

令和 6 年 4 月 29 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05566

研究課題名（和文）赤外光導波路センサーを用いた、水中溶存化学種の赤外検出の高感度化

研究課題名（英文）Improvement of infrared detection sensitivity for dissolved chemical species in water using infrared optical waveguide sensor

研究代表者

堀田 弘樹 (Hotta, Hiroki)

神戸大学・海事科学研究科・教授

研究者番号：80397603

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、水中の溶存二酸化炭素を直接的に赤外分光法により検出することであった。一般的に、水溶液中の溶存二酸化炭素濃度は、平衡器を用いた非分散型赤外分光法により測定された全炭酸とpHから計算により求められる。我々は光路にサファイアロッドを用いた多重全反射法（赤外光導波路）により、水中の溶存二酸化炭素の赤外吸収測定を実現した。サファイアロッド表面に疎水性の多孔質高分子膜を張ることで、水によるバックグラウンド吸収の影響が無視できる程度に緩和した。水溶液中の二酸化炭素のみならず、エタノール、アセトニトリル、DMSOなどの水溶性有機溶媒を前処理を行わずに測定可能であることが本法の特徴である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

赤外吸収測定はほとんどの分子に適用できる分光検出法であり、かつ化学構造に対する吸収波長の選択性が高いため定性能力が高いことが特徴である。その一方で水によるバックグラウンド吸収が大きいため、水溶液中の試料を直接的に測定対象とすることは出来ないのが一般的であった。それに対して本手法では、水に溶存している二酸化炭素の赤外吸収スペクトルを測定することに成功し、 10^{-5} mol/Lオーダーでの定量を可能とした。また、いくつかの水溶性有機溶媒を検出できることも明らかにした。このことは今後様々な水中溶存化学種を赤外吸収スペクトル測定により、定性、定量できることを示しており、今後様々な測定に応用できる。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to directly detect dissolved carbon dioxide in water using infrared spectroscopy. Generally, the dissolved carbon dioxide concentration in an aqueous solution can only be determined by calculation from the total carbon dioxide, which is the sum of dissolved carbon dioxide molecules, bicarbonate ions, and carbonate ions, and pH. We have achieved infrared absorption measurement of dissolved carbon dioxide in water using a multiple total internal reflection method (infrared optical waveguide) using a sapphire rod in the optical path. By covering the surface of the sapphire rod with a hydrophobic porous polymer membrane, the influence of background absorption due to water was reduced to a negligible level. A feature of this method is that it is possible to measure not only carbon dioxide in aqueous solutions but also water-soluble organic solvents such as ethanol, acetonitrile, and DMSO without pretreatment.

研究分野：分析化学

キーワード：溶存二酸化炭素 赤外光導波路 テフロンAF ポリメタクリル酸膜 水中溶存有機溶媒

1. 研究開始当初の背景

本研究の目的は、地球温暖化や海洋の酸性化といった環境問題に対する現状の把握と今後の指針に必要なデータをスムーズかつ簡易に測定できる測定方法を確立することである。大気中の二酸化炭素は一定量海洋に吸収されるため、海洋中の溶存二酸化炭素を測定することは環境問題を考えるにあたり必要不可欠であると考えられる。一般的に、水溶液中の溶存二酸化炭素濃度は、平衡器を用いた非分散型赤外分光法により測定された全炭酸(二酸化炭素、重炭酸イオン、炭酸イオンの総和)と pH から理論計算により求められる。

また、二酸化炭素は紫外・可視光による検出ができないため、一般的に赤外線吸収により定量が行われる。しかし、水溶液中では水の赤外吸収が非常に大きいため、赤外吸収による水中溶存二酸化炭素の定量は困難である。

2. 研究の目的

我々は光路にサファイアロッドを用いた多重全反射法(赤外光導波路)により、水中の溶存二酸化炭素の赤外吸収測定を実現した。サファイアロッド内を赤外光を導波させたとき、サファイアロッド/水溶液界面で全反射が起こり、ロッド表面にわずかにエバネッセント光が生じる。このとき、サファイアロッド表面に疎水性の多孔質高分子膜を張ることで、水によるバックグラウンド吸収の影響が無視できる程度に緩和された。試料中の溶存二酸化炭素が疎水性の高分子膜に浸透し、エバネッセント光を吸収するため、直接的な溶存二酸化炭素の測定が可能になった。水溶液試料を前処理を行わずに測定可能であることが本法の特徴である。

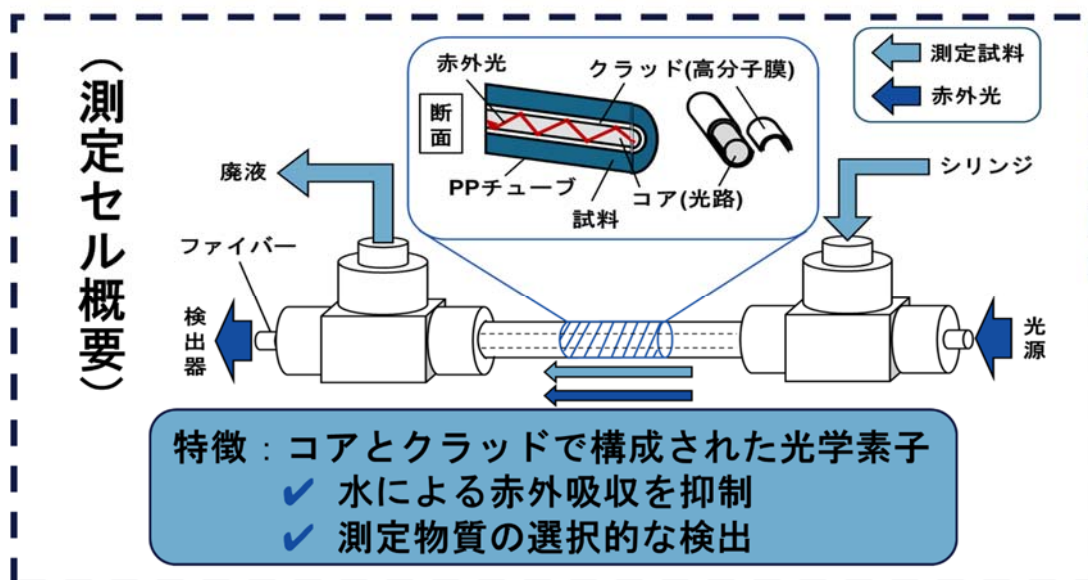
3. 研究の方法

下図のような測定セルを作製した。FT-IR 装置から出射された赤外光源をφ1 mm、長さ100 mmのサファイアロッドに入射し導波させる。入射した側とは逆の端面から出射した透過光を検出器(電子冷却 MCT 検出器)で受光させる。一方で、液体試料はシリンジから T 字コネクタを通して外径3 mm × 内径2 mmのPPチューブに送液する。そのPPチューブの中心にサファイアロッドを通す。サファイアロッドの表面を高分子膜でコーティングすることで各種機能を持たせたセンサーとして作用する。

本研究では、母材として二種類の高分子膜を用いて検討を行った。

A) テフロン AF 膜: 全フッ素系高分子であるテフロン AF はガス透過性が比較的高い素材であり、一般的にガス透過性チューブなどとして利用されている。導波路のクラッド層としてテフロン AF 膜を用いることで、水溶液中に溶存するガス成分を膜内に引き込むことが可能になり、膜内でのエバネッセント光吸収を観察することが可能になる。

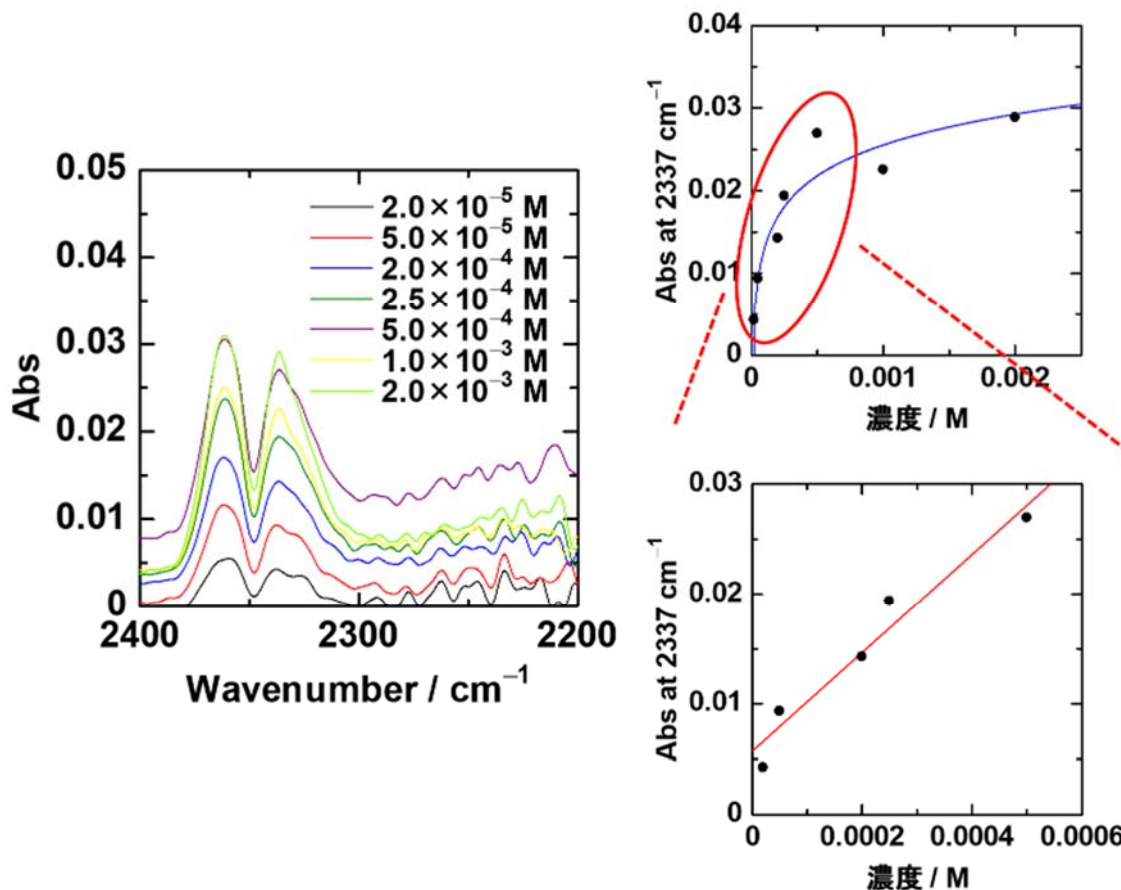
B) ポリメタクリル酸系膜: 膜の組成を自由に設計でき、機能性分子の導入による対象物質に対する選択性をセンサー膜に付与することが可能になる。本実験では、疎水性分子を膜内に結合させることで疎水性高分子膜を形成させた。



4. 研究成果

① 疎水性モノマーであるメタクリル酸ブチルを主として重合させた高分子膜に、二酸化炭素に対する吸着性を持つ金属有機構造体 ZIF-8 を一定量添加したものをセンサー膜として用いた。

二酸化炭素を溶解させた標準二酸化炭素水溶液には、炭酸水素ナトリウムを溶解させた水を pH 2 程度に酸性にしたものを用いた。標準二酸化炭素水溶液を用いて検量線を作成した結果を下の図に示す。



2337cm⁻¹ 付近の吸収ピーク強度を二酸化炭素濃度に対してプロットした結果 (図右上)、1 mmol/L 以上の濃度では検量線の直線性が得られないことが分かったが、5×10⁻⁴ mol/L 以下の濃度では高い直線性を示す検量線が得られることが分かった (右下図)。この測定から得られた検出限界 (3σ) は 9.7×10⁻⁵ mol/L であった。検量線の傾きから見積もられる測定感度は、44 abs·L/mol (濃度 1 mol/L のときに 44 Abs) であった。

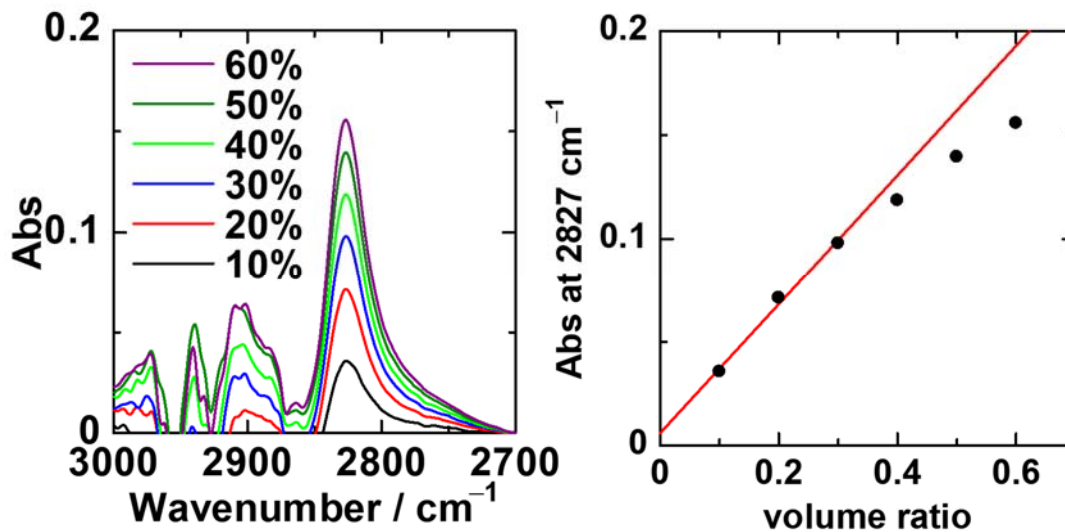
この結果は、ZIF-8 を入れずに製膜した場合の結果 (検出限界 5.5×10⁻⁴ mol/L) よりも検出限界は低く、より低濃度の溶存二酸化炭素を検出できるようになっていることが分かる。また、検量線の傾きも ZIF-8 なしでは、7.5 abs·L/mol であったことから、大幅に感度が向上したことが分かった。その一方で、定量可能な濃度範囲 (測定ダイナミックレンジ) は、ZIF-8 を添加していない場合が、0.02 mol/L 以上であったのに対して、ZIF-8 添加時には 0~5×10⁻⁴ mol/L であり、大幅に濃度範囲が狭くなっていることが分かった。吸着サイトの飽和による検出の限界であると思われる。

なお、スペクトル測定にかかる時間は数秒~数分であり、試料が膜内に強く残存することも観察されず、繰り返しの測定に十分に耐えることができた。

② メタクリル酸ブチルを主とする膜を用いて有機溶剤の検出について検討を行った。

10～60mol%のメタノール水溶液について測定した結果を下図に示す。このとき 2827cm^{-1} での吸光度を濃度に対してプロットしたものが右の図である。このように 40 mol%程度の濃度まで直線性の高い検量線が得られた。

この検出波数はメタノールの赤外吸収と一致している。検出限界は 1.5%であった。



同様の結果がエタノール、アセトニトリル、酢酸エチルについて得られ、ほぼ同等の検出限界であった。水中に溶解した有機溶剤が本法により迅速に定量できることが示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Keiichi Fukushi, Hiroki Hotta, Hideo Okamura, Hideyuki Inui	4. 巻 3
2. 論文標題 Simultaneous Determination of Iodide and Iodate in Salts Using Capillary Zone Electrophoresis with Transient Isotachopheresis	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Salt and Seawater Science & Technology	6. 最初と最後の頁 37-44
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11457/ssst.3.0_37	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 MATSUMOTO Kenji, TANIARASHI Masayuki, TSUTAHO Yuki, YAMADA Anju, YOSHO Aki, OSAKAI Toshiyuki, HOTTA Hiroki	4. 巻 38
2. 論文標題 Redox Reactions between ABTS ^{•+} and Dihydroxybenzenes as Studied by Cyclic Voltammetry	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 227-230
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/analsci.21N030	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 鷲保侑樹, 松本健嗣, 堀田弘樹, 蔵岡孝治, 石村翔, 辻野義雄, 小嶋康
2. 発表標題 針詞葉樹チップ発酵熟成堆肥から得た腐植酸の化学物性測定
3. 学会等名 日本分析化学会第82回分析化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 堀田弘樹, 松本健嗣, 菅野宙依, 北川維人
2. 発表標題 電気化学分析法による天然抗酸化剤の反応機構解明
3. 学会等名 日本分析化学会第71年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中稚紗, 梅拓也, 亀岡寛史, 矢吹芳教, 小林豊, 櫻間晴子, 山本敦史, 堀田弘樹, 松村千里, Vladimir Beskoski, 中野武, 乾秀之
2. 発表標題 細菌を利用した産業廃棄物処分場の浸出水に含まれるペルフルオロアルキル酸の濃度低減
3. 学会等名 環境化学物質 3 学会合同大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 堀田弘樹
2. 発表標題 赤外の多重全反射を利用した水中溶存二酸化炭素の測定
3. 学会等名 広帯域極限電磁波生命理工連携研究会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷嵐正之, 孟広治, 堀田弘樹, 角田欣一, 紀本岳志
2. 発表標題 赤外光導波路による溶存二酸化炭素センサーの開発研究
3. 学会等名 日本分析化学会第70年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷嵐正之, 孟広治, 堀田弘樹, 角田欣一, 紀本岳志
2. 発表標題 赤外光導波路による水中溶存二酸化炭素センサーの作製
3. 学会等名 日本赤外線学会第30回研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤聡太郎・孟広治・堀田弘樹
2. 発表標題 硫化物イオンの電気化学検出による高感度簡易分析
3. 学会等名 日本分析化学会第80回分析化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 堀田弘樹、孟広治、谷嵐正之、角田欣一、紀本岳志
2. 発表標題 外光導波路センサーによる水中溶存CO2の定量
3. 学会等名 日本分析化学会第69年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------