



光架橋型ハイドロゲルを用いた湿性沈着物の簡易分析手法の開発

南齋 勉* 石田 良仁**

Development of Simple Analytical Method of Wet Deposition by Using Photocrosslinking Hydrogel

Ben NANZAI* Yoshihito ISHIDA**

1. 緒言

現在まで、雨一滴の成分定性や、液滴径の計測に関する報告はあるが¹⁾⁶⁾、採取と計測の難しさから溶存成分の定量に関するものはほとんどない。現状の降水分析は、所定容器に溜めた資料に対して行われているため、結果的に時間・空間的に平均化されたものとなっている。しかし、上空の気塊成分は常に変化していることや、液滴粒径によって成分濃度が異なることから考えると、一滴ごとの成分濃度や液滴径などの情報は、エアロゾルやガス成分からの雲核や霧核形成・液滴成長・液滴内における反応を考える上で非常に重要である。

本研究では、雨や霧の一滴ごとに含まれる成分を定量する新たな手法の開発を目的とする。対象成分と反応して結晶を生成する溶質を含んだゲル薄膜上に液滴をトラップし、溶存成分を結晶化させる。この結晶画像のピクセル数を画像解析ソフトで計測することで定量すれば簡便な分析が可能となる。溶解度積の関係から、結晶生成は、分析対象イオン（外部電解質）と沈殿を形成するようなゲル中溶質（内部電解質）の濃度の積に依存する。すなわち、内部電解質濃度を増大できれば、それだけ低濃度の外部電解質濃度を定量することができる（検出下限を低下させられる）。これまで、我々はゼラチンをゲル薄膜材料として用いて研究を行ってきたが⁷⁾、分析の検出下限を下げるためにゲル中の電解質濃度を増加させると、ゼラチン自体が溶解せずにゲル化できなくなる問

題があった。このため、今回、ゲルの含水率や電解質溶解度を容易に制御できる光架橋型ハイドロゲルを用いることでより精度の高い定量を目指した。

2. 光架橋型ハイドロゲル

ポリアクリルアミドはそのアミド基の物性により水や塩との親和性が高く、分析対象イオン（外部電解質）と沈殿を形成するような溶質（内部電解質）のゲル中の溶解度も増大すると考えられる。側鎖に光架橋性のシナモイル基を有するポリアクリルアミドを成膜し、275 nm 光を照射することで、多量の水を含み膨潤するハイドロゲル(PAG)膜を得ることができる。また、シナモイル基の量や光照射条件により架橋度を自由に制御できることから、ゲル中の膨潤度（水分量）を増やすことが可能となる。これによって液滴が乾燥する前にゲル中へ浸透することで滴下した成分を拡散させることができ、期待する生成物のみが結晶化することが期待される。

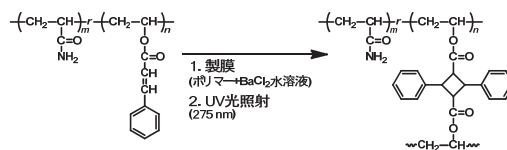


図1. 光架橋型ポリアクリルアミドの生成機構

3. ゼラチン膜と PAG 膜の比較

(1) 内部電解質を含まない系

図2は、内部電解質が含まれていない PAG 膜（膜厚 0.9, 1.7 μm）とゼラチン膜に外部電解質溶液（1 mM 硫酸ナトリウム水溶液）を 0.5, 1, 2 μL 滴下した時の結晶

*助教 物質生命化学科

Assistant Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

**助教 化学教室

Assistant Professor, Dept. of Chemistry

の様子を示す。膜厚は、表面形状測定装置を用いて測定している。

液滴跡 (円環状の白色部分の形状) はゼラチン膜, PAG 膜ともに滴下量が少ないほど生成しやすいことが分かる。ゼラチン膜では、いずれの滴下量でも液滴中心部に乾燥によって硫酸ナトリウムの結晶が析出している。しかし、PAG 膜では液滴内の結晶の析出は全体的に薄く、液滴の中心部から外側に行くほど結晶が薄くなっている。この結晶は SEM-EDX による成分分析から硫酸ナトリウムであることが分かり、超純水を滴下した際には結晶が見られないことから、ポリアクリルアミド由来の結晶ではないことも確認できた。このことから PAG 薄膜では表面で液滴が乾燥する前に硫酸ナトリウムがゲル内部へ浸透していることが考えられる。また、ポリアクリルアミドが塩に対して高い親和性を持つことも結晶生成が抑制される要因として考えられる。また、PAG の膜厚を厚くすることによって、外部電解質の結晶析出が薄くなることが分かる。これは膜を厚くすることによって外部電解質溶液がゲル内に浸透しやすくなったためと考えられる。

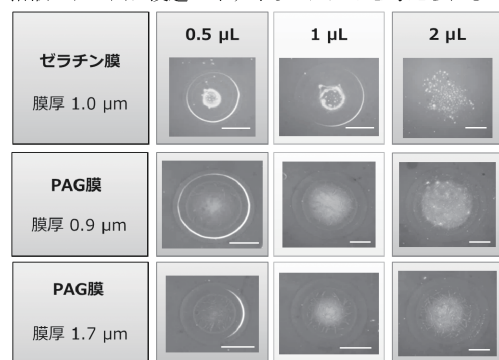


図2 内部電解質を含まない系でのゼラチンと PAG の比較 (スケールバー: 1 mm)

(2) 内部電解質を含む系

ゲル内に内部電解質を含む場合の結晶生成の違いをゼラチン膜と PAG 膜で比較した。図3に内部電解質 (5 mM 塩化バリウム) が含まれる各膜に外部電解質溶液 (10 mM, 1 mM 硫酸ナトリウム水溶液) を 0.5 μL 滴下した時の結晶の様子を示す。

ゼラチン膜の場合、外部電解質の濃度によって結晶の見目は大きく異なるが、液滴跡内の結晶成分は濃度に関係なく硫酸ナトリウムであることが SEM-EDX の結果から示された。また、液滴跡の外側に生成した結晶は内部電解質と外部電解質の反応生成物である硫酸バリウムであった。

これに対して PAG 膜の場合、外部電解質が高濃度では

ゼラチン膜と同様に中心部に白色結晶が析出するが、その範囲は狭く、膜厚を厚くすることによって更に析出は小さくなった。また、低濃度の外部電解質の場合、液滴内に乾燥による外部電解質の析出が見られず、色は薄いが均一に結晶生成している様子が見られる。本法による分析対象である雨滴濃度として 10 mM という高濃度は考えにくい。このことから、PAG 膜を使用することで外部電解質の乾燥による析出は抑制され、定量性は向上すると考えられる。しかしながら、内部電解質と外部電解質の反応生成物である硫酸バリウムの結晶もゼラチン膜に比して薄くなることから、PAG 膜は含水量が高く、塩としての析出がゼラチン膜より少ないと考えられる。

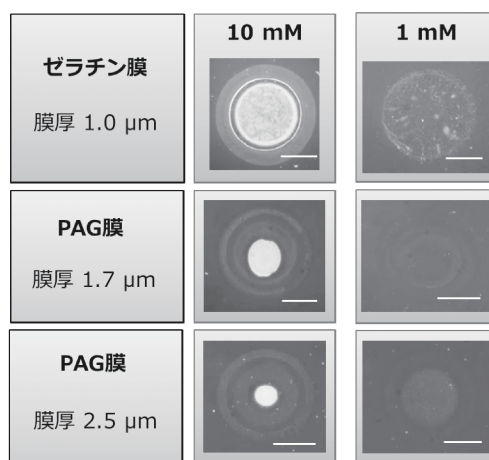


図3 内部電解質を含む系でのゼラチンと PAG の比較 (スケールバー: 1 mm)

4. 内部電解質濃度の臨界値

低濃度の外部電解質溶液を用いて内部電解質との反応生成物を析出させるためには、溶解度積の関係から内部電解質濃度を上げる必要がある。図4は異なる内部電解質濃度を添加した PAG 膜に超純水を 0.5 μL 、もしくは 1 mM の外部電解質溶液を 0.5, 2 μL 滴下した系における結晶生成の違いを示している。超純水を滴下した系では内部電解質濃度に関係なく、薄く液滴の跡は生成するが内部電解質やゲル化剤の析出は見られなかった。1 mM の外部電解質溶液を滴下した系では、内部電解質濃度が高くなるほど結晶が濃く析出した。低濃度の外部電解質溶液を滴下したにもかかわらず、前項で示した 5 mM の内部電解質を含む系に比して、はっきりとした結晶が生成していることが確認できる。しかし内部電解質濃度が 300 mM 以上では、液滴跡より外側に内部電解質である塩化バリウムの結晶が析出する場合があった。そのため、この条件下では 200 mM を最適な内部電解質濃度と判断

した。この濃度はゼラチン膜の系に比して40倍高く、検出感度の向上が期待できる。

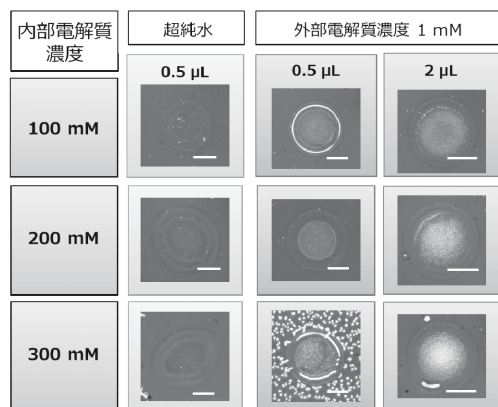


図4. PAG膜における結晶生成への内部電解質濃度の影響
(スケールバー: 1 mm)

5. PAG膜において生成する結晶成分

図5は、内部電解質として5 mM 塩化バリウムを含む膜厚2.5 μ mのPAG膜に10 mMの外部電解質溶液を0.5 μ L滴下した系における結晶生成の様子のSEM画像と膜表面の形状である。また、結晶中心部から液滴跡の外側までの結晶生成範囲を拡大したSEM画像を示す。

液滴跡の中心部(領域IV)では濃い白色の結晶生成が確認された。これは薄膜表面で乾燥によって析出する外部電解質の硫酸ナトリウムであると考えられ、表面形状からも中心部に盛り上がり確認できる。これは超純水を滴下した際には見られないことから結晶生成によるものであることが分かる。ゲル表面に多数の孔が確認できるが、これは領域IVの外側でも見られることから外部電解質の析出とは関係がないゲル自体の変形と考えられる。領域IIIでは、均一な結晶生成が見られ、その様子は領域IVとは大きく異なる。領域IIは緩やかな傾斜をもつ液滴跡の起伏部である(注: 表面形状の図は縦横の比がおおよそ1000倍)。ここでは領域IIIのような結晶生成が確認できない。液滴跡の外側に位置する領域Iでは、領域IIIと似た結晶の生成が確認できる。そのサイズは領域IIIよりも少し小さいが分布はほぼ一致している。結晶サイズは外側に向かうにつれて小さくなり領域の端ではほとんど見えなくなる。これらの領域を比較すると、結晶表面が起伏する領域IIがブランクとなっているが、領域IIIとIでは一連の結晶生成が起きていることが分かる。領域IIでは他の領域に比して膜厚が厚く、結晶が生成しにくいと考えられる。また、領域IVでは表面に外部電解質が析出するためこのSEM画像では確認できないが、

その下には領域IやIIIと同様の結晶が生成していることを別の実験から確認している。

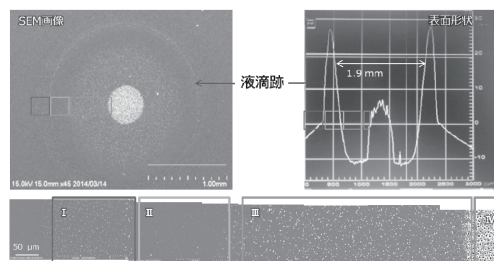


図5. PAG膜のSEM画像(下は拡大図)と膜の表面形状

これらの各領域について、SEM-EDXを用いて成分解析した結果を以下に示す。領域Iの外側や領域IIにおける結晶が析出していない部分の成分はNaとAlがほとんどであり、基板であるガラス部分と一致することから内部電解質や反応生成物の析出は起こっていないことが分かった。結晶析出部分については、領域Iおよび領域IIIでは、結晶の析出が見られない部分に比べBaとSの割合が高くなる結果が得られ、内部電解質である塩化バリウムBaCl₂と外部電解質である硫酸ナトリウムNa₂SO₄が反応した硫酸バリウムBaSO₄の結晶が析出していることが確認された。中心部の領域IVでは、NaとSの割合が大きく占めることから、外部電解質である硫酸ナトリウムNa₂SO₄がそのまま析出している。また、外部電解質を1 mM以下の低濃度にするこの成分は析出しなくなる。以上の結果からPAG膜における結晶の生成は、外部電解質が低濃度であれば反応生成物である硫酸バリウムのみであり、また、内部電解質もその濃度が臨界値を超えなければ析出しないことから、ゼラチン膜に比べて大きく改善された。

6. PAGの架橋剤添加量の検討

架橋剤の添加量を10 wt%に増やした新たなPAGを合成した。架橋剤の増大によりゲル化が安定したが、超純水や低濃度の外部電解質溶液を滴下した際に液滴跡の周囲に結晶析出が確認され、SEM-EDXで解析した結果、内部電解質である塩化バリウムであった。このため、図6に示すように、内部電解質濃度を100 mMに低下させるといずれの場合も内部電解質の析出はなくなり、4 wt%の場合と同様にBaSO₄の結晶生成が確認された。また、架橋剤の量が多い方が結晶が析出している。これは、架橋剤であるケイ皮酸ビニルが疎水的な化合物であるため、架橋剤の添加量が多いほど疎水的なPAGとなり、飽和溶解度が低下するためだと考えられる。以上より、架橋剤

の添加量 10wt% の PAG 膜においては 100 mM を最適な内部電解質濃度とした。

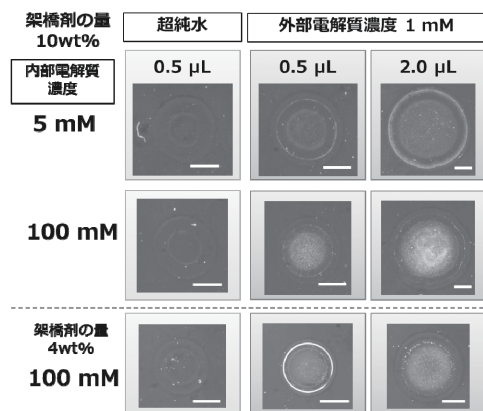


図 6. 架橋剤の添加量の結晶生成への影響

7. UV 照射時間が液滴径に及ぼす影響

架橋剤の架橋度は UV の照射時間によって変化させることができる。図 7 は UV の照射時間を 15 分、30 分、60 分と変化させて作製した PAG 薄膜に超純水や外部電解質溶液 (1 mM 硫酸ナトリウム) を 0.5, 2 μL 滴下した時の結晶の様子を示す。UV 照射時間 30 分、60 分の系では結晶が相対的に濃く析出しているが、UV 照射時間 15 分の系は結晶が薄く、ゲル化した部分とゲル化していない部分ができ、結晶化が不完全でムラが生じたと考えられる。今回、架橋度の確認を FT-IR を用いて行なったが、薄膜の厚みが薄く有意な差は得られなかった。

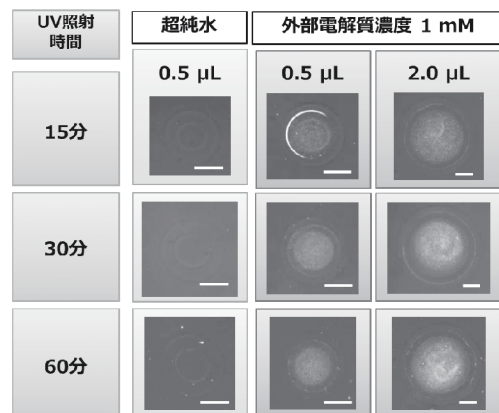


図 7. UV 照射時間の結晶生成に対する影響

図 8 に、定量分析に必要な「液滴体積」と「分析対象イオンの物質質量」の算出に必要な検量線を示す。UV 照射時間を変化させて作製した PAG 膜に各濃度の外部電解質溶液を滴下した。UV 照射時間が 30 分、60 分の系

では、いずれの外部電解質濃度でもばらつきの範囲内であり、液滴濃度や体積が異なっても物質質量が同じであれば同程度のピクセル数であった。しかし、UV の照射時間 15 分では超純水のピクセル数が低く、また各 0.1 mM の外部電解質溶液を滴下した際、ピクセル数が他の系に比べ極端に下がった。

以上の結果から、UV 照射時間の最適条件は、結晶生成、液滴跡直径、ピクセル数の全てにおいて UV 照射時間 30 分と 60 分では傾向が変わらなかつたため、照射時間は 30 分で十分であり、最適条件であると判断した。

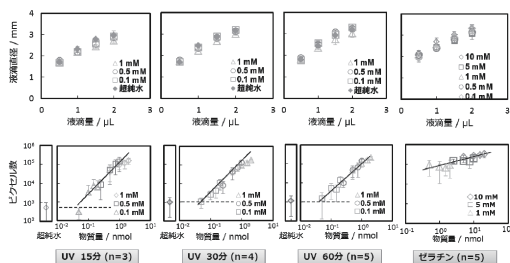


図 8. UV 照射時間による定量のための検量線への影響

7. 結言

ゼラチン膜を PAG 膜に変更することで、内部電解質濃度を 20 倍以上増大させることに成功し、低濃度の外部電解質溶液の滴下による結晶化が可能となり、検出下限の低下、および液滴直径の誤差の低下にも成功した。膜厚、架橋剤の添加量、UV 照射時間などを最適化することにより、物質質量とピクセル数の検量線の直線性が大きく向上した。

本手法は、採取・計測とも簡便であり、持ち運びや保存の自由度が高く、フィールド調査や実験機材の乏しい開発途上国などでの利用可能性を含め、実用化が期待できる。

- (1) M. Kasahara, S. Akashi, C.-J. Ma, and S. Tohno, *Atmos. Res.*, **2003**, 65, 251.
- (2) C.-J. Ma, S. Tohno, M. Kasahara, and S. Hayakawa, *Anal. Sci.*, **2006**, 22, 415.
- (3) K. Bächmann, I. Haag, T. Prokop, A. Röder, and P. Wagner, *J. Chromatogr., A*, **1993**, 643, 181.
- (4) A. Röder and K. Bächmann, *J. Chromatogr., A*, **1995**, 689, 305.
- (5) B. Tenberken, P. Ebert, M. Hartmann, M. Kiber, A. Mainka, T. Prokop, A. Röder, and K. Bächmann, *J. Chromatogr., A*, **1996**, 745, 209.
- (6) B. Tenberken and K. Bächmann, *J. Chromatogr., A*, **1997**, 775, 372.
- (7) N. Tomikawa, B. Nanzai, M. Igawa, *Anal. Sci.*, **2011**, 27, 861.