

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

(受託者) 国立大学法人東京工業大学

(研究代表者) 塚原剛彦 大学院工学研究科

(再委託先) 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

(研究期間) 平成 26 年度～28 年度

1. 研究の背景とねらい

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^[1]。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^[2,3]。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 (図 1)。

具体的には、コロイダルシリカ粒子の光学特性 (発色変化) と感応性ポリマーの機能性 (イオン選択性) 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」の 3 項目を推し進める。

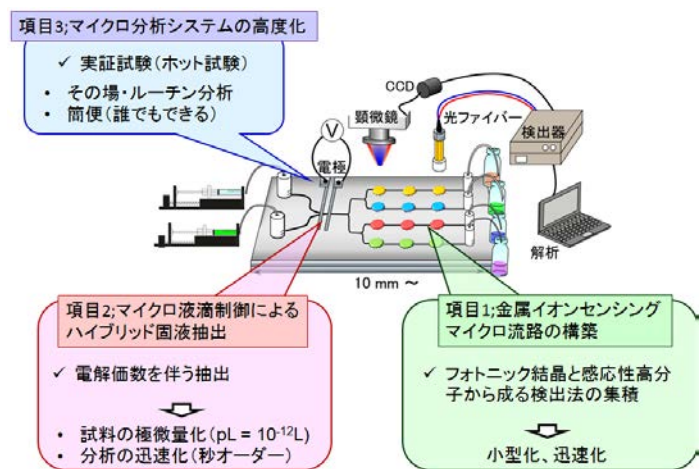


図 1 マイクロ核種スクリーニング分析システムの概念図

2. これまでの研究成果

1. 金属イオンセンシングマイクロ流路の構築

Sr イオンに選択性のある機能性ポリマーの創製を目指し、ポリ-N-イソプロピルアクリルアミド (Poly-N-isopropylacrylamide (PIPAAm)) を骨格とした、クラウンエーテル化合物 4-Vinyl benzo-18-crown-6 (VB18C6) との共重合ポリマー (poly(NIPAAm-co-VB18C6)) 及びこのポリマーゲルの合成について検討した。一例として、開始剤に Azobisisobutyronitrile (AIBN) を用いたラジカル重合法について述べる。所定の濃度比に調整した N-isopropylacrylamide (NIPAA) モノマー、VB18C6

モノマー、AIBN をそれぞれフ
アルコンチューブ内に加えた後、
DMF 溶液と混合した。この
DMF 溶液を Ar 置換したグロー
ブボックス内に導入し、51℃、
12 時間反応させた。反応後の溶
液を、ポリマー貧溶媒であるジ

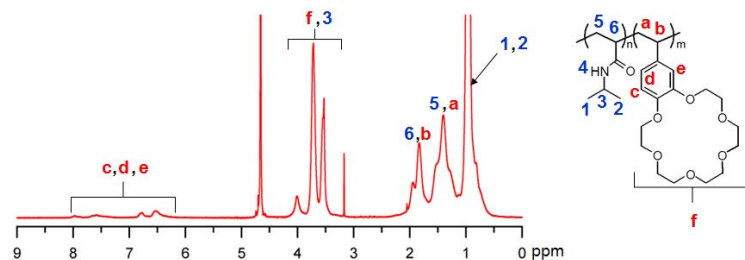


図 2 poly(NIPAAm-co-VB18C6)の¹H-NMR スペクトル

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 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った。また、架橋剤として N,N'-Methylenebisacrylamide(MBAA)を添加し、同様の反応条件で重合反応を進行させることで、Poly(NIPAAm-co-VB18C6)ゲルも得ることができた。

合成した poly(NIPAAm-co-VB18C6)の温度応答性を調べるため、poly(NIPAAm-co-VB18C6)を溶解させた水溶液及び酸性溶液（硝酸、塩酸）の下限臨界温度(lower critical solution temperature; LCST) を、紫外可視分光装置を用いた透過光量計測により調べた。その結果、水中における PNIPAAm そのもの LCST は 32℃であるのに対し、poly(NIPAAm-co-VB18C6)は 36℃程であり、親水性が増していることが分かった。また、これらポリマーの LCST は、酸濃度の増加に伴って、低温側へシフトし、3M の HNO₃ では-7℃まで変化した。溶液の酸性化によって、PNIPAAm 骨格のアミド基が影響を受け、急激に疎水化が進行したことが原因と考えられる。さらに、これら LCST に対する Sr²⁺の添加効果を調べたところ、PNIPAAm そのものの LCST は Sr²⁺濃度に殆ど依存しないにも関わらず、poly(NIPAAm-co-VB18C6)では、Sr²⁺濃度の増加に伴って、LCST が低温側へより一層シフトすることを見出した。VB18C6 のキャビティ内に Sr²⁺が配位した Host-guest 錯体を形成したためと考えられる。すなわち、合成した poly(NIPAAm-co-VB18C6)は Sr²⁺の吸着能を有していると言える。実際に吸着試験を行って、濃度変化を ICP-MS により分析したところ、現状の poly(NIPAAm-co-VB18C6) [NIPAAm:VB18C6 比が 20:1] で、最大 20%程の吸着量があることを確認した。

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ため、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 にフォトニック結晶と PNIPAAm ポリマーゲル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-co-VB18C6)ゲルで固定化すれば、poly(NIPAAm-co-VB18C6)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集が起こるので、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。

NIPAAm モノマー、架橋剤 MBAA、光重合開始剤 2-Hydroxy-2-methylpropiophenone と、混床イオン交換樹脂で処理したシリカコロイド懸濁液（粒径 200 nm）とを混合・振とうすることで、反応溶液を調整した。この溶液を、SU-8 レジストを用いたフォトリソグラフィにより作製した矩形型マイクロパターン上に滴下した後、UV 照射（365 nm, ~10 分）を行った。洗浄後、上板と貼り合わせ、オンチップ化した（図 4）。作製したオンチップコロイダルシリカ結晶ゲルを含水させた後、温調ヒーターに置き、上部より UV-Vis 反射光プローブを用いて反射光測定を行った。反射光測定は、波長 200 ~ 850nm の領域で、視斜角 45°及び 90°で行った。温度は 25 ~ 42°C の間で調整した。その結果、PNIPAAm の LCST である 32°C を超えると、波長 λ が 805 nm から急激にブルーシフトし、42°C では 602 nm までシフトした。一方、42°C から冷却すると連続的にレッドシフトしたことから、PNIPAAm 鎖の伸長・凝集に伴うヒステリシスが反射光の変化に反映されていることが分かった。また、式(1)に基づき、近接粒子間距離を求めたところ 368 nm であった。すなわち、200 nm 粒子が静電反発により ≥ 168 nm の間隙で充填・配列していることを見出した。ここで、格子面は f.c.c.(111) であり、シリカ粒子の体積分率は 8% である。作製したコロイダルシリカ結晶ゲルは計測に足る十分な性能を有しているものと言える。

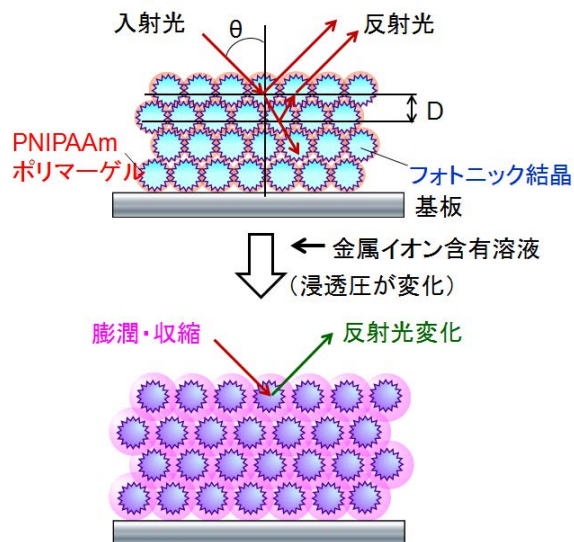


図 3 コロイダルシリカポリマー粒子による金属イオンセンシングの原理

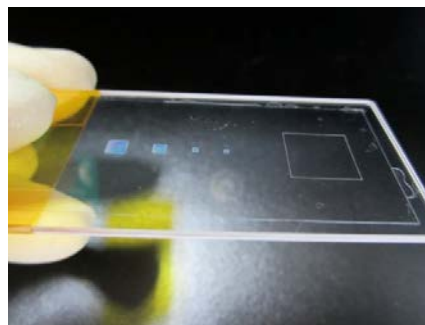


図 4 作製したフォトニック結晶マイクロチップ

2 マイクロ液滴制御によるハイブリッド固液抽出

リソグラフィやエッチング等の半導体加工技術を用いて、ガラス基板上に絞り構造のある Y 字型マイクロ流路を作製した。このマイクロ流路では、水相は壁面に濡れ液膜を形成するため、油相のみがせん断され、容易に油水セグメント流れを形成すると期待できる（図 5）。そこで、このマイクロ流路内に、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。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と言える。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。図 5 に示すように、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、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 μL/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。その結果、油水エマルジョンのサイズは流速に強く依存し、6 μL/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 μL/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。すなわち、安定で均一な液滴を形成するには、油相が 6 μL/min 以下の流速であれば、水相は 20 μL/min まで可能であると言える。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 μL/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 μL/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・成長が起こり、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。

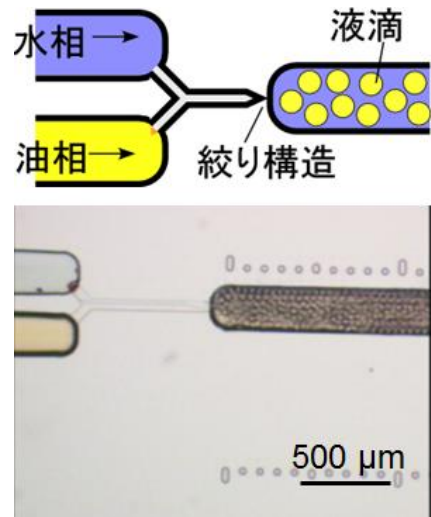


図5 油水セグメント流形成の様子

3. 今後の展望

これまでに、フォトニック結晶ゲル及びマイクロ流体制御に係る基盤技術の構築に成功してきた。今後は、フォトニック結晶ゲルに対する金属イオン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と共に、この新規分析法の性能について評価する。また、確立したマイクロ流体操作法を駆使して、金属イオンの溶媒抽出試験を実施すると共に、その抽出効率を明らかにする。これらを元に、放射性核種 Sr-90 等を含む試料の吸着及び分析試験を実施し、マイクロ核種スクリーニング分析システムの成立性を評価することを目指す。

4. 参考文献

- (1) 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)
- (2) Tsukahara, T., et al. "Synthesis of NIPAAm-based polymer-grafted silica beads by surface-initiated ATRP using Me4Cyclam ligands and the thermo-responsive behaviors for lanthanide(III) ions," *React. Funct. Polymers*, 79, p. 36 (2014)
- (3) Y. Ikeda., et al. "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-, " *Prog. Nucl. Ener.*, 47, p. 439 (2005)