

Title	鉄線量計の一変法（第1報）
Author(s)	中塚, 春夫; 薬師寺, 舜; 佐々木, 穰 他
Citation	日本医学放射線学会雑誌. 1967, 27(6), p. 667-670
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/19689
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

鉄線量計の一変法(第一報)

大阪市立大学医学部放射線医学教室

中塚 春夫, 薬師寺 舜, 佐々木 稷, 山田 竜作, 香川 圭爾

大阪大学医学部中央検査部

林 長 蔵

(昭和42年 1月14日 受付)

A Modified Method of Ferrous Sulphate Dosimetry
(1 st. Report)

by

Haruo Nakatsuka, Kiyoshi Yakusiji, Yutaka Sasaki,
Ryusaku Yamaka and Keiji KagawaDepartment of Radiology, Osaka City University School of Medicine
Chozo Hayasi

Central Laboratory, Osaka University School of Medicine

A modified method of ferrous sulphate dosimetry was demonstrated. The reduction of the ferrous ions was measured as a Fe-TPTZ Complex. The optimal pH of the dosimetry solution was determined to be 3.4-5.8. The change of the optical density of the Fe-TPTZ solution produced by X-irradiation was measured at a wave length of 595 m. There was observed a accurate linear relationship between radiation dose (450 R-3000 R) and the reduction of Fe-TPTZ.

はじめに

硫酸鉄溶液による Fricke dosimeter¹⁾ は放射線生物学や放射線化学に関連して非常に有用である。また、放射線の吸収エネルギーの正確な測定にも役立つ。殊に試料が液体であるから、どんな形状、どんな大いさの測定対象についても、大体の吸収線量を測定し得る利点がある。

この鉄線量計の放射線生物学への応用をはかるべくいろいろ研究を重ねて、第一鉄イオンと鋭敏に反応する TPTZ²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ を発色剤として用いることにより Fricke 線量計を改良しようと試み、一変法として、実用に供し得ることを見出したのでここに報告する次第である。

実験試料および実験方法

A. 水の精製⁶⁾⁷⁾⁸⁾

イオン交換樹脂の純水装置を通した水で、超硬質耐熱ガラス製(ハリオ・ガラス)の蒸溜装置を4組設置して、次の順序でもつて水の精製を行つ

た。

1) 約2~3 lの水に濃硫酸(5 ml/l)と過マンガン酸カリ(0.1g/l)とを加えて第一回の蒸溜を行つた。

2) 第1回の蒸溜した水約2 lに苛性ソーダ(5 g/l)と過マンガン酸カリ(0.1g/l)とを加えて蒸溜する。

3) 第2回で蒸溜し得た水を、そのまま蒸溜する。

4) 第3回で蒸溜した水を、そのまま使用前に再蒸溜して、得られた水を各試料の調製、実験用器具の洗滌に用いた。

蒸溜した水の実受器およびその貯蔵には、超硬質パイレックス・ガラス容器を使用した。

B. 試薬の調製

(1) 硫酸第一鉄(FeSO₄)溶液

特級硫酸第一鉄(FeSO₄·7H₂O) 15.7 g, 塩化ナトリウム(分折用)=NaCl 0.06 g, 硫酸(精密

分折用 H_2SO_4 5 ml を精製した水で 1,000 ml に溶解した。

(2) 3 M 醋酸緩衝液

3 M 醋酸緩衝液 (pH = 7.4) を用いた。

(3) 0.1% TPTZ 溶液

TPTZ [TPTZ 2,4,6-Tris (2-pyridyl)-s-triazine] (Dotite) 0.1 g を約 2 ml の塩酸 (分折用 HCl) にとかし, 更に水を加えて 100 ml とした。

(4) 0.5 N 硫酸液

精密分折用硫酸液を用いた。

C. 照射用器具

照射用試験管は合成樹脂 (ポリエチレン) 製で, 直径 2.0 cm, 壁厚 0.1 cm, 高さ 8 cm, 容量 12 ml で, 使用時に同じ材質のもので蓋をした。

D. 照射方法

硫酸第一鉄溶液を 0.5 N 硫酸で 500 倍に稀釈し, その 500 倍硫酸第一鉄溶液 ($1.12 \times 10^{-4} \text{M}$) を 10 ml ずつ照射用試験管に取って, 次の条件下に X 線照射を行った。

即ち, 東芝製 TX-200 深部治療装置をもって, 200 K V, 20 mA, Filter Cu 0.5 mm + Al 0.5 mm, 半価層 Cu 1.15 mm, 焦点と照射試験管中心点距離 27 cm, 線量率 90 R/min, 照射野 $10 \times 10 \text{cm}^2$ 照射用試験管は, 支持台をもって空中に保持した。又, 線量測定は照射条件下に Universal dosimeter (Siemens 社製) で実測した。

E. 発色および比色測定

照射後, 直ちに照射試料の 1 ml を試験管に取り, 3 M 醋酸緩衝液 1.0 ml, 水 1.5 ml を加えて混和し, 更に 0.1% TPTZ 0.5 ml を加えて発色 (青紫色) させ, 5 分後に日立分光光度計 (Hitachi Spectrophotometer 139) で, 波長 595 μm に於て比色測定した。比色は角型ガラス・セル (light path 1 cm) で行った。

実験成績

A. Fe^{2+} -TPTZ 醋塩の吸収曲線

硫酸第一鉄溶液は TPTZ と醋酸を形成するが, その時の吸収曲線は Fig. 1 に示す如く, 595 μm において最高波長を認めた。

B. 至適 pH 曲線

Fig. 2 の如く, Fe^{2+} -TPTZ 醋塩の至適 pH は 4.0

Fig. 2 Correlation between pH of Fe^{2+} -TPTZ complex solution and optical density (595 μm wave length)

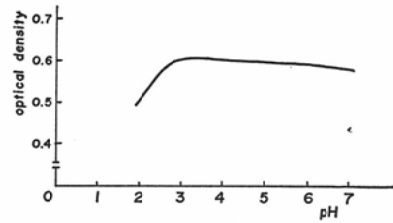


Fig. 1 Optical density absorbed by Fe^{2+} -TPTZ complex with varying wave length. (1 cm. cell) (Hitachi Spectrophotometer 139)

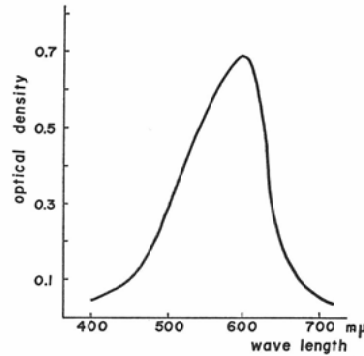
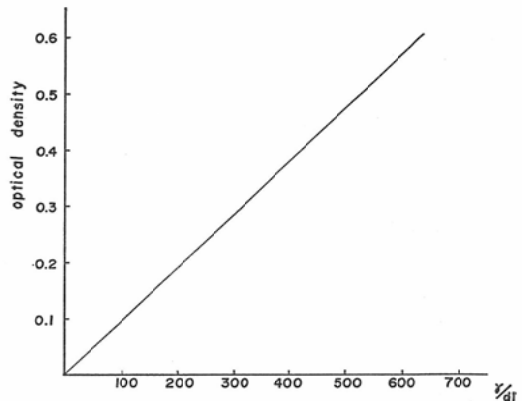


Fig. 3 Correlation between dosage of Fe^{2+} and optical density: 1 cm. cell (595 μm wave length) Fe^{2+} 700 $\gamma/\text{dl} = 1.25 \times 10^{-4} \text{M}$



附近であつた。

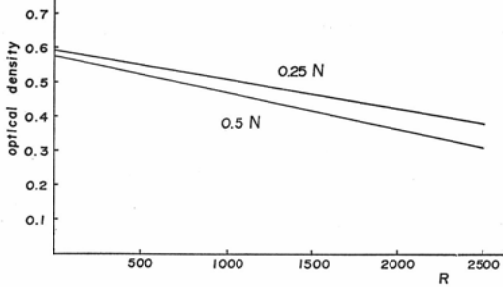
C. 硫酸第一鉄溶液の検量線

硫酸第一鉄溶液の各濃度に於ける検量線は Fig. 3 の如く直線的であつた。

D. 0.25Nおよび0.5N硫酸の比較

硫酸第一鉄溶液の稀釈に用いる硫酸溶液の濃度は、0.25Nと、0.5Nとの間に Fig. 4 の如き差

Fig. 4 Correlation between dose of 200kV X-rays and optical density absorbed by Fe⁺⁺-TPTZ complex solution diluted with 0.5N-H₂SO₄ or 0.25N-H₂SO₄.



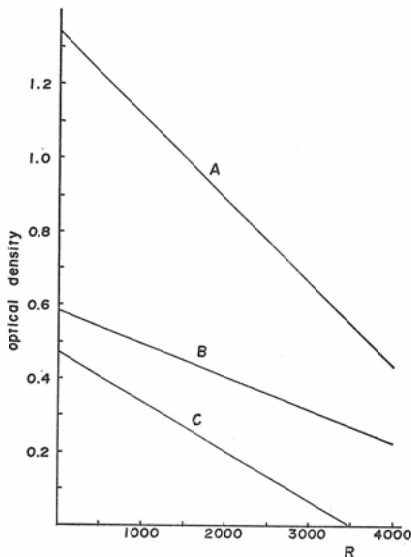
異を認めた。照射による酸化過程に於て、0.5N硫酸を用いた方が高い感度を示したので、吾々は0.5N硫酸を用いた。

E. 硫酸第一鉄溶液濃度差に於ける放射線量とFe⁺⁺-TPTZ 醋塩生成量との関係

硫酸第一鉄溶液を0.5N硫酸で夫々 2.24×10^{-4}

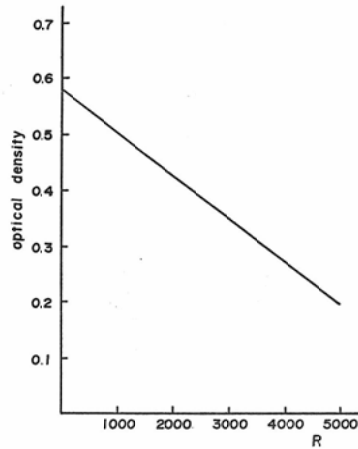
Fig. 5 Correlation between dose of 200kV X-rays and optical density absorbed by varying concentration of FeSO₄ solution.

(A: 2.24×10^{-4} M, B: 1.12×10^{-4} M, C: 0.80×10^{-4} M)



M(250倍稀釈), 1.12×10^{-4} M(500倍稀釈), 0.80×10^{-4} M(700倍稀釈)の溶液とし、照射後の夫

Fig. 6 Optical density absorbed by Fe⁺⁺-TPTZ complex following 200 kV X-irradiation (1 cm. cell)



々の吸収曲線を測定した。Fig. 5の如くで、吾々は比色目盛の精度のよい点から、 1.12×10^{-4} M硫酸第一鉄溶液を適当と認めた。

F. X線照射線量とFe⁺⁺-TPTZ 醋塩生成量との関係

前記の照射条件に依つて照射した硫酸第一鉄溶

Table 1 Optical density absorbed by Fe⁺⁺-TPTZ complex following 200kV X-irradiation (1 cm. cell)

No. dose	1	2	3	4	5	mean
450	0.545	0.547	0.546	0.555	0.549	0.548 ± 0.004
900	0.509	0.512	0.519	0.515	0.516	0.514 ± 0.004
1350	0.476	0.476	0.482	0.474	0.478	0.477 ± 0.003
1800	0.435	0.429	0.428	0.431	0.433	0.431 ± 0.003
2250	0.401	0.402	0.411	0.395	0.404	0.403 ± 0.005

液(1.12×10^{-4} M)の一定量を測定した結果、Fig. 6の如き成績を得た。なお、測定方法の再現性を

検討するために同一実験を5回繰返して Tab. 1のごとき良好な再現性を確認した。

考 案

X線の線量測定には物理学的方法と共に、化学的方法が利用されているが、Fricke と Morse¹⁾⁹⁾の鉄線量計が従来より化学線量計として最も有名である。

この鉄線量計は、一般に、大線量計として、硫酸第一鉄を放射線照射により酸化して硫酸第二鉄になる過程を応用したものである。

鉄イオンの定量には、比色法と蛍光法とがある。そのうち、比色定量法には数多くの方法があつて、第一鉄イオンの比色定量法と、第二鉄イオンの比色定量法とに大別される。

吾々は、第一鉄イオン (Fe^{2+}) と現在のところ水溶液中で最も鋭敏に反応する発色試薬として TPTZ [2,4,6-Tris (2-pyridyl)-s-triazine] を用いて、X線照射による第一鉄イオン (Fe^{2+}) の減少を測定した。

TPTZ²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾¹⁰⁾ はジピリジン系の比色試薬として選択的に第一鉄イオン (Fe^{2+}) と醋塩を形成し、青紫色の発色を示す。文献的には、 Fe^{2+} -TPTZ醋塩は 593~595 $m\mu$ ²⁾¹¹⁾ の最大吸収波長を示しているが、吾々の成績では 595 $m\mu$ であつた。

また、 Fe^{2+} -TPTZ醋塩の至適pHは 3.4~6.0²⁾¹¹⁾ であるが、吾々の実験に於ては最終pHは 4.0附近であつた。発色時間は瞬間的(10°C, 5分以内)¹¹⁾ で、生成された Fe^{2+} -TPTZ 醋塩は32時間安定¹¹⁾ である。また、水溶液中の共存物質として考えられる銅 Cu 等については、その共存濃度は極めて低く、無視し得るものである¹¹⁾。

さて、吾々の実験成績は、照射線量と Fe^{2+} -TPTZ醋塩の生成量とは直線関係を示し、更に測定方法の再現性の検討に際しても、同一実験を繰返して良好な再現性をもつことを確認している。従つてX線照射による Fe^{2+} イオンの減少は 450Rより3000Rにわたる間において線量と直線関係にあると云える。この際に於ける硫酸第一鉄溶液の濃度は $1.12 \times 10^{-4}M$ で、文献的にG値 15.0 ± 0.5

(200KVP) を利用して、450Rより3000Rまでの化学線量計として臨的に、操作簡易で再現性の良好な方法として充分応用出来る。

なお、吾々の案出した鉄線量計は、現在のところ、200KVPのX線のみに関してであるが、さらに、ベータートロンX線および電子線など線質依存性について検討を加えると同時に、酸素 (O_2) の飽和の影響や、 Fe^{2+} -TPTZ醋塩の溶媒抽出操作などを吟味して、一層の低線量 (50~1000R) の測定方法についても検討中である。

結 論

1. 吾々の実験成績より、 Fe^{2+} -TPTZ醋塩は、至適pH 3.4~6.0で、最終pH 4.0附近、吸収波長 595 $m\mu$ で照射線量と Fe^{2+} -TPTZ 醋塩の減少量は直線関係を示した。

2. 吾々は鉄線量計の一変法として、 Fe^{2+} -TPTZ醋塩による測定法を考案した。この測定法は、450Rより3000Rまでの比較的の低線量の測定に応用し得る、再現性の良い化学線量計である。

この実験に多大の助力を頂いた大阪市立大学附属病院放射線科技師伊藤啓三、泉昭生、小野正夫、津田和良の四君に謝意を表す。

文 献

- 1) Fricke, H. and Hart, J.: J. Chem. Phys., 3 (1935), 60.
- 2) Diehl, H. and Smith, G.H.: The iron reagents; Bathophenanthrone, 2, 4, 6-Tripyridyl-s-triazine, Phenyl-2-pyridyl ketoxime. 1960.
- 3) Diehl, H. and Buchanan, E.B. and Smith, G.F.: Anal. Chem., 32, (1960), 1117.
- 4) Case, F.H. and Koft, E.: J. Am. Chem. Soc., 81, (1959), 905.
- 5) Collins, P.F., Diehl, H. and Smith, G.F.: Anal. Chem., 31, (1959), 1862.
- 6) 安藤亘: 化学の領域, 19, (1965), 149.
- 7) 雨宮綾夫: 放射線化学入門 (上), 117, 丸善株, 昭和37年.
- 8) Barrle, J. and Borge, P.: Acta Radiol., 47, (1957), 203.
- 9) Fricke, H. and Morse, S.: Am. J. Roentgenol., 18, (1927), 426.
- 10) 今村寿明: 化学, 17, (1962), 424.
- 11) 松原高賢: 日本臨床, 19, (1961), 229.