ミニレビュー

最近のトリチウム水濃縮技術[†]

斎藤正明

(東京都立産業技術研究所)

Key Words : tritium, enrichment, solid polymer electrolysis, environmental water, measurement

環境水測定のためのトリチウム濃縮技術として、アルカリ水溶液電解法¹⁾および1994年に公表された SPET 法 (Solid Polymer Electrolysis for Tritium Enrichment)²⁾ が利用されてきている。低濃度試料水では、このようにして得られた濃縮水の液体シンチレーション計数値からトリチウム測定がなされている。

環境水として今日の降雨水トリチウム濃度 0.3–1.0 Bq/kg を例にすれば、測定誤差のうち低濃度試料の計数誤差が支配的であり、わけでも正味計数率が低すぎることが元凶である。このために、±5% の誤差内で測定するためには試料水の濃縮が不可欠となっている。

最近でも海外ではアルカリ水溶液電解法の報告³⁾がなされたが、約 0.4 Bq/kg の試料水の測定誤差は、最良で ±0.02 Bq/kg、平均的には ±0.05 Bq/kg と記述されている。残念ながら手法および精度において、かつてわが国でなされたアルカリ水溶液電解法と同等レベルの状況であると言わざるを得ない。

商業的測定サービスとして University of Miami の行っているアルカリ水溶液電解⁴⁾で 300 ドルという低料金は敬服に値する。その装置写真からは電解セル上部から試料水を少しずつ補充する水添加形式と思われる。このような

形式は恒容電解と呼ばれ、理論式の適用に際しては特段の留意が必要である。千谷利三：重水素と重水、裳華房本編，p. 33 (1936) から引用すれば、「重水素の濃縮に有効なるは減容電解である。これに反し恒容電解を行えば、最初は残留水中の重水素の濃度は増していけど終に一つの定常状態に達し、それ以後は重水素の濃度は電解の時間に無関係となってしまう」。

都立産業技術研究所では、トリチウム濃縮作業を SPET 法に移行してから 6 年が経過した。2000 年度における SPET を使用した商業的測定サービスを例に挙げれば、年間収入約 400 万円を稼ぎ出すまでに至り、主に地質調査関連での環境水トリチウム測定需要が旺盛であることをうかがい知ることができる。SPET 法は作業が楽で、精度も優れているというのが作業者の実感である。それまでのアルカリ水溶液電解装置は使用する機会がなく、保管されたままとなっている。

市販の SPET 装置については高級乗用車並の価格でありながら 1999 年までに累計 22 台が国内に出荷され着実に普及が進んでいる。この間に処理水量 3000 mL、電解電流 50 A となり、開発初期の 2 倍を超える処理能力を備えるに至っている。しかし、濃縮水量は約 100 mL が標準設定であり、国際的に多用されている液体シンチレーションカウンタ 20 mL 計数バイアル用に最適化されていないのが残念である。

以上のような SPET 法の進展に伴い、研究者間の電子メールの交流も含め、断片的ながら有用と考えられる情報が集積されてきたので、情報の共有化の観点から紹介しておくことにする。

1. 操作法について

初期の頃は濃縮度を変化させたトリチウム分離係数の決定法²⁾、電極材質やイオン交換膜の種類の違い⁵⁾などに関心が持たれた。トリチウム分離係数の電極材質による違いは筆者も試みたが、電極材質の違いが装置間の個体差の違い

[†] The Latest Tips about Solid Polymer Electrolysis for Tritium Enrichment. Masaaki SAITO : Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute.

を超えず報告に至らなかった。鉄陰極では例外的に高い分離係数が得られたが、1回の電解のみで電解質膜が鉄イオンと思われる褐色に染まったことから実用的価値はないものと理解した。

その後、低濃度トリチウム測定の最適化策として、濃縮水量の最小化および処理水量の増大が最も有効であることが明らかとなり、電極材質を始め基本的な構造は初期モデルから変更されていない。

また、重水素の実測値から、トリチウム分離係数 β および重水素分離係数 α の関係が一定となること、および水量を測定することなく重水素の濃縮倍率のみからトリチウム濃縮倍率が決定できることが示された⁶⁾。

実用的なトリチウム濃度測定用途としては、一定電解条件での濃縮倍率（装置定数）が決定できれば理論的にも十分である。未濃縮のまま直接計測が可能な濃度（降雨水レベルの10倍濃度、約10 Bq/kg）の水を用いて濃縮前後の濃度を実測すればただちに濃縮倍率が決定できるため、検定済みの標準水を用いる必要すらない。

2. メモリ効果の解決

濃縮倍率の決定に際して、濃縮の必要のない濃度レベルの水を濃縮すると、電解質膜に検出限界値の4倍弱のトリチウムの残留するという、メモリ効果が検出された⁷⁾。これは実験終了後に残留したトリチウム水分を除去する手法として、装置を乾燥させることができない、というSPETの宿命に起因している。

その対策として、装置使用後に一般濃度レベルの洗浄水を低電流電解（0.5 A×2日間）した後には排水することにより解決できることが報告された⁸⁾。

3. 電解前蒸留処理

電解濃縮操作が簡単になるにつれ、相対的に試料水の電解前の精製処理が煩わしくなっ

る。トリチウム研究の先達に叱られそうであるが、単純な水の蒸留作業さえが煩わしく感じるのは作業者の正直な実感であろう。この蒸留作業を省略し、ろ過しただけの試料水をSPET装置で濃縮してもトリチウム測定値に影響を与えないことが報告された⁹⁾。

この場合の注意点として、もし試料水中の不純物によって電解質膜中に金属が析出し両極間をブリッジする事態に至れば、両極間を電子が移動して大きなジュール熱を発生するおそれがある。未蒸留試料水を電解する際には水位センサ部の汚れ、陽極から陰イオン分解ガスの毒性の有無などとあわせて溶存鉄成分などの電解質膜析出に十分留意する必要がある。

4. 爆鳴気生成の回避

電解終了時の二つのリザーバタンクにはそれぞれ水素ガス、酸素ガスが溜まっている。そのまま、濃縮水を取り出し空になると両ガスが両電極最下部の通水孔を通して混合し、爆鳴気が発生、陽極触媒の作用で爆発する可能性があり大変危険である。静電気も含めて引火源が他に見あたらずとも爆鳴気さえ生成すれば爆発の懸念が生じる¹⁰⁾ということである。

爆鳴気を構成する水素ガスはリザーバタンクのフタ（冷却管）を開放すれば出ていく。浮力による装置の重量変化から水素ガスの存在を観察した結果、対策として次のような具体的手順が欠かせないことが明らかとなった。

電解終了後、濃縮水を取り出す前に水素ガス側のフタを5秒間以上持ち上げる。この簡単な操作により生成した水素ガスを室内空気と置き換え、爆鳴気生成を回避することができる。

空瓶を水に沈めても中の空気はなかなか出ないように、フタを開放しない限り放置後1時間経過しようが冷却管から水素ガスは出ていかないことを付け加えておく。むしろ、リザーバタンク内に徐々に空気が混入することでガスの浮力が失われ、フタを開放した際にも一気に出て行きにくくなる懸念がある。

5. 温度コントローラの信頼性

SPET装置ではトリチウム水蒸気の損失抑制のために、0℃冷却管を通して水分解ガスの排出を行っている。この冷却コントロール部には電磁リレー部品が使用されているが、金属接点方式であるために動作の信頼性に不安が残る。

筆者はこれまでに電磁リレー接点の接触不良に起因するトラブルを2回経験した。1回は二つのリザーバタンクの水位が揃わないことから片側の冷却管の水結に気づいた。別の1回は無人の時間帯に爆発したらしく、残骸の冷却管は水結したままであった。いずれの場合も温度コントローラは-5℃以下を表示しながらも、接点不良のためコントロールが効かずに冷却電流を流し続けた結果である。

冷却管が水結し閉塞状態になると内部が加圧状態となり、リザーバタンク破裂の危険がある。また水位センサ側に試料水が押し上げられれば、電解セルが空になっても水位センサは試料水が一定量以上あると誤認、電解を強行しようとして引火爆発の危険が生じる。

このような冷却コントロールのトラブルに対しては冷却温度をいかに高温側に設定しようと無意味であることは読者にもおわかりいただける。なお、コントローラ表示温度が冷却管温度となっているか否を確認しておくことは言うまでもないが、通常の大気圧下において0℃で水結することはない。

筆者の使用する装置では、すでにすべての電磁リレー部品を無接点方式の半導体リレー部品

に付け替えた。半導体リレーというのは双方向サイリスタとトリガダイオードをモジュール化した電子部品で、接点式に比較すれば誤動作の確率は桁違いに低い。残念ながら半導体リレーを使用した適当な市販温度コントローラは見当たらないため、ユーザー自らが温度コントローラを分解し、改造することを強く勧める。

文 献

- 1) 井上義和： *Radioisotopes*, **35**, 1P (1986)
Inoue, Y. et al. : *Appl. Radiat. Isot.*, **38**, 1013-1018 (1987); Satake, H. et al. : *Geochem. J.*, **25**, 429-435 (1991); Kakiuchi, M., et al. : *Appl. Radiat. Isot.*, **42**, 741-748 (1991); 近藤裕一, 他 : *Radioisotopes*, **33**, 357-362 (1984); 木村捷二郎, 他 : 衛生化学, **43**, 114-122 (1997)
- 2) 斎藤正明, 他 : *Radioisotopes*, **45**, 285-292 (1996); 斎藤正明, 他 : 同上, **45**, 483-490 (1996); 斎藤正明 : 同上, **46**, 879-880 (1997); 斎藤正明 : *Isotope News*, No. 515, pp.16-17 (1997); 斎藤正明 : 原子力工業, **43**, 53-57 (1997)
- 3) Baeza A. et al. : *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **241**, 93-100 (1999)
- 4) <http://www.rsmas.miami.edu/groups/tritium/>
- 5) 上松和義, 他 : 第35回理工学における同位元素研究発表会要旨集, p.143 (1998)
- 6) 垣内正久 : *Radioisotopes*, **48**, 79-86 (1999)
- 7) Suntarapai, P. et al. : private communication (Oct. 1997)
- 8) 斎藤正明, 他 : *Radioisotopes*, **49**, 333-338 (2000)
- 9) 佐久間洋一 : 第37回理工学における同位元素研究発表会, p.96 (2000); 辻 成人, 他 : *Isotope News*, No. 534, 84-87 (1998)
- 10) ベルメレック電極(株) : 私信 (2000年6月)