

研究発表要旨

9月25日(火)

2A01～2A03 : 口頭発表 A会場
2B01～2B03 : 口頭発表 B会場

2A01

固体における高エネルギーイオンのホットアトム化学的過程に関する研究(XV)
 ボロン膜中における高エネルギー重水素のホットアトム化学的挙動に及ぼす酸素含有効果

(静岡大理放射研¹、核融合研²) ○吉河朗¹、菊池洋平¹、石川寛匡¹、
 須田泰市¹、大矢恭久¹、芦川直子²、相良明男²、野田信明²、奥野健二¹

はじめに: D-T 核融合炉内において、ボロニゼーションが行われた際、ボロンは酸素と容易に反応し、ボロン酸化物(B_xO_y)を形成する。また、運転時において、そのようなボロン膜にはプラズマより漏洩したトリチウムが高エネルギーで照射されるため、打ち込まれたトリチウムは酸素含有ボロン膜中において、照射時の温度に大きく左右される熱平衡化学反応に加え照射時の温度に左右されないホットアトム化学反応を経て捕捉されることが予想される。従って種々の温度で膜中に照射された高エネルギー水素同位体の化学的挙動について解明を行うことは、核融合炉の安全性はもとよりボロンにおける化学的特性を解明する上で重要である。本研究では、酸素含有ボロン膜において高エネルギーの重水素イオン(D_2^+)を種々の照射温度、イオンフルエンスで照射することで、酸素含有ボロン膜中における水素同位体の化学的挙動について高エネルギー化学の見地から解明を行った。

実験: ボロン膜は、当大学に設置したプラズマ気相化学蒸着装置(P-CVD)を用いて、シリコン基板にデカボラン($B_{10}H_{14}$ 純度 99.99%、第一化成社製)蒸気、ヘリウムガスおよび酸素ガスを種々の濃度で流すことにより、2 - 35%の酸素を含有させた膜を調製し、それらを試料として用いた。その後、各試料について 993 K で 10 分間加熱し、不純物を除去した後、室温で 1.0 keV の D_2^+ を照射し、 $1.0 \times 10^{18} D^+ m^{-2} s^{-1}$ のフラックスで $1.0 \times 10^{22} D^+ m^{-2}$ のフルエンスまで照射した。次に、照射された各ボロン膜について、X 線光電子分光法(XPS)測定および昇温脱離(TDS)測定を行った。加えて 20%の酸素を含有した膜については、照射温度を室温-823 K と変化させて照射した照射温度依存性実験を、そして室温でフルエンスを $0-1.0 \times 10^{22} D^+ m^{-2}$ と変化させたフルエンス依存性実験を同様の測定法を用いて行った。

実験結果および考察: XPS 測定による化学状態分析の結果より、20%以上の酸素を含有したボロン膜においては、B-B 結合に加え酸化ボロン(B_xO_y)の形成が確認された。また、TDS 測定の結果より、高純度ボロン膜と比較して酸素を含有させることで重水素滞留量の大幅な減少が見られた。また、酸素濃度が増加するにつれ、それはさらに減少した。重水素滞留量の減少は、照射中の重水の QMS スペクトル($m/e=20$)より、ホットアトム化学反応を伴う化学スパッタリングを主とした重水の形成および放出が起こるためであることが示唆された。また、重水素の捕捉状態としては、すべての試料について B-D-B 結合および B-D 結合の形成が見られた。加えて 20%以上の酸素を含有させたボロン膜については、B-O-D 結合として捕捉されることも明らかとなった。B-O-D 結合の化学的挙動に関しては、図に示した照射温度依存性の結果より、B-D-B 結合あるいは B-D 結合のそれらとは異なる挙動を示すことがわかった。図より、各照射温度での照射時において、重水素滞留量は B-D-B 結合および B-D 結合に関しては照射温度の増加とともに一様に減少するが、B-O-D 結合に関しては、照射温度に関わらず、一定量捕捉されることがわかった。以上より、B-D-B 結合および B-D 結合に関しては熱平衡化学に基づいた反応であり、B-O-D 結合に関してはホットアトム化学反応に属する反応であることが示唆された。本結果より、ボロン膜に酸素を含有させることで、高エネルギーで照射された水素同位体は熱平衡化学およびホットアトム化学反応に伴い種々の捕捉状態をとり、特にホットアトム化学反応により、重水および B-O-D 結合が形成することが示唆された。本発表では、フルエンス依存性の結果も踏まえ、膜中の酸素含有効果についてより詳細な議論を行う予定である。

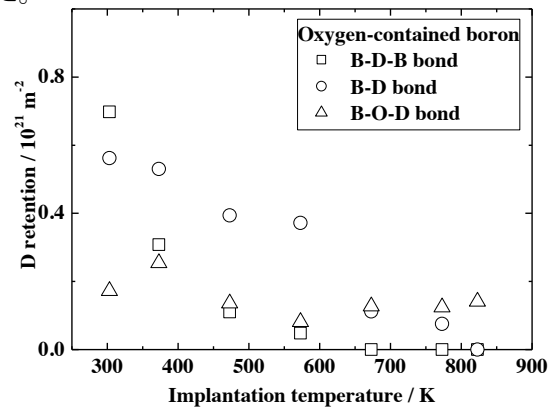


図 各照射温度での各捕捉サイトに捕捉された重水素の滞留量変化

Studies on hot atom chemical behavior of energetic ions in solids (XV)
 ~ The oxygen contamination effects on hot atom chemical behavior of energetic deuterium in boron films ~
 YOSHIKAWA, A., KIKUCHI, Y., ISHIKAWA, H., SUDA, T., OYA, Y., ASHIKAWA, N.,
 SAGARA, A. NODA, N. and OKUNO, K.

(原子力機構) ○小林 和容、林 巧、山西 敏彦
(静岡大・理・放射研) 大矢 恭久、奥野 健二

〔緒言〕 核融合炉において燃料として用いられるトリチウムを安全に取り扱うために、作業員の被ばく低減およびトリチウムの環境放出の抑制の観点から作業環境におけるトリチウムの挙動を把握することが非常に重要である。そのためには、材料表面でのトリチウムの挙動を解明することが重要であり、その中でもトリチウムと材料との吸着・脱離挙動を把握することを目的とした。トリチウムと材料との吸着・脱離挙動の把握は、これまで、材料表面に吸着した水の挙動について、水蒸気の検出感度の問題から材料表面でのミクロな化学的挙動を把握することは困難であったが、高濃度のトリチウム水蒸気を用いることにより核融合炉施設で用いられる金属材料と有機系材料に対するトリチウムの吸着・脱離（汚染・除染）挙動を把握することが可能となった。そこで、本研究では、核融合炉施設構成材料である有機系材料（アクリル樹脂、ブチルゴム、エポキシ塗料）表面のトリチウム吸着脱離挙動を測定し、速度論的観点から吸着脱離係数を算出するとともに、さらにパージガス中の水分添加における脱離効果について検討する。

〔実験〕 トリチウム水蒸気雰囲気ガス（HTO：740～2000Bq/cm³、水分濃度：～300ppm）をトリチウム曝露除染実験装置のチャンバー内に循環させ、有機系材料（アクリル樹脂、ブチルゴム、エポキシ塗料）を一定期間曝露し、材料表面のトリチウム吸着挙動に関するデータを取得する。その後窒素ガスにより吸着したトリチウムを脱離させ、脱離挙動に関するデータを取得する。更に空気ガスパージ中に一定量の水分（70～10000ppm）を添加することにより、水分添加における材料表面のトリチウム脱離挙動に与える影響を検討する。これら脱離したトリチウムは、バブラーにより捕集し、液体シンチレーションカウンターにより測定する。

〔結果〕 各種有機系材料の窒素ガスパージ中での脱離係数を求めたところ、材料間に大きな差は見られず、材料表面に単層物理吸着したトリチウムの挙動が重要であることが明らかになった。また、図に示すように窒素ガスパージ後、既知量の水蒸気を添加することで、単層物理吸着したトリチウムの脱離が促進されることが明らかになった。これは、添加し水蒸気と材料表面に単層物理吸着したトリチウムとの同位体交換（分子置換）による影響であることが明らかになった。

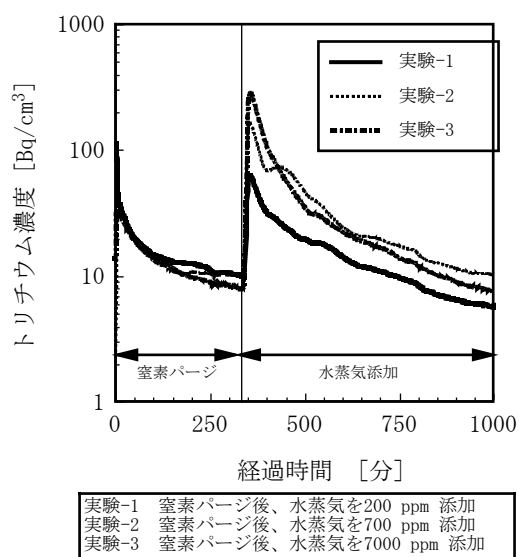


図 窒素ガスパージおよび水蒸気添加によるエポキシ塗料のトリチウム脱離

Study for behavior of tritium adsorption and desorption on the material surface.

KOBAYSHI, K., HAYSHI, T., YAMANISHI, T., OYA, Y., OKUNO, K..

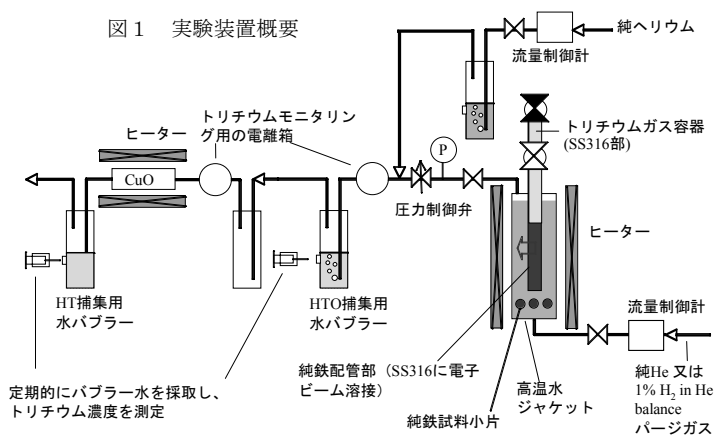
(原子力機構) ○林 巧、中村博文、磯部兼嗣、小林和容、山西敏彦
(静岡大・理) 須田泰市、大矢恭久、奥野健二、

1、緒言

水素同位体の金属—水界面での移行挙動は、界面での物理化学的構造と水素及び酸素との相互作用により大きく変動しうる。これらの現象の理解は、原子炉等での熱交換器等でのトリチウムの透過など安全取扱/評価上重要であるが、主として界面での水素移行の検出感度の問題により系統的な実験結果は報告されていない。本研究では、比較的バルクの水素移行挙動がよく理解されている純鉄配管と高純度のトリチウムを用い、トリチウムの金属から水中への移行挙動を、水中でのトリチウムの存在化学形を監視しながら連続測定した。

2、実験

図1に実験装置の概略系統を示す。1kPaのトリチウムガス(>90%-T)を封入した純鉄配管を水ジャケット内に設置し、純He又は1% H_2 in Heガスで0.8MPaにジャケット内を加圧パージ(20cc/min)しつつ423Kに加温。水中へ移行したトリチウムを電離箱、バブラー、酸化触媒を組み合わせた化学形弁別計測ラインの導入し連続計



測した。約1日毎に水ジャケットを開放し総トリチウム移行量を確認し、純鉄配管や小試験片の表面観察を実施。全ての水、触媒等を交換。再組立後、トリチウム移行試験を繰り返した。

3、結果と考察

図2に結果を示す。横軸に積算加熱時間、縦軸に時間毎のトリチウム移行量(右上)とHTの割合を示した。結果、1)水へのトリチウム移行速度はガス透過係数からの計算値の約1/5程度で、水中加温で自然形成されるマグネタイト酸化物層に影響されることなく定常的に移行した。2)水中に移行したトリチウムは、実験開始直後はHT成分が顕著に(~30%)見られたが、その後時間とともに減少(<1%)。

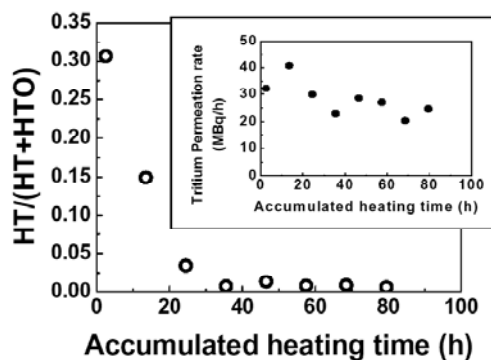


図2 トリチウム移行量と化学形の経時変化

酸化物層の自然形成との関係が示唆された。3)パージガスとして水素を導入したが、実験条件の範囲内では顕著なトリチウム移行挙動の変化は見られなかった。

Investigation of hydrogen isotope behavior on water-metal boundary by using pure tritium

HAYASHI, T., NAKAMURA, H., ISOBE, K., KOBAYASHI, K., YAMANISHI, T., SUDA, T., OYA, Y., OKUNO, K.,

(金沢大院自然¹、日本分析セ²) ○上杉正樹¹、野口正安²、中西 孝¹

1. はじめに

鉛地金中には、天然の鉛同位体 ^{210}Pb が含まれている。その含有量は、地金の原料鉱石の産地及び精錬された年代により様々である。微弱放射線を測定する場合、環境放射線を遮蔽するため、検出器の遮蔽材として鉛地金が使用されているが、 ^{210}Pb の含有量が多い場合、 ^{210}Bi (^{210}Pb の壊変生成核種) による制動放射線によりおよそ 300keV 以下の領域のバックグラウンドが増える現象が見られる。そこで、 ^{210}Pb の含有量が少ない鉛地金を選別使用する必要があるが、鉛地金の選別に使用できる分析・定量方法として ^{210}Pb の γ 線 (46.5keV) を測定する方法、子孫核種 ^{210}Bi の β 線を測定する方法及び子孫核種 ^{210}Po の α 線を測定する方法があり、我々は ^{210}Bi の β 線を測定する方法に DDTC-四塩化炭素溶媒抽出法を適用¹⁾してきた。しかし、この方法では、抽出溶媒、試料量、廃液処理など、現在の分析環境において幾つか問題があるので下記のような改善を試みた。

(DDTC : sodium diethyl dithio carbamate)

2. 方法

^{210}Pb は、放射平衡にある子孫核種 ^{210}Po (5.3MeV) の α 線スペクトルを測定して定量する。この際、全体の実験スケールを 10ml 以下の容量 (15mL 遠沈管) に収まるようにした。

鉛地金 0.1~1 g を硝酸で溶かし、適量を分取して試料とし、EDTA とクエン酸で鉛及び鉄等をマスク (pH : ~9) した後、DDTC(1%)1mL とトルエン 5mL を添加し、1 分間振り混ぜて Po 及び Bi を抽出した。有機層を 100°C 以下で蒸発させ、有機物を分解した後、0.5M の塩酸 3mL に溶解し、アスコルビン酸の存在下 (~90°C)、Po をステンレス板上に電着した後、Si 半導体検出器で測定した。なお、化学回収率は既知量の ^{209}Po (5.1MeV) を添加して求めた。

3. 結果

改善の要点は、自然環境保全、迅速性の確保、供試料量の削減及び定量下限の維持であったが、改良した方法により、鉛地金を分析した結果を γ 線スペクトロメトリーによる結果と共に示す。

試料 (鉛地金)	試料量 (mg)	化学回収率 (%)	^{210}Pb (^{210}Po) Bq/g 鉛 α 線スペクトル法	^{210}Pb Bq/g 鉛 γ 線スペクトル法
A	16.1	73	1.93 ± 0.13	1.85 ± 0.07
B	9.2	68	3.08 ± 0.23	3.13 ± 0.13
	9.2	71	3.32 ± 0.19	
C	20.5	75	1.35 ± 0.08	1.41 ± 0.06
D	31.8	64	0.28 ± 0.03	0.32 ± 0.08
金沢城鉛瓦	110	68	0.004 ± 0.001	0.005 ± 0.002

化学分離 : 5 時間、測定 : A~D 80,000 秒、金沢城鉛瓦 230,000 秒 (α)、400,000 秒 (γ)

1) M. Uesugi et al., RADIOISOTOPES, 31, 131-134 (1982).

Improvements on determination of ^{210}Pb in lead

UESUGI, M., NOGUCHI, M., NAKANISHI, T.

フィッショントラック検出器の化学エッチングによる ウラン含有粒子の濃縮度別検出法の開発 (2)

(原子力機構) ○李 致圭、井口 一成、鈴木 大輔、伊奈川 潤、江坂 文孝、
間柄 正明、桜井 聡、篠原 伸夫、臼田 重和

【はじめに】これまでの研究で、保障措置環境試料中の極微細のウラン粒子をフィッショントラック (FT) 法により検出する際に、FT検出器のエッチング時間を制御することによりウラン粒子の濃縮度別検出が可能であることを示した^{1),2)}。しかし、FTの形状 (本数) だけに依存するエッチング時間の制御では、粒径の小さい高濃縮度の粒子と粒径の大きい低濃縮度の粒子との区別が困難であることも明らかになった。これは、ウラン粒子によるFTのエッチング挙動は粒子の濃縮度だけではなく、粒径にも依存するためである。今回は、ウラン粒子の濃縮度別検出法の精度をより高めるために、FT検出器のエッチング時間の制御に加えて粒径の比較も行った。その結果について報告する。

【実験方法】ウラン粒子：ウラン同位体標準物質 (U_3O_8) の 10%濃縮と天然組成のウラン粒子を混ぜた濃縮度混合試料。試料作製及びエッチング：ウラン粒子をスワイプ材 (TX304, Texwipe) に付着させ、2 段式粒子吸引法により粒径分布が 1~3 μm の粒子をポリカーボネート (PC) フィルター上に捕集した。回収された粒子の粒径分布については、SEM-EDXを用いて確認した。そのフィルターを有機溶剤で溶解して再固化することにより粒子を閉じこめたフィルム試料 (粒子層) にした。粒子層上にPC製のFT検出器を重ね、原子力機構の研究炉 (JRR-4) により熱中性子照射 (フルエンス: $8 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2$) を行った後、45°C の 1M NaOH溶液中にてFT検出器のエッチングを行った。同位体比測定：表面電離型質量分析器 (TIMS) (TRITON, Thermo Fisher Scientific)。

【結果及び考察】天然組成と 10%濃縮のウランが十分検出されるエッチング時間として、それぞれ 100 分と 270 分を用いた。まず、100 分のエッチングで検出された粒子に対して同位体比測定を行った結果、すべて 10%濃縮ウランであった。一方、270 分のエッチングにより検出された FT とそれに対応するウラン粒子の例を図 1 に示す。(a)と(b)の FT 形状からは天然組成と 10%濃縮のウランの区別が難しいが、それに対応する粒子の大きさから、(c)は 10%濃縮、(d)は天然組成と予測され、同位体比測定の結果はそれと一致した。このように検出器のエッチング時間の制御と粒径を比較することにより、ウラン粒子の濃縮度別検出がより正確に出来ることが示された。

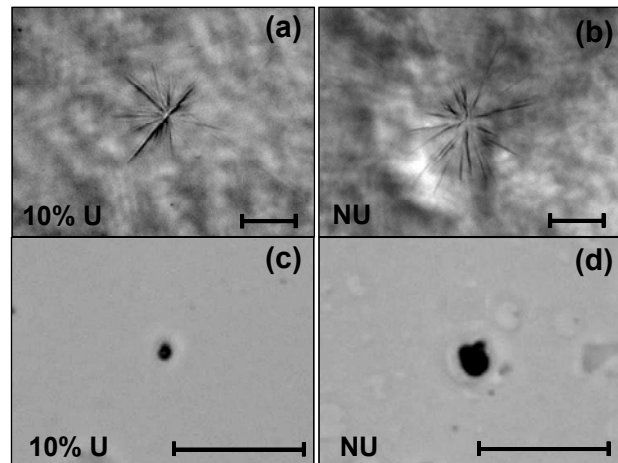


Fig. 1 Microscopic images of fission tracks (a, b) and the corresponding uranium particles (c, d). (Scale bars: 10 μm).

- 1) C. G. LEE, *et al.*, Jan. J. Appl. Phys., 45 (2006) L1121.
- 2) 李ら, J. Nucl. Radiochem. Sci. Suppl., 7 (2006) 74.

Development of the uranium-enrichment screening method for particles by chemical etching of fission track detector (2)

LEE, C. G., IGUCHI, K., SUZUKI, D., ESAKA, F., MAGARA, M., SAKURAI, S., SHINOHARA, N., USUDA, S.

(原子力機構) ○大貫敏彦、尾崎卓郎、香西直文、坂本文徳、鈴木義規
(電中研) 吉田崇宏

はじめに: 土壌中のPu移行における微生物の役割は不明である。そこで、Pu(VI)を用いて微生物 (*Bacillus subtilis*) と粘土鉱物 (カオリナイト) の混合物への吸着挙動を検討した。吸着挙動を解明するためには化学状態の変化を明らかにすることが必要である。そこで、吸着したPuの交換性を1M CH₃COOK溶液を用いた脱離実験により検討するとともに、吸着過程における酸化数の変化を可視吸光スペクトル測定により調べた。

実験方法: 実験では、あらかじめ培養した微生物 (1.5 g·L⁻¹) あるいは粘土 (40 g·L⁻¹) (カオリナイト、粘土学会標準試料) を滅菌したポリスチレン容器内に分取した後、Pu(VI)溶液 (4×10⁻⁴M)、25ml (0.01M NaCl) を加えた。溶液のpHを5.0となるように1M HCl及び1M NaOH溶液により調整した後、グローブボックス内で48時間、室温で静置した。pHは2、18及び24時間後に再調整し、同時に攪拌を行った。また、微生物 (0.75 g·L⁻¹) 及び粘土 (20 g·L⁻¹) を含む混合物への吸着実験も、同じ条件で行った。吸着実験終了後、溶液相を遠心分離 (6000rpm、10分間) により固相から分離した後、溶液中のPu濃度を液体シンチレーションにより測定した。固相は脱離実験に供した。脱離実験では、1M CH₃COOK溶液 (pH5) を用いた。また、溶液中及び吸着したPuの酸化数を可視吸光スペクトルにより測定した。微生物、粘土及び混合物に吸着したPuは、50%リン酸溶液 (リン酸溶液を等量のイオン交換水で薄めたもの) により溶解し、可視吸光スペクトルを測定した。Puを吸着した混合物を水洗、乾燥後、SEM-EDSにより分析した。

結果及び考察: 約 40%のPuが微生物及び粘土に吸着した。微生物及び粘土から 1M CH₃COOK溶液により脱離したPuの割合は、それぞれ 30 及び 90%であった。微生物に吸着したPuの酸化数はIV価であった。一方、粘土の場合にはVI価のままであった。これらの結果から、Pu(VI)は微生物へ吸着される過程でPu(IV)に還元され、1M CH₃COOK溶液では脱離できない化学状態に変わることがわかる。一方、粘土への吸着過程では酸化数は変化せず、1M CH₃COOK溶液で脱離される化学状態であった。

混合物に吸着したPuの割合は 40%であり、微生物及び粘土とほぼ同じであった。1M CH₃COOK溶液により約 30%のPuが脱離した。吸着したPuの酸化数はIV価であった。さらに、SEM-EDS分析の結果、ほとんどのPuは微生物の必須元素であるP及びSとともに検出された。混合物からの脱離特性が微生物に似ていること、酸化数が微生物に吸着した場合と一致していること、及びPuが微生物とともに存在することから、Pu(VI)は混合物に吸着する過程で選択的に微生物に吸着し、化学状態は可溶性のVI価から溶解度が小さなIV価に変わると考えられる。したがって、微生物はPu(VI)の移行に関して土壌の主たる構成成分である粘土よりも大きな遅延効果を示すと考えられる。

Sorption of Pu(VI) by the mixture of bacteria and clay

OHNUKI, T., OZAKI, T., KOZAI, N., SAKAMOTO, F., SUZUKI, Y., YOSHIDA, T.