

ppb レベルのカドミウムイオン現場分析用ナノコンポジット保持膜の開発

研究代表者 長岡技術科学大学産学融合トップランナー養成センター

産学融合特任准教授 高橋由紀子

1. 緒言

カドミウムイオンは、近年では RoHS 指令などで、電池やはんだ、メッキ材料としての使用は急激に減ったものの、半導体やカドミウムイエローなどの顔料で未だ使用されており、これらの焼却や亜鉛の精錬所から世界全体で年間 3 万トンも放出されている。WHO では飲料水中 3 ppb と定められ¹⁾、日本でも環境基準として 10 ppb、排水基準として 100 ppb²⁾とされている。人体へは主に食品を通じて摂取され、特にイタイイタイ病は多くの人の知るところであり、さらに近年では発がん性も指摘されている^{3,4)}。規制値レベルでのカドミウムは、現状では ICP 発光分析法もしくは ICP 質量分析法で行われており⁵⁾、分析に一週間以上、コストも高く、例えば工業排水のチェックや土壌洗浄プラントでの迅速な評価というような日常的な水質管理や、高濃度のカドミウムに汚染された米や野菜、水産物の選別、さらには地球規模での汚染の実態把握などには使用できない。“誰でも・簡単・安価に・その場でできる”カドミウムイオンの現場分析法が求められている。

近年、我々は金属イオンを対象とした「色素ナノもしくはナノコンポジットからなるナノ薄膜試験紙」の研究を進めている⁶⁻⁸⁾。本試験紙は、有機比色試薬のナノ粒子もしくはナノコンポジットがフィルターの片面のみに数百 nm~3 μm の薄膜として局在する薄膜構造をとるため、ここにターゲットイオンを高濃度に濃縮することが可能で、さらに薄いため全てシグナルが検出可能となる。既存の試験紙が有機試薬を濾紙などの支持体に含浸させた構造であるためシグナルが希釈され、感度が数十 ppm にとどまるのに対し、本試験紙は 3-4 桁も高感度である。作製方法も簡便で、有機比色試薬のナノ分散液を目の細かなメンブレンフィルターでろ過するだけである。加えて本試験紙では、試薬が固相として存在するため溶出がなくかつ通液性があるため、サンプル溶液を通液することで、さらなるターゲットイオンの濃縮・高感度化が可能である（通液濃縮法）。

本研究ではカドミウム用の比色試薬として、**図 1** に示す水溶性ポルフィリン TMPyP ($\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetrakis (1-methylpyridinium-4-yl) porphine) を用い、これとシリカナノ粒子とのナノコンポジット膜を作製した。**図 2** に作製方法を示すが、基本的には中性からアルカリ性で表面が負に帯電したシリカナノ粒子の表面に⁹⁾、イオン交換によりカチオン性の TMPyP を保持させ、これにより表面のゼータ電位が減少したシリカ粒子が凝集し、ナノコン

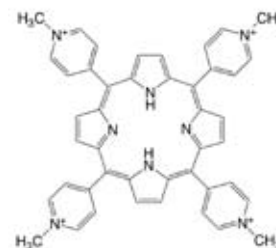
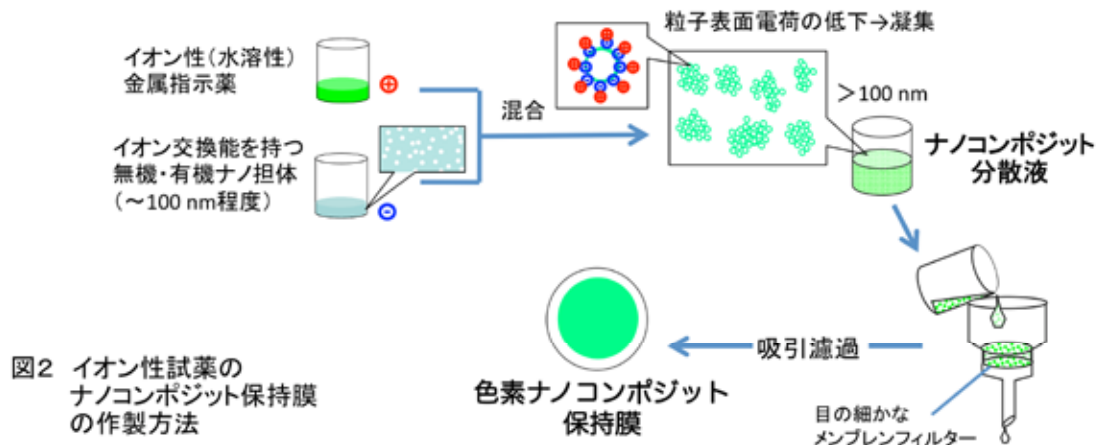


図1 TMPyP

ポジットを形成する。これをメンブレンフィルターで濾過することで TMPyP/シリカナノコンポジット薄膜層を保持した検出膜を作製する。成膜条件の最適化と膜のキャラクタリゼーション、およびカドミウムイオンとの反応の最適化、妨害の検討を行ったのでこれを報告する。



2. 実験

2.1 TMPyP/シリカナノコンポジット保持膜の作製

3.1 の表 1 に 5 種類のイオン交換体として用いたシリカ微粒子（日揮触媒化成株式会社製）を示すが、USBB-120, F-120 は不定形、SI-350, SI-550, SA は球形で、粒径もそれぞれ異なる。2 mM の TMPyP 水溶液 100 μl と 4×10^{-5} wt% のシリカを pH 調整された水 10 mL 中で混合し、これを孔径 0.1 μm のセルロース混合エステルタイプメンブレンフィルター（アドバンテック社製、孔径 0.1 μm 厚さ 110 μm 、直径 47 mm）で吸引ろ過し製膜した。また表 1 中の half[TMPyP/SA]については TMPyP および SA の量を両方とも半分にし作製した。

2.2 カドミウムイオンの検出

TMPyP/シリカナノコンポジット保持膜を直径 25 mm の円形にカットし、フィルターホルダーに挟む。ここにカドミウムイオンを含む pH 10.2（炭酸-炭酸ナトリウム緩衝液）に調整した 100 ml のサンプル溶液を、循環式アスピレーターの水温を冷却器にて 20°C の一定と保つことで 4.0–5.0 mL min⁻¹ の一定速度で通液した。

2.3 装置

TMPyP/シリカナノコンポジットの粒径は動的光散乱（DLS）にて（大塚電子 ELSZ-2）、膜の機械的強度は鉛筆硬度試験（JIS K5600-5-4）、膜の反射吸光スペクトルは光ファイバを装着した瞬間測光システムにて（大塚電子 MCPD-3700）、膜の断面観察とシリカの元素分布にはエネルギー分散形 X 線分光器（EDX, Horiba EMAX）を装着した電子顕微鏡（FE-SEM, 日立 S-800）を用い、成膜時の TMPyP の捕集率の算出に紫外可視分光光度計（島津 UV-1800）、カドミウムイオンとの発色を定量化する際に TLC スキャナー（島津 CS-9300PC）を用い、カドミウムイオン定量の評価として ICP 質量分析装置（日本分光 JMS-PLASMAX2）にて、それぞれ測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 成膜条件の最適化

(1) TMPyP/シリカナノコンポジット保持膜の作製

ナノコンポジットの生成を確認するため、 2×10^{-5} M の TMPyP と 4×10^{-5} wt% のシリカ SA を pH 7.8 で混合した混合液と 4×10^{-4} wt% の SA 溶液の DLS 測定を行った結果を図 3 に示す。これより、数十 nm の SA 粒子に対し、混合液では 100 nm を超えるより大きな凝集体が静電相互作用に基づいて生じていることがわかる。使用したメンブレンフィルターの孔径が $0.1 \mu\text{m}$ であるので、SA 自体は定量的に捕集されないが、TMPyP/SA ナノコンポジット

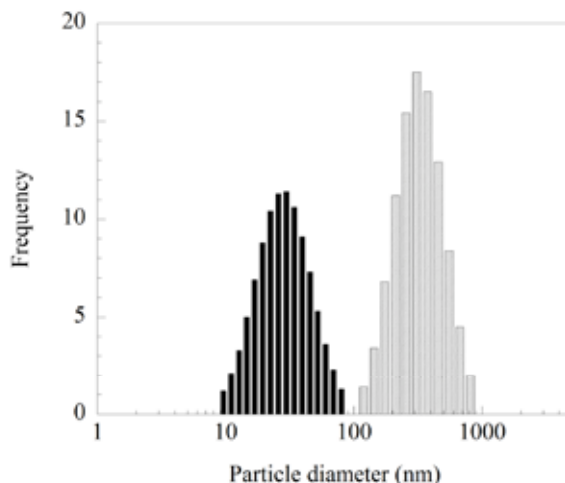


図3 TMPyP/SAナノコンポジット分散液(□)とSA分散液(■)の粒径分布図

トはほぼ 100%捕集されることがわかる。作製した膜の断面図を図 4 に示す。支持体であるメンブレンフィルターの上表面のみに、TMPyP/SA ナノコンポジット薄膜層があることがわかる。EDX による膜全体の断面分析でも、シリカはメンブレンフィルター中に検出されず、ナノコンポジット層のみに存在することを確認した。half[TMPyP/SA]ナノコンポジット層の膜厚は平均 $2.60 \mu\text{m}$ ($n = 8$, 15% RSD) で、TMPyP の表面濃度は $1.04 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ であった。

(2) シリカの選定

結果を表 1 に示すが、鉛筆硬度試験の結果、TMPyP とシリカの量を半分とした half-[TMPyP/SA]が 4H と最も膜の強度があり、指でこすってもはがれない程度である。これより試験紙としての能力を失わない程度に、薄く作製する方が有利で

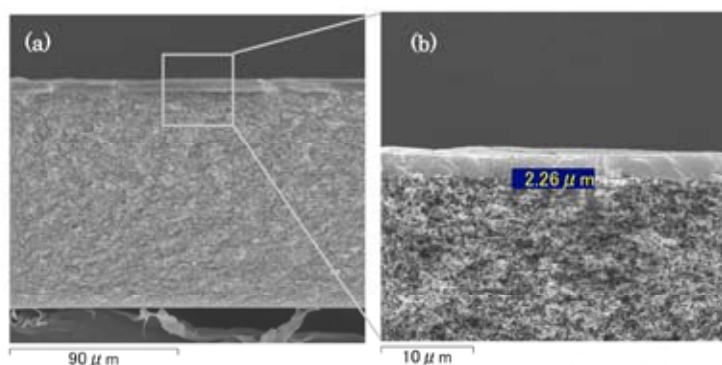


図4 half[TMPyP/SA]保持膜の断面電子顕微鏡写真 (a) 全体図、(b)TMPyP/SA層の拡大図

あることがわかる。また TLC スキャナでの 420 nm のカラープロファイルから、表面の平滑さは、その標準偏差 (S.D.) から USBB もしくは SA が良いことが分かる (TLC スキャナでのデータ採取方法は図 9(b)参照)。また 3.2 に示すが、20 ppb のカドミウムイオンの検出に関して、TLC スキャナでの 485nm の積分強度より、half[TMPyP/SA]が特に大きな値を示し、有利であることがわかる。これは試薬量が半分になることでバックグラウンドの試薬の吸収が減り、カドミウム-TMPyP 錯体の緑色がより鮮明となったためと考えられる。

表1 TMPyP/シリカナノコンポジット保持膜の特性

Silica ^a		DNTP name	Surface flatness ^b (S.D.)	Pencil hardness test (maximum grade)	Retained TMPyP on substrate (%)	Integrated area by TLC at 485 nm (Detection of Cd(II) at 20 ppb)
Product name	Particle diameter (nm)					
USBB-120	20-40	[TMPyP/USBB]	0.037894	2H	98.1	1914
F-120	5-7	[TMPyP/F]	0.085952	3H	100	4242
SI-350	7-9	[TMPyP/SI350]	0.051110	2H	100	4715
SI-550	4-6	[TMPyP/SI550]	0.046762	3H	98.5	2763
SA	10-14	[TMPyP/SA]	0.039443	3H	100	5412
SA	10-14	half[TMPyP/SA]	0.039743	4H	99.9	9151

^a日揮触媒化成株式会社のカタログ値 ^bデータは膜の中心から左右に15 mmの範囲から採取した

(3) pH の影響

TMPyP/SA 膜作製時の pH の影響について、pH 2-10 の範囲で調べた (図 5)。特に pH 6.8-7.8 では 99.8% の TMPyP が定量的に保持された。基本的には、シリカナノ粒子の表面のゼータ電位に依存し、等電点 pH^0 1.8-2.2 から pH が上がるにつれて表面のゼータ電位がマイナスの大きい値になるため⁹⁾であり、カチオンである TMPyP が吸着されやすくなる。pH 10 を越えるとシリカの溶解のため、TMPyP の捕集率が下がる。

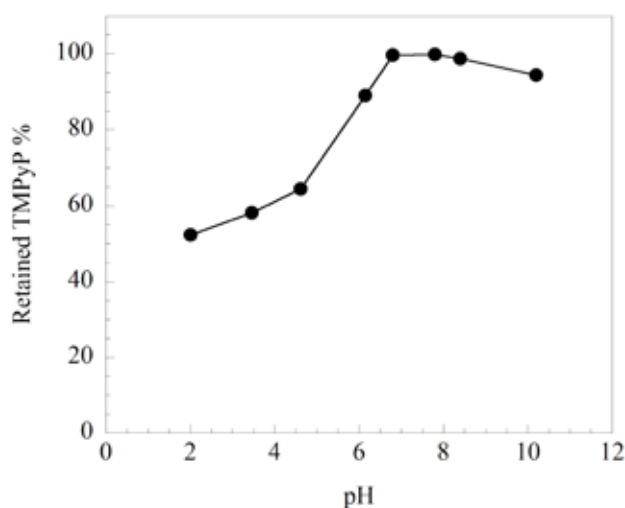


図5 TMPyP/SAナノコンポジット保持膜製膜時のpHの影響

(4) TMPyP と SA の量比の影響

図 6 に、SA 量を一定とした時の TMPyP 量の影響 (図 6a)、および逆とした場合 (図 6b) の影響を示す。TMPyP の量が増えると TMPyP の捕集率も上がり、[TMPyP/SA]では $2-3 \times 10^{-5}$ M、half[TMPyP/SA]では 1×10^{-5} M で、99.9% の TMPyP が捕集され、定量的に膜が作製できることが分かる。しかし、それ以上 TMPyP 濃度が上昇すると逆に捕集率は下がる。これは TMPyP 量が増えると、TMPyP 分子がシリカ粒子の表面に過剰に吸着した状態となり、全体としてゼータ電位が正の大きい値を持つようになるため、正に帯電した粒子同士が反発し合い、大きな凝集体を生じにくくなる。結果、TMPyP 量が多い場合はフィルター孔から漏れ出してしまい、捕集率が下がると考察した。また SA 量の影響も同様であり、定量的な製膜が可能な最適添加量は、TMPyP が 2×10^{-5} M、SA は $4-6 \times 10^{-5}$ wt%であった。

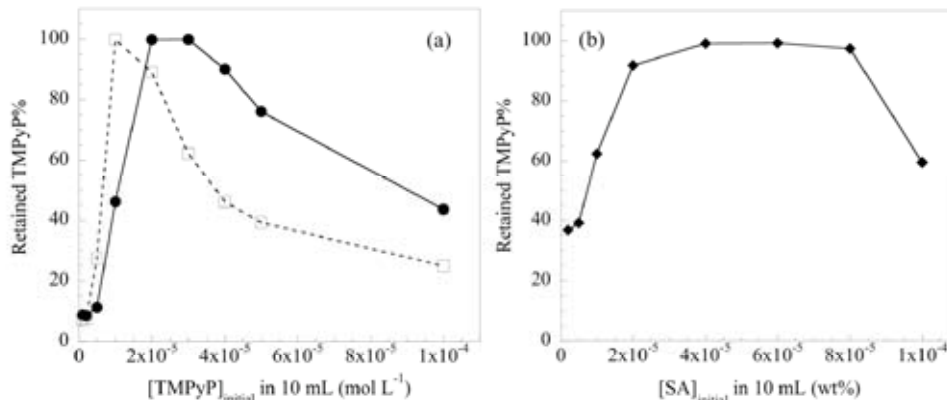


図6 TMPyP/SAナノコンポジット保持膜製膜時のTMPyP量とSA量の影響
 (a) SA量を一定とした時のTMPyP量の影響
 [TMPyP]/[SA] (—●—), half[TMPyP]/[SA] (---□---)
 (b) TMPyP量を一定としたときのSA量の影響

(5) メンブレンフィルターの孔径の影響

TMPyP/SA 膜作製時の支持体として、0.1, 0.2, 0.45, 0.65, 0.8, 1.0 μm の孔径を有するメンブレンフィルターを試みた。結果、0.1~0.65 μm まではTMPyPの捕集率は99.8%、0.8 μm で99.7%、1.0 μm で99.6%と大きな孔径のメンブレンフィルターでも定量的な作製可能であることがわかった。図3の粒径分布よりも大きな孔径のフィルターでも捕集されていることから、製膜の際はナノコンポジット同士がさらに凝集していることが示唆される。

3.2 カドミウムイオンとの反応

(1) 反応 pH の影響

3.1 で作製した TMPyP/SA ナノコンポジット膜にて、通液濃縮法でカドミウムイオンを検出するための反応 pH 条件を 2-12 まで調べた。図7には20 ppbのカドミウムイオンを含んだ溶液 100 ml を通液した際の [TMPyP/SA]膜でのカドミウムイオンの抽出率と通液後に膜上に残存した TMPyP%を示す。酸性側では TMPyP/SA ナノコンポジット膜から

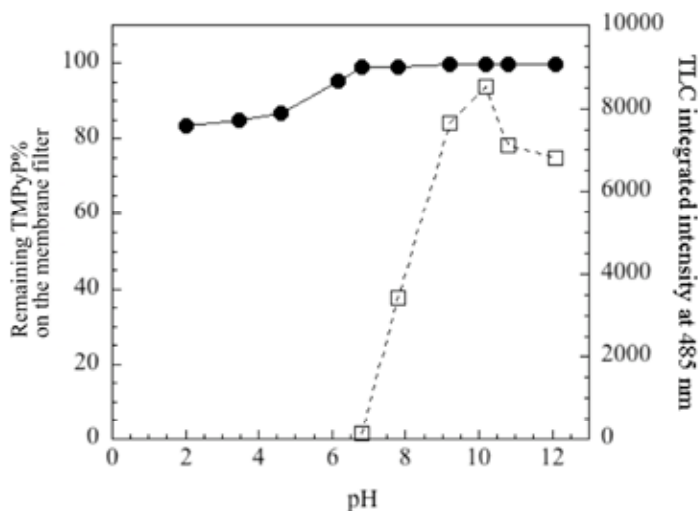


図7 TMPyP/SAナノコンポジット保持膜によるカドミウムイオン定量時の反応pHの影響
 TMPyPの残存量 (—●—)と485 nmのTLCスキャナの積分強度 (---□---)
 Cd 20 ppb, sample volume 100 ml, pH 10.2

の TMPyP の溶出が観測され、これは製膜時の pH 依存性 (図5) と同様であり、酸性側ではシリカの負電荷が減少するためと考える。また、pH 10にてカドミウム-TMPyP 錯体の生成が最も多くなっていることがわかる。pH 10で20 ppbのカドミウムを含む水溶液では、水酸化物イオン化学種 CdOH^+ および $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の安定度定数がそれぞれ $\log K_1 = 3.9$ と $\log \beta_2 = 7.2^{10)}$ から計算すると、 Cd^{2+} に加えて CdOH^+ が優位に存在することがわかる。通常ポルフィリンと金

属イオンとの錯形成反応は遅い¹¹⁾が、 CdOH^+ は Cd^{2+} に比べて錯形成反応が早く、そのため pH 10 というアルカリ条件で、見かけ上カドミウム-TMPyP 錯体の生成量が増大すると推察した。

(2) 流速の影響

図 8 に 20 ppb のカドミウムイオンを含んだ溶液 100 ml を通液した際の half[TMPyP/SA]膜での ICP-MS によるカドミウムイオンの抽出率と TLC スキャナでの 485 nm の積分強度に対する流速の影響を示す。カドミウムイオンと TMPyP の錯形成反応は流速が大きくなると減少しているため、それほど早くないことが示唆される。また、ICP-MS が流速に比例して抽出率が減少するのに対し、TLC スキャナでは 5 ml min^{-1} までは減少し、その後はあまり減少しないという差が見られた。

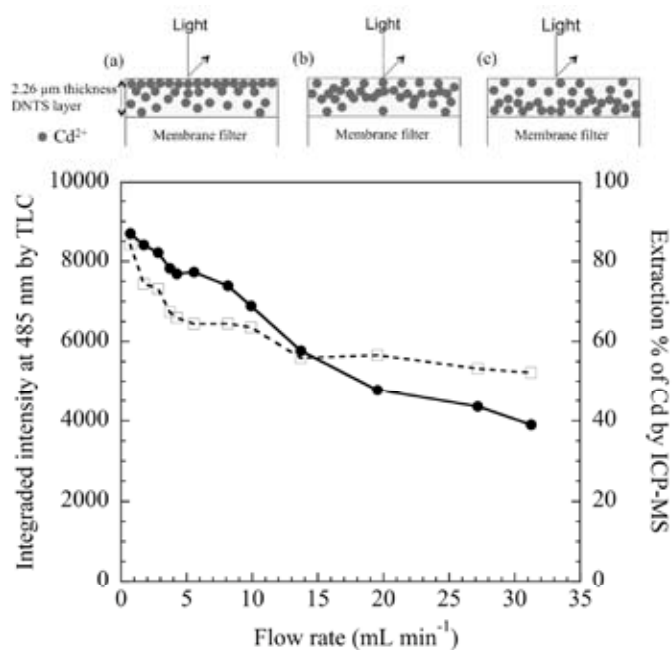


図 8 TMPyP/SA ナノコンポジット保持膜によるカドミウムイオン定量時の流速の影響
ICP-MS による Cd の抽出率 (—●—) と TLC スキャナの積分強度 (---□---)
Cd 20 ppb, sample volume 100 ml, pH 10.2

これは、ICP-MS は実際に TMPyP/SA 薄膜に抽出されたカドミウムを示しているが、TLC スキャナは表面分析のため、膜の深さ方向で検出感度が落ちてゆくためであり、検出方法の差を示していると考えられる。図 8 の上に模式的に TMPyP/SA 薄膜でのカドミウムイオンの移動の様子が示してあるが、流速が小さいうちは TMPyP/SA 層の上部にカドミウムの高濃度領域は存在するが、大きくなるにつれて錯形成反応が早くないため、徐々に TMPyP/SA 層の内部、下部とカドミウムが移動してゆく。以上 2 つの理由により、TLC スキャナ特有の流速の影響が現れると考えられる。目視の際も TLC と同じ表面分析にあたり、定量時は同様に流速の制御が必要であり、4.48 ml min^{-1} (0.1 MPa 下) で行うこととした。

(3) カドミウムイオンの検出

図 9 a に half[TMPyP/SA]膜での 100 ml のサンプル溶液の通液濃縮時の結果を示す。half[TMPyP/SA]膜では 1 ppb も目視で検出可能だったのに対し、[TMPyP/SA]膜では 10 ppb が限界であった。これは表 1 にあるように、TMPyP 量が減少することによってバックグラウンド吸収が減少したためと考えられる。図 9 b に TLC スキャナでのデータ採取方法を併せて図示した。TLC スキャナを用いて、1~200 ppb までのカドミウムイオンの検量線を作製したが、 $I = 16506.44 (1 - e^{-0.05c})$ (I : TLC スキャナの 485 nm での積分強度、 c : カドミウムイオン濃度) という曲線で表され、相関係数 $r = 0.9929$ であった。8 つのブランク測定に基づき、 3σ から求めた検出限界は 0.102 ppb であった。10 ppb の測定精度は、8 回測定で標準偏差 0.628 ppb と

なった。

(4) 妨害の検討

10 ppb のカドミウムイオンの定量に対し、各種環境水中に含まれるイオンと TMPyP と錯形成する可能性のあるイオンの影響を調べた。カルシウムイオン、マグネシウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンについては、1000 倍量添加しても影響はなかった。塩化物イオン、臭化物イオン、炭酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン等のアニオンも 290,000~3,500,000 倍と大量に添加しても影響は見られなかった。鉄(III)イオン、アルミニウムイオン、マンガンイオンについては、等量では影響はなかったが、100 倍量添加すると妨害が認められた。これは 3 つのイオンとも pH 10.2 で加水分解し、水酸化物の沈殿が生じるため、実際に通液濾過の際に流速が著しく落ちた。TMPyP/SA 膜で通液濃縮する前に前濾過することでこれらの沈殿を除去し、100 倍量添加時での妨害を回避することができた。しかしながら、TMPyP と錯形成すると報告されている、亜鉛イオン、鉛イオン、銅(II)イオンについては深刻な妨害をもたらした。2-アミノエタンチオール、2,3-ジメルカプト-1-プロパンスルホン酸、メルカプト酢酸という 3 つのマスキング剤にて除去を試みたが、pH 10.2 では困難であった。図 10 に、カドミウムイオン、鉛イオン、銅イオンと反応させた後の TMPyP/SA 膜のスペクトルを示す。亜鉛イオンについても Q バンドという 550-700 nm のポルフィリン特有の吸収帯が金属によって異なっていることがわかった。これらイオンを実験操作で分離することは困難であるが、多波長同時分析により分離できる可能性は残されていると言える。

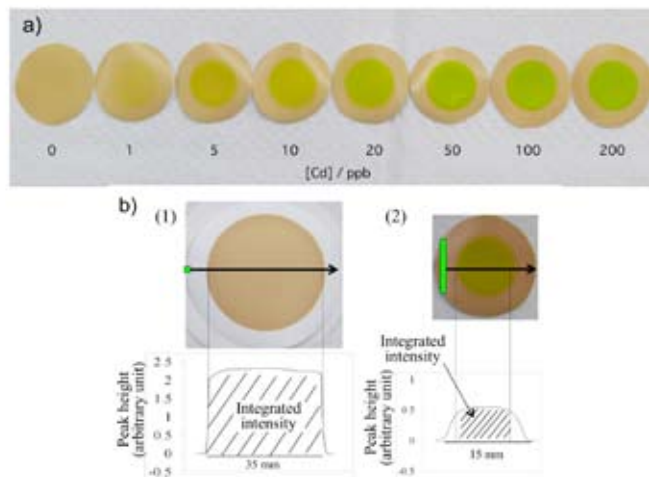


図9 TMPyP/SAナノコンポジット保持膜によるカドミウムイオン定量
a)写真、b) TLCスキャナでのデータ採取方法 (1)は表面の平滑さの調査用 (420 nm, 1.0 mm × 1.0 mm beam)、(2)はカドミウムイオン定量用(485 nm, 1.0 mm × 16.0 mm beam)
Cd 20 ppb, sample volume 100 ml, pH 10.2, suction pressure 0.1 MPa

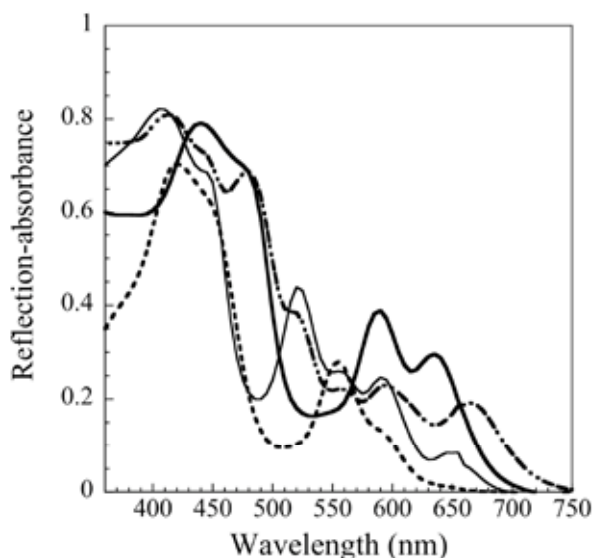


図10 TMPyP/SAナノコンポジット保持膜の反射吸収スペクトル
100ppb Cd(II)(—)、100ppb Pb(II)(- - -)、1ppm Cu(II)(·····)、
half[TMPyP/SA]ナノコンポジット膜(- · - ·)

4. まとめ

- ・本検出膜の定量的製膜の最適条件は、シリカは SA (球形, 10-14 nm)、作製 pH は 6.8-7.8、TMPyP 濃度は 2×10^{-5} M、SA 濃度は $4-6 \times 10^{-5}$ wt%、メンブレンフィルター孔径は 0.65 μm 以下であった。
- ・ $\text{half}[\text{TMPyP}/\text{SA}]$ ナノコンポジット薄膜は、鉛筆硬度試験での強度測定でも 4H 以上とはがれにくく、その厚さは 2.60 μm で均一かつ表面も平滑であった。
- ・本検出膜でのカドミウムイオンの検出最適条件は、pH 10.2、吸引圧 0.1 MPa (4.48 ml min⁻¹) であった。
- ・目視でも 1 ppb が検出可能で、TLC スキャナでは検出限界 0.102 ppb、定量上限約 200 ppb であった。
- ・アルカリ条件での検出であるため、TMPyP との反応性から亜鉛、鉛、銅イオンの妨害が避けられなかったが、それ以外の多くのイオンの妨害は受けなかった。

謝辞

本研究は、JFE21 世紀財団の技術研究助成 (2008 年度) により実施されたものであり、深く感謝致します。

参考文献

- [1] World Health Organization, Guidelines for drinking-water quality, 3rd ed., incorporating 1st and 2nd addenda, Vol.1, Geneva, 2008.
- [2] <http://www.cadmium.org/environment.html> (International Cadmium Association).
- [3] Lars Järup, British Medical Bulletin, Vol. 68 © The British Council (2003) 167–182.
- [4] <http://www.env.go.jp/en/water> (Ministry of the Environment, Government of Japan).
- [5] 工場排水試験法 JIS K 010.
- [6] Y. Takahashi, H. Kasai, H. Nakanishi, T. M. Suzuki, Angew. Chem., Int. Ed. 45 (2006) 913-916.
- [7] Y. Takahashi, S. Danwittayakul, T. M. Suzuki, The Royal Society of Chemistry, Analyst 134 (2009) 1380-1385.
- [8] Y. Takahashi, T. M. Suzuki, Nanotechnology Applications for Clean Water, William Andrew, Norwich New York, 2009, Part 4, pp417-425.
- [9] George A. Parks, Chem. Rev., 65 (1965) 177-198.
- [10] Bunseki Kagaku Binran, fifth ed., Marzen, Tokyo, 2003, 648.
- [11] K. Kawamura, S. Igarashi, T. Yotsuyanagi, Inorg. Chim. Acta 360 (2007) 3287-3295.