

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：32665

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2017

課題番号：26620017

研究課題名(和文) 含トリチウム水分子THOの分子振動の選択的励起によるin-situ分離

研究課題名(英文) The in-situ separation of tritium oxide by the vibrationally-selective excitation

研究代表者

奥山 克彦 (OKUYAMA, Katsuhiko)

日本大学・工学部・教授

研究者番号：10185556

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：原子力発電所事故処理で発生する汚染水から、三重水素水THOをin-situ分離する手法を提案するために、重水D20に含まれる極微量(～10-15 mol/L)のTDOに対し、赤外光照射下の沸点挙動の研究を行った。これはNd:YAGレーザー基本波によりTDOの伸縮振動を選択励起することで、大過剰のD20からTDOが蒸留分離されやすくなるのでは、という考えのもと、蒸留成分のトリチウムを定量する試みである。その結果、10 mLの蒸留成分に対し、蒸留前 $50 \pm 30$  Bq、98.1 の蒸留成分は $50 \pm 44$  Bq、101.8 は $51 \pm 38$  Bqとなった。すなわち、特別な変化はなかったと結論した。

研究成果の概要(英文)：In order to propose the possibility of the in-situ separation of tritium oxide from a large amount of the polluted water used with the emergency treatment for preventing from inflicting further damage on the nuclear-power-supply accident, we carried out study on the distillation of water including a small amount of tritium oxide under the irradiation of Nd:YAG laser. Because the frequency of the laser is of 9397  $\text{cm}^{-1}$  that is close to the asymmetric stretching level (0,0,4) of tritium oxide; 9332  $\text{cm}^{-1}$ , we think that the selected excitation induces to the preferential distillation of tritium oxide. Before the distillation the 10 mL-sample indicated the averaged value of  $50 \pm 30$  Bq. The distillate samples at 98.1 and 101.8 were showed  $50 \pm 44$  Bq and  $51 \pm 38$  Bq, respectively. From the results, we conclude no contribution of the infrared-irradiation on the preferential distillation of tritium oxide.

研究分野：物理化学

キーワード：三重水素水 in-situ分離 振動準位選択的励起 優先的蒸留 重水 非対称伸縮振動 Nd:YAGレーザー  
基本波 汚染水

### 1. 研究開始当初の背景

はじめに私的研究背景について説明する。研究代表者は福島県郡山市に住んでいる。福島第一原子力発電所から西に 60 km 離れている。2011 年 3 月 11 日、東日本大震災およびそれにより引き起こされた福島第一原子力発電所事故が発生した。詳細は報道の通りである。事故後、福島県の放射能汚染の現状を目の当たりにして、「この地を何とかせよやらん!」と考えた。わたくしはもともとレーザー分子分光学を専門にしている研究者である。自分の知識と経験をこの問題の解決に傾注できないか、と考え申請に至っている。専門領域からずれていることもあり、挑戦的萌芽研究として申請した。

次に、公的研究背景について説明する。いかなる原子力発電所の事故に際しても、炉心を可及的速やかに冷却しなければならない事態は必ず発生する。外部からの冷却水の投入は最も簡便な手法のひとつである。その際、メルトダウン等の炉心破断が起きているならば、大量の放射性物質を含む、いわゆる「汚染水」の発生は避けられない。むしろ注水はその後に予想される最悪のシナリオを避けるためには、躊躇なく、迅速に行われなければならない。事態が一時収束し次に問題になるのが、大量の汚染水の処理である。多核種除去設備 (ALPS) を稼働させるが、この設備を用いても三重水素水 THO の除去は困難である。これは、福島第一発電所事故においても大きな問題であったし、将来、もしどこかで原子力発電所事故が発生した場合でも、直面する問題である。注水作業は事態が一時収束するまで続けられるから、まさに大量の汚染水が発生し、そのすべてが一時保存される。速やかにトリチウムを含む放射性物質を分離し、減容化し、残水を再利用あるいは安全廃棄する方法の確立が必要である。

また、三重水素水 THO の分離濃縮が確立できれば、トリチウムは核融合反応の試験的材料でもある。現在、リチウムからの放射化分裂で生成している手法に代わり、簡便な供給方法にもなりうることになる。

### 2. 研究の目的

上記のような研究背景のもと、当初の研究申請において以下の目的を設定した。

汚染水の除染または減容化は、福島第一原発事故収束のためには必要不可欠な課題の一つである。そこで本研究では、この問題を解決できる可能性に基づいて、以下の三つの研究目的を提案する。(1)汚染水の気液界面において、大過剰の  $H_2O$  の吸収窓領域を狙い、三重水素水 THO の分子振動を選択的に励起できる近赤外波長を求めること。(2)その光を波長可変赤外自由電子レーザー (現有設備) で発振させ、汚染水の表面近くを透過させ、三重水素水の周囲に熱的ホットスポットを作り、精密昇温機で優先的に気化する温度を求めること。(3)気相 (水蒸気) 内に表面

積の大きな冷却戸井を置き、滴る液体を収集することで、三重水素水 THO の *in-situ* 分離を行うこと。

しかし、本研究は、当初の計画通りには遂行できなかった。最大の計画違いは福島第一原子力発電所で発生した「汚染水」を研究対象として用いることができなかったことにある。代替物質として重水 ( $D_2O$ ) に含まれる三重水素水 TDO を研究対象にした。重水は水の電気分解で製造される[1]。三重水素水 THO も濃縮される。しかし、その濃度は mol/L に換算して 10 の-15 乗程度と極めて小さい。この微量さが検出・計測・分離に際し困難をもたらした。

### 3. 研究の方法

はじめに、トリチウムの検出方法について報告する。研究の遂行上、検出は実験室内で

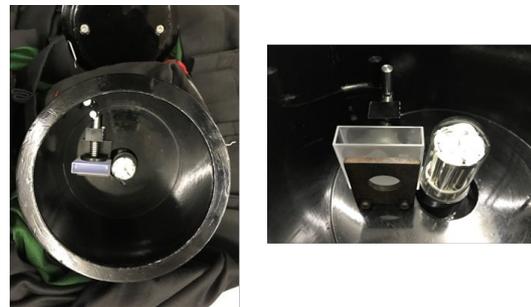


図1 鉛遮蔽箱の中のセルと光電子増倍管

簡便に迅速に行われなければならない。その必要性から簡易検出器を製作した。トリチウムは崩壊し、18.6 keV の電子線を放出する。

これは極めて低く、通常の検出器では検出できない。低エネルギー線であるためセルなどの隔絶物

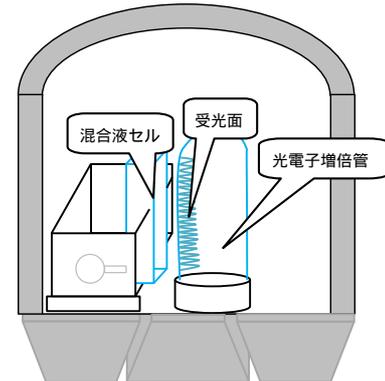
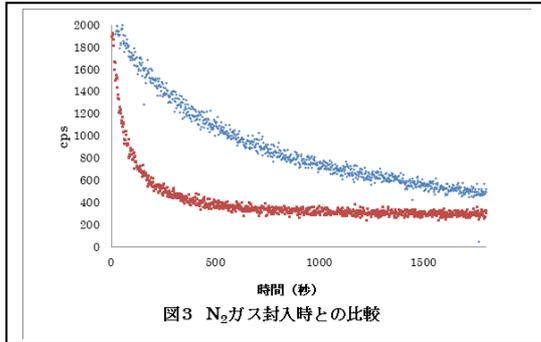


図2 鉛遮蔽箱内部の概略図

は使えない。測定対象と高蛍光性物質 (Ultima Gold) を直接混合し、内部を乾燥窒素で置換した鉛遮蔽箱の中で計測した。内部にはあえて光学系は組み立てず、セルと光電子増倍管は近接させた。図1はその内部写真、図2は概略図である。概略図ではセルは断面が正方形のものを描いているが、実際に使用したのは計測数を確保するため、図1の写真に描かれた 10 mm (幅) × 50 mm (長さ) × 50 mm (高さ) のものである。内容量は 20 mL となる。試料 10 mL、高蛍光性物質

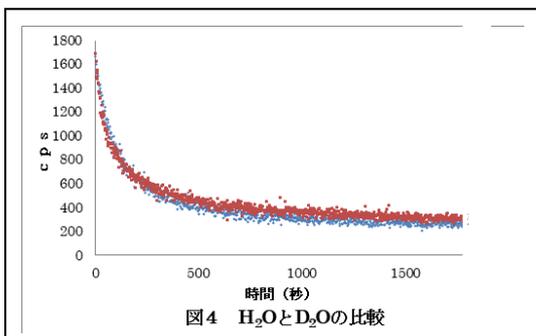
(Ultima Gold) 10 mL を入れている。鉛遮蔽箱全体は迷光の侵入を抑えるために暗幕で二重に覆われている。

次に、空気中での計測結果を示す(図3)。

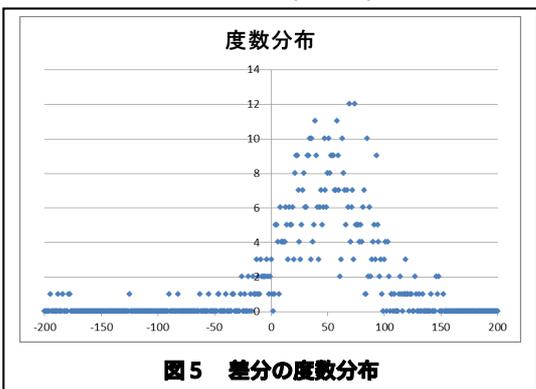


青の曲線は空気中で計測されたものである。半減期 500 秒ほどの曲線は、空気中に含まれるポロニウムの娘核種による線と考えられる。赤の曲線は内部を乾燥窒素で満たした場合のものである。窒素で満たした場合でも半減期 80 秒、収束値 340 cps のものは取り切れなかったが、これは常に安定し現れていたため、差分計測すれば支障がないであろうと判断し、計測を続けた。

図4は純水(青)と Aldlich 社から購入し



た重水(赤)の計測曲線である。一見すると同一のものと思われるが、よく見てみると、重水(赤)の収束値がわずかに上である。この状態ではわかりにくいので、両者の差分の度数分布を取ってみた(図5)。その結果、



丁度 50 Bq を最大に計測幅(FWHM)  $\pm 30$  Bq であることが分かった。1 L 当たり換算すると  $5.0 \pm 3.0$  kBq/L ということになる。この試料を核融合科学研究所に依頼し、精密計量したところトリチウム量として 785 Bq/L (2016 年時点)であった。6.3 倍であったため、別の試料でも計測を行った。Cambridge

社製重水を用いた。核融合科学研究所での計測値は、145 Bq/L (2016 年時点)であった。我々の装置では、 $910 \pm 620$  Bq/L となり、やはり 6 倍量に計測されていた。以上の結果から、我々の装置でもトリチウムは計測されていること、内部で二重あるいは三重計測が行われているのか、6 倍量として計測されていると結論した。この装置を用いて次の赤外光の照射実験へ移行した。

#### 4. 研究成果

はじめに、研究の目的の(1)の三重水素水 THO の分子振動を選択的に励起できる赤外光源について記す。研究対象を汚染水から重水  $D_2O$  に変更した時点で、赤外吸収スペクトル中に極微量 ( $\sim 10^{-15}$  mol/L 程度) の三重水素 TDO の吸収帯を見出すことは不可能になった。従って、 $H_2O$  の対称 ( $\nu_1$ ) および非対称 ( $\nu_3$ ) 伸縮振動、変角振動 ( $\nu_2$ ) のポテンシャルに TDO のそれぞれの換算質量を適用し、吸収帯の位置を予測することにした。また、研究の目的(2)に記した赤外光源について、微量の TDO を対象とするならば、光子密度の高い光源が必要とされることから、自由電子レーザーではなく、波長可変性は損なわれるが、Nd:YAG レーザーの基本波 (1064.1 nm;  $9397\text{ cm}^{-1}$ ; 10 Hz) を用いることにした。光強度は 1.2 Joule/pulse で自由電子レーザーの 120 倍高い。また、基本波赤外光の振動数は  $\nu_3$  振動の 4 量子準位 (0,0,4;  $9332\text{ cm}^{-1}$ ) に近接し[2]、 $\nu_1$  基音と  $\nu_3$  3 量子に相当する(1,0,3)準位  $9234\text{ cm}^{-1}$  にも近い。また、 $H_2O$  や  $D_2O$  と異なり、TDO の重心位置は対称軸からずれるから、多数の回転遷移で構成されるひとつの振動遷移の振動数幅は広がるものと予想される。以上の理由から、中心振動数から  $65\text{ cm}^{-1}$  および  $163\text{ cm}^{-1}$  ずれるものの、それぞれの裾野は十分に励起赤外光と重なっているものと判断し、励起赤外光源として Nd:YAG レーザー基本波を用いることにした。参考までに、 $D_2O$  の吸収帯は、(0,0,4)準位が  $450\text{ cm}^{-1}$  離れた  $9847\text{ cm}^{-1}$ 、(1,0,3)準位が  $357\text{ cm}^{-1}$  離れた  $9754\text{ cm}^{-1}$  に存在し、大過剰の存在量を考えると TDO の分子振動の選択励起が十分に行われているとは限らないと思われる。

次に、赤外光照射と蒸留実験について記す。作製した測定装置の側面図は図6である。照

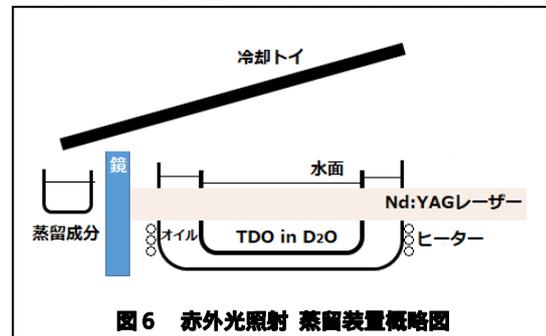


図6 赤外光照射 蒸留装置概略図

射位置は水面下 5 mm とし、蒸留が進み液面

が低下するのにあわせて、装置全体を精密光学台で上下させた。Nd:YAG レーザーは側面から入射し、反対側で反射され、上から見るとV字を描くように折り返されている。照射光直径は8 mm(断面濃淡:Gaussian Profile)、光路長は往復で100 mm、1 pulseで12%減少した。重水よりも周辺装置および油煎した油に吸収されていると考えられる。設置したセルはすべて合成石英製である。設定した加熱温度は重水の沸点付近の100.8 と沸点より下の98.1 とした[1]。郡山市は標高が高く(236 m)文献値よりも低い温度で沸騰する。照射、蒸留は1回につき8時間行い、蒸留成分10 mLを採集した。試料は先に記したAldrich社製のものを使っている。蒸留実験を各温度で交互に5回行った。各蒸留成分のトリチウム計測結果は表1の通りである。

表1 赤外光照射蒸留成分のトリチウム計測

作業	測定値	平均値
蒸留実験前セル内試料	50 ± 33 Bq	50 ± 30 Bq
	51 ± 31 Bq	
	51 ± 32 Bq	
	48 ± 27 Bq	
	50 ± 28 Bq	
98.1蒸留成分	49 ± 46 Bq	50 ± 44 Bq
	52 ± 45 Bq	
	48 ± 43 Bq	
	48 ± 44 Bq	
	52 ± 43 Bq	
101.8蒸留成分	52 ± 36 Bq	51 ± 38 Bq
	47 ± 37 Bq	
	51 ± 40 Bq	
	52 ± 39 Bq	
	51 ± 39 Bq	
蒸留実験前セル内試料	48 ± 35 Bq	51 ± 32 Bq
	51 ± 30 Bq	
	54 ± 34 Bq	
	51 ± 30 Bq	
	49 ± 29 Bq	

この結果を見る限り、沸点付近の二つの温度において、蒸留成分の中に三重水素水 TDO が特に濃縮されているとか、あるいは特に濃縮されていないとか、といった特別な事態は起こっていない。従って、当初の目論見とは異なり、赤外光照射による沸点挙動の変化が三重水素水 TDO の分離には、有効に働かないと考えられる。この結果を考察すると、選択的振動励起が起こっていたとしても、その局所エネルギーの拡散は速く、沸点挙動のように分子の集団運動に関わるようなエネルギーには特別な寄与はない、と考えられる。また、申請段階では、赤外光の透過による検証とあわせて、小角散乱による検証も記述したが、照射光源が Nd:YAG レーザー基本波を使うことに伴い、複雑な光学系の構築は予想外の散乱光による人的損傷が発生する可能性が大きくなったことで、取りやめている。

#### <引用文献>

- [1] 進藤勇治、白田利勝、重水製造法と蒸発法海水淡水化装置における重水の濃縮、日本海水学会誌、第43巻第4号、1989、191-199  
 [2] 金坂績、川井清保、市村憲司、渡辺国昭、赤外によるトリチウムを含む水の定量、富山大学トリチウム科学センター研究報告5、1985、69-72

#### 5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計4件)

Takashi Chiba, Katsuhiko Okuyama, Asuka Fuji, "Observation of evidence for the  $\pi^*-\sigma^*$  hyperconjugation in the  $S_1$  state of *o*-, *m*-, and *p*-fluorotoluenes by double-resonant infrared spectroscopy", *The Journal of Physical Chemistry A*, 査読有, **Vol.120**, 2016, 5573-5580.

DOI:10.1021/acs.jpca.6b05171

Naofumi Akata, Katsuhiko Okuyama\*, Yuri Tsujimoto, Natsu Takahashi, Mai Ishihara, Yusuke Arai, Takaki Itakura, Takatoshi Sato, Taiki Ogata and Hideki Kakiuchi, "Radiocesium inventory on the campus of Nihon University, Koriyama, Fukushima, Japan", *Radiation Emergency Medicine*, 査読有, **Vol.4, No.1**, 2015, 57-61.

奥山克彦、「ある計算化学者の夢」, *Journal of Computer Chemistry, Japan*, 査読有, **Vol. 12, No. 6**, 2015, A29-A29.

赤田尚史, 石原麻衣, 新井悠介, 辻本優里, 高橋奈津, 柿内秀樹, 奥山克彦, 「日本大学郡山キャンパスにおける放射性セシウム蓄積量とその経年変化」, *2014 東北の雪と生活*, 査読有, **Vol. 256, No. 6**, 2014, 288-291.

(学会発表)(計3件)

金澤亮介, 大竹修平, 大田紘生, 山本改, 奥山克彦, 「市販重水に含まれる微量三重水素水 TDO の定量検出」, *平成 29 年度化学系学協会東北大会(盛岡大会)*, 2017年9月.

渡部夏菜, 赤田尚史, 渡邊瑞左, 柿内秀樹, 奥山克彦, 「日本大学郡山キャンパス内における放射性セシウム蓄積量と深度分布 - 事故後4年間の経過観測」, *平成 27 年度化学系学協会東北大会(弘前大会)* 2015年9月.

赤田尚史, 石原麻衣, 新井悠介, 辻本優里, 高橋奈津, 尾形大樹, 柿内秀樹, 奥山克彦, 「日本大学郡山キャンパスにおける放射性セシウム蓄積量とその経年変化」, *日本雪氷学会東北支部研究発表会*, 2014年5月.

#### 6. 研究組織

研究代表者

奥山 克彦 (OKUYAMA, Katsuhiko)

日本大学・工学部・教授

研究者番号: 10185556