# 平成23年度

# 環境研究総合推進費補助金 研究事業

# 総合研究報告書

ナノ秩序構造を用いたレアメタル高選択性高効率抽出技術に関する研究

K 2 2 0 0 5, K 2 3 6 1

平成24年4月

独立行政法人物質・材料研究機構 Sherif A. El-Safty 原田幸明 山口仁志 井出邦和 片桐 望 井島 清 補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業(平成22年度~平成23年度)

- 所 管 環境省
- 国庫補助金 35,395,000 円
- 研究課題名 ナノ秩序構造を用いたレアメタル高選択性高効率抽出技術に関する研究
- 研究期間 平成22年4月1日~平成24年3月31日
- 研究代表者名 Sherif A. El-Safty (独立行政法人物質・材料研究機構)
- 研究分担者名 原田 幸明(独立行政法人物質・材料研究機構)
  - 山口 仁志(独立行政法人物質・材料研究機構)
    - 井出 邦和(独立行政法人物質・材料研究機構)
    - 片桐 望 (独立行政法人物質・材料研究機構)
    - 井島 清 (独立行政法人物質・材料研究機構)

目 次

第	1章	研究目的
	概要	
	はじ	めに
第	2章	研究方法
	1.	HOM 材料の製作
	2.	HOM センサーの一般的な製作
	2.1.	官能基化による HOM へのキレートの間接的な固定化11
	2.2.	光学分子プローブの HOM への直接固定化
	2.3.	広域 HOM オプティカル化学センサーの合理的設計15
第	3章	研究結果
	1.	HOM センサーの金属イオン認識および除去への適用性19
	2.	効率的な pool-on-surface 検出システム
	3.	毒性金属と貴金属イオンの pool-on-surface 認識および除去
	4.	HOM オプティカルナノセンサーの利点
	4.1.	急速な金属配位子結合反応
	4.2.	ナノセンサーのシグナリングと結合の保持
	4.3.	イオン可逆的 pool-on-surface 検出システム
	4.4.	イオン選択性 pool-on-surface 検出システム
	5.	合成および水試料の pool-on-surface ナノセンサーの機能性34
	6.	HOM 吸着回収材料による都市鉱山からの戦略的レアメタルの検出
		および抽出
	6.1.	吸着回収のための HOM の機能化36
	6.2	HOM 吸着回収材料を用いた抽出プロセス
	6.3.	修飾 HOM を用いたコバルト (Co)の検出および抽出に関して39
	6.4.	修飾 HOM を用いた金(Au)の検出および抽出に関して41
	6.5	修飾 HOM を用いたパラジウム (Pd) の検出および抽出に関して44
	6.6	修飾 HOM を用いた鉛(Pb)の検出および抽出に関して47
	6.7	修飾 HOM を用いたイットリビウム (Yb)の検出および抽出に関して50
第	4章	考察
	都市會	鉱山からの広範な金属の抽出

第	5章	結論
	結論	と展望 ······58
	参照	文献
第	6章	研究発表
	論文	発表・その他
第	7章	知的財産の取得状況
	特許	

### 第1章 研究目的

#### 概要

この十数年の間に重金属の生物学的および環境モニタリングに対する関心が増加し ている。その理由は、特に工業地区で大量の毒性および発癌性金属が環境に放出されて いるためである。これらの毒性金属への曝露は、短期・長期いずれかで健康上のリスク をもたらすものである。それらの高毒性により、金属イオンは少量の投与でも環境と生 体系へ悪影響を及ぼす為、水中の重金属を監視し制御することの重要性は疑う余地がな い。

その汚染監視の改善のための魅力的な方法として、最近のメソ構造材料およびナノテ クノロジーの進歩により、簡便、安価で急速感応かつ携帯できるセンサーの使用が可能 となった。呈色物質により固定した固体の高秩序メソポーラスモノリス(HOM/ High Orderd Mesoporous Monolith)は、原則として、高い吸着能と高効率の濃縮をもたら す予備濃縮器として使用することが出来る。それは同時に、極微量でも広い調整範囲を 有する金属イオンの目視検査および簡易な検出を可能にする。これにおいて、選択的目 視検知は、生物学的および環境プロセスに関連のある化学種を検出することができる 「ローテク」分光計測を使用することから強い関心を得ている。

我々の開発は、水試料中の極度に有害な金属イオンの肉眼検出が可能なセンサー、さらには検出した有害物質を抽出・除去することに焦点を当てたものである。高感度・低価格・簡便なナノセンサーの設計は、球状ナノサイズケージ型空洞と表面に疎水性および親水性の呈色分子を固定化することによって、成功裏に開発することができた。低レベルの濃度(10-9mol/dm3) までイオンの検知を目的とする金属検体種に対して、正確な認識とシグナル能力を制御できるオプティカルナノセンサーを開発する合理的な戦略が極めて重要であった。

我が国の都市鉱山は、大量、分散、複雑で特徴づけられ、それゆえに、特に使用済小 型家電由来の「レアメタル都市鉱山」の開発には 「希薄の壁」「廃棄物の壁」「コスト の壁」「時代の壁」の4つの壁が存在する。このなかで、当面の経済性確保のカギとな るのは「希薄の壁」と「コストの壁」である。我々はこれらを克服することを目的に、 修飾 HOM を用いた従来にない効率的単離抽出技術を確立する。これは、ナノレベルで 整列した原子表面の極めて大きな表面積を反応端として活用するものであり、戦略レア メタルの希薄溶液への対応も可能となるとともに、反応効率の大幅向上による低コスト 化も期待できる。

併せて、得られるレアメタルの資源性について TMR を適用して評価する。さらに、 金、銅などの有価性の大きな金属の挙動や抽出可能性も明らかにし、バイプロダクツと して組み込むことによる経済性向上の可能性も検討する。 キーワード
メソポーラスシリカ
高秩序モノリス (HOM)
オプティカルセンサー
毒性
貴金属および希土類金属
抽出
固定化
キレート

### はじめに

広範囲にまん延した重金属は、その毒性のためあらゆる種類の体細胞に対して損傷を 引き起こす可能性がある。細胞膜に損傷を与えることによって金属は細胞の透過性を増 加し、その結果の1つとして、細胞中への他の重金属の移動を促進する[1-3]。汚染さ れた下水や肥料の識別は、ヒトへの曝露を最小にすることに非常に有用であった。これ と同様、金属の識別も極めて重要である。従って、痕跡レベルにおけるこれらのイオン を正確に決定できる、感度が十分で再生可能な分析法を開発することが必須である。近 年、フレーム原子吸光分析・電熱原子吸光分析・誘導結合プラズマ質量分析・原子蛍光 分光測定などの技術が、希少金属の測定に使われたが、これらの方法を広く利用するこ とは、高価な装置を必用とするために限定されてしまう[4、5]。

それ故、金属イオン濃度のモニタリングを改善するための興味ある方法は、簡便で安価な、急速感応する携帯できるセンサーの使用である [6~8]。センサーは感度と選択性に優れ、またオンラインおよびリアルタイムの分析を可能にしたことから、化学分析の分野、特に血液と血清サンプルの救命救急診療分析の分野で革命をもたらした [9]。 新技術は、化学分析全般に新しいアプローチを提供することができる。それ故、限界に挑戦することによって、技術を本当に使える方法に変換し、より新しい技術を得ることができる。この点において、目視検査法は処理工程が少なく、また精巧な機器を必要としない簡便な技術であるため有利である。光学的化学的センシングにおける呈色キレートの色の変化は、イオン検体種の非特異的相互作用により誘起され、検体に対し著しいシグナルと選択反応を示す。ヒトは視覚的な生き物であること、また我々の画像技術は高度に発達しているが高価であると認識するべきである [10]。

HOM(高秩序モノリス)のような多孔質構造からは、ナノメートルスケールで、非 常に強固でオープン、そして調整可能な周期的骨格を得ることが出来る[11、12]。大 きさ・形状・組成・機能を含む工学的な特徴を有するナノメートルサイズの材料は、新 たな有用性からさまざまな分野において主要な役割を果たしている。実際、2~20 ナノ メートルの均一のサイズで単分散多孔性と大きな粒径を有する規則的メポーラスシリ カモノリスは、有望な新種の光学センサー材料を示す。そのようなセンサーの設計では、 明確に定義したケージ型空洞の三次元無機ネットワークに有機呈色物質を固着するこ とによって、金属検体の感度を強化した[12]。よって、このモノリスの大きな粒径に より、多数のプローブの結合部位をシリカ材料の細孔壁表面にグラフト(graft)する ことを可能にする細孔表面粒子(マクロスケール単位)が創生された。これらのナノス ケール材料は、微細加工を通して、化学プロセスの光学的・物質移動・特異性と増幅に おけるユニークさで化学分析分野の実質的改善をもたらすことが期待される[11]。検 知プロセスの開発は、創造力・最適化・商業化を伴い、依然として材料科学分野におけ る重要な課題でありつづける。従って、あらゆるセンシング技術の間で、我々の HOM オプティカルセンサーは、環境を正確に制御することも精巧な装置を使う必要もなく、 低濃度の汚染物質を正確に検出するのに大変効果的である[13、14]。この HOM 検出 方法の重要な要素は、リアルタイム・モニタリングと、感度と選択性の観点から金属イ オンを効率的に検出するとともに同時に除去することができる光学センサーである。そ のような特徴は、超微量レベルの環境汚染物分析に現在必要とされている[7、8、15 ~20]。

### 第2章 研究方法

### 1. HOM 材料の製作

TEM 分析結果が示すように、異なるメソ構造において、高秩序で光学的に透明なケージ型の形状をしたシリカモノリスの高速合成に作用させるべく、テンプレートに陽イオンと非イオンの界面活性剤のマイクロエマルション系を適用した瞬間直接テンプレート法(instant direct-templating method)が使われた [21~25](スキーム 1)。金属イオンを肉眼で検出するため比色センサーとして使用したこの様なケージ型物質の使用可能性は、プローブ分子が三次元ケージの空洞にアクセスしやすく、また保持能力に優れていることによって確実に証明された。



スキーム1. 陽イオンまたは非イオン界面活性剤/シリカ HOM メソ相の瞬間直接合成法(instant direct synthesis method)

瞬時に成形された液晶相の直接テンプレート法を用いて、半透明のシリカ/界面活性 剤モノリスメソ相を成功裏に製作することができた [26、27]。この製作手順では、よ く均質化したゾル・ゲル混合物を得るために非イオンまたは陽イオン界面活性剤にオル トケイ酸テトラメチル (Tetramethylorthosilicate) (TMOS)を加えた。その混合物は、 主に特殊な界面活性剤と TMOS で構成され、それぞれの質量比 (w/w) は 0.5~0.75 だった (スキーム1)。50-60℃に設定した水浴を使用して 1 分間連続的に撹拌すること で、可溶化 (均質性) できた。そして、要求する液晶相をすぐに作り出し、そして非イ オン界面活性剤の液晶相集合体の周辺における TMOS の触媒的加水分解を促進するた め、酸性水溶液 (37.6% HCl、pH 1.3) が混合物に加えられた。その結果、1≤pH≤1.3 において、正に荷電するプロトンを付加された二酸化ケイ素種 (≡Si(OH<sub>2</sub>)+) とアルコ ール (メタノール) が形成された。そしてゾル・ゲル混合物の急冷プロセスは、真空に することで達成された [20~27]。そのような選択された界面活性剤メソ相を瞬時に製 作するワンステップの間、シリカネットワークの重合は結晶質メソ相中に拡張され、光 学的に透明なモノリシックシリカゲルが急速に形成された。よって、シリカ種は、優先 的に親水性ブロックと相互に作用し、この結果、結晶相周辺に拡張されたアセンブリー を促進するとともに、構造周期性に影響することなく急速なゲル化(10分)によって 粘稠性ゲル様の界面活性剤シリカ複合型構造を形成した。

マイクロ・エマルジョン液晶メソ相は、各相領域で四成分系を形成するために TMOS の添加の前に脂肪族炭化水素と非イオン性界面活性剤を混合することによって調製さ れた。マイクロ・エマルジョン混合物の領域の均質性(単一溶液)を実現するために、 TMOS を加えることが不可欠だった [26]。この合成プロトコルでは、結果として得ら れた強粘液は光学的ゲル状の材料(固体製品)に変化し、10 分以内に丸底フラスコの 形とサイズになった。

センチメートル大の、肉眼で見えて、亀裂の無い、形状制御された半透明シリカモノ リスを得るためには、結果として得られた半透明のシリカ/界面活性剤メソ相・モノリ スを数時間室温で静かに乾燥させる必要があった。



図1. 瞬間直接テンプレート法を用いて製作された立方晶と六方晶のメソ構造細孔の透過電子顕微鏡(TEM) のイメージ [ref. 21,23]

TEM イメージは、立方晶と六方晶のメソ構造に沿って現れる規則正しいケージ型や 円筒型細孔の形成に関する直接的・実空間的証拠を示している(図 1)。最も顕著な特 徴は、図1に示すように、HOM 材料は広範囲にわたって、ひずみがなく、均一な配列 と連続的な秩序構造を有していた、ということであった。大きな粒径(直径 50-150µm) を有するのが、HOM モノリス形態の特徴であった。走査型電子顕微鏡(SEM)による と、モノリスの結晶粒子は、それぞれの表面になめらかな細線を有する棒状・葉状・層 状の形状であった。図2は、瞬間直接テンプレート法を、制御された粒子の形や大きさ を既知の形態のメソポーラスシリカ構造の形成に適用することができたことを示す。実 際、瞬時の合成は、細孔の形状・メソ相組織・HOM シリカモノリスの形態を制御する ことができる[22]。



図 2. 非イオンと陽イオン界面活性剤によるマイクロ・エマルジョン段階で、瞬間直接テンプレート法を 用いて製作された高秩序シリカモノリス(HOM)の SEM 写真 [22]。

X線回折パターン(図 3A)は、高秩序立方晶構造を示す高解像度のブラッグ回折ピ ークを示している。この X線回折のパターンによって、回折線の割当に従って、立方 晶構造は、Ia3d、Im3m、Pm3nとFm3m対称であるよう有意に割り当てられた。 こ のことは14ナノメートルの大きな球面空洞と9.8ナノメートルまでの細孔入口寸法を 持つ、Ia3d、Pm3n、Im3m とFm3m対称の高秩序立方晶ケージ型シリカモノリス (HOM-C)群は、市販の共重合体テンプレートを使用して成功裏に製作できたことを 示している。形状および大きさを制御されたケージ型メソ構造モノリスを示す更なる証 拠として、窒素等温式がある(図 3B)。等温式のタイプH2の大きなヒステリシスルー プと明確な急こう配は、大きくて均一なケージ型構造を示す。



図 3. A) X 線回折パターン、B) ブロック共重合体のマイクロ・エマルジョン系で製作されたケージ型構造 を持つ、か焼メソポーラスシリカ・モノリスの窒素吸着/脱着等温式。

a) 立方晶 Ia3d (HOM-C5)、b) テンプレート F68 を用いて製作された立方晶 Pm3n (HOM-C9) 1,3,5 トリメチ ルベンゼン (TMB): F68 (E0<sub>80</sub>PO<sub>27</sub>EO<sub>80</sub>) の質量比がそれぞれ 0.25:2 と 1:2、c) 立方晶 Im3m (HOM-C1)、d) テ ンプレート F108 を用いて製作された立方晶 Fm3m (HOM-C10) (F108/TMOS 重量比: 80%) TMB: F108 (E0<sub>141</sub>PO<sub>44</sub>EO<sub>141</sub>)の質量比はそれぞれ 0.25:2 と 1:2。等温式 c と d は、それぞれ 340 ml STP g<sup>-1</sup> と 510ml STP g<sup>-1</sup>、上方にシフトした。

等温形状および P/Po (0.45-0.5 の範囲) における毛管蒸発の類似性から、球面内部 空洞の増大にもかかわらず、その入口のサイズは、(図 3B の矢印で示すように) 4.0 ナ ノメートル以下だったことが分かる。HOM-C ケージでは、より多くの(三孔性か二孔 性の)開孔細孔が明らかになった(図 3B の c と d)。 このことから、脱着等温線にお けるより高い P/Po へのシフトは、ケージの周期性の性質を失わずに 9.8 ナノメートル までの大きさの細孔が結合された拡大細孔の入口を示すものである。この結果から、よ り多くの開孔細孔システムの生成が、共重合体ミセルの拡大によるものであることが分 かる (スキーム 2)。

総じて、瞬時の直接テンプレート戦略は、メソ構造のケージ形状と均一性を保持しつつ、 比表面積(1000m<sup>2</sup>/g)、メソ孔/ミクロ孔容積、厚さ 20 ナノメートルまでの厚い壁の骨組 みと、拡大された入口と空洞大きさの評価可能な細孔表面のパラメータを提供する[20~ 27]。



スキーム 2. ナノ構造モノリスにケージ型細孔の1空洞を結合している細孔入口の分布を示す簡単な構造 模型。

# 2. HOM センサの一般的な製作

イオン検出を目的とする金属イオンを正確に認識する能力とシグナリング能力を制 御するために使われる光学的で化学的なナノ・センサーを開発するため、いくつかの戦 略が実行された。高効率検出システムを有するオプティカルナノセンサーの設計の鍵は、 三次元高秩序立方晶モノリス(HOM)の上に分子呈色プローブを安定に固定化するプ ロセスにある。その最も明白な戦略の1つは、間接的固定化技術(post immobilization techniques)である。その技術とは、最初に調整剤を用いて細孔表面の極性を高め、次 にプローブ分子を強く結合することにより、ケージ型の固体担持体を修飾するものであ る。

ここでは、調整剤を使用せずにメソ・ケージ HOM モノリスに高吸着性で疎水性プロ ーブを直接固定する方法も導入する。あらゆるナノセンサー設計技術において、オプテ ィカルナノセンサーの検出機能を高める鍵は、三次元ナノスケール構造の上に強固に作 成されたシーケンスによる固有の運動能をもつ固定された疎水性「電荷」および親水性 「非電荷」呈色物質の高密度パターンであった [10~20]。その際に、捕獲すべきキレ ート分子の電子受容体と供与体強度の比活性に関する柔軟性を実現する能力は、キレー トと金属検体の結合に応答して容易に光学色信号の発信と変換を可能にする (スキーム 3)。

環境センシングの分野において毒性分析物に対する将来性のある HOM ナノオプティカルセンサーデザインのクリティカルな評価は、本研究で特に重要視された。このことから、ケージ型ナノセンサーにより、分単位の迅速な反応で低濃度レベル(10<sup>-9</sup>-10<sup>-10</sup> M)の金属イオン比色認識における制御が信頼できるものであることが初めて明らかになった。

シンクの様なセンサープローブの設計は、立方晶 Fm3m ケージ型モノリスに非電荷 と電荷の発色団を直接的または間接的に間接的固定化技術を用いて固定する戦略によ るものであった。そこで、官能基化されたケージ型センサーは、 4-n-dodecyl-6-(2-thiazolylazo) レンルシノール (DTAR) と 4-n-dodecyl-6-(2-pyridylazo) phenol (DPAP)、ジフェニルチオカルバゾン (DZ) 呈色基分子などの非電荷のものに 対し直接固定する方法によって、または、アミンもしくはチオールのカップリング剤を 使って、ケージ型モノリスのグラフト制御された表面修飾により電荷プローブを二段階 で包摂する方法によって製作された(スキーム 3)。これらの実験結果から n-Trimethoxysilylpropyl-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロリド(TMAC)またはメ ルカプト・プロピル・トリメトキシシラン (MPTS) カップリング剤の使用により、テ トラフェニルポルフィンテトラスルホン酸 (TPPS)、ピロガロールレッド (PR)、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 y、δ·テトラキス(1·メチルピリジニウム·4·イル)ポルフィリンρ·トルエンスルホナー ト (TMPyP) 部分で高アクセシビリティが観察されたことから [10-13]、その HOM 表面の極性を調整する最も適切な方法であることが分かる。これによって、Hg<sup>2+</sup>、Sb<sup>3+</sup> と Cd<sup>2+</sup>など対象とする金属イオンに対して高選択能を有して、かつ、高感度検出およ び1分以内の迅速評価分析の能力を有する長期間安定なセンサーが得られる「7、8]。



スキーム 3. 三次元立方晶 Fm3m ケージ型モノリス (HOM-C10) に、TMPyP、DPAP、DTAR と DPC プローブを固 定化するさまざまな合成プロトコルによるナノセンサーのシステマティックなデザイン。45°の傾斜で [110] 帯軸に沿って記録された立方晶 Fm3m 担持体 (HOM-C10) の 3 次元 TEM 表面顕微鏡写真(DPC は disphenylcarbazine)。

# 2.1. 官能基化による HOM へのキレートの間接的な固定化

モノリシックな HOM メソ孔の形状にテトラフェニルポルフィン テトラスルホン酸 (TPPS) 呈色物資部を固定化することにより、Hg<sup>2+</sup>イオンの感受性、選択性と応答時 間に対して、効率的な検出機能を有する光化学的ナノ・センサーを開発した(スキーム 4)。洗液サイクルにより親水性(TPPS) 呈色基が溶出する可能性があるため、表面極 性を調整しないと TPPS プローブをシリカ表面のマトリックス上に直接埋め込むこと ができなかった。

光学的に TPPS 媒介されたナノセンサーの製作は、まず N-Trimethoxysilylpropyl-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロリド(TMAC)カップリ ング剤を用いてHOMシリカを修飾することによって可能になった(スキーム3)[13]。 また、TPPSプローブ分子の導入により、スルホン酸基を含む PR 呈色基と官能基化さ れたアンモニウムイオンによって荷電された担持体の間に、大きなイオン相互作用を起 こすことに成功した(スキーム4)。



スキーム 4. カップリング剤として TMAC を、修飾プローブケージ型 HOM 構造として TPPS を用いた、間接 的グラフト技術 (post grafting technique) による Hg<sup>2+</sup>イオンセンサー設計の代表的方式。HOM 細孔表面 から TPPS プローブを溶出させずに、剥離剤として  $ClO_4^-$  0.01M を数回使用することにより、 $[Hg-TPPS]^{n+3}$ 体の可逆性が起こる。

さらにまた、この合成実験から、洗浄サイクルにより親水性の TMPyP 呈色基が溶出 する可能性があるため、表面極性を調整しないと TMPyP プローブを(HOM-C10)ケー ジの細孔表面のマトリックス上に直接埋め込むことが出来ないことが分かる。光学的ナ ノセンサーは、高度に調整された機能的なナノ構造表面の作成に使われる修飾シリカ MPTS カップリング剤を用いて、TMPyPプローブを製作することによって成功した(ス キーム 4) [10、11]。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液を加えることで、メルカプト基のスルホン酸への酸化 が生じ、これによって HOM 表面に陰イオン部位ができた。TMPyP プローブを用いて、 アンモニウムイオンを含む TMPyP 呈色基と負に荷電した (SO<sub>3</sub>H) 担持体の間に大き なイオン対相互作用を起こすことに成功した (スキーム 5)。洗浄サイクルの間、静電 的相互作用によって統合された TMPyP プローブの保持力を誘起したことも、ケージ型 HOM-TMPyP オプティカルセンサーの設計が成功だったことを示している。

そのような HOM-TMPyP 光学センサーの開発において、TMPyP プローブに基づく 化学センサーを用いたこのグラフト技術は、TMPyP キレート・プローブの固定化方法 を伴った高度なものであったが、ナノ・センサー合成の課題が、固定された TMPyP プ ローブの受容体/供与体強度の比活性と柔軟性の保持にあることは明らかだった。この 易動性は、金属と TMPyP の結合に反応して容易に光学色信号を作り出し、変換するこ とができる。環境センシングの分野において毒性のカドミウム(Cd<sup>2+</sup>)分析物に対する 将来性のある HOM ナノオプティカルセンサーデザインのクリティカルな評価は、本研 究で特に重要視された。それ故、ナノセンサーは、分単位の迅速な応答評価で 10<sup>-9</sup>mol/dm<sup>3</sup> の低い濃度レベル範囲における Cd<sup>2+</sup>イオンの比色認識および除去に対す る信頼性の高い制御力を明らかにした[11](スキーム 5)。



**スキーム 5**. カップリング剤として MPTS を用いたチオール基修飾シリカによる Cd<sup>2+</sup>イオン検出分析のため の HOM-TMPyP ナノ・センサーの創生設計と、その後のカップリング剤として酸化剤 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を用いた SO<sub>3</sub>H 修飾 シリカの形成。剥離剤として EDTA 0.1M を数回使用することにより、HOM 細孔表面から TMPyP プローブを 溶出させることなく、[Cd-TMPyP]<sup>+</sup>錯体の可逆性が生じた。

# 2.2. 光学分子プローブの HOM への直接固定化

呈色ナノストリップの直接設計は、長い疎水尾部を有し化学的に反応するアゾ発色団の単純な物理吸着と、その後に続く呈色物質と Hg<sup>2+</sup>イオンの強い相互作用に基づくものである。ここでアゾ呈色基としては 4-n-ドデシル-6-(2-ピリジラゾ)-フェノール(1)、4-n-ドデシル-6-(2-チアゾリルアゾ)-レソルシノール(2)と 8-(4-n-ドデシル-フェニル

アゾ)・キノキサリン(3)分子などがある(スキーム 6A)。このような設計において、3 次元立方晶 Fd3m 形状の物性と構造配列が光学センサー製作へ及ぼす影響は明らかだ った[16、17](スキーム 6B、C)。さらに、極微量の Hg<sup>2+</sup>イオンを目視検出する過程 において、イオン検出ストリップが膜ディスク・プラットフォームの高寸法安定性、剛 性と拡散率に大きく作用した(スキーム 6)。規則正しいワームホールセンサー

(wormhole strips)の制御設計は、シリカ膜ディスクのシラノール基とアゾ・キレー ト分子のヘテロ原子の間で生じた物理吸着の相互作用を通して出来あがった。そしてこ のことから、以前シリカナノ担持体について報告したように、プローブの高積載能とア クセスのし易さが可能になったのである(スキーム 5C)。さらに、疎水アゾ・プローブ 分子が持つ長いアルキル尾部 ( $\geq C_{12}H_{35}$ )により、膜ディスクからプローブ・キレート の溶出を防ぐのに必要な疎水性を得ることが出来る。

ここで留意すべきは、水溶液中の Hg<sup>2+</sup>イオンの検出中に、アゾ・プローブ1、2、3 の溶出はワームホールと秩序膜プラットフォームの双方とも観察されなかったことで ある(スキーム 6D 参照)。これらの結果は、長鎖疎水性尾部を有する場合において、 統合されたアゾ・プローブが1年もしくは1年以上の間の製作された膜ストリップの安 定性を示した。これによって、ナノ・センサー・ストリップの設計における表面修飾剤 として高価なシランまたはチオール・カップリング剤などを使用する必要性をなくすこ とができた。



スキーム 6. 長い疎水尾部(A)のある化学的に合成されたアゾ呈色基(プローブ1、2、3)の構造。可能 な分布による Hg<sup>2+</sup>イオンセンサー膜ディスクストリップ(D)の系統的な設計と、膜ディスクアレイの上への プローブの直接固定化の間の虫状(B)と整列(C)多孔構造の上への疎水性プローブ1~3の拡散。

ナノ・センサーの積載能力の変動は、アゾ呈色基キレートの相対的な親水性および疎 水性効果によるものである。nアルキル鎖を含むアゾ呈色基キレートも、HOMシリカ モノリスの上に物理吸着された。そのアルキル鎖により、水性試料中のプローブキレー トの溶出を防ぐために必要な疎水性を得ることができる(スキーム5)。HOM・SBA・ MCM シリカの表面極性を調整する際に、通常シランまたはチオールのカップリング剤 を用いるプローブキレートの後固化法と比較すると、直接固定化は、シランとチオール 部分をグラフトすることで細孔を塞がない化学センサーの設計を可能にした。さらに、 そのような直接的な取り込みプロセスは、細孔表面上の積載能力を高めることで呈色物 質と強力に結びつけるだけではなく、アゾ呈色基の金属イオンへのアクセスを容易にす ることで、金属結合に反応し発色信号の変換を可能にするものである[14-18]。このよ うな化学センサーの単純で直接的な固定化設計にもかかわらず、このアプローチは、分 析物の検出の間に溶出する可能性があったことから、DPC 呈色基のような主に商業用 に使用されるプローブを用いたナノセンサーの設計には限界があった [19、20]。

#### 2.3. 広域 HOM オプティカル化学センサーの合理的設計

本研究で使用される全ての種類のナノ構造担持体と呈色物質に対して、スキーム6は、 ビルディング・ブロック・アプローチ(building-blocks approach)に基づく一般的で 単純な合成によって設計されたオプティカルナノセンサーを示すものである。この設計 戦略は、固定された疎水性ジフェニルカルバジド(DPC)とジチゾン(DZ)の密度の 高いパターンと、一般的に使用されるシランまたはチオールカップリング剤を使用せず に三次元ナノスケール構造の上に強固に構築されたシーケンスによって固有の運動能 をもつ親水性のテトラフェニルポルフィンテトラスルホン酸(TPPSとピロガロールレ ッド(PR)分子キレートに基礎を置くものである。

例えば、三次元 HOM モノリスのシリカ表面の基質極性は、最初にジ・ラウリル・ ジメチル臭化アンモニウム (DDAB) のようなカチオン界面活性剤の高密度分散によっ て微調整された (スキーム 7A)。シリカ表面上で DDAB の結合した物理吸収相は、主 に短距離静電相互作用 (ファンデルワールス相互作用や水素結合相互作用 )を経て起 こり、これによって正に荷電したシリカ表面を形成する (スキーム 7B)。高価なシラン またはチオールカップリング剤を用いて融合した表面と比較すると、大量の DDAB が 分散したことにより表面担持体の極性が高まり、それによって高密度固定化でプローブ 分子を引きつけて吸着する能力高めた (スキーム 7C) [19]。実際、DDAB 修飾剤を用 いたシリカ表面の微調整は、プローブ組合せの固定化における重要な戦略的設計であり、 多くの異なる分子の大きさと性質 (つまり DPC、DZ、PR と TPPS)を持つ呈色物質 の高積載能力を有する呈色官能基、すなわち「電子受容体/供与体強度」の活動を変え ることなく達成できる(スキーム7)。

そのようにプローブを固定することによって、ピコモル以下の低濃度でも金属分析物 との結合において高い大きな柔軟性が得られた。さらに、正に荷電した HOM 材料の形 成により、「HOM-DDAB-プローブ」ナノセンサーの連続構造における構造安定性を強 化することができた。このシンプルな設計は、多数の金属イオンからイオン検出の認識 をして肉眼検出するまでの間に、使用される全ての疎水および親水性のプローブが溶出 してしまう危険性を抑制できるようにした(スキーム 7)。



**スキーム 7**. ビルディング・ブロック・アプローチによる三次元 HOM 細孔表面「担持体」の上へ、異なる 分子の大きさと性質を持つ疎水性の (DPC と DZ) および親水性の (PR と TPPS) 呈色基をドーピングして得 られるオプティカルナノセンサーの連続構築を代表する図解 (A~C)。モデル設計(D)は、疎水性の DPC プ ローブまたは DZ プローブを基にしたナノセンサーを使用して、それぞれ Cr<sup>5+</sup>イオンまたは Pb<sup>2+</sup>イオンのプ ール状検出を認識していること示す。そして、モデル設計(E)は、親水性の PR プローブまたは TPPS プロー ブを基にしたナノセンサーを使用して、それぞれ Co<sup>2+</sup>イオンまたは Pd<sup>2+</sup>イオンを検出認識している状態を示 す。

幅広いオプティカルナノセンサー設計に対するビルディング・ブロック・アプローチ の優れた適用性を明らかにするために、「キレート」として異なる分子の大きさ・特徴・ 検出機能を持つさまざまな呈色物質を用いた(図4の分子構造参照)。これらの実験か らの以下の2つの重要な結果を得た。一つは、DPC または DZ プローブのような疎水 性呈色基を使用することで、ビルディング・ブロック・アプローチによる三次元 HOM モノリス上への固定が成功したことである(スキーム1C、D)。高積載能力と洗液サイ クルに対する疎水性プローブの安定性にもかかわらず、Cr6+または Pb2+の毒性分析物が それぞれ DPC または DZ プローブナノセンサーに固定された時、[Cr-(DPC)2] \*\*また は「Pb-(DZ)2 I+錯体の水溶液への即時浸出が明白になった。よって、DPC または DZ ベースのナノセンサーは、このビルディング・ブロック・アプローチを用いて構築され、 次に、これら検出システムにおける選択性・感度・安定性の遅れを解消するためアニオ ン界面活性剤(SDS)の添加による表面電荷の微調整が必要だった(スキーム 7D)。こ の逆に荷電された界面活性剤(SDS と DDAB)の間の、そして SDS と形成された [Cr-DPC] ー+または [Pb-DZ] ー+錯体の間の結合は大変重要なもので、この化学的検出 システムに対しかなりの安定性を与えた[22a]。そのほか、検出システムにおける静電 気の平衡によって、HOM 表面の荷電された HOM の上に十分なポテンシャル分布が誘 導され、目標とする効率的な感度につながる(スキーム 6D)。

二つ目は、このビルディング・ブロック・アプローチにより、広範囲に及ぶクーロン 力の相互作用から TPPS または PR プローブなどの負に荷電したプローブ分子を成功裏 にカプセル化することができる、ということである。そのような光学的化学的ナノセン サーにおいて、HOM-DDAB-TPPS(または PR)ビルディング・ブロック設計の長距 離「クーロンタイプ」相互作用は、光学的プール状検出システムを作りだした。これに よって表1に示すように、初めて Pd<sup>2+</sup>または Co<sup>2+</sup>イオンなどの多数の汚染カチオンが、 分析物のピコモル以下の濃度まで認識できるようになった [19]。

そのほか、結果として形成された電気的に中立な荷電した [Co-PR] 錯体または [Pd-TPPS] 錯体は、HOM 表面に荷電した島状構造の上に長期的な安定性を示したこ とから、無電荷の錯体の溶出は観察されなかった。この結果から、SDS のような荷電 された平衡化または安定化種は、このプール状検出システムに使用されなかったことが 分かる (スキーム 6E)。

実際、疎水および親水性の両プローブによって製作された光学的化学的ナノセンサーの安定性の遅れに見る差異は、このプール状検出システムにおける [M プローブ] 錯体化の主要な特徴を示した。



**図 4**. 特定の pH 値を用いて DPC、DZ、PR と TPPS でドーピングした pool-on-surface 設計を用いた (A) Cr<sup>6+</sup>・ (B) Pb<sup>2+</sup>・(C) Co<sup>2+</sup>・(D) Pd<sup>2+</sup>金属イオン認識の間の配位子に対する金属電荷移動 [M プローブ] <sup>++</sup>錯体の形成 (a) と「肉眼」変色 (b)。

注: [M-プローブ] <sup>¬</sup>\*錯体の特徴より、金属放出剤(例えば [CH<sub>3</sub>COO-、EDTA、C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>と CIO<sub>4</sub><sup>-</sup>)を加えること によって可逆的検出システムが観察された。

# 第3章 研究結果

#### 1. HOM センサーの金属イオン認識および除去への適用性

この章では、この新しいアプローチを用いて製作した HOM センサーの金属イオン検 出および同時除去への適用に焦点を置く。このアプローチの利点を示すため、ビルディ ング・ブロック・アプローチを用いて製作された HOM オプティカルナノセンサーと、 通常用いられる直接的または間接的なポスト・グラフト技術(post-grafting techniques)によって製造された光学的化学的ナノ・センサーの効果を、Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・ Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオンのような毒性金属および貴金属の検出・除去にかかわる pH 値、応答 時間、固体量、温度などの同一検出条件の下で比較した(スキーム 7)。

この研究における3つの重要な結果は、以下の通りである。第一は、HOM モノリス 上へ DPC プローブを直接的にグラフトする技術(すなわち、修飾剤として DDAB を 使用しない場合)を用いて製造されたオプティカルセンサーでは Cr<sup>6+</sup>分析物の認識を 制御することができなかったことである。そのため、[Cr<sup>6+</sup>-DPC] <sup>n+</sup>錯体の色の即時浸 出が明らかだった。この結果から、特に、ビルディング・ブロック・アプローチによっ て製造されたナノセンサーは、安定性の向上だけでなく Cr<sup>6+</sup>イオンの検出機能の改善 に有効であることが実証された(表1)。第二は、三次元 HOM モノリスの上に疎水性 DZ プローブを直接固定するアプローチにより、Pb<sup>2+</sup>イオンのナノ M 以下の濃度 (10<sup>-9</sup>M/I)まで、目視検査が可能になったことである(図4)。よって、ビルディング・

ブロック・アプローチでパターン化された DZ プローブセンサーの系統的設計は、DZ プローブを制御することができる電子受容体/供与体の強度によって、HOM 細孔表面上 への DZ プローブの高捕集能を可能にした。この検出システムは、高流動で急速に拡散 する Pb<sup>2+</sup>イオン輸送の pool-on-surface 検出の形成を可能にした。これは、室温におい て 30 秒もかからない短い応答時間で、初めて高感度の Pb<sup>2+</sup>イオン (10<sup>-11</sup>M) が検出さ れたことから立証された (表 1)。第三は、ビルディング・ブロック・アプローチを用 いる利点は、プローブに親水性呈色物質 (TPPS または PR) を利用することによって 明らかになったことである。TMAC 配位子を用いた間接的なポスト・グラフト技術は、 HOM-TMAC-TPPS または PR センサーを作って金属イオン (Hg<sup>2+</sup>や Sb<sup>3+</sup>イオン)の 視覚的検出を制御することはできたが、ビルディング・ブロック・アプローチは、Hg<sup>2+</sup> や Sb<sup>3+</sup>イオンだけでなく Pd<sup>2+</sup>と C<sup>2+</sup>の標的イオンもピコモル濃度での正確な検出が可 能なため、検出システムの構築に最適であることが分かる [19]、(図 13)。

総じて、pool-on-surface 検出システムの利点は、高感度(10<sup>-11</sup>M)・低コスト・時間 効率の良い合成、そして 30 秒しかかからない金属-配位子反応の迅速評価である(表 1)(スキーム 7)。さらに、ビルディング・ブロック・アプローチにより、検出システ ムの長期的な安定性が得られる。1年にわたる長期保存にもかかわらず、それらの機能 における pool-on-surface 検出の光学的効率の低下は認められなかった。興味深いのは、 ビルディング・ブロック・アプローチを用いた場合、分子の大きさと性質の観点から異 なる種類の DPC・DZ・PR・TPPS プローブ呈色基を用いて広範囲の化学的ナノ・セン サーの制御を設計するにあたって、融通性を示すことである(スキーム 1)。しかしな がら、Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオンを簡便・安価・急速な応答時間で選択的に認識す る高感度の化学的ナノセンサーの開発に関する一般的な設計はまだ報告されていない (表 1 参照)。そのような利点は、多数の金属イオンを視覚的に検出できる最適な方法 として、ビルディング・ブロック・アプローチを開発する際の鍵となるものである。

#### 2. 効率的な pool-on-surface 検出システム

感度および金属・キレート間反応速度に関して、金属イオンの pool-on-surface 検出 システムで得られた結果は、固体プローブナノセンサーの試料容量・応答時間(Rt)、 SDS 濃度・pH 値などの主要な要因に依存するものであった(図 13)(表 5)。これらの 実験の変化は、ナノセンサーの検出反応に大きく影響を及ぼすものである。この研究で は、キレートと分析物の間の受容体と供与体の組合せの適切な条件を系統的に定義し評 価するため一連の実験を行った(図 4)。これは、最適検出条件における[M プローブ] <sup>n+</sup>錯体の色強度によって立証される。SDS 界面活性剤の特定濃度の添加は、分析物の検 出に大きく影響した。

それは特に疎水性呈色基 (DPC や DZ など) が、ドーピングされたプローブの HOM 表面で固定された時に顕著であった (スキーム 8)。他の要因 (HOM センサーの量 (4mg) と pH 値 (センサー1: pH=2.2、センサー2: pH=7)) をそのままにした状態で、SDS 濃度 [0-4mM] が、Cr<sup>6+</sup> [100ppb] と Pb<sup>2+</sup> [500ppb] イオンの pool-on-surface 検出 システムに与える影響について研究した (図 6B)。その結果、SDS 濃度の上昇に伴い [Cr<sup>6+-</sup>DPC] n+と [Pb<sup>2+-</sup>DZ] n+錯体の吸収信号は、0 から 1.0mM に増加した。SDS 濃度 (1.0mM) が更に高くなるとともに、反射率スペクトルは大幅に減少した。この 結果は、適当な量の SDS を用いることが、センサーを用いる Cr<sup>6+</sup>と Pb<sup>6+</sup>イオンの pool-on-surface 検知システムにおいて重要であることを示した。SDS 界面活性剤は荷 電した表面の分散を制御することができるため、これらのビルディング・ブロック・ア プローチの中から [Cr<sup>6+-</sup>DPC] n+と [Pb2+-DZ] n+錯体の形成を安定させることが できた。そのほか、pool-on-surface 検出システムにおける静電平衡は、HOM 表面の荷 電した島状構造の上に適切なポテンシャル分布を生じさせ、これによって Cr<sup>6+</sup>と Pb<sup>2+</sup> などの目的イオンに対する十分な感度に導くことも可能である (スキーム 7D)。

Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>のナノセンサーによるイオン検出効率は、溶液の pH に影響 された(表 5)(図 13C)。このことから [M プローブ]<sup>n+</sup>錯体の反射率スペクトルは、 溶液の pH に対し広い範囲にわたって注意深くモニターされた。三次元 HOM ナノセン サーは、光学的「色強度」と Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオンに対するそれぞれ pH 2.2・ 7・3.5・10 における信号応答に敏感だった。そのほか、吸着 DPC・DZ・TPPS・PR プローブの量は、pool-on-surface イオン検出システムに大きな影響を及ぼした。この 結果から、[M プローブ]<sup>n+</sup>錯体の色強度が、使用する固体 HOM プローブナノセンサ ーの量にも依存することが明らかになった。それ故、プローブの吸着量が [M プロー ブ]<sup>n+</sup>錯体の形成に大きく影響した。

これらの結果は、HOM-DDAP プローブセンサーは、4mg でナノセンサーを用いた ブランクと金属イオンのサンプル間の色分離を達成するために充分であることを明ら かにした。これらのイオン検出の条件の変動は、主にイオン呈色基錯体に関するナノセ ンサーの物性に依存するものであった [19、20]。

表1. 担持体として立方晶の Fm3m 細孔(HOM-10)の上にプローブをドーピングしたビルディング・ブロック・アプローチを用いて形成した Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオンのプール状検出におけるアクセシビリティ・感度・応答時間・可逆性の特徴に関する光学的化学的ナノセンサーの効率性

Probe	Ion	Q	10 <sup>11</sup> .L <sub>D</sub>	D <sub>R</sub>	Rt	10 <sup>10</sup> .L <sub>Q</sub>	S	10 <sup>15</sup> . D	log	Sensor Featured		
Sensor	s	mmol	mol dm <sup>-3</sup>	mol dm <sup>-3</sup>	sec	mol		cm <sup>2</sup> .	Ks	with Reuse		se
		/g				dm <sup>-3</sup>		min <sup>-1</sup>		Cycles		
										No	Rc	E
											min	%
Sensor 1	Cr <sup>6+</sup>	0.073	81	13.3x10 <sup>-10</sup>	60	27	1:2	5.4	13.0	2	1	98
(HOM-DPC)				to						4	2	96
				3.8x 10 <sup>-6</sup>						6	3	94
Sensor 2	Pb <sup>2+</sup>	0.021	2.7	2.4x10 <sup>-10</sup>	60	9	1:2	5.4	10.2	2	1	98
(HOM-DZ)				to						4	3	96
				4.8x10 <sup>-6</sup>						6	4	92
Sensor 3	Co <sup>2</sup>	0.032	200	8.4 x10 <sup>-9</sup>	45	66	1:1	7.2	6.5	2	1	97
(HOM-PR)	+			to						4	2	95
				1.71 x10 <sup>-5</sup>						6	3	90
Sensor 4	Pd <sup>2+</sup>	0.005	230	9.4 x10 <sup>-9</sup>	80	76	1:1	4.05	13.6	2	1	98
(HOM-TPPS)				to						4	3	96
				9.39 x10 <sup>-6</sup>						6	4	90

プローブの吸着能(Q)、検出限界( $L_D$ )と定量限界( $L_Q$ )、検出レンジ( $D_R$ )、応答時間(Rt)、拡散係数(D)、 金属イオン/プローブ錯体形成のストイキオメトリ(S)、固有の安定度定数( $\log Ks$ )、回収応答時間(Rc)、 再生サイクルの回数(No.)、再生サイクル後の検出設計の効率(E)



図 5. (A) Cr<sup>6+</sup> [100ppb]、Pb<sup>2+</sup> [500ppb]、Co<sup>2+</sup> [50ppb]、Pd<sup>2+</sup> [100ppb] イオンをpH 2.2・7・3.5・10、HOM 量 4mg、容積 20ml、温度 25℃で認識する間の 1~4 の立方晶の Fm3m ナノセンサの金属配位子結合反応速度 (B) センサー1を 550nm、センサー2を 490nm で使用した場合に Cr<sup>6+</sup>と Pb<sup>2+</sup>イオンの濃度 [100ppb] と [500ppb] を検出する間の、それぞれの [Cr<sup>6+</sup>-DPC] <sup>n+</sup>と [Pb<sup>2+</sup>-DZ] <sup>n+</sup>錯体の光学反射率スペクトルに対す る SDS 濃度の効果。これらの実験は、センサー1 と 2 に対し pH 2.2 と 7 で、固体 4mg、容量 20ml、応答時 間 1 分、温度 25 度の一定の検出条件で行われた。

(C) それぞれ 1~4のナノセンサーに対して観察される pH に依存した応答プロフィール。Cr<sup>6+</sup>[30ppb]、Pb<sup>2+</sup>
 [500ppb]、Co<sup>2+</sup> [50ppb]、Pd<sup>2+</sup> [100ppb] で、異なる pH 条件で個々に平衡される。pH に関する全体的研究
 は、固体 4mg、容量 20ml、応答時間 1 分、温度 25℃で行われた。

### 3. 毒性金属と貴金属イオンの pool-on-surface 認識および除去

三次元 HOM ナノセンサーによる金属イオン検出の認識過程は、平衡時間と応答時 間(Rt)経過後、特定の温度とpHでナノセンサー反射スペクトルの顕著な色の変化と 信号飽和が達成された後に、定性的、かつ、定量的に研究された(図 6)。応答時間(Rt) は、実質的に残留金属検体イオンがない状態を表す基準信号と考えた。設計・作成され たナノセンサーの有用性は、極微量レベルでの検体イオンの高感度定量と広い調整範囲 にわたって簡単な分離と視覚的検出法を可能にした。色の変化によって、精巧な機器を 必要としない簡単な方法で Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオンの高感度で選択的に検出出来 るようになった(図 6)。色強度と均質性は、金属イオン濃度の上昇にともない高くなった。さらに、 $0.05 \sim 2000$  ppb (part-per-billion)の広い検出範囲 (D<sub>R</sub>)における金属イオンの視覚的検出は、これらの三次元ナノセンサーを用いることで明らかに達成された(図 6:挿入部分)。

紫外・可視分光法を用いた比色研究は、検体イオンを加えたナノセンサーの反射スペクトルにおけるシグナリング変化を観察することによって、検出プール(2.4x10<sup>-10</sup>~4.8x10<sup>-6</sup>mol/dm<sup>3</sup>)の特定検出範囲(D<sub>R</sub>)での定量的決定を可能にした(図 6)。これらのスペクトルの変化は、[金属・キレート]錯体を形成するための金属・キレート結合の指標である(スキーム 2)。錯体の電荷移動反射バンドは、特定の検出条件下で錯体形成の性質を認識する間の、中心金属イオンの配位子結合の親和力に基づくものである(図 6)。特定の波長における[M キレート]<sup>n+</sup>錯体の色強度は、pool-on-surface 検出システムの較正曲線から立証されるように、最大プラトー「飽和ステップ」まで検体濃

度の線形相関が広がった(図7)。



図 6. 25℃で1分間平衡した後に pH 値 2.2・7・3.5・10 でそれぞれ Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオンの濃度増 加に伴って観察された、1~4のナノセンサー(A~D)の濃度比例の色遷移と反射率スペクトル。全ての検 出システムにおいて、センサー量 4.0mg と溶液容積 20ml が使用された。



図7. Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオンの異なる濃度と波長 550・490・598・478 ナノメートルで測定した分光 吸光度による1~4のナノセンサーのキャリブレーション・プロット。1~4のナノセンサーの作業条件は、 25℃で1分の接触時間、pH値はそれぞれ 2.2・7・3.5・10 であった。正規化プロットは、1~4のナノセ ンサーそれぞれに波長 550・490・598・478 ナノメートルで固体センサー・ブランクに関して形成される [M プローブ]<sup>++</sup>錯体の相対的な吸光度を測定して得られたものである。図中のグラフ(A<sup>~</sup>D)は、Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・ Pd<sup>2+</sup>イオンに対する最低限度の比色応答の増幅を示す。グラフでは飽和の前の直線上濃度領域で直線関係を 示した。エラー・バーは、10 回の反復分析の分析データに関して 5%以上の相対標準偏差を表示する。

DPC・DZ・PR・TPPS プローブナノセンサーのキャリブレーション・プロットは、 総じて、それぞれ Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>検体イオンの低濃度域での線形相関を示す(図 7)。直線関係は、広い濃度範囲において最高感度で検体を検出することが可能であるこ とを示した。

実際、検量線の精度は、金属イオン検出システムの正確さと精度を保証するために必要である。特定の検出条件下で金属イオンの標準的によく知られた溶液の広い濃度域を 使って10回もしくはそれ以上の定量分析を実行した(図7:挿入部分)。検量線のフィ ッティイング・プロットから分かるように、全てのナノセンサーを用いた Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・ Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオン分析に対する標準偏差は、0.2~0.6%の範囲内であった(図7:挿入 部分)。 ナノセンサーを用いた金属イオンの検出限界(L<sub>D</sub>)と定量限界(L<sub>Q</sub>)は、検量線の 直線部分から推定された(図 7)。定量限界(L<sub>Q</sub>)は、製造されたナノセンサーから得 られる Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオンの検出データに関して、この検出方法の実験にお ける正確な相関関係を表すものである(表 1)。さらに、L<sub>D</sub>値は、秩序あるナノセンサ ーが虫状のナノセンサーより目的イオンの認識に優れていることを示すものである(表 1)。L<sub>D</sub>値は、この検出プールによって初めて 2.7x 10<sup>-11</sup>mol/dm<sup>3</sup>まで金属ターゲットの 検出が可能になったことを示すとともに、多数の毒性金属イオンの効率的検出の可能性 も示している(表 1)。

よって、飽和効果により各イオン検出システムを使用した金属イオンの最高濃度にお いて、変曲点の非線形相関が複数のナノセンサーから明らかに観察された(図 7)。こ の変曲点において、[M プローブ] 錯体のストイキオメトリは計算されて検量線の変曲 点における直線性の偏差から導き出された(表1及び図8参照)。この結果から、ビル ディング・ブロック・アプローチは、オプティカルナノセンサーが有効な予備濃縮器と して使用できるようにし、その毒性または貴金属検体に対し(広いD<sub>R</sub>で整合的に)高 捕集能を可能した。また、形成された[M キレート] <sup>++</sup>錯体の固有結合定数から明らか なように予備濃縮効率を高め pool-on-surface 検出システムで非常に低い金属イオン濃 度でさえ結合できるようにした(表 1)。結合定数(log Ks)の結果から、製造された ナノセンサーの含酸素 PR 配位子より、TPPS・DZ・DPC など含窒素・含硫黄配位子 の方が通常は検体イオンにより強く結合することが示された(図7:プローブ構造参照)。 総じて、キレートに対する高検体結合親和性は、これらの pool-on-surface 検出設計に おいて効率的に金属イオンを結合するプローブ・ベースナノセンサーの固有の運動能に よるものである(表 1)。

# 4. HOM オプティカルナノセンサーの利点

#### 4.1. 急速な金属配位子結合反応

実際、HOM 円盤状モノリス上の分子プローブの電子受容体/供与体強度の比強度に おける柔軟性を得る能力は、4-n-ドデシル-6-(2-ピリジラゾ)-フェノール・プローブ (S1) - Hg<sup>2+</sup>結合に対する反応として、光学カラー信号を容易に作り出し、また変換 することができる(スキーム 8)。この結果は、より速い応答時間(25℃で Rt が 10 分 以上 15 分以下)が、ナノセンサーのプローブと金属イオンの錯体形成反応を特徴づけ るものであることを示す。次に、Rt の延長に関して、ワームホール膜センサーアレイを 用いて観察した(図 7A 参照)。秩序膜ストリップおよびワームホール膜ストリップの 双方において、(Fe) と t<sup>1/2</sup>の間の直線関係から分かるように、内部拡散が実際の Hg<sup>2+</sup> イオン移動の律速段階である可能性がある(図7B)。その結果として、不規則な分子配 向と不均一にプローブを修飾した膜プラットフォームは、Hg<sup>2+</sup>イオン浸透過程における 質量による妨害効果と不均質性の増大をもたらした(スキーム 8)。しかしながら、三 次元秩序膜ナノ構造の場合には、高い金属流束(すなわちイオン輸送)と Hg<sup>2+</sup>-4-n-ドデシル-6-(2-ピリジラゾ)・フェノール・プローブ(S1)結合の親和力は、拡散係数 (D)と R<sub>t</sub>値から明確に立証されるように、メソ孔の均一性とナノ膜へ固定されたプロー ブ配向によって大きく影響された(図8B(挿入部分)参照)。

温度に依存する反応速度は、Hg<sup>2+</sup>イオン拡散が昇温状態(R<sub>t</sub>が 6 分以上 15 分以下、 温度 35~45℃)でかなり高まった。これは、Hg<sup>2+</sup>イオン水相の内部エネルギーの増大 を示唆するものである(図 8)。この反応は、それによって、水相からナノ膜ストリッ プを修飾したアゾプローブの結合部位への金属イオン移動の機構的な効果を明白に示 すものである。ここでの結果は、膜と水界面における水性拡散境界層中の Hg<sup>2+</sup>イオン の拡散が、Hg<sup>2+</sup>イオンの移動に影響を与える可能性もあることを示した。伝熱による水 相の内部エネルギーの増加は、高速イオン浸透による膜インタフェースを通しての Hg<sup>2+</sup>検体物質移動を強化し、かくしてアゾプローブ分子の疎水性尾部の妨害効果を克服 するものである(スキーム 8A、B参照)。



図 8. Hg<sup>2+</sup>イオン [100ppb] を pH7、膜厚 0.05cm、容積 20ml、温度 25~45℃で認識する間における、ナノ センサー1 の反応速度(A)と Hg<sup>2+</sup>イオン拡散(B)に及ぼす膜ディスクの孔配列と温度調節の効果に関する研 究。拡散係数(D)は、フィックの第 2 法則に従って、平衡達成度(Fe) = A<sub>t</sub>/A<sub>f</sub> と (t<sup>1/2</sup>) をプロットするこ とによって決定された。



スキーム8. 規則的(A)と不規則的(B)の両方の膜ディスク・モノリス(a)への相互作用を有するプローブの 配向と構築を表す代表的な設計、ならびに、[Hg プローブ(S1)] <sup>™</sup>錯体の形成による Hg<sup>2</sup> イオンに対するナ ノセンサーの信号検知応答(C)、ナノセンサーストリップの分析サイクル(錯体化/脱錯体プロセス)。

# 4.2. ナノセンサーのシグナリングと結合の保持

HOM ナノセンサーの安定性は、大気下における通常保管で調べられた。プローブ官 能基の電子受容体/供与体強度を長期保管ができるようになれば、光学的検知システム が技術的に将来性のあるものとなる。我々の開発したナノセンサーの設計により、三次 元のケージ型ナノスケール構造に合わせて、非常に強固に固着したシーケンスによる固 有の運動能を有する高密度の疎水性「電荷」および親水性「非電荷」呈色物質のパター ンは、長期保存でのナノセンサーの検出効率を高めた。従って、担持体として三次元の ケージ型メソ構造を使用することにより、次に記す2つの要因が金属イオンに対するナ ノセンサーの効率的検出機能に影響を及ぼす。第一に、荷電された担持体によるプロー ブの強い静電相互作用(クーロン型)は、キレートと金属間の結合に対する信号応答に よりプローブベースのナノセンサーに一層の安定性を与えた。第二に、非常にアクセス しやすく、柔軟で、微調整されたプローブの表面を形成する能力は、プローブ官能基の 電子受容体/供与体強度の比活性度を維持し易くする。それは月単位での長期保管の後 のプローブと金属間の結合に対する応答として、容易な光学色信号の生成と変換から立 証できる。ここで設計された全てのケージ型ナノセンサーの中でも、HOM ナノセンサ ーは、プローブ機能部位における固有の運動能に対する高い保持率と、非常に強固に固 着したシーケンス(ビルディング・ブロック)による高密度に固定された DPC 呈色基 のパターンによる高い安定性を示した(表 2)。

結果として生じた HOM-10 モノリスの XRD・N<sub>2</sub>・Ar 等温線は、図 9 に示した。さ らに、センサーベースの HOM モノリスを作成する間のケージ特性とパラメータの変化 を調査するために、呈色基 PR が TMAC を用いたシランカップリング剤を介して、表 面モノリスに固定された(詳細は実験の章を参照)。(注.この結果は、HOM・センサー の XRD・N<sub>2</sub>・Ar 等温線と一致したので、HOM-TMAC モノリスは同じキャラクタリ ゼーションの特徴を示したことを示す。)総じて、両方の等温線のデータによると、大 部分のプローブはケージの外面でグラフトする可能性があるが、残りは大きな細孔腔に 固定している可能性があることを示した。

Materials	Unite		N <sub>2</sub> is	otherms		<b>Ar isotherms</b>				
	cell (nm)	S <sub>BET</sub>	Vp	Cage pore, nm		Cage pore, nm S <sub>BET</sub> Vp Cag		Cage p	age pore, nm	
		$m^2/g$	cm <sup>3</sup> /g	C <sub>R</sub>	C <sub>E</sub>	$m^2/g$	cm <sup>3</sup> /g	C <sub>R</sub>	C <sub>E</sub>	
HOM-10	22.5	756	1.2	10.0	≤ 4.0	710	1.1	14.5	≤ 5.0	
НОМ-ТМАС	21.2	650	1.0	9.8	≤ 3.8	620	0.99	14.0	≤ 5.0	
HOM-TMAC- PR	21.2	457	0.87	9.0	≤ 3.8	590	0.81	14.0	≤ 5.0	

**表 2.** 立方晶 Fm3m ケージ型構造 (HOM-10)の構造パラメータ\*と、光学センサーⅡⅠ をベースにした HOM-10 ケージ型モノリス。N2 と Ar 等温線研究から収集されたデータ。

\*  $S_{BET}$  表面積、Vp 細孔容積、 $C_R$  ケージ孔、 $C_E$  入口孔



**図 9.** (a)か焼された立方晶 Fm3m モノリス(HOM-10)と(b)呈色物質(PR) ベースの HOM-10(センサー)の X 線回析パターン(A)と N<sub>2</sub>(B)と Ar (C)等温式。

AFM(原子間力顕微鏡)のパターンは、広い領域で明確に定義されたケージ型細孔の組織 に関連した位相的に無欠陥の表面を明らかに証明する更なる証拠である(図10)。また このことは、プローブ分子の固定化で周期的に整列したナノスケールのケージ型構造の 保持を示すものである(スキーム2)。そのような保持力は、検出システムの応答時間 (表2、≤1分)を増大するのに大きく影響し、検出プロセスの間、検体イオンを容易 に移動することに対する光学プローブの3D秩序細孔表面の有効性を示唆するものであ

る。



# 4.3. イオン可逆的 pool-on-surface 検出システム

興味深いことに、複数回の検出と再生サイクルの後も pool-on-surface 検出システム の高感度を維持することは、依然としてこのビルディング・ブロック・アプローチの課 題である(表 1)。pool-on-surface 検出システムの可逆性を誘発するため、簡単な処理 方法が実行された。 これには、Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>検体イオンの脱錯体プロセス に対して、それぞれ CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>[1mM]、EDTA[0.05M]、C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>[0.05M]、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>[0.02M] アニオンなどの金属放出剤の特定の濃度が関係する(図 11)。液体交換プロセスは、 ICP-AES を用いて金属イオンが検出されなくなるまで、数回繰り返された。ナノセン サーは、別の検出サイクルに再生利用するため、回収され、脱イオン水で洗浄された。 紫外可視吸収分光学的研究によって、再生 HOM-DABB プローブセンサー(ブランク) の脱錯体プロセス後の信号強度は、新たに製造されたセンサーの強度と合致することが 示された。これは結合検体の化学的除去および無金属表面の形成の重要性を示唆する。

多数の再生/再利用サイクル(i.e. ≥6)の後、再生された光学的ナノセンサーの検出シス テムは、金属・配位子結合妨害に対して比較的低い感度を示したにもかかわらず、金属 検体の認識においてよく制御されたシグナルを示した(図 11.A~D 参照)。しかしなが ら、再生利用の結果として、目的金属イオンのプローブ機能部位への有効な結合とシグ ナリングは、回収応答時間(Rc)の増加から立証されるように、再生利用におよぼす 金属放出剤の著しい影響のためわずかに減少する可能性がある(表1)。

全ての開発されたナノセンサーの中でもビルディング・ブロック設計を用いて製作さ れた光学的ナノセンサーは、多数回の再生サイクル後も依然としてイオン検出認識に効 果的で、pool-on-surface 検出システムの高い可逆性を示す(図 11)。



図 11. 金属イオンの錯体化から再生サイクルの後の HOM ケージ型センサーの再現性グラフ。 注:検体イオン 0.3ppm で再生利用の後の光学センサーの効率に関する計算された変動率

# 4.4. イオン選択性 pool-on-surface 検出システム

検出システムの選択性が非常に重要な分析化学グレードに関し、我々の pool-on-surface 検出設計がアニオンやカチオンなど潜在的な妨害成分を有しなかった ため、この設計は、Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>検体イオンに対する選択システムに適して いる。

 $Cr^{6+} \cdot Pb^{2+} \cdot Co^{2+} \cdot Pd^{2+}$ イオンに対するイオン選択性センサーの妨害イオンの影響を 調査するために、当初妨害カチオンとアニオンは、イオン検知条件(pH・時間 $\geq$ R<sub>t</sub>・ HOM 量 4mg・容積 20ml・温度 25°C)の下、ナノセンサーに 3-7000ppm の高濃度範 囲で加えられた(表 2 参照)。結果から目に見える色パターン(図 12、左から 1 番目) と、センサー(ブランク)の反射率スペクトル HOM-DPC(1)・HOM-DZ(2)・HOM-Pr(3)・ HOM-TPP(4)(それぞれ 550・490・598・478 ナノメートルで)の著しい変化は観察 されなかった(データの記載なし)。次に、センサー1・2・3・4 に対するそれぞれ Cr<sup>6+</sup>

[50ppb]・Pb<sup>2+</sup> [100ppb]・Co<sup>2+</sup> [100ppb]・Pd<sup>2+</sup> [100ppb] イオン検体の添加は、 顕著な変色(図 12、左から 2 番目)と高められた信号強度を示した。そこでは、それ らは全てのセンサーの通常のイオン・検知条件において観察された信号強度で合致した。

検出プロセスを妨げる可能性があるフミン酸のような有機物と界面活性剤(カチオン 性・アニオン性・非イオン性)の影響についても調査した。表3の許容限度に示すよう に、界面活性剤の許容限度は十分な結果を示した。

結果は、さまざまなタイプのアニオン種を検体濃度よりさらに 500 倍高い濃度まで 添加しても、プール状検出システムの定性的および定量的分析に影響がないことを示し た。実際、活性多成分イオンと種類から  $Cr^{6+} \cdot Pb^{2+} \cdot Co^{2+} \cdot Pd^{2+}$ 目的イオンを検出する 際のナノセンサーの選択性は、最適化した pH 2.2  $\cdot$  7  $\cdot$  3.5  $\cdot$  10 で、 $Cr^{6+} \cdot Pb^{2+} \cdot Co^{2+} \cdot$  $Pd^{2+}$ イオンに対しそれぞれ DPC  $\cdot$  DZ  $\cdot$  PR  $\cdot$  TPPS 配位子の速い反応速度と安定した熱 力学的結合を示した(図 12 と表 3)。

さらに、検体イオンに対するイオン選択性 pool-on-surface 設計の尺度について、検 知システムの認識に特定の pH 条件 (それぞれ 2.2・7・3.5・10) で Cr<sup>6+</sup> [50ppb]・ Pb<sup>2+</sup>[100ppb]・Co<sup>2+</sup> [100ppb]・Pd<sup>2+</sup> [100ppb] イオンを添加する前に、さまざまな アニオン、界面活性剤とカチオンを高濃度で添加して調査した。結果は、アルカリとア ルカリ土類金属イオンは、Mg<sup>2+</sup>と Ca<sup>2+</sup>に対して許容濃度>=20 ppm で、実質的に妨害 されなかったことを示した (表 2)。 総じて、これらの結果から検体のプール状検出 システムへ妨害種を添加することによって、化学的ナノセンサーの発色の変化は認めら れなかった (図 12、(C) 参照)。ここで研究された Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>目的イオン の濃度よりも 40~600 倍高い濃度で、効果的な妨害種である多くのイオン (Cu<sup>2+</sup>・ Hg<sup>2+</sup>・Fe<sup>3+</sup>・Al<sup>3+</sup>・Mo6<sup>+</sup>・Cd2<sup>+</sup>・Ni<sup>2+</sup>・Zn<sup>2+</sup>イオン) を添加したにもかかわらず、カ ラー展開マップ (図 12) と反射率強度のモニタリング (表 3) から立証されるように、 特異的定量法と視覚的検出で毒性金属の著しい妨害は観察されなかった。

図 11 は、濃度 0.4ppm のカチオン (Sb<sup>3+</sup>や Cd<sup>2+</sup>)の添加による、Pb<sup>2+</sup>イオンセンサ -2 (図 12B)の競合力を示している。これより、この実験検出領域に pH7 で 5%のサ リチル酸 1ml とクエン酸塩 0.005mM を添加することによって、Pb<sup>2+</sup>イオン (図 12B) に対し 40 倍超過まで活性 Sb<sup>3+</sup>と Cd<sup>2+</sup>の許容濃度を高めることができることがわかる。 さらに、Fe<sup>3+</sup>イオンは、検出組成領域に 1%の NH<sub>4</sub>F 溶液を 1ml 添加して除去した Co<sup>2+</sup> イオンセンサー3 (図 12C) に対し著しく干渉していることを示した。


図 12. さまざまな外部からのカチオンの存在下で、1~4のナノセンサー (A~D) のそれぞれ Cr<sup>6+</sup> [50ppb]・ Pb<sup>2+</sup> [100ppb]・Co<sup>2+</sup> [100ppb]・Pd<sup>2+</sup> [100ppb] イオンに対するイオン選択性カラープロファイルの研究。 干渉パターンは、1分の接触の後、Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオンに対してそれぞれ pH 2.2・7・3.5・10 で得 られた。総容積は 20ml に維持して温度 25℃で実験を実行した。

### 5. 合成および水試料の pool-on-surface ナノセンサーの機能性

 $Cr^{6+} \cdot Pb^{2+} \cdot Co^{2+} \cdot Pd^{2+}$ イオン選択システムとしての HOM オプティカルナノセンサーの pool-on- surface の更なる適用性を探査するために、3.5%の塩分の活性化された人工海水複合材混合物を使って  $Cr^{6+} \cdot Pb^{2+} \cdot Co^{2+} \cdot Pd^{2+}$ イオンの 0.05mg dm<sup>-3</sup>の定量化が試験された。

5回調べられた各イオン・サンプルの定量データは、キャリブレーション・プロット に適合するものであった(図 7)。ナノセンサーの分光分析および肉眼検出から、その ような多成分混合物における  $Cr^{6+} \cdot Pb^{2+} \cdot Co^{2+} \cdot Pd^{2+} イオンの較正された濃度が、標準$  $偏差値<math>\leq 4.3\%$ で 0.049mg dm<sup>-3</sup> であることが明らかになった。

実質的に重要な問題は、前処理された廃水を、オプティカルナノセンサーの pool-on-surface 設計の実用的な実装に対して実試料を用いて試験するための前駆体ソ ースとして用いたことである(表 3)。実試料は、ICP-AES 分析によって同定された。 ICP データは、約 15.7-265mg dm<sup>-3</sup>のアルカリとアルカリ土類金属イオンに加え、極微 量の Zn<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>と Fe<sup>2+/3+</sup>イオン(0.02-0.083mgdm.<sup>-3</sup>)を含んでいることを示した。表 4 にリストされたような、Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオンのさまざまな極微量レベルが、 これらのサンプルに、確立された検知システム中の他のマトリックス複合材とともに添 加された。その添加されたサンプルの定量化は、デフォルト条件; リアルタイム応答 (i.e. ≧ R<sub>t</sub>)、温度 25℃、で実行された。

分析データは、オプティカルナノセンサーの pool-on-surface 設計から作られる設計 は、環境試料や廃棄物処理から Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>ターゲットをモニタリングする 潜在的イオン選択システムとして使用することができる(表4参照)ことを示した。こ のことは提案する方法で得られた分析結果の間の優れた相関関係から確認できる(図 7:破線のカーブ参照)。 **表 3.** ナノセンサー1~4 による、それぞれ Cr<sup>6+</sup>[0.05ppm]・Pb<sup>2+</sup>[0.1ppm]・Co<sup>2+</sup>[0.1 ppm]・Pd<sup>2+</sup>イオン[0.1ppm] の認識における妨害共存イオンの許容濃度。

注:下記の検出条件の下で、検体イオンより優先して反応する、競合性の外来妨害イオン、電解質種と錯体形成剤の添加範囲内で、ナノセンサー1~4によって得られる選択性。

通常の検出条件; R<sub>t</sub>1分、温度 25<sup>°</sup>C、Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオン検出システムに対して pH 値それぞれ 2.2・7・3.5・10

Tolerance limit for common electrolyte species (ppm)																	
Analytes	F	CNO3	F	-	NaCl	s	04 <sup>2-</sup>	NaBr	NC	) <sup>2.</sup>	CO32-	I	) <sub>3</sub> -	SO3 <sup>2-</sup>	so	CN <sup>-</sup>	PO4 <sup>3-</sup>
Cr <sup>6+</sup>	:	5550	40	0	6000		30	1400	50	0	30	5	0	30	10	00	25
Pb <sup>2+</sup>	:	5000	45	0	5500		40		30	0	20	6	0	40	9	0	35
Co <sup>2+</sup>		6500	37	5	6500		20	1000	10	0	10	4	0	50	7	0	40
Pd <sup>2+</sup>		7000	40	0	6700		50	3000	30	30 40		7	0	60	110		40
	Tolerance limit for surfactants and complexing agents (µM)																
Analytes	С	ТАВ	TAA	ст	EAC	CTA	С	TEA	ТХ	0	xal.	Mal.	Ta	nrt.	Phth	F	Ium.
Cr <sup>6+</sup>		50	35		50	55		30	40		60	70	e	50	65		45
Pb <sup>2+</sup>		40	30		45	40		20	45		55	60	7	70	70		55
Co <sup>2+</sup>		55	45		45	55		35	50	50 60		55	e	50	65		50
Pd <sup>2+</sup>		40	40		50	40		20	55 55		50	80		75		45	
					]	<b>Foleran</b>	ce limi	t for for	eign ca	tions (	ppm)						
Analytes	Fe <sup>3+</sup>	Cr <sup>6+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Mo <sup>6+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	<b>Mn<sup>2+</sup></b>	Pd <sup>2+</sup>	Sb <sup>3+</sup>
Cr <sup>6+</sup>	5	Ref.	5	30	7.5	5	2	10	30	7.5	10	7.5	4	9	20	10	10
Pb <sup>2+</sup>	3	10	10	40	10	10	3	7.5	40	5	Ref.	8	5	5	10	10	4
Co <sup>2+</sup>	3	15	10	50	Ref.	10	4	20	45	10	20	10	8	15	10	20	4
Pd <sup>2+</sup>	5	15	5	60	15	10	4	15	60	15	20	15	3	18	15	Ref.	4

### 略号

CTAB/C-Cetyltrimethyl 臭化アンモニウムクロライド

TAAC-Tetraamyl 塩化アンモニウム

TEAC-テトラエチル塩化アンモニウム

TEA-トリエタノールアミンラウリル硫酸塩

TXートリトン X-100

Oxal. ーオキザラート

Mal. -マロネート

Tart. ータータラート

Phth. -フタレート

Hum. -フミン酸塩

**表 4.** それぞれ、ナノセンサーを用いて添加された環境サンプル中の Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオンの検知と 除去分析。

注:外来妨害イオンを除去した後、HOM ナノセンサーを用いて Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオンに関して得られ た分析データ; 検出条件; R<sub>t</sub> 1 分、温度 25℃、Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオン検出システムに対して pH 値 はそれぞれ 2.2・7・3.5・10

Sample	Spiked Amount	Spil	ked Amo	unt (µg o	lm⁻³)	Analyzed Amount (µg dm <sup>-3</sup> )				
Source	(mg dm <sup>-3</sup> )	Cr <sup>6+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Cr <sup>6+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	
Food	Co <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> ,	5	5	10	5	4.92±1.2	4.8±1.4	9.9± 1.0	4.8.3±1.3	
processing	$Mn^{2+}$ , $Fe^{2+}$ (1.5); $Cr^{3+}$ ,	30	50	50	50	29.3±2.1	49± 2.3	47± 2.0	48.4± 2.2	
factory	Sn <sup>2+</sup> , Sb <sup>2+</sup> (0.5); Ca <sup>2+</sup> ,	100	100	100	100	99± 3.0	98± 3.2	99± 3.0	98.5±3.5	
	Mg <sup>2+</sup> (10)									
Semicondu	Ga <sup>3+</sup> (0.25); La <sup>3+</sup> , Ce <sup>4+</sup> ,	10	10	10	10	9.9± 2.0	9.9± 2.0	9.9± 1.0	9.8± 1.0	
-ctor	Nd <sup>3+</sup> , Sm <sup>3+</sup> (0.5); W <sup>6+</sup> ,	50	50	50	50	49.9±1.4	49.± 2.4	49± 2.0	49.3± 2.0	
discharge	$Mo^{6+}(0.05), Si^{4+}(0.5)$	100	100	100	100	99.8± 3.2	99±2.1	99± 3.0	99.1±3.0	
Local	Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ,	5	5	5	5	4.99±1.5	4.9±1.0	4.8±1.3	4.93±1.5	
hospital	Mn <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup> (1.5); Ca <sup>2+</sup> ,	10	10	10	10	9.89± 2.0	4.9±2.1	4. <del>9±</del> 2.2	4.92±2.0	
effluent	Mg <sup>2+</sup> (25)	50	50	50	50	49.2±2.5	48± 2.0	49± 2.0	49.5±1.2	

# 第3章 研究結果

### 1. HOM センサーの金属イオン認識および除去への適用性

この章では、この新しいアプローチを用いて製作した HOM センサーの金属イオン検 出および同時除去への適用に焦点を置く。このアプローチの利点を示すため、ビルディ ング・ブロック・アプローチを用いて製作された HOM オプティカルナノセンサーと、 通常用いられる直接的または間接的なポスト・グラフト技術(post-grafting techniques)によって製造された光学的化学的ナノ・センサーの効果を、Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・ Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオンのような毒性金属および貴金属の検出・除去にかかわる pH 値、応答 時間、固体量、温度などの同一検出条件の下で比較した(スキーム 7)。

この研究における 3 つの重要な結果は、以下の通りである。第一は、HOM モノリス 上へ DPC プローブを直接的にグラフトする技術(すなわち、修飾剤として DDAB を 使用しない場合)を用いて製造されたオプティカルセンサーでは Cr<sup>6+</sup>分析物の認識を 制御することができなかったことである。そのため、[Cr<sup>6+</sup>-DPC] <sup>++</sup>錯体の色の即時浸 出が明らかだった。この結果から、特に、ビルディング・ブロック・アプローチによっ て製造されたナノセンサーは、安定性の向上だけでなく Cr<sup>6+</sup>イオンの検出機能の改善 に有効であることが実証された(表 5)。第二は、三次元 HOM モノリスの上に疎水性 DZ プローブを直接固定するアプローチにより、Pb<sup>2+</sup>イオンのナノ M 以下の濃度 (10<sup>-9</sup>M/I)まで、目視検査が可能になったことである(図 12)。よって、ビルディング・ ブロック・アプローチでパターン化された DZ プローブセンサーの系統的設計は、DZ

プローブを制御することができる電子受容体/供与体の強度によって、HOM 細孔表面上 への DZ プローブの高捕集能を可能にした。この検出システムは、高流動で急速に拡散 する Pb<sup>2+</sup>イオン輸送の pool-on-surface 検出の形成を可能にした。これは、室温におい て 30 秒もかからない短い応答時間で、初めて高感度の Pb<sup>2+</sup>イオン(10<sup>-11</sup>M)が検出さ れたことから立証された(表 5)。第三は、ビルディング・ブロック・アプローチを用 いる利点は、プローブに親水性呈色物質(TPPS または PR)を利用することによって 明らかになったことである。TMAC 配位子を用いた間接的なポスト・グラフト技術は、 HOM-TMAC-TPPS または PR センサーを作って金属イオン(Hg<sup>2+</sup>や Sb<sup>3+</sup>イオン)の 視覚的検出を制御することはできたが、ビルディング・ブロック・アプローチは、Hg<sup>2+</sup> や Sb<sup>3+</sup>イオンだけでなく Pd<sup>2+</sup>と C<sup>2+</sup>の標的イオンもピコモル濃度での正確な検出が可 能なため、検出システムの構築に最適であることが分かる[19]、(図 13)。

総じて、pool-on-surface 検出システムの利点は、高感度(10<sup>-11</sup>M)・低コスト・時間 効率の良い合成、そして 30 秒しかかからない金属-配位子反応の迅速評価である(表 5)(スキーム 7)。さらに、ビルディング・ブロック・アプローチにより、検出システ ムの長期的な安定性が得られる。1年にわたる長期保存にもかかわらず、それらの機能 における pool-on-surface 検出の光学的効率の低下は認められなかった。興味深いのは、 ビルディング・ブロック・アプローチを用いた場合、分子の大きさと性質の観点から異 なる種類の DPC・DZ・PR・TPPS プローブ呈色基を用いて広範囲の化学的ナノ・セン サーの制御を設計するにあたって、融通性を示すことである(スキーム 1)。しかしな がら、Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオンを簡便・安価・急速な応答時間で選択的に認識す る高感度の化学的ナノセンサーの開発に関する一般的な設計はまだ報告されていない (表 5 参照)。そのような利点は、多数の金属イオンを視覚的に検出できる最適な方法 として、ビルディング・ブロック・アプローチを開発する際の鍵となるものである。

## 2. 効率的な pool-on-surface 検出システム

感度および金属・キレート間反応速度に関して、金属イオンの pool-on-surface 検出 システムで得られた結果は、固体プローブナノセンサーの試料容量・応答時間(Rt)、 SDS 濃度・pH 値などの主要な要因に依存するものであった(図 13)(表 5)。これらの 実験の変化は、ナノセンサーの検出反応に大きく影響を及ぼすものである。この研究で は、キレートと分析物の間の受容体と供与体の組合せの適切な条件を系統的に定義し評 価するため一連の実験を行った(図 13)。これは、最適検出条件における[M プローブ] <sup>n+</sup>錯体の色強度によって立証される。SDS 界面活性剤の特定濃度の添加は、分析物の検 出に大きく影響した。

それは特に疎水性呈色基 (DPC や DZ など) が、ドーピングされたプローブの HOM 表面で固定された時に顕著であった (スキーム 8)。他の要因 (HOM センサーの量 (4mg) と pH 値 (センサー1: pH=2.2、センサー2: pH=7)) をそのままにした状態で、SDS 濃度 [0-4mM] が、Cr<sup>6+</sup> [100ppb] と Pb<sup>2+</sup> [500ppb] イオンの pool-on-surface 検出 システムに与える影響について研究した (図 13B)。その結果、SDS 濃度の上昇に伴い [Cr<sup>6+</sup>-DPC] n+と [Pb<sup>2+</sup>-DZ] n+錯体の吸収信号は、0 から 1.0mM に増加した。SDS 濃度 (1.0mM) が更に高くなるとともに、反射率スペクトルは大幅に減少した。この 結果は、適当な量の SDS を用いることが、センサーを用いる Cr<sup>6+</sup>と Pb<sup>6+</sup>イオンの pool-on-surface 検知システムにおいて重要であることを示した。SDS 界面活性剤は荷 電した表面の分散を制御することができるため、これらのビルディング・ブロック・ア プローチの中から [Cr<sup>6+</sup>-DPC] n+と [Pb<sup>2+</sup>-DZ] n+錯体の形成を安定させることが できた。そのほか、pool-on-surface 検出システムにおける静電平衡は、HOM 表面の荷 電した島状構造の上に適切なポテンシャル分布を生じさせ、これによって Cr<sup>6+</sup>と Pb<sup>2+</sup> などの目的イオンに対する十分な感度に導くことも可能である (スキーム 7D)。

Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>のナノセンサーによるイオン検出効率は、溶液の pH に影響 された(表 5)(図 13C)。このことから [M プローブ]<sup>n+</sup>錯体の反射率スペクトルは、 溶液の pH に対し広い範囲にわたって注意深くモニターされた。三次元 HOM ナノセン サーは、光学的「色強度」と Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオンに対するそれぞれ pH 2.2・ 7・3.5・10 における信号応答に敏感だった。そのほか、吸着 DPC・DZ・TPPS・PR プローブの量は、pool-on-surface イオン検出システムに大きな影響を及ぼした。この 結果から、[M プローブ] <sup>n+</sup>錯体の色強度が、使用する固体 HOM プローブナノセンサ ーの量にも依存することが明らかになった。それ故、プローブの吸着量が [M プロー ブ] <sup>n+</sup>錯体の形成に大きく影響した。

これらの結果は、HOM-DDAP プローブセンサーは、4mg でナノセンサーを用いた ブランクと金属イオンのサンプル間の色分離を達成するために充分であることを明ら かにした。これらのイオン検出の条件の変動は、主にイオン呈色基錯体に関するナノセ ンサーの物性に依存するものであった [19、20]。

**表 5.** 担持体として立方晶の Fm3m 細孔(HOM-10)の上にプローブをドーピングしたビルディング・ブロッ ク・アプローチを用いて形成した Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオンのプール状検出におけるアクセシビリティ・ 感度・応答時間・可逆性の特徴に関する光学的化学的ナノセンサーの効率性

Probe	Ion	Q	10 <sup>11</sup> .L <sub>D</sub>	D <sub>R</sub>	Rt	10 <sup>10</sup> .L <sub>Q</sub>	s	10 <sup>15</sup> . D	log	Sensor Featu		ured
Sensor	s	mmol	mol dm <sup>-3</sup>	mol dm <sup>-3</sup>	sec	mol		cm <sup>2</sup> .	Ks	with Reuse		se
		/g				dm <sup>-3</sup>		min <sup>-1</sup>			Cycles	
										No	Rc	Е
											min	%
Sensor 1	Cr <sup>6+</sup>	0.073	81	13.3x10 <sup>-10</sup>	60	27	1:2	5.4	13.0	2	1	98
(HOM-DPC)				to						4	2	96
				3.8x 10 <sup>-6</sup>						6	3	94
Sensor 2	Pb <sup>2+</sup>	0.021	2.7	2.4x10 <sup>-10</sup>	60	9	1:2	5.4	10.2	2	1	98
(HOM-DZ)				to						4	3	96
				4.8x10 <sup>-6</sup>						6	4	92
Sensor 3	Co <sup>2</sup>	0.032	200	8.4 x10 <sup>-9</sup>	45	66	1:1	7.2	6.5	2	1	97
(HOM-PR)	+			to						4	2	95
				1.71 x10 <sup>-5</sup>						6	3	90
Sensor 4	Pd <sup>2+</sup>	0.005	230	9.4 x10 <sup>-9</sup>	80	76	1:1	4.05	13.6	2	1	98
(HOM-TPPS)				to						4	3	96
				9.39 x10⁵						6	4	90

プローブの吸着能(Q)、検出限界(L<sub>D</sub>)と定量限界(L<sub>Q</sub>)、検出レンジ(D<sub>R</sub>)、応答時間(Rt)、 拡散係数(D)、金属イオン/プローブ錯体形成のストイキオメトリ(S)、固有の安定度定数(log Ks)、 回収応答時間(Rc)、再生サイクルの回数(No.)、再生サイクル後の検出設計の効率(E)



図 13. (A) Cr<sup>6+</sup> [100ppb]、Pb<sup>2+</sup> [500ppb]、Co<sup>2+</sup> [50ppb]、Pd<sup>2+</sup> [100ppb] イオンを pH 2.2・7・3.5・10、 HOM 量 4mg、容積 20ml、温度 25℃で認識する間の 1 ~ 4 の立方晶の Fm3m ナノセンサーの金属-配位子結合 反応の速度

 (B) センサー1を 550nm、センサー2を 490nm で使用した場合に Cr<sup>6+</sup>と Pb<sup>2+</sup>イオンの濃度 [100ppb] と [500ppb] を検出する間の、それぞれの [Cr<sup>6+</sup>-DPC] <sup>n+</sup>と [Pb<sup>2+</sup>-DZ] <sup>n+</sup>錯体の光学反射率スペクトルに対す る SDS 濃度の効果。これらの実験は、センサー1 と2 に対し pH 2.2 と 7 で、固体 4mg、容量 20ml、応答時 間1分、温度 25 度の一定の検出条件で行われた。

(C) それぞれ 1~4のナノセンサーに対して観察される pH に依存した応答プロフィール。Cr<sup>6+</sup>[30ppb]、Pb<sup>2+</sup>
[500ppb]、Co<sup>2+</sup> [50ppb]、Pd<sup>2+</sup> [100ppb] で、異なる pH 条件で個々に平衡される。pH に関する全体的研究
は、固体 4mg、容量 20ml、応答時間 1 分、温度 25℃で行われた。

## 3. 毒性金属と貴金属イオンの pool-on-surface 認識および除去

三次元 HOM ナノセンサーによる金属イオン検出の認識過程は、平衡時間と応答時間(Rt)経過後、特定の温度と pH でナノセンサー反射スペクトルの顕著な色の変化と信号飽和が達成された後に、定性的、かつ、定量的に研究された(図 14)。応答時間(Rt)

は、実質的に残留金属検体イオンがない状態を表す基準信号と考えた。設計・作成され たナノセンサーの有用性は、極微量レベルでの検体イオンの高感度定量と広い調整範囲 にわたって簡単な分離と視覚的検出法を可能にした。色の変化によって、精巧な機器を 必要としない簡単な方法で  $Cr^{6+} \cdot Pb^{2+} \cdot Co^{2+} \cdot Pd^{2+} イオンの高感度で選択的に検出出来$ るようになった(図 14)。色強度と均質性は、金属イオン濃度の上昇にともない高くな $った。さらに、0.05~2000ppb(part-per-billion)の広い検出範囲(<math>D_R$ )における金 属イオンの視覚的検出は、これらの三次元ナノセンサーを用いることで明らかに達成さ れた(図 14: 挿入部分)。

紫外・可視分光法を用いた比色研究は、検体イオンを加えたナノセンサーの反射スペクトルにおけるシグナリング変化を観察することによって、検出プール (2.4x10<sup>-10</sup> ~ 4.8x10<sup>-6</sup>mol/dm<sup>3</sup>)の特定検出範囲 (D<sub>R</sub>)での定量的決定を可能にした (図 14)。これらのスペクトルの変化は、[金属・キレート] 錯体を形成するための金属・キレート結合の指標である (スキーム 2)。錯体の電荷移動反射バンドは、特定の検出条件下で錯体形成の性質を認識する間の、中心金属イオンの配位子結合の親和力に基づくものである (図 14)。特定の波長における [M キレート] <sup>n+</sup>錯体の色強度は、pool-on-surface検出システムの較正曲線から立証されるように、最大プラトー「飽和ステップ」まで検 体濃度の線形相関が広がった (図 15)。



図 14. 25℃で1分間平衡した後に pH 値 2.2・7・3.5・10 でそれぞれ Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオンの濃度増 加に伴って観察された、1~4のナノセンサー(A~D)の濃度比例の色遷移と反射率スペクトル。全ての検 出システムにおいて、センサー量 4.0mg と溶液容積 20ml が使用された。



図 15. Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオンの異なる濃度と波長 550・490・598・478 ナノメートルで測定した分光 吸光度による 1~4 のナノセンサーのキャリブレーション・プロット。1~4 のナノセンサーの作業条件は、 25℃で 1 分の接触時間、pH 値はそれぞれ 2.2・7・3.5・10 であった。正規化プロットは、1~4 のナノセ ンサーそれぞれに波長 550・490・598・478 ナノメートルで固体センサー・ブランクに関して形成される [M プローブ] <sup>n+</sup>錯体の相対的な吸光度を測定して得られたものである。図中のグラフ (A<sup>~</sup>D) は、Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・ Pd<sup>2+</sup>イオンに対する最低限度の比色応答の増幅を示す。グラフでは飽和の前の直線上濃度領域で直線関係を 示した。エラー・バーは、10 回の反復分析の分析データに関して 5%以上の相対標準偏差を表示する。

DPC・DZ・PR・TPPS プローブナノセンサーのキャリブレーション・プロットは、 総じて、それぞれ Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>検体イオンの低濃度域での線形相関を示す(図 7)。直線関係は、広い濃度範囲において最高感度で検体を検出することが可能であるこ とを示した。

実際、検量線の精度は、金属イオン検出システムの正確さと精度を保証するために必要である。特定の検出条件下で金属イオンの標準的によく知られた溶液の広い濃度域を 使って10回もしくはそれ以上の定量分析を実行した(図7:挿入部分)。検量線のフィ ッティイング・プロットから分かるように、全てのナノセンサーを用いた Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・ Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオン分析に対する標準偏差は、0.2~0.6%の範囲内であった(図7:挿入 部分)。 ナノセンサーを用いた金属イオンの検出限界(L<sub>D</sub>)と定量限界(L<sub>Q</sub>)は、検量線の 直線部分から推定された(図 15)。定量限界(L<sub>Q</sub>)は、製造されたナノセンサーから得 られる Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオンの検出データに関して、この検出方法の実験にお ける正確な相関関係を表すものである(表 5)。さらに、L<sub>D</sub>値は、秩序あるナノセンサ ーが虫状のナノセンサーより目的イオンの認識に優れていることを示すものである(表 5)。L<sub>D</sub>値は、この検出プールによって初めて 2.7x 10<sup>-11</sup>mol/dm<sup>3</sup>まで金属ターゲットの 検出が可能になったことを示すとともに、多数の毒性金属イオンの効率的検出の可能性 も示している(表 5)。

よって、飽和効果により各イオン検出システムを使用した金属イオンの最高濃度において、変曲点の非線形相関が複数のナノセンサーから明らかに観察された(図 15。この変曲点において、[M プローブ] 錯体のストイキオメトリは計算されて検量線の変曲点における直線性の偏差から導き出された(表 5 及び図 15 参照)。この結果から、ビルディング・ブロック・アプローチは、オプティカルナノセンサーが有効な予備濃縮器として使用できるようにし、その毒性または貴金属検体に対し(広い D<sub>R</sub>で整合的に)高捕集能を可能した。また、形成された[M キレート]<sup>++</sup>錯体の固有結合定数から明らかなように予備濃縮効率を高め pool-on-surface 検出システムで非常に低い金属イオン 濃度でさえ結合できるようにした(表 5)。結合定数(log Ks)の結果から、製造されたナノセンサーの含酸素 PR 配位子より、TPPS・DZ・DPC など含窒素・含硫黄配位子の方が通常は検体イオンにより強く結合することが示された(図 15:プローブ構造参照)。総じて、キレートに対する高検体結合親和性は、これらの pool-on-surface 検出 設計において効率的に金属イオンを結合するプローブ・ベースナノセンサーの固有の運動能によるものである(表 5)。

## 4. HOM オプティカルナノセンサーの利点

#### 4.1. 急速な金属配位子結合反応

実際、HOM 円盤状モノリス上の分子プローブの電子受容体/供与体強度の比強度に おける柔軟性を得る能力は、4-n-ドデシル-6・(2-ピリジラゾ)・フェノール・プローブ (S1) - Hg<sup>2+</sup>結合に対する反応として、光学カラー信号を容易に作り出し、また変換 することができる(スキーム 8)。この結果は、より速い応答時間(25℃で R<sub>t</sub>が 10 分 以上 15 分以下)が、ナノセンサーのプローブと金属イオンの錯体形成反応を特徴づけ るものであることを示す。次に、R<sub>t</sub>の延長に関して、ワームホール膜センサーアレイを 用いて観察した(図 15A 参照)。秩序膜ストリップおよびワームホール膜ストリップの 双方において、(F<sub>e</sub>) と t<sup>1/2</sup>の間の直線関係から分かるように、内部拡散が実際の Hg<sup>2+</sup> イオン移動の律速段階である可能性がある(図 15B)。その結果として、不規則な分子 配向と不均一にプローブを修飾した膜プラットフォームは、Hg<sup>2+</sup>イオン浸透過程におけ る質量による妨害効果と不均質性の増大をもたらした(スキーム 8)。しかしながら、 三次元秩序膜ナノ構造の場合には、高い金属流束(すなわちイオン輸送)と Hg<sup>2+</sup>-4-n-ドデシル-6-(2-ピリジラゾ)・フェノール・プローブ(S1)結合の親和力は、拡散係数 (D)と R<sub>t</sub>値から明確に立証されるように、メソ孔の均一性とナノ膜へ固定されたプロー ブ配向によって大きく影響された(図 15B(挿入部分)参照)。

温度に依存する反応速度は、Hg<sup>2+</sup>イオン拡散が昇温状態(R<sub>t</sub>が 6 分以上 15 分以下、 温度 35~45℃)でかなり高まった。これは、Hg<sup>2+</sup>イオン水相の内部エネルギーの増大 を示唆するものである(図 16)。この反応は、それによって、水相からナノ膜ストリッ プを修飾したアゾプローブの結合部位への金属イオン移動の機構的な効果を明白に示 すものである。ここでの結果は、膜と水界面における水性拡散境界層中の Hg<sup>2+</sup>イオン の拡散が、Hg<sup>2+</sup>イオンの移動に影響を与える可能性もあることを示した。伝熱による水 相の内部エネルギーの増加は、高速イオン浸透による膜インタフェースを通しての Hg<sup>2+</sup>検体物質移動を強化し、かくしてアゾプローブ分子の疎水性尾部の妨害効果を克服 するものである(スキーム 8A、B参照)。



図 16. Hg<sup>2+</sup>イオン [100ppb] を pH7、膜厚 0.05cm、容積 20ml、温度 25~45℃で認識する間における、ナノ センサー1 の反応速度(A)と Hg<sup>2+</sup>イオン拡散(B)に及ぼす膜ディスクの孔配列と温度調節の効果に関する研 究。拡散係数(D)は、フィックの第 2 法則に従って、平衡達成度(Fe) = A<sub>t</sub>/A<sub>f</sub> と(t<sup>1/2</sup>)をプロットするこ とによって決定された。



スキーム 8. 規則的(A)と不規則的(B)の両方の膜ディスク・モノリス(a)への相互作用を有するプローブの 配向と構築を表す代表的な設計、ならびに、[Hg プローブ(S1)] <sup>¬+</sup>錯体の形成による Hg<sup>2+</sup>イオンに対するナ ノセンサーの信号検知応答(C)、ナノセンサーストリップの分析サイクル(錯体化/脱錯体プロセス)。

# 4.2. ナノセンサーのシグナリングと結合の保持

HOM ナノセンサーの安定性は、大気下における通常保管で調べられた。プローブ官 能基の電子受容体/供与体強度を長期保管ができるようになれば、光学的検知システム が技術的に将来性のあるものとなる。我々の開発したナノセンサーの設計により、三次 元のケージ型ナノスケール構造に合わせて、非常に強固に固着したシーケンスによる固 有の運動能を有する高密度の疎水性「電荷」および親水性「非電荷」呈色物質のパター ンは、長期保存でのナノセンサーの検出効率を高めた。従って、担持体として三次元の ケージ型メソ構造を使用することにより、次に記す2つの要因が金属イオンに対するナ ノセンサーの効率的検出機能に影響を及ぼす。第一に、荷電された担持体によるプロー ブの強い静電相互作用(クーロン型)は、キレートと金属間の結合に対する信号応答に よりプローブベースのナノセンサーに一層の安定性を与えた。第二に、非常にアクセス しやすく、柔軟で、微調整されたプローブの表面を形成する能力は、プローブ官能基の 電子受容体/供与体強度の比活性度を維持し易くする。それは月単位での長期保管の後 のプローブと金属間の結合に対する応答として、容易な光学色信号の生成と変換から立 証できる。ここで設計された全てのケージ型ナノセンサーの中でも、HOM ナノセンサ ーは、プローブ機能部位における固有の運動能に対する高い保持率と、非常に強固に固 着したシーケンス(ビルディング・ブロック)による高密度に固定された DPC 呈色基 のパターンによる高い安定性を示した(表 6)。

結果として生じた HOM-10 モノリスの XRD・N2・Ar 等温線は、図 17 に示した。さ らに、センサーベースの HOM モノリスを作成する間のケージ特性とパラメータの変化 を調査するために、呈色基 PR が TMAC を用いたシランカップリング剤を介して、表 面モノリスに固定された(詳細は実験の章を参照)。(注.この結果は、HOM・センサー の XRD・N2・Ar 等温線と一致したので、HOM-TMAC モノリスは同じキャラクタリ ゼーションの特徴を示したことを示す。)総じて、両方の等温線のデータによると、大 部分のプローブはケージの外面でグラフトする可能性があるが、残りは大きな細孔腔に 固定している可能性があることを示した。

Materials	Unite cell		N <sub>2</sub> iso	therms		Ar isotherms					
	(nm)	S <sub>BET</sub>	Vp	Cage p	ore, nm	S <sub>BET</sub>	Vp	Cage p	oore, nm		
		$m^2/g$	cm <sup>3</sup> /g	C <sub>R</sub>	CE	m <sup>2</sup> /g	cm <sup>3</sup> /g	C <sub>R</sub>	C <sub>E</sub>		
HOM-10	22.5	756	1.2	10.0	≤ 4.0	710	1.1	14.5	≤ 5.0		
HOM-TM AC	21.2	650	1.0	9.8	≤ 3.8	620	0.99	14.0	≤ 5.0		
HOM-TM AC-PR	21.2	457	0.87	9.0	≤ 3.8	590	0.81	14.0	≤ 5.0		

**表 6.** 立方晶 Fm3m ケージ型構造 (HOM-10)の構造パラメータ\*と、光学センサーIII をベースにした HOM-10 ケージ型モノリス。N2 と Ar 等温線研究から収集されたデータ。

\* S<sub>BET</sub> 表面積、Vp 細孔容積、C<sub>R</sub> ケージ孔、C<sub>E</sub> 入口孔



**図 17.** (a)か焼された立方晶 Fm3m モノリス (HOM-10) と(b)呈色物質 (PR) ベースの HOM-10 (センサー) の X 線回析パターン(A)と N<sub>2</sub>(B)と Ar (C) 等温式。

AFM(原子間力顕微鏡)のパターンは、広い領域で明確に定義されたケージ型細孔の組織 に関連した位相的に無欠陥の表面を明らかに証明する更なる証拠である(図18)。また このことは、プローブ分子の固定化で周期的に整列したナノスケールのケージ型構造の 保持を示すものである(スキーム2)。そのような保持力は、検出システムの応答時間 (表6、≤1分)を増大するのに大きく影響し、検出プロセスの間、検体イオンを容易 に移動することに対する光学プローブの3D秩序細孔表面の有効性を示唆するものであ る。



図 18. HOM の AFM 像((a) 典型、(b) 三次元トポグラフィー)

## 4.3. イオン可逆的 pool-on-surface 検出システム

興味深いことに、複数回の検出と再生サイクルの後も pool-on-surface 検出システム の高感度を維持することは、依然としてこのビルディング・ブロック・アプローチの課 題である(表 5)。pool-on-surface 検出システムの可逆性を誘発するため、簡単な処理 方法が実行された。 これには、Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>検体イオンの脱錯体プロセス に対して、それぞれ CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>[1mM]、EDTA[0.05M]、C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>[0.05M]、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>[0.02M] アニオンなどの金属放出剤の特定の濃度が関係する(図 19)。液体交換プロセスは、 ICP-AES を用いて金属イオンが検出されなくなるまで、数回繰り返された。ナノセン サーは、別の検出サイクルに再生利用するため、回収され、脱イオン水で洗浄された。 紫外可視吸収分光学的研究によって、再生 HOM-DABB プローブセンサー(ブランク) の脱錯体プロセス後の信号強度は、新たに製造されたセンサーの強度と合致することが 示された。これは結合検体の化学的除去および無金属表面の形成の重要性を示唆する。

多数の再生/再利用サイクル(i.e. ≥6)の後、再生された光学的ナノセンサーの検出シス テムは、金属・配位子結合妨害に対して比較的低い感度を示したにもかかわらず、金属 検体の認識においてよく制御されたシグナルを示した(図 19.A~D 参照)。しかしなが ら、再生利用の結果として、目的金属イオンのプローブ機能部位への有効な結合とシグ ナリングは、回収応答時間(R<sub>c</sub>)の増加から立証されるように、再生利用におよぼす 金属放出剤の著しい影響のためわずかに減少する可能性がある(表 5)。

全ての開発されたナノセンサーの中でもビルディング・ブロック設計を用いて製作さ れた光学的ナノセンサーは、多数回の再生サイクル後も依然としてイオン検出認識に効 果的で、pool-on-surface 検出システムの高い可逆性を示す(図 19)。



図 19. 金属イオンの錯体化から再生サイクルの後の HOM ケージ型センサーの再現性グラフ。 注:検体イオン 0.3ppm で再生利用の後の光学センサーの効率に関する計算された変動率

# 4.4. イオン選択性 pool-on-surface 検出システム

検出システムの選択性が非常に重要な分析化学グレードに関し、我々の pool-on-surface 検出設計がアニオンやカチオンなど潜在的な妨害成分を有しなかった ため、この設計は、Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>検体イオンに対する選択システムに適して いる。

 $Cr^{6+} \cdot Pb^{2+} \cdot Co^{2+} \cdot Pd^{2+} / オンに対するイオン選択性センサーの妨害イオンの影響を$  $調査するために、当初妨害カチオンとアニオンは、イオン検知条件(pH・時間<math>\geq R_t$ ・ HOM 量 4mg・容積 20ml・温度 25°C)の下、ナノセンサーに 3-7000ppm の高濃度範 囲で加えられた(表 6 参照)。結果から目に見える色パターン(図 20、左から 1 番目) と、センサー(ブランク)の反射率スペクトル HOM-DPC(1)・HOM-DZ(2)・HOM-Pr(3)・ HOM-TPP(4)(それぞれ 550・490・598・478 ナノメートルで)の著しい変化は観察 されなかった(データの記載なし)。次に、センサー1・2・3・4 に対するそれぞれ Cr<sup>6+</sup>

[50ppb]・Pb<sup>2+</sup> [100ppb]・Co<sup>2+</sup> [100ppb]・Pd<sup>2+</sup> [100ppb] イオン検体の添加は、 顕著な変色(図 20、左から 2 番目)と高められた信号強度を示した。そこでは、それ らは全てのセンサーの通常のイオン・検知条件において観察された信号強度で合致した。

検出プロセスを妨げる可能性があるフミン酸のような有機物と界面活性剤(カチオン 性・アニオン性・非イオン性)の影響についても調査した。表7の許容限度に示すよう に、界面活性剤の許容限度は十分な結果を示した。

結果は、さまざまなタイプのアニオン種を検体濃度よりさらに 500 倍高い濃度まで 添加しても、プール状検出システムの定性的および定量的分析に影響がないことを示し た。実際、活性多成分イオンと種類から  $Cr^{6+} \cdot Pb^{2+} \cdot Co^{2+} \cdot Pd^{2+}$ 目的イオンを検出する 際のナノセンサーの選択性は、最適化した pH 2.2  $\cdot$  7  $\cdot$  3.5  $\cdot$  10 で、 $Cr^{6+} \cdot Pb^{2+} \cdot Co^{2+} \cdot$  $Pd^{2+}$ イオンに対しそれぞれ DPC  $\cdot$  DZ  $\cdot$  PR  $\cdot$  TPPS 配位子の速い反応速度と安定した熱 力学的結合を示した(図 20 と表 7)。

さらに、検体イオンに対するイオン選択性 pool-on-surface 設計の尺度について、検 知システムの認識に特定の pH 条件(それぞれ 2.2・7・3.5・10)で Cr<sup>6+</sup> [50ppb]・ Pb<sup>2+</sup>[100ppb]・Co<sup>2+</sup> [100ppb]・Pd<sup>2+</sup> [100ppb] イオンを添加する前に、さまざまな アニオン、界面活性剤とカチオンを高濃度で添加して調査した。結果は、アルカリとア ルカリ土類金属イオンは、Mg<sup>2+</sup>と Ca<sup>2+</sup>に対して許容濃度>=20 ppm で、実質的に妨害 されなかったことを示した(表 6)。 総じて、これらの結果から検体のプール状検出 システムへ妨害種を添加することによって、化学的ナノセンサーの発色の変化は認めら れなかった(図 20、(C)参照)。ここで研究された Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>目的イオン の濃度よりも 40~600 倍高い濃度で、効果的な妨害種である多くのイオン(Cu<sup>2+</sup>・ Hg<sup>2+</sup>・Fe<sup>3+</sup>・Al<sup>3+</sup>・Mo6<sup>+</sup>・Cd2<sup>+</sup>・Ni<sup>2+</sup>・Zn<sup>2+</sup>イオン)を添加したにもかかわらず、カ ラー展開マップ(図 20)と反射率強度のモニタリング(表 7)から立証されるように、 特異的定量法と視覚的検出で毒性金属の著しい妨害は観察されなかった。

図 19 は、濃度 0.4ppm のカチオン (Sb<sup>3+</sup>や Cd<sup>2+</sup>) の添加による、Pb<sup>2+</sup>イオンセンサ -2 (図 20B) の競合力を示している。これより、この実験検出領域に pH7 で 5%のサ リチル酸 1ml とクエン酸塩 0.005mM を添加することによって、Pb<sup>2+</sup>イオン (図 20B) に対し 40 倍超過まで活性 Sb<sup>3+</sup>と Cd<sup>2+</sup>の許容濃度を高めることができることがわかる。 さらに、Fe<sup>3+</sup>イオンは、検出組成領域に 1%の NH<sub>4</sub>F 溶液を 1ml 添加して除去した Co<sup>2+</sup> イオンセンサー3 (図 20C) に対し著しく干渉していることを示した。



**図 20.** さまざまな外部からのカチオンの存在下で、1~4のナノセンサー (A~D) のそれぞれ Cr<sup>6+</sup> [50ppb]・ Pb<sup>2+</sup> [100ppb]・Co<sup>2+</sup> [100ppb]・Pd<sup>2+</sup> [100ppb] イオンに対するイオン選択性カラープロファイルの研究。 干渉パターンは、1 分の接触の後、Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオンに対してそれぞれ pH 2.2・7・3.5・10 で得 られた。総容積は 20ml に維持して温度 25℃で実験を実行した。

### 5. 合成および水試料の pool-on-surface ナノセンサーの機能性

 $Cr^{6+} \cdot Pb^{2+} \cdot Co^{2+} \cdot Pd^{2+}$ イオン選択システムとしての HOM オプティカルナノセンサーの pool-on- surface の更なる適用性を探査するために、3.5%の塩分の活性化された人工海水複合材混合物を使って  $Cr^{6+} \cdot Pb^{2+} \cdot Co^{2+} \cdot Pd^{2+}$ イオンの 0.05mg dm<sup>-3</sup>の定量化が試験された。

5回調べられた各イオン・サンプルの定量データは、キャリブレーション・プロット に適合するものであった(図 15)。ナノセンサーの分光分析および肉眼検出から、その ような多成分混合物における  $Cr^{6+} \cdot Pb^{2+} \cdot Co^{2+} \cdot Pd^{2+} イオンの較正された濃度が、標準$  $偏差値<math>\leq 4.3\%$ で 0.049mg dm<sup>-3</sup>であることが明らかになった。

実質的に重要な問題は、前処理された廃水を、オプティカルナノセンサーの pool-on-surface 設計の実用的な実装に対して実試料を用いて試験するための前駆体ソ ースとして用いたことである(表 7)。実試料は、ICP-AES 分析によって同定された。 ICP データは、約 15.7-265mg dm<sup>-3</sup>のアルカリとアルカリ土類金属イオンに加え、極微 量の Zn<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>と Fe<sup>2+/3+</sup>イオン(0.02-0.083mgdm.<sup>-3</sup>)を含んでいることを示した。表 4 にリストされたような、Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオンのさまざまな極微量レベルが、 これらのサンプルに、確立された検知システム中の他のマトリックス複合材とともに添 加された。その添加されたサンプルの定量化は、デフォルト条件; リアルタイム応答 (i.e. ≧ R<sub>t</sub>)、温度 25℃、で実行された。

分析データは、オプティカルナノセンサーの pool-on-surface 設計から作られる設計 は、環境試料や廃棄物処理から Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>ターゲットをモニタリングする 潜在的イオン選択システムとして使用することができる(表4参照)ことを示した。こ のことは提案する方法で得られた分析結果の間の優れた相関関係から確認できる(図 15:破線のカーブ参照)。 **表 7.** ナノセンサー1~4 による、それぞれ Cr<sup>6+</sup>[0.05ppm]・Pb<sup>2+</sup>[0.1ppm]・Co<sup>2+</sup>[0.1 ppm]・Pd<sup>2+</sup>イオン[0.1ppm] の認識における妨害共存イオンの許容濃度。

注:下記の検出条件の下で、検体イオンより優先して反応する、競合性の外来妨害イオン、電解質種と錯体形成剤の添加範囲内で、ナノセンサー1~4によって得られる選択性。

通常の検出条件; R<sub>t</sub>1分、温度 25<sup>°</sup>C、Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオン検出システムに対して pH 値それぞれ 2.2・7・3.5・10

Tolerance limit for common electrolyte species (ppm)																	
Analytes	F	(NO3	F	-	NaCl	s	O4 <sup>2-</sup>	NaBr	NC	)2-	CO3 <sup>2-</sup>	IC	)₃ <sup>-</sup>	SO3 <sup>2-</sup>	sc	CN <sup>-</sup>	PO4 <sup>3-</sup>
Cr <sup>6+</sup>	:	5550	40	0	6000		30	1400	50	)	30	5	60	30	10	00	25
Pb <sup>2+</sup>	:	5000	45	0	5500		40		30	)	20	6	i0	40	9	0	35
Co <sup>2+</sup>		6500	37	5	6500		20	1000	10	)	10	4	0	50	7	0	40
Pd <sup>2+</sup>		7000	40	0	6700		50	3000	30	)	40	7	0	60	110		40
	Tolerance limit for surfactants and complexing agents (µM)																
Analytes	С	TAB	TAA	СТ	EAC	СТА	C	ТЕА	ТХ	O	xal.	Mal.	Ta	nrt.	Phth	ł	Ium.
Cr <sup>6+</sup>		50	35		50	55		30	40		60	70	(	50	65		45
Pb <sup>2+</sup>		40	30		45	40		20	45		55	60	2	70	70		55
Co <sup>2+</sup>		55	45		45	55		35	50 60		55	(	50	65		50	
Pd <sup>2+</sup>		40	40		50	40		20	55 55		50	) 80		75		45	
					1	<b>Foleran</b>	ce limi	t for for	eign cat	tions (	(ppm)						
Analytes	Fe <sup>3+</sup>	Cr <sup>6+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	M0 <sup>6+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	<b>Mn</b> <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Sb <sup>3+</sup>
Cr <sup>6+</sup>	5	Ref.	5	30	7.5	5	2	10	30	7.5	10	7.5	4	9	20	10	10
Pb <sup>2+</sup>	3	10	10	40	10	10	3	7.5	40	5	Ref.	8	5	5	10	10	4
Co <sup>2+</sup>	3	15	10	50	Ref.	10	4	20	45	10	20	10	8	15	10	20	4
Pd <sup>2+</sup>	5	15	5	60	15	10	4	15	60	15	20	15	3	18	15	Ref.	4

### 略号

CTAB/C-Cetyltrimethyl 臭化アンモニウムクロライド

TAAC-Tetraamyl 塩化アンモニウム

TEAC-テトラエチル塩化アンモニウム

TEA-トリエタノールアミンラウリル硫酸塩

TXートリトン X-100

Oxal. ーオキザラート

Mal. -マロネート

Tart. ータータラート

Phth. -フタレート

Hum. -フミン酸塩

**表 8.** それぞれ、ナノセンサーを用いて添加された環境サンプル中の Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオンの検知と 除去分析。

注:外来妨害イオンを除去した後、HOM ナノセンサーを用いて Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオンに関して得られ た分析データ: 検出条件; R<sub>t</sub> 1 分、温度 25℃、Cr<sup>6+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Pd<sup>2+</sup>イオン検出システムに対して pH 値 はそれぞれ 2.2・7・3.5・10

Sample	Spiked Amount	Spil	ked Amo	unt (µg o	<b>im⁻³</b> )	Analyzed Amount (µg dm <sup>-3</sup> )				
Source	(mg dm <sup>-3</sup> )	Cr <sup>6+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Cr <sup>6+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	
Food	Co <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> ,	5	5	10	5	4.92±1.2	4.8±1.4	9.9±1.0	4.8.3±1.3	
processing	$Mn^{2+}$ , $Fe^{2+}$ (1.5); $Cr^{3+}$ ,	30	50	50	50	29.3±2.1	49± 2.3	47± 2.0	48.4± 2.2	
factory	Sn <sup>2+</sup> , Sb <sup>2+</sup> (0.5); Ca <sup>2+</sup> ,	100	100	100	100	99± 3.0	98± 3.2	99± 3.0	98.5±3.5	
	Mg <sup>2+</sup> (10)									
Semicondu	Ga <sup>3+</sup> (0.25); La <sup>3+</sup> , Ce <sup>4+</sup> ,	10	10	10	10	9.9± 2.0	9.9± 2.0	9.9±1.0	9.8± 1.0	
-ctor	Nd <sup>3+</sup> , Sm <sup>3+</sup> (0.5); W <sup>6+</sup> ,	50	50	50	50	49.9±1.4	49.± 2.4	49± 2.0	49.3± 2.0	
discharge	$Mo^{6+}(0.05), Si^{4+}(0.5)$	100	100	100	100	99.8± 3.2	99± 2.1	99± 3.0	99.1±3.0	
Local	Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ,	5	5	5	5	4.99±1.5	4.9±1.0	4.8±1.3	4.93±1.5	
hospital	Mn <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup> (1.5); Ca <sup>2+</sup> ,	10	10	10	10	9.89±2.0	4.9±2.1	4.9± 2.2	4.92±2.0	
effluent	Mg <sup>2+</sup> (25)	50	50	50	50	49.2±2.5	48± 2.0	49± 2.0	49.5±1.2	

## 6. HOM 吸着回収材料による都市鉱山からの戦略的レアメタルの検出および抽出

## 6.1 吸着回収のための HOM の機能化

本研究で使用される全ての種類のナノ構造担持体と呈色物質に対して、ビルディン グ・ブロック・アプローチ(building-blocks approach)に基づく一般的で単純な合成 によって修飾 HOM を設計する。修飾 HOM とは細孔壁表面に錯体等の官能基を高密度 で付着させたもので、ソポーラス表面に表面活性剤を用い検出体などの官能基をつける。

HOM の表面は非常に秩序正 しく配列されているため、 pool-on-surface 状態という 官能基が高密度に並んだ状態 が現出する。この検出官能基 を適切に選択すると任意の金 属イオンを選択的に捕獲する ことができ、高密度な pool-on-surface 状態により



図 21.メソポーラス膜(右上 a, B)

単位面積当たりの捕獲イオン量が大きくなる。

また、官能基は異なった pH 等の溶液の化学環境の変化で捕獲した金属イオンを溶液中に離脱でき、それを逆抽出と呼ぶが、修飾 HOM では pool-on-surface 構造が安定 なため、逆抽出の際の修飾構造の劣化を抑え繰り返し使用が可能となるというメリット も生じる。



Figure (a) Translucent HOM monoliths, (b) and (c) SEM and 3D TEM micrographs of cage cubic Fd3m mesopores (d) recorded along the [111] direction with 35° tilt. (e, f) 3D schematic representation of the sphere and level-set models of cubic phase structure of space group Fd3m.

図 22. マクロからナノサイズまでの HOM の構造

(a) HOM (高秩序メゾポーラス物質)は、マクロには透明なブロック(塊)。

(b)メソ孔の立方晶系空間群 Fd3m の走査型電子顕微鏡 (SEM) イメージ

(c) メソ孔の立方晶系空間群 Fd3m の 3 次元透過型電子顕微鏡(3D-TEM) イメージ(表面が均一で、ナ ノサイズの穴が整列している)

(d) その穴は中でつながっており、メゾポーラスと呼ばれる多孔体を秩序正しく形成

(e) 多孔体の内部表面にはシリカやアルミナなど HOM を形成している物質の原子が規則正しく整列 (f)ナノ空間の形成

この内部表面に、目的イオンを捕獲する官能基をつけることで、捕獲や検出のような鋭敏な反応が起 こる。

合成制御すべき成分の知識さえ獲得すれば単純な反応の組み合わせになる。HOM の 形体も粒子状、薄膜状、リング状など多様な形態をとることができる。

ナノ構造に適切な官能基を持ってくると、このナノ構造の内壁原子が規則性の高い固定

端となって官能基を固定し、原子の表面に稠密に官能基がそろった状態が出来上がる。 このような状態を得ることは樹脂の処理では困難である。このために HOM のメソポ ーラス構造のもたらす広い表面積(約 1000m2/g)が有効に活用できる。

さらに、この秩序化された原子表面に修飾される官能基は極めて安定となり、元素の 捕獲や脱離によっても基材であるモノリスとの固着性は失われず、機能的劣化も少ない。 そのため、何度も繰り返しが可能であり、それによって単位処理量あたりの材料費も大 きく削減できる。

HOM



図 23. プール&ストリップ法の原理:ナノ細孔膜内壁の形成

## 6.2 HOM 吸着回収材料を用いた抽出プロセス

官能基で修飾した HOM を溶液に入れる。そうすると修 飾 HOM の内壁に修飾された官能基が選択的に目的イオ ンを捕獲し、修飾 HOM は短時間で色が変わりイオンが捕 獲されたことがわかる。残った溶液の成分を分析すると目 的イオンは殆ど捕獲されて溶液に残らないことがわかる。 この色の変わった修飾 HOM を洗浄して他の付着イオンを 落としたのち、酸で官能基から目的イオンを再度遊離させ る逆抽出を行うと、その酸の中に目的イオンだけを取り出 せることから、目的イオン以外の金属イオンを含まない選 択的抽出ができたことがわかる。



図 24. 抽出プロセス

## 6.3. 修飾 HOM を用いたコバルト(Co)の検出および抽出に関して

二次資源として期待される都市鉱山開発によるレアメタルの保全は、日本のような産 業国にとって疑う余地のない重要な事項である。レアメタルの資源確保が大変難しいた め、資源の探査/開発において再生利用におけるブレークスルーとイノベーションが極 めて重要である。ここでは、経済調査において世界的に最も大きなターゲットの一つで ある潜在的希土類の再利用に関して研究する。

現在まで、多くの産業分野の進展は、一次資源、特にレアメタルまたは貴金属に対す る充分なコントロールを要するものであった。日本では、低環境負荷を維持しながら金 属供給ルートへのニーズを確保することが可能となる「都市鉱山」と呼ばれる二次資源 を効率的に利用するための技術の開発に、多くの努力と莫大な投資がなされてきた(ス キーム 8)。

産業廃棄物(都市鉱山)より Co<sup>2+</sup>イオンを抽出する光学センサーの実用性を評価す るため、我々は HOM(高秩序メソポーラスモノリス)を用いた簡単で、一般的な光学 センサー設計方法を導入する。理想的なシステムにもとづく HOM は興味深いアプロー チである。これは、活性ドーパント・キレート(2-ニトロソ-1-ナフトール(NN))の 固有の運動能による高積載量が、希土類金属の選択的認識のための pool-on-surface の 開発を可能にしたことによる。



スキーム9.携帯電話の粉砕サンプルから作成した元素の試料組成マップ

そのような HOM センサーは、多数の金属の高流束下でもピコモル単位(10<sup>-12</sup>mol/dm<sup>3</sup>, ppt) まで認識すること出来る感度と選択性のため将来性を示す(図 25)。本研究からフィールドスクリーニングやラボ分析における比色センサーの使用は、現在の検査方法に対して、時間およびコスト面で有効な代替ツールとなることが分かった。

HOM センサー設計に基づくこの技術は、形状選択吸着剤として有効に使用できると ともに、都市鉱石から 85%の Co<sup>2+</sup>金属の除去・回収も可能にした。このセンサーは、 活性な金属マトリックス中の Co<sup>2+</sup>金属をリアルタイムで定量的に決定し、分単位の迅 速な評価を可能にした。このアプローチは、再生利用にかかわる最先端の経費削減技術 である(図 25)。



図 25. センサーアレイの製作に用いた修飾 HOM ドーパントによる都市鉱山からの Co<sup>2+</sup>金属抽出の図式的設 計。この方法は、以下の 4 つの一連の分析段階を示している。(1) 光学的イオン選択性システム、(2) Co<sup>2+</sup> レアメタルの除去、(3) Co<sup>2+</sup>金属の分離、(4) センサーのリユーザビリティ。

NN: 1-ニトロソ-naphathol

図 25 の中の表は、各処理段階での金属イオンの ICP データである。

これらの結果は、HOM センサーという簡単な抽出方法を用いることによって、精巧 な機器を使わずとも、視覚的認識に基づいて Co<sup>2+</sup>イオンを除去することが可能になる ことを示している。この HOM ストリップが可逆的で、レアメタルを多数回抽出(20 回以内)できる可能性を有することから、全抽出工程の抽出のコストがコバルト 1g 当 たり 70 円であることから十分再考に値する(図 25)。我々は、HOM センサーストリ ップが希土類金属の一次資源をセキュリティ・モニタリングする主要で有力な方法とし て世界的中から注目を集めることを期待する。

## **6.4. 修飾 HOM を**用いた金(Au)の検出および抽出に関して

金は人類の歴史上最も魅力的な金属であり多くの時代と地域で貴金属としての価値 を認められてきた。化合物ではなく単体で産出されるため装飾品として人類に利用され た最古の金属であり、また銀や銅と共に貨幣用金属の一つとして流通してきた。近年は、 高導電性や耐腐食性等の優れた特性から携帯電話やパソコンなどの電子機器等に使用 されるプリント基板の配線にも使用されており、金は世界的に需要が急拡大しているが、 埋蔵量や生産量が少ないだけでなく、埋蔵資源国が偏在している。さらに、不安定で流 動的な昨今の社会情勢や経済情勢から、金は円やドル等の通貨よりも最も安全な財産で あるとされ、金の価格は年々高くなってきている。

一方、希少金属(レアメタル)や金等の貴金属を使用した携帯電話やパソコンなどの 廃棄量も急激に増えており、この廃棄物から希少金属や金を回収することが急務となっ ている。しかしながら、都市鉱石には多数の金属が含まれているため、目標金属として の金を回収するプロセスは複雑であり、適切な回収方法もなく、また回収費用が大きく なり、現状では経済的に引き合わない。

このような社会情勢や経済情勢および産業情勢を背景にして、環境的制約、コストお よびエネルギー供給の観点から金の生産方法、特に金イオンの分離・抽出におけるイノ ベーションが活発に行われ、金イオンの分離・抽出方法として、たとえば、浸透法、析 出法、イオン交換樹脂法、言い換えれば、吸着、浸出、溶媒抽出および生物学的方法が、 調査されている。しかし、これらの方法では、金イオンを含む複数イオン混合体や他の 微量貴金属の存在において、微量濃度レベルの金イオンを同定したり抽出したりするこ とが困難なため、微量金イオンを同定し抽出するための、迅速で、費用効率が良く、使 いやすく、かつ信頼性の良い技術が要求されている。

① 抽出

高度に秩序化した構造を有するメソポーラスシリカ(HOM)に金イオンを選択的に 吸着することができる化合物(金イオン吸着性化合物)を担持させて、担持された金イ オン吸着性化合物に金イオンを吸着させ、この吸着された金イオンを効率的に回収する。 シリカ源と界面活性剤を混合した後、酸性水溶液を添加して、これを焼成すると、メソ ポーラスシリカが生成される。このメソポーラスシリカに金イオン吸着性化合物(金イ オンはまだ吸着されていない)を担持する。金イオン吸着性化合物は、金イオン(特に 3価金イオン Au<sup>3+</sup>)を選択的に吸着することができる化合物で、キレート化合物のよ うな金属錯体である。金を含む種々の金属が溶解された金属溶解溶液に前記金イオン吸 着性化合物を担持(または修飾)したメソポーラスシリカを接触させ、メソポーラスシ リカに担持した金イオン吸着性化合物に目標金属である金を吸着させる。このとき、金 属溶解溶液の pH 値、溶液濃度や溶液温度等の環境要因を調節すれば、効率的に目標金 属を吸着させることができる。(たとえば、都市鉱石等を王水等の酸性溶液に溶かして 固形物を除去した溶液は、目標金属である金を含む種々の金属が溶解された金属溶解溶 液となる。)



図 26. DSNPD を用いた HOM の修飾

pH 選択性

金イオンが吸着された金イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカを金イ オンが遊離可能な溶液(金イオン遊離溶液)に接触させて、吸着された金イオンを金イ オン遊離溶液に溶解させる。この溶液をろ過して固形物と液体に分離する。分離された 液体は金イオンだけを溶解しているので、目標金属である金の回収が可能となる。溶液 の濃度、pH、反応温度等をコントロールすることで、金の回収効率を上げることがで きる。

金イオン吸着性化合物が広い表面積や高秩序化した構造を持つメソポーラスシリカ の表面およびポア(細孔)内壁に担持(修飾)されているので、金イオン吸着性化合物 の反応基に金イオンが容易にしかも速く吸着する。従って、吸着の応答速度が速いだけ でなく、金イオン吸着性化合物への吸着効率が、単独の金イオン吸着性化合物への吸着 効率よりも非常に大きくなるとともに、金イオン吸着量も多くなる。また、金イオン吸 着性化合物に吸着された金イオンも整然と配列し密に吸着されているので、吸着した金 イオンを容易に速く遊離することができる。従って金イオンの遊離効率も非常に大きい。 また、金イオン吸着性化合物は金イオン溶解溶液の pH 値等を調整することにより金イ オンを選択的に多量に吸着することで金だけを効率良く回収できる。



Au<sup>3+</sup>の HOM 抽出システムにおける 一般的特性 高速反応 =20 分 高感度 = 0.5 ppb 抽出価格(1g Au<sup>3+</sup>/14 g) 1g Au<sup>3+</sup> =¥90

**図 27**. 2ppm の Au<sup>3+</sup>の HOM コレクターの pH 依存の反応

金イオン吸着性化合物は、金イオン溶解溶液の pH 値等を調整することにより金イオ ンを選択的に多量に吸着して、金だけを効率良く回収できる。溶液を pH3 付近で調節し た金イオン(特に Au<sup>3+</sup>)を含有した溶液に修飾 HOM シリカを浸漬すると、官能基は他の pH 値の溶液における場合よりも大量にしかも選択的に Au<sup>3+</sup>を吸着する。Au<sup>3+</sup>の吸着量が 増していくと官能基を担持した HOM シリカの色が変化していく。色調と吸着された Au<sup>3+</sup> 濃度とは相関関係にあるので、色調から Au<sup>3+</sup>濃度を知ることができる。このことから比 色分析が可能であることもわかる。

③ 分離·再抽出

分離された固形物は、金イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカであり、 メソポーラスシリカに担持された金イオン吸着性化合物は金を吸着していない。すなわ ち、固形物は金イオン吸着性化合物(金イオンを吸着していない)を担持したメソポー ラスシリカに戻る。しかも本体(金イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカ) は変化していないので、再度目標金属である金イオン吸着材として利用できる。

目標金属である金だけを吸着した修飾 HOM を、溶解可能な溶液に浸漬して、金イオン を溶解する。目標金属である金イオンだけを遊離させるため、pH 値や温度や溶液濃度 などの条件調整を行う。その溶解液から電気分解法などにより、目標金属を分離すると 金を回収できる。これにより都市鉱石等から目標金属である金の回収が可能であること がわかる。

さらに、金イオン吸着性化合物を担持しているメソポーラスシリカはその骨格が強固

であり、金イオン吸着性化合物の担持や金イオンの吸着によってもメソポーラスシリカ の骨格には変化が殆どない。吸着した金イオンもほぼ完全に遊離でき、もとの状態(金 イオンを吸着していない金イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカ)に戻る ので、金イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカを繰り返し使用することが できる。これによりトータル(全体)の金の回収費用を小さくすることができる。



**図28.** 金イオンを吸着した修飾HOMの紫外可視分光光度曲線および固体材

本技術は、活性重金属および貴金属を含む廃棄物から金を抽出する方法として非常に 優れている。メソポーラスシリカのナノレベルで配列した内表面は、pH などの環境条 件を制御して固着・解離状態を可変することによって金イオン検出センサを作る。隣接 原子と電子軌道構造の異なる表面原子とキレートとの結合によって、金イオンを確実に 吸着できる。さらに、ナノレベルの内側配列は電荷移動を増大させるので、ppb レベル の極微量の吸着でも肉眼で観察可能な変化が起こる

都市鉱石等に含まれる金を効率よく安価に取り出す本技術は、都市鉱石ばかりではな く、各種金属を含む通常の鉱石からの金イオンの抽出・吸着・逆抽出にも適用できるし、 金イオンが溶け込んだ溶液、たとえばメッキや冶金等の工程から排出される廃液からの 金の抽出・吸着・逆抽出して、金を回収できる為、種々の金属を含む物質や材料から金 を除去する産業分野や回収する産業分野において利用することができる。

## 6.5 修飾 HOM を用いたパラジウム (Pd) の検出および抽出に関して

環境中のパラジウム濃度検出や環境からのパラジウム除去、さらに有用なパラジウム を回収しリサイクルする方法等に関して、簡単でコストが低く選択性良く、かつ精度良 好で高速に行なうことができる方法が世界的に要求されている。

重金属イオンが人間の健康や環境に有害な影響を与えることは周知であり、環境科学

および環境技術においてこれらの微量な有毒検体を完全に改善し純化するプロセスを 作ることは非常に重要で、環境を浄化し重金属イオンを回収する高性能の吸着剤を作製 することが注目を浴びている。様々な環境におけるたいていの有害物質は、普通に使用 される大抵の処理方法の検出限界よりはるかに低い濃度で存在する。そこで、近年、精 度が良く迅速な検出法および有害物質の選択性良好な測定方法として、光化学センサー 材料や化学プローブ材料を発展させようとする世界的な要求が強まっている。

特に使用済みの触媒としての貴金属である金、白金やパラジウム(Pd)を分離して回収 することは、産業上も環境上も非常に重要である。パラジウムについては、装飾材料、 歯科材料、触媒、電子材料のような広範囲な応用や技術産業を有し需要が年々増大傾向 にある。その一方、パラジウムは希少金属であり、天然資源には限りがあり、また希少 金属であり資源が偏在しているため、都市鉱山等からの回収やリサイクルが必要である ため、微量の貴金属パラジウム (Pd<sup>2+</sup>)の測定および抽出に関して、迅速で、費用効率 が高く、使いやすく、信頼性のある技術が求められている。

①抽出

高度に秩序化した構造を有するメソポーラスシリカ(HOM)にパラジウムイオンを 選択的に吸着することができる化合物(パラジウムイオン吸着性化合物)を担持させて、 担持されたパラジウムイオン吸着性化合物にパラジウムイオンを吸着させ効率的に回 収する。HOM パラジウムイオン吸着性化合物は ppb~ppm オーダーの微量な測定が可 能で濃度検出精度に大変優れている。

シリカ源と界面活性剤を混合した後、酸性水溶液を添加して、これを焼成して生成する HOM にパラジウムイオン吸着性化合物(パラジウムイオンはまだ吸着されていない)を担持する。パラジウムイオン吸着性化合物は、パラジウム(Pd<sup>2+</sup>)イオンを選択的に吸着することができる化合物であり、キレート化合物のような金属錯体である。パラジウム(Pd<sup>2+</sup>)イオンを選択的にかつ優先的に吸着するキレート錯体として、N,N<sup>-</sup>ジサリチリデン-4,5<sup>-</sup>ジアミノ-6<sup>-</sup>ヒドロキシ-2<sup>-</sup>メルカプトピリミジン{(N,N'-4,5-diamino-6-hydroxy-2-mercaptopyrimidine)}(略称 DDHMP}が挙げられる。この DDHMP をメソポーラスシリカに担持する (HOM-DDHMP)。

パラジウムを含む種々の金属が溶解された金属溶解溶液に前記パラジウムイオン吸 着性化合物を担持(または修飾)したメソポーラスシリカを接触させ、メソポーラスシ リカに担持したパラジウムイオン吸着性化合物に目標金属であるパラジウムを吸着さ せる。このとき、金属溶解溶液のpH値、溶液濃度や溶液温度等の環境要因を調節すれ ば、効率的に目標金属を吸着させることができる。たとえば、前述のHOM-DDHMP の場合は、pH値を2~5、好適に3~4に調整したパラジウムを含む金属溶解溶液に 接触させることにより、HOM-DDHMPは目標金属であるパラジウムを優先的にかつ 選択的にかつ迅速に吸着する。



**図 29**. (A-E) HOM コレクターを用いた都市鉱山からの Pd<sup>2+</sup>抽出設計

溶液の濃度、pH、反応温度等をコントロールすることで、パラジウムの回収効率を 上げることができ、分離された固形物は、パラジウムイオン吸着性化合物を担持したメ ソポーラスシリカであり、メソポーラスシリカに担持されたパラジウムイオン吸着性化 合物はパラジウムを吸着していないため、固形物はパラジウムイオン吸着性化合物(パ ラジウムイオンを吸着していない)を担持したメソポーラスシリカに戻る。しかも本体 (パラジウムイオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカ)は変化していないの で、再度目標金属であるパラジウムイオン吸着材として利用できる。たとえば、前述の HOM-DDHMP-Pd の場合には、たとえば薄い HCl 溶液に浸漬することにより吸着 された Pd を遊離することができる。パラジウムを分離された HOM-DDHMP は再び パラジウムイオン吸着材として利用できる。

修飾 HOM は Pd<sup>2+</sup>濃度検出センサーでもあり、ppb レベルの微量な Pd でも正確な濃度を検出できる。生活用水や廃液等に有害な Pd が溶け込んでいるかどうかを検査し、 その濃度が ppb~ppm オーダーという微量な濃度でも検出することができる。さらに 生活用水や廃液等に溶け込んだ Pd を吸着して常に微量な濃度まで Pd 濃度を低減する ことが可能なことから、Pd 除去フィルターとしても使用することができる。



に比例した色の変化とスペクトル



100

150

本技術の特徴の一つは、メソポーラス材料の内壁を任意の複合酸化物で構成させるこ とにより、異種の原子が整列した状態を作り上げ、そこに適切なキレートを固着させる ことを通じてセンシングを行うことである。本発明の技術を用いて作製した HOM5-DDHMP コレクターは産業廃棄物から貴金属イオンであるパラジウムを吸着すると視 覚的に変化することからパラジウムの回収を容易に行なうことができる。しかも HOM5-DDHMP コレクターは種々の金属イオンの中でも Pd<sup>2+</sup>に対して高選択性を有 し、光学的応答機能を備えている。本発明の HOM5-DDHMP コレクターは、活性重 金属・レアアースメタル・その他の貴金属を含む廃棄物からの Pd<sup>2+</sup>の抽出に大変有望 なものである。

都市鉱石等に含まれるパラジウムを効率よく安価に取り出す本技術は、上記の説明か らも分かるように、都市鉱石ばかりではなく、各種金属を含む通常の鉱石からのパラジ ウムイオンの抽出・吸着・逆抽出にも適用できるし、パラジウムイオンが溶け込んだ溶 液、たとえばメッキや冶金等の工程から排出される廃液からのパラジウムの抽出・吸 着・逆抽出して、パラジウムを回収できる。また、生活用水や廃液等に有害なパラジウ ムが溶け込んでいるかどうかを検査することができるし、その濃度が ppb~ppm オー ダーという微量な濃度でも検出することができる。さらに生活用水や廃液等に溶け込ん だパラジウムを吸着して非常に微量な濃度までパラジウム濃度を低減することができ る。従ってパラジウム除去フィルターとしても使用することができる。

## 6.6 修飾 HOM を用いた鉛(Pb)の検出および抽出に関して

鉛は自動車や各種機械に用いられる蓄電池、顔料やガソリン添加剤等の無機薬品、電 線や配管等に使用されているが、鉛中毒として知られているように鉛の毒性が問題とな っている。ヨーロッパではローズ(RoHS)指令により、電気・電子製品への鉛の使用

が原則として禁止されている。また、従来はガソリンのオクタン価を高める目的や吸排 気バルブと周辺部品の保護にテトラエチル鉛等が添加されていたが、排気ガス中に鉛が 含まれてしまうことから汚染源となるので、日本を含めて先進諸国では法的規制により 有鉛ガソリンは使われなくなっている。このように、鉛の使用は制限されてきているが、 散弾銃等の銃弾には依然として鉛が使用されており、かつて地中に埋められた鉛製水道 管は今も使用されており交換が進んでいない。さらに、鉛蓄電池は、良好な性能と電気 自動車の要求が強いために生産増大の傾向にある。

人間の健康に害を与える鉛を当分は使用せざるを得ない状況を考えると、人間の体内 に鉛が入らないようにする必要があり、微量 Pb<sup>2+</sup>の測定および抽出に関して、迅速で、 費用効率が高く、使いやすく、信頼性のある技術が求められている。そこで、近年、精 度が良く迅速な検出法および汚染物質の選択性良好な測定方法として、光化学センサー 材料を発展させようとする世界的な要求が強まるなか、有害な鉛の環境における濃度検 出や環境からの除去、鉛を回収し有用な鉛をリサイクルする方法等に関して、簡単でコ ストが低く選択性良く、かつ精度良好で高速に行なうことができる方法が要求されてい る。

高度に秩序化した構造を有するメソポーラスシリカに鉛イオンを選択的に吸着する ことができる化合物(鉛イオン吸着性化合物)を担持させて、担持された鉛イオン吸着 性化合物に鉛イオンを吸着させ、この吸着された鉛を効率的に回収する。

シリカ源と界面活性剤を混合した後、酸性水溶液を添加して、これを焼成して生成した HOM に鉛イオン吸着性化合物(鉛イオンはまだ吸着されていない)を担持する。鉛イオン吸着性化合物は、鉛イオン(Pb<sup>2+</sup>)を選択的に吸着することができる化合物で、キレート化合物のような金属錯体である。鉛を含む種々の金属が溶解された金属溶解溶液に前記鉛イオン吸着性化合物を担持(または修飾)したメソポーラスシリカを接触させ、メソポーラスシリカに担持した鉛イオン吸着性化合物に目標金属である鉛を吸着させる。このとき、金属溶解溶液の pH 値、溶液濃度や溶液温度等の環境要因を調節すれば、効率的に目標金属を吸着させることができる。

鉛イオンが吸着された鉛イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカを鉛イ オンが遊離可能な溶液(鉛イオン遊離溶液)に接触させて、吸着された鉛イオンを鉛イ オン遊離溶液に溶解させる。この溶液をろ過して固形物と液体に分離する。分離された 液体は鉛イオンだけを溶解しているので、目標金属である鉛の回収が可能となる。溶液 の濃度、pH、反応温度等をコントロールすることで、鉛の回収効率を上げることが可 能で、また、分離された固形物は、鉛イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリ カで鉛を吸着していないため、固形物は鉛イオン吸着性化合物(鉛イオンを吸着してい ない)を担持したメソポーラスシリカに戻る。しかも本体(鉛イオン吸着性化合物を担 持したメソポーラスシリカ)は変化していないので、再度目標金属である鉛イオン吸着 材として利用できる。

鉛イオン吸着性化合物として、4-(2-ジアゼニル-1,3,4-チアジアゾール)-6-ドデシルレ ゾルシノール {4-(2-diazenyl-1,3,4-thiadiazole)-6-dodecylresorcinol} (DTDR)、2-ド デ シ ル -4-(( フ ェ ニ ル ) ジ ア ゼ ニ ル ) レ ゾ ル シ ノ ー ル {2-dodecyl-4-((phenyl)diazenyl)resorcinol} (DPAR)、アンモニウム・メチル・2-メ ル カ プ ト フ ェ ニ ル カ ル バ モ ジ チ オ エ ー ト { ammonium methyl 2-mercaptophenylcarbamodithioate} (AMPC) のキレート錯体が鉛イオン (Pb<sup>2+</sup>) を選択的に優先的に吸着することを見出した。



図 33. HOM-DTAR 吸着性化合物を用いた Pb<sup>2+</sup>の抽出機能性;検出限界、応答時間、 抽出能力、目視検出

都市鉱石等に含まれる鉛を効率よく安価に取り出す本技術は、都市鉱石ばかりではな く、各種金属を含む通常の鉱石からの鉛イオンの抽出・吸着・逆抽出にも適用できるし、 鉛イオンが溶け込んだ溶液、たとえばメッキや冶金等の工程から排出される廃液からの 鉛の抽出・吸着・逆抽出して、鉛を回収できる。また、生活用水や廃液等に有害な鉛が 溶け込んでいるかどうかを検査することができるし、その濃度が ppb~ppm オーダー という微量な濃度でも検出することができる。さらに生活用水や廃液等に溶け込んだ鉛 を吸着して非常に微量な濃度まで鉛濃度を低減することができるため、鉛除去フィルタ ーとしても使用することができる。たとえば、水道管として使用していた鉛水道配管か らの鉛の水道水への混入が人体に影響を与えることが指摘されているが、本発明の鉛イ
オン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカを水道水のフィルターに用いると鉛 を非常に低いレベルまで低減することができる。特に pH=7.0 付近で最も良く鉛イオ ンを吸着する HOM-AMPC は最適である。

表9. HOM-DTAR 吸着性化合物を用いた複数金属混合物からの Pb<sup>2+</sup>の抽出

#### A-Before removal of Pb<sup>2+</sup>

Pb <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Li⁺	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Se <sup>4+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
2.3	4.3	3.9	5.3	4.1	4.3	4.2	5.1	3.6	3.9	4.4	4.7	4.5	4.4	4.3	3.8	3.7	4.5

#### B-After removal of Pb<sup>2+</sup> by 20 mg of HOM-DPAR

Pb <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Li+	Mg <sup>2+</sup>	Mn²+	Ni <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Se <sup>4+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
0.02 1	4.1	3.6	5.1	3.7	3.9	3.5	4.1	3.7	4.1	3.9	4.4	4.2	4.2	3.8	3.9	3.6	4.4

## Note: Removal Operation: 30 mins stirring Extraction Operation: 30 mins by stirring

## C-After Elution/Extraction of Pb<sup>2+</sup> by 0.05 M HCI

Pb <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Li <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Se <sup>4+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>
2.18	No metal existed

### 6.7 修飾 HOM を用いたイットリビウム(Yb)の検出および抽出に関して

希少金属の中でも最近注目されているランタノイド元素(Ln)は、希土類元素(レ アアース)とも呼ばれ、磁性、発光など特殊な機能を発揮しこれからのハイテク技術に 不可欠な物質である。Ln元素は、最外殻電子軌道が他の電子で覆われているため、Ln 同士の化学的性質は極めて類似しており、元素同士の分離に著しい困難が伴う。Ln を 含有する天然鉱石には、複数のLn が含有されることが多く、さらにアクチノイド元素 も含有されることが多い。アクチノイド元素も元素同士の化学的性質は類似しており、 アクチノイド元素とLn の化学的性質も類似している。このため、両元素が共存する場 合には、元素の間の分離が困難である。しかも、アクチノイド元素には放射性物質も含 まれるので、Ln を利用する場合にはアクチノイド元素と分離して取り出すことは不可 欠の要素となっており、この点においても、Ln の抽出をさらに困難にしている。また、 現在これらのランタノイド元素やアクチノイド元素の分離・回収には、溶媒に対する化 学的性質のわずかの違いを利用して数十から百数十段の多段に抽出を繰り返すことに よって徐々に分離比率を高めていく多段抽出法が用いられているが、この多段抽出法で は大量の溶媒や脱離剤が必要となり、かつ大量の廃棄溶液も発生するため、処理コスト 及び環境コストの大きな増大を生じている。

当該元素の分離・回収には、現在産業的に利用されている多段抽出法では大量の溶媒 や脱離剤が必要となり、かつ大量の廃棄溶液も発生するため、処理コスト及び環境コス トの大きな増大を生じている。そこで、当該元素の目的金属を含む種々の金属が溶解さ れた金属溶解溶液から、本抽出技術を用いて容易にまた効率的に目的金属を分離、抽出 する本研究方法により、廃棄溶液の量を減らし、処理コスト及び環境コストの小さい分 離、抽出が可能になる。



図 34. 修飾 HOM における Yb<sup>3+</sup>濃度をパラメータにとった呈色反応及び分光スペクトルの測定結果

そこで、これらの課題を解決するために多くの技術開発が行なわれている。たとえば、 ランタノイド元素及びアクチノイド元素について金属錯体化を行わせる技術が検討さ れている。金属錯体は有機分子を構成する元素と金属元素との間に複数の配位結合が起 きることにより安定な構造を形成するものである。ランタノイド元素及びアクチノイド 元素はイオン半径についても、錯体金属を形成することができれば、それらの配位結合 に対して内殻の4 f 電子が影響を及ぼすため、多様でかつ溶液のp Hなどに影響を受け やすい特性の異なった金属錯体を形成できる可能性がある。しかし、現時点においては 有効な分離、抽出方法は見出されていない。

そこで、我々はイットリビウム(Yb)を含み種々の金属が溶解された金属溶解溶液から、容易にまた効率的に目的金属を分離、抽出できる方法及び手段を提供することを目的とし、さらに、廃棄溶液の量を減らし、処理コスト及び環境コストの小さい分離、抽出技術の確立を目指した。高秩序構造を有するメソポーラスシリカにYb<sup>3+</sup>を選択的に吸着することができる化合物を担持させてYb<sup>3+</sup>を検出・抽出する。分子の種類と溶液のpH等の環境制御との組み合わせに応じて、目的元素を選択的に吸着し金属錯体化するアゾ系芳香族化合物を用いた。

抽出方法は、支持体として金属吸着性化合物を高密度で担持することができるナノ構 造体(HOM)、ナノチューブ、ナノロッドを使用する。さらに、ナノ構造体は、Yb<sup>3+</sup> を吸着する金属吸着性化合物を安定に担持することができ、かつイオンに対しての可逆 反応が担持によって損なわれない。このため、金属吸着性化合物を担持したナノ構造体 を繰り返し使用することができる。イットリビウム吸着性化合物は広い表面積や高秩序 化した構造を持つナノ構造体の表面及び細孔内壁に担持されているので、金属吸着性化 合物の反応基に目的金属イオンが容易にしかも速く吸着する。従って、吸着の応答速度 が速いだけでなく、金属吸着性化合物への吸着効率が、単独の金属吸着性化合物への吸 着効率よりも非常に大きくなるとともに、金属吸着量も多くなる。また、金属吸着性化 合物に吸着された金属も整然と配列し密に吸着されているので、吸着した金属(イオン) を容易に速く遊離(分離)することができる。従って吸着した金属(イオン)の遊離効 率も非常に大きい。また、金属吸着性化合物は金属溶解溶液のpH 値等を調整すること により特定金属を選択的に多量に吸着することができる。従って、特定金属だけを効率 良く回収できる。

また、ナノ構造体の一つであるメソポーラスシリカ、ナノチューブ及びナノロッドは その骨格が強固であり、金属吸着性化合物の担持や金属イオンの吸着によってもナノ構 造体の骨格には変化が殆どない。吸着した金属もほぼ完全に分離でき、もとの状態(金 属を吸着していない金属吸着性化合物を担持した状態)に戻るので、金属吸着性化合物 を担持したナノ構造体を繰り返し使用することができる。従って、金属の回収費用を小 さくすることができる。固体吸着材である芳香族アゾ系化合物は、従来より高い吸着能 で高速のイオン吸着を実現するだけでなく、メソポーラスシリカとの安定性の高い担持 により、劣化が少なく、しかも抽出・逆抽出をなども繰り返し使用することができる。 そのために従来と比較してランタノイド元素の回収費用を格段に小さくすることがで きる。



図 35. PAR 修飾 HOM における p H をパラメータにとった分光スペクトルの測定結果

都市鉱石に含まれる希少金属を安価に取り出す効率のよい我々の技術は、都市鉱石ば かりではなく、各種金属を含む通常の鉱石からの金属の抽出・吸着・逆抽出にも適用で きるし、金属が溶け込んだ溶液からの金属の抽出・吸着・逆抽出にも適用できる。また、 上述した以外の金属に対しても、当該金属を選択的に吸着可能なキレート化合物のよう な金属吸着性化合物をナノ構造体に担持すれば、それを用いて目的金属を抽出・吸着・ 逆抽出して、金属を回収することができる。

### 第4章 考察

#### 都市鉱山からの広範な金属の抽出

Dy<sup>3+</sup>・Eu<sup>3+</sup>・Nd<sup>3+</sup>・Yb<sup>3+</sup>などの重・軽希土類金属の新たなリサイクルシステムの開発は、いくつかの理由で日本だけではなく世界中の需要に関する重要な問題である。第 1に、レアメタルは現代技術にとって必要不可欠である。第2に、レアメタルの価格が 第1の要因のため高騰しているためである。第3に、重希土類金属は、現在中国からほ ぼ全量を供給されており、日本の産業界は危機的な状況にある[29、30]。よって、こ れらの希土類金属をリサイクルすることに重大な関心が寄せられている。リサイクルで 最も一般的に用いられるプロセスは、固体試料の濾過、凝集と沈降を含む。いくつかの 一連のリサイクル処理は、湿式製錬法などのイオン交換および吸着も含むものである。 しかしながら、多くの装置で使用されるこれらの金属濃度は希薄なため、これらのリサ イクル方式のほとんどは、効率的にレアメタルを再利用できるようにするため、固体で の濃縮が必要であった。最近のリサイクル技術の大部分で依然として課題となるのは、 事前の濃縮過程における選別と回収が求められることである。さらに、溶媒抽出法を用 いた場合、これらの金属のいくつかは、容易に分離することができ、その他の金属は溶 解試料に残る。それで、それはそのようなリサイクル・プロセスにおける正確な、特定 のおよび、迅速な決定による、完全な改善と精製プロセスのために不可避である。

日本のような天然資源の不足状態を変えることができる二次資源として期待される 都市鉱山の開発に関して、我々の目的はレアメタルと重金属のリサイクルの基礎的な技 術の確立である。この点で、以下に示すデータに従って、我々の HOM センサー技術は 次の表にまとめたすべての金属イオンの抽出・分離に使用することが出来る(表 5)。 **表 10**. 金属キレート錯体を形成するすべての金属とキレート結合相互作用に基づく HOM ナノセンサーのイ オン検知パラメータ。

HOM- silica	Probe s	Ions	pН	Q mmolg <sup>-1</sup>	D <sub>L</sub> mol dm <sup>-3</sup>	D <sub>R</sub> mol dm <sup>-3</sup>	R <sub>t</sub> sec	10 <sup>10</sup> .L <sub>Q</sub> mol dm <sup>-3</sup>	S	10 <sup>15</sup> . D	log K,	Sensor Featured with			Re f.
										cm <sup>2</sup> .		Reus	e Cycles	-	
												No.	R, min	Е %	
Cubic Fm3m/ HOM- 10	Diphenylca r-bazide	Cr6+	2.2	0.073	81 x 10 <sup>-11</sup>	13.3x10 <sup>-10</sup> to 3.8x10 <sup>-6</sup>	60	27 x10 <sup>-10</sup>	1:2	5.4	13.0	6	3	94	18
Cubic Fm3m/ HOM- 10	Diphenylthi o-carbazon e (dithizone)	Pb <sup>2+</sup>	7	0.021	2.7 x 10 <sup>-11</sup>	2.41x10 <sup>-10</sup> to 4.82x10 <sup>-6</sup>	60	9 x10 <sup>-10</sup>	1:2	5.4	10.2	6	4	92	18
Cubic Fm3m/ HOM- 10	pyrogallol red	Co <sup>2+</sup>	3.5	0.032	200x10 <sup>-11</sup>	8.4x10 <sup>-9</sup> to 1.71x10 <sup>-5</sup>	45	66 x10 <sup>-10</sup>	1:1	7.2	6.5	6	3	90	18
Cubic Fm3m/ HOM- 10	tetraphenyl porphine tetrasulfoni c acid	Pd <sup>2+</sup>	10	0.005	230x10 <sup>-11</sup>	9.39x10 <sup>-9</sup> to 9.39x10 <sup>-6</sup>	80	76 x10 <sup>-10</sup>	1:1	4.05	13.6	6	4	90	18
Cage Pm3n- HOM- 9	Diphenylca rbazide	Cr <sup>6+</sup>	2.2	0.051	132 x10 <sup>-11</sup>	19x10 <sup>-10</sup> to 1.9x10 <sup>-6</sup>	60	44 x10 <sup>-10</sup>	1:2	5.4	13.0	6	3	93	18
hexago nalHO M-2	Рутоgallol Red	Sb3+	3	0.025	3.73 x10 <sup>-9</sup>	8.2x10 <sup>-9</sup> to 1.62x10 <sup>-5</sup>	60	12.4 x10 <sup>-9</sup>	1:1	-	-	6	6	80	11
CubicP m3n/ HOM- 9	Pyrogallol Red	Sb3+	3	0.03	1.36 x10 <sup>-9</sup>	4.1x10 <sup>-9</sup> to 2.05x10 <sup>-5</sup>	45	4.5 x10 <sup>-9</sup>	1:1	-	-	6	4	86	11
Cage cubic Fm3m/ HOM- 10	Diphenylthi o -carbazone (Dithazone)	Pb <sup>2+</sup>	7	0.012	2.38 x10 <sup>-9</sup>	9.7x10 <sup>-9</sup> to 4.8x10 <sup>-6</sup>	150	7.9 x10 <sup>-9</sup>	1:2	Not studi ed	-	6	6	85	6
Fm3m/ HOM- 10	Cage-TMP yP	Cd <sup>2+</sup>	9.5	0.0031	13.5 x10 <sup>-9</sup>	1.78x10 <sup>-8</sup> to 4.4x10 <sup>-6</sup>	40	45 x10 <sup>-9</sup>	1:1	Not studi ed	-	6	4	93	6
Fm3m/ HOM- 10	Cage– Pyrogallol Red	Sb3+	3	0.019	33.7 x10 <sup>-9</sup>	4.1x10 <sup>-8</sup> to 1.6x10 <sup>-6</sup>	60	11 x10 <sup>-8</sup>	1:1	Not studi ed	-	6	4	94	6
Fm3m/ HOM- 10	Cage- hydrophilic tetraphenyl porphinetet rasulfonic acid	Hg <sup>2+</sup>	9	0.0054	6.34 x10 <sup>-9</sup>	9.9x10 <sup>-9</sup> to 1.5x10 <sup>-6</sup>	60	21 x10 <sup>-9</sup>	1:1	Not studi ed	-	6	4	93	6
HOM- 11 (Fd3m)	4-n-dodecyl -6-(2-pyrid ylazo)-phen ol (1) (DPAP)	Hg <sup>2+</sup>	7	0.0211	7.9x10 <sup>-9</sup>	5x10 <sup>-9</sup> to 1.0x10 <sup>-6</sup>	600	26 x10°	1:2	142	7.97	2	600	99.0	15
HOM- 11 (Fd3m)	4-n-dodecyl -6-(2-thiazo lylazo)-reso rcinol(DAT R)	Hg <sup>2+</sup>	8	0.0732	4.5 x10 <sup>-9</sup>	10.0x10 <sup>-9</sup> to 1.0x10 <sup>-6</sup>	600	15 x10°	1:1	144	7.36	2	600	99.0	15
HOM- 11 (Fd3m)	8-(4-n-dode cyl-phenyla zo)-Quinox aline (DPAQ)	Hg <sup>2+</sup>	6.2	0.0372	2.3 x10 -8	5.0x10 <sup>-9</sup> to 0.374x10 <sup>-6</sup>	600	7.6 x10 <sup>-8</sup>	1:2	118	13.2	2	900	98.0	15
Worm- like/ HOM- 13	4-ndodecyl- 6-(2-thiazo- lylazo)-reso rcinol (DTAR)	Pb <sup>2+</sup>	6.5	0.038	13x10°	0.048 x10 <sup>-6</sup> to 0.483x10 <sup>-6</sup>	750	4.3 x10 <sup>-8</sup>	1:1	13.8	-	6	15	99.0	13

Ordere d/ HOM- 9	4-ndodecyl- 6-(2-thiazo- lylazo)-reso rcinol	Pb <sup>2+</sup>	6.5	0.053	9x10*	0.024 x10 <sup>-6</sup> to 0.724x10 <sup>-6</sup>	300	3 x10 <sup>-8</sup>	1:1	87.5	-	6	6	99.5	13
	(DTAR)														
Cage cubic Fm3m/ HOM- 10	δ-tetrakis(1 -methylpyri dinium-4-yl )porphine ρ-toluenesu Ifonate ( <i>IMPyP</i> )	Cd <sup>2+</sup>	9.5	0.003	7 x10 <sup>9</sup>	1.78x10 <sup>-8</sup> to 2.6778x10 <sup>-6</sup>	120	2x10 <sup>-8</sup>	1:1	Not studi ed	13.5 2	6	3	90	9
Cage cubic Fm3m/ HOM- 10	4-ndodecyl- 6-(2-thiazol ylazo)-resor cinol (DTAR)	Cd <sup>2+</sup>	6.8	0.073	15 x10 <sup>-9</sup>	4.4478x10 <sup>-8</sup> to 1.7878x10 <sup>-6</sup>	300	5x10 <sup>-8</sup>	1:1	Not studi ed	7.11	6	6	97	9
Cage cubic Fm3m/ HOM- 10	4-n-dodecyl -6-(2-pyrid ylazo) phenol (DPAP)	Cd <sup>2+</sup>	8.5	0.021	6 x10 <sup>-10</sup>	1.78x10 <sup>-9</sup> to 8.89x10 <sup>-7</sup>	300	2x10 <sup>-9</sup>	1:2	Not studi ed	9.25	6	6	96	9
Cage cubic Fm3m/ HOM- 10	Diphenylca r-bazide (DPC)	Cd <sup>2+</sup>	10	0.073	2.7 x10 <sup>-10</sup>	8.89x10 <sup>-10</sup> to 8.89x10 <sup>-6</sup>	60	9x10 <sup>-10</sup>	1:2	Not studi ed	10.2	6	3	90	9
hexago nal (HOM- 2	8-(4-n-dode cyl-phenyla zo), 2,4-quinoli nediol (DPAQ)	Co <sup>2+</sup>	5	0.08	8.8 x 10 <sup>-8</sup>	(1.6x10 <sup>-8</sup> to 1.7x10 <sup>-6</sup>	900	29 x 10 <sup>-8</sup>	1:1	Not studi ed	12.9	6	20	88	16

略号; プローブの吸着能力(Q)、検出限界( $D_L$ )と定量限界( $L_0$ )、検出範囲( $D_R$ )、応答時間( $R_t$ )、金属イオン配位子安定度定数( $K_s$ )、イオン拡散係数(D)、再生サイクルの回数(No.)の後の検出設計の効率性(E)、 金属イオン/プローブ錯体形成のストイキオメトリ(S)と安定度定数(log Ks)。

我々のナノ捕獲剤のデザインは、最も優れたプロセスと適切な合成方法であり、この プロセスを適正にすることによって重金属、貴金属、レアアースメタルの抽出や除去が 可能になる。単純で基本的なナノ捕獲剤の設計は、hydrophobic(非電荷)および hydrophilic(電荷)のキレートを3次元のナノスケール構造に合わせて強固にかつ本 源的な状態で固着して非常に密度の高いパターンを作ることにより成し遂げられる。こ の状態を作ることが今回の修飾 HOM の鍵となる技術である。その際に捕獲すべきドナ ーと官能基の間の結合力は、きちんと保存されていなければならない。レセプター間の 結合力がきちんと保持することで、捕まえられる金属の呈色反応を確保し、それによっ て金属の存在を見出すことができるからである。

現在取り組まれているあらゆる方法の中でも、我々の技術は実際に次に挙げる利点を 提供するものである:

- 1. リサイクルと回収技術、特に少量の元素濃度に関するあらゆる要求および要請 に適している
- 2. 材料科学の視点として:

- A. メソポーラスシリカ、アルミナ、酸化チタンの高機能表面部の簡便合成
- B. ナノ捕獲材設計の簡易制御
- 3. 我々のシステムの質と機能をまとめると次のようになる
  - A. 超高感度モニタリングと有毒・貴重・希元素のpptレベルでの捕獲
  - B. かつてない高速反応プロセス(10-20分)
  - C. 超微量レベルでの除去の成功
  - D. 再利用可能(20回以上)なナノ捕獲材を用いた有毒・貴重・希元素回収によ る高制御廃棄物管理

#### 第5章 結論

#### 結論と展望

本報告書は、ごく微量の毒性金属・貴金属・希土類金属を選択的に区別する HOM オ プティカルナノセンサーの適用性を広げるため、「呈色物質」となるキレートと「担持 体」となる表面秩序構造(コンファインメント)の開発が重要な鍵であることを示す最 初の報告書である。今回の研究の主要目的は、貴金属・希土類金属の抽出において、金 属イオン毒性の原因と解決策に関する知識基盤を広げ、情報を発信しながら研究を進め ていくことである。本報告書では、3次元立方晶モノリスの上に呈色分子プローブを固 定化するプロセスの形成を通し、毒性金属・貴金属・希土類金属の効率的な検出・除去 システムのための HOM オプティカルナノセンサーの設計に関する主要因を考察した。 本研究の具体的研究目的は次のことである。すなわち、異なるプロセスと環境条件の下 で、それらの化学的挙動に関して毒性金属、貴金属、および、希土類金属に関する文献 のクリティカルレビューを行い、これらの金属の毒性への寄与を解明し、最後に実用可 能な検知技術を確立することである。

ここでは、産業廃棄物より毒性金属・貴金属・希土類金属を認識・除去する金属処理 技術を実現する最も優れたプロセスとしての HOM オプティカルナノセンサー設計方 法を取り上げた。我々は、三次元ナノ・スケール構造上へ強固に作成されたシーケンス により固有の運動能で固定された疎水性(電荷)および親水性(非荷電)発色団の高密 度パターンにもとづくナノセンサーについて、簡単であるが一般的な設計を詳細に報告 する。その際に、捕獲すべき受容体と供与体のキレート間結合を保持する特別な活動に 対し柔軟性を実現することによって、キレートと捕獲金属の結合による呈色反応を起こ すことで金属の存在を見つけることが出来る。この章では、毒性金属・貴金属・希土類 金属に対する環境センシングの分野において、将来性のある HOM ナノオプティカルセ ンサーデザインに関するクリティカルな評価に特に重点を置く。

事実、HOM 検出および除去プロセスの開発は、発明と最適化、その商業化をともない、材料科学とナノテクノロジーの分野における重要な課題で有り続ける。これまでの 我々の努力で発展を遂げてきたが、このような特性の組合せを従来の化学的なセンサー で得ることは困難である。依然として、簡単かつ高性能で検出できる環境にやさしい固 体センサーに対する欲求は、開発の遅れによって制限されているが、近年、固体物質と して現れつつある。そのため、プローブを用いた HOM ナノオプティカルセンサー製作 によって、最終的に基礎的な研究室分析・携帯機器等の測定分野・市販の測定器として 家庭用に使用されるように努める。かくして、プローブを有するナノセンサー製作の努 力は、最終的には基礎的な研究室分析・携帯機器等による測定・家庭用測定器として使 用される。この技術の使用の進展によって、希土類金属をリサイクルすることによる日 本における産業素材製造をもたらすことが期待できる。しかしながら、二次的国内資源 を扱うには多くの問題がある。リサイクル技術の問題に関しては、材料や化学物質に携 わる研究者によって解決されなければならない。

レアメタルは新しいハードデバイス、機械や自動車の必須元素となった。しかし、こ れらのレアメタルの重要性は増したが、安定的な供給は難しく、価格も急激に高騰した ことで日本では大きな問題となっている。日本は、高品質で環境にやさしい装置と機械 の開発において世界を導いてきたのだから、日本におけるレアメタル供給者のために資 源を調達する方法を見つけ出さなくてはならない。実際、地殻には希土類金属資源が偏 在しており、それらの多くは中国で産出されている。このセンサーを用いたそのような 重要なレアメタル (Dy<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>、Nd<sup>3+</sup>、Yb<sup>3+</sup>) のリサイクルおよび検出システムは、 まさに今必要なことであり、重要なプロジェクトである。

従来のレアメタルリサイクルの経済的困難性に対して技術面から解決を図るための 革新的技術の開発が課題であり、当面の経済性確保のカギとなる「希薄の壁」と「コス トの壁」を克服するため、修飾 HOM を用いた従来にない効率的単離抽出技術の確立を 目指して昨年度に引き続き研究を実施した結果、金(Au)、パラジウム(Pd)、さらに は昨年度末に報告したランタノイドイオンに用いる修飾 HOM を用いてランタノイド 元素の1つである Yb(イッテルビウム)の検出および抽出に見事成功した。

これによりナノレベルで整列した原子表面の極めて大きな表面積を反応端として活 用するものであり、戦略レアメタルの希薄溶液への対応も可能となるとともに、反応効 率の大幅向上による低コスト化の可能性が大いにあることを確認した。今後本研究成果 およびの波及効果による放射性物質の除染や砒素の検出・除去に関しても応用研究・実 用化展開することで更なる効果が期待できる。これはレアメタルに限定されていた分野 をより広範な戦略的レアメタルも対象にすることで、既利用資源を対象にした都市鉱山 の開発に進み、我が国の経済だけでなく世界的資源リスクの軽減に貢献するものである。

#### 参照文献

- 1. H. Frumkin, J. L. Gerberding, *Draft Toxicological profile for cadmium*, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2008.
- N. J. K. Simpson, Solid Phase Extraction, Principle, Techniques and Applications; Marcel Dekker, Inc.: New York (2000). Dominique, L.: Handbook on the Toxicology of Metals; 3<sup>rd</sup> Ed. 511-528 (2007)
- 3. I. Oehme, O. S. Wolfbeis, O. S.: Mikrochim. Acta 126, 177 (1997).
- 4. O. S. Wolfbeis, J. Mater. Chem. 15, 2657 (2005)
- 5. M. Comes, M. D. Marcos, F. Sancenon, J. Soto, L.Villaescusa, A. Amoros, P.D. Beltran, Adv. Mater. 16, 1783 (2004).

- 6. S. A. El-Safty, T. Balaji, H. Matsunaga, T. Hanaoka, F. Muzukami, *Optical sensors* based on nanostructured cage materials for the detection of toxic metal ions. Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7202.
- 7. "Optical sensors: Toxic Sink" Nature Nano,2006.http://www.nature.com/nnano/reshigh/2006/1006/full/nnano.2006.122.html.
- 8. U.S. Spichiger-Keller, *Chemical Sensors and Biosensors for Medical and Biological Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1998.
- S. A. El-Safty, D. Prabhakaran. A. A. Ismail, H. Matsunaga, F. Muzukami, Nanosensor design packages: A smart and compact development for metal ions sensing responses. Adv. Funct. Mater. 2007, 17, 3731.
- S. A. El-Safty, K. Halada, H. Yamada "Nanomaterials for the Life Science "Health and Environmental Impact of Spherical and Anisotropic metal core silica shell Nanomaterials" Wiley-VCH, 3<sup>rd</sup> volume, 2008.
- S. A. El-Safty, A. Ismail, H. Matsunaga, F. Mizukami, Optical nanosensor Design with Uniform pore geometry and large Particle Morphology, *Chem. Eur. J.*, 13, 9245-9255. 2007.
- 12. S. A. El-Safty, J. Mater. Sci., 2009, 44, 6764-6774.
- 13. S. A. El-Safty, D. Prabhakaran. A. A. Ismail, H. Matsunaga, F. Mizukami Chem. Mater. 2008, 20. 2644-2654.
- 14. S. A. El-Safty, A. Ismail, H. Matsunaga, F. Mizukami, J. Phys. Chem. 2008, 112, 4825-4835.
- 15. S. A. El-Safty, D. Prabhakaran, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, Adv. Funt. Mater. 2008, 18, 1739-1750.
- 16. S. A. El-Safty, Adsorption, 2009, 15, 227-239.
- 17. S. A. El-Safty, A. A. Ismail, A. Shahat, Talanta, 2011, 83, 1341–1351.
- S. A. El-Safty, A. Ismail, T. Hanaoka, H. Matsunaga, F. Mizukami, Adv. Funct. Mater. 2008. 18, 1485-1500.
- 19. S. A. El-Safty, A. A. Ismail, H. Matsunaga, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, Mater. Sci. Tech. 2007, 7, 9-20.
- 20. S. A. El-Safty, T. Hanaoka, F. Mizukami, Acta Mater. 2006, 54, 899-908.
- 21. S. A. El-Safty, T. Hanaoka, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, J. Phys. Chem. B. 2008, 112, 5476-5489.
- 22. S. A. El-Safty, T. Hanaoka, F. Mizukami, Chem. Mater. 2005. 17, 3137-3145.
- 23. S. A. El-Safty, F. Mizukami, T. Hanaoka, J. Mater. Chem, 2005. 15, 2590-2598.
- 24. S. A. El-Safty, F. Mizukami, T. Hanaoka, J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 9255-9264.
- 25. S. A. El-Safty, T. Hanaoka, Chem. Mater. 2004, 16, 384-400.

- 26. S. A. El-Safty, T. Hanaoka, F. Mizukami, Adv. Mater. 2005, 17, 47-53.
- 27. S. A. El-Safty, A. Shahat, K. Halada, H. Katagiri, Bull. Ceramic Japan Soc., 2010, 45(8), 665.
- 28. S.A. El-Safty, K. Halada "METAL ION ADSORBENTS AND METALLIC COLLECTION METHOD" *JP Patent 2010-008692*.
- 29. *a)* H. Imai, Y. Iriyama, Patent No. 2703281. *b) Rare Metal News*, 24 Feb. 2008, Arumu Shuppansha.
- 30. a) Y. Watanaba, *JEITA Review*, 561, 2-7 (2008). b) Y. Kato et al. *Resource Geology*, 55, 191 (2005).

# 第6章 研究発表

## 論文発表

- Optical Supermicrosensor Responses for Simple Recognition and Sensitive Removal of Cu (II) Ion Target Sherif A. El-Safty, A. A. Ismail, A. Shahat, Talanta 83 (2011) 1341-1351.
- Cost-cutting edge techniques of rare metal collection from urban mine based on HOM mesoporous monoliths Sherif A. El-Safty, A. Shahat, K. Halada, H. Katagiri, Bull. Ceramic Japan Soc., 2010, 45(8), 665.
- Visual Detection and Revisable Supermicrostructure Sensor Systems of Cu(II) Analytes Sherif A. El-Safty, M. Khairy, M. Ismeal, Sensors & Actuators: B. Chemical 2012, SNB\_SNB-D-09-00373.
- Green Chemical Transformation of phenolic pollutants using mesoporous NiO nanocrystals with sheet-like morphology
  M. Khairy, Sherif A. El-Safty, M. Ismael, M.A. Shenashen, Recent Researches in Communications, Electronics, Signal Processing and Automatic Control, 2012, 214-219, (ISBN: 978-1-61804-069-5).
- Nano-modeling Adsorption of Aniline Compounds onto Mesoporous Structures M. Ismael, Sherif A. El-Safty, Recent Researches in Communications, Electronics, Signal Processing and Automatic Control, 2012, 220-225, (ISBN: 978-1-61804-069-5).
- 6. Adsorption of Biological Macromolecules into Mesocage Cavities of Cubic Pm3n Aluminosilica Monoliths

Sherif A. El-Safty, M.A. Shenashen, Recent Researches in Communications, Electronics, Signal Processing and Automatic Control, 2012, 226-231, (ISBN: 978-1-61804-069-5).

7. Mesoporous aluminosilica monoliths for the adsorptive removal of small organic pollutants

Sherif A. El-Safty, A. Shahat, M. Ismeal, J. Hazardous Materials 2012, 201–202, 23–32.

その他

Sherif EL-Safty "Water Treatment for Cadmium ions using nanomaterials sensors" Envrion. Nanotech. (ENT Magazine), April 2010, page 36-41.

#### 第7章 知的財産の取得状況

特許

- 1. 出願番号: 特願 2011-087767
  - 出 願 日:2011年4月11日
  - 発明の名称:金イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカ及びそれを用いた金イオンセンサ及び金回収方法
  - 発明者氏名: シェリフエルザフティ/モハメドアルコダリシェナシェン/ ラビウルア ルアル/原田幸明
- 2. 出願番号: 特願 2011-100254
  - 出 願 日:2011年4月27日
  - 発明の名称: 鉛イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカおよびそれを用 いた鉛イオンセンサーおよび鉛回収方法
  - 発明者氏名: シェリフエルザフティ/モハメドアルコダリシェナシェン/ ラビウルア ルアル/原田幸明
- 3. 出願番号: 特願 2011-132745
  - 出 願 日:2011年6月15日
  - 発明の名称:パラジウムイオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカおよび それを用いたパラジウムイオンコレクターおよびパラジウム回収方法 発明者氏名:シェリフエルザフティ/モハメドシェナシェン/原田幸明
- 4. 出願番号: 特願 2011-240708
  - 出 願 日: 平成 23 年 11 月 1 日
  - 発明の名称: ヒ素イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスアルミナおよびそれ を用いたヒ素イオン回収方法およびヒ素フリー水溶液の製造方法
  - 発明者氏名:シェリフエルザフティ/モハメドシェナシェン/アーメドアボエルマグ ド/原田幸明/山口仁志