

# コンピュータ数値制御技術を利用したマイクロプラズマ照射-原子発光 検出プレートリーダーによる薄層クロマトグラフィー検出

日大生産工 (院) ○吉田 直樹 日大生産工 伊東 良晴, 中釜 達朗

## 1. 緒言

原子発光検出 (AED) は、測定対象分子にエネルギーを与えることによって原子化、励起された原子が基底状態に戻る際に放出される元素固有の発光を検出する。現在汎用されている誘導結合プラズマを用いた原子発光分光装置は、プラズマ発生に高い印加電力と数 L/min のプラズマガスを使用する。一方、マイクロプラズマは比較的低い印加電力と少ないプラズマガス流量で発生させることができる。本研究室ではマイクロプラズマを用いたAEDに関する研究を行っている<sup>1,2)</sup>。本研究では、コンピュータ数値制御 (CNC) フライス盤の三次元的な位置制御機能を利用したTLC用AEDプレートリーダーの開発を目的とした。マイクロプラズマの照射位置と距離をコンピュータ制御することにより、薄層クロマトグラフィー (TLC) 板上のプラズマ照射位置を二次元的に走査でき、かつプラズマの照射距離を自動かつ一定に調整できる。

## 2. 実験

図1に装置の外観を示す。まず、TLC板を設置する市販の卓上型CNCフライス盤 (CNC Router 3018-PRO Ver) のステージ (30 cm×37 cm, 水平二次元可動) に接地用のアルミ板を取り付けた。続いて、誘電体バリア放電 (DBD) マイクロプラズマトーチ (石英製インナーシールコネクタ、内径: 0.15~0.53 mm, 外径: 0.2 mm, 長さ: 40 mm) および光ファイバー (コア径: 600  $\mu$ m, 外径: 約 0.7 mm) を備えたプラズマ照射・採光ユニットを製作した。製作したプラズマ照射・採光ユニットはフライス盤の工具取付部 (上下可動) に取り付けた。プラズマトーチへの電力印加は市販のオゾン発生用高圧電源ボード (発信周波数: 10 kHz, 放電電圧: 10 kV (100 V印加時)) を用い、スライダックにより印加電力を調節した。プラズマガスは、He (>99.99995 %) を使用しマスフローコントローラー (SEC-310NC, 500SCCM) で流量を制御した。生じた原子発光はCCD分光器 (測定波長範囲: 698.2~1133.6 nm, 波長分解能: 0.24 nm) を用いて検出した。測定対象物質として吸光・蛍光分析では検出が困難なクロロブタノール (1,1,1-Trichloro-2-methyl-2-propanol), 比較対象

物質として塩素を分子内に含まない*tert*-ブチルアルコール (*tert*-Butyl alcohol) をそれぞれ用いた。

実験方法は概ね以下の通りである。測定対象物質をヘキサソージエチルエーテル混合溶液 (9:1) に溶解させてTLC板 (固定相: シリカゲル, 層厚: 250  $\mu$ m, 支持体: アルミニウム) に2  $\mu$ Lスポットし、風乾後、本装置のステージ上にTLC板を設置し、プラズマを照射してAED測定を行った (図2)。測定条件は、電源ボードへの印加電圧を100 V, プラズマガス流量を350 mL/min, 走査速度を40 mm/min, プラズマ照射距離を0.2 mmとした。

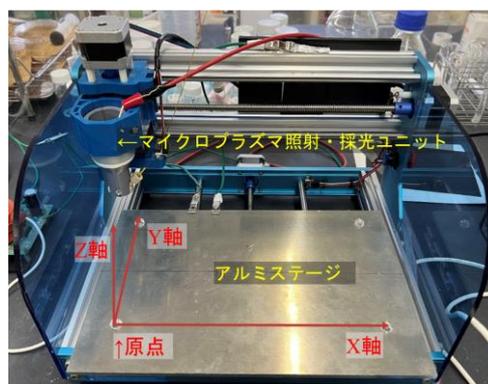


図1 TLC-AED プレートリーダー外観

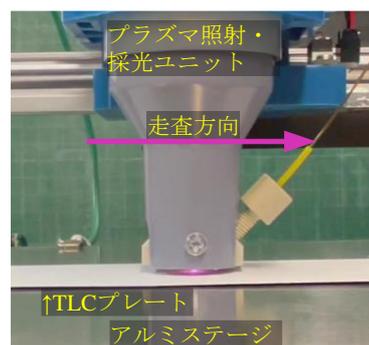


図2 マイクロプラズマ照射・採光ユニットによるプラズマ照射

## 3. 結果および考察

### 3.1 原子発光スペクトルの取得と測定波長の設定

Thin-layer Chromatographic Detection Using a Microplasma Irradiation - Atomic Emission Detection Plate Reader by Computer Numerical Control Technology

Naoki YOSHIDA, Yoshiharu ITO and Tatsuro NAKAGAMA

1.0% (w/v) クロロブタノール溶液と 1.0% (w/v) *tert*-ブチルアルコール溶液をそれぞれスポットして本装置により取得した原子発光スペクトルを図3に示す。クロロブタノールのみ塩素由来の複数の原子発光(図3中の◇)を観測したことから、塩素選択的な検出が可能であることを示唆した。比較的発光強度が高かった 911.95 nm を塩素の測定波長とした。

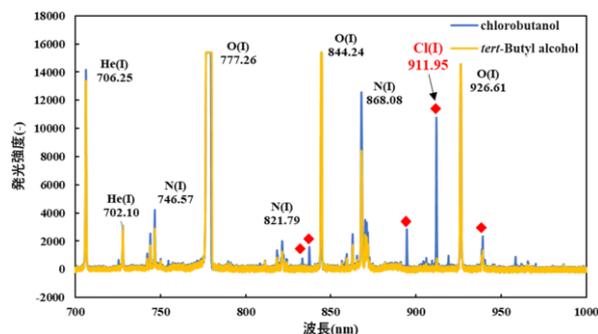


図3 クロロブタノールと *tert*-ブチルアルコールの原子発光スペクトル

### 3.2 測定条件の至適化

1.0% (w/v) クロロブタノール溶液を試料溶液とし、本装置を用いて 911.95 nm における発光強度を指標として至適条件を検討した。

プラズマ生成時の印加電圧およびガス流量: 電源ボードに印加する電圧について、プラズマが安定に生成できる 60~100 V の範囲で検討したところ、100 V を印加したときに発光強度が最も高かった。プラズマガス流量に関しては 150~400 mL/min の範囲で検討したところ、350 mL/min のときに最も発光強度が高く、かつバラツキが小さかった。以上の結果から、至適な印加電圧を 100 V、プラズマガス流量を 350 mL/min とした。

プラズマの照射距離: プラズマトーチ先端と TLC 板との距離を照射距離として検討したところ、照射距離を短くするほど発光強度が高くなった。しかしながら、0.2 mm 未満にするとトーチ先端が TLC 板に接触する可能性があったため、0.2 mm を至適距離とした。

プラズマトーチの走査速度: 24~40 mm/min の範囲において検討したところ、走査速度が遅いほど発光強度が高くなる傾向だった。しかしながら、トーチの加熱による周辺部位の損傷が懸念されたため、測定時間の短縮も考慮して至適速度を 40 mm/min とした。

### 3.3 定量性および検出限界

0.1%, 0.05%, 0.03%, 0.02% および未含有の

クロロブタノール溶液を試料溶液とし、本装置を用いて 911.95 nm における発光強度を測定した。その結果、塩素量 ( $\mu\text{g}$ ,  $x$ ) と発光強度 ( $y$ ) との間に良好な直線性 ( $y=0.8636x$ ,  $R^2=0.9974$ ,  $n=5$ ) を認めた。検出限界は 0.02  $\mu\text{g}/\text{sec}$  (JIS K0124, S/N = 3) であった。既往の装置<sup>1)</sup>の検出限界は 0.1  $\mu\text{g}/\text{sec}$  であり、本装置は比較的高感度であった。

### 3.4 TLC-AED 検出

クロロブタノールと 4-クロロ-1-ブタノールを含む混合溶液(各 1%, (w/v))を TLC 板に 2  $\mu\text{L}$  スポットし、展開、風乾後に本装置を用いて至適条件により AED 測定を行った。その結果、図4のように 1 分程度で TLC 分離した両化合物の塩素選択的な検出が可能であることを確認した。

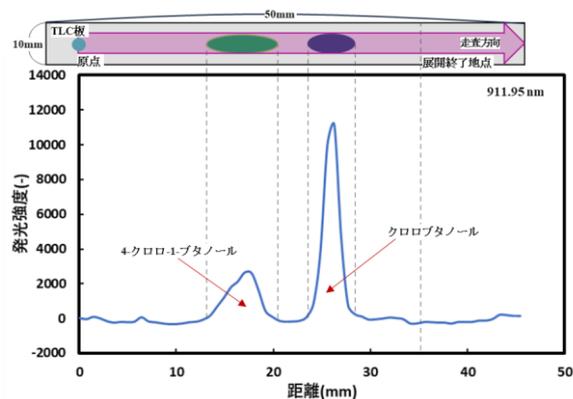


図4 本装置により測定した TLC-AED クロマトグラム (展開液: ヘキサン: 酢酸エチル (7:3))

## 4. 結言

CNCフライス盤の3次元的な位置制御機能を利用したTLC用原子発光プレートリーダーを開発し、クロロブタノールを測定対象物質として塩素選択的な検出特性を検討した。その結果、塩素量としてサブ $\mu\text{g}$ レベルの検出が可能であった。さらに、TLC分離後の塩素選択的な検出が可能であることを確認した。今後は、プラズマガスボンベを含む可搬性の向上を考慮して、数 mL/minのプラズマガス流量で作動するTLC用AEDプレートリーダーの開発を志向する。本報告の装置はプラズマを大気下で生成させているが、現在、プラズマをヘリウム雰囲気下で生成できるように装置を改良している。

なお、本研究の一部はJSPS科研費22K02990の助成を受けて実施しました。

参考文献: 1) 高野真佐志, 2019年度修士論文 (2020). 2) 米津優彦, 2020年度修士論文 (2021).