

機関番号：15401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2010

課題番号：19540300

研究課題名（和文）クラウンエーテル・マイクロチップ化学プラントによる  
二重ベータ崩壊同位元素濃縮研究課題名（英文）Enrichment of Double Beta Decay Isotope by Crown-ether &  
Microchip Chemical Plant

研究代表者

碓 隆太 (HAZAMA RYUTA)

広島大学・大学院工学研究院・講師

研究者番号：00379299

研究成果の概要（和文）：

ニュートリノの質量の絶対値及びマヨラナ性を検証できる二重ベータ崩壊は最も重要な研究の一つで、最大のQ値を持つ<sup>48</sup>Caを含むCaF<sub>2</sub>結晶300kgからなるCANDLES実験を近く開始する。Ca同位体濃縮はガスによる遠心・拡散分離法が不可でこれまで電磁法による高価で数十グラムの生産量に限られていた。我々は、クラウンエーテル液液抽出により化学法による濃縮の中で最大の分離係数1.012（常温20℃）～1.014（低温2℃）を得（Jepson(1.008)の約2倍、樹脂法(1.003)の約5倍）、気液2層同位体交換反応・乳化液滴形成マイクロチップにより抽出工程におけるマイクロチップの有効性を示した。

研究成果の概要（英文）：

The double beta decay, which can study the absolute neutrino mass and its Majorana nature, is one of the most important research and we will start CANDLES experiment soon utilizing 300 kg of CaF<sub>2</sub> crystals containing of <sup>48</sup>Ca with the highest Q-value among double beta decay nuclei. The calcium cannot be enriched by centrifugal and diffusion separations and electromagnetic separation costs much and its production is limited only for tens of grams. We developed chemical isotope separation by liquid-liquid extraction with crown-ether and obtained the highest separation factor of 1.012(20℃)~1.014(20℃) (about two times of Jepson's 1.008 and five times of resin's 1.003) and showed the validity of microchip for the extraction process by gas-liquid two phase isotope exchange reaction and micromixer for emulsification droplets.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・素粒子 原子核 宇宙線 宇宙物理

キーワード：実験核物理、素粒子実験、化学工学、同位体分離、マイクロ・ナノデバイス

## 1. 研究開始当初の背景

振動実験でニュートリノの種の間には質量差がある事が確実にされた今、ニュートリノ質量(mν)の絶対値を測定できる二重ベータ崩壊は最も重要な研究に位置づけられ、ニュー

トリノを放出しない0ν二重ベータ崩壊で唯一、宇宙の物質生成の鍵となるレプトン数を破るマヨラナ粒子性も検証出来る。現在、約10kgの濃縮(86%)<sup>76</sup>Geを用いるHDM実験(ハイデルベルグ・モスクワグループ)が世

界最高感度の測定を達成し質量の上限として 0.33eV を与えているが、その Q 値の低さ (2.0MeV) 故、既に自然および人工放射性バックグラウンド(BG)が限界を決め始め同じデータで 0.4eV の質量を持つ報告もあり否定的な見解が多い。<sup>48</sup>Ca は二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 BG のない測定が可能で、BG の無い内は mv 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 <sup>48</sup>Ca は最善の原子核である。今まで世界の研究の中心になってこなかった理由は ①自然存在比が少ない (0.187%) ために大量の原子核を用意し難い点、②高分解能を達成した検出器が無かった点の 2 点である。我々は基盤 A の研究で液体シンチレータ中に CaF<sub>2</sub> 結晶を沈める方法で検出器を製作し、上記 2 点の問題を克服した。検出器は大型化が容易なので大量の物質を用意できる。CaF<sub>2</sub> 結晶は通常ユーロピウムをドープして (CaF<sub>2</sub>(Eu))、発光量を増大させたものをシンチレータとして使用するが、減衰長が短く大型の検出器の製作が困難であった。我々は CaF<sub>2</sub> そのものが、UV 領域を中心に発光するシンチレータであること (この事実は専門家の間でも余り知られてなかったが、我々の検出器が知られるにつれて今は認識されている。) と、それを周囲の液体シンチレータ中の波長変換剤で可視光に変換することで、大型の検出器を十分なエネルギー分解能で製作することに成功した。現在、基盤 S で、10 × 10 × 10 cm<sup>3</sup> CaF<sub>2</sub> 結晶 100 個 (約 300kg) を液体シンチレータ中に沈め、大型の光電子増倍管で検出する装置(CANDLES III)を建設中で、mv で 0.2eV まで探索することで BG の評価で議論の分かれる HDM 実験(<sup>76</sup>Ge)に決着をつける。一方、上記振動実験により mv は 0.4 ~ 0.01 eV 程度だと考えられ、研究の重要性から世界中で 0.03 eV 程度の感度を持つ大型実験が計画されている。CANDLES III による 0.2eV 感度達成が確実な今、是非とも mv 発見に向けた次のスケールの検出器を建設して世界の研究をリードしたい。本研究は、更に 0.03eV までの探索に分解能といった本質的な問題点のない CANDLES 計画において他の原子核の追従を許さない世界初のユニークな標的 isotop 元素 (<sup>48</sup>Ca) の安価で大量な濃縮方法の確立を目的とする。結晶 1000 個の CANDLES IV 計画の場合、3.2 トン結晶中에서도 <sup>48</sup>Ca は約 3kg しか使用出来ない。これは既存の ELEGANT VI 実験による結果(約 7eV: Nucl. Phys. A730,215-223(2004))に対し、体積量が約 440 倍に相当し、測定時間を 9 倍(5 年)、結晶純度 & 波形測定による BG の低減(約 1.6 倍) と合わせ、測定感度の

$1/\sqrt{6000} \sim 440 \times 9 \times 1.6 = 1/80$  の向上に対応する。BG の素性を理解している CANDLES 計画ゆえにこれが可能となる。この現在の自然同位体比をファクター 2 倍さらに最大 10 倍に向上出来れば、まさしく 0.1eV 以下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. 研究の目的

カルシウムは常温で気体となる化合物が存在しないため、他の同位体で最も有効なガスによる遠心及び拡散分離法が不可能であり、また米国オークリッジ国立研の Calutrons 等の電磁場による分離法は生産量が限られ、濃縮カルシウムも販売されているが 1 グラム約 2 千万円という途方もない高価な値段となり、現在、世界で手に入る濃縮カルシウムは約数十グラムで、実際これはフランスの二重ベータ崩壊実験(NEMO 国際共同実験)に使用されている。近年、MCIRI(Magnetic Cyclotron Ion Resonance of Isotopes)、LIS(Laser Isotope Separation)等様々な濃縮方法がロシア・フランスでテストされているが、まだ R&D 段階で特に安価かつ大量濃縮という点からは程遠い。

我々は、約 40 年前にデュポン社の Pedersen により偶然発見され後に Cram, Lehn により様々な大環状ポリエーテルが合成され、分子認識・超分子化学という新しい分野が創生され 1987 年のノーベル賞となったクラウンエーテルを利用し、その溶媒抽出法が、イオンの相互分離だけでなく、同位体の分離にも応用出来ることを実際に示めす点で極めて独創的で、大量生産の点に於いても、これまでの向流分配法・パルスカラム・ミキサセトラを用いず、近年開発され今後一大分野となる全く新しいマイクロチャンネルチップ(マイクロリアクター)により液液二相間の攪拌が不要かつ最大の反応率が得られ、しかも秒単位の短時間なプロセスでループ状に循環させることにより安価かつ工場ベースでなく小スペースの実験室で濃縮が可能となる画期的な研究を推進する。物理のみならず化学工学、原子力工学分野に対しても、精錬・重金属や放射性物質除去等、産業への多大なインパクトも期待される。

## 3. 研究の方法

(1) 我々は 1976 年に行われたカルシウムの液液抽出の方法 ("Separation of Calcium Isotopes with Macrocyclic Polyether Calcium Complexes", B.E.Jepson and R. Dewitt, J. Inorg. Nucl. Chem. 38,1175-1177(1976)) にヒントを得、クラウンエーテル(DC18C6:図 1)を用いた液液抽出のテストを行い、ミリマス測定可能な分解能 12000 を要する若狭湾エネルギー研究センタ

一の超高分解能 ICP-MS により、これまでの 4 重極 ICP-MS では分離不可能であった Ar ガス等に起因した妨害イオンの影響を取り除き、 $^{42}\text{Ca}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{48}\text{Ca}$  の同位体比の測定に成功し、これまでの化学法による濃縮の中で最もよい分離係数 1.012~1.014 の  $^{48}\text{Ca}$  の結果を得た。さらに、これまで膨大な  $^{40}\text{Ar}+$  妨害イオンにより分離測定出来なかった  $^{40}\text{Ca}$  を高知大学海洋コア総合研究センターの Reaction cell-ICPMS を使い、アンモニアガスとの荷電交換反応により、 $^{40}\text{Ar}+$  を中性無害化し、 $^{40}\text{Ca}$  の同位体比測定にも成功した。この結果、カルシウム同位体の中で最大の自然存在比(約 97%)を持つ  $^{40}\text{Ca}$  に対し、確かに  $^{48}\text{Ca}$  が分離濃縮されていることを確認し(図 2)、大量濃縮に向けて原理的な困難がないことを世界で初めて示した。カルシウムは  $^{40}\text{Ca}$ ,  $^{48}\text{Ca}$  で 2 つの魔法数を持つ非常にユニークな同位体で、核電荷分布が質量数に対して放物線状で  $^{40}\text{Ca}$ ,  $^{48}\text{Ca}$  の差異が小さく(図 2、黒丸)、クラウンエーテルによる化学分離が有効かどうか懸念があった。しかし、測定の結果、特に軽元素に於いて期待される質量シフト効果の方が核電荷分布によるフィールドシフト効果より分離に対する寄与が大きいことが判明し(図 2、誤差付き赤丸)、定量的にも同じ軽元素で魔法数を持つクロム同位体と比較を行い、極めて対称的な寄与の差異を発見した。

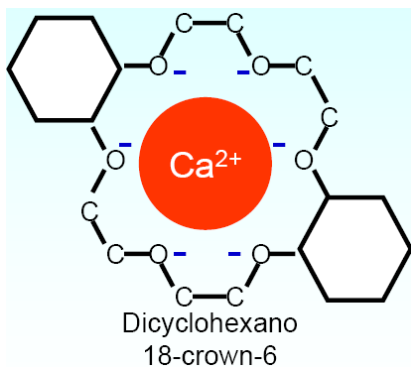


図 1 : Ca イオンを捕獲したクラウンエーテル (DC18C6)

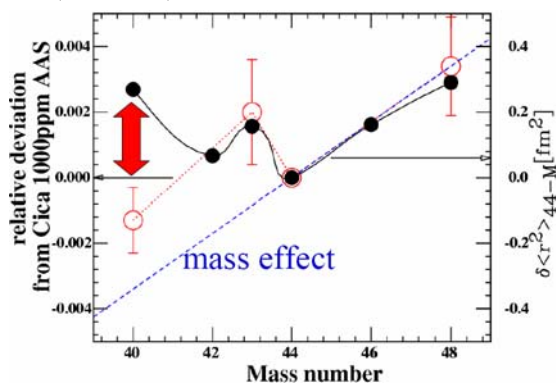


図 2 : カルシウム同位体効果

(2) 0v二重ベータ崩壊には核行列要素に数倍の不定性があり、複数の原子核での測定が必要という側面がある。本研究で端緒をつけ、CANDLES計画のみならず、同様に常温での気体の化合物がなく濃縮の困難な他の二重ベータ崩壊同位元素 $^{96}\text{Zr}$ ,  $^{150}\text{Nd}$ 等、各々のイオン半径に合致したクラウンエーテルを選択するだけで原理的には分離可能で、適用範囲の広い本システムの開発を行い、まず、我々のCANDLES計画において、 $^{48}\text{Ca}$ の安価でかつ大量濃縮の実現に向け以下の4本の柱を元に研究を行う。

(既に、クラウンエーテルによる貴金属(Pt, Au)の回収・環境廃棄物(Pb)汚染除去プラントが稼動しており極めて適用範囲が広く産業ベースで実現されており決して実験室レベルでの処理能力ではない。)

- ① さらに高分離係数を得るために、最適の温度、最適のクラウンエーテルの有機相(クラウン-クロロホルム溶液)に対する濃度を求める。
- ② DC18C6(18-crown-6)以外の、Caイオン半径によりフィットしたクラウンエーテル(特にクリプタンド2.2.1, EDTA)でも液液抽出を行い、最適の大環状ポリエーテルを求める。
- ③ 上記に基づき、大量濃縮に向け、マイクロチップによる液液抽出システムの構築を行い、最適の大環状ポリエーテル及び液液抽出条件において多段階液液抽出を行う。
- ④ これら全ては、高精度かつ短時間に同位体比測定可能な質量分析技術及び装置に立脚し、既にこれまでの初期実験で有効性が確認された高知大学海洋コア総合技術センター設置のアンモニアガスを利用した Reaction-cell ICP-MS を用いて分離係数及び濃縮結果を確認する。

#### 4. 研究成果

(1) 測定器を汚染する等、従来の ICP-MS 装置での測定が困難であった懸念事項の、カルシウム濃度測定を約 0.1mL の試料量で ppt レベルの微量測定可能な ICP-OES 最新機器利用(Thermo Scientific iCAP6500)により、自前で測定可能とし①クラウンエーテルの違いによる効果(DC18C6 と 18C6) ②温度効果(常温 20 度、低温 2 度) ③溶媒による効果(クロロホルム、ジクロロメタン)等、最適条件の確認を行い、同位体比測定を除き、実験システムを確立した。

(2) バッチシステムに加え、マイクロチップでの実験に当り、反応速度が速く・密度測定

により最適条件の確認の容易な  $^3\text{H}(\text{gas}) + ^2\text{H}^{18}\text{O}(\text{liquid}) \rightleftharpoons ^3\text{H}(\text{gas}) + ^3\text{H}^{18}\text{O}(\text{liquid})$  の気液 2 層同位体交換反応を利用し、トリチウム水の代わりにまず重水で、マイクロチップ合流部：流路長 20mm 幅 194(気) 64(液)  $\mu\text{m}$  深 90(気) 22(液)  $\mu\text{m}$  を用い、実験を行った。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 ( $9.65 \mu\text{l}/\text{min} \rightarrow 0.57 \mu\text{l}/\text{min}$ ) 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。

(3) 広島大学ナノデバイス・バイオ融合科学研及び日立プラントと協力し、エマルジョン形成用のマイクロリアクター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、従来の 10 倍以上の流速で水相と有機相の流量比を 1 (3 mL/分) : 10 (30 mL/分) としてマイクロリアクタに送液した。結果、マイクロリアクタ法ではバッチ法に比べ最大 1 桁以上の Ca 濃度を達成し、マイクロリアクタによって抽出効率が向上することが確認された。

(4) これまでの化学法による濃縮の中で最大の分離係数約 1.012 (常温 2°C) ~ 1.014 (低温: 2°C) の結果を得、マトリックスの各項目の有効性の端緒を得た(図 3 & 4)。

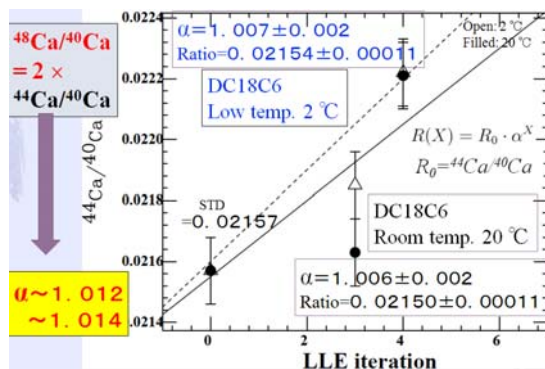


図 3：常温(20°C：実線)と低温(2°C：点線)におけるカルシウム同位体効果

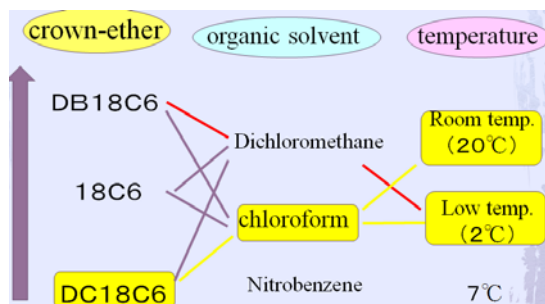


図 4：クラウンエーテル、有機溶媒、温度の最適条件マトリックスの選択

一方、標準的なクラウンエーテル樹脂による固液抽出法では、分離係数が約 1 桁減及び樹脂への吸着量が少で高濃度塩酸も吸着のためには必須等の問題点が判明し、さらに大量精製のためには非現実的な km 超の樹脂カラム要でカラム長に応じた濃縮率も期待値には及ばず、反応率及び反応速度で利点のあり、かつ安価でビル規模のプラントを下駄箱サイズにダウンサイズししかも生産能力は大型プラントをしのぐマクロでは実現出来ないマイクロリアクターによるクラウンエーテルを直接用いる液液抽出 2 液層流装置の重要性がよりクローズアップされる状況となった。大量処理に於いて、固液抽出法に比べ開発要素が多い反面、クラウンエーテルそのものに直接反応することから分離係数及び反応速度の点で凌駕し、個液抽出(樹脂)法では検証・実現不可能な様々なクラウンエーテル(クリプタンド、カリックスアレーン等)、平行向流・セグメント循環流等での画期的な技術革新を検証出来、相補的である。(5) 現在の分離係数約 1.01 を用いると  $^{48}\text{Ca}$  の天然存在比 0.2% の 10 倍の濃縮(2%)を得るためには約 800 回の多段液液抽出が必要となるが、多段不要の 1 流路上での水・有機層の混合・高反応率の結果(“Phase-transfer alkylation reactions using microreactors”, M. Ueno 他 4 名, Chem. Commun. 2003, 936) も確認され、また交流電気浸透(electrokinetic thermal flow)を利用した高速マイクロミキサーの開発も行われ(東大・北森研・金グループ) これらを利用し、今後、安価でかつ大量な多段濃縮を実現する。合わせて壁面加工(親水・疎水)によるマイクロ平行向流による 1 流路での多段化及び(2)においてチップ内壁に触媒(Pd 等)加工を施し反応率を向上させる。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① R. Hazama, Y. Sakuma, Y. Ogata, M. Tokeshi, “Development of  $\mu$  TAS System for Remove of Tritium and Isotope Separation”, Annual Report of National Institute for Fusion Science (査読無), Vol. October, 2010, p473.
- ② 碓 隆太, 坂本憲児, 三宅亮 (マイクロリアクタ技術による化学濃縮に関する可能性評価の研究) 平成 21 年度 文科省広島大学先端研究施設共用イノベーション創出事業成果報告書、(査読無)、2010 年 9 月, 31-32pp
- ③ 碓 隆太, 「トリチウム除去及び同位体分離に向けた  $\mu$  TAS システムの構築」、核融合研究

所一般共同研究成果報告書、(査読無)、2010年5月、p402.

- ④ I. Ogawa, T. Kishimoto, S. Umehara, R. Hazama(10番目) et al. (計14人), "Study of  $^{48}\text{Ca}$  double beta decay with CANDLES", Journal of Physics: Conference Series, (査読有), 203, 2010, 012073-1~3.
- ⑤ R. Hazama, Y. Sakuma, Y. Ogata, M. Tokeshi, "Remove of Tritium from Tritiated Water and Isotope Separation by Microchips", Annual Report of National Institute for Fusion Science (査読無), Vol. October, 2009, p456.
- ⑥ 裕隆太、「マイクロチップによるトリチウム水からのトリチウム除去及び同位体分離」、核融合研究所一般共同研究成果報告書、(査読無)、2009年3月、p365.
- ⑦ R. Hazama, Y. Sakuma, Y. Ogata, M. Tokeshi, "Remove of Tritium from Tritiated Water and Isotope Separation by Microchips", Annual Report of National Institute for Fusion Science (査読無), Vol. October, 2008, p475.
- ⑧ Y. Hirano, T. Kishimoto, I. Ogawa, R. Hazama(4番目) et al. (計8人), "Study of double beta decay of  $^{48}\text{Ca}$  with CANDLES", Journal of Physics: Conference Series, (査読有), 120, 2008, 052053-052055.
- ⑨ R. Hazama(1番目), Y. Tatewaki, T. Kishimoto et al. (計8人), "Challenge on  $^{48}\text{Ca}$  enrichment for CANDLES double beta decay experiment", Proc. of 6<sup>th</sup> Rencontres du Vietnam(Challenges in Particle Astrophysics) ed. J. Dumarchez et al., The Gioi Publishers (査読無), Vol. 6, 2007, p383-386. (arXiv:0710.3840)

[学会発表] (計6件)

- ① 裕隆太、「マイクロリアクターによるCa濃縮」、二重ベータ崩壊研究懇談会(招待講演)、2010年12月18日、宮城県モントナリゾート岩沼
- ② 裕隆太、三宅亮、秋田誠広、佐久間洋一、緒方良至、渡慶次学、マイクロチップによる同位体分離、日本原子力学会、2010年秋の大会(北海道大学) 講演要旨集、2010年9月17日
- ③ 裕隆太、「 $^{48}\text{Ca}$  enrichment liquid-liquid extraction», 3<sup>rd</sup> joint meeting of the Nuclear Physics Divisions of APS and JPS (Hawaii 2009), October 12, 2009, Hilton Waikoloa Village, Hawaii island, USA.
- ④ 裕隆太、「Enrichment of  $^{48}\text{Ca}$ -Separation with a crown ether-», UCB-OU Collaboration meeting on double beta decay, February 5, 2009, Lawrence Berkeley National Laboratory,

USA.

- ⑤ 裕隆太、「Enrichment of  $^{48}\text{Ca}$ », International Workshop on Double Beta Decay and Neutrinos(DBD07), June 12, 2007, Crystal Tower, Osaka Business Park, JAPAN.
- ⑥ 裕隆太、「Double Beta Decay Experiment CANDLES using  $^{48}\text{Ca}$  and chemical isotope separation», The 7<sup>th</sup> Eichrom Users' Seminar For The Extraction Chromatography: Resin and Columns, May 29, 2007, Tokyo Garden Palace, Tokyo, JAPAN.

[その他]

ホームページ等

- ① <http://www.nifs.ac.jp/report/annrep.html>
- ② <http://iopscience.iop.org/1742-6596/203/1/012073>
- ③ <http://iopscience.iop.org/1742-6596/120/5/052053>
- ④ <http://arxiv.org/abs/0710.3840>
- ⑤ <http://dbd09.phys.sci.osaka-u.ac.jp/>
- ⑥ <http://dbd07.phys.sci.osaka-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

裕隆太 (HAZAMA RYUTA)  
広島大学・大学院工学研究院・講師  
研究者番号：00379299

### (2) 研究分担者

(3) 連携研究者  
岸本 忠史 (KISHIMOTO TADAFUMI)  
大阪大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号：90134808

(H19：研究分担者)

佐久間 洋一 (SAKUMA YOICHI)  
東京工業大学・原子炉工学研究所・特任教授  
研究者番号：30133119

(H19：研究分担者)

谷水 雅治 (TANIMIZU MASAHARU)  
独立行政法人海洋研究開発機構・高知コア研究所・研究員

研究者番号：20373459

(H19：研究分担者)

渡慶次 学 (TOKESHI MANABU)  
名古屋大学・工学研究科・准教授  
研究者番号：60311437

(H19：研究分担者)