ISSN 2186-5647

P-47

薄層クロマトグラフィー用マイクロプラズマ照射－原子発光プレートリーダーによる有機化合物の臭素選択的検出

日大生産工（院）　○松﨑 奉文，吉田 直樹　日大生産工　伊東 良晴，中釜 達朗

1.　緒言

マイクロプラズマを使用した原子発光検出（AED）は，比較的低い印加電力と少ないプラズマガス流量で元素選択的な検出が可能となる．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，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ことを報告した[1]．本研究では，CNC技術を利用して試作したTLC用AEDプレートリーダーを用いて，吸光や蛍光プレートリーダーでは検出が困難な含臭素有機化合物の検出特性を評価することを目的とした．

2.　実験

本研究では，既往研究[1]で試作したプレートリーダーを使用した．図1に装置の外観を示す．まず、市販の卓上型CNCフライス盤（CNC Router 3018-PRO Ver）のステージ（300 mm×370 mm，水平二次元可動）に接地用のアルミ板を取り付け，このステージ上にTLC板を設置した．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ー，内径：0.15-0.53 mm，外径：0.35-0.70 mm，長さ：40 mm）および光ファイバー（コア径：600 µm，外径：0.70 mm）を備えたプラズマ照射・採光ユニットをフライス盤の工具取付部（上下可動）に取り付けた．プラズマトーチはポリイミド被覆溶解シリカキャピラリー（内径：0.32 nm，外径：0.45 nm）を介してマスフローコントローラ（SEC-310NC，500SCCM）に接続し，ヘリウムガス（＞99.99995%）を供給した．一方，光ファイバーはCCD分光器（測定波長範囲：698.2-1133.6 nm，波長分解能：0.24 nm）に接続して原子発光を検出した．プラズマトーチへの電力印加は市販のオゾン発生用電源ボード（印加周波数：10 kHz，放電電圧：10 kV（100 V印加時））を用い，ボルトスライダーにより印加電力を調節した．測定対象物質には，吸光や蛍光プレートリーダーによる検出が困難な2,3-ジブロモ-1-プロパノール（2,3-Dibromo-1-propanol，DBP）を用いた．原子発光スペクトルの比較対象物質には測定対象物質と類似の構造を有し，かつ，臭素を含まない1-プロパノール（1-Propanol）を用いた．これらの試料をそれぞれヘキサン－ジエチルエーテル（9：1，v/v）混液に溶解させてTLC板（固定相：シリカゲル，支持体：アルミニウム，層厚：250 µm）にスポットして風乾後，本装置のステージ上に設置してAED測定を行った（図2）．

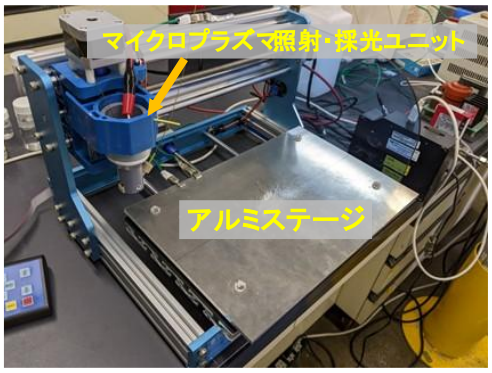

図 1　TLC-AED プレートリーダー外観

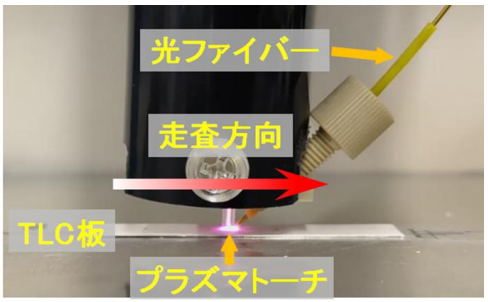

図 2　マイクロプラズマ照射・採光ユニットによるプラズマ照射

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

Bromine-Selective Detection of Organic Compounds Using an Atomic Emission Detection Plate Reader by Microplasma Irradiation for Thin Layer Chromatography

Tomoyuki MATSUZAKI, Naoki YOSHIDA, Yoshiharu ITO and Tatsuro NAKAGAMA

本装置を用いて取得した0.5%（w/v）DBP溶液と0.5%（w/v）1-プロパノール溶液の原子発光スペクトルを図3に示す．DBPの臭素由来の複数の原子発光を観測したことから，本装置は臭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889.8 nm を臭素の測定波長とした．

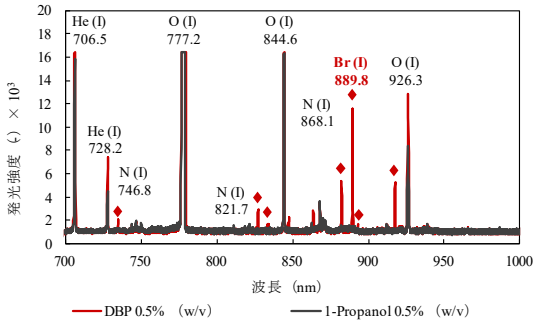

図 3　DBP と 1-プロパノールの原子発光スペクトル
（◆：臭素由来の原子発光）

3.2　プラズマ生成条件の至適化

0.2%（w/v）DBP溶液を試料溶液とし，測定波長889.8 nm における発光強度を指標として各至適条件を検討した．

電源ボードの印加電圧：プラズマを生成するために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70-110 V の範囲で検討した．その結果，110 V を印加した時に最大の発光強度が得られた．しかしながら，110 V 印加時は目的箇所以外への放電により再現性が低下したため，至適条件を100 V とした．

プラズマガス流量：プラズマを生成するためのヘリウムガス流量について，プラズマが安定に生成できる50-500 mL/min の範囲で検討した．その結果，500 mL/min で最大の発光強度が得られた．しかしながら，500 mL/min では流れの乱れによると考えられる原因で再現性が低下したため，至適条件を350 mL/min とした．

プラズマの走査速度：24-40 mm/min の範囲で検討したところ，走査速度が遅いほど発光強度が高くなる傾向が見られた．再現性と測定時間の短縮を考慮して，至適条件を40 mm/min とした．

TLC板の液滴スポット量：TLC板にスポットする試料の液滴量を0.25-5 μL の範囲で検討した．その結果，5 μL で最大の発光強度が得られた．しかしながら，スポットとプラズマ照射面との関係から5 μL では再現性が低下したため，至適条件を2 μL とした．

これらの至適条件は，含塩素有機化合物について検討した既報[1)]と一致した．

3.3　定量性と検出限界

DBP溶液を用いて至適化したプラズマ生成条件において，本装置におけるDBP溶液中の臭素量の定量性を検討した結果を図4に示す．0%，0.067%，0.134%および0.268%のDBP溶液を試料溶液とし，本装置を用いて889.8 nm における発光強度を測定した．その結果，臭素量（μg，x）と発光強度（y）との間に良好な直線性（y=1981.8x，R^2=0.9992，n=4）が見られた．TLC板1スポットにおける臭素量の検出限界は，臭素の測定波長の発光強度をシグナル（S），バックグラウンドの発光強度の標準偏差をノイズ（N）として換算したところ，0.012 μg（JIS K0124，S/N＝3）となった．既報[1)]における塩素量の検出限界は0.020 μg であり，臭素においても同程度の検出限界を示した．

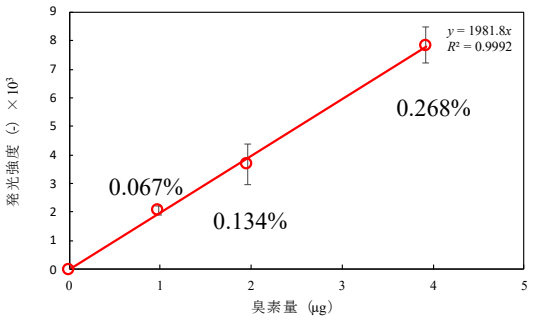

図 4　DBP 溶液中の臭素の検量線

4.　結言

本研究では，CNC技術を利用して試作したTLC用AEDプレートリーダーを用いて，吸光や蛍光プレートリーダーでは検出が困難なDBPの臭素選択的な検出特性を検討した．その結果，臭素量としてサブμgレベルの検出が可能であった．したがって，本装置はTLCにおいて吸光や蛍光プレートリーダーでは検出が困難な有機化合物の臭素選択的分析に適用できると考えられる．今後は，本研究室で新たに試作した低消費ガス型マイクロプラズマトーチを搭載したプレートリーダーを用いて，含臭素有機化合物の元素選択的検出を行うことを検討している．

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）　吉田直樹：令和4年度 卒業論文（2023）