが明らかとなった。しかしながら、誤差要因をすべて考慮した実際の測定における全体的な精度は、この値より高い値となる。ここでは、各誤差要因の2乗和の平方根で近似し、概算的な精度を求めた。

線量計溶液の調製に係わる不確定さについては、試薬の秤量 $\pm 0.5\%$ 、溶液の定容 $\pm 1\%$ 未満、 $\gamma$ 線照射に係わる不確定さでは、電離箱による照射線量率測定 $\pm 2\%$ 、照射線量率から吸収線量率への換算 $\pm 1\%$ 、および吸光度測定に係わる不確定さでは、試料溶液の分取および希釈 $\pm 1\%$ 、吸光度の読取り $\pm 1\%$ があり、これらから、全体的な測定誤差は $\pm 3\%$ になる。

以上から、全体的な精度は線量計間のばらつきも含めて、 $\pm 3\%$ と見積もられる。

#### 7.3.2 散乱線の影響

Brnjolfsson は溶液中の総セリウムイオン濃度 $0.02\text{M}$ の溶液に $20 \text{ cm}$ の水層を透過させた $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線を照射した場合散乱線の寄与のため水よりも約 $7\%$ 高いエネルギー吸収があることを理論的に計算している。<sup>42)</sup> Matthews は第二セリウムイオン濃度を一定にし第一セリウムイオンの添加量を変えることによって総セリウムイオン濃度の異った硫酸セリウム線量計溶液を調製し、これらの間に $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線の散乱線による吸収線量に差があるかどうかを調べた結果、 $2 \times 10^{-2}\text{M}$ と $10 \times 10^{-2}\text{M}$ の5倍の濃度差があっても、その吸収線量の測定値には差がなかったことを報告している。<sup>4), 43)</sup> しかし、測定値は線源の形状や被照射物のかさ密度などの照射条件によって異なると考えられるため、これから、セリウムイオン濃度の影響がないと結論づけることはできない。種々の照射条件下でこの影響を正確に調べることが今後必要である。硫酸セリウム線量計を基準線量計として、実用線量計の校正を行う場合も、このことは注意を要する。

### 7.4 その他

- (1) 硫酸セリウム線量計は、第二セリウムイオン濃度を変えることによって、 $10-10^6 \text{ Gy}$ の線量範囲の測定が可能であることが知られている。<sup>44)</sup>  $10^3$ から $5 \times 10^8 \text{ Gy}$ 以外の線量域においては、 $10^3 \text{ Gy}$ より低線量域ではタリウムイオン( $\text{Tl}^+$ )を添加した溶液を用いた蛍光測定法<sup>45-47)</sup>が研究されているが、 $10^4 \text{ Gy}$ 以上の高線量域での研究はほとんどなく、高分子材料の耐放射

線性試験等の放射線利用の多様化にともなう高線量測定の必要性を考えると今後の課題である。

- (2) 硫酸セリウム線量計は、X線や電子線等への応用も可能であり、種々の放射線に対するG値が報告されている。<sup>(5), 16), 22), 48~52)</sup>しかし、基礎データはまだ十分ではない。また、応用に関してもLET及びエネルギースペクトル等を考慮した線量評価法の確立が必要である。

## 8. 標準的な測定手順

以上に述べた硫酸セリウム線量計に関する検討及びその他の経験をもとに改良した標準的な測定手順について述べる。

### 測定手順

- (1) Mill-Qシステムにより精製水を調製する。
- (2) 使用容器類を一昼夜クロム酸硫酸混液に浸漬した後精製水で十分すすぎ洗浄後乾燥する。
- (3) セリウムイオン濃度  $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  (0.8N硫酸)の線量計溶液及び希釈用希硫酸(0.8N)を調製する。
- (4) 照射容器に線量計溶液を気泡の入らないように満たす。照射用試料とともに未照射のコントロール用試料も用意する。
- (5) 照射容器に試料番号を付ける。
- (6) 照射場の測定点の中心と線量計溶液の中心が一致するように各測定点に照射容器を固定する。
- (7) 線量計の有効測定範囲内で照射を行い、照射中の液温を記録する。
- (8) 未照射溶液及び照射後の溶液を希硫酸で100倍に希釈し吸光度測定試料とする。
- (9) 各試料溶液は、マイクロセル及び連続測定の可能なフローシステム付分光光度計を用い、希釈後速やかに希釈用希硫酸をレファレンスとして波長320nmにおける吸光度を順次測定する。
- (10) 照射前後の吸光度変化量 $\Delta A$ を算出する。
- (11) 次式により吸光度変化量 $\Delta A$ から測定点における硫酸セリウム線量計の吸収線量D(kGy)を算出する。

$$D = \frac{9.65 \times 10^3 \cdot f \cdot \Delta A [1 - 0.002(t-25)]}{\epsilon \cdot \rho \cdot \ell \cdot G(\text{Ce}^{3+})} \quad (8-1)$$

ここで、f : 希釈倍率

$\epsilon$  : 分子吸光係数

$\rho$  : 線量計溶液の比重

$\ell$  : 分光光度計の吸収セルの光路長



線性試験等の放射線利用の多様化にともなう高線量測定の必要性を考えると今後の課題である。

- (2) 硫酸セリウム線量計は、X線や電子線等への応用も可能であり、種々の放射線に対するG値が報告されている。<sup>(6), 16), 22), 48~52)</sup>しかし、基礎データはまだ十分ではない。また、応用に関してもLET及びエネルギースペクトル等を考慮した線量評価法の確立が必要である。

## 8. 標準的な測定手順

以上に述べた硫酸セリウム線量計に関する検討及びその他の経験をもとに改良した標準的な測定手順について述べる。

### 測定手順

- (1) Mill-Qシステムにより精製水を調製する。
- (2) 使用容器類を一昼夜クロム酸硫酸混液に浸漬した後精製水で十分すすぎ洗浄後乾燥する。
- (3) セリウムイオン濃度  $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  (0.8 N硫酸) の線量計溶液及び希釈用希硫酸 (0.8 N) を調製する。
- (4) 照射容器に線量計溶液を気泡の入らないように満たす。照射用試料とともに未照射のコントロール用試料も用意する。
- (5) 照射容器に試料番号を付ける。
- (6) 照射場の測定点の中心と線量計溶液の中心が一致するように各測定点に照射容器を固定する。
- (7) 線量計の有効測定範囲内で照射を行い、照射中の液温を記録する。
- (8) 未照射溶液及び照射後の溶液を希硫酸で100倍に希釈し吸光度測定試料とする。
- (9) 各試料溶液は、マイクロセル及び連続測定の可能なフローシステム付分光光度計を用い、希釈後速やかに希釈用希硫酸をレファレンスとして波長320nmにおける吸光度を順次測定する。
- (10) 照射前後の吸光度変化量 $\Delta A$ を算出する。
- (11) 次式により吸光度変化量 $\Delta A$ から測定点における硫酸セリウム線量計の吸収線量D (kGy) を算出する。

$$D = \frac{9.65 \times 10^3 \cdot f \cdot \Delta A [1 - 0.002 (t - 25)]}{\epsilon \cdot \rho \cdot l \cdot G (\text{Ce}^{3+})} \quad (8-1)$$

ここで、f : 希釈倍率

$\epsilon$  : 分子吸光係数

$\rho$  : 線量計溶液の比重

l : 分光光度計の吸収セルの光路長

$G(\text{Ce}^{3+})$  : 25°Cの照射温度における $\text{Ce}^{3+}$ イオン生成G値

t : 照射中の液温 (°C)

## 付 記 事 項

### (1) 水の精製

水は、自動蒸留装置による1回精製水をさらにMill-Qシステムによって精製する。1回精製水には、従来の蒸留水を用いても良い。また、Mill-Qシステムが使用できない場合は、以下の方法によって精製した3回精製水を用いても、線量測定値に差はない。

- (a) 原水（水道水）の単蒸留またはイオン交換樹脂による脱イオン化を行う。（1回精製）
- (b) 過マンガン酸カリウムと濃硫酸をそれぞれ1g/lの割合で加えて蒸留する。（2回精製）
- (c) 過マンガン酸カリウムと水酸化ナトリウムをそれぞれ1g/lの割合で加えて蒸留する。さらに、使用直前に単蒸留する。（3回精製）

### (2) 使用する容器及び器具

- 1) 使用するガラス容器及び器具は、すべてパイレックスか硬質ガラス製のものを用いる。線量計溶液の貯蔵や照射に用いる容器には、スリ合わせの共栓付の茶褐色容器を用いる。
- 2) 照射及び貯蔵に用いる容器を初めて使用する場合は、希硫酸溶液を満たし、約10kGy照射した後精製水で十分洗浄する。

### (3) 線量計溶液の調製

- 1) 試薬にはすべて特級試薬を用いる。
- 2) 線量計溶液と希釈用希硫酸溶液の調製は次の手順で行う。
  - (a) 濃硫酸 22.4 ml を 1 l ビーカーに入れ、約800mlのMill-Q精製水で希釈する。これを室温まで冷却する。
  - (b) この溶液に硫酸第二セリウムアンモニウム 2 水塩 9.45g を溶解する。
  - (c) 1 l のメスフラスコに溶液を移し、Mill-Q精製水で全容を1 l とする。
  - (d) この溶液を冷暗所に2日以上保存し、溶液の吸光度が安定した後測定に使用する。
  - (e) (a)の後(c)の手順で希釈に用いる0.8 N希硫酸溶液を調製する。

### (4) 照射

- 1) 照射容器の大きさは、線量の空間分布に影響がなく、かつ照射場を乱さないようになるべく小さくする。容器の厚さは、照射場に混在する電子の飛程を超えること、容器の内径は、溶液内で電子平衡を満たす範囲内であることが必要である。例えば、パイレックス製共栓付試験管（ $\phi$  8mm × 60mm × 1.5mm厚）を推奨する。
- 2) 線量計溶液は、気泡の入らないように試験管に充填し密栓する。
- 3) 照射試料は1測定点につき3本以上用意するほかに、照射しないコントロール用の試料も用意する。コントロール用の試料は照射中を除き照射用試料と同一条件下で保存する。
- 4) 線量計を照射場あるいは被照射体の所定の位置にセットする時は、線量計の中心が測定点の中心と正確に一致するようにする。
- 5) 線量は、セリウムイオン初濃度の10-90%が還元される5-50 kGyの範囲とする。

6) 照射後の線量計の吸光度は、希釈しなければ長期にわたって安定であるため、照射が断続的であった場合や照射後吸光度測定試料の調製まで長時間放置した場合でも精度良く測定が可能である。

(5) 吸光度測定

- 1) 吸光度測定試料は、コントロール用及び照射後の線量計溶液それぞれを(3)–2)–(e)で調製された0.8 N希硫酸溶液を用いて100倍に希釈し吸光度測定試料とする。このような測定試料を1線量計につき3本以上用意する。
- 2) 分光光度計を使用する場合は、測定波長を320 nmに設定し、スリット巾は1–2 nmになるように設定する。
- 3) 吸光度測定は、光の影響を受けないように希釈後速やかに行う。
- 4) 未照射のコントロール用試料の吸光度測定は、線量計溶液の調製ロットが同じであれば必ずしも毎回測定する必要はない。
- 5) 吸光度測定値は測定試料の液温に依存しないので液温の測定は必要ない。
- 6) 吸光度の測定は1試料につき5回以上行い、直前に測定した試料の汚染を受けるおそれがある1, 2回目の測定値を除いた測定値の平均値を吸光度測定値とする。

(6) 吸収線量の算出

- 1) 硫酸セリウム線量計の吸収線量D (kGy)は、以下の標準的な照射条件及び吸光度測定条件下では、(8–1)式に諸定数を代入することにより(8–2)式のように簡単な式で表わされる。

$$f = 100$$

$$\varepsilon = 5580 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (25^\circ\text{C})$$

$$\rho = 1.03 \text{ g/cm}^3$$

$$(\text{Ce}^{4+} : 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l in } 0.8 \text{ N H}_2\text{SO}_4)$$

$$l = 1 \text{ cm}$$

$$G(\text{Ce}^{3+}) = 2.33 \text{ mol/100 eV} \quad (25^\circ\text{C})$$

$$D = 71.9 \Delta A [1 - 0.002(t - 25)] \quad (8-2)$$

$$t : \text{照射中の液温} \quad (^\circ\text{C})$$

- 2) 標準的な照射条件及び吸光度測定条件下で行った線量測定の精度は、 $\pm 3\%$ 以内と見積もられる。
- 3) 硫酸セリウム線量計の吸収線量Dから他物質の吸収線量 $D_m$ への換算は、次式に従って行う。

$$D_m = D (\mu_{en}/\rho)_m / (\mu_{en}/\rho)_c \quad (8-3)$$

ここで、 $(\mu_{en}/\rho)_m$ 、 $(\mu_{en}/\rho)_c$ はそれぞれ目的とする物質及び硫酸セリウム線量計の質量エネルギー吸収係数である。主要物質についての値は $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 線では次の通りとなる。

$$(\mu_{en}/\rho)_c = 0.02948 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$(\mu_{en}/\rho)_{\text{water}} = 0.02960 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$(\mu_{\text{en}}/\rho)_{\text{air}} = 0.02661 \text{ cm}^2/\text{g}$$

[他の物質の質量エネルギー吸収係数についてはRef. 14)を参照]

## 9. 結 語

硫酸セリウム線量計を用いた5 - 50 kGyの大線量域の基準測定法の確立のため、線量計の諸特性の検討及び線量計溶液の調製方法や吸光度測定方法の改良を行い、 $\pm 3\%$ の高精度でかつ簡便な測定方法を見出した。

この結果、硫酸セリウム線量計について次の知見が得られた。

- (1) 線量計溶液の調製にはMilli-Q精製水を、吸光度測定にはマイクロセルおよびフローシステムをそれぞれ使用することにより、精度良く簡便に測定する方法を見出した。
- (2) 線量応答は照射中の温度にわずかに依存し、温度が高くなるにしたがって低下する。25°Cの線量応答を基準として温度係数は $-0.2\% / ^\circ\text{C}$ である。
- (3) 照射前の吸光度は、線量計溶液の調製直後2日間は変動するが、その後は長期間安定である。また照射後の吸光度も希釈を行わなければ長期間安定である。このことは、放射線照射が長時間にわたる場合でも累積線量測定が可能であることを示す。
- (4) 線量応答は5 - 50 kGyの範囲で線量に比例し、 $\pm 3\%$ の高精度で線量測定が可能である。
- (5) 硫酸セリウム線量計の標準的測定手順が与えられた。

なお、これらの得られた知見は、 $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線だけを対象とし、限定された照射条件下の線量測定データに基づいたものである。したがって、実際に問題とする照射条件において、線質、照射パラメータ及び環境条件などが変化する場合は、線量応答に対するこれらの諸要因の影響を十分検討する必要がある。これらに関する校正は、各照射施設の実際の環境下において行うことが望ましいが、技術的に困難なことが多い。このようなパラメータの変化に適切に対応するような測定方法を見出す必要がある。

## 謝 辞

本研究において、放射線化学反応機構等に関して貴重な御教示を頂いた鈴木伸武、宮田定次郎両主任研究員、渡辺宏、久米民和、新井英彦各副主任研究員に深く感謝の意を表す。

また、ガンマ線の照射および線量評価について多大の御助力を賜った照射施設課員諸氏に感謝する。

$$(\mu_{\text{en}}/\rho)_{\text{air}} = 0.02661 \text{ cm}^2/\text{g}$$

[他の物質の質量エネルギー吸収係数については Ref. 14) を参照]

## 9. 結 語

硫酸セリウム線量計を用いた 5 - 50 kGy の大線量域の基準測定法の確立のため、線量計の諸特性の検討及び線量計溶液の調製方法や吸光度測定方法の改良を行い、 $\pm 3\%$  の高精度でかつ簡便な測定方法を見出した。

この結果、硫酸セリウム線量計について次の知見が得られた。

- (1) 線量計溶液の調製には Milli-Q 精製水を、吸光度測定にはマイクロセルおよびフローシステムをそれぞれ使用することにより、精度良く簡便に測定する方法を見出した。
- (2) 線量応答は照射中の温度にわずかに依存し、温度が高くなるにしたがって低下する。25°C の線量応答を基準として温度係数は  $-0.2\% / ^\circ\text{C}$  である。
- (3) 照射前の吸光度は、線量計溶液の調製直後 2 日間は変動するが、その後は長期間安定である。また照射後の吸光度も希釈を行わなければ長期間安定である。このことは、放射線照射が長時間にわたる場合でも累積線量測定が可能であることを示す。
- (4) 線量応答は 5 - 50 kGy の範囲で線量に比例し、 $\pm 3\%$  の高精度で線量測定が可能である。
- (5) 硫酸セリウム線量計の標準的測定手順が与えられた。

なお、これらの得られた知見は、 $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  線だけを対象とし、限定された照射条件下の線量測定データに基づいたものである。したがって、実際に問題とする照射条件において、線質、照射パラメータ及び環境条件などが変化する場合は、線量応答に対するこれらの諸要因の影響を十分検討する必要がある。これらに関する校正は、各照射施設の実際の環境下において行うことが望ましいが、技術的に困難なことが多い。このようなパラメータの変化に適切に対応するような測定方法を見出す必要がある。

## 謝 辞

本研究において、放射線化学反応機構等に関して貴重な御教示を頂いた鈴木伸武、宮田定次郎 両主任研究員、渡辺宏、久米民和、新井英彦各副主任研究員に深く感謝の意を表す。

また、ガンマ線の照射および線量評価について多大の御助力を賜った照射施設課員諸氏に感謝する。

$$(\mu_{\text{en}}/\rho)_{\text{air}} = 0.02661 \text{ cm}^2/\text{g}$$

〔他の物質の質量エネルギー吸収係数については Ref. 14) を参照〕

## 9. 結 語

硫酸セリウム線量計を用いた 5 - 50 kGy の大線量域の基準測定法の確立のため、線量計の諸特性の検討及び線量計溶液の調製方法や吸光度測定方法の改良を行い、 $\pm 3\%$  の高精度でかつ簡便な測定方法を見出した。

この結果、硫酸セリウム線量計について次の知見が得られた。

- (1) 線量計溶液の調製には Milli-Q 精製水を、吸光度測定にはマイクロセルおよびフローシステムをそれぞれ使用することにより、精度良く簡便に測定する方法を見出した。
- (2) 線量応答は照射中の温度にわずかに依存し、温度が高くなるにしたがって低下する。25°C の線量応答を基準として温度係数は  $-0.2\% / ^\circ\text{C}$  である。
- (3) 照射前の吸光度は、線量計溶液の調製直後 2 日間は変動するが、その後は長期間安定である。また照射後の吸光度も希釈を行わなければ長期間安定である。このことは、放射線照射が長時間にわたる場合でも累積線量測定が可能であることを示す。
- (4) 線量応答は 5 - 50 kGy の範囲で線量に比例し、 $\pm 3\%$  の高精度で線量測定が可能である。
- (5) 硫酸セリウム線量計の標準的測定手順が与えられた。

なお、これらの得られた知見は、 $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  線だけを対象とし、限定された照射条件下の線量測定データに基づいたものである。したがって、実際に問題とする照射条件において、線質、照射パラメータ及び環境条件などが変化する場合は、線量応答に対するこれらの諸要因の影響を十分検討する必要がある。これらに関する校正は、各照射施設の実際の環境下において行うことが望ましいが、技術的に困難なことが多い。このようなパラメータの変化に適切に対応するような測定方法を見出す必要がある。

## 謝 辞

本研究において、放射線化学反応機構等に関して貴重な御教示を頂いた鈴木伸武、宮田定次郎 両主任研究員、渡辺宏、久米民和、新井英彦各副主任研究員に深く感謝の意を表す。

また、ガンマ線の照射および線量評価について多大の御助力を賜った照射施設課員諸氏に感謝する。

## 参 考 文 献

- 1) Bjergbakke E.: "Manual on Radiation Dosimetry" (Eds Holm N.W. and Berry R.J.) 83 (Marcel Dekker, New York, 1970)
- 2) W.L. McLaughlin, R.M. Uribe and A. Miller: Radiat. Phys. Chem. 22, 333 (1983)
- 3) Chu R.D.H. and Antoniadis M.T.: Radiosterilization of Medical Products, IAEA, Vienna, IAEA-SM-192/14 (1974)
- 4) Matthews R.W.: Int. J. Appl. Radiat. Isot. 33, 1159 (1982)
- 5) Y. Doyle: AECL Technical paper No.10 "The Compu-Dose Ceric-Cerous Dosimetry System"
- 6) Taimuty S.I., Towle L.H. and Peterson D.L.: Nucleonics 17, 103 (1959)
- 7) Sworski T.J.: Radiat. Res. 6, 645 (1957)
- 8) ASTM-D3001-71 (1970)
- 9) Masters B.J. and Challenger G.E.: J. Phys. Chem. 59, 1093 (1955)
- 10) Matthews R.W.: Int. J. Appl. Radiat. Isot. 22, 199 (1971)
- 11) JIS K 8977 (1976)
- 12) Miller N.: J. Chem. Phys. 18, 79 (1950)
- 13) Weiss J.: Nucleonics 10, 28 (1952)
- 14) Hubbell J.H.: Int. J. Appl. Radiat. Isot. 33, 1269 (1982)
- 15) Fricke H. and Hart E.J.: "Radiation Dosimetry" Eds. Attix F.H. and Roesch W.C.), Vol.II 167 (Academic Press, New York, 1966)
- 16) Matthews R.W.: Int. J. Appl. Radiat. Isot. 23, 179 (1972)
- 17) Johnson G.R.E. and Weiss J.: Proc. Royal. Soc. London A 240, 189 (1957)
- 18) Matthews R.W.: Int. J. Appl. Radiat. Isot. 32, 53 (1981)
- 19) Challenger G.E.: J. Am. Chem. Soc. 77, 1063 (1955)
- 20) Nicksic S.W. and Wright J.R.: Nucleonics 13, 104 (1955)
- 21) Sworski T.J.: J. Am. Chem. Soc. 77, 1074 (1955)
- 22) Hardwick T.J.: Can. J. Chem. 30, 23 (1952)
- 23) Hotta H. and Shimada K.: Bull. Chem. Soc. Jap. 33, 114 (1960)
- 24) Hochanadel C.J. and Ghormley J.A.: Radiat. Res. 16, 653 (1962)
- 25) Balakrishnan I. and Reddy M.P.: J. Phys. Chem. 76, 1273 (1972)
- 26) Matthews R.W.: Radiat. Res. 55, 242 (1973)
- 27) Sharpe P.H.G. et al.: NPL Report RS(EXT) 60 (1982)
- 28) Schiller R. and Kiss I.: Can. J. Chem. 42, 2595 (1964)
- 29) Rahman A. and Stillinger F.H.: J. Chem. Phys. 55, 3336 (1971)

- 30) Sworski T.J.: J. Chem. Phys. 21, 375 (1952)
- 31) Johnson E.R. and Weiss J.: J. Chem. Phys. 22, 752 (1954)
- 32) Sehested K., Bjergbakke E. and Fricke H.: Radiat. Res. 56, 385 (1973)
- 33) Muñoz F.J. and Miró M.: Int. J. Appl. Radiat. Isot. 15, 159 (1964)
- 34) Bongirwar D.R. and Weiss J.: Radiation Preservation of Food, IAEA, Vienna, IAEA-SM-166/42 525 (1973)
- 35) Will P.A., Clouston J.G. and Matthews R.W.: Radiosterilization of Medical Products, IAEA, Vienna, IAEA-SM-192/1 (1975)
- 36) Church V.E., Fraster H.J. and Matthews R.W.: J. Phys. E. 9, 182 (1976)
- 37) Said F.I.A., Földiák G. and Wojnárovits L.: Radiochem. Radioanal. Lett 34, 339 (1978)
- 38) Matthews R.W.: Int. J. Appl. Radiat. Isot. 31, 644 (1980)
- 39) Radak: High-Dose Measurements in Industrial Radiation Processing IAEA, Vienna, Technical Reports Series No.205, 111 (1981)
- 40) Greenhaus H.L., Feibush A.M. and Gordon L.: Analyt. Chem. 29, 1531 (1957)
- 41) Miwa T. and Mizuike A.: Kagaku no Ryouiki 35, 39 (1981)
- 42) Brnjofsson A.: Radiation Chemistry I, Advances in Chemistry Series 81, American Chemical Society, Washington D.C. 550 (1968)
- 43) Matthews R.W.: Int. J. Appl. Radiat. Isot. 27, 188 (1976)
- 44) Harlan J.T. and Hart E.J.: Nucleonics 17, 102 (1959)
- 45) Frigerio N.A. and Henry V.D.: USA EC Rep. ANL-7136 13 (1965)
- 46) Matthews R.W. and Sworski T.J.: J. Phys. Chem. 79, 681 (1975)
- 47) Matthews R.W.: Int. J. Appl. Radiat. Isot. 31, 123 (1980)
- 48) Barr N.F. and Schuler R.H.: J. Phys. Chem. 63, 808 (1959)
- 49) Nakai Y., Matsuda K., Takagaki T. and Kimura K.: Annu. Rep. Jap. Asso. Radiat. Res. Poly. 14, 7 (1962)
- 50) Armstrong W.A. and Humphreys W.G.: Can. J. Chem. 42, 1092 (1963)
- 51) Frigerio N.A. and Henry V.D.: Solid State and Chemical Radiation Dosimetry in Medicine and Biology, IAEA, Vienna, IAEA-SM-78/12 (1967)
- 52) Kher R.K., Krishnan D., Gopakumar K. and Bhandari N.S.: Radiat. Phys. Chem. 16, 91 (1980)



Table 1 Original Data for Dose Calibration Curve

Dose (kGy)	Optical density				Optical density change
	Measured value, A	Average value, $\bar{A}$	$\sigma^*$	$\sigma/\bar{A}$ (%) <sup>**</sup>	$\Delta A$
0	0.837 0.834 0.834 0.836 0.843	0.837	0.003	0.40	0.000
5.18	0.766 0.768 0.768 0.744 0.780	0.765	0.011	1.53	0.072
9.94	0.697 0.701 0.701 0.685 0.713	0.699	0.009	1.28	0.138
19.42	0.564 0.573 0.564 0.550 0.582	0.567	0.01	1.88	0.270
28.87	0.428 0.442 0.429 0.436 0.447	0.436	0.007	1.68	0.401
38.40	0.294 0.314 0.297 0.289 0.323	0.303	0.013	4.25	0.534

\*  $\sigma$ : Standard deviation, \*\*  $\sigma/\bar{A}$ : Coefficient of variations

Table 2 Interbatch scattering of measured values<sup>\*)</sup>

Measurement method		Ce <sup>4+</sup> : 1×10 <sup>-2</sup> M		AECL dosimeter Ce <sup>4+</sup> : 1.5×10 <sup>-2</sup> M Ce <sup>3+</sup> : 1.5×10 <sup>-2</sup> M	
		Spectrophotometry	Spectrophotometry	Potentiometry	Potentiometry
relative	10	0.59	0.44	1.57	
error	Dose 25	0.55	0.59	1.16	
%	kGy 40	0.54	0.94	1.23	

\*) relative errors in 8 irradiated samples

Table 3 The effect of oxygen concentration in the solution

	saturated gas	O.D. change	average value	maximum deviation	
		$\Delta A$	$\Delta A_{av}$	%	
Dose (kGy)	13	O <sub>2</sub>	0.184	0.181	1.7
		air	0.179		
		N <sub>2</sub>	0.180		
	27	O <sub>2</sub>	0.369	0.364	1.6
		air	0.358		
		N <sub>2</sub>	0.365		
	40	O <sub>2</sub>	0.546	0.544	0.7
		air	0.540		
		N <sub>2</sub>	0.545		

Table 4 Molar extinction coefficient and G-value (25°C)

Measurement method	factor	Ce <sup>4+</sup> : 1.5×10 <sup>-2</sup> M	AECL dosimeter Ce <sup>4+</sup> : 1.5×10 <sup>-2</sup> M Ce <sup>3+</sup> : 1.5×10 <sup>-2</sup> M
spectrophotometry	$\epsilon^{*1)}$ ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	5580	5620
	G(Ce <sup>3+</sup> )	2.33	2.22
potentiometry	G(Ce <sup>3+</sup> )	----	2.26 <sup>*2)</sup>

\*1) Molar extinction coefficient

\*2) G value given from the calibration curve in AECL is 2.16

Table 5 Comparison of the methods of  $Ce^{4+}$  concentration measurement

	spectrophotometry	potentiometry
$Ce^{3+}$ addition	no	yes
dilution	yes	no
back-ground reading	(yes)	no
stabilization time of apparatus	about 10 min	about 30 min
temperature during measurement	not effective	effective
solution volume of one measurement	0.5 ml of diluted solution(flow cell)	about 1l (undiluted)
contamination of reference solution	no	yes

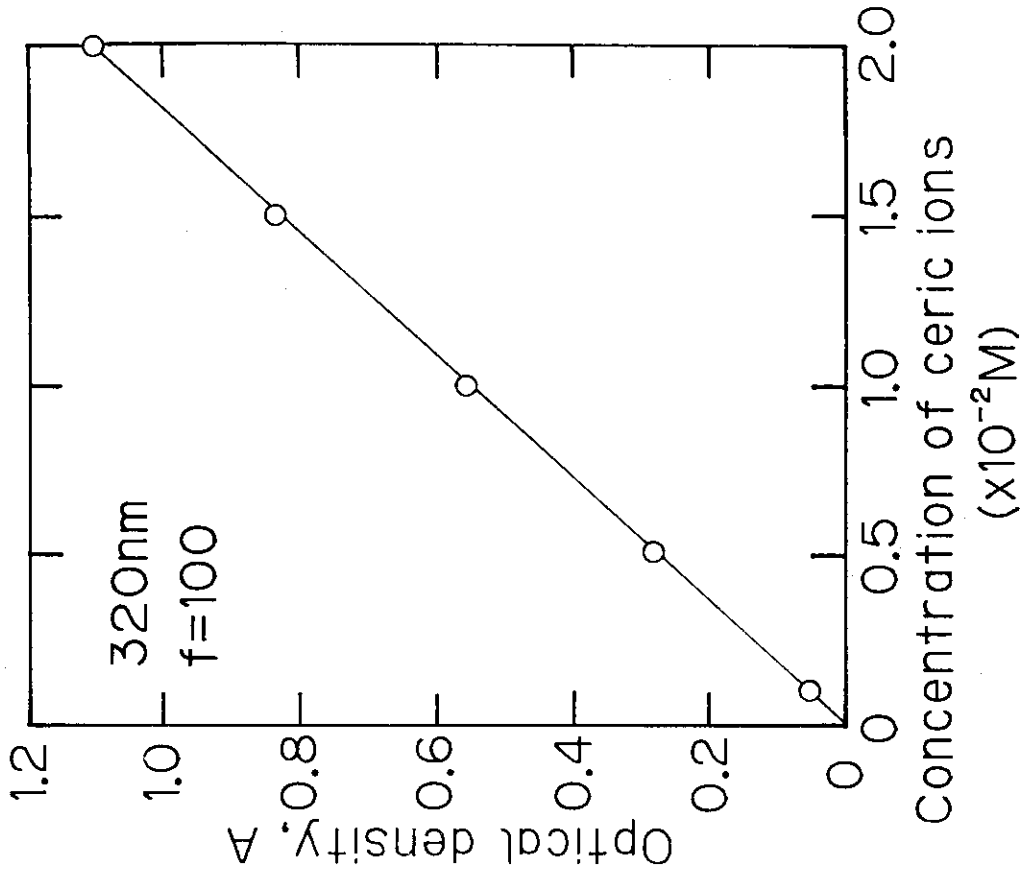


Fig.2 The relation between the concentration of ceric ions and optical density (f: dilution ratio)

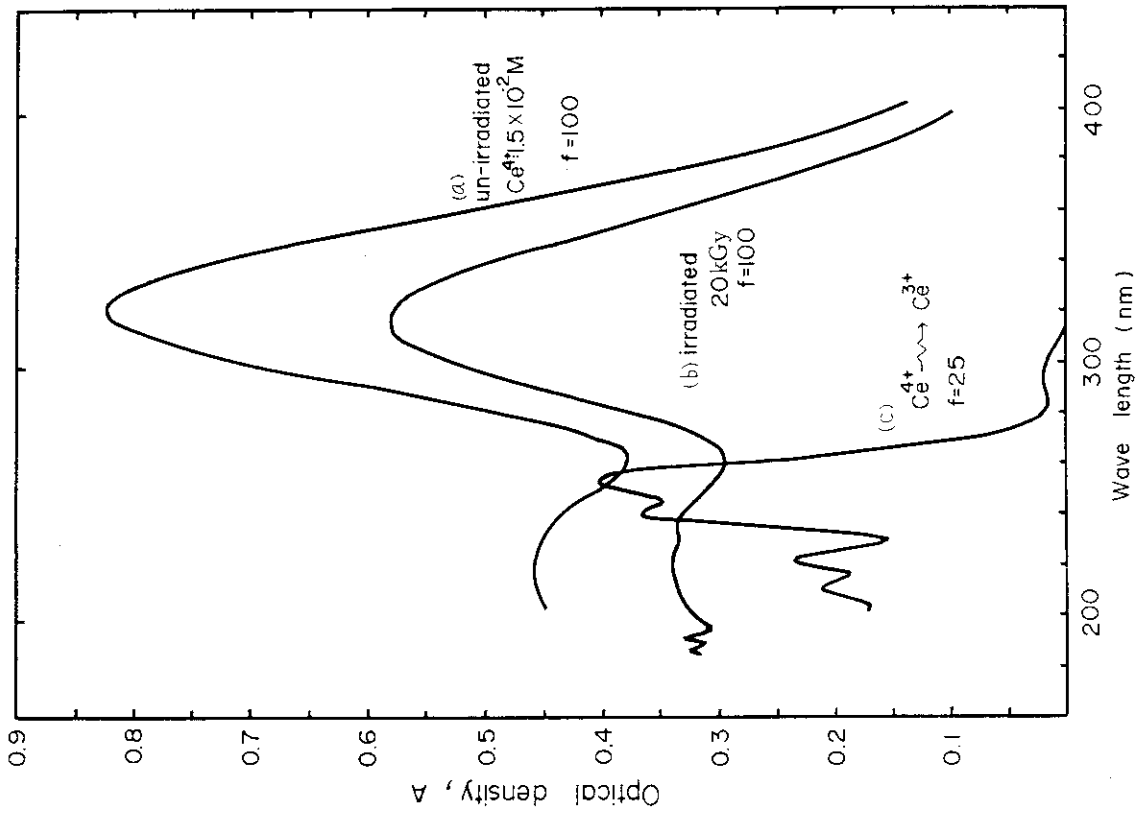


Fig.1 Spectra of unirradiated, irradiated and reduced ceric sulfate solution (f: dilution ratio)

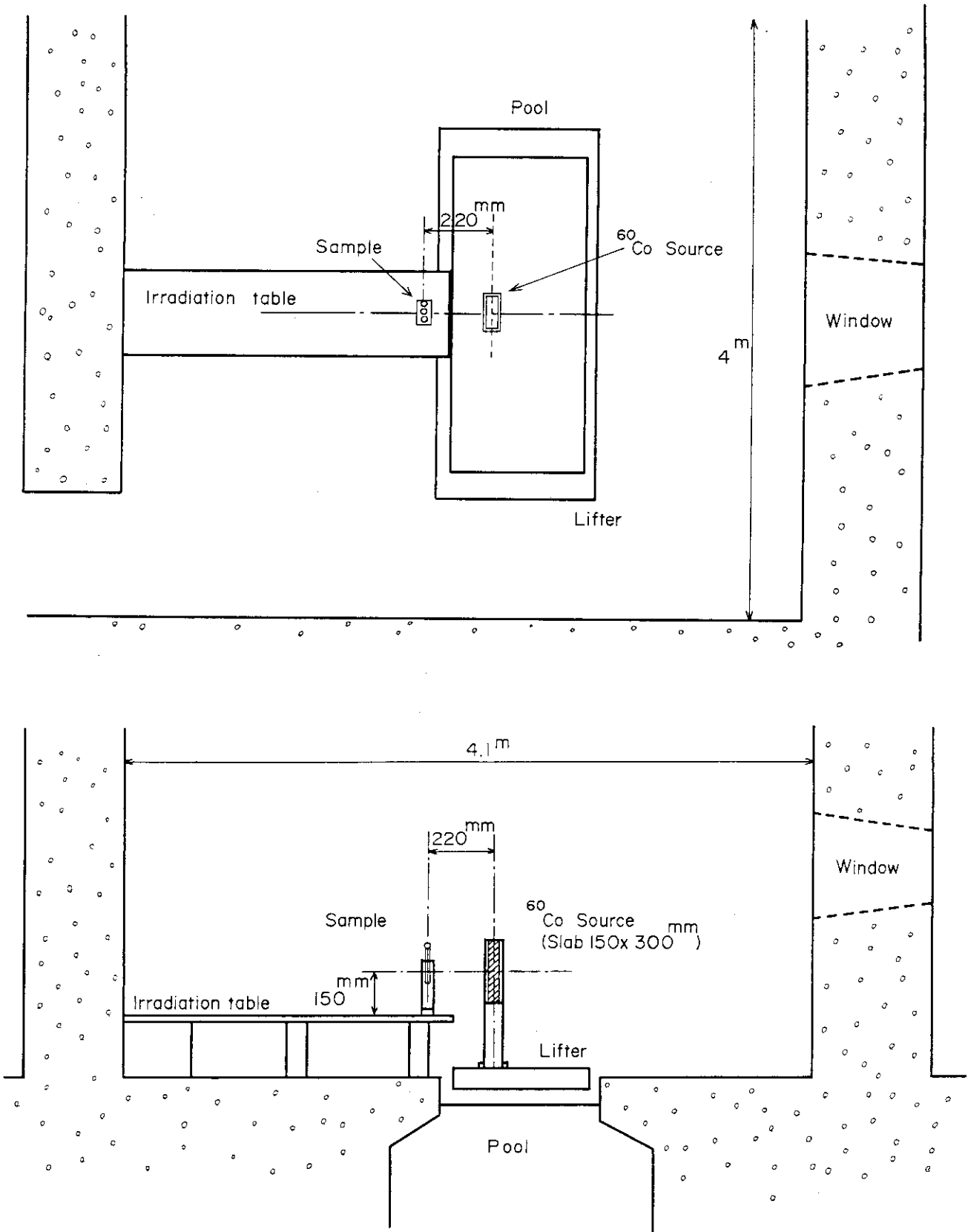


Fig.3 Geometrical view of the arrangement of irradiation samples  
 (a) plane view (b) side view

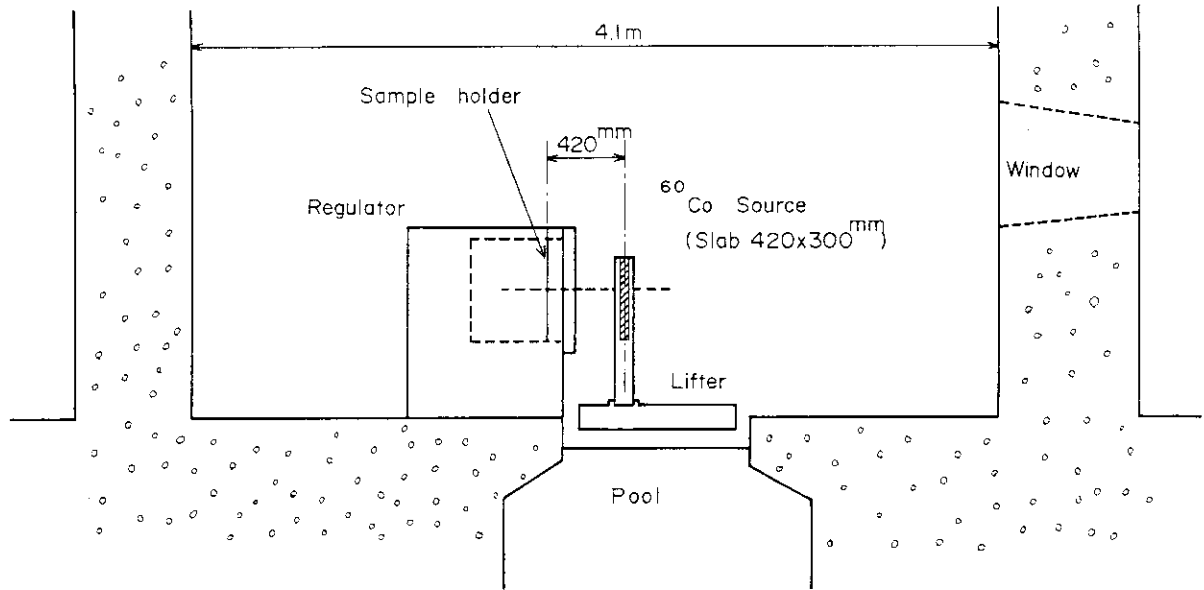


Fig.4 Geometrical view of the arrangement of irradiation for examining the influence of temperature during irradiation

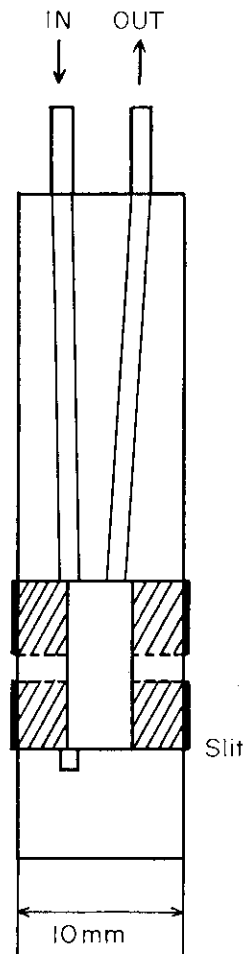


Fig.5 Micro-flow-cell

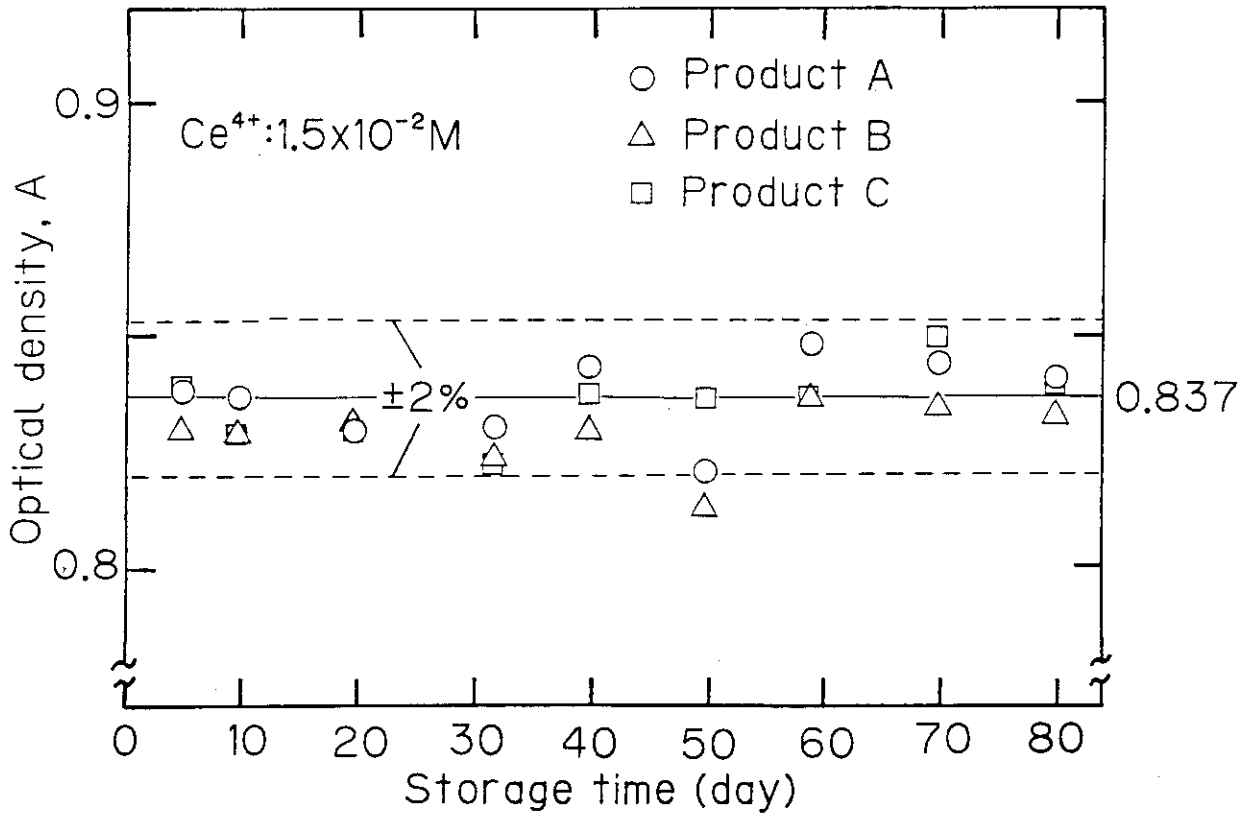


Fig.6 Comparison between the three products of reagents on the stability of optical density

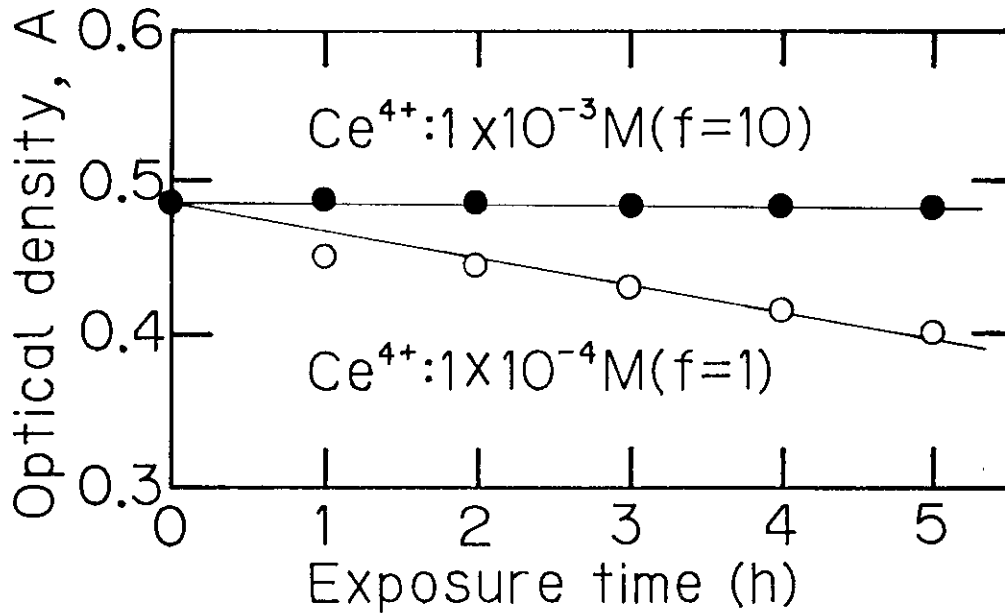


Fig.7 The effect of daylight on dosimeter solution after dilution (f: dilution ratio)

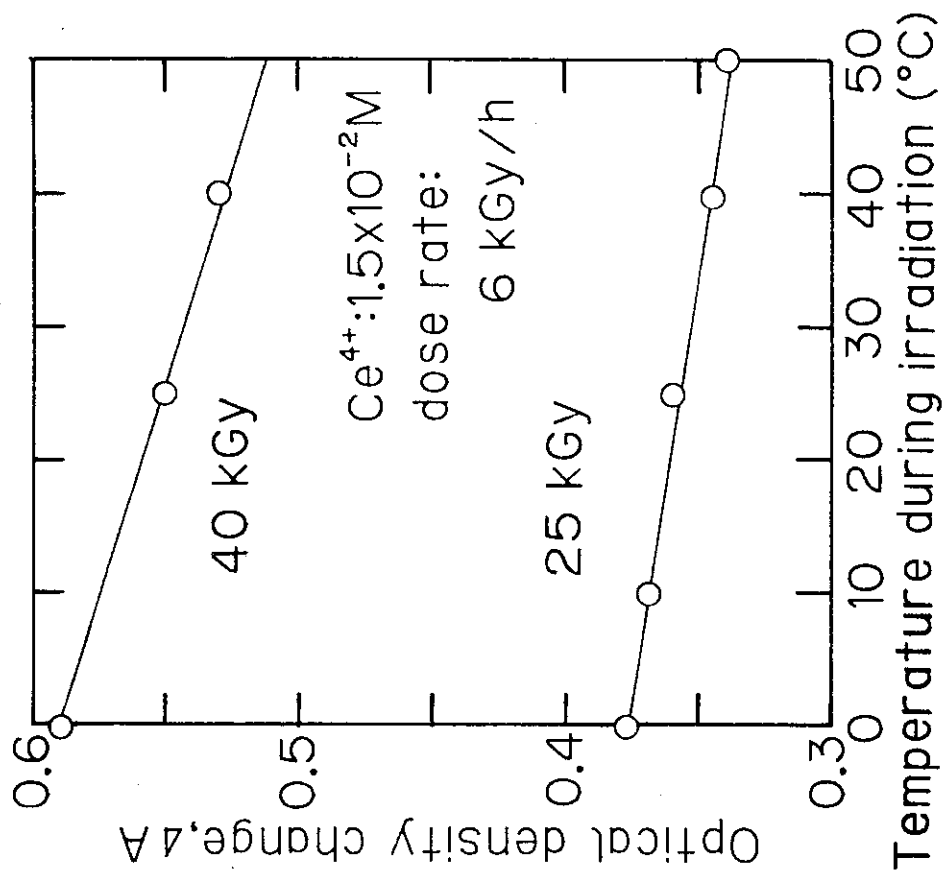


Fig.9 Temperature dependence of dose response

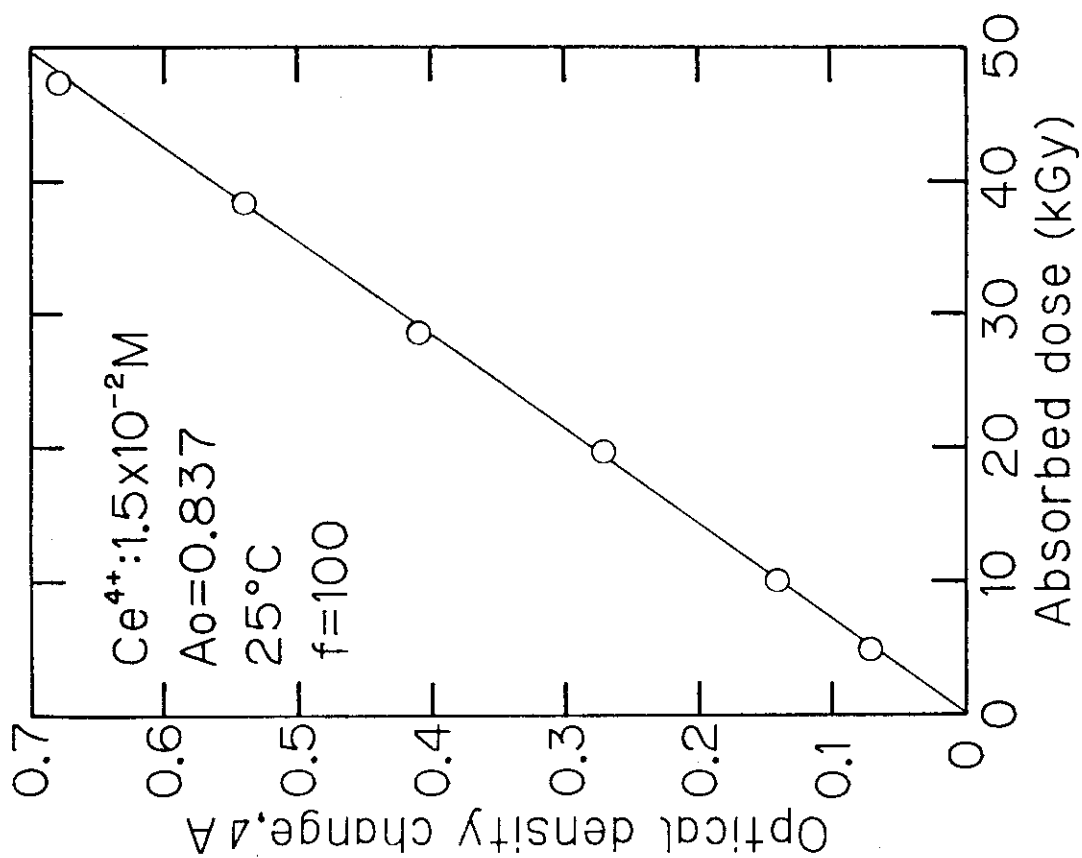


Fig.8 Dose calibration curve



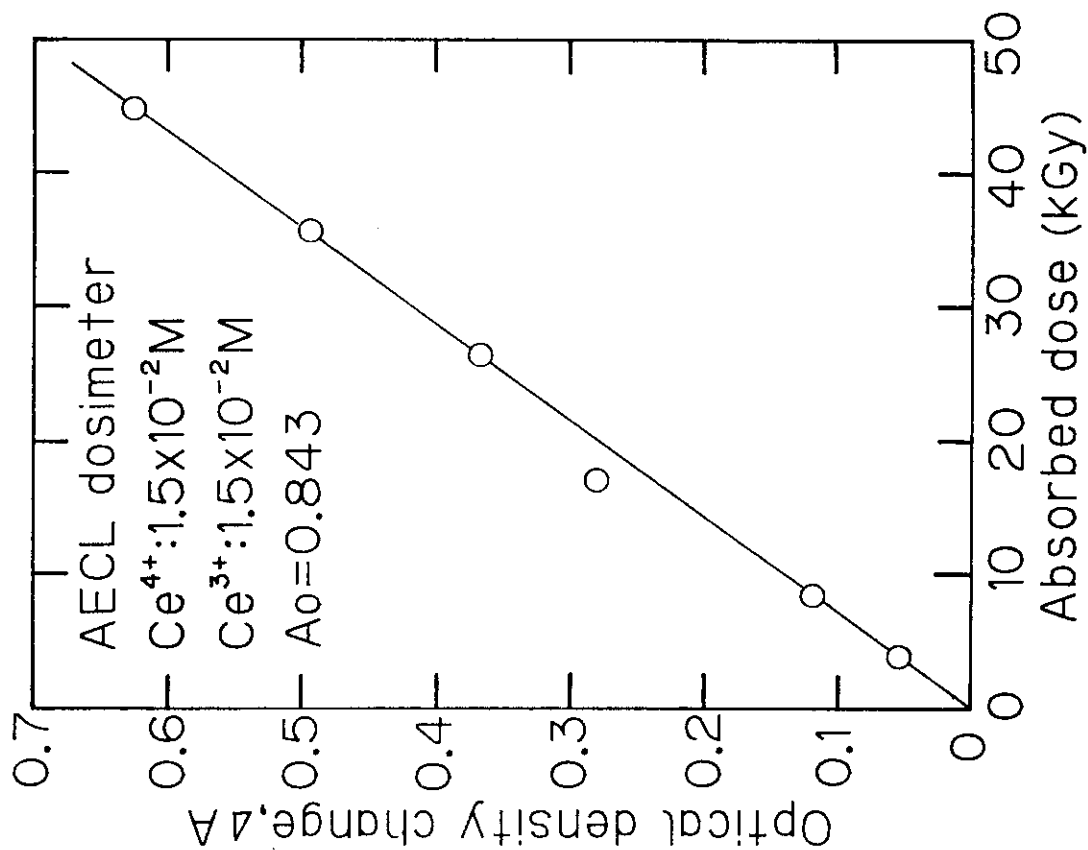


Fig.11 Dose calibration curve of the AECL potentiometric dosimeter

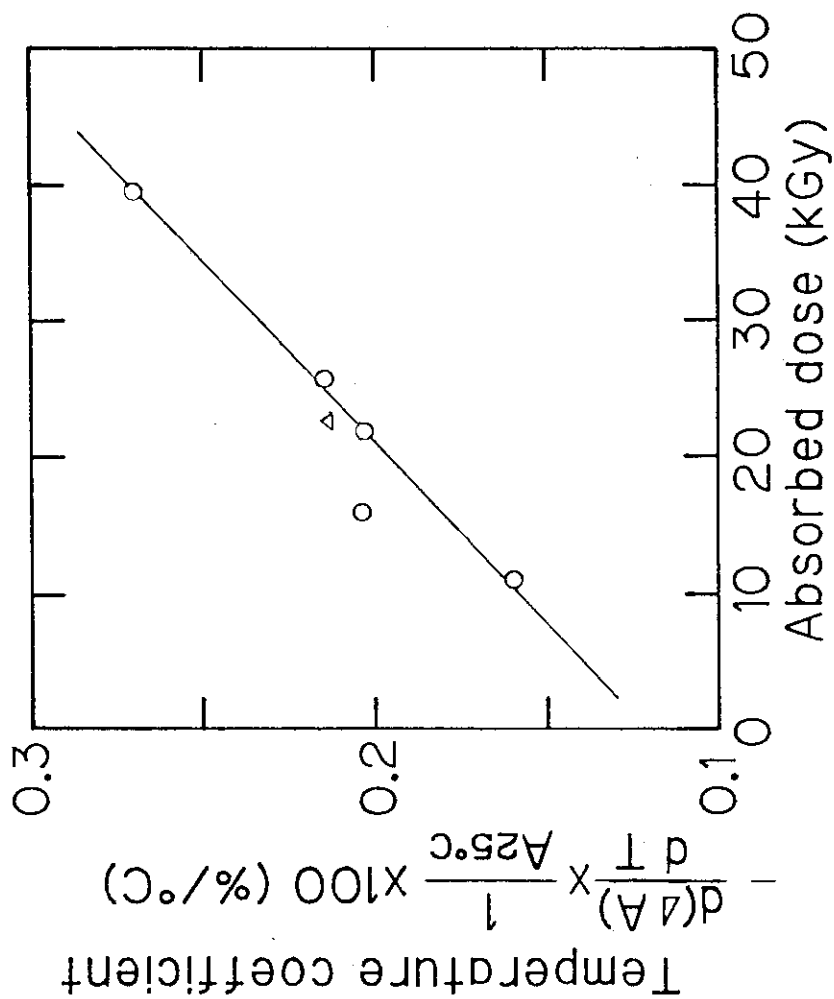


Fig.10 Dose dependence of the temperature coefficient of the dose response (straight line is given by least-squares method, O : this work, Δ: Matthews R.W.)

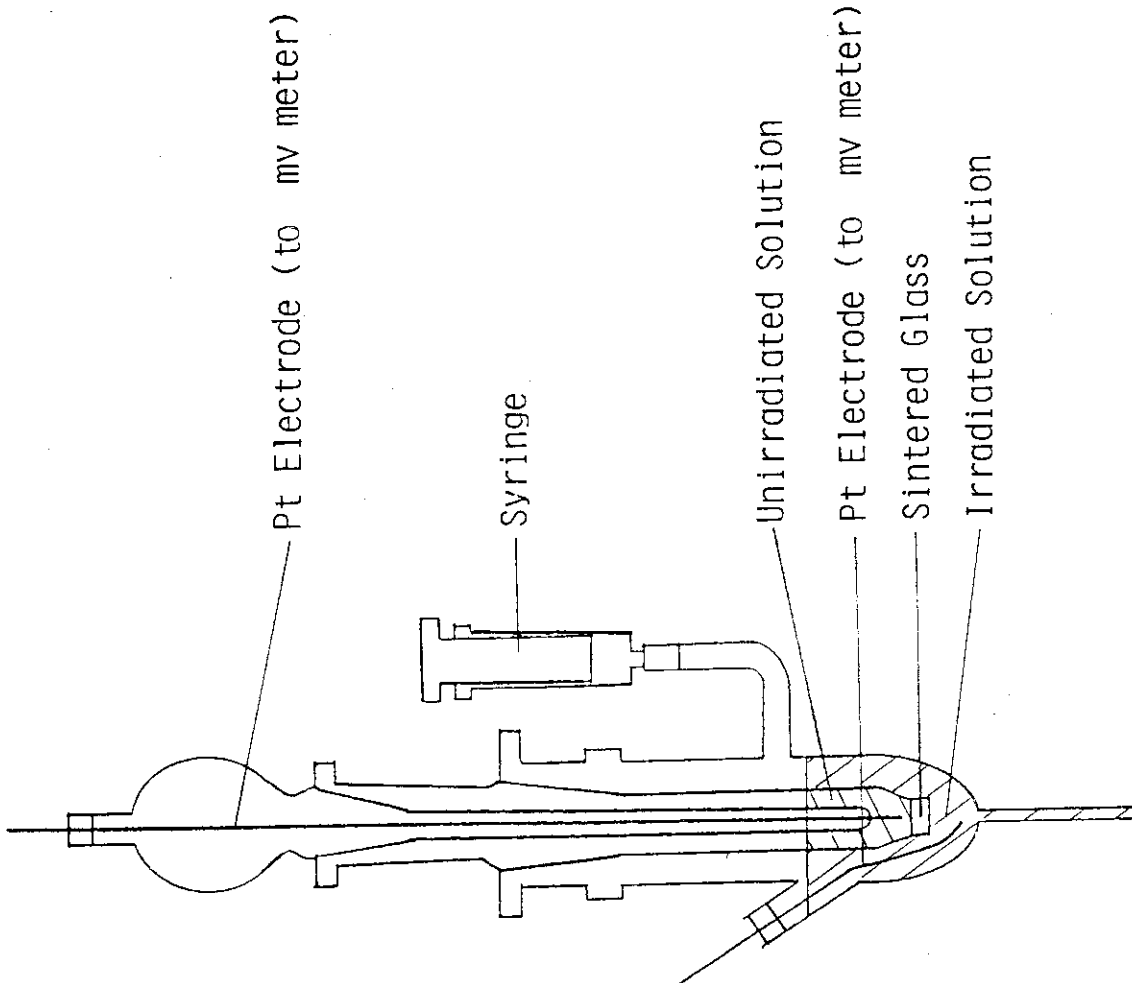


Fig.12 Sectional view of the concentration cell for potentiometric measurement

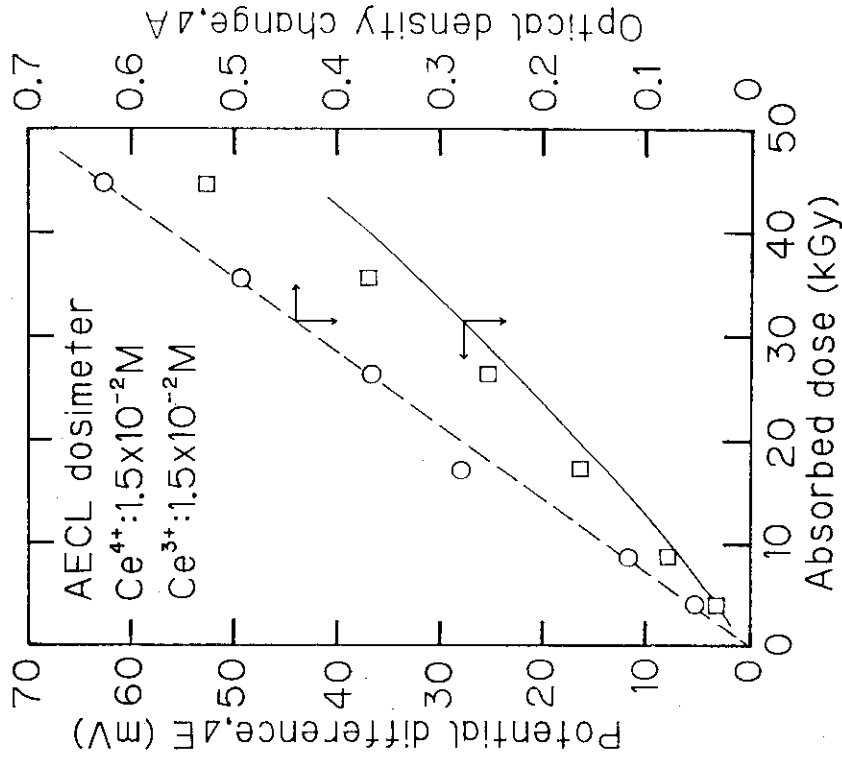


Fig.13 Dose response curve of AECL dosimeter given by potentiometric measurement (solid line is the calibration curve given by AECL)