

高性能な化学発光検出器の開発動向

日産化学工業株式会社 物質科学研究所 中島 淳一

化学発光(Chemiluminescence; CL)は光源を必要とせず、光検出器のみで高感度な検出が可能であり、装置の小型化が容易である。このため、検出に CL を用いたフローインジェクション分析法(FI-CL)が多数開発され、医薬品、食品、生体、環境試料などの分析へ広く応用されている[1]。FI-CL は様々な分野で注目を浴びる一方、より高感度、高精度、また迅速な分析を目指して新たな検出器の開発も進められている。

Francis らのグループは、螺旋(spiral)と蛇行(serpentine)を組み合わせた CL 検出器を開発し、従来の螺旋型検出器と比較して約 2 倍の感度の向上を達成した[2]。開発した検出器(Fig. 1(a))では、蛇行した部分に溶液が長く留まることで十分な反応時間が得られ、螺旋型(Fig. 1(b))よりも強い発光がみられる。また、この検出器は μM レベルのモルヒネやアデノシン三リン酸(ATP)の定量に応用された。さらに、検出器の材質に不透明な白色のアセタール樹脂を使用することで、発生した光の損失を抑えることに成功した。これにより、透明なポリカーボネート製検出器と比較して約 4 倍の発光強度を得ることができた[3]。

また、Ibáñez-García らは、低温同時焼成セラミックス(LTCC)の 1 つである Green Tape 951 (DuPont)を用い、渦(vortex)を利用した検出器を開発した(Fig. 2)[4]。セル内で発生した渦により試料と発光試薬を効率よく混合し、同時に検出を行うことで生じた光の損失を抑えることができる。また、検出は小型の PIN フォトダイオードで行うため、携帯型として *in situ* 分析などに使用できる。ルミノールを用いた CL による Co^{2+} の分析では、 μM レベルの定量が可能であった。

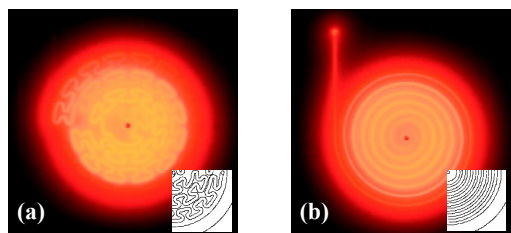


Fig. 1 過マンガン酸試薬とモルヒネによる化学発光。(a)蛇行型(serpentine)、(b)螺旋型(spiral)。露光時間 25 秒[3]。

一方、Wen らはガラスキャピラリーの先端にできた液滴(droplet)で試料と発光試薬の混合、反応を行うシステムを開発した(Fig. 3)[5]。液滴は約 $40 \mu\text{L}$ で、反応は全て液滴中で生じ、10 秒以内に完了するため、高感度かつ迅速な分析が可能である。ルミノールによる Fe^{2+} の定量分析では、検出下限(3σ)として 7.16 nM を達成した。

機械加工技術の進歩はめざましく、微細かつ複雑な構造もつ小型検出器の作製が比較的容易になってきた。高性能な小型検出器は、*in situ* 分析や携帯型分析装置の開発などをはじめとして、広い分野で活用が期待される。

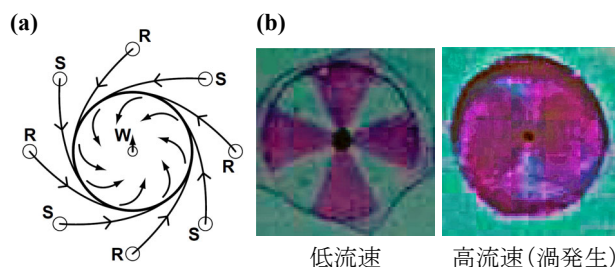


Fig. 2 (a)渦を利用した CL 検出器、(b)フェノールレッドの混合の様相[4]。S: 試料、R: 発光試薬、W: 廃液。

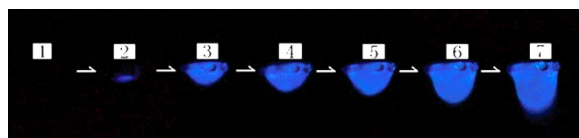


Fig. 3 液滴でのルミノール- H_2O_2 - Fe^{2+} の化学発光。露光時間 1 秒[5]。

- [1] P. Fletcher, K. N. Andrew, A. C. Calokerinos, S. Forbes, P. J. Worsfold, *Luminescence*, **16**, 1, (2001).
- [2] J. M. Terry, J. L. Adcock, D. C. Olson, D. K. Wolcott, C. Schwanger, L. A. Hill, N. W. Barnett, P. S. Francis, *Anal. Chem.*, **80**, 9817, (2008).
- [3] S. Mohr, J. M. Terry, J. L. Adcock, P. R. Fielden, N. J. Goddard, N. W. Barnett, D. K. Wolcott, P. S. Francis, *Analyst*, **134**, 2233, (2009).
- [4] N. Ibáñez-García, M. Puyol, C. M. Azevedo, C. S. Martínez-Cisneros, F. Villuendas, M. R. Gongora-Rubio, A. C. Seabra, J. Alonso, *Anal. Chem.*, **80**, 5320, (2008).
- [5] Y. Wen, H. Yuan, J. Mao, D. Xiao, M. M. F. Choi, *Analyst*, **134**, 354, (2009).