

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	微量試料の高感度分析を目的とした大気圧プラズマ分析装置の開発
Title(English)	
著者(和文)	掛川賢
Author(English)	Ken Kakegawa
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10526号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:沖野 晃俊,奥野 喜裕,脇 慶子,肖 鋒,藤井 隆,千葉 光一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10526号, Conferred date:2017/3/26, 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

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) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	掛川 賢		指導教員 (主)： Academic Advisor(main) 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)

本論文は「微量試料の高感度分析を目的とした大気圧プラズマ分析装置の開発」と題し、微量の試料の分析のためのプラズマ光源およびイオン源の開発についてまとめたもので、6章構成となっている。

第1章「序論」では、微量試料の高感度分析装置の開発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(ICP; Inductively Coupled Plasma)質量分析装置などの一般的な分析装置は、希薄な試料の分析には大変有効であるが、量的に微小な試料の分析には適していないことを理由とともに指摘した。

第2章「微量試料のための分析手法」では、微量の液体、固体、気体試料の分析のために、これまでに開発されている様々な分析手法について記述した。そして、微量試料の分析を実現するためのポイントは以下の7つに集約できると述べた。(1)試料の消費量の低減、(2)励起源やイオン化源に対する試料の導入率の向上、(3)励起源やイオン化源の励起・イオン化効率向上、(4)励起源やイオン化源の小型化、(5)試料の時間的、空間的、濃度的に圧縮した導入、(6)微量試料に適した検出と信号処理、(7)物質分析では、試料のフラグメント化の抑制。これを受けて、本研究における装置開発における目的と指針を明確にした。

第3章「微量溶液試料分析のためのエレクトロスプレー試料導入法」では、従来の溶液噴霧による試料導入法では不可能であった、100 $\mu\text{L}/\text{min}$ 以下の試料消費量で高感度分析を行う手法および装置の開発について記述している。試料の噴霧には、液体を帯電させて静電気力で数 nm ～数 μm の液滴を生成できるエレクトロスプレー法を応用し、試料消費量を減少するとともに、溶媒負荷を低減して試料の発光強度の向上を図った。試料流量を10～100 $\mu\text{L}/\text{min}$ とした場合、全ての条件で75%以上の高い試料導入率を得た。次に、エレクトロスプレー試料導入法とICPを組み合わせることで100 ppb の Ca 溶液の発光分光分析を行い、1 $\mu\text{L}/\text{min}$ の試料消費量で1.4 pgの検出下限絶対量を得た。従来の導入法では、数100 $\mu\text{L}/\text{min}$ の試料消費量で数100 pgの検出下限であるため、提案する手法が微量溶液試料の分析に有効である事を示した。

第4章「プラズマを用いた微量表面付着物分析手法」では、皮膚などに付着した微量の固体試料分析のための、プラズマを用いた付着物の脱離・イオン化質量分析装置の開発について記述した。開発したパルス電源を用いて、電子密度、励起温度、ガス温度がそれぞれ 10^{16} cm^{-3} , 6,700 K, 60°C以下という非平衡なプラズマを生成した。これにより、生体等へのプラズマ照射、付着物の高効率な脱離、脱離した試料の励起・イオン化率の向上、試料のフラグメント化の抑制を同時に実現している。さらに、高感度な現場分析を行うために、ガスボンベを必要とせず、また、脱離した試料の全量を分析装置に導入できる、ガスボンベフリー表面付着物分析装置を開発し、化学剤であるクロロアセトフェノン、窒素マスタード3、タブン、VXを分析した結果、それぞれ8.8, 0.12, 0.05, 3.0 pmolの検出下限値を得た。実際のVXの分析では、12 nmolの検出下限値が求められているため、開発した装置の実用性が実証されたと結論づけた。次に、実際の分析を想定して夾雑物中のVXの分析を行い、塩化ナトリウム、スクロース、酢酸アンモニウムを含む場合においても、VXの検出下限値は要求される12 nmol以下であった。

第5章「気体試料分析用の微小プラズマ源」では、微量の気体の高感度分析を目的とした、オンチップの微小プラズマ源の開発について記述した。プラズマ源は、微細加工技術の一つであるマイクロ光造形モールドイング法を用いて作製し、直径 500 μm の流路中に体積が $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$ のプラズマを生成している。40～200 ml/min のプラズマガス流量では、励起温度と電子密度はそれぞれ 2,600 K および $2.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ であった。気化した Cl, Br, I を試料として発光分光分析を行った場合、検出下限絶対量はそれぞれ 21, 9.1, 6.1 ng であり、検量線は塩素とヨウ素については約 2 桁、臭素については約 3桁の直線性を示したことを述べ、定量分析の可能性を示した。

第 6 章「結論」では、本論文で得られた成果を総括するとともに、微量試料分析のポイントとして示した 7 つのアプローチの有効性を実験的に示したことを述べ、開発した装置の実用化への展開について検討した。

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 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(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 (工学)	Doctor of
学生氏名 : Student's Name	掛川 賢		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)

Developments of high sensitive analytical systems for small amount of liquid, solid or gas samples are required in medical and environmental fields. In this study, to achieve high sensitive analysis of small amount samples, atmospheric pressure plasma analytical system was developed.

To analyze small amount liquid samples, a new sample introduction system for inductively coupled plasma was developed using electrospray method. Droplets which are 1/1000 to 1/100 times smaller than droplets generated by conventional pneumatic spray can be stably generated using the electrospray method. So, small amount samples can be stably sprayed and the sample introduction rate is significantly improved because spray chamber is not required. In investigated all conditions, sample introduction rates were higher than 75%. 100 ppb calcium aqueous sample was successfully analyzed by emission spectroscopy and the limit of detection (LOD) was 1.4 pg.

To realize small amount solid samples, gas-cylinder-free plasma desorption/protonation system was developed. Ambient air plasma drawn into the discharge region by negative pressure of the mass spectrometer is generated. High power density pulsed air plasma of 100 kW can be generated using longer duration pulse (~20 μ s, ~0.5 kV) followed by short-duration and high voltage pulse (less than 100 ns, ~2.5 kV). Adhesion samples are desorbed and protonated in the enclosed space between the plasma source and the sample. LODs for chemical warfare agents such as VX were a few pmol.

To achieve high sensitive analysis of small amount gas samples, a microplasma-based micro total analysis systems device was developed. Dielectric barrier discharge (DBD) that can generate stable plasma at atmosphere pressure is generated in a microchip. The use of DBD suppresses temperature rise of electrodes and enables operation for long times because electrode damage is reduced due to the suppression of the current via dielectric interposing between the electrodes. Emissions from gaseous Cl, Br, and I were analyzed and the LODs for these elements were several ng.

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 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).