

神奈川工科大学 環境化学技術研究所

研究成果報告書

第 5 号
平成26年度

神奈川工科大学
工学教育研究推進機構

目次

1 : はじめに	i
2 : 研究所研究員	ii
3 : 研究成果	
3-1 : 新規バイオマーカーとしての新規修飾核酸の有用性の検討および生物学的意義についての研究	
高村岳樹	2
3-2 : カルボキシル基を有するポリイミド微粒子の調製と該粒子上へのヒドロキシアパタイトの積層	
三枝康男	6
3-3 : 化学ループ利用による環境対応型プロセスの研究	
大庭武泰	11
3-4 : 酸化チタン光触媒の高性能化などに関する研究	
伊熊泰郎	16
3-5 : 土壌中の重金属を回収するリユース型バルク状吸着材料および新しい電極の開発	
竹本 稔	22
3-6 : 窒素酸化物イオンおよびリン酸イオンの簡易吸光度測定の新しい試み—新入学生が実施した検量線作成と河川水濃度測定の評価—	
吉野秀吉、石綿進一、高村岳樹	27
4 : 学外発表論文	38

はじめに

本学の「環境技術開発センター」は、平成 16 年度文部科学省「ハイテク・リサーチ・センター整備事業」に採択された研究プロジェクト「重金属、揮発性有機化合物（VOC）などによる土壌・地下水汚染対策技術の研究開発」の拠点として設置された。厚木市に位置する神奈川工科大学環境技術開発センターは、この地域を含む神奈川県内を中心とした地域の土壌・地下水の汚染状況を十分に把握し、この地域で実現可能な浄化技術を創出し、産業廃棄物の排出を伴わない地下水・土壌の最適な処理プロセスを提示するために、本研究プロジェクトを発足させた。

この研究プロジェクトは平成 16 年度「ぬれ繊維接触装置（WFC）による Cr(IV)汚染土壌の処理」、「超臨界水に対するシリカ、重金属化合物の溶解・反応特性の解明」、「重金属除去用多孔質無機材料の開発」「排ガス・排水中に含まれる揮発性有機化合物の無害化と回収」「無機化学プロセスによる汚染物質の分解および回収」の 5 テーマ・5 教員で発足した。その後、一部のテーマ変更・メンバー交代を経て「超臨界流体を用いた土壌・地下水処理技術」、「移動型プラントの最適化および土壌処理装置の開発」、「排ガス・排水中に含まれる揮発性有機化合物の無害化と回収」、「無機化学プロセスによる汚染物質の分解および回収」、「重金属イオン除去用吸着材の開発」、「環境汚染物質の毒性評価」の 6 テーマ・6 教員によってこの研究プロジェクトを進めてきた。これらの成果については「神奈川工科大学 環境技術開発センター 研究報告 第 1 集―第 5 集」に詳細に記載されている。

本研究成果では、特に産業廃棄物の副生を伴わない環境浄化技術として、加圧二酸化炭素を用いた地下水中の VOC 除去の小型プラントを 20 年度に完成した。これにより超臨界・加圧二酸化炭素を用いた地下水中の VOC の処理および超臨界・亜臨界水を用いた土壌中の重金属の除去方法の技術基盤の構築が完遂し、現在、実地応用に向けた基礎的知見を集積しつつある。

2009 年度より、環境汚染物質の革新的除去技術の更なる高度化を目指し、また現在深刻な問題となっている有害未知有機物質や重金属による閉鎖空域汚染に対応するため、研究テーマを「超臨界水・亜臨界水による重金属処理」、「完全酸化型光触媒の開発」、「難分解性有機化合物の分解特性」、「土壌中の重金属を回収するリユース型バルク状吸着材料の開発」「変異原物質の地域環境での循環およびタンパク質等の生化学物質との相互作用」、「リサイクル型重金属浄化システム」の 6 テーマ・6 教員によってこの研究プロジェクトを進めている。このことにより、①地域汚染の早期発見を可能とし、②汚染物質、汚染状況にあわせた最適な除去方法の選択を伴う、③除去処理後に有害二次生成物を排出しないゼロエミッション型の総合的な環境浄化システムを構築を目指している。本研究組織は「環境キャラクタリゼーション」「環境質制御」「環境素材開発」の 3 研究室からなり、環境教育における活動も行っている。なお、26 年度は、学内における新たなフィールドワーク拠点活動についても記載した。これらの発表も含めた新たな知見についても、本報告書に記載した。

環境化学技術研究所

所長 高村 岳樹

研究所研究員

研究所の研究員は以下で構成されている

研究室名	研究員	研究内容
環境キャラクタリゼーション	工学部応用化学科 教授 高村岳樹 教授 三枝康男	○環境汚染物質の生態影響評価とその場分析方法の開発 ○種々の浄化方法による汚染物質処理後の安全性評価 ○環境汚染物質のキャラクタリゼーション ○難分解性有機化合物の新分解法の開発
環境質制御	工学部応用化学科 准教授 大庭武泰	○ケミカルループを主体とする環境調和型エネルギー利用方法の開発 ○廃棄物がないその場土壌処理システムの開発と評価 ○環境データの即時公開システムの構築
環境素材開発	工学部応用化学科 准教授 竹本 稔 教授 伊熊泰郎	○紫外線によるVOC等の有機化合物の完全酸化による処理法の開発 ○廃棄物とならない高度に吸着・脱着可能なバルク状(塊状)の吸着材料

客員研究員：石綿進一氏 (NPO 法人神奈川ウォーターネットワーク)
：吉野秀吉氏 (神奈川工科大学・非常勤講師)

3：研究成果

新規バイオマーカーとしての新規修飾核酸の有用性の検討および生物学的意義 についての研究

応用化学科 氏名 高村岳樹

1. 研究の目的

尿や血清中には通常の核酸が修飾された「修飾核酸」が数多く見つかっており、これらのうち幾つかはがんや他の変性疾患のバイオマーカーとして用いることが可能であることが近年明らかにされつつある。修飾核酸は tRNA の分解産物、ヌクレオチドプール内で内外因子によって修飾された核酸誘導体や、DNA 付加体に代表される DNA 損傷由来物質であることが指摘されている。近年、申請者らは DNA 損傷に応答し生成するポリ ADP リボースが代謝され生成する新規修飾核酸 2'-ribosyl-adenosine (rAdo) がラットの尿中や血清中に存在し、DNA の損傷レベルに応じて、その量も増加することを明らかとしてきた。また、近年、DNA 中には 5-hydroxymethyl-2'-deoxycytidine (5-HOMedC) などのエピジェネティクスに関連する新規な核酸修飾が指摘されており、申請者らは培養細胞中の 5-HOMedC の分析を継続的に進めているが、これについての生体内におけるバイオマーカーとしての有用性については検討がなされていない。このように、バイオマーカーとしての修飾核酸の分析は、現時点では極めて不十分であり、新規な核酸修飾体の存在が指摘されている。そのため、本研究では、申請者らがこれまでに新たに見出した核酸修飾体について、別途標準物質の高効率な合成ルートの確立を行い、これらのバイオマーカーとしての有用性を明らかにし、さらに新規の修飾核酸を検索・同定し、バイオマーカーとして臨床レベルまで応用することを目標としている。

2. 研究の必要性及び従来の研究

尿中や血清中の修飾核酸に注目し、疾患と相互に関連する新たなバイオマーカーを見出し、それらの分析方法の確立、疾患モデル動物におけるとの相関を明らかにするとともに、最終的には、疾患患者や健常人において試料分析を行い、新規修飾核酸のバイオマーカーとしての有用性を示すことが可能な基礎的データを提出することが本研究の目的である。このために、1：新規および既知修飾核酸の LC-MS 用の標準物質の合成、2：LC-MS 用の分析試料の前処理、分析方法の開発、3：各種病態モデルラットおよび各種培養細胞を用い、尿、血清、培地などの分析を行い、疾患と修飾核酸の種類、濃度との関連性について検討を行うことを目標とする。

核酸修飾体の中でも、申請者らが検討を行ってきた rAdo および HOMedC の高効率の

合成研究を行い、得られた標品の LC-MS/MS による定量を行う条件を検討するとともに、ラットの血清および尿サンプルの前処理法の検討を行う。また脂質代謝異常を誘発する病態モデルラットから尿試料、血清試料を用意し、これらの試料を用いて、核酸修飾体の回収率等の基礎的なデータを提出する。これらのデータはこれまでに十分に検討されていないため、新規の知見となりうる。

3. 期待される効果

核酸修飾体の中でも、申請者らが検討を行ってきた rAdo および HOMedC の高効率の合成研究を行い、得られた標品の LC-MS/MS による定量を行う条件を検討するとともに、ラットの血清および尿サンプルの前処理法の検討を行う。また脂質代謝異常や他の疾患を誘発する病態モデルラットから尿試料、血清試料を用意し、新規なバイオマーカーとなりうるかを検討する。このことによりこれまでには明らかにされてこなかった生体内の病気のメカニズムについて明確にすることが期待される。

4. 研究の経過及び結果

まず、ラット尿からリボシルアデノシンおよびリボシルイノシン(rINO)を効率よく回収する方法について検討を行った。検討したカラムカートリッジは OASIS HLB(50 mg) および、Autoprep EDS-1(250 mg)の二種類である。HLB の場合、尿を処理後、純水で洗浄する際にカラムから、rINO の溶出が見られ、除タンパクを行う前処理の観点からも、問題があると考えられた。一方、EDS-1 では水のみでの溶出は観察されず、両化合物とも 80%メタノールで効率よく溶出することがわかったため、図 1 に示す方法での前処理方法を行うこととした。また血清についてはアセトニトリルのみの除タンパクを行った。

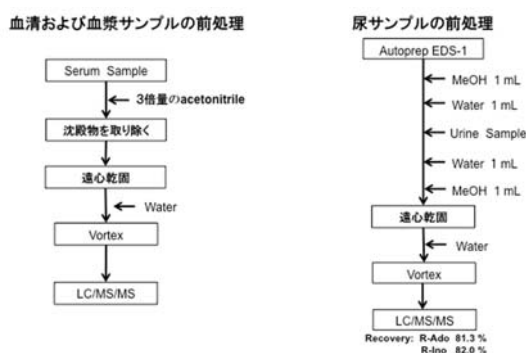


図 1 試料の前処理方法

りである。

次に LC/MS/MS の条件を最適化した。LC/MS/MS を用いて、R-Ado については分子イオンピーク $m/z400 \rightarrow 135$ のフラグメントの開裂を、R-Ino については分子イオンピーク $m/z 401 \rightarrow 136$ のフラグメントの開裂を指標に測定を行った。HPLC(および MS/MS の条件は以下に示した通りである。

HPLC conditions: column; InertSustain C18 (2.1× 150 mm), eluent; solvent A, 3 mM ammonium acetate, solvent B, acetonitrile, from 0 min to 5 min 0 % B, and

then from 5 min to 20 min, linear gradient to 7.5 % B, flow rate, 0.3 mL/min.

MS/MS conditions: ion source; turbo spray, curtain gas ; 40.0 L/min, collision gas; 4 L/min, ion spray voltage; 5000 V, temperature; 500 °C , ion source gas 1; 50 L/min, ion

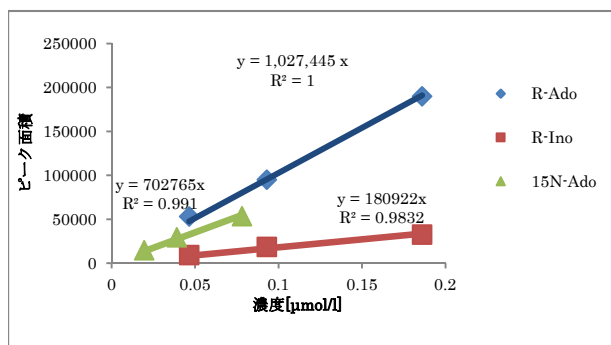


図2 標準物質の検量線

source gas 2; 80L/min.

この条件を用いて標準物質を用いた検量線を作成した。いずれの場合も、直線性を有する検量線を作成することが可能であることがわかった (図2)。

実際に、 γ 線照射したラット尿の測定を行ったところ、尿中から rADO および rINO が検出された。その時間経過毎の濃度は図3のようになり、 γ 線照射による DNA 損傷のバイオマーカーとなりうることが明らかとなった。

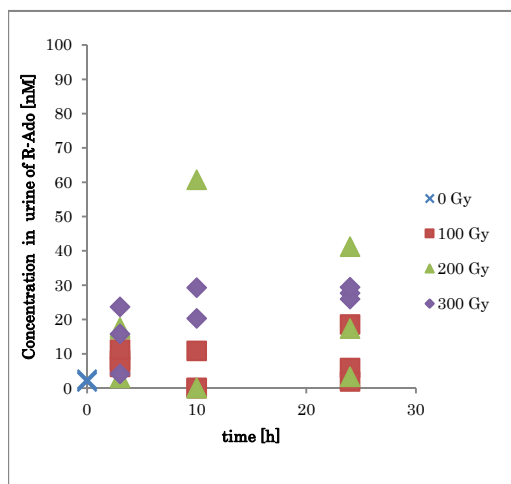


図3 ラット尿分析の結果

5. 今後の計画

新規修飾核酸として、新たに見出された修飾核酸の rAdo 及 rINO の合成を行う。これらの合成方法については、既存の方法に従い合成を行う。rAdo については 3', 5' -OH およびアミノ基を適宜保護した後、2' の水酸基をリボシル化することにより得られる。リボシル化の方法については、既存の方法が複数知られており、それらを元に合成を行う。また将来的に同位体ラベルした修飾核酸を合成するため、これらの

反応は高効率で反応物が得られることが必須であるため、その検討を行う。またがん細胞及び正常細胞などの培養細胞を用いて、その細胞外に排出されるマトリックス中に修飾核酸が検出可能か検討を行う。これについては、培地に修飾核酸が存在してい

ることが期待されるため、これを元にがんにおけるバイオマーカーとして有用な修飾核酸の検討をおこなう。この実験では、培地からの修飾核酸の濃縮、クリーンアップ、LC/MS/MSによる解析をおこなう。

6. 研究成果の発表

(1) 学会発表

1. 河川水中の銅イオンの形態分析 (神奈川工科大工) 高村 岳樹・徳武 学. (日本化学会第 95 春季年会 (2015))
2. フレームシフト型突然変異を検出する部位特異的修飾プラスミドの作製とヒト細胞における TLS 解析 金山 尚裕、川西 優喜、高村 岳樹、八木 孝司 (日本環境変異原学会第 43 回大会)
3. DNA 塩基損傷 1 分子を部位特異的にもつプラスミドの作製とヒト細胞における TLS 解析 長野 聖也、東垣 由夏、佐々 彰、川西 優喜、安井 学、高村 岳樹、八木 孝司 (日本環境変異原学会第 43 回大会)
4. 多環芳香族炭化水素の変異原性と構造の活性相関 高村 岳樹、荻野 真宏、三崎 健太郎 (日本環境変異原学会第 43 回大会)

(2) 論文

1. Estimation of chloroform inhalation dose by other routes based on the relationship of area under the blood concentration-time curve (AUC)-inhalation dose to chloroform distribution in the blood of rats. Take M, Takeuchi T, Haresaku M, Matsumoto M, Nagano K, Yamamoto S, **Takamura-Enya T**, Fukushima S
2. Inhalation exposure to 1,2-dichloropropane: Distribution of blood and tissue concentrations of 1,2-dichloropropane in rats during and after exposure.

(3) 助成金採択

科研費基盤 (C) DNA 損傷を簡易に検出する新規蛍光プローブの合成と環境および生体試料への応用

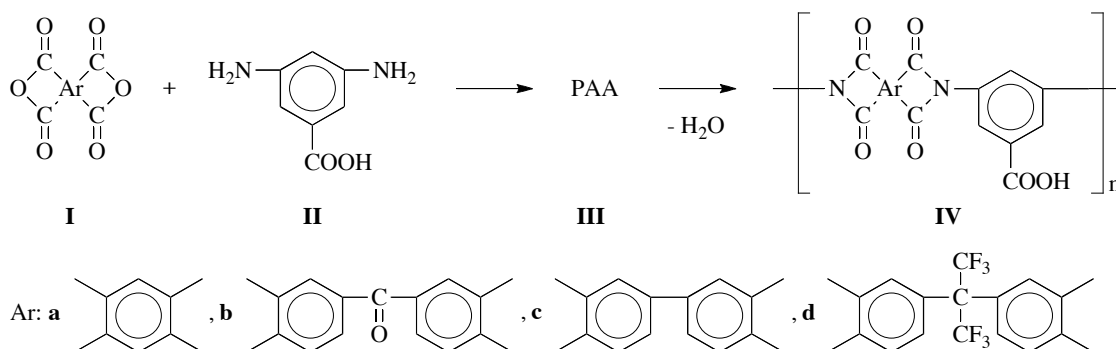
カルボキシル基を有するポリイミド微粒子の調製と 該粒子上へのヒドロキシアパタイトの積層

神奈川工科大学・工学部・応用化学科 三枝康男

Abstract: Preparation of polyimide particles containing carboxyl groups and hydroxyapatite coating on the particles in simulated body fluid were examined. Polyamic acid particles containing carboxyl groups were synthesized using pyromellitic dianhydride or 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride and 3,5-diaminobenzoic acid for starting materials through precipitation polymerization in acetone using supersonic waves. The polyamic acid particles successfully converted to polyimide particles by heat-treating those in refluxing dodecane. SEM demonstrated that the shape of these particles was a sphere. Spherical particle sizes were *ca.* 800 nm. The polyimide particles were immersed into simulated body fluid to form hydroxyapatite deposits thereon.

1. 目的

ポリイミド (PI) は、高耐熱性、高強度・高弾性率、低誘電率・高絶縁性、耐薬品性、耐放射線性や難燃性など、いずれも最高水準の諸特性を有する高性能高分子である。PI はその特異な合成法から主にフィルムとして供給されているが、サブミクロンからミクロンサイズの微粒子状 PI を調製する方法が開発されている。¹⁻⁶⁾ その微細な特徴を活かして新しい機能性材料としての用途展開が期待されている。⁷⁾ 一方、生物が作り出す鉱物をバイオミネラル、その作用をバイオミネラリゼーションといい、この生物反応を模倣して、プロトン解離性の官能基を持ったポリマーをヒトの細胞外体液の組成を真似た疑似体液 (SBF) に浸漬させることによってヒドロキシアパタイト (HAp) /ポリマー複合体を作製する方法が開発されている。⁸⁾ HAp の重要な特性の一つに物質吸着性があり、この手法で作製した複合体では、サブミクロンオーダーの HAp 微粒子が高分子表面に積層して固定されることから、この特性を活かす目的にはたいへん都合がよい。我々はこれまでに、プロトン解離性の官能基としてカルボキシル基⁹⁾ やスルホ基¹⁰⁾ を選び、これらを導入した PI を合成して、そのフィルムに HAp を積層させることについて報告してきた。



本研究では、まず微粒子状 PI を調製する方法のうち“超音波照射下での沈殿重合法”を応用して、カルボキシル基を導入した表面修飾 PI 微粒子を調製した。次いで、この微粒子にバイオミネラル化法を利用して HAp 微粒子を積層させて複合化させた。

2. 実験

芳香族テトラカルボン酸二無水物 (**I**) として無水ピロメリット酸 (**Ia**)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (**Ib**)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (**Ic**) と 4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物 (**Id**) を、ジアミンには 3,5-ジアミノ安息香酸 (**II**) を選んだ。一般的操作として、テトラカルボン酸二無水物 **I** とジアミン **II** の各 1 mmol をそれぞれ 50 mL のアセトンに溶解させた。両液を混合し、室温で 10 分間超音波照射した後、30 分間静置した。この過程でポリアミド酸 (**III**、PAA) が析出し懸濁したので、これを遠心分離し、アセトンで洗浄する操作を繰り返して精製した。この PAA を多量のドデカンに分散させ、これを沸点まで加熱して生成した水を共沸留去しながら 24~48 時間還流を続けた。疑似体液 SBF とは、カルシウムイオンやリン酸イオンなどの無機イオン濃度をヒトの細胞外体液のそれと等しく調整した水溶液で、ここでは HAp の生成を促進させる目的で 1.5 倍濃度のものを調製して使用した。¹¹⁾ 得られた PI (**IV**) を 36.5℃に調整した SBF に 1~7 日間浸漬させて HAp を積層させた。PI の形状と寸法は SEM で観察して求めた。PI 表面の積層物の元素組成分析は EDX で行った。PAA から PI への転化は TG を測定して検討した。

3. 結果と考察

沈殿重合法によって PAA 微粒子を調製するには、両モノマー **I** と **II** に対して良溶媒であり、且つ生成する PAA に対して貧溶媒となる溶媒が必要である。ここではアセトン、2-ブタノン、酢酸エチルとアセトフェノンを選び、まず各モノマーの溶解度を調べてみた。**Ic** を除く酸二無水物はいずれの溶媒にも 1 mmol/50 mL の濃度まで溶解したが、**II** の溶解性は低く、酸二無水物と同一濃度まで溶解させた溶媒はアセトンだけであった。このアセトンを溶媒に用いることにより、**Ia**、**Ib** から PAA **IIIa**、**IIIb** を 50~60%の収率で得ることができた。これらの反応では、各モノマー濃度を 1 mmol/100 mL まで低くしても得られた PAA の収率にはほとんど影響が認められなかった。尚、**Id** からは **IIIId** が析出してこなかった。このようにして得られた PAA **IIIb** を多量のドデカン (沸点 235℃)、キシレン (同 135℃) およびトルエン (同 112℃) にそれぞれ分散させ、24~48 時間還流し脱水させてそのイミド化を試みた。還流処理した試料を TG 測定したところ、200℃での重量減少率は用いた溶媒がドデカン、キシレン、トルエンであるものの順に 0.1、3、4%であった。このことは、ドデカン中での還流によりイミド化がほぼ完結したことを示している。これに対して、沸点の低いトルエンやキシレン中ではイミド化があまり進行していないことも判明した。ドデカン中で還流した試料では 500℃での重量残存率が 98%で、PI を微粒子化しても、またカルボキシル基を導入しても、素材としての高い耐熱性は損なわれないことも明らかとなった。PI **IVb** および同様にイミド化した **IVa** を SEM 観察すると、どちらも 0.8 ミクロン前後の粒径の揃った微粒子であることが確認できた。SBF に浸漬させた **IVb** の SEM 写真を Fig. 1 に示す。

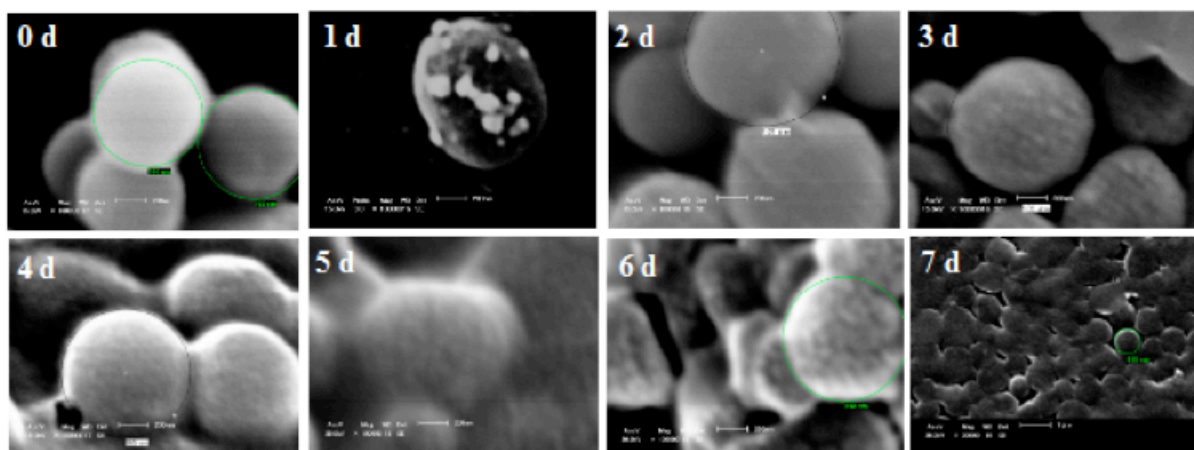


Fig. 1 SEM images of carboxyl group-containing polyimide **IVb** particles soaked into SBF for 0-7 d at 36.5°C.

浸漬させることにより、平滑であった微粒子表面に積層物が付着し、凹凸が見られるようになった。この積層物は経時的に増え、4日目以降では粒子間にも堆積していく様子がはっきりと見て取れた。これらの微粒子について、EDX分析によりCa/P元素の組成比を求めた。浸漬3日目までの試料ではその値は概ね6/3で、HAp ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)の理論値である5/3とほぼ一致した。浸漬時間がこれより長くなるとCa組成が多くなり、HAp以外の不純物も堆積することが示唆された。

4. 結論

- ・無水ピロメリット酸および3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と3,5-ジアミノ安息香酸から、アセトンを溶媒に用いた超音波照射下での沈殿重合により、側鎖にカルボキシル基を有する表面修飾ポリアミド酸微粒子を50～60%の収率で得ることができた。
- ・これにドデカンを加えて還流するとほぼ完全にイミド化し、0.8ミクロン前後の粒径の揃ったポリイミド微粒子へ転化することができた。
- ・これを疑似体液に浸漬させるとポリイミド表面にヒドロキシアパタイトが積層し、ヒドロキシアパタイト/ポリイミド複合体微粒子を形成した。

5. 問題点

新しい複合材料を作製することができた。加えて、官能基を有するポリイミド微粒子の調製やヒドロキシアパタイトとの複合化に関する多くの知見を得ることができた。その一方で、次のような新たな問題点も明らかとなっている。

- ・得られたポリアミド酸微粒子の収率が50～60%と低かった。このことから、ポリアミド酸形成反応に於ける反応溶媒、モノマー濃度、超音波照射の各影響について、更なる詳細な条件検討を行う必要がある。
- ・使用した中では最も高い沸点を持つドデカンを用いても、100%のイミド化率は達成できていない。新たなイミド化溶媒の探索並びにイミド化条件の更なる検討が必要である。

- ・基礎的データとして、ポリイミド微粒子の粒径分布とその分散度、および積層させたヒドロキシアパタイト層の深み方向の厚み（コーティング量）を求める必要がある。
- ・積層物の Ca/P の元素分析値と理論値との差の説明と、表面だけではなく内部の元素組成も求める必要がある。

6. 今後の展開

ヒドロキシアパタイトは、生体適合性やイオン交換性に加えて、重金属、有機化合物やタンパク質類に対して特異的に高い親和性を有するので、カラム充填剤、重金属やタンパク質分離剤、シックハウス源となるホルムアルデヒドや鳥インフルエンザウイルス等の吸着剤に応用されている。ここで作製したヒドロキシアパタイト/ポリイミド微粒子状複合体は、ヒドロキシアパタイトとポリイミドのどちらもが微粒子状形態を持つことから比表面積が十分大きく、しかもポリイミド上にヒドロキシアパタイトの粒子面を大きく露出した表面構造を持つことから、ヒドロキシアパタイトの吸着性能を最大限に発揮することができるものと期待できる。多孔性の表面修飾ポリイミド微粒子が作製できれば、その効果はいっそう大きく大変有効なものとなる。一方、ホルムアルデヒドやトルエン、キシレン、パラジクロロベンゼン、エチルベンゼンやスチレン等の VOC はいずれも有害ガスであり、シックハウス症候群の原因物質として知られている。本研究では、これらの有害ガスを吸着の対象物質とすることにする。所定量のヒドロキシアパタイト/ポリイミド微粒子状複合体を所定濃度（200～400 ppm 程度）の各種ガスとともに密封容器（500 mL 容積程度のバイアル瓶）に閉じ込める。所定温度で所定時間ごとに気体捕集用マイクロシリンジで試料の気体の一定量をサンプリングして、その濃度の減少量をガスクロマトグラフで追跡する。これと並行して吸着剤を使用しないブランク並びに別途合成する官能基を導入していないポリイミド微粒子、そしてヒドロキシアパタイトを積層させていない表面修飾ポリイミド微粒子をそれぞれ吸着剤に用いた場合の吸着挙動も調べ、これらを比較して本材料の吸着特性を詳細に評価する。

本研究で作製した複合材料を構成するヒドロキシアパタイトとポリイミドはどちらも多くの優れた特性を有しており、この多様な性質と微粒子状形態であることの特徴を組み合わせることで、本材料は吸着剤のみならず多種多様な用途への展開がはかれるものと期待できる。

参考文献

- 1) T. Lin *et al.*, *Polymer*, **34**, 772 (1993).
- 2) Z. Chai *et al.*, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **41**, 159 (2003).
- 3) J. Y. Xiong *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5733 (2004).
- 4) Y. Nagata *et al.*, *Polym. J.*, **28**, 980 (1996).
- 5) F. Basset *et al.*, *Polym. Adv. Technol.*, **9**, 202 (1998).
- 6) 浅尾勝哉 他, 高分子論文集, **57**, 271 (2000).
- 7) 浅尾勝哉, 高分子, **57**, 617 (2008).
- 8) 小長谷重次, 化学工業, **2008**, 43.
- 9) 三枝康男 他, ポリイミド・芳香族系高分子最近の進歩, **2011**, 144.

- 10) 三枝康男 他, ポリイミド・芳香族系高分子最近の進歩, **2013**, 184.
- 11) T. Kokubo, *Biomaterials*, **27**, 2907 (2006).

研究者名：所属学科 大庭 武泰 ： 応用化学科

1. 研究の目的

地球温暖化の原因物質である CO₂ を分離可能なケミカルループ燃焼器の開発を行う。

2. 研究の必要性及び従来の方法

地球温暖化の主要な原因物質である CO₂ は、主に火力発電により大気へ放出されている。ケミカルループ燃焼法 (CLC) は化石燃料の新しい燃焼法であり、排気として CO₂ を高濃度で取り出すことが可能である。原理は、金属酸化物中の酸素にて燃料を酸化させ、還元された金属を空気中の酸素にて元に戻す。発生する CO₂ は水蒸気との混合ガスであるため熱回収後に冷却すれば高濃度高純度にて分離回収できる。近年、欧州等で石炭を燃料とした取り組みが盛んとなり、他の CO₂ 分離回収技術よりも低コストかつ高効率な技術として注目されている。元々は日本発の技術であるが、近年再評価され、NEDO の支援の元でゼロエミッション石炭火力基盤技術「次世代高効率石炭ガス化技術最適化調査研究」「CO₂ 分離型化学燃焼石炭利用技術に関する検討」を実施してきた。

3. 期待される効果

地球温暖化の原因物質である CO₂ を分離可能なケミカルループ燃焼器の開発ができれば、日本における石炭火力発電への応用に繋がり、将来的には他国への輸出および技術支援を通じて地球温暖化問題に対する国際的な貢献が可能となる。

4. 研究の経過及び結果

4. 1 NEDO プロジェクトへの参画

引き続き、NEDO の調査研究として、ゼロエミッション石炭火力基盤技術「次世代高効率石炭ガス化技術最適化調査研究」「CO₂ 分離型化学燃焼石炭利用技術に関する検討」を実施するにあたり、JCOAL の再委託先として、石炭と酸素キャリアの反応性を実験的に調査することとなった。

4. 2 実験の詳細および結果

目的及び概要

小型反応器にて酸素キャリア粒子と石炭（2、3 種類の炭種とそれぞれのチャー）との反応試験を行い、特にチャーの反応速度に与える酸素キャリアの効果を定量的に明らかにする。反応器として小型流動層および固定層（パルスリアクタ）を比較し、反応速度の測定法としてより良い方式を明らかにする。

小型流動層反応器では酸素キャリアまたは不活性粒子を流動させ、窒素雰囲気下でチャーを投入し、排出されるガスを採取しガスクロマトグラフィーにて定量分析を行う。また、小型固定層反応器では、反応管にチャーと不活性粒子またはチャーと酸素キャリアの混合物を詰め、アルゴン雰囲気下にてガス化剤を定量ずつ導入し反応させ、排出されるガスをガスクロマトグラフィーにて定量分析する。両方式とも、得られた分析結果をもとに反応速度を求めることが出来る。

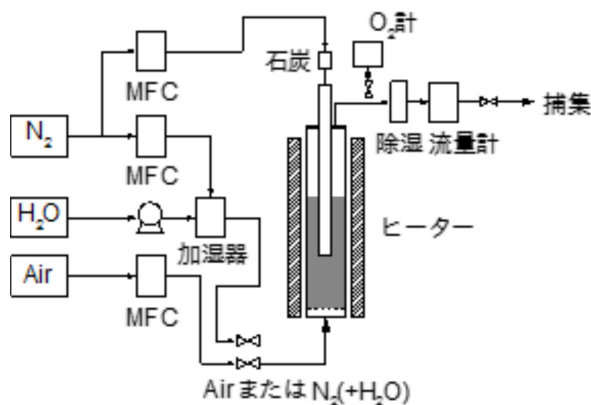
また、反応前後の粒子の性状の違いをみるため、SEM、EDS、XRD での分析を行った。

小型流動層反応器の検討結果

図に小型流動層反応器の装置概要を示す。流動層反応器のサイズは内径 77 mm、高さ 540 mm で、流動層高は約 340 mm、燃料導入位置は底部より 140 mm の位置としている。試験手順はまず空気にて流動化および昇温し、窒素のみに切り替え、出口ガスの酸素濃度が 0% になったことを確認した後に、窒素ガスにより燃料を層内へ導入した。水蒸気を導入する場合は窒素ガスに所定の濃度となるように加湿器にて混合した (FR の状態)。燃料導入開始時から排出ガスをサンプリングバッグにて採取し、最大 2500 s までのガスを採取した。その後窒素ガスのみに切り替え 2 時間経過後に空気に切り替え (AR の

状態)、排出ガスをサンプリングバッグにて採取した。

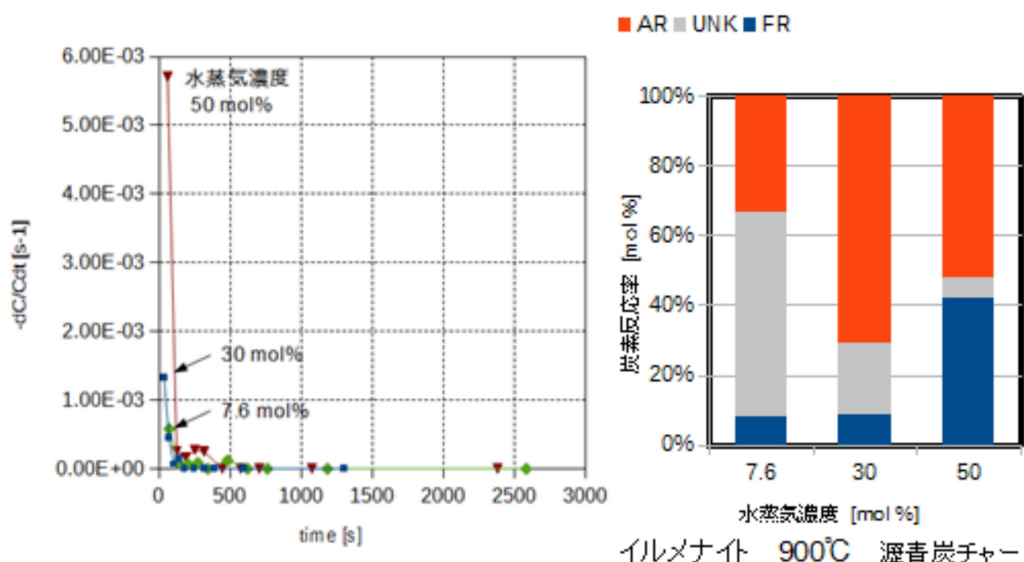
酸素キャリア粒子は人工粒子 (Fe50 : Fe₂O₃ を 50wt%、Al₂O₃ を 50 wt%含有、Fe25 : Fe₂O₃ を 25 wt%、アルミナ粒子) と天然粒子 (イルメナイト FeTiO₃ 表) を使用した。燃料はコールバンクより入手した瀝青炭および褐炭のチャー (9 5 0℃窒素雰囲気下にて調製) とした。



図：小型流動層反応器

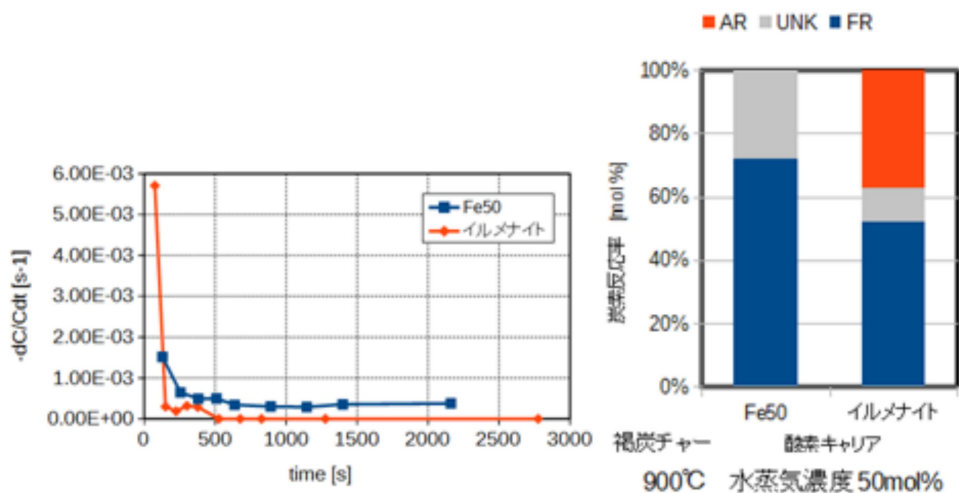
表：使用したイルメナイトの組成および各種値

重量%		融点	1050℃
TiO ₂	50.0 - 51.0	真比重	4600 kg/m ³
Fe	32.0 - 34.5	嵩比重	2550 kg/m ³
Al ₂ O ₃	0.4 - 0.7	安息角	30°
Cr ₂ O ₃	0.2 - 0.4		
CaO	0.0 - 0.0		
FeO	30.0 - 33.0		
Fe ₂ O ₃	12.0 - 15.0		
MgO	0.9 - 1.0		
MnO ₂	1.1 - 1.4		
NbsOs	0.1 - 0.1		
SiO ₂	0.3 - 0.6		
V ₂ O ₅	0.2 - 0.2		
ZrO ₂	0.1 - 0.1		



図：イルメナイトによるチャーのガス化（瀝青炭チャー、900℃）

イルメナイトによるチャーのガス化反応では、昨年度での酸化鉄による石炭の反応試験と同様に水蒸気濃度が30%以下の場合にはFRでのガス化がほとんど進まない結果が得られた。水蒸気濃度を50%まで上げることでガス化率の改善が見られた。また、瀝青炭と褐炭では褐炭の方がガス化が進むことも酸化鉄での結果と同様である。

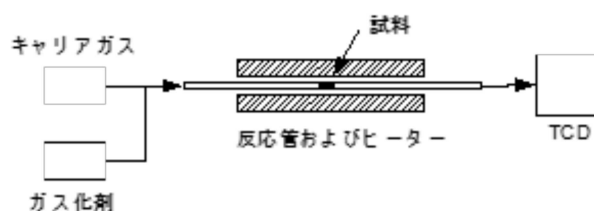


図：酸化鉄とイルメナイトの比較

チャーのガス化において、Fe5O4 とイルメナイトを比較すると、反応時間2000秒程度までにおいてFRでのガス化率がFe5O4のほうが高い。反応速度についてはイルメナイトが初期においては速いものの、Fe5O4では反応速度の低下が遅いため全体としてのガス化率が高くなっている。

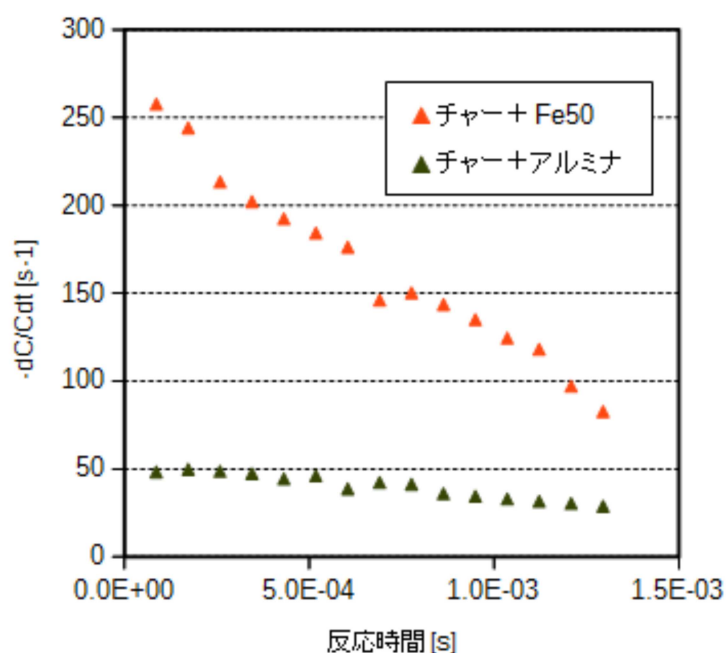
小型固定層反応器の検討結果

下図に小型固定層反応器の概略図を示す。



図：小型固定層反応器

この装置はパルスリアクタと呼ばれており、触媒開発の分野での使用実績がある。断面積の小さい反応管をガスクロマトグラフィーの経路中に設置し、中に触媒を詰め、キャリアガスを流した状態にしておく。反応管を電気ヒーターにて加熱し、反応ガスを一定量導入する。本実験では試料としてチャーおよびチャーと酸素キャリアの混合物とし、反応ガスはチャーのガス化剤である CO_2 とした。反応温度は 900°C 、チャーは約 5 mg 、反応部分の体積をほぼ一定にするために反応に関与しないアルミナ粒子も使用した。反応管内の圧力は約 390 kPa 、キャリアガス流量は $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ である。操作方法はガスクロマトグラフィーの恒温部 (90°C) に設置された 1 mL の計量管にてガス化剤である CO_2 を複数回導入し、各回の分析結果より反応量を計算する。この場合の反応式は $\text{C}+\text{CO}_2\rightarrow 2\text{CO}$ であり、 CO の定量分析結果を利用する。次の表に示す実験条件からガス化剤導入1回あたりの反応時間を計算し、その積算時間を反応時間とした。



図：Fe50によるガス化促進効果

褐炭チャーの CO_2 によるガス化速度を酸化鉄の存在の有無について比較した。

その結果、酸化鉄の存在により反応速度において5倍程度の反応促進効果を確認した。

5. 今後の計画

調査研究は完了し、次のステップとしては技術開発となる。長期的な取り組みとなる予定である。

6. 研究成果の発表

本研究の成果はNEDO報告書に記載されているが、平成26年度報告書はまだ公開されていないため平成25年度のNEDO報告書を添付する。

酸化チタン光触媒の高性能化などに関する研究

研究者名： 応用化学科 伊熊泰郎

1. 研究の目的

酸化チタンの光触媒反応はその半導体特性を利用するので、光触媒反応を改善するには通常半導体特性を改良させる。つまり、バンド構造を制御する方法である。一方、光触媒と反応物の間の電子のやりとりや酸素の脱吸着が行われるのは光触媒の表面である。電子のやりとりのみが関与する光触媒反応では、バンド構造の改善で問題ないかも知れないが、酸素の脱吸着が関与する光触媒反応では、表面を制御することも重要である。その理由は、表面酸素の取れ易さなどが表面方位やその構造に依存すると予想されるからである。しかし、過去の文献を調べると、このように表面構造を制御する研究はほとんどない。現在のところ、人工的に高光触媒活性を得る方法は確立されていないが、今までの我々の研究で、高活性表面を得る方法が存在する可能性が示唆されている。本研究はその可能性を追求するものである。

2. 研究の必要性及び従来の研究

光触媒反応には主に電子や正孔が関与する反応と主に酸素が関与する反応がある。後者について、Wilson and Idris [1]は酸化チタン表面酸素が反応に寄与していることを指摘し、著者ら[2]は有機酸の光触媒分解反応速度は酸化チタン単結晶の面方位に依存することを示した。光触媒の表面酸素状態が反応に影響する可能性が高い。それを確認する一手段として、酸化チタン単結晶に研磨によって一方向性多重溝を導入し、その光触媒活性が一方向性多重溝の方位に依存するか調べたところ、ある特定の方向に一方向性多重溝を導入した場合のみ光触媒活性が向上した。したがって、表面形状ひいては表面酸素を制御し、その光触媒反応への寄与の仕組みを知ることが次の段階として重要である。

研磨の方法では表面を上手に制御できない。表面形状を上手に制御する方法として、重点研究ではフォトリソグラフィーの手法を用い、一方向性多重溝の溝深さや溝側面傾斜を制御することを目的とした。他の研究として、メソ孔を有する酸化チタンの合成方法を検討すること、酸化チタン上での有機酸の変化を調べることで、及びルチル型酸化チタン(001)面の表面構造解析を行うことも目的とした。

3. 期待される効果

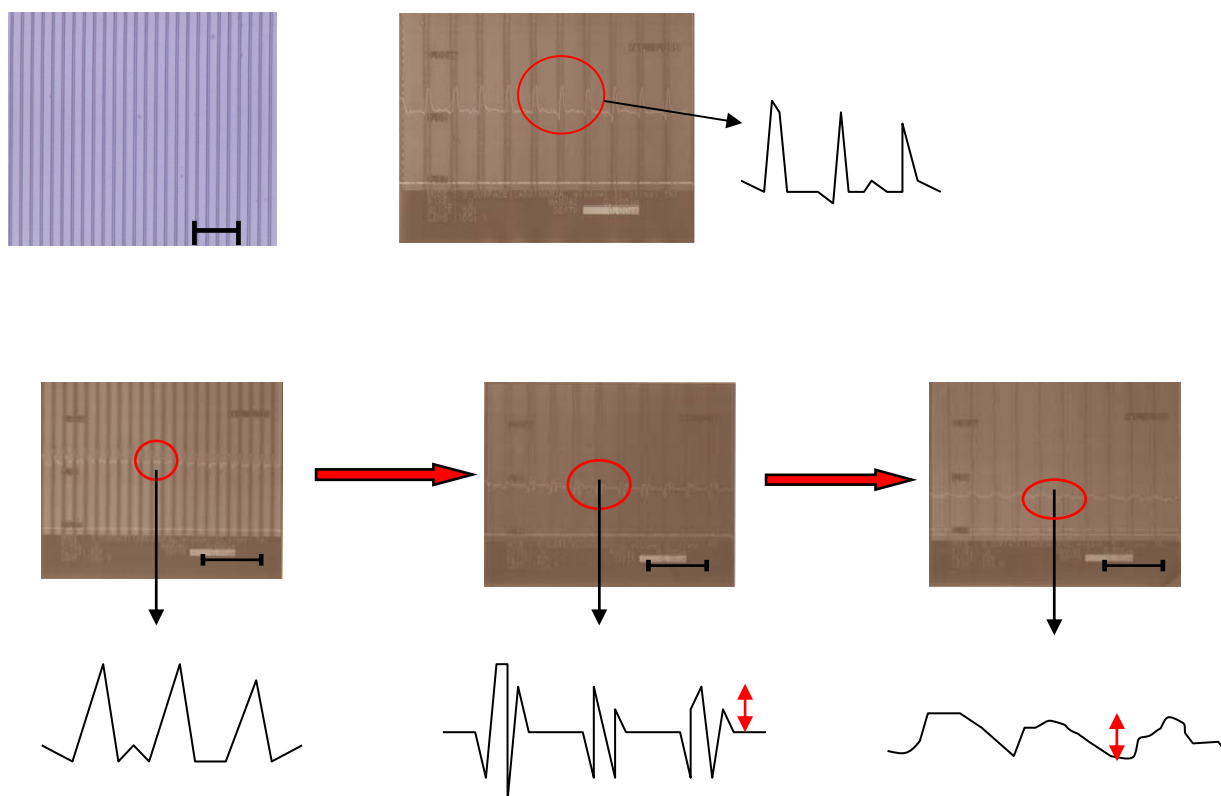
ルチル型酸化チタン単結晶の中で一番光触媒活性が高い(001)面の表面構造を維持するのに必要な条件やこれよりも高活性な面の作製法が明らかになれば、特に酸素の脱吸着が関与する光触媒反応では高光触媒活性を長時間維持するための方策や酸化物光触媒の高活性化のガイドラインが明らかとなる。

4. 研究の経過及び結果

4.1. 単結晶ルチル型酸化チタン上への制御された多重溝の付与

方法： ルチル型酸化チタン単結晶(001)面（信光社）あるいはガラス基板を良く洗浄した後、フォトレジストを塗布した。その上にフォトマスクを置き、8.3 s 露光した。現像後、 CF_4/Ar 雰囲気中でRFによりエッチングして一方向性多重溝を導入した。現像で残っていたフォトレジストを取り除いた後、多重溝の溝形状を変えるために、再度エッチングした。このようにして得られた多重溝付与(001)面を顕微鏡などで評価し、さらにその光触媒特性を調べた。

結果と考察： ガラス基板を試料として多重溝の作製条件を検討した。ガラス基板上にフォトレジストを塗布した後、回転台に基板を置き、2000～6000 rpm で回転させることによりフォトレジストを塗布し、現像時間を40-60 s に変えて条件を探した。その結果、図1に示すとおり4000 rpm で塗布し、40 s で現像するのが最適の方法であった。



この条件で酸化チタン(001)面にフォトレジストを塗布したもの、エッチングして多重溝を付与したもの、2回目のエッチングにより多重溝の側面形状を変えたものを図2に示す。図からレジスト付与後の表面には縦縞が見えるのが分かる。エッチング後も縦縞はあるが明確ではない。そこで、各図の下に表面の断面（縦縞に垂直方向）を示した。これを見ると、1回目のエッチング

で多重溝が入っていること、2回目のエッチングで溝の側面形状が変化したことが分かる。多重溝の波長は 2000 nm なので、谷の深さ 90 nm を用いて傾斜を求めると、 2.5° になる。フォトマスクの間隔は $2\mu\text{m}$ より小さく出来ないので、この傾斜を大きくすることは困難である。さらに多重溝を付与した基板上でのリノール酸類の濡れ性を測定すると、多重溝に沿ってリノール酸が流れる（広がる）ことが観察され、濡れ性の測定が困難になった。

リノール酸の分解による光触媒活性評価を行った結果を図 3 に示す。As-received の(001)面（平滑面）ではリノール酸の質量が減少し、光触媒活性があるが、加熱面ではリノール酸の質量が変化せず、光触媒活性は無くなった。しかし、上記のフォトマスクを用いて多重溝を導入するとリノール酸の質量が少し減少し、光触媒活性が 50%ほど回復することも分かる。つまり、多重溝がルチル型酸化チタンの光触媒活性に影響することは明らかである。

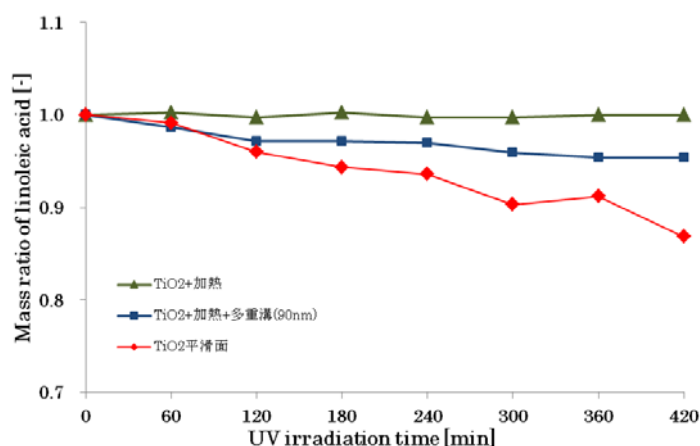


図 3. 平滑面、加熱面、加熱後多重溝を付与した(001)面でのリノール酸の質量比

4.2. メソポーラス酸化チタンの合成

今までは X 線回折でメソポーラス酸化チタンの生成を確認していたが、これは結晶構造を同定しただけで、メソ孔の存在を確認したわけではない。そこで、他大学に設置されている「低角 X 線回折」で合成したメソポーラス酸化チタンを調べた結果、メソ孔は存在しているが、きれいなメソ孔を導入するには KIT-6 や SBA-15 を合成する段階で攪拌スピードを制御することの重要性が判明した。すなわち、界面活性剤(P-123)を原料として KIT-6 や SBA-15 を合成する段階を制御することが酸化チタンにきれいなメソ孔を導入するのに重要であることが明らかになった。

4.3. 酸化チタン上での有機酸の分解過程

リノール酸などの不飽和脂肪酸を酸化チタン上に置き、UV 照射すると、質量減少は見られず、質量増加が見られた。これは今までの結果と異なるものであった。しかし、顕微鏡観察結果では不飽和脂肪酸は変化していた。気体まで分解することもあるが、途中で分解反応が停止することもあり、反応条件が微妙に影響していることが分かった。なお、不飽和脂肪酸の分解には二重結合が関係していることも判明した。

4.4. 酸化チタン単結晶(001)面の表面構造解析

HF 処理したルチル型酸化チタン(001)面の表面 X 線回折結果 (CTR と呼ぶ) を解析した。その結果、表面原子は z 軸方向に沈んでいること、(101)ファセットが表面から 4 層まで入っていることなどが明らかとなった。このことを見出したのは我々が最初なので、学会誌に投稿した。この面に UV を照射すると、原子が移動していることも判明した。

400°C で加熱処理したルチル型酸化チタン(001)面の CTR についても解析を行った。その結果、HF 処理した場合とは異なること、表面より上の位置に多少原子が付着していることなどが明らかとなった。この解析は継続中である。

5. 今後の計画

面方位が異なる酸化チタン単結晶光触媒による各種不飽和脂肪酸分解を複数の紫外線波長と強度で調べ、光触媒表面の酸素が光触媒活性に影響を与えると予想される場合 (リノレン酸やリノール酸などの分解)、酸素が影響を与えないと予想される場合 (メチレンブルーなどの分解) の分解過程を理解することと、それに酸化チタン表面方位や表面状態、及び紫外線波長や強度が如何に影響するかを知ることが必要である。ここで得られる知見は、光触媒の高効率化に役立つ情報となることが予測される。そこで、酸化チタン表面の酸素が光触媒活性に影響を与えると予想される場合 (リノレン酸やリノール酸等の分解) と、これが影響を与えないと予想される場合 (メチレンブルー等の分解) において、その分解速度や分解機構に差があるかないかを明らかにする。さらに、この分解速度や分解機構が As-received の酸化チタン単結晶表面の方位や、紫外線の波長や強度にどの様に影響されるかを明らかにする。

酸化チタン単結晶の光触媒活性の研究では、ある特定の方位ではあるが、光触媒活性を回復できる方法があるので、今後、その理由を明らかにするための研究が必要と考える。表面構造解析の研究では表面構造の解析をさらに深化させ、測定 CTR と計算 CTR がより一致する表面構造を見つけ出す必要がある。

6. 引用文献

- (1) Wilson and Idris, *J. Catalysis*, **214**, 46-52 (2003)
- (2) Y. Ikuma, S. Ogoe, Y. Watanabe, K. Niwa, H. Tajiri and O. Sakata, *J. Ceram. Soc. Japan*, **121** [2] 254-257 (2013).

7. 研究成果の発表

論文発表

- (1) S. Anandan, T. N. Rao, R. Gopalan, and Y. Ikuma, "Fabrication of Visible-Light-Driven N-Doped Ordered Mesoporous TiO₂ Photocatalysts and Their Photocatalytic Applications," *J. Nanoscience and Nanotechnology*, 14 [4] 3181-3186 (2014).
- (2) Y. Ikuma, S. Ogoe, S. Nakamura, K. Niwa, S. Anandan, H. Tajiri, and O. Sakata, "Effect of multiple parallel grooves on the photocatalytic activity of rutile TiO₂ surfaces," *Key Engineer. Mat.*, 617, 109-112 (2014).
- (3) J. Nowotny, A. J. Atanacio, T. Bak, I. V. Belova, S. Fiechter, Y. Ikuma, M. Ionescu, B. J. Kennedy, P. Majewski, G. E. Murch, and E. D. Wachsman, "Photosensitive oxide semiconductors for solar hydrogen fuel and water disinfection," *Inter. Mat. Rev.*, 59 [8] 449-478 (2014).
- (4) 伊藤友貴、丹羽絃一、伊熊泰郎、"KIT-6 をテンプレートとしたメソポーラス酸化チタンの合成過程—分析電子顕微鏡システム利用研究成果、その XXV (3)—、" *神奈川工科大学研究報告 B*, 39, 13-15 (2015).

口頭発表とポスター発表

- (1) Y. Ikuma, S. Ogoe, K. Niwa, S. Anandan, K. Ishiguro, H. Tajiri, and O. Sakata, "Surface x-ray diffraction study of rutile TiO₂ single crystal with (001) surface irradiated with UV light," IUMRS-ICA 2014, Fukuoka (2014.8.25).
- (2) K. Niwa, S. Arai, D. Kuroda, S. Ogoe, S. Nakamura, and Y. Ikuma, "Effect of multiple parallel grooves on photocatalytic activity of rutile TiO₂ single crystal," IUMRS-ICA 2014, Fukuoka (2014.8.25).
- (3) 三ツ木将裕、山内英二、大 峠聖也、丹羽絃一、伊熊泰郎、"HF 処理したルチル型酸化チタン(001) 面 の表面 X 線回折による構造解析、" 第 30 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会 (2014.9.3).
- (4) 桜井佳祐、伊藤友貴、丹羽絃一、伊熊泰郎、"KIT-6 を用いたシリコンテンプレート法による酸化チタンの合成過程、" 第 30 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会 (2014.9.3).
- (5) 小尾岳久、小菅陽介、丹羽絃一、伊熊泰郎、"ルチル型酸化チタン単結晶(101)、(001)面の光触媒活性、" 第 30 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会 (2014.9.3).
- (6) 井田浩紀、篠川寛、丹羽絃一、伊熊泰郎、"SBA-15 を用いたシリコンテンプレート法による酸化チタンの合成過程、" 第 30 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会 (2014.9.3).
- (7) 横瀬諭、黒田大生、大峠聖也、丹羽絃一、伊熊泰郎、"加熱処理したルチル型酸化チタン(001) 面 の表面 X 線回折による構造解析、" 第 30 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会 (2014.9.3).
- (8) 小出貴浩、新井翔太、丹羽絃一、伊熊泰郎、"ルチル型酸化チタン単結晶へのフォトレジスト法による多重溝付与と光触媒活性、" 第 30 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会 (2014.9.3).
- (9) Y. Ikuma, S. Ogoe, K. Niwa, and S. Anandan, "Photocatalytic activity and structure of rutile TiO₂ (001) surface," E-MRS Fall Meeting, Warsaw, Poland (2014.9.16).
- (10) Y. Ikuma, S. Ogoe, K. Niwa, and S. Anandan, "Change in photocatalytic activity of rutile TiO₂ (001) surface created by nano-structural modification of surface," 6th Szeged

International Workshop on Advances in Nanoscience, Szeged, Hungary (2014.10.15).

- (11) 小出貴浩、小尾岳久、新井翔太、小菅陽介、大峠聖也、丹羽紘一、伊熊泰郎、"多重溝を付与した酸化チタン単結晶の光触媒活性／Photocatalytic activity of TiO₂ single crystal with multiple parallel grooves," 24th Annual Meeting of MRS-Japan 2014, Yokohama (2014.12.11).
- (12) 井田浩紀、篠川寛、丹羽紘一、伊熊泰郎、" SBA-15 を用いたシリコンテンプレート法による酸化チタンの合成・評価、" 第9回セラミックフェスタ in 神奈川 (2014.12.20).
- (13) 桜井佳祐、伊藤友貴、丹羽紘一、伊熊泰郎、" KIT-6 を用いたシリコンテンプレート法による酸化チタンの合成、" 第9回セラミックフェスタ in 神奈川 (2014.12.20).
- (14) 小尾岳久、小菅陽介、丹羽紘一、伊熊泰郎、" ルチル型酸化チタン単結晶(001)面上での有機物分解、" 第9回セラミックフェスタ in 神奈川 (2014.12.20).
- (15) 小出貴浩、新井翔太、丹羽紘一、伊熊泰郎、" 酸化チタンの表面構造と光触媒活性の関係、" 第9回セラミックフェスタ in 神奈川 (2014.12.20).
- (16) 横瀬諭、黒田大生、丹羽紘一、伊熊泰郎、" 加熱処理したルチル型酸化チタン(001)面の表面X線回折による構造解析、" 第9回セラミックフェスタ in 神奈川 (2014.12.20).
- (17) 三ツ木将裕、丹羽紘一、伊熊泰郎、" HF 処理したルチル型酸化チタン(001)面の表面X線回折による構造解析、" 第9回セラミックフェスタ in 神奈川 (2014.12.20).

土壌中の重金属を回収するリユース型バルク状吸着材料 および新しい電極の開発

研究者名：応用化学科 竹本 稔

1. 研究の目的

現在、重金属で汚染された土壌を修復するさまざまな技術が開発されている。これらのうち本研究では電気修復法に注目した。この方法は電解液、そしてそれを循環、処理する設備が同時に必要である。土壌修復のために電解液を必要としないシステムに改良するため、汚染物質の吸着特性に優れ、かつ再利用が可能な新しい電極を開発する。

2. 研究の必要性及び従来の研究

重金属で汚染された土壌の修復技術として次のような技術が開発されている。

- (1) 土壌を掘削し、洗浄
- (2) 吸着物質を混合し、吸着させることによって土壌中に固定
- (3) 無害な物質を混合・反応させることによって土壌中に固定
- (4) 土壌洗浄液を電解還元
- (5) 土壌に電極を挿入、通電してジュール熱により熔融し、ガラスとして固定
- (6) 土壌に電極を挿入、通電してイオン化させて回収

重機の搬入が困難な区域にて土壌修復が必要となる場合もあり、土木施工量は限りなく少ないことが望ましい。また土壌中に固定する方法については、溶出の可能性はないとは言っても、汚染の事実を知った近隣住民の不安は簡単に解消できるものではない。したがって上記(6)、すなわち、電気修復法が現時点では理想的な方法であると考えられる。現在開発されている電気修復法は(i)電極、(ii)通電装置、(iii)電解液循環装置、(iv)電解液処理施設、の4つの要素から構成される。(i)と(ii)により土壌からの汚染物質の分離・除去が行われる。汚染物質は電極に付着させず電解液中に蓄積させる。そして(iii)と(iv)より汚染物質の回収を行う。これら設備の設置に十分な面積が確保できない場合もあると思われる。その場合は(i)および(ii)と、(iii)および(iv)を分離することが有効であると考えられ、それには土壌から分離した汚染物質を一旦電極に吸着させる方法がよいと考える。その方法を実現するためには専用の電極を新しく開発する必要がある。

3. 期待される効果

土壌修復という観点からは最低限必要な要素は電極と通電装置であるといえる。例えば次のようなシステムを構築すれば修復作業に必要な作業面積をかなり縮小することができ

る。

- ① 土壌から汚染物質を分離し、電極に吸着させる
- ② 修復作業終了後、別施設にて電極より汚染物質を除去する
- ③ 汚染物質が除去された電極を別の汚染区域の土壌修復に再利用する

すなわち、現状と比較して汚染区域の地形や建築環境を考慮する必要のない土壌修復システムを構築することができる。

4. 研究の経過及び結果

電気修復法では汚染物質をイオン化して分離・回収する。そのイオン化した汚染物質を吸着させる必要があることから、電気化学的に活性であることが電極に求められる。 MgTi_2O_5 のナノ粒子が Li イオン電池の電極材料として利用できる可能性が近年報告された。

図 1 に MgTi_2O_5 の結晶構造を示す。中心に Mg^{2+} および Ti^{4+} を含み、頂点が O^{2-} イオンである八面体が連結した構造を取り、比較的大きな空隙を有することが特徴である。この空隙に Li^+ イオンを電気化学的に取り込むこと(インターカレーション)ができ、取り込まれた Li^+ イオンは電気化学的に取り出すこと(ディインターカレーション)ができる。したがって重金属イオンに対してこれら電気化学的処理を行えば、重金属イオンの回収材料として使用でき、かつ繰り返しの使用が可能となると考えている。

前年度までに MgTi_2O_5 のナノ粒子の合成に成功しており、前年度、このナノ粒子を用いて作用極を作製、 Cu^{2+} イオンを含む溶液を電解液に用いたサイクリックボルタンメトリーを測定した。測定開始時は水色の電解液が測定時間の経過とともに色調が変化するようにすが

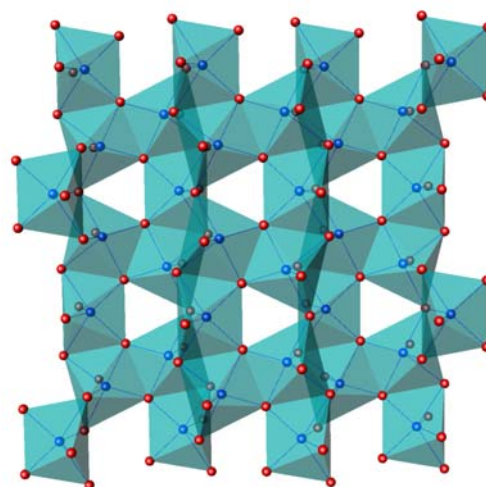


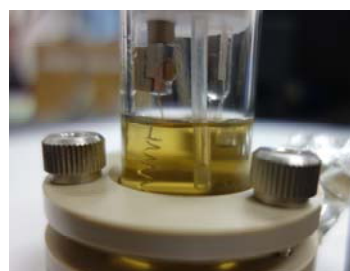
図 1 MgTi_2O_5 の結晶構造



(a) 測定開始時



(b) 測定の途中



(c) 一連の測定終了時

図 2 Cu^{2+} イオンを含む電解液の色調の変化

観察された(図 2)。また、測定後の作用極をエネルギー分散 X 線分光によって元素分析したところ、調整直後の電解液中の濃度よりも高濃度の Cu が検出された。ただし、類似の研究例がないこともあり、C-V カーブからは作用極中の MgTi_2O_5 に対して Cu^{2+} がインターカレーション/ディインターカレーションしているか否かは判然としなかった。そこで当年度では Cu^{2+} イオンを含まない電解液を用いたブランク測定を行って、 Cu^{2+} イオンを含む電解液を用いた測定結果と比較し、 MgTi_2O_5 に対して Cu^{2+} がインターカレーション/ディインターカレーションするか否かを判定することにした。

4. 1 実験

(1) MgTi_2O_5 ナノ粒子の作製

チタンペルオキシクエン酸アンモニウム四水和物(NH_4)₄[$\text{Ti}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{O}_2)_2$]・4 H_2O (“TAS-FINE”、フルウチ化学、Ti 含有量 19.2 wt%)をイオン交換水に溶解させた。さらにクエン酸 (和光純薬、純度 98.0%)、酢酸マグネシウム四水和物 (関東化学、純度 99.9%)を加え、溶解させた。攪拌しながらホットプレート上で 60℃～70℃の温度で 2 h 加熱した。その後、エチレングリコール (和光純薬)を加え、90℃で 1 h 加熱した。金属(Mg と Ti)、クエン酸、そしてエチレングリコールのモル比は 3 : 1 : 3 とした。続いて恒温槽内で、110℃で一晩加熱し、乾燥させた。さらに 500℃で 2 h 加熱することにより、目的の MgTi_2O_5 を得た。

(2) 作用極の作製

MgTi_2O_5 を 0.42 g、アセチレンブラック (“デンカブラック”、デンカ)を 0.12 g 秤量し、瑪瑙乳鉢でエタノールを用いて混合し、恒温槽内、60℃で乾燥させた。この混合粉 0.3028 g を瑪瑙乳鉢に移し、これに PVDF の N-メチル-2-ピロリジノン溶液 (“KF ポリマー L#1120”、クレハ)を加え、さらに粘度調整のため N-メチル-2-ピロリジノン (関東化学)を適量追加、混合することによってペーストを作製した。 MgTi_2O_5 、アセチレンブラック、PVDF の質量比は 7 : 2 : 1 とした。

市販のアルミ фоль (厚さ 11 μm)を短冊状に切断した。ガラス棒を用い、上記のペーストをスキージ法で塗布した。恒温槽内で、110℃で乾燥させ、作用極とした。

(3) 電気化学測定

前年度、電気化学測定に用いた電解液は、過塩素酸テトラブチルアンモニウム (TBAP、和光純薬)、酢酸銅(II)(無水) (関東化学、95.0%)を、アセトニトリル (関東化学、電気化学用、純度 99.5%)に溶解したものを用いた。当年度は、TBAP のみをアセトニトリルに溶解させた溶液を電解液に用いた。

(2) で作製した作用極をプレート電極評価セル(TVM-2、東陽テクニカ)に組み付け、上記の電解液を注ぎ入れ、純度 99.99995 %の N_2 ガスを 30 分間通じ、溶存酸素を除去した。

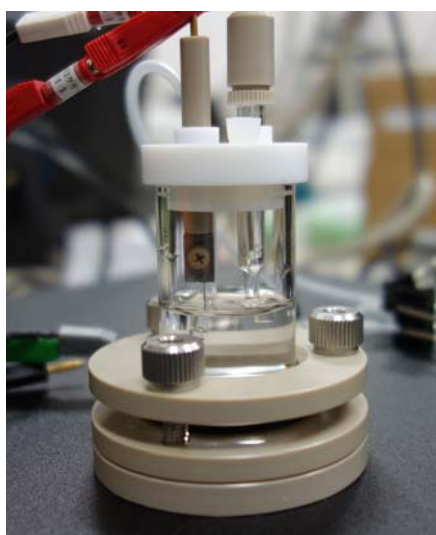
さらに対極として白金電極 (TCE-2、東陽テクニカ)、参照電極として Ag/Ag⁺電極 (TRE-5、東陽テクニカ)を組み付け、電気化学測定セルを構成した。

構成したセルをポテンショ/ガルバノスタット (VersaSTAT4、東陽テクニカ)に接続し、サイクリックボルタンメトリーを行った。-2 V～+2 V の範囲で、まず負方向にポテンシャルを掃引し、5 サイクル測定を行った。電圧掃引速度は 5 mV s⁻¹ ないし 10 mV s⁻¹ に設定した。

4. 2 結果

図 3 にサイクリックボルタンメトリーの測定開始時と測定終了時の電気化学セルの写真示す。測定開始時はセル内の電解液は無色透明であったが、測定終了時は茶色に変色していた。この色調は、前述の Cu²⁺イオンを含む電解液の測定終了時の色調に似ている。前年度ではこの茶色の着色を電解液中の Cu²⁺イオンに由来するものと考えていたが、その認識は誤りであることが分かった。

図 4 に電圧掃引速度を 5 mVs⁻¹ に設定して測定した C-V カーブ、図 5 に 10 mVs⁻¹ に設定して測定した C-V カーブを示す。いずれも、Cu²⁺イオンを含む電解液を用いた測定結果と比較して示している。いずれの掃引速度においても、Cu²⁺イオンの有無で C-V カーブの形状に大きな変化は見られない。このため、本研究で採用した測定条件では MgTi₂O₅ に対する Cu²⁺イオンのインターカレーション/ディインターカレーションは起こっていないと判断される。



測定開始時



一連の測定終了時

図 3 Cu²⁺イオンを含まない電解液の色調の変化

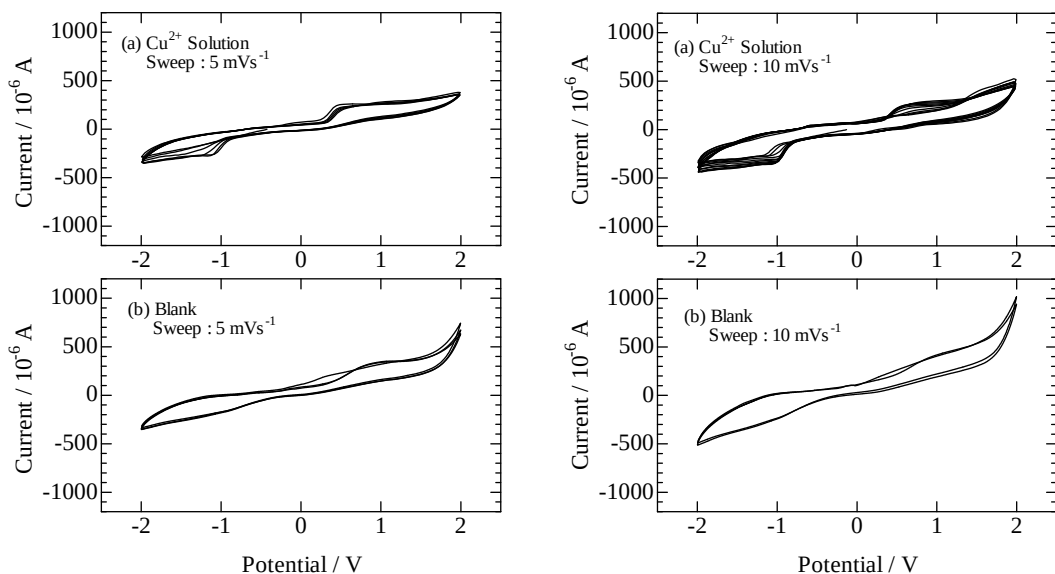


図 4 サイクリックボルタンメトリーの測定結果。(左)電圧掃引速度：5 mVs⁻¹、(右)電圧掃引速度：10 mVs⁻¹

測定終了後、電解液が着色していた。前年度の研究で、測定後の電解液について検出された金属元素は Cu のみであったことから、何らかの Cu 錯体の生成が 1 つの原因として考えられる。また、一連の測定後、電気化学セルに組み込まれる O-リングが大きく変形していた。このことから測定により O-リングが変質、電解液に溶出したことがもう 1 つの原因として考えられる。

前年度の研究で、測定後回収し、付着した電解液を十分に洗浄・除去したあとの作用極から高濃度の Cu が検出された。作用極を構成する材料の 1 つ、MgTi₂O₅ が Cu²⁺イオンを取り込まないことが分かったため、もう 1 つの構成材料であるアセチレンブラックが Cu²⁺を吸着し、高濃度に Cu が検出されたのではないかと考えている。

5. 今後の計画

ヨウ化銅(I)をアセトニトリルに溶解した電解液を用い、Bi₂Se₃に Cu⁺イオンを電気化学的にインターカレーションした例が報告されている。本研究ではこれまで Cu²⁺イオンをターゲットとしてきたが、これを Cu⁺イオンに変えて同様の実験を行いたいと考えている。

6. 研究成果の発表

当該研究期間において十分な成果が得られなかったため、現時点で研究成果の発表は行っていない。

窒素酸化物イオンおよびリン酸イオンの簡易吸光度測定の新しい試み
—新入学生が実施した検量線作成と河川水濃度測定の評価—

吉野秀吉、石綿進一、高村岳樹

はじめに

本大学応用化学科では、新入学生が授業で大学周辺の河川の水質調査をしている。実際に川に行き、河川水を採取して化学分析を行い、水性生物を採取して種類や数を調べる。化学分析では、簡易試験¹⁾による窒素酸化物イオンやリン酸イオンなどの濃度測定、有機物についてはCOD測定を行う。これらの他に電気伝導率やpH測定を行い、水生生物調査結果と合わせて水質評価^{2)、3)}を行う。

今回の調査研究では亜硝酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオンを対象として、それぞれの検量線作成と河川水試料の濃度測定を行った。吸光度測定にはLED 525 nmの固定波長を持つ簡易吸光度計（ハンナチェッカー）を用い、最大吸収波長が異なる2種類のイオン濃度をこの1台で求めるという新しい試みである。さらに、この簡易吸光度計には専用のガラス製吸光セルが用意されているが、吸光度セルの洗浄を省くためにこれを市販のプラスチック製使い捨てのマイクロチューブに代えて吸光度を測定している。測定を行うほとんどの学生は、今まで化学分析の経験がない。彼らにとって検量線作りから実際の河川水濃度測定までには、試薬の反応原理をはじめとして反応時間の正確さ、マイクロチューブの簡易吸光度計への挿入向き（目盛線等を除いた位置で光を通す必要がある）などの注意深い操作が必要となる。検量線作成において、測定範囲での簡易吸光度計の吸光度（読取値）と濃度との間に直線性があることを確認している。これに基づいて原点を通る直線の傾きを求め、その傾き値のばらつきを調べてから分析操作技術のレベル評価指標とした。これらの検量線から求められた河川水試料の濃度測定における吸光度と濃度との相関係数や各採取地点における濃度のばらつきも分析操作技術のレベル評価指標とした。これらの評価結果から信頼できそうな濃度データを提出した学生数割合を算出した。信頼性が高いデータを提出できない原因を探り出して、改善に向けた教育方針を提案した。

1 調査方法

2014年度、本学応用化学科に入学した77人全員を調査研究対象とした。調査時期は、4月に入学した直後の4、5月である。実験に入る前に、学生へは、検量線作成と試料測定に関わるマニュアル（河川の水質調査マニュアル（化学編）、2014年授業用に作成）を配布し、これとパワーポイント資料による約30分の説明を行った。実験時には、作業手順にしたがって順番に説明を加えながら分析操作を進めた。検量線作成および河川水試料分析には、採取日と異なる日にそれぞれ90分ずつの時間を設けた。各イオンの検量線は、2人1組で作成した。実験日に2人のうち1人が欠席した場合などには、欠席者が後日、単独で実験する場合があったため検量線の傾き値のデータ数は増加することがある。また河川水試料濃度測定では検量線作成組の2人は分かれて互いに異なる地点で試料採取を行い、測定するため河川水試料の測定データ数は学生数となる。しかし、たまたま検量線作成の1組が同じ河川水の濃度を行う場合もあるため、または測定の失敗もあるため項目ごとにデータ

数が異なることがある。

検量線作成では一定濃度の各イオン水溶液を配布し、指定した 3 濃度を希釈して作成、配布したマニュアルに沿った順番で操作を行い、吸光度測定を行う。学生が記録した吸光度と濃度の関係式を最小二乗法から求め、得られた直線の傾き値のばらつきを求めた。傾き値のばらつきを大きくしていると考えられるデータは、削除の対象とし、削除後のばらつきと比較した。河川水試料のイオン濃度は、試料水の吸光度測定値（読取値）から各自の検量線により求める。読取値と各イオン濃度との関係は、相関係数、決定係数及びばらつきを求めて評価した。河川水採取地点ごとのイオン濃度については、それぞれの平均値の 1/2、2 倍の値を基準にしてそれより著しく小さいまたは大きい数値はデータ削除の対象とし、削除後の数値と比較した。これら検量線の傾き値のばらつき、河川水試料の吸光度とイオン濃度との相関および採取地点ごとの濃度のばらつきにおいて削除されなかった学生数、すなわち信頼性が比較的高い濃度を提出した割合を求めて、今回行った簡易吸光度測定の実用可能性を調べ、信頼度を向上させるための改善点を抽出した。

1.1 分析項目

- ① 亜硝酸イオン (NO_2^-)
- ② 硝酸イオン (NO_3^-)
- ③ リン酸イオン (PO_4^{3-})

1.2 使用試薬

1) 標準液

- ① 亜硝酸イオン：亜硝酸性窒素標準液 (N として 1000 ppm)、和光純薬工業(株)製
- ② 硝酸イオン：硝酸容量分析用 0.1 mol/L 硝酸、和光純薬工業(株)製
- ③ リン酸イオン：リン標準液 (P として 1000 ppm)、和光純薬工業(株)製

以上の標準液を希釈原液として、水で一定濃度（希釈系列の最高濃度）に希釈したものを検量線作成用に配布した。希釈系列作成濃度は亜硝酸が 0.05、0.1、0.2 mg/L、硝酸が 2、5、10 mg/L、リン酸が 0.2、0.5、1.0 mg/L である。

- 2) 発色試薬：パックテスト（亜硝酸イオン用、硝酸イオン用、リン酸イオン低濃度用、ハンナと略称）、共立理化学研究所製

1.3 測定器具

- ① リン酸イオン濃度測定用簡易吸光度測定器（ハンナチェッカーH1713、測定波長；LED 525 nm、ハンナと略称）、ハンナインストルメント社製
- ② 吸光セル（プラスチック製使い捨ての 5 mL マイクロチューブを使用した。専用のガラス製チューブの挿入口のサイズをこのマイクロチューブに合わせるため、測定に支障が生じないように製作したプラスチック製アダプターを装着した、マイクロチューブと略称）
- ③ ストップウォッチ（反応時間測定用）
- ④ はさみ（パックテストチューブの切断用）
- ⑤ 60 mL プラカップ（検量線作成時の希釈系列や分析時の河川水試料を入れる容器、プラカップと略称）

1.4 ハンナによる測定操作

検量線および河川水試料の濃度測定は、以下の操作手順で進めた。

1) 検量線作成

- ① 3 種類のイオン、それぞれによって異なる濃度の希釈系列をマニュアルに沿って作成して試料とする。
- ② プラカップからパックテストチューブに試料を吸い上げ（反応時間開始）、攪拌して試薬が溶解した後、パックテストチューブの先端をはさみで切り取る。
- ③ パックテストチューブ内の反応液すべてをマイクロチューブに入れて、試料で 3ml にメスアップし、栓をして再度攪拌する。
- ④ 反応開始から 10 分後にマイクロチューブをハンナに入れて吸光度（読取值）を記録する。測定時に前もって試料水の入ったマイクロチューブの吸光度測定をして、試料とマイクロチューブのゼロ調整をしておく。
- ⑤ 測定結果の読取值と濃度との関係を検量線にする。（さらに、検量線を式化する。）

2) 河川水濃度測定

- ① 河川水試料の分析操作
- ② 試料水をプラカップに入れ、パックテストチューブに吸い上げて、1) 検量線作成の②以下の操作を行い、読取值を求める。
- ③ 読取值から検量線（式）を用いて濃度を求める。

1.5 河川水の採取地点

河川水は厚木市内を流れる主要河川の一つである中津川上流の 2 地点、角田大橋下 (A) と才戸橋横 (B) および小河川である荻野川の上流にある支流、真弓川 (C)、荻野川の中流、広町公園横 (D) と下流の十二支天橋下 (E)、さらに下流の荻野川が中津川と合流し、直後に相模川に合流する地点 (F) の 6 地点で採取した。各地点に約 12 名の学生が 3 名ずつのグループを作って 1 試料ずつ採水した。

2 結果

2.1 検量線

学生数 77 名のうち欠席などで検量線が作成できなかった者は、調査対象から除いた。亜

硝酸イオンでは 13 名、硝酸イオンでは 20 名、リン酸イオンでは 18 名を除き、それぞれ 64 名、57 名、59 名を対象に調査研究を進めた。検量線作成は基本的には 2 人 1 組で作業を進めるが、後日単独で検量線を作成した者もいるので、傾き値のデータ数は亜硝酸イオンでは 37 (64 名)、硝酸イオンでは 37 (57 名)、リン酸イオンでは 34 (59 名) となった。各イオンの検量線の傾き値の分布を図 1～3 のヒストグラムで表し、傾き値の平均値と標準偏差及びばらつきを表 1 にまとめた。ここで、ばらつきは標準偏差を平均値で除した値 (%) である。

1) 亜硝酸イオン

亜硝酸イオンの調査対象データ数、37 (64 名) のうち最も度数が大きかった傾き値は、5～7 であった。5 以下、8 以上の値は少なかった。傾き値の平均値は 6.04 であり、その標準偏差は 1.55、ばらつきは 25.6% であった。ばらつきを大きくしていると考えられる平均値の約 1/2 以下の 3 データ (5 名) を除いた 34 データの平均値は、6.36、標準偏差は、0.67、ばらつきは 10.5% と小さくなった。したがって、使用できる検量線、34 データにあたる 59 名のデータを試料濃度測定 of 検討に使用することとした。この割合は検量線を作成した学生数のうちの 92 (34/37) % であった。

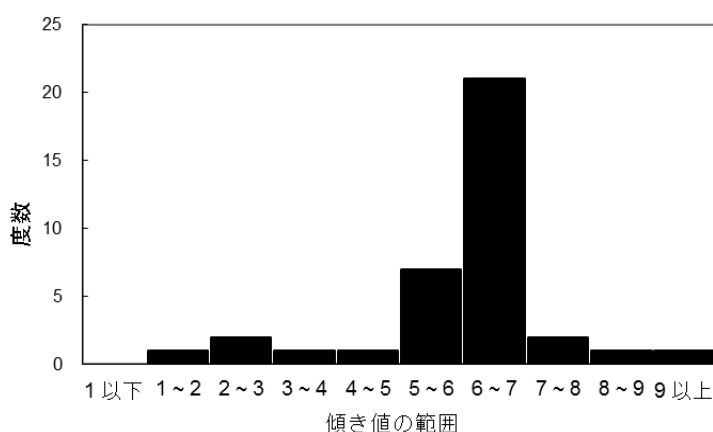


図 1 亜硝酸イオンの検量線傾き値の度数分布

2) 硝酸イオン

硝酸イオンの傾き値は 0.1 から 0.3 の範囲で一様にばらついていていた。この 37 データの平均値は 0.19、標準偏差は 0.04、ばらつきは 21.0% であった。一様にばらついていたので、使用できる検量線すべてのデータにあたる 57 名、57 データを試料濃度測定 of 検討に使用することとした。

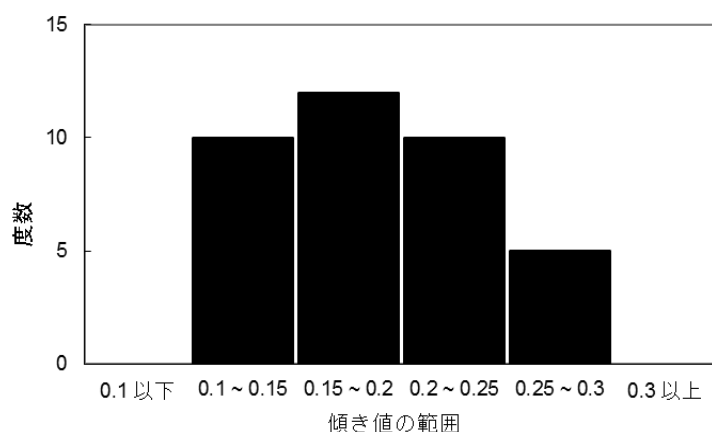


図 2 硝酸イオンの検量線傾き値の度数分布

3) リン酸イオン

リン酸イオンの傾き値は、1～2 に集中していた。34 データ（59 名）の平均値は 1.46、標準偏差は 0.29、ばらつきは 19.9%であった。傾き値がその平均値の約 1/2 より小さい 2 データを除いた 32 データの平均値は 1.52、標準偏差は 0.16、ばらつきは 10.5%と小さくなった。傾き値 32 データにあたる 55 名のデータを試料濃度測定の検討に使用することとした。使用された割合は検量線を作成した学生数のうちの 94（32/34）%であった。

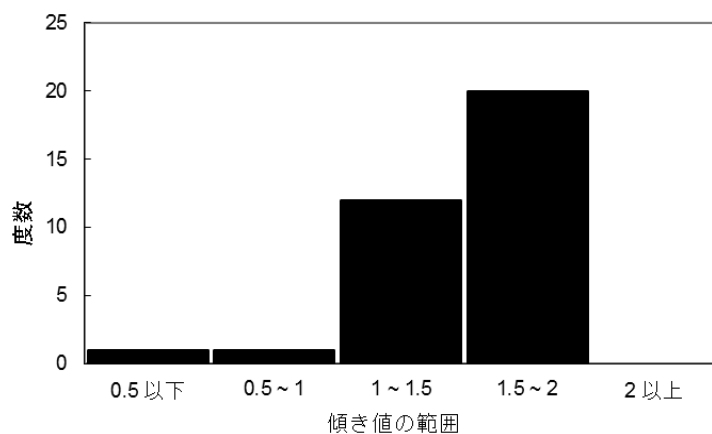


図 3 リン酸イオンの検量線傾き値の度数分布

表 1 検量線の傾き値の平均値，標準偏差，ばらつき

項目	平均値	標準偏差	ばらつき (%)
亜硝酸イオン	6.04 (6.36)	1.55 (0.67)	25.6 (10.5)
硝酸イオン	0.19	0.04	21.0
リン酸イオン	1.46 (1.52)	0.29 (0.16)	19.9 (10.5)

() : ばらつきが大きいデータを棄却した後の数値

以上、検量線の傾き値はその平均値から大きく異なる小数のデータ、すなわち明らかに分析が不適切と思われるデータを除くことによってばらつきは大きく下がった。検量線に関するこれらの結果から、分析操作を指示通りに行えば、はじめて検量線を作成する学生でも誤った検量線を作ることは少ないと考えられる。

2.2 河川水試料濃度

支流を含んだ4河川、6地点で採取した河川水試料の濃度を各自が作成した検量線を用いて求めた。得られた試料の読取値と濃度との相関を調べ、ばらつきを調べた。

1) 亜硝酸イオン

検討対象となった59名のデータの読取値と濃度との関係を図4に示した。これらの相関係数は、0.90であり、決定係数は0.95と大きかった。この59データは、検量線作成データ数の92(59/64)%と大きく、ここまでは検量線の作成ができたほとんどの学生が河川水の濃度測定において、一様に結果が得られたことになる。

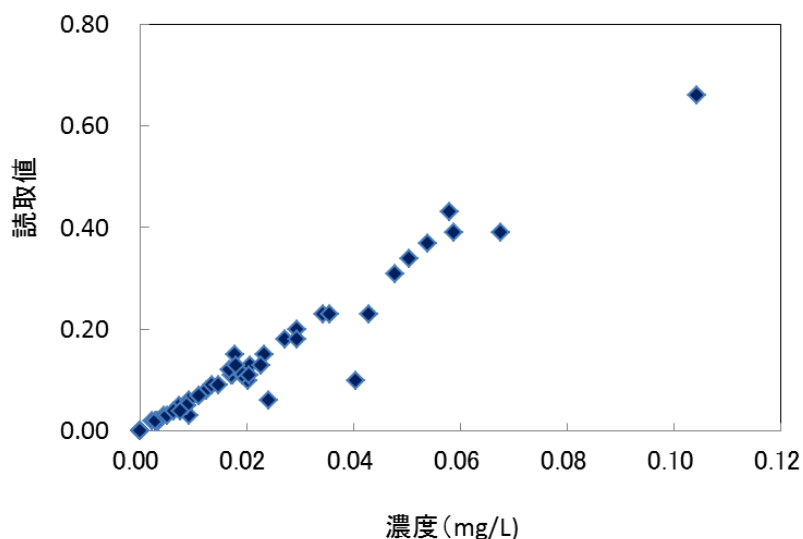


図4 亜硝酸イオンの読取値と濃度との関係

2) 硝酸イオン

硝酸イオンでは、検討対象学生数は57名であり、傾き値の検討において、ばらつきが大きいためにとくに棄却するデータがなかった場合である。検量線を作成したすべての学生のデータを対象として読取値と濃度との関係を調べた。この読取値と濃度の相関係数は0.91、決定係数は0.83であった。読取値と濃度のばらつきは、図5に示したとおり濃度が高くなるにしたがって大きくなる傾向があった。

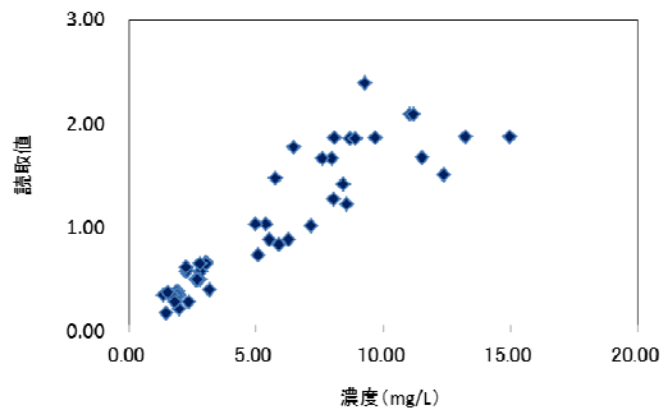


図 5 硝酸イオンの読取値と濃度との関係

3) リン酸イオン

リン酸イオンの検討対象学生数は 55 名、この 55 データの読取値と濃度との関係を図 6 に示した。相関係数は 0.99、決定係数は 0.98 と大きかった。この 55 データは、検量線作成データ数の 93 (55/59) %と大きく、ここまでは亜硝酸イオンと同様に検量線の作成ができたほとんどの学生は、河川水の濃度測定において、一様の結果が得られたことになる。

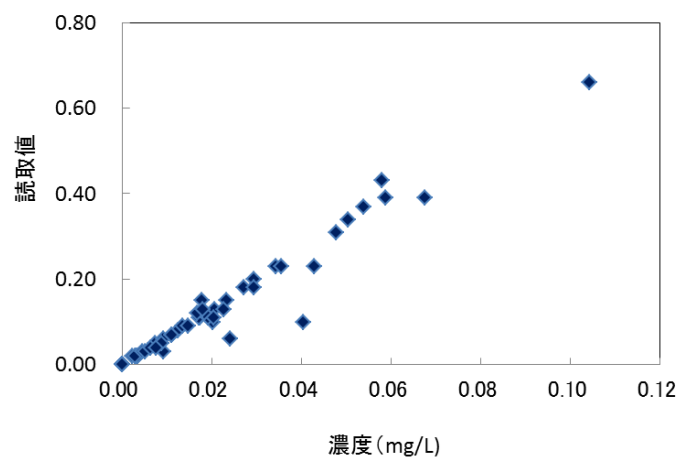


図 6 リン酸イオンの読取値と濃度との関係

読取値と濃度との関係では、検量線の作成において、すでに棄却されたデータを除くことで高い相関係数や決定係数が得られたことから、的確な検量線が作成できれば河川水試料濃度測定につなげられることがわかった。硝酸イオンの場合、相関性が悪かった理由は、検量線の傾き値のばらつきが亜硝酸イオンやリン酸イオンと比較して大きく、測定濃度が広範囲に渡っていたためと考えられる。硝酸イオンの相関性については、検量線の作成が不安定であり、しかも試料水測定でも反応時間などに問題がある場合である。このことから検量線作成は基本であり、徹底的な指導の必要性が確認できた。

2.3 採取地点の平均濃度とそのばらつき

ここでの検討対象データ数は、読取値と濃度との関係において対象となった数であり、亜硝酸イオンでは 59 データ、硝酸イオンでは 57 データ、リン酸イオンでは 55 データである。A～F の 6 採取地点における測定濃度範囲と平均濃度、ばらつきを表 2 に示した。亜硝酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオンのいずれについてもばらつきを大きくしていると考えられるデータを除いて再度、平均濃度、ばらつきを計算した。表 2 に示したようにこれら数個のデータを除くことによって大きく平均濃度が変化した項目は、B 地点の硝酸イオン、E 地点のリン酸イオン、F 地点の亜硝酸イオンであり、ばらつきも低下した。これらのデータは、読取値と濃度との関係には影響を生じないが、採取地点で調べると異常値と思われる数値であり、反応時間などの分析操作に問題があったと考えられる。しかし、このような分析の不備が一人の学生に集中することはなかった。これらのことから、分析操作の注意を繰り返し促す必要があることが示唆された。他の A～F 地点のいずれの項目においてもデータを棄却して平均濃度が大きく異なることはなかった。亜硝酸イオンやリン酸イオンのように低濃度の測定では、反応時間などの誤差が大きく濃度結果に影響するため、経験のない学生にとって濃度にばらつきがでるのは、やむを得ないところである。しかし、これらのばらついた値を平均化することによりの確な値に近づける。一方、比較的測定濃度が高かった硝酸イオンでは、ばらつきを大きくしているデータ、すなわち反応時間などの分析操作に大きな問題があったと考えられるデータを除くことによっていずれの採取地点でもばらつきを小さくすることができた。一般に簡易分析法では測定結果に 20 % 程度のばらつきがあるとされている。データ整理後の硝酸イオンでは、この 20 % 以下、またはそれに近いばらつきであることから、これら個々の数値は測定濃度として扱えることになる。以上のことから、表 2 の硝酸イオンを除いて各項目の下段に示された平均濃度が採取地点の代表値としてよいと考えられた。硝酸イオンの真の濃度は、測定原理から測定して得られた硝酸イオン濃度から亜硝酸イオン濃度を差し引く必要がある。

表 2 採取地点における各イオンの濃度範囲と平均濃度

採取地点	項目	濃度範囲 (mg/L)	とデータ数	平均濃度 (mg/L)	ばらつき (%)
A	NO ₂ ⁻	0～0.040	11/11	0.006	100 以上
		0～0.018	10/11	0.003	100 以上
	NO ₃ ⁻	1.864～3.121	10/10	2.302	19
		1.864～2.826	9/10	2.211	16
	PO ₄ ³⁻	0～0.212	10/10	0.093	71
		0.028～0.212	9/10	0.104	56
B	NO ₂ ⁻	0～0.067	9/9	0.035	66
		0.024～0.067	7/9	0.045	30
	NO ₃ ⁻	1.372～6.402	7/7	2.662	62
		1.372～1.981	5/7	1.731	12
	PO ₄ ³⁻	0.048～0.341	8/8	0.168	46
		0.103～0.184	6/8	0.160	17
C	NO ₂ ⁻	0～0.018	11/11	0.006	100
		0.003～0.018	8/11	0.010	100
	NO ₃ ⁻	1.364～6.267	10/10	4.490	39
		3.189～6.267	8/10	5.263	17
	PO ₄ ³⁻	0.024～0.415	10/10	0.119	91
		0.024～0.159	9/10	0.086	57
D	NO ₂ ⁻	0～0.054	10/10	0.020	85
		0.009～0.054	9/10	0.023	69
	NO ₃ ⁻	2.516～14.989	10/10	9.067	39
		7.155～14.989	9/10	9.797	26
	PO ₄ ³⁻	0.038～0.199	10/10	0.124	50
		0.053～0.199	8/10	0.122	41
E	NO ₂ ⁻	0.003～0.036	8/8	0.022	41
		0.017～0.036	7/8	0.024	25
	NO ₃ ⁻	6.468～12.391	9/9	9.466	18
		—	—	—	—
	PO ₄ ³⁻	0.053～0.943	7/7	0.253	100 以上
		0.053～0.153	5/7	0.100	44
F	NO ₂ ⁻	0.003～0.048	10/10	0.025	100 以上
		0.007～0.023	7/10	0.014	36
	NO ₃ ⁻	1.482～4.349	11/11	2.541	30
		1.482～3.041	10/11	2.360	23
	PO ₄ ³⁻	0～0.250	10/10	0.124	100 以上
		0.030～0.198	7/10	0.186	74

各項目の下段は、データ整理後の数値を示し、分数の分母は検討対象データ数、分子は検討対象になったすべてのデータ数または最終的に残ったデータ数を示す。

3 考察

パックテスト試薬を使った簡易試験には、目視法と項目別の簡易吸光度計による測定方法がある。今回、行った簡易吸光度測定では、アスコルビン酸法を使ったリン酸測定用の簡易吸光度計を使用し、その最大吸収波長は **525 nm** で固定されている。しかし、ナフチルエチレンジアミン法で行う亜硝酸イオンと硝酸イオンの最大吸収波長は **541 nm**、同様に 4-アミノアンチピリン法で行うリン酸イオンの最大吸収波長は **540 nm** であり、吸光度計の固定波長 **525 nm** とは異なる。しかし、ハンナチェッカーによる測定波長が調査したいずれのイオンの最大吸収波長とも近いため、吸光度の測定に大きな支障は生じなかったと考えられる。

また、パックテストによる各イオンの測定範囲は、亜硝酸イオンの試薬適用濃度範囲が **0.02~1.0 mg/L** であり、測定最大濃度が約 **0.2 mg/L** であったので、試薬適用濃度範囲の **20 %** 以内となる。硝酸イオンの場合は、試薬適用濃度範囲が **1~45 mg/L** であり、測定最大濃度が約 **10 mg/L** であったので、試薬適用濃度範囲の **22 %** 以内となる。また、同様にリン酸イオンでは、測定最大濃度が約 **1 mg/L**、試薬適用濃度範囲が **0.05~2 mg/L** なので、試薬適用濃度範囲の **50 %** 以内となる。検量線作成において、いずれの項目でも濃度差による発色強度の違いが大きいため一般的には吸光度の測定は容易であり、試薬適用濃度範囲では正確な測定ができると考えられる。

4 結論

検量線の傾き値については、亜硝酸イオン、リン酸イオンでは、一部のデータを除くことによってばらつきを **1/2 程度の 10.5%** にすることができた。硝酸イオンでは、削除するデータはなかったが、傾き値のばらつきは **21.0%** であった。ばらつきを大きくしている原因として、希釈系列 **3 濃度** の測定において操作が未熟なためそれぞれの反応時間などが異なっていることが原因である。読取值と濃度との関係について、傾き値が比較的大きい亜硝酸イオンでは低濃度を狭い測定範囲で測定しているために読取值の小さな差が濃度に大きく影響する。また、リン酸イオンでは傾き値が亜硝酸イオンほど大きくはないが、亜硝酸イオンより広い測定範囲で測定しているために測定誤差は濃度に比較的影響しにくいと考えられる。いずれにしても亜硝酸イオン、リン酸イオンの測定濃度が低いために採取地点ごとでばらつきが大きくなったと考えられる。一方、硝酸イオンでは傾き値が小さいために少しの反応時間の違いや複数の測定セルの使用による吸光度誤差などが濃度に影響しにくい。すなわち、読取值にばらつきがあっても濃度への影響が少ないためにばらつきが小さくなったと考えられる。これらのことから、今回実施した簡易吸光度測定では反応時間や測定セルの入れる向きなどの正確性が極めて重要であり、とくに低濃度を狭い濃度範囲で測定する場合には細心の注意が必要であることが明らかとなった。

検量線の作成実験に入れた学生のうち採取地点の濃度測定において信頼性が比較的高いデータが取れたとして最終的に残った学生数（データ数）の割合は、亜硝酸イオンでは **48**

名が残ったので 75 (48/64) %、同様に硝酸イオンでは、50 名が残ったので 88 (50/57) %、リン酸イオンでは 48 名が残ったので 81 (48/59) %だった。これらは予想より高い割合であり、これは意欲や知識の高低によるものではなく、どれだけ指示通りに作業ができたかによるものと思われる。しかし、検量線作成に入れなかった学生を含む全学生数 77 名に対する割合では、亜硝酸イオンが 62 (48/77) %、硝酸イオンが 65 (50/77) %、リン酸イオンが 62 (48/77) %といずれの項目でも 60 %台であり、予想した 50 %に近い結果であった。

これらの調査結果から、実験の必要性や原理、操作を十分に説明し、理解させた上で反応時間や測定セルの入れる向きの重要性を強調し、分析操作時にはとくに反応時間のチェックが必要であることがわかった。これらの指導を徹底することにより、最大吸収波長が異なり、また使い捨てのプラスチック製マイクロチューブのセルを使用した簡易吸光度測定をはじめて体験する学生でも的確な濃度が算出できると考えられる。

引用文献

- 1)吉野秀吉、高村岳樹：環境のための簡易測定いろいろ、産業と環境、42、(2013)
- 2)高村岳樹、石綿進一、吉野秀吉、斎藤貴、長坂明、神崎愷、山下智子：底生生物を用いた相模川水系の水質評価―簡易分析化学との相関― 神奈川工科大学研究報告 B- 37 (2013)
- 3)金澤健二、駒田充生：簡易測定用試薬と簡易吸光度計を用いた畑土壌分析マニュアル Ver.1.1、(2012) (独) 農業研究機構・中央農業総合研究センター 土壌肥料研究領域