

ナノ粒子を活用した環境センシング技術の開発

(株)マキノ ○伴 なお美, 近藤 充記, 島 和也, 神谷 昌岳, (株)マエダマテリアル 前田 悦弘
 (株)アイテック 飯田 勝康, 武田コロイドテクノ・コンサルティング(株) 武田 真一,
 大阪府立大学 中平 敦

1. はじめに

深刻の度を増す環境問題を如何にマネージするか、我々に課せられた重大な使命である。環境マネージメントは現状を精確に認識し、対策立案、実施、予後監視といったループを永続的に回していくことが重要であるとの考え方から、その要諦である環境汚染の検出技術開発を進めている。今回、重金属類やヒ素類に対して、微粒子界面での吸着現象に基づいたセンシング手法について、データ検出及び解析手法についてオンサイトセンシングを含めた技術の可能性を認識したので、それらの構成要件について報告する。

2. センシングに関する基本的考え方

2-1 センシングの原理

溶媒中では、微粒子界面で H^+ が吸脱着を繰り返している。微粒子と親和性の高いイオン種が存在すると、そのイオン種と H^+ のイオン交換が生ずる。(Fig.1) 微粒子をデバイスとして特定のイオンを吸着させると、 H^+ 吸脱着の挙動様式に変化が生じることから種々のデバイスとイオンの組み合わせによる H^+ 挙動変化の特徴を捉える事で、溶存しているイオン種を検出できると考えられる。

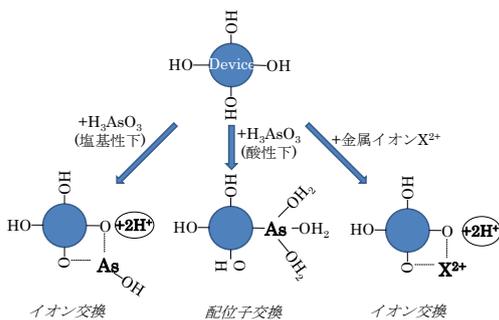


Fig. 1 Ion exchanging models on device surface

2-2. 検出手法

イオン交換に伴う H^+ 移動量は Pulse-NMR によって検出することが可能である。近年、Pulse-NMR は永久磁石、高周波パルスを使用することにより小型化し、機動的に計測が可能となってきた。本NMRでは磁場による励起モードとしてスピン

スピン緩和 T_2 ないしスピン格子緩和 T_1 によって、 H^+ 緩和時間プロファイルを決定できる。Fig. 2 に T_2 緩和時間のプロファイル例を示す。これらのデータから、①デバイス界面に拘束された H^+ の量が多い程、初期勾配が大きくなる事がわかっており、イオン交換反応の様式を反映したものと考えられる。すなわち、デバイス種とイオン種との関係性からイオン種を特定できる可能性がある。

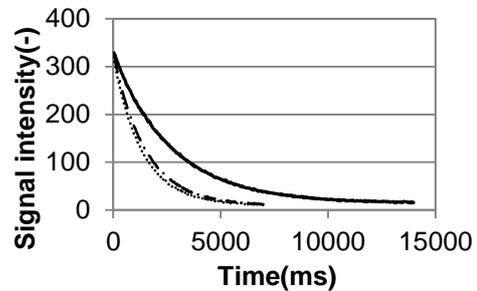


Fig. 2 T_2 relaxation time of 0.1ppm As solution
 — blank, - - - ZrO_2 0.5wt%, ZrO_2 1wt%

②溶媒緩和時間逆数とスラリー緩和時間逆数の比から、下記の式で R_{sp} が定義される。イオン交換により移動した H^+ の相対量が見積もられ、イオンの存在量に関する情報が得られる。

$$R_{sp} = \frac{R_{av} - R_b}{R_b}$$

R_{av} : スラリー緩和時間逆数

R_b : 溶媒緩和時間逆数

③デバイス濃度- R_{sp} の変化率をみることで、希薄イオン濃度においても、イオンの種特有の変化傾向を呈することから濃度に関する情報が得られることが判ってきた¹⁾。

2-3. 増感デバイスの選定

デバイスの性能として、ターゲットとの親和性が高い事、吸着速度が速い事が求められる。ナノ粒子は比表面積が大きく表面活性が高い為、ターゲットに対する応答性が優れていると考えられる。本研究では、有害物質への吸着能が確認されている $LDH^2)$ 、ジルコニア、セリアを候補とした。本稿では、このうちのジルコニアについて述べる。

3. 実験検討

3-1. デバイス物性

デバイスとしてナノジルコニア(株)アイテック製)を例証する。微粒子物性として、遠心沈降法による粒度分布測定では平均粒径 133.6 nm, BET 比表面積 211 m²/g と微細かつ表面高活性で、優れたデバイス性能を示すことが期待できる。

3-2. 実験手順

H⁺挙動変化と吸着現象の関係を確認するため、デバイスを用いた重金属の吸着試験を行った。

重金属イオンとして、亜ヒ酸とカドミウム標準溶液(いずれも和光純薬工業製)を 10ppm に希釈し、酸と塩基を用いて pH を調整した。各 pH の溶液にデバイスを 0.5, 1mg/mL 添加し振とうした後、Pulse-NMR で緩和プロファイルを測定した。また、サンプルのろ液を ICP によりイオン濃度を測定し、吸着率と緩和時間の関係を調べた。

3-3. 結果と考察

ICP の測定結果を Fig. 3 に示す。いずれの pH においても As に対して高い吸着能が確認された。Cd は酸性、中性域では吸着されなかったが、アルカリ性では高い吸着性を示した。

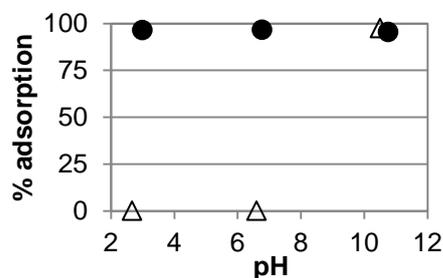


Fig. 3 Adsorption ratio vs pH ●As, △Cd

Fig. 4 に Pulse-NMR で測定したブランク及び 1mg/mL ジルコニアスラリーの緩和時間を示す。pH10.5 では曲線の形はブランクとほぼ変わらず、pH2.7 では傾きが大きくなった。また、Fig.5 に pH 毎の R_{2sp} 変化率を示す。As はアルカリ性領域で変化率が大きくなったが、これは pH によって液中の亜ヒ酸が H₃AsO₃ から H₂AsO₃⁻へと変化し、吸着機構が変化した可能性を示唆している。Cd はアルカリ性になるにつれて変化率が小さくなった。デバイス界面の OH と Cd がイオン交換されることで、Cd は O を介してデバイスに吸着される。よって、H⁺が液中に放出され、フリーの H⁺が増加するためと考えられる。

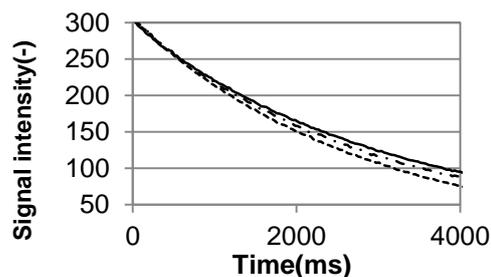


Fig. 4 T₂ relaxation time of 10ppm As solution

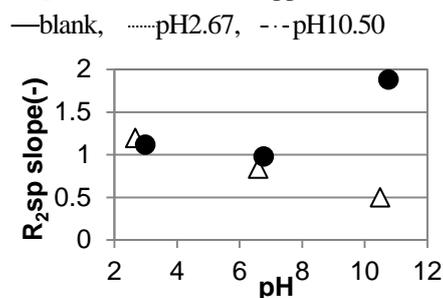


Fig. 5 R_{2sp} slope ●As, △Cd

4. 結論

- 1.) 溶存する有害物質のセンシングの手法開発について、デバイスへのイオン吸着による H⁺移動現象を検出することで、イオンの種類、存在量が定量化できる可能性を見出した。
- 2.) 検討しているいくつかのデバイスに対して、As, Cd を用いた実験系では、ICP 測定から観測される As, Cd 吸着挙動と NMR 計測から求めた R_{2sp} 変化率にはある種の関係が認められた。このことは有害イオンのセンシング技術に新しい道を拓くものであると考えられる。
- 3.) 今後、種々イオン種、濃度に対するデバイス種や添加量と NMR 取得データの蓄積から、DB を構築しセンシング精度を向上していく。
- 4.) 工業廃水や建築土木排水などの実液での DB 構築を進め、センシングの適応範囲を拡大していく。

5. 参考文献

- 1) E. Sabadini, F. C. Egidio, F. Y. Fujiwara, et. al, *J. Phys. Chem.*, B2008, **112**, p3328-3332 (2008)
- 2) A. Nakahira, et. al., *IEEE Trans. Magn.*, **VOL. 43, NO. 6**, JUNE (2007)

謝辞

本研究は愛知県「平成 27 年度新あいち創造研究開発補助金」による助成を受け実施しています。ここに深く感謝の意を表します。