

平成 2 8 年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業
英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

難分析核種用マイクロスクリーニング
分析システムの開発

成果報告書

平成 2 9 年 3 月
国立大学法人 東京工業大学

本報告書は、文部科学省の英知を結集した
原子力科学技術・人材育成推進事業による委
託業務として、国立大学法人 東京工業大学
が実施した平成26－28年度「難分析核種
用マイクロスクリーニング分析システムの開
発」の成果を取りまとめたものです。

目次

概略	V
1. はじめに	1.1-1
1.1 本事業の背景	1.1-1
1.2 本事業の目的	1.1-1
2. 事業計画	
2.1 全体計画	2.1-1
2.2 各年度計画	2.2-1
3. 業務の実施内容及び成果	
3.1 金属イオンセンシングマイクロ流路の構築	3.1-1
3.1.1 コロイダルシリカポリマー粒子の作製	3.1-1
3.1.2 コロイダルシリカポリマー粒子によるセンシング	3.1-10
3.2 マイクロ液滴制御によるハイブリッド固液抽出	3.2-1
3.2.1 電解価数調整試験	3.2-1
3.2.2 マイクロ液滴による抽出試験	3.2-2
3.2.3 分析操作のシステム化	3.2-4
3.3 マイクロ分析システムの高度化	3.3-1
3.3.1 放射線影響の検討（再委託先：原子力機構）	3.3-1
3.3.2 実証実験（再委託先：原子力機構）	3.3-4
3.3.3 総合評価（東京工業大学）	3.3-5
3.4 研究推進	3.3-9
3.5 総合評価	3.3-9
4. 結言	4.1

表一覧

表 2. 1. 1	年別計画	2. 1-1
表 3. 2. 1	各溶媒の界面張力とエマルジョン形成最大流速との関係	3. 2-5
表 3. 3. 1	poly(NIPAAm) 及び poly(NIPAAm-co-Aza18C6AAm) ゲルによる Sr 吸着試験結果	3. 3-5

図一覧

図 1. 1. 1	マイクロ核種スクリーニング分析システムの概念図	1. 1-2
図 3. 1. 1	原子移動ラジカル重合による poly(NIPAAm-co-VB18C6) 合成手順	3. 1-5
図 3. 1. 2	原子移動ラジカル重合による poly(NIPAAm-co-VB18C6) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル	3. 1-5
図 3. 1. 3	フリーラジカル重合により合成した poly(NIPAAm) と poly(NIPAAm-co-VB18C6) 直鎖状ポリマーの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル	3. 1-6
図 3. 1. 4	(a) poly(NIPAAm) と (b) poly(NIPAAm-co-VB18C6) の IR スペクトル	3. 1-7
図 3. 1. 5	poly(NIPAAm-co-VB18C6) ハイドロゲルゲルのフリーラジカル重合手順	3. 1-7
図 3. 1. 6	膨潤・乾燥状態の poly(NIPAAm-co-VB18C6) ゲル	3. 1-8
図 3. 1. 7	B18C6AAm の合成経路	3. 1-8
図 3. 1. 8	poly(NIPAAm-co-Aza18C6AAm) の合成経路	3. 1-8
図 3. 1. 9	(a) 純水中、(b) 0.1 M HNO_3 中、(c) 1.0 M HNO_3 中における poly(NIPAAm) と poly(NIPAAm-co-VB18C6) の透過率温度依存性	3. 1-9
図 3. 1. 10	純水及び HCl 水溶液中における (a) poly(NIPAAm) 及び (b) poly(NIPAAm-co-VB18C6) の透過率温度依存性	3. 1-9
図 3. 1. 11	(a) Cs 及び (b) Sr 水溶液中の poly(NIPAAm) の透過率温度依存性	3. 1-10
図 3. 1. 12	ポリマーフォトリソグラフィ結晶（コロイダルシリカポリマー粒子）による金属イオン センシングの原理	3. 1-16
図 3. 1. 13	コロイダルシリカ粒子の自己組織化によるフォトリソグラフィ結晶の形成	3. 1-17
図 3. 1. 14	湿潤したコロイダルシリカポリマー粒子の画像	3. 1-17
図 3. 1. 15	コロイダルシリカポリマー粒子の温度応答性	3. 1-17
図 3. 1. 16	コロイダルシリカポリマー粒子の反射光スペクトル	3. 1-18
図 3. 1. 17	前処理後のコロイダルシリカ粒子を含む反応溶液	3. 1-18
図 3. 1. 18	水系で作製した非最密充填型の poly(NIPAAm) フォトリソグラフィ結晶膜の画像	3. 1-18
図 3. 1. 19	混合溶媒系により作製した PNIPAAm ポリマー膜の画像	3. 1-19
図 3. 1. 20	非水溶媒中のコロイダルシリカ粒子のフォトリソグラフィ結晶化の検討結果	3. 1-19
図 3. 1. 21	ポリマーフォトリソグラフィ結晶の測定装置概要図; (a) 画像観察、 (b) 反射光スペクトル	3. 1-20
図 3. 1. 22	poly(NIPAAm) ポリマーフォトリソグラフィ結晶（粒子 100 nm）における 反射光スペクトルの温度依存性	3. 1-20
図 3. 1. 23	poly(NIPAAm) ポリマーフォトリソグラフィ結晶（粒子 200 nm）における 反射光スペクトルの温度依存性	3. 1-21
図 3. 1. 24	SU-8 フォトリソグラフィによるマイクロパターン作製手順	3. 1-21

図 3. 1. 25	SU-8 フォトリソグラフィーによるマイクロ化学チップ作製結果 . . .	3. 1-22
図 3. 1. 26	ポリマーフォトンニック結晶集積型マイクロ化学チップ	3. 1-22
図 3. 1. 27	マイクロ化学チップポリマーフォトンニック結晶における 反射スペクトルの温度依存性	3. 1-23
図 3. 1. 28	非水溶媒 (DMF) 系で作製したポリマーフォトンニック結晶 (粒子 100 nm) 集積型ポリイミド製マイクロ化学チップの画像	3. 1-23
図 3. 1. 29	ポリマーフォトンニック結晶膜の色及び反射光スペクトルの温度依存性 .	3. 1-24
図 3. 3. 30	ポリマーフォトンニック結晶マイクロドットパターンを有する SU-8 型マイクロ化学チップの比色及び反射スペクトルの温度依存性 .	3. 1-24
図 3. 1. 31	ポリマーフォトンニック結晶膜による Sr イオンセンシング結果	3. 1-25
図 3. 1. 32	poly (NIPAAm-co-VB18C6) ポリマーフォトンニック結晶膜の低輝度化の考察	3. 1-25
図 3. 1. 33	超純水含浸による poly (NIPAAm) 及び poly (NIPAAm-co-Aza18C6AAm) ポリマー フォトンニック結晶膜の色変化	3. 1-26
図 3. 1. 34	硝酸塩水溶液滴下による poly (NIPAAm) ポリマーフォトンニック結晶膜の 色変化	3. 1-26
図 3. 1. 35	硝酸塩水溶液滴下による poly (NIPAAm-co-Aza18C6AAm) ポリマー フォトンニック結晶膜の色変化	3. 1-27
図 3. 1. 36	硝酸塩水溶液滴下による poly (NIPAAm-co-Aza18C6AAm) ポリマー フォトンニック結晶膜の色変化	3. 1-27
図 3. 1. 37	ポリマーフォトンニック結晶集積型マイクロ化学チップシステムと 反射光スペクトルのリアルタイムモニタリング (温度は 18°C) . . .	3. 1-28
図 3. 1. 38	ポリマーフォトンニック結晶集積型マイクロ化学チップシステムによる 反射光スペクトルの金属イオン濃度依存性 (温度は 18°C)	3. 1-28
図 3. 2. 1	マイクロ流路・電極集積化マイクロ化学チップ	3. 2-6
図 3. 2. 2	油水セグメント流形成の概念図	3. 2-6
図 3. 2. 3	油水エマルジョン形成の様子	3. 2-6
図 3. 2. 4	油水エマルジョンの流速依存性	3. 2-7
図 3. 2. 5	Y 字型及びかまぼこ型複合マイクロ化学チップの画像	3. 2-7
図 3. 2. 6	(a) 親水-疎水マイクロパターン法の概要及び (b) かまぼこ型親水-疎水界面に おけるラプラス圧の概念図	3. 2-7
図 3. 2. 7	Se (IV) -DAN 及び BPS の構造図	3. 2-8
図 3. 2. 8	(a) 親水-疎水パターンニングしたマイクロ流路を利用した溶媒抽出の概要図 (b) シクロヘキサン抽出後の BPS の発光の様子 (波長 365 nm)	3. 2-8
図 3. 2. 9	抽出率の DAN 濃度依存性	3. 2-9
図 3. 3. 1	3M 硝酸溶液によるゲル溶解試験	3. 3-6
図 3. 3. 2	吸着試験における昇温パターン	3. 3-6
図 3. 3. 3	Sr、Y 吸着試験 (コールド試験) 中における poly (NIPAAm) 及び poly (NIPAAm-co-VB18C6) 粉末ポリマーの状態変化	3. 3-7
図 3. 3. 4	Sr-90 吸着試験 (ホット試験) 時の poly (NIPAAm-co-VB18C6) ポリマーの	

状態変化	3.3-8
図 3.3.5 低バック β 線測定装置	3.3-8
図 3.3.6 硝酸溶液中のポリマーの β 線スペクトル計測結果	3.3-9

略語一覧

AIBN : Azobisisobutyronitrile	(アゾイソブチロニトリル)
DMF : Dimethylformamide	(ジメチルホルムアミド)
LCST : Lower critical solution temperature	(下限臨界共溶温度)
MBAA : N,N-Methylenebisacrylamide	(メチレンビスアクリルアミド)
NIPAAm : n-isopropylacrylamide	(イソプロピルアクリルアミド)
ODS : Octadecyltrichlorosilane	(オクタデシルトリクロロシラン)
VBC : 4-Vinyl benzo-18-crown-6	(ビニルベンゾクラウンエーテル)
Poly(NIPAAm) : Poly-N-isopropylacrylamide	(ポリ-N-イソプロピルアクリルアミド)
ATR-IR : Attenuated Total Reflection Infra-Red	(全反射式赤外分光)
NMR : Nuclear Magnetic Resonance	(核磁気共鳴)
LCST: Lower Critical Solution Temperature	(下限臨界転移温度)
GPC : Gel Permeation Chromatography	(ゲルろ過クロマトグラフィー)
UV-Vis : Ultraviolet-Visible	(紫外可視)

概略

福島原発で生じた放射性廃棄物の安全な処理・処分には、多種多様な核種分析を行う必要がある。しかし現状、難分析核種（ β 核種等）においては、分析法の検出下限が高い、多段・複雑な化学操作が必要、二次廃棄物が増える等の問題があり、また、分析作業員の被ばく量の増大も懸念されるため、試料量の微量化と分析操作の迅速・簡便化に資する難分析核種の分析技術の確立が強く望まれている。一方、我々はこれまで、マイクロ化学チップを用いた核種分析システムを検討し、その有用性を明らかにしてきた。このマイクロ化学チップを難分析核種の分析に適用できれば、放射性廃棄物の管理・処理に係る課題を解決できると期待できる。マイクロ流路内では、分析時間は秒～分オーダー、試料量は μL オーダー以下、分析量はピコリットル($10^{-12} \text{ L} = (10 \mu\text{m})^3$ の空間領域)と見積もることができ、極微量、迅速、高感度に核種分析ができると期待できる。しかも、1 枚のマイクロ化学チップ上に、金属イオン認識能と発色能を併せ持つ複数のマイクロ流路を作製すれば、多核種の同時分析も可能になる。そこで本研究では、難分析核種を簡単に分析できるマイクロ核種スクリーニング分析システムを開発することを目的としている。具体的には、コロイダルシリカ粒子の光学特性（屈折率変化）と感応性ポリマーの機能性（親水・疎水性）を、マイクロ化学チップに持ち込むことで、対象とする核種の電解価数調整・溶媒抽出・センシングに至るまでの全ての分析操作を集積化したマイクロ分析デバイスを開発する。「金属イオンセンシングマイクロ流路の構築」「マイクロ液滴制御によるハイブリッド固液抽出」「マイクロ分析システムの高度化」「研究推進」の4項目を推し進めた。これら項目の具体的な研究内容は以下の通りである。

(1) 金属イオンセンシングマイクロ流路の構築

①コロイダルシリカポリマー粒子の作製

- 1) ポリマー合成と特性評価
- 2) 合成条件の最適化

②コロイダルシリカポリマー粒子によるセンシング

- 1) シリカポリマー粒子の光学特性の評価
- 2) 金属イオンセンシング試験

(2) マイクロ液滴制御によるハイブリッド固液抽出

①電解価数調整試験

- 1) 電極構造及び配置の設計
- 2) 金属イオンの価数調整と評価

②マイクロ液滴による抽出試験

- 1) マイクロ流体操作の検討と評価
- 2) マイクロ抽出技術の開発と評価

(3) マイクロ分析システムの高度化

①放射線影響の検討（原子力機構）

- 1) ポリマー耐性の予備検討
- 2) シリカポリマー耐性の検討と評価

②実証試験（原子力機構）

③総合評価

(4) 研究推進

その結果、一枚のガラス基板上に、マイクロ溶媒抽出、マイクロ電極による電解価数調整、フォトニック結晶ポリマーによる比色分析の機能を集積化したデバイスを作製することに成功した。これを用い、標的の金属イオンを数秒で分離すると共に、1 滴程度の試料で、金属イオンのセンシングを実現した。放射線耐性も有することを確認でき、簡便で高効率な新しい核種分析の技術と方法論を構築したと言える。

今後の実用化へ向けては、多核種分析への適用や試料の前処理等の化学プロセス全体を検討する必要がある。具体的には、Cs/Sr 用のクラウンエーテル系配位子、白金族(PGM)用のチオ尿素系配位子、ランタノイド(Ln)用のリン酸系配位子、アクチノイド(Ac)用のジアミド系及びグリコールアミド系配位子を官能基とした共重合ポリマーゲルをナノ粒子 1 つ 1 つに被覆した Core-shell 型高分子フォトニック結晶を作製し、これをマイクロパターン化させることで、高感度かつ高選択的な連続分析が可能となると期待できる。

1. はじめに

1.1 本事業の背景

東京電力福島第一原子力発電所事故により発生したガレキ・伐採木・土壌・汚染水等の大量の放射性廃棄物は、燃料破損に由来する核分裂生成物や α 核種、海水注入に起因した塩分等、従来の原子力発電所の廃棄物では類推できない核種等が混入している。また、多核種除去設備(ALPS)等を用いた汚染水処理によって、二次廃棄物（廃吸着剤やスラッジ等）が増加し続けている。よって、これら放射性廃棄物の核種組成や放射能インベントリ等の基本的特性を十分に把握して、廃棄物を安全かつ合理的に保管管理及び処理・処分する指針を提供することが喫緊の課題となっている。放射性廃棄物の性状を把握するには、多種多様な廃棄物中に存在する核種の種類や濃度を高感度に分析する必要がある。廃棄物体化及び処分の最適化を見据えて約 38 核種が分析対象とされており、分析法や評価法に関する検討が行われている。現在までに、前処理や抽出などの基本化学操作と汎用的測定法（スペクトロメトリ、ICP 質量分析装置等）を用いることで、 α ・ β ・ γ 核種を下限 10^{-1}Bq/g の放射能濃度で分析することに成功した事例が報告されている。しかし現状の分析手法には、①検出下限値が高いため分析困難な核種が存在する、②複雑かつ長時間の化学操作（数時間）が必要であるため二次廃液の増加及び作業に伴う被ばく量の増大が懸念される、といった問題がある。特に、 β 核種（Ni-59,63, Se-79, Sr-90, Zr-93, Mo-93 等）は分析が難しく、正確な濃度評価ができていない。従って、極微量（mL 以下）、迅速・簡便（数分）かつ高感度に分析しうる新しい技術の確立が不可欠と言える。

一方、数 cm 角のガラス基板に作製したマイクロ流路（ $10 \sim 100 \mu\text{m}$ ）内で反応、抽出などの化学操作を行う「マイクロ化学チップ」が新しい分析ツールとして定着している。小さいが故のユニークな特性（大きな比界面積、重力より界面張力が支配、分子の移動距離が小さい、熱容量が小さく急速加熱・冷却が可能）が発現するため、分子やエネルギーの輸送効率は格段に向上し、化学操作は迅速に完了する。これまでに我々は、このマイクロ化学チップが原子力分野へも適用できることを実証してきた。マイクロ化学チップとレーザー計測を組み合わせることで、数時間かかっていたアクチノイド核種（U, Am 等）やプロトン(H^+)濃度の定量分析を数秒に短縮できること等、様々なメリットを明らかにしている。また、近年には、ナノ構造物や高分子材料等を用いて、マイクロ流路内に様々な機能を付与することにも成功している。

1.2 本事業の目的

以上より我々は、マイクロ化学チップを難分析核種の分析に適用できれば、放射性廃棄物の管理・処理に係る課題を解決できることを着想した。マイクロ流路内では、分析時間は秒～分オーダー、試料量は μL オーダー以下、分析量はピコリットル($10^{-12} \text{ L} = (10 \mu\text{m})^3$)の空間領域)と見積もることができ、極微量、迅速、高感度に核種分析ができると期待できる。しかも、1 枚のマイクロ化学チップ上に、金属イオン認識能と発色能を併せ持つ複数のマイクロ流路を作製すれば、多核種の同時分析も可能になる。そこで本研究では、難分析核種を簡単に分析できるマイクロ核種スクリーニング分析システムを開発することを目的とする。具体的には、コロイダルシリカ粒子の光学特性（屈折率変化）と感応性ポリマーの機能性（親

水・疎水性)を、マイクロ化学チップに持ち込むことで、対象とする核種の電解価数調整・溶媒抽出・センシングに至るまでの全ての分析操作を集積化した、図 1.1.1 のようなマイクロ分析デバイスを開発することを目指す。「金属イオンセンシングマイクロ流路の構築」「マイクロ液滴制御によるハイブリッド固液抽出」「マイクロ分析システムの高度化」の 3 項目を推し進める。

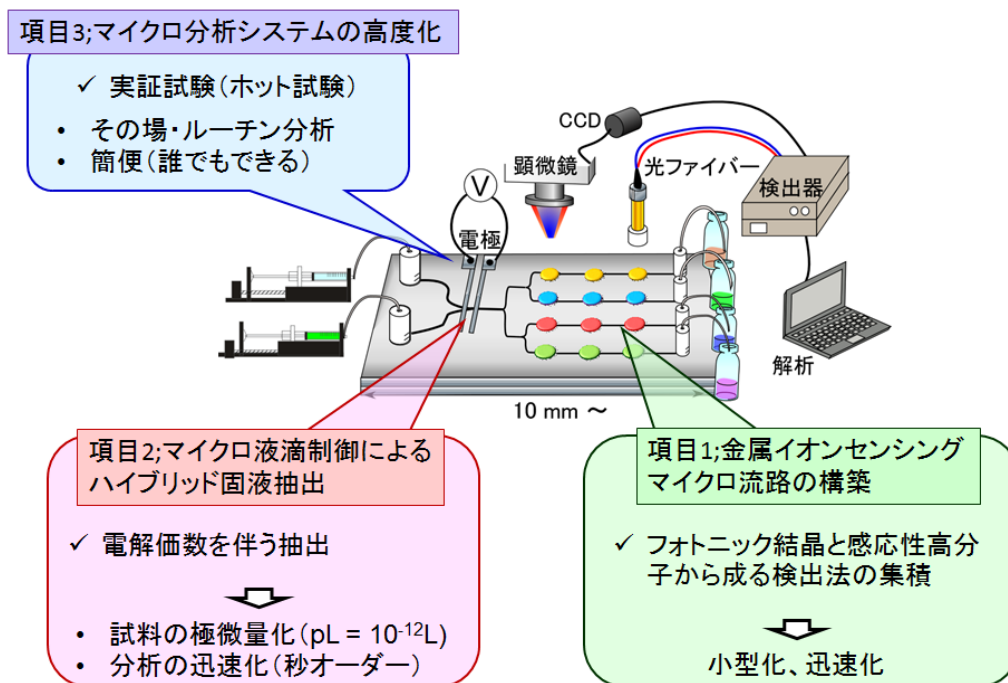


図 1.1.1 マイクロ核種スクリーニング分析システム概念図

【参考文献】

- 1) 平成 24 年度地層処分技術調査等事業高レベル放射性廃棄物処分, 先進的地層処分概念・性能評価技術高度化開発, (独) 日本原子力研究開発機構 (2013).
- 2) 第 6 回原子力委員会資料第 1 号, 福島第一原子力発電所事故への対応状況-廃止措置等へ向けた取り組み-, (独) 日本原子力研究開発機構 (2014).
- 3) 福島第一原子力発電所多核種除去設備 (ALPS) の概要等, 東京電力 (2013).
- 4) 福島第一原子力発電所事故により発生する放射性廃棄物の処理・処分～研究開発課題の抽出と解決に向けた考え方～報告書, 日本原子力学会特別専門委員会 (2013).
- 5) M. Tokeshi, T. Minagawa, K. Uchiyama, A. Hibara, K. Sato, H. Hisamoto, T. Kitamori, “Continuous-Flow Chemical Processing on a Microchip by Combining Microunit Operations and a Multiphase Flow Network”, *Analytical Chemistry*, 74, 1565 - 1571 (2002).
- 6) H. Hotokezaka, M. Tokeshi, T. Kitamori, Y. Ikeda, “Development of the Innovative Nuclide Separation System for High-Level Radioactive Waste Using Microchip -Extraction Behavior of Metal Ions from Aqueous to Organic Phase in Microchannel-“, *Progress in Nuclear Energy*, 47, 439 - 447 (2005).
- 7) Highly Efficient Electrochemical Valence Control of Uranium in a Microfluidic Chip equipped with Microelectrodes, Takehiko Tsukahara, Hiroyasu Hotokezaka, Masayuki Harada, Yoshikuni Kikutani,

Manabu Tokeshi, and Yasuhisa Ikeda, *Microfluid Nanofluid*, 14, 989 - 994 (2013).

8) Synthesis of NIPAAm-based polymer-grafted silica beads by surface-initiated ATRP using Me4Cyclam ligands and the thermo-responsive behaviors for lanthanide(III) ions, Ki Chul Park, Naokazu, Idota, Takehiko Tsukahara, *Reactive and Functional Polymers*, 79, 36-46 (2014).

9) Temperature-Swing Separation of Uranyl Ion using Thermoresponsive N-isopropylacrylamide copolymer in a Microchannel, Takehiko Tsukahara, and Naokazu Idota, *Chemistry Letters*, 40(12), 1381 – 1382 (2011) .

2. 業務計画

2.1 全体計画

マイクロ化学チップ上に、フォトニック結晶と感応性高分子から成る金属イオンセンシング機能を組み込む技術を確認し、難分析核種を迅速・簡便に分析できるマイクロ核種スクリーニング分析システムを開発することを目的とする。具体的には以下の通りである。表 2.1.1 に 3 年間の年別計画を示す。

- (1). 金属イオンセンシングマイクロ流路の構築
 - ① コロイダルシリカポリマー粒子の作製
 - ② コロイダルシリカポリマー粒子によるセンシング
- (2). マイクロ液滴制御によるハイブリッド固液抽出
 - ① 電解価数調整試験
 - ② マイクロ液滴による抽出試験
- (3). マイクロ分析システムの高度化
 - ① 放射線影響の検討
 - ② 実証試験
 - ③ 総合評価
- (4). 研究推進

表 2.1.1 年別計画

題目 「難分析核種用マイクロスクリーニング分析システムの開発」 年度別全体計画						
項目	年度	平成26年度	平成27年度	平成28年度		
(1)金属イオンセンシングマイクロ流路の構築 ①コロイダルシリカポリマー粒子の作製 (東京工業大学) 1) ポリマー合成と特性評価 2) 合成条件の最適化 ②コロイダルシリカポリマー粒子によるセンシング (東京工業大学) 1) シリカポリマー粒子の光学特性の評価 2) 金属イオンセンシング試験		合成・評価-1	合成・評価-2 (最適化)			
		予備検討	センシング試験・評価-1	センシング試験・評価-2 (最適化)		
	(2)マイクロ液滴制御によるハイブリッド固液抽出 ①電解価数調整試験 (東京工業大学) 1) 電極構造及び配置の設計 2) 金属イオンの価数調整と評価 ②マイクロ液滴による抽出試験 (東京工業大学) 1) マイクロ流体操作の検討と評価 2) マイクロ抽出技術の開発と評価		電極設計	試験実施・評価		
			流路作製・流体操作試験	抽出試験・評価	抽出・センシング連続操作試験・評価	
		③分析操作のシステム化 (東京工業大学)				
(3)マイクロ分析システムの高度化 ①放射線影響の検討 (原子力機構) 1) ポリマー耐性の予備検討 2) シリカポリマー耐性の検討と評価 ②実証試験 (原子力機構) ③総合評価 (東京工業大学)				情報整理・予備検討	影響検討・評価	ホット試験(模擬廃液試験)
	(4)研究推進			連携・打合せ	連携・委員会	連携・委員会

2.2 各年度計画

各年度の計画の概要は次の通りである。

【平成26年度】

(1) 金属イオンセンシングマイクロ流路の構築

①コロイダルシリカポリマー粒子の作製

1) ポリマー合成と特性評価

原子移動ラジカル重合や UV 照射等の高分子合成法を用いて、ポリ-N-イソプロピルアクリルアミドとクラウンエーテルのような大環状分子との共重合ポリマーの合成試験を実施する。また、分光分析装置や表面解析装置を用いて、合成した共重合ポリマー及びコロイダルシリカ上に作製した共重合ポリマー（コロイダルシリカポリマー粒子）の特性を評価する。

②コロイダルシリカポリマー粒子によるセンシング

1) シリカポリマー粒子の光学特性の評価

合成したシリカポリマー粒子をガラス基板上に固定化する試験を実施する。また、シリカポリマー粒子そのもの及び基板に固定化したシリカポリマー粒子への光照射試験を実施し、シリカポリマー粒子の光学特性（吸収波長・光強度等）を評価する。

(2) マイクロ液滴制御によるハイブリッド固液抽出

①電解価数調整試験

1) 電極構造及び配置の設計

マイクロ流路内において、金属イオンの電解価数調整を可能とする電極の構造及び配置について検討し、これらの設計を実施する。

②マイクロ液滴による抽出試験

1) マイクロ流体操作の検討と評価

リソグラフィーやエッチング等の半導体加工技術を用いてガラス製マイクロ流路を作製すると共に、マイクロ流路内において、マイクロ液滴のような油水セグメント流れを可能とするマイクロ流体操作について検討する。また、これらマイクロ液滴に対する溶液性状、流速、表面性状等の影響について評価する。

(3) マイクロ分析システムの高度化（再委託先：原子力機構）

①放射線影響の検討

1) ポリマー耐性の予備検討

共重合ポリマーの放射性影響についての予備検討として、共重合ポリマーに対する放射性核種 Sr-90 等を含む試料のバッチ式吸着試験を実施する、また、実廃棄物に関する情報の収集・整理を実施する。

(4) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進める。

(1) 金属イオンセンシングマイクロ流路の構築

①コロイダルシリカポリマー粒子の作製

【平成27年度】

(1) 金属イオンセンシングマイクロ流路の構築

①コロイダルシリカポリマー粒子の作製

1) 合成条件の最適化

形状・性状（組成比、構造、分子量等）が異なる共重合ポリマー（ポリ-N-イソプロピルアクリルアミドとクラウンエーテル類との共重合体）及び、これら共重合ポリマーが被覆されたシリカ粒子（コロイダルシリカポリマー粒子）を合成すると共に、これらの相転移特性や微構造（配列・分布等）を解析して、最適な合成条件を決定する。

②コロイダルシリカポリマー粒子によるセンシング

1) 金属イオンセンシング試験

コロイダルシリカポリマー粒子に対する金属イオン(Sr 等)の吸着試験及び反射スペクトル測定を実施し、得られる波長や光強度の変化から金属イオンの種類・濃度等について検討する。これらを基に、ポリマー粒子の検出効率や吸着効率を評価する。

(2) マイクロ液滴制御によるハイブリッド固液抽出

①電解価数調整試験

1) 金属イオンの価数調整と評価

電極を集積したマイクロ化学チップを作製すると共に、サイクリックボルタンメトリー等の電気化学測定により、Se 等の酸化還元特性を明らかにする。また、Se 等の電解価数調整試験を実施し、その電解効率を評価する。

②マイクロ液滴による抽出試験

1) マイクロ抽出技術の開発と評価

昨年度に確立したマイクロ流体操作法を用いて、油水セグメント流による Se 等の溶媒抽出試験を実施すると共に、その抽出効率を評価する。また、溶液性状や流速等が抽出効率に与える影響について検討する。

(3) マイクロ分析システムの高度化（再委託先：原子力機構）

①放射線影響の検討

1) シリカポリマー耐性の検討と評価

形状・性状の異なる共重合ポリマー及びコロイダルシリカポリマー粒子を用い、放射性核種ストロンチウム 90 等を含む試料の吸着試験を実施して、これらポリマー材料の放射線耐性を評価する。

(4) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めるとともに、研究実施計画等を協議するため委員会を開催する。

【平成28年度】

(1) 金属イオンセンシングマイクロ流路の構築

①コロイダルシリカポリマー粒子によるセンシング

1)シリカポリマー粒子の光学特性の評価

基板上にコロイダルシリカポリマー粒子をマイクロパターン化させる手法を確立する。このパターンの反射スペクトル測定及び目視観察試験を様々な温度領域において実施すると共に、粒子間距離や反射光の波長・強度等の光学特性を評価する。また、原子間力顕微鏡、電子顕微鏡、赤外分光等を用いて、作製したシリカポリマー粒子の結晶構造を明らかにする。

2) 金属イオンセンシング試験

基板上にマイクロパターン化させたコロイダルシリカポリマー粒子に対し、様々な金属イオン(1 価のセシウム, 2 価のストロンチウムやカルシウム, 3 価のランタノイド等)の吸着試験、目視観察及び反射スペクトル測定を実施する。光学特性(色、波長、光強度等)と溶液性状(金属イオンの種類・濃度や酸濃度等)との関係を明らかにして、センシング条件を最適化する。

(2) マイクロ液滴制御によるハイブリッド固液抽出

①分析操作のシステム化

マイクロ液滴による抽出とマイクロ電極による電解価数調整を同時に可能とするマイクロ化学チップを作製する。これを用いて、セレン(Se)等の電解価数調整を伴う抽出及び分離回収試験を実施し、抽出から分離回収・計測に至る一連の分析操作をシステム化する。また、液滴サイズ、流速、濃度等と抽出効率との関係を評価して、最適条件を決定する。

(3) マイクロ分析システムの高度化(再委託先: 原子力機構)

①実証試験

コロイダルシリカポリマー粒子に対し、放射性核種ストロンチウム 90 やイットリウム 90 等を含む模擬廃液の吸着及びセンシング試験(ホット試験)を実施する。得られた結果をコールド試験と比較して、コロイダルシリカポリマー粒子に対する放射線影響を明らかにすると共に、実廃液に対する適用性を評価する。

(4) 総合評価

(1)から(3)の成果に基づき、難分析核種用マイクロスクリーニング分析システムについて、利便性や効率性等の観点から総合的に評価し、核種分析技術としての成立性について評価する。また、実用化に向けた課題を抽出・整理する。

(5) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進める。

3. 業務の実施内容及び成果

3.1 金属イオンセンシングマイクロ流路の構築

3.1.1 コロイダルシリカポリマー粒子の作製 (H. 26～H. 27)

1) ポリマー合成と特性評価 (H. 26)

2) 合成条件の最適化 (H. 27)

ポリ-N-イソプロピルアクリルアミド (poly-N-isopropylacrylamide (poly(NIPAAm))) と、クラウンエーテル化合物 (4-Vinyl benzo-18-crown-6 (VB18C6)、Benzo-18-crown-6 acrylamide (B18C6AAm)、Aza-18-crown-6 acrylamide (Aza18C6AAm)) との共重合ポリマー (poly(NIPAAm-co-VB18C6)、poly(NIPAAm-co-B18C6AAm)、poly(NIPAAm-co-Aza18C6AAm)) の合成試験を実施し、それらの特性評価及び合成条件の最適化を行った。ストロンチウム等のアルカリ土類金属のサイズに分子のキャビティサイズが近いことから、クラウンエーテル化合物を選択した。

まず、原子移動ラジカル重合法を用い、poly(NIPAAm-co-VB18C6)直鎖状ポリマーの合成を試みた。モノマーとして n-isopropylacrylamide (NIPAAm)及び VB18C6 を、触媒として CuCl/CuCl₂ を、配位子として Me4Cyclam を、重合開始剤として ethylbenzyl chloride を用いた。モノマー濃度[M]、開始剤濃度[I]、触媒濃度[Cu] (Cu (I) と Cu (II) を合わせた濃度) が[M] : [I] : [Cu] = 200 : 1 : 1 になるように、これら試料をファルコンチューブ内に加えた後、脱気した 2-プロパノールと混合した。[M]と配位子濃度[L]は[M]:[L] = 100:1 とした。この 2-プロパノール溶液を 63℃、15 時間反応させることで、原子移動ラジカル重合反応による poly(NIPAAm-co-VB18C6)共重合ポリマーを合成した (図 3.1.1)。酸素の影響を避けるため、全ての操作はグローブボックス内で行った。なお、CuCl は酢酸溶液に入れて攪拌・ろ過操作を行った後、エタノール及びジエチルエーテルで洗浄することで、精製した。反応後の溶液を、活性アルミナとテトラヒドロフラン (THF) を用いて吸引ろ過し、残留した Cu を除去した。次に、エバポレーターにて THF を除去し、薄黄色のクルードオイル (高粘度物質) を得た。このクルードオイルにアセトンを少量加え粘性を低くし、ポリマー貧溶媒であるジエチルエーテルに滴下すると白色沈殿を生じた。この沈殿物を、ろ過フィルターを通して分離・回収及び減圧乾燥することで、ポリマー粉末として回収することができた。精製後の粉末の ¹H-NMR スペクトルを図 3.1.2 に示す。NIPAAm 及び VB18C6 の個々の官能基に帰属できる全てのピークが観測されており、予定通り poly(NIPAAm-co-VB18C6)の合成に成功していることが分かる。1.0 ppm 付近はアクリルアミドの CH₃ 基、1.5 ~ 2.0 ppm 付近に現れるブロードなピークはポリマー主鎖、3.5 ppm 付近はクラウン環由来、4.0 ppm 付近はアクリルアミドの CH 基、6.5 ppm 付近はアクリルアミドの NH 基、7.0 ppm 付近はベンゼン環由来にそれぞれ帰属できた。実際、重溶媒を CDCl₃ から D₂O に換えると、H/D 交換によってアクリルアミドの NH 基が ND となり、そのピークは消失した。得られた各ピークの面積比から、NIPAAm と VB18C6 の比率を算出したところ、NIPAA : VB18C6 = 144 : 1 となり、ポリマー中への VB18C6 の導入量が初期量よりも少なくなった。これは、VB18C6 のような大環状分子の立体障害が、重合反応に影響を与えたことが原因であると考えられる。

さらに、VB18C6 の添加が PNIPAAm の重合に与える影響を評価するため、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの積分値から、poly(NIPAAm)と poly(NIPAAm-co-VB18C6)の数平均分子量 M_n をそれぞれ概算し、それらを比較した。ベンゼン環由来のピーク C(4H)とアクリルアミド NH 基のピーク IV(nH)の積分値を比較すると、1 つの開始剤に対する NIPAAm のユニット数 (n) を求めることができる。それぞれの積分値を [C]と[IV]とすると、 $1 : n = [C]/4 : [IV]$ より、 $n = 4[IV] / [C]$ となる。また、開始剤ユニットの分子量 (g / mol)は 119、NIPAAm ユニットの分子量は 113、末端である塩素 (Cl) の分子量は 35.5 であるため、 $M_n = 119 + 113 \times n + 35.5$ に基づき M_n を求めることができる。poly(NIPAAm-co-VB18C6) においては、NIPAA : VB18C6 = 144 : 1 であり、NIPAA に比して VB18C6 が微量であるので、計算時には VB18C6 を考慮しないこととした。その結果、poly(NIPAAm)と poly(NIPAAm-co-VB18C6)の M_n は、それぞれ約 22,000 及び 6,600 となった。この結果は、VB18C6 を添加するとポリマー鎖が短くなることを示している。先に述べた、VB18C6 の導入量が初期量よりも少なくなるという結果を併せて考えると、原子移動ラジカル重合によって環状化合物の重合を行う場合、添加量の調整が不可欠であると言える。

そこで、開始剤をアゾビス吉草酸 Azobisisobutyronitrile(AIBN)に換え、ジメチルホルムアミド(DMF)溶媒中で反応させることで、フリーラジカル重合反応を起こし、poly(NIPAAm)と poly(NIPAAm-co-VB18C6)を合成した。一般に、フリーラジカル重合で合成できるポリマーは、原子移動ラジカル重合に比して非常にランダムかつ不均一となるが、精密な取り扱いが不要という点では、有効な方法であると考えられる。初期溶液中の NIPAA 及び VB18C6 モノマーの混合モル比を、NIPAA : VB18C6 = 20 : 1 とし、可能な限り多くの VB18C6 を共重合ポリマー内に組み込むことを狙った。2 つの 50mL ファルコンチューブに、モノマーとして NIPAAm (1.29 g, 11.4 mmol)のみ、又は、モノマーとして NIPAAm と VB18C6 (0.193 g, 0.57 mmol)を計り取った。このファルコンチューブ内に、開始剤 AIBN (0.0409 g, 0.24 mmol)を加え、これらを凍結脱気した 6 mL の N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)又は 2-プロパノール(PrOH)溶液に溶解させた後、マグネティックスターラーを投入し攪拌した。溶液の温度を 50 ~ 65°Cで調整し、4 ~ 18 時間、Ar ガス雰囲気下で重合反応を行った。反応終了後、各種溶媒をエバポレーターにより除去して化合物を得た。この化合物を少量のアセトンに溶解させた後、ジエチルエーテルに滴下することで残存モノマーを除去した。これらの溶液をそれぞれ吸引ろ過により固液分離して、真空乾燥させることで poly(NIPAAm)と poly(NIPAAm-co-VB18C6)の直鎖状ポリマーを得た。温度 51°C、反応 15 時間にて得られた直鎖状ポリマーの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図 3.1.3 に示す。図中の数字とアルファベットは poly(NIPAAm-co-VB18C6)の各官能基に対応するピークを示している。poly(NIPAAm)の CH_3 基、CH 基、NH 基、poly(NIPAAm)主鎖に帰属されるピークが、それぞれ 1.0 ppm、4.0 ppm、6.5 ppm、1.5 ~ 2.0 ppm 付近に、VB18C6 のクラウン環及びベンゼン環に帰属されるピークが 3.5 ppm 及び 6.5 ~ 7.0 ppm 付近に観測された。得られた各スペクトルのピーク積分値から、NIPAAm と VB18C6 のモル比を算出したところ、PrOH 溶媒で合成した場合は 16.5 : 1、DMF 溶媒では 21 : 1 であることが分かった。初期溶液中のモル比は NIPAA : VBC = 20 : 1 であることから、PrOH のような極性が高い溶媒の方が poly(NIPAAm-co-VB18C6)合成における反応効率が高くなっていると言える。また、ATR FT-IR の IR スペクトルから、 1130 cm^{-1} の C-O の非対称伸縮振動と 1170 cm^{-1} の

C=O 伸縮に帰属されるピークも確認できた (図 3.1.4)。poly(NIPAAm)と poly(NIPAAm-co-VB18C6)のいずれの直鎖状ポリマーの合成にも成功したと言える。以上より、最適な合成条件を、開始剤 AIBN、溶媒 PrOH か DMF、温度 51℃、反応 15 時間と決定することに成功したと言える。

このフリーラジカル重合であれば、poly(NIPAAm-co-VB18C6)のハイドロゲル化も容易に進行すると期待できる。そこで、NIPAAm モノマー (0.65 g, 0.0057 mol) のみ、又は、NIPAAm と VB18C6 モノマー (0.097 g, 0.00029 mol) を 2 つのファルコンチューブ内に計り取った後、それぞれのチューブ内に架橋剤 N,N'-Methylenebisacrylamide (MBAA; 0.046 g, 0.0003 mol)と AIBN (0.02 g, 0.00012 mol)を添加した (図 3.1.5)。この時、モノマーに対する架橋剤のモル比は 20 : 1、すなわち、[VB18C6/NIPAA] = 1/20 / [MBAA] = 20/1 となるよう調整した。これらチューブを Ar 雰囲気下のグローブボックス内に搬入し、ボックス内で、3mL の凍結脱気した 2-propanol 又は DMF とマグネティックスターラーを投入・攪拌し、十分に溶解させた。溶液の温度を 51℃に保ち、15 時間、フリーラジカル重合反応を行ったところ、無色透明のゲルが得られた。得られたゲルをバイアル瓶に入れ、そこに反応溶媒として使用した 2-propanol 又は DMF のどちらかの有機溶媒でバイアル瓶を満たし、ゲルを有機溶媒で含浸させ、残存モノマーを溶解・除去した。有機溶媒は 12 時間程度で交換し、5 日間継続した。ゲルを 14 日間蒸留水中に浸漬させることで、ゲルネットワーク内部の有機溶媒を水に置換した。蒸留水の交換は 12 時間おきに実施した。その結果、図 3.1.6 に示すような poly(NIPAAm-co-VB18C6)ハイドロゲルが得られた。この膨潤ハイドロゲルを完全乾燥させると、白い固体物質に変化するが、水に浸漬させると、再び膨潤することも確認した。

コロイダルシリカポリマー粒子をマイクロ化学チップ化する場合、光重合が利便性の高い手法になると期待できる。そこで、開始剤として Diethoxyacetophenone を用い、UV 照射によるフリーラジカル重合反応を検討した。まず、DMF 溶媒中に、所定の濃度比に調整した NIPAA モノマー、VB18C6 モノマー、MBAA、Diethoxyacetophenone をそれぞれ添加した。この DMF 溶液をガラス容器に入れた後、試料の温度上昇を抑えるためのガラス板にて蓋をし、アルゴン置換可能なパージボックス内に設置した。次に、UV 光照射装置 (最大波長 356 nm, パワー1kW ; マリオネットワーク製ハンディキュア) を用い UV 照射 (~ 10 分) を行うことで、光ラジカル重合反応させた。この時、冷却のためのアルゴンガスを循環させている。また、ランプ光源は試料から 20 cm 程度離れているため、試料の UV 照射強度は約 100 mW/cm² となる。その結果、通常のフリーラジカル重合に類似した poly(NIPAAm-co-VB18C6)ゲルが得られた。

上記では、クラウンエーテル化合物として VB18C6 のみを検討してきたが、VB18C6 のベンゼン環がポリマー主鎖に隣接するため、立体障害等の問題が生じる可能性がある。そこで、共重合ポリマーの汎用性を高めるため、18C6 の一部に NIPAAm と同様のアクリルアミド基が付与されたモノマー Benzo-18-crown-6 acrylamide (B18C6AAm) 及び Aza-18-crown-6 acrylamide (Aza18C6AAm)を合成し、これらを用いた共重合ポリマー poly(NIPAAm-co-B18C6AAm) 及び poly(NIPAAm-co-Aza18C6AAm)の合成を実施した。B18C6AAm 及び poly(NIPAAm-co-Aza18C6AAm)の合成経路及び分子構造を図 3.1.7 及び図 3.1.8 に示す。B18C6AAm モノマーの合成について述べる。Pentaethylene glycol 及び p-Toluenesulfonyl chloride をジクロロメタンに溶解させ、0℃にて攪拌しながら、粉末状 KOH を数時間かけて

ゆっくりと添加した。このジクロロメタン溶液と氷水を混ぜて抽出操作を行った後、ジクロロメタン相を硫酸マグネシウムで乾燥、濾過した。ジクロロメタンを濃縮・乾固することで、Pentaethylene glycol ditosylate を得た。次に、所定量の Catechol と Tetrabutylammonium Iodide のトルエン溶液を加熱し、NaOH 水溶液をゆっくりと滴下した。その後、Pentaethylene glycol ditosylate を含むトルエン溶液を一気に注ぎ入れ、Reflux 下にて反応させた。放冷後、トルエン相を分離し、洗浄、乾燥、濾過、濃縮乾固、再結晶といった種々の操作を行うことで、Benzo-18-crown-6 を得た。Benzo-18-crown-6 をクロロホルムに溶解した後、酢酸を加え、さらに、HNO₃ をゆっくりと滴下し、24 時間、20℃で攪拌した。中和及び水洗浄を行った後、乾燥、濃縮乾固、再結晶を行うことで、4-Nitrobenzo-18-crown-6 を得た。Ar 雰囲気下にて、4-Nitrobenzo-18-crown-6 をメタノールと THF の混合溶媒に溶解させ、Pd-C 触媒の入ったハイパーガラスシリンダーに注ぎ入れた後、水素ガスを導入しながら攪拌した。反応後の溶液を濾過し、触媒を除去後、ろ液を濃縮・乾固し、生成物を得た。これを再度クロロホルムに溶かし、水で洗浄後、乾燥、濃縮乾固することで、4-Aminobenzo-18-crown-6 を得た。さらに、この 4-Aminobenzo-18-crown-6 と triethylamine を THF に溶解し、Ar 雰囲気下で冷却しながら、acrylyl chloride の THF 溶液をゆっくりと滴下した。滴下終了後、加温し、攪拌した。得られた溶液を濃縮乾固し、油状物を得た。これをクロロホルムに溶解・水洗浄した後、乾燥、濃縮乾固して、茶色の油状物を回収した。NMR 測定により、この物質は目的の B18C6AAm であることを確認した。一方、Aza18C6AAm モノマーの合成について述べる。所定量の Acryloyl chloride と Aza-18-crown-6 ether を THF 中に溶解させ、Et₃N を添加した後、常温で 24 時間反応させた。水で洗浄後、乾燥、濃縮乾固することで、Aza18C6AAm を得た。

また、poly(NIPAAm)と poly(NIPAAm-co-VB18C6)の相転移特性を明らかにするため、合成した poly(NIPAAm)と poly(NIPAAm-co-VB18C6)直鎖状ポリマーを異なる酸溶液 (HNO₃, HCl) や金属イオン含有水溶液に溶解させ、温度可変が可能な紫外可視分光光度計を用いて、それぞれの水溶液の下限臨界転移温度(Lower Critical Solution Temperature; LCST)を測定した。それらの透過光強度変化を図 3.1.9、図 3.1.10 に示す。純水系の場合、低温領域では poly(NIPAAm)は水に完全に溶解するため、その透過率(T%)は 100 であるが、32.5℃付近における poly(NIPAAm)の疎水転移に伴って溶液の白濁化が急激に減少し、34℃付近では透過率がほぼゼロになった。この結果は、poly(NIPAAm)の LCST は 32.5℃であることを意味している。これに対し、poly(NIPAAm-co-VB18C6)においては、モル比 NIPAAm : VB18C6 = 21 : 1 では LCST = 33.5℃、モル比 NIPAAm : VB18C6 = 16.5 : 1 では LCST = 35.0℃であった。VBC の共重合比の増加に伴って、ポリマーの親水性が増したため、poly(NIPAAm)よりも LCST が高温側へシフトしたものと考えられる。なお、興味深いことに、LCST 以上の温度で透過率ゼロになった後、さらに加温すると、直鎖状ポリマーのゲル化・凝集が進行して溶液が透明化するため、透過率は上昇する。HNO₃ 溶液系の場合は異なる結果を示した。0.1 M-HNO₃ における poly(NIPAAm)と poly(NIPAAm-co-VB18C6)の LCST はそれぞれ 32.0℃と 32.5℃ (NIPAAm : VB18C6 = 21.0 : 1)及び 35.0℃ (NIPAAm : VB18C6 = 16.5 : 1)であり、2.0 M-HNO₃ においては、PNIPAAm; 8.0℃、poly(NIPAAm-co-VB18C6) (21.0 : 1); 8.5℃、poly(NIPAAm-co-VB18C6) (16.5 : 1); 9.0℃であった。硝酸を 3 M まで上げると、LCST はマイナスまでシフトし、容易にゲル化が進行する様子も観測された。一方、HCl 系でも HNO₃ 系と類似した温度

依存性が現れたが、LCST のシフト量は異なることが分かった。1 M-HCl 中における poly(NIPAAm)と poly(NIPAAm-co-VB18C6)の LCST はそれぞれ 32.5 °Cと 33.0 °Cであり、3 M-HCl まで濃度を高めると、これらの LCST はいずれも 22 °Cまでシフトした。これらの事実は、poly(NIPAAm)と poly(NIPAAm-co-VB18C6)の相転移現象は、酸濃度だけでなくアニオンの種類(NO_3^- , Cl^-)にも強く影響されることを示している。さらに、これら LCST に対する Cs^+ 及び Sr^{2+} イオン添加効果について調べた。図 3.1.11 から分かるように、 Cs^+ 及び Sr^{2+} の添加によって poly(NIPAAm)ポリマーの LCST は低温側へシフトした。LCST のシフト量は Cs^+ 及び Sr^{2+} の濃度に依存しており、1,000 mM の Cs^+ 及び Sr^{2+} の添加ではそれぞれ 14°C及び 7°C付近までシフトすることが分かった。poly(NIPAAm)の NH 基と Sr^{2+} との相互作用によって、poly(NIPAAm)周囲の水和構造の変化が生じたことが原因として考えられる。すなわち、poly(NIPAAm)ポリマーフォトリック結晶を用いれば、 Cs^+ や Sr^{2+} 等の様々な金属イオンとポリマーとの相互作用によって、異なるポリマー構造の膨潤・収縮状態が誘起されるため、異なる色変化として検出できると期待される。

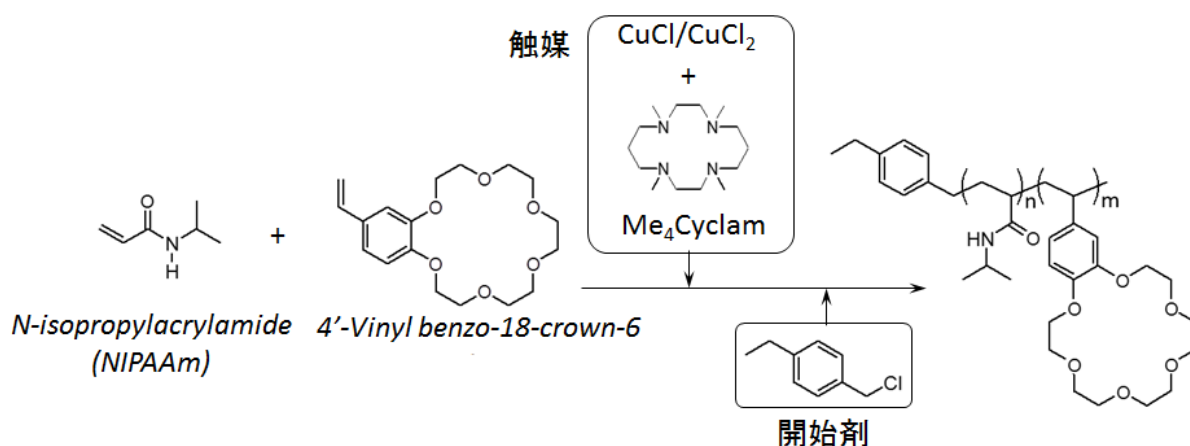


図 3.1.1 原子移動ラジカル重合による poly(NIPAAm-co-VB18C6) 合成手順

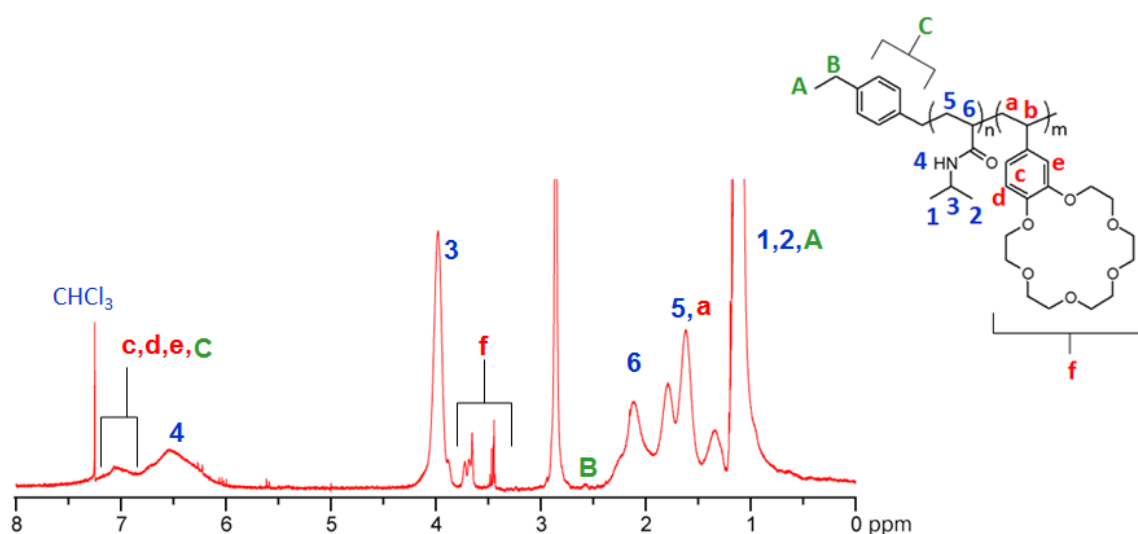


図 3.1.2 原子移動ラジカル重合による poly(NIPAAm-co-VB18C6) の ^1H -NMR スペクトル
(構造図とスペクトルの番号及び記号は対応している)

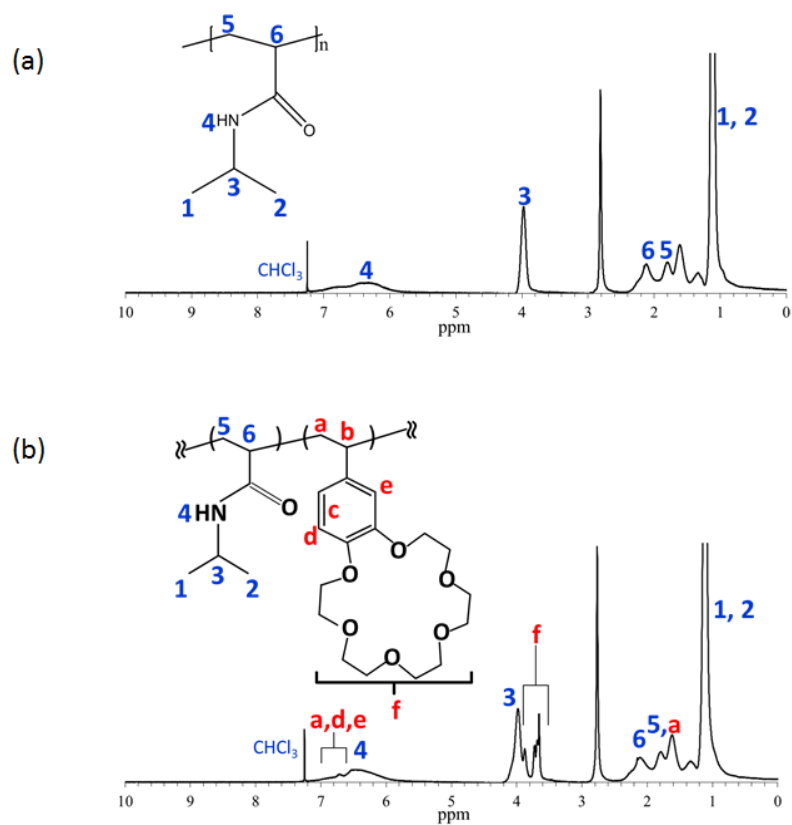


図 3. 1. 3 フリーラジカル重合により合成した poly (NIPAAm) と poly (NIPAAm-co-VB18C6) 直鎖状ポリマーの ^1H -NMR スペクトル (構造図とスペクトルの番号及び記号は対応している)

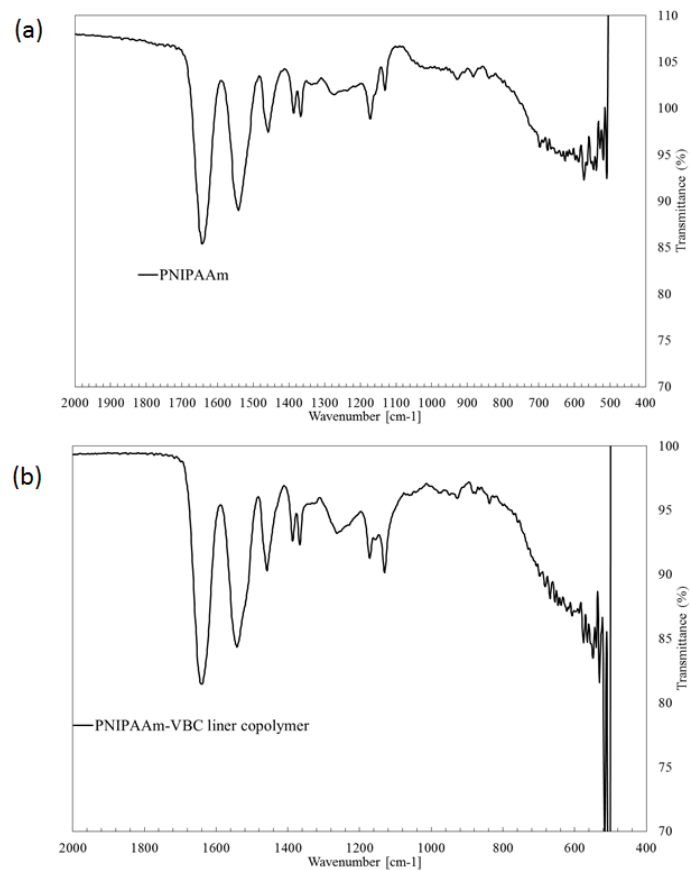


図 3. 1. 4 (a) poly(NIPAAm) と (b) poly(NIPAAm-co-VB18C6) の IR スペクトル

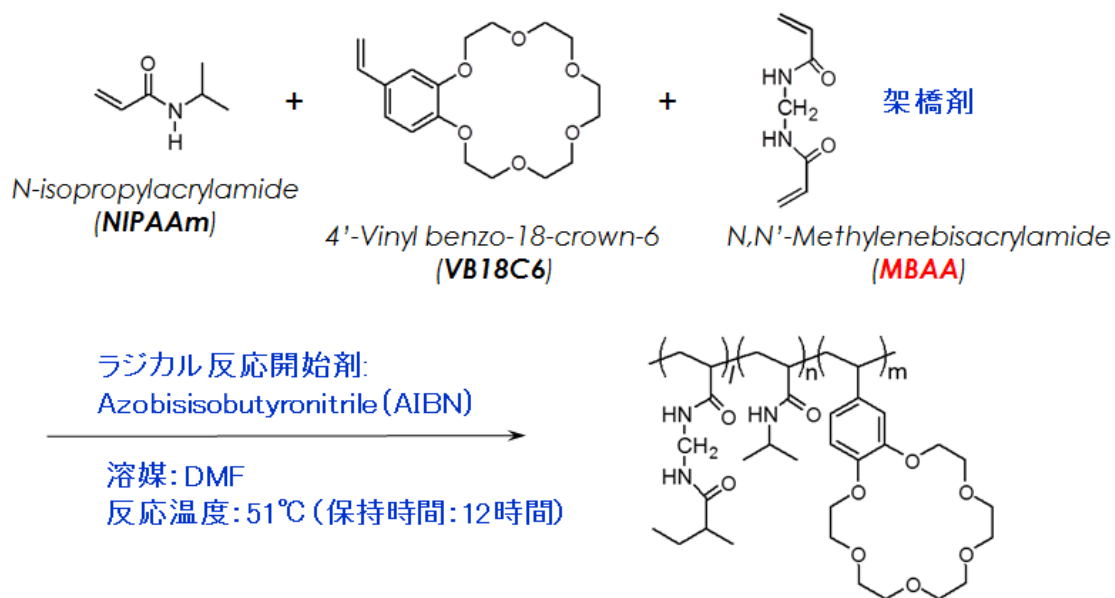


図 3. 1. 5 poly(NIPAAm-co-VB18C6) ハイドロゲルのフリーラジカル重合手順

Poly(NIPAAm-co-VB18C6)

ハイドロゲル



乾燥ゲル

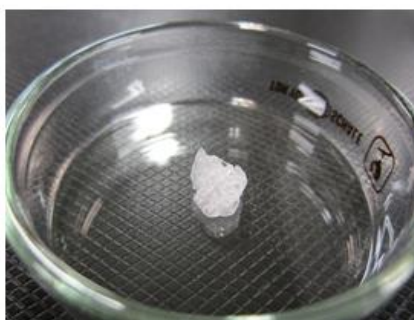


図 3. 1. 6 膨潤・乾燥状態の poly (NIPAAm-co-VB18C6) ゲル

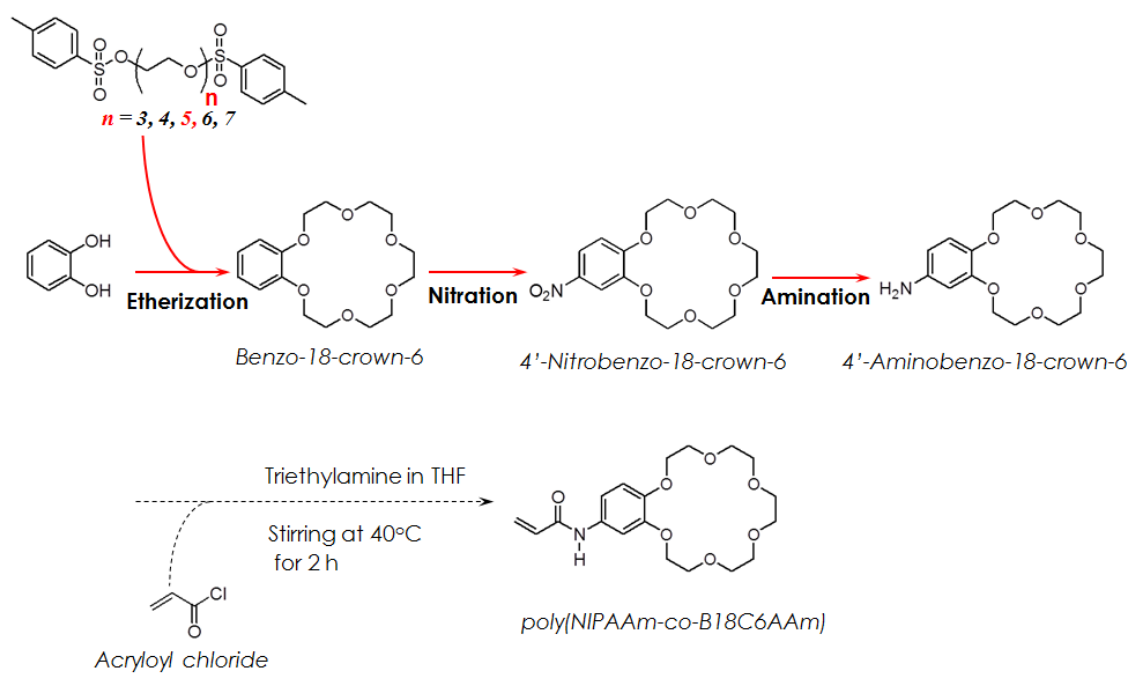


図 3. 1. 7 B18C6AAm の合成経路

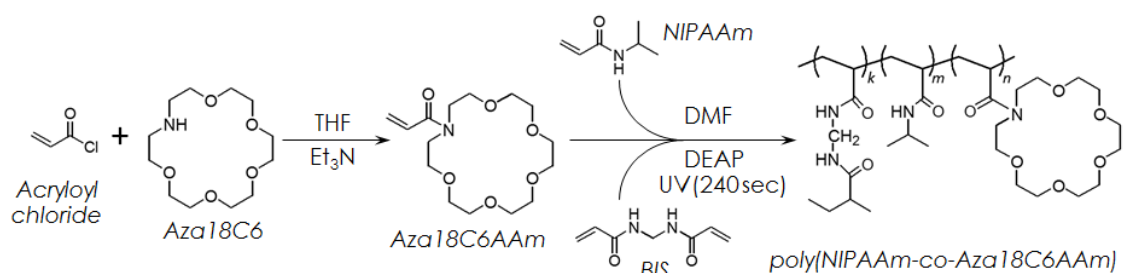


図 3. 1. 8 poly (NIPAAm-co-Aza18C6AAm) の合成経路

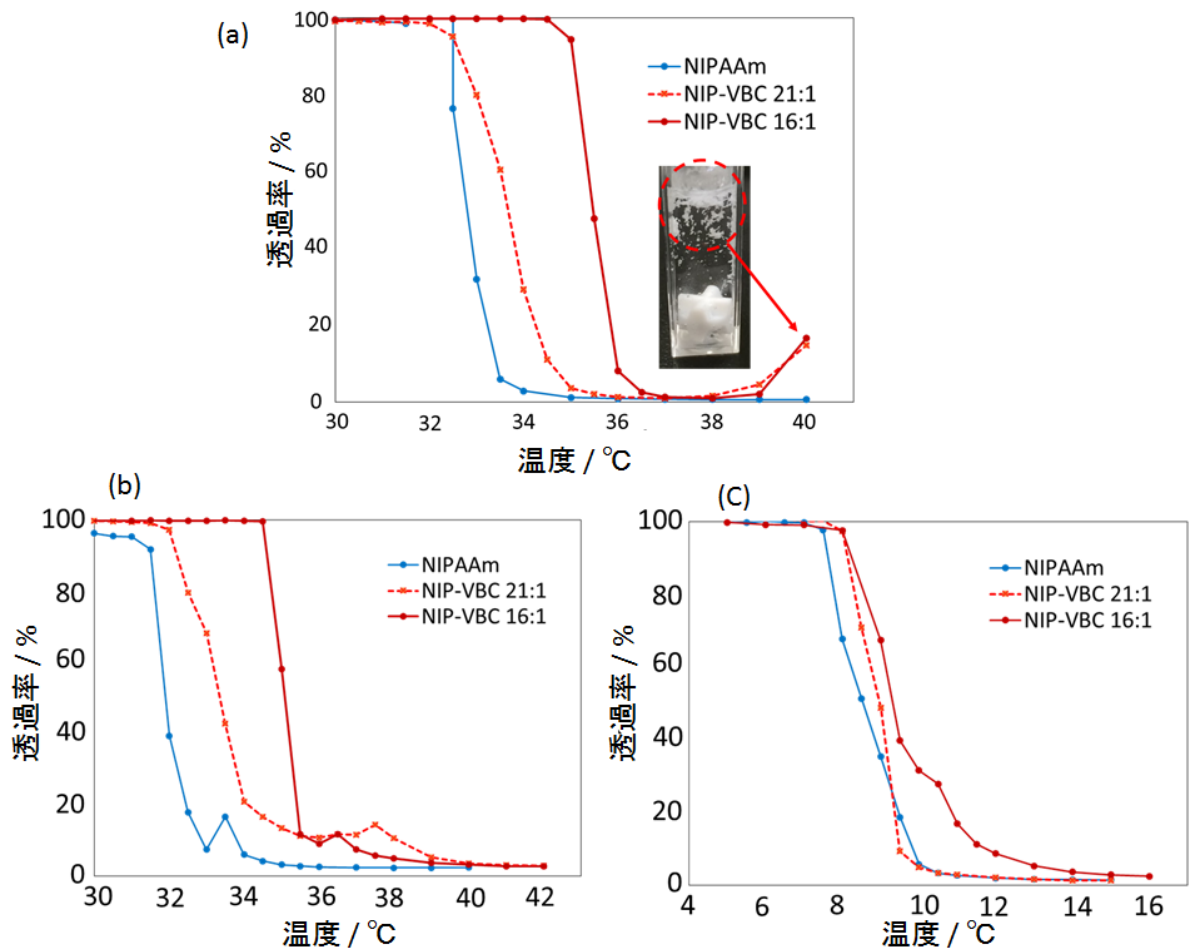


図 3.1.9 (a)純水中、(b)0.1 M HNO₃ 中、(c)1.0 M HNO₃ 中における poly(NIPAAm) と poly(NIPAAm-co-VB18C6) の透過率温度依存性

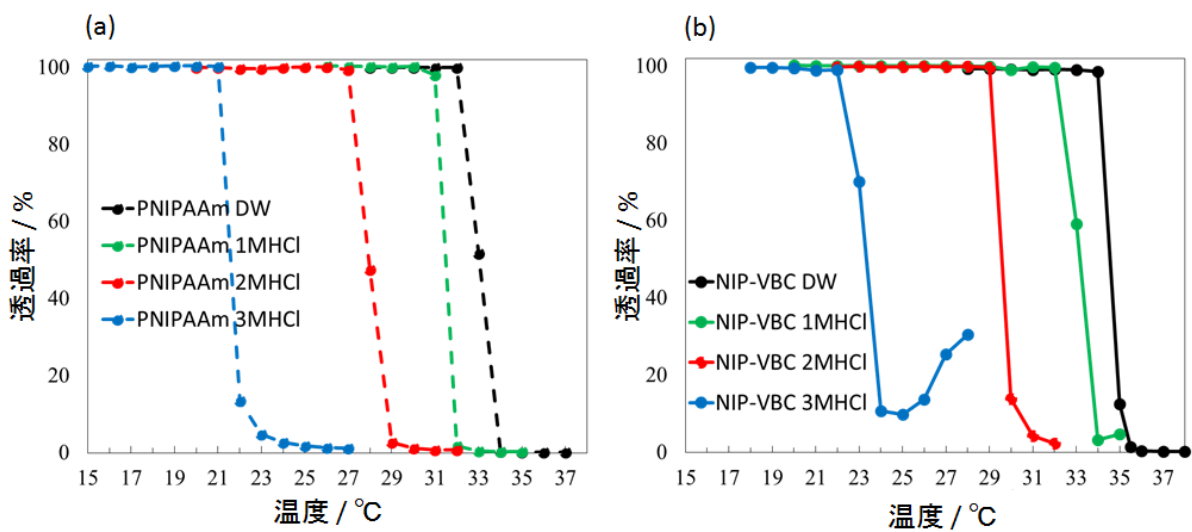


図 3.1.10 純水及び HCl 水溶液中における (a) poly(NIPAAm) 及び (b) poly(NIPAAm-co-VB18C6) の透過率温度依存性

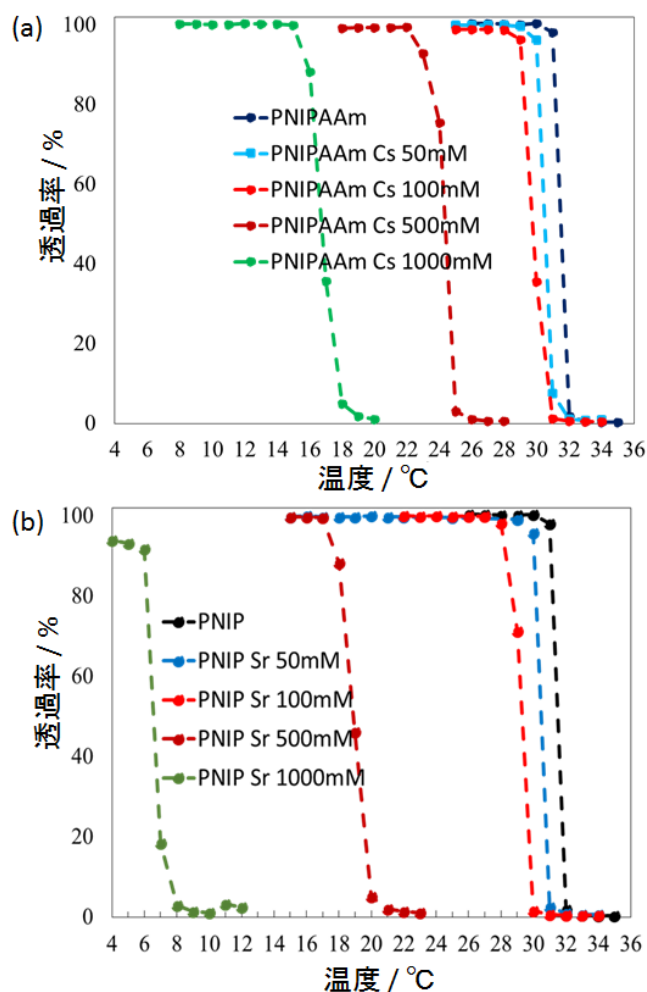


図 3. 1. 11 (a)Cs 及び (b)Sr 水溶液中の poly (NIPAAm) の透過率温度依存性

3. 1. 2 コロイダルシリカポリマー粒子によるセンシング (H. 26～H. 28)

(1) シリカポリマー粒子の光学特性の評価 (H. 26)

コロイダルシリカは 100 nm サイズのシリカ粒子であり、これは自己組織化して、最密充填の結晶構造を取ることができる。粒子間距離はちょうど光の波長に近いので、結晶の周期構造によって光が回折されて色を呈す。そのため、フォトニック結晶と呼ばれている。この構造色は原理的にはブラッグ・スネルの法則、すなわち、式(1)に示すように、反射光波長(λ)、結晶の格子間距離(D)、屈折率(n)、入射角(θ)に従う。

$$\lambda = 2D(n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2} \quad (1)$$

図 3. 1. 12 にフォトニック結晶と poly(NIPAAm)ポリマーを組み合わせた金属イオンセンシングの原理図を示す。このフォトニック結晶を poly(NIPAAm)共重合ポリマーのハイドロゲルで固定化すれば、poly(NIPAAm)共重合ポリマーへの金属イオンの吸着に伴って、ポリマーの伸縮あるいは凝縮が起こるので、結晶の格子間距離が変わり、反射光波長も変わることになる。よって、この原理を利用すれば、金属イオンセンシングが可能になると期待できる。

まず、コロイダルシリカ粒子をガラス基板上へ固定化するための予備検討を行った。ガラス基板とシラン化剤（Octadecyltrimethoxysilane(OTS)）溶液とをテフロン容器内に静置後、200℃にて 2 時間加熱し、基板をシラン化剤蒸気で曝露した。この基板をホットプレートにて 200℃に加熱することで、ガラス基板表面を疎水性に改質した。この基板の所定位置に H₂SO₄ と H₂O₂ の混合溶媒（Piranha 溶液）を滴下して OTS を剥離することで、表面を親水化し、ダム型の親水-疎水パターンを形成した。このパターン基板をコロイダルシリカ分散溶液中に浸漬させ、シェイカーによる振とうを繰り返した後、基板を引き上げ、60℃で 30 分間乾燥させた。また、コロイダルシリカ粒子よりも電荷の影響が無いポリスチレン粒子（平均粒径 500 nm, Polysciences Inc.社製、Polybead Polystyrene Microspheres）においても同様の試験を実施し、自己組織化に対する粒子の電荷状態の効果を調べた。いずれの系においても、乾燥後の基板を顕微鏡にて観察したところ、図 3.1.13(a)に示すように青緑の発色が見られた。図 3.1.13(b)に示す走査型電子顕微鏡（SEM）像からも、フォトニック結晶を形成していることが明らかとなった。ここで、表面解析装置を用いて、OTS 表面の接触角を測定したところ、85~95°であることを確認した。疎水表面のないガラス基板にコロイダルシリカ分散溶液を直接滴下すると、液滴が基板表面に濡れてシリカ粒子が外側に引きずられるため、コロイダルシリカの凝集性、すなわち自己組織化の能力が弱まってフォトニック結晶を作製できない。親水-疎水パターンニングした基板を用いることで、水の濡れに伴うシリカの分散が抑制され、フォトニック結晶化が可能であることが分かった。なお、コロイダルシリカ分散溶液は、次の手順で作製した。平均粒径 100 nm 及び 200 nm のコロイダルシリカ粒子（日産化学製 MP-1040 及び MP-2040）を濃度が 20 ~ 40 wt%となるように蒸留水中に分散させた後、混床イオン交換樹脂（等量の Bio-Rad AG50W-X8 H 型と Diaion PA312 OH 型）を加えて、6 時間振とうさせた。これにより、この分散懸濁液は白色から玉虫色に変化する。この溶液を吸引ろ過して樹脂を除くことで、コロイダルシリカの単一分散液を得ることができる。

この基板上的のフォトニック結晶に、NIPAAm モノマー、架橋剤 MBAA、開始剤 Diethoxyacetophenone を含む DMF 及び 2-プロパノール溶液を毛管力により導入した後、4 分間光照射し、poly(NIPAAm)ハイドロゲルを合成した。図 3.1.14 に、得られたコロイダルシリカポリマー粒子を水で湿潤させた顕微鏡画像を示す。ゲル化前のフォトニック結晶の青緑色は残っており、ポリマー粒子の自己組織化構造は壊れていないことが分かった。さらに、このコロイダルシリカポリマー粒子膜の色及び反射光の温度依存性を検討した。その結果、図 3.1.15 及び図 3.1.16 に示すように、室温から 40℃まで温度を上げると、徐々に青緑から青白へ変色し、反射光スペクトルも 460 ~ 500 nm 近傍のピーク強度に変化が見られた。また、温度を 70℃まで上げると、poly(NIPAAm)ハイドロゲルが激しく凝集したため、ピーク強度は急激に減少した。以上のことから、作製したコロイダルシリカポリマー粒子は温度応答性を有していることは確認できた。しかし、膜の変化は極めて小さく、フォトニック結晶化とポリマーゲル化を別々に行う手法では、これ以上の進展は期待できないと判断した。

(2) シリカポリマー粒子による金属イオンセンシング試験 (H. 27~H. 28)

この問題を解決するため、フォトニック結晶化とポリマーゲル化の one-pot 合成を検討す

ることとした。混床イオン交換樹脂にて処理したコロイダルシリカ分散溶液に、モノマー NIPAAm、架橋剤 N,N'-Methylenebisacrylamide、光重合開始剤 2-Hydroxy-2-methylpropiophenone を添加・振とう(20 分)することで反応溶液を調整した。モノマー添加により溶液が白濁した場合は、更に少量の混床イオン交換樹脂を添加し、玉虫色になるまで振とうした(図 3.1.17)。この溶液を、ポリイミドテープによってガラス基板上に作製した矩形型ダム構造内に滴下した後、上板ガラスと挟み込んだ。上部より UV 照射 (365 nm, 500 W) を 240 秒行なって、ポリマーゲルの光ラジカル重合反応を進行させることで、poly(NIPAAm)ポリマーフォトリック結晶膜を作製した。なお、ポリイミドテープの厚さ 63 μ m である。この非最密充填型のフォトリック結晶膜に水を滴下すると、poly(NIPAAm)は膨潤して、100 nm サイズでは緑、200 nm サイズでは水色に発色する(図 3.1.18)。この手順であれば one-pot 合成が可能であることは分かったが、VB18C6 のような水に溶解しにくいモノマーの場合、非水溶媒系でのポリマーフォトリック結晶膜の作製が望ましい。そこで、水に非水溶媒を混和させた混合溶媒において、ポリマーゲル自体が合成できるか否かについて予備検討を行った。1 mL の N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、2-プロパノール(PrOH)に NIPAAm モノマーと N,N'-Methylenebisacrylamide 架橋剤を所定量添加し、1 mL の水と混和させた。混床イオン交換樹脂を添加・振とう(6 時間)、吸引ろ過による樹脂除去を行った後、光重合開始剤 2,2-Diethoxyacetophenone を 3 μ L 添加して反応溶液とした。ポリイミドテープで作製したマイクロダム構造内に反応溶液を滴下し、上板ガラスと挟み込んだ後、UV 照射によって光ラジカル反応を進行させた。重合反応後、基板を超純水中に 1 日浸漬させて有機溶媒を除去して、ゲル膜の状態を観測した。その結果、図 3.1.19 に示すように、いずれの混合溶媒においても、UV 照射直後は無色透明であるが、ゲル内を水で膨潤させると、急激な膜の白濁化が進行した。よって、水-有機溶媒混合系は溶媒として不適であり、VBC のような水に溶けにくいモノマーを含むポリマーフォトリック結晶の作製に当っては、完全な非水溶媒での合成が不可欠であることが分かった。

そこで、濃度が 20 ~ 40 wt%となるように調整したコロイダルシリカ粒子(100 nm 及び 200 nm)の水分散液を、RC 透析膜(MWCO: 1kD)に重点後、DMF、DMSO、PrOH 中にそれぞれ浸漬させることで、溶媒置換を行った。これら溶液を 1 日おきに交換しながら、3 日間攪拌を続けた。調整したシリカ粒子の有機溶媒分散液に混床イオン交換樹脂を添加し、6 時間振とう後、吸引ろ過によって樹脂を除去した。これら有機溶媒分散液に対し、モノマーとして NIPAAm のみ、又は NIPAAm と VB18C6 を、架橋剤として N,N'-Methylenebisacrylamide を、光重合開始剤として 2,2-Diethoxyacetophenone を添加し、溶液のフォトリック状態を確認した。図 3.1.20 に示すように、DMF 溶媒ではフォトリック化に伴う比色を確認できるものの、DMSO ではモノマー添加による色の減弱が見られ、PrOH では全くフォトリック状態が形成できないことが分かった。よって、非水溶媒としては DMF を選択し、水系と同様の工程で、マイクロダム構造上で光ラジカル重合反応を進行させた。これにより、DFM 溶媒を用いて poly(NIPAAm)又は poly(NIPAAm-co-VB18C6)ポリマーフォトリック結晶を作製できることを見出した。

作製したポリマーフォトリック結晶の色変化及び反射スペクトル変化はそれぞれデジタルカメラ及び USB 2000-UV-Vis 分光器(測定波長範囲: 200 ~ 850 nm)を用いて測定した(図 3.1.21)。

デジタルカメラの場合、冷却水を循環させたガラス製ジャケット付ビーカーの上にポリマーフォトリソニック結晶を静置させ、色変化を上部から直接観測・撮影するシステムとした。一方、反射スペクトル測定の場合、ポリマーフォトリソニック結晶を挟み込んだ石英ガラス基板をITO電極付の温度調整装置の上に静置し、ガラス上部から反射光プローブにて測定するシステムとした。反射光プローブはホルダーにより固定されており、測定の斜射角は 90° である。100 nm の poly(NIPAAm) ポリマーフォトリソニック結晶における反射スペクトルの温度依存性を測定したところ、図 3.1.22 に示すように、温度の昇温・冷却に伴って 600.9 nm の主ピークの強度が増減するものの、明確なピークシフトは検出されなかった。フォトリソニック結晶の構造色、すなわち反射光の波長(λ)は、原理的には式(1)のブラッグ・スネルの法則に従う。今回観測された反射光スペクトルのピーク形状は対称性が良いことから、単一格子面からの反射を計測していると考えられ、また、長波長（近赤外）領域にピークが現れており、大きな格子面間隔であると考えられる。よって、得られた反射光波長 λ は f.c.c.(111)面によるものと言え、式(1)は(111)格子面間隔(d_{111})、回折次数(m ; 本研究では 1)、材料の屈折率(n_c)を用いて式(2)に変換できる。この n_c は水とシリカの屈折率の割合で決まる値である。

$$\lambda = 2(d_{111}/m)(n_c^2 - \sin^2 \theta)^{1/2} \quad (2)$$

反応溶液中の 100 nm 粒子の体積分率は 2.29% (粒子濃度として $4.37 \times 10^{13}/\text{cm}^3$) を踏まえて計算したところ $d_{111} = 226$ nm が得られた。この d_{111} は格子定数 a と $d_{111} \times \sqrt{3}$ の関係があり、また、 a は近接粒子間距離 D と $a/\sqrt{2}$ の関係があるため、 $a = 392$ nm、 $D = 277$ nm を求めることができた。この結果は、100 nm 粒子が静電反発により 177 nm 間隔で最密充填されていることを意味している。この粒子間隔は粒径よりもかなり広いため、ポリマーゲルの膨潤・収縮によって大きな粒子間隔が起こらないため、結果、ピークシフトとして観測されなかったと推測される。実際、200 nm の poly(NIPAAm)ポリマーフォトリソニック結晶においては、反射光スペクトルの明らかなピークシフトが検出された。図 3.1.23 に示すように、28 $^\circ\text{C}$ で 805.1 nm に現れたピークは、温度上昇によって急激に低波長側へブルーシフトし、42 $^\circ\text{C}$ では 602.9 nm となった。また、冷却によって連続的に高波長側へレッドシフトした。昇温と冷却によるピークシフトの挙動が異なるため、poly(NIPAAm)ゲルにヒステリシスがあることが分かる。100 nm の結果と同様に、得られた反射光波長 $\lambda = 805.1$ nm と式(2)を用いて、結晶構造の評価を試みた。200 nm 粒子の体積分率は 8.00 % (粒子濃度として $1.91 \times 10^{13}/\text{cm}^3$) を用いて計算すると、 $d_{111} = 301$ nm、 $a = 521$ nm、 $D = 368$ nm となった。200 nm の粒子間の距離は 168 nm であり、100 nm の時と異なって粒子間隙が粒径よりも小さい。そのため、ポリマーゲルの膨潤・収縮に伴う粒子間距離の変化が大きくなり、波長シフトとして検出されたものと考えられる。

これらの結果を元に、図 3.1.24 の手順で SU-8 鋳型を作製した。作製したマイクロ化学チップを図 3.1.25 に、ポリマーフォトリソニック結晶のマイクロドットパターンをチップ上に集積した結果を図 3.1.26 に示す。このマイクロドットの反射光スペクトル温度依存性を測定したところ、図 3.1.27 のように、777.7 nm のピークが温度増加に伴ってブルーシフトすることが明らかとなった。この傾向はゲル膜と同様であるが、ピーク強度に変化の無いゲル膜に対して、マイクロドットでは、高温側(40 $^\circ\text{C}$)でピークが消失し、冷却してもピークは再出

現しなかった。マイクロサイズでは、ポリマーゲルの体積変化による粒子間の構造的な歪みが大きいことが原因として考えられる。ブラッグ-スネルの式に基づき求めた近接粒子間距離は 156 nm となり、ゲル膜の時の距離 168 nm と近いことが分かった。ポリマーフォトリック結晶の作製時の構造は、空間サイズに依らずほぼ一定であると言える。

非水溶媒(DMF)系で作製した poly(NIPAAm)ポリマーフォトリック結晶 (粒子 100 nm) の場合は、図 3.1.28 のような色を呈した。重合直後は無色透明であるが、ポリマーフォトリック結晶を水に触れさせると、ポリマーゲルが膨潤して光沢な水色となった。この含水したポリマーフォトリック結晶を挟み込んでいる 2 枚の基板を剥離して、ゲル膜として回収した後、温調ヒーター上に置いて、ゲル膜の色及び反射光スペクトルの温度依存性を調べた。その結果を図 3.1.29 に示す。15 °Cでは青緑色で 539.2 nm に現れるピークが、温度上昇に伴って変化し、30 °Cでは濃青色かつ 458.5 nm、34 °Cでは透明かつ 304.3 nm までブルーシフトする様子が確認された。さらに、DMF 系で、マイクロドットパターンを有する SU-8 型マイクロ化学チップを作製し、その比色及び反射スペクトルを測定したところ、図 3.1.30 のような結果が得られた。低温では光沢の強い水色を呈するが昇温によって透明に近い青に変化し、波長も短波長側へシフトした。これら DMF 系で作製したゲル膜及びマイクロドットにおける近接粒子間距離の変化を算出したところ、ゲル膜では 106 nm (at 28 °C)から 29 nm(at 34 °C)へ、マイクロドットでは 77 nm (at 29 °C)から 42 nm(at 32 °C)へと、僅かな温度変化で粒子間が急激に接近することが明らかとなった。水系で作製したゲル膜及びマイクロドットよりも粒子間距離はかなり近い。DMF のような誘電率の低い溶媒を用いることで、粒子間の静電反発が弱まるため、粒子間距離が短くなったと考えられる。

この poly(NIPAAm)ポリマーフォトリック結晶膜を用いて Cs⁺及び Sr²⁺イオンセンシング試験を実施した。ポリマーフォトリック結晶膜を超純水で膨潤させ 20 °Cで一定に保持した後、20 °Cに調整した塩化セシウム(CsCl)又は塩化ストロンチウム(SrCl₂)水溶液を滴下した。その結果、CsCl 水溶液の場合は膜の変化が殆ど起こらないにも関わらず、SrCl₂ 水溶液では明確な膜の収縮と粒子間距離の縮小が起こって、膜の色は青から透明まで変化した。その様子を図 3.1.31 に示す。急激なこの変化は、Sr²⁺イオンの膜吸着に伴って、SrCl₂ 水溶液側への浸透圧が増大したことに起因しており、1 滴程の試薬量かつ数秒で起こる。余剰の SrCl₂ 水溶液を回収後、20 °Cに調整した超純水を添加すると、ゲル側への浸透圧増大及び膜に吸着した Sr²⁺イオンの放出が起こって、膜の色は青色まで回復する現象が確認できた。作製した高分子フォトリック結晶膜が、Sr²⁺イオンセンシング性能を有していると言える。滴下する溶液中の Sr²⁺の濃度を 0.01 ~ 1.0 M まで変化させて反射スペクトルの変化を調べたところ、検出には 0.1 M 以上の濃度が必要であることが分かった。検出効率を向上させるにはポリマー粒子の作製方法を改良する必要があると考えられる。また、吸着前後の溶液中の Cs⁺及び Sr²⁺濃度を ICP 質量分析装置で調べたところ、Cs⁺は全く吸着していないが Sr²⁺の吸着効率は約 10%であることが明らかとなった。以上より、作製した poly(NIPAAm)ポリマーフォトリック結晶膜は金属イオンセンシング機能を有していることを実証できたと言える。

しかしながら、同様の手順で作製した poly(NIPAAm-co-VB18C6)ポリマーフォトリック結晶は、図 3.1.32 のように poly(NIPAAm)ポリマーフォトリック結晶に比べて非常に輝度が低

くなり、VB18C6 の添加量を増やすと、さらに輝度が減少した。このままではセンサー素子としては不十分であり、解決する必要がある。この要因として、VB18C6 添加に伴う反応溶液の誘電率低下が考えられる。poly(NIPAAm)ポリマーフォトリック結晶においては粒子が規則的かつ均一に配列し、結晶構造は f.c.c 格子を取るが、VB18C6 添加に伴う誘電率低下により、粒子間距離が接近して結晶構造が局在化するため、粒子の密度ムラによって白濁を引き起こし、結果、輝度が下がる。この問題を解決するため、VB18C6 に代わり Aza-18-crown-6 acrylamide (Aza18C6AAm)を用いた poly(NIPAAm-co-Aza18C6AAm)ポリマーフォトリック結晶膜を作製し、その性能を評価することとした。100nm サイズのコロイダルシリカ粒子を含む水分散液を前処理した後、透析膜を用いて DMF 溶媒置換を行った。この DMF 溶媒に、モノマーNIPAAm 及び Aza18C6AAm、架橋剤 N,N'-Methylenabisacrylamide、光重合開始剤 2,2-Diethoxyacetophenone を添加・振とうすることで反応溶液を調整した。ポリイミドによってガラス基板上に作製した矩形型マイクロダム構造内に反応溶液を滴下した後、UV 照射を行って光ラジカル重合反応を進行させた。重合直後は透明なゲルが得られるが、18 °Cの超純水に含水させた、poly(NIPAAm)及び poly(NIPAAm-co-Aza18C6AAm)ポリマーフォトリック結晶膜は光沢青及び光沢青緑を呈した (図 3. 1. 33)。

このポリマー粒子に、18 °Cに調整した金属イオンを含む硝酸塩水溶液及び塩化物水溶液 (1 価の Li, Na, K, Cs, 2 価の Mg, Ca, Sr, Ba)を滴下した。ここでは、1 価の金属イオン濃度は 0.75 M、2 価は 0.5 M で調整した。塩化物水溶液を滴下した結果、poly(NIPAAm)系では、いずれの金属イオンを添加しても全体的により濃い青に変化した (図 3. 1. 34)。イオン半径の小さい Li (0.74Å)や Mg (0.72Å)では光沢の残る青色であったのに対し、イオン半径の大きい Cs (1.70Å), K (1.38Å), Sr (1.13Å), Ba (1.36Å)では青紫色まで変化した。中間に位置する Na (1.02Å), Ca (1.00Å)は、その色も中間色を呈した。このような色変化は、金属イオン添加に伴う浸透圧変化によって、poly(NIPAAm)内部からの脱水が進行したため、式(1)のブラッグ・スネルの法則に従って粒子間距離が減少したことに対応する。一方、poly(NIPAAm-co-Aza18C6AAm)系では、Li, Mg において色変化は殆ど起こらず、Li, Mg よりも少しサイズが大きい Ca は僅かに青側へシフトした。Na, K, Cs では poly(NIPAAm)同様に青色へ変化した。反面、Sr と Ba においては、膨潤状態を保持したまま青緑から青に変化するという極めてユニークな変化を起こした (図 3. 1. 35)。これらの結果から、①大きな金属イオン(K, Cs)は poly(NIPAAm-co-Aza18C6AAm)に吸着しないため、poly(NIPAAm)系と同様、単純な浸透圧変化に伴うポリマーの脱水が生じてブルーシフトする、②小さい金属イオン(Li, Mg)は水和エネルギーが高いため、poly(NIPAAm-co-Aza18C6AAm)表面層に安定な水和構造を形成し、ゲル内部の水分子の移動及び透過が制限されて色変化できない、③Aza18C6 のキャビティサイズに近い Sr, Ba イオンは Aza18C6 と相互作用又は吸着されるため、ゲルからの脱水とゲル内への水の取り込みが同時に進行し、ポリマーの凝集と膨潤状態が共存する、というメカニズムが示唆される。一方、硝酸塩水溶液を滴下した場合、塩化物系と異なる色変化を示した (図 3. 1. 36)。全体的に色変化量が小さいことから、硝酸系の方がゲル内の水の脱水度合いが小さいことが分かった。これは、NO₃⁻そのものが Cl⁻よりもポリマー主鎖のアミド基と相互作用し易く、周囲の水分子構造を安定化させたことが原因であると考えられる。

これらを踏まえ、ポリマーフォトリック結晶を集積したマイクロ化学チップを作製し、送液及び反射光計測システムを構築した。図 3.1.37 では、ペリスタポンプにより純水を送液した時の poly(NIPAAm-co-Aza18C6AAm)は 560 nm 付近に反射光ピークを有するが、溶液を BaCl₂ 水溶液に切り替えると徐々にブルーシフトし、1 分程度で 510 nm 付近に到達すること、また、純水に切り替えると初期のピーク位置 (560 nm) に戻る様子を示している。このシステムでは、ポリマーフォトリック結晶に連続的に試料溶液を導入し、かつ、得られる反射光スペクトル変化をリアルタイムで追跡することが可能である。このシステムを用いて、poly(NIPAAm)及び poly(NIPAAm-co-Aza18C6AAm)フォトリック結晶膜による反射光波長の濃度依存性 (0.1 ~ 2.0 M) を調べた。温度は 18℃で統一した。図 3.1.38 に示すように、poly(NIPAAm)系では、塩化物イオンの濃度増加に伴ってブルーシフトし、そのシフト量は 0.5 M 程度から急激に大きくなった。興味深いことに、2 価の金属イオンでは、イオン半径が大きいほどシフト量も大きくなる傾向が見られたが、1 価の金属イオンでは、Li 以外の濃度依存性の違いは見られなかった。Li は過剰量を添加しても変化量は極めて小さい。一方、poly(NIPAAm-co-Aza18C6AAm)系では、poly(NIPAAm)系とは異なる濃度依存性を示した。Aza18C6 のキャビティサイズに近い Sr, Ba イオンは濃度増加に伴ってブルーシフトするが、Aza18C6 と直接相互作用しない Ca では、濃度増加によって僅かなレッドシフトが見られた。

いずれの金属イオンにおいても低濃度領域では色変化が起こりにくい、波長の濃度依存性を比較することで、金属イオンのセンシングが可能であると考えられる。なお、酸濃度を上げて同様の変化が見られるが、3 M 以上に高めてしまうと、poly(NIPAAm)の転移温度が 0℃以下へシフトしてしまいポリマーが収縮し易くなるため、センシングには不適であることも確認した。

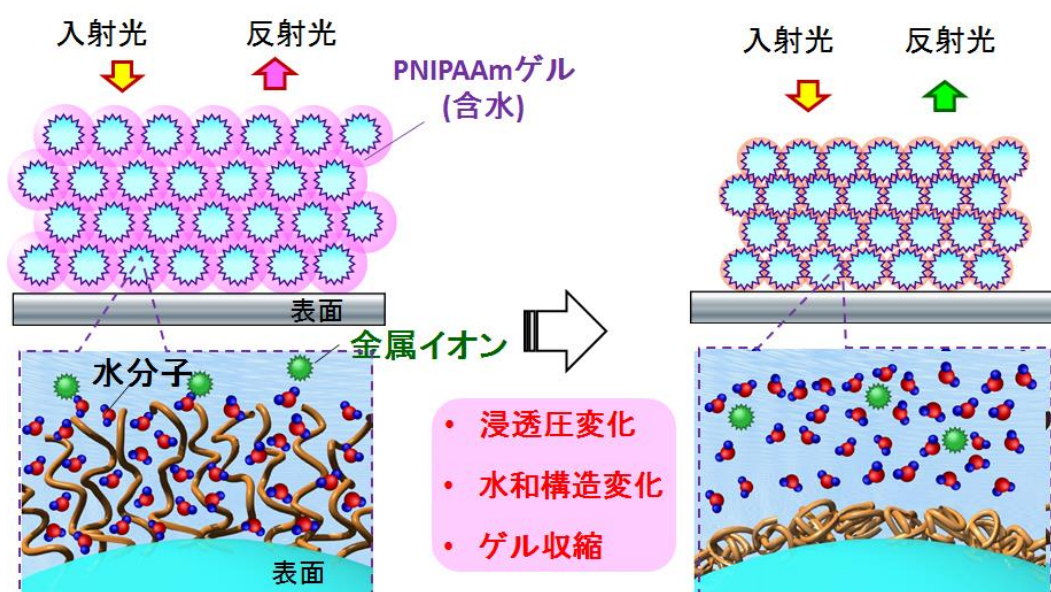


図 3.1.12 ポリマーフォトリック結晶（コロイダルシリカポリマー粒子）による金属イオンセンシングの原理

パターニングしたフォトニック結晶

フォトニック結晶のSEM像

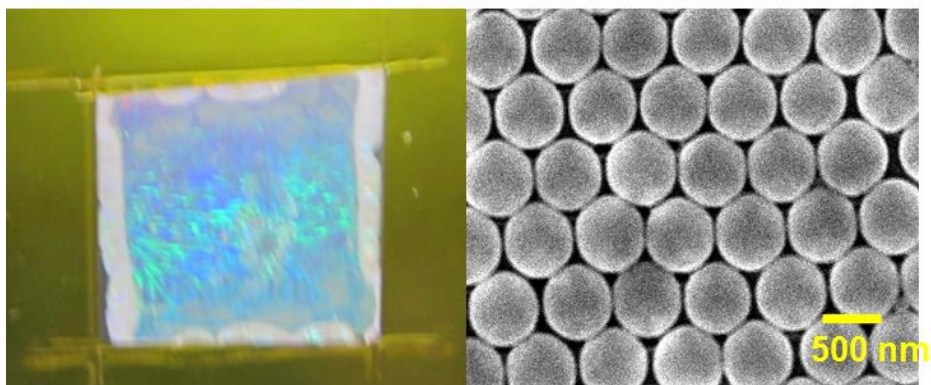


図 3.1.13 コロイダルシリカ粒子の自己組織化によるフォトニック結晶の形成

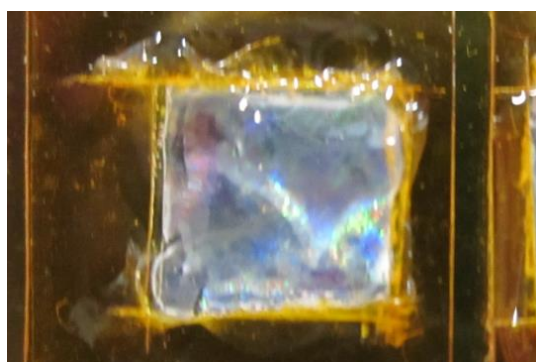


図 3.1.14 湿潤したコロイダルシリカポリマー粒子の画像

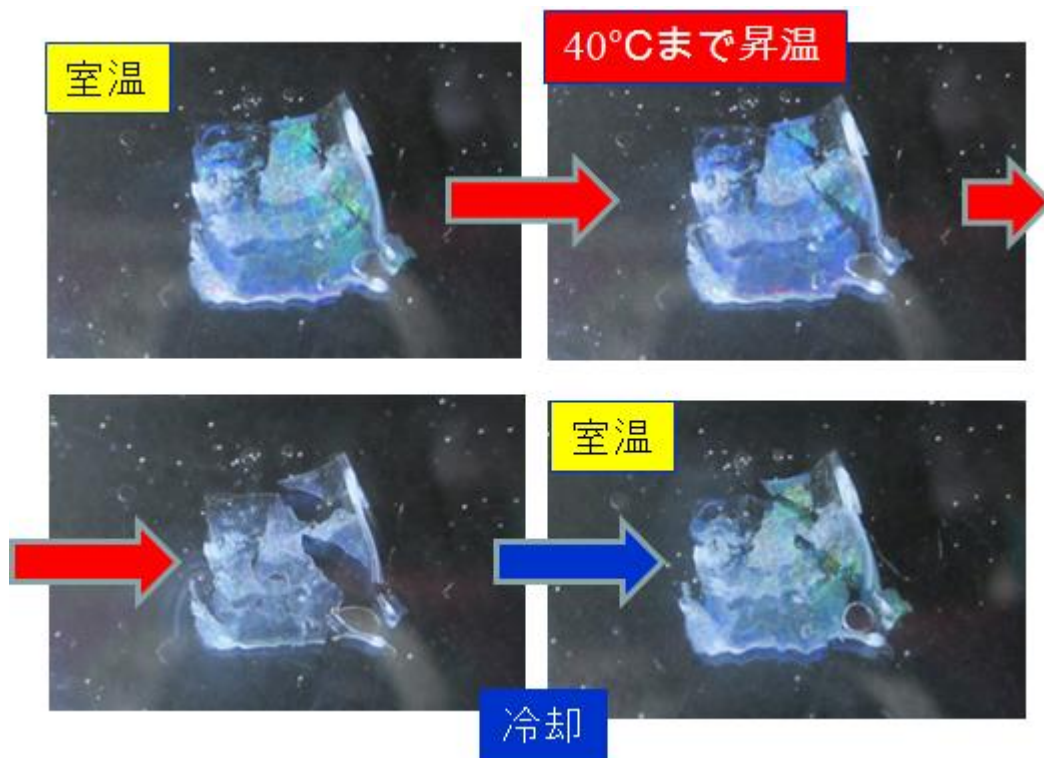


図 3.1.15 コロイダルシリカポリマー粒子の温度応答性

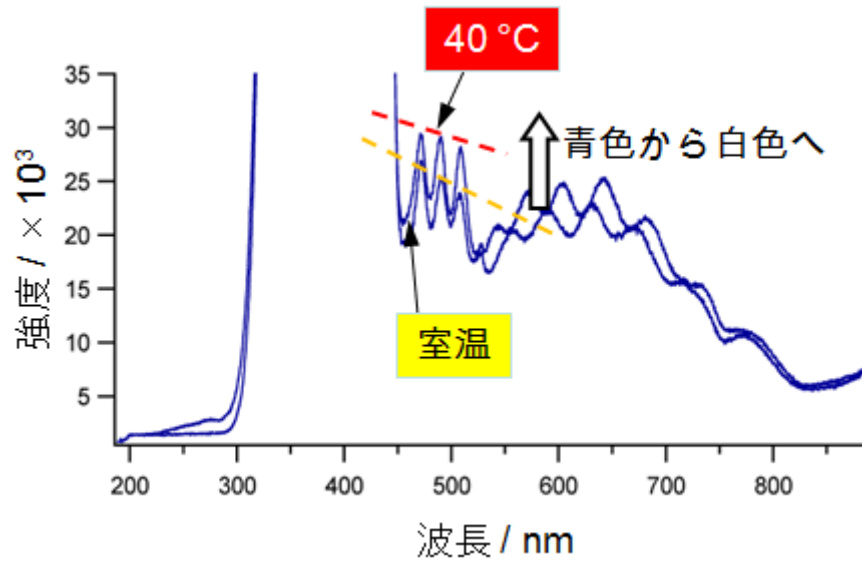


図 3. 1. 16 コロイダルシリカポリマー粒子の反射光スペクトル

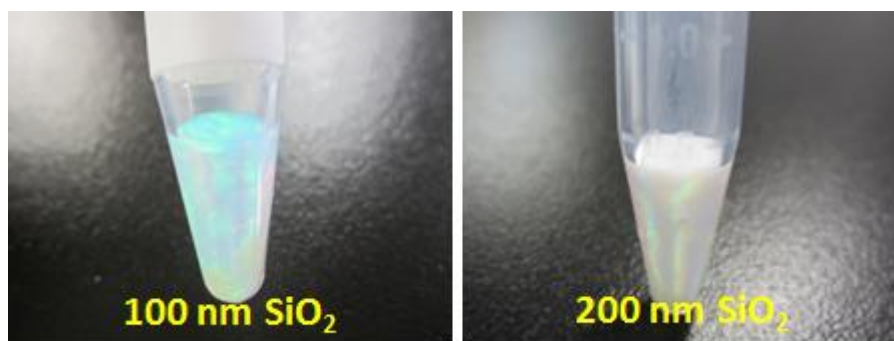


図 3. 1. 17 前処理後のコロイダルシリカ粒子を含む反応溶液

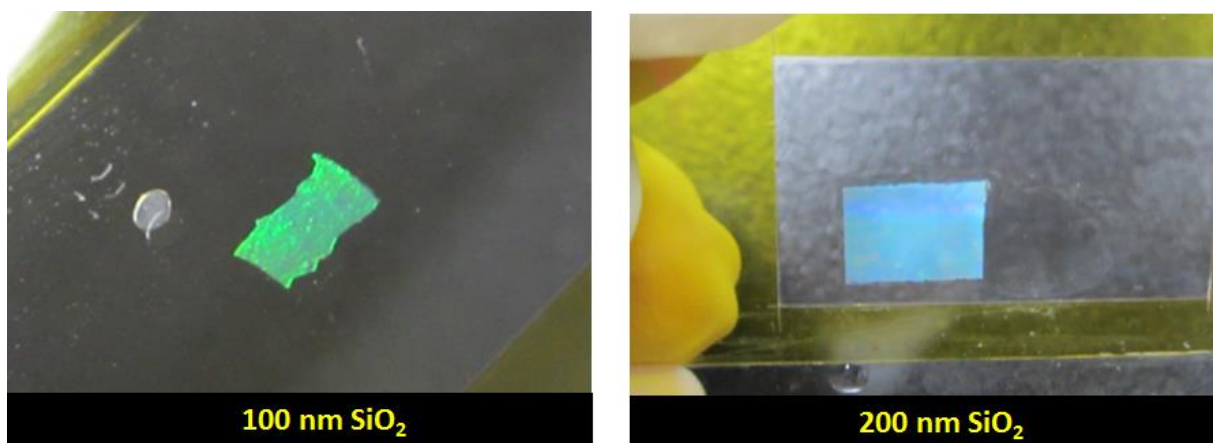


図 3. 1. 18 水系で作製した非最密充填型の poly (NIPAAm) フォトニック結晶膜の画像

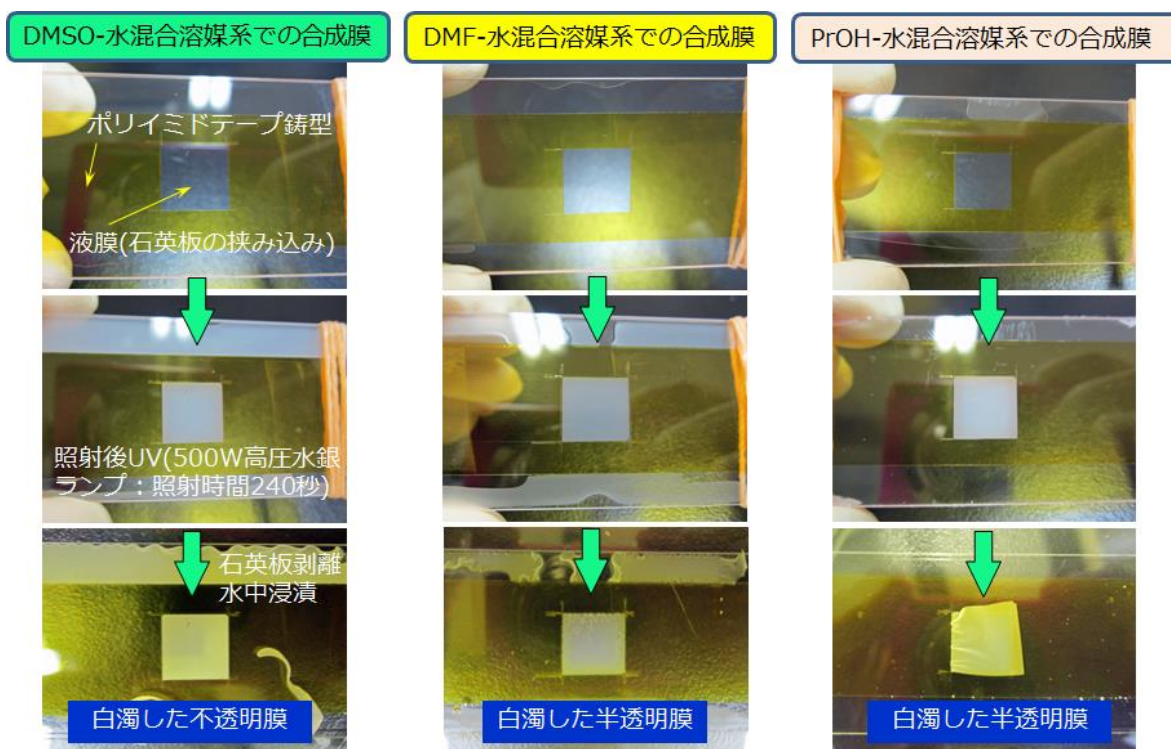


図 3.1.19 混合溶媒系により作製した PNIPAAm ポリマー膜の画像

置換溶媒	粒径	①有機溶媒置換による フォトニック状態	②モノマー溶液添加による フォトニック状態
DMF	100-nm SiO ₂	○(青)	○(青緑 S1)
	200-nm SiO ₂	△(弱い玉虫)	△(非常に弱い玉虫)
DMSO	100-nm SiO ₂	○(青 S2)	△(薄い青色 S3)
	200-nm SiO ₂	△(赤み帯びた薄乳白色)	×
PrOH	100-nm SiO ₂	×(フォトニック消失)	×
	200-nm SiO ₂	×(フォトニック消失)	×



図 3.1.20 非水溶媒中のコロイダルシリカ粒子のフォトニック結晶化の検討結果

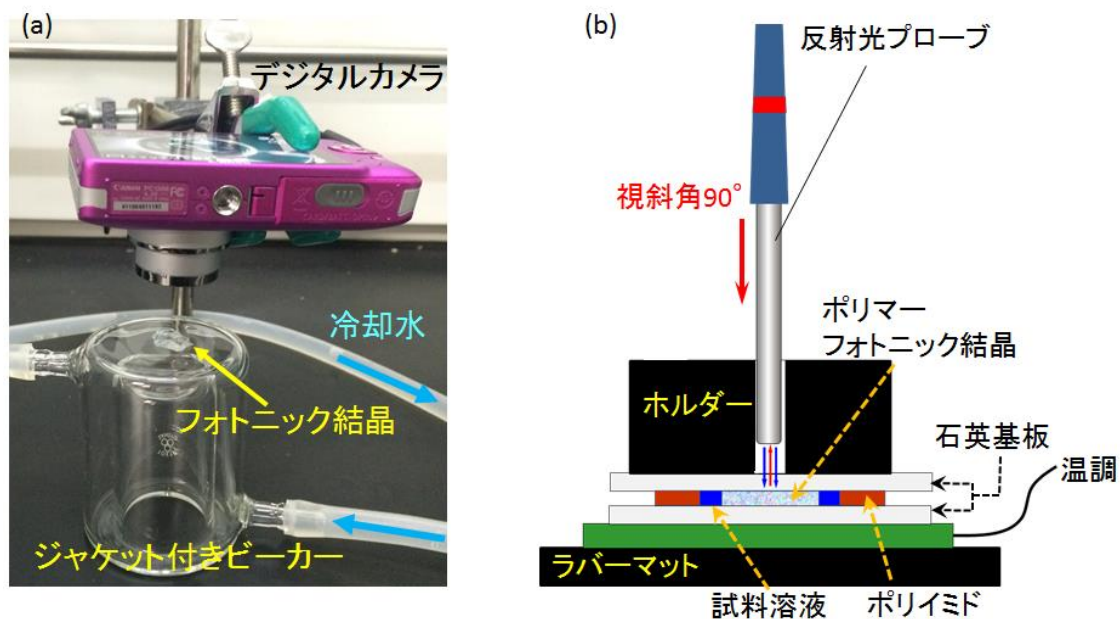


図 3. 1. 21 ポリマーフォトニック結晶の測定装置概要図；(a) 画像観察、(b) 反射光スペクトル

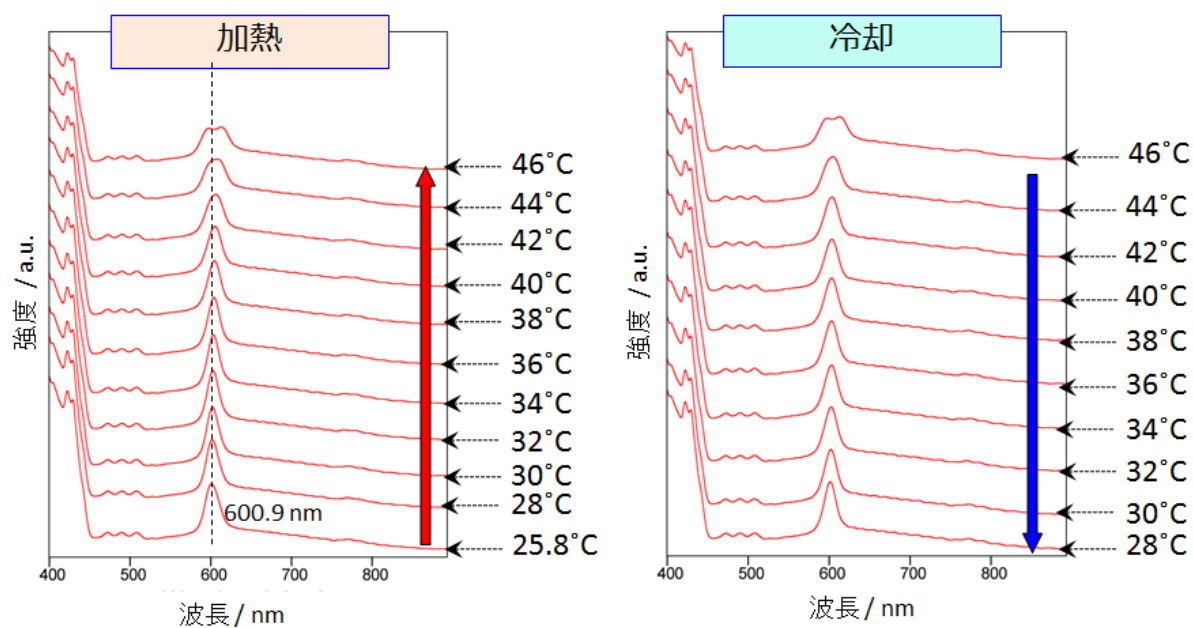


図 3. 1. 22 poly(NIPAAm) ポリマーフォトニック結晶（粒子 100 nm）における
反射スペクトルの温度依存性

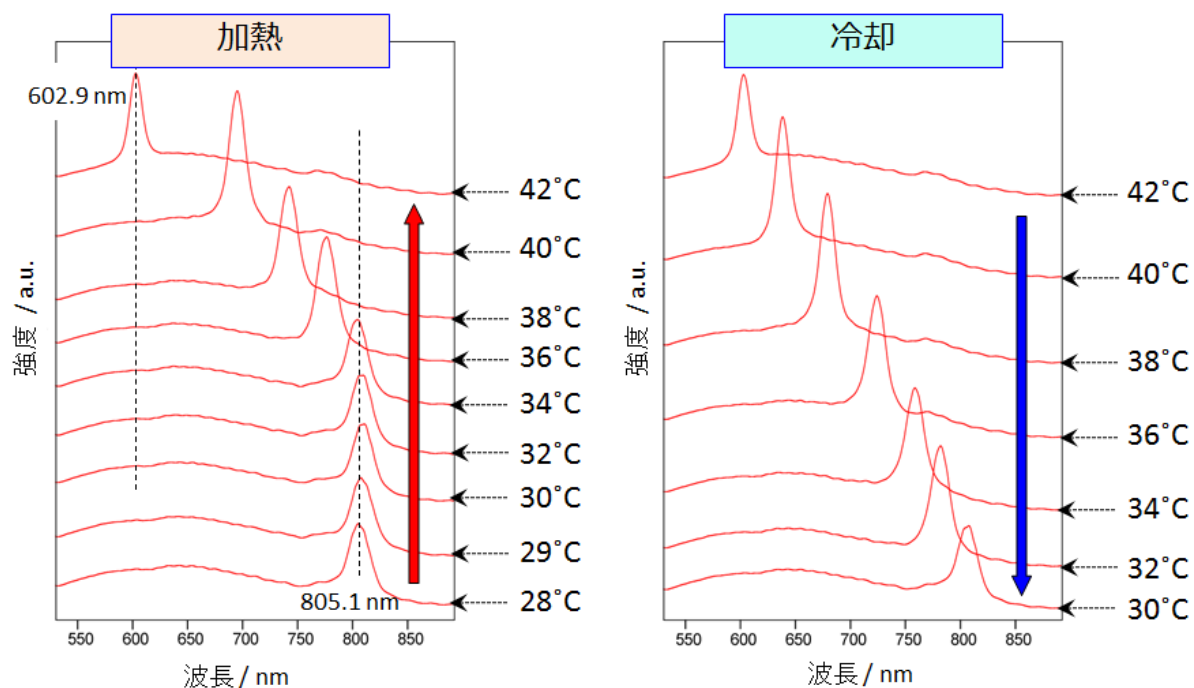


図 3.1.23 poly(NIPAAm) ポリマーフォトニック結晶（粒子 200 nm）における
反射スペクトルの温度依存性

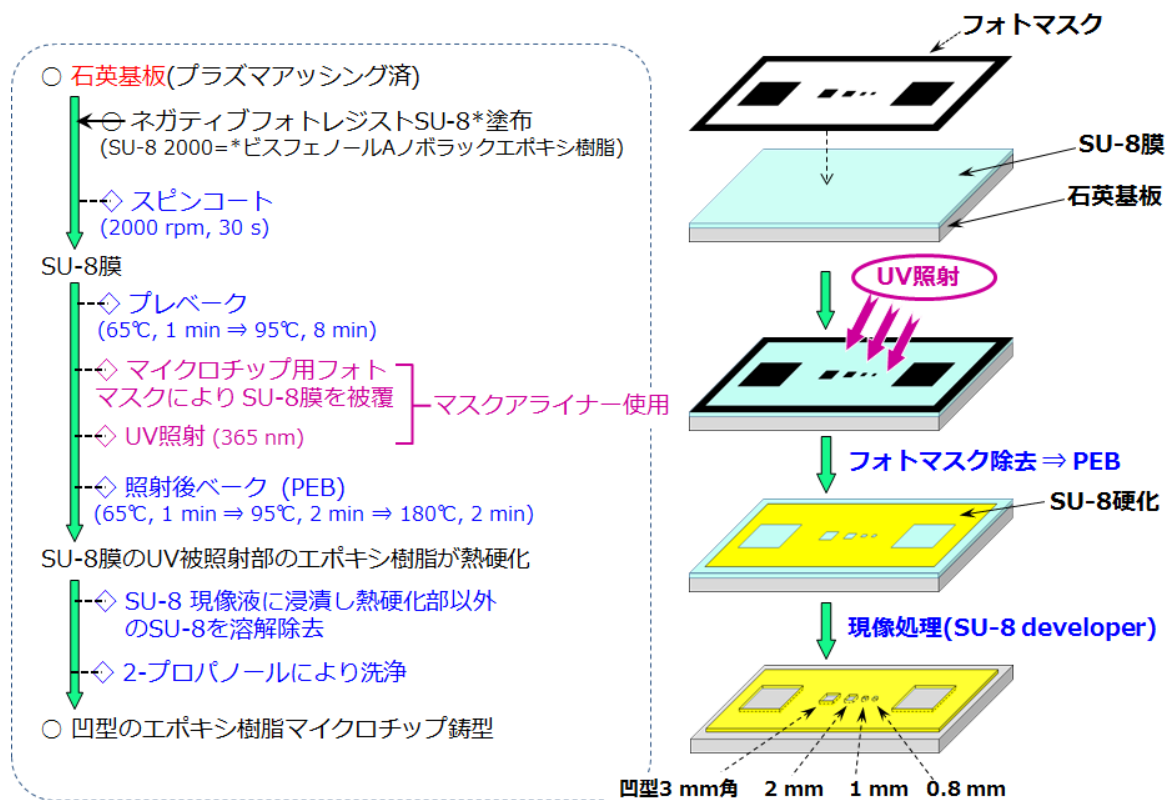


図 3.1.24 SU-8 フォトリソグラフィーによるマイクロパターン作製手順



SU-8マイクロチップ鋳型の写真

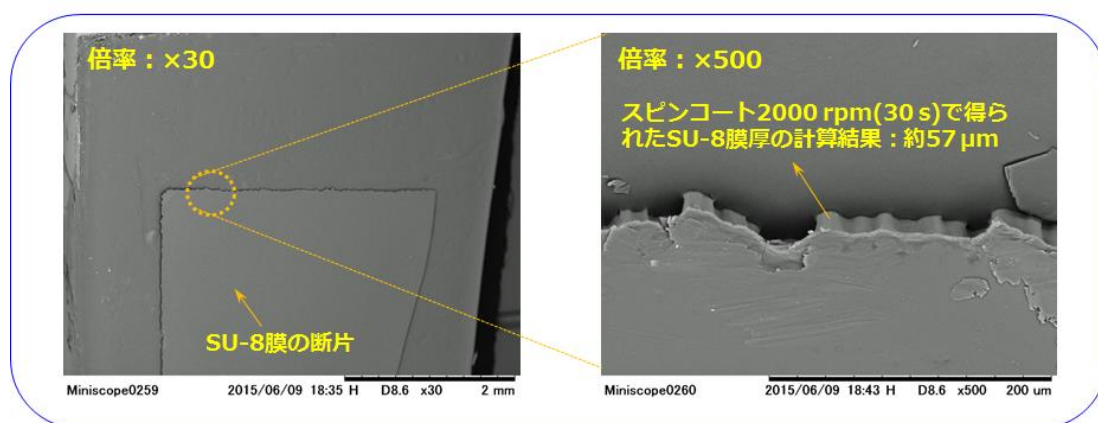


図 3. 1. 25 SU-8 フォトリソグラフィーによるマイクロ化学チップ作製結果

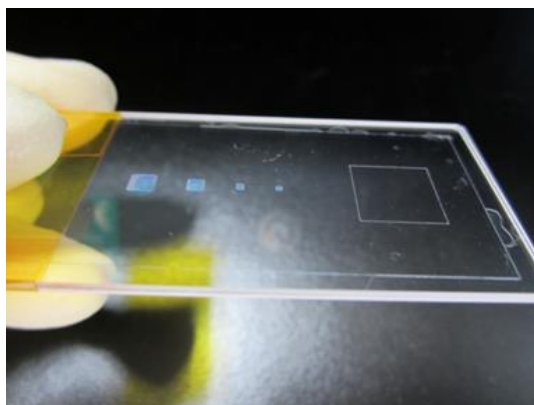


図 3. 1. 26 ポリマーフォトニック結晶集積型マイクロ化学チップ

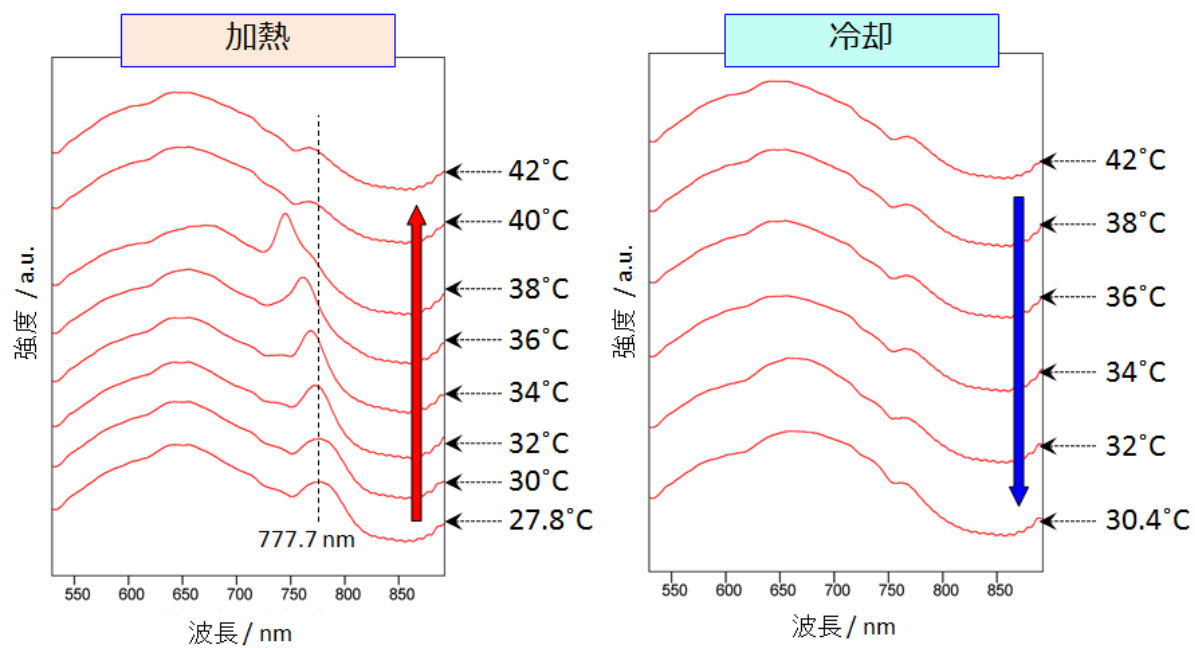


図 3. 1. 27 マイクロ化学チップポリマーフォトニック結晶における
反射スペクトルの温度依存性

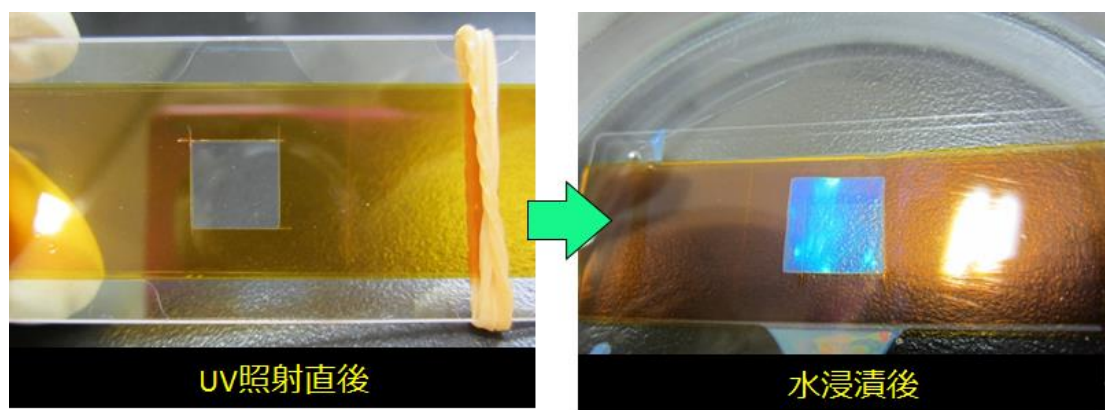


図 3. 1. 28 非水溶媒 (DMF) 系で作製したポリマーフォトニック結晶 (粒子 100 nm) 集積型
ポリイミド製マイクロ化学チップの画像

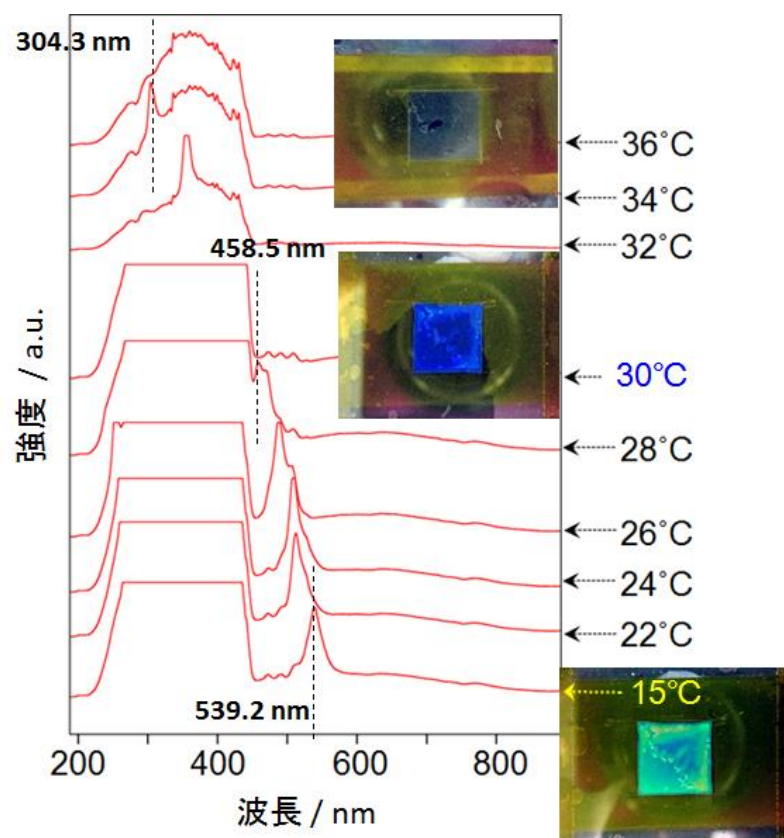


図 3.1.29 ポリマーフォトリック結晶膜の色及び反射光スペクトルの温度依存性

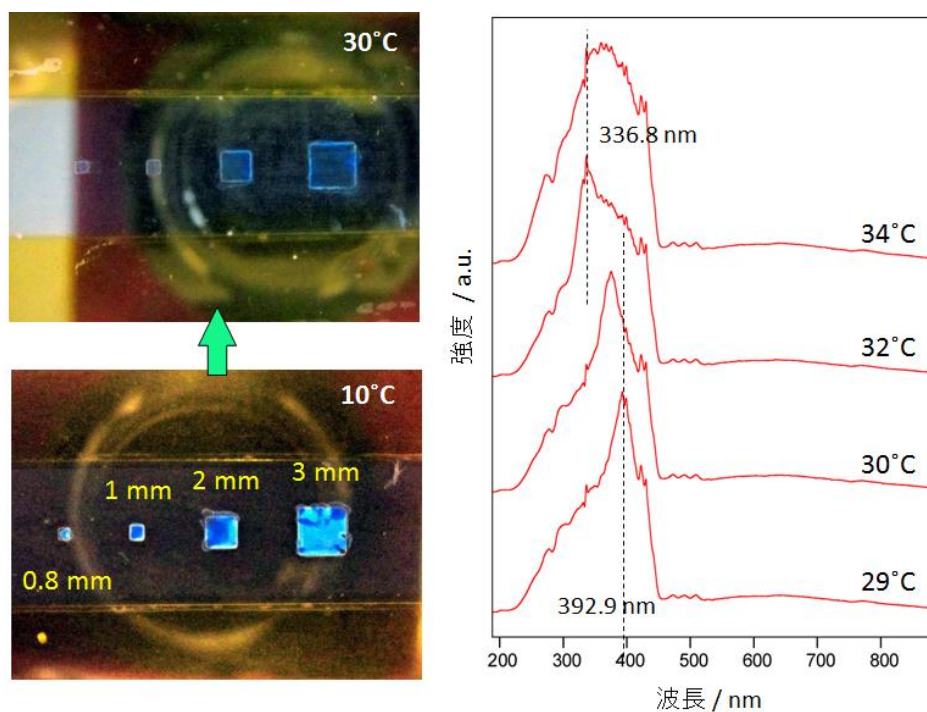


図 3.1.30 ポリマーフォトリック結晶マイクロドットパターンを有するSU-8 型マイクロ化学チップの比色及び反射スペクトルの温度依存性

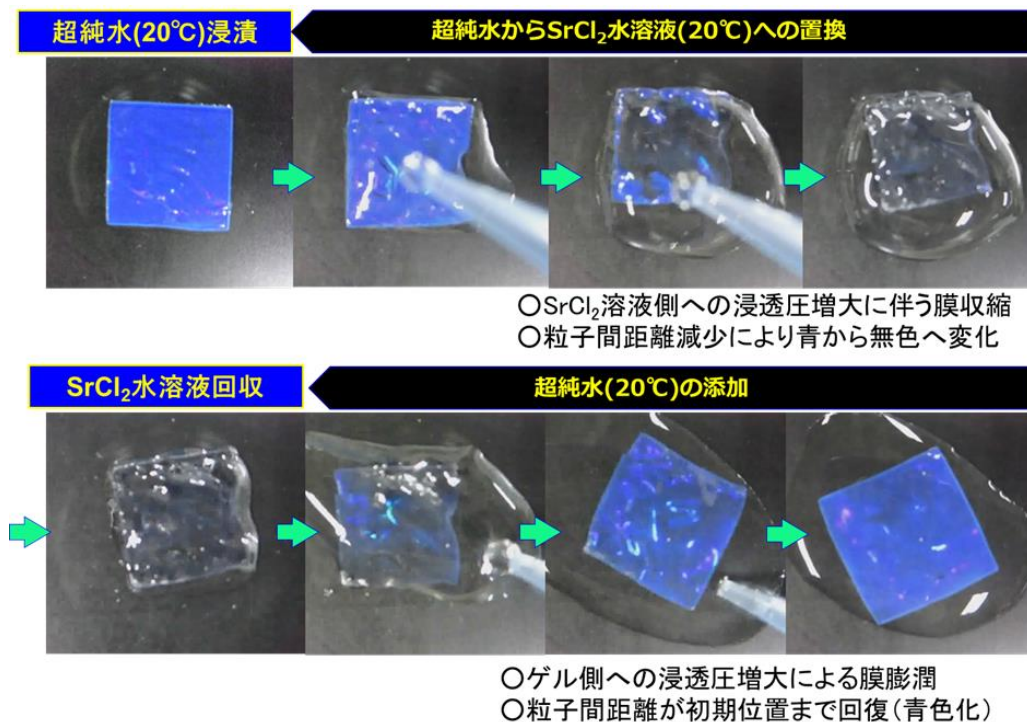


図 3. 1. 31 ポリマーフォトリック結晶膜による Sr イオンセンシング結果

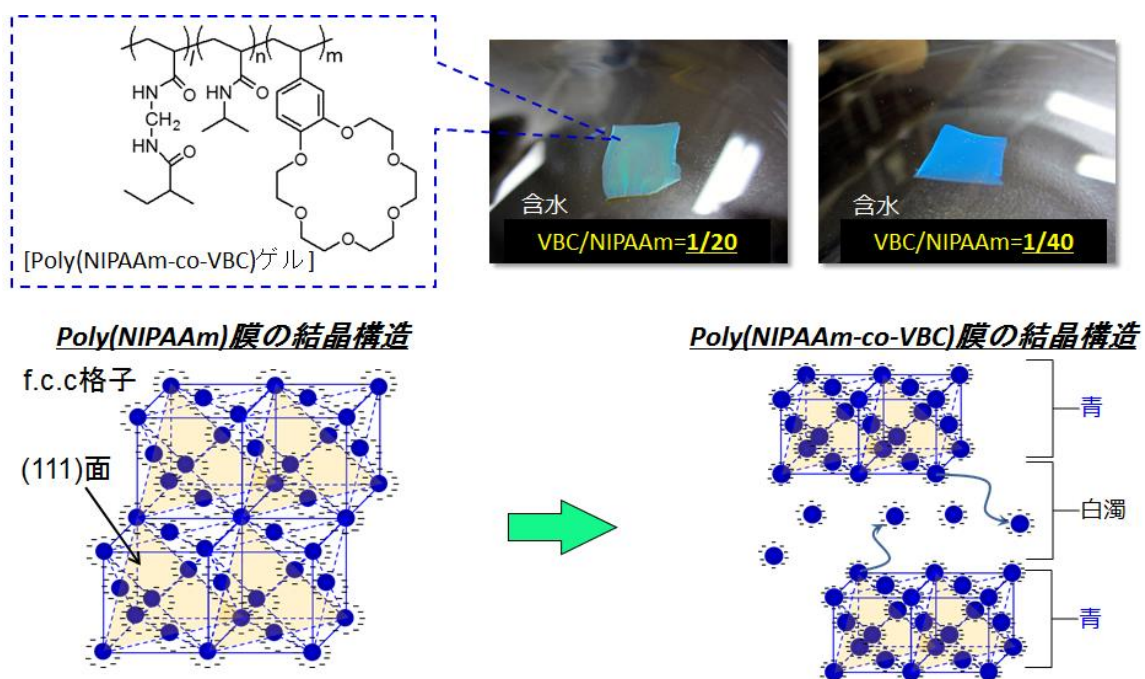


図 3. 1. 32 poly (NIPAAm-co-VB18C6) ポリマーフォトリック結晶膜の低輝度化の考察

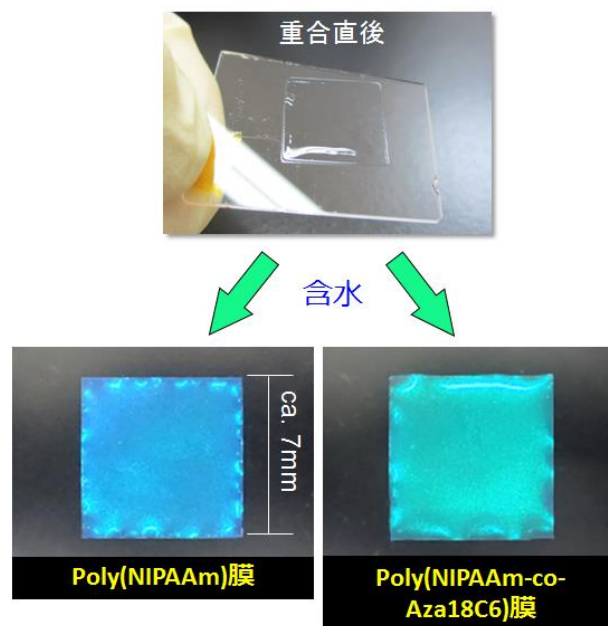


図 3. 1. 33 超純水含浸による poly (NIPAAm) 及び poly (NIPAAm-co-Aza18C6AAm) ポリマーフォトリック結晶膜の色変化

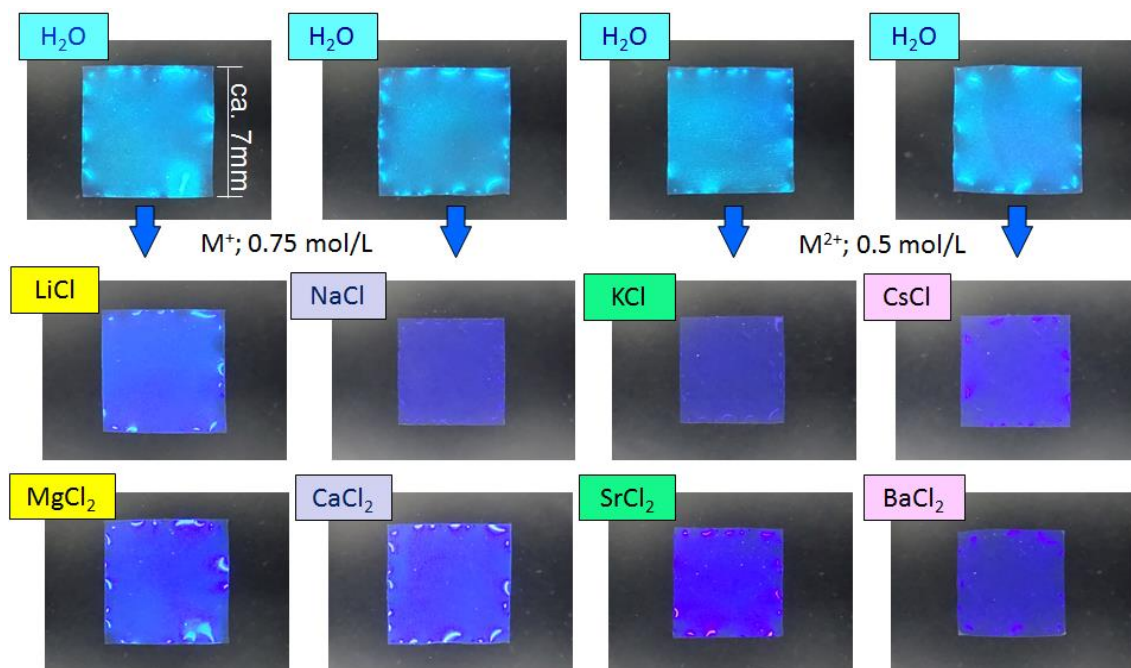


図 3. 1. 34 硝酸塩水溶液滴下による poly (NIPAAm) ポリマーフォトリック結晶膜の色変化

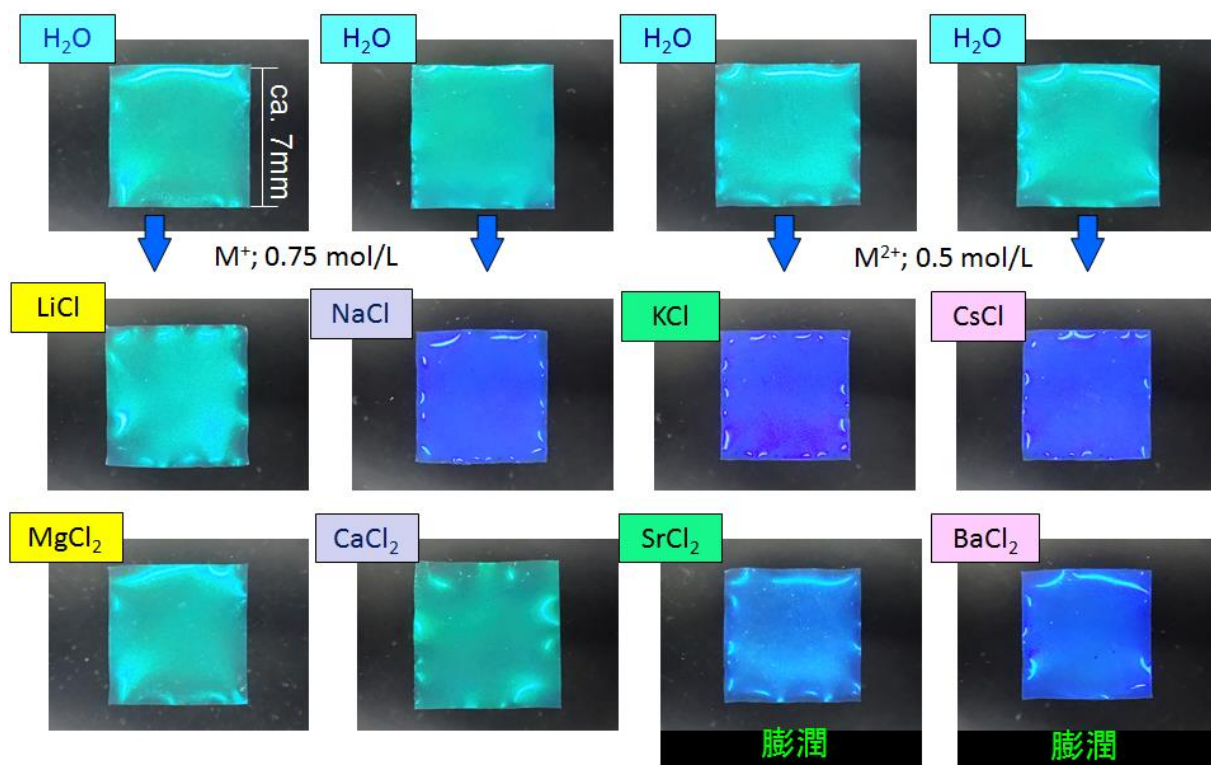


図 3. 1. 35 硝酸塩水溶液滴下による poly (NIPAAm-co-Aza18C6AAm) ポリマー
フォトニック結晶膜の色変化

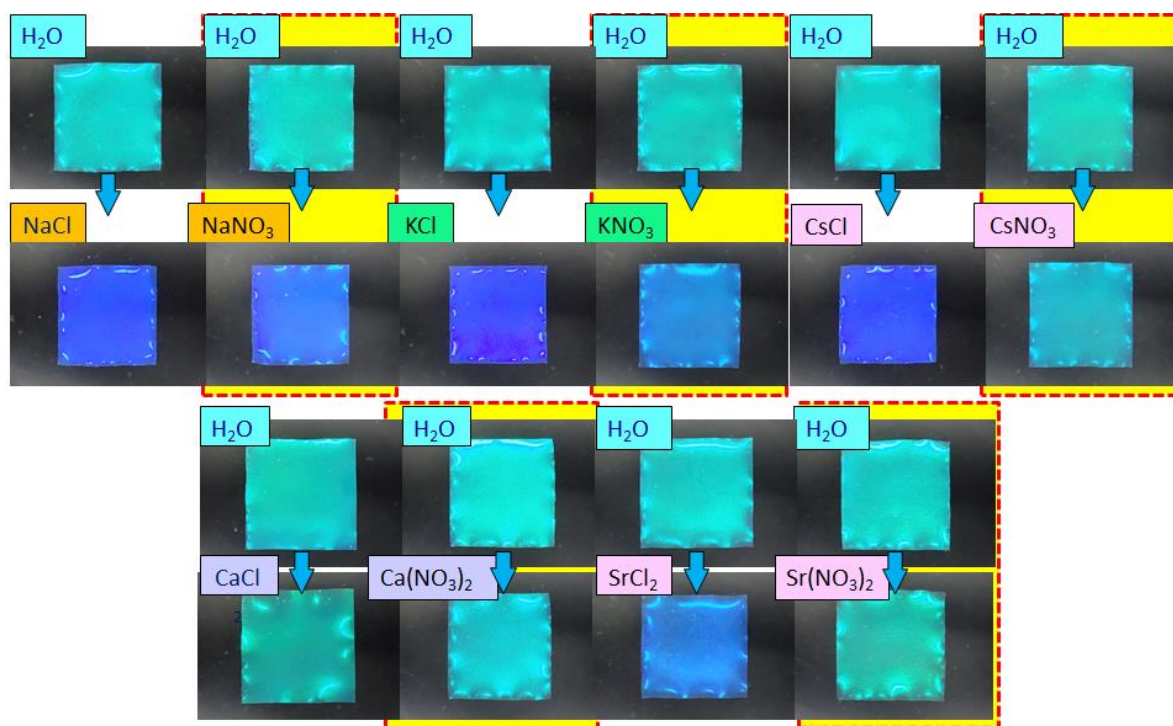


図 3. 1. 36 硝酸塩水溶液滴下による poly (NIPAAm-co-Aza18C6AAm) ポリマー
フォトニック結晶膜の色変化

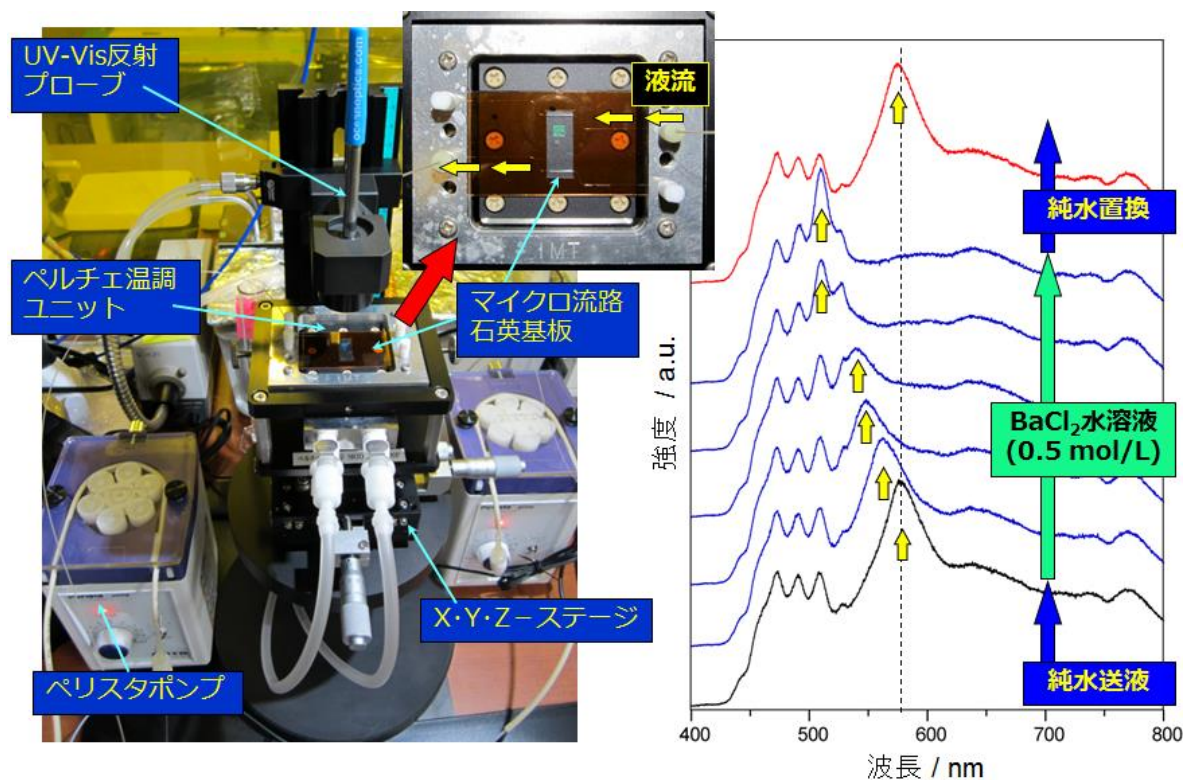


図 3.1.37 ポリマーフォトニック結晶集積型マイクロ化学チップシステムと
反射光スペクトルのリアルタイムモニタリング（温度は18℃）

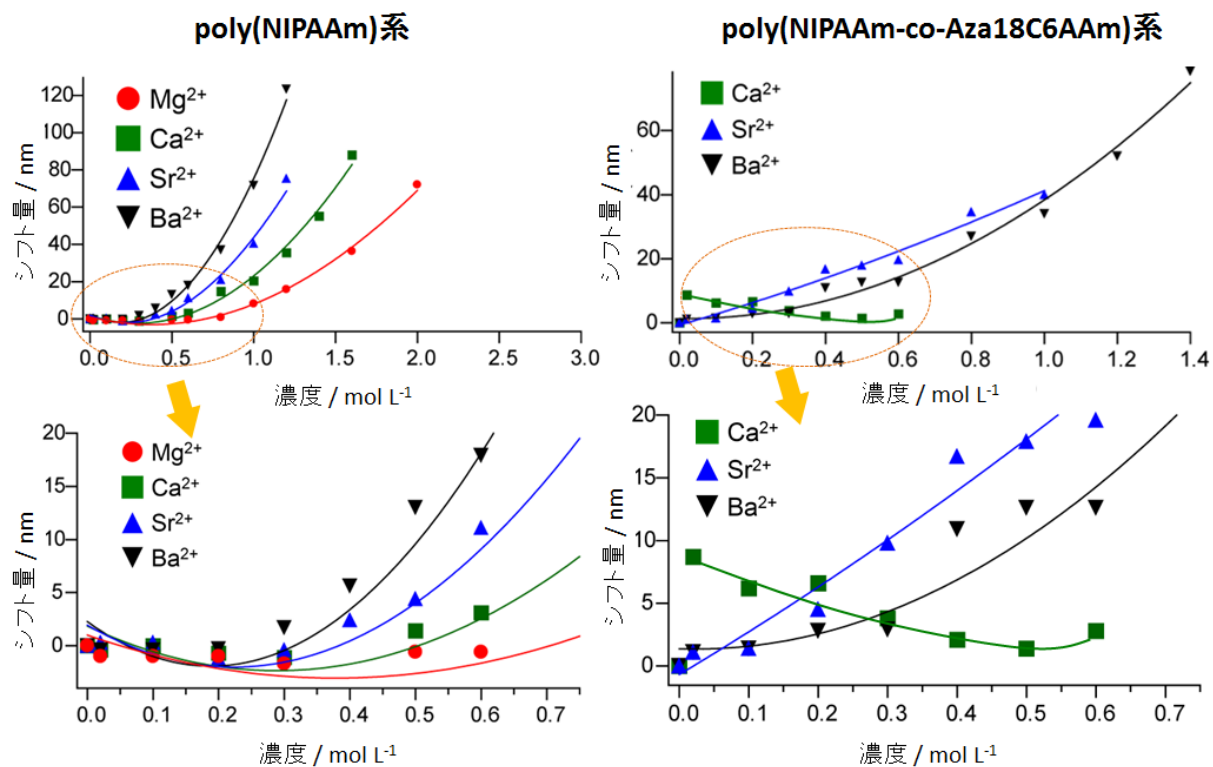


図 3.1.38 ポリマーフォトニック結晶集積型マイクロ化学チップシステムによる
反射光スペクトルの金属イオン濃度依存性（温度は18℃）

3.2 マイクロ液滴制御によるハイブリッド固液抽出

3.2.1 電解価数調整試験 (H. 26~H. 27)

(1) 電極構造及び配置の設計 (H. 26)

電解価数調整においては、溶液と電極との接触効率が重要であるため、電極の集積方法、電極間距離、電極配置及び電極数が重要なポイントとなると考えられる。そこで、これまでの実績を踏まえ、電極との接触効率が高くなるよう、電極部分のマイクロ流路の深さは、他のマイクロ流路の深さよりも低くすること、また、作用極、対極、参照電極を分割して配置できること、という条件を満たす設計を検討した。特に、マイクロ流路及びマイクロ電極の加工時に問題が生じることを想定し、2つのタイプの電極構造・配置を設計した。タイプ1として、通常バルク電解のように、作用極、対極、参照電極といった各電極を1つずつ、流路の任意の位置に配置する構造とした。また、タイプ2として、複数本の作用極及び対極を楕形に配置する構造とした。前者は、マイクロ流路内を流れる流体に影響を与えない構造のため、電解価数調整をしながらの抽出・分離操作に向いており、後者は、電極が密集していることから、電解電流効率が非常に高くなると期待できる。いずれの設計も一長一短であるが、両者を組み合わせ、最適な条件による加工を行う必要があると考えられる。

フォトリソグラフィーを用いて1枚のガラス基板上にマイクロ電極パターンを描画した。この基板上に白金をスパッタした後、現像液に浸漬させフォトレジストを全て除去することで、電極幅 100 μm の白金製マイクロ電極を作製した。別のガラス基板上には、フォトリソグラフィーとウェットエッチングを用いてマイクロ流路を加工した。これら2枚の基板を貼り合わせ、マイクロ流路・電極が集積化されたマイクロ化学チップとして用いた (図 3.2.1)。また、マイクロ流路側の基板として Polydimethylsiloxane(PDMS)を用いることも可能とした。

(2) 金属イオンの価数調整と評価 (H. 27)

Se 等の酸化還元特性を明らかにするため、バルク溶液の電気化学測定を実施した。既知量のセレン酸ナトリウム(Na_2SeO_3)と過塩素酸(HClO_4)を純水中に溶解させ、1.6 M の HClO_4 中に 50 mM の SeO_3^{2-} を含むストック溶液を調整した。この溶液を NaOH 水溶液と混合することで、溶液の pH を 0、6.0、12.2 となるように調整した。溶液中の溶存酸素は N_2 バブリング (10 分以上) で除去した。これら溶液のサイクリックボルタメトリー(CV)測定は、3 電極系 (作用電極: glassy carbon、対極: Pt、参照電極: Ag/AgCl) にて実施した。溶液中での Se(IV)の電解還元は、Se 金属($\text{Se}(0)$)を経由して、 $\text{Se(IV)O}_3^{2-} + 4\text{e}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Se}(0) + 3\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Se}(0) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Se}^{2-}$ (Se(-II))の反応で進行すると考えられる。すなわち、Se(IV)の還元には H^+ が重要な役割を果たす。pH = 0, 6, 12.2 に調整した溶液の CV 測定を実施したところ、予想通り、Se(IV)の電気化学的特性は pH に強く依存することが分かった。pH=6 と 12.2 では電気化学的反応は殆ど起こらないが、pH=0 においてはいくつかの反応が進行した。pH=0 では、-0.6 から -0.8V(vs.Ag/AgCl)付近に2つの還元ピークが観測されているが、pH = 6 及び 12.2 では、掃引回数に関わらず殆ど観測されていない。-0.6 ~ -0.8V のところで掃引を止めると、電極表面に Se(0)と思われる灰色の金属材料が僅かに堆積した。すなわち、この電気化学反応は $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Se}(0) + 3\text{H}_2\text{O}$ であると言える。また、-1.0V でオレン

ジ色の生成物が析出した。 Se^{2-} は無色であることから、 Se(-II) と glassy carbon 電極間の反応が起こり、 CSe_2 が生成したものと考えられる。反応式に基づく、 H_2SeO_3 の Se(IV) を還元するには 4 電子必要であるが、生成した Se(0) から Se(-II) への還元には 2 電子しか消費しない。この化学量論的な相違が 2 つの還元ピーク強度の違いとして現れたものと考えられる。一方、1.0 ~ 1.5 V 付近で二つの酸化ピークを観測した。これらのピークは、 Se(0) と Se(-II) の酸化に帰属できる。しかし、先に述べたように、オレンジの析出物が電極付近に残存するため、掃引の回数を増やすごとに酸化ピークの形状が変化した。 Se の酸化還元を行う場合、電極表面の修飾や研磨等の対策が必要であると言える。

CV 測定の結果に基づき、 Se(IV) の電解価数調整を試みた。 $-0.8\text{V}(\text{Ag}/\text{AgCl})$ で定電位電解を行った。電解により生成する Se^{2-} は無色であるため、反応後の溶液を 2,3-diaminonaphthalene を含む DMF 溶媒で複数回抽出し、その DMF 溶液の UV-Vis スペクトルから電解効率を評価する手法を検討した。初期の Se(IV) 濃度に対する抽出 Se(VI) の差から電解効率を求めたところ、僅か 5 %であった。電極上での析出や不十分な抽出などが原因と考えられる。一方、 U(VI) の電解は効率的に進行することが分かった。水溶液中における $\text{U(VI)}/\text{U(IV)}$ の平衡電位は約 0.5 V(Ag/AgCl)にあるため、還元反応を進行させるには、 -0.05 V よりも低い電位が必要である。ただし、 -0.7 V 付近に $\text{U(IV)}/\text{U(III)}$ の平衡電位が存在することから、本実験では -0.5 V に設定した。0.1 M の $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液に還元保持剤として 0.1 M のヒドラジン硝酸水溶液を添加し、 -0.5 V で定電位電解を行った。溶液は Ar により脱気した。その結果、黄色の溶液が電解に伴って緑色へ変化した。一定時間ごとに反応溶液を採取して UV-Vis スペクトルを測定したところ、427 nm 付近に等吸収点を持ちつつ、400 nm 付近の U(IV) に帰属される吸収ピーク強度が増加した。初期の U(VI) 濃度に対する生成 U(IV) 濃度の比から電解効率を算出したところ 98.6 %であった。

3.2.2 マイクロ液滴による抽出試験 (H. 26~H. 27)

(1) マイクロ流体操作の検討と評価 (H. 26)

ガラス基板上にクロムと金の薄膜を蒸着した後、フォトレジストを塗布した。マスクを介して紫外線(365 nm)を照射した後、現像液に浸漬することで、フォトレジスト上にマイクロパターンを転写した。パターン基板をクロムと金をエッチングする溶液に浸漬させて、ガラス上にマイクロ流路を作製した。この基板をフッ酸に浸漬し、かまぼこ型のマイクロ流路を形成した。基板を洗浄し、上板と熱融着 (550°C) することで、閉鎖系マイクロ流路を作製した。油水セグメント流れを形成させるため、油水が混合する部位に絞り構造を形成し、せん断力で油相を引きちぎる手法を検討した。この手法では、図 3.2.2 に示すように、マイクロ流路の親水表面に水が濡れ、液膜を形成するため、油滴のみを滑らかにせん断できると期待した。まず、絞り構造のある Y 字型マイクロ流路内に、種々の有機溶媒と水相を等流速で送液し、形成するマイクロ液滴を顕微鏡にて観測することで、マイクロ液滴が形成する条件を調べた。

絞り構造のある Y 字型マイクロ流路内に、水溶液（色素を添加）と種々の有機溶媒を等流速で送液し、油水エマルジョンが形成する流速条件を調べた。有機溶媒として、ヘキサン、

トルエン、クロロホルム、塩化ブチル、ジクロロエタン、酢酸ブチル、ジエチルエーテル、ブタノールを用いた。これは、エマルジョン形成にキーとなる油水の界面張力を変化させるためである。各溶媒の界面張力と得られた最大流速の値は表 3.2.1 に示す通りである。この結果から分かるように、界面張力の大きいヘキサン、トルエン、塩化ブチルは速い流速までエマルジョンを形成するが、界面張力の小さいクロロホルムや酢酸ブチルでは殆どエマルジョンを形成しないことが分かった。すなわち、界面張力が大きい溶媒ほど、エマルジョンを安定に形成できる条件であると明らかになった。次に、流速と形成するエマルジョンのサイズとの関係について調べた。油水をそれぞれ 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ の等流速で Y 型マイクロ流路に導入した場合、図 3.2.3 に示すような均一なエマルジョンを形成し、そのサイズは平均 43 μm となることを見出した。さらに、1 $\mu\text{L}/\text{min}$ より速い様々な流速において、形成する油水エマルジョンの様子を観察した。図 3.2.4 から分かるように、油水エマルジョンのサイズは流速に強く依存し、6 $\mu\text{L}/\text{min}$ 程までの低流速では小さなエマルジョン、すなわち微小液滴が形成されるが、6 $\mu\text{L}/\text{min}$ 以上の高流速になると、大きな液滴となることが分かった。その結果、安定で均一な液滴を形成するには、油相が 6 $\mu\text{L}/\text{min}$ 以下の流速であれば、水相は 20 $\mu\text{L}/\text{min}$ まで可能であることが分かった。このように、エマルジョン形成において、油相の流速条件がシビアであるのは、液滴のせん断の仕方が異なることが要因であると考えられる。すなわち、油相が 6 $\mu\text{L}/\text{min}$ 以下の場合、絞り構造部でせん断されるのに対し、速い流速条件では、流速が速すぎるため、絞り部でせん断できず、絞り部の外側でせん断されることが考えられる。その結果、形成される液滴も 6 $\mu\text{L}/\text{min}$ 以上では格段に大きくなったと考えられる。また、流路の一部に絞り構造を作成し、その部位のみ 0.1% のオクタデシルシラン(OTS)によって疎水性に改質すると、エマルジョンは OTS 壁面に付着するため、油滴の合一・成長が起り、プラグ流を形成できることが分かった。従って、流路の任意の位置を親水—疎水パターンニングすることで、容易にエマルジョンからプラグ流へ変換できる手法であると言える。

(2) マイクロ抽出技術の開発と評価 (H. 27)

フォトリソグラフィとウェットエッチングを用いて、一枚の基板上に、絞り構造を有する Y 字型マイクロと 2 段階のかまぼこ型マイクロ流路から構成されるマイクロ化学チップを作製した(図 3.2.5)。2 段階のかまぼこ型マイクロ流路の浅い流路側に、0.1% の OTS を含むトルエン溶液を毛管導入によって導入し、2 時間静置した後、トルエン溶液で洗浄し、180 $^{\circ}\text{C}$ 、2 時間ベイクすることで、浅い流路表面のみを疎水化した(図 3.2.6(a))。この親水-疎水かまぼこ型マイクロ流路の深い親水流路に水溶液が導入されると、図 3.2.6(b) に示すような、親水-疎水流路の界面においてラプラス圧が働く。この圧力はヤング-ラプラスの式で簡易的に表すことができる。この式から分かるように、界面での圧力は、水の接触角、表面張力、浅い流路の深さに依存する。流れによる圧力がラプラス圧よりも低い限り、浅い疎水流路には水相が漏れ出ることは無い。この親水-疎水かまぼこ型マイクロ流路における油水分離について検討した。ヘキサンとチオシアン酸鉄にて着色した水溶液とで形成された油水分離流を、深い親水流路から導入し、油相が親水-疎水界面に接触した時点で、油相のみが浅い疎水流路に抜ける様子を観察した。分離後の水相・油相共に出口側で回収した。油水の流量は 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ から 80 $\mu\text{L}/\text{min}$ まで段階的に増加させて、油相が浅い疎水流

路に抜けない、又は、水相が浅い疎水流路に混入するような限界流量を調べた。その結果、80 $\mu\text{L}/\text{min}$ 未満の流量まで油相のみが疎水流路に抜ける様子が確認でき、油水分離の限界流量は 80 $\mu\text{L}/\text{min}$ であることが明らかとなった。この流量は極めて高速な流れであり、実際の溶媒抽出に必要な流量条件を凌駕している。従って、本手法はマイクロ溶媒抽出を実施するに十分な性能を有していると言える。

0.1 M の Na_2SeO_3 を含む水溶液と 0.1 M の DAN を溶解させた DMF 溶液をそれぞれ水相と油相として用い、Y 字型マイクロ流路内でセグメント流れを形成させて、Se(IV)のマイクロ溶媒抽出試験を行った。Se(IV)は DAN と錯形成して 4,5-benzopiazselenol(BPS)として抽出される (図 3.2.7)。油水の流量は 1.0 ~ 5.0 $\mu\text{L}/\text{min}$ の間で調整し、流量比及び温度は一定とした。合流部から分離部までの油水の接触時間は 3 秒から 30 秒程と見積もることができる。油水を出口側からそれぞれ分離・回収し、水相側の Se 濃度を ICP-MS で、油相側の Se 濃度を UV-Vis スペクトル測定から評価した。その結果、油水接触時間 15 秒程で抽出平衡に達することが分かった。この時の抽出率は約 64 %となった。抽出後の水相の初期濃度からの減少分が、有機相に抽出された量に対応することから、抽出後の有機相の濃度($C_{\text{org}}^{\text{eq}}$)を、水相の初期濃度($C_{\text{aq}}^{\text{in}}$)と抽出後の水相の濃度($C_{\text{aq}}^{\text{eq}}$)との差から求め、Se(IV)の分配比 (D) を下式 (1)に基づき算出した。

$$D = \frac{[C_{\text{org}}^{\text{ex}}]}{[C_{\text{aq}}^{\text{ex}}]} = \frac{[C_{\text{aq}}^{\text{in}}] - [C_{\text{aq}}^{\text{ex}}]}{[C_{\text{aq}}^{\text{ex}}]} \quad (1)$$

その結果、 $D = 2.4$ と見積ることができた。

ウランについても同様のマイクロ抽出試験を行った。0.1M の $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液とリン酸トリブチル(TBP)を含むヘキサン溶液を 2 $\mu\text{L}/\text{min}$ の流量にてそれぞれ導入し、油水セグメント流によって U(VI)の抽出を行った後、出口側で油水を分離・回収し、それぞれの溶液を ICP-MS 及び UV-Vis スペクトル測定を実施した。抽出率を求めたところ 97.6%となった。この時の油水接触時間は 5 秒である。本マイクロ抽出システムであれば、通常数時間かかるバルク溶媒抽出に比べて極めて迅速な抽出が可能であり、かつ、試薬量も極微量化できる。なお、水相の硝酸濃度や有機相中の抽出剤濃度を変化させるか、流速を 5.0 $\mu\text{L}/\text{min}$ 以上に増加させると、安定な油水セグメント流が形成できず、抽出効率 50%以下まで格段に減少することが分かった。

3.2.3 分析操作のシステム化 (H. 28)

マイクロ液滴による抽出とマイクロ電極による電解価数調整を同時に可能とするマイクロ化学チップを作製した。これを用いて、セレン(Se)等の電解価数調整を伴う抽出及び分離回収試験を実施し、抽出から分離回収・計測に至る一連の分析操作をシステム化した。また、液滴サイズ、流速、濃度等と抽出効率との関係性を評価して、最適条件を決定した。

トップダウンとボトムアップ法を組み合わせ、ガラス基板上にマイクロ流路とマイクロ白金電極を加工し、ガラス及びポリジメチルシロキサン(PDMS)の上板と貼り合わせ、電解抽出用マイクロ化学チップを作製した。流路前段に電解価数調整用の作用電極を、流路後段に抽出部を配置した構造である。その流路内に pH 調整したセレン酸ナトリウム(Na_2SeO_4)と 2,3-ジアミノナフタレン(DAN)とを溶解させた水溶液(水相)を導入し、1.0V(Ag/AgCl)付近で Se(VI)から Se(IV)への電解還元を行った後、シクロヘキサン(有機相)との油水セグメント流を形成させて、Se(IV)-DAN 錯体(BPS)のシクロヘキサン側への抽出を試みた。油水セグメント流は出口側で分離回収し、水相及び有機相中の Se 濃度を ICP-MS 及び蛍光分光装置にてそれぞれ計測した。また、電解価数調整無しで、亜セレン酸ナトリウム(Na_2SeO_3)水溶液においても抽出試験を実施した。この時、流路出口付近は、波長 172 nm の真空紫外光(VUV)にて親水-疎水パターンニングを施しており、水相は親水流路に、有機相は疎水流路に濡れて選択的に分離回収できる(図 3.2.8(a))。また、BPS はシクロヘキサン中では蛍光を発するため、抽出に伴う発光強度の変化から、抽出率をリアルタイムで評価することも可能である(図 3.2.8(b))。

10^{-4}M オーダーの Se 濃度に対し DAN 濃度を 1.1, 4.3, 6.4, 10.7 倍になるようそれぞれ調整し、流速は 0.1 ~ 5.0 $\mu\text{L}/\text{min}$ で調整した。液滴サイズは流速に応じて変化した。その結果、Se:DAN 比が 1 : 10.7、流速 0.5 $\mu\text{L}/\text{min}$ の条件で形成したプラグ流の時、ほぼ 100%の抽出率が得られることが分かった(図 3.2.9)。さらに、Se:DAN 比が 1 : 5 の条件にて Se(IV)の抽出を実施し、シクロヘキサン中の BPS の蛍光強度から抽出率を求めたところ 36%となった。この値は、水相の ICP-MS 測定から得られた Se 抽出率 35%と良く一致している。すなわち、抽出後の溶媒を分離回収して ICP-MS 測定を行わずとも、マイクロ流路中の有機相の蛍光強度変化から抽出率をリアルタイムで計測可能であると期待される。

以上のことから、抽出の最適条件を決定すると共に、分析操作のシステム化に成功したと言える。

表 3.2.1 各溶媒の界面張力とエマルジョン形成最大流速との関係

溶媒	界面張力 / N m^{-1}	最大流速 / $\mu\text{L min}^{-1}$
ヘキサン	0.0508	7.1
トルエン	0.0363	3.3
クロロホルム	0.0316	-
塩化ブチル	0.0862	6.1
ジクロロエタン	0.0321	3.5
酢酸ブチル	0.0145	0.3
ジエチルエーテル	0.0107	0.0
ブタノール	0.0018	-

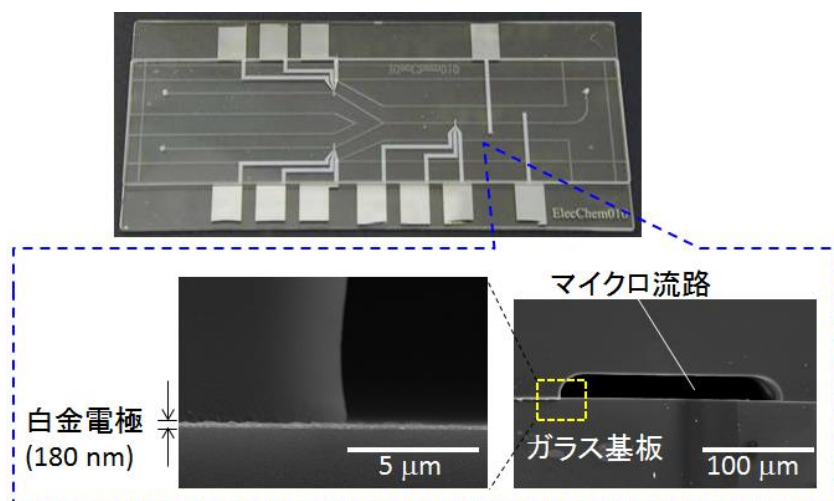


図 3. 2. 1 マイクロ流路・電極集積化マイクロ化学チップ

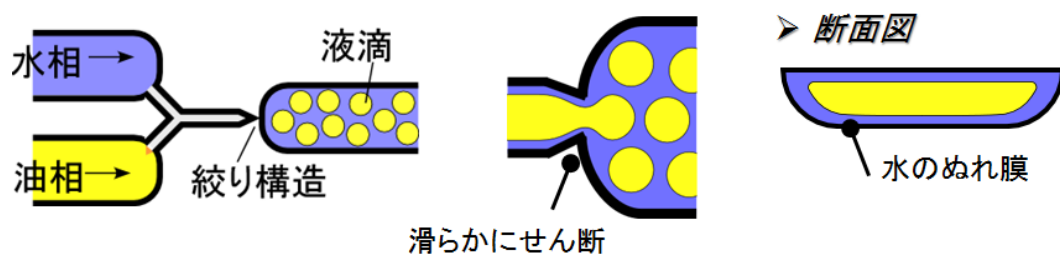


図 3. 2. 2 油水セグメント流形成の概念図

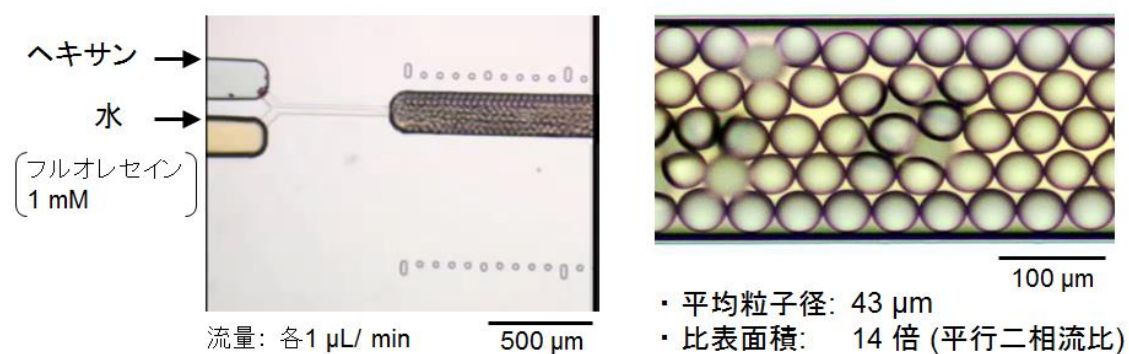


図 3. 2. 3 油水エマルジョン形成の様子

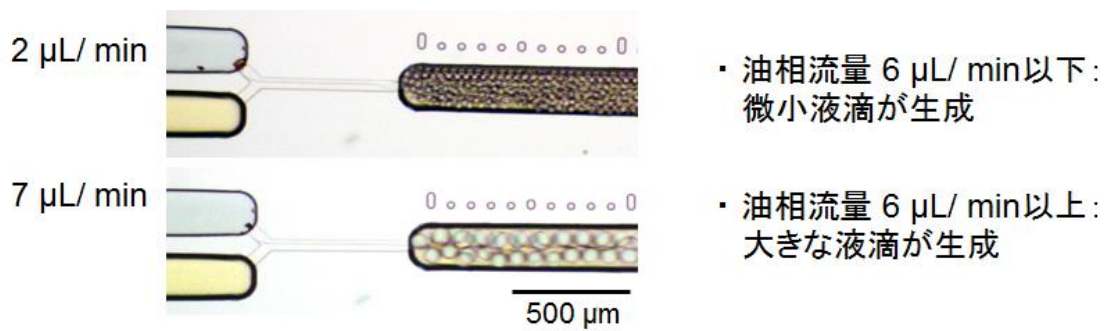


図 3. 2. 4 油水エマルジョンの流速依存性

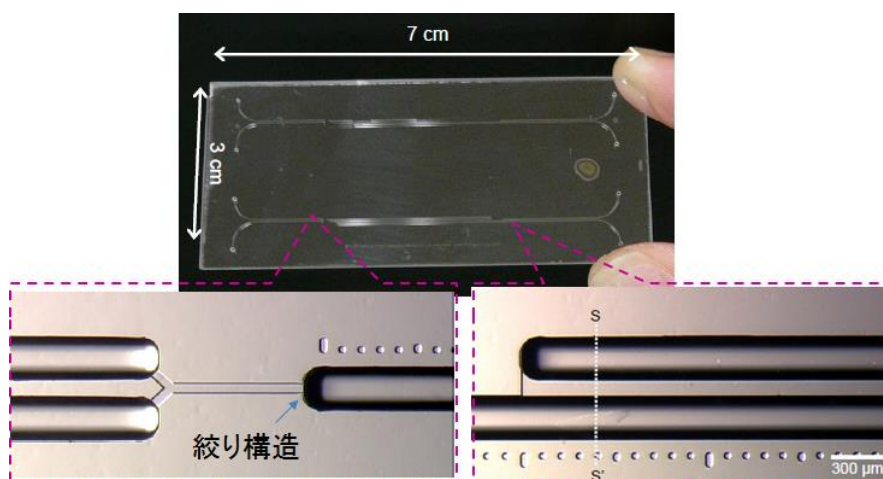


図 3. 2. 5 Y 字型及びかまぼこ型複合マイクロ化学チップの画像

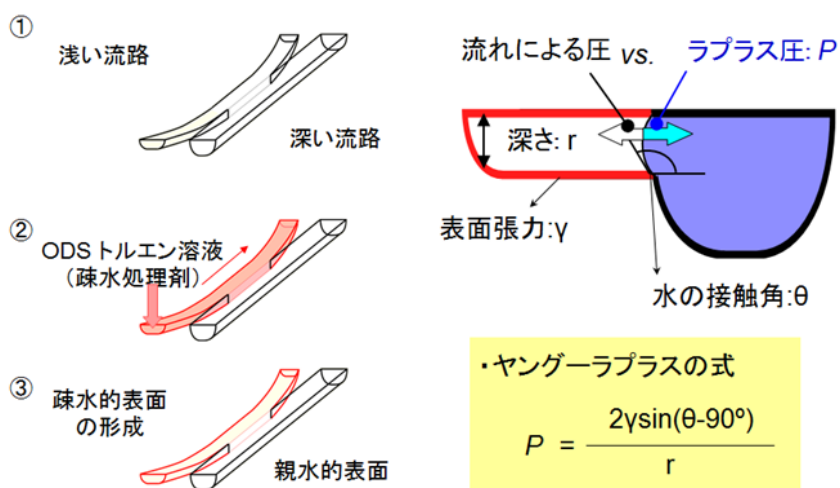


図 3. 2. 6 (a) 親水-疎水マイクロパターン法の概要及び (b) かまぼこ型親水-疎水界面におけるラプラス圧の概念図

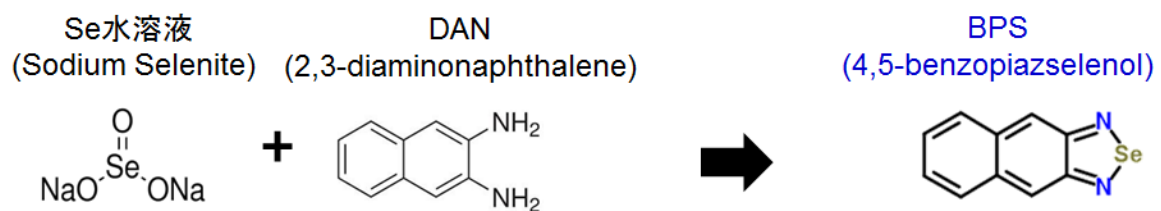


図 3. 2. 7 Se (IV)-DAN 及び BPS の構造図

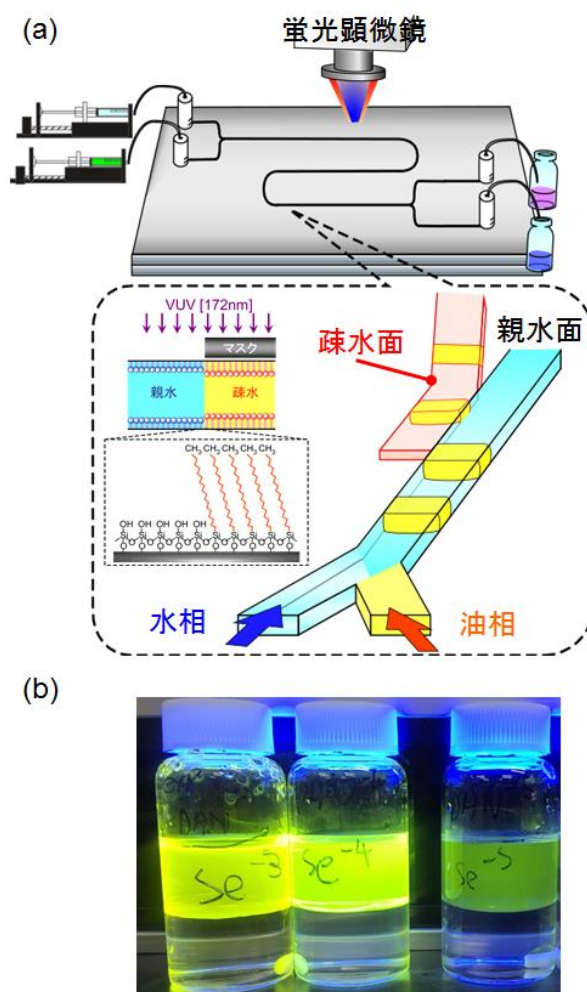


図 3. 2. 8 (a) 親水-疎水パターンニングしたマイクロ流路を利用した溶媒抽出の概要図
(b) シクロヘキサン抽出後の BPS の発光の様子 (波長 365 nm)

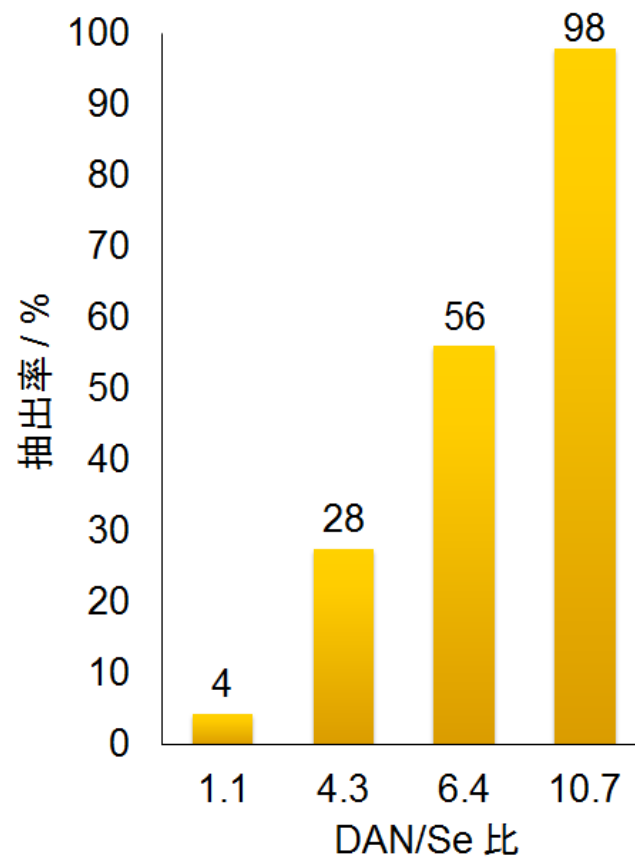


図 3. 2. 9 抽出率の DAN 濃度依存性

3.3 マイクロ分析システムの高度化 (H. 26~H. 28)

3.3.1 放射線影響の検討 (再委託先：原子力機構)

(1) ポリマー耐性の予備検討 (H. 26)

(2) シリカポリマー耐性の検討と評価 (H. 27)

[3M 硝酸溶液でのポリマー及びゲル溶解試験]

これまでの実績より、3M 硝酸溶液においては、常温では PNIPAAm ポリマーは溶液中に溶解しないことが分かっている。そこで、3M 硝酸系では、冷蔵庫(3℃)と冷却循環装置(-5℃)を用いて PNIPAAm ポリマーと Poly(NIPAAm-co-VB18C6)共重合ポリマー及び、これらのハイドロゲルの溶解試験を実施した。なお、用いたポリマー及びゲルの名称は以下の通りである。

- ・ポリマー1：Poly(NIPAAm-co-VB18C6)
- ・ポリマー2：PNIPAAm
- ・ゲル1：PNIPAAm Gel (DMF 系合成)
- ・ゲル2：PNIPAAm Gel (水系合成)
- ・ゲル3：Poly(NIPAAm-co-VB18C6) Gel

ポリマー1 とポリマー2 を分取後、0.0015M の Sr 及び Y 硝酸水溶液(3M)に導入し、冷蔵庫内に保管した。一方、ゲル1、ゲル2、ゲル3は、紙ウェスでゲル表面に付着している水分を取り除いた後、所定量のゲルを分取した。このゲルを試料溶液に浸漬させ、冷蔵庫内に保管した。ポリマー1、2 の入った遠沈管を攪拌しながら溶解状況を確認した(図 3.3.1)。冷蔵庫内 3℃で4日冷却し続けた結果、ポリマー2のみが溶解することが確認された。一方、ポリマー1、ゲル1、ゲル2、ゲル3については室温及び3℃では溶解しないことが確認できた。更に冷蔵庫内にて15日放置したが溶解しなかった。冷蔵庫内で溶解できないため、冷却循環装置を用い、水相内を-5℃にしたところ、ポリマー2と、ゲル3については溶解し、溶液が透明になった。これは、低温ではポリマー及びゲルは親水性を示しているが、室温付近でポリマー鎖が急激に凝縮し、疎水性に変化するためであると考えられる。

[ポリマー及びゲルによる Sr, Y 吸着試験；コールド試験]

東工大にて作製した poly(NIPAAm) 及び poly(NIPAAm-co-VB18C6) の粉末ポリマー、膨潤ゲル、乾燥ゲルを用い、これらポリマーと所定濃度の Sr、Y イオンを含む硝酸水溶液とを遠沈管内で溶解させることで、Sr、Y イオンの吸着試験を行った。遠沈管に粉末ポリマー30 mg と 7.4×10^{-5} M の Sr、Y イオンを含む塩酸水溶液 15 mL を導入した後、この遠沈管をブロッックバスシェーカーにセットし、15℃で4時間の攪拌と40℃で1時間の攪拌を3回繰り返した。昇温時の温度は図 3.3.2 のような温度パターンで制御した。粉末ポリマーは LCST が 32℃付近に存在するため、15℃では水に溶解しているが、40℃では疎水性相互作用に伴うゲル化が進行する。よって、15℃でポリマー上に Sr、Y イオンを吸着させた後、40℃にしてゲル化させることで、容易に固液分離が可能となる。40℃で攪拌後、遠沈管から上澄み液を回収し、ディスマックフィルターとシリンジを用いて加圧ろ過を行って、ろ液を回収

した。検量線内に入るようにろ液を希釈し、ICP 発光分光分析装置により試験前後の Sr、Y 濃度を測定した。測定結果から吸着(Minus %)を以下から算出した。

$$\text{吸着(Minus \%)} = \frac{[\text{Ln}]_{\text{LCST}} - [\text{Ln}]_0}{[\text{Ln}]_0} \times 100$$

$[\text{Ln}]_0$: 初期濃度(M)

$[\text{Ln}]_{\text{LCST}}$: 試験後濃度(M)

膨潤ゲルにおいては、紙ウエスでゲル表面に付着している水分を取り除き、遠沈管にゲルを 30 mg 分取した。乾燥ゲルはニッパーで切断し、遠沈管に 30mg を分取した。これらの遠沈管内にそれぞれ Sr、Y イオンを含む塩酸水溶液 15 mL を加え、ブロックバスシェーカーにセットした後、15℃で4時間攪拌、40℃で1時間攪拌することで Sr、Y 吸着試験を行った。試験後、遠沈管から上澄み液を回収し、ディスマックフィルターとシリンジを用いて加圧ろ過を行い、ろ液を回収した。Sr、Y 濃度は、粉末ポリマーと同様の手法で測定した。

Sr、Y 吸着試験中における poly(NIPAAm) 及び poly(NIPAAm-co-VB18C6)粉末ポリマーの変化の様子を図 3.3.3 に示す。15℃で完全溶解した後、40℃でゲル化に伴う凝集が起きていることが確認できた。試験前後の Sr、Y 濃度を ICP 発光分光分析装置により調べたところ、poly(NIPAAm) 及び poly(NIPAAm-co-VB18C6)のいずれにおいても数%から最大 9%の Sr、Y しか吸着していないことが分かった。膨潤ゲル及び乾燥ゲルに対する同様の測定を行ったが、いずれにおいても明確な Sr、Y の吸着は観測されなかった。この要因として、LCST をまたぐ温度変化が挙げられる。たとえ 15℃で Sr、Y が吸着したとしても、40℃への昇温に伴うポリマー及びポリマーゲルの収縮によって、一度吸着した Sr、Y が脱離してしまう可能性がある。そこで、膨潤ゲル及び乾燥ゲルのみを用いて、15℃での Sr、Y 吸着量確認試験を実施した。この試験においては、Sr、Y を含む塩酸水溶液内に膨潤ゲル及び乾燥ゲルを導入したまま約 15℃で6日間保存した溶液を回収し、この溶液中の Sr、Y 濃度を測定することで、吸着量を評価したものである。その結果、poly(NIPAAm) 及び poly(NIPAAm-co-VB18C6)のいずれのゲルにおいても、Sr、Y の吸着率は粉末ポリマーと同程度であることが明らかとなった。この要因としては、VB18C6 のベンゼン環がポリマー主鎖に隣接するため、立体障害等の問題が生じていること、また、ベンゼン環そのものの疎水性が水和イオンの吸着を阻害していることが考えられる。そこで、ベンゼン環が無くアクリルアミド化されている poly(NIPAAm-co-Aza18C6AAm)を用い、手順を変えて Sr,Y の吸着試験を行った。

[poly(NIPAAm-co-Aza18C6AAm)ポリマー及びゲルによる Sr, Y 吸着試験]

poly(NIPAAm)及び poly(NIPAAm-co-Aza18C6AAm)ゲルは、容器より取出し紙ウエスでゲル表面に付着している水分を取り除き、重量を測定した。ゲルをカッターの刃で約 2.5g なるように切断後、細かく切断し 2.5g を遠沈管に入れた。試験溶液は試薬を超純水で溶解し定容した後、18℃にコントロールされた恒温槽内で液温が 18℃になるように一昼夜以上放

置した。Sr 吸着試験は以下の条件で行った。

Sr 濃度 : 2mM、40mM、500mM
Sr 試薬 : 硝酸ストロンチウム($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)
塩化ストロンチウム 6 水和物($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
固液比 : ゲル(Aza18C6AAm-NIPAAm) 2.5g : 水相 11.8ml
ゲル(NIPAAm) 2.0g : 水相 10.0ml
攪拌条件 : 恒温槽で 18℃に保温した試験溶液をゲルに加え 18℃で緩やかな攪拌をしながら 3 日間浸漬を行った。
攪拌回転数 : 200rpm

恒温槽内の試験溶液をゲル 2.5g が入った遠沈管に加えブロックバスシェーカーにセットし 18℃で 3 日間緩やかに攪拌した。試験後、上澄み液を回収しディスミックフィルターとシリンジを用いて加圧ろ過を行いろ液を回収した。ろ液を検量線内に入るように希釈し、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置により試験前後の Sr 濃度を測定した。測定結果から吸着(Minus %)を以下の式から算出した。

$$\text{吸着(Minus \%)} = \frac{[\text{Ln}]_{<\text{LCST}} - [\text{Ln}]_0}{[\text{Ln}]_0} \times 100$$

$[\text{Ln}]_0$: 初期濃度(M)

$[\text{Ln}]_{<\text{LCST}}$: 試験後濃度(M)

一方、poly(NIPAAm)及び poly(NIPAAm-co-Aza18C6AAm)の粉末ポリマーは、静電気除去装置を用いてポリマー、遠沈管、葉さじの静電気を除去し、遠沈管にポリマーを 0.1g 分取した。この遠沈管に予め恒温槽で 18℃に保持した試験溶液 15ml を加え 18℃雰囲気で攪拌してポリマーを溶解した。ポリマー粉末(NIPAAm)は 18℃雰囲気では溶解できないため、5℃雰囲気では溶解した。粉末ポリマーを用いた Sr 吸着試験は以下の条件で行った。

Sr 濃度 : 56.6mM
Sr 試薬 : 硝酸ストロンチウム($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)
塩化ストロンチウム 6 水和物($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
固液比 : ポリマー粉末(Aza18C6AAm-NIPAAm) 0.1g : 水相 10ml
ポリマー粉末(NIPAAm) 0.1g : 水相 15ml
攪拌条件 : 18℃で 1 時間攪拌した後 60℃で 2 時間攪拌した。
攪拌回転数 : 18℃で 800rpm、60℃で 1000rpm

試験溶液に溶解されたポリマーの入った遠沈管をブロックバスシェーカーにセットし 18℃で 1 時間攪拌した後 60℃で 2 時間攪拌し吸着試験を行った。試験後、遠沈管から上澄み液を回収し、ディスミックフィルターとシリンジを用いて加圧ろ過を行いろ液を回収した。

ろ液を検量線内に入るように希釈し、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置により試験前後の Sr 濃度を測定した。測定結果から吸着(Minus %)を以下の式から算出した。

$$\text{吸着(Minus \%)} = \frac{[\text{Ln}]_{<\text{LCST}} - [\text{Ln}]_0}{[\text{Ln}]_0} \times 100$$

[Ln]₀ : 初期濃度(M)
[Ln]_{<LCST} : 試験後濃度(M)

18℃で 3 日間吸着試験を行った結果、表 3.3.1 に見られるように、poly(NIPAAm)ゲルでは 10%程度、poly(NIPAAm-co-Aza18C6AAm)ゲルでは最大 20%程度の Sr 吸着率が得られた。また、いずれの反応条件においても、Sr 硝酸塩の方が Sr 塩化物よりも高い Sr 吸着率を示すことが分かった。当該ポリマーを利用した Sr イオンにおいては、アニオン (NO₃⁻, Cl⁻) の種類や濃度も考慮する必要があると言える。

3.3.2 実証実験（再委託先：原子力機構）（H.28）

[ポリマー及びゲルによる Sr-90, Y-90 吸着試験；ホット試験]

放射線影響を確認するため、これら粉末ポリマー及びポリマーゲルを、Sr-90 及び Y-90 を含む溶液に浸漬させた。この試験では、浸漬させたまま 15℃で 6 日間保存した。その後、ポリマー及びゲルを回収し、その形状及び温度応答性を確認したところ、いずれの性質にも変化は見られなかった。

Sr-90 標準溶液(放射能濃度：59.85Bq/g)は塩酸系溶液であるため、ビーカーに 2 ml 分取し、ホットプレートを用いて硝酸溶液に置換した。硝酸溶液に置換した Sr-90 標準溶液に、5 M 硝酸溶液から 0.1 M、0.5 M、1 M、3 M となるように分取し、試験溶液とした。コールド試験と同様の条件にて吸着試験を行った。本試験においては、Poly(NIPAAm-co-VB18C6)共重合ポリマーをポリマー1、PNIPAAm ポリマーをポリマー2 と表記する。試験後、遠沈管から上澄み液を回収し、ディスクフィルターとシリンジを用いて加圧ろ過を行いろ液を回収した。ステンレス製試料皿(φ25 mm)に試験溶液とろ液から 1 ml 分取しホットプレート上で加熱乾固し、上部をマイラー膜で覆い測定器等を汚染しないように養生した。この計測試料を低バック β 線測定装置により、試験前後の Sr-90 と Y-90 を計測時間 3600 sec で計測し、1 から 230 チャンネルの total-Count から計数率(cpm)を求めた。計数率(cpm)から吸着(Minus %)を以下の式から算出した。

$$\text{吸着(Minus \%)} = \frac{[\text{Ln}]_{<\text{LCST}} - [\text{Ln}]_0}{[\text{Ln}]_0} \times 100$$

[Ln]₀ : 初期計数率(cpm)
[Ln]_{<LCST} : 試験後計数率(cpm)

硝酸溶液中のポリマーの状態変化を図 3.3.4 に示す。ポリマーを溶解した 0.1M、0.5M、1M の硝酸溶液について β 線スペクトル計測（図 3.3.5）を行い、そのカウント数からポリ

マーの Sr-90 及び Y-90 吸着率を測定した。図 3.3.6 に β 線スペクトル計測結果を示す。得られたスペクトルから吸着率を算出したところ、Sr-90 は硝酸濃度の増加に伴って、吸着率が 4.2%、6.8%、7.2%と増加する傾向を示した。一方、Y-90 の吸着率は最大でも 5.1%であることに加え、明確な酸濃度依存性は観測されなかった。

以上より、粉末ポリマー及びポリマーゲル自体には耐放射線性（ β 線耐性）はあり、Sr-90 の吸着に適用可能であることを実証できた。今後、クラウンエーテル環の共重合比の増加や、Aza18C6AAm のようなアクリルアミド化したクラウン環を利用することで、Sr-90 吸着率を向上させることができると期待できる。また、フォトニック結晶を poly(NIPAAm-co-Aza18C6AAm)ゲルで包接したフォトニック結晶ポリマーは、Sr イオンセンシングに有用であると言える。

表 3.3.1 poly (NIPAAm) 及び poly (NIPAAm-co-Aza18C6AAm) ゲルによる Sr 吸着試験結果

試料 No	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6
クラウンの有無	有	無	有	無	有	無
試験溶液	Sr(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂
Sr 濃度(mM)	2	2	40	40	500	500
試験温度条件	18℃--3日間 200rpm	18℃--3日間 200rpm	18℃--3日間 200rpm	18℃--3日間 200rpm	18℃--3日間 200rpm	18℃--3日間 200rpm
初期状態	透明	透明	透明	透明	透明	透明
3 日間後状態	透明	透明	透明	透明	透明	透明
Sr 吸着量 (minus(%))	-17.6	-14.1	-19.6	-14.1	-17.3	-14.3

試料 No	H-7	H-8	H-9	H-10	H-11	H-12
クラウンの有無	有	無	有	無	有	無
試験溶液	SrCl ₂	SrCl ₂	SrCl ₂	SrCl ₂	SrCl ₂	SrCl ₂
Sr 濃度(mM)	2	2	40	40	500	500
試験温度条件	18℃--3日間 200rpm	18℃--3日間 200rpm	18℃--3日間 200rpm	18℃--3日間 200rpm	18℃--3日間 200rpm	18℃--3日間 200rpm
初期状態	透明	透明	透明	透明	透明	透明
3 日間後状態	透明	透明	透明	透明	透明	透明
Sr 吸着量 (minus(%))	-13.6	-12.5	-13.9	-11.1	-13.2	-12.5

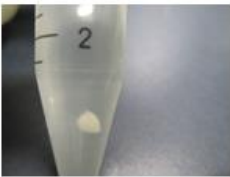
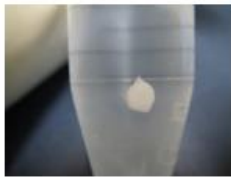
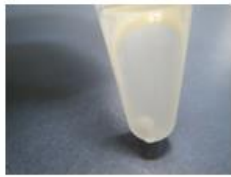
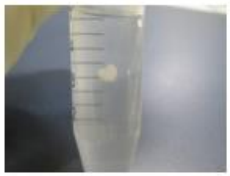
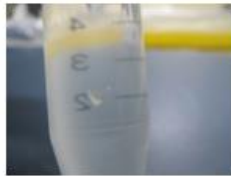
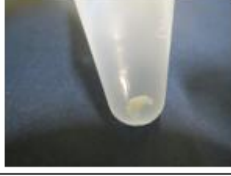
	溶液添加直後	冷蔵庫内で保管	-5℃で溶解	室温で攪拌後
ゲル 1 (ク ラウン無)				
ゲル 2 (ク ラウン無)				
ゲル 3 (ク ラウン有)				

図 3. 3. 1 3M 硝酸溶液によるゲル溶解試験

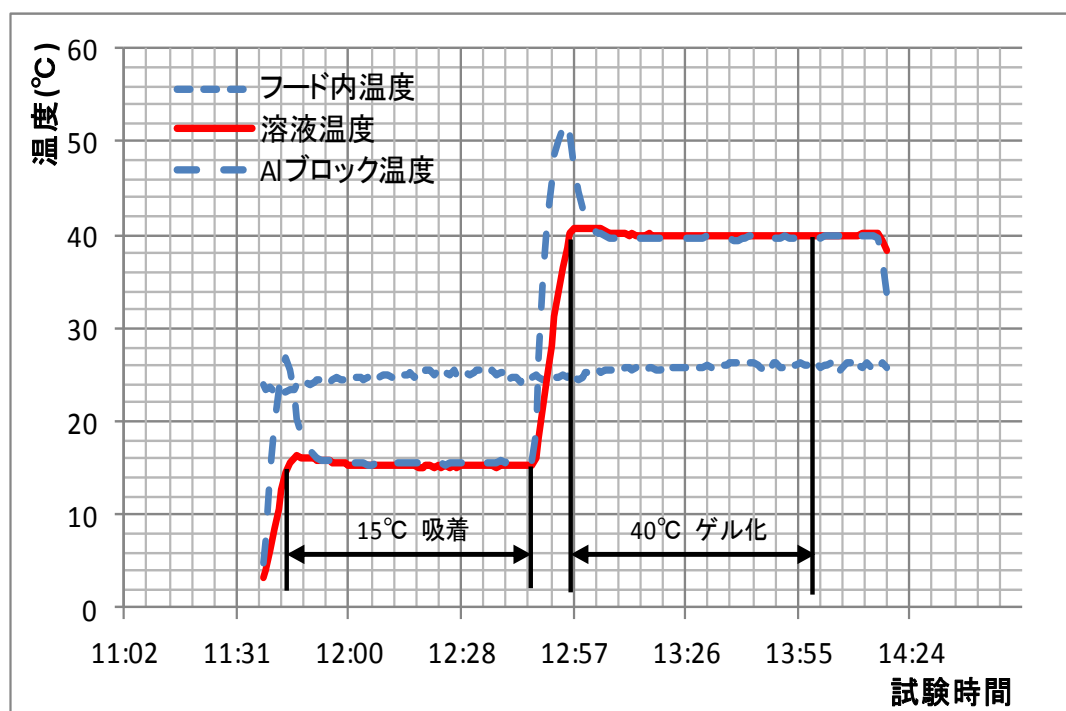


図 3. 3. 2 吸着試験における昇温パターン

	分散状態	試薬溶液添加	撹拌	溶解後	吸着試験(15℃)	吸着試験(40℃)
Sample-3 PNIPAAm co VB18C6						
Sample-4 PNIPAAm						

図 3.3.3 Sr、Y 吸着試験（コールド試験）中における poly(NIPAAm) 及び poly(NIPAAm-co-VB18C6) 粉末ポリマーの状態変化

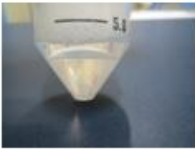
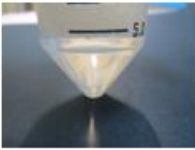
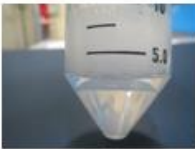
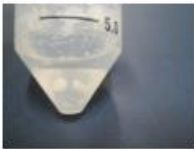
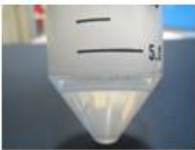
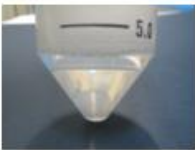
	ポリマー溶解時	15℃の状態確認	40℃昇温直後	40℃の状態確認	ろ過状況
0.1M 硝酸溶液					
0.5M 硝酸溶液					
1M 硝酸溶液					

図 3.3.4 Sr-90 吸着試験（ホット試験）時の poly(NIPAAm-co-VB18C6) ポリマーの状態変化



図 3.3.5 低バックβ線測定装置

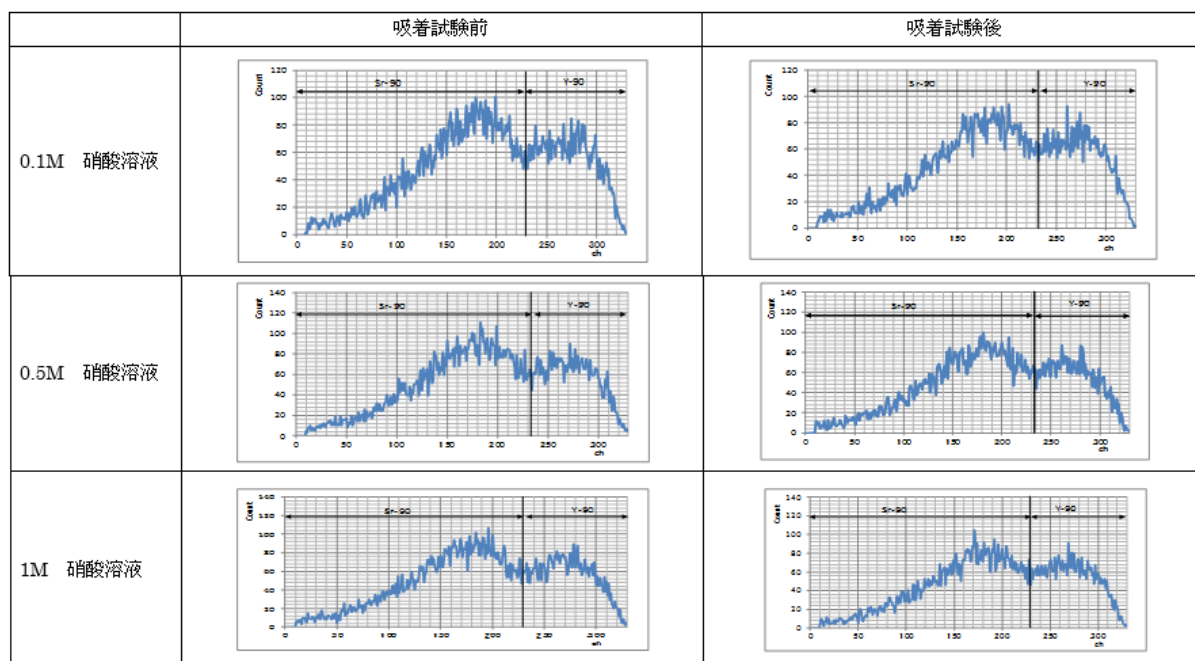


図 3.3.6 硝酸溶液中のポリマーの β 線スペクトル計測結果

3.4 研究推進 (H. 26～H. 28)

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めるとともに、研究実施計画等を協議するため委員会を開催した。委員会では詳細な実験計画及び課題解決の方策について確認し、業務参加者全体で情報を共有した。また、メールや電話等で頻繁に連絡を取り合うことで、研究進捗状況の確認及び課題を業務参加者全体で共有しながら研究を推進した。

合成したポリマー試料は、適宜郵送によって原子力機構へ搬入することで、スムーズな試験を実施した。これにより、研究の進捗や課題を業務参加者全体で共有することができた。

3.5 総合評価 (H. 28)

3.1 から 3.3 の成果より、1 滴程度の試料量で、数分で金属イオンのセンシングが可能であり、簡便で高効率な難分析核種用マイクロスクリーニング分析システムの技術と方法論を構築することに成功したと言える。また、放射線耐性も有することを確認できた。ただし現状では、混合系及び希薄濃度の試料に対する定量性が悪いという課題がある。実用化へ向けては、試料の前処理等の化学プロセス全体を考慮する必要がある。

4. 結言

この研究では、マイクロ化学チップ上にフォトニック結晶と感応性高分子から成る金属イオンセンシング機能を組み込む技術確立し、難分析核種を迅速・簡便に分析できるマイクロ核種スクリーニング分析システムを開発することを目的とし、「金属イオンセンシングマイクロ流路の構築」「マイクロ液滴制御によるハイブリッド固液抽出」「マイクロ分析システムの高度化」「研究推進」の4項目を推し進めた。その結果、一枚のガラス基板上に、マイクロ溶媒抽出、マイクロ電極による電解価数調整、フォトニック結晶ポリマーによる比色分析の機能を集積化したデバイスを作製することに成功した。これを用い、標的の金属イオンを数秒で分離すると共に、1滴程度の試料で、金属イオンのセンシングを実現した。放射線耐性も有することを確認でき、簡便で高効率な新しい核種分析の技術と方法論を構築したと言える。

しかし現状では、自己組織化させたシリカナノ粒子全体をポリマーゲルで包接する構造を採用しているため、希薄濃度の試料に対する分析感度が悪いという課題がある。また、実用化へ向けでは、多核種分析への適用や試料の前処理等の化学プロセス全体を検討する必要がある。そこでこれら課題を解決するため、今後は、1つ1つのナノ粒子を、poly(NIPAAm)と各種金属イオンの配位サイトに成り得る官能基との共重合ポリマーゲルで被覆した Core-shell 型高分子フォトニック結晶の作製を検討する。官能基には、Cs/Sr 用のクラウンエーテル系配位子、白金族(PGM)用のチオ尿素系配位子、ランタノイド(Ln)用のリン酸系配位子、アクチノイド(Ac)用のジアミド系及びグリコールアミド系配位子をアクリルアミド化した化合物を適用する。ナノ粒子1つ1つに共重合ポリマーを被覆するため耐久性が高く、ポリマーの僅かな変化に対しても粒子間距離が敏感に応答するので、明確な色変化が生じ、高感度かつ高選択的な分析が可能となると期待できる。