
サブドレンのトリチウム分析法の 効率化について

2015年12月16日

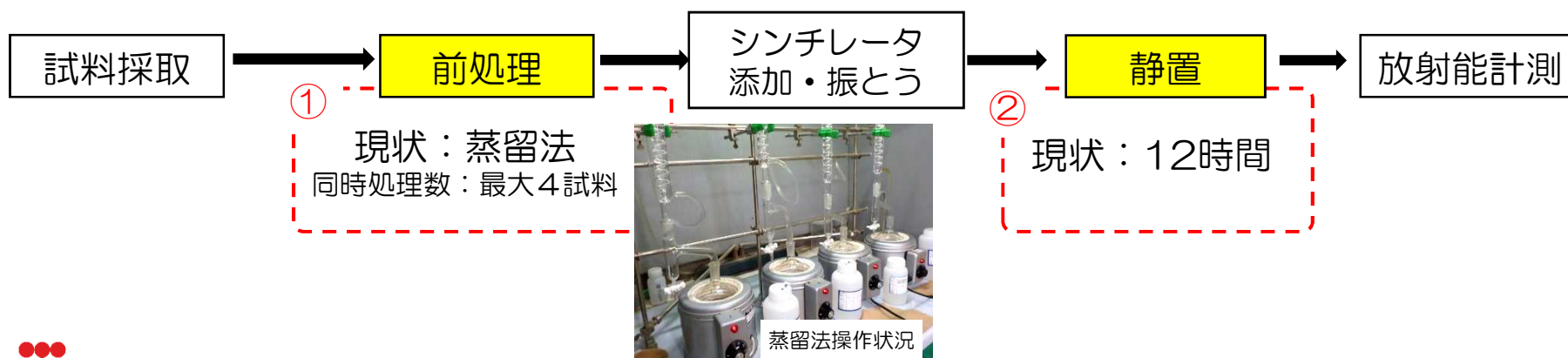
東京電力株式会社

福島第一廃炉推進カンパニー

1. トリチウム分析方法（現行）

- （測定原理）トリチウムは、**弱いβ線**しか出さないため、直接放射線を測定することができない。そのため、放射線が当たると微弱な光を発する**液体のシンチレータ**を測定対象物に添加し、その**光量を測定**し、トリチウム放射能を評価している。
- （前処理）測定対象の液体にトリチウム以外の放射線を発する物質や光を吸収してしまう物質が存在すると誤差要因となるため、これらの**妨害物質を除去**するため、前処理として**蒸留**を行っている。
- （静置）シンチレータ添加直後は、放射線による光とは別に**化学ルミネッセンス**（蛍光）と呼ばれる**化学反応による微弱な光**が発生し、**時間経過とともに指数関数的に減少**することが知られている。この光は放射能測定の際に誤差となるので、この影響が十分になくなる**12時間程度静置**してから放射能計測を実施している。

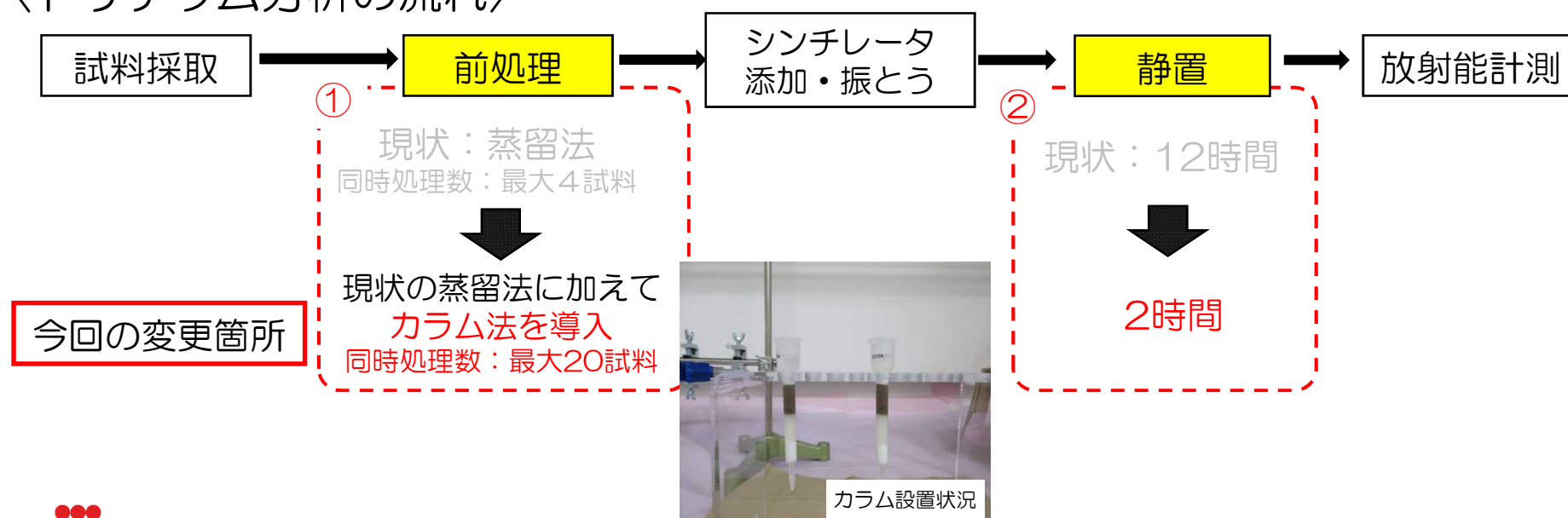
〈トリチウム分析の流れ（従来：文科省放射能測定法シリーズに従った分析法）〉



1. トリチウム分析方法（効率化の概要）

- （①前処理方法の改善）イオン交換樹脂によりトリチウム以外の放射性核種を除去する**カラム法**を導入する。
→同時に前処理可能試料数の増加（最大4試料→20試料，1回2時間→1時間）
- （②静置時間の短縮）一定のトリチウム濃度（100Bq/L）以上であれば，2時間程度の静置で化学ルミネッセンスによる影響が無視できるほど小さいことが確認できたため，**静置時間を2時間**とする。
→静置時間の短縮（12時間→2時間）

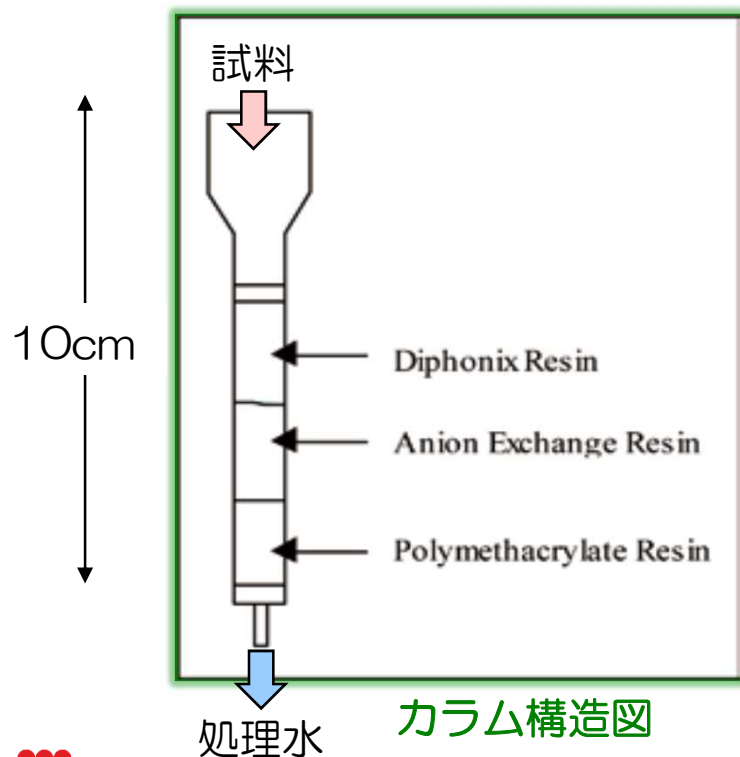
〈トリチウム分析の流れ〉



2. カラム法（カラムの詳細）

■ カラム法による前処理の特徴

- 市販品であるEichrom社のTritiumカラム（陽・陰イオン交換樹脂＋有機物吸着樹脂）を用いて、妨害核種をイオン交換により除去する。
- 前処理器具が小さく比較的狭いスペースで一度に大量の試料の前処理が可能となる。
- 操作も簡易で迅速性に優れている。



【適用実績】

欧州，米国にて信頼性が確認されており，米国エネルギー省（DOE）でも環境トリチウム分析の品質確保の観点から前処理方法として【カラム法】は適当であると評価されている。

陽イオン交換樹脂：Sr-90，Cs-137 等を除去

陰イオン交換樹脂：I-129等を除去

有機物吸着樹脂：CH₃-I 等を除去

2. カラム法（適用性評価）

- カラム法を適用するにあたり，妥当性確認のため以下の分析を実施。

（1）カラム法による妨害核種除去性能確認

（実施内容）主要な妨害核種（Cs-137,Sr-90）を添加した試料をカラム法で前処理し，妨害核種の除去性能を評価した。また，カラムの破過※¹を考慮し，人工海水※²（1/100に希釈した海水）に妨害核種を添加した試料においても除去性能を評価した。

- （結果）
- 第一段階として適用を考えているサブドレン水より高い放射能濃度の妨害物質をカラム法で除去できることを確認した。
 - （サブドレン集水タンク：Cs-137:約100Bq/L ,Sr-90:ND）
 - （サブドレン排水：Cs-137:ND ,Sr-90:ND）
 - 蒸留による除去率（ $10^2 \sim 10^3$ ）と同等の除去性能をカラム法が有していることが確認できた。

カラム法による妨害核種除去性能確認（妨害核種の濃度）

	純水		1/100海水	
	Cs-137	Sr-90	Cs-137	Sr-90
カラム入口[Bq/L]	3.5E+05	2.9E+05	3.5E+05	2.9E+05
カラム出口[Bq/L]	<2.5E+03	<7.2E+02	<2.6E+03	<5.1E+02
除去率[%]	140以上	400以上	140以上	580以上

※1：カラムのイオン交換量を超えてしまうこと ※2：ダイゴ人工海水SP

2. カラム法（適用性評価）

（2）純水と1/100海水でのカラム法によるトリチウム測定精度の評価

（実施内容）純水及び1/100海水のそれぞれに異なる濃度の妨害物質が存在する試料に対して、トリチウム標準溶液を添加した試料を作成した。当該試料をカラム法にて前処理し、トリチウム濃度を測定し、その結果から添加濃度との比較によって、測定精度を評価した。

（結果）いずれの試料に対しても、添加濃度とカラム出口の測定結果との誤差が小さい（～4%程度）ことが確認できた。

試料 No.	試料	トリチウム 標準線源 添加濃度 [Bq/L]	妨害核種[Bq/L]		トリチウム 濃度[Bq/L]	添加濃度と カラム出口 との誤差[%]
			Cs-137	Sr-90	カラム出口	
1	純水	7.63E+02	添加なし	添加なし	7.61E+02	0.3
2	//		8.71E+02	5.71E+02	7.65E+02	0.2
3	//		1.57E+04	1.18E+04	7.81E+02	2.3
4	1/100海水		添加なし	添加なし	7.41E+02	3
5	//		7.65E+02	5.91E+02	7.35E+02	3.8
6	//		1.31E+04	1.18E+04	7.47E+02	2.1

試験条件

蒸留法：試料の蒸留水より6mLを分取のうえシンチレータ9mLと混合

カラム法：共洗い後、通液試料より6mLを分取のうえシンチレータ9mLと混合

2. カラム法（適用性評価）

(3) サブドレン水の水質確認

（実施内容） 純水よりも測定条件を厳しくするため，1,2号機のサブドレン水に人工海水※¹を添加し，1/100海水相当※²になるように調整を行った。また，サブドレン水の水質確認（pH,導電率,イオン種）を行った。

（結果） 4号機サブドレン水において，塩濃度が高くナトリウムイオン濃度が1/100海水相当であることを確認した。

試料名	採取日時	pH	導電率	Cl	SO ₄	Na	K	Mg	Ca
		-	μS/cm	ppm					
1号機サブドレン	2015/7/10 7:25	7.6	310	38	-	36	-	-	-
1号機サブドレン 【塩濃度調整】		7.7	990	281	18	108	6	38	33
2号機サブドレン	2015/7/10 7:32	8.2	200	16	-	19	-	-	-
2号機サブドレン 【塩濃度調整】		7.9	840	225	25	114	19	18	21
4号機サブドレン	2015/7/10 7:58	6.7	910	98	119	119	24	9	48

※¹：ダイゴ人工海水SP

※²：ナトリウムイオン濃度：約100ppm

2. カラム法（適用性評価）

（4）サブドレン実試料の測定による妥当性確認

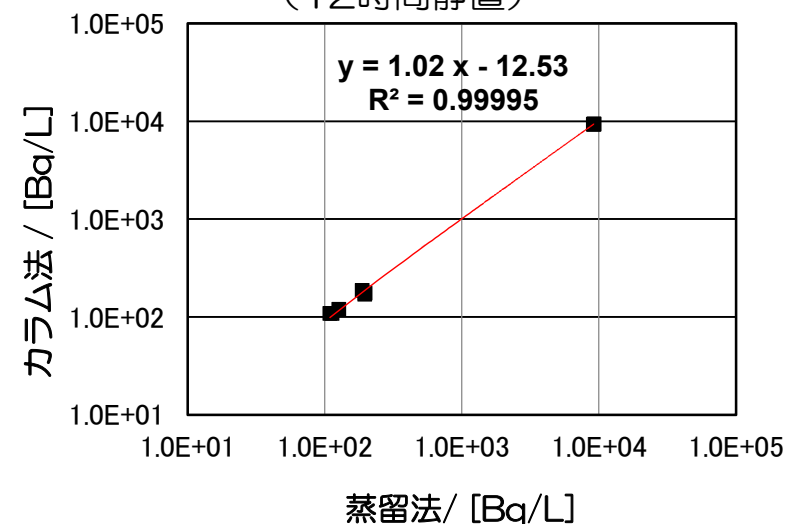
（実施内容） 第一段階として適用を考えているサブドレン水（前項の試料）を蒸留法とカラム法でそれぞれ前処理を行い、トリチウム測定値の比較を行った。

（結果） カラム法により前処理したサブドレン水のトリチウム分析では、蒸留法と同等の分析結果が得られた。また1/100海水でも同等の結果が得られていることから、カラム法による夾雑物の除去により、カラークエンチング等による計測結果への影響も無視できる程度であることを確認した。

蒸留法とカラム法との測定値の比較（12時間静置）

試料名	トリチウム濃度[Bq/L]	
	蒸留法	カラム法
1号機サブドレン	9.2E+03	9.4E+03
1号機サブドレン	9.2E+03	9.3E+03
1号機サブドレン	9.1E+03	9.3E+03
2号機サブドレン	1.1E+02	1.1E+02
2号機サブドレン	1.3E+02	1.2E+02
2号機サブドレン	1.1E+02	1.1E+02
4号機サブドレン	2.0E+02	1.8E+02
4号機サブドレン	1.9E+02	1.9E+02
4号機サブドレン	2.0E+02	1.7E+02

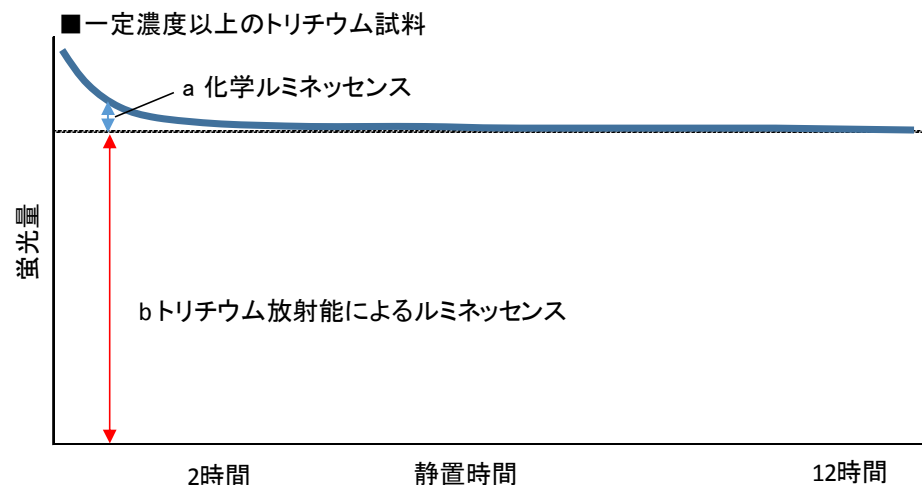
蒸留法とカラム法とのトリチウム濃度の比較
（12時間静置）



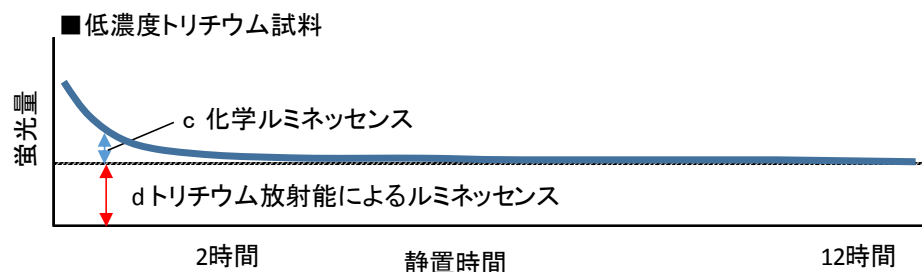
3. 静置時間短縮（1）

（1）静置時間による測定結果への影響

- 液体シンチレーター添加後に、化学ルミネッセンスにより計数量（=トリチウム濃度）が上乘せされてしてしまうため、従来は12時間以上静置していた。
- しかしながら、化学ルミネッセンス量はトリチウム濃度によらず大差がないことから、トリチウム濃度が一定程度高ければ誤差（上乘せ量）は全蛍光に比べ相対的に小さくなる。従って、一定程度静置時間を短縮しても分析結果への影響を無視できる。



- 一定濃度以上のトリチウムでは、全蛍光の中に占める化学ルミネッセンスの割合 ($a/(a+b)$) が小さいので、2時間程度の静置で化学ルミネッセンスaの割合は無視できるほど小さくなっている。



- 環境試料レベルの極低濃度トリチウムでは、全蛍光の中に占める化学ルミネッセンスの割合 ($c/(c+d)$) が大きく、化学ルミネッセンスcの割合は無視できない場合もありうる。

3. 静置時間短縮（2）

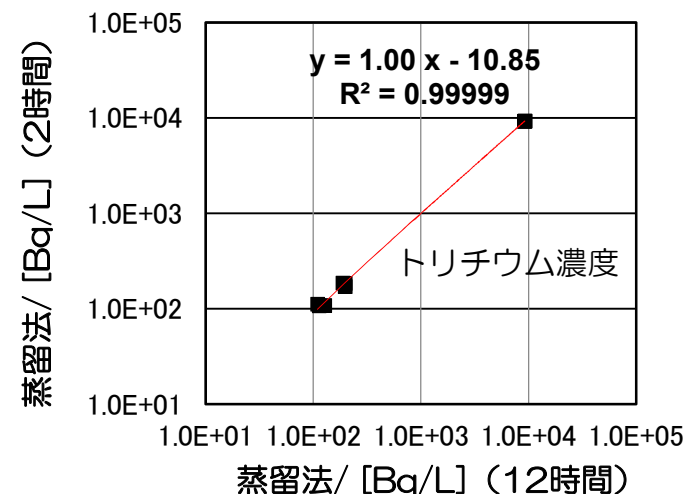
（2）サブドレン水実試料での比較結果

静置時間の違いによるトリチウム濃度[Bq/L]の比較

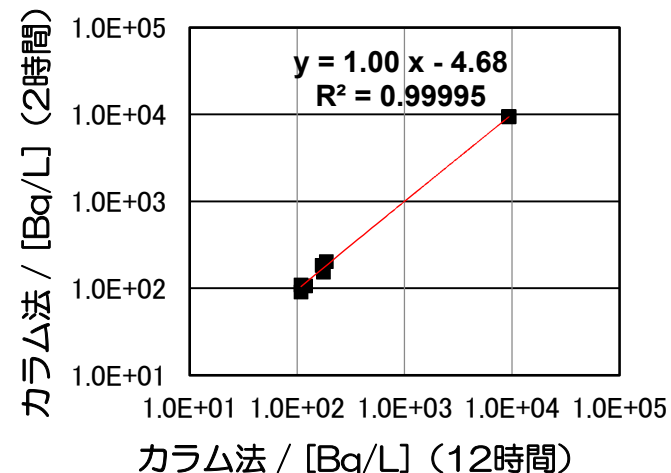
試料名	蒸留法		カラム法	
	12時間 静置	2時間 静置	12時間 静置	2時間 静置
1号機サブドレン	9.2E+03	9.2E+03	9.4E+03	9.4E+03
1号機サブドレン	9.2E+03	9.2E+03	9.3E+03	9.4E+03
1号機サブドレン	9.1E+03	9.2E+03	9.3E+03	9.4E+03
2号機サブドレン	1.1E+02	1.1E+02	1.1E+02	1.1E+02
2号機サブドレン	1.3E+02	1.1E+02	1.2E+02	1.1E+02
2号機サブドレン	1.1E+02	1.1E+02	1.1E+02	9.1E+01
4号機サブドレン	2.0E+02	1.7E+02	1.8E+02	1.5E+02
4号機サブドレン	1.9E+02	1.9E+02	1.9E+02	2.0E+02
4号機サブドレン	2.0E+02	1.8E+02	1.7E+02	1.8E+02

- 第一段階として適用を考えているサブドレン水のトリチウム濃度範囲（約100Bq/L以上）であれば、**12時間静置**と**2時間静置**とで同等の測定結果となることを確認した。
→今回は100Bq/L以上の試料に本法を適用するが、今後、どの程度の濃度まで適用可能か、データ拡充を進める。

静置時間による比較（蒸留法）



静置時間による比較（カラム法）



3. 静置時間短縮 (3)

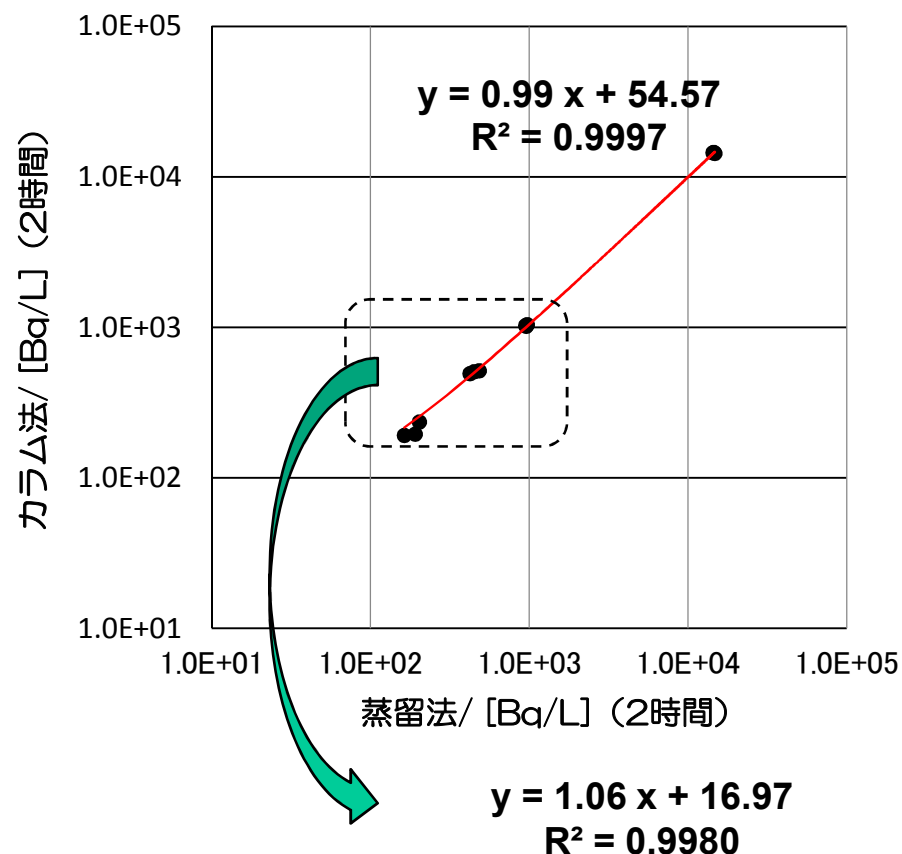
(3) サブドレン水実試料ヘトリチウム標準溶液を添加した比較結果

2時間静置によるトリチウム濃度[Bq/L]の比較

試料名	蒸留法 [Bq/L]	カラム法 [Bq/L]
1号機サブドレン 添加量：7.1E+03[Bq/L] 調整値：1.5E+04[Bq/L]	1.4E+04	1.5E+04
	1.5E+04	1.5E+04
	1.5E+04	1.4E+04
4号機サブドレン 添加量：9.4E+02[Bq/L] 調整値：1.0E+03[Bq/L]	9.6E+02	1.0E+03
	9.5E+02	1.0E+03
	9.7E+02	1.0E+03
2号機サブドレン 添加量：4.2E+02[Bq/L] 調整値：5.1E+02[Bq/L]	4.8E+02	5.2E+02
	4.5E+02	5.1E+02
	4.2E+02	4.9E+02
3号機サブドレン 添加量：2.1E+02[Bq/L] 調整値：2.1E+02[Bq/L]	2.0E+02	2.4E+02
	1.9E+02	2.0E+02
	1.6E+02	1.9E+02

検出限界濃度[Bq/L]：5.7E+01

2時間静置による比較 (蒸留法・カラム法)



3. 静置時間短縮（4）

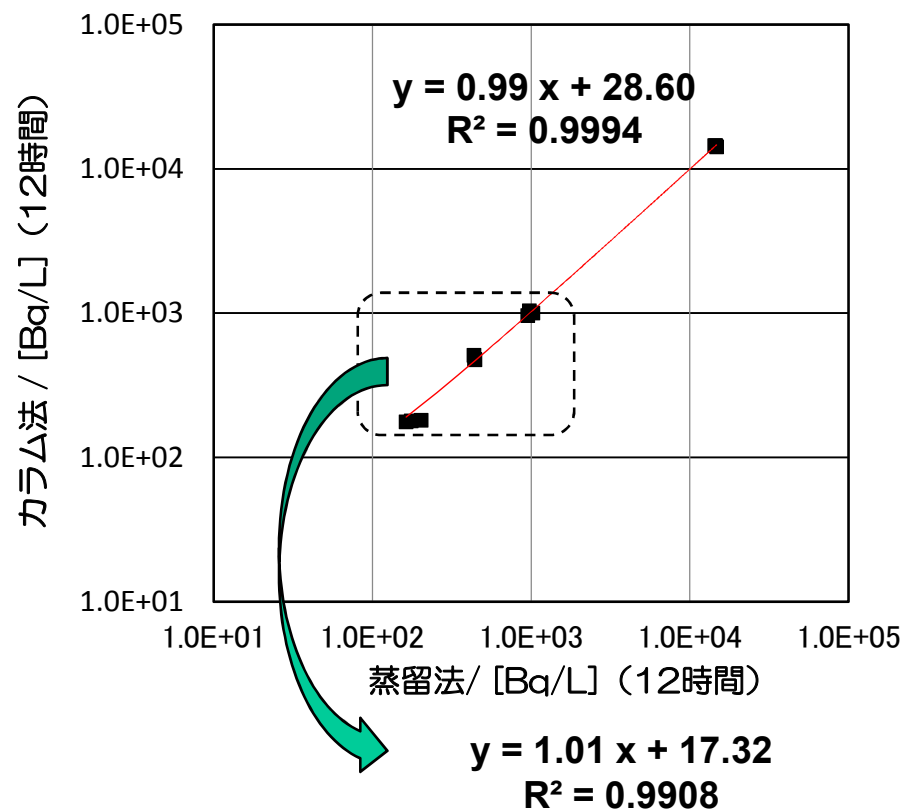
（4）サブドレン水実試料ヘトリチウム標準溶液を添加した比較結果

1 2時間静置によるトリチウム濃度[Bq/L]の比較

試料名	蒸留法 [Bq/L]	カラム法 [Bq/L]
1号機サブドレン 添加量：7.1E+03[Bq/L] 調整値：1.5E+04[Bq/L]	1.4E+04	1.5E+04
	1.5E+04	1.5E+04
	1.5E+04	1.4E+04
4号機サブドレン 添加量：9.4E+02[Bq/L] 調整値：1.0E+03[Bq/L]	9.5E+02	9.7E+02
	9.7E+02	1.0E+03
	1.0E+03	1.0E+03
2号機サブドレン 添加量：4.2E+02[Bq/L] 調整値：5.1E+02[Bq/L]	4.4E+02	4.8E+02
	4.4E+02	5.1E+02
	4.4E+02	4.8E+02
3号機サブドレン 添加量：2.1E+02[Bq/L] 調整値：2.1E+02[Bq/L]	1.6E+02	1.8E+02
	2.0E+02	1.8E+02
	1.8E+02	1.8E+02

検出限界濃度[Bq/L]：5.7E+01

1 2時間静置による比較（蒸留法・カラム法）



2時間静置，12時間静置ともに相関グラフの傾きは，ほぼ「1」であり，切片は運用範囲において無視し得る値である。静置時間は2時間に短縮可能と判断する。

4. まとめ

- トリチウム分析の前処理法としてカラム法を追加採用する
- シンチレータ添加後の静置時間を12時間から2時間とする



サブドレンの分析，およびサブドレン等浄化水の排水分析に適用可能であることが確認できたため，これらの分析の効率化を図る。今後，データの拡充を行い，適用範囲の拡大を進める。

(参考) 海外での検証結果

Table 7 Comparison of results of tritium content in environmental water samples by both methods.

Sample	ISO 9698 (蒸留法)		Eichrom column (カラム法)	
	Bq/L	Uncert. (不確かさ) Bq/L	Bq/L	Uncert. (不確かさ) Bq/L
Guardian				
Reunion	1.53	0.5	1.3	0.5
Bascharage	3.76	0.1	4.81	0.2
source Jeunesse-Esch	6.45	0.4	5.70	0.4
Born sale-a	6.69	0.3	5.26	0.3
Luxlait	2.63	0.1	3.23	0.2
Mertert	4.33	0.2	4.75	0.3
Quantulus				
NPP, 1T	67.1	5.2	63.8	5.1
NPP, 2T	19.4	4.6	24.5	4.8
r.Danube, Novo selo, BG	8.6	1.3	8.2	1.5
r.Danube, Novo selo, RUM	9.7	1.5	10.2	1.6
NPP, spec-cannal	229	12	226	13
r.Mousel, LUX	28.1	1.4	25.9	1.3
NPP-depository-contrle borehole948	31.6	1.6	31.3	1.6
Silistra, r.Danube - middle	2.5	0.1	2.7	0.1

参考文献

Z Tosheva et al., LSC 2005, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry 395-400(2006).

(参考) ダイゴ人工海水SP

製品名：ダイゴ人工海水SP

化学名又は一般名：人工海水

成分	含有量 (組成36g/1L 当たり)
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.0008mg
NaCl	20747mg
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9474mg
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1326mg
Na_2SO_4	3505mg
KCl	597mg
NaHCO_3	171mg
KBr	85mg
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	34mg
SrCl_2	12mg
NaF	3mg
LiCl	1mg
KI	0.07mg
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.0002mg
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.008mg
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.005mg
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.0002mg
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.02mg