

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 28 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656151

研究課題名（和文） マイクログローコロナによる発光分光分析

研究課題名（英文） Emission spectroscopic analysis using micro-glow corona

研究代表者

角田 直人 (KAKUTA NAOTO)

首都大学東京・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：70345437

研究成果の概要(和文)： 極微量溶液を数 μm サイズのグローコロナを利用して分光分析した。グローコロナはマイクロプラズマの一種であるが、化学分析に応用された例はこれまでなかった。本研究ではマイクロキャピラリ電極の先端にグローコロナを発生させ、電極内部から溶液を送達してグローコロナと接触させて反応させた。溶液のグローコロナ内の液面挙動に対する、印加電圧モードと電極先端径の影響を定量的に評価し、エレクトロスプレーの生じない最適な放電条件を探索した。実用性を重視した 2 台の小型グローコロナ発生分析装置を作製し、溶液成分の発光スペクトルを確認することができた。

研究成果の概要(英文)： This study spectroscopically analyzed a minute-volume liquid solution using glow corona with a size of a few micro-meters. Glow corona, a type of microplasma, had never been applied to chemical analyses. The solution was transported to the tip of a microcapillary electrode through the inside, and reacted with the glow corona generated at the tip. The effects of the voltage modes and the electrode diameter on the behavior of the solution surface in the glow corona were quantitatively investigated, which led to determining an optimal discharge condition where no electrospray occurred. Two compact test chambers were developed, and the emission spectra of the components of solutions were obtained.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：マイクロプラズマ，発光分光分析，グローコロナ

1. 研究開始当初の背景

試料量を従来よりも大幅に低減させた、簡便な on-site (現場) 成分分析が可能になれば、学術的および実用的な意義は極めて大きい。現状では、 μTAS (micro-Total Analysis System) に代表される微量分析システムや細胞計測で扱われるような、フェムトリットル

(fL; 1fL は一辺 $1\mu\text{m}$ の立方体容積) 量を、分光分析で直接扱うことは不可能である。例えば、発光分析法で用いられる誘導結合プラズマはトーチ型で体積が大きく、 $1\text{ml}/\text{min}$ 以上の試料流量が必要で、fL 体積の試料は到底扱えない。そのため、このような微量試料を測定できるマイクロプラズマの研究が国内外で盛んに行われてきた。しかし、実用的な

マイクロプラズマのサイズは、最小でも sub-mm オーダーである。仮に fL 量の試料を投入しても、相対的にプラズマサイズが大きいため、試料からの発光情報は得られない。

研究代表者はこれまで、マイクロキャピラリ電極の先端に、0.1 mW 以下の電力でグローコロナと呼ばれる安定したマイクロプラズマを生成させ、その電気的特性と熱効果について研究してきた (Kakuta et al., *Rev. Sci. Instrum.* 76, 2005 や Kakuta et al., *Rev. Sci. Instrum.* 81, 2010)。マイクロキャピラリ電極とは、先端径が $1\mu\text{m}$ の先細った中空針電極を指し、液体とガスの吸入と放出が可能である。このような経緯から、内部から試料溶液をグローコロナに直接送達し、界面反応させる方法を着想した。グローコロナのサイズは数 μm であるが、このような成分分析に利用された例はない。

2. 研究の目的

マイクロキャピラリ電極の先端で形成されるグローコロナと、同じく先端に電極内部から供給された微量溶液を接触反応させ、発光分光によって成分を検出することが目的である。課題として、グローコロナ中の試料液体の制御が挙げられる。反応効率の点からいえば、エレクトロスプレー現象 (電圧印加により液体が帯電して対向電極に飛び出していく現象) を生じず、液体はグローコロナ中で安定した凸面を形成することが望ましいと考えられる。しかし、マイクロスケールでの放電中の液体表面の挙動観察は従来困難であった。そこで本研究では、電極内径、放電電流、溶液圧力、および発光スペクトルの相互関係を実験的に調査し、成分分析のための最適条件を見出すことを目指した。

本研究の特色は、体積 $1\sim 10\text{ fL}$ の微量溶液を μm サイズのグローコロナと確実に接触させることである。これによってグローコロナの実用性を証明し、学術的にはグローコロナ研究の先駆けとなる可能性がある。実用的には、試料の充填から分析までの操作が簡便な、且つ低電力な on-site 分光分析法を提供する意義があり、将来的に化学、バイオ、環境など多くの分野で有用になると考えられる。

3. 研究の方法

溶液とグローコロナとの確実な接触反応のために、電極内径、放電電流、溶液圧力、および発光スペクトルとの関係を実験的に調査し、成分分析のための最適な放電および溶液制御条件を探索した。2 年目は実用を念頭に溶液成分の発光分光検出に挑戦した。実施項目と方法を時系列で以下にまとめる。

(1) マイクロキャピラリ電極の作製 (2011 年 4 月～随時)

- ・ガラスキャピラリを作製し、その上にスパッタにより金属膜 (ニッケル) コーティング。
- ・先端外径 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ の範囲で数種類準備。

<使用設備機器> ガラスキャピラリ作製装置 (PB-7, Narishige), スパッタ装置。

(2) グローコロナの放電特性調査 (2011 年 5～11 月)

- ・装置セットアップ: 発光分光用の測定システムの開発。
- ・放電特性調査: 電極直径, 放電電流, 放電開始電圧の整理と考察。
- ・印加電圧モードの調査: 正負直流と交流 (周波数 $30\text{ Hz}\sim 80\text{ kHz}$) の放電特性の調査。
- ・電極間距離の影響調査: 電極間距離を $1\sim 8\text{ mm}$ で変更し放電特性の調査。

<使用設備機器> 直流電源 (model 248, Keithley), 周波数可変交流電源 (HJOPS-4B10, 松定プレジジョン; XT-310, アドフォクス), 微弱電流計 (model 617, Keithley), 光学デジタル顕微鏡 (VH-5500, Keyence)。

(3) 溶液制御 (2011 年 10 月～2012 年 8 月)

- ・試料充填の安定化: 毛管現象による 10 fL 以下の保持量の確認。容量のばらつきと保持時間の実験調査。
- ・力学計算: 表面張力, 壁面親和力, 圧力, 電界引力の相互作用と溶液形状の予測。

<使用設備機器> (2) の機器に加え, 圧力計。

(4) 小型分析装置の開発 (2012 年 1 月～2012 年 6 月)

- ・卓上型分析チャンバの作製: 雰囲気ガスの種類や圧力を変更し, 確実な光検出のための真空対応の小型チャンバを作製。
- ・ハンドトップ型分析チャンバの作製: on-site 分析を想定して, ハンドトップサイズのテフロン製のチャンバを作製。これまでの装置と同様, 電圧印加, 電流測定, ガス・溶液導入, 雰囲気ガス制御, 発光分光測定用のポートを備える。

(5) 分光分析 (2012 年 9 月～2013 年 3 月)

- ・雰囲気ガス特性: Air, He, N_2 , および Ar 混合ガスの放電特性と発光スペクトル取得。
- ・塩溶液のスペクトル取得と分析。

<使用設備機器> (2) の機器に加え, EMCCD 検出器 (DU970UVB, Andor), 分光器 (SR303, Andor), および (4) の小型分析チャンバ。

4. 研究成果

(1) グローコロナ発光分光システムの開発

マイクロキャピラリ電極と平板対向電極を3~7 mm 間隔で小型分析チャンバ内に対向させ、マイクロキャピラリ電極は直流もしくは交流高圧電源に、平板対向電極は電流計に接続し、放電のための基本システムとした(図1)。マイクロキャピラリ電極は先端外径1, 5, 10, 20, 35, 45, 55 μm を作製、使用した。

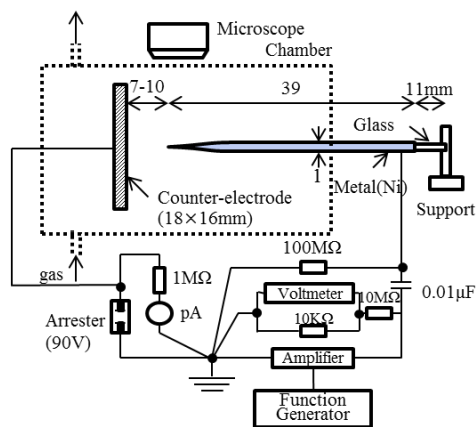


図1 マイクロキャピラリ電極を用いた放電システム。

作製した小型分析チャンバは、基礎実験用の卓上型のステンレス製チャンバと、携帯性を重視したハンドトップ型のテフロン製チャンバの2種類である。卓上型は両者とも試料準備はマイクロキャピラリ電極に対象溶液を毛管現象で充填してチャンバ内にセットするだけの簡便な作業で済む上に、容積が小さいためガス置換が極めて短時間で完了する。マイクロキャピラリ電極先端近くには光ファイバーが設置され分光器に接続されており、発光スペクトルの取得が可能である。

卓上型チャンバは内径249 mm、深さ120 mmのステンレス製容器で、側面には8個のポートを備え、電極フィードスルー、光ファイバーフィードスルーなどが取り付けられている(図2)。

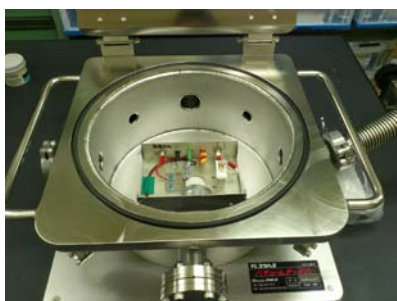


図2 卓上型分析用チャンバの写真

ハンドトップ型チャンバの内部のサイズは20×15×70 mmである(図3)。これまでの

基礎実験と同様に、グローコロナを発生することを顕微鏡観察(図4)と、放電電流測定によって確認した。

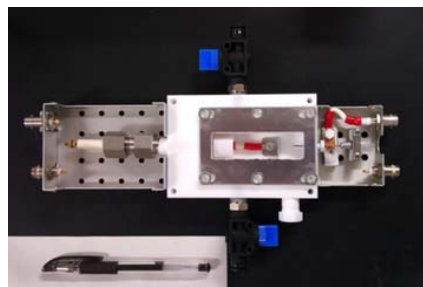


図3 ハンドトップ型分析用チャンバの写真。

計測手順としては、チャンバ内を大気圧のヘリウムガス雰囲気にし、直流電圧を0.2 V/s で段階的に上昇させ、放電電流の観察によりグローコロナモードへの移行を確認する。交流の場合は、ファンクションジェネレータとアンプを用いて、正弦波で最大実効電圧±1100 Vまで、周波数は30 Hz~80 kHzの範囲で変化させて放電電流を計測した。内部溶液には0~300 kPaの圧力を加えた。その後、発光スペクトルを取得した。

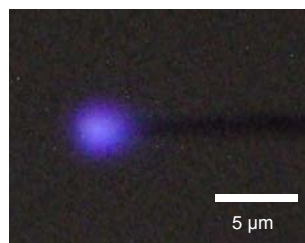


図4 マイクロキャピラリ電極先端に発生したグローコロナの写真。

(2) 放電と溶液放出に関する実験的調査

グローコロナによる確実な接触反応のためには、グローコロナ内での溶液の安定維持が必要と考えられる。しかし、放電条件によっては、溶液が帯電して対向電極に飛んでいくエレクトロスプレー現象(図5)、もしくは電極表面に吸着する形態で漏出する2つの放出モードが観察された。そこで、正直流および交流電圧印加時のエレクトロスプレー開始電圧を先端径、圧力、周波数をパラメータとして測定し、比較検討した。

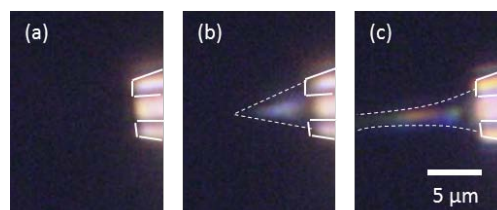


図5 直径5 μm のマイクロキャピラリ電極に

おける液面形状変化の写真。(a) 安定状態, (b) テイラーコーン形成 (dc -480 V), (c) エレクトロスプレー (dc -500 V)。

① 電圧モードとエレクトロスプレーおよび漏出開始電圧の関係： 図 6 は先端外径 10 μm のマイクロキャピラリ電極に対して交流と直流電圧を印加したときの結果である。圧力 20–30 kPa の間で開始電圧の大きな変化がある。顕微鏡により、0–20 kPa の領域ではエレクトロスプレーが、30–50 kPa の領域では漏出が観察された。このことは、20–30 kPa 以上ではエレクトロスプレー開始電圧より漏出のそれが低くなったためと解釈される。また、0–20 kPa では圧力によって水の凸型メニスカスの曲率が大きくなることで電極集中が起きやすくなり、エレクトロスプレー開始電圧は圧力が大きくなるほど小さくなる。一方、30–50 kPa では圧力が大きくなるほど液面の表面張力を超えやすくなり開始電圧が小さくなると考えられる。

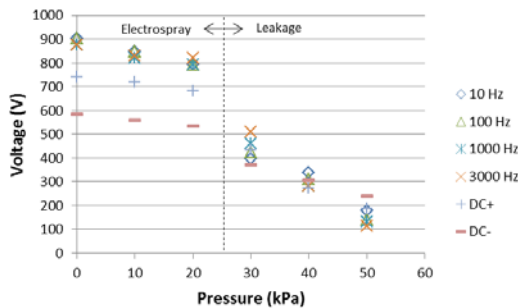


図 6 印加電圧モードの違いによる溶液圧力とエレクトロスプレー(もしくは漏出)開始電圧の関係。

② マイクロキャピラリ電極先端径とエレクトロスプレーおよび漏出開始電圧の関係： 図 7 は先端外径 1 μm のマイクロキャピラリ電極の正直流エレクトロスプレー開始電圧の実験値と計算値を比較したグラフである。尚、計算値の曲線は、Santos (*Reactive Intermediates*, Wiley-VCH, 2010) が提案した sub-mm 径のキャピラリ電極の正直流エレクトロスプレー開始電圧の式による。すべての径で実験値は計算値を下回っているが、先端径への依存性に関しては同様の傾向が得られた。この関係により開始電圧の推定がある程度可能となった。

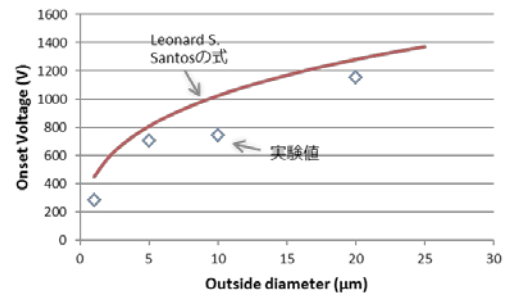


図 7 DC エレクトロスプレー開始電圧の測定値と文献からの計算値の比較。

図 8 はマイクロキャピラリ電極の先端外径が小さくなるほど溶液放出の開始電圧が低くなることを示している。尚、1 μm では 300 kPa までの加圧では漏出のモードに移行せず、5 μm では 50 kPa、20 μm では 5 kPa で移行した。

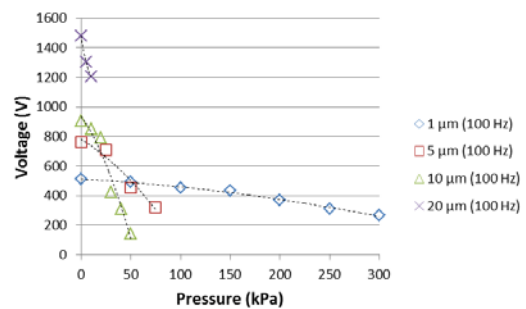


図 8 先端径 1, 5, 10, 20 μm のマイクロキャピラリ電極における溶液圧力とエレクトロスプレー(もしくは漏出)開始電圧の関係。100 Hz 交流電圧印加時。データは 2 次多項式でフィッティングした(点線)。

③ 溶液圧力とエレクトロスプレー開始電圧の関係： 図 9 は電極内部に充填した水の圧力を変えて、交流電圧を印加したときのエレクトロスプレー開始電圧である。3 kHz 以下においては、溶液圧力間の開始電圧の差はあるものの、周波数にはよらずほぼ一定であった。圧力増加に伴い開始電圧が低下するのは、圧力によって水の凸型メニスカスの曲率が大きくなることで電極集中が起きやすくなったと考えられる。30 kHz 以上においては、開始電圧が高く、圧力依存性が小さくなる。電極集中によるクーロン力により駆動される直流や比較的低周波数の交流のエレクトロスプレーとは異なるメカニズムでエレクトロスプレーが駆動されることが報告されており、今回の実験結果はそれと矛盾がない。

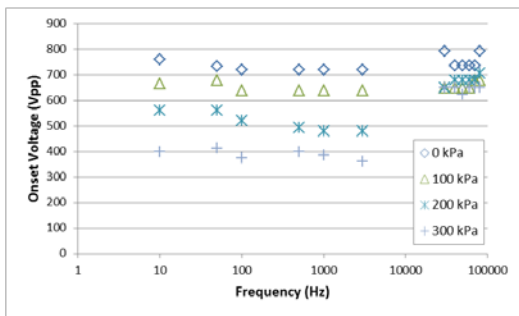


図 9 溶液圧力毎の印加電圧の周波数とエレクトロスプレー開始電圧の関係。先端径 $1 \mu\text{m}$ 。

溶液挙動に対しては交流周波数と先端径の影響が大きく、 $1 \mu\text{m}$ 以下の径で約 1 MHz 以上の場合、エレクトロスプレー開始電圧とグローコロナ開始電圧は同程度になる可能性が示唆された。

④ 電極間距離が放電に与える影響：マイクロキャピラリ電極と対向電極間の距離 (1~8 mm) が電圧-電流特性に与える影響を調査した。図 10 に示すように、距離が小さくなるほどグローコロナへ移行する電圧が低くなり、またそのときの放電電流も小さくなること明らかになった。そのことは放電開始電圧をまとめた図 11 からも分かり、同様にエレクトロスプレー電圧も距離に応じて小さくなること分かる。しかし、電圧の絶対値に対してその変動は決して大きいものではなく、実用的な観点からは、電極間距離の厳密な調整は必要ないといえる。

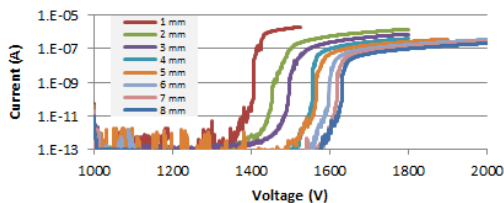


図 10 電極間距離毎の電圧-電流特性。

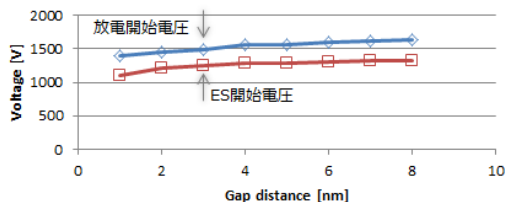


図 11 電極間距離毎の放電開始電圧とエレクトロスプレー (ES) 開始電圧。

(3) 発光スペクトル測定

小型放電チャンバと高感度分光システムを使用して、発光スペクトル測定を実施した。溶液試験に先立ち雰囲気ガスのグローコロ

ナの発光スペクトルを確認した (図 12)。次に、印加電圧は $0 \text{ V} \rightarrow 1800 \text{ V}$ 、雰囲気ガスは He で大気圧、溶液は KCl (0.1 M, 0.5 M) とした。分光システムは EMCCD 検出器、分光器、および光ファイバーで構成される。図 13 は KCl 溶液と純水の発光スペクトルであるが、顕著なピークとバンドは雰囲気ガス由来である。しかし、両者の差すなわち KCl 由来のピークは図 14 に示すように小さいながら観察される場合もあり、実験条件を変えながら詳細な分析が必要である。逆にピーク観察ができない場合は、雰囲気ガスの純度や試料流量の安定性が原因と推察される。

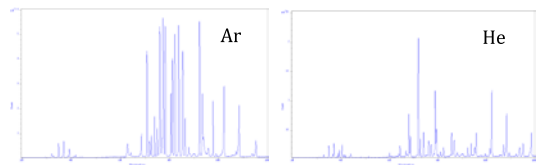


図 12 Ar および He のグローコロナの発光スペクトル。

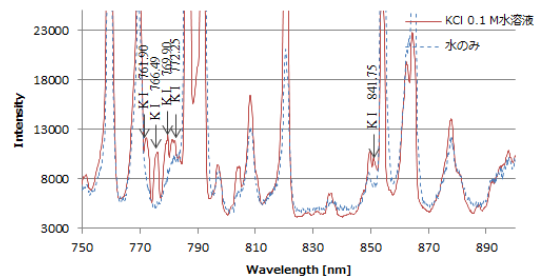


図 13 水と KCl 水溶液の発光スペクトルの測定例。

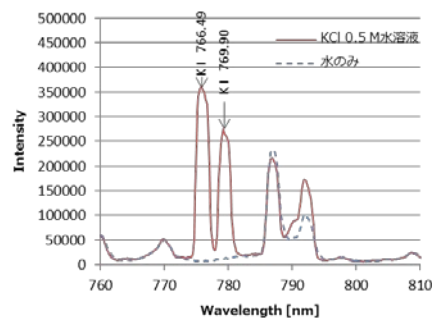


図 14 水と KCl 水溶液の発光スペクトルの測定例 (拡大)。

以上より、エレクトロスプレーが発生している状態でも溶液分解と発光が生じていることが実験的に示唆され、今後、溶液放出を伴わずにグローコロナとの接触反応を実現

できる条件を絞り込むことができた。実験条件をさらに確立すれば、発光分析法としての実用化が大いに期待できる。

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)

〔学会発表〕(計3件)

(1) 秋山輝和, 角田直人: マイクロキャピラリ電極からの放電と溶液放出に関する実験的調査, 第59回応用物理学関係連合講演会予稿集, 16p-B8-18, 東京, 2012.3.

(2) 秋山輝和, 角田直人: マイクロキャピラリ電極からの放電と溶液放出に関する実験的調査, 応用物理学九州支部学術講演会予稿集, 37, p.88, 鹿児島, 2011.11.

(3) 秋山輝和, 角田直人: マイクロキャピラリ電極に生成されるグローコロナの放電および分光特性に関する基礎研究, 第72回応用物理学学会学術講演会予稿集, 1a-ZD-10, 山形, 2011.9.

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称: 分光分析装置及び分光分析方法, 及びこれを用いた分析システム及び分析方法

発明者: 角田直人

権利者: 九州大学, 角田直人

種類: 国際出願

番号: PCT/JP2011/070651

出願年月日: 2011年9月9日

国内外の別: 国外

〔その他〕

ホームページ:

<http://www.comp.tmu.ac.jp/te/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

角田 直人 (KAKUTA NAOTO)

首都大学東京・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 70345437

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

岡部 弘高 (OKABE HIROTAKA)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 90221142