

金属有機構造体を用いた二酸化炭素の 蛍光検出

CO₂の検出には赤外分光法、ガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC-MS)、電気化学的手法などの方法がよく用いられる。それら手法のひとつに蛍光プローブによる二酸化炭素検出があり、CO₂と塩基性官能基や遷移金属錯体との反応に基づくものが報告されている¹⁾²⁾。Y. Tangらは優れた化学的安定性、比表面積で近年注目されている金属有機構造体 (metal organic frameworks, MOF) を含む蛍光プローブを作製し、報告したので紹介する³⁾。

MOFにはZrを頂点に持ち、カルボキシレートを辺に持つ八面体UIO-66にアミノ基を導入したUIO-66-NH₂を利用し、サリチルアルデヒドとのSchiff base反応、NaOH処理により得られるUIO-66-ONaを用いた。UIO-66-NH₂の構造を壊さずにCO₂との反応が高いナトリウムフェノキッドを導入したことが特徴である。UIO-66-ONaとCO₂が反応することによりUIO-66-OHが生成し、発光ピークが496 nmから446 nmに変化することを利用してCO₂の検出を行った。溶液中の蛍光色もUIO-66-ONaがCO₂との反応前後で緑から青に変化していた。UIO-66-ONaの496 nmにおける蛍光消光効率とCO₂濃度の対数との間に線形性の関係が見られ、蛍光消光効率をCO₂濃度の対数で規格化することで検量線を作成した。得られた検量線をもとに検出限界を計算すると 3.5×10^{-7} mol/Lと求まり、他の蛍光プローブと比較しても高感度であった。

また、CO、N₂、Ar、O₂などの一般的なガス分析対象に対してUIO-66-ONaのCO₂に対する選択性を同じ条件下で評価を行った。結果としてはプローブ溶液にN₂、Ar、O₂のパブリングをしたが、発光強度はほとんど変化しなかった。一方、CO₂の場合は発光強度が顕著に低下したため、蛍光プローブはCO₂に対して高い選択性を持つことがわかった。

さらに、UIO-66-ONaの可逆性を確認するために消光回復試験を行った。CO₂パブリング後に496 nmにおける発光強度を測定し、水酸化ナトリウムで処理を行う操作を3回行った。3回の操作での発光強度にほとんど変化がなくUIO-66-ONaの再利用性が確認できた。

密閉空間を想定し、1000 ppmのCO₂を封入した15 mLのバイアルと空気との対照実験を行った。それぞれのバイアルを1分間振った後に、色の変化を目視で確認したところ1000 ppmのCO₂を封入したものが緑色から青色に変化しており、実測定への応用が期待できた。

合成後に官能基を導入したMOFを用いて高感度、高選択性を持つ蛍光プローブセンサーの開発に成功しており、ガスセンシングにおけるMOFに基づいたセンサー素材の合成への将来性が見込まれる。

1) G. Xia, B. Ye, D. Li, H. Wang : *Sensors and Actuators B: Chemical*, **244**, 252 (2017).

2) J. Sun, X. Zheng, X. Wu, D. Li, G. Xia, S. Yu, Q. Yu, H. Wang : *Anal. Methods*, **9**, 6830 (2017).

3) Y. Tang, J. Chen, H. Wu, J. Yu, J. Jia, W. Xu, Y. Fu, Q. He, H. Cao, J. Cheng : *Dyes and Pigments*, **172**, 107798 (2020).

[神戸大学大学院海事科学研究科 谷嵐 正之]

海水中の金属-有機配位子錯体の測定に おける電気化学的手法の適用とその問題点

海水中の微量金属元素 (鉄, 銅, 亜鉛, コバルトはなど) は植物プランクトンにとって重要な栄養素であり、海洋の一次生産を支える¹⁾。しかし、植物プランクトンは特定の化学形態で存在する微量金属しか取り込むことができないため、それらの金属の正確な海水中の化学形態別分析が可能な手法の開発は重要な課題である。本稿では、海水中の微量金属化学形態解明の一環として、Hanらが解説した微量金属元素と有機配位子の錯生成の調査に広く用いられてきた電気化学的手法を紹介する²⁾。また、その手法を使う際の問題点を挙げる。

ボルタンメトリー法は電気化学的手法の一種であり、微量金属元素の分析に広く用いられてきた²⁾。有機配位子の測定にはカソーディックストリッピングボルタンメトリー (CSV) が主に用いられてきた。CSV法では、目的金属と人工的に添加した配位子を錯生成させ、その有機錯体を検出する。

海水中の微量金属と有機配位子の錯生成強度は錯体条件安定度定数 (K') によって表す。これまでに海水中の金属有機配位子の濃度とK'を求めるには配位子交換平衡カソーディックストリッピングボルタンメトリー法 (AdCSV) がよく用いられる³⁾。この手法では、既知濃度の金属を段階的に海水試料に添加して有機配位子をすべて錯体化した後、人工配位子を添加し、天然海水に存在する配位子と競争させ、目的金属と添加した人工配位子の錯生成の割合から天然海水中の有機配位子濃度とK'を求める。

海水中の金属有機配位子の測定に検出窓 (測定の際に添加した配位子の天然有機配位子との競争強度) を考慮する必要がある。AdCSVを用いた有機配位子の測定では、添加した配位子の種類と量によって検出窓が決定され、検出される有機配位子が異なる。そのため、検出窓の違いによって測定結果に差が生じやすい。各研究グループは自身の測定手順に基づくため、今までに発表された海洋における金属有機配位子のデータを統一できないという問題点がある。データの信頼性を高めるには各グループ間の相互検定が必要である。そこで、海洋科学研究委員会 (SCOR) は新しいworking group (WG139) を設置し、同じ海水試料を各グループに配り、データの比較性を検討する。現在では、海水中の金属有機配位子の最適な測定法についての議論は続いている。

1) C. Moore, M. Mills, K. Arrigo, L. Berman-Frank, L. Bopp, P. Boyd, E. Galbraith, R. Geider, C. Guieu, S. Jaccard, T. Jickells, J. La Roche, T. Lenton, N. Mahowald, E. Marañón, I. Marinov, J. Moore, T. Nakatsuka, A. Oschlies, M. Saito, T. Thingstad, A. Tsuda, O. Ulloa : *Nat. Geosci.*, **6**, 701 (2013).

2) H. Han, D. Pan : *Trends Environ. Anal. Chem.*, **29**, e00119 (2021).

3) M. Campos, C. van den Berg : *Anal. Chim. Acta*, **284**, 481 (1994).

[金沢大学理工研究域 黄 国宏]