

論文

放射能測定を目的とした真空式双子型伝導熱量計の開発

岩本清吉, 萩原清市, 源河次雄

(受取日: 2003年5月3日, 受理日: 2003年5月22日)

Development of a Twin Type Conduction Calorimeter with a Vacuum Chamber for Radioactivity Measurements

Seikichi Iwamoto, Seiichi Hagiwara, and Tsuguo Genka

(Received May 3, 2003; Accepted May 22, 2003)

A twin type conduction calorimeter having a vacuum chamber was developed for high sensitive measurements of radioactivity of radionuclides with lower noise level and smaller baseline drift. The object of present experiment was to investigate the effect of low pressure (around 0.67 Pa) atmosphere on the thermal noise and baseline drift of the calorimeter output. The results showed lower thermal noise, 0.015 μV p-p, (0.09 μW), smaller baseline drift, 0.015 μV p-p, (0.135 μW), and higher sensitivity, 0.17 $\mu\text{V} \mu\text{W}^{-1}$ in comparison with a conventional calorimeter operated in the atmospheric pressure.

Small amount of thermal power evolved from the radioactive sample of carbon-14 ($\text{Ba}^{14}\text{Co}_3$) sealed in a glass vial was non-destructively measured using this calorimeter.

The radioactivity of C-14 was determined from the measured thermal output of 3.56 $\mu\text{W} \pm 1.58\%$ (standard deviation) and its overall uncertainty was estimated by considering various factors. Consequently the result was found to be 450 MBq (12 mCi) $\pm 4.9\%$ (in 99.7 % credibility limit). The result suggested more than 10 times improvement in sensitivity of radioactivity measurement was attained.

1. 緒言

放射能に起因する発熱量測定の歴史は古く, 1903年にP. Curie, A. Labordらによる「ラジウム塩によって自然に発散される熱について」の報告がある。¹⁾ 日本では1964年, 元電気試験所の由良, 木村らがトリチウム水の測定を行っている。²⁾ その後日本では熱量計による放射能測定に関する報告はなかった。1982年より日本原子力研究所では, 市販の双子型伝導熱量計(MMC-5111, 東京理工社)を放射能測定に適するように改良を加え測定を行ってきた。³⁾

本装置は, ヒートシンクに試料側および比較側を対称的

に配置し, 電氣的配線を差動的に組み合わせたもので, 試料側セルに放射性試料を比較側に非放射性試料をダミーとして挿入し, 測定を行う事により放射性試料からの発熱のみを検出するものである。

熱量計を用いた測定では, α 線, β 線放出核種が最も測定し易い試料であるため, これらの核種を鉛やタンゲステンなど X , α 線を吸収できる材質の容器に密封して600 KeV程度の測定を行ってきた。しかしながら, 数 μW (アンブレレンジ, 1 μV)の高感度測定を行うとベースライン上に大きなノイズが発生し測定精度と再現性の低下を招いた。このノイズの原因は, 大気圧変動により発生する気体の膨

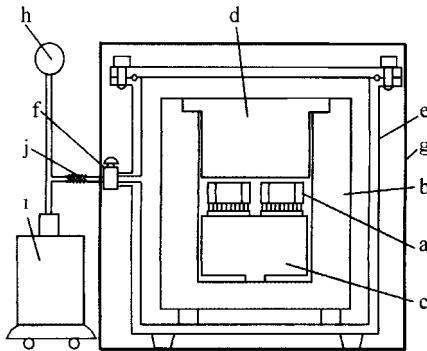


Fig.1 Vacuum system for Calorimeter. a. Calorimetric units, b. Heat sing (aluminum), c. Block (aluminum.), d. Plug (aluminum), e. Vacuum chamber, f. Valve; g. Thermostatic box, h. Vacuum gauge, i. Rotary vacuum pump, j. Flexible tubing.

張・収縮熱が熱量検出体に影響を与える結果の温度ノイズであることを明らかにし熱量計内を気密に保つ事で解決した。^{4,5)}

しかし、長時間に亘るベースラインドリフトは、未解決であった。ベースラインドリフトの原因は、室温変動が恒温槽内に影響を与え、その僅かな温度変化が断熱材を通してヒートシンクの温度を変えるため、熱量計の出力にドリフトが発生する。放射能量の測定は、 μW レベルで高精度の測定を必要とするためベースラインの安定は不可欠である。したがって、この問題の解決のために室温変化の影響を及ぼし難い、真空中に熱量計を格納し測定を試みた。その結果、大変良好の値が得られたので報告をする。

2. 試作装置の構造

今回、開発した真空式双子型伝導熱量計は市販の双子型伝導熱量計 (MMC-5111, 東京理工社) の恒温槽内に格納した。⁶⁾ その構造図を Fig.1 に示す。

2.1 熱量計部

用いた熱量検出体は、サーモモジュール (CP1.4-127-10L, メルコア社) で、P 素子・N 素子を1対としたサーモエレメントを127対シリーズにしたものである。試料ホルダーは、アルミニウム製で内径48 mm ϕ 、深さ23 mm 中の上部5 mm に内径51 mm ϕ の鑿を付け試料を出し入れし易いようにして、肉厚は全て0.5 mm とした。尚、試料ホルダーの外周にP = 0.5 mm, D = 0.3 mmの溝を彫り、その溝にマンガニ線を巻き込み表面を接着剤で固め、基準熱量用ヒーター抵抗とした。モジュール台はアルミニウム製で、直径60 ϕ 、厚み4 mm とした。この3点を底部にモジュール台、その上にサーモモジュール、試料セルの順に接着し熱

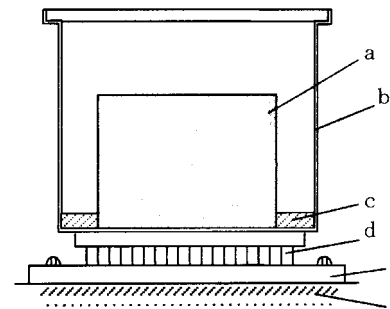


Fig.2 Calorimetric unit. a. Sample, b. Sample holder, c. Liquid paraffin, d. Thermomodule, e. Module base, f. Heat sink (aluminum block).

量検出ユニットとした。Fig.2に熱量検出ユニットの組立図を示す。

ヒートシンクはアルミニウム製で、直径200 mm ϕ 、高さ240 mmの中心に直径130 ϕ で深さ215 mmの穴を掘り、その中に直径128 ϕ 、厚み60 mmで底部の中心に直径28 ϕ 高さ2 mmの段を付けたアルミニウム製ブロックをヒートシンクにネジで固定し、その上に熱量検出ユニットを左右対称的に取り付けた。つまり、ヒートシンクの内面とブロックの側面に1 mmの空間を設け、ブロックの底面はヒートシンクに固定されている28 mm ϕ 面以外は2 mmの空間を設けた。この目的は、試料側・比較側の熱バランスを保つためである。尚、ヒートシンクの空間部にはアルミニウム製の蓋を設けた。その結果、全熱容量は約14000 J K⁻¹である。このヒートシンクの底部にゴム足を4個所に取り付けFig.1に示したように真空ボックス内に設置した。

2.2 真空ボックス

真空ボックスはステンレス製で内径260 mm ϕ 、深さ300 mmの円筒形にフランジ形の蓋を取り付け、円筒形の側面に真空引き口とバルブ (SS-4H, NUPRO 社) を取り付けた。

真空装置は、直結型油回転ポンプ (GVD-050A, アルバック機工社) とピラニー真空計 (GP-1S, アルバック機工社) から成り、恒温槽内の真空ボックスと真空用フレキシブルチューブで接続した。

また、熱量検出コードおよびジュール熱供給コードの真空ボックスからの引き出しは、ボックスとの電気絶縁を保つため、表面にメラミン加工を施した銅線を用い、2液混合接着剤 (スーパ5, セメダイン社) を用い接着した。

3. 試作装置の性能評価

試作装置の性能を評価するため各種特性試験を行った。

恒温槽の中に真空式双子型伝導熱量計を設置して恒温槽

の温度を25℃にセットし、長時間安定化を行い熱量計が熱平衡に達した事を確認した上で、真空ボックス内の真空引きを行った。真空度が約0.67 Paで平衡した事を確認し、バルブを閉じ熱量計のノイズおよびベースラインドリフトの測定を行った。尚、用いた直流増幅器は温度ドリフトを避けるために熱量計と同様に恒温槽内に格納した。

3.1 ノイズおよびベースラインドリフト

一般の熱量計と同様に、断熱材（発泡スチロール）を用い、30 mmの断熱を施し金属ケースに格納して恒温槽に設置した場合のノイズおよびベースラインドリフトと、真空ボックスを用いた場合のノイズおよびベースラインドリフトの測定結果をFig.3に示す。

断熱材を用いた場合のノイズは、その日の気象条件により異なるが約0.15 μV p-pに対し、真空の場合は気象条件には無関係で約0.01 μV p-pであった。また、ベースラインドリフトは、前者がその日の室温変化に左右され約0.12 μV p-pであったのに対し、後者は室温変化の影響をあまり受ける事が無く約0.015 μV p-pであった。したがって、ノイズ、ベースラインドリフト共に期待通りの改善がみられた。断熱材を用いた場合のノイズは、大気圧変動に対する遮蔽が施されていないため気体の膨張・収縮熱がサーモジュールのP素子・N素子の接合点に影響を与えるのに対し、真空の場合は大気圧の影響を殆ど受けない事によるものであると考えられる。また、ベースラインドリフトについては、真空による断熱で室温の変動を受け難いためと考えられる。

したがって、真空ボックスを設けるだけの比較的簡単な構造で、ノイズおよびベースラインドリフト共に改善され、 μW レベルの測定が比較的高い精度で可能になり、放射能測定に大変有効であることが明らかになった。

3.2 熱量検出感度への効果

ジュール熱供給による測定結果、断熱材を用いた場合の熱量検出感度は、0.16 $\mu\text{V} \mu\text{W}^{-1}$ であったのに対し、真空の場合は、0.17 $\mu\text{V} \mu\text{W}^{-1}$ であった。したがって、熱量感度は約6%改善されたことになる。この理由は、前者は熱量検出部周辺を取り巻く空気の熱伝導により熱の漏れが発生するのに対し、後者は真空のため配線に用いているリード線以外、殆どサーモジュールを通してヒートシンク側に熱が伝達されるものと考えられる。つまり、全発熱量に対し無効熱量と有効熱量の比が改善されたためであると考えられる。

3.3 サーマモジュールを真空中で用いた場合の影響

今回の実験で、サーモジュールを取り付けた場合と、サーモジュールを取り付けけない場合の真空テストを行った結果、約0.67 Paで何れも差異は認められなかった。また、サーモジュールを用いた場合の出力に異状は見られなかった。従って、サーモジュールを真空中で用いても問題無い事が明らかになった。

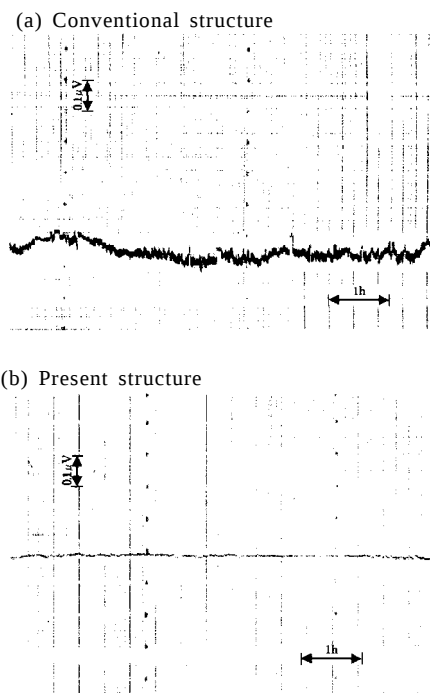


Fig.3 Temperature noise with base line drift in the output voltage of the calorimeter. Amplifier range: F.S. 1 μV , Chart speed: 40 mmh⁻¹, Temperature: 298 K. (a) Conventional structure with heat insulator of 30mm thick styrofoam. (b) Present structure with vacuum chamber assembly.

4. 放射能の測定への適応

熱量計による放射能測定では、試料から放出される放射線のエネルギーが熱量計内で時間 t [s]の間に吸収されて発生する熱エネルギー E [J]を測定し、一崩壊あたりに放出される平均エネルギー E_{av} [J]で除することによって崩壊数 A [s⁻¹]を求める。すなわち、 $A = E / E_{av} \cdot t$ または熱量 P [W (Js⁻¹)]を測定して $A = P / E_{av}$ から簡単に求めることができる。

放射能測定試料として、低エネルギー β 線放出核種である炭素-14を用いた。炭素-14は窒素-14を原子炉で中性子照射し $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ 反応によって得られる。使用した試料の化学形は炭酸バリウム (Ba^{*}CO_3)、形状は粉末で、これをガラスバイアルに封じ、バイアルごと測定した。 ^{14}C に関する核データは、半減期 5730 ± 40 年、 β 線最大エネルギー 156 keV、 β 線放出割合 100%、 β 線スペクトルの平均エネルギー 49.5 keV、内部制動放射線の平均エネルギー 0.0084 keV である。⁷⁾ 内部制動放射線の寄与を無視すれば、 ^{14}C は

1崩壊あたり平均49.5 keVのエネルギーを放出することになる。したがって、 $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ であるから、1崩壊あたりの発熱量は $1 \times 49.5 \times 10^3 \times 1.602 \times 10^{-19} = 7.93 \times 10^{-9} \text{ W}$ または37 MBq (1 mCi) あたり 0.293 W の発熱量となる。

発熱量の測定にあたっては通常、測定対象となる放射性試料を試料側セルに、セル間の熱容量のバランスをとるために同形同質のレプリカをダミーとして比較側セルに挿入する。しかしここでは、試料側セルと比較側セルは同形同寸法に造られているので、各測定毎に試料を入れ替えてその平均値をとって1回当たりの測定値とし、それを3回行った。そのため、試料と同量の非放射性炭酸バリウムをガラスバイアルに封入してダミーとして用いた。試料から放出される熱エネルギーは、校正用ヒーターを通じて供給されるジュール熱との比較で求める。したがって直流アンプの出力電圧を、予め校正用電源からのジュール熱で求めておいた校正定数(前述の感度に相当、 0.17 W^{-1})で除することにより、発熱量を求めることができる。3回行った熱量測定の結果は、第1回目 3.546 W 、第2回目 3.517 W 、第3回目 3.626 W であり、3回の平均値と標準偏差(1 σ)は $3.563 \pm 0.057 \text{ W}$ ($\pm 1.58\%$)であった。Fig.4に実測例を示す。

放射能測定の確からしさについては、統計誤差として熱量測定の精度(再現性)を上記実測値に基づき $\pm 4.7\%$ (3 σ 相当)と見積もった。系統的誤差としては、核データの信頼性と熱量校正の信頼性が重要である。本測定法の原理上最も重要な要因は β 線スペクトルの平均エネルギーの不確かさであるが、これは $\pm 0.018\%$ (3 σ)と評価されており非常に正確であることがわかる。⁸⁾ 測定期間中の放射能減衰については半減期が非常に長いので補正の必要はない。後者の熱量校正すなわち装置上の誤差要因として考えられる検出体(サーモジュール)の試料側および比較側の感度差は 5×10^{-4} に調整済みであり、校正用ヒーター抵抗の確度は 1×10^{-3} 、校正用電源安定度は 3×10^{-5} であるため補正は行わなかった。さらに試料からの熱漏れについては ^{14}C の β 粒子の運動エネルギーは最大でも156 keVと低いので厚さ1 mmのガラスバイアルで β 線は完全に吸収され熱となる。そのため高感度サーベイメーターによるバイアル外側の測定でも漏洩放射線は検出されず熱漏れの補正は不要であった。

以上の系統的誤差要因の二乗和の平方根($\pm 0.2\%$)と統計誤差要因($\pm 4.7\%$)の算術和、即ち今回の測定の総合的不確かさは $\pm 4.9\%$ となる。

今回開発を行った真空式双子型伝導熱量計によって、450 MBq (12 mCi) 程度の低エネルギー β 線放出核種の炭素-14を、 $\pm 5\%$ (99.7%信頼限界)以内の不確かさで測定が可能であることを確認した。真空式を導入する前に測定した炭素-14の放射能測定では17.9 GBq (480 mCi) $\pm 2\%$ と

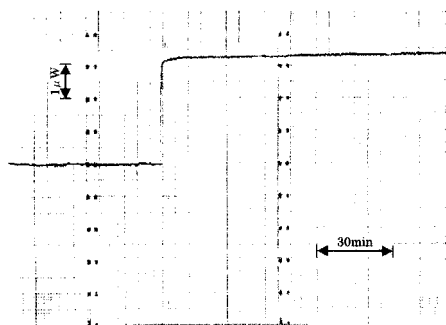


Fig.4 Thermal power output from the radioactive source (Carbon-14) with the calorimeter assembled in the vacuum chamber. Amplifier range: F.S. 1 W , Chart speed: 40 mmh^{-1} , Temperature: 298 K .

いう例がある⁹⁾ので導入前に比べて約40分の1の量を同程度の確からしさで測定できるようになったと言える。

崩壊熱量に基づくラジオアイソトープの放射能測定では、放射線を熱量計内で吸収し熱に変換することができれば、試料容器としてガラス、金属、など多様な材質のものを使用することができるように、気体、液体、固体(粉末)の別を問わない。しかも熱量計による放射能測定は非破壊法であり試料を完全密封状態で測定できるので放射線安全取り扱い上非常に有利である。

5. 結 論

日本原子力研究所では、1982年から現在まで長期間に亘り熱量計を用いた放射能測定に拘わってきた。そして、その間測定に関する諸問題を解決してきた。特に気密式双子型伝導熱量計の開発で、大気圧変動による気体の膨張・収縮熱によって発生する温度ノイズの除去は、画期的進歩であった。^{4,5)} しかし、双子型伝導熱量計の基本であるベースラインドリフトは解決する事ができなかった。今回の真空式双子型伝導熱量計の開発により温度ノイズとベースラインドリフトの問題点を同時に解決した。

ノイズは約 0.15 W p-p から約 0.01 W p-p に改善され、ドリフトは約 0.12 W p-p から約 0.015 W p-p に改善された。また、熱量検出感度は 0.16 W^{-1} から 0.17 W^{-1} の感度上昇値が得られた。

以上の結果、真空式双子型伝導熱量計は微少熱量が長時間に亘り発生する熱量の測定に大変有効である。しかしながら、真空中での測定であるため気密セルに試料を密封して測定を行う必要があり、限られた測定に留まっている。今後、真空式双子型伝導熱量計を放射能測定に限らず広範囲の用途に適応させるためには、熱量計の雰囲気を真空中に

して、試料セル内は大気圧で液・液の混合熱・固・液の溶解熱、浸漬熱、反応熱・気・固の吸着熱等の測定を行うことができる機構の開発が望まれる。

唯、真空式構造の熱量計は試料により発生した熱量すべてがヒートシンクに吸収蓄熱され、ヒートシンクの温度上昇を招く、したがって大きな発熱量の測定には不向きと考えられる。

今回開発を行った真空式双分子型伝導熱量計の測定対象は、放射能の測定をはじめバッテリーの発熱量の測定および諸々の経時変化に伴う熱的挙動の解析に有用な知見を与えるものと期待される。

6. 謝 辞

本研究を行うにあたり、大阪市立大学名誉教授村上幸夫博士のご協力と有益なご助言をいただきましたことを感謝いたします。

文 献

- 1) P. Curie et A. Laborde, *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences* **136**, 673-675 (1903).
- 2) 由良 治, 木村美和子, 応用物理 **33**, 342-347 (1964).
- 3) T. Genka, K. Kobayashi, and S. Hagiwara, *Appl. Radiat. Isot., Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part A* **38**[10], 845-850 (1987).
- 4) 堤 健児, 小林 陽, 萩原清市, 三宅通博, 熱測定 **30**[1], 25-30 (2003).
- 5) T. Genka and S. Iwamoto, *Nuclear instrument and Methods in Physics Research* **A286**, 395-397 (1990).
- 6) 萩原清市, "各種熱量計の開発と材料研究への応用", 東京理工熱測定センター発行, 24-27 (2001).
- 7) E. Browne and R. B. Firestone, *Table of Radioactive Isotopes*, Ed. V. S. Shirley, John Wiley & Sons (1986).
- 8) A Handbook of Radioactivity Measurements Procedures, NCRP Report, No.58, 2nd Edition (1985).
- 9) G. C. Lowenthal and P. L. Airey, *Practical Applications of Radioactivity and Nuclear Radiations*, Cambridge University Press (2001).

要 旨

放射能測定をより高感度で高性能の測定を行うため、低ノイズ・低ドリフトを目標に真空式双分子型伝導熱量計の開発を試みた。その上で基本的性能テストを行った。今回試作を行った熱量計は、0.67 Pa程度の雰囲気中でノイズ・ベースラインドリフトが如何に軽減できるかがその目的であっ

た。その結果、得られた熱量計の性能は、ノイズレベルで0.01 μV p-p (0.09 μW)、ドリフトレベルで0.015 μV p-p (0.135 μW)であり、期待どおりの結果が得られた。また、熱量感度は約6%上昇して0.17 μV μW^{-1} であった。この感度上昇は μW レベルの測定の場合、大変有利の値である。

本装置を用いた低エネルギー純 β 線放出核種(炭素-14)の崩壊熱量測定では、繰り返し3回の平均値および標準偏差が $3.56 \pm 0.057 \mu\text{W}$ (1.58%)であり、これから求めた放射能値は450 MBq (12 mCi)、核データの信頼性を含む種々の要因を勘案して見積もった総合的な不確かさは $\pm 4.9\%$ (99.7%信頼限界)であった。このように、ノイズ・ベースラインドリフトの改善および熱量検出系の感度上昇により、従来構造の装置による測定に比し10倍以上の高感度測定が可能となった。

岩本清吉 Seikichi Iwamoto
(元)日本原子力研究所 東海研究所 アイソトープ研究開発課, (Formerly) Isotope Development Div., Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute, TEL. 029-282-0121, 研究テーマ: ラジオアイソトープの品質管理技術
趣味: プナ林トレッキング

萩原清市 Seiichi Hagiwara
東京理工/東京電機大学 フロンティア共同研究センタ, Tokyo Riko Co., Ltd., / Frontier R&D Center, Tokyo Denki Univ., TEL. 0424-21-4982, FAX. 0424-22-8618, e-mail: s-hagiwara@mx1.ttcn.ne.jp
研究テーマ: 熱測定機器の開発
趣味: 陶磁器, 石仏の鑑賞

源河次雄 Tsuguo Genka
日本原子力産業会議 アジア協力センター, Asia Cooperation Center, Japan Atomic Industrial Forum, Inc., TEL. 03-5777-0753, FAX. 03-5777-0757, e-mail: t-genka@jaif.or.jp
研究テーマ: 放射能計測技術
趣味: 絵画鑑賞