

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 21 日現在

機関番号：32663

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K00586

研究課題名(和文)ゲル化溶液を用いる極微量物質の吸着特性簡易評価手法の開発

研究課題名(英文) Simple evaluation of adsorption property of micro-substances using gelled test solutions

研究代表者

清田 佳美 (SEIDA, Yoshimi)

東洋大学・経済学部・教授

研究者番号：60216504

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：極微量物質の吸着挙動を評価するデータ取得法として、水晶振動子マイクロバランス(QCM)上に吸着材を固定し、これを極微量VOCガスもしくは極微量濃度のゲル化試験液と接触させてデータ取得する手法の適用性を検討した。ゲル化溶媒はQCM応答に影響はあるものの、含水率の高いゲルを用いればその影響は小さいことがわかった。ゲル化溶媒量が少ない場合は溶媒の乾燥やゲルの変形に伴う影響を表面サーモグラフィとQCM応答から明らかにした。ゲル膜やナノ粒子吸着剤を固定したQCMを用いてVOC測定が可能であること、ナノ粒子吸着剤の場合は固定方法がデータ取得に大きく影響することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Quartz crystal microbalances (QCMs) with adsorbents immobilized on the QCM surface were examined. The QCM devices were contacted with a trace amount of VOC gas or gelled test solution with a trace amount of adsorbate. The applicability of the method as a data acquisition method of trace chemicals was examined. Although the gelation of test solutions had an effect on the QCM response, the influence of solvent gelation was small when the gel with high water content was used. When the amount of gelling solvent is small, the effects of solvent drying and gel deformation are not negligible. The influence was clarified from a surface thermography and QCM-A response. It was also clarified that VOC measurement can be available using the QCMs with gel membrane or nanoparticle adsorbent fixed on the QCM with high resolution. In the case of nanoparticle adsorbent, fixation method on the QCM greatly affects viscosity factor of QCM signal due to a fluctuation of the immobilized nanoparticles.

研究分野：環境化学工学

キーワード：極微量物質 水晶振動子マイクロバランス 吸着 ゲル

1. 研究開始当初の背景

極微量物質の吸着挙動の分析・評価においては、ターゲットとなる吸着質が極微量であるがゆえにマスバランスの確保が困難であるという状況にある。吸着質が吸着挙動の分析に用いる色々な装置・容器壁面等に吸着してしまうなどの原因が考えられていたが、様々な工夫を施してもマスバランスの確保は容易ではない。そこで、マスバランス喪失の問題を回避する吸着実験・評価手法の開発が求められていた。分子レベルで物質の吸着挙動を評価する分子プローブセンサーデバイスとして水晶振動子マイクロバランス (QCM) がある。容器フリーの実験系とすべく、吸着質を含む溶液をゲル化させることによって容器との接触を回避した実験系の適用性を検討する発想に至った。実際、検討を進めると QCM センサーの温度揺らぎの影響やゲルの乾燥や変形によるセンサーシグナルの不安定化などの問題があり、これらの解決も含めた検討を進めた。

2. 研究の目的

分子プローブセンサーである水晶振動子マイクロバランス (QCM) 表面に吸着剤を複合した吸着センシングデバイスを創製し、これに極微量濃度の気相の吸着質を接触させた場合の吸着挙動観測、極微量の吸着質を含む溶媒をゲル化させ接触させた場合の吸着挙動観測を試みた。

文献調査ならびに最近の国内外の研究動向調査を反映し、検討する吸着実験系としての系はオルガノゲル吸着剤 (有機吸着剤) に対する極微量 VOC の吸着、の系はヒドロキシアパタイトナノ粒子 (無機微粒子吸着剤) を吸着剤とする極微量ステイン吸着系を選んだ。同時に、ゲルの乾燥や変形 (相変化も含む) に伴う QCM 応答についてのデータ取得も行い、極微量成分の吸着挙動の評価手法としての適用性を検討した。

3. 研究の方法

(1) 吸着剤および QCM 複合デバイス作製

オルガノゲル吸着剤

VOC 吸着を検討する系ではアクリレート系のオルガノゲル吸着剤を用いた。所定のラジカル重合法¹⁾により化学架橋したオルガノゲルを合成し、これを QCM 電極表面に塗布することによってデバイスを作成した。

無機吸着剤

無機系吸着剤は QCM 上に固定することが必要であるが、本研究では文献調査に基づく最近の無機微粒子固定化手法のひとつとして静電的相互作用を利用して電極表面上に固定する手法²⁾を適用した。無機吸着剤としてヒドロキシアパタイトのナノ粒子を用いた。はじめに、QCM 電極表面にアニオン基を有する自己組織化膜を形成し、ついで負電荷表面を呈するこの自己組織化膜にヒドロキシアパタイトのナノ粒子を静電的相互作用

を利用して吸着固定した。なお、QCM はセイコーEG&G社製の Au 電極 9MHz を用いた。

(2) アドミッタンス解析

図にアドミッタンス解析の原理を示す。QCM の共振周波数近傍でネットワークアナライザーを用いて共振周波数を走引し、サセプタンスとコンダクタンスの周波数依存スペクトルデータを取得する (図中左のグラフ)。このスペクトルのピーク値から共振周波数 f_s および共振抵抗 R を求め、それぞれ QCM にかかる負荷の量と負荷に伴う粘性変化 (ターゲットの吸着に伴う吸着剤の粘性変化) の指標として用いた。

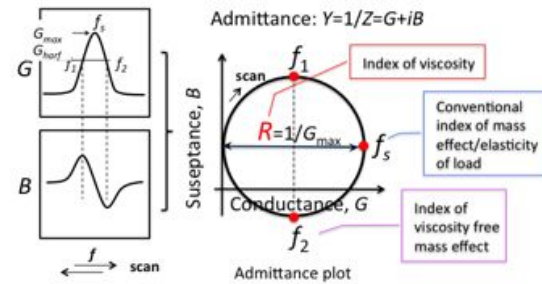


図1 QCM のアドミッタンス解析原理 (QCM A)

(3) 吸着実験測定系

図 2, 3 に気相吸着系および液相吸着系の概略を示す。気相吸着系では、複合 QCM デバイスを密閉したガラス容器内に設置し、温度制御雰囲気中でガラスセル内に VOC 試料を注入・気化させて吸着剤と接触させた。気相の濃度は 10~500ppm 程度に変化させた。また、温度を走引し、ゲルを相変化させ QCM シグナルへの影響も観測した。

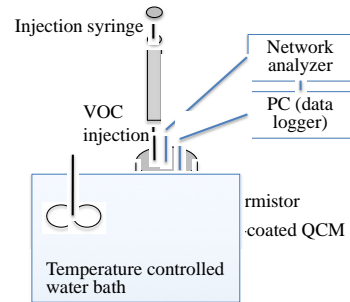


図2 VOC 吸着評価実験系の概念図

液相吸着系では、はじめに無機微粒子吸着剤の固定による QCM シグナル影響を確認したのち試験液を用いたデータ取得、ついで溶媒をアクリルアミドでゲル化 (含水率 90% 以上) した場合についてのデータ取得を行なった。

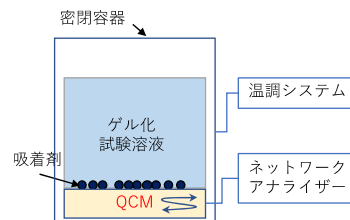


図3 液相吸着評価実験系 (無機吸着剤固定)

4. 研究成果

(1)ゲル化影響

テフロン製のセルを用いて、QCMの発信周波数 f_s および共振抵抗 R に及ぼす溶媒ゲル化の影響を調べた。ゲル化によって f_s および R 値のシフトを確認した。溶媒率の高いゲルの場合にはこのシフトは小さく、ゲルの相変化に伴う溶媒率の変化がない限り問題はないと考えられた。しかしながら、吸着質の吸着に伴う優位なシフトを得る意味ではこのシフトは吸着に伴うシグナル変化に比して十分小さなものでなければならないことは自明である。

(2)ゲルの相変化の影響

オルガノゲルについてゲルの相変化が QCM の応答に及ぼす影響例を図に示す。本検討で用いたアクリレート系のオルガノゲルは温度に依存して結晶-非結晶の構造転移を生じる。この結果、ゲルの粘弾性は大きく変化することがわかっている。オルガノゲルが相変化を起こす温度をまたぐように温度を走引し、QCM 応答を観測した結果を図 4 に示す。図 4 から読み取れるように、ゲルの相変化は（溶媒を含んだ状態でも）QCM によって非常に敏感に感知される。このことは、ゲル化溶媒を用いる場合にゲル相の変化を回避する必要があることを意味している。

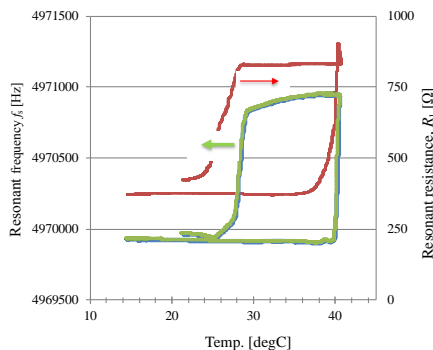


図 4 ゲルの相変化が QCM 応答に及ぼす影響例（オルガノゲル塗布 QCM の場合）

図 5 にゲルの乾燥過程におけるサーモグラフを示す。測定は乾燥プロセスにおける変化を優位に観測する目的でトルエン溶解したスチレンゲルを用いた。トルエンで膨潤したスチレンを QCM 電極上に滴下し、その表面を赤外線温度センサーで経時的に観察しサーモグラフを得た。同時に QCM の発振挙動もモニタリングしている。ゲル膜は乾燥過程において吸熱を伴い体積変化（ゲル塗布膜の厚み変化）を起こすためサーモグラフは表面温度変化および膜厚変化を反映したものとなることに解釈の注意が必要である。図から明らかかなように、溶媒率の高いゲル膜を QCM 電極上に展開した場合、温度分布は均一でありサーモグラフも均一な青色を呈している。このうち、不均一な乾燥に伴う厚み変化も反映して、サーモグラフにも不均一分布が観測される。この不均一性の発生は QCM の応答に敏感

に影響するので注意が必要である。

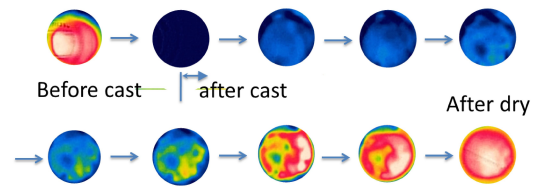


図 5 ゲル膜の乾燥・変形過程の QCM 応答とサーモグラフ

図 6 にゲルが乾燥する過程における QCM 応答挙動とそのダイナミクスの概略を示す。ゲルの溶媒率が低下すると、自由に振る舞うことができた溶媒分子がゲル高分子鎖によって拘束される結果、見かけ上負荷が増加し発振周波数 f_s の減衰が起こる。さらに溶媒率の減少が進むと溶媒の減少に対応する負荷減少によって発振周波数 f_s の増加がおこる。この変化に対応して R 値も変動する。

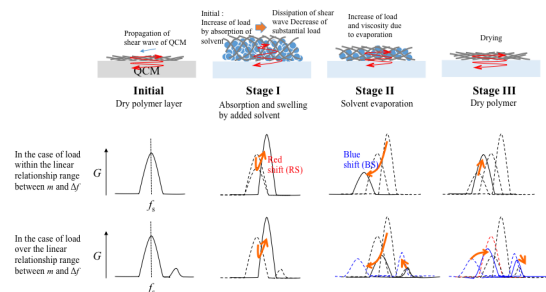


図 6 ゲルの乾燥に伴う QCM 応答概念図

(3)VOC の接触に伴う QCM 応答

図 7 に VOC ガスを接触させた場合の f_s および R 値の変化を示す。ゲルが結晶相を呈する温度および非結晶相を呈する温度における測定結果である。VOC ガスの接触からわずか数秒で敏感に f_s および R 値が変化し始め、数分で定常値に達した。ゲルが VOC を吸着することによって膨潤する現象を観測しているため、VOC の吸着に伴って f_s 値は高周波数側にシフトし、 R 値は高粘度側（増加）にシフトした。QCM に被覆するゲル膜の厚みが薄くなるほど応答速度は早くなると考えられる。また、応答感度はゲルの量に依存する。この変化は可逆的であるが、脱着は吸着に比べ非常に時間を要することも確認できた。

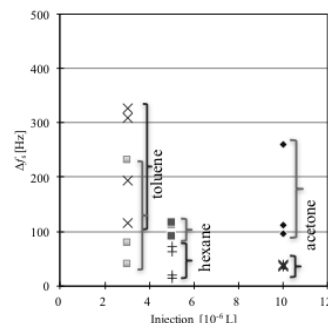


図 7(a) 種々の VOC に対する f_s 値応答

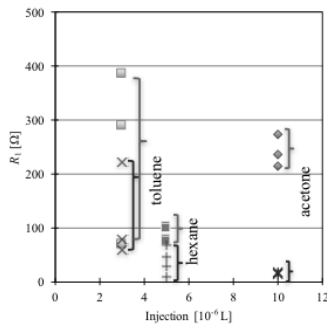


図 7(b) 種々の VOC に対する R 値応答

fs および R 値の変化はゲルの組成, VOC 種に依存して敏感に変化した。特に, トルエンに対する感度は非常に高く本手法の有効性を示唆するものであった¹⁾。

(4)無機微粒子吸着剤固定における応答

アパタイトナノ粒子は既製品を用い, Okadaらの手法を適用して QCM 上の固定を試みた。²⁾ はじめにカルボキシル基を有するプロピオン酸を QCM に化学修飾し, ついでアパタイトナノ粒子 (球形, 40nm) を分散した溶液に浸漬した。図 8 に浸漬直後の QCM 応答 (fs の経時変化) を示す。短時間にアパタイトナノ粒子の吸着がすすみ, fs が定周波数側にシフトする様子が観察された。

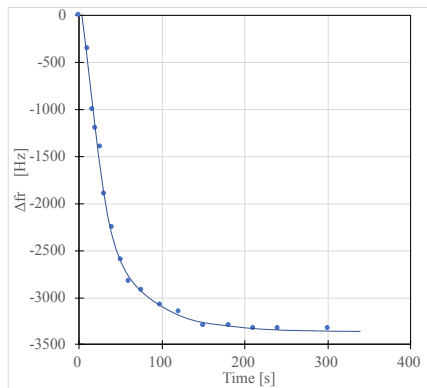


図 8 アパタイト吸着に伴う fs 変化

図 9 にアパタイトナノ粒子を複合した QCM の気相における発振挙動およびこれにステイン物質を含んだゲル化溶媒 (溶媒は水, ゲル化はアクリルアミドゲルを使用) と接触させた場合の応答を示す。ゲル化溶媒と接触した瞬間は QCM シグナルの乱れが生じるが, この乱れは比較的短時間で収束し, 定常な発振に落ち着く。ゲル内をステイン物質が移動する時間等も考慮が必要であるが, fs および R 値の変化が見られる。本系は, アパタイトナノ粒子を固定した段階で fs の大きな低周波数側シフトと R 値の大きな増加を伴い, 微量物質の微弱な吸着に伴う fs や R 値のシフトが観察しづらい状態になってしまう。これは, 固定したナノ粒子の足場としているプロピオン酸から負荷物が揺らいでいることに由来する。無機吸着剤に限らず, 吸着剤を複合固定する場合には, これらのパラメータの変

動を極力抑え, 吸着シグナルの S/N を担保するように工夫が必要である。また, 本測定で用いたネットワークアナライザーの分解能の性能限界もあり, 測定精度は高くはないが, 適切なハードウェアの選択によっても適用性は向上するものと考えられる。データの信頼性も不十分であるため引き続き, データ取得を行なって精度向上を図る必要がある。

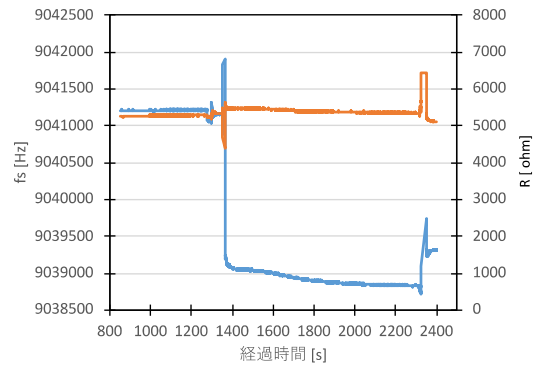


図 9 ハイドロキシアパタイトナノ粒子固定 QCM の気相中における発振挙動およびゲル化溶媒接触後の応答挙動の例

<引用文献>

- Seida and Suzuki, *Macromol Symp.*, 372, 132-139(2017)
Okada et al., *Langmuir*, 25(11), pp. 6300-6306(2009)

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計 8 件)

- 清田佳美^{*}, 後藤健彦, キャスト高分子膜の乾燥プロセスにおける粘弾性およびサーモグラフ, *東洋大学紀要自然科学篇*, 61, 2017, pp.97-103, https://toyo.repo.nii.ac.jp/?action=pages_view_main&active_action=repository_view_main_item_detail&item_id=8842&item_no=1&page_id=13&block_id=17 (査読なし)

- Y.Seida^{*}, Demonstration of QCM measurement of water during its freezing-thawing process, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 50(3), 2017, pp.195-200, doi: 10.1252/jcej.16we013 (査読あり)

- Y.Seida^{*}, T.Suzuki, Adsorption properties of Stearyl acrylate gel for VOC observed by QCM-A, *Macromol. Symposia*, 372, 2017, pp.132-139, doi: 10.1002/masy.201600161 (査読あり)

- Y.Seida^{*}, M.Ogawa, Quartz crystal microbalance monitoring of poly (Vinyl Alcohol) sol during the freeze-thaw process, *J. Mat. Sci. Res.*, 5(3), 2016, pp.42-51, doi: org/10.5539/jmsr.v5n3p42 (査読あり)

- 清田佳美, QCM を用いた高粘性試料のアドミタンス解析, *東洋大学紀要自然科学篇*, 60, 2016, pp.85-92, <https://toyo.repo.>

nii.ac.jp/?action=pages_view_main&active_action=repository_view_main_item_detail&item_id=8157&item_no=1&page_id=13&block_id=17 (査読なし)
Y.Seida, M. Ogawa, Demonstration of QCM measurement of viscoelastic phase behavior of PVA sol in its freezing-thawing process, Macromol. Symposia, 358, 2015, pp.176-181, doi: org/10.1002/masy.201500061 (査読あり)

(2)研究分担者
鈴木 孝弘 (SUZUKI Takahiro)
東洋大学経済学部 教授
研究者番号： 3 0 1 9 2 1 3 1

〔学会発表〕(計7件)

H. Suzuki, Y. Seida, H. Tokuyama, E. Furuya, Adsorption responses of thermo-responsive organogel coupled with quartz crystal microbalance in response to VOC gases, Division of Air Pollution Control, T2.2.054, World Congress Chemical Engineering (WCCE) 2017, Barcelona, Spain, 2017.10.2-3

鈴木寛之, 清田佳美*, 徳山英昭, 古谷英二, オルガノゲルコーティング QCM の VOC 応答挙動, 分離技術会年会 2017, S3-P8, 5月27日, 明治大学(生田)

清田佳美, 後藤健彦, 鈴木孝弘, ポリマー溶液乾燥過程の QCM-A 観察およびサーモグラフ, 分離技術会年会 2016, 5月27日, 日大生産工学部, 船橋

清田佳美, 小川光輝, クライオ QCM A を用いるソフトマテリアルの相変化の観測, 化学工学会第48回秋季大会, 2016年9月6日,

清田佳美, 徳山英昭, 鈴木寛之, 古谷英二, オルガノゲルの結晶・非結晶領域における VOC 吸・脱着応答の QCM 観測, 日本吸着学会研究発表会(長崎大学), P-25, 2016年11月10-11日

Y.Seida, Adsorption and desorption properties of acrylate-acrylic acid gel for VOC observed by QCM-A, Polymer Network Group 2016, 23rd Polymer Network Meeting, June 19-23, Stockholm, SW

〔図書〕(計1件)

清田佳美, 高分子, コーティング剤, 粘・接着, ガラス, 化粧品, 食品における動的粘弾性チャートの解釈事例集-, 技術情報協会, 2016, pp.116-122

〔その他〕

ホームページ等

http://www7b.biglobe.ne.jp/~natscireslab_hp/にて成果を順次掲載

6. 研究組織

(1)研究代表者

清田 佳美 (SEIDA Yoshimi)

東洋大学経済学部 教授

研究者番号： 6 0 2 1 6 5 0 4