



小特集 トリチウム分離・濃縮技術

4. 環境分析のためのトリチウム電解濃縮

4. Electrolytic Enrichment Technique of Tritium in Water for Environmental Analysis

柿内秀樹

KAKIUCHI Hideki

公益財団法人環境科学技術研究所環境影響研究部

(原稿受付：2015年8月7日)

トリチウムは低エネルギーの β 線を放出する水素の放射性同位体であり、液体シンチレーションカウンターで測定を行う。しかし降水や海水等の水試料は、トリチウム濃度が低く、そのままでは測定できないため、水を電気分解してトリチウムの濃縮を行う。環境試料中トリチウムの電解濃縮の手法について解説する。

Keywords:

environmental tritium, liquid scintillation counting (LSC), electrolytic enrichment

4.1 はじめに

環境中のトリチウムには天然に生成するトリチウムと人工的に生成したトリチウムが存在する。天然に生成するトリチウムは大気上層において、宇宙線起源の陽子や中性子と大気中の窒素原子や酸素原子との核反応により、常に生成されている[1]。そのうち99%は水として空気中の水蒸気、雨水、海水中に存在して自然界を循環している。このように環境中のトリチウム濃度は放射壊変による減衰と、大気上層からの供給がつりあって定常状態となっていた。しかし1950-60年代に行われた大気圏核実験により降水中トリチウム濃度が増加し、1963~1964年のピーク時には定常レベルの100倍を越える値が観測された[2]。1963年の核実験禁止条約以降、降水中トリチウム濃度は年々減少した。核実験由来のトリチウムは、水循環に伴い多くは海に移行するが、海には大量の水が存在するので、核実験由来のトリチウムが海に移行しても濃度の増加はわずかである。またトリチウムの壊変による減衰と海の希釈効果のため現在の日本における降水中トリチウム濃度はほぼ定常状態となり年平均で約 0.4 Bq L^{-1} まで下がっている[2]。一方、地下水に涵養されたトリチウムはその滞留時間がトリチウムの半減期よりきわめて長い場合、放射壊変によりトリチウムはなくなってしまう。大気中核実験が開始される以前の天然レベルの降水のトリチウム濃度、例えば日本における環境トリチウム濃度は、1953年に神戸の降水試料において 0.77 Bq L^{-1} との報告値がある[3]。この当時の降水が地下水として涵養された場合、その濃度はトリチウムの半減期にしたがって減衰し、2015年には約 0.02 Bq L^{-1} と見積られる。この核実験開始以前の降水が涵養された地下水のトリチウム濃度を定量するにはこの値程度まで測定で

きる必要がある。

4.2 トリチウム測定

トリチウムは低エネルギーの β 線を放出する核種であるため、液体シンチレーションカウンターで測定を行う。液体シンチレーションカウンターは、蛍光試薬と界面活性剤を溶かした有機溶媒（液体シンチレータ）に試料水を混合し、放射線の作用で発生した蛍光を光電子増倍管で計測するものである。

トリチウム濃度を測定する対象として河川水、湖水、雨水、海水等があり、これらの水試料に溶存している不純物を蒸留して除き、液体シンチレータと混合後測定を行う。

環境試料を測定するには低バックグラウンドタイプの液体シンチレーションカウンターを用いるが、代表的な機種に、Quantulus 1220 (PerkinElmer) や LSC-LB7 (Hitachi-Aloka) 等が挙げられる。Quantulus 1220 では容量として20 mLの測定容器まで使用でき、LSC-LB7では最大145 mL容量の容器 (Polyvial 145 SLD, Zinsser Analytic) を用いた測定が可能である。

Quantulus 1220の検出下限値は水試料10 mLを1:1の割合で液体シンチレータと混合して、1000分計測した場合 0.6 Bq L^{-1} であり、同様にLSC-LB7では供試料50 mL、計測時間1000分に対し 0.3 Bq L^{-1} と報告がある[2]。これらの濃度レベルは原子力施設稼働に伴う環境影響を把握するには十分な感度であるが、地下水、沿岸海水、及び夏季の降水試料等の低トリチウム濃度を示す試料では検出下限を下回る[4,5]。そのような低トリチウム濃度を定量するためには、トリチウムの濃縮操作が必要であり、そのために行う電解濃縮について以下に紹介する。

4.3 トリチウムを含む水の電気分解

4.3.1 原理

図1に電極上での水素発生メカニズムを示す[6]. 電極表面に付いた水素イオン(オキシニウムイオン: H_3O^+)が電子を受けて吸着水素原子 H_{ad} になる(Volmer反応).



この H_{ad} が結合して水素分子になる. その経路は次の2つが考えられている. ひとつは別の H_3O^+ が一電子還元を受けると同時に, 先に吸着していた H_{ad} と結合する経路(b)である(Heyrovsky反応). もうひとつは2個の H_{ad} が電極表面で結合する経路(b')である(Tafel反応). それぞれVolmer-Heyrovsky反応(V-H反応), Volmer-Tafel反応(V-T反応)と呼ばれる. Tafel反応は近接する二原子水素化物間の反応である同位体効果が小さく, 経路(a)→(b')のV-T反応ではTafel反応が支配的となる[7]. これに対しHeyrovsky反応では同位体効果があり, 経路(a)→(b)のV-H反応ではそれぞれの効果が相乗されると考えられる[7]. どちらの経路になるかは電極素材と水素の結合の強さで変わると考えられている.

水を電気分解すると以上のような反応を通して水素ガスと酸素ガスが生成されるが, 水素ガスになる際の反応速度は $H(^1H) > D(^2H) > T(^3H)$ の順に, 軽い水素ほど早く電気分解が進み, 試料水に残存する試料中に含まれるトリチウムの量は多くなっていく. すなわち水を電気分解すると, トリチウム水は分解されにくいので水中に濃縮される. この現象を利用したものが電気濃縮法である.

水を電気分解したときの軽水素Hの反応速度定数 k_H と重水素Dの反応速度定数 k_D の比 k_H/k_D , およびトリチウムTの反応速度定数 k_T との比 k_H/k_T をその同位体の分離係数 α および β と呼び, この値を用いて電解前のトリチウム濃度を求めることができる[8].

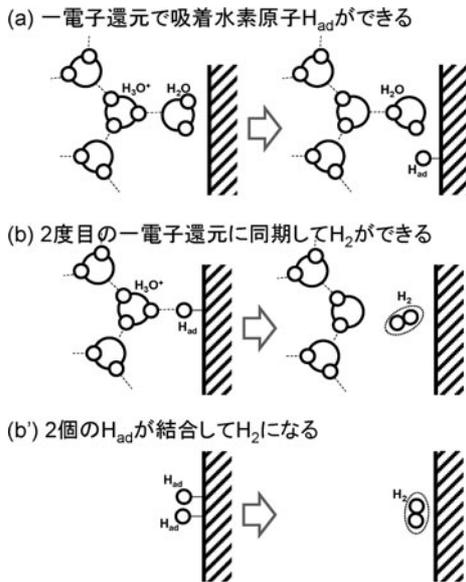


図1 水素発生反応経路(a)→(b)または(a)→(b')が起こる[6].

$$(V_f/V_i) = (D_f V_f / D_i V_i)^\alpha \quad (2)$$

V_i : 濃縮前の試料水の体積

V_f : 濃縮後の試料水の体積

D_i : 濃縮前の試料水のD濃度

D_f : 濃縮後の試料水のD濃度

α : Dの分離係数

$$D \text{濃縮率 } Z_D = D_f / D_i \quad (3)$$

$$= (V_i/V_f)^{(1-1/\alpha)} \quad (4)$$

$$(V_f/V_i) = (T_f V_f / T_i V_i)^\beta \quad (5)$$

T_i : 濃縮前の試料水のT濃度

T_f : 濃縮後の試料水のT濃度

β : Tの分離係数

$$T \text{濃縮率 } Z_T = T_f / T_i \quad (6)$$

$$= (V_i/V_f)^{(1-1/\beta)} \quad (7)$$

$$T \text{残留率 } R = T_f V_f / T_i V_i \quad (8)$$

電解時の試料水中重水素とトリチウムの濃縮率には相関があり, 各濃縮率の対数比 r は一定となる[7,8].

$$r = \ln(T_f/T_i) / \ln(D_f/D_i) \quad (9)$$

r : 定数

したがって, 安定同位体比質量分析計で電解前後のDを測定し, この関係から電解前のT(3H)濃度を求めることができる.

4.3.2 アルカリ電解濃縮

アルカリ溶液の電気分解システムを図2に示す. 環境試料は蒸留して不純物除去後, 過酸化ナトリウム(Na_2O_2)を加えて水酸化ナトリウム溶液とする. この溶液をガラス製の電解セルに入れて電気分解を行う. この時一極に高い分離係数を与える素材を使用することで, より効率的にトリチウム濃縮を行うことができる. この時電極には陰極(-極)に鉄やニッケル, 陽極(+極)にはニッケルが使用される[7-10]. また電気分解の温度が低いほど高い分離係

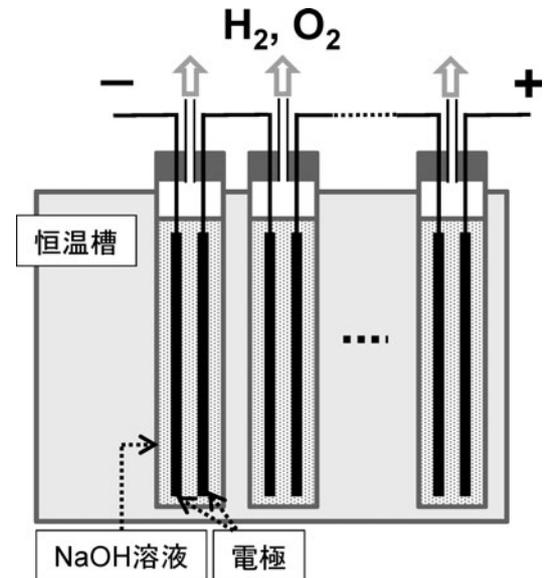


図2 アルカリ電解濃縮システムの模式図.

数を示すので、恒温槽で0～3℃に冷却して電気分解が行われる[7-10]。またこの冷却により蒸発の防止も行われる。

電解セルの構造は研究者により様々であるが、初期試料投入量を通常200 mLから1 Lとしているものが多い[7-14]。アルカリ電解は、電解セルを直列に接続し、10～20本のセルを同時に操作する。一般に収率をモニターするため2本のセルに既知濃度のトリチウムをスパイクし、別の2本はコントロールとしてトリチウムの含まれていない水を電解する。この時得られる濃縮率で試料中トリチウム濃度の算出を行う。

電解が進むに連れて溶液体積が減少し、トリチウムとともに水酸化ナトリウムの濃縮も進む。体積の減少に反比例して電解質である水酸化ナトリウム濃度が増加するため、電解濃縮前後の試料体積比で10～20倍が濃縮の限界となる。液体シンチレーションカウンターで測定するには溶液を中和して蒸留精製する必要がある。この中和蒸留には二酸化炭素を通气して行う方法[15, 16]と、塩化鉛を加えて蒸留する方法がある[4, 12]。この電解濃縮により液体シンチレーションカウンターを単独で用いた場合に対しての検出下限値を10-30倍下げることができる。

アルカリ電解では電気分解によって水素ガスと酸素ガスが同時に発生するため、爆発の危険性が伴う。そのため、このシステムを運用するには水素、酸素ガスの排気システムや水素ガス探知機等の安全装置を備えなければならない。また電極に鉄やニッケルを使用するため、電解操作後に洗浄の必要がある。電極の洗浄にはリン酸溶液や希塩酸を使用して、電解中に生じた水酸化物や酸化物を取り除き、洗浄後速やかに乾燥させる必要がある。

4.3.3 SPE 電解濃縮

水を電気分解するには、通常硫酸や水酸化ナトリウムなどの酸、アルカリを電解質として加える必要があった。1970年代初期にGE社（General Electric）が開発したSPE電解により、純水の電解ができるようになった[17]。SPEとは、Solid Polymer Electrolyte（固体高分子電解質）のことでイオン交換膜の一種である。SPE電解は固体高分子電解質であるイオン交換膜を電解質として水を電解する方法である。図3にSPE電解システムを示す。この電解には膜を通して拡散する水素および酸素の量を抑制するため膜厚0.1～0.3 mmの膜が使用される。このSPE膜としてフッ素樹脂系のスルホン酸（-SO₃H）型の強酸性陽イオン交換膜、製品としてはデュポン社（Du Pont）のナフィオン（Nafion）がよく知られている。通常このNafion膜の両面に繊維状の電極が直接接合されている。これらの電極のうち、-極にはステンレス、ニッケル及び白金等が使用され、+極にはチタンに酸化イリジウムを担持させた不溶性電極などが用いられる。

純水は不良導体であるが、両極間に電圧をかけると、まず膜中のスルホン酸基（-SO₃H）のH⁺が陰極に移動し、それを補うようにして陽極で発生したH⁺が次々と流れ電流が流れる。陰極に移動したH⁺は電荷を失い(10)式のように水素を発生する。+極では(11)式のように水が電解さ

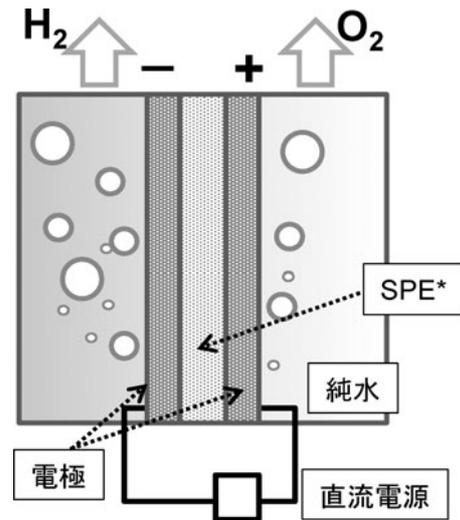
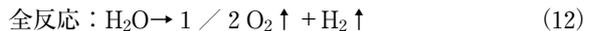
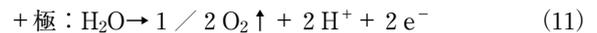


図3 SPE電解濃縮システムの模式図 (*SPE: 固体高分子電解質膜)。

れて酸素を発生し、生じたH⁺は膜中を移動して-極に移動し、結果として(12)式のように水素と酸素が発生する。



純水に浸して電圧をかけると電解が進み、ガスが金属繊維のすき間から発生する。-極では水素ガスが発生し、+極では酸素ガスが発生する。この時、それぞれのガスはSPE膜を隔てて発生するので、ガスが混合して爆発する危険性が少ない。従来のトリチウム電解濃縮法であるアルカリ溶液による電解ではトリチウム濃縮とともに電解質溶液も高濃度となり、濃縮倍率を上げることが困難であった。SPE電解はこれらの課題を解決したものである。

電解装置が同一ならば分離係数 β は一定値を取る所以初期試料体積 V_i 、最終試料体積 V_f を一定にすれば T_f の値に寄らず、 Z_T は一定値になる。したがってあらかじめ濃度既知の試料水を調製し、 $Z_T = T_f/T_i$ が一定になることを確認し、この濃縮倍率 Z_T を装置定数として用いることができる。このシステムはベルメック電極株式会社からトリピュアとして製品化されている。このトリピュアは出てくるガス中の水蒸気を冷却して蒸発による損失を防ぎ、水位面センサーを取り付けて一定水位で電解を停止することで、一定体積の濃縮試料水が得られる仕様になっており、その結果、再現性よく V_f を一定にできる[18]。

4.3.4 それぞれの電解濃縮の特徴

表1にアルカリ電解濃縮とSPE電解濃縮の分離係数 β を示し[8-10, 19-23]、表2に検出下限値を示す。アルカリ電解では-極素材に鉄やニッケルが用いられ、鉄を用いた方が β の値が大きく、トリチウムの濃縮操作に有利である。しかしニッケルと比較して鉄は錆びやすく、取り扱いが煩雑である。SPE電解に用いる膜はスルフォ基を有しているため、電解時+極上で強い酸化力を示し、チタンに酸化イリジウムを担持させた不溶性電極などを使用する必要がある。またいずれの電解濃縮でも低温で操作するほど β

表1 電解濃縮の分離係数 β [8-10, 19-23].

電解方式	-極	+極	温度(°C)	β	
アルカリ	軟鉄	ニッケル	0.5	32	Roy (1960)
			22.5	25	
			40	20	
			60	15	
			0	8-11	
25-46					
SPE	ニッケル	ニッケル	2	14	Satake (1991)
	軟鉄	ニッケル	2	26	
SPE	ニッケル	ニッケル	5	15	上松 (1996)
	白金	白金		6	
	白金	白金	2	12	Muranaka (2005)
	sus316	DSA*	20	11	
	ニッケル	DSA		12	
	sus316	DSA	-**	4	Sugihara (2008)
白金	IrO ₂ /Ti	-**	4.6	Soreefan (2009)	

*不溶性電極

**未測定

表2 種々の電解条件における検出下限値.

供試料量 (mL)	Quantulus 1220					LSC-LB7			
	10	200	200	200	500	50	800	800	1500
電解濃縮	なし	あり	あり	あり	あり	なし	あり	あり	あり
濃縮後試料量 (mL)		14	14	14	14		56	56	56
体積濃縮率		14.3	14.3	14.3	35.7		14.3	14.3	26.8
分離係数 β		10	20	40	20		4	20	4
濃縮率 Z_T		10.9	12.5	13.4	29.9		7.3	12.5	11.8
T残留率		0.77	0.88	0.94	0.84		0.51	0.88	0.44
測定時間 (分)		1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
検出下限値 (Bq L ⁻¹)	0.6	0.05	0.05	0.04	0.02	0.3	0.04	0.02	0.03

値が大きいため、効率よくトリチウムを濃縮するためには冷却して行うことが望ましいが、ベルメレック電極のトリピュア等によるSPE電解では空冷により電極部分を冷却するため低温での操作に限界がある。それぞれの特徴を以下に示す。

アルカリ電解

長所

- ・一度に多試料の処理ができる
- ・トリチウムの濃縮率が高く、少ない試料量でも精度よく分析できる

短所

- ・爆発の危険性がある
- ・電流密度は小さく電解に時間を要する
- ・試料水に過酸化ナトリウムを加えるため、中和して蒸留が必要
- ・電解質を加えるため濃縮倍率に制限がある
- ・電解終了後の電極の洗浄が必要

SPE電解

長所

- ・爆発の危険性がない
- ・操作が楽である
- ・試料水に電解質等の試薬を加えずに済む
- ・濃縮倍率に制限がない
- ・電流密度が大きく電解に時間がかからない
- ・電解終了後の電極の洗浄が不要

短所

- ・一度に1試料ずつしか処理できない
- ・トリチウムの濃縮率があまり高くない
- ・温度コントロールが困難

4.4 水試料以外への適用

環境中に存在する水は光合成を通じて有機物へ変換される。この有機物として存在するトリチウムは有機結合型トリチウム (Organically Bounded Tritium; OBT) と称する。

このOBTを人が摂取した場合、水に比べて体内の臓器等に取り込まれやすく、一度取り込まれると体内から出にくい性質があることが知られ、OBTの線量換算係数はトリチウム水の約2.3倍と見積もられている[24]。このOBTを定量するには、まず組織自由水トリチウム (Free Water Tritium: FWT) を真空乾燥等により取り除く。そして得られた乾燥試料を燃焼して水にする必要がある。一般的には、石英管中に試料を入れて酸素を流しながら燃焼させる[25, 26]。この燃焼法の難しさは、完全に試料を燃焼させ、さらに生成した水 (燃焼水) をすべて回収しなければ、正確にOBT濃度を求められないことである。また燃焼水に有機物が含まれるために過マンガン酸カリウム、過酸化ナトリウムを加えて、蒸留し、その中に含まれる有機物を分解除去して精製する必要がある。分解除去が不十分だと不純物によるケミカルミネセンスや不純物中の炭素-14 (¹⁴C) による計数値の増加が起こる。このOBT濃度は環境に存在する水のトリチウム濃度レベルを反映するので、定量的な議論をするためには燃焼水について電解濃縮をする必要がある。有機物を燃焼して得られる燃焼水の収率は、有機物の種類によっても異なるが、有機物の乾燥重量に対して50~60%である。そのため比較的少ない試料量で濃縮できるのはアルカリ電解であり、それでも供試料量として水200 mLが必要である[25, 27]。これは乾燥試料として約400 g相当であり、燃焼するには複数回の燃焼処理が必要である。

OBT分析をするために、燃焼水を得て液体シンチレーションカウンターで測定する代わりに、トリチウムの壊変で生成した³Heを質量分析法により測定、定量する方法がある[25, 28]。質量分析法によるOBT濃度の定量は感度が高く、乾燥試料5 gを2ヶ月間貯蔵して³Heを測定した場合、乾燥試料400 gを燃焼してアルカリ電解濃縮をした時の検出下限値と同程度である[25]。前述の通り、電解によるトリチウム濃縮をしようとすれば、より多くの燃焼水が必要となるため、燃焼水を電解濃縮してトリチウム濃度を

測定することは現在行われていない。

4.5 おわりに

従来トリチウムの電解濃縮はアルカリ電解によるものであった。近年 SPE 電解によるトリチウムの濃縮法の普及により、操作が簡便になった。しかし従来のアルカリ電解と比較して、温度コントロールが難しく、かつ電極素材として使えるものが限定的であるため濃縮率に限界があり、精度よくトリチウムを測定するには供試料量を多くする必要がある。今後 SPE 電解法については装置の構造を改善して試料水の温度コントロールをすることで、トリチウムの濃縮率を向上させることが可能だと考えられる。

参考文献

- [1] UNSCEAR, *Sources and Effects of Ionizing Radiation*, Part 1 vol. 1 (United Nations Publications, 2000).
- [2] 柿内秀樹, 赤田尚史: プラズマ・核融合学会誌 **89**, 645 (2013).
- [3] H.v. Buttler and W.F. Libby, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1**, 75 (1955).
- [4] H. Kakiuchi *et al.*, *J. Radioanal. Nucl. Ch.* **239**, 523 (1999).
- [5] P.P. Povinec *et al.*, *Biogeosciences Discuss.* **10**, 5481 (2013).
- [6] 渡辺正, 中林誠一郎: 電子移動の化学 (朝倉書店, 1996).
- [7] C.B. Taylor, *Appl. Radiat. Isot.* **45**, 683 (1994).
- [8] L.P. Roy, *Canadian J. Chemistry* **40**, 1452 (1962).
- [9] Y. Inoue and K. Tanaka-Miyamoto, *Int. J. Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Appl. Radiat. Isot.* **38**, 1013 (1987).
- [10] H. Satake and S. Takeuchi, *Geochemical J.* **25**, 429 (1991).
- [11] K. Kitaoka, *Radioisotopes* **30**, 247 (1981).
- [12] T. Kaji and Y. Takashima, *Radioisotopes* **39**, 106 (1990).
- [13] M. Gröning and K. Rozanski, *Accred. Qual. Assur.* **8**, 359 (2003).
- [14] K. Rozanski and M. Gröning, "Tritium assay in water samples using electrolytic enrichment and liquid scintillation spectrometry", IAEA-TECDOC-1401, 195 (2004).
- [15] M. Gröning *et al.*, *Isot. Environ. Health. S.* **45**, 118 (2009).
- [16] U. Morgenstern and C. B. Taylor, *Isot. Environ. Health. S.* **45**, 96 (2009).
- [17] J.H. Russell *et al.*, *American Chemical Society Division of Fuel Chemistry Preprints* **18**, 24 (1973).
- [18] M. Saito, *J. Radioanal. Nucl. Ch.* **275**, 407 (2008).
- [19] 上松和義 他: *Radioisotopes* **45**, 375 (1996).
- [20] T. Muranaka *et al.*, *Fusion Sci. Technol.* **48**, 516 (2005).
- [21] Y. Ogata *et al.*, *Fusion Sci. Technol.* **8**, 136 (2005).
- [22] S. Sugihara *et al.*, *Fusion Sci. Technol.* **54**, 289 (2008).
- [23] A.M. Soreefan and T. A. DeVol, *J. Radioanal. Nucl. Ch.* **282**, 511 (2009).
- [24] ICRP, "Age-dependent Doses to Members of the Public from Intake of Radionuclides": Part 5, *Compilation of Ingestion and Inhalation Dose Coefficients* (Pergamon Press, Oxford 1995).
- [25] H. Kakiuchi *et al.*, *Fusion Sci. Technol.* **60**, 1256 (2011).
- [26] T. Tamari *et al.*, *Fusion Sci. Technol.* **60**, 1252 (2011).
- [27] M.P. Neary, *Advances in Liquid Scintillation Spectrometry* (Karlsruhe, 2002).
- [28] P. Jean-Baptiste *et al.*, *J. Environ. Radioactiv.* **101**, 185 (2010).