自然水中の Tritium の測定

Measurement of the Tritium Concentration in Natural Waters

西 脇 安*・河 合 廣**

YASUSHI NISHIWAKI, HIROSHI KAWAI

(1962年8月14日受理)

A method of routine monitoring of tritium in natural waters is described. The water sample to be assayed is electrolyzed from 6 liters a final volume of 5 ml. or less in order to enrich the tritium concentration. The radioactivity of the enriched tritium is measured with the liquid scintillation counter. The degree of tritium enrichment is estimated from the degree of deuterium enrichment, taking into consideration of the relative rate of separation factors of tritium and deuterium by electrolysis.

The tritium in the rain and tap water in Osaka city in 1957, and that in the water sampled at the Tamagawa river in Tokyo were assayed with this method, and were found to be in the order of 10^{-17} 10^{-16} as expressed in the atom ratio of tritium to protium (T/H). Although the tritium contents in natural waters may be expected to increase with the repeated nuclear tests, it is found that at least 1000 fold enrichment of tritium is needed for measuring the tritium content in natural waters at the present level with the liquid scintillation counter.

§ 1. Introduction:

自然水中の tritium は速中性子反応

の反応及び宇宙線のスターによる直接生成によると考えられている¹⁾²⁾。この生成と decay がバランスをとり大気中の水素中には $\text{T/H} \sim 10^{-14}$ 、自然水中には $\text{T/H} \sim 10^{-18}$ 程度の tritium が常に含まれていることが測定された³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾。ところがアメリカ及びソ連の相次ぐ核実験で ${}^3\text{H}$ が大量に対流圏及び成層圏へ放出された結果このバランスがくずれ世界的に ${}^3\text{H}$ の上昇を来し、局地的には異常な上昇をある期間示すようになった。アメリカでは他の核種と平行して tritium についても自国内は勿論、その植民地、自由諸国、極地方の試料を集めて測定を行って来た。それ等の測定値は各種の雑誌に発表された⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾。

アメリカにおいてはこのように組織的に tritium が測定されているに反して、日本では自然水中の tritium は殆んど測定されてこなかった。これは従来微量の tritium の測定がきわめて複雑であるためと、tritium の許容量がゆるいため安全性の上からも他の核種に比べてあまり問題にならなかったためであろう。

これまでの自然水の tritium 測定は主として試料水

を水素化して計数管に入れて測るという面倒な操作によって測られて来たが、液体シンチレーションカウンターの登場により試料を水のまま測定出来るようになり、操作はきわめて簡単になった。現在(1962年)でこそ日本でも神戸工業や堀場製作所等で tritium も測れる液体シンチレーションカウンターが市販され始めたが、それ以前は専ら米英の製品によるより外はなかった。これ等のうち、機種も販売数も多い Packard の機械でさえも、自然水中の tritium を測るには少くも1000倍以上 tritium 濃縮を行う必要がある。

私達は1957年以来文部省科学研究費を得て自然水中の tritium の測定に関する研究を行って来た⁹⁾。そして1957年大阪市に降った雨水及び同市の水道水の一部を電解濃縮して、1962年ようやくその tritium を測定することが出来たので、それについて述べる。

§ 2. Electrolysis

試料水の濃縮には重水電解濃縮と同じ方法即ち無隔膜減容電解法によった¹²⁾¹³⁾。ガラス電解槽の容積は200cc電極は鉄(陰極)及びニッケル(陽極)で巾2cm長さ約60cmである。両極の間隔は5mm程度、電流は10A前後即ち電流密度で $0.1 \sim 0.2 \text{ A/cm}^2$ である。電解は初めの容積の $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{3}$ まで行って止める。発生した水素及び酸素の混合気体は電解槽の上部にある多数のガラス玉のシブキ止めの間を通してゴム管で外の大気中に放出される。この電解槽30本を収容するビニール製水

* 東京工業大学(東京都目黒区)
Tokyo Institute of Technology (Meguroku, Tokyo, Japan)
** 武蔵工業大学原子力研究所(川崎市王禅寺四ツ田)
Atomic Research Laboratory of Musashi Institute of Technology (Ozenji, Kwasaki-city, Japan)

Fig. 1 The electrolytic cells in the vinyl bath.

Photo 1 The electrolytic cells in the vinyl bath.

槽には水道水を流してガラス電解槽を冷却する。(Fig. 1 及び Photo 1)

試料水は NaOH 2% 溶液にして電解を開始するが電解終了時にはその濃度が5~10倍になるので、その液の一部を残し、残りを集めて CO_2 ガスで中和してから蒸溜する。中和に酸を使わぬのは濃縮液に酸のHを入れて折角濃縮したHをうすめないためである。蒸溜の最後は十分加熱して結晶水まで取り出してロスを少なくする。こうして得た蒸溜水を先に残した液と一緒にして NaOH 濃度をはじめの2%と等しくして次段の電解を開始する。

私達はこの方法で6 l の試料水を数 cc まで濃縮した。電解段数は4段である。初め及び各段終了液の蒸溜水の1部のD濃度を測定して、D濃縮度 D/D_0 と体積比 V_0/V の関係を Fig. 2 に示す。

蒸溜水の D 濃度の測定には先ず H_2O を還元して水素にする必要がある。Photo 2 はその装置を示す。試料水は 400°C に加熱された Zn と化合して

の反応で H_2 を発生する。装置は予めロータリー及び油拡散ポンプで真空にするが試料水の1滴はスリ合せガラス管内でドライアイスで凝結されている。 H_2 発生はドライアイスを取除くことにより蒸発した水蒸気が 400°C の Zn 粉末と反応して行われる。生成した H_2 はテプラーポンプで捕集ビンに集められる。このスリ合せ捕集ビンをもそのまま質量分析器に接続してD濃度を測定する

試料のD濃度測定は東京都立大学理学部の質量分析器、昭和電工電解課の質量分析器及び大阪大学の吉川氏の水滴の O-フルオロトルエン液柱落下法によ

Fig. 2 The correlation between the reduction ratio of the electrolyte volume and the degree of deuterium enrichment by electrolysis.

Photo 2 The vacuum system for generating hydrogen.

た¹³⁾¹⁵⁾。

さて D 及び D_0 を電解終り及び初めの重水素, H 及び H_0 を電解終り及び初めの軽水素, α を D の電解分離係数とすれば, 短時間の電解により減少する量を dH 及び dD として

$$\frac{dH}{H} = \alpha \frac{dD}{D}$$

これを解いて $\frac{D_0}{D} = \left(\frac{H_0}{H} \right)^{\frac{1}{\alpha}}$

電解のはじめの容積を V_0 , 終りの容積を V とすれば, この式に $\frac{V}{V_0}$ を乗じて

$$\frac{D_0/V_0}{D/V} = \left(\frac{H_0/V_0}{H/V} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1-\frac{1}{\alpha}}$$

$H_0/V_0 = C_{H_0}$, $H/V = C_H$, $D_0/V_0 = C_{D_0}$, $D/V = C_D$ とおけば

$$\left(\frac{C_H}{C_{H_0}} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \left(\frac{C_{D_0}}{C_D} \right) = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{\alpha-1}{\alpha}}$$

$$\text{又は } \left(\frac{C_{H_0}}{C_H} \right)^{\frac{1}{\alpha-1}} \left(\frac{C_D}{C_{D_0}} \right)^{\frac{\alpha}{\alpha-1}} = \frac{V_0}{V}$$

$$\frac{1}{\alpha-1} \log \frac{C_{H_0}}{C_H} + \frac{\alpha}{\alpha-1} \log \frac{C_D}{C_{D_0}} = \log \frac{V_0}{V}$$

重水素濃度が小さい時は $C_{H_0} \div C_H$ であるから第1項

Table 1

	1957.6.26 Rain	1957.7.23 Tap water	1957.11.10 Rain	1957.12.4 Rain	1961. fall Tamagawa river	Packard T std.
$\frac{V^0}{V}$	2071	577	2658	1071		
D Enrichment factor	581	150	633	211	$\alpha=3$ $\alpha=8$ 1 99.7 0.016 185 145	
T Enrichment factor	932	249	1084	387	2.67×10^4	
cpm/0.5 ml	8.57 ± 1.02	1.72 ± 0.98	7.72 ± 1.00	8.45 ± 1.00	4638 ± 4.2	76681
dpm/ml	174 ± 21	35.4 ± 20.2	159 ± 21	174 ± 21	9563 ± 87	1.58×10^6
dpm/ml Before enrichment	0.187 ± 0.023	0.142 ± 0.081	0.147 ± 0.019	0.451 ± 0.054	0.358 ± 0.003	
T/H	$(0.261 \pm 0.031) \times 10^{-16}$	$(0.198 \pm 0.113) \times 10^{-16}$	$(0.205 \pm 0.027) \times 10^{-16}$	$(0.629 \pm 0.075) \pm 10^{-16}$	$(5.00 \pm 0.05) \times 10^{-17}$	
T unit	26.1 ± 3.1	19.8 ± 11.3	20.5 ± 2.7	62.9 ± 7.5	50.0 ± 0.5	
T unit When collected	34.8 ± 4.1	26.3 ± 15.0	26.8 ± 3.5	81.8 ± 9.8	52.1 ± 0.5	
Quantity of rain mm	250		26.4	10		
cpm/l (Geiger counter)	2.8		49	61		
cpm/m ² (Geiger counter)	700		1300	610		

は省略出来る。

$$\frac{a}{a-1} \log \frac{C_D}{C_{D0}} = \log \frac{V_0}{V}$$

従って C_D/C_{D0} と V_0/V は $\log\text{-}\log$ 図で直線関係にある。(Fig. 2) この直線を引けばその傾斜から a が求められる。

私達は4個の試料の D% の data からこうして $a=5.0$ を得た。今 ^3H 即ち T の電解分離係数を β とすれば, S. Kaufman 及び Libby⁴⁾ によれば $\beta \div 2.1a$ であるが後述するように上と同一サイズの電解槽を使って私達の求めた β/a は 1.6 であり又

$$\frac{\beta}{\beta-1} \log \frac{C_T}{C_{T0}} = \log \frac{V}{V_0}$$

であるので C_D, C_{D0} a を知れば終り及び初めの T 濃度の比 C_T/C_{T0} が求められる。Table 1 に5個の試料の C_T/C_{T0} 即ち T 倍率を示す。但し 99.7% 重水 (1961年秋多摩川水) の場合は D が 0.016~1% 間は $a=3$, 1~99.7% 間は $a=8$ として計算した。

§ 3. Measurement of Tritium

電解終了後の最終試料は D% 測定と共に tritium activity を Packard Instrument Co. 製 Tri-Carb Liquid Scintillation Counter で測定した¹⁶⁾。

この溶媒組成は Dioxane-Toluene (20%) 1l に

PPO (2,5-diphenyloxazole) 4g, POPOP (1,4-bis-2-(phenyloxazolyl)-benzene) 0.1g, Naphthalene 50g をと加した。試料ビンにはこの溶媒 20ml と試料蒸留水 0.5ml を入れる。測定温度は $-2 \sim -3^\circ\text{C}$, photo-multiplier voltage は 1200V. 測定波高値は 10V-50V の範囲に tritium の spectrum が大部分含まれると推定されるのでそのように設定した。測定は blank 試料, 本試料, blank 試料の順に各 100 分宛行った。blank 試料値は測定中常に 46~47cpm の安定度であったので, 数 cpm 程度の各試料の測定が可能になった。比較標準は Packard Co. 製の標準 tritium water ($1.58 \times 10^6 \text{dpm/ml}$) を同じ溶媒に溶かして計測した結果, 計数効率 9.7% を得た。これにより各試料の dpm/cc を求め, T 倍率で割って原水の dpm/cc を得, T/H を計算した。更に経過年数の補正を行って採取時の T/H を求めた。以上を Table 1 に示す。

§ 4. Measurement of $k(=\beta/a)$

Kaufman and Libby⁴⁾ によれば $\beta/a=2.1$ と測定されているので T 濃縮度は D 濃縮度から推定出来る。これは重要な常数であって装置や電解条件に無関係な常数とすれば外国で測られた数字をそのまま利用できるわけであるが, 念のため当方でもこれを実験によ

Fig. 3 Electrolytic cell for measuring "k", the relative rate of separation factors of tritium and deuterium ($k=\beta/a$).

Fig. 4 The reduction of electrolyte volume with the total current (Amp-hour) during electrolysis. (a) and (b) are the reduction rates obtained with the two different types of electrolytic cells (a) and (b) respectively as shown in Fig. 3.

て求めてみた。

実験設備は先に使用した電解槽及び極板とほぼ同一寸法のものを用いた。それを Fig. 3a に示す。Fig. 3b はそのガス排出口に更に冷却管をつけて3°Cの水を循環させる。こうして電解されないで出て行く水蒸気を凝結して電解槽に戻し、電解液の損失を防いだ。このため α が a の場合より多少大きくなる予定であった。電解液の温度は a, b 両方共常に 25°C 前後であった。電解初めと終りの体積比と所要 Ampere-hour との関係を図 4 に示す。

基本式

$$-\frac{\alpha}{\alpha-1} \log_{10} \frac{C_D}{C_{D0}} = \log_{10} \frac{V_0}{V} \quad (1)$$

$$-\frac{\beta}{\beta-1} \log_{10} \frac{C_T}{C_{T0}} = \log_{10} \frac{V_0}{V} \quad (2)$$

$$\frac{\beta}{\alpha} = k \quad (3)$$

即ち(1)及び(2)から α , β を求め(3)に代入して k が求められるが、或は直接に

$$k = \frac{\log_{10} \frac{V_0}{V} - \log_{10} \frac{C_D}{C_{D0}}}{\log_{10} \frac{V_0}{V} - \log_{10} \frac{C_T}{C_{T0}}} \quad (4)$$

から求められる。 k がわかれば濃縮度は一般に次式で求められる。

$$\frac{C_T}{C_{T0}} = 10^{\frac{k-1}{k} \log_{10} \frac{V_0}{V} + \frac{1}{k} \log_{10} \frac{C_D}{C_{D0}}} \quad (5)$$

さて私達の実験結果から

a) Fig. 3a の場合

$$\frac{V_0}{V} = \frac{200 \pm 2.5}{48 \pm 0.5}$$

$$\frac{C_D}{C_{D0}} = \frac{0.264 \pm 0.013}{0.083 \pm 0.004} \quad (\text{D測定精度は5\%と仮定})$$

$$\frac{C_T}{C_{T0}} = \frac{1710 \pm 9.4}{488.3 \pm 5.2}$$

これを(1)及び(2)に入れて

$$-\frac{\alpha}{\alpha-1} = 1.23 \pm 0.13 \quad \text{これより } \alpha = 5.3 \pm 1.6$$

$$-\frac{\beta}{\beta-1} = 1.14 \pm 0.03 \quad \text{これより } \beta = 8.3 \pm 2.2$$

$$K = \beta/\alpha \text{ は(4)式を用いて} \quad k = 1.6 \pm 0.7$$

b) Fig. 3b の場合

$$\frac{V_0}{V} = \frac{198 \pm 2.5}{43 \pm 0.5}$$

$$\frac{C_D}{C_{D0}} = \frac{0.289 \pm 0.014}{0.083 \pm 0.004}$$

$$\frac{C_T}{C_{T0}} = \frac{1887.4 \pm 9.8}{488.3 \pm 5.2}$$

これ等を(1)及び(2)に入れて

$$-\frac{\alpha}{\alpha-1} = 1.22 \pm 0.12 \quad \text{これより } \alpha = 5.5 \pm 1.6$$

$$-\frac{\beta}{\beta-1} = 1.13 \pm 0.03 \quad \text{これより } \beta = 8.7 \pm 2.2$$

$$k = \beta/\alpha \text{ は(4)式を用いて} \quad k = 1.6 \pm 0.6$$

以上のデータ及び Fig. 4 に示すように a, b の場合の差は予想に反して殆んどないので、冷却管の必要はないように思われる。これは後述するように蒸発が非常に少いので冷却管の効果が表面に出なかったためである。

§ 5. Discussion

Table 1 でわかるように1000倍程度に濃縮した試料ですら数カウントしかないとすれば、自然水の tritium 計測には1000倍以上の濃縮は絶対必要であり、そのためには原水は少くも 6l 以上必要になる。雨を測る場合は露出面積 1m² の雨受けの場合 6mm 以上の雨が測れることになる。

Fig. 2 でわかるように電解各段のD濃縮度 D/D_0 と体積比 V_0/V との関係が直線外に散らばる原因として、電解分離係数が各管について、又電解の途中で濃度、温度、及び極板の状態等で変動するにかかわらず、1段の電解の始めと終りの体積及びD濃度からプロットしたためであろうと考えられる。このバラツキは電解条件を出来るだけ一定にすることにより直線に近づく筈である。即ち電極面を毎回物理的又は化学的方法で磨くとか、所要電力の約半分は発熱によって消費されるので冷却水の循環を速めて電解液の温度上昇を防ぐとか、減容電解のため次第に利用電極面積が減るので適時電流を減らして電流密度が大巾に増加するのを防ぐとかする必要があろう。

常数 k 値は, Kaufman and Libby⁴⁾ は 2.1, Foster¹⁷⁾ は 1.86 であるに対し私達は前述のように 1.6 $\pm$ 0.7 を得た。もっとも Kaufman and Libby は 1.5 $\sim$ 3.5 の平均としての 2.1 であり, Foster も 1.38 $\sim$ 2.36 の平均としての 1.86 であるので、この値はまだ正確にはわかっていないと見るべきであろうが、イスラエルの J.R. Gat¹⁰⁾ は 1.59 として計算しているの、これは私達の得た 1.6 と殆んど一致しているので、T 倍率は $k=1.6$ として計算した。即ち(5)

$$\frac{C_T}{C_{T0}} = 10^{\frac{k-1}{k} \log_{10} \frac{V_0}{V} + \frac{1}{k} \log_{10} \frac{C_D}{C_{D0}}}$$

において

$$\frac{C_T}{C_{T0}} = z, \quad \frac{C_D}{C_{D0}} = y, \quad \frac{V_0}{V} = x$$

とおけば

$$z = 10^{\frac{k-1}{k} \log_{10} x + \frac{1}{k} \log_{10} y}$$

$$\frac{\Delta z}{z} = \frac{2.3}{k} \left(\log_{10} \frac{x}{y} \right) \frac{\Delta k}{k} \quad (6)$$

この式に1957年6月26日雨の試料の場合、即ち

$$x=2071, y=581, \text{ 及び } k=1.6, \frac{\Delta k}{k} = \frac{0.7}{1.6}$$

を代入すると $\frac{\Delta z}{z} = 0.34$

即ち k の 44% の変動に対しは 34% 動くことになる。このように T 倍率は k をいくらにきめるかにより大きくかわるから計算の場合は k をいくらにとるということを必ず明記する必要がある。

k がきまれば D は質量分析器或は他の方法で 5% 以下の精度で正確にきまるから(5)式から T が正確に求められそうであるが、問題は V 即ち電解終了時の体積である。即ち電解中電解液は電解以外の方法で失われる部分があると考えられるが、その 1 つはシブキであり、生成する H_2 及び O_2 と共に電解液が微粒液滴としてそのまま逃げ去る現象で、これを防ぐ目的でガス出口に多数のガラス玉をおいてある。もう一つの失われる原因は蒸発であり、これを減らすために発生する熱

を還流冷却水で取り去るのであるが、冷却水のスピードが落ちると電解液の温度がすぐ上昇するので、Photo. 1 のように多数(私達の場合は 30 本)の電解槽を 1 つの冷却槽に入れて水を循環させるよりも、 k の測定の場合に使用した Fig. 3 のように電解槽側壁を速い水流がかこむようにした方が効果が大きいと思われる。電解以外の過程でどの位電解液が減少したかを調べるには、流した電流の時間積分、即ち電気量を出して Faraday 常数で割れば電解で失われた水量が計算出来る。これと実際に減少した水量を比べればよい。この方法で Fig. 3 の場合を調べると電解以外の液損失は殆んどなく(実験誤差内で)、自然水試料測定の場合は 0 $\sim$ 10% の範囲であるが大部分は 5% 以下の損失で予想よりかなり少なかった。

$$(5) \text{式より} \quad \frac{\Delta z}{z} = 0.376 \frac{\Delta x}{x} \quad (7)$$

であり x を一定として y 即ち D 濃縮度については

$$\frac{\Delta z}{z} = 0.625 \frac{\Delta y}{y} \quad (8)$$

であるので z 即ち T 濃縮度は k をきめると 5% 程度の精度できまると思われる。

この比較の場合 50 時間程度の電解作業中電流指示は頻繁に読み取っておかないと電気量の計算に誤差が入り易い。電流はスイッチを入れた直後とか電源電圧の変動、電極面積の減少等で変化するからである。寒暖計を電解槽の中に入れて温度が変化しないように水流を調節する必要がある。

次に tritium の計測であるが、外国の自然水の測定は従来殆んど水を水素化して計数管に入れ、適当な放電ガスを加えて測っているようである。しかしこの操作は繁雑であり装置の製作保守も簡単でなく熟練を要するので、routine monitoring には適当でない。日本でも tritium のこの方法による測定法を開発した報告がある¹⁸⁾。この方法によれば Packard 社の液体シンチレーションカウンターより 1 桁低い桁まで測れるようであるが、routine work の要求する簡便さという点で矢張り不適であろう。矢張り水のまま測れる液体シンチレーションカウンターで Packard 社と同レベルの機械を使う方が望ましい。

本報告は日本において自然水中の tritium monitoring を routine に行う最も簡便で正確と思われる方法の 1 つの試案としてなされたもので、今後この方面の仕事に従事される方に参考となれば幸である。

§ 6. Acknowledgement

此の実験に際して、D 濃度の測定は東京都立大学理学部の堀部純男氏、昭和電工電解課の牛山隆夫氏、大阪大学理学部の吉川要三郎氏にお願いしました。tritium の計測は東京都立アイソトープ総合研究所にあ

る Packard 社の液体シンチレーションカウンターを用いました。この際同所所長千谷利三氏、第2部長飯塚義助氏、及び池田研究員の協力と助言を得ました。又多数のガラス電解槽の製作、水素発生装置の組立等ガラス関係の仕事はすべて現在武蔵工業大学ガラス研究室主任吉波重雄氏の手を煩わしました。 β/α の測定実験には武蔵工業大学原子力研究所の小山正希氏の大きな協力を得ました。この8氏に厚く感謝の意を表します。

又この研究には昭和32、3年の文部省科学研究費の援助を受けましたので関係者各位に感謝致します。

REFERENCES

- 1) W.F. Libby: Phys. Rev. **69**, 671 (1946).
- 2) A.T. Wilson and G.J. Fergusson: Geochim. cosmochim. Acta **18**, 273 (1960).
- 3) E.L. Fireman: Phys. Rev. **91**, 922 (1953).
- 4) Sheldon Kaufman and W. F. Libby: Phys. Rev. **93**, 1337 (1954).
- 5) E. L. Fireman and D. Schwarzer: Phys. Rev. **94**, 385 (1954).
- 6) A.V. Grosse: Science **113**, 1 (1951).
- 7) F. Begemann: 1958 Proc. of the Inter. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy P/1963.
- 8) W.F. Libby: Proc. Nat. Acad. Sci. **44**, 818 (1958).
- 9) W.F. Libby: Proc. Nat. Acad. Sci. **45**, 973 (1959).
- 10) J.R. Gat: Annual Program Report No. 3 TID-11879.
- 11) 昭和31, 32年度文部省科学研究費総合研究報告集録 放射線編 P.10, 11西脇, 河合: 三重水素の測定法の研究
- 12) 千谷利三: 重水素と重水 裳華房
- 13) Ernst Schumacher: Helvetica Chimica Acta **18**, 1019 (1960).
- 14) 千谷, 堀部, 小早川: 質量分析 **6**, 27 (Mar. 1956).
- 15) トレーサー技術; 実験化学講座 13巻 P.88 丸善
- 16) Packard Operational Manual (of Liquid Scintillation Spectrometer, model 314 X)
- 17) R.R. Foster, D.H. Purcell and J.A. Wheat: AEC Research and Development Report, DP-558 (1961).
- 18) 浜田, 姜, 高橋: 1961年度理化学研究所学術講演会予稿集 p.58