

富山大学水素同位体科学研究センター研究報告 33 : 35-43, 2013.

論文

近赤外分光のための二重管セルシステムの開発

小林 かおり^a, 榎 泰喜^a, 山本 拓也^a, 原 正憲^b, 波多野 雄治^b

^a 富山大学 理学部 物理学科

〒930-8555 富山市五福 3190

^d 富山大学 水素同位体科学研究センター

〒930-8555 富山市五福 3190

Development of a double-walled cell system for near-infrared spectroscopy

Kaori Kobayashi, Hiroki Maki, Takuya Yamamoto, Masanori Hara, Yuji Hatano

^a Department of Physics, Faculty of Science, University of Toyama

Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

^b Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama

Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received December 17, 2013; accepted May 23, 2014)

Abstract

Near-infrared spectroscopy has potential as a new suitable tool to detect tritiated water (HTO, T₂O). We previously carried out the initial study with a single-walled cell system and got some spectra of tritiated water vapor. Because of the radioactive nature of tritium, tritiated water was decomposed into tritium gas and oxygen by radiochemical reactions, and there was a need for a reoxidizing system and other updates to improve tritium recycling and safety issues. Therefore, we developed a new double-walled cell system and tested its basic performance. The performance of the cell was found to be appropriate for the prolonged measurement of the spectra of tritiated water vapor.

1. 緒言

トリチウムの計測は放射性物質の安全管理の観点からも非常に重要である。特に、国際熱核融合実験炉 ITER(International Thermonuclear Experimental Reactor)をはじめとする核融合装置では、大量のトリチウムを使用するため高精度の計測が不可欠である。観測されるトリチウムの化学系は様々であるうえに、測定する濃度範囲は広く、1つの手法で全てをカバーすることは困難であり、場面によって適切な計測手法が求められる。自然界に放出されたトリチウムは速やかにトリチウム水(主として HTO)に変換されると言われている。分光学的検出法は分子種、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非常に適した手法である。これまで、特にトリチウム水(HTO, T₂O)の検出手段として前処理が不要な近赤外領域の高感度・高分解能分光を行い、超高濃度のトリチウム水を合成して、基礎的な吸収データの収集を行ってきた。[1, 2]

実験を行う上での大きな問題は、トリチウム水が単にトリチウムのベータ崩壊に伴って失われるだけでなく、この崩壊に伴って、トリチウムガスと酸素への放射化学的な分解反応なども起きていると考えられ、予想以上に失われることであった。実験は安全を考慮して、トリチウム水は1日の分光測定開始時にパイレックスの窓のあるセル内に導入し、終了時には液体窒素を利用してステンレスの水だめに全て捕集してあったが、捕集しきれないガスはイオンポンプ中に排気していた。トリチウムガスへ分解すると液体窒素に捕集されなくなるため、想定以上に排気することとなった。(装置ではトリチウムガスと酸素を直接測定することはできなかったが、液体窒素に捕集されないこと、イオンポンプへの排気速度が希ガスに比べて速いことからトリチウムガスであると判断した。)これらの観測を通して、トリチウムという放射性物質特有の放射化学反応に対する興味を持つことになったが、この手法では、系からトリチウムのみを除去していくことになり、調製したトリチウム水が激しく失われる上に毎回、化学組成が異なる測定しかできないという点も問題であった。これらの諸問題を解決する手法として、再生器を備えた新しい二重管セルを用いたシステムを構築することとした。

2. 二重管セルシステムのデザイン

全体の基本概念は一重管の時と同様であり、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する。ICF は真空継ぎ手の規格であり、銅製のガスケットにエッジを食い込ませることにより気密を得る構造で、広く高真空装置に利用されている。VCR は Swagelok 社が供給する面シールを用いる継ぎ手であり、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。

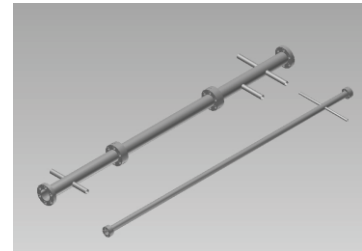


Figure 1. The design image of a double-walled cell.

内管と外管の二重構造である新型セルを製作するにあたり我々は図 1 のようなデザインを構想した。手前が内管で、奥が外管である。実際には内管と外管の図右側の 2 本の出口は共通でなければならず、製作上の困難な点であった。このためセルの製作は豊富な真空装置の設計・製造経験を持つアドキャップバキュームテクノロジー社が行った。セルには内管と外管が一体になった 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である。

光路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(浜松ホトニクス 石英厚み 1.2 mm)、外管(ICF70)のものは、コバルガラス(ティサポート ガラス厚み 3 mm)のものを使用している。近赤外分光のみ考慮すると内管外管ともにパイレックスの方が好ましいが、内管はトリチウム水を導入した後には着脱が困難となる。将来的なマイクロ波分光・テラヘルツ分光等での観測も考慮し、内管のみこれらの領域での透過性も期待できる合成石英とした。外管のビューポートは電磁波の波長によって付け替えられる構造である。

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

トリチウムガスからトリチウム水の調製まで行える装置とした。これによりトリチウム水の系内での出し入れ及び残ガス排気の必要が無くなり、崩壊したトリチウム水を再び酸化させることも可能であるため、セルを含む閉鎖系でのサイクルによりトリチウムの取扱いができ、トリチウムの排気及びトリチウム水の崩壊といったこれまでの装置の問題点を解消している。

3. リークチェックと合成及び分光のコールドラン

3.1. リークチェック

二重管セル及び周辺ガスラインのリークテストを非管理区域において約半年間かけて行った。ロータリーポンプとターボポンプのラインをセルに接続し、加圧発泡法及び He リークテスト法さらに真空放置法を用いて行った。排気されるガス種の把握には質量分析計を使用した。まずテスト対象部分の継ぎ目を一箇所ずつ加圧発泡法と He リーク法で調べ、その後真空放置法で長時間置いた場合でのセル内の圧力上昇を見るというサイクルを繰り返した。内管のビューポート部分については内管を十分に真空引きした後、外管に He を満たし真空放置法により内管に侵入した He を検知する方法と、外管は大気圧状態、内管は真空引きした状態による真空放置法で行った。質量分析計による系内の大気中の分子がバックグラウンド程度しか検出されない状態で、セル内をよく真空引きしてバルブを閉じ、その後数日放置して内外ともに顕著な圧力上昇が確認できないことで二重セル及び周辺ガスラインのリークテストとした。得られた内管のリーク量は $7.23 \times 10^{-12} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ であり、超高濃度のトリチウム水を扱える装置であることを確認した。

3.2. 重水素による合成のコールドラン

以前の一重管での測定の際には、トリチウムガスから酸化してトリチウム水を作る際には軽水素を CuO 上で約 300°Cでの加熱することによって、軽水の合成が行われた。300°Cでのトリチウムガスの酸化では、検出可能なトリチウムがステンレスを透過するが、トリチウム水の放射線分解が考慮されていなかったため、1 回のみ実施されたことになる。本実験では再酸化を行う予定であるため、より低い温度で酸化できることが透過による漏えいを防ぐ意

味でも望ましい。そこで触媒作用の期待されるプラチナを添加することで、より低い温度での可能性を検討した。

まず、トリチウムでの実験にも用いる酸化器部分に大過剰の CuO を入れ、重水素を導入し、約 300°C で 1-2 時間程度加熱すると重水ができることを質量分析器を用いて確認した。その後、生成した重水は液体窒素により水リザーバーに捕集し、セル内の水蒸気の回収が出来るか確認した。

次に CuO の触媒容器内に数 cm に切断したプラチナワイヤー((株) ニラコ 直径 0.10 mm 品番 PT-351165)を約 50 cm 分投入した。この条件で酸化した場合、約 150°C で 1 時間半ほどの加熱で重水を作ることができ、プラチナ添加による反応温度の低減の効果が確認できた。トリチウム水の合成の際にもプラチナを入れた条件を用いることとした。なお、複数回の確認実験中に酸化ができなくなった。これは CuO 表面上の酸素が不足したためと考え、酸素のみを導入して加熱したところ、再度水素を酸化できるようになった。さらに、トリチウム水が分解してトリチウムと酸素になった場合を考慮して、酸素存在下 CuO 上で酸化ができるかを重水素ガスを用いて確認したところ、重水の生成が確認された。

3.3. 大気の水の影響

我々の測定領域である近赤外領域（特に波長 1.38 ミクロン帯）には軽水の強い吸収も存在する。従って、トリチウム水の分光の際に光路中の大気中の軽水のスペクトルが出てくることになる。大気中の軽水のスペクトルはスペクトル線幅が圧力幅で非常に大きくなるため、見分けることが可能であるが、レーザー光の減衰、スペクトルのバックグラウンドの歪みなどによって、トリチウム水スペクトルの中でも特に強度が小さいものが測定しにくくなるという問題が考えられる。また、強度補正をしないと、相対強度に対する信頼性も減少する。そこで我々は光路内を N₂ で満たし、軽水の影響を極力減らす窒素置換(以下 N₂ 置換)の手法を取り入れることにした。

レーザーから検出器までの光路全体をアクリル製のボックスにより覆い、ここに液体窒素を気化させたものを導入することによって N₂ 置換した。置換された状態の判断は光路内に設

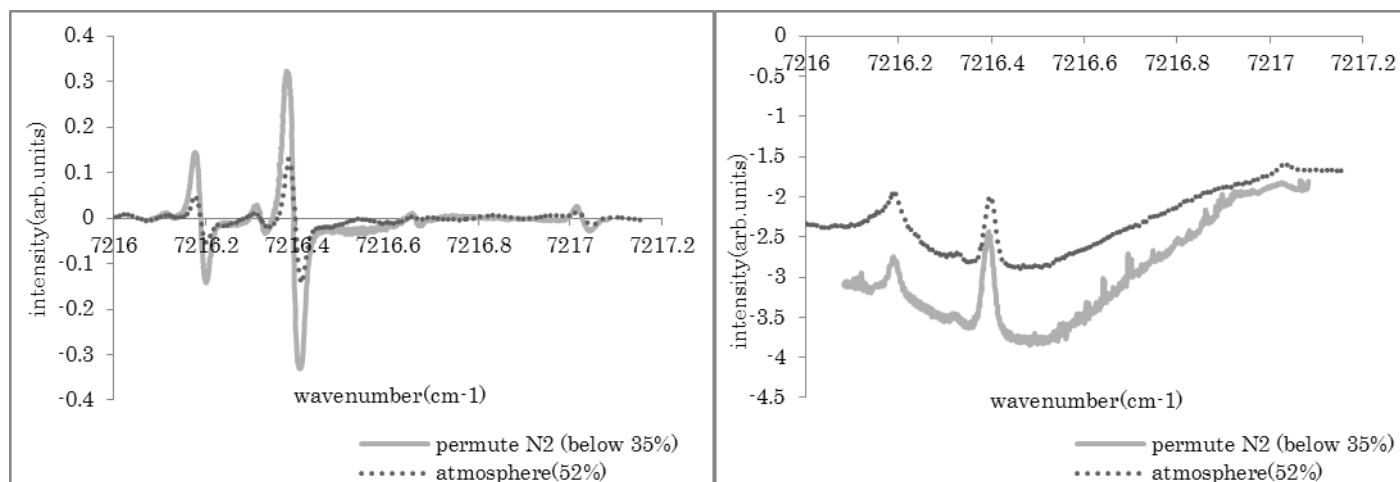


Figure 2. Comparison of measurements of sample cell placed in air and dry nitrogen environment. (Black dot: in air (humidity at 52 %) gray line : in dry nitrogen (humidity less than 35 %)) (a) FM modulation signal (b) direct absorption signal.

置した湿度計のパーセンテージによって行う。この手法による効果については過去に軽水の標準セル(1.3 kPa 光路長 10 cm)を用いて検証しており、分光時に最適な湿度としては光路内の湿度計で約 35%以下の場合が望ましいという結果を得ている。今回、二重管セルシステム下で、その効果の再評価を行った。その測定の一例として $7216\text{-}7217\text{ cm}^{-1}$ の領域のスペクトルを図 2 に載せる。大気中の測定(湿度 52%・黒波線)と N_2 置換測定(湿度 35%以下・グレー実線)を重ねて表示している。どちらでも吸収は確認できるが、特に(a)の FM 信号を見ると N_2 置換での結果の方が全体的にスペクトル強度は増しており、弱いスペクトルも確認しやすいのがわかる。(b)の直接吸収信号は光の検出で負の信号を出すため、絶対値が大きいほど検出される光が強い事を意味する。光が来ていない場合は 0 となる。これを見ると、全体として検出器は多くの光を受けており、大気のプロードなスペクトルによる吸収の影響が少なくなっていることがわかる。なお、Fig. 2(b)中の窒素置換時の測定ではレーザーがやや不安定でノイズが多くなっており、線幅の狭いノイズが観測されている。Fig. 2(a)も同時に測定したものであるが、あまりノイズの影響を受けていない。このことから軽水の影響を軽減させることに N_2 置換測定が効果的であるのがわかる。

3.4. データ積算システムの改良

実験データは PC 内の LabVIEW プログラムによって収集されている。これまでのプログ

ラムで得られたスペクトル中にはデジタルマルチメータで1ステップあたり1回の電圧読み取りでノイズが顕著であった。積算による S/N の向上のためにデジタルマルチメータから USB を利用したデータ収録(National Instruments, USB-6211)に変更し、LabVIEW 内で複数回の読み取り値を平均化することとした。

確認のため旧プログラムと調整後の新プログラムとで二重セル同波数領域での比較測定を行った。新プログラムは平均化を行うための読み取り値の回数を任意に変更することが可能であり、それを変更しながら測定を行うことで最終的に得られるスペクトルの形状からノイズの軽減の効果を比較検討した。これは今後の測定においての新プログラムを最適化することも目的としている。約 100 回程度の積算で従来と同じ測定時間でより明瞭なスペクトルを得られることが確認できた。

4. トリチウムガス(74 GBq)を用いたトリチウム水の合成

リークテスト後、二重管セルシステムを管理区域内の実験光路に設置し、排気系およびトリチウム水の合成・再酸化部と接続した。図 3 に実際に使用したシステムの概念図を示す。

二重管セルシステム用に新たなトリチウムガスを用いて超高濃度トリチウム水を準備することとした。市販のトリチウム水は軽水で大希釈されていることから我々の測定条件ではトリチウム水のスペクトル強度が不足する上に、軽水のスペクト

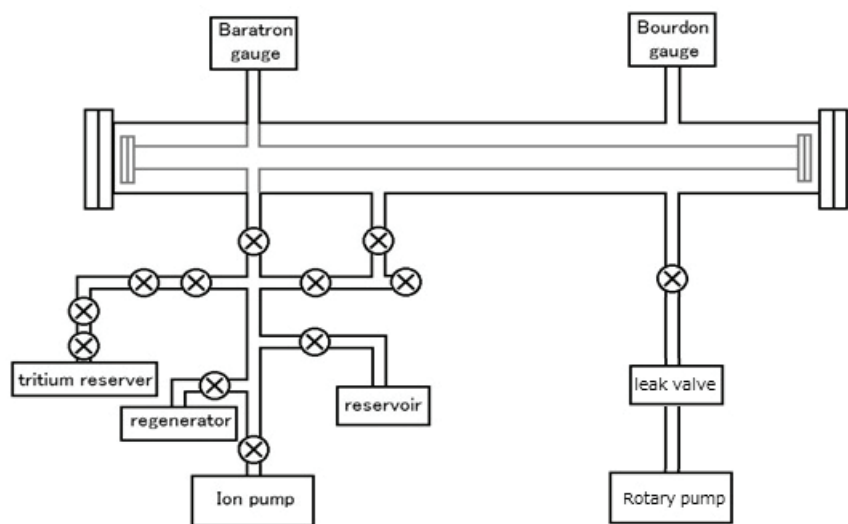


Figure 3 The block diagram of a double-walled cell system.

ルが強くなり、使用できない。我々は無担体の 74 GBq のトリチウムガスをプラチナワイヤーと

CuO 上で加熱酸化させることでトリチウム水を合成することにした。二重管セルシステムに 74 GBq のトリチウムガスが封入された容器（日本アイソトープ協会 ARC）を繋ぎ、再生器に入れた CuO と Pt を加熱し反応させることで無担体のトリチウム水の合成を行った。ここでは、Pt ワイヤはコールドランと異なり 1 m 分を加えた。実際の合成では重水素の場合と比較して反応速度が遅かったことから、250°C で約 1 時間加熱した。一方、リザーバーは液体窒素温度に冷却し、生成したトリチウム水を捕集した。セル内の圧力は加熱時間とともに減少し、最終的にほぼゼロとなった。その結果、ほぼ全ての生成したトリチウム水を液体窒素で冷却したりザーバに捕集することに成功した。トリチウム水の合成の約 1 週間(190 時間)後に再生器による再酸化を行い、再合成前の全圧と比較して 99.15%の圧力を示し、再酸化できることを確認した。

合成には純度の高いトリチウムガスを用いているが、74 GBq のトリチウムガスは約 0.7 mg 程度でしかなく、系内に残留する軽水も混入して T₂O および HTO が生成していることが考えられる。今後のスペクトル測定を通して、T₂O と HTO の比は定量的に決定される予定である。

5. 結果と考察

新たに作製した二重管セルとトリチウム水での近赤外分光実験を行った。近赤外レーザー分光システム部分は 3.4 で記述した部分を除いて参考文献 2 と同じである。Littman-Metcalf 外部共振器型半導体レーザーの帯域は同じであるが、新たな素子に交換してあり、このレーザーの帯域は約 7200-7400 cm⁻¹ である。モードホップが目立つため、現状では部分的な測定である。この帯域はトリチウム水の中でも HTO の観測が期待される領域である。[2]図 2 に既に示してあるように近赤外領域でのトリチウム水(HTO)スペクトルの獲得に成功した。2 つの量子化学計算の結果 Tomsk Database (<http://spectra.iao.ru/>)及び参考文献 2 の supplemental data を参照し暫定的に帰属を行っている。帰属については今後、詳細について検討する必要がある。また、T₂O スペクトルの吸収が強いと期待される 6800-7200 cm⁻¹ での測定に向けて新しいレーザーでの測定準備を進めている。

6. まとめ

新しく再生器を備えた二重管セルシステムを開発し、74 GBq のトリチウムガスを酸化して超高濃度トリチウム水を準備した。近赤外レーザー分光法を用いてトリチウム水(HTO)のスペクトルを確認した。今後、より広範囲な測定を進め、 T_2O の分光や化学反応についても研究を進める予定である。

謝辞

本研究は科学研究費補助金(18760635, 20049002, 24561022) および富山大学水素同位体科学研究センター共同開発研究費の助成を受けて行ったのでここに感謝する。

参考文献

- (1) K. Kobayashi, T. Enokida, D. Iio, Y. Yamada, M. Hara, and Y. Hatano, *Fusion Science & Technology*, **60(3)** (2011) 941-943.
- (2) M. J. Down, J. Tennyson, M. Hara, Y. Hatano, and K. Kobayashi, *Journal of Molecular Spectroscopy*, **289** (2013) 35-40.