

接触型ファイバーSRES プロープの作製と、生体組織の直接測定

(関学理工¹、東北大工²) 鈴木 利明¹、松浦 祐司²、佐藤 英俊¹、尾崎 幸洋¹

【序論】

表面増強ラマン散乱 (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS) を用いたラマンスペクトル測定はその高感度、高選択性から微量分析、生体測定などの分野での応用が期待されている。その SERS 測定にフレキシブルなファイバープロープを用いることができれば、測定できるサンプルの対象を大きく広げることができる。コアが中空になっている中空ファイバーは、ファイバーそのものからのラマンシグナルがほとんどなく、非常に低ノイズのファイバープロープを作成できる。中でも、先端にボールレンズを装着した中空ファイバープロープは焦点がレンズ表面に近く、レンズ表面でのラマン測定が可能である。ここに金属ナノ粒子を付着させることで、接触状態で SERS シグナルを測定可能なラマンプロープを実現できる。本研究では、ボールレンズ装着型中空ファイバーラマンプロープのレンズ表面に金ナノ粒子を付着させて SERS プロープを作製し、その性能の検討や実際のサンプルの測定を行った。

【実験】

金ナノ粒子は水素化ホウ素ナトリウムを用いて塩化金(III)水溶液を還元して作成した。作成したナノコロイド溶液をスライドガラス上に滴下し、その液滴にプロープ先端のボールレンズを下向きに浸した状態で自然乾燥を行うことでボールレンズ中心付近にナノ粒子を付着させた (Figure1)。

ナノ粒子付着前、付着後のファイバープロープを用いてサンプルのラマン測定を行い、その結果を比較した。ラマン散乱の励起光は 785nm の半導体レーザーを用いた。

【結果と考察】

作成したファイバープロープのベースラインシグナルの測定結果を Figure2 に示す。ナノ粒子付着前の中空ファイバープロープの特徴である、非常に微弱なベースラインシグナルしか測定されなかった。作成した金ナノ粒子を付着した同じプロープでベースライ

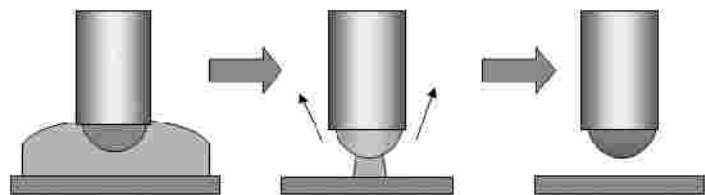


Figure 1 A Schematic representation of the preparation of the SERS-BHRP.

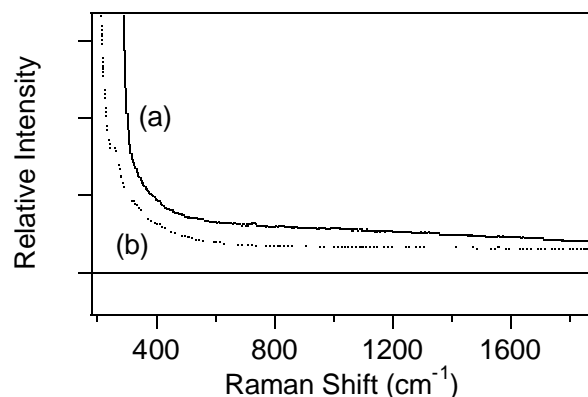


Figure 2 Baseline signal of fiber Raman probe. (a) The result obtained by using a normal fiber probe (b) The result obtained by using a SERS fiber probe.

ンを測定したところ、通常の中空ファイバーと比較してわずかにベースラインシグナルの上昇がみられた。これは先端に付着した金ナノ粒子の発光と思われる。ナノ粒子作成時に付着した不純物やナノ粒子の安定材からの蛍光が原因の可能性もあるが、SERS プロブからのベースラインに安定材や不純物に由来する特徴的なラマンシグナルのピークは観測されていない。従って、プローブとして使用するには大きな問題はないと結論付けた。

次に、生体モデルサンプルとして、5%ゼラチン水溶液を作成し、そのラマンスペクトルを測定した結果を Figure 3 に示す。スペクトル(a)は、通常ファイバーラマンプローブで測定した結果を拡大したものである。1248, 1315, 1457, 1656 cm^{-1} にごく微小なラマンシグナルが観測された。これらのシグナルは顕微ラマン装置を用いて5%ゼラチン水溶液を測定した結果と同じであり、それぞれアミド、 $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ 振動、アミドIのシグナルに帰属された。同プローブに金ナノ粒子を付着後、再度ゼラチン水溶液のラマンシグナルを測定した結果、ラマンシグナル強度の著しい増強が観測された (Figure 2(b))。また、観測されたバンドの相対強度に変化が確認され、SERS が観測されていることが示唆された。バンドの帰属の結果、通常ラマンプローブで観測されていた $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ 振動 (1466 cm^{-1})のみならず、C-S結合由来のバンド (617, 638, 732 cm^{-1}) やフェニルアラニンのバンド (1007, 1603 cm^{-1}) が特に増強されていることがわかった。一方、通常ラマン測定で観測されていたアミドに帰属されるバンドはほとんど増強されておらず、相対的に小さくなっていることがわかった。この結果より、SERS プロブでは金ナノ粒子表面に硫黄や芳香環を含む残基で化学吸着したゼラチン分子のシグナルが主に観測されているものと考えられる。

Figure 4 にはラットの胃の切除サンプルのスペクトルを示す。この結果においてもアミドのバンドは増強されておらず、C-S結合由来のシグナルや $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ 振動などが特徴的に増強されることがわかった。また、顕微ラマンによる測定との比較から、SERS プロブでは胃の組織の壁面全体ではなく、胃壁表面に露出した粘膜部位のスペクトルが主に観測されていることが示唆された。

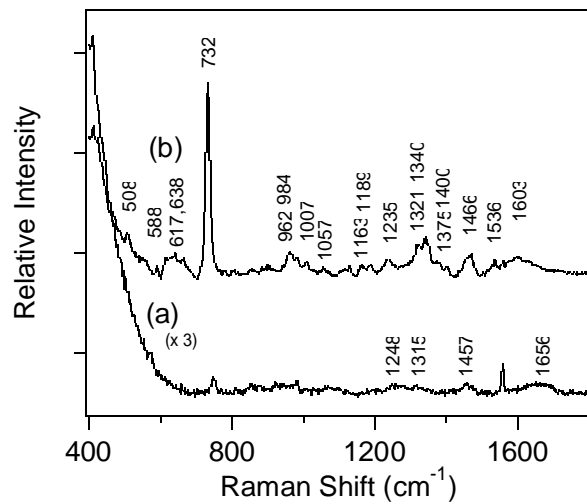


Figure 3 Raman spectra of 5 % gelatin solution.
 (a) The result obtained by using a normal fiber probe
 (b) The result obtained by using a SERS fiber probe.

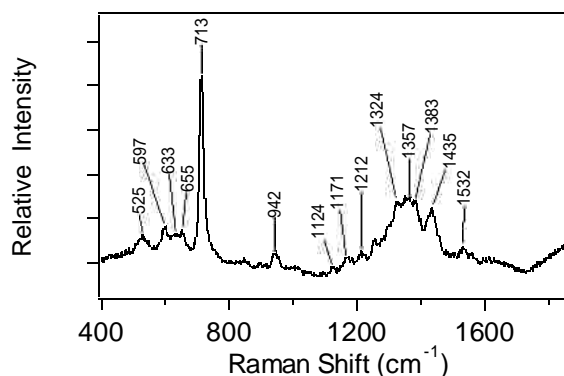


Figure 4 Raman spectrum of the surface of the rat stomach measured by using the SERS probe.