

ヘリウムマイクロプラズマを利用した原子発光検出デバイスの

GC オンライン検出器としての利用

日大生産工(院) ○高野 真佐志 日大生産工 中釜 達朗

1. 緒言

現在、トリハロメタンに代表される含ハロゲン化合物は肝障害や腎障害の危険性から水道水中で含有量規制されている。例えば、水道水に対して、厚生労働省の「水質基準に関する省令」¹⁾により、クロロホルムが 0.06 mg/L 以下、ブロモホルムが 0.09 mg/L 以下と定められており、含ハロゲン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。

原子発光検出器 (AED) を用いた GC (GC-AED) は有機化合物を元素選択的に測定できることから、この規制を遵守するための有用な測定法の1つである。現在市販されている AED はマイクロ波誘導プラズマを使用しているため安定なプラズマを生成するには大量のヘリウムガスを必要とするなどの問題点がある。本研究では少量のヘリウムガスで安定なプラズマを生成させるため、微小白金管を電極としたヘリウムラジオ波プラズマを利用した AED²⁾ を試作し、GC 用検出器として使用した。しかしこの AED は電極から直接プラズマが発生するため電極の消耗が避けられない。そこで、本研究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、試料に直接プラズマを照射して含ハロゲン化合物の検出が可能か検討した。続いて、GC 用小型 AED デバイスを試作して含ハロゲン化合物の検出を検討した。このプラズマは電極と接触しないので電極の消耗が避けられるばかりでなく、微細な放電管を使用し下流に別の検出器を接続することができるオンライン検出器として機能させることが期待できる。

2. 実験

2.1 直接照射型 AED デバイス

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ガラス製のインナーシールコネクタ (ジーエルサイエンス製、内径 $0.15 \sim 0.53 \text{ mm}$ 、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。電極に印加する低周波高電圧にはオゾン発生用高圧電源 (ロジー電子社製) を用い、出力電圧をボルトスライダ (山菱電機社製) で制御した。高電圧側の電極を放電管に設置し、プラズマガス流量 250 mL/min 、印加電圧 80 V の条件で電圧を印加すると、アース電極に向かってプラズマジェットが生成した。プラズマジェットの側部から光ファイバーを用いて測光した。生じた発光は CCD 検出器 (測定波長範囲 $585.34 \sim 1245.58 \text{ nm}$ 、波長分解能 0.91 nm) を使用して検出した。試料溶液の導入は、マイクロシリンジを用いてプラズマに直接導入することにより行った。

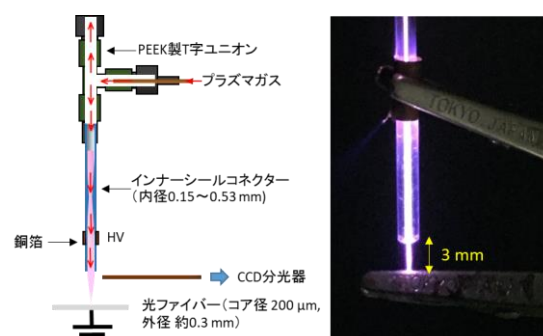


図1 直接照射型 AED デバイス

2.2 GC 用 AED デバイス

装置構成: 石英製インナーシールコネクタ (内径 $0.25 \sim 0.53 \text{ mm}$ 、長さ 40 mm) を放電管として使用し銅箔を電極として巻き付けテフロン製の円筒を被せる構造とした。(図1) 試作したデバイスは GC オープン内のキャピラリーカラム (DB-1: 内径 0.32 nm 、膜厚 $0.25 \mu\text{m}$ 、長さ 30 m) と水素炎イオン化検出器 (FID) との間に接続した。

測定条件: モデル試料としてクロロホルムとブロモホルムを用い、それらの混合溶液を各成分の比率を変えながら測定した。本 AED デバイスにはプラズマ生成用のメークアップガス (He, 流量 5 mL/min) を導入し印加電圧は 80 V とした。生じた発光は CCD 検出器 (測定波長範

Application of an Atomic Emission Detection Device Using Helium Microplasma to an
On-line GC Detector

Masashi TAKANO, Taturō NAKAGAMA

囲 585.34~1245.58 nm, 波長分解能 0.91 nm) を使用して検出した。GC 条件は, 気化室温度 200℃, カラム温度 50℃ (1 分保持), 20℃昇温, 200℃, 検出器 (FID) 200℃, スプリット比 1 対 100 と設定した。試料はマイクロシリンジを用いて 1 μ L を手動注入した。

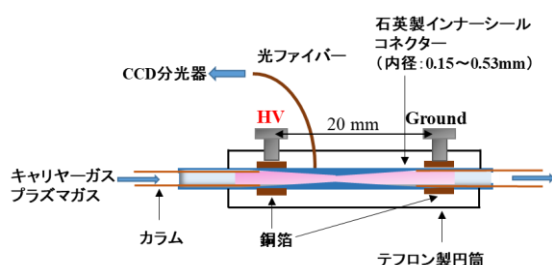


図 2 GC 用 AED デバイス

3. 結果および考察

3.1 直接照射型 AED デバイス

生成したプラズマジェットにクロロホルムおよびブromoホルム溶液を導入し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。

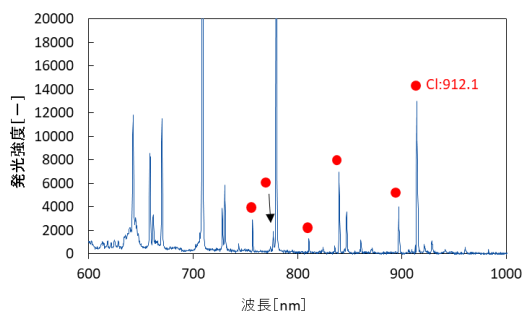


図 3 クロロホルム測定時の発光スペクトル (● : Cl 由来の発光)

3.2 GC 用 AED デバイス

発光スペクトルの取得と測定波長の設定 : クロロホルムおよびブromoホルム 1:1 混合溶液の測定を行った。クロロホルムおよびブromoホルムが AED デバイスを通過するとき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 912.1nm (Cl) および 889.8nm (Br) を各元素の測定波長とした。これらの測定波長ではブromoホルムおよびクロロ

ホルム到達時にはそれぞれ応答は検出されず, 塩素および臭素相互の選択性を確保できる波長であった。

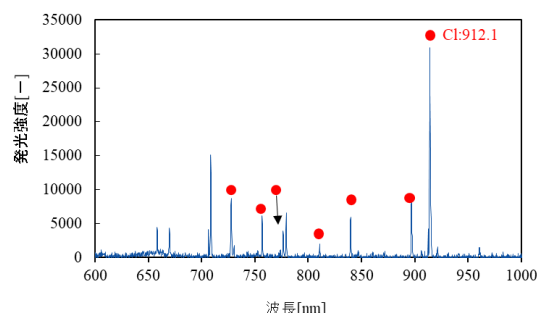


図 4 クロロホルム到達時の発光スペクトル (● : Cl 由来の発光)

印加電圧およびガス流量の影響 : プラズマが安定に生成できる最大の電圧である 80V において, それぞれ最大の発光応答を得た。またプラズマガス流量 5 mL/min において, 最大の発光応答を得た

塩素および臭素量と発光強度との相関, 検出限界 : クロロホルムおよびブromoホルム濃度 100, 250, 500, 1000 ppm において, それぞれの濃度増加とともに発光応答の増加が見られ, 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, 0.10 ng/s (Cl) および 0.19 ng/s (Br) と推算された。

4. 結言

試作した AED デバイスは, 数 mL/min オーダーのプラズマガスでプラズマを生成可能であり, プラズマ点灯電圧は 80 V, 検出器としての駆動電圧は 60 から 80 V であった。GC 用 AED デバイスとして使用した場合, 含塩素および含臭素化合物を塩素および臭素量でサブ ng レベルの元素選択的検出が可能だと示唆された。したがって, この AED デバイスはヘッドスペース SPME などの濃縮法を組み合わせることによって環境水中の含ハロゲン化合物の測定に適用できると考えられる。

(参考文献)

- 1) 厚生労働省「水質基準に関する省令」, 最終改正 : 平成 27 年 3 月 2 日 厚生労働省令第 27 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用い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