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} L = (10 μm)^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。

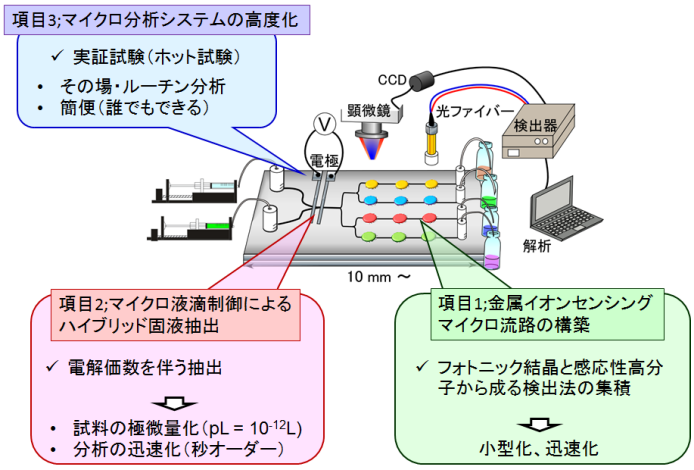

図 1 マイクロ核種スクリーニング分析システムの概念図

2. これまでの研究成果

【金属イオンセンシング】

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・透過して色を呈す無機材料である。構造色は原理的にはブラッグ・スネルの法則（式(1)）に従う。

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

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。このフォトニ

ック結晶を、金属イオン吸着能を付与した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。すなわち、金属イオン吸着に伴う粒子間距離の変化を、反射光と色の変化として検出するという、新しい金属イオンセンシング法に成り得ると期待できる（図 2)。

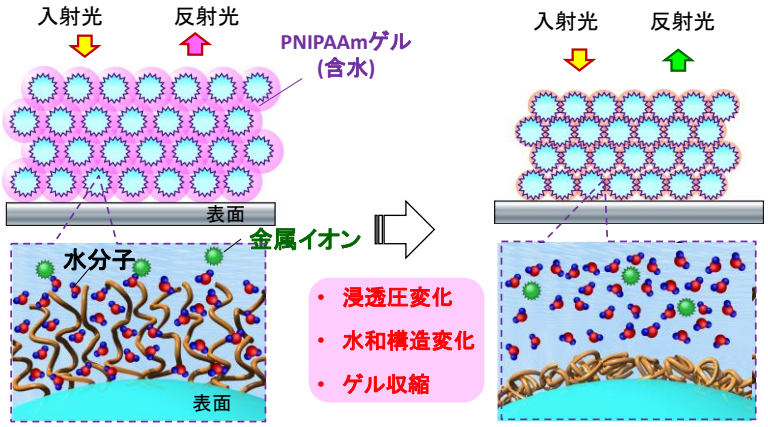

図 2　金属イオンセンシングの概念図

100 nm サイズのコロイダルシリカ粒子を含む水溶液を、透析膜を用いて DMF 溶媒に置換した後、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、コロイダルシリカ粒子の単一分散液を得た。この分散液に、モノマーN-isopropylacrylamide (NIPAAm)、アザ型クラウンエーテル Aza-18-crown-6 acrylamide (Aza18C6AAm)、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。なお、Aza18C6AAm は、所定量の Acryloyl chloride と Aza-18-crown-6 ether を THF 中に溶解させ、Et_3N を添加した後、常温で 24 時間反応、水洗浄、乾燥、濃縮乾固することで得た。Sr^{2+}イオンの選択的な吸着が期待できる。この反応溶液を、ポリイミド及びネガ型レジスト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、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)及び共重合ポリマーpoly(NIPAAm-co-Aza18C6AAm)のフォトニック結晶膜を作製した。重合直後は透明なゲルが得られるが、18 ℃の超純水に含水させると、poly(NIPAAm)及び poly(NIPAAm-co-Aza18C6AAm)フォトニック結晶膜は光沢青及び光沢青緑を呈した。原子間力顕微鏡、電子顕微鏡、赤外分光等の測定を行ったところ、100 nm 粒子の配列及び poly(NIPAAm)の存在を確認することができた。ブラッグ-スネルの式に基づき近接粒子間距離を求めたところ、100nm 粒子が静電反発により≧77 nm の間隙で充填・配列していることが明らかとなった。

18 ℃に保持した poly(NIPAAm)及び poly(NIPAAm-co-Aza18C6AAm)フォトニック結晶膜に、18 ℃に調整した金属イオンを含む水溶液(1 価の Li,Na,K,Cs，2 価の Mg,Ca,Sr,Ba，3 価の La)をそれぞれ滴下した。その結果、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。イオン半径の小さい Li や Mg では光沢の残る青

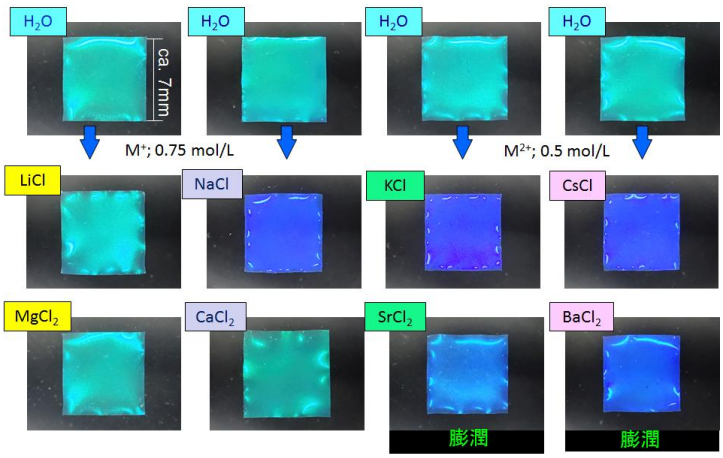

図 3　poly(NIPAAm-co-Aza18C6AAm) フォトニック結晶膜の金属イオンセンシング試験

色であったのに対し、イオン半径の大きいCsやSr,Baでは青紫色まで変化した。この色変化は、金属イオン添加に伴う浸透圧変化によって、ポリマー内部からの脱水が進行し、粒子間距離が減少したことに対応する。一方、図3に示すように、poly(NIPAAm-co-Aza18C6AAm)系では、LiやMgに色変化は殆ど起こらず、KやCsでは青色へ変化したが、Sr,Baでは膨潤状態を保持したまま青緑から青に変化することが分かった。すなわち、AzaCrownのキャビティサイズに近いSr,BaイオンはAzaCrownに吸着されたため、単純な浸透圧変化ではなく、ポリマー内部への水の取り込みが進行したものと考えられる。金属イオンの濃度を変化させたところ、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く、色変化を起こすには0.1 M程度の濃度が必要であることが分かった。また、酸濃度を3.0 M以上に高めると、poly(NIPAAm)の転移温度が低温側へシフトして、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。

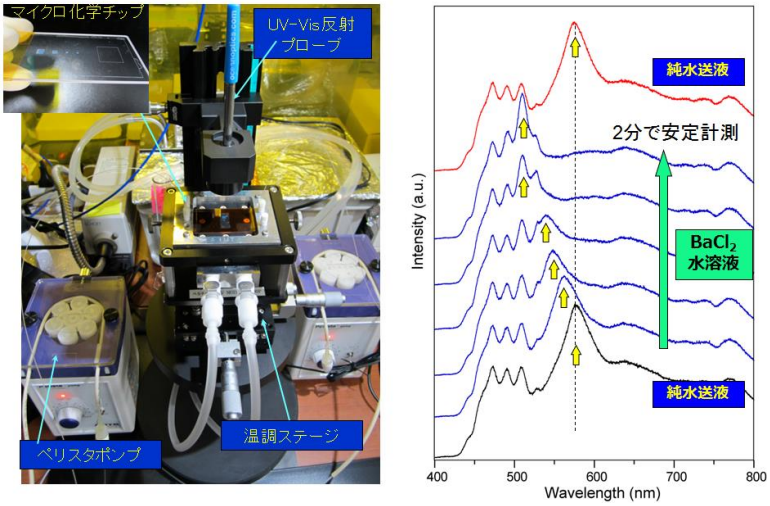

図4　ポリマーフォトニック結晶集積型マイクロ化学チップシステムと反射光スペクトルのリアルタイム計測（温度18℃）

さらに、このフォトニック結晶膜をガラス製マイクロ化学チップ上に集積すると共に、使用溶液の連続送液とファイバーによるその場反射光スペクトル計測を組み込んだシステム化を実現した（図4）。金属イオンを含む微量の水溶液を送液しながらリアルタイム分析が可能であることに加え、波長変化量からmMレベルの濃度定量が可能であることを確認した。

【マイクロ液滴制御による金属イオン分離分析】

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（図5）。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6）。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。

10^{-4} Mオーダーの Se 濃度に対し DAN 濃度を 1.1 ~ 10.7 倍になるよう調整し、流速は 0.1 ~ 5.0

μL/min で調整した。液滴サイズは流速に応じて変化した。Se:DAN 比が 1 : 10.7、流速 0.5 μL/min 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 88%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が可能である。本システムでは、油水接触時間は数秒で充分であり、試薬量は 10 μL、観測領域の体積は 10 pL と極微量である。

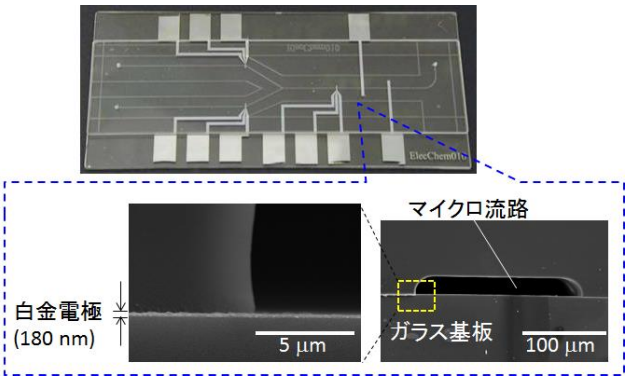

図 5　マイクロ流路・電極集積化マイクロ化学チップ

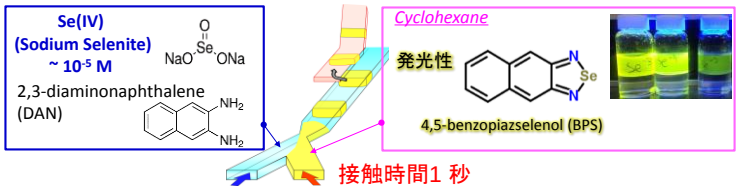

図 6　親水-疎水パターニングしたマイクロ流路を利用した溶媒抽出の概要図

3. 今後の展望（終了課題の場合）

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。今後は、poly(NIPAAm)と様々な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を 1 つ 1 つのナノ粒子に被覆した Core-shell 型高分子フォトニック結晶の作製を検討する。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ため、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。

4. 参考文献

(1) Tsukahara, T., et al. “Synthesis of NIPAAm-based polymer-grafted silica beads by surface-initiatedATRP using Me4Cyclam ligands and the thermo-responsive behaviors for lanthanide(III) ions,” React. Funct. Polymers, 79, p.36 (2014).

(2) Tateno, H., et al. “Direct Extraction of Platinum Group Metals from Nitric Acid Solution Using the Phase Transition of Poly(N-isopropylacrylamide)” Chem. Lett., DOI: 10.1246/cl.171035 (2017).

(3) Park, K.C., et al. “Solid phase extraction based on the phase transition of poly(N-isopropylacrylamide): the extraction behaviour of lanthanide(III) ions in highly acidic solutions” React. Chem. Eng., DOI: 10.1039/C7RE00060J (2017).