

## ガスクロマトグラフィー用原子発光検出デバイスの試作と元素選択的検出

日大生産工(院) ○三國 武尊

日大生産工 齊藤 和憲, 中釜 達朗

## 【緒言】

近年、環境への影響から農薬や殺虫剤、石油製品などに含まれる硫黄酸化物やリンなどに対する規制が厳しくなっている。ガスクロマトグラフィー(GC)用原子発光検出器(AED)はこれらの物質を pg レベルで高感度かつ元素選択的に測定することが可能である。現在市販されている AED はヘリウムマイクロ波誘導プラズマを使用している。この AED は電極由来の発光がなく高感度測定が可能である反面、試料導入によるプラズマの不安定化、放電管の絶縁破壊あるいは発熱による破損などが懸念される。

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 AED 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<sup>1-4)</sup>。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との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<sup>1-3)</sup>。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<sup>4)</sup>。その一方で、外部大気の漏れこみ等により発生するバックグラウンド発光は、AED の検出感度低下の要因となっている。

そこで、本研究では、バックグラウンド発光が小さく、安定した測定が可能な小型 AED デバイスを試作し、原子発光スペクトルによる元素選択的検出を試みた。

## 【実験】

**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 本の白金管電極(上部電極：外径 2.0 mm, 内径 1.8 mm および下部電極：外径 1.0 mm, 内径 0.8 mm)を使用し、それぞれのユニオン内で固定した。下部電極は接地し、上部電極をラジオ波発生用電源(RF200-OR25, 東京ハイパワー)に接続した。上部電極の上に RFP 測光用の光ファイバーを挿入し、CCD マルチチャンネル分光器(LIBS2500plus, Ocean Optics)に導いた。AED デバイス下部に 3 方ユニオンを接続し、ガス流量を調節するフローコントローラーでヘリウムガス(純度 99.99995%以上)を供給した。

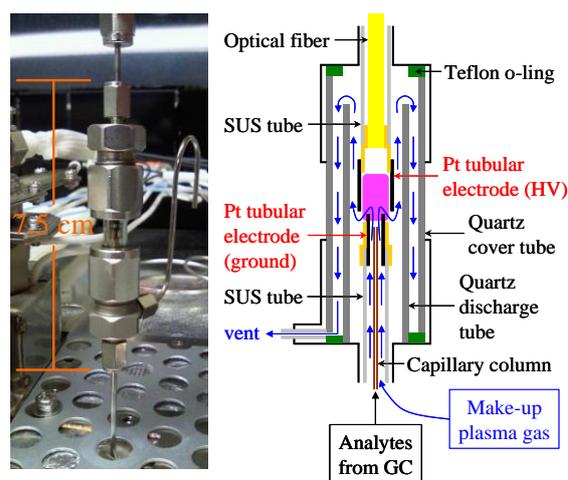


Fig. 1 AED device used in this study

Preparation of atomic emission detection device for gas chromatography  
and the characteristics for elemental-selective detection

Takeru MIKUNI, Kazunori SAITOH and Tatsuro NAKAGAMA

**GC-AED システムの構築**：試作した AED をキャピラリーGC 装置(GC2014, 島津製)上に搭載した。AED デバイス下部からキャピラリーカラム(DB-WAX, 内径 0.32 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.50  $\mu\text{m}$ )を挿入した。キャリアガスはプラズマガスと同じ純度のヘリウムを用いた。GC 条件は, 試料気化室温度 200 $^{\circ}\text{C}$ , カラム温度 60 $^{\circ}\text{C}$ , スプリット比 1:100, キャリヤガス流量(線速度)30.0 cm/sec とした。モデル試料には *tert*-ブチルメチルエーテル(MTBE)を用い, 試料注入体積は 1  $\mu\text{l}$  とした。

### 【結果および考察】

**プラズマの検出特性**：試作した AED を用いて, プラズマガス流量 10 ml/min, 印加周波数 250 kHz, 印加電力 2 W としたとき, プラズマ発光を確認した。このときの発光スペクトルを Fig. 2 に示す。大気の漏れこみ由来の発光(N, O など)も検出されているが, 667.8 nm, 706.5 nm および 728.1 nm にそれぞれヘリウムの原子発光を確認した。

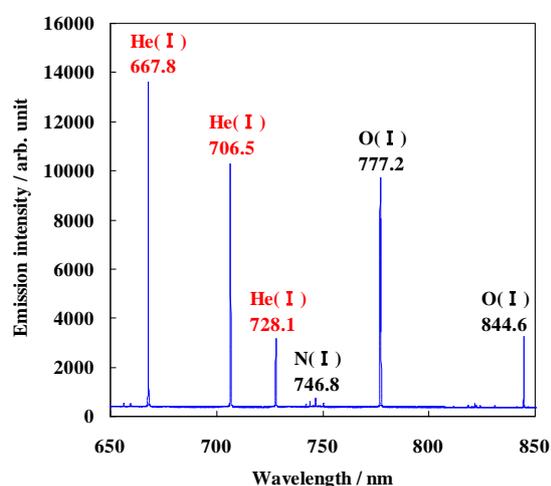


Fig. 2 Emission spectrum of helium plasma

AED conditions: flow rate of make-up gas, 10 ml  $\text{min}^{-1}$ ; applied frequency, 250 kHz; applied power, 2 W

**含酸素化合物の原子発光検出**：試料に MTBE を用いて GC-AED 測定を行い, MTBE 検出前(バックグラウンド発光)と検出時の発光スペ

クトルをそれぞれ取得した。このとき得られた発光の差スペクトルを Fig. 3 に示す。その結果, 309.0 nm, 336.0 nm, 357.5 nm などに酸素由来の原子発光(第 2 イオン化過程における原子発光)が検出された。また, 656.3 nm に水素由来の原子発光も検出された。他の構成元素である炭素の原子発光は検出されなかったが, これは炭素の原子化が不完全であったことが考えられる。以上の結果から, 試作した AED デバイスは酸素の元素選択的検出が可能であることが示唆された。

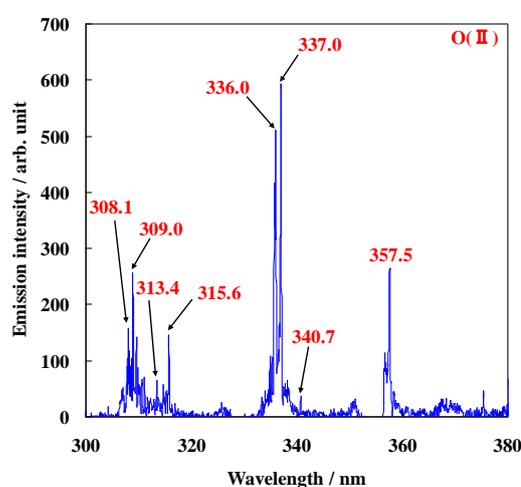


Fig. 3 Emission spectrum observed at the retention time of MTBE

Sample: MTBE (the amount of oxygen detected: 18.2 ng)  
AED conditions: flow rate of make-up gas, 10 ml  $\text{min}^{-1}$ ; applied frequency, 250 kHz; applied power, 2 W

### 【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) 斉藤, 角川, 中釜, 内山, *分析化学*, **56**, 729-735 (2007).