

解 説

高感度熱量計による微量トリチウムの絶対測定

松山 政夫

(受取日：2010年6月7日, 受理日：2010年7月15日)

Absolute Determination of Tritium Amount by Highly Sensitive Calorimeter

Masao Matsuyama

(Received June 7, 2010; Accepted July 15, 2010)

From viewpoint of establishment of a standard system to determine the absolute amount and/or concentration of high-level tritium which is used as fuel of a future fusion reactor and one of radioactive materials, the applicability of a specially designed twin type conduction calorimeter has been examined at the tritium handling facility in Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama. Two examples of the examinations were shown: one is the measurement of a given amount of tritium stored in ZrNi alloy powder, and the other is the measurement of tritiated water. Both examinations gave enough results as a standard device. It was seen, therefore, that the present calorimeter has high potential for measurements of the absolute amount of tritium. Furthermore, an example that the present calorimeter was applied to nondestructive measurement of the amount of tritium in a glass ampoule was described.

Keywords: tritium, calorimeter, absolute measurement, non-destructive measurement, fusion reactor

1. はじめに

トリチウム (T) は三重水素といわれるものであり、水素の放射性同位体である。トリチウムの基本的性質については後ほど示すが、トリチウムは低エネルギーの β^- 線を放出する核種であり、種々の標識化合物も合成されている。微量でもその検出が可能という特長を活かし、理学、医学、薬学、工学及び農学などの広範な分野においてこれまで主にトレーサーとして利用されてきた。一方、最近では将来のエネルギー問題を解決するための切り札となる核融合エネルギー創出のための燃料資源として注目を浴びている。

化石燃料資源の大量消費に伴う資源枯渇問題や地球環境問題が産業活動の発展とともに表面化し、昭和48年及び53

年に起こった第一次、第二次オイルショック以来、将来のエネルギー問題への対応が要求された。特に、近年、地球規模での温暖化を初めとして砂漠化や酸性雨という問題が顕在化しつつある状況の中で地球環境問題への対応が喫緊の国際的課題となっている。化石燃料資源の少ない我が国は原油資源のほぼ100%を諸外国に依存しており、このようなエネルギー供給・消費体制から地球環境に適合した持続可能なエネルギー社会を構築するために、短期政策としては太陽エネルギーや風力エネルギー等の再生可能エネルギーシステムの整備・普及、長期政策としては新しいエネルギー源の研究開発が急務となっている。

先に述べたように、石油代替エネルギーの1つとして、水素同位体である重水素 (D) やトリチウムをエネルギー

源とする核融合エネルギーが有望視されている。燃料となる重水素は海水中に重水として0.016 %含まれており、膨大な量の利用が可能である。他方、トリチウムは自然界に10原子/cm³程度しか存在せず、燃料として使用するには無理がある。但し、海水中や鉱物として存在するリチウムと中性子との核反応によって生産可能である。なお、水素同位体を燃料とする核融合反応には以下のような反応がある。

- (1) $D + T \longrightarrow {}^4\text{He} + n + 17.6 \text{ MeV}$
- (2) $D + D \longrightarrow T + p + 4.03 \text{ MeV}$
- (3) $D + D \longrightarrow {}^3\text{He} + n + 3.27 \text{ MeV}$
- (4) $D + {}^3\text{He} \longrightarrow {}^4\text{He} + p + 18.3 \text{ MeV}$

ここでnは中性子、pは陽子を表す。何れの反応も非常に大きなエネルギーを放出するが、低温で最も反応断面積が大きいのは(1)の核融合反応である。

(1)の反応で発生するエネルギーを石油エネルギーと比較すると、石油タンクローリー1台分(8000 kg)から得られるエネルギーは上記反応の燃料1 gに相当する。即ち、重量のみで比較すると 8×10^6 倍の相違であり、核融合反応では膨大なエネルギーが得られる事になる。但し、この反応を効率的に進めるためには燃料粒子を約1億度程度まで加熱することが必要である。

既存の原子力発電所から供給されているのと同程度の電気エネルギーを核融合炉で得るためには数キログラムオーダーの重水素とトリチウムを安全かつ正確に操作しなければならない。特に、トリチウムは放射性同位体であるために、厳格な法的規制を受け、その取り扱いや管理には細心の注意が要求される。核融合炉におけるトリチウム循環システムでの濃度や流量制御及び計量管理の基本はその測定技術に依存する。トリチウムの測定法としては既に種々の装置が開発されて実用に供されている。但し、何れの測定法も相対測定であり、トリチウム量を正確に決定するためには絶対測定が可能な基準装置が必要である。

トリチウムの絶対測定法としては、容量法、重量法及び熱量測定法が挙げられるが、前2者はトリチウムの濃度や組成が既知の場合にのみ適用できる方法である。我国における熱量計による測定例は由良²⁾や源河³⁾によるトリチウム水の測定に適用した報告例があるのみである。この様にトリチウム測定に対する熱量計の適用例は数少なく、トリチウムの絶対測定システムの構築という観点より、これまで筆者が熱量計の適用性を検討してきた結果などを紹介する。

2. トリチウムの性質

トリチウムは、先に述べたように、水素の放射性同位体である。1939年にAlvarez及びCornogによってトリチウム

Table 1 Summary of physical properties of tritium.

Physical Properties	Values
Decay Scheme	${}^3\text{H} \longrightarrow {}^3\text{He} + \beta^- + \bar{\nu}$
Mass of ${}^3\text{H}$	3.01604927
Maximum Energy of β -rays	18.59 keV
Average Energy of β -rays	5.70 keV
Mode Energy of β -rays	2.50 keV
Total Energy of β -rays	33.8 mW/Ci
Half-life	12.32 y (4500 d)
Decay Constant	$1.783 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$
Specific Activity	2.146 PBq/mol
Maximum Range of β -rays	ca. 6 μm in water
Recoil Energy of ${}^3\text{He}$	3.4 eV
Ionization Energy of ${}^3\text{H}$	15.5 eV

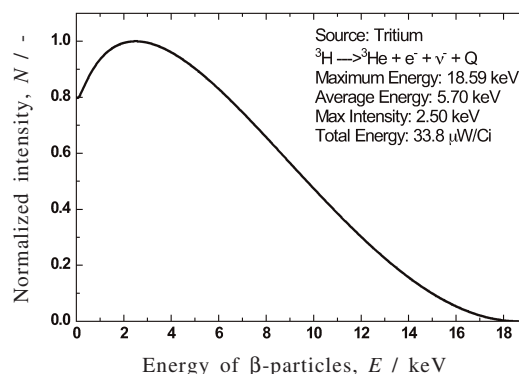


Fig.1 Energy spectrum of β -rays emitted from tritium nuclei.

ムの放射能が確認されて以来、¹⁾ 今日まで70年余りの間に、トリチウムの物理的性質や化学的性質が詳細に調べられてきた。**Table 1**にトリチウムの基本的な物理的性質を示す。表に示すように、トリチウムは β^- 崩壊して ${}^3\text{He}$ を生成する。この際の β^- 線の最大エネルギーは18.6 keVと非常に小さく、水中での最大飛程は約6 μm である。即ち、家庭用のアルミ箔程度で完全に β^- 線を阻止できる。即ち、物質中での透過能は極めて弱い。このことは、高エネルギー β^- 線や γ 線などを放出する他の放射性核種の測定とは異なり、トリチウムの検出・測定が容易ではない事を意味する。逆に、熱量計で測定する際にはトリチウムの崩壊に伴う放出エネルギーを容易に測定セル内に閉じ込める事が可能となり、

好都合な条件となる。表中のトリチウムの質量は原子質量単位で表されている。

トリチウムから放出される β^- 線は、崩壊時の放出エネルギーを β^- 線と中性微子（ニュートリノ）との間で分配されるためにFig.1に示すような連続スペクトルを形成する。なお、最頻度 β^- 線のエネルギーは2.5 keVである。このエネルギースペクトルから計算される β^- 線の全エネルギーは33.8 μ W/Ci (1Ci = 37 GBq)と極めて小さく、数mCi程度のトリチウムを熱量計で測定するには、その高感度化及び安定性の向上が必須となる。

3. 富山大学水素同位体科学研究センターにおけるトリチウムの取り扱い

平成12年に設置された水素同位体科学研究センターは、昭和55年に10年の時限の省令施設として設置された「富山大学トリチウム科学センター」を前身とし、我が国の大学で唯一の高濃度トリチウム研究を専門とする施設として整備された。このとき以来、今日まで30年間に亘って核融合炉の実現に向けてのトリチウム研究を行ってきた。現在、文部科学省より許可を受けているトリチウムの使用量は、1日当たり8 TBq、1年当たり555 TBqである。

センターの設置に係わる大命題は「大量且つ高濃度トリチウムの安全取り扱い技術を確立」することであった。即ち、従来トリチウムをトレーサーとして利用していた頃の濃度は1 ppm以下のレベルであったが、核融合炉で燃料として使用する際には最高濃度として100 %までの取り扱いが必要となり、我が国ではこの様な高濃度トリチウムの扱いは未知の領域であったために、トリチウムの安全取り扱いに係わる各種の技術を早急に確立することが要求された。

トリチウム安全取り扱い技術としては、高濃度トリチウムに対する貯蔵、供給、精製、分離・濃縮及び回収などに係る基本的な技術に加えて、計測及び除染などの共通技術の研究開発が必要となる。基本的技術の研究開発にはトリチウムと材料との相互作用に関する基礎的知見が不可欠となり、各種材料に対するトリチウムの挙動が精力的に調べられている。一方、計測技術に関しては従来技術の改良および新規計測法の研究開発が行われており、測定値の定量化には基準装置との比較による測定装置の校正が必要となる。この様な要求に対しても絶対測定が可能な熱量計はトリチウム測定装置に最も適した基準装置となり得る可能性を秘めている。

4. 高感度熱量計

4.1 高感度熱量計の構造

トリチウム測定用として特別に設計・製作された高感度

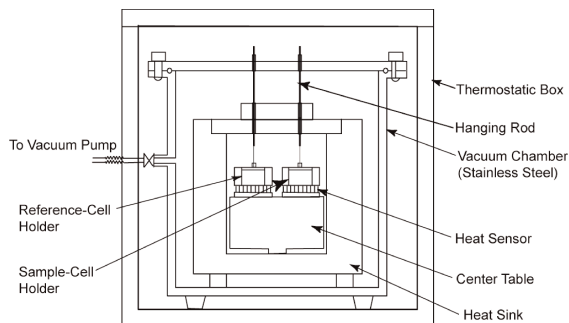


Fig.2 A Cross-sectional view of the highly sensitive calorimeter.

熱量計の断面図をFig.2に示す。本熱量計は双子型伝導熱量計であり、試料セルと参照セルの両方を熱量計内に設置して両者の温度差を測定する方式である。微少の温度変化を測定するためには、外部の温度変化による影響を可能な限り低減しなければならない。このため熱量計は、空気恒温槽内に高真空状態まで排気可能なステンレス製の真空容器を設置し、その中に熱量計本体を収納した二重の断熱構造で出来ている。なお、熱量計本体の内部も真空排気できるように上部の蓋の部分に穴がけられている。

試料セル及び参照セルは、ステンレス製真空容器内の真空を破ることなく上下移動ができるように、細い金属棒及び線で吊り下げられる構造となっている。また、この金属棒からの熱の流入による影響を最小限にするため、熱量計上部の蓋に取り付けた銅のブロックで金属棒を挟み込む構造となっている。

感熱体としては254対の感熱素子が直列に接続されたサーモモジュールがセルホルダーの直下に設置されており、本サーモモジュールの感度は52 mV K⁻¹である。両方のサーモモジュールで測定された温度差の出力は空気恒温槽内に収納された直流増幅器を通して所定の電圧まで増幅される。増幅器の分解能は0.1 μ Vであるので、理想的には 2×10^{-6} Kの温度差を測定できる事になる。また、熱量計の校正曲線を作成するために、セルホルダー外側の周囲にはヒーターとしてマンガニン線が巻かれている。本ヒーターの抵抗値は100.0 $\pm$ 0.1 Ω である。

4.2 固体試料用セルに対する校正曲線

本熱量計用セルとして、固体用及び液体用セルが製作されている。両者のセルの材質、構造及び重量は異なるので、それぞれのセルに対する校正曲線が作成されている。一例として、Fig.3にアルミニウム合金製の固体試料用セルに対する校正曲線を示す。校正曲線を作成するには、後で述べる熱量測定のための試験用固体試料をセルに封入して行

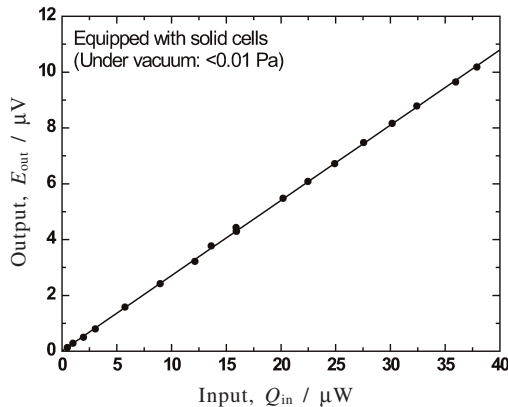


Fig.3 Calibration curve for solid sample measurements.

われた。また、固体試料用セルの詳細な寸法などは他の文献を参照していただきたい。⁴⁾ 図より明かなように、広い範囲で直線関係が得られ、その傾きは次式で表されることが知られた。

$$E_{out} = (0.269 \pm 0.003) \times Q_{in} + (0.014 \pm 0.060) \quad (1)$$

なお、 E_{out} は出力 [μV]、 Q_{in} は入力エネルギー [μW]を表す。(1)式より、本熱量計の熱量検出感度は $(0.269 \pm 0.003) \mu V/\mu W$ であることが分かった。式中の誤差を表す数値は包含係数=3を考慮した値である。

5. トリチウム測定

5.1 試験用固体試料の調製

熱量測定の試験用固体試料として、所定量のトリチウムを吸蔵したZrNi合金を用いた。本合金はトリチウムの吸蔵-供給用材料として当センターで開発された水素吸蔵合金である。合金中のトリチウム濃度を適当に調整することにより、常温ではほぼ全てのトリチウムガスを吸収でき、適当な温度まで加熱することにより必要とするトリチウムガスが放出されてくる。水素吸蔵合金はこの様な吸収-放出反応を繰り返し利用する事が可能な特性をもつ材料であり、水素エネルギーの有効利用に対する要の材料としても注目を浴びている。

試験用固体試料の調製は、まず、太さ8 mm ϕ の石英ガラス管に0.50 gのZrNi合金を充填し、これをFig.4に示すトリチウムガス供給用真空装置に接続して所定の活性化処理を施した後に、一定量のトリチウムガスに曝露した。全てのトリチウムガスが吸収されてから当該装置からの切り離しを行い、試験用のトリチウム封入アンプルとした(April 20, 2004)。また、参照用固体試料としては、同様の手順で活性化処理などを行った後に、トリチウムガスと同量の水

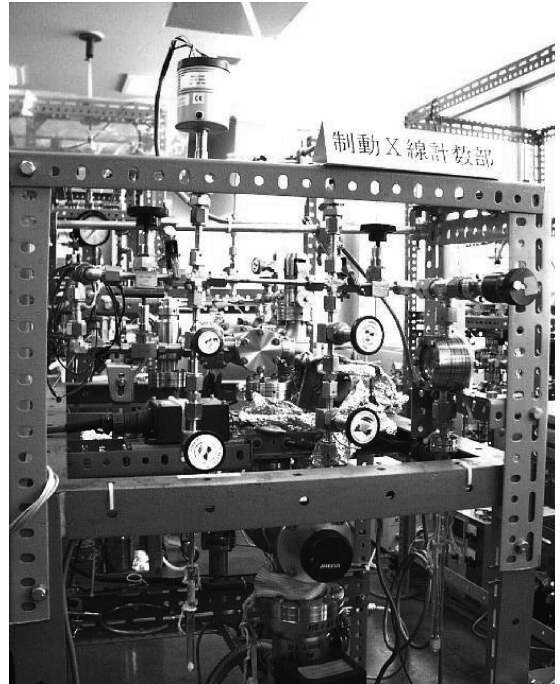


Fig.4 Photograph of a vacuum device for storage-supply of tritium gas.

素ガスを吸収させた石英製の水素封入アンプルを使用した。また、校正曲線を作成する際には、2個の水素封入アンプルを試料セル及び参照セルにそれぞれセットして測定した。

5.2 試料セルの装着及び測定手順

トリチウムの熱量測定の手順として、まず、トリチウム封入アンプル及び水素封入アンプルをアルミニウム合金製の試料及び参照セル内に流動パラフィンと共にに入れて密閉した。これに金属棒及び線を取り付けて熱量計内のセルホルダー上に乗せた。この際、セルとセルホルダーとの間の熱接触を改善するために、少量の流動パラフィンをセルホルダー内に滴下した。次いで、金属棒を銅ブロック及びステンレス製容器の蓋に固定し、ステンレス製容器内の真空排気を開始した。この後、真空度及び熱量計内の温度の安定化のために、約2週間程度真空排気を続けながら放置した。熱出力が安定したところで、試料及び参照セルを引き上げてセルホルダーから離し、再度1週間程度放置し、熱出力の変化を測定した。測定後、両方のセルをセルホルダー上まで下げて熱出力の変化を記録した。この様に両方のセルを複数回上下させて測定し、トリチウムの崩壊熱による熱出力を評価した。

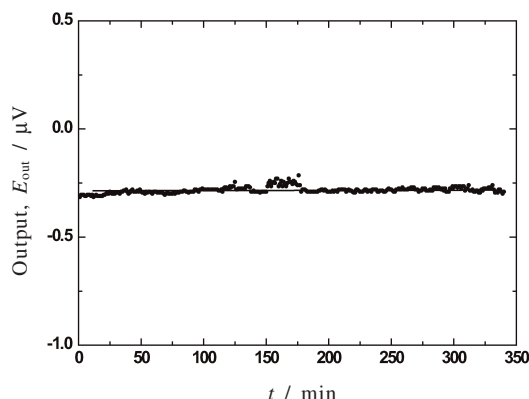


Fig.5 Change in the output with time. Both of the sample and reference cells were separated from each cell holder.

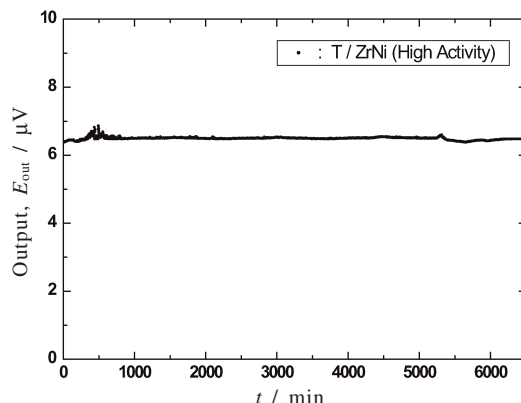


Fig.6 Change in the output with time. Both of the sample and reference cells were put on each cell holder.

5.3 固体試料の測定例

両方のセルがセルホルダーから離れている状態での熱出力変化の一例を**Fig.5**に示す。図より明らかなように、両方のセルホルダーでの温度等の不均一性による出力が観測され、その値は $E_{\text{out}} = -0.293 \pm 0.042 \mu\text{V}$ (包含係数=3)であった。従って、熱出力の観測値が $0.042 \mu\text{V}$ 以上あれば、トリチウム量を評価可能である事を示している。即ち、この熱出力値は $0.1 \mu\text{W}$ の熱量に相当し、これをトリチウム量に換算すると、測定下限が約 0.1 GBq となる。なお、本熱量計は通常の実験室に設置されているが、温度制御がされているような部屋におけば測定下限の更なる向上が期待できる。

一方、両方のセルがセルホルダー上に密着している場合には、**Fig.6**に示すような熱出力が観測され、その平均値は $E_{\text{out}} = 6.49 \pm 0.09 \mu\text{V}$ (包含係数=3) (April 29, 2007)であった。**Fig.5**の結果と合わせて、本トリチウム封入アンブル内のトリチウム量は、測定時点で 27.5 GBq であると見積もられた。この様な測定はトリチウム封入アンブルを製作して以来、定期的に測定を行い、トリチウム量の変化を追跡している。

トリチウムは先に示したように β^- 崩壊により時間と共に原子数が減少する。その際の崩壊定数は、**Table 1**に示したように、 $1.783 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ である。トリチウム封入アンブルを製作して以来5年間の測定結果をプロットしたのが**Fig.7**である。トリチウム量が指数関数的に減少していることが明確に分かる。現在のところ、トリチウムの半減期は約12.3年となっているが、^{5,7)} 今後も本測定を継続し、報告されている半減期の値を評価する予定である。

本熱量計は固体状態のトリチウムのみならず液体状トリ

チウムの測定にも適用できる。例えば、トリチウム水の濃度測定は、通常、液体シンチレーションカウンターを利用する。この測定装置の基準は米国・NBSより販売されている既知濃度の標準トリチウム水に頼っているのが実情である。この様な状況に鑑み、本熱量計によるトリチウム水の測定を試みた。トリチウム水を封入する液体用セルには熱伝導性を考慮し銅製の容器を採用した。但し、銅と水との反応を避けるために、銅表面は緻密な金メッキを施した。液体用セルに対する校正曲線を作成し、予め液体シンチレーションカウンターで濃度測定がなされた $46.0 \pm 0.5 \text{ MBq cm}^{-3}$ のトリチウム水をセルに 20 cm^3 封入して熱測定を行った。その結果、トリチウム水の濃度は $45.2 \pm 2.0 \text{ MBq cm}^{-3}$ と求められ、両者は極めて良く一致した。

6. 応用例

本熱量計は気体状態のトリチウムが封入されているような試料も測定可能である。トリチウムの利用例として、トリチウムと蛍光体とを共存させることにより、太陽光に当てなくても24時間光り続けるものを作ることができる。例えば、過酷な条件下で使用される腕時計の文字盤がある。現在、外国製の腕時計でこの種のものが販売されているようである。

数年前、アクセサリ用としてネット販売されていたトリチウムガス入りガラスアンブルのトリチウム量の分析依頼を外部から受けた事がある。以下に概要のみを紹介する。当該のガラスアンブルの内面には蛍光材が塗布されており、種々の発光色が出るように蛍光材に工夫がなされている。問題はガラスアンブル内のトリチウム量がどの程度なのかという事であった。最初に述べたように、トリチウムは放

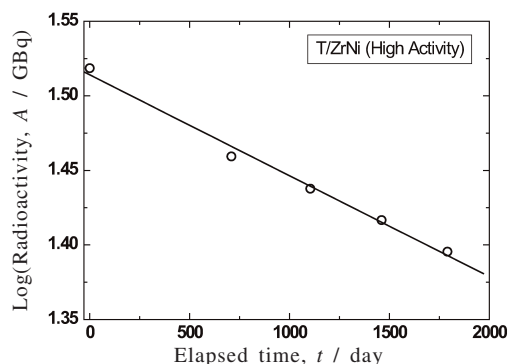


Fig.7 Change in the amount of tritium absorbed in the ZrNi alloy powders with time. The tritium-absorbed powders were perfectly enclosed in a glass ampoule.

放射性物質であるため、所定量を超えるトリチウムを所持する場合には文部科学省の許可が必要となる。

この種の依頼分析に対応するためには、ガラスアンプル内に封入されている放射性物質の同定及びその絶対量の評価が必要となる。トリチウムは常温で気体であるため、ガラスアンプルを破壊せずに分析できれば理想である。ここで威力を発揮したのが研究用に使用していた高感度熱量計であった。依頼分析用のガラスアンプルを測定するためのセルを先ず製作し、専用の校正曲線を作成した。次いで、熱量測定を行ったところ、発熱物質が全てトリチウムであると仮定すると、法の規制値を遥かに超える事が判明した。ガラスアンプルによって封入量は幾らか異なっていたが、何れのガラスアンプルも規制値を超えていた。

ガラスアンプル内の放射性物質の同定には、筆者らが開発した新規のトリチウム計測法である β 線誘起X線計測法(BIXS)を適用した。⁸⁻¹⁰⁾ この方法は、 β^- 線と物質との相互作用によって β^- 線のエネルギーの一部がX線に転換され、外部に放出される現象を利用するものである。即ち、被検試料から放出されるX線を非破壊で測定し、エネルギースペクトルを解析する事により、放射性物質の種類や量を評価し得る。**Fig.8**にはガラスアンプルから放出されているX線を測定した一例を示す。スペクトル中には数本のシャープで強いピークが観測されたが、これらはガラスアンプル内に塗布されている蛍光材に由来する特性X線であることがピークエネルギーより判明した。また17 keV付近まで幅広いピークが出現しているが、これは β^- 線から転換された制動X線である。なお、18 keV以上の高エネルギー側にはピークは観測されなかった。これらのことにより、ガラスアンプル内に存在している放射性物質はトリチウムのみであり、熱量測定から推定されたトリチウム量に基づき、当

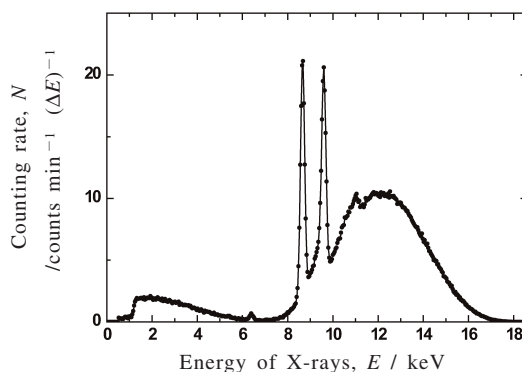


Fig.8 An example of the X-ray spectra observed for tritium-loaded glass ampoules.

該の被検試料は法的レベルを超えるものであると結論された。

7. おわりに

放射性物質であるトリチウムの濃度や量を絶対測定する際の標準装置候補として、特別設計の高感度の双子型伝導熱量計の適用性を5年に亘って検討してきた。本熱量計の性能試験を含めた適用性を評価するために、2種類の試験試料を用いて評価した。1つは固体試験試料として所定量のトリチウムを吸蔵したZrNi合金粉末、二つ目は液体試験試料としてトリチウム水を用いた。何れの試料でも得られたトリチウム量の測定結果は十分に満足できる結果であり、本熱量計がトリチウムの絶対測定に対する標準装置になり得ることが知られた。なお、本熱量計の性能は設置条件等を整備する事によって更なる向上が期待できる。

謝 辞

熱量計によるトリチウム測定に関する研究は文部科学省科学研究費補助金・基盤研究(A)の支援を受けた。また、高感度熱量計の設計・製作においては(株)東京理工の萩原清市博士の多大な御協力・御支援を受けた。ここに謝意を表す。

文 献

- 1) L. W. Alvarez and R. Cornog, *Phys. Rev.* **56** (1939) 613.
- 2) 由良 浩, 木村美和子, *応用物理* **33** (1964) 342.
- 3) 源河次雄, 小林勝利, 竹内紀男, 石川 勇, 保泉 澄, *RADIOISOTOPES* **37** (1988) 155.
- 4) 松山政夫, 富山大学水素同位体科学研究センター研究

報告 25 (2005) 71.

- 5) J. F. Eichelberger, G. R. Grove, and L. V. Jones, USAEC Report MLM-1176, Mound Laboratory (1963).
- 6) K. C. Jordan, B. C. Blanke, and W. A. Dudley, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29** (1967) 2129.
- 7) C.R. Rudy and K.C. Jordan, Progress Report MLM-2458, US DOE, Mound Lab., 1977, pp. 2-10.
- 8) M. Matsuyama, K. Watanabe, and T. Yamazaki, *Fusion Technol.* **28** (1995) 1045-1049.
- 9) M. Matsuyama, K. Watanabe, and K. Hasegawa, *Fusion Engineering and Design* **39/40** (1998) 929-936.
- 10) M. Matsuyama, Y. Torikai, M. Hara, and K. Watanabe, *Nuclear Fusion* **47** (2007) S464-S468.

要 旨

将来のエネルギー源の有力候補である核融合炉の燃料であるトリチウムの濃度や量を絶対測定する際の標準装置候

補として、特別設計の高感度の双子型伝導熱量計の適用性を検討した。本熱量計の性能試験のために用いた試験試料は所定量のトリチウムを吸蔵したZrNi合金粉末及びトリチウム水である。何れの試料でも得られたトリチウム量の測定結果は十分に満足できる結果であり、本熱量計がトリチウムの絶対測定に対する標準装置になり得ることが知られた。更に、本熱量計を用いて蛍光材を内部に塗布したガラスアンブル中に封入されたトリチウム量を非破壊に測定した一例を紹介した。



松山 政夫 Matsuyama Masao
富山大学水素同位体科学研究センター,
Hydrogen Isotope Research Center,
University of Toyama, E-mail: masao@
ctg.u-toyama.ac.jp
研究テーマ：高濃度トリチウム計測技術
の研究開発
趣味：囲碁