

マイクロチップによる同位体分離

Isotope Separation by Microreactor

主任研究員名： 碓 隆太

分担研究員名： 濱崎 竜英、佐久間 洋一

マイクロチップは既に大量精製に実用化され、化学合成リアクターを擁するゲル微粒子製造や抗がん剤製造用のデスクトップ化学プラント等、コンパクトで生産性に優れ、前者は27枚のマイクロチップで複雑な混合反応精製が繰り返され高度な医療品が1ヶ月で10kg生産され、後者はディスク状のチップに1500並列に集積され年産30トンに及び、新しい学問分野の創成と新産業創出のシーズとなっており、同位体分離への実用化を行う。

(1) 二重ベータ崩壊核・超重核生成・Ca 薬剤トレーサの国産化の道を拓く Ca の分離（液・液）

マトリックスの最適条件（クラウンエーテル、有機溶媒、濃度、温度、反応時間（流速・流路長・形状）、強酸濃度）を決定し、多段濃縮・高速化及び回収量（濃度）・分離係数の向上に向けた開発を実施した。既に化学交換法に於いて最大の分離係数（樹脂による個液抽出法の約5倍、過去の同様な液液抽出法の約2倍）を得ており、トレードオフの関係にある回収量及び分離係数の最適化に当たり、多段化（マイクロ平行向流・トラップ連続流等）と高速化を視野に、5年以内に十倍濃縮のカルシウム48を達成するため、迅速な同位体比測定法の開発を行った。昨年度は特に大量精製への鍵となる重要な知見を得た。

(2) 核融合炉・原発施設・PET 薬剤等に起因する廃棄物からのトリチウム除去（気・液）

これまではトリチウム水の代替として取扱い容易な重水を用いた密度測定によりトリチウム除去の実証に成功し確認したが、本助成により実際のトリチウム水を用いた実験を実施するに当たり、測定・検出の困難なトリチウム水の測定法の開発を以下鍵となる二つの要件に於いて実施した。①電解濃縮装置による微量トリチウム水の濃縮装置の開発②濃縮前後の環境中微量トリチウム水を利用した測定法の開発及び検出感度の向上。前者に於いては、既に基本的な開発は本共同研究者（佐久間）によってなされ（特許）、昨年度は、装置の冷却を含めた改良と併せ、新たに、反応後の気体トリチウムの化学系別濃度測定モニター機器を新潟大学工学部（核融合科学研究所）より譲渡を受け、液体中のみならず、気体中のトリチウム濃度測定に向けた整備を行った。一方、後者に於いて、核融合研究所（名古屋大学医学部）より、逆浸透膜濾過装置及び高圧液送ポンプの譲渡を受け、環境水中のイオンを含むほとんどの物質を蒸留せず容易に除去出来、トリチウム測定を簡素化出来る装置の整備を行った。

平成 27 年度に公表した研究業績

- 1) R. Hazama, Y. Sakuma, T. Yoshimoto, T. Fujii, T. Fukutani, Y. Shibahara, Study of Isotope Separation of Strontium and Calcium via Chemical Exchange Reaction, KURRI Progress Report 2015, p31. ISSN 2189-7093
- 2) 碓 隆太、佐久間洋一、伊藤彩、藤井俊行、福谷哲、芝原雄司、ストロンチウム及びカルシウムの化学交換法における同位体分別研究、京都大学原子炉実験所「第 49 回 学術講演会報文集」、KURRI-KR-200, pp25, 2015年
- 3) S. Umehara, R. Hazama et al., “Search for Neutrino-less Double Beta Decay with CANDLES”, Phys. Procedia. 61, 283-288, 2015.
- 4) K. Nakajima, T. Iida, R. Hazama et al., Low background techniques in CANDLES, Proc. of Low Radioactivity Techniques (LRT 2015), March 2015, Seattle, WA, USA, AIP Conference Proceedings, Volume 1672, (2015) p110004.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4928006>
- 5) N. Suzuki, R. Hazama et al., New DAQ system for the CANDLES experiment, IEEE Transactions on Nuclear Science, 62, No.3, 1122-1127, 2015. DOI: 10.1109/TNS.2015.2423673.
- 6) M. Kawatani, H. Fukui, R. Hazama, Study on correlation between cosmic-ray muon flux at above/under-ground and the Sun’s activity, Proceedings of the 16th Workshop on Environmental Radioactivity, March 2015, KEK, Japan, KEK Proceedings (2015) p36-43.

カルシウムの化学交換法における同位体分別研究

裕 隆太 (人間環境学部生活環境学科)

実験: $^{40}\text{Ca}^{2+}$ (水相) + $^{48}\text{Ca}^{2+}$ L(有機相)
 \Leftrightarrow $^{48}\text{Ca}^{2+}$ (水相) + $^{40}\text{Ca}^{2+}$ L(有機相): (Lはクラウンエーテル)

液-液抽出法で、上記化学平衡により選択的に軽元素(^{40}Ca)がクラウンエーテル側に濃縮され、TIMSを用いた同位体比測定から質量効果を確認した。

結果:表1にこれまでのCaの単位質量当りの分離係数の主な実験結果一覧を示す。総じて、クラウンエーテルはイオン交換法と比較して数十倍の分離係数を与え、同位体効果に留まらず分離に応用可能な能力を有しているといえる。有効性は実証され、現在、大量濃縮に当たり、Ca回収量アップ及び、多段化への方策に向け、昨年度は以下の重要な進展を得た。

- ① 本学でのICP原子吸光(AAS)装置での結果を京大炉(熊取)共同利用施設のICP原子発光(AES)装置も活用し、精度及び整合性の確認を行い、反応に寄与していないCaのクロロホルム有機溶媒への溶解が懸念されたが、Caのクラウンエーテルへの全量吸着の結果が得られ懸念は払拭された。
- ② 反応後の回収有機溶媒の再利用の検討を行い、クラウンエーテル樹脂(固液)の場合の高濃度塩酸を用いたCa脱離と比較し、液液では簡便な水のみで脱離可能で、高価なクラウンエーテルの再利用が可能であることを確認した。

$\epsilon / \Delta M$ [$\times 10^{-5}$]	Method and system	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Ref.
100 (Ca)	LLE with DC18C6. 0.07M CHCl_3	25	[3]
0.5-0.4 (Ca)	Solid-liquid chromatography(SLC)with ion exchange resin (Dowex50B)	—(Not specified)	[4]
3.7 (Ca)	SLC with ion exchange resin (Dowex1,50).	—	[5]
5.3 (Ca)	SLC with ion exchange resin (Dowex50W).	—	[6]
11 (Ca)	SLC with ion exchange resin (Dowex) with NH_4 α -hydroxyisobutyrate	—	[7]
51 (Ca)	SLC with ion exchange resin (ANKB-50) with iminodiacetate	—	[8]
13-87 (Ca)	SLC with ion exchange resin (PK-1) with counter-current	24-82	[9]
2-5.2 (Ca)	SLC with ion exchange resin (Asahi LS-6)	25	[10]
12 (Ca)	SLC with ion exchange resin (AG50WX4)	25	[11]
88 (Ca)	SLC with crown-ether resin (18C6, dimethylsulfoxide)	88	[12]
45 (Ca)	SLC with crown-ether resin (benzo-18C6). 9M HCl (0.8mm ϕ ,1m)	35	[13]
38 (Ca)	SLC with crown-ether resin (benzo-18C6). 9M HCl (0.8mm ϕ ,200m)	35	
75 (Ca)	SLC with crown-ether resin (benzo-18C6). Methanol	25	[14]
48 (Ca)	SLC with crown-ether resin (benzo-18C6). Ethanol/HCl mixed	40	[15]
13-24 (Ca)	Ion Exchange Electromigration	20,25,40	[16]
150 * (Ca)	LLE with DC18C6 0.07M CHCl_3	20	This work
175 * (Ca)	LLE with DC18C6 0.07M CHCl_3	2	This work

Table 1. Unit mass enrichment factors of Sr and Ca isotope separation.*: Preliminary

Ref.[3]~[16]は KURRI-EKR-1 京大炉 第 50 回学術講演会報文集 p53 (ISSN2189-7107)を参照願います。

環境中微量トリチウム水の測定法の開発

濱崎 竜英（人間環境学部生活環境学科）

環境水中（降水、河川水、地下水等）のトリチウム（ ^3H ）は、天然に大気圏での宇宙線による核反応（ $^{14}\text{N}(n, ^{12}\text{C})$ 、 $^{16}\text{O}(n, ^{14}\text{O})$ 、 $^2\text{H}(n, \gamma)$ ）で生成されるものに加え、核実験、原子炉運転、核燃料再処理に伴い放出される人為起源のものがある。天然起源で大気圏の上部で生成される ^3H は成層圏で濃度が高く、対流圏、地表水、海水と順に低下し、半減期 12.3 年で減衰し、人為的な生成が無い限り、大気圏での生成と放射性壊変による減衰が釣り合い、地球上での存在量は一定になると考えられる。1952 年 11 月 1 日に行われた米国の第一回水爆実験以降、大気圏内で頻繁に行われた核実験の影響により降水・河川水の ^3H 濃度は著しく上昇し、日本の降水では、1963 年に 111 Bq/L 以上という最高値に達し（中国では、同年 897 Bq/L 以上、1978 年時に 153 Bq/L の報告）、1980 年の中国における核実験を最後に減少し、現在は、環境中濃度は核実験が行われる以前とほぼ同じ濃度（自然レベル）に戻り、降水の ^3H 濃度は、地域により異なり、北半球では、一般に高緯度地方ほど高濃度になることが知られている[1]。

環境水の ^3H 濃度は、現在数 Bq/L 以下の低レベルで、通常、電解濃縮やベンゼン合成が必要であるが、低バックグラウンド液体シンチレーター装置の技術開発 [2]により、1Bq/L 以下の直接測定が可能となり、今回、前処理として、RO 純水装置（5 μm フィルター、chacoal、R.O. 膜 0.0001 μm ）のみを通し、LB-7 で直接測定を行った。測定は 10°C 前後の低温環境で窒素ガス循環（15mL/分）中で、100 分測定を 10 回サイクル（計 1000 分）で行い、バックグラウンド水（ ^3H の無い試料）として東濃鉱山の埋め戻す前の貴重な約数百万年以上前の地下水と比較を行った。

昨年 2014 年の中国の 5 か所、上海、青島、北京、大連、吉林[3]に引き続き、東部の 4 か所、南昌、深圳、珠海、景德鎮の水道水各 0.5 L を 2015 年 8 月に採取し、LB-7 で ^3H 濃度を測定した。（図 1 及び図 2）。昨年の結果とほぼ同じ自然レベルであった。

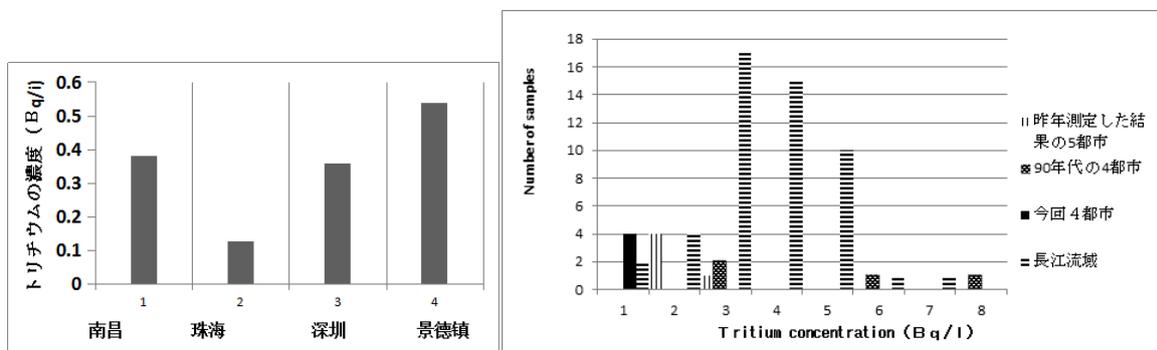


図 1 中国水道水中トリチウム濃度測定結果 図 2 過去の中国河川・水道水測定データと比較

[1] 佐藤修、仲川隆夫、橋本哲夫, RADIOISOTOPES,38,529-536, (1989)

[2] 荻原清、加藤結花、吉村共之、松原昌平、RADIOISOTOPES,61,79-85, (2012)

[3] 王躍強、平成 26 年度 大阪産業大学人間環境学部生活環境学科 卒業論文要約集 66pp

トリチウムの電解濃縮

佐久間 洋一(東京工業大学)

環境水中の極低濃度トリチウム濃度を正確に測定するために、トリチウム電解濃縮装置を整備している。水を電気分解すると、重い同位体の方が軽い同位体よりも液体中に残り易い。すなわち、酸素同位体を無視すれば、軽水>重水>トリチウム水の順に気体となる。実際には水素の同位体はH(軽水素 ^1H)とD(重水素 ^2H)とT(三重水素 ^3H :トリチウム)があるので、 $^1\text{H}_2\text{O}$ 、 $^1\text{H}^2\text{HO}$ 、 $^1\text{H}^3\text{HO}$ 、 $^2\text{H}_2\text{O}$ 、 $^2\text{H}^3\text{HO}$ 、 $^3\text{H}_2\text{O}$ という質量の異なる6種類の水分子が存在する。酸素にも同位体として ^{16}O のほかに ^{17}O と ^{18}O が存在するが、無視できるほど微量である。しかも、ここで問題にしているのは、原試料中に含まれるトリチウムがどの程度電解後の試料に濃縮されるかであり、同位体組成は問題ではない。

トリチウムがどの程度電解によって濃縮されたか知ることはとても重要である。方法は主に次のふたつである。①電解操作前後の試料水の密度を正確に量り重水の濃縮度とトリチウム水の濃縮度の相関から濃縮度を推定する。②いつも同じ操作法を用いて濃縮度を推定する。いずれの方法も標準トリチウム水で予め濃縮度を測定しておく必要がある。①の方法をとるためには精密密度計の導入が必要であるので、精度は落ちるが取りあえず②の方式を採用する予定である。

一昨年度から電解装置は動くようになっていたが、電解温度を一定にすることができなかった。そのための冷却水を作って循環させられる装置を購入して準備している。昨年度から試料水の貯留槽を一定の低温度に保てるようガラス容器を二重にして、冷却水を循環させることができるように新たな容器の制作を発注している。この装置を製作して使用する要点を纏めると下記のようになる。

- ① 一定の低い温度で電解濃縮を行える。
 - ・低温になるほど同位体分離係数が良くなる。
 - ・一定の温度で運転すると常に同じ濃縮係数が得られる。
- ② 電解後の試料量を 10 mL 程度までの量にできる。
 - ・測定には 20 mL バイアルを用いるので必要な濃縮水試料は 8 mL 程度である。
 - ・同位体分離係数が一定なら何分の1にまで電解するかが実際の濃縮に重要である。
 - ・到達点の水量も出発点の水量も少なくなり電解時間が短くなる。

これを行うことによって、2日間程度の電解濃縮で 0.01 Bq/kg-water 程度のトリチウム濃度の試料水の測定が行える見通しである。原理的には出発点の試料水量を増やせば、どんなにトリチウム濃度が低い原試料水でも測定可能である。しかし、そのためには空気中の水蒸気や装置からのコンタミを取り除くなどの更なる努力が要求される。

現在井戸水などの環境試料水を、電解濃縮せずに測定しているが、ほぼバックグラウンドレベルで正確なトリチウム濃度測定はできていない。