

研究論文

**005 RI X 線および α 線励起蛍光 X 線分析法による
カルシウム-ハイドロオキシアパタイトの Ca/P
分子比の定量に関する研究**

—試料および照射に関する 2, 3 の実験条件の検討—

水 本 良 彦*, 岩 田 志 郎**

**Studies on the Determination of Ca/P Molar Ratio in
Calcium-Hydroxyapatite by RI X-Ray and Alpha
Excited X-Ray Fluorescence Spectrometries**

**—Investigations of Some Experimental Conditions
on the Samples and Irradiation—**

By Yoshihiko MIZUMOTO* and Shiro IWATA**

(Received September 29, 1979)

To determine Ca/P molar ratio in calcium-hydroxyapatite(HAp) by RI X-ray and alpha excited X-ray fluorescence spectrometries, fundamental factors such as sample matrixes, sample thicknesses, energy of alpha particle beam and backing materials were selected on the basis of experimental results from the X-ray analyses. Thick HAp samples of powder shaped on pellet, liquid dissolved in nitric acid solution and glass melted with lithium tetraborate, and thin powdery sample prepared by electrodeposition method were used in this experiments. Each sample was excited by X-rays of a ^{55}Fe radioactive source or alpha particle beam accelerated with Van de Graaff type accelerator, and X-ray spectra were measured by a Si(Li) detector. Ca/P K X-ray peak area ratios on the spectra of samples were calculated, and were compared in detail with one another.

The results obtained were as follows.

- (1) The energy of alpha particle beam for alpha excited X-ray fluorescence analysis was selected range of 1 to 2 MeV.
- (2) The dilutions of nitric acid solution and lithium tetraborate in samples for RI X-ray excited X-ray fluorescence analysis were determined to be 6 and 5 in diluent to HAp weight ratio, respectively.
- (3) The thickness of powdery sample for RI X-ray excited X-ray fluorescence analysis was determined to be 0.5 g/cm^2 , to be 0.8 g/cm^2 for liquid sample and to be 0.7 g/cm^2 for glassy sample. The thickness of thin powdery sample for alpha excited X-ray fluorescence analysis was determined to be about $50 \mu\text{g/cm}^2$.

* 理工学部原子炉工学科

** 京都大学原子炉実験所

- (4) Aquadag and Alonalpha materials were selected as the backing materials for alpha excited X-ray fluorescence analysis of a very thin powdery HAp sample.

KEYWORDS

Ca/P molar ratio, calcium-hydroxyapatite, RI X-ray and alpha excited X-ray fluorescence spectrometries, sample matrix, sample thickness, energy of alpha particle beam, backing materials.

I. 緒 言

カルシウム-ハイドロオキシアパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 以下 HAp と略す)のCa/P分子比の定量は, HAp の同定上不可欠であり, これまでエレクトロン・プローブ・マイクロアナライザ¹⁾, ²⁵²Cf 中性子源²⁾を用いた定量法が報告されている。著者らは, アルミニウムを含むアパタイトの生成に関する研究³⁾の一環として, 合成した HAp の Ca/P 分子比を RI X 線および α 線励起蛍光X線分析法により定量し, その結果の一部はすでに報告した⁴⁾。この実験では, 試料のマトリックスの影響を軽減させるため, 硝酸およびホウ酸リチウム希釈剤で作製した液体およびガラス試料と, ペレット状に成形された粉体試料に対して, それぞれ検量線を作成して定量した。この実験で正確な Ca/P 分子比を得るためには, 希釈剤の量, 試料の厚さ, α 線励起蛍光X線分析における α 線ビームのエネルギーおよびバックング材等について, 予備実験から検討しておく必要があった。本報は, これらの基礎的な実験条件の確立を目的としたものである。

II. 実 験

1. 試 料

HAp は, 藤野⁵⁾によって報告された湿式法で合成された。生成した HAp は, 蒸留水および70%エチルアルコール中で超音波洗浄を行った後, 110°C で乾燥して各実験に用いた。このように準備された HAp を用いて, 粉体, 液体およびガラス状の厚さ又は希釈量の異なる HAp 試料を作製した。粉体試料は, 合成した HAp を乳鉢とボールミルで300メッシュ以上の粒度に混合と粉碎を行った後, 油圧器の15kg/cm² 圧力で種々の厚さのペレット状に成形した。 α 線励起蛍光X線分析用の極めて薄い粉体試料は, HAp 粉末をエチルアルコール中で銅板上に電着⁶⁾して作製された。液体試料は, 一定量のHAp粉末を希釈量の異なる

7N 硝酸溶液で溶解して作製された。最後にガラス状試料は, 以下のようにホウ酸リチウム融剤で融解して作製した⁷⁾。すなわち, 一定量の HAp と希釈量の異なるホウ酸リチウムを高純度のカーボン・ルツボ中に取り, 1050°Cの電気炉中で約30分間よく攪拌しながら融解した。融解物は, 砂浴中のステンレス皿に移し, 自然冷却後, 直径10mmのペレット状に成形された。各試料の表面は, エメリー紙, カーボンランダム(＃1200), ダイヤモンド・ペースト(1 μ m 粒度)で順次研摩された。粉体およびガラス状試料は, 絶縁体であるため, これらの表面には, 真空蒸着装置中でカーボンが蒸着された。

α 線励起蛍光X線分析用のバックング材としては, (1)HApの主成分であるリン, カルシウム等の不純物を含まないこと, (2)電導体であること, (3)接着力があり, しかも HAp 粉末を均一の厚さに貼布できること等の条件を満たす材質が要求される。このために主として市販の接着材, 接着テープ, 塗料等から適当なものを約30種類選り実験に用いた。

2. X線分析

前報⁴⁾の Ca/P 分子比は, 各試料に対して測定されたX線スペクトルの Ca/P K X 線ピーク面積比から定量された。本報では, 厚さ, 希釈量等の異なる前記の試料に対して次の各X線分析装置で測定されたX線スペクトルから Ca/P K X 線ピーク面積比を求め, これらの相互の比較から, 試料の厚さ, 希釈量等の実験条件が検討された。

(1) RI X 線励起蛍光X線分析

各試料は, アクリル樹脂製のリングに接着されたマイラー膜上に置かれ, 環状の ⁵⁵Fe (約4 mCi) の5.9 および6.5 keVのX線でマイラー膜を通して励起された。マイラー膜の厚さは, 液体試料に対しては24 μ m, その他の試料では12 μ mであった。X線スペクトルは, Si(Li)検出器(Canberra, 30mm²×3mmLi厚)と波高分析器(Nuclear Data, ND-100)で測定された。試料表面から Si(Li)検出器までの距離は, 大気中

約 1cmであった。測定時間は、ピーク面積の統計誤差を考えると、リンの K X線のピーク面積が5000カウント以上になるように調節され、その時間は約1000秒であった。最後にこの測定系のエネルギー分解能は、 ^{55}Fe 線源の 5.9 keV K α X線ピークの半値巾で約200eVであった。

(2) α 線励起蛍光X線分析

各試料は、真空度が約 10^{-6} Torr のチェンバー中の試料台(グラファイト盤)に取り付けられ、Van de Graaff 加速器で加速された α 線ビームで励起された。X線スペクトルは、Si(Li)検出器(堀場製作所, 10.5 mm 2 ×3mmLi 厚)と波高分析器で測定された。試料表面から検出器までの距離は、マイラー膜(6 μ m厚)のチェンバー窓(直径 5mm)を境にして大気中約1mm, 真空中 2 cm であった。照射時でのビーム強度は100~300nAであり、ビーム・スポットは試料面上で直径2mmであった。各試料の測定時間は、前記の分析と同様にリンのピーク面積が5000カウント以上になるように調節され、このための α 線ビームの照射量(BI)は、100~200 μ Cであった。最後にこの測定系のエネルギー分解能は、 ^{55}Fe 線源の 5.9 keV K α X線ピークの半値巾で 170eV であった。

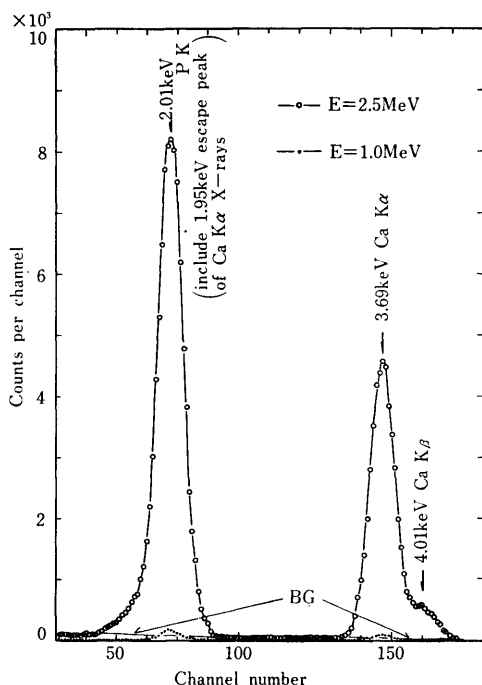


Fig. 1 X-ray spectra of thick powdery HAP sample induced by alpha particle beam of 1.0 and 2.5 MeV. The sample thickness was 0.5 g/cm 2 , and BI 100 μ C.

Ⅲ. 結果および考察

1. α 線ビームのエネルギー

この実験では、0.5g/cm 2 厚のペレット状の粉体試料を用い、1~2.5MeVの α 線ビームに対して同一の試料位置でのX線スペクトルを測定し、カルシウムとリンの K X線ピーク面積と両者のピーク面積比を求めた。得られた結果を Fig. 1 と Fig. 2 に示す。各ピーク面積を計算するためのバックグラウンドのライン (BG) は、Fig. 1 に示した直線に定めた。またリンの KX線ピークは、0.06keV のエネルギー差でカルシウム K α X線の Si(Li) 検出器中で生じたエスケープ・ピークと重なり、スペクトル上での両者の分離は不可能であった。本報ではエスケープ・ピーク面積の寄与は、カルシウムの K α X線の相対エスケープ・ピーク強度 n から見積られた。

リンとカルシウムのピーク面積は、 α 線ビームのエネルギーが高くなるに従って増加し、2.5MeVでのカルシウムのピーク面積は、1MeVでのその69倍であり、リンのピーク面積のそれは約56倍であった。一方 Ca/P ピーク面積比は、同様の傾向を示したが、約2MeVまでの変化は比較的ゆるやかであった。これらの傾向は、 α 線ビームのエネルギーが高くなるに従ってリンとカルシウムのX線発生断面積 8 が増大することと、リンとカルシウムX線の試料中での減衰割合の相異によるものと考えられる。以上の結果から、照射 α 線ビームとしては、ピーク面積の統計誤差から考えれば高エネルギーのビームが望まれる。しかしエ

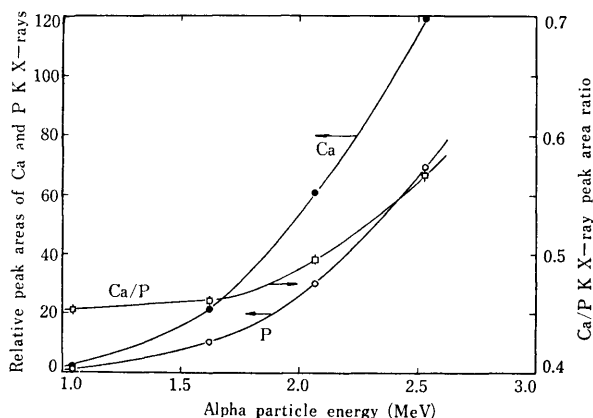


Fig. 2 Relation between relative peak areas or peak area ratio of Ca and P K X-rays and energy of alpha particle beam for thick powdery HAP sample.

エネルギーが高くなると、エネルギーの僅かな変化に対して Ca/P ピーク面積比が大きく変動することから、HAp の Ca/P ピーク面積比の定量には 1~2 MeV の α 線ビームが適していると考えられる。

2. 希釈剤量

7N 硝酸溶液およびホウ酸リチウムの希釈量の異なる液体およびガラス状試料に対して、RI X線励起 X線スペクトルを測定し、Ca/P ピーク面積比を求めた。ガラス試料については、 α 線励起 X線スペクトルも測定され前者の結果と比較された。なお試料の厚さは、後で述べる実験結果から、液体試料では 0.8 g/cm²、ガラス試料では 0.7g/cm² とした。各試料の

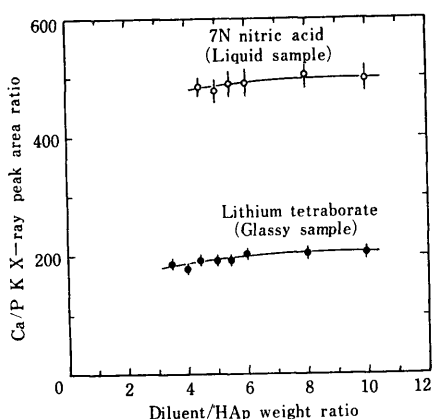


Fig. 3 Relation between Ca/P K X-ray peak area ratio and diluent/HAp weight ratio for liquid and glassy HAp samples obtained from ⁵⁵Fe X-ray excited X-ray fluorescence analysis.

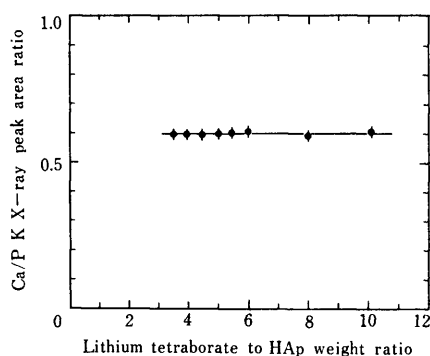


Fig. 4 Relation between Ca/P K X-ray peak area ratio and lithium tetraborate to HAp weight ratio for glassy HAp sample obtained from alpha excited X-ray fluorescence analysis.

希釈剤と HAp の重量比(D/H 重量比と略す)と Ca/P ピーク面積比の関係を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。Fig. 3 の RI X線励起蛍光 X線分析から得られた Ca/P ピーク面積比は、両試料ともに D/H 重量比が大きくなるに従って誤差範囲内であるが増大する傾向を示した。しかし、同一ガラス試料の Fig. 4 に示した α 線励起蛍光 X線分析の Ca/P ピーク面積比は、D/H 重量比の変化に対してほぼ一定値を示した。両図の傾向の違いは次のように考えられる。RI X線励起蛍光 X線分析では、入射 X線の試料中での飛程が α 線に比べて極めて長いため、入射 X線および蛍光 X線のマトリックス効果により Ca/P ピーク面積比が僅かに増加する傾向を示したのに対し、 α 線励起蛍光 X線分析では、 α 線の飛程が極めて短いため、この効果が量的に無視でき Ca/P ピーク面積比が一定値を示したものと考えられる。

以上の結果から、RI X線励起 X線分析法で高精度の Ca/P 分子比を得るためには、D/H 重量比の大きな試料の作製が望まれる。しかし、D/H 比を大きくするとリンとカルシウムの含有量がみかけ上減少するため、X線強度が弱くなり、測定誤差が大きくなって好ましくない。ここでは、液体およびガラス状試料の D/H 重量比を、それぞれ 6, 5 の小さい側に定めた。

3. 試料の厚さ

種々の厚さの液体試料 (D/H=6)、ガラス状試料 (D/H=5) およびペレット状の粉体試料の RI X線励起 X線スペクトルと、電着試料の α 線励起 X線スペク

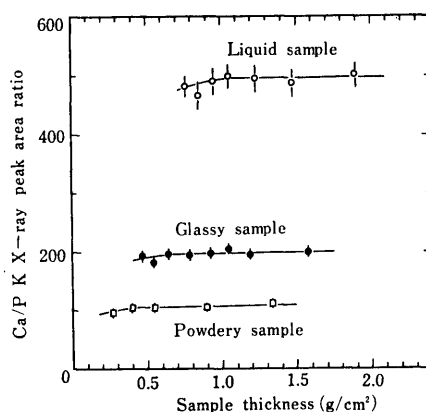


Fig. 5 Relation between Ca/P K X-ray peak area ratio and thickness of powdery, liquid and glassy HAp samples obtained from ⁵⁵Fe X-ray excited X-ray fluorescence analysis.

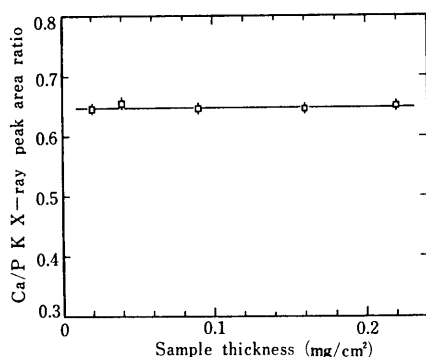


Fig. 6 Relation between Ca/P K X-ray peak area ratio and thickness of powdery electrodeposition HAp sample obtained from alpha excited X-ray fluorescence analysis.

トルが測定された。後者の試料は、1.6MeVの α 線ビームで励起された。各試料のスペクトルから、Ca/Pピーク面積比が計算され、Fig. 5 および Fig. 6 に示す結果が得られた。両図の各試料のCa/Pピーク面積比は、誤差範囲内ではほぼ一定値を示したが、RI X線励起蛍光X線分析の薄い試料で僅かに小さくなる傾向を示した。これは、リン K X線のHAp中での飛程がカルシウムのそれに比べて短かいために生じたものと考えられる。

以上の結果と HAp 量に制限がある場合を考えて、RI X線励起蛍光X線分析用の粉体、液体およびガラス状試料の厚さは、それぞれ約 $0.5\text{g}/\text{cm}^2$ 、約 $0.8\text{g}/\text{cm}^2$ および $0.7\text{g}/\text{cm}^2$ と薄い側に定められた。また α 線励起蛍光X線分析の粉体試料の厚さは、およそ $50\mu\text{g}/\text{cm}^2$ と定められた。

4. バッキング材

前記のバッキング材に対して α 線励起X線スペクトルが測定された。各バッキング材は、グラファイト板上に貼布(1mm厚)され、1.6MeVの α 線ビームで励起された。 α 線ビームの照射量は $200\mu\text{C}$ であった。なおバッキング材のうち絶縁体のは、表面上にカーボンが蒸着された。

各バッキング材の α 線励起X線スペクトルの解析結果と前に述べた3点の総合的な評価から、アクアダックおよびアロンアルファ・バッキング材が選ばれた。すなわち、(1)Fig. 7 に示した両バッキング材のスペクトルでは、HApの分析で問題となるリンとカルシウムのピークがなく、しかも他の不純物元素のピ

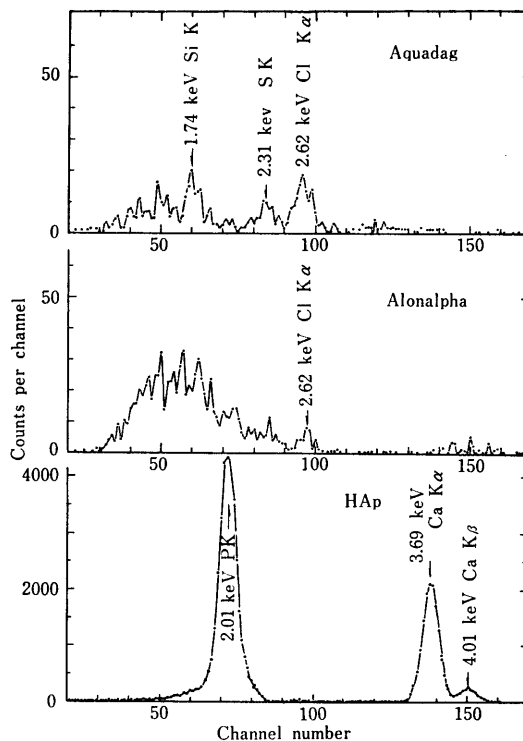


Fig. 7 Comparison of X-ray spectra of backing materials and HAp induced by 1.6 MeV alpha particle beam. The thickness of HAp sample was $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$, and BI $200\mu\text{C}$.

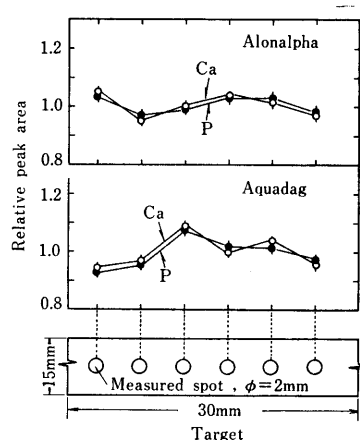


Fig. 8 Relative peak areas of Ca and P K X-rays obtained from X-ray spectra of HAp measured at six spots on the Alonalpha and Aquadag backing materials.

ークも小さく量的に無視できた。参考までに、図中に示した約 $50\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 厚の HAp 電着試料のスペクトル

と比較すると、HApのカルシウム・ピーク位置に相等するアロンアルファの計数値は、HApのその約1000分の1であり、またリン・ピーク位置でのそれは約180分の1であった。(2)電導性について、アクアダックは電導体であるため問題はないが、アロンアルファは絶縁性の接着剤であるためカーボン等の蒸着が必要であった。(3)両バックング材上のHAp粉末の分布状態については、次の実験結果から検討された。すなわち、両バックング材の乾燥直前にHAp粉末を貼布して作製した極めて薄い粉体試料(約 $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$)に対して、直径2mmの α 線ビームでFig. 8に示した試料(15×30mm)上の6点の α 線励起X線スペクトルを測定し、各スペクトル上のリンとカルシウムのピーク面積と両者の面積比を求めた。得られた結果をFig. 8に示す。アロンアルファ上に貼布したHAp試料の6点のリンとカルシウムのピーク面積は、約10%以内で一致した。またアクアダックのそれは約15%であった。なお両者のCa/Pピーク面積比は、3%以内で一致した。このように両バックング材上には、HAp粉末を比較的均一な厚さに貼布できることがわかった。

IV. 結 言

RI X線および α 線励起蛍光X線分析法によりHApのCa/P分子比を定量するための希釈剤量、試料の厚さ等の基礎的な実験条件について検討し、次の結果を得た。

- (1) α 線励起蛍光X線分析法によりHApのCa/P分子比を正確に測定するためには、1~2MeVの α 線ビームが適している。(本報の実験では、1.6MeVの α 線ビームを用いた。)
- (2) 液体およびガラス試料の希釈剤とHApの重量比は、液体試料の7N硝酸溶液希釈剤に対して6に、ガラス状試料のホウ酸リチウムに対して5に定められた。
- (3) RI X線励起蛍光X線分析用の試料の厚さは、今

回の実験結果とHAp量に制限がある場合を考えて、粉体試料では約 $0.5\text{g}/\text{cm}^2$ 、液体試料では約 $0.8\text{g}/\text{cm}^2$ およびガラス状試料では約 $0.7\text{g}/\text{cm}^2$ に定められた。また α 線励起蛍光X線分析用の薄い粉末試料では、約 $50\mu\text{g}/\text{cm}^2$ に定められた。

- (4) アロンアルファおよびアクアダックは、極めて薄いHAp粉末試料の α 線励起X線分析に適したバックング材であった。

本論文の一部は、第21回放射化学討論会(昭和52年10月6日、於辰口)において発表した。

本実験は、京都大学原子炉実験所で行った。その際、御便宜を図って下さいました同実験所のホットラボ設備部門の方々から感謝の意を表わします。RI X線励起蛍光X線分析装置の使用にあたり御世話になった東村武信教授ならびに薬科哲男氏に感謝します。

Van de Graaff 加速器および計測装置の使用にあたり御指導を賜った京都大学工学部の向坂正勝教授をはじめグループの方々に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 二ノ宮節夫：日整会誌，44，67 (1970)
- 2) MAZIERE, B., COMAR, D., KUNTZ, D.: J. Radioanal. Chem., 37, 357 (1977)
- 3) IWATA, S., MIZUMOTO, Y., NOMURA, K.: Ann. Rep. Res. Reactor Inst. Kyoto Univ., 12, 33 (1979)
- 4) 岩田志郎，水本良彦，笹島和久：第21回放射化学討論会要旨集，2CO1，196 (1977)
- 5) FUJINO, O.: Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 5, 1455 (1975)
- 6) 水本良彦，岩田志郎：本誌 (1979)
- 7) MIZUMOTO, Y., IWATA, S.: Research Report Faculty Sci. Tech. Kinki Univ., 15 (1980)
- 8) 塩川孝信，鍛冶東海：日本原子力学会誌，18，7，269 (1976)