

本資料は 2007. 6. 6 日付けで登録区分、
変更する。

[技術情報室]

フロン22を作業物質とした 赤外多光子解離による¹⁴C分離回収試験

1994年10月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

社 内 資 料
PNC ㊦ N8410 94-276
1 9 9 4 年 1 0 月

フロン22を作業物質とした
赤外多光子解離による ^{14}C 分離回収試験



北谷 文人*、鈴木 政浩*、高橋 武士*

要 旨

レーザーを用いた同位体分離基礎試験の一環として、これまで行ってきた ^{13}C 分離回収試験を基に、実際、 ^{14}C を付加したフロン22を作業物質とした場合の分離特性を掌握し、炭素の同位体分離のための基礎データに収集を目的とした試験を実施した。今回の試験において得られたもっともよい分離効率、解離率 6×10^3 、分離係数1700程度であった。この値は、これまでに行われた炭素同位体分離試験で得られた、もっとも高い値と同程度のものである。今後は、この試験結果をうけて、より効率の良い分離条件の選定のための研究を継続する。

*核燃料技術開発部 先端技術開発室

目 次

1. はじめに	1
2. 試験概要	2
2.1 試験装置	2
2.1.1 ¹⁴ Cフロン特性	2
2.1.2 照射試験装置	2
3. 測定結果	4
3.1 赤外吸収スペクトル測定	4
3.2 照射試験	4
3.2.1 概 要	4
3.2.2 照射レーザー波長による分離効率	5
3.2.3 セル封入圧力による分離効率	5
3.2.4 照射光強度と分離効率	5
4. 考 察	7
4.1 照射レーザー波長	7
4.2 封入圧力	7
4.3 照射フルエンス	8
5. まとめ	9
参考文献	10

1. はじめに

先端技術開発室では、放射性核種の効率的分離回収技術の確立および有用放射性同位体の積極的活用をめざした研究開発を行っている。このための基礎技術の開発としてレーザーを用いた同位体分離に関する研究を実施している。本報告書では、軽元素放射性核種の分離回収技術の開発の中で炭素同位体分離の研究として、レーザーを用いた ^{14}C 同位体分離に関する基礎的な試験を行ったので、それについて報告する。

レーザーを利用した同位体分離の研究は、二十数年前から積極的に行われており数多くの同位体に対して報告されている。軽元素同位体の場合、初期の研究は紫外レーザーによる分子の前期解離を利用する同位体分離について行われた。1970年後半からの研究は、高出力の赤外レーザー(炭酸ガスレーザー)の開発により赤外多光子解離(Infrared Multiphoton Decomposition, IRMPD)を利用する同位体分離に関して進められている¹⁻³⁾。

今回、目的物質とした炭素同位体分離についても上記のように研究が進められている。特に安定同位体である、 ^{13}C 同位体分離研究は、数多く実施されている。

^{13}C 同位体分離については、最初、分子の前期解離を利用して作業物質にホルムアルデヒド(H_2CO)を使って行われた。その後、赤外レーザーによる赤外多光子解離を利用する研究に進み、作業物質としてフッ素化合物を用いた研究が、積極的に行われている。現段階では、フロオカーボン類が有効な作業物質とされている。これらを用いた最近の研究は、特に ^{13}C 同位体の工業レベルでの供給をめざした大規模な装置での研究が進められている⁴⁻⁸⁾。

今回実施した、 ^{14}C 同位体分離研究は、現在のところ分子の前期解離を利用する報告が2~3例あるだけで、IRMPDを利用した研究はまだ行われていない。分子の前期解離を利用する場合は、電子遷移を励起するため紫外レーザーを用いなければならない。しかし、紫外レーザーは発振効率が良くないため、効率的な赤外レーザーに比べると同位体生成の総合効率が低くなる。また、選択的な電子遷移の励起では、目的同位体のシフト幅が狭いため、大きい分離係数を得るためには、発振線幅が 0.02cm^{-1} 以下であるレーザーを使用する必要がある。このために、分子を用いた同位体分離では、赤外レーザーを用いた多光子解離による方法が有利である。

本研究では、作業物質に ^{14}C 同位体を置換したフロン22を使用して CO_2 レーザーを用いた赤外多光子解離を利用した分離基礎試験を行った。

2. 試験概要

2.1 試験装置

2.1.1 ^{14}C フロン特性

用いた試料ガス(^{14}C フロン22: $^{14}\text{CF}_2\text{HCl}$)は、デュポン社に依頼して合成されたものである。試料ガスの特性は放射化学的純度84.2%、比放射能33.7mCi/mmolである。試料ガスの詳しい仕様については、Fig.2-1に示す。同位体分離試験に先立って ^{14}C フロン22の赤外吸収スペクトルを測定する。 ^{14}C フロン22の赤外吸収スペクトルは、測定例が見つからなかったために、効率的なレーザ照射ラインの決定のために測定した。

^{14}C フロン22量に制限があるため、赤外吸収スペクトルの測定には、希薄ガスの測定が可能のように長光路気体セル (Infrared Analysis Inc製Model 2.4)を用いてフーリエ変換赤外分光光度計 (パーキンエルマ製Model1740)により行った。

2.1.2 照射試験装置

照射に用いるレーザは、ルモニクス社製のTEACO₂レーザである。このレーザは、最大出力エネルギー5J/pulse、繰り返し最大パルス数10Hz、マルチモード発振、出射口でのビーム断面積3×3cm²の性能をもつ。発振波長は9~11μmの範囲で可変で、レーザ線幅は0.13cm⁻¹である。レーザのパルス幅はFWHM(半値全幅)で100ns、テール部を含めた全体で約1μsになる。

次に、解離試験配置図をFig.2-2に示す。レーザ光は、アパーチャー(直径2.5cm)とアッテネータを通したあと、全反射鏡と曲率鏡(1m)により反応セルへ入射する。反応セル内のレーザ照射ジオメトリーは、出口外で焦点を結ぶオフセンタフォーカスになっている。レーザ照射エネルギーは光軸中に挿入したビームスピリッターでパルスエネルギーの一部を取り出しエネルギーメーター(Gentec-ED500)で測定する。レーザビームの断面積測定はピンホールスキャン法によりあらかじめ測定しておく。

Fig.2-3に典型的なビームパターンを示す。発振ラインの確認はスペクトルアナライザーで行う。照射に用いる反応セルは内容積50cc、内径4cmのステンレス製である。レーザ光入射窓材には、両面AR(反射防止)コートされたZnSeを用いた。フロン22(CF₂HCl)のレーザによる赤外多光子解離反応は、以下のとおりである。



フロン22(CF_2HCl)分子はC-F結合の振動吸収に適する高強度のレーザーが照射されると、そこからエネルギーの注入が起こり励起状態になる。励起された分子は結合の弱いHClが解離して、上式(1)に示すように CF_2 ラジカルとHClになる。 CF_2 ラジカル同士は上式(2)に示すように二量化して C_2F_4 となる。解離生成物 C_2F_4 は目的同位体が濃縮された状態で安定に存在する。この解離生成物の量および解離生成物中に含まれる炭素の同位体比を測定し分離効率を決定する。分離効率の評価には、解離生成物の生成量を表す解離率と目的同位体の選択性を表す分離係数を用いる。良い分離条件は、解離率および分離係数ともに高い条件である。解離生成物の量および解離生成物中に含まれる炭素の同位体比の定量測定に日本電子製のGC-MS分析装置を使用する。レーザー照射後、反応セルから気体導入バルブシステムによりサンプルガスの一部をサンプリングしてGC-MS分析装置へ導入測定する。Fig.2-4にGC-MS分析装置および気体導入バルブシステムの概要をしめす。解離率の算出は解離生成物 C_2F_4 の生成量をレーザー照射前のフロン22初期量で割ることより得られる。 C_2F_4 の生成量の絶対量は、GC-MS分析装置の出力イオン強度から、あらかじめ作成しておいた検量線を用いて算出する。分離係数は、解離生成物中の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を反応前(初期濃度)フロン22中の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比で除した値で与えられる。

3. 測定結果

3.1 赤外吸収スペクトル測定

^{14}C 同位体サンプルガスは、比放射能 $33.7\text{mCi}/\text{mmol}$ であるため、存在濃度比が54%になる。分析室および分析装置の汚染防止を考慮して、 ^{14}C 同位体をできる限り希薄な状態で、長光路気体セルに封入して測定する。FT-IR装置の検出限界は、フロン系のガスで20mの長光路セルを用いた場合に数100ppbである。今回の測定には光路長の短い分をガス濃度を高くした条件で行う。封入ガス圧は、天然存在比のフロン22の測定を行って決定する。

^{12}C フロン22の測定結果をFig. 3-1に示す。これより、ガス封入圧0.1Torr程度で測定を行うことにより吸収の飽和なしで目的のスペクトルが得られることが分かった。これをもとに、 ^{14}C フロン22の吸収を測定した。この結果をFig. 3-2に示す。試料吸収スペクトルに ^{12}C フロン22の吸収が観測されるのは、今回用いる試料は、比放射能が $33.7\text{mCi}/\text{mmol}$ であるので ^{12}C フロン22と ^{14}C フロン22の存在比が、ほぼ1:1であるからである。この測定から、 ^{12}C フロン22と ^{14}C フロン22の吸収スペクトルは、室温で十分分解できるシフト幅を持っていることが分かる。これをもとに分離基礎試験に用いるレーザーの波長を決定する。

3.2 照射試験

3.2.1 概要

照射に用いたレーザーの波長は、9P10(9.474mm), 9P20(9.552mm), 9P30(9.639mm), 9P36(9.695mm)である。 ^{13}C 同位体分離試験のデータから、吸収のピークから長波長側にシフトさせた波長がよいことが分かっているので、吸収ピークから長波長側の発振線を選んだ。また、参照として ^{14}C フロンの吸収ピークに非常に近い9P10での試験を行った。 ^{14}C フロンの吸収スペクトルと照射レーザーラインの関係をFig. 3-3に示す。その他の試験条件として、照射光強度、セル封入圧力を変化させ試験を行った。照射光強度としては、低強度条件としてセル出口でのフルエンスが $3\text{J}/\text{cm}^2$ 程度、高強度条件としては、 $4\text{J}/\text{cm}^2$ 程度の強度での照射を行った。試料ガスのセル封入圧力は、120~20Torrの間で変化させた。共通の条件として、放射性物質の取扱量の関係と ^{13}C による影響を受けない程度の量として試料ガスの濃度を、 ^{14}C フロン22濃度が5%程度になるように、合成されたフロン22を天然存在比のフロン22で希釈し試験を行った。また、レーザーの照射は、繰り返しが2Hzで1~1.5h照射を行った。Table 3-1に試験条件の一覧を示す。

3.2.2 照射レーザー波長による分離効率

IRMPDでは、高強度の赤外光を用いるので、作業物質の吸収スペクトルが、長波長側にシフトする。このために、効率のよい分離を行わせるには、照射レーザーの波長を吸収の中心から長波長側にずらして照射しなければならない。しかし、シフトの量が大きすぎると、吸収そのものが、弱くなって効率の良い分離が行えない。このため、分離効率のよい波長を選択するために照射レーザー波長をふった試験を行う。試験に用いる照射レーザーの波長は、 ^{13}C 分離試験の結果を参照し決める。 ^{13}C の試験結果でもっとも分離効率の良かった9P20を ^{13}C フロンと ^{14}C フロンの分離効率の比較のための条件として行った。赤外吸収スペクトルの測定結果より、 ^{14}C フロンの吸収スペクトルは、 ^{13}C フロンに比べ短波数側にシフトしているために、照射波長として9P30および9P36を用いた。また、条件比較のために ^{14}C フロンの吸収ピークに非常に近い波長として9P10による照射試験を行った。試験結果の一覧をTable3-2に示す。解離率は、照射後に得られた解離率を総照射数で割った1shotあたりの解離率を示してある。9P10ラインの試験では、吸収が大きいため70Torrの封入圧では、分離生成物の量が多く質量分析器の出力が飽和してしまい測定が不可能であった。このために封入圧を下げ38Torrで照射時間を半分にして試験を行い、その結果を示してある。分離係数については、9P20と9P30では、大きく変わらない。9P36になると4倍以上の大きさになる。解離率については、波長が長くなるとともに、だんだん小さくなってゆく。

3.2.3 セル封入圧力による分離効率

^{13}C の試験よりセル封入圧力は、分離効率、特に解離率に大きな影響を及ぼすと考えられる。Fig.3-4a-dに、各々の照射波長でセル封入圧力を変化させた場合の解離率、分離係数を示す。解離率は、 ^{13}C の試験と同様に封入圧力の上昇とともに指数的に減衰してゆく。分離係数は、封入圧力40~80Torrで緩やかなピークを持ち100Torrを越えると急激に減少する。

3.2.4 照射光強度と分離効率

照射光強度は、分離効率に大きな影響を与える。IRMPDは、照射光強度に関して非線形な反応であるので効率良く分離を行うためには、しきい値以上の強度で照射を行う必要がある。しかし、光強度を高くすることによって窓に対するダメージやセル内でのブレークダウンが生じると分離が不可能になるために、これらを考慮した照射強度で試験を行う必要がある。我々の試験では、通常行われているフロン22を用いたIRMPDの試験より照射フルエンスは1/3~1/4小さい。これは、 ^{13}C を目的とした試験の際にセンチフォー

カスの照射ジオメトリをとり、 $8\text{J}/\text{cm}^2$ 以上のフルエンスで照射を行ったところセル内でブレイクダウンを生じ分離試験を行うことが不可能であったために、安全を見込みオフセンタの照射ジオメトリをとって $3\sim 4\text{J}/\text{cm}^2$ の照射フルエンスで試験を行った。また、この照射光強度は、窓のZeSeの破壊強度より十分低いフルエンスである。照射光強度の影響を調べるために、高い照射強度として $4\text{J}/\text{cm}^2$ 、低い照射強度として $3\text{J}/\text{cm}^2$ の照射強度を用いて試験を行った。Fig.3-4a-dに各々のラインによる照射強度の違いによる分離効率の違いを示す。これから、高光強度では、低光強度に比べ、分離係数が下がり、解離率が上昇することが分かる。

4. 考 察

4.1 照射レーザー波長

分離効率の照射レーザー波長依存性については、 ^{13}C 分離試験と同様に分離係数は、吸収のピークから長波長側へシフトさせればさせるほど大きくなった。また、解離率は、逆の傾向を示した。 ^{13}C の試験結果と比較すると同一波長の9P20ラインで照射フルエンス $3\text{J}/\text{cm}^2$ の条件で最も良い条件どうしを比較すると解離率が10倍、分離係数で3倍程度よい分離効率が ^{14}C の試験で得られている。 ^{12}C - ^{13}C フロンの同位体シフトに比べ ^{12}C - ^{14}C フロンの同位体シフトは、倍程度大きいのでこれは、予想された結果である。分離係数に限っていえば、吸収ピークから 30cm^{-1} 以上長波長側で照射すれば1000以上の高い分離係数が望める。しかし、高分離係数の条件から得られる製品の純度を考えると初期濃度を5%とした場合、分離係数500で目的同位体の濃度は、96.3%であり、分離係数を1500に上げた場合でも目的同位体の濃度は、98.7%にしかない。しかし、解離率は、分離係数500の条件から1500の条件に変化させると1桁程度少なくなる。よって、必要な生成物量および生成物の純度を考えて照射レーザーの波長を選択する必要がある。

4.2 封入圧力

セル封入圧力は、分離効率および処理量に大きな影響を及ぼす。実時間のあいだにある程度の製品量を得ようとする場合封入圧力を高くとれる方が望ましい。また、赤外多光子解離反応では、反応中に途中の回転準位のポピュレーションが減少するために、解離反応速度が落ちてしまう現象（ローテーションルボトルネック）が存在するために、これを、さけるためには、分子同士の衝突により回転準位の緩和を促進してやらなければならない。これからも、セル封入圧力は、高い方が望ましい。しかし、フロン22を用いた分離手法では、生成物の C_2F_4 は、 CF_2 ラジカルの2量化反応で生成されるために、圧力の上昇と共に2量化反応以外の反応（未反応フロン22との反応および生成 HCl との逆反応）の増加によって、分離係数は、減少する。これらの兼ね合いから、分離係数には、セル封入圧力について最適値が存在すると考えられる。 ^{13}C 同位体分離試験からは、50Torr~100Torrに最適値があることが知られている。今回の試験においても分離係数は、80Torr付近に緩やかなピークを持ち100Torrを超えると急激に減少する。このとき、解離率は、線形吸収の寄与による現象しか現れないので圧力上昇による分離係数減少のおもな原因は、生成した CF_2 ラジカルと未反応のフロン22との反応と考えられる。

4.3 照射フルエンス

照射フルエンスの依存性については、種々のモデルが考えられている。今回の試験では、通常行われる照射強度の1/3~1/4の強度である。一般的なモデルでは、低フルエンスの領域では、解離率は、照射フルエンスの n 乗($n=3\sim 5$)に比例する。このために、今回の試験において解離率は、大きなフルエンスの依存性を持つと考えられる。また、 ^{14}C フロンは、用いた照射波長において ^{13}C フロンに比べ吸収が大きいために ^{13}C フロンを用いた試験よりさらに大きな線形吸収の影響を持つと考えられる。今回の試験において高い照射フルエンスとして $4\text{J}/\text{cm}^2$ 程度、低い照射フルエンスとして $3\text{J}/\text{cm}^2$ 程度の2通りの照射フルエンスを選んで照射を行った。9P30では、照射フルエンスが高いほど解離率が増加し、同一の照射フルエンスでは、解離率は、セル封入圧の増加とともに指数的に減少していった。これは、 ^{13}C での試験と同様な結果である。

しかし、より吸収の大きい9P20では、 ^{14}C フロン混合濃度が5%の条件では、 40 Torr より高いセル封入圧では、解離率が一定の値になり大きな照射フルエンスの依存性がみられなかった。これは、 ^{14}C フロンは、 ^{13}C フロンに比べこの波長域での吸収が大きいために高濃度 ^{14}C フロンの条件では、線形吸収の寄与が大きく $3\text{J}/\text{cm}^2$ 程度でも吸収の飽和がおこり解離率の照射フルエンス依存性がみられなくなったと考えられる。

5. まとめ

^{14}C を付加したフロンを用いて ^{14}C 同位体の分離試験を実施した。これより、解離率 6×10^3 程度、分離係数1700程度を得ることができた。これは、いままで、試験されている炭素同位体分離試験において、もっとも効率のよいものに属する。今後は、この試験結果をうけて、より効率の良い分離条件の選定と炭素以外の軽元素の同位体分離への応用に関する研究を継続する。

参考文献

- 1) 霜田光一、" レーザーによる同位体分離" 分光研究 第25巻第1号 p 3-24 (1976)
- 2) 片山幹郎、" 分子の赤外多光子解離" 応用物理 第48巻第6号 p 502-518 (1979)
- 3) 荒井重義、石川洋一、大山俊之、" 赤外多光子分解とその同位体分離への応用"
レーザー研究 第13巻第9号 p 707-721 (1985)
- 4) 荒井重義、石川洋一、" レーザー光化学による同位体分離" 分光研究 第39巻第4号
p 247-259 (1990)
- 5) M.Gauthier, C.G.Cureton, P.A.Hackett, and C.Willis "Efficient Production of $^{13}\text{C}_2\text{F}_4$ in the
Infrared Laser Photolysis of CHClF_2 ": Applied Physics B28, 43-50 (1982)
- 6) M.Gauthier, A.Outhouse, Y.Ishikawa, K.O.Kutschke, and P.A.Hackett: "Second-Stage
Enrichment in the Laser Separation of Carbon Isotopes": Applied Physics B35, 173-177 (1984)
- 7) A.Outhouse, P.Lawrence, M.Gauthier, and P.A.Hackett "Laboratory Scale-up of Two-Stage
Laser Chemistry Separation of ^{13}C from CHClF_2 ": Applied Physics B36, 63-75 (1985)
- 8) I.Deac, V.Cosma, D.Silipas, L.Muresan, and V.Tosa "Parametric Study of the IRMPD of CHClF_2
Molecules with the 9P22 CO_2 Laser Line": Appl.Phys.B51, 211-214 (1990)

化合物名 Chlorodifluoromethane[^{14}C]
化学形 CHClF_2
比放射能 33.70mCi/mmol
放射化学的純度 84.2%

試料ガスクロ分析結果

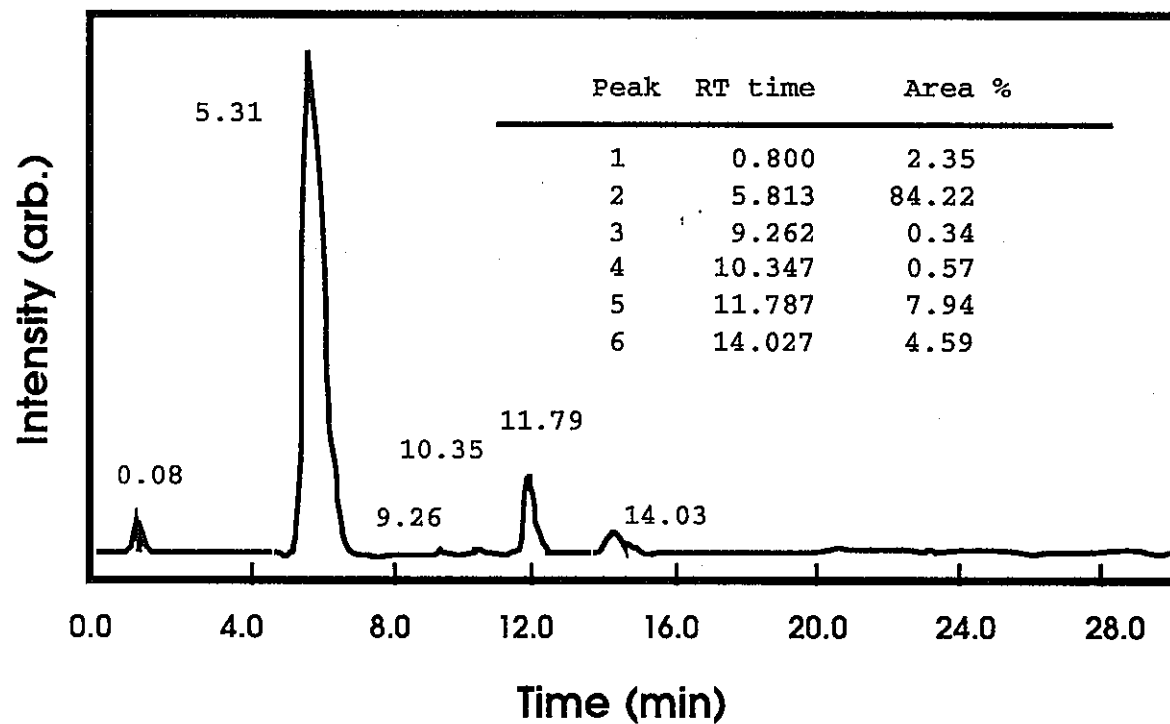


Fig. 2-1 使用サンプルの特性

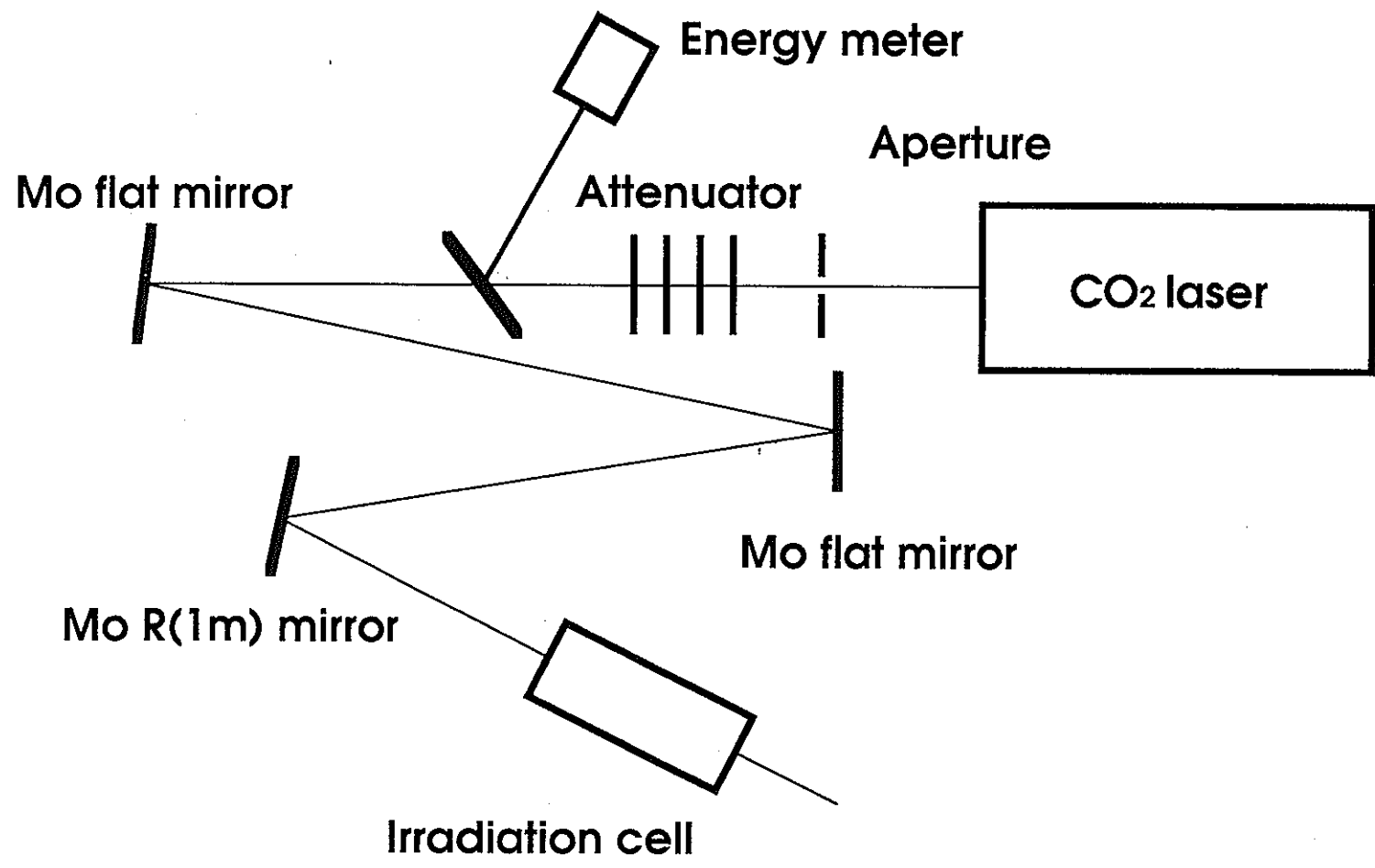


Fig.2-2 Setup

セル出口でのピンホールスキャンで測定したビームプロファイル

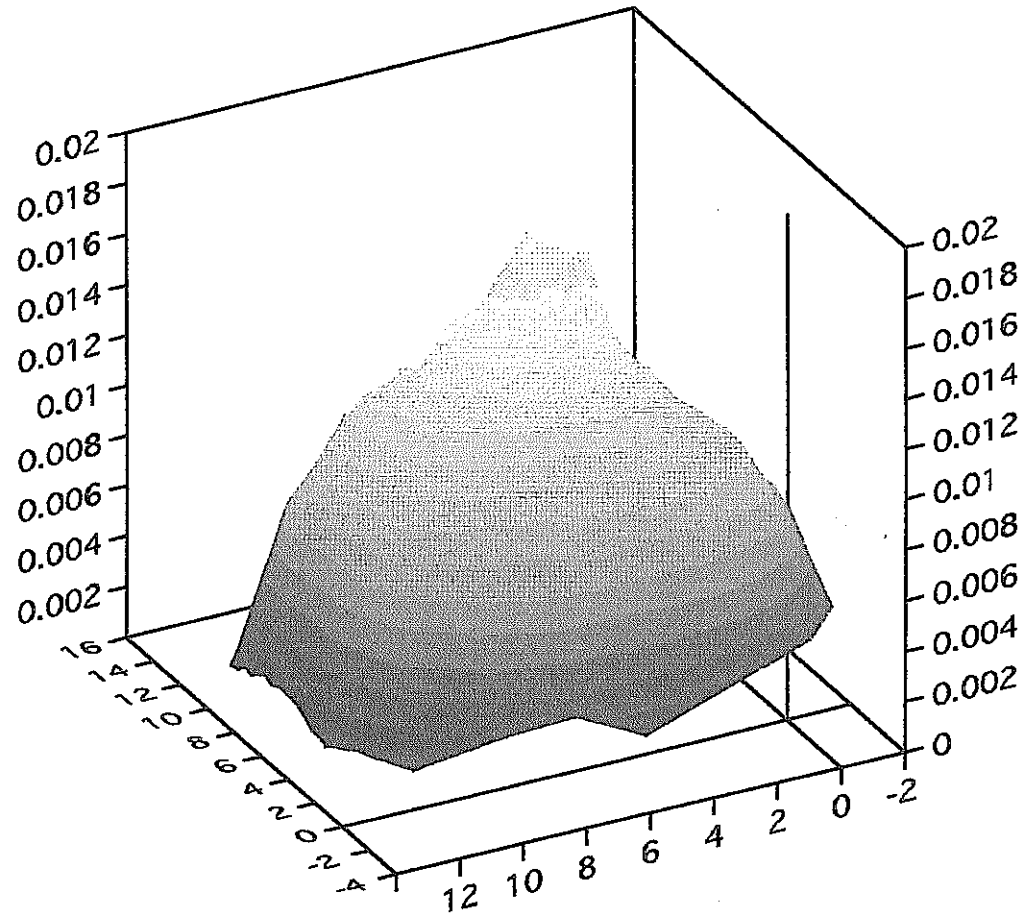
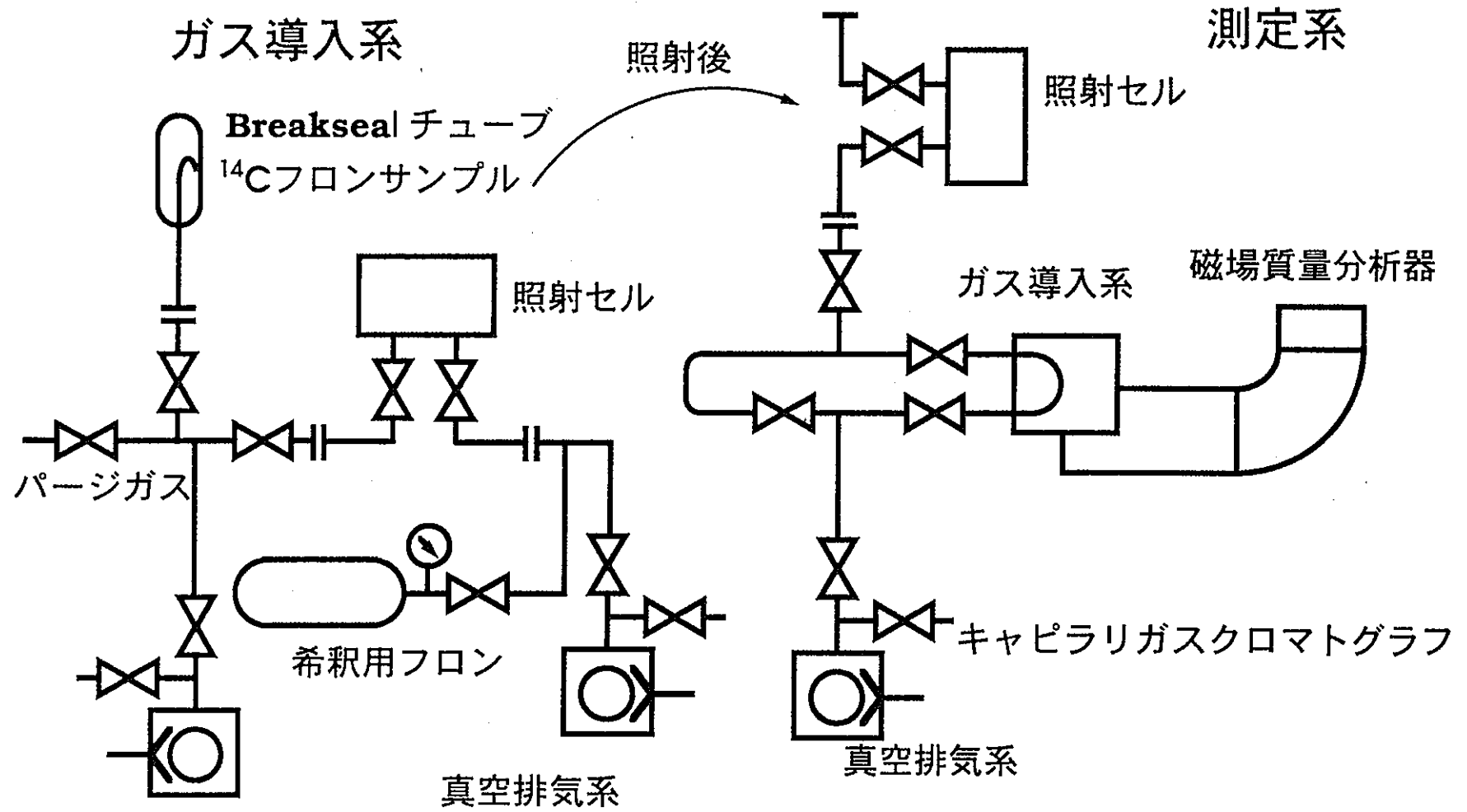


Fig.2-3 Beam profile



-15-

Fig.2-4 試料ガス分取系および測定装置概略図

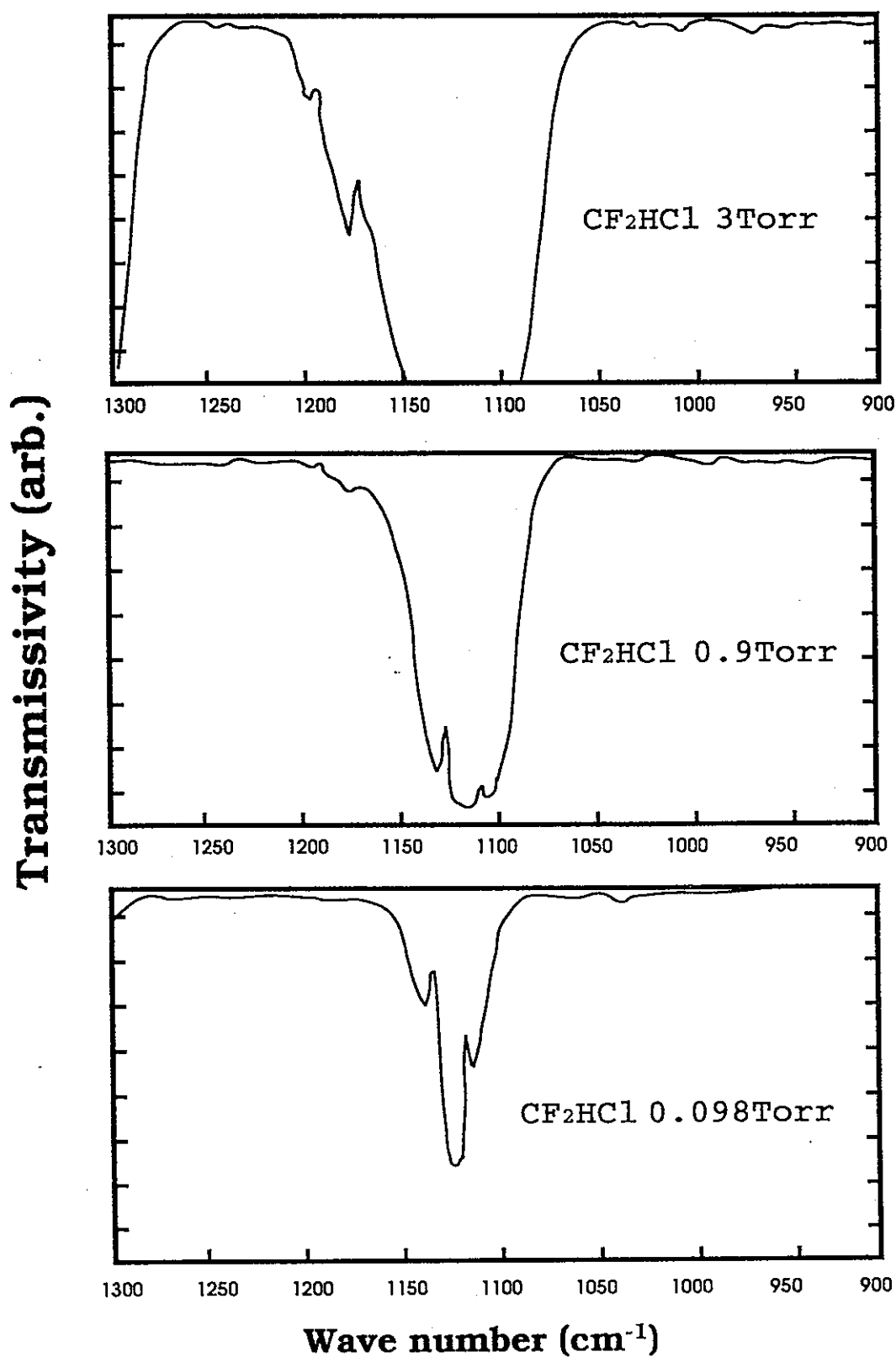


Fig.3-1 ^{12}C - ^{13}C フロン22吸収スペクトル

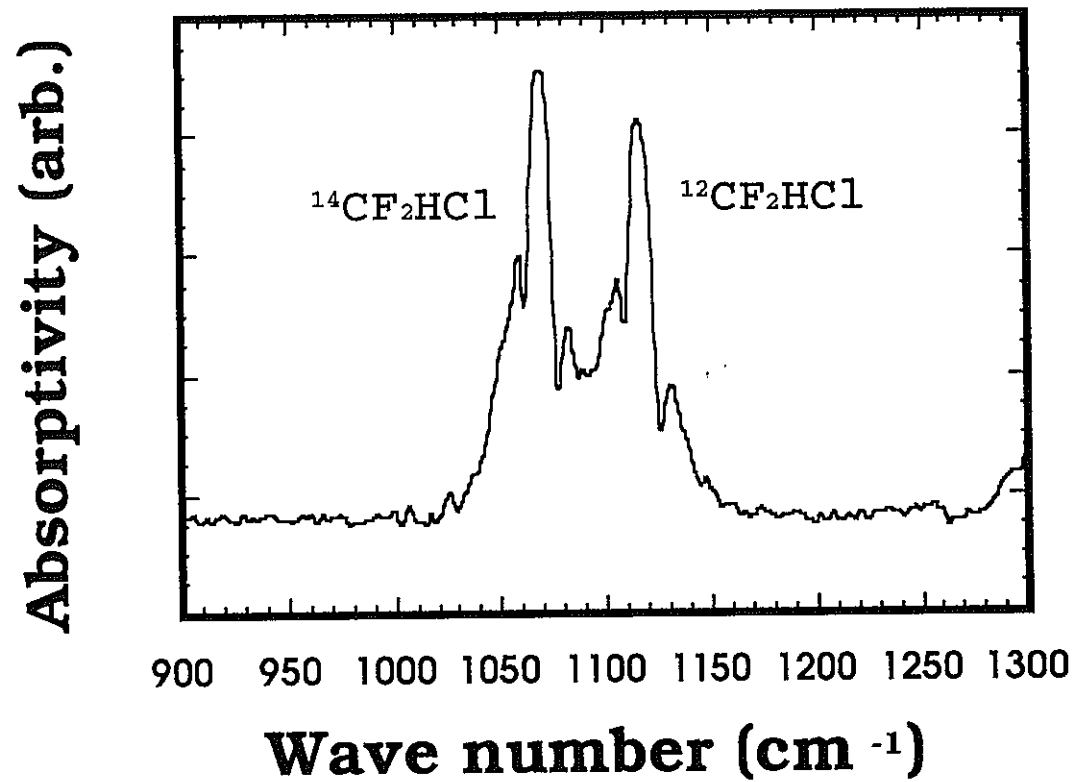


Fig.3-2 ¹⁴C-¹²Cフロン22吸収スペクトル

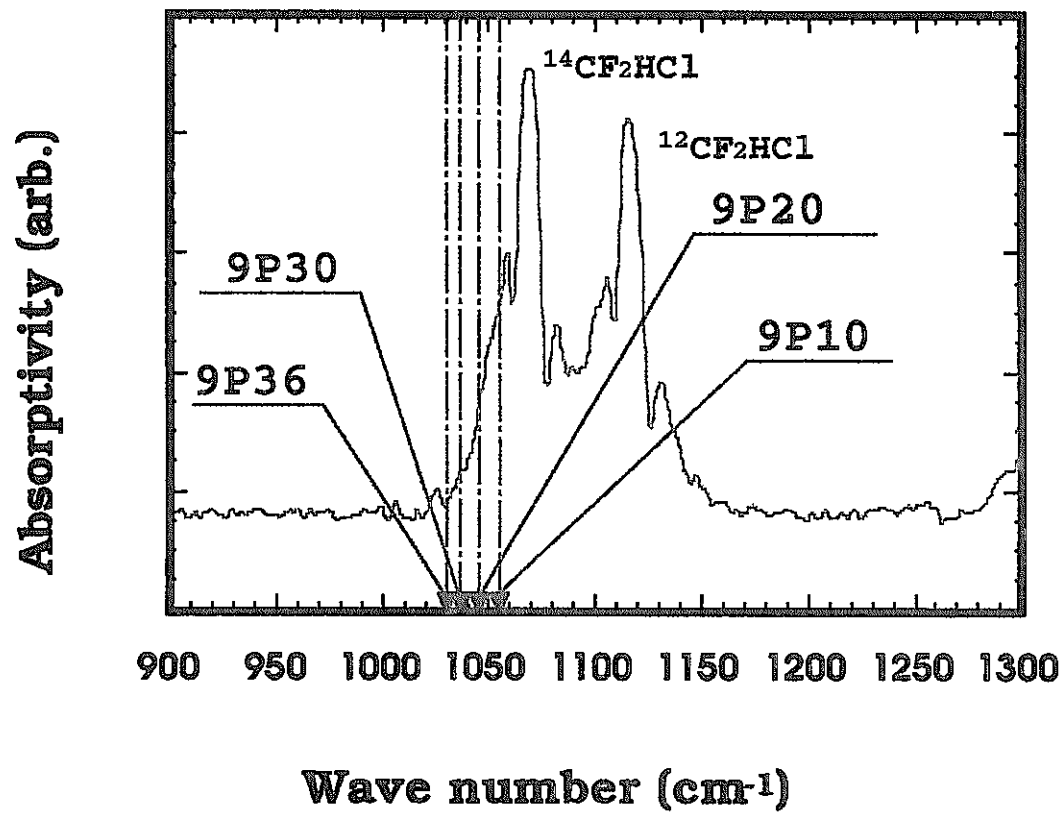


Fig.3-3 吸収スペクトルと照射レーザーライン

Table 3-1 照射条件一覧

レーザーライン	ガス圧力 (Torr)	フルエンス (J/cm ²)	初期濃度(%)	照射時間 (min)	繰り返し (Hz)
9P10	69.6	2.85	4.95	90	2
	38.0	3.01	4.95	45	2
9P20	66.9	4.28	5.04	90	2
	36.5	4.14	5.04	90	2
	19.9	4.14	5.04	90	2
	77.8	3.02	4.79	90	2
	42.3	2.85	4.79	90	2
	23.2	2.87	4.79	90	2
	115.7	2.75	1.05	90	2
	63.8	2.92	1.05	90	2
	35.0	2.94	1.05	90	2
9P30	145.4	4.67	5.28	90	2
	80.1	4.49	5.28	90	2
	71.5	4.40	4.79	90	2
	43.8	4.32	5.28	90	2
	39.2	4.40	4.79	90	2
	21.5	4.45	4.79	90	2
	126.6	3.19	4.93	90	2
	78.5	3.05	5.08	90	2
	43.0	3.09	5.08	90	2
	23.5	3.15	5.08	90	2
9P36	69.3	3.12	4.93	180	2
	37.9	2.58	4.95	90	2

Table3-2 解離率および分離係数一覧

照射フルエンス $3\text{J}/\text{cm}^2$
 初期 ^{14}C フロン濃度 5%

照射レーザーライン	セル封入圧力 (Torr)	解離率	分離係数
9P10	38	6.30×10^{-4}	0.532
9P20	77.8	1.48×10^{-4}	314
9P30	78.5	6.91×10^{-5}	447
9P36	69.3	3.86×10^{-5}	1673

* 解離率は、1Shotあたりの解離率

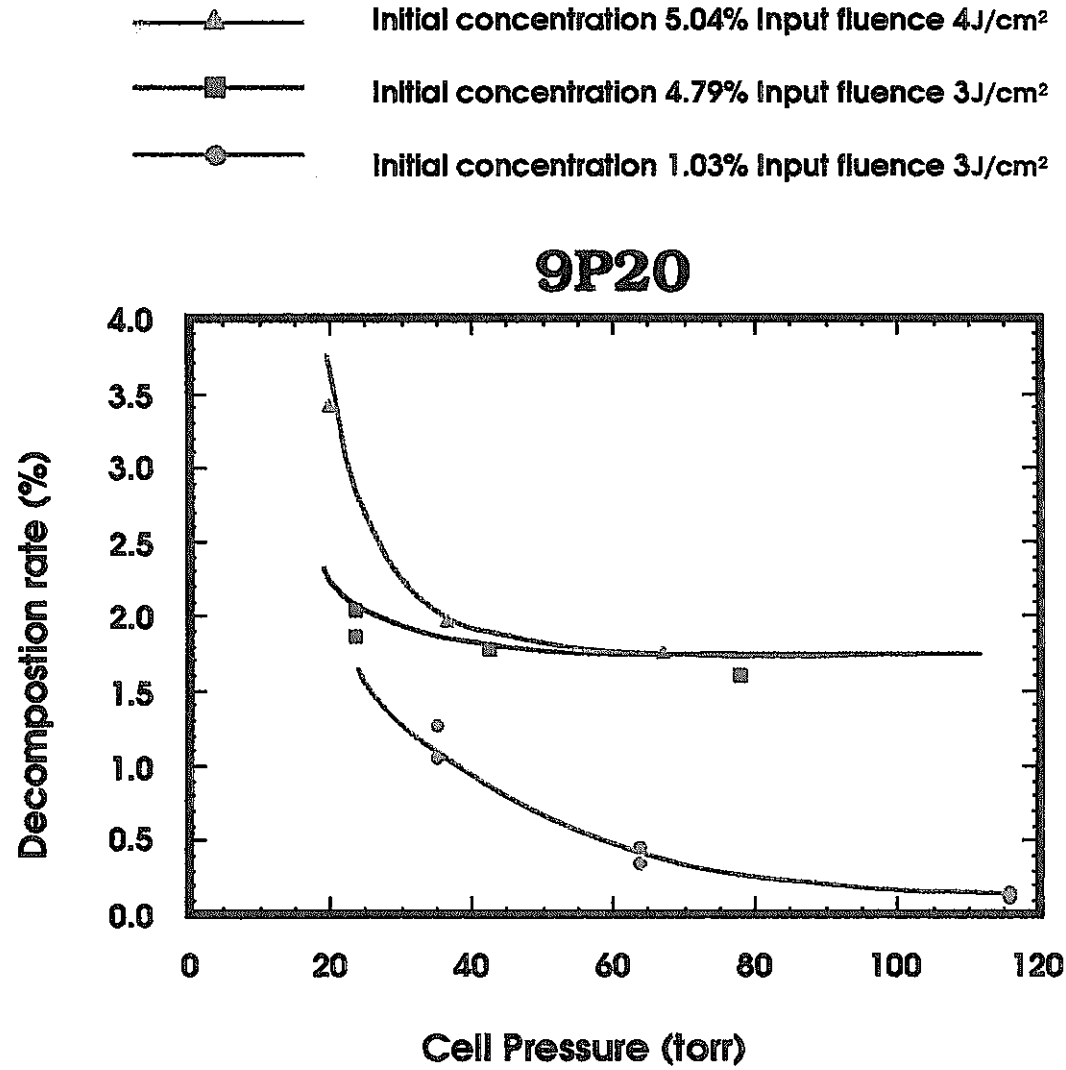


Fig.3-4a 9P20ラインでの圧力による解離率の変化

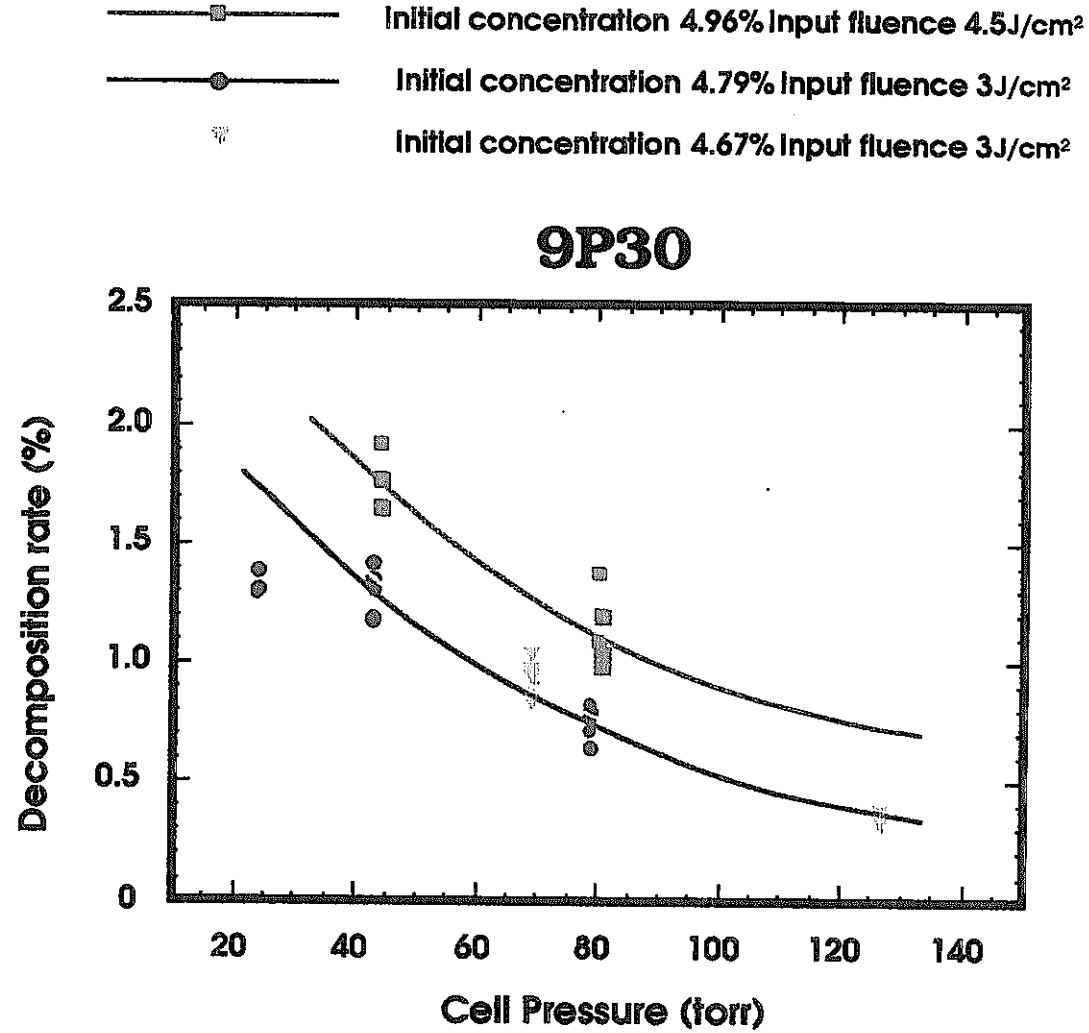


Fig.3-4b 9P30ラインでの圧力による解離率の変化

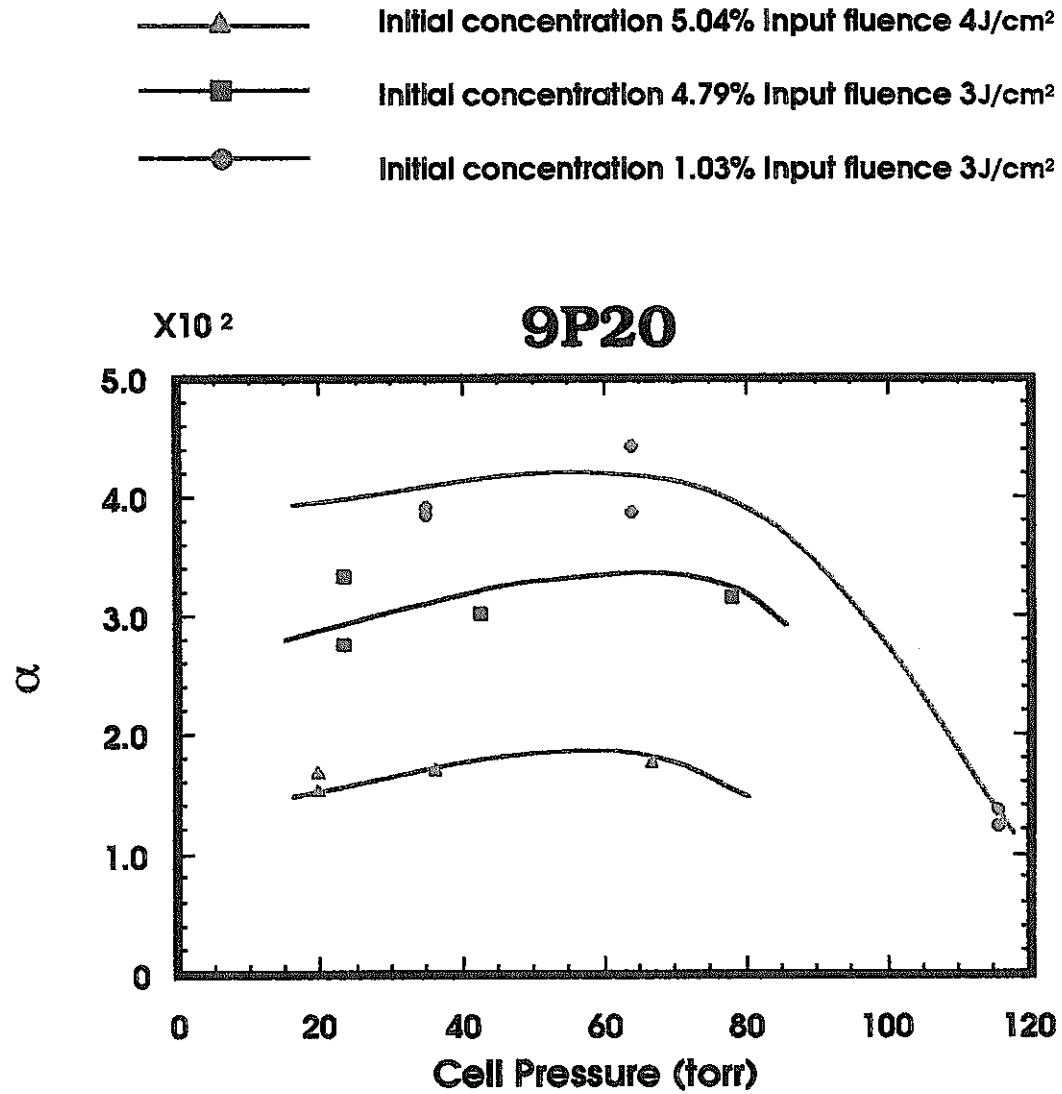


Fig.3-4c 9P20ラインでの圧力による分離係数の変化

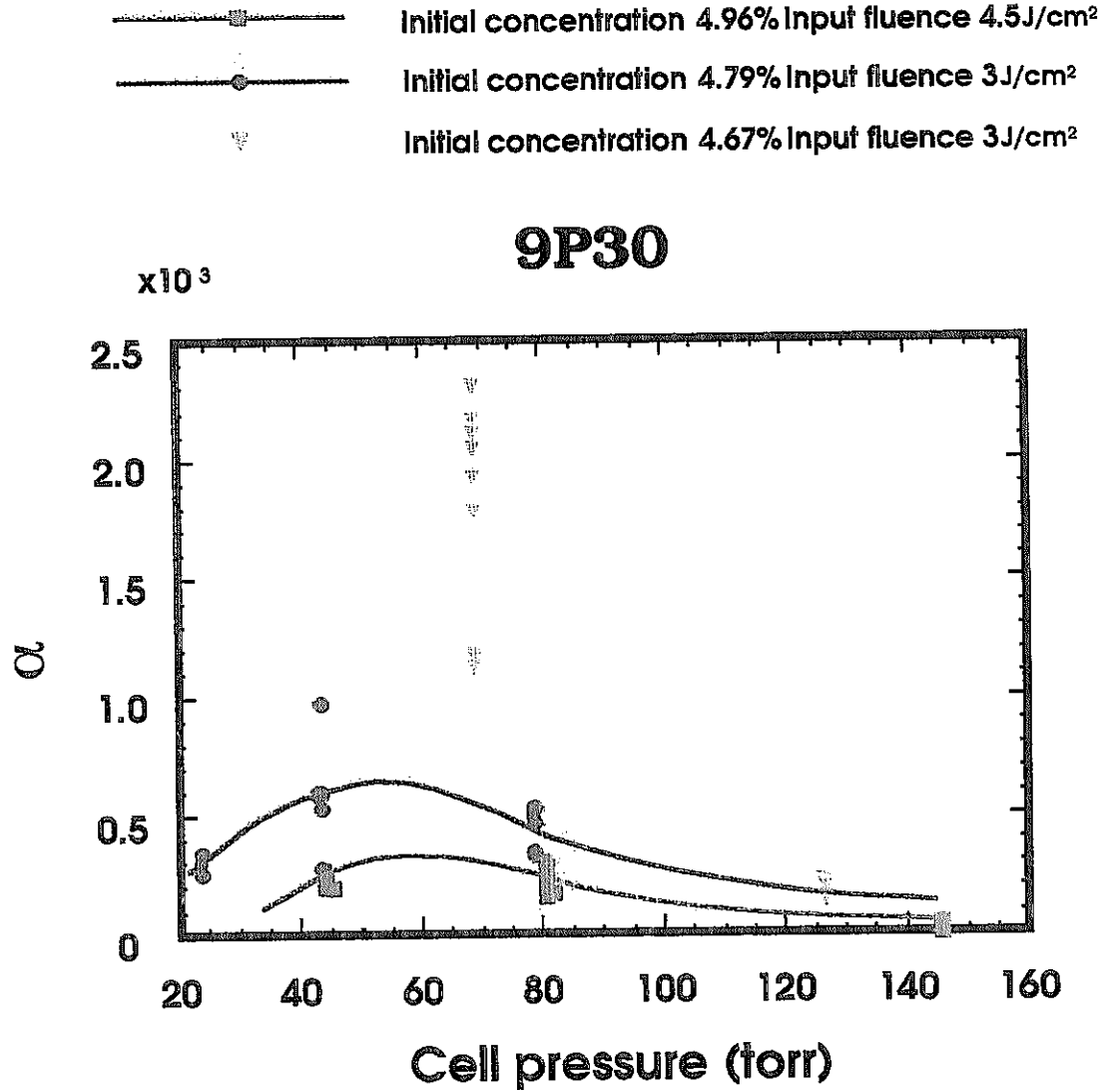


Fig.3-4d 9P30ラインでの圧力による分離係数の変化