

酸素の原子発光検出における分子構造依存性改善のための
ガスクロマトグラフィー用小型加熱分解デバイスの試作と評価

日大生産工（院） ○佐藤 達哉, 日大生産工 齊藤 和憲, 中釜 達朗

1. 緒言

近年、安全性や環境への配慮から、石油製品について含酸素化合物に対する規制が厳格化している。例えば、自動車ガソリンに対して、経済産業省の「揮発油などの品質の確保などに関する法律」により、アルコール類などの含酸素化合物の酸素分は 1.3 質量%以下、エタノールについては 3 体積%以下であることが定められており¹⁾、含酸素化合物の高感度かつ高選択的な分析技術が求められている。

本研究室では構成元素やその組成比が推定でき、高感度かつ元素選択的な検出が可能な原子発光検出器（Atomic Emission Detector : AED）を含酸素化合物検出に使用している。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を用いており、誘導加熱による放電管の絶縁破損や多量のヘリウムガスを必要とするなどの問題点がある。そこで、これらの問題点を解決するために小型のヘリウムラジオ波プラズマを利用した AED（図 1.1、1.2）を試作²⁾し、含酸素化合物の高感度化に成功している。

しかしながら、発光強度が化合物の構造に依存するために感度が異なってしまうことが明らかになっている。そこで、本研究では、この問題点を解決するために、白金管を用いた小型加熱分解デバイス（図 2）を試作し、含酸素化合物を水素炎イオン化検出器（FID）で検出不可能な分解物（一酸化炭素もしくは二酸化炭素）へと分解できると推定し、白金管の長さやキャリアガスの線速度を変化させることで加熱分解デバイスの評価・検討を行った。

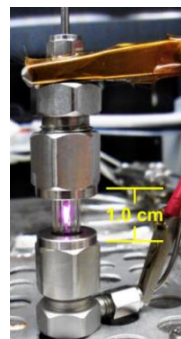


図 1.1 同軸型電極を備えたシースフロー型 AED 装置

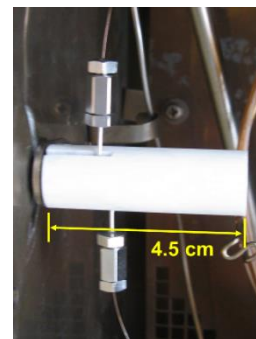


図 2 白金管を用いた加熱分解デバイス

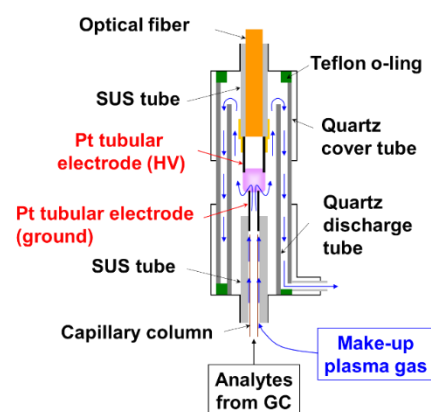


図 1.2 AED 装置の模式図

2. 実験

試料気化室に不活性キャピラリーカラムチューブ（I.D. 0.250 mm×O.D. 0.350 mm）、次に白金管（OD. 0.8 mm×ID. 0.6 mm）を用いた加熱分解デバイス、さらに 25 m のキャピラリーカラム（DB-WAXETR ID.0.250 mm×膜厚 0.25 μm）と繋げ、最後に FID に接続した。この装置を用いてメチル tert-ブチルエーテル（MTBE）、エチル tert-ブチルエーテル（ETBE）、メタノール、

Development and evaluation of a small heating decomposition device for gas chromatography for the improvement of molecular structure dependency on the atomic emission detection of oxygen

Tatsuya SATO, Kazunori SAITOH and Tatsuro NAKAGAMA

エタノールの分析を行った。ここで、使用した GC 装置は GC-17A(島津製作所)、キャリアガス及びメイクアップガスにヘリウムガス(純度 99.99995 %)を用いた。また、注入部温度、カラム温度、検出部温度はそれぞれ 200℃、100℃、200℃、スプリット比は 1:100 に設定した。試料はマイクロシリンジを用いて採取し、試料注入体積を 1μL で注入した。

試料の分解の評価は、測定することで得られたピークの最大信号強度を用いて検討を行った。

3. 結果および考察

3.1 白金管を用いた各試料の加熱分解の評価

線速度 15 cm/s に設定し、白金管 10 cm の際の 4 種の試料の分解を検討した結果を図 3 に示す。なお、縦軸は白金管推定温度 154℃の信号強度を 1 と規格化した。図 3 より、MTBE、ETBE、メタノール、エタノールはそれぞれ、673℃、846℃、413.5℃、413.5℃付近においてピークが検出することができなくなった。

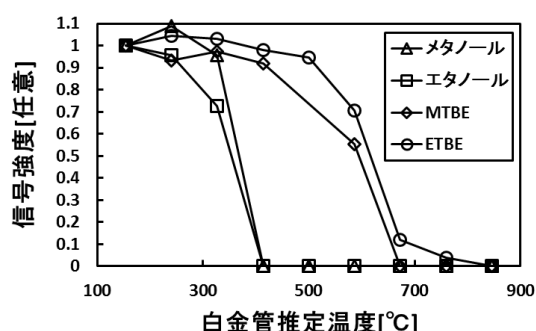


図 3 白金管推定温度と信号強度の変化
(白金管長さ: 10 cm、線速度: 15 cm/s)

3.2 白金管の長さによる影響

線速度 15 cm/s に設定し、4 種の試料を用いて白金管の長さ (10 cm、20 cm) による加熱分解の影響について検討した。MTBE は分解開始温度が異なるが最終的に 2 種類の白金管の分解終了温度は変わらなかった。また、ETBE は白金管が長くなるほど分解温度が低下し、メタノール

とエタノールでは、白金管が短いと分解温度が低下する結果となった。

3.3 キャリアガスの線速度における影響

白金管の長さを 20 cm に固定し、線速度における影響について、MTBE を用いて検討した。その結果を図 4 に示す。なお、縦軸は未加熱時の信号強度を 1 と規格化した。図 4 より、線速度を変化させても分解過程が異なるが分解終了温度は変化しない傾向となった。

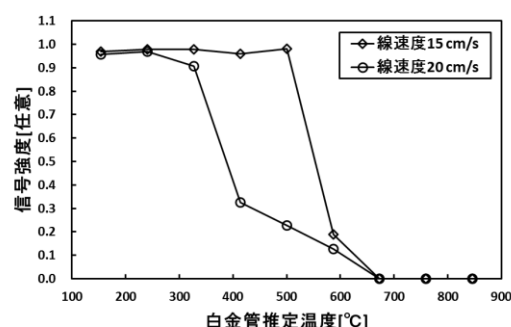


図 4 白金管推定温度と信号強度の関係
(試料: MTBE、白金管長さ: 20 cm)

4. 結言

本装置により、含酸素化合物であるアルコールやエーテルを FID で検出不可能な分解物へと分解できたと示唆された。この結果より、分解物が二酸化炭素（もしくは一酸化炭素）であれば、アルコールとエーテルのような異なる構造を持つ化合物であっても同一な感度が得られると考えられる。

「参考文献」

- 1) 経済産業省「揮発油等の品質確保等に関する法律施行規則」, 最終改正:平成 28 年 3 月 29 日経済産業省令第四三号
- 2) 三國, 齊藤, 中釜, ガスクロマトグラフィーによる酸素の選択的検出を目的とした対向同軸電極を備えたシースフロー型原子発光検出器の試作, 分析化学, 61, 2012, 679