

## ラジオ波ヘリウムプラズマを用いたガスクロマトグラフィー用 原子発光検出デバイスにおける含酸素化合物の元素選択的検出

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, 安全性や環境への影響から, 石油製品に含まれる含酸素化合物に対する規制が厳しくなっている. 石油製品の組成分析には主にガスクロマトグラフィー (GC) が用いられているが, 汎用性の高い熱伝導度検出器や水素炎イオン化検出器では, 夾雑成分が多い化合物の測定に限界があり, 定性, 定量に優れた検出器の使用が望まれている. GC 用原子発光検出器 (AED) 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できる. 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おり, 電極由来の発光がなく高感度測定が可能である反面, 放電管の水冷を必要とし, 試料導入によるプラズマの不安定化などが懸念される.

以上の点を改善すべく, 単純かつ小型の装置系で実現でき, 水冷系を必要としないラジオ波放電によるプラズマ (RFP) 生成を利用した AED (RFP-AED) が提案されている. 演者らも対向同軸電極を備えたシースフロー型 AED デバイスを試作し, 例えば含酸素化合物に対して 42 pg/sec の検出下限を得ている<sup>1)</sup>. しかし, 不完全な原子化による炭素由来の分子発光と酸素の原子発光の重なりにより, 炭素に対する選択性に乏しいという点が挙げられる.

そこで, 本研究では既往の RFP-AED デバイス<sup>1)</sup>の電極構造を改良し, 含酸素化合物の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 AED を構成した. 大気の漏れ込みを回避するために, デバイス下部から供給されるメイクアップガスが電極間でプラズマを生成した後に上昇し, プラズマを取り囲むように二重放電管間を下降した後, デバイス下部から系外に放出されるようなシースフロー構造の設計を行った. また, 放電用電極は石英管とプラズマとの接触を避けるために, 2 本の白金管電極 (上部電極: 外径 1.0 mm, 内径 0.8 mm および下部電極: 外径 0.5 mm, 内径 0.3 mm) を同軸上に対向配置し, かつ対向面を近接することにより, 放電管に触れない位置である電極内にプラズマを生成させるような構造に設計した.

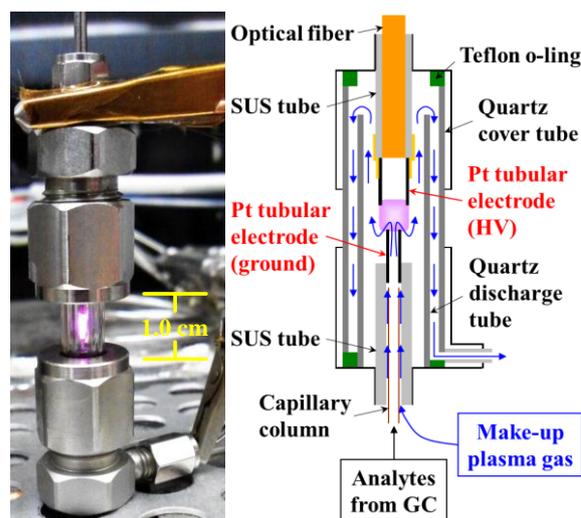


Fig. 1 AED device used in this study

Elemental-selective detection of oxygen-containing compounds with atomic emission  
detection device for gas chromatography using radio frequency helium plasma

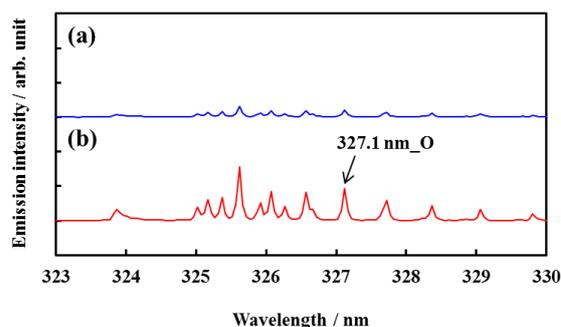
Takeru MIKUNI, Kazunori SAITOH and Tatsurou NAKAGAMA

**GC-AED システムの構築**：試作した AED をキャピラリーGC (GC-2014, 島津製) 上に搭載し, カラムオープン内で 3 方ユニオンに接続した. ユニオン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, カラム先端が AED の下部電極管に届いた位置で固定した. メークアップガスおよびキャリアガスには市販のヘリウム (純度 99.99995%以上) を, ガス精製フィルターを介して供給した. メークアップガスの流量制御にはマスフローコントローラー (SCE-310NC, 堀場エステック製) を用いた. AED の下部電極は接地し, 上部電極をラジオ波発生用電源 (RF-200-OR25, 東京ハイパワー製) に接続した. 上部電極内に測光用の光ファイバーを挿入し, 後端を CCD 分光器 (Ocean Optics 製) に接続した. 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) および 2,2-ジメチルブタン (DMB) を用い, 試料注入体積は 1.0  $\mu\text{L}$  とした.

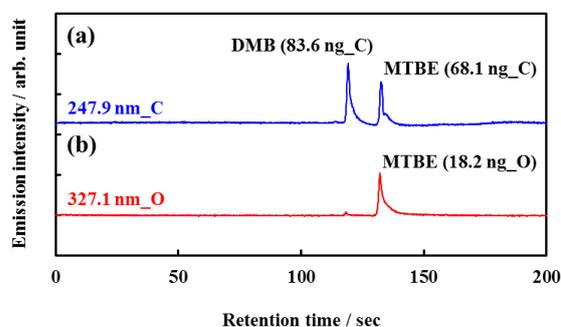
#### 【結果および考察】

**測定波長の決定**：試料に MTBE および DMB を用いて GC-AED 測定を行い, 試料検出前 (バックグラウンド発光) と検出時の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. 2 に示す. その結果, 323~330 nm の範囲で MTBE と DMB のスペクトルに発光強度の差が見られた. その中で, 最も発光強度に差があり, かつ酸素由来の原子発光波長である 327.1 nm を測定波長に決定し, 以降の測定を行った.

**含酸素化合物の元素選択的検出**：炭素の原子発光波長である 247.9 nm と酸素の原子発光波長である 327.1 nm で得られた MTBE と DMB のクロマトグラムを Fig. 3 に示す. 247.9 nm では両方の試料が検出されているが, 327.1 nm では MTBE を選択的に検出することができた. 3 回の測定におけるピーク面積の



**Fig. 2** Emission spectrum observed at the retention time of DMB (a) and MTBE (b)  
**Sample:** DMB (the amount of carbon detected: 83.6 ng) and MTBE (the amount of oxygen detected: 18.2 ng),  
**AED conditions:** flow rate of make-up gas, 15 mL min<sup>-1</sup>; applied frequency, 250 kHz; applied power, 10 W.



**Fig. 3** GC-AED chromatograms of DMB and MTBE obtained by carbon-selective mode (a) and oxygen-selective mode (b)  
**Sample:** DMB (the amount of carbon detected: 83.6 ng) and MTBE (the amount of oxygen detected: 18.2 ng),  
**AED conditions:** flow rate of make-up gas, 15 mL min<sup>-1</sup>; applied frequency, 250 kHz; applied power, 10 W.

平均値から, 単位質量当たりの炭素に対する酸素の選択性を計算したところ, 85:1 となった. DMB にもわずかに応答が認められたが, さらなる実験条件の改善により, 酸素選択性の向上が見込まれる.

#### 【参考文献】

- 1) 三國, 齊藤, 中釜, *分析化学*, **61**, 679-684 (2012).