TRISKEM INFOS

N°21
12/2020

目次

ユーザー各位 1ページ
PAN レジン.....1〜4ページ
ニュース.....2ページ

ユーザー各位:

TrisKem社は、100kgのAMP-PANレジンを製造するというC.L.I.P.S. 2020プロジェクトが順調に遂行されたことの中間発表ができることを嬉しく思います。この製造工程は、製造ユニットの統合への重要なステップであり、選択性、経済性を兼ね備えたPANベースのレジン(使用例:排水の除染)の年間数百kgからトンという半工業的な量での製造を可能にします。これらのレジンは、プラットフォーム技術に基づいており、お客様の除染ニーズに合わせて迅速かつ効率的に開発、製造することができます。詳細はこのニュースレターにも記載します。この21回目のニュースレターが様々な挑戦やイベントのあった2020年の締めくくりとなります。年末年始の皆さまのご多幸とご健康をお祈りいたします。

TrisKem社は今まで以上の革新を必要としています。
2021年を 最適化)、熱意、革新 の一年にしたいと思います。
ユーザーの皆さまのニーズにお応えできるよう努力すると共に、2021年におけるご健康、ご多幸、成功をお祈り申し上げます。

PAN レジン

自社PANレジン製造の統合と規模拡大

プラハのチェコ工科大学(CVUT)のSebesta氏によって開発、製造されたAMP-PAN、KNiFC-PAN、MnO2-PANなどのポリアクリルニトリル(PAN)ベースのレジンの商品化への長期協力に基づき、TrisKem社はこのPANベースの選択性レジンを半工業的な量で製造できるプロセスを開発することができました。 この開発は、すでに市販されているPANレジンを大量かつ環境に配慮した方法で自社製造すること、および既存および将来の市場ニーズを満たすために新しいPANベースのレジンを開発することを目的として推進されました。 これらの目標は現在、C.L.I.P.S.2020と呼ばれる構造化プロジェクトを通じて実現されています。 これについては、このニュースレターで詳しく説明します。

PANレジン

選択的無機化合物の非常に細かい粒子をエンメッシュするためのPANなどのポリマーの使用は、Sebesta氏らによって紹介されました(1)。Sebesta氏と共同研究者は、PANポリマーマトリックスに埋め込むことにより、様々な無機および有機化合物(1、2)を製造およびテストし、明確な粒子サイズの機械的に安定した粒子を生成しました。非常に多孔質で親水性のあるポリマーマトリックスにより、反応も速く、選択的化合物を大量にロードできるので(PANの使用量に対して最大85%)、それぞれのターゲット元素の保持量も増えます。 PANの使用により、幅広く異なる選択性をカバーする多様な化合物をカプセル化できることを示しています(1)。

この状況で最も広く使用されている無機化合物は、様々な条件でCsに対する高い選択性で知られ、AMP-PANレジンのベースとなる無機陽イオン交換体であるリンモリブデン酸アンモニウム(アンモニウムモリブドホスフェート, AMP)です。 Sebesta氏らは、反応速度とCs保持の点で、AMP-PANレジンが純粋なAMPと確かに同様であることを示しています(3)。

AMP-PANレジンの一般的なアプリケーションは下記を含みます:
海水サンプルに特に焦点を当てた自然水サンプル中のCs-134/7の同定、これは特に福島の事故がきっかけとなります。例えば、ガンマ線スペクトル測定の前に25 mL AMP-PANカラムを使用して100Lの酸性化した海水からCsを6時間以内に濃縮することができ、これにより90%程度の高い化学収率でCs-137が 0.15Bq.m^{-3}、Cs-134が 0.18Bq.m^{-3}という低い最小検出可能活性(MDA)を得ることができるとKamenik氏らによって示されています(安定したCsを使用したICP-MSで定量)。

図1:半工業規模で製造されたAMP-PANレジンのサンプル

TRISKEM社情報
出版マネージャー:MICHAELA LANGER 執筆:STEFFEN HAPPEL
グラフィックデザイナー:TATIANA SEMENOVA

PAN レジン

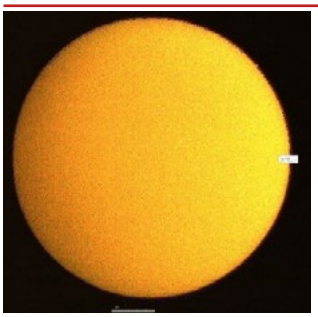

図2:顕微鏡で見た
AMP-PAN粒子

ガンマ線スペクトル測定の用途に加え、AMP-PANレジンは質量分析法によるCs-135やCs-137の定量に関する様々なグループ(5、6)にも使用されます。Csアイソトープは一般的にマトリックス元素と同重体干渉物を通す間にAMP-PANレジンによって最初に保持され、濃縮されます。通常Csは、その後高濃度(例:1.5M)の$NH_3 \cdot H_2O$で溶出し、陰イオン交換レジンおよび陽イオン交換レジンによって追加精製することで、ICP-MS/MSやTIMSでの定量が可能になります。

AMP-PANレジンの別のアプリケーションとしては、アルファ線または質量分析の前に、高エネルギーサンプルから高レベルのCs-137を除去することが可能です(7)。

分析用途に加えて、AMP-PANレジンは、その反応速度、高保持性、高い化学的および放射能的安定性(最大10^6 Gyまでの曝露後の劣化なし)の点で、放射能で汚染された廃液や廃液の処理にも採用されています(8)。 Brewer氏ら (9)は、非常に小さなカラム(1.5 mL)を使用して、AMP-PANが高い除染係数(> 3000)で高放射性酸性液体廃棄物からCsを除去できたことを示しています。フォローアッププロジェクト(10)で、彼らはこのアプリケーションを大量のセシウム(130 mg/L)、カリウム、ナトリウムを含む45Lの模擬酸性液体放射性廃棄物にアップスケールすることに成功しました。 2つの連続した60mL AMP-PANカラムと、それに続く3番目の “polishing”カラム(220 mL AMP-PAN)を使用して、廃液サンプルからのCs除去の概念を証明しました。
PANポリマーはCHONの原理に基づいており(炭素、水素、酸素、窒素のみを含む)、灰を生成しないため焼却に適しています。さらに、PANベースのレジンをセメントに固定化またはガラス化できることを示しています(1)。

上記の例に示されているように、PANに埋め込まれた無機化合物、特にAMP-PANは、分析アプリケーションだけではなく廃液の除染においても非常に用途の広いツールです。 特に後者のアプリケーションは、廃炉措置を受ける原子力施設の数の増加と共に重要性を増しています。TrisKemは、ユーザーがこの課題に対処できるように、これらのタイプの選択的レジンを大量に製造できる半工業規模の製造ユニットを設置することを決定しました。

CLIPS 2020

2018年、TrisKem社は、プラットフォームテクノロジーを製造ポートフォリオに統合し、お客様のニーズと要求に応じて新しいPANベースのレジンを迅速に開発および製造できるようにすることを目的として、「C.L.I.P.S2020」と呼ばれる構造化プロジェクトを開始しました。2番目の目的は、最適化された環境に優しいプロセス(危険品でない溶剤の使用、製造過程で使用する水の量を大幅に制限)を使用して、年間数百kgからトンという半工業規模での製造を可能にする設備を設置することでした。
このプロジェクトは、BPI(French Bank for the Investment in the Future)による“Concours d’innovation 2018, 1re vague: des projets innovants d’envergure”の受賞の1つとして選出されました。 BPIに加えて、ブルターニュ地方とレンヌメトロポールもこのプロジェクトを財政的に支援しました。

最初のステップとして、小規模な製造設備を導入、検証し、分析グレードのPANレジン(粒子サイズ100~600 µm)を1日あたり数kgの速度で製造できるようになりました。 最初のテストでは下のグラフに示されているように、自社で製造したAMP-PANレジンのCsに対する高い保持率、選択性、迅速な反応速度が証明されました。

ニュース:

第1回バーチャルユーザーズグループミーティング

2020年11月24日、第1回TrisKemバーチャルユーザーズグループミーティングがNPL (イギリス国立物理学研究所)主催のCARMバーチャルカンファレンス(https://www.npl.co.uk/events/vcarm-2020) の一部として開催されました。9ヶ国(カナダからオーストラリア)の研究所から12のプレゼンテーションが行われ、国際的なミーティングとなりました。ピーク時には105名の参加者が同時視聴し、全体で147名が参加されました。環境モニタリング、廃炉、除染、メタロミクス、放射性医薬品分野など幅広い貴重なプレゼンテーションと直接の質疑応答やチャットなどを通して意見交換が活発に行われました。参加者の皆さまの積極的なフィードバックにより、このミーティングが成功したことを誇りに思います。
NPLイベントチームのBen Russel氏、すべてのプレゼンターと参加者の皆さまに心よりお礼申し上げます。

上記ユーザーズグループミーティングで使用されたスライドは下記よりご覧いただけます。
https://www.triskem-international.com/virtual-users-group-meeting-2020.php

現在TrisKem社は同様のバーチャルミーティングを年に一度開催できるか検討をしております。
ご意見がございましたら、TrisKem社
Dr. Steffen Happel
shappel@triskem.frまでお問合せください。

PAN レジン

この設備を使用して自社で製造されたAMP-PAN（4バッチ）およびKNiFC-PAN（3バッチ）とCVUTによって製造された両方のレジンのレファレンスバッチを検証しました。結果としてTriskem社で製造されたAMP-PANおよびKNiFC-PANレジンは、CVUTで製造されたバッチと比較して非常に類似した性能を示しました。すべての試験バッチ（AMP-PANおよびKNiFC-PAN）において、CVUTの試験成績書に基づく与えられた試験条件下で、99%を超えるCsが試験カラムに保持されました。また、大きな違いも見られませんでした。AMP-PANおよびKNiFC-PANレジンの動的Cs保持についても同じことが言えます。 与えられた不確実性の範囲内で、TrisKem社とCVUTで製造されたレジンは両方とも、動的保持において有意差を示しません。 それぞれの検証フォルダは、リクエストに応じて入手可能です。

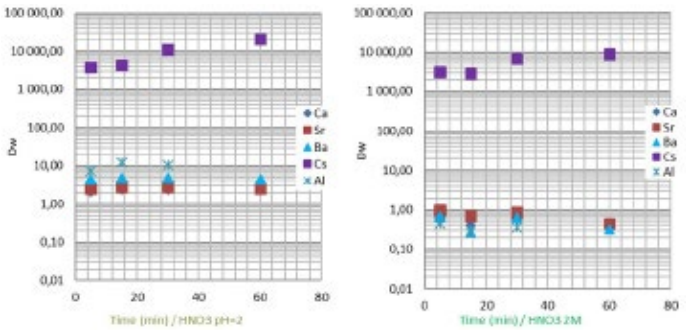

図3：様々な時間における選択された元素のDw値（0.01M 硝酸と2M硝酸）

図4は100～600µmのAMP-PAN粒子の製造中に、-Triskem社で通常得られる粒子サイズ分布を示しています。 示されている例では、D_{10}は131 µm、D_{50}[1]は242 µm、D_{90}は443 µmですが、均一係数Uc（D_{60} / D_{10}）は2.1の順です。 KNiFC-PANでも同様の結果が得られました。

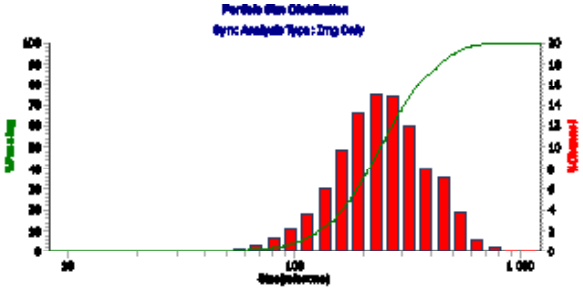

図4：TrisKem社製AMP-PANレジン100～600µm粒子サイズの分布

結論として、この新しい設備で製造されたAMP-PANレジンとKNiFC-PANレジンはどちらも、CVUTで製造されたすでに市販されているPANレジンバッチと同等の性能を示し、適切な粒度分布を持っていることがわかりました。
よって、Triskemが販売する両方の樹脂のすべての新しいバッチは、現在社内で製造されています。

また、2点目として、半工業規模の施設が完成し、現在は1日当たり20kgの1000µmのAMP-PAN粒子を製造しています。この設備は1日当たり20kgのペースを5日間継続して100kgのAMP-PANレジンを製造するテストに合格しました。

図5は、粒子サイズの分布について示しています（それぞれ初日の終わりと最終日の終わりに採取された代表的なサンプル）。5日にわたる20kgずつの製造では全体として、D50が953 µm±4.0%（N= 5、k=1）の非常に再現性の高い平均粒子サイズ分布であること、Uc が1.2±4.6%（N=5、k=1）の狭い平均粒子サイズ分布であること、そして～97%の高い球形度が得られました。

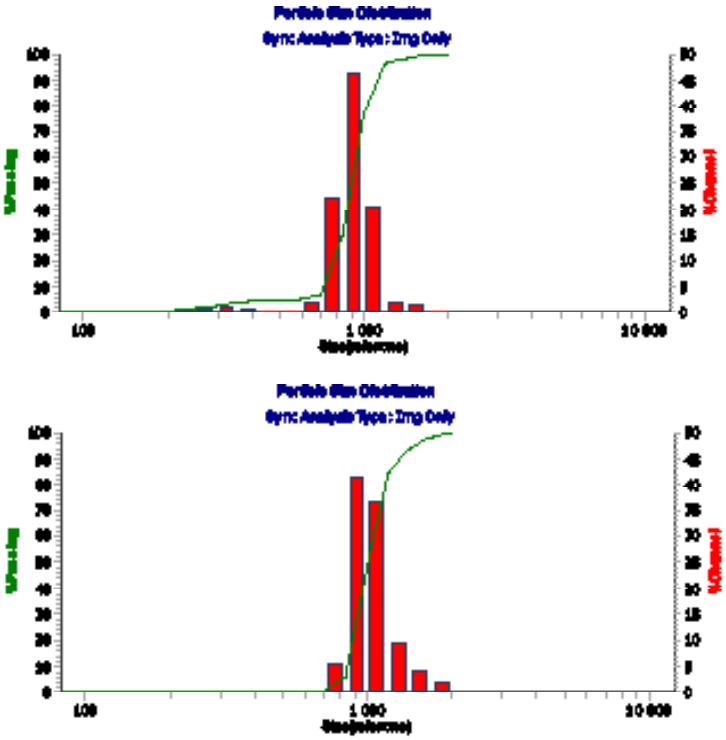

図5：粒形サイズ分布（TrisKem社製AMP-PANレジン100kg製造 初日/最終日）

1日当たり最大20kgのAMP-PANを安定した再現性のある品質で製造することに加えて、この製造には非危険物または腐食性の溶媒が使用されたことは非常に重要です。さらに、この製造プロセスで使用される水の量は、元のプロセスと比較して最大90%削減できます。半工業規模での製造と環境に配慮するというどちらの点も、自社製造という私たちの目標を達成する上でとても重要です。

このプロセスは今後数ヶ月で規模拡大を予定しています。

前述したように、C.L.I.P.S 2020プロジェクトの主な目的の1つは、プラットフォーム技術に基づいた新しいレジンの開発です。これは、ZrP、TiO2/HTiO、PAAなどの無機化合物、およびTBP、HDEHPなどの有機化合物に関するものです。

[1] D_{50} =システムに検出された粒子の50%は≤ 242 µmでした。

PAN レジン

AMP-PANのようなこれらの新しいレジンは、主に原子力施設からの放射性汚染水の除染と廃炉（Sr、Ni、Coなどのアイソトープの除去など）、核医学分野、鉱業廃液、NORMだけではなく、鉱業、リサイクル、原子力および非原子力産業に由来するMo、REE、Scなどの高価元素の価値化と回収にも使用されます。

新しい無機化合物に加えて、廃液処理における異なるポリマーの使用は現在評価中です。（例：高アルカリ性廃液へのPESの使用）

追加情報、または現在行っている分離や除染に関してご質問がございましたら、是非お問合せください。

図6：半工業規模で製造されたAMP-PANレジンのサンプル

参考文献

- [1] John J., Šebesta F., Motl A. (1999) Application of New Inorganic-Organic Composite Absorbers with Polyacrylonitrile Binding Matrix for Separation of Radionuclides from Liquid Radioactive Wastes. In: Choppin G.R., Khankhasayev M.K. (eds) Chemical Separation Technologies and Related Methods of Nuclear Waste Management. NATO Science Series (Series 2: Environmental Security), vol 53. Springer, Dordrecht. **https://doi.org/10.1007/978-94-011-4546-6_9**
- [2] Vavrinec Mares K, Sebesta F, Properties of PAN-TBP extraction chromatographic material, J Radioanal Nucl Chem (2014) 302:341–345, DOI 10.1007/s10967-014-3297-5
- [3] Šebesta, F., Štefula, V., Composite ion exchanger with ammonium molybdophosphate and its properties. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles 140, 15–21 (1990). **https://doi.org/10.1007/BF02037360**
- [4] Kamenik J. et al., Fast Concentration of Dissolved forms of Caesium Radioisotopes from Large Seawater Samples, J. Radioanal. Nucl. Chem., DOI 10.1007/s10967-012-207-4, 2012
- [5] Zhu L. et al., Determination of ultra-low level 135Cs and 135Cs/137Cs ratio in
- environmental samples by chemical separation and triple quadrupole ICP-MS, Anal. Chem., DOI: 10.1021/acs.analchem.0c01153, 2020
- [6] Dunne, J. A. et al., Procedures for precise measurements of 135Cs/137Cs atom ratios in environmental samples at extreme dynamic ranges and ultra-trace levels by thermal ionization mass spectrometry, Talanta 174 (2017) 347–356, **http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2017.06.033**
- [7] Maillard, C. et al., Impact of Cesium decontamination on performances of high activity sample analysis, Radiochimica Acta | Volume 105: Issue 7
- [8] Sebesta F., John J., Motl A., Stamberg K. Evaluation of Polyancrylonitrile (PAN) as a Binding Polymer for Absorbers Used to Treat Liquid Radioactive Wastes, Contractor Report SAND95-2729, November 1995
- [9] Brewer K.N. et al., AMP-PAN column Tests for the Removal of 137Cs from Actual and Simulated INEEL High-Activity Wastes, Czechoslovak Journal of Physics, Vol. 49 (1999), Suppl. S1, 959-964
- [10] Herbst R.S. et al., Integrated AMP-PAN, TRUEX, and SREX Flowsheet Test to Remove Caesium, Surrogate Actinide Elements, and Strontium from INEEL Tank Waste Using Sorbent Columns and Centrifugal Contactors, INEEL/EXT-2000-00001, January 2000

TRISKEM INTERNATIONAL - 3, rue des Champs Géons – 35170 Bruz – FRANCE
Tel +33 (0)2.99.05.00.09 – Fax +33 (0)2.23.45.93.19 - www.triskem.com