

## 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

化学交換法における質量に依存しない同位体効果の発見が 80 年代後半、藤井（東工大）らによりウランにおいて、異常同位体効果が発見され、90 年代中頃、西澤（阪大）らにより、奇/偶同位体効果（質量に依存しない同位体効果）の原因が核電荷分布の同位体差にある可能性がストロンチウムにおいて指摘された。一方、カルシウム 48 は二重魔法数原子核であり、特徴的な核の平均二乗半径を有し、我々の会議報告(Proc. 6<sup>th</sup> Recontres du Vietnam (Challenges in Particle Astrophysics), The Gioi Publishers, Vol.6, 383-386, 2007)において質量に依存する同位体効果が示唆され、より詳細な検証を行った。

- (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）

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。

- (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）

昨年度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、平成 26 年度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の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)、a. 試薬不要 b. 濃縮倍率の上限無し c. 装置運転時の爆発の危険性低減 d. 大電流可、の特長を有し、後者は、a. 3つの光電子増倍管(トリプルコインシデンス)による同時計測により極低バックグラウンドを達成(高い S/N 比) b. 大容量サンプル試料(最大 145mL)の測定が可能で、通常の測定可能なバイアルタイ

プのサンプル容器サイズは 20mL 程度に対し、使用機器は約 7 倍で 1 桁近い感度向上を見込め、100mL を越えるサンプル試料を測定出来る装置は本機器のみである。

#### 平成 26 年度に公表した研究業績

- 1) R. Hazama, Y. Sakuma, A. Ito, T. Fujii, T. Fukutani, Y. Shibahara, Study of Isotope Separation of Strontium and Calcium via Chemical Exchange Reaction, KURRI Progress Report 2014, 61.
- 2) 裕隆太、伊藤彩、佐久間洋一、藤井俊行、福谷哲、芝原雄司、クラウンエーテルによる同位体分離、京都大学原子炉実験所「第 48 回学術講演会報文集」、KURRI-KR-193, pp165-167, 2014.
- 3) S. Umehara, R. Hazama et al., “Search for neutrino-less double beta decay of  $^{48}\text{Ca}$ ”, EPJ Web of Conf. 66, 08008, 2014.
- 4) A. Shibahara, R. Hazama et al., “Distribution of environmental radioactivity in the vicinity of lake Biwa”, Proceedings of the 15th Workshop on Environmental Radioactivity, March 2014, KEK, Japan, KEK Proceedings 2014-7, 64-73.

# 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

裕 隆太 (人間環境学部生活環境学科)

化学交換法における質量に依存しない同位体効果の発見が80年代後半、藤井(東工大)らによりウランにおいて、異常同位体効果が発見され[1]、90年代中頃、西澤(阪大)らにより、奇/偶同位体効果(質量に依存しない同位体効果)の原因が核電荷分布の同位体差にある可能性がストロンチウムにおいて指摘された[2]。一方、カルシウム48は二重魔法数原子核であり、特徴的な核の平均二乗半径を有し、我々の会議報告[3]や[4]において質量に依存する同位体効果が示唆されている。

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( $^{40}\text{Ca}$ )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。

結果：表1にこれまでのSr及び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、Sr・Ca共に、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。

Ref.[1]~[15]は KURRI-KR-200 京大炉第49回学術講演会報文集p25を参照願います。

$\epsilon / \Delta M$ [ $\times 10^{-5}$ ]	Method and system	Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Ref.
51-17 (Sr)	Liquid-liquid extraction (LLE) with dicyclohexano-18-crown-6 (DC18C6). 2.3M-0.5M Sr in aqueous phase.	20 $\pm$ 0.5	[2]
14 (Sr)	Crown-ether resin chromatography (CRC). 1.3m 0.1-0.01M Sr + 2M HCl	35 $\pm$ 2	[5]
5.6 (Sr)	CRC. 1.3m 0.1M Sr + 3M HNO <sub>3</sub>	35 $\pm$ 2	
2.3 (Sr)	$\alpha$ -hydroxyisobutyrate	Not specified	[6]
0.31 (Sr)	Cation-exchange chromatography with Sr lactate.	25 $\pm$ 0.2	[7]
100 (Ca)	LLE with DC18C6. 0.07M CHCl <sub>3</sub>	25	[8]
36-15 (Ca)	LLE with HDEHP(di(2-ethylhexyl) orthophosphoric acid)	10-50	[9]
130 (Ca)	LLE with amalgam. 0.27-0.68M Ca/liter Hg	25	[10]
23 (Ca)	Ion exchange chromatography with Dowex50	room temp.	[11]
98 (Ca)	CRC(cryptand2B.2.2). 0.01M CaCl <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> OH/CHCl <sub>3</sub>	20	[12]
63 (Ca)	CRC (18C6) 0.01M CaCl <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> OH/CHCl <sub>3</sub>	20	
2.8 (Ca)	Iminodiacetate resin 0.95M NaCl+0.05M CaCl <sub>2</sub>	25	
56-130 (Ca)	CRC (cryptand2B.2.2) CH <sub>3</sub> OH/CHCl <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	-21-21	[13]
24 (Ca)	CRC (benzo-18C6). 0.02M Ca + 9M HCl	30	[14]
76 (Ca)	CRC (benzo-18C6). 9M HCl (0.8mm $\phi$ , 1m)	40	[15]
8.9 (Ca)	CRC (benzo-15C5). 12M HCl (0.8mm $\phi$ , 1m)	50	
150 * (Ca)	LLE with DC18C6 0.07M CHCl <sub>3</sub>	20	This work

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

# 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）

トリチウムは、最大エネルギー18 keVの低エネルギーβ線放出核種であり、このβ線の物質透過力が極めて弱いため、測定試料を放射線検出器の外側に置く方法ではほとんど検出できない。試料を検出器の内部に入れて測定する代表的な方法としては、試料を気体状にし、電離箱や比例計数管内で測定する方法と、液体シンチレータに溶かし込んで測定する液体シンチレーション法がある。前者は主に室内モニタや排気中トリチウム濃度測定などに使用される。環境試料中トリチウムの濃度測定には後者が広く用いられている。

今回、用いた“低バックグラウンド液体シンチレーションシステム：日立アロカ製 LB-7”は、三つの光電子増倍管で試料からの信号の同時計測により、SN比を向上させている。測定中にN<sub>2</sub>ガスを流し検出部付近に存在する空気中のラドンやトロンを除去でき、バックグラウンドの低減を行っている。測定器外部からの放射線を通さないように、約1トン弱の鉛・銅を用い検出部を囲み、鉛から出ているX線を通さないように、鉛の内側に銅を用いている。反同時計測用のシンチ及び光電子増倍管二つにより、地上測定でも宇宙線起因のバックグラウンドの低減を行っている。

中国の5か所、上海、青島、北京、大連、吉林：上海浦東四季酒店、青島民航机场客館、北京空港勝園客館、大連机场虹港大酒店、吉林王宮假日酒店の水道水各1Lを2014年7月～2014年9月期間で採取した（図1）。1987年10月～11月に四川省西部の長江流域で採取した地下水の<sup>3</sup>H濃度は0.22Bq/l-6.73Bq/l（平均3.09±1.18Bq/l）である（図2）[1]。トリチウムの半減期は12.36年であり、現在28年を経過し、論理的には放射能は0.6±0.2Bq/lになり、今回の測定（平均は0.64±0.82Bq/l）と矛盾しない（図1及び図2）。

今回測定した中国五か所の水道水トリチウムの含量は日本より濃く、大連の水道水トリチウムの含量が一番多く、吉林と青島が一番少なかった（図1）。内地吉林の方がトリチウムの濃度が高いと予想されたが、海に面する大連が一番高かった。今後、原因調査考察が必要である。

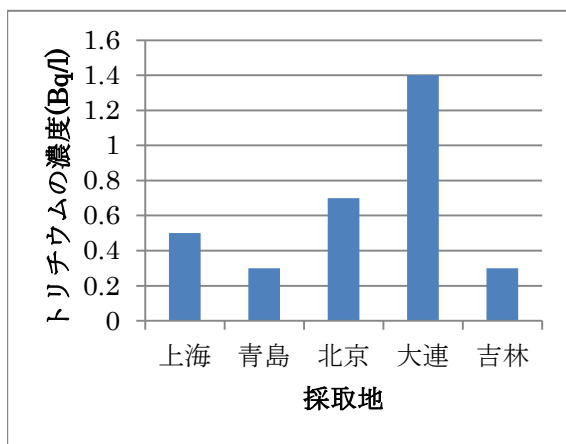


図1 中国水道水中トリチウム濃度測定結果

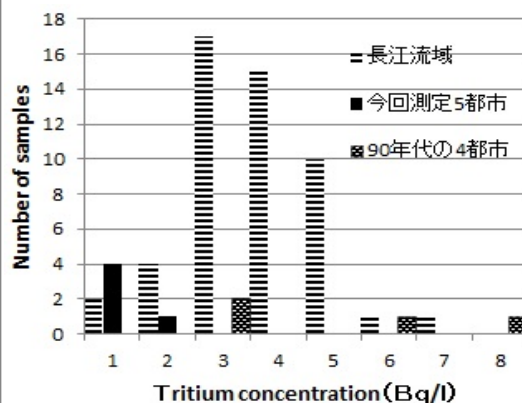


図2 過去の中国河川・水道水測定データと比較

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

# トリチウムの電解濃縮

佐久間 洋一(東京工業大学)

環境水中の低濃度トリチウムの測定法を検討している。トリチウムは環境中に常に存在する。その成因は人類の寄与がなければ、ほぼ宇宙線による大気成分の破碎反応によるものである。原子力が研究されるようになり、原爆に続き水爆が開発され、1945年には大気圏内核実験が行われるようになった。それによって、環境中のトリチウム濃度は上昇を続けた。1963年8月5日に部分的核実験停止条約(Partial Test Ban Treaty)が結ばれて、大気圏内の核実験がほぼやめられると、その濃度は急速に減少に転じた。現在でも原子力発電所や再処理工場などから、トリチウムが環境中に排出されている。しかしその量は小さなもので、現在の環境トリチウム濃度は、大気圏内核実験開始前に近づいている。環境中のトリチウムのほとんどは水(H<sub>2</sub>O)の形を取っていて、その濃度測定は液体シンチレーションカウンターが用いられる。我が国の現在の環境水中のトリチウム濃度は1 Bq/kg-H<sub>2</sub>Oを下回り、最も高性能の液体シンチレーションカウンターの測定下限程度かそれ以下である。

このような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<sup>2</sup>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。その装置の概念図と写真を示す。また、電解操作前試料の不純物除去操作には蒸留の代わりに逆浸透膜を用いて簡素化した。

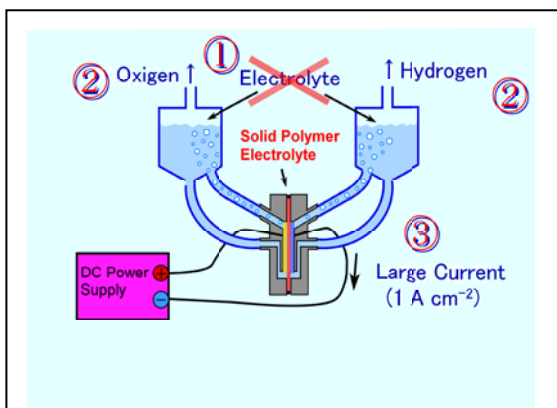


図1 電解濃縮装置概念図



図2 濃縮装置写真