

## ナノ粒子デバイスによる環境センシング技術の開発

(株) マキノ ○近藤 充記、島 和也、伴 なお美、神谷 昌岳

(株) アイテック 飯田 勝康、三井金属鉱業(株) 笠井 誠

大阪府立大学 中平 敦

### 1. はじめに

インフラ整備、工場排水に含まれる有害イオンの濃度は法律で厳しく規制されている一方、測定費用は高額で、特に中小零細企業には検査費用が大きな負担となっている。環境マネジメントは現状を正確に認識し、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考え技術開発を進めてきた。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、データ検出およ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構築を進めている。実際の廃水中のヒ素についてもセンシングできる可能性を見出したので報告する。

### 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、微粒子界面にて  $H^+$  を含む分子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  $H^+$  のイオン交換が生じる。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、溶存している特定のイオン種を検出できると考えられる。

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。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. 1 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、以下の要素を解析しターゲットの定量を行う。

#### ①緩和時間

デバイス界面に拘束された  $H^+$  の量が多い程、緩和時間の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。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。また、微粒子界面と吸着された  $H^+$  と界面に影響を受け水和してい

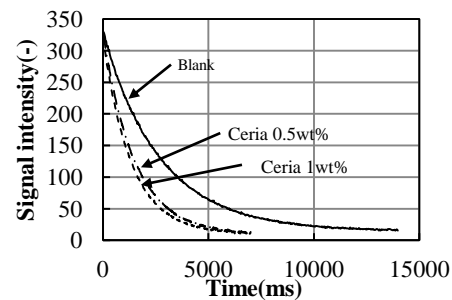


Fig. 1  $T_2$  relaxation time of 0.1ppm As solution

— blank、--- Ceria 0.5wt%、.....Ceria 1wt%

る  $H^+$  では吸着  $H^+$  がより強く拘束されていると考えられる為、初期勾配がより大きくなると推察される。

#### ②Rsp

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

$$R_{sp} = \frac{R_{av} - R_b}{R_b} \quad \begin{array}{l} R_{av}: \text{スラリー緩和時間逆数} \\ R_b: \text{溶媒緩和時間逆数} \end{array}$$

存在量に関する情報が得られる。

また、デバイス濃度を変化させ、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<sup>1)</sup>。

#### ③pH 依存性

イオン交換にて微粒子界面と吸脱着を行う場合、pH の影響を強く受ける。同微粒子での  $H^+$  移動を捉えた場合において、表面電位の状態およびターゲットイオンの溶存種の影響を受け吸着状態に変化を及ぼす。

### 2-2. 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く、吸着速度が速いことが求められる。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 As への吸着能が確認されているセリアについて述べる。

### 3. 実験検討

#### 3-1. 吸着構造解析

NMR より得られるプロファイルはデバイス界面での吸着構造を示している。As(III)およびAs(V) 100 ppm の pH 3.5~10.5 に調整した溶液にセリアを 1.0wt% 添加し、吸着後のセリアを回収し知の拠点 あいち あいちシンクロトロン光センターにて XAFS 解析を行い、粒子界面に吸着された As の価数を測定した。NMR からの  $R_{2sp}$  を Fig. 2、XAFS 結果を Fig. 3 に示す。ヒ素は、三価で液中に存在しても、粒子界面では一部五価に酸化されていた。この結果から、ヒ素の吸着挙動を Fig. 4 のように推定した。As(III)、As(V)とも、酸性領域の方が吸着されやすく、As(III)では吸着の際にプロトンを放出するために NMR での緩和時間が長くなり、 $R_{2sp}$  が小さくなったと考えられる。

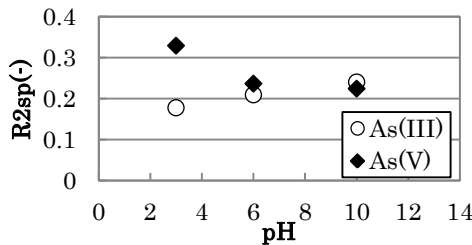


Fig. 2 Effect of pH in arsenic adsorption by ceria particle.

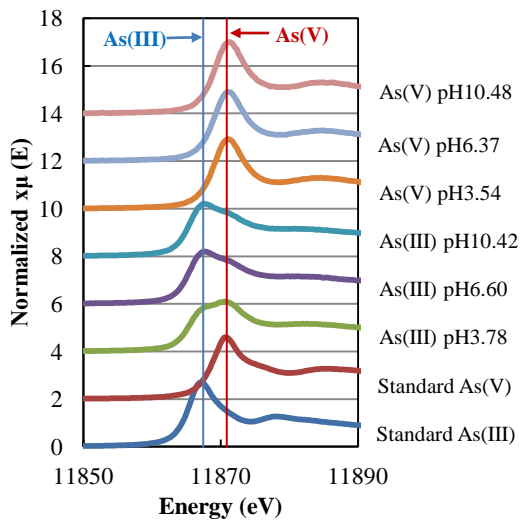


Fig. 3 Result of XAFS. (As K-edge XANES)

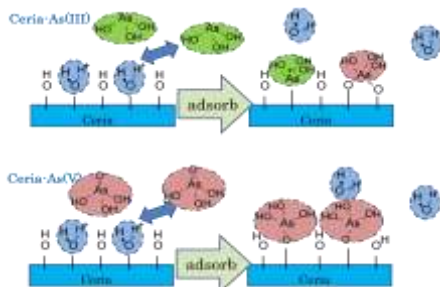


Fig. 4 Adsorption structure of arsenic on ceria particle.

#### 3-2. 実廃水中の吸着特性

実廃水中には共存イオンが多く存在しターゲット以外の  $H^+$ 挙動変化を受けたプロファイルが得られる。ヒ素含有土壌から溶出したヒ素の濃度を原子吸光光度計(日立ハイテクサイエンス製)で測定した場合 As 濃度は 15.88 ppb であった。また、デバイスとしてセリアを添加し、NMR による測定を行った。実液中には As 以外の共存イオンの影響を受け、緩和時間濃度勾配の逆数による検量線では大きく値が異なった。そこで、測定開始から 500 ms までの傾きを  $-S$  とし、As 濃度と  $-S$  の関係から検量線を作成した(Fig. 5)。実液の  $-S$  から求めた As 濃度は 64.4ppb が算出された。原子吸光光度計との差は実液中の As の価数の違いによって吸着構造が異なることが要因として考えられる。

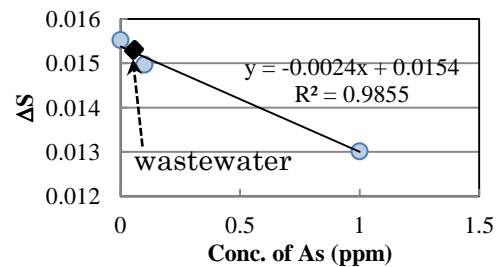


Fig. 5 Correlation of concentration of As and  $\Delta S$ .

Table 1 Results of wastewater by NMR.

Particle/Liquid (mg/mL)	S	$\Delta S$	Conc. of As (ppb)
1.2	0.10332	0.015223	64.4
1.8	0.11207		

### 4. 結論

Pulse-NMR の測定から得られる緩和プロファイルは、粒子表面の付着水、界面へのターゲットイオンの吸着により変化する。①緩和時間② $R_{2sp}$ ③pH 依存性④緩和プロファイル初期勾配の要素が、液中に存在するターゲット物質の影響を受けることを明らかにした。今後はこれらの測定データをコンピュータに学習させ、デバイスを添加しNMR で測定することで元素の定性・定量を行うことが出来る多変量解析手法の構築を進めていく。

### 5. 参考文献

1) E. Sabadini, F. C. Egidio, F. Y. Fujiwara, et. al, *J. Phys. Chem.*, B2008, **112**, p3328 - 3332 (2008)

[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」による助成を受け実施しており深く感謝の意を表します。