

高感度微量化学分析 (赤外・ラマン)のための試料台

広島大学 大学院先進理工系科学研究科
教授 井口 佳哉

2024年11月14日

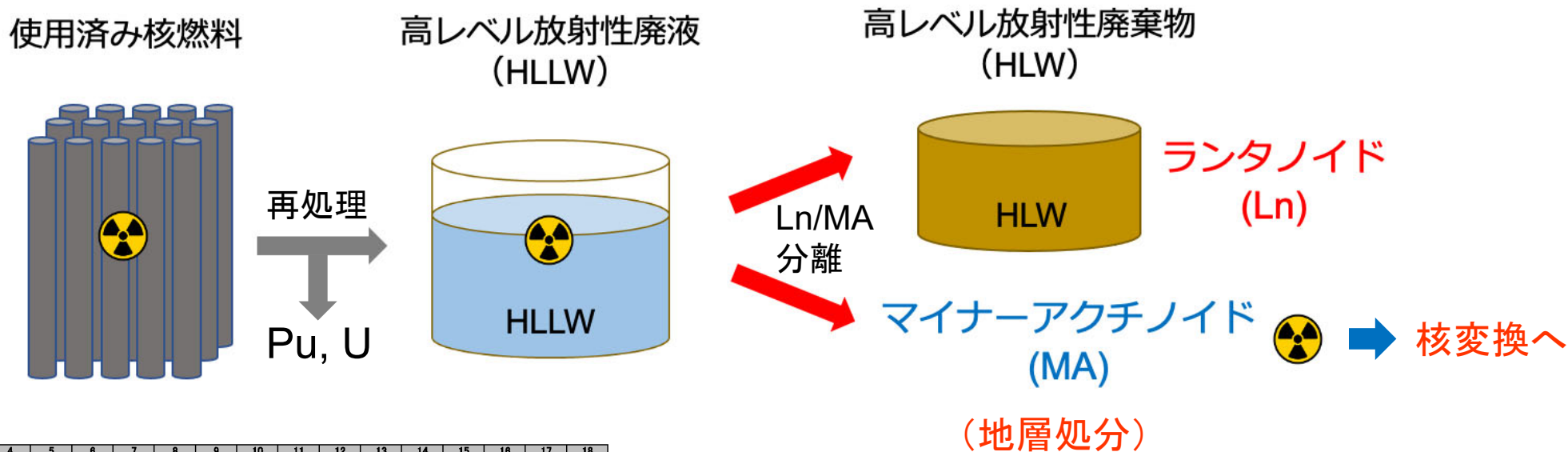
本技術の概要

- 溶液の赤外分光，ラマン分光のための新たな試料台，測定手法を開発
- この試料台により，従来の方法の10–100倍の感度での分析が可能。定量分析も可能
- 高感度化に伴い，使用に制限のある微量試料の分析が可能
- 試料は擬密封系となっており，放射性物質や大気に弱い試料の分析も可能

発表の内容

- 研究の内容, 開発の経緯
- 開発した試料台について
- 試料台を使用して得られたデータについて
- 現在の課題, 今後の展開

研究の背景：使用済み核燃料処理の基礎研究



原子番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	1 H 水素 Hydrogen 1.00798																	2 He ヘリウム Helium 4.0026	
2	3 Li リチウム Lithium 6.968	4 Be ベリリウム Beryllium 9.01218											5 B 硼 Boron 10.814	6 C 炭素 Carbon 12.0106	7 N 窒素 Nitrogen 14.0069	8 O 酸素 Oxygen 15.9994	9 F フッ素 Fluorine 18.9984	10 Ne ネオン Neon 20.1797	
3	11 Na ナトリウム Sodium 22.9898	12 Mg マグネシウム Magnesium 24.306											13 Al アルミニウム Aluminum 26.9815	14 Si 矽 Silicon 28.085	15 P 燐 Phosphorus 30.9738	16 S 硫黄 Sulfur 32.06	17 Cl 塩素 Chlorine 35.452	18 Ar アルゴン Argon 39.878	
4	19 K カリウム Potassium 39.0983	20 Ca カルシウム Calcium 40.078	21 Sc スカンジウム Scandium 44.9559	22 Ti チタン Titanium 47.867	23 V バナジウム Vanadium 50.9415	24 Cr クロム Chromium 51.9961	25 Mn マンガン Manganese 54.938	26 Fe 鉄 Iron 55.845	27 Co コバルト Cobalt 58.9332	28 Ni ニッケル Nickel 58.6934	29 Cu 銅 Copper 63.546	30 Zn 亜鉛 Zinc 65.38	31 Ga ガリウム Gallium 69.723	32 Ge ゲルマニウム Germanium 72.630	33 As 砒素 Arsenic 74.9216	34 Se セレン Selenium 78.971	35 Br 臭素 Bromine 79.904	36 Kr クリプトン Krypton 83.798	
5	37 Rb ルビジウム Rubidium 85.4678	38 Sr ストロンチウム Strontium 87.62	39 Y イットリウム Yttrium 88.9058	40 Zr ジルコニウム Zirconium 91.224	41 Nb ニオブ Niobium 92.9064	42 Mo モリブデン Molybdenum 95.95	[99]	43 Tc ルテチウム Technetium 98	44 Ru ルルチウム Ruthenium 101.07	45 Rh ロジウム Rhodium 102.905	46 Pd パラジウム Palladium 106.42	47 Ag 銀 Silver 107.868	48 Cd カドミウム Cadmium 112.414	49 In インジウム Indium 114.818	50 Sn スズ Tin 117.710	51 Sb アンチモン Antimony 121.760	52 Te テルル Tellurium 127.60	53 I ヨウ素 Iodine 126.904	54 Xe キセノン Xenon 131.293
6	55 Cs セシウム Cesium 132.905	56 Ba バリウム Barium 137.327	※1	72 Hf ハフニウム Hafnium 178.486	73 Ta タンタル Tantalum 180.948	74 W タングステン Tungsten 183.84	75 Re ロゼンタム Rhenium 186.207	76 Os オスマニウム Osmium 190.23	77 Ir イリジウム Iridium 192.217	78 Pt 白金 Platinum 195.084	79 Au 金 Gold 196.967	80 Hg 水銀 Mercury 200.592	81 Tl タリウム Thallium 204.384	82 Pb 鉛 Lead 207.1	83 Bi ビスマuth Bismuth 208.980	84 Po ポロニウム Polonium [209]	85 At アスタチン Astatine [210]	86 Rn ラドン Radon [222]	
7	87 Fr フランシウム Francium [223]	88 Ra ラジウム Radium [226]	※2	104 Rf ラファエリウム Rutherfordium [261]	105 Db ドブニウム Dubnium [268]	106 Sg シーボグム Seaborgium [271]	107 Bh ブヘリウム Bohrium [272]	108 Hs ハウンジウム Hassium [277]	109 Mt メンテネウム Meitnerium [278]	110 Ds ダームシュタット Darmstadtium [281]	111 Rg レグニウム Roentgenium [282]	112 Cn コペルニシウム Copernicium [285]	113 Nh ニホニウム Nihonium [286]	114 Fl フルロウニウム Flerovium [289]	115 Mc モスカトニウム Moscovium [289]	116 Lv リベルモリウム Livermorium [293]	117 Ts テネシン Tennessine [293]	118 Og オガネソン Oganesson [294]	

Ln/MA相互分離の目的

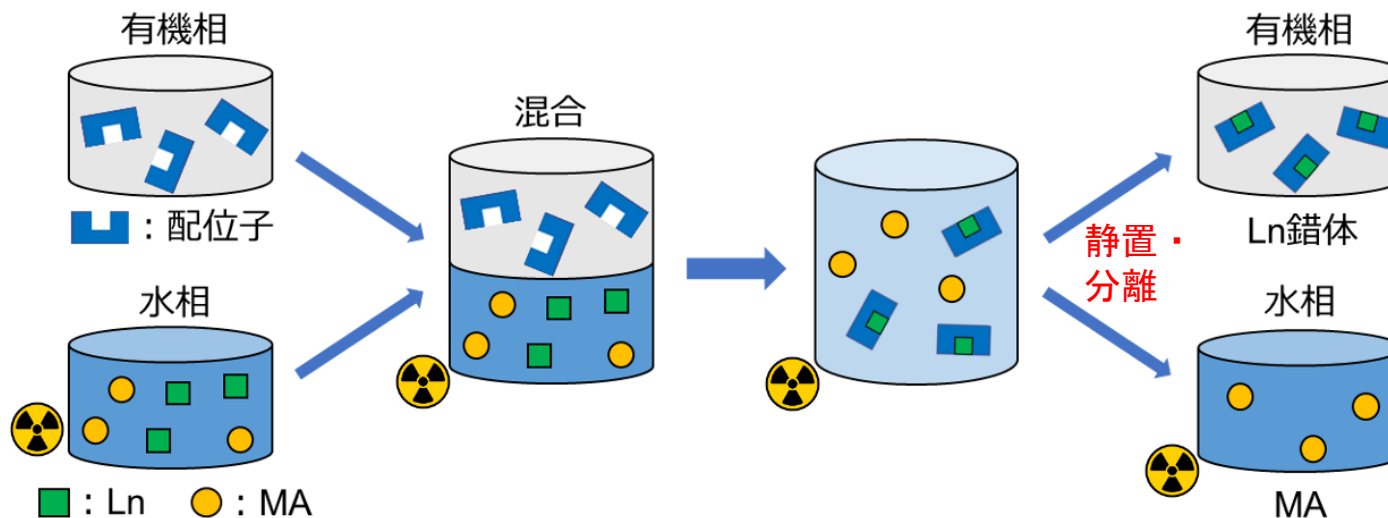
- 高レベル放射性廃棄物(HLW)の減量
- MAの半減期の短縮・放射性危険度の低減

LnとMAは化学的性質が類似
相互分離が困難

※1	57 La ランタノイド系 Lanthanum 138.905	58 Ce セリウム Cerium 140.12	59 Pr プロメチウム Praseodymium 140.908	60 Nd ネオジム Neodymium 144.24	61 Pm プロメチウム Promethium [145]	62 Sm サマリウム Samarium 150.36	63 Eu ユウロピウム Europium 151.964	64 Gd ガドリウム Gadolinium 157.25	65 Tb テルビウム Terbium 158.925	66 Dy ジスプロシウム Dysprosium 162.50	67 Ho ホウメシウム Holmium 164.930	68 Er エルビウム Erbium 167.255	69 Tm テュリウム Thulium 168.934	70 Yb イットリウム Ytterbium 173.054	71 Lu ルテチウム Lutetium 174.967
※2	89 Ac アクチノイド系 Actinium [227]	90 Th チロウ Thorium 232.038	91 Pa プロトアクチウム Protactinium 231.036	92 U ウラン Uranium 238.029	93 Np ネプチウム Neptunium [237]	94 Pu プルトニウム Plutonium [239]	95 Am アメリシウム Americium [243]	96 Cm キュリウム Curium [247]	97 Bk ベルケリウム Berkelium [247]	98 Cf カリフォルニウム Californium [251]	99 Es エイチニウム Einsteinium [252]	100 Fm フェルミウム Fermium [257]	101 Md メンデルシウム Mendelevium [258]	102 No ノーベリウム Nobelium [259]	103 Lr ローレンシウム Lawrencium [260]

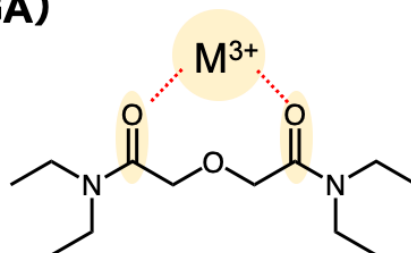
Ln
MA

溶媒抽出におけるLn/MAの選択的分離



選択性の高い配位子によりLn/MA分離が可能に

ジグリコールアミド (DGA)



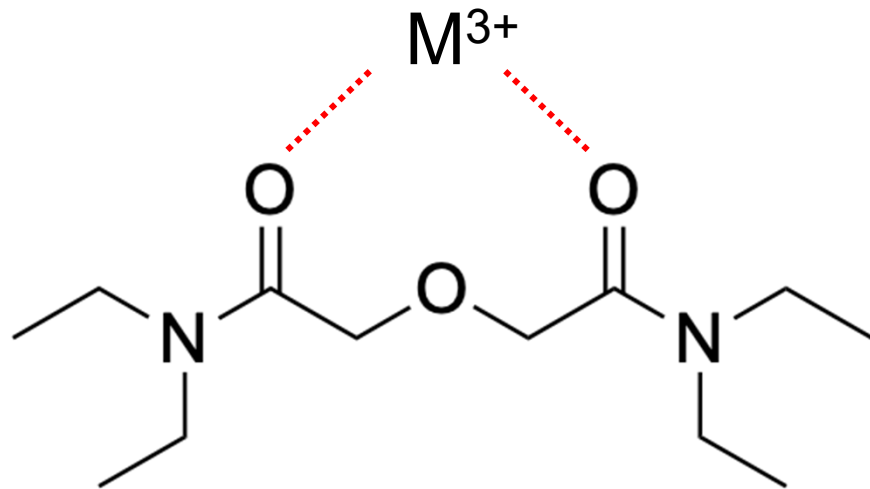
C=O基のO原子が配位

Ln選択性配位子として知られる

分離の実現の一方、選択性の起源は解明されていない

選択性の起源が明らかになれば、核廃棄物の効率的な処理法開発につながる

Ln/MA選択的分離の起源解明にむけて： 赤外分光によるアプローチ



ジグリコールアミド (DGA)

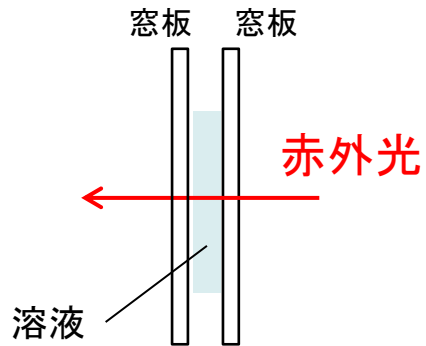
- DGAがLn, MAに配位すると, DGAの構造がごくわずかに変化する
- その変化を振動分光 (赤外分光・ラマン分光) でとらえる
- 選択性 (配位能) の違いを, 赤外スペクトルの違い (バンド位置, バンド強度の違い) として検出する

赤外分光に向けて克服すべき問題

- バンド位置(スペクトルの横軸)の微小な変化をとらえる
- バンド強度(スペクトルの縦軸)の定量性を担保する
- 使用量に制限がある放射性元素の実験
- 非密封の放射性元素の実験

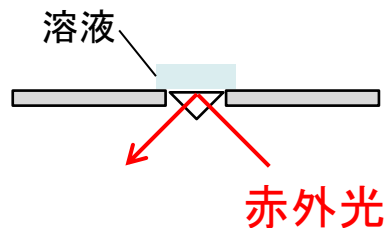
赤外分光に向けて克服すべき問題 従来法の問題点

- 透過法



- 測定ごとに試料の厚みが変わり、定量分析に不適
- 溶液の交換が容易ではない

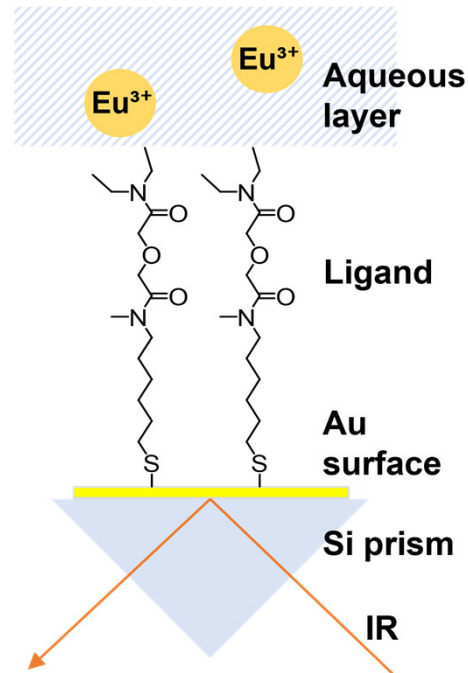
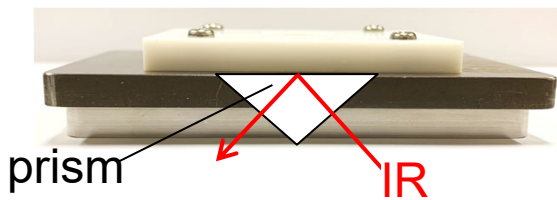
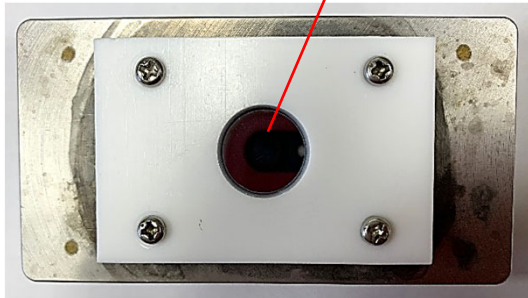
- ATR法



- 開放系になっており、大気中に放出できない（大気にさらすことのできない）試料の測定ができない

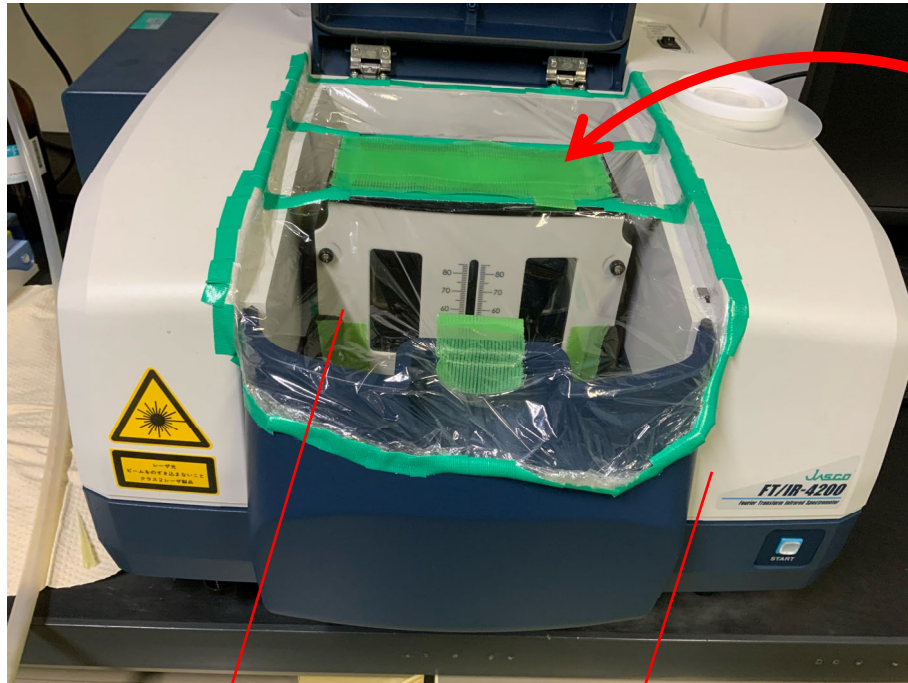
表面増強赤外吸収分光法(SEIRA)による赤外分析

ランタノイド(Ln)水溶液を乗せる
(~300 μ L)



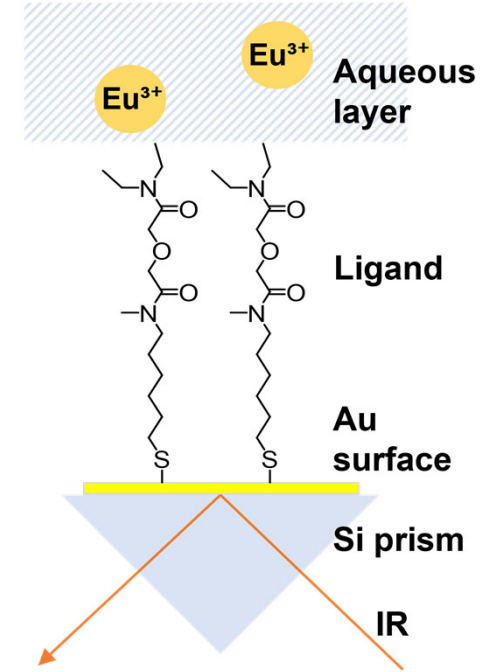
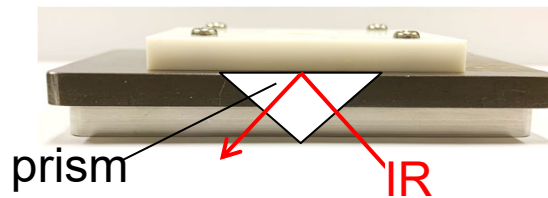
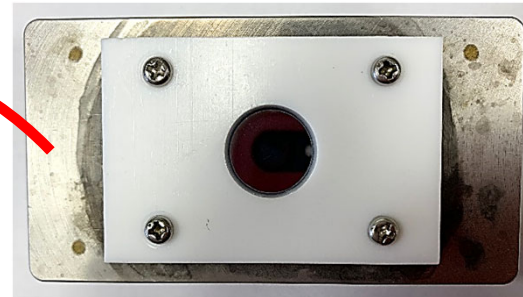
- ATR用のSiプリズムに金薄膜を真空蒸着
- 金薄膜上に配位子を化学吸着
- さらにランタノイド(Ln)水溶液を乗せ、錯体を形成
- 市販のFT-IRに装填し、赤外スペクトルを観測

表面増強赤外吸収分光法(SEIRA)による赤外分析



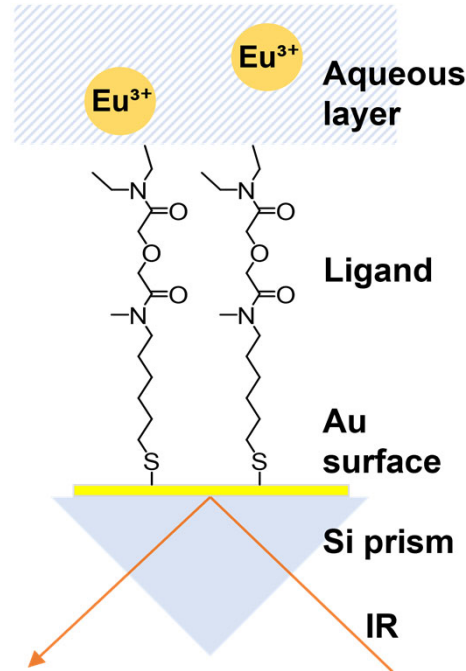
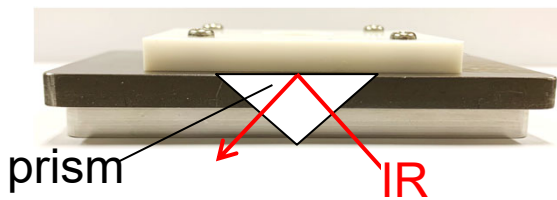
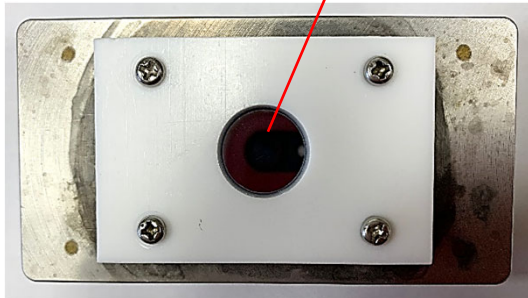
Pike Technologies
VEEMAX™ III

JASCO
FT/IR-4200



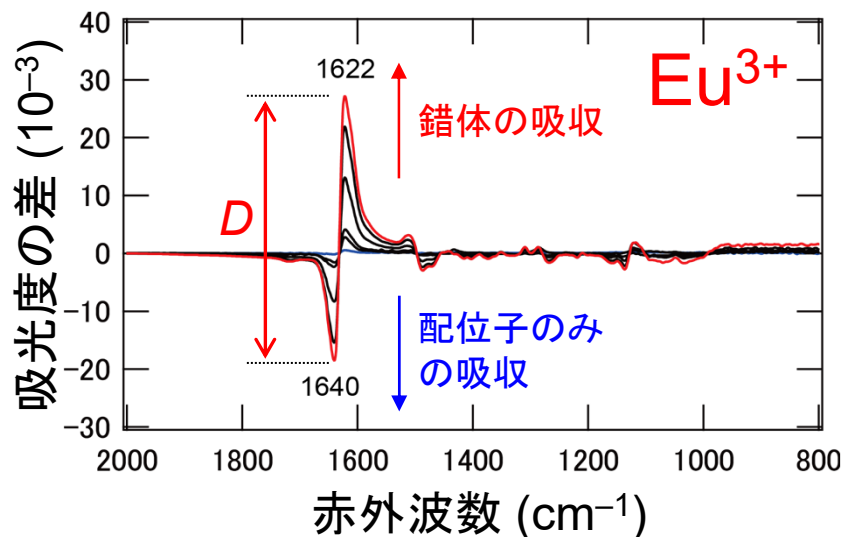
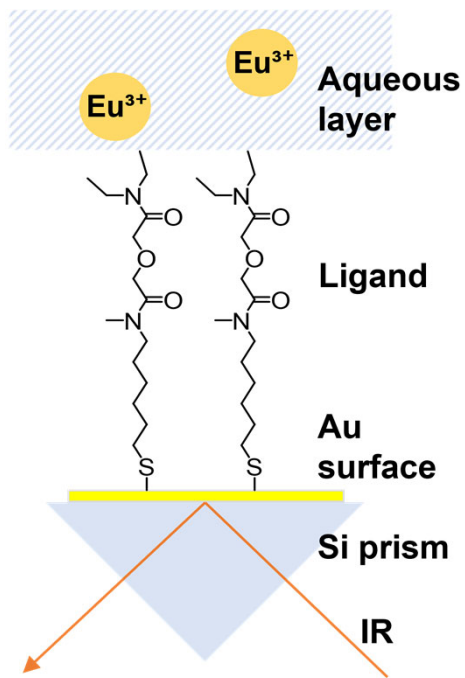
表面増強赤外吸収分光法(SEIRA)による赤外分析

ランタノイド(Ln)水溶液を乗せる
(~300 μ L)



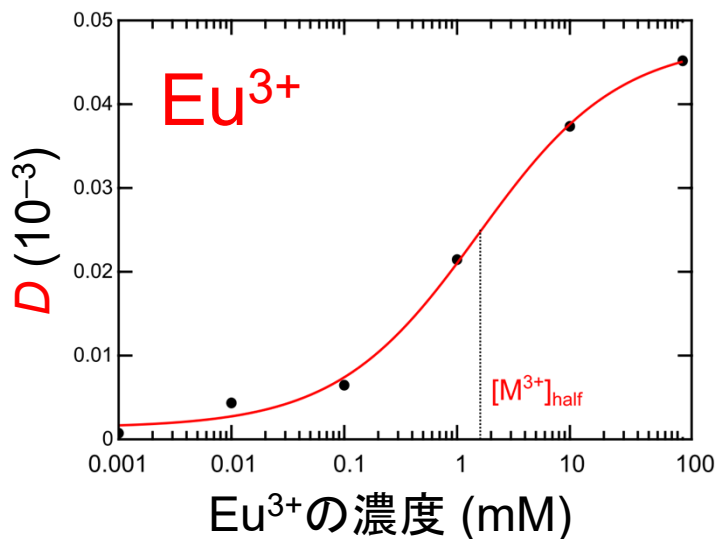
- 金薄膜による表面増強効果により高感度(通常の10–100倍)で赤外分析可能
→ 微量での分析が可能
- 配位子が金薄膜に固定されており、繰り返し測定が可能
→ バンド強度の定量性を担保
- ランタノイド(Ln)有りと無しで差スペクトルを観測
→ バンド位置の微小な変化を検出可能

表面増強赤外吸収分光法(SEIRA)による赤外分析



- Eu³⁺:DGA錯体の赤外スペクトル

Eu³⁺との錯形成によるDGAのバンド位置の微小変化を明瞭に観測
→ バンド位置と選択性の関係を明らかにできる



- バンド強度の濃度変化

DGAと錯体を形成しやすい元素ほど、バンド強度が低濃度で立ち上がる
→ バンド強度により選択性の評価が可能

放射性元素を用いた実験の実現のために

	^{241}Am	^{243}Am
存在比	45.9 %	53.2 %
崩壊形態	α	α
半減期(年)	432	7370



@ 日本原子力研究開発機構(東海村)

- 被ばく量の見積もり

濃度 1 mM

容量 300 μL

使用時間 5 h



被ばく量 150 $\mu\text{Sv}/\text{回}$

270 mSv/5年

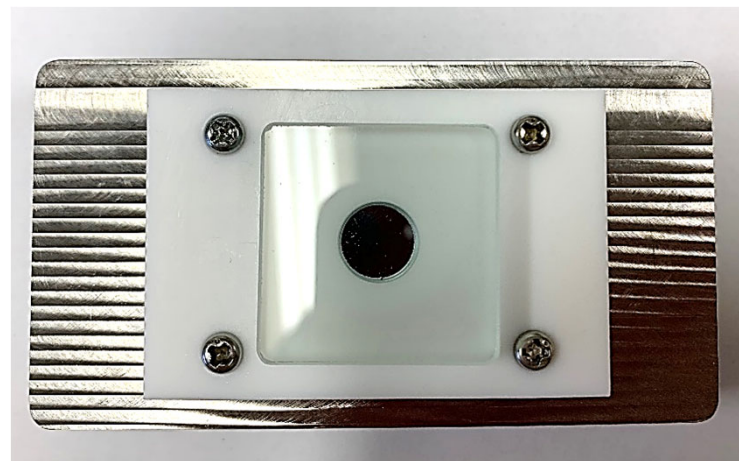
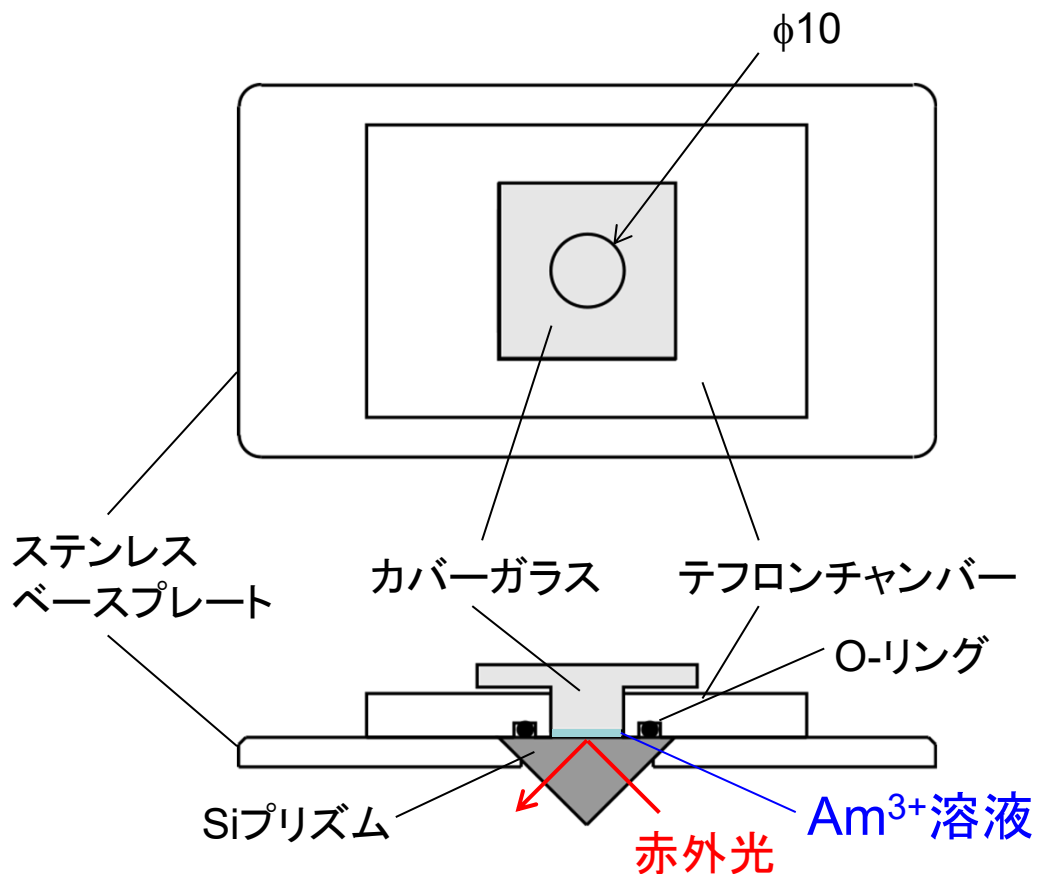
放射線業務者の許容被ばく量

100 mSv/5年

をはるかに超える

- 必要な溶液量を減らすとともに、
(擬)密封系を作る必要がある

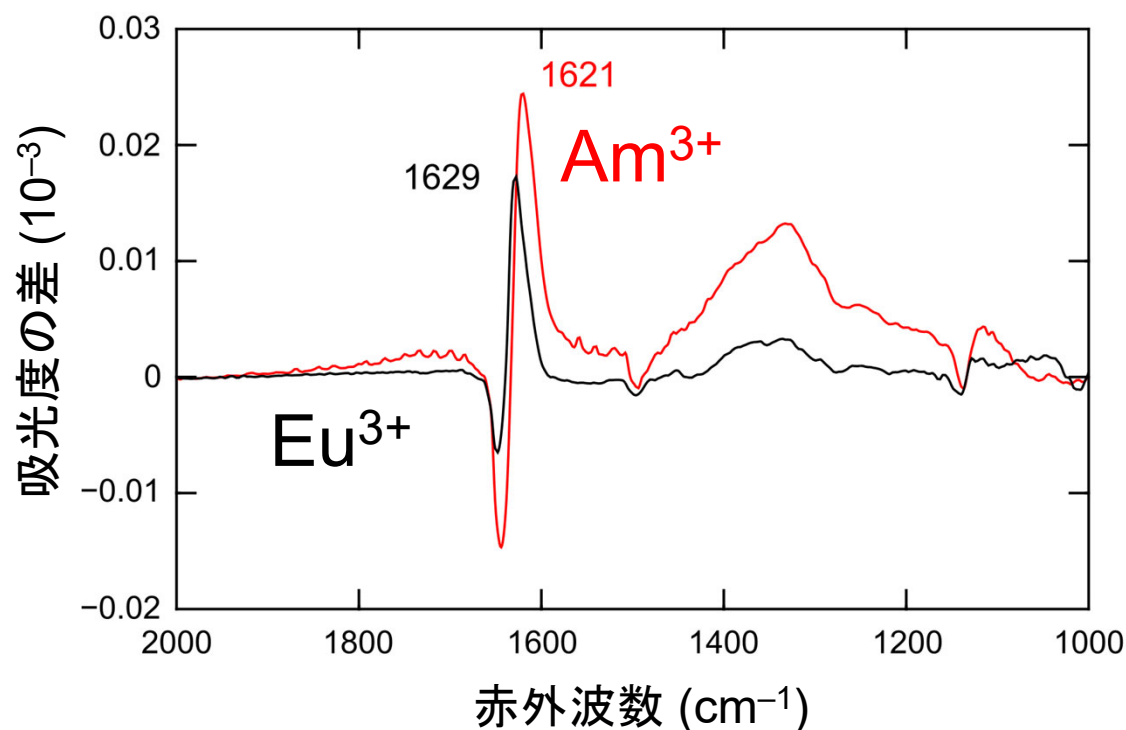
放射性元素を用いた実験の実現のために



	液量	被ばく量
従来型	300 μL	150 μSv
新型	5 μL	2.5 μSv

- 溶液の使用量(被ばく量)を従来の2%以下に抑制
- 擬密封系を達成

放射性元素(Am^{3+})錯体の実験に成功

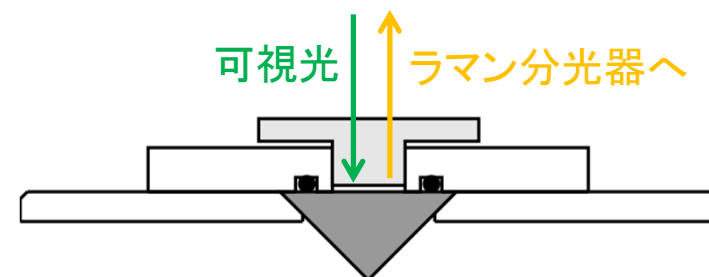


マイナーアクチノイド(Am^{3+})
とランタノイド(Eu^{3+})でバンド
位置が異なる

マイナーアクチノイド／ラン
タノイドの選択的分離の分
子論的理解につながる

想定される用途

- 放射性元素，微量試料など，使用できる量に限りがあるものの分析
- 擬密封系を利用した，大気などに弱い化合物の分析
- 原子力，合成有機化学，材料開発といった分野での分析や用途への展開
- 表面増強ラマン分光(SERS)



実用化に向けた課題

- コストが高い
 - Siプリズム(~10万円/個)を使用。放射性元素の実験では再利用不可
 - 実験の実施のためには、本試料台以外に真空蒸着装置、ATR本体などが必要
- 試料台の光学系を改良することによりコスト減が可能ではないか
- 今後、大気に弱い化合物の分析、ラマン分光の実証実験を行い、本試料台の有用性を確認

企業への期待

- コストの問題は、分析機器（特に分光機器）の企業の「ものづくり」「社会実装」のノウハウにより解決可能では。
- 市販の赤外分光装置，ラマン分光装置を利用して，これまでにない微量分析法を提供できれば，様々な分野での利用が期待できる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 赤外分光分析の試料台
- 出願番号 : 特願2021-161781
- 出願人 : 広島大学、
日本原子力研究開発機構
- 発明者 : 井口佳哉、平田早紀子、
明地省吾(広島大)
日下良二、渡邊雅之(JAEA)

お問い合わせ先

広島大学

産学連携部 産学連携部門

T E L 082-424-4302

e-mail techrd@hiroshima-u.ac.jp