

水面吸着した蛍光色素分子の挙動解析による新規水面 pH 決定法の開発

(九大院総理工) ○今西康 原田明

【背景】

界面と溶液中とでは、分子の周辺環境が異なる。分析化学においてはもちろんのこと、生体膜の性質や触媒の研究など生物学的、工業的にも、界面は有用な反応場の一つである。そのため溶液中のみならず界面の任意の場所にある任意の分子を選択的に観測する技術が長年、必要とされてきた。一方、一般に有機分子は空気/水界面への吸着性を有するので、 μm レベルの界面選択性しか持たない共焦点顕微分光でも吸着化学種選択的に分子を観測できる。^[1] 共焦点顕微分光とレーザー蛍光法を組み合わせることで、極低吸着分子密度の条件下で分子の界面選択挙動の解析が可能となる。本研究では水面 pH を決定する新手法を提案する。

【実験方法】

装置図を Fig.1 に示す。Nd:YAG レーザー(第 2 高調波:532nm) を光源として用いた。レーザー光を対物レンズ(NA:0.9)で集光して試料に照射した。試料が発した蛍光を共焦点位置にある光ファイバーに集光して、マルチチャンネル分光器で測定した。試料には濃度 $1.0 \times 10^{-8} \text{mol/dm}^3$ の rhodamine B(RhB)水溶液を用いた。表面と溶液中について蛍光スペクトルを測定し、蛍光光度計を用いた測定結果と合わせて感度補正曲線を得た後、水面分子のスペクトルを比較検討した。液性はイオン強度を 0.1mol/dm^3 に調整し RhB の酸解離定数 3.1 ^[2] に合わせて、pH1~5 の範囲で調製したものを用いた。

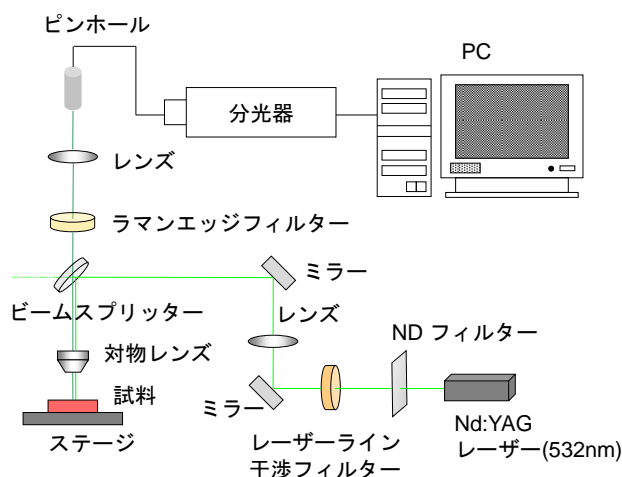


Fig.1 共焦点レーザー蛍光顕微鏡

【結果および考察】

各 pH における RhB の溶液中と水面分子の蛍光スペクトルを示した(Fig.2)。pH 3 以下ではレッドシフト、pH 3 以上ではブルーシフトする傾向にあった。溶液中では、液性により極大蛍光波長が 5nm 程度シフトした。水面では、溶液中よりも大きなシフトが観測された。これは、界面分子を感じる比誘電率が溶液中分子とは異なる由と考察できる。スペクトルシフトが分子周辺環境の誘電率のみに起因すると考えた場合、分子サイズの厚さで水面に高誘電率層と低誘電率層が存在しており、その誘電環境に起因してスペクトルシフトが長波長側、短波長側の両方向に起きたと仮定し得る。それぞれの誘電率環境における酸解離反応式を Fig.3 のように定義することで水面 pH 決定の可能性が示される。

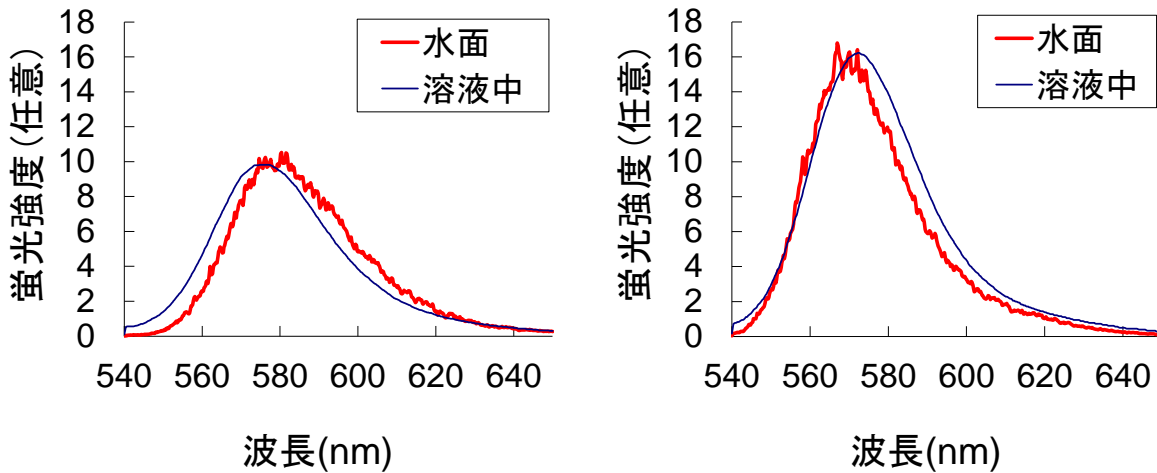


Fig.2 pH 1.01(左)と pH 5.05(右)溶媒での RhB 蛍光スペクトル

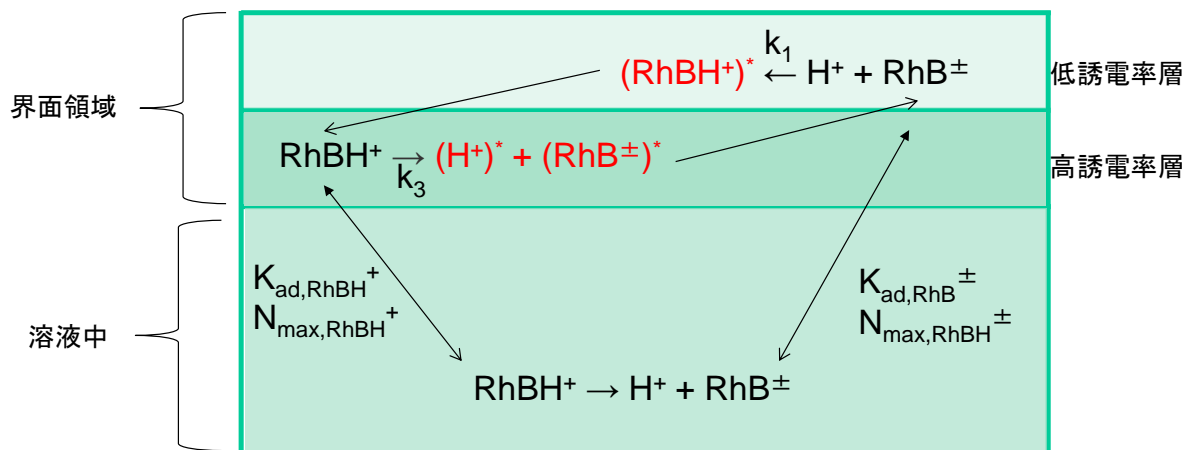


Fig.3 水面分子の酸解離反応式関係図

水面 pH(pH_{surf})は次式で決定される。

$$pH_{surf} - pH = pK_{a,surf} - pK_a + \log_{10} \left(\frac{N_{max,RhB^\pm} K_{ad,RhB^\pm}}{N_{max,RhBH^+} K_{ad,RhBH^+}} \right)$$

ここで、 RhB^\pm :塩基型分子、 $RhBH^+$:酸型分子、 N_{max} :飽和表面過剰量、 K_{ad} :表面吸着定数をそれぞれ表す。必要な物性値である N_{max} 、 K_{ad} は界面張力測定により求めた。 $K_{a,surf}(=k_3/k_1)$ の推定のために水/エタノール混合溶液系および水/ホルムアミド混合溶液系などを用いて、RhB 分子に与える誘電環境の影響を検討中にある。

参考文献

- 【1】 X. Y. Zheng, A. Harata, T. Ogawa, Spectrochim. Acta Part A, 57 (2001) 315.
- 【2】 I. L. Arberoa, K. K. Rohatgi - Mukherjee, Chem. Phys. Lett., 8 (1986) 479.