

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：34406

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560976

研究課題名(和文) 深海環境および資源探査用化学発光方式硫黄化合物センサーの開発

研究課題名(英文) Development of deep sea sensor for resources exploration and measurement of sulfur compounds using the chemiluminescence method

研究代表者

藤森 啓一 (Fujimori, Keiichi)

大阪工業大学・工学部・准教授

研究者番号：70319573

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：硫化水素は強い還元性をもつために酸素が共存する環境では存在しない。しかし、硫化水素の発生源がある熱水噴出孔付近や貧酸素状態の水域では存在する。特に海底熱水噴出孔付近には鉱床が存在することが多く、資源の少ない日本では新たな希土類元素の供給源として注目されている。硫化水素は海底熱水から放出された金属イオンと反応し、難溶性の塩を生成するために鉱床の生成に大きな役割を果たしている。しかし、海底熱水周辺の極限環境に適用できる分析装置は乏しい。我々は希土類錯体の増感化学発光を利用した熱水探査に適用できる分析法を開発した。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen sulfide can not exist with oxygen because of the strong reducing ability. Hydrogen sulfide can be found around the places as hydrothermal vent and poor oxygen hydrosphere, because these areas have the emitter of hydrogen sulfide. A mineral deposit around hydrothermal vent in deep sea is expected as new supplier of rare-earths, because Japanese industry depends on import of resources. Few analytical apparatus can be applied for measurement of deep sea water. We developed the analytical method of reducing sulfur compounds for research of the hydrothermal vent using the sensitized chemiluminescence of rare-earth complex.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・船舶海洋工学

キーワード：化学発光 深海探査 熱水鉱床 硫黄還元剤 Tb 錯体

1. 研究開始当初の背景

近年、海底熱水噴出孔への注目が高まっている。その理由として、海底熱水噴出孔周辺にはレアメタルを含む海底鉱床が存在していることがあげられる。近年、コンピュータなどのハイテク機器の普及により、レアメタルの需要が大幅に増えている。それに反して、レアメタルは寡占供給源や需要の高まりによる枯渇の懸念が問題視されている。そのため、世界6位の排他的経済水域を持つ我が国では、海底資源への期待が大きく、積極的な研究・調査が進められている。海底鉱床の発見には深海に存在する海底熱水噴出孔の調査が大きな鍵となっており、海底熱水噴出孔から金属とともに硫化水素が放出、拡散されていることから硫化水素分析装置が重要な存在となっている。しかし、現存する硫化水素分析装置は感度が低く、より高感度な装置が求められている。

2. 研究の目的

メチレンブルー吸光光度法を利用した深海探査用硫化水素センサーは温度依存性や低感度という欠点をもつ。我々の研究室では高感度、温度依存性の低い化学発光法に注目し、化学発光フロースルー法を用いた硫化水素分析装置の開発を行ってきた。この装置は過マンガン酸カリウムの化学発光系を利用したものである。過マンガン酸カリウムは様々な還元剤と反応し、いずれの場合においても主に赤色(735 nm)の化学発光を生じる。そのため、735 nmの化学発光はマンガン由来の発光であるといわれている。しかし、過マンガン酸カリウムと亜硫酸などの含硫黄化合物の化学発光に増幅剤としてCAPSを用いた際に生じる化学発光は、400~600 nmの範囲にも化学発光が生じる。この領域の化学発光は含硫黄化合物を用いることで生じるため、S由来の化学発光ではないかと考えられている。したがって、400~600 nmの化学発光のみを検出することで硫化水素の選択的定量が可能と考え、増幅剤にCAPSを用いて硫化水素分析系を開発を行った。しかし、実際の海底探査では、更に感度が高い硫化水素の分析法の開発が必要である。Ce(IV)と亜硫酸の化学発光に発光性の希土類錯体を加えると大きく化学発光強度が増加することに注目し、従来よりも1~2桁感度の高いセンサーの開発を目指した。

3. 研究の方法

化学発光の増幅効果が報告されている希土類錯体を中心に検討を行った。また、希土類錯体による化学発光の増幅が報告されているCe(IV)やCAPSで用いた過マンガン酸カリウム以外にも研究報告がなかった過酸化水素や次亜臭素酸や重クロム酸などの酸化系も試したが、最終的に、酸化剤に過マンガン酸カリウム、増幅剤にピペミド酸とTb³⁺イオンからなる錯体が最も感度良い組み合わせ

であった。この化学発光系において、海水の共存成分や塩濃度、温度などの影響を検討し、最終的に硫化水素の添加回収実験を行った。これらの検討から、本法の有用性を検討した。また、同時に過マンガン酸カリウムやCe(IV)の化学発光スペクトルを測定し、発光および増幅機構の検討を行った。

4. 研究成果

PPA-Tb³⁺錯体を増幅剤として使用できるかを検討するために、吸光、蛍光および化学発光スペクトルを測定して、それぞれのスペクトルの変化を調査した。Tb³⁺とPPAの単独溶液と比べるとTb³⁺とPPA混合溶液では吸光度および吸収波長に変化が見られた。また、化学発光スペクトルにおいてもPPA-Tb³⁺錯体形成後は図1に示すようにTb³⁺のりん光波長である543 nmのりん光強度が大幅に上昇することが確認された。これらの変化を持って、PPA-Tb³⁺錯体が形成されていることを確認し、増幅剤として用いた。また、ピペミド酸-Tb³⁺錯体を増感剤に用い、475 nm付近の化学発光のみを測定できる化学発光分析装置を使用して分析を行うと含硫黄還元剤のみが選択的に測定できることわかった。

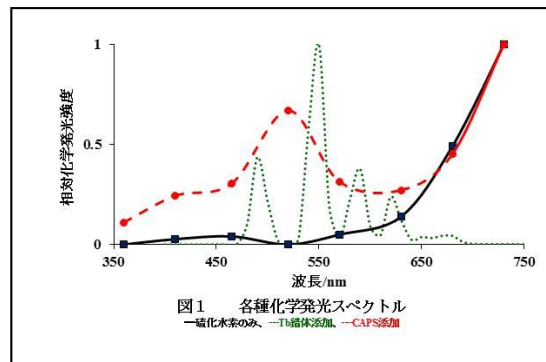


図1 各種化学発光スペクトル
—硫化水素のみ、...PPA-Tb³⁺錯体添加、-CAPS添加

ついて、この化学発光系の実測定への適用を検討したところ、研究過程で海水の保存成分中に妨害物質が存在することが判明した。その妨害物質並びにその程度を調べるために海水の成分を1種類ずつ硫化水素標準溶液に添加し、純水で調製した硫化水素標準溶液の化学発光強度と比較した。その結果、臭化物イオン存在下では化学発光強度が大きく減少し、海水と同濃度の臭化物イオン濃度においては化学発光強度が約80%減少することがわかった。また、PPA-Tb³⁺錯体の蛍光も臭化物イオンに対してStern-Volmer型の消光を示すことがわかった。臭化物イオンは220 nmに吸収を持つために、生成した励起状態の分子から臭化物イオンにエネルギー移動していることが推測される。過マンガン酸カリウムと含硫黄還元剤から紫外線領域に発光を持つ化学発光種が生じているか検討したが、観測できなかった。しかし、臭化物イオンによる消光から、硫黄還元剤は200 nm付近に化学発光する発光種が存在していることがわかった。この領域で生じる液相化学発光反応は、今まで報告されていなかったため

に非常に重要な結果である。

その他の検討として、温度依存性、塩分濃度依存性および妨害物質の調査を行い、温度依存性については影響がないという結果が得られた。塩分濃度による影響は海水の保存成分である臭化物イオンの影響を受けることから塩分濃度が大きく変化する場所での測定では、塩分濃度を測定し、補正する必要があることがわかった。妨害物質の検討ではわずかに影響を及ぼす物質が見つかったが、影響を受ける可能性は非常に小さく、実際の海底での使用には問題ないと考えられる。

各溶液の最適な濃度条件を求め硫化水素の図2に示す検量線を作成したところ、ブランクによる標準偏差の3倍のシグナルを示す硫化水素濃度とした検出限界は、20.8 nmol/L ($r^2 = 0.994$)となった。その結果、先に明らかにされている CAPS(検出限界 170 nmol/L)を用いた深海探査用硫化水素分析法より約8倍高感度な分析系が開発できたことになる。

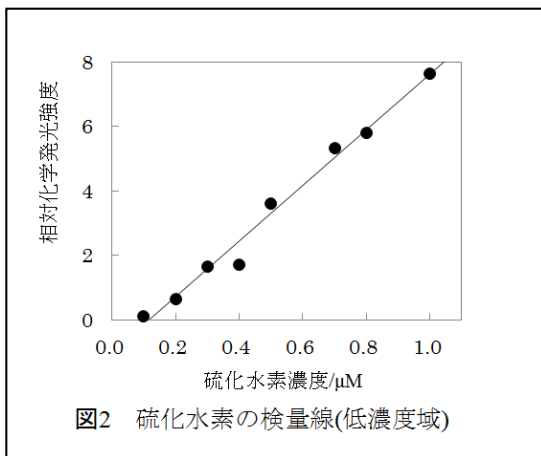


図2 硫化水素の検量線(低濃度域)

また、表1に示すように10 μmol/Lの還元性を持つ硫黄化合物を測定したところ、硫化水素よりも強い発光強度を示す硫黄化合物があることがわかった。

表1 各種硫黄化合物の化学発光強度

試料	相対強度	標準偏差
硫化水素	1.00	0.03
亜硫酸	1.78	0.03
二亜硫酸	0.10	0.04
チオ硫酸	3.91	0.01

ここで検討した還元性無機硫黄化合物は硫化水素の酸化過程で生成する可能性があり、熱水噴出孔周辺で硫化水素と共存している可能性が高い。我々はこれらの還元性無機硫黄化合物と硫化水素の分離定量を試みた。銅イオンと硫化水素は難溶解性の硫化物を生成する。銅イオンを添加し、化学発光を測定した。しかし、生成した硫化銅から化学発光

を生じたために、硫化銅の沈降分離を試みた。凝集剤の添加を検討したが、生成した硫化物を完全に沈降させるには数日かかることがわかり、難溶性硫化物生成による除去は行えなかった。次に、銅粒力を充填したカラムを流路に設置し、分別定量の検討を行った。銅粒を小さくすることで、海水に含まれる硫化水素を完全に除去することができた。しかし、同時に他の還元性硫黄化合物も消失することになった。還元性無機硫黄化合物を銅カラムに通すことで、銅が触媒となり、溶存酸素により酸化されていると考えた。試料を窒素ガスでばっ気し、測定を行った。しかし、還元性無機硫黄化合物を観測することができなかった。吸光光度法でも同様の検討を行ったが、硫化水素および還元性無機硫黄化合物ともに銅カラムを流通すると消失していた。以上の検討結果より、分別定量は困難であると判断した。

また、日本近海の複数の天然海水に硫化水素を添加し、人工海水に添加した際に生じる化学発光強度と比較することにより、保存成分以外の物質による妨害の程度についても検討を行った。多くの天然海水においては良好な回収結果を得ることができた。

これらの検討の結果から、本測定法は高感度な深海探査用硫黄化合物分析装置として期待できると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 4件)

藤森 啓一・岡田 聡・安野 維子・森内 隆代・澁谷 康彦 含硫黄化合物による化学発光の研究 第74回分析化学討論会、日本大学工学部 2014年5月25日

藤森 啓一・泉谷 玲・森内 隆代・澁谷 康彦・辻本 賢太・植田 正人・鈴江 崇彦・紀本 英志・岡村 慶 Tb錯体の増感化学発光を利用した海底熱水探査用硫化水素分析法の開発 日本分析化学会第62年会、近畿大学東大阪キャンパス 2013年9月12日

泉谷玲・藤森啓一・森内隆代・澁谷康彦・辻本賢太・植田正人・鈴江崇彦・紀本英志・岡村慶 Tb錯体の増感化学発光を利用した海底熱水探査用硫化水素分析装置の開発 第72回分析化学討論会、鹿児島大学郡元キャンパス 2012年5月20日

浜口一樹・藤森啓一・森内隆代・澁谷康

彦 Ce(IV)の化学発光に対するアクリジン
オレンジの増感効果 第72回分析化学
討論会、鹿児島大学郡元キャンパス
2012年5月19日

〔その他〕
ホームページ等
OIT VIRTUAL CAMPUS (工学部応用化学科分子
認識研究室)
<http://www.oit.ac.jp/japanese/virtual/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤森 啓一 (Fujimori Keichi)
大阪工業大学・工学部・准教授
研究者番号：7 0 3 1 9 5 7 3