

# プロジェクト名：核廃棄物中のランタノイドおよびアクチノイドイオン群のキャピラリー電気泳動法による安全・高性能な分離分析システムの開発

プロジェクト代表者：齋藤伸吾（理工学研究科・准教授）

## 1 研究背景

本研究では、キャピラリー電気泳動-レーザー励起蛍光検出法（CE-LIF）によるランタノイド（Ln）およびアクチノイド（An）イオンの分離検出技術を廃棄物中の放射性核種の新規分析法として開発することを提案する。

放射性廃棄物を処分するためには、廃棄体に含まれている放射性核種を含む Ln や An イオンの種類と量を確定することが定められており、多数の廃棄物試料を分析する必要がある。従来は、イオン交換法等による化学種分離後の放射線測定または質量分析がなされてきた。しかし、煩雑な操作が不可欠であり、多量の二次廃棄物が発生する。そのため、廃棄物の発生量が少なく、簡易・迅速な分析技術が求められている。汚染源の条件が同じであれば、必ずしもすべての廃棄体に対して核種分析（同位体毎の濃度を求める）を行う必要はなく、元素分析（元素毎の濃度を求める）を行うことで、廃棄体の放射能を評価する方法が検討されており、そのためには廃棄物試料中の微量の Ln および An 元素を簡便に分析する手法の開発が必須である。

キャピラリー電気泳動法（CE）は、キャピラリー中で電気泳動的にイオン分離を簡易に行える方法で、極微量（nL）の試料を非常に高い効率（ $\sim 10^6$  段）で分離可能であり、An イオン群に対しても高度な分離が期待できる。しかし、従来の CE-紫外吸光検出（UV）法は一般に低感度な方法であることが知られ、その点がボトルネックであった。そこで重金属イオン群の CE に、高感度な蛍光検出法を組み込むことを着想した。本課題では、「Ln および An 系列に適合した CE 用の蛍光プローブを開発し、簡便・微小試料量かつ検出感度 ppt 以下（ $10^{-11}$  M 以下）の Ln および An イオンの分離検出法を開発すること」を提案し、将来的には、化学種同定や遠隔操作も可能な、低コスト・低リスクな分析法の開発を目指す。

## 2 実験

### 2-1 蛍光プローブの設計と合成

CE-LIF に適用可能な Ln・An 用蛍光プローブとして、表 1（次頁）に示すプローブ L1～L8 を設計・合成した。これらの蛍光プローブは、発光収率の高い発光部位、速度論的に安定な錯体を形成する金属結合部位およびそれらを繋ぐスペーサーから構成される。本年度は L1 を新規合成し、ウラニル（ $\text{UO}_2^{2+}$ ）イオンに対しては L1～L8 を、ネオジウム（Nd）イオンに対しては L3 を検出プローブとして用いた。

### 2-2 蛍光プローブの設計と合成

CE-LIF 実験は、標準試料にプローブ、ホウ酸緩衝液（pH 10）を加え、Agilent 製 CE 装置 G7100 を用いて電気泳動を行った。5 nL の試料をキャピラリーに圧力注入し、印加電圧は 10～20 kV とした。検出は Picometrics 製のレーザー励起蛍光検出器 ZETALIF Discovery（励起波長 488 nm）を用いた。

## 3 結果と考察

### 3-1 ウラニルイオンの性能試験

U に対して、本研究で整備した 8 種の蛍光プローブ (表 1) を用いて CE-LIF による検出を試みたが、L2~L8 を用いた試験では、U を検出することはできなかった。一方、L1 を用いたところ、遊離のプローブと  $\text{UO}_2^{2+}$  錯体を分離しつつ、蛍光検出することに成功した。このように実際に  $\text{UO}_2^{2+}$  錯体を解離不活性錯体として検出したのは、世界でも初めての例である。これは、 $\text{UO}_2^{2+}$  には Z 軸方向にオキソ酸素が存在するが、L1 はこの酸素原子と静電反発や立体反発を起こさず、電子リッチな U 原子に対し、比較的ソフトな配位原子である芳香族窒素原子で配位するため共有結合性の高い配位結合を有すること、さらに、剛性が高く、組織化された平面構造を有することなどに由来するものと考えられる。

検量線を作成し、感度を求めた。得られた検量線は高い直線性 ( $R^2=0.9926$ ) を示し、定量的に U をプローブ錯体として回収できることがわかった。

検出限界をブランクの  $3\sigma$  から決定したところ、得られた検出限界は、 $3.5 \times 10^{-10}$  M (84 ppt) となり、U の超高感度検出が可能であることを示した。また、他の金属イオンの妨害を検討したところ、5 ppb の  $\text{UO}_2^{2+}$  に対し 500 ppb の一価、二価および三価の金属イオン 23 種を同時に添加したが、妨害は見られなかった (RSD 2.9%, N = 4)。このように共存イオンの影響を受けないロバストな U の分離分析法を得ることに成功した。この成果については特許出願を行った (特願 2012-34711 号)。

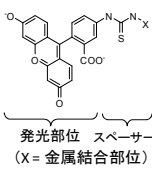
### 3-2 ネオジウムイオンの性能試験

核燃料の燃焼率測定法では、多くの金属イオンが共存する使用済燃料中に存在する Nd-148 を測定する方法が標準法となっている。しかし、この標準法では、同重体である Ce-148、Sm-148 等からの Nd の単離を含む全工程に 1 ヶ月程度かかること、供試量が多く、手作業のため被ばくリスクが高くなることが問題として挙げられる。一方、近年、Nd-148 と総 Nd 量 (Total Nd) の収率が 3% 以内で一致することが報告されており、Total Nd を計測できれば燃焼率を知ることができると示唆されている。

そこで L3 を用いて、Nd イオンの超高感度 CE-LIF 法の開発を試みた。その結果、分離は十分でないものの、Ln イオンのうち、La および Ce を除くすべての Ln イオンを蛍光検出可能であった。一方、ホウ酸緩衝溶液系において pH を変化させたところ、ほとんどの Ln をベースラインで分離でき、Nd においても隣接する Pr、Sm との完全分離を達成できた。これは、移動度の解析からヒドロキシイオンと Nd-L3 錯体が三元錯体を形成し、電荷が変化することで分離されていることが明らかとなった。

Nd の検量線を作成したところ、 $R^2$  が 0.997 以上の直線関係が得られ、検出限界は  $2.3 \times 10^{-11}$  M (3.2 ppt) であった。そこで、大量の U を含む使用済燃料溶解液の模擬試料を調製し、その中の Nd の定量を試みた。その結果、精度良く定量が可能 (RSD 5.8%) であり、実用法として有用であることが分かった。この成果については論文発表を行った (*J. Chromatogr. A*, **1232**, 152-157 (2012) (IF=4.194))。

表 1 新規蛍光プローブ

	発光部位+スペーサー	金属結合部位 (X)	安定度定数 $\text{Log}K_{ML}$
L1	 発光部位 スペーサー (X = 金属結合部位)	4座 非環状 <b>FTC-PDA</b>	$\text{UO}_2^{2+}$ :13
L2		6座 非環状 <b>FTC-ABEDTA</b>	Am <sup>3+</sup> : 18.16 Pu <sup>3+</sup> : 16.4 Th <sup>4+</sup> : 23.2 U <sup>4+</sup> : 25.8 UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> :10.4
L3		6座 大環状 <b>FTC-ABNOTA</b>	—
L4		7座 大環状 <b>FTC-ABPCTA</b>	—
L5		7座 大環状 <b>FTC-ABDQ3A</b>	—
L6		8座 非環状 <b>FTC-ABDTPA</b>	Am <sup>3+</sup> : 22.92 Cm <sup>3+</sup> : 22.99 Th <sup>4+</sup> : 28.78 U <sup>4+</sup> : 30.9 UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> :8.8
L7		8座 非環状 <b>FTC-CHX-ABDTPA</b>	—
L8		8座 大環状 <b>FTC-ABDOTA</b>	—