

電解濃縮装置を使用した 低濃度トリチウム分析の試み

20190520 環境創造センター成果報告会

福島県環境創造センター研究部

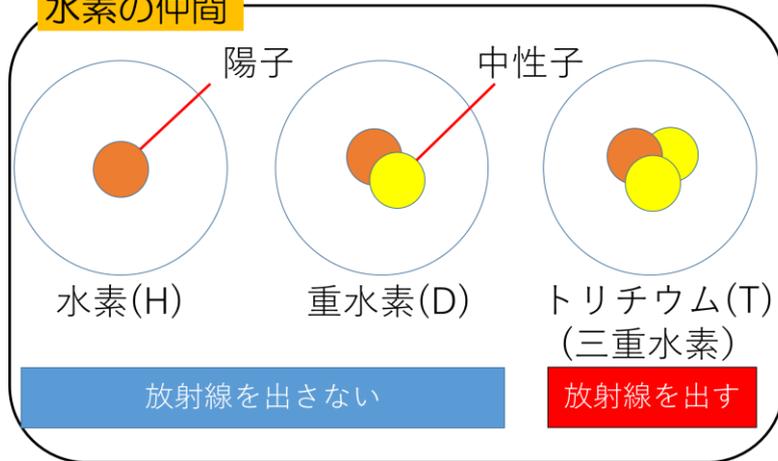
井上 広海

本日の内容

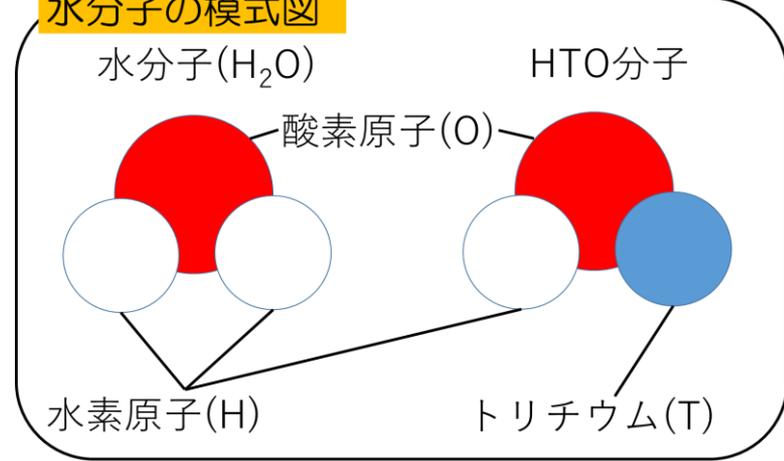
- トリチウムについて
- 低濃度トリチウムの分析について
- 電解濃縮装置の紹介
- 電解濃縮装置を用いた分析の検討状況について
- まとめ

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。

水素の仲間

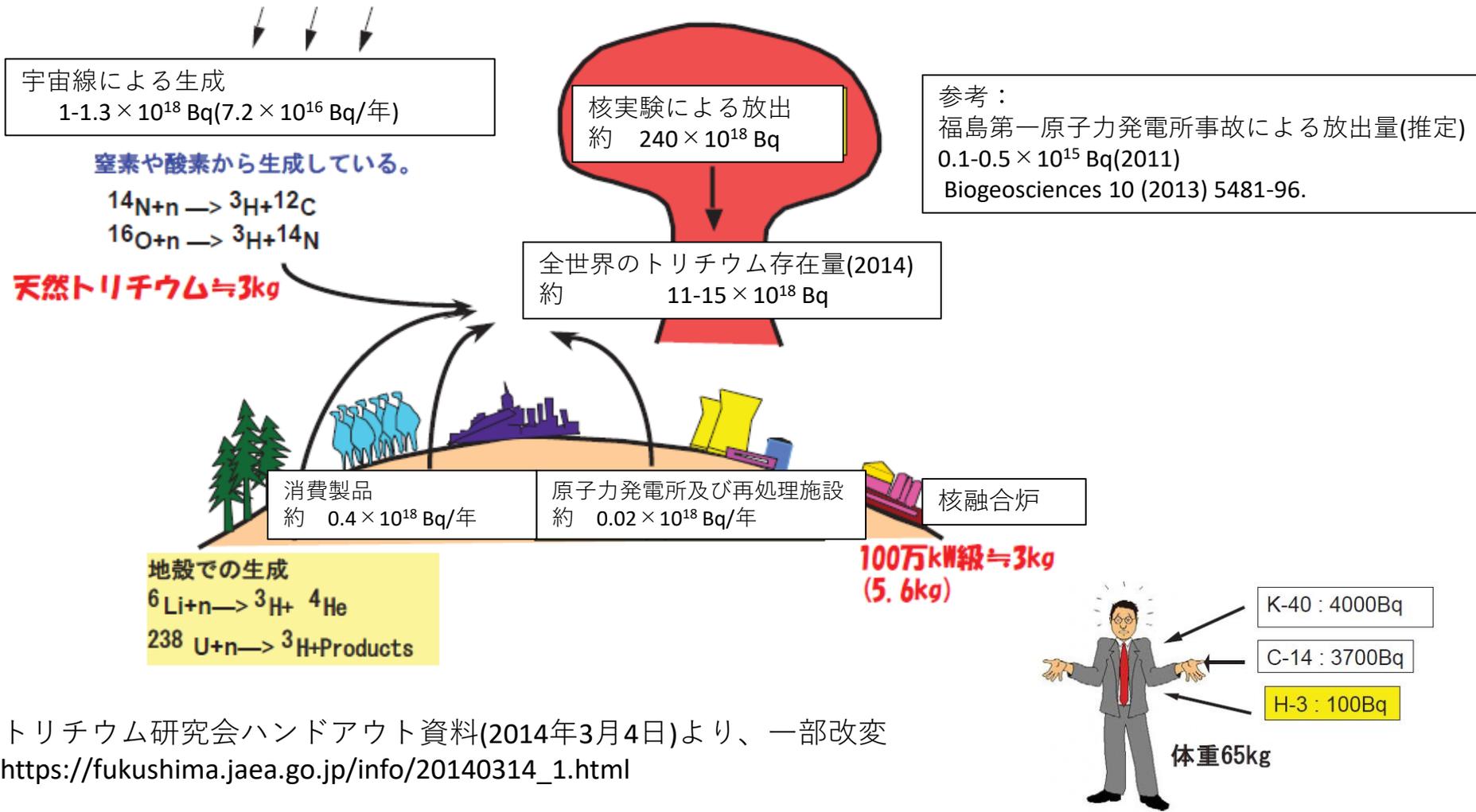


水分子の模式図



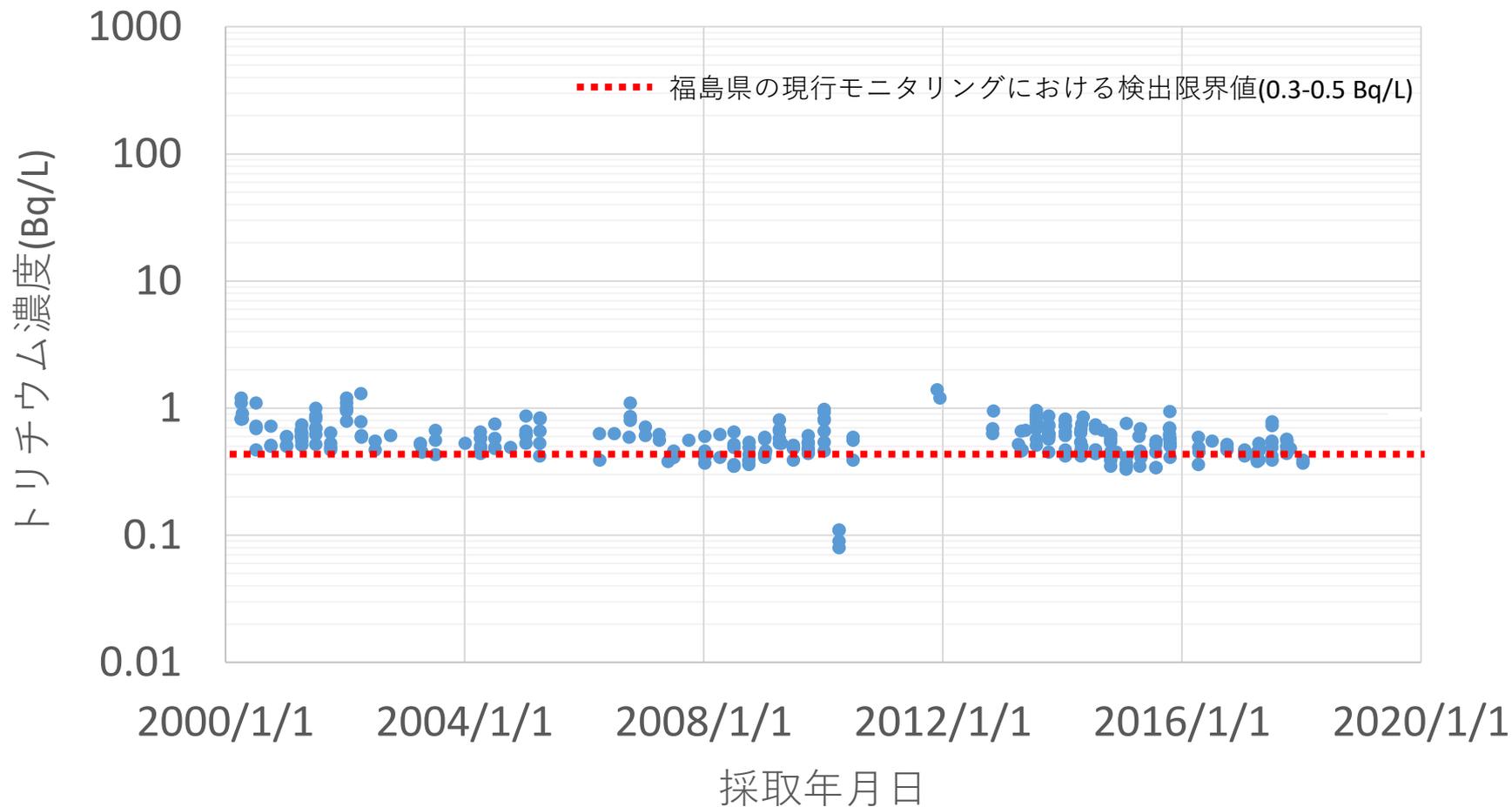
- ・ 最大18.6 KeVのベータ線を放出してHe-3（安定）に壊変(半減期12.33年)する
- ・ 物質としては基本的には水素と同じ化学的性質を示すが、若干の違いがある
- ・ 地球上には、自然由来のものと人工由来のものが存在している

環境中のトリチウム



トリチウム研究会ハンドアウト資料(2014年3月4日)より、一部改変
https://fukushima.jaea.go.jp/info/20140314_1.html

福島県内の上水(蛇口水)のトリチウム分析結果

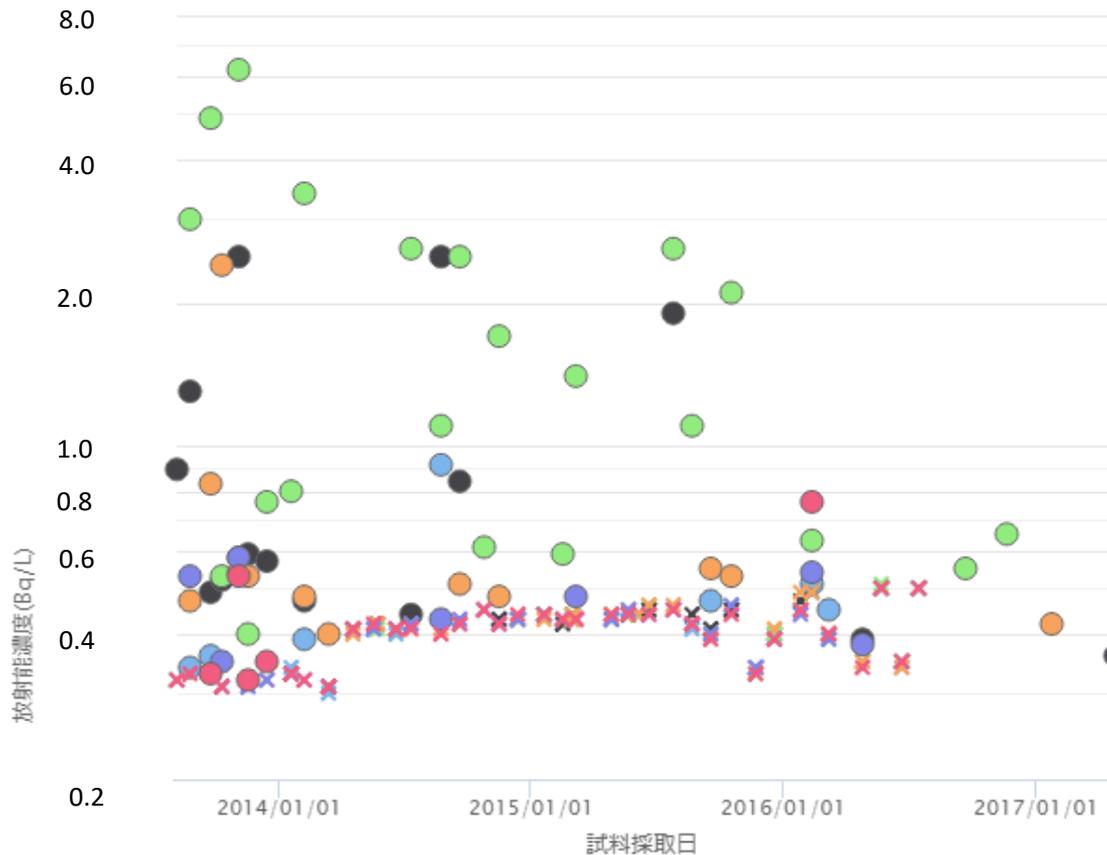


出典（検索）：原子力規制庁．“環境放射線データベース”．<http://search.kankyo-hoshano.go.jp/servlet/search.top>，

（参照 2019-05-07）

※N.D.のデータはグラフにプロットできないため、除外した(測定結果の47.9%がN.D.)

福島第一原子力発電所周辺海域の海水のトリチウム分析結果



福島第一原子力発電所

凡例

- 放射能濃度
- × 検出下限値

採取地点

- 前田川沖2km双葉町
- 1F北放水口付近
- 1F取水口付近港湾出入口の外側
- 1F南放水口付近
- 1F沖合2km
- 夫沢・熊川沖2km大熊町

出典（検索）：日本原子力研究開発機構 放射性物質モニタリングデータの情報公開サイト

<https://emdb.jaea.go.jp/emdb/>

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強化（海水）
分析結果の約8割が検出下限値未満(N.D.)となっている。

- ・トリチウムを継続して測定し、その結果がN.D.であることを確認することは、県民の安全・安心のために有意義である。

→現行のモニタリングは、そのまま継続する

- ・一方で、トリチウムを含む汚染水が環境へ与える影響を評価するためには、その下限の程度を確認しながら「検出値」をもって議論することも必要と考えられる。

→より低濃度のトリチウム分析も必要とされる

(ただし、低濃度トリチウムの分析のためには、より多くの時間や労力等が求められる)



廃炉作業の進捗や汚染水を取りまく状況等を考慮し、調査研究として、低濃度のトリチウム分析を検討することとした。(取り急ぎの分析ターゲットは、海水を想定)

低濃度トリチウム分析の方法（主なもの）

分析手法	電解濃縮法	He-3成長法
原理	水の電気分解における同位体効果を利用してトリチウムを濃縮	トリチウムが壊変して生成するHe-3を分析し、もともとのトリチウム濃度を計算
前処理	電解濃縮装置	トリチウム壊変待ち（密閉）
測定方法	液体シンチレーションカウンタ（従来の放射能測定）	質量分析
分析時間	1～4週間程度 （濃縮するサンプル量による）	数か月程度 （トリチウム壊変の待ち時間を含む）
装置の構造	比較的単純	複雑で大規模になりやすい





IAEA同位体水文学研究室メンバーの協力により、
同研究室が開発した電解濃縮装置(TEU)を導入
(H29.7)

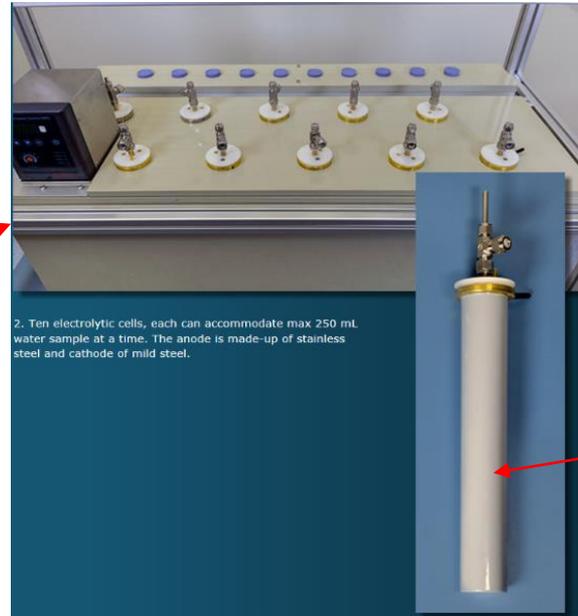
参考文献

B.Kumar *et al.*, Applied Radiation and Isotope 118 p80-86 (2016)
A compact tritium enrichment unit for large sample volumes with
Automated re-filling and higher enrichment factor

装置紹介URL(IAEA)

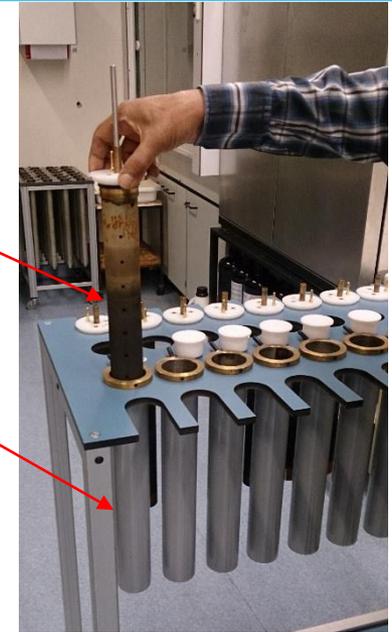
<http://www-naweb.iaea.org/naweb/ih/TEU-tutorial/index.html>

電解濃縮装置(TEU)の概要



陽極

陰極



装置の概要

濃縮原理	金属電極を用いた電気分解 (陽極：Mild steel、陰極：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×10セル (2Lガラスボトルによる自動充填)
最少回収濃縮液量	10 mL程度 (調整可能)
濃縮時間(濃縮速度)	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 < 0.05TU ≒ 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で移動も可能
電解濃縮の効率がよく、電解速度、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

- 液体シンチレーションカウンタ
日立製作所製（日立アロカ） LSC-LB7
- 測定バイアル
日立製作所製 低カリウムガラスバイアル(容量20 mL)
- 標準試料
日本アイソトープ協会作成のトリチウム標準液を超純水で希釈
- 濃縮率の計算
トリチウムスパイク法（濃度が分かっているトリチウム標準液の濃縮率を求めておき、求めた濃縮率を使用して未知試料のトリチウム濃度を計算する方法）



LSC-LB7

分析試験の実施(標準試料を使用)

セル No.	サンプル	濃縮前重量(g)	濃縮後重量(g)	放射能濃度 (Bq/L)
1	濃縮係数計算用	250.12	17.58	10
2	希釈系列①	250.34	17.81	0.02
3	希釈系列②	250.45	17.60	0.1
4	希釈系列③	250.55	18.09	0.2
5	希釈系列④	250.28	18.17	1
6	希釈系列⑤	251.03	18.45	2
7	希釈系列⑥	250.63	18.86	10
8	-	-	-	-
9	-	-	-	-
10	濃縮係数計算用	250.03	17.31	10

: 濃度未知の分析試料とみなして分析を実施

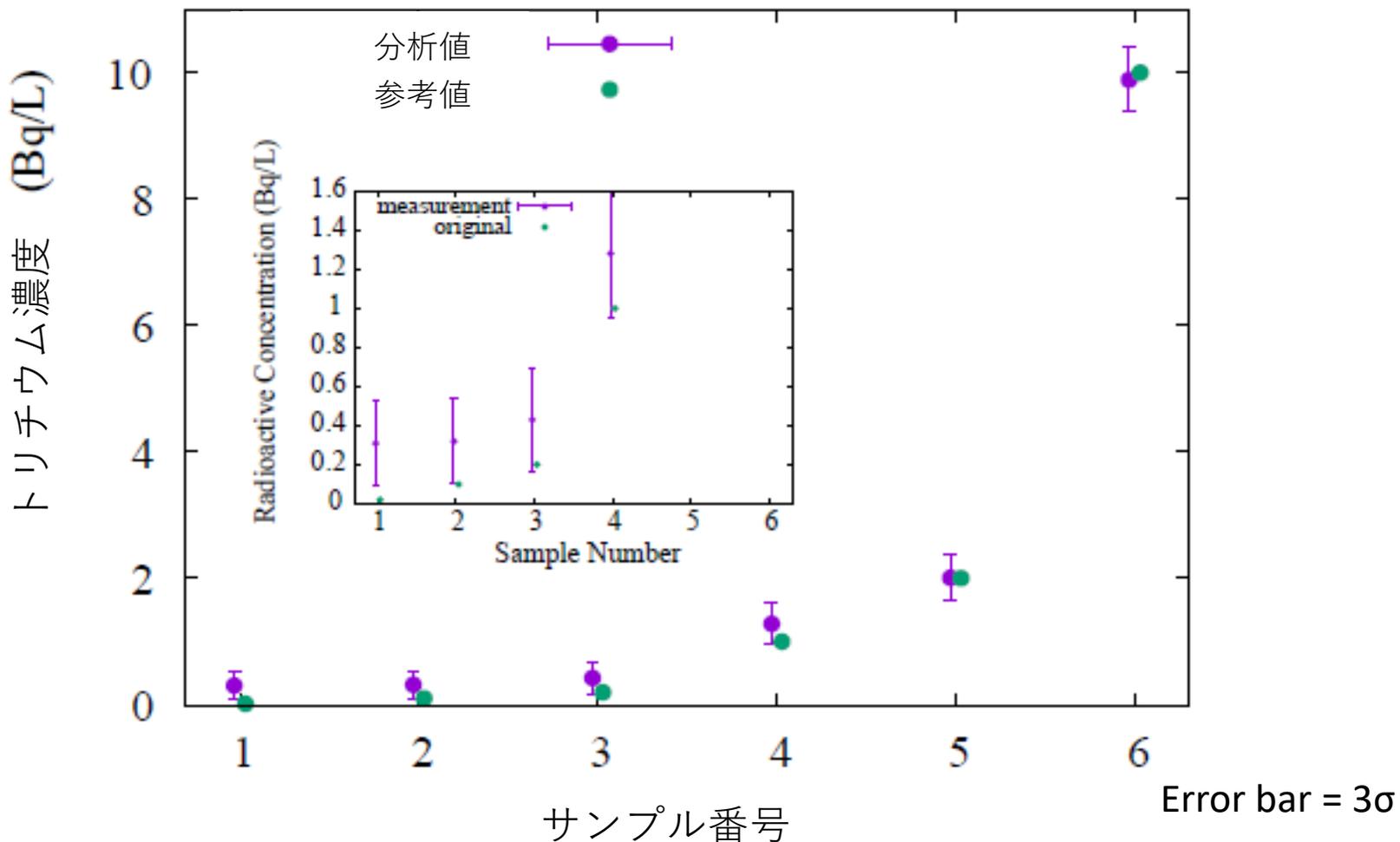
分析試験の実施(トリチウム濃縮率の計算)

セル No.	濃縮前重量 (g)	濃縮後重量 (g)	濃縮前放射能濃度 (Bq/L) (計算値)	濃縮後放射能濃度 (Bq/L) (測定値)	トリチウム濃縮率	トリチウム残留率(R)
	V_i	V_f	T_i	T_f	T_f/T_i	$\frac{V_f \times T_f}{V_i \times T_i}$
1	250.12	17.58	10	134.2	13.42	0.943
10	250.03	17.31	10	140.7	14.07	0.974

$R(\text{平均})=0.959$

分析試験の実施(標準試料を使用)

$$\frac{V_f \times T_f}{V_i \times T_i} = R \quad T_i (\text{濃縮前トリチウム濃度}) = \frac{1}{R} \times \frac{V_f \times T_f}{V_i} \quad R=0.959$$



低濃度のサンプルほど、計算値と放射能濃度に関きがあった。

分析試験の実施(標準試料を使用)

$$\frac{V_f \times T_f}{V_i \times T_i} = R \quad T_i(\text{濃縮前トリチウム濃度}) = \frac{1}{R} \times \frac{V_f \times T_f}{V_i} \quad R=0.959$$

セル No.	サンプル	濃縮後放射能濃度(Bq/L) (測定値 = Tf)	濃縮前放射能濃度(Bq/L) (計算値 = Ti)	放射能濃度(Bq/L) (参考値)
2	希釈系列①	6.98 ± 5.02	0.31 ± 0.22	0.02
3	希釈系列②	7.28 ± 5.02	0.32 ± 0.22	0.1
4	希釈系列③	8.51 ± 5.05	0.43 ± 0.26	0.2
5	希釈系列④	19.8 ± 5.18	1.28 ± 0.33	1
6	希釈系列⑤	29.0 ± 5.29	2.01 ± 0.37	2
7	希釈系列⑥	128.7 ± 6.64	9.89 ± 0.51	10

低濃度のサンプルほど、計算値と放射能濃度に開きがあった。

- 低濃度では、分析値と参考値に差があった。
- 一方、比較的高い濃度(>1 Bq/L)の試料では、分析値と参考値は誤差の範囲内で一致していた。

このことから、放射能濃度の計算方法ではなく、低濃度側で計数誤差が大きくなっていることが、分析値と参考値の差の主な要因であると考えられる。

バイアル間のバックグラウンド計数率の比較

	低カリガラスバイアル(Hitachi)	低拡散ポリエチレンバイアル(PerkinElmer)	テフロンバイアル(Hitachi) ※参考
容量(mL)	20	20	100
BGカウント(500分)※	6509 ± 80.68	535.3 ± 23.14	1118 ± 33.43
BG計数率(cpm)※	13.01	1.071	2.236
シンチレータ	Ultima Gold LLT(PerkinElmer)		
混合比(mL)	サンプル：シンチレータ = 10 : 10		50 : 50

プラスチックバイアルの使用により、バックグラウンドは1/10程度となった。

※ 3回の平均

ガラスバイアル（今回使用）

プラスチックバイアル

カリウム等の影響により、
バックグラウンドが高い

バックグラウンドが低い

測定試料の保存性が良い

長期保存する際は、有機シンチレータによる腐食や、プラスチック成分とトリチウムの交換が起こる可能性がある

低濃度トリチウムの分析には、プラスチックバイアルの方が有利である。

- 低濃度の分析精度を改善するために...

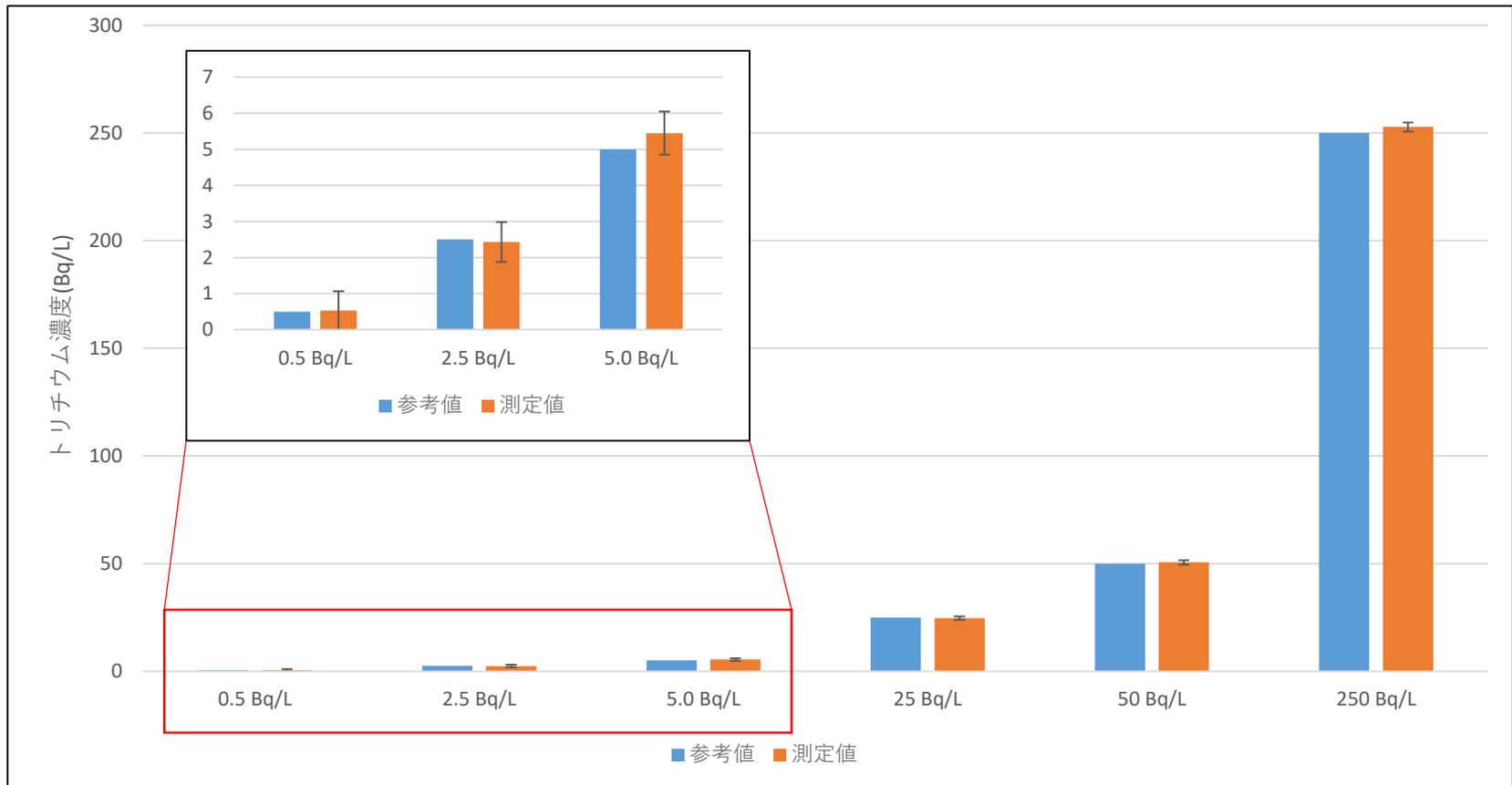
○放射能測定におけるプラスチックバイアルの使用

○濃縮するサンプル量を増やす

が有効と考えられる。

プラスチックバイアルを用いた分析テスト

プラスチックバイアルを用いて補正曲線を作成し、分析テストを行った。
 ※この検証では、電解濃縮は行っていない



分析値は、不確かさの範囲内で一致した。

- 電解濃縮装置を用いた分析手法を導入した。
- 標準試料の試験分析を行い、精度確認を進めている。
- 分析精度の改善のため、供試料量を増やし、プラスチックバイアルを使用して分析を行う。
- しばらくは調査研究として分析を行い、福島県沿岸のトリチウム濃度の推移や、日本の他の地域や世界の分析データ等との比較検討を行っていききたい。

ご清聴ありがとうございました。