

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	大気圧低温プラズマを用いた表面付着物の高感度分析装置の開発
Title(English)	
著者(和文)	相田真里
Author(English)	Mari Aida
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10853号, 授与年月日:2018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,奥野 喜裕,佐藤 千明,松本 義久,千葉 光一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10853号, Conferred date:2018/3/26, 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)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	相田 真里		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	沖野 晃俊	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor (sub)		

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

医療, 美容, セキュリティ, 犯罪捜査等の分野では, 生体皮膚などの熱に弱い表面に付着している微量の物質を高感度に分析するための技術や装置の開発が求められている。近年, 大気圧プラズマを試料の脱離やイオン化に利用する, いくつかの分析手法が開発されて注目を集めているが, 高温のガスを表面に照射する等の理由から, 生体皮膚への適用は困難であった。そこで本研究では, 熱に弱い表面にも適用できる大気圧低温プラズマを用いた, 表面付着物の高感度分析装置の開発を行った。本論文は, 「大気圧低温プラズマを用いた表面付着物の高感度分析装置の開発」と題し, 7 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, 微量付着物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, 装置の開発は進んでいるが, 分析の基礎となる試料の脱離やイオン化機構の解明は遅れている事を指摘し, これらの基礎過程に基づいた装置開発の必要性を述べた。

第 2 章「微量試料の分析法」では, 近年注目が高まる大気圧非平衡プラズマの分析応用について, 物質の脱離とイオン化に関する知見とともに総括し, 本研究における, 熱に弱い表面の付着物分析に求められる, 熱や放電の損傷を表面に与えずに試料を脱離し, 試料分子のフラグメント化を抑制してイオン化するために必要な条件について考察した。

第 3 章「大気圧低温プラズマを用いた付着物の分析」では, 皮膚などの熱に弱い表面に付着した物質を, 1 つのプラズマで脱離とイオン化を同時に行って質量分析する手法を, 基礎特性結果とともに記述した。この手法を医薬品や化粧品成分の分析に適用した結果, イソプロピルアンチピリン, チモール, サリチル酸フェニル, 2-フェノキシエタノールの分析に成功し, それぞれ 1.4, 0.3, 1.8, 7.1 pmol の検出下限を得た。また, プラズマのガス温度を 30~100°C の範囲で変化させて, 殺虫剤に使われる農薬のマラチオンを分析した結果, ガス温度の上昇とともに酸化物の信号強度が大きくなる事を示した。さらに, プラズマガスにヘリウムとアルゴンを用いてイソプロピルアンチピリンとサリチル酸フェニルを分析した結果, 試料への窒素付与や, フラグメントを観察した。これらの結果を受けて, 以降の章で脱離とイオン化機構を解明するためには, 試料の種類やプラズマ生成条件を, 可能な限り統一して検討する必要性を述べた。

第 4 章「水素を用いたプロトン量の制御法とイオン化機構の解明」では, プラズマを生成するヘリウムに少量の水素を添加する事でプロトン量を制御する方法を提案し, 実験を行った。シミ取りや除草剤に使用される 2-イソプロピルピリジンと 4-イソプロピルアニリンを試料に用いた場合, 300 mL/min のヘリウムに 6 mL/min の水素を添加した条件で信号強度が最大となる事を示し, それぞれの試料を 104 fmol, 42 pmol の検出下限で分析する事に成功した。これらの結果から, 水素原子の発光強度が小さく, 励起温度が高い条件で, 検出下限が向上する事を明らかにした。

第 5 章「大気圧低温プラズマを用いた表面付着物の有機質量分析装置の開発」では, 2 つのプラズマ源を試料の脱離とイオン化に個別に適用する事で, それぞれの過程を独立して最適化できるシステムを開発し, 原理検証実験を行った。2 つのプラズマの生成条件を最適化する事で, サリチル酸フェニルや 2-イソプロピルピリジンの分析に成功し, 装置の有用性を示した。また, ガス流量を最適化する事で, 従来の 60 倍以上の位置でのサンプリングを実現し, 装置の実用化の可能性を示した。

一方, 物質が付着している表面材質として, PTFE, ナイロン, PET, アルミニウム, 銅, 鉄を用いて各種の試料を分析した結果, 表面材質と試料の間に働く表面自由エネルギーが脱離に影響を与えている事を明らかにした。さらに, プラズマ照射前後の各材質の表面状態をラマン分光分析法および X 線光電子分光法で分析し, 有機物では, C-H, C-N, C-O, C=O, N-C=O, O-C-O, CO<sub>2</sub>等の極性を持つ親水性の官能基の種類や含有量が表面自由エネルギーに影響を与えている可能性を示した。金属では, 金属表面の不安定な電子や, 金属酸化物中で偏極した電子および空孔が影響を与えている可能性を示した。そして, これらの要因が試料の信号強度に影響を与えている事を明らかにした。

第 6 章「微小領域の表面付着物分マッピング質量分析装置の開発」では, 直径 100 μm 以下の微小領域の付着物分析を目的として, 低出力なレーザーと低温なプラズマを併用したシステムを提案し, 原理の検証を行った。1 パルス当たり 1.9~2.2 mJ のレーザーを使用する事で, 表面に熱損傷を与えることなく, 直径 70~100 μm の位置分解能で試料を脱離できる事を実証した。また, 低温なプラズマをイオン化に使用する事で, 試料のフラグメントを抑えた質量分析をできる事を示した。また, 波長 405, 650, 980 nm のレーザーを使用して試料の分析を行った結果, いずれの波長でも単位エネルギーあたりの信号強度が  $1.2 \sim 1.3 \times 10^4$  a.u./mJ となり, 実験を行った範囲では, 波長ではなく光のエネルギーが脱離に影響を与える事を示した。次に, 繰り返し周波数とパルス幅が表面温度と脱離面積に影響を与える事を示し, 55~60°C の表面温度で試料の信号強度が最も高くなる事を示した。

第 7 章「総括」では, 本論文で得られた成果を総括するとともに, 今後の課題について検討した。本研究で開発した装置は, 試料の脱離とイオン化源が独立しているため, 例えば, 誘導結合プラズマを試料の励起またはイオン化源に使用すれば元素分析が実現でき, リチウムイオン化法やエレクトロスプレー法をイオン化源に使用すれば, フラグメントの低減が期待できる。このように, 開発した装置の今後の展開について考察した。

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).

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).

## 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	相田 真里		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	沖野 晃俊	
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)		

### 要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

Methods to perform the highly sensitive analysis of compounds attached to the surface of heat-sensitive substances, such as skin, are necessary in various fields, including medicine, cosmetics, security, and forensic science. In this study, a highly sensitive analyzer for surface compounds was developed; the analyzer uses atmospheric-pressure low-temperature plasma and can be used to analyze heat-sensitive surfaces.

First, a method to perform the mass spectrometric analysis of compounds attached to the surface of heat-sensitive substances is described, where desorption and ionization are conducted simultaneously in a single plasma. When this method was used to analyze pharmaceuticals and cosmetic samples, isopropylantipyrine, thymol, phenyl salicylate, and 2-phenoxyethanol were detected, and their detection limits were 1.4, 0.3, 1.8, and 7.1 pmol, respectively.

Further, to elucidate the ionization mechanism, a method to control the amount of protons via the addition of a small amount of hydrogen to the helium-generating plasma was proposed. When 2-isopropylpyridine and 4-isopropylaniline, which are used for herbicide elimination and as a herbicide, respectively, were used as a sample, the signal intensity became maximum by adding hydrogen flowing at 6 mL/min to helium flowing at 300 mL/min. These samples were successfully analyzed at the lower detection limits of 104 fmol and 42 pmol, respectively.

Additionally, a system was developed in which two plasma sources were separately applied for sample desorption and ionization, and each process was independently optimized. Phenyl salicylate and 2-isopropylpyridine were successfully analyzed by optimizing the generation conditions of the two plasmas. Furthermore, with the optimization of the gas flow rate, the optimized plasma position resulted in a signal that was more than 60 times stronger than the signal that was detected using a conventional plasma system; additionally, the feasibility of employing the equipment for practical usage was demonstrated. PTFE, nylon, PET, aluminum, copper and iron were used as the surface materials onto which a sample was adhered, and phenyl salicylate was analyzed. The results depicted that the surface free energy acting between the surface material and the sample influenced the desorption of the sample.

Finally, in order to analyze the surface compounds in microscopic regions with diameters of 100  $\mu$  m or smaller, a system with a low power laser and low temperature plasma was proposed. Using a laser ranging from 1.9 to 2.2 mJ per pulse, it was demonstrated that the sample could be desorbed using a position resolution of approximately 100  $\mu$  m in diameter without causing any thermal damage to the surface. Additionally, it was illustrated that mass spectrometry with suppressed fragments of samples was made possible using low-temperature plasma for ionization. When samples were analyzed using lasers with wavelengths of 405, 650 and 980 nm, the signal intensity per unit energy at any wavelength was  $1.2$  to  $1.3 \times 10^4$  au/mJ. These results depict that the energy of the laser, and not the wavelength, affected the desorption within the experimental range. The repetition frequency and pulse width were observed to influence the surface temperature and the desorption area, and the signal intensity of the sample was the highest at a surface temperature ranging from 55 °C to 60 °C.

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).