

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高分子フォトニック結晶を用いた金属イオン分析システムの開発
Title(English)	
著者(和文)	佐賀要
Author(English)	Kaname Saga
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11193号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:塚原 剛彦,大貫 敏彦,竹下 健二,吉田 克己,鷹尾 康一郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11193号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

高分子フォトニック結晶を用いた金属イオン分析システムの開発

佐賀 要

原子力関連施設の廃止措置に伴って発生する多種多様な放射性廃棄物を安全かつ合理的に管理し、処理処分するには、廃棄物の性状分析が不可欠である。しかし、既存の金属イオン分析法には、長時間の化学操作や二次廃棄物の発生等の課題がある。本研究では、感応性ポリマーである poly(N-isopropylacrylamide)[poly(NIPAAm)] のユニークな物理化学特性に着目し、金属イオン選択能を有する poly(NIPAAm) ゲルと無機ナノ粒子とから成る高分子フォトニック結晶を作製すると共に、それをマイクロ化学チップ上に集積化させることで、極微量、迅速、簡便かつ目視検出可能な新しい金属イオン分析システムを開発している。本論文は全 6 章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章「序論」では、原子力関連施設の廃止措置に伴い発生する放射性廃棄物の保管管理・処理処分について概説し、廃棄物の化学性状分析の重要性について述べた。大型分析機器等を用いた既存の金属イオン分析法は、長時間・複雑な化学操作、大量の二次廃液の発生、作業員の被ばく量の増大などの課題を内包していることを示し、微量試料を迅速かつ簡便に分析しうる新規分析法の必要性について述べた。その上で、ナノ粒子と感応性高分子ゲルから成る高分子フォトニック結晶は、標的金属イオンに応じて反射光波長を変化させることができるため、新しい分析法になり得ることから、高分子フォトニック結晶の作製及びその物理化学的・光学的特性評価を行うことの意義を述べ、本研究の目的を示した。

第 2 章「Poly(NIPAAm) を基材とするコア・シェルナノ粒子の合成と特性評価」では、ポリスチレン (PS) をコアに、poly(NIPAAm) ハイドロゲルをシェルに持つコア・シェルナノ粒子をエマルジョンラジカル重合法で合成すると共に、合成した poly(NIPAAm) コア・シェルナノ粒子の粒子サイズ及びアニオン添加効果について検討した。粒度分布測定装置を用いて、コア・シェルナノ粒子の粒子サイズの温度依存性を測定したところ、20 °C で 390 nm の粒子が、40 °C で 280 nm まで減少した。Poly(NIPAAm) は 32 °C 付近に下限臨界溶液温度 (Lower Critical Solution Temperature: LCST) を持ち、親水性から疎水性に転移するため、温度上昇に伴う poly(NIPAAm) ゲルの収縮によって粒子径が減少したと考えられる。また、粒子サイズのアニオン添加効果について調べたところ、KCl 水溶液 (0.5M) では、20 °C において 390 nm から 351 nm まで粒子サイズが減少する一方、KSCN 水溶液 (0.5M) では殆ど変化しなかった。そこで、UV-Vis 分光光度計を用い、0.5 M の各種アニオン (SCN^- , Br^- , NO_3^- , Cl^- , CH_3COO^-) を含む水溶液中のコアシェルナノ粒子の LCST を測定した。その結果、LCST は、 $\text{SCN}^- = 42^\circ\text{C}$, $\text{Br}^- = 35^\circ\text{C}$, $\text{NO}_3^- = 34^\circ\text{C}$, $\text{Cl}^- = 30^\circ\text{C}$, $\text{CH}_3\text{COO}^- = 26^\circ\text{C}$ であり、水分子水素結合が強い ($\text{SCN}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{CH}_3\text{COO}^-$) ほど、LCST は低温側へシフトすることが分かった。これらより、poly(NIPAAm) と水分子との水素結合ネットワークの形成・切断が、ホフマイスター系列に従うことが明らかとなった。本手法は、廃棄物管理における水質分析への応用が期待できる。

第 3 章「オンチップ Close-Packed 高分子フォトニック結晶を用いたアニオン分析」では、第 2 章で合成した poly(NIPAAm) コアシェルナノ粒子をマイクロ化学チップ上に集積化した高分子フォトニック結晶集積型マイクロ化学チップの開発と、それを用いたアニオン分析を行った。Si 基板上に作製した SU-8 モールド (幅: 1000 μm) の上部に円形に加工した透析膜を乗せ、poly(NIPAAm) 粒子懸濁液を滴下し、緩やかに蒸発させることでフォトニック結晶を作製した。作製したフォトニック結晶をジメチルポリシロキサン (PDMS) にて包接させ、SU-8 モールドから剥離した後、ガラス基板と貼り合わせることで、マイクロ流路化した。乾燥状態では青色を呈しているフォトニック結晶集積型マイクロ流路内に蒸留水を通液すると、poly(NIPAAm) 粒子が速やかに膨潤し、フォトニック結晶は赤色に変化した。一方、各アニオン溶液を通液させると、アニオンの種類と濃度に応じて異なる色に変化することを見出した。これら色の波長を反射光プローブにより測定した結果、蒸留水では 777 nm に対し、 $\text{SCN}^- = 774\text{ nm}$, $\text{Br}^- = 758\text{ nm}$, $\text{NO}_3^- = 760\text{ nm}$, $\text{Cl}^- = 736\text{ nm}$, $\text{CH}_3\text{COO}^- = 697\text{ nm}$ となり、低波長側へシフトすること、また、そのシフト量は $\text{SCN}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{CH}_3\text{COO}^-$ の順に大きくなり、ホフマイスター系列に従うことが明らかとなった。さらに、分析に必要な試料体積は数 100 ~ 数 10 nL と見積もられ、極微量で迅速なアニオン分析デバイスであると言える。

第 4 章「オンチップ Non-Close-Packed 高分子フォトニック結晶フィルムを用いた金属イオンセンシング」では、金属イオン選択性を有するポリアクリル酸ゲルを用いた高分子フォトニック結晶を作製すると共に、3 価ランタノイド (Ln^{3+}) センシングを実証した。アクリルアミドモノマー、メチレンビスアクリルアミドモノマー、光開始剤をコロイダルシリカ懸濁液 (粒子径 100 nm) に溶かし、混床樹

脂により脱塩することで、フォトニック結晶溶液を得た。この溶液をポリイミドテープで成型した鋳型に滴下し、粒子を自己組織化させた後、光重合によりゲル化させることで、ポリアクリルアミドを主鎖とする高分子フォトニック結晶フィルム (AA フィルム) を得た。合成した AA フィルムを NaOH 溶液に含浸させ、アクリルアミドのアミド基を加水分解した後、純水でよく洗浄することで、ポリアクリル酸を主鎖とするシリカ非最密充填型フォトニック結晶フィルム (AAc フィルム) へ転換させることに成功した。また、AAc フィルムを金属イオン溶液 ($50 \mu\text{M}$; La^{3+} , Lu^{3+} , Sr^{2+} , Cs^{+}) に 2 時間含浸し、反射光プローブにより測定した結果、金属イオンの添加によって異なる反射光ピーク変化を起こすことが分かった。ピークシフト量は、 $\text{La}^{3+} = 199 \text{ nm}$, $\text{Lu}^{3+} = 203 \text{ nm}$, $\text{Sr}^{2+} = 50 \text{ nm}$, $\text{Cs}^{+} = 0 \text{ nm}$ であったことから、酸素ドナーを有するポリアクリル酸と Ln^{3+} が選択的に配位することによりゲル体積が収縮し、低波長側シフトしたと考えられる。さらに、この AAc フィルムは μM レベルの濃度感度を有し、かつ、マイクロ化学チップ内に作製することでオンチップ型の金属イオンセンサーとして利用することも可能であることを明らかにした。

第 5 章「Poly(NIPAAm)を利用した無廃棄物型水系溶媒抽出法の開発と評価」では、poly(NIPAAm)の相転移現象を用いて水溶液中から直接ランタノイド(Ln)・アクチノイド(An)を抽出分離する手法の開発及び抽出特性の評価を行った。14 元素の Ln (= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu) のみあるいは、Ln を含め 35 元素から成る模擬放射性硝酸溶液に、poly(NIPAAm)と Diglycolamide 系抽出剤である N,N,N',N'-tetra-octyl-diglycol-amide (TODGA)を投入し $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で 1 時間激しく攪拌した後、 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ に昇温する。 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で poly(NIPAAm)相転移が進行し、Ln-TODGA 錯体を内包した poly(NIPAAm)ゲルとして回収することができる。残った水溶液をフィルター付きシリンジで回収し、回収前後の溶液中の金属イオン濃度を ICP-MS で測定し、抽出率を求めた結果、全ての Ln がほぼ 100 %抽出されることが分かった。一方、他の金属イオンでは優位な抽出は見られなかった。また、Diamide 系抽出剤 2-ethylhexyl diamide amine(ADAAM(EH))を用いて Ln のゲル化抽出試験を行い、軽希土類である La, Ce, Pr, Nd のみを約 80 %抽出できることを見出した。 ^1H と ^{13}C -NMR 測定により、poly(NIPAAm)存在下における Ln-TODGA 及び Ln-ADAAM(EH)の分子構造を調べたところ、いずれの錯体も Ln : TODGA/ADAAM = 1 : n (n = 1 ~ 3)のイオン対錯体として poly(NIPAAm)ゲル状に吸着されることが明らかとなった。親水性配位子では poly(NIPAAm)ゲル化抽出は起こらず、アルキル鎖が長く強い疎水性を有する配位子ほど高い抽出能を示すことから、poly(NIPAAm)ゲル化抽出には、poly(NIPAAm)と配位子間の疎水性相互作用が重要な役割を果たしていると考えられる。さらに、An である Am と Cm の ADAAM(EH)抽出剤によるゲル化抽出を行った。抽出前後の放射エネルギーを α 線測定装置で測定し抽出率を算出した結果、Am、Cm の抽出率はそれぞれの 64%、29%であり、汎用的な溶媒抽出法と同等の分離性能であることを実証した。本法を用いて水系廃液中から標的の金属イオンを選択的に回収した後、前章までに開発した高分子フォトニック結晶デバイスに 1 滴を滴下して分析することで、有機溶媒や樹脂等を一切に使用しない廃棄物フリーの新しい分析システムを構築することができる。

第 6 章「結論」では、各章において得られた結果を総括し、本論文の結論とした。以上より、本論文は金属イオン選択能を機能性ポリマーゲルと無機ナノ粒子とから成る高分子フォトニック結晶を創製すると共に、ポリマーゲルの相転移現象に基づく水系廃液からの金属イオン直接分離法と組み合わせることで、極微量、簡便、低廃棄物な新しい金属イオン分離分析システムを開発した。