

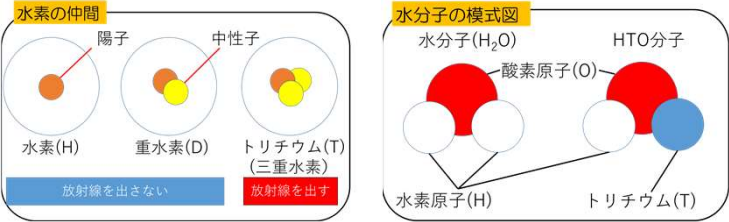
電解濃縮装置を使用したトリチウム分析の試み

福島県環境創造センター研究部 主任研究員 井上 広海

平成23年3月11日に発生した東日本大震災に伴う東京電力福島第一原子力発電所の事故を受け、社会的関心が高まっている核種の1つにトリチウムがある。環境中のトリチウム濃度が非常に低いことから、詳細なモニタリングには電解濃縮等の前処理が必要である。そこで、トリチウム電解濃縮装置を新たに導入し、低濃度トリチウム分析の試験を行った。250 mLの試料を濃縮することで、濃縮しない場合の検出限界値(0.3-0.5 Bq/L)よりも低い0.108 Bq/Lを達成できることが確かめられた。分析時間は前処理及びトリチウム濃度の測定も含めて15日程度であった。今後は、検出限界値や分析時間のさらなる改善を目指して研究を進めていく。

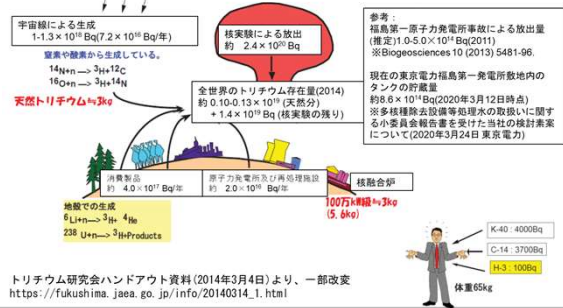
トリチウムについて

トリチウムは水素と似た性質を持ち、地球上では、多くは水の形で存在する



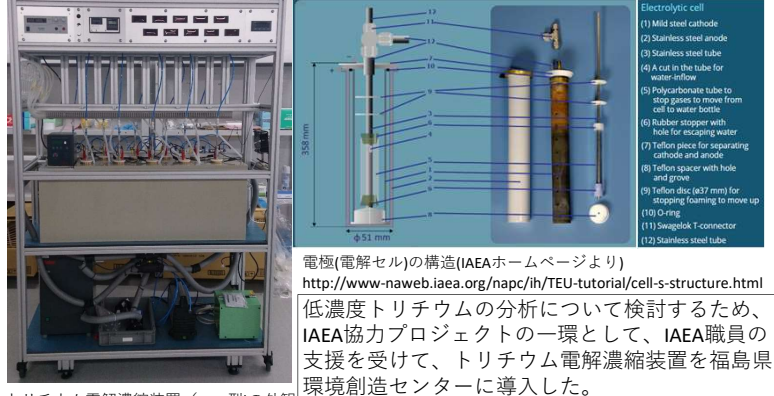
- 最大18.6 KeVのベータ線を放出してHe-3(安定)に壊変(半減期12.33年)する
- 物質としては基本的には水素と同じ化学的性質を示すが、若干の違いがある
- 地球上には、自然由来のものとして人工由来のものが存在している

環境中のトリチウム



現在、地球環境中に存在するトリチウムは、過去の大気中核実験の残りとして天然生成成分を主として、原子力発電所等からの生成成分が存在する。トリチウムの多くは水として存在することから、人間の体内にも常に一定量が存在している。

トリチウム電解濃縮装置の紹介



トリチウム電解濃縮装置 (IAEA型)の外観

装置の概要	
開発元	IAEA (Isotope Hydrology Section) ※
濃縮原理	金属電極を用いた電気分解 (Cathode: Mild steel, Anode: Stainless steel)
同時処理サンプル数	最大10サンプル
最大投入液量	1セルあたり2L (2Lガラスボトルによる自動充填)
濃縮後最終液量	10 - 20 mL程度 (調整可能)
濃縮時間 (最大電流で濃縮した場合)	500 mL → 10 mL まで 約7日
トリチウム濃縮率 (2Lを濃縮した場合) (文献値)	>100 (検出限界 < 0.05 TU ≒ 0.006 Bq/L)
外形寸法重量	W1,300×D575×H1,910 mm / 約300 kg

特長：一般的な多試料処理型の電解濃縮装置よりも小型
電解濃縮の効率がよく、濃縮率に優れる
装置内でアルカリ中和・電解後の蒸留操作が可能 ※B.Kumer et al., 2016

トリチウム電解濃縮装置を使用した低濃度トリチウム分析の検討

導入したトリチウム電解濃縮装置を使用して、試験的に試料の分析を行った。実験では、濃度既知の試料を分析し、分析の精度等を確認した。濃度既知試料については、IAEAの協力により、過去の相互比較分析プログラムで使用した試料を提供いただき、分析に使用した(Lorenzo et al., 2020)。分析条件を以下の表にまとめる。濃縮前のトリチウム濃度の計算には、濃度既知の標準試料(スパイク試料)を電解濃縮し、その濃縮前後のトリチウム濃度からトリチウムの濃縮率を求め、この濃縮率を分析試料に適用して濃度を計算するトリチウム-スパイク法を使用した。スパイク試料は2つのセル(Cell No.1とNo.10)で濃縮し、その濃縮率の平均値を計算に使用した。

項目	内容
分析試料	濃度既知試料(2種)
供試料量	250 mL
濃縮目標	12-13 mL
電流値	6.5 A(開始及び終了ステップを除く)
積算電流値	685 Ah
濃縮時間	約7日間
トリチウム濃度測定方法	液体シンチレーションカウンター(LSC-LB7, Hitachi)による測定
液体シンチレータ	Ultima Gold LLT(PerkinElmer)
試料：液体シンチレータの混合比	10 mL: 10 mL(20 mLバイアルを使用)
測定時間	500分
トリチウム濃度計算方法	トリチウム-スパイク法

スパイク試料を濃縮した結果から、トリチウム濃縮率等を計算した結果及び計算方法を以下に示す。

Cell No.	Initial sample volume (mL) = Vi	Final sample volume (mL) = Vf	Volume reduction factor = (Vi/Vf) = N	Final tritium Conc. (Bq/L) = Tf	Initial tritium Conc. (Bq/L) = Ti	Tritium enrichment factor = (Ti/Tf) = Z
1	251.00	13.65	18.39	128.3	9.88	12.99
10	250.59	12.97	19.32	130.1	9.88	13.17
Tritium retention factor = (Z/N) = R			R (average)	Separation factor (β)		β (average)
1	0.71			8.37		8.05
10	0.68			7.72		

a. $\beta = (\log(Vf/Vi))/(\log(Tf \times Vf) - \log(Ti \times Vi))$

この時のトリチウムの濃縮率は約13、トリチウムの残留率(R)は0.69、電解濃縮の効率を表す分離係数(β)は8.05と計算された。

次に、求めたトリチウム残留率(R)を使用して、濃度既知試料の濃縮前トリチウム濃度を計算し、参照値と比較した。その結果、概ね参照値に近い分析結果を得ることができた。また、無トリチウム水を濃縮した結果から、この時の検出限界値を計算すると、0.108 Bq/Lであった。通常のモニタリングにおける検出限界値は0.3-0.5 Bq/L程度であり、250 mLの試料の電解濃縮により、これよりも低い検出限界値を達成できることが確かめられた。

Cell No.	Sample name	Initial sample volume (mL) = Vi	Final sample volume (mL) = Vf	Volume reduction factor = (Vi/Vf) = N	Final tritium Conc. (Bq/L) = Tf	Initial tritium Conc. (Bq/L) = Ti	Reference value (Bq/L)†
4	T30	250.17	13.07	19.14	3.13 ± 0.57	0.236 ± 0.043	0.236 ± 0.001
7	T31	250.16	12.70	19.70	9.74 ± 0.66	0.713 ± 0.048	0.827 ± 0.003
9	Standard	249.98	12.09	20.68	13.5 ± 0.69	0.941 ± 0.048	1.00 ± 0.028

a. Measured by Liquid scintillation counter. b. Calculated by following formula $Ti = Tf / (N \times R)$.

c. Tritium Conc. ± 1 σ (counting error) d. Reference value ± uncertainty (k=1)

まとめと今後の展望

IAEAにより開発された電解濃縮装置を福島県に導入し、電解濃縮装置を使用したトリチウムの分析試験を行い、理論値と近い分析結果が得られることが確かめられた。また、250 mLの試料の濃縮により、モニタリングの手法よりも低い検出限界値(0.108 Bq/L)を得ることができた。分析にかかった時間は、トリチウムの測定時間も合わせて15日間程度であった。

環境中のトリチウム濃度は、一般的に、陸水等と比較して海水や地下水で低い傾向があり、電解濃縮装置はこのような試料の分析に有利である。近年の福島県周辺海域の海水のトリチウム濃度は、0.05-0.2 Bq/L程度(※)との報告があり、これを分析するには、供試料量を増やす等し、検出限界値をさらに下げる必要があるが、試料量が多すぎると濃縮に時間がかかる。また、電解濃縮装置によるトリチウムの濃縮では、濃縮の際の電流密度が、トリチウム残留率(R)や分離係数(β)に影響することが知られており、現在は、供試料量、電流密度等の適切な分析条件を検討しつつ、環境試料の分析に着手しているところである。

今後は、主に海水に着目し、実試料を用いた分析を進めていきたい。