

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

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

¹⁾大阪大学産業科学研究所 ²⁾原子力機構 ³⁾ヒルリサーチ株式会社

炭酸ガスレーザーを用いたジケテン(DK)の赤外多光子分解(IRMPD)に基づく炭素および酸素同位体の分離濃縮を行った。生成物ケテン中に¹³Cが11% (天然のケテン中には2.2%)、¹⁸Oが1.8% (天然のケテン中には0.2%)まで濃縮された。

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、ジケテン

1. 目的

近年、炭素同位体¹³C (天然存在度は1.1%) および酸素同位体¹⁷Oと¹⁸O (天然同位体存在度はそれぞれ0.037、0.204%) に対する需要が増加している。我々は、炭素および酸素同位体を安価に供給することを目標とし、レーザー同位体分離(LIS)に関する研究を行っている。本課題研究では、光源を炭酸ガスパルスレーザー、原料をDKとしたIRMPDにおいて、酸素および炭素同位体分離濃縮が可能であることを提案し、これを実証することを目的とした。

2. 方法

光源としてパルス発振炭酸ガスレーザー(Lumonics TEA-840)を用いた。レーザーパルスは約100 nsのスパイクと数 μ sのテイルから構成されている。レーザーパワーは放電電圧およびフィルターにより調節し、パルスエネルギーはGENTEC ED-500 ジュールメーターを用いて測定した。また、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、ここからレーザー光を入射した。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。生成物の分析にはガスクロマトグラフ質量分析計(島津製作所製GCMS-QP2010)を用い、カラムにはキャピラリーカラム(内径0.53 mm、長さ60 m、膜厚1 μ m、Agilent Technologies社製DB-1)を使用した。

3. 結果

DKの赤外吸収スペクトルには1006 cm⁻¹にラクトン環中のCCC結合とOCO結合の変角振動に起因する吸収帯が存在する[1]。本実験では、この吸収帯の低波数側である954.5~947.7 cm⁻¹の炭酸ガスレーザー発振線を選択し、DKに照射した。また、DKの圧力は2 Torrとし、レーザーのフルエ

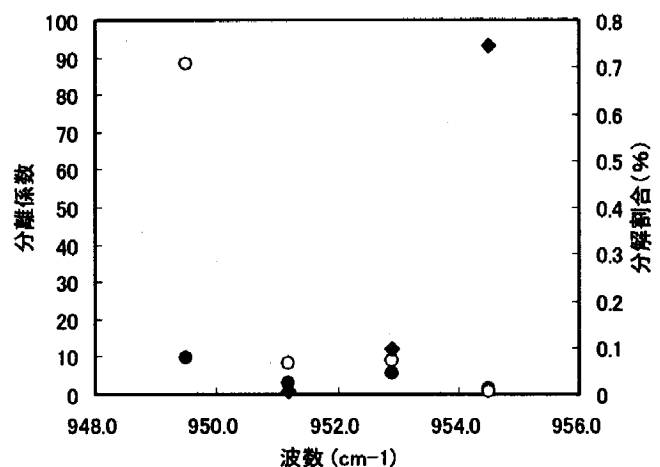
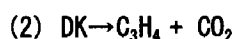
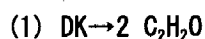


Fig. 1 分離係数と分解割合の照射波数依存性
○は¹⁸O、●は¹³C、◆は分解割合を示す。

ンスは 4 J/cm^2 とした。照射パルス数は 300 から 1000 とした。GC-MS を使用した分析結果によると、主生成物はケテン ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$) であり、副生成物がアレン (C_3H_4) と二酸化炭素 (CO_2) であった。Fig. 1 に主生成物である $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ について分離係数 $^{18}\beta$, $^{13}\beta$ の照射波数依存性を示す。ここで、分離係数 $^{18}\beta$, $^{13}\beta$ はそれぞれ $^{18}\beta = (\text{生成物中の } ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) / (\text{天然の酸素中の } ^{18}\text{O}/^{16}\text{O})$, $^{13}\beta = (\text{生成物中の } ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) / (\text{天然の } \text{C}_3\text{H}_4 \text{ 中の } ^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$ で定義される。Fig. 1 に示されるように、レーザー波数 $951.2 \sim 952.9 \text{ cm}^{-1}$ において $^{18}\beta = 9$ という比較的高い値が得られた。なお、レーザー波数 949.5 cm^{-1} では $^{18}\beta = 90$ と非常に大きな値が得られたが、一方、 $^{13}\beta = 10$ であった。この実験条件下においては生成物の絶対量が少なかったため測定上の問題があった可能性もあり、今後 $^{18}\beta = 90$ についてはその再現性を確認することが必要である。Fig. 1 にはレーザー照射領域の DK のパルス当たりの分解割合も示してある。例えばレーザー波数 952.9 cm^{-1} での DK の分解割合はパルス当たり 0.1% であった。なお、 C_3H_4 においては $^{13}\beta = 2.0 \sim 3.8$ であり、生成量は $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ の約 $1/20$ であった。また、 CO_2 は照射前の DK に存在し、 -20°C において脱気処理後も微量に残留したため、今回の実験では正確な定量が出来なかった。

4. 考察

DK の IRMPD では 2 つの経路 (1), (2) が競争的に進行し、(1) が主な経路であることは H19 年度上期に報告した。



DK の IRMPD 生成物のうち、経路 (2) の生成物すなわち生成物全体としては副生成物である C_3H_4 と CO_2 において ^{13}C に対する同位体効果が報告されている [2]。本研究結果により、経路 (1) の生成物において ^{13}C だけでなく、 ^{18}O に対する同位体濃縮効果が現れることが実証された。

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ は低温において容易に二量化し、DK を生成することが知られている [3]。したがって、DK の IRMPD により、 ^{18}O と ^{13}C が濃縮された $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ が得られ、これから ^{18}O と ^{13}C が濃縮された DK を合成することができる。この ^{18}O と ^{13}C が濃縮された DK を原料とした IRMPD を行うことによって、 ^{18}O と ^{13}C がさらに高濃縮された $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ を得ることができるはずである。このような ^{18}O および ^{13}C 同位体選択的 IRMPD と化学合成を繰り返すことによって、 ^{18}O と ^{13}C の高濃縮法が示唆される。

5. 結論

光源を炭酸ガスパルスレーザー、原料を DK とした IRMPD において、経路 (1) の生成物において酸素および炭素同位体分離について検討し ^{18}O および ^{13}C が分離濃縮されることを見出した。すなわち、経路 (1) の生成物において ^{13}C だけでなく、 ^{18}O に対する同位体濃縮効果が現れることが実証された。

6. 引用(参照)文献等

- [1] Dobrowoski, J. C. et al. *Vibrat. Spectrosc.* 2000, 22, 19-28.
- [2] Sugita, K. et al. *J. Phys. Chem.* 2000, 104, 2587-2590.
- [3] Clements, R. J. *Chem. Rev.* 1986, 86, 241-309.