

## 海水成分及び微量不純物の効率的捕捉・除去(回収)及び超高感度状態分析

二又 政之

埼玉大学大学院理工学研究科

**概要** 海水の成分である $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ などのカチオン及び $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 等のアニオンとともに $\text{Li}^+$ , 希少金属イオン, 重金属イオンを捕捉・分離し, 回収(除去)することは, 海水の有効利用, 金属資源の活用や汚染物質の除去とともに, 自然環境保護や地球環境の維持などの観点からも重要である。これらの金属イオンやアニオンの回収は, これまで主にイオン交換樹脂による分離と ICP-MS 分析法等を利用して行われてきた。しかし, 微量化学種の回収と検出のためには, 濃縮等の前処理が必要であり, かつ特に有害物質の存在状態の分析には, こうした従来法では有意の情報が得られない。我々は, これまでに AgNP や AuNP と, 種々の金属カチオン及びハロゲン化物などのアニオン等溶液中の分析対象化学種との静電的な相互作用を制御し, 対象化学種を高効率で捕捉し, それらのイオンの水和状態や, ナノ粒子との相互作用を詳しく分析する flocculation-SERS 法を開発してきた。本研究は, この研究成果に基づいて, 海水中に含まれる種々のイオンや有機分子を, 表面をイオン性化学種で修飾した AuNP, AgNP との静電的な相互作用や, 配位結合等の化学的相互作用を制御・利用して, 高効率に捕捉し, 原料水から凝集体として, あるいは分散溶液から遠心分離法により除去する。

分離された「対象化学種が吸着した金属ナノ粒子(MNP)」に対して, 高感度ラマン分光を用いて, 化学種の存在状態を分析する。金属ナノ粒子は, 溶液の pH 制御により, 対象化学種を脱離させることで, 再利用する手法の確立を目指して検討を行った。その結果, 海水中の  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  のほか,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  はそのまま前処理なしに捕捉・除去できることが実証された。それら以外の金属カチオンも, 1価金属イオンは 10 mM, 多価金属イオンは 0.1-0.3 mM の濃度まで濃縮することで捕捉除去が可能であることが明らかになった。

### 外部発表論文

- (1) R. Kuwana, S. Handa, M. Futamata, *submitted*.
- (2) M. Seki, M. Futamata, *submitted*.
- (3) C. Iida, K. Akai, J. Murakami, M. Futamata, *Chemical Physics Letters*, 2016, 661, 234-239.
- (4) K. Akai, M. Futamata, *Chemical Physics Letters*, 2017, 675, 63-68.
- (5) M. Futamata, K. Akai, C. Iida, and N. Akiba, *Analytical Sciences*, 2017, 33, 417-426.

### 1. 研究目的

海水の成分である $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ などのカチオン及び $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 等のアニオンとともに $\text{Li}^+$ , 希少金属イオン, 重金属イオンを捕捉・分離し, 回収(除去)することは, 海水の有効利用, 金属資源の活用や汚染物質の除去とともに, 自然環境保護や地球環境の維持などの観点からも重要である。これらの金属イオンやアニオンの回収は, これ

まで主にイオン交換樹脂による分離と ICP-MS 分析法等を利用して行われてきた。しかし, 微量化学種の回収と検出のためには, 濃縮等の前処理が必要であり, かつ特に有害物質の存在状態—例えば水銀イオンが, フリーの $\text{Hg}^{2+}$ か, あるいはエチル基等が結合した有機水銀かの区別—の分析には, こうした従来法では有意の情報が得られない。我々は, これまでに AgNP や AuNP と, 種々の金

属カチオン及びハロゲン化物などのアニオン等溶液中の分析対象化学種との静電的な相互作用を制御し、対象化学種を高効率で捕捉し、それらのイオンの水和状態や、ナノ粒子との相互作用を詳しく分析する flocculation-SERS 法を開発してきた。本研究は、この研究成果に基づいて、海水中に含まれる種々のイオンや有機分子を、表面をイオン性化学種で修飾した AuNP, AgNP との静電的な相互作用や、配位結合等の化学的相互作用を制御・利用して、高効率に捕捉し、原料水から凝集体として、あるいは分散溶液から遠心分離法により除去する。分離された「対象化学種が吸着した金属ナノ粒子(MNP)」に対して、高感度ラマン分光を用いて、化学種の存在状態を分析する。金属ナノ粒子は、溶液の pH 制御により、対象化学種を脱離させることで、再利用する。本研究では、これらの金属ナノ粒子を用いたイオン・有機分子の分離・除去・回収の手法の確立を目的とする。

## 2. 研究方法

海水に含まれる種々の金属イオンやハロゲン化物イオン、硫酸イオン、過塩素酸イオン、炭酸イオン等のアニオンの効率的な捕捉、状態分析、回収のために、申請者が開発した以下の flocculation-SERS 法を用いる。

### (1) Flocculation-SERS-1:AgNP 試料(a)+試料(b)

- ①あらかじめ溶液側末端に、ハロゲン化物イオンやカルボキシル基を有するチオール単分子膜で AuNP 及び AgNP を表面修飾する。これにより、AuNP, AgNP 表面に負電荷を与える。同様の方法で、溶液側末端にアミノ基を有するチオール単分子膜を用いて、AuNP, AgNP 表面に正電荷を与える。
- ②原料水溶液中の分析対象である正・負のイオンと、これらの表面修飾した AuNP, AgNP との静電的な相互作用を利用して、イオンをナノ粒子表面に捕捉する。これまでの研究から、このときの AuNP, AgNP 表面へのイオンの捕捉量は、それらナノ粒子表面の総電荷により決まり、半径 20-30 nm の金属ナノ粒子 1 個あたり、約 10,000 個のイオンを捕捉できる。ナノ粒子濃度を約  $10^{13}$  個/L (~5 mol/Kg-AgNP) とすることで、効率的にイオンの捕捉を実現する。
- ③この捕捉により、AuNP, AgNP は近接する(凝析せず、集合した粒子が浮遊する状態)ので、AuNP, AgNP

間の局在表面プラズモンを利用して、単一分子感度でイオン種自身や水和状態をラマンスペクトル測定し、化学種の識別とともに、酸化状態、配位結合、水和状態などを詳しく分析できる。

- ④捕捉したイオン種は、別のイオン種を試料溶液に添加し、AuNP, AgNP を凝析させ、遠心分離することで、上澄み液中に回収する。
- ⑤遠心分離後、AuNP, AgNP を純水に再分散し、孤立状態を回復する。①, ②に戻し AuNP, AgNP を再利用する。

### (2) Flocculation-SERS-2: AgNP 試料(a)

- ①化学還元法で形成した AuNP, AgNP 表面(修飾なし)に、 $Hg^{2+}$  や有機水銀イオンなど重金属イオンが直接静電的な相互作用により吸着することを利用して、捕捉・除去、状態分析を試みる。  
これは、AuNP, AgNP 表面のクエン酸残留物の負電荷と重金属イオンのクーロン引力、及び Au-Hg のアマルガム形成を利用するものである。

## 3. 実験方法

### 3. 1 銀ナノ粒子(silver nanoparticle, AgNP, 試料(a))の調製

AgNP はクエン酸還元法により合成した<sup>[2]</sup>。AgNP 粒子半径はシリコン基板上に固定した AgNP 試料の SEM 測定から、15-20 nm であった。調製された AgNP 表面にはクエン酸及びその部分的な分解物である $\alpha$ -カーボンが吸着しており、結果的に AgNP は負電荷を有しているために、水溶液中に分散し、数カ月にわたり沈殿することなく、安定に保持できる<sup>[1]</sup>。AgNP の粒子濃度について、合成に使用した  $AgNO_3$  がすべて反応して半径 15 nm の AgNP が生成したと仮定する方法と、AgNP の extinction 強度から計算する方法<sup>[3]</sup>を用いて、試料溶液中の AgNP 濃度を見積もった。得られた結果は、それぞれ  $1.9 \times 10^{15}$  個/L と  $3.3 \times 10^{14}$  個/L であり、よく対応した結果が得られた。

前者がやや多めに出たのは反応収率=100%としたからであり、この値は AgNP 粒子密度の上限を与える。そこで、ここでは、後者の extinction spectra から見積もった値  $3.3 \times 10^{14}$  個/L を、あとのチオールの表面被覆率や、金属イオン及びアニオンの吸着・捕捉量の見積りに用いた。このようにクエン酸還元法で形成した AgNP は、表面にクエ

ン酸を吸着させている(as-prepared AgNP, -AuNP)。

As-prepared AgNP, AuNP 孤立分散液に NaCl 等の金属ハロゲン化物を加えて(最終濃度 1-5 Mm), クエン酸の置換を試みた。後で示すように, ゼータ電位測定やラマンスペクトル測定から, AgNP については効率的にクエン酸が塩化物置換されるが, AuNP は生成時に原料(HAuCl<sub>4</sub>)に含まれる塩化物が, 形成時から, AuNP 表面を部分的に被覆している(AuNP のクエン酸還元法による形成は, 原料が異なること: AgNP では AgNO<sub>3</sub> とクエン酸三ナトリウム, AuNP では, HAuCl<sub>4</sub> とクエン酸三ナトリウムであること以外は, 同じ沸騰水中での還元反応である点で, よく似ているため AuNP の形成法に関しての記述の詳細は省略する。加えて, 本研究では主として AgNP を用いる)。

### 3. 2 化学還元法で調製した銀ナノ粒子へのチオールコート(AgNP 試料(b)):

#### 3. 2. 1 p-メルカプト安息香酸(p-mercaptobenzoic acid, PMBA)自己組織化単分子膜(self-assembled monolayer, SAM)

PMBA-SAM 膜を AgNP 表面に形成するために, PMBA 水溶液を塩基性(pH~7 > pKa=5.8)とし, カルボキシル基をプロトン解離させることで溶解度を上げ, 10<sup>-3</sup> M の比較的高濃度の PMBA 水溶液を調製した。

(i) 中性 pH で吸着後のプロトン付加: AgNP 分散液に, pH=7.0 の 2 × 10<sup>-4</sup> M PMBA 水溶液を添加し, 1 時間静置した。そのあとで, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を添加して溶液を酸性(pH2-3)に調整し, 吸着 PMBA へのプロトン付加を行った。

(ii) 酸性 pH での吸着: AgNP 分散液と, pH=7.0 の 2 × 10<sup>-4</sup> M PMBA 水溶液それぞれに H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を添加して溶液を酸性(pH2-3)に調整し, 1 時間静置した後, AgNP 分散液と PMBA 水溶液を混合し, AgNP 表面に PMBA-SAM 膜を形成した。

#### 3. 2. 2 p-アミノチオフェノール(p-aminothiophenol, PATP)-SAM 膜

PMBAと同様に, PATP-SAM膜をAgNP, AuNP表面に形成した。PATP は, アミノ基へのプロトン付加した-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>カチオン及び対イオンの電気二重層間の静電反発を利用して分散安定化するために, pH<pKa~6.9 の酸性条件でMNP表面に吸着させた。

### 3. 3 調製した AgNP による溶液中の対イオンの捕捉・検出

#### 3. 3. 1 AgNP 試料(a)による金属イオンの捕捉・検出

裸の AgNP 表面は, クエン酸残留物に覆われている。クエン酸残留物の負電荷と溶液中の金属イオンの静電的相互作用を利用して, 金属イオンを捕捉する。ここでは, 分析能力を明らかにするために, アルカリ金属, アルカリ土類金属, 遷移金属など静電パラメータ( $\zeta = \frac{z}{r}$ , z: 電荷, r: イオン半径)の異なる種々の金属イオンを用いた。濃度の異なる種々の金属イオンの捕捉性を, extinction spectra 測定により, flocculation 形成に伴う LSP 共鳴スペクトル変化に基づいて解析した。

#### 3. 3. 2 AgNP 試料(b)による溶液中のアニオン・カチオンの捕捉・検出<sup>[4]</sup>

酸性で AgNP 表面に PATP の SAM 膜を形成した試料溶液(PATP のアミノ基は, プロトン付加し-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>として存在)に, アニオンとして H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, 又は NaOH を添加し, extinction スペクトルを測定した。近接状態が形成された AgNP 溶液試料の SERS スペクトル測定を行い, 存在状態の分析を行った。これらの AgNP 分散水溶液試料について, 以下の3つの方法で, 吸着金属イオン, アニオンの定量分析, 表面電荷量から1個の AgNP 当たりの吸着イオン総数の評価を行った。

##### (i) 差吸収分光による捕捉金属イオンの定量分析<sup>[1]</sup>

特に遷移金属イオンでは, 水溶液中で可視領域に吸収ピークを持つ。例えば, Cu<sup>2+</sup>イオンは, 740 nm 付近に d 軌道準位間遷移に基づく吸収ピークを持つ。ほとんどの遷移金属イオンは, 中性~弱塩基性pHで水酸化物の沈殿を生じるまた強塩基性では再び溶解するものの[Cu(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>などとして負電荷を有するため, 負電荷を帯びた AgNP で捕捉することはできない。ここでは, 弱酸性条件で正電荷を有する水和金属カチオンを, クエン酸残留物により負電荷を有する AgNP で捕捉する。捕捉前後の上澄み液の吸収スペクトル測定の差を用いて, AgNP への吸着量を見積もった。

##### (ii) ICP (高周波誘導結合プラズマ, Inductively-coupled plasma, ICP)分析

アルゴンガス雰囲気下で1,000°C以上の高温で原子化された金属イオンの発光スペクトル(励起電子状態から基底状態への発光スペクトル)を利用して定量分析する。またはイオン化に ICP を用い, そのあと質量分析により定量分析する。ICP 分析は定量分析性には優れているが, 溶解

性・濃度調製などの前処理や、既知濃度標準溶液による検量線の測定が必要である、装置自体が高価で利用性が限られているなどの利用困難さがある。そこで、差吸収分光法による測定結果を ICP 分析による測定結果と比較することで、差吸収分光法の有効性を確かめた。

### (iii) ゼータ電位測定

Flocculation-SERS 法で測定された結果を定量的に解析するために、ゼータ電位測定により AgNP 表面の電位を測定した。ゼータ電位は、近似的に分散溶液中の AgNP 表面のポテンシャル $\phi$ を与える。このポテンシャルは、AgNP 表面付近のイオン及び対イオンの空間分布を与える Poisson-Boltzmann 方程式を通して、AgNP 表面電荷密度 $\rho$ を与える。 $\rho$ から AgNP 表面のクエン酸イオンの吸着量、ハロゲン化物イオン吸着量、PMBA 吸着量を見積もることができる。さらに、As-prepared AgNP、塩化物置換 AgNP、PMBA-SAM 膜を形成した AgNP などが金属イオンを捕捉する前後や pH を変えた時のゼータ電位(表面電位)の変化から、金属イオンの捕捉量について情報を得る。もしゼータ電位の絶対値が低下するなら、表面電荷が中和されるように、AgNP 表面付近の対イオン濃度が増加することを示す。

## 4. 得られた結果と考察

最初に、本研究の基本技術である「カルボキシ基を有するチオール分子等で修飾した金属ナノ粒子を、溶液中に存在する分析対象である化学種との相互作用を用いて、近接(凝集)させ、粒子間ナノギャップに存在する目的化学種を1分子感度で状態分析する手法」についてまとめる。我々は、(1) AgNP 試料(a)について、「カチオン性色素及び中性色素による AuNP 及び AgNP の近接状態形成と単一分子感度ラマン分光」を行い、高効率かつ再現性よく金属ナノ粒子の近接状態を形成し、ナノギャップに捕捉した化学種の1分子感度ラマン分光法を実現することを目的として研究を進めてきた。まず、分析対象であるカチオン性色素と塩化物置換により、負電荷を与えた AuNP、AgNP 表面との静電的相互作用を利用して、AuNP、AgNP を近接安定化することに成功した。同様に、中性化した色素分子のアミノ基と中性の金原子との化学的相互作用(アミノ基の窒素の孤立電子対の金表面への配位結合形成)を利用して、AuNP を近接安定化することに成功

した。近接状態形成は、AuNP の局在プラズモン共鳴吸収が、孤立粒子の 525 nm から 600-700 nm にシフトすることで確かめられた。このとき、カチオン性及び中性化した色素分子は、必然的に金粒子間のナノギャップに吸着しており、He-Ne レーザ光により1分子ラマン感度(実測ラマン増強度 $=10^8$ - $10^9$ , FDTD 法による理論計算値  $4 \times 10^8$ )を実証した。また、カチオン色素と中性化した色素では吸着配向が異なり、それぞれ粒子間軸に平行及び傾斜配向することがラマンスペクトルの解析により得られた。

(2) AgNP 試料(b)について、「金属イオンと PMBA コートした AgNP の静電的相互作用によるナノ粒子の近接状態形成」を行った。この手法の汎用性を確かめるために、色素以外の分子を用いて金属ナノ粒子の近接状態形成を試みた。そのために、金や銀表面と-S-M 共有結合し、自己組織化的に単分子膜形成するチオール(-SH)とカルボン酸基(-COOH)をフェニル基の両端に持つ p-メルカプト安息香酸(PMBA)を用いた。

ここで得られた結果としては、

- ①中性 pH 溶液から PMBA 単分子膜形成した AgNP は、水分散液中で孤立状態を維持している。これは、異なる AgNP 表面に結合した PMBA の中性条件で部分的に解離したカルボキシレート基(-COO<sup>-</sup>)が、お互いに静電的に反発するためである。
- ②この孤立 PMBA コート AgNP に、NaCl、NaOH 等の塩やアルカリを添加すると(10 mM)、PMBA アニオン間に Na<sup>+</sup>カチオンが入る形で、AgNP が近接した。このとき、PMBA の明確なラマンスペクトルが出現した。吸着 PMBA のラマンスペクトルから、NaCl 添加した時は部分的にプロトン付加体が混じり、NaOH 添加した時は完全にプロトン解離した PMBA のみが観測された。
- ③一方で、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液(1 mM)を添加し、酸性条件(pH~3)にしても吸着 PMBA へのプロトン付加は起きなかった。PMBA 単分子膜では、一旦吸着した PMBA へのプロトン付加は、近接する PMBA 分子の立体障害のために起きにくいと考えられる。実際に、PMBA 被覆率を 1/10 単分子層以下にすると、1 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 添加で、近接状態形成が見られた。
- ④金属イオンを Na<sup>+</sup>から Cs<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>と変えたとき、同様に AgNP の近接状態が形成された。特に2価の金属イオン添加では、静電パラメータに基づく予想よりも

強い静電相互作用が働き、0.2 mMのM<sup>2+</sup>濃度でも近接状態が生じ、1 mM以上の濃度では極めて迅速に凝析が見られた。これらの金属イオンとは異なり H<sup>+</sup>や Li<sup>+</sup>では近接状態形成が起きないことから、カチオンの水和状態や有効電荷・有効半径等が、PMBA-SAM-AgNPへの静電的吸着や近接状態形成に関係している<sup>[4,6]</sup>。実際にこの手法を用いて、Pb<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>などの重金属イオン等が、表面修飾剤であるカルボン酸により効率的に捕捉され、AgNPが近接安定化し、巨大なラマン散乱を与えることを見出した(1個のAgNPあたり最大10<sup>4</sup>-10<sup>5</sup>個の金属イオン表1<sup>[5,6]</sup>)。

(3) AgNP 試料(b)について「アミノ基を有するチオール単分子膜で修飾したAgNP, AuNPを用いる手法を用いて、酸性条件で硫酸アニオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)や過塩素酸アニオン(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)も同様に捕捉し、状態分析することができた<sup>[4, 5]</sup>。これらの異なるアニオンが同様に捕捉できたことは、このfloculation-SERS法が、静電的相互作用を利用するために化学種依存性を持たないことを実証するものである。さらに、従来問題であったPATPの吸着状態について、今回新しい知見が得られた。これまでに、PATPのレーザ光照射による不安定性が知られており、Ag表面に吸着したPATPのラマンスペクトル変化がアゾダイマー生成によるのか、電荷移動相互作用によるのかという議論が続いていた。本研究により、これまで報告されていたスペクトル変化とともに、精密なpH制御により、真のPATP中性分子によると考えられる新しい吸着状態を見出した。この発見は、PATPの吸着状態に関するこれまでの議論の解決につながる。すなわち、本手法が溶液中のアニオン捕捉・除去に利用できるだけでなく、基礎科学上も新規知見を与えることが実証された。さらに、AgNPによる海水中のアニオン捕捉に関して、海水中の塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)濃度は、1.9質量%(約0.5M)、同じく硫酸イオンSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.26%(26 mM)と、濃縮などの前処理なしにPATP-AgNPで捕捉できることが実証された。

(4) AuNP 試料(a)について、DNA塩基等の生体分子のas-prepared AuNPへの吸着と高感度状態分析:上記のイオンに加えて、アデニン、グアニン、シトシン、チミン、ウラシルなどのDNA塩基が、AuNPにアミノ基、イミノ基の窒素の孤立電子対で配位結合を形成し吸着する。これらの5

表 1. 差吸収法とICP分析法の比較

	AgNP表面処理	Co <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
差吸収	置換なし	3.9×10 <sup>3</sup>	3.7×10 <sup>3</sup>
	塩化物置換	3.5×10 <sup>3</sup>	3.3×10 <sup>3</sup>
	PMBA置換	3.2×10 <sup>4</sup>	6.5×10 <sup>4</sup>
ICP	置換なし	3.7×10 <sup>3</sup>	2.4×10 <sup>3</sup>
	塩化物置換	3.3×10 <sup>3</sup>	1.3×10 <sup>3</sup>
	PMBA置換	4.6×10 <sup>4</sup>	5.4×10 <sup>4</sup>

種の塩基分子をAuNPのfloculation-SERS法により高感度でラマンスペクトル測定し、明確に識別できることを確かめた<sup>[7, 8]</sup>。さらに、アデニン、グアニン、シトシンの3種類の塩基は、いずれも一級アミノ基を有し、それを有さないチミンやウラシルと比べて、ずっと低い濃度でAuNPに強く吸着することを見出した。ゼータ電位の測定、ラマンスペクトル測定、DFT計算から、塩基ごとに吸着量と吸着構造のpH依存性を明らかにした。AgNPと比べて、AuNP上のクエン酸イオンはずっと強く吸着し、NaCl添加による塩化物置換などハロゲン化物イオンによる完全な置換はできないことが判明した。AuNPを海水など自然水中の有機物吸着に用いる場合、残留クエン酸の有機物吸着に対する妨害的作用を抑制する必要があることが判明した<sup>[8]</sup>。

(5) Co<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>についての結果:AgNP試料(a)について、水溶液中の種々の金属イオンの差吸収分光法による銀ナノ粒子(AgNP)への吸着量を定量的に分析した(図1-2,<sup>[6]</sup>)AgNP表面は、クエン酸被覆の他、塩化物置換して測定を行った(表1)。差吸収分光法で定量されたAgNPへの金属イオンの捕捉量は、同じ水溶液のICP発光分析法によって確かめられた(表1)。ここでは、Co<sup>2+</sup>とCu<sup>2+</sup>の結果を示すが、これらの結果は非常によく対応しており、本手法Floculation-SERS-I法が、海水中の金属イオンの分析に適用できることを示す。化学還元法で形成したAgNPへの金属イオンの静電的な吸着について、ナノ粒子系のDLVO理論<sup>[13]</sup>で予測されるように、表面残留物の持つ負電荷を補償するモル数の対イオン(金属イオン)が捕捉されることを、差吸収分光及びICP発光分析により見出した。ラマン信号検出には、AgNPを近接させる必要がある。そのために溶液中の金属塩濃度を増加すると、AgNP表面のアニオンによる負電荷に対

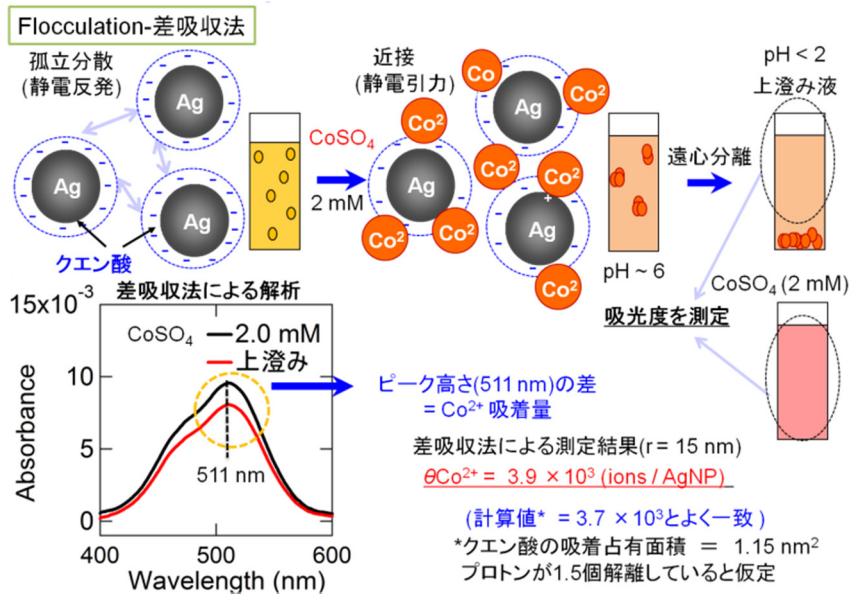


図 1. AgNP を用いた  $\text{Co}^{2+}$  吸着量解析: 差吸収法

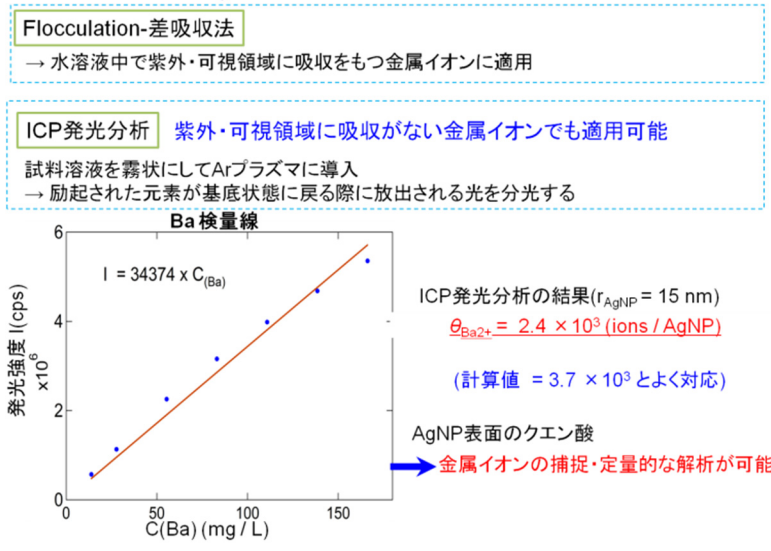


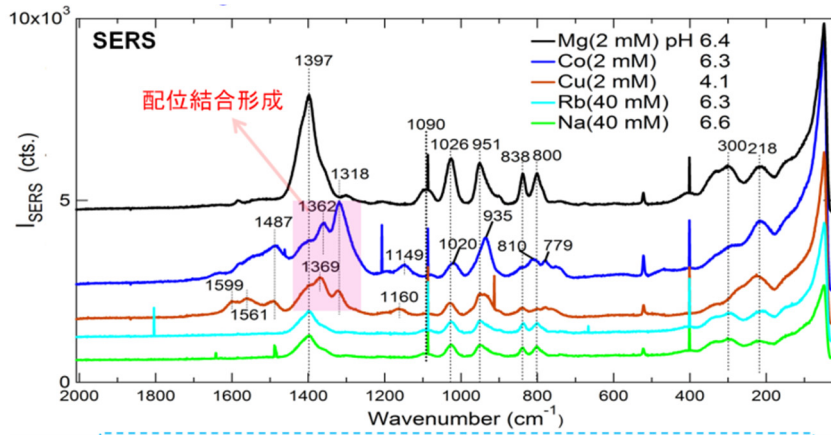
図 2. AgNP を用いた  $\text{Ba}^{2+}$  吸着量解析: ICP 発光分析

して、対イオンである金属カチオンが AgNP 表面付近に集合し(電気二重層形成とその厚さの低下), AgNP 間の静電反発が低下し, 熱運動エネルギー ( $k\text{BT}$ ) により AgNP は, 近距離で衝突する頻度が高まり, 近接状態形成→凝集→ゲル状→沈殿形成へと進む。實際上, AgNP 試料(a)では,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ などの多価イオンには, 0.2-0.3 mM の濃度があれば近接状態が形成される(図 3)。PMBA 被覆した時(AgNP 試料(b))には, PMBA のカルボキシレートアニオンと2:1の PMBA $\cdots\text{M}^{2+}\cdots\text{PMBA}$ の特異な吸着構造を有することがラマンスペクトル測定で明らかとなるとともに, 置換なし, あるいは塩化物置換後の AgNP に比べて, やや

高い表面濃度の  $\text{M}^{2+}$ イオンが AgNP/PMBA 系により捕捉・検出できた(表 1, 図 4)。興味深いことに, このとき AgNP 表面の PMBA の被覆率と,  $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{M}^+$ イオンの濃度が特異的な値のときに, 大きなラマンスペクトル変化が観測された。これは, おそらく金属イオンの脱水和と, PMBA とのイオン対形成によるものと考えられる。

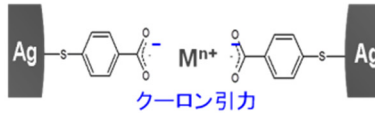
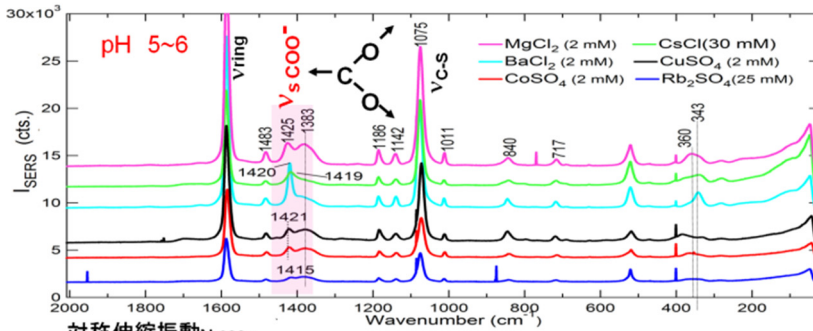
(6) アルカリ金属, アルカリ土類金属についての結果: AgNP 試料(a), (b)について, 上記の結果は, 可視光領域に吸収を持つ遷移金属イオンだけではなく, アルカリ金属イオンにも適用できる。実際に,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ などのアルカリ金属, アルカリ土類金属にも適用し, AgNP 表





クエン酸  
 遷移金属イオン → 配位結合形成  
 アルカリ金属, 土類金属イオン → 静電引力  
 ラマンスペクトルがM<sup>n+</sup>によって違い → 金属イオン識別の可能性

図 3. AgNP を用いた種々の金属イオンの状態:SERS



vsCOO<sup>-</sup>がM<sup>n+</sup>の種類に依存して変化  
 →PMBA<sup>-</sup>と異なる電荷・サイズ・水和構造  
 を持つM<sup>n+</sup>が相互作用

図 4. AgNP-PMBA+M<sup>n+</sup>の SERS スペクトル

面への捕捉を ICP 発光分析及び水和金属イオンのラマンスペクトル測定により確かめた<sup>[6]</sup>。このとき、差吸収法、ICP 発光分析に基づいて見積もられた、AgNP への金属イオンの捕捉量は、ゼータ電位に基づく AgNP 表面のアニオンの総電荷量によく対応した。この目的には、AgNP そのものも適用できるが(図3)、AgNP 表面にp-メルカプト安息香酸(PMBA、フェニル基のパラ位にチオール基-S-H とカルボキシル基-COOH を持つ分子で、AgNP 表面に-S-Ag 結合を形成して単分子層吸着する)を吸着させることが有効であることが判明した。PMBA コートした AgNP(試

料(b))では、試料(a)と同様に、AgNP を近接するために 10-30 mM の濃度のアルカリ金属イオンが必要であった。実際に、水溶液のpH をPMBA のpKa(=5.9)よりも高くすることで、プロトン解離させ、カルボキシレートアニオンとすることで、溶液中の金属イオンと静電的な引力相互作用が働き、図4に示すようなカルボキシレートイオンの伸縮振動バンドが金属イオンごとに違いを与え、金属イオンの識別できる可能性を見いだした。

(5)、(6)で測定された金属イオン濃度を、自然水特に海水と比較すると、以下のことが言える。海水中のNaCl質量濃

度は約 2.7% (約 0.5 M) であり,  $Mg^{2+}$  は 0.13% (50 mM),  $Ca^{2+}$  は 0.04% (10 mM),  $K^+$  は 0.038% (10 mM) となっているので, これらのイオンは濃縮などの前処理を必要とせず, 海水中から AgNP を用いて捕捉・除去できることが示された。

(7) 捕捉された水和金属イオンの存在状態分析: AgNP 試料(a), (b)について, 金属イオンの捕捉状態は, 溶媒和した水分子のラマンスペクトル測定でも検出できる。特に, 図5に示すように, 塩化物置換された AgNP 試料(a)の表面に捕捉された  $Co^{2+}$  イオンに溶媒和した水分子の H 伸縮振動ピークが,  $3,578\text{ cm}^{-1}$  に観測された(赤線のスペクトル)。AgNP 間の SERS スペクトルで, 水分子を検出した初めての例である。この水分子のスペクトルは, バルク状態の水分子(青線のスペクトル)が, 水素結合ネットワークのために, その O-H 伸縮振動のブロードなピークが,  $3,200\text{-}3,450\text{ cm}^{-1}$  付近に観測されることと大きく異なる。この水分子のラマンバンドは, (t-Bu) $4N^+$  イオン系では観測されなかった<sup>[6]</sup>。また, 塩化物以外の臭化物やヨウ化物では, やや異なるスペクトルを与えた。現在金属イオンとともにハロゲン化物イオンの寄与について, 詳細を解析している。別の金属イオンでも, この高波数領域に異なる波数を持って O-H 伸縮振動が観測されることは, 金属イオンの溶媒和水分子が, 水素結合ネットワークを破壊され, 孤立分子に近い状態であることを示す。ここで初めて, 1 mM 以下の希薄な遷移金属塩溶液中で, 水和した金属イオンの示す

低波数領域のラマンスペクトルの測定に成功した。この  $300\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  領域のラマンバンドは, おそらく金属イオンと配位結合した水分子の M-O 伸縮振動によるものと帰属される。現在,  $Hg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  などの遷移金属イオンを含めて, さらに詳細に検討を続けている。種々の金属イオンを捕捉し, 定量分析とともに, 状態分析できる見通しを得た。また, 捕捉・遠心分離後の AgNP 粒子からの金属イオンの再溶解 AgNP のリサイクルを pH 制御等で実現できると考えられる。

## 5. 結論と将来展望<sup>[9-12]</sup>

本研究により, 海水中の  $Na^+$ ,  $Cl^-$  のほか,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  はそのまま前処理なしに捕捉・除去できることが実証された。それら以外の金属カチオンも, 1価金属イオンは 10 mM, 多価金属イオンは 0.1-0.3 mM の濃度まで濃縮することで捕捉除去が可能であることが明らかになった。より詳しい結論と将来展望は以下の通りである。

- (1) as-prepared AgNP (試料(a)) を使用して, 溶液中の金属カチオンの効率的捕捉と定量分析に成功した。
- (2) PMBA-SAM 膜をコートした AgNP (試料(b)) を用いて, 溶液中の金属カチオンの効率的捕捉と定量分析に成功した。As-prepared AgNP とほぼ同程度の捕捉効率が実証された。PATP-SAM コートした AgNP を用いて, 溶液中のアニオンの効率的捕捉と定量分析, 状態分析に成功した。

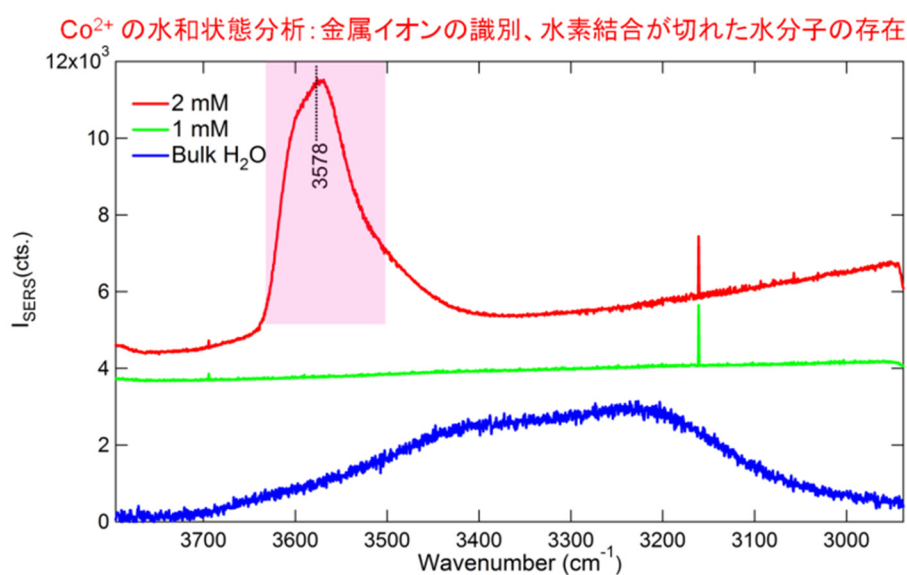


図 5. AgNP+CoCl<sub>2</sub> (c, M) の SERS スペクトル



- (3) ハロゲン化物イオンでas-prepared AgNP (試料(a)) 表面のクエン酸を置換した AgNP 系で、多価の水和重金属イオンについて、初めて希薄水溶液での金属/水溶液界面の水分子のラマンスペクトル測定に成功した。高波数領域の O-H 伸縮振動とともに、低波数領域の金属イオン-水分子の伸縮振動バンドの検出を行い、金属イオン及びハロゲン化物イオン依存性を詳しく解析した。
- (4) 海水中有機分子の捕捉・状態分析:海水中に含まれる有機分子のうち、イオン性の化学種は上記と同様の静電的相互作用により AgNP, AuNP で捕捉し、除去、状態分析を行うことができることが明らかとなった。無極性有機分子のうち、DNA 系分子については、上記の経験に基づいて、AuNP 表面に配位結合形成により吸着させることが可能である<sup>7, 8)</sup>。それにより近接状態を形成し、有機分子の識別、状態分析を行うことが可能である。また、有機分子として、フミン酸などの生体高分子、ダイオキシン系の有害汚染物質の AgNP への吸着・捕捉と、遠心分離除去、AgNP 表面の塩化物置換による有機物除去・AgNP 再生について、今後引き続き検討する。
- (5) 海水中の金属カチオン及び硫酸等のアニオン及び有機分子の捕捉・分離を進めることができることが実証された。今後、アニオン捕捉・定量分析について、PMBA (p-メルカプト安息香酸)の代わりに、PATP (p-アミノチオフェノール, pKa=8.75)単分子膜を AgNP 表面に修飾し、酸性条件 (pH < pKa) でプロトン付加体として PATPH<sup>+</sup>として存在させる。この AgNP 表面の ATPH<sup>+</sup>との静電引力により、試験水及び海水中のアニオン Cl<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>などを捕捉し、定量分析及び状態分析を行う計画である。

この手法が、自然水中の金属イオンやアニオン、有機分

子の捕捉・除去(分離)に有効であり、かつそれらの化学物質の存在状態についても、新しい情報を与えることが明らかになった。

## 6. 参考文献

- (1) M. Futamata et al., *Physical Chemistry and Chemical Physics* 13 (2011) 12454-12462, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 5271-5279, *ibid.* 114 (2010) 7502-7508, *Journal of Raman Spectroscopy* 44 (2012) 406-411.
- (2) P. C. Lee, D. J. Meisel, *Journal of Physical Chemistry* 1982, 86, 3391-3395.
- (3) D. D. Evanoff, G. Chumanov, *Journal of Physical Chemistry B*. 2004, 1008, 13957-13962.
- (4) S. Handa, Y. Yu, M. Futamata, *Vibrational Spectroscopy*, 72 (2014) 128-134.
- (5) M. Futamata et al., *Faraday Discussions* 178 (2015) 203-220.
- (6) R. Kuwana, S. Handa, M. Futamata, *submitted*.
- (7) M. Seki, M. Futamata, *submitted*.
- (8) T. Mukaiyama, M. Futamata, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* 13 (2015) 223-230.
- (9) C. Iida, K. Akai, J. Murakami, M. Futamata, *Chemical Physics Letters*, 2016, 661, 234-239.
- (10) K. Akai, M. Futamata, *Chemical Physics Letters*, 2017, 675, 63-68.
- (11) K. Akai, C. Iida, M. Futamata, *Journal of Optics* 17, 114008 (2015).
- (12) M. Futamata, K. Akai, C. Iida, and N. Akiba, *Analytical Sciences*, 2017, 33, 417-426.
- (13) J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces", Academic Press, London, 1991.

# Highly Efficient Trap and Sensitive Quantitative Analysis of Materials Contained in Marine Water

Masayuki Futamata

Saitama University

## Summary

### Purpose

It is crucially important to trap various metal ions such as  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , and anions like  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  from marine water to exploit marine water as natural resources and to remove pollutant materials for environmental protection. These metal ions and anions have been collected using ion-exchange resin and ICP-MS analysis. However, they in general need pre-treatment for water samples before the process. In addition, they do not provide detail information on chemical state of materials, for instance if  $\text{Hg}^{2+}$  ions detected are combined with organic molecules or not. We have investigated flocculation-surface enhanced Raman scattering (SERS), in which the surface state of metal nanoparticles (MNPs) are adjusted to form flocculates by diminished electrostatic repulsion of negatively charged MNPs, or by forming coordination bond via various organic molecules to utilized coupled surface plasmons between flocculated MNPs for highly-sensitive Raman spectroscopy. Here, we have investigated to establish the flocculation-SERS to apply to trap and analyze materials contained in marine water samples.

### Summary

We have proved that  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  ions in addition to  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  ions are trapped and removed from marine waters with our flocculation-SERS method. Also we confirmed that other ions can be trapped by condensing natural water samples, for instance to 10 mM for monovalent ions and 0.1-0.3 mM for divalent ions.

### References

- (1) R. Kuwana, S. Handa, M. Futamata, submitted.
- (2) M. Seki, M. Futamata, submitted.
- (3) C. Iida, K. Akai, J. Murakami, M. Futamata, *Chemical Physics Letters*, 2016, 661, 234-239.
- (4) K. Akai, M. Futamata, *Chemical Physics Letters*, 2017, 675, 63-68.
- (5) M. Futamata, K. Akai, C. Iida, and N. Akiba, *Analytical Sciences*, 2017, 33, 417-426.