

# 環境トリチウム測定のための 新電解濃縮システムについて

On the New Electric Enrichment System  
for the Environmental Tritium Measurement.

嶋田 純\*1・板寺 一洋\*2・三條 和博\*3・松谷 順\*4

Jun SHIMADA, Kazuhiro ITADERA, Kazuhiro SANJO, and Jun MATSUTANI

## I はじめに

トリチウム ( $^3\text{H}$ ) は、12.43年の半減期をもつ水素の放射性同位体で、天然状態では、大気上層において宇宙線と大気との反応 ( $^{14}\text{N}(n, ^{12}\text{C})^3\text{H}$ ,  $^{16}\text{O}(n, ^{14}\text{N})^3\text{H}$  など) によって生成されると共に、1950~1960年代に盛んに行われた大気中での核爆発実験や、原子力発電を主とする原子炉の稼働に伴って人工的に生成 ( $^{235}\text{U}(n, f)^3\text{H}$ ,  $^{239}\text{Pu}(n, f)^3\text{H}$ ,  $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$ ,  $^2\text{H}(n, \gamma)^3\text{H}$  など) され、酸素と結合して $^3\text{HHO}$  (トリチウム水) となって地球上の水循環に加わることが知られている。この大気中の核実験に伴うトリチウム濃度の増加を天然のトレーサーとして利用し、地球上の様々な水体中の水循環を解明しようとする水文学的研究は、トリチウムの測定を容易にした液体シンチレーションカウンターの普及と共に1970年代以降盛んに行われ現在に至っている。現在降水及び地表水中のトリチウム濃度は、核実験前と同程度のほぼ天然レベルに戻ってきているが、今後原子力利用が増加するにつれて原子炉から放出された人工のトリチウムが増加することが予想され、その人類に対する影響が懸念される。前述した水文学的研究

と併せて、環境科学の観点からも環境中のトリチウム濃度の継続的な測定は、極めて重要な課題となっている。

現在、自然界のトリチウム濃度は1~数十 T.U.<sup>(\*)</sup> という低い濃度レベルにあり液体シンチレーションカウンターによる測定には、試料中のトリチウムを濃縮する必要がある。筑波大学地球科学系水文学研究室では、これまで2段階の電気分解法によるトリチウムの濃縮を行ってきた(嶋田, 1977)。今回、濃縮効率がよくしかも精度の高いシステムの開発を行ったので、それについて報告する。

## II トリチウム濃度の測定手順

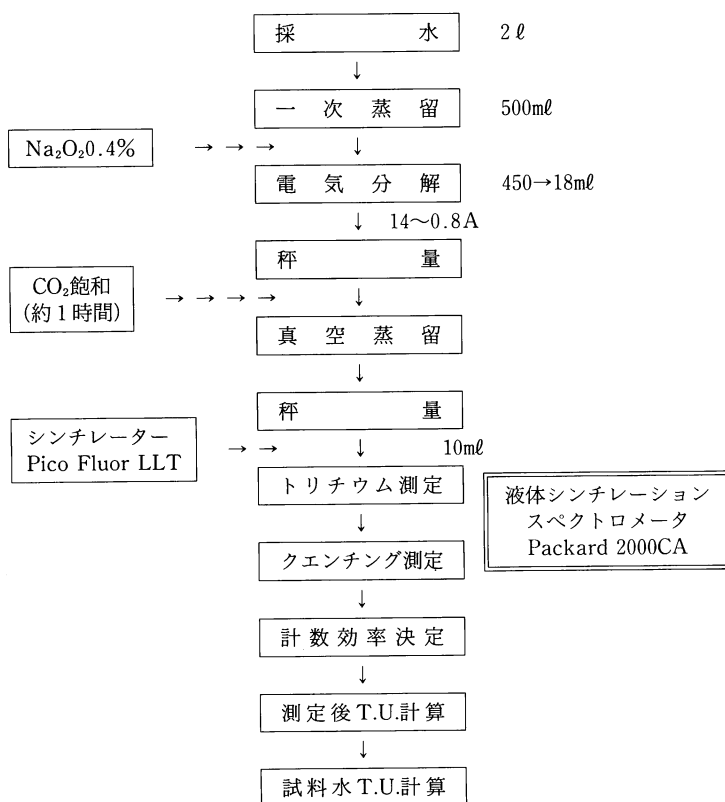
試料水の脱塩、不純物放射性同位体および夾在有機物の除去等のため、試料水をステンレス性丸底フラスコに入れ、リービッヒ冷却装置にて乾固するまで蒸留する。この蒸留試料に電解質として過酸化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{O}_2$ )を、その濃度が0.4%になるように調整した試料水450ccを、最大極板面積が $285.6\text{cm}^2$ のNi-Ni電極からなるガラス性電解セルに入れる。電解セル10本を直列に接続し、 $5^\circ\text{C}$ に制御した冷却水槽に浸し、電流密度一定の条件下で約2週間かけ

\*1筑波大学地球科学系・水理実験センター

\*2筑波大学大学院地球科学研究科 (現 神奈川県温泉地学研究所)

\*3工業技術院九州工業試験所

\*4筑波大学自然学類



第1図 環境トリチウム濃度分析手順

て18cc程度にまで濃縮し、炭酸ガスで約1時間中和した後、真空蒸留法で精製した。

精製された濃縮試料のうち10ccを低カリガラス性バイアル(20cc)にとり、液体シンチレーター(Packard社製Pico-Flour LLT)10ccを加えて密栓の後、40°Cの温湯中でかくはんしゲル状にし、低レベル放射能測定用液体シンチレーションカウンター(Packard社製2000CA型)にて100分計測を約10回繰り返して測定を行った。クエンチング補正は各100分計測の終了毎に外部標準線源(<sup>133</sup>Ba)法により行った。以上の手順を第1図に示す。

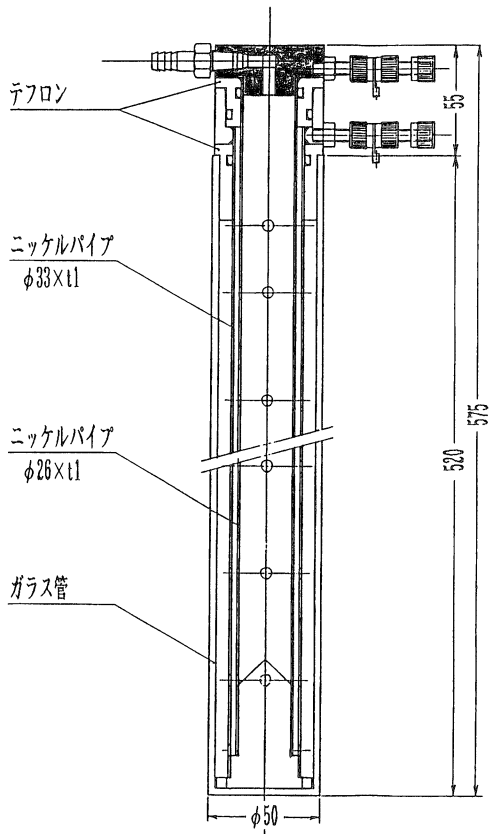
### III 電解セルの形状と制御方法

新たに製作した電解セルは、第2図に示すような形状で最大容量450ccの試水を濃縮できるように設計されている。電極の材料はTakahashi *et al.*

(1968,1969)や北岡(1981)に基づきNi-Niとし、電極の基本的な形状はIAEA(1972)によった。但し、IAEAの方法は空冷法であるため、水冷法に適用するためにセル全体をガラス容器の中に挿入する形態とした。電極セルの下部には濃縮末期の電極面積を大きくするために、テフロン製の円筒栓を装着してある(写真1)。

電解セルは第3図に示すように循環式液体冷却装置(オリオン(株)製RKS-750c)によって約5°Cに制御された断熱水槽の中に入れ、電気分解によって発生するガスは、ステンレス製キャピラリー管によって逆流を防止した上で室外に排気される。冷却水槽の水温は、電解セル10本を直列にして最大の電流(14A)を負荷したときでも±1°Cの精度で温度制御が可能であった。

電気濃縮時の電流密度は、濃縮係数を変動させる



第2図 電解濃縮用セル (単位: mm)

大きな要因の一つで、できるだけ一定電流で電解濃縮を行うことが望まれる。ここでは、第3図に示すような可変直流定電圧定電流電源装置(菊水電子(株)製 PAD 70-15L)を GPIB プログラマー(同社製 DPO-2212)を介してパソコン(NEC PC9801)で制御する方式を採用した。すなはち、セル内の試水の水位に応じた電極面積をあらかじめ求めておき、特定の電流密度になるように負荷電流を決める。次に実際にセルに試水を入れ、その水位に応じた電流で電気分解を開始し、その結果セル内の水位が低下するにつれて漸次各々の水位に応じた設定電流に変化させていくわけである。ここではセル内の水位変化を読み取る代わりに、一定電流下での水位の時間低減率を試行錯誤的に求めることにより、時間によ

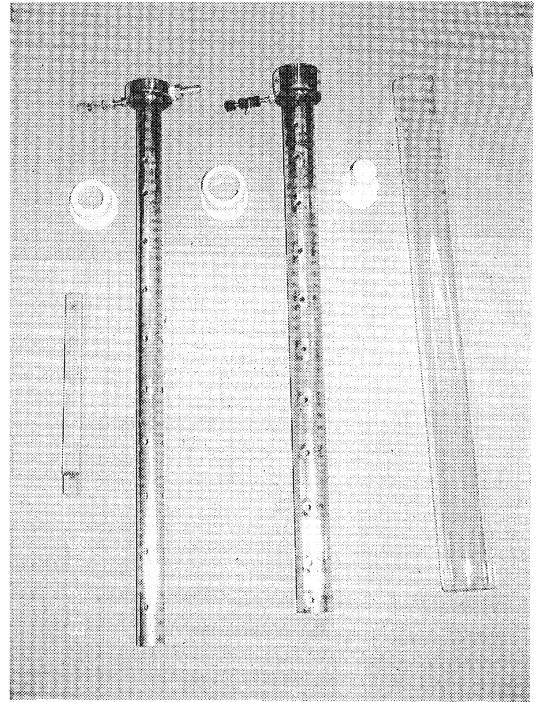


写真1 電解濃縮用セル

る制御を採用した。何回かの試行錯誤の後、第4図に示すような負荷電流と電解開始後の経過時間との関係を決定し、パソコンのプログラムに書き込むことにより、約11日間で電流密度一定の電解濃縮(450 cc~18cc)が可能となった。ここで、電流密度は北岡(1981)に基づき、 $0.05 \text{ A/cm}^2$ とした。

#### IV 電解濃縮係数 $\beta$ 'の決定

電解濃縮における濃縮前後の試水の容量(cc)、トリチウム濃度(T.U.)の間には、一般に以下のような関係が成立する(高橋ほか, 1963),

$$\frac{V}{V_0} = \left( \frac{tV}{t_0V_0} \right)^\beta$$

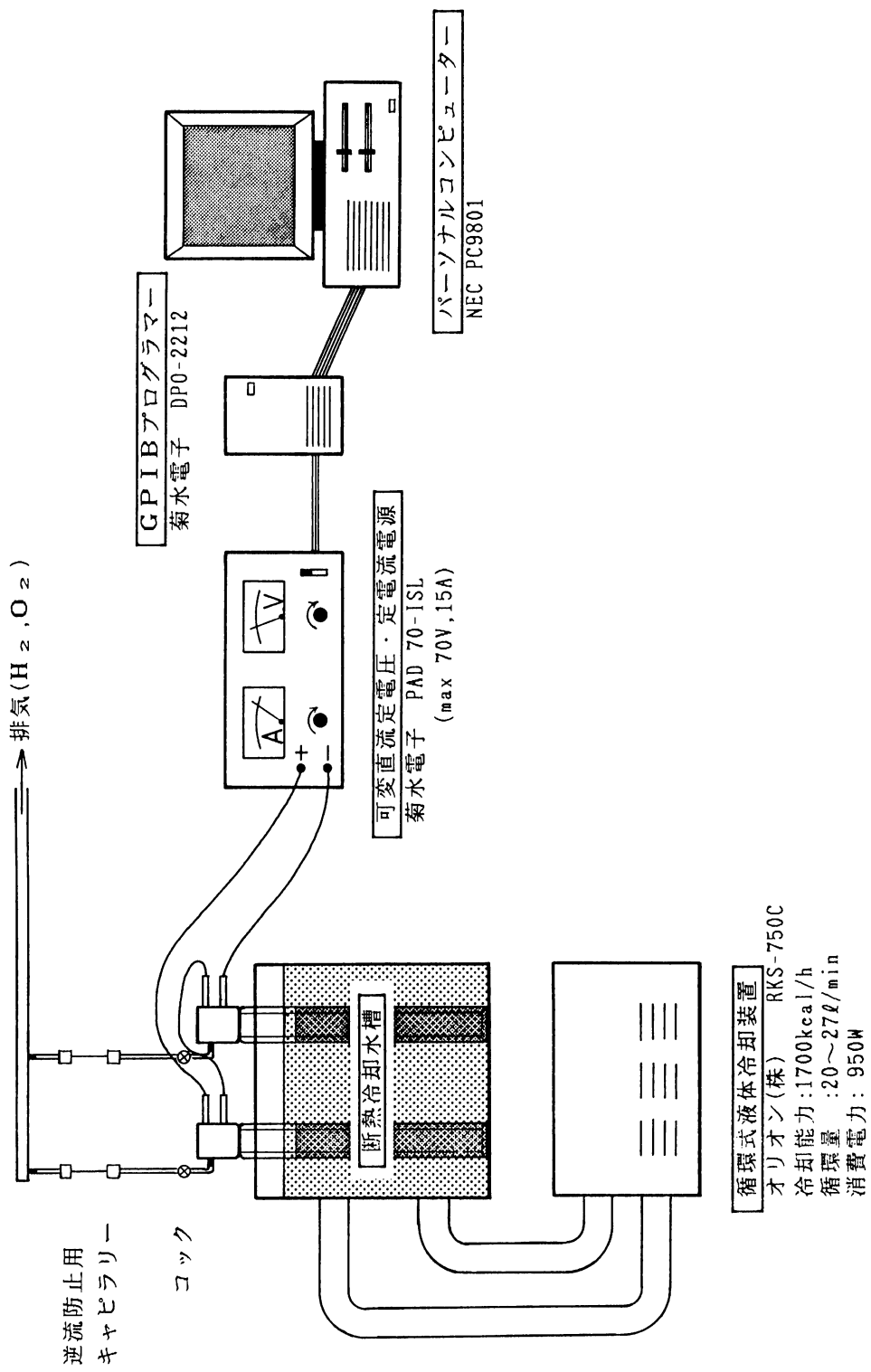
ただし、 $V_0$  : 濃縮前の試水の容量(cc)

$V$  : 濃縮後の試水の容量(cc)

$t_0$  : 濃縮前のトリチウム濃度(T.U.)

$t$  : 濃縮後のトリチウム濃度(T.U.)

$\beta$  : 濃縮の実験係数



**循環式液体冷却装置**  
 オリオン(株) RKS-750C  
 冷却能力: 1700kcal/h  
 循環量: 20~27ℓ/min  
 消費電力: 950W

第3図 電解濃縮システム概念図

\*\*\*\*\*

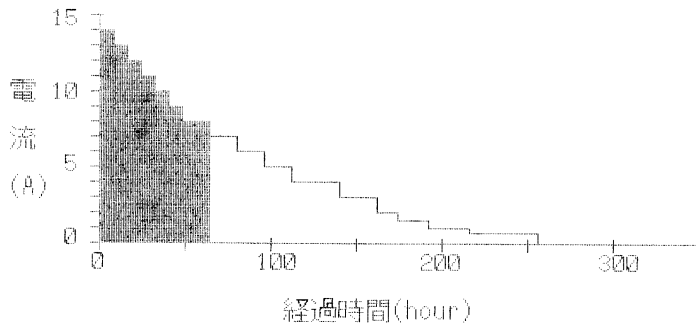
現在の電流値 (アンペア)  
7.0

現在時刻  
91/12/28

10:25:15

電流切り替え時刻  
91/12/29 02:25

電気分解開始後の経過時間  
64 (hr)



load auto edit list num save key print edit cont

第4図 定電流制御のための負荷電流変化

第1表 各電解セルに対する電解濃縮係数  $\beta'$

セル No.	$\beta'$	
	測定 I	測定 II
旧 No.1	0.780	0.788
旧 No.2	0.760	
旧 No.3	0.776	
旧 No.4	0.764	
旧 No.5	0.796	
旧 No.7	0.769	
旧 No.8	0.791	
旧 No.9	0.786	0.783
新 No.1	0.811	
新 No.2	0.846	0.846
新 No.3	0.797	
新 No.4	0.808	
新 No.5	0.803	
新 No.6	0.825	
新 No.7	0.840	
新 No.8	0.813	0.845
新 No.9	0.803	
新 No.0	0.835	0.820

ここで、 $\beta$  は、電流密度、電極の幾何的条件、電極の材質、表面状態、水温等によって定まる実験係数である。実験係数  $\beta$  が定まれば濃縮前の試水のトリチウム濃度は、

$$t_0 = \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\frac{\beta-1}{\beta}}$$

なる関係から求められる。今回製作した電解セルの濃縮係数  $\beta'$   $\left[ = \frac{\beta-1}{\beta} \right]$  を求めるために、濃度既知のトリチウム水 (1105dpm/g at 1984) を前述した電解セルと濃縮システムを用いて濃縮し、製作した18本の電解セルについてそれぞれの  $\beta'$  を求めた。結果は第1表に示すようにセル毎に、特に同時に製作した旧型と新型の間で多少バラついてはいるが、いくつかのセルについて行われた繰り返し濃縮による各セルの濃縮係数  $\beta'$  の変動は少なく極めて安定していることがわかった。

## V おわりに

今回新たに製作されたトリチウム濃縮用電解システムの採用により、従来の方法より迅速で、かつ定温、電流密度一定というより精度の高い条件下での電解濃縮が可能になった（写真2）。

電解濃縮に伴う濃縮係数 $\beta'$ に関しては、実際の濃縮時には、各電解セル毎にあらかじめ定めた濃縮係数 $\beta'$ を用いることにし、濃縮に当たっては、濃度測定の対象となる試料水とともに同時に必ず1本、濃度既知のトリチウム水を順次異なる電解セルによって濃縮しそのセルの濃縮係数 $\beta'$ を測定することにより各セルの濃縮係数 $\beta'$ の系統的な変動を確認することになっている。

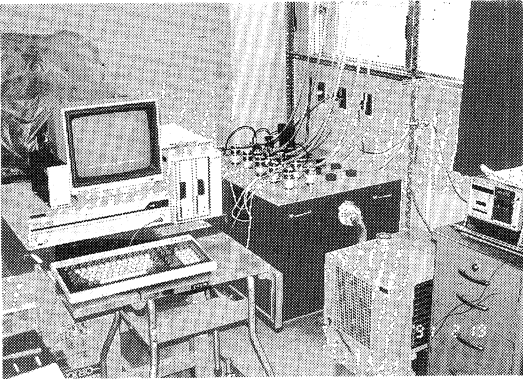


写真2 電解濃縮システム全体図

## 注

トリチウムの濃度単位で水素原子 $10^{18}$ 個中に $^3\text{H}$ 原子が1個存在する場合を1 T.U.(トリチウムユニット)と呼ぶ。

## 文献

- 北岡豪一 (1981) : トリチウムの電解濃縮における分離係数について. *Radioisotopes*. **30**, 247-252.
- 嶋田 純 (1977) : 天然水中のトリチウム濃度測定. *ハイドロロジー*, **8・9**, 1-6.
- 高橋 旦・大野 茂・浜田達二 (1963) : 低レベルトリチウムの測定. 第5回アイソトープ会議報文集. 75-77.
- IAEA (1972) : Enrichment of tritium in water by electrolysis. IAEA Isotope Hydrology Laboratory, 1-11.
- Takahashi, T., Hamada, T., and Ohno, S. (1968) : Improvement in enrichment procedure for analysis of tritium in natural waters. *Radioisotopes*. **17**, 357-362.
- Takahashi, T., Hamada, T., and Ohno, S. (1969) : Improvement in enrichment procedure for analysis of tritium in natural water (II) *Radioisotopes*. **18**, 31.