

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：63902

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26340032

研究課題名(和文) マイクロ波加熱法を応用した有機物中トリチウム測定用前処理法の迅速化

研究課題名(英文) Pretreatment Technique for Environmental Tritium Analysis with Microwave Heating Method

研究代表者

赤田 尚史 (Akata, Naofumi)

核融合科学研究所・ヘリカル研究部・准教授

研究者番号：10715478

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：TG/DTA分析の結果、試料の乾燥には100-110℃、燃焼には300℃が必要であることが明らかとなった。また、大型マルチモード共振器を用いた予備実験の結果、マイクロ波加熱トリチウム分析の前処理手法として有効であることを確認できた。これらの知見を基に、マイクロ波加熱炉を制作し乾燥試験を行った結果、FWT分析用従来法(凍結乾燥-常圧蒸留法)に比べて大幅な時間短縮(数日→数時間)につながることを示唆された。また、燃焼試験を実施した結果、短時間ですべてがきれいに灰化し、マイクロ波加熱によるOBT測定用試料の前処理操作は時間短縮を含めて有効な手法であることを明らかにすることができた。

研究成果の概要(英文)：To understand the behavior of the combustion and drying of organic samples for tritium analysis, we conducted TG/DTA analysis of pine needle samples. Next, we tried the water recovery from fresh pine needle samples by the multi-mode microwave heating system. It was provided to good recovery yield achieved more than 97% under these experimental conditions. We made a new microwave heating furnace based on the results of preliminary test. As the results, we were able to recover the FWT samples in a few hours. And we were able to be combusted organic matter in approximately 1 hour. And we were able to recover the OBT sample. FWT and OBT sample water contain no organic matter. Therefore, we can analyze directly without distillation. These result shows more preferable for the pretreatment of organic samples by microwave irradiation method than the conventional method.

研究分野：同位体地球環境科学

キーワード：tritium microwave FWT OBT

### 1. 研究開始当初の背景

トリチウム ( $^3\text{H}$ ) は、最大 18.6 keV の  $\beta$  線を放出する水素の放射性同位体である。環境中では、宇宙線と大気との相互作用により高層大気中で生成され、対流圏へと移流・拡散する。その生成量は一年間に約 200g と見積もられている。一方、人工的には、大気圏内核実験により大量に生成され、環境中トリチウム濃度を上昇させた。現在でも、原子力発電所や核燃料再処理施設から環境中に放出されている。この天然・人工トリチウムは、環境中の安定な水素同位体 ( $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ) と同様な振る舞いを示す。特に、水素は生体の構成元素なので、トリチウムも生体組織 (有機物) 中に、組織自由水トリチウム (FWT: Free Water Tritium) と有機結合型トリチウム (OBT: Organically Bound Tritium) として存在している。トリチウムからの  $\beta$  線は飛程が短いため、被ばく線量への寄与は、内部被ばくのみを考慮すればよい。しかし、人は呼吸や飲料水だけでなく食物としてトリチウムを経口摂取する。OBT は、FWT に比べて、単位放射能当たりの実効線量 (線量換算係数: Sv/Bq) が約 2.3 倍高い。その為、有機物中トリチウム濃度を、FWT と OBT とに弁別して計測することは、環境トリチウム研究だけでなく、放射線防護の観点からも重要である。植物等の有機物試料に含まれる FWT と OBT の分析手法として、凍結・真空乾燥法や燃焼法が確立されている。しかし、乾燥法には数日を要し、燃焼法は作業が煩雑であるため、簡素化、効率化が望まれる。

2011 年 3 月の福島第一原子力発電所事故により、様々な放射性核種と共にトリチウムも環境中に放出された。しかし、試料に人工放射性核種が付着していること、前処理法が煩雑であることから、環境データに関する報告は、唯一 FWT 濃度だけである。福島第一原子力発電所周辺には、トリチウムを含む汚染水が敷地内に大量に貯蔵されている。今後、トリチウム水は規制下限値以下に希釈して、海洋に放出される予定である。海洋放出されたトリチウムは、海産生物に取り込まれ、FWT・OBT として生体内に残存する。これらは経口摂取により、人の被ばく線量にも影響を与えることから、速やかなデータ取得が必要である。

大規模エネルギー源として研究が進められている核融合発電施設では、大量のトリチウムが取り扱われる。発電運転時には、規制値の範囲内で施設外へトリチウムの定常放出が想定されている。施設の稼働に伴う環境影響の有無を迅速に判断するためにも、トリチウム分析の為の迅速な前処理システムは重要である。マイクロ波を利用した加熱・乾燥技術は、近年急速に普及しており、食品や工業材料、医薬品分野に幅広く利用されている。また、マイクロ波を用いた乾式灰化システムも、有機物の灰化や減容、化学分析前処理法として利用されている。しかし、乾燥過

程で発生する水分の回収や、灰化過程で発生する廃ガスから水素を水として回収するシステムについては検討されていない。マイクロ波加熱による乾燥および灰化技術を有機物処理-水分捕集システムに適用することで、前処理の迅速化・効率化が期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究では、マイクロ波と有機物試料との相互作用に着目する。有機物は、主に含有水と、セルロースなどの炭化水素化合物から構成される。誘電体である組織自由水 (FWT) は、電場との相互作用が期待される。一方、炭化水素化合物 (OBT) を灰化するためには、磁場による炭化物の誘導加熱が期待される。マイクロ波の電場・磁場を組み合わせることで、有機物試料の加熱・脱水・加熱・灰化について検討を行う。得られた結果を基に、有機物試料を乾燥・灰化するためのマイクロ波加熱乾燥・灰化システムを作成し、従来法と比較検討を行うことを目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) マイクロ波加熱に伴う物理変化に関する検討

マイクロ波加熱による有機物試料の加熱・灰化についての基礎実験として、松葉試料をマイクロ波加熱した際の温度変化および化学変化の進行に伴う物理的な変化 (重量変化, 熱変化) に関する検討として、熱分析システムを用いて熱重量 (TG) ・示差熱分析 (DTA) を行った。TG は、温度を一定に変化させながらその物質の重量変化を測定するものであり、DTA は試料と基準物質の温度を一定に変化させながら両者の温度差を検出するものである。研究所敷地内で採取した松葉は、2mm 程度に裁断し、約 30mg を白金パンにセットし、熱重量・示差熱 (TG・DTA) 測定システム (EXSTAR6000, Seiko Instruments Inc.) を用いて分析した。システムの概要を図 1 に示す。



図 1 TG・DTA 測定システム

#### (2) 大型マルチモード共振器を用いたマイクロ波加熱予備実験

本研究における予備実験として、2.45GHz のマグネトロン発振器を 3 台取り付け、既存の大型マルチモード共振器 (容積: 約 1m<sup>3</sup>) を用いた。装置の外観を図 2 に示す。この共振器を用い、松葉試料からの水分の回収 (脱水) および有機物試料の分解 (燃焼) の試験を実施した。



図2 大型マルチモード共振器の外観

#### 4. 研究成果

##### (1) マイクロ波加熱に伴う物理変化に関する検討

松葉試料からの脱水の状況について検討するため、TG・DTA 分析システムを用いて N<sub>2</sub> ガスを 100cc/min の流量で流しながら、試料温度を 5°C/min で上昇させた。本条件における TG および DTA の時間変化を図 3 に示す。TG は昇温開始から約 110°C までの間で急激に減少する傾向が認められた。この時、DTA も低下し、TG 曲線がフラットになる（約 110°C）のと同時に定常状態に戻った。TG と DTA が同時に低下する傾向は試料からの組織自由水脱水反応であると考えられ、今回の結果から松葉試料の脱水反応はおおよそ 110°C まで試料を加熱することで終了するものと考えられる。その後、TG は約 400°C まで緩やかに減少し、600°C までは明瞭な変化は認められなかった。一方、DTA は約 400°C までやや上昇しているように見えるが、明らかな曲線の変化は認められなかった。実験条件が N<sub>2</sub> 気流下であるため、試料が燃焼していることは考えにくい。そのため、250°C 付近から 400°C 付近までに認められる TG 曲線の変化は、有機物の熱分解により生成した炭化水素のような低分子物質の発生によるものと推測される。

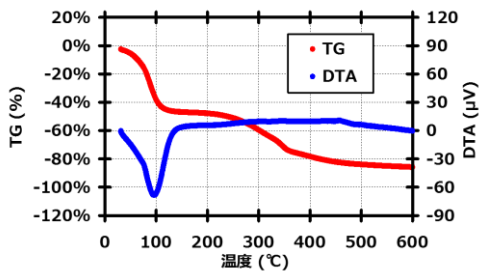


図3 松葉試料の N<sub>2</sub> 気流下昇温条件での TG・DTA 曲線

前述したように、N<sub>2</sub> ガス気流中では試料が燃焼していることは考えにくい、その詳細については不明である。そこで、この条件下での松葉の状態を確認するため、前述した条件において、再度実験を実施した。その際、昇温終了温度を 150°C、350°C および 600°C とし、それぞれの試料を回収して目視によりその状態を確認した。回収した試料の写真を図

4 に示す。加熱温度が高くなるにつれて試料は黒色に近くなっているものの、N<sub>2</sub> 気流下では 600°C まで加熱しても灰化していないことが確認できた。

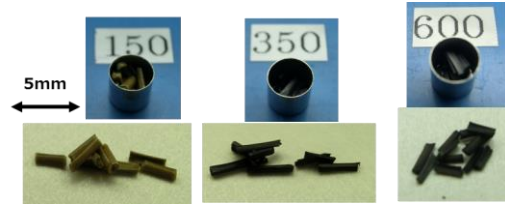


図4 TG・DTA 分析実施後の試料の状態観察

次に、O<sub>2</sub> を 100cc/min 流しながら 5°C/min の速度で加熱し、燃焼を想定した TG・DTA 分析を行った。結果を図 5 に示す。TG は昇温から 100-110°C 程度まで減少し、その時の DTA は多少変化するものの 110°C 付近でフラットになる傾向を示した。この傾向は脱水時に認められる TG・DTA 曲線と同様であり、N<sub>2</sub> 気流下での傾向と同じであった。その後、DTA は 250-300°C で急激な上昇を示し、その後 300°C に戻った後は一定であった。このことから、松葉試料を燃焼するためには 300°C 程度まで加熱する必要があると言える。

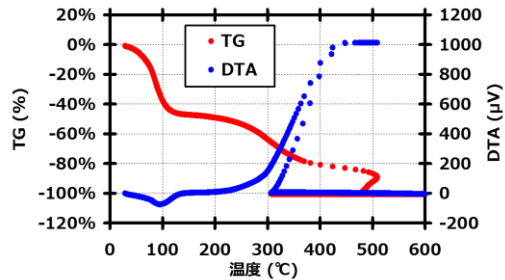


図5 松葉試料の O<sub>2</sub> 気流下昇温条件での TG・DTA 曲線

##### (2) 大型マルチモード共振器を用いたマイクロ波加熱予備実験

マイクロ波と有機物試料との相互作用について明らかにするための予備実験として、大型マルチモード共振器内中心部付近に松葉試料を約 80g 詰めた石英管 (50mm φ, サイズ: 500mm) を設置し、N<sub>2</sub> ガスを流しながら加熱した。松葉試料の設置状況を図 6 に示す。松葉試料内の含有水を除去するため、ガラス製のコネクターを取り付けたシリコン栓を石英管の両端には差し込み、タイゴンチューブによりガスを流せるようにした。シリコン栓とガラス管にはアルミホイルを巻き付け、マイクロ波の影響を防いだ。ガスフローの出口側は共振器の外に取り出し、コールドトラップに取り付け、水分を回収できるようにした。このとき、実験後の松葉試料を再度乾燥機に入れ、完全乾燥させることで乾燥割合の確認を行った。

まず、条件①として、マイクロ波入力エネルギーを 2.5kw、フローガスを N<sub>2</sub> (2.0L/min)、トラップは液体窒素を 1 段、加熱時間を 20 分として実験を行った。その結果、試料は



95%以上の乾燥割合であったが、水分回収率は83%であった。このことから、条件②として、マイクロ波入力エネルギーを1.0kw（条件①の40%）、フローガスをN<sub>2</sub>（2.0L/min）、トラップを氷+NaClと液体窒素の2段、加熱時間を30分として実験を行った。その結果、試料は97%以上の乾燥状態であり、回収率も97%と良好な結果が得られた。その後、条件③として、マイクロ波入力エネルギーを0.5kw（条件①の20%）と低く抑え、フローガスをN<sub>2</sub>（2.0L/min）、トラップを氷+NaClと液体窒素の2段、入力エネルギーを低くしたことから加熱時間を60分と長く設定した実験を実施した。その結果、試料の乾燥割合は85%程度であり、回収率も83%と低い結果であった。この結果は乾燥時間が不十分であったことが考えられる。

マイクロ波加熱・乾燥後に回収した試料と回収水の状況を図7に示す。マイクロ波は入力エネルギーが高いほど、試料表面は黒く、回収した試料水にも松葉の匂いが付くとともに色も黄色くなった。そこで、回収水に有機物が含まれているかどうかを確認するため、吸光光度計（ASUV-3100PC）を用いて紫外領域の吸収スペクトルの測定を行った。結果を図8に示す。すべての試料水において300nm付近に吸収が認められたが、2.5kw条件の場合が最も大きい傾向にあった。この結果は、パワーが強すぎると試料表面の組織が破壊され、回収水に有機物が混入したことが原因と考えられる。このことから、入力エネルギーを調整し、N<sub>2</sub>気流下でマイクロ波を入力することで、80g程度の松葉を30min程度で乾燥させ、水分を回収することが可能であることが明らかとなった。



図6 大型マルチモード共振器内の松葉試料設置状況

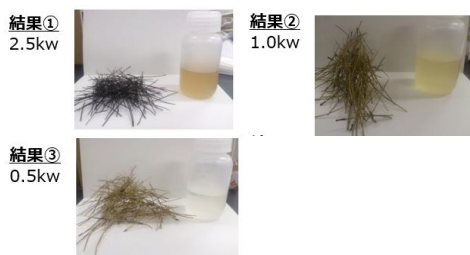


図7 マイクロ波加熱・乾燥後の松葉と回収水の状況

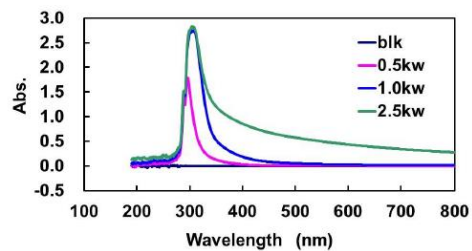


図8 マイクロ波加熱により松葉試料から回収したFWTの吸収スペクトル

### (3) 小型マイクロ波加熱炉の設計と制作

大型共振器を用いた予備実験によりマイクロ波加熱により有機物試料の乾燥・水分回収が明らかとなった。そこで、実験に用いる小型のマイクロ波加熱炉について検討を行った。図8に設計したマイクロ波加熱炉の概要を示す。炉体は六角形とし、マイクロ波をマルチモードで入力できるようにした。有機物試料を入れる石英管は50mmφとし、両端を炉体から出すことでフランジにより固定できるものとした。マイクロ波を入力するポートと内部を観察できるポートをそれぞれ3つずつ用意した。試料の設置は、予備実験と同様とした。予備実験により微量ではあるが低沸点の有機物が回収したFWTに混入するが、これは一般的な凍結真空乾燥等でも認められる現象である。これらを分解・蒸留する時間を短縮するため、試料を入れる石英管を延長し、内部に酸化触媒（パラジウム触媒）を入れ、加熱炉の後ろに管状炉を設置し、酸化触媒部分を加熱できるようにした。蒸留側から導入したガスとともに水分を回収できるようフランジからタイゴンチューブでコールドトラップまで導いた。コールドトラップは、卓上型冷却トラップ（UT-1000, EYELA）で-50℃まで冷却することで、水分を回収した（図9）。炉体中央部に取り付けた導波管にスリースタブチューナー、パワーモニターを取り付け、同軸ケーブルから半導体発振器（2.45GHz, 最大150W, Nagano JRC）よりマイクロ波を導入した。

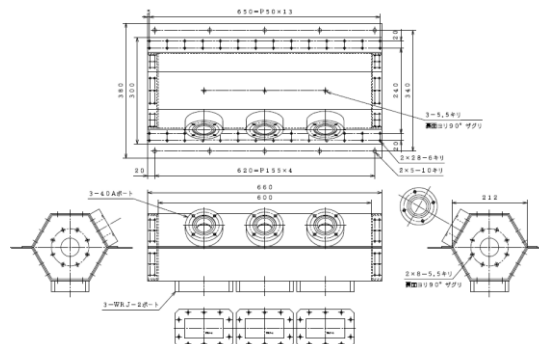


図8 小型マイクロ波加熱炉の概要（北野製作所製）

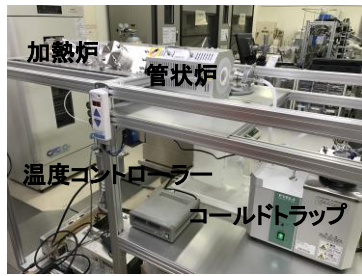


図9 小型マイクロ波加熱システム

(4) 小型マイクロ波加熱システムを用いた試料乾燥試験

製作したマイクロ波加熱システムを用いて、有機物試料の乾燥試験を実施した。松葉試料約 30g を石英管内に設置し、N<sub>2</sub> ガスを 5L/min の流速で流しながら 150w のマイクロ波を 75 分間入力した。石英管内には酸化触媒を入れず、管状炉の電源も入れずに試験を実施した。本条件において実験システムの試験運転を実施した際、松葉試料下部と出口側フランジ下部に水蒸気の付着が認められた。そのため、管状炉を 100℃ に加熱し、実験開始 30 分後から 15 分毎に石英管を 180 度回転させ、水蒸気を高効率で回収できるよう工夫した。同様の試験を 2 回実施したが、回収された水分はそれぞれ 9.10g、8.09g と少なく、松葉試料の乾燥も 80% 程度と不十分であった。また、回収水よりわずかではあるが松葉臭が認められた。そこで、石英管内に酸化触媒を入れ、乾燥時間を 120 分とし乾燥実験を行った。その結果、松葉試料の乾燥は 90% を超え、回収水分も 14.90g と良好であった。また、回収水分からの松葉臭もなくなった。回収水の紫外領域における吸収スペクトルを図 10 に示す。触媒を入れた場合では、ほぼ紫外領域の吸収は認められないことから、この条件下において松葉は十分に乾燥され、回収水は蒸留操作をしなくても低濃度トリチウムの計測に用いることができると言える。このことから、マイクロ波を利用した有機物試料の乾燥操作は、FWT 分析のための従来法（凍結乾燥-常圧蒸留法）に比べて大幅な時間短縮に繋がることが示唆された。

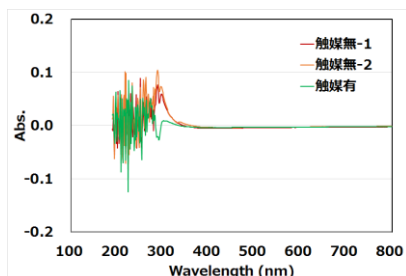


図 10 製作したマイクロ波加熱システムにより松葉試料から回収された FWT の吸収スペクトル

(5) 小型マイクロ波加熱システムを用いた試料燃焼試験

前述したように、マイクロ波加熱は従来法

に比べて大幅な FWT 分析のための前処理操作時間を短縮できる可能性が示唆された。次に、本システムを用いて試料の燃焼、つまり OBT 分析のための前処理操作の時間短縮について検討を行った。約 10g の松葉試料を入れた石英管を 4.4 と同様にセットし、O<sub>2</sub> ガスを 1L/min で流しながらマイクロ波加熱を行った。この条件により 15 分間加熱を行ったが、試料は燃焼しなかった。これは、松葉試料が乾燥しているために、うまくマイクロ波を吸収できず、加熱されなかったことが原因であると考えられる。そこで、マイクロ波の吸収体として炭素パウダー (1.17g) をペレット状にしたものを松葉の上に乗せ、同様の実験を実施したが、燃焼することはなかった。次に、アンテナ効果により松葉試料を燃焼させるため、炭素ペレットのそばにスチール製のクリップを 2 個設置し、加熱した。その結果、松葉試料は O<sub>2</sub> ガスを導入した蒸留側から徐々に燃焼した。燃焼開始から 15 分後にはマイクロ波を入力しているポート付近の松葉が燃焼してしまったので、O<sub>2</sub> を 1.2L/min として残りの松葉を燃焼させた。約 20 分後にはすべての松葉試料の燃焼が終了した。その後、燃焼水が石英管内やチューブ内に残存していることを考慮し、O<sub>2</sub> から N<sub>2</sub> に切り替え、1L/min の流量で約 1 時間フローさせた。空冷後、石英管内に残った松葉は 0.24g であり、全てが灰化しているものと判断された。一般的な松葉試料の燃焼操作は、数時間必要であることから、マイクロ波加熱による OBT 測定用試料の前処理操作は時間短縮を含めて有効な手法であると言える。

4.4 で示した乾燥試験およびここで示した燃焼試験の結果から、マイクロ波加熱システムは有機物試料を対象とした FWT および OBT 測定のための前処理手法として有効であると言える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① Akata, N., Tsukada, H., Takahashi, T., Fukutani, S. A simple method for sampling and analysis of particulate, inorganic gaseous and organic gaseous halogens in the atmosphere, *Radiation Environment Medicine*, 5, 29-32 (2016) 査読有.
- ② 田中将裕, 核融合エネルギー開発とトリチウム理工学研究, *環境管理*, 45, 19-28 (2016) 査読無.
- ③ Akata, N., Tanaka, M., Kato, H., Yamanishi, H., Kakiuchi, H., Hayashi, H., Miyake, H., Nishimura, K. Long-term monitoring of tritium concentration in environmental water samples collected at Tono area, Japan, *Plasma and Fusion Research*, 11, 13050302-1-3 (2016). DOI: 10.1585/pfr.11.1305032 査読有.

- ④ Akata, N., Tanaka, M., Takayama, S., Kakiuchi, H., Tamari, T. and Sano, S. A new pretreatment technique for environmental tritium analysis with microwave heating method, *Plasma and Fusion Research*, 11, 2405017-1-4 (2016). DOI: 10.1585/pfr.11.2405017 査読有.
- ⑤ 赤田尚史, 田中将裕, 池本憲弘, 島長義, 柿内秀樹, 柳澤文孝, 環境水試料の水素同位体測定法と雪氷研究への応用, *東北の雪と生活*, 30, 47-50 (2015) 査読無.
- ⑥ Akata, N., Kakiuchi, H., Tamari, T., Tanaka, M., Kawano, T., Miyake, H., Nishimura, K. (2015) FWT and OBT concentration in pine needle samples collected at Toki, Japan (1998-2012), *Radiation Protection Dosimetry*, 167, 210-214 査読有.
- ⑦ 赤田尚史, 柿内秀樹, 天然レベルの環境水中トリチウム分析, *放地研特別寄稿シリーズ*, SCS-106, 1-5 (2015) 査読無.

[学会発表] (計 10 件)

1. 池本憲弘, 田中将裕, 赤田尚史, 佐瀬卓也, 柿内秀樹, 環境条件下における疎水性酸化触媒の分子状水素転換率評価, *日本放射線安全管理学会第 15 回学術大会*, 岡山大学, (岡山県岡山市), 2016 年 12 月.
2. 高山定次, 赤田尚史, 田中将裕, 佐野三郎, マイクロ波を応用したトリチウム分析のための前処理法の開発, 第 10 回日本電磁波エネルギー応用シンポジウム, 東北大学, (宮城県仙台市), 2016 年 10 月.
3. Furukawa, M., Ishizu, Y., Tsukayama, J., Ikemoto, N., Akata, N., Tanaka, M., Sanada, T., Concentration of tritium in precipitation and inland waters collected in Okinawa Island, southwestern part of Japan, *V. Terrestrial Radioisotopes in Environment International Conference on Environmental Protection*, Veszprém (Hungary), May 2016.
4. Akata, N., Hasegawa, H., Sugihara, S., Tanaka, M., Furukawa, M., Kakiuchi, H., Tritium concentration and  $\delta D \cdot \delta^{18}O$  composition of monthly precipitation collected at Toki, Japan, *V. Terrestrial Radioisotopes in Environment International Conference on Environmental Protection*, Veszprém (Hungary), May 2016.
5. Akata, N., Tanaka, M., Takayama, S., Kakiuchi, H., Tamari, T., Sano, S., A new pretreatment technique for environmental tritium analysis with microwave heating method, *25th International Toki Conference (ITC-25)*, eratopia Toki, (Gifu, Toki), November 2015.
6. 赤田尚史, 田中将裕, 池本憲弘, 島長義, 柿内秀樹, 柳澤文孝, 環境水試料の水素同位体測定法と雪氷研究への応用, *2015 年度日本雪氷学会東北支部大会*, 日本大学, (福島県郡山市), 2015 年 5 月.
7. 佐野三郎, 赤田尚史, 田中将裕, 高山定次, 5.8GHz マイクロ波加熱による含水物質か

らの水分回収, 第 8 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム, 高知工科大学, (高知県高知市), 2014 年 11 月.

8. Kakiuchi H., Akata, N., Abe, K., Hisamatsu, S., Tritium concentrations in atmospheric water vapor and pine needles near the spent nuclear fuel reprocessing plant at Rokkasho, Aomori, Japan, *The 9th International Symposium on the Natural Radiation Environment (NRE-IX)*, Hotel Castle, (Aomori, Hirosaki), September 2014.
9. Akata, N., Kakiuchi, H., Tamari, T., Tanaka, M., Kawano, T., Miyake, H., Nishimura, K., FWT and OBT concentration in pine needle samples collected at Toki, Japan (1998-2012), *The 9th International Symposium on the Natural Radiation Environment (NRE-IX)*, Hotel Castle, (Aomori, Hirosaki), September 2014.
10. 赤田尚史, 高山定次, 田中将裕, 玉利俊哉, 柿内秀樹, 佐野三郎, マイクロ波を利用した環境試料中トリチウムの分析前処理手法に関する基礎検討, *2014 日本放射化学会年会・第 58 回放射化学討論会*, 名古屋大学, (愛知県名古屋市), 2014 年 9 月.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

赤田 尚史 (Akata, Naofumi)

核融合科学研究所・准教授

研究者番号 : 10715478

(2) 研究分担者

高山 定次 (Takayama, Sadatsugu)

核融合科学研究所・准教授

研究者番号 : 40435516

(3) 連携研究者

田中 将裕 (Tanaka, Masahiro)

核融合科学研究所・准教授

研究者番号 : 00435520

(4) 研究協力者

なし