

機関番号	32665
研究種目	基盤研究 (C)
研究期間	2008~2010
課題番号	20510012
研究課題名 (和文)	ヘリウムマイクロプラズマ原子発光検出チップの開発と 環境測定システムの構築
研究課題名 (英文)	Development of atomic emission detection chip using helium microplasma and its application to the development of environmental measurement system
研究代表者	
	中釜 達朗 (NAKAGAMA TATSURO)
	日本大学・生産工学部・准教授
	研究者番号 : 50244421

研究成果の概要 (和文) : 環境測定システム構築のためのヘリウムラジオ波マイクロプラズマを用いた原子発光検出 (AED) チップを開発した。ガスクロマトグラフィー (GC) 用検出器としての塩素および臭素の検出限界は 35pg/sec (S/N=3) であった。一方、液体クロマトグラフィー (LC) 用検出器としてフッ素の ng/sec レベル検出が可能であった。前処理法としてインクジェット液滴を用いた分散液液マイクロ抽出法も検討した。

研究成果の概要 (英文) : An atomic emission detection chip for the development of environmental measurement system using helium radio-frequency microplasma was developed. When the detection chip was used for gas chromatographic detector, the detection limit for chlorine and bromine was obtained to be 35pg/sec (S/N=3) . Meanwhile, ng/sec level detection for fluorine was performed by using the detection chip in liquid chromatography. A dispersive liquid-liquid microextraction method for the pretreatment process using inkjet droplets was also examined.

交付決定額

(金額単位 : 円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野 : 複合新領域

科研費の分科・細目 : 環境学, 環境動態解析

キーワード : プラズマ、原子発光測定、環境分析

#### 1. 研究開始当初の背景

環境汚染物質は塩素 (Cl)、臭素 (Br)、フッ素 (F)、硫黄 (S)、窒素 (N)、リン (P)、重金属など特定の元素を含むものが多い。したがって、これらの環境汚染物質を高感度、高選択的にかつ同時に測定するには、誘導結合プラズマ (ICP) やマイクロ波誘導プラズマ (MIP) を利用した原子発光検出装置

(AES) が多く用いられてきた。しかしながら、プラズマの性質上、小型化は非常に困難である。一方、小型化が比較的容易なヘリウムラジオ波プラズマ (RFP) を励起源とした AES については、1970 年代からいくつかの研究例がある。しかしながら、これらはガスクロマトグラフ (GC) 用検出器に特化したものである。また、無極放電あるいはバリヤ放電プラズマを採用しているため、液体試料

の直接導入による高感度分析は困難である。

## 2. 研究の目的

本研究では、直接放電型 RFP を使用した原子発光検出 (AED) チップを開発し、環境測定用検出デバイスとして利用することを目的とした。従来の AES が有する利点に加え、オンサイト測定が可能である、可搬性に優れている、などの利点を付与できる場所に学術的特色がある。まず、環境測定に汎用されている GC への適用を試み、次にプラズマの安定性を生かして液体クロマトグラフ (LC) への結合も試みた。さらに、環境分析に不可欠な前処理法について検討し、環境測定システムの構築を目指した。

## 3. 研究の方法

### (1) 同軸型マイクロプラズマトーチを備えた原子発光検出チップを用いた GC における塩素および臭素の検出特性

内外径の異なる白金管電極 (1.0mm x 0.8mm および 0.5mm x 0.3mm) を対向同軸上に配置した同軸型マイクロプラズマトーチを備えた AED チップを用いた。この AED チップを既に開発したポータブルガスクロマトグラフ (GC) に搭載し、環境汚染物質として重要な含塩素および含臭素化合物の元素選択的検出に関する検討に供した。プラズマ内で生成する原子発光の測定には市販の CCD マルチチャンネル分光器を使用した。モデル試料としてはトリハロメタンを使用した。試料をメタノール溶液とし、スプリット法により GC に導入した。

### (2) 同軸型マイクロプラズマトーチを備えた原子発光検出チップを用いた LC におけるフッ素の検出特性

紫外可視吸光度検出器を備えた LC において、分離部と検出部の間でキャピラリーにより溶出液を分岐し、既に開発した AED チップと結合した。移動相には純水を用い、LC 作動時にプラズマが安定に生成する条件下において含フッ素有機化合物の検出特性を検討した。プラズマの測光には CCD マルチチャンネル分光器を使用した。モデル試料として 1,1,1-3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールを用いた。

### (3) インクジェット液滴を用いた新規液液マイクロ抽出法の開発

前処理法の開発に関しては、まず、微小液滴 (インクジェット液滴) を利用した新規高

効率濃縮法の適用を試みた。

近年、極少量の疎水性有機溶媒 (抽出溶媒) と両親水性有機溶媒 (分散溶媒) を混合した抽出用溶媒を、試料水溶液に注入し抽出する分散液-液マイクロ抽出法 (dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME) が提案されている。しかしながら、従来の DMMLLE では抽出溶媒をマイクロシリンジで注入するため、ナノレベルのハンドリングが困難である。そこで、本研究ではナノリットルレベルの液滴を再現性よく形成でき、かつ電氣的制御が可能なインクジェットマイクロチップを利用した DLLME を開発することを目的とした。液滴サイズを微小化することにより、単位体積あたりの表面積の増加による抽出率の向上も期待できる。抽出溶媒としては極性溶媒にも関わらず水と相分離し易く、かつ水よりも比重が大きいため液滴を分散させやすいフッ素化アルコールに着目した。液滴の吐出には記録計用のインクジェットマイクロチップ (富士電機システムズ製、図 1) を用いた。

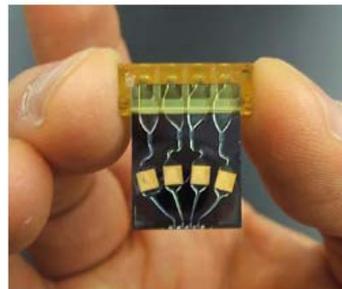


図 1 使用したインクジェットマイクロチップ

### (4) 塩酸処理ポリウレタンフォームを用いた環境汚染物質前処理用固相抽出法の開発

一方、抽出用有機溶媒を用いない固相抽出法にも着目し、塩酸処理ポリウレタンフォーム (HCl-PUF) を固相とした新規固相抽出法の開発も試みた。

4-ジフェニルメタンジイソシアネートを含む硬化剤と変性ポリオールを含む主剤を混合し、ミキサーを用いて細かく粉碎し、純水で洗浄することにより PUF を調製した。この PUF を塩酸で処理し、超音波処理および純水で洗浄後、ろ過により回収した PUF を加熱乾燥させて HCl-PUF として検討に供した。

## 4. 研究成果

### (1) 同軸型マイクロプラズマトーチを備えた原子発光検出チップを用いた GC における塩素および臭素の検出特性

予備実験により比較的大きい AED 強度が得られた 912.1nm (塩素) および 889.8nm (臭素) をそれぞれ検出波長とした。ポータブル GC に搭載するラジオ波印加用小型電源ボード (印加周波数 250kHz、印加電圧 1kV、印加電力 5W) を想定し、市販のラジオ波電源で印加周波数 250kHz としたときのヘリウムプラズマが安定に生成する印加電力およびプラズマガス流量を検討した。その結果、印加電力およびプラズマガス流量の最小値は 5 W および 6 mL/min であったことから、小型電源ボードが使用可能であることが示唆された。この条件において塩素および臭素の AED を試みたところ、共に元素検出量 5ng 以下で良好な直線を示し、ピーク高さにより求めた GC-AED システムとしての検出限界は 35pg (S/N=3) であった。

(2) 同軸型マイクロプラズマトーチを備えた原子発光検出チップを用いた LC におけるフッ素の検出特性

構成元素であるフッ素の原子発光検出に成功した。プラズマ生成条件 (印加電力、印加周波数およびヘリウムガス流量) が発光強度に与える影響を明らかとし、最適化条件においてフッ素検出量 6 $\mu$ g 以下の範囲で良好な直線性 ( $R^2=0.997$ ,  $n=3$ )、ng/sec レベルの検出感度を有することを明らかとした。また、フッ素の原子発光波長を測定波長としたとき、フッ素を含まない化合物に対して応答を示さなかったことからフッ素の選択的検出が可能であることを示唆した。しかしながら、GC 用検出器として用いたときと比較して感度において改善の余地があった。

(3) インクジェット液滴を用いた新規液液マイクロ抽出法の開発

モデル試料としてスルホローダミン B (SRB)、抽出溶媒として 1H,1H,7H-ドデカフルオロ-1-ヘプタノール (DFH)、分散溶媒および吐出補助溶媒としてエタノールを用いた。DFH-エタノール混合溶媒 (混合比 1:6) はインクジェット吐出が可能であると同時に、DFH 相への SRB の抽出が可能であった。純水で満たしたバイアル瓶に上記抽出溶媒を 200 パルスで 40 回吐出し、吐出前後の質量差から平均吐出量を換算したところ、1.53  $\mu$ L ( $RSD=1.3\%$ ,  $n=6$ ) であった。このとき、安定して液滴を形成できることが目視でも確認された。パルスごとに液滴が吐出していれば、液滴体積は 0.19 nL (DFH 量としては 27 pL) と推算された。溶媒吐出後の振とうおよび遠心分離時間については、それぞれ 15 分および 20 分が適当であった。溶媒吐

出量を変化させたところ、総吐出量 1.53  $\mu$ L (DFH 換算量 0.22  $\mu$ L) では SRB の回収率は 85.1%、濃縮係数 (試料溶液相と液滴相との濃度比) は  $3.88 \times 10^3$  ( $RSD=1.3\%$ ,  $n=3$ ) を達成した。

(4) 塩酸処理ポリウレタンフォームを用いた環境汚染物質前処理用固相抽出法の開発

クロムの吸着実験を行ったところ、HCl-PUF は pH 5.0 の条件下において水溶液中の Cr(VI) は吸着するが、Cr(III) はほとんど吸着しないという興味深い結果を得た。さらに、吸着された Cr(VI) は硝酸処理によりほぼ完全に溶離することがわかった。PUF および Cr(VI) 吸着前後の HCl-PUF の IR スペクトル測定結果から、HCl 処理によるアミノ基へのプロトン付加により PUF が陰イオン吸着体に改質し、Cr(VI) を選択的に吸着している可能性が示唆された。

今後、これらの前処理法と AED チップを備えた GC あるいは LC システムとを組み合わせることにより、より高感度、高選択的な環境測定システムの構築が可能であると考える。

#### 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 2 件)

- ① “Accurate nano-injection system for capillary gas chromatography”, H.-L. Zeng, N. Seino, T. Nakagama, Y. Kikuchi, H. Nagano and K. Uchiyama, *J. Chromatogr. A*, 1215/16, 3337-3342 (2009). (査読有)
- ② 「塩酸処理ポリウレタンフォームを用いるクロム(VI)の固相抽出」, 南澤宏明, 水島健人, 朝本紘充, 南澤磨優寛, 斎藤和憲, 中釜達朗, *分析化学*, 59, 1193-1198 (2010) (査読有)

[学会発表] (計 6 件)

- ① 「マイクロチップカラムと原子発光検出ユニットを備えたポータブルガスクロマトシステム」, 中釜達朗, 内山一美, 分離技術会年会 2009 (2009 年 6 月 12 日、明治大学)
- ② 「ポリウレタンフォーム(PUF)を用いた六価クロムの選択的分離」, 水島健人, 朝本紘充, 斎藤和憲, 中釜達朗, 南澤磨優寛, 南澤宏明, 分離技術会年会 2009 (2009 年 6 月 12 日、明治大学)

- ③ 「ガスクロマトグラフィー用小型原子発光検出器を用いた高精度定量」, 平野龍太郎, 中釜達朗, 中嶋 秀, 内山一美, 分離技術会年会 2009 (2009年6月12日、明治大学)
- ④ 「塩酸処理ポリウレタンフォーム(HCl-PUF)を用いた環境試料中六価クロムの選択的分離濃縮/ICP-AES」, 水島健人, 朝本紘充, 齊藤和憲, 中釜達朗, 南澤宏明, 日本分析化学会第 58 年会, (2009年9月24日、北海道大学)
- ⑤ 「フィンガーサイズ原子発光検出器と液体クロマトグラフとの結合との結合と元素選択的検出特性」, 前多正明, 齊藤和憲, 内山一美, 中釜達朗, 日本分析化学会第 59 年会 (2010年9月15日、東北大学)
- ⑥ 「高分散性インクジェットナノ液滴を用いた水中水溶性有機化合物の液-液マイクロ抽出」田村 将, 亀井陽介, 齊藤和憲, 中釜達朗, 日本分析化学会第 59 年会 (2010年9月15日、東北大学)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中釜 達朗 (NAKAGAMA TATSURO)

日本大学・生産工学部・准教授

研究者番号：50244421

### (2) 連携研究者

内山 一美 (UCHIYAMA KATSUMI)

首都大学東京・都市環境科学研究科・教授

研究者番号：40151899

