

論文

光照射による吸着トリチウム水の除去

松山政夫・市村憲司・渡辺国昭
加藤一真*・前川寛*・佐藤博夫*

富山大学トリチウム科学センター
富山市五福3190
*アロカ株式会社
東京都三鷹市牟礼6丁目22-1

Removal of Tritiated Water Adsorbed on Gold by Photon Irradiation

Masao MATSUYAMA, Kenji ICHIMURA, Kuniaki WATANABE
Kazuma KATO*, Hiroshi MAEKAWA*
and Hiroo SATO*

Tritium Research Center, Toyama University,
Gofuku 3190, Toyama 930, Japan
*Research and Development Laboratory,
Aloka Co. Ltd.,
Mure 1-22-6, Mitaka, Tokyo 181, Japan

(Received December 25, 1985)

Abstract

The adsorption of tritium on material surfaces causes significant contamination of tritium handling systems, β -ray counting devices and parts contained in them. Therefore, it is necessary to establish effective decontamination techniques or develop materials free from contamination. From this viewpoint, the decontamination of a gold-plated ionization chamber was studied in which tritiated water was adsorbed by

photon irradiation in order to establish an in-situ decontamination technique.

It was observed that photon irradiation enhanced the desorption of tritiated water. The extent of the enhancement was larger in deuterium lamp illumination than halogen lamp illumination. The photon irradiation in various atmospheres such as room air, argon and moistened argon gave no appreciable difference in the decontamination effect, indicating that the enhanced desorption of tritiated water was not due to the interaction between adsorbed tritiated water and ions produced in the gas phase but caused by photodesorption of tritiated water. It was concluded that the irradiation of photons in the ultraviolet region was applicable as the in-situ decontamination technique to devices such as ionization chamber where materials with low thermal stability are used.

1 結 言

高濃度トリチウムガスにさらされた実験装置あるいは分析機器の内壁には吸着トリチウムが残留している。このトリチウムによる汚染はそれ自体でも問題となるが、分析機器の場合には吸着トリチウムからの β 線が検出器のノイズレベルを増加させ、測定精度および感度の低下をもたらす¹⁾。このような観点より、筆者らはトリチウム汚染の少ない材料を探索するため、種々の材料で製作した電離箱を被検体としてトリチウム残留量の直接測定を行ってきた。その際、トリチウムの化学形(H³T/T₂およびHTO)の影響も検討した²⁾。その結果、トリチウムガス(H³T/T₂)に接触した場合には銅、ニッケル等で作った電離箱にはかなりのトリチウム吸着が認められたが、金電着電離箱ではトリチウムは殆んど残留せず、汚染は問題にならないことが知られた。しかし、トリチウム水蒸気(HTO)を接触させると、金電着電離箱にも他と同程度にトリチウム水蒸気が吸着した。したがって、この問題を解決するためには、トリチウム水の吸着し難い材料を開発するか、簡便で効率の良い除染法を開発する必要がある。

除染法としては、これまでに加熱法、空気パージ法、化学交換法(水素同位体の交換反応)および光照射法などが知られている。これらの方法の中で、光照射法は二次電子増倍管に対してはin-situでかつ極めて有効であることが確認されている³⁾。

本研究では、この光照射法に着目し、波長領域の異なる二種類の光源を用いて金電着電離箱に吸着したトリチウム水の除去に対する有効性を調べたので、その結果について報告する。

2 実 験

Fig. 1 は吸着トリチウム水に対する除染効果を調べるために使用した装置の概略図である。本装置は前報²⁾で使用した装置を改良したもので、試験用電離箱と測定用電離箱の2

台を直列に接続し、更に新たな空気パージ経路を付加したものである。トリチウム水蒸気を接触させる試験用電離箱には内容積が3ℓ（表面積は1200cm²）の金電着電離箱を用いた。空気パージおよび光照射によってこの電離箱から流出してくるトリチウム水蒸気の濃度変化は金電着電離箱の下流側に置かれた同容積の銅製電離箱で測定した。なお光は電離箱の陽極部の上部に取りつけた石英製の窓を通して照射した。また光照射の光源としては

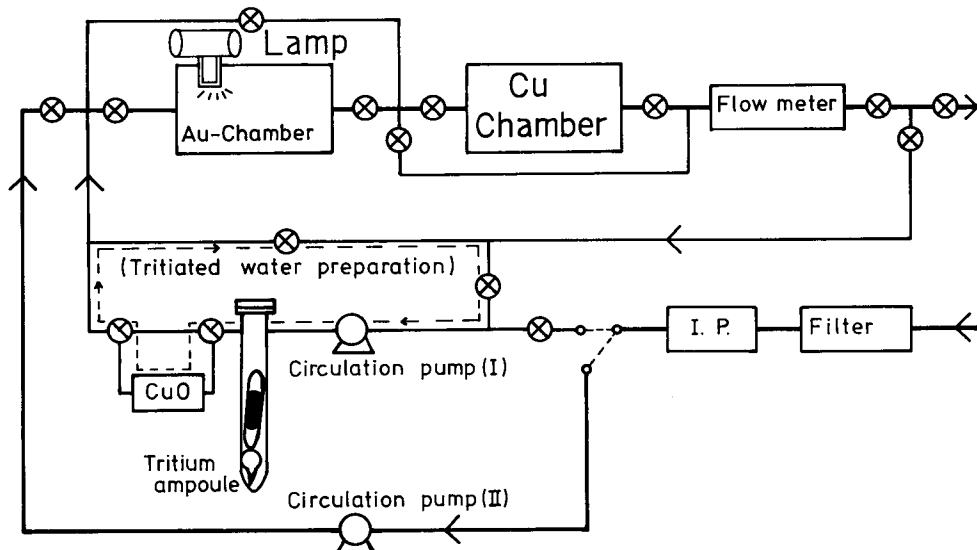


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

ハロゲンランプ（50W）および重水素ランプ（30W）の2種類を用いた。

トリチウム水蒸気の調整、接触および空気パージ法は前報²⁾の通りである。毎回のトリチウムの使用量は約50μCiである。

金電着電離箱にトリチウム水蒸気を1時間接触させた後、室内空気のパージを行ない下流側電離箱内の濃度が約1pCi/cm³まで減少した時点で光照射を開始した。空気パージの際の流速は約2ℓ/minとした。

光照射に対するパージガスの影響をしらべるために、室内空気のかわりに乾燥アルゴンまたは一定量の水分を含むアルゴンを用いた。アルゴン中への水分の添加は水バブラー法によった。

3 結果と考察

Fig. 2 はまず金電着電離箱（上流側電離箱）に15000pCi/cm³のトリチウム水蒸気を含む空気を室温で1時間接触させ、次いで室内空気のパージした時に下流側電離箱に流入し

て来るトリチウムを測定した一例である。上流側電離箱の内壁での吸着量が極めて少ないか、あるいは吸着したトリチウム水の脱離速度が極めて遅ければ、上流側電離箱内の濃度変化は次のように表わされる。

$$N_1 = N_{10} \exp\left(-\frac{U}{V}t\right) \quad (1)$$

ただし、 N_1 は時間 t における上流電離箱内のトリチウム濃度、 N_{10} は初濃度、 U はページ空気の流速、 V は電離箱の体積である。一方、下流側の電離箱内の濃度変化は次のように表わされる。

$$\frac{dN_2}{dt} = U(N_1 - N_2)/V \quad (2)$$

ここで、 N_2 は時間 t における下流電離箱内の濃度を表わす。(1)および(2)式より、次式

$$N_2 = \left(\frac{N_{10}U}{V}\right)t \exp\left(-\frac{U}{V}t\right) \quad (3)$$

$$\therefore \ln N_2 = -\left(\frac{U}{V}\right)t + \ln\left(\frac{N_{10}U}{V}\right)t \quad (4)$$

が得られる。(4)式によって得られた N_2 の値を図中の破線で示した。計算値は約 20 pCi/cm^3 まで実測値に良く一致するが、この濃度以下では実測値が計算値よりも大きくなった。

上記の計算においては、上流側電離箱に吸着したトリチウム水の脱離を無視したが、この寄与を考慮すると、濃度変化は下のようになる。まず、上流側電離箱においては、

$$k_{\text{des}}\sigma = UN_1 + V\left(\frac{dN_1}{dt}\right) \quad (5)$$

但し、 k_{des} および σ は各々脱離の速度定数および吸着量で、脱離反応は一次式に従うとした。また、前報⁴⁾の結果によれば、金電着膜へのトリチウム水蒸気の吸着は Henry 則 ($\sigma = KN$; K は平衡定数) に従うので、(5)式は次のようになる。

$$k_{\text{des}}KN_1 = kN_1 = UN_1 + V\left(\frac{dN_1}{dt}\right) \quad (6)$$

$$k = k_{\text{des}}K \quad (6')$$

ここで k は見かけの脱離の速度定数である。従って、(6)式を積分すると

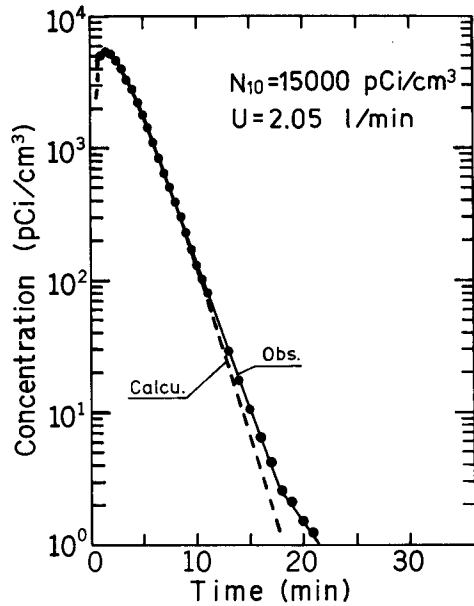


Fig. 2. Variation of the tritium concentration in the ionization chamber at the downstream side by air purge.

$$N_1 = N_{10} \exp\left\{-\left(\frac{U-K}{V}\right)t\right\} \quad (7)$$

$$= \frac{\sigma_0}{K} \exp\left\{-\left(\frac{U-k}{V}\right)t\right\} \quad (7)'$$

となる。ここで、 σ_0 は初期吸着量である。

他方、下流側電離箱の濃度変化は(7)を用いて次のように表わされる。

$$UN_2 + V\left(\frac{dN_2}{dt}\right) = UN_1 = U\left(\frac{\sigma_0}{K}\right) \exp\left\{-\left(\frac{U-k}{V}\right)t\right\} \quad (8)$$

(8)式を積分して

$$N_2 = \left(\frac{U\sigma_0}{kK}\right) \left[\exp\left\{-\left(\frac{U-k}{V}\right)t\right\} - \exp\left\{-\left(\frac{U}{V}\right)t\right\} \right] \quad (9)$$

となる。ここで、 $\exp\left\{-\left(\frac{U-k}{V}\right)t\right\} \gg \exp\left(-\frac{U}{V}t\right)$ 、即ち t が充分大きい場合には(9)式は以下のように近似できる。

$$N_2 \cong \left(\frac{U\sigma_0}{kK}\right) \exp\left\{-\left(\frac{U-k}{V}\right)t\right\} \quad (10)$$

$$\therefore \ln N_2 = -\left(\frac{U-k}{V}\right)t + \ln\left(\frac{U\sigma_0}{kK}\right) \quad (11)$$

即ち、下流側電離箱の濃度変化は、ページによるトリチウムの流出速度に対して脱離速度を無視できる領域では(4)式で、また無視できない領域では(11)式で表わされることになる。Fig. 2 の20pCi/cm³以下の領域で(4)式の計算値よりも実測値が大きくなった理由はこのためである。

Fig. 3 は上流側電離箱に光照射し除染効果を調べた結果である。この際、光源としては重水素ランプおよびハロゲンランプを用いた。なお同図には比較のため、光照射を行わない場合の結果も合わせて示してある。この測定に際しては、まず上流側電離箱に約17000pCi/cm³のトリチウム水蒸気を室温で1時間接触させ、次いで室内空気を用い2.1l/minの流速でページした。光照射を行わない場合には、下流側電離箱内のトリチウム濃度は先の場合と同様二種の指数関数で表わされるが、この場合には約2pCi/cm³までは(4)式で、それ以下では(11)式で表わされた。光照射効果

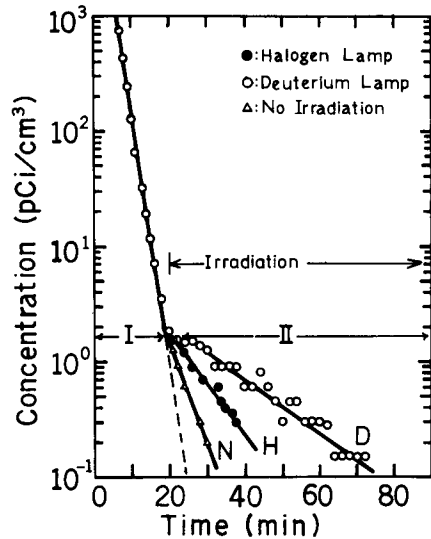


Fig. 3. Difference in the decontamination effect between deuterium lamp and halogen lamp illumination.

を調べる際には、下流側電離箱内の濃度が 2 pCi/cm^3 に達するまで光照射なしでパージし、この濃度に達したところで光照射を開始した。図のように、光照射すると領域IIでの直線部分の勾配は、領域Iでのそれよりも著しく小さくなることが知られた。この現象は式(11)の $(U-k)/V$ が減少、即ち k が増加したことを示している。見かけの脱離の速度定数 k は光照射なしの場合には1.45であったが、重水素およびハロゲンランプ光を照射した場合には、各々1.78および1.93と求められ、光照射を行なうと見かけの速度定数は行なわない場合の1.3倍（重水素ランプ）および1.2倍（ハロゲンランプ）に増加することが知られた。この際、見かけの速度定数の定義（式(6)）からすると、光照射の効果は k_{des} あるいは K の増加のいずれの場合にも本報での手法では区別できないが、光照射により脱離反応が促進される例は様々な系で認められているのに対し⁵⁾、吸着平衡定数が増加したという報告はない。従って、上記の結果は k_{des} が増加したためと考えるのが妥当である。

重水素とハロゲンランプ光照射の結果を比較すると光照射効果は前者の方が大きかった。ここで、その効果の相異を別の観点から検討した。即ち、Fig. 3 の領域IIにおいて重水素およびハロゲンランプ光照射時のトリチウム濃度の減衰曲線（Fig. 3のDおよびH）から光照射を行なわなかった場合の減衰曲線（Fig. 3のN）を差し引いたものを比較した。その結果を Fig. 4 に示す。図のように重水素ランプ光照射時には、光照射の開始後ただちに脱離量が最大になり、その後単調に減少した。他方、ハロゲンランプ光照射時には脱離量が最大になるのは約10分後であり重水素ランプ光照射の場合とは差があるように見られる。重水素ランプ照射時にみられたような急激な脱離量の変化は光照射による電離箱内壁の昇温効果よりはむしろ光による直接的な作用、つまり量子効果⁶⁾による脱離であることを示唆している。この図より、光照射により促進された脱離量を計算すると重水素ランプの場合は約 $0.02 \mu\text{Ci}$ 、ハロゲンランプの場合は $0.02 \mu\text{Ci}$ であった。これらの値は金電着電離箱に対するトリチウム水蒸気の吸着実験から得られた初期吸着量⁴⁾の40および13%であった。

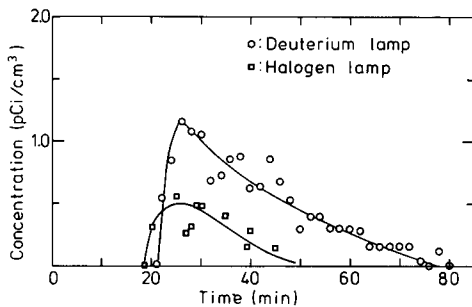


Fig. 4. Enhancement in the desorption of tritiated water owing to photon irradiation.

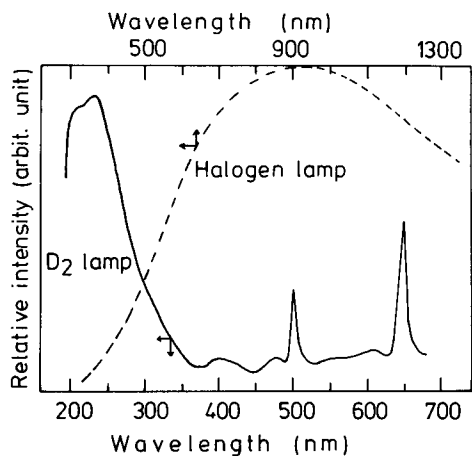


Fig. 5. Spectra of deuterium and halogen lamps. The data are taken from ref. (8)

合は $0.02\mu\text{Ci}$ であった。これらの値は金電着電離箱に対するトリチウム水蒸気の吸着実験から得られた初期吸着量⁴⁾の40および13%であった。

上記のように、重水素ランプ照射とハロゲンランプ照射では除染効果に大きな差が認められたが、この原因は Fig. 5 に示すように、両ランプ光のスペクトルの相違に基づくものと考えられる。即ち、前者においては波長が $200\sim 300\text{nm}$ の紫外線領域に主ピークがあるのに対し、後者の場合には紫外光は少なく、約 900nm の赤外光領域にピークがある。このスペクトルの相違を考慮すると、重水素ランプ照射の効果は他の系について認められていると同様⁷⁾、紫外光による光励起脱離によるものと考えられる。他方、ハロゲンランプ照射の場合には紫外領域の光の強度は弱く、他の効果が支配的であると考えられる。即ち、電離箱自体の温度はほぼ室温であったが、内部では赤外光照射により温度が上昇しており、このための熱的脱離によるものと考えられる。Fig. 4 で照射効果の様子が異なるのは、このような両者の脱離機構の相異によるものと考えられる。

上記の結果はパージ気体として室内空気を用いた場合であるが、紫外線照射の場合にはこのパージ気体も幾分電離される。したがって、重水素ランプ照射下での脱離の促進効果は吸着トリチウム水の直接的な光脱離反応によるものか、あるいは O_2^+ 、 N_2^+ 、 H_2O^+ 等の電離気体の間接的な作用によるものかは判別できない。この点を明らかにするためにパージ気体として乾燥アルゴンおよび加湿したアルゴンを用いて、重水素ランプ照射の効果調べた。即ち、まず上流側電離箱を、 $20000\text{pCi}/\text{cm}^3$ のトリチウム水蒸気に室温で1時間接触させた後、上記のパージ気体を流し、下流側電離箱内のトリチウムの濃度変化を測定した。その結果を Fig. 6 に示す。図のように、空気パージの場合と同様の減衰曲線が得られたが、重水素ランプ照射下での減衰曲線の勾配は乾燥アルゴンと加湿アルゴンの場合で殆んど差はない。また、図には示していないが上流側電離箱をトリチウム水蒸気に接触させる際の雰囲気気体にも依存しないことが知られた。重水素ランプ照射下での見かけの脱離の速度定数を接触時の雰囲気気体及びパージ気体について整理すると Table 1 のようになる。

この表から明らかのように、見かけの速度定数 k は気体の種類に関係なくほぼ同じである。

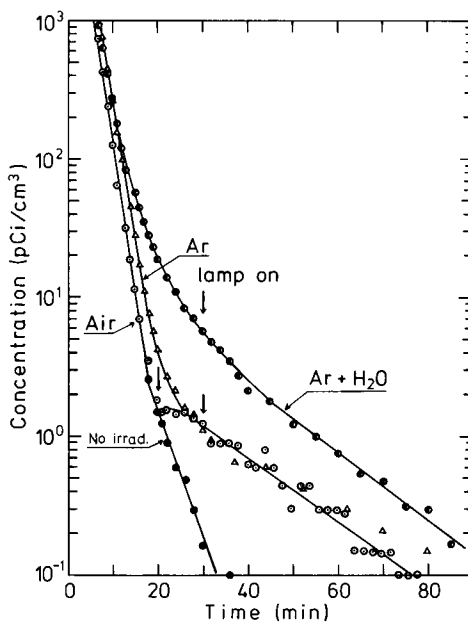


Fig. 6. Decontamination effect of deuterium lamp illumination in different purging gases.

Table 1. The apparent desorption rate constants in different purging gases.

exposure	purge	k(ℓ/min)
air	air	1.93
air	Ar	1.97
Ar	air	1.92
Ar	Ar·H ₂ O	1.92

この結果より、紫外光照射による脱離の促進作用は、吸着トリチウム水の直接的な光脱離反応によるものと考えられる。

4 結 論

金電着膜に吸着したトリチウム水に対して光照射法の除染効果を調べた。その結果、紫外線照射により金表面に吸着したトリチウム水を in-situ に除去できることが知られた。紫外線照射効果は吸着トリチウム水の直接的な光励起脱離によるものである。本研究では内容積 3 ℓ，表面積 1200cm² の金電着膜に 30W の紫外光を 80 分間照射したのみであるので、全吸着量の約 40% を除去できただけにすぎないが、より強力な光源を用いれば更に大きな除去効率を期待できる。この方法は、電離箱のようにその内部に耐熱性の低い材料を含んでいる系に対しては簡便で有効な除染法になり得る。

文 献

- 1) K. Ichimura, N. Inoue, K. Ashida, M. Matsuyama, H. Miyake and K. Watanabe, *Radioisotopes*, **34** (1985) 83.
- 2) 松山政夫, 三宅 均, 渡辺国昭, 加藤一真, 前川 寛, 佐藤博夫, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **4** (1984) 13.
- 3) 市村憲司, 松山政夫, 渡辺国昭, 西沢嘉寿成, 藤田順治, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **3** (1983) 17.
- 4) M. Matsuyama, K. Ichimura, K. Ashida, K. Watanabe and H. Sato, *Fusion Technology*, **8** (1985) 2461.
- 5) R. Gomer, "Interactions on Metal Surfaces" (Springer-Verlag, New York, 1975), p.101.
- 6) G. W. Fabel, S. M. Cox and D. Lichtman, *Surface Science*, **40** (1973) 571.
- 7) J. W. McAllister and J. M. White, *J. Chem. Phys.*, **58** (1973) 1496.
- 8) 日本化学会編 "新実験化学講座—基礎技術 3 光 [1]" (丸善, 1976), p.35.