

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月15日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760051

研究課題名（和文）パルス駆動ヘリウム誘導結合型マイクロプラズマを用いた  
重金属元素分析の高精度化研究課題名（英文）Development of a small-scale heavy metal detection system using  
pulse-modulated inductively coupled He microplasma combined with  
micro total analysis system

研究代表者

田嶋 聡美 (TAJIMA SATOMI)

東京大学・大学院工学研究科・特任研究員

研究者番号：50537941

研究成果の概要（和文）：既存の誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES）はガス温度が高いプラズマ源を用いて重金属元素を高精度・多元素同時に検出できるが、プラズマ源が大型で試料の前処理が煩雑であるため、リアルタイム、オンサイトで環境試料等を分析することは不可能である。本研究は初年度に小型 ICP-AES をオン・オフパルス変調し、パワーオン直後に観察される電子温度と電子密度の上昇速度の相違によって生じる高発光強度のスペクトルを利用して ppb レベルの多原子元素同時分析が可能であることを実証した。次年度は環境試料の例として全血から血漿抽出を行う 4 種類の  $\mu$ TAS を設計、製作し、血漿分離効率について検討した。T 字型流路の圧力勾配を利用し全血入口及び血漿回収流路幅を 15  $\mu$ m、血球回収流路幅を 45-90  $\mu$ m にすることで、溶血を防ぎつつ既存の T 字型  $\mu$ TAS の 100 倍の速度で血漿分離が達成可能であることを実証した。研究成果は論文 3 報、学会発表 11 報にまとめた。

研究成果の概要（英文）：Conventional inductively coupled plasma (ICP)-atomic emission spectroscopy (AES) with high-gas temperature can detect ppb level heavy metal from environmental samples, such as blood, water, and soil. However, the ICP-AES is large and require complicated environmental sample preparation sequences so that the system cannot be used for the real-time on-site heavy metal detection. In this study, a small-scale ICP was pulse-modulated. The initial peak, produced by the difference in the ramping speed of electron temperature and electron density was used to detect ppb level signal from reference sample. In the second year, a T-shape micro total analysis system ( $\mu$ TAS) was fabricated to collect blood serum from whole blood at high speed. The blood serum collection port was fixed at the width of 15  $\mu$ m while varying the blood cell collection port at 45-90  $\mu$ m to obtain the optimum blood flow while preventing the hemolysis.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,600,000	780,000	3,380,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物理学一般

キーワード：マイクロプラズマ、パルス変調、ジェット進展、ストリーマー、血漿分離、 $\mu$ TAS

## 1. 研究開始当初の背景

熱プラズマを用いた誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) は食品、汚泥、水、廃棄物、血中に含まれる水銀、クロム、カドミウムなどの有毒な分析対象元素を高電子密度 ( $10^{14}$ - $10^{15}$  cm<sup>-3</sup>)、高ガス温度 (5000-6000 K) の誘導結合プラズマ (ICP) によって励起し、得られる原子スペクトル線の発光強度を測定することによって ppb レベルの含有量の定量、定性分析を行う方法として現在最も多く使われている手法である。しかしながら、既存の ICP-AES は高電力 (1-2 kW)、大量のプロセスガス (17 L/min)、試料 (1 mL/min) を必要とし、装置自体数百万円以上と高価であるため、限られた研究室で熟練の技術者によって数日から数週間かけて試料準備を行う必要がある。こうしたことから限られた量の試料 (例: 事件の際の血痕、体液、遺跡等の試料) の分析は難しく、リアルタイム、オンサイトで試料を分析することは不可能である [上本編、ICP 発行分析・ICP 質量分析の基礎と実際、オーム社、2008]。1999 年以降、この大型 ICP-AES を駆動方式の異なるマイクロプラズマの技術を用いて小型化し、マイクロ分析システム ( $\mu$ TAS) と組み合わせてポータブル分析装置を開発する試みが国内外あわせて約 20 箇所で行われている [Eijkel et al. Anal. Chem. 71 (1999) 2600. Gianchandani et al. Anal. Bioanal. Chem. 395 (2009) 559. Karanassions et al. Spectrochimica Acta B 59 (2004) 909.]. 主なグループは、国外では Manz(DC グロー放電)、Hopwood (ICP)、Niemax (DBD)、Broekaert (マイクロ波)、Kanassions(容量結合型、CCP)、国内では芳樹・堀池 (CCP)、一木 (ICP)、沖野 (マイクロホロカソード放電) らが挙げられる。(カッコ内はプラズマ駆動方式)。小型のマイクロプラズマは、電子とガスの温度がほぼ等しい従来の ICP トーチに比べ放電空間の面積と体積の比 (S/V 比) が大きいため、壁で電子損失がおり、プラズマは非平衡状態であり、元素分析の試料の高効率の励起が連続駆動下では難しい。またマイクロプラズマに液体サンプルを注入するとプラズマが不安定になり、プラズマ発生部の数十  $\mu$ m の流路が測定中に汚染され、正確な分析が困難であるなどの問題点もある。検出限度は過去の ICP マイクロジェットにおいては Na で 5 ppm [Ichiki et al. Plasma Sources Sci. Technol. 12 (2003) S16.]程度あり更なる精度向上が要求される。

## 2. 研究の目的

検出精度向上にはプラズマ中の励起種密度を上昇させ発光強度を高める必要がある。プラズマ内ではパワーオン直後に電子温度と電子密度の上昇速度の相違により高エネルギー電子が生成され、それらが気相中でガス原子や分子と衝突し、高密度の励起原子及び分子が生じることによって連続駆動時よりも発光強度の高いピークが出現する。

既存の大型 ICP-AES はプラズマを数 ms のインターバルでパルス変調させることによって、元素の励起、イオン化を促し [Pan et al. Appl. Spectrosc. 47 (1993) 2096. Steiner et al. Anal. Chem. 69 (1997) 1715.], なおかつオフの時間が長いために放電管への熱ダメージを防ぐ [Yubata et al. Bunseki Kagaku, 51 (2002) 105.]ことが可能であることが実証されている。これは ICP-AES 中のガスが高温であり、熱電離によってプラズマが電極よりも下流で生成されるので、パワーをいったんオフにした後、パワーオンしてもプラズマが再度生成することが可能であることに起因する。

しかしながら、ガス温度が低い小型 ICP は、いったん電源をオフにするとプラズマの再生成が困難である。これは放電管内径がサブ mm 以下・低電力 (~50 W) であるためにいったんパワーをオフすると電子の生成よりも損失が大きくなり、プラズマを維持することが困難であることに起因する。また、小型 ICP は従来の大型 ICP-発光分析装置と比べてプラズマジェットが直径 1 mm 未満と微小であるためサンプル導入時にプラズマの攪乱が起り、被測定物からの安定発光が得にくいことが課題であった。

環境試料の前処理工程を小型化、高速化するためには  $\mu$ TAS を用いることが有用な手段である。本研究では、環境試料の例として全血から血漿分離を行うことに注目した。煩雑な製作工程、赤血球の破壊 (溶血) 等を防ぎつつ、高効率で全血から血漿回収を行うことが金属元素抽出の前処理として不可欠である。

以上を踏まえて、申請者は次に挙げる 3 つの項目の達成を本研究期間内の目的とした。

- ① パルス変調化: 小型 ICP のオン・オフパルス変調化に取り組んだ。Ar 及び He を用いてパルス変調を行い、パルス変調の際に大型 ICP と大きく異なる小型 ICP 内でプラズマが電極から下流までの進展ダイナミクスについて発光分光計測および吸収分光計測結果をもとに考察する。
- ② 試料導入: 小型 ICP に安定に試料導入を行い、導入試料内の金属元素の検出感度の向上を図る。

- ③ 前処理 $\mu$ TAS: 環境試料の前処理工程を高速化するための試料前処理マイクロトータルアナリシスシステム( $\mu$ TAS)開発を行う。特に全血から血漿分離に注目する。

### 3. 研究の方法

#### ① パルス変調

163 MHz VHF 電源を用いた Ar 及び He AP-ICP マイクロジェットをパルス変調周波数( $f$ ) 2-100 kHz, Dut 比(DR) 1-90%にてオン・オフパルス変調させ、アンテナ及びジェットからの Ar, He, N<sub>2</sub>, OH, 及び NO の発光の時空間分布を高速カメラと分光計にて測定した。内径 0.9 mm、外径 1.2 mm の石英管に Ar 200 sccm または He 1000 sccm を流し、10 mm 長の 3 ターンの平面アンテナに VHF 電源からパワー(P) 50 W を入力してプラズマを生成した。TTL 信号がオンになった瞬間を  $t=0$  s とする。電源とプラズマ源の間で測定したネット電力( $P_{net}$ )波形, アンテナ中央部近傍及びノズル出口からの Ar, He, N<sub>2</sub>, OH, 及び NO の発光強度、高速 ICCD カメラを用いて撮影したジェットからの放出光の時空間変化を測定した。

#### ② 試料導入

直径 0.8 mm 以下の He AP-ICP マイクロジェットのノズル外部において①における発光分光によってもっとも Ar もしくは He の発光強度の高い位置に、ネブライザーとサイクロン型スプレーチャンバーを用いて小霧滴の NaCl を二方向から同時に導入し、導入中の Na I 588.99 nm からの発光の時間変化を発光分光測定した。システム概略図を Fig. 1 に示す。プラズマの動作条件は He 流量 1000 sccm,  $P = 60-90$  W, ネブライザーへの Ar 流量 100-500 sccm、及びサンプルの送液速度  $10 \cdot L/m$  に設定した。

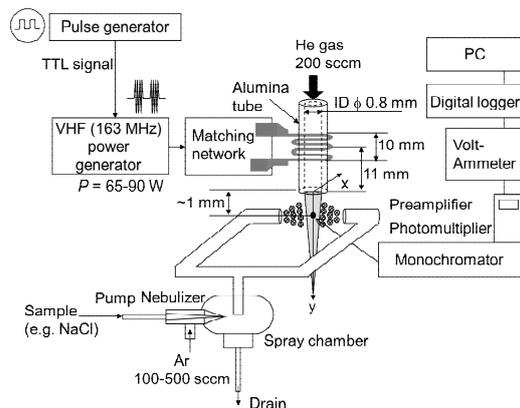


Fig. 1 Experimental set-up of the AP-ICP microjet atomic emission spectrometry system. Sample was introduced through the nebulizer and the spray chamber.

#### ③ 前処理 $\mu$ TAS

本研究では遠心力、誘電泳動、重力、フィル

ター、流路の圧力勾配を利用して全血から血漿と血球分離を行う方法血漿分離を行う 4 種類の $\mu$ TAS を設計、製作し、デバイス製作における課題と血漿分離効率について検討した。 $\mu$ TAS の作製には、設計したデバイスを Cr マスクを用いて SU-8 50 (パターン高さ 50  $\mu$ m) のモールドを作製し、PDMS に転写するソフトリソグラフィの技術を用いた。また、簡易的モールド作製技術の開発の一環として NO/F<sub>2</sub> を用いた Si ドライエッチングを試行した。

### 4. 研究成果

#### ① パルス変調

##### (i) パルス変調化とオン・オフ変調可能範囲

小型 ICP は熱電離によってプラズマを発生する大型 ICP とはガス温度が低いという点で異なる。一般に、大気圧誘導結合型プラズマは一度オフにすると再開が困難であるが、本研究で用いた小型 ICP では、プラズマがある限られた領域内で維持できることが確認された。これはオフ時に放電管壁に残留した電子がプラズマの再開に寄与し、マイクロプラズマの高 S/V 比の特徴が顕在化した例と考えられる。また、電力オフから 3  $\mu$ s 後に強い発光が生じることが確認された。これはオフ時に電子温度が下がる結果、電子-イオン解離性再結合による励起種生成が起きるためである。パルス変調領域を拡張するため、He に 0.2% の Ar を添加し、ペニング効果を利用することによってパワーオフ時間の上限値を 126  $\mu$ s から 10 ms に延長することが可能になった。成果は 2 報論文にまとめた。

##### (ii) プラズマ進展ダイナミクス

電源とプラズマ源の間で測定したネット電力 ( $P_{net}$ ) 波形, アンテナ中央部近傍及びノズル出口からの Ar I, N<sub>2</sub> 第 2 正帯の放出光強度、高速 ICCD カメラを用いて撮影したジェットからの放出光の時空間分布を測定した。これらの時間変化は(I)-(V)の領域に大別される。 $t < 2.3 \mu$ s の領域(I)ではプラズマが生成されておらず、アンテナ部及びジェット部からの発光は観察されなかった。 $2.3 \mu$ s  $< t < 5 \mu$ s の領域(II)ではプラズマがアンテナ部で生成された。 $P_{net}$  はジェットの進展とともに連続駆動時の 30% から 80% まで上昇した。アンテナ部では少量の電子が高エネルギーをもつことに由来する Ar I のピークが生じ [1]、Ar I を発光する領域はアンテナ部から 27.4 mm 下流まで速度 4 km/s で進展した。 $5 \mu$ s  $< t < 160 \mu$ s の領域(III)では  $P_{net}$  が連続駆動時の 80% から 100% までレベルまで徐々に上昇した。 $t \sim 5 \mu$ s ではジェット先端にストリーマー状の放電が生じ N<sub>2</sub> の強い発光が下流で観察された。ジェットは  $t > 50 \mu$ s に

先端の N<sub>2</sub> と供給される Ar が混合しつつ速度 30 m/s で進展した。160 μs < t < 450 μs の領域 (IV) では Pnet 及びアンテナ部の Ar I の発光は連続駆動時とほぼ同レベルの定常状態に達するが、下流域の Ar I と N<sub>2</sub> の発光強度は揺らぎが生じていた。成果は一報論文発表 (査読中)、4 報学会発表を行った。

## ② 試料導入

ジェットは大気と混合するため、放電管出口から 2 mm 未満の時のみ He I からの強い発光が得られた。サンプル下流 2 mm 以上の場合は窒素分子イオン (N<sub>2</sub><sup>+</sup>) の発光が支配的になった。サンプル導入および測定を He I が多く存在するジェット出口から ~1 mm にて行うと、Na I の発光が 30 分以上、1% の測定誤差で安定的に得られることがわかった。He I 及び Na I の励起種の滞在時間はプラズマジェットの He 流量、ネブライザーへの Ar 流量、サンプルの送液速度、およびサンプル導入用配管の材質によって変化するため、これらのパラメータの最適化が安定発光を維持するために必要不可欠であることがわかった。

パルス変調時の He プラズマの動的挙動を高速カメラと分光計を用いて測定した結果、プラズマ進展時にジェット先端に電界集中が起きて電子エネルギーの高い領域が存在していることが分かった。この部分に試料を導入すると試料からの励起原子密度が連続駆動時の 3 倍になった。今回は、ジェット出口から 1 mm 未満の領域にジェットの周辺複数方向から平均粒径 6 μs の霧状の液体試料を導入することによって金属元素 50 ppb レベルの検出が 30 分以上安定的に可能であることが分かった。成果は一報国内学会発表を行った。より低濃度の溶液から安定発光を得るため、今後さらなるプラズマジェットとネブライザーの流量の最適化、サンプル導入システムの改善が必要である。

## ③ 前処理 μTAS

煩雑な製作工程、赤血球の破壊 (溶血) 等を防ぎつつ、高効率で全血から血漿回収を行うことが、環境試料の前処理において不可欠である。既に遠心力、誘電泳動、重力、フィルター、流路の圧力勾配を利用して全血から血漿と血球分離を行う方法が報告されている。本研究ではこれらの原理を組み合わせる 3 種類の異なる全血から血球と血漿分離を行う μTAS を設計、製作し、デバイス製作における課題と血漿分離効率について検討した。まず誘電泳動と重力の原理を組み合わせたデバイスでは、血球のトラップは可能であったものの、流路内に多量の血球を閉じ込めることができず、さらなる血球保持機構の開発が必要であることがわかった。フィルターの原理を用いて、Si ピラーを用いた □TAS とガ

ラスファイバーフィルター埋め込み型 μTAS を試作した。成果を 3 報学会発表した。をこれらのデバイスは、血球がガラスファイバーによりせん断、破壊され、血漿成分の抽出が困難であった。そこでガラスファイバーと赤血球の接着を防ぐためフッ素系ナノカーボン (FNC) 材料による局所はっ水加工を当該研究で使用したプラズマ源を用いて行った。FNC 成長メカニズムの温度、水素添加依存性を走査型顕微鏡を用いて評価し、研究成果を 2 報国際学会にて発表した。

今後、この T 字型のデバイスの性能評価を行い、回収効率を上昇させるとともに、血液中のサブミクロンの微小粒子の分離も行い、金属元素の抽出を試みる。また、より安価な μTAS 作製技術として、NO および F<sub>2</sub> ガスを用いたプラズマレスエッチング技術を開発し新規 Si モールドの作製技術を提案し、2 報国際・国内学会にて発表した。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

(1) S. Tajima, S. Tsuchiya, M. Matsumori, S. Nakatsuka, and T. Ichiki, "On/off pulse modulation of atmospheric-pressure helium/argon inductively coupled plasma microjet for plasma processing of polymers, J. Photopolym. Sci. Technol. 23 (2010) 555-560.

(2) S. Tajima, M. Matsumori, S. Nakatsuka, S. Tsuchiya, and T. Ichiki, Optical and electrical characterization of pulse-modulated argon atmospheric-pressure inductively coupled microplasma jets, J. Appl. Phys., 108 (2010) 83302 1-5.

(3) Satomi Tajima, Keiichiro Urabe, Dae-Sung Lee, Kunihide Tachibana, and Takanori Ichiki, Generation dynamics of an argon atmospheric-pressure inductively coupled plasma microjet evaluated by spectroscopic measurement techniques in review.

[学会発表] (計 11 件)

(1) S. Tajima, and T. Ichiki, Optical observation of the atmospheric-pressure inductively coupled plasma jet propagation dynamics, 第 58 回春季応用物理学会, 2011 年 3 月 24 日, 神奈川工科大学 (神奈川県).

(2) T. Nomura, S. Tsuchiya, S. Tajima, and T. Ichiki, Stable sample introduction to the pulse-modulated atmospheric-pressure inductively coupled plasma microjet atomic emission spectrometry, 第 58 回春

季応用物理学会, 2011年3月26日, 神奈川県工科大学(神奈川県).

(3) S. Tajima, and T. Ichiki, Dynamic observation of the pulse-modulated atmospheric-pressure ICP microjets, 20th Materials Research Society (MRS)-Japan Academic Symposium, 2010年12月21日, 開港記念館(神奈川県).

(4) S. Tajima, S. Tsuchiya, T. Numura, M. Matsumori, S. Nakatsuka, and T. Ichiki, Generation of pulse-modulated He and He/Ar atmospheric-pressure inductively coupled microjets, 第70回秋季応用物理学会 2010年9月14日, 長崎大学(長崎県).

(5) S. Tajima, S. Tsuchiya, M. Matsumori, S. Nakatsuka, and T. Ichiki, On/off pulse modulation of atmospheric-pressure helium/argon inductively coupled plasma microjet for plasma processing of polymers, The 27th International conference of photopolymer science and technology (ICPST-27), 2010年6月24日, 千葉大学(千葉県).

(6) S. Tajima, S. Tsuchiya, and T. Ichiki, High-speed plasma enhanced chemical vapor deposition of fluorocarbon film by atmospheric-pressure inductively coupled plasma microjet, The 28th International Conference of Photopolymer Science and Technology, 2011年6月23日, 千葉大学(千葉県).

(7) S. Tajima and T. Ichiki, Spatiotemporal distributions of excited state Ar atoms and N<sub>2</sub> molecules in a pulse-modulated Ar atmospheric-pressure inductively coupled plasma microjet, The 24th Symposium on Plasma Science for Materials (SPSM-24), 2011年7月19日, 大阪大学(大阪府).

(8) S. Tajima and T. Ichiki, High-speed deposition of fluorocarbon films by C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/H<sub>2</sub>/Ar atmospheric-pressure inductively coupled plasma, The 33rd International Symposium on Dry Process, 2011年11月10日 京都ガーデンパレスホテル(京都府).

(9) S. Tajima and T. Ichiki, Fast separation of blood cells by a T-shape microfluidic device, The 21st MRS-Japan Academic Symposium, 2011年12月19日, 横浜情報文化センター(神奈川県).

(10) S. Tajima, K. Ishikawa, T. Hayashi, and M. Hori Development of a Si dry chemical etching technique using NO/F<sub>2</sub> gas mixtures without using plasmas, The 5th International Conference on Plasma-Nanotechnology & Science 2012年

3月10日, 犬山国際観光センター(愛知県).  
(11) S. Tajima, K. Ishikawa, T. Hayashi, and M. Hori, Development of a plasma-less Si chemical dry etching method, 59th Spring meeting of the Japan Society of Applied Physics, 2012年3月17日, 早稲田大学(東京都).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田嶋 聡美 (TAJIMA SATOMI)

東京大学・大学院工学系研究科・特任研究員  
研究者番号: 50537941