

# 静電的に吸着したハイドロキシアパタイトナノ粒子の脱離に関する検討

Influence of electrolyte concentration on the desorption of hydroxyapatite nanoparticle adsorbed on the surface of QCM

清田 法子

Noriko SEIDA

## 1. 緒言

これまで、種々の溶液条件におけるハイドロキシアパタイトの溶出挙動について水晶振動子マイクロバランス (QCM) を用いた評価を検討してきた<sup>1,2)</sup>。この研究では、QCM 表面にグラフト固定したカルボキシル基にハイドロキシアパタイトのナノ粒子を静電的相互作用により吸着させ、酸性溶液中や種々の飲料液中における溶解挙動を原子レベルで観測する手法について検討している。ハイドロキシアパタイトナノ粒子の QCM 電極表面固定は、電極表面にグラフトしたカルボキシル基とハイドロキシアパタイト表面電荷間の静電的相互作用によるものである。したがってイオン強度の高い電解質水溶液中では、静電的相互作用の遮蔽効果により、固定したナノ粒子が脱離することが予想される。これまで、酸性水溶液中でアパタイトナノ粒子が溶解する現象について QCM の共振周波数  $f$  値と共振抵抗  $R$  値の変化に基づいて観測してきた。しかしながら、溶液のイオン強度が高い溶液中では、静電的相互作用の遮蔽によるナノ粒子の脱離が生じることも考えられる。そこで、本報では、種々の濃度 (イオン強度) を有する塩水中におけるハイドロキシアパタイトナノ粒子吸着 QCM の応答挙動を調べることにより、この脱離について検証した。

## 2. ナノ粒子固定 QCM 電極の作製

既報<sup>1)</sup>の手法と同様に、金電極を備えた水晶振動子マイクロバランス (QCM) (Au 電極、基本振動数 9 MHz の水晶振動子) の表面にメルカプトプロピオン酸 (MPA) を用いてカルボキシル基をグラフト固定した。エタノールで十分表面を洗浄したのち、粒径 40 nm、球形のハイドロキシアパタイトナノ粒子 (HAp40) を分散した溶液中に浸漬してナノ粒子を飽和吸着させた。最後に多量のエタノールで表面を洗浄し、この後の実験に供した。なお、ナノ粒子吸着操作時には QCM 応答を観測し、飽和吸着量に達する過程を確認した。また、エタノールを用いた QCM 表面洗浄による吸着ナノ粒子の脱離はないことを確認している。未修飾の QCM、カルボキシル基をグラフトした QCM、

カルボキシル基をグラフトしたのちにハイドロキシアパタイトナノ粒子を吸着した QCM をそれぞれ QCM (Bare)、QCM (MPA)、QCM (MPA+HAp40) と略記号で表すこととする。電極作製方法の詳細は既報を参照されたい<sup>1,2)</sup>。

## 3. 応答測定

作製した各 QCM を片面のみ溶液と接するレイアウトにてテフロン製フローセル (容積 200  $\mu$ L) に固定し、室温で実験を行った。QCM の測定にはセイコー・イージーアンドジー社製の QCM922A を用いて行った。初めに、0.45  $\mu$ m のメンブレンフィルターにて濾過した蒸留水を多量に流通して QCM の発振を安定させた。種々の濃度に調整した塩化ナトリウム水溶液を濃度の低い方 (0.001 mol/L) から順番にセルに流入し QCM 応答を観測した。はじめに水溶液 2 mL をゆっくりと流通し、ついで 1 mL 流入して静置した。静置後の QCM 応答 (共振周波数  $f$  および共振抵抗  $R$ ) をモニタリングし、共振値が安定した時点の値を読み取った。濃度 1 mol/L の塩化ナトリウム水溶液の測定を終えたのち、濃度の高い方から低い方に順番に溶液を流通し測定した。なお、全過程の経時変化をモニタリングし、QCM 応答の安定値を見定めている。塩水試料については、全て 0.45  $\mu$ m のメンブレンフィルターにて濾過したものをを用いた。

## 4. 結果と考察

図 1 に QCM (Bare) における発振挙動の塩濃度依存性を示す。図 (a) は、 $f$  および  $R$  値の変化を示し、図 (b) は純水中における  $f$  および  $R$  値からのシフト値を示している。QCM に接触させる水溶液の粘性と QCM 応答については Kanazawa らが報告<sup>3)</sup>している。塩濃度の増加によって水溶液の粘性が増すため、塩濃度の高い水溶液では  $f$  値は低下し  $R$  値は上昇する。濃度の異なる塩水に接した QCM の応答は速やかに安定化した。  $f$  値に関しては、段階的に高い濃度の塩水と接触させた場合の測定結果と、その後、段階的に低い塩濃度の塩水と接触させた場合の測定結果に

僅かであるがヒステリシスが認められた。一方、粘性の指標である  $R$  値の方は顕著なヒステリシスが認められなかった。

図2に QCM (MPA) における発振挙動の塩濃度依存性を示す。MPA をグラフトしている分だけ基本共振周波数 ( $f_0$ ) は定周波数側にシフトしている。図1に示した結果と同様の傾向を示しており、MPA をグラフトした電極においても溶液の粘度の影響を反映した応答であるが、シフト幅が QCM (bare) に比べ大きくなっている。グラフトしたカルボン酸のプロトンと塩水中の  $\text{Na}^+$  イオン間のイオン交換による QCM 応答の変化が  $R$  値のヒステリシス塩濃度上昇時と下降時の各値の差に現れているように考えられるが、さらに詳細な検討による評価が必要と考えられた。

図3に QCM (MPA+HAp40) について塩濃度依存性を示す。塩濃度が  $0.01\text{mol/L}$  よりも高くなると顕著に  $f$  値が上昇し、 $R$  値は低下する。これは、ナノ粒子の脱着による

ものと考えられる。塩濃度が  $1\text{mol/L}$  と高くなると溶液の粘性影響により  $f$  値の上昇は抑えられるが、ナノ粒子を吸着していないものに比べると傾向 ( $f$  および  $R$  値の応答) は大きく異なる。塩濃度を下げていく実験では  $f$  値は元に戻らず、明らかにナノ粒子が脱着したことを意味している。ナノ粒子の脱着に伴い  $R$  値も大きく減少している図3の結果から、静電的相互作用で吸着しているナノ粒子が脱着し始めるのは塩濃度が  $0.01\text{mol/L}$  付近からと考えられる。このイオン濃度 (塩濃度) は 1:1 価型の酸性水溶液であれば、 $\text{pH}=2$  以下の条件である。したがって、この  $\text{pH}$  以上の水溶液においては、ハイドロキシアパタイトが QCM 電極から脱離する可能性は低く、酸性水溶液中における溶出挙動を観測できる。

QCM (MPA) および QCM (MPA+HA p40) について、図4に溶液濃度を変更した場合の QCM 応答を示す。粒子を吸着していない QCM の応答は速やかでその変化は小さ

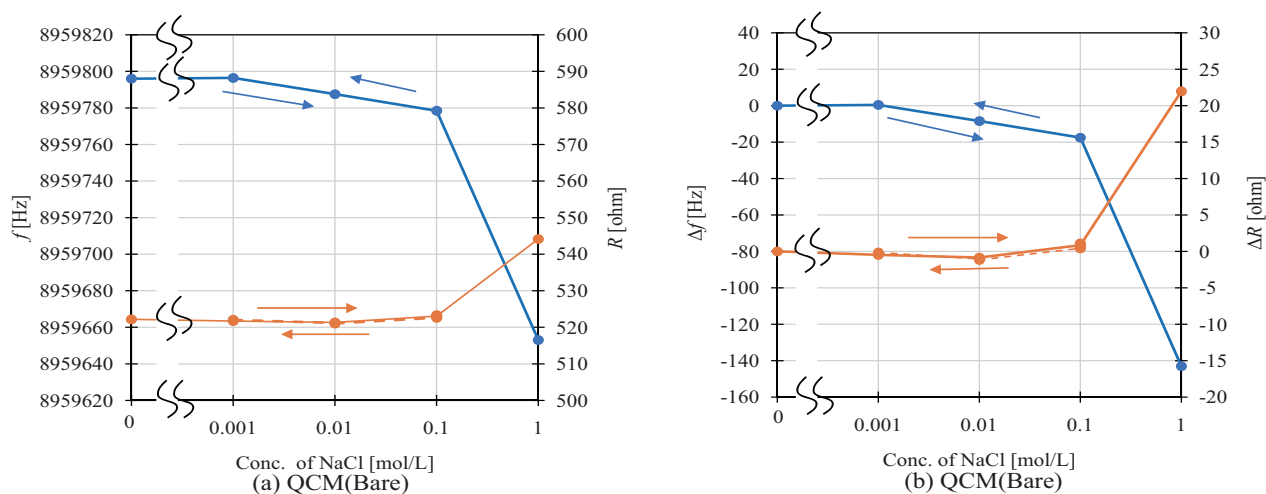


図1. QCM (Bare) 応答の塩濃度依存性

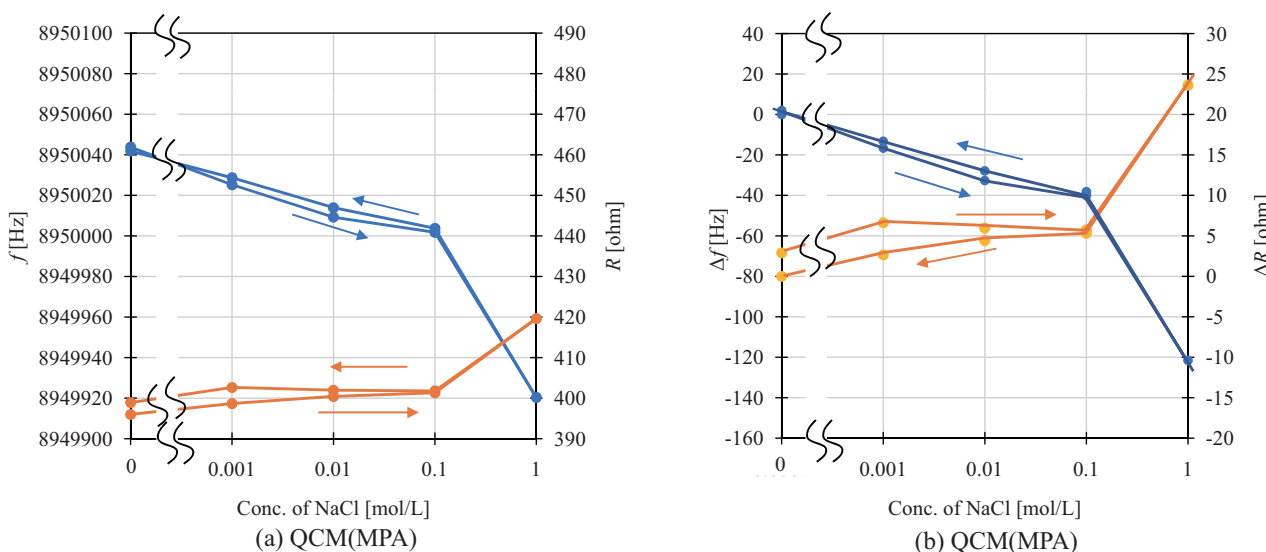


図2. QCM (MPA) 応答の塩濃度依存性

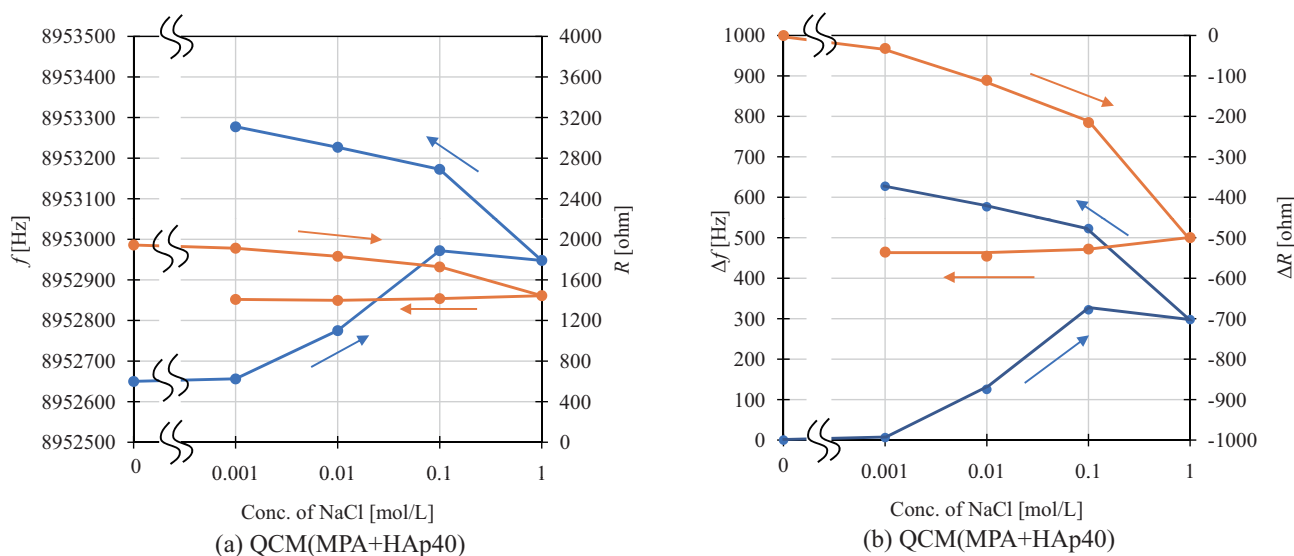


図3. QCM (MPA+HAp40) 応答の塩濃度依存性

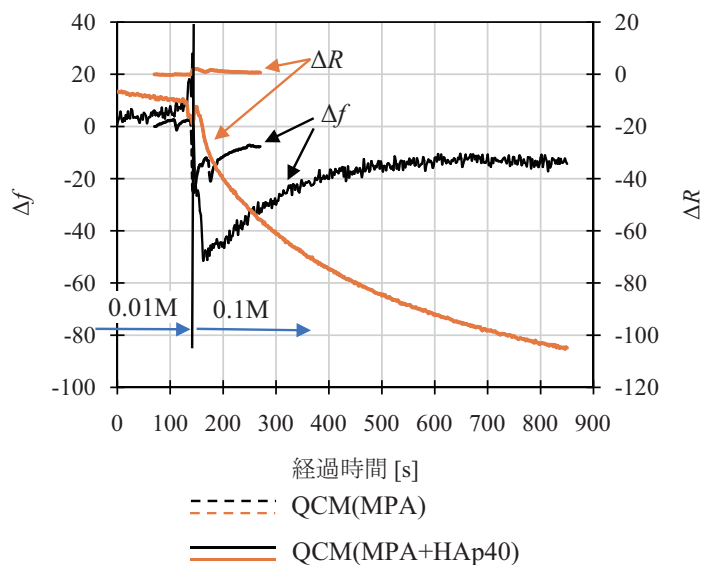


図4. QCM (MPA) と QCM (MPA+HAp40) の応答速度の比較

い。一方、粒子の脱離を伴う変化はこれに比べ安定化するまでに時間を要し、脱離平衡に達するプロセスは比較的ゆっくりとしたものと考えられる。

#### まとめ

本報では、種々の濃度（イオン強度）を有する塩水中におけるハイドロキシアパタイトナノ粒子吸着 QCM の応答挙動について検討した。塩濃度が 0.01mol/L 以下の場合には静電的相互作用により電極表面に固定されたハイドロキシアパタイトナノ粒子は脱離することなく、このイオン強度条件下の溶解実験は妥当な溶出挙動を観測できると判断できる。本結果により、既報<sup>1,2)</sup>で検討した酸性水溶液中におけるハイドロキシアパタイトの溶出実験の妥当性が確認できた。

#### 文献

- 1) 清田法子, ステイン付着の評価を指向した QCM-A によるアパタイト吸着特性評価の予備的検討, 鶴見大学紀要. 第3部, 保育・歯科衛生編, 55, pp.97-101 (2018)
- 2) 清田法子, QCM-A を用いたハイドロキシアパタイトナノ粒子溶解挙動の観測, 鶴見大学紀要. 第3部, 保育・歯科衛生編, 56, pp.13-16 (2019)
- 3) K. Keiji. Kanazawa and Joseph G. Gordon, Frequency of a quartz microbalance in contact with liquid, Anal. Chem., 57, 8, pp.1770-1771 (1985)