

研究論文

006 α 線励起螢光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

—電着法による非破壊粉体カルシウム-ハイドロオキシアパタイト
ターゲットの作製—

水本良彦*, 岩田志郎**

**A Study on the Determination of Ca/P Molar Ratio
in Calcium-Hydroxyapatite by Alpha Excited X-Ray
Fluorescence Spectrometry**

**—Preparation of Nondestructive Powdery
Calcium-Hydroxyapatite Target by
Electrodeposition Method—**

By Yoshihiko MIZUMOTO* and Shiro IWATA**

(Received September 29, 1979)

Nondestructive powdery calcium-hydroxyapatite (HAp) target was prepared by electrodeposition method. The powdery HAp was deposited on the copper electrode plate of cathode in the electrodeposition solution such as ethyl alcohol, methyl alcohol, etc. The experiments were carried out as functions of different electrodeposition solution, ethyl alcohol concentration, distance between anode and cathode, electrodeposition time and HAp amount added in bath, and distribution of HAp on the copper electrode plate obtained from each experiment was investigated by alpha excited X-ray fluorescence analysis. Ca/P molar ratio of thin HAp target prepared with this method was determined by alpha excited X-ray fluorescence spectrometry.

The nondestructive HAp targets of thickness in the range of $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ to $10 \text{mg}/\text{cm}^2$ were easily prepared with comparatively simple apparatus. The HAp on the copper electrode plate was uniform thickness over $15 \times 20 \text{mm}$ copper plate within 5%. The Ca/P molar ratio of HAp was 1.64 ± 0.05 , which agreed well with stoichiometric value of 1.67 in HAp within standard deviation.

KEYWORDS

nondestructive powdery calcium-hydroxyapatite target, electrodeposition method, experimental conditions, Ca/P molar ratio, alpha excited X-ray fluorescence spectrometry.

* 理工学部原子炉工学科

** 京都大学原子炉実験所

I. 緒 言

カルシウム-ハロ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ー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, 合成した HAp の Ca/P 分子比を α 線励起蛍光X線分析法などにより定量し, その結果の一部を発表した³⁾。この実験では, HAp 粉末をホウ酸リチウムで融解して作製したガラス状ターゲットおよび HAp 粉末を硝酸で溶解の後バッキング上に滴下乾固して作製したターゲットを用いて定量され, 比較的良好な結果を得た。本報では, この研究の一環として, 電着法から極めて薄く, しかも均一に分布した非破壊 HAp 粉末ターゲットの作製を試みた。ここに, 詳細な電着条件の検討の結果および α 線励起蛍光X線分析法で定量された電着 HAp ターゲットの Ca/P 分子比について報告する。

II. 実 験

1. 電着実験

電着条件の検討のために用いた HAp は, 市販(半井化学)の HAp を沈降法で分けた300メッシュ以上の粒度のもので, これらは, 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で乾燥して実験に用いた。電着実験は次のように行なわれ

た。HAp の一定量と 60ml のエチルアルコールなどの有機溶質の電着液を電解槽(100ml用ビーカー)に取り, マグネティック・スターラーで十分攪拌した。次にマグネティック・スターラーを停止し, 5分間放置して電着液が静止した後, 銅板電極(15×20mm)を挿入し, 直流高電圧安定化電源で通電しながら銅板電極上に HAp 粉末を電着した。実験は, 電着液種, エチルアルコール濃度, 電極間距離, 印加電圧, 電着時間および電解槽中の HAp 量をパラメーターとして Table 1 に示した条件下で行なわれ, それぞれの電着率が次式から求められた。

$$\text{電着率(\%)} = \frac{\text{銅板電極上に電着したHAp量(mg)}}{\text{電解槽中に加えた HAp 量(mg)}} \times 100$$

式中の銅板電極上の HAp 量は, 電着の後, 通電の状態で電着液から取り出した銅板電極を乾燥し, その後直示天秤で秤量して得た。

2. α 線励起蛍光X線分析

ターゲットは, 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)上に取り付けられ, Van de Graaff 加速器で加速された 1.6MeV の α 線ビームで励起された。X線スペクトルは, チェンバー外の大気中に置かれた Si(Li) 検出器(堀場製作所, 10.5 mm²×3mm Li 厚)と波高分析器(Nuclear Data)で測定された。ターゲット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, チェンバー中 18cm, 大気中約 1mm であった。照射時のビーム強度は, 100~200nA であり,

Table 1. Experimental conditions

Exp. No.	Electro-deposition solution	Electro-deposition solution (%)	Anode-cathode (cm)	Applied voltage (V)	Electro-deposition time(min)	HAp in bath (mg)
1	Various	99.5% up	1.6	500	3	20
2	Ethyl alcohol	Various	1.6	500	3	20
3	Ethyl alcohol	99.5% up	Various	500	3	20
4	Ethyl alcohol	99.5% up	1.6	Various	3	20
5	Ethyl alcohol	99.5% up	1.6	500	Various	20
6	Ethyl alcohol	99.5% up	1.6	500	3	Various

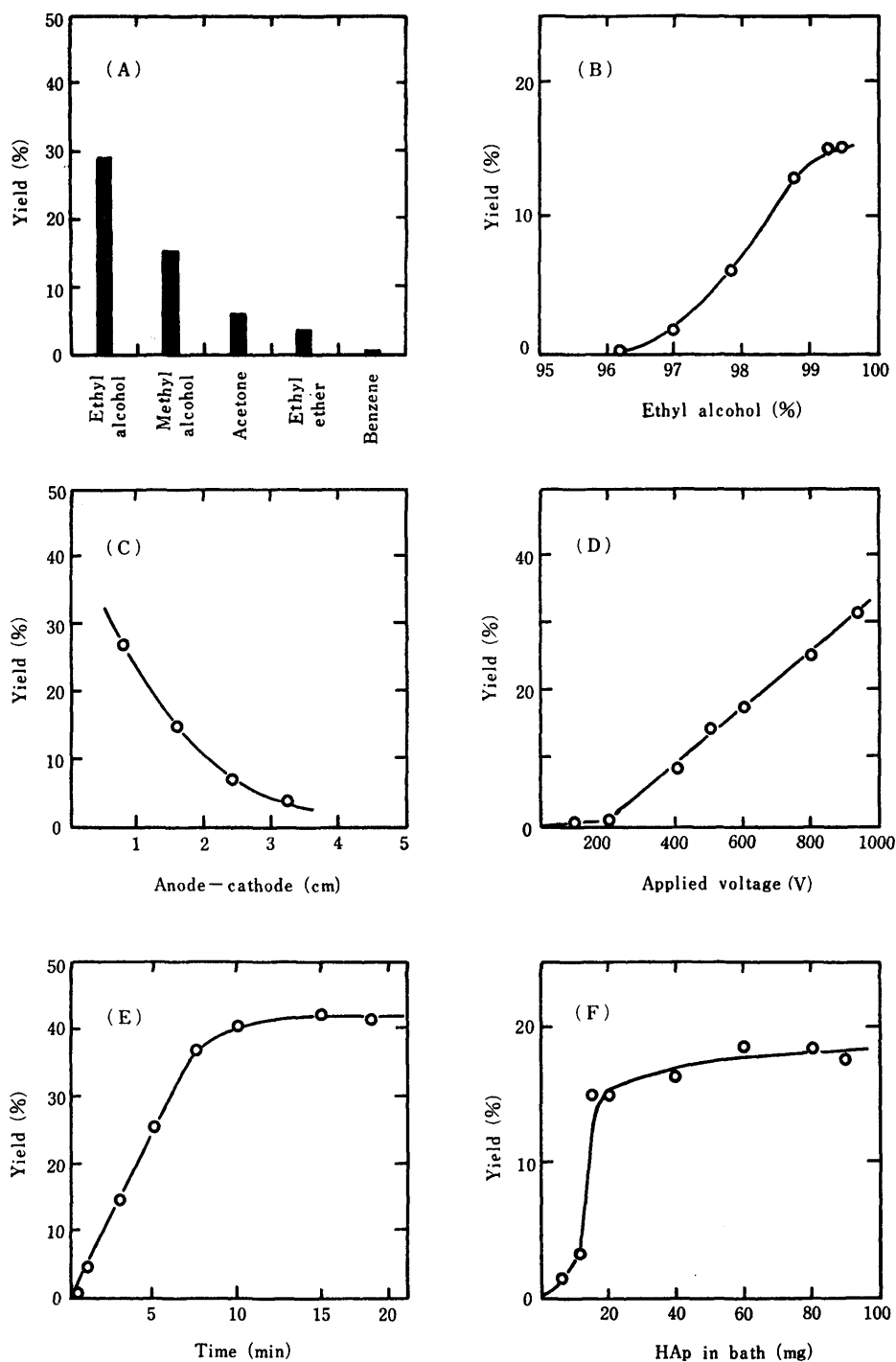


Fig. 1 Effects of different electrodeposition solution (Fig. 1 (A)), ethyl alcohol concentration(B), distance between anode and cathode(C), applied voltage(D), electrodeposition time(E) and HAp amount added in bath(F) on the yield of HAp on the copper electrode plate in cathode. The experimental conditions showed in Table 1.

ビーム・スポットは、ターゲット上で直径 2mm であった。また α 線ビームの照射量 (BI) は、X線スペクトルのカルシウム又はリンのピーク面積が統計誤差を考慮して5000カウント以上になるように定められた。

III. 結果および考察

1. 電着条件の検討

Table 1 に示した実験条件下で電着実験を行い Fig. 1 に示す結果を得た。その結果、HAp は、陰極銅板上に電着され、陽極銅板上への電着率は陰極銅板上のその1%以下であった。これは、中性の電着溶液中で HAp 粉末がカルサイトと同様に正の電荷⁹⁾をもつためと考えられる。また HAp は、陰極銅板上の対陽極面 (前面) と裏面の両面に電着されたが、裏面への電着量は、前面の約3分の1であった。さらに裏面の HAp の分布は、銅板上の周囲で厚くなる傾向を示した。しかし、前面上の HAp は、裏面に比べ銅板全面にわたって均一な厚さであった。これらの結果から、Fig. 1 の縦軸は、前面のみに対する電着率を示した。

次に Fig. 1 (A)~Fig. 1 (F) に示した各実験結果について述べる。(1)電着液の効果: Fig. 1 (A)は、5種類の有機溶質の電着液に対する電着率を示した。電着率は、エチルアルコール>メチルアルコール>アセトン>エチルエーテル>ベンゼンの順で低下した。(2)エチルアルコール濃度の効果: 蒸留水を加えて希釈した各種濃度のエチルアルコールに対する電着率を測定し、Fig. 1 (B)の結果を得た。各種の濃度は、市販の99.5%upのエチルアルコールを99.5%として求めた。電着率は、99.5%エチルアルコールが最も高く、濃度の低下と共に低くなり、96%での電着率は1%以下であった。これは、蒸留水の添加による導電率の増大および水とイオンの生成などが影響しているものと思われる。(3)電極間距離の効果: 8~30mm までの各電極間距離に対する電着率を測定し、Fig. 1 (C)に示す結果を得た。HAp の電着率は、電極間距離が長くなるに従って電界が弱くなるために減少し、30mm での電着率は、8mm でのその5分の1であった。(4)印加電圧の効果: 50~1000V の印加電圧に対して測定され、Fig. 1 (D)に示す結果を得た。HAp の電着率は、200V 以下の印加電圧では極めて低いが、200V 以上の印加電圧では、電

圧の増大と共に直線的に高くなった。200V 以下の傾向は、HAp 粉末の粒度と表面電荷に関係していると考えられる。(5)電着時間の効果: 種々の電着時間に対する電着率を測定し、Fig. 1 (E)に示す結果を得た。HAp の電着率は、約7分まではほぼ直線的に増加したが、約10分以上ではほぼ一定値になった。この飽和の傾向は、HAp 粉末が時間と共に沈降するためと思われる。(6)電解槽中の HAp 量の効果: 最後に電解槽中に加えた HAp 量に対する電着率を測定し、Fig. 1 (F)の結果を得た。HAp の電着率は、電解槽中の HAp 量が 40mg 以上では約18%の一定値を示したが、それ以下の量では HAp の減少に従って低くなった。

次に各実験から得られた銅板上の HAp の分布状態が、次の実験から検討された。まず銅板上に電着された HAp 量が微量である場合の HAp の分布状態は、次の α 線励起蛍光X線分析から検討された。すなわち、直径 2mm の α 線ビームで Fig. 3 に示したターゲット上の8点のX線スペクトルを測定し、各スペクトルのカルシウムとリンのX線ピーク面積と両者のピーク面積比を求めた。一例として、Fig. 1 (D)の印加電圧 100V で得られた約 $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の極めて薄い HAp ターゲットの結果を Fig. 2, Fig. 3 に示す。カルシウムとリンのピーク面積は5%以内で一致し、また両者の面積比は2%以内で一致した。この実験結果から、Fig. 1 に示した約 $50\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下の薄い銅板上の HAp は、比較的均一な厚さで分布していることがわかった。

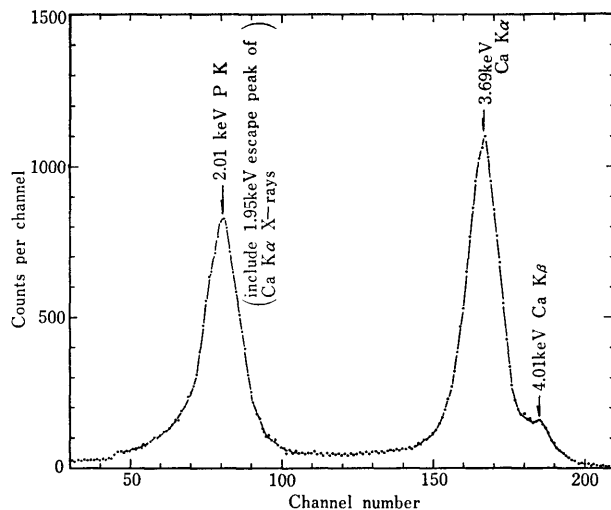


Fig. 2 X-ray spectrum of nondestructive powdery HAp target induced by 1.6 MeV alpha particle beam. The sample thickness was $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$, and BI $100\mu\text{C}$.

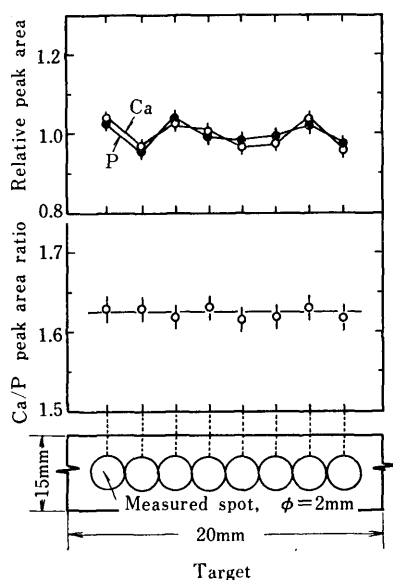


Fig. 3 Relative peak areas and peak area ratio of Ca and P K X-rays obtained from X-ray spectra of HAp measured at eight spots on the target.

次に述べる実験条件下で電着された比較的厚い HAp の分布は、銅板上の周囲で厚くなる傾向を示した。その実験条件は、Fig. 1 (A) のエチルアルコール以外の電着液、Fig. 1 (C) の 8mm の電極間距離、Fig. 1 (D) の 700V 以上の印加電圧、および Fig. 1 (E) の 7 分以上の電着時間である。

以上の電着率と分布に関する実験結果から、本報の実験条件下での電着条件としては、電着液として 99.5% up のエチルアルコール、電極間距離として 10mm 以上、印加電圧として 200~700V および電着時間として 1~7 分が適していることが分った。

2. ターゲットの作製および HAp の Ca/P 分子比

銅板上に電着した状態では、照射時での HAp 粉末の飛散、絶縁性などの問題が生じる。これらを解決するため、本報では、電着した HAp 粉末上にエチルアルコールで十分に希釈したアクアダック溶液を噴霧して分析用ターゲットを作製した。

合成した HAp の電着ターゲットの Ca/P 分子比が α 線励起蛍光 X 線分析法³⁾ により定量された。標準試料のターゲットは、HAp と同様に電着されたり

ン酸三カルシウムを用いた。両者の試料の厚さは、約 $50\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。5 個の HAp ターゲットから得られた Ca/P 分子比の荷重平均値および標準偏差は、 1.64 ± 0.05 で誤差範囲内で HAp の化学量論比 1.67 と一致した。なお標準試料の Ca/P 分子比は、純粋なリン酸三カルシウムが得られなかったため、X 線分析後に同一試料の Ca/P 分子比を中性子放射化分析法³⁾ で定量して得た値 1.54 ± 0.04 を用いた。

IV. 結 言

本報では、電着法から α 線励起蛍光 X 線分析用の非破壊 HAp 粉末ターゲットを得るための詳細な電着条件が検討された。その結果、約 $5\mu\text{g}/\text{cm}^2 \sim 10\text{mg}/\text{cm}^2$ の均一な厚さの非破壊 HAp ターゲットが、比較的簡単な装置で容易に得ることができた。この方法から得られた HAp ターゲットの Ca/P 比は、HAp の化学量論比 1.67 と誤差範囲内で一致した。

本報で得た電着条件は、Table 1 に示した実験条件下での結果であり、電着率は、これらの実験条件によってかなり影響をうける。従ってこの方法からターゲットを得るためには、目的にあった実験条件を予備実験から選定しておく必要がある。特に、本報では検討されなかったが、HAp の粒度によって大きく影響されると思われる。

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ホットラボ設備部門の方々には心から感謝の意を表わします。また 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は感謝します。

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) 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）
- 4) 安部喜也，半谷高久（訳）：“一般水質化学”，421（1976）共立出版