

論 文

トリチウムによる電離箱の汚染 —電離箱材料とトリチウムの化学形—

松 山 政 夫 ・ 三 宅 均 ・ 渡 辺 国 昭

富山大学トリチウム科学センター
富山市五福3190

加 藤 一 真 ・ 前 川 寛 ・ 佐 藤 博 夫

アロカ株式会社
東京都三鷹市牟礼6丁目22-1

Contamination of Ionization Chambers Exposed to Tritium Gas and Tritiated Water —Cu, Ni-plated, and Au-plated Chambers—

Masao MATSUYAMA, Hitoshi MIYAKE and Kuniaki WATANABE

Tritium Research Center, Toyama University
Gofuku 3190, Toyama 930

and

Kazuma KATO, Hiroshi MAEKAWA and Hiroo SATO

Research and Development Laboratory, Aloka Co. Ltd.
1-22-6 Mure, Mitaka, Tokyo 181

(Received December 25, 1984)

Abstract

Ionization chambers are widely used for measuring tritium in the gas phase. Recently, however, it has been perceived that the contamination of the chamber wall due to the adsorption of tritium significantly impairs the reliability of the ionization chambers when they are used for measuring tritium at high concentrations. As a first step to overcome this difficulty, we studied the contamination of ionization chambers with tritium gas (HT) and/or tritiated water vapor (HTO) by using different component materials (Cu, Ni-plated, and Au-plated chambers).

In case of the Cu chamber, the concentration of tritium gas in the chamber decreased exponentially with time due to purge by fresh air to a certain level. Then, the decrease rate slowed down drastically (the memory effect). This is caused by adsorption of tritiated water on the surface of the material; the tritiated water being formed in the chamber due to exchange reaction with water vapor. In case of the Ni-plated chamber, the memory effect was also observed; however, this is not due to the adsorbed tritiated water. Instead, it is thought to be due to adsorbed tritium such as T(a) or HT(a). With respect to the Au-plated chamber, no memory effect took place when it was exposed to tritium gas(HT).

On the other hand, when the chambers were exposed to tritiated water vapor, all showed a large memory effect. It was clarified that the memory effect principally arose from the physically adsorbed tritiated water.

In conclusion, the Au-plated chamber is most preferable for measuring tritium gas. However, the memory effect due to the adsorption of tritiated water vapor is as large as that for the other two. Therefore, it is necessary to develop suitable decontamination methods or the contamination will have to be avoided by the selection of more suitable material.

1 結 言

D-T核融合反応ではトリチウムを燃料として用いるが、その取り扱い量は従来のトレーサーレベルの使用に比較して約 10^{10} 倍にもなる。このために高濃度かつ大量のトリチウムを測定する方法を確立する必要がある。トリチウムから放出される β 線の測定には液体シンチレーションカウンター、比例計数管および電離箱などが用いられてきた。しかし、これらの測定器は微量のトリチウムの計測用として開発されたものであり、高濃度、大量のトリチウムの測定で問題となるメモリー効果に十分な配慮がなされていない。即ち、従来の測定器で高濃度のトリチウムを計測すると一部のトリチウムが検出器材料の表面に吸着して、その残留トリチウムがあたかも被検気体中にトリチウムが含まれているような信号を発生させ(メモリー効果)、測定値の信頼性を低下させる。例えば、Malinowski¹⁾および市村^{2,3)}らは、質量分析計や他の荷電粒子測定装置の検出器として用いられているセラトロン、Cu-Be管およびチャンネルトロンにトリチウムガスを一定時間接触させると分析管の器壁だけではなく、検出器にトリチウムが吸着してノイズ幅やノイズレベルを上昇させ測定精度を著しく減少させることを報告している。同様の現象は、従来の通気型測定器についても起り得る。

上記の計測器の中で、通気型電離箱は測定原理および操作が簡単であり、従来より環境中のトリチウム濃度やトリチウム取り扱い装置内の濃度測定に広く用いられてきた。また

最近ではトリチウム取り扱い装置内における高濃度トリチウムガスの測定のために小容量の電離箱の開発も行われている^{4,5)}。しかし、これらの電離箱は通常、銅、ステンレスおよび真ちゅう等の材料で製作され、その材料の選択はメモリー効果に対して必ずしも適切とは言えない。より適切な材料を選択すれば高濃度トリチウムに対してもメモリー効果のない電離箱を開発できる可能性がある。

このような観点から、本研究では電離箱材料によるメモリー効果の相違、またトリチウムの化学形とメモリー効果との関係を調べ、二、三の知見を得たのでその結果について報告する。

2 実 験

2-1 装置

Fig. 1 はトリチウムのメモリー効果を調べるために使用した装置の概略図である。本装

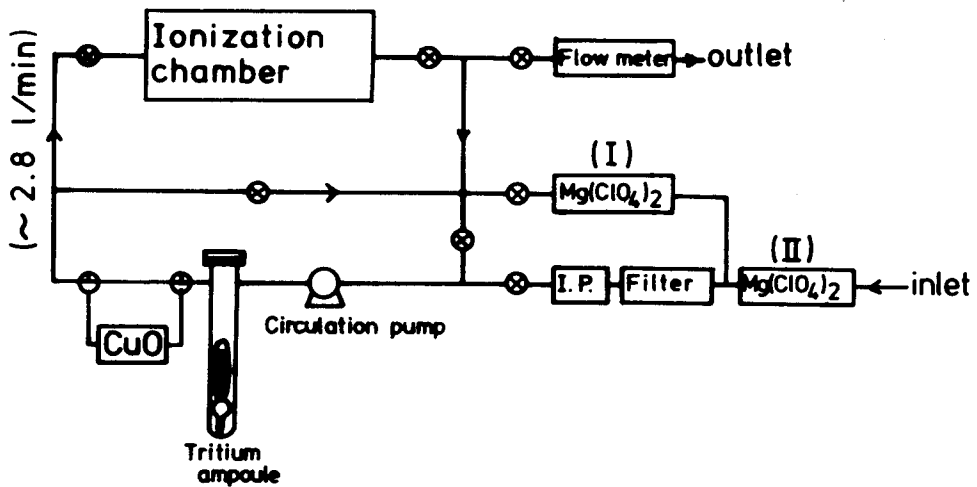


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

置は電離箱、循環ポンプ、トリチウム導入部(図中のトリチウムアンブル部)、トリチウムガス燃焼部(酸化銅)および空気導入部より構成されている。その配管の大部分は1/4インチの銅パイプであるが、一部にはシリコンチューブを用いた。使用した電離箱は市販の空气中トリチウム濃度測定器(電離箱材料は無酸素銅)およびこれにニッケルあるいは金を数 μm の厚さに電着したもので、その容積はいずれも3 l である。なお、空気導入部の脱水剤として(I)および(II)にアンヒドロン($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$)を約5 g 使用した。

2-2 トリチウムガス及びトリチウム水

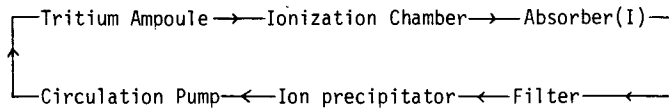
使用したトリチウムガスはNEN社製の無担体トリチウムをヘリウムで約3500倍に希釈

したものである⁶⁾。これを一定量ガラスアンプルに分取してトリチウム導入部に入れた。なお、トリチウム水はこのトリチウムガスを酸化銅燃焼炉 (380°C) を含むバイパス系で、30分間循環して調整した。毎回のトリチウムガスの使用量は0.4~71 μ Ci の範囲で変化させた。

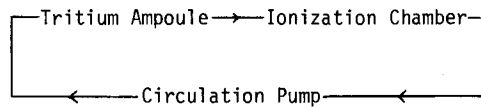
2-3 操作

トリチウムの接触及び空気ページの際には乾燥空気あるいは室内空気 (湿度：約70%) を用いた。両者ともに室温 (11~15°C) で行うが、以下にその操作を述べる。

(Pass 1)



(Pass 2)



(Pass 3)

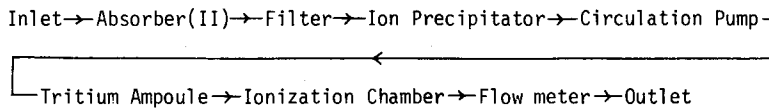


Fig. 2 Diagrams of gas-flow: Pass 1 for drying air, Pass 2 for circulating tritium, and Pass 3 for purging with air.

(i) 乾燥空気による循環：一定量のトリチウムガスを封入したガラスアンプルをトリチウム導入部に入れた後、Fig. 2 の経路1で空気を循環し、電離箱内の水分を除去した。次いで、この乾燥空気流を経路2のように変え、鉄心でトリチウムアンプルを破壊してトリチウムを系内に導入した。電離箱内のトリチウム濃度が定常になった時点で空気の循環を停止し、電離箱の両端のバルブを閉じて1時間放置、接触させた。この間に配管部分に残ったトリチウムを脱水剤(II)を通した空気を用いて1時間ページした。その後経路3のように乾燥空気を流しながら電離箱内のトリチウム濃度の変化を測定した。なお、トリチウム水の接触および空気ページも、あらかじめ経路1でトリチウム水を調整した以外は、上記と同様に行った。

(ii) 室内空気による循環：(i)の場合と異なり、脱水剤(I)および(II)を取りはずして水分を含む室内空気を直接流した。他の操作および条件は(i)と同じである。

3 結果および考察

トリチウムガスあるいはトリチウム水を電離箱に導入した後の電離箱内のトリチウム濃度の変化を Fig. 3 に示した。系内の濃度は約15分で一定になった。循環ポンプを停止すると濃度が約1%増加したが、これは循環ポンプと電離箱とを接続している配管の長さが電離箱の上流と下流とは異なるために、循環中に電離箱内の圧力がわずかに低くなることによるものである。図で明らかなように1時間の接触中ではトリチウムの濃度変化は観測されず、系の気密性の良いことがわかる。トリチウムを接触した後、経路3により空気を開始するとトリチウム濃度は速やかに減少し、約5分で初濃度のほぼ1/100となった。

Fig. 4 は金電着電離箱についてトリチウム濃度とパージ時間の関係を、室内空気を用いて調べた結果である。トリチウム濃度はその初濃度に関係なくいずれの場合もバックグラウンドレベルまで指数関数的に減少し、かつ濃度の変化速度は初濃度によらず一定であった。その速度定数は実験誤差内で U/V (U : 空気の流速, V : 電離箱体積) に一致し、濃度変化は次の式で表わすことができる。

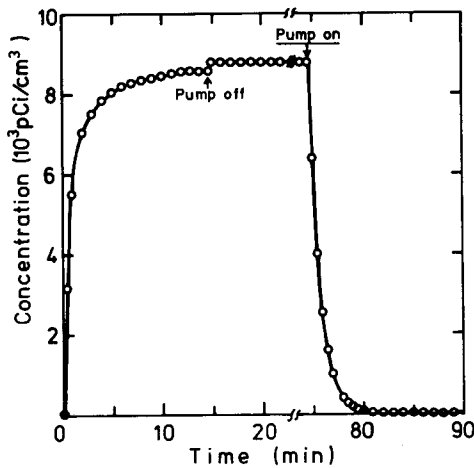


Fig. 3 Variation of the tritium concentration in the Au-plated chamber with introduction of tritium, exposure, and subsequent purging with air.

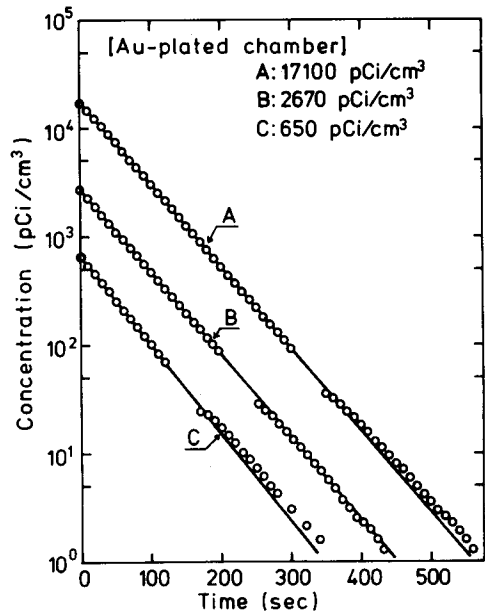


Fig. 4 Decrease in the tritium concentration with purging time.

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{U}{V}t\right) \dots\dots\dots(1)$$

ここで、Cは時間tにおける濃度、 C_0 は初濃度である。(1)式は電離箱内での初濃度 C_0 のトリチウムが、外部から導入した新鮮な空気と完全混合し、逐次電離箱から流出してゆくことを示している。

(1) 無酸素銅電離箱

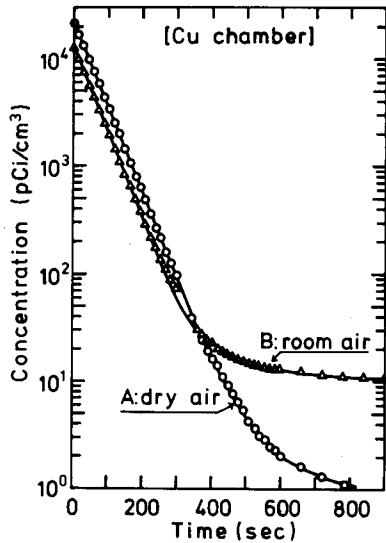


Fig. 5 Decrease curves of the tritium concentration in the Cu chamber by purging with dried air (A) and room air (B) after exposure to tritium gas.

Fig. 5 は無酸素銅製電離箱をトリチウムに接触させた後の濃度変化を測定した結果である。同図には接触及びパージを室内空気で行った時の結果と乾燥空気で行った時の結果とを併記してある。乾燥空気を使用した場合には約 5 pCi/cm³ まで、また室内空気を用いた場合には約 50 pCi/cm³ 付近まで、トリチウム濃度は(1)式に従って減少したが、それ以後では減少速度が著しく小さくなった。両者の実験条件の主要な差異はトリチウムの接触時及びパージに使用した空気中の水分量である。即ち、ここで使用した室内空気中には約 1×10^{-2} g/l の水分が含まれているのに対し、アンヒドロンにより脱水した乾燥空気中の水分量は約 5×10^{-7} g/l である⁷⁾。このことより、空気中に含まれる水分がメモリー効果の程度に大きな影響を与えるものと考えられる。

このような電離箱出力の変化は、(1)式で示される電離箱内の空気中に含まれているトリチウムの流出と電離箱の材料表面に吸着したトリチウムの脱離一流出との競合によって生ずると考えることができ、次の式で表わすことができる。

$$C = (C_0 - K) \exp\left(-\frac{U}{V}t\right) + K \exp(-kt) \dots\dots\dots(2)$$

$$K = k\sigma_0 / (U - V_k) \dots\dots\dots(3)$$

ここで、kは吸着トリチウムの脱離の速度定数、 σ_0 はトリチウムの初期吸着量である。なお、上式の誘導過程において脱離は一次反応であると仮定した。(2)式の第1項が空気中に含まれるトリチウムの流出に相当し、第2項は吸着トリチウムの脱離一流出に対応する。即ち、ここで計測されている出力は空気中のトリチウムによるものではなく電離箱の表面に吸着したトリチウムによるものである。

Fig. 6 にトリチウム水を無酸素銅製電離箱に接触した後、空気パージを行った時の濃度

変化を示した。なお、トリチウムガスとトリチウム水での結果を比較するために、Fig. 5 における室内空気を用いた時の結果も示した。トリチウム水の接触では約50 pCi/cm³ 付近より減少速度が急速に低下したが、この場合も全体の濃度変化は先に述べた(2)式でよく表わすことができる。明らかに第2段の遅い減少過程は電離箱に吸着したトリチウム水の脱離に対応するものである。

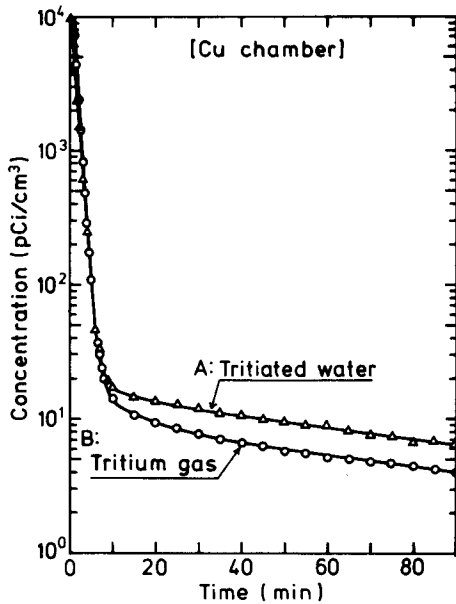
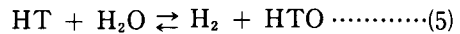
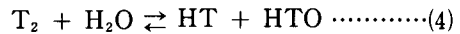


Fig. 6 Decrease curves of the tritium concentration in the Cu chamber by purging with dried air after exposure to tritiated water vapor (A).

*Curve B is the same one as that shown in Fig. 5, B.

Fig. 5 における B (または Fig. 6 の B) の後半部の減少速度は Fig. 6 の A の後半部の減少速度と実験誤差内で一致した。この結果より、Fig. 5 の B の後半部で認められた吸着トリチウムはトリチウム水であると考えられる。

トリチウムガスは適当な触媒の存在下で容易に次に示すような交換反応を行う^{8,9)}。



一方、触媒が存在しない場合でも、 β 線によって生成したイオンあるいはラジカルが交換反応を促進することが知られている¹⁰⁾。しかし本実験の濃度範囲ではこれによって生成するトリチウム水は無視できる。したがって、Fig. 5 で認められた吸着トリチウム水は(4)式あるいは(5)式の機構で生成したものと考えられる。また、この機構により Fig. 5 の A よりも B の方でメモリー効果の大きい現象を説明できる。

(2) ニッケル電着電離箱

無酸素銅電離箱と同様の実験をニッケル電着電離箱について行った結果が Fig. 7 および Fig. 8 である。Fig. 7 はトリチウムガス、Fig. 8 はトリチウム水を接触した時の結果である。ニッケル電着電離箱では銅の場合とは逆に乾燥空気を用いた時に、より大きなメモリー効果が見出された。更に、この時の後半部の減少速度はトリチウム水の接触実験で得られた後半部の減少速度とは異なった。また Fig. 8 より明らかなように、その濃度変化は(2)式の第2項では表わせない。これらのことより、ニッケル電着電離箱で見出されたメモリー効果は銅製電離箱で見られたような吸着トリチウム水によるものではない。

ニッケルは水素の吸着に対して活性であることが多くの実験により知られている¹¹⁾。し

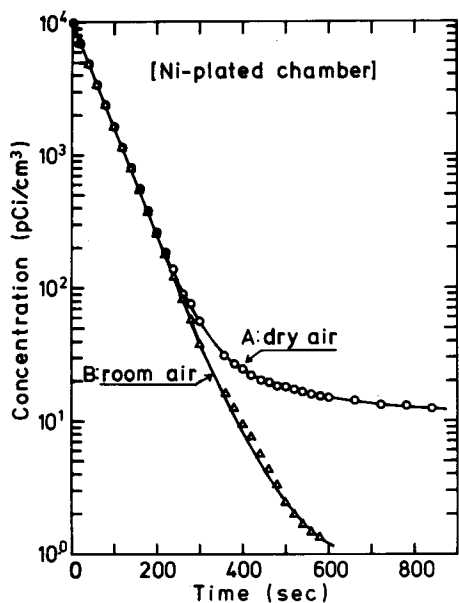


Fig. 7 Decrease curves of the tritium concentration in the Ni-plated chamber by purging with dried air (A) and room air (B) after exposure to tritium gas.

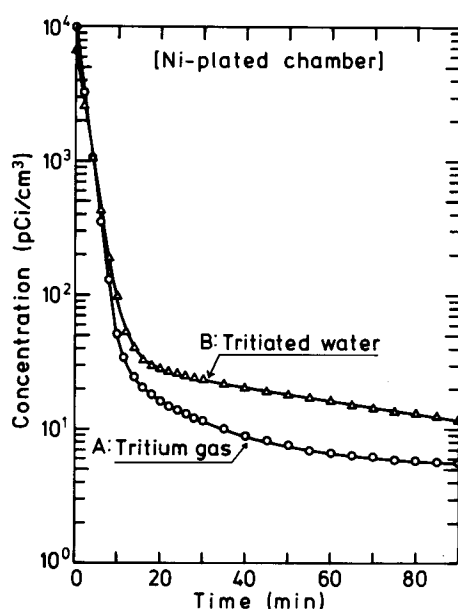
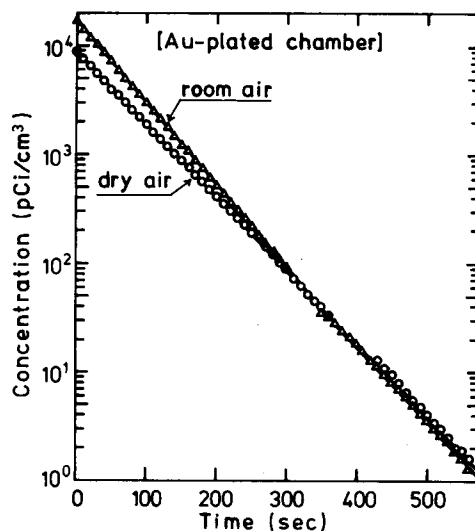


Fig. 8 Decrease curves of the tritium concentration in the Ni-plated chamber by purging with dried air after exposure to tritiated water vapor (B).

*Curve A is the same one as that shown in Fig. 7, A.

たがって、Fig. 7 の A で見られたメモリー効果は吸着トリチウム（例えば T(a)）によるものと考えられる。他方、室内空気ではメモリー効果がより少ない（Fig. 7 の B）のは、共存する水が水素の吸着サイトを減少させたためと考えられる。

Fig. 9 Decrease in the tritium concentration in the Au-plated chamber by purging with dried air after exposure to tritium gas.



(3) 金電着電離箱

金電着電離箱にトリチウムガスを接触した時の結果を Fig. 9 に示した。この場合には、空気の種類に関係なく、濃度はバックグラウンドレベルまで指数関数的に減少してメモリ

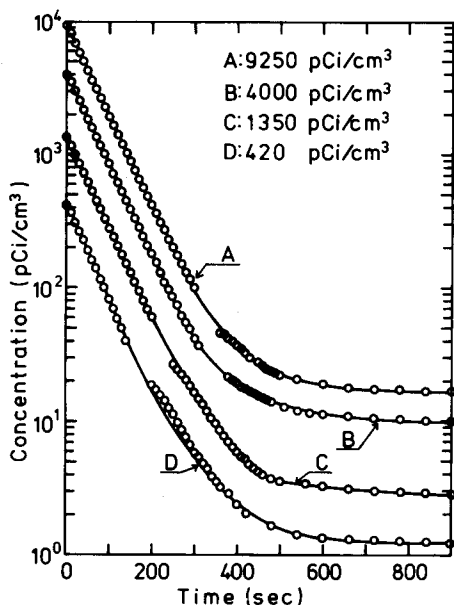


Fig. 10 Decrease curves of the tritium concentration in the Au-plated chamber by purging with dried air after exposure to tritiated water vapor at various initial concentration.

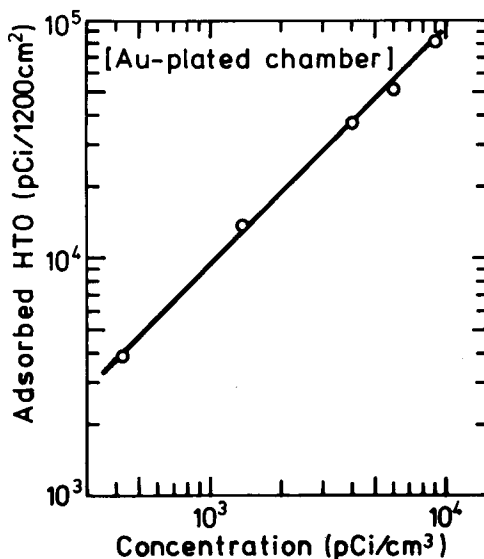


Fig. 11 Relation between the initial concentration of tritiated water vapor in the Au-plated chamber and initial amount of adsorption.

一効果は見出されなかつた。このことは金に対する他の水素同位体の吸着実験と矛盾しない¹¹⁾。一方、この材料に対するトリチウム水の接触では、他の2種類の電離箱で得られた結果と同様に2段階の指数関数的変化、即ち、吸着トリチウム水に起因するメモリー効果が見出された。

Fig. 10 はメモリー効果の大きさと接触させたトリチウム水の初濃度との関係を調べたものである。いずれの濃度の場合も濃度変化は(2)式で表わすことができるが、メモリー効果の度合いは初濃度の増加と共に増大した。

Fig. 11 に Fig. 10 の後半部の直線部分を縦軸に外挿して得たトリチウム水の初期吸着量と接触させたトリチウム水の初濃度との関係を示した。なお、縦軸は電離箱表面の幾何学的表面積に対する吸着量に換算してある。図より明らかなように傾きが1の直線関係が得られ、金の表面におけるトリチウム水の吸着がヘンリー型、即ち分子状吸着であることを示している。吸着トリチウム水の脱離の速度定数が吸着量及び電離箱材料によらず一定であったことを考慮すると、このトリチウム水は物理吸着水であると考えられる。

以上の結果より、金はトリチウムガスに対しては有効な電離箱材料であるが、トリチウム水に対しては通常用いられている他の材料と大差はない。したがって、トリチウム水を含む気体を計測するには適当な除染法を開発するか、又はトリチウム水の吸着し難い材料を探索する必要がある。

4 ま と め

上記の結果をまとめると以下ようになる。

(1) 無酸素銅電離箱にトリチウムガスを接触した場合、室内空気を用いると乾燥空気に比較して大きなメモリー効果が現われる。このメモリー効果は電離箱内で生成したトリチウム水の吸着によるものである。

(2) ニッケル電着電離箱では銅の場合とは逆に乾燥空気を用いた時に大きなメモリー効果が見出された。これはトリチウムガスの吸着によるものであると考えられる。

(3) 金電着電離箱では空気の種類に関係なく、いずれの場合にもメモリー効果は見られなかった。即ち、トリチウムガスの測定には金電着電離箱が有効であることが知られた。

(4) 3種類の電離箱にトリチウム水を接触した場合、いずれの電離箱でも大きなメモリー効果が見出された。このメモリー効果は吸着トリチウム水の脱離の速度定数がいずれも同じであること、及び金電着電離箱ではトリチウム水の吸着がヘンリー則に従うことから、物理吸着トリチウム水によるものと考えられる。

(5) トリチウム水蒸気を含む気体の測定には吸着トリチウム水の簡便な除染方法の開発および本実験に使用した以外の材料の検討が必要である。

文 献

- 1) R.A. Kerst and M.E. Malinowaki, Proceedings of Tritium Technology in Fission, Fusion and Isotopic Applications, Dayton, Ohio, 98(1980)
- 2) K. Ichimura, M. Matsuyama and K. Watanabe, J. Nucl. Sci. Technol., 21, 56(1984)
- 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, 17(1983); K. Ichimura, K. Watanabe, K. Nishizawa, and J. Fujita, Nucl. Inst. Methods, 226, 470(1984)
- 4) D.H.W. Carstens and W.R. David, Proceedings of Tritium Technology in Fission, Fusion and Isotopic Applications, Dayton, Ohio, 215(1980)
- 5) R. Lasser, Nucl. Inst. Methods, 215, 467(1983)
- 6) 松山政夫, 三宅 均, 芦田 完, 市村憲司, 渡辺国昭, 竹内豊三郎, 金 信次, 井上照明, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, 2, 21(1982)
- 7) “化学便覧—基礎編II”, 日本化学会編, 丸善, (1975) p. 1478
- 8) D.J. Jacobs, “Sources of Tritium and its behavior upon release to the Enviroment”, U. S. Atomic Energy Commision (1968), p. 8
- 9) N.H. Sagert and R.M.L. Pouteau, Can. J. Chem., 51, 4031(1973)
- 10) J.Y. Yang and L.M. Gevantman, J. Phys. Chem., 68, 3115(1964)
- 11) G.C. Bond, “Catalysis by Metals”, Academic Press, London and New York (1962)