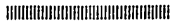


原 著



強磁場下でのトリチウム電解濃縮の有用性

今泉 洋, 高篠静香*, 斎藤正明**, 山口 貢*, 福井 聡, 佐藤孝雄

新潟大学工学部化学システム工学科,

* 新潟大学大学院自然科学研究科

950-2181 新潟市五十嵐二の町 8050

** 東京都立産業技術研究所

158-0081 東京都世田谷区深沢 2-11-1

2001年9月28日 受理

環境水などのトリチウム濃度の測定には、一般に液体シンチレーション法が用いられている。この場合、次の二とおりが一般的である：①試料水を大きなバイアルで長時間、低バックグラウンド液体シンチレーション計数器を用いて直接測定する；②電気分解法を用いて、試料水のトリチウム濃度を上げ、それを一般の液体シンチレーション計数器で測定する。しかし、固体高分子電解質膜を用いた電解法（SPE電解法）による濃縮では、トリチウム分離係数（ β_a ）があまり大きくなく、6前後である。この β_a を上げるとは、環境水などのトリチウム濃度の確度を上げることになるため重要である。そこで、電解に及ぼす強磁場の影響に着目し、SPE電解法に基づく電解装置を磁場発生装置中に設置し、種々の強磁場下での電解を試みた（0-3 T）。電解装置は、磁場に対する電解電流の向きが(a)直角、(b)向流、(c)逆流、の3条件になるよう設置した。その結果、次の三つが得られた：(a)では、2 T程度までは、 β_a の上昇が見られたが、以後は下降傾向になった；(b)では、3 Tまでは、 β_a の単調上昇が認められ、特に2 T-3 T以上では、指数関数的に上昇した；(c)では、0-3 Tの範囲において、 β_a に若干の上昇傾向が見られた程度であった。以上から、次の二つが明らかとなった。①電解に及ぼす磁場の影響は、条件によってはかなり大きい、②この条件を設定することで、大きな β_a を得ることができる。

Key Words: tritiated water, tritium enrichment, electrolysis, tritium separation factor, high magnetic field

1. 緒 言

雨水や河川水などに含まれる環境中のトリチウム（T）濃度の測定については、その濃度がかなり低いと、一般の液体シンチレーション計数法（液シン法）を使った方法では困難である。さらに近年の大気圏内核爆発実験の中止に伴い、環境中のT濃度が減少してきたこともあり、これら環境水に含まれるT濃度の測定がますます難しくなっている。

Tは12.3 yの半減期をもつ β^- 線放出核種であり、その β^- 線の最大エネルギーは18.6 keVと非常に低い。しかし、環境水などに含まれて

いるTは、種々の過程を経て、生態系に取り込まれると考えられる。一度、生態系に取り込まれたTは、生態中に広く分布し、交換されやすい官能基の ^1H 原子と入れ替わり、内部被曝の一因となることが指摘されている¹⁾⁻³⁾。したがって、環境中のT濃度を監視することは重要である。

このような環境水には一般に、Tが1 Bq \cdot dm⁻³程度含まれている⁴⁾。しかし、かなり低濃度であるため、これらの環境水中のT濃度を低バックグラウンド液シン法などで直接測定するよりは、環境水自体を濃縮することでその中のT濃度を高め、それを一般の液シンで測

定する方が、測定時間や測定で出た廃液の処理などを考え合わせると有効であり、この方法を環境 T の検出に使っている場合もある⁵⁾。

現在では一般に、環境水などの試料水の濃縮には電解法が用いられているが、初期の電解法では、試料水中の T 濃度の濃縮率の目安となるトリチウム分離係数 (β_2)^{6),7)} が変動しやすいことや用いた電極の表面状態の変化や各種沈殿物がでるなどで実験の都度、電極や電解槽の洗浄をしなければならないなどの欠点があり、この方法の使用にはかなりの煩雑さに加え、 β_2 にばらつきが生じやすいなどのため、信頼性はあまり高くなかった。しかし近年、固体高分子電解質膜を用いた方法 (SPE 電解法)^{8),9)} が開発され、この方法では試料水を直接電解できるため、また電極や電解槽を洗浄せずに連続使用が可能であるため、安定した β_2 が得られることなどの長所がある。その結果、前処理を含めた電解濃縮操作がかなり簡単になり、この方法が広く用いられるようになってきた¹⁰⁾⁻¹²⁾。

しかし、環境水程度の T 濃度の濃縮については、 β_2 があまり大きくなく、6 程度が現状である。この β_2 を上げることができれば、環境水などの T 濃度の確からしさを向上させることになるため効果は大きい。

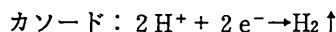
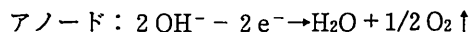
そこで、強磁場が水中のイオンの挙動にかなりの影響を及ぼす可能性のあることに着目し、このような強磁場中で、上述した T 電解濃縮を試み、強磁場が β_2 に与える効果を検討することにした。電解装置には、安定した β_2 が得られる可能性の高い SPE 電解法を利用した装置を選び、この装置を強磁場発生装置内に設置できるように改良し、数テスラ (T, 1 T = 10⁴ ガウス) 程度の強磁場下で電解濃縮を行うことにした。さらに、磁場に対する電解電流の向きと得られる β_2 との関係についても定量的に言及するため、使用する電解装置の設置方向が変えられるように工夫することにした。

2. 実 験

2-1 電解装置

本実験では、電解に対して、種々の利点をもつ SPE (Solid Polymer Electrolyte) 電解法を適用した。たとえば、①電解質などの試薬類が不要である、②電解によって生じる酸素と水素とが SPE 膜を隔てて発生するため、爆鳴気が発生し難い、③大電流での電解が可能で、電解時間を短縮できる、などである。これらの利点は、強磁場という特殊環境中でも安定した保守管理が保てるようにするために、大変重要である。

この電解槽の概略を Fig. 1 に示す。この図において、アノードとカソードでは、以下の反応が起こる。



また、この図から、電解槽の下部では電解される試料水がアノード側とカソード側で行き来でき、アノードとカソードそれぞれから発生した水素ガスと酸素ガスは、それぞれが独立して分離・排出されることがわかる。H₂O 分子と同様、HTO 分子はわずかに解離し、H⁺ と T⁺

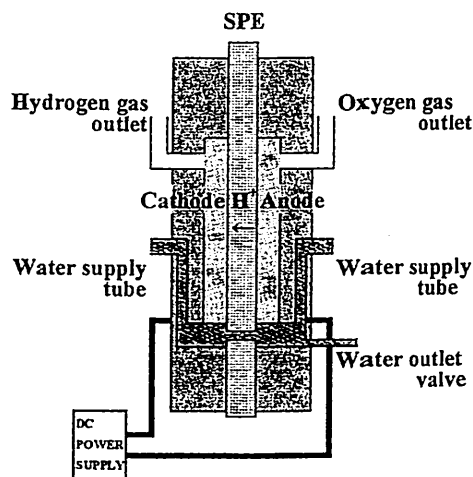


Fig. 1 The scheme of the electrolysis apparatus.

が生成する¹³⁾。電解濃縮は、 H^+ と T^+ との同位体効果によると考えられている¹⁴⁾。

2・2 磁場発生装置と電解装置

ボア内径180 mmで長さ600 mmの強磁場発生装置（TOSHIBA製6 T小型冷凍機直冷式マグネット）中に、上記電解装置が入るように調整し、発生する磁場を磁場なし（0 T）、1.0、1.8、2.0、2.5、3.0 Tのいずれかに設定し、電解濃縮を行った。磁場発生装置中に組み込まれた電解装置の写真をFig. 2に、磁場発生装置のボア径内に入れられた電解槽部分の写真をFig. 3に、それぞれ示す。Fig. 2において、中央の横長の長方形で示された部分が磁場発生装置の本体であり、右側の丸型の空洞部分が磁場が発生される。また、Fig. 2では、磁場発生装置から発生した磁場が電解計器類に及ぼす影響を少なくするため、試料水（HTO水）供給位置を電解槽からできるだけ離してある。Fig. 2において、二つのガラス製のHTO水供給タンクから、それぞれ二つのチューブが電解槽まで延びている。それぞれ手前側（下側）のチューブがHTO水供給用であり、電解で発生した酸素と水素は、それぞれ奥側（上側）のチューブを経由して、供給タンクに入り、タンクの外に排出される仕組みになっている。ここで、Fig. 2の右側の給水タンクに酸素が入り、左側に水

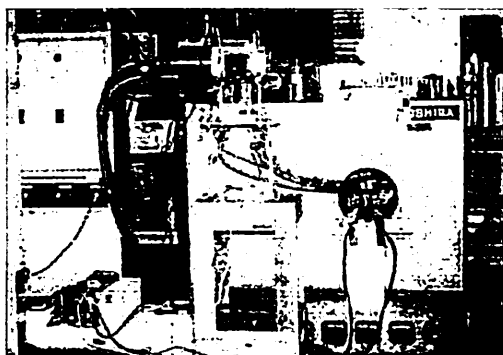


Fig. 2 The photo of the electrolysis apparatus and the high magnetic field generator.

素が入る。それぞれのタンクの上部には、ガス排出のためのチューブが出ており、室外まで延びている。

また、Fig. 3に示されているように、電解槽（白く塗られた二つの円盤状の金属で挟まれた部分にSPEが存在する）が磁場発生装置の中心部に位置するように設置し、磁場の影響を受けて電解槽が移動しないように金具とひもなどで固定した。

2・3 電解条件とT濃度測定

電解電流は直流27 A、試料水には $1 \text{ Bq} \cdot \text{cm}^{-3}$ のHTO水 1000 cm^3 を使った。この試料水のT濃度は調製ごとに液シン（Aloka LSC5100）で正確に測定した。また、電解濃縮は、残存試料水が 140 cm^3 になるまで行った。T濃度の測定は、それぞれ 1.0 cm^3 を分取し、液シンで行った。

さらに、本実験では、電解電流に及ぼす磁場



Fig. 3 The photo of electrolysis cell in the high magnetic field.

の影響を見るため、磁場の方向に対する電解電流の方向が、①直交（実験1）、②向流（実験2）、③逆流（実験3）、の三つの方向になるように設定し（Fig. 4）、それぞれの場合について同様の測定を行った。Fig. 3には、直交の場合のポア内の電解槽が示されている。この場合、磁場の流れは、画面手前から奥に向かっている。

なお、1回の実験において、HTO水の測定は、電解濃縮前のT濃度（すなわち、調製後のT濃度）、電解濃縮後のT濃度、電解濃縮後に残っている量、の三つである。電解濃縮後に残っている量を測定したのは、電解後に残っているHTO水量が実験ごとにわずかに異なるため、 β_2 を算出する際、補正の必要があるからである。

3. 結果と考察

3.1 トリチウム分離係数 (β_2) の算出

各実験前と実験後のT濃度、および実験後のHTO水の残量を基に、各実験における β_2 を算出した。 β_2 については前述¹⁴⁾したとおりであるが、その算出式について以下に示す。本実験においても、 β_2 について同様の定義を用いた。

$$\beta_2 = \log(V_f/V_i) / \log\{(V_f \cdot T_i)/(V_i \cdot T_f)\} \quad (1)$$

ここで、 β_2 =トリチウム分離係数、 V_i =電解前の試料水（HTO水）量、 V_f =電解後の試料水（HTO水）量、 T_i =電解前のトリチウム濃度、 T_f =電解後のトリチウム濃度、である。種々の条件下での電解濃縮後、それぞれの β_2 を算出し、相互比較することで、その電解濃縮におけるT濃縮の性能を比較することができる。本実験においては、濃縮前のHTO水量（1000 cm³）と濃縮後のHTO水量（140 cm³）とが各実験において一定になるよう配慮した。したがって、基本的には、濃縮前後のHTO水量に関する補正の必要がなく、単に β_2 の値を相互比較することで、その電解濃縮の条件を相

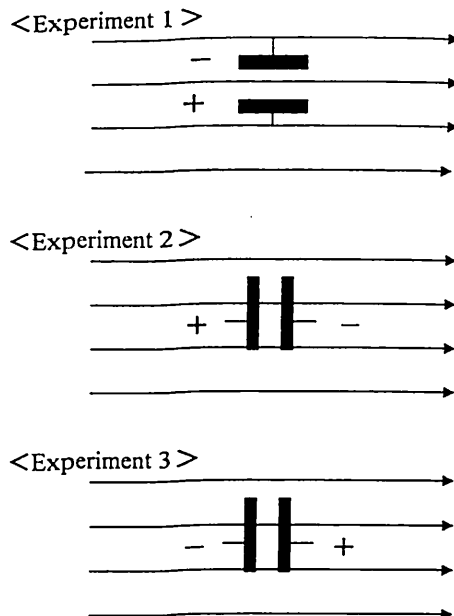


Fig. 4 Electrolysis conditions under the high magnetic field.

The mark (→) means the direction of the high magnetic field.

The mark (=) shows the electrolysis cell.

互に評価することができる。しかし、2.3に記したように、実際は実験後の残量に若干（多くとも数 cm³以下）の差が生じることがあるため、式(1)に基づいて、 β_2 を正確に算出した。

Table 1に、種々の条件で行った測定結果とそれらの値を基に式(1)を使って算出した β_2 とを記す。この表における実験値の誤差は実験の結果、5%程度と推定された。この表から、① β_2 の値は4.7 - 5.6の間をとっている、②各実験において、磁場のない条件で電解濃縮したときより、磁場のある条件下の電解濃縮の方が、 β_2 は大きくなる傾向にある、③実験3では磁場の強さと β_2 との関係はあまり明確ではないが、実験2のときの β_2 は磁場の強さとともに増加している、ことなどがわかる。

ここで、本実験で得られた各 β_2 の値は4.7 - 5.6である。一方、環境水レベルのHTO水を電解濃縮した場合は一般に6前後の値を得て

Table 1 The relation between tritium separation factor (β_a) and magnetic flux density (T)

T	β_a		
	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3
0.0	4.74	4.74	4.74
1.0	5.17	4.93	5.22
1.8	5.36	5.09	4.92
2.5	4.90	5.42	--
3.0	5.04	5.62	5.08

いる¹⁴⁾。

ここでの β_a は式(1)で定義されているとおり, 「見掛けのトリチウム分離係数」であるため, 上述した β_a の差は, 電解条件による差異と考えられる。なお, SPE 電解法での β_a を14.3と算出した報告がある¹⁵⁾。しかし, 本実験では, 電解条件一定下において, 磁場の強さが β_a に及ぼす効果を, 磁場の強さを変えて相互比較することを目的としているため, この差異は考慮しなくてよいと考える。

ここで, 1000倍の T 濃度のものを使ったのは, ①T 濃度の小さいものを用いたときに, わずかの条件変化で, β_a の変動が大きくなることを避けるため, ②T 濃度を高くすることにより, あまり一般的でない T 濃度の試料水になることを避けるため, ③一般の液シン法で容易に測定できるようにするため, ④法令¹⁶⁾に照らした場合, 明らかに高い濃度の HTO 水となることを避けるため, などの理由からである。

3.2 β_a と磁場の強さとの関係

3.1に示した三つの実験において, 磁場の強さと得られた β_a との関係を実量的に示すため, 縦軸に β_a , 横軸に磁場の強さを取り, それぞれの実験について図に示す (Fig. 5-7)。

これらの三つの図から以下のことがわかる:

①実験1において, 磁場が2Tまでは, 磁場の強さとともに β_a も増大するが, それ以上では

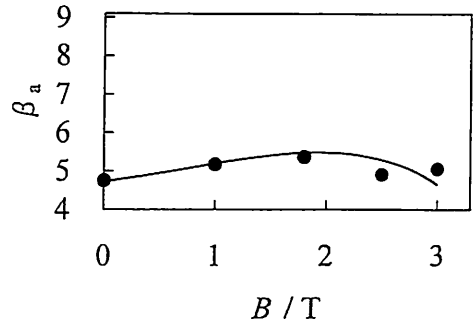


Fig. 5 A plot of the tritium separation factor (β_a) vs. magnetic flux density (B) in Experiment 1.

逆に下がる傾向にある; ②実験2において, β_a の値は, 2T程度までは緩やかに増加し, それ以上では急激な増加が見られる; ③実験3では, 前の二つの場合と異なり, β_a のはっきりとした増加は見られないが, 全体として3Tまではわずかな増加が見られる。

以上から, 磁場の強さと β_a の関係は, 磁場の流れの方向に対する電解電流の向きによって, かなり異なることがわかり, β_a に対する磁場の強さの影響は, 全体として実験2の場合が最も大きいことがわかった。

3.3 各実験での β_a に与える磁場の影響

3.2において, 各実験における β_a と磁場の強さとの関係がわかったが, そのような結果が得られたことについて以下の考察を行った。

実験1については以下のとおり考えられる:

①HTO 水中の H^+ と T^+ は, 電解時とともに SPE を通ってカソードへ移動する, ②フレミングの左手の法則に基づくと, 磁界と電界とがなす平面に対し, 垂直方向にローレンツ力を受けながら, H^+ と T^+ はカソードへ移動する (本実験では, ローレンツ力は下方に働く), ③質量の軽い H^+ の方が重い T^+ よりもローレンツ力の影響を強く受ける, ④その結果, カソード付近において, カソードの上部から下部に向かって, 徐々に T 濃度が薄くなるように, H^+ と

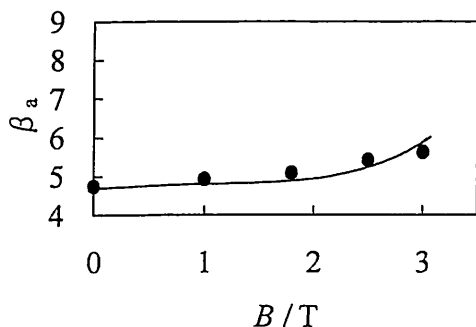


Fig. 6 A plot of the tritium separation factor (β_a) vs. magnetic flux density (B) in Experiment 2.

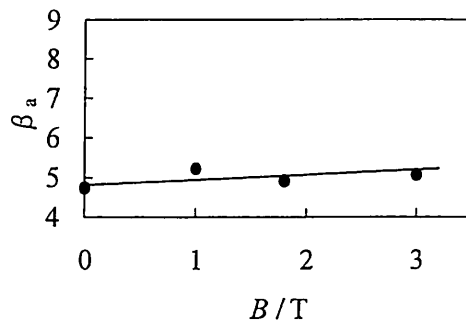


Fig. 7 A plot of the tritium separation factor (β_a) vs. magnetic flux density (B) in Experiment 3.

T⁺の分布に偏りが生じる。ここで、次のことが考えられる：①一般に、H⁺がT⁺よりも電解されやすいことから、H⁺が多く存在する領域ではいっそうのT濃縮が起こる；②比較的T⁺が多く存在する領域では、①に比べて多少T濃縮が起こり難くなるが、HTO水中のT濃度はH濃度に比べ非常に低いため、H⁺が多く存在する領域に比べ、T⁺が多く存在する領域は小さいと考えられ、したがって、この影響(すなわち、T濃縮が起こり難くなる影響)は①に比べて小さいと予想できる。このことが0-2 Tまでの状況と考えられる。よって、この範囲では β_a の増加が起こると考えられる。

しかし、2 T付近以上の強磁場では、磁場が強過ぎるため、ローレンツ力によるT⁺とH⁺の移動差にそれほど大きな差がでなくなり、また電極幅に限度があることから、カソード付近でのH⁺とT⁺の濃度分布の偏りが2 T付近よりも小さくなり(言い換えると、カソードの下部に、HTOが解離して生じたH⁺とT⁺とが集まるようになり)、その結果、 β_a の減少に繋がる、と考えることができる。

次に、実験3については、一般に磁場の向きに対して電流が同じ方向の場合は、フォースフリーとなることが知られているため、 β_a にさほどの変化は起こらなかったものと推察される。しかし、若干のばらつきはあるが、Fig. 7で示

すように、磁場の上昇につれ、 β_a も若干上昇しているように思われる。

最後に、実験2の場合は、実験3のときの電流が逆に流れる場合にあたるため、同様に影響はほとんどないと思われる。しかし、Fig. 6に示されるように、実際は最も大きな影響が認められ、特に2 T以上では指数関数的な影響が出た。これについては、この現象に密接に関係した電気系分野においても、ほとんど知られていないようであり、これについての実験的考察も行われていないようである、ことがわかった。したがって、このことについては、今後しっかりとした研究の必要があり、イオンの移動を用いた種々の方面への適用が可能になるかも知れない。

4. 結 論

電解法を用いた場合、トリチウム分離係数(β_a)に及ぼす強磁場の影響を調べるため、0-3 Tの磁場内に、固体高分子電解質膜を用いた電解濃縮装置を取り付け、磁場の流れに対して電解電流が、(a)直交、(b)向流、(c)逆流、の三つの条件になるよう設定し、電解濃縮を行った。

その結果、次のことが明らかとなった：すべての場合について、全体として磁場なしのときよりも β_a の増加がみられた；(a)では、2 T程

度までは β_a の増加が見られたが, それ以上では逆に β_a が減少傾向にあった; (b)では, 3 Tまでは β_a が単調増加し, 特に2 T以上では指数関数的に増加した; (c)では, β_a に若干の上昇傾向が見られたものの, その程度は最も小さく, ばらつきも大きかった。

以上から, 電解に及ぼす強磁場の影響は, 設定条件を選ぶことで, 大きくすることができる場合がある, ことが明らかになった。

なお, 本研究に使った強磁場下での電解法はT濃縮のみならず, 一般の電解やイオンの移動を用いた分野にも適用できる可能性が大きく, その効果が期待できる。

本研究の一部は, (財)内田エネルギー科学振興財団の補助を受けた。本報告の一部は, 「第38回理工学における同位元素・放射線研究発表会」で発表された。

文 献

- 1) Hisamatsu, S. and Takizawa, Y.: *J. Radioanal Nucl. Chem., Art.*, 197, 271-280(1995)
- 2) 今泉 洋: 高分子加工, 42, 382 - 386(1993)
- 3) 今泉 洋, 松田秀和: 日化, 1997, 1024 - 1028
- 4) 近藤裕一, 佐々木将博, 木村捷二郎: *Radioisotopes*, 33, 357-352(1984)
- 5) 平井英治, 松岡信明, 高島良正: *Radioisotopes*, 35, 503 - 506(1990)
- 6) Inoue, Y. and Tanaka-Miyamoto, K.: *Appl Radiat Isot.*, 38, 1013-1018(1987)
- 7) C. B. Taylor: *Appl. Radiat. Isot.*, 45, 683-693 (1994)
- 8) 高田 茂: *Isotope News*, 1994, No. 12, 12 - 13
- 9) 斎藤正明: 原子力工業, 43, 53 - 57(1997)
- 10) 斎藤正明: *Radioisotopes*, 46, 879(1997)
- 11) 上松和義, 山崎 寿, 佐藤峰夫: *Radioisotopes*, 45, 375 - 377(1996)
- 12) 垣内正久: *Radioisotopes*, 48, 79 - 86(1999)
- 13) Imaizumi, H. and Gounome, J.: *Radiochim. Acta*, 73, 217-219(1996)
- 14) 斎藤正明, 高田 茂, 島宗孝之, 錦 善則, 清水英人, 林 貴信: *Radioisotopes*, 45, 285 - 292 (1996)
- 15) 斎藤正明, 高田 茂: *Radioisotopes*, 45, 483 - 490 (1996)
- 16) 日本アイソトープ協会編: "2001年版アイソトープ法令集 (I)", p. 249, 丸善, 東京(2001)

Abstract**Usefulness of Tritium Enrichment by Applying
Electrolysis under High Magnetic Field**

Hiroshi IMAIZUMI, Shizuka TAKASHINO*, Masaaki SAITO**,
Mitsugi YAMAGUCHI*, Satoshi FUKUI and Takao SATO

Department of Chemistry and Chemical Engineering,
Faculty of Engineering, Niigata University,

*Graduate School of Science and Technology, Niigata University
8050, Ikarashi 2-Nocho, Niigata-shi 950-2181, Japan

**Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute
Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo 158-0081, Japan

In general, a liquid scintillation method can be applied to determine the tritium concentration in an environmental water such as rain water and river one. In this case, the followings are generally carried out: (1) a sample solution is directly measured in a large vial for long time (about several days) by using a low-back liquid scintillation counter; (2) after the sample solution is enriched by applying the electrolysis method, the solution thus enriched is measured with a normal liquid scintillation counter. However, the tritium separation factor (β_s) in the solution obtained by the electrolysis-apparatus having a film of solid polymer electrolyte by applying the electrolysis method (SPE electrolysis method) is not so large (about 6). Increasing β_s in the solution is an important matter since it leads to an increase in the accuracy of tritium concentration in an environmental water. We then considered the effect of a high magnetic field on the electrolysis, the electrolysis-apparatus based on the SPE electrolysis method was set in the field, and the electrolysis was carried out under each high magnetic field in the range of 0–3 T. The electrolysis-apparatus was set as follows: the direction of the electrolysis current was at (a) right angle, (b) counter current, (c) reverse current, to the magnetic field. Consequently, the following three were obtained: in the case of (a), β_s increased with increasing the magnetic field between 0 and 2 T (0–2 T), but decreased with increasing one (2–3 T); in that of (b), β_s increased with increasing the magnetic field (0–3 T), and especially, exponentially increased (2–3 T); in (c), β_s slightly increased (0–3 T). From the above-mentioned, the following two matters were clarified: (1) the effect of the magnetic field on the electrolysis is fairly large under a certain condition; (2) a large β_s can be obtained when an appropriate condition is chosen.

(Received September 28, 2001)