

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

1987 年のノーベル賞授賞となったクラウンエーテル(CE)を用い、その溶媒抽出法がイオンの分離だけでなく同位体分離にも適用出来ることを実証した。逆抽出法では、これまでの化学法による濃縮の中で最大の濃縮度（液液抽出 3 段目：LLE3 で 8%濃縮）の結果を得たが、Ca 濃度は 4 段目以降は 6 桁落ちのため、多段化可能な新手法を開発した。この Ca 濃度（分配計数）と分離係数のトレードオフの関係は追認され、本新手法での分離係数は、 1.0010 ± 0.0003 と逆抽出法の 1/10 となったが多段化への障壁はクリアした。

(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）

Ca 濃度を維持（約 2～3 割減）しながら、しかも高価な CE 有機相を水のみで再生し繰り返し使用可能な新手法を開発。多段濃縮に当り、既に基本的にクリアしないといけな二大障壁（①Ca 濃度②分離係数）はクリアし、この 1/10 の分離係数でも 2300 段で 10 倍濃縮に達し、マイクロリアクターでのパイルアップ法を用いれば、既に東ソーが 3000 マイクロチャンネルで年産 30 トンの薬剤ゲルを下駄箱サイズで製造しており、十分大量精製が既に見込まれる成果を得た。

(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）

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。

- ① 低濃度トリチウムを測定するためには、試料水を電解濃縮してから測定する。旧来の電解濃縮法では電解質を用い濃縮後の蒸留が必要とされることや、電解された酸素と水素と一緒に発生して爆発の危険が大きいことなどの問題があった。これを解決するために、固体電解質膜（solid polymer electrolyte）というイオンを通す高分子膜を用い、電解質が不要で酸素と水素が別々に発生する装置を採用した。この装置のもう一つの大きな特徴は大電流を流せることである。固体電解質膜を用いると電気抵抗が小さいので、膜面積 1 cm^2 あたり 1 A 程度で運転できる。濃縮度は初期試料水量によって規定されるが、10～20 倍のトリチウム濃度濃縮は容易である。

- ② トリチウム検出感度の実証に当たり、国内と比較し、環境中トリチウム濃度が高いと予想される中国での環境中微量トリチウム水を採取し、濃度測定を行った。特に中国東部沿岸域の原子力発電所の立地近隣での水道水中のトリチウム濃度を、濃縮処理を行わず、モニタリングを9ヵ所、2年間にわたって実施し、約25年前の1990年代初頭の測定結果との比較及び、トリチウム濃度の地域依存性を検証した。

平成28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, pp31, 2016.
- 2) 裕隆太、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II”, 京都大学原子炉実験所「第50回学術講演会報文集」(査読無)、KURRI-KR-207, pp53, 2016.
http://www.rrri.kyoto-u.ac.jp/PUB/report/04_kr/img/ekr001.pdf
- 3) T. Iida, T.Kishimoto, R. Hazama et al., The CANDLES experiment for the study of Ca-48 double beta decay, Nuclear and Particle Physics Proceedings, 273-275, 2633-2635, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.nuclphysbps.2015.10.013>
- 4) T. Iida, K. Nakajima, T.Kishimoto, R. Hazama et al., Status and future prospect of ^{48}Ca double beta decay search in CANDLES, J. Phys. Conf. Ser., 718, 062026-1~5, 2016. doi:10.1088/1742-6596/718/6/062026
- 5) 高純度NaI(Tl)シンチレータによる宇宙暗黒物質探索,裕隆太, Eichrom Technologies, Inc.(USA) 桑和貿易(株)共催, 第11回Scientific Seminar (抽出クロマトグラフィー用 Resin及びそのPacked Columnsに関するユーザーズセミナー), KKRホテル東京, 2016年4月 (招待講演)
- 6) J. Wang, R. Hazama, Variations of ^7Be concentration in surface air and PM2.5 with the solar activity, March 2016, KEK, Japan, KEK Proceedings (2016) p239-244.
- 7) R. Hazama, Y. Sakuma, Y.Wang, Y. Huang, Recent Tritium Levels in Tap Waters Collected at the Eastern Part of China, August 2016, International Science and Technology Conference (INST2016), Bangkok, Thailand, (Plenary Talk)

カルシウムの化学交換法における同位体分別研究

碓 隆太 (デザイン工学部環境理工学科)

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)

20mL 水相 (3M 塩化カルシウム水溶液) と 200mL 有機相 (0.07M DC18C6 クロロホルム溶液) を室温で、スターラーにより 30 分・60 分攪拌し、分液漏斗での静置分離による液-液抽出法を 6 段繰り返し、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 (図 1)。

TIMS 同位体測定に当たり、以下の前処理を行った。 ^{40}K は ^{40}Ca 測定の妨害 (干渉) イオンとなるため、陽イオン交換樹脂 (DOWEX 50WX8) を通し、純化処理を行う。まず Ca 脱離のため、高純度 0.1M 硝酸をイオン交換樹脂に付与し、次に高純度 8M 硝酸で樹脂を洗浄した後、蒸発乾固し、高純度硝酸に溶解し、硝酸カルシウムを作成する。1 μL 中の約 30 μg Ca をシングルレニウムフィラメント上に、酸化タンタルアクチベータとのサンドイッチ技法で信号強度の安定化を図る。

京大原子炉でのマルチコレクター TIMS(TRITON)を、+10kV 加速電圧、9 個ファラデーカップで測定するが、全ての質量領域を同時に分散収束出来ず、44 を基準に 40, 42, 43, 44 及び 43, 44, 48 の 2 ステップに分け、表 1 の実験条件で測定を行った。

| TIMS パラメータ | 設定 |
|------------------|--------------------------------------------------------------|
| 加速電圧 | 10 kV |
| 試料部真空度 | 1×10^{-7} mbar |
| 分析部真空度 | 6×10^{-9} mbar |
| ファラデーカップ | 9 |
| ベースライン (各 block) | 遅延時間: 10 s 積分時間: 16 s |
| データ取得 | Blocks/run: 6 Scans/block: 10 積分時間: 4 s アイドル時間: 3 s |
| 分析温度 | 1500-1580 °C: 3A 沸点 @1 atm: 1487 °C |

表 1 Ca 同位体測定用 TIMS 実験条件

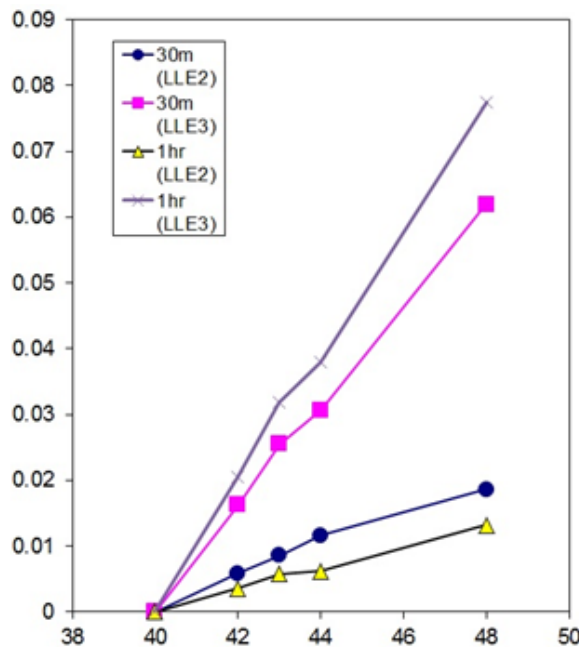


図 1 観測された Ca 同位体分離質量効果(Preliminary)○□30 分 △×60 分攪拌時間、○△2 段目 □×3 段目

環境中微量トリチウム水の測定法の開発

濱崎 竜英 (デザイン工学部環境理工学科)

2015年、中国での水道水採取時には、29基の原子力発電所が稼働中で、中国初の原子力発電所(泰山)稼働の1991年12月以前の1990年初頭に中国全土24省442カ所で採取された水道水中トリチウム濃度測定結果[1]を基準とし、約四半世紀後の濃度変化の比較を行った。我々は特に、原子力発電所立地近隣の東部沿岸域を対象に2014年7~9月、5カ所(北京・朝陽区、吉林省・琿春市、山東省・青島市、上海・浦東新区、大連・甘井子区)、2015年8月、4カ所(南昌・青云譜区、景德鎮・珠山区、深圳・宝安区、珠海・金湾)の計9カ所、水道水の採取を行い、日本に持ち帰り、トリチウム濃度分析を実施した。測定結果は、0.02~1.42 Bq/L(表1)の範囲となり採取全9地点での平均値は 0.39 ± 0.13 Bq/L、一方、1990年初頭の平均トリチウム濃度は 4.04 ± 0.10 Bq/Lであり、4地点(北京、吉林、青島、上海)は、同地点での採取であり、比較が可能となり、この4地点に絞った平均値での比較においては、 5.41 ± 2.04 Bq/Lから 0.47 ± 0.10 Bq/Lと約12分の1の減少が観測された。

1978年に中国で測定された平均トリチウム濃度は 10.2 ± 6.3 Bq/Lであり、1990年のデータと比較し、水道水中のトリチウム濃度の時間変動は以下の式で評価される。

$$C \text{ (Bq/L)} = 10.36 \exp(-0.0585(t-1977)) \text{-----(1)}$$

(1)式を用いれば、2014~2015年次に予想されるトリチウム濃度は、1.16 Bq/Lであり、我々の測定結果(0.47 ± 0.10 Bq/L)の約2.5倍で、減少率は、予想より早い。従来より指摘されている北及び北西領域で高く、南及び南東領域で低い、トリチウム濃度の地域分布は、南北では同様の結果が得られ、原発立地領域への濃度依存性は観測されなかった。

| 採取地(採取年) | ³ H濃度(Bq/L) [1] 1991, 1992(上海) | ³ H濃度(Bq/L) 2014, 2015 | ³ H減少割合 |
|-----------|----------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| 北京(2014) | 4.37 ± 0.74 | 0.69 ± 0.02 | ~1/6 |
| 吉林(2014) | 4.80 ± 0.75 | 0.31 ± 0.01 | ~1/15 |
| 青島(2014) | 11.1 ± 0.85 | 0.32 ± 0.01 | ~1/35 |
| 上海(2014) | 1.37 ± 0.01 | 0.54 ± 0.01 | ~1/3 |
| 大連(2014) | N.A. | 1.42 ± 0.03 | |
| 南昌(2015) | N.A. | 0.12 ± 0.01 | |
| 景德鎮(2015) | N.A. | 0.06 ± 0.01 | |
| 深圳(2015) | N.A. | 0.03 ± 0.01 | |
| 珠海(2015) | N.A. | 0.02 ± 0.01 | |

表1 中国水道水中トリチウム濃度測定結果の比較

参考文献

[1] R. Tianshan et al., "Tritium Concentration and Variation of Tap Water in China," Chin. Prev. Med., Vol. 1, No. 1, 16 (2000).

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、ここ数年にわたり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、トリチウムに着目すれば、それらは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、同位体組成はそれほど問題ではない。

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非常に重要である。濃縮度を知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の方法は重水の濃縮度とトリチウムの濃縮度との相関を利用するものである。これを用いれば試料ひとつずつの濃縮度を測れ、温度管理や試料量をそれほど気にする必要はない。しかし、この方式を採用する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。

一昨年度から電解濃縮装置が動くようになり、昨年度は電解温度を一定にする恒温装置を導入して一定温度で運転できるようになった。この装置を用いて冷却運転したところ、夏場は結露が激しく低い温度での運転は難しいことが分かった。同位体分離係数は温度と負の相関があり、低い温度で濃縮する方が濃縮係数は大きくなるが、あまり低い温度での運転は現在の実験室では難しいことが分かった。今後の予定は、 20°C 程度の恒温で電解装置を運転し、一定の水量の濃縮を行う。その際、濃度の分かっている標準トリチウム水を用いて、濃縮率を求めておく。測定試料の濃縮率にもこの濃縮率を用いる。これとは別に、RI 協会から購入した標準トリチウムを用いて、現在あまり精密ではない補正曲線を作り直すことも検討している。これらは本年度中に終わらせるべく作業を進めている。