

含酸素化合物の酸素選択的原子発光検出のためのガスクロマトグラフィー用 オンライン小型予備分解デバイスの試作

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 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, 予備分解部として加熱分解デバイスとプラズマ分解デバイスの2種類の分解方法を試みた.

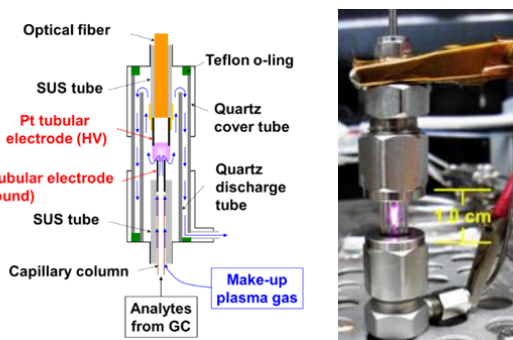


図1 同軸型電極を備えたシースフロー型 AED 装置

2. 実験

2.1 加熱分解デバイス

装置構成: 円筒型カートリッジヒーターに白金管 (内径 0.6 mm, 長さ 200 mm) を巻き付けることにより試作した. デバイスは断熱するためにセラミックチューブ (外径 15 mm, 内径 11 mm) で覆った. このデバイスを GC 装置のカラムオープン内側面に固定した. 加熱分解デバイスの白金管入口は不活性キャピラリーカラムチューブ (内径 0.250 mm, 外径 0.350 mm) を介して試料気化室に接続し, 白金管出口はキャピラリーカラム

(DB-WAXETR, 内径 0.250 mm, 膜厚 0.25 μ m, 長さ 25 m) を介して検出器に接続した. 検出器はデバイスの分解能を検討する際には FID を, 検出特性を検討する際には AED をそれぞれ用いた. カートリッジヒーターの温度は供給電力を調整することにより調節した.

GC 条件: キャリヤーガス及びメークアップガスであるヘリウム (純度 99.99995 %以上) は大型オキシゲントラップ (ジエールサイエンス製) を通して供給した. GC 条件は気化室温度 200 $^{\circ}$ C, カラム温度 100 $^{\circ}$ C, 検出器温度 200 $^{\circ}$ C (FID), スプリット比は 1:100 にそれぞれ設定した. モデル試料としてメチル tert-ブチルエーテル (MTBE), エチル tert-ブチルエーテル (ETBE) およびメタノールを使用した. 試料はマイクロシリンジを用いて 1 μ L (FID), 0.10 μ L (AED) を手動注入した.

2.2 プラズマ分解デバイス

装置構成: 石英ガラス製のインナーシールコネクター (ジエールサイエンス製, 内径 0.25~0.53 mm, 長さ 40 mm) を放電管とし, 2枚の銅箔を電極として両端に巻き付けた. さらに, この放電管を2つのアルミ製端子を有するテフロン性円筒内に設置した. 端子は放電管の2つの電極に接触させ, 接地と高電圧を印加できるように

Development of a compact on-line device for preliminary degradation for gas chromatography for the oxygen-selective atomic emission detection of oxygen-containing compounds

Tatsuya SATO, Kazunori SAITOH and Tatsuro NAKAGAMA

した。印加する低周波高電圧にはオゾン発生用高圧電源 (LHV-10AC-TL, ロジー電子社製) を使用し, 入力電圧をスライダックにより調整することでプラズマを発生させる構成とした。この放電管の入口側を不活性キャピラリーチューブ (内径0.32 mm, 外径0.45 mm) とキャピラリーカラムを通して試料気化室に, 出口側を検出器に接続した。

GC条件: キャピラリーカラムはDB-WAX (内径0.32 mm, 膜厚 0.25 μm , 長さ30 m) を使用した。気化室温度およびカラム温度, 検出器温度はそれぞれ200 $^{\circ}\text{C}$, 150 $^{\circ}\text{C}$, 200 $^{\circ}\text{C}$, スプリット比は1:103.7に設定した。キャリアーガスおよびメイクアップガスには大型オキシジェントラップ (ジーエルサイエンス製) を介したヘリウム (純度 99.99995%以上) を供給し, また, 検出器には, 水素ガス及び空気を供給した。**MTBE及びETBE, メタノール, エタノール**をモデル試料とし, マイクロシリンジを用いて0.50 μL を手動注入した。

3. 結果および考察

3.1 加熱分解デバイス

FIDによる分解デバイスの分解能評価: FID信号の消失の度合いによりモデル試料の分解能を評価した。その結果, カートリッジヒーターの温度を上昇させることにより試料由来のFID信号が減少し, 846 $^{\circ}\text{C}$ ですべてのモデル試料由来のFID信号が消失した。この結果から, モデル試料は加熱により白金管内でFIDに検出されない分解されたと推測される。そこで, 検出器をAEDに接続し, 各試料の検出特性を検討した。**分解デバイス接続AEDの検出特性:** 白金管を加熱した際, 各試料とも354.00 nmにおいて CO_2^+ と推測される発光を観測した。この波長を測定波長とし, 本AEDの至適条件 (メイクアップガス流量5.00 mL/min, 印加電力7 W, 印加周波数250 kHz) における各試料の酸素に対する応答係数 (単位酸素質量当たりの発光強度) を比較した。その結果, MTBEの応答係数を1.00としたとき, ETBEは1.07, メタノールは0.96と比較的近い値を示した。一方, 分解デバイスを使用しなかった場合にはMTBEを1.00としたとき, ETBEは1.00, メタノールは0.60であったことから, 本分解デバイスの接続により酸素応答の分子構造依存性が改善されることが示唆された。

3.2 プラズマ分解デバイス

FIDによる分解デバイスの分解能評価: 分解デバイスへの印加電圧におけるMTBEおよびETBE, メタノール, エタノールの分解能をFID

信号により検討した。その結果, 各試料ともにプラズマを発生させない状態では試料由来の安定したFID信号が得られたが, 印加電圧を60 Vで印加してプラズマを発生させるとFID信号の減少が認められた。さらに, 印加電圧を増大させていくことで, プラズマを発生させていないときのFID信号を1とした時, 印加電圧90 Vでは0.6付近まで減少した。このことから, 本デバイスにより, 印加電圧を増加させていくことにより試料を分解させることが可能だということが示唆された。

4. 結論

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。さらに, 加熱分解デバイスを接続したAEDでは, 各試料の発光が同等な応答係数を示した。プラズマ分解デバイスにおいても装置を改善することにより同様な結果が得られると考えられる。以上の結果より, 例えば, 含酸素化合物の定量を行う際に, 同一の化合物を定量用標準物質として使用することが期待される。

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 29 年 4 月 1 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**, 679, 2012.