

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
Type(English)	Doctoral Thesis

平成 29 年度博士論文

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

東京工業大学 大学院総合理工学研究科  
創造エネルギー専攻

相田 真里

指導教員

沖野 晃俊 准教授

平成 30 年 3 月

# 目次

第1章 序論 .....	1
1.1 はじめに	
1.2 微量試料分析の要求と問題点	
1.3 本論文の構成	
参考文献	
第2章 微量試料の分析法 .....	6
2.1 緒言 .....	6
2.2 汎用性の高い高感度分析装置 .....	7
2.2.1 誘導結合プラズマを用いた分析法	
2.2.2 蛍光 X 線分析法	
2.3 様々なイオン化法 .....	9
2.3.1 電子イオン化法	
2.3.2 付着物イオン化法	
2.3.3 化学イオン化法	
2.4 大気圧非平衡プラズマを用いた有機分析のための脱離/イオン化源 .....	11
2.4.1 大気圧グロー放電による脱離とイオン化源	
2.4.2 誘電体バリア放電による脱離とイオン化源	
2.4.3 大気圧プラズマソフトアブレーション法	
2.5 微小領域にある物質の分析法 .....	15
2.5.1 レーザー誘起ブレイクダウン分光法	
2.5.2 マトリックス支援レーザー脱離イオン化法	
2.6 結言 .....	18
参考文献	

第3章 大気圧低温プラズマを用いた付着物の分析 .....	21
3.1 緒言 .....	21
3.2 大気圧非平衡プラズマを用いた表面処理法 .....	21
3.3 高出力パルスマイクロプラズマの有機質量分析への応用 .....	23
3.3.1 マイクロホローカソード放電	
3.3.2 高出力パルスマイクロプラズマジェット	
3.3.3 高出力パルスマイクロプラズマの基礎特性 .....	27
・電圧・電流特性	
・励起温度	
・電子密度	
・ガス温度	
3.3.4 医薬品・化粧品成分の分析	
3.3.5 ガス温度の加熱と試料の分析	
3.4 誘電体バリア放電の有機質量分析への応用 .....	41
3.4.1 誘電体バリア放電	
3.4.2 誘電体バリア放電の励起温度と電子密度	
3.4.3 ガス種の変化による医薬品・化粧品成分の分析	
3.5 結言 .....	47
参考文献	
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 ...	51
4.1 緒言 .....	51
4.2 水分由来のプロトンを用いた有機質量分析 .....	51
4.2.1 開発した表面付着物分析装置	
4.2.2 試料の分析と問題点	
4.3 水素由来のプロトンを用いた有機質量分析 .....	55
4.3.1 プラズマガスに含まれる水分除去法	
4.3.2 質量分析による水分除去の確認	
4.3.3 水素添加による試料の質量分析	
4.4 発光分光分析法によるイオン化機構の究明 .....	59

4.5 結言 .....	61
4.5.1 まとめ	
4.5.2 今後の課題	
参考文献	

## 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 65

5.1 緒言 .....	65
5.2 デュアルプラズマ脱離/イオン化システム .....	65
5.2.1 原理検証	
5.2.2 サンプリング位置の変化とガス流量の最適化	
5.3 脱離機構の調査 .....	69
5.3.1 表面材質が分析に与える影響	
5.3.2 表面自由エネルギーが分析に与える影響	
・接触角と表面自由エネルギーの関係	
・接触角の変化と試料の分析	
・ラマン分光分析法による表面材質の確認	
・ X線光電子分光法による表面材質の確認	
5.3.3 表面自由エネルギーが試料分析に与える影響	
5.4 デュアルプラズマ脱離イオン化/システムの高感度化 .....	98
5.4.1 輸送チューブの検討	
・輸送チューブの温度変化が分析に与える影響	
・表面材質の温度変化と接触角の関係	
・表面材質の温度変化による酸化皮膜の形成と接触角の関係	
・熱膨張率が分析に与える影響	
5.4.2 水素添加によるイオン化効率の向上	
5.5 結言 .....	108
5.5.1 まとめ	
5.5.2 今後の課題	
参考文献	

## 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・113

6.1 緒言 .....	113
6.2 生体表面付着物のマッピング分析を目的とした質量分析装置の開発.....	114
6.2.1 マッピング分析に必要な条件	
6.2.2 レーザーとプラズマを併用したマッピング分析装置の開発	
6.2.3 レーザーの種類と電源	
6.2.4 レーザーの出力とエネルギーの測定	
6.2.5 開発した装置の原理検証	
6.2.6 実サンプルの分析	
6.2.7 波長の変化が分析に与える影響 .....	122
・光の吸収	
・光の反射	
・光の散乱	
6.2.8 パルス幅の変化が表面温度と分析に与える影響 .....	128
・パルス幅の変化と表面温度の測定	
・試料の分析	
6.2.9 表面材質が分析に与える影響	
・熱放射	
・試料の分析	
6.3 結言 .....	135
6.3.1 まとめ	
6.3.2 今後の課題	

### 参考文献

## 第7章 結論 .....

7.1 総括	
7.2 今後の展望	

## 謝辞 .....

# 第1章

## 序論

### 1.1 はじめに

「分析化学」という言葉を聞いたことはあるだろうか。分析あるいは化学だけであれば多くの人が耳にしたことがあるだろう。分析と言えば、科学的なものに限らず、経済学、心理学、統計学など社会のあらゆるものが対象となり、過去の事例や人の考え方、お金の流れなどあらゆる情報を総合的に考えて答えを導き出す。その答えは、国や文化、人の個性などが反映されるため非常に複雑であることは容易に想像できる。では、分析化学の場合はどうだろうか。この場合も、対象がどのような状態であって、どれくらい大きさや量かによって総合的に判断しなければならないため、導き出される答えも測定対象によって、大きく変化してしまう。何を使えば、どのレベルまでの情報を、我々は知ることができるのかも、断定するのは容易なことではない。なぜならば、物質の性質と物質の量や分析装置の感度の兼ね合いによって、導き出される答えは異なるからだ。前者の場合、物質の状態が、固体、液体、気体なのかによって性質が異なることは容易に想像できる。また、対象となる物質の成分が、単一なのか複数の場合かに応じて分析法の識別能力が変化する。この識別能力には、大きく分けて選択性と特異性の2つに分類される。選択性とは、他の物質にも応答するが目的の物質に対する応答のほうが強いことを示す。また特異性とは、他の物質には応答せずに目的の物質のみに応答することを意味する。世の中にある多くの分析対象は、選択的であり、特異性をもつものは非常に限定される。一方で、後者の場合、様々な分析装置には、それぞれに感度があり、こちらも大きく分けて2つの意味に分けることができる。1つ目に、どれだけ少ない量まで検出可能かを示す検出下限という言葉がある。この感度は、分析対象の、絶対量または濃度で表す。2つ目に、分析装置の応答性がある。これは、分析対象の電気信号や色の濃さがどれだけ大きいのかを示すものであり、大きいものほど感度が良いあるいは感度が高いと言える。

このように分析方法には、感度は低いが選択性が高いものあるいは、感度は高いが選択性が低いものなどが存在し、前述したように、分析対象の性質と装置の感度が分析化学に大きな影響を与える。そのため、目的に応じた使い分けや、開発装置のさらなる高感度化が求められる<sup>[1]</sup>。次節では、物質に含まれる絶対量が小さい金属元素や有機物の高感度分析が求められている分野について記述し、そこで使われている分析法と問題点を指摘することで、本研究で解決すべき内容について述べる。

## 1.2 微量試料分析の要求と問題点

近年では、医療や美容応用、環境や犯罪捜査に加え、様々な学問の分野において、微量な試料でも選択性が高くかつ高感度に分析する手法が求められている。例えば、医療分野では、近年、単一細胞分析中の微量元素分析が盛んに行われており、単一細胞内の元素の情報を得ることで、各種疾病の発症メカニズムや代謝機構の解明につながる可能性がある。また、これらの分析は、メタロミクスの研究分野では重要な役割を担っている<sup>[2]</sup>。単一細胞において、その細胞にどんな元素が存在し、どのくらいの量が含まれているのかがわかると、細胞の環境変動における生命活動の観察が可能になると期待されている。美容応用では、顔などの皮膚から分泌される汗や皮脂の量や含まれている成分には人によって異なり、肌の性質には乾燥肌、普通肌、脂性肌、混合肌に分類される<sup>[3]</sup>。現在、市場で販売されている化粧品やスキンケア用品は、マルチユーザーを対象に開発されていることが多く、製品に適合しなければ皮膚病や肌荒れを引き起こす原因となる。個々の肌の分泌成分を分析し肌質を知ることで、個人に適したケア用品を処方できるため皮膚病の改善や予防が期待できる。環境の分野においては、ドイツ都市大気の測定では、PM<sub>2.5</sub>の約10重量%にナノレベルの大きさの超微細粒子が含まれている事が報告されている。この粒子を吸引した場合、肺に沈着し、肺障害や急性反応を引き起こす可能性があるが、ナノ粒子に含まれる金属粒子によって異なることが示唆されている<sup>[4]</sup>。したがって、それらの金属元素を同定することが症状の悪化の防止につながると考えられる。最後に、犯罪捜査の分野では、近年勃発している内戦やテロの場では、殺傷能力の高いとされる有機リン系の VX などの化学兵器溶剤が使用され、多くの死者や重体者を出す惨劇となっている。日本でも、1995年のオウム真理教団による地下鉄サリン事件では、VXと同様、殺傷能力が高いサリンが使用され、殺人・殺人未遂事件となった。少量でも殺傷能力が高い化学兵器溶剤の使用がされた現場では、迅速に成分の同定を行い対処することで、後遺症や二次災害を抑制することが求められている<sup>[5]</sup>。このように、様々な分野で、目的に応じた物質の高感度な分析手法が望まれているが、高感度な分析手法として汎用性の高いものに、誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma; ICP) を利用した元素分析法がある (詳細は 2 章に述べる)。特に ICP 質量分析装置では、検出限界 ppt (ng/L) レベルという高感度な値をたたきだしたことで、世の中で普及した<sup>[6]</sup>。また、最近では干渉イオンを除去するためのコリジョン・リアクションセルなどの開発によって、ほぼ全ての金属元素の分析に成功している。しかし、ICP では低濃度の試料は得意とするものの、絶対量の少ない試料の分析には適していない上に、アルゴンガスのプラズマ温度は、10,000 K 程となるため、試料の多くが原子化され、有機物試料の分析は原理的に困難となる。一方で ICP と同じくプラズマを用いた、有機物試料の高感度分析には、近年、大気圧脱離イオン化法 (Ambient Desorption Ionization Mass Spectrometry; ADI-MS) という分野が盛んに研究されている (詳細は 4 章で述べる)<sup>[7]</sup>。特に Direct Analysis in Real Time (DART) という手法では<sup>[8]</sup>、紙幣に付着したコカインなどの薬物の分析に成功し<sup>[9]</sup>、fmol レベルの良好な検出下限を実現している。しかし、250°C 程に加熱したプラズマを表面に直接照射しているため、生体皮膚などの熱に弱い表面には適用できず、ディスプレイザブルなものでなければ、表

面に熱損傷を与え再利用は困難となる。また、ADI-MS 分野で開発されている多くの分析手法において、物質表面に対してプラズマを直接照射するだけで、試料を脱離しイオン化を同時に行うことができる。しかし、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おり、研究報告もほとんどなかった。

そこで本研究では、試料の脱離やイオン化機構の基礎過程の解明に基づいた手法を提案することで、大気圧非平衡プラズマを用いた、熱に弱い表面の付着物を高感度に質量分析するための装置開発を行う。

### 1.3 本論文の構成

本論文は 7 章から構成されている。

本章「序論」では、分析に関する予備知識と、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する。

第 3 章「大気圧低温プラズマを用いた付着物の分析」では、我々の先行研究で開発された大気圧プラズマソフトアブレーション法について記述し、プラズマ源の基礎特性を述べる。そして、医薬品や化粧品、農薬などの試料を付着物として質量分析を行い、脱離とイオン化機構の解明に必要な条件を、試料の種類やプラズマ生成条件などに基づいて検討する。

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、大気圧低温プラズマによるプロトン付与に基づくイオン化機構の解明を目的として、プラズマを生成するヘリウムに少量の水素を添加することでプロトン量を制御する方法を提案する。また、開発した装置を用いて、試料の質量分析を行い装置の性能評価も行う。

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、装置の高感度化および実用化を目的として、2 つのプラズマ源を用いて脱離とイオン化過程を個別に制御して最適化できる質量分析装置の開発を行う。開発した装置を用いて、装置の原理の検証と試料の分析を行い、さらに試料が付着する表面材質の種類を変化させることで、試料の脱離機構を明らかにする。

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  $\mu\text{m}$  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、原理の検証を行う。また、レーザーの波長の種類や照射条件、試料の付着する表面材質を変化させることで、

光のエネルギーに基づいた試料の脱離機構を明らかにする。

第7章「総括」では、本研究で開発した装置や得られた成果についてまとめ、今後の課題について述べる。

## 参考文献

- [1] 津村ゆかり, 図解入門よくわかる最新分析化学の基本と仕組み, 秀和システム (2009).
- [2] Haraguchi Hiroki, Metallomics as integrated biometal science, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19, 1, pp. 5-14 (2004).
- [3] 中村睦子, 征矢智美, 丹, 官能特性用語「肌のなめらかさ」の解析～消費者意識・目視評価・皮膚生理パラメーター計測を用いて～, *J.Soc.Cosmet.Chem.Jpn.*, 45, 4, pp. 306-314 (2011).
- [4] 岩井和郎, Biological Effects of Ultrafine (Nano) Particles in Comparison with Fine Particles, *大気環境学会誌*, 35, 6, pp. 321-331 (2000).
- [5] 警察庁, 警察白書 (1994-1995).
- [6] 坂田健一, ICP-MS による微量分析, *電学誌*, 119, 5, pp. 270-273 (1999).
- [7] Jacob T. Shelley, Joshua S. WileyGeorge, C. Y. Chan, Gregory D. Schilling, Steven J. Ray and Gary M. Hieftje, Characterization of Direct-Current Atmospheric-Pressure Discharges Useful for Ambient Desorption/Ionization Mass Spectrometry, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 20, 5, pp. 837-844 (2009).
- [8] Robert B. Cody and A. John Dane, Direct Analysis in Real-Time Ion Source Mass Spectrometry, *JEOL News*, 40, 1, pp. 8-12 (2005).
- [9] Angel Rodriguez-Lafuente, Fatemeh S. Mirnaghi and Janusz Pawliszyn, Determination of cocaine and methadone in urine samples by thin-film solid-phase microextraction and direct analysis in real time (DART) coupled with tandem mass spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405, 30, pp. 9723-9727 (2013).

## 第2章

### 微量試料の分析法

#### 2.1 緒言

第1章の冒頭では、分析化学に関する考え方の導入を述べた。ところで、この分析の「分」は、物を“分ける”という意味を表し、一方「析」という字は、木と斤が組み合わさり、木を斧で割って細かく分けるということを示している。つまり、分析するということは、できるだけ細分化し、それらがどのようなものでできているのかを調べることである。ギリシャ時代の哲学者であるデモクリトス (Demokritos) は、物質を細かく分けていくことで、それ以上わけられない最小単位があると予想し、その最小単位のことを原子 (atom) と名付けたことは有名な話である<sup>[1]</sup>。これを、物理的に掘り下げていくのならば、原子はさらに、電子、陽子、中性子などの核子に分けられる。その核子のうち陽子や中性子は、小林・益川理論でも予言された、アップやダウンなど6種類のクォーク (素粒子) に分けることができるのだが、分析化学という学問においては、原子レベルまで分けることができれば十分であるとされる。しかし、この分析化学においても、その性質上、多くの学問分野や産業と密接に関わっており、新たな課題や法が制定されるたびに、新しい分析手法の提案が求められ<sup>[2]</sup>、終わりはないかのように思われる。

前章でも述べたように、近年では医療や環境などといった多くの分野において、微量試料の高感度分析装置の開発が望まれている。分析したい対象は分野ごとでも無数に存在し、固体、液体、気体のどの状態で存在しているのか、物質の情報は有機物あるいは無機物として知りたいのか、そしてそれは、分子、原子、イオンといったどの情報を取り出したいのかに応じて、分析までの過程や使用するべき分析装置は大きく異なる。

そこで本章では、すでに実用化されている微量試料の高感度分析装置について記述し、試料の脱離およびイオン化に使われる代表的な手法を基礎知識とともに述べる。そして、本研究の目的である、生体皮膚表面などの熱に弱い表面の付着物分析に適した脱離源やイオン化源について考察する。

## 2.2 汎用性の高い高感度分析装置

### 2.2.1 誘導結合プラズマを用いた分析法<sup>[1],[3]</sup>

分析化学の分野において、高感度な分析法に使われている代表例の一つとも言える、誘導結合プラズマ法 (Inductively Coupled Plasma; ICP) がある。これは、Fig. 2.1 に示すような石英管でできたトーチとよばれるものに、外部から包むようにして同心円状の高周波誘導コイルを巻き、高周波交流電圧を印加する。その際、トーチに流したアルゴンガスからは、アルゴン原子が電子を放出することでイオン化し、このイオン同士が衝突することで、ドーナツ状のプラズマを生成する。そして、プラズマが生成された状態で、霧状にした試料をトーチの中心に導入する。ろうそくの炎が化学炎と呼ばれるのに対し、このプラズマは、物理炎とも呼ばれ、アルゴンプラズマの温度は 5,000-6,000 K に及ぶ。そのため、多くの元素を効率よく励起させることができる。これらの高いエネルギーを有する励起された原子が、低いエネルギー準位に戻るときに、エネルギーを光として放出する。その光を分析することを、発光分光分析と呼び、ICP 発光分光分析 (ICP-Atomic Emission Spectroscopy; ICP-AES) 法と表現される。ICP-AES は一度に 70 以上ものの元素を測定することができる。発光分光の測定方法としては、シーケンシャル型とマルチ型の 2 種類が主に利用される。シーケンシャル型では、測定波長を 1 つずつ変えることで元素ごとに測定する。一方、マルチ型では、短時間で多くの元素を同時に測定可能となるが、シーケンシャル型と比較すると、分解能が劣る。一方で、ICP を質量分析装置と組み合わせることで、元素の質量分析が実現する。これは、名前の通り ICP 質量分析 (ICP-Mass Spectrometry; ICP-MS) 法と表される。ICP-MS は、ICP-AES と類似している点も多いが、通常金属イオンの検出感度は、ICP-AES と比較して 1,000 倍以上高い (ppt (ng/L) レベル) とされている。世の中には、ここでは取り上げていないたくさんの分析装置が実用化されているが、ICP-MS に関しては、Fig. 2.2 に示すように、無機元素の分析装置の中でも、最も高感度な分析法に位置づけられる。その理由として、発光分光分析のように、エネルギー準位の変化によって発行した光を測定するのではなく、物質から生成されたイオンそのものを検出しているからである。ICP-MS での測定方法に関しても、ICP-AES と同様に、いわゆるシーケンシャル型とマルチ型を示すような測定方法がある。前者の意味を示すものとして、四重極質量分析部を用いた、四重極 ICP-MS (ICP-Quadrupole Mass Spectrometry; ICP-QMS) があげられ、後者の意味を表すものとして、飛行時間質量分析計を用いた、ICP 飛行時間型質量分析計 (ICP-Time-Of-Flight Mass Spectrometry; ICP-TOFMS) があげられる。この 2 つの測定方法の場合も、ICP-AES と同様に、ICP-TOFMS は一度に多くの元素を測定可能となるため、ICP-QMS と比較すると、感度は若干劣る。

これだけ高感度な装置として位置づけられている ICP 分析装置にも問題点がある。まず、ICP に使われる試料は、トーチの中に導入する前に溶液化する前処理を行う必要があるため、リアルタイムな分析は困難となる。また、試料挿入部で噴霧される溶液のほとんどが、液滴が大きいという理由で、ICP 生成

部に導入されずにドレインとして排出されてしまうため、低濃度多試料の条件の物質には適用できるものの、はじめから絶対量の小さい試料には適用することは困難である。さらに、ICP を生成させるのに使われるアルゴンガスの消費量も、10-30 L/min と非常に大きく、後で紹介する大気圧ソフトアブレーション法で使用するガス流量(～1 L/min)と比較しても、ランニングコストが高いという欠点がある。

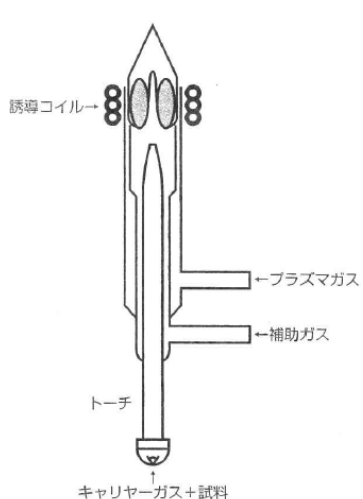


Fig. 2.1 ICPトーチの概念図<sup>[3]</sup>

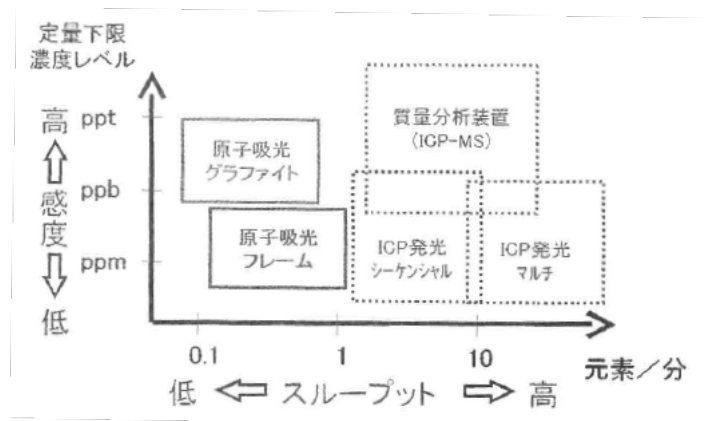


Fig. 2.2 様々な無機分析装置の性能<sup>[3]</sup>

## 2.2.2 蛍光 X 線分析法<sup>[1],[3],[4]</sup>

X 線は、1895 年にドイツの物理学者のレントゲンによって発見された。X 線は電磁波の一種でもあり、波長は0.01-1 nm 程度となる。電磁波は、波長に反比例したエネルギーを持つため、そのエネルギーは、我々が目にする光である可視光の数 100-数 10,000 倍にとり、数 keV-数十 keV の非常に大きなエネルギーとなる。

X 線を表面に照射することで、具体的に透過、散乱、光電効果などの様々な反応を起こす。透過では、X 線が物質とは何の相互作用も起こさずに、すり抜けていく現象である。また、散乱では、X 線の波長は変化せずに、電磁波の進む方向が変わるトムソン散乱と、電子に運動エネルギーを与えることで、波長が大きくなるコンプトン散乱に分けられる。最後に、光電効果は、X 線の一部が物質に吸収されることで、そのエネルギーが原子の中にある電子を、光電子として弾き飛ばす現象である。このとき、光電子を失った原子はイオン化することで励起状態に至り、低い準位に戻ろうとする際に、蛍光 X 線やオージェ電子が放出される。この光電効果の反応を利用し、分光分析を行う手法が、蛍光 X 線分光分析法である。前述したように、X 線のエネルギーは非常に高く、原子核で表す、内殻と原子核の結合エネルギーに匹敵する。このとき、X 線を照射することで、内殻にある電子は弾き飛ばされる。内殻電子がなくなることで空孔となった場所に、エネルギー準位の高い外郭からの電子が入り込む。その際に、外郭と内殻のエ

エネルギーの差分が X 線として放出される。この蛍光 X 線は、元素に固有なため、特性 X 線とも呼ばれ、これを検出することで試料の組成分析が可能になる。X 線の特徴として、真空中に試料を置く必要がないため、固体でも液体でもほぼ全てのものを分析することが可能になり、検出下限は  $10^{-5}$ - $10^{-3}$   $\mu\text{g/mL}$  と報告されている<sup>[4]</sup>。さらに化学的な前処理も必要ない上に、表面に損傷を与えない非破壊分析でもあるため、我々も病院で X 線検査を受けたことがあるように、世の中で広く使用されている。

しかし、測定対象以外のマトリックスが存在する場合、マトリックスの組成によっては、エネルギーが吸収されてしまい、測定対象の信号強度の低下が起こる場合もある。一方で、別のマトリックスでは共存元素の蛍光 X 線に励起され、信号強度が増加する場合もあるため、マトリックスとの兼ね合いも分析感度に与える影響として重要である。

## 2.3 様々なイオン化法

前節では、すでに実用化されている汎用性が高い、代表的な高感度分析装置を紹介した。しかし、高感度とは言えども、誘導結合プラズマでは、多量の液体試料が必要であり、試料の絶対量が少ない対象の分析には適さないなどの問題点や、プラズマを生成させるために、大量のアルゴンガスの流量を使用するなど、改善すべき点はたくさん挙げられる。高感度な分析装置の開発には、全く新しいコンセプトをもとに提案することも重要ではあるが、まずは分析で起こっている反応過程を理解することが最重要であると考えられる。

本節では、本研究を遂行するにあたり、要の 1 つとなるイオン化法の基本事項を述べる。分析化学の分野では、試料の質量分析を行う際、その物質がイオン化されていることが前提となっている<sup>[1]</sup>。前節で述べた誘導結合プラズマ法では、誘導結合プラズマ自体がイオン化源となる。プラズマの温度が高いがゆえに、試料のほとんどが原子化、イオン化されるため、無機分析に適したイオン化源と言える。しかし、誘導結合プラズマのみならず、様々なイオン化法は、物質の特性や質量分析装置の特性によって適合するかどうかが決まるため、無機分析あるいは有機分析といった目的に応じて使い分けが必要となる。本節では、一般的に用いられているイオン化法について述べる。

### 2.3.1 電子イオン化法<sup>[1],[3],[5]</sup>

昔から最もよく使われているイオン化法の一つが、電子イオン化 (Electron Ionization; EI) 法である。その歴史は古く、かつては Electron Impact と呼称されていた。このイオン化法は、まずフィラメントに電流を流すことで反応性の高い熱電子を生成し、電圧をかけることで電子を負極から正極へ加速させ、試料

へ衝突させる。加速電圧は、60-100 eV となっており、気体試料では最も汎用性が高いイオン化法である。だが、試料の分子はイオン化するものの、他の原子や分子との結合を切り離す場合がある。もちろん、熱電子の加速電圧の大きさによって、切れやすい結合と、そうでない結合が存在する。その違いは、物質によって様々で、結合の仕方や、極性によっても異なる。衝突によって、結合が切れたイオンのことを、フラグメントイオンと表現する。これらのイオンは、前述したように、特定の場所で結合が切れることが多いため、これらのフラグメントイオンの検出パターンを調べることで、物質を想定できる場合も多い。しかし、有機分析において、物質の検出を、プレカーサーイオン(親イオン)のまま取り出したい場合には、このイオン化法は推奨しない。

### 2.3.2 付着物イオン化法<sup>[1]</sup>

前節で述べた電子イオン化法において、熱電子を加速させずに、物質に衝突させるとすれば、試料の電子を弾き飛ばすだけのエネルギーを満たしていないため、物質を構成する分子の原子核に引き寄せられてしまい、電子捕獲が生じる。そのため、物質の構成分子は負に帯電し、陰イオンとして検出される。近年では、電子ではなく、第三者である金属元素をイオン化させることで、物質の分子に付着させる方法が普及している。物質との反応性も考慮しなければならないが、原理的には金属イオンであればどのようなイオンでも可能になる。この反応のことを、付着物イオン化法と呼称する。付着物イオン化法で金属イオンを用いる例として、リチウムイオン化法がある。Fig. 2.3 に示すような装置を利用して、リチウムイオンを積極的に生成した後で、物質に付着させ、窒素ガスなどの不活性ガスと衝突させることで、余分な熱を除去し、リチウムイオンが付着した安定な正イオンとして検出することができる。このリチウムイオンの生成源として、リチウムの酸化物である  $\text{Li}_2\text{O}$  とアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) とシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) を 1:1:2 の割合で混合し燃焼させる。これを加熱したものに、電圧を加えることでリチウムイオンを放出させることができる。様々な成分で構成される物質に、電子イオン化法を適用すると、各分子が混ざり合い結合が切れることでさらに複雑なイオンとして検出されるため、識別は困難となる。しかし、リチウムイオンなどの金属イオンを付着物イオン化法に適用することで、分子の結合を切ることなくフラグメントフリーな分析を実現できる。

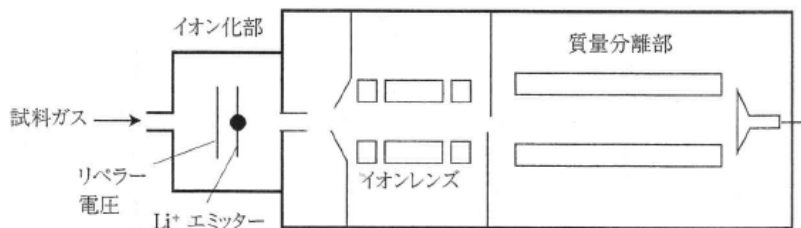


Fig. 2.3 リチウムイオン化法の概念図<sup>[1]</sup>

### 2.3.3 化学イオン化法<sup>[1],[6]</sup>

化学イオン化 (Chemical Ionization; CI) 法は、電子イオン化法と対照的なイオン化法として位置づけられることが多く、リチウムイオン化法と同様な解釈ができる。これは本論文の筆者の見解だが、同じ分野の科学者達と会話をしている中で、世間ではリチウムイオン化法や、ナトリウムなどの金属元素を用いたイオン化法は、この化学イオン化法と同様な部類に位置づけられる場面が多いと思われる。化学イオン化法では、Fig. 2.4 に示すように、あらかじめイオン化部にメタンガスやアンモニアガスを導入し、そこに、フィラメントから放出させた熱電子を加速して衝突させることで、 $\text{CH}_4^+$ や $\text{NH}_3^+$ などのイオンが生成される。これらのイオンが他の分子と衝突を起こすことで、さらに  $\text{CH}_5^+$ や  $\text{NH}_4^+$ などのイオンが生成される。そこに、試料を導入することで、試料の分子はプロトンを受取ることで、プロトン化された分子になる。このイオンが質量分析装置に送り込まれると、もとの分子量よりも 1 だけ大きい分子量となり、陽イオンとして検出される。化学イオン化法も、リチウムイオン化法と同様に、分子にプロトンを付与するだけであるので、物質のフラグメント化を抑制した分析を実現できる。そのため、ソフトなイオン化などと呼ばれることも。

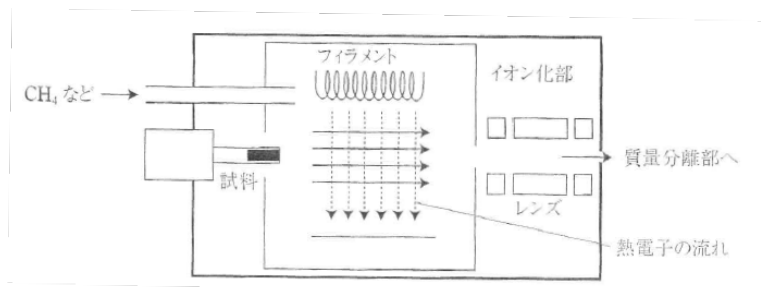


Fig. 2.4 化学イオン化法の概念図<sup>[3]</sup>

## 2.4 大気圧非平衡プラズマを用いた有機分析のための脱離/イオン化源

前節では、物質の様々なイオン化法について述べた。特に、古くから使われている電子イオン化法では、イオン化に使われる熱電子の加速度合いをうまく調整することで、物質を原子レベルまで細分化することができるなど、フラグメント化のレベルを自由に変えることができる。一方で、付着物イオン化法や化学イオン化法は、フラグメント化を抑制し、物質の分子の状態を保ったまま分析が可能になるため、分子の形態や構造解析に役立つとされている。また、近年では化学イオン化法の一つとも言える、大気圧非平衡プラズマを用いた物質の分析法に注目が高まっている。この手法では、プラズマ中で生成される

活性種を物質の脱離に使い、大気中の水分子から生成されるプロトンを付与することでイオン化を行う。しかも、プラズマを物質に照射するだけで脱離とイオン化を同時に行い分析ができるという簡便さから、大気圧非平衡プラズマを用いた物質の分析や装置の開発が盛んにおこなわれている。本節では、この大気圧非平衡プラズマを用いた有機試料の分析法の例を紹介する。

#### 2.4.1 大気圧グロー放電による脱離とイオン化源<sup>[2],[8],[9],[10],[11],[12],[13]</sup>

大気圧非平衡プラズマを、物質の脱離とイオン化源に用いた例として、2005年にCodyらによって開発された、Direct Analysis in Real Time (DART)がある。Fig. 2.5にDARTを用いた試料の質量分析の様子を示す。この分析法では、まず直流電源を用いたグロー放電によって生成したヘリウムプラズマを、250°C程度の高温に昇温させる。熱せられたガスを分析対象である物質の表面に吹き付けることで、物質を気化させ脱離を行う。さらに、ヘリウムプラズマによって、大気中の水分をペンギンイオン化によってプロトンを生じ、物質のイオン化を行うことでフラグメント化を抑制した分析が可能になる。DARTの特徴としては、分析の迅速さに注目されている。DARTによる分析は、大気中の開放下で行うことができ、イオン化のためのマトリックスや抽出といった前処理を必要とせず、分析対象がクリームやゲル、液体のような状態であっても、綿棒などで拭き取って、分析部にかざすだけですばやく成分を同定することができる。また、物質の種類などによっても多少は異なるが、fmolレベルの検出下限を実現している。このような分析性能の高さから、開発から10年以上経た現在でも、樹脂や薬物、様々な高分子の分析を行うために、DARTを支持するユーザーは後を絶たない。他にも、2008年にHieftjeらによって開発された、Flowing Atmospheric Pressure Afterglow (FAPA)がある。この分析手法も、DARTと同様で、直流電源によってグロー放電を生成し、ヘリウムプラズマのアフターグローによって試料の脱離とイオン化が行われる。DARTでは、Fig. 2.6に示すコロナグロー放電の領域にあるプラズマが使われているのに対して、FAPAでは、グロー-アーク放電の領域のプラズマを対象としているため、流れる電流も比較的大きい(～25 mA)。そのため、DARTのようにヘリウムプラズマの温度を昇温させる過程が不要となり、分析はより簡便にはなるものの、アフターグローの温度は、1000K程度に達するため、プラズマ源を適用できる物質の対象が限られる。FAPAでは、殺虫剤などの化学薬品をamolレベルの検出下限で分析に成功しているという結果も報告されており、大気圧非平衡プラズマを用いることで、有機試料の分析が飛躍的に向上したと言える。

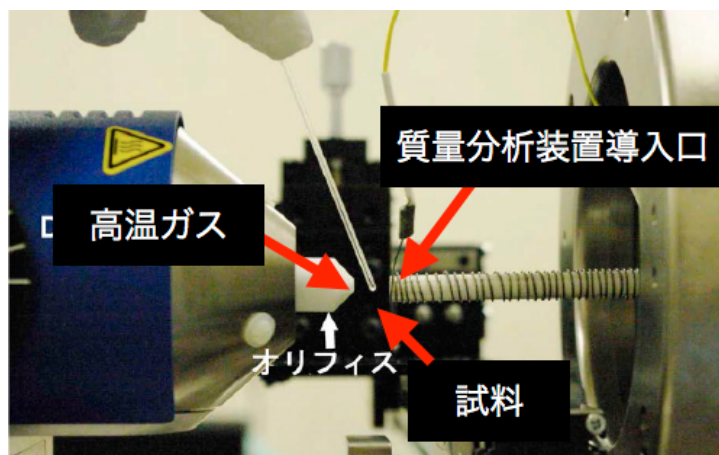


Fig. 2.5 DART を用いた試料の質量分析の様子<sup>[10]</sup>

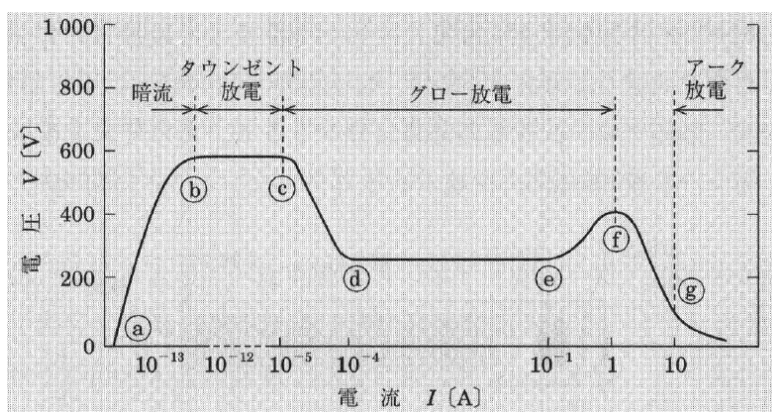


Fig. 2.6 各種プラズマの生成領域<sup>[13]</sup>

## 2.4.2 誘電体バリア放電による脱離とイオン化源<sup>[2],[14],[15]</sup>

2009 年頃には、誘電体バリア放電を使った、Low Temperature Plasma (LTP) が、Cooks らによって開発された。LTP による分析の概念図を Fig. 2.7 に示す。この概念図のように、LTP に使われるプラズマ源は、ガラス管の内側に同心円状となるように金属棒を設置し、一方ガラス管の外側を金属で覆うことで、ガラスを誘電体としたプラズマが生成される。この分析手法も、これまでと同様で、誘電体バリア放電によって生成されたプラズマを、物質に照射するだけで脱離とイオン化を行うことができる。しかし、LTP は前節で紹介した DART や FAPA が高温のプラズマを用いているのに対し、低温プラズマを生成しているため、分析対象である物質に熱損傷を与えにくいという利点がある。また、消費電力も 5 W 程度と小さいため、LTP の開発によって分析の応用先はさらに拡大していった。

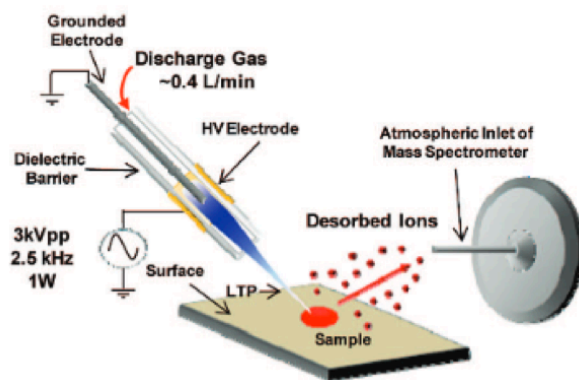


Fig. 2.7 LTP を用いた質量分析法の概念図<sup>[14]</sup>

### 2.4.3 大気圧プラズマソフトアブレーション法<sup>[2],[4]</sup>

最後に、我々のグループで開発されてきた大気圧プラズマソフトアブレーション (Atmospheric Plasma Soft Ablation; APSA) 法に関して述べる。APSA も、DART や FAPA, LTP などと同様で、プラズマ表面に照射することで、物質の脱離とイオン化を行う。ソフトアブレーションというその名のとおりに、物質のフラグメント化を抑制した有機分析が可能になる。APSA にプラズマ源として使われる高出力パルスジェットの概念図を Fig. 2.8 に示す。直径 500–800  $\mu\text{m}$  ほどの小さな穴が開いた金属のモリブデンと、同様に穴を開けた石英ガラスを用いて、サンドイッチ構造をしたマイクロホローカソード電極に、我々のグループで開発されたパルス電源を組み合わせ、プラズマを生成することで、高密度かつエネルギーの高い、化学的に活性なプラズマを生成することができる。電極の照射口側を接地することで、試料対象に放電損傷を与えない上に、間欠的なパルス放電を使用することで、ガス温度の上昇を抑制し、生体皮膚などの熱に弱い表面にも適用することができる。高出力パルスプラズマジェットの詳細や基礎特性に関しては、第 3 章で述べるため、ここでは割愛する。高出力パルスプラズマジェットを物質の脱離とイオン化源に使い、医薬品などを pmol–fmol レベルの検出下限で高感度分析に成功している。さらに、近年ではテロ対策や犯罪捜査を見据えて、Fig. 2.9 に示すような高出力パルスプラズマジェットが搭載された専用の装置が Iwai らによって開発された。少量でも毒性の強い物質へプラズマを照射することで、それらが周囲に拡散し大惨事を招かぬよう、物質の分析を密封空間内で行うことのできる装置となっている。この装置によって、VX や窒素マスタード、タブン (GA) などの化学兵器溶剤の分析にも成功している。さらに、このプラズマは、空気をプラズマガスとして使用できるため、従来のプラズマ源とは異なり、ガスボンベフリーな分析が可能になるとされ注目されている。

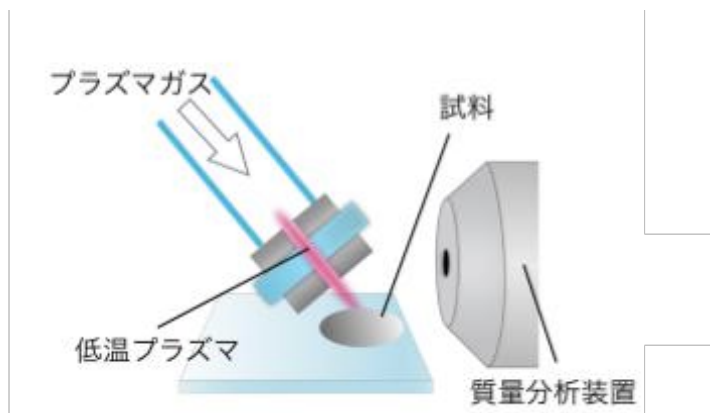


Fig. 2.8 高出力パルスジェット概念図<sup>[2],[4]</sup>

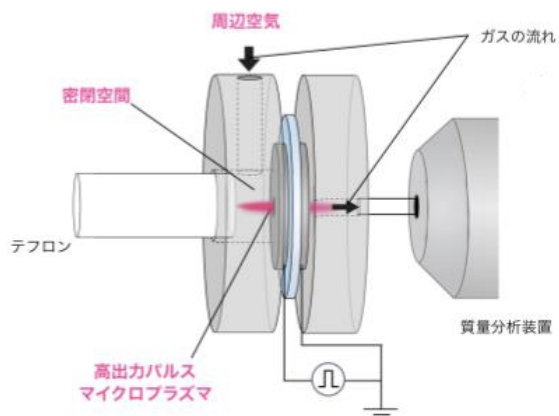


Fig. 2.9 化学兵器溶剤のための分析装置<sup>[2],[4]</sup>

## 2.5 微小領域にある物質の分析法

これまでで、主にプラズマ源を利用した微量な物質分析のための装置をいくつか紹介してきたが、今度は数 $\mu\text{m}$ -数百 $\mu\text{m}$ 程度の超微量領域にある表面の物質を分析する手法について紹介したい。位置分解能を高めた分析手法では、物質を脱離できる表面が自ずと限られてしまうため、深さ方向とは別に表面物質のみを分析する場合では、微量試料を分析するのと同様であると解釈できる。位置分解能を高めた分析には主にレーザーが使用されることが多い。レーザーの物質分析については、第6章で詳細を述べるが、ここでは2.4章で紹介したイオン化法について絡めながら、装置の紹介をする。

## 2.5.1 レーザー誘起ブレイクダウン分光法<sup>[16],[17]</sup>

レーザーを用いた物質の分析手法の一つに、レーザー誘起ブレイクダウン分光法 (Laser Induced Breakdown Spectroscopy; LIBS) が挙げられる。LIBS の概念図を Fig. 2.10 に示す。LIBS ではピークエネルギーが大きいパルスレーザーの光を、レンズで集光することで、焦点と結ばれた領域の物質は高温、高密度となり、その際にプラズマが生成される。この現象のことを、ブレイクダウンと表す。このとき、プラズマ形成初期の温度は、30,000 K に達するとも報告されている。そのため、ブレイクダウンにより物質が、原子状態やイオン化状態となり、高いエネルギーに励起することができる。このとき、粒子は安定なエネルギー状態に戻るために、準位の低い場所へと移り、その際に元素特有の波長を放出する。この光を ICCD あるいは分光器で検出することで分析が可能になる。ここは高強度レーザーによって、物質の脱離とイオン化を同時に行うことから、Laser Desorption Ionization (LDI) あるいは Laser Ionization (LI) などと呼ばれるが、この名は必ずしも、物質を原子のようにバラバラにして分析することを表すのではなく、レーザーが脱離とイオン化あるいはレーザーがイオン化のプロセスを担うという意味である。そのため、次に紹介するマトリックス支援レーザー脱離イオン化法においても、この脱離/イオン化法に分類されて使われることがあるので注意したい。また、LIBS の検出下限は重イオンに関しては数 ppm-数十 ppm とされているので、ICP-AES などと比較すると、感度が少し劣ると言える。しかし、測定対象の前処理が不要なことや、H, Be, Li, C, N, O などの軽元素を含む幅広い元素分析ができること、固体、液体、気体のあらゆる状態の物質でも、特定の微量元素を迅速に分析することが可能なため、環境計測などをはじめとした幅広い分野で応用されている。近年では、エアロゾル状態の物質の元素分析などにも注目が高まっている。ただし、LIBS で使用するレーザーは、種類にもよるが 1 パルス当たり数百 mJ-数 J と非常に高エネルギーであるため、Fig. 2.11 に示すように、レーザーが照射された表面は熱損傷を受けて、えぐれていることがわかる。これを、レーザーによってアブレーションされたと言い、レーザーアブレーション (Laser Ablation; LA) と表される。

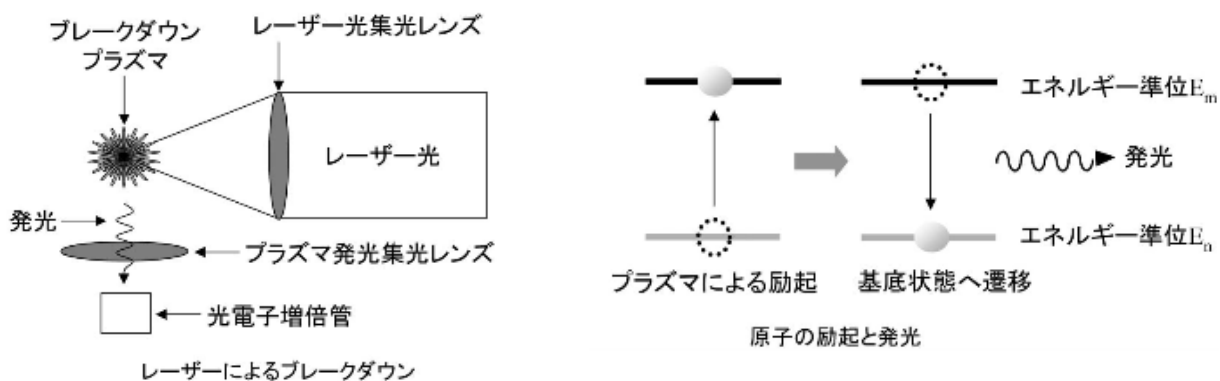


Fig. 2.10 LIBS の概念図<sup>[16]</sup>

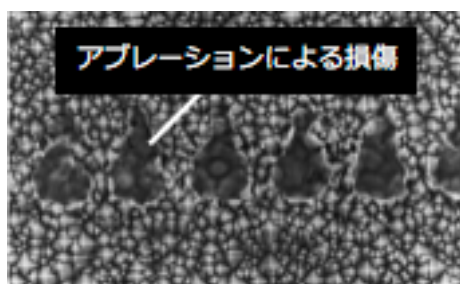


Fig. 2.11 表面がアブレーションされた様子<sup>[18]</sup>

## 2.5.2 マトリックス支援レーザー脱離イオン化法<sup>[1],[3],[6],[17]</sup>

最後に、マトリックス支援レーザー脱離イオン化法 (Matrix-Assisted Desorption Ionization; MALDI) について紹介する。この手法は、2002 年にノーベル化学賞を授与した Tanaka らによって開発された。MALDI の分析過程の概念図を Fig. 2.12 に示す。吸光性の高いマトリックスと測定対象の物質を混合したものに、紫外線 (337 nm が主流とされる) パルスレーザーを照射する。その際、マトリックスがレーザーのエネルギーを吸収することで、熱エネルギーに変換され、この熱によって、マトリックスが急速に加熱される。これによって、物質とマトリックスを同時に脱離し、その後マトリックスによるプロトンなどの授受が生じることでイオン化する。イオン化では、 $[M+H]^+$ 、 $[M+Na]^+$  の他にも、負に帯電した  $[M-H]^-$  も生じることがある。このように、本来であれば、レーザーを照射することで、物質の分子がフラグメント化してしまうが、マトリックスをうまく利用し、脱離とイオン化を段階的に分けることで、物質のフラグメント化を防いだ分析が実現する。さらに、マトリックスとレーザーの照射条件を調整することで、50-1,000,000 Da レベルの分子に適用することが出来るため、タンパク質などの生体高分子のみならず合成高分子の構造解析にも適用されている。また、LIBS をはじめとしたレーザーを脱離イオン化源に使用する分析手法は、レーザーを照射した瞬間に、物質が気化されて、微量試料であれば、すぐになくなる。そのため、迅速に検出することが求められていたが、MALDI の開発を機に、マトリックスを試料と混合することで、物質がすぐに気化してなくなることを防げることも利点の一つである。

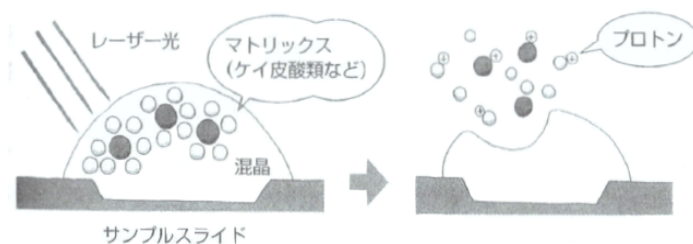


Fig. 2.12 MALDI による分析の概念図<sup>[3]</sup>

## 2.6 結言

本章では、微量の試料の高感度分析のために開発されている装置を紹介した。特に、誘導結合プラズマや蛍光 X 線による分析は、高感度分析装置の代表例としても位置づけられていることを述べた。しかし、単に高感度と言っても、試料の濃度と絶対量の関係、試料の導入法やガスの消費量、マトリックスの問題など解決すべき課題は多く、測定試料の物性や分析装置との兼ね合いに依存することを記述した。

さらに、分析のイオン化方法として、電子イオン化法、付着物イオン化法、化学イオン化法について取り上げ、手法の原理を説明するとともに、物質分析を行う上で、それぞれの手法のメリットとデメリットを評価した。そして、近年注目されている大気圧非平衡プラズマが有機試料の脱離とイオン化源に適用している分析手法について紹介し、測定対象に熱損傷を与えたり、フラグメントを生成するなど分析に与える影響を述べた。最後に、微小領域の表面にある物質の分析法として、レーザー誘起ブレイクダウン分光法と、マトリックス支援レーザー脱離イオン化法について記述した。高強度かつ短波長のレーザーを、試料へ直接照射した場合と、マトリックスと試料を混合したものに照射する場合を紹介し、互いを比較することで、前者は無機分析に適しており、後者は有機分析あるいは高分子の検出に適していることを述べた。

本研究では、生体皮膚表面などの熱に弱い表面に付着している物質を測定対象としているため、表面に熱損傷などのダメージを与える高温のプラズマや高強度のレーザーを適用することはできない。その意味では、先行研究で開発された、生体皮膚表面にも適用可能な低温プラズマを付着物の脱離源に適用することが望ましい。また、この低温プラズマは、表面に直接照射することで、付着物の脱離だけでなく試料のフラグメント化を抑えて同時にイオン化も行えるため、迅速な試料分析も実現できるという利点もある。一方で、付着物の脱離とイオン化を同時に行うことで、両過程を個別に最適化することはできないため、これらの基礎課程に基づいた装置の高感度化には限りがあると言える。したがって、本研究では、上述したような、大気圧低温プラズマの試料分析におけるメリットを利用しながらも、脱離過程とイオン化過程を個別に制御できるような装置開発が望まれる。

## 参考文献

- [1] 中田宗隆, なっとくシリーズ なっとくする機器分析, 株式会社 講談社 (2007).
- [2] 岩井貴弘, 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, 東京工業大学 学位論文 (2014).
- [3] 津村ゆかり, 図解入門 よくわかる最新分析化学の基本と仕組み, 秀和システム (2009).
- [4] 掛川賢, 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, 東京工業大学 学位論文 (2017).
- [5] 志田保夫, これならわかるマスマススペクトロメリー, 株式会社 化学同人 (2001).
- [6] 中村洋, LC/MS, LC/MS/MS Q&A100 虎の巻, 株式会社 オーム社 (2016).
- [7] 土屋正彦, 横山幸雄男, 有機質量分析イオン化法, 丸善株式会社 (1999).
- [8] Robert B. Cody and A. John Dane, Direct Analysis in Real-Time Ion Source Mass Spectrometry, *JEOL News*, 40, 1, pp. 8-12 (2005).
- [9] R. KUbec, R. B. Cody, A. J. Dane, R. A. Musah, J. Schraml, A. Vattekkatte, E. Block and J. Agric, Applications of Direct Analysis in Real Time-Mass Spectrometry (DART-MS) in Allium Chemistry. (Z)-Butanethial S-Oxide and 1-Butenyl Thiosulfinates and Their S-(E)-1-Butenylcysteine S-Oxide Precursor from *Allium sicutum*, *Food Chem.*, 58, 2, pp. 21-1128 (2010).
- [10] H. Shimada, Development of “Thermal Desorption and Pyrolysis Device” and “Search Program” for DART-MS, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, 65, 2, pp. 68-71 (2017).
- [11] F. J. Andrade, J. T. Shelly, W. C. Wetzel, M. R. Webb, G. Gamez, S. J and Ray, G. M. Hieftje, Atmospheric Pressure Chemical Ionization Source. 1. Ionization of Compounds in the Gas Phase, *Anal. Chem.*, 80, 8, pp. 2646-2653 (2008).

- [12] F. J. Andrade, J. T. Shelly, W. C. Wetzel, M. R. Webb, G. Gamez, S. J. Ray and G. M. Hieftje, Atmospheric Pressure Chemical Ionization Source. 2. Desorption–Ionization for the Direct Analysis of Solid Compounds, *Anal. Chem.*, 80, 8, pp. 2654–663 (2008).
- [13] 菅井秀郎, プラズマエレクトロニクス, 株式会社 オーム社 (2000).
- [14] J. D. Harper, N. A. Charipar, C. C. Mulligan, X. Zhang, R. G. Cooks and Z. Ouyang, *Anal. Chem.*, 80, 23, pp. 9097–9104 (2008).
- [15] J. F. Garcia-Reyes, J. D. Harper, G. A. Salazar, N. A. Charipar, Z. Ouyang and R. G. Cooks, Detection of Explosives and Related Compounds by Low–Temperature Plasma Ambient Ionization Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, 83, 3, pp. 1084–1092 (2011).
- [16] 大高雅彦, 林田均, レーザー誘起ブレイクダウン分光法を用いたナトリウムエアロゾル検知に関する研究, *サイクル機構技誌報*, 18, 3, pp. 23–28 (2003).
- [17] R. E. Russo, X. L. Mao, H. C. Liu, J. H. Yoo and S. S. Mao, *Appl. Phys. A*, 69, 1, pp. S887–S894 (1999).
- [18] J. M. Vadillo, S. Palanco, M. D. Romero and J. J. Laserna, Applications of laser–induced reackdown spectrometry (LIBS) in surface analysis, *Fresenius J Anal Chem.*, 355, 7–8, pp. 909–912 (1996).

## 第3章

### 大気圧低温プラズマを用いた付着物の分析

#### 3.1 緒言

第1章で述べたように、近年、医療や美容応用、セキュリティや犯罪捜査等の分野では、生体などの熱に弱い表面に付着している物質の迅速かつ高感度な分析装置の開発への要求が高まっている。我々のグループでは、生体皮膚のような熱に弱い表面に付着した物質を迅速かつ高感度に分析するための大気圧プラズマソフトアブレーション法を開発してきた。本章では、まず従来の手法の基本原理と基礎特性を記述する。次に、生体皮膚などの熱に弱い表面にも適用できる低温プラズマのガス種や放電条件を変化させ、医薬品や化粧品、農薬などの成分の分析を行った。ここで得られた試料の信号強度やフラグメントなどの情報から、第4章以降の研究で要となる、脱離とイオン化機構の解明を行うために適した装置構造や試料、プラズマの生成条件について検討する。

#### 3.2 大気圧非平衡プラズマを用いた表面処理法<sup>[1]</sup>

本節では、まず大気圧非平衡プラズマを表面付着物の分析に用いるまでの背景について、表面処理の観点から説明する。プラズマ表面処理は、プラズマ中に存在する活性な電子、ラジカル(原子)、イオン、分子を処理対象物表面と相互作用させて、表面の化学的・物理的性質を変える技術であるとされている<sup>[2]</sup>。その表面処理技術の一つとして、大気圧非平衡プラズマを用いた表面洗浄があり、半導体やフラットパネルディスプレイの製造過程で利用され始めている<sup>[3]</sup>。Fig. 3.1 に大気圧非平衡プラズマを用いた表面洗浄の概念図を示す。プラズマを対象物に照射すると、油などを主成分とした有機物や残留金属などが、プラズマ中の高エネルギー粒子や活性種と反応することで除去され、表面が洗浄されると考えられている<sup>[4]</sup>。無機材料表面の洗浄度が改善されると、水や有機溶媒との親和性(ぬれ性という)が高まり、表面の塗装性や接着性が向上することが報告されている。

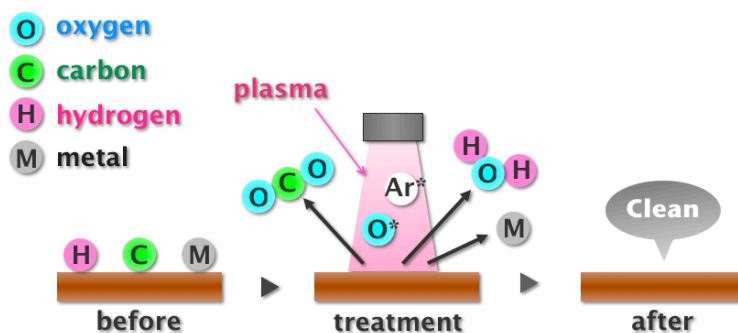


Fig. 3.1 大気圧非平衡プラズマを用いた表面洗浄の模式図<sup>[1]</sup>

Fig. 3.2 に大気圧非平衡プラズマによる表面洗浄を行う前後の銅板表面の液滴の様子を示す。このような物質表面のぬれ性を高める処理は親水化処理と呼ばれている。表面付着物の分析に至る背景では、この大気圧非平衡プラズマによる親水化効果の原理に着目された。近年、照射対象物に熱や放電による損傷を与えない低温のプラズマが開発され、表面処理や殺菌に応用する研究が行われている<sup>[5]-[7]</sup>。

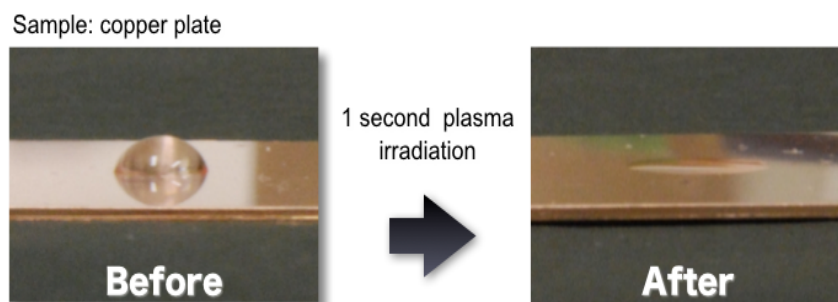


Fig. 3.2 大気圧非平衡プラズマによる銅版の親水化処理<sup>[1]</sup>

低温なプラズマを用いることで、プラズマ中の活性種による表面材質に損傷を与えない程度のエネルギーで表面付着物のみを除去することが可能であると考えられる。まず、プラズマガスが照射され、気化した表面付着物を回収する。その後、回収した付着物を高感度な分析装置へ導入することで、表面付着物中の有機/無機元素の情報を得ることができる。Fig. 3.3 に大気圧非平衡プラズマによる付着物のサンプリングを表す概念図を示した。

この新しい表面付着物サンプリング法は、Iwai らによって大気圧プラズマソフトアブレーション

(Atmospheric Plasma Soft Ablation; APSA)法 と名付けられた<sup>[1]</sup>。本研究では主に、APSA の原理を利用することで表面付着物の分析を行った。3.3 以降の節で、実験に使用した電極や電源などの基礎特性について述べる。

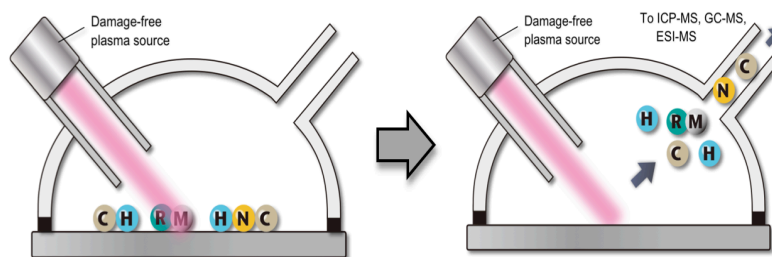


Fig. 3.3 大気圧非平衡プラズマによる表面付着物サンプリングの概念図<sup>[1]</sup>

### 3.3 高出力パルスマイクロプラズマの有機質量分析への応用<sup>[1],[8]</sup>

#### 3.3.1 マイクロホローカソード放電

一般に、放電の開始は電子が空間電界により十分加速されること、そして十分な速度をもった電子が原子などの中性粒子に衝突することで電離し、新たな電子を生成することが要となる。この反応で生成される電子の数が種となる電子の数より多い場合には、電極間で電子なだれが発生する。これはタウンゼントの理論における  $\alpha$  作用(電離増殖作用)と呼ばれる。この  $\alpha$  作用に加え、陽極における  $\gamma$  作用(二次電子放出作用)を考慮すると、タウンゼントの火花条件式 3.1 が得られる。他にイオンによる衝突電離として  $\beta$  作用があるが、寄与が小さいため無視することができる<sup>[9]</sup>。

$$\gamma(e^{\alpha l} - 1) = 1 \quad (3.1)$$

ここで、 $\alpha$ 、 $\gamma$  はそれぞれタウンゼントの第一係数、第二係数、 $l$  は電極間の距離である。式 3.1 を式 3.2 のように変形することができる。

$$\alpha l = \ln(1 + 1/\gamma) \equiv \Phi \quad (3.2)$$

また、タウンゼントが発見した式 3.3 を用いる。

$$\frac{\alpha}{p} = A \exp\left(-\frac{B}{E/p}\right) \quad (3.3)$$

ここで、 $A$ ,  $B$  は定数、 $E$  は電界強度、 $p$  は圧力である。式 3.2 および式 3.3 より式 3.4 が得られる。

$$\Phi = A p l \exp\left(-\frac{B p l}{E l}\right) \quad (3.4)$$

ここで電極間電圧  $E l$  は絶縁破壊電圧  $V_s$  に等しい。このため、 $V_s$  は以下のように表すことができる。

$$V_s = \frac{B p l}{\ln(A p l / \Phi)} \quad (3.5)$$

式 3.5 において、 $A$ ,  $B$ ,  $\Phi$  は定数であることから絶縁破壊電圧  $V_s$  は  $p$  と  $l$  の積によってのみ決定される。また、この関数は以下の式 3.6 の条件で最小値をとる。

$$\frac{A p l}{\Phi} = e \quad (3.6)$$

これは、絶縁破壊電圧が最小値となり、放電が起こりやすいことを表す。これはパッシェンの法則と呼ばれ、縦軸  $V_s$ 、横軸を  $p l$  とした条件で描かれる曲線をパッシェンの曲線と呼ぶ。Fig. 3.4 にその一例を示す。放電破壊電圧の最小値はガス種や電極材質により決まっている。パッシェンの曲線では、圧力が一定の条件で、最も放電が起きやすい電極間距離  $l_{\min}$  が存在するというを示している。 $p l_{\min}$  の左側では電極間距離が小さいほど、右側では電極間距離が大きいほど放電が困難であることが確認できる。 $p l_{\min}$  の左側では電子の平均自由行程が短くなるに伴って、電離に必要なエネルギーまで加速させることが困難となる。 $p l_{\min}$  の右側では電子を十分に加速する電界強度を得るのに、電極間距離が大きくなるに伴って、印加電圧も上昇させなくてはならない。その結果、絶縁破壊電圧が上昇する。

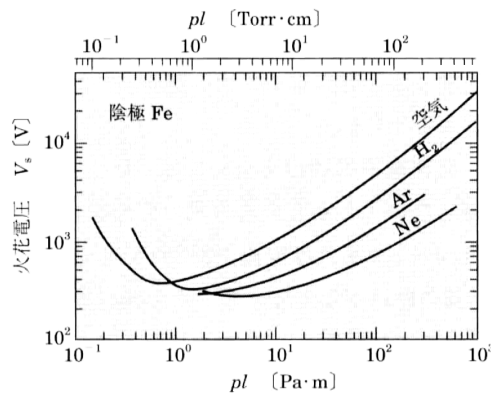


Fig. 3.4 パッシェンの曲線の例<sup>[9]</sup>

パッシェン曲線によると、絶縁破壊電圧が最小値となる  $p l_{\min}$  は多くのガス種で約  $10^3 \sim 10^4$  Pa·mm の範囲にある。したがって、放電の寸法が 1 mm 以下となると、大気圧領域  $10^4$  Pa が一般に放電を形成しやすい条件となる。この条件下では、電離度が低くてもプラズマの密度は  $10^{12} \sim 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> に達し、電離度が高い場合では  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup> に達することを可能にする。このように、マイクロ放電では、大気圧下において微小な寸法とすることで従来の低気圧プラズマと異なる特性が表れる。マイクロ放電の特徴を活用したのが、ホローカソード方式である。ホローカソード放電とは、内部に空洞の陰極(ホローカソード)を用いた放電である。Fig. 3.5 にホローカソード放電電極の概念図を示す。ホローカソードの内部に形成される井戸構造の電位分布により電子を閉じ込める。その結果、電離効率が大きく上昇し、高い電子密度を得ることができる。マイクロホローカソード放電自体の研究は Sturges と Oskam<sup>[10]</sup>, White<sup>[11]</sup>, Schoenbach<sup>[12]</sup> らによって行われてきた。最初に分析用のプラズマとしてマイクロホローカソード放電を利用したのは、Niemax らであるとされている<sup>[13]</sup>。ここでは、小型のエッセル型分光器<sup>[14]</sup>と組み合わせることで AES を実現し、塩素とフッ素において約 20 ppb (v/v) の検出下限値を報告している。その後、マイクロホローカソード放電を MS と結合した装置が研究され、塩素において 40 pg/s という高い検出感度が報告されている<sup>[15]</sup>。さらに、フェロセン((CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Fe(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>)を用いることで、鉄において 500 ppb という検出下限値が報告されている<sup>[16]</sup>。

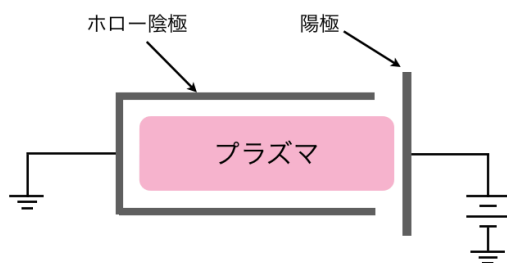


Fig. 3.5 ホローカソード電極の概念図<sup>[1],[8],[9]</sup>

### 3.3.2 高出力パルスマイクロプラズマジェット<sup>[1],[8]</sup>

分析用プラズマには様々な種類が存在し、高感度分析を行うためのプラズマ源が日々開発されている。分析感度を向上させるだけであれば、その原理は非常に容易である。投入する電力を増大させることで、温度と電子密度が上昇し、発光が強くなるため、結果として分析感度も向上する。しかし、直流電源で大きな平均電力を印加すると、時間の経過に伴い電極の溶融、破損につながる。これは、電流の増大に起因する電極の加熱により熱電子放出が生じてアーク放電が発生し、電極への熱的、物理的、化学的負荷が増加するためと考えられている。

そこで、電極の破損を防ぎつつプラズマの励起温度や電子密度などのプラズマパラメータを改善また

は向上させる方法として、マイクロホローカソード放電のパルス駆動に着目した分析への応用が検討されている。パルス駆動でプラズマを生成することによって、平均電力を抑えつつ、瞬間的に大電力をプラズマに印加することが可能となる。パルス放電の瞬間は、電源が直流または交流の場合と比較して高温、高密度なプラズマが生成されやすいことが確認されている<sup>[17]</sup>。第2章の2.4.2でも述べたように、Iwaiらは微量元素分析用に開発された高出力パルス電源を用いてマイクロホローカソード放電を生成することに着目してきた。Fig. 3.6 に分析で用いた電源の回路構成を、Fig. 3.7 にこの電源によって電極に印加される電圧の概念図を示す。この電源は、本研究室で独自に開発が行われたものであり、イグニッション用の高電圧パルスにより電極間の絶縁破壊が起こった後に、直流電源によって主放電用キャパシタに充電されていた電荷が電極間に流れることで放電が実現する。また、パルス放電の繰り返し周波数は、イグニッションパルス用のキャパシタに直列につながれているサイリスタに印加する矩形波の電圧の周波数を変化させることで調整可能である。放電部の概略図を Fig. 3.8 に示す<sup>[18]</sup>。

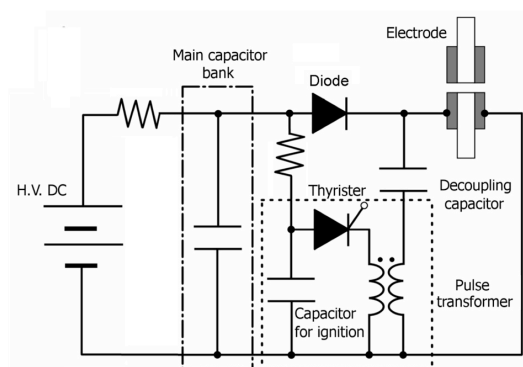


Fig. 3.6 高出力パルス電源回路<sup>[1],[8]</sup>

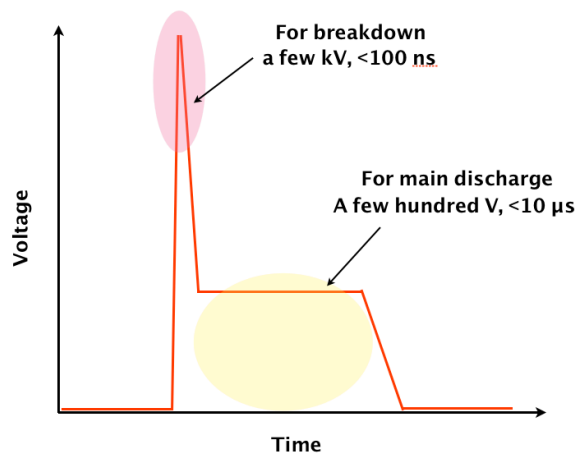


Fig. 3.7 高出力パルス電源による電圧の概念図<sup>[1],[8]</sup>

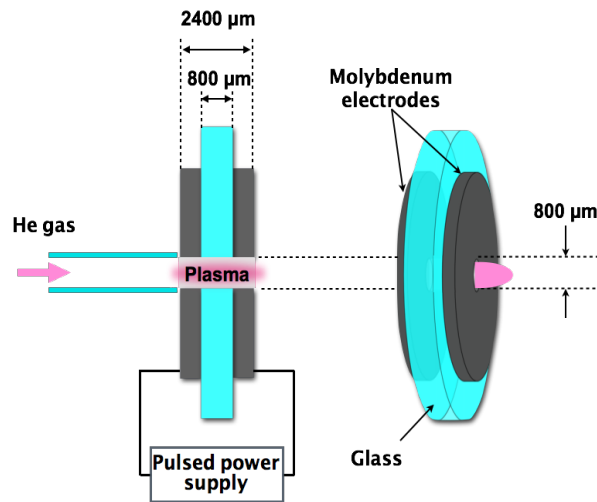


Fig. 3.8 マイクロホローカソード放電の概念図<sup>[1],[8]</sup>

プラズマ生成部にはシリンダー形状のマイクロホローカソード方式の放電部を採用している。電極には融点が 2896 K であり、化学的安定性が高いモリブデンを使用した。厚さ 800  $\mu\text{m}$  の 2 枚のモリブデン電極板で厚さ 800  $\mu\text{m}$  の絶縁用ガラスを挟み、中心部に直径 800  $\mu\text{m}$  の小孔を開けた構造となり、それぞれの板は耐熱性に優れた接着剤で接着している。マスフローコントローラー(Alicat, MC-200CCM-D)を用いてプラズマガスを数 10–数 100 mL/min 流し、電極間に高出力パルス電圧を印加することでプラズマを生成する。プラズマガスを直接表面材質へ照射する側の電極を接地している。

### 3.3.3 高出力パルスマイクロプラズマジェットの基礎特性

#### 電圧・電流特性<sup>[1],[8]</sup>

前節で紹介した高出力パルスマイクロプラズマジェットの電圧・電流特性を示す<sup>[18]</sup>。その例として、電源にかける主放電キャパシタを 7  $\mu\text{F}$ 、充電電圧を 300 V としたときの高出力パルスマイクロプラズマジェットの電圧・電流波形を Fig. 3.9 に示す。電圧・電流波形を見ると、2.4 kV 程度の高電圧イグニッションパルスによって電極間で絶縁破壊が起きていることが確認されている<sup>[18]</sup>。それによる電極間の電圧降下と同時に、主放電用のコンデンサにチャージされていた電流が流れて(最大で約 400 A)プラズマを生

成しており、パルスプラズマの点灯持続時間はおよそ 10–15  $\mu\text{s}$  であることも確認されている。この電圧・電流波形から計算された電力を Fig. 3.10 に示す。瞬間的な入力電力は 100 kW 程度となり、その場合の電力密度を算出することで  $5 \times 10^8 \text{ W/cm}^3$  となったことから、高密度のプラズマ源であるということも報告されている<sup>[18]</sup>。

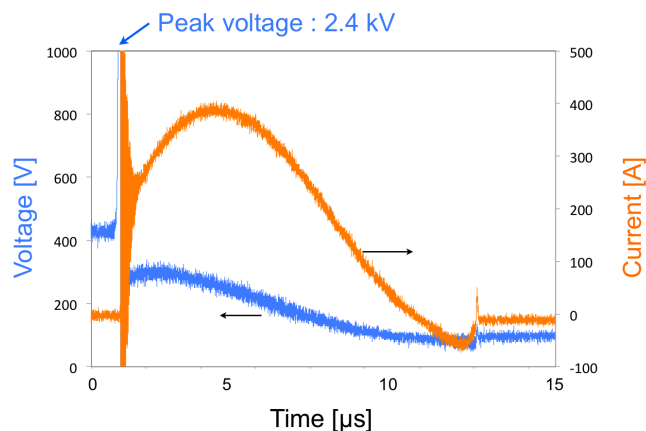


Fig. 3.9 高出力パルスマイクロプラズマジェットの電圧・電流波形<sup>[1],[8]</sup>

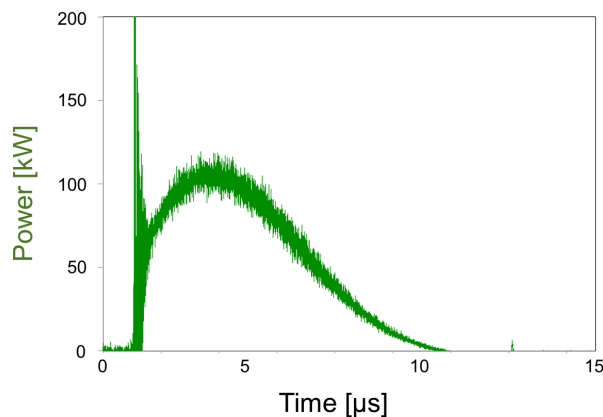


Fig. 3.10 高出力パルスマイクロプラズマジェットの電力波形<sup>[1],[8]</sup>

## 励起温度<sup>[1],[8],[19]</sup>

プラズマの測定法は古くから研究されており、これまでにプラズマ特有の導電性や光学的な相互作用を利用した方法などが多く研究されている。導電性を利用した方法には、プラズマ中にプローブ電極とよばれる検出器を導入してプラズマパラメータを得る測定法である。一方、光を利用した方法には、発光および吸光を分光器などにより測定してプラズマパラメータを得る方法である。マイクロプラズマは数

百  $\mu\text{m}$  程度であるから、径が大きいプローブ電極をプラズマ中に挿入してしまうと、プラズマの生成自体を妨げ、大きな擾乱を与えてしまう。このため、分光器を用いて生成したマイクロプラズマの励起温度および電子密度の測定が行われた。

一般的に大気圧プラズマは光学的に薄く、熱力学的平衡は保たれていない。しかし、このような光学的に薄いプラズマであっても、原子密度や電子密度が十分に高く、衝突による励起や脱励起の発生頻度が光の吸収や自然放出による遷移の発生頻度よりもはるかに大きくなると、プラズマは放射過程に依存することなく、衝突過程だけで熱平衡状態を維持できる。このようなプラズマでは、温度や密度が空間的に一様ではないとしても、局所的な熱力学的平衡 (Local Thermodynamic Equilibrium; LTE) が成り立つので、熱平衡プラズマの理論が適用できる。熱平衡状態のプラズマでは、 $z$  価イオンの準位  $i$  の占有密度  $n_z(i)$  は次式で表されるマクスウェル-ボルツマン分布 (Maxwell-Boltzmann Distribution) に従う。

$$\frac{n_z(i)}{n_z(1)} = \frac{g_z(i)}{g_z(1)} \exp\left\{-\frac{E_z(i)}{kT}\right\} \quad (3.7)$$

ここで、 $g_z(i)$  は準位  $i$  の統計的重率、 $E_z(i)$  は  $z$  価イオンの準位  $i$  の基底状態からのエネルギー、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は温度を表す。

プラズマ中の中性原子において、異なるエネルギー準位の原子密度分布がボルツマン分布にしたがうと仮定するとき式 3.7 より式 3.8 が得られる。

$$\frac{n_i}{n} = \frac{g_i(i)}{B} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (3.8)$$

ここで、 $n_i$  は準位  $i$  の粒子密度、 $n$  は粒子の密度、 $g_i$  は準位  $i$  の統計的重率、 $E_i$  は準位  $i$  の励起エネルギー、 $B$  は分配関数である。また、プラズマが空間的に薄いと仮定すると、プラズマ中の中性粒子において準位  $i$  から準位  $j$  への遷移によって放射される光の単位時間あたりの強度  $I_{ij}$  は式 3.9 のように表される。

$$I_{ij} = n_i A_{ij} h\nu \quad (3.9)$$

ここで、 $A_{ij}$  は準位  $i$  から  $j$  への遷移確率、 $h\nu$  は放射される光の振動数である。したがって、式 3.8 および式 3.9 より、

$$I_{ij} = n \frac{g_i}{B} A_{ij} h\nu \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (3.10)$$

となる。さらに、式 3.9 より、

$$\log \left( \frac{I_{ij}}{g_i A_{ij} \nu} \right) = C - \frac{E_i}{kT} \quad (3.11)$$

が得られる。したがって、 $g_i$ ,  $A_{ij}$  および  $E_i$  が既知である同一粒子の複数のスペクトル線について相対強度を測定し  $ij$  はボルツマン分布が成立していることが多く、プロットした点はほぼ直線上に位置するため、励起温度  $T_{exc}$  を規定することができる。2 本のスペクトル強度比のみを用いるときは特に 2 線法または 2 線強度法と呼ばれる。

高出力パルスマイクロプラズマジェットの励起温度は以下に述べるような手順で求められた。分光器でヘリウムの発光スペクトルである He I 447.148 nm と He I 501.568 nm の発光強度の時間変化を観察し、2 線法により励起温度を求められた。測定された発光線の情報を Table 3.1 に示す。

Table 3.1 計算に使用されたヘリウムの原子スペクトル<sup>[1],[8]</sup>

Transition array	Wavelength $\lambda$ /nm	Excitation energy $E_i/10^{-19}\text{J}$	Degeneracy $g$	A-factor $A_{ij}/10^8 \text{ sec}^{-1}$
1s2p-1s4d	447.15	38.0297	15	0.251
1s2s-1s3p	501.568	36.9897	3	0.1338

ここで、マルチチャンネル分光器では積分時間が比較的に長いので、瞬間的に発光するパルスマイクロプラズマの時間分解測定は難しい。そこで分光器として 500 mm の焦点距離を持つ Czerny-Turner 型のモノクロメーター (Grating: 1800 grooves/mm, 250 nm) を用いて励起温度の測定が行われた。プラズマからの発光取得は光ファイバーを用いて、プラズマ出口からプラズマの軸方向に向けて行われた。主放電キャパシタを 7  $\mu\text{F}$ 、充電電圧を 350 V としたときのパルスマイクロプラズマの He I 447.148 nm と He I 501.568 nm の発光強度の時間変化を Fig. 3.11 に、そこから 2 線法を用いて計算された励起温度の時間変化を Fig. 3.12 に示す。励起温度は最大で 6,700 K になり、アルゴン ICP 以上の励起温度を達成している。このことから、高い励起能力を持ったプラズマであることが予想できる。

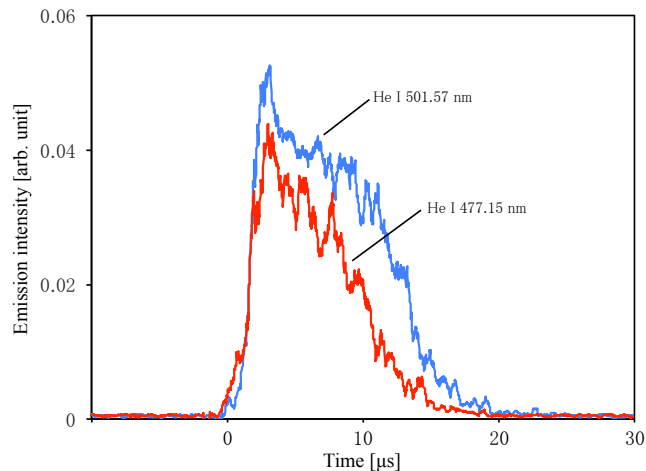


Fig. 3.11 高出力パルスマイクロプラズマジェットの

He I 447.148 nm と He I 501.568 nm の発光強度の時間変化<sup>[1],[8]</sup>

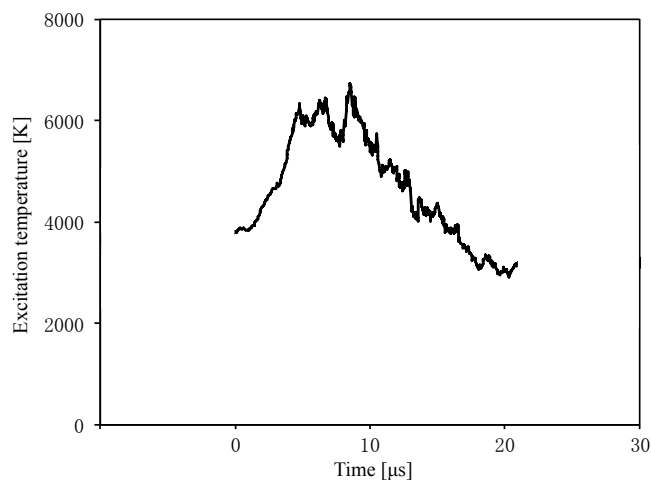


Fig. 3.12 高出力パルスマイクロプラズマジェットの励起温度の時間変化<sup>[1],[8]</sup>

## 電子密度<sup>[1],[8],[19]</sup>

プラズマの電子密度は、プラズマと試料の反応頻度の目安になるだけでなく、ヘリウムイオン、ヘリウム二量体イオン、窒素分子イオン等の正イオンのプラズマ中での生成量の指標となるため、励起温度のパラメータとともに重要である。その測定には種々の測定法が用いられている。温度の低いプラズマには、スペクトル線のシュタルク広がりを用いて電子密度を求めることができる。孤立した一個の原子の場合

合, 束縛電子は原子核の周りの一定の軌道を運動しているが, プラズマの中では発光原子の近くに存在する多数の電子やイオンの作る微視的な電界の影響を受け, 電子の軌道は複雑に変化する。この結果, エネルギー準位の広がりやずれを生じ, 放射される線スペクトルに広がり (Stark broadening) や波長のずれ (Stark shift) が生じる。プラズマの温度が低く, 高速の電子衝突よりも動きの遅いイオンの影響が大きい場合, シュタルク効果の取り扱いにはイオンの運動を無視してイオンの作る静的な電界が支配的と考える準静的近似を用いる。この場合, シュタルク効果は線形的となる。このとき, 電場  $E$  との相互作用で起こる粒子のエネルギー変化  $\Delta W$  は,

$$\Delta W \propto E \quad (3.12)$$

で表される。また, 電子密度が  $n_e$  のとき, 各イオン間の平均間隔  $r$  は

$$\frac{4}{3}\pi r^3 n_e = 1 \quad (3.13)$$

から,

$$\bar{r} = \left( \frac{3}{4\pi n_e} \right)^{1/3} \quad (3.14)$$

で与えられる。この平均間隔に対応する平均電界は,

$$\bar{E} = \frac{|q_e|}{r^2} \propto |q_e| n_e^{2/3} \quad (3.15)$$

となる。よって式 3.12 および式 3.15 より

$$\Delta W \propto n_e^{2/3} \quad (3.16)$$

が得られる。ここでシュタルク広がり  $\Delta\lambda_s$  が, エネルギー変化に対応することを考えると

$$\Delta\lambda_s \propto n_e^{2/3} \quad (3.17)$$

すなわち,

$$n_e \propto \Delta\lambda_s^{3/2} \quad (3.18)$$

を求めることができる。現実のプラズマは電子の熱運動のため, 式 3.17 は厳密には成り立たず, 次式の

ような関係が近似的に成立する。

$$n_e = C(n_e, T)\lambda_s^{3/2} \quad (3.19)$$

ここで,  $C$  は  $n_e$  と  $T$  の値により変化する定数であり, Griem よって理論計算されている<sup>[20],[21]</sup>。このようにしてスペクトルのシュタルク広がりにより電子密度を測定することができる。高出力パルスマイクロプラズマジェットの電子密度は以下に述べるような手順で求められた。このとき, 充電電圧, プラズマガス流量を変化させた場合のヘリウムプラズマの電子密度を  $H_\beta$  線スペクトル (486.133 nm) のシュタルク広がりから求められた。測定のための分光器には, マルチチャンネル分光器 (HR4000, 197-600 nm, Ocean Optics Inc., Dunedin, FL, USA) が用いられた。水銀ランプの Hg I 435.835 nm の発光線を観測することで本分光器の装置関数を求め, 737 pm の半値全幅をもつガウス関数が確認された。次に, 737 pm の半値全幅のガウス成分を持つ Voigt 関数を, 測定した  $H_\beta$  スペクトルにフィッティングすることで, そのローレンツ成分, つまりシュタルク広がりが見積もられた。 $H_\beta$  スペクトルに対する Voigt 関数のフィッティング例を Fig. 3.13 に, 充電電圧, プラズマガス流量を変化させた場合の電子密度の変化を Fig. 3.14 に示す。充電電圧, ガス流量のどの条件であっても, 電子密度は  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  オーダーとなりアルゴン ICP よりも 10 倍高密度なプラズマが生成されることが確認されている。

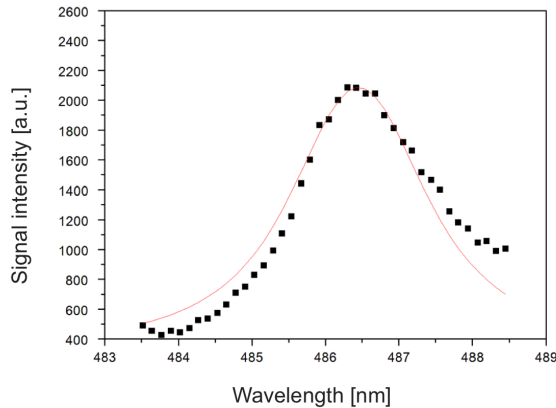


Fig. 3.13  $H_\beta$  スペクトルの Voigt 関数によるフィッティング例<sup>[1],[8]</sup>

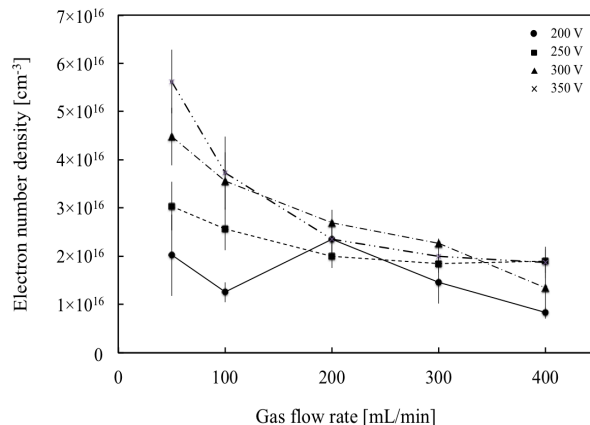


Fig. 3.14 充電電圧, プラズマガス流量を変化させた場合の電子密度の変化<sup>[1],[8]</sup>

## ガス温度<sup>[1],[8]</sup>

APSA では、試料基質に熱的な損傷を与えないことが前提条件になる。また、試料と触れている部分のプラズマのガス温度は試料の脱離効率に大きく寄与すると考えられる。ガスの温度が高いということは、その分試料の熱脱離が促進され、分析感度的に有利になるが、生体など熱に敏感な基質上の試料分析に適用する場合には、基質への熱損傷が問題となる。この高出力パルスマイクロプラズマジェットにおける、試料と相互作用するプラズマのアフターグロー部分のガス温度の測定について述べる。充電電圧を 380 V に固定し、主放電キャパシタ、放電繰り返し周波数を変化させた際のプラズマのアフターグロー部分のガス温度を Fig. 3.15 に示す。この結果から、Fig. 3.15 の主放電キャパシタと放電繰り返し周波数の範囲ではプラズマガスの温度が 60°C を超えないということが確認され、熱に弱い表面にも適用することができると考えられる。さらに、ガスが吹き出す側の電極を接地電極としているため、試料に対して二次放電が生じない。

Fig. 3.16 に示すように、本論文の筆者もプラズマの吹き出し口に指をかざして確認したが、皮膚に感電や熱損傷を負うことはなかった。

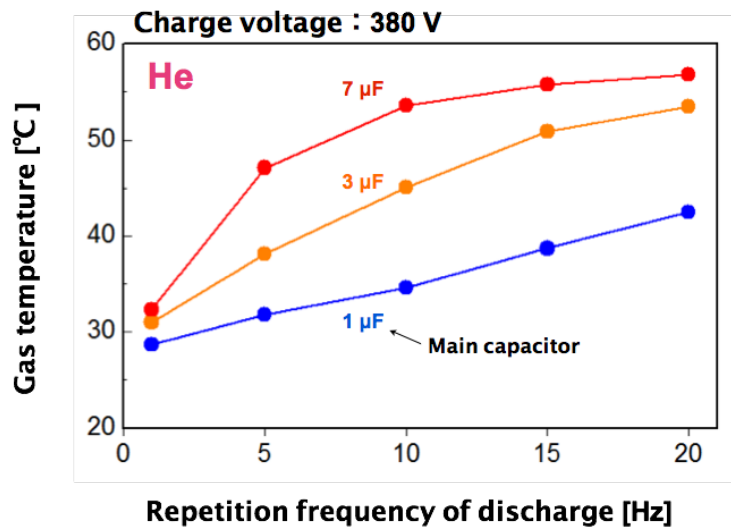


Fig. 3.15 高出力パルスマイクロプラズマジェットのアフターグロー部分のガス温度<sup>[1],[8]</sup>

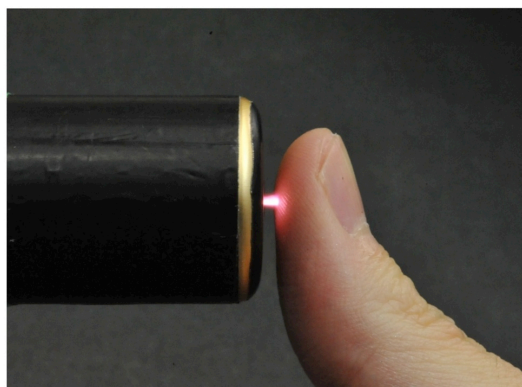






Fig. 3.16 高出力パルスマイクロプラズマジェットを指に直接照射した様子<sup>[1],[8]</sup>

### 3.3.4 医薬品・化粧品成分の分析<sup>[22]</sup>

本節では、高出力パルスマイクロプラズマジェットを用いて、医薬品や化粧品等に含まれる成分を試料として使い、分析を行った。医薬品等の成分には、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 (Wako Chemicals, Osaka, Japan) の4種類を使った。試料の特性について、Table 3.2 に示す。各試料のメタノール溶液 1,000 ppm を作成し、5.0  $\mu\text{L}$  をガラスプレートに滴下し、十部に乾燥させたものを用いた。実験のセットアップを Fig. 3.17 に示す。プラズマガスには 500 mL/min のヘリウムを使い、主放電の電圧、キャパシタの容量、放電繰り返し周波数はそれぞれ 300 V, 12  $\mu\text{F}$ , 50 Hz に固定した。試料から 2 mm, 質量分析装置 (1100 series LC/MSD trap, Agilent technologies, Tokyo, Japan) から 10 mm の位置からプラズマを照射し、試料の脱離とイオン化を行った。各試料の分析結果を Fig. 3.18 (a)-(d) に示す。イソプロピルアンチピリンでは、 $m/z = 231.2$  ( $[\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}]^+\text{H}^+$ ) を、チモールでは、 $m/z = 151.1$  ( $[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}]^+\text{H}^+$ ) を、サリチル酸フェニルでは、 $m/z = 215.7$  ( $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3]^+\text{H}^+$ ) を、2-フェノキシエタノールでは、 $m/z = 139.8$  ( $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2]^+\text{H}^+$ ) をそれぞれ検出し、すべて試料由来の質量信号を、少ないフラグメントで分析することに成功した。

Table 3.2 各種試料の特性<sup>[22]</sup>

試料	分子量	沸点[°C]	構造	m/z
イソプロピルアンチピリン	230.31	—		231
チモール	150.22	232		151
サリチル酸フェニル	214.22	173 (at 12 mmHg)		215
2-フェノキシエタノール	138.16	247		139

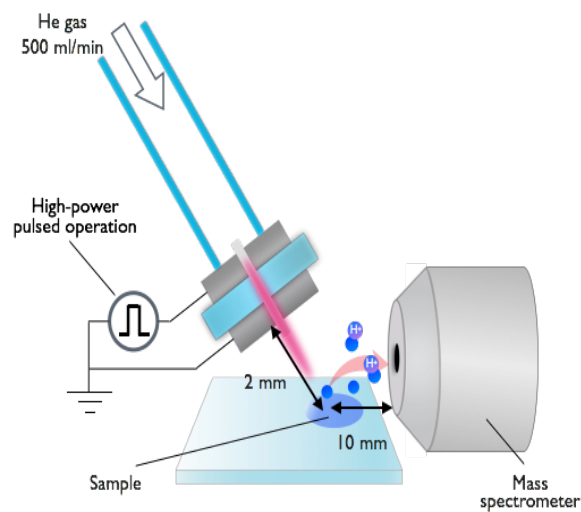


Fig. 3.17 高出力パルスマイクロプラズマジェットを用いた試料分析の実験セットアップ<sup>[1],[8],[22]</sup>

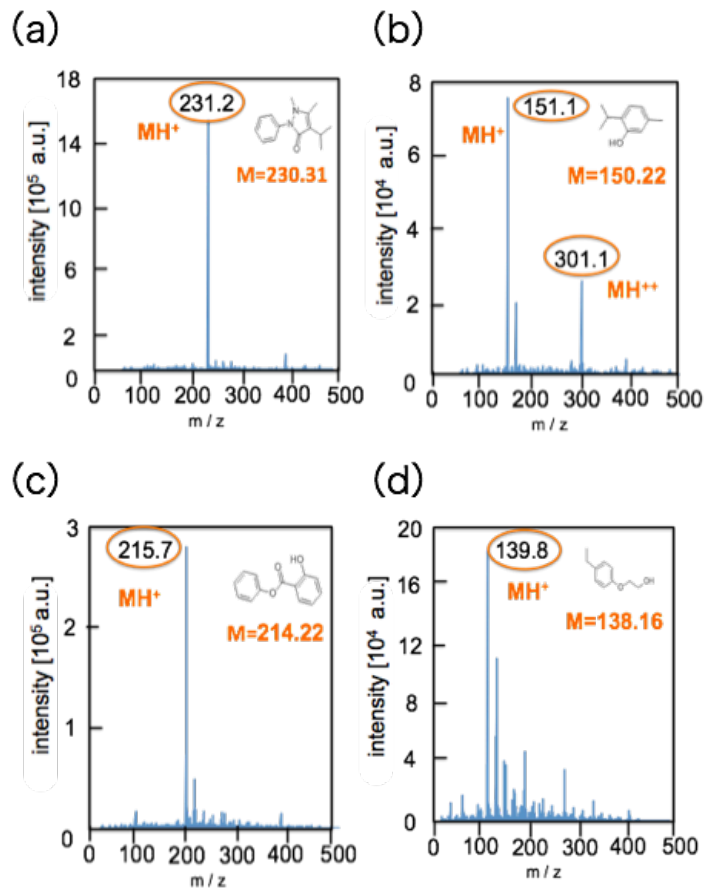


Fig. 3.18 試料の分接結果 (a) イソプロピルアンチピリン, (b) チモール, (c) サリチル酸フェニル, (d) 2-フェノキシエタノール<sup>[22]</sup>

さらに、本手法の検出下限絶対量を求め、分析性能の評価を行った。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信号の時間経過を Fig. 3.19(a)–(d)に示す。全ての試料において、試料信号は時間とともに減衰していく。これは堆積させた試料が、脱離されることで時間経過とともに、試料が減少するためである。この信号を積算したものを S、表面に何も無いガラス板にプラズマを照射した際の信号の標準偏差を N として  $S/N=3$  を検出下限値として検出下限絶対量を求めた<sup>[18],[23]–[25]</sup>。その結果を Table 3.3 に示す。試料によって、検出下限の値に多少の差がみられるが、概ね pmol レベルの検出下限の高感度分析に成功し、本手法の有用性を示すことができたと考えられる。

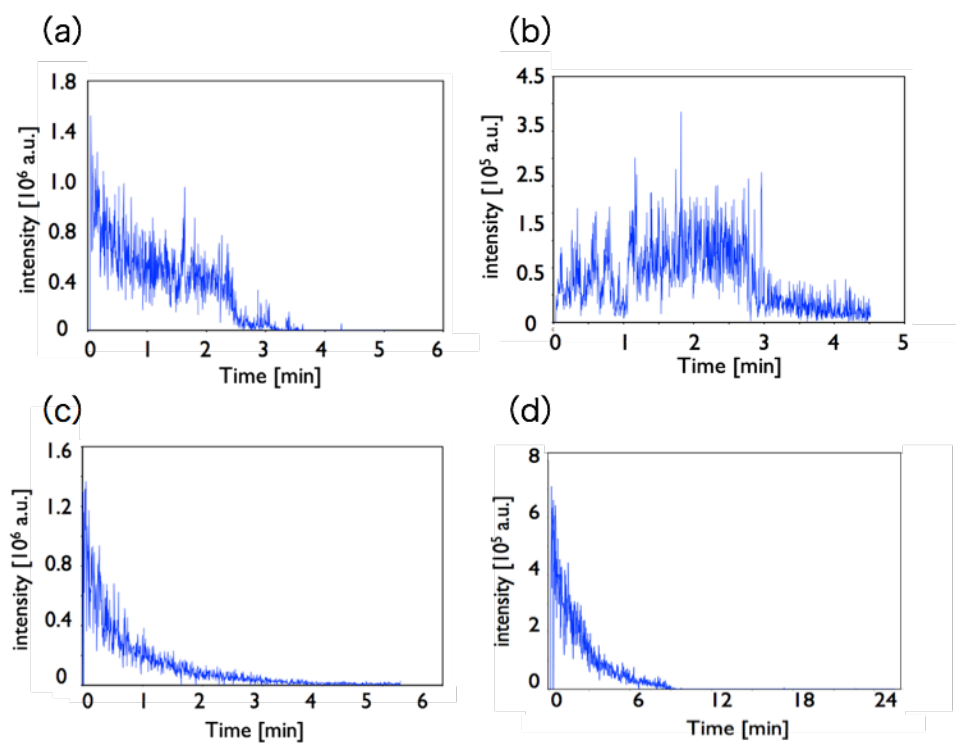


Fig. 3.19 試料の分析時間の経過と信号強度の関係<sup>[22]</sup>

- (a) イソプロピルアンチピリン, (b) チモール,  
 (c) サリチル酸フェニル, (d) 2-フェノキシエタノール

Table 3.3 各試料の検出下限<sup>[22]</sup>

試料	検出下限 [pmol]	m/z
イソプロピルアンチピリン	1.4	231
チモール	0.3	151
サリチル酸フェニル	1.8	215
2-フェノキシエタノール	7.1	139

### 3.3.5 ガス温度の加熱と試料の分析

前節までで高出力パルスプラズマジェットの基本特性について述べ、4種類の試料の分析の結果を述べた。大気圧非平衡プラズマを用いた分析装置の高感度化の1つに、試料の表面材質をヒーターの上のせ、加熱することで、試料由来の信号強度が増加するという研究報告がある<sup>[26]</sup>。しかし、様々な表面材質の上にある物質を迅速に分析するためには、材質の加熱には、試料の前処理と同等な時間を要することが考えられる。また、生体皮膚などを始めとした厚みのある材質や形状によっては、ヒーターで材質を加熱することは物理的に困難となる。そこで、本節では、DARTと同様の手法で、プラズマのガス温度を加熱することで、試料の分析に与える影響を調査した。ただし、第2章でも述べたように、DARTの加熱温度は250°C程度で、生体表面には使うことができないため、検証実験として、室温から100°C程度までの温度上昇を行った。実験のセットアップは、Fig. 3.17と同様である。まず、ガラス管の先端に、マイクロホローカソード電極を取り付け、ガラス全体に、ニクロム線を巻きつけた。ニクロム線に、電圧をかけることでガラス管全体を加熱し、ニクロム線を覆うようにして断熱材を巻くことで、加熱した温度の低下を抑制した。この様子をFig. 3.20に示す。プラズマの吹き出し口のガス温度が30-100°Cとなるように、ニクロム線にかける電圧を調整した。プラズマガスにはアルゴンガスを用いて、500 mL/minをガラス管に流し加熱した。主放電の電圧、キャパシタの容量、放電繰り返し周波数はそれぞれ310 V、12  $\mu$ F、30 Hzとした。試料には、農薬として使用されている<sup>[27]</sup>マラチオンを使い、試料の特性をTable 3.4に示した。試料調整では、市販で販売されているマラチオンの原液を購入し、超純水で100倍に希釈したものを5  $\mu$ L採取し、ガラスプレートに滴下し、超純水を十分に気化させたものを試料として用いた。質量分析装置には、amaZon-SL-AI ion trap mass spectrometer (Bruker Daltonics K.K.)を使用し、試料の分析の測定を2回行った。ガス温度30-100°Cのすべての条件で、マラチオンの質量スペクトル  $m/z = 331.2$  ( $[C_{10}H_{19}O_6PS_2]H^+$ )を検出することができた。プラズマのガス温度の変化と試料由来の信号強度の関係をFig. 3.21に示し、50°Cと80°Cの条件における試料の分析結果をFig. 3.22(a),(b)に示す。Fig. 3.21のエラーバーは、2回の試料分析を行った標準偏差を示している。試料の信号強度は、ガス温度50°C付近をピークとして、加熱温度の上昇とともに信号強度は減少した。一方で、Fig. 3.22(b)より、ガス温度80°Cの条件では、試料の酸化物  $m/z = 348.2$  ( $[C_{10}H_{20}O_6PS_2]OH^+$ )が観察された。Fig. 3.23に、ガス温度の変化と試料の酸化物の信号強度の関係を示した。これも、Fig. 3.21と同様に、エラーバーは、2回の試料分析を行った標準偏差を示している。ガス温度の上昇にともない、試料由来の信号強度が減少し、試料の酸化物が増加することが示された。この結果から、この検証実験で用いた試料では、ガス温度50°C程度の条件が、最も試料の分析に最適な温度であるということが示されたと同時に、プラズマガスの温度を変化させることは、試料の分析には有効的ではないことが示された。

Table 3.4 試料の特性

試料	分子量	沸点[°C]	構造	m/z
馬拉チオン	330.35	156-157		231

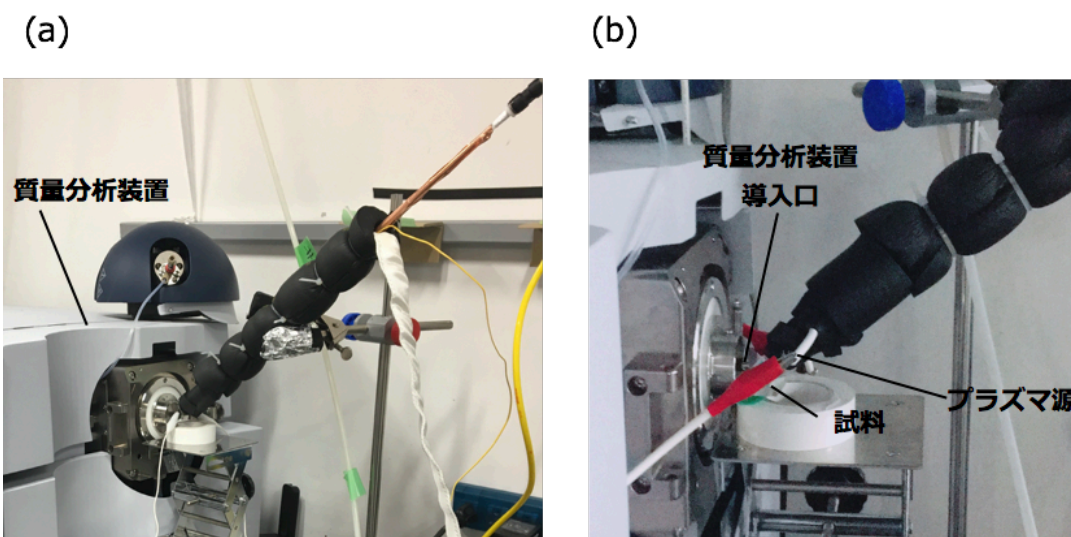


Fig. 3.20 プラズマガス温度を変化させて試料分析を行う様子  
(a)全体図, (b)真横から見た図

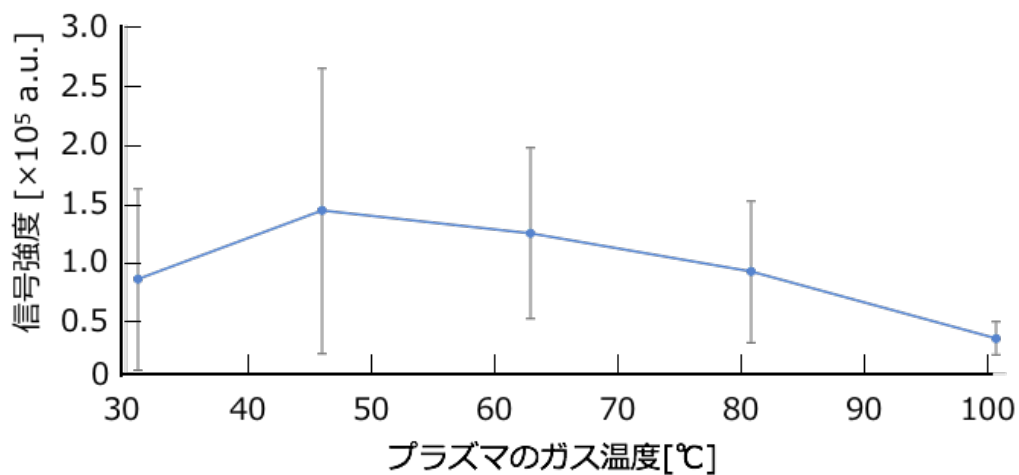


Fig. 3.21 プラズマのガス温度と試料の信号強度の変化

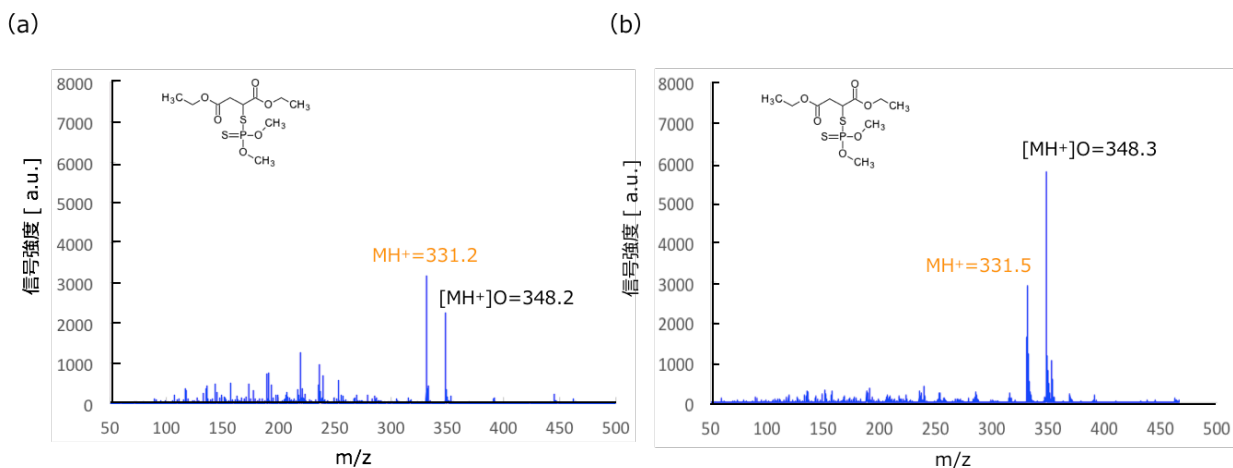


Fig. 3.22 プラズマのガス温度 (a) 50°C, (b) 80°C の条件における試料の分析結果

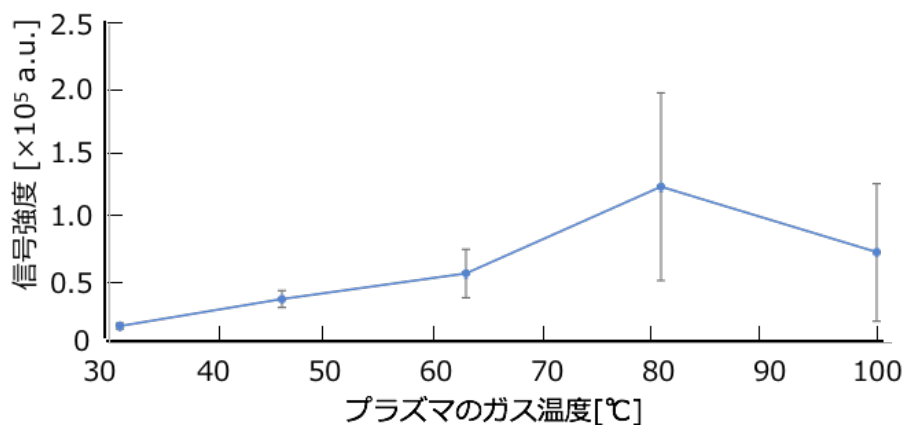


Fig. 3.23 プラズマのガス温度と試料の酸化物の信号強度の変化

### 3.4 誘電体バリア放電の有機質量分析への応用

前章の 2.4.2 でも述べたように、表面付着物の分析法に使用される大気圧非平衡プラズマには、Cooks らによって提案された誘電体バリア放電がある。このプラズマ源も、測定対象の表面に熱損傷や放電損傷を与えないことから、生体皮膚などの表面への適用が期待できる。本節では、我々のグループで開発してきた誘電体バリア放電を用いた分析手法について紹介し、試料の分析結果について述べる。

### 3.4.1 誘電体バリア放電<sup>[1],[28]</sup>

内径数 mm のガラス管にヘリウムやアルゴンなどのガスを流し、ガラス管の外側に数 cm の間隔で配置した電極間に約 10 kV, 数 kHz の低周波電力を供給すると、Fig. 3.24 の左に示すようにジェット状にプラズマが生成される<sup>[29],[30]</sup>。プラズマガス流に沿ってプラズマが進展し、ヘリウムでは大気圧下でも数 cm～数 m の室温程度のプラズマが生成できる。このプラズマを高速度カメラで観察するとプラズマが定期的に生成されているわけではなく、弾丸状のプラズマが次々と吹き出している事から、プラズマバレットとも呼ばれている<sup>[30]</sup>。電源の配置や電力の供給方法を工夫する事で、処理対象に放電損傷を与えず、Fig. 3.24 の右に示すように人体にも照射できるプラズマを生成する事ができる。

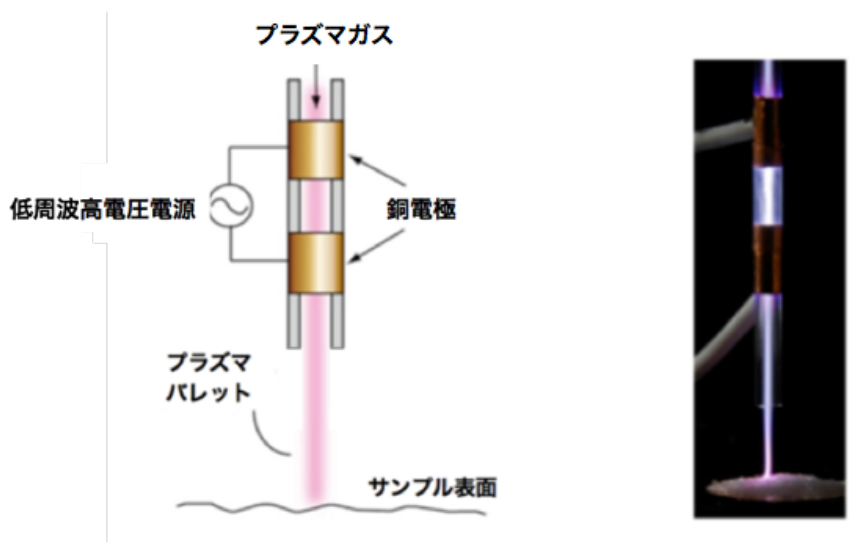


Fig. 3.24 プラズマバレットの概念図とプラズマ生成時の様子<sup>[1],[29]</sup>

### 3.4.2 誘電体バリア放電の励起温度と電子密度<sup>[22]</sup>

本節では、誘電体バリア放電の基礎特性として励起温度と電子密度について述べる。実験のセットアップを Fig. 3.25 に示す。プラズマガスに用いるヘリウムのガス流量は 70-500 mL/min で変化させた。電極に 15 kV, 周波数 27 kHz の交流電圧を印加することでプラズマを生成した。分光器はマルチチャンネル分光器 (HR4000, Ocean optics) を用いて、プラズマ源の下流から軸方向に向かって、コリメータレンズで収差補正を施し発光スペクトルを観察した。

ヘリウムガスのみを用いた条件での発光分光分析を行った結果、ヘリウムガス流量 500 mL/min の条件で観察された発光スペクトルを、Fig. 3.26 (a), (b) に示す。ヘリウムの原子線が、波長 447.15, 471.31,

492.19, 501.57 nm に観測され、水素原子のスペクトル  $H_{\beta}$  は、波長 486.13 nm に、 $H_{\alpha}$  は波長 656.27 nm に観察された。ヘリウムガスの励起温度に関しては、上記に述べた 4 種類のヘリウム原子線から求めた。ヘリウムガス流量の変化と励起温度の変化を示したグラフを Fig. 3.27 に示し、3 回測定を繰り返した標準偏差をエラーバーとした。電子密度に関しては  $H_{\beta}$  と  $H_{\alpha}$  の両方の波長から、ヘリウムのガス流量ごとの変化をそれぞれ求め、Fig. 3.28 (a), (b) に示し、3 回測定を繰り返した標準偏差をエラーバーとした。ヘリウムガスによる励起温度は、流量 90 mL/min のとき、 $1.3 \times 10^4$  K と最大になり、流量 200–500 mL/min に比べて 5 倍程度高い値となった。一方、電子密度の測定では、 $H_{\alpha}$  の信号強度から求めた値は流量 90 mL/min のときに、 $2.1 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> と最大になり、他の流量 200–500 mL/min 比較すると 1.2 倍程度高い値となった。さらに  $H_{\beta}$  の信号強度から求めた値は流量 80 mL/min のときに  $1.3 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> と最大になり、他の流量 100–500 mL/min 比較すると 1.8 倍程度となり、全ての流量で同程度の値となった。

一方、アフターグローのガス温度に関しては、流量 500 mL/min の条件で、ヘリウムガスが 30–40°C、アルゴンガスが 30°C 程度となっており、生体皮膚などの熱に弱い表面に対しても十分適用可能な温度であると評価できる。

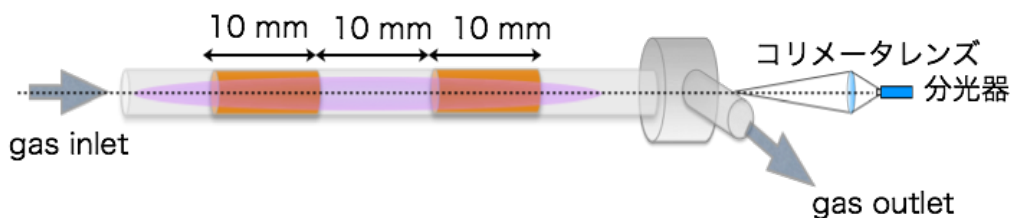


Fig. 3.25 発光分光分析の実験セットアップ [22]

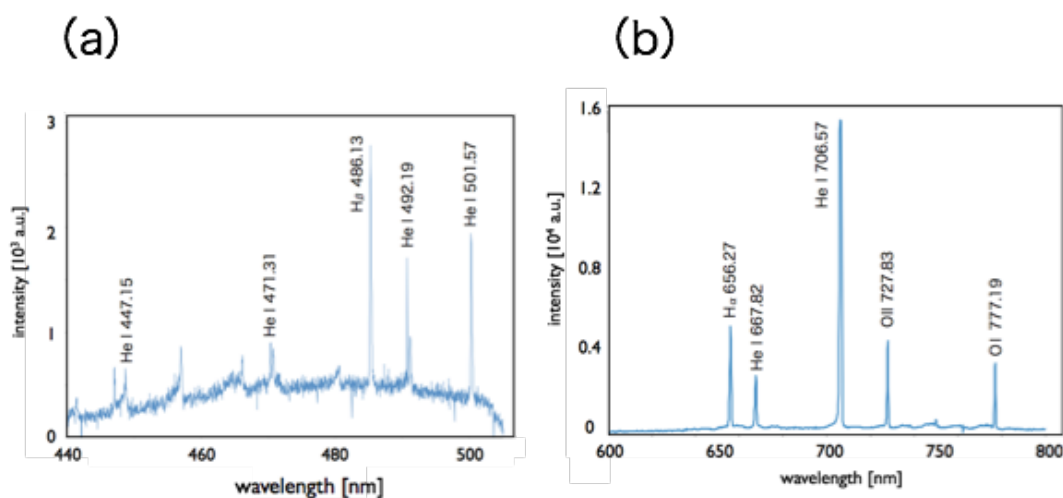


Fig. 3.26 ヘリウムガス 500 mL/min の発光スペクトル  
(a) 波長 440–500 nm, (b) 波長 600–800 nm [22]

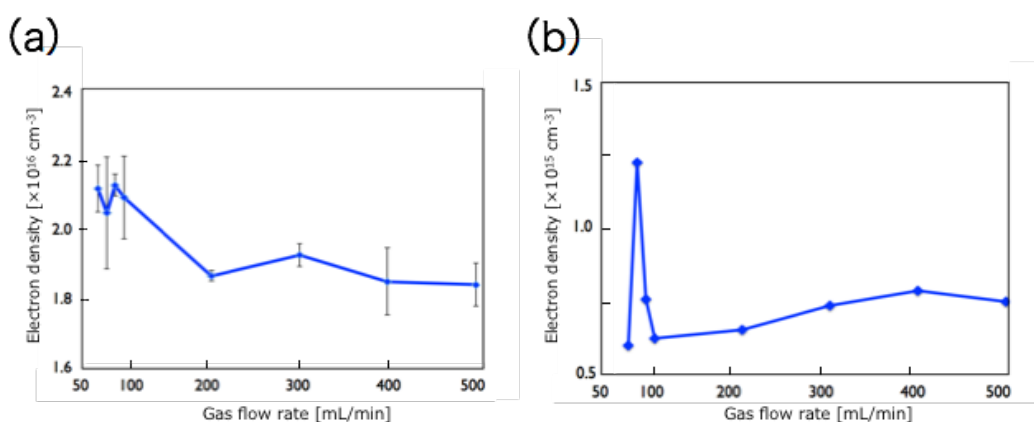
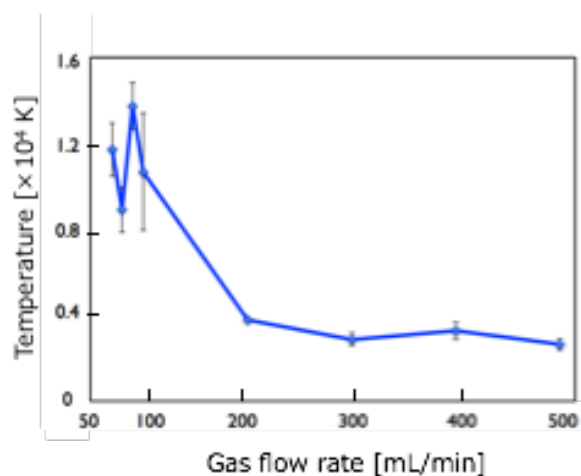


Fig. 3.28 ヘリウムのガス流量の変化と(a)H $\alpha$ , (b)H $\beta$ から測定した電子密度<sup>[22]</sup>

Fig. 3.27 ヘリウムガス流量と励起温度の関係<sup>[22]</sup>

### 3.4.3 ガス種の変化による医薬品・化粧品成分の分析

誘電体バリア放電を用いて、表面付着物の分析を行った。実験のセットアップは、Fig. 3.17 に示したものと同様で、プラズマ先端を、試料から 2 mm、質量分析装置(amaZon-SL-AI ion trap mass spectrometer; Bruker Daltonics K.K.)から 10 mm の位置からプラズマを照射した。試料には、Table 3.2 に示したイソプロピルアンチピリンとサリチル酸フェニルを用いて分析を行った。試料をメタノール溶媒に溶かし、100 ppm とし、0.5  $\mu$ L 採取したものをガラス基板上に滴下した後、溶媒を十分に揮発させてから分析を行った。500 mL/min のヘリウムガスとアルゴンガスを用いて、異なるガス種によって試料の検出に与える影響を調査した。

試料の分析結果を、イソプロピルアンチピリンを試料に用いた場合を、Fig. 3.29(a), (b)に、サリチル酸フェニルを試料に用いた場合を、Fig. 3.30(a), (b)に示した。イソプロピルアンチピリンの分析では、ガス種にヘリウムガスを用いた場合、試料の質量スペクトル  $m/z = 231$  ( $[C_{14}H_8N_2O]H^+$ ) のピークを明確に検出することに成功した。一方、ガス種にアルゴンを用いた場合、試料由来の質量信号は、識別に困難となり、大気中の  $-N_2$  や  $-N_2O$  と考えられるものが試料に付与した質量スペクトルが検出された。また、サリチル酸フェニルの分析では、どちらのガス種でも、試料由来の質量スペクトル  $m/z = 215$  ( $[C_{13}H_{10}O_3]H^+$ ) を検出することに成功したが、アルゴンガスをを用いた場合には、試料のフラグメント  $m/z = 121$  ( $[C_7H_4O_2]H^+$ ) の質量スペクトルが検出された。このフラグメントに関しては、MS/MS の測定により、Fig. 3.31 に示すようにプリカーサーイオン由来のプロダクトイオンであることがわかった。

先行研究<sup>[1],[8]</sup>や、分析化学の多数の文献<sup>[19],[27]</sup>においてすでに報告されていることだが、試料の分析には、Fig. 3.29 および Fig. 3.30 の関係から①ガス種による要因が、Fig. 3.29(b)と Fig. 3.30(b)の関係から②試料特性による要因の 2 つが影響することが実験的に明らかとなった。したがって、装置の高感度化と脱離とイオン化機構の解明を詳細に行うためには、①開放下における外気の影響を受けないような装置製作と、②測定対象の試料を固定し、ガス種などのプラズマ生成条件をある程度統一して分析を行う必要があると示唆される。

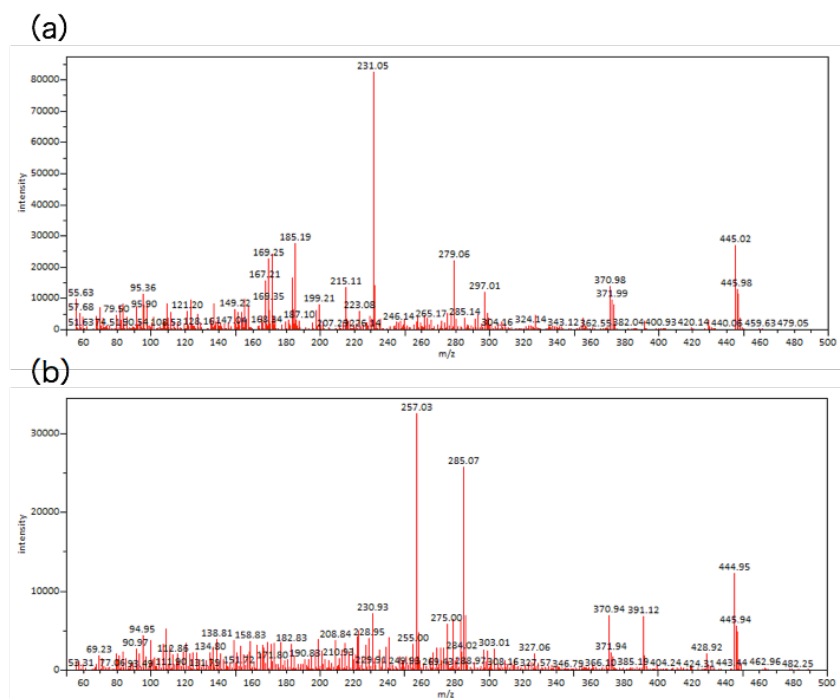


Fig. 3.29 イソプロピルアンチピリンの分析結果

(a)ヘリウムガスをを用いた場合、(b)アルゴンガスをを用いた場合

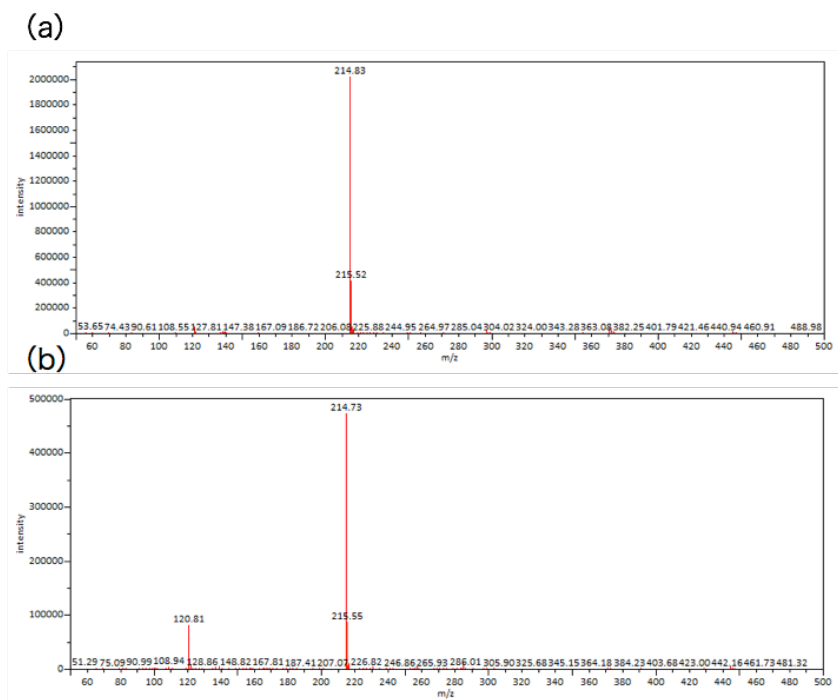


Fig. 3.30 サリチル酸フェニルの分析結果

(a) ヘリウムガスを用いた場合, (b) アルゴンガスを用いた場合

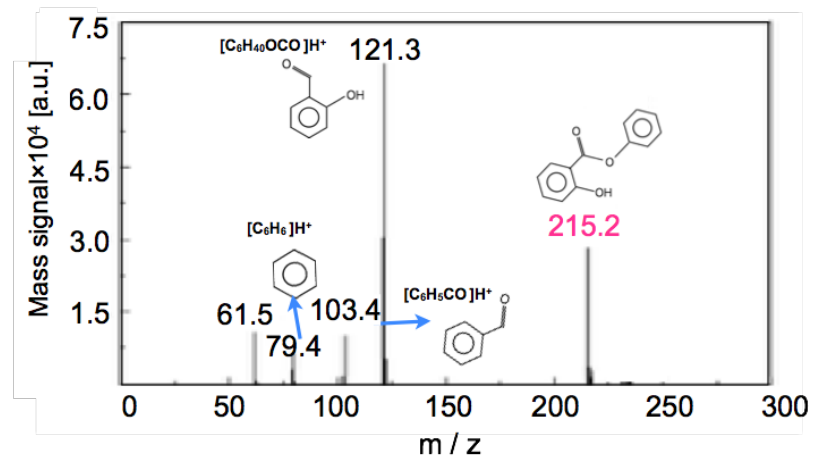


Fig. 3.31 MS/MS を用いたサリチル酸フェニル由来のフラグメントの特定<sup>[22]</sup>

### 3.5 結言

本章では、まず、先行研究で開発された、皮膚などの熱に弱い表面にも適用できる低温プラズマを用いて付着物の脱離とイオン化を行い質量分析する大気圧プラズマソフトアブレーション法の基本原理について記述した。また、この手法で用いられる高出力パルスマイクロプラズマとプラズマバレットの基礎特性評価として、プラズマの励起温度、電子密度、ガス温度の測定について述べ、生体皮膚表面にも適用できる可能性を考察した。

次に、開発された分析手法を用いて、医薬品や化粧品成分の質量分析を行った結果、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、pmol レベルの検出下限で分析に成功し、装置の有用性を示した。また、プラズマのガス温度を 30-100°Cに変化させて、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ことを示し、ガス温度の違いが試料の信号強度に影響を与えることを明らかにした。さらに、プラズマのガス種に、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。その結果、ヘリウムを用いた場合では、2種類の試料の質量信号をフラグメントを抑えて検出した。しかし、アルゴンをガス種に用いた場合では、イソプロピルアンチピリンを検出できず、サリチル酸フェニルの検出では、試料に窒素付与した物質やフラグメントを観察した。このように、異なるガス種をプラズマに使用することで、試料の信号検出に大きな差が生じることを実験的に示した。

以上より、本章では、試料やプラズマのガス温度あるいはガス種などの違いが、試料の質量スペクトルの変化や信号強度に大きく影響することが明らかになった。このように、試料分析には上述したような実験パラメータが相補的に関係することから、本研究の目的でもある試料の脱離とイオン化機構の基礎過程を解明するためには、全ての実験パラメータを同時に扱うことは困難となる。したがって、これらの問題を解決するためには、例えば、試料分析に影響を与えると考えられる大気の影響を可能な限り防ぐことや、あるいは測定対象の試料以外の物質によるコンタミネーションを防ぐなどの、実験を複雑にする要因の改善が求められる。さらに、試料の種類やガス種などのプラズマ生成条件をある程度統一して実験を行う必要がある。

## 参考文献

- [1] 岩井貴弘, 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, 東京工業大学 学位論文 (2014).
- [2] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of plasma Discharges and Materials Processing*, Wiley-VCH (1994).
- [3] 柴田哲司, 山崎圭一, 田口典幸, 中園佳幸, 澤田康志, 大面積処理対応シャワー型常圧プラズマ表面改質装置, *松下電工技報*, 54, 2, pp. 67-71 (2006).
- [4] P. Krüger, R. Knes and J. Friedrich, *Surf. Coat. Technol.*, 112, 1-3, pp. 240-244 (1999).
- [5] 佐々木良太, 新しい大気圧プラズマ源の開発と製造および環境技術への応用に関する基礎研究, 東京工業大学 学位論文 (2010).
- [6] 佐々木良太, 熊谷航, 宮原秀一, 嶋田隆一, 堀田栄喜, 沖野晃俊, 表面処理用大気圧大型リモートプラズマ源, *電気学会論文誌 A*, 129, 12, pp. 903-908 (2009).
- [7] T. Takamatsu, H. Hirai, R. Sasaki, H. Miyahara and A. Okino, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 41, 1, pp. 119-125 (2013).
- [8] 掛川賢, 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, 東京工業大学 学位論文 (2016).
- [9] 菅井秀郎, 大江一行, *プラズマエレクトロニクス*, オーム社 (2004).
- [10] D. J. Sturges and H. J. Oskam, *J. Appl. Phys.*, 35, 10, p. 2887 (1964).
- [11] A. D. White, *J. Appl. Phys.*, 30, 5, pp. 711-719 (1959).
- [12] K. H. Schoenbach, R. Verhappen, T. Tessnow, F. E. Peterkin and W. W. Byszewski, *Appl. Phys. Lett.*, 68, 1, pp. 13-15 (1996).

- [13] M. Miclea, K. Kunze, J. Franzke and K. Niemax, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57, 10, pp. 1585–1592 (2002).
- [14] H. Becker-Ross and S. V. Florek, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 52, 9–10, pp. 1367–1375 (1997).
- [15] M. Miclea, K. Kunze, J. Franzke and K. Niemax, *J. Anal. At. Spectrom.*, 19, 8, pp. 990–994 (2004).
- [16] M. Miclea, K. Kunze, U. Heitmann, S. Florek, J. Franzke and K. Niemax, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38, 11, pp. 1709–1715 (2005).
- [17] H. Becker-Ross and S. V. Florek, *Spectrochim. Acta Part B*, 52, 9–10, pp. 1367–1375 (1997).
- [18] T. Iwai, Y. Takahashi, H. Miyahara and A. Okino, *Anal. Sci.*, 29, 12, pp. 1141–1145 (2013).
- [19] 永田洋一, 高出力マイクロプラズマ源の開発と微量試料の高感度分析への応用, 東京工業大学 学位論文 (2010).
- [20] W. R. I. Masamba, A. H. Ali and J. D. Winefordner, *Spectrochim. Acta Part B*, 47, 4, pp. 481–491 (1992).
- [21] I. L. Chidsey and D. R. Crosley, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 23, 2, pp. 187–199 (1980).
- [22] 相田真里, 生体表面付着物質分析のためのデュアルプラズマ脱離/イオン化システムの開発, 東京工業大学 修士論文 (2015).
- [23] T. Iwai, K. Kakegawa, K. Okumura, M. K.-Kataoka, H. Miyahara, Y. Seto and A. Okino, *J. Mass Spectrom.*, 49, 6, pp. 522–528 (2014).
- [24] T. Iwai, K. Shigeta, M. Aida, Y. Ishihara, H. Miyahara and A. Okino, *J. Anal. At. Spectrom.*, 30, 7, pp. 1617–1622 (2015).
- [25] T. Iwai, K. Kakegawa, M. Aida, H. Nagashima, T. Nagoya, M. K.-Kataoka, H. Miyahara, Y. Seto and A. Okino, *Anal. Chem.*, 87, 11, pp. 5707–5715 (2015).

- [26] T. Iwai, A. Albert, K. Okumura, H. Miyahara, A. Okino and C. Engelhard, *J. Anal. At. Spectrom.*, 29, 3, pp. 464-470 (2014).
- [27] J. S. Wiley, J. F. García-Reyes, J. D. Harper, N. A. Charipar, Z. Ouyangb and R. G. Cooks, *Analyst*, 135, 5, pp. 971-979 (2010).
- [28] 大下貴也, 温度制御プラズマ装置の開発と殺菌および表面処理への応用に関する研究, 東京工業大学 学位論文 (2015).
- [29] 沖野晃俊, 大気圧プラズマの技術とプロセス開発, シーエムシー出版 (2011).
- [30] 結城和久, 核融合炉における熱流体工学研究の最前線, *プラズマ・核融合学会誌*, 85, pp. 558-560 (2009).

## 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

### 4.1 緒言

現在、表面付着物を非接触かつ高感度な分析を実現するために、Ambient Desorption/Ionization Mass Spectrometry (ADI-MS)という手法が注目されている<sup>[1],[2]</sup>。ADI-MS では、第2章で紹介した DART<sup>[3]</sup>や FAPA<sup>[4]</sup>, LTP<sup>[5]</sup>のほか、我々の先行研究で開発された APSA がある<sup>[6]-[8]</sup>。本研究の装置では、化学イオン化法に分類される大気中の水分子を用いたイオン化を用いているが、湿度が異なる環境では水分から生成されるプロトン量に変動が生じ、分析感度に影響を与える可能性がある。しかし、従来の研究では、化学イオン化法に分類される大気中の水分子を用いたイオン化法のメカニズムの研究報告はほとんどなかった。そこで本章では、プラズマを生成するヘリウムに水素を添加することで、プロトン生成量を制御してイオン化を行う手法を提案し、試料の分析を行った。

### 4.2 水分由来のプロトンをイオン化源に用いた有機質量分析

#### 4.2.1 開発した表面付着物分析装置

開発した表面付着物質質量分析装置の概念図を Fig. 4.1 に示す。この装置に用いているプラズマ源は、外形 5 mm, 内径 3 mm のガラス管(パイレックス)に、プラズマの吹き出し口から 10 mm の位置に幅 10 mm の銅テープをガラス管の外側に巻き、更に 5 mm の間隔を開けて、幅 10 mm の銅テープをガラス管の外側に巻いてある構造になっている。プラズマの電極間には、9 kV, 16 kHz の交流電源を用いて印加し、ヘリウムガス 300 mL/min を用いて誘電体バリア放電を生成した。プラズマの吹き出し口側の電極を接地することで、生体表面に対しても熱損傷や放電損傷を与えずに照射することができる<sup>[9]-[12]</sup>。また、脱離とイオン化の過程はそれぞれ密閉空間で行われる。試料は、プラズマの吹き出し口のすぐ下にある Teflon<sup>®</sup>の試料台の上に静置され、プラズマが照射される。プラズマ照射部と質量分析装置のイオン化導入部が直接接続されることで、脱離された試料はプラズマガスと質量分析装置の陰圧で引き込まれて質量分析装置に導入される。質量分析装置には、Ion trap mass spectrometer (高性能イオントラップ型質量分析システム amaZon-SL-AI, Bruker Daltonics K.K.)を使用した。

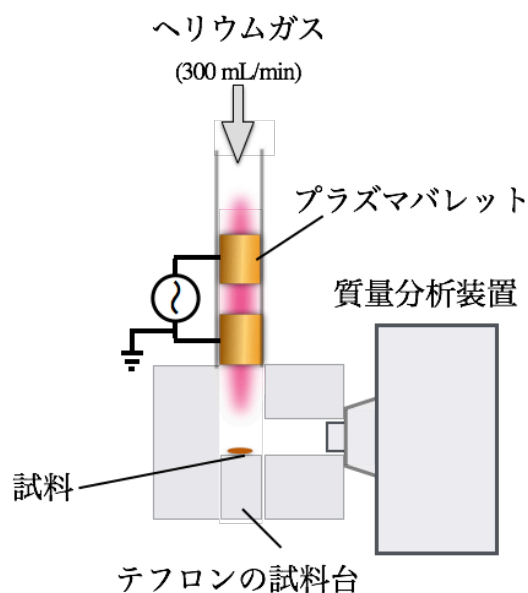
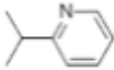
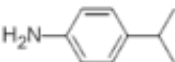


Fig. 4.1 表面付着物脱離/イオン化質量分析装置の概念図

## 4.2.2 試料の分析と問題点

4.2.1 で述べたように、開発した装置を用いて、試料の分析を行った。試料調製には、2-イソプロピルピリジンと 4-イソプロピルアニリン(Kanto Chemical Co., Ltd., Tokyo, Japan)をメタノール(Wako Pure Chemical Industries, Osaka, Japan)溶液に溶解させそれぞれ 1, 10 ppm とした。2 つの試料の特性を Table 4.1 に示す。これを 5  $\mu$ L テフロン (Teflon<sup>®</sup>) 棒の先端に滴下した。その後静置して溶媒を乾燥させ、Fig. 4.1 に示すようにテフロン棒を装置に挿入し、プラズマを照射した。

Table 4.1 実験に用いた試料と特性

Sample name	Structure	Molecular weight	Target ion
<u>2-isopropylpyridine</u>		121.18	122
<u>4-isopropylaniline</u>		135.21	136

2-イソプロピルピリジンと 4-イソプロピルアニリンの分析結果を Fig. 4.2 に示す。両試料共に、10 ppm で試料由来の質量スペクトルをそれぞれ  $m/z=122.3$  ( $[C_8H_{11}NH]^+$ ),  $136.3$  ( $[C_9H_{13}NH]^+$ ) を良好に検出することができた。また Fig. 4.3 に示すように 1 ppm の試料条件では、2-イソプロピルピリジンの場合、10 ppm の条件と同様で、 $m/z=121.9$  ( $[C_8H_{11}NH]^+$ ) を確認したが、信号強度は 3 桁ほど減少した。一方で、4-イソプロピルアニリンの場合では、ほとんどバックグラウンドに埋もれてしまい試料由来の質量スペクトルを観察することができなかつた。このことから、分子量が大きいなどの、試料による化学的特性にもイオン化の向き不向きが考えられる。ここで、念のために検出された試料の原子量の変化について言及する。一般的に、炭素、水素、酸素、窒素などによって構成されている化合物で分子量が数百のマスマスペクトルを確認すると試料由来の分子イオンよりさらに 1Da, 2Da 高質量側にも小さなピークを検出する場合がある。特に炭素原子に関しては、炭素の同位体  $C^{13}$  によるものであり、分子イオン  $M^+$  に対して  $[M+1]^+$ ,  $[M+2]^+$  と呼ばれており、 $C^{12}$  に対して  $C^{13}$  は 1.1% 程度存在することが知られている。例えば、炭素が  $n$  個ある化合物であれば、分子イオン  $M^+$  の強度を 100% とすると、 $[M+1]^+$  の割合は、 $1.1 \times n\%$  の強度で観測される<sup>[13]</sup>。しかし、Fig. 4.4 のそれぞれの試料におけるスペクトルを詳細に調べたところ、前述した規則には該当していない可能性が高く、同位体に関する議論を以降の本研究では言及しないこととする。ただし、炭素数が 100 を超えるような化合物では、同位体の影響が顕著に効くため、質量分析の際には十分な配慮が必要となる<sup>[13]</sup>。本来検出されるべき試料由来の質量スペクトルが一定ではなく  $m/z$  の値が 0.5-1.0 程度の幅でばらついているのは、質量分析装置側の空間電荷効果等の要因によるものであると考えられる。本研究では、Fig. 4.5 に示すような、試料を使用していない場合のバックグラウンドと比較することで試料由来の質量スペクトルが検出されているか否かに着目して質量信号の解析と質量分析装置の性能評価を行うこととする。

ここで、試料の分析結果に再び戻る。脱離された試料のイオン化効率の観点から、Fig. 4.6 に示した試料 10 ppm の分析時間と信号強度の関係において、ガスボンベ中の微量な水分からプロトンを生じて試料に付与しているため、イオン化が行われていない時間も観測された。これは、プラズマ中で生成される水分由来のプロトン量は常に変動し、試料のイオン化に十分なプロトン量を満たしていない時間も存在すると考えられる。その結果、試料由来の質量スペクトルが不連続に観測されたと解釈できる。

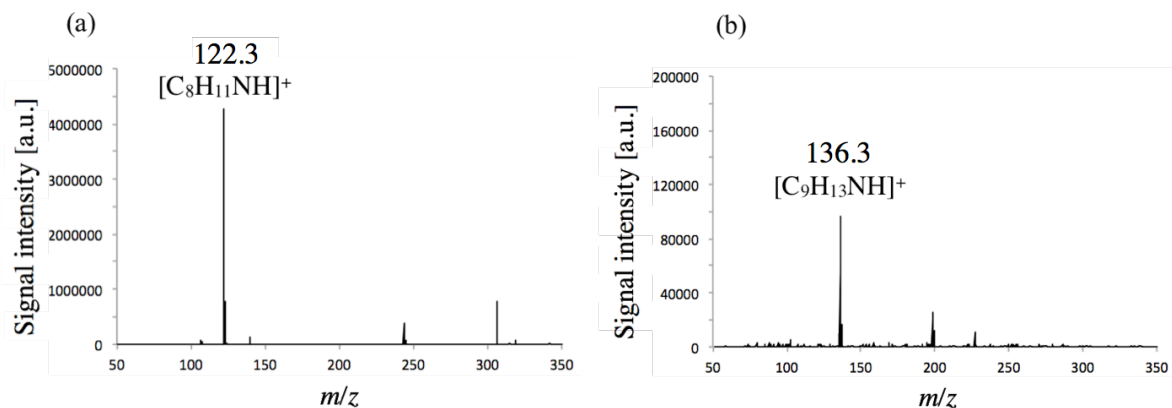


Fig. 4.2 (a) 2-イソプロピルピリジン(10 ppm, 5 $\mu$ L)の質量分析の結果  
 (b) 4-イソプロピルアニリン(10 ppm, 5 $\mu$ L)の質量分析の結果

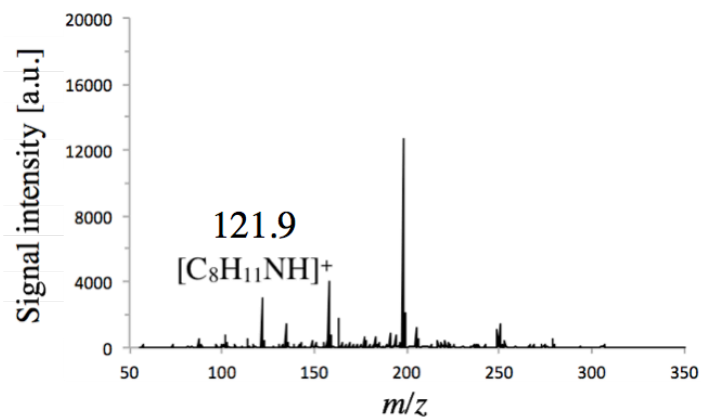


Fig. 4.3 2-イソプロピルピリジン(1 ppm, 5 $\mu$ L)の質量分析の結果

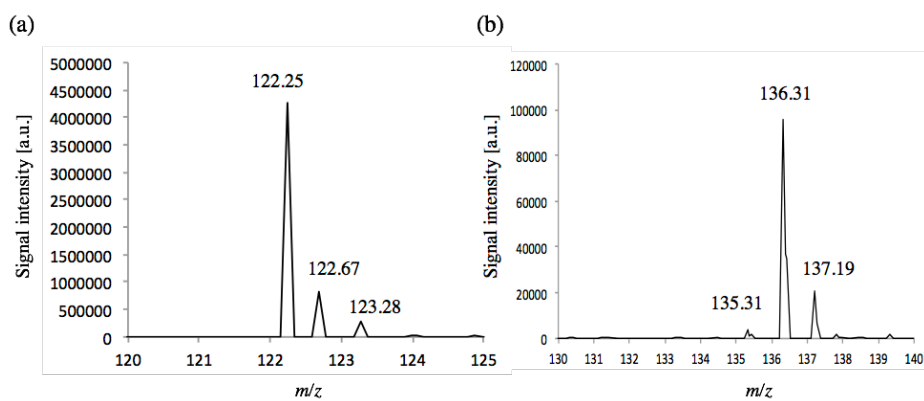


Fig. 4.4 (a) 2-イソプロピルピリジン, (b) 4-イソプロピルアニリンのピークとサブピーク

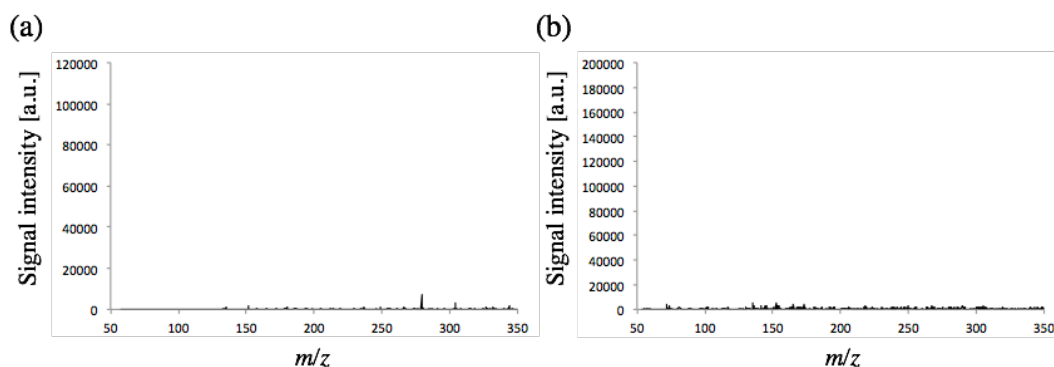


Fig. 4.5 (a) 2-イソプロピルピリジン, (b) 4-イソプロピルアニリンのバックグラウンド

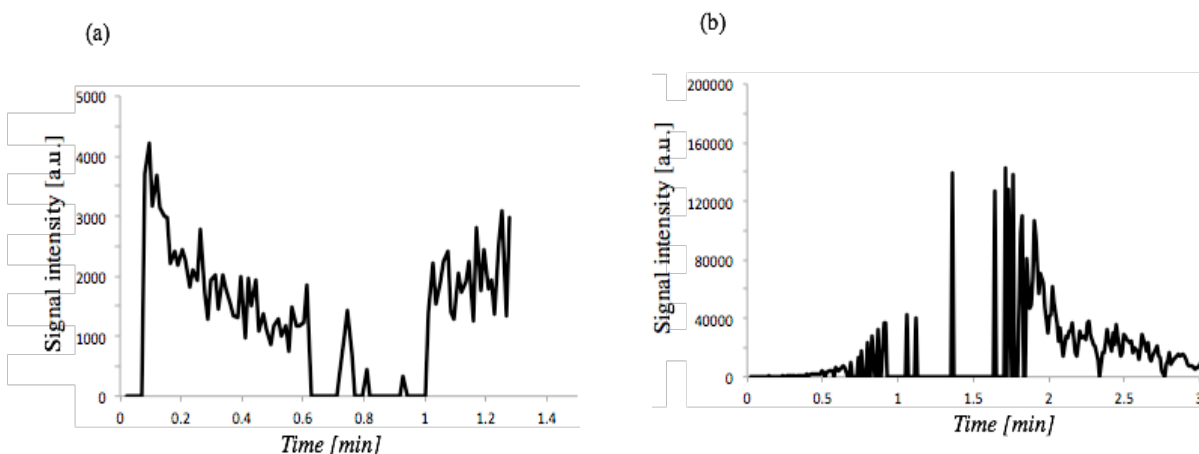


Fig. 4.6 (a) 2-イソプロピルピリジンの質量信号の時間変化と信号強度  
(b) 4-イソプロピルアニリンの質量信号の時間変化と信号強度

### 4.3 水素由来のプロトンを用いた有機質量分析

4.2 節では、表面付着物の脱離を行い、大気圧非平衡プラズマの中に含まれる活性種で脱離を行った後、ガスボンベや装置内に含まれる水分から生成されるプロトンを付与することでイオン化を行い、試料の分析を行った。しかし、分析の時間変化と信号強度の変化を観察することで、特定の時間においては、試料由来の質量スペクトルを観察することができたが、時間経過の途中では、観察することができない場合があることが実験的に示された。これにより、大気中あるいはガスボンベの中のどれだけの水分が、プロトン化されていて、そのうちのどれくらいのプロトン量が、試料のイオン化に用いられているかについて議論することは、困難であると言える。したがって、この節では、水分子の代わりに、流量を制御することが可能な水素ガスを用いることで、水素ガスから生成されるプロトン量に着目し、イオン化機構について議論したい。

### 4.3.1 プラズマガスに含まれる水分除去法

4.2 節で述べた装置内に送り込まれるプラズマガスに、初めから含まれている微量な水分を除去するため、シリカゲル(JANコード:4963045390009)を500または1500g用いることで、ガス中に含まれる微量な水分の除去を行った。実験の概念図をFig. 4.7に示す。このとき、ヘリウムガス300 mL/minを流し、フィルター (Millex-GV filter, pore size 0.22  $\mu\text{m}$ ) 2個を通過させ、シリカゲル由来の成分を除去したガスをプラズマ化した。

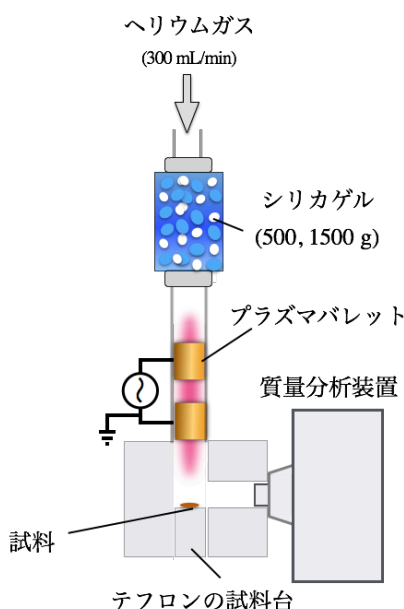


Fig. 4.7 シリカゲルを設置した表面付着物の脱離/イオン化質量分析装置の概念図

### 4.3.2 質量分析による水分除去の確認

シリカゲルを用いた際の、ガス中の水分の除去効果を調べるために、4.3.1 で述べた装置構造で、Table 4.1に示した試料2-イソプロピルピリジンと4-イソプロピルアニリンの質量分析を行った。試料調製は、4.2 節と同様に、2-イソプロピルピリジンと4-イソプロピルアニリンをメタノール(Wako Pure Chemical Industries, Osaka, Japan)溶液に溶解させて10 ppmとし、これを5  $\mu\text{L}$  テフロン棒の先端に滴下した。その後静置して溶媒を気化させた。

500 g のシリカゲルを使い、2-イソプロピルピリジンを用いた場合は、試料由来の質量スペクトルそれぞれ  $m/z=122$  ( $[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NH}]^+$ )を検出し、シリカゲルに通す前の信号強度と同程度の信号強度を得た。しかし、

4-イソプロピルアニリンの質量スペクトルは確認できなかった。この結果を Fig. 4.8 に示す。これは、2-イソプロピルピリジンを試料に用いた場合には、イオン化した試料を質量分析し、質量スペクトルを識別するまでに十分なプロトン量が生成されていたと言える。一方で、4-イソプロピルアニリンを試料に用いた場合には、イオン化した試料を質量分析し、質量スペクトルを識別するまでのプロトン量に至っていないと考えられる。続いて、1,500 g のシリカゲルを用いた場合は、2-イソプロピルピリジンの質量スペクトルは確認できなかった。これらの結果から、装置に供給するガスをシリカゲルに通すことで、試料のスペクトルを得るのに必要な水分を除去できたことが示された。また、試料の種類によっても、イオン化のしやすさ(proton affinity)が変化するということが示唆された。

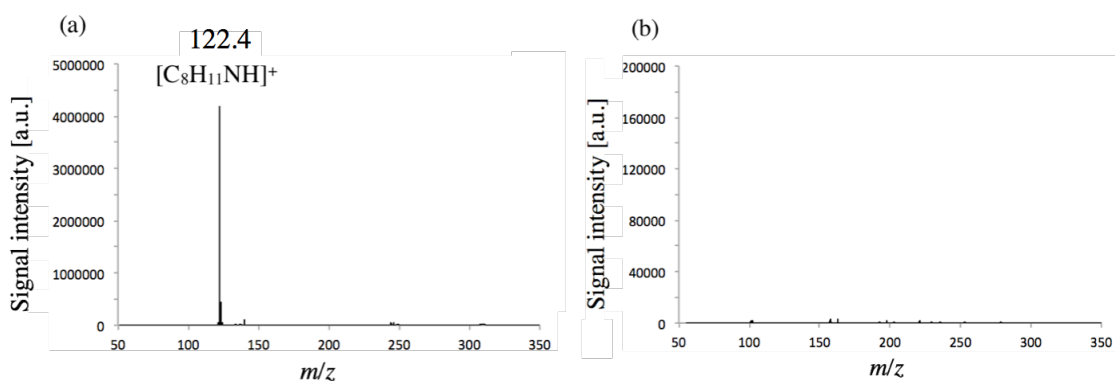


Fig. 4.8 シリカゲル 500 g を用いた場合の、(a)2-イソプロピルピリジン、  
(b)4-イソプロピルアニリンの質量分析の結果

### 4.3.3 水素添加による試料の質量分析

プラズマガスをシリカゲル(JAN コード:4963045390009)に通し、ガスボンベ中に含まれる微量な水分を除去し、フィルター2 個を通したガスをプラズマ化した。300 mL/min のヘリウムに対して、別の配管からシリカゲルとフィルター(Millex-GV filter, pore size 0.22  $\mu\text{m}$ )を通した 0.01~5.0%の水素を流し、ヘリウムと十分に混合させた後、プラズマ化した。試料のイオン化には、プラズマ中で生成される水素から生成されたプロトンを使用した。シリカゲルは、ヘリウムに 1,500 g、水素に 500 g をそれぞれ使用し、ガスを流した。試料調製は、2-イソプロピルピリジンと 4-イソプロピルアニリンをメタノール(Wako Pure Chemical Industries, Osaka, Japan)に溶解させてそれぞれ 1, 10 ppm とし、この溶液を 5  $\mu\text{L}$  テフロン棒の先端に滴下した。その後静置して溶媒を乾燥させた。装置に供給するヘリウムに含まれる水分を除去したのち、

水素をヘリウム中に添加し、プラズマを生成して試料の検出を行った。2-イソプロピルピリジンと4-イソプロピルアニリンの分析を行った結果、2-イソプロピルピリジンでは 1 ppm, 4-イソプロピルアニリンでは 10 ppm の条件において、全ての水素添加量で試料由来の質量スペクトルの検出に成功し、水素添加量を最適化することで比較的高い信号強度を取得することができた。

添加した水素の流量と検出下限値の変化を表したものを Fig. 4.9 に示す。検出下限の求め方は、この節の最後に記述する。ヘリウムと水素添加量を最適化することで、2-イソプロピルピリジンを使用した場合には、104 fmol の検出下限値で分析することに成功し、標準偏差は 5.2 fmol となった。一方、4-イソプロピルアニリンを使用した場合には、42 pmol の検出下限値で分析に成功し、標準偏差は 2.0 pmol となった。以上の結果から、両試料において、ヘリウムへの水素の添加流量は 6.0 mL/min の条件において、ヘリウムと水素の流量混合比を最適化してプラズマ化することで、試料のイオン化に最適なプロトン量を生成することができると考えられる。しかし、水素添加流量が極端に低い 0.30 mL/min 以下、あるいは水素添加流量が高い 12 mL/min 以上の場合には、検出下限値が悪化し、値が大きくなっている。この結果から、プロトン生成量を制御することができても、イオン化効率には変動が生じると考えられる。このとき、装置内に流したヘリウムガス 300 mL/min を室温 25°C のときの飽和水蒸気量 23.1 g/m<sup>3</sup> の水分と等価とし、最適化された水素のガス流量を微量水分として考え、湿度を概算すると、約 4% となる。あらゆる環境において、大気やガスボンベ中の水分から生成されるプロトンをイオン化源として用いることは、簡便ではあるが、その生成量によっては分析感度の向上を妨げる原因にもなり得ることが示唆される。分析感度を一定に保持し、付着物の分析を行うためには、プラズマベースガスに対して、少量の水素ガスを添加する手法は有効であると考えられる。

さらにイオン化効率を一定に保持している裏付けとしては、水素添加流量 6.0 mL/min の条件において、Fig. 4.10 に示すような試料の分析時間と信号強度の関係からも明らかとなる。ガスボンベ中の水分から生成されるプロトンをイオン化源として用いている Fig. 4.6 と比較しても、試料の安定的なイオン化に成功したと言える。ただし、信号強度が、時間の経過と共に減少しているのは、試料台の上の試料がプラズマ照射によって脱離されているためと考えられる。前述した、検出下限の求め方は、Fig. 4.10 の信号の時間変化と信号強度の関係を使い、全ての信号を積算したものを S、表面に試料を塗布していないテフロン製の試料台にプラズマを照射した際の信号の標準偏差を N として S/N=3 を検出下限値として検出下限絶対量を求めた。この検出下限の求め方については、*Iwai et al.*によって、すでに報告されている<sup>[14],[15]</sup>。

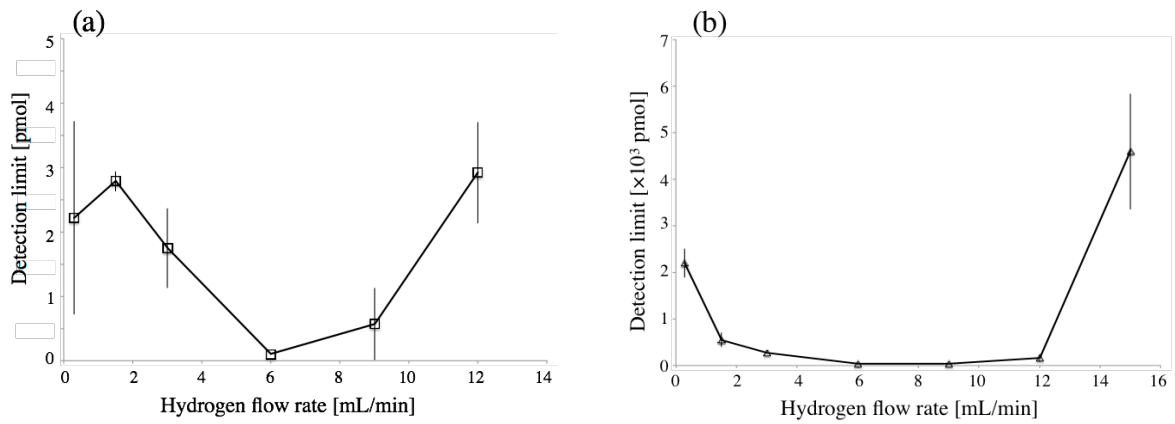


Fig. 4.9 (a)2-イソプロピルピリジンの水素添加流量と検出下限  
(b)4-イソプロピルアニリンの水素添加流量と検出下限

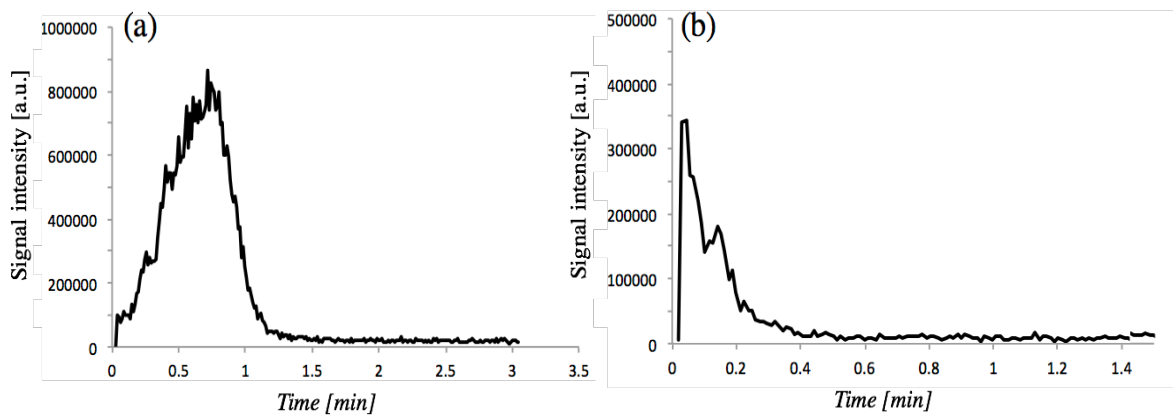


Fig. 4.10 (a)2-イソプロピルピリジンの質量信号の時間変化と信号強度の関係  
(b)4-イソプロピルアニリンの質量信号の時間変化と信号強度の関係

#### 4.4 発光分光分析によるイオン化機構の究明

ヘリウムに添加した水素からどれくらいプロトン化しているかを表す指標の1つとして、プラズマ中で発光する水素原子を測定することがあげられる<sup>[16],[17]</sup>。水素をプラズマ中に添加することで、以下 4.1, 4.2 式の反応が生じると考えられる。



Fig. 4.11 に示すように、開発した装置のプラズマ源に対して軸方向から水素原子の発光スペクトル  $H_{\beta}$  (486.1 nm) の発光強度を測定した<sup>[18],[19]</sup>。プラズマガスには、ヘリウムガス 300 mL/min を使い、ここにヘリウムベースガスに最大 15 mL/min の水素を添加した。シリカゲルの量は、ヘリウムガスに 1,500 g、水素ガスに 500 g を用いた。分光器には測定波長が 424.0–507.0 nm のマルチチャンネル分光器 (HR4C832, Ocean Optics Inc., USA) を使用し、積分時間 5 sec、スペクトル積算 3 回で測定した。

水素原子の発光スペクトル  $H_{\beta}$  の信号強度と添加した水素の流量変化を表すグラフを Fig. 4.12 に示した。水素添加流量が増加するにつれて、 $H_{\beta}$  の発光強度が減少した。さらにヘリウムの原子線スペクトルである 447.1, 471.3, 492.2 nm から、第 3 章でも述べたように、励起温度を求め、結果を Fig. 4.13 に示した。これらの結果を、質量分析装置で試料を分析した結果 Fig. 4.9 と比較した。試料の検出下限値が小さい、すなわち最もイオン化が進んでいると考えられる水素流量 1.5–9.0 mL/min 付近では、励起温度が 1200–1400 K となっている。励起しやすい元素である水素をヘリウムに添加することで、プラズマ温度の上昇に伴い、プラズマ中の励起に支配的な粒子種がヘリウムの励起原子から水素の励起原子に移行し、ヘリウムの励起エネルギー (23.7 eV) より低い励起エネルギー (12.7 eV) を持つ励起水素原子が多量に生成されることがわかっている<sup>[20]</sup>。そのため、この励起原子同士の衝突頻度が上昇することで、4.2 式に示す反応式のように、プロトン化まで反応が進行していると推測できる。一方、水素添加流量 1.5 mL/min 以下の条件では、 $H_{\beta}$  の発光強度が大きいことから、4.1 式に示す反応で停止あるいは平衡に達している可能性が高い。さらに水素添加流量 9.0 mL/min 以上の条件では、 $H_{\beta}$  の発光強度も小さい上に、検出下限値も大きい、すなわち、プロトン付与によるイオン化が進んでいないことから、水素分子あるいは原子状水素の状態であると考えられる。これより、水素の原子線  $H_{\beta}$  の発光強度が小さく、さらに励起温度が高い条件が、プロトン生成量が増大し、試料を安定に有機質量分析するのに適した 1 つの指標となることが示唆された。

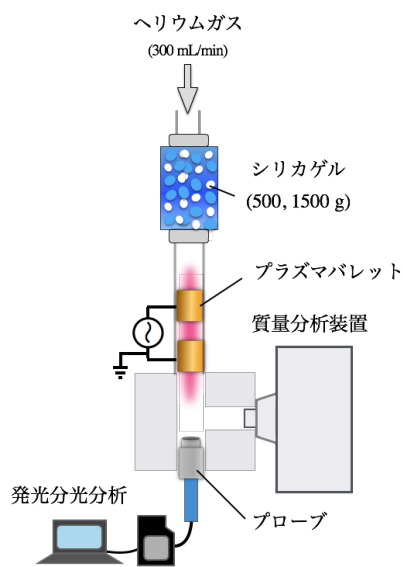


Fig. 4.11 発光分光分析の概念図

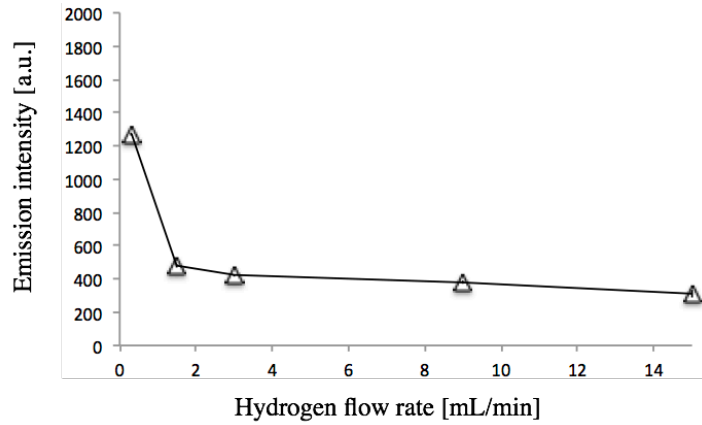


Fig. 4.12 水素添加流量と  $H_{\beta}$  (486.1 nm) の発光強度の結果

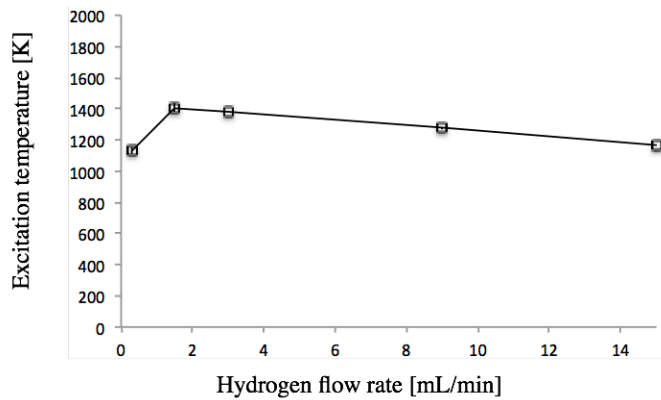


Fig. 4.13 水素添加流量と励起温度の結果

## 4.5 結言

### 4.5.1 まとめ

本章では、プラズマを生成しているヘリウムに少量の水素を添加することで、プロトンを制御してイオン化を行う手法を提案した。

この手法を用いて、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ことに成功した。また、この条

件における水素流量を湿度に概算すると約 4%となった。開発した装置では、大気やガスボンベ中の水分ではなく水素をプロトン供給源とし、その生成量を制御しているため、湿度などが変動する環境や場所を選ばずに様々な物質を高感度に分析することができ、幅広い分野に応用できると期待できる。

また、前述した試料の質量分析の結果と、水素とヘリウム原子の発光分光分析から得られたスペクトルを比較検討することで、水素原子の発光強度が小さく、励起温度が高い条件で、検出下限が良好となる事を示した。

#### 4.5.2 今後の課題

本章で述べた実験では、試料の化学的あるいは物理的特性の違いによって、イオン化効率が異なる可能性も示している。水素をプロトン源としている研究はあまり行われていないため、今後は、官能基や分子構造などが異なる試料の質量分析を行い、フラグメントパターンなどを詳細に調べたデータベースを作成することが望まれる。また、シリカゲルを用いてガス中や装置内の水分子を簡便に低減もしくは除去して分析に利用できることが明らかになったので、第 2 章で述べた他の化学イオン化法を試料のイオン化源に利用することで、試料分析の高感度化が実現できる可能性もある。

## 参考文献

- [1] J. T. Shelley and G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.*, 25, 3, pp. 345-350 (2010).
- [2] R. G. Cooks, Z. Ouyang, Z. Takats and J. M. Wiseman, *Science*, 311, 5767, pp. 1566-1570 (2006).
- [3] R. B. Cody, J. A. Laramée and H. D. Durst, *Anal. Chem.*, 77, 8, pp. 2297-2302 (2005).
- [4] J. T. Shelley, J. S. Wiley and G. M. Hieftje, *Anal. Chem.*, 83, 14, pp. 5741-5748 (2011).
- [5] J. D. Harper, N. A. Charipar, C. C. Mulligan, X. R. Zhang, R. G. Cooks and Z. Ouyang, *Anal. Chem.*, 80, 23, pp. 9097-9104 (2008).
- [6] T. Iwai, Y. Takahashi, H. Miyahara and A. Okino, *J. Anal. At. Spectrom.*, 29, 12, pp. 1141-1145 (2013).
- [7] T. Iwai, A. Albert, K. Okumura, H. Miyahara, A. Okino and C. Engelhard, *J. Anal. At. Spectrom.*, 29, 3, pp. 464-470 (2014).
- [8] T. Iwai, K. Okumura, K. Kakegawa, H. Miyahara and A. Okino, *J. Anal. At. Spectrom.*, 29, 11, pp. 2108-2113 (2014).
- [9] T. Takamatsu, H. Miyahara, T. Azuma and A. Okino, *The Journal of Toxicological Sciences*, 39, 2, pp. 281-284 (2014).
- [10] T. Oshita, H. Kawano, T. Takamatsu, H. Miyahara and A. Okino, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 43, 6, pp. 1987-1992 (2015).
- [11] T. Takamatsu, H. Hirai, R. Sasaki, H. Miyahara and A. Okino, *IEEE Trans. on Plasma Sci.*, 41, 1, pp. 119-125 (2013).
- [12] T. Takamatsu, K. Uehara, Y. Sasaki, H. Miyahara, Y. Matsumura, A. Iwasawa, N. Ito, T. Azuma, M. Kohno and A. Okino, *RSC Advances*, 4, 75, pp. 39901-39905 (2014).

- [13] 志田保夫ら, これならわかるマスマスペクトロメトリー, 化学同人 (2002).
- [14] T. Iwai, K. Kakegawa, K. Okumura, M. Kanamori-Kataoka, H. Miyahara, Y. Seto, and A. Okino, *J. Mass Spectrom.*, 49, 6, pp. 522–528 (2014).
- [15] T. Iwai, K. Kakegawa, M. Aida, H. Nagashima, T. Nagoya, M. Kanamori-Kataoka, H. Miyahara, Y. Seto and A. Okino, *Anal. Chem.*, 87, 11, pp. 5707–5715 (2015).
- [16] H. Miyahara, H. Yabuta, Y. Hayashi, E. Hotta and A. Okino, *BUNSEKI KAGAKU*, 51, 9, pp. 937–942 (2002).
- [17] K. Shigeta, Y. Kaburaki, T. Iwai, H. Miyahara and A. Okino, *J. Anal. At. Spectrom.*, 30, 7, pp. 1609–1616 (2015).
- [18] Y. Ishihara, M. Aida, A. Nomura, H. Miyahara, A. Hokura and A. Okino, *Anal. Sci.*, 31, 8, pp. 781–785 (2015).
- [19] C. Yubero, M. D. Calzada and M. C. Garcia, *Journal of the Physical Society of Japan*, 74, 8, pp. 2249–2254 (2005).
- [20] H. Miyahara, H. Yabuta, Y. Hayashi, E. Hotta and A. Okino, *BUNSEKI KAGAKU*, 51, 9, pp. 937–942 (2002).

## 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

### 5.1 緒言

第 3 章でも述べたように、大気圧非平衡プラズマを用いた表面付着物の質量分析法は、本研究の APSA<sup>[1]</sup>をはじめとして、DART<sup>[2]</sup>, FAPA<sup>[3]</sup>, LTP<sup>[4]</sup>など様々なものが開発されている。しかし、それらは 1 つのプラズマ源で脱離とイオン化を行っているため、それぞれの機構を最適化することはできず、分析装置の高感度化は容易ではない。また、プラズマによって脱離した付着物がイオン化された状態で質量分析するためには、付着物のサンプリング位置と質量分析装置との距離を離す事ができない。第 4 章では試料のイオン化機構に着目することで付着物分析の高感度化を実現したが、脱離機構と独立した分析はできていない。また、脱離部は質量分析装置に近接して配置する必要があった。そこで第 5 章では、これらの問題点を解決するために脱離とイオン化を個別に制御するためのデュアルプラズマ脱離/イオン化システムを提案し、装置の試作と基礎特性の測定を行った。

### 5.2 デュアルプラズマ脱離/イオン化システム<sup>[5],[6]</sup>

大気圧非平衡プラズマを用いて、付着物の脱離とイオン化を個別に制御するために、デュアルプラズマ脱離/イオン化システムを考案し、装置の試作を行った。装置の概念図を Fig. 5.1 に示す。まず、試料が質量分析されるまでのプロセスを述べる。

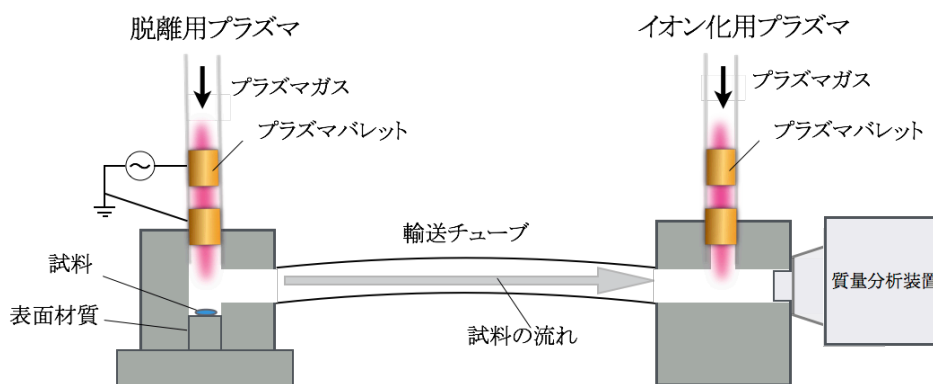


Fig. 5.1 デュアルプラズマ脱離/イオン化システム

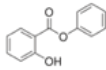
まず、脱離用プラズマ源の真下に設置された試料台の上の試料に対して脱離用プラズマを照射することで、プラズマ中の活性種によって試料を脱離する。次に、脱離した試料を、プラズマを生成するガスと質量分析装置の陰圧で引き込むことで、輸送チューブを通過してイオン化部まで搬送する。その後、脱離した物質にイオン化用プラズマを照射し、ガス中や装置内の水分から生成されたプロトンで脱離した試料に付与することで、イオン化を行う。最後に、質量分析装置のイオン化導入部を直接接続し、質量分析装置に導入される仕組みとなっている。付着物が脱離されてから、質量分析装置に導入される全ての過程は、大気のコタミネーションを抑制し、試料の拡散を防ぐために、密閉空間で行われている。脱離用とイオン化用のプラズマ源は同じものを使用し、外形 5 mm、内径 3 mm のガラス管 (パイレックス製) を用いており、プラズマの吹き出し口から 10 mm の長さの位置に幅 10 mm の銅テープをガラス管の外側に巻き、更に 5 mm の間隔を開けて、幅 10 mm の銅テープをガラス管の外側に巻いた。この実験では、2 つのプラズマ源を使用しているため、1 つのプラズマ源で分析を行う場合よりも、ガス流量を若干多く消費する。ランニングコストを考慮し、また、ヘリウムガスを多量に使用することで、質量分析装置の真空を破る可能性が高いことから、プラズマガスにはアルゴンガスを使用した。そして、アルゴンガスを流したガラス管の電極間に電圧 9 kV、周波数 16 kHz の交流電源を印加することで、誘電体バリア放電を生成した。脱離用プラズマ源のプラズマが吹き出す側の電極を接地することで、照射表面へ放電損傷を与えることなく脱離することができる。両プラズマ源をつなぐ輸送管は、外径 3.5 mm、内径 1.6 mm のガラス管を用いた。質量分析装置には、Ion trap mass spectrometer (amaZon-SL-AI, Bruker Daltonics K.K.) を使用し、キャピラリー電圧は -1000—6000 V で、積分時間は 100 msec とした。脱離用プラズマが照射される試料台として、テフロン棒 (Teflon<sup>®</sup>) の先端に直径 3 mm、深さ 1 mm に掘削したものを使用し、その上に試料を塗布した。

開発した装置では、付着物の脱離とイオン化に、それぞれ 1 つずつプラズマ源を用いているため、ガス流などの放電条件を変化させることで、両過程を個別に最適化することができる。また、輸送チューブの長さを変化させることができるため、付着物のサンプリングの位置を可動し、様々な現場における装置の実用性も期待できる。

### 5.2.1 原理検証

開発した装置を用いて、試料を分析することで原理検証を行った。アルゴンガスの流量では、脱離用プラズマに 300 mL/min、イオン化用プラズマに 400 mL/min を流してプラズマを生成した。輸送送経路の長さを 300 mm とした。試料には、サリチル酸フェニルを使用し、試料の特性を Table 5.1 に示す。試料をメタノールに溶かし、100 ppm 溶液としたものを 5  $\mu$ L 採取した。そして、テフロン製の試料台の上に滴下して溶媒を十分に乾燥させたものを付着物として分析を行った。

Table 5.1 試料の特性

試料	分子量	沸点[°C]	構造	m/z
サリチル酸フェニル	214.22	173 (at 12 mmHg)		215

分析の結果を, Fig. 5.2 (a), (b)に示す。まず, 脱離用プラズマのみを照射した場合には, 試料由来の質量スペクトルを検出および識別することはできなかった。この理由として, 脱離された試料は, イオン化されずに質量分析装置の中に導入される, あるいは脱離用プラズマで脱離とイオン化された試料が, ガス流によって搬送されている間にイオン化の失活が起こり, 試料の検出がされなかったと考えられる。一方, 脱離用プラズマとイオン化用プラズマを同時に照射した場合には, 試料の質量スペクトル  $m/z = 214.7$  ( $[C_{13}H_{10}O_3] H^+$ ) の検出に成功した。この理由として, 脱離された試料は質量分析装置の直前でイオン化され, また搬送中に失活した試料も再びイオン化されるためだと考えられる。これらの原理検証の結果より, 開発した装置の有用性を示すことができた。

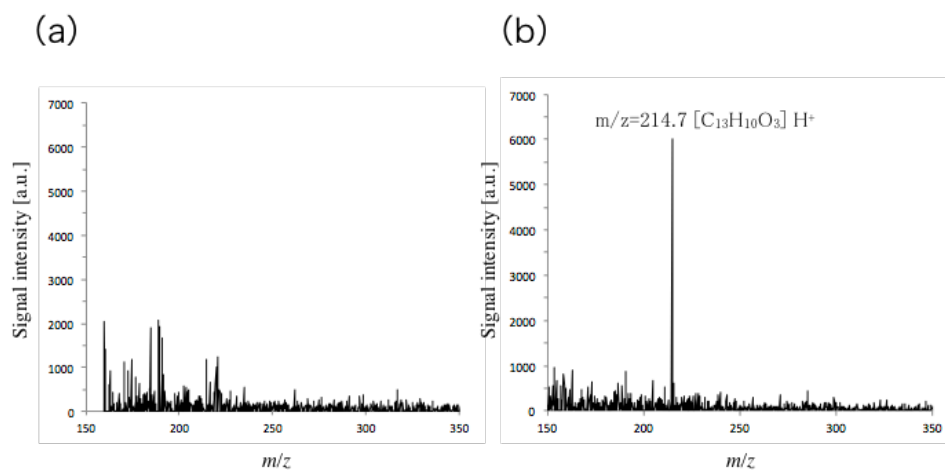


Fig. 5.2 サリチル酸フェニルの質量分析

(a) 脱離用プラズマのみの照射, (b) 脱離用とイオン化用プラズマを同時に照射

## 5.2.2 サンプル位置の変化とガス流量の最適化

開発した装置を用いて、試料を分析することで原理検証を行った。開発した装置の原理を示せたので、次に実用化を考慮した実験を行った。冒頭でも述べたように、様々な現場での付着物の分析では、サンプリングの位置を可動することが望ましい。サンプリング位置を変化させるために、脱離用プラズマとイオン化用プラズマを接続する輸送チューブの長さを変化した。チューブの長さは、原理検証で使用した 300 mm と 600 mm のものを使用した。試料調製は、5.2.1 と同様である。また、脱離とイオン化用のプラズマガス流量を示す際には、それぞれ D-, I-と簡略化して記述する。

分析の結果を、Fig. 5.3(a), (b)に示す。輸送チューブの長さ 300, 600 mm において、試料の質量スペクトル  $m/z = 215$  ( $[C_{13}H_{10}O_3] H^+$ )の検出に成功した。このとき、ガス流量は輸送チューブの長さ 300 mm の条件では、D-250 mL/min, I-300 mL/min となり、600 mm の条件では、D-100 mL/min, I-300 mL/min で試料の信号強度が最も増加した。さらに、輸送チューブ 300 mm の条件では、Fig. 5.2(b)と比較して、信号強度が約5倍増加した。これより、ガス流量の最適化を行うことで装置の高感度化にも期待できることが示された。輸送チューブの長さが大きいほど、脱離用プラズマガス流量が減少したことは、輸送チューブの体積が変化したことで、装置全体の空間が変化したことが起因すると考えられる。また、イオン化用のプラズマ源は、輸送チューブの長さに関係なく、ガス流量が 300 mL/min で一定であったことから、試料のイオン化効率も同程度で行われていると解釈できる。このように 2 つのプラズマ源のガス流量を最適化することで、従来のサンプリング位置の 60 倍以上離れた場所からでも試料分析を実現した。

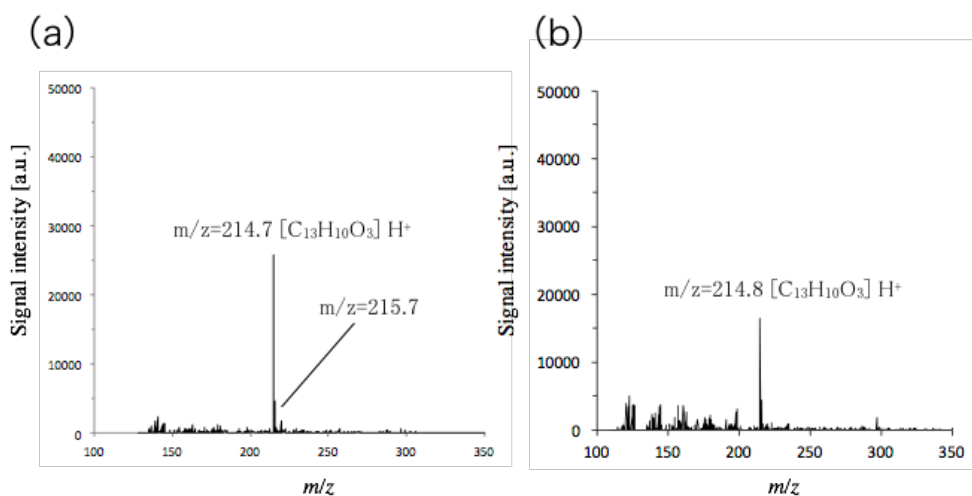


Fig. 5.3 輸送チューブの長さ(a) 300 mm, (b) 600 mm の条件における試料の質量分析

## 5.3 脱離機構の調査

第 3 章でも述べたように、異なる試料が質量分析に影響することは既知な事実であり<sup>[7]</sup>、さらに、大気圧非平衡プラズマのガス種の変化は、異なる活性種を生成するため、質量分析に影響することも示した。様々な現場において、付着物の分析を行う際、その脱離の要因には表面の材質も影響すると考えられる。本節では、異なる表面材質が、試料の脱離に与える影響に着目して調査した。

### 5.3.1 表面材質が分析に与える影響

異なる表面材質によって、試料の質量分析に与える影響を調査した。実験に使用した表面材質には、有機物から PTFE、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート(PET)を、無機物である金属から、アルミニウム、鉄、銅を使用した。試料調製は、前節と同様でサリチル酸フェニルを用いた。ガス流は、D-50-400 mL/min, I-300 mL/min で変化させて 3 回分析を行った。各表面材質において、脱離プラズマガスの流量変化と試料の信号強度の関係まとめ、輸送経路 300 mm と 600 mm の条件において、それぞれ Fig. 5.4 の(a)と(b)に示した。エラーバーは、3 回の測定の標準偏差としている。全ての条件において、試料の質量スペクトル  $m/z = 215$  ( $[C_{13}H_{10}O_3] H^+$ ) の検出に成功した。輸送経路 300 mm の条件では、表面材質に有機物を使った場合、脱離用プラズマのガス流量は、おおむね 250 mL/min で信号強度が最も増加し最適化したのに対し、金属を表面材質に用いた場合では、300 mL/min で信号強度が最も増加し最適化した。一方で、輸送経路 600 mm の条件では、表面材質に有機物を使った場合、脱離用プラズマのガス流量は、100 mL/min あたりで信号強度が最も増加し最適化したのに対し、金属を表面材質に用いた場合では、最適な流量にばらつきを確認した。さらに、各表面材質における、最適化条件での質量スペクトルと信号強度の関係を Fig. 5.5(a), (b)に示した。最適化条件では、試料の質量スペクトル  $m/z = 215$  ( $[C_{13}H_{10}O_3] H^+$ ) をはっきりと検出し、フラグメントも少なく良好な分析ができたと考える。

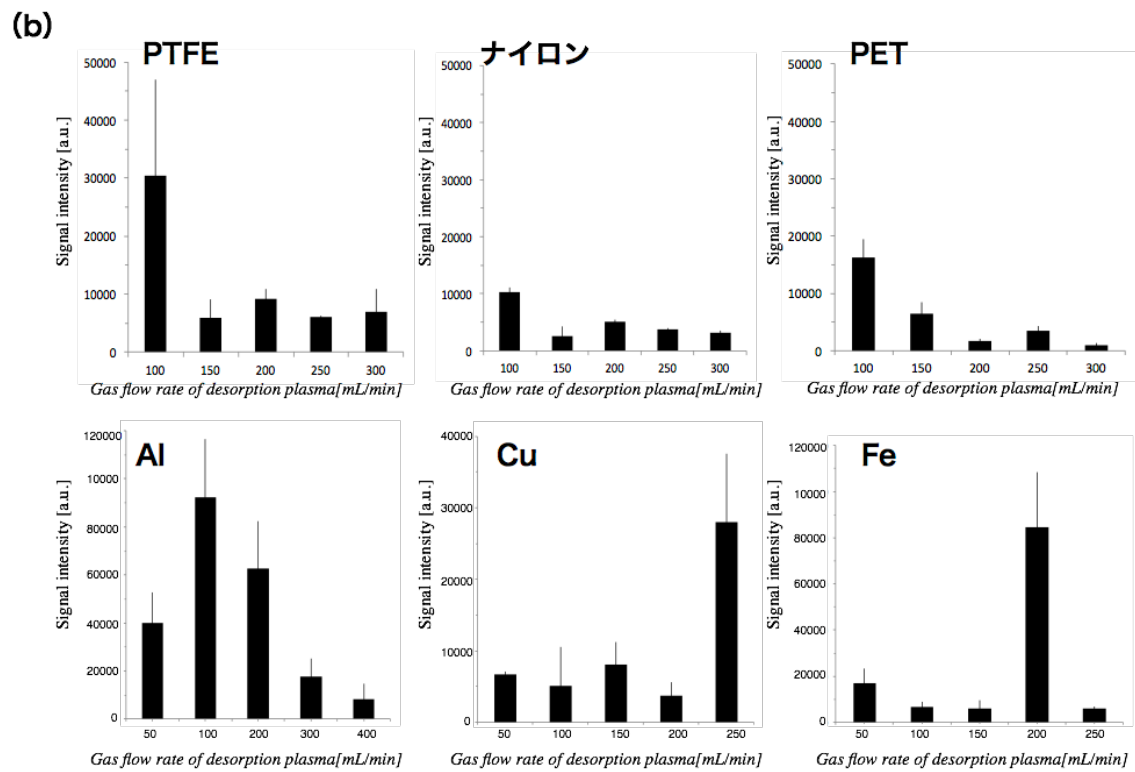
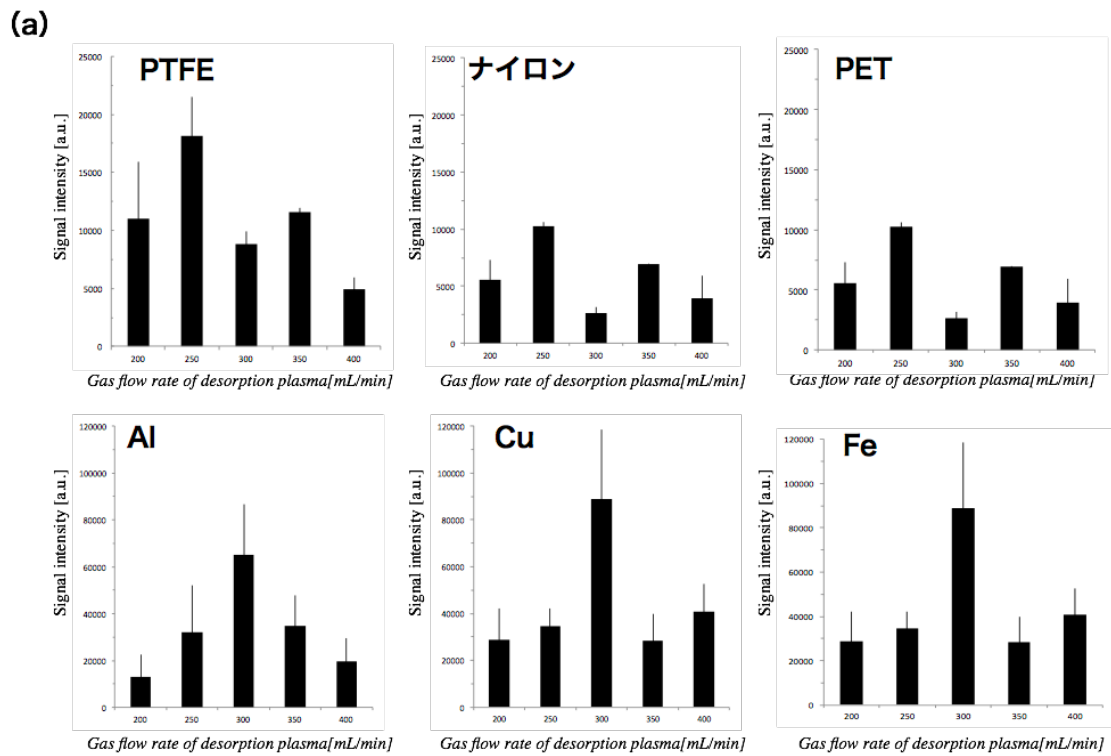
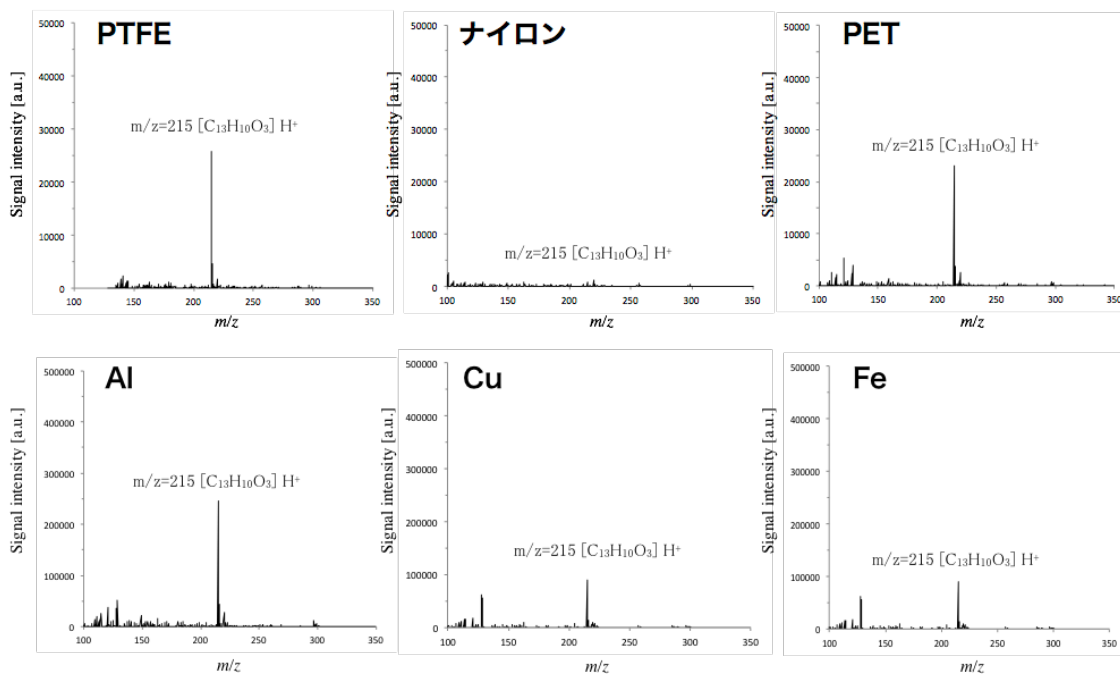


Fig. 5.4 輸送チューブの長さ(a) 300 mm, (b) 600 mm の条件における、各表面材質上の試料の質量分析

(a)



(b)

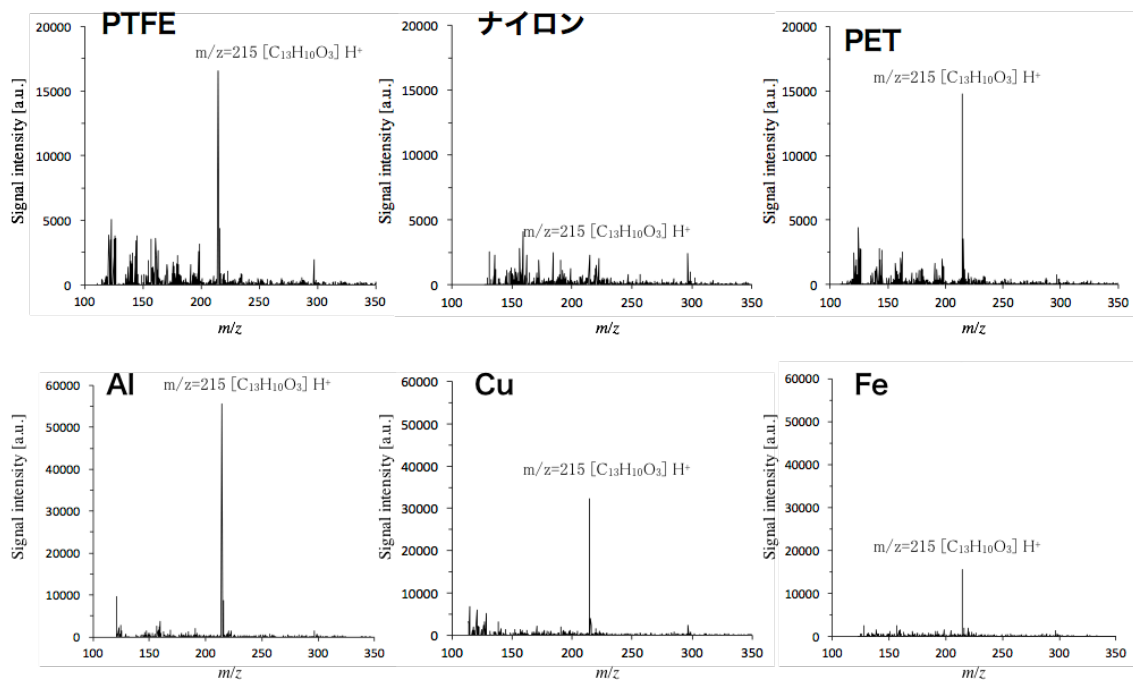


Fig. 5.5 輸送チューブの長さ(a) 300 mm, (b) 600 mm における、  
最適ガス流量の条件での試料の質量スペクトル

しかし、最適化条件における表面材質ごとの信号強度を比較すると、材質の種類によって明確な差を確認した。その様子を、Fig. 5.6 に示す。測定は、各表面材質に対して3回行い、エラーバーはその標準偏差としている。表面材質の有機物と無機物の間には、無機物を用いた場合、有機物よりも信号強度が1桁ほど大きい結果となった。さらに有機物の中では、3種類の中でも、信号強度にばらつきがあり、金属の中では、アルミニウムが最も信号強度が大きく、他の鉄と銅は、同程度の値となった。

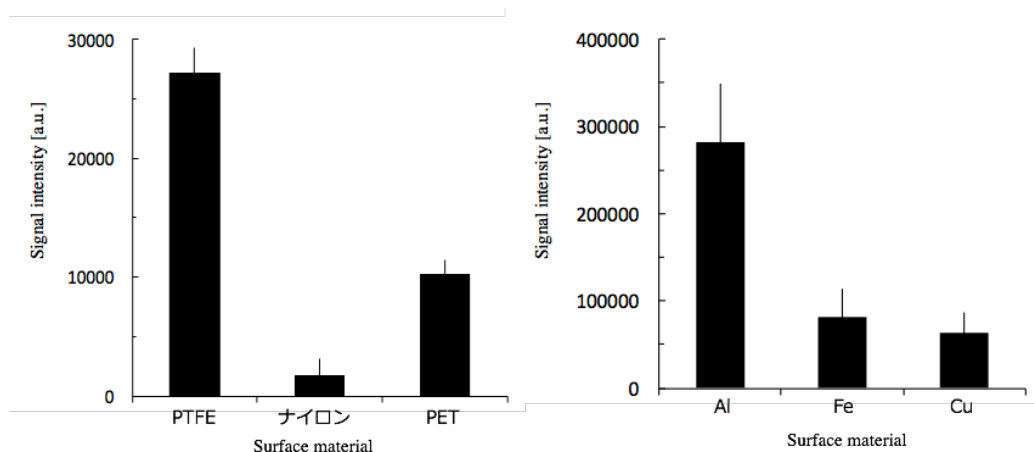


Fig. 5.6 各表面材質の最適ガス流量における信号強度

この原因を、材質に固有な値である、金属には特に重要な比熱、熱伝導率、有機物の吸水率の観点から考察した。これらの物理量をまとめたものを Table 5.2 に示す。この物理量と分析の結果から、まず熱伝導率に関しては、有機物、金属ともに相関は見られなかった。次に吸水率に関しては、有機物では PTFE, PET, ナイロンの順に値が大きくなり、吸水率の影響に負の相関を確認した。一方、金属は性質上、吸水率の効果はほとんどないため比較対象外とした。さらに、比熱に関しては、有機物では、PTFE, PET, ナイロンの順に、一方、金属では銅、鉄、アルミニウムの順に大きくなるが、信号強度の増減は、有機物と金属で相関が異なるため比熱を脱離の要因として特定することはできない。

ここで、第3章で述べたプラズマを使った表面処理について着目する。表面には、油をはじめとした主に有機物系の汚れが付着しており、時間が経つごとにその汚れは増加する<sup>[8]</sup>。今回の実験では、分析する際にメタノールで表面をよく洗浄したものを使用しているが、十分に除去し切れていない有機物も残留していると考えられる。すなわち、微量な有機物系の汚れによって、材質の表面に変化が生じ、材質と試料との間に働く表面自由エネルギーが変化することで、質量分析に影響していると考察できる。次節では、この表面自由エネルギーに着目して、脱離の影響を詳細に調査する。

Table 5.2 各表面材質における物理量<sup>[9], [10]</sup>

表面材質	比熱 [kJ/(g · K)]	熱伝導率 [W/(m · K)]	吸水率[%] (24時間)
PTFE	1.0	0.23	~0.01
ナイロン	1.7	0.20	1.1
PET	1.0~1.2	0.20~0.33	0.10~0.20
アルミニウム	0.88	236	
銅	0.38	403	
鉄	0.44	83.5	

### 5.3.2 表面自由エネルギーが分析に与える影響

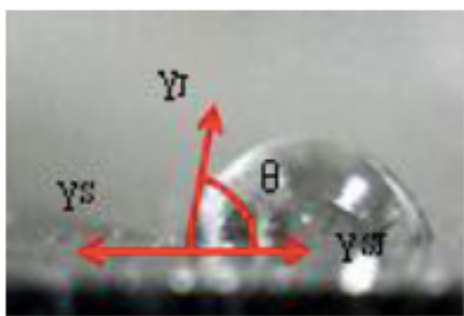
異なる表面材質を用いて試料を分析し、脱離の要因は表面自由エネルギーと関係があることが示唆された。本節では、この表面自由エネルギーを変化させて実験を行い、試料の質量分析結果から脱離機構を明確にする。

#### 接触角と表面自由エネルギーの関係

表面自由エネルギーとは、液体や固体がもつ単位面積あたりのエネルギーであり、ベクトル量である表面張力をスカラー量として捉えたものである。固体表面に液体が付着したときの概念図を Fig. 5.7 に示す。表面自由エネルギーと撥水性の指標となる接触角の関係は、次の 5.1 式に示す Young の式で表される。

$$\cos\theta = \frac{(\gamma_s - \gamma_{LS})}{\gamma_L} \quad (5.1)$$

接触角とは、表面材質に水や有機溶媒などの液体を滴下すると、材質との間に表面張力や界面張力などの力が働き、それによって形成される角度のことを示す。この式から、固体の表面自由エネルギー  $\gamma_L$  が減少すると接触角が増加することがわかる。また接触角が大きい程、固体表面は撥水性が高い<sup>[11]</sup>。



$\gamma_S$  : Surface tension of solid substrate

$\gamma_L$  : Surface tension of liquid

$\gamma_{SL}$  : Solid-liquid interfacial tension

$\theta$  : Contact angle

Fig. 5.7 固体表面に液体が付着した様子(表面張力と接触角)<sup>[9]</sup>

ここで、第3章でも述べたように、大気圧プラズマを材質の表面に照射することで、表面洗浄が起こり、水や有機溶媒との親水性(ぬれ性)が向上するとされている<sup>[8],[12]</sup>。この親水性の度合いを示す指標としても、表面の接触角を測定することがあげられる。これより、接触角は、撥水性や親水性の評価につながり、表面材質の表面自由エネルギーとも強い相関を持つ<sup>[13]</sup>。第3章の Fig. 3.2 では、プラズマの照射前後で接触角が変化し、照射前より照射後の方が接触角が小さくなり、親水性が大きくなった。すなわち、プラズマを表面材質に照射することで、接触角を変化させることが可能になり、それは表面自由エネルギーを変化させていると説明することができる。接触角の測定法には、sessile drop 法が広く使われており、他にも capillary drop 法, tilting plate 法, reflection 法, rate of penetration 法, Wilhelmy 法などがある<sup>[13],[14]</sup>。実際には、接触角の測定において、ヒステリシスの現象により、固体表面の粗さや不均一さが生じたり、他にも移動速度などのパラメータが依存することもあるため、表面自由エネルギーについても厳密な検討が必要になるが、いずれにせよ接触角を変化させることは、表面自由エネルギーの程度を表すのに大きな指標になると考えられる。

## 接触角の変化と試料の分析

接触角と表面自由エネルギーには相関があり、接触角は大気圧非平衡プラズマを表面材質に照射することで変化させることができると述べた。本節では、様々な表面材質の接触角を変化させて、表面自由エネルギーを変え、試料の分析を行った。表面材質には、5.3 で述べたものと同様で、有機物には PTFE, ナイロン, PET を、無機物には金属のアルミニウム, 鉄, 銅を使用した。また、全ての実験において、表面が比較的良好な新しい材質を使うことで、毎回の分析によって表面の粗さなどが変化しないように条件を一定にした。試料調製は、前節までと同様でサリチル酸フェニルを使用した。また、プラズマのガス流量には、D-200 mL/min, I-300 mL/min を流し、輸送チューブの長さは 300 mm とし、測定は各表面材質において、それぞれ 3 回測定した。

まず、材質の表面状態が比較的良好な状態をコントロールとし、表面自由エネルギーを変化させずに、試料の分析を行った。その結果を Fig. 5.8 に示す。各表面材質におけるエラーバーは、3回の測定の標準偏差としている。この結果は、同じ条件での Fig. 5.6 と比較すると異なる様子を示していることがわかる。Fig. 5.8 の結果を、Table 5.2 の物理量と改めて比較すると、比熱に関しては無機物で正の相関が確認され、一方で、熱伝導率は有機物に正の相関が、そして吸水率には、有機物、金属の両方で相関が見られなかった。この結果より、脱離の要因が全ての物理量と無関係とは考えられないが、表面材質の状態が、試料の分析に大きな影響を与えていることが示唆される。

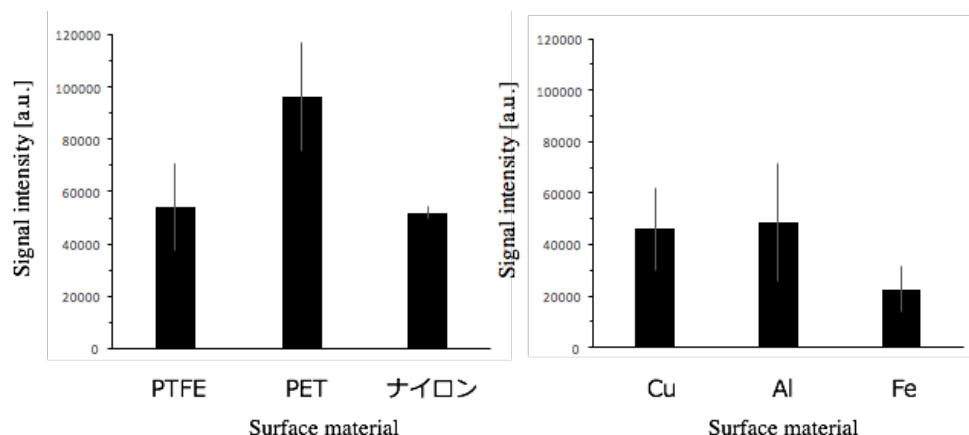


Fig. 5.8 各表面材質の上の試料の分析

次に、表面材質の表面自由エネルギーを変化させる実験を行った。接触角を変化させるために、Fig. 5.9 に示すように、表面洗浄に有効的とされるマルチガスプラズマジェット (DFMJ-02, プラズマコンセプト東京) を使い、窒素ガス 2.0 L/min でプラズマを生成し、各材質の表面から 1.6 mm 離して照射した。プラズマの照射時間を変化させることで、表面洗浄の度合いが代わり、接触角を変化させることができる。プラズマジェットの照射時間は PTFE では 10, 60 sec, ナイロンでは 15, 60, 120 sec, PET では 3, 40 sec, アルミニウムでは 4, 40 sec, 鉄では 4, 10, 20 sec, 銅では 30, 45 sec とした。そしてプラズマを照射後、すぐに接触角計 (PG-X, MATSUBO Co., Tokyo Japan) を用いて接触角を測定した。また全ての材質において、プラズマ照射を行っていない材質についてもコントロールとして接触角を測定し、各表面材質において、それぞれ 3 回測定を行った。

各表面材質において、照射時間および接触角の変化と試料分析の信号強度の関係を Fig. 5.10 に示した。エラーバーは、3 回の測定の標準偏差としている。アルミニウムと鉄以外の材質では、照射時間が経過するに連れて接触角の増加を確認した。これに伴い材質の表面自由エネルギーは減少すると予想される。また、一般的に金属の場合、プラズマの照射によって、ある程度の表面洗浄が行われるが、照射時間を伸ばすにつれて、酸化皮膜を形成することが報告されている<sup>[8]</sup>。アルミニウムと鉄に関して、それぞれ 40, 20 sec の照射時間を行った際に、接触角が増大したのはこのためであると考えられ、プラズマの照射時間と酸化皮膜の形成には、金属の種類によって異なる。

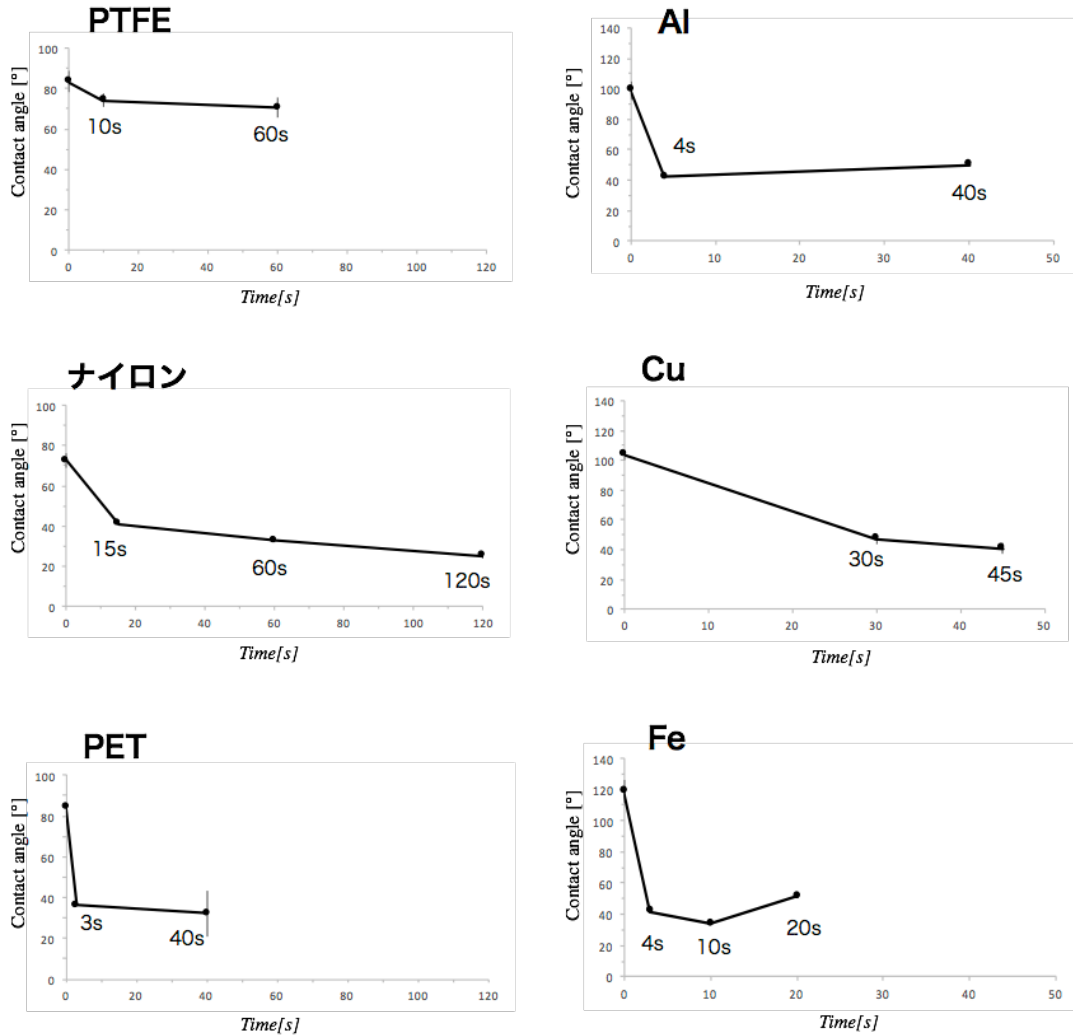


Fig. 5.10 各表面材質での、プラズマジェットの照射時間と接触角の

次に、接触角の変化（表面自由エネルギーの変化）が試料の質量分析に与える影響を調べた。プラズマ処理を行った表面材質へ、すぐに試料溶液を滴下して静置し、溶媒を乾燥させたものの分析を行った。接触角の変化と試料の信号強度の関係を Fig. 5.11 に示した。酸化皮膜を形成したアルミニウムの条件を除く全ての表面材質において、接触角の減少、すなわち表面自由エネルギーの増加に伴い、試料の信号強度は減少した。特に、ナイロンと銅に関しては、プラズマジェットで表面処理を施していないコントロールの条件よりも、ナイロンでは最大で 84.5%，銅では最大で 86.7%信号強度が減少した。

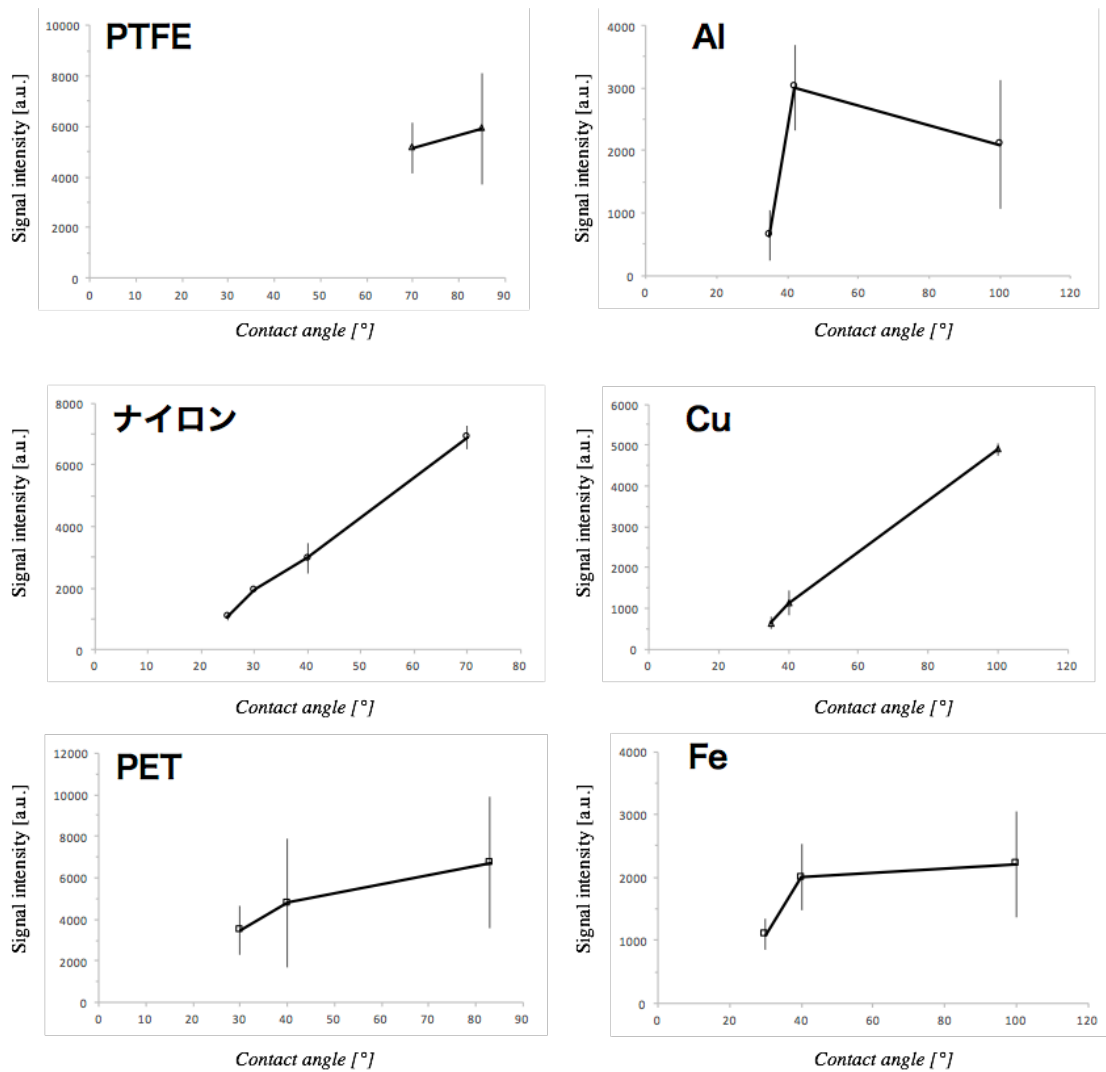


Fig. 5.11 各表面材質における接触角と試料分析の信号強度の関係

以上の結果を、表面材質の種類、接触角の増減とそれに対する試料の信号強度の増加率を Table 5.3 にまとめた。これより、大気圧非平衡プラズマによる表面付着物の脱離要因には、表面材質の表面自由エネルギーが最も影響していることが明らかとなった。しかし、接触角の変化率と比較すると、信号強度の変化率には表面材質に有機物と金属を用いた場合で大きく異なる。この原因を調べるために、プラズマジェットの照射前後で、表面材質で生じている現象を詳細に調べる必要があり、以降にその調査方法を記述する。

Table 5.3 各表面材質におけるプラズマジェット照射前後の  
接触角と試料の信号強度の変化率

	表面材質	接触角[°] プラズマ		接触角の変化率 [%]	信号強度の変化率 [%]
		照射前	照射後		
有機物	PTFE	85	→ 70	-17.6	-13.2
	ナイロン	70	→ 25	-64.3	-84.5
	PET	83	→ 30	-63.9	-48.1
無機物 (金属)	Al	100	→ 35	-65.0	-69.6
	Cu	100	→ 35	-65.0	-86.7
	Fe	100	→ 30	-70.0	-50.4

## ラマン分光分析法による表面材質の確認

表面材質には、目視できないくらいの油や有機物が存在している<sup>[8],[12]</sup>が、表面では物質の原子や分子や様々な官能基が結合によって張り巡らされており、常に原子間での振動や分子振動している。これらの現象をもとに、物質の同定や構造解析、化学結合の状態を知る手がかりの1つにラマン分光分析法がある。この手法では、物質に対して単一の振動数の光を照射することで起こる「散乱」現象を利用する。散乱された光は非常に小さく、入射光と同じ振動数の光をレイリー散乱光と呼び、入射光とは異なる振動数の光をラマン散乱光と呼ぶ。この入射光と散乱光のエネルギーの差、つまり振動数の差をラマンシフトと呼ぶ。特にラマン散乱光は、入射の振動数から正負に同じ振動数だけシフトした場所に対して現れる。入射光よりも低い振動数領域に観察されるバンドを、ストークスラマン散乱と呼び、高い振動数領域で観察されるバンドを反ストークスラマン散乱と呼ぶ。しかし、一般的にストークスラマン散乱は、反ストークスラマン散乱よりも強いのでラマンスペクトル散乱では、ストークスラマン散乱のみを測定する<sup>[15]</sup>。ラマン分光分析法は、固体、液体、気体のみならず溶液中や高真空中、高圧低温下など物質の状態には関係せずに、非破壊分析が可能となる。

この手法を用いて、前節で用いた各表面材質に、プラズマジェットの照射前後で、表面でどのような現象が生じているかを確認した。プラズマジェットは 2.0 L/min の窒素ガスで生成し、各表面材質から 1.6 mm 離して照射した。PTFE、ナイロン、PET、アルミニウム、銅、鉄への照射時間はそれぞれ、10、60、3、4、30、10 sec とした。各表面材質への照射時間は、分析の結果、まず表面材質に有機物である PTFE、ナイロン、PET を用いた場合には、プラズマの照射前後で表面の化学結合に大きな変化を確認できなかった。装置に RAMAN11 を使用し、PET を用いた場合の分析結果を Fig. 5.12 に示す。

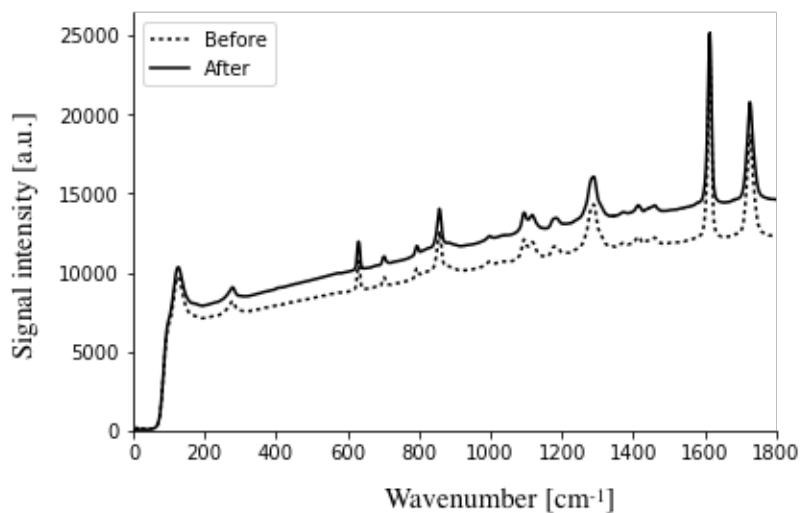


Fig. 5.12 プラズマジェット照射前後のPETのラマン分光分析結果

一方で、金属においてアルミニウムを用いた場合では、Fig. 5.13 に示すように、プラズマの照射前では炭素と水素の結合が振動することを表す C-H 伸縮振動のピークを確認した。しかし、プラズマの照射後にも、そのピークの大きさは変化しなかった。また、鉄の表面をスキャンすることで、炭素系のコンタミネーションを示す波長領域 G バンドを可視化したものを Fig.5.14 に示す。G バンドに関しては、後で詳細に記述する。表面には、油のような汚れが付着しているのを観察し、40 sec のプラズマジェットの照射でも表面洗浄が不完全であったことを示す。一方で、接触角の変化と質量分析の結果から、C-H 伸縮振動は接触角の変化に影響を与えない可能性も示唆される。

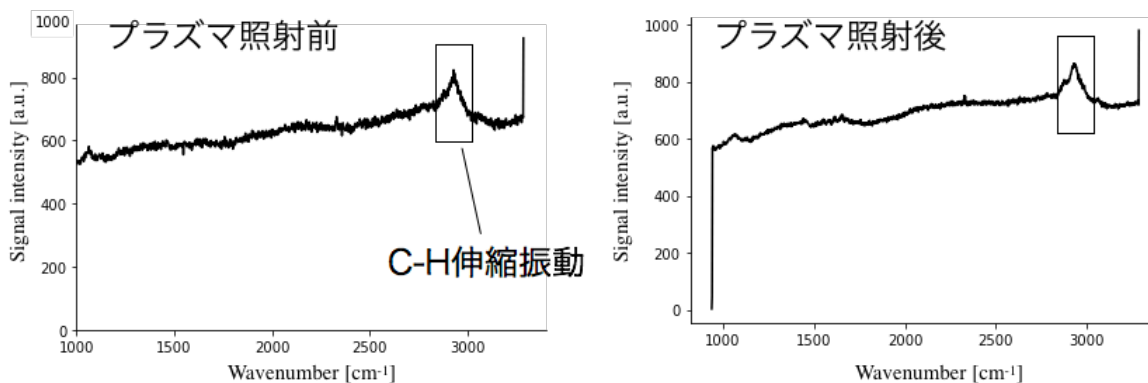


Fig. 5.13 プラズマジェット照射前後のアルミニウムのラマン分光分析結果

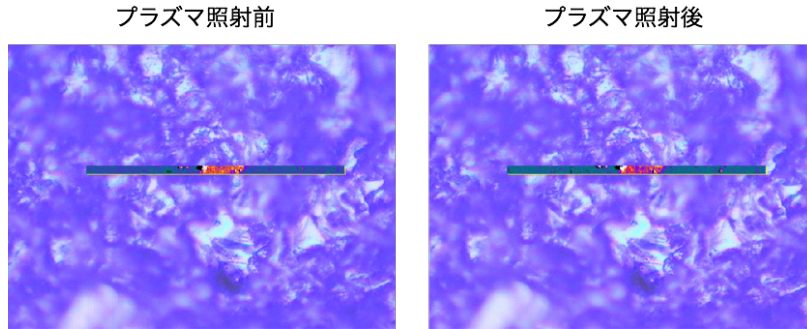
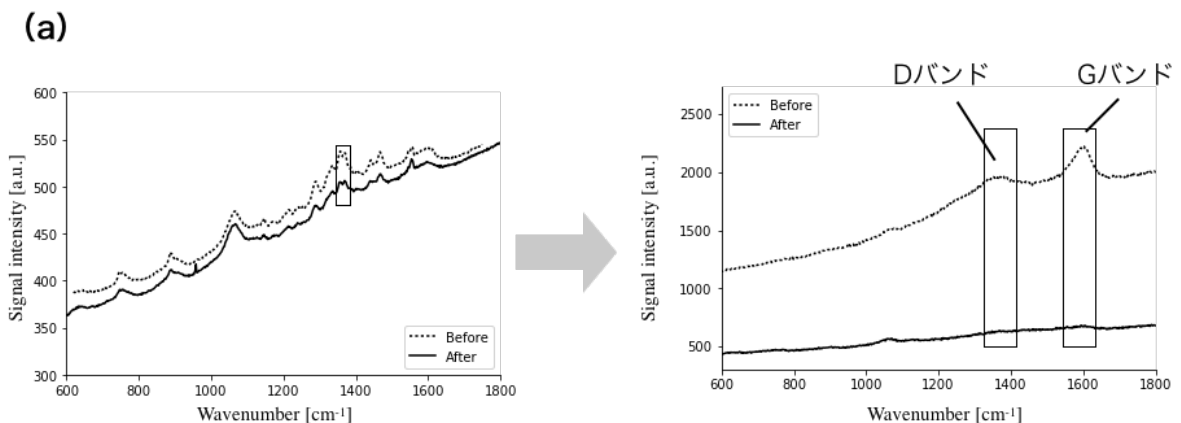
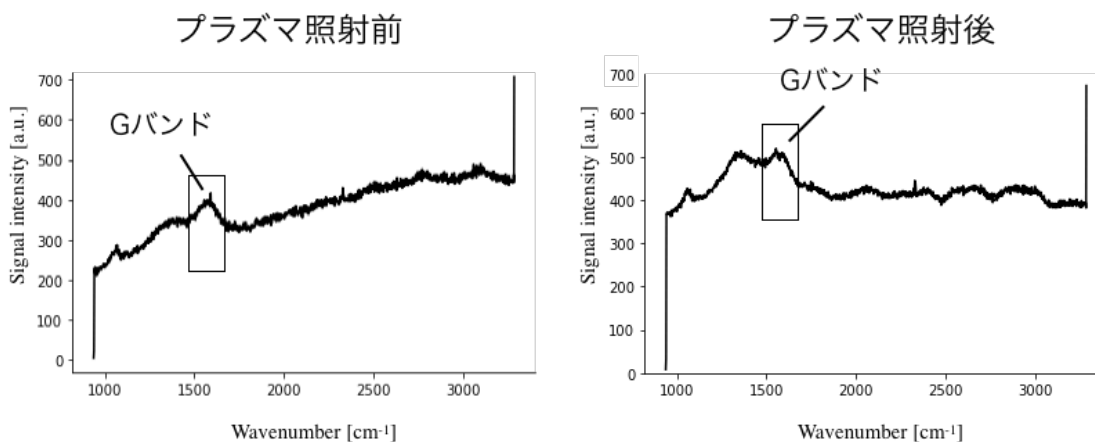


Fig. 5.14 プラズマジェット照射前後のアルミニウム表面の分布図  
(中央の横に長い線の部分をスキャンしている。中央の赤い部分に汚れが付着している。)

次に鉄を用いた場合の分析結果を Fig. 5.15 に示す。プラズマの照射前後で、前述した G バンドと同様に、炭素系のコンタミネーションを示す波長領域 D バンドのピークの変化を確認した。D バンドでは、波長  $1400\text{ cm}^{-1}$  付近に幅広く観察され、G バンドでは、波長  $1530\text{ cm}^{-1}$  付近に観察される<sup>[16]</sup>。この G バンドの端数はグラファイト様構造の広さのマーカースとなり、波数が低いほど大きな構造であることが示される。また D バンド強度と G バンド強度比は、 $\text{sp}^3$  炭素含量のマーカースでもあり、 $\text{sp}^3$  炭素量が多ければ、その強度比は小さくなる。プラズマの照射によって、接触角の変化率が最も大きかった鉄は、プラズマ照射前では炭素系の汚れが付着している一方で、プラズマの照射後では、その汚れの減少に明確な差があったことから、鉄を表面材質に用いた場合には、表面洗浄が効率よくされていたことが示唆され、接触角の変化率にも大きな差が生じたと考えられる。



(b)



(c) プラズマ照射前

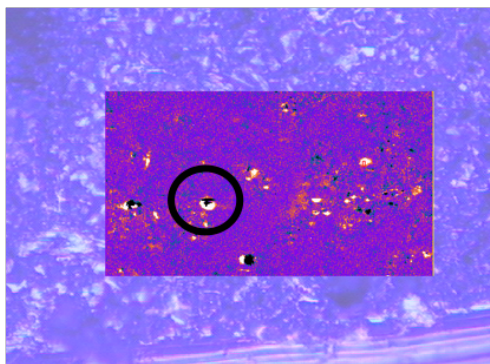


Fig. 5.15 プラズマジェット照射前後の鉄のラマン分光分析

(a) カーボン系の汚れを示す D バンドと G バンド

(b) (a)と別の表面で観察された G バンド

(c) プラズマ照射前の鉄の表面 (黒い丸の中の、白く光っている場所が、D バンドの信号強度が大きい。)

最後に、銅を用いた場合を、Fig. 5.16 に示す。銅では、カーボン系の汚れや C-H 伸縮振動をはじめとした、特徴的な現象を確認することはできなかった。この原因として、ラマン分光分析法は一般的にあらゆる表面分析を対象とするが、金属結合を主とする分析では原理的には可能でも、実験的には困難を要するとされているからだと考えられる。銅の表面状態が良好で自由電子がむき出しとなっている状態では、バックグラウンドの影響が大きすぎるため、弱い光のピークを測定するラマン分光分析法では識別に困難であった可能性がある。以上の結果から、ラマン分光分析法では識別することができないほど

微量な汚れの変化が接触角の変化率と質量分析に影響を与えている、あるいは他の結合状態が起因している可能性があると考えられる。表面における化学結合や様々な現象を詳細に調べる必要がある。

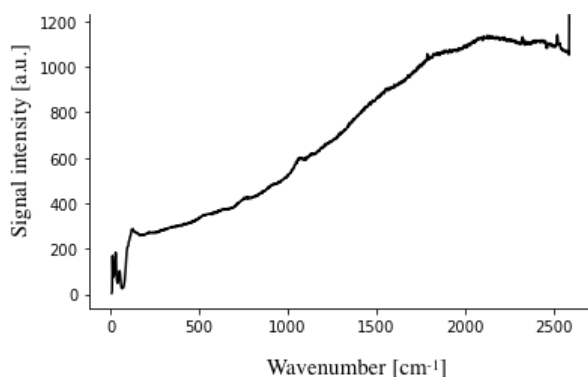


Fig. 5.16 プラズマジェット照射前の銅のラマン分光分析  
バックグラウンドが大きすぎるため、特徴的なピークが識別できない。

## X線光電子分光法による表面材質の確認

ラマン分光分析法では、鉄を表面材質に用いた場合にのみ、カーボン系の汚れを観察することができたが、他の表面材質には、特徴的な化学状態の変化を確認することができなかった。そこで、表面分析に優れている分析手法の1つであるX線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)により、表面の状態をさらに詳しく調べた。XPSの原理では、まず測定対象に特定の波長X線を照射する。X線のエネルギーから光電子のエネルギーを差し引くことで、内殻電子の結合エネルギーに等しくなる。内殻電子のエネルギーは原子によって固有なので原子分析ができるだけでなく、ピークのエネルギーシフトを調べることで、原子の結合状態もわかる。X線は透過力に優れているため物質のバルク組成情報を知ることができるが、電子線は透過力が弱いため、表面の分析に利用することが可能になる<sup>[7]</sup>。XPSでは、装置内の真空引きを行ってから分析を行うため、ラマン分光分析法と比較すると、分析の時間に30分-1時間程度を要すが、金属、半導体、セラミックス、高分子材料などの表面状態を詳しく知る事ができる<sup>[17]</sup>。

XPSを使用して、表面材質に有機物であるPTFE、ナイロン、PETと、金属であるアルミニウム、銅、鉄の分析を行った。XPS機器の種類にはESCA-1700R(ULVAC-PHI)を使用し、ビーム径(スリット幅)を0.8×2mmとし、X線源にはアルミモノクロ線源を用いて照射した。また、各材質におけるプラズマ処理では、窒素で生成したプラズマジェットを材質の表面から1.6mm離して、PTFE、ナイロン、PET、アルミニウム、銅、鉄にそれぞれ10、60、3、4、30、10sec照射した。まず、表面材質に有機物を用いて、プラズマ照射前後の分析結果をFig. 5.17に示す。

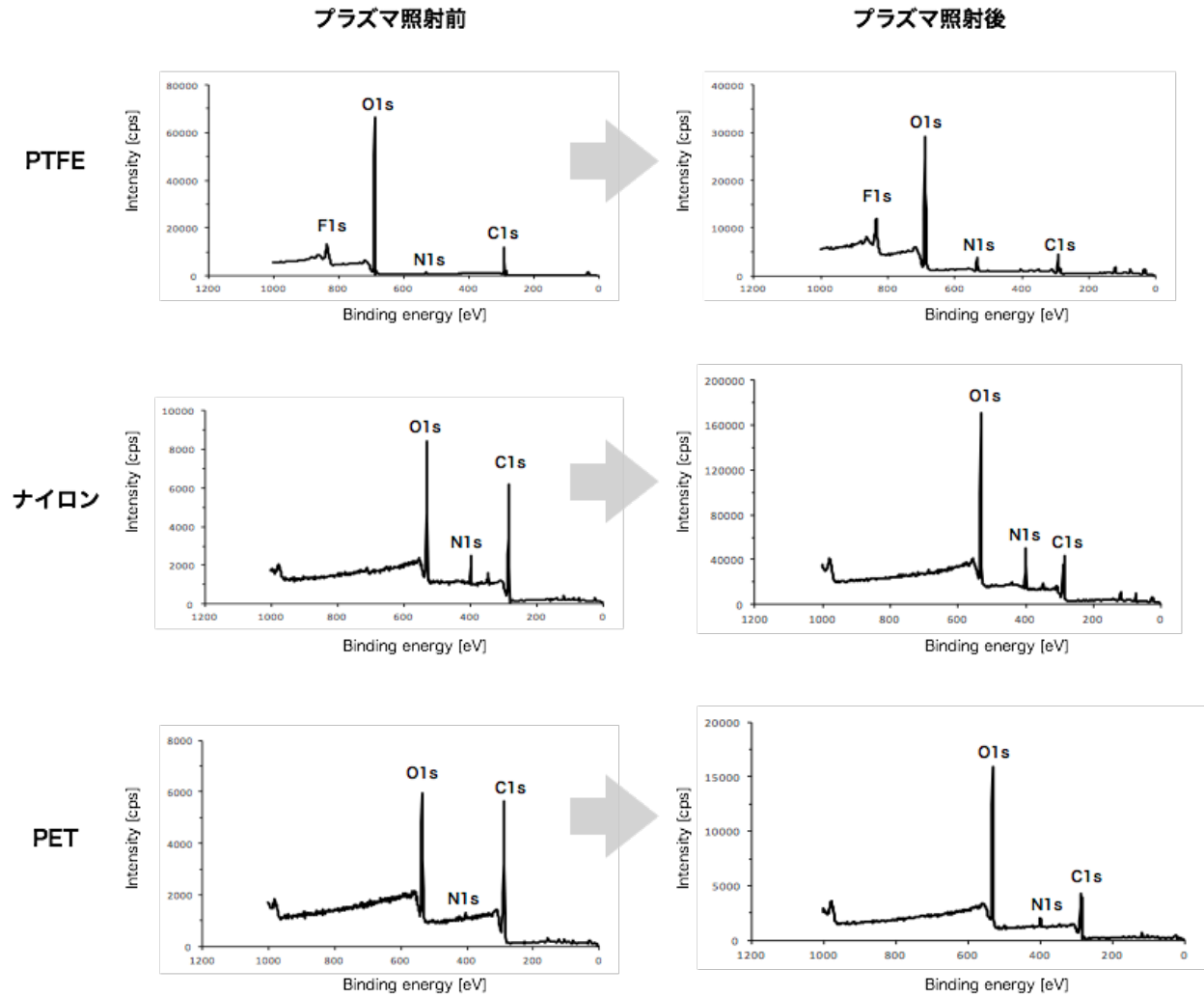
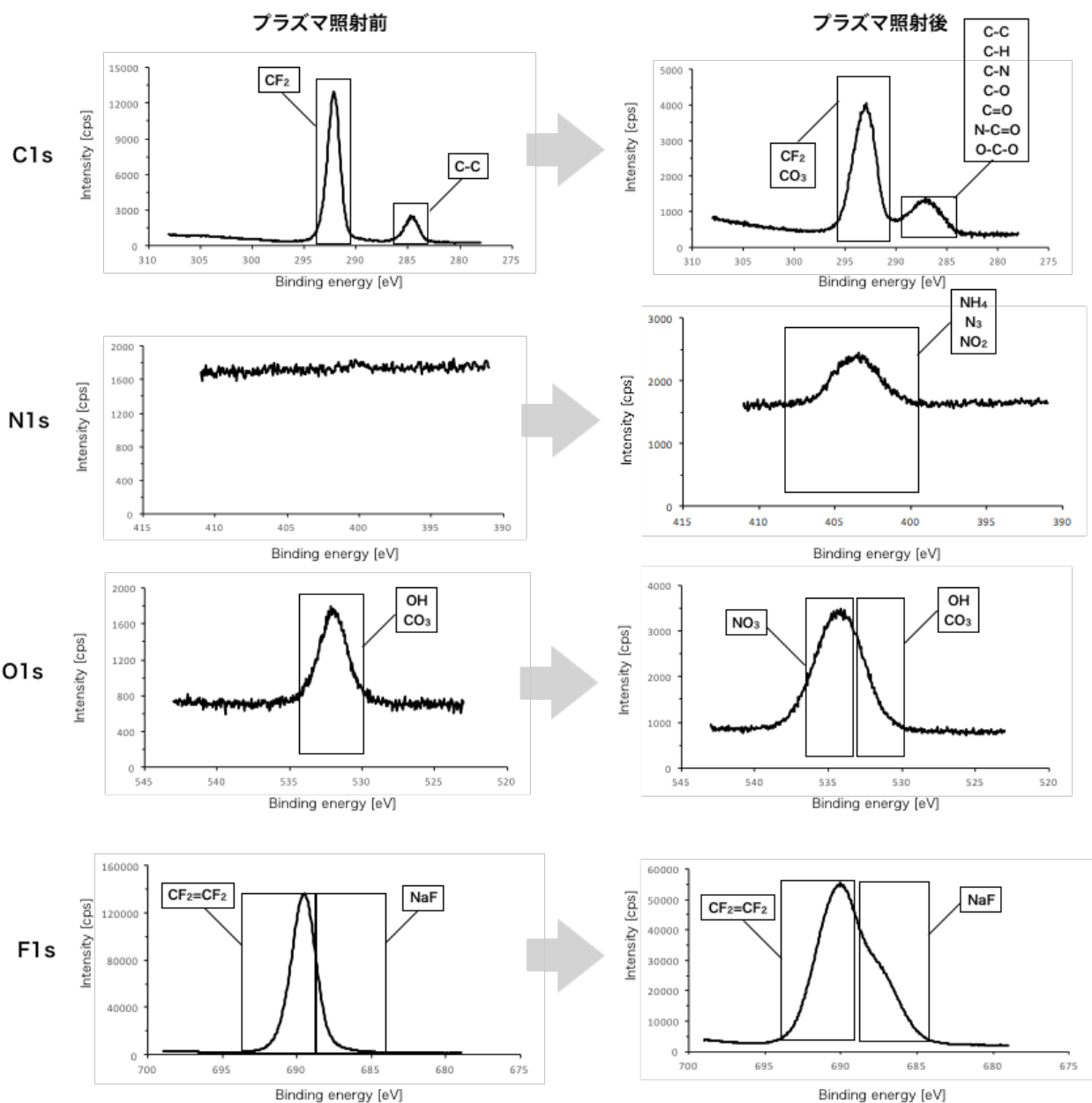


Fig. 5.17 PTFE, ナイロン, PET を表面材質に使い、  
プラズマジェット照射前後の XPS によるスペクトルと信号強度の変化

表面へのプラズマ照射前後で、全ての有機表面材質において C1s, N1s, O1s を確認した。これらの原子は、例えば C1s であれば、C 原子の 1s 軌道のピークエネルギーを示している。プラズマの照射前後で、C 原子は減少し、O 原子と N 原子の増加を確認した。次に、新たにこれらの原子を個別に分析した。まず、PTFE を用いた結果を Fig. 5.18 に示す。PTFE において C1s, N1s, O1s, F1s の存在割合は、プラズマ照射前では、35.86, 0.00, 1.55, 62.59%となり、照射後では、24.72, 1.46, 7.79, 66.03%となり、C1s は減少したが、他の N1s, O1s, F1s 割合が増加した。



	C1s	N1s	O1s	F1s
プラズマ照射前の元素比率(%)	35.86	0.00	1.55	62.59
プラズマ照射後の元素比率(%)	24.72	1.46	7.79	66.03

Fig. 5.18 PTFE へのプラズマ照射前後における, C1s, N1s, O1s, F1s のピークと信号強度の変化

さらに、各原子における結合エネルギー帯にある官能基の候補を詳細に調べた。官能基の候補は、例えば、C1sの結合エネルギーのシフトは、Fig. 5.19に示すように1s軌道の束縛エネルギーによって詳細に分けられる<sup>[18]</sup>。しかしそれらを識別することは非常に困難となるため、本実験では各原子の増加率とエネルギー帯のデータベースから官能基を推定している。C1sについて280-300 eVの領域を詳細に調べると、プラズマ照射前では、C-C, CF<sub>2</sub>の結合を確認したが、照射後ではC-C, C-H, C-N, C-O, C=O, N-C=O, O-C-O, CF<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub>の結合を確認した。他のN, O, F原子についても同様に確認したところ、プラズマ照射後のN原子では、NH<sub>4</sub>, N<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>の官能基を、O原子では、OHとCO<sub>3</sub>の増加に加え、NO<sub>3</sub>の官能基を確認した。F原子ではCF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>, NaFの増加を確認した。N1sやO1s, F1sの割合が増加した理由としては、NやO, Fなどの原子と結合を持つ官能基の割合が増加したからであると考えられる。

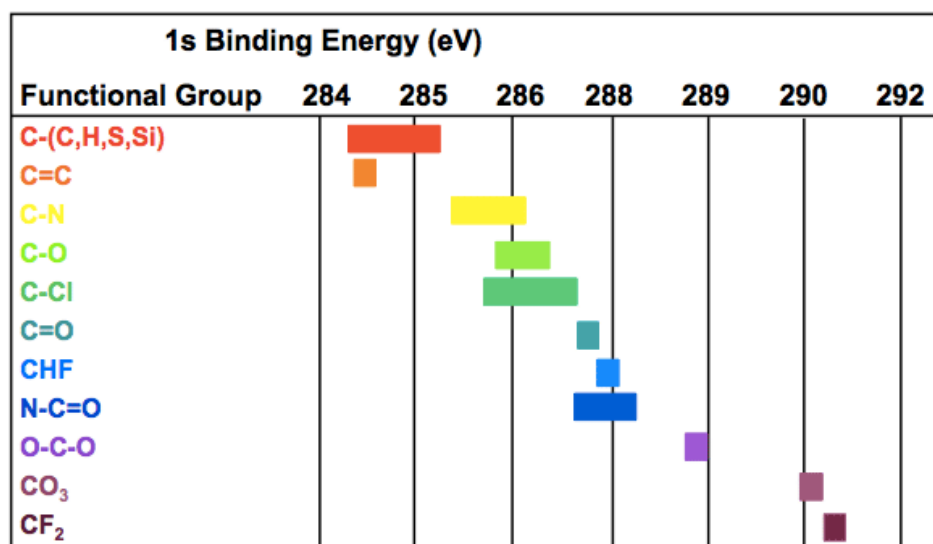
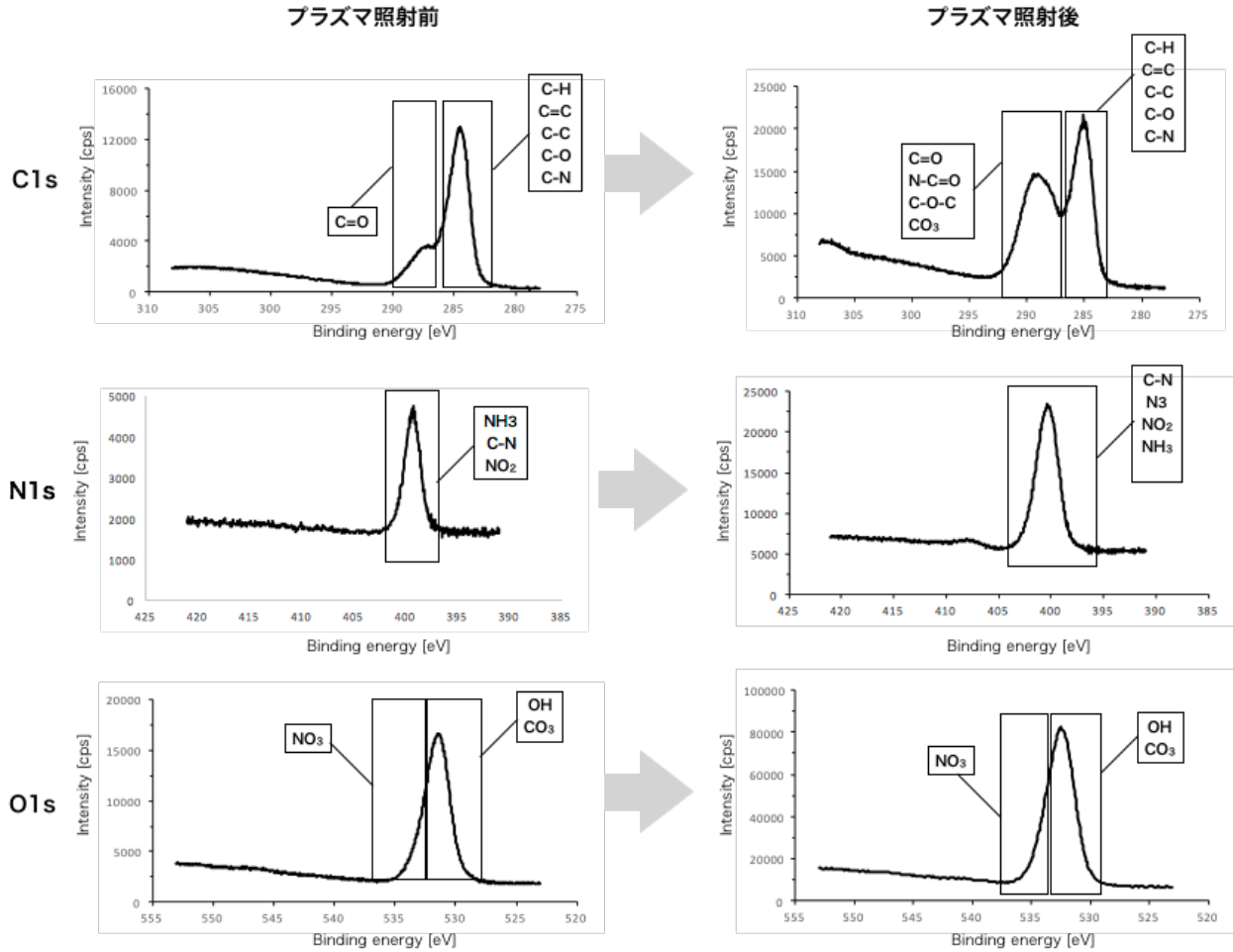


Fig. 5.19 1s 軌道の束縛エネルギーと官能基の推移<sup>[18]</sup>

次に、表面材質にナイロンを用いた場合の結果を、Fig. 5.20に示す。プラズマ照射前後で、C, N, O原子の官能基の種類や含有比率の変化を確認した。これらの原子を個別に分析した結果、それぞれの存在割合は、プラズマ照射前では、63.02, 6.670, 30.31%となり、照射後では、41.69, 14.14, 44.17%となり、C1sは減少したが、他のN1s, O1sの割合が増加した。次に、PTFEと同様の方法で、各結合エネルギー帯に含まれる官能基を調べたところ、C原子においては、プラズマ照射前では、C-H, C=C, C-C, C-O, C-N, C=Oの結合を確認し、プラズマ照射後では、照射前の官能基に加え、N-C=O, C-O-C, CO<sub>3</sub>の官能基を確認した。N原子においては、プラズマ照射前では、C-N, NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>を確認し、照射後では、C-N, NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>に加えN<sub>3</sub>を確認した。O原子に関しては、プラズマ照射前後で、OH, CO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>の官能基を確認したが、照射後では含有比率が増加した。PTFEでは、F1sの割合が増加あるいは、CF<sub>2</sub>の官能基が増加したが、それはナイロンの構成元素にはないFを持つからであると推察できる。



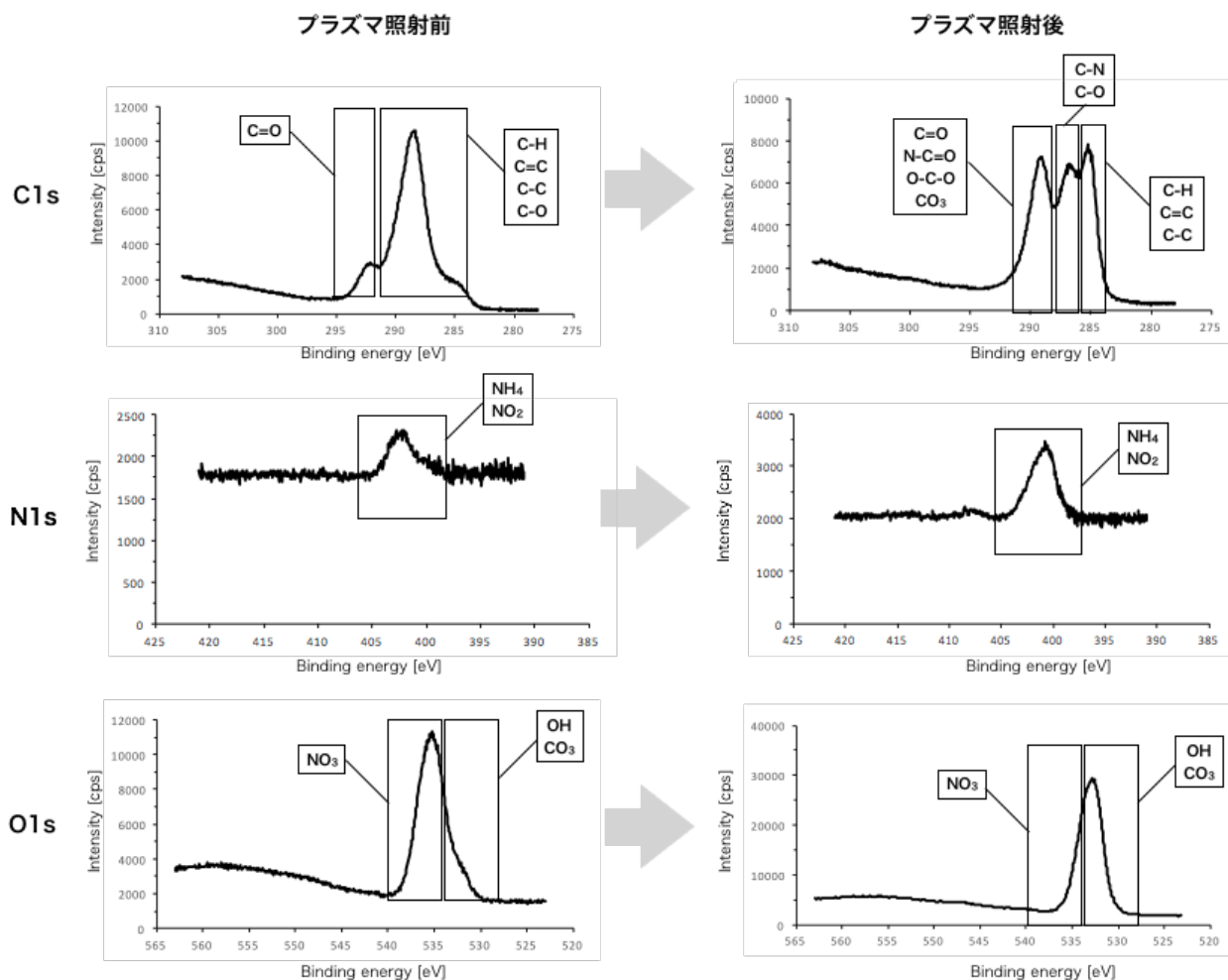
	C1s	N1s	O1s
プラズマ照射前の元素比率(%)	63.02	6.67	30.31
プラズマ照射後の元素比率(%)	41.69	14.14	44.17

Fig. 5.20 ナイロンへのプラズマ照射前後における, C1s, N1s, O1s のピークと信号強度の変化

PET を用いた結果を, Fig. 5.21 に示す。プラズマ照射前後で, C1s, N1s, O1s を確認し, それぞれの存在割合は, 照射前では, 74.22, 1.790, 24.00%となり, 照射後では, 48.32, 3.140, 48.54%となり, ナイロン

と同様、C1s は減少したが、N1s, O1s の割合が増加した。各結合エネルギー帯に含まれる官能基を調べたところ、C 原子では、プラズマ照射前では、C-H, C=C, C-C, C-O, C=O の結合を確認し、プラズマ照射後では、照射前の官能基に加え、C-N, N-C=O, O-C-O, CO<sub>3</sub>の官能基を確認した。N 原子においては、プラズマ照射前後で、NH<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>を確認し、照射後では含有比率が増加した。O 原子においても、プラズマ照射前後で、OH, CO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>を確認し、照射後では含有比率が増加した。プラズマ照射前後では、3 種類の表面材質においてプラズマ照射後では同様の官能基を確認したが、その結合エネルギーは材質の種類によっても異なり、C1s, N1s, O1s や F1s の増加率も異なる結果となった。

以上の結果から、表面材質の接触角(表面自由エネルギー)を変化させている要因は、C-H, C-N, C-O, C=O, N-C=O, O-C-O, CO<sub>3</sub>などの官能基が候補としてあげられ、その種類の結合エネルギーや原子の存在比率、あるいは表面材質の構成元素が試料の脱離および質量分析に影響を与えていることが明らかとなった。



	C1s	N1s	O1s
プラズマ照射前の元素比率(%)	74.22	1.79	24.00
プラズマ照射後の元素比率(%)	48.32	3.14	48.54

Fig. 5.21 PET へのプラズマ照射前後における, C1s, N1s, O1s のピークと信号強度の変化

次に, 金属を表面材質に用いた結果を, Fig. 5.22 に示す。金属の場合も同様に, 各表面材質において, C1s, N1s, O1s 原子のピークを確認した。さらに, 有機物である PTFE において F 原子を確認したのと同様に金属原子のピークも確認した。アルミニウムの場合では, C, N, O 原子に加え Al の 2s, 2p 軌道の金属原子を確認し, 銅に関しては, Cu の 2p3, 3p 軌道に加えオーজে電子を示す CuLMM のピークを確認した。そして鉄に関しては, Fe の 2p3 軌道のピークを確認した。

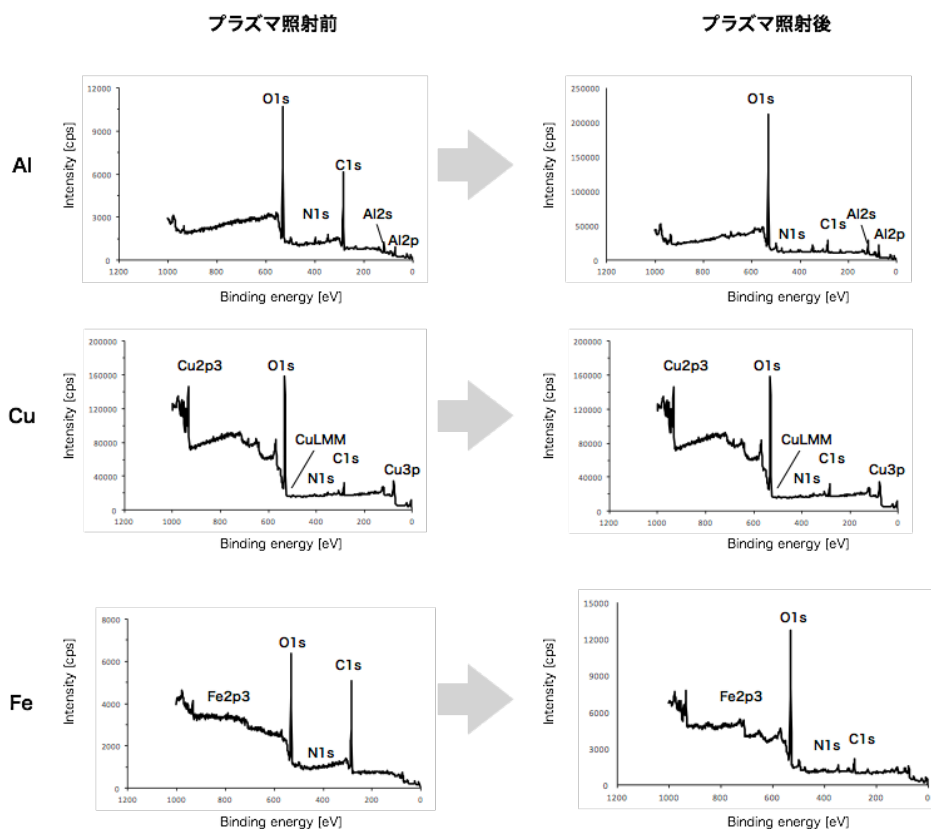
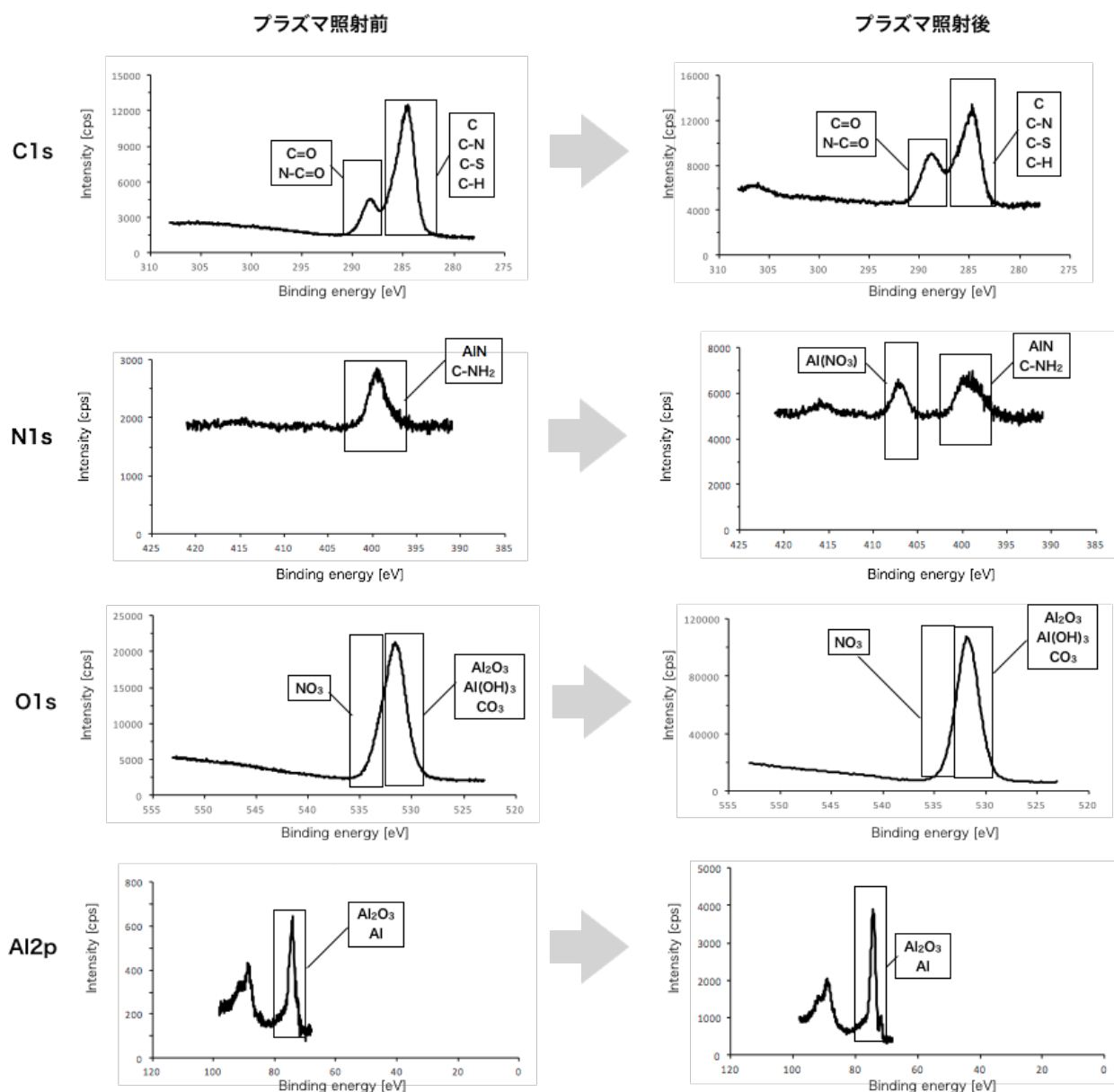


Fig. 5.22 Al, Cu, Fe を表面材質に使い, プラズマジェット照射前後の XPS によるスペクトルと信号強度の変化

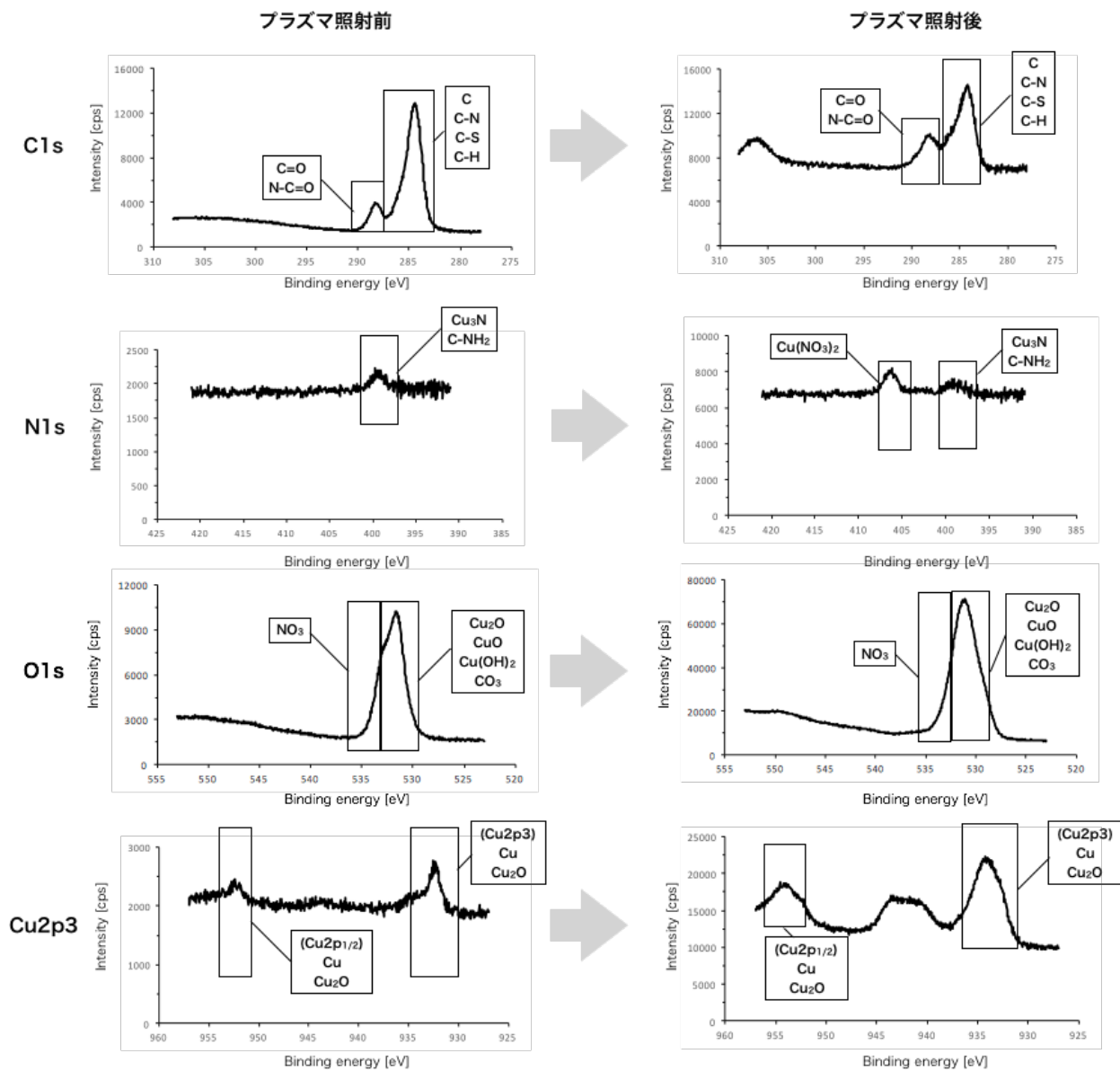
次に、有機物の表面材質と同様に、プラズマの照射前後における各原子の比率と結合エネルギー帯にある官能基の候補を詳細に調べた。まず、アルミニウムを表面材質に用いた結果をFig. 5.23に示す。アルミニウムでは、プラズマ照射前後で、C1s, N1s, O1s, Al2pを確認し、それぞれの存在割合は、照射前では、51.12, 2.68, 36.30, 9.90%となり、照射後では、17.13, 3.03, 58.64, 21.20%となり、C1sは減少したが、N1s, O1s, Al2pの割合が増加した。次に、各結合エネルギー帯に含まれる官能基を調べたところ、C原子に関してはプラズマ照射前後で、C, C-N, C-S, C-H, C=O, N-C=Oの官能基を確認し、官能基の種類はプラズマの照射後にも変化がなく、有機物とは異なる傾向を示した。N原子に関しては、プラズマ照射前では、AlN, C-NH<sub>2</sub>を確認し、照射後では、これらに加えてAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を確認した。O原子に関しては、プラズマ照射前後で、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>の官能基を確認したが官能基の種類に変化を確認しなかった。Al原子に関しては、プラズマ照射前後でAlとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を確認し、プラズマ照射後では含有比率も増加した。



	C1s	N1s	O1s	Al2p
プラズマ照射前の元素比率(%)	51.12	2.68	36.30	9.90
プラズマ照射後の元素比率(%)	17.13	3.03	58.64	21.20

Fig. 5.23 アルミニウムへのプラズマ照射前後における, C1s, N1s, O1s, Al2ps のピークと信号強度の変化

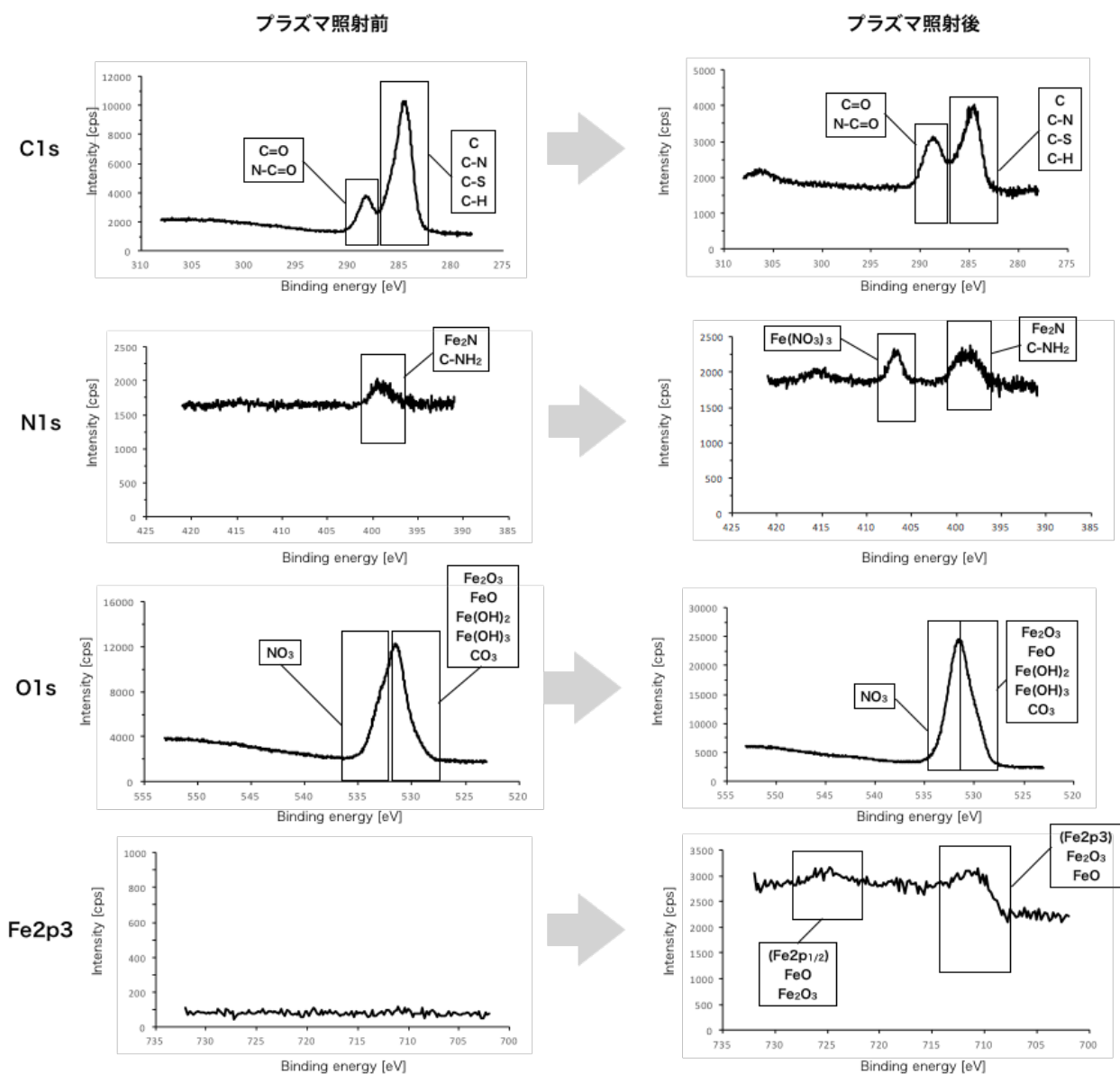
次に, 表面材質に銅を用いた場合の結果を, Fig. 5.24 に示す。Cu では, プラズマ照射前後で, C1s, N1s, O1s, Cu2p3 を確認し, それぞれの存在割合は, 照射前では, 70.70, 0.85, 25.32, 3.13%となり, 照射後では, 18.56, 2.10, 65.52, 13.83 %となり, C1s は減少したが, N1s, O1s, Cu2p3 の割合が増加した。次に, 各結合エネルギー帯に含まれる官能基を調べたところ, C 原子に関してはプラズマ照射前後で, C, C-N, C-S, C-H, C=O, N-C=O の官能基を確認し, アルミニウムと同様の傾向で官能基の種類はプラズマの照射後にも変化がなかった。N 原子に関しては, プラズマ照射前では,  $\text{Cu}_3\text{N}$ , C-NH<sub>2</sub> を確認し, 照射後では, これらに加えて  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  を確認した。O 原子に関しては, プラズマ照射前後で,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CO}_3$ ,  $\text{NO}_3$  の官能基を確認したが官能基の種類に変化を確認しなかった。Cu 原子に関しては, プラズマ照射前後で Cu と  $\text{Cu}_2\text{O}$  を確認し, プラズマ照射後では含有比率も増加した。



	C1s	N1s	O1s	Cu2p3
プラズマ照射前の元素比率(%)	70.70	0.85	25.32	3.13
プラズマ照射後の元素比率(%)	18.56	2.10	65.52	13.83

Fig. 5.24 Cu へのプラズマ照射前後における, C1s, N1s, O1s, Cu2p3 のピークと信号強度の変化

表面材質に鉄を用いた場合の結果を、Fig. 5.25に示す。Feでは、プラズマ照射前後で、C1s, N1s, O1s, Fe2p3を確認し、それぞれの存在割合は、照射前では、62.68, 1.19, 34.26, 1.88%となり、照射後では、25.70, 4.38, 60.27, 9.66%となり、C1sは減少したが、N1s, O1s, Fe2p3の割合が増加した。次に、各結合エネルギー帯に含まれる官能基を調べたところ、C原子に関してはプラズマ照射前後で、C, C-N, C-S, C-H, C=O, N-C=Oの官能基を確認し、AlやCuと同様の傾向で官能基の種類はプラズマの照射後にも変化がなかった。N原子に関しては、プラズマ照射前では、Fe<sub>2</sub>N, C-NH<sub>2</sub>を確認し、照射後では、これらに加えてFe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を確認した。O原子に関しては、プラズマ照射前後で、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, Fe(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>の官能基を確認したが官能基の種類に変化を確認しなかった。Al原子に関しては、プラズマ照射前では、目立った原子や酸化物を確認できなかったが、照射後ではFeOやFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの鉄の酸化物を確認した。



	C1s	N1s	O1s	Fe2p3
プラズマ照射前の元素比率(%)	62.68	1.19	34.26	1.88
プラズマ照射後の元素比率(%)	25.70	4.38	60.27	9.66

Fig. 5.25 ナイロンへのプラズマ照射前後における, C1s, , N1s, O1s, Fe2p3 のピークと信号強度の変化

### 5.3.3 表面自由エネルギーが試料分析に与える影響

これまでに、表面材質の接触角(表面自由エネルギー)の変化が試料の分析に大きな影響を与え、ラマン分光分析や X 線電子分光法によって、表面自由エネルギーを変化させる要因を実験的に示した。本節では、これまでに得られた結果をふまえて、表面自由エネルギーがどのような原理に基づいて試料の質量分析に影響を与えているかを考察した。

第3章でも述べたように、表面材質にプラズマを照射することで、表面に付着している有機系の汚れが表面洗浄される。本節ではこの表面洗浄についてさらに詳しく述べる。一般的に、表面材質を大気中で静置しておくことで、Fig. 5.26 に示すようなカーボン系の層が形成される。有機表面材質の場合では、材質の上に極性のある炭化物が、さらにその上層に無極性の炭化物が形成されており、一方で金属表面材質の場合では、金属酸化物の形成後に炭化物が形成されている<sup>[19]</sup>。そのため、プラズマジェット照射前では、無極性炭素リッチとなっているため、表面付着物との間にはファンデルワールス力のような弱い力で結合していると考えられる。

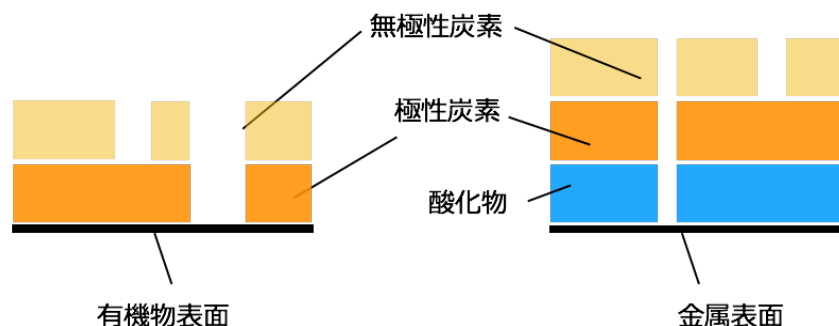


Fig. 5.26 大気中に静置された一般的な有機物や金属の表面材質の堆積物

一方で、窒素プラズマジェットを用いて表面洗浄を行った場合、上層部にある無極性炭化物と極性炭化物である多くのカーボン系の汚れは  $\text{CO}_2$  や  $\text{CO}$  として除去されていることが、プラズマジェットの照射後において、C 原子が減少したことから推察できる。しかし、プラズマジェット照射前後において、表面材質が有機物の場合では含有元素比率が変化するだけではなく、官能基の種類にも変化が確認されたが、金属の場合では、官能基の種類に目立った変化を確認することはできなかった。この理由は、表面材質に同じカーボン系の汚れを形成していても、表面材質自体が有機物か金属かによって表面自由エネルギーの変化を起こす原理に大きな違いがあるとされている。まずは、有機物を表面材質に用いた場合における、表面自由エネルギーの変化の要因について述べる。

高分子をはじめとした有機物の表面材質では、Fig. 5.27 に示すように、プラズマジェットを照射することで無極性炭化物や一部の極性炭化物が酸化され  $\text{CO}_2$  や  $\text{CO}$  として除去される。一方で極性炭化物や表面材質自体と反応し、親水性の高い  $-\text{OH}$ ,  $\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{COO}$ ,  $\text{COOH}$  などの官能基を生成することが知られている<sup>[20],[21]</sup>。XPS の分析において、プラズマジェット照射後に酸素原子が増加したのは、これらの官能基の形成に使用され、例えば、Fig. 5.18 の PTFE では全ての原子が高い結合エネルギー帯にシフトしていることから明らかである。このように極性を持った官能基が、ファンデルワールス力以上の結合エネルギーで表面付着物と結合することで、試料の質量分析において信号強度が低下したことを説明することができ、表面自由エネルギーを変化させる要因となると考えられる。本実験で分析に使用した試料サリチル酸フェニルには、Fig. 5.28 に示すように親水基を示す  $-\text{OH}$  を持っているため、親水性を持った官能基と水素結合を形成していると考えられる。

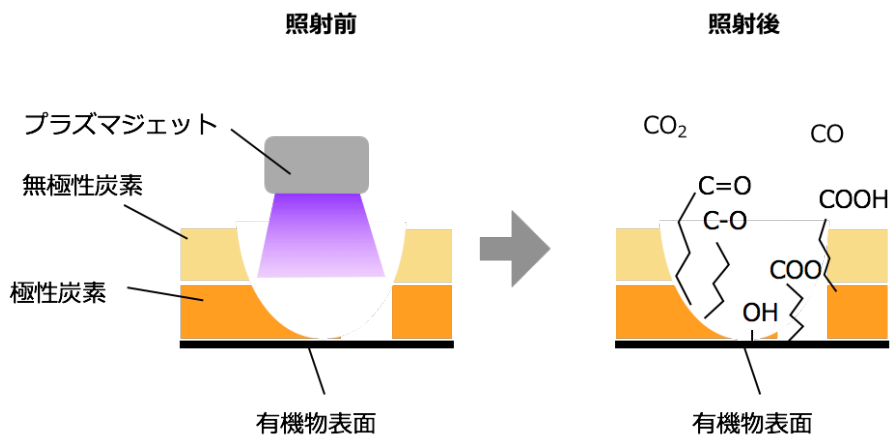


Fig. 5.27 プラズマジェット照射前後における有機物表面材質の様子

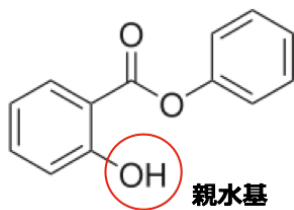


Fig. 5.28 サリチル酸フェニルの分子構造と親水基

次に、表面材質に金属を用いた場合について述べる。金属の場合では、有機物の表面材質とは異なり無極性、極性炭素の他に金属酸化物も形成していることから原理がやや複雑になる。一般的に純金属や酸化金属による表面自由エネルギーは高いとされるが<sup>[22]</sup>、その要因は XPS の分析結果において官能基の種類に大きな変化がなかったことから、官能基によるものではなく電子に基づいた原理が主となる。ここで予備知識として電子を介した極性について述べる。Fig. 5.29 に示すように一般的に電気陰性度の異なる原子同士が共有結合で分子を形成する際に、共有している電子は電気陰性度の大きい原子に引っ張られることで、電子の偏りが生じる。このとき、電気陰性度が大きい原子に電子が偏っていることから、この偏りを  $\delta^-$  と表現し、一方の電気陰性度が小さい原子は  $\delta^+$  と表現する。また、分子の近くに存在する異なる分子内にも偏りがあれば、違う分子間同士の間でも電子の偏りの影響を受けることがある。

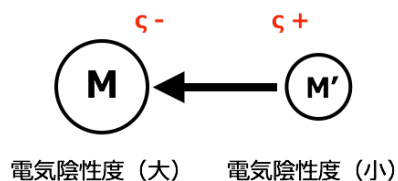


Fig. 5.29 電気陰性度による共有電子対の偏りを表す概念図

XPS による分析では炭素原子が減少し、酸素原子の増加が確認されたが、親水性を有する官能基の種類に変化が確認できなかったことと、Fig. 5.23-5.25 に示す金属原子の結合エネルギーが高い方へシフトしていることから、金属酸化物の生成とその増減が表面自由エネルギーの主たる要因として考えられる。その一例として、Cu を表面材質として用いた場合に、プラズマジェット照射前後に XPS 分析で得られた Cu のピーク分離を行った結果を Fig. 5.30 に示す。プラズマ照射前では、結合エネルギー930-935 eV 付近に中性の Cu 原子を確認し、プラズマ照射後では、結合エネルギー940-945 eV 付近に Cu の酸化物である CuO を確認したことから説明できる。

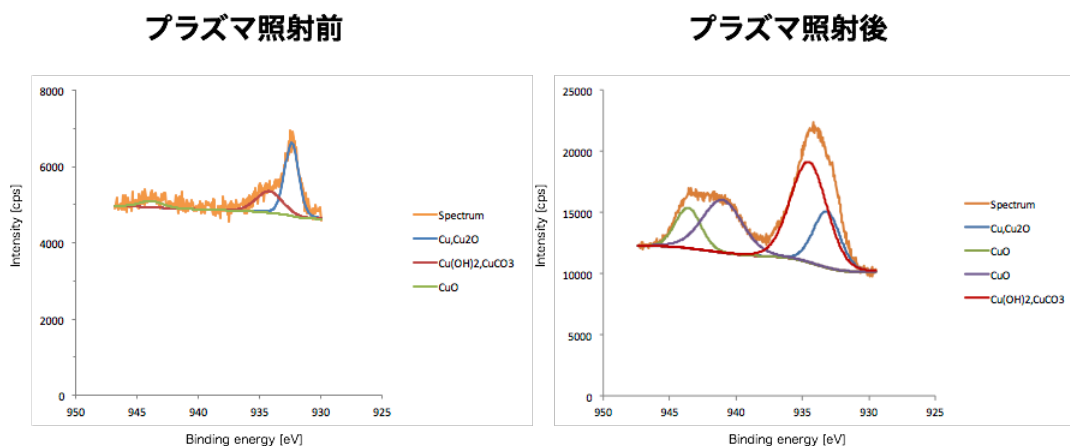


Fig. 5.30 プラズマジェット照射前後における Cu の結合エネルギー帯に含まれるピーク分離

まず、プラズマジェットによって無極性炭化物や極性炭化物が除去され、表面材質が純金属となった場合について述べる。Fig. 5.31(a),(b)に金属表面の概念図を示す。金属結晶中の原子は上下、左右、前後は金属原子で囲まれているため、他の金属原子と結合することで最も安定な状態をとる。しかし、最表面の金属原子には、結合できる金属原子が存在しないため、Fig. 5.31(a)のように結合エネルギーが余った状態になる。余分なエネルギーを持っている状態は不安定であるため、最表面の原子はエネルギーを減少し安定な状態をとるために他の原子と結合しようとする。この結合エネルギーが定性的に表面自由エネルギーと考えられる。また金属の表面材質に欠陥があると Fig. 5.31(b)に示すように表面の原子の欠損、により表面積が大きくなり、表面にある余分な結合エネルギーが増える。このため表面に欠陥があれば、他の原子とさらに反応しやすくなる。理想的な金属の結晶表面は、金属原子が1つの乱れもなく整列している状態となるが、実際には平面状に欠陥が存在している場合が多いため、金属表面材質の金属原子は内部の原子と比べて不安定な状態にあると言える<sup>[23]</sup>。

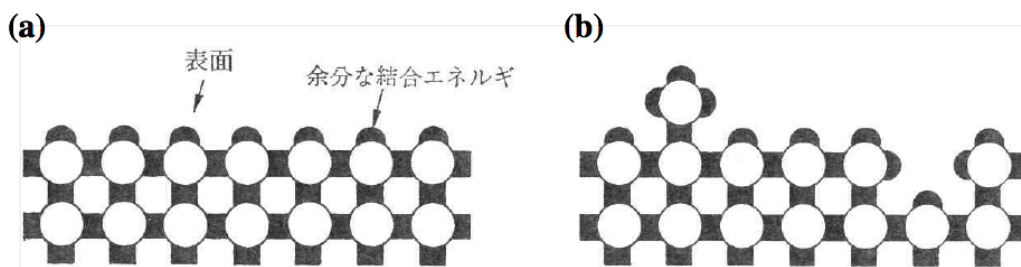


Fig. 5.31 金属表面の概念図

(a)表面に損傷がない場合、(b)表面に欠陥がある場合<sup>[23]</sup>

このような状態で試料が表面材質に付着すると、Fig. 5.32 に示すように余分な結合エネルギーは、付着物の分子内の一部の原子と電子のやり取りを行って結合しようとする。この現象を化学吸着と呼び、表面付着物中分子内に電子の偏りがあれば、 $\delta^+$ に帯電している原子と結合しやすい状態にあると考えられる。

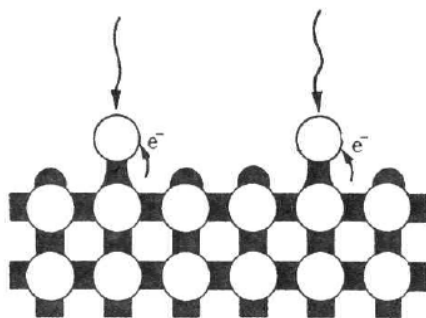


Fig. 5.32 電子を介した化学吸着の概念図<sup>[23]</sup>

次に、一般的に極性炭化物の下層にあるとされる酸化金属の場合について述べる。金属酸化物の場合、最表面にある純金属と比較すると安定な状態にあると言える。しかし、金属の酸化物層では、酸化は結晶の内部に向かって進行するが、内部の金属原子は気相からの O 原子を吸着することができないため、O イオンは Fig. 5.33 に示すように、酸化物中を拡散することで界面での金属原子の電子を奪って結合する。このようにして酸化は金属結晶の内部に進行する。このとき、O イオンは表面から内部に向かって進行し、一方で金属イオンは内部から表面に向かって供給されるので、Fig. 5.33 のような濃度勾配を生じる。また、酸化物表面にそんざいする過剰な O イオンは、金属原子が不足しているため電子を奪うことができない。そのため、不足している電子は内部の金属から供給されることとなる。したがって、金属表面から酸化物表面に向かって電子の流れが起こる。金属イオンと酸素イオンの大きさはかなり異なるため、Fig. 5.34 のように、O イオンは酸素の格子点を、金属イオンは金属の格子点をたどって拡散する。これらの拡散は、空孔を介して行われることが知られている<sup>[23]</sup>。

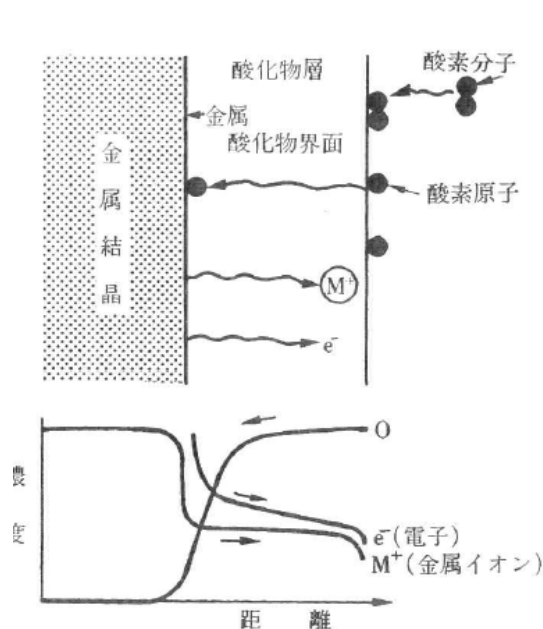


Fig. 5.33 酸化反応に伴う酸化物層中の物質の移動と濃度分布<sup>[23]</sup>

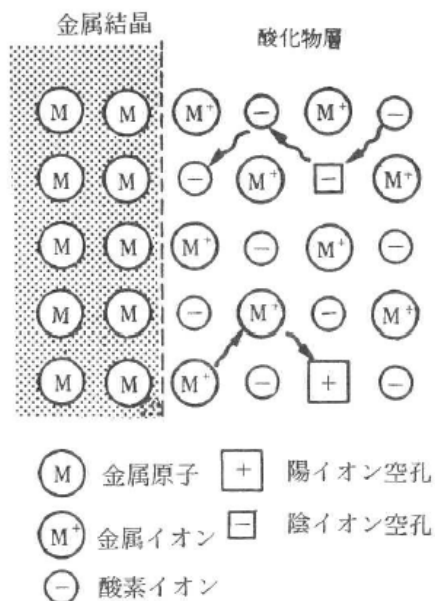


Fig. 5.34 酸化物層中の金属イオンと酸素イオンの拡散に必要な空孔<sup>[23]</sup>

このように、金属酸化物は最表面の純金属に比べて安定しているようではあるが、内部では電子や金属イオンの流れが起こることによって特に金属酸化物層の表面ではエネルギーが高い状態にあると言える。最表面では、純金属と同様に表面付着物の電子のやり取りによる結合も考えられるが、金属イオンの空孔に対して表面付着物の非共有電子対が配位することが考えられる。本実験で分析に使用した試料

サリチル酸フェニルには、Fig. 5.35 のように O 原子の非共有電子対を持つ。そのため、この電子が金属イオンに配位したと考えられ、さらに-OHと-Oによるキレート構造から金属イオンへの配位は起こりやすくなったと考えられる。

以上の実験と考察から、本研究における表面材質の違いが、表面付着物の質量分析に与える影響として表面自由エネルギーの要因が大きいことがあげられ、表面材質が有機物の場合では親水性を有する官能基の種類や含有率、金属の場合では金属酸化物による電子の偏りや授受が起因していることを明らかにした。

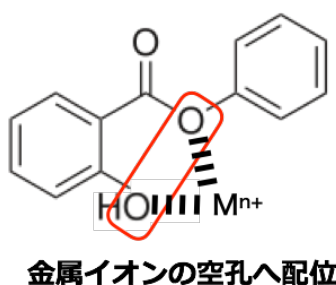


Fig. 5.35 サリチル酸フェニルの分子構造と金属イオンへ配位する電子

## 5.4 デュアルプラズマ脱離/イオン化システムの高感度化

### 5.4.1 輸送チューブの検討

開発した装置では、様々な現場での実用性を考慮し、付着物のサンプリングの位置を稼働できる装置構造となっている。5.2.2 で述べたように、脱離用とイオン化用のプラズマ源の生成条件を最適化することで、従来の 60 倍程度離れた場所からでもサンプリングには成功したが、輸送経路の長さが 300 mm と 600 mm の条件では信号強度の大きさに違いが確認された。その理由として、脱離された試料が、イオン化用プラズマでイオン化される前に、装置の壁面や輸送チューブ内に吸着され失活することが考えられる。本節では、開発した装置の高感度化を目的として、輸送チューブの材質の違いに着目した。さらに、第 3 章でも述べたように、表面材質の温度を上昇させることで、熱脱離の効果が影響し、試料の分析感度が向上した報告もある<sup>[24]</sup>。したがって、輸送チューブの温度を上昇させることは、脱離された試料の失活を抑制することができ、装置の高感度化につながると期待できる。

## 輸送チューブの温度変化が分析に与える影響

輸送チューブの材質には、前節までに使用してきたガラス(パイレックス)に加え熱伝導性の良い銅と靱やかで自由度の高い PTFE を使用した。また、輸送チューブ全体に、熱が均一に伝わるように熱伝導率の高い銅テープを貼り、その外側にニクロム線を巻いて、断熱材で覆った。輸送チューブの温度を加熱することで、チューブ内の温度を 30°C から 80°C まで、10°C ずつ上昇させた。加熱温度が 80°C 以上では、ニクロム線に巻かれているリボンヒーターから煙が発生したため、実験上の都合により加熱温度は 80°C までとした。試料には、サリチル酸フェニルを使用し、試料台の表面材質は PTFE を使った。各輸送チューブの長さは 300 mm で固定し、銅には外径 3.0 mm、内径 1.6 mm、ガラスには外径 3.5 mm、内径 1.6 mm、PTFE には外径 4.0 mm、内径 2.0 mm の管を用いた。プラズマガスには、D-200 mL/min と I-250 mL/min を流し、各材質と加熱温度の条件で、3 回測定を行った。

分析の結果をまとめ、ガス温度の変化と試料の信号強度の関係を Fig. 5.36 に示した。エラーバーは、3 回の測定の標準偏差としている。輸送チューブに銅を用いた場合では、ガス温度の上昇に伴い信号強度が増加傾向にあった。一方で、ガラスを用いた場合では、50°C において信号強度が最大となり、温度の上昇に伴って信号強度は減少傾向にあった。PTFE を用いた場合では、加熱温度の上昇に伴い信号強度が減少傾向にあった。この理由として、ガス温度を上昇させることで、試料のフラグメント化が生じている可能性が考えられるが、試料由来のフラグメントを観察することはできなかった。しかし 3 種類の輸送チューブでは、それぞれ異なる信号強度の傾向を示している。したがって、温度に関する特定の物理量や前節で述べた、試料と固体表面との間に働く接触角(表面自由エネルギー)の観点からその要因を調査する必要がある。

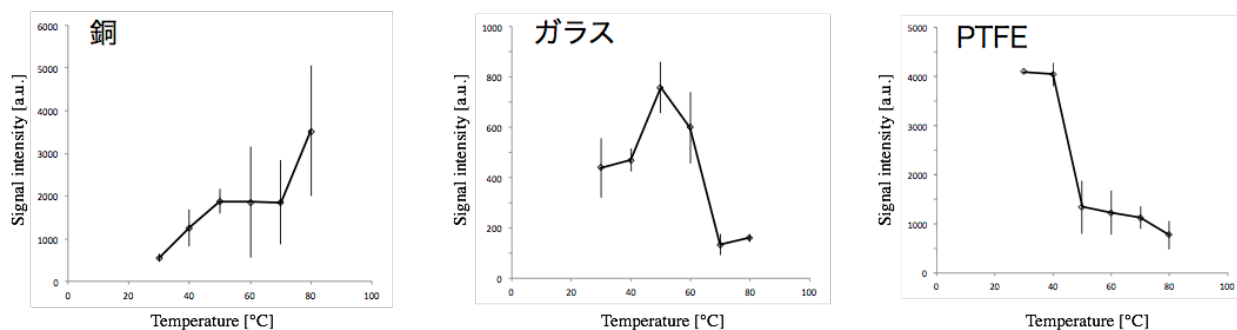


Fig. 5.36 輸送チューブの材質の加熱温度と試料分析の信号強度

## 表面材質の温度変化と接触角の関係

固体表面の温度変化は、材質によって接触角が異なるため<sup>[25]</sup>、表面自由エネルギーも変化すると考えられる。そこで、各表面材質の温度を室温 24°C から 80°C までを 5°C ずつ上昇させ、接触角計 (PG-X, MATSUBO Co., Tokyo Japan) を用いて、それぞれの接触角を測定した。また、十分に温度コントロールはされているが、わずかな表面の温度勾配などを考慮し、表面材質の様々な場所の接触角を計 10 点測定した。それぞれの表面材質において、各温度での接触角をヒストグラムにまとめた。Fig. 5.37 に示すように銅を用いた場合には、全体的に接触角の差に違いを確認することはできなかったが、温度上昇とともに接触角 100-120° となるものの割合が増加していることが確認できる。

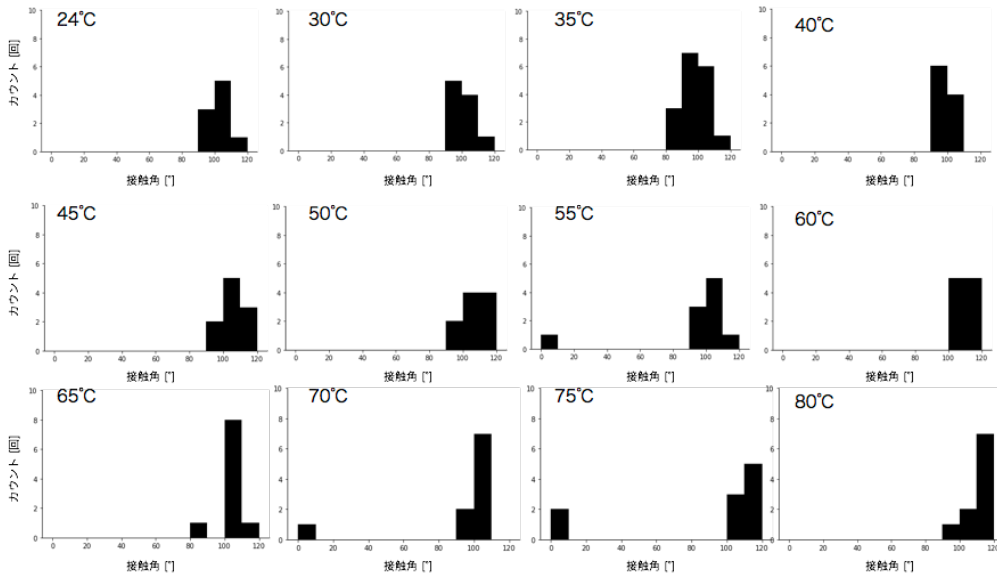


Fig. 5.37 輸送チューブの材質が銅の場合の、加熱温度と接触角のヒストグラム

ガラスを用いた場合には、Fig. 5.38 に示すように温度上昇とともに接触角は増加し、最大で 40° 程度の差を確認することができた。しかし、この実験の結果からでは、異なる表面材質における、温度上昇と信号強度の増減を説明することは困難で、特にガラスにおいては、温度上昇に伴い接触角が増加しているが、試料の信号強度は減少傾向となり負の相関となっている。

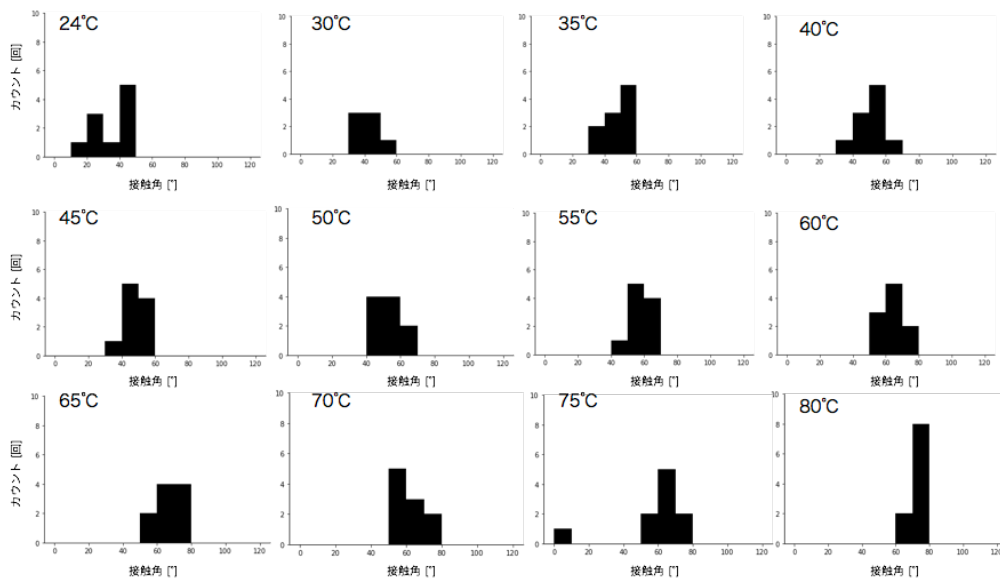


Fig. 5.38 輸送チューブの材質がガラスの場合の、加熱温度と接触角のヒストグラム

PTFE を用いた場合には、もともと撥水性が高い素材のためか、Fig. 5.39 に示すように温度上昇とともに接触角に大きな変化を確認することはできなかつた。以上より、温度上昇と接触角の関係からでは、異なる表面材質における温度上昇と信号強度の増減を説明することは困難で、特にガラスにおいては、温度上昇に伴い接触角が増加しているが、試料の信号強度は減少傾向となり負の相関となっている。しかし、温度上昇と接触角の関係は、周囲の大気や水分などの雰囲気に応じて変化することは、Fig. 5.40 に示すように実験的に示された研究報告がある<sup>[25]</sup>。

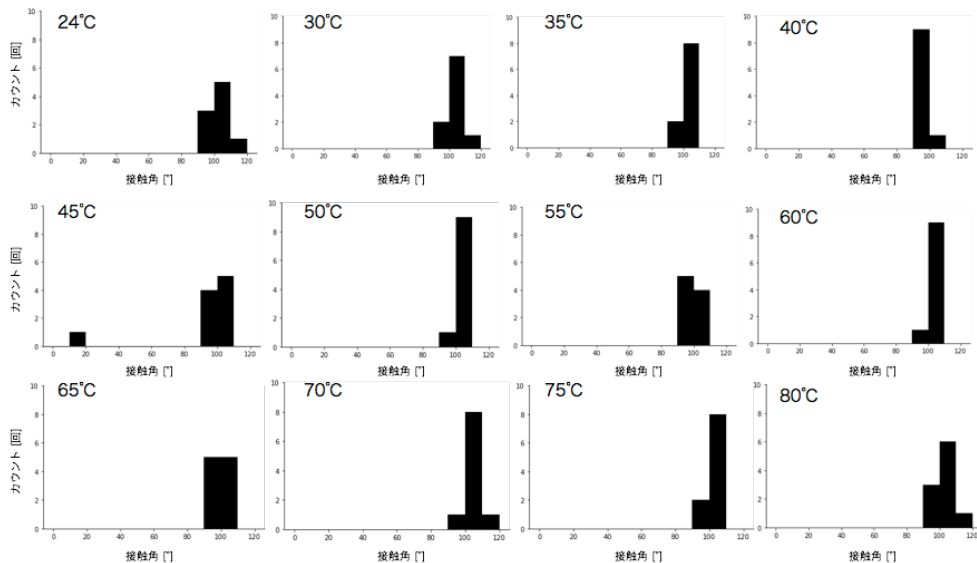


Fig. 5.39 輸送チューブの材質が PTFE の場合の、加熱温度と接触角のヒストグラム

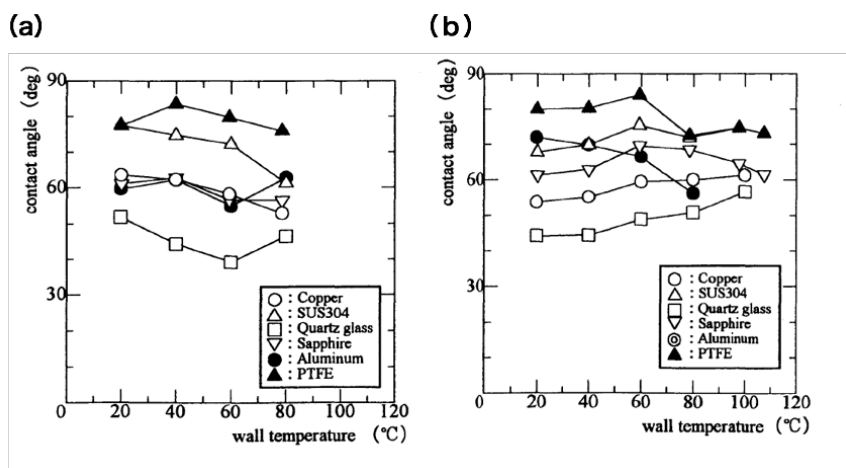


Fig. 5.40 各材質の加熱温度と平衡接触角の関係

(a) 周辺大気を制御したもの, (b) 周辺大気を制御していないもの<sup>[25]</sup>

## 表面材質の温度変化による酸化皮膜の形成と接触角の関係

一般的に、金属を加熱することで、金属表面に酸化皮膜を形成することが知られている<sup>[8],[26],[27]</sup>。輸送チューブに銅を用いた場合に、表面材質の温度変化と酸化皮膜の形成状態を確認し、接触角を測定した。まず、40、60、80、100、120°Cに加熱したヒーターの上に、表面に損傷のない銅板を置き、30秒、1、3、5分間、それぞれ静置させた。その後、十分に銅板の温度を冷ました後、アセトンで表面を洗浄し、接触角計(PG-X, MATSUBO Co., Tokyo Japan)を用いて、接触角を測定した。接触角は、表面の状態によって酸化皮膜の形成状態に不均一性が生じると考えられるため、表面材質の様々な場所の接触角を計10点測定した。室温のコントロール、40、100、120°Cでそれぞれ5分間加熱した銅板の表面を Fig. 5.41 に示し、加熱温度と時間ごとに測定した接触角の結果を Fig. 5.42 に示した。グラフのエラーバーは10点分の接触角の標準偏差としている。80°C以下では目視で確認できるほど、銅板表面の色に変化はなかったが、100°Cでは5分のとき、120°Cでは3、5分のときに、銅板の色が変化していることを確認できた。これより、金属表面を加熱することで、酸化皮膜を形成していることがわかった。一方で、加熱温度と接触角の関係において、3-5分の間では、温度上昇とともに、接触角は増加傾向となった。これより、温度を上昇させることで、酸化皮膜が形成され、この被膜は接触角を増大させる。そして、接触角の増大(表面自由エネルギーが低下)によって、試料の信号強度が増加することが明らかとなった。

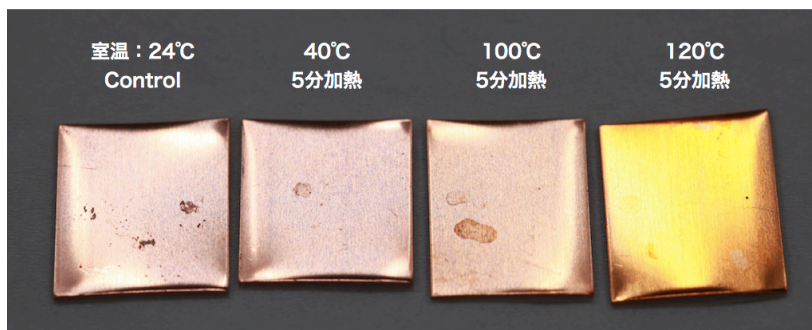


Fig. 5.41 銅板の加熱条件を変化させたときの表面の色の変化

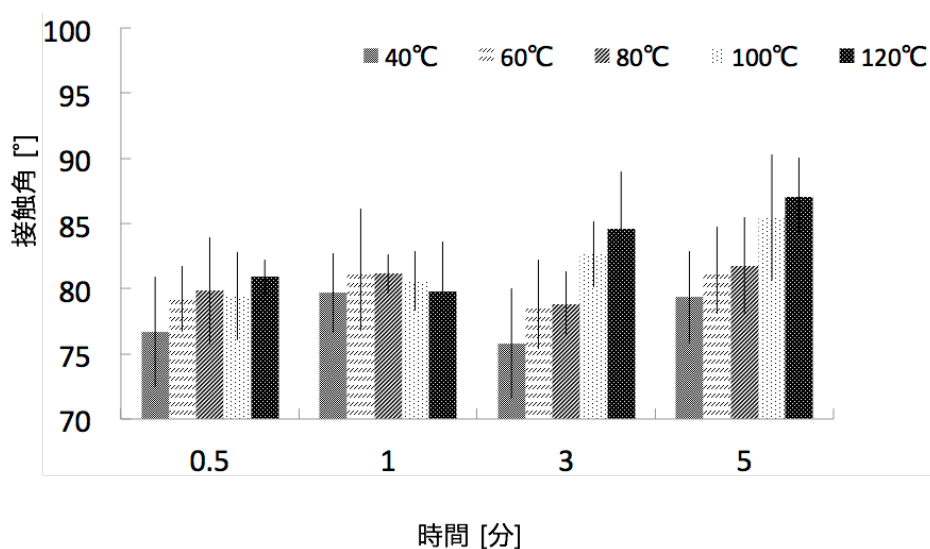


Fig. 5.42 銅板の加熱温度および加熱時間と接触角の関係

## 熱膨張率が分析に与える影響

輸送チューブに銅を用いた場合では、酸化皮膜を形成することで、分析に与える影響を明らかにしたが、ガラスに関してはその議論は難しい。そこで、銅とは異なる熱膨張率<sup>[28]</sup>に注目した。

熱膨張率は、物体の長さや体積が膨張する割合を、温度で表し、「熱膨張係数」とも呼ばれる。この熱膨張係数は長さや体積で変化するため一般的には、線熱膨張係数と言われ、ある温度帯の平均値となる。固体の膨張率 $\alpha$ は、次の 5.2 式で表される。

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{\delta L}{\delta t} \quad (5.2)$$

ここで、 $l$ は物体の長さで、 $t$ は物体の温度を表す。また固体の体積の膨張率  $\beta$  は、5.3 式で表される。

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{\delta V}{\delta t} = \frac{1}{l^3} \frac{\delta V}{\delta l} \frac{\delta l}{\delta t} = \frac{1}{l^3} \times 3l^2 \frac{\delta l}{\delta t} = \frac{3}{l} \frac{\delta l}{\delta t} = 3\alpha \quad (5.3)$$

ここで、 $V$ は物体の体積である。この係数  $\alpha$  と  $\beta$  はごく小さい値で、温度によらず一定とみなせることが多い。各材質における熱伝導率と熱膨張係数は、銅では  $398 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 、 $17.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、ガラスでは  $1 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 、 $3.25 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、PTFE では  $0.23 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 、 $100 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ となる。熱膨張係数に関しては、数十 $^\circ\text{C}$ ごとに大きく変化していくため、本実験における測定の温度帯においても熱膨張係数の値は変化すると考えられる。ただし本研究において、輸送チューブ全体の温度が一定になるまで静置してから実験を行っているため、熱伝導率による質量分析への影響は考えにくい。ここで、熱膨張係数の物理量が要因であるとするのであれば、プラズマガスの流量が同じ条件で、温度が上昇するほど内径が拡張するあるいは、ガスが流れる方向と同じ軸方向に伸びて輸送チューブの内径が伸縮する可能性が考えられる。まず、各材質の内径を変化させることで熱膨張による要因を考察した。使用した輸送チューブの径はそれぞれ、銅では外径 4.0 mm、内径 2.0 mm、外径 5.0 mm、内径 3.0 mm、外径 6.0 mm、内径 4.0 mm の 3 種類を使用し、ガラスでは外径 6.0 mm、内径 3.5 mm、外径 9.0 mm、内径 6.5 mm の 2 種類を、PTFE では外径 4.0 mm、内径 2.0 mm、外径 5.0 mm、内径 3.0 mm、外径 6.0 mm、内径 4.0 mm の 3 種類を使用して、内径の増加によって質量信号の強度を比較した。試料やプラズマガス流量の条件は、前節と同じ条件で行った。ガラス管の加熱温度は、室温  $24^\circ\text{C}$  で一定とした。検証を行った結果を Fig 5.43 に示す。各材質におけるそれぞれの条件において、試料を用いて 3 回質量分析を行い、エラーバーはその標準偏差としている。

銅を輸送チューブに用いた場合では、もとの外径 3.0 mm、内径 1.6mm の条件よりも内径が大きくなるに伴い試料の信号強度が減少傾向を示した。一方で、Fig. 5.36 の試料分析の結果では、加熱温度の上昇に伴い試料の信号強度が増加傾向にあった。このことから輸送チューブの熱膨張の効果よりも、前述した加熱温度の上昇に伴う接触角の増加(表面自由エネルギーの低下)による効果が上回ったことが考えられる。

次に、ガラスを輸送チューブに用いた場合では、もとの外径 3.5 mm、内径 1.6 mm の条件よりも内径が大きくなるに伴い試料の信号強度が低下した。Fig. 5.36 の試料分析の結果では、加熱温度の上昇に伴い試料の信号強度は増加したが、加熱温度  $50^\circ\text{C}$  付近を堺に信号強度が減少した。これらの結果と Fig. 5.38 の加熱温度の上昇に伴い接触角が増加(表面自由エネルギーの低下)し、加熱温度が  $50^\circ\text{C}$  付近で接触角の値が一定に達したことを考慮すると、加熱温度  $50^\circ\text{C}$  付近までは表面自由エネルギーの効果が試料分析に影響し、それ以降の加熱温度では熱膨張の効果により内径が増大したと考えられる。

PTFE を輸送チューブに用いた場合では、もとの外径 4.0 mm, 内径 2.0 mm の条件よりも内径が大きくなるに伴い試料の信号強度が増加傾向を示した。一方で, Fig. 5.36 の試料分析の結果では, 加熱温度の上昇に伴い試料の信号強度が減少傾向にある。また銅やガラスとは異なり, Fig. 5.39 の加熱温度と接触角の関係では, 温度の上昇に伴う接触角の大きな変化はなかった。PTFE では他の銅やガラスの熱膨張係数が大きいことから, 加熱温度の上昇に伴い熱膨張の効果が大きくなり, 輸送チューブが軸方向に伸びることで内径が縮小している可能性が考えられる。

以上より, 輸送チューブに用いる材質の種類や加熱温度を変化させる場合には, 表面自由エネルギーや材質の熱膨張管の影響を考慮して最適な材質を選択する必要があることを示した。特に, 熱膨張による効果では, 管の径や軸方向への長さが増えることで, プラズマガスの最適値からずれが生じると, これまでの実験から予測できる。さらに, 銅などの金属では管の温度上昇とともに, 接触角が増加(表面自由エネルギーの低下)するため, 分析感度の向上は期待できるが, 過剰な加熱を行った場合は試料のフラグメント化に繋がる可能性があるため, 測定対象の温度特性(試料の分解温度)などには十分に注意する必要があると考えられる。

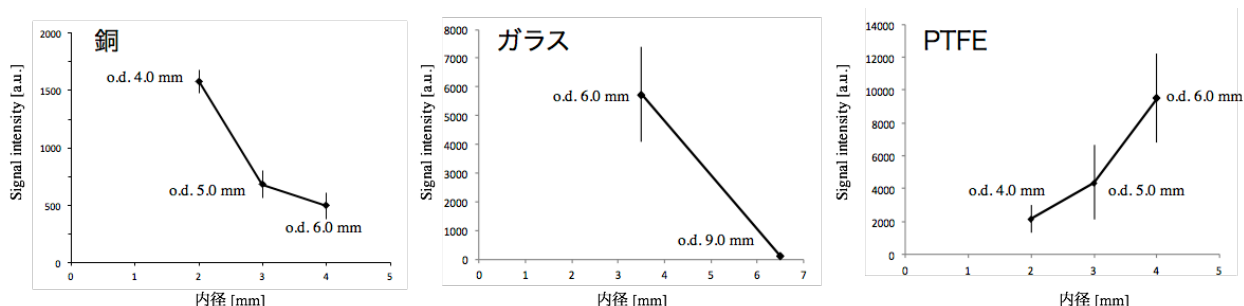


Fig. 5.43 各材質における外径および内径と試料の質信号強度との関係

## 5.4.2 水素添加によるイオン化効率の向上

第4章でも述べたように, 付着物のイオン化プラズマに水素を添加し流量を最適化することで, 分析感度を向上できる<sup>[5],[6]</sup>。本章で開発した装置でも, イオン化用のプラズマガスに少量の水素を添加することで, 試料の信号強度に与える影響を調査した。実験の概念図を Fig. 5.44 に示す。第4章で述べた手法と同様で, ガスボンベから供給されるガスをシリカゲルに通すことで, ガス中の水分を除去しプラズマを生成する。この際, 装置内の水分量をできるだけ低減させるために, 脱離用のプラズマガスもシリカゲルへ通した。イオン化用に, 別の配管から少量の水素を供給することでイオン化に必要なプロトンを生成した。試料には, イソプロピルアンチピリン, 2-イソプロピルピリジン, 4-イソプロピルアニリンの3種類で, それぞれイソプロピルアンチピリンと4-イソプロピルアニリンは 50 pg, 2-イソプロピルピリジンは 0.5 ng を使

用した。試料の特徴を Table 5.4 にまとめた。本実験ではプラズマガスにはヘリウムガスを使用し、D-200 mL/min, I-50 mL/min を流した。イオン化用プラズマへ添加する水素ガスの流量は最大で 1.0 mL/min とした。輸送チューブと試料を塗布する試料台の材質には PTFE を使用した。質量分析装置の積分時間は 10 msec とした。

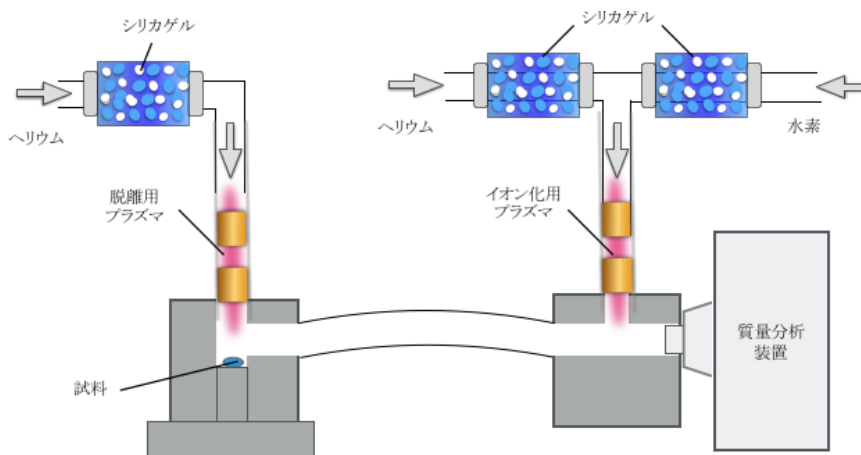


Fig. 5.44 水素添加用デュアルプラズマ脱離/イオン化システムの概念図

Table 5.4 試料の特性

試料	分子量	沸点[°C]	構造	m/z
イソプロピルアンチピリン	230.31	—	<chem>CC(C)C1=CC=C2C(=O)N(C1)C2</chem>	231
2-イソプロピルピリジン	121.18	160	<chem>CC(C)C1=CC=CN1</chem>	122
4-イソプロピルアニリン	135.21	226-227 (745 mmHg)	<chem>CC(C)C1=CC=C(N)C=C1</chem>	136

まず、通常のプラズマ照射と、ガスをシリカゲルに通してプラズマ照射を行った。通常のプラズマ照射による分析では、イソプロピルアンチピリンでは  $m/z = 231$  ( $[C_{14}H_{18}N_2O]H^+$ ) を、2-イソプロピルピリジンでは  $m/z = 122$  ( $[C_8H_{11}NH]^+$ ) を確認したが、4-イソプロピルアニリンでは、試料の質量信号を検出できなかった。一方で、シリカゲルに通した条件では、イソプロピルアンチピリンと 2-イソプロピルピリジンの質量スペクトルをわずかに検出したが、シリカゲルを使用したことで水分が除去され、イオン化効率が低減し信号強度が減少したと考えられる。次に、イオン化用プラズマの中に水素添加を行った。イソプロピルアンチピリン、2-イソプロピルピリジン、4-イソプロピルアニリンにおいて、それぞれ 0.5, 0.01, 0.5 mL/min の水素ガス流量で信号強度が最大となり、そのときの質量スペクトルと信号強度の関係を Fig. 5.45 に示した。

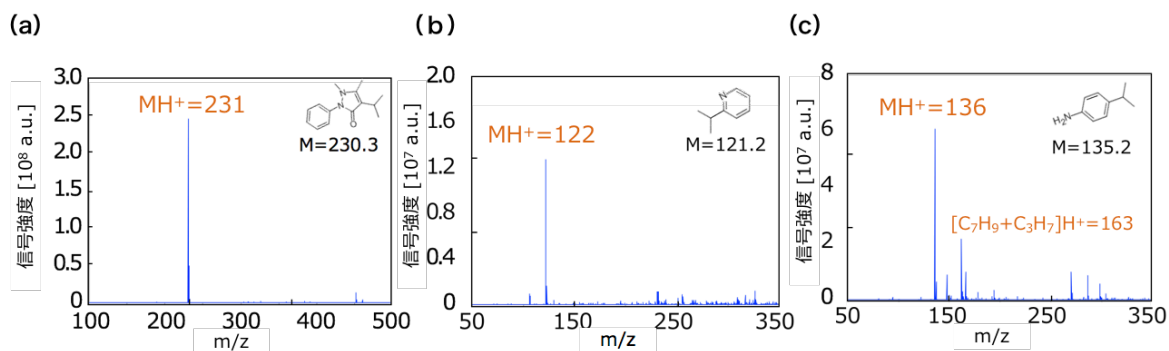


Fig. 5.45 最適な水素添加流量における, (a)イソプロピルアンチピリン, (b)2-イソプロピルピリジン, (c)4-イソプロピルアニリンの検出

特に, 通常のパラズマ照射では確認できなかった 4-イソプロピルアニリンも, 試料の質量スペクトル  $m/z = 136$  ( $[C_9H_{13}NH]^+$ )を検出することに成功した。さらに, 水素添加流量の変化と信号強度の関係を Fig. 5.46 に示した。図の縦軸は, 水素添加を行っていない条件での信号強度を1として規格化した。最適な水素ガス流量を添加することで, 3 種類の試料であるイソプロピルアンチピリン, 2-イソプロピルピリジン, 4-イソプロピルアニリンの信号強度を, それぞれ 6, 45, 824 倍向上させることに成功した。これより, 本章で開発した装置においても, 水素添加によるイオン化効率の改善および信号強度の増加を実現した。

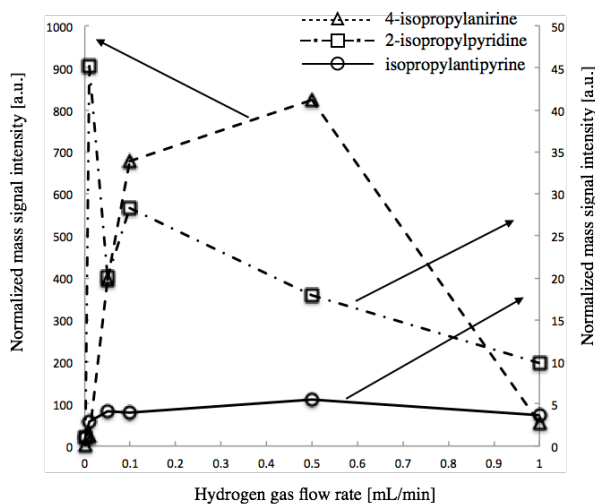


Fig. 5.46 各試料における水素添加流量と信号強度の関係

## 5.5 結言

### 5.5.1 まとめ

表面付着物の脱離用とイオン化用に2つの大気圧非平衡プラズマを適用したデュアルプラズマ脱離/イオン化システムを開発した。前章でも紹介したように、ガラス管にアルゴンガスを流し、ガラス管の外側にある2対の電極間に9 kV, 16 kHzの交流電圧を印加して、誘電体バリア放電を生成した。プラズマガスの吹き出し口のガス温度は、45°C程度で生体に熱損傷を与えない。また、2つのプラズマ源を用いたことで、付着物の脱離とイオン化を個別に制御することができる。ガス流量などの放電条件を最適化することで、100 ppm, 5  $\mu$ Lのサリチル酸フェニルの検出に成功し、装置の原理検証に成功した。また、2つのプラズマ源を最適化することで、付着物のサンプリング位置を所望の場所に可動できるため、実用性にも優れた装置構造となる。2つのプラズマ源を接続する輸送チューブの長さを、300, 600 mmとし、サリチル酸フェニルを試料として分析を行った結果、従来のサンプリング位置の60倍以上離れた場所からでも分析に成功し、開発した装置の有用性を示した。

次に、試料が付着している表面材質の種類を変化させ試料の質量分析を行った。表面材質の種類には、有機物からPTFE, ナイロン, PETを、無機物である金属からはアルミニウム, 銅, 鉄を使用した。分析の結果、全ての表面材質を使って、試料を検出することに成功したが、表面材質ごとの試料の信号強度には大きな差を確認した。特に、有機物のPTFEの信号強度は、ナイロンの6倍程度となり、有機物と金属では1桁程度の差を確認した。この要因を、熱伝導率, 比熱, 吸水率の物理量から考察したが、明確な相関はなかった。

そこで、固体表面の表面自由エネルギーに着目し、各種表面材質と試料分析に与える影響を調査した。表面自由エネルギーは、固体表面に液体を滴下した際に形成する接触角と深く関わるため、我々の研究グループで開発されたプラズマジェットを窒素ガス流量2.0 L/minで生成し、材質表面から1.6 mm離れた上方から照射することで、接触角の変化、すなわち表面自由エネルギーを変化させた。プラズマジェットを照射した表面材質にサリチル酸フェニル100 ppm, 5  $\mu$ Lを滴下し、溶媒を十分に気化させたものを試料として分析を行った。プラズマジェットの照射前後で、PTFE, ナイロン, PET, アルミニウム, 銅, 鉄の接触角の変化率は、それぞれ18, 64, 64, 65, 65, 70%低下し、試料の信号強度は13, 85, 48, 70, 50%低下した。これはプラズマ照射後に接触角が減少(表面自由エネルギーが増加)し、信号強度が低下したことから、付着物の脱離は、表面材質の表面自由エネルギーに相関があることが示唆された。次に、表面自由エネルギーの変化がどのような原理で試料の質量分析に影響を与えているかを明らかにするために、プラズマジェットの照射前後の材質の表面状態を、ラマン分光分析法とX線光電子分光法(XPS)を用いて測定した。ラマン分光分析法では、鉄の表面でカーボン系の付着を示す、波長1400  $\text{cm}^{-1}$ 付近に観察されるDバンドと、波長1530  $\text{cm}^{-1}$ 付近に観察されるGバンドにピークを観察した。XPSに

よる表面状態の分析では、有機物の材質からPTFE、ナイロン、PETを、金属の材質からアルミニウム、銅、鉄を使用し、全ての表面材質でC1s, N1s, O1sを観察し、ピーク面積から原子の割合を同定した。プラズマの照射前後でC1sの原子の割合が低下したと、N1s, O1sの原子の割合が増加したことを確認した。また、各金属の表面材質からは、Al2p, Cu2p3, Fe2p3を観察した。これらの原子の割合およびスペクトルから結合エネルギーの幅や結合エネルギーのシフトを分析することで、表面材質の接触角(表面自由エネルギー)を変化させている要因を検討した。その結果、有機物の表面材質では表面へのプラズマ照射により、C-H, C-N, C-O, C=O, N-C=O, O-C-O, CO<sub>3</sub>などの親水基を主とした極性を持つ官能基の形成が候補としてあげられ、金属の表面材質では、金属の酸化物や純金属との電子の授受による結合が試料の質量分析に影響を与えていることを実験的に示した。

他にも、開発した装置の高感度化のために、輸送チューブの材質の種類と材質の加熱温度の観点から検討した。銅、ガラス、PTFEを材質として室温から80℃まで温度を変化させてサリチル酸フェニルの分析を行った結果、銅では、温度上昇とともに信号強度も増加したが、ガラスでは加熱温度50℃をピークに信号強度は減少傾向を示し、PTFEでは温度上昇に伴い信号強度は減少傾向となった。これらの要因を加熱による接触角の変化(表面自由エネルギーの変化)と輸送チューブの内径の拡張および軸方向への伸長の観点から考察した。その結果、銅では、材質の加熱温度の上昇に伴い接触角の増加を確認し、信号強度の増加との相関を確認した。また、この接触角の増加は金属表面の酸化皮膜の形成に要因があることを明らかにした。一方で、ガラスでは加熱温度50℃付近までは、表面自由エネルギーの影響が、50℃以上では熱膨張の要因が試料の質量分析に影響している可能性を示した。PTFEでは、熱膨張の影響によりガスの流れる軸方向への熱膨張が生じたことが考えられ、プラズマガスの最適条件からずれが生じ信号強度の低下に繋がった可能性があるを実験的に明らかにした。最後に、第4章で提案した、イオン化用プラズマの中に、少量の水素を添加することで装置の高感度化を行った。試料に、イソプロピルアンチピリン、2-イソプロピルピリジン、4-イソプロピルアニリンを用いて分析を行ったところ、水素添加流量がそれぞれ、0.5, 0.01, 0.5 mL/minの条件で最適化し、信号強度は水素添加前と比較して、それぞれ6, 45, 824倍向上した。以上より、開発した装置の高感度化および実用化のために、付着物の脱離やイオン化と相関の強い物理量や要因を明らかにすることができた。

## 5.5.2 今後の課題

本章の実験で使用していない試料の中には、分子量や沸点が大きいもの、あるいは極性が大きいなどの理由から、必ずしも全ての物質を検出することはできない。今後は、試料の官能基や構成成分、原子や分子同士の結合エネルギーなどに着目することで、それらの化学特性が脱離やイオン化機構に与える影響を調査する必要がある。

## 参考文献

- [1] 岩井貴弘, 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, 東京工業大学 学位論文 (2014).
- [2] Robert B. Cody and A. John Dane, Direct Analysis in Real-Time Ion Source Mass Spectrometry, *JEOL News*, 40, 1, pp. 8-12 (2005).
- [3] F. J. Andrade, J. T. Shelly, W. C. Wetzel, M. R. Webb, G. Gamez, S. J. Ray and G. M. Hieftje, Atmospheric Pressure Chemical Ionization Source. 1. Ionization of Compounds in the Gas Phase, *Anal. Chem.*, 80, 8, pp. 2646-2653 (2008).
- [4] J. D. Harper, N. A. Charipar, C. C. Mulligan, X. Zhang, R. G. Cooks and Z. Ouyang, *Anal. Chem.*, 80, 23, pp. 9097-9104 (2008).
- [5] 相田真里, 生体表面付着物質分析のためのデュアルプラズマ脱離/イオン化システムの開発, 東京工業大学 修士論文 (2015).
- [6] Mari Aida, Takahiro Iwai, Yuki Okamoto, Satoshi Kohno, Ken Kakegawa, Hidekazu Miyahara, Yasuo Seto and Akitoshi Okino, Development of a Dual Plasma Desorption/Ionization System for the Noncontact and Highly Sensitive Analysis of Surface Adhesive Compounds, *Mass Spectrometry*, 6, 3, S0075 (2017).
- [7] 津村ゆかり, 図解入門 よくわかる最新分析化学の基本と仕組み, 秀和システム, 1,2 (2009).
- [8] 大下貴也, 温度制御プラズマ装置の開発と殺菌および表面処理への応用に関する研究, 東京工業大学 学位論文 (2015).
- [9] 国立天文台, 理科年表 (2004).
- [10] Packing Land HP (2018. 1月現在).
- [11] 藤丸浩宣, 是澤宏之, 檜原弘之, 2016 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, G73 (2016).

- [12] P. Krüger , R. Knes and J. Friedrich, *Surf. Coat. Technol.*, 112, 1-3, pp. 240-244 (1999).
- [13] 田川美恵子, 後藤景子, 水島由香子, 小山淑子, 辻井康子, Wilhelmy法による高分子固体の表面自由エネルギーの測定, 本家政学会誌, 38, 11, pp. 991-997 (1987).
- [14] A. W. Neumann and R. J. Good, Techniques of measuring contact angles. In R. J. Good and R. R. Stromberg (eds.), *Surface and Colloid Science*, Plenum Press, New York, 11, pp. 31-91 (1979).
- [15] 鈴木哲, 赤外・ラマン分光法, 株式会社 講談社 (2010).
- [16] Andrea C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *A.C. Ferrari / Solid State Communications*, 143, 1-2, pp. 47-57 (2007).
- [17] L. M. Matuana, J. J. Balatinecz, R. N. S. Sodhi and C. B. Park, Surface characterization of esterified cellulosic fibers by XPS and FTIR Spectroscopy, *Journal of the International Academy of Wood Science*, 35, 3, pp.191-201 (2001).
- [18] ナノサイエンス株式会社, HP より (2017. 12 現在).
- [19] David F. Williams, Ewen J.C. Kellar, David A. Jesson and John F. Watts, Surface analysis of 316 stainless steel treated with cold atmospheric plasma, *Applied Surface Science*, 403. 1. pp. 240-247 (2017).
- [20] 水町浩, 鳥羽山満, 表面処理技術ハンドブック-接着・塗装から電子材料まで-, (株)オフィス東和 (2000).
- [21] Norihiro Inagaki, Modification of Polymer Surface by Plasma, *J. Vac. Soc. Jpn*, 43, 9, pp. 856-862 (2000).
- [22] 堤和男, 固体の付着と表面自由エネルギー, 日本複合材料学会誌, 2, 3, pp.9-15 (1976).
- [23] 北田正弘, 新訂 初級金属学, 株式会社 内田老鶴圃 (2006).
- [24] T. Iwai, A. Albert, K. Okumura, H. Miyahara, A. Okino and C. Engelhard, *J. Anal. At. Spectrom.*,

29, 3, pp. 464-470 (2014).

[25] 永井二郎, 竹内正紀, 木村照夫, 金島長規, 接触角の温度依存性に関する研究—過熱面上の接触角測定を試み—, 福井大学 工学部 研究報告, 45, 2, pp. 367-276 (1997).

[26] 仲田進一, 銅および銅合金の変色について, 防蝕技術 総説, 8, 7, pp. 291-297 (1959).

[27] Yasushi Sawadadag, Hiroshi Tamaruddag, Masuhiro Kogoma, Motoaki Kawase and Kenji Hashimoto, The reduction of copper oxide thin films with hydrogen plasma generated by an atmospheric-pressure glow discharge, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 29, 10, pp. 2539-2544 (1996).

[28] 川崎 亮, 渡辺 龍三, 傾斜組成制御した多層中間層をもつ金属/セラミックス接合体における熱応力の有限要素解析, 日本金属学会誌, 51, 6, pp. 525-529 (1987).

## 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

### 6.1 緒言

前章までで、生体表面を例とした熱に弱い表面に付着している物質を、プラズマで脱離とイオン化する手法について述べてきた。近年、医療や美容応用などの分野では、生体皮膚等の表面の超微小領域にある付着物をマッピング分析できる技術や装置が求められている。疾病や肌トラブルによって体内から分泌される特有な成分を同定することで、早期回復につながることを期待できる。Fig. 6.1 に皮膚表面の概念図を示し、皮膚の表面には皮丘、毛孔、汗孔、皮溝などの部位に別れている。毛穴と呼ばれる毛孔から隣の毛孔までの間の距離は、約 100  $\mu\text{m}$  とされているが、その間の様々な部位にある付着物を分析するためには、10  $\mu\text{m}$  程度の位置分解能が求められる。前章までに述べてきた大気圧非平衡プラズマを用いた付着物の脱離とイオン化では、ガスの広がりによって目的の場所以外の物質まで脱離されるため、位置分解能の高い分析をすることは原理的に不可能であった。そこで第6章では、生体皮膚表面などの微小な領域にある付着物を低出力のレーザーとプラズマを併用することでマッピング分析に向けた手法を提案し、原理調査および試料の分析を行った。

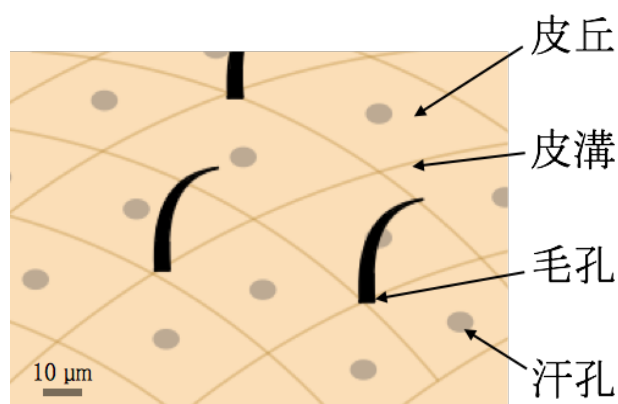


Fig. 6.1 皮膚表面の概念図

## 6.2 生体表面付着物のマッピング分析を目的とした 質量分析装置の開発

### 6.2.1 マッピング分析に必要な条件

マッピング分析は、地質調査や半導体、食品産業、単一細胞分析などの分野では、微小な部分にどのような物質が偏在しているかを調べるために幅広い分野で必要とされている。例えば、地質調査では、岩石に含まれている元素構成を調べることで、年代測定などを知る手がかりとなるとされている。また、半導体や食品産業では、製造工程中に含まれる金属片や有機辺片などの異物を同定することが求められ、特にディスプレイ用基板やフィルムなどでは、sub- $\mu\text{m}$ -数十  $\mu\text{m}$  程の微小異物の検出と除去が必要とされている<sup>[1]</sup>。さらに単一細胞分析の分野では、生体中に含まれる微量金属を分析することで、生理機能や代謝、合成の発現のメカニズムを解明するための重要な情報になる可能性があるとされている<sup>[2],[3]</sup>。

ここで、第3章から第5章までに述べてきたような、大気圧プラズマを用いてマッピング分析を行った場合を想定する。特に第3章で述べたパルスマイクロプラズマのプラズマの照射口は、直径800  $\mu\text{m}$ の大きさで、マッピング分析には使用しやすい大きさの形状であると考えられる。しかし、Fig. 6.2 に示すように、プラズマの照射口を直径数100  $\mu\text{m}$ レベルの大きさにまで縮小したとしても、試料表面ではプラズマガスが、次第に拡散してしまう。そのため、直径数100  $\mu\text{m}$ 以外の位置にある試料まで同時に脱離することとなり、微小領域のみの分析は原理的に困難となる。

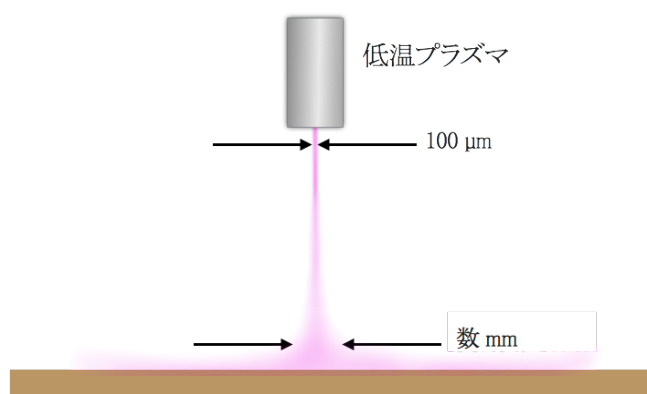


Fig. 6.2 微小領域へのプラズマ照射の概念図

このように、数  $\mu\text{m}$ -数百  $\mu\text{m}$  以下レベルの微小領域にある物質を対象にマッピングを行うためには、非常に高い分解能を保持した状態で分析を行わなければならないため、エネルギーの高い光を集光したレーザーが物質の脱離源に利用されることが多い。例えば元素分析のマッピング分析の手法には、レーザーアブレーション法 (Laser Ablation; LA) がある。この手法は、高強度のレーザー光を、固体表面に照射することで、電子的、熱的、光化学的、力学的にエネルギーに変換され、その結果、分子、正負イオン、ラジカル、クラスター、電子、光子などが放出され、固体表面がエッチングされるプロセスのことを表す<sup>[4],[5]</sup>。ここで、得られた微粒子を、検出下限 ppt-ppm レベルの定量分析が可能な、誘導結合プラズマ (Induced Coupled Plasma; ICP) に導入することで、元素分析を高感度に行うことができる。レーザーアブレーションの原理を用いた元素分析には、Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) や LA-ICP-MS, LA-ICP-AES などがあげられ、特にアルカリ金属やアルカリ土類金属をはじめとした、ほぼ全ての元素分析が可能になる<sup>[6],[7]</sup>。試料の前処理を必要とせず、レーザーを試料表面に直接照射するだけで、元素分析が可能になるため、幅広い分野で利用されている<sup>[7]-[9]</sup>。しかし、レーザーアブレーションに用いられているレーザーの出力は、10-50 W レベルのものであり、生体などの熱に弱い表面へ照射することは困難となる。また、レーザーによる強いエネルギーにより、試料の脱離とイオン化が同時に生じるため、試料のフラグメント化が生じ、有機試料の分析には適さないと考えられる<sup>[8]</sup>。

一方で、第2章で述べたように、ソフトイオン化に分類されるマッピングの分析手法の一つに、マトリックス支援レーザー脱離/イオン化法 (Matrix-Assisted Laser Desorption/ Ionization; MALDI) があげられる。この手法では、レーザーの光を吸収する化合物であるマトリックスの溶液と、試料の溶液を混合することで、パルスレーザーを照射し、マトリックスの分子とともに、試料を脱離、イオン化させる。レーザーの強い光エネルギーは、マトリックスが吸収するため、フラグメント化を抑えて分析することが可能になる<sup>[4]</sup>。しかしマトリックスの種類は、試料の種類や、レーザーの照射条件によって選択しなければならない<sup>[9]</sup>。そのため、試料の前処理は、イオン化を行う上で重要な工程の1つとなり、分析までの時間も要すると考えられる。また、主に MALDI に使用されるレーザーは、波長 266, 355 nm の YAG レーザーや、337 nm の窒素レーザーであり、照射強度は、1-50 MW/cm<sup>2</sup> 程度に及ぶ<sup>[9]</sup>。短波長のレーザーは、1 光子あたりのエネルギーが、長波長のものに比べて増加するため、生体への影響が懸念される。特に、波長が 320 nm 以下のものは発がん性を持つとされており<sup>[10]</sup>、波長 355 nm では、白内障を引き起こすレベルに相当する。このようなレーザーは、マトリックスが塗布されている生体皮膚にも照射することは困難であると言える。

そこで本研究では、生体皮膚のような熱に弱い表面上の試料を、高い位置分解能を保持して脱離を行い、さらに試料のフラグメント化を抑制したままイオン化をできる質量分析法を提案した。本研究で作製した装置については次節で述べる。

## 6.2.2 レーザーとプラズマを併用したマッピング分析装置の開発

生体皮膚のような熱に弱い表面に付着している有機物試料のマッピング分析を行うためには、①高い位置分解能で付着物を脱離し、②フラグメント化を抑制したイオン化が必要となる。本研究では低出力のレーザーを用いて付着物の脱離を行い、第3章から第5章までに述べてきた、低温の大気圧プラズマでイオン化を行う手法を提案した。この手法をもとに、開発した装置の概念図をFig. 6.3に示す。試料の分析までのプロセスを述べる。まず、低出力のレーザーを平凸レンズで集光し、試料台の上にある試料に照射する。次に、アルゴンのキャリアガスを流すことで、脱離した試料を輸送管の方向へ送り込む。最後に、イオン化用のプラズマまで送られた試料を、ガス中の水分から生成されるプロトンを付与することでイオン化し、キャリアガスと質量分析装置の陰圧によって、質量分析装置へ導入する。低出力なレーザーを使用することで、高い位置分解能を保ったまま、付着物を熱的に脱離することができる。さらに、6.2.1で述べたような高強度なレーザーではなく、低出力なレーザーをパルス的に照射することで、試料のイオン化までは行われず、熱損傷による表面のエッチングも防ぐことができる。一方で、イオン化には、低温プラズマのプラズマバレットを使用したことで、ガス中や装置内に含まれる水分から生成されるプロトンを試料へソフトにイオン化することができるため、試料のフラグメント化を抑制した分析が可能になる。

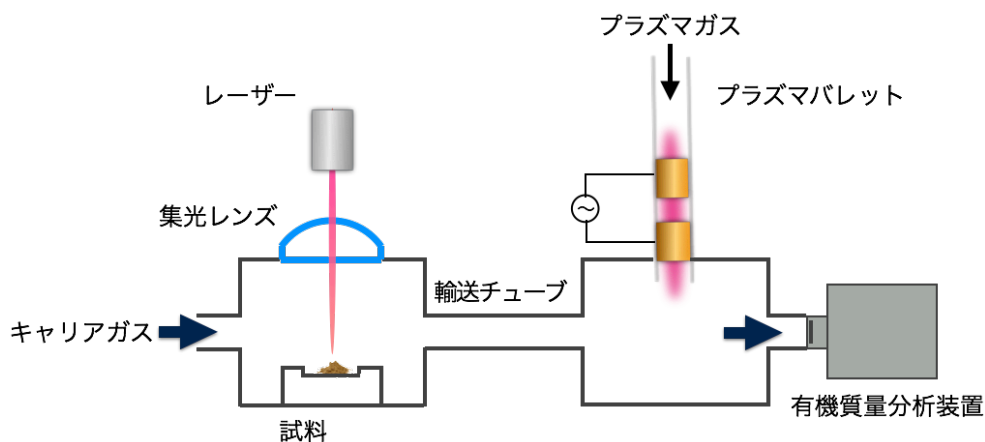


Fig. 6.3 開発した装置の概念図

### 6.2.3 レーザーの種類と電源

本研究で使用した低出力なレーザーには、MALDIなどに使用される短波長(200-400 nm)のレーザーよりも1光子のエネルギーが小さく、かつ簡便でランニングコストの低い実験装置の開発を実現するために、市販で販売されているレーザーポインタ(半導体レーザー)を適用した。

レーザーの波長は405, 650, 980 nmのものを選び、定格の出力は、波長450 nmでは50, 200 mW, 波長650, 980 nmでは、50, 100 mWを使用した。レーザーの出力法を変化させるため、Fig. 6.4に示すように、レーザーポインタを分解したものを使用した。電源は、リレー回路を作成し、ファンクションジェネレータと組み合わせることで、パルス幅や繰り返し周波数を変化させた。実験に使用した回路図をFig. 6.5に示す。

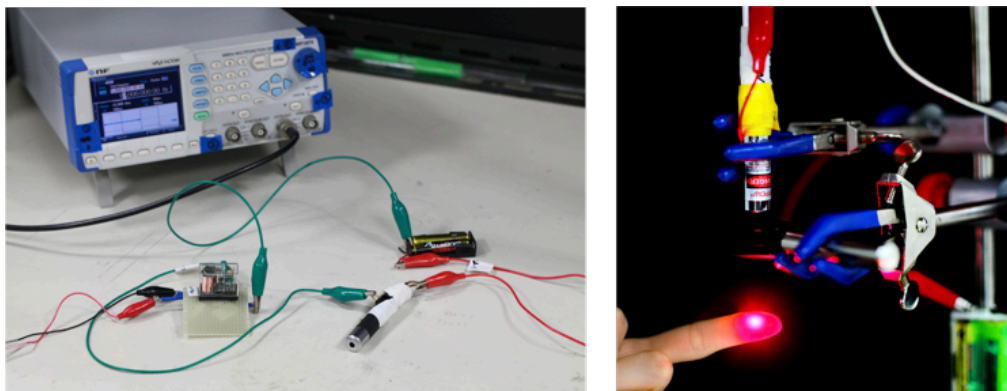


Fig. 6.4 市販のレーザーポインタの接続と指への照射

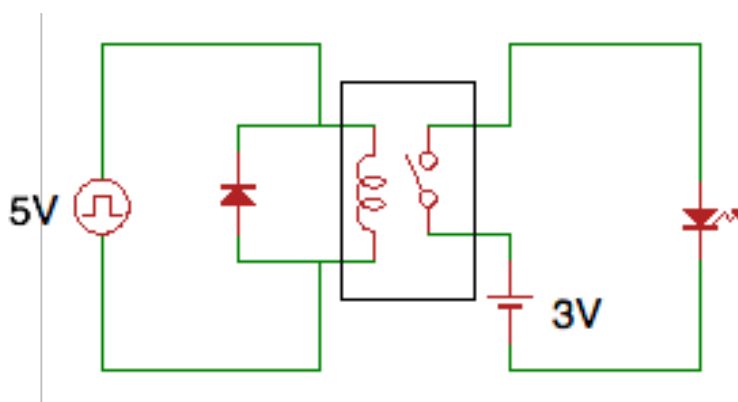


Fig. 6.5 開発した電源の回路図

## 6.2.4 レーザーの出力とエネルギーの測定

6.2.3 で述べた種類のレーザーを Fig. 6.5 の回路を用いて出力し、繰り返し周波数の変化と平均出力と平均エネルギーの関係を、パワーメータを用いてそれぞれの波長において 3 回測定した。繰り返し周波数は 1-20 Hz まで変化させ、平均出力の関係を、Fig. 6.6 (a)-(c)に示した。この結果より、波長 405, 980 nm のそれぞれ 50, 200 mW のレーザーを用いた場合、繰り返し周波数 20 Hz の条件では、線形性を示さなくなった。理論的には、繰り返し周波数を上昇させることで、平均の出力も上昇すると考えられる。これより、以降の実験で用いるレーザーは、線形性を示した波長 405 nm では定格 50 mW、波長 650, 980 nm では、定格 100 mW のものを使用した。

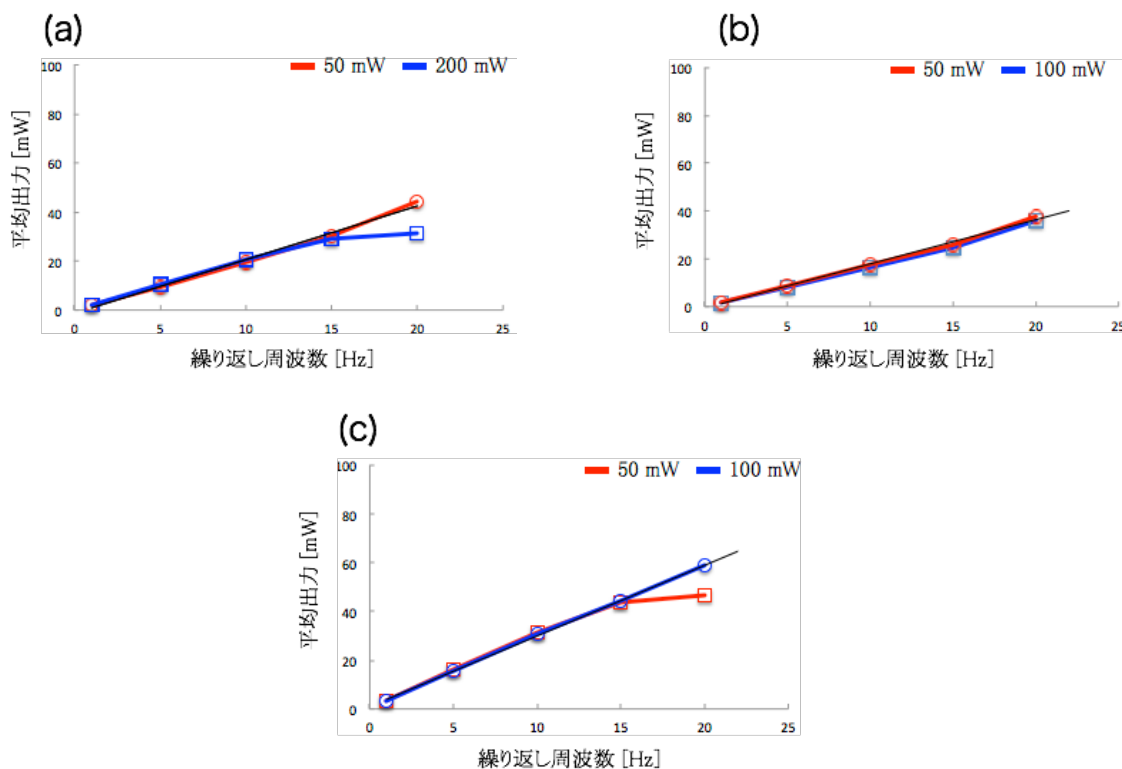


Fig. 6.6 波長 405(a), 650(b), 980(c) nm のレーザーによる、繰り返し周波数と平均出力の関係

次に、これらのレーザーの繰り返し周波数とエネルギーの関係についても、パワーメータを用いて測定を行った。また、半導体レーザーは、一般的に次の 6.1 式が成立する。

$$\text{平均出力 [W]} = \text{パルスエネルギー [J]} / \text{繰り返し周波数 [Hz]} \quad (6.1)$$

この理論式をもとに 1 パルス当たりの平均エネルギーを求めた。実測値と理論値において、それぞれの

波長と平均のエネルギーの関係を Table 6.1 に示した。この結果より、波長 980 nm の実測値と理論値に 1.0 mJ 程度の差がみられるが、開発した電源を用いた出力法により、比較的良好な値が得られたと考えられる。

一方で、生体皮膚に熱損傷を与える 1 パルス当たりのエネルギーは、250 mJ 程度であると言われている。開発したレーザーが、1 パルス当たり 2 mJ 程度であることから、熱に弱い表面にも照射可能であることが示された。

Table 6.1 各波長のパワーメータによる平均エネルギーの実測値と、理論式による平均エネルギーの関係

波長 [nm]	実測値の 平均エネルギー[mJ]	理論値の 平均エネルギー[mJ]
405	2.2	3.2
650	1.7	1.8
980	1.9	1.9

### 6.2.5 開発した装置の原理検証

この節では、開発した装置の原理検証を行った。原理検証で使用したレーザーは、定格 100 mW、波長 650 nm、繰り返し周波数 10 kHz、パルス幅 40 msec を使用した。照射径は、Fig. 6.7 に示すように感熱紙の表面に照射し、温度によって変化した部分の色を照射跡とみなし、大きさを測定することで、直径 100  $\mu\text{m}$  以下と推定した。感熱紙については、以降の 6.2.8 で述べる。

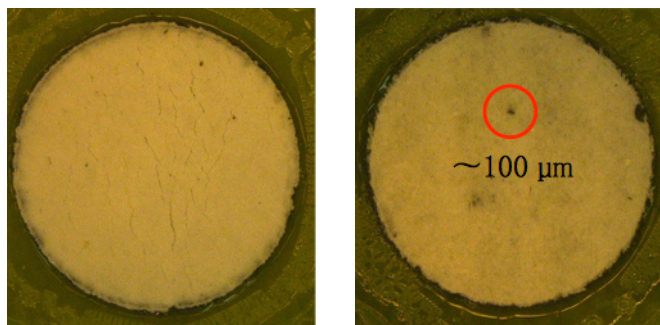
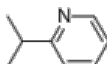


Fig. 6.7 感熱紙によるレーザー照射径の推定  
(左)コントロール, (右)照射後

また、装置の輸送チューブには、外径 4.0 mm、内径 2.0 mm の PTFE のチューブを使い、キャリアガスにはアルゴンガス 1000 mL/min を流した。イオン化を行うプラズマ源は、第 4、5 章で述べたものと同じものを使用し、アルゴンガス 300 mL/min を流し、9 kV、16 kHz の交流電源で印加しプラズマを生成した。試料には、2-イソプロピルピリジンを使い、その特性を、Table 6.2 に示した。試料調製では、2-イソプロピルピリジンをメタノールと混合し 100 ppm の溶液としたものを 5  $\mu$ L 採取し、PTFE の表面材質の上に滴下した。そして溶媒を十分に気化させたものを分析に用いた。

Table 6.2 分析に用いた試料の特性

試料	分子量	沸点	構造	m/z
2-イソプロピルピリジン	121.18	160		122

試料の分析を行った結果を、Fig. 6.8 (a)-(c)に示す。まず、Fig. 6.8 (a)に示すように、プラズマを照射せずに、プラズマガスとキャリアガスを流した状態で、レーザーのみを照射した。試料は、レーザーによって脱離が行われている可能性が高いが、プラズマでのプロトン付与が行われていないことから、試料由来の質量スペクトルは検出されなかった。さらに、Fig. 6.8 (b)も同様に、レーザーを照射せずに、プラズマのみを照射した状態で分析を行ったが、この場合もレーザーによる脱離が行われていないことから、試料の検出はされなかった。最後に、Fig. 6.8 (c)のように、レーザーもプラズマの両方を照射することで、試料由来の質量スペクトル  $m/z = 122$  ( $[C_8H_{11}N]H^+$ ) を検出することに成功した。これより、レーザーによる脱離が行われ、プラズマによるイオン化も行われていることを実験的に示すことができた。また、脱離だけでなく、イオン化も同時に行う数十 W レベルの高強度レーザーとは異なり、100 mW 以下のレーザーの出力で、熱的に脱離のみを行っていることが実証され、装置の有用性を示せたと言える。

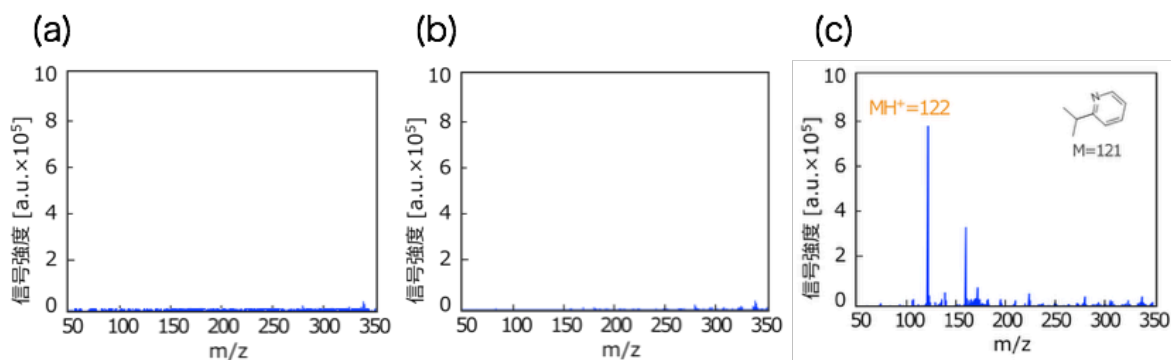





Fig. 6.8 試料の質量スペクトルと信号強度(a)レーザーのみを照射，  
(b)プラズマのみを照射，(c)レーザーとプラズマを同時に照射

## 6.2.6 実サンプルの分析

前節では、開発した装置の原理検証を行ったため、この節では、美容応用の分野において、分析の要求が高まっている試料を実サンプルに用いて分析を行った。分析に用いた試料は、シャンプーなどに含まれ、タンパク質変性剤として用いられているラウリル硫酸ナトリウム、化粧品の潤滑油や皮脂膜の主成分とされるスクワレン、肌の主成分でもあるオレイン酸を用いた。これらの試料の特性を Table 6.3 に示した。分析における実験条件は、原理検証と同様に行った。試料調製では、各試料をメタノールに混合し 1000 ppm とした溶液 5  $\mu$ L を採取し、PTFE の表面材質の上に滴下し、溶媒を十分に気化させたものを分析に用いた。

Table 6.3 分析に用いた試料と特性

試料	分子量	沸点[°C]	構造	m/z
ラウリル硫酸ナトリウム	288.37	205		289
スクワレン	410.72	285		412
オレイン酸	282.46	215		283

それぞれの試料を用いて分析を行った結果を Fig. 6.9 (a), (b), (c)-1, (c)-2 に示した。質量分析装置の陽イオンを検出する positive mode に設定して分析することで、ラウリル硫酸ナトリウムの検出では、 $m/z = 289$  ( $[\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4]\text{H}^+$ ) を、スクワレンの検出では、 $m/z = 412$  ( $[\text{C}_{30}\text{H}_{50}]\text{H}^+$ ) を、最後に、オレイン酸の検出では、 $m/z = 141$  ( $[\text{C}_{10}\text{H}_{20}]\text{H}^+$ ) の質量スペクトルを検出することに成功した。ラウリル硫酸ナトリウムとスクワレンを試料に用いた場合は、試料由来の分子量で検出することができたが、オレイン酸のみ、試料分子の半分の質量信号を検出した。一方で、H 原子が 1 つ取り除かれた陰イオンを検出する、negative mode において分析を行ったところ、 $m/z = 281$  ( $[\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2]^-$ ) の検出に成功した。

第 3 章-第 5 章までで述べてきた、プラズマを脱離とイオン化源に用いた分析では、これらの試料由来の質量信号を検出することは困難であった。その理由として、この節で述べた試料の分子量が 100-150 程大きく、沸点も 100°C 程高いことが考えられる。

このように、レーザーとプラズマを併用した質量分析装置を開発したことで、プラズマ中の活性種の脱離では困難であった物質の検出を実現することができた。

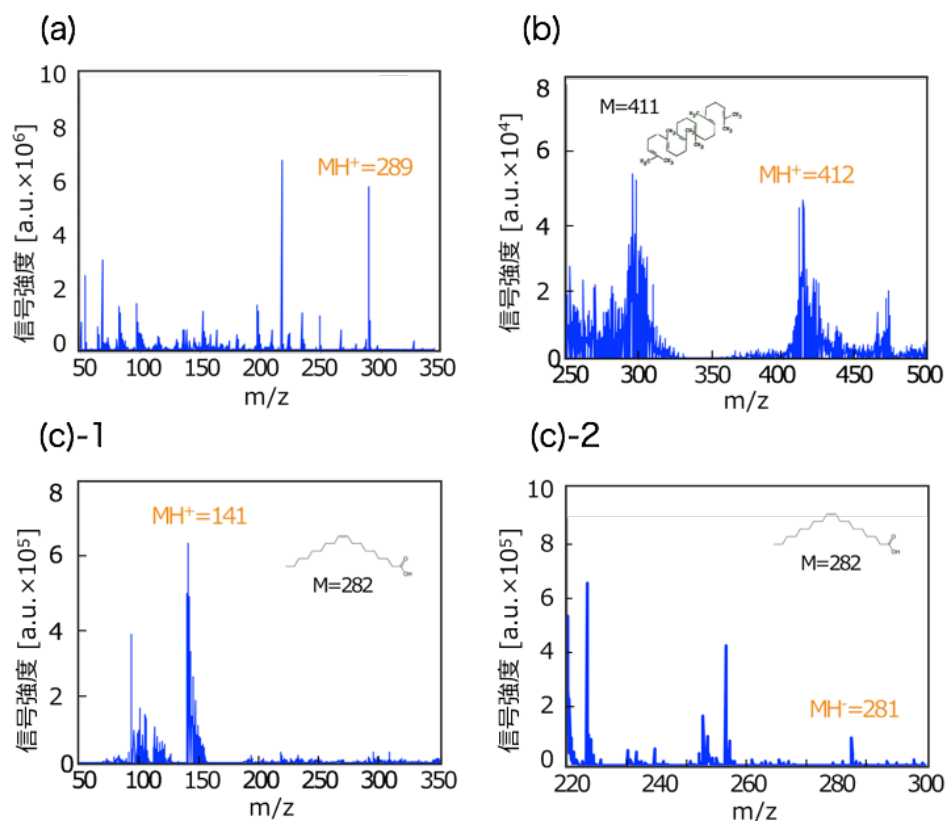


Fig. 6.9 試料の質量スペクトルと信号強度の関係

- (a)ラウリル硫酸ナトリウム, (b)スクワレン
- (c)-1 オレイン酸 (positive mode による検出)
- (c)-2 オレイン酸 (negative mode による検出)

## 6.2.7 波長の変化が分析に与える影響

前節まででは、開発した装置を用いて原理検証と様々な試料の分析を行い、提案した手法の有用性を示した。既に述べたように、提案した脱離の手法では、レーザーの光を試料に直接照射することで、熱的に脱離を行っていると考えられる。

ここで、Fig. 6.10 に示すように、光を物質に当てることで、光は吸収、反射、散乱などの過程が生じることが知られている。例えば、試料の表面材質を生体皮膚だと考える。試料の表面に照射されたエネルギーの一部は、振動エネルギーとして生体中に吸収され、化学エネルギーあるいは熱エネルギーに変換される。そして残りのエネルギーは、生体皮膚の表面で反射したり生体中で散乱を起こすと考えられる<sup>[4]</sup>。これらの過程は、異なる光の波長によるエネルギーと強く関係するため、本研究においても、波長の違いが試料の分析に与える影響を調べる必要があると考えられる。まず、異なる波長の光がどのような過程に発展していくのかを、数式を示しながら述べていきたい。

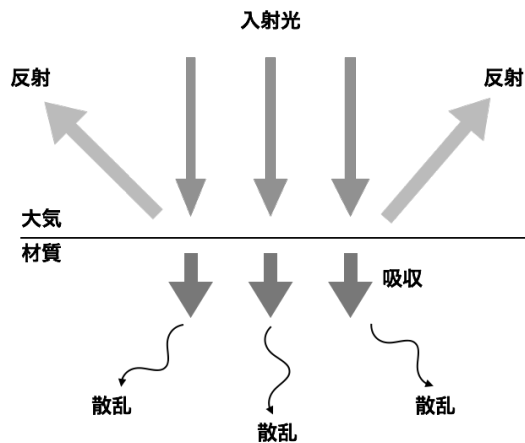


Fig. 6.10 光の吸収, 反射, 散乱の概念図

## 光の吸収

光と物質の相互作用の一つに、吸収という過程がある。ここで、光電効果で知られている、次の 6.2 式がある。

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (6.2)$$

$h$ はプランク定数 ( $6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ),  $c$ は光速 ( $2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$ ),  $\lambda$ は波長である。この式から、光子のエネルギーは、波長の長さに強く依存し、波長が短いほど、光子エネルギーは大きくなることがわかる。また、受光する側である、試料や表面材質も、電子の励起エネルギーや、分子振動エネルギー、回転エネルギーなどの様々なエネルギーに分散される。このとき入射した光が、原子や分子の励起状態と相互作用し、共鳴を起こす場合には、光のエネルギーは、物質の活性に受け渡される。この過程を、物質の吸収と呼ぶ。物質の吸収を表す式は、以下の 6.3 式のようになり、照射した光のエネルギーは指数関数的に減少していく。入射した光のエネルギー密度を  $E_0 \text{ J/cm}^2$  とし、深さ  $z$  でのエネルギー密度を  $E(z) \text{ J/cm}^2$ , 物質の種類により異なる値を持つ吸収係数を  $\mu_a$  とする。

$$E(z) = E_0 \exp(-\mu_a z) \quad (6.3)$$

原子や分子の状態は、電子励起状態、振動励起状態、回転励起状態と呼ばれるものに分類され、6.3 式と深く関係する。主に、電子励起状態では、紫外-可視光の波長のエネルギーに相当し、振動励起状態では、中赤外-遠赤外の波長のエネルギーに相当する。そして回転励起状態では、マイクロ波や、さらに長波長のエネルギーに相当する。このように、吸収の過程では、波長の大きさが原子や分子のエネルギー状態に強く影響する。

## 光の反射

反射の過程について述べる。反射は、物質固有の定数となるが、吸収のある物質に対する反射率はフレネルの法則によって次の 6.4 式で表される。

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad k = \left(\frac{\mu_a}{4\pi}\right) \cdot \lambda \quad (6.4)$$

ここで、 $n$  は屈折率で  $k$  は消衰係数である。この定数  $n$  や  $k$  も、波長に依存する。特に、この反射の過程においては、波長だけではなく、表面材質との相互作用を考慮することも重要であると考えられる。表面材質の影響については、以降の節で述べるため、本節では波長の大きさについてのみ言及する。

## 光の散乱

最後に、散乱の過程について述べる。散乱のエネルギーは、6.5 式に示す、レイリー散乱の法則によって議論される。

$$I = I_0 \frac{9}{2} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2R^2} \frac{(\pi V)^2}{\lambda^4} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \quad (6.5)$$

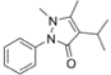
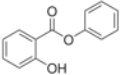
ここで、 $I$  は散乱強度で、 $R$  は粒子までの距離、 $V$  は粒子の体積、 $\theta$  は散乱角、 $n$  は屈折率を表す。レイリー散乱は、入射した光の波長に対して粒子の径が十分に小さい場合のみ用いることができる。散乱は、波長の 4 乗に反比例することがわかり、波長が大きいほど、散乱効果は、急激に減少することがわかる。特に、可視光から近赤外の光が物質の原子や分子の特定の励起条件に合っていない場合は、吸収の過程は起こらずに、原子の間を通る、あるいは散乱されることが知られている。

## 試料の分析

前述したように、波長の大きさは、試料や表面材質と様々な相互作用を起こすと考えられる。特に、紫外領域にある短波長や、マイクロ波や遠赤外領域での長波長については、分子や原子の励起状態に強く影響することを述べた。本節では、低出力な可視領域-近赤外の波長が、試料の分析にどの程度影響を与えるかを調査した。まず、開発した装置を使い、波長 405, 650, 980 nm の波長のレーザーを用

いて分析を行った。繰り返し周波数は 1-20 Hz, パルス幅は 40 msec とし, その他の実験パラメータは 6.2.6 と同様である。さらに, 試料には, 医薬品の鎮痛剤に用いられるイソプロピルアンチピリンと日焼け止めなどに含まれる紫外線吸収剤であるサリチル酸フェニルを用いて分析を行った。これらの試料の特性を Table 6.4 に示す。試料調製には, 表面材質の影響を受けないように, Fig. 6.11 に示すガラス板に直径 11 mm, 高さ 1 mm の穴を掘削し, その上に試料を敷き詰めバルクとして分析を行った。

Table 6.4 試料の特性

試料	分子量	沸点[°C]	構造	m/z
イソプロピルアンチピリン	230.31	—		231
サリチル酸フェニル	214.22	173 (at 12 mmHg)		215

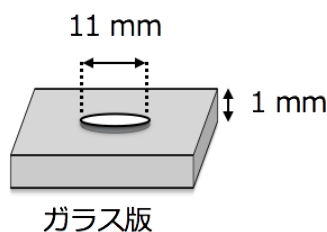


Fig. 6.11 試料を塗布するガラスプレートの概念図

周波数を変化させ, 1 分間の信号強度を積算した値から, 1 パルスあたりの信号強度に換算した結果を, Fig. 6.12 (a)-(b)に示す。測定は各波長のレーザーを使用した条件で 3 回行い, エラーバーは 3 回の測定の標準偏差とした。イソプロピルアンチピリンとサリチル酸フェニルの検出では, 繰り返し周波数 1 Hz での条件を除き, 5-20 kHz において減少傾向が観察されたが, 1 パルスあたりの信号強度はほぼ同程度の値を得た。

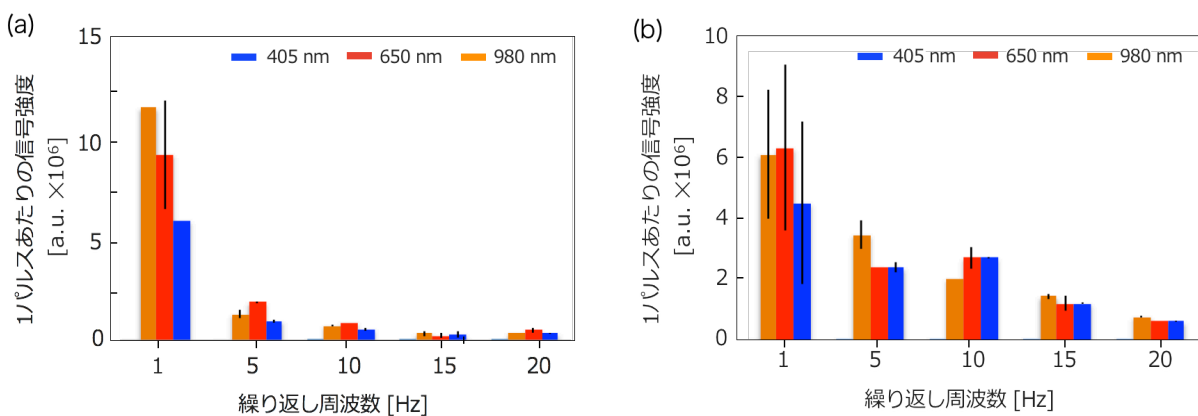


Fig. 6.12 試料の分析による、各波長での繰り返し周波数と  
1パルス当たりの信号強度の関係  
(a)イソプロピルアンチピリン、(b)サリチル酸フェニル

一方で、イソプロピルアンチピリンの検出において、繰り返し周波数と二量体の信号強度を調べたところ、Fig. 6.13に示すように繰り返し周波数の増加に伴い、1パルス当たりに得られた二量体の信号強度が増加傾向にあることが観察された。

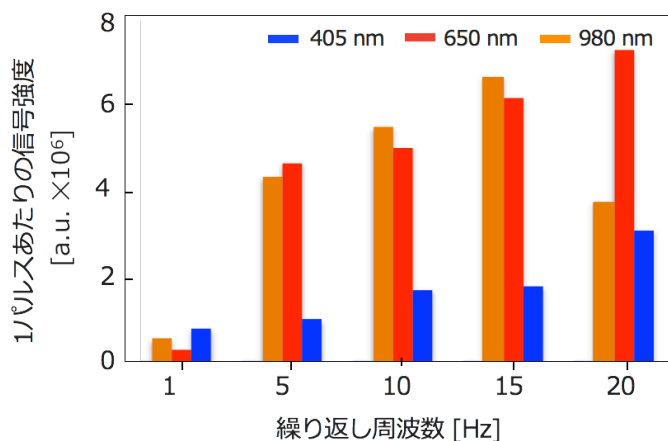


Fig. 6.13 イソプロピルアンチピリンの二量体における、繰り返し周波数と  
1パルス当たりの信号強度の変化

また、繰り返し周波数 15 Hz の条件における、2つの試料の検出結果を、波長ごとに Fig. 6.14 に示した。イソプロピルアンチピリンでは、 $m/z = 231$  ( $[C_{14}H_{18}N_{20}]H^+$ ) の試料由来の信号強度に加え、 $m/z = 461$  ( $2[C_{14}H_{18}N_{20}]H^+$ ) の二量体が検出された。さらに、サリチル酸フェニルの分析においても、 $m/z = 215$

( $[C_{13}H_{10}O_3]H^+$ )の検出に成功した。Fig. 6.14 も想定できるが、各波長におけるイソプロピルアンチピリンの質量スペクトルを単位エネルギー当たりの信号強度に換算すると、波長 405, 650, 980 nm の条件で、それぞれ  $1.20 \times 10^4$ ,  $1.26 \times 10^4$ ,  $1.29 \times 10^4$  a.u./mJ となり、信号強度はほぼ同程度であった。2 種類の試料の分析結果より、試料の脱離には、波長の違いによるエネルギーの効果よりも、熱量の効果が大いことを実証した。

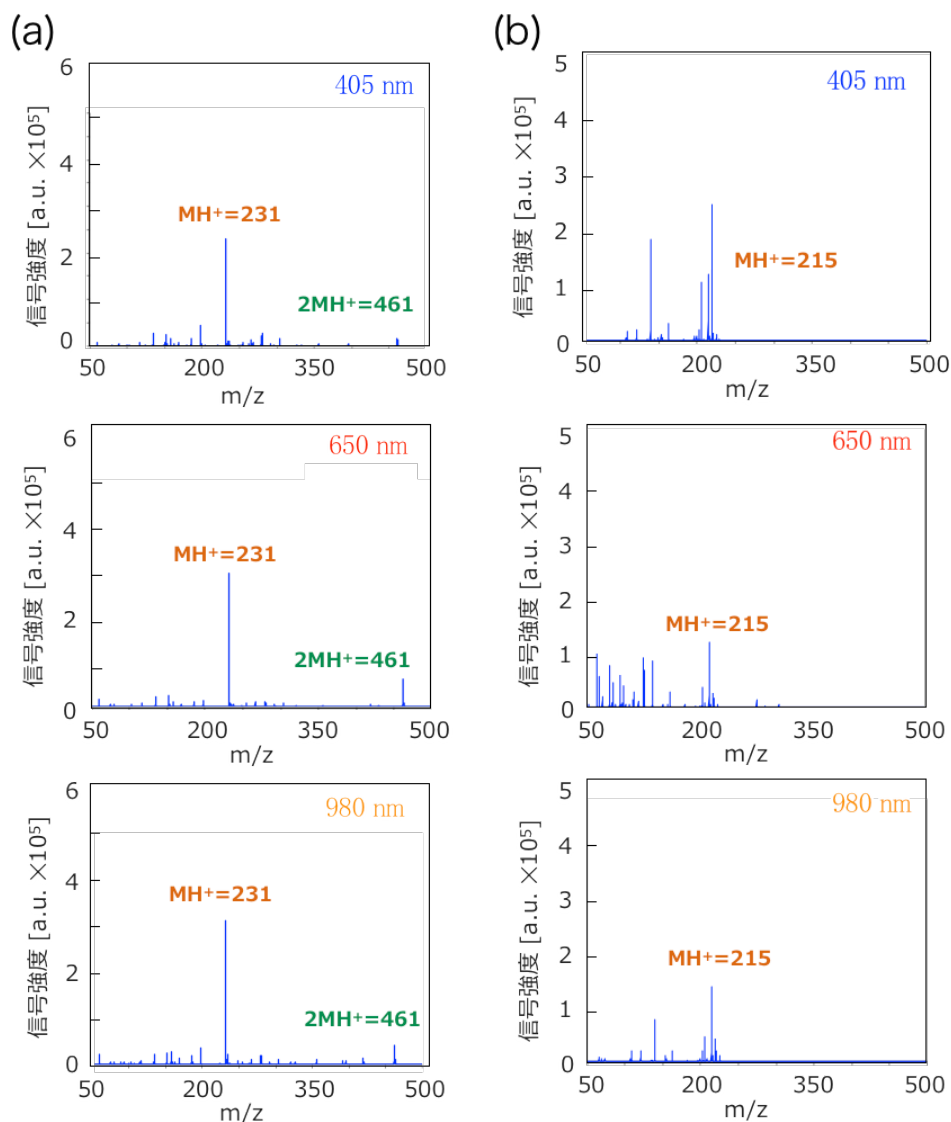


Fig. 6.14 波長 405, 650, 980 nm のレーザーによる試料の分析結果  
(a)イソプロピルアンチピリン, (b)サリチル酸フェニル

## 6.2.8 パルス幅の変化が表面温度と分析に与える影響

### パルス幅の変化と表面温度の測定

本節では、レーザーによる熱脱離を考慮する上で重要なパラメータとなる、パルス幅の影響について述べる。パルス幅の増減、すなわち照射の時間のパラメータが、照射された表面材質の温度上昇や、どの程度の領域まで熱の効果が伝わるかを調査した。本研究では、レーザーを表面に照射する時間が非常に短いため、感熱紙による温度の測定を行った。使用したレーザーは、波長 405, 650 nm の 2 種類を使用し、繰り返し周波数を 1-20 Hz まで変化させ、パルス幅は、1 Hz では 20-900 msec, 5 Hz では 20-190 msec, 10 Hz では、20-90 msec, 15 Hz では、30-60 msec, 20 Hz では、20-40 msec とした。その結果、全ての繰り返し周波数において、パルス幅の増加にともなって、温度は上昇した。繰り返し周波数 1 Hz の条件で、パルス幅 50-900 msec まで変化させたときの、感熱紙の変化を Fig. 6.15 (a), (b) に示す。これより、レーザーの波長によって表面温度は同程度となっている。パルス幅と表面温度の変化の関係は、50 msec 以下で、50°C 程度、60-80 msec まで 55-100°C, 80 msec 以降では最大 250°C 以上まで温度が上昇している。さらに、繰り返し周波数を増加させることで、パルス幅の変化による温度勾配は増加し、20 Hz の条件では、20 msec で 50°C 以下、30 msec で、100-200°C, 40 msec では 250°C に達している。これは 6.2.7 において、繰り返し周波数の増加に伴い、試料の信号強度がわずかに減少傾向にあったが、1 パルス当たりに試料が受ける表面温度の差がフラグメント化に影響していることと関係づけることができる。一方で、Fig. 6.15 からは、パルス幅を増加させることで熱が伝わる領域が、増大していることがわかる。特に、パルス幅 100 msec 以上では、今回のマッピング分析の目標でもある直径 100  $\mu\text{m}$  を越え、パルス幅 900 msec の条件では、直径 300  $\mu\text{m}$  程の大きさに広がっている。これらの結果をもとに、以降では、パルス幅を変化させることで、試料の分析にどのような影響を与えるかを調査した。

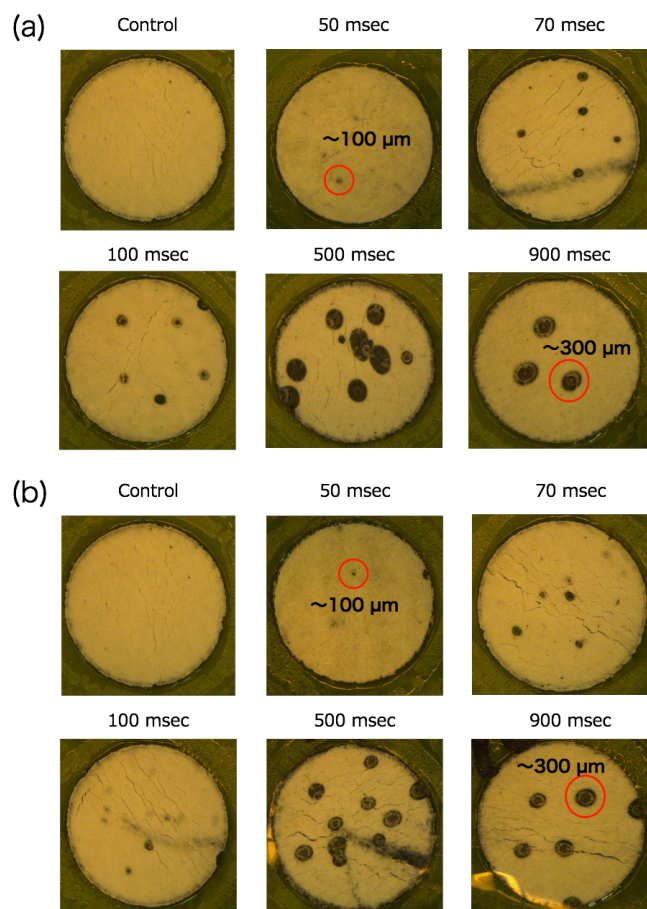


Fig. 6.15 パルス幅を変化させたときの感熱紙による表面温度と照射領域  
 (a)波長 405 nm のレーザー照射, (b)波長 650 nm のレーザー照射

## 試料の分析

パルス幅を変化させて、試料の分析を行った。波長 405, 650 nm のレーザーを使用し、レーザーの照射領域が、直径 100 μm 程度とするために、繰り返し周波数 10 Hz とし、パルス幅は 20-80 msec まで変化させた。試料には、サリチル酸フェニルを用いて分析を行い、表面材質は PTFE とし、各パルス幅の条件で 3 回測定を行った。分析の結果について、パルス幅ごとに、試料の質量スペクトルを Fig. 6.16 に示した。全てのパルス幅の条件で、試料由来の質量スペクトル  $m/z = 215$  ( $[C_{13}H_{10}O_3]H^+$ ) の検出に成功した。

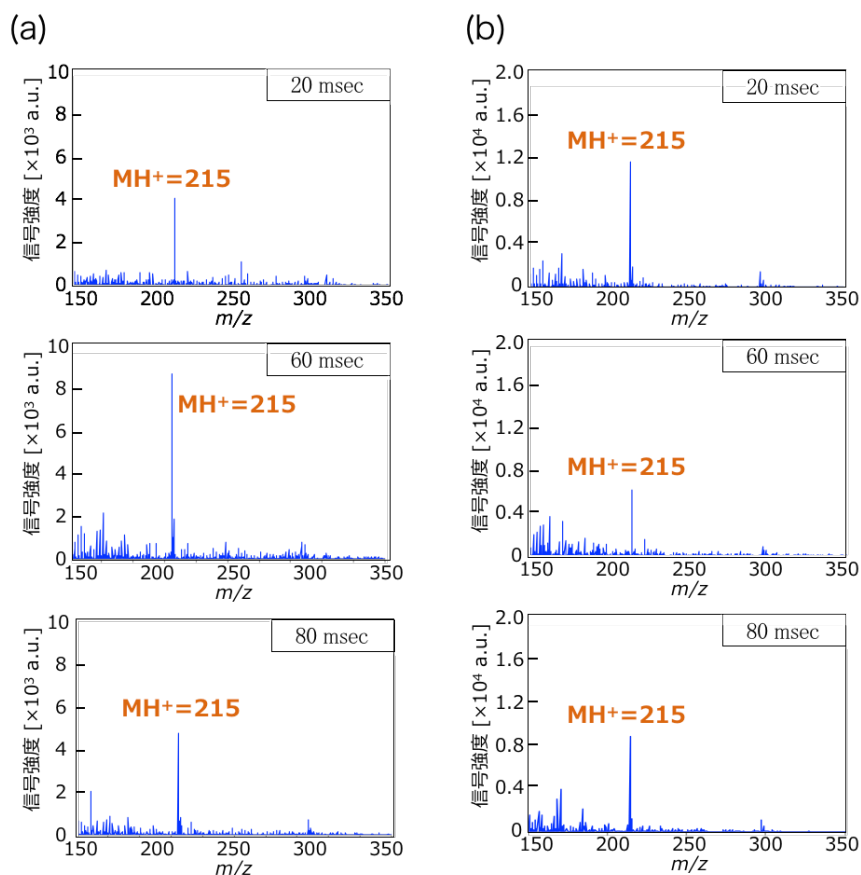


Fig. 6.16 パルス幅の変化による試料の分析結果

(a)波長 405 nm のレーザー照射, (b)波長 650 nm のレーザー照射

また、それぞれのパルス幅と1パルス当たりの信号強度の関係を Fig. 6.17 に示した。エラーバーは、3回の測定における標準偏差としている。レーザーの波長 405, 650 nm とも、パルス幅が 40 msec から次第に信号強度は増加し、60 msec においては信号強度が最大となり、80 msec では信号強度が減少した。この原因を、上記で測定した表面温度と比較すると、パルス幅 20-40 msec では、表面温度が 50°C 以下となっており、さらに 60 msec では 55-60°C、80 msec のときには、100-105°C となっている。信号強度と表面温度の関係から、サリチル酸フェニルを試料とした分析には、パルス幅 60 msec の条件が、最も分析に最適な表面温度であることが示された。

このように、パルス幅の変化は、分析対象である領域の大きさと、試料の温度特性に合わせて使い分ける必要があると考えられる。

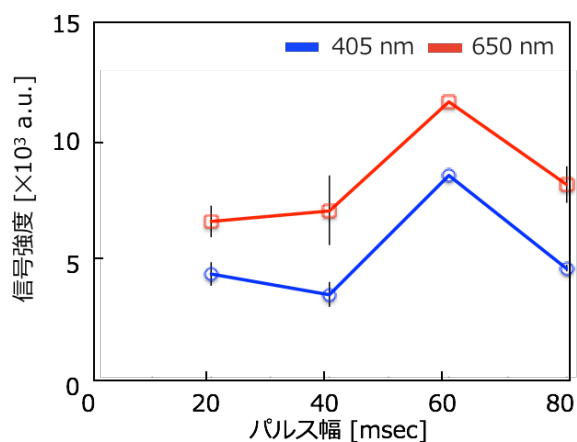


Fig. 6.17 パルス幅の変化と1パルスあたりの信号強度の関係

## 6.2.9 表面材質が分析に与える影響

前節までで、試料の脱離には、波長の違いよりも、レーザー光のエネルギーによる熱脱離の効果が大きいことを示し、また熱脱離に最適な表面温度について述べてきた。本節では、表面材質の違いが、試料の脱離に与える影響を調査した。熱脱離の観点から、表面材質の影響を調査するためには、6.2.7 で述べた吸収、反射、散乱などの過程にも関係のある、熱放射という過程を考慮する必要がある。本節では、熱放射について述べる。

### 熱放射

物体に対して光を照射することで、ある温度に達した際に、光の形でエネルギーが放出される。この現象を熱放射と呼ぶ。この熱放射によって、全てのエネルギーを吸収することができる理想的な物体を黒体と言い、黒体から放出される熱量は、ステファン・ボルツマンの法則により、次の 6.5 式で表される。

$$Q = \sigma \cdot T^4 \quad (6.5)$$

ここで、 $Q$  は熱量を表し、 $\sigma$  はステファン・ボルツマン定数 ( $5.67 \times 10^{-8}$  [ $\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}^4$ ]),  $T$  は黒体の絶対温度を表す。しかし、黒体は理想的な物体として仮定され、実在する表面材質による熱放射は、黒体よ

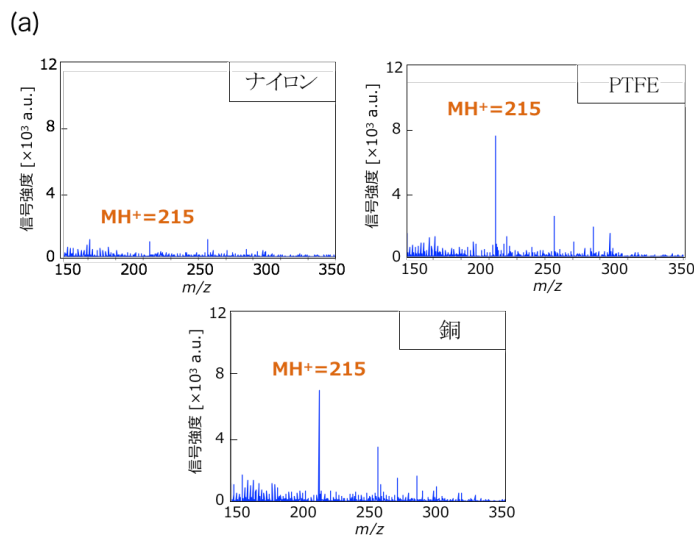
りも小さくなり、その割合を放射率あるいは輻射率と呼ぶ。したがって、実在する表面材質による熱量を考える際には、放射率を考慮した、6.6 式が成り立つ。

$$Q = \epsilon\sigma \cdot T^4 \quad (6.6)$$

ここで、 $\epsilon$ は放射率を表し、0-1 の値をとる。放射率の値が大きいほど、熱放射によって放出されるエネルギーが増加する。また、放射率は吸収率とも等しい関係にあるため、本節においても、波長の違いによる効果は重要となると言える。

## 試料の分析

表面材質の違いが脱離に与える影響を調査するため、有機物にはナイロンとPTFE、無機物には金属である銅を使用した。第 5 章において、プラズマの脱離には、表面自由エネルギーの効果が大きいことが示唆されたが、本章では、熱脱離の原理が、どの物理特性と関係しているかを明らかにするため、あらかじめ表面自由エネルギーの値を一定にした材質を使用した。実験では、波長 405, 650, 980 nm のレーザーを使用し、それぞれ繰り返し周波数 10 Hz, パルス幅 60 msec で出力した。試料は、サリチル酸フェニルを用いた。試料調製では、サリチル酸フェニルをメタノールと混合し、100 ppm の溶液としたものを 5  $\mu$ L 採取し、それぞれの表面材質の上に滴下し、溶媒を十分に気化させたものを分析に用いた。測定は各条件において3回行った。それぞれの波長と材質を変化させて、試料の分析を行った結果を Fig. 6.18 に示した。PTFE と銅を表面材質として用いた条件では、全ての波長で試料由来の質量スペクトル  $m/z = 215$  ( $[C_{13}H_{10}O_3]H^+$ ) の検出に成功した。しかし、ナイロンを表面材質として用いた条件では、試料の質量信号は、バックグラウンドに埋もれて識別が困難であった。



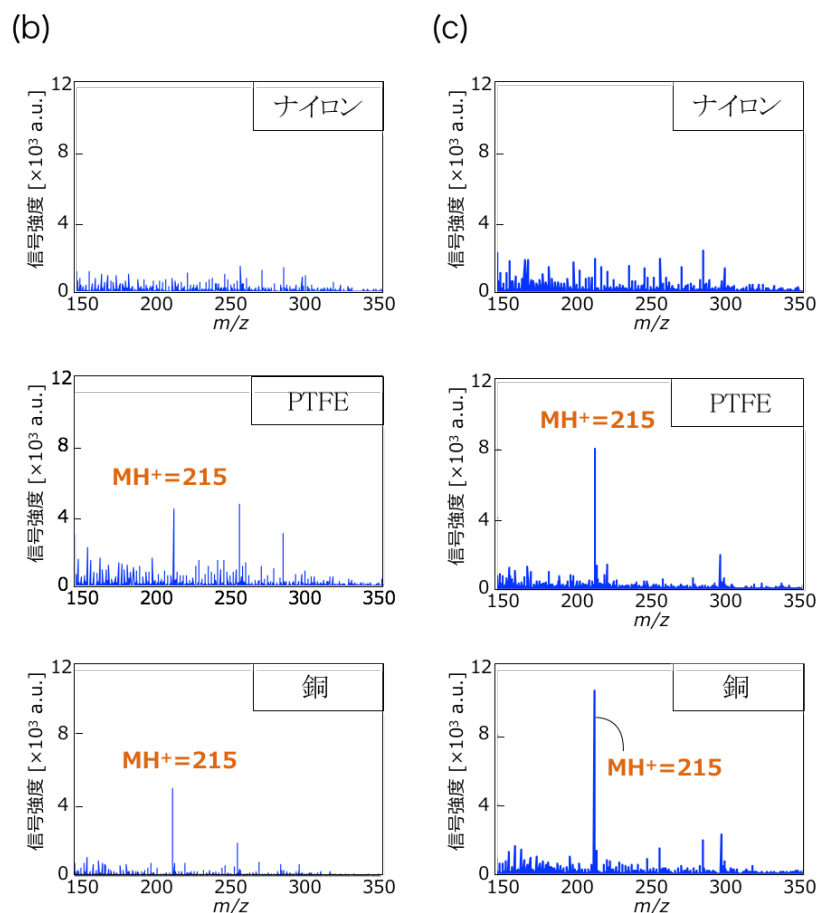


Fig. 6.18 表面材質の上に塗布した試料の分析結果

(a)波長 405 nm のレーザー照射, (b)波長 650 nm のレーザー照射,

(c)波長 980 nm のレーザー照射

さらに、各条件において、1 分間に得られた試料の信号強度を積算し、1 パルス当たりへ換算したものを、Fig. 6.19 に示した。エラーバーは、各表面材質と波長における 3 回の標準偏差としている。

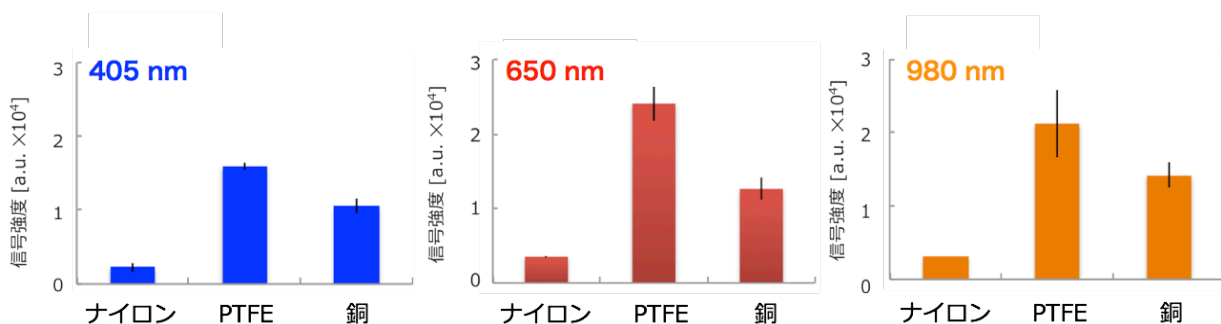


Fig. 6.19 表面材質の変化による、1 パルス当たりの試料の信号強度の関係

表面材質を変化させることで、試料の信号強度に変化が確認されたが、波長の違いによる大きな差は確認できなかった。この要因を、主に熱に関連する材質に特有の物理パラメータの観点から考察した。まず、各材質において、熱伝導率と比熱の物理量に関する比較を行った。ナイロン、PTFE、銅の熱伝導率は、それぞれ 0.20, 0.23, 403 W/m・K であり、比熱はそれぞれ、1.7, 1.0, 0.38 kJ/kg・K である。PTFE の信号強度はナイロンの信号強度の、約 7 倍も増大しているにも関わらず、熱伝導率と比熱に大きな差はない。一方で、PTFE の信号強度は銅の信号強度の約 1.5-2.0 倍とわずかに増大しているが、熱伝導率と比熱は共に、銅が PTFE よりも優位にある。これらの物理量では、ナイロンと PTFE の間に負の相関が強く確認された。次に、ナイロンの信号強度が著しく低下していることに関し、熱に関する物理量とは異なる、材質の吸水率に着目した。ナイロンの吸水率は 1.1% であり、撥水性の高い PTFE が 0.01% と、吸水性を持たない銅と比較すると、その影響が大きいと考えられる。本実験における試料調製では、試料をメタノール溶媒と混合したものを、材質の上に滴下しているため、溶媒を気化させている際に、試料が材質の中に入り込んでいる可能性が考えられる。最後に、PTFE と銅の信号強度について比較する。レーザーの光が熱のエネルギーとして作用する要因には、前節でも述べた放射の物理量があげられる。PTFE の放射率は 0.9、銅に関しては、表面の状態が非酸化面あるいは酸化面であるかの違いによって 0.03-0.85 の大幅な値をとる。一般的に放射率が大きいほど熱放射によるエネルギーが高くなり、温度が上昇しやすいことが知られている。これより、本実験での脱離の効果は、放射率と熱脱離の間に最も強い相関を確認することができた。一方で、Fig. 6.20 に示すように、可視光から近赤外付近に相当する波長領域では、有機物に比べて金属の放射率が大きいという結果も報告されている<sup>[11]</sup>。この結果と本実験による結果の違いを説明するためには、表面材質の種類に応じて、放射率のみではなく、レーザー光が表面材質に入射する際に起こる反射の物理量も考慮しなければならない。特に、空気やガス中から、異なる物質に照射される光は、材質の表面でそのまま反射する光と、材質の中を進む屈折光があるため、これら 2 種類の光を同時に考慮したフレネル反射率に着目する必要があると考えられる。本実験で使用したナイロン、PTFE、銅のフレネル値は、それぞれ 0.81, 0.87, 0.79 となっている。ナイロンに関しては吸水率の特有な物理量が分析結果に著しく影響したが、PTFE と銅に関しては、フレネル反射率による効果よりも、放射率の効果が上回ったと解釈できる。本来、材質の表面には微細な凹凸が無数に存在すると考えられるため、レーザーを表面に照射した際の、表面に対する照射角度は一定にはならない。これより、レーザーの光による熱脱離の要因は、放射率やフレネル反射率などの物理量によって決められる熱エネルギーであると考えられる。

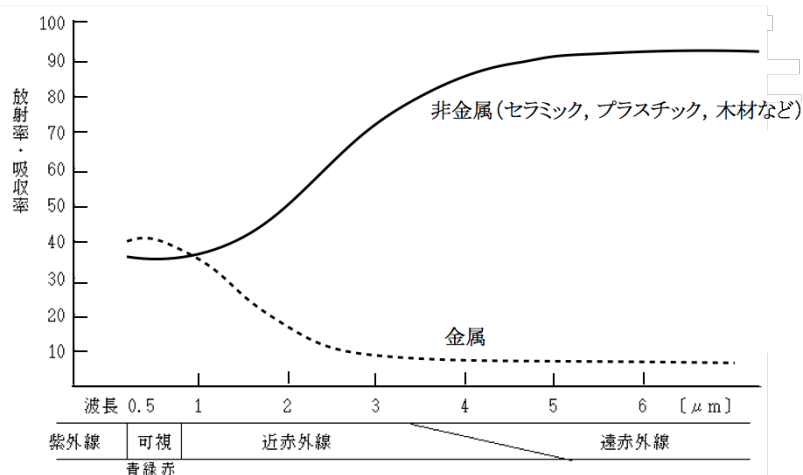


Fig. 6.20 光の波長と物質の一般的な放射率の関係<sup>[11]</sup>

## 6.3 結言

### 6.3.1 まとめ

生体皮膚等表面等の 100 μm 程度の微小領域にある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。脱離には、定格 50-100 mW の波長 405, 650, 980 nm のレーザーを使用し、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 100 μm 程度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源に使用する事で、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。さらに、この装置を使い、プラズマによる脱離とイオン化では観察することのできなかつた分子量や沸点の大きいラウリル硫酸ナトリウム、スクワレン、オレイン酸の検出にも成功し、装置の有用性を示した。

次に、脱離の要因を調べるための実験を行った。波長 405, 650, 980 nm のレーザーを使用してイソプロピルアンチピリン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  $1.2-1.3 \times 10^4$  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。

さらに、レーザーの繰り返し周波数とパルス幅を変化させ、表面温度と脱離面積に与える影響を調べた。繰り返し周波数 1 Hz の条件で、パルス幅 20-900 msec で変化させたところ、パルス幅の増大にともなって、表面温度は増加し、さらに照射面積が広がっていることを観察した。一方、繰り返し周波数を増加させるに伴い、短いパルス幅でも表面温度の上昇傾向を確認した。波長 405, 650 nm で、繰り返し周

波数 10 Hz, パルス幅 20-80 msec まで変化させて, サリチル酸フェニルの分析を行ったところ, パルス幅 60 msec の条件で試料の信号強度が増大し, 55-60°C 程度の表面温度で試料の信号強度が最も高くなることを示した。

最後に, 表面材質が試料の分析に与える影響を調査した。材質には, 有機物からナイロンと PTFE を, 無機物からは銅を選んだ。波長 405, 650, 980 nm, 繰り返し周波数 10 Hz, パルス幅 60 msec のレーザーを材質に照射し, サリチル酸フェニルの分析を行った。同じ材質の分析では, 波長の違いによる影響は確認されなかったが, 材質の違いによって, 試料由来の信号強度に差があることを確認した。その理由として, 熱に関する, 材質固有の物理量を考慮した結果, 熱伝導率や比熱とは負の相関が確認された。一方で, ナイロンの著しい信号強度の低下については, 吸水率の物理量に関係していると結論づけた。さらに, PTFE と銅に関しては, 放射率の物理量が熱脱離に大きく影響していることを示した。しかし, 第 5 章でもラマン分光分析法によって確認したように, 実際の表面材質では, 表面に無数の凹凸があるため, 材質の表面で入射する光の反射と屈折の関係を無視することはできない。したがって, 開発した装置を用いて試料の脱離を行う際には, レーザーの光の放射率と, 表面での反射と屈折を表すフレネル反射率の物理量を考慮する必要があると結論づけた。

以上より, 低出力なレーザーを使うことで, 表面のエッチングを抑制し, 短時間で微小領域の表面温度を上昇させることができることは, 生体皮膚などの表面付着物の脱離には有効的な手法であり, 様々な表面材質のマッピング分析の実現が期待できる。

### 6.3.2 今後の課題

本章で開発した装置では, 熱に弱い表面などに付着した物質を高い位置分解能で分析することに成功したが, レーザーを固定して分析を行っているため, いくつもの微小領域を短時間で分析するような実用性には欠ける。そのため, 様々な現場で装置を実用化するためには, フレキシブルにレーザーを可動できるような, 取り回しのよい装置構造に改良する必要がある。さらに, 直径数  $\mu\text{m}$ -数十  $\mu\text{m}$  のより高い位置分解で分析を行うために, レーザーの集光をはじめとした光学系を改良する必要がある。また, 有機試料の中に金属元素が含まれている場合では, 有機質量分析装置に加え, ICP 質量分析装置と組み合わせることで, 信頼性の高い分析データを取得できると期待される。

## 参考文献

- [1] 株式会社東レリサーチセンター, 異物検出・除去技術 (2016).
- [2] 宮原秀一, 重田香織, 中島尚紀, 永田洋一, 沖野晃俊, ナノリットル試料分析のための試料導入方法及び励起・イオン化源の開発, *BUNSEKIKAGAKU*, 59, 5, pp. 363-378 (2010).
- [3] Yukiko Ishihara, Mari Aida, Akito Nomura, Hidekazu Miyahara and Akitoshi Okino, Development of Desolvation System for Single-cell Analysis Using Droplet Injection Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, *Anal. Sci.*, 31, 8, pp. 781-785 (2015).
- [4] 栗津邦男, 赤外レーザー医工学, 大阪大学出版会 (2008).
- [5] レーザーアブレーションとその応用, 電気学会 レーザーアブレーションとその産業応用調査専門委員会, コロナ社 (1999).
- [6] 石橋高, 亀田真吾, 荒井朋子, 和田浩二, 小林正規, 竝木則行, 千秋博紀, 大野宗祐, 長勇一郎, 杉田精司, 松井孝典, *日本惑星科学会誌*, 21, 3, pp. 60-266 (2012).
- [7] 平田岳史, 浅田陽一, Apinya TUNHENG, 大野剛, 飯塚毅, 早野由美子, 谷水雅治, 折橋裕二, Improvements in the precision and accuracy of elemental and isotopic analyses of geochemical samples by a laser ablation-ICP-mass spectrometer, *BUNSEKI KAGAKU*, 53, 6, pp. 491-501 (2004).
- [8] T. Iwai, Y. Takahashi, H. Miyahara and A. Okino, *Anal. Sci.*, 29, 12, pp. 1141-1145 (2013).
- [9] 内藤康秀, マトリックス支援レーザー脱離イオン化のメカニズム, レーザーイオン化法による質量分析技術の進展 解説, 42, 11, pp. 545-554 (2013).
- [10] 今川孝太郎, 宮坂宗男, 光が皮膚に与える影響, *日レ医誌*, 32, 4, pp. 444-451 (2012).
- [11] 有限会社フィンテック会社HPより (2017, 12月 現在)

## 7 章

### 結論

#### 7.1 総括

本研究では、生体皮膚表面等の熱に弱い表面に付着した付着物分析を目的として、分析の基礎となる脱離やイオン化機構の解明に関する研究を、プラズマの生成条件や装置側の観点からアプローチすることで、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。まず、第2章では、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章以降で得られた結果を以下にまとめる。

第3章では、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。まず、先行研究で開発された高出力パルスマイクロプラズマジェットについて述べ、プラズマを付着物の脱離とイオン化に用いて、医薬品や化粧品の成分である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を行い、それぞれ、1.4, 0.3, 1.8, 7.1 pmolの検出下限で分析に成功した。装置の高感度化のために、プラズマのガス温度を室温から100°Cまで変化させ、殺虫剤に使用される農薬のマラチオンを分析したところ、ガス温度40-50°C程度で最も試料の信号強度が増加した。一方で、60°C以降では、試料の酸化物や窒素が試料に付着した物質を観察し、プラズマガスの温度上昇と大気開放下での試料分析はフラグメントやコンタミネーションの原因となり、質量分析には効果的ではないことを明らかにした。さらに、低温プラズマの1つである誘電体バリア放電に関して述べ、発光分光分析から基礎特性を測定した。その結果、励起温度  $1.30 \times 10^4$  K, 電子密度  $1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  となった。このプラズマ源を付着物の脱離とイオン化源に適用し、イソプロピルアンチピリンとサリチル酸フェニルの分析を行った。プラズマをヘリウムガスとアルゴンガスで生成して、各ガス種で試料の分析を行った結果、ヘリウムガスではイソプロピルアンチピリンとサリチル酸フェニルの信号を検出したが、アルゴンガスではイソプロピルアンチピリンの質量スペクトルの検出は困難となり、サリチル酸フェニルのみを検出した。また、イソプロピルアンチピリンを分析した場合、試料の酸化物や窒素が試料分子に付着した物質が多く検出された。サリチル酸フェニルを分析した場合には、試料の酸化物等の質量スペクトルは検出されなかったが、アルゴンガスを用いた場合には、サリチル酸フェニルのフラグメントである  $m/z = 121$  ( $[\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2] \text{ H}^+$ ) も検出された。これより、大気圧低温プ

ラズマを用いた付着物の分析では、試料の種類、プラズマを生成するガス種、ガスの温度などの違いによって相互的に分析に影響を与えることを実験的に示した。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章では、大気圧低温プラズマを用いた付着物のイオン化機構について詳細に調べた。付着物のイオン化には、大気中の水分子から生成されるプロトンを付与することで行われ、分析感度にも大きく影響する要因となるが、このプロトン量を制御する手法は確立されていなかった。そこで、まず大気やガスボンベから供給される水分の影響をなくするために装置全体を密封し、ガスボンベから流れるガスをシリカゲルに通すことで水分を除去しプラズマ源に導入した。試料に2-イソプロピルピリジンと4-イソプロピルアニリンを用いて分析を行った結果、イオン化に必要な水分を除去したことでプロトン量が減少し、試料由来の質量スペクトルを検出しなかった。さらに、水分除去したプラズマ源に、ベースガスのヘリウムの流量に対して最大で5%までの少量の水素を添加することで、イオン化に必要なプロトンを供給した。この条件で、同様に2-イソプロピルピリジンと4-イソプロピルアニリン試料の分析を行った結果、ヘリウムベースガス300 mL/minに水素ガス流量6 mL/minを添加した条件で、それぞれ104 fmol, 42 pmolの検出下限で高感度な分析に成功した。また、標準偏差も5 fmol, 2 pmolに抑えることができ、水素ガスの添加によるプロトンの生成量の制御を実現した。また、プラズマのベースガスとなるヘリウムを飽和水蒸気量と等価として扱い、添加する水素ガスを大気中に含まれる微量水分として考え、湿度を概算した。その結果、大気中で試料のイオン化に用いられる水分は、4%の湿度で検出下限が良好であることを示した。

第5章では、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、それぞれの過程を個別に最適化できるシステムを開発し、原理検証実験を行った。サリチル酸フェニルを試料として分析を行ったところ、脱離用のプラズマ照射のみでは試料の検出ができなかったが、イオン化用のプラズマも同時に照射することで、試料の質量スペクトルの検出に成功し、装置の有用性を示した。また、脱離用とイオン化用のプラズマを接続する輸送チューブの長さを、300, 600 mmとして同様に試料を行った。プラズマガス流量を最適化することで、質量分析装置から従来の60倍以上離れた位置からでも試料のサンプリングを実現し、装置の実用化の可能性を示すことができた。次に、脱離機構を調査するために、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。当研究室で開発された窒素プラズマジェットを表面材質に照射することで、表面自由エネルギーの変化と相関性の強い接触角を変化させた。プラズマジェットの照射時間が経過するとともに、概ね接触角は減少し、表面自由エネルギーが増加した。表面自由エネルギーを変化させた各表面材質にサリチル酸フェニルを塗布し分析を行った結果、接触角の増加とともに信号強度は減少した。さらに、接触角を変化させている要因を調べるために、ラマン分光分析法とX線光電子分光法を用いてプラズマジェット照射前後の表面を分析した結果、有機物ではC-H, C-N, C-O, C=O, N-C=O, O-C-O, CO<sub>3</sub>など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を変化させている可能性を示した。一方、金属では、純金属表面の不安定な電子や金属酸化物の酸素原子に偏極した電子あるいは金属原子の空孔の存在率が関係する事を示し、これらの要因が試料の信号強度に影響を与える事を明らかにした。

第6章では、生体皮膚などの数100 μm程度の領域にある付着物をマッピング分析するために、低出力なレーザーで脱離を行い、低温のプラズマでイオン化を行い質量分析する手法を提案し装置の開発を行った。脱離には、波長405, 650, 980 nmのレーザーを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100 μm程度の位置分解能で試料を脱離できる事を実証した。開発した装置の原理検証を行うために、2-イソプロピルピリジンを試料に使い分析を行ったところ、低出力なレーザーと低温なプラズマを用いているため、試料のフラグメント化を抑制して検出することに成功した。さらに、この装置を使い、分子量や沸点の大きいラウリル硫酸ナトリウム、スクワレン、オレイン酸の検出に成功し、装置の有用性を示した。開発した装置において、脱離の要因はレーザーの光による熱によるものであることを示すために、波長、パルス幅、表面材質などの観点から確認した。波長405, 650, 980 nmのレーザーを使い、繰り返し周波数を変化させて試料の分析を行った。各波長の条件で得られた試料の信号強度を単位エネルギー当たりの信号強度を求めたところ、いずれの波長でも単位エネルギーあたりの信号強度が $1.2-1.3 \times 10^4$  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、繰り返し周波数とレーザーのパルス幅を変化させ、表面温度の測定を感熱紙を用いて行った。繰り返し周波数を固定しパルス幅を変化させたところ、パルス幅の増大にともなって、表面温度は上昇し、照射面積が広がっていることを観察した。さらに、繰り返し周波数を増加させることで、短いパルス幅でも表面温度が上昇傾向となることを確認した。波長405, 650 nmのレーザーを使用し、パルス幅を変化させてサリチル酸フェニルの分析を行ったところ、パルス幅60 msecの条件で試料の信号強度が増大した。この条件での表面温度が55-60°C程度であることから、サリチル酸フェニルの脱離に最適な温度があることを確認した。最後に、表面材質が試料の分析に与える影響を調査した。材質には、ナイロン、PTFE、銅を使い、3種類の波長のレーザーを材質に照射し、サリチル酸フェニルの分析を行った。同じ材質の分析では、波長の違いによる影響は確認されなかったが、材質の違いによって試料由来の信号強度に差があることを確認した。その理由として、熱に関する材質固有の物理量を考慮した結果、熱伝導率や比熱とは負の相関が確認された。一方で、ナイロンの著しい信号強度の低下については、吸水率の物理量に関係し、PTFEと銅に関しては、放射率の物理量が熱脱離に大きく影響していることを実験的に示した。しかし、第5章でもラマン分光分析法によって確認したように、実際の表面材質では、表面に無数の凹凸があるため、材質の表面で入射する光の反射と屈折の関係を無視することはできない。したがって、開発した装置を用いて試料の脱離を行う際には、レーザーの光の放射率と、表面での反射と屈折を表すフレネル反射率の物理量を考慮する必要があると結論づけた。

以上が、本研究で得られた成果である。

## 7.2 今後の展望

本研究では、大気圧低温プラズマを用いた表面付着物の高感度装置の開発を行った。開発の段階では、大気の影響や分析を行う実験系のみならず、ガス種、ガス温度、測定対象が付着している表面材質などに着目し、脱離とイオン化機構に与える影響を明らかにすることで、装置の高感度化に必要な要因について記述した。しかし、第1章でも述べたように、分析化学とは、装置自体の感度と測定対象である物質の特性との相互作用によって成り立っている。したがって今後は、測定対象である物質の官能基や分子量、結合エネルギーなどの化学的な要因に着目し、試料の酸化物や窒素の付着物、二量体やフラグメントパターンについて詳細に調べることで、大気圧低温プラズマで分析ができる条件を明確化する必要がある。

また、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、プラズマを用いた試料の脱離あるいはイオン化の利点を引き出し、第2章で紹介したような他の分析手法と組み合わせることで、様々な分野で求められている分析の要求に応えていくことが期待される。

## 謝辞

本研究は、東京工業大学大学院総合理工学研究科創造エネルギー専攻沖野研究室で行われたものです。研究の遂行にあたり数多くの方々からご指導、ご協力を頂き、ここに博士論文として取りまとめることができました。末尾になりましたが、この場を借りて皆様に厚く御礼を申し上げます。

本研究を遂行するにあたり多大なるご指導およびご助言を頂きました東京工業大学科学技術創成研究院未来産業技術研究所 准教授 沖野晃俊先生に心より感謝申し上げます。修士課程から博士課程までの4年間に、国内外の学会を始め、沖野研究室に入らなければ成し得なかったであろうたくさんの経験をさせていただきました。特に修士1年生での初めての国際会議では、私が初めての海外渡航で不安なことも多い中、「これもサバイバル」とおっしゃられた一言は非常に印象的でした。これを機に、何事にも恐れずトラブルがあっても自分でなんとか解決しようとする勇気と、ふんばる力強さを得ることができました。他にも沖野先生には、研究やどんなに小さな内容にでも、昼夜問わずアドバイスをいただき、相談にのっていただきました。その度に研究の方針や自分の考え、姿勢を問いただすことができ、今の自分がいるのだと言っても過言ではありません。しかし何年経っても、今後何かあれば、また沖野先生の意見を聞きたいと思わずにはいられない自分がいる気がします。4年前の自分とは、物事に対する考え方も、世の中を観る目も大きく変わりました。このことは、今後の人生で必ず役に立つと信じてこれからも精進してまいります。そして、ここに深く感謝いたします。

学位審査にあたり、東京工業大学工学院教授 岡村哲至先生、同大学工学院教授 奥野喜裕先生、同大学工学院准教授 佐藤千明先生、同大学科学技術創成研究院准教授 松本義久先生、関西学院大学理工学部教授 千葉光一先生に審査員をご担当頂き、たくさんのご助言を頂きました。ここに深く感謝いたします。

東京工業大学科学技術創成研究院未来産業技術研究所 特任准教授と株式会社プラズマコンセプト東京代表取締役社長を兼任されている宮原秀一先生に深く感謝いたします。実験や私生活においてわからないことは、とりあえず宮原先生に聞けば、何か答えが返ってくる。というのが私の印象で、様々な場面で助けていただきました。宮原先生の独創的なアイデアや幅広い知識量にはいつも脱帽するばかりでした。また、特に博士課程に進学してからは、宮原先生の視覚、嗅覚、第六感のようなもの全てを駆使した洞察力の素晴らしさにも、驚かされることが度々ありました。身の回りに眠る小さなチャンスを、大きなビジネスや価値あるものに変えるような生き方のヒントを垣間見たように思います。今後の私生活にいかせるように、心がけていきたいと思えます。そして、ここに深く感謝いたします。

本研究の第3-5章に関する一部の実験は、警察庁科学警察研究所法科第三部の皆様の全面的なご協力のもとで行われました。特に、同研究所副所長の瀬戸康雄先生には実験の方針や、専門的な化学知識をご教授いただいた上に、投稿論文に関するご指導や添削まで多くのお力添えをいただきました。科学警察研究所の皆様のご協力に深く感謝いたします。

本研究の第 5 章におけるラマン分光分析法の実験は、東京工業大学大物質理工学院助教 矢野隆章先生のご協力のもと行われました。年末でお忙しい中、快く実験を承諾していただきました。矢野先生の迅速な装置の扱いや深い専門知識や経験則によるデータ解析のおかげで、我々の研究室だけでは解決できなかった課題を進展させ、貴重なデータを得ることができました。また新しい装置が導入された頃に是非使用させていただきたいと思います。ここに深く感謝いたします。

本研究の第 5 章における X 線光電子分光法の実験は、東京工業大学大物質理工学院准教授 本倉健先生のご協力のもと行われました。年末でお忙しく、マシンタイムがなかなか調整できない中、合間を縫って実験を快く引き受けていただきました。XPS の実験は準備から時間を要するにも関わらず、本倉先生の迅速な対応、装置操作により我々の研究室だけでは解決できなかった貴重なデータを得ることができました。ここに深く感謝いたします。

沖野研究室秘書の大関杏子さんに深く感謝いたします。プラズマ分光分析研究会や物品購入などでは本当にお世話になりました。特にプラズマ分光分析研究会の受付担当業務では、大関さんの機転を効かせた素早い対応が非常に印象的でした。そのおかげで、大きなトラブルもなく無事に会を進行することができたと思います。研究室生活の長い私では、普段得ることのできない、業務内容や言葉の使い方を学ぶことができ、本当に感謝しています。ありがとうございました。

沖野研究室秘書の村上奈津子さんに深く感謝いたします。村上さんには、私の科研費の管理や物品購入から出張の手続きまで行っていただき、本当に助けていただきました。他にも、何も言わずに、研究室の掃除や我々が普段使用しているコップを洗っていただいたり、ゴミ箱の中身を捨てていただいたりと、まるで母親のような無償の愛を注いでいただきました。村上さんのお心遣いの甲斐もあり、研究を進めやすい環境になりました。本当にありがとうございました。

沖野研究室元秘書の上井陽子さんに深く感謝いたします。上井さんには、物品の購入や学会の出張手続きなどを行っていただきました。いつも明るい印象で、気持ちの良い挨拶を返していただいたことが印象的です。朝、研究室に来てから、上井さんの朗らかな顔を見るだけで、疲れも吹っ飛び、研究に集中できました。ありがとうございました。

沖野研究室元秘書の河合富美さんに深く感謝いたします。プラズマ分光分析研究会では、大変お世話になりました。河合さんの合理的かつ機械的に書類等を作成する技術には驚かされました。そのおかげで、会のスケジュールや当日の運営もスムーズに進めることができました。ありがとうございました。

沖野研究室元秘書の山崎理恵さんに深く感謝いたします。山崎さんには、物品の購入や学会の出張手続きなどを行っていただきました。他にも、こまめに掃除を行うなど、テキパキと行動する印象で、研究室の衛生面を全面的に支えていただきました。そのおかげで、我々は整った環境で研究することができました。ありがとうございました。

沖野研究室卒業生の岩井貴弘博士(現在、関西学院大学理工学部助教)に深く感謝いたします。岩井先生には、私が修士過程に入学した頃から大変お世話になりました。研究に関するどんな内容にでも、真摯に答えていただき、何度も助けられました。特に、投稿論文の作成の際には、論文の書き方から、内容の指導まで相談にのっていただき、大変お世話になりました。岩井先生は助教の身でありなが

ら、いつも低姿勢で不安そうな素振りを見せることもありますが、学会での口頭発表や海外での柔軟な対応やコミュニケーション能力の高さには、驚かされるばかりでした。「脳ある鷹は身を隠す」とは、このことなのだと改めて思いました。本当にありがとうございました。

神戸大学大学院医学研究科学術研究員、沖野研究室研究員の高松利寛博士に深く感謝いたします。高松さんは、医療系の研究をされていたこともあり、研究の接点は多くはありませんでした。しかし、プラズマに関する幅広い知識と、人脈で、私の研究でご助言をいただくことができました。その度に、新しい研究者の方々との交流を深めることができ、とても良い経験をさせていただきました。ありがとうございました。

沖野研究室卒業生の大下貴也博士(現在、積水化学工業株式会社)に深く感謝いたします。大下さんは医療班であったこともあり、研究に関する接点は多くはありませんでしたが、プラズマの装置開発や学会発表のポスターの作成の際には、幾度となく相談にのっていただき、たくさんの知識を教えてくださいました。大下さんの研究のみならず、雑務や私生活など、あらゆることを柔軟にこなし、対応する姿勢は非常に参考になりました。ありがとうございました。

沖野研究室卒業生の石原由紀子氏(現在、関西電力株式会社)に深く感謝いたします。研究のみに関わらず、研究をアウトプットするためのアブストラクト、ポスター、プレゼンテーション等に関しては完成度が常に高く、見習うべき点も非常に多かったです。至らない点も多くありましたが、1年間ご指導くださり、ありがとうございました。

沖野研究室卒業生の宇都宮嘉孝氏(現在、スズキ株式会社)に深く感謝いたします。研究に関する接点はあまりありませんでしたが、何か問題点が生じた際には、一点集中型で熱心に取り組む姿が、表情からしても伝わりました。入学式前にも関わらず、飲み会に誘っていただき、宇都宮呑みにはついていけず、潰されたのを覚えています。また、宇都宮さん卒業後も、日本酒呑み比べのお店に誘っていただき、酒で始まり酒でお別れした先輩で、非常に思い出深いです。ありがとうございました。

沖野研究室卒業生の佐々木洋太氏(現在、コニカミノルタ株式会社)に深く感謝いたします。佐々木さんは、研究に関する接点はあまりありませんでしたが、大学内の分析装置を所有する先生への訪問先や施設の紹介をしていただき、非常に参考になりました。また、研究室での日常会話では、いつも他愛のない会話にでも盛り上がったのを覚えています。皆で遊びに行った、富士急ハイランドでは、ジェットコースターに乗る前の引きつった表情を今でも忘れません。ありがとうございました。

沖野研究室卒業生の渡辺洋輔氏(現在、日機装株式会社)に深く感謝いたします。遠方の実家から通学しているにもかかわらず、早朝から実験して、遅くまで大学でデータ整理などをこなしている姿に圧倒されました。その上、アルバイトまでされていて、時間を一番うまく使いこなしている先輩だなと感じていました。直属の後輩にはよく、「実験いくぞ～」と声をかけている姿も、印象的でした。研究室の席も近く、他愛のない会話も楽しかったです。ありがとうございました。

沖野研究室卒業生の井上裕貴氏(現在、イーグル工業株式会社)に深く感謝いたします。同じ分析班ということもあり、分析装置のことや実験データの取得方法など、ああでもない、こうでもない、悩んだり、話し合ったことを覚えています。また、研究のみに関わらず、任された仕事を最後まで取り組み、丁寧に

行う姿は、見習うべき点であると、常日頃痛感していました。

沖野研究室卒業生の小林智裕氏(現在、住友精密工業株式会社)に深く感謝いたします。見た目は、普通の男の子なのに、会話をすると、なんとも言えない変な感覚を覚えました。それでも、よくそんな発想に至るなということも多く、研究室に必要なキャラであることを、確信しました。実験では学内にいるのかわからないくらい、日々実験室にこもっているようで、卒業しても徹底的に仕事に取り組む精神を忘れないで下さい。

沖野研究室卒業生の鎗柄直人氏(現在、住友精密工業株式会社)に深く感謝いたします。インテリかつ、おっちょこちょいな面を併せ持つ、鎗柄キャラに翻弄されていました。トーキング力にも長けており、どんな逆境にも屈しない精神力は、研究や日々の生活でも垣間見ることができました。また、物事に取り組むスイッチのON/OFFがしっかりとしていて、まさに華の20代を有意義に過ごす理想像だと思います。ありがとうございました。

沖野研究室卒業生の掛川賢氏(現在、株式会社日立ハイテクサイエンス)に深く感謝いたします。掛川さんには、入学当初から私の面倒を色々みていただき、学会のアブストラクトやポスター作成など多岐にわたってご指導いただきました。また、就職活動の際にも、様々な実談やアドバイスをいただき本当に感謝しています。自分のすぐ上に、博士課程の学生がいることはこんなにも心強いことだったのかと、掛川さんが卒業してから痛感しています。最近では、健康的な飲み会が多く、気楽な一方で、なんだか寂しい気もしています。私が就職してからも、またザ！飲み会！を開いて下さい。ありがとうございました。

沖野研究室卒業生の菅原修馬氏(現在、日立建機株式会社)に深く感謝いたします。入学当初は、この先の研究大丈夫かな？と思うこともありましたが、沖野研究室での学会や様々な経験を通して、卒業する頃には立派な修士学生に成長したと思います。研究生活において、菅原君のいざとなったときの温厚な男気あふれる行動は、とても頼りになり、後輩たちの理想像でもあったと思います。私の勤務先がつくばになったら、つくば飲みでもしましょう。それまでに、お酒に強くなっていてください。ありがとうございました。

沖野研究室卒業生の堂山英之氏(現在、住友精密工業株式会社)に深く感謝いたします。堂山くんは医療班であり、また席も反対側だったため、あまり話をする機会がありませんでしたが、知識量の多さにはいつも驚かされていました。当初は、あまり自信がなさそうで、弱々しい姿が印象的でしたが、学会や沖野研での様々な経験を重ね、卒業の発表練習では自信を持って堂々と研究内容を話していて、成長したなと思いました。これからも、沖野研で学んだことをいかして社会に還元して行ってください。ありがとうございました。

沖野研究室卒業生の細田駿介氏(現在、川崎重工業株式会社)に深く感謝いたします。入学当初は、寝坊して赤い目をこすりながら実験にきたことを覚えています。しかし、ゼミ合宿での企画や学会発表、実験にも責任を持って黙々と取り組む姿は、細田君自身を、立派に大きく成長させたと思います。何か困難に遭遇しても、自分自身で這い上がる力強さを、社会でも身につけていかして下さい。ありがとうございました。

沖野研究室卒業生の阿部哲也氏(現在、東京工業大学工学院 安岡・竹内研究室)に深く感謝いたし

ます。車好きの阿部君は、私の席の隣であったこともあり、私の大好きな車の話にいつも付き合ってくれました。学部4年生でありながら、実験で何度も科警研に足を運び、学会や沖野研の雑務をヒューヒューいながらも淡々とこなしていく姿は、素晴らしいと思います。他研究室でも、沖野研で学んだことをいかして頑張ってください。ありがとうございました。

沖野研究室博士課程3年の川野浩明氏に深く感謝いたします。入学当初は、授業に寝坊したり、よく先輩達からの叱責を受けていて弱々しい印象でしたが、長距離マラソンや学会発表、様々な共同研究を重ね、とてもたくましく成長したと思います。その甲斐あって、川野君は、何が重要で何が不要なのかを合理的に考えられるようになり、実験や学会発表、資料作成などのときには、たくさん相談にのってもらい、とても頼りになりました。川野君がいなければ、私の博士過程ではもっと困難な生活を送っていたかもしれません。宮原先生から、「研究室の常識は社会の非常識」とよく言われますが、その言葉を旨に、就職しても互いに頑張りましょう。ありがとうございました。

沖野研究室博士課程3年の三宅智子氏に深く感謝いたします。全く異分野の研究から、沖野研究室に来て、毎日論文を読み、実験室で研究を頑張っている姿を目にしていました。研究の進め方や、わからない知識をどんどん吸収していこうとする三宅さんは、私の理想の姿です。また、就職活動の間は、社会人として色々なアドバイスののっていただいたり、いつも「相田さんなら大丈夫だよ。」と励ましの言葉をいただき、自信を持って臨むことができました。来年は沖野研究室の学生トップとして頑張ってください。ありがとうございました。

沖野研究室修士2年の小笠原大介氏に深く感謝いたします。小笠原君は、いつも責任感を持って実験や仕事に取り組んでいる印象です。わからないことは、周りの人に助言をもらったりしながら、徹底的に調べていて、いつも関心しています。また、私が実験で悩んでいるときには、自分の経験をもとに色々助言をしてくれたり、初めて目にする実験材料を提供してくれたり、とても助かりました。ありがとうございました。

沖野研究室修士2年の林悠太に深く感謝いたします。林君は、医療班ということもあり、研究に関する接点はありませんでしたが、日頃の研究生活や就職活動ではお世話になりました。コーヒーやお酒などの知識が卓越していて、その語り口調にはいつも驚かされ、愉しませてくれました。また、好奇心旺盛でわからないことはネットなどで徹底的に調べ、知識をどんどん構築していく姿も素晴らしく、社会に出ても、そのモチベーションを忘れずに頑張ってください。ありがとうございました。

沖野研究室修士2年の細田順平氏に深く感謝いたします。細田君は、医療班ということもあり、研究に関する接点はありませんでしたが、細田君の個性とも言うべき不思議なキャラは、私をいつも愉しませてくれました。休日も、研究室に足を運び、熱心に培地を作っていると聞きました。その熱心さを社会にでも忘れずに頑張ってください。ありがとうございました。

沖野研究室修士1年の岡本悠生氏に深く感謝いたします。入学当初から、持ち前の体育会系の熱心さで実験をしていました。私の研究もたくさん手伝ってもらって、岡本君なしでは博士論文の作成は成し遂げられなかったと思います。学会発表の直前や研究の進め方では、たくさん叱責したこともありますが、その度に成長していると実感しています。来年からも頑張ってください。ありがとうございました。

沖野研究室修士1年の河野聡史氏に深く感謝いたします。沖野研2年目ということもあり、沖野研の雑務や新入生への指導など、自ら率先して行ってきて、とても頼りになりました。また、私が仕事を頼んでも嫌な顔ひとつせず、きちんと丁寧にこなしてくれてとても助かりました。おっとりとしている性格ですが、色々なことに責任感を持って取り組む姿はとても素晴らしいと思います。来年からも分析班を盛り上げて成果を出して行って下さい。ありがとうございました。

沖野研究室修士1年の末永祐磨氏に深く感謝いたします。末永君は、医療班ということもあり研究に関する接点はありませんでしたが、日常会話では自炊の話と一緒にできて楽しかったです。また私の実験の一部を手伝ってもらった際には、とても助かりました。他の仕事もあるにも関わらず、責任を持って最後まで取り組んでくれて、本当に感謝しています。迷っていた博士課程への進学を決断したようですね。共同研究や学会参加の数も増えるので、人との関わりを大切にしながら学び、共有することで自分の研究を深めて下さい。ありがとうございました。

沖野研究室学士4年の守屋翔平氏に深く感謝いたします。CADが得意という一言から、たくさんの仕事が舞い降りてきて、同情する一方、その心配をものともせずこなしていく姿に感服しました。学部4年にも関わらず、たくさんの学会に参加し、その度に成長していると思います。来年からは、後輩指導にも責任感を持って頑張ってください。ありがとうございました。

沖野研究室学士4年の馬場美岬氏に深く感謝いたします。美岬さんとは、席が隣同士でしたが、会話する機会があまりなくて心残りです。それでも、度々私の好きなエスニックフードを持ってきてくれて、とても嬉しかったです。美味しくいただきました。美岬さんは、学部4年であるにもかかわらず、初めて参加したプラズマ分光分析研究会では、大人先輩顔負けの、堂々とした素晴らしいスピーチをしていて、良い素質を持っているなと思いました。これからの学生生活や社会の様々な場面でもいかして行ってください。ありがとうございました。

文末となりましたが、幼いころから現在まで私を様々な面で支えてくれた、祖父、祖母、父、母、妹に心から深く感謝します。

最後に、私の研究生活を支えてくださいました全ての方々に厚く御礼申し上げます。

2018年3月

相田 真里