

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 24 日現在

機関番号：32663

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510092

研究課題名(和文) 高分子ゲル複合QCMを用いた簡易砒素モニタリングシステムの開発

研究課題名(英文) Development of monitoring system for hazardous material using QCM-stimuli-responsive polymer hydrogel

研究代表者

清田 佳美 (Yoshimi, Seida)

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) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：刺激応答型高分子ハイドロゲルの物質吸着に伴う自律的相変化・体積変化を応用して、これを水晶振動子マイクロバランス(QCM)と複合する事によって水環境中におけるハザード物質の吸着・センシングシステムの開発を試みた。ターゲット物質とアフィニティーのある吸着剤の探索するとともに、ゲル体をQCMと複合化した際におけるゲルの相挙動とQCM応答の相関性およびそのメカニズムを明らかにした。ゲル体を複合化した際にQCMとして負荷が非常に大きすぎるため著しい感度低下を伴うことから、これを回避する測定手法、解析手法を開発し、ターゲット物質の高感度センシングを図るゲル-QCM複合システムを構築した。

研究成果の概要(英文)：In the present research, development of adsorption based sensing system of hazardous micro-pollutant in water environment using stimuli-responsive hydrogel-quartz crystal microbalance conjugate was performed. The system applied the self-regulating phase behavior/property of the gel as the principal mechanism of the sensing. Basic property of QCM that was conjugated with the cross-linked stimuli-responsive adsorbent hydrogel was examined. The use of network analyzer with big power supply was found to enable the application of the gel with large molecular weight in the sensing with keeping high resolution of QCM. The new method to identify the phase behavior of hydrogel during environmental change with high resolution was also developed by using a technique of inert liquid film sealing of gel. The sensing system based on the stimuli-responsive hydrogel-QCM-A conjugate was developed.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：QCM-A ハイドロゲル センシング 粘弾性 クライオ測定 吸着 水和・脱水和

### 1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、これまで、砒素吸着剤開発(超多孔性水酸化鉄、酸化セリウム水和物)、吸着剤構造・吸着機構分析(EXAFS 解析等)に関する研究(Seida *et al.*, *Ads. Sci. Tech.* 23(8), 607 (2005), *J. Phy. Chem. B*, 109(8), 3227(2005), *Microporous and Mesoporous Materials*, 94(1-3), 243 (2006)など)ならびに極微量物質の吸着・除去技術に関する研究開発(Seida *et al.*, *J. Chem. Eng. Jpn.* 34(7), 906(2001), *Water Res.*, 35(10), 2341(2001), *Clays & Clay Minerals*, 50(4), 528(2002), *J. Phy. Chem. B*, 106(7), 1518(2002), *Anal. Chem.*, 74(15), 3819 (2002)など)を行っており、砒素汚染およびその分析・モニタリング技術に係る現状認識により、本研究の着想に至った。水晶振動子マイクロバランス; QCM を用いた分子センシング技術については世界的に膨大にある。その多くは分子認識するサイト(酵素、抗体、有機化合物など)を QCM 電極上に直接化学的に結合・固定し、認識に伴う数~数百 Hz 程度の QCM 共振周波数変化を精密(高 S/N 比)に検出する手法を用いる。このため、現状の技術では必然的に装置コストがかかる。この既存手法では、環境試料の極微量物質の分析の場合には何らかの精製処理(高度分離)も必要となる。一方、本研究で提案する“自立応答型架橋ゲルの外来分子吸着に伴う相変化によって発現するゲルの粘弾性変化を QCM 検出する手法では、ゲルの高分子鎖ネットワークによるフィルタリング効果で不純物を除去しうる上、ターゲット分子との相互作用を“架橋した高分子鎖ネットワークのマクロな相変化”により捉えるため、数十~数百倍のシグナル増幅が期待できる。そのため、ターゲット物質そのものを検出する従来法よりも数十~数百倍の高 S/N シグナルとしてセンシング可能であり、バックグラウンドの擾乱に強く、装置コストを大幅に低減したシステムを実現可能であるとの着想に至った。

ゲルを用いた分子認識(分子センシング)研究は、国内外共にゲルの膨潤体積変化を指標とすることに主眼が置かれている。架橋型ハイドロゲルに働く相互作用に伴う局所的な相変化(粘弾性変化)に着目したセンシング概念は当該研究者のオリジナルであり、共振器と組み合わせて簡易かつ超高感度に分子センシングする考え方・研究は他に見あたらない。共振器を用いることから、シグナルは電子情報に変換されており、モニタリングシステムへの適用・拡張も容易と考えられる。本研究は、新規なモニタリング手法・概念を提示し実証するもので、学術的な意義があるとともに研究の特色・独創点があると考えている。本システムの構築は、極微量砒素の簡易モニタリング技術として有用であると共に、従来、モニタリングが困難なターゲットへの適用性を評価する発展性を有しており、関連分野における波及効果はあるものと期

待し研究を開始した。

### 2. 研究の目的

地下水汚染等で水中に溶存する数 ppm~数 ppb レベルの砒素類の分析・モニタリングを想定した小型簡易ハザード物質モニタリングシステムの開発を目的とし、ハザード分子との弱い相互作用(吸着なども含む)により相変化を呈する架橋型高分子ハイドロゲルの作製および、この相変化を超高感度に検出する共振器(水晶振動子マイクロバランス; QCM)を用いたゲル-QCM 複合デバイスを開発する。ハザード分子と相互作用するハイドロゲルの物理化学的構造設計、ゲル複合共振器のハザード分子吸着応答特性データの取得とその動力学的検討、実環境モニタリングに向けたデバイスの最適化ならびにデータ処理・評価法の確立のアプローチによって目的の達成を図る。

### 3. 研究の方法

本研究では、ターゲット分子とアフィニティーのある有機・無機物質を活用し、高分子ハイドロゲルの物理化学的構造設計によりターゲット分子と可逆的に相互作用する吸着剤となるマイクロ量の微小刺激応答高高分子ハイドロゲルの合成方法を検討し、手順を確立する。合成したゲルを複合した共振器を作製し、ゲルの物理化学的構造条件および環境(溶液)条件とハザード分子吸着応答特性の相関データ、ハザード分子の形態と応答特性の相関データを体系的に取得した。実際、研究を遂行する途上で、ゲルの高負荷に伴い QCM の共振が不安定になる事(障害)を確認したため、高負荷でも安定的に共振する測定系の構築ならびに、クライオ条件で安定的に共振する手法を確立することが必要になった。そこで、ネットワークアナライザーを用いて強力かつ安定的に共振する QCM-A システムを構築し、適用する事とした。ネットワークアナライザーを導入する事により、共振の安定性評価も同時に行った。並行して、ハザード分子との相互作用に伴う QCM 応答の動力学的について検討することにより、センシングの最適化(感度向上に向けたターゲット感知サイトの改良およびゲルの構造設計、共振器および測定系の改良、データ評価法等)にフィードバックした。環境条件とゲルの相挙動の相関性ならびに吸着応答特性データを取得した。

### 4. 研究成果

(1)初年度:0度以下の低温溶媒中も含む広範囲な温度領域でゲルの QCM 応答を観測可能な小型温調セルを新たに開発し、本セルを用いて共振周波数の異なる種々の QCM (2,3,5,8,9MHz)の基本応答特性(既存の粘性液体を用いて粘弾性シグナルを取得)データを取得した。これにより、共振周波数に依存して、粘性および弾性変化に対する感度が

大きく変わる事および弾性と粘性パラメータの相関性（QCMの周波数依存性）を確認した。同様に、両親媒性のハイドロゲルを被覆した電極を作製し（各共振周波数のQCM電極を用いている）、種々の温度条件で水中の共振挙動を観察した。その結果、高周波の電極では見られなかった観測結果が得られ、収縮相に於ける粘弾性挙動の周波数依存性が認められた。共振周波数が3MHzのQCMでは、収縮相のハイドロゲルの脱水和とともに振動数が増加する傾向が見られた。低振動数のQCMに於ける周波数依存性の理由について、電極材質や電極とゲルの接触状況を考慮した考察が必要であることから、電極接着界面の状況を電気化学的手法で評価すべく、E-QCMの作製を行った。QCM電極を作用極として、0度付近から60度程度までの温度範囲でサイクリックボルタグラムを取得可能なシステムを構築した。文献データベースおよび学術研究発表会における最新情報収集により、無機材料とQCMの複合化においてハイドロゲルを用いた抱括固定が可能である事を見いだした。特にナノサイズ化した無機粒子の固定材として有用である事を見いだした。QCMの耐負荷容量は大きくないため、次年度以降、複合化の可否および高負荷時におけるセンシング感度・特性について検討すべき課題をまとめた。

#### (2)二年目：

初年度に引き続き、刺激応答型ゲルを被覆したQCM電極を用いて種々の相条件におけるゲルの局所粘弾性データを取得した。ネットワークアナライザーを新たに導入したことによって、高負荷時においても安定的に共振するQCMシステムを構築した。これによりS/Nの良いQCM-Aデータ取得がきわめて容易になったうえ（基本的に共振停止の事態を避けることが出来るように改善された）、アドミッタンスプロットに基づく詳細な現象解析が可能となった。同時に、従来、独立して弾性パラメータ（質量負荷データ）を取得することが困難であった点について、詳細なアドミッタンス解析により、粘性影響をキャンセルした弾性パラメータ測定手法を検討した。N-isopropyl acrylamideゲルについて粘性と弾性パラメータを独立に取得したところ、従来の相挙動の解釈よりもより適切な相挙動の解釈が出来た。これらの一連の検討から、QCMを用いたゲル体挙動の分析における問題点とこれを回避する手法を開発した。ヒ素・重金属とアフィニティーのある吸着材微粒子を内包したゲルをQCM上で合成した。重金属を用いて吸着実験を行ったところ、微粒子を内包したゲルの場合、微粒子に起因する粘弾性影響（ターゲットのセンシングにおいてはネガティブ要因）があることが示唆された。このことはクライオ条件で粘弾性挙動を観測することにより顕著であった。これらの原因についてはさらに検討し、吸着応答性の高いQCMセンサの絞り込みを行う必要がある事を確認した。

#### (3)3年目

ポパール系、エマルジョン、固液相変化を呈するソフトマテリアルのQCM基本応答の温度依存性について検討した。クライオ条件ではポパール系は15wt%濃度でポリマー相の相分離・ポリマーのバンドル形成が進行し、これとともに相分離した自由水を含む空隙サイズが大きくなる事を確認した。この空隙は凍結-融解のプロセスが繰り返されると成長し、満たしている純水の過冷却温度が低温側にシフトすることを熱分析ならびにQCMのアドミッタンス解析によって明らかにした。エマルジョン系では、粘度の高いエマルジョンは比較的溫度に対して構造安定的にふるまい、QCMの応答に及ぼす影響が小さい事が認められた。冷凍耐性を失う温度以下に供すると構造崩壊し、QCMの応答は著しく変化し、各構成成分の応答を重ねあわせた粘弾性特性になる事を確認した。上記のソフトマテリアル中に活性炭微粒子を分散したマイクロゲルを合成し、これをターゲット分子を含む溶液（模擬環境水）と接触させ、QCM応答を調べた。いずれも、吸着に伴うQCM応答の変化を観測する事ができ、センサとしての適用性を確認した。ATカットしたQCMの温度依存性は古くから知られているが、急激な温度変化をした場合には歪が蓄積し、水晶の歪による振動数変化と測定対象物質の粘弾性変化による振動数変化の区別が困難になることを改めて確認した。また、ひとたび歪が蓄積するとひずみの緩和・解消に時間を要すること、緩和時間は電極材料に依存することが実験的に確認できた。今後、ゲル体のネットワーク構造、吸着剤の粒径及び固定化形態およびその手法についてより詳細な検討により実用的なセンサ開発に近づける必要があることを確認した。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計12件)

1. 清田、QCM-Aを用いたゲルの特性評価、ゲルテクノロジーハンドブック、NTS, 2014 発刊予定（校正中）（査読有り）
2. 清田、中野義夫、感温型高分子ゲルによる温度スイング吸着分離システム、ゲルテクノロジーハンドブック、NTS, 2014 発刊予定（校正中）（査読有り）
3. Y. Seida, Viscoelastic behavior of O/W emulsion in its freezing-thawing processes characterized by QCM-A, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn, 2014 submitted (査読有り)
4. 清田、QCMによるハイドロゲルの粘弾性特性観察、ゲルの安定化と機能性付与・次世代への応用開発、第3章、ゲルの測定・評価・解析、第3節、pp. 238-242, 技術情報協会, 東京(2013.12) (査読無し)
5. Y.Seida, Viscoelastic behavior of thermo-responsive hydrogel during

- temperature swing process- measurement of viscosity free mass effect via QCM-A -, Tans. Mat. Res. Soc. Jpn, 38(4), pp. 651-654(2013. 12) (査読あり)
6. Y.Seida, Adsorption property of clay-polymer conjugates for rare earth elements, 東洋大学紀要・自然科学篇, 57, pp. 83-93 (2013.3) (査読無し)
  7. 清田, 層状無機化合物の層間有機分子配向と乳化特性 -エマルションの構造安定性に及ぼす層間電荷密度の影響-, 東洋大学紀要・自然科学篇, 57, pp. 73-81 (2013.3) (査読無し)
  8. Y.Seida, Y.Nakano, Y.Nakano, Demonstration of Molecular Sensing Using QCM Device Coated with Stimuli-sensitive Hydrogel, Material Research Society Online Procs. Library, Cambridge University Press, pp.1-6 (2012.12) (査読あり)
  9. 清田, 層状複水酸化物の界面活性剤吸着特性および乳化ゲル体の構造安定性, 東洋大学紀要・自然科学篇, 56, pp. 43-52 (2012.3) (査読無し)
  10. 清田, Actuation dynamics of polymer hydrogel in electric field, 東洋大学紀要・自然科学篇, 56, pp. 43-52 (2012. 3)
  11. 清田, 廃棄物処分のバリア材性能評価における吸着技術の応用, 分離技術, 41(2), pp.35-40(2011.3) (査読無し)
  12. T.Ogata, S.Morisada, Y.Oinuma, Y.Seida, Y.Nakano, Preparation of adsorbent for phosphate recovery from aqueous solutions based on condensed tannin gel, J. Hazardous Materials, 192(2), pp.698-703(2011.8) (査読有り)
- [学会発表](計 13 件)
1. Y.Seida, T.Suzuki, Viscoelastic Characterization of Soft Material Using QCM-A, The 15<sup>th</sup> IUMRS- International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), Fukuoka Univ., 2014.8.26 scheduled.
  2. 北村、清田、徳山、高分子ゲル複合 QCM センサの開発、分離技術会 2014 年会、S3-P1、名古屋大学、2014.5.30
  3. 川北、清田、中山、古谷、完全混合槽吸着装置を用いた樹脂吸着剤粒子内拡散係数の決定法、分離技術会 2014 年会、S3-1、名古屋大学、2014.5.30
  4. 高曽根、清田、中山、古谷、解析解の利用による濃度減衰曲線を用いた粒子内拡散係数の簡便な決定法、化学工学会第 79 年会、H304, 2014.3.20、岐阜大学
  5. Y.Seida, QCM Observation of Soft Material under Cryo-condition, 第 23 回日本 MRS 年次大会、横浜市開港記念会館、横浜, M-011-007, 2013.12.9-10
  6. 清田、若本、クライオ QCM によるゲル体の粘弾性測定、化学工学会第 45 回秋季大会、U209, 2013.9.17, 岡山大学
  7. Y.Seida, Y.Nakano, Y.Nakano, Demonstration of molecular sensing using QCM device coated with stimuli-responsive hydrogel, Mater. Res. Soc. Fall Meeting 2012, Boston, USA, 2012. 11.25-30
  8. Y.Seida, Viscoelastic behavior of hydrogel observed by quartz crystal microbalance with impedance analysis, 10th Japan-Korea Symposium on Materials & Interfaces, International Symposium on Frontiers in Chemical Engineering-, 0-9 (invited lecture), 2012.11.8, Kyoto
  9. Y.Seida, T.Suzuki, Evaluation of Mass Effect Free from Viscosity Influence of Loading Viscoelastic Media in Quartz Crystal Microbalance Measurement, 22nd Academic Symposium of MRS-Japan 2012 Advanced Ecomaterials Research for Emerging Ecoinnovations, Yokohama, C-P07, p78, 2012.9.25
  10. 清田、鈴木、QCM を用いたハイドロゲルの局所粘弾性挙動観察における一考察、化学工学会第 44 回秋季大会、東北大学(仙台), V324, 2012.9.21, 東北大学
  11. Y.Sedia, Y.Nakano, Y.Nakano, QCM Observation of viscoelastic behavior of collapsed Poly(NIPAm) Gel in Response to Protein Adsorption, Polymer Networks Group, Jackson hole, WY, USA (2012.8.12-16)
  12. 清田、ハイドロゲルの水和挙動の QCM 観察、分離技術会年会 2012、関西大学、S3-P5, 2012.6.1
  13. Y.Seida, Local viscoelastic behavior of hydrogel in its collapse phase; the dependence of viscoelastic behavior of hydrogel on the intrinsic resonation frequency of QCM, The 21st MRS-Japan Academic Symposium, The Materials Research Society of Japan, Yokohama, 2011.12.19-21
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：60216504
- (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：30192131