

# 電解濃縮装置を使用した水試料のトリチウム分析の検討

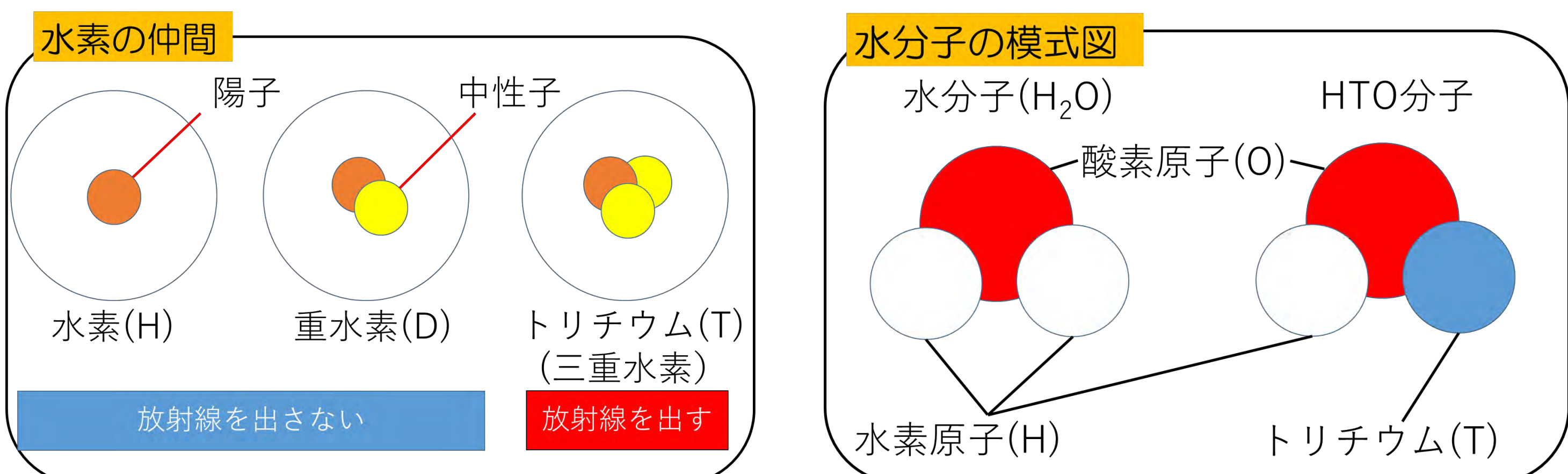
福島県環境創造センター研究部 主任研究員 井上 広海

現在、原子力発電所のごく近傍等を除けば、環境水中のトリチウム濃度は非常に低いことから、福島県環境創造センター研究部では、電解濃縮装置を使用した低濃度トリチウム分析の検討を進めてきた。昨年度は、250 mLの試料を濃縮することで、検出限界値約0.1 Bq/Lを達成したことを報告した(直近の福島県の海水モニタリングにおけるトリチウムの検出限界値は0.33 Bq/L※)。今年度は、1,000 mLの試料を濃縮することで、分析にかかる時間は増えるが、検出限界値0.031 Bq/Lを達成し、日本近海の海水のバックグラウンドレベルまで分析できる見込みとなった。電解濃縮法は、従来法と比較して時間や専門性を要することから、全ての分析を電解濃縮法に置き換えることは難しい。調査等の目的に応じて分析法を選択することが重要である。

※福島第一原子力発電所周辺海域におけるモニタリングの結果について【令和3年6月海水 セシウム他】 福島復興ステーション <https://www.pref.fukushima.lg.jp/site/portal/genan208.html>

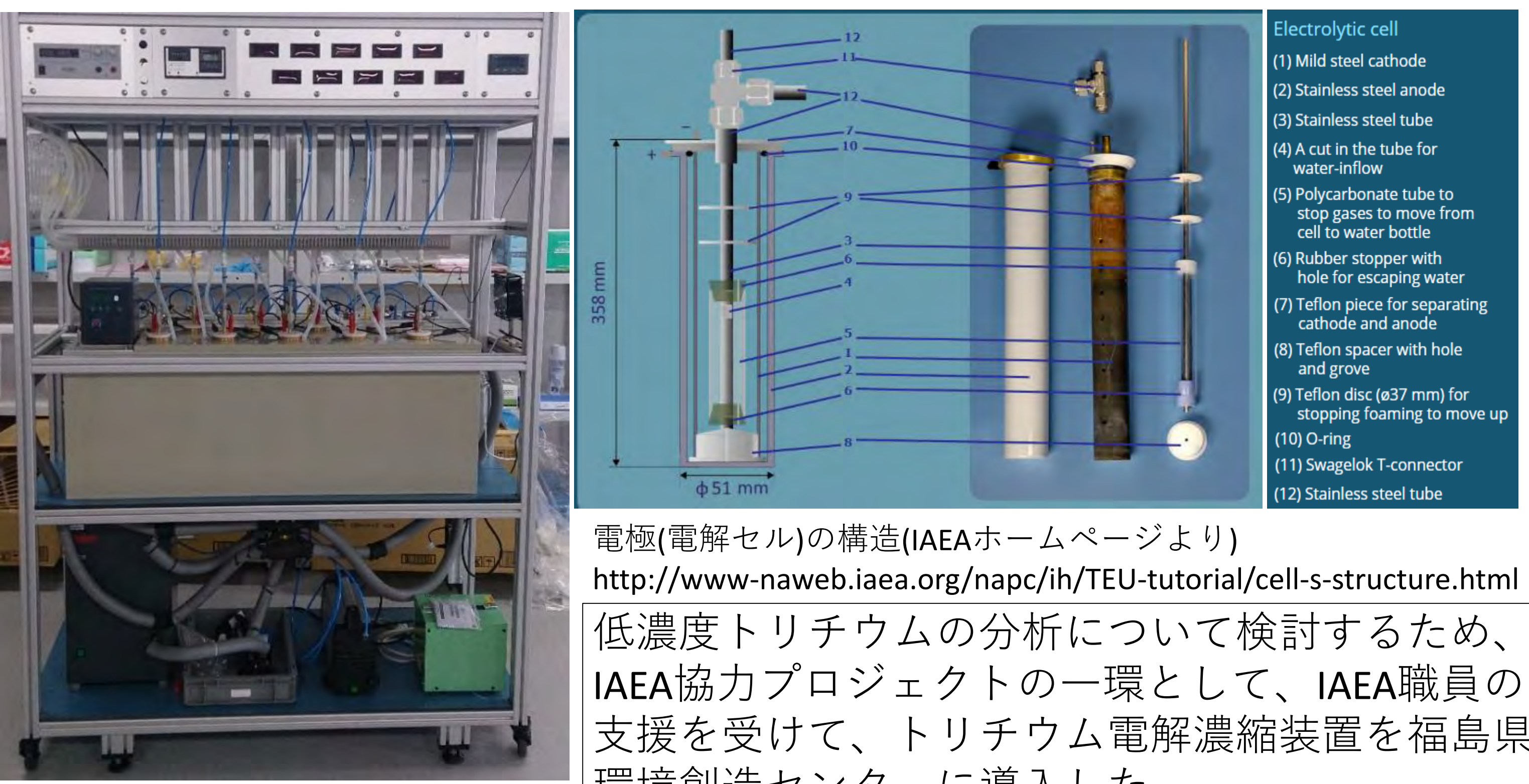
## トリチウムについて

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、自然由来のものと人工由来のものが存在している

## トリチウム電解濃縮装置の紹介

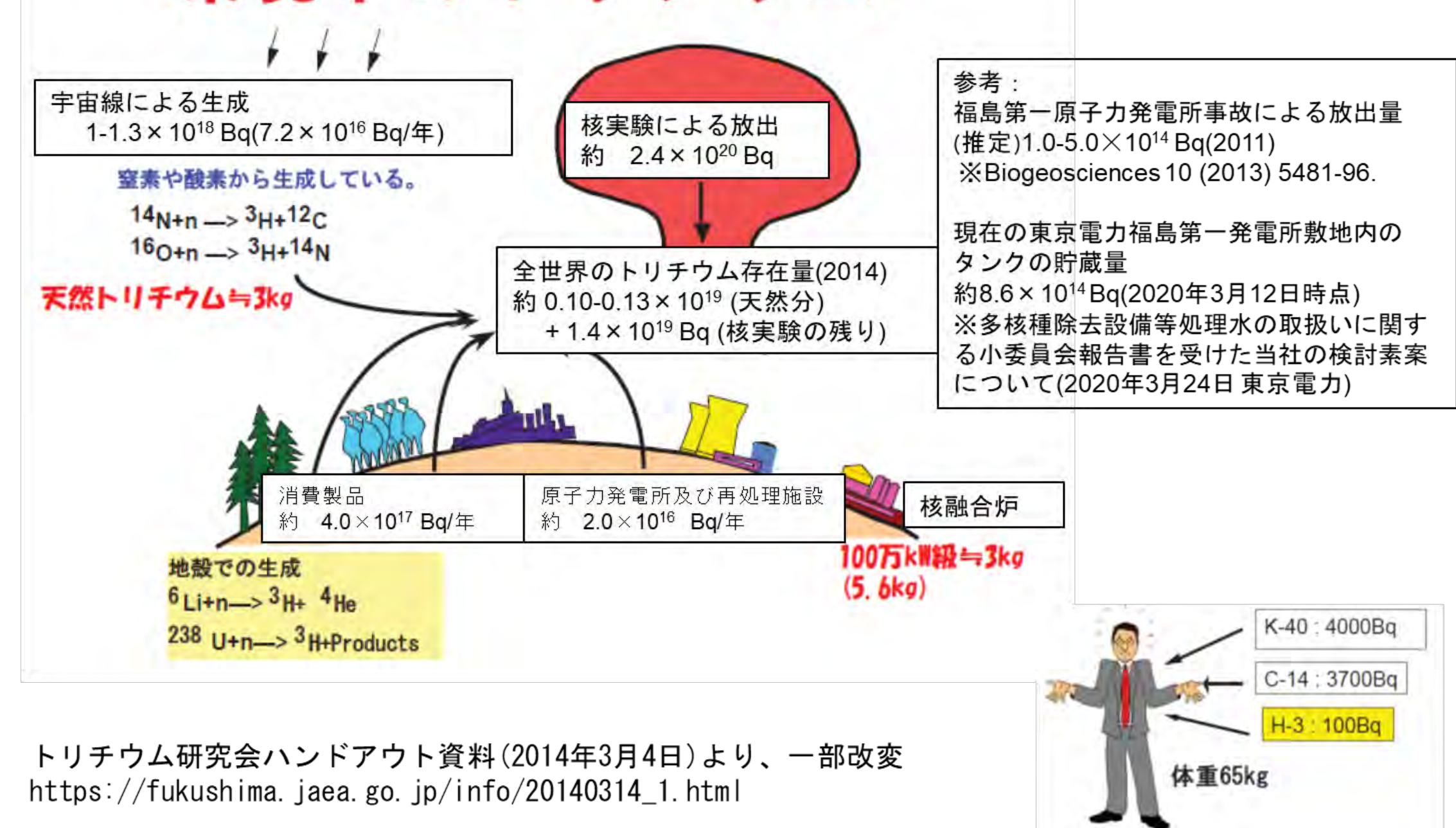


電極(電解セル)の構造(IAEAホームページより) <http://www.naweb.iaea.org/naweb/ih/TEU-tutorial/cell-s-structure.html>

低濃度トリチウムの分析について検討するため、IAEA協力プロジェクトの一環として、IAEA職員の支援を受けて、トリチウム電解濃縮装置を福島県環境創造センターに導入した。

トリチウム電解濃縮装置 (IAEA型)の外観

## 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。

## 電解濃縮装置を使用した水試料の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、IAEAから提供を受けた濃度既知試料の分析を行うとともに、検出限界値について評価した。また、今回の報告では、環境試料の分析試験のため、福島県沖の海水の分析を行った。分析方法や条件を昨年度報告と比較して以下に示す。

項目	令和3年度報告	(参考)令和2年度報告
分析試料	濃度既知試料(1種)+海水試料(3種)	濃度既知試料(2種)
前処理法	ロータリーエバポレータ(EYELA,N-1100S)による減圧蒸留	
供試料量(電解濃縮)	1,000 mL	250 mL
濃縮後試料量	15-20 mL	12-15 mL
電流値	7.5 A(開始及び終了ステップを除く)	6.5A(開始及び終了ステップを除く)
積算電流値	2913.7 Ah	685.0 Ah
濃縮時間	約17日間	約7日間
試料冷却温度	約0°C	
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β線測定	
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低拡散ポリエチレンバイアル(PerkinElmer)を使用)	
測定時間	500分/試料	
トリチウム濃度計算方法	トリチウム-スパイク法:濃度既知のトリチウム標準溶液(スパイク試料)を用いてトリチウムの濃縮率を計算する	

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。令和3年度(今回)報告では、令和2年度(昨年度)報告と比較して、トリチウム残留率が0.824(R2:0.694)、βが21.28(R2:8.05)と増加しており、より高いトリチウム濃縮効率が得られた。

令和3年度報告				(参考)令和2年度報告			
○体積濃縮率の計算				○体積濃縮率の計算			
電解 Cell No.	供試料量=Vi	濃縮後試料量=Vf	体積濃縮率=N(=Vi/Vf)	電解 Cell No.	供試料量=Vi	濃縮後試料量=Vf	体積濃縮率=N(=Vi/Vf)
1	999.50 mL	17.28 mL	57.84	1	251.00 mL	13.65 mL	18.39
10	999.69 mL	15.37 mL	65.04	10	250.59 mL	12.97 mL	19.32
○トリチウム濃縮率の計算				○トリチウム濃縮率の計算			
電解 Cell No.	濃縮前濃度=Ti	濃縮後濃度=Tf	トリチウム濃縮率=Z(=Ti/Tf)	電解 Cell No.	濃縮前濃度=Ti	濃縮後濃度=Tf	トリチウム濃縮率=Z(=Ti/Tf)
1	10.2 Bq/L	485.9 Bq/L	47.64	1	9.88 Bq/L	128.3 Bq/L	12.99
10	10.2 Bq/L	547.0 Bq/L	53.63	10	9.88 Bq/L	130.1 Bq/L	13.17
○トリチウム残留率等の計算				○トリチウム残留率等の計算			
電解 Cell No.	トリチウム残留率=R(=Z/N)	濃縮係数=β(=log(1/N)/logR)		電解 Cell No.	トリチウム残留率=R(=Z/N)	濃縮係数=β(=log(1/N)/logR)	
1	0.824	20.91		1	0.706	8.37	
10	0.825	21.64		10	0.682	7.72	
平均	0.824	21.28		平均	0.694	8.05	

※トリチウム残留率(R)は、濃縮前の試料に含まれていたトリチウム全量に対する濃縮後試料に含まれるトリチウム全量の割合を示す。また、濃縮係数βは、濃縮反応の効率の目安となる値であり、高いほど濃縮反応の効率が良いことを示す。

電解濃縮した後の試料のβ線を液体シンチレーションカウンターにより計測し、分析試料の濃縮後トリチウム濃度(Tf)を求めた。その後、分析試料の体積濃縮率(N)と、スパイク試料の濃縮結果から求めたトリチウム残留率(R)を使用し、濃縮前の試料のトリチウム濃度(Ti)を求めた。試料を分析した結果を以下に示す。  
標準試料の分析結果については、概ね濃度既知試料の参照値に近い分析結果を得ることができた。また、令和3年度は供試料量を1,000 mLに増やしたこと及びトリチウム残留率が向上したことから、検出限界値を0.031 Bq/Lまで下げることができたほか、海水試料のトリチウムを検出することができた。

令和3年度報告							
電解 Cell No.	試料名	体積濃縮率=N(=Vi/Vf)	濃縮後トリチウム濃度(測定値)=Tf	濃縮前トリチウム濃度(計算値)=Ti(=Tf/N/R)	濃度既知試料参照値	検出限界値(測定)	
3	海水①	47.64	3.554 ± 0.549 Bq/L	0.0905 ± 0.014 Bq/L	-	0.031 Bq/L	
4	海水②	63.11	4.312 ± 0.567 Bq/L	0.0829 ± 0.011 Bq/L	-		
5	海水③	56.18	3.410 ± 0.544 Bq/L	0.0737 ± 0.012 Bq/L	-		
6	濃度既知試料③	62.77	20.51 ± 0.845 Bq/L	0.397 ± 0.016 Bq/L	0.413 ± 0.012 Bq/L		
(参考)令和2年度報告							
電解 Cell No.	試料名	体積濃縮率=N(=Vi/Vf)	濃縮後トリチウム濃度(測定値)=Tf	濃縮前トリチウム濃度(計算値)=Ti(=Tf/N/R)	濃度既知試料参照値		検出限界値(測定)
4	濃度既知試料①	19.14	3.127 ± 0.569 Bq/L	0.236 ± 0.043 Bq/L	0.236 ± 0.001 Bq/L	0.11 Bq/L	
7	濃度既知試料②	19.70	9.742 ± 0.655 Bq/L	0.713 ± 0.048 Bq/L	0.827 ± 0.003 Bq/L		

※測定した検出限界値は、各測定したBG計数率(cpm)、濃縮率計算用を除いた全試料の測定における検出効率及び体積濃縮率の平均値と、トリチウム残留率を用いて計算した(k=3)。

## まとめと今後の展望

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、1,000 mLの試料を濃縮することで、検出限界値0.031 Bq/Lを得た。また、海水中のトリチウムを検出することができた。国内機関による2019年度の福島県周辺海域の海水のトリチウム分析結果は、検出された値で0.043-0.89 Bq/L(※)との報告があり、今回得られた分析値はこの範囲内であった。このことから、海水をバックグラウンドレベルで分析できる見込みが得られた。令和3年度の報告では、昨年度報告と比較して、トリチウム残留率等より高いトリチウム濃縮効率が得られた。トリチウム濃縮効率には、濃縮時の試料温度、電流値及び電極の表面状態等が影響することが知られているほか、同じ電極を用いて電解濃縮反応を繰り返すと、濃縮効率が徐々に上昇するという知見があるが、詳細については今後検証予定である。最後に、電解濃縮法を用いることで、環境試料中のトリチウムを詳細に分析できるようになるが、通常分析法と比較すると時間と専門性が必要であり、1,000 mLの濃縮では、前処理から測定までに約1ヶ月を要している。調査等の目的に応じて、最適な分析法を選択することが重要である。今後は、他機関との相互比較分析等に参加して分析の精度を担保しつつ、ニーズに応じて分析法の改良等を進める。

※原子力規制庁, "日本の環境放射能と放射線", <https://www.kankyo-hoshano.go.jp/data/database/>, (参照 2021-09-03)