

Title	固相抽出法を集積化した高感度液体電極プラズマ発光分析法の開発
Author(s)	Do, Van Khoai
Citation	
Issue Date	2015-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/12970">http://hdl.handle.net/10119/12970</a>
Rights	
Description	Supervisor:高村 禪, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	DO VAN KHOAI		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 381 号		
学位授与年月日	平成 27 年 9 月 24 日		
論文題目	Development of highly sensitive liquid electrode plasma optical emission spectrometry with integrated solid phase extraction (固相抽出法を集積化した高感度液体電極プラズマ発光分析法の開発)		
論文審査委員	主査	高村 禅	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		富取 正彦	同 教授
		水谷 五郎	同 教授
		平塚 裕一	同 准教授
		沖野 晃俊	東京工業大学 准教授

#### 論文の内容の要旨

Liquid electrode plasma optical emission spectrometry (LEP OES) is a novel analytical method employing the micro-discharge plasma generated in a liquid channel as an excitation source. LEP OES has advantages, for instance, no nebulizer required, battery-operated device, compactness and portability. However, LEP OES is not sufficiently sensitive to detect directly metal in low-concentration samples (ex. tap water and drinking water). Solid phase extraction (SPE) is a preconcentration method, which is used to increase analyte concentration prior to the detection. The analyte is firstly retained on a solid phase, and then is extracted to a mobile eluent in more concentrated form for quantitative determination. In the study, to improve sensitivity, LEP OES is combined with SPE. Accordingly, a SPE column is integrated on a LEP chip. The LEP is generated using direct current (DC) and alternating current (AC), which are named as DC LEP and AC LEP, respectively. Chip designs, performance protocols, data acquisition and data processing were proposed based on the investigated properties of each type of plasma sources. Lead was chosen as analyte of interest.

The chip for SPE-LEP combination containing a SPE column and a LEP channel was made by polydimethylsiloxane (PDMS) utilizing basic photolithography. The SPE resin was manually stuffed into the column using a syringe. Preconcentration was carried out with optimized parameters (sample volume and sample flow-rate). Then the eluent (ethylenediaminetetraacetate - EDTA 0.03 M) was applied through the resin to extract the ions of interest and transport them to LEP detection.

For SPE – DC LEP combination, a flow control technique with a pneumatic micropump was developed for fluid actuation. The design and fabrication of the pump were modified to be suitable with the integration. The pump is capable of providing an equalized volume of eluent for each LEP measurement cycle. Discharge volume of the pump is 90 nL with a relative error of 2%. Each small divided eluent requires a plasma generation and gives an emission spectrum. The emission intensities were fitted with exponential modified Gaussian (EMG) model. The fit curves are elution curves. The areas of the fit curves are proportional to the analyte amount that presents in the sample, thus they were used for quantitative determination of analyte (lead). With the proposed method, limit of detection (LOD) for lead was achieved as 0.4 µg/L (part per billion – ppb), 50 times improved compared to conventional LEP using quartz chip. Sample volume used was 1 mL, and eluent volume was as small as 20 µL. The elution time was 40 minutes. The precision was improved compared to the method using syringe pump.

AC LEP has been developed for the first time in our study. Unlike DC LEP, AC LEP is capable of generating gently in the LEP channel at low flow-rate. Thus SPE – AC LEP were performed continuously. A buffer, the mixture of 0.1 M nitric acid and 5% v/v formic acid, was capable of maintaining the plasma for long time. During plasma generation, the eluent was introduced into the plasma by a syringe pump. The emission signals were obtained continuously, and then were fitted with EMG model. Similarly, the EMG fit curves were used to determine lead in the samples. LOD was obtained to be 0.5 µg/L (ppb) similarly with SPE – DC LEP. Sample volume used was 2 mL, and eluent volume was as small as 20 µL. The elution time was 8 minutes.

In conclusion, the integration of SPE into liquid electrode plasma for highly sensitive detection of lead has been successfully developed. Two types of LEP (DC LEP and AC LEP) were characterized. From the investigated characteristics, suitable chip layouts, fluid actuation techniques and data acquisition for the best combination LEP and SPE have been proposed. Generally, the sensitivity was improved about 50 times. SPE – DC LEP may offer a precise and sensitive method, while SPE – AC LEP offers a more simple and rapid method.

Keywords: Liquid electrode plasma, Solid phase extraction, Microfluidics chip, Elemental analysis, Heavy metal detection.

論文審査の結果の要旨

本論文は、液中の金属元素の濃縮方法として知られている固相抽出法を、液体電極プラズマ発光分析法と高効率に組み合わせる方法を研究し、これによる高感度な測定法の実現をめざしたものである。

第 1 章では、液体電極プラズマの特性とこれまでの研究について述べ、固相抽出法と集積化する意義と、問題点を示し、本研究の目的を明らかにしている。

第 2 章では、固相抽出法と集積化するのに適した液体電極プラズマの発生方法について研究を行っている。固相抽出法をより有効に用いるには抽出後のサンプル体積は  $10\mu\text{L}$  程度に抑えるのが望ましい。一方で従来の液体電極プラズマでは高感度測定には数 mL のサンプル量が必要となる。このギャップを埋める方策を得るため、様々な方法・条件で液体電極プラズマを発生させ、感度に及ぼす要素を再調査した。その結果、気泡を除いた測定セルの狭小部中央よりサンプルを微量供給する方法（方策 A）、あるいは連続微量送液しながら交流にてプラズマを発生する方法（方策 B）が適していると判明した。

第 3 章では、第 2 章で見出した方策 A による液体電極プラズマの高感度化について研究を行っている。気泡除去の為の送液と、サンプルの微量注入を正確に再現良く行うために、マイクロポンプをチップ内に集積化する。液体電極プラズマの圧力にも耐えるポンプを実現するために、ポンプ構造と作成プロセスを新規開発した。また、固相抽出樹脂を導入保持する機構、精度の高いデータ処理の開発等により、固相抽出法と液体電極プラズマを高効率で集積化することに成功し、従来に比べ  $1/50$  の検出限界を達成した。

第 4 章では、第 2 章で見出した方策 B による液体電極プラズマの高感度化について研究を行っている。特殊な電力制御を行う交流電源を用いることにより、従来の直流パルスを用いるよりも  $1/100$  の流量で、同等の感度と再現性が得られることが新しく分った。またこの方法は、気泡の影響を受けにくく、さらにプラズマによる流路へのダメージが著しく軽減し、PDMS 樹脂のチップを用いても石英と同等の耐久性が得られることも分かった。従って、気泡除去用のバッファを連続送液し、一方で固相からの抽出液を狭小部中央より微量連続送液するだけで、感度・精度のよい測定が可能となった。これらにより、検出限界は従来比  $1/40$  と第 3 章のものに比べて若干劣るが、マイクロポンプや複雑な送液制御機構が不要で、短時間に測定が可能で、固相抽出法を集積化した液体電極プラズマによる高感度な測定法を実現させた。

以上、本論文は、液体電極プラズマと固相抽出法を高効率に組み合わせるための重要な要素を明らかにし、技術的に解決し、高感度な元素分析を実現させたものであり、学術的に貢献するところが大きい。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認められた。