



小特集 トリチウムの挙動を知る

7. 極低濃度および高濃度トリチウム量を知る

百島 則幸, 林 巧¹⁾

九州大学アイソトープ総合センター, ¹⁾ 日本原子力研究開発機構核融合研究開発部門

(原稿提出日: 2008年9月19日)

極低濃度のトリチウム測定は, 一般環境試料に対して行われており, ここでは低バックグラウンド液体シンチレーション計測法と環境試料の前処理法および近年注目を集めている質量分析法について解説する. 極高濃度のトリチウム計測・計量については, 最も大量に管理するトリチウム貯蔵設備での計量手法を取り上げ, ITERの標準設計にも採用されている通気式熱量計量方式に焦点をあてて, $\pm 1\%$ 程度の精度で計量管理できうる開発の現状を解説する.

Keywords:

environmental tritium, liquid scintillation counting, low level measurement, tritium storage bed, calorimetry, ITER

7.1 極低濃度トリチウム分布量を知る

トリチウムを環境へ放出している原子力発電所や核燃料再処理施設の近傍を除けば, 環境中のトリチウム濃度は低く, 極低濃度トリチウム測定が必要である. 一般環境に存在しているトリチウムを測定する場合のポイントは次の2つである. トリチウムは水素の同位体であり様々な化学形で環境試料中に存在しているので, 環境試料からトリチウムを予め回収しなければいけない. 多くの場合, トリチウム(水素)をトリチウム水(水)として回収する前処理法が採用されている. そして, 低バックグラウンド測定装置や低濃度測定手法を用いて測定される. 環境トリチウムの測定では, 低濃度測定に対応した低バックグラウンドの液体シンチレーションカウンター(LSC)が一般的に使用されているので, 環境試料中のトリチウムを水として回収する前処理法は都合がよい方法といえる. 液体シンチレーション測定法の一般的な部分についてはここでは触れないが, 低濃度トリチウム測定において配慮すべき点と水試料中のトリチウムを濃縮する電解濃縮法について紹介する. そして, トリチウムを水として回収する前処理法を用いたいくつかの環境試料について紹介する. 原子力発電所等の周辺環境のトリチウムモニタリングのマニュアルには, 試料採取, 前処理, 測定法などが記載されているので参考にされたい[1].

7.1.1 低バックグラウンド LSC による低濃度トリチウム測定

いくつかのメーカーからバックグラウンドを下げる工夫を施した低バックグラウンド仕様の LSC が市販されている. これらの LSC には, 例えば, アロカ LSC-LB5[2], パーキンエルマージャパン Tri-Carb 3180TR/SL や 1220 Quantulus [3]がある. これらの LSC を用いて環境トリチウム測定を行う場合でも, 以下の点に配慮を払うことが必要である.

i) 試料調製には低バックグラウンド測定用のシンチレータを使用する. シンチレータは有機溶媒, 蛍光物質, 乳化剤などを混合して調製されたものであるが, 極低濃度トリチウム測定用のシンチレータは放射能が低い試薬や原料を用いて調製されている. 極低濃度トリチウム測定では, 炭素-14の β 線スペクトルの低エネルギー部分(トリチウムとの重複)からの寄与が無視できないことから, 炭素-14を含まないシンチレータの使用が望ましい. また, 化学発光の寄与を抑えて, 長時間測定においても安定した計数値を与えるシンチレータでなければならない.

ii) バックグラウンドの低い測定バイアルを使用する. 一般的にはテフロン製の 100 ml や 20 ml のボトルが使用されるが, 低バックグラウンド LSC 専用のバイアルも市販されている. 空気中のラドンの子孫核種がバイアル外壁に吸着してバックグラウンドを上げる場合もあるので, LSC が設置してある部屋の換気にも注意を払う.

iii) 無トリチウム水を用いてバックグラウンド試料を調製する. トリチウムは半減期が 12.3 年なので, 深層地下水や深層海水など十分に時間が経過した水を無トリチウム水として利用できる. 本当に無トリチウム水であるかどうかの判別は次に述べる電解濃縮によりトリチウム濃縮を行って調べるしか方法がない.

7.1.2 水の電気分解によるトリチウム濃縮

(1)原理

水試料のトリチウム濃縮は電気分解により行うことができる. 水を電気分解すると水素ガスと酸素ガスに分かれるが, このとき H, D, T が水素ガスになる反応速度の大きさは $H > D > T$ の順である[4]. したがって, 電気分解で発生する水素ガスはもとの水試料より H に富むことになる. 電気分解が進むにつれ残っている試料水中のトリチウム濃度は増加していく. 電気分解における H と T の反応速

度を k_H と k_T とすると、 k_H/k_T は分離係数 β として定義される。元の試料水のトリチウム濃度 T_i と濃縮後の試料水のトリチウム濃度 T_f の比(T_f/T_i)がトリチウム濃縮率になるが、トリチウム濃縮率は濃縮前の試料水体積 V_i と濃縮後の体積 V_f と次の関係にある。

$$\frac{V_f}{V_i} = \left(\frac{T_i \cdot V_i}{T_f \cdot V_f} \right)^\beta \quad (1)$$

トリチウム濃縮装置の分離係数をあらかじめ求めておけば、濃縮前後の試料水体積、濃縮後の試料水のトリチウム濃度と(1)式から元の試料水のトリチウム濃度を求めることができる。

(2)トリチウム濃縮装置

水の電気分解では試料水をアルカリ溶液にして行う方法与イオン交換膜を用いる方法がある[1]。試料水に多量のイオンが溶存している場合は、電気分解を行う前にイオンを除去する。特に、海水や地下水は溶存イオンが多いので必ず除去が必要となる。溶存イオンの除去は、一般的には蒸留で行われるが、蒸留後の水と元の試料水の同位体分別を避けるために全量を完全に蒸留することが必要となる。また、試料水が蒸留中に大気中水分により汚染されないように注意する。

水試料をアルカリ溶液にして行う電気分解装置の例を図1に示す。溶存イオンを除いた試料水に過酸化ナトリウムを加えアルカリ溶液としてガラス製の電解セルに入れる。電極には鉄やニッケルが使用されるが、高い分離係数を与える陰極(例えば純鉄)を使用すると効率的にトリチウム濃縮が行なえる。電解セルの電極を直列につなぐことで一度に多数の試料水を電気分解することができる。電気分解が一定の電流密度で進むように、電極全体が常に試料水に浸っているような電解セルの構造や、水面下の電極の面積に応じて電流を制御することが行われる。電解セルを冷却槽に浸し、低温で電気分解を行い試料水の蒸発損失を抑える。電気分解で発生したガスは電解セルに設けた排気口からホースで室外に捨てる。分離係数は電極の材質、電極の前処理法、電解温度などの条件で変わるので、既知濃度のトリチウム水を含む電解セルを試料水と同時に電解して分離係数を決定する。電解後の試料水は塩化鉛などの試

薬を加えてアルカリを中和してから蒸留して回収する。500 mlの水試料を純鉄の陰極で50 mlまで電解したとき、トリチウム濃縮率9と分離係数18が報告されている[5]。

イオン交換膜を用いる方法は、試料水を中性溶液のまま電気分解できるのが特徴である。また、水素ガスと酸素ガスを別々に排気できるので安全性が高い。市販されているトリチウム濃縮装置を図2に示す。電極は、フッ素系強酸型イオン樹脂で作られたイオン交換膜が空孔を有するチタン製の陽極とステンレス製の陰極で挟まれた構造になっている。水素イオンがイオン交換膜を通過することで、電解電流が確保され電気分解が進行する。試料水タンクの上部の冷却器を通して水素ガスと酸素ガスを排気するようになっているので試料水の蒸発損失を下げることができる。濃縮後の試料水は電極下部に設けられた回収口から取り出すようになっているが、電極の構造上すべての水を取り出すことができない。一部の水はイオン交換膜部分に保持される。したがって、(1)式でトリチウム濃縮率を決めるために必要な濃縮後の体積を正確に求めることができない。保持されている水量の決定は次の方法で行うことができる。トリチウム水を試料水タンクに入れ、保持されている水とトリチウム水が混合するように短時間電気分解を行ってから水を回収口から取り出す。次に一定量の無トリチウム水を試料水タンクに入れ、トリチウム水の場合と同じ操作を行い保持されているトリチウム水と無トリチウム水を混合してから水を取り出す。二回目の操作で使用した無トリチウム水の体積とそれぞれの回収水のトリチウム濃度から保持されている水の量を計算により求めることができる。1000 mlの水試料を60 mlまで電解したとき、トリチウム濃縮率8.4、分離係数6.2が報告されている[6]。

7.1.3 環境試料からトリチウムを水として回収する方法

環境試料には海水、地下水、雨、河川水、湖水などの多くの水試料がある。過去の核実験に由来するトリチウムを含む地下水の中には、低バックグラウンド仕様のLSCで直接測定できる場合もあるが、陸水や雨では電気分解でトリチウム濃縮を行わなければ検出できないレベルまで環境中

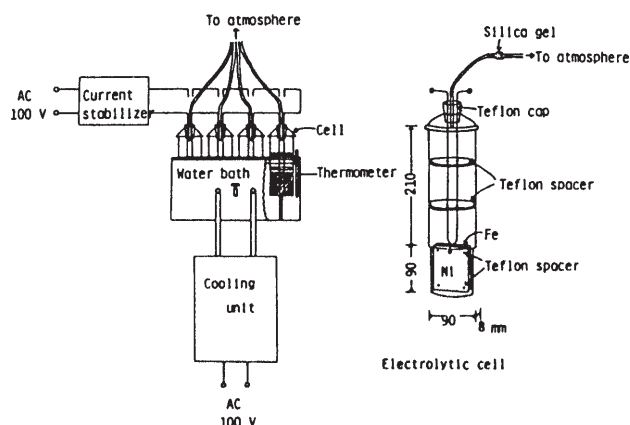


図1 アルカリ溶液を使用するトリチウム濃縮装置の例[5]。

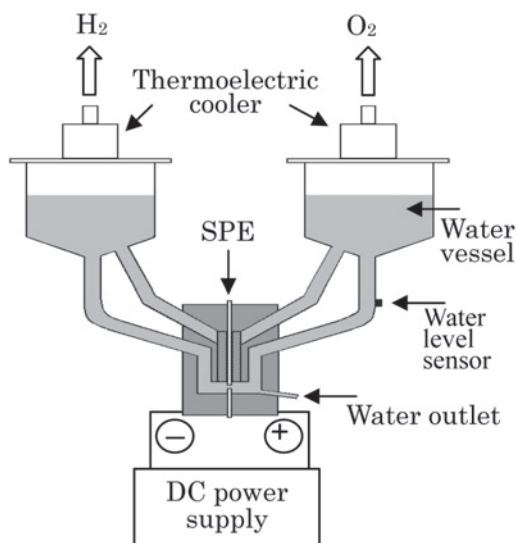


図2 イオン交換膜を使用するトリチウム濃縮装置の例[6]。

のトリチウム濃度は減少している。

動植物や土壌などに含まれている水分は、試料を加熱して水蒸気として取り出しドライアイスなどの冷媒で冷却したトラップに回収する。試料を過熱する代わりに真空凍結乾燥法で回収することも行われている。真空凍結乾燥法では加熱による試料の変性を避けることができる。回収した水分には、低沸点の有機物が含まれていることが多いので、過マンガン酸カリウムなどの酸化性の試薬を加えて蒸留して有機物を分解除去する。分解除去が不十分であると不純物によるケミルミネッセンスや不純物中の炭素-14による計数値の増加が起こるので注意が必要である。乾燥した動植物や土壌中の有機物からトリチウムを回収するためには試料を燃焼する[7,8]。燃焼装置の一例を図3に示す。石英管に乾燥試料を入れ酸素を流しながら、石英管を外側から過熱して燃焼させ、生成した水蒸気を冷却トラップに回収する。燃焼ガスは白金触媒や酸化銅を通してできるだけ燃やすようにするが、完全に燃焼させることは難しく回収した水はにごりや臭いなどがあることが多い。回収水中の不純物は前述の方法により分解除去する。植物試料を燃焼した場合、乾燥重量の半分ぐらいの水を得ることができる。

空気中の水分は簡便には除湿機で回収することができる。空気をポンプで引いてモレキュラーシーブに吸着させる方法や冷却トラップで回収する方法も行われる。モレキュラーシーブに水蒸気を回収する方法の利点は、十分に乾燥したモレキュラーシーブが非常に低い露点を与えるのでほとんど全部の水蒸気を回収できることである。モレキュラーシーブに吸着している水は、モレキュラーシーブを加熱して窒素ガスを流して冷却トラップで回収する。空気中の水素やメタンに含まれるトリチウムの回収には、白金触媒やパラジウム触媒に空気を通して水素やメタンを水に変換してモレキュラーシーブに吸着させる方法が取られている[9]。

7.1.4 質量分析装置によるトリチウム測定

トリチウムの放射能を測定する代わりに放射壊変で生成したヘリウム-3を質量分析装置で分析する方法の研究が進められている[10,11]。この方法は、密閉容器中に試料を一定期間保存して得られるヘリウム-3を分析するため、トリチウムを水に変化する必要がないことが大きな利点である。しかも、質量分析装置の検出感度は高いので極低濃度の測定が可能である。ただし、低トリチウム濃度の試料を分析するためには、長時間にわたり試料を密閉保持する必要がある迅速な測定はできない。試料の保存容器はヘリウムが透過しない材料で作る必要があり、質量分析装置への

導入ラインなど付随した設備も必要である。試料のヘリウム-3測定においては、空気中ヘリウムの寄与を完全に除くことはできないので、空気を測定して得られるヘリウム-3とヘリウム-4の比から補正が行われる。

7.2 高濃度トリチウム量を知る

7.2.1 背景と計量手法の分類

核融合炉の燃料であるトリチウムは、前述のように水素の放射性同位体で、最大 18 keV の β 線を放出し、約 12.33 年(半減期)で半分が ${}^3\text{He}$ に壊変するもので、一般に金属水素化物として安定貯蔵される。核融合施設のトリチウム保有量は、ITERで3~4 kg[12]、DEMO炉では燃料備蓄の考え方によるが15 kg程度(100万 kWe相当出力で1ヶ月の燃料備蓄)[13]と想定されており、燃料の安定供給および放射性物質の安全取り扱いの観点から、定期的に計量管理することが必要不可欠となる。

一般にガスの計量管理は容量法(圧力、容積、温度、組成の計測)を用いて精度よく実施されるが、水素化物として保管するトリチウムでは、事前に貯蔵ベッドを昇温し、放射性物質であるトリチウムを解離放出させて大型の計量タンクに大量移送する必要がある、ベッド内への残留分が計測できないなど、操作安全上および計量管理上の課題がある。一方、崩壊熱計測(0.324 W/g-T)による熱量法は、トリチウムの解離操作は必要なく安全に計量でき、特にトリチウム輸送直後の出入り管理等には大変有効である。しかしながら、市販のカロリメータでは、特別な断熱容器内にベッドを収納する必要がある、トリチウムを貯蔵ベッドに移送して使用開始後の計量管理においては、その都度、貯蔵ベッドを燃料ラインから着脱する必要がある、煩雑である。

近年、上記の課題を解決するため、インライン(インベッド)熱量計量法が提案され、実用化されつつある。本方式は、トリチウム化物一次容器の温度を直接計測する方式[14]と、一次容器内等にヘリウム等の不活性ガスを循環し、入口出口の循環ガスの温度上昇を計測する通気方式[15-17,18]に大別される。前者は、トリチウムの崩壊熱をもつばらベッド容器への放熱に任せ、熱平衡にある一次容器の温度測定により計量するもので、簡便であるが、昇降温を繰り返す必要のある一次容器において、その表面の輻射率の経時変化に計量精度が直接依存するため、頻繁に校正を行う必要がある。後者では、崩壊熱は主にヘリウム等循環ガスにより回収されるため、輻射率の経時変化の影響は小さいが、一次容器の構造が複雑になり得る。それぞれに得失があるが、安全上は、循環ガスにより崩壊熱を常時回収・除去できる通気式の方が好ましく、原子力機構ではITERのタスクを得て、通気式熱量計量方式トリチウム貯蔵ベッドを開発してきた[15]。この実績に基づき、現在ITERの標準設計に本方式の計量手法が採用されており[19-20]、次項では、トリチウム貯蔵ベッドの付帯機能としての通気式熱量計量方式に焦点を絞り、その基本構成、計量手順(補正・校正)、精度、感度、安定性などについて整理する。

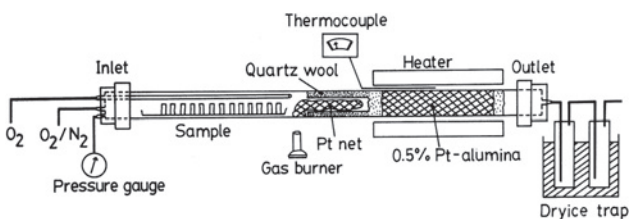


図3 燃焼装置の例[7]。

7.2.2 通気式熱量計量方式トリチウム貯蔵ベッド

(1)基本構成と計量手順

図4に通気式熱量計量方式による計量機能をもつトリチウム化物ベッドの概念系統図の1例を示す。この例は、トリチウム化物の一次容器内に二次配管を配置し、循環するHeガスのベッド出入り口の温度差を計測して、校正曲線から貯蔵トリチウム量を評価するもので、他にも一次容器の外側断熱層内をHeで循環する方式[20]や一次容器内を直接Heで循環する方式もあるが、それぞれ感度や循環Heのトリチウム汚染などの課題がある。図5に、図4の系統を採用した、25 g-T貯蔵用ジルコニウムコバルト (ZrCo) ベッド (ITER用: 70 g-T貯蔵[21]の約1/3~1/2規模) の写真を示す。本ベッドでは最大8 W程度の崩壊熱が発生するが、図6の校正曲線 (崩壊熱模擬ヒータおよび実トリチウム貯蔵) に示すように、二次配管に4 L/分程度のHe (循環He圧力80 kPa)を循環することで、70%以上の崩壊熱を回収でき、出入り口温度差として、最大100℃程度を計測できる[15]。なお、ベッド出口温度は、ベッド設置区画内の気温変動に大きく影響し得ることから、循環Heガスのベッド入口温度を35℃に固定し、予め未貯蔵時のベッド出口温度の室温変動影響を把握することで、計測期間の平均室温から補正できるようにしている。

(2)計量感度と精度

本手法における計量感度は、温度センサ (測温抵抗体) の計測誤差 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ に依存しており、単純に2センサの誤差の和を指標とすると、上記計測条件では約 $\pm 50\text{ mg}$ 程度となる。ただし、少量貯蔵時には、He循環流量を減らせば出入り口温度差は大きくなり、専用の室温補正および校正曲線が必要となるが、感度は向上する。一般に、貯蔵容量が大きくなると感度は向上するが、最大貯蔵時の一次容器温度を十分低い平衡圧程度 (200℃以下) に抑えるべきであり、限界がある。

計量精度は、繰り返し計測データの標準偏差 (σ) から評価すると、最大貯蔵時で約 $\pm 70\text{ mg}$ 程度であり、 2σ でも貯蔵容量に対し1%以下の精度で計量が可能であると評価で

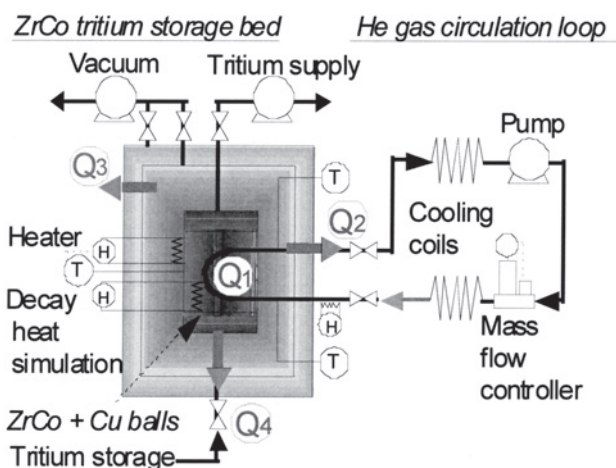


図4 通気式熱量計量方式ジルコニウムコバルトリチウム貯蔵ベッドの概念系統図。

きている[15]。なお、通常、流量計や圧力計は1%程度の誤差を有するが、本手法の場合、絶対値の誤差が問題ではなく、校正曲線取得時を含め、相対的に如何に安定した圧力・流量条件が得られるかが重要である。このため、崩壊 ^3He の一次容器内への蓄積を考慮し、計測時の一次容器内圧力は100 Paに調整するとともに、外側の真空断熱槽はオイルフリー真空ポンプで常時排気 ($< 0.1\text{ Pa}$) する。また、ベッド周りの気温は一定であることが望ましいが、一般的な管理区域の1日の周期的室温変動 ($7\sim 8^\circ\text{C}$) については、24時間計測で上述の補正をする限り、 $\pm 1\%$ の精度範囲内で計量可能であった。なお、計測時間を16時間、8

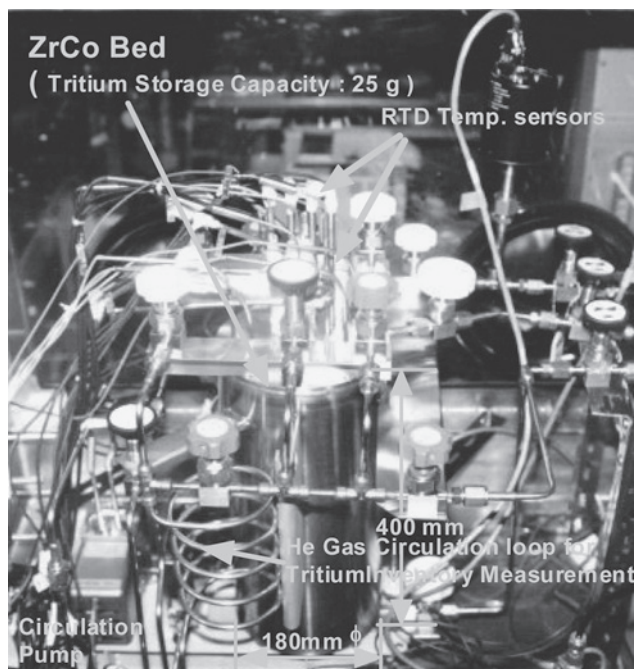


図5 通気式熱量計量方式ジルコニウムコバルトリチウム貯蔵ベッドの写真。

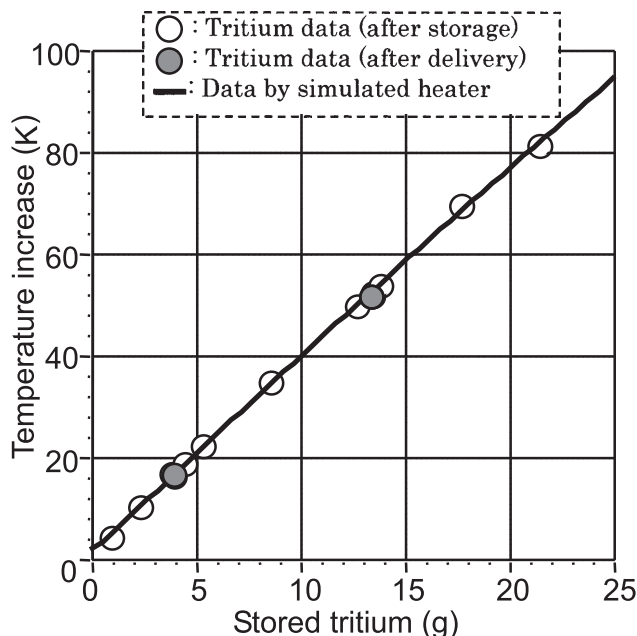


図6 通気式熱量計量方式ジルコニウムコバルトリチウム貯蔵ベッドにおけるトリチウム計量のための校正曲線。

時間に短くすると、主として外気温補正誤差の問題から、計量精度は2%、3%と低下していくが[17]、特別に十分な室温制御が可能であれば精度は維持可能と考える。

(3)計量特性の長期安定性

繰り返し吸収・放出等による輻射率の変化については、まだ100回に満たない程度ではあるが特に問題は見られていない。一方で、崩壊 ^3He の蓄積による水素化物の物性変化の影響も考えたが、上述の一次容器内圧力の調整が必要であること以外には、計量上の問題は見られていない。特に、貯蔵初期はほとんどの ^3He がトリチウム化合物中に捕捉されているが(>97%)、母金属と ^3He のモル比が上昇すると(例えば $^3\text{He}/\text{ZrCo}>0.2$)母金属内での ^3He を内包する閉空孔が成長して粒界等に達し、急激に気相放出が始まるため注意を要する[15, 22]。

その他、循環Heガスはその純度を保つため、定期的に変換する必要がある。温度、圧力、流量センサについては、使用後約10年を経ても、計器のゼロ点調整以外に大きな問題は感じない。

7.2.3 今後の課題

本節では高濃度のトリチウムの計量管理として最も重要なトリチウム貯蔵ベッドの計量手法を中心にその開発の現状を述べ、貯蔵ベッドに回収すれば、大きな労力を割くことなく安全に、24時間で1%程度の精度で計量し得ることを示した。しかし、ITERおよびその後のDEMO炉等を考えた場合、燃料の一時的燃焼率は最大でも数%以下と考えられ、ほとんどの燃料を循環して再利用することから、連続的なトリチウム燃料の流れを精度良く計量することも効率的な運転管理上は必要不可欠である。基本的には容量法を適用することになるが、運転条件での圧力、温度計測の安定性、流量計測や組成の実時間分析などの精度の向上が課題である。ITERでは気相トリチウム組成分析用としてマイクロガスクロマトグラフ法等が採用されているが[23]、安定した水素同位体組成分析には分離カラムを含め今後の進展が期待される[24]。なお、水素同位体組成の実時間分析には、レーザーラマン法の適用も検討されたが[16]、水素同位体ガス以外の存在や感度、コスト等の問題を含め、今後の課題である。

参考文献

- [1] 文部科学省：トリチウム分析法，放射能測定シリーズ9（日本分析センター，2002）。
- [2] <http://www.aloka.co.jp/>
- [3] <http://www.perkinelmer.co.jp/index.html>
- [4] C.B. Taylor, Appl. Radiat. Isot. **45**, 683 (1994).
- [5] T. Kaji, N. Momoshima, Y. Nakamura and Y. Takashima, Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., Ser. C **14**, 269 (1984).
- [6] N. Momoshima, Y. Nagao and T. Toyoshima, Fusion Sci. Tech. **48**, 520 (2005).
- [7] Y. Takashima, N. Momoshima, M. Inoue and Y. Nakamura, Appl. Radiat. Isot. **38**, 255 (1987).
- [8] F. Pointurier, N. Baglan, G. Alanic, Appl. Radiat. Isot. **61**, 293 (2004).
- [9] T. Uda, T. Sugiyama, M. Tanaka, K. Munakata and N. Momoshima, Fusion Sci. Tech. **81**, 1385 (2006).
- [10] X. Hou and P. Roos, Anal. Chim. Acta **608**, 105 (2008).
- [11] 柿内秀樹，長谷川英尚，一戸孝暁，久松俊一：第50回放射化学討論会要旨集 2A03 (2006).
- [12] ITER TECHNICAL BASIS, ITER EDA document series 24, IAEA, Vienna (2002).
- [13] M. Nishi, T. Yamanishi, T. Hayashi *et al.*, Fusion Eng. Des. **81**, 745 (2006).
- [14] J.E. Nasise, C.R. Walthers and R.W. Baisinger, Fusion Technol. **28**, 1055 (1995).
- [15] T. Hayashi, T. Suzuki, M. Yamada *et al.*, Fusion Sci. Technol. **48**, 317 (2005).
- [16] S. Ohira, T. Hayashi, H. Nakamura *et al.*, Nucl. Fusion, **40**, 519 (2000).
- [17] T. Hayashi, T. Suzuki, S. Konishi *et al.*, Fusion Sci. Technol. **41**, 801 (2002).
- [18] J.E. Klein, Fusion Sci. Technol. **41**, 542 (2002).
- [19] R. Laesser, L. Dorr, M. Glugla *et al.*, Fusion Sci. Technol. **41**, 854 (2002).
- [20] E.S. Lee, S. Cho, M.Y. Ahn *et al.*, to be published in Fusion Eng. Des. (2008).
- [21] M. Glugla, Head of ITER Tritium Plant Group, private communication, (Feb.2008).
- [22] T. Hayashi, T. Suzuki, M. Yamada *et al.*, in press, Fusion Eng. Des. **83**, 1429 (2008).
- [23] R. Laesser, M. Glugla, P. Schuster *et al.*, Fusion Sci. and Technol. **41**, 520 (2002).
- [24] Y. Kawamura, Y. Onishi, K. Okuno *et al.*, to be published in Fusion Eng. Des., (2008).