



小特集 トリチウムの挙動を知る

6. トリチウムの移行過程を知る

深田 智, 波多野雄治¹⁾, 原 正憲¹⁾

九州大学大学院総合理工学研究院, ¹⁾富山大学水素同位体科学研究センター

(原稿受付: 2008年9月16日)

気体中(あるいは液体中)のトリチウム移行過程を知るためには, 気体中(液体中)のトリチウム濃度の空間的および時間的変化を正確に測定する必要がある。気流中トリチウム濃度の高精度な測定は, 核融合炉プラント中のトリチウムの流れを把握する上でも, また作業者の内部被曝や環境中へのトリチウム漏洩を防止する上でも不可欠である。主な測定方法には, (1)ガスクロマトグラフィ, (2)直接あるいは間接的に β 線強度を測定する方法, (3)質量分析計による方法などがある。本節では, それぞれの手法の特徴および測定の具体例を示す。

Keywords:

tritium, transfer, height equivalent to a theoretical plate, separation factor, gas chromatography, BIXS, ionization chamber, mass spectrometry

6.1 ガスクロマトグラフィ (GC)

6.1.1 概説

トリチウム移行過程を知るため, 共存する他の化学種や水素同位体成分からトリチウム(水, ガス)を分離し, トレーサレベルのトリチウム(水素同位体)を感度よく測定する必要がある。その手法の一つとしてクロマトグラフィがある。異なったガス種あるいは液種を分離分析するクロマトグラフィの基本原理は, 20世紀初頭に考案され, その後約100年間に著しい進歩が見られ, 現在この分離分析技術は, 工学, 化学, 生物学, 生理学等の広い分野で利用され, 特に重要な貢献に対して田中耕一氏も含めてノーベル賞がこれまで3回与えられてきた。クロマトグラフィは, 分離対象気体や液体と固体吸着剤間の相互作用の違いを利用してバッチ式で成分を分離するものである[1, 2]。被分離試料の供給方法の違いにより溶離, 置換, 先端(破過)クロマトグラフィの方法があり[3], 水素同位体分離分析には, 吸着剤を使ったガス相分離が主な利用形態である。本章では特に用途の多い溶離ガスクロマトグラフィに的を絞る。気体供給系, 分離カラム, 測定器の三つからなる小型装置を使って, 異相間の吸着力や化学作用の違いを簡単な操作で巧みに重畳させ, 化学作用の違いを成分分離に効果的に導く。操作は, 適当な吸着剤を充填した塔入口に, 数ccの試料ガスを注入し, その後不活性ガスキャリアで押し流す。吸着や吸収の化学作用には, 同位体効果が含まれるので, 同位体分離が可能である。測定器には熱伝導型検出器(TCD)や水素イオン検出器(FID)を使う。その他質量分析器(MS)を使うGC/MSも最近よく用いられる。FIDは高感度であるが, 水素ガス検出には適さない。H₂-D₂検出にはTCDがよく使われ, T₂分析には比例計数管の感度

が高く, 特にラジオガスクロマトグラフィと呼ばれる。アロカがガスクロ用比例計数管を取り扱っている。TCD使用上の注意事項に, キャリアガスと試料ガスの熱伝導率の差を定量分析に利用するので, ArキャリアでH₂は1ppm程度まで分析できるが, Heキャリアでは100ppm程度まで感度が落ちる。クロマトグラムの面積あるいはピーク高さと供給試料量との間に, 通常広い線形性が見いだされるので, 定量性にも優れた分析方法である。次節にガスクロマトグラフィの理論的説明と実施例を説明し, さらに最近のトピックスを紹介する。

6.1.2 ガスクロマトグラフィの理論と実施例

H-D-Tの分離分析は, 実験室規模で現在行われている。本説では, 77Kゼオライト吸着材を使った低温ガスクロマトグラフィによる水素同位体間分離分析と, 常温付近のPdやPd合金粒子による水素同位体分離分析例を紹介する。

吸着作用を利用するが, 多くの吸着ガス濃度 c_i (mol/cm³)と吸着剤上の吸着質濃度 q_i (mol/cm³)間に, 低濃度領域において $q_i = K_{i,H}c_i$ の線形関係(Henry則)がある。溶離ガスクロマトグラフィでは, 決められた体積のガス混合物をパルス的に供給し, 吸着剤と相互作用しない不活性ガスキャリアで押し流し, 各成分に分離する。不活性ガス流量を w (cm³/s), 吸着剤カラム体積を V (cm³)とすると, カラム出口に現れる各吸着質の平均滞留時間 t_i は一般的に

$$t_i = V/w \left(1 + \frac{\partial q_i}{\partial c_i} \right) \text{ で表せる。式中の偏微分にHenry吸着則を代入すると } t_i = \frac{V}{w(1+K_{i,H})} \text{ の一定値を得る。吸着係数}$$

$K_{i,H}$ は通常1に比べて十分に大きいので, 二成分の流出時間の比は吸着係数の比(分離係数)になり, この値が大き

6. The Way to Know Tritium Transfer Process in Gaseous and Liquid Phases

FUKADA Satoshi, HATANO Yuji and HARA Masanori

authors' e-mail: sfukada@nucl.kyushu-u.ac.jp, hatano@ctg.u-toyama.ac.jp, masahara@ctg.u-toyama.ac.jp

いほど分離が速やかに進行する。吸着質と吸着剤との間には、吸着速度、充填層の混合拡散、水素同位体交換等が作用して、パルスの供給したガスが吸着剤内を進行するとともに充填層内を広がる。流出ガスピークの広がりを標準偏差 s^2 (cm²) でまとめ、 s^2 を充填層高さ L で割った値を一理論段高さ (height equivalent to a theoretical plate) $HETP$ ($= s^2/L$) と定義すると、 $HETP = A + Bw + C/w$ の形にまとめることができる[3]。この $HETP$ を物理的に説明すると、例えば、重水素が気相から気固界面を通して固体内に拡散輸送される際の全体の物質輸送速度を、充填層からの流出ガスの広がりで表したもので、 $HETP$ が小さいほど物質輸送速度が速いことを示している。

図1はPd粒子層にH₂+D₂混合ガスを注入し、H₂-D₂の分離を $HETP$ で整理し、実験値と計算値の流量と温度依存性を比較したものである。各項と吸着速度、混合拡散係数、同位体交換率との関係は、理論的に求められており、流量と温度依存性とも実験と計算はよく一致している[4-9]。従って分離係数が大きい吸着剤を使用し、 $HETP$ を最小にする様に流量を設定するとよい分離分析が可能となる。図2は6成分(H₂, HD, D₂, HT, DT, T₂)水素同位体混合物を77KのMS-5Aで分離した結果である。H₂については *o*-H₂と *p*-H₂の核スピン異性体まで分離できており、うまく条件を整えば、水素同位体混合物をすべて一括して分離可能である。

Pdは常温でH-D同位体分離係数が2程度にもなり、水素同位体分離に適した金属であるが、水素同位体とPd間の単成分平衡関係は低濃度でSieverts則 ($q_i = K_i s_i^{0.5}$) に従い、非線形クロマトグラフィになる[2,3]。したがって、クロマトグラフ流出時間 t_i も濃度により変化する。多成分水素ガスの溶解平衡関係を理想溶液モデルで表し、6成分水素同位体分離も計算されている[10]。Pd等の水素吸蔵金属を充填したカラム内ではH₂+D₂=2HD等の同位体平衡が生じるので、図2のような6成分の完全分離は難しい。H₂+HD+D₂三成分分離実験と計算結果の比較を図3(a)、図

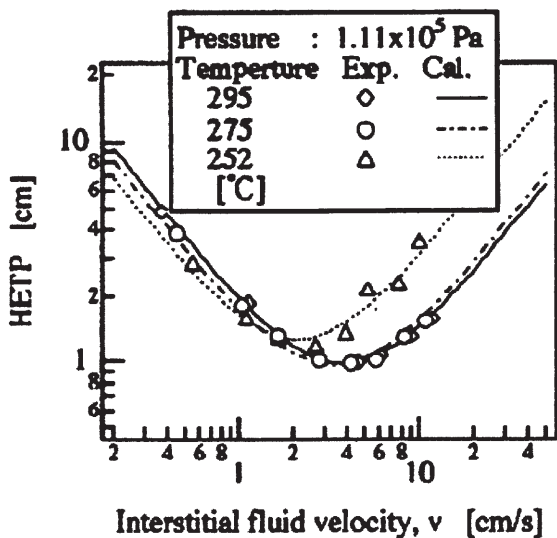


図1 $HETP$ と流速あるいは温度との関係[9].

3(b)に表す[3, 10, 11]。平衡関係が非線形なため、図2とは違って左右非対称なクロマトグラムになるが、実験と計算との間に比較的良好な一致が見られる。核融合炉からの排ガス処理を目的としたH-D-Tの完全分離には、置換クロマトグラフィが有効であり、JETのD-T実験後の排ガスの精製に使用された[12]。

6.1.3 水素同位体水分離への適用と今後の展開

水系(H₂O-HTO-T₂O)で水素同位体分離を行う研究も過去より何例も行われ、例えば、ゼオライト吸着剤を使うと常温で1.1-1.3程度のH-T同位体分離係数が得られている[13]。最近Iwaiらは、分離係数、吸着係数の同位体間の違いを増加させるため、ゼオライト吸着剤のSiO₂/Al₂O₃比を2-10の範囲で変え、H₂O-HTO間の分離にNaY10吸着剤がよい性能を示すことを示した[14]。

分離の効率化の観点から見れば、同位体間の吸着係数比が最も大きな吸着剤を選び、 $HETP$ が最少になるように流量を設定するのが最適条件である。最近、 $HETP$ を小さくするようなマイクロガスクロマトグラフィやキャピラリーガスクロマトグラフィ装置が販売されている。いずれもごく細いカラムを使い、吸着剤量をできるだけ減らし、サンプル量を少なくし、バックフラッシュ機能を備えつけ、分析カラムが常に正常な形に保持される機能がついた小型卓上型の装置が販売されている。今後トリチウム分離分析に利用されることが期待され、核融合工学分野への寄与も増えると考えられる。

6.2 β 線強度測定法

6.2.1 電離箱

トリチウムから放出される β 線による電離電流を測定する方法の代表例として、電離箱[15]について述べる。この方法では、数百ボルトまでの電圧を印加した電極を有する測定空間内にトリチウムを含むガスを直接導入し、電極に

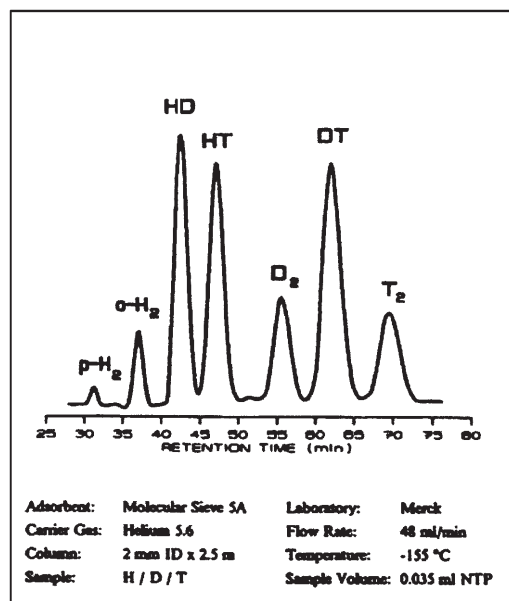


図2 水素同位体混合物のクロマトグラフィ分離[3].

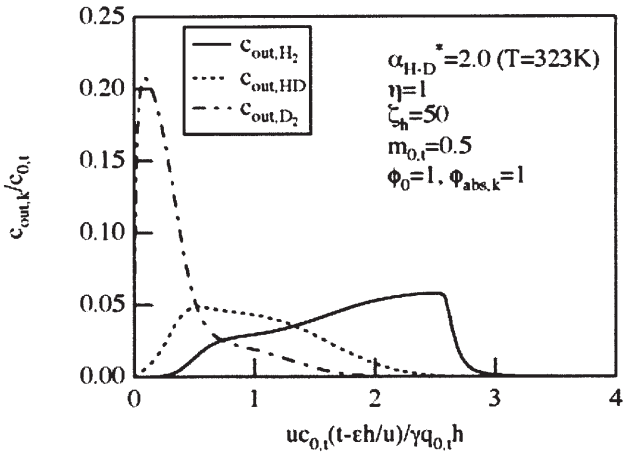


図3 (a) Pd 充填層の H₂-HD-D₂ 混合物の流出クロマトグラフィーの数値計算 (横軸は、無次元時間、縦軸は無次元濃度) [10].

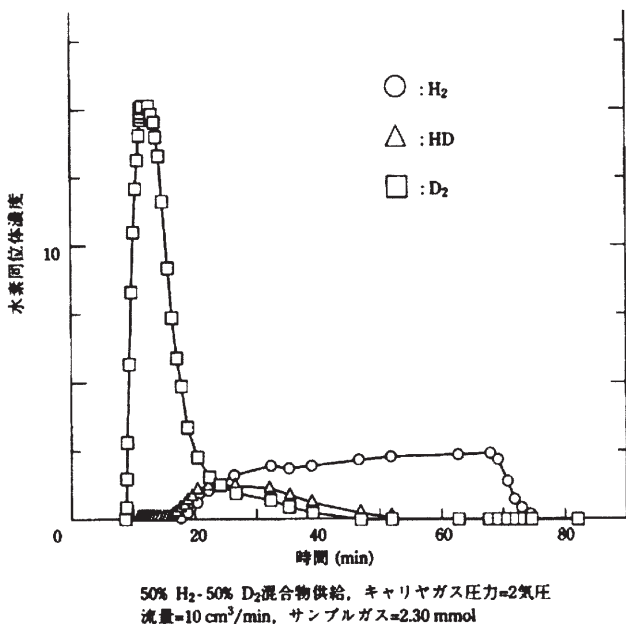


図3 (b) Pd-Pt 充填層の H₂-HD-D₂ の流出クロマトグラフィーの実験曲線.

流れる電離電流を測定する。電離箱は大気圧で動作可能であり、検出感度も良好なため作業環境中のトリチウム濃度測定に広く用いられている。また、トリチウムプラント内のインラインモニタとしても使用される。ただし、電離電流はトリチウム濃度のみならず電離箱の容積にも依存するので、一つの検出器を両方の目的に兼用できるわけではない。作業環境モニタの場合には検出感度を高めるため測定空間を大きくした方が有利であるのに対し、インラインモニタとして高濃度トリチウムを測定する場合にはトリチウムインベントリや時間分解能などの観点から極力体積を小さくする必要がある [16, 17].

図4は一定分圧のトリチウムを Ar ガスと混合して電離箱へ導入した際の、全圧と電離電流の関係を示している。全圧30kPa以上の領域では出力は一定であるが、それ以下の領域では電離電流値が圧力の低下とともに減少している。これはβ線がArに衝突する確率が減少するためである。このように、電離箱の指示値は共存するガスの圧力に

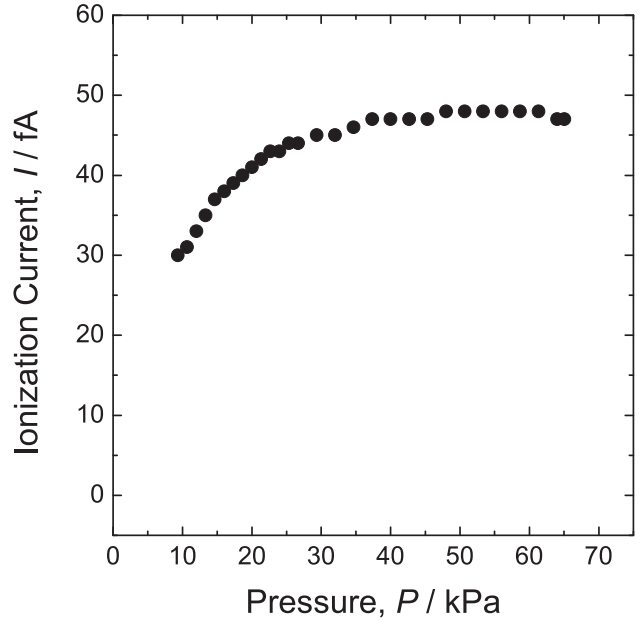


図4 一定量のトリチウムを含むアルゴンガスを電離箱で測定した場合の電離電流値と全圧の関係.

より変化する。また、イオン対生成に必要な平均エネルギー (W 値) はガス種に依存するため、雰囲気ガスで感度が異なる。つまり、電離箱によりトリチウム濃度の絶対値を知るためには、測定条件が変わるごとにキャリブレーションを行う必要がある。

インラインモニタとして使用する際には、電離箱内のガス流路についても工夫する必要がある。図5は6.1で示したガスクロマトグラフ法による水素同位体分離装置の下流に電離箱を設置し、いわゆるラジオガスクロとして用いた場合の結果である。(a)はTCD検出器の出力であり、各水素同位体分子に対応するピークが現れている。(b)は電離箱を(c)に示すように配管に垂直に取りつけた場合である。トリチウム含有分子に対応する“山”は見られるものの、時間分解能が低いためピークが分離されておらず、試料ガスが電離箱内に滞留していることがわかる。そこで、(f)のように電離箱内で一定方向へガスの流れができるよう流路を工夫したところ、(d)のような明確に分離したピークが得られた。

加えて、いわゆるメモリ効果についても注意する必要がある。トリチウムは容易に配管材料の表面に吸着し、内部へも溶解する。高濃度にトリチウムを含むガスを測定したあとに低濃度ガスを測定すると、配管から脱離したトリチウムが混入し、トリチウム濃度を過大評価する危険性がある。特に、水蒸気状のトリチウムは材料表面に吸着しやすく厄介であるが、吸着HTOと気相中のH₂Oの間で比較的容易に同位体交換が起こるので、H₂Oを含むガスでパージするとメモリ効果を軽減することができる [18].

6.2.2 β線誘起X線計測法

本法は固体中のトリチウムを測定する方法として3.3にも紹介されているが、ここではガス測定へ応用する場合について述べる。ガス状トリチウムを測定する場合には、低原子番号材料であるBeを窓材として用い、トリチウムと

接する側の表面にごく薄い Au 層を成膜する。トリチウムから放出された β 線は Au 層に入射し、X 線を誘起する。この X 線の強度を Be 窓越しに計測する。Au を用いるのは高原子番号であり X 線の放出率が高く、またトリチウムが吸着し難いためメモリ効果が小さいことによる。3.3 節では X 線の検出に半導体検出器が用いられているが、この場合にはエネルギースペクトルは必要ないので、固体シンチレーションカウンター (NaI など) を用いる方が安価かつ簡便である。さらに、半導体検出器に比べ大面積のカウンターを使用できる。

β 線誘起 X 線計測法では、電離ガスを必要としないため

全圧が 1 kPa 以下であれば共存ガスの影響を受けず、出力がトリチウム分圧のみに依存する。すなわち、一度キャリブレーションを行えば、組成がわからない試料ガス中のトリチウム分圧を直ちに知ることができる。測定下限はトリチウム分圧 10^{-2} Pa 程度である。電離箱の出力が全圧や共存ガス種に敏感に依存し、測定条件毎にキャリブレーションを必要とするのとは対照的である。図 6 はトリチウム分圧と検出器出力の関係を調べた例であるが、4 桁に渡って直線関係が得られている [19]。一方、1 kPa 以上の圧力領域ではガス中での β 線の吸収が無視できなくなり、図 7 に示すように検出器出力がトリチウム分圧に比例しなくなると

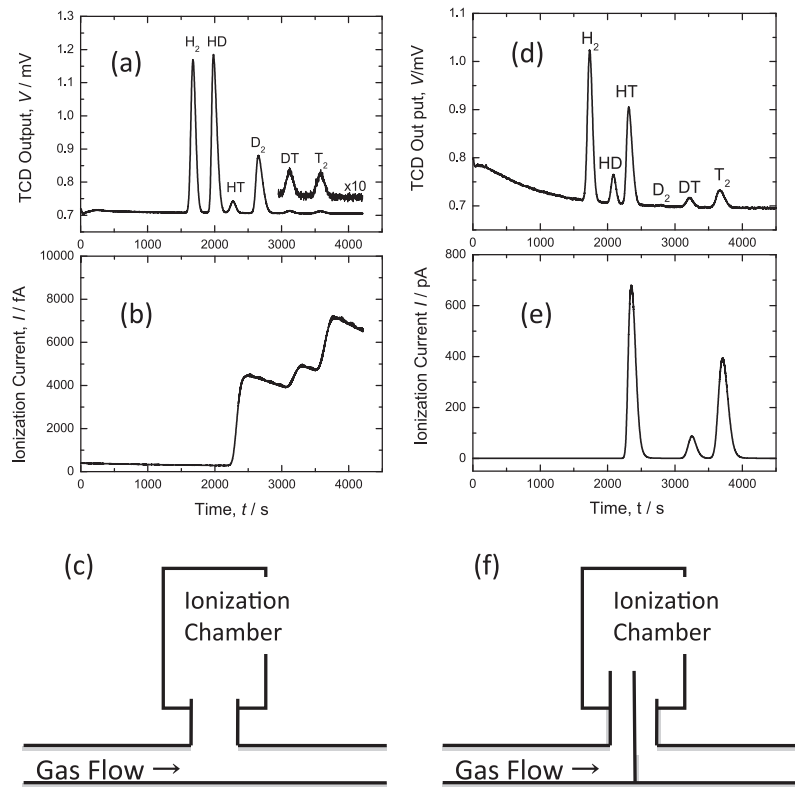


図 5 電離箱の時間応答性とガス流路の関係。各図の説明については、本文を参照のこと。

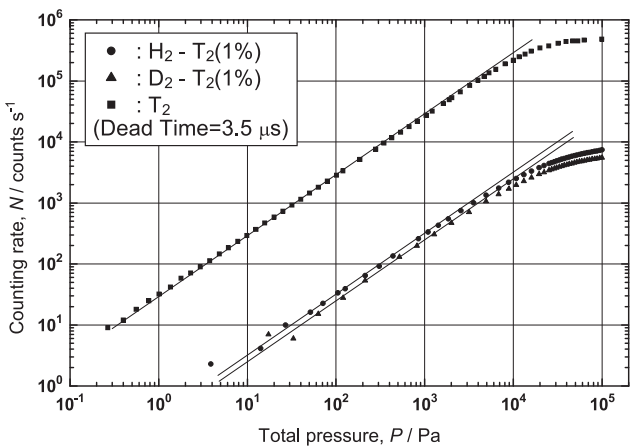


図 6 ガス中のトリチウム濃度と β 線誘起 X 線計測器のカウンタ数の関係。

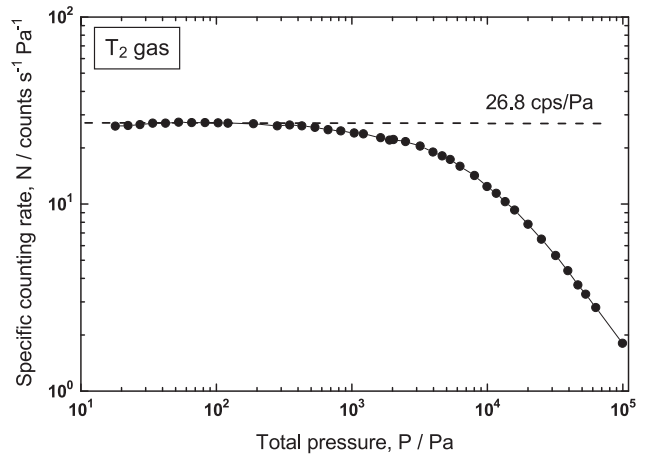


図 7 β 線誘起 X 線計測法における検出効率と全圧の関係。

ともに、共存ガスの影響を受けるようになる[19]。また、NaIは潮解性があり、経年劣化に注意する必要がある。

6.3 質量分析法

全圧が 10^{-3} Pa以下の領域におけるトリチウム測定には、質量分析計が広く用いられている。特に、小型で真空装置への取り付けが容易な四重極型が利用される場合が多い。上述の放射線を検出する方法ではトリチウム分圧のみが測定されるのに対し、質量分析法では共存する非放射性ガスの分圧を同時に知ることができる。四重極質量分析計の測定原理は一般の教科書に詳述されているので[20]、ここではトリチウム測定に特有の問題についてのみ触れる。

トリチウムが単独で存在することはむしろ稀で、多くの場合に軽水素や重水素と共存する。すなわち、マススペクトルには最大でH ($M/e=1$)、 H_2 およびD ($M/e=2$)、HDおよびT ($M/e=3$)、 D_2 およびHT ($M/e=4$)、DT ($M/e=5$)、 T_2 ($M/e=6$)の6つのピークが現れることになる。四重極質量分析計における各水素同位体ガス種の感度係数などが文献[21]に報告されており、解析の参考となる。また、長期間保管されていたトリチウムガスを分析する際には、娘核種である ^3He が共存するので注意が必要である。ヘリウムと水素同位体は高分解能の質量分析計であれば分離して測定することができる。また、一部のトリチウムは、例えばHTO ($M/e=20$)などの他の化学形に変化している可能性もあるので、 $M/e=7$ 以上の領域も測定することが望ましい。

二次電子増倍管を用いた質量分析計では、トリチウム吸着によるノイズレベルの増大についても考慮する必要がある[22]。特に、水蒸気状のトリチウムは元素状に比べ吸着しやすく、ノイズレベルの増大幅も大きい。先述のように共存ガスの分圧を同時測定できるのが質量分析計の大きな特長であるが、ノイズレベルの増大は微量不純物の測定を困難にする。このようなニーズがある場合には、あらかじめ除染方法を検討しておく必要がある[22]。

6.4 おわりに

気相中のトリチウム濃度測定については古くから研究がなされ、トリチウム濃度や全圧を考慮して適切に手法を選択すれば高い信頼性を有する測定が可能である。しかし、核融合炉システムで取り扱うトリチウムの濃度は 10^5 から 10^{17} Bq/m 3 程度の12桁に渡って変化し、その化学形や共存ガスも様々であり、現状では多くの計測器を複雑に組み合わせ用いなければならない。また、キャリブレーションも煩雑である。広いダイナミックレンジを有し、かつ多様

な条件下においてトリチウム濃度を正確かつ迅速に測定できる手法の開発に向け、今後もさらなる努力が求められる。

参考文献

- [1] J.C. Giddings, *Dynamics of chromatography* (Marcel Dekker, 1965).
- [2] F. Helfferich, *Multicomponent chromatography* (Marcel Dekker, 1970).
- [3] 深田 智：水素吸蔵合金による水素同位体の分離技術 (エヌティエス出版, 2000)。
- [4] S. Fukada, T. Nakahara and N. Mitsuishi, *J. Nucl. Mater.* **171**, 399 (1990).
- [5] S. Fukada, T. Yamasaki, H. Matsuo *et al.*, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **27**, 642 (1990).
- [6] S. Fukada, H. Matsuo, T. Okunaga *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **195**, 191 (1992).
- [7] S. Fukada and N. Mitsuishi, *J. Nucl. Sci. Technol.* **30**, 171 (1993).
- [8] S. Fukada, K. Fuchinoue and M. Nishikawa, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **32**, 556 (1995).
- [9] S. Fukada, K. Fuchinoue and M. Nishikawa, *J. Nucl. Mater.* **226**, 311 (1995).
- [10] S. Fukada, *Separation Sci. Technol.* **34**, 2699 (1999).
- [11] K. Watanabe, M. Matsuyama and T. Kobayashi, *Fusion Eng. Des.*, **39-40**, 1001 (1998).
- [12] R. Laesser, A.C. Bell, N. Bainbridge *et al.*, JET-P(98)76.
- [13] F. Ono and M. Nakazawa, *J. Nucl. Sci. Technol.* **17**, 721 (1980).
- [14] Y. Iwai and T. Yamanishi, *J. Nucl. Sci. Technol.* **45**, 532 (2008).
- [15] G. F. Knoll：放射線計測ハンドブック (第3版) (日刊工業新聞社, 2001) など。
- [16] M. Matsuyama and M. Hara, *Fusion Sci. Technol.* **54**, 182 (2008).
- [17] M. Matsuyama and K. Watanabe, *Fusion Eng. Des.* **18**, 91 (1991).
- [18] M. Nishikawa, T. Takeishi, Y. Matsumoto and I. Kumabe, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **278**, 525 (1989).
- [19] M. Matsuyama, K. Watanabe and M. Yamazaki, *Fusion Technol.* **28**, 1045 (1995).
- [20] 堀越源一：真空技術 (第3版) (東京大学出版会, 1994) など。
- [21] K. Watanabe, H. Miyake and M. Matsuyama, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 237 (1987).
- [22] H. Miyake, K. Ichimura, M. Matsuyama, K. Ashida, K. Watanabe, S. Nakamura and T. Hayashi, *Fusion Eng. Des.* **10**, 417 (1989).