トリチウム化重水のポリマーフィルム透過率測定 と防護具の安全性評価

加 藤 仁 三 大 内 正 房

Measurements of the permeation rate of tritiated heavy water through polymeric films, and safety evaluation of protective clothing and gloves made of polymeric films

By Jinzo KATOH and Masafusa OHUCHI

In handling radioactive materials, various kinds of protective clothing made of polymeric films are employed for the protection of radioactive contamination. The permeation rate of the tritiated heavy water and its vapour through polymeric film, such as PVC, polyethylene, rubber was measured by using an ionization chamber with a vibrating reed electrometer.

On the basis of the results obtained, internal exposure of the person wearing the protective clothing is evaluated and discussed.

1. ま え が き

重水炉においては、原子炉運転と共にトリチウムが重水中に蓄積され、原子炉の保守および各種の作業時にトリチウムによる空気汚染が生じ、したがってそれによる内部被曝が問題となる。一般に、この内部被曝防護のため、ポリマーフィルムで作られたエアーラインスーツや酸素供給防護衣およびゴム手袋等が使用されている。しかし、この防護具の構成材であるポリマーフィルムは、多少、水蒸気の透過性をもつため、長時間の使用にあたっては内部被曝の恐れがある。この報告では、多くのポリマーフィルムに対するトリチウム化重水やトリチウム化重水蒸気の透過度を測定し、かつ、その結果にもとづきポリマーフィルムを用いて作られた防護具の内部被曝に関する安定性について検討した。

2. 測 定 方 法

ポリマーフィルムの水蒸気透過率測定には、Ayer¹⁾によって行なわれた密封箱による方法、Symonds²⁾による結合電離箱による方法がある。前者の密封箱の方法では、フィルムを透過し箱内部から逃げる水を、しばらく放置しておいた前後の重量差から求めるため、テストに長時間を要するとともに動的な特性が求められない。

こゝで行なったテストの方法は後者の方法で、この方法によると比較的短時間にしかも途中の経過を連続的に求めることができる。この実験に使用した結合電離箱は、Fig. 1 に示すように、 $114\text{mm} \times 150\text{mm}$ 、内容積 1.5ℓ のステンレス製で、また、電離箱上部に取付けられた箱の容積は約 100mℓ 、テストフィルムの面積は 1.5cm^2 である。

トリチウム化重水分子の薄膜透過率の測定には、Fig. 1 に示す装置を用いた。この装置では、トリチウム化重水試料を箱の中央部に位置する受け皿に入れ、飽和蒸気にして水分子がテストフィルムに接するようにさせることもできるし、上部の箱にトリチウム化重水を入れ、直接、フィルムと接して置くこともできる。透過量は、トリチウムをトレーサーとして含む水を使用しているため、フィルムを透過して電離箱内に入ったトリチウムからの β 線による電離電流を測定して求められる。この電離電流は、 $10^{-14} \sim 10^{-12}\text{A}$ と非常に微弱なものであるが、振動容量型電位計により容易に測定することができる。

今、試料水のトリチウム濃度を $C(\mu\text{Ci}/\text{mℓ})$ としたとき、透過した水の量 (mℓ) と電離電流 $I(\text{A})$ との間には、次の関係式が成立する。

$$I = \frac{3.7 \times 10^4 \cdot \eta \cdot \bar{E}_\beta \cdot M \cdot C}{W} \times 1.6 \times 10^{-19}$$

なお、ここで η : 電離効率 (100%)

$\bar{E}_\beta$: β 線の平均エネルギー (5.7 KeV)

W : 1 イオン対をつくるに必要なエネルギー (34 eV)

である。この式により透過した水の量 M (mℓ) は

$$M(\text{mℓ}) = 1.0 \times 10^{12} \frac{I}{C}$$

より求められる。

Fig. 1 Apparatus for measuring permeability of water vapour.

また、透過率は、この透過量の時間的変化を求めることにより得られる。なお、電離箱内には十分脱湿した空気を入れ、重水を入れた上部の箱には実験室の温度での飽和蒸気が密封された。実験室内温度の変動は、このテストの間において $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ であった。上部の箱からテストフィルムを透過して下部の電離箱に入った水蒸気は、テストの終りには平衡に達することが考えられるが、Fig. 2 においても明らかに電離箱内にたまる水蒸気の最大量は $\sim 2 \times 10^{-3} \text{g}$ で、この量は 23°C の飽和蒸気が電離箱内に充満した時の量 $3 \times 10^{-2} \text{g}$ の 10% に達しなかった。したがって、上下の箱内の濃度差の減少が、このテストの透過率におよぼす影響は少ないも

のと考えられる。

3. 測定結果 および 検討

3.1 経過時間と透過量および透過率

透過物質としてトリチウム化重水を選び、重水の蒸気が膜にふれる場合と重水が直接膜に接する場合について、それぞれ膜の種類、厚さを変えて重水蒸気および重水の透過量と経過時間との関係を求めた。Fig. 2 は、その

Fig. 2 Permeation dynamic test for permeation of various kinds of polymer films for heavy water vapor.

代表的な例で、塩化ビニールや作業用ゴム手袋地等の重水蒸気透過量の時間的変化を示すとともに、それぞれの透過率も示してある。Fig. 3 は、グローブボックスに使用される Neoprene 製手袋地の透過量の時間的変化と透過率を示したもので、Fig. 2 に比べて Time lag が長く 10 時間にもおよんでいる。一方、蒸気の透過テストを行なった直後のフィルムに対して重水の透過テストを行なった場合は、Time lag は殆んどなくなる。このように Fig. 3 に併せて示した。

3.2 フィルムの種類および厚さ別比較

Fig. 4 に大和ゴム製の塩化ビニールおよびポリエチ

Fig. 3 Permeability of the rubber glove for heavy water.

レンフィルムと重水蒸気透過率の関係を示した。この結果、フィルムの厚さが増せば透過量は当然少なくなるが、透過率と厚さの関係は一般に反比例していない。また、塩化ビニールの透明なものと不透明なものを比べると、透明ビニールの方が透過率が大きい。重水蒸気をフィルムに接する場合と重水液体を直接フィルムに接する場合とでは、重水液体の方が多少透過率が大きくなっている。ポリエチレンフィルムについては、塩化ビニールに比べて透過率は明らかに小さくなっている。しかし、ポリエチレンフィルムに対する重水液体と蒸気との違いについては大差はなかった。

3.3 ポリマーフィルムの種類別（製造会社別）比較

Table 1 に塩化ビニールフィルムとポリエチレンフィルムの製造会社別の重水蒸気透過率の測定結果を示した。この結果からわかるように、製造会社別の透過率の相違は明確には認められなかった。しかし、塩化ビニールとポリエチレンフィルムでは前者の方が明らかに透過率が大きい。なお、Neopreneの中で SANWA GOMUの透過率が大きくなっているが、この理由は、このゴムが老化していたためと考えられる。

3.4 各種ポリマーフィルムの厚さと透過定数

各種ポリマーフィルムの重水透過性は一般にその透過定数をもって表わす。いま、フィルムの厚さ ℓ (cm), 透過面積および時間を A (cm²), t (sec) とし、フィルム両

Fig. 4 Permeability of heavy water and its vapour vs. thickness of polymer film. (Manufactured by YAMATO-GOMU)

間の水蒸気圧差を ΔP (cm Hg) とすると、透過量 W (cc) は、

$$W = K \frac{A \cdot \Delta P \cdot t}{\ell}$$

の式で近似的に表わすことができる。ここで、 K は透過定数とよばれるものである。したがって、この計算式から K を求めることができる。

Fig. 5 に各種ポリマーフィルムの厚さと重水蒸気の透過定数を示した。この結果、ポリマーフィルムの種類による差は非常に大きいことがわかる。また、同種類のポリマーフィルムの透過定数は大体同じ値をとるはずであるが、ばらつきが見られる。これは製品による相違と考えられる。一般に、同一製品を用いる限り厚さの変化による透過定数の変化はそれほど大きくなく、厚さを増すことにより水蒸気の透過量が少なくなり、厚いフィルムの防護衣を使用した場合は、当然防護効果が大きくなることがいえる。

ポリマーフィルムの種類別による透過定数を比較すると、ビニールの透過定数 K (cc·cm/sec·cm²·cm Hg) は 2.3×10^{-10} で最も大きく、次が Latex の 1.2×10^{-10} , Neoprene が 4.0×10^{-11} , ポリエチレンが 2.4×10^{-12} の順に小さくなる。これらの比をとってみると、ビニールを 1 とした場合には、およそ Latex は $\frac{1}{2}$,

Table 1 Permeability of tritiated water vapour
for various polymer films

Material	Manufacturer	Thickness (cm)	Permeation rate (cc/cm ² ·h)	Permeability Constant cc·cm/sec·cm ² cm Hg	Remarks
Polyethylene	MITUWA KAGAKU (ミツワ化学K.K)	0.005	1.3×10^{-6}	2.3×10^{-12}	
"	OHKURA KOUGYO (大倉工業K.K)	0.005	1.2×10^{-6}	2.1×10^{-12}	
"	Tokyo SANKEI (東京三影K.K)	0.006	7.3×10^{-7}	1.6×10^{-12}	
"	YAMATO GOMU (大和護謨K.K)	0.01	7.8×10^{-7}	3.5×10^{-12}	
P V C	TAKASAGO GOMU (高砂ゴム)	0.005	3.5×10^{-5}	6.0×10^{-11}	
"	KOUKOKU KAGAKU (興国化学)	0.008	6.4×10^{-5}	1.8×10^{-10}	
"	TAKASAGO GOMU (高砂ゴム)	0.011	3.6×10^{-5}	1.3×10^{-10}	
"	YAMATO GOMU (大和護謨K.K)	0.01	8.2×10^{-5}	2.8×10^{-10}	
"	" "	0.01	6.0×10^{-5}	2.1×10^{-10}	
P V C (Protective equipment)	SHINAGAWAKAKOUKI (品川加工器)	0.019	2.4×10^{-5}	1.6×10^{-10}	Decontamination Suit (1)
"	" "	0.018	2.6×10^{-5}	1.6×10^{-10}	" " (2)
"	CHIYODAHON YOUHIN (千代田保安用品)	0.029	1.8×10^{-5}	1.8×10^{-10}	Shoe bags
"	SHIGEMATUSEISAKU (東栄化成生地)	0.021	4.6×10^{-5}	3.3×10^{-10}	Air line suit (東海ホットラボ型)
"	" "	0.04	1.6×10^{-5}	1.6×10^{-10}	" " (開発委型)
"	" " (日本ウェーブロックK.K)	0.023	4.9×10^{-5}	2.9×10^{-10}	" " (原電型(黄色糸入))
"	" " (明和産業生地)	0.043	5.4×10^{-5}	5.7×10^{-10}	" " (東海ホットラボ 鉛セル型)
"	" " (三菱ボンサント 化成K.K)	0.04	1.5×10^{-5}	1.4×10^{-10}	" " (開発委型フード)
"	" " (岩田ビニール)	0.019	4.0×10^{-5}	1.5×10^{-10}	" " (旧原電型)

Fig. 5 Permeability constant vs. thickness of polymer film.

Neoprene は $\frac{1}{6}$, ポリエチレンは $\frac{1}{100}$ となる。

4. 防護具の内部被曝に対する安全性の評価

4.1 ゴム手袋

グローブボックス内でトリチウム化重水を取扱う場合やポリマーフィルム製防護衣を使用した場合の内部被曝に対する安全性を検討した。Table 2 はグローブボックス内の空気が 10 mCi/ml のトリチウム化重水飽和蒸気で汚染している場合、1 時間作業における内部被曝線量の推定を行なったものである。この結果から分かるように、Latex を用いたグローブの方が内部被曝を多くうける。このため、トリチウム化重水をグローブボックス内で取扱う作業においては、内部被曝防護上、次の事柄をまもる必要がある。

1. グローブボックス内はたえず換気を行なうこと。
2. グローブボックス用ゴム手袋はできれば厚い材質の製品を使用すること。
3. グローブボックス用ゴム手袋は老朽化する前に新品と交換すること。
4. 重水の透過には Time lag があるので短時間の作業では問題にならないが、一度使用すると Time lag がなくなる。

などの事柄に注意して作業する必要がある。

4.2 エアーラインスーツ

現在使用されているエアーラインスーツの安全度を重水透過率から計算するため、次のような計算条件をおいた。すなわち、エアーラインスーツ内のトリチウム濃度 C_{in} は、

$$V \frac{dC_{in}}{dt} = q - C_{in} \cdot A$$

から、

$$C_{in} = \frac{q}{A} (1 - e^{-\frac{A}{V} t})$$

で示すことができる。ここで、

$q (\mu \text{ Ci/min})$; スーツのトリチウム透過率
 $v (\ell)$; 着用したスーツ内、空間部の容積 ($\sim 50 \ell$)

$A (\ell/\text{min})$; スーツの換気率

スーツ内のトリチウム濃度は、フィルム透過の time lag を 0 とすると短時間のうちに平衡に達する。この平衡トリチウム濃度は

$$C_{in} = \frac{q}{A}$$

で得られる。

また、エアーラインスーツの内外の濃度比 S は

$$S = \frac{C_{in}}{C_{out}} \times 100 (\%)$$

で示され、この値は防護具の内部被曝防護に対する安全性の 1 つの目安となる。そこで、原研ホットラボ型エアーラインスーツについて S の値を計算すると Table 3 で示すようになる。この計算結果、エアーラインスーツに対する S の値は、スーツ換気率 $6 \text{ ft}^3/\text{min}$ ($170 \ell/\text{min}$) の場合、 0.45% となり、これは、スーツ内の濃度を約 $\frac{1}{200}$ に下げられることを意味する。また、スーツの厚さが約 0.02 cm の他の型の物についても同じようなトリチウム透過率であるので、 S の値は大差がない。 0.04 cm については (Table 1 参照)、当然透過率が少なくなり防護効果が良くなる。なお、東海ホットラボ鉛セル型は 0.04 cm の厚さであるが、布と張り合せのため、透過率がやや多い。

Butler³⁾ は、 $8 \times 4 \times 3 \text{ ft}^3$ のトリチウム空気汚染箱 (HTO) を作り、ビニール・プラスチック・スーツを入れて実験を行なっている。このとき、箱内に入れたスーツは $6 \sim 8 \text{ ft}^3/\text{min}$ の割合で空気が供給された。この測定結果によるとスーツ内の空気汚染度は外の濃度の 0.49% で、われわれの計算結果とよく一致している。

また、Osborne⁴⁾⁵⁾ も $5 \times 6 \times 7 \text{ ft}^3$ の Exposure chamber を作って数種類の防護衣の実験を行なってい

Table 2 Estimation of internal exposure dose due to tritium penetration through skin during one hour operation using glove box in which air concentration is 10mCi/cc.

Material	Manufacturer	Thickness ($\frac{m}{m}$)	Glove Surface (cm^2)	* Permeation rate ($cc/cm^2 \cdot h$)	* Permeation of water into the body (cc)	** Tritium concentration in the body fluids ($\mu Ci/l$)	*** Exposure dose (mrem)
Neoprene	SANKO Elastite C	0.58	1400×2	2.7×10^{-6}	$3.8 \times 10^{-3} \times 2$	0.95×2	8.3×2
"	SANKO 5904~24	0.62	1600 "	2.4×10^{-6}	$3.9 \times 10^{-3} "$	0.98 "	8.6 "
"	SANKO All Neoprene	0.63	1400 "	1.3×10^{-6}	$1.8 \times 10^{-3} "$	0.45 "	3.9 "
"	SANKO Neoprene	0.67	2300 "	1.6×10^{-6}	$3.7 \times 10^{-3} "$	0.93 "	8.2 "
"	SANWAGOMU	0.50	1610 "	1.8×10^{-5}	$2.9 \times 10^{-2} "$	7.25 "	63.6 "
"	Chaco neo sol	0.38	2300 "	1.9×10^{-6}	$4.4 \times 10^{-3} "$	1.1 "	9.7 "
Latex	Earkin-Healy La-527, 15G	0.22	1350 "	2.0×10^{-5}	$2.7 \times 10^{-2} "$	6.75 "	59 "
"	SANKO	0.23	1610 "	2.8×10^{-5}	$4.5 \times 10^{-2} "$	11.2 "	98 "
"	SANKO	0.50	1610 "	1.4×10^{-5}	$2.3 \times 10^{-2} "$	5.75 "	50 "
"	SUGIWARASA-NGYO K.K	0.53	1610 "	7.4×10^{-6}	$1.2 \times 10^{-2} "$	8.0 "	26 "

* Assuming all of the permeated water through the glove film is taken into the body through the skin.

** Assuming a man of 60kg weight and body fluids of 40 liters.

*** Exposure dose is calculated by the following formula.

$$D = 0.73 \times T_b(\text{day}) \times B(\mu Ci/l)$$

るが、防護衣が無い場合に比べて防護衣をつけることにより内部被曝の割合は $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{1000}$ に下げられるとしている。

5. あ と が き

防護具に使用されるポリマーフィルムのトリチウム透過度測定を行なった結果、ポリマーフィルムの種類によって透過度の大小があり、したがって、ポリマーフィルムの選択によってトリチウムの被曝防護を考慮する必要がある。われわれの透過度測定結果では、透過量は polyvinyl chloride sheet が最大で、次は Latex rubber, Neoprene rubber, polyethylene sheet の順であり、この4者の比はおよそ、 $1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{6} : \frac{1}{100}$ という結果が得られた。しかし、同じポリマーフィルムの種類の内でも製品により透過率の相違があるので、ポリマーフィル

ムの組成等を考慮すれば更に良いフィルムを選択できるであろう。また、実験に使用されたフィルム以外のポリマーフィルムからも良い材料が選べる可能性がある。

なお、フィルムを選ぶにあたってはトリチウムの透過度以外に、1. 重量、2. 強さ、3. 伸縮性、4. 製造の容易さ、5. 量的利用度、6. 価格、7. 汚染性および汚染除去性等を考慮する必要がある。

この実験では防護衣の安全性の評価は計算で行なったが、この評価のためには、Exposure chamber または Exposure room などを作製して、実際の作業条件に近い状態で実験を行なえば、さらに実用的な防護衣の評価ができるであろう。なお、トリチウムの内部被曝防護は、防護具等の充実のみで防止できるものではなくて、測定器の開発、測定技術の改良、トリチウム汚染場での作業技術等の総合的な基盤の上に確保されるものである。

Table 3 Ratios of the tritium concentration between
the inside and outside of air line suit (S)*

Type of air line suits	Thickness (cm)	Permeation rate (cc/cm ² ·h)	Tritium concentration in the air line suit(C _{in})		S ($\frac{C_{in}}{C_{out}} \times 100(\%)$)	
			Suit ventilation 6 ft ³ /m(170ℓ/m)	Suit ventilation 8 ft ³ /m(226ℓ/m)	Suit ventilation 6 ft ³ /m(170ℓ/m)	Suit ventilation 8 ft ³ /m(226ℓ/m)
A ⁺	0.021	4.6×10^{-5}	$9.0 \times 10^{-5} \mu\text{Ci/cc}$	$6.8 \times 10^{-5} \mu\text{Ci/cc}$	0.45 %	0.34 %
B ⁺⁺	0.04	1.6×10^{-5}	$3.1 \times 10^{-5} \mu\text{Ci/cc}$	$2.3 \times 10^{-5} \mu\text{Ci/cc}$	0.16 %	0.12 %

* Surface area of air line suit ; 2m²

Tritium concentration in heavy water ; 1mCi/cc

Tritium concentration in air(25°C) ; C_{out} = $2.0 \times 10^{-2} \mu\text{Ci/cc}$

+ ; JAERI type, employed at hot laboratory

++ ; Developed by protective clothing committee in Japan

最後に、終始貴重な御指導を賜った原研放射線管理課長、福田整司氏に深く感謝いたしますとともに本実験に協力して載いた、原研器材課の大森氏、原研Pu特研の渡辺氏、千代田保安用品K.Kの塚本氏、重松製作所の青山氏、その他JRR-2駐在の放射線管理課員の方々に感謝いたします。

参 考 文 献

1) J.E. Ayer et al.; Permeation of water vapor through polymeric films, J. of Appl. Polymer

Scien. 3.7.1. (1960)

- 2) A.E. Symons; Evaluation of plastic films for protective suiting. DP-528, (1960)
- 3) H.L. Butler et al.; Integrity of vinyl plastics in tritium atmospheres. Health physics. 2, 195 (1959)
- 4) R.V. Osborne; Absorption of tritiated water vapour by people. Health physics. 12 (1966)
- 5) R.V. Osborne; Studies and techniques in tritium health physics at CRNL. AECL-2699, (1967)