

Annual Report of Hydrogen Isotope Research Center,
Organization for Promotion of Research,
University of Toyama, JAPAN
VOL 38 2018

富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター

研 究 報 告

第 38 卷

2018

富山大学研究推進機構 水素同位体科学研究センター

HYDROGEN ISOTOPE RESEARCH CENTER,

ORGANIZATION FOR PROMOTION OF RESEARCH, UNIVERSITY OF TOYAMA

目 次

論 文

β 線誘起 X 線計測法およびモンテカルロシミュレーションによる大型ヘリカル装置 LHD で使用された黒鉛タイル中のトリチウム深さ方向分布の非破壊測定	Lee Sun Eui 波多野 雄 治 原 正 憲 増 崎 貴 1
---	--	---------

ZnS:Cu,Cl ナノ粒子を用いた水溶液中トリチウム計測	赤 丸 悟 士 蓬 萊 保 幸 田 口 明 原 正 憲 9
-------------------------------------	--------------------------------------	---------

ノ ー ト

Fe_3C を構築した鉄のメタン分解活性	田 口 明 米 山 優 紀 19
------------------------------	------------------	----------

$Bi_2CaTa_2O_9$ から剥離した酸化物ナノシートの発光特性	萩 原 英 久 野 澤 一 徳 早 川 克 明 25
---	-------------------------------	----------

技 術 報 告

液体シンチレーションカクテルの調製における液体シンチレータと試料量の最適化	原 正 憲 中 山 将 人 赤 丸 悟 士 庄 司 美 樹 土 屋 勇 太 郎 押 見 吉 成 安 松 拓 洋 31
---	---	----------

I N D E X

Original

S. E. LEE, Y. HATANO, M. HARA, S. MASUZAKI

Non-destructive depth profiling of tritium in graphite tiles from Large Helical Device
using β -ray induced X-ray spectrometry and Monte Carlo simulation 1

S. AKAMARU, Y. HORAI, A. TAGUCHI, M. HARA

Measurement of tritium in solution using ZnS:Cu,Cl nanoparticles 9

Note

A. TAGUCHI, Y. YONEYAMA

Catalytic methane decomposition over iron grains with and without Fe₃C
prepared via an *ex situ* process 19

H. HAGIWARA, I. NOZAWA, K. HAYAKAWA

Photoluminescence Property of Oxide Nanosheet Exfoliated from Bi₂CaTa₂O₉ 25

Technical report

M. HARA, M. NAKAYAMA, S. AKAMARU, M. SHOJI, Y. TSUCHIYA, Y. OSHIMI,
T. YASUAMATSU

Optimization of volume ratio of sample to liquid scintillator for preparation
of liquid scintillation cocktail 31

論 文

β 線誘起 X線計測法およびモンテカルロシミュレーション による大型ヘリカル装置 LHD で使用された黒鉛タイル中の トリチウム深さ方向分布の非破壊測定

Lee Sun Eui¹, 波多野雄治², 原 正憲², 増崎 貴³

¹富山大学理工学教育部
〒930-8555 富山市五福 3190

²富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター
〒930-8555 富山市五福 3190

³核融合科学研究所
〒 509-5292 土岐市下石町 322-6

Non-destructive depth profiling of tritium in graphite tiles from Large Helical Device using β -ray induced X-ray spectrometry and Monte Carlo simulation

Sun Eui Lee¹, Yuji Hatano², Masanori Hara², Suguru Masuzaki³

¹Graduate School of Science and Engineering for Education, University of Toyama,
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

²Hydrogen Isotope Research Center, Organization for Promotion of Research,
University of Toyama, Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

³National Institute for Fusion Science, Oroshi-cho 322-6, Toki 509-5292, Japan

(Received August 31, 2019 ; Accepted October 31, 2019)

Abstract

A special experimental setup was designed and constructed to perform simultaneous multipoint measurements of β -ray induced X-ray spectra for non-destructive depth profiling of tritium in plasma-facing tiles retrieved from fusion devices. The setup consists of compact silicon drift detector and an airtight acrylic chamber. The plasma-facing graphite tiles used in the deuterium experiment of Large Helical Device (LHD) in National Institute for Fusion Science (NIFS) were examined. The obtained X-ray spectra were simulated using Monte Carlo simulation tool kit Geant4. It has been found that tritium penetrated beyond the carbon deposition layer.

1. Introduction

Accurate evaluation of tritium (T) retention in plasma-facing materials (PFMs) of fusion reactors is required for evaluation of T inventory in a vacuum system, and safe and economical disposal of PFMs after services in reactors. However, the escape depth of β -rays emitted by T is small (several μm or less) due to low kinetic energy (≤ 18.6 keV), and hence measurement of T retention in the bulk of materials is difficult. To solve this problem, β -ray induced X-ray spectrometry (BIXS) was developed [1,2]; far larger escape depths of X-rays than β -rays allow to get the information about T located in deeper region by detecting bremsstrahlung and characteristic X-rays induced by β -rays. Analysis of X-ray spectra by taking account of generation and attenuation of X-rays in materials provides a depth profile of T non-destructively.

Tritium distributions in plasma-facing tiles in fusion devices are strongly inhomogeneous, and the variation of the T concentration can be significant even in a single tile [3,4]. Therefore, it is preferable to perform simultaneous measurements of several different points even for a single tile because BIXS analysis takes relatively long time (e.g., several days) in most cases. However, simultaneous multipoint analyses are difficult with a germanium (Ge) detector commonly used for BIXS analysis. This is because Ge detector must be cooled to liquid nitrogen temperature during measurements to minimize noise and the size of liquid nitrogen tank is larger than that of the tiles.

In this study, a special setup for multipoint analyses was constructed using a compact silicon drift detector (SDD) cooled by a Peltier element. The main component of the setup is an airtight acrylic chamber capable of accommodating a whole plasma-facing tile and installation of three SDDs. By using this set up, the plasma-facing graphite tiles used in deuterium (D) experiment of Large Helical Device (LHD) [5,6] in National Institute for Fusion Science (NIFS) were examined. The obtained spectra were compared with the results of simulation using Monte Carlo simulation tool kit Geant4 [7-9] for evaluation of depth profile of T.

2. Experimental procedures

Two graphite tiles, 9RD16-1 and 9RD16-2, retrieved from LHD divertor [10] after the 1st deuterium experimental campaign were analyzed. These tiles were from the inner side divertor at the center level. The position of sample tiles can be seen in Fig. 1. LHD

is heliotron-type plasma machine and, because of its superconducting coils in heliotron configuration, LHD has an advantage of steady-state plasma operation [5,6]. The divertor tiles of LHD are composed of isotropic graphite (IG-430U, Toyo Tanso Co., Japan), while the inner surface of vacuum chamber is covered by type 316 stainless steel. Because these tiles were used in the D experiment, they were exposed to a small amount of T produced by DD fusion reactions: ${}^2_1\text{D} + {}^2_1\text{D} \rightarrow {}^3_1\text{T} + {}^1_1\text{H} + 1.01 \text{ MeV}$.

The detector used was the SDD with 8 μm (0.3 mil) thick Be window (X-123SDD, AMPTEK Inc., USA [11]). This detector is cooled by Peltier element installed in the casing, and no coolant tank is necessary.

Fig. 2 shows schematic diagram of the BIXS measurement setup (a) and its photo (b). In most cases, BIXS measurements are performed under Ar gas atmosphere to evaluate the surface T concentration from the intensity of Ar(K α) X-rays. As mentioned above, an acrylic airtight chamber which is the main component of this setup is sufficiently large to accommodate a whole divertor tile; the inner diameter is 305 mm



Fig.1 Photo of inner divertor region of Large Helical Device (LHD) in National Institute of Fusion Science (NIFS). The circled tiles are those analyzed in this study; the tile in right side is 9RD16-1, and one in left side is 9RD16-2.

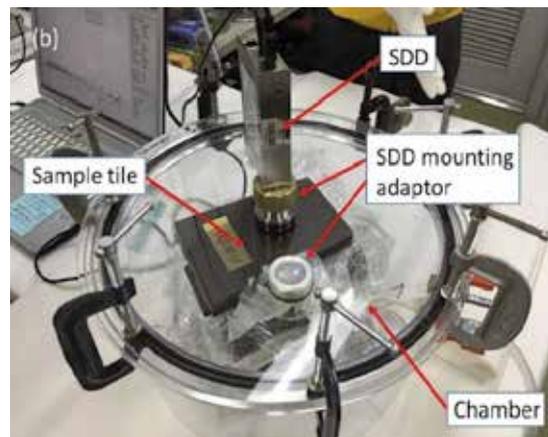
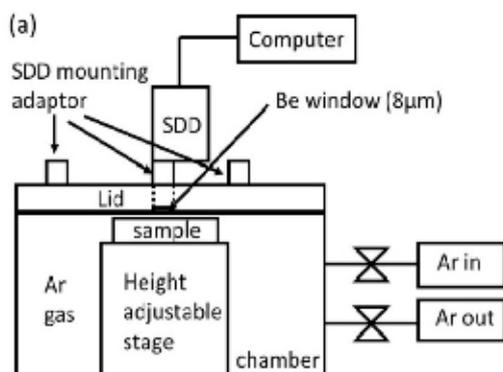


Fig. 2 (a) Schematic diagram of experimental set up and (b) photo of chamber with sample tile and silicon drift detector (SDD).

and height is 160 mm. The chamber is equipped with two valves to replace air inside the chamber with Ar gas. The top of the chamber is covered with an acrylic lid having three o-ring-sealed adaptors for mounting SDDs. A divertor tile is placed on a height adjustable stage, and the distance between tile surface and detector window is adjusted to be typically 5 mm.

The measurements of the divertor tiles were performed in a radiation-controlled area in NIFS. After installing the tile at the proper height, the measurements were performed under Ar gas atmosphere for 5 days for the tile 9RD16-1 and 3 days for the tile 9RD16-2, respectively.

Prior to the BIXS measurements, 2-dimensional distributions of T at the tile surfaces were examined by β -ray measurements using an imaging plate (IP) technique. Fig. 3 shows 2-dimensional distributions of photo-stimulated luminescence (PSL) from IPs.

Blue-square contrasts in Fig. 3 (a) and (b) are areas covered by tile identification labels. The T distribution at the surface of the tile 9RD16-1 was almost uniform, and the X-ray spectrum was acquired from the central part of the tile. On the other hand, the distribution of T at the surface of the tile 9RD16-2 was not uniform. Therefore, the SDD was placed at the position with the highest T surface concentration. The black circles in Fig. 3 indicate the places where SDDs were located for BIXS measurement.

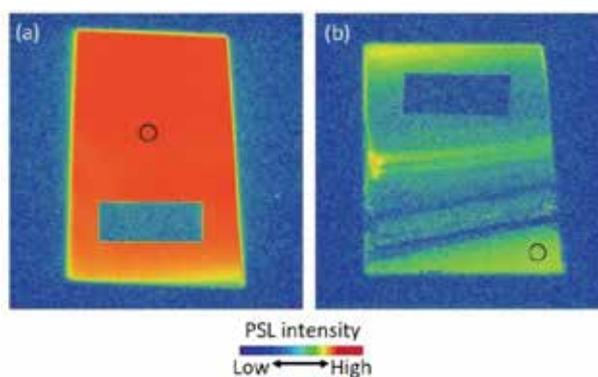


Fig. 3 Two-dimensional images of photo-stimulated luminescence (PSL) intensity of sample tiles 9RD16-1 (a) and 9RD16-2 (b). Blue-square contrasts observed in the tiles are regions covered by tile identification labels. The silicon drift detector was placed at the position indicated by a black circle on each sample.

Penetration depth of T was evaluated from BIXS spectra using Monte Carlo simulation toolkit Geant4 [12, 13]. Röllig et al. [14] simulated BIXS spectra with four different physics packages of Geant4 and reported PENELOPE physics [15] provided the best agreement with observed X-ray spectra. Therefore, Geant4 with PENELOPE physics model was used in this study.

3. Results and discussion

The X-ray spectra of the LHD tiles are shown in Fig. 4. The peak at 2.96 keV is Ar($K\alpha$) characteristic X-rays. The transmittance of X-rays below 0.6 keV is negligible for the SDD Be window [11]. Therefore, the characteristic X-rays of carbon (0.277 keV) induced in the sample tiles is not visible. There are broad spectra of bremsstrahlung in the energy range of 1–9 keV, and strong absorption of

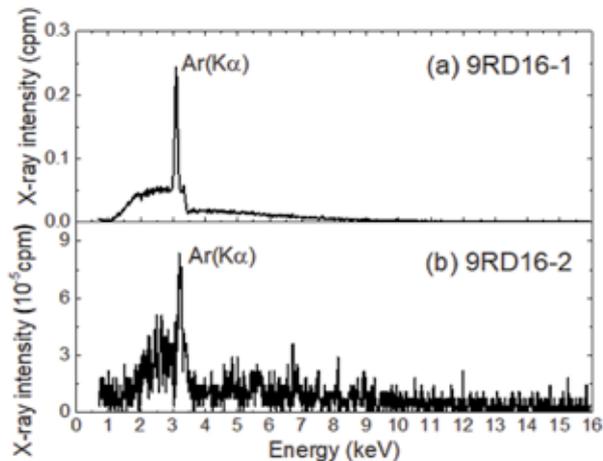


Fig. 4 X-ray spectra of (a) 9RD16-1 and (b) 9RD16-2 obtained by BIXS measurements.

bremsstrahlung by Ar is observed at 3.2 keV. These characteristics are similar to those observed in X-ray spectra of carbon tiles retrieved from Joint European Torus (JET) examined using a Ge detector (see Fig. 3 in [2]). Therefore, it was concluded that the present setup provides accurate BIXS spectra.

The intensity of Ar($K\alpha$) characteristic X-rays shows the information on the amount of T at/near surface ($< 0.5 \mu\text{m}$), whereas the intensity of bremsstrahlung gives the T content in the bulk up to 1 mm [16]. The Ar($K\alpha$) X-ray intensity of the tile 9RD16-1 was orders-of-magnitude higher than that of the tile 9RD16-2, though these two tiles were located in adjacent positions in LHD. These spectra indicate 9RD16-1 contained more T on the surface than 9RD16-2 tile and it is consistent with the IP result shown in Fig. 3.

As previously explained, T is produced by the DD fusion reactions in LHD. There are two mechanisms of an accumulation of T in the divertor tiles. A part of T produced by the DD reactions is thermalized in the LHD plasma and deposited onto tile surfaces with carbon accommodated in plasma by sputtering erosion of carbon tiles. The thickness of the deposition layer at the measured region on the tile 9RD16-1 was around $1 \mu\text{m}$. Other part of T is implanted to bulk with high energy ($\sim 1.01 \text{ MeV}$). The range of 1.01 MeV T in carbon was evaluated to be $8 \mu\text{m}$ at normal incidence using SRIM program [17].

The detailed analysis of the spectrum for the tile 9RD16-2 was impossible due to poor signal to noise ratio caused by low T retention. Nevertheless, the depth profile of T in the tile 9RD16-1 was evaluated by simulating the X-ray spectrum using Geant4 on the

assumption that T was distributed up to depth of 1, 4, 6 and 8 μm from the surface. Because the range of 1.01 MeV T in carbon was evaluated to be 8 μm at normal incidence, deeper penetration of T than 8 μm was not considered in the simulations. Fig. 5 shows the comparison of the X-ray spectrum observed for the tile 9RD16-1 and that obtained by Geant4 simulations. The X-ray peaks at 1.74 keV shown in simulated X-ray spectra are characteristic X-rays of silicon induced in the SDD itself. The main characteristic points of observed spectrum, i.e. intense Ar($K\alpha$) X-rays and absorption of bremsstrahlung by Ar, were well reproduced in the simulated spectra. The relative intensity of bremsstrahlung to Ar($K\alpha$) X-rays was low in the simulations in which penetration depth of T was assumed to be 1 and 4 μm , as shown in Fig. 5 (a) and (b). Nevertheless, good agreement between observed and simulated spectra was obtained by assuming deeper penetration depth (6 μm in Fig 5 (c)). In the case of penetration depth of 8 μm , the intensity of bremsstrahlung in a high energy region (> 6 keV) in

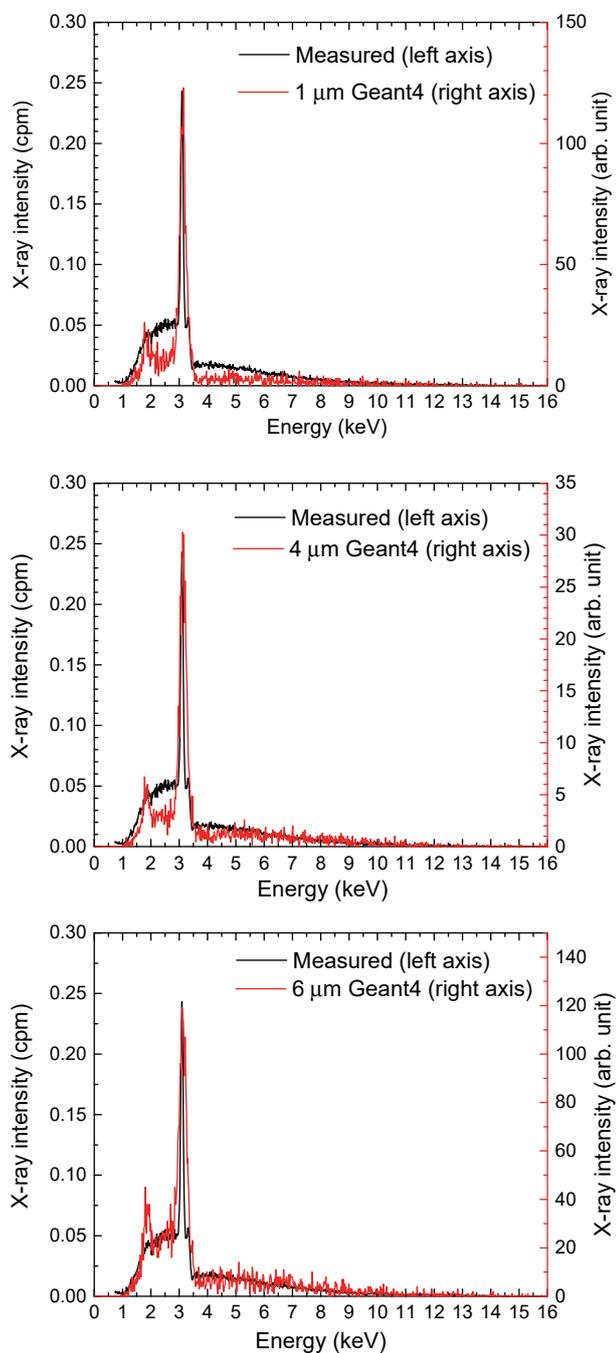


Fig. 5 Comparison of measured X-ray spectra for the tile 9RD16-1 with spectra simulated using Geant4 by assuming penetration depth of T is 1 μm (a), 4 μm (b), 6 μm (c) and 8 μm (d).

simulated spectrum was higher than that in observed spectra, as shown in Fig. 5 (d). These observations suggest that the penetration depth of T was around 6 μm . This value of penetration depth was larger than the above-mentioned thickness of deposition layer. It appears that a significant part of T retained in the tile 9RD16-1 was implanted in the tile at high energy ($\sim\text{MeV}$).

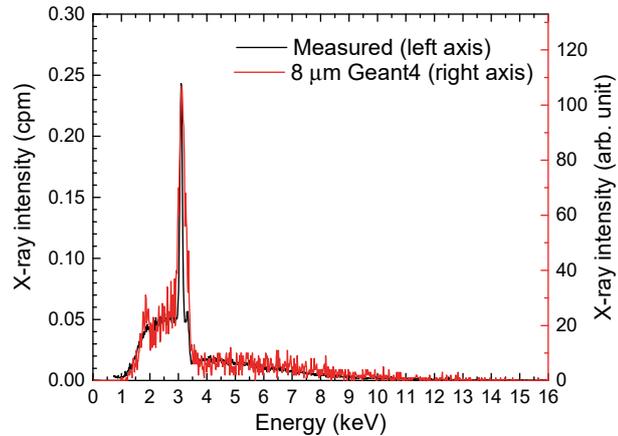


Fig. 5 (cont'd) Comparison of measured X-ray spectra for the tile 9RD16-1 with spectra simulated using Geant4 by assuming penetration depth of T is 1 μm (a), 4 μm (b), 6 μm (c) and 8 μm (d).

4. Conclusions

The measurements of β -ray induced X-ray spectra for divertor tiles retrieved from LHD were successfully performed using a newly-designed compact setup capable of multipoint analysis. The BIXS measurements showed that the T concentration in the tile 9RD16-1 was orders-of-magnitude higher than that in the tile 9RD16-2, though these tiles were in adjacent positions in LHD. The X-ray spectrum provided by Geant4 simulation based on the assumption that T penetrated up to the depth of 6 μm showed good agreement with measured BIXS spectrum. This value of penetration depth was larger than the thickness of carbon deposition layers formed at this position during operation of LHD. These observations suggested that a significant amount of T was distributed beyond the deposition layer due to implantation with high energy.

References

- [1] M. Matsuyama, S. Ueda, K. Watanabe, In situ observation of tritium interactions with Pd and Zr by β -ray induced X-ray spectrometry, *Fusion Eng. Des.*, **49-50** (2000) 885-891.
- [2] M. Matsuyama et al., Non-destructive tritium measurements of Mk IIA divertor tile by BIXS, *J. Nucl. Mater.*, **313-316** (2003) 491-495.

- [3] T. Tanabe, V. Phillips, Tritium detection in plasma facing component by imaging plate technique, *Fusion Eng. Des.*, **54** (2001) 147-149.
- [4] Y. Hatano, A. Widdowson, N. Bekris et al., 2D tritium distribution on tungsten tiles used in JET ITER-like wall project, *J. Nucl. Mater.*, **463** (2015) 966-969.
- [5] M. Fujiwara, O. Motojima, Y. Hamada et al., Overview of LHD (Large Helical Device) project, *J. Plasma Fusion Res.*, **1** (1998) 57-61.
- [6] M. Fujiwara, K. Kawahata, N. Ohyabu et al., Overview of LHD experiments, *Nucl. Fusion*, **41** (2001) 1355.
- [7] S. Agostinelli, J. Allison, K. Amako, et. al., GEANT4 – a simulation toolkit, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **506** (2003) 250-303.
- [8] J. Allison, K. Amako, J. Apostolakis et al., Geant4 developments and applications, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **53** (2006) 270-278.
- [9] J. Allison, K. Amako, J. Apostolakis et al., Recent developments in Geant4, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, **835** (2016) 186-225.
- [10] N. Ohyabu, T. Watanabe, H. Ji et al., The Large Helical Device (LHD) helical divertor, *Nucl. Fusion*, **34** (1994) 387.
- [11] <http://amptek.com/products/c-series-low-energy-X-ray-windows/>.
- [12] M. Hara, S. Abe, M. Matsuyama et. al., Design of a tritium gas cell for beta-ray induced X-ray spectrometry using Monte Carlo simulation, *Fusion Eng. Des.*, **119** (2017) 12-16.
- [13] M. Hara R. Uchikawa, Y. Hatano et. al., Monte Carlo simulation of tritium beta-ray induced X-ray spectrum in various gases, *Fusion Eng. Des.*, **131** (2018) 125-129.
- [14] M. Röllig, T. Aso, M. Hara, F. Priester, Galet – Benchmark of a Geant4 based application for the simulation and design of Beta Induced X-ray Spectrometry systems, *Fusion. Eng. Des.*, **143** (2019) 91-98.
- [15] J. Baró, J. Sempau, J. M. Fernández-Varea, F. Salvat, “PENELOPE: An algorithm for Monte Carlo simulation of the penetration and energy loss of electrons and positrons in matter”, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **100** (1995) 31.
- [16] Y. Torikai, M. Matsuyama, N. Bekris et al., Tritium distribution in JET Mark IIA type diverter tiles analysed by BIXS, *J. Nucl. Mater.*, **337-339** (2005) 575-579.
- [17] J. F. Ziegler, <http://srim.org>.

論 文

ZnS:Cu,Cl ナノ粒子を用いた水溶液中トリチウム計測

赤丸 悟士、蓬萊 保幸、田口 明、原 正憲

富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター
〒930-8555 富山市五福 3190

Measurement of tritium in solution using ZnS:Cu,Cl nanoparticles

Satoshi Akamaru, Yasuyuki Horai, Akira Taguchi, Masanori Hara

Hydrogen Isotope Research Center, Organization for Promotion of Research,
University of Toyama
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received March 15, 2019; accepted October 31, 2019)

Abstract

We investigated applicability of solid phosphor nanoparticles to radioactivity measurements by using a liquid scintillation counter. Stable water-suspendable ZnS:Cu,Cl phosphor nanoparticles was prepared to follow the literature. The prepared ZnS:Cu,Cl was dispersed into tritiated water, and its radioluminescence was counted by photomultiplier tube. The ZnS:Cu,Cl nanoparticles emitted photon by irradiation of tritium β -ray in tritiated water. The number of emitted photons increased proportionally with the tritium concentration in the sample, indicating that the tritium concentration in solution could be measured by using ZnS:Cu,Cl nanoparticles. The photon counting through the universal coincident circuit was also performed in order to reduce background noise. The lower detection limit was not improved by using the universal coincident circuit, while the emitted photons were counted for either photomultiplier. The result suggested that the concentration of ZnS:Cu,Cl nanoparticles should be optimized.

1. Introduction

液体シンチレーションカウンターは、低エネルギー β 線を感度よく計測できることから、トリチウムや炭素 14 の定量に広く用いられている。この装置は、液体シンチレータと試料となる液体の混合溶液が発する光を光電子増倍管で検出する仕組みである。試料液体は水溶液が多く、混合の際にはコロイド状となり液体シンチレータ中に分散する。そのため放射線検出の幾何学的効率ほぼ 100%であり、また自己吸収の補正を必要としない。一方で、液体シンチレータの利用は1度きりであり、再利用も困難である。また、クエンチングと呼ばれる計数効率の低下を補正する必要がある。クエンチングには溶媒から溶質へのエネルギー移行が妨げられる化学クエンチングと、試料液体の着色により溶質が発した光子が吸収されるカラークエンチングの二つがあるが、特に前者は液体シンチレータ特有の問題である。

液体シンチレータと同等の幾何学的効率を示し、化学クエンチングを低減させる方法として、液体試料中への粉末固体シンチレータの分散が考えられる。この場合、発光過程は固体シンチレータ内であり、化学クエンチングはほぼ考慮しなくてよいと考えられる。液体試料の自己吸収が問題となるが、試料液体中に高密度で均一に粉末シンチレータを分散することで、自己吸収を極力抑えることが可能となり、また幾何学的効率もかなり高くできると考えられる。

水中に分散可能な固体シンチレータとして ZnS 系ナノ粒子に着目した。ZnS は α 線サーベイメータのシンチレータとして利用されており、ZnS:Ag の発光効率は放射線検出器によく利用されている NaI(Tl)シンチレータと同程度であるといわれている[1]。過去には、トリチウムガスから放出される β 線による発光も観測されている[2,3]。また、ナノ粒子とすることで試料液体中への分散を長時間安定させられるが、ZnS は比較的容易にナノ粒子を得ることができる。さらには、ZnS は発光中心として遷移金属などを添加するが、その添加元素により発光波長が変わる。数種類の ZnS を使い分けることで、カラークエンチングへの対応も可能となる。そこで本研究では液体シンチレーションカウンターを用いた放射線計測に対して ZnS ナノ粒子適用の可能性について検証した。実際に水中に分散し蛍光を発するナノ粒子と報

告[4]されている ZnS:Cu,Cl ナノ粒子を調製し、その粒子をトリチウム水中に分散させたときの発光を液体シンチレーションカウンターを模擬した装置を用いて計測した。

2. Experimental

2.1. Materials

用いた試薬は $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$ (3-Mercaptopropionic Acid, MPA) である。固体の試薬は Milli-Q 水に溶解し、所定の濃度 ($0.0996 \text{ M Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $5.85 \times 10^{-3} \text{ M CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.01 \text{ M Ag}(\text{NO}_3)$ 、 $0.587 \times 10^{-1} \text{ M Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.1 \text{ M Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 2 M NaOH) の水溶液とした。MPA は購入したものをそのまま用いた。なお Na_2S 水溶液は ZnS ナノ粒子調製のつど必要量を調製し、その他の水溶液は事前に調製し室温で保管してあるものを用いた。

2.2. Synthesis

ZnS:Cu,Cl ナノ粒子の合成法は文献[4]に倣った。最初に $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 5 ml を三ツ口フラスコ内に入れ、その後 CuCl_2 水溶液 0.85 ml、Milli-Q 水 20 ml、及び MPA 0.174 ml という順番で投入し、スターラーで攪拌を始めた(スターラーの回転は 125 rpm 以上で行った)。次に Milli-Q 水 19.5 ml を加えて全体積を 45.5 ml にし、 NaOH 水溶液を用いて pH を 10–11 に調整した。その溶液に対して N_2 バブリングを 30 分間行った後、 Na_2S 水溶液 4.5 ml を加え、オイルバスを用いて設定温度 110°C で 120 分間の還流を行った。このとき、60 分経過時点で $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 3.8 ml を追加した。還流終了後 40 分かけて自然放冷した後に攪拌を止め、エタノールを混合した。この時のエタノールと溶液の体積比は 1:2 程度になるよう調整した。エタノールの混合により溶液が白く濁り、析出物が確認できた。この析出物を遠心分離(3000 回転、20 分間)により取り出した。取り出した析出物にエタノールを加え、再び遠心分離を行うことで、析出物を洗浄した。この洗浄操作は 3 回繰り返した。最後に析出物を真空乾燥し、白色の粉末を得た。

2.3. Instrumentations

得られた ZnS:Cu,Cl 試料の結晶構造の同定には、X 線回折(XRD)装置を用いた。管電圧 45 kV、管電流 40 mA に設定し、 $2\theta=20\sim 80^\circ$ の範囲を測定した。

発光スペクトルの測定には分光計(島津製作所)を用いた。ガラスバイアル中に 6 ml の Milli-Q 水を入れ、その中に 0.032 g の試料を分散した。このバイアルを分光器の測定窓の前面に置き、分光器の光軸と垂直な方向から水銀ランプ(320 nm 以下の波長はカット)を照射した。この条件下で 400~600 nm の範囲の発光スペクトルを測定した。得られたスペクトルからバックグラウンドのスペクトル(ガラスバイアルに Milli-Q 水 6 ml のみを入れて測定した発光スペクトル)を減算し、正味の試料の発光スペクトルを得た。

トリチウムの β 線による発光の測定には、光電子増倍管(PMT)を用いた。測定試料は、トリチウム水 15 ml の中に所定量の ZnS 粉末を分散したものを用いた。測定装置の概略図を Fig. 1 に示す。PMT を一つ用いた測定(Fig. 1(a))では、測定試料から発せられる光を光電子増倍管に入力し、そこから出力される電流を直接ピコアンメータで読み取った。測定値を平均化するため、光電子増倍管の出力の 2 秒間の平均電流値を 15 点測定し、その 15 点の平均をとった値を測定値(PM current)とした。この測定値の誤差は、15 点測定したデータの標準偏差とした。

PMT を二つ用いて同時計数回路を組み込んだ装置の概略を Fig. 1(b)に示す。二つの光電子増倍管が向き合うように設置され、この間に測定試料を設置した。両方の PMT から出力される信号はリアルタイムで同時計数回路へ入力される。両方の

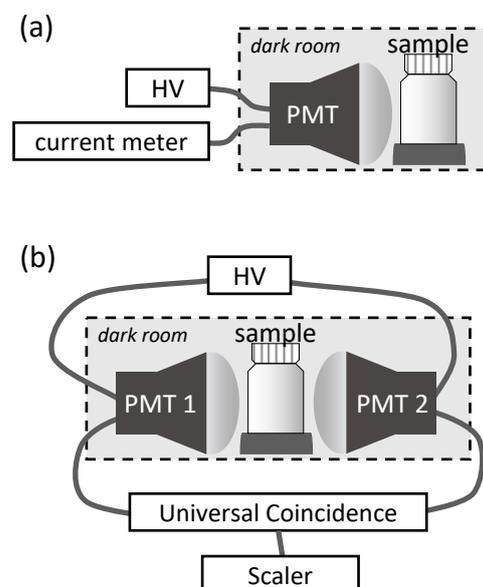


Fig. 1 Schematic view of radioluminescence measurement system using (a) single PMT and (b) double PMT.

PMT から信号が回路に入力された場合に 1 count として、100 sec での count 数をスケールで数えた。実際の測定では、100 sec の測定を一回として連続して測定を続け、count が安定したと判断した後の 3 回の測定の平均を測定値として示した。なお本装置において、光電子増倍管の片側だけ (PMT 1 のみ) の count 数も記録した。

3. Results

合成で得られた ZnS:Cu,Cl 試料の X 線回折パターンを Fig. 2 に示す。回折角が 29 度、58 度、67 度付近にそれぞれ明瞭なピークが観察され、70 度及び 78 度付近に小さな隆起が見られた。これらすべてのピークと隆起は立方晶 ZnS からの回折線 (JCPDS no. 01-076-0043) に帰属できた。明瞭なピークが観測できた低角側の 3 つの回折線を用いて格子定数 a を計算すると、0.538 nm となった。また、111 反射のピークの半値全幅 (3.692°) から Scherrer の式を用いて結晶子径 d を見積ると、2.2 nm となった。つまり、得られた ZnS:Cu,Cl は立方晶であり、 ~ 3 nm 程度の結晶粒の集合であることが示唆された。この結果は過去の報告[4]とも一致した。

合成した ZnS:Cu,Cl 粉末 0.3 g を水 6 ml に入れると、ZnS:Cu,Cl 粉末は容易に分散し見えなくなった。分散後に着色は見られ

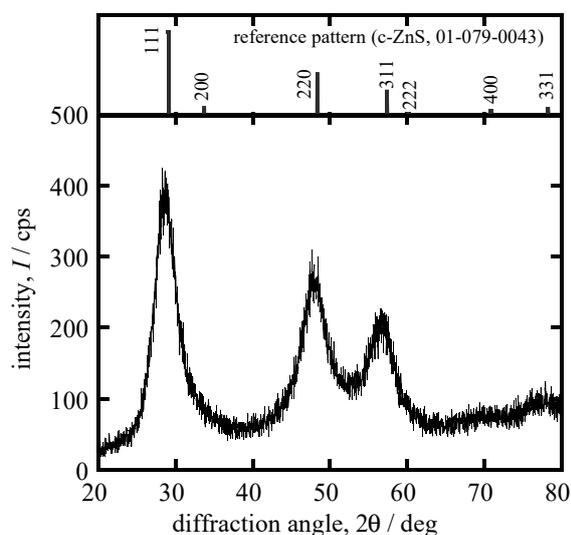


Fig. 2 XRD pattern of prepared ZnS:Cu,Cl.

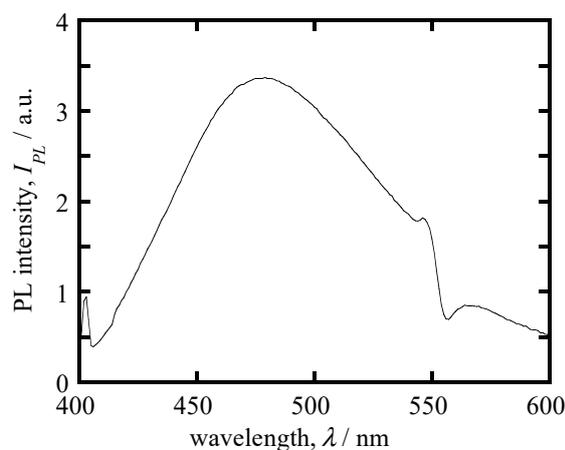


Fig. 3 Photoluminescence spectrum of ZnS:Cu,Cl dispersed water.

ず、時間経過(1日)による沈殿や白濁等も見られなかった。この ZnS:Cu,Cl 分散水溶液の発光スペクトルを測定すると、480 nm 付近に最大値を持つ大きな山を描いた(Fig. 3)。このスペクトルの形状や最大値の波長は過去の報告[4]とよく一致した。この最大値の波長は、ZnS に添加された Cu,Cl の濃度に依存すると報告されており[4]、発光スペクトルの最大値の波長から Cu 添加量を見積もることができる。発光スペクトルの 425 nm – 525 nm の強度を 4 次多項式で回帰することで最大強度を示す波長 478.5 nm がえられ、この値を文献[4]と比較した結果、ZnS 中に 1% の Cu が添加されていることが分かった。以上の結果を合わせ、今回の合成により粒径 2-3 nm 程度の 1% Cu 添加立方晶 ZnS:Cu,Cl ナノ粒子が得られたと結論した。なお、Cl の添加量は測定できていない。文献[4]によれば、ZnS:Cu,Cl ナノ粒子の発光は ZnS 結晶の Zn サイトおよび S サイトを置換した Cu⁺ と Cl⁻ が作るエネルギーレベル間の遷移に起因しており、Cu と同等量の Cl が添加されていると推測している。

一定濃度のトリチウム水 15 ml に対して、それぞれ異なる量の ZnS:Cu,Cl を分散し、その発光を調べた。測定は 1 つの PMT を用いて行った(Fig. 1(a)参照)。結果を Fig. 4 に示す。ZnS:Cu,Cl を分散していない溶液、つまりトリチウム水のみでの PM current は 2.9 nA であり、これは PMT のノイズに相当すると思われる。ZnS:Cu,Cl を分散すると PM current が増加し、その増加量は ZnS:Cu,Cl 量に比例した。この PM current の増加は、トリチウム水中に分散した ZnS:Cu,Cl がトリチウムの β 線により励起され発光したためであると考えられる。PM current が ZnS:Cu,Cl の量に比例するのは、トリチウムの β 線が ZnS:Cu,Cl 粒子に当たる確率が ZnS:Cu,Cl 粒子の密度に比例して増加するためと考えられる。PM current は飽和の傾向を見せていないことから、より多くの ZnS:Cu,Cl ナノ粒子を分散させることにより、検出能の向上が期待できる。

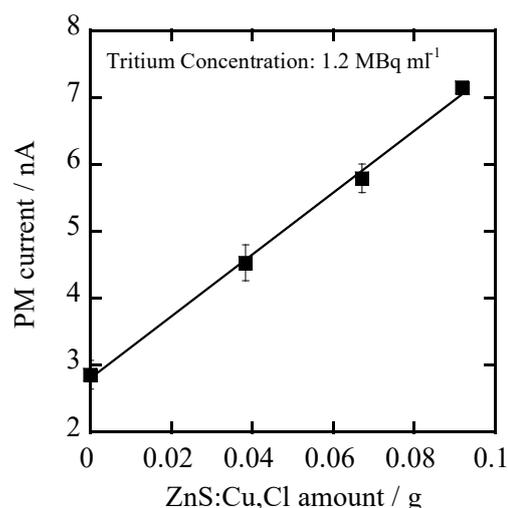


Fig. 4 Radioluminescence intensity of ZnS:Cu,Cl dispersed tritiated water with different ZnS:Cu,Cl amount.

トリチウム濃度に対する発光量の変化を Fig. 5 に示す。水溶液の量は 15 ml、ZnS:Cu,Cl 添加量は 0.1 g とした。トリチウムが入っていない場合 (Tritium concentration = 0 MBq ml⁻¹) では、PM current は 3.0 nA であり、前述した PMT のバックグラウンドとほぼ一致した。トリチウムを添加すると、PM current が有意に大きくなり、その PM current の増加量はトリチウム濃度に比例した。水中のトリチウムが ZnS:Cu,Cl の発光に寄与しているといえる。標準偏差を考慮すると、今回の結果から 0.2 MBq ml⁻¹ の検出下限が示唆された。

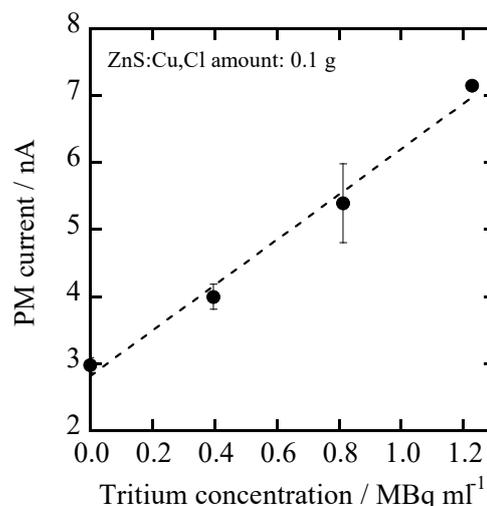


Fig. 5 Radioluminescence intensity of ZnS:Cu,Cl dispersed tritiated water with different tritium concentrations.

液体シンチレーションカウンターを模擬した測定として、同時計数回路を用いた測定を行った。その結果を Table 1 に示す。測定には、0.8 MBq ml のトリチウム水 15 ml に 0.1 g の ZnS:Cu,Cl を分散させた試料を用い、また Background 測定には純水 15 ml に ZnS:Cu,Cl を 0.1 g 分散した試料を用いた。同時計数回路を通した際の count 数は、background に比べ、ZnS:Cu,Cl 分散トリチウム水のほうが小さかった。一方、PMT 片側だけの count 数をみると、background に比べ ZnS:Cu,Cl 分散トリチウム水の count 数が大きくなった。これは、一回の β 線の発生による ZnS:Cu,Cl の発光強度が小さいことが原因であると考えている。トリチウムの β 線の水中での飛程は最大で 6 μ m であり、また文献[5]を参考にして ZnS 中の飛程を見積もると 1.5 μ m となる。粒径 2-3 nm の ZnS:Cu,Cl に β 線が衝突しても、ZnS:Cu,Cl 内では

Table 1 Comparison between coincidence counting and single PMT counting of photon pulse from ZnS:Cu,Cl dispersed tritiated water.

	Pulse count / counts (100 s) ⁻¹	
	coincidence	PMT A
Background (ZnS:Cu,Cl dispersed water)	669	40399
ZnS:Cu,Cl dispersed tritiated water	464	45190

ほとんどエネルギーを失わない。つまり、1本の β 線はほとんど水によりエネルギーを失い、 β 線により励起されたZnS:Cu,Clの発光強度は非常に小さい。結果、試料両側のPMTに同時に光子が入らず、PMT片側だけのcount数はbackgroundに比べ増加するが同時計数回路を通すとほとんど増加しない、といった現象がみられると推察できる。この現象は、ZnS:Cu,Clの添加量を増やす、あるいはZnS:Cu,Cl粒子の粒径を大きくすることにより改善できると考えられる。一方ではZnS:Cu,Clの添加量を増やすことで、今回の実験では見られていないZnS:Cu,Clナノ粒子自身による光の散乱・吸収が表れる可能性もある。検出下限の改善には添加するナノ粒子の散乱・吸収の効果を見極めながら添加量の最適化を図る必要がある。

4. Conclusions

ZnS:CuCl ナノ粒子固体シンチレータの液体シンチレーションカウンターへの適用可能性を探るため、ZnS:Cu,Cl ナノ粒子をトリチウム水に分散し、その発光強度を調べた。その結果、ZnS:Cu,Cl ナノ粒子を使つての水の中トリチウムの定量が可能であることを示した。一方では、検出下限は約 0.2 MBq ml^{-1} と通常の液体シンチレーションカウンターと比べはるかに高く、また同時計数回路の利用も困難であった。今回の結果からは、ZnS:Cu,Cl ナノ粒子の粒径及び分散の密度を最適化することで検出下限の改善が図れることが示唆されており、将来的な改善により排水基準値である 60 Bq ml^{-1} を検出可能となれば、実際の利用に近づけるのではないかと考えている。

Acknowledgement

本研究の一部は、平成23年度富山大学学長裁量経費の支援を受けて行われました。

References

- [1] Yuki Morishita, Seiichi Yamamoto, Kenji Izawa, Junichi H. Kaneko, Kohei Toui, Youichi Tsubota, Miko Higuchi, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 764

(2014) 383-386.

- [2] 池田正道, 波多和人, 飯塚義助, 小沢隆二, 篠崎義治, *RADIOISOTOPES* 13 (1964) 115-117.
- [3] Kyeongsook Kim, Kwang Sin Kim, Eun-Su Chung, Soon Hwan Son, Duk-Won Kang, Kyungwha Kim, Ki-Seok An, *Korean J. Chem. Eng.* 22 (2005) 899-904.
- [4] Carley Corrado, Yu Jiang, Fadekemi Oba, Mike Kozina, Frank Bridges, Jin Z. Zhang, J. Phys. Chem. A **113** (2009) 3830-3839.
- [5] L. Katz and A. S. Penfold, *Review of Modern Physics* 24 (1952) 28-44.

ノート

Fe₃C を構築した鉄のメタン分解活性

田口 明*, 米山優紀

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター
〒930-8555 富山市五福 3190

Catalytic methane decomposition over iron grains with and without Fe₃C
prepared via an *ex situ* process

Akira Taguchi*, Yuki Yoneyama

Hydrogen Isotope Research Center
Organization for Promotion of Research, University of Toyama
Gofuku 3190, Toyama 930-8555

(Received April 8, 2019; accepted October 31, 2019)

Abstract

Fe₃C supported on iron grains (Fe₃C/Fe) was prepared by the solid-solid reaction of iron grains (Fe-pw) and carbon that had been sputter deposited on the Fe-pw surface. Fe₃C/Fe showed slightly higher methane decomposition activity as compared to the bare Fe-pw at 750 °C.

Research note

Over the last several decades, hydrogen has received increasing attention as a potential energy carrier, using methane (natural gas) or water as hydrogen sources [1-3]. Although water is a plentiful hydrogen source, its standard enthalpy of formation ($\Delta_f H^\circ$: -285.8 kJ/mol) is lower than that for methane (-74.4 kJ/mol) [4], indicating that the conversion of water to H₂ requires a greater energy input. While methane is currently obtained as a fossil fuel, recent progress in research regarding biomass methane will likely increase its importance as a hydrogen source. Even though the $\Delta_f H^\circ$ value for methane is relatively small, the poor reactivity of methane requires the application of high temperatures. As a result, the most cost effective means of hydrogen production is currently the steam reforming of methane [5,6].

Another option that has become of interest is catalytic methane decomposition to generate hydrogen and carbon nanomaterials. This process does not produce carbon monoxide and so does not require the separation of hydrogen and carbon monoxide. Many studies of this process have been performed, and have considered the use of nickel, iron and cobalt as active metals for catalytic methane decomposition, as well as the use of activated carbon [1,7]. In work with Fe₂O₃ supported on Al₂O₃ (with Fe₂O₃ loadings above 38.5 wt%), the iron species in the deactivated catalyst following methane decomposition at 800 °C was found to be Fe₃C, and so this has been proposed as the active component [8]. However, Fe₃C alone does not exhibit methane decomposition activity [9]. Thus, the conditions used to prepare Fe₃C, such as the precursor materials or the thermal treatment (including pre-activation), may affect its catalytic activity. In the present study, the *ex situ* preparation of Fe₃C on an iron grain surface was attempted, based on the barrel-sputter deposition of carbon on the iron grain followed by thermal annealing. The methane decomposition activity of the resulting iron-supported Fe₃C was subsequently investigated.

Iron powder with grain diameters in the range of 3–5 μm (referred to as Fe-pw herein) was

purchased from the KOJUNDO Chemical Laboratory Co., Ltd., and stored under N₂. Carbon was deposited on the Fe-pw using a barrel sputtering apparatus [10,11], employing a Fe-pw mass of approximately 3.0 g, a radio frequency power of 200 W, an Ar pressure of 2.0 Pa and a sputtering duration of 4.5 h. The resulting material is referred to herein as C/Fe. The X-ray diffraction (XRD) pattern of Fe-pw was shown in Figure 1(a). The original Fe-pw showed the signals at 2θ values of 44.6° and 65.0° that can be assigned to the 111 and 220 planes of α -Fe, respectively (Figure 1(a)). The carbon coating to form the C/Fe did not lead to any significant differences in the diffraction pattern (Figure 1(b)). Also, neither sample showed the presence of impurities such as iron oxides.

The solid-solid reaction of the carbon and iron on the Fe-pw surface to form iron carbide was achieved by annealing the C/Fe under an Ar flow ($50 \text{ cm}^3/\text{min}$) at 500°C for 30 min. The XRD pattern of the resulting material is also provided in Figure 1(c). This pattern exhibits signals assignable to Fe₃C in the 2θ region of 35° – 60° , based on indexing to the JCPDS 34-0001 standard. These results suggest the successful formation of Fe₃C on the Fe-pw, and this sample is referred to as Fe₃C/Fe hereafter. Quantitative analyses of the carbon concentrations in the Fe₃C/Fe and C/Fe samples by combustion were unsuccessful because the Fe-pw could not be fully oxidized to iron oxides even at 1000°C , but rather produced a mixture of metallic Fe and Fe₂O₃. It was also difficult to determine whether Fe₃C was present on the iron grain surface as a complete uniform layer or as inhomogeneous patches. Further experiments are required to obtain a better understanding of this material.

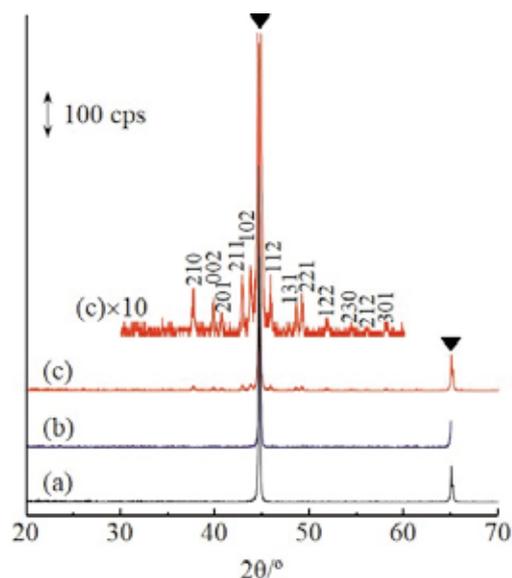


Fig. 1 The XRD patterns of the (a) Fe-pw, (b) C/Fe and (c) Fe₃C/Fe samples. The triangle marks the peaks that can be assigned to α -Fe.

Catalytic methane decomposition was performed over both the Fe₃C/Fe and Fe-pw using a conventional fixed-bed flow reactor. The gas-phase product was analyzed *via* an on-line gas chromatographs (Shimadzu; GC-8A) equipped with an activated carbon column and a thermal conductivity detector (TCD) or a Porapak Q column and flame ionization detector (FID). In this study, the catalyst (approximately 0.5 g) was pre-treated by heating to 750 °C at a rate of 10 °C/min under a H₂(50 %)/N₂-balance gas (50 cm³/min) followed by a hold at that temperature for 0.5 h. Subsequently, the gas flow was switched to a CH₄(90 %)/N₂-balance gas (50 cm³/min) at the same temperature. The effluent gases were analyzed using the gas chromatograph, so as to evaluate the decomposition activity. The extent of methane conversion was calculated from the equation:

$$\text{CH}_4 \text{ conversion} = \frac{([\text{CH}_4]_{\text{in}} - [\text{CH}_4]_{\text{out}})}{[\text{CH}_4]_{\text{in}}} \times 100$$

where [CH₄]_{in} and [CH₄]_{out} are the concentrations of CH₄ in the inflow and the effluent gases, respectively. The gas phase product was found to be primarily H₂ (as determined by TCD), with small amounts of ethane and ethene (as determined by FID).

The methane conversions obtained over the Fe-pw and Fe₃C/Fe catalysts as functions of time are plotted in Figure 2(A). It is evident that the methane conversion initially increased slightly over time in both cases. However, during the final stage of the reaction, the gas flow was found to decrease significantly because the reactor was blocked by carbon deposition. As a result, the methane

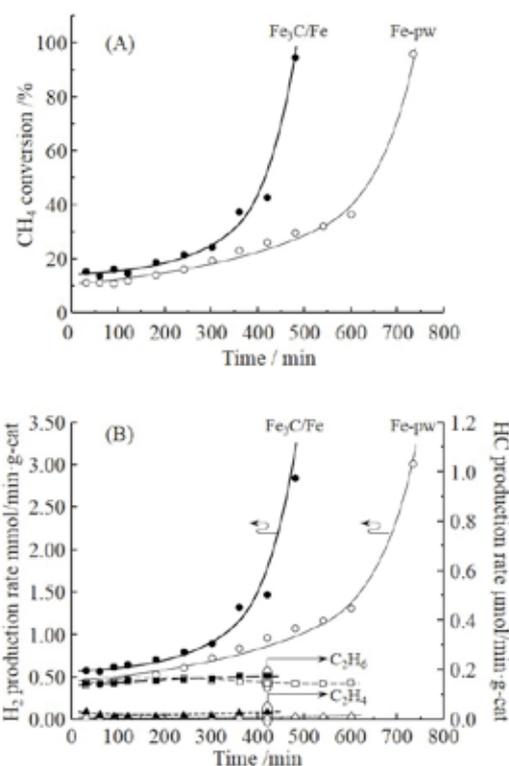


Fig. 2 (A) Methane conversion and (B) H₂ and hydrocarbon production rates as functions of time, over the Fe₃C/Fe (filled symbols) and Fe-pw (empty symbols).

conversion rose almost to 100 %, at which point the reaction was stopped. A greater degree of carbon deposition was observed when using the Fe₃C/Fe, suggesting higher methane decomposition activity over this material. This superior activity is confirmed by the H₂ production rate data in Figure 2(B). The H₂ production rate over the Fe₃C/Fe is seen to be greater than that over the Fe-pw, indicating that the presence of Fe₃C on the Fe effectively promoted this reaction. In addition, both catalysts were found to produce ethane and ethene, although at rates three orders of magnitude smaller than the H₂ production rate (Figure 2(B)). Propane and propene were also found in the effluent, but at very low generation rates (below 0.01 μmol/min·g-cat).

In conclusion, Fe₃C synthesized *via* a solid-solid reaction on an iron grain surface showed improved methane decomposition activity, giving a higher H₂ production rate than that obtained from the bare Fe-pw. The results of this work suggest that decreasing the Fe₃C/Fe grain size might enhance the methane decomposition activity of this material. This study also demonstrates that new catalysts can be fabricated by reforming catalytic surfaces through solid-solid reactions.

Acknowledgements

This work was partly supported by the research found from the Nippon Sheet Glass (NSG) Foundation for Materials Science and Engineering.

References

- [1] A. M. Amin, E. Croiset, W. Epling, *Int. J. Hydrog. Energy* 36 (2011) 2904.
- [2] Y. Li, D. Li, G. Wang, *Catal. Today* 162 (2011) 1.
- [3] H. F. Abbas, W. M. A. Wan Daud, *Int. J. Hydrog. Energy* 35 (2010) 1160.
- [4] D. R. Lide, H. V. Kehianian, "CRC handbook of Thermophysical and Thermochemical Data" CRC Press, Florida (1994).
- [5] C. Rathasamy, J. P. Wagner, *Catal. Rev.* 51 (2009) 325.
- [6] I. Dincer, C. Acar, *Int. J. Hydrog. Energy* 42 (2017) 14843.

- [7] N. Muradov, F. Smith, A. T-Raissi, *Catal. Today* 102-103 (2005) 225.
- [8] S. Takenaka, M. Serizawa, K. Otsuka, *J. Catal.* 222 (2004) 520-531.
- [9] M. A. Ermakova, D. Yu Ermakov, A. L. Chuvilin, G. G. Kuvshinov, *J. Catal.* 201 (2001) 183-197.
- [10] T. Abe, S. Akamaru, K. Watanabe, *J. Alloys Compd.* 377 (2004) 194.
- [11] A. Taguchi, M. Inoue, C. Hiromi, M. Tanizawa, T. Kitami, T. Abe, *Vacuum* 83 (2009) 575.

ノート

$\text{Bi}_2\text{CaTa}_2\text{O}_9$ から剥離した酸化物ナノシートの発光特性

萩原 英久、野澤 一徳、早川 克明

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター
〒930-8555 富山市五福 3190

Photoluminescence Property of Oxide Nanosheet Exfoliated from $\text{Bi}_2\text{CaTa}_2\text{O}_9$

Hidehisa Hagiwara, Ittoku Nozawa, Katsuaki Hayakawa

Hydrogen Isotope Research Center, Organization for Promotion of Research,
University of Toyama, Gofuku 3190, Toyama, 930-8555, Japan

(Received March 30, 2019; accepted October 31, 2019)

Abstract

$\text{CaTa}_2\text{O}_7:\text{Bi}$ nanosheet (BCT-NS) was prepared from aurivillius-structured $\text{Bi}_2\text{CaTa}_2\text{O}_9$ (BCT) by protonation and exfoliation treatment. By treating BCT with hydrochloric acid, Bi_2O_3 layer in BCT was dissolved, and the amount of Bi was further decreased during the exfoliation treatment. From an EDX analysis, the doping concentration of Bi in BCT-NS was determined about 0.3 mol%. With excitation 310 nm, broad photoluminescence band peaking at 500 nm was observed in the range of 450-650 nm. Fluorescence lifetime measurement monitored at 430, 470, and 530 nm revealed that a single type of Bi luminescence center exists in BCT-NS.

1. 緒言

蛍光体とは外部からのエネルギーを受けて発光する物質であり、LED や蛍光灯等の固体照明、液晶ディスプレイやシンチレーションカウンタなど、様々な用途に利用される我々の生活に欠かせない材料である。一般的な蛍光体は、母体となる結晶に賦

活剤と呼ばれるイオンを添加することで作られる。近年、省エネルギーやコストメリットの観点から蛍光灯に代えて導入されている白色 LED では、 Ce^{3+} や Eu^{2+} 等の希土類元素が賦活剤として用いられる[1]。希土類元素は、不完全に充填された 4f 電子が外側の軌道を閉める電子によって遮蔽されることで、特有の発光特性を示す。一方、希土類元素以外の賦活剤としては、基底状態では ns^2 の電子配置をとり、励起状態では s^2 電子 1 個が p 軌道に移った ns^1np^1 をとる ns^2 型イオンがあり[2]、これまでに Sn^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Tl^+ 、 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} などが ns^2 型発光中心として報告されている[2,3]。本研究では、 $\text{Bi}_2\text{CaTa}_2\text{O}_9$ を剥離処理することで調製した $[\text{CaTa}_2\text{O}_7]^{2-}$ に添加された Bi^{3+} が発光中心として作用することを見出したため、本稿で報告する。

2. 実験

2.1. 試料調製

$\text{Bi}_2\text{CaTa}_2\text{O}_9$ (BCT) の合成には、固相反応法を用いた。出発原料には、 Bi_2O_3 (99.9%、和光純薬工業)、 CaCO_3 (99.9%、和光純薬工業)、 Ta_2O_5 (99.9%、高純度化学研究所) を用いた。各種出発原料を量論比 ($\text{Bi}:\text{Ca}:\text{Ta} = 2:1:2$) となるように秤量し、アルミナ乳鉢で 10 min ほど混合した。混合した原料粉末をアルミナのつぼに入れ、 900°C で 4 時間、空気焼成した。 $\text{Bi}_2\text{CaTa}_2\text{O}_9$ のプロトン交換体 (H-BCT) は、BCT を 3M の HCl に加え、振とう器を用いて室温で 5 日間処理することで調製した。プロトン交換体の剥離には 0.1M のエチルアミン水溶液を用い、プロトン交換時と同様に室温で 5 日間振とうした後、10 分間超音波で処理した。剥離処理後の試料 (BCT-NS) を含む溶液は 3000 rpm で 3 分間遠心分離し、未剥離の H-BCT を除去した。

2.2. 物性評価

調製した試料の結晶構造は粉末 X 線回折 (XRD: X'pert, Philips) を用いて評価した (線源: Cu K α 、管電圧: 45 V、電流: 40 mA)。形状観察や組成分析は、エネルギー分散型 X 線分光器付きの走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX: JSM-6701F, JEOL) で行った。発光スペクトルは分光蛍光光度計 (F-7000、日立製作所) で測定した。粉体試料は付属の石英セルを用いて測定し、剥離後の試料は溶液を石英板に滴下し、乾燥させてから測定した。発光寿命は、パルス LED (λ : 295 nm) を光源に用いた蛍光寿命測定装置 (TemPro、堀場製作所) で測定し、必要に応じてバンドパスフィルター (半値幅: 40 nm、朝日分光) を用いた。

3. 結果

調製した層状酸化物 (BCT) の XRD パターンを Figure 1(a)に示した。BCT の回折パターンは Bi₂SrTa₂O₉ の回折パターン[4,5]と類似しており、一般式 Bi₂A_{n-1}B_nO_{3n+3} で表されるアウリビリウス構造をとっていることが示唆された。アウリビリウス相は、Figure 2 に示すように酸化ビスマス層と擬ペロブスカイト層で構成されており、A サイトカチオンには 12 配位イオン (Ca、Sr、Ba 等)、B サイトカチオンには 6 配位イオン (V、Ti、Nb、Ta、W 等の遷移金属) をとることが知られている[6-9]。Figure 1(b)には、BCT を酸処理して調製した H-BCT の回折パターンを示した。H-BCT の回折ピークは、擬ペロブスカイト層 ([CaTa₂O₇]²⁻) のプロトン交換体に帰属された[5]ことから、BCT の HCl 処理によって酸化ビスマス層が溶出し、電荷補償でプロトンが層間に導入されたと考えられる。一方、28° 付近には母相である BCT 由来のピークが確認されており、本研究の酸処理条件では一部の BCT がプロトン交換されずに残っていることが分かった。

Figure 3 には H-BCT を剥離処理することで得られた試料 (BCT-NS) の SEM 像を示した。BCT-NS は直径 2 μm 程度のシート状であったことから、H-BCT の層間にエチルアミンが挿入され、その後の超音波処理によってシ

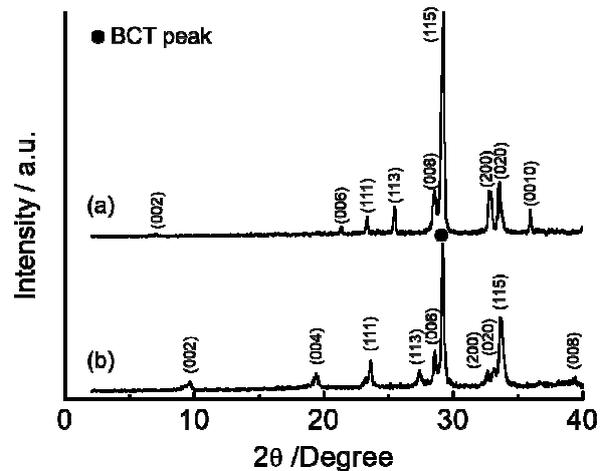


Figure 1 XRD patterns of (a) Bi₂CaTa₂O₉, (b) protonated Bi₂CaTa₂O₉.

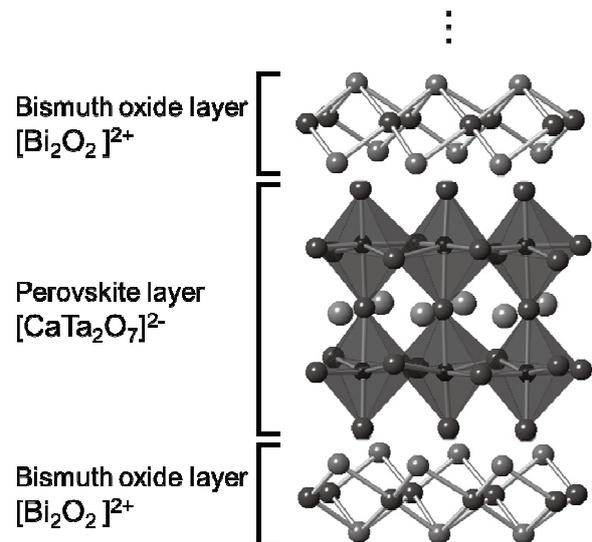


Figure 2 Crystal structure of Bi₂CaTa₂O₇.

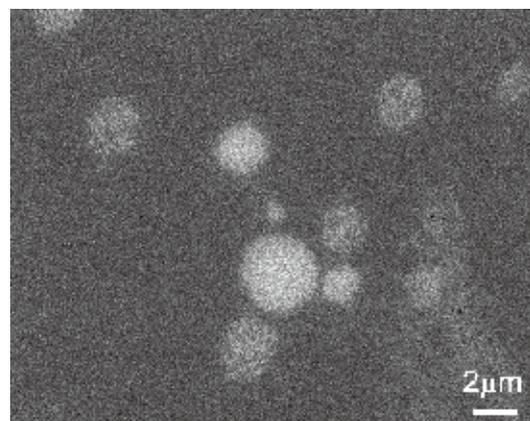


Figure 3 SEM image of BCT-NS on Si wafer.

一ト状に剥離したと考えられる。さらに、EDX 分析により各試料の組成を調べたところ、BCT では $\text{Bi} : \text{Ca} : \text{Ta} = 1.69 : 1.03 : 2$ であったのに対し、H-BCT では $\text{Bi} : \text{Ca} : \text{Ta} = 0.64 : 0.92 : 2$ 、BCT-NS では $\text{Bi} : \text{Ca} : \text{Ta} = 0.03 : 0.59 : 2$ となった。プロトン交換処理の前後で Ta に対する Bi 量が低下しており、前述の酸化ビスマス層の溶出が示唆された。また、剥離処理によっても Ta に対する Bi 及び Ca 量は低下した。主成分が $[\text{CaTa}_2\text{O}_7]^{2-}$ とみられる BCT-NS からも Bi が検出された。これは、試料調製の際に A サイトに置換した Bi^{3+} に由来する[10]と推測され、BCT-NS の発光特性に影響を与えると考えられる。

Figure 4 に BCT、H-BCT、BCT-NS の発光スペクトル (λ_{ex} : 310 nm) と BCT-NS の励起スペクトル (λ_{em} : 500 nm) を示した。BCT-NS からは 500 nm にピークを有する緑色発光が観測されており、その強度はプロトン交換および剥離処理後に増加した。これは、酸処理によって層間の酸化ビスマス層が除去され、さらに剥離処理によって Ca サイトに置換した Bi^{3+} イオン間の距離が広がったことで、濃度消光の影響が低下したためと考えられる。また、BCT-NS の発光スペクトルには 365 nm 付近から立ち上がるブロードな発光も含まれている。この発光は BCT および H-BCT のスペクトルでも観測されており、 $[\text{CaTa}_2\text{O}_7]^{2-}$ と類似した結晶構造・電子構造を有する $\text{H}_2\text{SrTa}_2\text{O}_7$ も同様の位置にブロードな発光を示す[11,12]ことから、いずれの試料にも共通する $[\text{CaTa}_2\text{O}_7]^{2-}$ ユニッ

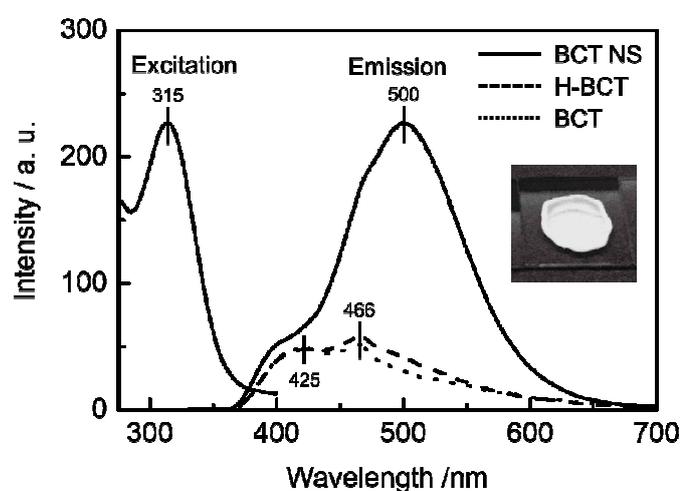


Figure 4 Excitation and emission spectra of BCT powder, H-BCT powder, and BCT-NS attached on quartz substrate. Inset: BCT-NS on quartz substrate under UV light irradiation (λ : 365 nm).

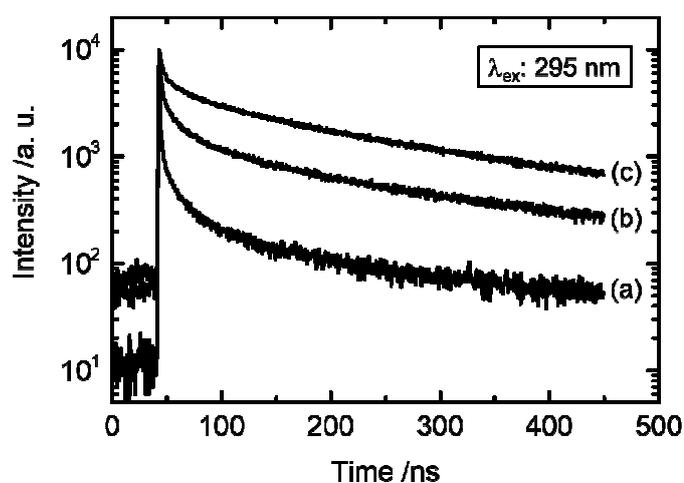


Figure 5 Fluorescence decay curves of BCT-NS monitored at (a) 430 nm, (b) 470 nm, and (c) 530 nm (λ_{ex} : 295 nm).

Table 1 Fluorescence decay parameters for BCT-NS monitored at 430, 470, and 530 nm

Fluorescence wavelength	Life time τ_1 /ns	Relative amplitude α_1 /%	Life time τ_2 /ns	Relative amplitude α_2 /%	Life time τ_3 /ns	Relative amplitude α_3 /%
430 nm	0.6	19.8	7.0	61.5	90.1	18.7
470 nm	1.7	7.1	11.1	15.9	77.0	77.0
530 nm	2.5	2.1	16.9	6.3	75.2	91.6

ト由来の発光であると考えられる。BCT-NS の励起スペクトルからは、315 nm を中心としたピークが観測された。このような鋭いピークは前述の H₂SrTa₂O₇ の励起スペクトルでは観測されていないことから、Bi³⁺に由来する吸収であると推測される。Figure 4 の挿入図は、石英基板上に塗布した BCT-NS に対し、ブラックライト (中心波長: 360 nm) を照射した際の発光の様子を示している。Figure 5 には、(a) 430 nm、(b) 470 nm、(c) 530 nm における BCT-NS の蛍光減衰曲線を示す (λ_{ex} : 295 nm)。また、Table 1 には各蛍光減衰曲線の解析結果を示した。蛍光を三成分として解析することで良好なフィッティング結果が得られ、いずれの測定波長でも 1 ns 前後の速い減衰成分、約 10 ns の減衰成分、80 ns 程度の比較的遅い減衰成分に分離された。各減衰成分の割合と Figure 4 の蛍光スペクトルから、約 1 ns と約 10 ns の減衰成分は [CaTa₂O₇]²⁻ ユニット由来の発光、約 80 ns の減衰成分は Bi 由来の発光と帰属した。従来の研究において、構造内に [CaTa₂O₇]²⁻ ユニートを有する H₂CaTa₂O₇ は半導体であることが報告されている [13]。半導体の発光過程にはバンド間発光やバンド-不純物準位間発光等があるが、約 1 ns と約 10 ns の減衰成分が、それぞれどの発光過程に帰属されるかは現在のところ不明である。また、Bi 由来の発光中心については、Figure 5 の減衰曲線が直線的に減少していることから、単一成分であることが分かる。Bi 由来の発光中心としては、これまでに Bi¹⁺、Bi²⁺、Bi³⁺、Bi クラスター等が報告されている [14-17]。本研究では、他の原子価状態と比較して最も安定かつ一般的な Bi³⁺ として発光に寄与していると推測しているが、この点についても今後の詳細な検討が必要である。

4. まとめ

アウリビリウス構造を有する Bi₂CaTa₂O₉ に対してプロトン交換および剥離処理することで、CaTa₂O₇:Bi ナノシートを調製した。CaTa₂O₇:Bi ナノシートを 310 nm の紫外光で励起することで、Bi³⁺由来とみられる 500 nm にピークを有するブロードな発光バンド (450 ~650 nm) が観察された。さらに CaTa₂O₇:Bi ナノシートの蛍光寿命

を 430, 470, 530 nm で測定したところ、約 80 ns の減衰成分が Bi 由来の発光であることが分かった。以上の結果から、 $\text{Bi}_2\text{CaTa}_2\text{O}_9$ 層状酸化物を剥離してナノシートにすることで、 $\text{CaTa}_2\text{O}_7:\text{Bi}$ ナノシートの合成が可能であり、さらに紫外光照射下で Bi 由来の緑色の蛍光を発することが明らかとなった。

謝辞

本研究は、JSPS 科研費 JP16H06293 および JP18K05292 の助成を受けたものである。

References

- [1] 大久保 聡, 日経エレクトロニクス, 898, 79 (2005).
- [2] W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, Phosphor handbook 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [3] G. Blasse, A. Bril, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 5139.
- [4] A. D. Rae, J. G. Thompson, R. L. Withers, *Acta Crystallogr.*, B48 (1992) 418.
- [5] Y. Tsunoda, M. Shirata, W. Sugimoto, Z. Liu, O. Terasaki, K. Kuroda, Y. Sugahara, *Inorg. Chem.*, 40 (2001) 5768.
- [6] B. Aurivillius, *Ark. Kemi* 1 (1949) 463.
- [7] B. Frit, J. P. Mercurio, *J. Alloys Compd.* 188 (1992) 27.
- [8] F. Kubel, H. Schmid, *Ferroelectrics* 129 (1992) 101.
- [9] M. Mahesh-kumar, A. Srinivas, G. S. Kumar, S. V. Suryanarayana, *Solid State Commun.* 104 (1997) 741.
- [10] S. Ida, C. Ogata, U. Unal, K. Izawa, T. Inoue, O. Altuntasoglu, Y. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 8956.
- [11] W. Chen, Y. Wang, W. Shangguan, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 4123.
- [12] K. Shimizu, Y. Tsuji, T. Hatamachi, K. Toda, T. Kodama, M. Sato, Y. Kitayama, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6 (2004) 1064.
- [13] Y. Wang, C. Wang, L. Wang, Q. Hao, X. Zhu, X. Chen, K. Tang, *RSC Adv.*, 4 (2014) 4047.
- [14] A. Veber, A. Romanov, O. Usovich, Z. Fattakhova, E. Haula, V. Korchak, L. Trusov, P. Kazin, V. Sulimov, V. Tsvetkov, *J. Lumin.* 151 (2014) 247.
- [15] R. Cao, Y. Cao, T. Fu, S. Jiang, W. Li, Z. Luo, J. Fu, *J. Alloy Compd.* 661 (2016) 77.
- [16] R. Cao, T. Fu, H. Xu, W. Luo, D. Peng, Z. Chen, J. Fu, *J. Alloy Compd.* 674 (2016) 51.
- [17] H. Sun, Y. Sakka, N. Shirahata, H. Gao, T. Yonezawa, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 12837.

技術報告

液体シンチレーションカクテルの調製における 液体シンチレータと試料量の最適化

原 正憲¹, 中山 将人¹, 赤丸 悟士¹, 庄司 美樹²,
土屋 勇太郎³, 押見 吉成³, 安松 拓洋³

- 1 富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター
〒930-8555 富山市五福 3190
- 2 富山大学 研究推進機構 アイソトープ実験施設
〒930-0194 富山市杉谷 2630
- 3 東京パワーテクノロジー株式会社 福島原子力事業所
〒979-1305 福島県双葉郡大熊町大字熊字錦台 182-1

Optimization of volume ratio of sample to liquid scintillator for preparation of liquid scintillation cocktail

Masanori HARA¹, Masato NAKAYAMA¹, Satoshi AKAMARU¹, Miki SHOJI²,
Yutaro TSUCHIYA³, Yoshinari OSHIMI³, Takuyo YASUAMATSU³

- 1 Hydrogen Isotope Research Center, Organization for Research Promotion,
University of Toyama
Gofuku 3190, Toyama city, Toyama 930-8555, JAPAN
- 2 Life Science Research Center, Organization for Research Promotion,
University of Toyama
Sugitani 2630, Toyama city, Toyama 930-0194, JAPAN
- 3 Fukushima Nuclear Power Branch, Tokyo Power Technology Ltd
Nishikidai 182-1 kuma, Okuma-machi, Futaba-gun, Fukushima 979-1305, JAPAN

(Received December 28, 2018 ; accepted October 31, 2019)

Abstract

In liquid scintillation counting, a preparation of adequate scintillation cocktail is an essential to obtain an accurate activity of sample and reproducible data. The adequate scintillation cocktail needs to be a homogeneous and colorless liquid phase. In this study, various cocktails with various volume ratios of sample to liquid scintillator were prepared to examine their homogeneity and color. Both Ultima Gold LLT and Ecoscinti Ultra held water sample above 45 % of cocktail volume with no phase separation and clear liquid. For 1 mol/L sodium hydroxide solution, both scintillators showed the phase separation at sample fraction of less than 15 %. For acid solutions such as hydrochloric acid and nitric acid, the phase separations appeared at less than 26 % of cocktail volume in both scintillators. The quenching index, ESCR, of cocktails were measured to estimate the lower limit of detection. For water and sea water samples, the lower limit of detection was improved with adding sample up to 45 % of cocktail volume.

1. 緒言

液体シンチレーションカウンタ (LSC) による放射能測定において、その測定カクテルの調製は極めて重要である。LSC の測定回路の改良、検出能力の向上を行っても、現時点で入手可能な最高性能を持つ LSC を入手しても、不適切に調製されたカクテルから正確な放射能を得ることはできない。液体シンチレーション計測において精度が高く、再現性の良いデータを得るためには、適切なカクテルの調製を行うことが必要不可欠である。特に、計数率の小さい環境試料においてはカクテルの調製が最も重要な分析工程である [1]。

液体シンチレーション計測では、放射能を含む測定対象の液体試料を液体シンチレータと混合し測定用のカクテルを調製する。このカクテルからの発光を LSC で検出することにより試料中の放射能を測定する。測定においてカクテルは、均一である必要がある。2層に分離したカクテルは LSC での測定に適合しない。これは、分離した上下の相でクエンチングの強さが異なり、計数効率が違うためである。また、調製したカクテルが白濁する場合、発生したシンチレーション光が光電子増倍管 (PMT) により検出されにくくなる。このため、LSC でのカクテルは、透明でかつ均一なものとする必要がある。さらに、多様な測定試料(水溶性、油性、共存するイオン種、その濃度、pH)にたいして、透明でかつ均一なカクテルを得ることは、単一の液体シンチレータでは対応できない。このために、種々試料に対応する様々な液体シンチレータが販売されている。そして、液体シンチレータ毎に対応できる試料溶液と液体シンチレータの混合割合は異なる [2, 3]。

この報告では、試料溶液と実際に使用している液体シンチレータとの混合の様子を確認し、最適な混合割合を決定することを目的とした。このため、さまざまな模擬試料溶液を液

体シンチレータと混合し、分離の有無を確かめるとともに、予想される計数効率を求めた。併せて、その際の検出限界を評価した。

2. 実験

2.1. 液体シンチレータと模擬試料

液体シンチレータとして Perkin Elmer 社製 Ultima Gold LLT と National diagnostics 社製 Ecoscinti Ultra を使用した。これらの液体シンチレータは、それ自身と同量の水を保持できるほどの保水力を持ち、低濃度のトリチウム水の測定に使用されている。

模擬試料として、①MilliQ 水製造装置による純水、②市販の飲料水、③人工海水（ダイゴ人工海水 SP）、④100 倍希釈の人工海水、⑤1mol/L 硝酸（和光純薬 148-03515）、⑥1mol/L 塩酸（和光純薬 083-01095）、⑦1mol/L 水酸化ナトリウム水溶液（和光純薬 192-02175）を使用した。人工海水の調製では、MilliQ により製造した 500 ml の純水へ 18 g の人工海水 SP を溶解した。①から④の試料は、実際の環境から採取した試料を濾過後に液体シンチレータへ入れカクテルを調製する場合を想定して選定した。⑤から⑦は測定の妨害となる化学物質を含む測定試料を使用してカクテルを調製する場合を想定した。

液体シンチレーション計測用のバイアルとして Perkin Elmer 社製のハイパフォーマンスガラスバイアルを使用した。このバイアルへ模擬試料を入れた後に液体シンチレータを入れ、測定用カクテルとした。この際、両液体の容量が合わせて 15 ml となるように、様々な割合で分注した。バイアルのキャップを閉めた後、手で振ることにより試料の混合を行った。混合前と 24 時間経過後の試料の 2 層分離及び白濁状況を観察した。

2.2. 検出限界の評価

調製した測定用カクテルのクエンチングの強さを測定し、それぞれの計数効率を求め検出限界の評価を行った。その評価には、Lower Limit of Detection (LLD)の式を使用した[4]。 LLD は

$$LLD = \frac{4.65\sqrt{BT}}{60EVT} \quad (1)$$

で表され、95 %の信頼度での検出限界を示している。式中の B はバックグラウンド計数値 (cpm)、 T は計数時間 (min)、 E は計数効率、 V は試料容量 (L) を示す。試料カクテル中の試料の量が増えるに従い、カクテル内に保持される試料中の放射性物質の量が増える。このため、単位時間当たりのカクテル中で起こる放射壊変は増え、計数値の増加が見込まれる。この効果は、式(1)中の V の項としてあらわされる。一方、カクテル中の試料の量が増えるに従い、カクテルのクエンチングは強くなり検出効率は減少する。この効果は E として表される。つまり、カクテル中の試料の量が増えるに従い V は大きくなるが、計数効率 E は減少する。

LLD の評価には日立製作所社製の液体シンチレーションカウンタ (LSC-7200) を使用し

た. この装置は汎用の液体シンチレーションカウンタであり, 測定用の光電子増倍管を 2 本備える. この装置のクエンチング校正には Ultima Gold 用クエンチドスタンダードを使用した. この際, クエンチング指標として外部標準線源を用いる ESCR を利用した.

3. 結果と考察

3.1. 混合状況

調製後のカクテルの混合状況を Fig. 1 及び Fig. 2 に示す. Fig. 1 は Ultima Gold LLT, Fig. 2 は Ecoscinti Ultra を用いたカクテルである. 左の列に混合前, 右の列に攪拌から 24 時間静置後の写真である. それぞれの写真の左端は模擬試料を 1 ml 添加し, 液体シンチレータを 14 ml 添加したカクテルである. 左から右に行くに従い模擬試料の容量は 1 ml ずつ増えている. 一番右のカクテルでは, 7 ml の模擬試料を含んでいる.

Fig. 1 の 24 時間静置後の Ultima Gold LLT のカクテルについて検討する. 先ず, MilliQ 水を混合した試料では, いずれの混合割合でも 2 層分離はみられなかった. しかし, 4 ml の MilliQ 水を添加した試料ではカクテルの粘性が大きくなっておりゲル状となった. 一方, MilliQ 水の含有量が多くなるに従い液体の色は薄く青色に着色した. 飲料水でも MilliQ 水と同様の結果であった. 人工海水では, 7 ml の海水を入れた試料では, 底に透明な液体が

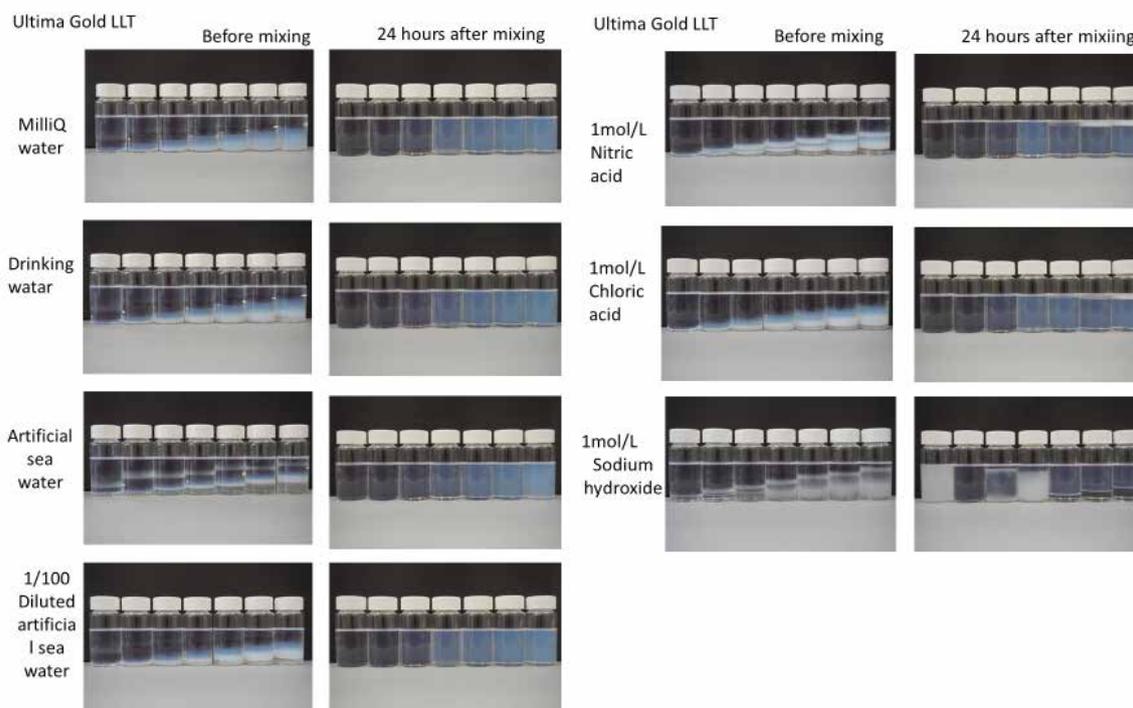


Fig. 1 Appearance of scintillation cocktails using Ultima Gold LLT.

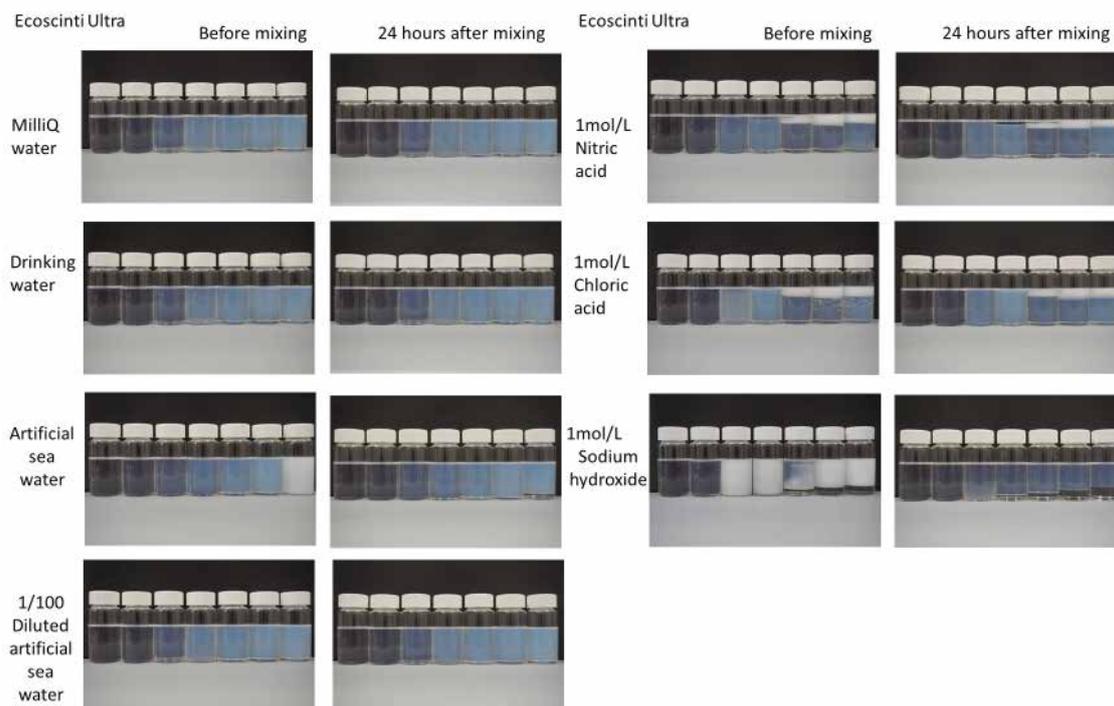


Fig. 2 Appearance of scintillation cocktails using Ecoscinti Ultra.

わずかに残り 2 層分離が起こっていた。1/100 海水では MilliQ 水と同様の結果であり、4 ml の試料を入れた際にはゲル化した。1 mol/L 硝酸では、5 ml 以上の試料の添加で 2 層分離が起こり、上部に白濁層が表れた。1 mol/L 塩酸においても、硝酸を添加した試料と同様に 5 ml 以上の添加で、上層に白濁層が表れた。1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液では、添加量に対して複雑な分離を示した。1 ml の添加では試料が白濁し、2 ml の添加では均一相、3 ml では 2 層分離が起こった。4 ml では 2 層分離するとともに、下層は白濁した。5 ml から 7 ml では下層に透明な液相が現れ、2 層分離を起こした。

Fig. 2 の 24 時間静置後の Ecoscinti Ultra のカクテルについても同様に検討する。MilliQ 水では 3 ml 添加した際には下層にわずかに分離層が見え、2 層分離していた。飲料水も同様であった。人工海水では 7 ml の添加で 2 層分離が観測された。1/100 海水では MilliQ 水、飲料水と同様に 3 ml で 2 層分離が起こった。1 mol/L 硝酸では、4 ml 以上の添加で上層に透明な液相が表れる 2 層分離が起こり、その上層は添加量が多くなるに従い白濁した。1 mol/L 塩酸では、5 ml の添加で 2 層分離が始まり、上層には白濁層が表れた。1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液では Ultima Gold LLT と異なり白濁層はみられなかったが、3 ml 以上の試料添加で 2 層分離が起こっていた。

LSC による測定では、2 層分離しておらず、過度に白濁していない試料を測定試料として用いる必要がある。そこで、目視により、液体シンチレーション計測に使用可能な混合範囲を確認した。その結果を Table 1 にまとめる。表中の青色で示した部分は LSC 測定に使用

Table 1. Mixing ratio between sample and scintillator

Sample	Scintillator	Sample volume/ml						
		1	2	3	4	5	6	7
MilliQ water	Ultima gold	[Blue blocks]						
	Ecoscinti	[Blue]	[Blue]	[Red]	[Blue]	[Blue]	[Blue]	[Blue]
Drinking water	Ultima gold	[Blue blocks]						
	Ecoscinti	[Blue]	[Blue]	[Red]	[Blue]	[Blue]	[Blue]	[Blue]
Artificial sea water	Ultima gold	[Blue blocks]						[Red]
	Ecoscinti	[Blue blocks]						[Red]
1/100 diluted artificial sea water	Ultima gold	[Blue blocks]						
	Ecoscinti	[Blue blocks]						
1mol/l HNO ₃	Ultima gold	[Blue blocks]				[Red blocks]		
	Ecoscinti	[Blue blocks]			[Red blocks]			
1mol/l HCl	Ultima gold	[Blue]	[Blue]	[Red]	[Blue]	[Red blocks]		
	Ecoscinti	[Blue blocks]				[Red blocks]		
1mol/l NaOH	Ultima gold	[Red]	[Blue]	[Red blocks]				[Red]
	Ecoscinti	[Blue blocks]			[Red blocks]			

Red blocks indicate unsuitable mixing ratio

可能なカクテルの調製範囲を示す。Table 1 より、カクテルの調製と試料保持量の観点からは Ultima Gold LLT と Ecoscinti Ultra には明瞭な差はみられなかった。また、いずれの液体シンチレータにおいてもアルカリ性の試料溶液では均一相となる領域は狭く、アルカリ性の試料においてはカクテル調製前に中和する必要があることが示された。

3.2. 検出効率の検討

3.2.1. LSC のクエンチング補正

使用した LSC-7200 のクエンチング補正を Ultima Gold 用クエンチドスタンダードを用いて行った。得られたクエンチング補正曲線を Fig. 3 に示す。縦軸は計数効率、横軸は ESCR である。クエンチングの強さの指標である ESCR と計数効率(EFF)の関係を 3 次関数として回帰計算により求めた。その結果は

$$EFF = -0.08324 + 0.09137 \times ESCR - 0.00422 \times ESCR^2 + 6.64009 \times 10^{-5} \times ESCR^3 \quad (2)$$

であった。この式を用いて、それぞれのカクテルの計数効率を求めた。

3.2.2. 検出限界の計算

LLDの算定には式(1)を使用し, MilliQ 水, 飲料水, 人工海水, 100 倍に希釈した海水のデータを用いて評価を行った. この際, LSC のバックグラウンド計数率を 27 cpm とし, 測定時間を 60 分とした. バックグラウンドの計数率は液体シンチレータのみで実際に計測を行うことで得た. 計数効率(2)を用いて試料ごとの実測の ESCR 値を用いて求めた. Ultima Gold LLT の結果を

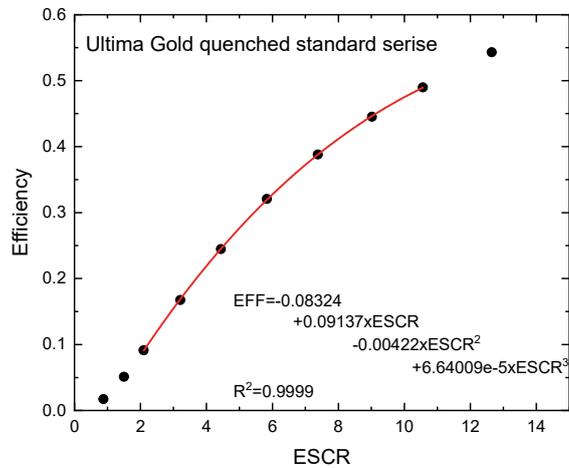


Fig.3 Calibration curve of counting efficiency as a function of ESCR.

Fig. 4, Ecoscinti Ultra の結果を Fig. 5 に示す. 縦軸は検出限界 (LLD), 横軸は添加した試料量を示す. いずれのシンチレータにおいても, 添加試料量が増えるに従い LLD は低下した. 即ち, 試料添加に伴う計数効率の低下を, 試料量が増加することによる計数値の増加の効果が上回っていることを示す. MilliQ 水と海水の結果を比較すると, 試料量の増加に伴う LLD の変化に差は見いだせなかった. これは, 通常の天然試料の場合, カクテルが 2 層分離しない状況であれば積極的な脱塩処理の必要が少ないこと示唆している. また, 試料の添加を 4 ml 程度とすることで, 30 Bq/L 程度の検出限界を示す. これ以上の試料の添加を増やしても, 検出限界の改善の効果は小さくなる. しかし, 試料の添加量が多いほど検出下限値は低くなる. これらの結果より, 低濃度トリチウム水の測定においては, カクテルが 2 層分離しない範囲で試料量を増やすことが, 検出下限値を下げる事が明らかとなった. 2 層分離させない最大の試料量が Ultima Gold LLT, Ecoscinti Ultra 両シンチレータにおいて最適な混合割合となる. さらに別の効用として, 試料の添加量を多くすることで液体シンチレータの使用量が少なくなり, 測定コストの削減が期待できる.

次に測定時間を変化させた場合に, どの程度の検出限界の改善が期待できるか式(1)を用いて検討した. 検討には Ultima Gold LLT を使用し, MilliQ 水を添加した試料に着目して行った. 検出下限と測定時間の関係を Fig. 6 に示す. 縦軸は検出下限, 横軸は想定する測定時間である. 測定時間が長くなるにつれ検出下限は低下する. 7 ml の MilliQ 水を入れ 100 分間の計測を行った際に想定される検出下限は 17 Bq/L が期待される. 1000 時間測定では 5.5 Bq/L である. 式(1)から予想される通り, 計測時間を 10 倍長くすると検出下限値は $1/\sqrt{10}$ となる.

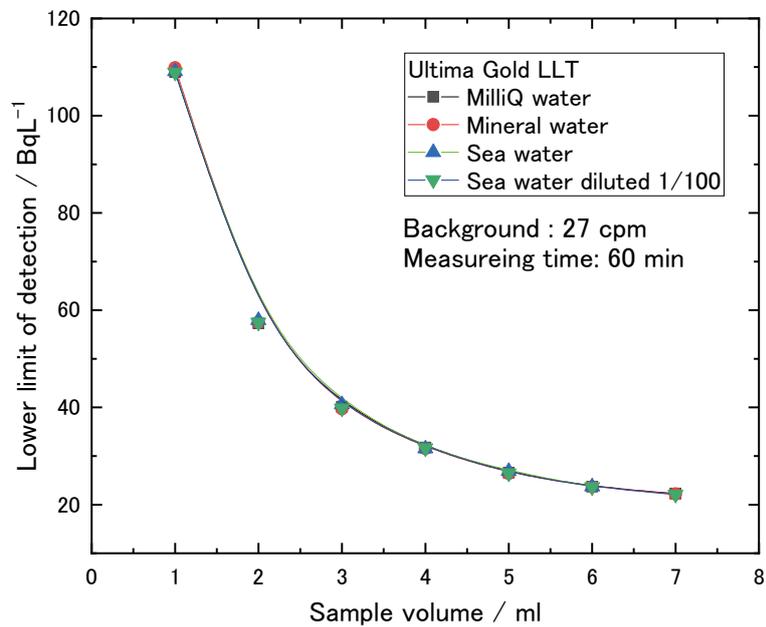


Fig. 4 Correlation between the lower limit of detection and sample volume using Ultima Gold LLT.

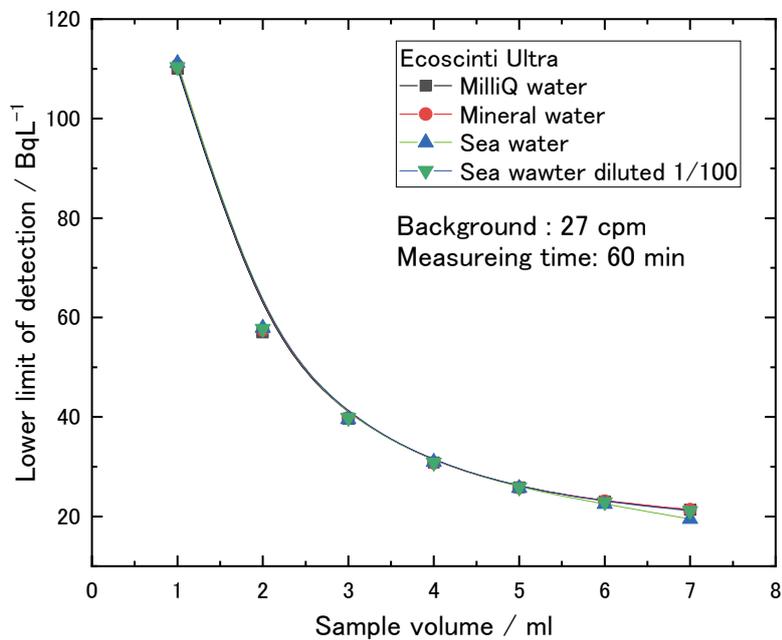


Fig. 5 Correlation between the lower limit of detection and sample volume using Ecoscinti Ultra.

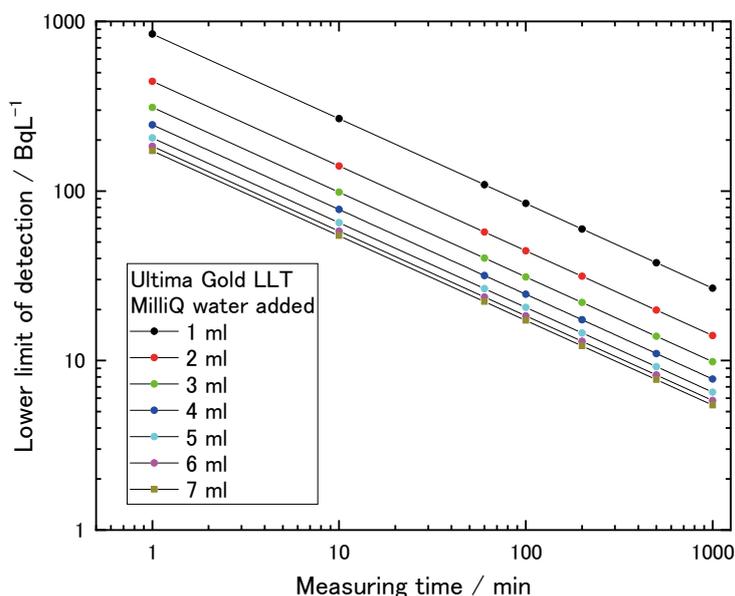


Fig. 6 Improvement of lower limit of detection with increasing measuring time.

4. まとめ

Ultima Gold LLT,あるいはEcoscinti Ultraを用いてLSCでの測定用カクテルを調製する際の最適な混合割合を知るために、実際に様々な混合比でカクテルを調製した。その結果、Ultima Gold LLT, Ecoscinti Ultraのいずれにおいても、純水、飲料水、人工海水を試料とする場合であれば、試料6 mlで液体シンチレータ9 mlの混合では2層分離しないことが分かった。人工海水を7 ml, 液体シンチレータ8 mlでは、わずかに2層分離が起こっていた。

計数効率,バックグラウンドと試料容量より評価した検出下限は,液体シンチレータに添加する試料容量を多くするほど低くなった。均一相を保持できるのであれば,添加する試料容量を多くする方が検出下限を改善できることが分かった。また,試料容量を多くすることは使用する液体シンチレータの削減にもつながる。

参考文献

- [1] J. Thomson, "Sample preparation techniques for liquid scintillation analysis", Chapt. 8, "Hand book of radioactivity analysis, 2nd ed", M. F. L'annunziata Ed., 2003, acadmic press.
- [2] F. Verrenzen, H. Loots, C. Hurtgen, "A performance comparison of nine selected liquid scintillation cocktails", Appl. Radiat. Isot., 66(2008)1038-1042.
- [3] F. Verrenzen, H. Loots, C. Hurtgen, "A performance comparison of nine selected liquid

scintillation cocktails”, SCK CEN-BLG-1052.

[4] M. F. L'Annunziata and M. J. Kessler, "Liquid scintillation analysis: principles and practice", Chapt. 5, "Hand book of radioactivity analysis, 2nd ed", M. F. L'annunziata Ed., 2003, acadmic press.

編集委員 阿部孝之 大森清人
河村愛 佐伯淳
篠原寛明 田口明
野崎浩一 萩原英久
波多野雄治 原正憲

富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター研究報告 第38巻

令和元年11月29日 印刷

令和元年12月6日 発行

編集兼発行者

富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター
富山市五福3190

印刷所 前田印刷株式会社

富山市掛尾町453

電話 076-407-1282

Published by Hydrogen Isotope Research Center, Organization for Promotion of Research,
University of Toyama
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

リサイクル適性 (A)

この印刷物は、印刷用の紙へ
リサイクルできます。