

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K00563

研究課題名(和文)ウランの低レベル放射能測定を可能にする新規蛍光X線分析システムの開発

研究課題名(英文) Development of a new X-ray fluorescence analysis system that enables low-level radioactivity measurement of uranium

研究代表者

吉井 裕 (Yoshii, Hiroshi)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高度被ばく医療センター 計測・線量評価部・主幹研究員(定常)

研究者番号：20334047

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：様々な形態の試料中のウランを効率的に分析するために、蛍光X線(XRF)測定と全反射蛍光X線(TXRF)測定を行うことのできる新しい測定装置を開発した。XRF測定からTXRF測定への変更は、コリメータの取り換え、試料の回転、検出器のスライドだけで簡便に行うことができる。ウランのL線とL線の計測に最適なフィルター構成を探索し、それぞれ80 µmと100 µmの銅箔と決した。また、共存元素としてウランの10倍以上のルビジウムが含まれる場合は、L線を用いて分析を行うべきであることを示した。XRF測定とTXRF測定における検出下限は、それぞれ約0.4、0.01 µgだった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

XRF分析とTXRF分析を一つの装置の中で両立できるシステムはこれまでに実用化されたことがなく、このシステムの実現によって物品の汚染検査、排水管理、環境モニタリングを1台の装置で実施できるようになる。また、本研究で行ったような、ウランに特化したフィルター構成の探索を行う研究はこれまでにほとんど行われていなかった。標的元素を特定し、その標的元素に特化したフィルター構成を探索するための本研究において構築した手法は、広く蛍光X線分析分野で活用される。

研究成果の概要(英文)：In order to efficiently analyze uranium in various forms of samples, we have developed a new measurement device that can perform X-ray fluorescence (XRF) and total reflection X-ray fluorescence (TXRF) measurements. The XRF measurement can be changed to the TXRF measurement simply by changing the collimator, rotating the sample, and sliding the detector. We searched for the optimum filter configuration for the measurement of L and L lines of uranium, and decided on copper foil of 80 µm and 100 µm, respectively. In addition, for the sample with a rubidium content of 10 times the uranium content or more, the analysis should be performed using the L line instead of the L line that overlaps the rubidium peak. The detection limits for XRF and TXRF measurements were about 0.4 and 0.01 µg, respectively.

研究分野：放射線計測

キーワード：蛍光X線分析 全反射蛍光X線分析 ウラン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

核燃料としてだけでなく、天然の土壌や鉱物中に含まれる元素として、ウラン (U) は大学や試験機関等で広く取り扱われている。これらの機関では、研究のため、あるいは物品等の汚染検査や排水管理のため、 α 線計測によるウランの定量分析が行われている。しかし、ウランは半減期が非常に長く、比放射能が極めて低いため、多数の試料を迅速に分析することは難しい。一方で、蛍光X線 (X-ray fluorescence: XRF) 分析のように原子数を対象とした分析法を用いた場合、検出限界を放射能に換算した値が極めて小さくなるため高感度となり、少量の試料を短時間に分析することが可能となると期待される。また、溶液試料は、ガラス基板等に滴下、乾燥させることで全反射蛍光X線分析法 (Total reflection X-ray fluorescence analysis: TXRF) を活用できる。TXRF 分析では、試料にごく浅い角度で X 線を入射し、X 線の入射方向からほぼ直交する角度で蛍光X線を観測する。この場合、入射X線が試料表面で全反射するため、散乱線の発生を抑制でき、従来のXRF 分析と比べて高感度であるという特徴がある (図1)。

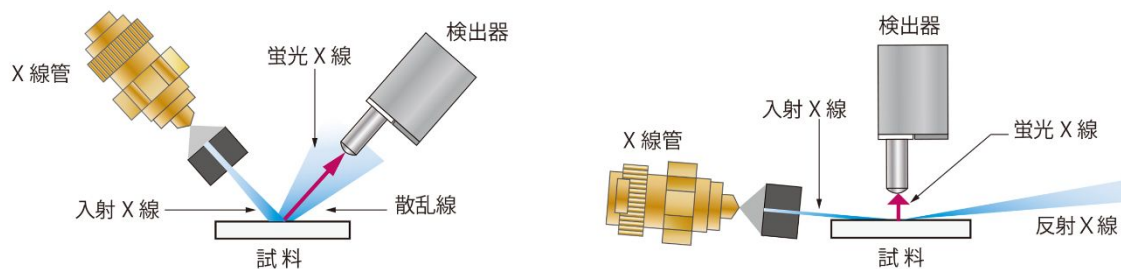


図1. XRF測定 (左) とTXRF測定 (右) の原理

このため、1台のスペースでXRF測定とTXRF測定を行いうる装置を開発することで、物品の汚染検査、排水管理、環境モニタリング等、放射線管理に大きく貢献できる。

一般に、XRF装置には入射X線と試料の間に一次X線フィルターを設置する。これは、不要な入射X線を削減することでバックグラウンド信号を低減させるためである。ルビジウム (Rb) は天然に広く存在しており、XRF測定において、 $UL\alpha$ 線と $RbK\alpha$ 線は重なって観測される。このため、ウランに対して大量のルビジウムを含有している試料ではウランの分析が困難なことが予想される。このような場合には、天然に多く存在する元素のピークと重ならない $UL\beta$ 線によるウランの定量が有効である可能性がある。すなわち、 $UL\alpha$ 線と $L\beta$ 線を効率的に観測できる一次X線フィルターの探索が求められる。

TXRF分析の手法としては、小型化が可能なKunimra and Kawai (2007)の方法 (薄型コリメータにより入射X線ビームを成形する) が適していると考えられる。しかし、本装置の形状に合わせて薄型コリメータの形状や固定方法などを補正することが求められる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、従来型のXRF分析と溶液測定に適したTXRF分析を簡便に切り替えられる新しい蛍光X線分析器を開発することである。そのために、現在所有している装置に対し、試料を回転させてXRF測定とTXRF測定の双方に対応できるように改造した。また、TXRF測定ではXRF測定時よりも検出器を試料に近づけなければならないので、検出器をスライドさせるための機構を追加した。XRF測定では、ウランの分析に適した一次X線フィルター構成の探索を行った。このようにして開発した装置で用いて、XRF測定とTXRF測定を行った。

3. 研究の方法

(1) 装置開発

アワーズテック社が開発した 100FA-T (改造型) は、X 線を遮蔽できるように鉛を内貼りし、さらにカーボングラファイトとアルミニウムを内貼りしたステンレス製筐体の中に、X 線管、試料、検出器を設置することができる。本研究では、試料固定治具と、それを回転させられるターンテーブルを取り付けた。これは、XRF 測定では試料を入射 X 線に対して 45 度程度とするが、TXRF 測定では入射 X 線と試料面の角度を 0.05 度程度にしなければならないためである。一方で、TXRF 測定では検出器を試料にできるだけ近づけることが求められる。そこで、検出器を平行にスライドさせて、TXRF 測定時には検出器を試料に近づけられるように改造した。XRF 測定と TXRF 測定ではコリメータの形状も異なる。そこで、XRF 測定用の円筒型のコリメータと TXRF 測定用の薄型コリメータを容易に交換できる構造とした。アワーズテック社の 200TX では、シリコンウェハ 2 枚を 20 μm の間隔で固定した、長さ 10 mm の薄型コリメータを採用しているが、本研究では、試料回転の制約から X 線管が試料から離れるため、コリメータの長さを 30 mm とした。この場合、シリコンウェハの間隔を広げても並行ビームが得られるので、その間隔を 50 μm とした。

(2) 一次 X 線フィルターの開発と XRF 測定

まず、装置開発と並行して既存の XRF 装置を用いてフィルター構成の探索方法について検討した。装置には Bruker 社の Tracer-III-SD を用いた。試料は、ポリエチレンブロックに凹みをつけて硝酸ウラニル溶液を滴下したものとした。一次 X 線フィルターとして、様々な厚さのニッケル (Ni)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn) を用い、金属種や厚さと検出下限の関係を調査した。

この研究の結果を踏まえて、新規装置においても一次 X 線フィルターの最適化を行った。試料は、ろ紙にウラン含有多元素標準溶液 XSTC-1407 (Spex 社) の希釈液を滴下し、乾燥させたものとした。この標準液には、ウランのほかに銅、コバルト (Co)、セシウム (Cs)、トリウム (Th) が含まれている。試料中のウランは 2 μg である。また、ルビジウムの存在がウランの定量に与える影響を明らかにするため、XSTC-1407 とルビジウム標準液 (富士フィルム和光純薬) の混合溶液を滴下し、乾燥させたものも作製した。試料中のウランは 2 μg で、ルビジウムは 200, 20, 2, 0.2, 0.02 μg とした。すなわち U/Rb 比は 100, 10, 1, 0.1, 0.01 である。

(3) TXRF 測定

XRF 測定用コリメータを TXRF 測定用薄型コリメータに交換して、TXRF 測定を行った。XSTC-1407 とイットリウム (Y) 標準液 (富士フィルム和光純薬) の混合溶液を、フッ素コートをして撥水性を向上させた石英ガラス基板上に滴下し、乾燥させたものを試料とした。滴下されたウランとイットリウムはそれぞれ 0.9 および 1.0 μg である。この試料を試料固定治具により固定し、TXRF 測定を行った。

4. 研究成果

(1) 装置開発

開発した装置の外観を図 2 に、装置内部の様子を図 3 に示す。X 線管のアノードはタングステン (W) であり、管電圧を 40 kV に設定した時、1 mA の管電流を得ることができる。

検出器は受光面積 7 mm^2 のシリコンドリフト検出器 (Silicon drift detector: SDD) である。SDD の取り付け治具は本研究で設計、製作したものであり、手動マイクロメータで前後左右に動かすことができる (図3では横方向移動用のマイクロメータは一部のみ写っている)。ターンテーブルには神津精機製の RA04A-W を用いており、1 ステップ 0.004 度の精度で試料を回転させることができる。また、回転ステージとともに X-Z ステージ (神津精機製 XA04A-R101, ZA05A-W1) も設置されている。これにより、試料を入射 X 線から見て上下方向と左右方向に動かせるので、入射 X 線と試料の位置調整が可能である。回転ステージと X-Z ステージは電動であり、パーソナルコンピュータ (PC) からコントロールできる。この PC には XRF 測定ソフトもインストールされているので、同じ PC でステージコントロールと XRF 測定または TXRF 測定を行うことができる。



図2 装置の外観

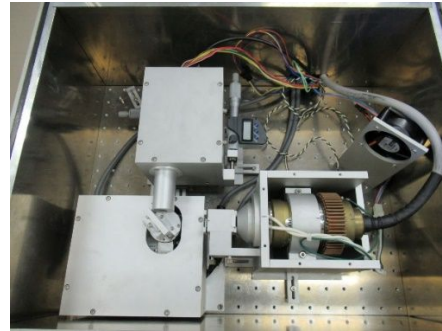


図3 装置内部の様子

(2) 一次 X 線フィルターの開発と XRF 測定

既存装置による予備検討と同様に、一次 X 線フィルターの厚さと検出下限の関係は、ある厚さで最適値を持つ U の字を呈した (図3)。これは、一次 X 線フィルターを厚くすることで XRF 信号の現象よりも早くバックグラウンド信号が減少し、検出下限が改善されたが、バックグラウンド信号がノイズレベルまで減少した後は、XRF 信号が下がっていくために検出下限が悪化したためと考えられる。銅製一次 X 線フィルター厚の最適値は U $L\alpha$ 線に対して $80 \mu\text{m}$ 、 $L\beta$ 線に対して $100 \mu\text{m}$ だった。また、U/Rb 比については、比が 1 を下回るときはピークフィッティングによってウランの $L\alpha$ 線とルビジウムの $K\alpha$ 線を分離できるため、ウランの $L\alpha$ 線での定量が可能だが、比が 1 を超えるとピーク分離が難しく、ウランの $L\beta$ 線による定量に切り替えるべきであるとの結論に至った。

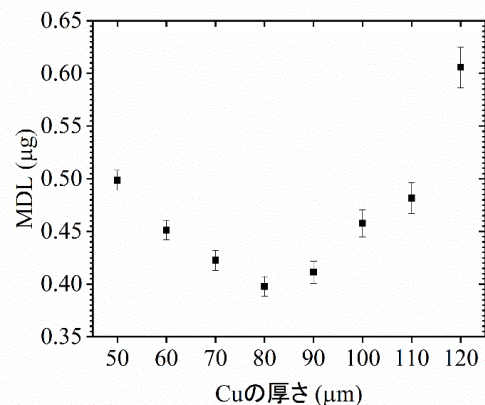


図3. U $L\alpha$ 線での Cu フィルターの厚さと MDL の関係

(3) TXRF 測定

測定されたスペクトルを図4に示す。スペクトルには X 線管のターゲットであるタングステンに由来する多数のピークや空気中のアルゴン (Ar) に由来するピークが見られる。このスペクトルの U $L\alpha$ 線周辺の拡大図を図5に示す。Th $L\alpha$ 線は、他元素標準液に含まれるトリウムに由来する。明瞭な U $L\alpha$ 線と Y $K\alpha$ 線が観測されている。イットリウムは内標準元素として添加されたものであり、U $L\alpha$ 線の信号強度を Y $K\alpha$ 線の信号強度で除した相対信号強度により、検量線法でウランを定量できる。得られたスペクトルから検出下限を求めたところ、 $0.01 \mu\text{g}$ となった。

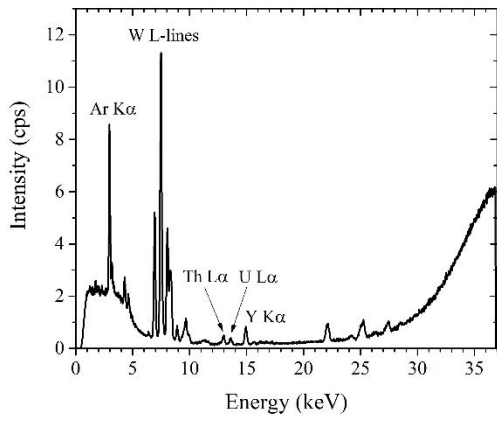


図 4 TXRF スペクトル (全体図)

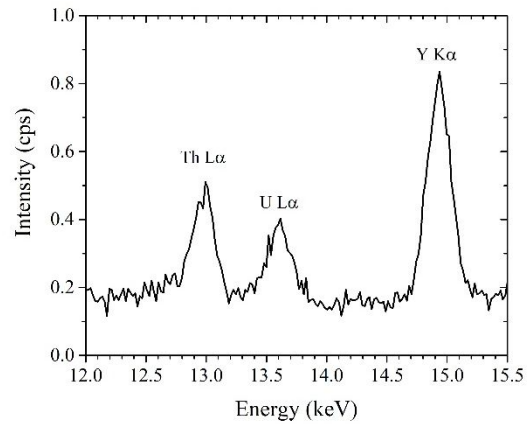


図 5 TXRF スペクトル (拡大図)

以上により、新装置の設計・製作、XRF 測定と一次 X 線フィルターの最適化、TXRF スペクトルの測定が完了した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4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 吉井裕、伊豆本幸恵、松山嗣史、高村晃大	4. 巻 -
2. 論文標題 蛍光X線分析によるウラン汚染スクリーニング法	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 分析化学	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 Y. Izumoto, K. Fukutsu, K. Takamura, Y. Sakai, Y. Oguri, H. Yoshii	4. 巻 -
2. 論文標題 Rapid detection of plutonium contamination with and without uranium contamination in wounds by x-ray fluorescence	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of radiological protection	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 Kota Ishii, Yukie Izumoto, Tsugufumi Matsuyama, Kumiko Fukutsu, Yasuhiro Sakai, Yoshiyuki Oguri, Hiroshi Yoshii	4. 巻 48
2. 論文標題 Optimization of a primary X ray filter for X ray fluorescence analysis of uranium and plutonium	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 X Ray Spectrometry	6. 最初と最後の頁 360-365
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/xrs.3067	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 Yukie Izumoto, Tsugufumi Matsuyama, Kota Ishii, Yasuhiro Sakai, Yoshiyuki Oguri, Hiroshi Yoshii	4. 巻 48
2. 論文標題 X ray fluorescence analysis of samples simulating blood collected from uranium contaminated wounds	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 X Ray Spectrometry	6. 最初と最後の頁 438-442
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/xrs.3022	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 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Y. Izumoto, T. Matsuyama, K. Takamura, H. Nagai, Y. Sakai, Y. Oguri, H. Yoshii
2. 発表標題 TXRF analysis of uranium in the presence of competing elements
3. 学会等名 18th International Conference on Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis and Related Methods (TXRF-2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高村 晃大, 伊豆本 幸恵, 永井 宏樹, 酒井 康弘, 吉井 裕
2. 発表標題 瓦礫中ウランの分析に適した全反射蛍光X線分析装置の開発
3. 学会等名 原子衝突学会第44回年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上床 哲明, 高村 晃大, 伊豆本 幸恵, 酒井 康弘, 吉井 裕
2. 発表標題 酸化グラフェンで捕集したウランの蛍光 X 線分析と全反射蛍光 X 線分析
3. 学会等名 第55回X線分析討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高村 晃大, 伊豆本 幸恵, 上床 哲明, 酒井 康弘, 吉井 裕
2. 発表標題 海水中ウランを全反射蛍光X線分析で定量するためのウラン抽出法の検討
3. 学会等名 第55回X線分析討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉井 裕, 伊豆本 幸恵, 高村 晃大, 上床哲明, 酒井 康弘
2. 発表標題 酸化グラフェンにより捕集されたウランの蛍光X線分析法による定量法(1)汚染水分析への利用
3. 学会等名 日本原子力学会2020年春の年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高村 晃大, 伊豆本 幸恵, 上床哲明 ² , 酒井 康弘, 吉井 裕
2. 発表標題 酸化グラフェンにより捕集されたウランの蛍光X線分析法による定量法(2)海水分析への利用
3. 学会等名 日本原子力学会2020年春の年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kota Ishii, Tsugufumi Matsuyama, Yukie Izumoto, Yasuhiro Sakai, Yoshiyuki Oguri and Hiroshi Yoshii
2. 発表標題 Development of a primary X-ray filter for XRF analysis of uranium and plutonium
3. 学会等名 European Conference on X-Ray Spectrometry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉井裕, 石井康太, 伊豆本幸恵, 松山嗣史, 高村晃大, 酒井康弘, 小栗慶之
2. 発表標題 アクチニドの高感度蛍光X線分析を可能にする一次X線フィルターの開発
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉井裕、松山嗣史、伊豆本幸恵、石井康太、酒井康弘
2. 発表標題 カーボングラファイトの低エネルギーX線吸収特性
3. 学会等名 原子衝突学会
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	伊豆本 幸恵 (Izumoto Yukie) (20731798)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・放射線医学総合研究所 計測・線量評価部・研究員(任非) (82502)	
研究分担者	酒井 康弘 (Sakai Yasuhiro) (90235127)	東邦大学・理学部・教授 (32661)	
研究協力者	松山 嗣史 (Matsuyama Tsugufumi)		
研究協力者	石井 康太 (Ishii Kota)		
研究協力者	高村 晃大 (Takamura Kodai)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 協力 者	上床 哲明 (Uwatoko Tetsuaki)		