

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
神戸大学 大学院海事科学研究科	准教授	堀田 弘樹

研究テーマ

光導波路センサーによる海水中溶存CO₂の迅速定量法の確立

研究報告

1. 研究の背景と目的

近年、CO₂の地球環境に与える影響が強く懸念されている。化石燃料等の燃焼に伴って大気に放出されたCO₂の約3割は海洋に吸収され、これによりCO₂増加による気候の変動を抑えていると言われている。一方で、海洋にCO₂が多く溶解することは、海洋酸性化につながる重要課題である。このため海洋におけるCO₂の観測は、地球環境の変化を理解するための喫緊の課題である。

気体のCO₂分子は通常、赤外吸収により定量される。しかし、水中に溶存したCO₂分子は直接計測ができないため、一般的には全炭酸（水中でのCO₂、HCO₃⁻、CO₃²⁻の濃度の総和）や pH、アルカリ度（OH⁻や CO₃²⁻など、酸との中和反応に関与するアルカリ成分の総量）の測定から間接的に求めるほかない。これは、溶媒である水が大きな赤外吸収を示すため、水中溶存物質の赤外吸収スペクトルが測定できないことが理由である。

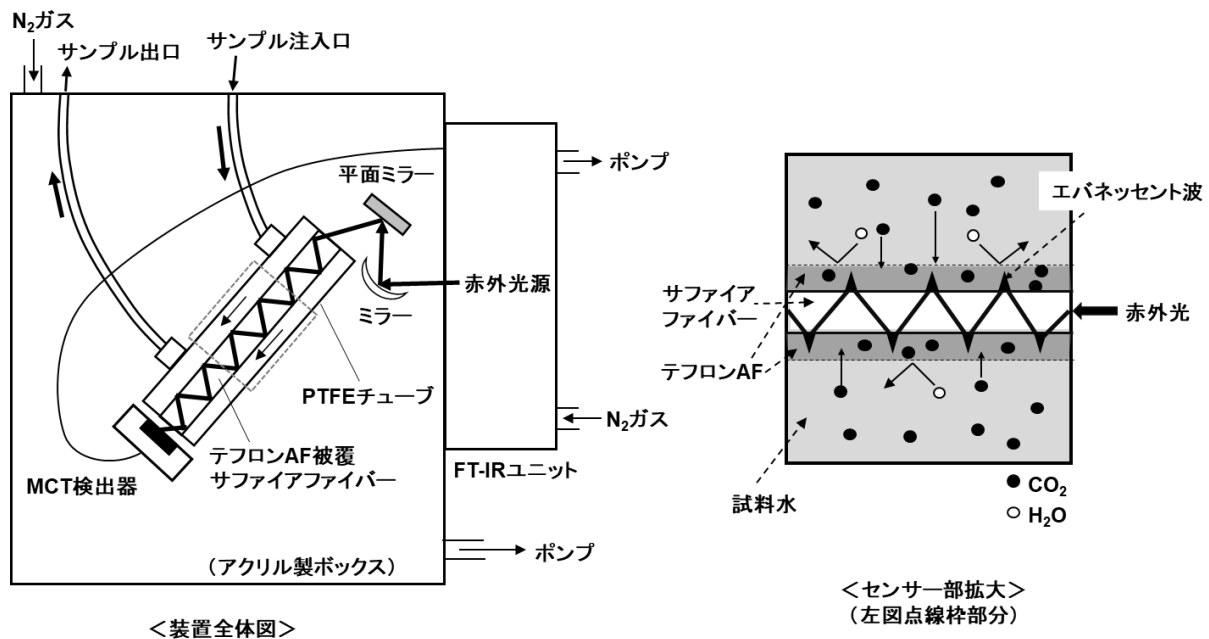
そのため、一般的に水中溶存CO₂を測定するために、

i) 試料海水からCO₂を気相中に追い出し、気相に出た CO₂を定量する方法

ii) 特殊な CO₂ガス透過膜を試料海水に入れ、膜を透過してきた CO₂ガスを赤外吸収で定量、または膜を透過した CO₂ガスを水溶液に再溶解してpH変化を測定する方法

などが知られている。これに対して申請者らは、テフロンAFを修飾した赤外光導波路センサーを開発し、水中溶存CO₂を直接的に赤外吸収により定量する基礎技術を開発した (*Anal. Sci.* **33**, 449, 2017)。この手法開発により、一般的には困難な水中での赤外吸収スペクトル測定が可能になった。その測定法の原理を次に説明する。

装置図（左）と、センサー部拡大図（右）を示す。



太さ1 mm（長さ100 mm）のサファイアファイバーの表面に非晶質フッ素樹脂（デュポン社製テフロンAF）膜をコーティングした。このファイバー内に赤外光を導入すると、サファイアとテフロンAF

の屈折率差により、上図のように赤外光が多重に全反射しながら、ファイバファイバー内を通過していく。この全反射の際に、テフロンAF膜内にしみ出し光（エバネッセント波）が生じる。このしみ出し光は、数 μm 以下の非常に薄い層にのみ存在し、テフロンAF膜内に存在する物質の赤外吸収スペクトルを測定することができる。また、試料である水はテフロンAF膜内に浸透しないが、 CO_2 のようなガス成分はテフロンAF膜内によく浸透するため、テフロンAF膜内に生じたエバネッセント波を CO_2 が吸収することになる。その結果、試料水中に溶存する CO_2 濃度に応じて赤外吸収スペクトルが観察される。しかし、pH 8程度の海水中の溶存 CO_2 測定を行うためには、測定感度が不十分である。そこで測定感度を向上させ、海水中に溶存する CO_2 を精度よく分析できる計測システムを作製することが本研究の目的である。目的達成のため、ファイバファイバー径の検討、テフロンAF以外の高分子膜の適用を検討した。

2. 研究成果および考察

2-1 サファイアファイバーの直径の検討

図1のようにファイバー内での光の反射回数は、ファイバー直径に反比例し、直径が細いほど反射回数が増す。反射回数が多いほど検出感度が向上するため、直径に対する測定感度の変化を確認した。本研究では測定感度の評価を、 3σ に基づく検出限界値により行った。なお、本実験に用いたサファイア棒の屈折率は1.65~1.66、テフロンAF2400の屈折率は1.29~1.31であるため臨界角は $51^\circ\sim 52.5^\circ$ 程度である。この角度よりも大きな角度でサファイアファイバー内に入射を行うと、全反射が起こることになる。そこで入射角度を 55° 、 60° 、 65° として検討を行った。直径が $\phi 0.35\text{ mm}$ 、 $\phi 1\text{ mm}$ 、 $\phi 4\text{ mm}$ （以上全て長さは100 mm）のサファイアファイバーにテフロンAF2400をコートし、各条件での CO_2 ガスに対する検出感度を測定した。サファイアファイバー内での理論全反射回数は、図2に示す。直径が細いほど、入射角が小さいほど、反射回数が増加していることがわかる（この数字は大きいほど検出に有利である）。この各条件において CO_2 ガスの検出を行い、検出限界値を算出したところ図3に示すような結果になった。この検出限界は値が小さいほど、より低濃度でも検出できることになるため有利である。直径1 mmにおいて、角度が小さいほど感度よく検出できることが分かった。反射回数では直径0.35 mmの方が有利と思えるが、径が小さいために入射される光量が極めて小さくなり、ノイズの影響が大きく表れたものと考えられる。図3の結果より、最適なファイバー径を1.0 mmとして、引き続き検討を進めた。

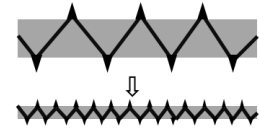


図1. ファイバを細くすることによる高感度化

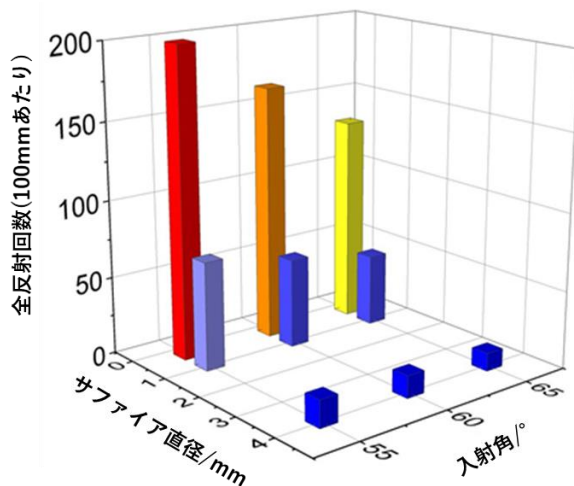


図2. 全反射回数の理論値

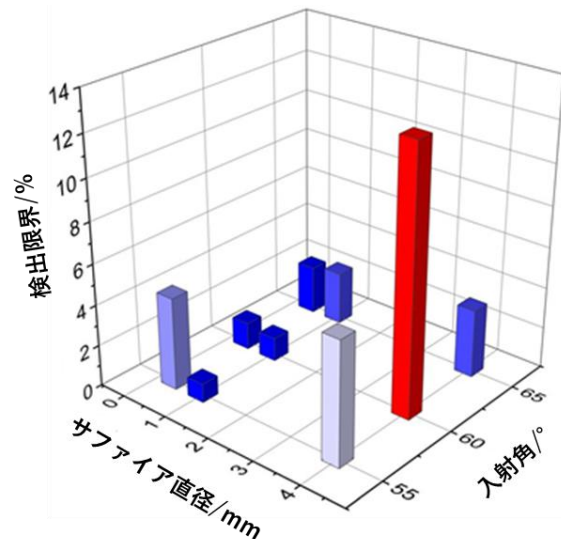


図3. サファイア径、入射角に対する検出限界

2-2 テフロンAFに代わる材料の検討

CO_2 に対するセンサーの開発を進めてきたが、高分子膜の組成・構造を変化させることで CO_2 に対する親和性の変化が起こる可能性があり、かつ CO_2 以外の物質に対するセンサーとして有効に作用する可能性も秘めている。対象となる物質と高分子膜との相性、特異性が本研究の将来性を考えるうえで非常に重要であると認識している。そこで、テフロンAF以外の高分子材料として、ポリメタクリル酸樹

脂を用いたセンサーを作製し、その効果を検討した。

図4にメタクリル酸ブチルとメタクリル酸エチレンジアミンの共重合体膜をサファイアファイバー (φ1 mm) に製膜したセンサーを用いた溶存CO₂の検出における赤外吸収スペクトルを示す。試料は、 $1.2 \times 10^{-4} \sim 3.6 \times 10^{-3}$ mol/Lの炭酸水素ナトリウム水溶液 (リン酸によりpH 2に調整) を用いた。このpHでは炭酸イオンは、ほぼすべてCO₂の状態、水溶液中に溶解していると考えられる。この結果から2-1の実験と同様に検出限界を算出すると、おおよそ 10^{-4} mol/L程度となった。テフロンAF膜での結果 (おおよそ 10^{-3} mol/L) と比較して、一桁感度が向上している (=より低濃度でも検出ができていた) ことが分かった。ポリメタクリル酸膜がCO₂を引き付ける作用を示していることが示唆されるが、詳細はまだ明らかではない。

また、このセンサーはCO₂のほか、エタノール (C₂H₅OH) やアセトニトリル (CH₃CN) などの水溶性有機溶媒に対しても応答することが分かった。図5にアセトニトリル水溶液 (10~60vol.%) を試料としたときの吸収スペクトルを示す。アセトニトリル濃度に対して直線的に応答を示していることが観察された。この結果からアセトニトリルに対する検出限界は、0.35vol%であった。

海洋をはじめとする水環境の汚染問題の一つである脂溶性物質もしくは有機液体類の検出に本研究で開発したセンサーが、適用できることを証明することができた。

3. 将来展望

テフロンAF以外的高分子膜材料を用いることでCO₂に対する検出感度が変化することが分かり、また有機液体に対する検出も行えることが分かり、今後さらに研究すべき課題が増えた。膜材料の探索、検出対象の拡大を今後行っていく。当初、課題と挙げていた水中溶存CO₂の検出感度の向上については、1桁程度の感度向上が達成されたものの、いまだに海水をそのまま測定するためには感度が不足している。材料探索を行うとともに光源など装置の整備をさらに行い、低ノイズで測定を行うことができるシステムを作ることが今後の課題である。装置としてはコンパクトで、数分で迅速に結果が得られ、数mLの小試料量で測定ができることから将来現場で使用されることを期待している。

4. 研究発表

孟 広治・堀田弘樹・角田欣一・紀本岳志、赤外光導波路を用いた水中の二酸化炭素検出の高感度化、日本分析化学会主催第79回分析化学討論会、北九州。

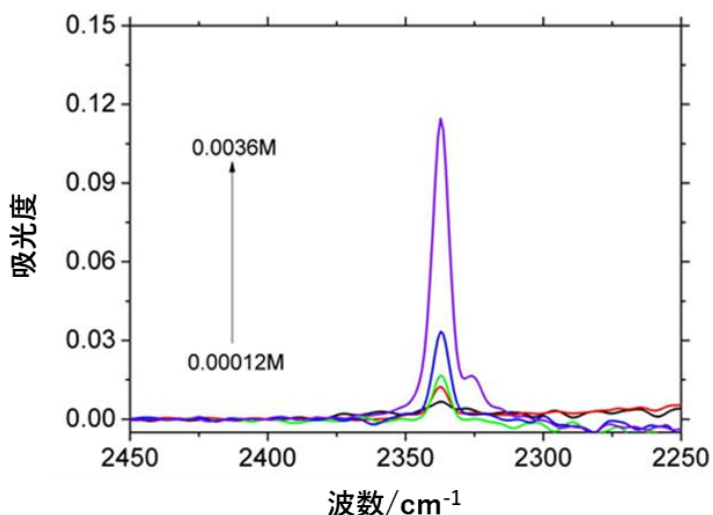


図4. ポリメタクリル酸膜を用いた溶存CO₂検出

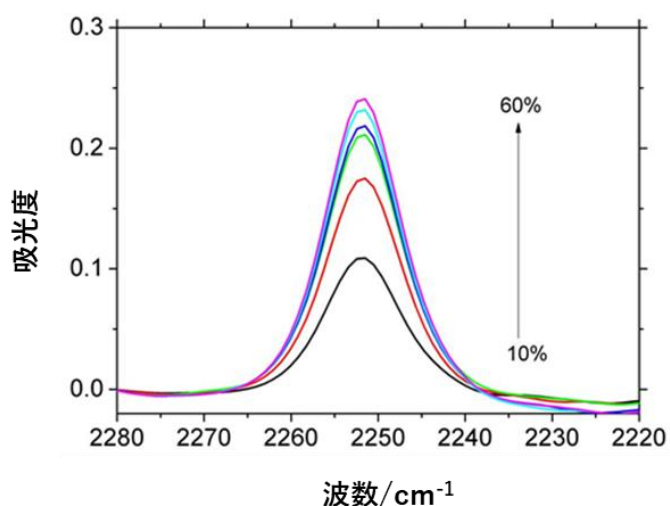


図5. ポリメタクリル酸膜を用いたアセトニトリルの検出