

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：裕 隆太

分担 研究員 名：濱崎 竜英、佐久間 洋一

Ca の化学分離では最大の分離係数：1.012～1.014 を得た一方、Ca 濃度は 4 段目以降 6 桁落ちのため、同位体比はほぼ 3 段目までしか測定出来ず、逆抽出法による多段化は実質困難であった。そこで Ca 濃度を維持（約 2～3 割減）しながら、しかも高価なクラウンエーテル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した。ただ、従来から指摘されていた Ca 濃度（分配係数・収率）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。事業化を目指した多段濃縮に当り、既に基本的にクリアしないとイケない二大障壁（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事業化も見込まれる。特に Ca 濃度に関して、樹脂法や電気泳動法と比較し、ほぼ飽和水溶液オーダーを維持出来、これまでの TIMS でなく ICP-MS でも十分、精度の得られる同位体比測定が可能となった。一方、マイクロリアクター法で、マイクロ化学技研と共同で改良した 7 気圧空圧制御ポンプを用いて①セグメント循環流・液滴③平行向流で送液が可能となり、流路長 4cm の Y 字型 2 液平行層流に於いて、バッチ法と同様の飽和水溶液での反応実験により、樹脂法の 200 倍、電気泳動法の 800 倍の Ca 濃度による液液抽出を達成。今後、コリジョンセル及びトリプル四重極 ICP-MS での迅速な同位体比測定による分離係数の確認・フィードバックを行い、大量精製に向けた多段化及び分離係数・分配係数の最適化を図る。

- (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）

バッチ法では、従来、30 分以上の反応時間が必要と思われたが、マイクロ化学技研と共同で改良した 7 気圧空圧制御ポンプを用いて、より短い 4cm の流路長の Y 字型マイクロリアクターを用いて飽和水溶液の送液に成功し、反応時間 1 秒未満で水相-有機相間の Ca 移行（バッチ法と同程度の分配係数）及び物質収支も世界で初めて確認した。同位体比も確認出来れば、バッチ法に比べ約 6000 倍の反応速度の向上に繋がる知見である。

- (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 1 リットルあたり 100 万 Bq のトリチウムを含む汚染水を、電気分解によって濃縮すると共に、発生する水素を爆発下限以下に大気で薄めてから排出する。電気分解には、電解で発生する水素と酸素を分けて取り出せる、高分子電解質膜装置を用いる。これは、主に水素の爆発を防止するためである。我々の従来の研究では、試料水を 1/30 に減容した場合、試料水中のトリチウム濃度は 16 倍となった。これはほぼ約 53 % のトリチウムが残り、47 % が水素ガス中に逃れたことを示している。発生水素の空気による希薄化を 100 倍として計算すると、排気気体中のトリチウム (HT) 濃度は約 0.1 Bq/ml-air となり、放射線施設からの排出基準の約 70 分の 1 に相当する値となる。
- ② トリチウム検出感度の実証に当たり、昨年度の中国での環境中微量トリチウムの濃度測定に続き、今が原子炉稼働前のベースライン基準値評価を行えるチャンスであるタイ国での水道水中の微量トリチウムの濃度測定を行った。緯度経度との相関は、従来から指摘されている緯度 (北高南低) 依存性を確認し、経度依存性 (西高東低) は、5 か所の試料に限られたため、明確な関係性は得られなかった。中国での依存度 : 0.0359 (Bq/L) / 緯度に比べ、より緩やかな値 : 0.0288 (Bq/L) / 緯度が得られた。

平成 30 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 via Chemical Exchange Reaction”, KURRI Progress Report 2017, pp104, 2018.
<https://www.rii.kyoto-u.ac.jp/PUB/report/PR/ProgRep2017/ProgRep2017.html>
- 2) 裕隆太、義本孝明、佐久間洋一、藤井俊行、福谷哲、芝原雄司, “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 5 2 回学術講演会報文集」(査読無)、KURRI-KR-213, pp56, 2018.
http://www.rii.kyoto-u.ac.jp/PUB/report/04_kr/img/ekr020.pdf
- 3) 裕隆太(口頭発表, 招待講演), “ICP-MS for CANDLES/PICO-LON”, “極低放射能技術”研究会 新学術領域「宇宙の歴史をひもとく地下素粒子原子核研究」山形県天童市, 2018年3月9日.
- 4) K. Nakajima, R. Hazama et al., “Background studies of high energy γ rays from (n, γ) reactions in the CANDLES experiment”, Astroparticle Physics, 100, 54-60, 2018 <https://doi.org/10.1016/j.astropartphys.2018.02.012>
- 5) W. M. Chan, R. Hazama et al., “Development of CANDLES low background HPGe detector and half-life measurement of ^{180}Tm ” Proc. of Low Radioactivity Techniques (LRT 2017), May 2017, Soul, Korea, AIP Conference Proceedings, Volume 1921, (2018) p030004 <https://doi.org/10.1063/1.5018991>
- 6) A. Kozlov, R. Hazama et al., Detectors for direct Dark Matter search at KamLAND, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A, in press in 2019 <https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.05.080>
- 7) A. Rittirong, R. Hazama, P. Noithong, “Determination of Tritium Levels in Tap Waters Collected from Various Regions in Thailand Using Liquid Scintillation Counting”, International Nuclear Science and Technology Conference 2019, Thailand Institute of Nuclear Technology, Bangkok, Thailand, 2019年2月5日.
<https://www.inst-th.org/event/1/contributions/122/contribution.pdf>
- 8) P. Noithong, A. Rittirong, R. Hazama, “Study of the factors influence on variation of Be-7 concentration in surface air at Osaka, Japan”, International Nuclear Science and Technology Conference 2019, Thailand Institute of Nuclear Technology, Bangkok, Thailand, 2019年2月5日.
<https://www.inst-th.org/event/1/contributions/47/contribution.pdf>

マイクロチップによる同位体分離

碓 隆太 (デザイン工学部)

実験： $^{40}\text{Ca}^{2+}$ (水層) \leftrightarrow $^{48}\text{Ca}^{2+}$ L(有機層) \leftrightarrow
 $^{48}\text{Ca}^{2+}$ (水層) \leftrightarrow $^{40}\text{Ca}^{2+}$ L(有機層): (L はク
 ラウンエーテル)

水相 (3M 塩化カルシウム水溶液) と有機相 (0.07M DC18C6 クロロホルム溶液) をシングル Y タイプ-4cm 合流長マイクロチップ (図 2) 上を層流送液 (図 3) し反応を室温で行った (図 1)。流速 $30\ \mu\text{l}/\text{分}$ で送液し、30 分で 1ml を得た。層流送液後の Ca 濃度を ICP-MS で測定した。従来のスターラーによるバッチ処理による液液抽出攪拌反応 (30 分) と同程度の 20% 分配係数 (二層間 Ca 移行) (図 4) を、攪拌無し層流のみのわずかに 0.3 秒 (6000 倍の高速) で得ることに成功した。この結果は、マイクロリアクターの特長である”大きな比界面積(S/V) & 短い拡散距離(T)”による高効率&高速化の有効性を実証する証左で、 $100\ \mu\text{m}$ 溝幅では、 $S/V=200$ & $T=0.1\text{s}$ である。

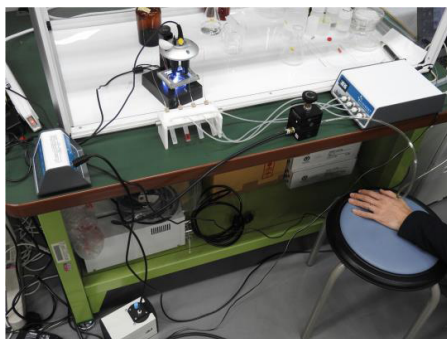


図 1 高速かつ高効率二層変換卓上システム: ホウケイ酸ガラス製マイクロチップ (顕微鏡上) で液液界面を生成し、マイクロ送液制御機器(MFCS-EZ)、流量計、高圧(0.7MPa)ポンプより構成。

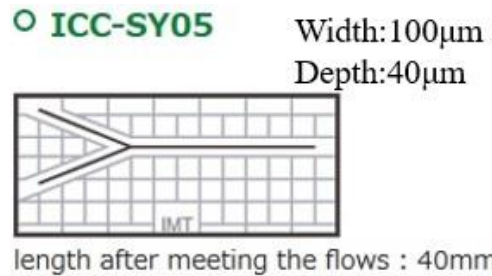


図 2 シングル Y タイプマイクロチップ (ICC-SY05) : $100\ \mu\text{m}$ 溝幅、 $40\ \mu\text{m}$ 溝深さ、4cm 流路長(IMT:マイクロ化学技研製)。



図 3 マイクロチップ上での水層 (右) -有機層 (左) の 2 溶媒による層流形成 (下 \rightarrow 上)。

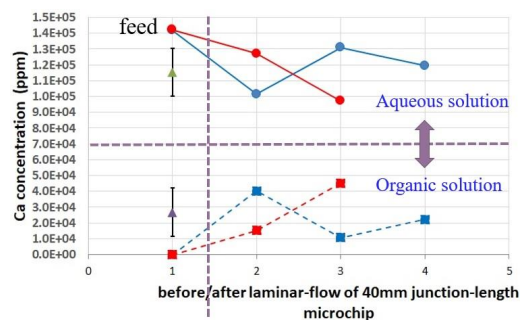


図 4 層流 4cm 流路長マイクロチップ通過後の水層 (○) 及び有機層 (□) 中の Ca 濃度。横軸 1: フィード溶液 (塩化カルシウム水溶液: 水層、クラウン-クロロホルム有機層)、2~4: 層流 4cm 反応後。2~4 平均 Ca 濃度 (△)。

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)

北部オンガラックに TRIGA 型 1 万 kW 研究炉を現在、建設中(95%完了)かつ中国との連携協定による核融合実験炉の中国からの技術移転も計画中で、今が稼働前のベースライン基準値評価を行える唯一のチャンスであり、計 5 カ所 (図 1 左)、水道水の採取を行い、電解濃縮装置 (図 1 右) による微量トリチウム濃度を測定した。中国での結果と比較し、タイ国では、より鮮明な緯度 (北高南低) 依存性を確認し、経度依存性 (西高東低) は、経度の振りがまだ狭く (図 2)、今後の全国調査の結果に期待が持てる結果が得られた。

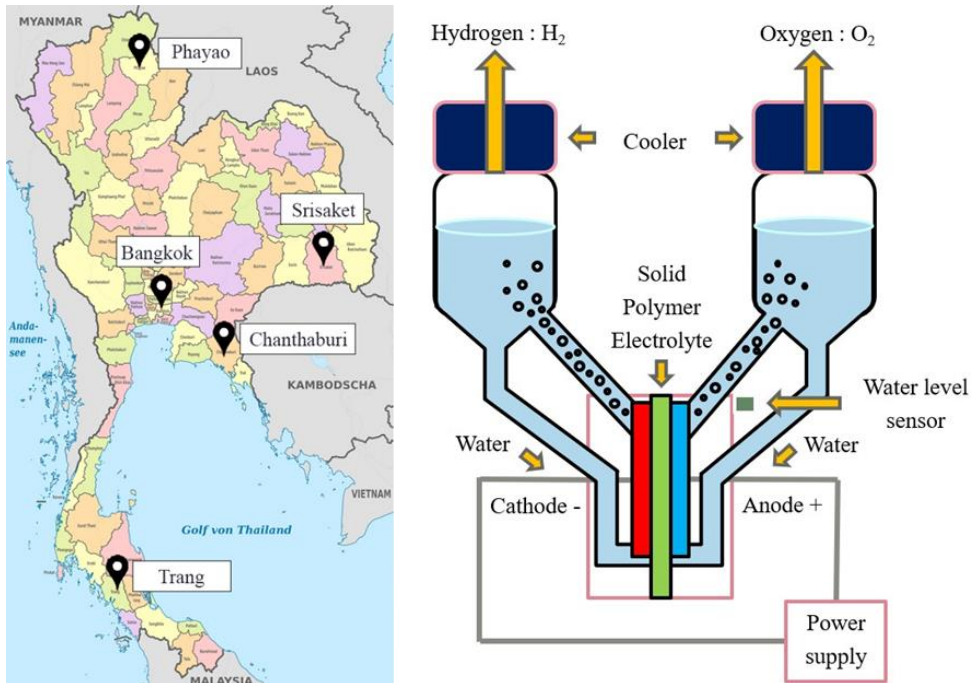


図 1 タイ国での 2018 年 11 月、水道水採取場所。(左) 固体電解質膜によるトリチウム水電解濃縮装置の水素・酸素分離仕組み図

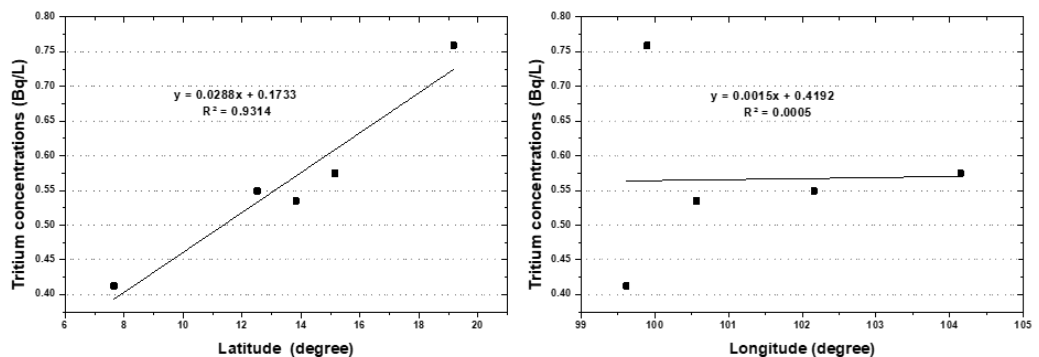


図 2 水道水中の微量トリチウム濃度と緯度 (左) 経度 (右) との相関関係

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た。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やすく、トリチウムを濃縮できる。濃縮するしないに関わらず、トリチウムを液体シンチレーションカウンターで測定する場合、補正曲線が重要である。液体シンチレーションカウンターでは、トリチウムが放出するβ線を光に変え、その光を測定することによってトリチウム濃度を知ることができる。放出された光は試料に含まれる水などで減衰されるクエンチング現象がおきる。それを修正するために、正確なクエンチング補正曲線を作成することが必須である。これまでは2014年に作成した100 mLバイアル用補正曲線をつかっていたが、より正確に測るために100 mL用(実際は130 mL)を作りなおした。その他に20 mLバイアルも使って測るので、それ用の補正曲線を用意した。カウンターはAloka LB7カウンターとQuantalus 1220だが、今回はAloka LB7についてだけ報告する。100 mLバイアルについては昨年度報告したので、本年度は20 mLバイアルについて報告する。使った標準試料は日本アイソトープ協会から購入した 9.95×10^2 Bq/g(2016年3月22日測定)、相対拡張不確かさは5.5%である。これを用いて20 mLテフロンバイアルの補正曲線(図1)の作成を行った。20 mLバイアルはクエンチング材としての水の濃度を変えた試料を用意した(表1)。

HTO (g)	H ₂ O (g)	Cocktail (g)	Total (g)	HTO (Bq)	CPS	Efficiency (%)	ESCR
0.997	5.940	12.710	19.647	855.217	114.558	13.40	11.61
0.996	6.920	11.760	19.676	854.359	107.838	12.62	10.97
0.999	10.940	8.800	20.739	856.932	89.270	10.42	9.01
0.999	9.920	9.000	19.919	856.932	83.727	9.77	8.16

表1 検量試料は、トリチウム標準水(HTO)、クエンチング材としての蒸留水(H₂O)、9~12.71gのシンチレーションカクテル(Ultima GOLD™:PerkiElmer社)を均一に混合し作成した。

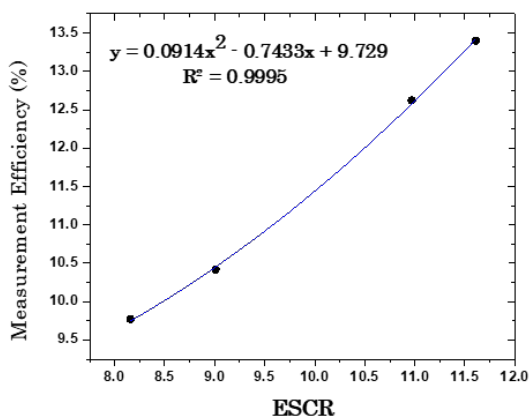


図1 ESCR及び検出効率を示すクエンチング補正曲線