

論 文

トリチウム電解濃縮法における Ni-Ni および Fe-Ni 電極の比較

佐 竹 洋・竹 内 誠 治

富山大学理学部地球科学教室
〒930 富山市五福3190

Electrolytic enrichment of tritium with Ni-Ni and Fe-Ni electrodes

Hiroshi Satake and Seiji Takeuchi

Department of Earth Sciences, Toyama University
Gofuku, Toyama 930, Japan
(Received December 25, 1987)

Abstract

The capability of Ni-Ni and Fe-Ni electrodes for electrolytic enrichment of tritium are evaluated. The tritium separation factors for Ni-Ni and Fe-Ni electrodes are in a range of 5-25 and 20-40, respectively. The tritium separation factor with an Fe-Ni electrode is systematically higher than that with a Ni-Ni electrode when the electrolysis is conducted under the same conditions. For Fe-Ni electrode, samples having the same final volume show almost the same tritium concentration factor even if the tritium separation factor of these samples are different by about 20. This is not the case for Ni-Ni electrode because most of tritium separation factors are lower than 20. For the Fe-Ni electrode, the tritium enrichment factor of each sample may be obtained simply from the final volume, without the time consuming procedure for the measurement of the deuterium concentration factor.

1. 緒 言

自然界のトリチウム濃度は、大気中の核実験のために1960年代に急上昇したが、その後大気中の核実験が停止され、以後しだいに減少してきた。特にここ10年ほどの間に雨や河川水のトリチウム濃度は大きく低下し、現在では 20TU 以下と言う、ほぼ核実験開始以前

の値にまで近づいてきている。このような状況下において、トリチウム濃度から地下水の水系区分や温泉の起源や滞留時間を知る等の研究を行う場合、トリチウム濃度を精度良く測定しなければならない。そのためには、電気分解により試料水のトリチウムを濃縮し、測定する事が不可欠である。トリチウム濃縮のための電気分解には、Ni-Ni または Fe-Ni 電極が使用されるが、日本では前者が電解分離係数が安定していて良いとされ、多くの研究室で使用されている。それ故、富山大学陸水学研究室では1982年に天然水のトリチウム濃度測定の研究を開始して以来、Ni-Ni 電極法による電解濃縮を行ってきた。しかし1986年に、より電解分離係数が高いとされる Fe-Ni 電極に変更し、現在に至っている。そこで、本報告ではこの二つの電極による電気分解の結果の差異について報告する。

2. 実験法

トリチウム電解濃縮法の詳細な手順については既に報告¹⁾したので、ここでは概略を述べる。使用した Ni 電極は厚さ 0.5mm の電子管用 Ni 板 (第1種A規格, 極板面積 85cm²) により作られており、これに直径 2 mm の Ni 線がリード線として取り付けられている。一方、Fe 電極は厚さ 0.6mm の普通鋼 (JIS 規格 SS-41, 極板面積は Ni 電極と同じ。) に、直径 1.5mm の鉄線をリード線として取り付けしたものを使用した。また、いずれのリード線も熱収縮チューブにより被覆してある。これらの電極を組合せて Ni-Ni または Fe-Ni 電極とするときは、電極間の距離が 5 mm となるようにテフロンのスペーサーを入れて組み立てた。電極は毎回使用に先立ち、マーシャルブライイト溶液 (Ni-Ni 電極)、あるいは10規定塩酸 (Fe-Ni 電極) で洗浄した。

0.5% NaOH 溶液とした試料水 298 g をガラス製の電解容器に入れ、容器10本を直列につないで、1°C に設定した冷却水槽中で電気分解を行った。電解濃縮は840アンペア・時 (AH) の電気量を、電極の電流密度を一定 (0.1A/cm²) に保ちつつ行った。この場合、電極が電解液に完全に没している間は 8.5A の電流を流すが、電気分解の進行につれて液量が減り、電極が次第に空気中に露出するに伴って、流す電流を徐々に下げて行く事になる。これにより、試料は 6 日間で約 10g 前後にまで濃縮された。840 AH の電気量を流した時、電解終了時の液量は理論的には 10.0ml になる。これに蒸発による水の損失が加わるので、終了時の液量は 10ml 以下となる筈である。しかし現実に電気分解を行ってみると、電解終了時の液量は 10ml 以上の量 (最大 15ml 位まで) となる場合が多い。

電解前後における試料水の容積、重水素濃度、トリチウム濃度の間には、次の関係がある²⁾。

$$\log \frac{V_i}{V_f} = \frac{\alpha}{\alpha-1} \log \frac{D_f}{D_i} = \frac{\beta}{\beta-1} \log \frac{T_f}{T_i} \quad (1)$$

V_i : 電解前の試料容積

V_f : 電解後の試料容積

- D_i : 電解前の試料の重水素濃度
 D_f : 電解後の試料の重水素濃度
 T_i : 電解前の試料のトリチウム濃度
 T_f : 電解後の試料のトリチウム濃度
 α : 重水素の電解分離係数
 β : トリチウムの電解分離係数

一方, α と β の間には,

$$\frac{\log \beta}{\log \alpha} = \eta \quad (2)$$

の関係がある。Ni-Ni, Fe-Ni 電極のいずれも $\eta = 1.4$ という報告がある^{2,3)}。本研究では $\eta = 1.4$ とし, V_i, V_f, D_i, D_f を実測し, 上の関係式を利用して, 試料毎に β および T_f/T_i (トリチウム濃縮率) を求めた。実際の電気分解の場合, 電解液は電気分解によって減少するばかりでなく, 水蒸気として蒸発することによっても減少する。そのため, 本研究で得られる電解分離係数, β は電気分解および水蒸気の蒸発の両者の結果が重なり合った, みかけの値である。

3. 結果と考察

Fig. 1 に Ni-Ni および Fe-Ni 電極の電解分離係数 β の頻度分布を示した。Ni-Ni 電極の β は 5 から 25 の範囲にあるが, 正規分布の形状にはならず, 7.5 から 20 までの間は高原状に分布している。このように Ni-Ni 電極では β は或る値に集中するような事はなく, ある程度の範囲で変動する事を示している。また従来は, Ni-Ni 電極の β 値は 15 以下と報告⁴⁾されており, 本研究の場合も 15 以下の β 値が半分以上を占める。しかし本研究の場合, 20 以上の高い β 値が 13 例認められており, なんらかの条件が満たされれば, Ni-Ni 電極でも高い β 値を得る事が出来るものと思われる。一方 Fe-Ni 電極の場合, その β 値は 12.5 から 40 までの広い範囲にわたっている。この事から一見, Fe-Ni 電極は β の変動が大変激しいように見える。しかし, β が 12.5 から 17.5 までの範囲に分布するものは, 電解時に冷却機が故障し, 電解液の温度が 30°C 近くまで上昇した時の結果である。それを除くと 20 から 35 までの範囲に分布する事になり, 変動幅は Ni-Ni 電極とほぼ同じである。Fe-Ni 電極の場合は更に, β の値は 25 前後の所に集中しており, Ni-Ni 電極が高原状に分布したのとは対照的である。Fe-Ni 電極は Ni-Ni 電極に比べて β の値は明かに高く, 本研究の実験条件では通常 20 以上となり, しかも狭い範囲に集中する傾向が見られる。このように, みかけのトリチウム分離係数が 25 前後の値をとる結果は, 従来報告されている Fe-Ni 電極の β 値⁵⁾ と比べて全く遜色ない。従来の Fe 電極は, 電磁用軟鉄など純度の高い特殊な材質を使用しており, このような材質は入手困難な点があった。しかし本研究で用いた普通鋼, JIS 規格 SS41 はスチール家具などに使用される, 最もありふれた鋼材である。このように,

電解濃縮におけるNi, Fe両電極の比較

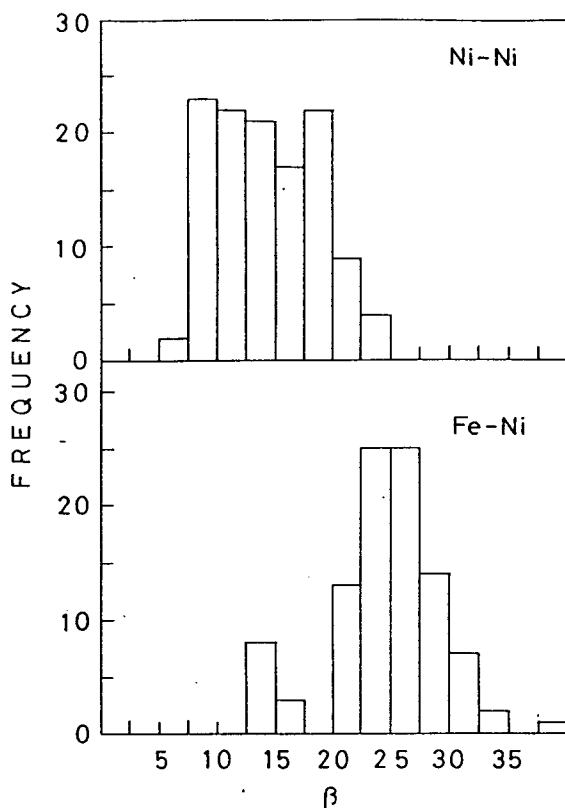


Fig. 1. Frequency distribution of tritium separation factor for Ni-Ni and Fe-Ni electrodes.

簡単に入手出来るものの鉄としては純度の落ちる材質を用いても、高い β 値を得られる事が判明した事の実用上の意義は大きい。

Fig. 2, 3には両電極の β 値の約1年間の変動の様子を示した。これから、同時に電気分解を行った10本の試料間では、 β のばらつきの幅はいずれの電極の場合も10以下である事、特定の季節に β が増加あるいは減少することはない事がわかる。冷却水槽の温度は、通年 1°C に設定してあるが、冷却機的能力不足のため、7月から9月にかけては水槽の温度は 1°C を保つ事が出来ず、電解期間の前半の、8.5Aの電流を流す3日間は $6\sim 7^{\circ}\text{C}$ まで上昇する。このような場合、水は電気分解される以外に水蒸気として蒸発する量が増加するため、みかけの β は低下する筈であるが、Fe-Ni電極の8月の結果を除いて、そのような傾向はいずれの電極の場合にも見られない。8月のFe-Ni電極の β 値は、冷却機の故障により、水温が 30°C 近くまで上昇した時のものであり、このように水温が大きく上昇した時には、水蒸気として蒸発する水の量が著しく増大し、 β の値を低下させるのであろう。

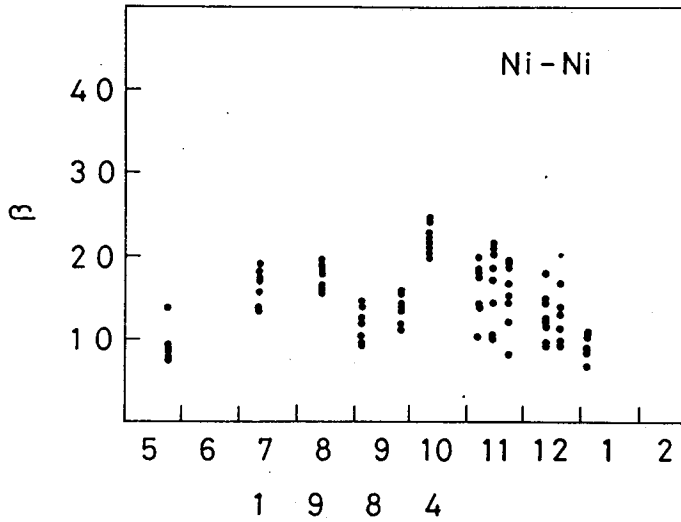


Fig. 2. Variation of tritium separation factor for Ni-Ni electrode observed in the duration of May, 1984-Jan., 1985.

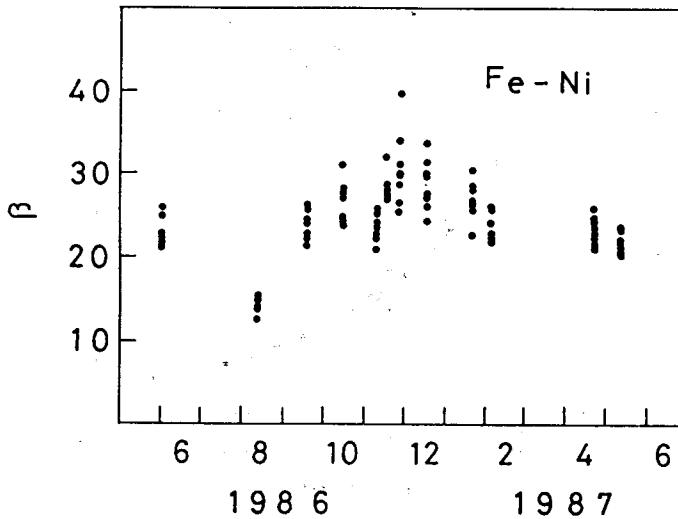


Fig. 3. Variation of tritium separation factor for Fe-Ni electrode observed in the duration of May, 1986-May, 1987.

Fig. 4, 5に Ni-Ni および Fe-Ni 電極の、電解終了時の液量 (V_f) とトリチウム濃縮率 (T_f/T_i) の関係をそれぞれ示した。Ni-Ni 電極の場合電解終了時の液量が同じでも、トリチウム濃縮率は 5～6 倍ほどの差がある。トリチウム濃縮率が 15 倍から 25 倍のとき、5～6 倍の違いは 30% 前後の誤差を与える事になる。このため、Ni-Ni 電極ではすべての試料について重水素濃度を実測し、それからトリチウム濃縮率を求める事が不可欠で

電解濃縮におけるNi, Fe両電極の比較

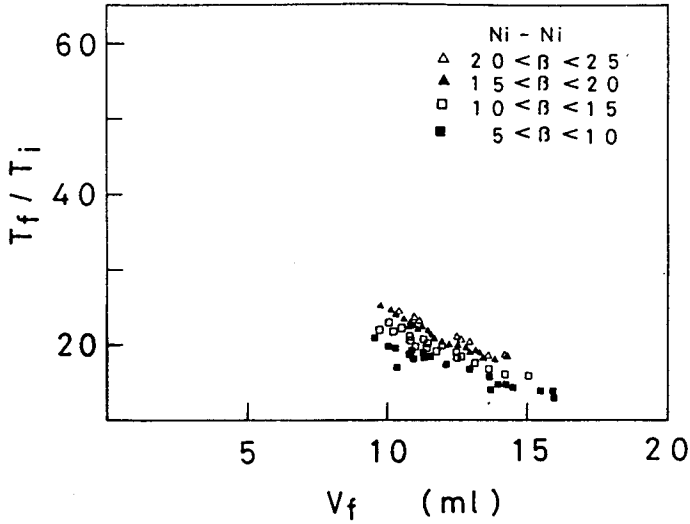


Fig. 4. Plot of tritium enrichment factor versus final volume for samples electrolyzed with Ni-Ni electrode.

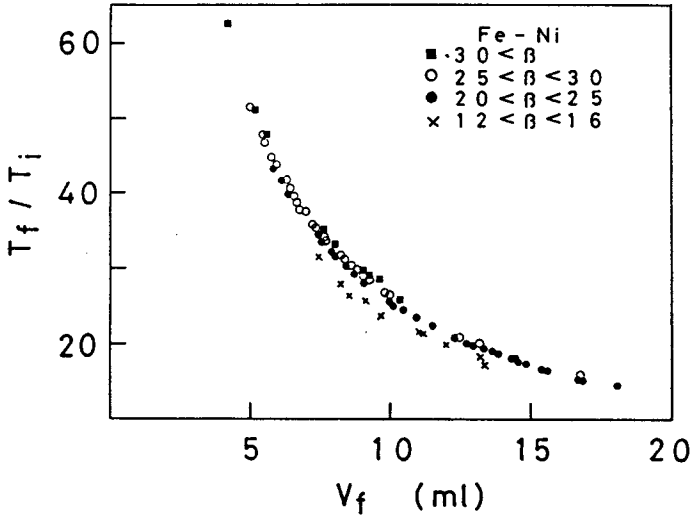


Fig. 5. Plot of tritium enrichment factor versus final volume for samples electrolyzed with Fe-Ni electrode.

ある事がわかる。一方 Fe-Ni 電極の場合、冷却機の故障という原因が明らかである、 β が16以下の結果を除き、 β が20以上の結果は、殆ど一本の曲線に見えるくらいに集中している。 T_f/T_i と V_f との間には、(1)式より

$$\frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\frac{\beta-1}{\beta}} \quad (3)$$

の関係がある。ここで V_f は実験上一定である。Ni-Ni 電極の場合、 β は 5 から 25 の範囲にあるが、この時 $(\beta-1)/\beta$ は 0.80 から 0.96 までの広い範囲の値をとる。このため、 T_f/T_i は V_f と $(\beta-1)/\beta$ の 2 つの変数の関数となる。一方 Fe-Ni 電極のように β の値が 20~40 と高い時、 $(\beta-1)/\beta$ の値は 0.95~0.98 とほぼ一定とみなす事が出来、その結果 T_f/T_i は V_f のみの関数となる。Fe-Ni 電極の場合、殆ど一本の曲線に見えるくらいに集中しているのは、この様な理由による。しかし、この曲線を詳しく見れば、電解終了時の液量が同じ時は β が高い方がトリチウム濃縮率が高い、という傾向は Ni-Ni 電極の場合と同様に認められる。しかしその濃縮率は最大でも 1.5 倍程度しか違わない。トリチウム濃縮率が 15 から 50 倍の時、1.5 倍程度のトリチウム濃縮率の差は最大でも 10% 以下の誤差としかならない。現在の通常の天然水は、トリチウム濃度が 20 TU 以下であり、カウントの誤差は ± 1 TU 程度はどうしても避けられない。このような事を考慮する時、Fe-Ni 電極の場合、電解終了時の液量から直ちにトリチウム濃縮率を求めても、これが最終的なトリチウム濃度に対して大きな誤差を与える原因とはならない。

そこで、冷却機故障時の結果を除いた、1986年6月から1987年2月までの結果を用いて、トリチウム濃縮率と電解後の試料の量との関係を最小自乗法により求めた所、次式のような結果となった。

$$T_f/T_i = 6.169 \times 10^{-5} V_f^6 - 4.554 \times 10^{-3} V_f^5 + 0.1380 V_f^4 - 2.211 V_f^3 + 20.03 V_f^2 - 101.3 V_f + 261.0 \quad (n=87, r^2=0.998) \quad (4)$$

この式を用いて、1987年の4・5月の2回の電解濃縮時のトリチウム濃縮率を求め、重水素濃度から求めた結果と比較した所 (Table 1)、22~30倍のトリチウム濃縮率に対して最

Table 1. Tritium enrichment factors (Tf/Ti) obtained by the measurement of deuterium enrichment factor and the equation (3).

No	Vf (ml)	β	Tf/Ti		Δ
			by Df/Di	by eq.(3)	
1	9.9	23.9	26.0	26.2	0.2
2	11.4	24.6	22.9	22.7	-0.2
3	9.7	21.0	26.1	26.9	0.8
4	9.3	21.6	27.3	28.0	0.7
5	10.5	23.0	24.4	24.6	0.2
6	11.3	25.8	23.1	22.8	-0.3
7	8.8	22.4	28.7	29.4	0.7
8	9.9	23.6	25.9	26.2	0.3
9	10.5	24.7	24.7	24.7	0.0
10	9.2	23.4	27.7	28.1	0.4
11	9.7	21.9	26.2	26.8	0.6
12	9.1	21.1	27.6	28.5	0.9
13	9.0	20.4	27.8	28.9	1.1
14	9.6	20.2	26.1	27.1	1.0
15	9.1	22.3	27.8	28.5	0.7
16	8.8	21.4	28.7	29.6	0.9
17	8.6	20.2	29.1	30.3	1.2
18	9.2	23.3	27.8	28.3	0.5
19	9.0	20.9	28.0	29.0	1.0

電解濃縮における Ni, Fe 両電極の比較

大1.2倍しか違わず、両者の違いは5%以下であった。

このように、今後も Fe-Ni 電極のみかけの電解分離係数が20以上で安定すれば、煩雑な重水素濃縮率の測定を行わずに、電解終了時の液量から直接トリチウム濃縮率を求める事が出来るわけであり、トリチウム電解濃縮法の簡素化が大いに進む事になる。

文 献

- 1) 佐竹 洋, 亀谷寛人, 水谷義彦, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **2**(1982)53.
- 2) 科学技術庁, トリチウム分析法, 日本分析センター(1979)84.
- 3) H. M. Blauer, M. S. Baxter and A. Anderson, *Analyst*, **103**(1978)823.
- 4) 北岡豪一, *Radioisotopes*, **30**(1981)247.
- 5) 井上義和, *Radioisotopes*, **35**(1986)(1)1P.