

## 水晶振動子マイクロバランス 電気化学水晶振動子マイクロバランス



### QCM の紹介

水晶振動子マイクロバランス (Quartz Crystal Microbalance, QCM) は電極表面におけるナノグラムオーダーの質量変化を周波数変化として検出することが可能な高感度検出デバイスであり、現在、気相中及び液相中において広く使用されている。QCM は水晶圧電素子の振動数が素子の電極上で起きる、極微小量の質量変化を測定するものである。

水晶振動子はセンサーとして利用されている。その原理は、水晶振動子の表面に物質が吸着すると振動子を組み込んだ発振回路の発振周波数が変化することに基づく。周波数減少の感度は非常に高く、例えば 7.995MHz で発振する水晶振動子を用い測定を行う場合は、 $1 \text{ ng/cm}^2$  の吸着で約 1 Hz の周波数の変化が観測される。

EQCM、QCM 測定は温度変化や騒音の影響を受けやすいため、その影響を避けるために TB-1、0-50 電子冷却高温槽に水晶振動子をセットした PEEK 製のセルホルダーを使用すると良い。

## QCM 測定原理

一定の振動数で振動している水晶振動子表面に物質が吸着するとその質量分だけ振動数が下がり、脱離すると振動数が上がる。水晶振動子マイクロバランス法とは振動数の変化から吸着 / 脱着した物質の質量変化を知る手法で、1 ng の質量変化まで観測可能である。

$$\Delta f = \Delta m (-2 f_0^2) / (A (\mu \rho)^{1/2})$$

$$f_0 \text{ (結晶周波数)} : 7.995 \text{ MHz}$$

$$A \text{ (電極面積)} : 0.196 \text{ cm}^2$$

$$\mu \text{ (水晶剛性率係数)} : 2.947 \times 10^{10} \text{ g/cm} \cdot \text{s}^2$$

$$\rho \text{ (結晶密度)} : 2.648 \text{ g/cm}^3$$

## 新たな展開

水晶振動子の表面に、ある特定の物質を吸着するフィルムを作れば、センサーとして使用できる。さらに、水晶振動子の表面に抗原または抗体を固定することによって、抗原 - 抗体反応が起こり、重量が増加するので免疫センサーとして使用することも可能である。我々は以下のような、水晶振動子を利用した免疫センサーを考案した。即ち、その方法は、抗原 - 抗体反応する際に抗原または抗体を固定化したラテックス粒子が凝縮することによって溶液中に取り付けてある水晶振動子の周波数変化に基づく。

## セルホルダー

EQCM、QCM のセルは非常にシンプルな構造で、取り扱いが簡単である。セルホルダーの組成は Fig.2a で示している：アクリル、PEEK、水晶振動子、セルホルダー、ネジ、参照電極、対照電極。

Fig.2b-2f ではセルホルダーを組み立てる際の手順を示している。水晶振動子は両面が使用可能であるが、測定では片面のみを使用し、一方は空気中に露出させ、乾燥していることが重要である。QCM フローセルはアクリル製であるため水溶媒でのみ使用できる。EQCM セルは PEEK 製で、水溶媒や非水溶媒両方とも使用できるが FIA はできない。PEEK、アクリルとの間では 2 個のネジで硬く固定している。水晶振動子は 7.995MHz の周波数を有し、両面に金を蒸着

している。金を蒸着した水晶振動子は測定有効面として使用する。金の表面の写真は Fig.2b で示している。

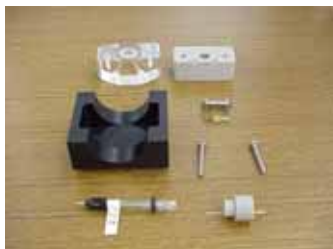


Fig.2 a



Fig.2 b



Fig.2 c



Fig.2 d



Fig. 2 e



Fig. 2 f

### 非流動型 QCM (QCM)

非流動型 QCM 測定を行う場合では PEEK 側を測定面として用いる。セルの有効体積は 0.7ml である。このシステムは水溶媒にも非水溶媒にも適する。



Fig.3a Static QCM Detection

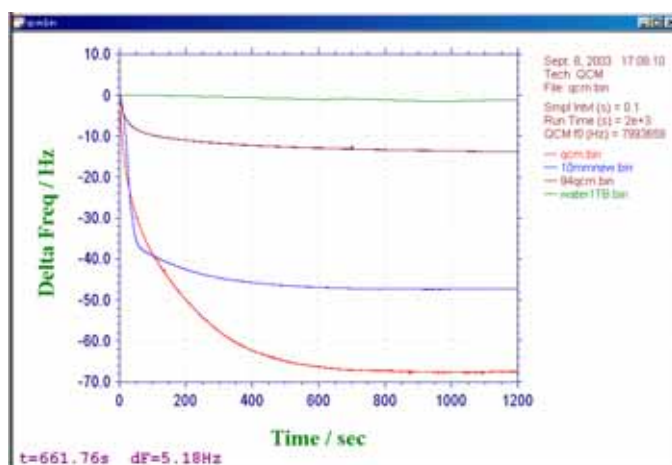


Fig. 3 b Static gold QCM in the different Concentration thiol: a: water; b : 1mM; c : 10 mM; d : 50 mM

### 流動型 QCM (FI-QCM)

QCM フローセルのセットアップ例を図 Fig.4a や Fig.4b に示した。この場合ではアクリル側を測定面として用いる。測定セルの有効体積は  $70\mu\text{l}$  である。フローした時に気泡の潜在性を減らすために、セルに特別な工夫をした(測定溶液を入れるセルの上部のアクリル側では一定の傾きになるように作られている。溶液をフローする際に気泡が逃げ易いようになっている)。溶液フローには MAB20 ポンプを使用している。



Fig. 4 a FI-QCM detection



Fig. 4 b FI-QCM flow cell

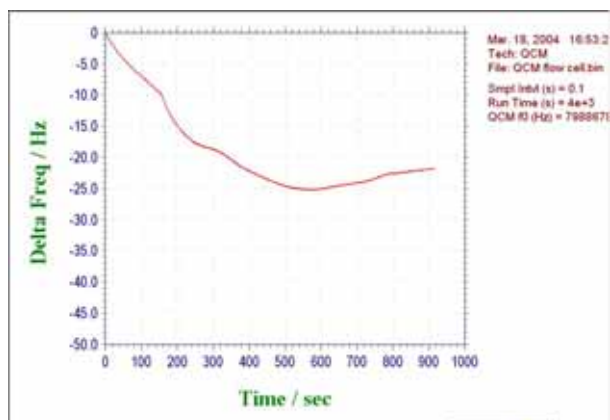


Fig. 4 c FI-QCM data.

### 電気化学 QCM (EQCM)

EQCMの電極(白金、金、銀)を作用電極また、指示電極として電解すると、電解中に電極上で起きる質量変化を振動数の変化として同時測定ができる。サイクリックボルタモグラム(CV)と同時に振動数変化を測定すると、電極表面で発生する変化を電流と質量の両面から追跡でき、貴重な知見を得ることができる。また、リニアースweepボルタンメトリー(LSV)やクロノアンペロメトリー(CA)やアンペロメトリー(i-t)やクロノポテンショメトリー(CP)と同時に振動数変化を測定できる。EQCMは電極反応生成物の吸着・脱離、金属の電解析出など、電極表面で起きる種々の現象の研究に有効である。Fig.5aとFig.5bで、それぞれEQCMセルの組立図、応用例を挙げた。

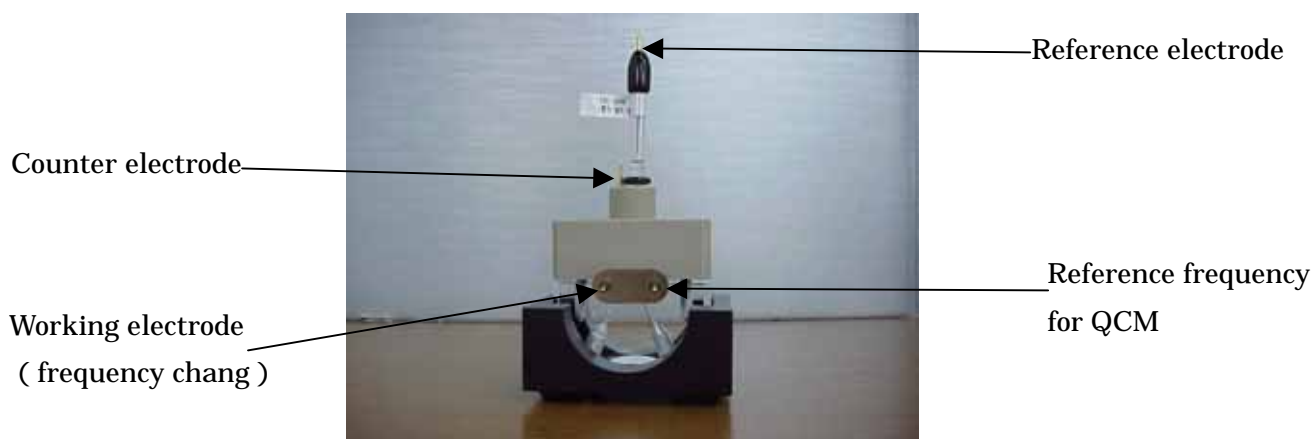


Fig. 5 a EQCM Cell

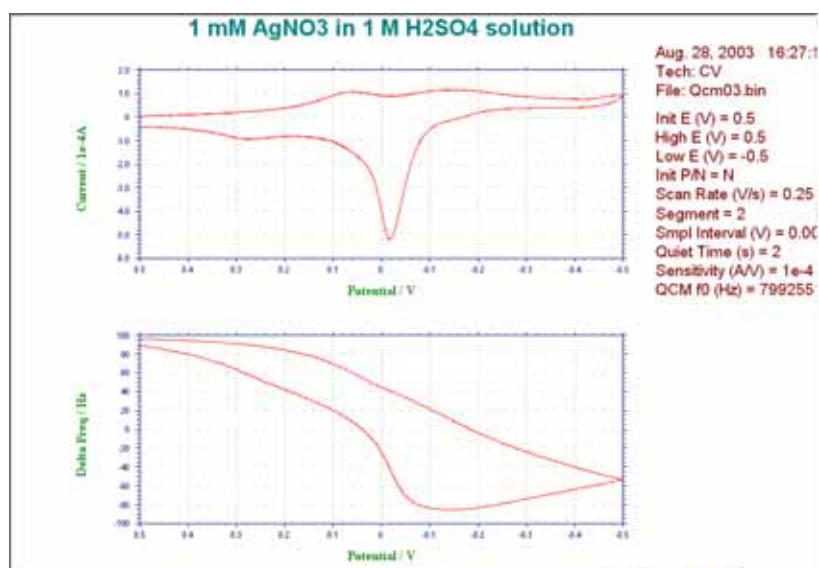


Fig. 5 b The gold QCM with cyclic voltammetry in 1mM AgNO<sub>3</sub>/1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.

## 特長

- 流動型 QCM、QCM、EQCM 測定が可能である。
- 1Hz オーダーまでの測定を可能にしたセンサーチップの技術開発と発振回路のワンチップ化により、高精度で信頼性の高い測定を可能とした。
- 金電極表面の修飾により様々な生体反応を定量化でき、温度、反応などによる物質の変化を速度論的に解析する。

## オプション品 ・ 消耗品

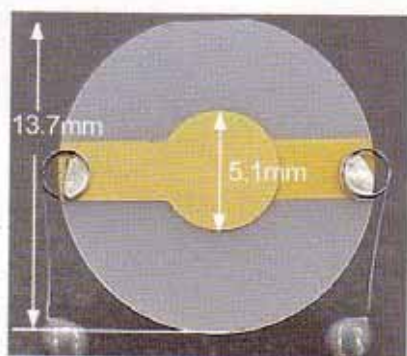
1. 恒温槽 (TB-1 電子冷却恒温槽)



## 2. ポンプ (MAB20 プッシュプルポンプ)



## 3. センサーチップ (水晶発振子)



水晶振動子の特注蒸着金属はアルミニウム、銅、ニッケル、モリブデン、白金等がありますので、弊社営業にご相談下さい。