

(1) PHITS 及び DCHAIN-SP, DV-X α を用いた原子炉中性子場の MRI 造影剤 Gd-DTPA に対する中性子放射化メカニズムの基礎検討

徳島大学大学院医歯薬学研究部 松本（川口） 絵里佳, 阪間 稔, 濱邊 大, 神谷 慶和,
森本 真壽

徳島大学放射線総合センター 桑原 義典

近畿大学原子力研究所 若林 源一郎, 稲垣 昌代

1 緒言

本研究グループは、これまで金属箔（金箔を中心とした各種金属箔の適用）による箔放射化法を基盤とした原子炉内外の中性子束密度を実験的に評価し、さらにモンテカルロシミュレーション計算コード PHITS による中性子場の数値実験による補完的な評価を行ってきた。これまでの緻密な原子炉内部の中性子場を仮想空間に再現できる数値実験的な環境を整え、かつ本共同研究利用における中性子照射実験環境も整備されていることから、新たな医学応用研究への段階として MRI 造影剤に含有するガドリニウム (Gd) に焦点をあてる。ガドリニウム試料に対する放射化特性を、箔放射化法による実測とモンテカルロシミュレーション計算 (PHITS) による放射線輸送計算及び放射化量評価 (DCHAIN-sp) を系統的に調べることが本年度の研究目的である。ここで焦点をあてた原子番号 64 番のガドリニウムは、その同位体である Gd-157 において天然の安定同位体元素の中で最も大きな熱中性子捕獲断面積 (254,000 barn) の特性を有しており、ホウ素の中性子捕捉療法 (BNCT) と同様にガドリニウム中性子捕捉療法 (GdNCT) として寡黙な研究が進んでいる。様々な形態のガドリニウム含有の原子炉照射サンプルを準備し、原子炉照射を行いゲルマニウム半導体検出器による放射化分析と、それと同じく Pu-Be 中性子線源による放射化実験と PHITS 計算の放射化計算評価計算を主な研究実験項目として、本年度の共同利用研究を行った。この原子炉照射と中性子線源照射と異なる体系で実験を行った背景には、今期途中で発生した減速材制御棒 (シューティングロッド) の制御システム (制御モーター) 故障が原因となっている。

2 実験：ガドリニウム試料の原子炉・中性子線源照射とその放射化特性

2.1 ガドリニウム試料の調整

本実験で対象としたガドリニウムは、Gd (gadolinium), 原子番号 64 番, 原子量 158.925, 希土類元素群の中間に位置する。照射試料は様々な形態のものを準備し、その放射化特性を探索することとした。それら形態の原材料には、1) 固体試料 (市販試薬の硝酸ガドリニウムで結晶性粒状), 2) その固体試料から硝酸溶液で溶解させた溶液試料, 3) ICP-MS や ICP 発光分析での無機分析で常用される標準溶液, の 3 種類を準備した。市販試薬の硝酸ガドリニウム六水和物は、和光純薬から販売されている硝酸ガドリニウム六水和物 $Gd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (式量 451.36, 070-02682 10°C 以下の暗所保存, 白色結晶粒, 99.5% 純度, 25 g) を使用した。1) の固体試料は、なるべく円柱形状に近い 2 mL 容量の PP マイクロチューブに、その硝酸ガドリニウム六水和物を 0.142 g を秤量し封入した。2) の溶液試料は、Gd 0.1 mol/L 溶液濃度相当となるように、まず最初にストック溶液の作製で、ジーエルサイエンス社製高純度ポリプロピレン製分解チューブ 50 mL DigiTUBEs (デジチューブ) に、0.464 g の硝酸ガドリニウム六水和物を秤量した。この重量には、Gd の物質量が 0.001028 mol に相当するので、これに 0.2 M HNO_3 溶液 (関東化学 Ultrapure-100 硝酸 1.42 製品番号 28163-5B 500 mL から、メルクミリポア超純水製造装置 Direct-Q UV 8 から供給される超純水 18.2

MΩ-cm 以上を用いて調整した溶液で、ICP-MS 分析相当である。) の 9.142 g を加えて溶液調整した。このストック溶液は、Gd 相当で 0.111 mol/L の溶液濃度となっている。このストック溶液から 1 mL を分取して、1) と同様に 2 mL 容量の PP マイクロチューブに封入した。3) の ICP-MS 標準溶液には、SPEX 社製 CertiPrep CLARITAS PPT Gadolinium 1 mg/L 製品番号 Gd[7440-54-2] 125 ml in 2% HNO₃ の原液から 1 mL (1.041 g 重量相当) を分取し、同様の 2 mL 容量の PP マイクロチューブに封入し照射試料とした。さらに、中性子束密度モニター用試料には、これまで同様のマイクロチューブに、1×1 cm² 正方形で、100 μm 厚さの金箔を封入した。

2.2 原子炉照射の状況

図 1 に、原子炉照射時における、それらガドリニウム試料をアルミアングルステイ（炉心照射用支持台）に配置したときの模式図及び写真を示している。

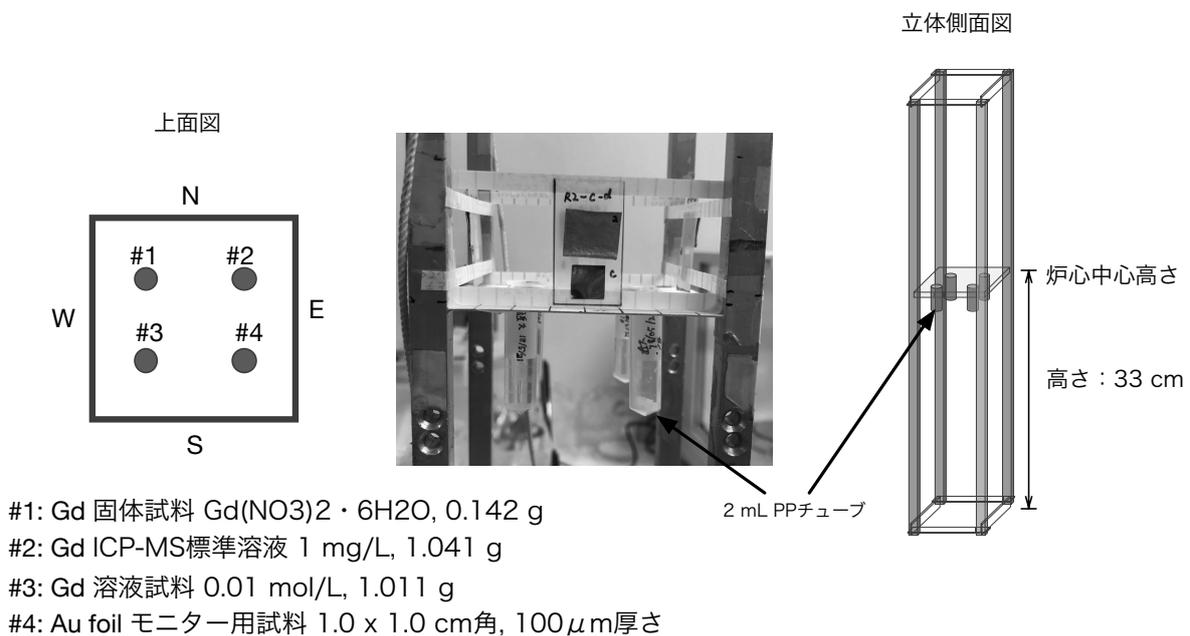


図 1 様々な形態のガドリニウム試料に対して、炉心中心部へ装填するときの炉心照射用アルミニウム支持台への設置状況

2018 年の 5 月 21 日 AM 11:09 に原子炉での 1 W 運転照射を開始し、その日の 16 時 30 分に照射を終了し、合計 5 時間 21 分の照射を行った。この間、炉心脇に設置した空間線量率測定装置の Radi PA-1100 (Bluetooth 通信機能付き) によるデータ取得から、原子炉運転時の全時間帯において、空間線量率推移変動は常時 0.60 (μSv/h) の一定値を示していた。照射運転前後のバックグラウンドレベルの空間線量率約 0.08 (μSv/h) 程度であった。照射終了後、直ちに炉心から照射用アルミニウム支持台を取り出して、隣接の測定室に設置しているゲルマニウム半導体検出器による各形態のガドリニウム試料、PP 製マイクロチューブの各サンプルに対してガンマ線スペクトロメトリーを行った。

2.3 Pu-Be 中性子源照射の状況

本年度、二回目の共同利用実験では、今期中で発生した減速材制御棒の故障影響により、原子炉中性子による照射を断念し、Pu-Be 中性子線源 (100 mCi) の照射実験に切り替えた。照射試料

は、前述した様々な形態のガドリニウム試料と同じものとし、中性子線源からの距離を各試料で同一としたかったので、約8 cm直径のガムテープ芯を用いて、図2に示した様子で配置させた。

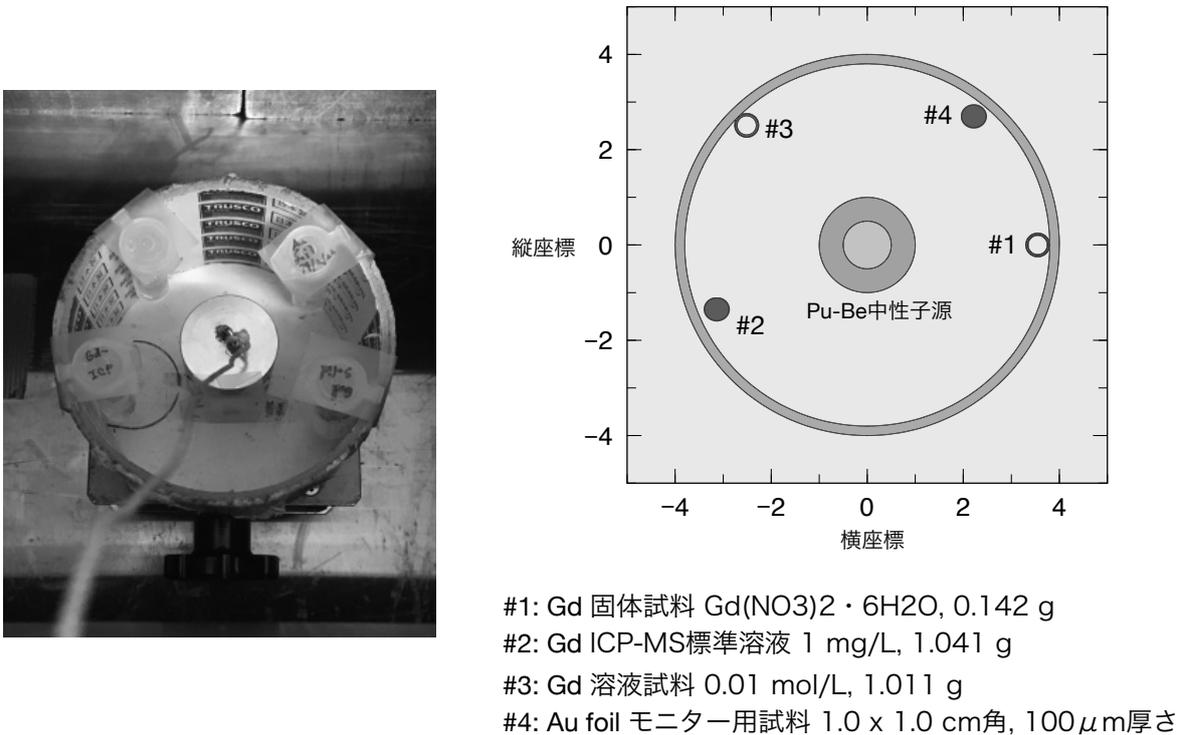


図2 Pu-Be 中性子線源 (100 mCi) の照射実験における様々な形態のガドリニウム試料の配置図と設置状況写真

2.4 新旧ゲルマニウム半導体検出器による放射化試料のガンマ線スペクトロメトリー

これまでの共同利用実験において、箔放射化法による金属箔の放射化測定では、ゲルマニウム半導体検出器が必須である。原子炉建屋である管理区域内の測定室の検出器を長らく使用してきた。しかし、MCAの不具合及び検出器自体の経年劣化が積み重なり、当該年度二回目の共同利用実験から新しい検出器 (2018年度導入, ミリオンキャンベラ社製同軸型 GC-2018, 相対効率20% Ge結晶サイズが直径62.0 mm, 長さ31.5 mm, 検出面材質1.5 mm厚さのアルミニウム) の利用が可能となった。そこで、新しいゲルマニウム半導体検出器に関して、本研究グループで所持している各種標準線源を用いて全般的な検出校正に臨んだ。また、制御兼解析ソフトウェアも更新されており、比較的新しいアドフューテック社製 Prime Spectrum User Interface version 2.1.3.0を採用していることから、このソフトウェアに係わる各種検出器設定を理解するための習得に励んだ。

2.5 PHITS と DCHAIN-sp によるガドリニウム試料の放射化特性評価

今回、Pu-Be 中性子源のガドリニウム試料の放射化特性を検証するために、PHITS 計算とその接続計算となる放射化計算の DCHAIN-sp によって、その放射化特性を調べた。PHITS⁶⁾ は、version 3.13 で、DCHAIN-sp⁶⁾ は、version 3.12 を使用した。計算体系の PHITS 入力パラメータ記述では、中国核能研究所の核融合開発グループの FDS Team⁷⁾ が提供している SuperMC の一部機能を使用した。

2.6 結果と考察

原子炉照射済みの各種形態のガドリニウム試料のガンマ線スペクトロメトリー解析において、その中の一番最初の測定試料に固体試料を選択し、照射終了後の11分後(16時41分)にガンマ線スペクトロメトリー測定を開始した。図3は、その時取得した、測定時間(ライブタイム)621.6秒のガンマ線スペクトルを表している。この時の測定試料と検出面との距離は0cmで、マイクロチューブを検出面に密着させ、チューブ内の固体試料位置が、検出面の中心になるよう配置させた。図3のガンマ線スペクトルの725チャンネル付近、 $E_\gamma = \sim 364$ keV付近に、顕著なピークを検出することができた。

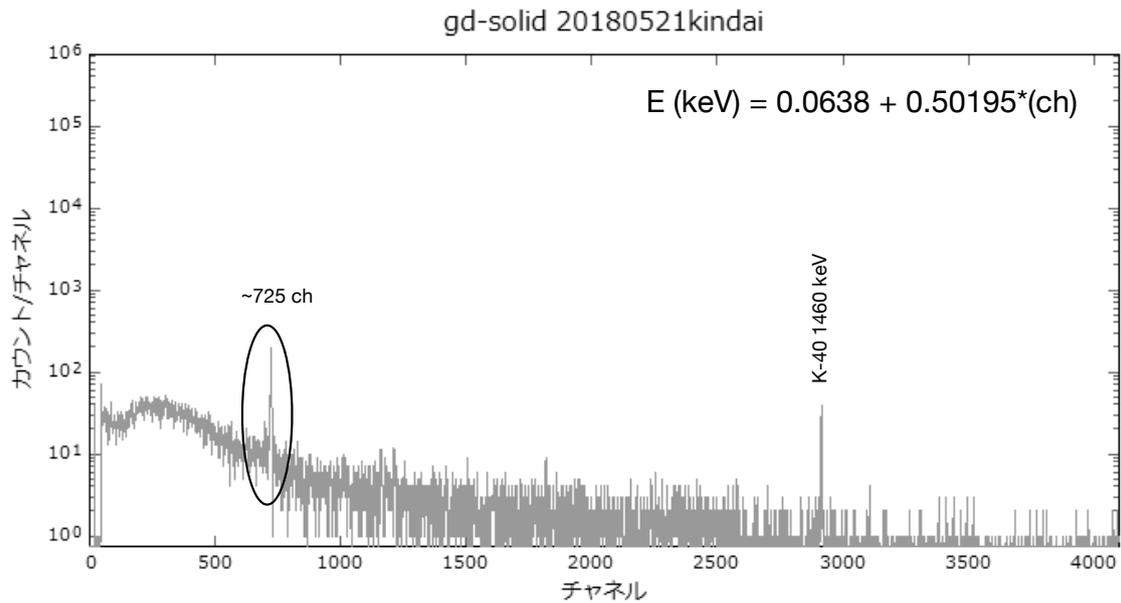


図3 ガドリニウム固体試料のガンマ線スペクトル(原子炉照射終了から11分後、5月21日16時41分に測定スタートして、測定時間621.6秒)

図4には、そのガンマ線ピーク付近を拡大して表示させたガンマ線スペクトルを表している。

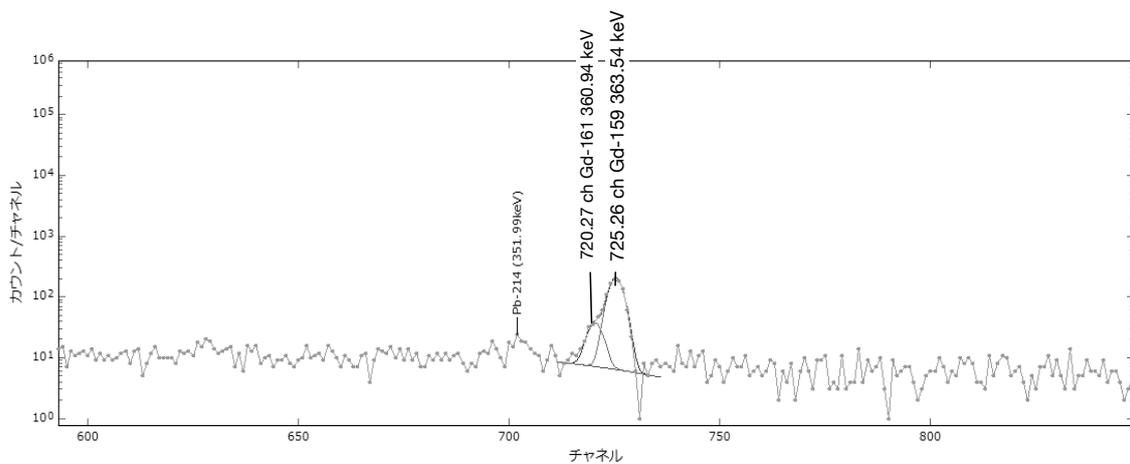


図4 ガドリニウム固体試料に対して725ch付近を拡大したガンマ線スペクトル

このピークから、ややブロードに広がっていることが確認できたので、新しく導入されたガン

マ線スペクトロメトリ解析ソフトウェアの Prime のピークサーチ解析機能を適用させた。Prime 及び PrimePLUS-G では、一般的なピークサーチ解析である平滑二次微分法に加えて、Residual Search 機能⁸⁾を搭載しており、平滑二次微分法では捉えにくい隣接したガンマ線エネルギーを持つピークで肩や裾が存在するような場合、偽ピークであるか無いかを判定する弁別技術の特殊なピークサーチ解析を使用することができる。図4には、その Residual Search 機能により、低エネルギー側 (720 ch) にピークがあることを判定した結果を得た。この Residual Search 機能の結果、725.26 ch で $E_\gamma = 364$ keV のピークと 720.27 ch で $E_\gamma = 361$ keV のピークを検出することができた。各ピークの計数率解析で、前者で 1.39 cps、後者で 0.21 cps であることを導出した。この固体試料の測定後、照射終了から 25 分後に次の測定試料のガドリニウム溶液試料 (Gd 0.111 mol/L 相当) を、ガンマ線スペクトル測定に供した。前述の固体試料と同様で、この溶液試料のガンマ線スペクトロメトリ解析では、725 チャンネル付近、 $E_\gamma = \sim 364$ keV 付近のガンマ線ピークを確認でき、この結果を図5にガンマ線スペクトルデータの該当するピーク付近を拡大した状況を表している。

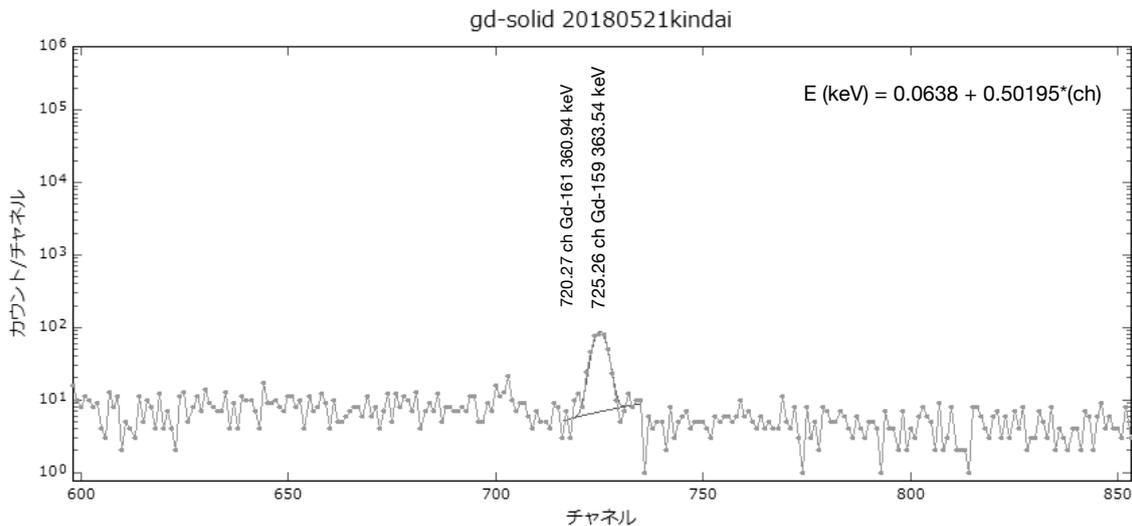


図5 ガドリニウム溶液試料 (Gd 0.111 mol/L 相当) における 725 ch 付近を拡大したガンマ線スペクトル (原子炉照射終了から 25 分後、5 月 21 日 16 時 55 分に測定スタートして、測定時間 604.2 秒ライブタイム)

このピーク解析から、725.17 ch の $E_\gamma = 364$ keV に対して、その計数率を調べたところ固体試料のそれよりも約半分の 0.537 cps で、固体試料のピーク解析で検出されていた低エネルギー側の隣接ピーク ($E_\gamma = 361$ keV) が、今回検出されず $E_\gamma = 364$ keV の高いエネルギーピークのみが検出された。

この固体試料について、照射終了から約二日後、本学のゲルマニウム半導体検出器でガンマ線測定を行い、そのガンマ線スペクトロメトリ解析したところ、 $E_\gamma = 364$ keV のガンマ線ピークのみが検出され、 $E_\gamma = 361$ keV は同様に検出されなかった。これら一連のガンマ線スペクトロメトリ解析結果から、ガドリニウムの安定同位体と原子炉中性子 (熱中性子) による (n, γ) 反応で生成される核種の類推と、図6のガドリニウム同位体周辺の核図表と表1の Gd-159 と Gd-161 の核データに基づいて考察する。

Tb-154 *22.7h 21.5h *9.994h	Tb-155 5.32d	Tb-156 5.35d *1.02d *5.3h	Tb-157 71y	Tb-158 180y *10.70s	Tb-159 100	Tb-160 72.3d	Tb-161 6.89d	Tb-162 7.60m	Tb-163 19.5m
Gd-153 240.4d	Gd-154 2.18	Gd-155 14.80 *31.97ms	Gd-156 20.47	Gd-157 15.65	Gd-158 24.84	Gd-159 18.479h	Gd-160 21.86	Gd-161 3.66m	Gd-162 8.4m
Eu-152 13.517y *9.3116h *1.6h	Eu-153 52.19	Eu-154 8.601y *46.3m	Eu-155 4.753y	Eu-156 15.19d	Eu-157 15.18h	Eu-158 45.9m	Eu-159 18.1m	Eu-160 38s	Eu-161 26s

図6 ガドリニウム同位体周辺の核図表⁴⁾

表1 ガドリニウム (Gd-159 と Gd-161) の核データ³⁻⁵⁾

Nuclide	γ -ray energy (keV)	Intensity (%)	Decay mode	Half-life	
¹⁵⁹ Gd	58.00	2.49	β^-	18.479 h	
	348.28	0.24	β^-		
	363.54	11.78	β^-		
	-----	-----	-----		-----
	17.1	4.7	IT		
	50.7	2.35	IT		
¹⁶¹ Gd	67.8	35.8	IT	3.66 m	
	102.31	13.87	β^-		
	314.92	22.69	β^-		
	360.94	60.05	β^-		

表1中で示されている Gd-159 の $E_\gamma = 363.54$ keV と、Gd-161 の $E_\gamma = 360.94$ keV が、それぞれ測定されたガンマ線エネルギーに相当していることが示唆され、それぞれの半減期が、18.479 h と 3.66 m であることから、今回の測定結果で、照射後の早い段階で測定できた固体試料には、 $E_\gamma = 361$ keV のガンマ線ピークが検出されて、その後の測定では時間の経過が進み、全て壊変してしまった状態、つまり decay out して、検出限界を下回ったと判断できる。このことから Gd-159 と Gd-161 が、(n, γ) 反応により生成されたことが確かめられた。また、ICP-MS 分析用の標準溶液については、それらのガドリニウム同位体を検出することができなかった。このことから、近大原子炉の熱中性子束密度は、これまでの金箔の箔放射化実験で確認している 1×10^7 cm² s⁻¹ 程度であることと、ガドリニウム含有の ICP-MS 分析用標準溶液濃度の 1 mg/L (1 ppm) は、かなり低い濃度レベルに対して、前述のガドリニウム固体試料と溶液試料と比較して Gd-159 と Gd-161 の生成量がかなり低いと判断される。同様な類推が Pu-Be 中性子源の結果においても示唆され、その熱中性子束密度レベルが原子炉中性子よりも、さらに約 4 桁ほど下がる状況に起因し、全ての形態のガドリニウム試料に対して、照射直後ならびにその後の本学でのガンマ線スペクトロメトリー解析結果からでも、Gd-159 と Gd-161 の生成が低く、ゲルマニウム半導体検出器の検出特性である検出限界に到達できない状況であったと実験結果から確認できる。

次に、このような実験結果を検証するために、Pu-Be 中性子源の照射体系において PHITS と DCHAIN-sp による放射化特性の結果と考察について述べる。図7は、PHITS 計算で得られる Pu-Be 中性子源から放出される中性子線のシミュレーション輸送分布と、線源中心と線源を梱包するステンレス材に対する中性子エネルギースペクトルを表している。

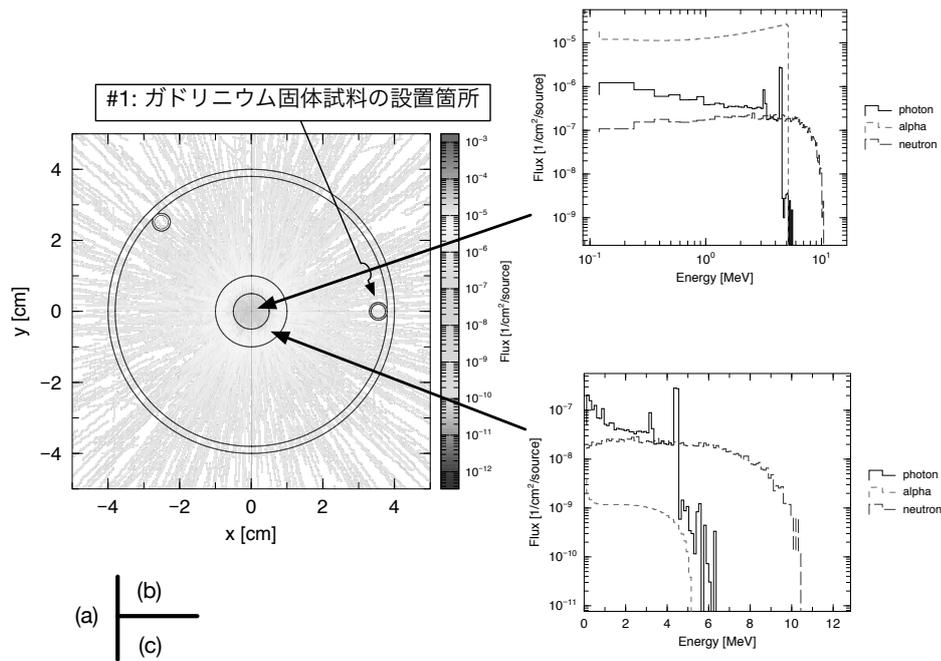


図7 PHITS 計算で得られる Pu-Be 中性子源から放出される中性子線のシミュレーション輸送分布と、線源中心と線源を梱包するステンレス材に対する中性子エネルギースペクトル

図中の (a) は、上面からの体系図で中心に位置する Pu-Be 中性子線源から放出される中性子成分のみの飛跡分布を表している。(b) 及び (c) は、Pu-Be 線源自体の領域内及び、その線源を梱包するステンレス製容器内を占めるそれぞれの中性子、光子、アルファ線成分のエネルギー分布スペクトルを表している。この図 (a) 内で示されているガドリニウム固体試料 (#1) を模擬したポイント箇所が、本実験での実測位置と同一の場所にある設定となっている。そのポイント箇所における中性子束密度は、Pu-Be 中性子線源付近のそれと比べても非常に低い値であることが確認できる。今回の PHITS 計算による中性子発生から輸送に係わる過程で、その接続計算により DCHAIN-sp で計算された放射化量を調べてみると、実測と同一箇所のガドリニウム固体試料の位置する領域で、この中性子源による放射化で生成される核種を一覧として得ることができた。その結果一覧を表2に総括する。これは、約12時間の照射直後、ガドリニウム固体試料内で生成される核種を放射能強度と全体放射能に占める割合が高い順に一覧にしている。このシミュレーション評価計算から、本実験により Pu-Be 線源の中性子放射化実験において主要な生成核種群の Gd-159 と Gd-161 の生成放射能が、数ベクレルよりも低い値を示し、これに本実験で使用しているゲルマニウム半導体検出器の $E_{\gamma} = 364 \text{ keV}$ 付近の検出効率から類推し、概ね検出限界以下であることの妥当性が確かめられた。今後は、Pu-Be 中性子源の PHITS 及び DCHAIN-sp 計算評価だけに留まらず、原子炉中性子場をシミュレーション計算空間に再現することで、今回、実測できた Gd-159 と Gd-161 の生成量評価を検証することが重要である。

表2 DCHAIN-sp 評価計算の出力結果で、Pu-Be 中性子線源の照射に伴う生成核種の一覧。照射終了直後、図7で示される#1 ガドリニウム固体試料の領域において生成される核種とその生成放射能評価を表している。

生成核種	生成放射能 (Bq)	全放射能の占める割合 (%)
Gd159	1.8523	59.53
Gd161	1.1456	36.82
Tb161	5.5875×10^{-2}	1.80
Gd152	5.1112×10^{-2}	1.64
Eu158	2.3559×10^{-3}	0.08
Sm155	1.5150×10^{-3}	0.05
H 3	8.4310×10^{-4}	0.03
Sm157	5.5848×10^{-4}	0.02
Eu157	4.3629×10^{-4}	0.01
Sm153	3.4272×10^{-4}	0.01

3 結論

今回の原子炉及びPu-Be 中性子源の照射実験の結果から、ガドリニウム同位体の(n,γ)反応によって生成される核種のうち、当該ゲルマニウム半導体検出器のガンマ線スペクトロメトリー解析で検出できたのは、Gd-159とGd-161であり、その妥当性を粒子・放射線挙動解析モンテカルロシミュレーション計算のPHITSとその接続計算によるDCHAIN-spの放射化量評価計算により確かめることができた。今後、この中性子場を応用することでMRI造影剤Gd-DTPAや中性子捕捉療法のカドミウムを適用するGdNCTへの基礎的研究へPHITS及びDCHAIN-spのシミュレーション評価計算も含めた多様な基礎データを適用できると示唆される。

謝辞

本共同研究活動において、長時間の原子炉運転やPu-Be 中性子線源の取扱い準備、必要備品の貸出しに際し、多大なるご協力ならびに便宜を図って下さいました、近畿大学原子力研究所のスタッフの皆様、大阪大学工学系研究科担当事務の皆様には厚く御礼を申し上げます。今後ともどうかよろしくお願い致します。

参考文献

1. Hughes, D.J. and Harvey, J.A., Neutron Cross Sections , U.S. ATOMIC ENERGY COMMISSION DOCUMENT, McGRAW-HILL BOOK COMPANY, Inc., New York, (1955).
2. 近畿大学原子炉実習テキスト.
3. 岡本力, 湊太志, 小浦寛之, 岩本修, WWW核図表インターフェイスの改良, JAEA-Data/Code 2015-029, DOI:10.11484/jaea-data-code2015-029.
4. M.B. Chadwick, M. Herman, *et al.*, ENDF/B-VII.1 Nuclear Data for Science and Technology: Cross Sec-

tions, Covariances, Fission Product Yields and Decay Data, NUCLEAR DATA SHEETS, 112(12) 2887-2996 (2011).

5. R. B. Firestone and V. S. Shirley, *Table of Isotopes, 8th ed.* (John Wiley & Sons, New York, 1996).
6. Sato, T., *et al.*, Particle and Heavy Ion Transport Code System PHITS, Version 2.52, J. NUCL. SCI. TECHNOL. **50**(9), 913-923, (2013).
7. Wu, Y., FDS Team., CAD-based Interface Programs for Fusion Neutron Transport Simulation., FUSION ENGINEERING AND DESIGN 84, 1987-1992, (2009).
8. 株式会社アドフューテック, MCA エミュレーションプログラム Prime オプション Ge 検出器による γ 線核種分析プログラム/PrimePLUS-G 仕様説明書改訂番号 1.7 (2018).