

# 実験と数理科学の融合による 高度マイクロ核種分析システムの創製

実施機関 東京工業大学, University College London  
(協力機関 日本原子力研究開発機構、東北大学)

研究代表 塚原剛彦(東工大・先導原子力研)

# 【廃止措置に伴う廃棄物分析】

## 従来の廃棄物分析

施設ごとに廃棄物の化学形態がほぼ一様であるため、Ge半導体検出器等を利用した汎用的分析フローで判別が可能

## 事故廃棄物分析

- ✓ 従来にない化学性状（成分、核種組成、化学形）
- ✓ 廃棄物の環境（汚染水、滞留水、ガレキ、スラッジ、建屋の場所など）に応じて、汚染傾向が異なる
- ✓ Ge検出器やICP-MS等の汎用的分析では、干渉が起こる ⇒ 化学分離操作が不可欠
- ✓  $\alpha$ ,  $\beta$ 核種の分析は更に複雑で、非破壊計測は困難

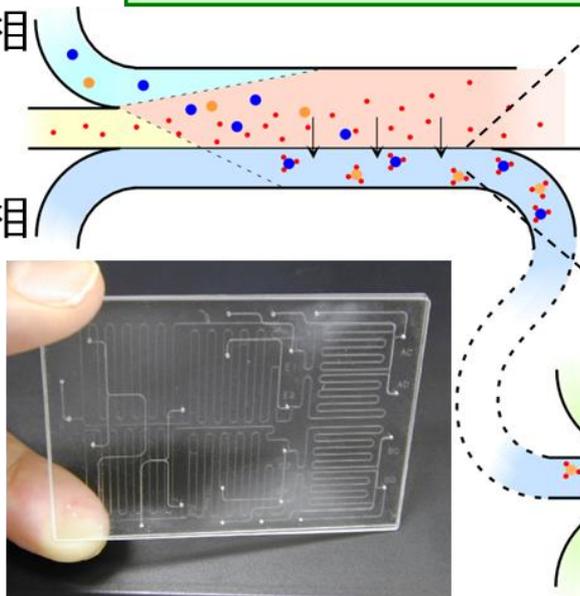


既存法より迅速・簡便な分離分析法（スクリーニング分析）へ期待

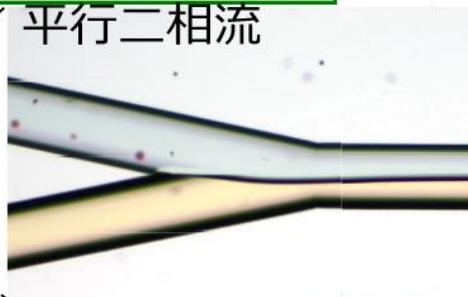
# 【マイクロ化学分析：これまでの実績】

## 様々なマイクロ流体抽出操作

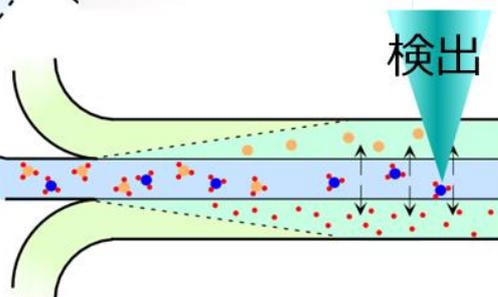
水相  
油相



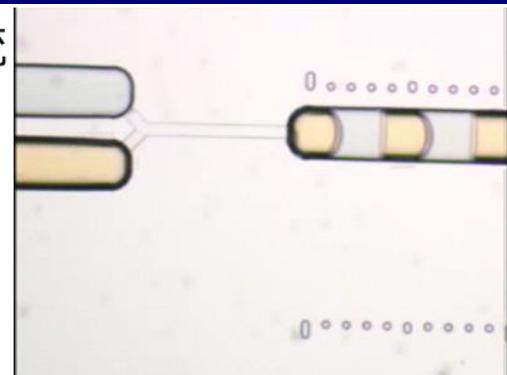
平行二相流



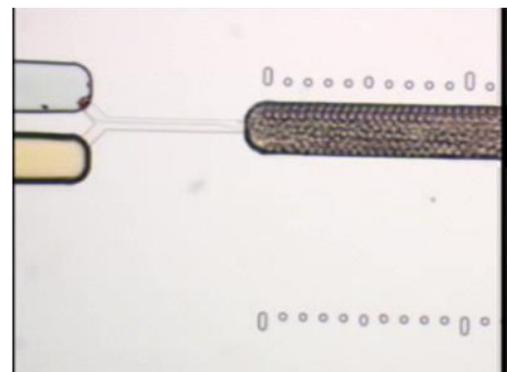
検出



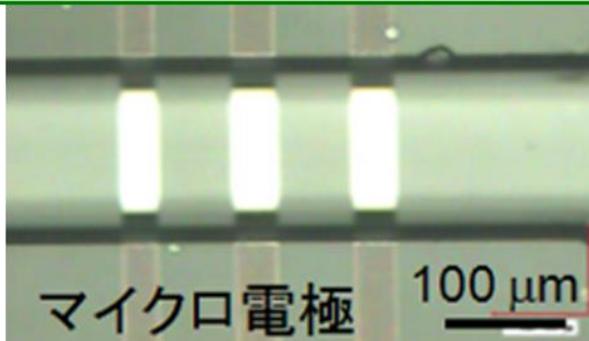
プラグ流



エマル  
ジョン  
流

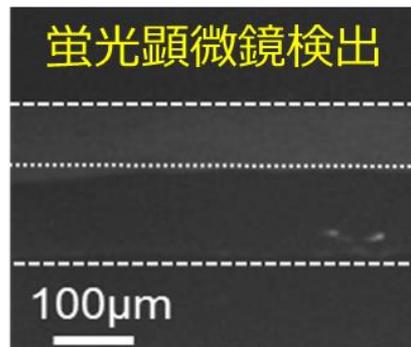


## マイクロ電解価数調整

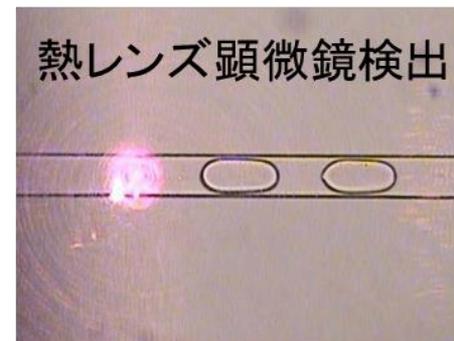


## マイクロその場計測法

蛍光顕微鏡検出



熱レンズ顕微鏡検出



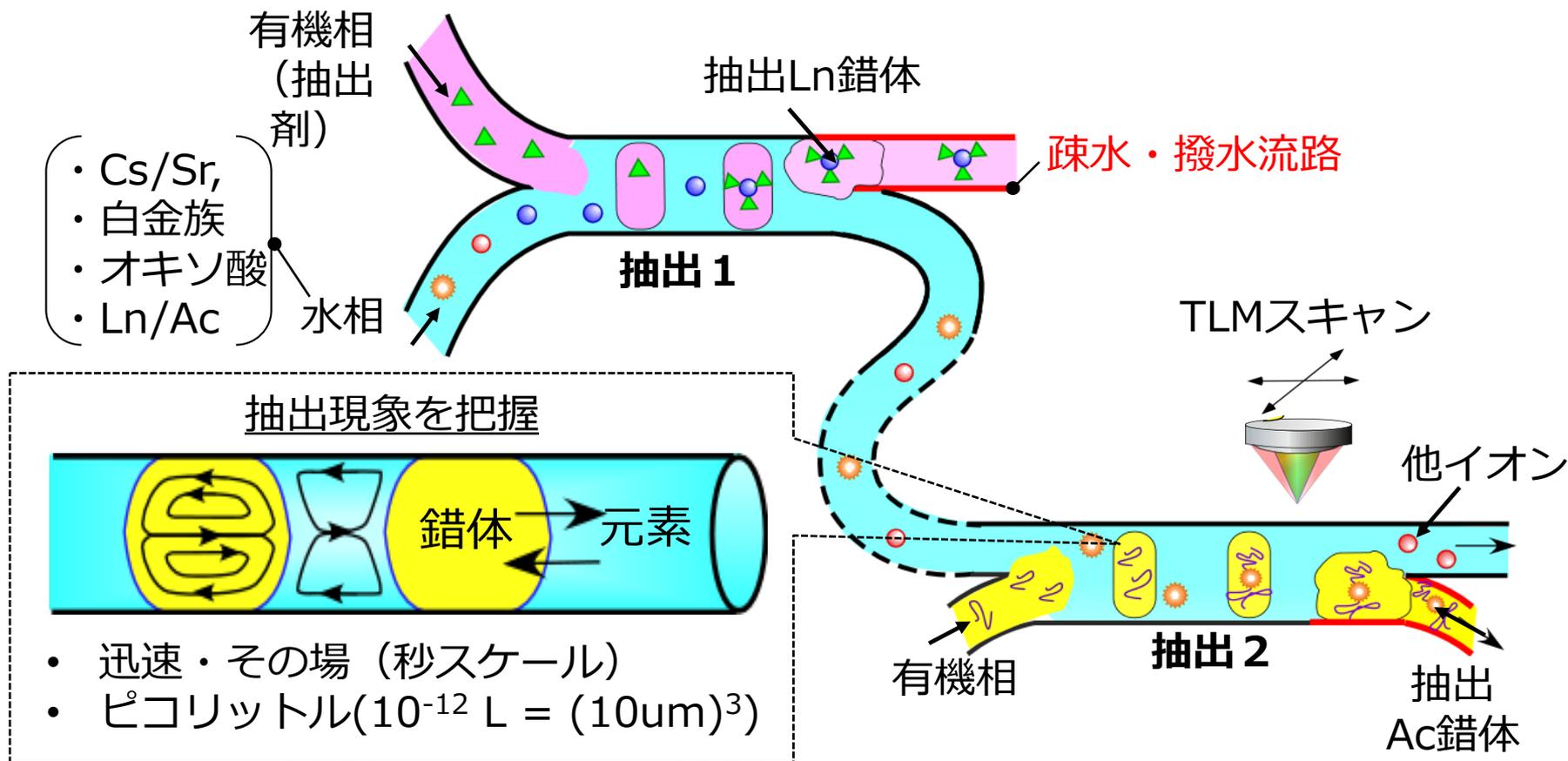
極微量で迅速・簡便な放射性核種の分離分析が可能  
(バルクではできない精緻な操作+その場分析)

# 【本研究の目的】

これまでの研究は単元素系のみで、廃液から多核種を処理した例は無い。

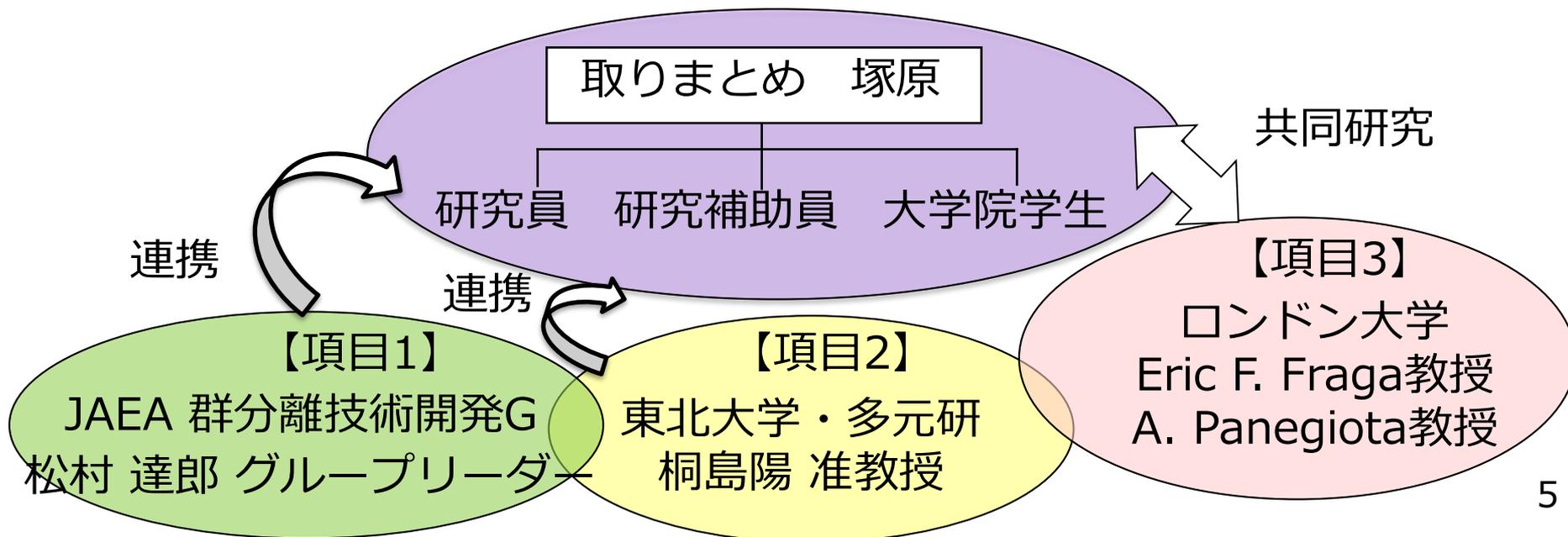


マイクロ液液界面での抽出過程を実験と数理科学の両面から解明し、合理的にプロセス制御された連続多段マイクロ分析システムを構築

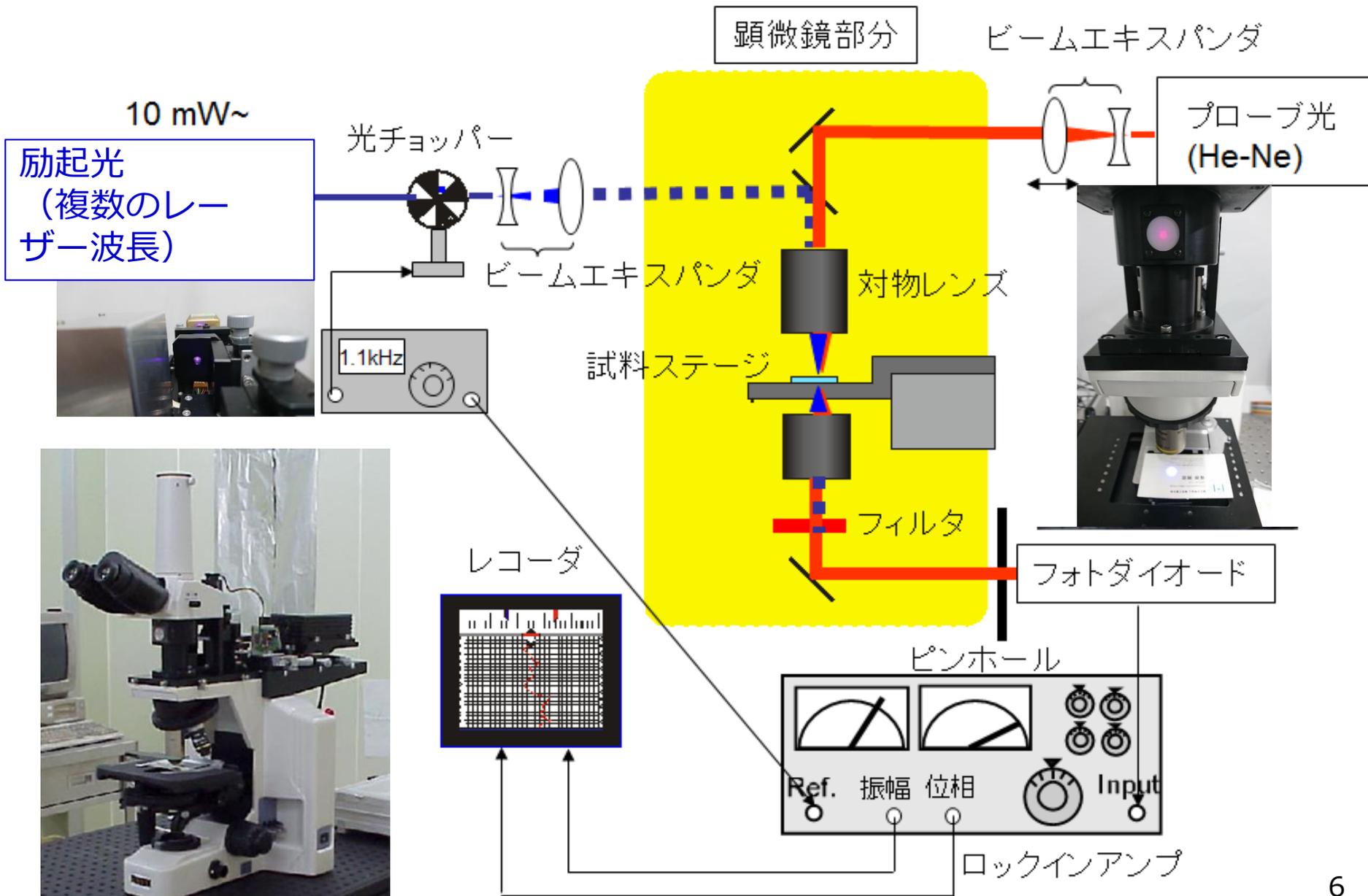


# 【研究計画】

年度 目標	H.29	H.30	H.31	プロセス 設計
項目1	新規加工、抽出予備試験	抽出試験・評価		
項目2	TLM用の条件最適化	計測試験・解析	分析試験・評価	
項目3	英国との有機的連携（実験データと数値解析の逐次フィードバック）			



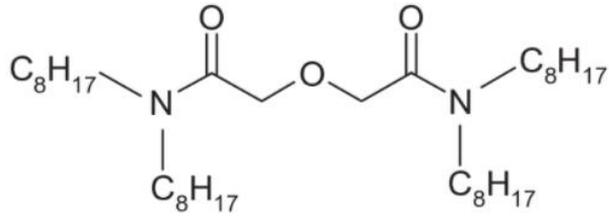
# 【熱レンズ計測 (TLM) の光学配置】



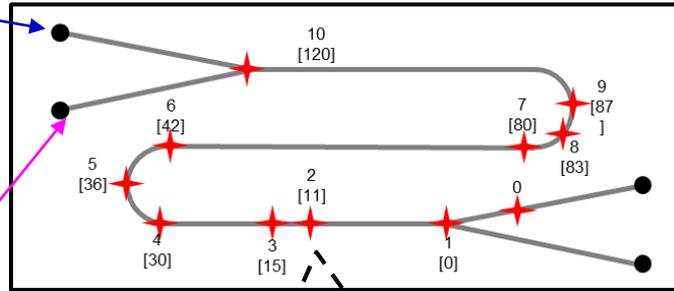
# 【模擬廃液からのSm(III)のマイクロ抽出とTLM計測】

水相 10mM Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 3M-HNO<sub>3</sub>

有機相 TODGA (in dodecane)

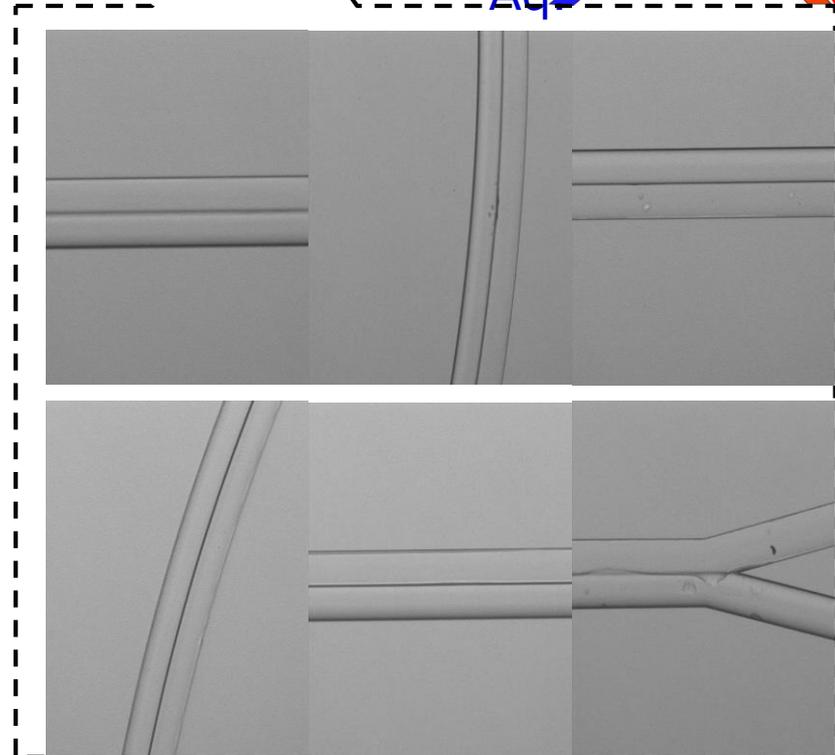
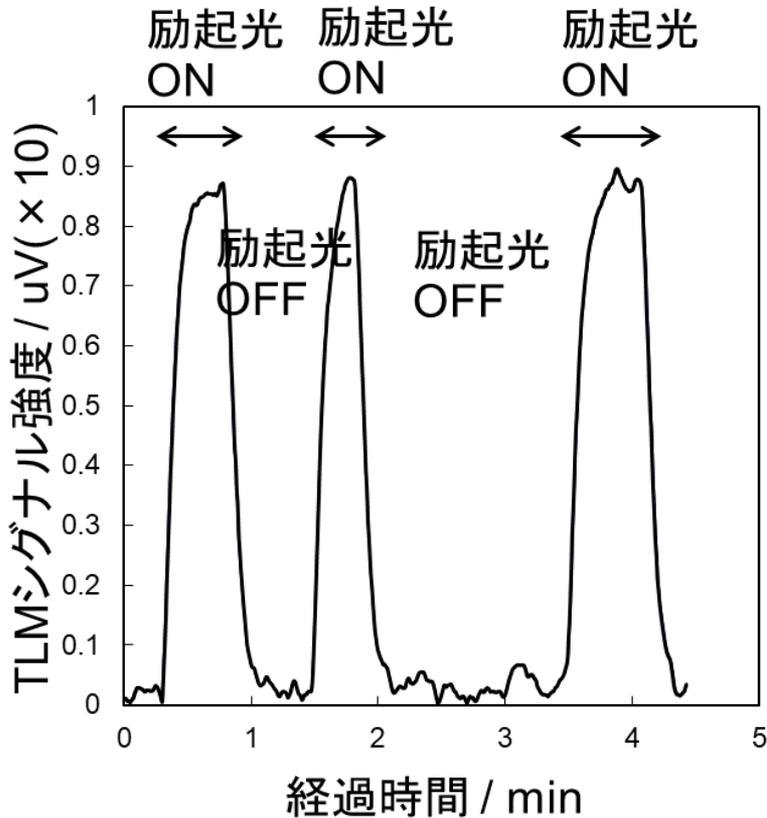


[W; 160 mm, D; 40 mm, L; 120 mm]



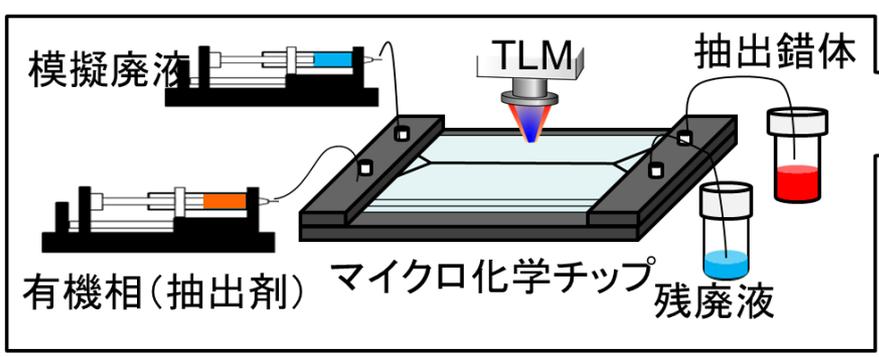
TLM (Ex. 405 nm)

Aq. Orq.



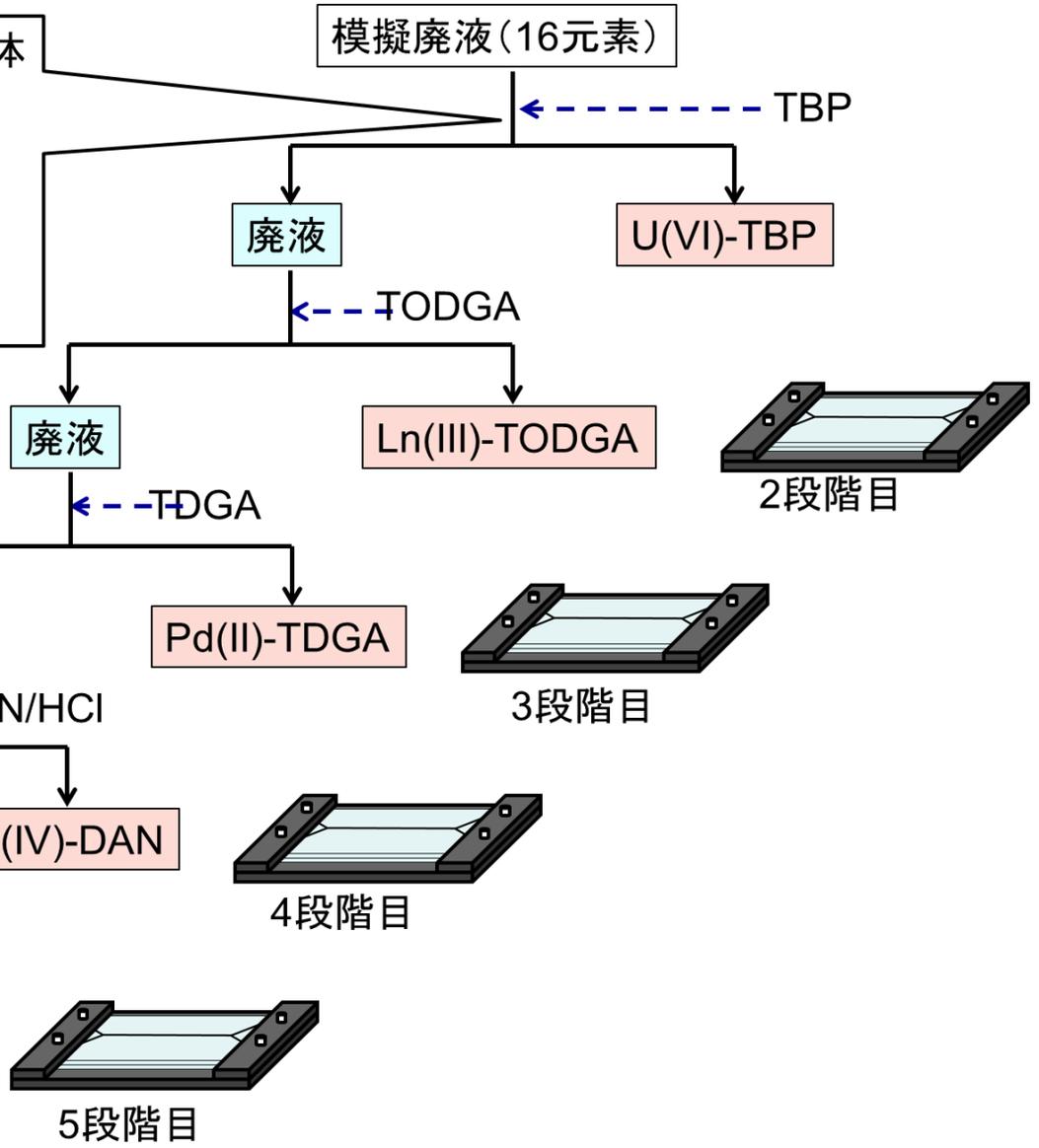
[油水流速は、100 ~ 600 mL/hで調整]

# 【連続多段マイクロ分析フロー】



1段階目

模擬廃液 (Cs, Rb, Sr, Ba, La, Nd, Sm, Eu, Ru, Rh, Pd, Se, Zr, Mo, U, Thの16元素から成る3M模擬硝酸廃液)



2段階目

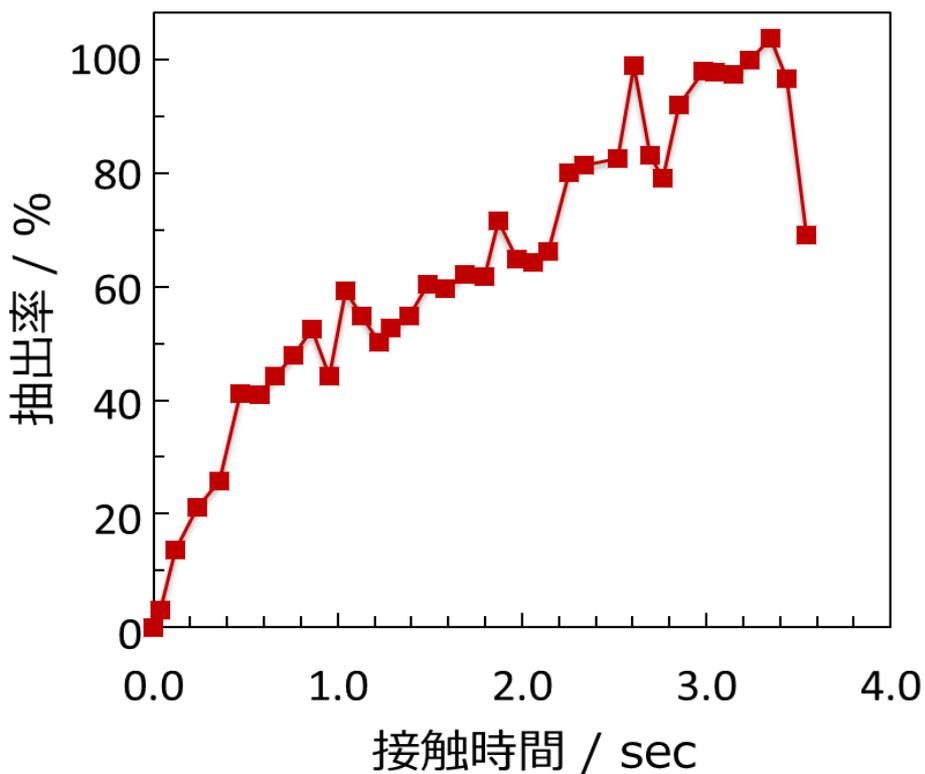
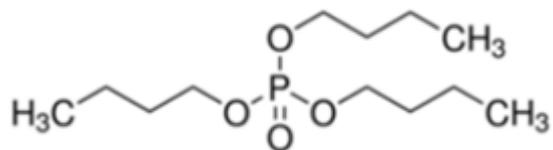
3段階目

4段階目

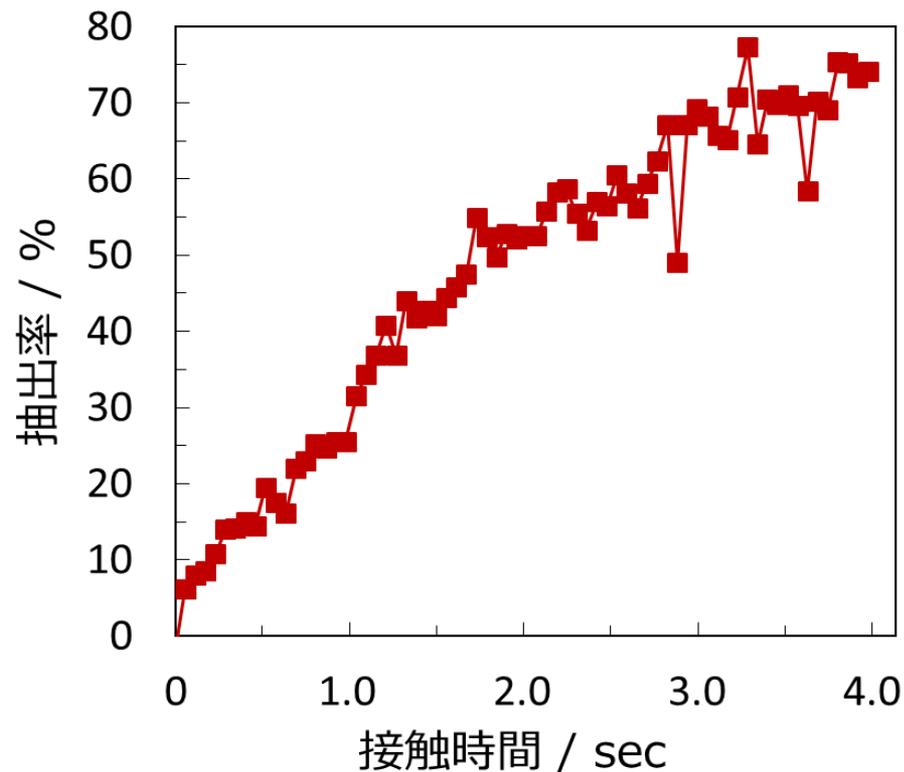
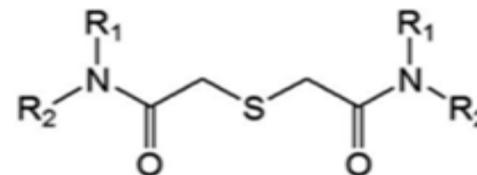
5段階目

# 【多元素のマイクロ抽出とTLMモニタリング】

リン酸トリブチル(TBP)による $UO_2^{2+}$ 抽出



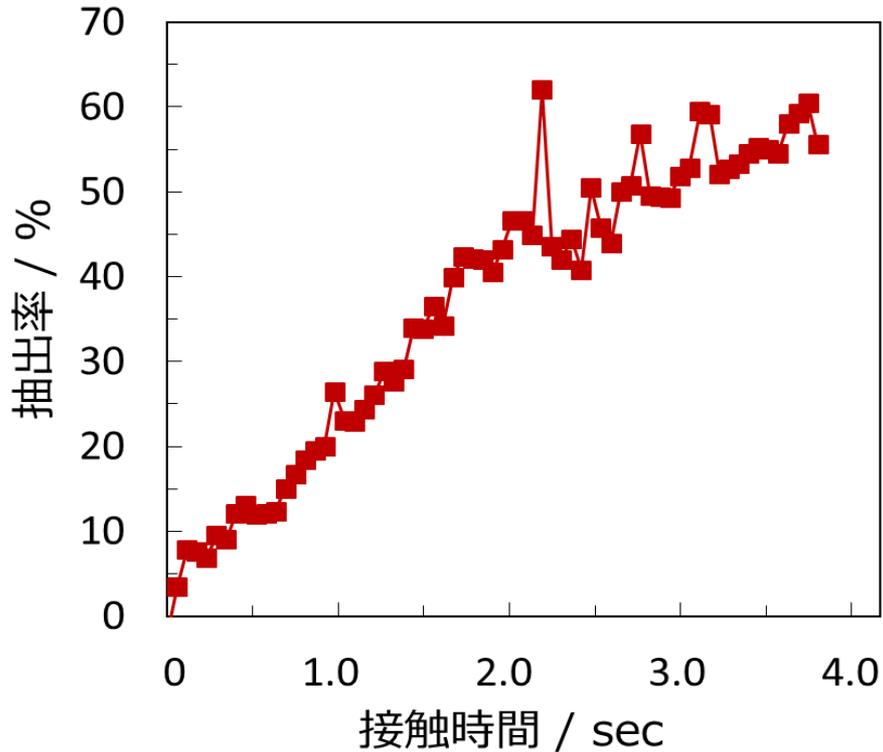
チオグリコールアミド(TDGA)による $Pd^{2+}$ 抽出



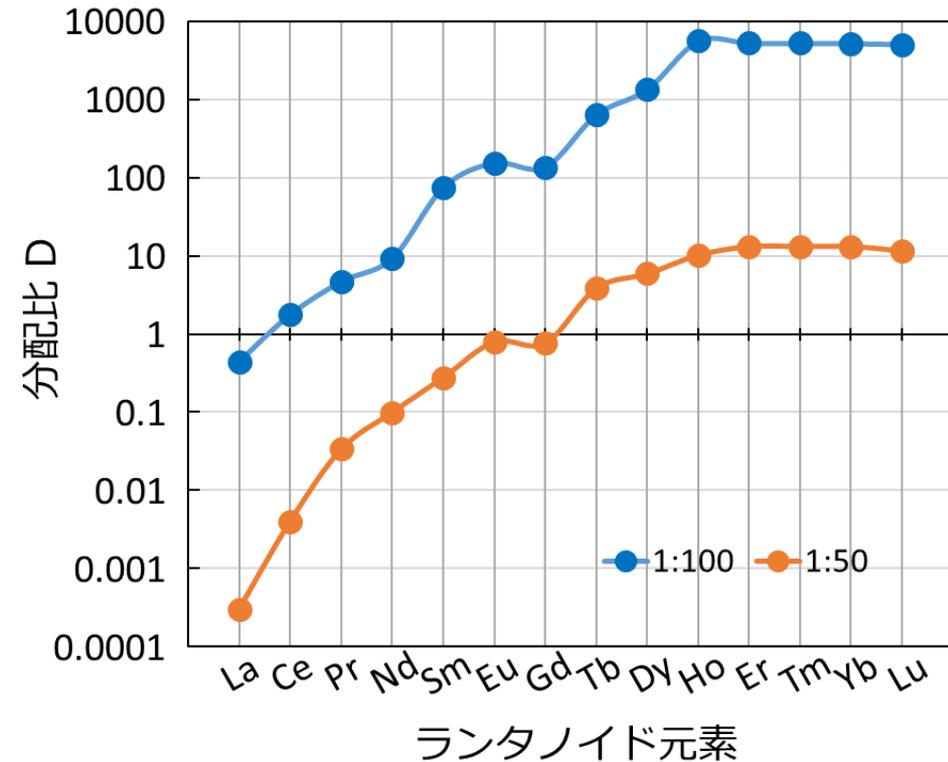
全ての元素において、3秒以内に抽出平衡に到達。

# 【模擬廃液からのSm(III)のマイクロ抽出とTLM計測】

## Sm(III)抽出率の時間プロファイル



## 全ランタノイド元素のマイクロ抽出

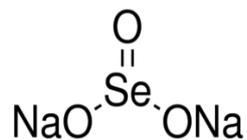


- 約3秒で抽出平衡に到達。
- Sm:TODGA = 1:100では、100%抽出には不十分。  
(全ランタノイド元素の一括抽出には、1:1000は必要)

# 【Se(IV)のマイクロ抽出とTLMモニタリング】

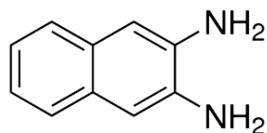
## ジアミノナフタレン(DAN)によるSe<sup>4+</sup>抽出

Se水溶液  
(Sodium Selenite)

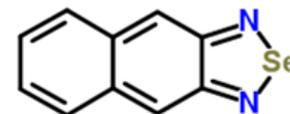


+

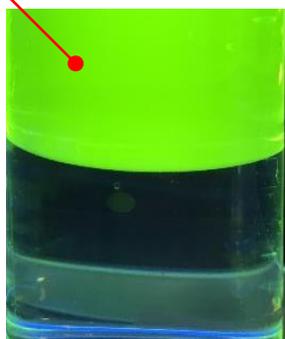
DAN  
(2,3-diaminonaphthalene)



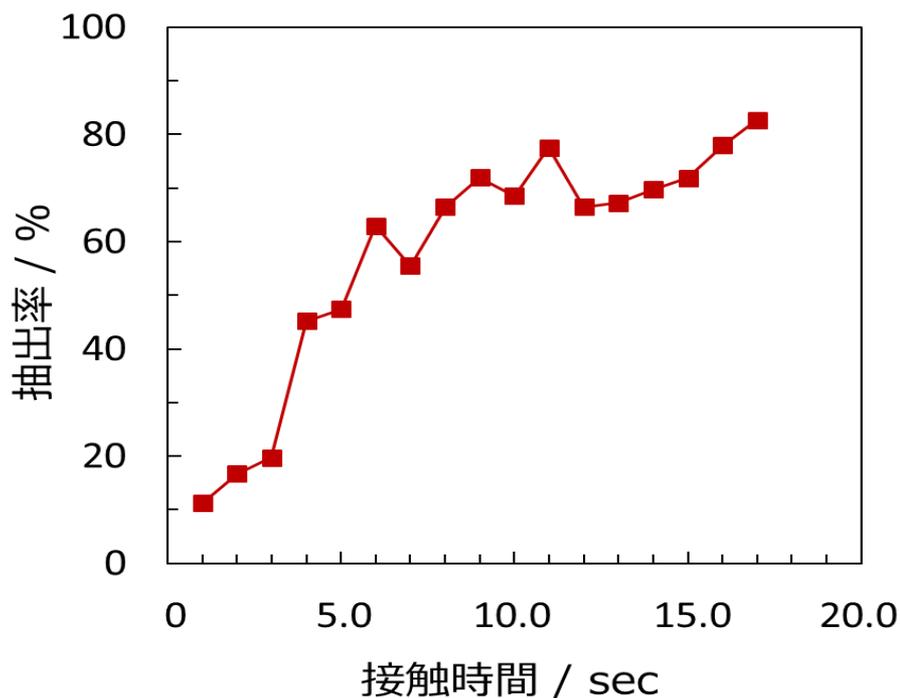
BPS  
(4,5-benzopiazselenol)



BPS  
in シクロヘキサン

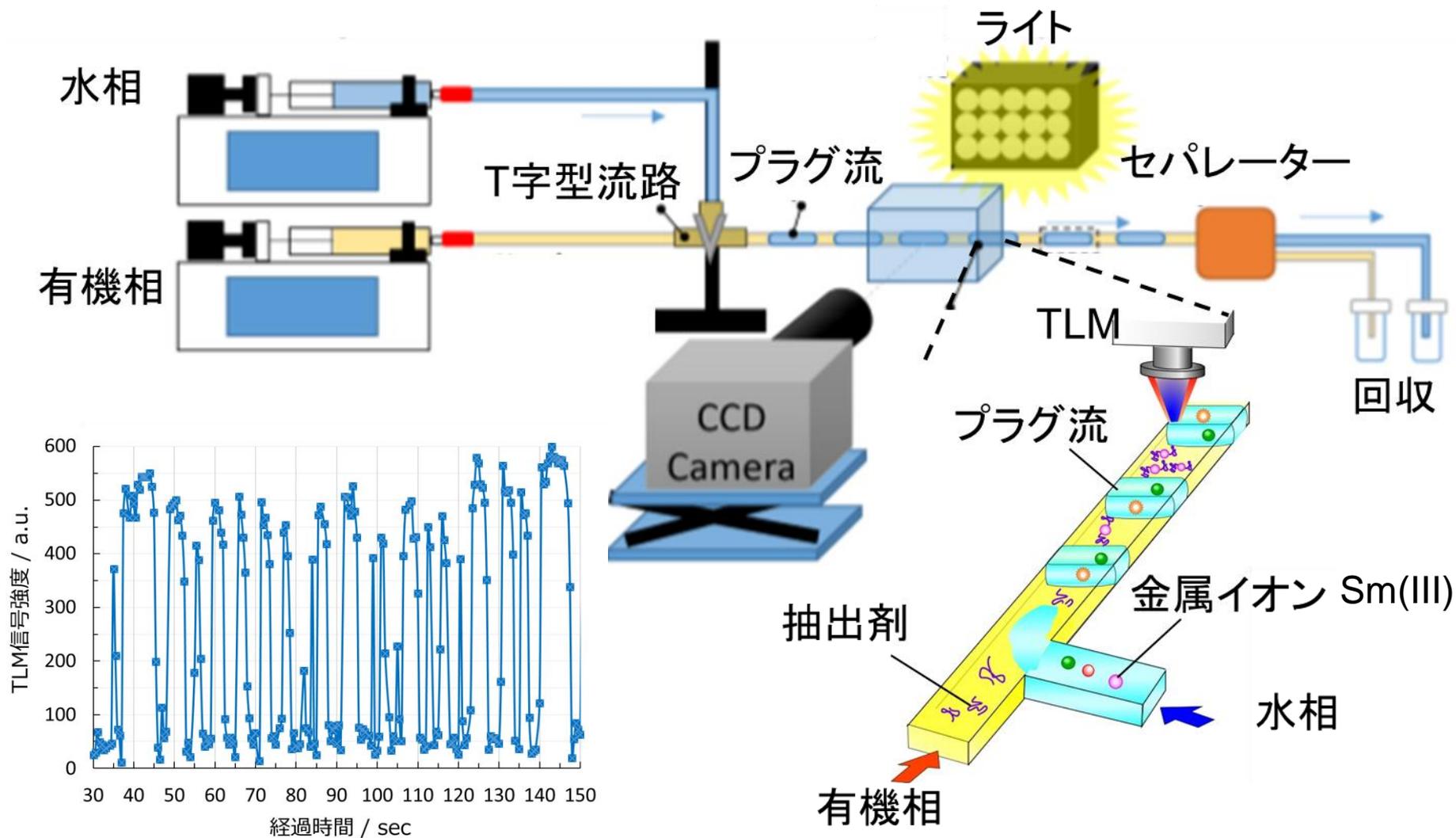


Se(IV)は無色。→DANとの錯形成+シクロヘキサン相への抽出で発光。



無色のオキソアニオン[Se(IV)O<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>もリアルタイムTLM計測可能

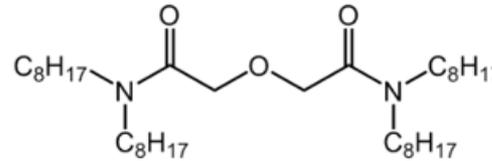
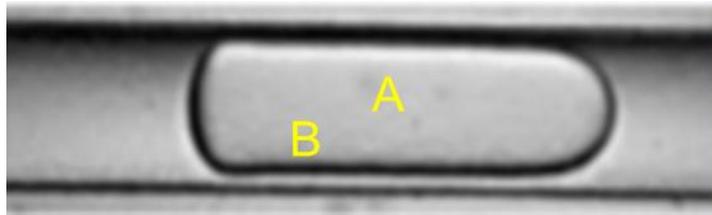
# 【マイクロ抽出モニタリングへの展開（プラグ流）】



プラグ流抽出とTLMリアルタイムモニタリングが可能  
→ 平行二相流より非常に簡便で、出口側での油水分離を自動化可能

# 【マイクロ抽出プロセスモニタリング】

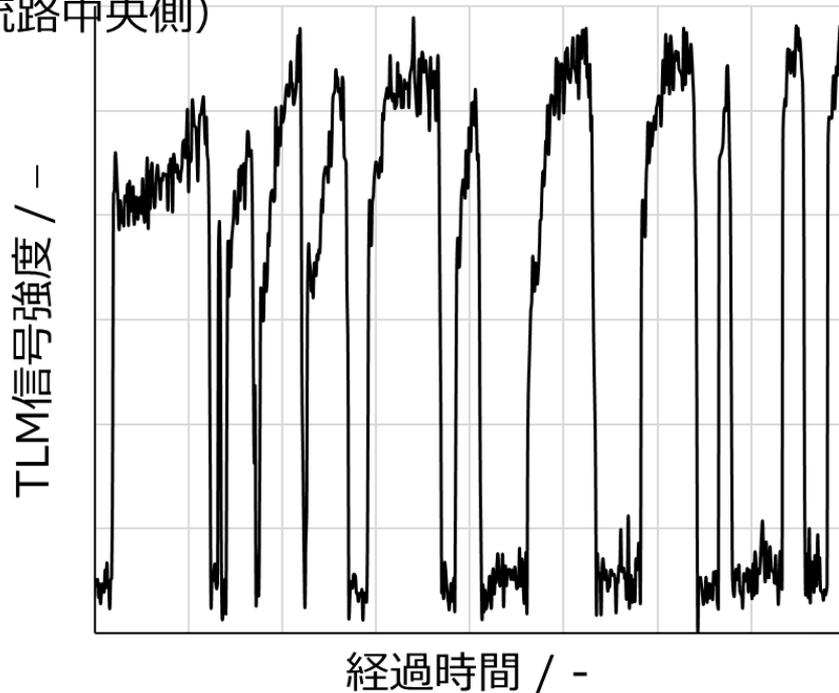
## TLMパルス信号の水相プラグ流内位置依存性



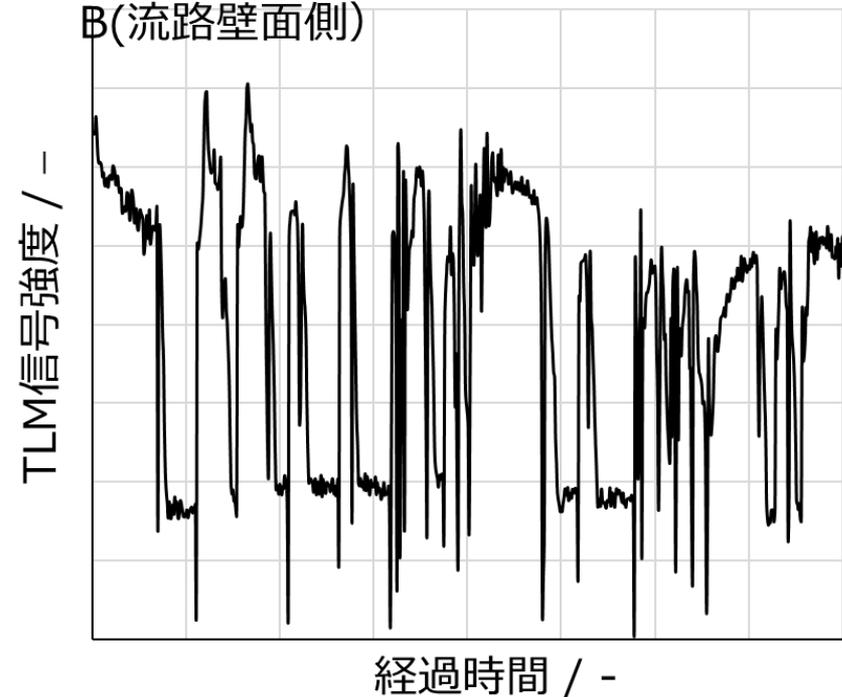
壁面疎水流路 幅260  $\mu\text{m}$

Sm(III)含有水相プラグ  
in ドデカン/TODGA

A(流路中央側)



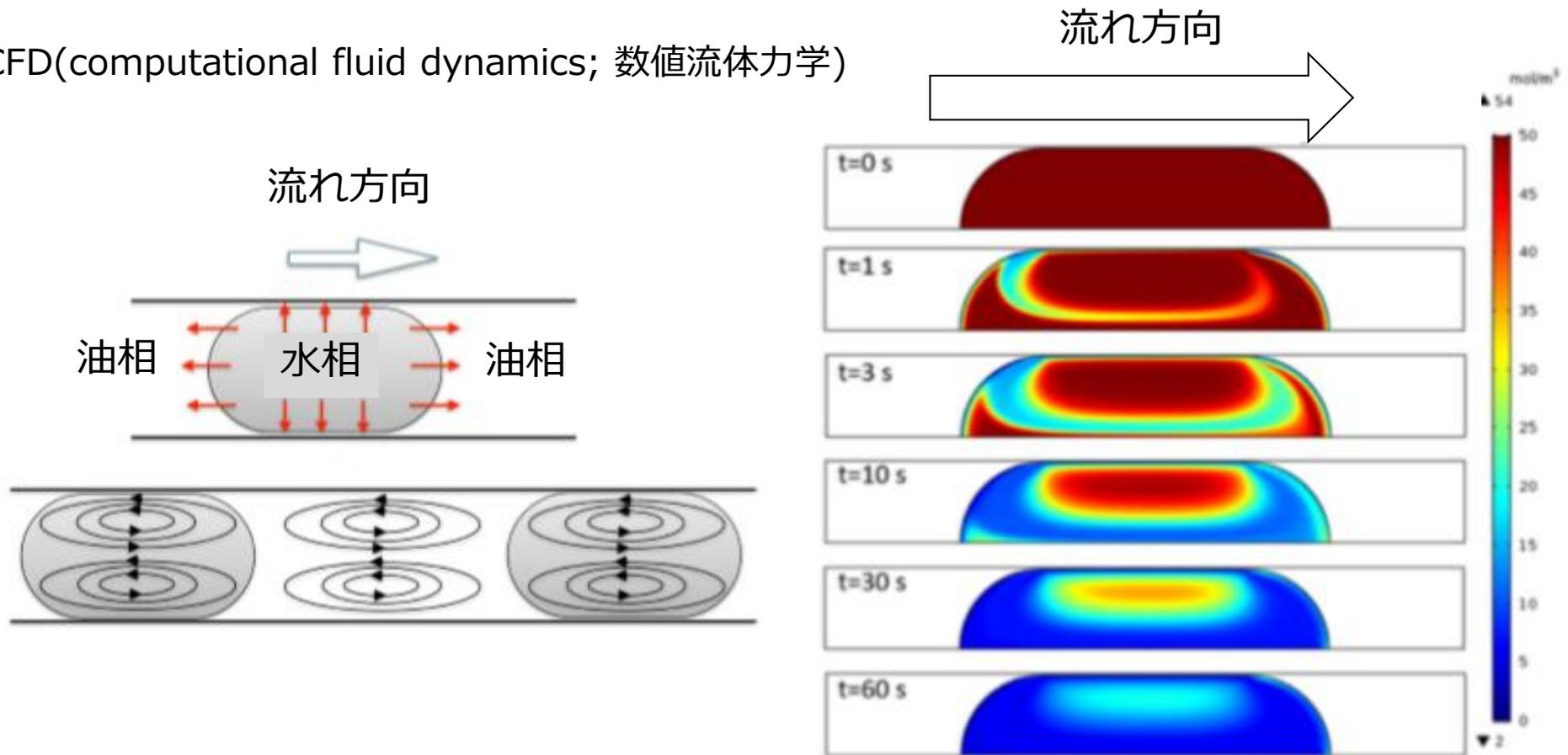
B(流路壁面側)



流路壁面付近のTLM信号強度は流路中央付近よりも明らかに低い。  
→ 壁面付近のSm(III)濃度が低い  
→ 液液界面に近い壁面近傍から抽出が進行していることを示唆

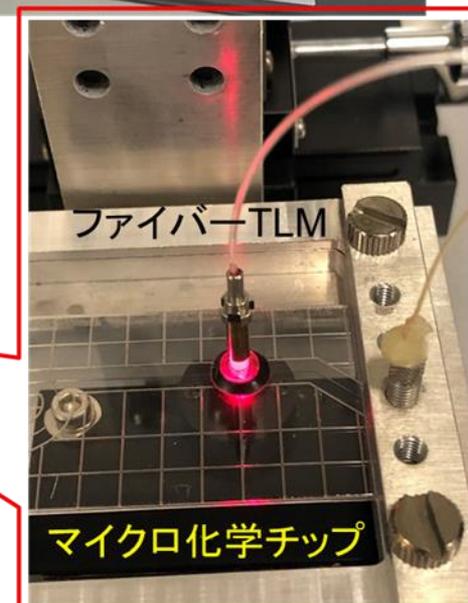
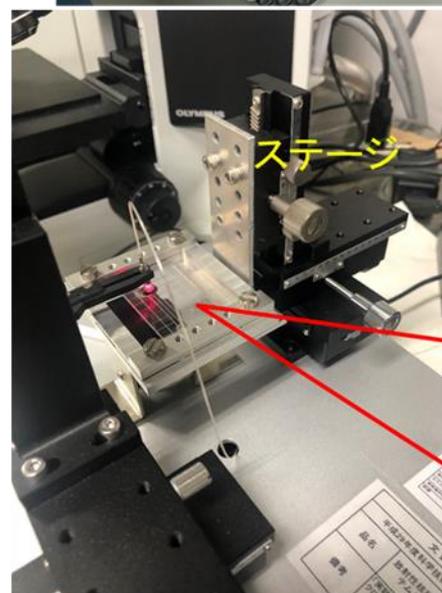
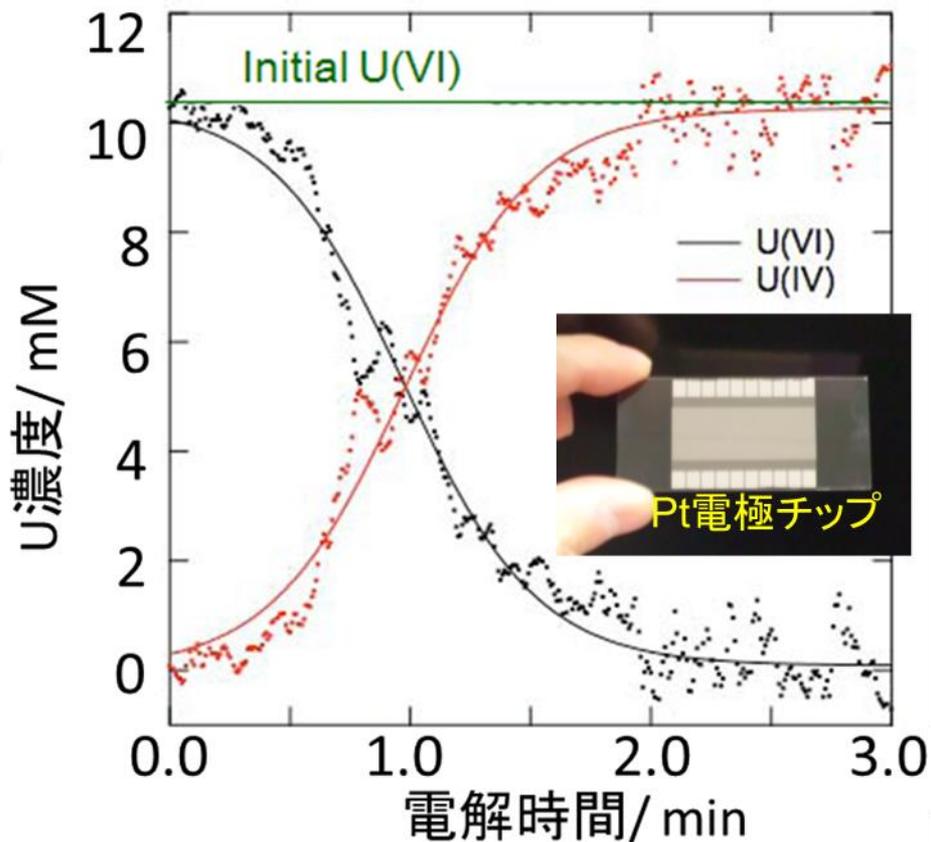
# 【マイクロプラグ抽出過程のCFDモデリング ~UCLと~】

CFD(computational fluid dynamics; 数値流体力学)



- 水相プラグ流の油水界面から抽出は進行。実験結果と一致。
  - プラグ内の渦流が抽出速度に影響することが判明。
- マイクロ抽出プロセスのモデル化に成功

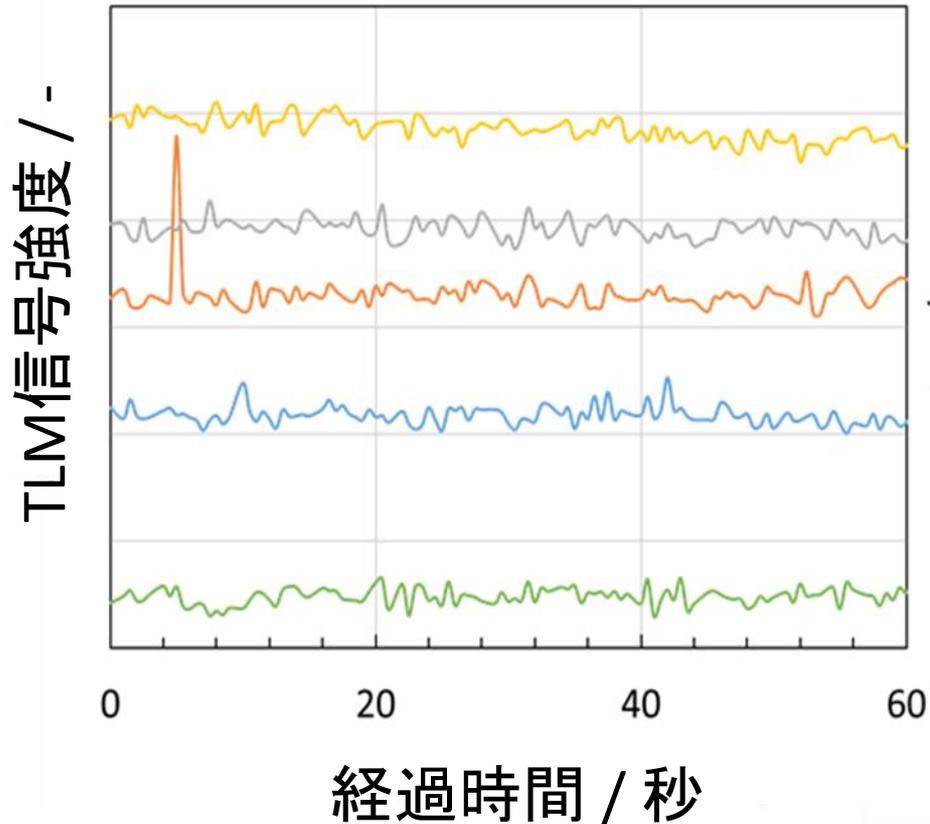
# 【マイクロU(IV)分析フロー】



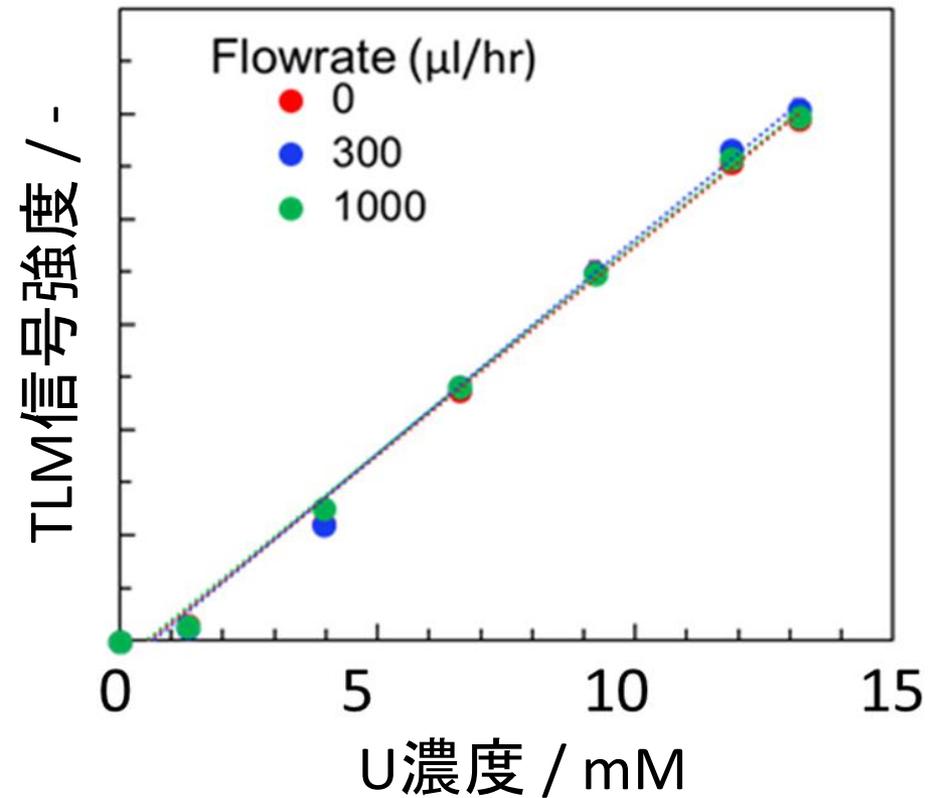
- $\text{UO}_2^{2+}$ を $\text{U}^{4+}$ に電解還元  
(5M- $\text{HNO}_3$ , ヒドラジン, -0.5V)
- マイクロ導入 + TLM計測  
(Ex.: 658nm, probe: 785 nm)

# 【マイクロU(IV)分析結果】

## 信号強度の時間プロファイル



## 信号強度のU濃度依存



- マイクロTLMによるU(VI)検出下限は  $10^{-6}$  M以下
- Pu(IV)はU(IV)と類似 → Pu計測へも展開可能

## 【まとめ】

本マイクロ分析システムの優位性は以下の通り。

1. 試料量は最大でも100  $\mu\text{L}$  (従来より**1/100以下に減容化**)
2. 計測に必要な試料量はわずかpL ( $10^{-12}$  L)。
3. 分析時間は10秒未満 (従来より**1/1000程度まで短縮化**)
4. 本研究で対象とした金属元素では $10^{-6}$   $\mu\text{M}$ レベルの分析感度。
5. マイクロ溶媒抽出現象の精密なモデル化と反応系の設計・デザインする技術と方法論の構築に、世界に先駆けて成功。

日英双方が有するノウハウを融合したことにより、これまでに無い大きなシナジー効果を発現。

# 【成果発表状況】

1. Development of Real-Time Analysis System of Selenium Ion in Solutions by Using Microextraction and Fluorescence Microscopy, A. Brandt and T. Tsukahara, *ACS Earth Space Chem.*, on line (2021).
2. Modelling of Microfluidic Devices for Analysis of Radionuclides, M. Pineda, P. Angeli, T. Tsukahara, E. S. Fraga, *Computer Aided Chemical Engineering*, 46, 1807-1812 (2019).
3. Mathematical modelling of the extraction behavior of radionuclides from aqueous phase to organic one in micro-channels, M. Pineda, P. Angeli, T. Tsukahara, E.S. Fraga, The 27th International Conference on Nuclear Engineering (ICONE27), 2019/5/19-24.
4. Microfluidic-based Separation and In-Situ Detection of Selenium(IV) ion in Radioactive Wastes, A. Brandt, T. Tsukahara, *Proceedings of Global/Top Fuel 2019* (2019).
5. Highly Efficient Separation and Detection of Selenium Ion in Radiocative Wastes Using Integrated Microfluidic Technology, A. Brandt and Takehiko Tsukahara, *Proceedings of Fukushima Research Conference on Development of Analytical Techniques in Waste Management (FRCWM2018)* (2018).
6. MICRO CHEMICAL ANALYSIS FOR GAMMA-EMITTING ACTINIDE SPECIES IN RADIOACTIVE WASTES GENERATED FROM NUCLEAR ACCIDENTS, K. Matsushita, B. Aileen, A. Kirishima, and T. Tsukahara, *Proceedings of the 21th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (MicroTAS 2017)* (2017).
7. Creation of New Analysis System Using Self-assembled Monolayers on Glass Substrate, K. MATSUSHITA, T. TSUKAHARA, *Proceedings of global 2017* (2017).