

銀活性リン酸塩ガラス中 Ag の X 線照射による価数変化 A valence change of doped silver in phosphate glass by radiation exposure

宮本 由香^a, 近内 亜紀子^b
Yuka Miyamoto^a, Akiko Konnai^b

^a(株)千代田テクノル, ^b(独)海上技術安全研究所
^aChiyodatechnol corp., ^bNational Maritime Research Institute

放射線を照射された銀活性リン酸塩ガラスは、紫外線励起により吸収線量に応じた量の蛍光を発光する。この発光機構は Ag の価数変化を伴う発光中心の形成モデルにより説明されているが、初期の研究以降あまり報告がなされていない。我々は本発光機構の解明を目的として、X 線照射により起こるとされている Ag の価数変化を測定するために銀活性リン酸塩ガラスの XANES 測定を実施した。XANES 測定においては、ガラス素子の Ag K-XANES スペクトルは一価の Ag に近い位置に吸収端を持つことが確認されたが、X 線照射によるスペクトル変化は見られなかった。

キーワード： 銀活性リン酸塩ガラス、Ag、XANES

背景と研究目的：

銀活性リン酸塩ガラスは、蛍光ガラス線量計の素子として用いられている。蛍光ガラス線量計は、積算型個人線量計のひとつであり、(株)千代田テクノルでは、蛍光ガラス線量計を用いた個人線量モニタリングサービスを行っている。銀活性リン酸塩ガラスは、放射線暴露後に紫外光を照射すると、吸収線量に比例した強度のオレンジ色の蛍光 Radiophotoluminescence (以下 RPL と略す) を発光することから蛍光ガラス線量計として使用されている。RPL の発光機構については、横田氏ら^[1]の ESR を用いた実験報告により、ガラス中の Ag⁺が価数変化し発光中心となると説明されているが、他の手法を用いた報告はほとんどなされていない。我々は線量計に使用しているガラスの発光特性、発光読み取り精度の向上を目指し、その基盤となる発光機構の解明を目指している。本実験では Ag⁺から X 線照射による発光中心 Ag⁰、Ag²⁺への形成を調べ、発光波長帯との関係を明らかにすることを目的として、Ag の価数変化を確認するために XANES 測定を実施した。

実験：

ガラス素子は蛍光ガラス線量計(GD-450)に用いているプレート状(10 mm×7 mm×1 mm)のものを用いた。Ag の濃度は 0.17 wt% であり、X 線吸収係数を考慮した EXAFS 適用厚さは 11 mm~12 mm であった。X 線ビームサイズ(0.5 mm×5 mm)を考慮して素子を切断し、重ねて厚みを 5 mm~10 mm としたものを実験に用いた。図 1 に実験に用いたガラス素子を示す。

XANES 測定には、工業用 X 線装置 Radioflex(RF-100GS, Rigaku)を用いて、ガラス素子に予め X 線照射(管電圧 25~50 kV, 3~10 mA, 3~54 min)したものと、未照射のものを用意した。ガラス素子は無色透明であるが、X 線を高線量照射すると着色する。図 1 は、未照射(左)および事前照射試料(右)の、XAFS 実験後の外観である。図 1(左)のガラス素子は、XANES 測定により約 25 keV の X 線が 3 sec 照射されたものである。放射光照射位置が着色し、RPL 発光があることが確認されたため(図 1 中央)、通常の放射線照射と同様の発光中心が形成されていると考えられる。

参照試料としては、Ag-foil、銀化合物(Ag₂O、AgNO₃、AgCl)と BN の混合ペレットを用いて、ガラス素子との比較を行った。また、AgCl についてはペレット成型前に十分に感光させ黒化した試料も用いた。

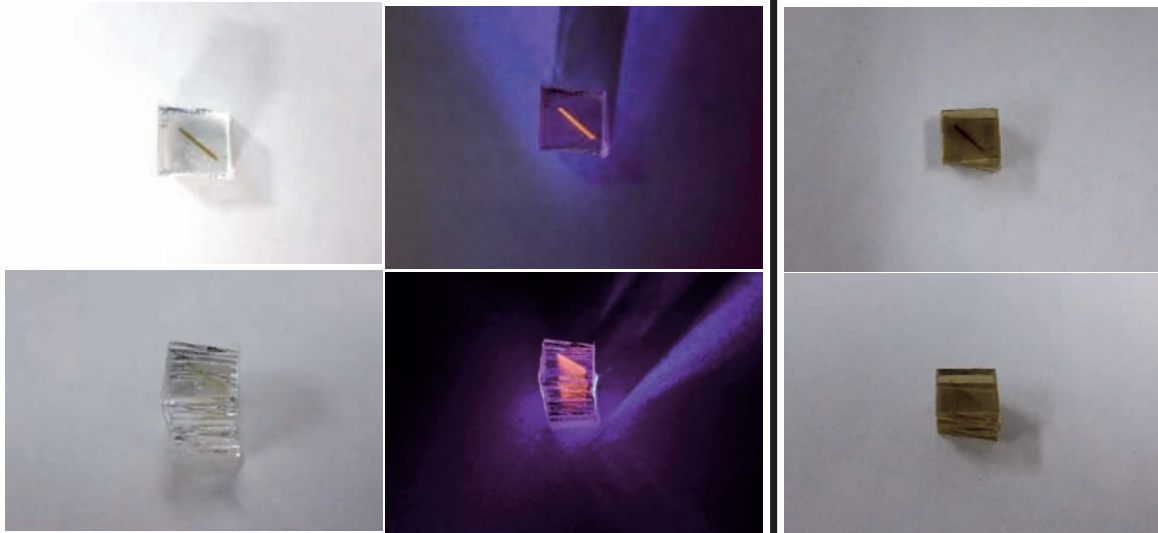


図1. XANES 測定後のガラス素子

写真(左)は XANES 測定後のガラス素子を可視光下、写真(中央)は紫外光下で観察したものである。X 線により発光中心が形成され、紫外光励起により RPL の蛍光が観察された。また、写真(右)は予め工業用 X 線装置にて X 線照射し十分に発光中心を形成させたガラス素子を、XANES 測定後可視光下で観察したものである。写真上段は、実験に用いたガラス素子を XANES 測定の際 X 線照射側正面から見た外観、下段はそれよりも傾けた外観である。

XANES 測定は透過法により行った。測定には X 線を用いることから、測定中にガラス素子に発光中心が逐次形成されることが予想された。そのため比較的高速に測定が行える QXAFS 測定法を用い、同測定を繰り返し行い、経時変化を観測する手法を用いた。XANES スペクトルのみの測定において、1 回の測定時間は 10 msec で行った。また、発光量は X 線照射からの経過時間と雰囲気温度に関して増加することが報告されているが^[2]、XANES 測定に伴う X 線照射から計測までの時間は計測に要する時間に比べて無視できると考えられる。

結果および考察：

未照射ガラス素子および各参照試料の XANES スペクトルを図 2 に示す。ガラス中の Ag K-XANES スペクトルは、他の参照試料の一価の Ag に近い吸収端を示した。

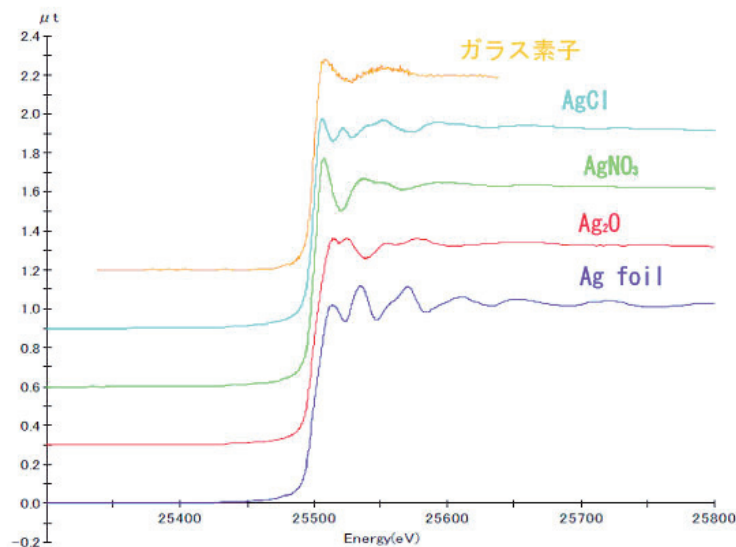


図2. X 線未照射ガラス素子および各参照試料の XANES スペクトル。上段からガラス素子、参照試料 AgCl、AgNO₃、Ag₂O、Ag-foil の XANES スペクトルである。

次に、X線照射によるAgの価数変化を観測するために繰り返し行ったXANES測定の結果を、図3に示す。結果は、測定後の素子を図1の写真(左)に示した未照射ガラス素子(10 mm厚)に対して繰り返しXANES測定を行ったものである。

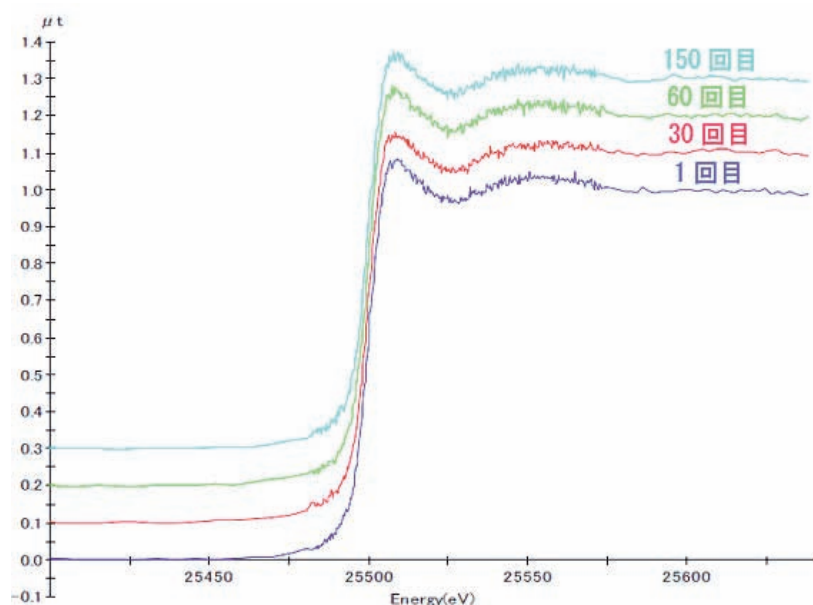


図3. 未照射ガラス素子のXANESスペクトルの繰り返し測定
スペクトル上段より、繰り返し回数150回、60回、30回、1回目のスペクトルである。

X線照射によるAgの価数変化に伴うスペクトル変化が期待されたが、XANESスペクトルにおいて、吸収端位置及びスペクトル形状の変化は見られなかった。しかしながら、図1に示したとおり、X線照射部分はオレンジ色のRPL発光を示しており、通常の発光中心は形成されていることが確認された。また、事前にX線を照射したガラス素子のXANESスペクトルを図4に示す。

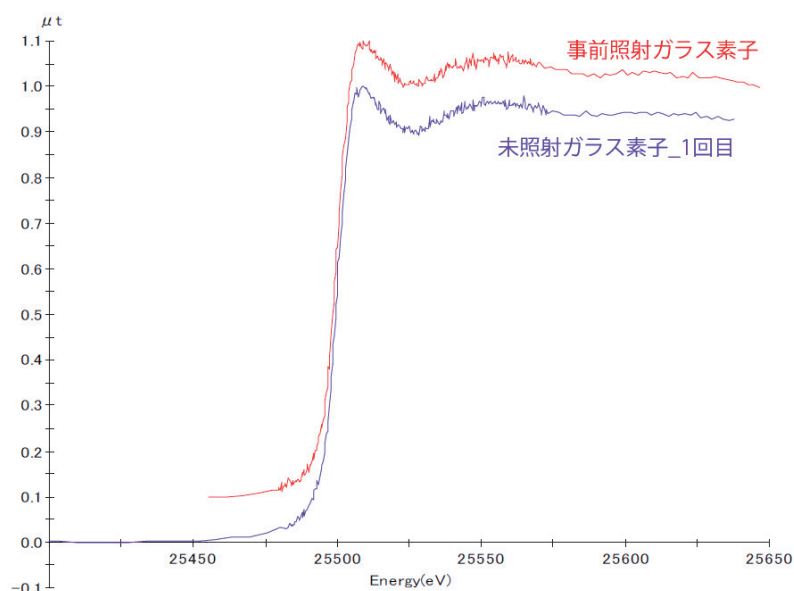


図4. 事前照射、未照射ガラス素子のXANESスペクトル
事前照射、未照射でスペクトルの相違はみられなかった。

図4に示すとおり、図1に外観を示した未照射および事前照射のガラス素子のXANESスペクトルには、違いを確認することができなかった。

価数の変化した物質の XANES スペクトルを得るため、AgCl を紫外線感光させ再度 XANES スペクトル測定を行った。感光および未感光 AgCl の XANES スペクトルを図 5 に示す。両スペクトルには相違が見られなかった。

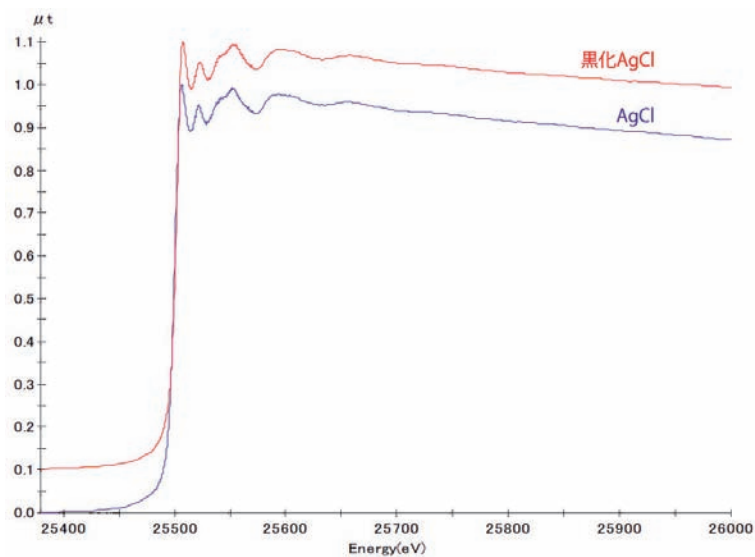


図 5. 感光、未感光 AgCl の XANES スペクトル
AgCl の感光前後において、スペクトルに変化がみられなかった。

AgCl の構造変化を観察するため、粉末 X 線回折装置(RINT2500, Rigaku)にて、紫外線黒化させた AgCl の測定を行った。しかしながら、黒化 AgCl において Ag 金属の XRD ピークは見られず、AgCl のピークのみを示す結果となった。この結果は、本反応が感光は表面近傍のみまたは非晶質の Ag への変化であることを示唆する。ガラス素子中の Ag は非晶質中に配置されているため XANES スペクトルは平均化され、価数変化に伴う吸収エネルギー端の変化が見えにくい可能性も考えられる。

今後の課題：

銀活性リン酸塩ガラスにおける AgK 吸収端 XANES スペクトルを測定した。XANES スペクトルにおいては、X 線照射による発光中心形成に伴う変化が期待されたが、X 線照射の有無によるスペクトルの相違は観察されなかった。確認のため、参照試料である AgCl を感光・光分解させて XANES スペクトルを測定したが、両者の XANES スペクトルの吸収端および形状にも相違は見られなかった。非晶質中添加元素の価数変化に対する XANES スペクトルについて再検討する必要があり、ガラス素子の XANES 測定に関しても実験方法の改善が必要と考える。

参考文献：

- [1] 横田良助, 蛍光ガラス線量計のメカニズム, 応用物理, 38, 1007-1083(1969)
- [2] 大森隆雄 他, 蛍光ガラス線量計, 東芝レビュー, 34, 161-164(1979)