

● 微量分析のための NMR 用デバイスの開発

核磁気共鳴 (NMR) 分光法は、分子の構造やダイナミクス、およびそれらが関与する化学反応など多種多様な情報を得ることができるだけでなく、測定試料に目立った制限もないため、汎用性の極めて高い分析ツールとして利用されている。しかし、他の分析法に比べ感度が極端に低いという弱点のため、極微量物質やナノ空間材料分析への適用は困難であった。

近年、高感度な NMR 測定に向けた新しいコンセプトに基づく NMR デバイスが開発されている。特に、マイクロマシニング (MEMS) 技術を用いてコイルや流路等の必要な機能を一枚の基板上に集積化した「マイクロプローブ NMR」が注目されている。Walton ら¹⁾は、ガラス基板上にクロムおよび金を蒸着させ、フォトレジストによるパターニング後、銅の電気めっきを行うことで、ヘルムホルツ型の数百 μm 径マイクロコイルを作製した。マイクロコイル基板の背面に 1.4 μl 試料体積の球形チャンパーと流路を加工し、同様な加工を施したもう一枚の基板とフッ化水素酸接合することで、微量測定を可能とした (図 1)。この装置では、デュアル RF コイルを採用しており、 ^1H 核だけでなく低磁気回転比の核 (ここでは ^{13}C , ^{31}P) 測定や二次元測定が可能である。しかし、球形チャンパー内に保持した試料を測定するのでは、マイクロ流路内で起こる反応現象をフローかつリアルタイムで観測することが難しい。そこで van den Berg ら²⁾は、Walton らと同様な MEMS 加工を行い、1 cm 角程のガラスマイクロチップ上に平面らせん状の 20 μm 径マイクロコイルとマイクロ流路を作製し (図 2)、マイクロ流体の ^1H -NMR スペクトル測定を実現した。流路は磁場に平行方向を向いた設計となっている。モデル系として、アニリン/ベンズアルデヒドからのイミン化反応の反応速度の導出に成功している。

以上、新規 NMR 装置の例を簡単に紹介したが、感度や空間

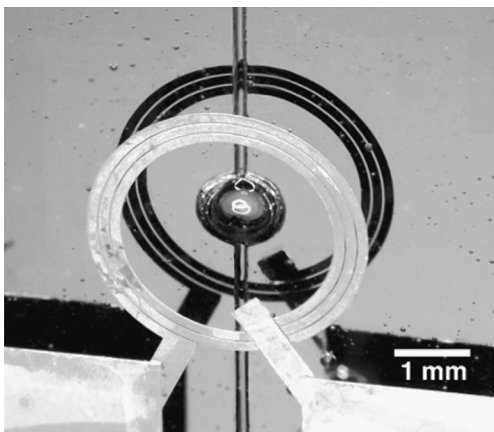


図 1 ヘルムホルツ型マイクロコイルの写真 (中心に見えるホールが球形チャンパー)

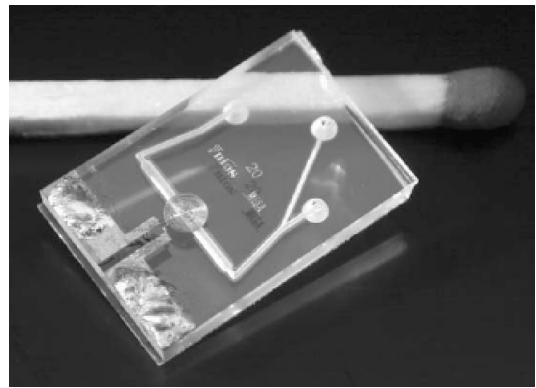


図 2 平面マイクロコイルとマイクロ流路を持つガラスマイクロ NMR チップの写真

分解能はまだまだ充分であるとは言い難い。しかし、ナノ領域の分子物性や生体細胞内の分子立体構造の直接評価に対して極めて高いポテンシャルを有しており、今後の発展が期待される。

- 1) J. H. Walton, J. S. de Ropp, M. V. Shutov, A. G. Goloshevsky, M. J. McCarthy, R. L. Smith, S. D. Collins : *Anal. Chem.*, **75**, 5030 (2003).
- 2) H. Wensink, F. Benito-Lopez, D. C. Hermes, W. Verboom, H. J. G. E. Gardeniers, D. N. Reinhoudt, A. van den Berg : *Lab on a Chip*, **5**, 280 (2005).

〔東京大学大学院工学系研究科 塚原剛彦〕

● 腕時計の部品を使ってガスセンサーを作る

水晶振動子マイクロバラン (quartz crystal microbalance, QCM) は、小型かつ簡易な測定システムでナノグラムオーダーの重量変化が測定できることから、様々な研究分野で定着している。QCM では、これまで平板状の振動子が用いられてきたが、最近になり音叉型振動子 (quartz crystal tuning fork, QTF) の利用が研究されている。QTF は腕時計の部品として入手でき、非常に小型であり、集積化がしやすい。ここでは、ガス成分の吸着媒体としてポリマーファイバーを使う工夫をした Tao らの研究を紹介する¹⁾²⁾。

QTF センサー (図 1) は、大きさが $4 \times 0.25 \times 0.6 \text{ mm}$ の音叉型振動子を電気基板上に複数個並列に配置した構造を持ち、電圧の印加により 32.768 kHz の周波数で QTF を振動させている。またそれぞれの QTF は、化学物質応答性を持たせるために、ポリマーファイバーで修飾する。具体的には、音叉の先端に 0.1~1 μL 程度のポリマー溶液を付着させ、ポリマーが乾燥する前に一方のポリマー溶液をシリンジ針の先端で引っ張り

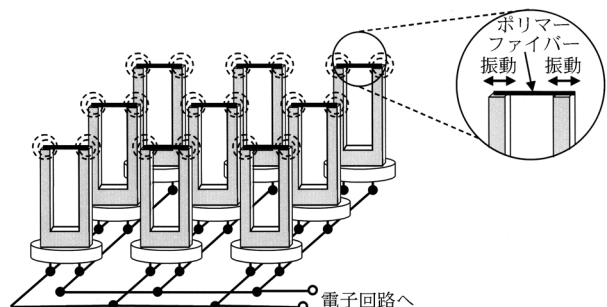


図 1 QTF センサーの概略図

架橋させる。ポリマーファイバーの直径は数 μm 程度になる。これに分析試料の蒸気が付着すると、試料がポリマーを溶解させることで糸全体が軟化し、音叉の両端にかかっていた張力が減少して振動数が低下する。このときの振動数変化をオシロスコープでモニタすることで測定を行う。なお、ここで用いる QTF は玩具の腕時計に利用されている大手電気メーカーの大量生産品であり、その単価は日本円に換算して数円程度と安価である。一方、ポリマーには身の回りにあるマニキュアや瞬間接着剤、ワックスなどが使える。

このように、一見すると中学生の自由研究としても製作できそうなシンプルな構造ではあるが、この QTF センサーはエタノールや大気汚染の指標となる *p*-ニトロエチルベンゼンを ppb レベルで測定することができ、架橋するポリマーの種類により分析対象を変えることができるなどその性能には侮れないものがある。また、本センサーによりエタノールなどの高極性物質を測定する場合、空気中の水分が測定値に大きな影響を及ぼしたが、親水性のポリビニルホスホン酸を架橋した QTF を湿度センサーとして並存させ補正を行うことで測定精度を高めている。実際、わずか 300 μL のビールが発生する蒸気からエタノール濃度を算出し、銘柄の違いを判別するといった利用も可能であった。

一般に化学センサーの開発では、その機能に特化した部品を新規開発することが多く、結果的にはユーザーに価格として上乗せされる。本研究のように異業種の安価な既製品を積極的に利用してコストを削減するといった方策は、今後の分析装置の開発において重要視されるべき問題であるように思われる。

- 1) M. Ren, E. S. Forzani, N. Tao : *Anal. Chem.*, **77**, 2700 (2005).
- 2) S. Boussaad, N. J. Tao : *Nano Lett.*, **3**, 1173 (2003).

〔福岡大学薬学部 轟木堅一郎〕

● 金属試料の微量成分分析に有力な レーザーアブレーション技術

高周波誘導結合プラズマイオン源質量分析計 (ICP-MS) は、高感度かつ迅速な元素分析法の一つである。最近では、固体試料にレーザー光を照射し、試料の一部を蒸発あるいは破碎し、得られた試料エアロゾルをプラズマに導入することにより元素分析を行うレーザーアブレーション法 (LA 法) も広まりつつある^{1)~3)}。レーザー出力の向上や光学系の進歩、アブレーション機構の解明や、試料エアロゾル特性評価が進んだ結果、LA-ICP-MS 法により得られる分析データの精度・正確さは飛躍的に向上し、岩石、鉱物、ガラス試料等に対しては、高感度かつ再現性の高い定量分析も可能となってきた⁴⁾⁵⁾。しかし従来のレーザーでは、金属試料からは十分な分析感度や測定精度が得られず、応用研究は進んでいない。なぜ、LA-ICP-MS 法は金属試料は不得手なのであろうか。

金属試料に、エキシマーレーザーのような高密度の光子を照

射した場合、光子の消滅と電子の加速(逆制動輻射過程という)が効率的に起こり、レーザーのエネルギーを金属の自由電子が吸収する。これにより運動励起された電子が結晶格子中を散乱する際に、格子振動の励起に使われる(つまり加熱される)。電子から格子へのエネルギー移動はピコ秒レベルの現象であるので、通常のレーザー(発振時間が数~20 ナノ秒程度)では、レーザーのエネルギーのほとんどは結晶格子の加熱に使われる。レーザーのフルエンス(光密度)が高くなると、試料の温度は融点や沸点を超え、気相発生に伴う高圧で溶融試料が押し出される⁶⁾。こうして吹き飛ばされた液相は、多数の大きな液滴となって飛散する。およそ 0.1 μm を超える大きな粒径のエアロゾルは、プラズマ内で完全に原子化・イオン化されないため、スパイク状ノイズの発生や分析感度低下の原因となっていた⁷⁾⁸⁾。そこで金属試料に対しては、レーザー発振時間の短い“フェムトセカンドレーザー”に注目が集まっている。例えば、同じ出力の光を、従来のナノセカンドレーザーと、例えば発振時間 100 フェムト秒のレーザーで出力した場合、フェムトセカンドレーザーにより得られるエネルギー密度は、ナノセカンドレーザーのおよそ 10^5 倍となる。したがって、レーザーの出力を、電子から結晶格子へのエネルギー移動の時間よりも早く固体試料に与えれば、金属試料の液体化を抑え、一気に蒸発させることができる。これにより、分析の問題となっていた粒径の大きなエアロゾルの発生を低減できる。Liu らは、フェムトセカンドレーザーを用いた LA-ICP-MS 法を金属試料に応用し、問題となっていたスパイク状ノイズが全くない安定した分析元素信号を取得している⁹⁾。これは、フェムトセカンドレーザーにより、大きな粒径のエアロゾルの生成が低減できたことを示唆している。フェムトセカンドレーザーについては、既に岩石試料の化学分析に応用されており、アブレーション時の元素分別を低減できることが報告されていたが¹⁰⁾、これに加え、金属試料に対する有効性が示されたことから、今後の発展が期待できる。

- 1) D. Guenther, B. Hattendorf : *Trends Anal. Chem.*, **24**, 255 (2005).
- 2) M. Oishi, K. Fukuda : *J. Mass. Spectrom. Soc. Jpn.*, **51**, 220 (2003).
- 3) 大畑昌輝 : ぶんせき, **2003**, 213.
- 4) S. E. Jackson, D. Guenther : *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **18**, 205 (2003).
- 5) A. Simonetti, L. M. Heaman, R. P. Hartlaub, R. A. Creaser, T. G. MacHattie, C. Bohm : *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **20**, 677 (2005).
- 6) “レーザーアブレーションとその応用”, 電気学会編集, (1999), (コロナ社).
- 7) R. S. Houk, R. K. Winge, X. Chen : *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **12**, 1139 (1997).
- 8) M. Guillon, D. Guenther : *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **17**, 831 (2000).
- 9) C. Liu, X. L. Mao, S. S. Mao, X. Zeng, R. Greif, R. E. Russo : *Anal. Chem.*, **76**, 379 (2004).
- 10) F. Poitrasson, X. L. Mao, S. S. Mao, R. Freyrier, R. E. Russo : *Anal. Chem.*, **75**, 6184 (2003).

〔東京工業大学大学院理工学研究科 平田岳史〕