

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：13302

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24310100

研究課題名(和文)液体電極プラズマの発生過渡現象の解明と有機・無機分析への応用

研究課題名(英文) Study on transient phenomena of liquid electrode plasma and its application to organic/inorganic analysis

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：液体電極プラズマの発光過渡現象とその有機・無機分析応用について研究を行い次の知見を得た。プラズマ中での元素の発光量には、界面濃縮が大きく関わっており、T字型の流路やプラズマ発光部の壁面に窪みを設けることで、感度アップが可能なことを明らかにした。また、交流電源を用いることで、感度はそのままに、流路へのダメージが従来のおよそ1/3000に減るプラズマを発生できた。またイオン交換樹脂を詰めたカラムの先に液体電極プラズマの検出器を組み合わせたチップの開発を行い、これを固相抽出濃縮に用いた例では、チップ外でカラム濃縮処理をしたときに比べ、検出限界が1/40に、必要サンプル量も1/40に向上できた。

研究成果の概要(英文)：The transient phenomena of liquid electrode plasma and its application to organic/inorganic analysis was studied. The intensity of plasma emission of each element are found to relate the concentration at the boundary between liquid and gas phases. By using T shape flow channel or by making dimples at the surface of the plasma channel, we can enhance the concentration and improve the sensitivity. By using alternative current power source, a plasma as high sensitive as before was found to be generated with very less damage to the plasma channel, approximately 1/3000 less than before. We also successfully developed an integrated chip with column filled with ion exchange resin and liquid electrode plasma on a chip. Using this, we demonstrated solid phase extraction and concentration which improved the limit of detection to 1/40 with 1/40 less required sample compared to the case with non-integrated one.

研究分野：マイクロ流体デバイス、分析化学

キーワード：液体電極プラズマ 元素分析 マイクロプラズマ 原子発光 マイクロ流体デバイス microTAS 固相抽出 界面濃縮

1. 研究開始当初の背景

絶縁性の材料に、直径100 μ 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すと、流路断面積が減少した部分に電流が集中し、溶液が沸騰、ガス化し、さらにプラズマが発生することを見出した(下図)。

このプラズマは、電極と接触せず、導電性を持った試料溶液そのものが電極に作用をし、液中の不純物がプラズマ中で発光し、このスペクトルの定量から極めて簡単に極微量溶液の超高感度元素分析が可能である。

しかし次に述べる理由から、本プラズマの潜在能力はもっと高いものと考えられる。

(1)あと1~2桁の高感度化の余地を示唆する実験結果が得られている。

(2)高精度化の余地が十分ある。現在、プラズマの発生はとても制御されているとはいえない状況であり、1桁から精々2桁の精度しかない。プラズマ発生再現性をあげることで、精度の向上は十分期待できる。

(3)1 μ L程度極微量のサンプルで測定が可能である。

2. 研究の目的

これまでの研究で、様々なプラズマパラメータと、その結果発光を左右するのは、プラズマ発生初期の過渡現象であり、それは気液界面の動きが支配していることが判ってきた。本研究では、この界面の動きを制御し、動きと諸パラメータの関係を調べ、本プラズマのさらなる解明と検出限界の向上を図ると同時に、応用面では、液体クロマトグラフィーや、バイオアッセイ系と組み合わせ、有機バイオ応用を試みる。

3. 研究の方法

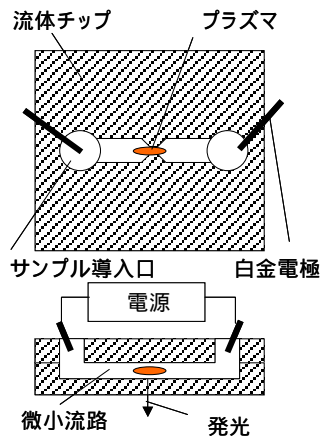
(1)プラズマの過渡現象の解明

界面の動きを制御する手法として、次の手法を試みる。

非対称流路 プラズマの発光はカソード側で起きることが知られている。流路を非対称にし、発光を最適化できる可能性がある。

圧力制御 現在、プラズマの発生により気泡が膨張し、電極間距離が増加し、電界が急激に弱まることによってプラズマは短時間で消滅している。しかし、液体の逃げを抑える工夫や、ガスの圧力を逃がす工夫によって、これを抑制し、プラズマの発光時間を延ばすことが可能である。

溶液中の元素の逃げの抑制
これらにより、プラズマ発生初期の、気液界面の



動きを制御し、動きと諸パラメータの関係を調べ、本プラズマのさらなる解明と検出限界の向上を図る。

電圧制御

プラズマへの電圧の印加の仕方を変えプラズマを制御する。

(2)モデリング

必要に応じて、数値計算によるモデリングを行い、実験結果と比較することにより素過程を確かめていく。

(3)他の流体デバイス要素との結合

有機バイオ応用を視野にいれ、まず液体カラムとの結合を試みる。イオン交換樹脂を詰めたカラムと液体電極プラズマ、および両者を結合するポンプを同じチップ内に集積化し、固相抽出とその抽出プロファイルが取得できるチップを開発する。各パラメータを最適化することにより、高濃度の固相抽出濃縮を行い、金属元素の検出限界の向上を目指す。

4. 研究成果

(1)プラズマの過渡現象の解明

プラズマ中での元素発光の強さには、界面濃縮が大きく関わっていることが分かった。これを積極的に使う方法として次のアプローチを行った。

プラズマの界面の動きを制御する方法として、(a)非対象流路と(b)圧力制御を試みた。非対称流路ではある程度の感度アップが見られたが、より積極的に界面を制御する方法として、T字型の流路を作成し、液体の逃げを抑え、ガスの圧力を逃がす工夫によって、界面の移動を制御することに成功した。

さらに、界面濃縮を積極的に起こす方法として、プラズマ発光部の壁面に窪み(行止まりの副流路)を設け、溶液中の逃げの抑制により、この濃縮を効果的に起こすことができ、感度アップが可能なることを明らかにした。これにより、様々な元素で2倍から5倍程度の感度の上昇が確認できた。

電圧印加法の制御として、様々な電圧印加を試みたが、その中でも、分担者の沖野先生が開発した交流電源を用いた場合、感度はそのままに、流路へのダメージが従来のおよそ1/3000に減るプラズマを発生できた。理由はまだわかっていない。

(2)モデリング

上記界面濃縮を定量に解析するために、拡散と蒸発を考慮した数値モデルを構築し、計算を行った。得られた成果は実験とよく対応し、界面濃縮効果が確からしいことが分かった。

(3)他の流体デバイス要素との結合

カラムとの組み合わせとして、イオン交換樹脂を詰めたカラムの先に液体電極プラズマの検出器を組み合わせたチップの開発を行った。高感度に検出するためには、従来の液体電極プラズマではある程度の流量が必要で、そのまま組み合わせただけではうまくいかない。必要な流量の大部分が、気泡の除去に使われていることに注目し、プラズマ発光時のみカラムからの液を用い、

気泡の除去は別の液を切り替えて導入する構成のチップを開発し、少ないサンプルを効率よく利用できる機構を開発した。このために、液体電極プラズマの高い戻り圧力に耐えるマイクロポンプを開発した。これらの努力により、カラムと液体電極プラズマを同じチップ内で動作せることに成功した。またこれを固相抽出濃縮に用いた例では、チップ外でカラム濃縮処理をしたときに比べ、検出限界が 1/40 に、必要サンプル量も 1/40 に向上できた。一方、上記交流電源を用いた液体電極プラズマとカラムの結合・集積化も行った。こちらは必要サンプル流量が 30 μ L/min と低いため、より容易に結合でき、同等の性能を得た。

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7件)

- (1) Do Van Khoai, Hidekazu Miyahara, Tamotsu Yamamoto, Phan Trong Tue, Akitoshi Okino, and Yuzuru Takamura, Development of AC-driven liquid electrode plasma for sensitive detection of metals, Japanese Journal of Applied Physics, 査読あり, 55, 2016, 02BC23.
- (2) Yoshinobu Kohara, Yasushi Terui, Megumi Ichikawa, Kazuko Yamamoto, Toshihiro Shirasaki, Kimiyoshi Kohda, Tamotsu Yamamoto, Yuzuru Takamura, Atomic emission spectrometry in liquid electrode plasma using an hourglass microchannel, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 査読あり, 30, 2015, 2125-2128.
- (3) Van Khoai Do, Tamotsu Yamamoto, Yoshiaki Ukita, Yuzuru Takamura, Precise flow control with internal pneumatic micropump for highly sensitive solid-phase extraction liquid electrode plasma, Sensors and Actuators B : Chemical, 査読あり, 221, 2015, 1561-1569.
- (4) Do Van Khoai, Tamotsu Yamamoto, Yoshiaki Ukita and Yuzuru Takamura, On-chip solid phase extraction-liquid electrode plasma atomic emission spectrometry for detection of trace lead (Pb). Japanese Journal of Applied Physics, 査読あり, 53, 2014, 05FS01-1-5.
- (5) Do Van Khoai, Atsushi Kitano, Tamotsu Yamamoto, Yoshiaki Ukita, Yuzuru Takamura, Development of high sensitive liquid electrode plasma Atomic emission spectrometry (LEP-AES) integrated with solid phase pre-concentration, Microelectronic Engineering, 査読あり, 111, 2013, 343-347.
- (6) Yoshinobu Kohara, Yasushi Terui, Megumi Ichikawa, Toshihiro Shirasaki, Kazuko Yamamoto, Tamotsu Yamamoto, and Yuzuru Takamura, Characteristics of liquid electrode plasma for atomic emission spectrometry, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 査読あり, 27, 2012, 1457-1464.

- (7) 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, 査読あり, 84, 2012, 1210-1213.

(学会発表)(計20件)

- (1) 高村 禎, 液体電極プラズマ発光分析法の最近の動向(invited), プラズマ分光分析研究会 第96回講演会, 2016.3.11, 富山大学(富山県富山市).
- (2) 高村 禎, マイクロ流体デバイスとそのバイオセンサ応用(invited), 第19回VBLシンポジウム, 2015.11.9-10, 名古屋大学(愛知県名古屋市).
- (3) Do Van Khoai, Hidekazu Miyahara, Tamotsu Yamamoto, Phan Trong Tue, Akitoshi Okino and Yuzuru Takamura, Study on Excitation Temperature of Alternating Current Liquid Electrode Plasma in Various Conditions, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015.9.13-16, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市).
- (4) 高村 禎, 医療・環境応用を目指したオンサイト微小流体デバイスの開発(invited), 第25回基礎及び最新の分析化学講習会と愛知地区講演会, 2015.8.4-5, 愛知工業大学(愛知県豊田市).
- (5) Do Van Khoai, Hidekazu Miyahara, Tamotsu Yamamoto, Phan Trong Tue, Akitoshi Okino and Yuzuru Takamura, Sensitive Detection of Metals with Disposable PDMS Chips by Alternating Current Liquid Electrode Plasma (AC LEP), The 5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2015), 2015.6.16-19, Niigata City, Niigata (Japan).
- (6) D. V. Khoai, H. Miyahara, P. Ruengpirasiri, O. Chailapakul, S. Chuanwatanakul, T. Yamamoto, P. T. Tue, A. Okino, Y. Takamura, Alternating Voltage Liquid Electrode Plasma (AC-LEP) for Highly Sensitive Detection of Lead, 7th International Symposium on Microchemistry and Microsystems & 化学とマイクロ・ナノシステム学会第31回研究会 (ISMM & Cheminas2015), 2015.6.8-10, Kyoto City, Kyoto (Japan).

- (7) 高村 禪, アクチュエータを組み込んだ微小流体デバイスによる生体材料の高感度分析 (invited), バイオチップコンソーシアム JMAC第76回ワーキンググループ会議特別講演, 2015.3.30, 東京ウィメンズプラザ(東京都渋谷区).
- (8) Yoshinobu Kohara, Yasui Terui, Megumi Ichikawa, Kazuko Yamamoto, Toshihiro Shiraki, Kimiyoshi Kohda, Tamotsu Yamamoto, Yuzuru Takamura, Characteristics of liquid electrode plasma applied to atomic emission spectrometry, European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry-EWCPS 2015, 2015.2.22-26, Munster (Germany).
- (9) Yuzuru Takamura, Biomedical Application of Microfluidic Devices (invited), The 1st Malaysia -Japan Joint Symposium on Nanotechnology 2014, 2014.12.9-10, Universiti Kebangsaan Malaysia (Malaysia).
- (10) Do Van Khoai, Tamotsu Yamamoto, Yuzuru Takamura, Improvement of Pneumatic Micropump for High Performance LEP-OES Elemental Analyzer with Preconcentrator, 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2014), 2014.11.4-7, Fukuoka City, Fukuoka (Japan).
- (11) Yuzuru Takamura, Biomedical and Environmental Application of Microfluidic Devices, The 9th Indo Japan Bilateral Conference (BICON-2014), 2014.10.12-17, Jaipur (India).
- (12) 高村 禪, 山本 保, 携帯型微量元素分析機器の開発と市場導入(invited), JASIS2014, 2014.9.3-5, 幕張メッセ国際展示場(千葉県千葉市).
- (13) 掛川 賢, 奥村 健祐, 岩井 貴弘, 宮原 秀一, 沖野 晃俊, μ TAS用微小プラズマ発光分光分析装置の開発と分光特性調査, 平成26年度日本分光学会年次講演会, 2014.6.26, 理化学研究所(埼玉県和光市).
- (14) Do Van Khoai, Yoshiaki Ukita, Yuzuru Takamura, Development of on-chip solid phase extraction (SPE) with precise flow-control by micropump for highly sensitive liquid electrode plasma atomic emission spectrometry (LEP AES), The 17th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (MicroTAS 2013), 2013.10.27-31, Freiburg (Germany).
- (15) Khoai Van Do, Tamotsu Yamamoto, Yoshiaki Ukita and Yuzuru Takamura, Development of high sensitive liquid electrode plasma (LEP) integrated with solid phase extraction (SPE), 2013 The Japan Society of Applied Physics (JSAP) and the Materials Research Society (MRS) Joint Symposia, 2013.9.16-20, Kyotanabe City, Kyoto (Japan).
- (16) 高村 禪, 微小流体デバイスのバイオ・環境応用 (invited), 電気硝子工業会, 2013.5.29, 電気硝子工業会(東京都新宿区).
- (17) Do Van Khoai, Tamotsu Yamamoto, Yoshiaki Ukita and Yuzuru Takamura, Development of high sensitive liquid electrode plasma (LEP) integrated with solid phase extraction (SPE) for trace heavy metal detection, 化学とマイクロ・ナノシステム学会第27回研究会, 2013.5.23-24, 東北大学(宮城県仙台市).
- (18) Yuzuru Takamura, Ultra-compact Elemental Analyzer by Liquid Electrode Plasma and Its Bio-sensing Application (invited), 5th International Symposium on Microchemistry and Microsystems (ISMM 2013), 2013.5.18, Xiamen (China).
- (19) Do Van Khoai, Atsusi Kitano, Tamotsu Yamamoto, Yoshiaki Ukita, Yuzuru Takamura, Development of high sensitive liquid electrode plasma atomic emission spectrometry (LEP-AES) integrated with solid phase pre-concentration, 38th International Conference on Micro and Nano Engineering (MNE2012), 2012. 9.16-20, Toulouse (France).
- (20) 北野厚志, 山本保, 浮田芳昭, 高村 禪, 液体電極プラズマ原子発光分析法によるカドミウムと鉛の高感度元素分析, 平成24年電気学会 基礎・材料・共通部門大会, 2012.9.20-21, 秋田大学(秋田県秋田市).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計1件)

名称: プラズマ発生装置及び発光分光分析装置

発明者: 高村 禪, 山本保

権利者: 北陸先端科学技術大学院大学、株式会社マイクロエミッション

種類: 特許

番号: WO 2013039189 A1

出願年月日: 2012.9.14

国内外の別: 国外

取得状況(計0件)

〔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 (Takakura 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

沖野 晃俊 (Okino Akitoshi)
東京工業大学・総合理工学研究科・准教授
研究者番号: 60262276

浮田 芳昭 (Ukita Yoshiaki)
山梨大学・総合研究部・助教
研究者番号: 40578100

(3) 連携研究者

なし