

# マイクロリアクター・超分子化学による卓上同位体分離プラント

Desktop Factory of Isotope Separation by Microreactor・Supramolecular Chemistry

主任研究員名：裕 隆太

分担研究員名：濱崎 竜英、緒方 良至

マイクロ空間の物質輸送やエネルギー輸送の効果を利用したマイクロチップとマイクロリアクターの技術は原理検証から実証の段階に入っており、バイオ・医療、高分子、環境、食品等、様々な分野領域への展開・応用がなされているが、素粒子物理学・原子力エネルギー・放射線診断への展開は未開拓で、今後のキラコンテンツとなりえる。工学的な要素としては加工、表面処理、流体デバイス、分析計測、単位操作、シミュレーションなどの高度化が求められ、大規模並列化や多段直列化などのシステム技術も今後の課題であるが、要素開発の点からも、高効率抽出・同位体分離（濃縮）・全自動システムは未開拓で、未開のピースを埋め、本市場の右肩上がりの中、新たな市場を開拓する。先行研究ではまだ超分子化学の第1世代(crown-ether)のみでの検証であり、今後、第2世代(cyclodextrins)、第3世代(calix[n]areenes)、第4世代(cucurbit[n]urils)、第5世代(pillar[n]arenes)での最適化により、さらなる分配係数・分離係数の向上が見込まれ、検証を行う[1]。

## (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）

$^{48}\text{Ca}$  は 2 重ベータ崩壊核の中で最大の Q 値(4.27 MeV)を持ち、原理的にバックグラウンド(BG)のない測定が可能で、BG の無い内はニュートリノの有効質量 $\langle m_\nu \rangle$ を 1 桁向上させるには物質量を 2 桁増やせばよいが BG が見え始めると物質量を 4 桁増やす必要があり、実質的に限界がみえてくる。この意味で  $^{48}\text{Ca}$  は最善の原子核である。結晶 1000 個の CANDLES IV 計画の場合、3.2 トン結晶中で  $^{48}\text{Ca}$  は約 3kg 使用可能となる。この現在の自然同位体比を最大 500 倍(天然 0.2%→100%)に向上出来れば、まさしく meV の逆階層領域の測定感度に直結し、装置の大幅なコンパクト化が可能となる [2]。一方、超重元素の生成では Bi を超える不安定核標的と  $^{48}\text{Ca}$  ビームが多用されている。 $^{48}\text{Ca}$  は中性子が陽子より 8 個とこの質量領域では突出して多い。価格が数千万円/g と高価なだけでなく、生産国である米国とロシアが自国の研究の為に確保しており、現実には購入出来ない。カルシウムはガス化出来ないので、電磁法で濃縮するしかなく、生産量に限りがあり、供給量を増やすには新しい濃縮法が必要である。また、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。放射性的  $^{47}\text{Ca}$  はその生産に  $^{46}\text{Ca}$  又は  $^{48}\text{Ca}$  を必要とする。特に  $^{48}\text{Ca}$  から  $^{47}\text{Ca}$  を作る中性子放射化法は廃棄物も少なく  $^{48}\text{Ca}$  の濃縮は  $^{47}\text{Ca}$  の実用レベルでの生産を可能とする。

## (2) 融合炉燃料トリチウム製造に供する $^6\text{Li}$ の分離・濃縮（液・液）

D (重水) T (トリチウム) 核融合炉のブランケット内に装荷される T 増殖材料中のリチウム 6 ( ${}^6\text{Li}$ ) と中性子反応により T 燃料を生産するが、T 増殖比を 1 以上にするためには 40~90%濃縮  ${}^6\text{Li}$  が必要である。水銀を用いるアマルガム法は唯一実用化された  ${}^6\text{Li}$  濃縮技術であるが、日本では有害金属のため工業化出来ず、他、吸着剤、イオン透過膜、電気泳動法全て量産化に不向きで日本独自の国産濃縮技術の確立は、核融合炉実現に向け、最重要課題のひとつである [3,4]。

(3) 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)

日本学術振興会の二国間交流事業「タイ国における環境水中トリチウムの全国規模調査と都市排水中の放射能濃度測定」も採択され、タイ国カセサート大学・タイ国家原子力技術研究所 (TINT) と共同でタイ国における環境水中トリチウムの全国規模調査を実施中である。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あり、まさしく今が、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、既に先行研究 5 か所での測定結果より緯度分布は認められ、赤道領域でのハドレー循環・季節変動に資する貴重なデータとなる。技術開発の面で特に、トリチウム水は、福島原発事故以降、汚染水処理で喫緊課題の核種であり、固体高分子電解質膜を用いた電解濃縮装置改良により原理的に濃縮度に上限が無く、タイ側のアルカリ電解濃縮法と比較し、面倒な電解質の添加、pH 調整 (中和) 不要で、水のまま電解濃縮可能であり、相互検証を行う [5]。

## 令和 2 年度に公表した研究業績

- 1) 碓隆太、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”, 京都大学複合原子力研究所「第 5 4 回学術講演会報文集」(査読無)、KURNS-EKR-6, ISSN 2434-1088, pp51, 2020.  
<https://www.rri.kyoto-u.ac.jp/wp-content/uploads/houbunshyu54.pdf>
- 2) S. Ajimura, R. Hazama et al., “Low background measurement in CANDLES-III for studying the neutrinoless double beta decay of  ${}^{48}\text{Ca}$ ”, Physical Review, D103, 092008, 2021. DOI: 10.1103/PhysRevD.103.092008
- 3) R. Hazama, T. Yoshimoto, A. Rittirong, Y. Sakuma, T. Fujii, S. Fukutani, Y. Shibahara, “Study of Isotope Separation via Chemical Exchange Reaction”, KURRI Progress Report 2020, pp227, 2021. ISSN 2434-9488  
[https://www.rri.kyoto-u.ac.jp/PUB/report/PR/ProgRep2020/ProgressReport2020\\_online.pdf](https://www.rri.kyoto-u.ac.jp/PUB/report/PR/ProgRep2020/ProgressReport2020_online.pdf)
- 4) A. Rittirong, P. Noithong, T. Yoshimoto, R. Hazama, T. Kishimoto, T. Fujii, Y. Sakuma, S. Fukutani, Y. Shibahara, “A Study of Liquid-Liquid Extraction using DC18C6 Crown-Ether on Calcium and Lithium isotopes”, 第18回 同位体科学研究会 (Zoomでのリモート会議), 2021年3月12日.  
<https://www.isotope-sci.org/meeting>
- 5) JSPS Bilateral Joint Research Project with Thailand NRCT. 1st Collaboration meeting JAPAN and Thailand, FY2020. March 22, 2021.  
[http://133.64.176.21/dokuwiki/lib/exe/fetch.php?media=jsps\\_bilateral\\_joint\\_research\\_projects.pdf](http://133.64.176.21/dokuwiki/lib/exe/fetch.php?media=jsps_bilateral_joint_research_projects.pdf)

# リチウムのクラウンエーテルによる同位体分離

碓 隆太(デザイン工学部)

将来の核融合炉での需要のみならず、現有市場でも、リチウム同位体の商業利用の要求が以下、望まれており、このまま  ${}^7\text{Li}$  の世界的需要が拡大すれば供給不足による価格の大幅な上昇も懸念される。

## 1. 加圧水型原子炉 (PWR) の一次冷却水でのリチウム同位体の需要

ホウ酸により原子炉構造材の腐食の抑制を目的にアルカリ側に水質 (pH) を調整する必要があり、水酸化リチウムが添加されるが、 ${}^6\text{Li}$  は中性子吸収材のために  ${}^7\text{Li}$  濃度を高める必要がある。現在、 ${}^7\text{Li}$  は全てロシア (水銀アマルガム法で製造) から輸入で、安全保障上の課題となっている。リスク回避には、経済面及び環境面を考慮した国内供給体制の構築が必要である。

## 2. 熔融塩炉の冷却剤としてのリチウム同位体の需要

中国ではトリウム熔融塩炉の研究が進められており、8月に2メガワット炉が完成し、2030年の373メガワット商用炉の運転を目指しており、 $\text{LiF}$  は冷却材として使用されるため、一基あたり、数~数十トンオーダーの濃縮  ${}^7\text{Li}$  を必要とする。またトリチウムを抑制する必要があり、99.99%という高い濃縮度が求められる。現在の  ${}^7\text{Li}$  供給国は、上記ロシアと中国のみであるが、中国における原子力エネルギー利用の高まりにより、中国は  ${}^7\text{Li}$  供給国から輸入国に転じる可能性が高いと指摘されている。

リチウム同位体濃縮の検証に当たり、リチウム同位体は天然比として約12倍 ( ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}=92.5\%/7.5\%$ ) 異なり、ICP-MSでの計数率 (A/Pモード) の差異を、 ${}^7\text{Li}$  スパイク濃縮標準試料 (東工大より提供) を用いた校正を行い、データの健全性の担保を行った。(図1)

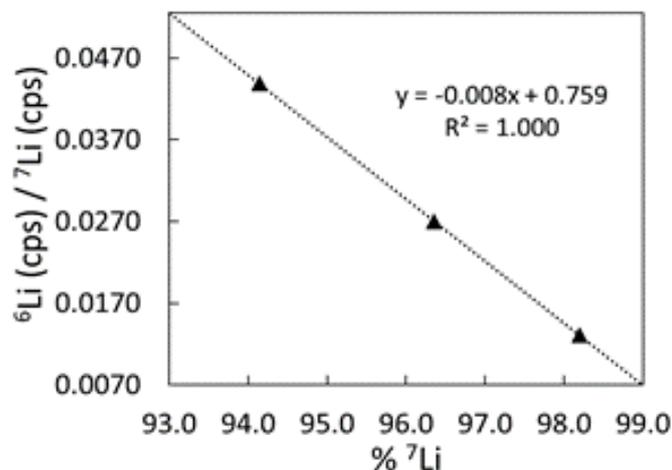


図1 ICP-MSによるリチウム7スパイク試料 (94.14, 96.35, 98.20%) を用いた同位体比の測定

# 環境中微量トリチウム水の測定法の開発及び 物質循環・集水域の起源解明

濱崎 竜英 (デザイン工学部)

IAEAにより1968年7月から2001年7月までバンコクで、より短期間の1979-1982年、1984-1991年の間、K-SAMUI, KO-SICHANGの2か所のみ降水測定はなされたが、2011年7月以降の測定は皆無で、環境水中トリチウム濃度の全国調査を実施し、物質循環の検証を行う。日本学術振興会・二国間交流事業からも支援を受け、初年度の取り組みとして、コロナ禍のため、現地への渡航・日本への受入は出来なかったが、試料採取を現地のタイ国カセサート大学・タイ国家原子力技術研究所(TINT)に依頼し、測定は、本学及び国内共同研究先の京都大学・信州大学で実施した。バンコク首都圏水道公社14箇所のトリチウム測定・電気伝導度・pH・酸素・水素同位体比・各種溶存イオン濃度・元素分析の基礎情報により、バンコク首都圏の水源が2つに集約されることが、 $\delta$ ダイアグラム(天水線)により実証され、今後のクラスター多変量解析及びデジタル標高モデルから集水域の解明に大いに期待が持てる成果を得た。

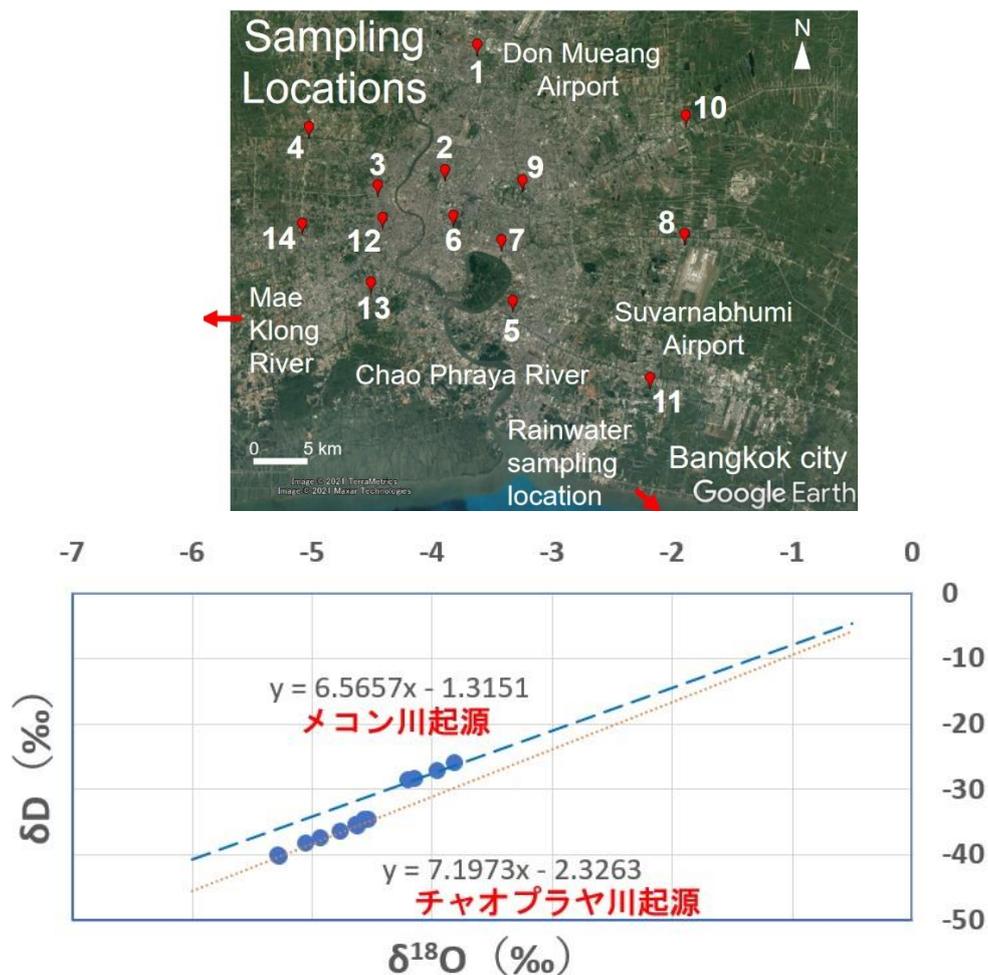


図1 (上) タイ国での2020年7月、バンコク首都圏水道公社水採取場所。  
(下) バンコク首都圏水道水の酸素、水素の同位体組成 ( $\delta$ ダイアグラム)。

## 空气中トリチウムの通気型電離箱による測定

緒方 良至（名古屋大学（現・愛知医科大学））

トリチウムの化学形としては、主に元素状トリチウム（HT, DT, 及び  $T_2$ ）に加え、水蒸気状トリチウム（HTO, DTO 及び  $T_2O$ ）があり、種々の気体状トリチウム分子種の混合状態に加え、物理的状态として液体及び固体状態の分子種も存在するため、単一の測定装置で全てのトリチウムを測ることは不可能であり、最適の測定方法を選択する必要がある。「放射性同位元素等による放射線障害の防止に関する法律」で規定されているトリチウムの空气中濃度限度は1週間、排気中（排水中）濃度限度は3か月間の平均濃度であり、水蒸気状トリチウムに対する制限は、元素状トリチウムに比べ4桁以上厳しい（図1（上））。これは呼気を通して体内に取り込まれ、外部被ばくより内部被ばくが問題となるからである。室内のトリチウム濃度の実時間測定に適用できるトリチウム濃度測定装置の候補として通気型の電離箱（図1（下））があり、環境レベルに近い濃度を実時間測定でき、可動部をもたない簡単な構造で耐久性も高く、測定準備を行った。



図1 （上）トリチウムに対する空气中化学形別濃度限度（HT:元素状、HTO:水蒸気状）。（下）通気（気密）型電離箱。（アロカ製 MODEL RIC-R74-2568）1.5L, 100mL