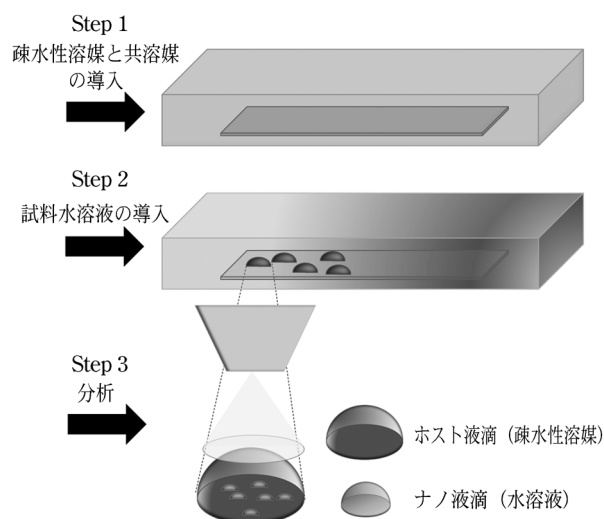


# トピックス

## ● 抽出および高感度検出剤としての ナノ液滴 in マイクロ液滴の可能性

エマルションは広大な界面積を有しており、抽出および濃縮に有用である。特に分散液液マイクロ抽出法は、簡便な操作で高い回収および濃縮率を短時間で達成可能であるため、近年注目されている<sup>1)</sup>。しかし、この分散液液マイクロ抽出法にも課題は存在している。その一つとして、エマルションに抽出されるのは、疎水性あるいは親水性物質のみである点。二つ目として、エマルションの光散乱が原因で、抽出と分光分析のオンライン化は困難である点が挙げられる。そこで Zhang らは、固相表面へのエマルションの固定化の研究から発想し<sup>2)</sup>、二相のナノメートル液滴 in マイクロメートル液滴を用いて親水・疎水両物質の濃縮を提案している (\*ナノ液滴のサイズは実際にはマイクロメートルサイズである)。彼らは、疎水性基板を有するマイクロチャンネルに疎水性溶媒と共溶媒から構成されるホスト溶液を注入し、次に試料を含む水溶液の導入によって、水溶液のナノ液滴を含むマイクロサイズのホスト液滴 (疎水性溶媒) を基板に固定化する手法を報告している (図 1)<sup>3)</sup>。この手法を用いると、ナノ液滴へ親水性物質、ホストのマイクロ液滴へ疎水性物質の同時抽出が可能であった。さらに、高い曲率を有するナノ液滴の表面が光を局所的に集光するマイクロレンズ効果に着目し、抽出後の分析として、顕微蛍光検出による高感度検出を試みている。その結果、マイクロレンズ効果によりフルオレセインの高感度検出 (検出限界: 50 pM) が可能であったと報告している。



実用的な観点では、彼らの手法は、適用可能な溶媒の組み合わせに制限があり、特に抽出選択率の向上のための工夫が必要である。また、本手法の利点を活用できるサンプルの検討も必要であるなど課題も多い。しかし、溶液交換操作のみで二相のナノ液滴 in マイクロ液滴を基板に形成し、選択的な抽出および濃縮、そしてマイクロレンズ効果により高感度検出を可能とする本手法は、エマルションの特性を巧みに分析科学へ利用したという点で興味深いと考えられる。

- 1) M. Saraji, M. K. Boroujeni: *Anal. Bioanal. Chem.*, **406**, 2027 (2014).
- 2) Z. Lu, M. H. K. Schaarsberg, X. Zhu, L. Y. Yeo, D. Lohse, X. Zhang: *PNAS*, **114** (39), 10332 (2017).
- 3) M. Li, R. Cao, B. Dyett, X. Zhang: *Small*, 2004162 (12 page) (2020).

〔大阪大学大学院基礎工学研究科 岡本行広〕

## ● 高感度な動的核偏極 NMR 法を利用した 材料解析

固体 NMR は、構造情報を与える方法として化学分野で大きな貢献を果たしているが、感度が低いことから現在もその技術は進化を続けている。NMR の感度を向上させる手法の一つに動的核偏極 (Dynamic Nuclear Polarization, DNP) 法が知られており、最近 DNP-NMR による応用例が数多く報告されるようになってきた。DNP-NMR は、測定サンプルに偏極剤 (ラジカル等) 溶液を添加し、適切な条件下で偏極剤の電子スピンの大きな偏極を測定サンプルの核スピンの核スピンに移して信号強度を増大させる方法で、固体 NMR に DNP 法を利用すると感度 (S/N 比) は 10~200 倍程度<sup>1)</sup> 向上する。積算回数は、S/N 比の二乗に反比例するため、S/N 比 10 倍の向上は、例えば 100 日間必要だった積算時間を 1 日に短縮することに相当し、これまで観測できなかった微弱な信号による構造解析が可能になりつつある。例えば、ドラッグを結合させたセロルースナノファイバーへの応用例では、1% 程度のドラッグの結合率の見積りばかりか、ドラッグが表面に吸着しているのか共有結合しているのかが判別できた<sup>1)</sup>。架橋ポリスチレン等の不溶性ポリマーでは、比表面積が低いためにポリマー中に均一に偏極剤を分散できないことが課題となり、DNP-NMR が応用されることはほとんどなかった。しかし、ポリマーを適切な偏極剤溶液で膨潤させることで、偏極剤が均一に分散し、架橋構造の解析が可能となった<sup>2)</sup>。さらに、無機材料中の NMR 感度の低い核種 (<sup>17</sup>O や <sup>6,7</sup>Li) に対する DNP の利用も進んでいる。電池電極の固体電解質界面 (solid electrolyte interphase, SEI) の分析では、これまで偏極剤溶液を添加して DNP-NMR を測定していたが、偏極剤溶液が SEI の組成や構造に影響する可能性があることや、感度が増大するのは SEI

の外層に限定されることが課題であった。これを解決する方法として、最近 Mn(II) や Fe(III) などのドーパントとして用いられている常磁性イオンを DNP に利用する metal ion DNP (MIDNP) 法が開発され、<sup>6</sup>Li や <sup>7</sup>Li に信号強度の増大がみられた<sup>3)</sup>。このように、DNP-NMR は材料化学の構造解析分野において、新しい情報をもたらす必要不可欠な方法となりつつあり、今後応用範囲の拡がりに期待が持たれる。

- 1) R. W. Hopper, B. A. Klein, V. K. Michaelis : *Chem. Mater.*, **32**, 4425 (2020).
- 2) S. Tanaka, W.-C. Liao, A. Ogawa, K. Sato, C. Copéret : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 3184 (2020).
- 3) A. Harchol, G. Reuveni, V. Ri, B. Thomas, R. Carmieli, R. H. Herber, C. Kim, M. Leskes : *J. Phys. Chem.*, **124**, 7082 (2020).

[JFE テクノリサーチ株式会社 片平律子]

~~~~~

## 原 稿 募 集

トピックス欄の原稿を募集しています

内容：読者の関心をひくような新しい分析化学・分析技術の研究を短くまとめたもの。

執筆上の注意：1) 1000 字以内（図は 1 枚 500 字に換算）とする。2) 新分析法の説明には簡単な原理図などを積極的に採り入れる。3) 中心となる文献は原則として 2 年以内のものとし、出所を明記する。

なお、執筆者自身の文献を主として紹介する

ことは御遠慮ください。又、二重投稿は避けてください。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2  
五反田サンハイツ 304 号

(公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会  
[E-mail : bunseki@jsac.or.jp]