

論文

100Ciトリチウム実験装置の性能試験(2)
—水素同位体分離部—

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
〒930-8555 富山市五福3190

Performance Test of
Tritium Experimental System for 100 Ci/run (2)
- Hydrogen Isotope Separation Unit -

Masanori HARA, Masao MATSUYAMA, Kan ASHIDA,
Yuji HATANO, Munekazu KAGO, Kuniaki WATANABE
Hydrogen Isotope Research Center, Toyama University
Gofuku3190, Toyama 930-8555, JAPAN

(Received January 6, 2000; accepted March 31, 2000)

Abstract

A tritium experimental system for 100 Ci/run was established at the Hydrogen Isotope Research Center, Toyama University. The system has two distinct experimental chambers: a tritium circulation system and an exhaust-gas detritiation device. The former consists of tritium storage, purification and gas chromatographic hydrogen isotope separation units. The performance of the isotope separation unit was examined for $20 \text{ Pa} \cdot \text{L}$, a sample gas mixture containing protium, deuterium and tritium under the conditions of operation temperature at 77 K and carrier-gas (Ne) flow of 50 cc/min. Six isotopic compounds of hydrogen were reproducibly separated within an adequate period of time (within 5000 seconds). In addition, the relative sensitivities of the thermal conductivity detector could be determined in-situ with the aid of an ionization chamber for detecting tritiated hydrogen isotope molecules.

1 緒言

21世紀のエネルギー源として期待されている核融合炉では、燃料として重水素とトリチウムの使用が想定されているが、トリチウムは放射性同位元素であるため、その大量かつ高濃度使用に際しては数量管理並びに安全取扱い技術の確立が必要である。安全取扱い技術の確立のためにはその基礎データとなるトリチウム材料相互作用を解明しなければならない。この観点から当センターに高濃度トリチウムの取扱い可能な「100Ciトリチウム実験装置」^{1,2)}が設置された。本実験装置は大きく分けると実験チャンバー、トリチウム精製部、同位体分離部、トリチウム貯蔵ゲッター並びに排ガス処理装置³⁾より構成されている。本実験装置の特長は実験に使用したトリチウムを精製し、同位体分離を行い再度実験に使用する循環運転が可能なことである。トリチウムの循環再使用において同位体分離が不十分であるとトリチウムの同位体純度が下がり高濃度トリチウムとしての再使用が出来なくなる。このため同位体分離部の性能試験は極めて重要であり、その性能はトリチウムで行うことが必要不可欠である。本報ではトリチウムを用いた同位体分離部の性能試験を報告する。

2 水素同位体分離部の構成及び水素同位体の導入

2.1 同位体分離部

100Ciトリチウム実験装置の同位体分離部は実験に使用したトリチウムを含む水素同位体をそれぞれの成分に分離し回収を行う部分である。分離はガスクロマトグラフ法で行う。Fig.1の流路図に見られるように、同位体分離部は分離カラム及び分離された水素同位体成分を回収するためのゲッター*により構成されている。カラム材はYanaco社製Hydroisopakでその長さは2.4mである。このカラムは液体窒素温度まで冷却し使用

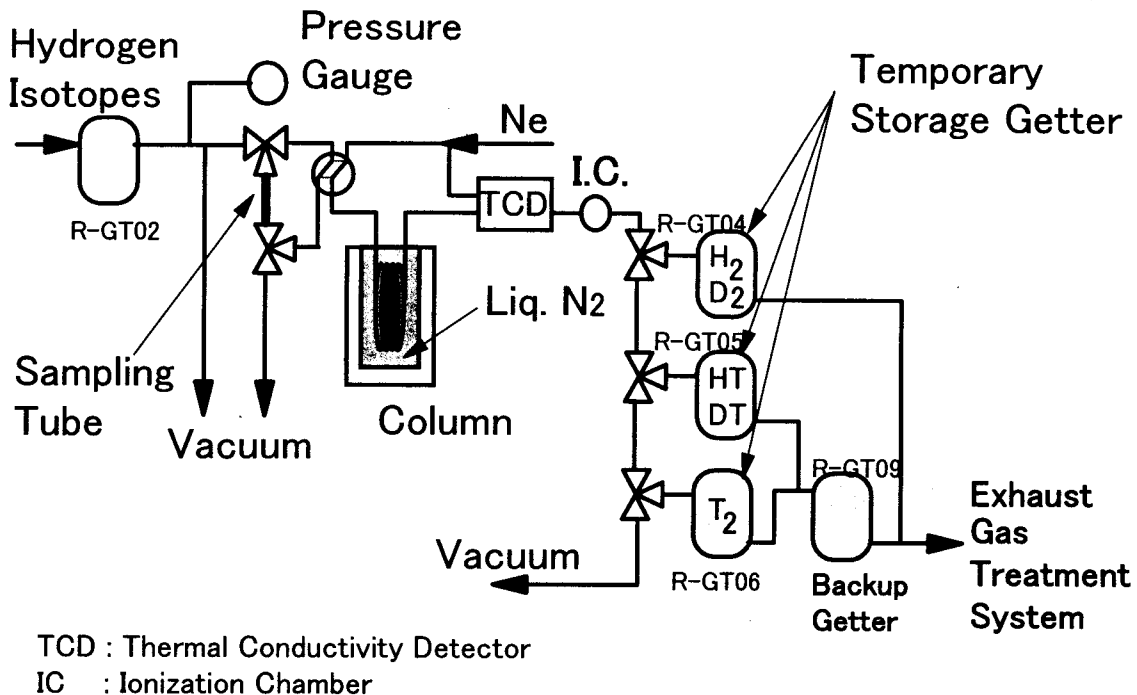


Figure 1. Schematic diagram of hydrogen isotope separation unit.

* 当該ゲッター類 (R-GT01, 03, 07, 08) は同位体分離部以外に装備されおり、図1では省略した。

する。カラムから流出した水素同位体は熱伝導度検出器(TCD)並びに電離箱(IC)により測定できる構成である。なお、ICの容積は 2cm^3 であり、50Vの印可電圧で使用する。TCDとICを併用することにより、トリチウムを含む流出成分と含まない成分を明確に知ることができる。キャリアーガスはNeである。分離された水素同位体は3つのゲッター(R-GT04, 05, 06)に非放射性分子(H_2 , HD, D_2)、放射性異核分子(HT, DT)及び単体トリチウム(T_2)の3種に分けて回収される。トリチウム成分を回収するゲッターの下流側にはバックアップ用のゲッター(R-GT09)が装備されており、不測のトリチウムの流失に備えている。なお、ゲッター材は $\text{Zr}_9\text{Ni}_{11}$ である。

2.2 水素同位体の導入

実験に使用したトリチウムは分離実験前にあらかじめ100Ciトリチウム実験装置のトリチウム精製部を用いて精製した。即ち、トリチウムを823Kに加熱した精製分解ベッド(ZrVMn 合金)とPd透過膜を数回循環させ後、一時貯蔵ゲッター($\text{Zr}_9\text{Ni}_{11}$, R-GT02)に回収し、このR-GT02に捕収されたトリチウムを同位体分離部に供給し性能試験を行った。

3 性能試験

前操作として、分離カラムを液体窒素により77Kまで冷却した後、キャリアーガスであるNeを参照側に $25\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 、分析側に $50\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ の流速で流しながら、約1時間のTCD並びにICの安定化を行った。またTCDの温度は423Kとした。これらの前操作の後、一時貯蔵ゲッターから試料ガスを773Kで放出させ、容積 10.15cm^3 の計量管(Fig. 1において、三方弁で囲まれる太線の部分)に 1.97kPa のトリチウムを含む試料ガスを導入した。次に、流路を切り換えカラムを流通させ同位体分離を行った。今回、使用した水素同位体は全てR-GT05に回収した。R-GT05はAr雰囲気中で773Kに加熱し活性化した後使用した。

4 結果と考察

4.1 水素同位体の分離

Fig. 2はTCD及びICで観測された水素同位体のクロマトグラムである。TCDによるクロマトグラムには6つの

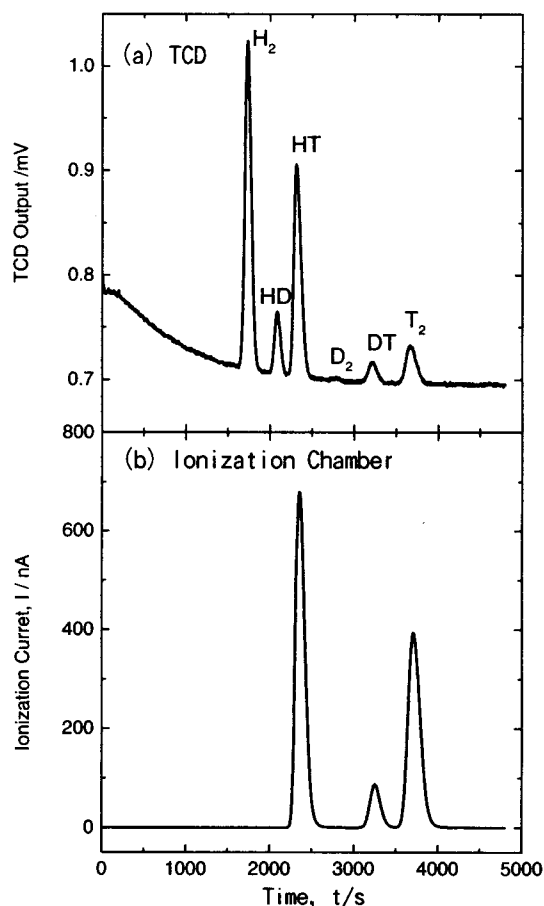


Figure 2. Chromatograms of hydrogen isotope molecules. (a) TCD output, (b) Ionization current

ピークが現われ、水素同位体が相互に分離されていることが分かる。他方、ICによるクロマトグラムには3つのピークが現れており、TCD出力との比較からHT、DT及びT₂と同定された。なお、同位体分離中にグローブボックス内のトリチウム濃度計測器はバックグラウンドレベルを維持しており水素同位体分離部はトリチウム取扱いに十分な気密性を備えていることが確認された。

Table. 1にTCD, ICによるクロマトグラムの保持時間並びに半値幅を示す。Table. 1よりICのピーク位置はHT, DT, T₂のいずれにおいてもTCDに比べ遅いことが分かった。また、TCDとICのピーク幅は異なっていた。その一例をFig. 3に示す。TCD, ICともに約2220sでピークの立ち上がりが始まっていた。TCDの下流側にICが位置するにもかかわらずピークの立ち上がりがほぼ同時なのは、TCDに比べICはトリチウムに対する感度が高いため、またはTCDとICを結ぶ配管の容積が流量に比べかなり小さいことが考えられる。また、ICの保持時間はTCDに比べ35s程度遅れていることが分かった。さらに、TCDに比べICのピークの半値幅は大きくなっており、TCDのピークはICによるピークに比べシャープであることが分かった。TCDとICのピーク位置の違いは、ICがTCDの下流側にあることと、TCDとICの内部の形状の違いによると考えられる。ICはその作動原理上、電離体積が必要であり、ICに流入したトリチウムはこの電離体積内に拡散する。このため、TCDに比べICではトリチウムの滞留時間が長くなりピーク幅が広がったと説明できる。また、ピーク幅が広がったことに伴ないピーク位置も遅れたと考えられる。

同位体分離部の目的はT₂成分の単離であるため、T₂とその前に流出するDTのクロマト

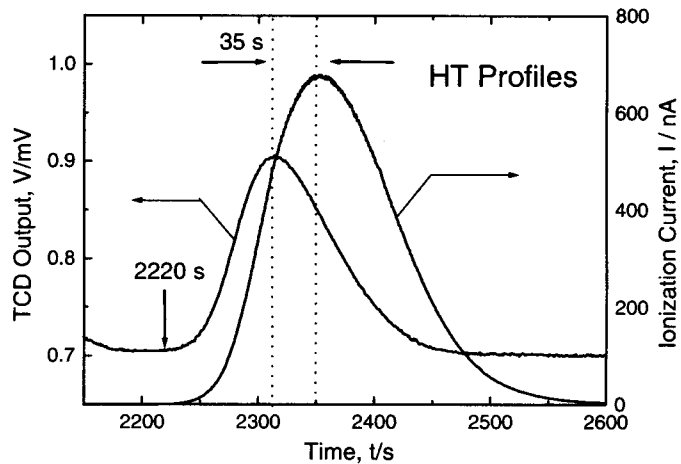


Figure 3. Chromatograms of HT.

Table 1. Retention time of hydrogen isotope molecules.

		H ₂	HD	HT	D ₂	DT	T ₂
TCD	Peak (s)	1734	2084	2314	2793	3230	3665
	Half width(s)	85	82	94	109	112	136
IC	Peak (s)	---	---	2349	---	3255	3708
	Half width(s)	---	---	124	---	134	162

IC : Ionization Chamber

グラムの分離度が特に重要である。Fig.4にDT並びにT₂のTCD出力とICの変化を示す。Fig.4よりTCDのDTとT₂のピークは基線部で約300s程度離れているが、ICのピークは約30sの時間差であった。この時間差は両者を分離するための流路切り換え操作を行うのに十分な時間である。即ち、水素同位体の分取開始時のバルブ操作をTCD及びIC出力をもとに行うことが可能で、HTとDTをR-GT05、T₂をR-GT06に分別回収できることが確認された。

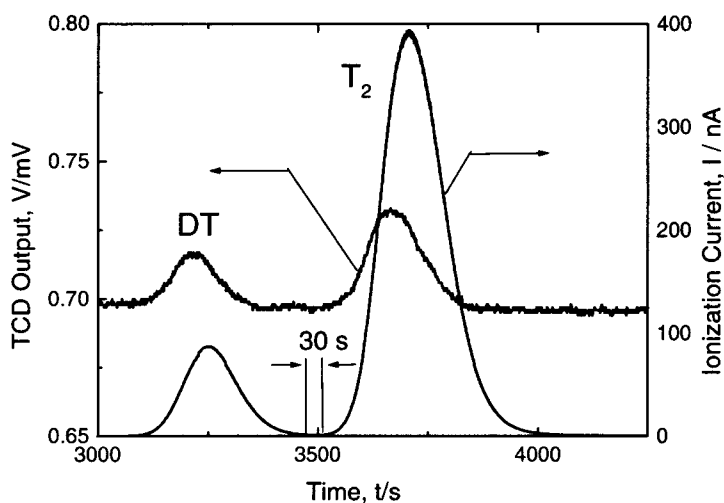


Figure 4. Separation of DT and T₂ peaks.

4.2 TCD感度の校正

トリチウムを正確に計量管理する上で、水素同位体混合ガス中のトリチウム組成を知ることが必要不可欠である。このため、水素同位体の分離クロマトグラムから組成を求める必要がある。しかし、TCDは水素同位体毎に感度が異なるためクロマトグラムのピーク面積からガス組成を求めるためにはTCDの同位体毎の相対感度を知る必要がある。そこで、Gentyらの方法⁴⁾を用いて、ICによるクロマトグラムを基準にして、TCDの相対感度を決定した。

試料ガスは金属ゲッターから加熱放出させた物であることを考慮して、同位体間で平衡に達していると仮定した。水素同位体間の平衡は



$$K_1 = \frac{[HD]^2}{[H_2][D_2]} \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{[DT]^2}{[D_2][T_2]} \quad (5)$$

$$K_3 = \frac{[HT]^2}{[H_2][T_2]} \quad (6)$$

である。ICのピーク面積はトリチウム量に比例することから

$$\frac{[DT]}{[T_2]} = 2 \frac{S_{DT}}{S_{T_2}} \quad (7)$$

$$\frac{[HT]}{[T_2]} = 2 \frac{S_{HT}}{S_{T_2}} \quad (8)$$

と表すことができる。なお、 S_{HT} 、 S_{DT} 並びに S_{T_2} はICのピーク面積を表す。

(5), (7)式より

$$K_2 = \frac{[T_2]}{[D_2]} \left(\frac{[DT]}{[T_2]} \right)^2 \quad (9)$$

$$K_2 = \frac{[T_2]}{[D_2]} \left(2 \frac{S_{DT}}{S_{T_2}} \right)^2 \quad (10)$$

$$\frac{[D_2]}{[T_2]} = \frac{4}{K_2} \left(\frac{S_{DT}}{S_{T_2}} \right)^2 \quad (11)$$

が得られる。同様にして

$$\frac{[H_2]}{[T_2]} = \frac{4}{K_3} \left(\frac{S_{HT}}{S_{T_2}} \right)^2 \quad (12)$$

$$\frac{[HD]}{[T_2]} = 4 \sqrt{\frac{K_1}{K_2 K_3}} \frac{S_{HT} S_{DT}}{S_{T_2} S_{T_2}} \quad (13)$$

となり、ICのピーク面積を用いて試料ガスの水素同位体組成を求めることができる。この計算にはゲッターの加熱温度(773K)における平衡定数⁵⁾、 $K_1=3.24$ 、 $K_2=3.81$ 並びに $K_3=2.58$ を用いた。求められた組成をTable. 2に示す。この組成に基づきTCDのピーク面積を組成で割り H_2 で規格化することにより、TCDの相対感度を求めた。その結果をTable. 2に示す。この相対感度の検証をするために、同量の H_2 、 D_2 をカラムに流しピーク面積を比較した。その結果、 H_2 の感度を1とすると D_2 は0.58であり、ICより求めた相対感度に比べ1割程度小さな値となった。この原因として試料ガスが完全に平衡状態ではなかった等が考えられるが詳細は不明である。しかし実際に分離対象とした混合気体のクロマトグラム自体から求められた相対感度を用いることにより10%以内の誤差

Table. 2 Peak areas and determined of relative sensitivities.

	H_2	HD	HT	D_2	DT	T_2
TCD Peak area (a.u.)	27.1	4.74	19.6	0.25	2.31	5.1
I.C. Peak area (a.u.)	—	—	8.5	—	1.2	6.4
Calculated Composition (%)	36	7.8	36	0.51	5.1	14
Relative Sensitivity (a.u.)	1.00	0.81	0.72	0.65	0.60	0.48

で水素同位体組成が決定できることが分かった。

5 まとめ

軽水素、重水素及びトリチウムを含む混合ガスを用いて水素同位体分離部の性能試験を行った結果、水素同位体分離用ガスクロマトグラフは6種類の同位体化合物を相互に分離する能力を備えており、それぞれのゲッターに分別回収できることが確認された。また、分離操作中にグローブボックス内にトリチウムの漏洩は全く見られなかったことから、トリチウム取扱いに対して十分な気密性を備えていることが確認された。水素同位体の組成をICによるクロマトグラムを基準にして求め、TCDの水素同位体に対する相対感度をin-situに決定出来ることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 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)27-42
- 2) 鈴木達志, 森雄一郎, 左藤康士, 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(1998-3)9-15
- 3) 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, 18(1998)33-41
- 4) C. Genty, R. Schott, Anal. Chem., 42(1962)7
- 5) P. C. Souers:Hydrogen Properties for Fusion Energy, University of Clifornia Press, Berkeley (1986).