

低消費ガス型薄層クロマトグラフィー用 マイクロプラズマ照射－原子発光検出プレートリーダーの開発

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。本研究室では、昨年度、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薄層クロマトグラフィー（TLC）用AEDプレートリーダーを試作した。昨年度の本会では、吸光および蛍光検出が困難な含塩素有機化合物に対して元素量としてTLC板の1スポットあたり数十ngレベルの塩素選択的検出が可能なることを報告した¹⁾。しかしながら、至適なプラズマガス（ヘリウム）消費量が350 mL/minと比較的多い。ヘリウムの希少性や装置の可搬性などを考慮するとプラズマガス消費量の削減が必要となる。そこで、本研究ではプラズマガス消費量の削減を目的として低消費ガス型マイクロプラズマトーチの開発を行い、試作したTLC用AEDプレートリーダーに搭載して含塩素有機化合物の検出特性を検討したので報告する。

2. 実験

低消費ガス化を達成するために、プラズマ周囲の雰囲気への大気の流れ込みを軽減できるプラズマ照射・採光ユニットを新たに製作した（図1）。ユニットは誘電体バリア放電（DBD）マイクロプラズマトーチ（石英製ガラス直管、内径：0.5 mm，外径：2.0 mm，長さ：50 mm），大気の流れ込みを防ぐ石英製プラズマカバー（内径：4.0 mm，外径：6.0 mm，長さ：6.0 mm）および光ファイバー（コア径：600 μ m，外径：約0.7 mm）で構成した。

図2に装置¹⁾全体の外観を示す。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。新たに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，50SCCM）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ニージエチルエーテル混合溶液（9：1，v/v）に溶解させてTLC板（固定相：シリカゲル，層厚：250 μ m，支持体：アルミニウム）に2 μ 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1）。

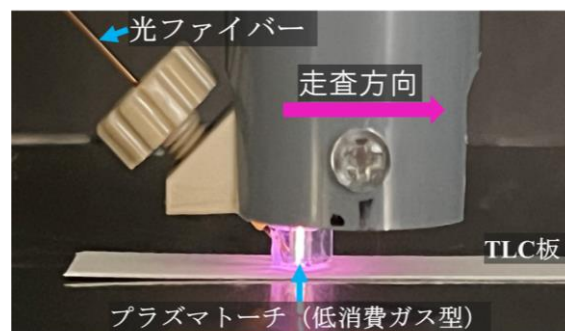


図1 低消費型マイクロプラズマ照射・採光ユニットによるプラズマ照射

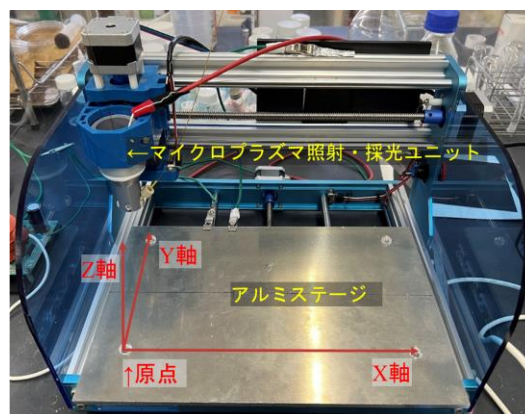


図2 TLC-AED プレートリーダーの外観

3. 結果および考察

Development of a Low-gas Consumption Type Atomic Emission Detection Plate Reader
by Microplasma Irradiation for Thin Layer Chromatography

Naoki YOSHIDA, Yoshiharu ITO and Tatsuro NAKAGAMA

3.1 プラズマの原子発光スペクトル比較

試作した低消費ガス型プラズマ照射・採光ユニットと既往研究のユニット¹⁾をそれぞれ用いて、TLC板に照射したプラズマの原子発光スペクトルを測定、比較した(図3)。その結果、低消費ガス型トーチの方が大気由来の酸素および窒素に由来する原子発光強度が相対的に低くなった。この結果は、プラズマカバーを装着したことによりプラズマ周囲の大気の漏れ込みが少なくなったことを示唆している。

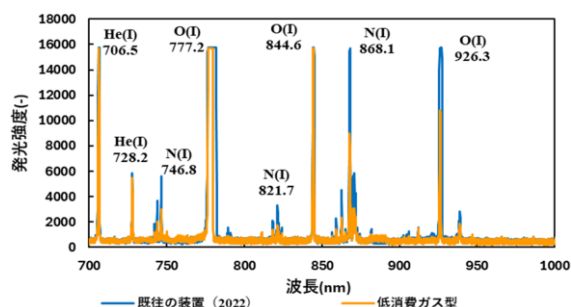


図3 低消費ガス型ユニットと既往研究のユニット¹⁾を用いたときのプラズマの原子発光スペクトル

3.2 原子発光スペクトルの取得と測定波長の設定

0.5% (w/v) クロロブタノール溶液と0.5% (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4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4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912.1 nmを塩素の測定波長とした。

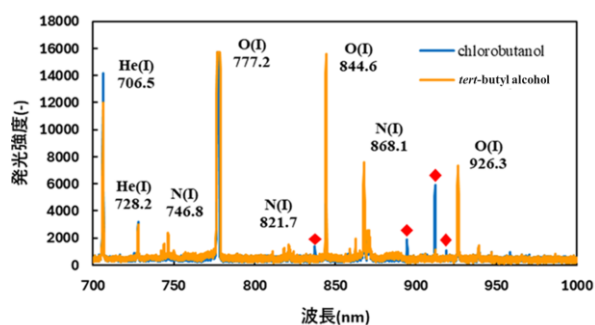


図4 クロロブタノール溶液および *tert*-ブチルアルコール溶液を測定としたときの原子発光スペクトル

3.3 測定条件の至適化

0.5% (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912.1 nmにおける発光強度を指標として測定条件の至適化を行った。
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60~120 Vの範囲で検討したところ、120 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10~50 mL/minの範囲で検討したところ、40 mL/minのときに最も発光強度が高く、かつバラツキが比較的小さかった。以上の結果から、至適な印加電圧を120 V、プラズマガス流量を40 mL/minとした。既往研究¹⁾では印加電圧100 V、プラズマガス流量350 mL/minが至適条件であったため、プラズマガス流量が約1/10となった。

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、走査速度を遅くすることによりガス消費量が増加するため、測定時間の短縮や分析感度なども考慮して至適速度を32 mm/minとした。

スポット量: 0.25~5.0 μ Lの範囲において検討したところ、2.0 μ Lまでは発光強度が増加したが、それ以上から発光強度に変化がほとんどなかった。以上のことから、至適なスポット量を2.0 μ Lとした。

3.4 定量性および検出限界

0.5%, 0.1%, 0.05%, 0.025%および未含有のクロロブタノール溶液を試料溶液とし、至適な測定条件下での912.1 nmにおける発光強度を測定した。その結果、塩素量(μ g, x)と発光強度(y)との間に良好な直線性($y=2611.2x$, $R^2=0.9972$, $n=4$)を認めた。TLC板1スポットにおける検出限界は0.020 μ g (JIS K0124, S/N=3)であった。既往研究¹⁾の検出限界は0.023 μ gであり、同様な感度であった。

4. 結言

低消費ガス型プラズマ照射・採光ユニットを搭載したTLC用AEDプレートリーダーを開発した。クロロブタノールを測定対象物質として塩素選択的検出特性を検討した結果、既往研究¹⁾と比べて約1/10のプラズマガス消費量で同程度の感度を達成した。この成果は、プラズマガスポンベを含む装置の可搬性を考慮したTLC用AEDプレートリーダーの開発に大きく寄与すると考える。

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) 吉田, 伊東, 中釜, 日本大学生産工学部第56回学術講演会講演概要, P-41 (2023)