

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高分子フォトニック結晶を用いた金属イオン分析システムの開発
Title(English)	
著者(和文)	佐賀要
Author(English)	Kaname Saga
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11193号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:塚原 剛彦,大貫 敏彦,竹下 健二,吉田 克己,鷹尾 康一郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11193号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 原子核工学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of
学生氏名： Student's Name	佐賀 要		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	塚原 剛彦
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「高分子フォトニック結晶を用いた金属イオン分析システムの開発」と題し、6章より構成されている。
第1章「序論」では、原子力関連施設の廃止措置に伴い発生する放射性廃棄物の保管管理・処理処分における化学分析の重要性について概説すると共に、既存の分離分析法に付随する課題を指摘している。その上で、ナノ粒子と感応性高分子ゲルから成る高分子フォトニック結晶は、標的金属イオンに応じて反射光波長を変化させることができるため、迅速・簡便な金属イオン分析法になり得ることを述べ、高分子フォトニック結晶の作製、物性解明及び分離分析性能の評価を行うという本研究の意義と目的を示している。

第2章「Poly(NIPAAm)を基材とするコア・シェルナノ粒子の合成と特性評価」では、ポリスチレン(PS)をコアに、poly(NIPAAm)ハイドロゲルをシェルに持つコア・シェルナノ粒子をエマルジョンラジカル重合法で合成すると共に、poly(NIPAAm)コア・シェルナノ粒子の温度及びアニオン添加効果について解析している。その結果、温度上昇に伴うpoly(NIPAAm)ゲルの収縮によって、粒子径は20℃で390 nmから40℃で280 nmまで減少し、アニオン添加によっても変化することを見出している。また、0.5 M 各種アニオンを含む水溶液中におけるコア・シェルナノ粒子の下限臨界溶液温度(LCST)は、 $\text{SCN}^- (42^\circ\text{C}) > \text{Br}^- (35^\circ\text{C}) > \text{NO}_3^- (34^\circ\text{C}) > \text{Cl}^- (30^\circ\text{C}) > \text{CH}_3\text{COO}^- (26^\circ\text{C})$ の順に低温側へシフトし、水の水素結合の強さの指標であるホフマイスター系列に従うことを明らかにしている。

第3章「オンチップ Close-Packed 高分子フォトニック結晶を用いたアニオン分析」では、poly(NIPAAm)コア・シェルナノ粒子をマイクロ化学チップ上に集積化した最密充填型高分子フォトニック結晶の開発と、それを用いたアニオン分析を実施している。乾燥状態では青色を呈する高分子フォトニック結晶に蒸留水を通過すると、poly(NIPAAm)コア・シェルナノ粒子が速やかに膨潤し、フォトニック結晶は赤色に変化するが、各アニオン溶液を通過させると、アニオンの種類と濃度に応じて異なる色に変化することを見出している。反射光測定の結果、蒸留水では777 nmであるが、ホフマイスター系列に従って $\text{SCN}^- (774 \text{ nm}) > \text{Br}^- (758 \text{ nm}) > \text{NO}_3^- (760 \text{ nm}) > \text{Cl}^- (736 \text{ nm}) > \text{CH}_3\text{COO}^- (697 \text{ nm})$ の順に低波長側へシフトすることを明らかにしている。分析に必要な試料体積は数100~数10 nL、反応時間は数分であり、極微量かつ迅速なアニオン分析法であることを実証している。

第4章「オンチップ Non-Close-Packed 高分子フォトニック結晶フィルムを用いた金属イオンセンシング」では、シリカナノ粒子とポリアクリル酸ゲルから成る非最密充填型高分子フォトニック結晶フィルム(AAcフィルム)を作製すると共に、それを用いた金属イオンセンシングを実施している。光重合によりポリアクリルアミド(poly(AA))を主鎖とする高分子フォトニック結晶フィルム(AAフィルム)を合成した後、AAフィルムを所定時間NaOH溶液に含浸させてAAのアミド基を加水分解することで、ポリアクリル酸を主鎖とするAAcフィルムへ転換させることに成功している。また、金属イオン溶液(50 μM)をAAcフィルムに滴下したところ、酸素ドナーを有するポリアクリル酸とランタノイド(La^{3+} , Lu^{3+})が選択的に配位することによりゲル体積が急激に収縮するため、反射光波長のシフト量は、 $\text{Cs}^+ (0 \text{ nm}) < \text{Sr}^{2+} (50 \text{ nm}) \ll \text{La}^{3+} (199 \text{ nm}) < \text{Lu}^{3+} (203 \text{ nm})$ の順に大きくなることを見出した。さらに、このAAcフィルムは100 nMの検出限界を有し、定量下限は10 μM、試料量は最小40 nLであることから、金属イオンセンサーとして十分な性能を有していることを明らかにした。

第5章「Poly(NIPAAm)を利用した無廃棄物型水系溶媒抽出法の開発と評価」では、poly(NIPAAm)の相転移現象を用いて水溶液中から直接ランタノイド(Ln)・アクチノイド(An)を抽出分離する手法の開発及び抽出特性の評価を行っている。Ln (= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu)及びAn (= Am, Cm)を含む模擬使用済燃料廃液に、poly(NIPAAm)と疎水性抽出剤(N,N,N',N'-tetra-octyl-diglycol-amide (TODGA)又は2-ethylhexyl diamide amine(ADAAM(EH)))を投入・攪拌した後、40℃に昇温してpoly(NIPAAm)相転移を進行させることにより、Ln-TODGA又はLn/An-ADAAM(EH)錯体を内包したpoly(NIPAAm)ゲルとして回収することに成功している。回収前後の溶液中の各金属イオン濃度をICP-MS及びα線測定装置で測定し、抽出率を求めた結果、全てのLnはほぼ100%、Amは65%、Cmは30%抽出されることを見出している。また、 ^1H 及び ^{13}C -NMR測定により、Ln-TODGA及びLn-ADAAM(EH)の分子構造は、Ln : TODGA又はADAAM = 1 : n (n = 1~3)のイオン対錯体としてpoly(NIPAAm)ゲル状に吸着されることを明らかにしている。

第6章「結論」では、各章において得られた結果を総括し、本論文の結論とした。以上より、本論文は金属イオン選択性を機能的ポリマーゲルと無機ナノ粒子とから成る高分子フォトニック結晶を創製すると共に、ポリマーゲルの相転移現象に基づく水系廃液からの金属イオン直接分離法と組み合わせることで、極微量、簡便、低廃棄物な新しい金属イオン分離分析システムを開発した。

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： 応用化学 系
Department of Graduate major in 原子核工学 コース
学生氏名： 佐賀 要
Student's Name

申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員 (主)： 塚原 剛彦
Academic Supervisor(main)
指導教員 (副)：
Academic Supervisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

For decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, the chemical analysis of radioactive wastes are one of the crucial issue. Since the wastes have large quantities and wide variety of chemical compositions, complicated and time-consuming chemical operations are required in general analysis methods. To overcome such problems, novel rapid and simple analysis method is expected to be established. In this study, I aimed to develop a micro chemical sensing device, in which photonic crystal (PC) polymer having colorimetric and ion-recognition functions is integrated on a microchip. By means of emulsion polymerization, poly(styrene) (PS) core / poly N-isopopylacrylamide (poly(NIPAAm)) shell nanoparticles was synthesized. To evaluate effects of anions on physicochemical properties of the core / shell nanoparticles, the lower critical solution temperature (LCST) of the core / shell nanoparticles in solutions containing anion species was measured. As a result, the LCST was found to be shifted to lower temperature in order of $\text{SCN}^- (42\text{ }^\circ\text{C}) > \text{Br}^- (35\text{ }^\circ\text{C}) > \text{NO}_3^- (34\text{ }^\circ\text{C}) > \text{Cl}^- (30\text{ }^\circ\text{C}) > \text{CH}_3\text{COO}^- (26\text{ }^\circ\text{C})$ according to the Hofmeister series. A polydimethylsiloxane-based microchip was fabricated by using semiconductor processing technology, and the self-assembling core / shell nanoparticles was enclosed into the microchip. Visual sensing and reflected light measurement of various kinds of anions were demonstrated on the PC polymer microchip. The results showed that clear color changes of the PC polymer could be generated depending on Hofmeister series in solutions. Moreover, in order to realize metal ion sensing, poly(acrylic acid: AA) PC polymer film was fabricated, because the AA moiety could coordinate with metal ions. Visual sensing and reflected light measurement of various metal ions such as alkaline, alkaline earth, lanthanides, actinides (UO_2^{2+} and Th^{4+}), and etc. were also performed by using the PC polymer film. For the case of actinides, we found that color of the PC polymer was shifted drastically from pink to blue due to shrinkage of poly(AA) by forming complex with actinide ions. Furthermore, phase transition phenomenon of poly(NIPAAm) with hydrophobic ligands was utilized as novel actinides-lanthanides separation medium. The poly(NIPAAm) gelification-based extraction method made it possible to extract directly target actinides and lanthanides from aqueous waste solutions by just temperature-swing. Consequently, in this thesis, I developed a novel rapid, simple, and waste-free analytical system on a PC polymer-enclosing microchip.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).