

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月8日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17926

研究課題名(和文)キャピラリー電気泳動法による放射性試料中のアクチノイドの超高感度迅速分析法の開発

研究課題名(英文) Development of highly sensitive and rapid analytical method for ultratrace actinide ions in radioactive samples by capillary electrophoresis

研究代表者

原賀 智子 (Haraga, Tomoko)

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・研究職

研究者番号：80715227

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：放射性試料中のアクチノイド(An)に対する分析法として、キャピラリー電気泳動-レーザー励起蛍光検出法(CE-LIF)を用いた超高感度迅速分析法を開発した。Anに対するpptレベルの超高感度蛍光検出を実現するため、CE-LIFに適用可能なAn検出用蛍光性試薬(蛍光プローブ)の開発に成功するとともに、開発した手法を福島第一原子力発電所などの原子力施設から採取した実際の放射性試料の分析に適用できることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

福島第一原子力発電所の事故以降、放射性物質に対する分析ニーズが高まる中で、本研究成果は、放射性試料中のAnに対する安全・簡易・迅速な新しい分析法を提供するものである。本研究では、簡易な分析システムであるCE-LIFで機能するAn検出用蛍光プローブの開発に成功し、実際の放射性試料へ適用できることを世界で初めて実証した。さらに、蛍光プローブの開発の過程で得られたAn錯体の解離反応速度に起因する配位骨格の検出選択性に関する知見は、従来技術では取得困難なものであり、Anの配位化学の発展に貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：Highly sensitive and rapid analytical method for ultratrace actinide ions in radioactive samples by capillary electrophoresis-laser-induced fluorescence detection (CE-LIF) was developed. We designed emissive probes for the detection of actinide ions with ppt levels using CE-LIF. This method was successfully applied to real radioactive liquid samples collected from nuclear facilities, including the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant.

研究分野：分析化学，放射化学分析

キーワード：キャピラリー電気泳動法 アクチノイドイオン 放射性試料 簡易スクリーニング レーザー励起蛍光検出法 高感度検出 蛍光プローブ 化学ライブラリー

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所の事故以降、環境試料のモニタリングや放射性廃棄物の分析など、放射性物質に対する分析ニーズが高まっている。アクチノイド (An) は、長半減期核種が多く、廃棄物の処分において重要な核種である。従来法では、様々な共存核種や元素から目的となる微量の An (ppb ~ ppt レベル) を抽出クロマトグラフィー等により手作業で化学分離した後、質量分析または放射線測定しており、分離から測定まで数日 ~ 数週間を要する。特に、共存核種の影響により放射線量の高い試料では、被ばくリスクが高く、作業環境も限られ、煩雑な操作は困難なため、遠隔・自動化が可能な安全・簡易・迅速な新しい分析法の開発が急務である。

2. 研究の目的

本研究では、An に対する超高感度迅速分析法を確立し、放射性試料に対する安全・簡易・迅速な新しい分析法を構築することを目的として、極少量 (nL) の試料を用いて非常に高効率に短時間で金属イオンを分離可能なキャピラリー電気泳動法 (CE) に着目した。このうち、汎用の吸光検出 (検出限界 ppm レベル) と比較して ppb ~ サブ ppt レベルの高感度化が見込めるレーザー励起蛍光検出 (LIF) を用いることにより、極少試料中の An の高感度検出を可能にし、共存核種 (^{137}Cs 等) に起因する被ばくリスクを低減することを目指した。An に対する高感度検出を実現するためには、CE-LIF で機能する An 検出用蛍光性試薬 (蛍光プローブ) が必要である。そこで、本研究では以下の項目を検討した。

- (1) 蛍光プローブの基本骨格のうち、検出選択性を左右する金属イオン結合部位を探索した。金属イオン結合部位には、電気泳動中に結合が切断されない強い安定性が求められるため、An のうち、 Th^{4+} 、 UO_2^{2+} 、 Pu^{4+} 、 Cm^{3+} を対象として、検出性能を確認した。
- (2) 探索した金属イオン結合部位を用いて、目的の An に合わせて蛍光プローブを合成し、合成した蛍光プローブの検出性能を確認した。
- (3) An に対する高感度検出を実現するため、キャピラリー上での高感度化を検討するとともに、検出の妨害となる共存する不純物ピークとの精密な分離を行うため、分離条件を検討した。
- (4) 上記 (1) ~ (3) において開発した手法を実際の放射性試料へ適用し、開発した手法の適用性を評価した。

3. 研究の方法

(1) An 検出用配位骨格の探索

蛍光プローブの基本骨格のうち、検出選択性を左右する金属イオン結合部位の探索では、3~4 座平面型、6~8 座環状型および非環状型の配位骨格を候補とした。配位骨格の候補を Fig.1 に示す。An のうち Th^{4+} 、 UO_2^{2+} 、 Pu^{4+} 、 Cm^{3+} を対象として、金属イオン結合部位を探索するため、対象の An に対して、電気泳動図を取得し、高感度検出のための蛍光部位が機能する泳動液の液性 (緩衝液の濃度、pH 等) の範囲において、An に対する検出性能を確認した。

(2) An 検出用蛍光プローブの開発

探索した金属イオン結合部位の中から、対象の An に対して検出性能の高い金属イオン結合部位を選定し、選定した金属イオン結合部位と蛍光部位を反応させて、蛍光プローブを合成した。合成した蛍光プローブに対して、An 等の重金属イオンに起因する蛍光部位の消光の程度を調査することにより、蛍光プローブとしての検出性能を確認した。

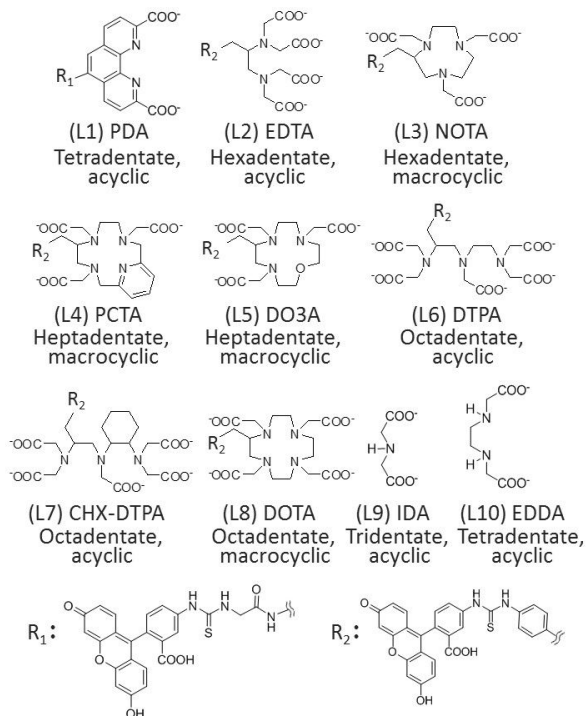


Fig.1 An 検出用蛍光プローブの配位骨格の候補

(3) オンキャピラリー濃縮法による高感度化

An に対する高感度検出を実現するため、目的のピークに対する感度向上を目指して、電気泳動中にキャピラリー内で濃縮する条件 (オンキャピラリー濃縮法) を検討した。また、検出の妨害となる共存する不純物ピークとの精密な分離を実現するため、緩衝液の組成、濃度などの詳細な分離条件を検討した。

(4) 放射性試料への適用性評価

開発した手法を実際の放射性試料へ適用するため、様々な共存イオンが多量に含まれる試料として、海水標準物質を用いて、An のうち UO_2^{2+} を対象として、分離条件を検討するとともに、実際の放射性試料として、汚染水試料や廃液試料への適用性を評価した。

4. 研究成果

(1) An 検出用配位骨格の探索

An のうち、 Th^{4+} 、 UO_2^{2+} 、 Pu^{4+} 、 Cm^{3+} を対象に、Fig.1 に示した L1 ~ L10 の配位骨格（化学ライブラリー）を候補として、蛍光プローブの基本骨格である金属イオン結合部位を探索した。その結果、 UO_2^{2+} に対しては、4 座平面型（L1）の配位骨格を用いることにより検出可能であることがわかった。また、 Th^{4+} および Pu^{4+} に対しては、8 座非環状型（L6 および L7）の配位骨格が適用可能であること、 Cm^{3+} に対しては、6 ~ 8 座環状型および非環状型（L2 ~ L8）の配位骨格で検出可能であることがわかった。CE-LIF における金属イオンの検出選択性には、電気泳動中の金属錯体の安定性（解離不活性であること）が寄与しており、本研究結果において An 錯体においても解離反応速度が関係していると考察した。

(2) An 検出用蛍光プローブの開発

探索した配位骨格の中から、金属イオン結合部位を選定し、対象の An に対する蛍光プローブを合成した。開発した An 検出用蛍光プローブの例として、 UO_2^{2+} 検出用蛍光プローブ（L1）の構造を Fig.2 に示す。金属イオン結合部位は、4 座平面型の配位骨格を有しており、対象の An のうち、 UO_2^{2+} のみを選択的に検出可能な配位骨格であることを見出した。また、廃棄物試料において共存することが予想される様々な金属イオンを対象として検出性能を確認したところ、いずれの金属イオンに対しても検出性能は低く、 UO_2^{2+} を選択的に検出可能な配位骨格であることがわかった。さらに、本蛍光プローブにおいて、蛍光部位の消光の程度を調査したところ、 UO_2^{2+} との錯形成によって 30% 程度の蛍光強度の低下が観測されたものの、必要な蛍光強度を有していることから、蛍光プローブとして十分に機能することを確認できた。

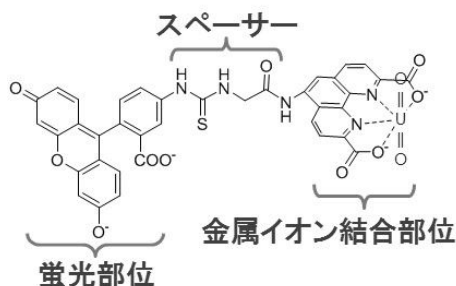


Fig.2 An 検出用蛍光プローブの例（ UO_2^{2+} 検出用蛍光プローブの構造）

(3) オンキャピラリー濃縮法による高感度化

開発した蛍光プローブ（L1）を用いて、 UO_2^{2+} に対する分離条件を検討した。実際の放射性試料に適用するためには、高感度化が必要であり、電気泳動中にキャピラリー内で濃縮する条件（オンキャピラリー濃縮法）を検討した。キャピラリー内径、試料溶液注入量、泳動液に使用する緩衝液の組成等を検討した。Fig.3 にオンキャピラリー濃縮法を適用した電気泳動図を示す。従来の電気泳動条件（Fig.3(a):CZE）と比較して、オンキャピラリー濃縮法を適用した条件（Fig.3(b):ITP+CZE）では、試料注入量の増量と同時に、不純物ピークとの分離を達成した。これにより、Fig.3(c)拡大図に示すように、ウラニルイオン（ UO_2^{2+} -L1 蛍光プローブ錯体）のピークにおいて感度を向上させることに成功した。このときの検出限界値は、 2.9×10^{-12} M（0.7 ppt）であり、オンキャピラリー濃縮法を適用しない場合の検出限界値（84 ppt）と比較して、検出限界値を 120 倍改善することができた。

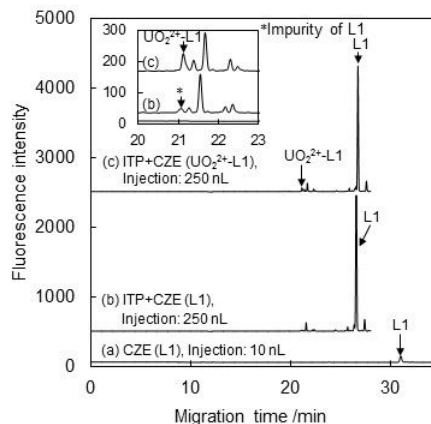


Fig.3 オンキャピラリー濃縮法によるウラニル錯体（ UO_2^{2+} -L1）の電気泳動図

(4) 放射性試料への適用性評価

開発した蛍光プローブを用いる分析法を実際の放射性試料へ適用するため、様々な共存イオンが多量に含まれる試料の例として、海水標準物質を用いて、 UO_2^{2+} を対象に分離条件を検討した。検討した分離条件を用いて、実際の放射性試料として、福島第一原子力発電所において採取された汚染水試料、日本原子力研究開発機構の廃棄物処理施設から採取した放射性廃液試料への適用性を評価した。分析結果の例として、Fig.4 に汚染水試料中のウラニル錯体の電気泳動図を示す。定量法として、標準添加法を用いて、各試料中の UO_2^{2+} 濃度を算出した結果、従来法（ICP-MS）と一致する結果が得られたことから、開発した分析法を実際の放射性試料へ適用できることを実証した。

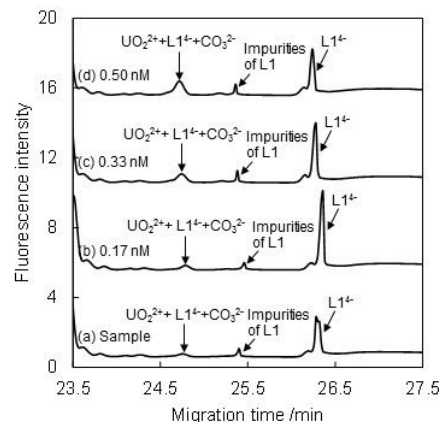


Fig.4 放射性試料（汚染水試料）中のウラニル錯体の電気泳動図

以上のように、本研究では CE-LIF で機能する An 検出用蛍光性試薬（蛍光プローブ）の開発に成功し、開発した蛍光プローブを用いる分析法が実際の放射性試料へ適用できることを実証した。当初の目的である An に対する超高感度迅速分析法の開発を達成した。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

Tomoko Haraga, Kazuki Ouchi, Yoshiyuki Sato, Hitoshi Hoshino, Rei Tanaka, Takashi Fujihara, Hideki Kurokawa, Masami Shibukawa, Ken-ichiro Ishimori, Yutaka Kameo, Shingo Saito, “Safe and rapid development of capillary electrophoresis for ultratrace uranyl ions in radioactive samples by way of fluorescent probe selection for actinide ions from a chemical library”, *Anal. Chim. Acta*, 査読有, 1032, pp.188-196, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.05.077>

原賀智子, 佐藤義行, 亀尾裕, 齋藤伸吾, “キャピラリー電気泳動法を用いた放射性試料に対する簡易迅速分析法の開発”, *デコッミッションング技報*, 査読有, Vol.55, pp.22-27, 2017.
http://www.randec.or.jp/publish/documents/gihou/Decommissioning%20gihou_55.pdf

[学会発表] (計 3 件)

Tomoko Haraga, Kazuki Ouchi, Yoshiyuki Sato, Hitoshi Hoshino, Rei Tanaka, Takashi Fujihara, Hideki Kurokawa, Masami Shibukawa, Ken-ichiro Ishimori, Yutaka Kameo, Shingo Saito, “Capillary electrophoresis for detection of ultratrace uranyl ions in radioactive samples by way of fluorescent probe selection for actinide ions from a chemical library”, 25th International Symposium on Electro- and Liquid Phase- Separation Technique, Kyoto, Japan, August 29-September 1, 2018.

Tomoko Haraga, Yoshiyuki Sato, Kazuki Ohuchi, Masami Shibukawa, Ken-ichiro Ishimori, Yutaka Kameo, Shingo Saito, “Capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection for ultratrace actinide ions in radioactive samples using emissive probes selected from a small chemical library”, RSC Tokyo International Conference, JASIS Conference, Makuhari Messe, Chiba, Japan, September 7-8, 2017.

原賀智子, “キャピラリー電気泳動法による放射性試料に対する簡易・迅速分析法の開発”, 六ヶ所・核燃料サイクルセミナー - 核燃料サイクル研究開発の現状 -, 青森県六ヶ所村 (招待講演), 2016 年 8 月 5 日.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

6 . 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名 : 齋藤 伸吾

ローマ字氏名 : (SAITO, Shingo)

研究協力者氏名 : 大内 和希

ローマ字氏名 : (OUCHI, Kazuki)

研究協力者氏名 : 佐藤 義行

ローマ字氏名 : (SATO, Yoshiyuki)

研究協力者氏名：星野 仁
ローマ字氏名：(HOSHINO, Hitoshi)

研究協力者氏名：藤原 隆司
ローマ字氏名：(FUJIHARA, Takashi)

研究協力者氏名：黒川 秀樹
ローマ字氏名：(KUROKAWA, Hideki)

研究協力者氏名：渋川 雅美
ローマ字氏名：(SHIBUKAWA, Masami)

研究協力者氏名：亀尾 裕
ローマ字氏名：(KAMEO, Yutaka)

研究協力者氏名：石森 健一郎
ローマ字氏名：(ISHIMORI, Ken-ichiro)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。