



過塩素酸イオンの簡便な呈色剤

静岡大学 グリーン科学技術研究所
グリーンケミストリー研究部門
教授 近藤 満

2019年11月7日

本発明の概要

- ・過塩素酸イオンを含む水溶液中に添加すると、水溶液を呈色させる陰イオン検出剤を開発した。
- ・検出操作は簡便で、10分程度で、1.0 mM(常温の反応で目視)、0.1 mM(65°Cの反応で目視)の感度で検出できる。分光スペクトルを使用すると0.001 mM(およそ100ppb)程度まで見積もれる。
- ・検出剤は比較的安価で簡単なプロセスで大量に合成可能

現有技術による過塩素酸イオンの検出

- ・過塩素酸イオンの検出は主にイオンクロマトグラフィーなどの機器分析を用いて行われている。
- ・水溶液に添加して呈色させる過塩素酸イオンの検出剤は未開発。

イオンクロマトグラフィーによる過塩素酸イオンの検出

- 装置は比較的高価(400万円～)
- 装置本体に加え、超純水製造装置(50万円～)、分析カラム(20万円～)が必要。多数のサンプルを測定するのであればオートサンプラー(200万円～)が必要
- 測定には、展開液を数リットル単位で調整し、必要に応じて展開液はメンブレンフィルターなどでろ過しておく必要がある。
- 装置の立ち上げには2時間程度を要し、展開液を取り替えた場合は、検量線の取り直しが望ましい。
- 1検体の測定時間は通常30分程度。一晩で大体、30検体程度測定できる。

イオンクロマトグラフィーによる過塩素酸イオンの検出

- 過塩素酸イオンだけでなく、多数の陰イオンを検出、定量できる。
(ただし、個々の陰イオンに対する検量線のための測定が別途必要)
- 通常、精度の高いデータが取れるが、確認のための再測定が必要になった場合には(例え1検体であっても)、同じ操作を行うため、数時間かかる。
- 装置自体のメンテナンス(フィルターの交換、ポンプの掃除、流速の調整など)に、手間隙がかかる。
- 装置に微粉末が入らないように、全ての検体はあらかじめメンブレンフィルター(シリンジフィルター)でろ過しておく必要がある。

パックテスト; 機器を用いない陰イオン検出方法

- 種々の物質、イオンの検出キットが市販されている
- 安価で、複雑な操作を必要とせず、短時間に場所を選ばずに定量できる

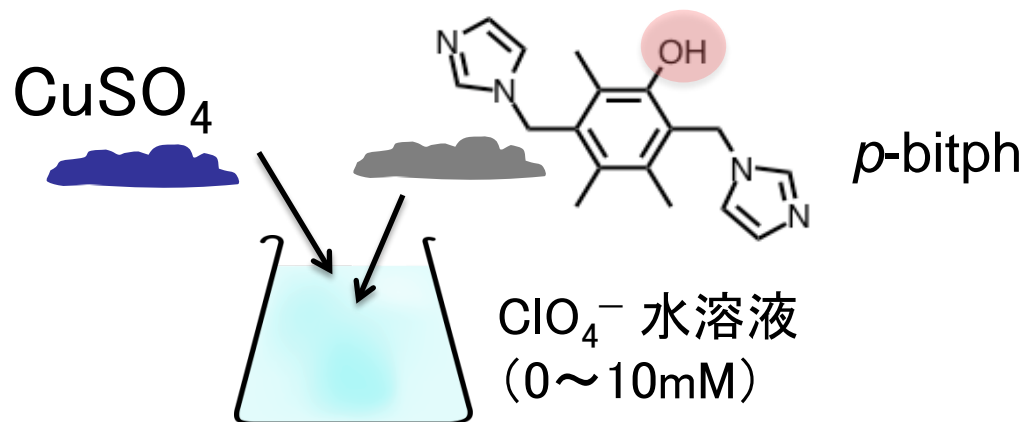
パックテストによる検出が確立されている塩素系物質

- 遊離塩素 (Cl_2) (0.1 mg/L ~)
- 塩化物 (Cl^-) (0 mg/L ~)
- 次亜塩素酸 (ClO^-) (2 mg/L ~)
- 亜塩素酸 (ClO_2^-) (0.1 mg/L ~)

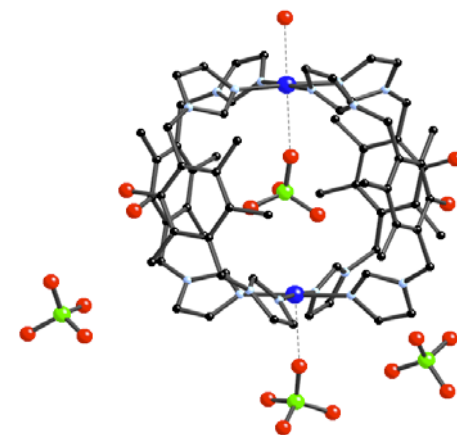
* 塩素酸イオン (ClO_3^-) は不安定で、加熱等により、過塩素酸イオン (ClO_4^-) や、塩素 (Cl_2)、亜塩素酸イオン (ClO_2^-) などに容易に分解

一方、過塩素酸イオン (ClO_4^-) は、未だパックテスト等の簡便な検出キットは無い (過塩素酸イオンを認識して呈色する検出剤が十分に開発されていない)

以前に当研究室で見出した塩素酸イオンの呈色剤



blank ClO_4^- NO_3^- F^- Cl^- Br^- NO_2^- H_2PO_4^-



カプセル分子が生成して
過塩素酸イオンを捕捉し
て発色

過塩素酸イオンを含む水溶液だけが紫色に変化する
問題点

- ・感度が低い(1mM)
- ・配位子 p-bitph の合成が多段階を要し、高額となる。

過塩素酸イオンを検出できる呈色反応や呈色剤は未開発

何故？

1. 反応性の低さ

常温常圧で、過塩素酸イオンと反応する試薬（酸化剤、還元剤を含めて）は事実上、存在しない。

2. 相互作用の低さ

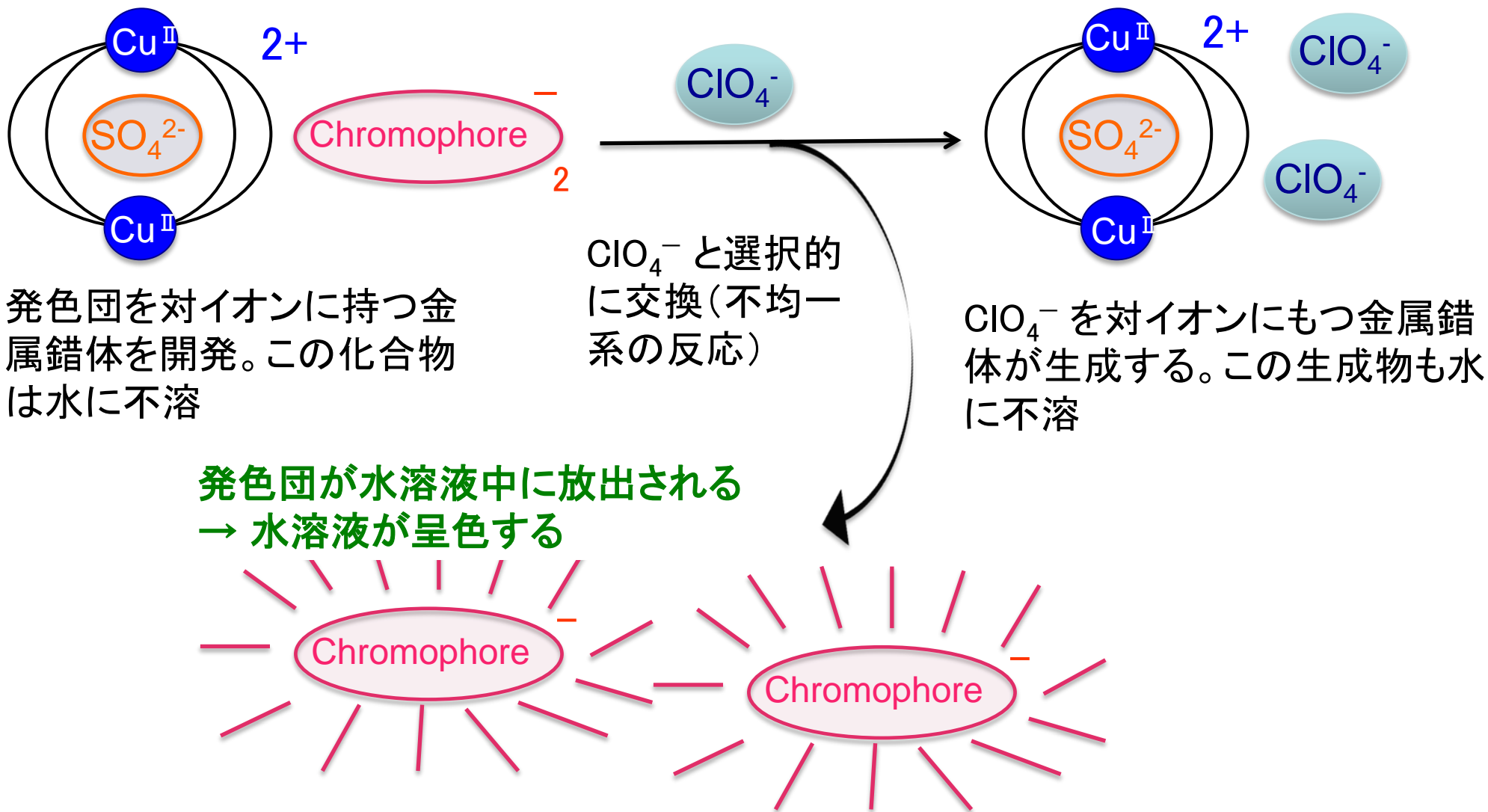
負電荷は中心の塩素原子に集まっており、陽イオンとも相互作用しにくい。また、酸素原子の金属イオンに対する配位力、あるいは水素イオンに対する水素結合の形成能力も非常に低い。

3. 溶解度の高さ

水に対する溶解度が非常に高い。

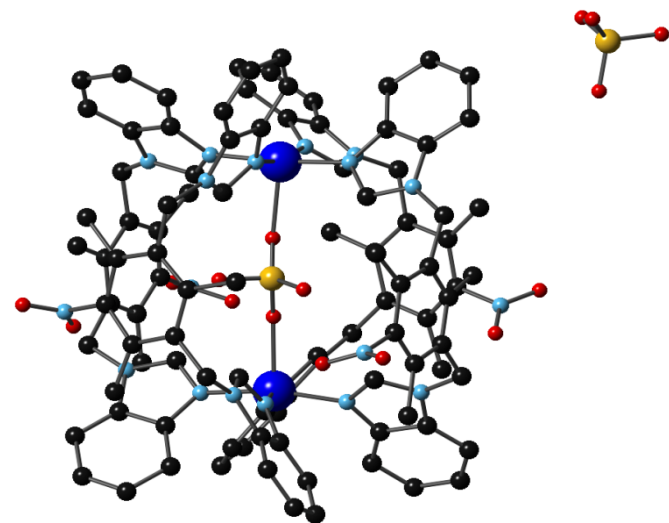
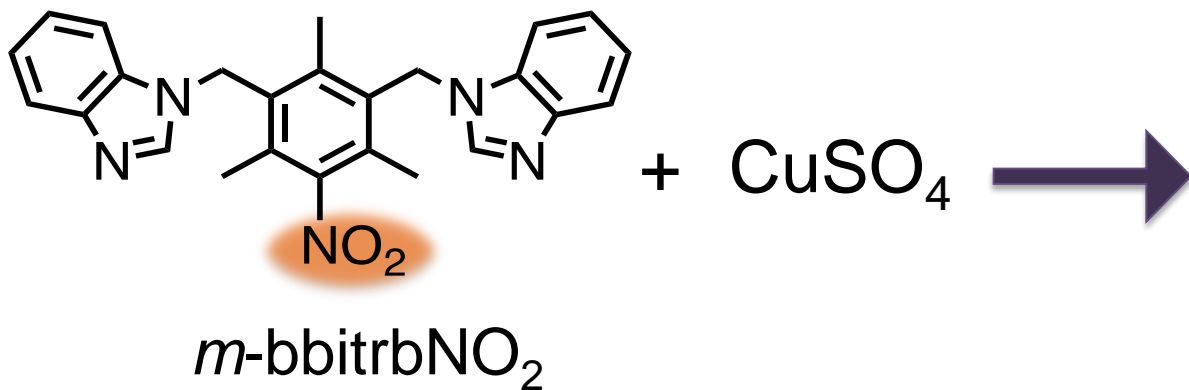
→ 実際、水溶液中において、認識が最も難しい陰イオンとされている

本技術の陰イオン検出の基本概念

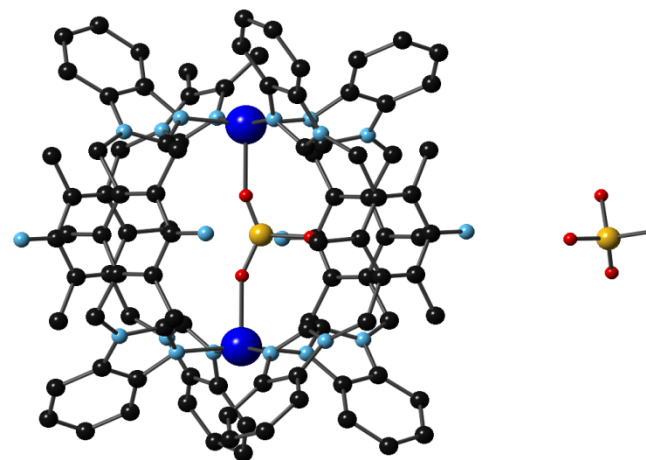
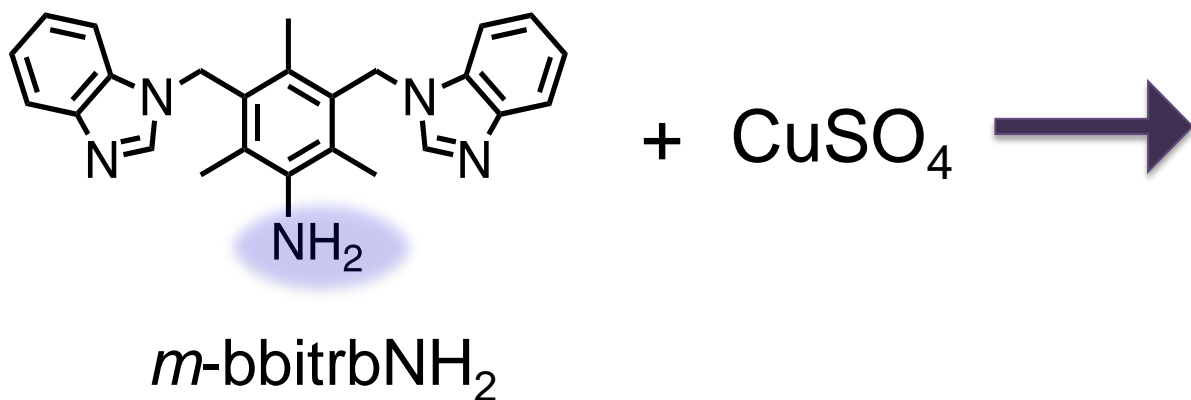


発色団；例えば、濃い色をもつ陰イオン性色素

過塩素酸イオンと選択的に対イオン交換する M₂L₄ カプセル



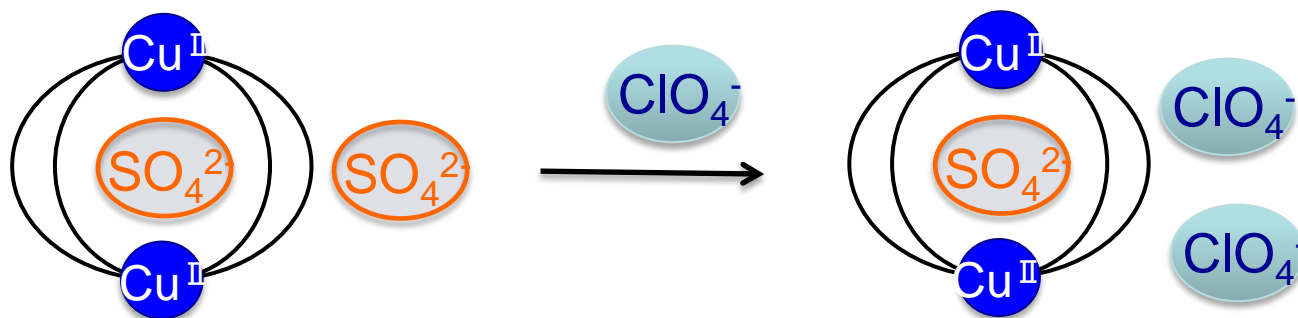
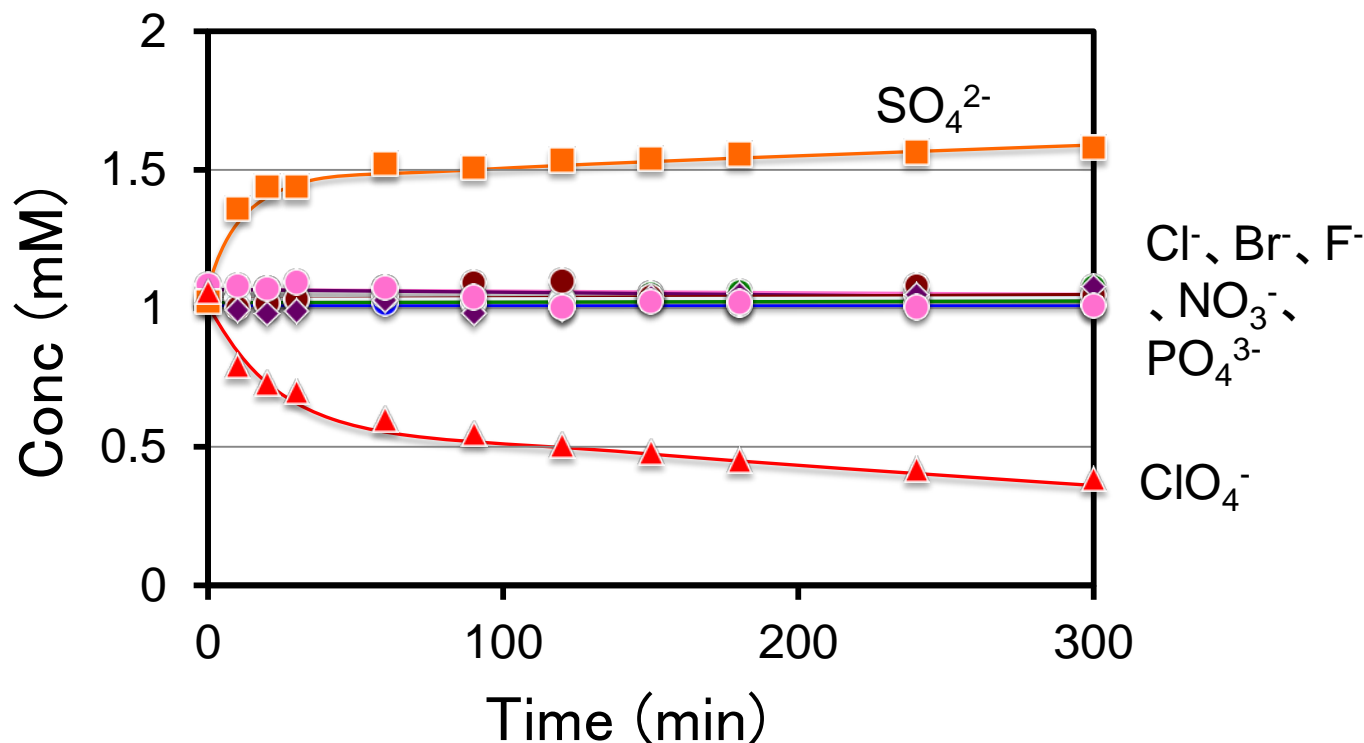
$[\text{SO}_4 \subset \text{Cu}_2(\textit{m}\text{-bbitrbNO}_2)_4] \cdot \text{SO}_4$
 NO₂-SO₄ capsule



$[\text{SO}_4 \subset \text{Cu}_2(\textit{m}\text{-bbitrbNH}_2)_4] \cdot \text{SO}_4$
 NH₂-SO₄ capsule

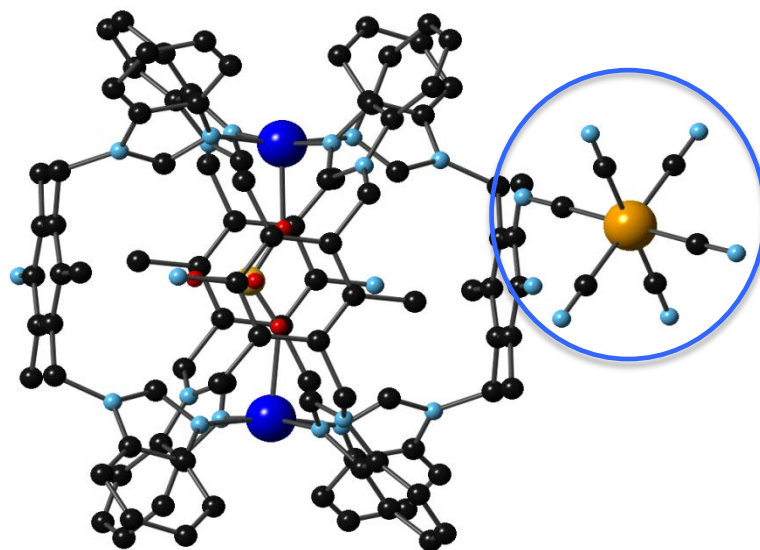
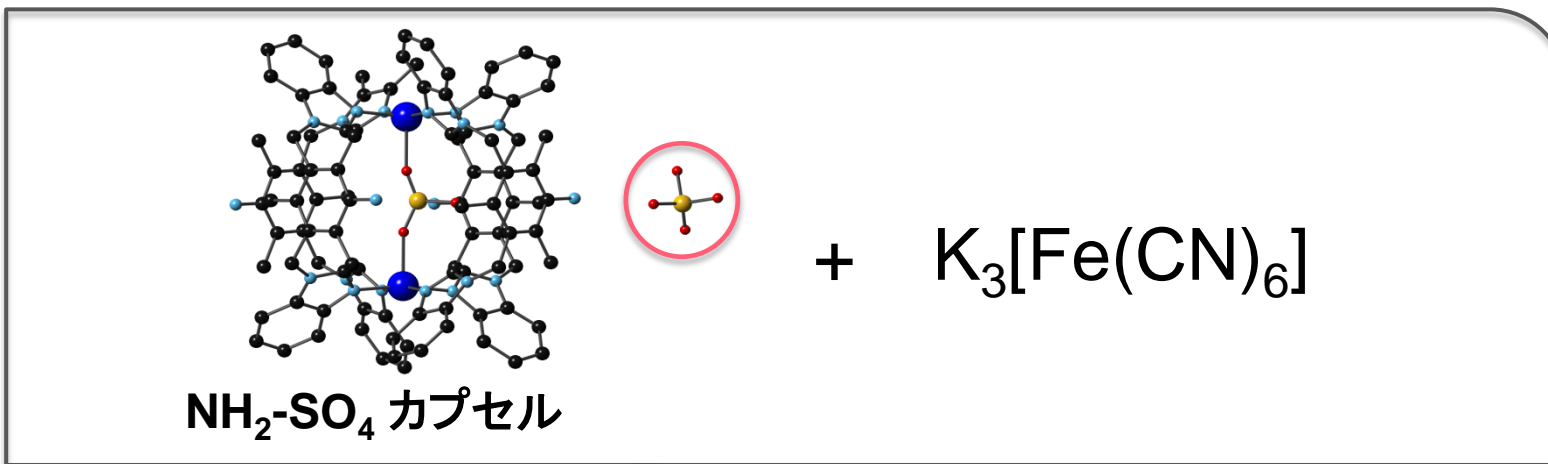
M2L4 カプセルによる選択的な過塩素酸イオン認識

種々の陰イオンを含む水溶液に、NO₂-SO₄ カプセルを添加した後の陰イオン濃度の変化
→ SO₄²⁻ が上昇し、ClO₄⁻ が選択的に減少



合成したM2L4 カプセルは優先的に ClO₄⁻ を対イオンに選ぶ活性をもつ (NH₂-SO₄カプセルでも同様の結果)

過塩素酸イオン検出剤(NH₂-Ferri カプセル)の合成

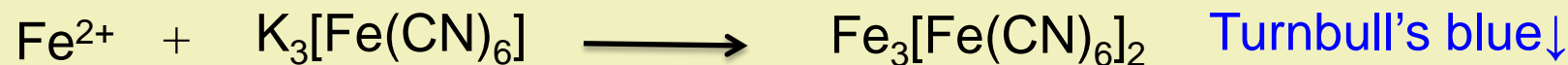


NH₂-Ferri カプセル

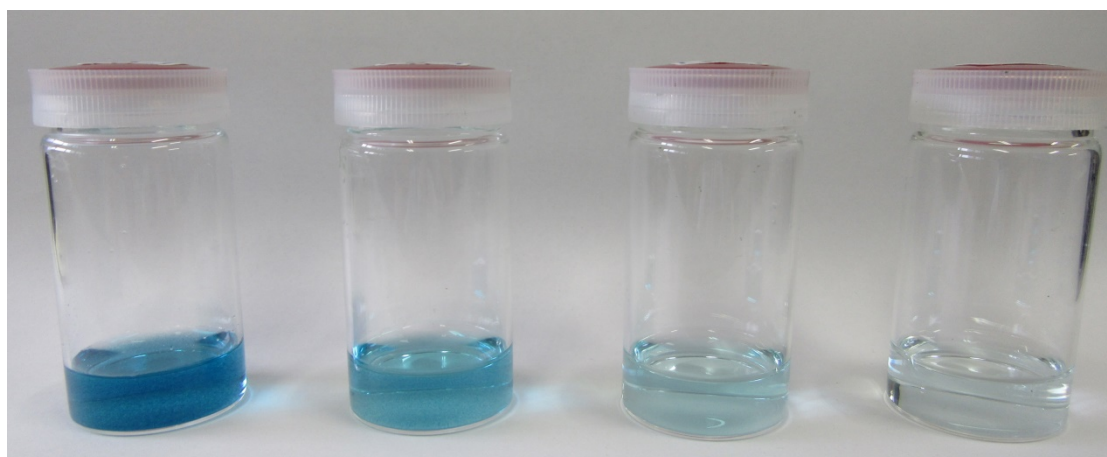
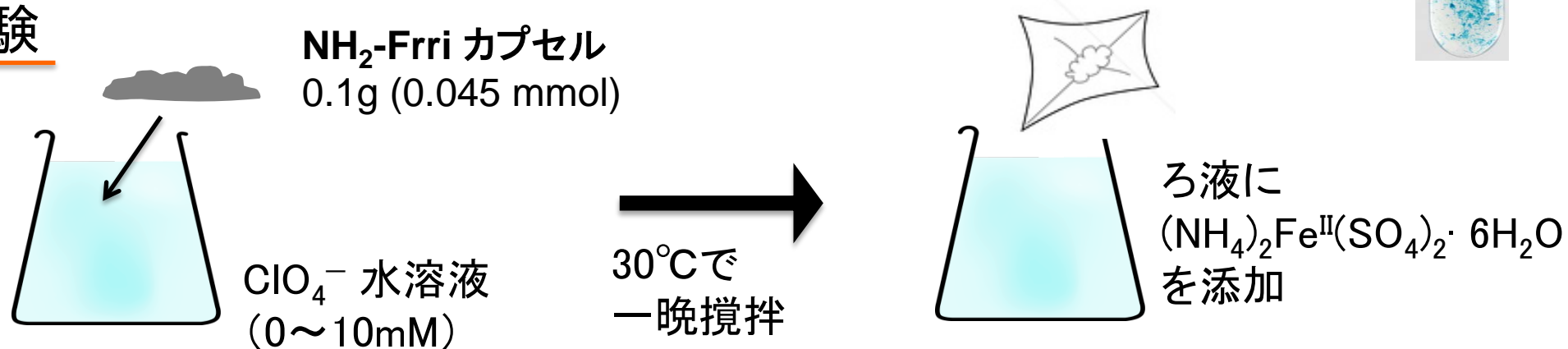


NH₂-Ferri カプセル による過塩素酸イオン検出

フェリシアン酸 [Fe(CN)₆]³⁻ は Fe²⁺ と反応して濃青溶液を生成する



呈色実験



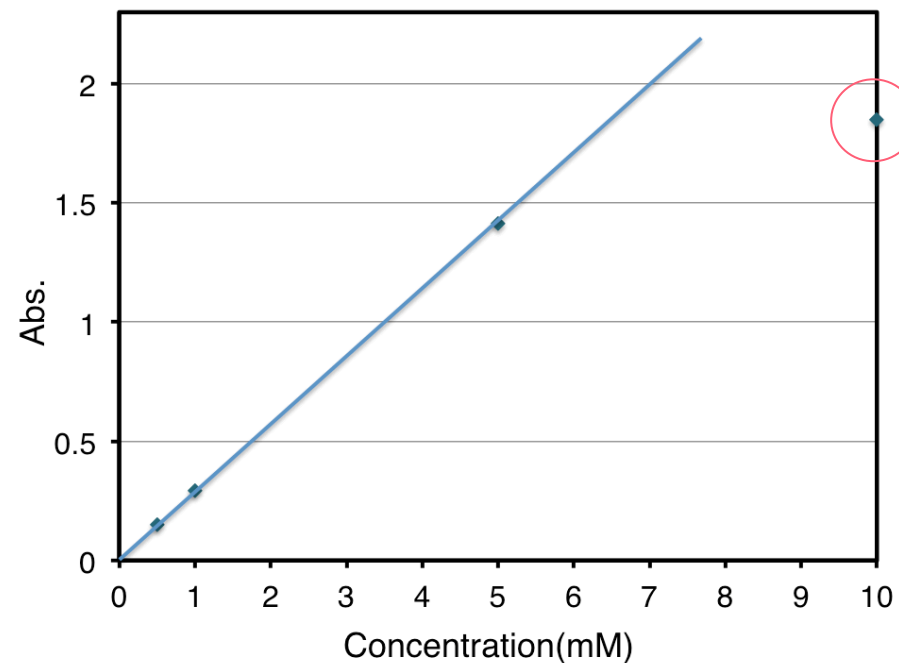
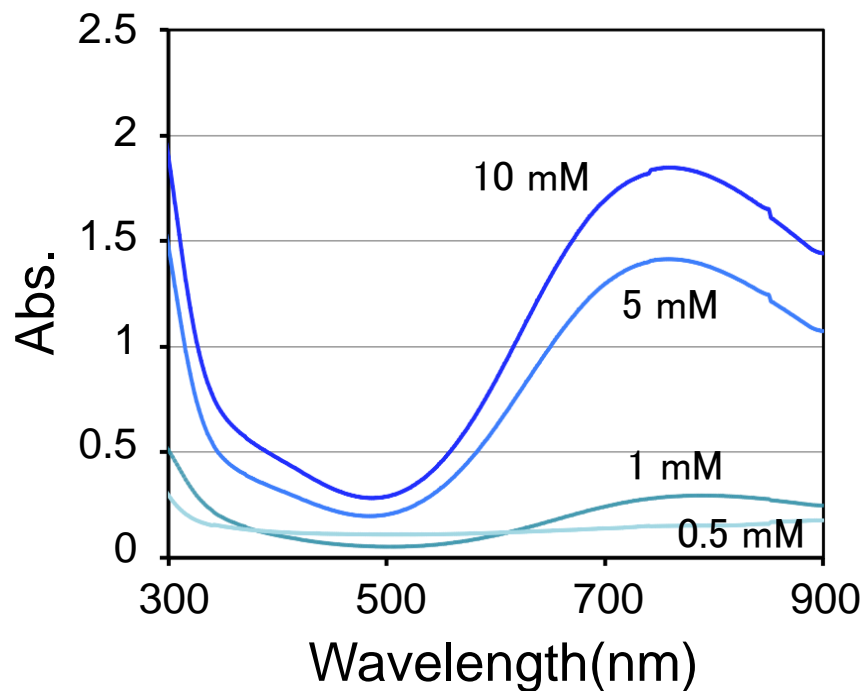
10mM

1mM

0.1mM

0 mM (blank)

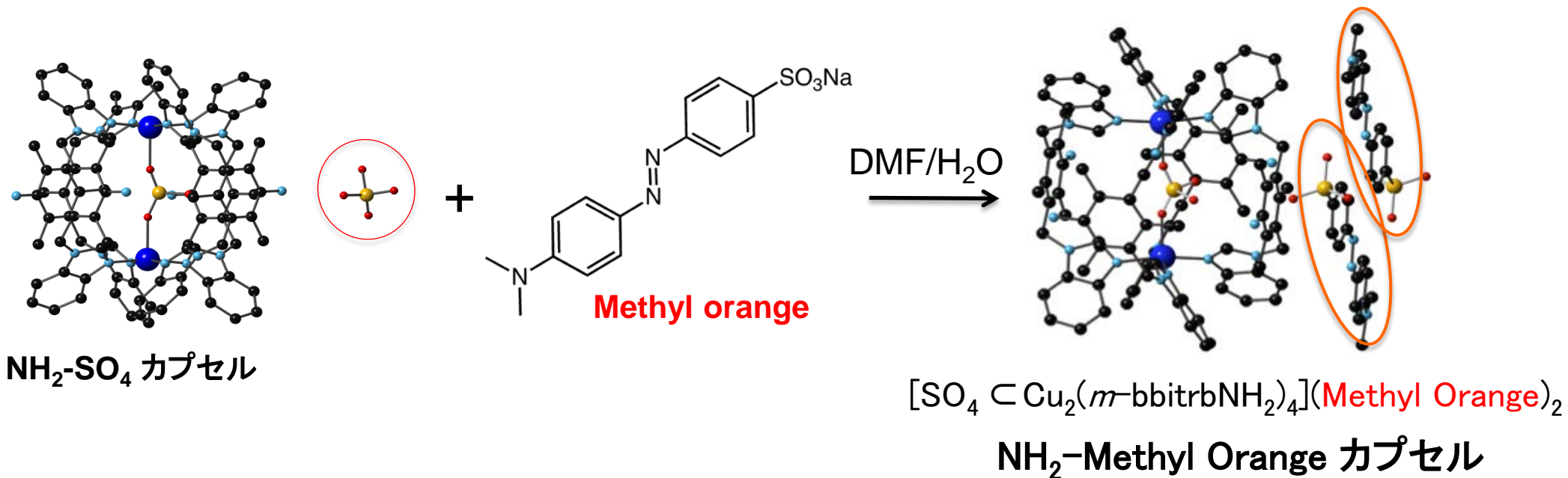
NH₂-Ferri カプセル による過塩素酸イオン検出能



NH₂-Ferri カプセルを用いた過塩素酸イオンの呈色活性

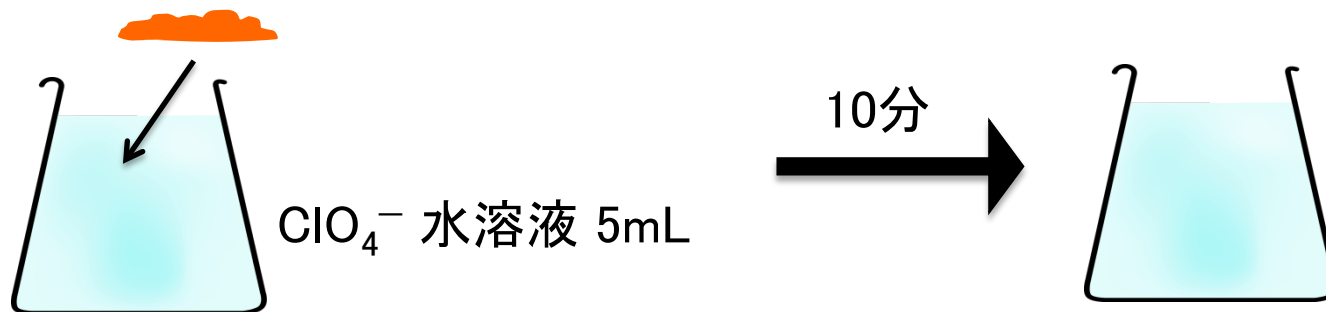
- 反応時間; 概ね10時間(常温、10分では呈色活性は出なかった)
- 感度 0.5 mM(目視、吸光度測定)
- 5 mM を超える高濃度では定量が困難(沈殿を起こすため)

NH₂-Methyl Orange カプセル の合成と過塩素酸イオン検出



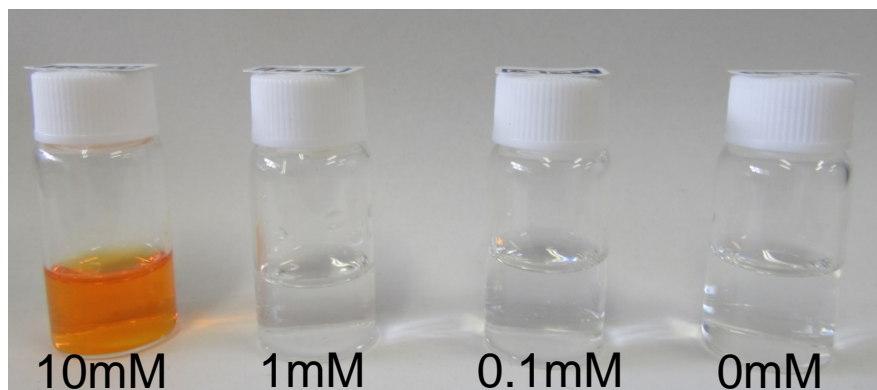
呈色実験

NH₂-Methyl Orange カプセル
0.1g (0.045 mmol)

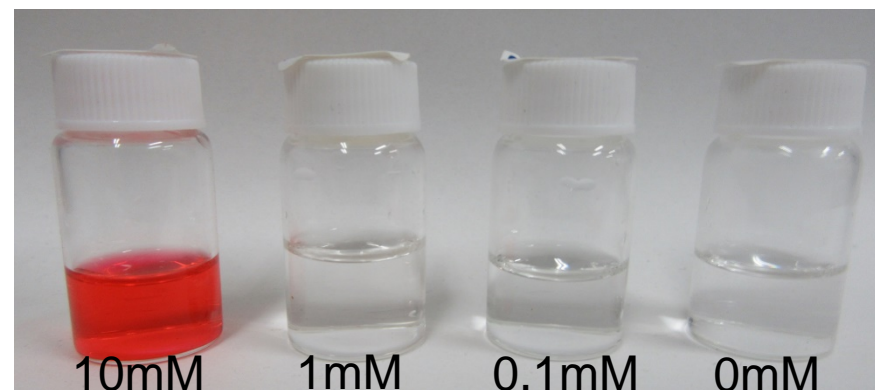


NH₂-Methyl Orange カプセル による過塩素酸イオン検出

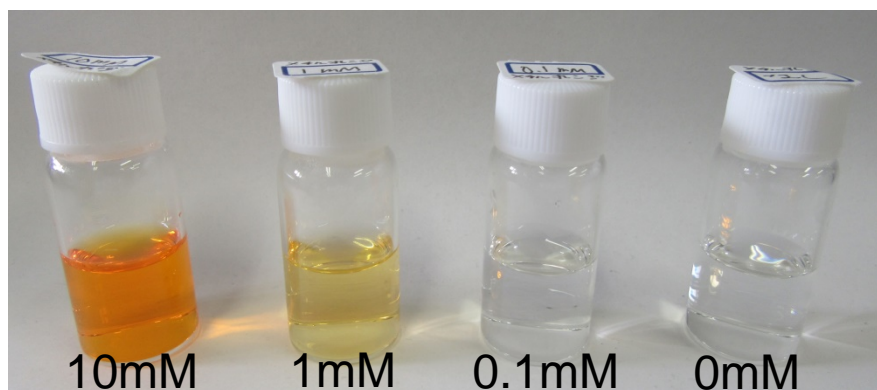
< 30°C で処理 >



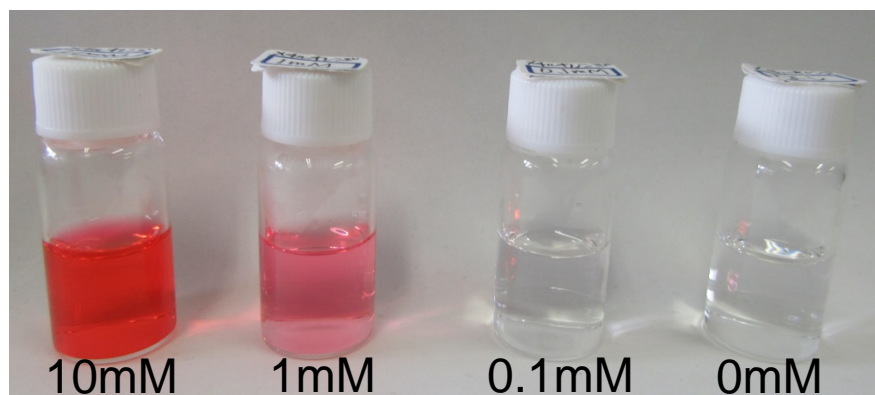
HCl 1滴



< 65°C で処理 >

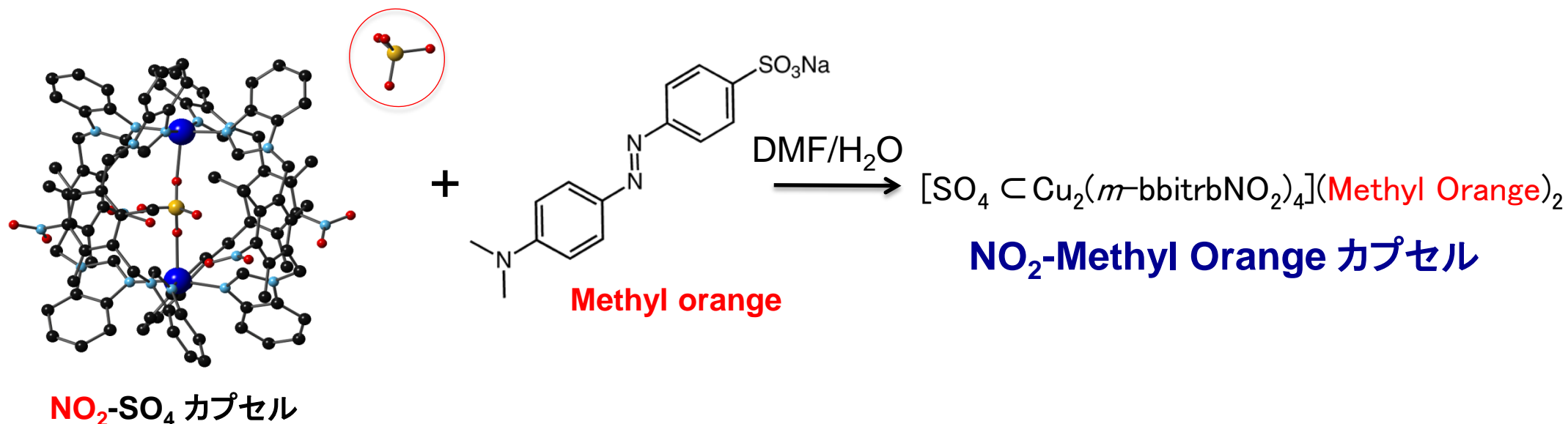


HCl 1滴

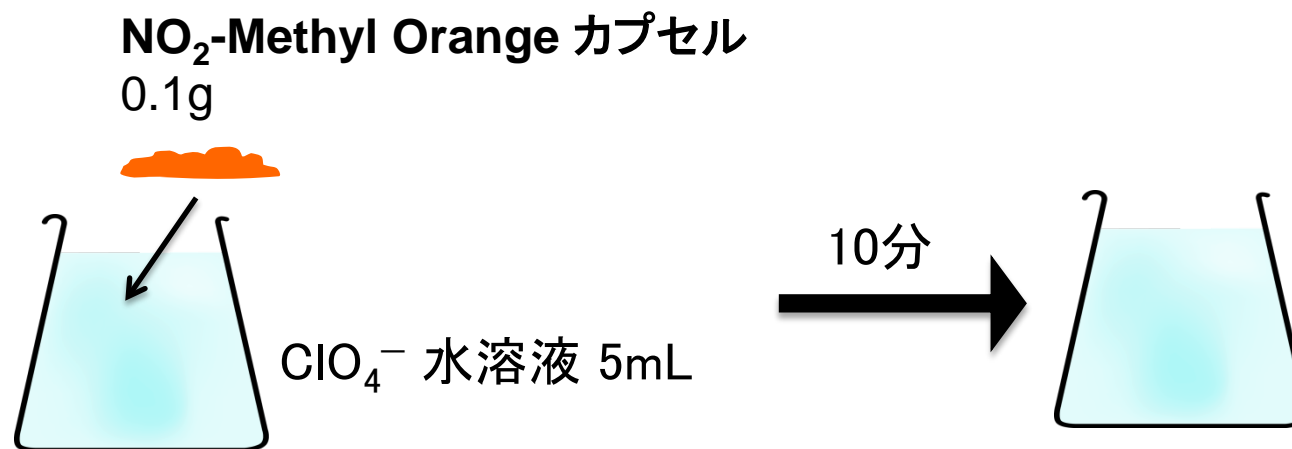


NH₂-Methyl Orange カプセルは、添加するだけで過塩素酸イオンを目視で検出できる活性をもつ。感度は、10mM(室温)、1mM(65°C)。

NO₂-Methyl Orange カプセル の合成と過塩素酸イオン検出

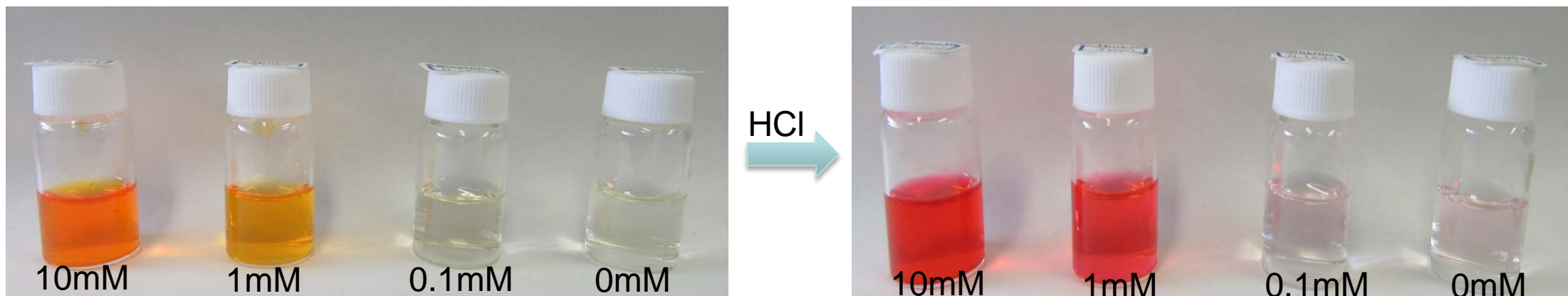


呈色実験

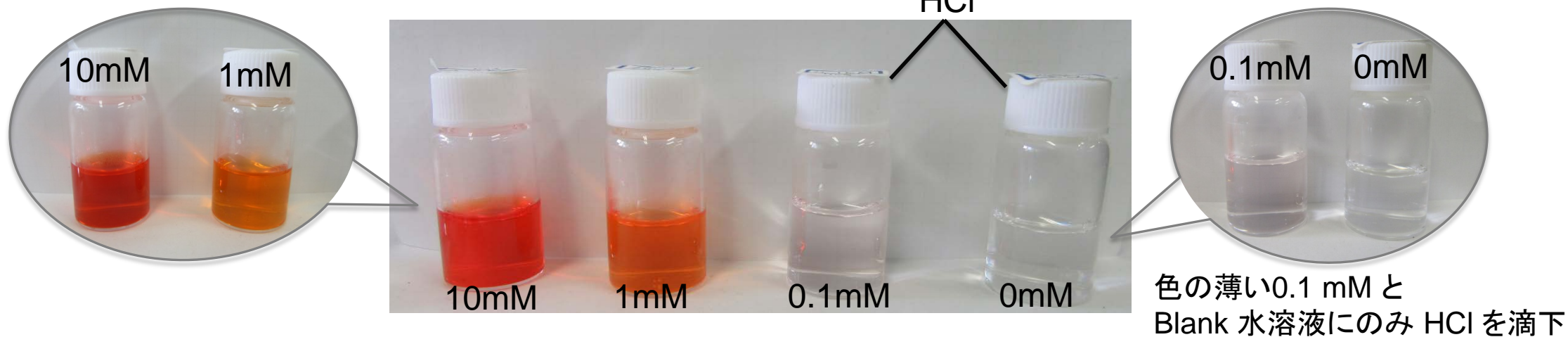


NO₂-Methyl Orange カプセル による過塩素酸イオン検出

< 30°C で処理 >



< 65°C で処理 >



NH₂-Methyl Orange カプセルに比べて、過塩素酸イオンの目視による検出感度が10倍向上(0.1 mMまで目視で検出可能)。

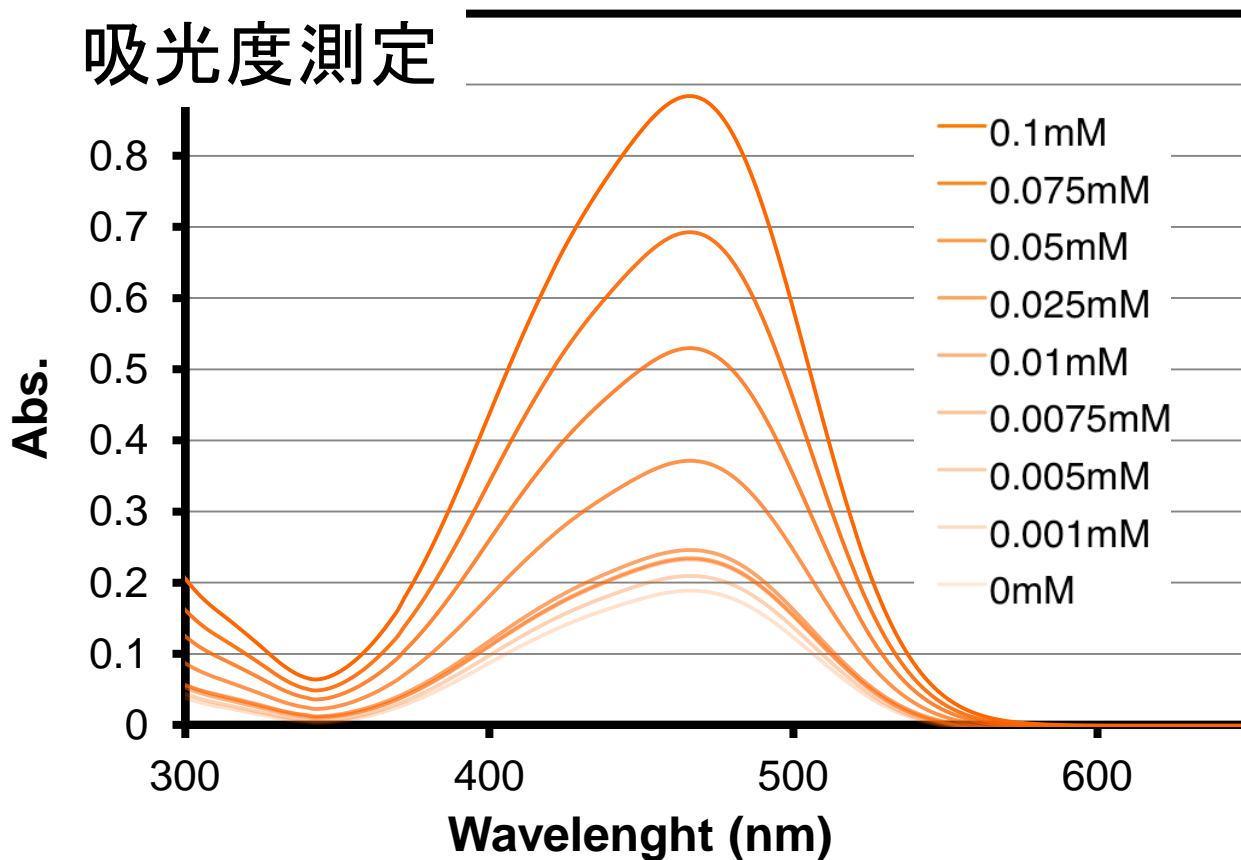
NO₂-Methyl Orange カプセル による低濃度の過塩素酸イオン検出

呈色実験

NO₂-Methyl Orange カプセル 0.1g 
を DMF 1 mL に溶かして添加

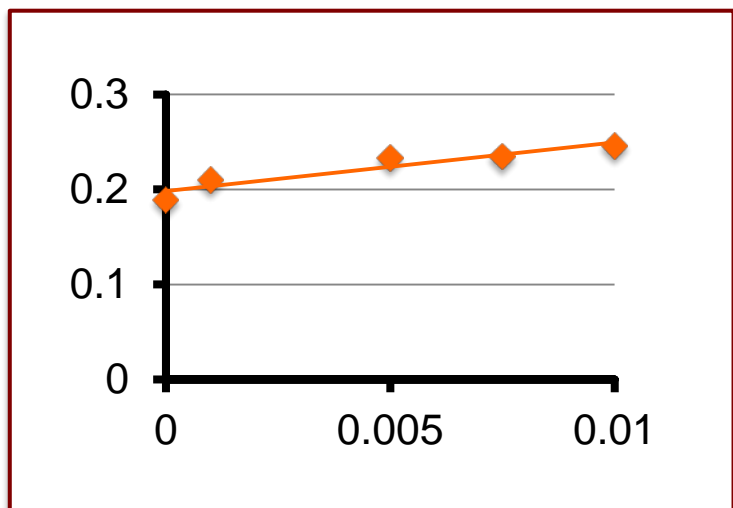


吸光度測定

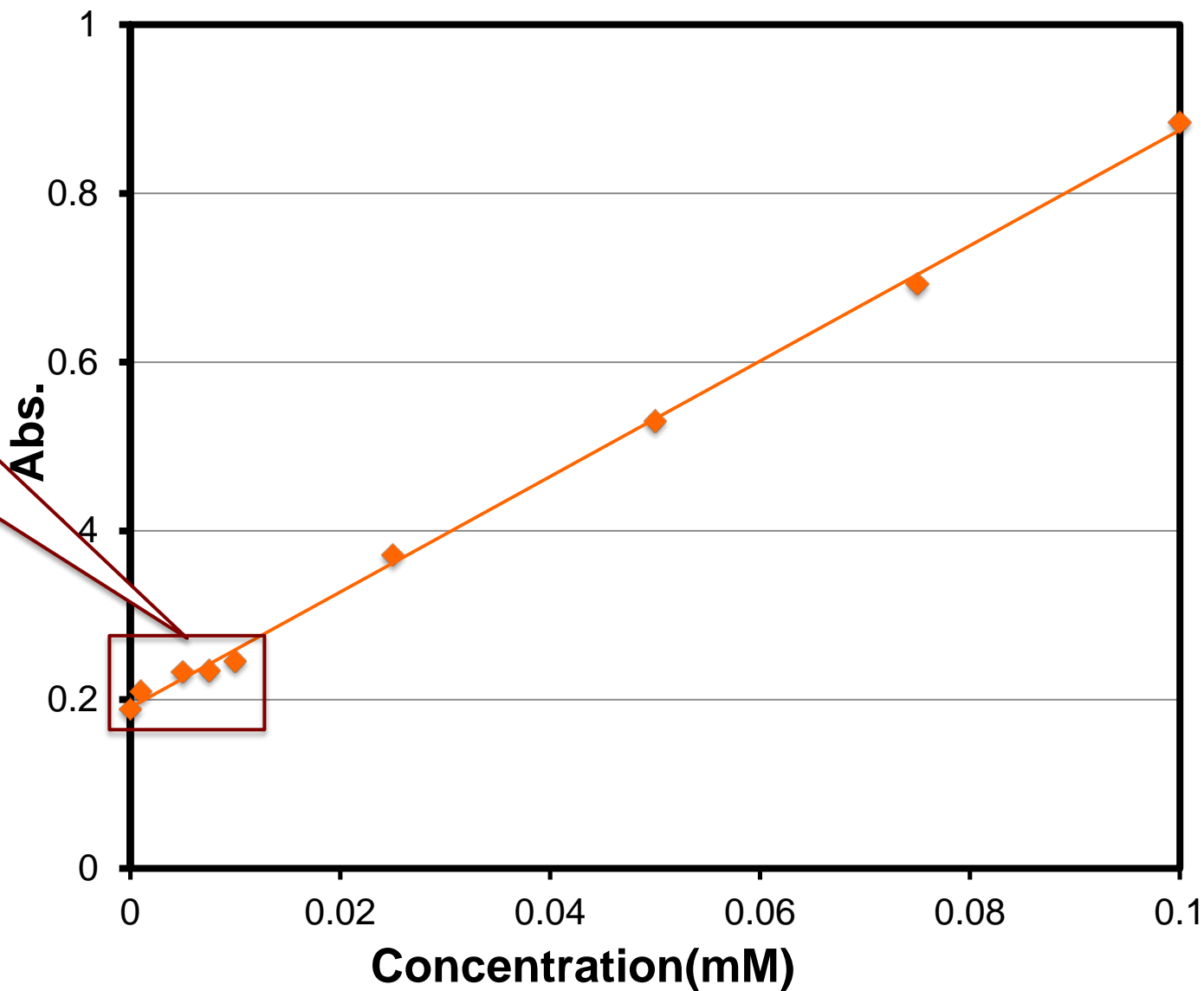


* 4cm セルを使用

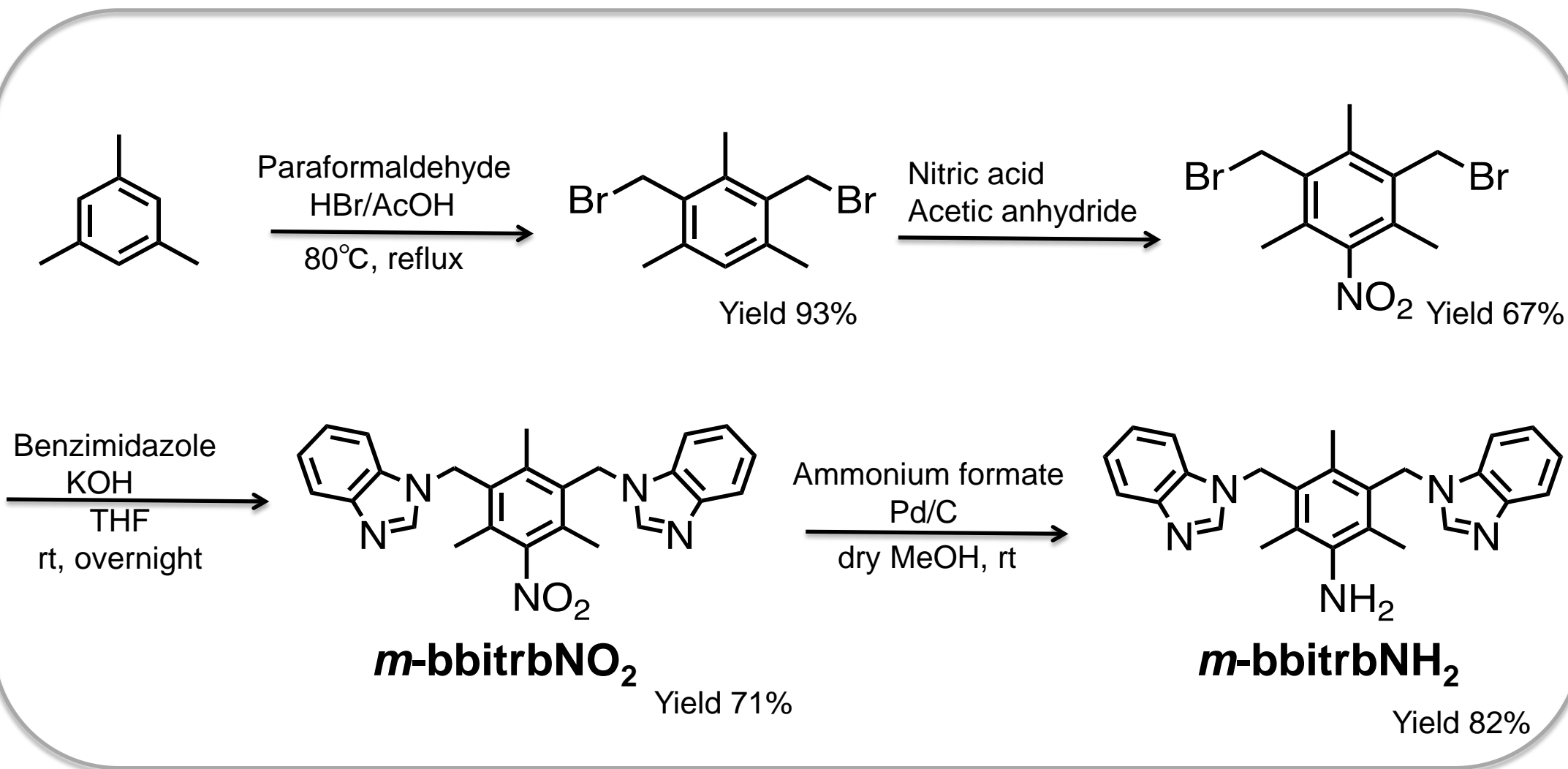
NO₂-Methyl Orange カプセル による低濃度過の塩素酸イオン検出



0.001mM程度(およそ
100 ppb)までの検出が
可能



本過塩素酸イオン検出剤に使用する配位子の合成手順



合成は比較的容易で、収率も高い

過塩素酸イオンとは

- ・塩素原子に4つの酸素原子が結合し、 ClO_4^- の化学式で表される陰イオンで、爆発性があり、火薬の成分として大量に合成されている。
- ・人が経口摂取すると、本来、甲状腺が取り込むヨウ素（ヨウ化物イオン）よりも優先的に過塩素酸イオンが甲状腺に取り込まれ、甲状腺ホルモンの生成が阻害される。そのため、子供に対する有害性が高いとされる。飲用水中の基準濃度はおよそ 25 ppb であるとされている（米国環境保護庁（US EPA））。

過塩素酸イオンとは

- ・過塩素酸イオン摂取の影響は、特に、飲食物にヨウ素（ヨウ化物イオン）が含まれていない地域で大きいとされる。例えば、米国（特にカリフォルニア州）では飲用水から定期的に過塩素酸イオンが検出され、大きな社会問題となっている。
- ・現在、水に過塩素酸イオンが 25 ppb (0.00025 mM) 以上含まれていないことを簡便に検出する手段が無い。簡単な操作で、10 ppb レベルの過塩素酸イオンを視覚で検知できる検出剤の開発が望まれている。

今後の課題

- 今後、現在の NO_2 -Methyl Orange カプセルの感度を10倍以上向上させる検出方法を改良する。また、10倍以上の感度をもつ検出剤の開発を目指す。
- 10 ppb レベルの過塩素酸イオンの検出技術は、欧米を中心として広いニーズがある。検出過程の改良、カプセル骨格の改良、色素の変更などで達成できると考えている。

企業への期待

- これまでに達成した 0.1 mM (10mg/L) の過塩素酸イオンを検出するキットとしての製品化を検討頂ける企業との共同研究を希望。
- 過塩素酸イオンの検出技術に興味のある企業との共同研究を希望。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : イオン性金属錯体、陰イオン検出
方法、及び芳香族化合物
- 出願番号 : 特願2019-156194
- 出願人 : 国立大学法人静岡大学
- 発明者 : 近藤 満

お問い合わせ先

静岡大学イノベーション社会連携推進機構
コーディネータ 安池 雅之

TEL 054-238-4630

FAX 054-238-3018

e-mail sangakucd@cjr.shizuoka.ac.jp