

## ヘリウムマイクロプラズマを用いた薄層クロマトグラフィー用 元素選択的検出システムの試作

日大生産工(院) ○米津 優彦 日大生産工 山根 庸平  
高野 真佐志 中釜 達朗

### 1. 緒言

薄層クロマトグラフィー (TLC) は、多成分を迅速に分離可能であり、高価な機器や高度な技術を用いない汎用性の高い分析手法である。1969年に手法が確立されて以来、現在でも様々な分野で使用されている。しかし、TLCは分離対象物質を分離場から取り出しにくいいため、定性や定量を分離場上で実施する必要がある。一般的には測定物質の特徴的な光吸収や蛍光を測定する方法が用いられるが、これらの特性を持たない物質は測定できない。近年、ガスクロマトグラフィー (GC) 用検出器として汎用されている水素炎イオン化検出器 (FID) を TLC 検出に使用した TLC-FID 装置が市販され、油分測定などに利用した例が報告されている。この方法は炭化水素など特徴的な光吸収や蛍光を有しない化合物の測定も可能であるが、分離場として特殊な TLC ロッドを使用しなければならない。また、FID 信号は非選択的であり、定性情報は TLC での移動距離 ( $R_f$  値) でしか得られない。

一方、本研究室ではヘリウムマイクロプラズマを分解、励起源とした原子発光検出 (AED) デバイスの開発を行っている。AED 信号は測定物質の構成元素に由来するため、原理的にはすべての化合物を測定でき、かつ信号自体が定性的 (構成元素) 情報を含む。本研究では、汎用されている TLC 板 (分離場) に直接マイクロプラズマを照射する TLC-AED を試作し、含ハロゲン有機化合物の検出特性を検討したので報告する。

### 2. 実験

試作した TLC-AED 装置を Fig. 1 に示す。プラズマトーチは石英製のインナーシールコネクター (内径 0.15-0.53 mm, 長さ 40 mm) に高圧電極として銅箔を巻き付けて作成した。シリンジポンプのプランジャーを押し出す部分を

TLC 板の駆動ステージとして使用した。駆動ブロック上に絶縁用のゴム板を置き、その上に接地電極としてアルミ板を設置した。プラズマトーチはアルミ板の鉛直方向に設置した。プラズマ発生用電源にはオゾン発生用高圧電源 (発信周波数 10 kHz, 出力電圧 10 kV) を使用した。測定は、プラズマ照射部近傍に設置した光ファイバーを介して CCD 分光器 (測定波長範囲 698.2-1133.6 nm, 波長分解能 0.24 nm) により行った。モデル試料は光吸収でも存在が確認できる 4-フルオロフェノール (FP), 4-クロロフェノール (CP), 4-ブromoフェノール (BP), および 4-ヨードフェノール (IP) を用いた。モデル試料は溶媒としてヘキサン:ジエチルエーテル=9:1 混合溶液を用いて濃度調整した。測定では、TLC 板 (固定相:シリカゲル, 層厚:250  $\mu\text{m}$ , 支持体:アルミニウム) に試料を 4 $\mu\text{L}$  ずつ等間隔にスポットした後、アルミ板上に設置した。設置後、TLC 板にプラズマを照射した状態でシリンジポンプの駆動ブロックにより TLC 板を一定速度で走査して各スポットに順次プラズマを照射することで原子発光を測定した。

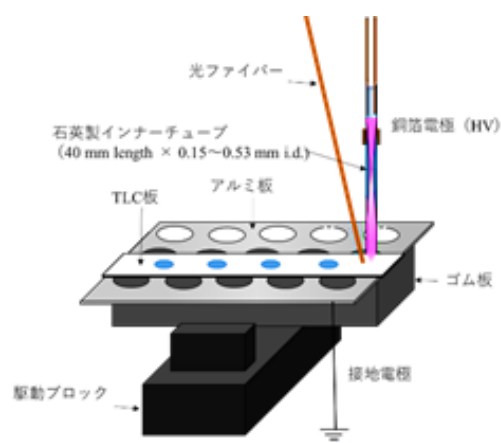


Fig. 1 連続走査型 TLC-AED 装置

Preparation of an Element Selective Detection System for  
Thin Layer Chromatography Using Helium Microplasma

Masahiko YONETSU, Masashi TAKANO,  
Yohei YAMANE and Tatsuro NAKAGAMA

### 3. 結果および考察

発光スペクトルの取得と測定波長の設定 : 1% (w/v)

各モデル試料溶液の液滴スポット時の発光スペクトルを取得したところ、各ハロゲン原子由来の複数の原子発光を観測した (Fig. 2)。その中で比較的発光強度が大きい 739.9 nm (F), 912.1 nm (Cl), 889.8 nm (Br) および 973.2 nm (I) を各元素の測定波長とした。なお AED 装置のプラズマガス流量は 350 mL/min, 印加電圧は 100 V とした。

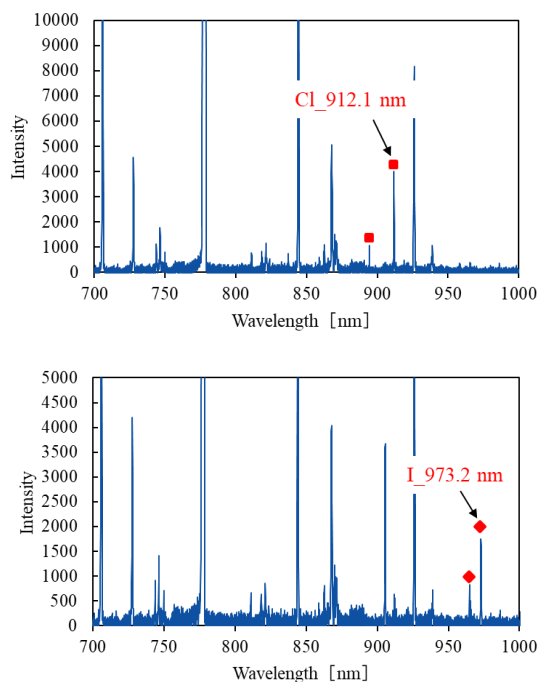


Fig. 2 原子発光スペクトルの検出例  
(Cl : 912.1nm, I : 973.2 nm)

印加電圧およびガス流量の至適化 : 1% (w/v) 各モデル試料溶液を用いて行った。印加電圧の検討はガス流量を 350 mL/min に, ガス流量の検討では印加電圧を 100 V にそれぞれ固定して検討したところ, 検討範囲では印加電圧, 流量とも値が大きいほど高い発光強度を得た (Fig. 3)。したがって, 印加電圧は 100 V, プラズマガス流量には 350 mL/min を至適条件とした。

定量性と検出限界 : FP (スポット含有フッ素量 : 1.5-15  $\mu\text{g}$ ), CP (同塩素量 : 0.3-3.0  $\mu\text{g}$ ), BP (同臭素量 : 0.5-5.0  $\mu\text{g}$ ), および IP (同ヨウ素量 : 0.1-5.7  $\mu\text{g}$ ) の範囲で定量性を検討したところ, それぞれの試料で元素量と発光強度との間に良好な直線関係を得た (Fig. 4)。検出限界はシグナル/ノイズ比 (S/N=3) により推算したと

ころ, 元素量として 0.9 (F), 0.1 (Cl), 0.3 (Br) および 0.3 (I)  $\mu\text{g}/\text{sec}$  とそれぞれ推算された。

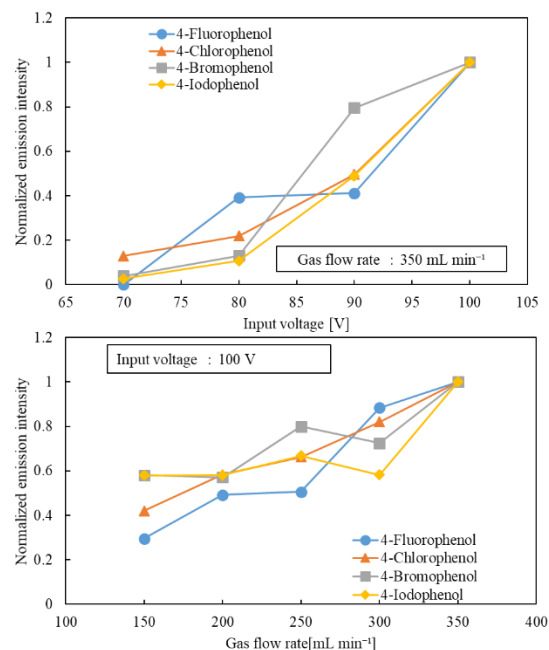


Fig. 3 印加電圧とプラズマガス流量の発光強度への影響

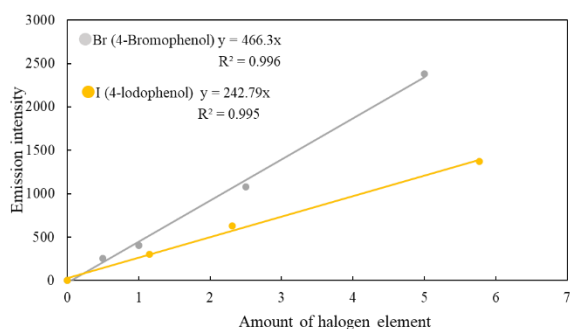
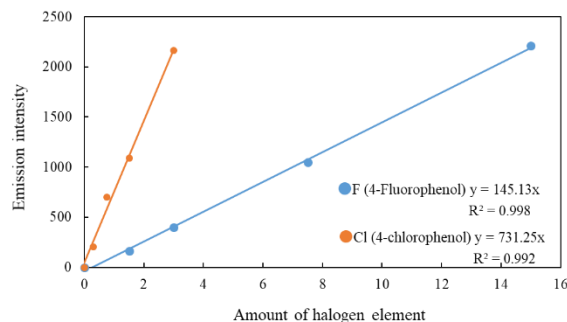


Fig.4 検量線

なお, 発表では大気への漏れ込みを防止したデバイスの検出特性についても触れる。

#### 参考文献

- 1) 佐久間喜子, 杉田将紀, 阿部久起, 田中昭宣, 南場哲, 分析化学 **59**, 329-333, (2010).