

水晶振動子を用いたオンライン有機化合物検出法の開発

日大生産工(院) ○大貫 政和 産総研 愛澤 秀信
日大生産工 山田 和典

【緒論】

内視鏡は、消化器官内の観察や疾患の診断および治療も可能なことから、今後も内視鏡を用いた検査増加が見込まれている。使用後の内視鏡の消毒には、*o*-フタルアルデヒド (OPA) を有効成分とする消毒剤を使用する¹⁾。この消毒剤は繰り返し使用可能であるが、OPA濃度の低下による消毒能低下の懸念がある²⁾。消毒が不十分な場合には、感染症が生じる可能性があるため、OPAの濃度管理は極めて重要である。現在OPA濃度管理は、吸光度法と濃度に応じて変色するテストストリップが用いられているが、温度や測定者による読み取り誤差が問題とされている。本研究では、温度などの影響や読み取り誤差が少なく、微量成分を高感度測定可能な水晶振動子 (QCM) を用いたオンラインOPA濃度管理用センサの開発を目的とした。

化学センサとは、測定対象とする化学物質を選択的に識別し、適当な電気信号に変換することができるセンサである。化学物質を認識する分子認識部と、それを信号に変換する情報変換部から構成される。本研究では情報変換部としてQCMを用い、分子認識部としてアミノ基を持つ有機薄膜を成膜した。QCMは、水晶板とそれを挟む一對の電極から構成される。電極に交流電流を加えると逆圧電効果によって水晶内部で音波が発生する。音波が電極間で多重反射を繰り返すことで、QCMが一定の周波数で振動する。電極上に質量が付加すると、水晶内部で多重反射する音波の波長が長くなることで、周波数が減少する³⁾。本研究で用いたQCMは、1 ngの質量付加に対して周波数が1 Hz減少し、微量な質量変化を高感度に測定可能である。OPAのアルデヒド基と結合するアミノ基は、3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) をシランカップリング法^{4,5)}でQCM上に被膜することで導入し、選択的な結合によってOPA濃度の測定が可能となる。オンラインOPAセンサ開発のため、QCM上へのAPTES成膜条件を検討し、流れ分析法によるAPTES被膜QCMのOPA濃度依存性を検証した⁶⁾。

【実験および測定方法】

QCMはSiO₂電極の鏡面仕上げAT-cut 9MHzを用いた。アミノ基を持つ有機薄膜の被膜はシランカップリング剤としてAPTESを用いた。ArプラズマスパッタリングによってQCMを洗浄後に、2 vol%のAPTES水溶液およびエタノール溶液に1, 2, 6, 12, 18時間浸漬して成膜した。所定時間浸漬後、110 °C、2時間の加熱で脱水縮合反応した (Fig. 1)。脱水縮合反応後のQCM表面はX線光電子分光分析装置 (XPS) にて測定、解析した。OPA濃度測定は、フローインジェクション法を用い、APTES成膜QCMへのOPA結合による周波数変化量は、インピーダンスアナライザで測定した。流量10 μL/minの純水中でQCMの周波数が安定したところでOPAを注入し、注入前後の周波数変化量からOPA濃度に対する周波数の濃度依存性を評価した。

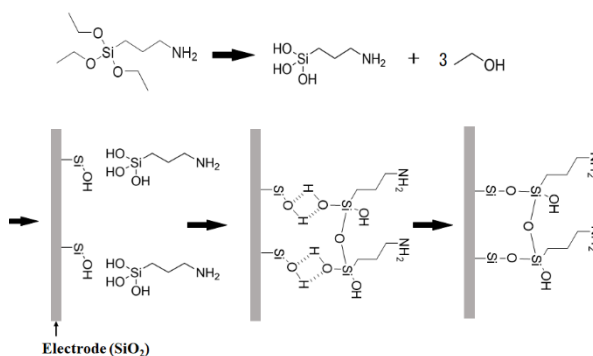


Fig. 1 Procedures for silane coupling on the SiO₂ electrode of QCM

【結果および考察】

各時間でAPTESを成膜したQCM表面のXPS測定による強度比N1s/C1sをTable 1に示す。APTES水溶液中で1時間の浸漬で成膜したときのN1s/C1sが0.146と最大値を示し、それ以降は成膜時間の増加に伴い減少した。これは、シランカップリング反応によるAPTES成膜は1時間で収束し、それ以降は溶媒や未反応のAPTESの相互作用、QCM電極表面の粗さの相違によって、SiO₂電極でのAPTESの吸着と脱離が生じているためであると考えられる。

Development of Online Organic Compound Detection by Quartz Crystal Microbalances

Masakazu OHNUKI, Hidenobu AIZAWA and Kazunori YAMADA

Table 1 The intensity ratio, N1s/C1s on APTES as a function of immersion time in water and ethanol.

	Immersion time (h.)				
	1	2	6	12	18
in water	0.146	0.094	0.081	0.111	0.084
in ethanol	0.069	0.065	0.076	0.06	0.095

以上の結果から、1時間でAPTESを成膜したQCMで測定し、0.25, 0.45, 0.75 wt%のOPA濃度の上昇に伴う周波数変化の濃度依存性を評価した。OPA濃度に対する周波数変化量をFig. 2に示す。OPA濃度の上昇に伴って周波数変化量が増加した。これは、QCMに被膜したAPTESのアミノ基と、OPAのアルデヒド基が共有結合したためと考えられる (Fig. 3)。以上の結果から、OPA濃度の増加に伴う周波数変化量の濃度依存性を確認することができた。

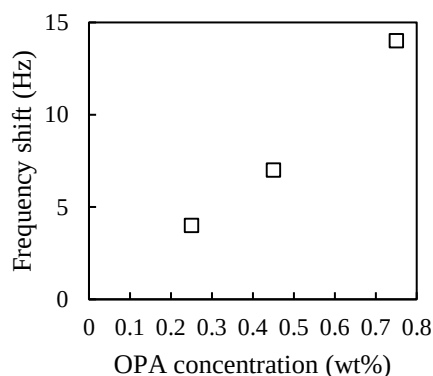


Fig. 2 Dependence of APTES coating QCM on OPA concentration.

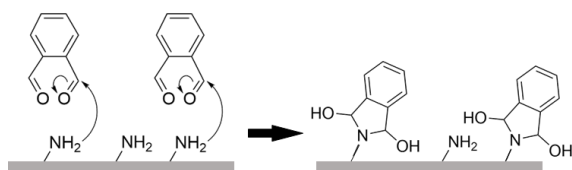


Fig. 3 The reaction scheme of OPA with amino groups on the SiO₂ electrode of QCM.

【結論】

本研究では、高感度にOPA濃度を検出可能なQCMセンサの開発を目的として、有機薄膜のQCMへの被膜条件の探索と、OPA濃度依存性の評価した。

2 vol% APTES水溶液およびエタノール溶液に1～18時間の各浸漬時間でAPTESを成膜した。

XPS分析で、強度比N1s/C1sを求め、APTES水溶液で1時間成膜したときの強度比が0.146と最大値を示すことを明らかにした。APTESを被膜したQCMの周波数変化量のOPA濃度依存性の評価では、0.25, 0.45, 0.75wt%のOPA濃度の上昇に伴う周波数変化量が増加した。この2 vol% APTES水溶液に1時間浸漬で被膜したQCMセンサは、OPA濃度に対する周波数変化の依存性を持つことがわかった。本研究では、シランカップリング法によるSiO₂電極QCMへのAPTES成膜条件を見出すとともに、OPA選択性向上によってOPA濃度測定に求められる高感度なオンラインQCMセンサの要素技術を構築した。

【参考文献】

- 1) 岩切龍一, 田中聖人, 後藤田卓志, 岡志郎, 大塚隆生, 坂田資尚, 千葉俊美, 樋口和秀, 増山仁徳, 野崎良一, 松田浩二, 下野信行, 藤本一眞, 田尻久雄, 消化器内視鏡の洗浄・消毒標準化にむけたガイドライン, *Gastroenterological Endoscopy*, 60, (2018), pp. 1372-1396.
- 2) W. A. Rutala, D. J. Weber, *New Disinfection and Sterilization Methods*, *Emerging Infectious Diseases*, 7, (2001), pp. 348-353.
- 3) D. A. Buttry, M. D. Ward, *Measurement of Interfacial Processes at Electrode Surfaces with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*, *Chemical Reviews*, 92, (1992), pp. 1355-1379.
- 4) A. Ulman, *Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers*, *Chemical Reviews*, 96, (1996), pp. 1533-1554.
- 5) S. T. Ten, U. Hashim, S. C. B. Gopinath, W. W. Liu, K. L. Foo, S. T. Sam, S. F. A. Rahman, C. H. Voon, A. N. Nordin, *Highly Sensitive Escherichia Coli Shear Horizontal Surface Acoustic Wave Biosensor with Silicon Dioxide Nanostructure*, *Biosensors & Bioelectronics*, 93, (2017), pp. 146-154.
- 6) C. G. Roberts, C. R. French, *ortho-Phthalaldehyde: Mechanisms of Action against Mycobacteria*, P. C. Zhu, Eds., *ACS Symposium Series 967*, American Chemical Society, Washington, DC, (2007), pp. 182-192.