

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	大気圧微小プラズマを用いた微量試料の高感度無機 / 有機分析装置の開発
Title(English)	Development of High-sensitive Inorganic/Organic Analytical System for Small Amount of Sample using Atmospheric Microplasma
著者(和文)	岩井貴弘
Author(English)	Takahiro Iwai
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9521号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:沖野 晃俊,岡村 哲至,堀田 栄喜,飯尾 俊二,藤井 隆,千葉 光一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9521号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	創造エネルギー	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学)
学生氏名： Student's Name	岩井 貴弘		指導教員 (主)： 沖野 晃俊
			指導教員 (副)：
			Academic Advisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

近年、医療、環境、食品、法科学等の広い分野で、表面付着物や単一細胞・ナノ粒子などの微量試料を高感度に分析する技術の開発が求められている。現在、最も高感度な微量元素分析法のひとつとして、誘導結合プラズマ (ICP; Inductively Coupled Plasma) を試料の励起またはイオン化源として用いる ICP 分析法が広く使用されている。しかし、従来の試料導入で使用されているネブライザやレーザーアブレーションでは、表面付着物の選択的な脱離や微量試料の高感度分析は困難であった。そこで本研究では、大気圧非平衡プラズマを用いた微量試料の脱離、励起、イオン化などを行う無機/有機分析装置の開発を行った。本論文は「大気圧微小プラズマを用いた微量試料の高感度無機/有機分析装置の開発」と題し、6章構成となっている。以下に本論文の概要をまとめる。

第1章「序論」では、微量試料分析が必要とされている背景について述べ、誘導結合プラズマ分析装置など、従来の分析装置の試料導入系および励起・イオン化源が微量試料分析に適していないことを指摘した。そして、表面付着物の選択的な採取法や試料導入法など、微量試料分析に必要とされる技術について述べた。

第2章「大気圧非平衡プラズマの分析化学への応用」では、近年注目が集まっている大気圧非平衡プラズマの分析応用について、従来の研究例を紹介した。そして、熱的な非平衡性を利用した表面付着物脱離への応用、空間的、時間的非平衡性を利用した微量試料の励起およびイオン化法について考察した。

第3章「大気圧プラズマソフトアブレーション法の開発」では、低温のプラズマジェットを表面に付着した微量試料の脱離に応用する、大気圧プラズマソフトアブレーション法を提案し、装置を開発した。この装置と誘導結合プラズマ質量分析法を組み合わせることで、ガラス表面に 20 μm の厚さで付着させたグリース試料中のモリブデンを、ガラスに損傷を与えることなく 6.2 ppm の検出下限値で分析することに成功した。さらに、プラズマジェット中のラジカルによる化学反応を利用して試料脱離の検証を行い、アルゴンプラズマに 1% の水素を添加することでタブレット試料中元素の信号強度を 2~20 倍に増感できることを明らかにした。

第4章「大気圧非平衡プラズマを用いた固体有機試料分析法の開発」では、一つの大気圧非平衡プラズマ源で表面付着微量試料の脱離およびソフトイオン化を同時に行う手法を開発した。医薬品タブレット試料の分析に応用した結果、アセトアミノフェン、ロラタジン、アセチルサリチル酸などを sub-pmol の検出下限で分析することに成功した。以上により、低温プラズマの照射によって表面付着物の脱離とイオン化を行い、有機物の高感度分析が可能である事を示した。次に、プラズマの高温高密度化による効率的な試料脱離およびイオン化の実現のため、高出力パルス電源とマイクロホローカソード電極を組み合わせた高出力パルスマイクロプラズマジェットを開発した。最大放電電力約 100 kW、パルス幅 20 μs のパルス放電を生じ、励起温度 6,700 K、電子密度 $2.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の高温高密度プラズマを生成することに成功した。しかし、アフターグロー部分のガス温度は 30~60°C であるため、基質に熱損傷を与えることはない。カフェイン、エテンザミド、イソプロピルアンチピリンの有機質量分析を行った結果、検出下限絶対量はそれぞれ 15, 3.8, 1.4 fmol となった。汗に含まれる尿酸の濃度は 100~200 $\mu\text{mol/L}$ であるため、約 300 pL の汗で尿酸の検出が可能であることが示唆された。また、皮膚に付着させた 0.5 μg のイソプロピルアンチピリンの分析に成功した。これらの結果から、皮膚表面付着物の分析による簡易的な疾病診断応用への可能性を示した。さらに、本手法を化学兵器の分析に応用した結果、催涙ガスである CN ガス、CS ガス、びらん剤である窒素マスタード 1, 2, 3, 神経剤であるゾマン、タブン、VX ガスについて、プロトン化した分子の測定に成功し、数 pmol の検出下限値を得た。さらに、脱離した試料の大気中への拡散を避けるため、陰圧で外部気体を引き込む準密閉系で試料の脱離とイオン化を行うプラズマセルを開発した。この装置を VX ガスの分析に適用し、安全かつ高感度に化学兵器を分析できる、実用的な装置開発の可能性を示した。

第5章「パルス同期マイクロプラズマ発光分光分析装置の開発」では、微量試料の高感度分析を目的として、ドロレット試料導入法と高出力パルスマイクロプラズマを組み合わせた、パルス同期マイクロプラズマ発光分光分析装置を開発した。ドロレット試料導入法は溶液試料を 14 pL の微小液滴にしてマイクロプラズマ中に導入することができるため、ドロレットに細胞やナノ粒子を内包させることで微量試料の個別分析が可能である。ドロレットの飛来に同期して高温高密度なプラズマを生成することで、高感度な元素分析が期待できる。

遅延回路を用いてこの同期を実現することで 14 pL のドロブレット試料 1 滴中のナトリウム、カルシウム、マグネシウムからの発光スペクトルの測定に成功し、それぞれ 870, 600, 760 fg の検出下限を得た。この結果より、本装置を用いた単一細胞や微粒子分析の可能性を示した。

第 6 章「総括」では、本論文で得られた成果を総括するとともに、開発した装置の実用化に向けた展開について検討した。微小プラズマと小型質量分析装置の組み合わせによるモバイル表面付着物分析装置や、パルス同期マイクロプラズマ発光分光分析装置と超小型分光器の組み合わせによる、オンチップ分析装置実現の可能性について考察した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	創造エネルギー	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名 : Student's Name	岩井 貴弘		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	沖野 晃俊	
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In recent years, target of inorganic/organic analysis has shifted to smaller amount samples, such as single cell or materials on the surface. Conventional analytical systems using inductively coupled plasma (ICP) as excitation/ionization source serves excellent sensitivity but plasma volume is too large to analyze small sample. Moreover, organic analysis cannot be achieved because sample compounds are atomized in ICP. In this study, inorganic/organic analytical systems for smaller amount samples were developed by using atmospheric microplasmas.

To desorb materials on the surface without damaging the substrate, a new desorption method, termed APSA (for "Atmospheric Plasma Soft Ablation") was developed. In APSA, low-temperature plasma bullet was used for sample desorption. By applying APSA to ICP mass spectrometer, molybdenum in thin grease layer was analyzed successfully without damaging the glass substrate and the limit of detection (LOD) was 6.2 ppm.

To achieve rapid organic analysis of materials on the surface, a high-power pulsed microplasma jet was developed and applied to sample desorption/ionization source. The excitation temperature and electron density of this plasma were higher than ICP (6,700 K and $2.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) but the gas temperature of afterglow was kept low (30 ~ 60°C) so it can be applied to living tissue. This plasma was irradiated to sample compounds and ionized samples were analyzed by mass spectrometer. LODs of caffeine, propyohenzone and ethenzamide were 15, 1.4 and 3.8 fmol, respectively. This result shows the possibilities of disease diagnosis by analyzing materials on the skin. This analytical method was also applied to detection of chemical weapons such as VX gas and a few pmol of LODs were obtained.

To realize individual analysis of small samples, droplet direct injection technique was applied to high-power pulsed microplasma. By synchronizing pulsed plasma generation and droplet sample introduction into the plasma, emission of elements in 14 pL droplet were successfully observed. LODs of sodium, calcium and manganese were 870, 600, 760 fg, respectively. From this result, the possibility of individual cell analysis was indicated.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).