

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 先導原子力研究所

(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($10^{-12}\text{L} = (10\text{ }\mu\text{m})^3$ 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。

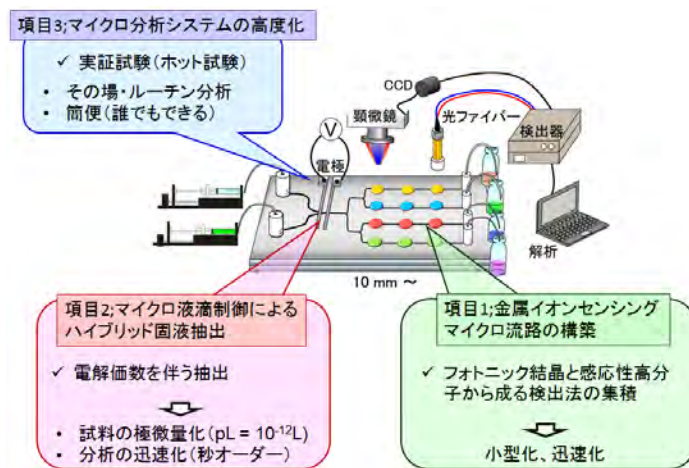


図 1 マイクロ核種スクリーニング分析システムの概念図

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

フォトニック結晶は、100 nm サイズの周期構造を有し、特定の波長の光だけを反射・透過して色を呈すユニークな材料として知られている。構造色は原理的にはブラッグ・スネルの法則（式 (1)）に従う。

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

ここで、 λ は反射光波長、 D は結晶の格子間距離、 n は屈折率、 θ は入射角である。フォトニック結晶を感応性ポリマーであるポリ-N-イソプロピルアクリルアミド (poly(NIPAAm)) で包接すれば、金属イオンの吸着に伴ってポリマーゲルの収縮・膨潤を引き起こすことができる。これに伴う粒子間距離の変化を、

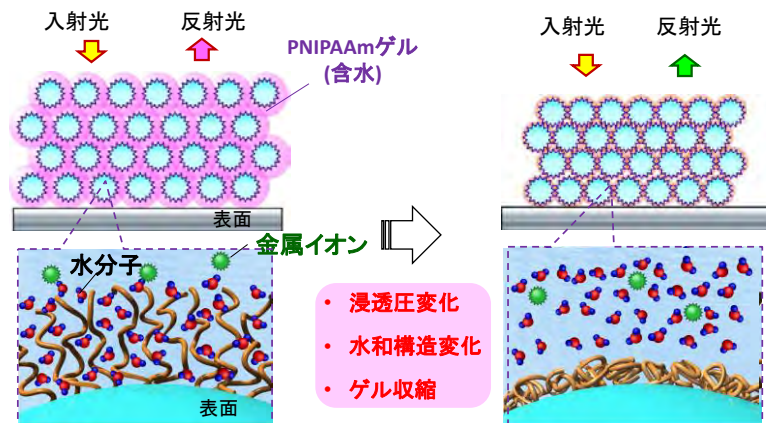


図2 金属イオンセンシングの概念図

反射光と色の変化として検出すれば、金属イオンセンシングが可能になると期待できる (図2)。

平均粒径 100 nm のコロイダルシリカ粒子を蒸留水中に分散させた後、透析膜を用いて DMF 溶媒に置換した。この溶媒に混床イオン交換樹脂を加えて、6 時間振とうさせた。懸濁溶液を吸引ろ過することで樹脂を除き、コロイダルシリカの単一分散液を得た。この分散液に、モノマー N-isopropylacrylamide (NIPAAm)、架橋剤 N,N'-Methylenebisacrylamide、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。この反応溶液を、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マイクロ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 秒行って、poly(NIPAAm)ゲルのラジカル重合反応を進行させた。これにより、シリカ粒子が poly(NIPAAm)ゲルで包接された高分子フォトニック結晶膜を作製した。重合直後は無色透明であるが、高分子フォトニック結晶を水に触れさせると、poly(NIPAAm)ゲルが膨潤して光沢な水色となった。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に示す。温度を 15 ~ 40℃まで徐々に上昇させたところ、15℃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℃では濃青色かつ 458.5 nm、34℃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。低温では poly(NIPAAm)のアミド基と水は水素結合を形成するため poly(NIPAAm)自身が親水性を示すのに対し、温度が上昇するにつれ poly(NIPAAm)と水との水素結合切断が進行して水が放出され、poly(NIPAAm)の収縮が起こる。結果、粒子間距離が短くなって低波長側へシフトしたと考えられる。

この膜の Cs^+ 及び Sr^{2+} イオンセンシング試験を実施した。高分子フォトニック結晶

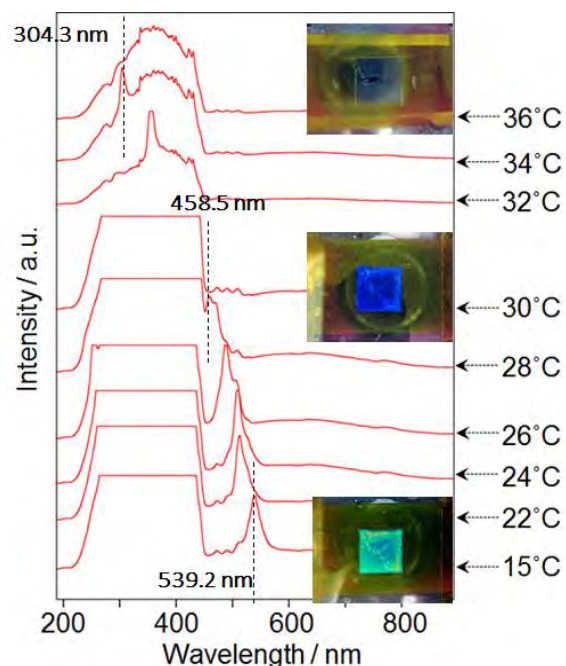


図3 高分子フォトニック結晶の温度依存性

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(SrCl_2)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、 SrCl_2 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(図 4)。急激なこの変化は、 Sr^{2+} イオンの膜吸着に伴って、 SrCl_2 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 SrCl_2 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 Sr^{2+} 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ソニック結晶膜が、 Sr^{2+} イオンセンシング性能を有していると言える。

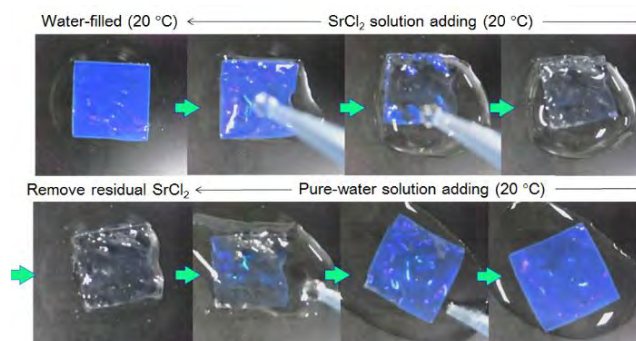


図 4 高分子フォトリソニック結晶膜による Sr センシングの様子

2 マイクロ液滴制御によるハイブリッド固液抽出

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 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% のオクタデシルトリクロロシラン(ODS)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 °C、2 時間バイクすることで、浅い流路表面のみを疎水化した。この親水-疎水かまぼこ型マイクロ流路における油水二相分離について検討した。ヘキサ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セグメント流を、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、実際の溶媒抽出で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。

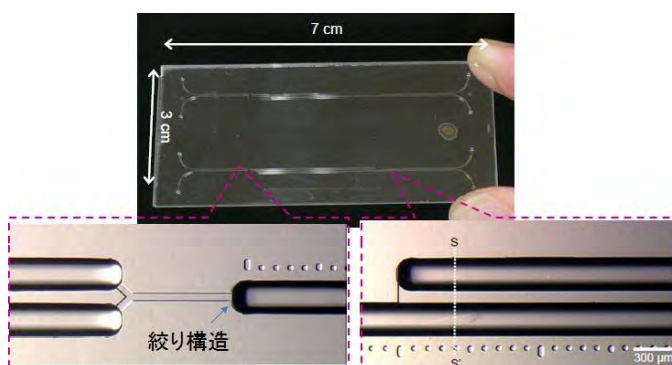


図 5 作製したマイクロ化学チップ

そこで、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、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。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 ($20^\circ\text{C} \pm 0.3$) 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を、水相の初期濃度と抽出後の水相の濃度との差から求め、Se(IV)の分配比 (D) を算出した。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. 今後の展望

一枚の基板上に、マイクロ流路・マイクロ電極・マイクロパターン高分子フォトニック結晶を加工し、標的金属イオンの抽出、分離、電解価数調整、検出までの一連の化学分析操作の集積化を目指す。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)に対して試験を実施することで、最適なセンシング条件を決定する。さらに、放射性核種 Sr-90 や Y-90 等を含む模擬廃液の吸着及びセンシング試験を実施する。得られた結果をコールド試験と比較して、高分子フォトニック結晶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。これらの成果に基づき、本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。

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)