

根本特殊化学株式会社 小笹尚登
 海上技術安全研究所 近内亜紀子
 BL19B2

はじめに

現在、放射線施設における人体への被ばく線量管理には、フィルムバッジ、蛍光ガラス線量計といった小型個人被曝線量計が広く用いられている。しかし、これらの線量計は胸部、腹部といった人体の一部に装着されて利用される場合がほとんどであり、装着部位以外の局所被ばくに対応することが難しい。そのため、局所被ばく評価が可能で、広範囲に渡る線量分布状況を速やかに計測できる線量計として、熱蛍光体を用いたシート型線量計の開発を実施している。熱蛍光体とは、加熱することで照射線量に比例した発光を呈する蛍光体のことで、放射線の線量測定への応用が可能である。

本線量計は、X・ γ 線に対し、人体と等価なエネルギー特性を持つフッ化リチウム (LiF) を母結晶とした熱蛍光体 LiF : Mg,Cu,P (NTL-250) をフッ素樹脂と混練させ、加熱処理したものをシート状に成型するという方法で製造している。フッ素樹脂の中でも PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) を用いたシート化の方法は確立されており、NTL-250 を用いたシート線量計においてもこの方法を適用したい。しかし、フッ素樹脂の中で最も耐熱性に優れる PTFE の成型温度は約 350°C であるのに対し、本熱蛍光体 (NTL-250) は 270°C 以上で長時間加熱されると、線量計としての特性が著しく劣化するという現象が確認されており、シート化における大きな問題となっている。劣化を防止する方法として、現在は PTFE よりも低温で成型可能な ETFE (エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体) を用いてシート化を実施しているものの、実用面等を考慮した場合未だ多くの問題が残っている。

本実験は、NTL-250 の線量計としての特性が加熱によって劣化する原因の究明及びその防止あるいは解消方法を求めることを目的として実施されたものである。試料として加熱処理を施す前後の NTL-250 及び NTL-250 とは種類の異なる付活剤を用いている LiF 系熱蛍光体を用意し、それぞれについて XAFS 測定を実施することにより、熱蛍光体の特性と添加された微量付活元素の周辺構造との関連性について調査・検討した。本実験の結果は、加熱処理を施した試料、及び NTL-250 の組成で付活剤の組成比の異なる試料について検討した前回の実験 (課題番号 2005B316) の結果と併せて解析をおこなった。

実験方法

XAFS測定に使用した熱蛍光体及びICP-OES法にて求めた付活元素成分比を以下に示す。

NTL-250 (自社製品)	LiF:Mg(0.15%), Cu(<0.001%),P(0.016%)
MCS (KAERI 提供品)	LiF:Mg(0.36%), Cu(0.012%),Si(0.39%)
TLD-100 (他社製品)	LiF:Mg(0.019%), Ti(0.002%)

ここで NTL-250 はシート化に使用する自社製品、MCS は韓国原子力研究所 (KAERI) からの提供品、TLD-100 は他社製品で、いずれも Mg を発光中心とする LiF を母結晶とした熱蛍光体である。NTL-250 と MCS は、発光-温度曲線であるグロー曲線で表される発光特性にほとんど違いはなく 220°C にメインピークを持つが、TLD-100 は前の 2 者とは異なる

る発光特性を示す。また、加熱による劣化は TLD-100 において起こらないことが確認されているが、TLD-100 は放射線に対する感度が低く、NTL-250 および MCS に比べて $10^{-1} \sim 10^{-2}$ 程度であるため現時点でシート線量計に適用することは難しい。

本 XAFS 測定は BL19B2 産業ビームラインにて実施された。実験体系を図 1 に示す。熱蛍光体の XAFS 実験に先立ち、付活元素の原子価数比較に用いる参照試料として用意した Cu 及び Ti の金属薄膜及び各種化合物（酸化物、フッ化物等）を実験装置に設置し、その前後にある電離箱によって透過した放射光量の変化を測定し、X 線吸収スペクトルを直接測定するという透過法を用いて XANES スペクトル測定を実施した。また、熱蛍光体は付活元素濃度が低いため、X 線を吸収して励起された付活元素が発する蛍光 X 線を測定することで X 線吸収スペクトルを間接的に測定する蛍光法を用いて測定した。尚、解析には前回の実験において得られた XANES スペクトルの一部についてエネルギー校正を施して再度利用した。

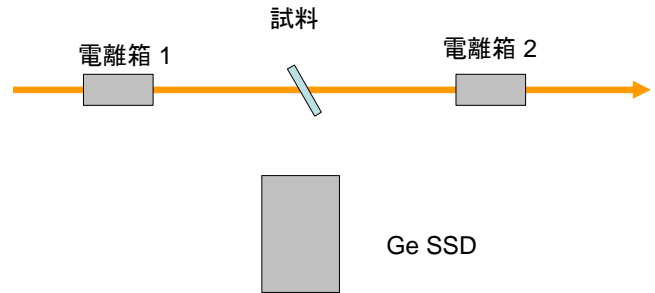


図 1 XAFS 実験体系図

結果と考察

まず、TLD-100 (LiF:Mg,Ti) の Ti に関する XAFS 測定では、Ti からの蛍光 X 線はほとんど検出されなかった。これは空気による蛍光の減衰等が原因であったと考えられる。そのため、今回は NTL-250 及び MCS の Cu に関する XANES スペクトルについて比較検討した。これを図 2 に示す。

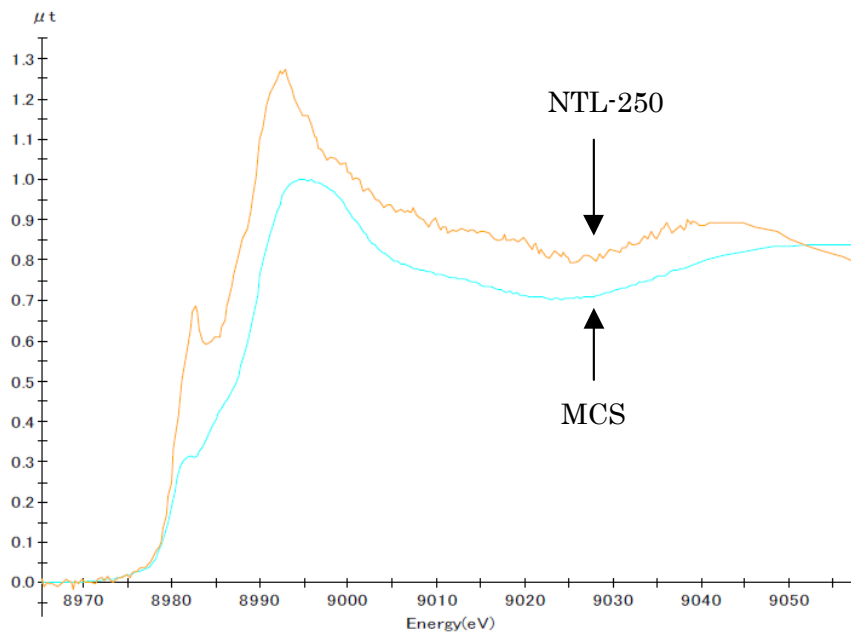


図 2 NTL-250 (LiF:Mg,Cu,P) および MCS (LiF:Mg,Cu,Si) の XANES スペクトル

前回実施した XANES の結果から、熱蛍光体に添加された付活元素 Cu は、LiF 母結晶の Li と置換して、その原子価は一価と二価の中間状態であると推定したが、今回の MCS についても、8.98keV 付近のピーク形状がやや異なるものの、ほぼ同じエネルギーでの吸収端の立ち上がりを示した。従って、NTL-250 と MCS における Cu 原子状態はほぼ同じと考えられる。しかし、メインピークについては MCS の方が 2.5eV 程度高かった。

また、前回実施した試験において、Cu 添加量の異なる NTL-250 と同等の試料について XANES スペクトルを測定した結果、Cu 濃度の高い試料ほど CuO スペクトルに近似するという結果が得られた。このことから Cu を過剰に添加すると余剰の Cu が酸化され、CuO として凝縮されるため、熱蛍光体としての発光特性が低下すると推定された。しかし、今回比較対象として測定した熱蛍光体 MCS (LiF:Mg,Cu,Si) の Cu 濃度は、ICP-OES 分析の結果で示したように NTL-250 の約 10 倍であるにも関わらず、発光効率はほぼ同等であった。このことから、NTL-250 と MCS との製法の違いにより LiF 母結晶に組み込まれる Cu の量に差が生じたものと推察される。

まとめ

今回の実験では、Cu の状態が共付活剤である P および Si に依存しないことを確認した。また、Ti を付活剤とした熱蛍光体との比較は行えなかったものの、前回加熱前後で Cu の XANES スペクトルが変化しなかった結果を考慮すると、感度低下に関しては付活元素 Cu の状態変化ではなくそれ以外の要素が大きく関係しているものと推察される。また、Cu の過度の添加は結晶内の CuO の局在を引き起こすため熱蛍光体の発光効率に影響すると前回の実験で結論付けたが、添加量に直接依存するのではなくむしろ状態に依存し、製法によっては多量の添加剤を結晶内に同一の状態を組み込ませることが可能であることから、製法を改善することにより、熱蛍光体の最適化が期待できるものと考えられる。

謝辞

本研究の一部は、原子力委員会の評価に基づき、文部科学省原子力試験研究費により実施されたものであることを申し添えると共に、今回の BL19B2 における実験に際し、ご指導頂いた高輝度光科学研究センター本間徹生氏に感謝申し上げます。