

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、野村 雅夫

1987 年のノーベル賞となったクラウンエーテルを用い、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今、大量処理に於いて、従来の向流分配法・パルスカラム・ミキサセトラでなく、マイクロチップにより2相(液液・気液)間の攪拌が不要で最大の反応率を得、秒単位の短時間で、循環流・平行向流により1流路上で多段化させることにより安価で下駄箱サイズの装置で分離濃縮を実証し、以下の例で新産業のシーズを創出する。

(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)

Ca の同位体は高価であるがニーズは高い。特に医学の面でトレース可能な Ca イオンは重要で、Ca は体内を速く移動し陽イオンとして神経系統の動きを反映する。放射性の ^{47}Ca はその生産に ^{46}Ca 又は ^{48}Ca を必要とする。特に ^{48}Ca から ^{47}Ca を作る中性子放射法は廃棄物も少なく ^{48}Ca の濃縮は ^{47}Ca の実用レベルでの生産を可能とする。先月、政府が主導し、放射性薬剤原料 (^{99}Mo) の安定供給・国産化へ官民検討会も開かれ、100%輸入に頼る日本にとって化学濃縮法は臨界濃縮以下の低濃縮製法で核不拡散や放射性廃棄物の問題もなく最適で開発は急務である。

(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)

トリチウム水の処理法のひとつとして、化学形態による規制値の大きな違いを利用する。分子状のトリチウムと同位体交換反応を利用して規制の厳しい HTO を HT ガスとして処理する。その際マイクロチップの通常攪拌の数百倍の反応率及び積層化パイプアップの容易性の利点を生かせば非常に効率的であり、同位体分離で最も有効なガスによる遠心及び拡散分離が不可能な核融合に必要な水素やリチウムまたカルシウム等、様々な同位体分離にも応用出来る可能性がある。また、医療用小型サイクロトロンを用いた PET 薬剤製造でのサイクロトロン自体の放射化による、定期的部品交換時の従事者の被曝[特に重酸素濃縮水 [^{18}O] H_2O の pn 反応で [^{18}F]-FDG を製造する際の放射性副生成物トリチウム生成]と廃棄物管理にもこの分離手法は極めて有用である。

平成 25 年度に公表した研究業績

- 1) 裕隆太、“Enrichment Review (Enrichment of ^{48}Ca)”, 第1回極低バックグラウンド素粒子原子核研究懇談会 招待講演, 富山市, 2013 年 4 月, 東大宇宙線研究所、東北大ニュートリ

ノ科学研究センター、阪大核物理研究センター主催

- 2) 裕隆太、佐久間洋一、緒方良至、渡慶次学、三宅亮、秋田誠広、マイクロリアクターによる同位体分離、京都大学原子炉実験所「第47回学術講演会報文集」、KURRI-KR-176, pp199-201, 2013
- 3) I. Ogawa, R. Hazama et al., “Background reduction using single-photoelectron counting for WIMP search”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, A705, 1-6, 2013.

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)

裕 隆太(人間環境学部生活環境学科)

大量処理に向け2相(液液(1)・気液(2)同位体交換反応による有効性を確認した今、スケールアップにおいて従来の装置を大型化する代わりに、同条件・結果をそのまま保持出来るマイクロチップ(リアクター)の数を増やすナバリングアップ手法によりトンオーダーの処理方法確立する。マイクロチップの特長(①比界面積が大、通常攪拌の数百倍の反応率②拡散距離が短く、拡散律速反応の高速化)による抽出工程での精製効率アップ・副生成物の削減に加え、マイクロセグメント循環流・平行向流による1流路での多段化及び分離工程の迅速化・自動化技術により、ほぼ無人に近い運転を達成し、ランニングコストも大幅に削減し、新産業のシーズを創出する。

$^1\text{H}^3\text{H}(\text{gas})+^1\text{H}_2\text{ }^{18}\text{O}(\text{liquid})\leftrightarrow^1\text{H}_2(\text{gas})+^1\text{H}^3\text{H}^{18}\text{O}(\text{liquid})$ の気液2層同位体交換反応を利用し、トリチウム水からのトリチウム除去を行う。トリチウム水の代わりにまず重水で以下の実験条件(室温)でテストを行った。

○ マイクロチップ 合流部:流路長 20mm 幅 194(気) 64(液) μm 深 90(気) 22(液) μm

表 マイクロチップでの気(水素ガス)液(重水)2層同位体交換反応の実験条件・結果

水素ガス 流速 (cc/min)	2.3	2.3
重水 流速 ($\mu\text{l}/\text{min}$)	9.65	0.57
密度 反応前 (g/cm^3)	1.105276	1.105276
密度 反応後 (g/cm^3)	1.104303	1.101427
重水濃度 反応前	99.844	99.844
反応後	98.937	96.254

本テストにより、20mm の合流長(比界面積係数が約80/cm)でも十分に重水での上記交換反応が有効であることが判明し、重水の流速を約17分の1に減速することにより、さらに交換反応を1%から3%まで向上させることに成功した。今後、本テストにより判明した流速への依存性、流路長、温度、触媒等の最適条件の確認を実施し、トリチウム水で行う。一方、現流速では、1cc のプロセスに各々、100 分から 1 日時間を要するため、チップ壁面の親水疎水加工による2層流の多段化及びポンプの最適化も行う予定である。

マイクロセグメント循環流による多段濃縮及び濃度の向上に向けた開発

濱崎 竜英 (人間環境学部生活環境学科)

エマルジョン形成用のマイクロチップを用いて有機相中に微細な水相の液滴を形成させることで相互の液の接触面積を増大させ、有機相中のクラウンエーテルと水相からのCaの接触確率を上昇させることで抽出効率を上げることを行った。実際に、水相と有機相をマイクロチップに通し混合した後、静置分離(液液抽出)を6回繰り返し、各回毎に水相に抽出されたCaの量を評価しマイクロチップによる抽出方法とバッチ法とで抽出効率を比較した。Ca量の分析にはThermo Scientific iCAP6500を用いた。水相と有機相の流量比は1:10としてマイクロチップに流したが、エマルジョン形成用マイクロチップにおいては送液条件によってエマルジョン液滴の生成量やサイズが異なってくる。液滴サイズが小さくなると2相の接触面積は増大して抽出効率は向上すると予測されるが、一方で混合後の比重差によって分離する工程において長時間を要するようになる。今回は、静置分離時間を1時間とした。結果、マイクロチップ法ではバッチ法に比べ最大1桁以上のCa濃度を達成し、抽出効率が向上することがわかった(下表)。分離係数と濃度は本来トレードオフの関係にあり、本結果はマイクロチップの有効性を示す極めて重要な結果である。

濃縮工程の前半である液抽出工程においてマイクロリアクタが有効であることが確認された。今後は後半の比較的時間を要した、水相と有機相の静置・分離工程の迅速化方法と自動化技術について検討を進める。

表 マイクロリアクタ法とバッチ法の Ca 濃度比較

ラウンド	Ca濃度 (ppm)	
	マイクロリアクタ法	バッチ法
3回目	1.7165 ± 0.1028	0.5636 ± 0.0078
4回目	0.2882 ± 0.0254	0.0168 ± 0.0034
5回目	0.2571 ± 0.0182	0.0255 ± 0.0044

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)

野村 雅夫 (東京工業大学)

はじめに

マイクロチップはマイクロリアクターとも呼ばれ、数 10 ないし数 100 マイクロメートル単位の空間で化学反応を行わせる化学反応装置である。非常に小さな空間で反応を行わせることから、安全性が高いこと、見かけ上の反応速度が大きいこと、温度制御が容易であることや収率が高いことなどの特徴を持っている。また、反応はバッチではなくフローなので、連続生産に適している。装置が小さく比較的安価なので、研究が容易に行えることも大きな利点である。一基当たりの生成量がとても少なくスケールアップが困難なので、大量生産に向かないと考えられがちであるが、装置の数を増やすことで容易に対応できる。

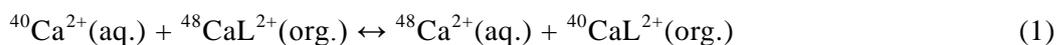
カルシウムの同位体のひとつカルシウム 48 は、非常に半減期の長い放射性同位体のひとつで、二重ベータ崩壊という特殊な崩壊形式を持っている。このカルシウム 48 の崩壊を調べることによって、ニュートリノの質量の絶対値を測定することができる。それには多量のカルシウム 48 を使って、放射線のバックグラウンドがごく低い状態で測定する必要がある。しかし、カルシウムは多くの同位体を持っていて、カルシウム 48 の存在比はわずか 0.187 % に過ぎない。このカルシウム 48 を少しでも濃縮することができれば、そのような研究に大いに貢献することができる。それには、化学的同位体分離方法が有効と考えてカルシウム 48 の濃縮研究をはじめた。同位体の化学的分離においては、反応速度が問題となることが多い。マイクロチップを用いれば、見かけ上の反応速度を高めて、同位体分離を行うことができると有利であることから研究を始めた。

二重ベータ崩壊は、原子核の中で二つの中性子が、二つの電子と陽子に転換する現象であり、この時二つの反ニュートリノも同時に放出される。この二つの反ニュートリノが放出される二重ベータ崩壊は、崩壊確率は非常に小さく、素粒子の標準理論の法則に従って起こる現象である。一方、放出された反ニュートリノが原子核内でニュートリノに転換し、吸収されてニュートリノが放出されない二重ベータ崩壊が起こる可能性があるとされている。このニュートリノを放出しない二重ベータ崩壊は、素粒子の標準理論では許されておらず、新しい物理法則の導入を要求する。ニュートリノを放出しない二重ベータ崩壊は、ニュートリノが粒子と反粒子が転換可能なマヨラナ粒子である時に起こる。つまり、この崩壊が観測できれば、ニュートリノがマヨラナ粒子であることの証明となり、それ自体大発見となる。このことは、ニュートリノのシーソー機構を裏付けることになり、ニュートリノが他の基本粒子に比べて極端に軽い理由を説明できる。またニュートリノを放出しない二重ベータ崩壊は、崩壊の前後でレプトン数という粒子数を保存しない (レプトン数非保存)。この粒子数保存則の破れは、現在、我々が住む宇宙が物質だけの世界で、反物質は消えてなくなってしまった謎を解明する重要な手掛かりになると考えられている。ニュートリノを放出しない二重ベータ崩壊の半減期を測定できると、半減期とニュートリノ質量の関係式からニュートリノ質量の絶対値を導出することができる。スーパーカミオカンデ実験をはじめとするニュートリノ振動観測実験で、ニュートリノに質量があること、ニュートリノの種類間の質量差が分かったが、質量

の絶対値は未だ測定されていません。質量の絶対値が測定できることで、ニュートリノの質量階層構造を明らかにすることができる。

実験方法

同位体は化学的な性質は同じと一般には教えられるが、実は化学的な性質は僅かに異なっている。それは、同じ元素からなる分子でも、原子核の質量が違くと、分子の振動エネルギーに僅かな差ができて、化学平衡がずれることに起因するものである。我々は、カルシウム 48 を濃縮するために、文献調査¹⁾等に基づきクラウンエーテルと塩化カルシウムを用いることを考えた。これは、次のような反応で水溶液相と有機相とに存在するカルシウムの中の同位体効果を利用するものである。



ここで、L はクラウンエーテル、(aq.)は水溶液相、(org.)は有機溶媒相をそれぞれ示している。この式ではカルシウム40とカルシウム48のみを示しているが、天然のカルシウムには⁴⁰Ca(96.94%)、⁴²Ca(0.647%)、⁴³Ca(0.135%)、⁴⁴Ca(2.085%)、⁴⁶Ca(0.004%)と⁴⁸Ca(0.187%)の6つの同位体がある。(1)の反応は先に述べたような理由で、幾分右に偏って水溶液相に重いカルシウムの同位体、ここでは⁴⁸Caが濃縮されることになる。このような反応を重畳させることによって、カルシウム48を濃縮しようとするものである。

幾つかの系が考えられるが、先ず取り上げたのは、有機相にクラウンエーテルとしてジシクロ18-クラウン-6 エーテル(DC18C6)をクロロホルムに溶解したもの、水溶液相には、塩化カルシウムを純水に溶解したものと塩酸に溶解したもの。予備実験として、このふたつの相をバッチ式で反応させ、反応後の試料の同位体比を質量分析計で測定して、同位体の濃縮度を調べる。現在基礎実験中で、正確な結果は出ていないが、予備的な段階では一段の分離係数 $\epsilon = \alpha - 1 = 1.4 \times 10^{-2}$ を得ている。しかし、文献¹⁾では $\epsilon = \alpha - 1 = 0.9 \sim 1.0 \times 10^{-3}$ 程度の値が報告されており、この値は検証が必要である。また、現在の方法では有機相に取り込まれるカルシウム量が少ないので、この点の改良も必要と考えている。これらのことが解決されれば、マイクロチップの設計を行って、濃縮実験を行う予定である。

これまでのまとめ

- (1) カルシウム 48 を濃縮できればニュートリノの研究に大いに貢献できる。
- (2) クラウンエーテル有機溶媒液と塩化カルシウム水溶液の系で濃縮できる可能性が大きい。
- (3) 上記の系の一段の分離係数が求められればマイクロチップで濃縮できる。

参考文献

- 1) B. E. JEPSON and R. DeWITT, "Separation of Calcium Isotopes with Macrocyclic Polyether Calcium Complexes", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1976, (38), 1175-1177.