

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25420914

研究課題名(和文) 繊維表面に形成させた高分子鎖の柔軟な立体構造を利用するSr-90分析材料の開発

研究課題名(英文) Development of Sr-adsorptive fiber with flexible interfacial conformation provided by polymer chains bound on fiber surface for Sr-90 measurement

研究代表者

浅井 志保 (Shiho, ASAI)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力基礎工学研究センター・研究副主幹

研究者番号：10370339

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：福島第一原子力発電所の事故によって発生した汚染水には、高濃度のSr-90を含むものもあり、汚染状況の迅速な把握が求められている。しかし、現行分析法は煩雑な前処理操作を含み、分析設備の汚染させる可能性があるため、高放射性試料の分析には不適切である。本研究では、Sr-90分析の単純・迅速化を目的とし、ジシクロヘキサノ18-クラウン-6(DCH18C6)を担持した繊維状吸着体を作製した。吸着体の作製にはグラフト重合法を利用し、繊維表面にDCH18C6を担持した疎水性界面を形成させ、Sr抽出相を創出した。得られた吸着体は市販材料に比べて100倍程度速くSrを吸着できることを実証した。

研究成果の概要(英文)：Rapid measurement of Sr-90 in contaminated water generated after Fukushima Daiichi nuclear disaster is required for the quick understanding of the extent of radiation contamination of waters found in and around the site. However, conventional methods for the measurement of Sr-90 are associated with tedious and time-consuming separation procedure, leading to prolonged analytical time. In this study, dicyclohexano-18-crown 6 (DCH18C6)-impregnated fiber has been prepared to achieve efficient separation of Sr. The proposed Sr adsorptive fiber was prepared based on graft polymerization technique, providing hydrophobic interfacial phase to be utilized for impregnating DCH18C6 on the fiber surface. With such interfacial phase, Sr ions can be efficiently extracted with DCH18C6. The time to reach adsorption equilibrium for the Sr adsorptive fiber is roughly 100 times faster than that of a commercially available Sr adsorbent.

研究分野：放射性核種の分析法開発

キーワード：グラフト重合 放射性ストロンチウム 繊維 質量分析 放射能分析

1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所の事故を受け、喫緊の課題となっている放射性廃棄物の処理処分を進めるには、放射性核種の分析が不可欠である。安全評価対象核種のうち、 ^{90}Sr は ^{137}Cs と同様に発生量が多く、高濃度試料の分析ニーズが高まっている。しかしながら、現行法では煩雑な分析前処理操作が必要であり、1回の分析サイクルに1カ月程度を要することから、緊急時にも対応できる迅速分析法の開発が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、 ^{90}Sr 分析の迅速化を目的とし、クラウンエーテル誘導体 (ジシクロヘキサノ18-クラウン-6、DCH18C6) を担持した繊維状の分析用固相抽出材料を作製した (以下、Sr 吸着繊維と呼ぶ)。Sr 吸着繊維の作製には、高分子表面改質法の1つであるグラフト重合を利用した。グラフト重合によって、繊維表面に疎水性の高分子鎖を結合すると、疎水性の界面が形成され、DCH18C6 を担持できるようになる。クラウンエーテル誘導体を担持した球状吸着体が市販され普及しているが、ここでは、Sr 吸着繊維の形状を活かした新しい測定法の提案を目指し、固体試料の導入装置であるレーザーアブレーション (LA) を利用した質量分析法 (LA-ICP-MS) への適用を検討した。さらに、グラフト重合に基づく材料による分離対象範囲を拡大するため、グラフト重合を繊維以外の基材にも応用することを考え、シート状多孔体を基材とした吸着体も作製した。得られたイオン交換シートの実験性能を評価するため、 ^{90}Sr と同様に難測定核種となっている ^{237}Np や ^{93}Zr 等の測定前処理分離へ適用した。

3. 研究の方法

(1) Sr 吸着繊維の作製

Sr 吸着繊維の作製過程において、繊維表面への高分子鎖の結合には、モノマーと界面活性剤 Tween20 (ポリオキシエチレン (20) ソルビタンモノウラレート) の混合液を用いるエマルジョングラフト重合法を採用した。この方法では、一般的な手法であるメタノールをモノマー用溶媒としたグラフト重合法に比べ、高分子鎖がより長く成長する。このため、DCH18C6 を担持するのに十分な厚さの疎水性界面が形成される。

基材繊維には、直径 $13\ \mu\text{m}$ のポリエチレン繊維を用いた。まず、ポリエチレン繊維を、エポキシ基をもつモノマーであるグリシジルメタクリレート (以下、GMA) と Tween20 の混合液に 40 で 130~150 分間浸漬して、繊維表面にポリ GMA 鎖を結合させた (Fig. 1)。つぎに、ポリ GMA 鎖中のエポキシ基とオクタデシルアミノ基 ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$) を反応させてポリ GMA 鎖を疎水化し、疎水性繊維を作製した。得られた疎水性繊維に DCH18C6 を担持するために、トルエンに

DCH18C6 を溶解して DCH18C6 の濃度が $1\ \text{mol/L}$ となるように調製した液に疎水性繊維を浸漬した。最後にトルエンを揮発除去した後、純水で洗浄し、Sr 吸着繊維とした。

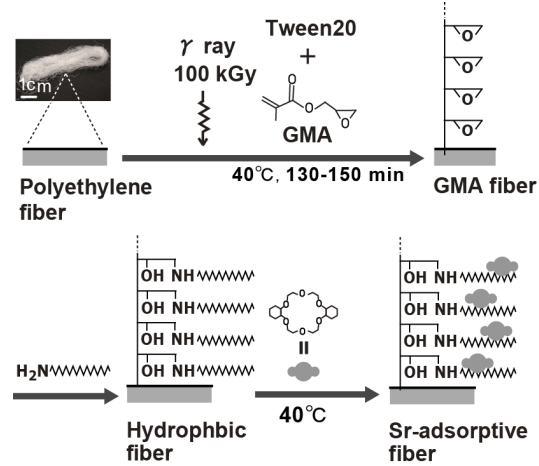


Fig. 1 Sr 吸着繊維の作製経路

(2) Sr 吸着繊維の吸着性能評価

作製した Sr 吸着繊維の Sr 吸着性能を市販の Sr 分離用樹脂である Sr-Resin[®] と比較した。なお、Sr Resin[®] は、4',4''(5''-Di-tert-butyl dicyclohexano-18-crown-6 (DtBDCH18C6) を多孔性樹脂の細孔内部に担持した抽出クロマトグラフィー用樹脂である。Sr 濃度が $500\ \mu\text{g/mL}$ となるように $1\ \text{M}$ の硝酸で希釈した Sr 溶液に $0.05\ \text{g}$ の Sr 吸着繊維および Sr Resin[®] を浸漬させ、一定時間ごとに上澄み液を分取し、Sr 濃度を ICP-OES で測定した。得られた上澄み液の濃度の減少分から、吸着された Sr 量を算出した。

(3) LA-ICP-MS による Sr 吸着繊維に吸着された Sr 同位体の測定

作製した Sr 吸着繊維に Sr を吸着させ、溶出させずに LA-ICP-MS で測定した。なお、LA には、最も普及が進んでいる Nd-YAG 213 をレーザー光源とする装置 (NRW213) を使用した。繊維は細長い形状であるため、繊維の長軸方向に沿ってアブレーションできるラインスキャンを選択した。アブレーション条件は、スポット径: $30\ \mu\text{m}$ 、スキャンスピード: $5\ \mu\text{m/sec}$ 、パルス繰り返し率: $20\ \text{Hz}$ に設定した。また、比較のため Sr を吸着させた Sr Resin[®] も同様に測定した。なお、Sr Resin[®] の LA-ICP-MS 測定に先立ち、形状および材質が類似した陽イオン交換樹脂を用いて、安定したシグナルを取得できるアブレーション条件や適用濃度範囲について検討した。

(4) 高分子鎖を結合した多孔性シートの作製

繊維は細長い形状であり、繊維の長軸方向に沿ってライン測定できる LA-ICP-MS には

適している。しかしながら、現状では、吸着した Sr の溶出率が低いため、一般的な ICP-MS の試料導入法である溶液測定法の適用は難しい。そこで、定量的な吸着・溶出が期待できるシート状多孔体(シート厚: 2 mm、平均細孔径: 1 μm)を基材とする吸着体の作製にも取り組んだ。シート状多孔体では、繊維と同様に、グラフト重合によって細孔表面にポリ GMA 鎖を結合させることができる。ここでは、ポリ GMA 鎖に陰イオン交換基を反応させ、陰イオン交換シートを作製し、Zr や Np の吸着・溶出性能を評価した。

4. 研究成果

(1) Sr 吸着繊維の作製

ポリエチレン製繊維の表面に、実用上十分な量の DCH18C6 を担持する場を創出するためには、ポリ GMA 鎖へ導入するオクタデシルアミノ基の導入量を多くして、厚みのある疎水性界面を形成させることが効果的であると予想される。一方、オクタデシルアミノ基の導入量が多すぎると、ポリ GMA 鎖の運動性が抑制され、DCH18C6 が持つ Sr 抽出性能に影響を及ぼす可能性がある。そこで、オクタデシルアミノ基の導入量を変化させ、DCH18C6 を担持して、アミノ基の導入量と DCH18C6 担持量の関係を明らかにし、最適なアミノ基導入量の決定を試みた。結果から、オクタデシルアミノ基への転化率 (GMA 中のエポキシ基をオクタデシルアミノ基へ転化した割合) の増加にともなって DCH18C6 担持量も増加し、最大転化率である 40% で 0.7 mmol-DCH18C6/g-fiber となることがわかった。この値は、Sr Resin[®]と同等レベルであるため、実用的な Sr 吸着量が期待できる量であるといえる。

(2) Sr 吸着繊維の Sr 吸着性能評価

作製した Sr 吸着繊維と Sr Resin[®]を Sr 溶液に浸漬し、浸漬時間と Sr 吸着量の関係を調べた (Fig. 2)。Sr 吸着繊維では、浸漬時間が 10 秒経過した時点で Sr 吸着量が平衡に達した。一方、Sr Resin[®]では、浸漬時間が 1 時間経過しても平衡に達しなかった。したが

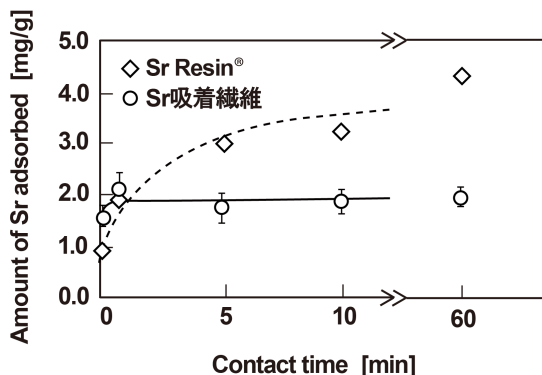


Fig. 2 Sr 溶液への浸漬時間と Sr 吸着量の関係

って、Sr 吸着繊維では、吸着速度が圧倒的に速いことが示唆された。この理由として、Sr Resin[®]では、Sr イオンが樹脂内部に存在する DtBDCH18C6 まで拡散する距離が長く、吸着平衡に達するのに時間を要するのに対し、Sr 吸着繊維では、DCH18C6 が繊維表面に存在するため、Sr イオンが拡散する距離が短いことが関係している。

(3) LA-ICP-MS による繊維中 Sr の測定

Sr 吸着繊維は、実用上十分な Sr 吸着量を有し、かつ吸着速度は市販材料の 100 倍を超えた。しかしながら、吸着した Sr の定量的な溶出が困難であった。そこで、Sr を溶出せずに Sr 吸着繊維をそのまま測定する手法の開発を試みた。LA は、ICP-MS の試料導入部に接続して用いる固体試料導入装置であり、固体試料の表面を微粒子化して ICP-MS へ送る。天然の同位体組成をもつ Sr 標準液中の Sr を吸着させた Sr 吸着繊維の LA-ICP-MS 測定結果を Fig. 3 に示す。同位体存在度が低い ⁸⁴Sr (0.56%) の計数率は低い結果となったが、その他の同位体では、十分に定量可能な計数率が得られた。したがって、溶出せずに測定できる見込みが示された。

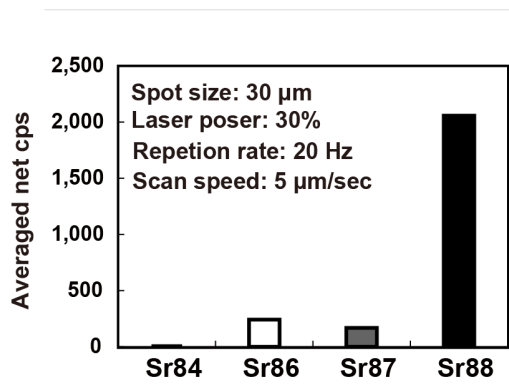


Fig. 3 Sr 吸着繊維の LA-ICP-MS 測定によって得られた Sr 同位体の計数率

(4) 高分子鎖を付与した多孔性シートへの応用と性能評価

Fig. 1 と類似の方法により作製した陰イオン交換多孔性シートを市販の空カートリッジに充填し、固相抽出カートリッジとして使用できるようにした。作製したシートに、Zr および Np をそれぞれ吸着・溶出させた。いずれも、5 分以内に吸着・洗浄・溶出が可能で、添加回収率はほぼ 100%となった。繊維のように自由な形状加工は難しいが、繰り返し使用できるなど、汎用的な使用に適した材料となった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

齋藤恭一, 小島隆, 浅井志保, 繊維に接ぎ木した高分子鎖に絡めた無機化合物を利用

する放射性物質の除去, 分析化学, 66, 2017, 233-242, 査読有
http://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.66.233

堀田拓摩, 浅井志保, 今田未来, 半澤有希子, 齋藤恭一, 藤原邦夫, 須郷高信, 北辻章浩, クラウンエーテル誘導体を担持した⁹⁰Sr 分析用吸着繊維の作製, 分析化学, 66, 2017, 189-193, 査読有
http://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.66.189

浅井志保, 半澤有希子, 今田未来, 鈴木大輔, 木村貴海, 石原量, 齋藤恭一, 山田伸介, 廣田英幸, Microvolume Anion-Exchange Cartridge for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry-Based Determination of ²³⁷Np Content in Spent Nuclear Fuel, Anal. Chem., 88, 2016, 3149-3155, 査読有
10.1021/acs.analchem.5b04330

染谷孝明, 浅井志保, 藤原邦夫, 須郷高信, 梅野太輔, 齋藤恭一, 吸着繊維を用いた閉鎖域内汚染海水からのセシウムの除去, 日本海水学会誌, 69, 2015, 42-48, 査読有
http://doi.org/10.11457/swsj.69.42

〔学会発表〕(計 7 件)

堀田拓摩, 浅井志保, 今田未来, 半澤有希子, 齋藤恭一, 藤原邦夫, 須郷高信, 北辻章浩, 放射線グラフト重合技術により繊維状高分子材料表面に 18-クラウン-6-エーテル誘導体を担持した Sr 分析材料作製の検討, 第 59 回放射線化学討論会, 2016 年 9 月 20 日, 量子科学技術研究開発機構 (群馬県高崎市)

浅井志保, 齋藤恭一, 放射性核種の質量分析とその前処理方法, 日本分析化学会第 65 年会, 2016, 9 月 14 日, 北海道大学 (北海道札幌市)

堀田拓摩, 浅井志保, 半澤有希子, 齋藤恭一, 藤原邦夫, 須郷高信, 北辻章浩, Sr-90 分析の迅速化を目的とした放射線エマルジョングラフト重合によるクラウンエーテル誘導体担持 Sr 吸着繊維作製の検討, 日本分析化学会第 65 年会, 2016, 9 月 14 日, 北海道大学 (北海道札幌市)

浅井志保, 半澤有希子, 今田未来, 鈴木大輔, 間柄正明, 木村貴海, ICP-MS による使用済燃料中ジルコニウム同位体の定量, 第 75 回分析化学討論会, 2015 年 5 月 24 日, 山梨大学 (山梨県甲府市)

今田未来, 浅井志保, 半澤有希子, 齋藤恭一, 藤原邦夫, 須郷高信, 間柄正明, Sr-90 分析の迅速化を目的としたクラウンエーテル誘導体担持 Sr 吸着繊維の作製, 日本原子力学会 2015 年春の年会, 2015 年 3 月 22 日,

茨城大学 (茨城県日立市)

浅井志保, 半澤有希子, 今田未来, 鈴木大輔, 木村貴海, 石原量, 齋藤恭一, 山田伸介, 廣田英幸, 陰イオン交換多孔性高分子フィルタを用いる使用済燃料中 ²³⁷Np 分析, 日本原子力学会 2014 年秋の大会, 2014 年 9 月 10 日, 京都大学 (京都府京都市)

浅井志保, 半澤有希子, 今田未来, 鈴木大輔, 木村貴海, 石原量, 齋藤恭一, 山田伸介, 廣田英幸, 使用済燃料中 ²³⁷Np 分析を迅速化する陰イオン交換多孔性高分子シート, 日本膜学会第 36 年会, 2014 年 5 月 13 日, 早稲田大学 (東京都新宿区)

〔図書〕(計 0 件)
なし

〔産業財産権〕
○出願状況 (計 0 件)
なし

○取得状況 (計 0 件)
なし

〔その他〕
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浅井 志保 (ASAI, Shiho)
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力基礎工学研究センター・研究副主幹
研究者番号: 10370339

(2) 研究分担者

鈴木 大輔 (SUZUKI, Daisuke)
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・安全研究・防災支援部門 安全研究センター・主査
研究者番号: 80535477

大畑 昌輝 (OHATA, Masaki)
国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター 物質計測標準研究部門・主任研究員
研究者番号: 80349224

(3) 連携研究者

半澤 有希子 (HANZAWA Yukiko)
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力基礎工学研究センター・技術副主幹
研究者番号: 30354856

齋藤 恭一 (SAITO Kyoichi)

千葉大学・工学研究科・教授
研究者番号：90158915

今田 未来 (KONDA Miki)
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 バックエンド技術部・技術・技能職
研究者番号：40753174

堀田 拓摩 (HORITA Takuma)
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力基礎工学研究センター・技術・技能職
研究者番号：20767678