

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 8 月 11 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760722

研究課題名(和文) Mo 酸塩水溶液を原料とした Mo 同位体分離法の開発(同位体分離挙動の解明)

研究課題名(英文) Development of centrifugal isotope separation method using a solution (investigation of fractionation of molybdenum isotopes in a solution by centrifugation)

研究代表者

小野 正雄(Ono, Masao)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 先端基礎研究センター・研究副主幹

研究者番号：50370375

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000 円、(間接経費) 1,050,000 円

研究成果の概要(和文)：強い遠心加速度場下の Mo 酸塩水溶液中の Mo 同位体分離挙動を明らかにすることを旨として研究を進めた。まず、専用の遠心システムを作製して実験環境を構築し、時間や遠心力をパラメータとして振った実験を行った。

時間をパラメータとして振った実験から、遠心処理開始後の初期と十分な時間経過後で同位体分離挙動が真逆になる実験結果が得られた。この結果は、2つの分離効果が共存し、分離の遷移過程と平衡でそれぞれ支配的な効果が異なることを示している。また、重い同位体が遠心加速度方向に増加する時間条件(おおむね平衡)に固定した実験条件において、分離段数に比例して分離を進めることができることが確認された。

研究成果の概要(英文)：Isotope fractionation of molybdenum isotopes in a solution by centrifugation was investigated. A suitable parameter of time duration to control the fractionation of isotopes in the solution was confirmed.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：強い遠心加速度場 同位体分離 遠心機

## 1. 研究開始当初の背景

### (要旨)

同位体を遠心分離によって濃縮する方法は、物質の3態のうち、気相を用いる方法(ガス遠心分離法)しか実現されていなかった。しかし、近年、申請者は、固相や液相で同位体を連続的に遠心分離できる遠心機ローターの開発に世界で初めて成功した[1]。この遠心機ローターの構造を最適化すれば、Mo 酸塩水溶液を原料とした Mo 同位体分離システムとして応用できる。それにはまず、強い遠心加速度場下における当該塩水溶液中の同位体分離挙動を把握しなければならない。

(以下、詳述)

### (1)固相や液相で同位体を連続的に遠心分離するシステムの開発

数十万 G ( $G=9.80665m/s^2$ )レベルの強い遠心加速度場では、たとえ固相中でも、より原子量の大きな原子が遠心加速度方向に、より原子量の小さな原子が反対方向に移動する現象(原子の沈降)が生じることが 1997 年に報告された[2]。申請者らは、最大 100 万 G を加えられる超遠心機を開発し[3]、固相や液相中での原子の沈降の質量依存性を調べた結果、質量数の差の小さな同位体しか存在しない単一元素中であっても原子が沈降すること、つまり、同位体の沈降現象を世界で初めて見いだした[固相 4,液相 5]。

これまで同位体を遠心分離によって濃縮する方法は、気相を用いる方法(ガス遠心分離法)しか実現されていなかった。そこで、申請者は、同位体の沈降現象を利用した同位体分離システムの開発に着手し、固相や液相で同位体を連続的に遠心分離するための遠心機ローターの開発に成功した[1]。

### (2)核医学用放射性核種 $^{99m}\text{Tc}$ の供給問題

診断用放射性核種  $^{99m}\text{Tc}$  の親核種である  $^{99}\text{Mo}$  は 100%輸入に頼っている。短寿命核種でストック出来ないため常時輸入し続ける必要があるが、度々輸入途絶が生じている。例えば、カナダの RI 製造用原子炉トラブルやアイスランド火山噴火による空路閉鎖での輸入途絶が新聞等で報道されたことが記憶に新しいが、年間利用者が 100 万人と大規模であるため輸入途絶は重大問題である。これは日本に限らず輸入に頼っている国すべての共通問題である。さらに悪いことに、カナダをはじめ  $^{99}\text{Mo}$  製造を行う原子炉は高経年化しており、いつ運用が停止してもおかしくない状況である。また、その製造方法は、高濃縮ウランの核分裂生成物から  $^{99}\text{Mo}$  を抽出する方法であるため、同様の手法を用いる RI 製造用原子炉の新規立ち上げは核不拡散の観点から現実的ではない。

そこで、世界的に見ても将来の  $^{99}\text{Mo}$  代替製造技術に関する研究開発が行われており、日本では長期的視野での国産化も同時に検討されている。代替技術には原子炉中性子や

加速器中性子による核反応を利用した製造方法がある(例:原子炉: $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$  反応[6]、加速器: $^{100}\text{Mo}(n, 2n)^{99}\text{Mo}$  反応[7])。これらの方法で従来方法に匹敵する効率的な製造を行うには、天然比の2倍程度に濃縮された Mo 同位体を原料に用いる必要がある。しかしながら、核医学上の需要を満たすだけの大量な濃縮 Mo を供給できる体制は見込みがつかない。現在の Mo 同位体濃縮は、採算度外視の核兵器開発の遺産である同位体分離施設を平和利用に転用して行われており、高コストな新規設備増設は採算に合わないうえ、核不拡散の観点から現実的ではなく、これ以上の濃縮 Mo 同位体の増産体制は期待できないと考えられる。

### (3)Mo 酸塩水溶液を原料とした液相での Mo 同位体分離技術開発

上記(2)の状況に鑑み、申請者は、(1)で開発した遠心分離システムを用いた Mo 同位体分離の検討を開始した。加速器中性子による  $^{100}\text{Mo}(n, 2n)^{99}\text{Mo}$  反応法への適用をめざしている。原料は常温で液相が望ましいため、Mo 酸塩水溶液を選定し、予備実験において Mo 同位体分離が可能であることを確かめた。しかしながら、重い Mo 同位体が遠心機ローターの外側に集まるとの予想に反して、外側にはより軽い Mo 同位体が集まることが分かった。

上記の遠心分離システムは、純粋に原理の実証をめざして開発したものであり、構成同位体が2核種で評価しやすい単体金属インジウムを原料としていた。今回の塩水溶液と単体金属との根本的な違いは溶媒の存在である。塩水溶液では遠心力印加によって若干の溶質濃度の勾配が生じることが分かっているが[8]、その勾配の形成が終了するまでの過程では、同種イオンは同じ向きに移動する。ここで、より軽い同位体で構成されたイオンの方が溶媒中での拡散係数が大きく、より速く移動できるため、これによる同位体分離効果が結果に反映されていると推定される。したがって、Mo 酸塩水溶液用の同位体分離システムを実現するには、まず、当該塩水溶液中での同位体分離挙動、特に、同位体分離が平衡状態に達するまでの遷移過程を明らかにして、遠心機ローター構造を Mo 酸塩水溶液の同位体分離に最適化する条件を探る必要がある。

### 参考文献

- [1] M. Ono, M. Sueyoshi, S. Okayasu, T. Hao, F. Esaka, T. Osawa, Y. Iguchi and T. Mashimo, Rev. Sci. Instr., 80, 083908-p1-p6 (2009).
- [2] T. Mashimo, S. Okazaki and S. Tashiro; Jpn. J. Appl. Phys. 36, 498-500 (1997).
- [3] T. Mashimo, X. S. Huang, T. Osakabe, M. Ono, M. Nishihara, H. Ihara, M. Sueyoshi, K. Shibasaki, S. Shibasaki and N. Mori; Rev. Sci. Instr., Vol. 74, No. 1,

160-163 (2003).

[4] T. Mashimo, M. Ono, X. S. Huang, Y. Iguchi, S. Okayasu, K. Kobayashi and E. Nakamura; Europhys. Lett. 81, 56002-p1-p4 (2008).

[5] T. Mashimo, M. Ono, X. S. Huang, Y. Iguchi, S. Okayasu, K. Kobayashi and E. Nakamura; Appl. Phys. Lett., 91, 231917-p1-p3(2007).

[6] 稲葉良知、石川幸治、蓼沼克嘉、石塚悦男、日本原子力学会和文論文誌: Vol. 8, No. 2, p. 142-153 (2009).

[7] Y. Nagai and Y. Hatsukawa; J. Phys. Soc. Jpn. 78, 3, 033201(2009).

[8] Paul.J. Shlichta and Robert E. Knox; Journal of Crystal Growth 3, 4, 808-813(1968).

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、強い遠心加速度場下の Mo 酸塩水溶液中の Mo 同位体分離挙動を明らかにすることである。具体的には、物質移動現象の結果として生じる同位体組成の変化に着目し、時間と遠心加速度をパラメータとして振った遠心分離実験を行い、

(1)同位体組成の時間変化を調べ、同位体分離平衡までの遷移過程を明らかにする。

(2)同位体組成の遠心加速度依存性を調べ、遠心加速度と同位体分離の相関を明らかにする。

以上の2点の達成を目指す。実験は、遠沈管に試料を封入して遠心機にて遠心処理をする方法(以下、バッチ遠心処理)にて行う。(1)の達成により、同位体分離平衡までの所要時間を把握することができる。(2)の達成により、分離システム開発の容易性と効率のバランスがよい遠心加速度の大きさを割り出すことができる。以上により、Mo 酸塩水溶液に最適化された Mo 同位体分離用遠心機ローターの製作が可能となる。

## 3. 研究の方法

(要旨)

物質移動現象の結果として生じる同位体組成の変化に着目し、時間と遠心加速度をパラメータとして振った実験を行い、同位体分離平衡までの遷移過程や、遠心加速度と同位体分離の相関を調べる。まず、専用のバッチ遠心処理システムを作製して実験環境を構築し、バッチ遠心処理による系統的な同位体分離実験を実施する。

(以下、詳述)

時間と遠心加速度をパラメータとして振った遠心実験を行い遠心処理によって液体中に生じる同位体組成の変化との相関を調べるには、バッチ遠心処理が望ましい。また、バッチ遠心処理の最中にその場観察するこ

とが望ましいが、現段階では適用できる方法がないため、バッチ遠心処理後の試料を分析する必要がある。これまで研究対象としてきた金属の場合、固相実験であれば、そのまま遠心機の回転を止めて試料を回収すれば遠心処理中に遠沈管内の試料中で生じた同位体組成の傾斜が保たれた状態の試料を回収できるため、その試料を切断研磨して、二次イオン質量分析器(SIMS)で切断面の同位体組成を調べれば同位体組成の変化を評価できる。また、液相実験でも遠心機の回転を止める前に試料温度を融点以下に下げることにより液相中で生じた同位体組成を固定した試料を回収できる。しかしながら、塩水溶液の場合には、常温で実験できるメリットがある反面、回転中には空気との摩擦で温度が上昇している遠心機ローターを塩水溶液の凝固点まで冷却することが困難であるため試料を固化してから回転を停止することができない。そのまま回転を停止すると、回転停止過程において遠沈管内で生じる対流により、分離した同位体が攪拌され出発状態の同位体組成に戻ってしまう。これを避けるための工夫が必要であるため、当初計画では、対流が生じにくいマイクロキャピラリー中に試料を充填して実験し、回収した試料の同位体組成の分析は誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)を利用する予定とした。

## 4. 研究成果

本研究では、強い遠心加速度場下の Mo 酸塩水溶液中の Mo 同位体分離挙動を明らかにすることを目指して研究を進めてきた。

H24 年度は、主に実験環境の構築および最適な分析方法の検討を行った。

まず、バッチ遠心処理で研究を進めるために試料回収方法の検討を行った。先述の通り、当初計画では、対流が生じないようにマイクロキャピラリー中に試料を充填して実験することを計画していた。しかしながら、汎用の遠沈管の中間に簡単な仕切りを設け、その仕切りで分けられた2室内の対流を個別に生じさせることで同位体比の異なる溶液を回収出来ることが予備実験で確認できたため、この2室の同位体比の差異を調べる方向性で研究を進めた。マイクロキャピラリーよりも試料の回収量を大幅に増加できることが最大のメリットであり、処理段数に応じた同位体分離の評価も可能になった(H25 年度実験)。また、このアプローチ変更に合わせて機器製作の方向性も変更した。具体的には、長軸深穴加工を施したキャピラリー保持用のカプセルの製作を取りやめ、代わりに、深さ方向の同位体分離の評価をよりシンプルにするために、汎用の遠沈管を遠心力に対して水平に配置できる遠心機ローターを製作した。

続いて、本研究の遂行に最適な分析方法の検討を行った。当初計画では同位体組成の分

析には誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)を利用する予定であったが、水溶液を滴下してMoを吸着させたAl板の表面を2次イオン質量分析器(SIMS)で測定することでも十分評価できる測定精度が得られることが確認できたため、よりマシンタイムを容易に獲得できるSIMSでの測定を採用してより効率的に研究を進められる条件が整った。

H25年度は、計画通りMo酸塩水溶液の同位体分離挙動を調べた。「1.研究開始当初の背景(3)」項にて述べた通り、「1.研究開始当初の背景(2)」項にて開発したローターを用いた予備実験では同位体分離挙動がインジウムの場合と真逆になる結果が得られていたが、本研究にて行った時間をパラメータとして振った実験から、遠心処理開始後の初期と十分な時間経過後で異なる同位体分離挙動を示すことが確認された。この結果は2つの分離効果が共存しており、分離の遷移過程と平衡でそれぞれ支配的な効果が異なることを示している。

上記の通り、同位体分離平衡とみなせる時間条件の特定に至ったため、その時間長条件に固定した実験条件において、分離段数に応じた同位体分離の進行を確かめた。具体的にはバッチ遠心処理を繰り返し、遠沈管の仕切られた2室の試料を大量に回収し、それぞれを再度バッチ遠心処理してさらに分離するというプロセスを繰り返して回収試料の同位体組成を評価した。結果として、分離段数に比例して分離を進めることができることが確認された。

## 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 1 件)

M. Ono, S. Okayasu, Y. Iguchi, F. Esaka, R. Bagum, R. Haruki and T. Mashimo, "Ultracentrifuge Experiment on AgI Super-Ionic Conductor", Trans. JSASS. Aerospace Tech. Japan, Topics, 12, Tq1-3(2014), 査読あり.

〔学会発表〕(計 1 件)

M. Ono, S. Okayasu, Y. Iguchi, F. Esaka, R. Bagum, R. Haruki and T. Mashimo, "Isotope effect in AgI super-ionic conductor by centrifugation", 29th International symposium on Space Technology and Science (29th ISTS), Nagoya (2013).

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

小野 正雄 (Ono, Masao)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原

子力科学研究部門・先端基礎研究センター・研究副主幹  
研究者番号：50370375

以上