

総 説

トリチウム計測技術の進展と今後の展望

松山 政夫

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター
〒930-8555 富山市五福3190

Progress of Tritium Measurement Techniques and Future Prospects

Masao Matsuyama

Hydrogen Isotope Research Center, Organization for Promotion of Research,
University of Toyama
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received May 29, 2015, accepted July 10, 2015)

Abstract

Research and development of technologies for the safe handling of high-level tritium are indispensable for realization of a thermonuclear fusion reactor, and tritium measurement techniques play an important role in this subject. More than 35 years have been spent for the studies in this field at the Hydrogen Isotope Research Center (HRC), University of Toyama. Nuclear fusion systems need new measurement techniques that work in the limited range of conditions with high tritium level, as well as at the environmental level, because nearly pure tritium is used as fuel particles in the fusion system. Therefore, new measurement techniques have been investigated so far at HRC, and some of them have already played a certain role in the research on tritium-material interactions, but they are not enough yet. Further studies on measurement techniques will be required to establish the ability for precise control of concentration, amount, and/or distribution of tritium under various conditions.

1. はじめに

トリチウムが自然界に存在することが確認されてから早や 80 年近く経過した。一方、我が国にトリチウムが初めて輸入されたのは今から 59 年前の 1956 年 11 月で、その利用目的は旧富山大学・文理学部物理化学教室での触媒化学における反応機構の解明に対するトレーサー利用であった。しかし、当時我が国にはトリチウム専用の測定器が未だない時代であり、計測器の開発から始まったようである¹⁻²⁾。更に四半世紀が経過した 1980 年頃、名古屋大学プラズマ研究所において研究所の第 3 次将来計画としてトリチウムを反応物として用いる核反応プラズマ研究計画（通称、R 計画）が立案され、トリチウム安全取扱い技術が問題となっていた。また、1985 年にはジュネーブにおいて行われた米ソ首脳会談においてレーガン大統領とゴルバチョフ書記長との間で核融合エネルギー実用化のための国際協力が合意され、現在進行中の国際核融合実験炉（ITER 計画）の建設へとつながっている。これによりトリチウムが核融合炉燃料として現実味をおび、トリチウムの安全性確保及び有効利用の観点より、高濃度かつ大量トリチウムの計測技術の確立が不可欠となってきた。

富山大学におけるトリチウム計測技術の研究開発は、現センターの前身であるトリチウム科学センターが「核融合炉を目指した高濃度かつ大量トリチウムの安全取扱い技術の確立」を目途として 1980 年に設置されて以来、今日まで 35 年間継続的に精力的に検討してきた研究課題の一つである。研究を開始した当初はトレーサーレベルを対象としたトリチウム測定法のみであったが、現在では環境レベルから無担体レベルのトリチウム濃度まで測定が可能となっている。しかしながら、核融合炉環境においてトリチウムは種々の雰囲気中で存在することが可能であり、また色々な化学的及び物理的状态を取り得るため、これまでに研究開発された技術のみで全ての状態に対応することは未だ不十分であり、更なる改善・改良とともに新規計測法の開発に関わる検討が必須である。

今後のトリチウム計測技術の研究開発に対する指針を策定するにあたり、トリチウムの発見とともに放射性同位元素であることの確認がなされた頃以降に適用されている計測技術の概要を含め当センターにおけるこれまでのトリチウム計測技術の開発状況及び今後の展望について概説する。

2. トリチウムの発見とその同定

1931 年末に Urey らによって重水素が発見³⁾されて以来、三重水素の探索が質量分析法や分光学的手法を用いて行われたが⁴⁻⁷⁾、トリチウムは重水素の存在比に比べてはるかに低いこと、重水の濃縮不足及び使用した分析装置の感度不足等によりその同定には至らなかった。しかし、重水素が発見されてから僅か数年後に Lozier や Selwood らによって濃縮した重水中に微量の三重水素原子を含む水分子が存在することを質量分析計で示し⁸⁻⁹⁾、トリチウム計測に関わる歴史は幕を開けた。三重水素を”Tritium(H^3)”という表現でその存在を示したのは Selwood が最初であろう。また、Alvarez らはトリチウムの存在とともにこの水素同位体が不安定物質（放射性物質）であることを電離箱による測定で示し¹⁰⁾、半減期は 10 年以上であるとした¹¹⁾。これ以降、トリチウムの存在比率、 β 線のエネルギースペクトル、半減期、蒸

Table 1. Historical change of half-life of tritium.

Year	Half-life, Years	References
1940	0.41±0.11	L.W. Alvarez and R. Cornog, Phys. Rev., 57 (1940) 248.
1940	>10	L.W. Alvarez and R. Cornog, Phys. Rev., 58 (1940) 197.
1940	31±8	R.D. O'Neal and M. Goldhaber, Phys. Rev., 58 (1940) 574.
1947	12.1±0.5	A. Novick, Phys. Rev., 72 (1947) 972.
1947	10.7±2.0	M. Goldblatt, E.S. Robinson and R.W. Spence, Phys. Rev., 72 (1947) 973.
1949	12.46±0.2	G.H. Jenks, J.A. Ghormley and F.H. Sweeton, Phys. Rev., 75 (1949) 701.
1950	12.46±0.1	G.H. Jenks, F.H. Sweeton and J.A. Ghormley, Phys. Rev., 80 (1950) 990.
1951	12.41±0.04	W.M. Jones, Phys. Rev., 83 (1951) 537.
1955	12.262±0.004	W.M. Jones, Phys. Rev., 100 (1955) 124.
1958	12.58±0.18	M.M. Povov, I. V. Gagarinskii, M.D. Senin, I.P. Mikhalenko and I.M. Morozov, Atomnaya Energiya, 4 (1958) 296.
1963	12.355±0.010	J.F. Eichelberger, G.R. Grove and L.V. Jones, USAEC Report MLM-1160, Mound Laboratory, (1963).
1963	12.355±0.010	J.F. Eichelberger, G.R. Grove and L.V. Jones, USAEC Report MLM-1176, Mound Laboratory, (1963).
1966	12.31±0.13	J.S. Merritt and J.G.V. Taylor, Report AECL-2510, Chalk River Lab., 1966.
1967	12.346±0.002	K.C. Jordan, B.C. Blanke and W.A. Dudley, J. Inorg. Nucl. Chem., 29 (1967) 2129.
1967	12.25±0.08	P.M.S. Jones, J. Nucl. Mater., 21 (1967) 239.
1977	12.323±0.004	C.R. Rudy and K.C. Jordan, Progress Report MLM-2458, US DOE, Mound Lab., 1977
1980	12.43±0.05	M.P. Unterweger B.M. Coursey, F.J. Schima, and W.B. Mann, Int. J. Appl. Radiat. Isot., 31 (1980) 611.
1987	12.29±0.10	B. Budic and H. Lin, Bull. Am. Phys. Soc., 32 (1987) 1063.
1987	12.38±0.03	B.M. Oliver, H. Farrar IV and M.M. Bretscher, Appl. Radiat. Isot., 38 (1987) 959.
1987	12.32±0.03	J.J. Simpson, Phys. Rev. C, 35 (1987) 752.
1988	12.279±0.033	Y.A. Akulov, B.A. Mamyryn, L.V. Khabarin, V.S. Yudenich and N.N. Ryazantseva, Pis'ma Zh. Tekh. Fiz., 14 (1988) 940.
1991	12.31±0.03	B. Budic, J. Chen and H. Lin, Phys. Rev. Lett., 67 (1991) 2630.
2000	12.33±0.03	M.P. Unterweger and L.L. Lucas, Appl. Radiat. Isot., 52 (2000) 527.
2000	4500±7 days (12.32±0.02 y)	L.L. Lucas and M.P. Unterweger, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., 105 (2000) 541.
2004	12.264±0.018	Yu.A. Akulov and B.A. Mamyryn, Phys. Letters B, 600 (2004) 41.
2006	4497±4 days (12.31±0.01 y)	Desmond MacMahon, Appl. Radiat. Isot., 64 (2006) 1417.

気圧及びβ線と共に放出されるニュートリノの質量測定¹²⁾並びにトレーサー利用等に関する研究が精力的に実施された。なお、それぞれの研究の実施に際しては研究目的・研究内容に応じた色々なトリチウム測定装置が適用されている。

3. 放射性物質である事の確認と半減期の測定

トリチウムが放射性物質であることを確認したのは、上述の Alvarez らの電離箱を用いた測定が最初であろう¹¹⁾。この後から今日に至るまで多くの研究者によって色々な計測法でトリチウムの半減期が測定されてきた。これまでに報告された半減期の測定結果を Table 1 に示す¹³⁾。測定法としては、電離箱、比例計数管、液体シンチレーションカウンター、熱量計及び³He 測定法等が適用されている。現在知られている半減期に近い値が最初に求められたのはトリチウムの存在が確認されてから13年経過した1947年のNovickらの報告¹⁴⁾であり、12.1 ± 0.5 年が報告された。この後、種々の測定法により半減期の測定がなされ、最近報告されている半減期の推奨値としては 4497 ± 4 日が報告されている¹⁵⁾。

4. トリチウムのトレーサー利用

トリチウムの存在が確認されて以来、その最初の利用は水素のトレーサーとしてであった。これは重水素の利用と基本的には同じであるが、検出可能な追跡分子としての濃度が極めて低くても測定できという点に大きな相違がある。例えば、液体試料 1 cm³ 中に 10⁷ 個のトリチウムが存在すれば十分測定できる。トリチウムがトレーサーとして利用された最初の研究例としては、Allen らのフマル酸の酸化反応に関する研究や Harman らによる Menshutkin 反応が挙げられるであろう¹⁶⁻¹⁸⁾。この際のトリチウム測定には窓なしガイガー計数管が使用された。一方、我が国では富山大学の竹内らを中心とする研究グループが、金属上における水素化反応などの触媒反応の機作を解明する目的で元素状トリチウムやトリチウム化合物をトレーサーとして用いている。この際の元素状トリチウムの測定には比例計数管が使用された¹⁹⁾。また彼らはニッケル表面に吸着した水素（トリチウム）の分布状態を調べるために 1 μm 以上の空間分解能を有する電子顕微鏡オートラジオグラフを適用し、吸着トリチウムの多くが結晶粒内のステップ上に存在していることを世界で初めて視覚的方法によって示した²⁰⁻²¹⁾。この他トリチウムをトレーサーとした利用は、理学、工学、農学、医学及び薬学等の広範な領域にまたがっており膨大な数の研究報告がなされている。

5. 核融合炉燃料としての利用

核融合炉は次世代の高密度エネルギー源として有望な候補であるが、その燃料には反応確率を考慮し重水素とトリチウムが使用される。これらの燃料粒子を反応物とした下記の核反応では質量欠損に伴う莫大なエネルギーを放出される。



この核融合反応を連続して起こすためには、燃料粒子の供給と排気を連続的に行い、炉心でプラズマ状態の燃料粒子を所定時間、高温かつ高密度に維持しなければならない。この場合、

100%近い純度の各燃料粒子がほぼ 1:1 の割合で炉心に注入される。即ち、トリチウム濃度は 50%であり、炉心では数%程度の核反応を起こすが、大部分はそのまま排気されて再処理プロセスで処理される。ここで重要な点の一つは燃料粒子の濃度測定であり、数十%以上の濃度の計測・制御が必要不可欠となる。これは上述のトレーサーレベルのトリチウム濃度の計測とは全く異なり、高濃度トリチウムの計測に対応できる新しいトリチウム計測法の開発が必要であることを意味している。

6. 核融合炉開発に向けてのトリチウム研究課題

核融合炉における高濃度トリチウムを安全に取扱うためには、Fig. 1 に示すように、環境レベルから 14 桁以上にも及ぶ極めて広範囲の濃度における測定が要求される。このような濃度範囲を単一の計測器で測定することは不可能であり、測定条件、目的及び濃度領域などに応じた計測器の準備が必要となる。また、トリチウムの化学形としては、基本となる元素状トリチウムに加え、水蒸気状や有機・無機化合物があり得るため、各トリチウム種の化学的状態や物理的状態に応じた計測器や計測法を選択できるように整備しなければならない。

以下に開発途中のものも含め現在利用されている種々の計測器又は計測法について述べる。なお、計測法を大きく分けると相対測定と絶対測定があるが、通常のトリチウム濃度管理には主として標準器で校正された測定装置による相対測定が適用されている。

6. 1 相対測定

(1) 気体状態のトリチウム濃度測定

気体状態のトリチウム濃度を測定するための計測器としては、Table 2 に示したように種々のものがあるが、汎用性の高い機器としては通気型の電離箱や比例計数管等が候補として挙

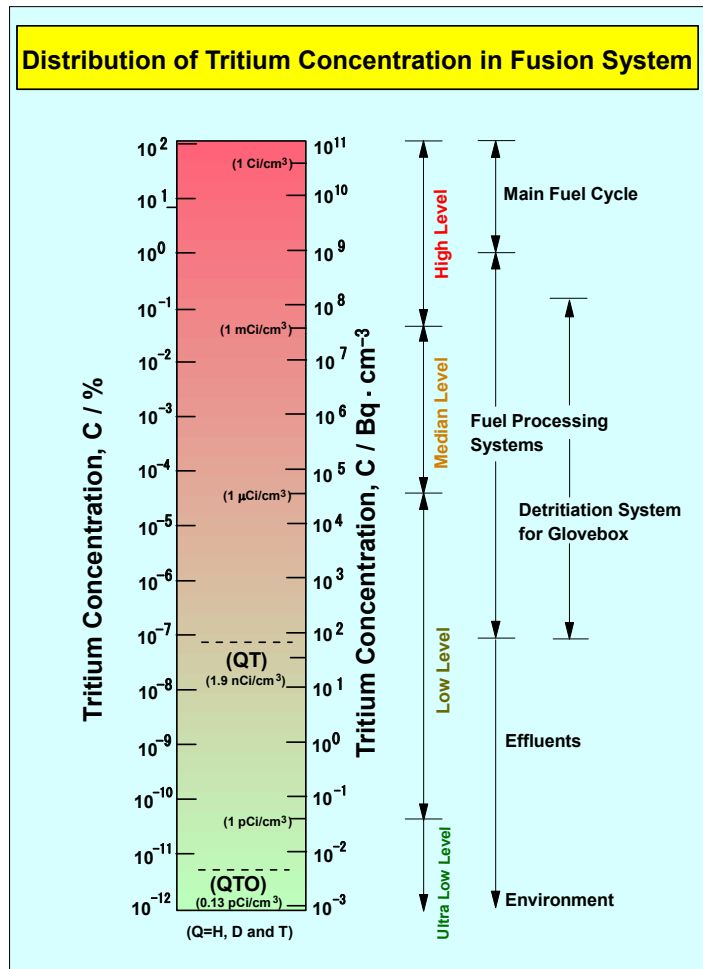


Fig. 1 Distribution of tritium concentration in a fusion reactor.

Table 2. A list of methods and techniques available for tritium measurement.

Method / Device	Common Working Range	physical state			Real-time Measurement	Remark
		gas	liquid	solid		
Volumetry	~ above 370 MBq	○	---	---	---	requirement of purity data
Gravimetry	~ above 3.7 GBq	---	△	△	---	requirement of purity data
Calorimeter	~ above 3.7 GBq	○	○	○	---	large amount of tritium
Mass Spectrometer	~ below 10 ⁻³ Pa	○	---	---	△	processing of exhaust gases
Gas Chromatography	~ below 37 GBq	○	---	---	---	processing of effluent gases
Infrared Absorp. Spectrom.	~ above 1 Pa	---	○	△	△	stability of infrared beam intensity
Laser Raman Spectrometer	~ above 100 Pa	○	---	△	△	stability of laser beam intensity
Electron Multiplier	~ below 10 ⁻³ Pa	○	---	△	△	processing of exhaust gases
Ionization Chamber	37 mBq/cm ³ - carrier free	○	---	---	△	depending on chamber volume
Proportional Counter	~ below 370 kBq	○	---	△	△	requirement of quenching gas
Inorg. Scinti. Counter	~ above 10 kPa	○	---	---	△	contamination of scintillator
Liquid Scintillation Counter	~ below 370 kBq	---	○	△	---	processing of liquid waste
Plastic Scintillation Counter	~ below 370 kBq	---	○	△	△	contamination of scintillator

Others: Autoradiography, Gas Flow Counter, Nuclear Magnetic Resonance, Nuclear Reaction, Electret Dosimeter, and so on.

げられる。これらのうち空気中のトリチウム濃度測定用として多用されているのは前者の計測器である。この計測器は、特別な増幅ガスなどを必要とせず、Fig. 2 に示すように内容積を適当に調節することにより、測定濃度範囲を変えることが可能である²²⁾。現在、トリチウム取扱い施設用として市販されている電離箱の容積は3~30 dm³程度であり、測定下限濃度は10⁻¹~10⁻² Bq/cm³程度である。即ち、環境レベルに近い空気中濃度を連続測定するためには非常に便利な計測器である。但し、注意すべき点が一つある。環境中には自然放射能としてα線を放出するラドンが存在し、その濃度は1日の中でも変化する。このα線はトリチウムからのβ⁻線よりも遥かに電離能が大きいため、ラドン濃度の僅かな変化が電離箱で観測される電流値に大きな影響を与え、計測器の誤作動の原因になり得る。従って、トリチウム濃度監視装置として電離箱を使用する際にはトリチウムの使用開始前に設置場所における環境の影響を予め調べておく必要がある。

電離箱の適用性に関して、この計測器を直ちに高濃度トリチウムの取扱い装置等へ直接適用するには幾つかの問題がある。先ず、上で述べたように、環境レベル測定用電離箱は容積が大きいために、これを高濃度トリチウム測定用に適用した場合、電離箱内のトリチウムインベントリーが非常に大きくなり安全

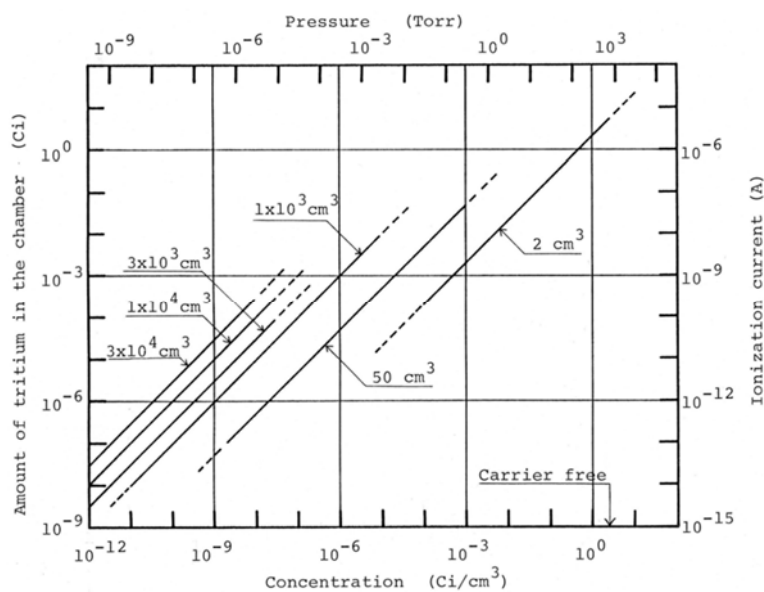


Fig. 2 Correlation between chamber volume and ionization current.

性の観点から問題がある。例えば、0.1%のトリチウム混合ガスを 3 dm³の電離箱に大気圧まで導入したとすると、電離箱内の総量は 288 GBq (37 GBq=1 Ci)以上に達する。従って、高濃度トリチウム測定用に電離箱を採用する際にはその容積を極力小さくしなければならない。

このような観点を考慮して松山らは高濃度トリチウム測定用として内容積が約 2 cm³の小容積電離箱を開発した²³⁾。これは真空装置の接続部品として販売されているステンレス鋼製継手を利用し、絶縁物を介さずにトリチウム取扱い装置用として製作した超高真空装置に直接接続可能となっている。製作された小容積電離箱の写真を Fig. 3 に示す。なお、金属製の真空装置に電離箱を直接接続できるようにするためには電離電流の測定システムに若干の工夫が必要であり、測定システムの電氣的な接続図を Fig. 4 に示す。この小容積電離箱で観測されたトリチウム濃度と電離電流との関係を Fig. 5 に示す。両者の直線関係は無担体レベルの高濃度側から 6 桁に亘って見られ、製作された電離箱が高濃度トリチウム測定用電離箱として十分な適用性を有していることを示している。なお、本試験で使用されたトリチウムは重水素で希釈されたものであり、トリチウム混合ガスの全圧は 1 気圧に固定されている。本電離箱の基本仕様として、電離箱への印加電圧は 20 V 程度であり、高価な直流安定化電源を必要とせず、数本の電池等でも十分に対応できる特徴を有している。

2 番目の問題は、トリチウム混合ガスの全圧変化の影響である。電離電流値はトリチウムの割合が同じでも、Fig. 6 に示すように全圧の低下とともに 1 気圧付近から予測される電流値からのずれが大きくなる。これは電離箱内での β 線のエネルギーの消費割合が全圧の低下とともに小さくなるためである。従って、電離箱は全圧が大きく

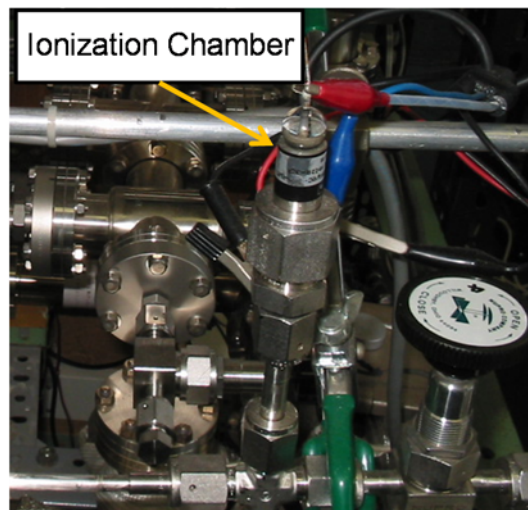


Fig. 3 Photo of a small ionization chamber.

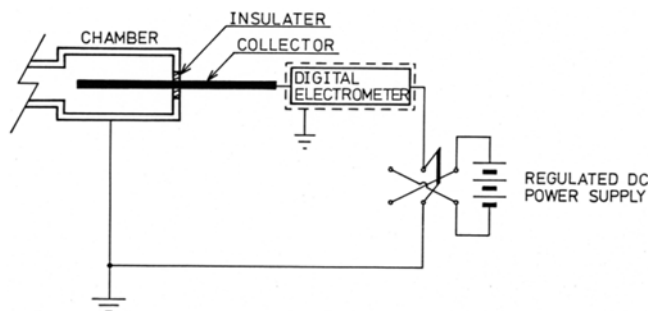


Fig. 4 Electrical connection of measurement system by a small ionization chamber.

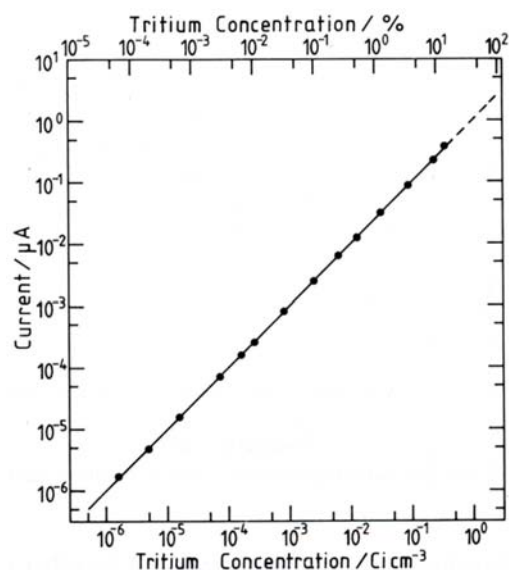


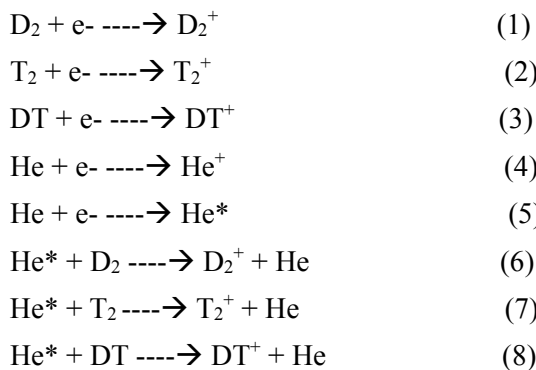
Fig. 5 Tritium-concentration dependence of ionization current.

変化するような場所には不向きである。

3番目の問題は電離箱内のガス組成の変化による影響である。電離電流の生成に大きく寄与するW値(放射線が気体中を通過すると陽イオンと自由電子が生成される。この際、陽イオンと自由電子対の1対あたりの平均生成エネルギーをW値という。多くの気体におけるW値は22~43 eVの範囲にある。)はトリチウムを含む被検気体を構成する種類や割合によって異なるために、計測中に組成変化が起こるような場合には、電離電流値から評価されるトリチウム濃度に大きな誤差をもたらす可能性があり、被検気体の大幅な組成変化が想定される場合には電離箱は不向きとなる。

4番目の問題は、核融合炉燃料サイクルにおいて特に問題となる Jesse 効果²⁴⁾の影響である。炉心からの排ガスには、主成分である重水素やトリチウムの他に⁴He、³He及びトリチウム化合物(水蒸気や炭化水素等)が排出されてくる。このような混合ガスを電離箱で測定した場合、トリチウム濃度が同じでも混合ガス中の不純物濃度・組成に応じて見かけの電離電流が変化する。特に、⁴Heや³He濃度の影響は問題となる。

即ち、Table 3に示すように、ヘリウムの励起エネルギーレベルが水素同位体のイオン化エネルギーよりも高いため、次式に示すように、励起状態のヘリウム原子から水素同位体分子へのエネルギー遷移が起こる。なおHe*はヘリウム原子の励起状態を表す。



(1)~(4)式のイオン化過程は通常のβ⁻線による電離作用に基づくものであるが、ヘリウムが混合している場合には(5)式の励起反応により、(6)~(8)式に基づくイオン化反応が起こり、ヘリウム濃度に応じて電離電流が増加する。なお、水素同位体以外の水蒸気や炭化水素等の不純物が共存すれば、(6)~(8)式と同様のイオン化が起こり得る。このような混合ガスにおける

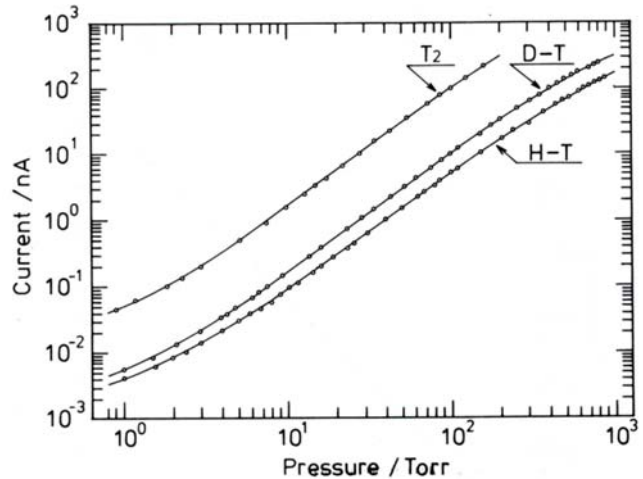


Fig. 6 Total pressure dependence of the ionization current. Tritium concentrations in H-T, D-T and T₂ gases are 4.6, 9.6 and 85 T-at.%, respectively.

Table 3. Excitation and ionization energy of hydrogen isotopes and helium.

Species	Energy/eV
H ₂ ⁺	15.43
HD ⁺	15.44
D ₂ ⁺	15.47
T ₂ ⁺	15.49
He*	19.82
	20.62
He ⁺	24.59

ヘリウム共存効果に対する補正係数は Bortner らによって求められてはいるが²⁵⁾、複数成分からなる被検気体の組成が短時間で変化するような場合は信頼し得る測定値を得ることが困難となる。

これらの問題を解消・軽減した気体状トリチウムの新しい計測法として、松山らは制動 X 線計数法を提案した²⁶⁻²⁸⁾。本計測法は、気体状トリチウムを閉じ込めている容器材料の表面構成原子と β^- 線

との相互作用によって β^- 線の運動エネルギーの一部は透過能の大きい制動 X 線や特性 X 線に転換されることを利用したもので、これらの X 線強度を測定することにより閉じ込め容器内のトリチウム量を評価しようとする方法である。設計・制作されたトリチウム閉じ込め容器の断面図が Fig. 7 に示されている。閉じ込め容器はベローズバルブを接続した真空装置用ステンレス鋼製 ICF フランジ、両面フランジおよびベリリウム窓付きフランジからできおり、X 線の発生・透過窓には金コーティングしたベリリウム板がロー付けされている。内容積は約 30 cm^3 であり、X 線強度は NaI(Tl)シンチレーションカウンターで計測される。

本装置を用いて X 線強度に対するトリチウム圧依存性を調べた結果が Fig. 8 に示されている。トリチウムの希釈率や希釈ガスが異なる 3 種類のトリチウムガスを使用して測定されているが、何れのトリチウムガスでも 2 kPa 以下では X 線強度が全圧（閉じ込め容器内のトリチウム量に比例する）に比例しており、これ以上の圧力ではトリチウムガス中での β^- 線の自己吸収に依存して低圧からの予測強度よりも指数関数的なずれを示している。即ち、 β^- 線の自己吸収の度合いはトリチウムガスに混入が予測されるような気体の種類に対しては鈍感であり、トリチウム閉じ込め容器内の全圧を 2 kPa 以下に保持できれば、X 線強度の計測から直ちにトリチウム濃度を決定できる。また、2 kPa 以上においても全圧

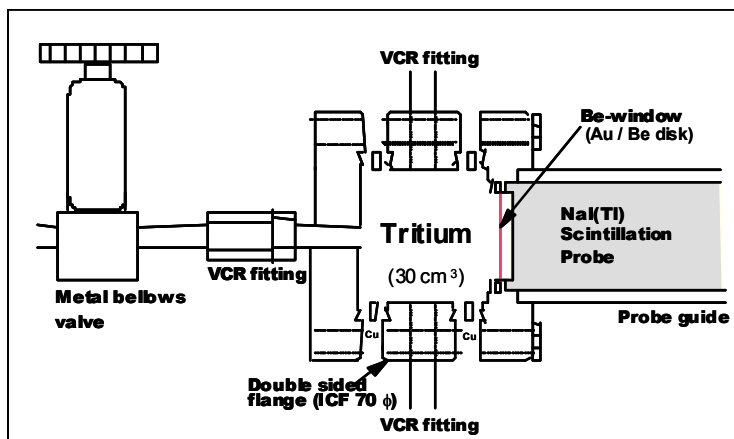


Fig. 7 Sectional view of the confinement-vessel of tritium gas.

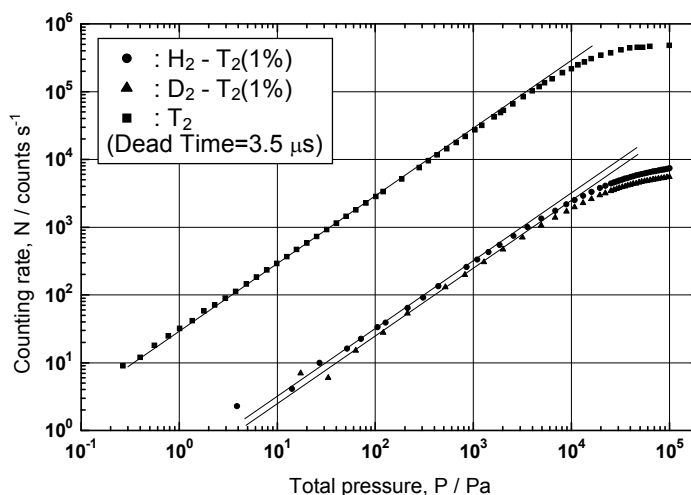


Fig. 8 Total pressure dependence of the X-ray intensity in gaseous tritium.

の情報をフィードバックすればトリチウム濃度を決定することも可能である。本計測法は、測定原理が極めて単純であり、測定装置の構造も単純なため堅牢で耐久性が高く、トリチウム濃度や温度等の過酷な条件下でも十分に適用可能であり、電離箱の代替計測法となり得る。

(2) トリチウムの化学形測定

核融合炉に供給される燃料はトリチウム (T_2)及び重水素(D_2)であるが、炉心から排出される気体の主成分は T_2 、DT、 D_2 及び He であるが、HT、HD 及び H_2 の混入も避けられない。更に、炉心では HTO、DTO や $C_n(H_xD_yT_z)_m$ 等の化学形変換分子の生成も起こり、これらが燃料粒子とともに排出されてくることになる。このような混合ガスに含まれているトリチウム含有分子の同定には質量分析計が最適である。但し、分解能としてはトリチウムを含む全ての水素同位体分子やヘリウムの質量範囲 ($m/e=1\sim6$) だけでも少なくとも 10^5 以上の分解能が必要であり、混合ガス中の全てのトリチウム含有分子を質量分析計で完全に分析することは困難なために分析前に混合ガスの分離・濃縮プロセスによる弁別作業が不可欠となる。化学形の同定のみならず各トリチウム含有分子の定量を行うためには各分子種に対する校正曲線を事前に作成しておく必要がある。更に、質量分析計を作動させるためには超高真空システムによる連続的な排気が行われる。即ち、トリチウム含有分子を含む気体の排気が行われるため、排気システムからトリチウムガスを回収するためのシステムを整備しておく必要がある。

トリチウム混合ガスを分離・濃縮したのち、元素状トリチウム成分(HT、DT 及び T_2)のみの混合ガス中の同位体組成はレーザーラマン分光法によってその場計測が可能である²⁹⁻³⁰⁾。但し、測定限界の分圧は計測用セル内の光路長に依存するが、ほぼ 0.1 kPa 以上である。また、HTO、DTO 及び T_2O 等の同位体水の分圧計測については赤外分光法が適用可能である。 $D_2O(1206.1\text{ cm}^{-1})$ 及び $T_2O(981.5\text{ cm}^{-1})$ の吸収ピークにおけるモル吸光係数は、それぞれ 2.5×10^{-2} 及び $3.8\times 10^{-3}\text{ cm}^2/\text{mol}$ であると報告されている³¹⁾。

液体状態のトリチウム水の濃度測定には液体シンチレーションカウンターが専ら使用されており、その測定技術はほぼ完成している。測定条件にもよるが、普及型の液体シンチレーションカウンターでは $10^4\sim 10\text{ kBq}/\text{cm}^3$ 程度のトリチウム水が測定可能である。なお、環境濃度レベルのトリチウム水を測定するには試料水の濃縮等の特別な前処理を必要とする。また、液体シンチレーターは可燃性液体であるため、防災の観点より注意が必要であり、測定後のトリチウムを含む廃液の保管・安全管理を忘れてはならない。

(3) 測定環境の影響

先に述べたように、トリチウムから放出される β^- 線のエネルギーが極めて低いために、気体状トリチウムを計測するための検出器のほとんどは、その中に被検気体を直接導入するような流通型が採用されている。このため、検出器内部の表面にトリチウムが一部吸着・溶解し、検出器内部での滞留時間が非常に長くなるというメモリー効果を示す場合がある³²⁻³³⁾。例えば、トリチウムの化学形を調べるために質量分析計を用いた場合、その多くは高感度化を優先してイオン検出部に酸化物質二次電子増倍管が採用されている。従って、二次電子増倍管の表面にトリチウムが吸着すると、 β^- 線によるノイズが発生し、低分圧の分子種の測

Table 4. Measurement methods of tritium retained on surface of materials.

Detector	Sensitivity / Bq · cm ⁻²	Remark
Semiconductor	>30	Radiation Monitoring Devices-APD
	>10	PIN diode
Air-flowing proportional counter	>2	Prototype
Plastic scintillator	>1	Hugh Whitlock Ltd. VSC 5000 Vacuum Scintillation Counter
Gas-flowing proportional counter	>1.5	Harwell Instruments-Tritium Smear Monitor 9212-1
	>0.4	Berthold-LB1210 with LB6225 probe
	>0.08	Nuclear Measurement Corp. PC-55(smear)
Smear/LSC	>0.02	Assuming 10% removal
Nd:YAG laser/LSC	>0.02	Removal efficiency:65-95%
Windowless ionization chamber	>78	Ionization surface activity monitor
β-ray-induced X-rays/NaI	>50	Characteristic/bremsstrahlung X-rays induced by β-rays

定が困難となる。このようなメモリー効果の影響を低減するためには、トリチウム含有分子が吸着しないような材料を開発するか又は吸着しても直ちに脱離するような機構を装備するか何れかの方法しかない。しかし、前者のような特性を有する材料の探索は極めて困難であり、後者の方法に頼らざるを得ない。後者の方法の一つとして水銀ランプの光照射による光励起脱離の促進を利用した方法が三宅らによって提案され、その有効性が確認された³⁴⁾。

この様な問題に加えて、Fig. 3 に示したような流通型の電離箱では検出器内のトリチウム量のみならず全圧もパラメータとなる場合がある。特に、トリチウムリサイクルシステムでは大気圧以下の減圧状態で運転されるシステムが多くなるであろう。従って、このような環境条件の場合には、全圧計からのデータをトリチウム計測器にフィードバックし、圧力依存性を補正する工夫が必要となる。

(4) 吸着・吸収トリチウムの弁別

これまで述べたトリチウム計測器は主として気体状態のトリチウムを測定対象とするものであったが、核融合炉材料の汚染あるいは除染という観点からは各種材料の表面に吸着あるいは内部に溶解した状態のトリチウム評価も非常に重要となる。トリチウムに曝された材料表面には吸着トリチウムが残留する。表面に吸着や残留するトリチウムを測定する方法としては、Table 4

に示すよう

Table 5. Measurement methods of the tritium amount/depth profile in materials.

に各種の検出器及び測定法がある³⁵⁻³⁷⁾。これらは

Method	Detectable depth	Lower detection limit	Remark
Calorimeter	-----	~10 mCi	Non-destructive, Large amount
Chemical etching	-----	~1 pCi	Loss of a sample, Choice of electrolyte
Nuclear reaction	~2 μm	~10 ppm	Large device
Backscattering	~0.1 μm	~10 ²¹ cm ⁻³	Large device
β-ray-induced X-ray spectrometry	100~1000 μm	~1 μCi/cm ²	Non-destructive, in-situ measurement amount and depth profile

大別すると2つに分けられる。即ち、1つは表面からトリチウムを拭取り法又は加熱法で採取して液体シンチレーションカウンターで測定する方法である。他はトリチウムが吸着した表面を直接測定する方法である。また、固体材料内のトリチウム深さ分布の測定を対象とした測定法は、Table 5 に示すように多くはない。電解エッチング法（化学エッチングを含む）は、測定によって試験材料を消失するが、トリチウム濃度分布を正確に評価する為の最も原理的な方法である。但し、本法は電解エッチングが可能な固体材料に限定され、均一エッチングを担保する為に材料ごとに電解液、電流密度及び電解温度等の条件を探索しなければならない。熱量計測法は、固体内のトリチウム濃度が高く、トリチウム量のみのデータが必要な場合には有用である³⁸⁻³⁹⁾。一方、固体材料の表面層付近のトリチウム濃度測定には、大型設備を必要とするが、核反応法⁴⁰⁾や後方散乱法⁴¹⁾等が適用可能である。但し、計測器のトリチウム汚染が起こる可能性があるので事前にその対策を検討しておく事が肝要である。

Table 4 に示したように、トリチウムによる材料表面の汚染状況を評価する簡便な方法の一つに”拭き取り法（スミア法）”がある。これは測定場所の $10 \times 10 \text{ cm}^2$ を専用の拭き取り紙で擦り、これを液体シンチレーションカウンターで測定する方法である。この方法は特定の場所が汚染されているかどうかを定性的ではあるが短時間で調べるために採用されている。但し、拭き取り効率が測定場所の材料や表面状態等に依存するために定量的評価には欠ける。

汚染状況をその場で測定するための表面汚染モニターとして特別な極薄窓を取り付けた比例計数管を検出器とするポータブル型の計測器が佐藤らによって開発され⁴²⁾、市販されている。検出部の写真の一例を Fig. 9 に示す。 β -線入射窓の膜厚は 0.15 mg/cm^2 と極めて薄いため金属製のメッシュに保持して機械的強度を上げているが、計測中に膜が破れやすく取扱いには注意を要する。

このような汚染検査を主眼とした計測法の他に、定量性を向上させ且つ材料の表面と内部に存在するトリチウムを弁別して保持量を測定する方法として、筆者らが開発した” β 線誘起 X 線計測法 (BIXS: β -ray-Induced X-ray Spectrometry)”がある⁴³⁻⁴⁵⁾。本測定法の基本原理は、トリチウムから放出された β -線の一部は材料中で透



Fig. 9 Photo of a β -ray detector for tritium measurement. Thin membrane of the entrance window is 0.15 mg/cm^2 in thickness.

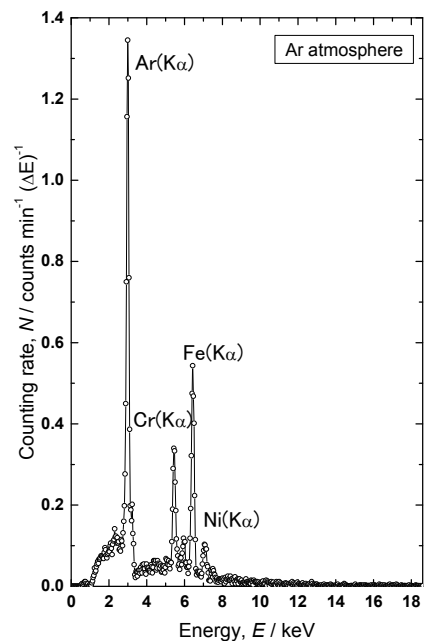


Fig. 10 X-ray spectrum observed for a tritium-containing SS316 sample in Ar atmosphere. The SS316 sample was prepared by ion irradiation of tritium at 593 K.

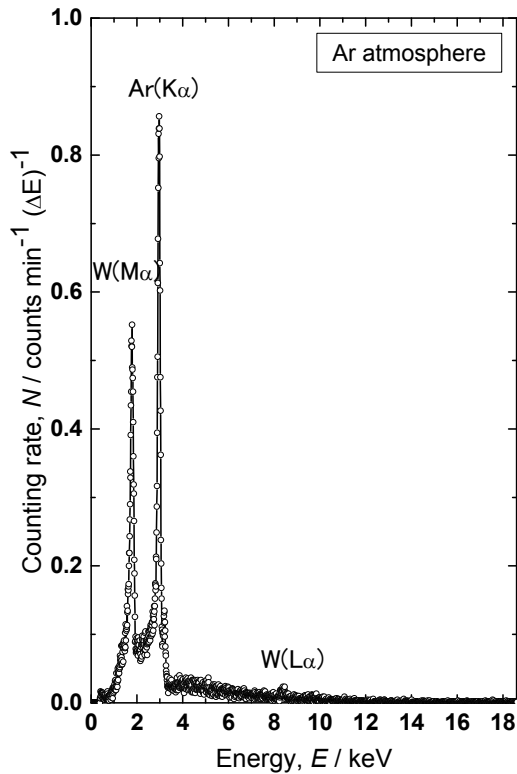


Fig. 11 Measurement of X-rays emitted from a tritium-containing tungsten sample in Ar atmosphere. The tungsten sample was prepared by ion irradiation of tritium at room temperature.

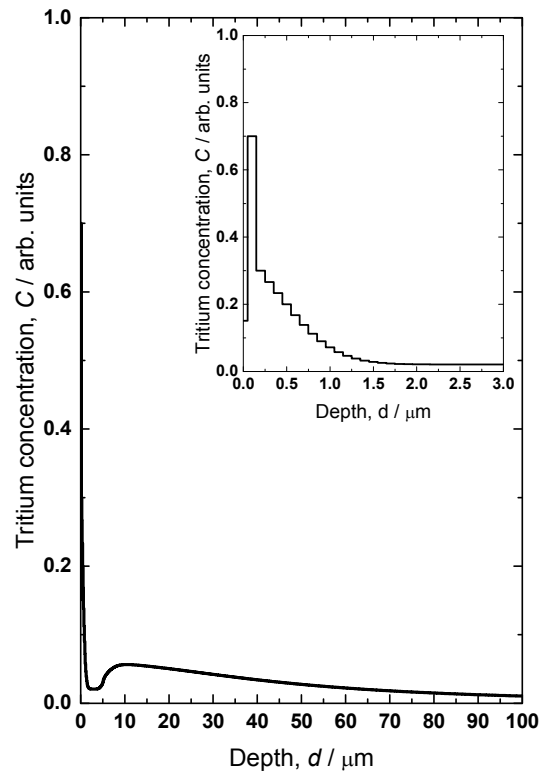


Fig. 12 Tritium depth profile estimated from the X-ray spectrum, which was observed for an SS316 sample irradiated with tritium ions at 593 K.

過能の大きい X 線に転換されるので、その X 線強度の測定やスペクトル解析に基づくものである。例えば、高温でトリチウムガスにさらされたステンレス鋼をアルゴンガス雰囲気において、低エネルギー X 線測定器で X 線スペクトルを観測すると、Fig. 10 のようなスペクトルが得られる。なお、ここで観測されている Ar(Kα:2.96 keV) ピークの強度は、ステンレス鋼の表面及び表面層(<0.5 μm) に保持されているトリチウム量に比例する。また、ステンレス鋼の主成分である Cr、Fe 及び Ni の特性 X 線ピーク及び強度は弱いながら 6 keV 付近に最大値をもつ幅広い制動 X 線ピークも観測され、トリチウムが内部にも拡散して捕獲されていることを示している⁴⁶⁾。Fig. 11 はトリチウムイオンを室温で多結晶タングステンに照射した際に観測された X 線スペクトルである。Fig. 10 に示された X 線スペクトルと同様に、Ar(Kα) 及び W(Mα) の特性 X 線が観測されている。但し、制動 X 線強度は極めて弱く、内部への拡散がほとんど生じていないことを示唆している⁴⁷⁾。

材料内部のトリチウム深さ分布はエッチング法等により調べることは可能であるが、測定試料の消失及びエッチング廃液の処理などの問題がある。一方、Fig. 10 に示した特性 X 線ピークとともに観測される制動 X 線ピークの形状は、材料内部に捕獲されているトリチウムの深さ分布に依存するため、この形状を計算機シミュレーションによって数値解析することに

より内部のトリチウム分布を推定できる⁴³⁾。Fig. 12はFig. 10のX線スペクトルの数値解析から求められたトリチウム深さ分布を示しており、イオン照射により注入されたトリチウムが表面層付近に偏析しており、濃度は低いながらも内部まで拡散していることを示唆している。このようにBIXS法は材料表面に吸着及び内部に溶解したトリチウムを弁別して非破壊で評価することが可能であるが、今後は測定感度や精度の向上を図るための検討が必要である。

6. 2 絶対測定

これまで述べたトリチウム濃度の計測法の殆どは相対測定であるが、これらの計測法に基づいて求められたトリチウム量や濃度の測定値の信頼性を向上するためにはそれらの絶対値を評価し得る基準の計測法の整備が不可欠である。絶対測定が可能な測定法としては、以下に示すように、体積法、重量法及び熱量計測法等が挙げられる。

(1) 体積法及び重量法

体積法は、トリチウムガスの圧力、温度及び体積を測定し、気体の状態方程式を適用することによりトリチウム量を決定する絶対測定法である。他方、重量法は、所定体積内に充填されたトリチウムガスの重量を直接測定する方法である。但し、これら何れの方法を適用する場合でもトリチウムガスに不純物が含まれていないことが大前提である。100%近くの高純度である場合にはその取扱量が飛躍的に増大するために通常の放射性同位元素取り扱い施設では適用が困難となる。例えば、37 GBqの純粋なトリチウムガスの体積は標準状態で 0.385 cm^3 (=0.103 mg)であり、本法により高精度で測定するためには 10 cm^3 以上の取扱いが必要と考えられ、安全性を考慮すると専門のトリチウム取扱い施設が必然的に必要となる。

(2) 熱量計測法

熱量計測法は高感度の熱量計を構築することが出来ればトリチウムの絶対量評価に適用できる可能性がある。37 GBqのトリチウムから放出される β^- 線のエネルギーが全て熱に変換されたとすると、その総放出エネルギーは $33.8 \mu\text{W}$ (= $\mu\text{J/s}$)に相当し、一定量以上のトリチウムであれば測定可能となる⁴⁸⁾。

このような観点より、松山らは(株)東京理工の萩原清市氏の協力の下でトリチウム計測用熱量計の研究開発に着手した。熱量計は測定原理の相違から伝導熱量計、恒温壁熱量計及び断熱熱量計に区分されているが、本研究に採用された熱量計は双子型伝導熱量計である。トリチウム計量のための

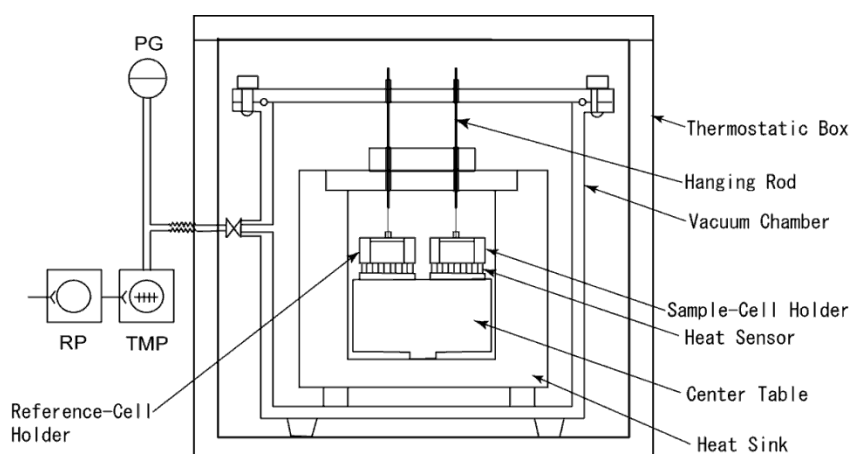


Fig. 13 Cross-sectional view of high sensitivity calorimeter used for performance tests.

性能試験に使用された高感度の双子型伝導熱量計の断面図を Fig. 13 に示す⁴⁹⁾。本熱量計の大きな特徴は、①環境温度の変動による影響を最小限にするために測定部は空気恒温槽（温度制御精度は $\pm 0.01\text{K}$ 以上）及び真空槽で断熱されている、②微小な温度差を測るために温度センサーとしてサーモジュールを使用し双子型になっている、③温度センサーからの熱の流れの対称性を確保するためにセンサーは熱伝導の良い大きなアルミニウム合金製の台に接着されている、④温度センサーからの電気信号の増幅・測定部も恒温槽内に組み込まれている、などが挙げられる。

本熱量計の内部に装備されている基準抵抗($100.0 \pm 0.1 \Omega$)に所定の電圧を一定時間印加し、その際に観測された温度変化の測定例を Fig. 14 に示す。なお、ジュール加熱用の基準抵抗には温度係数の小さなマンガニ線が採用されている。本熱量計で使用している温度センサーは 254 対の熱電素子が直列に接続されたサーモジュールで、その感度は 52 mV/K である。両方のサーモジュールで測定された温度差の出力は直流増幅器を通して所定の電圧まで増幅される。増幅器の分解能は $0.1 \mu\text{V}$ であるので、理想的には $2 \times 10^{-6} \text{ K}$ の温度差を測定できることになる。温度変化の出力からトリチウム量を決定するためには校正曲線が必要となるが、Fig. 15 は本試験で採用された熱量計に対する校正曲線である。入力として $0.1 \sim 100 \mu\text{W}$ (ほぼ $0.11 \sim 110 \text{ GBq}$ に相当) の範囲で変化させた時、出力としては $0.3 \sim 30 \mu\text{V}$ が得られ、極めて良好な直線関係が確認されている。なお、本校正曲線のデータは 6 年間で 3 回測定されたが、図に示すように何れの際の測定データも誤差範囲内で一致した。即ち、本熱量計の安定性及び測定値に対する信頼性は非常に高く、絶対測定が可能であると言える。

トリチウムを含む固体試

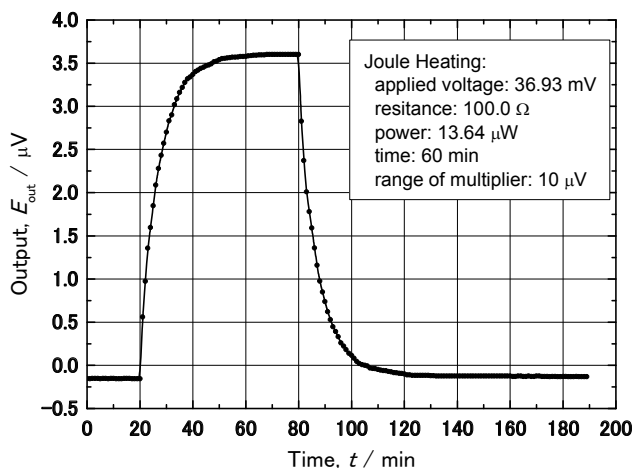


Fig. 14 An example of changes in the output due to temperature difference between sample and reference-cell holders. The applied voltage to standard resistance was set at 36.93 mV.

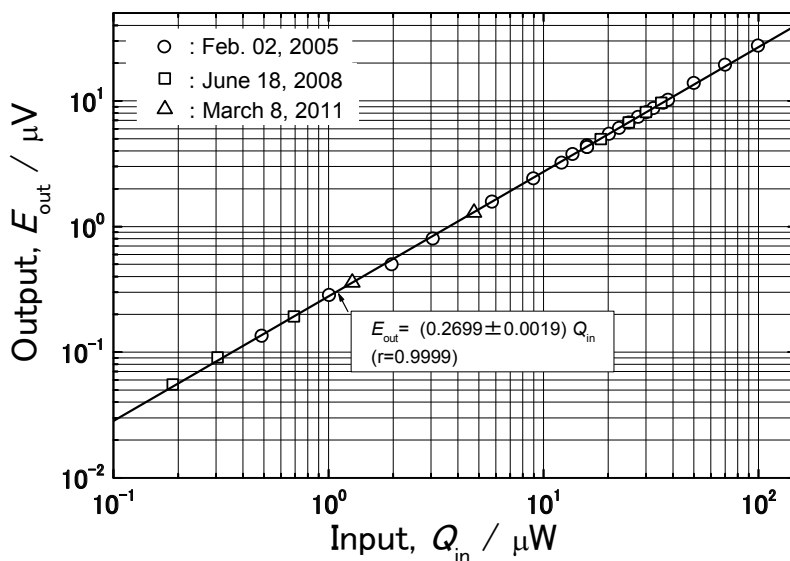


Fig. 15 Calibration curve for the present calorimeter.

料の測定用として使用したセルの外観写真が Fig. 16 に示されている。本試験の試料はトリチウムガスを吸収した金属粉末であるために、試料は石英ガラス製アンブルに封入されている。なお、ほぼ同重量の金属粉末のみが封入された石英ガラス製アンブルを参照試料として用いている。吸収されているトリチウム量が異なる2種類の試料について、長期間に亘って試料からの発熱量の変化を追跡し、トリチウムの壊変に伴う量的変化を調べた結果を Table 6 に示す。なお、石英ガラス製アンブルに封入されたトリチウム量の初期値は小容積電離箱によって測定されたトリチウム濃度から決定されたものである。また、トリチウムの半減期には 4500 日を採用し、トリチウム量の減衰が計算されている。Table 2 に示された値より、2種類の試料で半減期から予測されるトリチウム量と熱量計によって求められたトリチウム量は誤差 3%以内で一致していることが分かる。

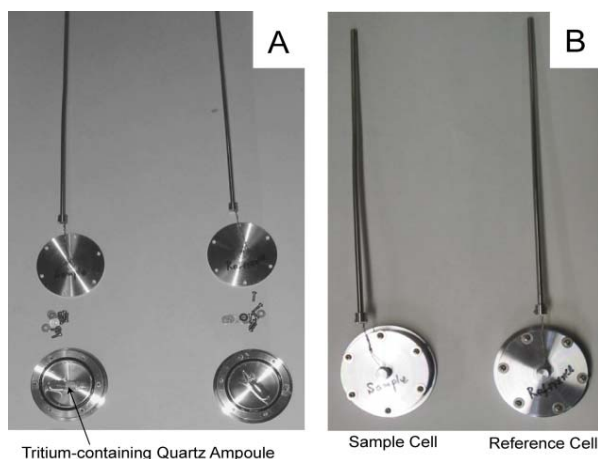


Fig. 16 Photo of the sample and reference cells for solid material absorbed tritium: A is before assembly, and B is after construction.

Table 6. Measurement examples of change in the activity of tritium loaded with metallic material.

Measuring date	High-level sample			Low-level sample		
	Elapsed time (day)	Tritium activity / GBq		Elapsed time (day)	Tritium activity / GBq	
		From half-life	From calorimeter		From half-life	From calorimeter
2004/4/20	0	33.0 (from IC)				
2004/5/21				0	3.49 (from IC)	
2006/3/30	709	29.6	28.8			
2006/5/20				729	3.12	3.08
2007/4/29	1104	27.8	27.4			
2007/5/27				1101	2.95	2.95
2008/4/20	1461	26.3	26.1			
2008/5/01				1440	2.80	2.84
2009/3/16	1790	25.0	24.9			

熱量計は固体試料のみならず液体や気体試料に対しても適用可能である。例えば、所定濃度のトリチウム水を本熱量計によって測定したところ、標準液体試料で校正された液体新レーシオンカウンターによる測定結果と誤差 2%以内で一致した⁵⁰⁾。なお、液体試料を熱量計で測定する際には、試料セルの材料表面と液体との反応による熱の放出等が起こらないようにする工夫が必要である。ちなみにトリチウム水の測定に使用したセルは密閉可能な銅製容器の内面を金コーティングしたものが用いられている。

7. 測定技術の開発に関わる今後の課題

(1) メモリー効果の低減

6.1(3)で述べたように、トリチウムから放出される β^- 線のエネルギーが小さいために、

多くのトリチウム測定器は被検気体を検出器内に直接導入することによって測定する。測定対象となるトリチウムの化学形には元素状を初めとして水蒸気状や有機化合物等が存在し得る。これらの多くのトリチウム含有分子種は電離箱製作材料として通常使用する銅やステンレス鋼等の表面に吸着しやすく、電離箱内でのトリチウムの滞留時間が長くなり、メモリー効果の影響が見られることとなる。従って、この影響を低減するための方法としては、先ず、トリチウム含有分子種が吸着し難い材料の開発または既存の材料の表面改質が考えられる。特に、高濃度の測定が予測される元素状トリチウムの吸着に対する不活性化が重要である。他の方法としては、電氣的に吸着トリチウムの影響を低減する方法が考えられる。

(2) 測定下限濃度の低減化及び測定精度の向上

現在、空气中に存在する HT、HTO 及び CH_3T などのトリチウム濃度は、大気圏内核実験が実施された 1960 年代と比較すると極めて低くなっており、HT や HTO 濃度は $1 \times 10^{-2} \text{ Bq/m}^3$ 程度、 CH_3T は $3 \times 10^{-3} \text{ Bq/m}^3$ 以下である⁵¹⁾。なお、HTO 濃度については大気中の水分量と相関があり、気象の影響を受けて季節変動を示すことが知られている。また、河川水中の濃度は 0.5 Bq/L (水蒸気に換算すると $4 \times 10^{-3} \text{ Bq/m}^3$ に相当する) 程度まで低下している⁵²⁾。従って、これらの測定には専らバックグラウンドレベルが低い液体シンチレーションカウンターが利用されているが、河川水中のトリチウム濃度の測定に際しては、通常、濃縮操作が行われる。従って、このような濃縮操作をせずに信頼性の高い直接測定が可能な機器・測定法が開発されれば、トリチウムの安全管理が向上するのみならずトリチウムのトレーサー利用への拡大も図れるであろう。

(3) 分布状態測定の高分解能化

材料表面などに吸着したトリチウムの詳細な分布状態を評価する方法に電頭オートラジオグラフ法があり、2次元分解能としては $0.1 \mu\text{m}$ 程度あるが、測定には熟練技術を要し、操作も煩雑である。一方、簡便な方法としてイメージングプレートを用いる方法があるが、現状での空間分解能は $25 \mu\text{m}$ 程度であり、トリチウムの分布状態に関して詳細な議論を行うには分解能が不足している。このような観点より、分解能としては電頭オートラジオグラフ法程度あり、測定操作が容易な方法の開発が望まれる。例えば、Malinowski らが報告しているようなマイクロチャンネルプレートと CCD カメラから成る測定法⁵³⁾の検討があり得るであろう。彼らは分解能として約 $2 \mu\text{m}$ を報告しているが、更なる改善により分解能の向上は期待できる。

(4) 放射線、高温および強磁場環境下での測定

核融合炉の運転に伴って炉材料等は放射化するため、高エネルギー γ 線や β 線との共存又は放射線に鈍感なトリチウム測定技術が要求される可能性がある。これに加えて、測定位置での温度が高温になり得る場合もある。また、プラズマ閉じ込めのための強磁場も存在する。核融合炉の運転の際には、このように過酷な条件下でのトリチウム計測が必要となることも

予測される。例えば、放射線共存下でのトリチウム測定器の適用性の検討例として、6.1(4)で述べた BIXS 法に対する試験例がある。これは γ 線共存下での BIXS 測定用低エネルギー X 線検出器の適用性を検討した⁵⁴⁾。この試験では英国にある Joint European Torus (JET) において D-T 核融合実験に使用された炭素タイルのトリチウム保持量および γ 線共存の影響を調べ、 γ 線共存下でもタイルに保持されたトリチウム量や深さ分布を評価し得ることが示された。なお、測定対象とした炭素タイルはトリチウムからの β^- 線以外にタイル固定用金属から γ 線が放出されていた。今後は更に各種の過酷条件下においてもトリチウム計測が可能な測定器の検討が必要である。

8. おわりに

核融合炉の実現に向けて、炉の定常運転及びトリチウムの安全管理の視点より、高濃度かつ大量トリチウムの計測技術の確立は必要不可欠である。核融合炉環境においてトリチウムは多様な化学的状態及び物理的状態をとり、測定環境も単一ではなく、過酷な測定条件も存在し得る。これまでに幾つかの新しい計測法も開発されてきたが、あらゆる環境での測定に対応するには未だ不十分であり、今後、既存の計測器・計測法のさらなる改善・改良を必要とするのみならず、新規計測法の開発研究が要求されるであろう。本総説がその一助となれば幸いである。

文 献

- 1) 坂口雅一、元起巖、竹内豊三郎、*第3回日本アイソトープ会議報文集*、(1959) 455.
- 2) 竹内豊三郎、坂口雅一、立島 勝、*Radioisotopes*, **10** (1961) 106.
- 3) H.C. Urey, F.G. Brickwedde, G.M. Murphy, *Phys. Rev.*, **39** (1932) 164.
- 4) W.M. Latimer, H.A. Young, *Phys. Rev.*, **44** (1933) 690.
- 5) W. Bleakney, A.J. Gould, *Phys. Rev.*, **45** (1934) 281.
- 6) M.L. Oliphant, P. Harteck, Lord Rutherford, *Nature*, **133** (1934) 413.
- 7) M.L. Oliphant, P. Harteck, Lord Rutherford, *Proc. Roy. Soc.*, **144A** (1934) 692.
- 8) W.W. Lozier, P.T. Smith, *Phys. Rev.*, **45** (1934) 655.
- 9) P.W. Selwood, H.S. Taylor, W.W. Lozier, W. Bleakney, *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935) 780.
- 10) L.W. Alvarez, R. Cornog, *Phys. Rev.*, **56** (1939) 613.
- 11) L.W. Alvarez, R. Cornog, *Phys. Rev.*, **58** (1940) 197.
- 12) E.J. Konopinski, *Phys. Rev.*, **72** (1947) 518.
- 13) L.L. Lucas and M.P. Unterweger, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **105** (2000) 541.
- 14) A. Novic, *Phys. Rev.*, **72** (1947) 972.
- 15) D. MacMahon, *Appl. Radiat. Isot.*, **64** (2006) 1417.
- 16) M.B. Allen, S. Ruben, *J. Am. Chem. Soc.*, **64** (1942) 948.
- 17) D. Harman, T.D. Stewart, S. Ruben, *J. Am. Chem. Soc.*, **64** (1942) 2293.

- 18) D. Harman, T.D. Stewart, S. Ruben, *J. Am. Chem. Soc.*, **64** (1942) 2294.
- 19) 坂口雅一、竹内豊三郎、*第4回日本アイソトープ会議報文集*、(1961) 628.
- 20) T. Takeuchi, O. Takayasu, S. Uchida, Y. Nakano, *Intern. J. Appl. Radiat. Isot.*, **26** (1975) 236.
- 21) T. Takeuchi, O. Takayasu, Y. Nakano, *J. Catal.*, **39** (1975) 456.
- 22) 松山政夫、中谷秀夫、山崎登志成、渡辺国昭、*富山大学トリチウム科学センター研究報告*、**9** (1989) 83.
- 23) M. Matsuyama and K. Watanabe, *Fusion Eng. Design*, **18** (1991) 91.
- 24) W.P. Jesse and J. Sadauskis, *Phys. Rev.*, **88** (1952) 417.
- 25) T.E. Bortner and G.S. Hurst, *Phys. Rev.*, **93** (1954) 1236.
- 26) M. Matsuyama, H. Nakatani and K. Watanabe, *Fusion Eng. Design*, **10** (1989) 405.
- 27) M. Matsuyama, K. Watanabe and T. Yamazaki, *Fusion Technol.*, **28** (1995) 1045.
- 28) M. Matsuyama, Y. Torikai, M. Hara and K. Watanabe, *Nuclear Fusion*, **47** (2007) S464.
- 29) K. Okuno, T. Uda, S. O'hira, Y. Naruse, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **28** (1991) 509.
- 30) S. O'hira, H. Nakamura, S. Konishi, T. Hayashi, K. Okuno, Y. Naruse, R.H. Sherman, D.J. Taylor, M. A. King, J.R. Bartlit, J.L. Anderson, *Fusion Technol.*, **21** (1992) 465.
- 31) K. Ichimura, K. Watanabe, H. Kato, K. Kanetsaka, K. Kawai, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res.*, **A241** (1985) 614.
- 32) M. Matsuyama, K. Ichimura, K. Ashida, K. Watanabe, H. Sato, *Fusion Technol.*, **8** (1985) 2461.
- 33) K. Ichimura, N. Inoue, K. Ashida, M. Matsuyama, H. Miyake, K. Watanabe, *Radioisotopes*, **34** (1985)83.
- 34) H. Miyake, K. Ichimura, M. Matsuyama, K. Ashida, K. Watanabe, S. Nakamura, T. Hayashi, *Fusion Eng. Design*, **10** (1989) 417.
- 35) N.P. Kherani and W.T. Shmayda, *Fusion Technol.*, **28** (1995) 893.
- 36) L. Rodrigo et al., *Fusion Technol.*, **28** (1995) 940.
- 37) R.A. Surette and M.J. Wood, *Fusion Technol.*, **28** (1995) 957.
- 38) T. Hayashi et al., *Fusion Technol.*, **28** (1995) 1015.
- 39) H. Kapulla et al., *ibid.*, **28** (1995) 1020.
- 40) A. Stern et al., *J. Nucl. Mater.*, **144** (1987) 35.
- 41) K. Morita et al., *J. Nucl. Mater.*, **162** (1989) 990.
- 42) 佐藤博夫、吉住 実、小谷野明、*保健物理*、**19** (1984) 313.
- 43) M. Matsuyama, K. Watanabe, K. Hasegawa, *Fusion Eng. Design*, **39/40** (1998) 929.
- 44) M. Matsuyama, S. Ueda, K. Watanabe, *Fusion Eng. Design*, **49/50** (2000) 885.
- 45) M. Matsuyama, T. Murai, K. Watanabe, *Fusion Sci. Technol.*, **41** (2002) 505.
- 46) M. Matsuyama, Z. Chen, K. Nishimura, S. Akamaru, Y. Torikai, Y. Hatano, N. Ashikawa, Y. Oya, K. Okuno, T. Hino, *J. Nucl. Mater.*, **417** (2011) 900.
- 47) M. Matsuyama, T. Murai, K. Yoshida, K. Watanabe, H. Iwakiri, N. Yoshida, *J. Nucl. Mater.*, **307-311** (2002) 729.

- 48) 源河次雄、小林勝利、竹内紀男、石川 勇、保泉 澄、*RADIOISOTOPES*, **37** (1988) 155.
- 49) 松山政夫、*Netsu Sokutei*, **37** (2010) 147.
- 50) M. Matsuyama, K. Takatsuka, and M. Hara, *Fusion Eng. Design*, **85** (2010) 2045.
- 51) 宇田達彦、田中将裕、*J. Plasma Fusion Res.*, 85 (2009) 423.
- 52) 杉原真司、*J. Plasma Fusion Res.*, 85 (2009) 429.
- 53) M.E. Malinowski and R.A. Causey, *J. Vac. Sci. Technol.*, A6 (1988) 2130.
- 54) M. Matsuyama, Y. Torikai, M. Glugla, A. Erbe, W. Naegele, N. Noda, V. Philipps, P. Coad and K. Watanabe, *Fusion Eng. Design*, **81** (2006) 163.