

# 薄層クロマトグラフィー用低消費ガス型マイクロプラズマ照射一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) ○松崎 奉文, 吉田 直樹 日大生産工 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、含塩素有機化合物に対してTLCプレート1スポットにおける元素量として数十ngレベルの塩素選択的検出が可能なことを報告している<sup>1)</sup>。さらに、プラズマガス消費量の削減を目的として新たに低消費ガス型プラズマ照射・捕光ユニットを搭載したTLC用AEDプレートリーダーを別に試作し、同様の化合物について従来のプレートリーダー<sup>1)</sup>と同程度の感度が得られたことを報告した<sup>2)</sup>。本研究では、低消費ガス型プラズマ照射・捕光ユニットを搭載した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<sup>2)</sup>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(石英型インナーシールコネクター、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 μm、外径: 0.70 mm)を備えたプラズマ照射・捕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ビラリー(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, 50SCCM)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: 698.2-1132.6 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高圧電源ボード(印加周波数: 10 kHz、放電電圧: 10 kV

(100 V印加時))を用い、スライダック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参照物質にはDBPと類似の構造を示し、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)。

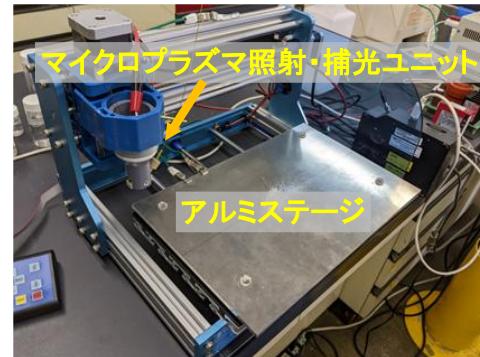


図1 TLC-AEDプレートリーダーの外観

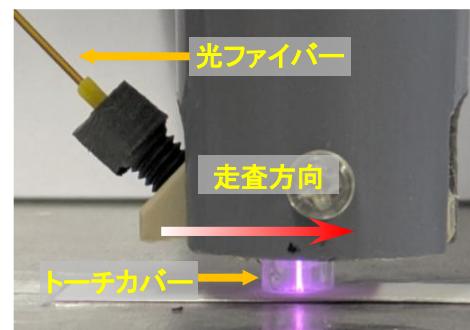


図2 低消費ガス型プラズマ照射・捕光ユニットによるプラズマ照射

## 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 a Low-Gas-Consumption Type Microplasma Irradiation - Atomic Emission Detection Plate Reader for Thin Layer Chromatography

Tomoyuki MATSUZAKI, Naoki YOSHIDA and Tatsuro NAKAGAMA

本装置を用いて取得した1.0% (v/v) DBP溶液と1.0% (v/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。

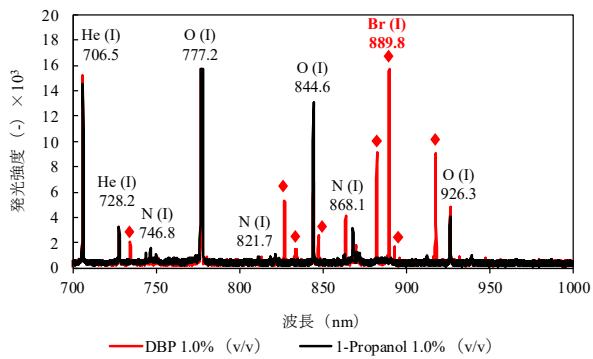


図3 DBPと1-プロパノールの原子発光スペクトル  
(◆:臭素由来の原子発光)

### 3.2 プラズマ生成条件の至適化

1.0% (v/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90-120 Vの範囲で検討した。その結果、120 Vを印加した際に最大の発光強度が得られた。そのため、120 Vを至適条件とした。

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、従来の装置では検討できなかった10-50 mL/minの範囲で検討した。その結果、30 mL/minを超えると安定、かつ比較的高い発光強度が得られた。既報<sup>2)</sup>と同じく40 mL/minを至適条件とした。

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32 mm/minとした。

TLC板へのスポット量: TLC板にスポットする試料量を0.25-5 μLの範囲で検討したところ、2 μLを超えると発光強度の変化が小さくなつた。そのため、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<sup>2)</sup>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の生成条件において、本装置におけるDBP溶液中の臭素量の定量性を検討した。0%, 0.03%, 0.06%および0.125%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( $y=1291.4x$ ,  $R^2=0.9991$ ,  $n=4$ )が得られた。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、17 ng (JISK0124, S/N=3)となった。既報<sup>2)</sup>における塩素量の検出限界は23 ngであり、臭素においても同程度の検出限界を示した。

### 3.4 TLC分離-AED検出

DBPと4-ブロモ-1-ブタノール(4-BB)を含む混合溶液(各1%, (v/v))をTLC板に2 μLスポットしてTLC展開した後、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臭素由来の原子発光を観察することができ、臭素選択的検出が可能であることを確認した。

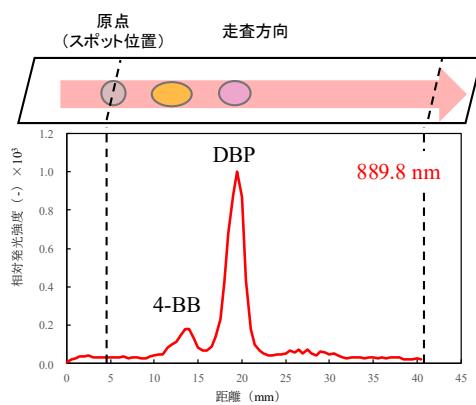


図4 TLC-AEDクロマトグラム  
(展開溶媒:ヘキサン:酢酸エチル(7:3, v/v))

## 4. 結言

本研究では、プラズマガス消費量の削減を目的として新たに試作した低消費ガス型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化合物の臭素選択的な検出特性を検討した。その結果、臭素量として数十ngレベルの検出が可能であった。さらに、TLC分離後の臭素選択的検出も可能であることを確認した。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、市販のポータブル高圧ヘリウムボンベでも分析が可能かどうかを検討する。

なお、本研究の一部はJSPS科研費22K02990の助成を受けて実施した。

## 参考文献

- 吉田直樹: 令和4年度 卒業論文 (2023)
- 吉田直樹: 令和6年度 修士論文 (2025)