

論文

室温近傍での真空蒸留に伴うトリチウム水の濃度変化

原 正憲¹, 小林 果夏¹, 赤丸 悟士¹, 中山 将人¹, 庄司 美樹²,
押見 吉成³, 町田 修³, 安松 拓洋³

1 富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター
〒930-8555 富山市五福 3190

2 富山大学 研究推進機構 アイソトープ実験施設
〒930-0194 富山市杉谷 2630

3 東京パワーテクノロジー株式会社 福島原子力事業所
〒979-1305 福島県双葉郡大熊町大字熊字錦台 182-1

Changes in the concentration of tritiated water under vacuum distillation at around ambient temperature

Masanori Hara¹, Kana Kobayashi¹, Satoshi Akamaru¹, Masato Nakayama¹, Miki
Shoji², Yoshinari Oshimi³, Osamu Machida³, Takuyo Yasumatsu³

1 Hydrogen Isotope Research Center, Organization for Research Promotion,
University of Toyama

Gofuku 3190, Toyama city, Toyama 930-8555, JAPAN

2 Life Science Research Center, Organization for Research Promotion,
University of Toyama

Sugitani 2630, Toyama city, Toyama 930-0194, JAPAN

3 Fukushima Nuclear Power Branch, Tokyo Power Technology Ltd
Nishikidai 182-1 kuma, Okuma-machi, Futaba-gun, Fukushima 979-1305, JAPAN

(Received December 13, 2017 ; accepted June 22, 2018)

Abstract

When measuring the tritium concentration in environmental water by liquid scintillation counting, distillation of the water sample is indispensable. To investigate changes the tritium concentration during distillation, tritiated water was distilled under vacuum at around ambient temperature. During vacuum distillation, the tritium concentration in the residual sample water increased and that in the condensed sample water decreased. The change in the tritium concentration during the distillation process was explained by Rayleigh distillation model. When the volume of the condensed water sample was about 80 % of that of the original sample, its tritium concentration was about 97 % of that in the original sample. Therefore, water sample should be distilled above 80 % of sample water to keep an underestimation of tritium concentration within 3 %.

1. 緒言

トリチウムは測定が困難な放射性同位元素のひとつである。これは、トリチウムの放射壊変により発生する β 線の最大エネルギーは18.6 keVと小さいためである。通常、液体中のトリチウムは液体シンチレーション計測法[1]により測定される。この計測法では、液体の測定試料を液体シンチレータと直接混合し、液体シンチレーションカウンタでの計測用試料とする。計測用試料内でトリチウムの放射壊変が起こり β 線が発生すると、 β 線の運動エネルギーが液体シンチレータに移行し、発光が誘起される。この発光を液体シンチレーションカウンタに装備されている光電子増倍管により検出する。つまり、シンチレーション発光の頻度がトリチウムの放射壊変の頻度に対応し、液体試料中のトリチウムを定量できる。しかし、液体シンチレーション計測法での測定には、いくつかの問題点がある。液体の測定試料中に共存する化学種が、シンチレーション発光を起こす分子への β 線のエネルギーの移行を妨げる。この現象はクエンチング（消光作用）と呼ばれる。クエンチングはシンチレータの発光効率を低下させ、シンチレーション発光の検出効率を低下させる。また、有色の試料ではシンチレーション過程により生成した光子を吸収するカラークエンチングが起こり検出効率を低下させる。これらクエンチングの影響を緩和させるために、測定試料に対して蒸留処理を行うことがある[2]。特に、海水、鉱水中の極低濃度のトリチウムを検出する場合には、蒸留による処理が必要である[2, 3]。

トリチウムは1つの陽子と2つの中性子で原子核を構成する水素同位体であり、原子核

が1つの陽子で構成される軽水素に比べ3倍の質量数となる。このため、水素同位体の置換は物理化学的特性に大きな同位体効果を生じる。例えば、重水 (D_2O) の融点は 276.97 K, 軽水 (H_2O) では 273.15 K であり, その差は 3.78 K である。トリチウム水 (T_2O) の融点は 277.64 K である[4]。融点は重い同位体に置換することにより高くなることが知られている。このため, トリチウム水 (HTO) を含む試料水の一部を蒸留した際には, 蒸留され捕集された水中のトリチウム濃度が減少することが考えられる。

液体シンチレーション測定用の試料調製中の蒸留処理によるトリチウム水の濃度の変化は, 極低濃度トリチウム水中のトリチウム測定において極めて重要な問題である。蒸留操作によるトリチウム水の濃度変化を知るために, トリチウム水の真空蒸留を行い, 液体シンチレーションカウンタによりトリチウム濃度を測定した。

2. 実験

2. 1 実験手順

一般的に同位体効果は低温で大きくなることから, 低温で効率的に蒸留が進む真空蒸留法を用いた。図 1 に装置図を示す。装置はガラス製である。装置は蒸発側容器と凝縮側容器がバルブを介して接続されている。蒸発側容器を所定の蒸留温度とし, 凝縮側を液体窒素温度に冷却することでトリチウム水の真空蒸留を行った。使用したトリチウム水は 8.4 kBq/ml の比放射能を持ち, 一回の実験に約 2 ml 使用した。

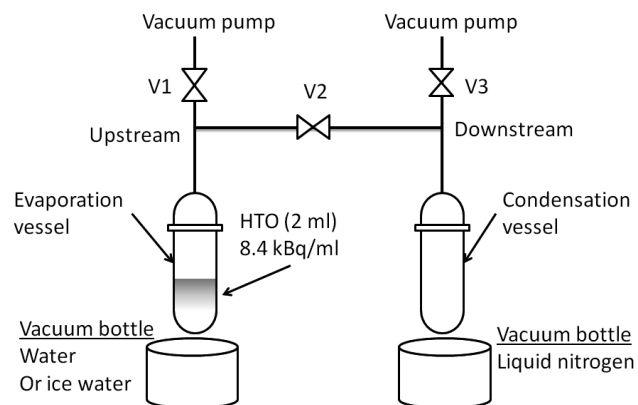


Fig. 1. Schematic diagram of vacuum distillation system for tritiated water.

実験手順の詳細なフローを図 2 に示す。最初に蒸発側容器, 凝縮側容器の乾燥重量を測定した。蒸発側容器に 2.2 ml のトリチウム水を入れ, そこから 0.2 ml を分取した。分取したトリチウム水に 15 ml の液体シンチレータ (Ultima Gold LLT) を加え, 測定用カクテルを調製した。カクテル中のトリチウムを液体シンチレーションカウンタで測定し, 蒸留前の

トリチウム濃度 $R_{L,0}$ を決定した。液体シンチレーションカウンタには LSC-LB5 を使用した。分取後、トリチウム水を含む蒸発側容器の重量を測定し、蒸留に使用するトリチウム水の量 W_0 を求めた。重量測定後、蒸発側容器を装置に取り付けた。トリチウム水を液体窒素温度で氷とし、系内の空気を油回転ポンプにより排気した。トリチウム水中に溶解している気体を除去するために、トリチウム水をいったん融解させ、溶解していた気体を系内に放出させた。再び、トリチウム水を液体窒素で冷却し、系内の排気を行った。排気後、蒸発側のトリチウム水は水浴を用いて所定の蒸留温度とした。次いで、下流側の凝縮側容器を液体窒素で冷却した。冷却後、バルブ V2 を開き、真空蒸留を開始した。所定時間経過後、バルブ V2 を閉め蒸留を終了した。蒸留終了後、蒸発側容器と凝縮側容器の重量を計ることにより、残留トリチウム水量 W_L と蒸留トリチウム水量 W_V を求めた。計量後、蒸発側容器、凝縮側容器よりそれぞれ 0.2 ml のトリチウム水を分取し、液体シンチレータと混合し液体シンチレーションカウンタによりトリチウム濃度 R_L , R_V を定量した。ここで添え字の L は蒸発側容器を示し、V は凝縮側容器を示す。

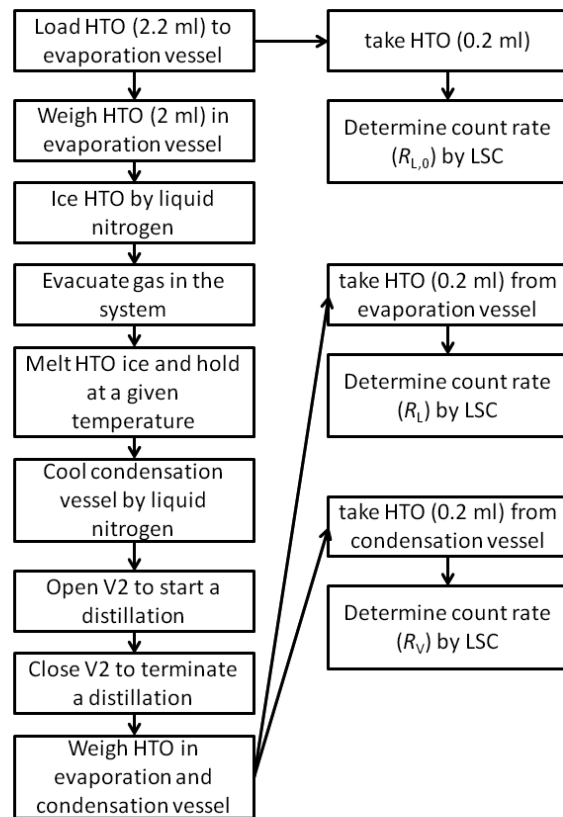


Fig. 2. Procedure of vacuum distillation for tritiated water.

2. 2 蒸留によるトリチウム濃度変化の解析

蒸留中のトリチウム濃度の変化の解析には、レイリーの単蒸留モデルを適用した[5]。ここでは軽い成分 (H_2O) と重い成分 (HTO) の混合液の蒸留を考える。このモデルでは、蒸留した成分は、液相に戻ることはなく、系から取り除かれるとする。

蒸留開始後のある時間 t で蒸発側容器中に存在する混合液の全量を N_L とする。その中の H_2O 成分と HTO 成分のモル分率を mH_2O_L , $mHTO_L$ とする。ここで、添え字の L は液相 (蒸発側容器) を表す。 HTO の存在比は

$$R = \frac{mHTO_L}{mH_2O_L} \quad (1)$$

となる。また,

$$mH_2O_L = \frac{1}{1+R} \quad (2)$$

$$mHTO_L = \frac{R}{1+R} \quad (3)$$

で表される。

時間 $(t + \Delta t)$ の経過とともに蒸留が進み, ΔN_V だけ蒸気となり液相から取り除かれ, 液相内のモル分率が, ΔmH_2O_L , $\Delta mHTO_L$ だけ変化する。この時の気相中のモル分率の変化は

$$\Delta mH_2O_V = -\Delta mH_2O_L \quad (3)$$

$$\Delta mHTO_V = -\Delta mHTO_L \quad (4)$$

で表される。ここで、添え字の V は気相 (凝縮側容器) を表す。時間 Δt の前後での物質のやり取りは

$$N_L \cdot mHTO_L = (N_L - \Delta N_V)(mHTO_L + \Delta mHTO_L) + \Delta N_V \cdot (mHTO_V + \Delta mHTO_V) \quad (5)$$

となる。左辺は時間 t の HTO の状態, 右辺は時間 $t + \Delta t$ のときである。 $\Delta N_V = -\Delta N_L$ なので

$$0 = N_L \cdot \Delta mHTO_L + \Delta N_L \cdot mHTO_L + \Delta N_L \cdot \Delta mHTO_L - \Delta N_L \cdot mHTO_V - \Delta N_L \cdot \Delta mHTO_V \quad (6)$$

となる。ここで, $\Delta N_L \cdot \Delta mHTO_L$ と $\Delta N_L \cdot \Delta mHTO_V$ は微小量どうしの積なので, $\Delta N_L \cdot \Delta mHTO_L \approx 0$ として,

$$N_L \cdot \Delta mHTO_L + \Delta N_L \cdot mHTO_L = \Delta N_L \cdot mHTO_V \quad (7)$$

が得られる。同様に, H_2O に着目すれば

$$N_L \cdot \Delta mH_2O_L + \Delta N_L \cdot mH_2O_L = \Delta N_L \cdot mH_2O_V \quad (8)$$

が得られる。式(7), 式(8)を整理して

$$\frac{mHTO_V}{mHTO_L} = \frac{N_L \cdot \Delta mHTO_L}{\Delta N_L \cdot mHTO_L} + 1 \quad (9)$$

$$\frac{mH_2O_V}{mH_2O_L} = \frac{N_L \cdot \Delta mH_2O_L}{\Delta N_L \cdot mH_2O_L} + 1 \quad (10)$$

が得られる。ここで, 分別係数(fractionation factor, α)を導入し,

$$\alpha = \frac{\frac{mHTO_V}{mH_2O_V}}{\frac{mHTO_L}{mH_2O_L}} \quad (11)$$

とする。式(11)に式(9), 式(10)を代入して

$$\alpha \left(\frac{\Delta mH_2O_L}{mH_2O_L} + \frac{\Delta N_L}{N_L} \right) = \left(\frac{\Delta mHTO_L}{mHTO_L} + \frac{\Delta N_L}{N_L} \right) \quad (12)$$

となる。ここで, Δ を時間の微分量にして,

$$\alpha \left(\frac{1}{mH_2O_L} \frac{dmH_2O_L}{dt} + \frac{1}{N_L} \frac{dN_L}{dt} \right) = \left(\frac{1}{mHTO_L} \frac{dmHTO_L}{dt} + \frac{1}{N_L} \frac{dN_L}{dt} \right) \quad (13)$$

とあらわされ, これを積分し

$$\alpha \ln \frac{mH_2O_L}{mH_2O_{L,0}} = \ln \frac{mHTO_L}{mHTO_{L,0}} + (1-\alpha) \ln \frac{N_L}{N_{L,0}} \quad (14)$$

となる。なお, 添え字の 0 は蒸留前を示す。次に, 液相 (蒸発側容器) の残留割合とする f を導入する。

$$f = \frac{N_L}{N_{L,0}} \quad (15)$$

存在比 R を用いて式(14)を整理すると

$$\alpha \ln \left(\frac{1+R_0}{1+R} \right) = \ln \left(\frac{1+R_0}{1+R} \frac{R}{R_0} \right) + (1-\alpha) \ln f \quad (16)$$

とあらわされる。 R_0 は蒸留前の存在比である。ここで, 存在比 R は HTO と H₂O の比なので, HTO の濃度が十分に小さいことより, $1+R \approx 1$ および $1+R_0 \approx 1$ と近似できる。よって,

$$(\alpha-1) \ln f = \ln \left(\frac{R}{R_0} \right) \quad (17)$$

となる。 f は液相の残留割合なので, 蒸留の進行割合である進行度を p とすれば,

$$(\alpha-1) \ln(1-p) = \ln \left(\frac{R_L}{R_{L,0}} \right) \quad (18)$$

$$(1-p)^{(\alpha-1)} = \frac{R_L}{R_{L,0}} \quad (19)$$

となる。ここで、 R が示す相を明瞭とするため添え字を付した。一方、式(19)は液相（蒸発側容器）に着目しているの、気相（凝縮側容器）に着目すると式(18)は

$$(1-\alpha)\ln p = \ln\left(\frac{R_V}{R_{V,0}}\right) \quad (20)$$

$$p^{(1-\alpha)} = \frac{R_V}{R_{V,0}} \quad (21)$$

と表される。ここで α は軽い同位体に対する重い同位体の分別係数であるので、通常は1以下となる。なお、 $R_{L,0} = R_{V,0}$ である。

実験により得られた、もともとの試料水のトリチウム濃度に対する蒸留後のトリチウム水濃度の比は蒸発側が $\frac{R_L}{R_{L,0}}$ 、凝縮側が $\frac{R_V}{R_{V,0}}$ に対応している。縦軸に蒸留前のトリチウム水と蒸留後のトリチウム水の濃度の比、横軸に蒸留の進行度としてグラフを作成し、式(19)、式(21)でフィッティングすることにより、分別係数を得ることができる。また、蒸留の温度依存性は分別係数(α)に現れる。

3. 結果と考察

図3から5に273 K, 297 K, 313 Kでのトリチウム水の蒸留結果を示す。縦軸は初期のトリチウム水濃度に対する蒸留後のトリチウム水濃度の比を示し、式(19)、式(21)の右辺に対応する。横軸は蒸留の進行度を表し、実験当初のトリチウム水の重量と蒸留後のトリチウム水の重量比である W_V/W_0 で求めた。蒸留の進行度は式(19)、式(21)中の p に対応する。図中の白抜き印は凝縮側容器、黒塗り印は蒸発側容器のトリチウム水濃度の比を示す。再現性を確認するために室温（297 K）で2回の蒸留実験を行った（図4参照）。2回の蒸留実験の結果は、蒸発側容器中と凝縮側容器中のトリチウム水の蒸留に伴う濃度比の変化は一致しており、再現性が確認された。

図3から5より、蒸留を行ったいずれの温度においても、蒸発側容器中のトリチウム水の濃度は蒸留の進行とともに大きくなった。一方、凝縮側容器中のトリチウム水の濃度は蒸留が進むにつれて、当初のトリチウム濃度に近づいた。この傾向は、蒸留温度が低いほど明瞭に表れ、273 Kの蒸留では蒸発側容器中のトリチウム水濃度は試料水を80%蒸留した時点で当初のトリチウム水濃度の1.2倍程度まで濃縮され、凝縮側容器のトリチウム水の濃度は当初のトリチウム水濃度の0.95倍程度であった。

液体シンチレーションカウンタによる極低濃度トリチウム水の測定において、蒸留された後のトリチウム水を使用するため、測定試料中のトリチウム水の濃度は蒸留前に比べ減少する。このため、液体シンチレーションカウンタで評価される試料中のトリチウム濃度は過少に評価される。この影響を評価するために、蒸留中のトリチウム濃度比の変化をレイリーの単蒸留モデルを使用して解析を行った[5]。その結果は図3から5中の実線で示した。いずれの温度においても、蒸発側容器中、凝縮側容器中のトリチウム水の濃度比の変化はレイリーモデルにより再現できた。

液体シンチレーションカウンタでの測定試料調製に必要な凝縮側容器中の

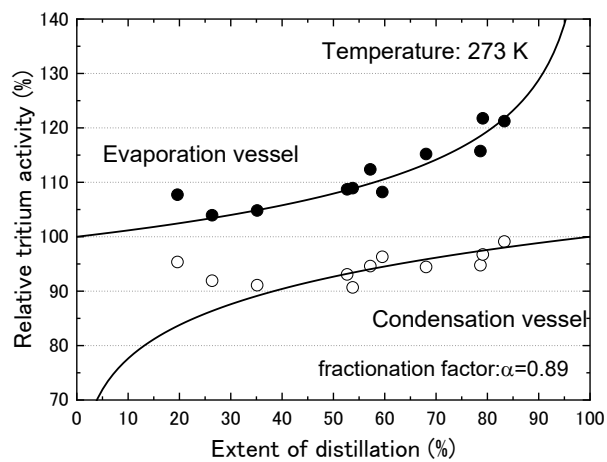


Fig. 3. Change in tritium activity during vacuum distillation at 273 K.

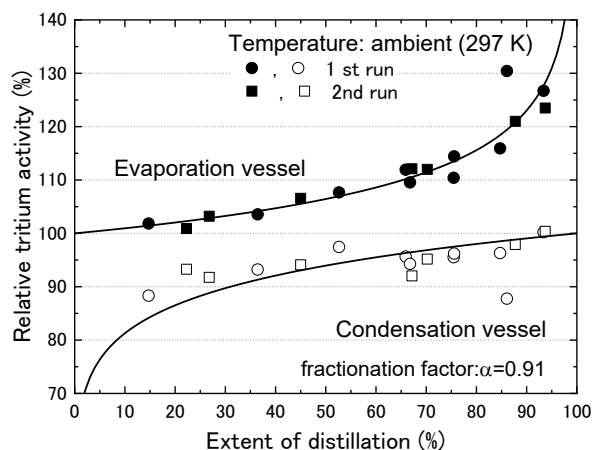


Fig. 4. Change in tritium activity during vacuum distillation at 297 K.

トリチウム水の濃度比の変化を得られた弁別係数を用いて求めた。その結果を図6に示す。蒸留操作でのトリチウム水の濃度低下を2%以下に抑えるためには、室温程度である297 Kでは80%以上の試料水を蒸留する必要がある。実際、文部科学省により示されているトリチウム測定マニュアルでは、蒸留を試料が乾固する寸前まで行うと記載されている[2]。一方、図4に示したように蒸留操作におけるトリチウム水の濃縮挙動は再現性があるため、あらかじめ蒸留過程でのトリチウム水の濃度比の変化を測定しておけば、補正ができることが示唆される。

4. まとめ

水中の極低濃度のトリチウム水を液体シンチレーション測定法により定量する際には、電解濃縮等のトリチウム濃縮を行ったのちに試料水の蒸留が必要である。この蒸留を行うことにより、液体シンチレーション測定法で問題となるクエンチングの影響を軽減できるのみならず、液体シンチレータで保持できる試料水を多くすることができ、検出効率を向上させることができる。しかし、蒸留操作はトリチウム水の濃度を減少させる同位体効果を引き起こす。蒸留操作中のこの同位体効果の影響を室温近傍でトリチウム水を真空蒸留することにより評価した。

真空蒸留を進めるに従い、蒸発側容器ではトリチウム水の濃度は濃くなり、凝縮側容器で

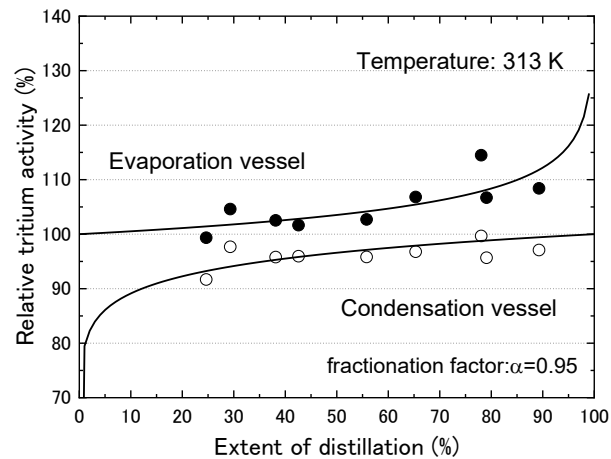


Fig. 5. Change in tritium activity during vacuum distillation at 313 K.

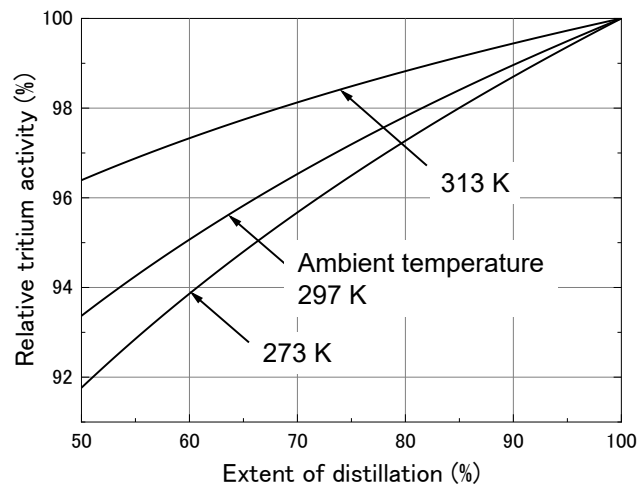


Fig. 6. Estimation of tritium activity in condensation vessel from Rayleigh distillation.

はトリチウム水の濃度は当初のトリチウム水の濃度に近づいた。297 K において蒸留中のトリチウム水の濃度変化の再現性を確認した。蒸留中のトリチウム水の濃度変化はレイリーの単蒸留モデルで再現できた。

得られた結果より、液体シンチレーション計測法での試料調製に蒸留操作を適用する際には、できる限り全量に近い試料水を蒸留する必要があることが分かった。例えば、297 K 程度で蒸留を行う際、トリチウム濃度の減少を 2 %以下にするためには試料水の 80 %以上を蒸留する必要があることが分かった。一方、蒸留中のトリチウム水の濃度変化には再現性が見られたことから、実際の蒸留条件でトリチウム水の濃度変化をあらかじめ測定しておくことにより、蒸留操作によるトリチウム水の濃度の減少を補正できることが示唆された。

参考文献

- [1] M. F. L'Annunziata and M. J. Kessler, "Liquid scintillation analysis: principles and practice", Chapt. 5, "Hand book of radioactivity analysis, 2nd ed", M. F. L'annunziata Ed., 2003, acadmic press.
- [2] 文部科学省 科学技術・学術政策局 原子力安全課防災環境対策室編 ” トリチウム分析法”, 放射能測定シリーズ 9, 財団法人日本分析センター 2002
- [3] G. T. Cook, C. J. Passo, Jr., B. Carter, "Environmental liquid scintillation analysis", Chapt. 6, "Hand book of radioactivity analysis, 2nd ed", M. F. L'annunziata Ed., 2003, acadmic press.
- [4] M. Ceriotti, W. Fang, P. G. Kusalik, R. H. McKenzie, A. Michaelides, M. A. Morales, T. E. Markland, "Nuclear quantum effects in water and aqueous system: experiment, theory, and current challenges", Chem. Rev., 116(2016)7529-7550.
- [5] 酒井 均, 松久 幸敬, 安定同位体地球化学, 1996 年, 東京大学出版会