大強度パルス中性子と連続中性子を用いた高確度元素分析法開発

Developments of accurate elemental analysis with intense pulsed and continuous neutron beam

海老原 充#,A), 藤 暢輔 B), 松尾基之 C), 三浦 勉 D), 大浦泰嗣 A), 小豆川勝見 C), 黄 明輝 B) Mitsuru Ebihara A), Yosuke Toh B), Motoyuki Matsuo C), Tsutomu Miura D), Yasuji Oura A),

Katsumi Shozugawa ^{C)}, Minghui Huang ^{B)}

^{A)} Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Metropolitan University

^{B)} Nuclear Science and Engineering Center, Japan Atomic Energy Agency

^{C)} Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo

^{D)} National Metrology Institute of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

Abstract

This template was prepared in order to describe a paper in Japanese. If you write texts in this .docx file directly, you can complete a paper easily by MS-Word. When you change the completed paper into PDF, please be sure to embed all the fonts. The number of pages of a paper must be 3 pages and more.

Keyword: Prompt gamma ray analysis, neutron resonance capture analysis, TOF-PGA, J-PARC MLF ANNRI

1. はじめに

1.1 研究目的

非破壊元素分析法は、科学的に重要な試料、希 少価値の高い試料などを分析する際に欠くことの出 来ないツールとなっている。それらの試料は学術的 価値の高い研究成果をもたらすと期待されるが、複 雑な成分を持つ試料の場合には分析出来ない事も多 く、非破壊分析法のブレークスルーが切望されてい る。我々は、中性子放射化分析法のガンマ線計測に ①「J-PARC 物質・生命科学実験施設(MLF)で得られ るパルス中性子を用いた飛行時間法」及び②「複数 のガンマ線計測用ゲルマニウム検出器を利用した同 時計測法」の2つの測定手法を駆使してシグナル対 ノイズ比を改善し、かつ峻別性能を飛躍的に向上さ せた効率的な先進的非破壊元素分析手法(TOF-PGA 法)の開発を行っている。この全く新しい元素分析 法によるブレークスルーは様々な研究に貢献できる ものと期待されるが、測定や解析における補正が複 雑であると共に試料や目的元素によってはそれが分 析精度に大きく影響することもあるため、一般化に 向けたプロトコルの構築と検証が不可欠である。本 研究では、各種補正(デッドタイム、中性子ビーム 強度、ガンマ線減衰)、ピーク解析法、測定条件等 について、宇宙化学的試料、環境試料、標準物質試 料を用いて検証を行い、高確度な分析法として確立 させることを目的とする。

1.2 中性子放射化分析法の高確度化

TOF-PGA 法は、理想的な試料において従来法に比べて極めて良い分析結果を示す[1]。しかしながら、 原子力分野における試料、宇宙化学的試料、環境試料などの複雑な試料の測定や目的元素によっては、 期待される分析精度が得られないこともあるため、 同手法を一般化するためには測定条件、各種補正(デ デッドタイム以外の補正として最も重要なパラメ ータは中性子自己遮蔽とガンマ線自己遮蔽効果の補 正である。これらのうち、ガンマ線自己遮蔽効果は、 連続中性子による分析でも同じであるため、より効 率的に研究開発を推進するために、JRR-3の中性子 ビームホールに設置された多重即発ガンマ線装置 (MPGA)、タンデム加速器棟に設置された多重ガ ンマ線検出装置(GEMINI-II)も用いて行う予定であ る。もし、JRR-3が利用出来なければ、J-PARC中 性子核反応測定装置(ANNRI)[2]において実施する。

1.3 実試料を用いた分析法評価

実試料を用いた分析法評価では前述の中性子放射 化分析法の高確度化において構築される手法の検証 を実施する。例えば鉄の標準試料を、縦と横のサイ ズは変えずに試料重量を変化させて測定した単位重 量当たりのカウントを調べた場合、試料の厚さに依 存する見かけの試料重量は、試料重量の増加ととも に減ることが分かっている。これは、試料が厚くな ると中性子が試料によって散乱(もしくは吸収)さ れる割合が増えるために起こる現象、つまり中性子 自己遮蔽効果である。軽元素を含む場合にはさらに 複雑な変化を示すため、多様な試料による多角的な 実験による検証が必要となる。

複合的な影響を出来るだけシンプルに考察できる ように必要に応じてデッドタイム、中性子ビーム強 度、ガンマ線減衰の一つだけが顕著に表れるような 試料を作成して測定する。また、試料(学術分野)によ って元素データの学術的価値も異なるため、補正法

ッドタイム、中性子ビーム強度、ガンマ線減衰)、 ピーク解析法等について、プロトコルの構築と検証 が不可欠である。そのため、デッドタイム補正を含 む各種補正等はパラメータ化し、実験とシミュレー ションにより得たデータベースを使って容易に求め られる解析モデルを構築する。

[#] ebihara-mitsuru@tmu.ac.jp

[課題番号] H27-2



Figure 1. Schematic drawing of the ANNRI facility. The Ge detector array, which is located at 21.5 m from the neutron moderator, consists of two cluster-Ge detectors, eight large coaxial-Ge detectors, and BGO anti-Compton shields surrounding the Ge detectors.

の評価においてはその重要性も考慮して実施する。 標準物質試料はこれらの評価のベースとなるもので あり、総合的な分析法評価を実施するためには欠か せない測定である。本評価においても前述の中性子 放射化分析法の高確度化と同じように JRR-3 MPGA 装置、タンデム加速器棟 GEMINI-II 装置及び J-PARC ANNRI 装置を用いて実施する。パルス中 性子と連続中性子の実験データを比較すれば、その 異なるビーム特性によって有用な知見が得られるも のと期待される。また、確立する分析法は、宇宙化 学的試料、環境試料、標準試料等に積極的に適用し、 同手法を用いた学術的・工学的研究も展開する。

2. 実験

2.1 J-PARC MLF ANNRI

J-PARC MLF に設置された ANNRI の概略図を Fig.1 に示す。中性子源から 21.5m 位置に 7 個の Ge 結晶から構成されるクラスターGe検出器が 2 台と同 軸型 Ge 検出器 8 台、及びコンプトンサプレッサーと して用いている BGO 検出器から構成されるガンマ 線測定装置が設置され、27m 位置には NaI 検出器、 LaBr 検出器が設置されている。Ge 検出器と NaI 検 出器、LaBr 検出器は、検出器の特性と測定可能な中 性子エネルギー領域などが異なることから相補的に 利用されているが、放射化分析ではガンマ線エネル ギー分解能が高い Ge 検出器を主に用いている。また、 ビームラインの上流には主にビーム強度調整に用い る X ステージコリメータ、主にフレームオーバーラ ップによるバックグラウンドを低減するための装置 であるダブルディスクチョッパー、ビーム径の調整 を行うロータリーコリメータが設置されており、実験に合わせて中性子ビームを調整することが出来る。 21.5m 位置での中性子強度は 1MW 時で 4.3×10^7 n/cm2/s (1.5 meV < En < 25 meV), 1.0×10^6 n/cm2/s (0.9 keV < En < 1.1 keV)となっている。

2.2 JRR-3 MPGA とタンデム加速器棟 GEMINI-II

今年度は JRR-3 が再起動しなかったため、JRR-3 MPGA 装置とタンデム加速器棟 GEMINI-II 装置 は 本研究には用いなかったが、再起動に向けた実験装 置の準備を整えている。MPGA 装置は、中性子ガイ ドホールの冷中性子ビームライン C2-3-2 に設置され ており、8 台のクローバー型 Ge 検出器と4 台の同軸 型 Ge 検出器、及びそれらの周りに設置されている BGO 検出器から構成されている。GEMINI-II 装置は タンデム加速器棟のブースターターゲットルームに 設置されており、15 台の同軸型 Ge 検出器と4 台の LOAX 検出器及び BGO 検出器から構成されている。 どちらも Ge 検出器から構成されているためガンマ 線エネルギー分解能はどちらも高く、GEMINI-II 装 置はシグナル・ノイズ比に優れ、MPGA 装置は絶対 検出効率が大きいという特長がある[3]。

2.3 中性子ビームの自己遮蔽効果とガンマ線の自 己遮蔽効果

主に測定試料による中性子ビームの自己遮蔽効果 (NA)とガンマ線の自己遮蔽効果(GA)を検討するため、PHITS[4]によるシミュレーションを実施した。 Fig.2 にシミュレーションで用いた検出器体系を示す。図中の水色が BGO 検出器を表し、その内側にク ラスターGe 検出器がある。クラスターGe 検出器の

[課題番号] H27-2



Figure 2. The detector setup in PHITS calculation and yield distributions of compound nuclei in iron samples.



Figure 3. The intensity distribution of 352 keV gamma-ray and the results of calculation (T-Deposit).

前には中性子遮蔽材として用いている同位体濃縮 ⁶LiH と⁶LiF が設置されている。また、水平面上に同 軸型 Ge 検出器が 8 台設置されているが、今回のシミ ュレーションには同軸型 Ge 検出器用の BGO 検出器 は入れていない。今回の計算において、この BGO 検 出器が考慮されていない事による影響は小さいと考 えられるが、次年度に追加して再確認する事を検討 している。

NAは PHITS によるシミュレーションで試料中に 中性子捕獲反応を起こす原子核の数を、中性子捕獲 断面積と試料中の原子核数をかけたもので割る事に よって得られ、GA は PHITS からダイレクトに得ら れる。Fig.3 に GA の計算の一例を示す。この図は 0.1mm から 6mm 厚までの Fe 試料から放出される 352keV のガンマ線の GA の計算であり、計算に用い たガンマ線のソースの分布(左)、ガンマ線の強度 分布(中央)、及びクラスターGe 検出器で得られる ガンマ線のスペクトル変化(右)が示されている。 ガンマ線ソースの分布は中性子ビームの自己遮蔽効 果も考慮されているため、厚い試料(6mm)ではビー ム入射側に偏りがあることが分かる(左の下の図)。 殆どガンマ線の自己遮蔽効果を受けない0.1mm厚の 資料とかなり大きな影響を受ける 6mm の試料のス ペクトル(右の図)が青と赤の線で示してあり、このピ ークカウントの変化から GA が求まる。NA と GA を 中性子エネルギー、ガンマ線エネルギー、試料の構 成元素を変えて計算し、後述するカウント補正に用 いた。

2.4 データ収集系の補正

ANNRI において用いられているデータ収集系は 大強度中性子ビームと多数の Ge 検出器によっても たらされる高イベントレートに対応するため、VME ベースの ADC と DSP(Digital Signal Processor)を搭載 したエネルギーボードとタイミングボード、 FPGA(Field-Programmable Gate Array)を掲載したコ インシデンスボードによって構成されており、Ge 検 出器-Ge 検出器との同時計数測定、BGO 検出器-Ge 検出器との反同時計数測定、および中性子飛行時間 測定を一度に行える[5,6]。これらのボードは高速化 のためにバッファーを多段階に配置しており、さら にエネルギーボードはアナログでのパルス成形とデ ジタル処理が混在していることもあって、データ収 集におけるデッドタイム、パイルアップ補正係数を 求める事は容易ではない。デッドタイムはランダム パルサーによって得られるシグナルをガンマ線によ るシグナルと同じように、測定中にデータ収集系に 入力することによって、その数え落としから得る事 ができる。これは、データ収集系は複雑な処理を行 うが試料からのガンマ線によるシグナルもランダム

パルサーによるシグナルも同じ処理を行うためであ る。パイルアップは、データ収集系のトリガーシス テムやパルスのアンダーシュートなどの影響によっ て、ガンマ線のエネルギーが小さく、デッドタイム が高いほど影響を受けやすい。Fig.4にパイルアップ 効果の実験値とそれから得られた経験式による値 (破線)を示す。これから任意のエネルギーのガン マ線に対する補正係数が得られ、デッドタイム 95% 程度まではパイルアップによる効果が正確に補正で きるようになった。

2.5 総合的補正

ANNRI におけるパルス中性子を用いた即発ガン マ線実験データに、2.3 に示した中性子ビームの自己 遮蔽効果(NA)とガンマ線の自己遮蔽効果(GA)、およ び 2.4 に示したデータ収集系のデッドタイムおよび パイルアップの補正を行った。Fig.5 は鉄試料 0.1mm 厚から 6mm 厚までの試料を測定した際に得られる データ(黒)と補正値(青、緑、ピンク)および計 算による期待値(赤の破線)である。ここでτはデ ッドタイム補正、 δ はパイルアップ補正、 R_{NA} は中 性子自己遮蔽の補正、R_{GA} はガンマ線自己遮蔽の補 正である。補正されたデータの乖離は最大で2.3%で あり、高い精度での補正が達成されていることが分 かる。また、そのデータのエラーが 2.6%であること を考慮すると、補正法自体の精度はそれ以上に良 いと考えられる。また、鉄試料他、Ag 試料において も同様の検証を行った。こちらも乖離が 3.4%以下に 収まっており、高い精度での補正が達成されている。



Figure 4. The relation between δ and τ^{pseudo} (indicated by τ_{E^n} in this figure). For each gamma-ray energy, the denominator $\delta_{E_{\lambda}}\tau_{E^{n0}}$ have constant values.

[課題番号] H27-2



Figure 5. Corrections for the counts of 352-keV gamma rays. The maximum deviation of the final corrected data from the expected values is 2.3% which is within the statistical error (2.6%).

2.6 放射性核種の測定

分離変換技術とは廃棄物処分の大幅な負担軽減を 目指し、高レベル放射性廃棄物をいくつかのグルー プに分離し、長寿命のものを核変換して短寿命化す る技術である。群分離されたグループのうち Tc・白 金族元素は、管理すべき Tc-99、Pd-107 の長寿命の 放射性核種を含む一方で、有用な金属資源として再 利用することも検討されている。再利用のためには 白金族の定量だけでなく、これらの放射性核種の定 量も重要であるが、Pd-107 は純 β 核種であり、Tc-99 も殆ど崩壊 γ 線を放出しないため、破壊法によって も定量することが困難である。

そこで、群分離後のTc・白金族元素の非破壊分析を確立する事を目的として、ANNRI を用いた TOF-PGA 法による放射性核種分析の実現可能性実験を行った。

実験は ANNRI の 21.5m 位置に設置されているク ラスターGe 検出器 2 台とコアキシャル Ge 検出器 7 台を用いて実施した。試料は高レベル放射性廃液を 模擬するため、それに近い元素比となるように調整 した。Tc-99 と Pd-107 は Al キャプセルに密封された ものをパルス中性子ビームに照射した。また、破壊 分析において妨害元素となる Ag を加えた試料も作 成し、Ag が TOF-PGA 測定に与える影響も調べた。 測定時のビーム強度は約 500kW であり、単元素試料 については 30 分から 1 時間程度、模擬試料等につい ては 6 時間程度の測定を行った。

単元素試料の測定では、従来法の PGA でも TOF

でも明瞭なピークを確認できた。しかし、高レベル 放射性廃液を模擬した試料では、試料に含まれる複 数の元素(核種)からのガンマ線と共鳴のピークがど ちらも重なりあうため、多くの元素は PGA でも TOF でも解析が困難であった。一方、TOF-PGA では TOF と PGA の相関を用いる事ができ、TOF にゲートをか けた PGA スペクトル (及び PGA にゲートをかけた TOF スペクトル)の解析を行ったところ、模擬試料 であっても特定の元素(核種)からのガンマ線(及び共 鳴)だけを得る事ができた。また、模擬試料に Ag を加えた混合試料においても TOF-PGA では Agの影 響を受けないことが確認できた。

2.5 隕石試料の測定

本研究は施設トラブルによって本年度の殆どのマ シンタイムがキャンセルとなった。したがって、主 に前年度までに得られた実験データの解析と試料作 製等を行った結果である。

隕石は今から 45~46 億年前に他の太陽系物質と 同時に作られたものであり、その後の変成作用をほ とんど、あるいは全く経験していないため、太陽系 初期の形成や変遷の環境を知るための研究対象とな りうる唯一の物質である。隕石は含有物の比率(鉄 とケイ酸塩)によって、鉄隕石、石鉄隕石、石質隕 石と分類される。これらのうち、鉄隕石と隕石の標 準試料である Allende 隕石試料の測定を行った。特に 鉄隕石中に含まれる Co の解析を行い、従来法である PGA に比べ、TOF-PGA では非常にクリアなピーク が得られることが分かり、このピークを解析するこ とによって、確度の高い分析結果が得られると期待 される。また、標準岩石試料であるJB-1、JZn-1、JP-1、 JSO-2等の測定を行い、Cd、W、Co、Moなどのピー クが確認できた。現在、これらのピークの解析を行 い、元素の同定を進めている。

2.5 環境試料(考古学試料)の測定

本研究は施設トラブルによって本年度の全てのマ シンタイムがキャンセルとなった。また、前年度も 施設のトラブルによって殆どの実験がキャンセルさ れているため、本年度は主に測定試料の作成や測定 のシミュレーションなど実験の事前準備を行った。

環境試料(考古学試料)2 試料の作成を行った。 試料 は、東大寺(奈良県)の大湯屋の鉄湯船(重要文化財)と その周辺で発見された鉄断片である。鉄湯船は鎌倉 時代に作成されたことが文献で明らかになっている ことから、非常に高い考古学的価値を有する試料で ある。鉄湯船の周辺で発見された鉄断片がもし、鉄 湯船と同時期、同じ製法で作成されているとするな らば、文化財としての価値が発生する可能性がある。 これらの試料はその考古学的な価値から試料を失う 破壊分析ではなく、試料を再利用できる非破壊分析 によって測定することが強く望まれる。考古学試料 の異同分析は、破壊分析である多重検出型の ICP-MS を用いて Pb の同位体比から求めることが主流であ るが、本試料中の Pb の含有量は少ないと考えられる ため、その差を見いだすのは厳しいと推定される。 つまり、破壊分析を行っても、有意な結果が得られ ない可能性が高く、ANNRI での非破壊分析を検討し た。その結果、主成分元素である Fe(⁵⁶Fe/⁵⁴Fe, ⁵⁷Fe/⁵⁴Fe など), Cu などの同位体比の測定により、異同分析を 行える可能性があることが分かった。しかしながら、 同位体比の測定は極めて高い精度が要求されるため、 その精度を達成するにあたり試料形状や測定方法な どを改めて検討した。来年度に本試料を用いた実験 を行う予定である。

2.5 金属に含まれる水素の測定

本研究は施設トラブルによって本年度の全てのマ シンタイムがキャンセルとなった。また、前年度も 施設のトラブルによって殆どの実験がキャンセルさ れているため、本年度は主に測定試料の作成や測定 のシミュレーションなど実験の事前準備を行った。

高純度金属の純度を決定するために、主成分以外 の元素濃度を定量し、定量結果の総和を100%から差 し引いて求める差数法が用いられることが多い。高 純度亜鉛の純度を差数法で評価する場合は、主成分 の亜鉛以外の水素、炭素、酸素、窒素等の軽元素ガ ス成分、鉄、銅などの不純物金属を測定する。金属 中の水素、炭素、酸素、窒素等の標準的な測定法と して不活性ガス溶融法があるが、低融点金属である ガリウム、マグネシウム、亜鉛ではガス成分を抽出 するために必要な温度まで安定して加熱することが 難しく、信頼性の高い測定値が得られない現状がある。

一方、金属中の軽元素量は、材料特性に強く関連 する。例えば、腐食、溶接、メッキなどにより鋼材 中に水素が吸収され、鋼材の硬度が低下する水素脆 化が起きることがある。亜鉛メッキは極めて優れた 防錆法であるとともに、装飾としての評価も高い。 しかしながら、亜鉛は水素の拡散が遅いため、亜鉛 メッキを施した鋼材内部の水素が離脱できずに滞留 してしまうことがある。その結果、水素脆化による 遅れ破壊が発生する危険性があるため、高強度が必 要とされる鋼材に用いるには問題がある。

そこで金属亜鉛や亜鉛メッキされた鋼材の水素量 をそのまま非破壊分析することができれば、高純度 金属の純度評価の信頼性の向上を図れること、水素 脆化に対する評価を行うことが可能となる。本研究 では、最初に亜鉛中の水素量の定量実験に対するシ ミュレーションを行うとともに、これまでの実験で 得られた水素のバックグラウンド評価を行った。そ の結果、測定条件の改良によって、ANNRIにおいて 亜鉛中の水素を測定することができる見通しを得た。 亜鉛試料の作成を行い、来年度実験を行う予定であ る。

2. まとめと今後の予定

今年度は前年度に続き施設側のトラブルによって、 多くの実験が影響を受けたが、今年度の主な目標で あった補正法開発、測定環境整備等においては大き な進捗があり、昨年度の実験データ解析や試料作製 を進めた事などにより、全体としては研究計画に問 題は生じていない。本年度中に得られた実験データ および解析結果、測定法・検出器体系等の検討を踏 まえ、来年度に計画している実験が滞りなく実施出 来れば、予定通りに研究開発を終えることができる と期待される。来年度は4月~6月と11月~3月期 にJ-PARCのANNRI装置を用いた実験を予定してい る。また、もしJRR-3が再稼働した場合にはMPGA 装置、GEMINI装置の利用も検討し、効率的に開発 を進める予定である。

参考文献

- [1] Y. Toh et al., Anal. Chem. 86, 12030 (2014)
- [2] M. Igashira *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A 2009, 600, 332–334.
- [3] Y. Toh et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 278, 703 (2008)
- [4] T. Sato *et al.*, Particle and Heavy Ion Transport Code System PHITS, Version 2.52, J. Nucl. Sci. Technol. 50:9, 913-923 (2013)
- [5] A. Kimura et al., AIP Conf. Proceedings, 769, 784 (2005)
- [6] A. Kimura *et al.*, Conf. Record of IEEE NSS/MIC/RTDS 2008, Article Number:N30-68 (2008)