

機関番号：13302

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20310071

研究課題名（和文）

液体電極プラズマの素過程の解明と高機能統合分析デバイスへの応用

研究課題名（英文）

Study on liquid electrode plasma and its application to high functional integrated analysis devices

研究代表者

高村 禪 (TAKAMURA YUZURU)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・教授

研究者番号：20290877

研究成果の概要（和文）：

液体電極プラズマによる発光分析は、極めて簡単に極微量溶液の高感度な元素分析が実現できる手法である。本研究ではプラズマ温度などプラズマの内部パラメータと流路形状などの外部パラメータの関係を調べ、感度・精度に及ぼす影響を調べた。また、本手法に適した前処理や、他のマイクロデバイスとのチップ上での統合も検討した。これらにより、検出限界、及び精度は向上し、例えばCdにて0.5ppb程度の検出限界が得られた。

研究成果の概要（英文）：

High-sensitive liquid-electrode plasma atomic emission spectrometry (LEP-AES) are studied. The limits of detection (LOD) were investigated in various condition of accumulation time, material of the chip, and the sample flow. It was found that the long accumulation using quartz chip with sample flow was very effective to improve LOD. Authors suggested that this was because bubbles remaining after each plasma pulse were removed from the narrow channel by sample flow, resulting high reproducible plasma generation, to enable high accumulation effect. Finally, LOD were calculated from calibration curve, to be 0.00052  $\mu$  mg/L for Cd and 0.019.0  $\mu$  mg/L for Pb at optimized condition. Sub ppb level LOD was achieved for Cd.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費       | 間接経費      | 合計         |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2008年度 | 4,900,000  | 1,470,000 | 6,370,000  |
| 2009年度 | 5,500,000  | 1,650,000 | 7,150,000  |
| 2010年度 | 4,000,000  | 1,200,000 | 5,200,000  |
| 年度     |            |           |            |
| 年度     |            |           |            |
| 総計     | 14,400,000 | 4,320,000 | 18,720,000 |

研究分野：微細加工、微小流体力学、バイオチップ、マイクロプラズマ

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学      マイクロ・ナノデバイス

キーワード：マイクロ・ナノデバイス、マイクロプラズマ、環境分析、

分析化学、液体電極プラズマ、元素分析、発光分析、 $\mu$  TAS

## 1. 研究開始当初の背景

申請者らが2003年に発見した閉じ込め式液体電極プラズマによる発光分析は、絶縁性

の材料に直径100 $\mu$ m程度の微細な流路を設け、流路の両端に挿入した電極から電流を流し、流路断面積が減少した部分でプラズマを

発生させこのスペクトルから元素分析を行う手法である。極めて簡単に極微量溶液の比較的高感度な元素分析装置が実現できる。これまでに、萌芽研究により基礎的な特性を明らかにし、1～100ppm オーダの測定が可能なことを示した。

## 2. 研究の目的

本研究では、工学的・学術的見地に立ったシステムティックな研究を行い、プラズマの素過程を明らかにするとともに、高感度化、高精度化、サンプルの微量化を促進する。具体的にはプラズマ温度などプラズマの内部パラメータと、流路形状などの外部パラメータの関係を調べ、これらが感度・精度にどのように結び付いていくかを調べていく。また、最新の前処理技術や、各種マイクロ TAS 技術との融合を促進させ、本手法のあらたな分析技術としてのポテンシャルを明らかにしていく。

## 3. 研究の方法

### (1) プラズマの短時間分光診断とモデリング

プラズマの発生挙動に直接かかわる内部パラメータとしては、投入エネルギー量、圧力、ガス組成、電極間距離（即ち気泡の大きさ）、熱の散逸過程等が挙げられる。また発光挙動に影響する内部パラメータとしては、これらに加え、プラズマの温度、液体中の元素の拡散・電気泳動による移動、気液界面における蒸発過程、分子の分解過程、プラズマの発生時間などが挙げられる。これらを、外部よりコントロールするには、流路の形状、大きさ、液体の粘性・導電率、印加電力の電圧・波形、壁面の素材、添加元素の種類など外部パラメータを変化させるしかない。よって、まずこの外部パラメータと内部パラメータの関係を定式化する。その上で、外部パラメータを変化させつつ、プラズマの発生挙動、発光挙動を調べ、素過程を内部パラメータの関数として、議論・明らかにしていく。

### (2) 外部パラメータの最適化による高感度・高精度化

上記により本プラズマの発生と発光の素過程を明らかにすることによって、各種外部パラメータが検出限界に及ぼす影響を明らかにし、感度と精度の向上を図る。また、微量計測の特徴を活かせる流路設計、構成も同時に取り込む。

### (3) 本法に最適な前処理法・サンプル調整法の研究

本法を実際に利用するための、本法に特徴を活かした前処理の方法・測定条件など、利用する側の知見も研究していく。

### (4) 統合化チップの開発

本法と、他の $\mu$ TAS 要素を一つのチップの中で統合する試みを行う。手始めに、固相抽出との一体化を試みる。

## 4. 研究成果

閉じ込め式液体電極プラズマによる発光分析について工学的・学術的見地に立ったシステムティックな研究を行い、プラズマの素過程を明らかにするとともに、高感度化、高精度化、サンプルの微量化を促進した。

### (1) プラズマの短時間分光診断とモデリング

プラズマの発生挙動に直接かかわる内部パラメータを、外部よりコントロールするには、流路の形状、大きさなど外部パラメータを変化させるしかない。よって、まずこの外部パラメータと内部パラメータの関係を定式化する。外部パラメータとして、流路の大きさ、印加電圧、印加時間、酸濃度、酸の種類を変化させ、内部パラメータとして、鉄の励起温度を調べ、同時に元素ごとの感度や精度との対応を試みた。その結果、流路の大きさとプラズマ温度は関係が強く、印加電圧、酸濃度とプラズマ温度はそれほど強くないことが分かった。しかし、元素ごとの感度に関しては、励起温度で説明がつくものと、そうでないものが見つかり、他の要素の寄与が示唆された。短時間分光では、Na のように比較的早くから発光するものと、Pb の様に遅くに発光するもの、およびノイズ成分の分離が捉えられた。

また、発光と電流変化についてより詳細に解析した。流路の長さや、幅の影響を、周囲温度の影響を調べた。周囲温度の変化は、電流値の変化をもたらす、発光に影響することが分かった。内部パラメータとしてプラズマの励起温度の測定は、電圧、酸濃度、流路形状を変化させて計測し、論文発表した。本年度は、新しい試みとして、様々なサイズのナノ粒子を導入し、発光量を計測した。その結果、元素によっては、良く光り、ナノ粒子も原子化し発光させる強度があることが分かった。また、流路の材質と形状が、発光に及ぼす効果も精査され、論文発表を行った。

### (2) 外部パラメータの最適化による高感度・高精度化

上記の知見のうち、特に印加時間と酸濃度の成果から、従来よりも精度が3倍よくなる条件が見つかった。これらの知見により、検出限界、及び精度は向上し、例えば Cd にて 0.5ppb 程度の検出限界が得られた。

### (3) 本法に最適な前処理法・サンプル調

## 整法の研究

固相抽出を自動化し、性能の向上と安定化を測っている。プロトタイプ機での動作を確認した。

また、イオン会合体を用いた前処理法を新規に試みた、小サンプルの濃縮法として有効であることを確認し、論文発表を行った。また、メッキ液用の前処理法を検討し、CV数%で測定できる目途が立った。前処理と発光部を直接接続し自動化する際には、発光部への導入形状が重要であることが分かった。

### (4) 前処理を一体化した統合化チップの開発

マイクロ TAS 技術と融合させ、固相抽出による濃縮を一つのチップに一体化した統合化チップの開発を行った。

鉛の測定を例に、濃縮、抽出、検出の動作を確認した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

1. Nguyen Hoang Tung, Miyuki Chikae, Yoshiaki Ukita, Pham Hung Viet and Yuzuru Takamura, Sensing technique of silver nanoparticles as labels for immunoassay using liquid electrode plasma atomic emission spectrometry, *Analytical Chemistry*, 査読有、84(3)、2012、1210-1213

2. Atsushi Kitano, Akiko Iiduka, Tamotsu Yamamoto, Yoshiaki Ukita, Eiichi Tamiya, Yuzuru Takamura, High sensitive elemental analysis for Cd and Pb by liquid electrode plasma atomic emission spectrometry with quartz glass chip and sample flow, *Analytical Chemistry*, 査読有、83(24)、2011、9424-9430

3. Miyuki Kumai and Yuzuru Takamura, Excitation temperature measurement in liquid electrode plasma, *Japan Journal of Applied Physics*, 査読有、50、2011、096001

4. Shigehiro Kagaya, Saori Nakada, Yoshinori Inoue, Waka Kamichatani, Hideyuki Yanai, Mitsuru Saito, Tamotsu Yamamoto, Yuzuru Takamura, and Koji Tohda, Determination of cadmium in Water Samples by Liquid electrode Plasma atomic emission Spectrometry after Solid Phase extraction using a mini cartridge Packed with chelate resin immobilizing carboxymethylated

Pentaethylenehexamine, *Analytical Sciences*, 査読有、Vol.26、2010、515-518

5. Michiko Banno, Eiichi Tamiya, Yuzuru Takamura, Determination of trace amounts of sodium and lithium in zirconium dioxide ( $ZrO_2$ ) using liquid electrode plasma optical emission spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 査読有、634、2008、153-157

[学会発表] (計 25 件)

1. 高村禪、マイクロ流路中のプラズマを用いた元素分析の基礎と応用、ナノテクノロジー・ネットワークH22年度成果報告会(招待講演)、2010.10.28、京都大学桂キャンパス(京都府西京区)

2. 熊谷哲成、北野厚志、中山慶子、山本保、高村禪、固相抽出を一体化した液体電極プラズマ元素分析チップの開発、2010年秋季第71回応用物理学会学術講演会、2010.9.14-17、長崎大学文教キャンパス(長崎県長崎市)

3. 北野厚志、山本保、高村禪、液体電極プラズマを用いた原子発光分析における液流速依存性、The 21th Society for Chemistry and Micro-Nano Systems (21th CHEMINAS)、2010.6.10-11、東京大学本郷キャンパス(東京都文京区)

4. 熊谷哲成、北野厚志、中山慶子、山本保、高村禪、固相抽出ユニット組み込み型液体電極プラズマ元素分析チップの開発、The 21th Society for Chemistry and Micro-Nano Systems (21th CHEMINAS)、2010.6.10-11、東京大学本郷キャンパス(東京都文京区)

5. 中山慶子、山本保、波多宣子、田口茂、高村禪、イオン会合体を用いる水中微量金属の一括濃縮とLEP-AESを用いた分析法、第71回分析化学討論会、2010.5.15-16、島根大学松江キャンパス(島根県松江市)

6. 北野厚志、山本保、高村禪、液体電極プラズマを用いた原子発光分析における流速の影響、2010年春季第57回応用物理学関係連合講演会、2010.3.17-20、東海大学(神奈川県平塚市)

7. A. Kitano, T. Yamamoto and Y. Takamura, The Elemental Analysis by Liquid Electrode Plasma using a Quartz Chip, 22nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2009)、2009.11.16-19、Sheraton Sapporo Hotel (Hokkaido Sapporo)

8. Norimasa Kumagai, Atsushi Kitano, Keiko Nakayama, Tamotsu Yamamoto, Y. Takamura, High sensitive elemental analysis chip using Liquid Electrode Plasma with solid phase extraction, International Symposium on Microchemistry and Microsystems 2009 & Nanotechnology 2009, 2009. 11. 7-8, Kanazawa Excel Hotel Tokyu (Ishikawa Kanazawa)

9. M. Banno, E. Tamiya, Y. Takamura, Determination of trace elements in zirconium dioxide ( $ZrO_2$ ) using liquid electrode plasma optical emission spectrometry (LEP-OES), The 13th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences ( $\mu$ TAS 2009), 2009. 11. 1-5, ICC Jeju, Jeju Korea

10. 中島智教, 保倉明子, 山本保, 高村禪, 本水昌二, 全自動カラム前処理 (Auto-Pret) / 液体電極プラズマ発光分光分析法 (LEP 法) による微量金属イオンの濃縮定量, 日本分析化学会 第 58 年会, 2009. 9. 24-26, 北海道大学 (北海道札幌市)

11. Tomonori Nakashima, Akiko Hokura, Tamotsu Yamamoto, Yuzuru Takamura and Shoji Motomizu, Fully Automated On-Line Solid-Phase Extraction/ Liquid Electrode Plasma Atomic Emission Spectrometric System for Determination of Heavy Metal Ions, 1<sup>st</sup> International Conference on Flow Analysis (Flow Analysis XI), 2009. 9. 14-18, Mallorca, Spain

12. 北野厚志, 熊井みゆき, 山本保, 高村禪, 液体電極プラズマによるヒ素の定量分析, 2009 年秋季 第 70 回 応用物理学会 学術講演会, 2009. 9. 8-11, 富山大学 (富山県富山市)

13. 高村禪, 微細加工を駆使した高機能バイオチップの開発, M&BE 研究会「進化し続ける有機分子・バイオエレクトロニクス」(招待講演), 2009. 6. 12-13, 北陸先端科学技術大学院大学 (石川県能美市)

14. 中島智教, 山本保, 高村禪, 本水昌二, 液体電極プラズマ発光分光分析法 (LEP 法) による微量金属イオン定量, 第 70 回分析化学討論会, 2009. 5. 16-17, 和歌山大学 (和歌山県和歌山市)

15. 中島智教, 保倉明子, 山本保, 高村禪, 本水昌二, 液体電極プラズマ発光分析を利用したレアメタルの分析法の開発, 第 70 回分析化学討論会, 2009. 5. 16-17, 和歌山大学 (和歌

山県和歌山市)

16. Michiko Banno, Yuzuru Takamura, Determination of trace elements in zirconium dioxide ( $ZrO_2$ ) using Liquid electrode plasma optical emission spectrometry (LEP-OES), M&BE Fifth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 2009/3/15, 宮崎シーガイア

17. Yuzuru Takamura, Tamotsu Yamamoto, High sensitive measurement of heavy metal by liquid electrode plasma optical emission spectrometry (LEP-OES) with quartz cell, Pittcon 2009, 2009/3/12, Chicago, USA

18. 北野厚志, 山本保, 民谷栄一, 高村禪, 石英ガラスチップを用いた液体電極プラズマ (LEP) による元素分析, 化学とマイクロナノプロセス研究会, 2008/12/8, 京都大学

19. 高村禪, 山本保, MEMS によるハンディー元素分析器の開発物語, 次世代センサ協議会, 2008/11/25, 石川県工業試験場

20. Lassoued Mouez, and Yuzuru Takamura, Numerical simulation of DNA motion in a micro/nanochannel under shear and extensional flow, Nanotechnology 2008, 2008/10/23, Nomi, Ishikawa

21. Atsushi Kitano, Tamotsu Yamamoto, Eiichi Tamiya, and Yuzuru Takamura, The Elemental Analysis by Liquid Electrode Plasma (LEP) using a Quartz Glass Chip, Nanotechnology 2008, 2008/10/23, Nomi, Ishikawa

22. Yuzuru Takamura, Molecular separation and elemental analysis method utilizing micro fabricated structures, Nanotechnology 2008, 2008/10/23, Nomi, Ishikawa

23. Yuzuru Takamura, Modern Analytical Technology for Mobile Use Employing Microfabricated Structures, BIT Life Sciences' 1st Annual World Congress of iBio-2008, 2008/5/18, 杭州, 中国

24. 熊井みゆき, 山本保, 民谷栄一, 高村禪, 液体電極プラズマ法におけるプラズマ温度の測定と環境パラメータの影響評価, 第 69 回分析化学討論会, 2008/5/15, 名古屋国際会議場

25. 山本保, 中山慶子, 古庄義明, 本水昌二, 高村禪、固相抽出・濃縮／液体電極プラズマ発光分析法による鉛の定量、第 69 回分析化学討論会、2008/5/15、名古屋国際会議場

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：プラズマ発生手段、プラズマ発生装置及び元素分析方法

発明者：高村禪、小崎哲夫、加藤祐史、東海林秀典、山本保

権利者：北陸先端科学技術大学院大学、東海光学株式会社、株式会社マイクロエミッション

種類：特許

番号：特願 2010-045967

出願年月日：2010. 3. 2

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.jaist.ac.jp/ms/labs/takamura>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高村 禪 (TAKAMURA YUZURU)

北陸先端科学技術大学院大学

マテリアルサイエンス研究科・教授

研究者番号：20290877

### (2) 研究分担者

本水 昌二 (MOTOMIZU SYOJI)

岡山大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：50032826

### (3) 連携研究者

なし