

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17H01076

研究課題名(和文) 中性子を用いた非破壊元素分析法の革新

研究課題名(英文) Innovation in non-destructive elemental analysis using neutron

研究代表者

藤 暢輔 (Toh, Yosuke)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター・研究主幹

研究者番号：60354734

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 27,070,000円

研究成果の概要(和文)：即発ガンマ線分析(PGA)及び中性子共鳴捕獲分析(NRCA)を融合した飛行時間法を用いた即発ガンマ線分析(TOF-PGA)をもとにして、中性子フィルターの適用、高性能中性子遮蔽によるS/N向上、補正法改良による高精度化、解析ソフト開発などによって分析手法そのものを高度化し、これまでにない性能を有する非破壊元素分析法として確立した。また、その手法を、高レベル放射性廃液中のTc-白金族元素群を模擬した試料に適用し、難測定放射性核種であるPd-107及びTc-99の非破壊分析に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

前処理を必要とせず、迅速、高感度かつ正確な非破壊元素分析法の確立は、廃炉等で深刻な問題となっている難測定放射性核種や、福島第一発電所の燃料デブリだけでなく、その応用先として工学、理学、農学、医学などの学術から産業まで広い分野で重要な意味を持つ。例えば、貴重な考古学資料の分析、難溶解性物質の分析、リサイクル製品や半導体中の不純物分析や環境試料の重金属分析などにおいて確立した非破壊元素分析法が寄与するものと期待される。

研究成果の概要(英文)：We have established non-destructive elemental analysis method, which is based on a time-of-flight prompt gamma-ray analysis (TOF-PGA) combining prompt gamma-ray analysis (PGA) and neutron resonance capture analysis (NRCA), using neutron filters, highly efficient neutron shielding, accurate correction method and newly developed analytical codes. The established method has been succeeded to analysis non-destructively of difficult-to-measure radionuclides Pd-107 and Tc-99 in simulated samples of Tc-platinum group metals, which are essentially the same as obtained through group portioning processes of spent nuclear fuel materials.

研究分野：放射線計測

キーワード：放射化分析 飛行時間法 即発ガンマ線分析 中性子共鳴捕獲分析 中性子共鳴透過分析 J-PARC

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

元素の定量法は、誘導結合プラズマ質量分析法、加速器質量分析法など、それぞれ優れた特長を持つ分析法が開発されてきたが、試料の物理的状態、目的元素、課せられた測定精度、測定時間等の条件によっては、対応出来ない場合が少なくない。前処理を必要とせず、迅速、高感度かつ正確な非破壊元素分析法の確立は、廃炉等で深刻な問題となっている難測定放射性核種や、福島第一発電所の燃料デブリだけでなく、その応用先として工学、理学、農学、医学などの学術から産業まで広い分野において重要な意味を持つ。たとえば、リサイクルの推進や半導体の高集積化によって不純物の影響が大きくなってきており、これらの産業の革新のために新しい迅速・高感度分析法の確立が必要とされている。また、環境試料中の重金属汚染が社会問題となっているが、これを簡便・迅速・高感度・正確・多元素同時に定量できる分析法の確立が急務とされている。

2. 研究の目的

大強度陽子加速器施設(J-PARC)の物質・生命科学実験施設(MLF)において得られる大強度パルス中性子を用いることで従来の即発ガンマ線分析(PGA)や中性子共鳴捕獲分析(NRCA)を超える非破壊元素分析が可能となる。本研究開発では、PGAとNRCAを融合した飛行時間法を用いた即発ガンマ線分析(TOF-PGA)をもとにして、中性子フィルターの適用、高性能中性子遮蔽によるS/N向上、補正法改良による高精度化、解析ソフト開発などによって分析手法そのものを高度化し、これまでにない性能を有する非破壊元素分析法として確立することを目的とした。

3. 研究の方法

PGAは中性子が捕獲される際に放出されるガンマ線のエネルギーとその強度を測定する事によって元素の種類と含有量を知ることができる手法である。NRCAも非破壊分析法であるが、こちらは中性子が元素毎に異なるある特定のエネルギーを持つときに、非常に良く中性子を捕獲する特性、いわゆる共鳴反応を利用した手法である。2つの分析を同時に行うことが出来れば、それらの結果を一度に得ることが出来るだけでなく、融合による相乗効果を利用することによって、どちらの手法を用いても分析が困難である元素でも測定出来るようになることが期待された。2つの分析法の融合のためには同一の検出器でガンマ線のエネルギーと中性子のエネルギーを同時に測定しなければならない。しかし、即発ガンマ線分析に用いられるGe検出器は、時間特性が悪く中性子損傷に弱いなどの理由から中性子エネルギーの測定に用いることが困難であった。研究代表者らのグループは、J-PARC中性子核反応測定装置(ANNRI 図1)において得られる世界最高強度のパルス中性子ビームを利用する事に加えて、検出器の高効率化および高速・高機能データ収集系等の開発によりGe検出器の時間特性を補った結果、Ge検出器による高精度中性子エネルギー測定を可能とし、2つの分析を融合したTOF-PGAを開発した。また、ANNRIでは高精度な測定が可能となる中性子共鳴透過分析(NRCA)も実施することができる。本研究では、迅速・高感度・多元素同時の非破壊分析法を確立するため、中性子フィルター、高性能中性子遮蔽、デッドタイム補正、解析ソフトおよびガンマ線及び共鳴のデータベース開発な

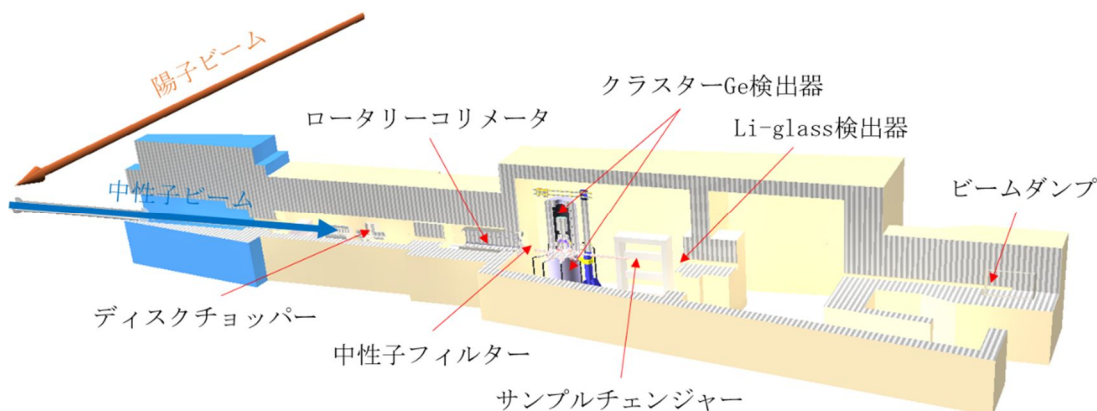


図1 中性子核反応測定装置 ANNRI の概略図

どを行い、さらに分析手法の性能を評価するため、難測定放射性核種である Pd-107 および Tc-99 に適用した。

4. 研究成果

(1) 中性子フィルターおよび標準試料を用いた基礎実験

中性子フィルターは、スパイラル型のギャップフィルター(スパイラルフィルター)とフォーク型の格子フィルター(フォークフィルター)を開発した。スパイラルフィルターとしては、ギャップ無(ブランクフィルター)を含めて 8 個(0, 10, 20, 30, 112, 224, 920, 1818 μm)を製作した。また、フォークフィルターは、低エネルギー型($\sim 50\text{eV}$ まで対応)、高エネルギー型($\sim 1\text{keV}$ まで対応)の 2 種類製作し、スピンはどちらも $I = 0, 1, 2, 3$ を製作した。材質は中性子に対する影響が小さく、適度な強度を持つアルミ合金 6010 とした。スパイラルフィルターは、直径を 3cm とし、表面および裏面の粗さが測定に影響を与えるため、Ra0.025 以下の表面粗さで加工を行った。図 2 のスパイラルフィルターの解析プロファイルの例として 10 μm と 20 μm のギャップ深さを示す。図から分かるように、ほぼ期待したギャップが形成されていることが分かる。また、フォークフィルターは、検出器のデッドタイムを抑えるために直径を 6mm とした。標準試料としては、H(アクリル), B, C, Mg, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, Gd, Ho, Tb, Hf, Ta, W, Re, Au を準備した。一部の標準試料は同位体濃縮試料を用い、また試料の厚さによる効果の評価するため 2~3 種類の厚さを持つ試料を用意した。

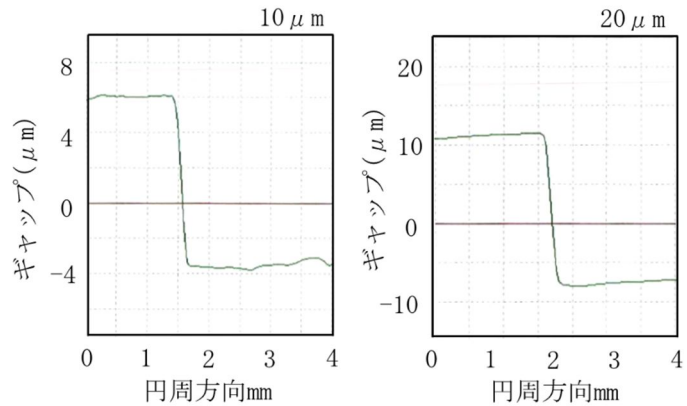


図 2 スパイラルフィルターの解析プロファイルの例

最初にギャップフィルターと標準試料を用い、クラスター Ge 検出器を用いた PGA, NRCA 及び TOF-PGA と Li-glass 検出器を用いた NRCA 測定を行った。図 3 に PGA 測定で得られた Co 試料のスペクトルを示す。陽子ビームパワーは 300~500kW であり、中性子ビーム径はロータリーコリメータを用いて直径 22mm とした。MLF の中性子は 25Hz で生成されており、周回遅れの低エネルギー中性子が高エネルギー中性子と重なることで測定に影響を与える可能性があるため、ディスクチョッパーを用いる事で低エネルギー中性子をカットした。また、サンプルチェンジャーとビームカウンタを用いた自動測定によって、加速器トラブルなどによるビームロスによる影響を最小限にした。得られたデータを解析した結果、一部の試料において、中性子フィルターに起因すると考えられる差が見られるものの、不確かさが大きく確定的な結論を得ることができていない。この不確かさは、主に統計誤差とギャップの高さの違いによる影響から来ている。統計誤差は測定時間(~ 30 分)を延ばすことで容易に低減できるが、ギャップ高さの影響は適切な補正を行う必要があり、その補正について検討を行っている。

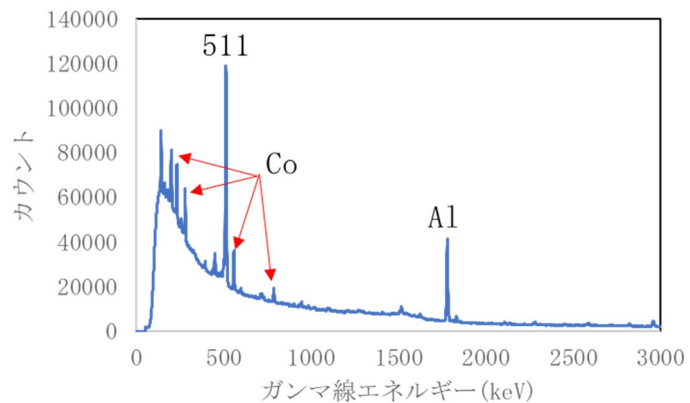


図 3 ギャップフィルターで得られた PGA スペクトル。
20 μm ギャップを用いた Co 試料の測定例。

次にフォークフィルターと標準試料を用いて PGA, NRCA, TOF-PGA, NRTA 測定を行った。実験条件はギャップフィルターとほぼ同じであるが、中性子ビーム径はフォークフィルターの直径に合わせるためにロータリーコリメータを用いて直径 6mm とした。図 4 に低エネルギー型フィルターで得られた NRTA スペクトルとして、 $I = 0, 1, 3$ フィルターを適用した Ag および Ta 試

料の測定で得られた例を示す。

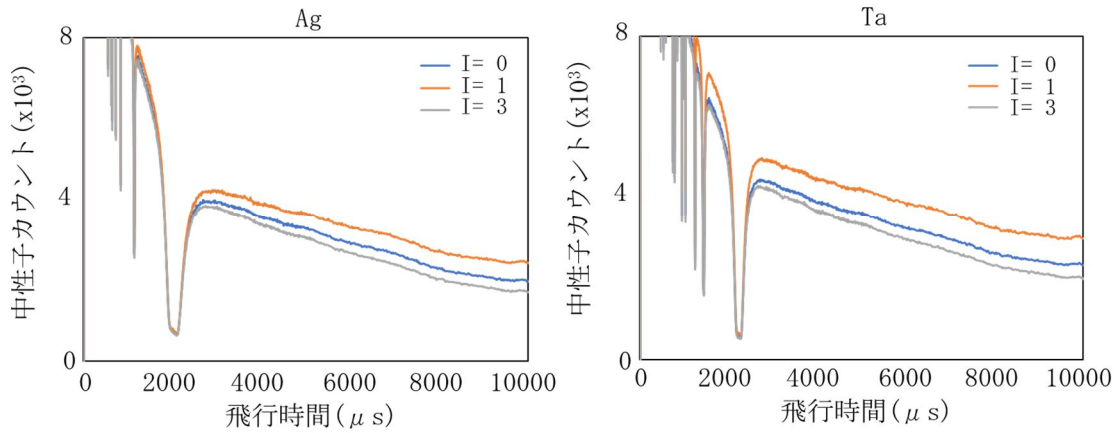


図 4 フォークフィルターによる NRTA スペクトル。低エネルギー型フィルター(I=0,1,3)によって得られた Ag 及び Ta 試料のスペクトル。

(2) 難測定放射性核種 Pd-107 及び Tc-99 測定への適用

クリアランスや廃棄処理などにおいて放射性核種の定量が求められ、一般的には非破壊法による定量が実施されている。非破壊法による放射性核種の定量は、多くの場合崩壊ガンマ線を用いて行われる。しかしながら、Pd-107 や Tc-99 など一部の放射性核種は、崩壊の際に殆ど、もしくは全くガンマ線を放出しないために非破壊法による定量が困難であることから難測定核種と呼ばれている。特に難測定核種の一つである Pd-107 は、最も分析が困難な放射性核種の一つである。つまり、Pd-107 は非破壊法に比べて手間がかかるものの、より分析能力の高い破壊法による方法でさえ分析が困難な核種であることが知られている。また、福島デブリのように一様性がないものを破壊法で正確に測定する場合には、全量を溶かすか、夥しい数のサンプリングをしなければならない。そのため、クリアランスや廃棄処理などにおいては難測定核種の非破壊定量法の開発が望まれている。

放射性核種は、電池や触媒など有用なツールにもなりうる。使用済核燃料には放射性核種が多く含まれるが、放射性核種の資源化を目指す場合、群分離技術によってグループに分離する必要がある。群分離では、高レベル放射性廃液中の元素を TRU 群(MA 及び再処理回収漏れ Pu)、Tc-白金族元素群、Sr-Cs 群及びその他の元素群の 4 群に分離する。Tc-PGM グループには難測定核種の Pd-107 と Tc-99 が含まれている。Tc-PGM グループは、群分離によって構成元素の数が減っているものの、まだ非常に多くの核種を含んでいる。使用済核燃料そのものに含まれる Pd-107 の量を求める必要性が低いことを考えると、Tc-PGM グループは Pd-107 を含む実際の試料のなかで最も測定が困難な試料の一つであると考えられる。そのため、この群分離されたあとの Tc-PGM グループの模擬サンプルを作成し、その模擬試料中に含まれる難測定核種 Pd-107 および Tc-99 を研究代表者らのグループが開発した手法によって分析し、その優位性を評価することとした。

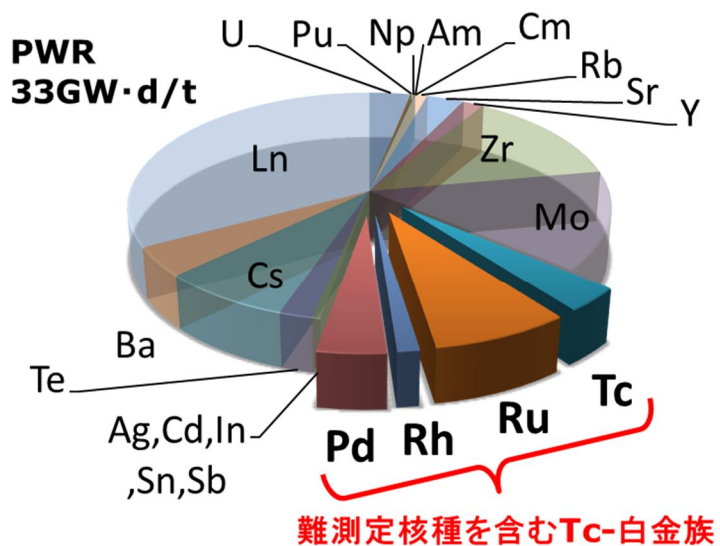


図 5 高レベル放射性核種のモル比

模擬試料は PWR 33GW・d/t の使用済核燃料に含まれる白金族の組成を模擬するように Tc-PGM 試料(Pd-107, Tc-99, Pd, Ru, Rh, Ag)を作成した(図 5)。Tc-PGM 試料に含まれる元素のうち Ag は質量分析で Pd-107 の妨害となる元素である。ANNRI において Tc-PGM 試料を測定した結果、従来法である PGA, NRCA では、共存する元素からの干渉によって正確な値を得ることが困難であった。研究代表者らが開発した TOF-PGA では、図 6 のような 3 次元スペクトルが得られる。TOF-PGA は、3 次元スペクトル上で解析したいガンマ線もしくは共鳴ピークにゲートをかけてゲートスペクトルを作成することで、従来の PGA や NRCA に比べて多元素の妨害を低減することができる。図 7 に TOF-PGA スペクトルより作成したゲートスペクトルを示す。ガンマ線ピークと共鳴ピークのどちらにもゲートをかけることができ、測定後にどちらが良い方を選ぶことができる。本測定においては、Pd-107 に対して Pd-107 のガンマ線ピークにゲートを掛けた NRCA スペクトルを作成し、Tc-99 は Tc-99 の共鳴ピークにゲートを掛けた PGA スペクトルを作成した。図から分かるように Pd-107 のスペクトルでは、Pd-107 の共鳴ピークのみが選択的に抽出されており、Tc-99 のスペクトルでは Tc-99 のガンマ線のみが表れている。つまり、これらを解析することで共存する元素からの影響を受けず、正確な分析値を得ることができる。実際に、解析して得られたデータにデッドタイム補正を行った結果、従来の PGA や NRCA と比べて飛躍的に正確な分析値が得られることが分かった。

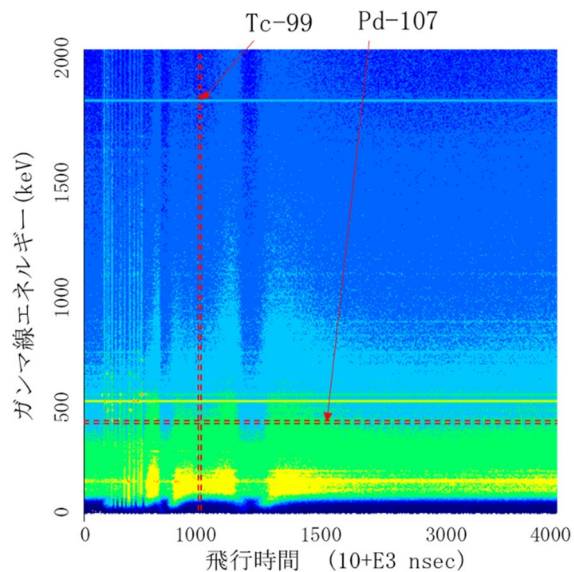


図 6 Tc-PGM 試料の TOF-PGA スペクトル。赤の破線は、Pd-107 と Tc-99 のゲート位置を示す。

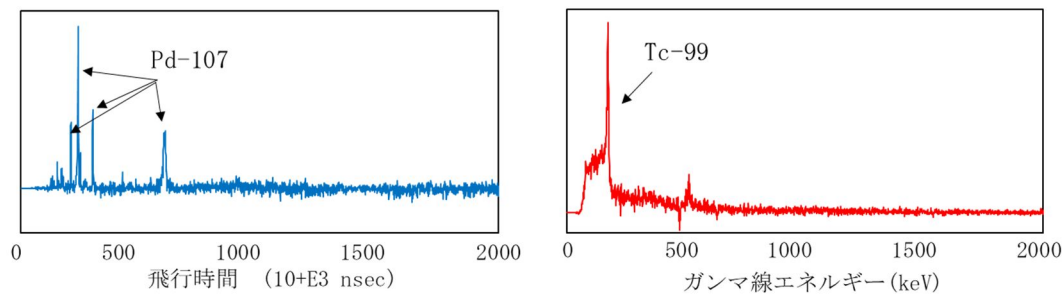


図 7 ゲートスペクトル。左がガンマ線ピークへのゲート(Pd-107)、右が共鳴ピークへのゲートで得られたスペクトル(Tc-99)

本研究開発で得られた成果は、様々な分野での非破壊分析に用いられることが考えられる。特に多数の元素を含み非常に複雑な構成を持つ試料、重要で貴重な試料、再取得が困難な試料などの分析において有効であると期待され、それらの応用研究に貢献したい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名 Yosuke Toh, Mariko Segawa, Makoto Maeda, Masayuki Tsuneyama, Atsushi Kimura, Shoji Nakamura, Shunsuke Endo, Mitsuru Ebihara | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 Non-destructive quantitative analysis of difficult-to-measure radionuclides Pd-107 and Tc-99 | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Analytical Chemistry | 6. 最初と最後の頁 - |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Hayakawa Takehito, Toh Yosuke, Kimura Atsushi, Nakamura Shoji, Shizuma Toshiyuki, Iwamoto Nobuyuki, Chiba Satoshi, Kajino Toshitaka | 4. 巻 103 |
| 2. 論文標題 Isomer production ratio of the Cd112(n,)Cd113 reaction in an s-process branching point | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review C | 6. 最初と最後の頁 - |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevC.103.045801 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Shunsuke Endo, Atsushi Kimura, Shoji Nakamura, Osamu Iwamoto, Nobuyuki Iwamoto, Yosuke Toh, Mariko Segawa, Makoto Maeda and Masayuki Tsuneyama | 4. 巻 1 |
| 2. 論文標題 Measurement of neutron total cross-section of Nb-93 at J-PARC MLF ANNRI | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 JAEA-Conf | 6. 最初と最後の頁 113-118 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11484/jaea-conf-2020-001 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 M. Tsuneyama, M. Segawa, S. Endo, S. Nakamura, M. Maeda, A. Kimura and Y. Toh | 4. 巻 2 |
| 2. 論文標題 Stellar Neutron Capture Cross Section of Ir-191 | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 MLF Annual Report 2019 | 6. 最初と最後の頁 82-83 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 前田亮、常山正幸、瀬川麻里子、藤 暢輔、中村詔司、木村敦 |
| 2. 発表標題 TOF-PGAを用いた水素測定における試料密度の影響 |
| 3. 学会等名 日本原子力学会2020年秋の大会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 早川岳人、藤暢輔、静間俊之、木村敦、中村詔司、千葉敏、梶野敏貴 |
| 2. 発表標題 Cd-112の中性子捕獲反応における核異性体生成比 |
| 3. 学会等名 日本原子力学会2021年春の年会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 早川岳人、藤暢輔、静間俊之、木村敦、中村詔司、千葉敏、梶野敏貴 |
| 2. 発表標題 Sn-115のs過程起源 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2021年春の年会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 藤 暢輔、前田 亮、常山 正幸、瀬川 麻里子、木村 敦、中村 詔司 |
| 2. 発表標題 J-PARC ANNRI におけるパルス中性子を用いた PGA 及び NRTA |
| 3. 学会等名 日本放射化学会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名 藤 暢輔 |
| 2. 発表標題 即発ガンマ線分析と多重即発ガンマ線分析 |
| 3. 学会等名 令和元年度非破壊検査・可視化・分析技術研究会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 藤 暢輔、黄明輝、瀬川 麻里子、前田 亮、常山 正幸、土屋 晴文、木村 敦、中村 詔司 |
| 2. 発表標題 飛行時間法を用いた即発ガンマ線分析による放射性核種の定量 |
| 3. 学会等名 京都大学複合原子力科学研究所専門研究会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 瀬川 麻里子、藤 暢輔、甲斐 哲也、前田 亮、常山 正幸 |
| 2. 発表標題 飛行時間法を用いたSelf-indication法による中性子共鳴温度分析の適用性の検討 |
| 3. 学会等名 日本原子力学会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 遠藤 駿典、木村 敦、中村 詔司、岩本 修、岩本 信之、藤 暢輔 |
| 2. 発表標題 J-PARC MLF ANNRIを用いたNb-93の中性子全断面積の測定と中性子回折の影響評価 |
| 3. 学会等名 日本原子力学会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 S. Endo, A. Kimura, S. Nakamura, O. Iwamoto, N. Iwamoto, Y. Toh, M. Segawa, M. Maeda, M. Tsuneyama |
| 2. 発表標題 Measurement of total neutron cross section of Niobium at J-PARC MLF ANNRI |
| 3. 学会等名 Symposium on Nuclear Data 2019 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 藤 暢輔 他7名 |
| 2. 発表標題 飛行時間法を用いた即発ガンマ線分析法によるNi 基超合金の非破壊元素分析 |
| 3. 学会等名 日本放射化学会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 藤 暢輔 他7名 |
| 2. 発表標題 飛行時間法を用いた即発ガンマ線分析による放射性核種の定量 |
| 3. 学会等名 京都大学複合原子力科学研究所専門研究会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 瀬川真理子、藤 暢輔 他3名 |
| 2. 発表標題 飛行時間法を用いたSelf-indication法による中性子共鳴温度分析 |
| 3. 学会等名 日本原子力学会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 藤 暢輔 |
| 2. 発表標題 J-PARC ANNRI における飛行時間法を用いた即発ガンマ線分析法の開発とその応用 |
| 3. 学会等名 日本放射化学会 |
| 4. 発表年 2017年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|--|--|----|
| 研究分担者 | 前田 亮 (Maeda Makoto) (60749208) | 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力基礎工学研究センター・研究員 (82110) | |
| 研究分担者 | 土屋 晴文 (Tsuchiya Harufumi) (70415230) | 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力基礎工学研究センター・研究副主幹 (82110) | |

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|---|--|----|
| 連携研究者 | 瀬川 麻里子 (Segawa Mariko) (00435603) | 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力基礎工学研究センター・研究副主幹 (82110) | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| | |
|---------|---------|
| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|