

# SQUID を用いたアラニンラジカルの放射線化学収量の測定

産業技術総合研究所 東京大学

山口 英俊*,	松本	信洋
	高橋	浩之

Alanine dosimeter is useful for measuring high doses, and the alanine radical signal generated after irradiation is measured using an electron spin resonance spectrometer. Radiation chemical yield, which is the amount of material produced, destroyed, or changed per unit of energy, is defined for the chemical dosimeters but the reported uncertainty of the radiation chemical yield for alanine radicals is more than 10 %. Recently, an effective magnetic moment method was developed to measure the amount of radical atoms and molecules with high precision. In this paper, we report measurement results of the absolute amount of alanine radicals using the effective magnetic moment method with a superconducting quantum interference device to determine the radiation chemical yield with smaller uncertainty.

**Keywords:** alanine dosimeter, radiation chemical yield, SQUID, magnetic moment, ESR

# 1 はじめに

アラニン線量計は、その名の通りアミノ酸の一種で あるアラニンを用いて線量測定を行うものである.ア ラニン粉末と樹脂等の母材を混合して固化させたペ レット形状をしており、化学線量計の中でも不確かさ の小さい線量計の1つである.アラニンに放射線が照 射されると、アラニン中に安定なラジカルが発生する ため、そのラジカルの量と吸収線量を結びつけること

〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 つくば中央第二

TEL: 029-861-3255, FAX: 029-861-5673,

で線量測定が可能となる.アラニン線量計の特徴とし て,線量測定可能範囲が非常に広い(1 Gy-100 kGy 程 度)こと,信号が非常に安定であること,素子の大き さが直径 5 mm,高さ 3 mm 程度で小型であること,固 体のペレット状であるため扱いやすいこと等があげら れる.アラニン線量計が開発されて以来,アラニンラ ジカルの量を信号として検出するために電子スピン共 鳴(Electron Spin Resonance, ESR)装置が用いられて きた<sup>1,2)</sup>. ESR の基本方程式に則り,ESR 装置ではマ イクロ波と磁場を用いてアラニンラジカルの信号をマ イクロ波減衰量(または吸収量)として測定している.

化学線量計には放射線化学収量(G 値, 単位:mol-J<sup>-1</sup>) が定義されている<sup>3)</sup>. 放射線化学収量を明らかにする ことは, 放射線照射後の安定ラジカルを生成する反応 経路や, 異なる化学線量計間の性能の差を理解するこ とに役立つ. アラニンラジカルの放射線化学収量を求 めるためには放射線照射によって発生したアラニンラ ジカル数を測定する必要があるが, これまで先行研究 で報告されてきたアラニンラジカルの放射線化学収量 は ESR 測定や電気泳動等によって測定されており, 不 確かさが 10 % から 30 % 程度と非常に大きいもので あった<sup>4-6)</sup>.

物質量を高精度に測定可能な一次標準直接法として は、重量法、凝固点降下法、電量分析法の3種類の方 法がある.しかし、これらの方法では金属イオンや無 機塩が測定対象となっており、有機物質の場合は高純 度な溶液を用意しなければならず、アラニンラジカル の測定には向いていない.

2012年に、松本らによって4つ目の一次標準直接法 として、"有効磁気モーメント法"が考案された<sup>7)</sup>.有 効磁気モーメント法では、超伝導量子干渉計(Superconducting QUantum Interference Device, SQUID)を用 いて測定対象の磁気モーメントを測定することで非破 壊的に物質量を測定することができる.また、SQUID を用いた磁気モーメント標準物質の測定の再現性は 0.1%が達成できると報告されており<sup>8)</sup>,高精度な測定 が可能である.本稿では、放射線照射したアラニンの

Measurement of radiation chemical yield of alanine radicals using SQUID

Hidetoshi YAMAGUCHI<sup>\*</sup> and Nobuhiro MATSUMOTO (*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*), Hiroyuki TAKAHASHI (*The University of Tokyo*),

E-mail: hidetoshi.yamaguchi@aist.go.jp

磁気モーメントを SQUID で測定することでアラニン ラジカル数を定量し,最終的に放射線化学収量を高精 度に測定した結果について報告する.

### 2 有効磁気モーメント法

有効磁気モーメント法の測定対象は有機ラジカルや 希土類イオンなどであり,試料に磁場を印加し温度を 変化させて磁気モーメントを測定した時の常磁性物質 の振る舞いを利用している.詳細な原理については文 献<sup>7)</sup>を参照していただくこととし,ここでは簡単に説 明する.常磁性物質が磁場環境下にあるとき,その磁 化 *M* は以下のキュリーの法則に従うことが知られて いる.

$$M = C_{\text{Curie}} \frac{H}{T}.$$
 (1)

ここで, *C*<sub>Curie</sub> はキュリー定数, *T* は温度, *H* は磁場の 大きさである. *C*<sub>Curie</sub> は

$$C_{\text{Curie}} = \frac{N_{\text{v}}\mu_0\mu_{\text{eff}}^2}{3k_{\text{B}}} \tag{2}$$

で表される. ここで、 $N_v$  は常磁性物質の原子・分子 数 n と体積 v の商で求められる単位体積あたりの 常磁性物質の原子・分子数、 $\mu_0$  は磁気定数、 $\mu_{eff}$  は ランデの g 因子  $g_J$  と全角運動量量子数 J を用いて  $\mu_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)\mu_B}$  で表すことができる有効磁気 モーメント、 $k_B$  はボルツマン定数である。磁化 M は 磁気モーメント m と体積 v の商に等しいので、式 1,2 より、n は以下のように表すことができる。

$$n = \frac{3k_{\rm B}Tm}{\mu_0\mu_{\rm eff}^2H}.$$
(3)

式 3 中に現れる  $T \ge m$  の積は,温度を変化させて磁 気モーメントを測定し,温度の逆数に対して磁気モー メントをプロットしたときの傾きに等しい.ここで  $Tm = c_{Curie}$  とすると,式 3 は

$$n = \frac{3k_{\rm B}c_{\rm Curie}}{\mu_0\mu_{\rm eff}^2H} \tag{4}$$

と変形することができる.式4において c<sub>Curie</sub> 以外は 物理定数や実験の測定条件で決まるため,磁気モーメ ントの温度依存性を測定し, c<sub>Curie</sub> を求めればラジカル 数を定量することができる.



Figure 1. Magnetic property measurement system used in this study.

### 3 アラニンラジカルの磁気モーメントの再現性

第1節で述べたように, SQUID を用いた磁気モー メントの再現性は 0.1% 程度になることが報告されて いるが<sup>8)</sup>,これは磁気モーメント標準物質であるイッ トリウム・鉄・ガーネット (YIG) 球の測定での再現 性であるため、アラニンラジカルの磁気モーメントの 測定でも同様の再現性を達成できるか検証した. ここ では電子線で 300 kGy 照射されたアラニンペレットを 測定した.再現性の検証のために、Fig.1に示す産業 技術総合研究所ナノプロセシング施設の磁気特性測定 装置 (Quantum Design 社, MPMS-5S) を用いて磁気 モーメントの測定を行った. アラニンラジカルの測定 について, SQUID を用いた測定では式4に基づいてラ ジカル数の絶対定量が可能であるが、ESR と比較する と測定(主に試料空間の温度の調整)に時間がかかる ことがデメリットである.実際の測定では、松本らの 研究と同じように試料の角度 øを 10°ごと回転させて の測定). ここでは φ 依存性の測定の最小値,最大値,



Figure 2. Results of repeated magnetic moment measurements of alanine radicals using SQUID magnetometer. (a) Results of 11  $\phi$  dependent measurements. (b) Maximum, minimum, and averaged values in the  $\phi$  dependent measurements of (a).

平均値で再現性を評価した.測定条件は磁場5T,試 料空間温度4.2Kとした.アラニンペレットの保持の ために,アルミニウムホルダーにアラニンペレットを 入れ,それを MPMS 用のストローに入れて測定した. 得られた測定点に対してグラブス検定を行い,外れ値 と判断されたものは解析から除外した.

φ 依存性の測定を 11 回繰り返した時の結果を
 Fig. 2(a) に示す。角度が変化すると、アラニンラジカルの磁気モーメントが正弦波のように変化していることがわかる。これは、試料(ストロー)が1 m 超の

第114号 (2022)

ロッドに固定され、ロッドを回転させることで試料の 角度を変えているため、回転にともないわずかに試料 の位置が変化していることが原因であると考えられて いる<sup>8)</sup>.

φ 依存性の測定を 11 回繰り返した時の各測定回 における最小値,最大値,平均値をまとめたものを Fig. 2(b) に示す.この結果から得られた磁気モーメン トの再現性はφ依存性の測定の最大値で 0.17%,最小 値で 0.13%,平均値で 0.10% となった.この結果か ら,先行研究における YIG 球の磁気モーメントの再現 性と同等の再現性がアラニンラジカルの測定でも得ら れていることがわかった.

## 4 吸収線量と磁気モーメントの関係

アラニンラジカルの磁気モーメントが線量に対し てどのように変化するかを導出するため、異なる線量 を照射したアラニン線量計を用意し、その磁気モーメ ントを測定した。照射には量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所のコバルトγ線照射施設を利用 し、0.3 kGy から 101 kGy までの線量を照射した。各 線量を照射したアラニンペレットに対して前節と同様 の φ 依存性の測定を行い, その平均値を用いて検量線 を作成した. SQUID で測定した磁気モーメントの検 量線と比較するために, ESR 装置 (Bruker 社, EMX micro6/1)を用いて照射したアラニンの信号を取得し、 検量線を作成した。ESR 測定では共振器内に Mn<sup>2+</sup>の リファレンス物質を常時固定しており、アラニンの信 号の測定後に Mn<sup>2+</sup> の信号を測定し,その比を測定し た.線量が大きくなるとアラニンの信号に Mn<sup>2+</sup> の信 号が埋もれてしまうため、アラニンの信号から離れた 最も低磁場側に現れる 323.85 mT 付近の Mn<sup>2+</sup> のピー クを測定した.

SQUID による磁気モーメント測定で得られた検量 線と,ESR 測定で得られた検量線を Fig.3 に示す.ア ラニンの吸収線量が増加するにつれて,SQUID で測定 される磁気モーメントが増加していることがわかる. また,ESR 測定で得られた検量線と SQUID での検量 線は同様の傾向を示している.検量線と測定点の残差 についてそれぞれ解析すると,特に低線量側で ESR よ りも SQUID で残差が大きくなっていた.この原因と して,低線量側ではアラニンラジカルの磁気モーメン トよりも,閉殻電子の反磁性磁気モーメントがやや優 位になってきていることが考えられる.また,Fig.3 中の 101 kGy 照射されたペレットの測定値が 0.3 kGy のペレットの測定値に対して何倍になっているか比較



Figure 3. Calibration curves that express the relationship between the absorbed dose of alanine and the measured value per mass by SQUID and ESR, respectively.

すると, ESR では 187 倍となっているのに対し SQUID では 17 倍であったため,このような感度の小ささも 残差が大きい原因の 1 つであると考えられる.

## 5 放射線化学収量の測定

アラニンラジカルの放射線化学収量を測定するた め、ここでは 101 kGy 照射されたアラニンペレットの 磁気モーメントを SQUID で測定した.有効磁気モー メント法を用いてアラニンラジカル数を測定するため に、試料空間の温度を 4.2 K から 300 K まで変化させ て磁気モーメントの測定を行った.照射したアラニン の磁気モーメントから,照射前のアラニンの磁気モー メントを除外するために、未照射のアラニンペレット についても同様に磁気モーメントの温度依存性を測定 した.

SQUID で磁気モーメントの温度依存性を測定した 結果を Fig. 4 に示す. Figure 4(a) 中の丸のプロットは 未照射のアラニンペレットをアルミニウムホルダー に入れて測定した結果を表しているが,温度が変化し ても磁気モーメントはほとんど変化していないことが 見て取れる.これは,未照射のアラニンにはアラニン ラジカルがほとんど存在せず,閉殻電子の反磁性磁気 モーメントが現れているからである.三角のプロット は 101 kGy 照射されたアラニンペレットをアルミニ ウムホルダーに入れて測定した時の磁気モーメントを 表しており,温度変化に対して磁気モーメントが大き



Figure 4. Temperature dependence of magnetic moment measured by SQUID. (a) Magnetic moment plotted against the temperature. Filled circles and filled triangles show the magnetic moment of the unirradiated alanine with aluminum holder (Al) and 101 kGy irradiated alanine with Al, respectively. Filled diamonds are differences between 101 kGy irradiated alanine and unirradiated alanine. (b) Filled diamonds over 80 K in (a) plotted against the inverse of the temperature.

く変化していることがわかる.第2節で述べたよう に,放射線照射されたアラニンではアラニンラジカル が常磁性として振る舞い,キュリーの法則に従った磁 気モーメントが得られている.60K付近に見られる わずかなピークは,試料空間から抜け切ることができ なかった酸素ラジカルの影響であると考えられる.ひ し形のプロットは,101kGy 照射したアラニンの磁気 モーメントから、未照射のアラニンの磁気モーメント を引いた値を示している。放射線照射によって発生し たアラニンラジカルの磁気モーメントはこの差分を とったものであると考え、式4における *c*<sub>Curie</sub> を導出 するために利用した。

Figure 4(b) に, Fig. 4(a) の 80 K 以上のひし形の プロットについて温度の逆数に対してプロットし たものを示す.また,このデータ点に対して最小二 乗法によるフィッティングを行った直線を赤線とし て示す.この直線の傾きが  $c_{Curie}$  となり,その値は (32.81±0.82)  $\mu A \cdot m^2 \cdot K$  と求めることができた.

本研究で使用したアラニンペレットの大きさは直径 4.8 mm,高さ 2.8 mmの大きさであったのに対して, 磁気モーメントの標準物質である YIG 球の大きさは 直径 1 mm であった。そのため,直径と高さに対する 補正係数  $k_d \ge k_h$ を導入した。また、アラニンの信号 の減衰を補正する減衰補正係数 $k_f$ も考慮した。求めた  $c_{Curie}$ の値を式4に代入し、これらの補正係数を式4に 乗じることで得られる、101 kGyの照射によって発生 したアラニンラジカルの数nは、(1.07±0.03)×10<sup>18</sup> で あった。

放射線化学収量を求めるためには、単位質量あた りのアラニンラジカルの数をアボガドロ定数で除し て物質量を求め、その物質量をアラニンの吸収線量 で除すればよい.最終的に得られた放射線化学収量 は 0.31 µmol·J<sup>-1</sup>となった.また、得られた放射線化 学収量の不確かさは 3.0 % であった.先行研究にお けるアラニンの放射線化学収量は 0.28 µmol·J<sup>-1</sup>から 0.36 µmol·J<sup>-1</sup>までの範囲にあり、本研究で求めた放射 線化学収量とよく一致していた.また、先行研究にお ける放射線化学収量の不確かさは 10 % から 30 % 程 度であったが、本研究では一桁小さい不確かさで放射 線化学収量を測定することができた<sup>9</sup>.

## 6 まとめと今後の課題

本稿では、放射線照射によって発生するアラニンラ ジカルの磁気モーメントが SQUID を用いて測定でき、 アラニンラジカル数を定量することで放射線化学収量 の測定に利用した結果について紹介した. SQUID を 用いた有効磁気モーメント法により、先行研究よりも 小さい不確かさで放射線化学収量を測定できることが 明らかとなった.ここまでの研究では、101 kGy 照射 されたアラニンの放射線化学収量しか求められていな いが、アラニンの検量線が示すようにアラニンラジカ ルの放射線化学収量は線量に依存して変化することが 予想される.また,本稿で述べたように,SQUID はア ラニンラジカル数の絶対定量が可能であるが感度が低 い,ESR はアラニンラジカル数の絶対定量は難しいが 感度が高いといった特徴があるので,相補するように 用途を使い分け,今後は他の線量点においてもアラニ ンラジカルの放射線化学収量を測定し,幅広い線量範 囲におけるアラニンの放射線化学収量を測定する予定 である.

#### 〈謝辞〉

本研究の一部は量子科学技術研究開発機構の施設 共用制度を利用して実施されました.また,本研究 の一部は,文部科学省「ナノテクノロジープラット フォーム」事業(課題番号 JPMXP09F21009310, JP-MXP09F21009291)の支援を受けて,産業技術総合研 究所ナノプロセシング施設において実施されました. 本研究は JSPS 科研費 JP21H01972 の助成を受けたも のです.

# 〈参考文献〉

- W. W. Bradshaw, D. G. Cadena, G. W. Crawford, H. A. W. Spetzler, Radiat. Res., 17 (1962) 11.
- D. F. Regulla, U. Deffner, Int. J. Appl. Radiat. Isot., 33 (1982) 1101.
- International Commission on Radiation Units and Measurements (ICRU), ICRU Report No. 85: Fundamental quantities and units for ionizing radiation (2011).
- Z. Stuglik, J. Sadlo, Appl. Radiat. Isot., 47 (1996) 1219.
- K. Nakagawa, S. S. Eaton, G. R. Eaton, Appl. Radiat. Isot., 44 (1993) 73.
- P. P. Pańta, G. Strzelczak-Burlińska, Z. Tomasiński, Int. J. Radiat. Appl. Instrum., 40 (1989) 971.
- 7) N. Matsumoto, K. Kato, Metrologia, 49 (2012) 530.
- N. Matsumoto, C. L. Dennis, R. D. Shull, IEEE Trans. Magn., 55 (2019) 1.
- H. Yamaguchi, N. Matsumoto, H. Takahashi, Radiat. Meas., 154 (2022) 106754.

# 〈著者略歴〉

山口 英俊: 産業技術総合研究所 計量標準総合セン ター 分析計測標準研究部門 放射線標準研究グループ 研究員(現職). 専門:放射線計測,線量測定,化学線 量計.

松本 信洋: 産業技術総合研究所 計量標準総合セン ター物質計測標準研究部門ガス・湿度標準研究グルー

プ 主任研究員(現職).専門:分析化学.

高橋 浩之:東京大学大学院 工学系研究科 総合研究機 構 教授(現職).専門:放射線計測.