

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18323

研究課題名(和文) 超臨界水を用いた環境試料に対する放射能分析前処理法の開発

研究課題名(英文) Development of pretreatment technique of environmental sample for radioactivity analysis using supercritical water

研究代表者

永岡 美佳 (Nagaoka, Mika)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・バックエンド研究開発部門 核燃料サイクル工学研究所 放射線管理部・技術・技能職

研究者番号：60747658

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)：環境試料中放射性核種のうち、 α 線及び β 線放出核種の濃度測定には、酸溶液を用いた有機物分解が必要であり、本研究では、酸溶液の代わりに圧力及び温度を制御することで有機物の分解が可能な「超臨界水」を用いて、放射能分析の効率化及び酸廃液量の削減を目指した。焼成した土壌及び灰化した海藻試料を対象として、反応条件(反応温度、反応時間等)を変化させて、有機物分解の適用可能性、安定Sr及びUの存在状態を調査した。

この結果、灰試料で、有機物分解の有効性を確認でき、高温、長時間の反応により分解された。また、土壌試料で安定Sr及びUの溶媒への抽出が確認できたが、海藻試料ではその大半が、試料中に残存していた。

研究成果の概要(英文)：Radioactivity concentration in environmental sample has been measured through chemical separation with organic matter decomposition and extraction of target element. However, the usual chemical treatment could affect worker's health and surrounding environment by usage of chemical reagent. On the other hand, supercritical water reaction could decompose organic matter without health and environmental hazard. Therefore, we had tried to apply the supercritical water reaction.

After the supercritical water reaction, organic matter content for filtration in calcined soil and ashed seaweed samples were measured. The extraction effectivity with filtration after the reaction for stable Sr and U was studied in various conditions. The Sr and U were extracted into solution. The organic matters in seaweed sample were highly decomposed with the water reaction at higher temperature and for longer reaction time. However the strontium was not extracted into solution after the reaction.

研究分野：環境放射能

キーワード：環境試料 放射能分析 前処理 有機物分解 超臨界水

1. 研究開始当初の背景

2011年の東京電力福島第一原子力発電所事故を受けて、生活環境における放射能（トリチウム (^3H)、ストロンチウム-90 (^{90}Sr)、放射性セシウム (^{134}Cs 、 ^{137}Cs) 等) が注目され、多くの研究所等で様々な環境試料に対する分析調査が行われてきた。また、原子力施設周辺では、かねてより環境モニタリングの一環として、生活環境に密接している土壌、農作物、海産物、海水、海底土等の環境試料を対象とした、放射能濃度の測定が行われている。

これらのうち、 α 線及び β 線放出核種の濃度を測定するためには環境試料に混在する有機物が妨害となるため、最初に有機物の分解除去を行う。まず、①乾式分解により、土壌等は約 550°C で加熱分解処理(約 4 時間)、農作物や海産物は約 450°C で灰化(約 5 日間)する。その後、②湿式分解により、サンドバスやマイクロウェーブ分解装置を用いて、硝酸やフッ化水素酸等の酸溶液を溶媒とした分解及び目的核種の浸出を行う。これらの 2 段階の操作を通して、妨害となる有機物を分解除去し、その後の化学分離で目的核種を精製し、放射能の測定を行う。しかしながら、これらの分析では、時間がかかる上に、大量の酸溶液を用いる必要があった。そのため、酸溶液の使用制限により十分な数の試料を分析が出来ない施設もあった。また、水質汚濁防止法では、フッ素およびその化合物、硝酸化合物等の排水基準が定められており、酸溶液の使用量の削減が強く望まれている。その他、多くの酸廃液の管理・処分や化学設備の腐食及び環境への影響、分析作業者への負荷が課題となっている。

超臨界水は、圧力と温度を制御することで、種々の物質を溶解する特性がある。この超臨界流体を「溶媒」として用いることで、抽出・分離、機能性加工、材料形成といった技術に利用されている。その中でも、「超臨界水酸化反応 (SCWO)」は、環境分野で、有機物の分解に利用されており、放射性廃棄物中のイオン交換樹脂や液体シンチレーションカクテルの分解にも用いられている。

そこで本研究では、これまでの②湿式分解で用いる酸溶液の代わりに、圧力及び温度を制御することで有機物の分解が可能である「超臨界水 (若しくは亜臨界水)」を用いることで、放射能分析の効率化及び酸廃液量の削減を目指した。

2. 研究の目的

SCWO は、これまで、放射性廃棄物中の有機物の分解に利用されてきたが、数 g~数百 g の環境試料に対して超臨界水を用いて有機物分解を行った例はない。そこで本研究では、まず、環境試料中の有機物分解に適用するため、超臨界水を用いた反応の最適条件を検討した。

また、反応後の金属類については、重金属

において反応条件により析出割合が異なる報告があるものの、そのメカニズム等については未だ明白でない。また、Sr、ウラン (U) 等といった金属の存在状態等に関する報告例はない。そこで、有機物分解法の最適条件を検討することに加え、反応後の金属の状態確認を行うことを目的とした。

そこでまず、環境試料として、焼成した土壌及び灰化した海藻試料を対象に超臨界水等を用いた反応における有機物分解条件の最適化を検証し、それら条件下における金属元素 (Sr 及び U 等) の存在状態の確認を行った。

3. 研究の方法

2013年に東海村で採取した土壌を、 105°C で乾燥後、2 mm の篩でふるい分けして、2 mm 以下の土壌を用いた。安定 Sr 溶液を添加して 550°C で 4 時間加熱し、本検討用の試料とした。また、海藻は、茨城沖合で 2011 年に採取したアラメを分析試料として用いた。試料は 105°C で乾燥させ、その後 450°C で電気炉で灰化させた。灰化後、試料はミキサーを用いて均一化し、分析に用いた。

超臨界水を用いた分析法の検討には、回分式反応器 (SUS316 製管+Swagelok プラグ、内容積 6 cm^3) を用いた。均一化させた土壌試料と溶媒 (超純水) とを、回分式反応器に入れて、Ar ガスでパージした。試料量は、全量の 10 wt% とした。攪拌後、管状型電気炉で反応させ、温度 ($150^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$)、圧力、反応時間 (10 分~90 分) といった条件を変化させて、高温高压状態、亜臨界状態及び超臨界状態で反応させた。反応終了後、反応器を冷水で急冷させて、反応を停止させた。

その後、試料をガラス繊維ろ紙 (アドバンテック東洋、Glass Fiber Filters, GA-100, 24 ϕ , Advantec Toyo Kaisha, Ltd. 保留粒子径 $1.0\ \mu\text{m}$) でろ過し、残渣とろ液に分けた。また、ろ過及び残渣の洗浄には超純水または、0.5M 硝酸溶液を用いた。このろ液中の (全有機炭素量 (TOC) を有機体炭素計 (Simazu, TOC-L) で定量した。

灰試料においては、固体の試料量が反応後にどのように変化しているか、反応後の固体残渣及び溶媒の蒸発乾固後の残渣の質量を測定した。

また、ろ液試料中安定 Sr 量、U (^{238}U) 濃度をそれぞれ、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES, PerkinElmer, Inc. 製の Optima™8300) 及び誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS Agilent8800 ICP-QQQ) で定量し、それぞれの反応条件において、目的元素がどちらに存在しているか確認した。

4. 研究成果

(1) 有機物分解

① 土壌試料

焼成した試料を用いたため、超臨界水を用いた有機物分解の有効性は本研究では確認

できなかった。そのため、今後は乾燥のみさせた土壌試料を用いて有機物分解の有効性を検証していく。

② 海藻試料

溶媒中の TOC 濃度の変化を図 1 に示す。150°Cでは溶媒中の TOC 濃度は反応時間を変えてもあまり変化はなかった。250°Cでは、60分以上の反応時間で TOC 濃度の上昇が確認された。また、350°C以上の温度においては、反応時間約 30 分以降で、TOC 濃度が上昇しており、通常の硝酸浸出時の溶液中 TOC 濃度 (2 mg/L) と同程度であった。

また、反応前後における重量変化については、約 300 mg の試料は、約 3~4 割が固体のまま、残りの 5~7 割が溶媒へ移行 (溶解) していた。最初の試料量から固体分、溶媒分を差し引いた分を気体分としたが、多くの気体の割合は 0 であった。全体の傾向としては、反応温度 (圧力) が高く、反応時間が長い方が、固体分の重量はわずかながらも減少しており、有機物分がより分解され、溶媒中に溶解していることが分かった。この結果は先の溶媒中の TOC の測定結果とも一致しており、超臨界水での反応により、試料中の有機物が分解されていることが確認できた。

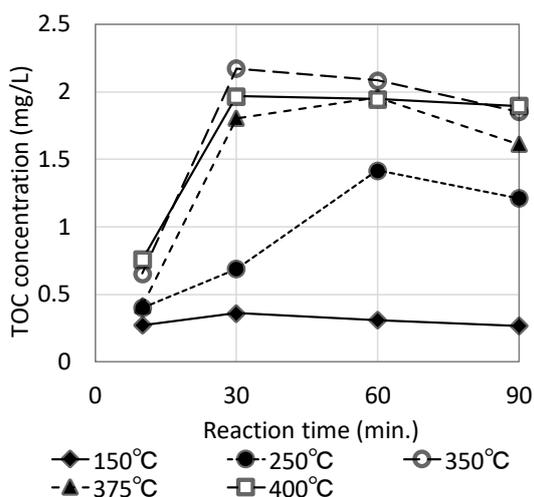


図 1 灰試料における反応時間と溶媒中 TOC 濃度

(2) 安定 Sr

① 土壌試料

本研究で用いた土壌試料中の正味の安定 Sr 濃度は、38 ppm であり、添加分を合わせると約 490 ppm であった。温度・圧力及び時間等の反応条件を変化させ、ろ過後、残渣を水で洗浄した場合には、土壌中安定 Sr 量 (添加分を含む) の約 10% が超純水中に抽出され、反応条件による違いは見られなかった。一方で、ろ過後、残渣を 0.5M 硝酸溶液で洗浄した場合には、反応温度 400°C、反応時間 30 分で、約 70% の抽出が確認できた。なお、圧力は 25~31 MPa と変化させても同様な結果が

得られた。一方、反応を行わず、硝酸で浸出ただけでは溶媒中への抽出率は約 40% であった。このことから、希硝酸での洗浄は必要なものの、超臨界水との反応により安定 Sr は抽出されやすくなることが分かった。今後は、安定 Sr の化学形態がどのように変化したか検証し、全安定 Sr が溶媒へ抽出される条件を検証していく。

② 海藻試料

本研究で用いた海藻試料中の安定 Sr 濃度は、0.44% であり、安定 Sr は添加しなかった。温度・圧力及び時間等の反応条件を変化させ、ろ過後、残渣を水で洗浄した場合には、海藻中安定 Sr はほとんど溶媒に抽出されおらず、試料中にとどまっていると考えられた。また、同じアルカリ土類金属であるカルシウム (Ca)、バリウム (Ba) や他の金属元素においても、溶媒への抽出は確認されなかった。そこで、溶媒を水から 1M 硝酸、1M 塩酸、3% 過酸化水素酸、1M 水酸化ナトリウムに変えて 250°C 及び 400°C で同様な反応を実施した。その結果溶媒の種類により溶媒への安定 Sr、Ca、Ba の抽出割合は異なっており、1M 硝酸が一番残渣の重量変化及び溶媒への溶出割合が大きかったが、反応による抽出割合の増加は確認できなかった。

(3) ²³⁸U

本研究で用いた土壌試料中の ²³⁸U 濃度は 1.2 ppm であり、温度・圧力及び時間等の反応条件を変化させ、ろ過後、残渣を水で洗浄した場合には、抽出率はいずれの条件においても 1% 未満と低かった。一方で、ろ過後、残渣を 0.5M 硝酸溶液で洗浄した場合には、反応温度 400°C、反応圧力 25 MPa、反応時間 30 分で、約 40% の抽出が確認できた。今後は、溶媒に希硝酸を用いることや触媒を添加することで、抽出率の向上を目指すとともに、超臨界水と土壌との反応メカニズムについても調査していく。なお、海藻試料についても今後調査を行う。

(4) 今後の検討

本研究では、焼成した土壌試料及び灰化した海藻試料を対象として、超臨界水を用いた有機物分解条件の最適化の検証及びそれら条件下における金属元素 (Sr 及び U 等) の存在状態の確認を行った。土壌試料については、想定していた有機物分解の有効性は確認できなかったが、安定 Sr 及び U の溶媒への抽出が確認できた。しかし、安定 Sr、U の全量が溶媒へ抽出されていないことから、今後更に条件の検討を行う必要がある。一方、灰試料については、有機物分解の有効性を確認できた。今後は、安定 Sr が存在している残渣試料を用いた分析法の検証を行うが、本研究において 1 回の実験での試料量は 0.3g とわずかなため、一連の操作方法による検出下限値も確認していく。

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 0 件)

[学会発表] (計 2 件)

- ① Mika Nagaoka, Pretreatment Technique of Environmental Sample for Radioactivity Analysis Using Supercritical Water Reaction, APSORC 17 6th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry, 2017
- ② 永岡 美佳, 超臨界流体法を用いた前処理法の高度化, 2015 日本放射化学会年会・第 59 回放射化学討論会, 2015

6. 研究組織

(1) 研究代表者

永岡 美佳 (NAGAOKA, Mika)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・バックエンド研究開発部門 核燃料サイクル工学研究所 放射線管理部・技術・技能職

研究者番号 : 60747658