

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24561022

研究課題名(和文)分光学的手法による超高濃度トリチウム水の自己放射線分解反応の研究

研究課題名(英文) Study of a self-radiolysis reaction of concentrated tritiated water by using spectroscopic technique

研究代表者

小林 かおり (Kobayashi, Kaori)

富山大学・大学院理工学研究部(理学)・准教授

研究者番号：80397166

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：水素の放射性同位体であるトリチウムは、大気中に放出されるとトリチウム水に変換されると言われている。本研究では、光路長1mの二重管型ステンレスセルを制作し、そのセル内で分光計測に必要な超高濃度トリチウム水を合成した。近赤外レーザー分光法によってトリチウム水のスペクトル情報およびを取得し、量子化学計算の結果に基づいて、その帰属を行った。2つの半導体レーザーを用いて測定した領域は波長約1.38ミクロンおよび1.45ミクロンの付近である。トリチウムの放射性に起因するトリチウム水の自己放射線分解反応について、圧力測定と合わせて、反応についても検討した。

研究成果の概要(英文)：Tritium, when it is released to air, is said to be converted to tritiated water. We prepared a 1 m stainless double-walled cell and prepared a highly concentrated tritiated water that is necessary for the spectroscopic measurement. The near-infrared laser spectroscopy technique was applied to obtain the spectral information and assigned spectral lines based on the quantum chemical calculations. Two diode lasers were used to cover the two wavelength region about 1.38 micron and 1.45 micron. Including the information of the change in pressure, self-radiolysis reaction of the tritiated water due to the tritium's radioactivity was investigated.

研究分野：分子分光学

キーワード：核融合 トリチウム 近赤外分光 トリチウム水 分子分光 物理化学 放射線

### 1. 研究開始当初の背景

国際熱核融合実験炉(ITER)をはじめとする核融合装置では放射性物質であるトリチウムの安全閉じ込めと高精度の計測が必須であり、その検出には常に高い関心がもたれている。環境中に取り込まれるトリチウムの分子種、状態、量、濃度は様々で、適材適所の計測手法が求められる。トリチウムの含まれる代表的な分子種は水素、水、メタンなどであるが、その挙動は分子種ごとに異なるため、分子種を特定して検出することは大きな意味がある。分光学的検出法は前処理が不要でインライン分析可能であり、さらに分子種、同位体種ごとに吸収する光のエネルギーが異なることを利用しているため、分子種を決定するのに最も適した手法である。また分子種の中でも特に水は生物や生物環境への影響が最も大きいと考えられ、その検出は非常に重要である。

トリチウムの検出手法は放射性を利用したものが感度の点では有利であるが、濃度が濃くなってくると数え落としがおきるため、様々な観測手法を利用することは重要である。また化学種の同定には分光法が有利である。小型の半導体レーザーを用いた近赤外レーザー分光法は将来のインライン分析への応用の可能性もありうるため、有用である。

### 2. 研究の目的

本研究では分光学的知見を活かして、軽水や重水には見られないトリチウム水特有の放射化学反応による挙動は基礎科学の観点からも重要であり、また核融合炉内の放射線化学反応を考える上でも不可欠であるため、本研究の提案であるその場で化学反応を追跡することが可能である分光学的手法による超高濃度トリチウム水の自己放射線分解反応を研究する必要がある。この研究に必要な分光データのさらなる取得とそのデータを用いたトリチウム水(HTO および T<sub>2</sub>O)の反応の解明を目指した。

### 3. 研究の方法

超高濃度トリチウム水の反応を研究するために超高濃度トリチウム水の反応追跡が安全に取り扱える二重管型セルを含めた真空システムを作成し、市販品では入手不可能な超高濃度トリチウム水を合成した。高分解能近赤外レーザー分光によって、1.38 ミクロン帯と 1.45 ミクロン帯のトリチウム水の測定を行った。圧力変化のデータも全体の反応を補完する情報を与えるものとしてモニターし分光データを合わせて自己放射線分解崩壊反応について検討を行った。

### 4. 研究成果

(1) 二重管セルの開発と超高濃度トリチウム水の合成

本研究では、トリチウム水の分光にあたって、より安全性の高いステンレス製の二重管セルの開発を行った。これはなるべく長期間、条件を変えずに測定をするために必要であった。一方で、放射線による分解でトリチウム水が失われるのを補うよう再合成できる再生器を備えることとした。トリチウム水は市販品は濃度が低く不十分であったため、放射性物質であるトリチウム水の漏れのないように、光路を確保するビューポート部分以外は全てステンレスとし、トリチウムに暴露される部分の接続は ICF フランジまたは VCR を用い、バルブはベローズバルブを使用した。VCR は Swagelok 社が供給する継ぎ手であり、真空から正圧まで適用できるものであり、トリチウム等の放射性同位元素を用いる配管の継ぎ手として一般的に用いられている。

セルは内管と外管の二重構造となっておりセルには内管と外管が一体化になった1つの部品と、外管の2つの部品の合計3つの部品を ICF フランジによってつなげる構成のものを特注制作した。

トリチウム水の量を抑えつつ光路を確保するために、内径は 1 cm とした。光路の確保にはビューポートを利用した。内管のビューポートは管に対して完全に垂直ではなく反射光を押さえるためにわずかに傾けてある。内管(ICF34)のビューポートは合成石英、外管(ICF70)のものは、コパールガラスのものを使用した。

内管及び外管それぞれにいくつかの枝管をつけ、閉鎖系でもトリチウム水を扱えるようにした。セルにその場でトリチウム水を(再)合成できるガスラインシステムを組み込み、トリチウムガスからトリチウム水の調製まで行った。これによりトリチウム水の系内での出し入れの必要が無くなり、排気を減らし、崩壊したトリチウム水を再び酸化させることも可能となった。容器については漏れのないよう十分なリークテストを行った。図1に系のブロック図を示す。

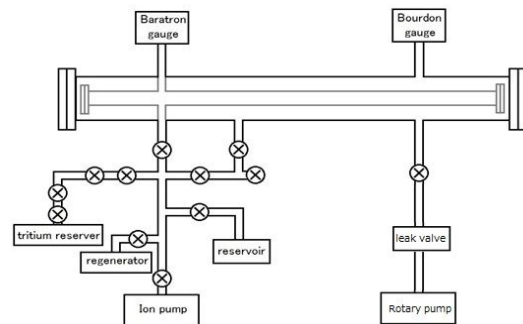


図 1 二重管セルを利用したガスラインのブロックダイヤグラム

再生器部分には酸化剤として CuO と触媒としてプラチナワイヤーをいれた。ここにトリチウムを導入し外部から加熱することでトリ

トリチウム水を調整した。トリチウム水の合成前にトリチウムの代わりに重水素を用いたコールドランを行い、重水の生成について確認済みであった。

(2) 1.38 ミクロン帯のレーザー分光  
近赤外レーザー分光法の実験の実験概略図は1.38 ミクロン帯および1.45 ミクロン帯とも共通で図2のようになっている。

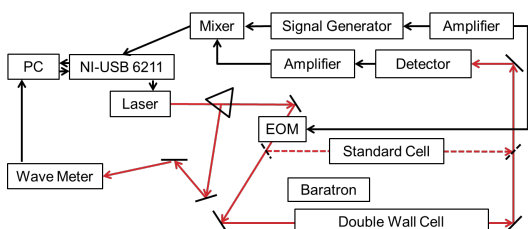


図2 近赤外レーザー分光実験概略図

得られたスペクトル中には、多くの軽水以外の遷移が観測され、3つの振動励起状態にあたる111本のトリチウム水(HTO)の遷移が量子化学計算の結果から同定された(発表論文)。図3に7181 cm<sup>-1</sup>帯の測定結果を示す。測定方法の関係で各スペクトルは一次微分波形として観測される。

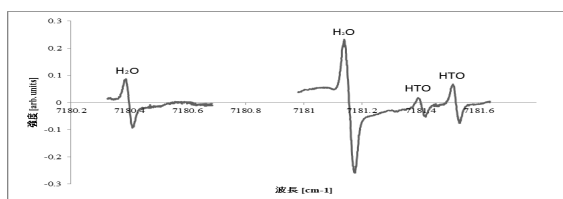


図3 トリチウム水と軽水の近赤外スペクトル例

最終的に7181-7335 cm<sup>-1</sup>の領域についての測定を行うことができた。分光学的な解析結果について、論文としてまとめる予定である。

(3)1.45 ミクロン帯のレーザー分光  
量子化学計算の結果(発表論文)から、1.38 ミクロン帯では強度の点からT<sub>2</sub>Oの測定が困難であるため、1.45 ミクロン帯での検出を目指した。6711-6940 cm<sup>-1</sup>の領域での測定から軽水、およびHTOの遷移も確認され、量子化学計算とつきあわせることで、T<sub>2</sub>Oと思われる遷移が確認された。HTOと合わせて41本、現在までに観測されている。T<sub>2</sub>Oの場合にはHTOと比較すると、高い量子数の振動励起状態にある為、量子化学計算の予想誤差も大きいと推測されること、現時点では遷移の数が少ないため、さらに測定を継続して、帰属について確認していく必要がある。

(4)トリチウム水の反応に対する知見  
1.38 ミクロン帯の実験を行っている際に、セル内の圧力変化をモニターしていたところ、時間とともに圧力が増加していくことが確認された。さらに1.45 ミクロン帯のレーザ

ー分光を行っている時点で圧力変化が1.38 ミクロン帯の測定時と比べて変化量が小さいことがわかった。HTOの信号が想定よりも弱くなっており、合成当初よりも光路中のトリチウムが減少している可能性が考えられたため、他の分子種の生成についての可能性を検討した。そこで1.45 ミクロン帯でOH、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)、メタン(CH<sub>4</sub>)、N<sub>2</sub>Oについての確認を試みた。これらの分子種の吸収線はHITRANデータベースから確認できるので、測定したところ、CO<sub>2</sub>のみが分光学的に検出できた。またトリチウム水のレーザーへの回収は通常は液体窒素を用いていたが、ドライアイス-エタノールトラップを用いて回収した場合とで、圧力が異なることがわかり、この差ができる原因としてもCO<sub>2</sub>の存在が示唆され、トリチウム水のセル中で二酸化炭素が生成されていたことがわかった。炭素の由来として、ステンレス自体に不純物として含まれる炭素、あるいは酸化剤として用いられているCuO内の不純物である炭素が考えらるが、どちらの由来であるかは現時点では不明である。水素やトリチウムはステンレスに潜り込んでいく性質を有していることもあり、両方に起因している可能性もありうる。

#### 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2件)

Michael J. Down, Jonathan Tennyson, Masanori Hara, Yuji Hatano, and Kaori Kobayashi, "Analysis of a tritium enhanced water spectrum between 7200 - 7245 cm<sup>-1</sup> using new variational calculations." *Journal of Molecular Spectroscopy*, 査読有, 289, 35-40 (2013).

DOI:10.1088/0067-0049/205/1/9

小林かおり, 榎 泰喜, 山本 拓也, 原正憲, 波多野雄治, 近赤外分光のための二重管セルシステムの開発, 水素同位体科学研究センター研究報告, 査読有, 33, 35-43 (2013).

URL: [http://www.hrc.u-toyama.ac.jp/act ion/annual/annual\\_report33-5.pdf](http://www.hrc.u-toyama.ac.jp/act ion/annual/annual_report33-5.pdf)

#### 〔学会発表〕(計4件)

齋藤萌美, 小林かおり, 原正憲, 波多野雄治, "1.45 ミクロン帯のトリチウム水の分光研究" 2014年度日本物理学会北陸支部定例学術講演会, 福井大学(福井県福井市), 2014年12月13日

Kaori Kobayashi, Hiroki Maki, Takuya Yamamoto, Masanori Hara, Yuji Hatano, and Hiroyuki Ozeki, "ANALYSIS OF 2<sub>3</sub> BAND OF HTO." *International Symposium on Molecular Spectroscopy*, 69th meeting, University of Illinois,

Urbana-Champaign (Champaign-Urbana, Illinois, USA), 2014年6月16日

小林かおり、榎 泰喜、山本 拓也、原正憲、波多野雄治、尾関博之、トリチウム水の高分解能分光のための二重管セルの作製、日本原子力学会 2014年春の年会、東京都市大学 世田谷キャンパス(東京都世田谷区)、2014年3月26日

榎 泰喜、山本 拓也、小林 かおり、原 正憲、波多野 雄治、トリチウム水の近赤外分光データの解析、第7回分子科学討論会、京都テルサ(京都府京都市南区)、2013年9月27日

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小林 かおり (KOBAYASHI Kaori)  
富山大学・大学院理工学研究部(理学)・  
准教授  
研究者番号：80397166

### (2) 研究分担者

原 正憲 (Hara Masanori)  
富山大学・水素同位体科学研究センター・  
准教授  
研究者番号：00334714

### (3) 研究分担者

尾関 博之 (OZEKI Hiroyuki)  
東邦大学・理学部・教授  
研究者番号：70260031