

報 文

同軸型マイクロプラズマトーチを備えたガスクロマトグラフィー用
原子発光検出器の開発と含硫黄及び含リン有機化合物の検出齊 藤 望^{®1}, 角 川 淳¹, 中釜 達朗¹, 内山 一美¹

ヘリウムラジオ波 (RFP) プラズマを用いた同軸型マイクロプラズマトーチ内蔵のガスクロマトグラフィー (GC) 用原子発光検出器 (AED) を開発した。トーチは 2 本の白金管電極 (外径 1.0 mm 及び外径 0.5 mm) を同軸状に配置することにより作製した。光ファイバー先端をトーチ上に設置し、後端を小型 CCD 分光器に接続した。作製した AED は市販の GC に搭載して測定に供した。含硫黄化合物としてチオアニソールを用いたとき、測定波長 921.3 nm, 印加電力 3 W, メークアップガス流量 1 mL/min で 59 pg/s ($S/N=3$) の検出感度を得た。含リン化合物としてリン酸トリエチルを用いた場合、測定波長 253.4 nm, 印加電力 3 W, メークアップガス流量 17 mL/min で検出感度は 62 pg/s ($S/N=3$) であった。既報のヘリウム RFP-AED と比較して 1 けた少ない印加電力とメークアップガス流量で高感度測定が可能であった。

1 緒 言

近年, その安全性や環境への影響から, 農薬や殺虫剤, あるいは石油製品に含まれる含硫黄有機化合物などに対する規制が厳しくなっている。食品中の残留農薬に対しては, 食品衛生法の改正により, 一定基準量以上の農薬が残留しているとその食品の販売が原則禁止されるポジティブリスト制が施行された¹⁾²⁾。また, 軽油及びガソリンに対しては, 経済産業省令の「揮発油等の品質の確保等に関する法律施行規則」で硫黄含有量 50 ppm 以下に低減するという規制が実施され³⁾, 更に硫黄含有量 10 ppm 以下 (サルファーフリー) での供給が始まっている⁴⁾。

ガスクロマトグラフィー (GC) 用原子発光検出器 (AED)⁵⁾ は pg レベルの有機化合物を高感度かつ元素選択的に測定することが可能であり, 石油製品に含まれる含硫黄有機化合物の測定^{6)~10)}, リンや硫黄を構成元素に有する農薬や殺虫剤の元素選択的測定^{11)~16)}等への利用が報告されている。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 (MIP) 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半面, 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^{17)~19)}。市販の AED を用いた測定では, 数百 mL/min のメークアップガスやパージガス, 反応ガスの添加, あるいは放電管の水冷を必要とする。メークアップガス必要量が小さく, 反応ガス導入や水冷系を使用せずに安定した測定が可能な小型 AED が

開発できれば, 汎用 GC だけでなく, オンサイト分析用小型 GC などでも利用価値が高い。

これらの問題点を解決すべく, 水冷系を必要としないヘリウムラジオ波プラズマ (RFP) を用いた小型 AED が提案されており^{20)~27)}, リンや硫黄の元素選択的測定も行われている^{20)25)~27)}。これらの小型 AED ではプラズマガスの上流と下流に電極を設置して, その電極間でプラズマを生成しており, そのほとんどは 40²³⁾から 65²¹⁾ mL/min のメークアップガス流量で測定が可能である。電極間距離を小さくすればプラズマの点灯電力も小さくて済むが, ほとんどの RFP-AED ではプラズマ側面から測光しており^{20)~23)25)~26)}, 互いの電極は測光窓が確保できる程度離さなければならず, 実際の測定でも数十 W の印加電力を要している。また, 少ないメークアップガス流量では試料の滞在時間が長くなるので, より強い原子発光が観察されるが, プラズマが不安定となりやすい¹⁸⁾。

そこで, 本研究では, 電極を同軸上に配置したマイクロプラズマトーチを新たに考案した。この同軸型トーチでは, 電極がプラズマの片側のみに存在するために電極間距離を測光系に関係なく小さくすることが可能であり, プラズマの点灯電力を小さくできることが期待できる。更に, これまで報告されてきた RFP-AED のほとんどは, プラズマを生成させる空間が比較的大きく, 電極が空間内に設置されており, かつ大気の流れ込みが起りやすい構造となっている。したがって, プラズマガス流量が小さい場合, ガスの流れが乱れたり, 大気の流れ込みによってヘリウム純度が低下したりすることで安定したプラズマが生成しにくいと考えられる。一方, 同軸型マイクロトーチでは, プ

¹ 首都大学東京都市環境科学研究科環境調和・材料化学専攻:
192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1

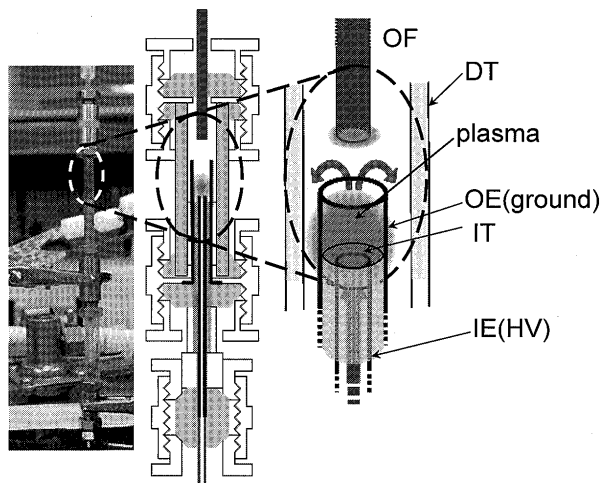


Fig. 1 AED equipped with a coaxial micro plasma torch

Abbreviations—OF: optical fiber, DT: discharge (quartz) tube, OE: Outer electrode (platinum tube), IT: insulation (quartz) tube, IE: inner electrode (platinum tube). Details are described in the text.

ラズマガスの導管自体が電極となっており、プラズマを生成させる空間がより小さい。したがって、少ないプラズマガス流量でもガスの流れが乱れにくく、かつプラズマ内に大気の漏れ込みが少ない構造とすることが可能であると考えられる。プラズマガス流量を大きくした場合にはプラズマ自体も長くなるので、試料の滞在時間が短くなることによる感度低下は起こりにくいと考えられる。このトーチを内蔵したAEDを試作し、含硫黄及び含リン有機化合物の検出特性を評価した。

2 実 験

2.1 試 薬

類似化合物が様々な規制対象や分析対象となっていること、沸点が溶液調整やGC分離に都合がよいこと、あるいは類似化合物の中でも悪臭や毒性が比較的少ないことなどから、含硫黄有機化合物としてスルフィド類のチオアニソール（東京化成製、純度>99.0%）、含リン有機化合物としてリン酸エステル類のリン酸トリエチル（関東化学製、純度>98.0%）を用いた。また、チオアニソールと類似の構造で硫黄の原子発光に分子構造が与える影響を考察しやすいこと、これら化合物の中間の沸点を有し、GCを用いた分離が比較的容易であることなどから、対照化合物として硫黄及びリンを含まないプロピルベンゼン（東京化成製、純度>99.0）を使用した。これらの化合物をメタノール溶液として測定に供した。

2.2 装 置

2.2.1 同軸型マイクロプラズマトーチを備えたAED

Fig. 1に試作したAEDの概観を示す。マイクロプラズマトーチは2本の白金管電極（外管電極：外径1.0 mm、内径0.8 mm及び内管電極：外径0.5 mm、内径0.3 mm）を同軸状に配置することにより作製した。電極間は石英管（外径0.66 mm、内径0.53 mm）により絶縁した。プラズマがトーチ先端でのみ生成できるように、石英管は内管電極先端とほぼ同じ高さに、内管電極先端は外管電極先端より7 mm奥に固定した。外管電極は接地し、内管電極をラジオ波発生電源（RF200-OR251M、東京ハイパワー）に接続した。キャリアガス、メイクアップガス（ヘリウム、>99.999%）及び試料は内管電極を通じて供給した。トーチは、石英放電管（外径2.7 mm、内径1.5 mm）に内蔵した。プラズマ上部から測光するために、放電管上部から光ファイバー（コア径0.600 mm）を挿入し、2台の電荷結合素子（CCD）小型分光器（OceanOptics製HR2000、測定波長範囲180~620 nm及び586~1015 nm、波長分解能0.54及び0.52 nm）を測定波長範囲に応じて接続した。AED内に入ったガスは、外管電極周囲を下降し、放電管下部から外部に排出する構造とした。光ファイバー先端と内管電極先端との距離は9 mmとした。光ファイバーと放電管上部、放電管下部と外管電極との固定はそれぞれ2つのステンレス製ジョイント（島津GLC製）を用いて行い、絶縁用石英管と内管電極との固定はステンレス製ユニオン（ジールサイエンス製）を用いて行った。

2.2.2 GC-AED装置 試作したAEDをキャピラリーGC装置（GC2010、島津製）上に設置したステンレス製ブロックヒーター上に搭載した。内管電極は、AED下部においてステンレス製ユニオン（ジールサイエンス製）を用いて石英キャピラリー（外径0.42 mm、内径0.32 mm）と接続した。この石英キャピラリーをカラムオープン内に導き、石英製コネクター（“Y”Press-Tight, RESTEK）を用いてキャピラリーカラム（DB-5MS、内径0.32 mm、長さ30 m、膜厚0.25 μ m, J&W）及びメイクアップガス供給用石英キャピラリー（外径0.42 mm、内径0.32 mm）と接続した。キャリアガスはメイクアップガスと同じ純度のヘリウムを使用した。試料溶液は、マイクロシリンジを用いて1 μ L手動注入し、スプリット法によりカラムへ導入した。

2.2.3 測定条件 チオアニソール測定時は以下のGC条件で行った。試料導入部温度：200 $^{\circ}$ C、検出部（ブロックヒーター）温度：200 $^{\circ}$ C、カラム温度：50 $^{\circ}$ C（5 min）、10 $^{\circ}$ C/min、200 $^{\circ}$ C（5 min）、キャリアガス流量：1.5 mL/min、スプリット比：1:50。また、分光器からの検出信号の積算時間は200 msとした。

また、リン酸トリエチル測定時には、試料導入部温度：

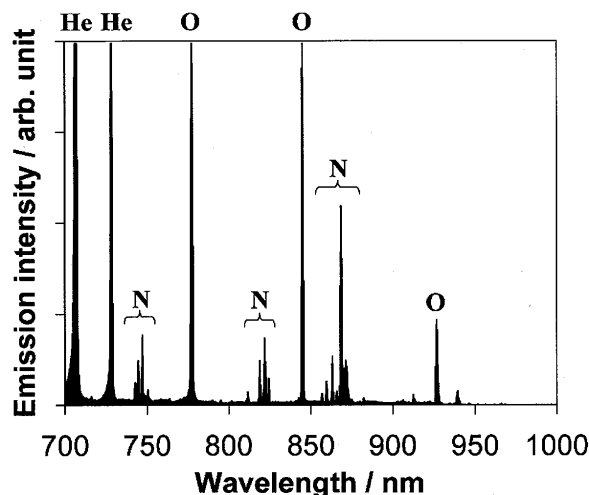


Fig. 2 Emission spectrum of helium plasma

Flow rate of make-up gas: 1 mL min^{-1} , applied power: 1 W, applied frequency: 250 kHz. Identification of the atomic emissions was referred from NIST atomic spectra database (ver. 3.1.1); 706.5 and 728.1 nm (He), 777.2, 844.6 and 926.6 nm (O), 742.4, 744.2, 746.8, 818.8, 821.6, 822.3, 824.2, 862.9, 868.0 and 871.2 nm (N)

250°C, 検出部温度: 200°C, カラム温度: 50°C (3 min), 20°C/min, 200°C (1 min), キャリヤガス流量: 1.2 mL/min, スプリット比: 1:45 とした. なお, 検出信号の積算時間は, より高感度な測定を可能とするために 400 ms とした.

3 結果及び考察

3.1 試作した AED におけるヘリウムプラズマ生成

試作した AED の電極間距離は 0.15 mm であり, 微小なメークアップガス流量, 印加電力でプラズマが点灯することが期待される. Fig. 2 に試作した AED を用いて 1 mL/min のメークアップガス流量, 1 W の印加電力におけるプラズマの発光スペクトルを示す. 大気の流れ込み由来の発光 (N, O など) も検出されているが, 706.5 nm 及び 728.1 nm にそれぞれヘリウムの原子発光を確認した.

3.2 チオアニソールの検出特性

3.2.1 原子発光スペクトル測定と測定波長の選択

本 AED において, 微小電力でかつ少ないメークアップガスで安定した測定が可能かを確認するために, 印加電力及びメークアップガス流量をそれぞれ 1 W, 1 mL/min に設定し, チオアニソールとプロピルベンゼンの混合溶液を用いて GC/AED 測定を行った. ヘリウムプラズマを用いた原子発光分析において, 近赤外光領域 (800~1000 nm) での測定はプラズマ由来のバックグラウンド発光が小さく, 定性, 定量分析に適しているとの報告がある²⁸⁾²⁹⁾. そ

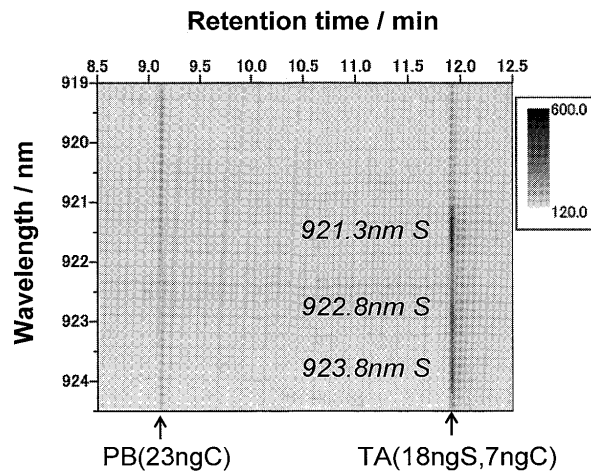


Fig. 3 Two-dimensional gas chromatogram of propylbenzene (PA) and thioanisole (TA)

Flow rate of make-up gas: 1 mL min^{-1} , applied power: 3 W, applied frequency: 250 kHz. Line identifications were referred from NIST atomic spectra database (ver. 3.1.1).

こで, 近赤外光領域を測定できる分光器を接続した. Fig. 3 に試料としてチオアニソールとプロピルベンゼンの混合溶液を用いたときの 2 次元ガスクロマトグラムを示す. 1 mL/min のメークアップガス流量, 1 W の印加電力で測定が可能であることを確認した. プロピルベンゼン溶出時にはこの波長範囲で原子発光は検出されなかったが, チオアニソール溶出時のみ, 硫黄の原子発光波長である 921.3, 922.8 及び 923.8 nm に発光が検出された. 最も強い発光が測定できた 921.3 nm を測定波長に設定した.

3.2.2 AED 条件の最適化 AED への硫黄到達量を十分な強度で検出できる濃度レベルであった 7.0 ng になるようにチオアニソール溶液を調製し, メークアップガス流量, 印加電力あるいは印加周波数が硫黄の発光強度に及ぼす影響を検討した (Fig. 4). 印加電力を 3 W, 印加周波数を 250 kHz とし, メークアップガス流量を 1, 2, 3 及び 5 mL/min としたとき, 2 mL/min 以上では流量が大きくなるほど発光強度が低下する傾向にあった. この流量域では, 発光種がプラズマ内に滞在する時間が短くなることにより測定できる発光量が少なくなるためであると考えられる. 印加電力については 1, 2, 3 及び 4 W と変化させたとき, 直線的に発光強度が増加した. 印加周波数については 200, 230, 250 及び 300 kHz と変化させてもほとんど発光強度に影響しなかった. なるべく少ないメークアップガス, 小さい印加電力で測定すること, あるいは電極寿命などを考慮し, メークアップガス流量 1 mL/min, 印加電力 3 W を以降の測定条件とした. 印加周波数については, 検討を行った印加周波数範囲内である 250 kHz を測定条件とした. この条件で取得したプロピルベンゼンと

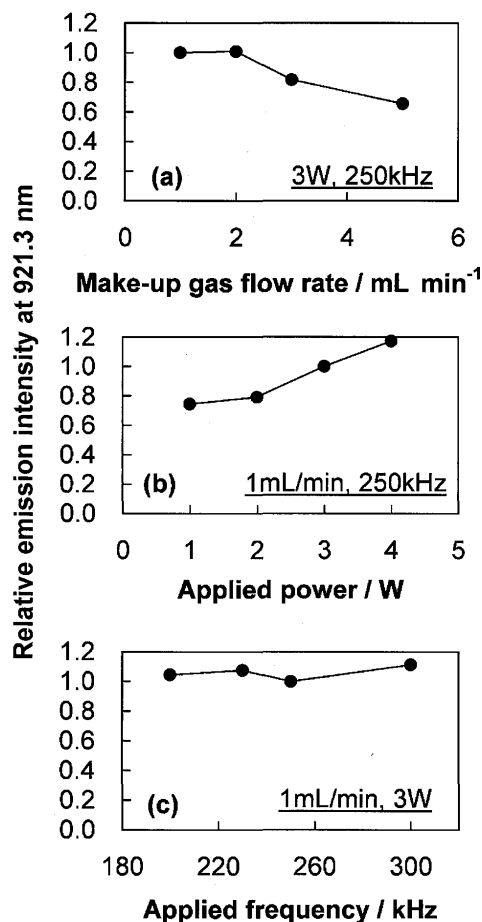


Fig. 4 Effect of make-up gas flow rate (a), applied power (b) and applied frequency (c) on the emission intensity at 921.3 nm

Sample: Thioanisole (the amount of sulfur detected: 7 ng)

チオアニソールのガスクロマトグラムを Fig. 5 (a) に示す。このとき、プロピルベンゼン溶出時にも若干信号が観測された。そこで硫黄の測定波長 (921.3 nm) に近接し、かつ硫黄の原子発光は検出されない 920.8 nm における発光をバックグラウンド発光とし、測定波長における発光からバックグラウンド発光を時系列で差し引き補正を行った。すると Fig. 5 (b) のようなクロマトグラムになり、硫黄の高選択的な測定が可能であることを示唆した。

3・2・3 直線性, 検出下限, 再現性 AED の最終硫黄到達量が 0.69, 1.7, 3.5 及び 7.0 ng となるように異なる濃度のチオアニソール溶液を調製し, GC-AED 測定により応答の直線性を検討した。各濃度について 3 回ずつ測定したところ, 硫黄量 (x) とチオアニソールのピーク面積 (平均値, y) との間に良好な直線関係 ($y = 165.6x$, $R^2 = 0.973$) を得た。7.0 ng の硫黄を検出したときの再現性は相対標準偏差として 3.7% ($n = 3$) であった。0.69 ng 検出時のピーク面積から推算した検出下限は, 59 pg/s ($S/N = 3$) となった。これまでの小型 RFP-AED では, モ

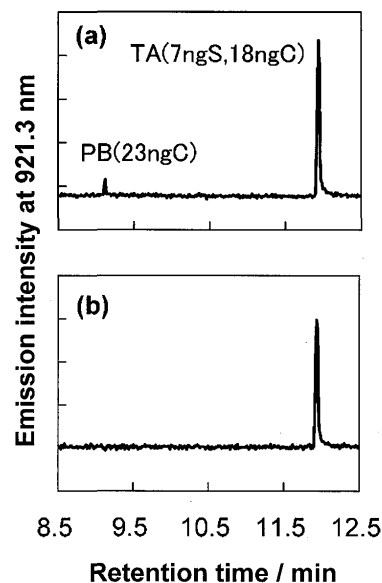


Fig. 5 Sulfur-selective gas chromatogram of propylbenzene (PB) and thioanisole (TA) measured at 921.3 nm without (a) and with (b) background correction at 920.8 nm

ノクロメーターと光電子増倍管を測光系に用いて 0.5²⁵⁾ から 40²⁷⁾ pg/s 程度の検出感度を有しているとの報告がある。再現性, 検出感度とも改善の余地があるが, オートサンプラーの使用やトーチの改善, より高感度な検出器, より分解能の高い分光系の使用などにより, 高感度, 高選択的, 高精度な測定が可能であると考ええる。

3・3 リン酸トリエチルの検出特性

3・3・1 原子発光スペクトル測定と測定波長の選択

最初, 硫黄検出で用いた AED を用い, リン酸トリエチルを試料としてリン由来の原子発光検出を試みたが, 2つの分光器を用いて測定した波長領域 (180~1015 nm) では明確な原子発光の検出は困難であった。そこで, 光ファイバー先端とプラズマの生成する内管電極との距離を 9 mm から 3 mm まで小さくした。その際, 近づけることによる光ファイバーへの白金や炭素などの析出を防ぐために, 光ファイバーをコア径 0.600 mm から 0.300 mm に変更し, 石英キャピラリー (外径 0.66 mm, 内径 0.53 mm) を光ファイバーに被せ, 光ファイバー先端より 1 mm 手前で固定した。更に検出信号の積算時間を 200 ms から 400 ms として高感度化を図った。その結果, 紫外領域にてリンの原子発光を確認した。

Fig. 6 に改良後の AED 及び測定条件を用いて得られたプロピルベンゼン及びリン酸トリエチルの 2 次元ガスクロマトグラムを示す。外気の漏れ込み, あるいはヘリウム中に微量含まれる酸素と化合物由来の炭素から生成したと考えられる CO⁺由来のバックグラウンド発光²⁰⁾³⁰⁾が見受

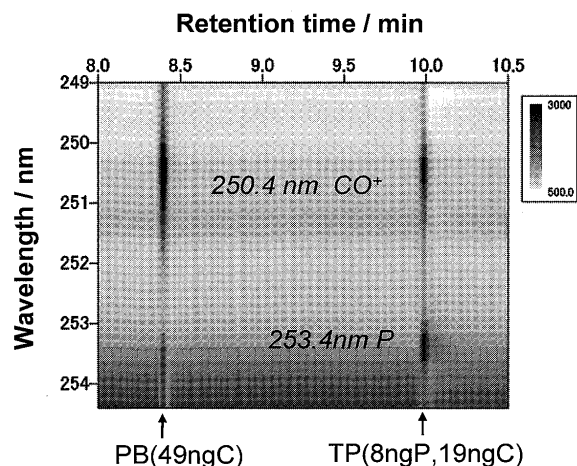


Fig. 6 Two-dimensional gas chromatogram of propylbenzene (PA) and triethyl phosphate (TP)

Make-up gas flow rate: 17 mL min^{-1} , applied power: 3 W, applied frequency: 220 kHz. Line identifications were referred from NIST atomic spectra database (ver. 3.1.1) and ref.29.

けられるものの、リン酸トリエチル溶出時のみにリンの原子発光 (253.4, 253.6 nm) を確認したので、比較的選択性の高かった 253.4 nm を測定波長とした。

3.3.2 AED 条件の最適化 AED へのリン到達量が 8.1 ng になるようにリン酸トリエチル溶液を調製し、メイクアップガス流量、印加電力及び印加周波数がリンの発光強度に及ぼす影響を検討した (Fig. 7)。リンの AED 測定では、含リン化合物が酸素存在下で不揮発性化合物を形成してプラズマ導入部内壁などに吸着し、測定感度が極端に低下することが知られており、一般的に水素添加やメイクアップガス流量の増加などが必要である³¹⁾。本研究では、より単純なシステムを構成するために水素を添加せずメイクアップガス流量の増加だけでどれだけの感度が得られるかを検討した。印加電力及び周波数をそれぞれ 3 W 及び 220 kHz としてメイクアップガス流量を 9, 13, 17 及び 21 mL/min と変化させてリン酸トリエチルの GC-AED 測定を行ったとき、9 mL/min 以下ではリン由来の原子発光は明確に検出できなかったが、それ以上の流量では流量の増加に伴い観測できる強度も増加した。本研究ではメイクアップガスの消費などを考慮し、以後の測定は 17 mL/min で行った。印加電力を 1, 2, 3 及び 4 W と変えたときは、硫黄測定時と同様、電力の増加にほぼ比例して応答強度も増大したが、電極の磨耗などを考慮して 3 W を測定条件とした。印加周波数を 200, 220, 250 及び 300 kHz と変えたとき、220 kHz 前後ではやや応答強度が増加する傾向がみられた。これらの条件で取得したプロピルベンゼンとリン酸トリエチルのガスクロマトグラムを Fig. 8 (a) に示す。リン酸トリエチルのピークがテーリングしているの

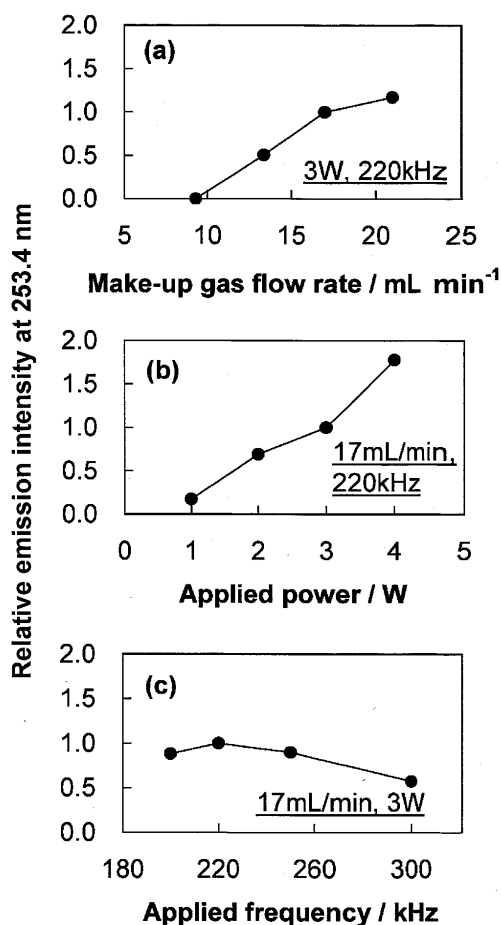


Fig. 7 Effect of make-up gas flow rate (a), applied power (b) and applied frequency (c) on the emission intensity of at 253.4 nm

Sample: Triethyl phosphate (the amount of phosphorus detected: 8 ng)

は、試料がキャピラリーカラム内に、又は試料あるいは原子化過程における中間体が電極として用いた白金管に吸着しやすいことが考えられる。Fig. 5 と同様に、リンの測定波長 (253.4 nm) に近接し、かつリンの原子発光は測定されない波長である 254.1 nm の発光でバックグラウンド補正を試みたが、プロピルベンゼンでも小さい応答が認められた [Fig. 8 (b)]。これは、 CO^+ の分子発光³⁰⁾ (255.0 nm) 由来と考えられ、より高感度、高選択的なリン測定には高純度なヘリウムガスの使用、大気の流れ込みの改善などが必要であると考えられる。

3.3.3 直線性、検出下限、再現性 AED の最終リン到達量が 2.1, 4.1, 8.1 及び 9.9 ng となるように異なる濃度のリン酸トリエチル溶液を調製し、GC-AED 測定により応答の直線性を検討した。各濃度について 3 回ずつ測定したところ、リン量 (x) とリン酸トリエチルのピーク面積 (平均値, y) との間に良好な直線関係 ($y = 883.2x$, $R^2 = 0.965$) を得た。9.9 ng のリンを検出したときの再現

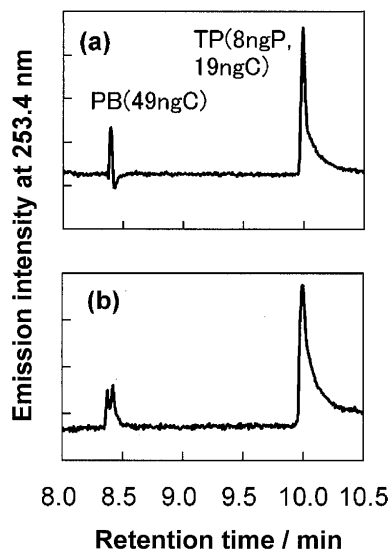


Fig. 8 Phosphorus-selective gas chromatogram of propylbenzene (PB) and triethyl phosphate (TP) measured at 253.4 nm without (a) and with (b) background correction at 254.1 nm

性は相対標準偏差として3.1% ($n=3$)であった。2.1 ng 検出時のピーク面積から推算した検出下限は、62 pg/s ($S/N=3$)となった。この感度は既に報告されている RFP-AED の感度 (39 pg/s, 水素添加時)³²⁾ よりもやや劣るが、より高純度なヘリウムガスを使用することにより、同等あるいはそれ以上の感度向上が可能であると考えられる。

4 結 論

本研究では、同軸型マイクロプラズマトーチを備えた省電力型 GC 用 AED を開発し、含硫黄有機化合物 (チオアニソール) 及び含リン有機化合物 (リン酸トリエチル) の検出特性を検討した。従来、報告されている小型 RFP-AED が 20~100 W 程度の印加電力を必要としたのに対し、開発した AED は印加電力 1 W で安定なプラズマの生成及び測定が可能であった。更に印加電力 3 W で、硫黄及びリン共に元素量として 60 pg/s 程度の検出が可能であった。必要とするメークアップガス流量もほとんどの小型 RFP-AED で必要とされる 1/50 程度の 1 mL/min で硫黄の高感度測定が可能であった。今後、プラズマトーチ構造の更なる最適化やマイクロ化を行うことにより、更なる省電力・低消費ガス化が見込まれる。また、測光系の改善や、バックグラウンドノイズの低減化などを行うことにより、更なる高感度化が期待できる。また、より小型で軽量の電源も使用できることから、汎用 GC のみでなく、ポータブル高感度 GC への搭載が期待できる。

(2006 年 10 月, Separation Science 2006) 及び 2007 年 5 月, 日本分析化学会第 68 回分析化学討論会において発表

文 献

- 1) 法律第 53 号, 食品衛生法, 平成 18 年 6 月 7 日最終改定。
- 2) 平成 17 年厚生労働省告示第 497, 498 及び 499 号, 平成 17 年 11 月 29 日公布。
- 3) 経済産業省令第九九号, 「揮発油等の品質の確保等に関する法律施行規則」, 第 10 条, 第 22 条, 平成 18 年 11 月 30 日最終改定。
- 4) 資源エネルギー庁総合資源エネルギー調査会石油製品品質小委員会, 「今後の自動車用燃料品質のあり方について (第二次報告案)」平成 15 年 7 月。
- 5) 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会編: 「キャピラリーガスクロマトグラフィー」, (1997), (朝倉書店)。
- 6) R. Eisert, K. Levsen, G. Wuensch: *J. Chromatogr. A*, **683**, 175 (1994)。
- 7) N. L. Olson, R. Carrell, R. K. Cummings, R. Rieck: *LC-GC*, **12**, 142 (1994)。
- 8) Z. V. Skopec, R. Clark, P. M. A. Harvey, R. J. Wells: *J. Chromatogr. Sci.*, **31**, 445 (1993)。
- 9) H.-J. Stan, M. Linkerhaegner: *J. High Resol. Chromatogr.*, **26**, 539 (1993)。
- 10) P. L. Wylie, R. Oguchi: *J. Chromatogr.*, **517**, 131 (1990)。
- 11) J. T. Andersson, B. Schmid: *J. Chromatogr. A*, **693**, 325 (1995)。
- 12) A. J. McCormack, C. Sudhaker, S. A. Levine, M. S. Patel, J. M. McCann: *LC-GC*, **12**, 30 (1994)。
- 13) T. G. Albro, P. A. Dreifuss, R. F. Wormsbecher, W. R. Grace: *J. High Resol. Chromatogr.*, **16**, 13 (1993)。
- 14) J. J. Seeley, Y. Zeng, P. C. Uden, T. I. Eglinton, I. Ericson: *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 979 (1992)。
- 15) T. Kabe, A. Ishihara, H. Tajima: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1577 (1992)。
- 16) B. D. Quimby, V. Giarrocco, J. J. Sullivan, K. A. McCleary: *J. High Resol. Chromatogr.*, **43**, 5091 (1992)。
- 17) T. N. Asp, S. P.-Bjergaard, T. Greibrokk: *J. Chromatogr. A*, **736**, 157 (1996)。
- 18) R. J. Skelton, JR., K. E. Markides, M. L. Lee, P. B. Farnsworth: *Appl. Spectrosc.*, **44**, 853 (1990)。
- 19) D. A. Ryan, S. M. Argentine, G. W. Rice: *Anal. Chem.*, **62**, 853 (1990)。
- 20) G. W. Rice, A. P. D'Silvia, V. A. Fassel: *Spectrochim. Acta*, **40B**, 1573 (1985)。
- 21) R. J. Skelton, JR., K. E. Markides, P. B. Farnsworth, F. J. Yang, M. L. Lee: *J. High Resol. Chromatogr.*, **11**, 75 (1988)。
- 22) S. P.-Bjergaard, T. Greibrokk: *Anal. Chem.*, **65**, 1998 (1993)。
- 23) T. Nakagama, T. Morita, T. Maeda, K. Uchiyama, T. Hobo: *Anal. Sci.*, **17** (supplement), i851 (2001)。
- 24) 江口裕子, 中村香織, 遠藤史宏, 西山尚秀, 中釜達朗, 清野信子, 篠田正紀, 内山一美: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **54**, 869 (2005)。
- 25) R. J. Skelton, JR., H.-C. K. Chang, P. B. Farnsworth, K. E. Markides, M. L. Lee: *Anal. Chem.*, **61**, 2292 (1989)。
- 26) S. P.-Bjergaard, T. Greibrokk: *J. Microcolumn Sep.*, **6**, 11 (1994)。
- 27) G. W. Rice: "Helium Discharge Detector for Gas Chromatography", (ACS Symposium Series 479, Edited

- by P. C. Uedn, p. 205 (1992), (American Chemical Society, Washington DC).
- 28) J. E. Freeman, G. M. Hieftje: *Appl. Spectrosc.*, **39**, 211 (1985).
- 29) J. Hubert, H. V. Tra, K. C. Tran, F. L. Baudais: *Appl. Spectrosc.*, **40**, 759 (1986).
- 30) F. P.-Epaillard, M. Aouinti: *Plasmas Polym.*, **7**, 1 (2002).
- 31) J. J. Sullivan, B. D. Quimby: "*Element-Specific Chromatographic Detection by Atomic Emission Spectroscopy*", (ACS Symposium Series 479, Edited by P. C. Uedn, p. 62 (1992), (American Chemical Society, Washington DC).
- 32) S. P.-Bjergaard, T. ZGreibrokk: *J. Chromatogr. A*, **686**, 109 (1994).

Development of Atomic Emission Detector for Gas Chromatography Equipped with Coaxial Micro Plasma Torch and Detection of Sulfur and Phosphorus Organic Compounds

Nozomi SAITO¹, Jun TSUNOKAWA¹, Taturō NAKAGAMA¹ and Katsumi UCHIYAMA¹

¹ Faculty of Environmental Sciences, Tokyo metropolitan University, 1-1, Minamiohsawa, Hachioji-shi, Tokyo 192-0397

(Received 13 April 2007, Accepted 14 June 2007)

An atomic emission detector (AED) using a helium radio-frequency plasma (RFP) for gas chromatography (GC), equipped with a coaxial micro plasma torch, was developed. The torch was made by arranging two platinum tubular electrodes (1.0 mm o.d. and 0.5 mm o.d.) coaxially. The head of an optical fiber was placed on the torch, and the end was connected to a compact CCD spectrometer. The developed AED was set on a conventional GC for the measurement. When thioanisole was used as a sulfur compound, the detection limit of sulfur was obtained to be 59 pg/s ($S/N = 3$) at a detection wavelength of 921.3 nm with an applied power of 3 W and a flow rate of make-up gas of 1 mL/min. In the case of triethyl phosphate as a phosphorus compound, when the detection wavelength, the applied power and the flow rate of make-up gas were set at 253.4 nm, 3 W and 17 mL/min, respectively, 62 pg/s ($S/N = 3$) was found to be the detection limit for phosphorus. These results indicated that the applied power and/or the flow rate of plasma gas required for the developed AED for the high-sensitive detection were less than one order of magnitude smaller than that of previous reported helium RFP-AEDs.

Keywords : atomic emission detector; radio-frequency plasma; gas chromatography; organic sulfur compounds; organic phosphorus compounds.