



[様式 9-1]

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

学位申請者 氏 名 Rittirong Anawat

論文題目 Study of isotope separation via chemical exchange  
and electrolytic enrichment

(化学交換と電解濃縮による同位体分離の研究)

(申請者が提出した論文要旨 [様式 11] と同文であるため、記載を省略する)

審査委員 [主査] 裕 隆太



## Abstract

$^{48}\text{Ca}$  is a double beta decay nuclide ( $\beta\beta$ ) with a natural abundance of 0.19%. It is used in CANDLES (CALcium fluoride for studies of Neutrino and Dark matters by Low Energy Spectrometer) project to study neutrinoless double beta decay ( $0\nu\beta\beta$ ). CANDLES aimed to investigate the lepton number non-conservation towards the understanding of a matter and anti-matter asymmetry, Majorana nature of neutrino, and the absolute mass of the neutrino. However, in order to search for such an ultra-rare event, a large amount of  $^{48}\text{Ca}$  is required. The industrial-scale isotope enrichment methods are inapplicable for calcium isotope. Therefore, this research aims to investigate the cost-effective way to enrich calcium via chemical exchange using DC18C6 crown-ether. The first milestone is the production of grams scale for super heavy elements production. Afterward, a kilogram scale is profitable for the medical use of  $^{46}\text{Ca}$  and  $^{47}\text{Ca}$  as an in vivo radiotracer, then towards a ton scale for the CANDLES project. Simultaneously, the increasing demand for lithium isotope for the energy supply on tritium production from  $^6\text{Li}$  in the nuclear fusion reactor, a pH controller of  $^7\text{Li}$ , is outstripping the current supply of lithium isotope production. This research, on the use of crown-ether and liquid-liquid extraction, could benefit the isotope separation and enrichment and potentially replace the mercury amalgam method that causes the environmental problems.

The isotope composition analysis was measured by (reaction-cell) ICP-MS (RC-ICP-MS) (Agilent 7700 and 7900) and compared to TIMS (TRITON, and MAT261). Careful collection of the isotope composition measured by ICP-MS was described to overcome the mass bias. The comparison measurement of calcium isotope composition measured by ICP-MS and TIMS was found to be in good agreement ( $CC = 0.72$ , and  $0.72$  for TRITON and MAT261, respectively), indicating that the measurement by ICP-MS had a reliable outcome. On the other hand, spike  $^7\text{Li}$  samples were used to assure the measurement of lithium isotope composition and assure the obtained separation factor.

Liquid-liquid extraction (LLE) using DC18C6 crown-ether was carried out, and several fundamental factors were studied, including the presence and absence of crown-ether in the organic phase, the extraction time, various feed concentrations, temperature dependencies ( $-15$  to  $45$  °C), solid-liquid extraction, and the contribution of 12M HCl were carried out. The distribution coefficient ( $D$ ) of lower Ca and Li concentrations showed a significant increase under the presence of 12M HCl. The separation factor ( $\alpha_{\text{org}}$ ) was consistent with aqueous solvent at  $0.991 \pm 0.004$  for HCl acid and  $0.990 \pm 0.004$  for aqueous solvent (30% w/w). Multistage iterations of calcium were carried out. The results indicated the enrichment of  $^{48}\text{Ca}$  under the presence of HCl acid. The maximum separation factor ( $\alpha_{\text{aq}}$ ) of  $^{48}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$  was increased up to  $1.007 \pm 0.004$  on HCl solvent. In contrast, the aqueous solvent was found to be  $1.004 \pm 0.004$  at the 6<sup>th</sup> iteration. The iteration stages required to achieve ten times enrichment were 2112 and 3793 for HCl and an aqueous solvent, respectively.

The other concentrating element is tritium electrolytic enrichment, which, like calcium and lithium, is an isotope exchange reaction dominated by the nuclear mass effect of the lighter isotope. The tritium enrichment was carried out by the electrolytic using solid polymer electrolyte (SPE) film. This research carried out the improvement on the temperature cooling system. We applied the water and air circulation system and assured that those samples were acceptable. The water circulation system enhanced the enrichment factor up to  $13.9 \pm 0.2$ , and the combination of the air circulation system improved the enrichment factor up to  $16.0 \pm 0.2$ .

This study was conducted toward the international joint research project between Thailand and Japan. The motivation of this collaboration was the nationwide survey of tritium in Thailand before the operation of firstly nuclear power plants. Tap water samples were collected from Thailand. Shinshu University and Kyoto University also collaborated for trace element determination. The study can improve Thailand's international nuclear safety and safeguard potential.

**Keywords:** Isotope, Isotope Separation, Enrichment, Crown-ether, Liquid-Liquid Extraction, Calcium, Lithium, Tritium, Electrolytic Enrichment

[様式 9-2]

## 学位論文審査結果の要旨

学位申請者 氏名 Rittirong Anawat

論文題目 Study of isotope separation via chemical exchange  
and electrolytic enrichment

本論文は、化学交換と電解濃縮による同位体分離に関する研究結果をとりまとめたものであり、得られた成果は[様式 9-2 学位論文審査結果の要旨]で示した通りである。

学位申請者は、2019年4月に大阪産業大学大学院人間環境学研究科人間環境学専攻博士後期課程に入学し、研究を進めた結果、一定の研究成果を得たとして2021年11月30日に学位論文草稿とともに予備審査願の提出に至った。これを受けて、予備審査委員会の設置が2021年12月7日の研究科委員会で報告され、予備審査が行われた結果、同年12月29日に「学位論文審査委員会の審査に値すると認める」との予備審査結果報告書が提出された。

これに伴い、翌年1月11日には学位論文審査願が必要書類一式とともに提出され、同年1月18日の研究科委員会において、碓隆太、濱崎竜英、大槻伸吾、長岡技術科学大学・鈴木達也を審査委員とする審査委員会が設置され、同年1月26日外部委員も交えた審査委員会において公聴会開催が承認・公示された。その後、2月7日に開催された学位論文公聴会において、研究成果の発表を行った。

審査においては、まず、「人間環境学研究科博士[人間環境学]の学位授与基準に関する申し合わせ」にもとづき、様式 2「論文目録」に記載された参考論文が学術論文の篇数に関する基準を満たしているかを確認した。なお、篇数換算については「人間環境学研究科担当教員の審査基準の適用に関する申し合わせ」を準用することに合意した。その結果、関係学会等または本学論集で第一筆者として原則2篇以上の審査付学術論文が掲載または受理されている要件を、1篇は既に掲載、もう1篇も1月21日に掲載され、併せて、権威ある学会誌等に共著者としても1篇、審査付き学術論文として掲載されており、基準を満たすことが確認された。

次に論文本篇について審査を行った。本研究は、[様式 9-2 学位論文審査結果の要旨]に記述した通り、研究目的として、①宇宙から反物質が消えた宇宙創成の謎に迫る二重ベータ崩壊実験の原子核であり、超重元素生成の種また医療診断として国産カルシウム薬剤レーザーへの道を拓く<sup>48</sup>Ca同位体濃縮、②核融合炉燃料トリチウム製造への<sup>6</sup>Li、PWR一次冷却水腐食抑制pH調整LiH及びトリウム溶解融塩炉冷却材LiFでの濃縮<sup>7</sup>Li、③タイ国における環境水中トリチウムの全国規模調査での微量トリチウム電解濃縮法の開発という3つの独立したテーマを扱っている。実験的には、安価で取扱い易な試薬

により大量精製が可能な化学分離法を用い、学術的には、質量効果の寄与が顕著な全て軽元素(カルシウム、リチウム、水素)に於いてはじめて適用可能な系であり、質量効果の寄与も評価した。

カルシウム及びリチウム同位体分離は、クラウンエーテルを用いた液液抽出法を用い、DC18C6 及び 18C6 によるクラウンクロロホルム有機溶媒と、塩化カルシウム水溶液及び 12M 塩酸を加えた効果の検証を初めて行った。液液抽出バッチ法に於いて、最適条件(反応時間、Ca/Li 濃度、水相・有機相の比、温度、水を除いた固液抽出、多段化)を求め、従来の結果と比較し特に分配係数の大幅な改善(約 3 倍(Li)、約 10 倍(Ca))を得た。一方、分離係数に関して、6 段までの多段液液抽出を行い、12M 塩酸添加により  $1.007 \pm 0.004$  (Ca) の結果を得、10 倍濃縮に必要な段数として約 2000 段要と見積もられた。

上記結果を得るに当たって、信頼性を担保する同位体比測定法の開発が肝であり、迅速で取扱容易な ICP-MS 質量分析計を用い、製造元のアジレント(株)と共に、最適な Ca/Li 試料濃度、希釈濃度を設定し、超高純度硝酸溶液や、常に試料を Ca/Li 標準液間に挟み込む補正を行い、フィード試料に加え、NIST 試料との比較、濃縮 Li スパイク試料での検証、特に Ar ガスの影響を受ける Ca 測定では、水素リアクションガスの可能な大阪大学の ICP-MS: 7900 モデルを利用し、東工大 TIMS (TRITON 及び MAT261)での比較検証を行い、申請者が最も苦慮し、実際上寄与するところが大きいと認められる。

博士後期課程の 1 年目後半から、コロナ禍のため東京大学宇宙線研究所神岡地下実験室、本学実験室への立ち入り制限はもとより、日本学術振興会のタイ国との二国間交流事業の支援を受ける“タイ国における環境水中トリチウムの全国規模調査”も現在まで渡航・受入が一度もままならず、現地での試料採取は先方に依頼せざるを得なかったが、電解濃縮装置の改良に取り組み、不凍液クーラント循環及び空冷システムを導入し、従来の約 1.5 倍の分離係数を得た。

予備審査から公聴会において、A. 申請者の独自性及び測定技術・実験法の改良点の明確化、B. 3テーマ間の繋がり、学術的・工学的な観点からの統一的な取り扱い、C. Bigeleisen-Mayer 理論による得られた実験結果の同位体効果の評価、また 4 ページの要旨を 2 ページ以内に集約等の指摘を受けており、申請者は、これにもとづき学位論文公表に向けて鋭意修正を進めているところである。もとより審査においては、審査願とともに提出された論文をもとに判断を行っており、その結果、上述のような改善の余地は存在するものの、学位論文の水準を満たしているとみなすことができた。

以上のことから、学位論文審査委員会は、本申請について学位を授与できると判断する。

審査委員〔主査〕

碓 隆太

