

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：34406

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410155

研究課題名(和文) 磁気緩和現象を利用するイオン選択性電極膜の新規な物性評価法の開発

研究課題名(英文) Novel evaluation of plasticized potentiometric membranes for ion-selective electrodes by analyses of the proton spin-spin relaxation times T2 with pulsed NMR

研究代表者

森内 隆代(川上隆代)(MORIUCHI, TAKAYO)

大阪工業大学・工学部・准教授

研究者番号：60288751

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：液膜型イオン選択性電極の性能はイオン感応物質によって主に決まるが、電極膜中に数wt%しか含まれていないため、同時に用いる高分子剤・可塑剤・添加塩の化学的・物理的性質によっても著しい性能改善が得られる。電極膜の柔剛性は視覚的にも分かる物性変化であるが、電極膜の柔剛性の評価法すら確立されていない。本研究では、高次構造評価において有用な情報を可視的に与えるとして着目されつつある核磁気緩和現象を用いる新規評価法を提案した。

研究成果の概要(英文)：A typical potentiometric polymeric membrane for ion-selective electrodes (ISEs) is composed of 1-7 wt% ionophore, 30 wt% poly(vinyl chloride) as the polymer, 66-67 wt% membrane solvent, and 1-2 wt% salt additive. Although ionophores mainly discriminate ions in a potentiometric polymeric membrane, all the components of the potentiometric polymeric membrane influence their ion-sensing behavior. Among the various physical properties of ISEs, plasticization of the potentiometric polymeric membranes will influence their ion-sensing behavior. Nevertheless, a suitable and valid analysis method to evaluate the plasticization of potentiometric polymeric membranes has yet to be developed. In this study, we proposed a novel method for the evaluation of the potentiometric polymeric membranes by analyses of the proton spin-spin relaxation times T2 with pulsed NMR.

研究分野：分析化学

キーワード：イオン選択性電極膜 パルス法NMR 核磁気緩和時間 パルスシーケンス 可塑化 柔剛性 緩和スペクトル

1. 研究開始当初の背景

PVC 電極膜に代表される液膜型イオン選択性電極(ISE)は、簡便かつ迅速に目的イオン濃度を測定できるため、環境・医療分野で広く汎用されている化学センサーである。液膜型 ISE の性能は、イオン感応物質によって主に決まるが、イオン感応物質は電極膜中に約 1~7wt% 程度しか含まれていない(Fig.1)。従って、多量に存在する他の膜成分である高分子剤・可塑剤あるいは添加塩の性質によっても著しい性能改善が得られることは、多数の研究によって報告されており、これら膜成分の化学的性質がイオン識別能に与える影響については数々の論文で詳細に議論されている。

高分子剤	約 30 wt%
可塑剤	約 70 wt%
添加塩	1 wt%
イオン感応物質	1~7 wt%

Fig.1 液膜型 ISE の膜組成

電極膜あるいは膜成分の化学的性質と物理的性質の両方が電極性能に影響することは明らかであるが、現状では、電極膜の物理的性質についてはあまり研究されていない。例えば、電極膜のインピーダンス・膜抵抗・誘電率・イオン伝導率・時電流測定・SHG・FTIR-ATR・AFM・SEM・SECM・SIP・XPS などの測定が行われてはいるが、性能との相関や影響については殆ど報告されていない。また、可塑剤に様々な化合物を用いて PVC 電極膜が作製されているものの、電極膜の可塑性 = 柔剛性についてはこれまで全く議論されていない。そのため、電極性能の改善に向けた物理的性質の評価法の確立が切望されている。

一方、研究代表者は、過去に、2 種の位置異性体を可塑剤として使用したところ、柔剛性とイオン識別能が全く異なる PVC 電極膜を得た(Chem.Lett. (2004), 33(11), 1474-1475)。この経験から、電極膜の物性 = 柔剛性が電極性能に大きく影響することを実感した。そこで、成分比は同じで可塑剤の種類が異なる数種の PVC 電極膜を作製し、その可塑性(柔剛性)を観測の主体とする物性評価ができないかと試行錯誤し、高次構造評価において有用な情報を与えるとして着目されつつある ¹H 核磁気緩和時間を用いることを思いついた。

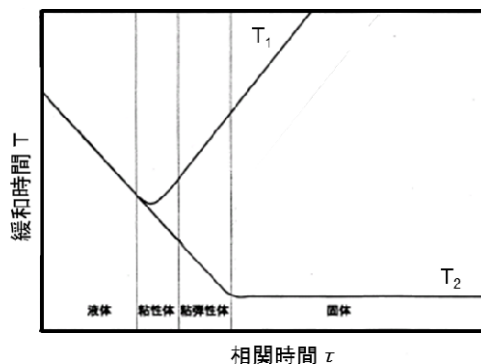


Fig.2 緩和時間と柔剛性

磁気緩和時間には縦緩和時間 T_1 と横緩和時間 T_2 があるが、柔剛性と横緩和時間 T_2 には相関があり、剛直だと短く、粘性だと長くなるということが知られている(Fig.2)。また、磁気緩和現象は原子・分子レベルでの現象であるため、単一材料であっても複数の横緩和時間 T_2 成分を有していることが多く、試料の不均一性を分子レベルもしくは原子密度のオーダーで示唆できる。そこで、固体試料と液体試料の磁気緩和現象を簡便に測定できるという特徴をもつパルス NMR を使用して横緩和時間 T_2 測定し、その FID シグナルを数値解析することにより、電極膜の柔剛性の物性評価を試みた(Fig.3)。その結果、やわらかい電極膜は相対的に長い横緩和時間 T_2 を有する成分がより多くの重量%を占めていることを数値的に示すことができた(Fig.4)。また、横緩和時間 T_2 とその成分比の積が、可塑性の度合いを示唆することも論証した(Analyst, (2011), 136(5), 897-900)。

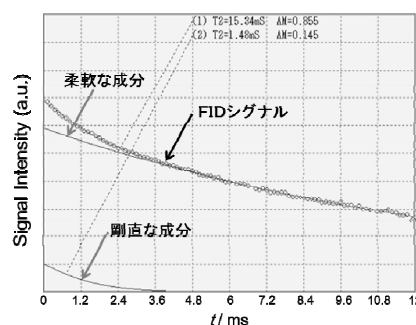


Fig.3 PVC 電極膜の FID シグナルと数値解析

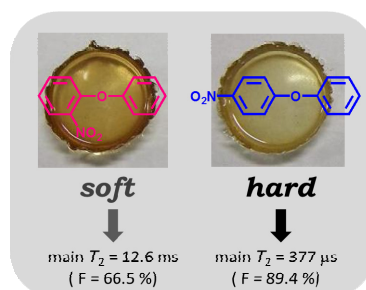


Fig.4 可塑剤の違う電極膜の柔剛性と横緩和時間 T_2 やその成分比 F の相関性

この論文審査の際には、審査員から、非常に興味深い研究であるとの意見と今後の適用への期待が寄せられた。その他に、既に研究代表者は、32 付近に下部臨界温度をもつ PIPA を高分子剤の約 1/3 量使用した PVC-PIPA-PVC 電極膜を作製し、その温度による物性変化が横緩和時間 T_2 およびイオン識別能に現れることを報告している (Fig.5) (*Analyst*, (2011), 136(20), 4141-4143)。

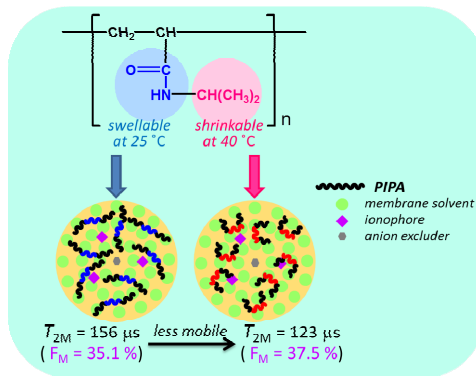
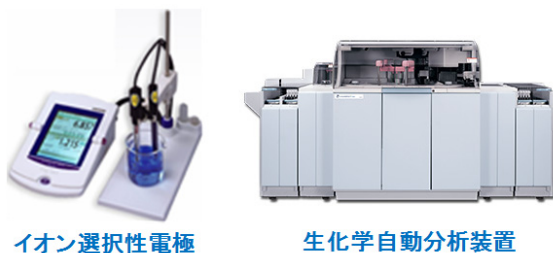


Fig.5 PVC-PIPA-PVC 電極膜の物性変化

2. 研究の目的

液膜型イオン選択性電極 (ISE) は、簡便・迅速な測定法として環境・医療分野において汎用されている化学センサーである。生体膜において特定のイオンの透過性を増加させる能力を持つ脂溶性分子 (主に抗生物質) = イオノフォアは、環境・医療分野でイオン選択性電極および生化学自動分析装置用イオンプローブとして着目されている (Fig.6)。例えば、バリノマイシンやノナクチン (環状抗生物質) などの天然イオノフォアに対し、クラウンエーテルは人工イオノフォアの代表例である。研究代表者は、これまで、分子軌道計算を用いて人工イオノフォアの配位空間を設計することにより、簡易な構造ながら天然イオノフォアを上回る機能を発揮させることに成功している。 (*Analytica Chimica Acta* (2006), 562, 59-65.) (*Analytica Chimica Acta* (2003), 480, 291-298.) (*Chem. Lett.* (2014), 43(3), 352-354.) (*Analy. Sci.* (2015), 31(9), 887-893.)



イオン選択性電極

生化学自動分析装置

Fig.6 液膜型 ISE の例

一方、電極膜の柔剛性は視覚的にも分かる物性変化であり、性能に大きく影響するが、電極膜の柔剛性の評価法すら確立されていない。本研究では、電極膜の柔剛性という物性を数値評価できないかと考え、高次構造評価において有用な情報を与えるとして着目されつつある ^1H 核磁気緩和時間を用いる新規評価法の確立を目指す。すなわち、研究期間内に、この ^1H 核磁気緩和時間を用いる新規な評価法を適用した例証を増やし、柔剛性を主点とする電極膜の物性評価法として確立することを目指した。そして、これまで不明であった柔剛性変化がイオン識別能に与える影響について、 ^1H 核磁気緩和現象の観点から知見を得ることとした。

また、 ^1H 核磁気緩和現象の横緩和時間 T_2 測定から得られる FID シグナルの数値解析にも手法を加えることにした。これまで研究代表者は、得られた FID シグナルにフィットする Weibull 関数を数値解析し、存在する成分数とその存在比を算出してきた (Fig.3)。この数値解析は非常に簡便であるが、Weibull 定数に制限もある。しかし、FID シグナルは本来、分子構造、結晶化度、分子の絡み度合い等の非常に情報量の多いデータである。その情報を活かすため、FID シグナルの直接数値微分による緩和スペクトルの作成を試みることにした。すなわち、電極膜の構成成分である PVC 粉末 (約 30wt%) の横緩和時間 T_2 を実際に測定すると、FID シグナルは Fig.7 のようになる。しかし、これを対数時間 t で微分処理することで、微小な変化の検出が可能となる (Fig.8)。これは画期的な手法で、現在、主流となりつつある逆ラプラス変換法とは全く性質の異なる数値処理法である。

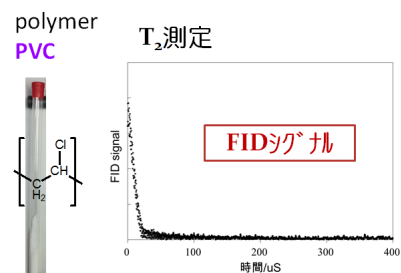


Fig.7 PVC の FID シグナル

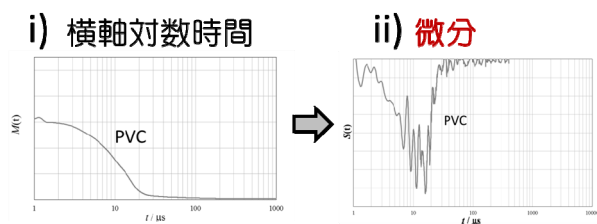


Fig.8 PVC の緩和スペクトル

この処理に関しては、浦濱圭淋氏(兵庫県立大学大学院工学研究科 連携客員教授)が研究協力者として協力し、処理ソフトの開発を担当した。浦濱圭淋氏は、多成分系ポリマーの FID シグナルを直接数値微分し、そのミクロ相分離構造の解析を行っている第一人者である。(J. Adhesion Soc. Jp. (2010), 46(2), 53-62.)(J. Adhesion Soc. Jp. (2010), 46(9), 332-338.)(J. Adhesion Soc. Jp. (2011), 47(2), 46-52.)(J. Adhesion Soc. Jp. (2011), 47(3), 98-105.)(J. Adhesion Soc. Jp. (2011), 47(10), 378-52.) この数値解析により、単純な柔剛性評価にとどまらず、どの膜成分に由来する相互作用により柔剛性が大きく変化しているのかについての知見が得られると期待される。そして、これらの電極性能(電位応答性, イオン識別能, 寿命等)の結果との相関について検討することで、性能の改善に繋がる柔剛性についての提言を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、まず、固体試料と液体試料の磁気緩和現象を簡便に測定できるパルス NMR (日本電子(株)(JEOL)社製 MU-25) を使用して ^1H 核磁気緩和時間の測定を行った。磁気緩和時間には縦緩和時間 T_1 と横緩和時間 T_2 があり、本研究では横緩和時間 T_2 に着目することとしていたが、違いを明らかにするため、縦緩和時間 T_1 と横緩和時間 T_2 の両方の測定を行った(Fig.9, Fig.10)。

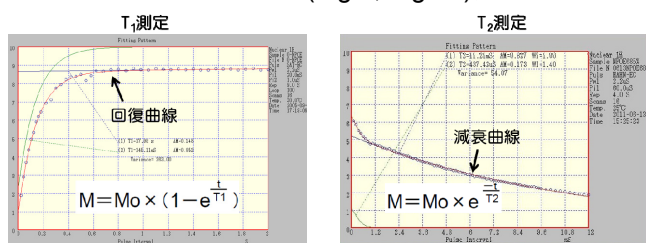


Fig.9 電極膜の T_1 データ Fig.10 電極膜の T_2 データ

この実験より、電極膜の磁気緩和現象の評価には、横緩和時間 T_2 測定が適していると判断した。

そこで、以後は、横緩和時間 T_2 のみを測定し、その FID シグナルの数値解析から電極膜を構成している成分を柔剛性で分類し、存在する成分数とその存在比を算出した。具体的には、まず、膜成分は同じで可塑剤の重量比が異なる数種の PVC 電極膜を作製し、その可塑性(柔剛性) の評価を行った(Fig.11)。基本的な実験ではあるが、実際の電極膜の可塑性の変化を単純にイメージできるため、この評価法で得られる数値の有用性を顕著に明示

できると考えた。

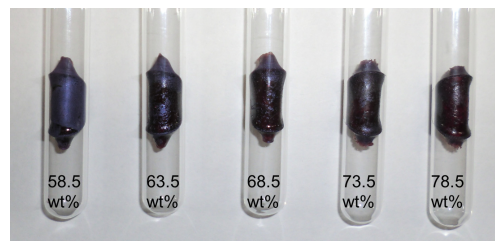


Fig.11 可塑剤の含量の異なる PVC 電極膜

次に、磁気緩和時間 T_2 測定に用いられるパルスシーケンスには様々な種類がある(Fig.12)。それらの違いを明らかにするため、Solid Echo 法・Hahn-Echo 法・CPMG 法の 3 つのパルスシーケンスを用いる可塑剤 o-NPOE の T_2 測定をそれぞれ行った(Fig.13)。

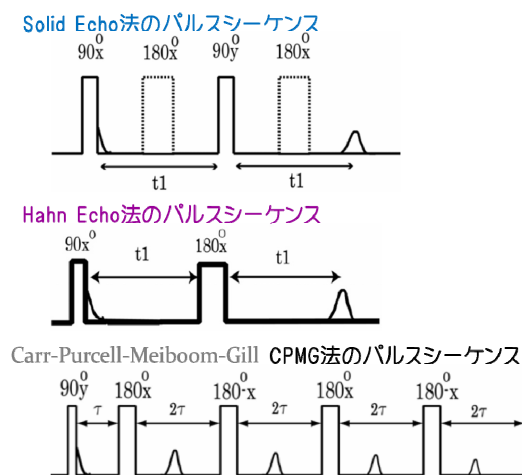


Fig.12 T_2 パルスシーケンス

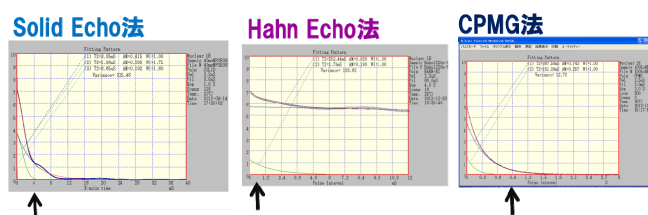


Fig.13 可塑剤の T_2 測定

この実験より、パルスシーケンスの違いが大きく FID シグナルに影響することが明らかとなり、液膜型 PVC 電極膜の測定に最も適したパルスシーケンスはどのような相互作用を評価するかによって異なることが示された。そこで、以後、Solid Echo 法・Hahn-Echo 法・CPMG 法の 3 つのパルスシーケンスを用いる T_2 測定をすべて行い、比較検討することにした。

そして、以上の測定で得られた FID シグナルの直接数値微分による数値処理を行い、FID の変化を可視化できる「緩和スペクトル」の作製に取り

組んだ。FID シグナルの数値処理は、浦濱圭淋 兵庫県立大院 連携客員教授が処理のための専用プログラムを作成して行った。この際、1 回の測定だけでは数値処理に適したデータ数が得られないため、測定時間領域を様々に変化させてデータを集積した。データ数が充足しない理由は、パルス照射直後の FID シグナルはブレ幅が大きいことや、測定時間領域がサンプル試料の緩和に適していないことなどに因る。そこで、1つの緩和スペクトルを作製するのに、測定時間領域を変えた T_2 測定を Solid Echo 法は 6 パターン、CPMG 法は 4 パターン行い、それらのデータを使用した。緩和スペクトル作成のために、適切なデータを抽出しデータを統合するのであるが、その際の抽出処理の仕方や、微分前後のデータの平滑化などについて、種々議論し検討を重ねた。

4. 研究成果

膜成分は同じで可塑剤の重量比が異なる 5 種の PVC 電極膜(Fig.11)を作製し、その可塑性(柔剛性)の評価を行うために、パルス NMR (低分解能 25MHz NMR) を使用して Solid Echo 法・Hahn-Echo 法・CPMG 法の 3 つのパルスシーケンスを用いて ^1H 核磁気横緩和時間 T_2 測定を行った。そして、Hahn-Echo 法から得られた FID シグナル(Fig.14)を Weibull 関数で数値解析し、電極膜を構成している成分を柔剛性で分類し、存在する成分数とその存在比を算出することを試みた。

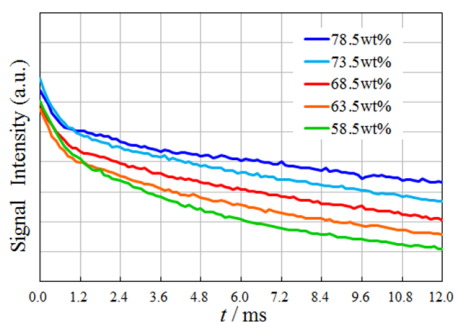


Fig.14 Hahn Echo 法 data

その結果、Hahn-Echo 法の解析データより、柔らかい電極膜は相対的に長い T_2 値を与える主成分 F を有しており、可塑剤の重量比と $\ln T_2$ (あるいは \ln 総 $T_2 \times F$) の間に、直線関係が存在することが明らかとなった(Fig.15)。つまり、この解析手法は、可塑剤の含有重量が異なる電極膜の柔剛性の度合いを定量化できることが示された。同様に、Solid Echo 法・CPMG 法から得られた FID シグ

ナルを Weibull 関数で数値解析したが、相関性は見られなかった。

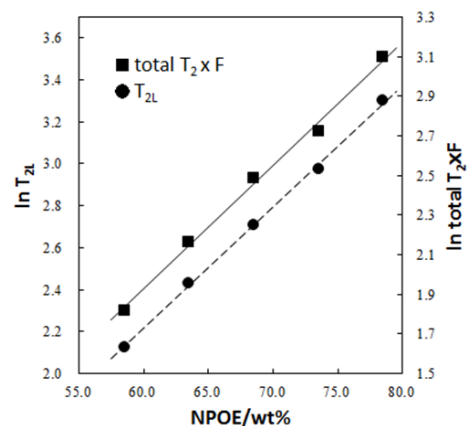


Fig.15 T_2 と F の相関

一方、Solid Echo 法・CPMG 法から得られた FID シグナルは直接数値微分による数値処理を行い、緩和スペクトルの作製に取り組んだ。ここで、Solid Echo 法のデータは早い緩和時間 t において有益であり、CPMG 法のデータは遅い緩和時間 t において有益である。そこで、本研究では、緩和スペクトルの作製において、 $1 \mu\text{s}$ から $100 \mu\text{s}$ までの時間領域は Solid Echo 法の FID を使用し、 $100 \mu\text{s}$ 以降の時間領域は CPMG 法の FID を用いた。その結果、FID シグナルでは見られなかった可塑剤過剰の物性変化を可視化できる緩和スペクトルが得られた(Fig.16, Fig.17)。

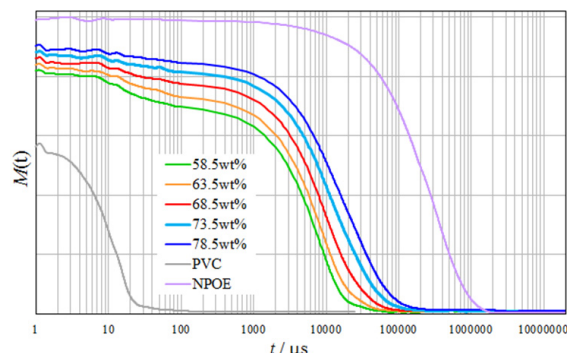


Fig.16 Solid Echo + CPMG 法 FID シグナル

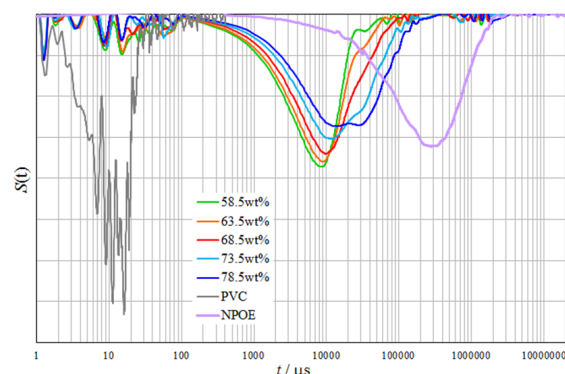


Fig.17 緩和スペクトル

よって、Solid Echo 法と CPMG 法の結果を組み合わせることにより、電極膜の柔剛性・可塑性の変化をスペクトルとして取得することに成功した。つまり、電極膜の柔剛性・可塑性の度合いを定量する手法としては、Hahn-Echo 法が適していたが、Solid Echo 法と CPMG 法の結果を組み合わせることにより可塑剤の過剰という電極膜の柔剛性・可塑性の変化を視覚的に示すことができた (Fig.18)。

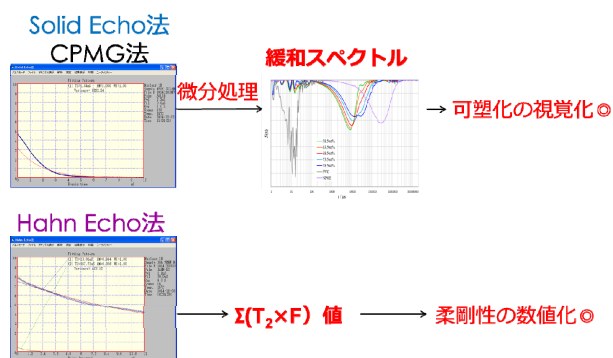


Fig.18 磁気緩和時間を用いる本評価手法の特徴

当該分野において、本研究は、磁気緩和時間を用いて電極膜の柔剛性の物性評価を試みるという他に例がない手法を展開しており、非常に独創的である。例えば、殆どの電極が高分子剤として使用している PVC に関して言えば、柔剛性を測定する一般的な方法として引張り強度試験法があるが、この手法では電極膜全体の強度変化は測定できるが、特定成分の微小な物性変化を測定することはできない。下部臨界温度といった特性成分の物性変化にも適用できうる物性評価法という点からも、本研究の手法は非常に意義が高いと言える。また、得られる知見はこれまでとは全く視点の異なるものとなることが期待され、非常に興味深い。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

森内(川上)隆代・帯田美奈子・辻中俊貴・澁谷康彦、Influence of the Introduced Substituents on the Anion-selectivity of [14]Tetraazaannulene Complexes、Analytical Sciences、有、31 巻、2015 年、887-893 頁

DOI: 10.2116/analsci.31.887

森内(川上)隆代・河田圭太・中村翔・澁谷康彦、Design of malonamides as Zn²⁺ ion-selective fluoroionophores based on the substituent effect、

Tetrahedron、有、70 巻、2014 年、9805-9813 頁

DOI:10.1016/j.tet.2014.11.016

森内(川上)隆代・金谷有輝・浦濱圭彬、Evaluation of the Plasticization of Ion-Selective Electrode Membranes by Pulsed NMR Analyses、Talanta、有、127 巻、2014 年、146-151 頁
DOI:1016/j.talanta.2014.04.006

〔学会発表〕(計 4 件)

うち招待講演 計(1)件

森内(川上)隆代・浦濱圭彬、Evaluation of plasticized potentiometric membranes for ion-selective electrodes by pulsed NMR analyses、The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (2015 Pacificchem)、2015.12.16.、アメリカ、ハワイ州

森内(川上)隆代・浦濱圭彬、各種パルスシーケンスを用いる磁気緩和スペクトルによるイオン選択性電極膜の物性評価、第 75 回分析化学討論会、2015.05.23.、山梨大学(山梨県・甲府市)

森内(川上)隆代・浦濱圭彬・澁谷康彦、磁気緩和スペクトルによるイオン選択性電極膜の可塑性の数値評価、日本分析化学会 63 年会、2014.09.19.、広島大学(広島県・東広島市)

森内(川上)隆代・浦濱圭彬、Pulsed NMR analysis of ion-selective electrode membranes、the Mátrafüred'14 International Conference on Electrochemical Sensors、2014.6.16.、ハンガリー、ヴェシグラード

〔その他〕

ホームページ等

http://www.oit.ac.jp/chem/cherry/7_lab/moriuchi1.pdf

6. 研究組織

(1)研究代表者

森内 隆代 (川上隆代)

(MORIUCHI Takayo)

{KAWAKAMI Takayo}

大阪工業大学・工学部・准教授

研究者番号：60288751

(2)研究協力者

浦濱 圭彬 (URAHAMA Yoshiaki)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・連携客員教授