

測定媒体へのヘリウムマイクロプラズマの直接照射による 含ハロゲン有機化合物の元素選択的検出

日大生産工(院) ○高野 真佐志 日大生産工 齊藤 和憲
山根 庸平 中釜 達朗

1. 緒言

原子発光分析 (AED) は、化合物を構成している元素由来の原子発光を測定することにより、有機化合物を選択的かつ高感度に検出できる可能性を有している。そのためAEDは、微量元素分析の高感度測定に用いられており、様々な分野で重要な役割を果たしている。一方、マイクロプラズマは微小な空間かつ少量のプラズマガスで安定に生成するためAED装置の小型化に有用である。近年、現場でのリアルタイムモニタリングやその場での評価などを目的としてマイクロプラズマを利用した小型AEDシステムの開発¹⁾が盛んに行われている。本研究室では、放電管周囲に同軸状の電極を設けた誘電体バリア放電マイクロプラズマを用いた小型AEDデバイスを試作した。そのAEDデバイスをガスクロマトグラフィー用検出器として使用し含ハロゲン有機化合物および含硫黄化合物の検出に成功している。そこで本研究では、試作した小型AEDを用いて液滴中に含有する含ハロゲン有機化合物に直接マイクロプラズマを照射することで原子発光検出^{2,3)}を行い、含ハロゲン有機化合物の検出特性を検討した。さらに、薄層クロマトグラフィー (TLC) 板上に担持した含ハロゲン有機化合物に直接マイクロプラズマを照射することで原子発光検出を行い、含ハロゲン有機化合物の検出特性を検討することを目的とする。

2. 実験

2.1 液滴中に含まれる含ハロゲン化合物の原子発光測定

試作したAEDデバイスは電極として銅箔を巻き付けた石英製のインナーシールコネクタ (内径0.15~0.53 mm, 長さ40 mm) をPEEK製T型ユニオンに接続し、側部からプラズマガスを導入する構成とした。電源には市販のオゾン発生用高圧電源 (発信周波数10 kHz, 出力電圧10 kV) を使用した。プラズマガスを流通させた状態で交流電圧を印加すると、アース電極に向かってプラズマジェットが生成した。なお本AEDデバイスではプラズマガスとしてヘリウムを使用した。生じた発光はCCD分光器 (測定波長範囲585.3~1245.6 nm, 波長分解能0.91 nm) を使用して検出した。モデル試

料としてクロロホルム、ブロモホルムおよび4-クロロフェノールを用い、溶媒としてエタノールおよびヘキサンを用いて任意の濃度の試料を調製した。生成したプラズマジェットにマイクロシリンジを用いてエタノール溶媒を用いた試料は2 μ L, ヘキサン溶媒を用いた試料は1.5 μ Lをそれぞれ導入することで測定した。

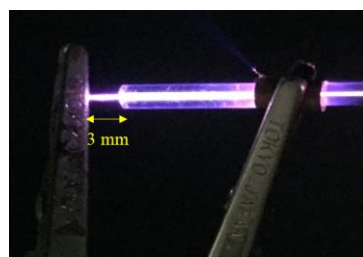


図1 生成したプラズマジェット

2.2 TLC上に担持した含ハロゲン化合物の原子発光測定

2.1と同様のAEDデバイスを使用した。シリンジポンプの駆動ステージにゴム製の板, アルミ板の順番で置き, アルミ板にアース電極を設置した。プラズマトーチはアルミ板と垂直になるように設置した。この状態でヘリウムガスを流通させて交流電圧を印加するとアルミ板に向かってプラズマジェットが生成した。モデル試料として4-クロロフェノール (CP), 4-ブロモフェノール (BP), 4-フルオロフェノール (IP) および4-ヨードフェノール (IP) を用いた。モデル試料は溶媒としてヘキサン: ジエチルエーテル混合溶液を用いて任意の濃度に試料を調製した。測定は, TLC板 (固定相: シリカゲル, 層厚: 250 μ m, 支持体: アルミニウム) に試料を 4 μ Lずつ等間隔にスポットし, アルミ板の上に担持した。その後, TLC板にプラズマを照射した状態でシリンジポンプの駆動ステージを作動し, TLC板を走査することによってスポットされた試料に順次プラズマを照射して原子発光を取得した。なお, 本AEDデバイスでは電源には市販のオゾン発生用高圧電源 (発信周波数10 kHz, 出力電圧10 kV) を使用し, 生じた発光はCCD分光器 (測定波長範囲698.2~1133.6 nm, 波長分解能0.24 nm) を使用して検出した。

Element-Selective Detection of Halogenated Organic Compounds by the Direct
Irradiation of Helium Microplasma on the Measurement Medium

Masashi TAKANO, Kazunori SAITOU, Yohei YAMANE, Taturu NAKAGAMA

3. 結果および考察

3.1 液滴中に含まれる含ハロゲン化合物の原子発光測定

発光スペクトルの取得と測定波長の設定: クロロホルム, ブロモホルムおよびクロロフェノール溶液の液滴導入時の発光スペクトルを取得したところ, 塩素および臭素由来の複数の原子発光を観測した。その中で, 比較的発光強度が大きかった 912.1 nm (Cl) および 889.8 nm (Br) を各元素の測定波長とした。

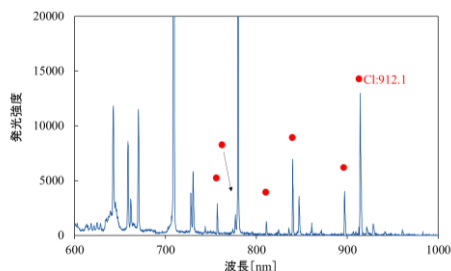


図2 クロロホルム測定時の発光スペクトル
(●: Cl 由来の発光)

印加電圧およびガス流量の最適化: 発光強度および再現性を考慮して最適化を行った。プラズマが安定に生成できる電圧である 50-80V において印加電圧の検討したところ, 溶媒としてエタノールを用いた場合 80 V, ヘキサンを用いた場合 70 V が最適であった。一方, プラズマガス流量に関しては 150-350 mL min⁻¹ のガス流量で検討を行ったところ, 溶媒としてエタノールを用いた場合 350 mL min⁻¹, ヘキサンを用いた場合 300 mL min⁻¹ が最適であった。

塩素および臭素量と発光強度との相関, 検出限界: 溶媒としてエタノールを用いた場合, それぞれの試料の検量線で良好な直線関係が得られた。検出限界についてはシグナル対ノイズ比 (S/N=3) から求めたところ, クロロホルム 15 μg sec⁻¹ (Cl), ブロモホルム 7 μg sec⁻¹ (Br) およびクロロフェノール 1 μg sec⁻¹ (Cl) と推算された。一方, 溶媒としてヘキサンを用いた場合でもそれぞれの試料の検量線で良好な直線関係が得られた。検出限界についてはシグナル対ノイズ比 (S/N=3) から求めたところ, クロロホルム 0.6 μg sec⁻¹ (Cl), ブロモホルム 0.3 μg sec⁻¹ (Br) およびクロロフェノール 0.1 μg sec⁻¹ (Cl) と推算された。

3.2 TLC 上に担持した含ハロゲン化合物の原子発光測定

発光スペクトルの取得と測定波長の設定: CP, BP, FP および IP 溶液を TLC 板にスポットし発光ス

ペクトルを取得したところ, 塩素, 臭素, フッ素およびヨウ素由来の複数の原子発光を観測した。その中で, 比較的発光強度が大きかった 912.1 nm (Cl) および 889.8 nm (Br) 739.9 nm (F) および 973.2 nm (I) を各元素の測定波長とした。

元素選択的検出

CP, BP, FP および IP 溶液を TLC 板に直線上にスポットし, TLC 板を走査させながらプラズマを照射して発光スペクトルを取得したところ, 各スポットの位置で元素選択的に構成元素であるハロゲンが検出された。

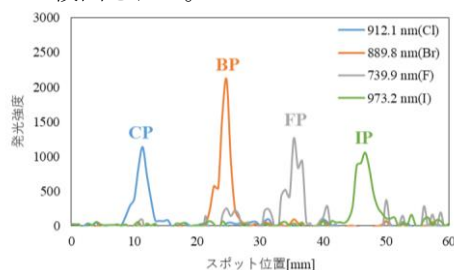


図3 試料測定時の発光応答 (担持量,
CP: 0.3 μmol, BP: 0.3 μmol, FP: 0.4 μmol,
IP: 0.2 μmol, 走査速度: 40 mm min⁻¹)

現在, 印加電圧およびガス流量などの最適化を行っている。

4. 結言

試作した AED デバイスを用いて液滴中に含まれる含ハロゲン有機化合物の原子発光測定を行ったところ, 塩素および臭素量でサブ μg レベルの元素選択的検出が可能であった。したがって, 単一液滴マイクロ抽出 (SDME) などの濃縮法を併用することにより, 室内大気, 環境水および水道水など環境測定に適用可能であると考えられる。一方, TLC 上に担持した含ハロゲン化合物の元素選択的検出にも成功した。この方法が最適化できれば, 従来困難であった TLC 上での分離化合物のオンサイト元素分析の実現が期待される。

参考文献

- 1) Y. Cai, Y.-L. Yu and J.-H. Wang, *Anal. Chem.* 90, 10607–10613, (2018)
- 2) 高野真佐志, 齊藤和憲, 中釜達朗, 日本化学会第 99 春季年会講演要旨集, 2PC-120 (2019)
- 3) 高野真佐志, 山根庸平, 齊藤和憲, 中釜達朗, 日本分析化学会第 68 年会講演要旨集, Y1005 (2019)