

論 文

ZnS:Cu,Cl ナノ粒子を用いた水溶液中トリチウム計測

赤丸 悟士、蓬萊 保幸、田口 明、原 正憲

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

Measurement of tritium in solution using ZnS:Cu,Cl nanoparticles

Satoshi Akamaru, Yasuyuki Horai, Akira Taguchi, Masanori Hara

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

(Received March 15, 2019; accepted October 31, 2019)

Abstract

We investigated applicability of solid phosphor nanoparticles to radioactivity measurements by using a liquid scintillation counter. Stable water-suspendable ZnS:Cu,Cl phosphor nanoparticles was prepared to follow the literature. The prepared ZnS:Cu,Cl was dispersed into tritiated water, and its radioluminescence was counted by photomultiplier tube. The ZnS:Cu,Cl nanoparticles emitted photon by irradiation of tritium β -ray in tritiated water. The number of emitted photons increased proportionally with the tritium concentration in the sample, indicating that the tritium concentration in solution could be measured by using ZnS:Cu,Cl nanoparticles. The photon counting through the universal coincident circuit was also performed in order to reduce background noise. The lower detection limit was not improved by using the universal coincident circuit, while the emitted photons were counted for either photomultiplier. The result suggested that the concentration of ZnS:Cu,Cl nanoparticles should be optimized.

1. Introduction

液体シンチレーションカウンターは、低エネルギー β 線を感度よく計測できることから、トリチウムや炭素 14 の定量に広く用いられている。この装置は、液体シンチレータと試料となる液体の混合溶液が発する光を光電子増倍管で検出する仕組みである。試料液体は水溶液が多く、混合の際にはコロイド状となり液体シンチレータ中に分散する。そのため放射線検出の幾何学的効率ほぼ 100%であり、また自己吸収の補正を必要としない。一方で、液体シンチレータの利用は1度きりであり、再利用も困難である。また、クエンチングと呼ばれる計数効率の低下を補正する必要がある。クエンチングには溶媒から溶質へのエネルギー移行が妨げられる化学クエンチングと、試料液体の着色により溶質が発した光子が吸収されるカラークエンチングの二つがあるが、特に前者は液体シンチレータ特有の問題である。

液体シンチレータと同等の幾何学的効率を示し、化学クエンチングを低減させる方法として、液体試料中への粉末固体シンチレータの分散が考えられる。この場合、発光過程は固体シンチレータ内であり、化学クエンチングはほぼ考慮しなくてよいと考えられる。液体試料の自己吸収が問題となるが、試料液体中に高密度で均一に粉末シンチレータを分散することで、自己吸収を極力抑えることが可能となり、また幾何学的効率もかなり高くできると考えられる。

水中に分散可能な固体シンチレータとして ZnS 系ナノ粒子に着目した。ZnS は α 線サーベイメータのシンチレータとして利用されており、ZnS:Ag の発光効率は放射線検出器によく利用されている NaI(Tl)シンチレータと同程度であるといわれている[1]。過去には、トリチウムガスから放出される β 線による発光も観測されている[2,3]。また、ナノ粒子とすることで試料液体中への分散を長時間安定させられるが、ZnS は比較的容易にナノ粒子を得ることができる。さらには、ZnS は発光中心として遷移金属などを添加するが、その添加元素により発光波長が変わる。数種類の ZnS を使い分けることで、カラークエンチングへの対応も可能となる。そこで本研究では液体シンチレーションカウンターを用いた放射線計測に対して ZnS ナノ粒子適用の可能性について検証した。実際に水中に分散し蛍光を発するナノ粒子と報

告[4]されている ZnS:Cu,Cl ナノ粒子を調製し、その粒子をトリチウム水中に分散させたときの発光を液体シンチレーションカウンターを模擬した装置を用いて計測した。

2. Experimental

2.1. Materials

用いた試薬は $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$ (3-Mercaptopropionic Acid, MPA) である。固体の試薬は Milli-Q 水に溶解し、所定の濃度 ($0.0996 \text{ M Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $5.85 \times 10^{-3} \text{ M CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.01 \text{ M Ag}(\text{NO}_3)$ 、 $0.587 \times 10^{-1} \text{ M Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.1 \text{ M Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 2 M NaOH) の水溶液とした。MPA は購入したものをそのまま用いた。なお Na_2S 水溶液は ZnS ナノ粒子調製のつど必要量を調製し、その他の水溶液は事前に調製し室温で保管してあるものを用いた。

2.2. Synthesis

ZnS:Cu,Cl ナノ粒子の合成法は文献[4]に倣った。最初に $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 5 ml を三ツロフラスコ内に入れ、その後 CuCl_2 水溶液 0.85 ml、Milli-Q 水 20 ml、及び MPA 0.174 ml という順番で投入し、スターラーで攪拌を始めた(スターラーの回転は 125 rpm 以上で行った)。次に Milli-Q 水 19.5 ml を加えて全体積を 45.5 ml にし、 NaOH 水溶液を用いて pH を 10–11 に調整した。その溶液に対して N_2 バブリングを 30 分間行った後、 Na_2S 水溶液 4.5 ml を加え、オイルバスを用いて設定温度 110°C で 120 分間の還流を行った。このとき、60 分経過時点で $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 3.8 ml を追加した。還流終了後 40 分かけて自然放冷した後に攪拌を止め、エタノールを混合した。この時のエタノールと溶液の体積比は 1:2 程度になるよう調整した。エタノールの混合により溶液が白く濁り、析出物が確認できた。この析出物を遠心分離(3000 回転、20 分間)により取り出した。取り出した析出物にエタノールを加え、再び遠心分離を行うことで、析出物を洗浄した。この洗浄操作は 3 回繰り返した。最後に析出物を真空乾燥し、白色の粉末を得た。

2.3. Instrumentations

得られた ZnS:Cu,Cl 試料の結晶構造の同定には、X 線回折(XRD)装置を用いた。管電圧 45 kV、管電流 40 mA に設定し、 $2\theta=20\sim 80^\circ$ の範囲を測定した。

発光スペクトルの測定には分光計(島津製作所)を用いた。ガラスバイアル中に 6 ml の Milli-Q 水を入れ、その中に 0.032 g の試料を分散した。このバイアルを分光器の測定窓の前面に置き、分光器の光軸と垂直な方向から水銀ランプ(320 nm 以下の波長はカット)を照射した。この条件下で 400~600 nm の範囲の発光スペクトルを測定した。得られたスペクトルからバックグラウンドのスペクトル(ガラスバイアルに Milli-Q 水 6 ml のみを入れて測定した発光スペクトル)を減算し、正味の試料の発光スペクトルを得た。

トリチウムの β 線による発光の測定には、光電子増倍管(PMT)を用いた。測定試料は、トリチウム水 15 ml の中に所定量の ZnS 粉末を分散したものを用いた。測定装置の概略図を Fig. 1 に示す。PMT を一つ用いた測定(Fig. 1(a))では、測定試料から発せられる光を光電子増倍管に入力し、そこから出力される電流を直接ピコアンメータで読み取った。測定値を平均化するため、光電子増倍管の出力の 2 秒間の平均電流値を 15 点測定し、その 15 点の平均をとった値を測定値(PM current)とした。この測定値の誤差は、15 点測定したデータの標準偏差とした。

PMT を二つ用いて同時計数回路を組み込んだ装置の概略を Fig. 1(b)に示す。二つの光電子増倍管が向き合うように設置され、この間に測定試料を設置した。両方の PMT から出力される信号はリアルタイムで同時計数回路へ入力される。両方の

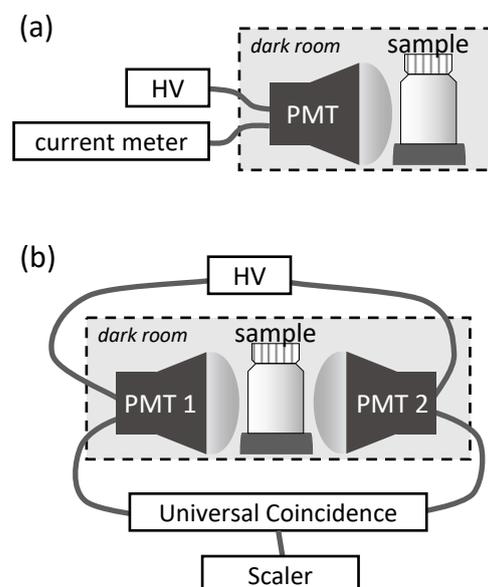


Fig. 1 Schematic view of radioluminescence measurement system using (a) single PMT and (b) double PMT.

PMT から信号が回路に入力された場合に 1 count として、100 sec での count 数をスケールで数えた。実際の測定では、100 sec の測定を一回として連続して測定を続け、count が安定したと判断した後の 3 回の測定の平均を測定値として示した。なお本装置において、光電子増倍管の片側だけ (PMT 1 のみ) の count 数も記録した。

3. Results

合成で得られた ZnS:Cu,Cl 試料の X 線回折パターンを Fig. 2 に示す。回折角が 29 度、58 度、67 度付近にそれぞれ明瞭なピークが観察され、70 度及び 78 度付近に小さな隆起が見られた。これらすべてのピークと隆起は立方晶 ZnS からの回折線 (JCPDS no. 01-076-0043) に帰属できた。明瞭なピークが観測できた低角側の 3 つの回折線を用いて格子定数 a を計算すると、0.538 nm となった。また、111 反射のピークの半値全幅 (3.692°) から Scherrer の式を用いて結晶子径 d を見積ると、2.2 nm となった。つまり、得られた ZnS:Cu,Cl は立方晶であり、 ~ 3 nm 程度の結晶粒の集合であることが示唆された。この結果は過去の報告[4]とも一致した。

合成した ZnS:Cu,Cl 粉末 0.3 g を水 6 ml に入れると、ZnS:Cu,Cl 粉末は容易に分散し見えなくなった。分散後に着色は見られ

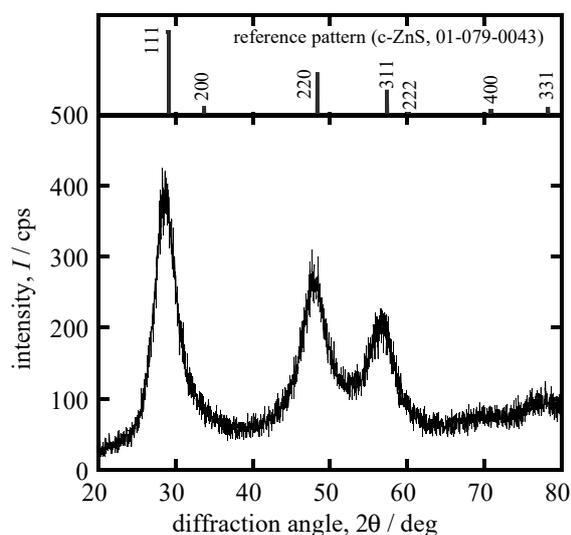


Fig. 2 XRD pattern of prepared ZnS:Cu,Cl.

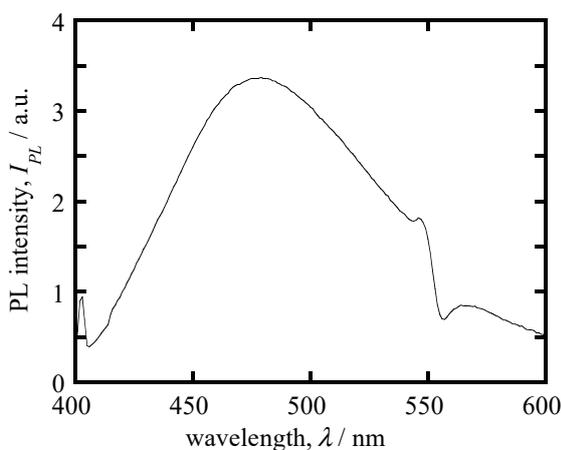


Fig. 3 Photoluminescence spectrum of ZnS:Cu,Cl dispersed water.

ず、時間経過(1日)による沈殿や白濁等も見られなかった。この ZnS:Cu,Cl 分散水溶液の発光スペクトルを測定すると、480 nm 付近に最大値を持つ大きな山を描いた(Fig. 3)。このスペクトルの形状や最大値の波長は過去の報告[4]とよく一致した。この最大値の波長は、ZnS に添加された Cu,Cl の濃度に依存すると報告されており[4]、発光スペクトルの最大値の波長から Cu 添加量を見積もることができる。発光スペクトルの 425 nm – 525 nm の強度を 4 次多項式で回帰することで最大強度を示す波長 478.5 nm がえられ、この値を文献[4]と比較した結果、ZnS 中に 1% の Cu が添加されていることが分かった。以上の結果を合わせ、今回の合成により粒径 2-3 nm 程度の 1% Cu 添加立方晶 ZnS:Cu,Cl ナノ粒子が得られたと結論した。なお、Cl の添加量は測定できていない。文献[4]によれば、ZnS:Cu,Cl ナノ粒子の発光は ZnS 結晶の Zn サイトおよび S サイトを置換した Cu⁺ と Cl⁻ が作るエネルギーレベル間の遷移に起因しており、Cu と同等量の Cl が添加されていると推測している。

一定濃度のトリチウム水 15 ml に対して、それぞれ異なる量の ZnS:Cu,Cl を分散し、その発光を調べた。測定は 1 つの PMT を用いて行った(Fig. 1(a)参照)。結果を Fig. 4 に示す。ZnS:Cu,Cl を分散していない溶液、つまりトリチウム水のみ PM current は 2.9 nA であり、これは PMT のノイズに相当すると考えられる。ZnS:Cu,Cl を分散すると PM current が増加し、その増加量は ZnS:Cu,Cl 量に比例した。この PM current の増加は、トリチウム水中に分散した ZnS:Cu,Cl がトリチウムの β 線により励起され発光したためであると考えられる。PM current が ZnS:Cu,Cl の量に比例するのは、トリチウムの β 線が ZnS:Cu,Cl 粒子に当たる確率が ZnS:Cu,Cl 粒子の密度に比例して増加するためと考えられる。PM current は飽和の傾向を見せていないことから、より多くの ZnS:Cu,Cl ナノ粒子を分散させることにより、検出能の向上が期待できる。

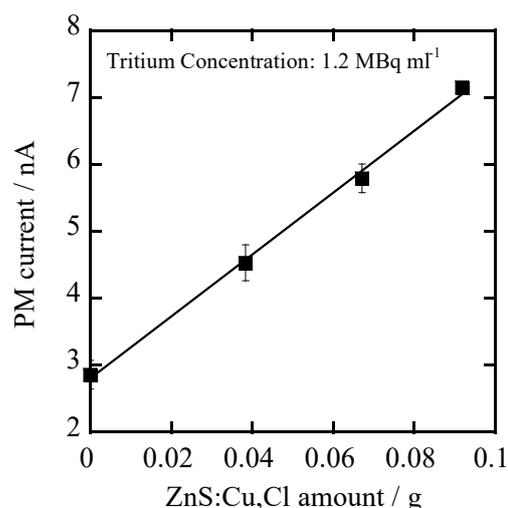


Fig. 4 Radioluminescence intensity of ZnS:Cu,Cl dispersed tritiated water with different ZnS:Cu,Cl amount.

トリチウム濃度に対する発光量の変化を Fig. 5 に示す。水溶液の量は 15 ml、ZnS:Cu,Cl 添加量は 0.1 g とした。トリチウムが入っていない場合 (Tritium concentration = 0 MBq ml⁻¹) では、PM current は 3.0 nA であり、前述した PMT のバックグラウンドとほぼ一致した。トリチウムを添加すると、PM current が有意に大きくなり、その PM current の増加量はトリチウム濃度に比例した。水中のトリチウムが ZnS:Cu,Cl の発光に寄与しているといえる。標準偏差を考慮すると、今回の結果から 0.2 MBq ml⁻¹ の検出下限が示唆された。

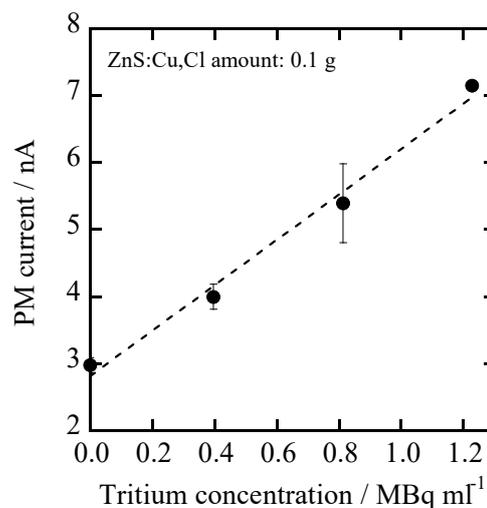


Fig. 5 Radioluminescence intensity of ZnS:Cu,Cl dispersed tritiated water with different tritium concentrations.

液体シンチレーションカウンターを模擬した測定として、同時計数回路を用いた測定を行った。その結果を Table 1 に示す。測定には、0.8 MBq ml のトリチウム水 15 ml に 0.1 g の ZnS:Cu,Cl を分散させた試料を用い、また Background 測定には純水 15 ml に ZnS:Cu,Cl を 0.1 g 分散した試料を用いた。同時計数回路を通じた際の count 数は、background に比べ、ZnS:Cu,Cl 分散トリチウム水のほうが小さかった。一方、PMT 片側だけの count 数をみると、background に比べ ZnS:Cu,Cl 分散トリチウム水の count 数が大きくなった。これは、一回の β 線の発生による ZnS:Cu,Cl の発光強度が小さいことが原因であると考えている。トリチウムの β 線の水中での飛程は最大で 6 μ m であり、また文献[5]を参考にして ZnS 中の飛程を見積もると 1.5 μ m となる。粒径 2-3 nm の ZnS:Cu,Cl に β 線が衝突しても、ZnS:Cu,Cl 内では

Table 1 Comparison between coincidence counting and single PMT counting of photon pulse from ZnS:Cu,Cl dispersed tritiated water.

	Pulse count / counts (100 s) ⁻¹	
	coincidence	PMT A
Background (ZnS:Cu,Cl dispersed water)	669	40399
ZnS:Cu,Cl dispersed tritiated water	464	45190

ほとんどエネルギーを失わない。つまり、1本の β 線はほとんど水によりエネルギーを失い、 β 線により励起されたZnS:Cu,Clの発光強度は非常に小さい。結果、試料両側のPMTに同時に光子が入らず、PMT片側だけのcount数はbackgroundに比べ増加するが同時計数回路を通すとほとんど増加しない、といった現象がみられると推察できる。この現象は、ZnS:Cu,Clの添加量を増やす、あるいはZnS:Cu,Cl粒子の粒径を大きくすることにより改善できると考えられる。一方ではZnS:Cu,Clの添加量を増やすことで、今回の実験では見られていないZnS:Cu,Clナノ粒子自身による光の散乱・吸収が表れる可能性もある。検出下限の改善には添加するナノ粒子の散乱・吸収の効果を見極めながら添加量の最適化を図る必要がある。

4. Conclusions

ZnS:CuCl ナノ粒子固体シンチレータの液体シンチレーションカウンターへの適用可能性を探るため、ZnS:Cu,Cl ナノ粒子をトリチウム水に分散し、その発光強度を調べた。その結果、ZnS:Cu,Cl ナノ粒子を使つての水の中トリチウムの定量が可能であることを示した。一方では、検出下限は約 0.2 MBq ml^{-1} と通常の液体シンチレーションカウンターと比べはるかに高く、また同時計数回路の利用も困難であった。今回の結果からは、ZnS:Cu,Cl ナノ粒子の粒径及び分散の密度を最適化することで検出下限の改善が図れることが示唆されており、将来的な改善により排水基準値である 60 Bq ml^{-1} を検出可能となれば、実際の利用に近づけるのではないかと考えている。

Acknowledgement

本研究の一部は、平成23年度富山大学学長裁量経費の支援を受けて行われました。

References

- [1] Yuki Morishita, Seiichi Yamamoto, Kenji Izawa, Junichi H. Kaneko, Kohei Toui, Youichi Tsubota, Miko Higuchi, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 764

(2014) 383-386.

- [2] 池田正道, 波多和人, 飯塚義助, 小沢隆二, 篠崎義治, *RADIOISOTOPES* 13 (1964) 115-117.
- [3] Kyeongsook Kim, Kwang Sin Kim, Eun-Su Chung, Soon Hwan Son, Duk-Won Kang, Kyungwha Kim, Ki-Seok An, *Korean J. Chem. Eng.* 22 (2005) 899-904.
- [4] Carley Corrado, Yu Jiang, Fadekemi Oba, Mike Kozina, Frank Bridges, Jin Z. Zhang, *J. Phys. Chem. A* **113** (2009) 3830-3839.
- [5] L. Katz and A. S. Penfold, *Review of Modern Physics* 24 (1952) 28-44.

