

超臨界流体ジェット装置の開発と生体関連分子のジェット分光への応用

(東工大資源研) ○石内 俊一, 藤井 正明

【緒言】超臨界流体ジェット法は、高圧の超臨界流体に試料を抽出し、そのまま真空中にジェット噴射する事により、高温加熱せずに試料を気化・ジェット冷却する方法である(図1)。¹これは、生体関連分子などのような不揮発性・熱分解性分子の真空導入法として用いられているレーザー蒸発法やエレクトロスプレー法に代わる方法であり、従来困難であったこれらの分子のジェット分光を可能にする事と期待される。

超臨界流体ジェット法を実現する上で問題になるのが、如何にして高圧(数10 MPa)の超臨界流体を高真空中(10^{-5} Pa)に導入するかという点である。通常の超音速ジェットと同様に、パルスバルブを用いて断続的に真空中に噴射するパルスジェット法を用いれば、全ガス流入量を最小限に抑える事ができ、排気系に対する負荷を軽減できる。パルスジェット法のもう1つの利点は、ノズルの凍結を防ぐ事ができるという点である。連続ガス導入の場合、ノズル直下には常にガスが存在するため断熱膨張冷却が起こり、ノズルが凍結して詰まってしまう。一方、パルスジェットでは、それぞれのパルスにおいて真空中にガス噴射する事になるため、ガス膨張過程は外部に対して仕事をしないから断熱膨張冷却は起こらず、ノズル凍結は起こり難い。

ジェット分光で一般的に用いられるジェネラルバルブは、8.6 MPaが使用圧力上限であり(実際にはその圧力では全く動作しない)、超臨界流体ジェット用には使用できない。また、テルアビブ大学で開発された高圧パルスバルブ²は10 MPa程度が限界で、それ以上の圧力では動作が難しい。高濃度の超臨界抽出を行うには少なくとも15 MPa以上の圧力にする必要がある。そこで、30 MPa程度でも高速に動作するパルスバルブを独自に開発した。³さらに、このパルスバルブで発生させた超臨界流体ジェットをレーザーイオン化し、生成したイオンを質量分析・検出するための専用の質量分析計も開発した。

【装置の概要】図2 a)に開発した高圧パルスバルブの概略を示す。駆動源には、瞬間的に大きな力を発生させる事ができるピエゾアクチュエーターを用いた。ピエゾアクチュエーターを超臨界流体中に設置する事はできないので、摺動ガasketを介してジルコニアセラミックス製プランジャーを低圧(大気圧)側に引き出し、ピエゾアクチュエーターに接続した。バルブ先端は、プランジャー先端とポリイミド製オリフィスとの面接触でシールした。バルブヘッドに高圧流体を注入すると、プランジャーが低圧側に押し出されるため、スプリングでプランジャーをポリイミド製オリフィスに押し付ける構造となっている。

図2 b)に装置全体の模式図を示す。ポンプヘッドを -10°C に冷却したシリジポンプで液化ガスを送液・昇圧し、予熱後、オープン内に設置した試料抽出容器に導入した。抽出液を、加熱パイプを通じて真空チャンバー内のパルスバルブヘッドに導入した。バルブヘッドのアウトレットポートを自動背圧調整バルブに接続

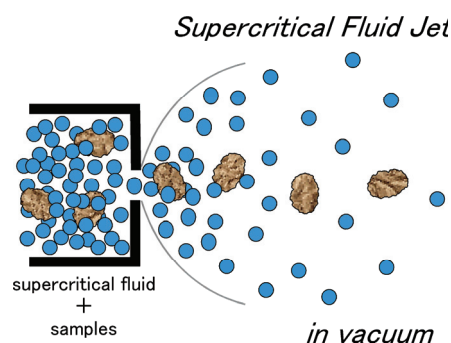


図1 超臨界流体ジェット法の原理

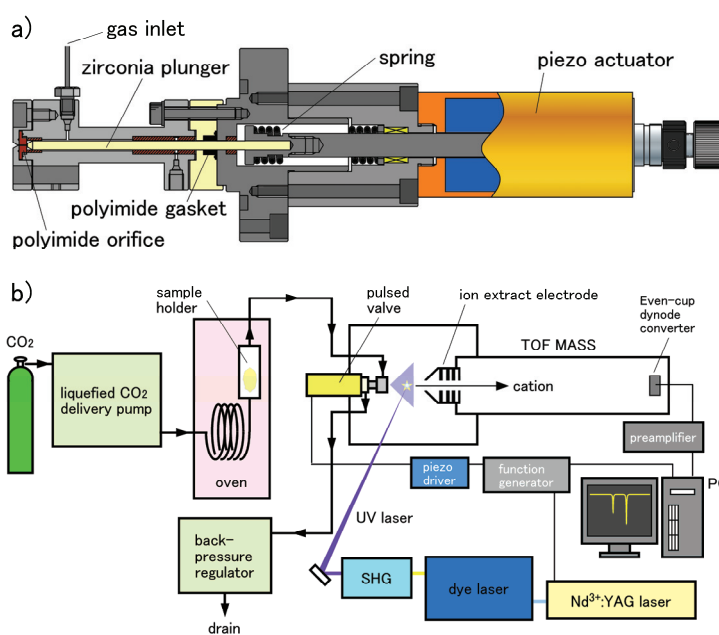


図2 高圧パルスバルブ(a)と装置全体の模式図(b)

し、超臨界流体の圧力を一定に保った。パルスバルブより噴射した超臨界流体ジェットにレーザーを照射し、生成したカチオンを飛行時間質量分析計 (TOF-MASS) で検出した。通常、TOF-MASS を用いる場合、スキマーを用いてジェットを分子線に切り出し、分子線中に生成したイオンを直角方向に取り出すのが一般的である。しかし、スキマーに超臨界流体ジェットを吹き付けると、固体試料がスキマー上に析出する (スキマーが詰まる事もある) という問題が発生するため、スキマーを用いないフリージェットとした。また、ジェットとイオン引き出し電極との干渉を避けるため、質量分析計に向かってジェットを噴射する直噴型とし、ジェット流を乱さない電極形状となるように設計した。

【装置の評価】 試料にフェナントレンの 60°C, 25 MPa 超臨界 CO₂ 溶液を用い、パルスバルブから噴射されるガスパルスの時間幅を測定した (図 3)。パルス紫外レーザー (ν_{UV}) の波長を 277.295 nm (S_2 の振電準位に共鳴) に固定し、共鳴 2 光子イオン化 (R2PI) によって生成するフェナントレンカチオンのイオン量をモニターしながら、パルスバルブに対する ν_{UV} の照射タイミングを変化させた。横軸は信号強度が最大になるタイミングを 0 μ s とした。縦軸は TOF スペクトルのピーク面積である。およそ 20 μ s で信号強度は最大となり、80 μ s でベースラインに戻った。これは、採用したピエゾアクチュエーターとスプリングの力から想定される時間応答とほぼ一致しており、設計通りの動作をしている事が確認された。³

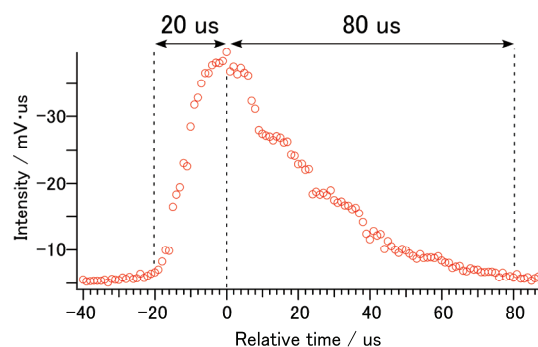


図 3 パルス幅の測定

続いて、 ν_{UV} を波長掃引して、通常のジェットと同様のスペクトル測定が可能かを検証した。得られた R2PI スペクトルを図 4 a に示す。 ν_{UV} を掃引すると、35371 cm^{-1} に鋭いピークが観測された。これは過去に報告されている S_2 の零振動準位⁴ に帰属される。他の振電準位も鋭いピークとして明瞭に観測されており、十分なジェット冷却効果が得られている事が分かった。

同様に、カフェインの超臨界流体ジェット R2PI スペクトルを測定した (図 4 b)。超臨界抽出の条件はフェナントレンの場合と同一である。35231 cm^{-1} に弱いが鋭いピークが観測されカフェインの $S_1 0^0$ バンドと帰属した。カフェインの R2PI スペクトルは最近ソウル大の S. K. Kim のグループが高温加熱法 (160°C) を用いて通常のジェットで測定しており、⁵ その結果とよく一致している。一方、超臨界流体ジェット法では、彼らより遙かに低い温度 (60 °C) でジェットを発生させる事ができ、熱分解性分子への応用が期待される。

講演では他の生体関連分子への応用についても紹介する予定である。なお、高圧パルスバルブの開発には N E D O 産業技術研究助成事業、生体関連分子の気相分光研究には文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「高次系分子科学 (略称、領域番号 477)」の助成による。

【参考文献】

- ¹ S. Ishiuchi, M. Fujii, Chem. Lett. **35**, 1044 (2006).
- ² U. Even, J. Jortner, D. Noy, N. Lavie, C. Cossart-Magos, J. Chem. Phys. **112**, 8068 (2000).
- ³ 石内俊一, 藤井正明, 分光研究, 57 巻 4 号 (2008).
- ⁴ N. Ohta, H. Baba, Mol. Phys. **59**, 921 (1986).
- ⁵ K. Doory, K. Hyung Min, Y. Key Young, K. Seong Keun, K. Nam Joon, J. Chem. Phys. **128**, 134310 (2008).

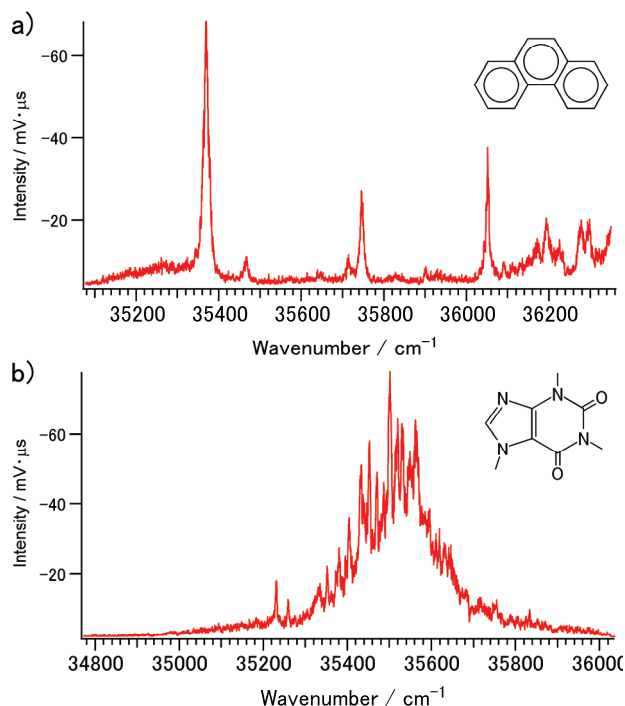


図 4 フェナントレン (a) とカフェイン (b) の超臨界流体ジェット共鳴 2 光子イオン化スペクトル