

平成 22 年 11 月 10 日

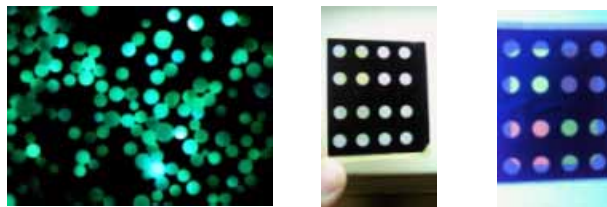
## 「アミンガスの微粒子状 Turn-On 型蛍光プローブの開発」

今回、非常にユニークなガスセンサプローブを開発したので報告いたします。詳細は別途資料に記載し、本項では概要のみと致します。

\*プローブとは物質を検出するための部位。探針と訳されることもある。

### 【開発の概要】

微生物とほぼ同じサイズの化学センサプローブを開発しました。プローブの直径が50マイクロメートルの微粒子型の極微小なセンサプローブで、アンモニアなどのアミン系ガスを迅速かつ高感度に検出することができます。このプローブは、紫外線照射下でアミンガスを検出すると数マイクロ秒以内に鮮やかな蛍光を発します(下図参照)。気体・液体に応用でき、特に、他のセンサプローブと比べて、サイズが非常に小さいので局所空間などの限られたスペース(例えば、微生物内や生体内、マイクロチューブ内、マイクロ空間内)や形成が難しい部位などへの応用に期待がもたれています。また、このプローブは、微粒子なので大きな面積に吹き付けることもできるため、従来のような電極や半導体センサーと異なり、床一面あるいは壁一面などの巨大な面積を有するセンサーとしての応用ができるのではないかと期待されます。



### 【開発メンバー】 :主たる開発者

- ・ 高貝慶隆(福島大学共生システム理工学類准教授)
- ・ 野尻裕貴(福島大学大学院共生システム理工学研究科博士前期課程2年)
- ・ 佛願道男((株)日立化成テクノサービス)
- ・ 五十嵐淑郎(茨城大学工学部教授)
- ・ Willie L. Hinze(Wake Forest Univ.(USA)教授)

### 【成果の公表】

本研究は、イギリス王立化学会の学術論文誌「Analyst」に掲載され、Back cover にトピックスされました(右図)。また、来月12月15~20日までアメリカ・ハワイ州ホノルルで開催されます環太平洋国際化学会議にて現在までの研究成果報告をいたします。尚、本技術は、福島大学と日立化成工業との共同出願にてすでに特許申請中であり、日立化成工業の方で製品化を検討しております。



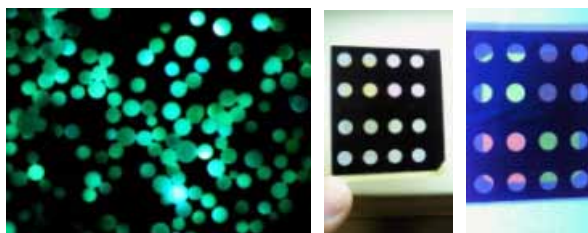
(お問い合わせ先)  
共生システム理工学類准教授  
高貝 慶隆  
電話:024-548-5190

平成 22 年 11 月 10 日

## 「アミンガスの微粒子状 Turn-On 型蛍光プローブの開発」

### 【概要】

アクリル樹脂を母材とする直径 50 $\mu$ m の微粒子ポリマーに蛍光物質を含有した新しい微粒子型の塩基性ガス(アミン類ガス)センサープローブを開発しました(下図)。このセンサープローブは、アミンガスに対して数マイクロ秒以内に蛍光を発光(Turn-on: 下図(一番左))します。アミンガスの濃度に対して定量的に発光するため、迅速なモニタリングが可能です。また、この発光は時間経過とともに消光するため繰り返し再使用ができます。



### 【背景】

アンモニアを含むアミンガスは、工業、化学産業、農薬、医薬品、化粧品、食品化学など有機物を構成するほぼ全ての分野において幅広く利用される重要な窒素源です。塩基性ガスの中でも、特にアンモニアは最も貴重な窒素源であり、世界で年間約18億トンが消費されていると見積もられています。

その一方で、アンモニア等のアミンガスは、有毒物質でもあり、環境汚染の指標のひとつとして知られています。そのため、溶液中及び気体中のアンモニアを検出する技術やモニタリング技術は様々な分野で非常に重要な役割を担っており、その開発が求められています。それは人体、環境、生体への影響を把握するだけでなく、食品分析や医薬品や化粧品、半導体などの製品管理など、産業においても重要な意味を持って

います。特に、近年は、微生物のアンモニア代謝の動態解明やアンモニア生産菌の探索、また一方で、クリーンルーム中の残留微量ガスの検出や微細な製品中に含まれる残留アミン量の検出など、幅広い分野でガス状の微量アミン成分の測定が求められるようになってきました。しかし、微小空間や局所空間における微量アミンガス測定に対応できる技術開発はこれまで進んでいませんでした。

### 【従来の技術】

これまで、アンモニアの分析法は滴定法、アンモニア用イオン選択電極、吸光光度法などが知られています。しかしながら、これらの分析法は基本的に水溶液中の測定であり、ガス状のアンモニアを連続的にモニタリングすることはできませんでした。近年、アンモニアガスを分析する手法として、電気化学センサーや半導体検出器、オプティカルセンサー(光学式センサー)が知られています。これらの技術の中でも、オプティカルセンサーは、簡単な構造で小型であり、高感度を保ちつつコストが安いなどの利点を有しています。そのオプティカルセンサーの中でも、蛍光を利用するセンサーは高感度であることが知られています。しかし、蛍光を利用するセンサーのほとんどは、消光現象<sup>\*1</sup>を利用するものであったため、Turn-on 型(=分析対象物の存在で蛍光を発光するタイプ)のセンサーの開発が求められました。これは、Turn-on(発光)型の方が、Turn-off(消光)型と比べて、目視検出が分かりやすいことや検出感度が良いことなどのメリットが別な研究者らによって報告されています。

\*1 消光現象 = 蛍光プローブが発光している状況で特

# プレス発表 詳細資料

定の物質 (= 分析対象物) が加えられたとき、プローブの蛍光が消える現象。その現象を利用した蛍光センサーを Turn-off 型の蛍光センサーと言う。

その一方で、これまでのオプティカルセンサープローブの形状については、板状やファイバー状、ゲル状、微粒子状のものなど、様々な形状のものがすでに報告されています。その中でも微粒子状のものは、表面積が他の形状のものに比べてきわめて大きく、分析対象物とセンサー素子表面との接触面積が大きくなることから高感度分析するうえで非常に有利です。アミン類のセンサーにおいては、これまではシリカゲルをベースとした微粒子センサーの報告がありましたが検出信号に比べて、ノイズの強度が大きな問題でした。

このように、これまで本研究のようなアミン類のガス成分を微粒子型センサーで、かつ蛍光の Turn-on 方式によって検出した例はありません。

## 【今回の開発】

ポリアクリル酸エステルを原材料とする直径 50 μm の多孔質ポリマー微粒子 (EG50OH) に、蛍光色素であるフルオレセインやポルフィリン化合物、エオシン Y、ローダミン B などそれぞれ導入してマイクロメートルサイズの蛍光微粒子を作成しました。通常、蛍光色素はポリマー中で蛍光を発しますが、このポリマーの多孔質中の内部は酸性状態に保たれているため、この多孔質ポリマーに含有された蛍光物質は蛍光が出にくい状態<sup>\*2</sup> になっています。

\*2 蛍光物質の一部には、分子内部に-COOH や-OH などの官能基を有しているものがあります。今回の開発で用いた蛍光色素も分子内部に官能基を有しており、酸性状態ではほとんど蛍光を発せず、pH をアルカリ性にすることで蛍光を発する物質です。蛍光を発する pH は物質によってそれぞれ異なり、その値は物質固有の値を示します。

このように分子システム設計によって、微粒子内で蛍光物質が発光できない状況を意図的に作り出しておき、その環境を壊す塩基性ガスを分析対象物とすることで、分析対象物を効果的にセンシングできる分子システム設計を行いました。今回の発光メカニズムを概略図は以下の通りです。

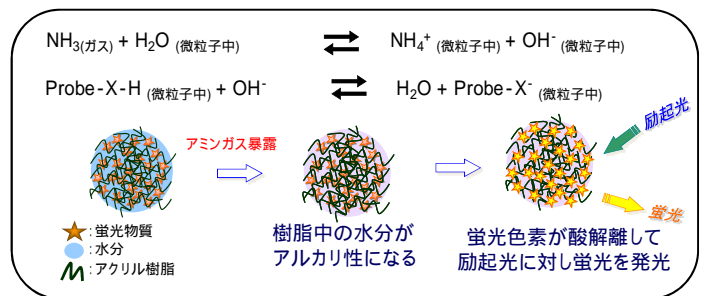
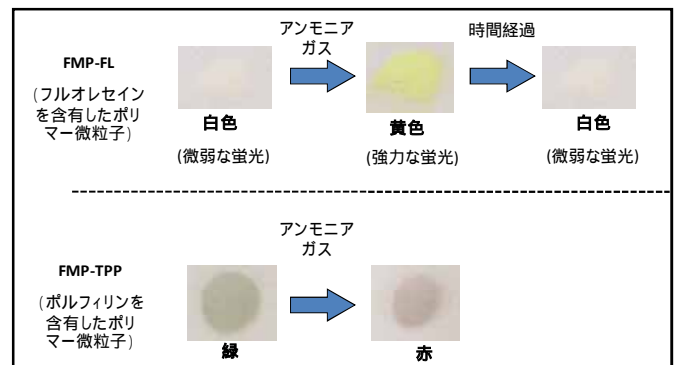


図 センサーの発光メカニズム

また、分析対象物のアミンガスの濃度がある程度高ければ、蛍光測定だけでなく、その色彩変化を目視で確認することができます(下図)。例えば、フルオレセインを含有した微粒子は、白から黄色に、また、ポルフィリンを含有した微粒子は緑から赤になるのが目視で確認できます。この結果は、このプローブが蛍光プローブとしてだけでなく、目視検査で使用するスポットテストのキットとして有効であること、そして容易に技術転用することが可能であることを示唆しています。



また、本プローブは発光した蛍光が時間経過と

ともに徐々に消光して、アミンガスを接触させる前の蛍光強度(微弱蛍光)に戻ります(所要時間:単純放置で20分,窒素ガスブローで10分)。これは本プローブの発光の原理に仕掛けがあります。このセンサーの発光は、酸性ポリマー(固体)とポリマー中の水分(液体)の間を媒介する水素イオンが支配しています。酸性ポリマー中に含まれる水素イオンの総量は、測定のためにポリマー表面に吸着したアミンガスの絶対量よりも多く存在します。そのため、アミンガスの吸着によって、一時的にポリマー表面のpHがアルカリ性になったとしても、時間経過とともにポリマー内部より水素イオンが供給されてポリマー全体のpHが酸性に戻されてしまいます。したがって、アミンガスの接触により一時的に強い蛍光を発しますが、時間経過によって次第に消光して元に戻ります。この原理により、本プローブは繰り返し再利用できます(20回までは確認済)。

本センサーによって、アンモニアガスは0.7 ppm<sup>3</sup>, またトリエチルアミンガスは48 ppb<sup>4</sup>まで検出することができます。

\*3: ppm: ピーピーエム。100万分の1。気体の場合、1ppm = 0.0001%。大気1 m<sup>3</sup>に含まれるサンプルの体積(cm<sup>3</sup>)のこと。

\*4: ppb: ピーピービー。10億分の1。ppmの1000分の1の単位。大気中1 m<sup>3</sup>に含まれるサンプルの体積(mm<sup>3</sup>)。気体の場合、1ppb = 0.0000001%。

### 【検出・計測できるガス成分】

アンモニア, メチルアミン, エチルアミン, プロピルアミン, ブチルアミン, ジエチルアミン, トリエチルアミンなど、揮発性の高いアミン類

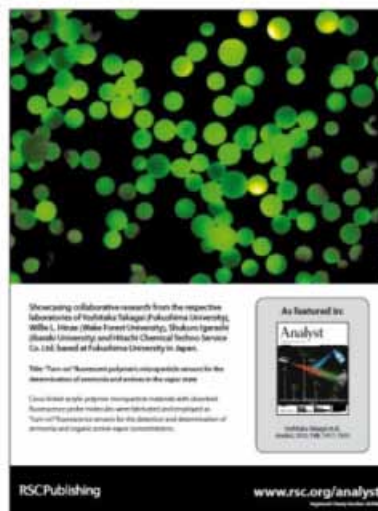
### 【応用分野】

本プローブは、工業, 化学産業, 農薬, 医薬品, 化粧品, 食品化学などアミン類を用いるあらゆる

分野へ展開が可能です。特に、本センサープローブは、他のセンサープローブと比べて、サイズが非常に小さいので局所空間などの限られたスペース(例えば、細胞や生体, マイクロチューブ, ミクロ空間内)や形成が難しい部位などへの応用できるのではないかと期待がもたれています。また、微粒子状であるために、大きな面積に噴霧することもできるため、従来のような電極や半導体センサーと異なり、床一面また壁一面などの巨大な面積を有するセンサーにも応用ができるのではないかと考えられています。

### 【成果の公表】

本研究は、イギリス王立化学会の学術論文誌「Analyst」に掲載され、Back cover にトピックスされました(下図)。また、来月12月15~20日までアメリカ・ハワイ州ホノルルで開催されます環太平洋国際化学会議にて現在までの研究成果報告をいたします。尚、本技術は、福島大学と日立化成工業との共同出願にてすでに特許申請中であり、日立化成工業株式会社および日立化成テクノサービス株式会社によって製品化の検討を進めています。



本研究は、産学連携および日米大学間の研究

連携によって得られた成果であります。

【開発メンバー】：主たる開発者

- ・ 高貝慶隆(福島大学共生システム理工学類准教授)
- ・ 野尻裕貴(福島大学大学院共生システム理工学研究科博士前期課程2年)
- ・ 佛願道男((株)日立化成テクノサービス)
- ・ 五十嵐淑郎(茨城大学工学部教授)
- ・ Willie L. Hinze (Wake Forest Univ. (USA)教授)

(お問い合わせ先) 共生システム理工学類准教授 高貝 慶隆 電話:024-548-5190
--