

技術報告

100Ci トリチウム実験装置への元素状トリチウム (100Ci) の充填

赤丸悟士, 原 正憲, 松山政夫, 渡辺国昭

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

Loading a Tritium Getter Vessel in Tritium Experimental System for 100 Ci/run with Elemental Tritium of 100 Ci

Satoshi Akamaru, Masanori Hara, Masao Matsuyama, Kuniaki Watanabe

Hydrogen Isotope Research Center, Toyama University
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received August 8, 2005; Accepted November 28, 2005)

Abstract

Elemental tritium of 3.7×10^{12} Bq (100 Ci) was loaded into the Tritium Experimental System for 100 Ci/run in the Hydrogen Isotope Research Center. Tritium gas loaded a stainless steel cylinder, which was purchased from American Radiolabeled Chemical Inc., was transferred to a tritium storage getter in the system. Tritium leakage in a glove box was not observed during the gas transfer operation, indicating that tritium handling could be carried out in safe. The tritium storage getter almost absorbed the gas in the cylinder. Analysis of the quadrupole mass spectrum showed that the residual gas mainly contained tritiated hydrocarbons, ^3He and only a small amount of elemental tritium. Analysis of the gas absorbed into the getter was also performed. The volume of absorbed gas corresponded approximately to that of 100 Ci elemental tritium gas, but radioactivity measured by BIXS was only about 80 Ci.

1. 緒言

将来のエネルギー源として期待されている核融合炉では大量のトリチウムが燃料として使用される予定であり, 核融合発電の実現に向け現在計画が進んでいる国際熱核融合実験

炉（ITER）では実際に大量トリチウムを取扱う実験が行われる．そのため，大量トリチウム取扱技術の確立，及びそれに伴う各種基礎研究が急務であり，現在様々な技術が検証されている．しかし，大量トリチウムを使用できる施設は非常に限られており，殆どの技術は少量のトリチウムを利用し検証が行なわれているのみである．例えば，室温下で元素状トリチウムを分離する「室温動作型水素同位体ガスクロマトグラフ」^{1,2)} に関して大量トリチウムを使用しての動作については検証されていない．

水素同位体科学研究センターでは高濃度トリチウムによる研究を目的として，平成 9 年に「100Ciトリチウム実験装置」が設置された^{3,4)}．本装置はこれまでに 740 GBq (20 Ci) 相当のトリチウムを用いて各部の性能試験を行ない^{5,6)}，十分な性能を示すことが確認された．それを受けて今回 3.7 TBq (100 Ci) のトリチウムを用いた同位体分離実証実験を行なうこととなった．

本報では，同位体分離実験の準備として上述の 100Ci トリチウム実験装置に 3.7 TBq の元素状トリチウムを移送した際のトリチウムガス移送手順の詳細，トリチウム濃度及びガス量についての分析結果について報告する．

2．100Ci トリチウム実験装置の概要

今回使用した 100Ciトリチウム実験装置の経路概略図をFig. 1 に示す．図には元素状トリチウムの充填に際して使用した領域のみを示してある．全体はトリチウム充填部，ガス精製部及び排ガス処理部より構成されている．トリチウム充填部はトリチウムが充填されたシリンダー，貯蔵するゲッターGT02，水素同位体ガスを一時的に捕集するモレキュラーシーブス（MS），トリチウム濃度測定用β線誘起X線スペクトル（β-ray induced X-ray

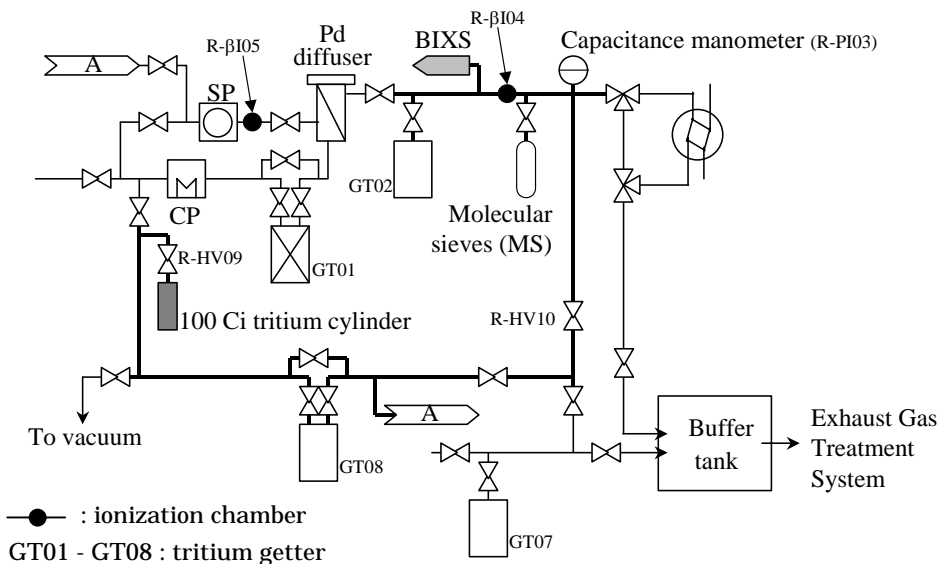


Fig. 1. Schematic diagram of selected units of 100Ci tritium handling system exposed to 3.7 TBq (100 Ci) tritium.

spectrometry, BIXS) 計測装置及びそれらをつなぐステンレス製の配管で構成されている。移送に際して使用した主たる経路は太線で示した。ガス精製部は主にクライオポンプ(CP)、スクロールポンプ(SP)、Pd膜、分解Getter(GT01)より構成されている。排ガス処理部は以前に報告されており⁵⁾、ここでは詳細は省略する。

3. 元素状トリチウム及び輸送用容器の仕様

購入したトリチウムは無担体であり、その数量は公称 3.7 TBq (100 Ci)であった。トリチウム濃度に換算すると、大気圧下で 9.6×10^{16} Bq/m³となる。尚、数量が 0.8 TBq を超える為、A型輸送物として(社)日本アイソトープ協会より搬入された。搬入されたトリチウム入りシリンダーの外観をPhoto 1 に示す。円筒形をしたシリンダーはステンレス製で、供給元より提供された。シリンダー出口に二つのバルブ及びキャップを取り付け、キャップを外すことでVCR継ぎ手により装置との接続ができるよう設計し、供給元でこちらの設計を元に作製した。全長は約 40 cm、シリンダー部分は外径約 2 cm、長さ約 15 cmとなっており、体積は約 50 cm³であった。

4. トリチウム移送前の準備作業

4. 1. グローブボックス(GB)及びGB系除去装置からの漏洩率測定

許可申請書に記載された飛散率を担保するためには、実験中のトリチウム飛散率を知る必要がある。そこでまずGBの漏洩率を調べるため、実験開始前にハロゲンリーク試験を行った。試験方法は、GB内圧力(大気圧)が大気圧(1×10^5 Pa)より 150 Pa (15 mmAq) 高くなるようにハロゲンガス(1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-134a))を導入し、その圧力を保持した状態でGBパネル接合部及びフランジ接合面からのハロゲンガスの漏洩量を検出器により測定した。その結果、漏洩率は検出器の検出限界以下であった。よって、

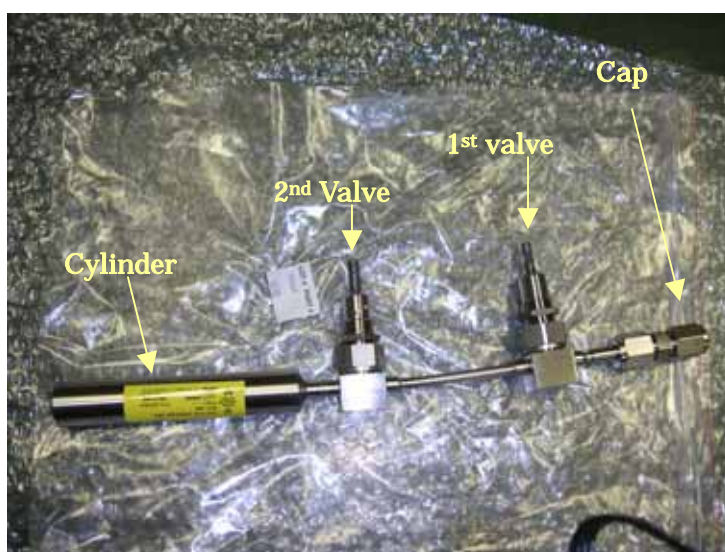


Photo. 1. 100Ci tritium cylinder.

漏洩率を検出限界である $1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ ($1 \times 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{cm}^3/\text{s}$) とし、実験時に測定するGB内トリチウム濃度との積からトリチウム飛散率を求めた。

GB系除去装置に関しても、冷却水へのトリチウム混入を考慮する必要がある。そこで、水冷却器部分からのガス漏洩率と除去装置内のトリチウム濃度の積を計算することで、冷却水中へのトリチウム混入率を得た。ガス漏洩率は加圧法により評価した。その実際の手順としては、除去装置の水冷却器と酸化銅ベッドを含む体積に窒素ガスを $+1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ ($+1.2 \text{ kg/cm}^2$) の圧力で導入し、一定時間後の圧力減少量を測定し、その値より漏洩率を求めた。その結果は $3.9 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ ($3.9 \times 10^{-4} \text{ atm} \cdot \text{cm}^3/\text{s}$) となった。

4.2. 既存トリチウムの処理とGB系トリチウム除去装置の準備

既に装置内に導入されていた 740 GBq (20 Ci) のトリチウムガスは、長期間の保管や同位体ガスの混合により、同位体純度は著しく低下していると考えられた。今回導入するガスとこれらのガスを区別するため、既存のガスを全てGT08に回収、保管した。また、 3.7 TBq (100 Ci) のトリチウムを導入する際の不測の事態に備える為、GB系トリチウム除去装置を常時稼働できるように準備し、元素状トリチウムの移送の際には、回収タンクの減圧、及び運転待機状態までの準備を行った。

5. 100 Ci トリチウムの導入

5.1. トリチウムガスの移送

まず、装置とシリンダーとの接続のため、Photo. 1 に示したシリンダー先端のキャップをGB内で開放した。その際、GB内トリチウム濃度が最大 4.4 Bq/cm^3 まで上昇した。キャップと一段目のバルブとの間に残存していたトリチウムによる影響と考えられる。GBの体積を 5 m^3 と見ると、そのトリチウム量は $2.2 \times 10^7 \text{ Bq}$ (0.6 mCi) と見積もられた。キャップを開けた後、直ちにシリンダー開放部を装置のトリチウム導入口 (R-HV09) に接続し、接続部を真空排気した。グローブボックス内に飛散したトリチウムは、GB系トリチウム除去装置により 1.0 Bq/cm^3 以下まで除去し、その後強制通気によりバックグラウンドレベル ($1.0 \times 10^{-1} \text{ Bq/cm}^3$) まで除去した。

接続部の真空排気を十分行なった後、シリンダーからゲッターGT02までの最短流路を作るようにバルブの開閉操作を行ない (Fig. 1 太線で示した部分)、その流路の真空排気を行なった。流路を排気系から切り離れた後、二段に取り付けられているシリンダーのバルブの一段目を開けたところ、圧力計R-PI03は 0.0 Pa (0.0 Torr) より変化しなかった。続いて二段目のバルブを開けると、圧力計の値が $1.787 \times 10^4 \text{ Pa}$ (134.0 Torr) に増加すると共に電離箱R-βI04の電流値が $1.4 \times 10^6 \text{ fA}$ から $2.7 \times 10^8 \text{ fA}$ へ上昇した。その後、MSを液体窒素により冷却することで、流路に拡散したガスを一旦MSに捕集し、ガスをMSに十分捕集しきった (R-PI03の圧力減少がほぼ停止した) 頃にR-HV10を閉じ、R-HV09を開き、

Table 1. Tritium concentration measured by BIXS.

		Observed counts / cpm	Pressure / 10^2Pa	Tritium conc. / MBq/cm^3	Radioactivity / TBq
a)	2 nd	894040	10.8	599	2.58
b)	4 th -start	307092	3.5	191	2.54
c)	4 th -end	286327	2.9	177	2.84
d)	To GT08	148818	1.5	89.9	2.79
e)	Residual gas	126827	1.2	76.2	2.95

MSを室温に戻すことで、トリチウムをMSからGT02へ移送した。流路内のトリチウムを可能な限り収集するため、MS冷却によるガス捕集からゲッターGT02への移送までの行程を4回繰り返した。その後さらにGT02、R-HV10を開けてしばらく放置し、流路に残留したトリチウムを可能な限りGT02に吸蔵した。作業行程中にGT02のゲッター合金が失活した可能性も否定できないため、約90分間GT02を開放(R-PI03の圧力減少が見られなくなった)した後、GT02を閉じ、GT08、GT07を開放することで、残存ガス中のトリチウムを回収した。更に90分放置した後、ゲッターに吸蔵されずに残留したガス(1.2×10^2 Pa (0.9 Torr))は、全てトリチウム精製系(Fig.1左上)のクライオポンプ内に回収した。クライオポンプ内に回収しきった後、使用した配管内を真空排気した。その際に四重極質量分析計(QMS)に排気ガスを分取して質量分析を行った。そのスペクトルの一例をFig. 2に示す。 $m/e = 3, 21, 24$ が主たるピークとして検出された。ガス中に残存すると考えられる成分と主たるピーク

を照合すると、それぞれ $^3\text{He}^+$ 、 CT_3^+ 、 CT_4^+ であると考えられた。その他に検出される成分も殆どが炭化水素やトリチウム水(HTO , $m/e = 19$)に帰属できる。一方、元素状のトリチウム($m/e = 6$)は殆ど検出されなかった。

GT02へ移送している際のトリチウムガス及び移送が終了したときの残留ガスについて、BIXS

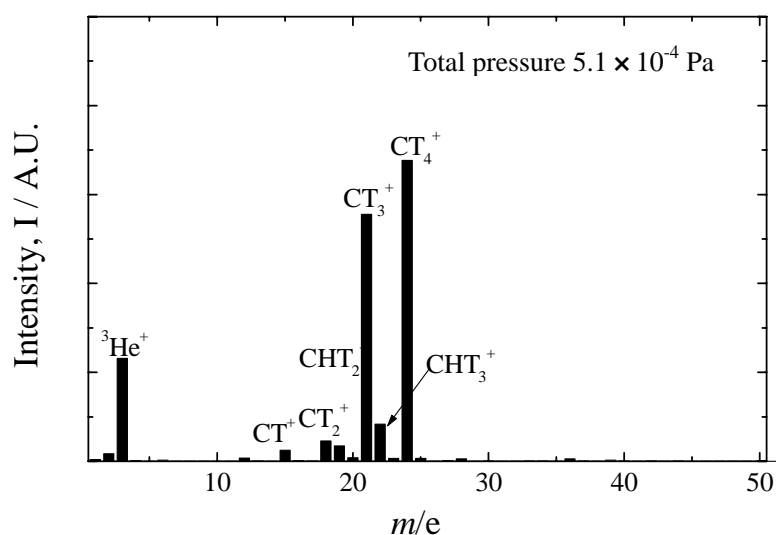


Fig. 2. Mass spectrum of the residual gas in the 100Ci tritium cylinder.

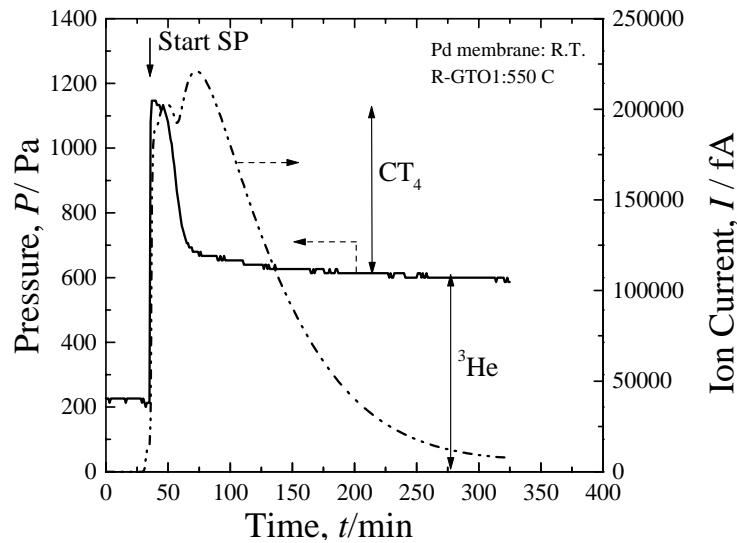


Fig. 3. Time dependence of pressure and ionization current in the gas purification system.

法によるトリチウム濃度の測定を行った．MSからGT02 への一回目の移送時にはガス量が多いためBIXS測定を行わず，a) 二回目の吸収時より測定を行なった．そのときの値は 1.1×10^3 Pa (8.1 Torr) で 894040 cpmを示した．その後の測定は，b) 四回目の吸収を始める前，c) 及び終了する直前，d) GT08，GT07 に回収しているとき，e) クライオポンプで回収する前の各点にて行った．その結果をTable 1 にまとめた．圧力減少とともにBIXSのカウント数が減少した．トリチウム濃度の計算については後述する．

5. 2. 残留ガスの処理，分析及び除染

トリチウム精製系に回収した残留ガスの処理を行った．処理運転時の圧力及び電離箱電流値 (R-βI05) を時間に対してプロットした図をFig. 3 に示す．運転開始前は圧力及び電流値はそれぞれ 1.1×10^3 Pa (8.6 Torr) ， 2.0×10^5 fAであった．精製運転を開始して 10 分程度で圧力が低下し始め，精製終了時には 6.0×10^2 Pa (4.5 Torr) で安定した．それに対し電流値は単調に減少し，精製運転終了時には 7.8×10^3 fAとなった．これらは，分解ゲッターGT01 により炭化トリチウム (CT₄等) が分解され，生成された元素状トリチウムが徐々にPd塔を透過したため，圧力が減少すると共に電離箱電流値が減少したと考えられる．Pd塔を透過した気体はGT08 で回収した． 6.0×10^2 Pa (4.5 Torr) 分の残留ガスについては，処理運転により電離箱の電流値が 1×10^4 fA以下まで減少しバックグラウンドとほぼ変わらない値を示したことより，成分は主としてトリチウム入りシリンダー内に存在した³Heであるとされる．これらの結果は，移送配管内の排気ガス分析より得られた結果と矛盾しない．以上の結果より，トリチウムは今回の作業によって殆どが実験装置内に回収できたといえる．

その後，3.7 TBq (100 Ci) 相当の元素状トリチウムに対して，モル比でT₂:D₂ = 1:1 とな

程度の重水素ガスを導入した(初期導入量 1.76×10^{-3} mol, 25 換算で $4.3499 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$ ($32627 \text{ Torr} \cdot \text{cm}^3$)). 導入した重水素ガスは, 一度トリチウムが入っていたシリンダー及びトリチウムガス移送に利用した配管内に拡散させて丸 1 日放置することで, 同位体交換反応による内壁面の除染に利用した. その後, その重水素ガスを全てゲッターGT02 に吸蔵することで, ゲッター内の同位体ガス比を $T_2:D_2 = 1:1$ とすると共に, 除染の際に放出されたトリチウムを回収した. その後, ゲッターを 450 まで加熱し放出されたガスのトリチウム濃度をBIXS法により測定した. 結果は測定時の圧力が $6.8 \times 10^2 \text{ Pa}$ (5.1 Torr) で 323819 cpmとなった. トリチウム濃度の計算結果については後述する.

5.3. 排ガス処理

トリチウム移送及び経路の除染の後, 配管内を真空排気した事により, バッファータンクには $2.5 \times 10^2 \text{ Pa}$ (1.9 Torr) 分の気体が回収された. 回収した気体にはトリチウムが残存している可能性があるため, 排ガス処理装置によるトリチウム除去を行なった. 装置の詳細は文献 5) に記載されている. 循環処理前に循環作業時の気体流量を 3 l/min以上にするため, バッファータンク内の圧力が $1.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ (10 Torr) となるようにArガスを導入した. その後, 触媒塔を加熱せずに湿式処理を行った. 約 60 分の運転後, タンク内の電離箱は開始前の値である $2.7 \times 10^5 \text{ fA}$ から低下しなかった為, 触媒塔を 300 に加熱したところ, 60 分経過後には $7.6 \times 10^3 \text{ fA}$ まで低下した. 触媒塔加熱により水蒸気状トリチウムが生成, MSに吸着したと考えられる. このことは, 排ガス内のトリチウムは殆どが元素状であったことを示唆している. その後施設に備わっているトリチウムモニターの値が, モニターのバックグラウンドである $7 \times 10^{-1} \text{ Bq/cm}^3$ より変化しない(法令での排気中濃度限度(3ヶ月平均値)は元素状で $7 \times 10^1 \text{ Bq/cm}^3$) ことを確認しながら, スタックに排気した.

6. トリチウム漏洩量及び移送量の評価

6.1. GB からの飛散率及び除去装置からの混入率の評価

作業中常時GB内のトリチウム濃度を測定し, それより飛散率を評価した. GB内トリチウム濃度はトリチウム入りシリンダーのキャップを外した時に全作業工程中で最大値を示しており, その濃度での飛散率は 4.76×10^{-14} であった. この値は申請書での既定値 (2.9×10^{-7}) を十分に下回っている. その他の作業工程ではバックグラウンド以下 ($1.0 \times 10^{-1} \text{ Bq/cm}^3$ 以下) であり, 移送作業時にトリチウムの漏洩は検出されなかった.

また, GB系除去装置の運転により最大 3.0 Bq/cm^3 の気体を処理した. このときの混入率は 4.5×10^{-14} となり, 申請書での規定値 (1×10^{-13}) 以下であることを確認した.

6.2. トリチウム量の評価

トリチウムの総量評価を行なう為に, トリチウムシリンダーを含めた移送系の体積を測定した. 以前に測定した実験装置の配管内体積を用いて, 重水素ガスをシリンダー内に拡

散らせていく過程での圧力減少よりシリンダー体積を求めた。結果は、一段目と二段目のバルブ間の体積（バルブ内の体積を含む）は 2.7 cm^3 、シリンダーのみの体積は 45.0 cm^3 となった。また、シリンダーを含めた移送経路全体の体積（MS含む）は 278.3 cm^3 となった。シリンダー内のトリチウムガスは 移送経路全体に展開した際、GB内温度 34 の時に $1.787 \times 10^4 \text{ Pa}$ (134.0 Torr 、MSの体積を除く)を示したことから、MSの体積を考慮してシリンダー内に導入されていたガスを計算すると 25 で $4.6492 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$ ($34872 \text{ Torr} \cdot \text{cm}^3$) となった。シリンダーの体積より、購入当初にシリンダーに封入されていたガス圧力は 25 で $1.033 \times 10^5 \text{ Pa}$ (774.9 Torr) となり、大気圧より高い圧力で封入されていたこととなった。購入時に添付されてきた書類には大気圧以下で導入されていると記載されているにもかかわらず、実際には内圧が大気圧を超えていた可能性があるため、今後同様のトリチウムを購入する際にはシリンダー容積を大きくして内圧を低めに設定しておく必要がある。

トリチウム量評価のためにBIXS法によるトリチウム量の測定を行った。BIXS測定で得られた値をトリチウム濃度に換算した方法は以下の通りである。

1) まず、計数の数え落としの補正を下記の式を使用して行った⁷⁾。

$$N_{\text{true}} = N_{\text{obs}} + \tau N_{\text{obs}} \cdot N_{\text{true}}$$

ここで、 N_{obs} は計測した計数、 N_{true} は数え落としを考慮した計数（いずれも単位はcps）、 τ は不感時間（ここでは $3.5 \times 10^{-6} \text{ sec}$ とした）である。

2) 次に基準計測器（校正された電離箱）に対する測定装置の感度校正を下記の式にて行った。

$$N_S = (N_{\text{true}}/F - 4.18) / 0.934$$

ここで、 N_S (cps) は基準計測器での計数に換算した値であり、 F は気体の吸収による効果を補正する無次元の係数である。

3) トリチウム濃度 C_T (Bq/cm^3) は基準計測器用校正曲線をもちいることで、

$$C_T = 9.315 \times 10^{-7} \times N_S \times 3.7 \times 10^{10}$$

となる。 C_T を元にガス全量での放射線量 R_T (Bq) を下記の式にて求めた。

$$R_T = C_T \times 4.6492 \times 10^6 / P_T$$

ここで、 P_T (Pa) はBIXS測定時の圧力である。それらの結果をまとめてTable 1に示した。

2回目の吸収時に測定したBIXSの値 (Table 1-a)より求めたトリチウム濃度は $599 \times 10^6 \text{ Bq}/\text{cm}^3$ となり、ガス全量は 25 換算で $4.6492 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$ ($34872 \text{ Torr} \cdot \text{cm}^3$) より 2.58 TBq となった。その後測定した値からも同様に求めると、トリチウム全量は測定時の圧力が減少するに従い大きく見積もられる傾向があり、最も圧力の低い $1.2 \times 10^2 \text{ Pa}$ (0.9 Torr) 時の測定で 2.95 TBq と見積もられた。 3.7 TBq の約 8 割の値でしかない。一方、重水素混合ガスのBIXS測定結果より計算を行なうと、 2.74 TBq 相当のトリチウムが吸収されていたこととなった。この値は前述したトリチウム濃度計算結果の幅の中に収まり、大体一致しているといえる。

ガス量から見ると、計算上 3.7 TBq 相当の元素状トリチウムは 25 で $4.2719 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$

(32042 Torr \cdot cm³)を占めることから、4.03 TBq相当のガスがシリンダー内に導入されていた事がわかった。ゲッターにガスを吸収した後の残留圧力が 1.5×10^2 Pa (1.1 Torr)あったことから(³He等の水素同位体以外のガスによるものだと考えられる)、シリンダーに導入されていたガスの99.1%、25 で換算すると4.6096 Pa \cdot m³(34575 Torr \cdot cm³)相当、トリチウムにして3.99 TBq相当がゲッターに吸収された事となった。

結果として、ガス量から見ると3.99 TBq相当がゲッター内に吸収されたが、トリチウム量に関してはBIXS法による測定から最大2.95 TBq相当量のみしか検出されなかった。購入したトリチウムガス内に約2割の軽水素及び重水素が混入しているとは考えにくいので、計算したトリチウム量が少ない原因として、BIXS内にあるNaI検出器が劣化したために校正曲線がずれ、その結果放射線量を少なく見積もっているのではないかと考えている。今後、検出器の再校正を行ない、トリチウム量についての再検討を行なう必要がある。

7. まとめ

今回、100Ciトリチウム取扱実験装置に、3.7 TBq (100 Ci)相当の元素状トリチウムの導入を行った。シリンダー取り付け時には 2.2×10^7 BqがGB内に拡散したがGB外への漏洩は規定値を十分下回っていた。また、トリチウム移送時のGB内へのリーク量は測定器の検出限界以下(量にして 5×10^5 Bq (14 μ Ci))であり、本システムでの3.7 TBqのトリチウム導入が安全に行なえた。また、ガス量の評価より、購入したシリンダー内にはほぼ大気圧でガスが充填されており、水素同位体以外のガスは1%以下の量であることが確認できた。しかしながら、放射線量より評価したトリチウム量に関しては表記された量の約8割でしかなかった。ガス量と放射線量から見積もったトリチウム量は大きく異なり、今後その原因を調べる必要がある。

参考文献

- [1] K. Watanabe, M. Matsuyama, T. Kobayashi, S. Taguchi, J. Alloys Comp., 257 (1997) 278.
- [2] S. Kojima, M. Yokosawa, M. Matsuyama, M. Numata, T. Kato, K. Watanabe, Fusion Sci. Tech., 48 (2005) 152.
- [3] 渡辺国昭, 松山政夫, 芦田 完, 舒 衛民, 原 正憲, 田中るみ, 鈴木達志, 森雄一郎, 佐藤康士, 山口 昇, 林 茂男, 富山大学水素同位体機能研究センター研究報告, 17 (1997) 27.
- [4] 鈴木達志, 森雄一郎, 佐藤康士, 山口 昇, 林 茂男, 渡辺国昭, 松山政夫, 芦田 完, 舒 衛民, 原 正憲, 田中るみ, FAPIG, 148 (1998) 9.
- [5] 原 正憲, 松山政夫, 芦田 完, 波多野雄治, 舒 衛民, 渡辺国昭, 富山大学水素同位体機能研究センター研究報告, 18 (1998) 33.
- [6] 原 正憲, 松山政夫, 芦田 完, 波多野雄治, 籠 宗和, 渡辺国昭, 富山大学水素同

位体科学研究センター研究報告，19（1999）1.

- [7] N. Tsoalfanidis, "Measurements and Detection of Radiation", Taylor and Francis, London (1995) p 73.