

炭酸ガスレーザーを用いた炭素および酸素同位体の分離濃縮

Separation and Enrichment of Carbon and Oxygen Isotope
by use of CO₂ laser

真嶋 哲朗¹⁾・横山 淳²⁾・大場 弘則²⁾・赤木 浩²⁾・荒井 重義³⁾・宮本 佳樹¹⁾

Tetsuro MAJIMA・Atsushi YOKOYAMA・Hironori OHBA・Hiroshi AKAGI・Shigeyoshi ARAI・Yoshiki MIYAMOTO

¹⁾大阪大学・²⁾原子力機構・³⁾ヒルリサーチ有限会社

炭酸ガスレーザーを用いたエチルビニルエーテル(EVE)の赤外多光子分解に基づく炭素および酸素同位体の分離濃縮を試みた。本実験においては同位体の有意な濃縮は認められなかつたが、EVEが0.19 J/cm²という極めて低いレーザーフルエンスにおいて分解することが分かつた。

キーワード：レーザー同位体分離 赤外多光子分解 炭素同位体 酸素同位体 エチルビニルエーテル

1. 目的 近年、酸素同位体¹⁷Oと¹⁸O(天然濃度はそれぞれ0.204, 0.037%)に対する需要が増加している。レーザー同位体分離(LIS)は従来法よりも同位体選択性が極めて高いため、低コストの分離法となる可能性があり、シリコンや炭素同位体の分離の成功例[1, 2]がある。酸素同位体については Majimaらがジイソプロピルエーテルを原料としたLISにおいて分離係数350という高い同位体選択性が得られる報告している[3]。しかし、その生産性は実用化に至る段階ではなく、さらに適切な原料を探ることが望ましい。そこで本試験では、炭酸ガスレーザーを用いたエチルビニルエーテル(EVE)の赤外多光子分解(IRMPD)に基づく酸素同位体の分離濃縮を試みた。酸素を含む有機化合物のIRMPDにおいては炭素同位体に対する選択性の可能性もあるので同時に調べた。EVEのIRMPDに必要なエネルギーは低く(47.1 kcal/mol)[4]、生産性の点からはこのプロセスの優位性が予想される。

2. 方法 LIS実験の光源として、Lumonics TEA-840炭酸ガスレーザーを用いた。レーザーパルスは約100 nsのスパイクと数μsのテイルから構成されていた。パルス繰り返し数は1 Hzとした。反応容器は長さ10 cm、直径2 cmのステンレス製であり、両端にNaClの赤外光透過窓を取り付けたものを用いた。本実験においてEVEの圧力はすべて2 Torrとした。レーザー光は焦点距離60 cmのBaF₂レンズを用い、反応容器中央に集光した。生成物の収率と同位体組成には島津製作所製 GCMS-QP2010ガスクロマトグラフ質量分析計を用いた。本実験では分解生成物中のアセトアルデヒドの分析を行った。

3. 研究成果 EVEは炭酸ガスレーザー発振領域において965, 1040および1075 cm⁻¹に吸収帯を持つ。本実験では、照射波数としてこれらの吸収帯の低波数側を選択した。試験結果を表1に示す。なお、アセトアルデヒドにはひとつの分子中に炭素原子がふたつ含まれるので、¹³Cをひとつ含む分子は天然に2.2%存在することに注意しなければならない。

表1 エチルビニルエーテルの赤外多光子分解の照射条件とその結果

| 照射波数 (cm ⁻¹) | フルエンス (J/cm ²) | パルス辺りの 分解率 (%) | ¹³ C (%) | ¹⁸ O (%) |
|-----------------------------|-------------------------------|-------------------|------------------------|------------------------|
| 1039.37 | 2.8 | 0.69 | 2.8 | 0.22 |
| 1027.38 | 2.4 | 0.73 | 3.3 | 0.29 |
| 1027.38 | 0.74 | 0.17 | 3.1 | 0.24 |
| 924.97 | 1.1 | 0.18 | 2.5 | 0.25 |
| 924.97 | 0.19 | 0.011 | 2.5 | 0.26 |

表1は本実験においては有意義な同位体効果が認められなかつたことを示している。

4. 結論・考察 ShimofujiらのEVE分子の分子振動の計算と実験との比較[4]を参考すると、965, 1040および1075 cm⁻¹の吸収帯はそれぞれCH₂の揺れ、H₂C=CHの振れおよび=CH₂の振れ振動に同定されている。これらの振動は、分子中の酸素原子を¹⁸Oに置換しても大きな変化が無いと推定され、このことが本実験において有意な酸素の同位体効果が得られなかつた原因であると考えられる。Shimofuji[4]らによるとCO₂の反対称伸縮の振動は1206 cm⁻¹にあるとされており、この波長域であれば同位体効果が得られる可能性がある。しかし、1200 cm⁻¹付近の波長域では炭酸ガスレーザーは発振しない。したがつて、炭酸ガ

スレーザーを使用した EVE の 180 O 選択的 IRMPD を起こすことは本質的に困難であり、これが実証された。特筆すべきことであるが、本実験において、EVE は 0.19 J/cm^2 という極めて低いレーザーフルエンスにおいて分解することが分かった。これは、多くの分子の同位体選択的 IRMPD が数 J/cm^2 で起こることに比べると、IRMPD に必要なフルエンスが一桁以上低いことを示している。よって、適切な波長の発振が得られさえすれば、比較的低出力のレーザーでも LIS 実験に使用出来る可能性がある。一つの方法として、炭酸ガスレーザーよりは出力が弱いが、広い波長で波長可変な自由電子レーザーを用いた同位体選択的 IRMPD 実験が提案される。

5. 引用(参照)文献等

- [1] A. Yokoyama, H. Ohba, M. Hashimoto, K. Katsumata, H. Akagi, T. Ishii, A. Ohya, S. Arai, *Appl. Phys. B*, 79 (2004) 883-889.
- [2] V. Yu. Baranov, A. P. Dyad'kin, D. D. Malyuta, V. A. Kuzmeko, S. V. Mezhevov, V. S. Letokov, V. B. Laptev, E. A. Ryabov, I. V. Yarovoi., V. B. Zarin, A. S. Podoryashy, *Proc. SPIE*, 4165 (2000) 314-323.
- [3] T. Majima, K. Sugita, S. Arai, *Chem. Phys. Lett.* 163 (1989) 29-33.
- [4] K. Shimofuji, K. Saito, A. Imamura, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 155-165.