

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月5日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550143

研究課題名（和文） 微小環境物質の起源解明にむけた極微量多元素自動化学分離技術の開発

研究課題名（英文） Automatic separation technique of ultra-trace multi-elements to analyze the origin of trace environmental materials

研究代表者

宮本 ユタカ (MIYAMOTO YUTAKA)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究副主幹

研究者番号：60219821

研究成果の概要（和文）：

極微量環境試料中の多元素を同時に分離することが可能な技術を確立することを目的とし、陰イオン交換分離法を用いた逐次分離法の最適条件を確立すると共に、全自動化学分離システムを構築した。得られた最適分離条件を用いて模擬環境試料を分離・定量分析を行い、開発した技術の性能を評価した。その結果、目的元素を6時間以内に回収率95%以上で完全に逐次分離することが出来た。この分離技術を用いることで500 μ g(粒径にして数 μ m)以上の微小試料が分析できる。

研究成果の概要（英文）：

The objective of this study is to develop an automatic separation technique of ultra-trace multi-elements. The experimental conditions of sequential separation with a single anion-exchange column were optimized. An automatic separation system was assembled. A reference environmental sample was separated and quantitatively analyzed with the optimized system, and the features of this system were evaluated. The elements of interest were sequentially and completely separated within 6 hours. The chemical recovery yield was more than 95%. This evaluation suggests that a sample in more than 500 micro grams (equivalent to several micro meters in diameter) of sample can be analyzed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	800,000円	240,000円	1,040,000円
2011年度	500,000円	150,000円	650,000円
2012年度	700,000円	210,000円	910,000円
年度			
年度			
総計	2,000,000円	600,000円	2,600,000円

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：マイクロ化学手法、イオン交換分離、環境試料、ウラン、鉛、トリウム

1. 研究開始当初の背景

近年、地球温暖化や近隣諸国の急激な経済成長に伴い、大気中に舞い上がった土壌粒子や粉じんによる環境汚染の進行が懸念されている。これらの環境物質の放出起源を推定する上で元素組成や同位体比分析が行われている。近年、個々の粒子あるいは粒度分別された微小試料を分析対象とする傾向にあり、これらの微小試料を正確に分析するには手軽に極微量分析できる分析技術が必要とされている。イオンビームやレーザーと質量分析装置を組み合わせた極微量分析技術は個々の粒子を分析できるが、共存する元素から生成される分子イオンのピークが分析元素のピークと重なり正確な同位体比分析ができない問題がある。また、このような装置は高額であるため導入は容易ではなく、装置の操作には非常に専門的な技術が必要とされるなどの問題がある。正確な極微量分析を行うには分析対象元素を分離・分析するのが最も良いが、この方法は化学の専門的知識が必要だけでなく、分析元素数が多くなるほど化学分離過程が複雑になるため分離は容易ではない。研究代表者は分析元素を逐次的に化学分離することが出来ればこの問題は解決されると考え、環境科学研究において鍵となる元素、鉛、ウラン、トリウムおよび希土類元素を分離対象として、これらを 50 ナノグラム (5×10^{-8} g) 含む試料溶液から 1 本の陰イオン交換カラムで簡単に化学分離できる方法を開発した。この逐次分離法を更に発展させて自動化することができれば、個々の粒子について極微量分析が可能であると考え、本研究を開始した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、極微量でも簡単な操作で多元素同時化学分離が可能な分離技術を確立することである。特に環境を汚染する大気浮遊じん等の環境物質の放出起源を解明する手段として有効な鉛、ウラン、トリウム、希土類元素に注目し、正確な定量・同位体比分析に供する試料を調製できる分離法を開発する。これにより今まで熟練した技術が必要であった煩雑な極微量化学分離処理を簡略化することができ、極微量分析技術の向上の面で学術分野に直接貢献できる。

3. 研究の方法

(1) 22 年度は、圧縮空気と手動切換バルブからなる簡単な分離システムを組み立ててイオン交換樹脂の粒径、カラムサイズ、流速などイオン交換分離条件を最適化した。濃度既知の ICP-MS 用校正溶液を試料として用い、既存の ICP-MS で分離した溶液の元素濃度を分析した。分離条件の最適化と併行して、全自動化学分離システムを整備し、制御プログ

ラムを開発した。研究代表者の研究成果から得られている溶離液組成の条件を基に、試料量に合わせて小さくしたマイクロカラムでも目的元素が最も良く分離されるよう、カラム樹脂の粒径や流速などの条件を探った。濃度 (10~100ppt) が既知の ICP-MS 標準混合溶液を分離・分析し、正確さ、精度について検討した。これと併行して全テフロン製の部品から構成される全自動化学分離システムを設計し、システムを制御するためのプログラムの作成を行った。納入された部品を組み合わせ、全自動化学分離システムを組み立て、プログラムに不具合がないか動作確認を行った。

(2) 23 年度は、加圧窒素ガスで溶離液を流し、全自動化学分離システムの動作試験を行った。システムを用いてカラムサイズや流量などを変えて最も分離性能が良くなる条件を確認および再検討した。元素分離能や外部環境からの汚染混入量の観点から全自動化学分離システムの性能を評価した。ICP-MS 用校正溶液を全自動化学分離システムで分離し、分離性能、目的元素の分離回収率などを測定した。

(3) 24 年度は、環境試料について、本システムで分離した結果を、分析値の正確さ、精度、検出限界などの観点から本法の特徴および有効性を明らかにした。

4. 研究成果

(1) 22 年度は、図 1 に示す簡単な分離システムを組み立ててイオン交換分離条件を最適化した。このシステムは酢酸と塩酸や硝酸などを混合した溶離液を圧縮空気ですイオン交換カラムに押し出す。一端にテフロンウールを詰めた内径 2mm のテフロンチューブにイオン交換樹脂を詰めてカラムとした。溶離液の流速は空気圧によって調節することができる。実験の結果、流速は圧力に比例し、カラム長に反比例することが確認された。手動で 2 つの溶離液リザーバー用ループを切り換えることでカラムへの通液をしながら次の溶離液を補充する。陰イオン交換樹脂 (室町化学製 Muromac 1x8 粒径 75~150 μ m) を内径 5.5mm、長さ 42mm のポリエチレンカラムに詰めて自然落下による分離を行うと、分離が完了するまでに 1 日近くかかっていた。圧縮空気を用いた簡易分離システムでは、粒径が細かい樹脂 (三菱化成製 MCI-GEL 粒径 23.5 μ m および 11 μ m) でも大幅に分離時間を短縮することが出来た。自然落下と同じ長さ 42mm のカラムに 0.4MPa の圧力をかけて溶離液を流すと、目的元素を約 3 時間で分離することが出来た。この結果は分離システムを導入することにより、分離時間と分離性能を大きく改

善できることを示唆していた。目的元素の中でトリウム(Th)は回収率が悪く、溶離ピークに尾を引いて分離幅が広がったので、Thの溶離条件の最適化に主眼を置くことにした。検討した研究成果は、日本放射化学討論会および微量分析技術に関する国際会議(ISEAC)で発表し、研究者に広く公開した。

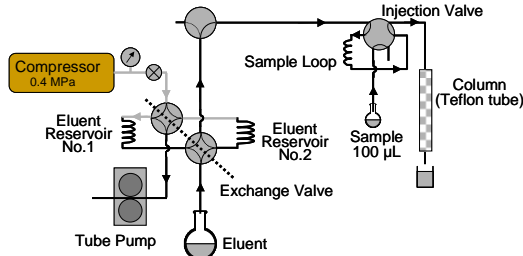


図1：簡易分離システムの概念図

(2) 23年度は、窒素加圧式のテフロン製全自動化学分離システムを構築した(図2参照)。

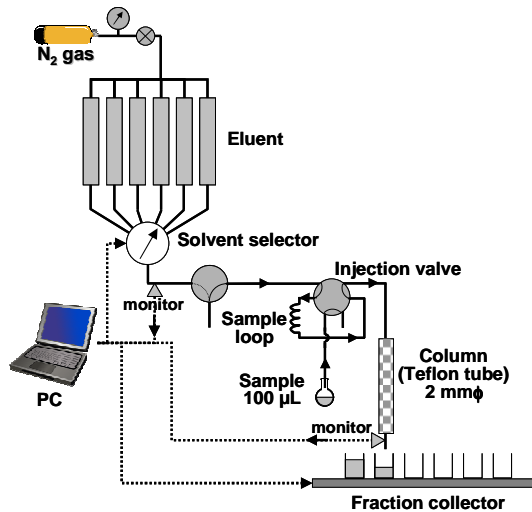


図2：極微量多元素全自動化学分離システムの概念図

また、Labviewのプログラムを組み、システムを制御するためのソフトウェアを独自に開発した(図3参照)。

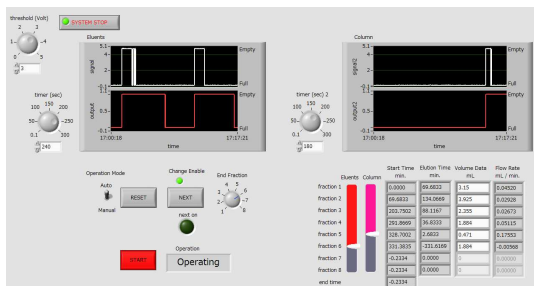


図3：システム制御用ソフトウェアの画面

このシステムでは、光学式の非接触通液モニターがテフロンチューブ内に溶離液が無く

なったことを検出すると、溶離液切換バルブやフラクションコレクタに制御信号を出力して位置を切り換える。窒素ガスで系内を加圧して溶離液を流すこの分離システムで、ICP-MS校正溶液中の目的元素が正常に逐次分離されること、分離システムのソフトウェアが正常に動作することを確認した。更にイオン交換樹脂の粒径やカラムサイズ、流量などの分離条件を変えてThを中心に回収率や分離性能の最適化を図った。溶離分画を細かく分けて溶離曲線を作成し、得られたTh分離ピークの幅からカラムの理論段高さを計算で求めた。理論段高さはカラム分離の最適化の指標として一般的に用いられている。流速が速いとイオン交換樹脂との吸脱着反応が十分に行われないので理論段高さが大きくなる。また、流速が遅い場合も濃度勾配による拡散が進み、同様に理論段高さが大きくなる。これらが組み合わさって理論段高さが最小となる条件が最も分離能が良いと判断できる。最適分離条件を総合的に判断するため、Th分離における理論段高さが最も小さくなる溶離線流速(cm/min)をvan Deemter式から求めることにした。流速は一定量の溶離液がカラムを通過するのにかかる時間を計測して求めた。様々な実験条件で分離した結果を図4に示す。

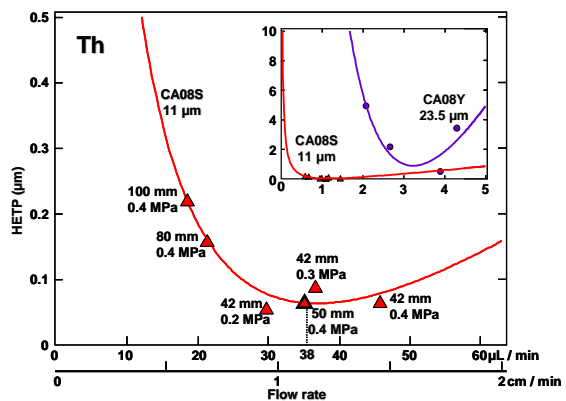


図4：Th溶離における線流速の最適化

粒径が23.5µm(CA08Y)の樹脂ではいかなる流速でも粒径11µm(CA08S)での分離性能に及ばないことが分かった。Th分離の理論段高さが最も小さくなる溶離条件は、粒径11µmのイオン交換樹脂を使った長さ50mmのカラムに窒素圧0.4MPaで溶離液を流すことであった。この最適条件では線流速が1.2cm/min(流速:38µL/min)であった。この条件でICP-MS校正溶液を極微量多元素全自動化学分離システムを使って逐次分離した。その溶離曲線を図5に示す。分離所要時間は5時間20分であった。どの元素も目的の分画で逐次的に溶離し、完全に分離することができた。Thの回収率は85%と他の元素に比べて低い値で

あったが、その他の元素は回収率 90%以上であった。検討した研究成果は、京都大学原子炉実験所専門研究会および第 3 回放射化学に関する国際会議(3rd INCC)で発表し、研究者に広く公開した。

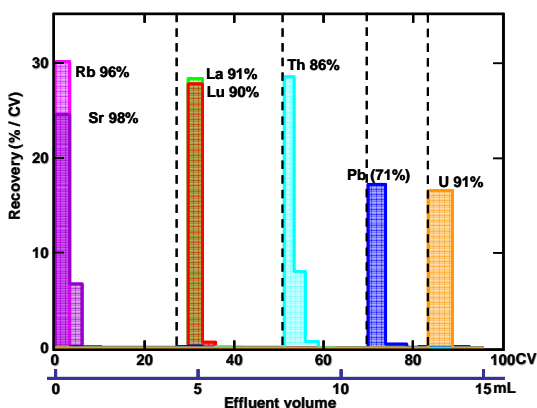


図 5：最適化条件での逐次分離溶離曲線

(3) 24 年度は、元素濃度の推奨値が明確な環境試料について本システムで分離し、ICP-MS で元素分析を行った。目的元素を 6 時間以内に回収率 95%以上で完全に逐次分離することが出来た。試料量 500 μ g (ウラン量にして 0.8ng)以上の試料では、定量値が推奨値の不確かさの範囲内で一致し、正確に分析することが出来た。試料の分解から分析まで一連の操作で外部から混入するウランのブランク量は 38pg であった。トリウム定量結果は推奨値よりも系統的に低い値となった。これは、この方法では回収率が 85%程度であるためだが、回収率補正を行えばより正確な定量値を得ることが出来る。実試料の分析結果から評価すると、このシステムを用いることで μ m サイズの粒子を分離分析することが可能である。開発した全自動化学分離システムの概要、本法の特徴および有効性、その応用分析結果について、得られた結果をとりまとめ、「第 8 回原子力ならびに放射化学に関する国際会議(NRC8)」で発表し、研究者に広く公開した。

この研究で得られた一連の成果をまとめて学術論文に投稿準備中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

(1) 宮本ユタカ、安田健一郎、間柄正明、木村貴海、極微量元素イオン交換逐次分離法の自動化に向けた分離条件の検討、Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences, 査読無、Vol. 11, Suppl., 2010, pp.151.

[学会発表] (計 5 件)

(1) Y. Miyamoto, K. Yasuda, M. Magara, T. Kimura, Sequential separation of ultra-trace U, Th, Pb, and Lanthanides with a single anion-exchange column, EuCheMS 8th International Conference on Nuclear and Radiochemistry (NRC8), 2012年09月16日～21日, コモ(イタリア)

(2) 宮本、安田、間柄、木村、環境試料極微量分析のための逐次化学分離法、京都大学原子炉実験所専門研究会「放射化分析を用いた微量元素分析の現状」、2012年2月1日、京都大学原子炉実験所(熊取)

(3) Y. Miyamoto, K. Yasuda, M. Magara, T. Kimura, Optimization of Sequential Separation of U, Th, Pb, and Lanthanides for Ultra-trace Analysis, 3rd International Nuclear Chemistry Congress (3rd INCC), 2011年9月22日, パレルモ(イタリア)

(4) T. Kimura, M. Magara, Y. Miyamoto, K. Yasuda, Sequential Separation for Ultra-trace Analysis of U, Th, Pb, and Lanthanides in Environmental Samples, The 36th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry (ISEAC), 2010年10月6日, ローマ(イタリア)

(5) 宮本ユタカ、安田健一郎、間柄正明、木村貴海、極微量元素イオン交換逐次分離法の自動化に向けた分離条件の検討、第 54 回日本放射化学討論会、2010年9月29日、大阪大学銀杏会館

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮本 ユタカ (MIYAMOTO YUTAKA)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究副主幹
研究者番号：60219821

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

安田 健一郎 (YASUDA KENICHIRO)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究副主幹
研究者番号：20354871