固体高分子電解質を用いたトリチウム電解濃縮

斎藤正明，高田　茂，島宗孝之，錦　善則，清水秀人，林　貴信

Reprinted from

RADIOISOTOPES, Vol. 45, No. 5

May 1996

社団法人　日本アイソトープ協会

RADIOISOTOPES, 45, 285-292 (1996)

固体高分子電解質を用いたトリチウム電解濃縮

斎藤正明，高田　茂，島宗孝之*，錦　善則*，清水秀人*，林　貴信*

東京都立アイソトープ総合研究所
158　東京都世田谷区深沢 2-11-1
*ペルメレック電極(株)
252　神奈川県藤沢市遠藤 2023-15

1996年1月11日　受理

固体高分子電解質を利用したトリチウム電解濃縮装置および操作法を開発した。この電解法が環境水濃度レベルのトリチウム水の電解濃縮法として有用かどうか検討した。電解濃縮前後の標準トリチウム水を液体シンチレーション計測し，トリチウム回収率および見かけのトリチウム分離係数を算出した。本装置の見かけのトリチウム分離係数を平均値 $\beta_a = 5.6$ に固定して，濃縮前の濃度を計算したところ，$1\sigma = 4\%$ の誤差で標準トリチウム水濃度と一致し，安定性が確認できた。性能の安定性に加え，実験操作の簡便さ，安全性の高さ，電解時間の短縮など多くの利点とあわせて，この電解法は環境水トリチウム分析用として，実用的価値の高い方法といえる。

Key Words: tritium, enrichment, water, electrolysis, solid polymer electrolyte, liquid scintillation counter

1. はじめに

環境水のトリチウム測定は，各地で行われ，地下水の流速や起源を調べて，土木・建設の調査資料として利用されたり，原子力施設からの放射能漏れ監視などに役立てられている。

現在の環境水中のトリチウムは微量で，液体シンチレーションカウンタでの直接計測は著しく困難であるため，一般に電解濃縮が行われる。

電解濃縮は，トリチウム水の方が軽水素水より電解されにくい性質を利用したものである。アルカリ水溶液に金属電極を挿入して電解する方法については，すでに多くの研究が行われ[1)-11)]，標準的な手法として公にマニュアル化[1)]されている。この方法（以下，従来法）ではトリチウム濃度を1段で十数倍に濃縮できる。

しかし，実際面となると，従来の電解濃縮法にはいくつかの問題がある。それらは，実験操作が煩雑であること，トリチウム濃縮倍率が電解質濃度の上限に制限されること，水素と酸素の混合ガスが発生し，爆発の危険性があること，電解に時間がかかることである。

以上の問題は，電解質水溶液を扱うこと，両極で発生するガスを分離しにくいこと，金属表面で気泡が生成し，電解電流を大きくしにくいことなど主にアルカリ水溶液電解法の特質に起因している。

近年，注目されている水の電解法として固体高分子型電解質(solid polymer electrolyte, 以下 SPE という）を利用した方法がある。

SPE 水電解は米国 General Electric 社が1970年代初期に燃料電池の技術を適用したのが最初である。電解部の構造は SPE 膜の両面を多孔質の金属電極で挟んだもので，これを純水に浸して電流を流すだけで電解が行われ，分解ガスが多孔質電極から出てくる。

SPE は陽イオン交換樹脂の一種で，高分子鎖にイオン伝導を担うためのスルホン酸基などを化学結合させたものである。両極間に電流を流すと，陽極では水が分解され酸素ガスが発生し，水素イオンが生成する。この水素イオンは SPE 中のスルホン酸基間を移動して陰極に到達し，電子を受け取って水素ガスとなる。みかけ上，SPE 自体は変化することなく固体状に

保たれる。

このSPEをトリチウムの電解濃縮に利用した場合，従来法と比較して，次のような利点が期待できる。① 蒸留水を直接分解できる。つまり，アルカリ水溶液電解法では欠かすことのできない電解質の溶解，中和および除去が不要で，試料水の減容倍率が原理的に無制限である。② 気泡によって電極表面がおおわれることがないので大電流で電解でき，電解時間を短縮できる。③ 水素ガスと酸素ガスがSPE膜の両側に分離されて発生するので，ガスの処理が容易である。これは爆発性混合気体を扱っていた従来法よりはるかに安全である。

本報では，SPE法がトリチウム濃縮法として実用的であるか検討するために，SPE方式による電解濃縮装置を試作し，トリチウム分離性能および電解濃縮の再現性について実験した結果について報告する。

本報では，特に記すもの以外の誤差は標準偏差 1σ を意味する。

2. 実　験

既知濃度の低レベル標準トリチウム水を次に述べる電解装置で濃縮し，濃縮前後のトリチウム量を液体シンチレーションカウンタで計測した。

得られたトリチウム量からトリチウム回収率および見かけの分離係数を計算し，水の減容倍率と比較することで装置の安定性を調べた。

2・1 SPE電解装置

本報告における電解装置を模式的にFig. 1に示した。本装置は電解部，それぞれ2組の試料容器および冷却部で構成されている。装置の大きさは，底面20×20 cm，高さ50 cmで，電解部（図中斜線部）は13 cmφ×4 cmである。試料容器には水を入れるための蓋があり，電解部の下側には水を排出するためのバルブが設けられている。

電解部は，分解ガスが充満して水が空にならら

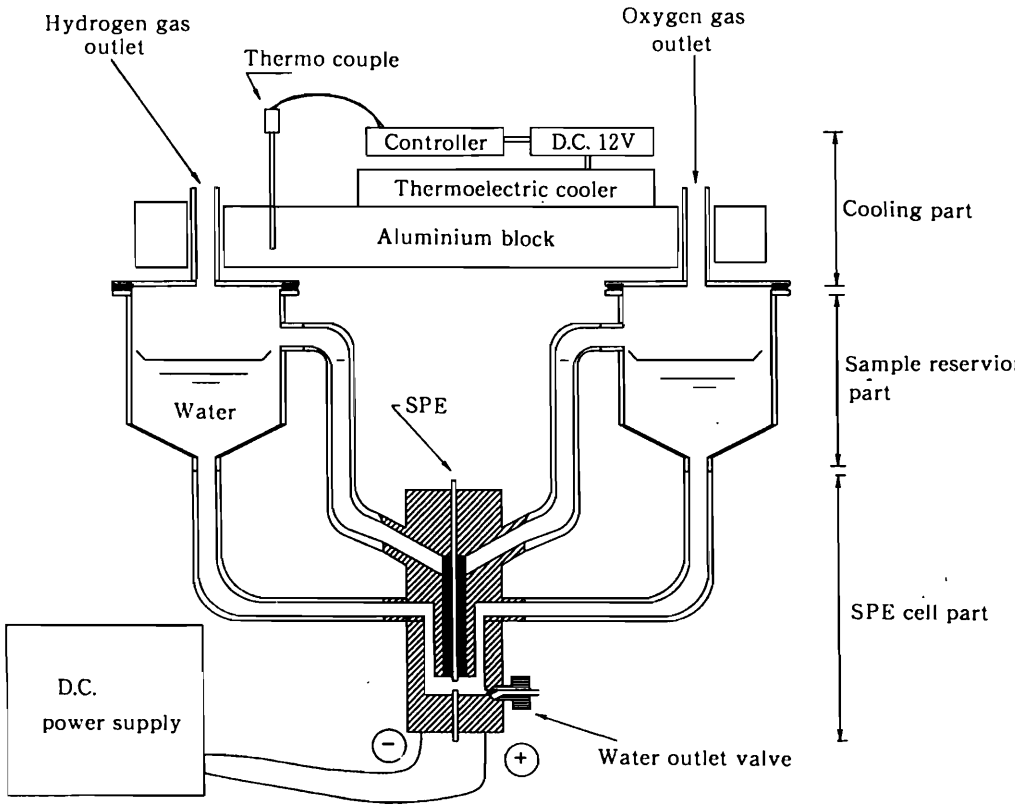

Fig. 1 The scheme of SPE cell.

ないように，ガス抜き用と水循環用の2経路の塩化ビニルチューブで試料容器と接続されている。

電極で発生した気泡は，電極上部の管を通って試料容器に入り，ガス分だけが電子冷却器を通って排出される。気泡とともに試料容器に送られた水は電極下部側の管を通って電極室に戻される。電子冷却器はトリチウム水の蒸発損失を抑制するためのもので，排出ガス中の水分は冷却され，凝縮して試料容器に滴下する。

SPE 中では水素イオンが水和した形で移動するため，陰極室に輸送された水は水位差によって，電極下部の穴（内径4 mm）を通って陽極室に還流する仕組みとなっている。

陰極室および陽極室の容積は合計約15 ml である。チューブを接続し，電極が露出しない最小水量は約22 ml である。試料容器の容積は陰極部および陽極部あわせて当初は500 ml 容器で実験したが，試料水の減容倍率変化の試験のために後に1 000 ml 容器に変更した。

電解部はペルメレック電極社の製品で，SPE 膜（フッ素樹脂系強酸型陽イオン交換樹脂膜），陽極（多孔質 DSA = dimensionally stable anode：金属チタンに貴金属およびその酸化物を被覆したもので優れた耐腐食性能を持つ），陰極（多孔質ステンレススチール，JIS SUS 316），陽極室（チタン，JIS TP340），および陰極室（ステンレススチール，JIS SUS316）で構成されており，平面としてみた電極の面積は18.8 cm^2 であった。

電解用の直流電源はスイッチング電源（TDK 社；RM05-6R0GB 型，または RM05-15RGB 型），あるいは直流可変電源（メトロニクス社；412A-63 型）を用いた。

冷却部は電子冷却器（熱電子工業社；PA-101-08FP 型），アルミニウムブロック，試料容器の蓋と一体化した冷却管（ステンレススチール，JIS SUS316），冷却器用スイッチング電源（TDK 社；EAK12-4R2G 型），および温度コントローラ（井内盛栄堂：デジタルパールサーモ DP-2 型）で構成されている。

電解前および電解後の試料水量は，電子天秤（新光電子社；HG-10K）を用い，電解部および試料容器（以下，電解セル）の重量から求めた。電解セルのみの重量は空状態で約6 kg である。

2・2　標準トリチウム試料水の調製

既知濃度トリチウム水（約4 000 Bq/kg）を約500倍に希釈して，実験用の標準トリチウム試料水（以下，標準試料水）を調製した。ここで使用した希釈水のトリチウム濃度は，2段階濃縮の実測値によると 0.005±0.017 Bq/kg であり，希釈水からのトリチウムの混入は無視できる。

標準試料水のトリチウム濃度は既知濃度トリチウム水の濃度を希釈倍率で除した値とした。

調製した標準試料水の濃度は調製のつど異なるが，2.93 - 7.65 Bq/kg の範囲であった。この数値に含まれる誤差は，計数誤差および水重量測定誤差を合算しても 0.4% 以下であった。

2・3　電解操作手順

SPE は強度特性および形状が含水状態で保たれる性質があり，常に水を含ませた状態にしておく必要がある。このため，電極部を乾燥させて，残存トリチウムを除去することが困難で，前回の電解濃縮水のトリチウムが電解セル中に一部残存する。そこで電解前に次のようにして電解セルを洗浄した。

前回の濃縮水を採取後，洗浄水として蒸留水（一般の水道水から得たもの，約 1 Bq/kg）200 ml 以上を試料容器に入れ，数分間の電解を行った後に排水する。この電解は発生する気泡で電解セル内部の水をかく拌し，残存していた前回のトリチウム水を洗浄水で希釈，除去するための操作である。

次回の試料水の電解濃縮を開始する前に，共洗い洗浄として試料水50 ml 以上を試料容器に入れ，数分間の電解後に排水し，冷却管から空気を送り込み電極部の水滴を吹き出す。

次に，これを空状態の電解セルとみなして重量測定する。試料水 150 - 660 g を試料容器に入れ，電解セル重量を測定し，空状態との重量

差から電解前試料水量 V_i を算出する。

冷却管に水蒸気トラップ（シリカゲルおよび塩化カルシウム）を接続し，さらに空気中の水分が入り込まないようにシリコンオイルバブラーを通して，分解ガスを実験室外に排出する。水蒸気トラップは蒸発による水の損失量を確認するためのものである。

冷却部の温度センサーの表示温度が −0.1 - 1.0 ℃となるように温度コントローラを設定した後，電解電流を 6 - 20 A（実験により異なる，電流密度は 0.3 - 1.1 A/cm^2）にして，電極が露出しない範囲で，試料水が約 22 - 25 ml になるまで電解する。このとき両極にかかる電圧は 2.9 - 3.1 V であった。電極室の外面温度は，残っている水が試料容器を通して循環している間は放熱しやすいため 40 ℃以下であったが，水量が少なく循環できない状態のときは 48 ℃に達した。このように本報の実験では，従来法と異なり，電解温度は外気温，電解電流および電解中の水量によって一定ではないが，おおむね 30 - 50 ℃の範囲であったと考えられる。SPE の耐熱温度は 130 ℃である。

電解終了後，試料容器中のガスを空気と入れ換えた後，電解セルを重量測定し，濃縮後水量 V_f g を算出する。

濃縮水を電解セルより採取し，蒸留した後に液体シンチレーション計測する。濃縮水は原理的には純水のままであるが，電解セルから不純物がわずかに溶け出す可能性があり，蒸留を行っている。

試料水量 V_i および V_f の測定誤差は，それぞれ ±0.01% および ±0.2% であった。

2・4 トリチウム計測

濃縮水のトリチウムは，液体シンチレーションカウンタ（パッカード社：2750CA/LL 型）で測定した。

計測バイアルには低拡散ポリエチレンバイアル（パッカード社：20 ml）を使用した。濃縮水 9 g に対しシンチレータ（パッカード社：ピコフロー LLT）9 ml を混合し，静電気による異常計数の影響を避けるために各バイアルごとに 10 分間放置した後，計測した。

計数ウインドウは 0 - 3.5 keV，計測モードはローバックグラウンドに設定した。計数時間は 1 000 分間（100 分×10 回）とし，10 回の計測のうち，平均値から 2σ を超える計数値は異常計数とみなして除外した。

トリチウムの計数効率はクエンチド標準試料（パッカード社：Low level tritium series；絶対値の誤差 ±1%）と外部標準線源法から求めた。以上の条件における平均計数効率は約 0.22，前述した希釈水を使用したバックグラウンド計数率は約 2 cpm であった。

用いた標準試料水および水の減容倍率によって異なるが，濃縮水の計数率は 6 - 18 cpm，1 000 分間計数時の計数誤差 1σ は 0.9 - 2.2% であった。

2・5 電解濃縮にかかわる関係式

本報において，試料水減容倍率，トリチウム濃縮倍率，トリチウム回収率 R および見かけのトリチウム分離係数 β_a は，それぞれ以下のように定義する。

試料水減容倍率 $= V_i / V_f$

トリチウム濃縮倍率 $= T_f / T_i$

$R = (V_f \cdot T_f)/(V_i \cdot T_i)$

$\beta_a = \log(V_f/V_i)/\log R$

ただし，

V_i：電解前の試料水量（kg）

V_f：電解後の濃縮水量（kg）

T_f：電解後の濃縮トリチウム濃度（Bq/kg）

T_i：濃縮前の試料トリチウム濃度（Bq/kg）

である。

2・6 水蒸気による損失

試料水 480 g を電解したときの水蒸気トラップ量は約 5 g で，2 ℃の水蒸気圧と発生ガス量から推算される水蒸気量に相当する。電解された水の約 1 %が電解ガスに伴う水蒸気として失われ，この中に含まれるトリチウムも損失する。本報で用いるトリチウム回収率および見かけのトリチウム分離係数は水蒸気損失分を補正していない値である。

3. 結　果

3·1 トリチウム回収率およびトリチウム分離係数

SPE 電解濃縮におけるトリチウム回収率を試料水減容倍率に対してプロットした結果を Fig. 2 に示す。図中の縦棒は計数誤差 1σ の範囲を表す(以下の図においても同様に表示する)。トリチウム回収率は，試料水減容倍率が増大するに従い低下する傾向にあり，減容倍率が 5 倍のとき約 0.70，減容倍率 30 倍のとき約 0.55 となっている。

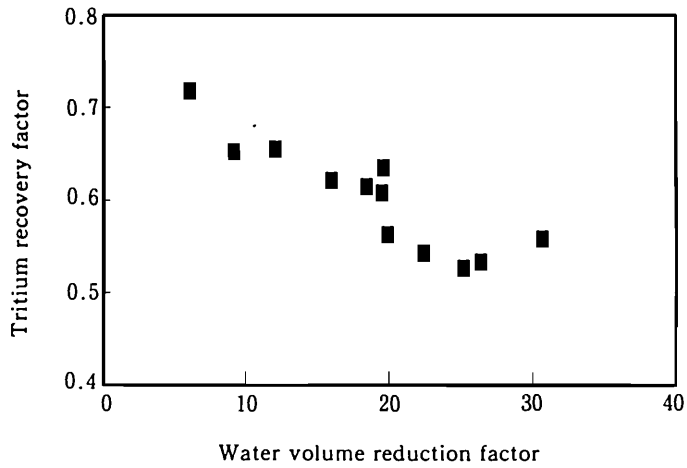

Fig. 2 Relationships between tritium recovery factor and water volume reduction factor.

この関係をトリチウム濃縮倍率で示したものが Fig. 3 である。減容倍率に比例して濃縮倍率も増加傾向にあることがわかる。減容倍率 30 倍で濃縮倍率 17 倍が得られている。

トリチウム回収率から算出した見かけのトリチウム分離係数 β_a を試料水減容倍率に対してプロットした結果を Fig. 4 に示す。未知試料のトリチウム測定において，β_a の安定性は実験誤差にかかわる重要課題である。

Fig. 4 から β_a の平均値は 5.6 で，試料水減容倍率に依存していないことがわかる。このことは本装置の β_a を試料水減容倍率に依存しない装置定数として扱って差し支えないことを意味する。

β_a の平均値 5.6 を装置定数として，それぞれの標準試料水の電解濃縮前の濃度を計算したところ，計算値と標準水濃度との偏差は 4.1% となった。この偏差には濃縮水の計数誤差約 1 %が含まれ，総合的な相対誤差の 2 乗が計数率および回収率の相対誤差の 2 乗和であるから，回収率のみの相対誤差は 4 %と考えられる。したがって，β_a を定数として，未知濃度試料を濃縮した場合，得られた数値に ±4% の誤差を見込めばよいことがわかる。

これまでのところ，電解電流の違い (7 - 20

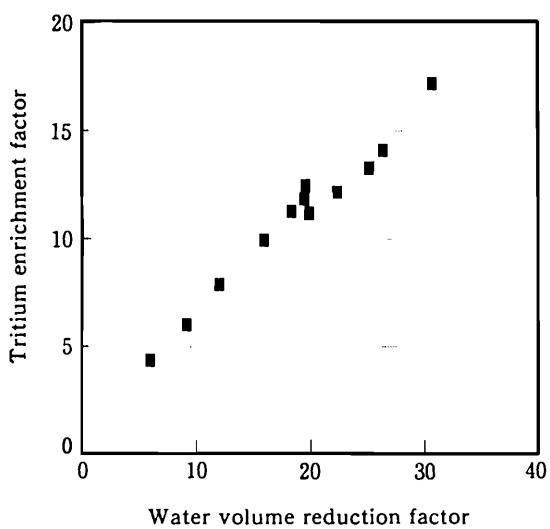

Fig. 3 Relationships between tritium enrichment factor and water volume reduction factor.

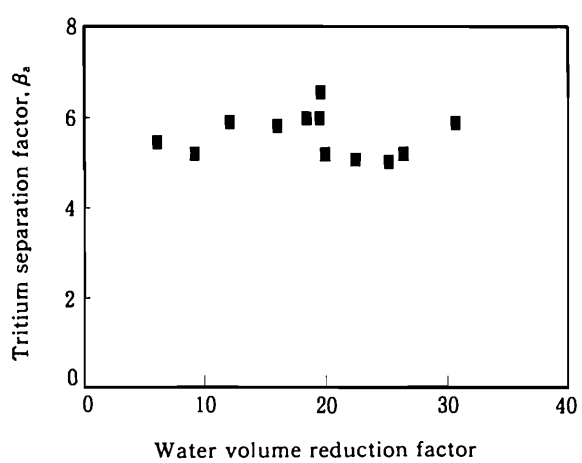

Fig. 4 Variation of apparent tritium separation factor.

A）あるいは空冷ファンを用いて電解セルを冷却（表面温度 33 ℃ 以下）した電解に対する β_a の変化の明確な傾向性は得られなかった。

3・2 洗浄法の妥当性および SPE 電極の耐久性

SPE 法では，電解セルを乾燥させてトリチウムを除去することができないため，前回に電解した試料水のトリチウム汚染が除去されないと正しい計数値が得られないことになる。本報の洗浄法によって電解セルの汚染が除去されたかどうか，以下の実験を繰り返して確認した。

高濃度試料水の電解実験終了後，2・3 で前述した方法で洗浄した。引き続いて低濃度試料水の電解濃縮を行い，濃縮水の濃度を測定したところ，検出限界以下であった。

ただし，この実験で用いた高濃度試料水の濃度は約 7 Bq/kg で，洗浄前に電解セルに付着していた濃縮水の濃度は約 90 Bq/kg であった。低濃度試料水には 2・2 で前述した希釈水を用いた。検出限界値はバックグラウンド計数誤差の 3 倍＝0.8 Bq/kg である。

以上の結果から，電解セルの汚染の除去については，前回の電解濃縮水の影響は実用上無視でき，本報の電解操作手順で述べた洗浄法で十分といえよう。

繰返し使用による SPE 電解装置の性能劣化については，これまでに延べ通電時間 2 500 h，延べ積算電流 50 000 A h を超えて使用したが，トリチウム分離係数の有意な変化および内部抵抗の増加は認められなかった。

4. 考　察

4・1 SPE 電解濃縮の再現精度

SPE 水電解をトリチウム同位体分離に利用した文献は数少ないが，トリチウム廃液処理用途に試みたものとして重水素分離係数，$\alpha=3.04$ という報告[12]がある。この α 値から従来法で得られている $\log\beta/\log\alpha=1.2-1.4$[1),9),10)]，の関係を使って β を見積もってみると，$\beta=3.8-4.7$ となり，本報で得られた結果 $\beta_a=5.1-6.6$ の方が大きい。さらに水蒸気損失分および電解セル付着水分を考慮すると，本実験の真のトリチウム分離係数はもう少し大きくなるはずである。それでも従来法の $\beta_a=5-25$[2)-11)]，に比較して低い値であることは否めない。

トリチウム分離係数が従来法より低いという事実が，環境水中トリチウム濃度測定において問題であるかどうかは，実用的な場面で電解濃縮作業全体にわたる誤差を比較検討しなければ判断できない。

著者らは従来法の電解濃縮で最も厳密な測定として，同時に電解した 10 本の電解セル間のトリチウム回収率の変動係数 1.5% を得たことがあるが，同様な操作で実験ごとのトリチウム回収率の測定を繰り返した場合，回収率の変動係数が 5 %より小さくならなかった。この誤差については定量的な説明が十分できなかったことなどから，従来法のルーチン測定では 5 %を電解濃縮装置のトリチウム回収率の誤差と考えた[11)]。

本報の SPE 法はトリチウム分離係数について従来法に劣るものの，前に述べたように，トリチウム回収率の変動係数は 4 %である。したがって，SPE 電解濃縮法はトリチウム回収率の再現精度においては同等レベルにある。

4・2 トリチウム濃縮倍率の比較

環境水など低濃度試料水の測定精度には，計数誤差の大きさが最も大きく影響する。計数誤差を小さくするには，計数時間を長くすること，バックグラウンド計数率を低下させること，および計数効率を高めることなども必要であるが，トリチウム濃縮倍率を高くすることが最も効果的である。

従来法のトリチウム濃縮倍率について考えてみる。0 ℃ 付近の NaOH の溶解度から，濃度 30% を超えると電解質の析出が起きることになる。また，著者らは NaOH 濃度が低すぎるときにニッケル陽極の溶解現象が起きることを確認しており[11)]，科学技術庁マニュアルに記載されている[1)]ように，電解開始時の電解質濃度は 1 %前後が望ましいものと考える。

したがって，安定な電解ができる NaOH 濃度範囲は 1 - 15% 程度で，試料水減容倍率の上限は約 15 倍ということになる。仮に，トリチウム回収率を 90% とすると，トリチウム濃縮倍率の上限値は約 14 倍になる。

次に，SPE 方式のトリチウム濃縮倍率について考えてみる。Fig. 3 から従来法のトリチウム濃縮倍率の上限である 14 倍を SPE 法で達成するには，減容倍率を約25倍にすればよいことがわかる。これは初期水量を 600 - 700 ml にするだけで行える。さらに初期水量を増量すれば従来法を上回る濃縮倍率も容易に達成できる。

一般に環境試料水は十分な量を採取できることが多いので，本装置はトリチウム濃縮倍率からみると従来法より優れているといえる。

4・3　電解時間，操作性および安全性

本報で述べた SPE 電解装置は 20 A の高電流電解が可能である。電解時間について，著者らが従来法で 8 日間かけて行ってきた 12 倍のトリチウム濃縮作業は SPE 法では 3 日間と半分以下に短縮できた。この電解時間では 1 週間に 2 回の電解作業が可能となる。

電子冷却器を用いて水蒸気だけを冷却還流する方式はこれまでの報告には見あたらず，大型の冷却槽が不要で，設置スペース，経費面および操作面において実用的である。

電解質水溶液を扱わないことにより，電解濃縮操作は簡便であり，劇薬が不要で，爆発性気体が発生しないことから安全性は高い。

5. 結　論

SPE を利用したトリチウム電解濃縮法は，試料水が従来法より多めに必要であるが，分離係数の再現性，達成可能な濃縮倍率において従来法以上の性能を持っていることが明らかになった。

さらに，操作が簡略化される，安全性が向上する，電解期間が短縮される，など多くの利点も有しており，環境水のルーチン分析用途として実用的価値は高いものといえる。

本報告の一部は理工学における同位元素研究発表会（第 31 回，1994年；東京および第 32 回，1995年；東京）で報告した。

文　献

1) 科学技術庁編："トリチウム分析法"，日本分析センター（1979）
2) 北岡豪一：*Radioisotopes*, **30**, 247-252 (1981)
3) Kanno, T., Suguro, H., Itoh, N. and Ikeda, M.：*Radioisotopes*, **35**, 1-7 (1986)
4) 山田芳宗，翫　幹夫，加藤岩夫，阪上正信：地球化学，**20**，1-12 (1986)
5) Inoue, Y. and Tanaka-Miyamoto, K.：*Appl. Radiat. Isot.*, **38**, 1013-1018 (1987)
6) 加治俊夫，高島良正：*Radioisotopes*, **39**, 106-109 (1990)
7) 橋本哲夫，野中雅史，酒井裕二，重富潤一，青木　滋，佐藤　修：新潟大学災害研年報，**9**，135-143 (1987)
8) 平井英治，松岡信明，高島良正：*Radioisotopes*, **39**, 503-506 (1990)
9) Satake, H. and Takeuchi, S.：*Geochem. J.*, **35**, 429-435 (1991)
10) Kakiuchi, M., Tanaka, K. and Kigoshi, K.：*Appl. Radiat. Isot.*, **42**, 741-748 (1991)
11) 斎藤正明，高田　茂：東京都立アイソトープ総合研究所研究報告，第 12 号，71-79 (1995)
12) Ellis, R. E.：Tritium Effluent Control Project Report, MLM-2129, pp. 10-19, Monsant Research Co. (1973)

Abstract

Tritium Enrichment by Electrolysis Using Solid Polymer Electrolyte

Masaaki SAITO, Shigeru TAKATA, Takayuki SHIMAMUNE*,
Yoshinori NISHIKI*, Hideto SHIMIZU* and Takanobu HAYASHI*

Tokyo Metropolitan Isotope Research Center
2-11-1, Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo 158, Japan
*Permelec Electrode Ltd.
2023-15, Endo, Fujisawa-shi, Kanagawa-Pref. 252, Japan

A newly developed apparatus of tritium enrichment by electrolysis, using solid polymer electrolyte, was quantitatively examined.

The concentration of enriched standard water was measured by a liquid scintillation counter in order to determine the tritium recovery factor and the apparent tritium separation factor. An average apparent tritium separation factor was $\beta_a = 5.6$. *Assuming that the tritium separation factor was constant, the relative standard deviation of tritium recovery was 4%. The apparatus was found to be very useful for environmental tritium enrichment, since it can be operated with easy and safe procedure, as well as the reduction of electrolysis time.*

(Received January 11, 1996)