

## 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 濃度が、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、本年度、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 (a)セグメント循環流・液滴 (b)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、今年度、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 2000 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し、大電流を流せるためである。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、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。原発立地との関連は見られず、一方、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、東部地域の試料に限られたため、逆の結果となった。1990 年代前半の依存度 : 0.226 (Bq/L) / 緯度に比べ緩やかな値 : 0.0359 (Bq/L) / 緯度が得られた。

### 平成 29 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 2016, pp17, 2017.
- 2) 裕隆太、義本孝明、佐久間洋一、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III”，京都大学原子炉実験所「第 5 1 回学術講演会報文集」(査読無)、KURRI-KR-212, pp46, 2017.  
<https://www.rrl.kyoto-u.ac.jp/wp-content/uploads/houbunshyu51.pdf>
- 3) S. Umehara, T. Kishimoto, R. Hazama et al., Search for neutrino-less double beta decay of  $^{48}\text{Ca}$  — CANDLES —, The 26<sup>th</sup> Int. Nucl. Phys. Conf., September 2016, Adelaide, Australia, Proc. of Sci. INPC2016, 2017, 246-1~6.  
<https://pos.sissa.it/281/246/pdf>
- 4) 裕隆太，ダークマターの直接検出実験の現状，放射線教育フォーラム愛知・岐阜・三重地区，名古屋大学アイソトープ総合センター分館，2017年1月（招待講演）
- 5) J. Wang, Y. Huang, R. Hazama, Y. Sakuma, Recent Tritium Levels in Tap Waters Collected at the Eastern Part of China, March 2017, KEK, Japan, KEK Proceedings (2017) p309-314.
- 6) R. Hazama, Recent Tritium Levels in Tap Waters Collected at the Eastern Part of China, September 2017, 6<sup>th</sup> Asia-Pacific Sympo. Radiochemistry (APSORC17), Jeju, Korea.

# 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) +  $^{48}\text{Ca}^{2+}\text{L}$ (有機相)  $\Leftrightarrow$   
 $^{48}\text{Ca}^{2+}$ (水相) +  $^{40}\text{Ca}^{2+}\text{L}$ (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、静置分離による液-液抽出法を 6 段繰り返す。上記化学平衡により選択的に軽元素 ( $^{40}\text{Ca}$ ) 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。

化学分離法としては、大きな分離係数が得られた一方、逆抽出法の 6 段階目の Ca 濃度は 6 桁落ちのため、二重ベータ崩壊実験に必要なトンスケールの Ca 大量濃縮は現実的に困難であった。一般に分配係数と分離係数はトレードオフの関係にあることが知られているが、我々は、Ca 濃度を維持 (分配係数) したまま、同時に高い分離係数も保持できる新しい液液抽出法を開発した (図 1)。

さらに、従来のクラウンエーテル樹脂を用いる固液抽出法では 9M の高濃度塩酸が、樹脂からの Ca 脱離に必要であったが、本方法では、純水のみで容易に Ca 脱離が可能で、塩酸による腐食の心配が不要となり、大量精製にあたり、廉価で、しかも取扱の格段の向上が得られた。

水相と有機相の 2 相間中で Ca の物質収支の確認も得られ、溶媒等への Ca 溶解による欠損も無いことを確認し、約 20%の分配係数が得られた (図 2)。

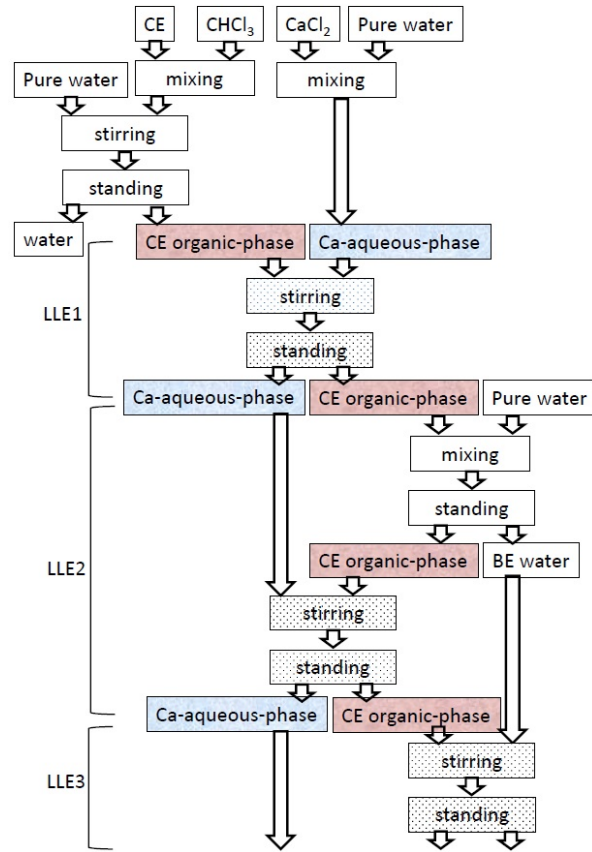


図 1 Ca 濃度及び分離係数を同時に維持し、純水のみでクラウンエーテルを再利用可能な新液液抽出 (LLE) 法。

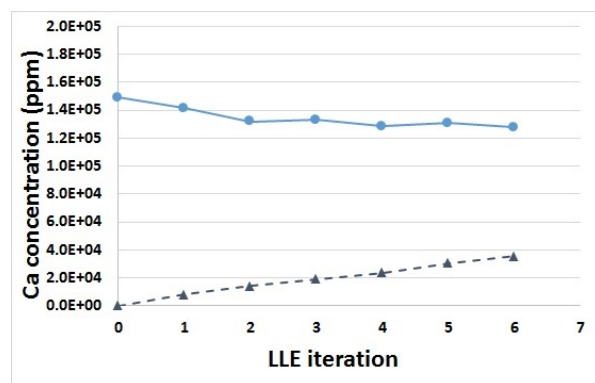


図 2 液液抽出段数 (6 段階目まで) の水相中 (●) 及び有機相中 (▲) Ca 濃度。ゼロ点はフィード溶液：塩化カルシウム水溶液 (水相) 中 Ca 濃度及びクラウン・クロロホルム有機溶媒 (有機相) 中 Ca 濃度。

# 環境中微量トリチウム水の測定法の開発

濱崎 竜英 (デザイン工学部環境理工学科)

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ヵ所(北京・朝陽区(3)、吉林省・琿春市(1)、山東省・青島市(4)、上海・浦東新区(5)、大連・甘井子区(2): 図1○) 2015年8月、4ヵ所(南昌・青云譜区(7)、景德鎮(6)・珠山区、深圳・宝安区(8)、珠海・金湾(9): 図1△) の計9ヵ所、水道水の採取を行い、微量トリチウム濃度を測定した。原発立地との関連は見られず、一方、緯度経度との相関(図2)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、東部地域の試料に限られたため、逆の結果となった。1990年代前半の依存度: 0.226(Bq/L)/緯度に比べ緩やかな値(0.0359(Bq/L)/緯度)が得られた。

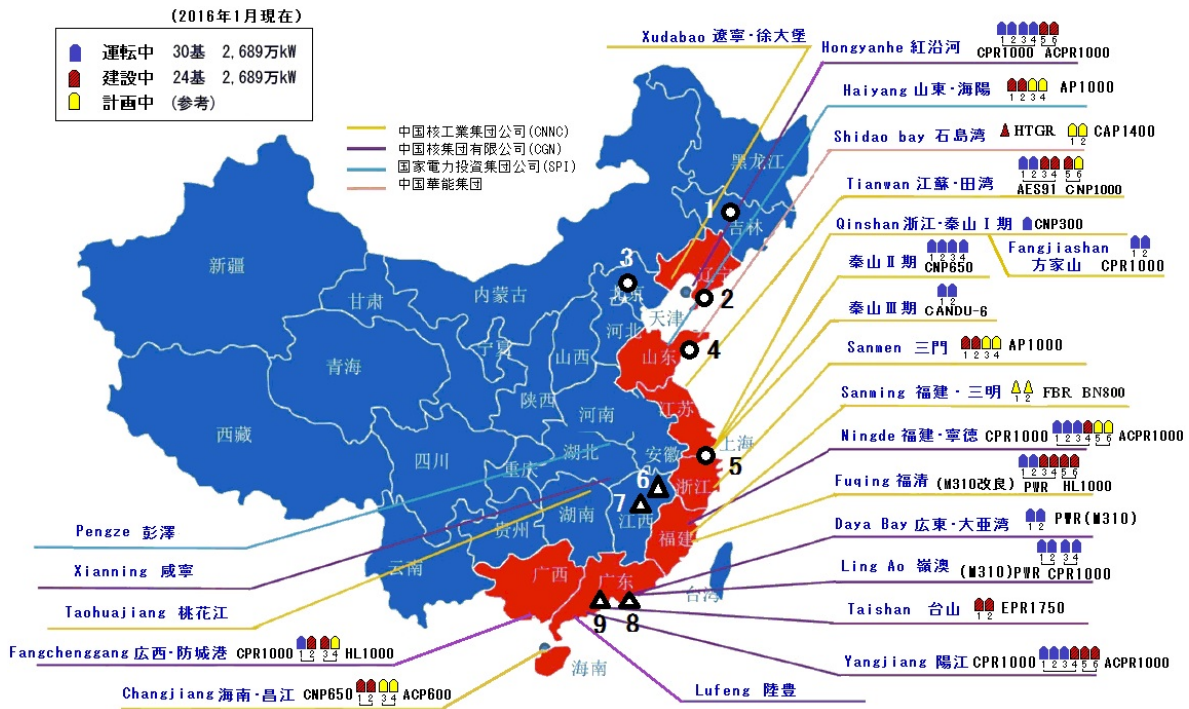


図1 中国での水道水採取場所:2014年(○1~5)、2015年(△6~9)及び原子力発電所(運転中30基、建設中24基、計画中14基:2016年1月時点)立地地点との位置関係。

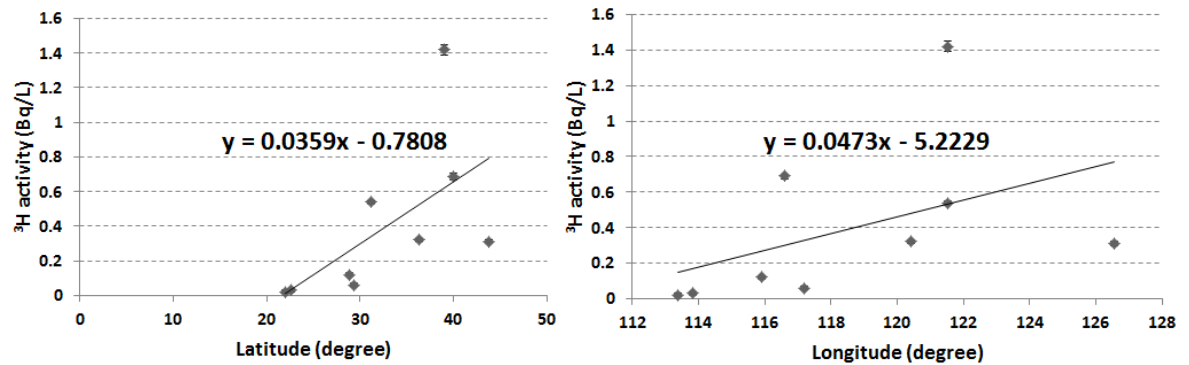


図2 水道水中の微量トリチウム濃度と緯度(左)経度(右)との相関関係。

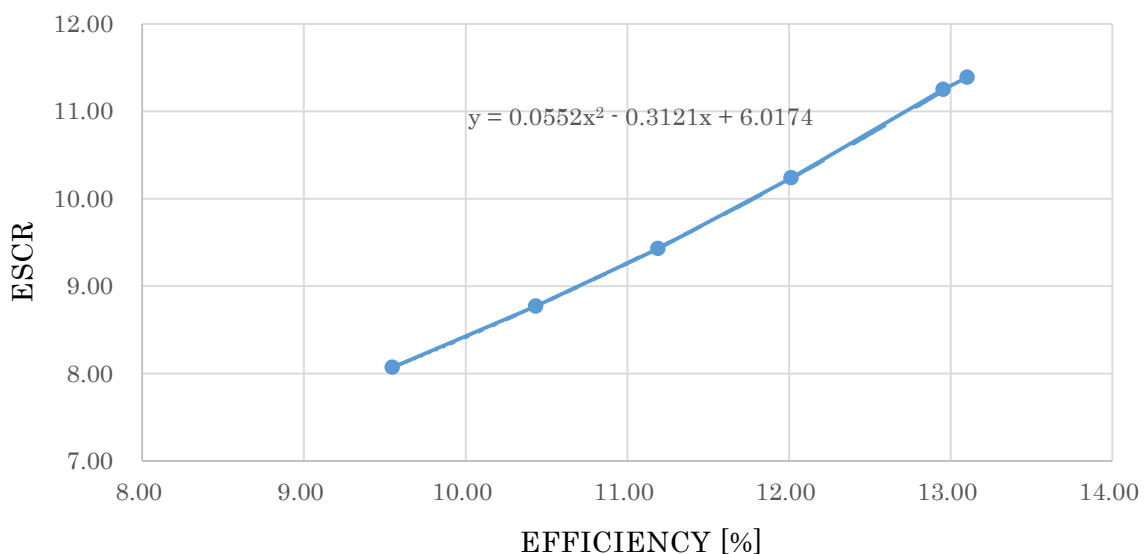
# トリチウムの電解濃縮

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くトリチウムを濃縮できる。濃縮するしないにかかわらず、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。液シンカウンターではトリチウムが放出するベータ線を光に変え、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起きる。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 10 月に作成した補正曲線を使っていたが、あまり滑らかではなかったもので、より正確を期するために作り直した。Aloka LB7 液体シンチレーションカウンターを用い、130 ミリリットル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  $9.95 \times 10^2$  Bq/g（2016 年 3 月 22 日測定）10.4 g、相対拡張不確かさは 5.5 % である。これを用いて 130 mL テフロンバイアルと 20 mL テフロン並びにガラスバイアルの補正曲線の作成を試みた。20 mL バイアルの測定はまだ行っていない。130 mL バイアルはクエンチング剤としての水の濃度を 30% から 55% の 6 段階に変えた試料を作成した。試料作成は 2018 年 4 月 19 日、測定は 4 月 24 日開始、50 分測定 10 回を 10 サイクル行い、5 サイクル分の最初の 1 回を削除して平均値を使用した。結果を下記の図で示す。縦軸は ESCR で横軸が計数効率 (%)、図中の二次式は近似式である。

ESCR と計数効率



電解濃縮試料では、小さなバイアルによる測定の方が有利なことが多いので、引き続き 20 mL バイアルの補正曲線の作成を進めたい。