

ダークマターの懇談会2020 online
(darkONline2020)2020.9.8

環境トリチウムの振る舞い、 定量評価、除去方法

- 環境トリチウムの分類
- トリチウムの分析法
- トリチウムの除去に関して(HT, HTO)
- 実験設備におけるトリチウムの振る舞い
に関して

柿内秀樹

(公財) 環境科学技術研究所
環境影響研究部

トリチウム(^3H , T)とは

水素の放射性同位体(半減期12.3年)

■天然のトリチウム

宇宙線との相互作用により生成

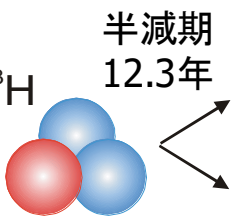
■人為起源のトリチウム

トリチウムの環境中挙動

(1)地球規模での挙動

(2)局所的に放出された場合の挙動

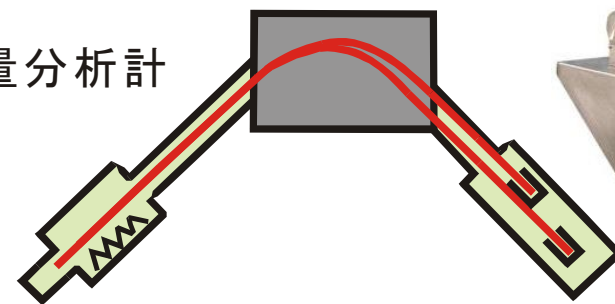
環境³Hの計測



陽子

中性子

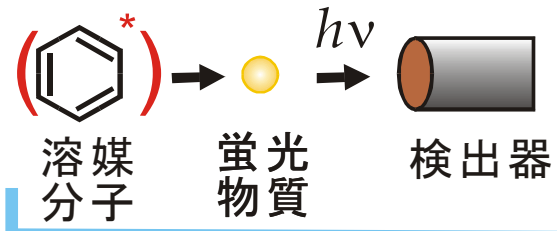
質量分析計



検出下限に
物理的な制約はない

Noblesse HR Chronos
Nu Instruments

β線



液体シンチレーション
カウンティング
(LSC)

Quantulus 1220
PerkinElmer



LB7 Hitachi



環境³Hの試料分類と測定法

大気水蒸気(HTO)
分子状水素 (HT)
炭化水素 (CH₃T)

降水、水道水、河川水、
海水

有機物 (FWT)

有機物 (OBT)

土壤水分

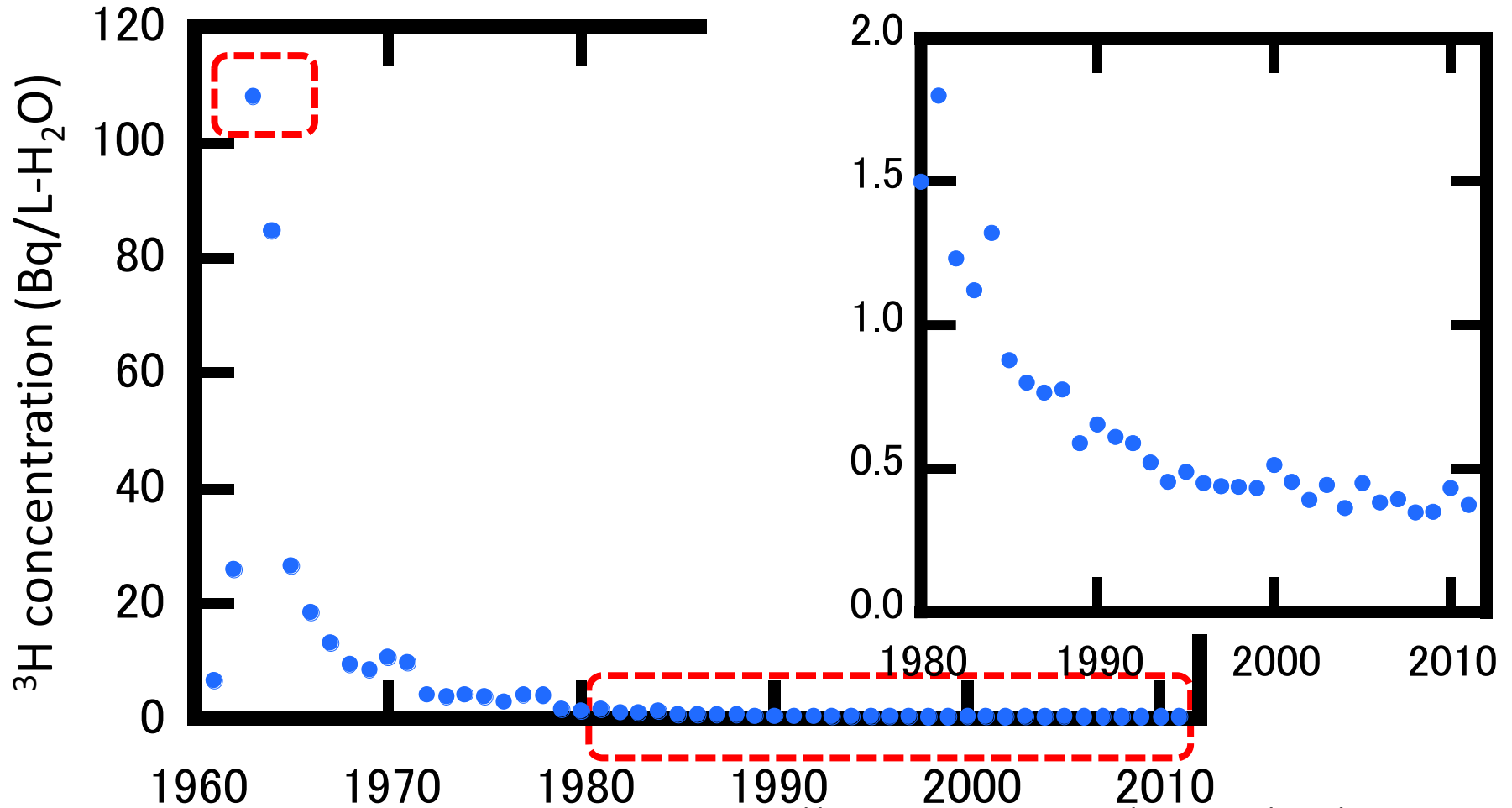
水試料

LSCによる
³H測定

乾燥試料

質量分析法に
よる³H由来の
³He測定

^3H concentration in rain at Tokyo and Chiba, Japan*

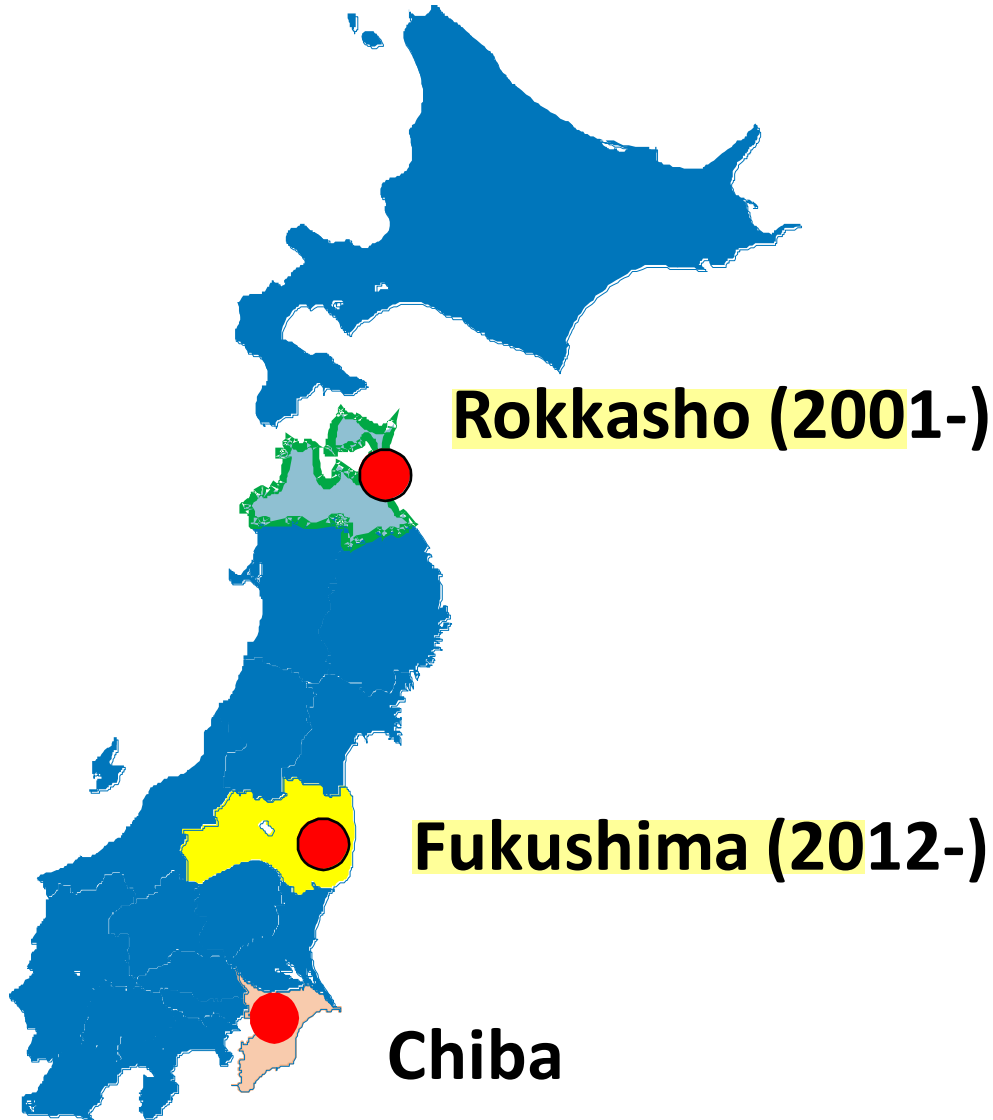


* http://www.nirs.go.jp:8080/anzendb/PHP/HTO_rain.php

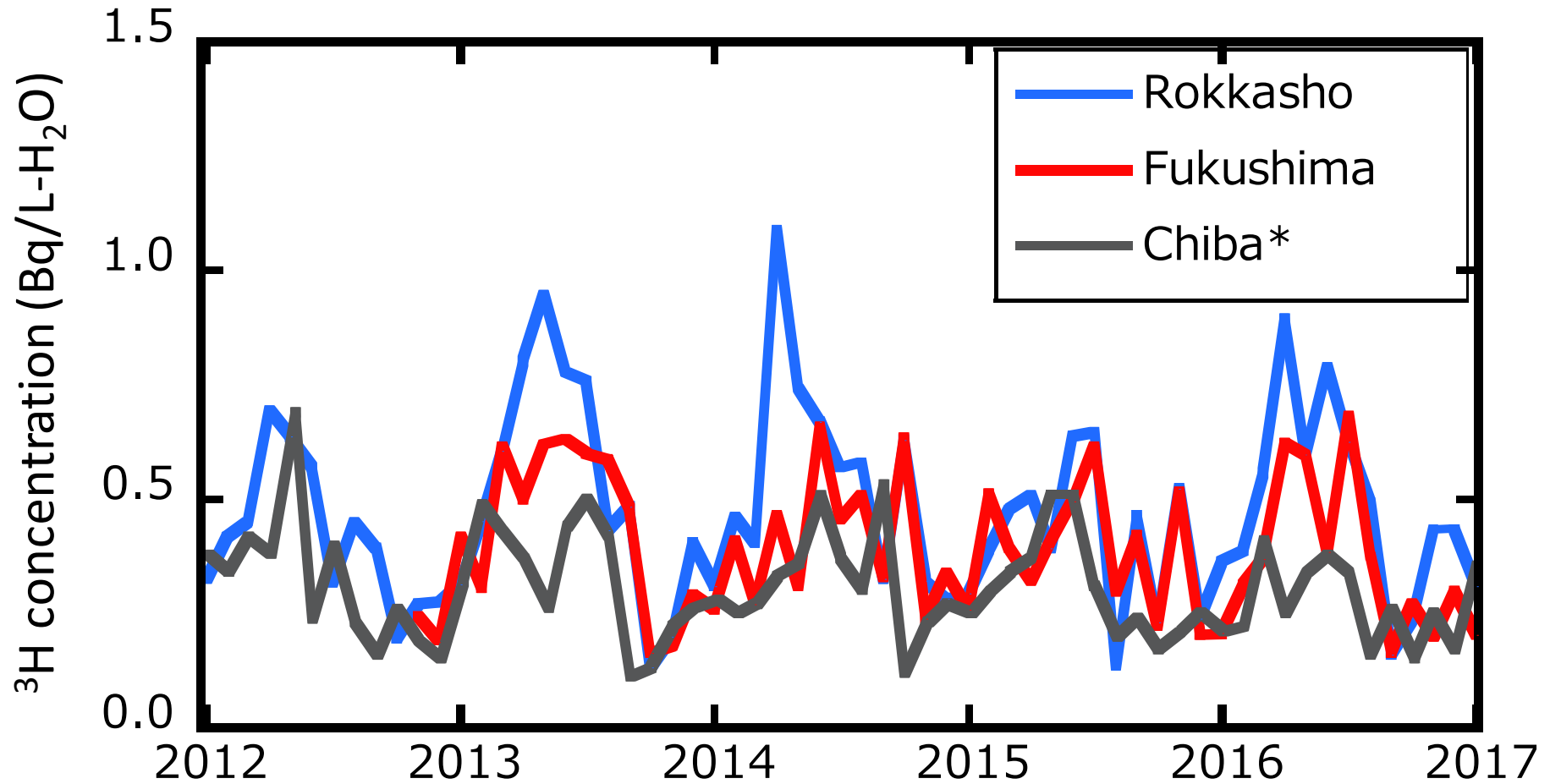
Atmospheric tritium levels peaked in early 1960s (over 100 Bq/L in rain).

About 0.4 Bq/L as “background level” in recent rain in Japan.

Sampling points ■ of precipitation for tritium analysis



^3H concentration in precipitation

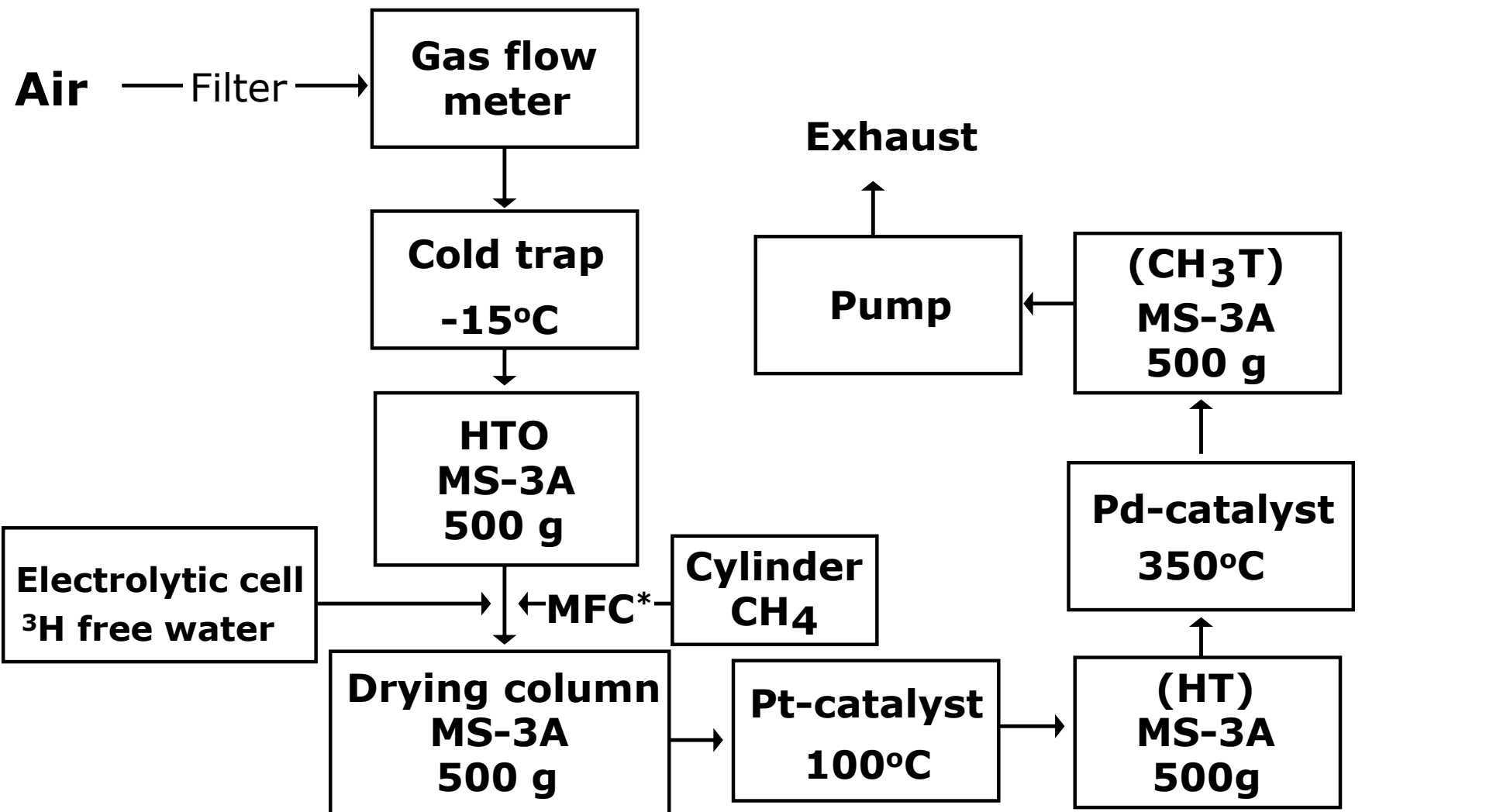


*<http://search.kankyo-hoshano.go.jp/servlet/search.top>

大気中トリチウムの化学形

- 水・水蒸気 (HTO)
- 分子状水素 (HT)
- 炭化水素 (CH_3T)

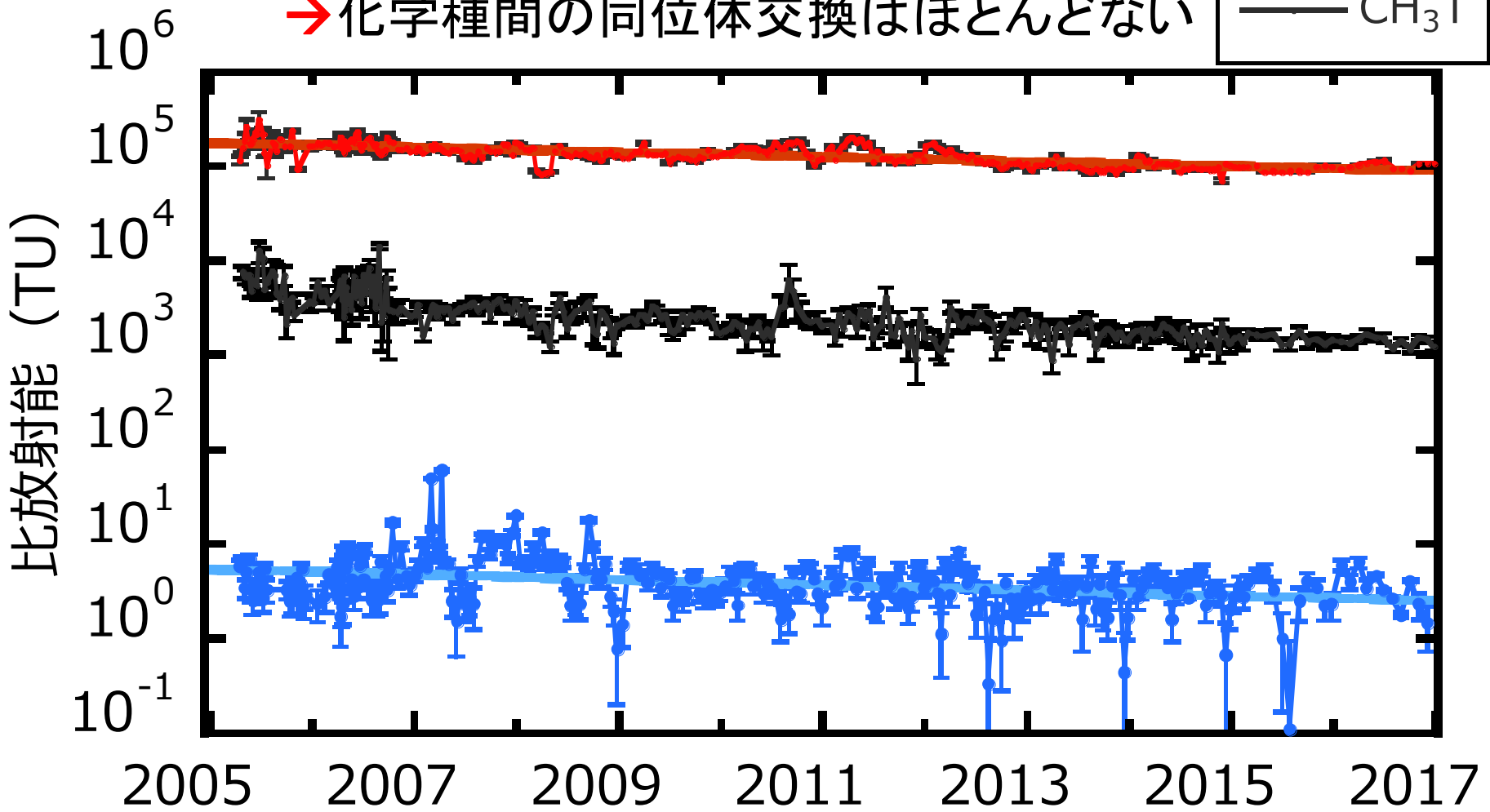
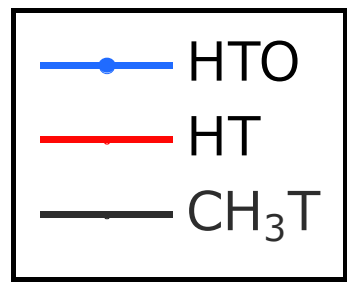
Block diagram of conventional system for various chemical forms of ^3H in the air.



MFC* : Mass flow controller

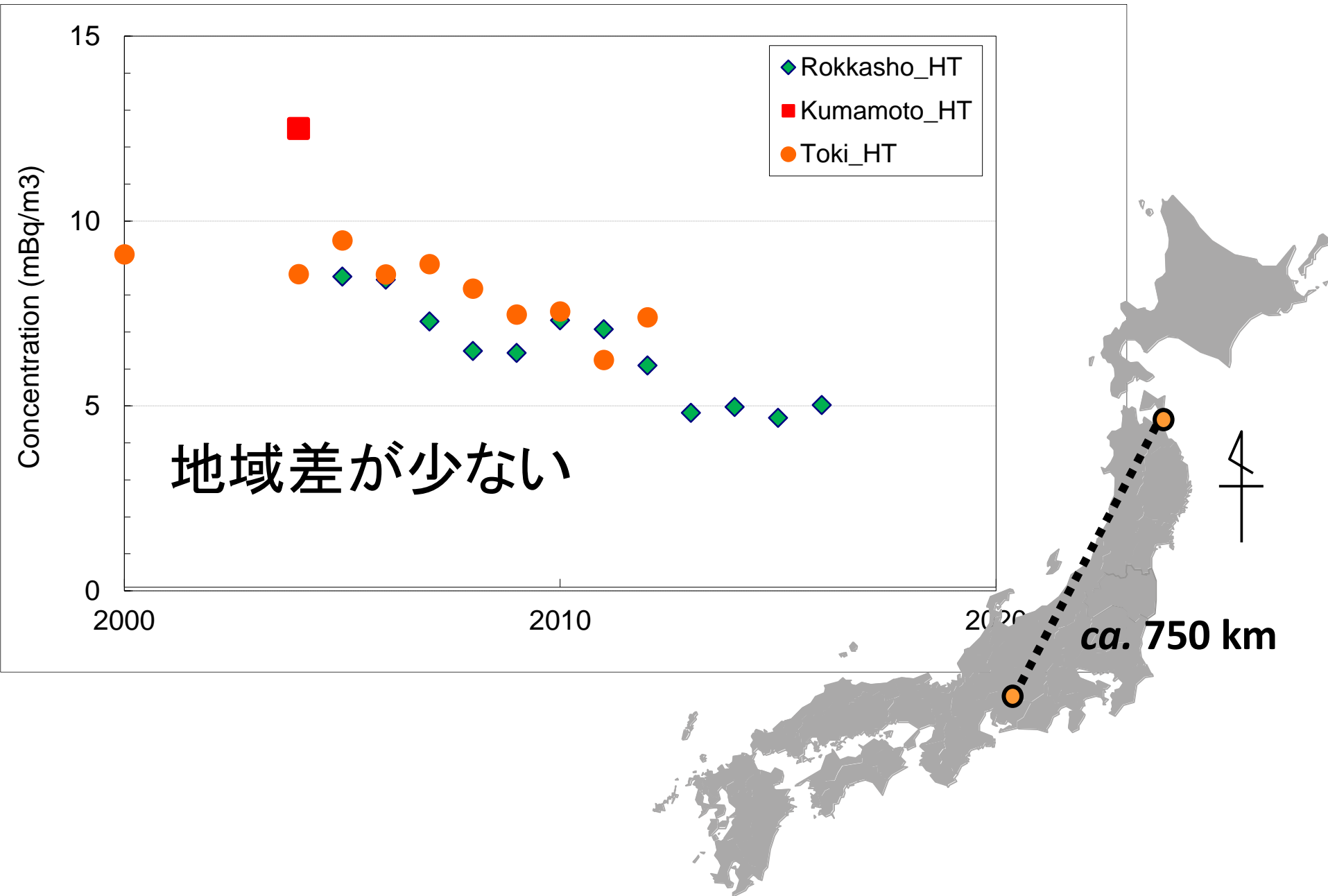
大気中³Hの比放射能

比放射能(T/H)は $\text{HTO} < \text{CH}_3\text{T} < \text{HT}$
→ 化学種間の同位体交換はほとんどない



$\text{ITU} = 1 \times 10^{-18} (\text{T}/\text{H})$

大気中HT



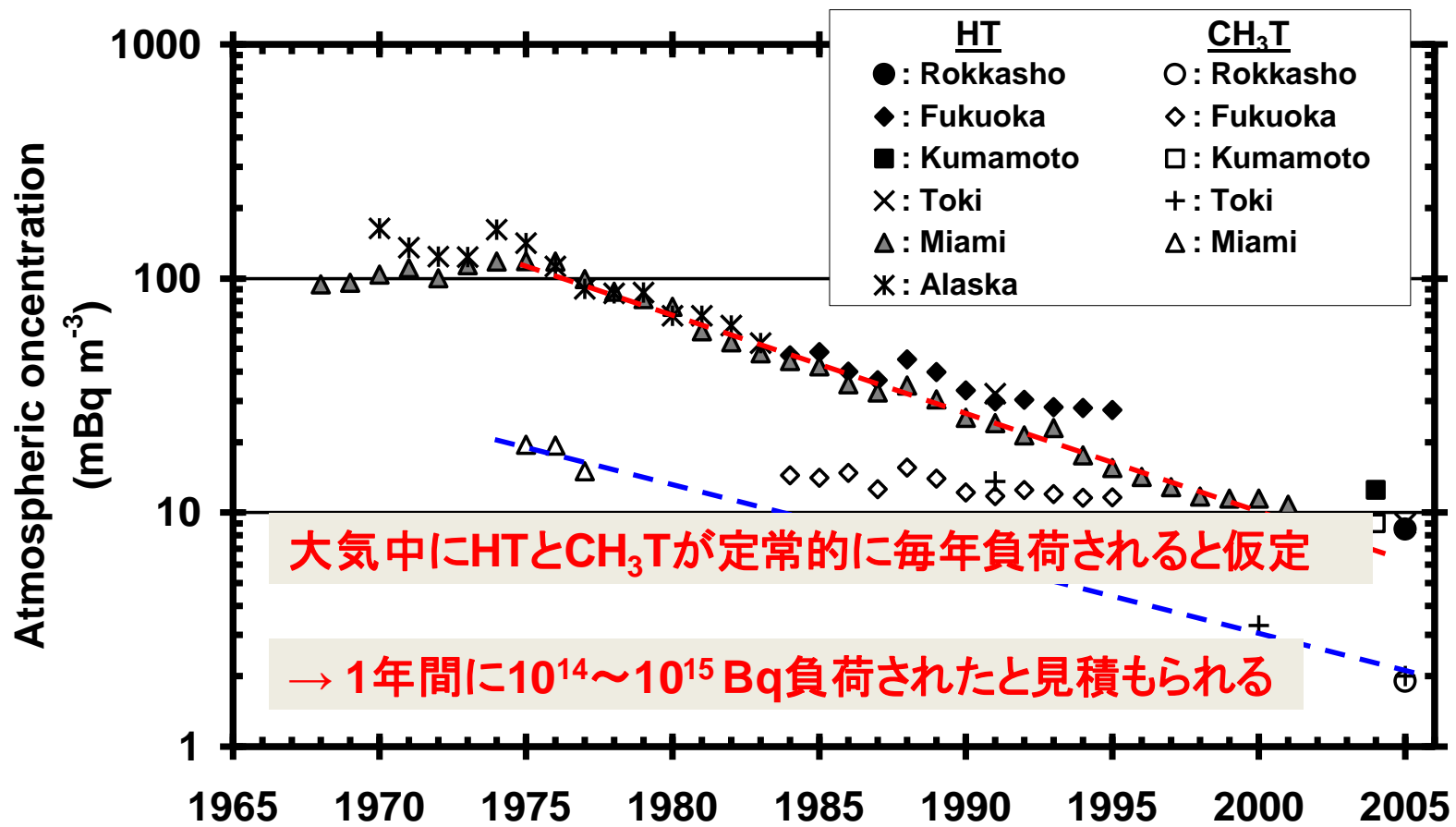
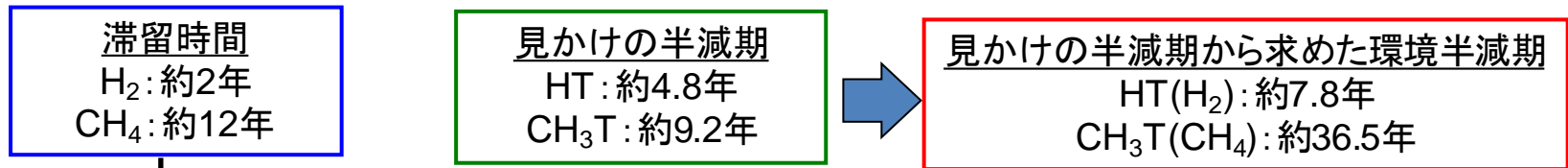
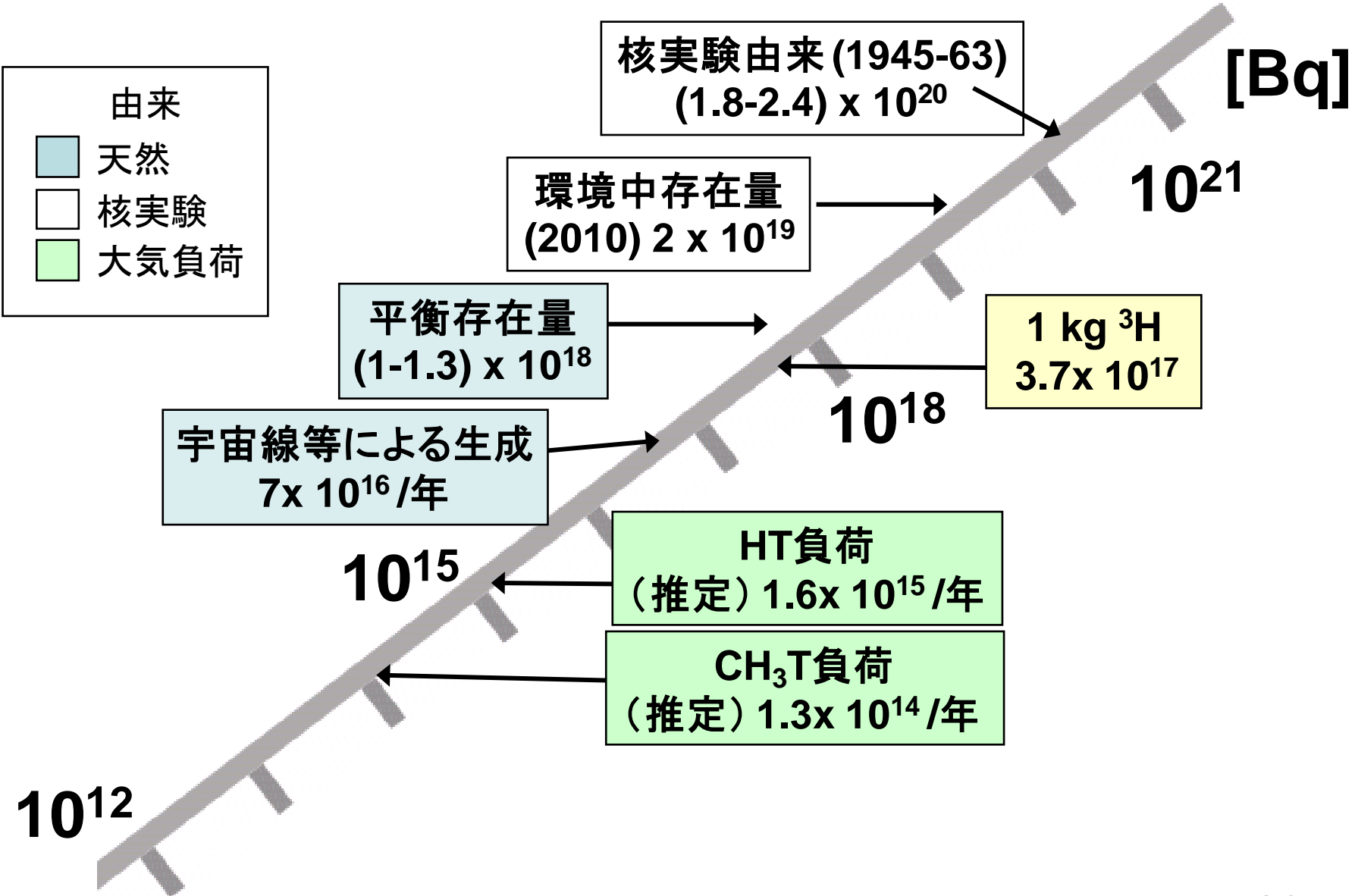


図 化学形態別大気中³H濃度のまとめ

環境中³Hインベントリー

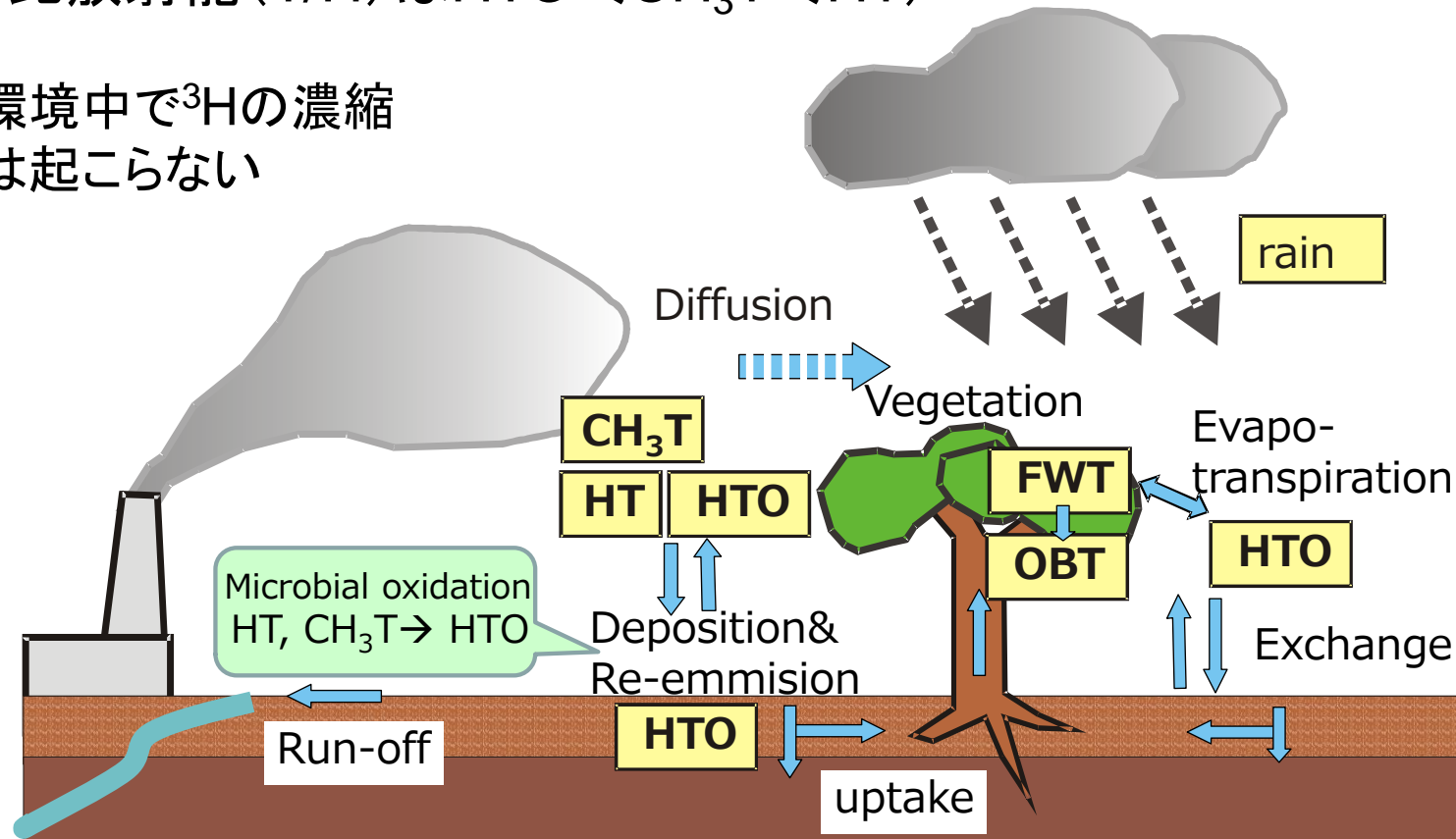


Observation of Excess Electronic Recoil Events in XENON1T arXiv:2006.09721をもとに

・HT, HTOを仮定しているが、他に考えられる化合物はあるか？

→ CH_3T (大気濃度は $\text{CH}_3\text{T} < \text{HTO} < \text{HT}$
比放射能 (T/H) は $\text{HTO} < \text{CH}_3\text{T} < \text{HT}$)

環境中で ^3H の濃縮
は起こらない



Key processes of ^3H in the terrestrial environment

・トリチウムの定量測定に関して
(HT, HTO)

→ 吸着剤に捕集後³Hの壊変
生成物³Heを測定
または酸化して水として回収、
精製後LSC測定



検出下限 (供試料 10 mL)
濃度 : 0.02 Bq L⁻¹
量 : 0.2 mBq (sample)⁻¹

検出下限に
物理的な制約はない

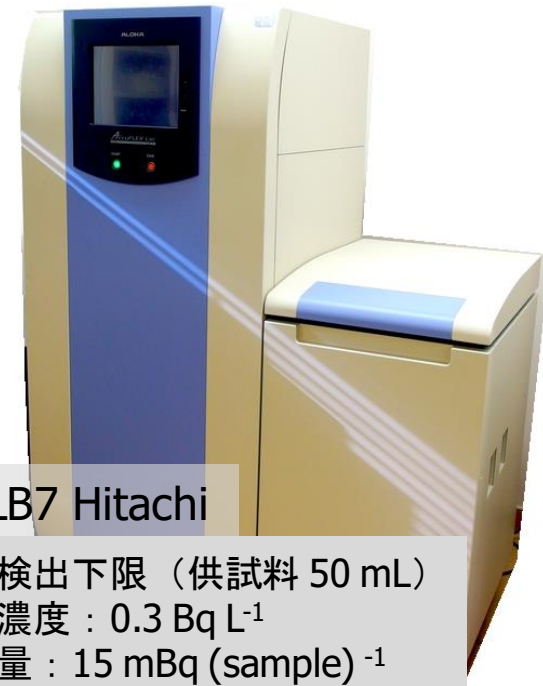
Noblesse HR Chronos
Nu Instruments

(LSC)



Quantulus 1220
PerkinElmer

検出下限 (供試料 10 mL)
濃度 : 0.6 Bq L⁻¹
量 : 6 mBq (sample)⁻¹



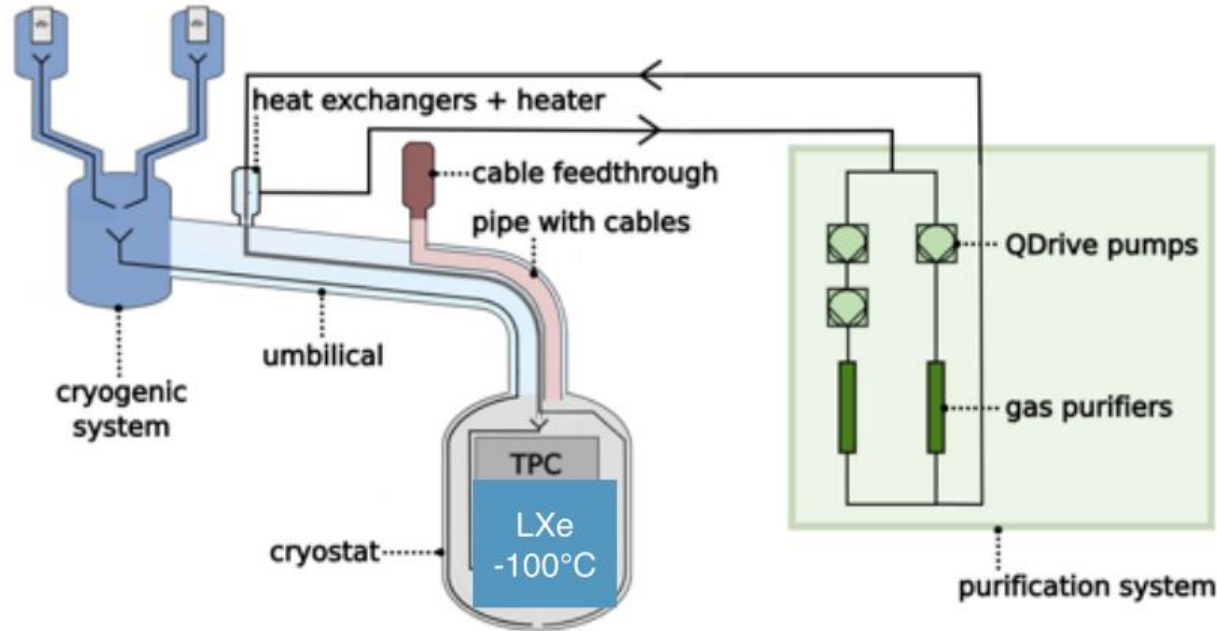
LB7 Hitachi

検出下限 (供試料 50 mL)
濃度 : 0.3 Bq L⁻¹
量 : 15 mBq (sample)⁻¹

・実験設備におけるトリチウムの振る舞いに関して



ガスラインシステム



Zr-V-Fe getter (400°C) with
Hydrogen Removal Unit
SAES PS4-MT50-R2

TRITIUM PERMEATION THROUGH 304 STAINLESS STEEL AT ULTRA-LOW PRESSURES

Andrew S. ZARCHY and Robert C. AXTMANN

Department of Chemical Engineering, Princeton University, Princeton, NJ 08540, USA

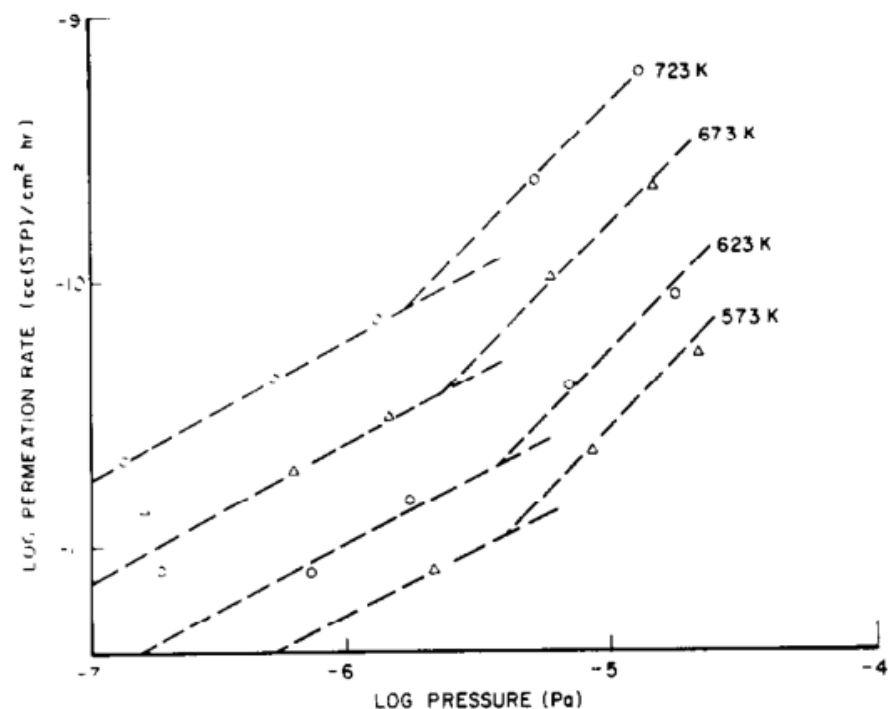


Fig. 3. Tritium permeation rate through 304 stainless steel as a function of gas driving pressure.

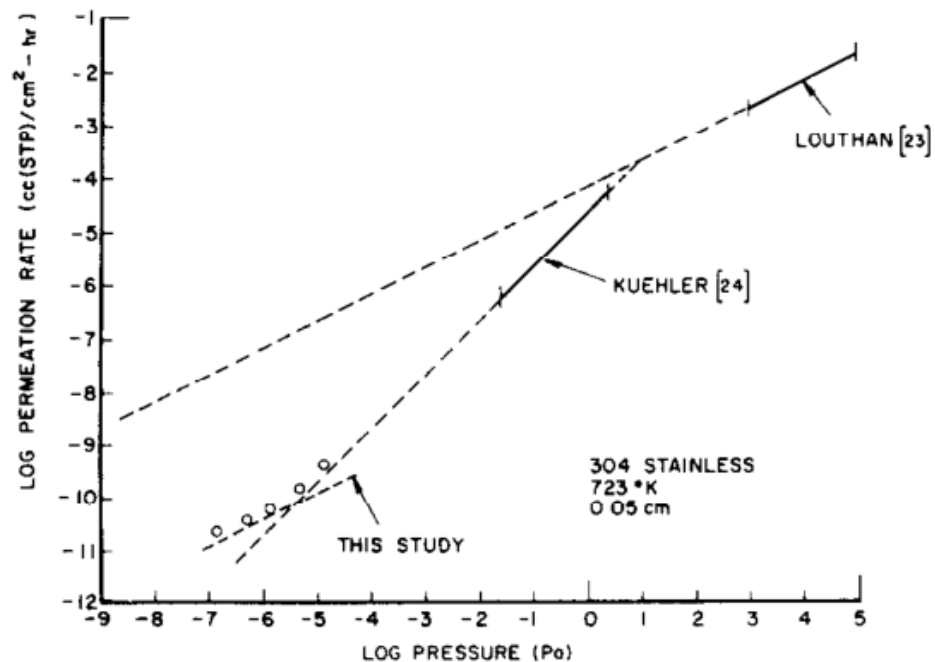


Fig. 4. Permeation rates of hydrogenic gases through 304 stainless steel as measured in three different studies. Results have been normalized for isotopic effects and differences in sample thicknesses.

論文

真空下における SS316 からのトリチウム放出挙動

直江昭吾・鳥養祐二・赤石憲也・R.-D Penzhorn・渡辺国昭・松山政夫

SS316表面に吸着した水分子と固体内から表面に拡散してきたトリチウム原子による同位体交換反応($T+H_2O \rightarrow H+HTO$)を介し、トリチウムがHTOとして放出される

Atmospheric abundance in materials

HTO:H₂O concentration* $5-10 \times 10^{-18}$ mol/mol
(assume same for HT)

Any T in xenon gas prior to filling would be removed.

What about T emanating from materials in equilibrium with removal?

Required (H₂O + H₂):Xe concentration to explain excess

60-120 ppb

H₂O

H₂O:Xe concentration constrained from light yield measurement

O(1) ppb

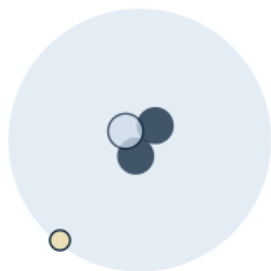
*IAEA/WMO, "Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database."
[https://nucleus.iaea.1723.org/wiser\(2015\)](https://nucleus.iaea.1723.org/wiser(2015)).

H₂

H₂:Xe concentration not constrained by any measurement.

O₂-equivalent concentration is **<ppb** from xenon purity measurement (e-lifetime)

H₂ would require equilibrium emanation rate ~100x higher than electronegative impurities.



Masaki Yamashita, ISEE, Nagoya

トリチウム源が大気HT由来の場合、水素/水蒸気として数 ppt存在すればよい？ (HT: 2×10^{-13} mol/mol)

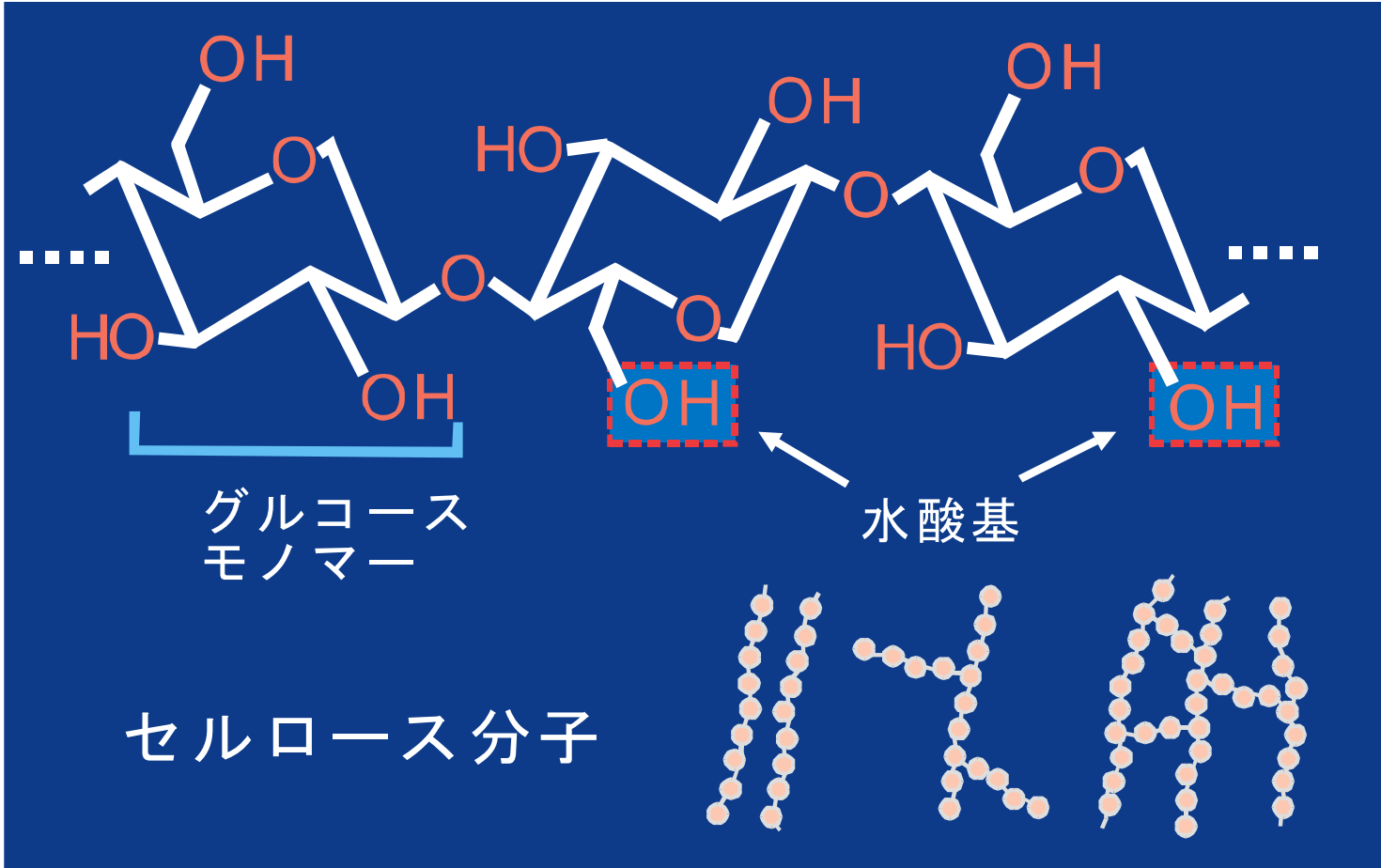


これ以上水素/水蒸気の除去は困難



同位体希釈による除去

有機物の例



水との同位体交換

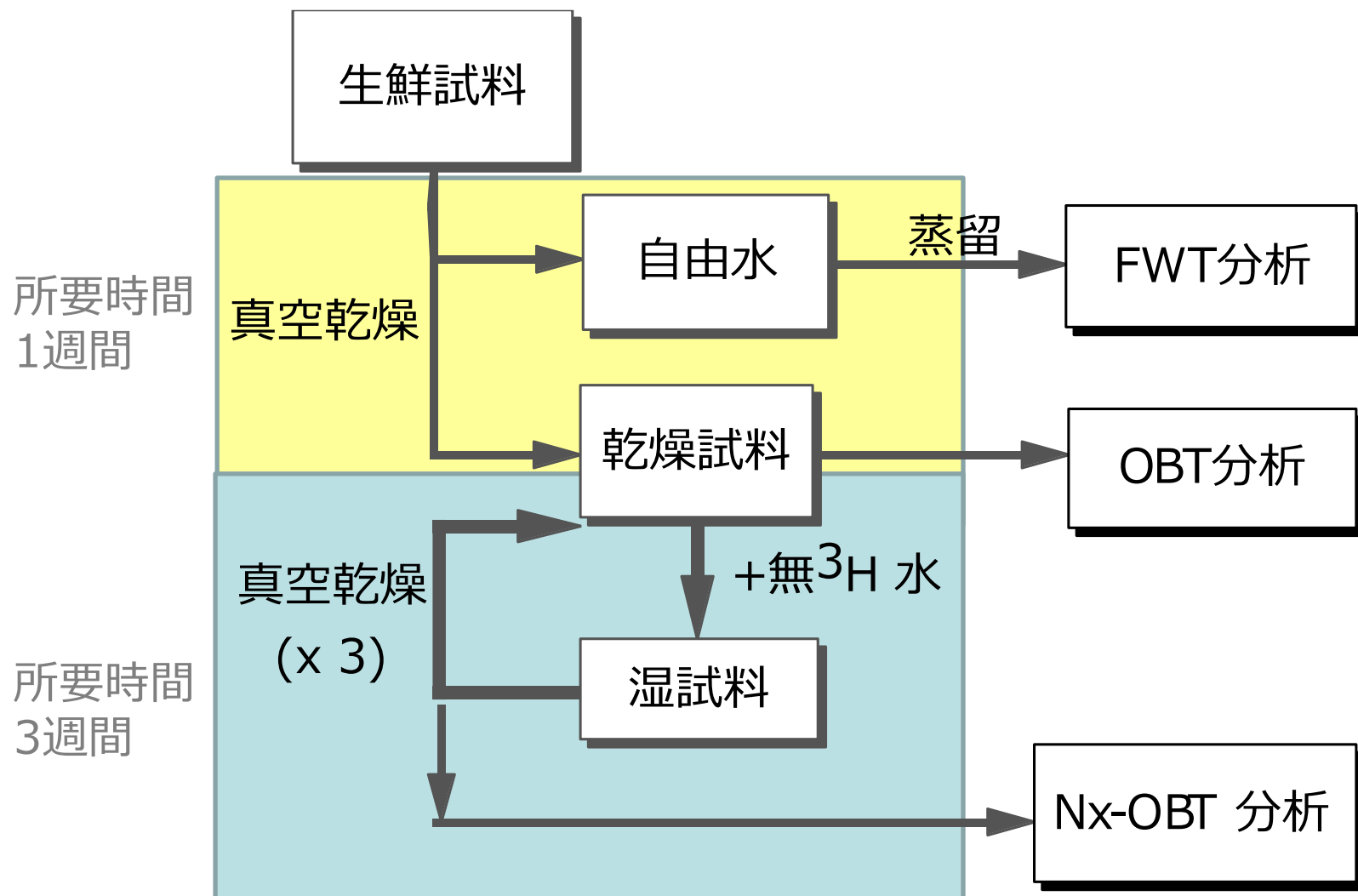
Exchangeable H fraction: f_{ex}

$$\text{OBT} = (1-f_{ex}) \text{Nx-OBT} + f_{ex} \text{Ex-OBT}$$

非交換型

交換型

より詳細な有機物試料中トリチウム分析 の前処理工程



まとめ

環境中トリチウムについて

- ・降水中トリチウムは高緯度ほど濃度が高い。
- ・大気水蒸気中トリチウムも同位体平衡のため同様の結果が考えられる。
- ・大気トリチウムの化学形ごとの分布
濃度： $\text{CH}_3\text{T} < \text{HTO} < \text{HT}$
比放射能 (T/H)： $\text{HTO} < \text{CH}_3\text{T} < \text{HT}$
- ・材料に対しトリチウムは、温度が高く、分圧が高いほど透過する
- ・材料からトリチウムが放出される時はHTOと考えられる。
- ・ゲッターで除去できない濃度域の水素/水蒸気に含まれるトリチウムを減じるには、トリチウムを含まない(トリチウムフリー)な水素/水蒸気を用いた同位体交換反応を介し、トリチウムが希釈、結果として除去される