**新規変色型蛍光色素を用いたクロムイオン分析**

○吉川弘晃1，羽深昭2，谷山拓生2，菅藤亮輔2，山田幸司3，高橋正宏2，岡部聡2，佐藤久2

1. 北海道大学工学部，2. 北海道大学大学院工学院，3. 北海道大学大学院地球環境科学研究院

Analysis of Chromium Ion by Novel Ratiometric Fluorescent Molecular Sensor

by Hiroaki YOSHIKAWA, Akira HAFUA, Hiroki TANIYAMA, Ryosuke KANDO, Koji YAMADA,

Masahiro TAKAHASHI, Satoh OKABE, Hisashi SATOH (Hokkaido Univ.)

**1．はじめに**



図1．Cr3+濃度変化（0～500 μM）に伴う蛍光色素**2**の蛍光スペクトル変化（*λ*ex = 535 nm）およびCr3+検量線



図2．各イオンを含む試料（白）および各々のイオンとCr3+の混合試料（黒）に対する色素**2**のR値

　クロム（Cr）は代表的な重金属の一つであり，製鋼業，電気めっき，革なめし工業で使用され，未処理排水および処理水は水環境へのCr負荷となっている1)．Cr汚染を迅速に把握するためには高感度かつ簡易な分析法が必要であるが，このような条件をみたす分析法として蛍光分光法がある．これまでに本研究グループでは重金属イオンに応答し蛍光波長および強度が変化する新規変色型蛍光色素を4種類開発した2)．本研究ではこのうちの1つの色素（色素**2**）を用いた排水中Cr3+分析の可能性について検討を行った．

**2．実験方法**

　10mLのメスフラスコ中に重金属イオン溶液，色素**2**のアセトニトリル溶液（1µM）を加え，水/アセトニトリル=1/9となるよう希釈した．試料調整後，紫外可視分光光度計（日本分光，V-630）および分光蛍光光度計（日本分光，FP-6600）を用いて，吸収および蛍光スペクトルを測定した．重金属イオン溶液は13種類の金属イオン（Na+，Mg2+，K+，Ca2+，Cr3+，Mn2+，Fe2+，Fe3+，Cu2+，Zn2+，Cd2+，Hg2+ならびにPb2+）の過塩素酸塩をそれぞれTris-HClまたはHEPES緩衝液中に溶解させ調製した．溶媒はすべて分光分析用のものを用いた．

**3．結果および考察**

　Cr3+を用いて蛍光滴定実験を行った結果を図1に示す．Cr3+濃度の増大に伴い，色素**2**とCr3+との錯体由来の蛍光極大波長である566nmでの蛍光強度が増大した．また，Cr3+濃度に依存しない等蛍光点が653nmに観察された．この2波長の蛍光強度比（R値）をCr3+濃度に対しプロットすることでシグモイド型の検量線を得た（図2）．Cr3+定量範囲は1.5から260mg/Lであり，検出限界は0.31mg/Lであった．つづいて，色素**2**のイオン選択性について検討した．色素**2**溶液にCr3+以外の金属イオン溶液（Na+，Mg2+，K+，Ca2+は1mM，Mn2+，Fe2+，Fe3+，Cu2+，Zn2+，Cd2+，Hg2+，Pb2+は500µM）をそれぞれ加えた際のR値を図2に示した．色素**2**はFe2+，Fe3+，Zn2+，Cd2+，Hg2+，Pb2+に応答した．これらの各溶液中にさらにCr3+溶液（500µM）を加えると，Cr3+のみを添加したとき（図2中のCont.）と同様のR値となった．ちなみに，各々のイオンとCr3+を混合した試料の蛍光スペクトルはCont.の蛍光スペクトルと完全に一致した．このれら結果から，色素**2**がCr3+に選択的に応答することが明らかとなった．また，アルカリ金属およびアルカリ土類金属イオンはCr3+の定量に影響を及ぼさないことが分かった．しかしながらCu2+は色素**2**に対し消光作用を示した．また，Fe2+ならびにFe3+はCr3+とほぼ等しいスペクトルを示した．従って，試料中にCr3+に加えてCu2+，Fe2+またはFe3+が含まれる場合には，色素**2**のみではCr3+を検出できないことが分かった．

**4．結論**

　新規蛍光色素**2**はCr3+濃度に応答し，蛍光波長および強度が変化した．2波長の蛍光強度比をCr3+濃度に対しプロットすることでシグモイド型の検量線を得た．Cr3+定量範囲は1.5から260mg/Lであり，検出限界は0.31mg/Lであった．イオン選択性を調べた結果，色素**2**はアルカリ金属およびアルカリ土類金属の妨害を受けなかった．しかしながらCu2+，Fe2+ならびにFe3+は妨害イオンになることが分かった．

**5．謝辞**

　本研究を遂行するにあたりCRESTおよび科研費（23686074）の支援を受けました．ここに記し謝意を表します．

**参考文献**

1. Mohan, D. *et al*., 2006, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 762-811.
2. 菅藤ら，2011，第48回環境工学研究フォーラム講演集，220-222.