

原子発光検出器を備えた液体クロマトグラフィーシステムの試作

日大生産工(院) ○前多 正明

日大生産工 齊藤 和憲, 中釜 達朗

【緒言】

高速液体クロマトグラフィー(HPLC)は、移動相に液体を用い、固定相と溶質との相互作用の差により混合物の分離を行う方法である。その有用性から無機化合物、生体高分子、医薬品、食品などのきわめて広範囲な領域で多用されている。HPLC 用検出器としては紫外・可視吸光光度(UV-Vis)検出器、蛍光検出器あるいは示差屈折検出器(RI)などがある。これらの検出器は汎用性が高い反面、選択性に乏しく、測定物質の同定には同一の化合物を分析する必要がある。一方、近年フォトダイオードアレイ検出器(PDD)や質量分析計(MS)などスペクトル情報が得られる検出器が使用されるようになってきている。これら「スペクトル型検出器」では、スペクトル情報が同定の有効な情報になるだけではなく、分離が不十分でも吸収波長(PDD)や質量/電荷比(MS)を測定対象物質に合わせて固定することで定量が可能となる。

一方、発表者らはラジオ波放電によるヘリウムプラズマ(RFP)生成を利用し、従来の原子発光検出(AED)装置では困難であったGC搭載型高感度AEDデバイスの開発に成功している¹⁻⁶⁾。ヘリウムシースフローを用いたプラズマ保護による外部雰囲気遮断および断熱効果により、プラズマの安定化、高感度化および汎用性の向上を実現している¹⁻³⁾。さらに、電極を同軸上に配置したマイクロプラズマトーチを開発し、

従来報告されている RFP-AED 装置より 1桁以上少ない印加電力とプラズマガス流量での高感度測定を可能としている⁴⁾。開発した AED システムは、ハロゲン^{1-3, 6)}、水素^{1,2,5)}、炭素¹⁾、窒素¹⁾、硫黄⁴⁾およびリン⁴⁾などの元素選択的検出が可能であり、従来の GC 用 AED に匹敵する感度(pg/sec)を有する。本 AED デバイスを用いて GC 本体内に検出部、分光部およびボード状電源をすべて搭載したポータブル GC-AED システムの構築、さらにプラズマの高い安定性を利用した液体流れの直接導入による極微量流量(nL/min) AED 測定システム⁵⁾、あるいはインクジェット試料液滴の導入による小型元素分析システム⁶⁾を開発している。

本研究では、HPLC と結合できるような小型 AED デバイスを試作し、原子発光スペクトルによる構成元素および元素比の測定が可能となる高機能的 HPLC システムの構築を目的とした。

【実験および結果】

AED デバイスの試作：試作した AED デバイスを Fig. 1 に示す。石英製放電管両端にステンレス製ユニオンを接続している。放電管はプラズマへの大気の漏れこみを防ぐために二重構造としている。デバイス下部から供給されるプラズマ(ヘリウム)ガスは、プラズマ生成後にプラズマを取り囲むように下降し(シースフロー)、デバイス下部から系外に放出される。放電用電極には2本の白金管(内外径 1.8 mm および 2.0

Prototype of liquid chromatographic system equipped with an atomic emission detector

Masaaki MAEDA, Kazunori SAITOH, Tatsuro NAKAGAMA

mm) を使用し、それぞれのユニオン内で固定した。下部電極には補助電極として内外径 0.8mm および 1.0mm の白金管を同軸上に設置し、プラズマの安定性向上を図った。上部電極の上には平凸レンズを設置し、プラズマ内の発光を集光して光ファイバーにより小型 CCD マルチチャンネル分光器 (USB4000, Ocean Optics) に導いた。AED デバイス下部にステンレス管を接続し、プラズマガスを供給した。HPLC からの溶出液を AED デバイスに供給するためにステンレス管内にキャピラリー管を挿入した。

AED デバイス接続のための HPLC 条件検討: AED デバイスを HPLC に接続する場合、移動相には有機溶媒が含まれていないことが望ましい。そこで、モデル試料として 2-プロパノール、ヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) などのアルコールを用い、RI 検出器を接続して分離条件の検討を行った。その結果、純水 100% の移動相を用いたこれらアルコール類の分離に成功した。

HPLC-UV/AED システムの構築: ブロック

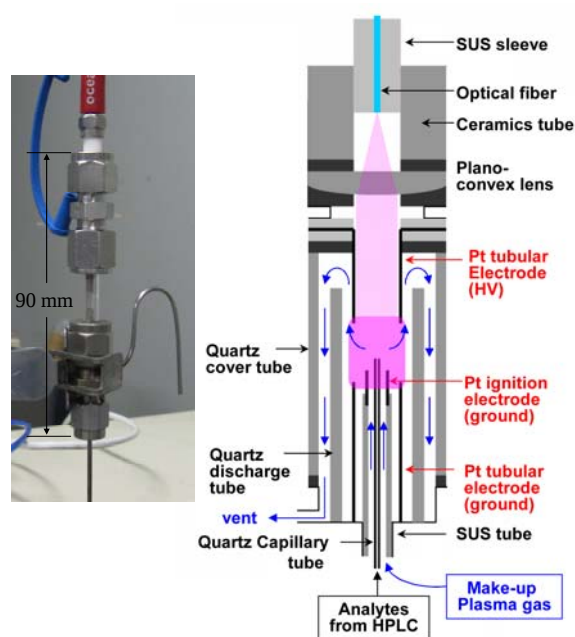


Fig. 1 AED device

図を Fig. 2 に示す。本研究では UV-VIS 検出器も並列に接続し、UV 検出による非選択的検出と AED による選択的検出を行うこととした。カラム出口に 3 方ユニオンを接続し、溶離液を AED デバイスと UV-VIS 検出器に分岐した。

発表では、HPLC-AED 装置の条件検討などについても報告する。

【参考文献】

- 1) T. Nakagama, T. Morita, T. Maeda, K. Uchiyama and T. Hobo, *Anal. Sci.*, 17(suppl), i851-i852 (2001).
- 2) 中釜, 森田, 前田, 内山, 保母, 分析化学, 51, 993-1000 (2002).
- 3) T. Maeda, T. Nakagama, T. Morita, K. Uchiyama and T. Hobo, *Environ. Chem. (China)*, 22, 275-277 (2003).
- 4) 齊藤, 角川, 中釜, 内山, 分析化学, 56, 729-735 (2007).
- 5) T. Nakagama, K. Uchiyama and T. Hobo, *Analyst*, 128, 543-546 (2003).
- 6) 江口, 中村, 遠藤, 西山, 中釜, 清野, 篠田, 内山, 分析化学, 54, 869-876 (2005).

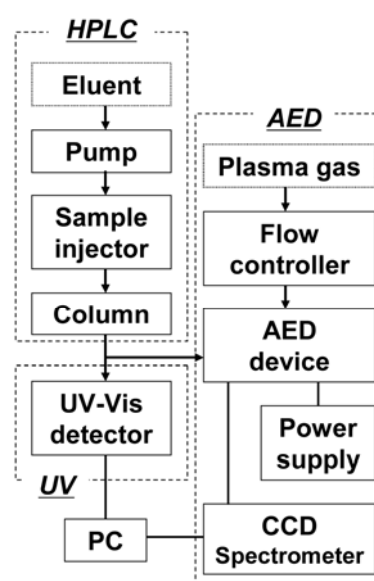


Fig. 2 Brock diagram