

## 超臨界流体ジェット発生のための超高压パルスバルブの開発

(東工大資源研<sup>1</sup>, 東工大統合院<sup>2</sup>) ○満田晴彦<sup>1</sup>, 石内俊一<sup>1</sup>, 藤井正明<sup>1,2</sup>

近年、気相分光の分野では、生体関連分子等の機能性分子のジェット分光がトレンドとなりつつある。このとき問題となるのが、常温ではほとんど蒸気圧をもたないこれらの分子を如何にして超音速ジェットにシードするかという事である。加熱により蒸気圧の得られる分子に対しては、試料ホルダー及びノズル（パルスバルブ）を加熱すればよい。しかし、150℃を超える高温下ではパルスバルブの動作が鈍くなる、或いは、特にアミノ酸などにおいては高温の金属と接する事で分解（脱炭酸等）が促進されるなどの問題があり、非金属パルスバルブ等装置の工夫が行われ成果を挙げているが<sup>1</sup>、適用できる分子が限られているのが現状である。

通常加熱法が適用できない分子に対しては、レーザーによる急速加熱を利用したレーザー脱離法が注目すべき成果を上げている<sup>2</sup>。この方法では、ディスク状に整形した固体試料或いは適当なマトリックス（グラファイト等）との混合試料をパルスバルブ直下に設置し、これにパルスバルブと同期したレーザーを照射する事によって、スパッターされたガス状試料をパルスバルブより噴射される希ガスとともに押し流し、ジェット冷却する。試料を設置する位置や、脱離レーザーの強度などによってジェット冷却効果が大きく影響を受け、「冷えた」ジェットを得るにはこれらの微妙な最適化が必要である。また、安定なジェットを得るためには、脱離レーザーの照射される試料表面が常に「新鮮な」ものになるように試料を動かす必要がある。従って、試料の供給方法や大きさにも因るが、長時間に渡って一定条件のジェットを得る事が難しい。

超臨界流体ジェット法はこれらとは全く異なる方法で不揮発性・熱分解性試料の超音速ジェットを得る方法である（図1）。固体試料を超臨界抽出し、得られた溶液をそのまま真空中にジェット噴射する事によって、気化とジェット冷却を同時に行う。この方法では、高温加熱する必要がないため、熱分解性試料のジェットを得る方法として適している一方、100気圧を超える高压流体を真空中に導入するため、排気速度の限られた真空装置でどのように導入するかという点が技術的課題である。

図2に超臨界流体ジェット法によって得られた1-ナフトールのREMPIスペクトルを示す<sup>3</sup>。超臨界流体にはメタノール5%を含むCO<sub>2</sub>を用い、100気圧50℃で抽出した。100気圧の抽出液をテルアビブ大学製 Even-Lavie パルスバルブ<sup>4</sup>を用いて真空中にジェット噴射した。一見して分かるように、希ガスをキャリアーガスとする通常のジェットと同様に、非常にシャープな振電構造が観測され、十分なジェット冷却効果が得られている事が分かる。

超臨界流体ジェット法の原理検証

### 超臨界流体ジェット

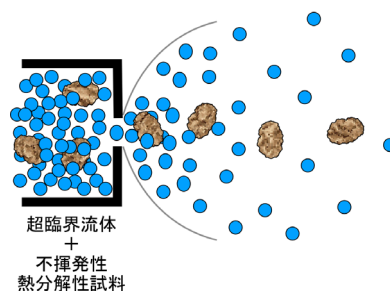


図1 超臨界流体ジェット法の原理

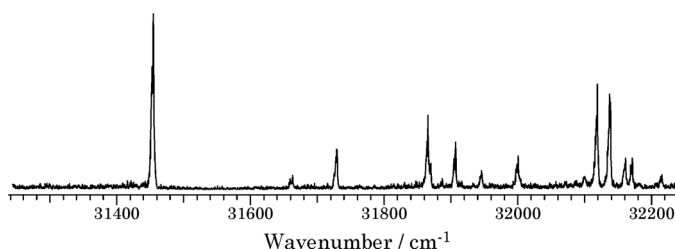


図2 1-ナフトールの超臨界流体ジェット REMPI スペクトル

には成功したものの、いくつか問題点も明らかになった。まず、超臨界 CO<sub>2</sub>は無極性であるため、極性分子の抽出力が低いという事である。これを解決するために、微量の極性有機溶媒（エントレーナー）の添加が有効である事が分かった。上記、1-ナフトールの REMPI スペクトルの測定においてはメタノールを5%添加している。通常のジェットの常識から考えると、このような「多量の」メタノールの混入は、メタノールの多量体クラスターを形成し、REMPI スペクトル測定の大きな障害となるが、超臨界流体ジェット法ではそのような現象は観測されていない。

しかし、根本的に抽出力を上げるには、超臨界抽出圧力（超臨界流体密度）をより高くする事が望ましい。検証実験において用いた高圧パルスバルブは100気圧が動作限界であり、これ以上押し圧を上げると、バルブが開かなくなってしまう。これは、パルスバルブの構造上の問題であり、押し圧が高いとプランジャーをオリフィスに押しつける力が増し、バルブが開き難くなる方向に作用するからである。

真空装置の排気速度が十分に高ければ、より高圧の超臨界流体を極微ピンホールノズルにより連続的に真空中に導入する方法も考えられるが、ノズルの詰まりを回避する事が難しく、またほとんどの試料を捨てる事になるので、生体関連分子などの微量試料を扱うのには適していない。

従って、より高圧でも安定に動作するパルスバルブの開発が不可欠である。Even-Lavie バルブは大電流パルス（200~400A）を印加するソレノイドを駆動源としているが、より大きな力を発生させるにはソレノイドでは限界がある。そこで、新型のパルスバルブには圧電素子を採用する事にした。ソレノイド方式の発生力はおよそ15Nであるのに対して、採用した圧電素子では3200Nが得られる。一方で、ソレノイドの場合は、プランジャーを磁力で駆動するため、プランジャーを駆動源と機械的に接続する必要はないが、圧電素子の場合は、圧電素子で発生する力を機械的にプランジャーに伝達する必要があり、構造的には複雑なものとなる。また、圧電素子を加熱する事はできないので、ノズル部分（50~100℃に加熱）と圧電素子を熱的に遮断する必要がある。

以上の設計指針に基づいて、圧電素子パルスバルブを製作した（図3）<sup>5</sup>。樹脂製オリフィスに対してプランジャーをバネで押しつけてシールしており、プランジャーを圧電アクチュエーターで引き上げる事によりガスを噴射する。圧電アクチュエーターをパルス制御する事で、パルス動作が可能である。ノズル部分と圧電素子の間にセラミックス製フランジを挿入し、両者を熱的に遮断した。300気圧未満では漏れはなく、先端を100℃に加熱しても安定に動作する事に成功した。講演では、本パルスバルブを真空装置に接続して超臨界流体ジェットを発生させ、レーザー分光を行った結果を報告する予定である。

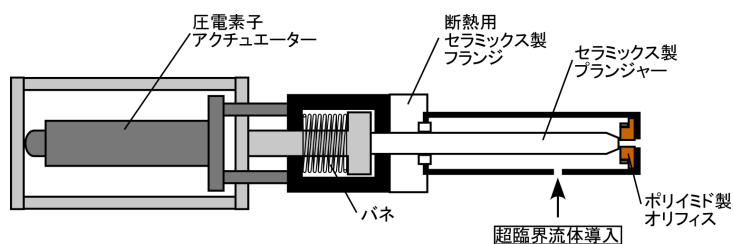


図3 新たに開発した超高圧パルスバルブの模式図

<sup>1</sup> T. Ebata et. al. J. Phys. Chem. **111**, 3209 (2007).

<sup>2</sup> P. Arrowsmith, et. al. Appl. Phys. B **46**, 165 (1988).

<sup>3</sup> S. Ishiuchi and M. Fujii, Chem. Lett. **35**, 1044 (2006). (本研究は JST さきがけ研究「情報・バイオ・環境とナノテクノロジーの融合による革新的技術の創製」の成果である。)

<sup>4</sup> U. Even, et. al. J. Chem. Phys. **112**, 8068 (2000).

<sup>5</sup> 本研究は NEDO 平成 18 年度産業技術研究助成事業により実施している。