

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24年5月 5日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21710063

研究課題名（和文）有機物除去機能を有するイオン吸着体を利用した
尿中放射性核種の迅速測定研究課題名（英文）Organic compound-exclusion adsorbent for rapid measurement
of U in urine sample

研究代表者

浅井 志保 (ASAI SHIHO)

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・研究員

研究者番号：10370339

研究成果の概要（和文）：原子力施設で事故等が発生した場合、被ばく者に適切な措置を施すためには速やかに被ばく状況を把握する必要がある。特に α および β 核種の体内摂取による内部被ばく線量評価に有効な尿試料中の核種分析では、測定前処理に長時間を要するため作業工程の短縮が課題となっている。本研究では、透水性に優れたシート状多孔体の細孔表面に、放射線グラフト重合法によってさまざまな官能基を導入し、尿試料中の放射性核種分析を迅速簡便化する吸着体の作成を試みた。陰イオン交換基を導入した多孔性シートを用いた場合、Uの吸着から溶出までに要した時間は約20分であり、迅速化達成を実証できた。

研究成果の概要（英文）：Radiological dose assessment using a biological sample is an effective technique for estimating internal radiation exposure. Among such samples, urine is one of the suitable biological materials for screening the level of internal radiation exposure during radiation or nuclear emergencies, because it can be easily sampled in the field. Uranium in a urine sample was separated from mineral components using anion exchange group-containing porous-polymeric-disk-packed cartridge. The time required to accomplish the procedure from conditioning to washing of the cartridge was 20 minutes. A simple and rapid removal of mineral components with high concentrations was demonstrated, while the ultratrace amount of U remained adsorbed on the cartridge.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
21年度	1,100,000	330,000	1,430,000
22年度	900,000	270,000	1,170,000
23年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	2,600,000	780,000	3,380,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学、放射線・化学物質影響科学

キーワード：線量測定・評価

1. 研究開始当初の背景

原子力施設での事故、放射線源の紛失・盗難、または放射能テロが起こった場合、被ばく者に適切な医療措置を施すためには、速やかに被ばく状況を把握する必要がある。特に、 α および β 核種（例えば、UやPu）の体内摂取

による内部被ばく線量評価では、誰でもその場で簡単に採取できる「尿」を用いるのが有効である。しかしながら、尿試料の測定前処理には長時間を要するため、作業工程の短縮が課題となっている。本研究では、透水性に優れたシート状多孔体の細孔表面に、放射

線グラフト重合によってさまざまな官能基を導入し、迅速な前処理を達成できる分析用固相抽出材料を作製することを主たる目的とした。

2. 研究の目的

尿試料を用いた内部被ばく線量評価では、化学分離せずに測定（非分離測定）する方法と化学分離した試料を測定する方法がある。非分離測定の場合には希釈した尿試料を測定するため迅速に結果が得られる。しかしながら、尿中に多量に含まれている塩や有機物が除去されないため、装置負荷が大きいことが課題である。一方、化学分離後測定の場合は、有機物を酸分解し、イオン交換樹脂で塩などを除去するため装置負荷が少なく高精度な結果が得られる。しかしながら、操作が煩雑で長時間を要するため、化学分離操作をできる限り単純にすることが望ましい。本研究課題では、尿試料による線量評価において重要性の高いウランを分析対象とし、ウランの分離操作を単純化する吸着体の作製工程を、以下の3つのステップで実施することとした。

(1) 陰イオン交換シートを用いた尿試料中ウランの吸着分離性能の評価と実証

イオン吸着体の基材として選択したシート状の多孔体には、放射線グラフト重合法に基づく表面修飾技術を応用することによって、目的に応じてさまざまな官能基を導入することができる。まず、グラフト重合によって表面修飾したシート状多孔体の基本性能（透水性、最適吸着条件など）を評価するため、反応が容易で構造がシンプルな陰イオン交換シートを作製する。

(2) 様々な官能基をもつ吸着体の作製と放射性核種分析への適用性評価

ウランの他、多様な放射性核種の吸着分離に対応するため、陰イオン交換基の他、陽イオン交換基、キレート形成基、疎水性基（抽出試薬を担持する）を導入した吸着体カートリッジの作製方法を確立する。

(3) 有機分子排除シートの作製と評価

尿中の不要な有機分子を、酸分解することなく放射性核種吸着過程と同時に除去することを目指し、グラフト重合によって付与される高分子鎖の上層部に有機分子をブロックする官能基を、下層部に無機イオンを捕捉する官能基を導入する。また、得られたシートの有機分子除去性能を評価する。

3. 研究の方法

(1) 陰イオン交換シートによって分離した尿試料中ウランの質量分析

①陰イオン交換カートリッジの作製

ポリエチレン製ポリマーシート（INOAC 社製、シート厚 2 mm、空孔率 75%、細孔径 1.0 μ m）に、電子線（200 kGy）を照射してグリシジルメタクリレートグラフト重合し、シートの細孔表面へ高分子鎖を付与した。つぎに、diethylamine ($\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) と反応させ、グラフト鎖へ陰イオン交換基を導入した。得られた陰イオン交換シートをディスク状に裁断し、市販のカートリッジ（DEA カートリッジ）に充填した（図 1）。

②ウランの分離性能評価

DEA カートリッジにウランを含む水溶液（0.5 ng/g）を透過させ、吸着に最適な酸濃度を決定した。

③ ICP-MS による尿試料中 ^{238}U の定量

尿試料（300~400 mL）を採取し、電気炉を用いて 450°C で 2 時間加熱して灰化した。次に、硝酸によって有機物を分解した。得られた残渣を塩酸で溶解し陰イオン交換カートリッジによりウランを分離した。溶出液を ICP-MS に導入し、尿試料中の ^{238}U を定量した。

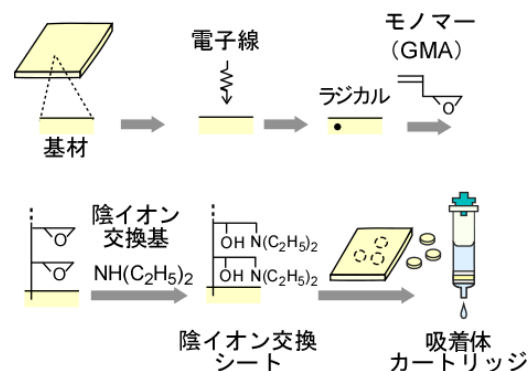


図 1 陰イオン交換シートの作製経路

(2) 様々な官能基をもつ吸着体の作製

陰イオン交換シートと同様に、陽イオン交換基（スルホン酸基）、キレート形成基（イミノ二酢酸基）、疎水性基（オクタデシルアミノ基）を導入した吸着体シートを作製した。陽イオン交換シートに対しては、主要な放射性核種を含むモデル溶液を調製し、それぞれの元素の吸着分離性能を評価した。疎水性基を導入したシートには、さらに抽出試薬（ジ（2-エチルヘキシル）リン酸、HDEHP）を担持し、海水中に極微量に存在する希土類元素の吸着分離性能を評価した。

(3) 有機分子排除シートの作製

基材シートに付与した高分子鎖の上層部に、有機分子をブロックする官能基として水酸基を、高分子鎖の下層部に無機イオンを捕捉する官能基としてイミノ二酢酸基を導入した。作製方法を図2に示す。サイズの大きな分子の模擬物質としてアルブミンを用い、作製したシートに透過させて有機分子のサイズ排除性能を評価した。

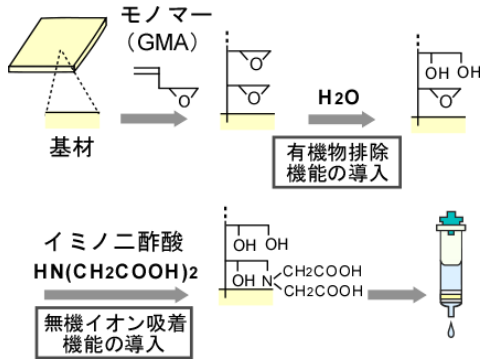


図2 有機分子排除シートの作製

4. 研究成果

(1) 陰イオン交換シートを用いた尿試料中ウランの吸着分離性能の評価と実証

DEA カートリッジにウランを含む水溶液 (0.5 ng-U/g) を透過させ、0.32 M の硝酸 5 mL で溶出させたときのウランの回収率と塩酸濃度の関係を図3に示す。塩酸濃度 2M および 4 M では、ほとんどウランは回収されなかった。一方、6 M 以上で回収率が增大し、8 M および 10 M ではほぼ 100% となった。DEA カートリッジにおける塩酸濃度と吸着性の関係は、陰イオン交換樹脂における分配係数と塩酸濃度の関係と同様の傾向を示すことを確認した。

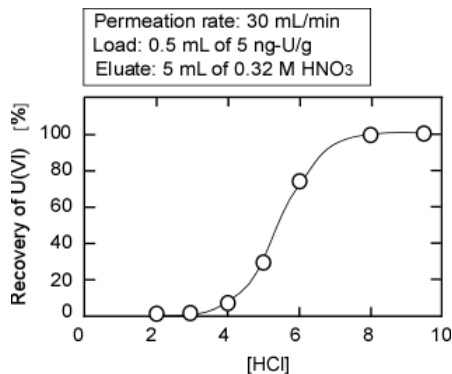


図3 ウランの回収率と塩酸濃度の関係

つぎに、DEA カートリッジにおけるウランの吸着性能および尿中に多量に含まれる塩成分 (Na, K, Mg, および Ca) の除去性能を評価するため、尿試料を酸分解して 3 mL の

10 M 塩酸溶液とし、DEA カートリッジに透過してウランを吸着させた。ウラン分離フローを図4に、カートリッジからの塩およびウランの溶出率を図5に示す。ウランの回収率は 99.6%、ウラン溶出液中の塩成分の混入率は 0.1% 以下であり、実用性に優れた分離性能を示した。本方法では、コンディショニングから U 溶出までに要した時間は約 20 分であり、高濃度の塩 (52 mg/mL-試料溶液) を含む試料であっても、迅速に U を精製できることがわかった。実尿試料中の ^{238}U を測定した結果、 6.74 ± 0.27 pg/mL の値を得た。

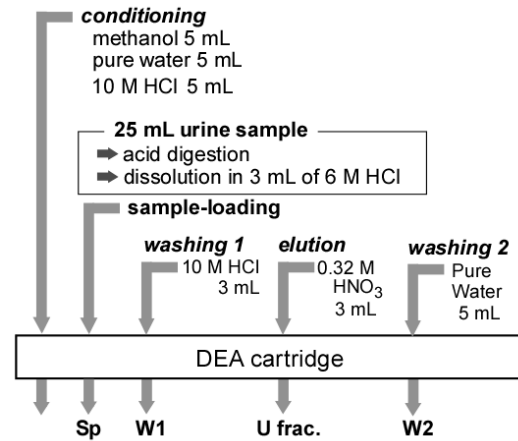


図4 尿中ウラン分離フロー

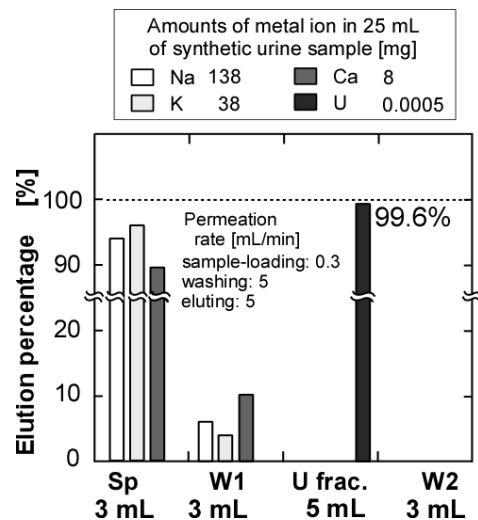


図5 塩およびウランの溶出率

(2) 様々な官能基をもつ吸着体の作製と放射性核種分析への適用性評価

ウラン以外にも多様な放射性核種の分析へ適用するため、図1に示す作製経路に準ずる経路によって、陽イオン交換基、キレート形成基、および疎水性を高分子鎖に導入した。疎水性基を導入したシートには、さらに抽出試薬 HDEHP を担持した。

作成した陽イオン交換カートリッジに主要な核分裂生成物を含むモデル溶液を透過させたところ、Sr、Y、Cs、Baなどの放射能に大きく寄与する成分は検出されず、陽イオン交換カートリッジに安定に保持されることを確認できた。

(3) 有機分子排除シートの作製と評価

基材シートに導入した高分子鎖の上層部に電荷をもたない水酸基(-OH)を、下層部にイミノ二酢酸基を導入し、高分子鎖上層部で高分子鎖の収縮構造を形成させた(図6)。有機分子の排除性能を評価するため、サイズの大きな分子の模擬物質としてアルブミンを用い、作製したシートに透過させたところ、アルブミンは吸着せずにニッケルイオン(UO_2^{2+} の模擬)のみを吸着させることができた。水酸基を導入した高分子鎖上層部の収縮構造によって、アルブミンが高分子鎖下層部のイミノ二酢酸基まで到達するのをブロックできるからである。したがって、本研究で作製した吸着体は、サイズの大きい有機分子が高分子鎖上層部で排除され、サイズの小さい無機イオンだけがイミノ二酢酸基に吸着される特異な性能をもつことを実証できた。

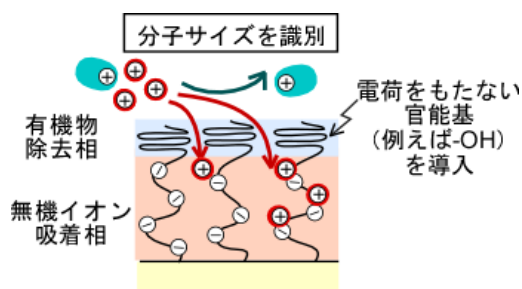


図6 高分子鎖上層部の収縮構造によって有機分子を排除する原理

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計5件)

- ① R. Ishihara, S. Asai, S. Otsuka, S. Yamada, H. Hirota, K. Miyoshi, D. Umeno, K. Saito, "Dependence of lanthanide-ion binding performance on HDEHP concentration in HDEHP impregnation to porous sheet", *Solv. Extr. Ion Exch.*, 30 (2012) 171-180, 査読有
DOI:10.1080/07366299.2011.609382
- ② R. Ishihara et al., "Removal of cesium using cobalt-ferrocyanide-impregnated polymer-chain-grafted fibers", *J. Nucl. Sci. Technol.*, 48 (2011) 1281-1284, 査読有,
DOI:10.1080/18811248.2011.9711817

- ③ 和田剛, 石原量, 三好和義, 梅野太輔, 斎藤恭一, 浅井志保, 山田伸介, 廣田英幸, "架橋型キレート多孔性シートの動的吸着容量の空間速度依存性", *イオン交換学会誌*, 22(2) (2011) 47-52, 査読有

https://www.jstage.jst.go.jp/article/jaie/22/2/22_2_47/_article/-char/ja/

- ④ S. Asai, K. Miyoshi, and K. Saito, "Modification of porous sheet (MAPS) for high-performance solid-phase extraction of trace and ultratrace elements by radiation-induced graft polymerization", *Anal. Sci.*, 26 (2010) 649-658, 査読有
DOI: 10.2116/analsci.26.649,

- ⑤ S. Asai, T. Kimura, K. Miyoshi, K. Saito, S. Yamada, H. Hirota, "Application of diethylamino-group-containing porous-polymeric-disk-packed cartridge to separation of U in urine sample", *J. Ion Exchange*, 21(3) (2010) 117-362, 査読有
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jaie/21/3/21_3_117/_article/-char/ja/

[学会発表] (計7件)

- ① 浅井志保, 他, "分析展 2011/科学機器展 2011 研究機関・学協会コーナー研究室紹介", 分析展 2011/科学機器展 2011, 2011年9月7~9日, 幕張メッセ (千葉)

- ② S. Asai, T. Kimura, K. Miyoshi, K. Saito, S. Yamada, H. Hirota, "Application of diethylamino-group-containing porous-polymeric-disk-packed cartridge to separation of U in urine sample", 5th International Conference on Ion Exchange, ICIE'10, 2010年7月18日, Melbourne, Australia

- ③ 浅井志保, 木村貴海, 三好和義, 斎藤恭一, 山田伸介, 廣田英幸, "放射線グラフト重合によって機能化した多孔性高分子の分析材料への展開", 日本原子力学会北関東支部「若手研究者発表会」, 2009年4月24日, 茨城県東海村

- ④ 浅井志保, 乙坂重嘉, 三好和義, 斎藤恭一, 山田伸介, 廣田英幸, "機能性分子をもつ高分子多孔性シートの分析材料への展開", 日本膜学会第31年会, 2009年5月21日, 東京

- ⑤ R. Tanaka, R. Ishihara, K. Miyoshi, D. Umeno, K. Saito, S. Asai, T. Kimura, S. Yamada, H. Hirota, "Impregnation of Aliquat 336 to carboxydecanyl-thiol-group-containing polymer chain grafted onto a porous sheet", The fifth conference of aseanian membrane society, AMS 5, 2009年7月12日, 神戸

- ⑥ 和田剛・三好和義・梅野太輔・斎藤恭一, 浅井志保, 山田伸介, 廣田英幸 "金属イオンの実用吸着容量を向上させた放射線グラフト

重合法による架橋型キレート多孔性シート
の開発”, 第 13 回放射線プロセスシンポジウ
ム, 2009 年 11 月 12 日, 東京

⑦和田 剛・三好和義・梅野太輔・斎藤恭一, 浅
井志保, 山田伸介, 廣田英幸 “多孔性シート
への架橋型グラフト鎖の付与による金属イ
オン実用吸着容量の増加”, 第 47 回高分子と
水に関する討論会, 2009 年 12 月 3 日, 東京

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浅井 志保 (ASAI SHIHO)

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・研究員

研究者番号: 10370339

(2) 研究分担者

なし。

(3) 連携研究者

なし。