報 文

ラジオ波放電ヘリウムプラズマを利用したガスクロマトグラフィー用 原子発光検出器を用いるハロゲン元素の同定及び元素組成比の推定

中釜 達朗^{®*}, 森田 鋭昭^{*}, 前田 恒昭^{**}, 内山 一美^{*}, 保母 敏行^{*}

Identification of halogens and estimation of elemental ratios with
an atomic emission detector using a radio frequency
helium plasma for GC

Tatsuro NAKAGAMA, Toshiaki MORITA^{*}, Tsuneaki MAEDA^{**},
Katsumi UCHIYAMA and Toshiyuki HOBO^{*}

^{*}Development of Applied Chemistry, Graduated School of Engineering, Tokyo Metropolitan University, 1-1,
Minamiosawa, Hachioji-shi, Tokyo 192-0397

^{**}National Metrology Institute of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
1-1-1, Umezono, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8563

(Received 17 June 2002, Accepted 14 August 2002)

A prototype of an atomic emission spectrometric detector using a radio frequency helium plasma (RFP-AED) was constructed for gas chromatography (GC). The outside of a quartz emission tube in the RFP-AED was shielded with helium flow to prevent contamination of atmosphere into the plasma. The correlation of the atomic emission spectra obtained using the RFP-AED and the elemental components of a sample compound were examined. When sixteen compounds, e.g., halogenated aromatics and aliphatics or trihalomethanes, were tested using the GC-(RFP-AED) system, the emission spectra from halogens (chlorine, bromine, fluorine and iodine) in the sample molecules were clearly distinguished. Additionally, a linear relationship existed between the ratio of the emission intensities due to chlorine or bromine and hydrogen, and those elemental ratios. From the results, the identification of halogens and estimations of elemental ratios of chlorine or bromine and hydrogen were performed using the RFP-AED.

Keywords : atomic emission detector; radio frequency helium plasma; gas chromatography; halogen; elemental ratio.

1 緒 言

質量分析計 (MS), フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR), あるいは原子発光検出器 (AED) 等のように, 試料固有の情報 (スペクトル) が得られる検出器とガスクロマトグラフィー (GC) との組み合わせは, 化合物の定性という点で非常に有用である¹⁾.

MS では試料成分の分子量やフラグメンテーションによる構造情報, あるいは窒素原子数やハロゲン元素の有無に関する情報などが得られる. 近年, 装置の小型化あるいは軽量化が求められているが, 主にイオン化部, イオン分離部及び検出部で構成される MS は, その性能を維持したまま装置全体の小型化あるいは軽量化は困難である.

また, 最近では分析時間の短縮を目的とした高速 GC (Hi-Speed GC 又は Fast GC) に関する研究が盛んに行われている^{2)~5)}. この高速 GC による試料成分の定性では, 検出速度 (質量スペクトルの走査速度) の高速化が必須²⁾であり, 飛行時間型 MS の利用が四重極型や磁場型 MS に

^{*} 東京都立大学大学院工学研究科応用化学専攻: 192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1

^{**} 独立行政法人産業技術総合研究所計測標準研究部門: 305-8563 茨城県つくば市梅園 1-1-1

取って替わるものと考えられる^{3)~5)}。

FT-IRは試料成分中の官能基や結合状態などに関する情報を得ることができるが、MSに比べて一般的に感度が劣るとともに、インターフェースの複雑さや検出速度の高速化に関する困難さなどの問題を有する。

一方、構成元素に関する情報を得ることができるAEDは、試料励起部と測光部のみで装置を構成することができるために小型化や軽量化が比較的容易である。また、MSやFT-IRとは異なり、多波長同時測定が可能である。最近では受光部に電荷結合素子(CCD)を用いた測光器や、処理速度の速いパーソナルコンピュータ(PC)を比較的安価に入手することができるため、実験室レベルでもAED装置を試作することができる。AEDでは一般的にプラズマを利用して試料分子を励起するが、GC用キャリアガスとして使用するヘリウムを、プラズマガスとして用いれば特別なガスを使用する必要もない。AEDとしてはマイクロ波誘導プラズマ(MIP)を励起源として使用したもの⁶⁾⁷⁾が多く、装置として既に市販されている。また、誘導結合プラズマ(ICP)も使用されている。より単純でかつ小型の装置系で実現できる励起源として、Greibrokkらによってラジオ波ヘリウムプラズマ(RFP)を用いたRFP-AEDが報告されている⁸⁾⁹⁾。RFP-AEDは単純な装置構成にもかかわらず、ハロゲン及び炭素由来の発光強度比から、その試料のハロゲン元素/炭素組成比が推定できることも報告されている¹⁰⁾。最近では渡辺らによってバリアー放電ラジオ波ヘリウムプラズマ(barrier discharge RFP)を用いたAEDが報告されている¹¹⁾。このAEDは電極が直接試料ガスと接触しない構造であるために、試料中の炭素などによる電極の劣化がないことに特徴がある。フッ素、塩素については1~10 µg、臭素については0.1~1 µgの範囲で応答の直線性が確認されている。著者らも放電管を外部雰囲気と遮断するために、ヘリウムでシールドしたRFP-AEDを試作し¹²⁾(Fig. 1)、GC用検出器として、例えば塩素については0.2 ngまで検出が可能であることを報告している。

本報告では、このヘリウムシールド型RFP-AEDにおいて、ハロゲン元素の同定及び元素組成比推定の可能性について検討した。

2 実験

2.1 装置

2.1.1 RFP-AED Fig. 1に試作したRFP-AEDの構造を示す。上下に設置した2本のステンレス鋼製電極(外径各1/16インチ、電極間距離2 cm)間で低周波放電によりヘリウムプラズマを生成させ、励起源とした。上部電極は低周波発生器(ENI製、HPG-2)に接続した。下部(接地)電極にはステンレス鋼管を用いた。下部電極の内

Fig. 1 Schematic diagram of RFP-AED

側の下からキャピラリーカラムを挿入し、1 mmほど突出させた。キャピラリーカラムの固定はT字型ジョイント部ねじによって行った。このジョイントからプラズマガス(メークアップガス)として高純度ヘリウム(99.999%)を毎分40 mlの流量で導入した。放電管には石英管を用いた。更に放電管を覆うようにセラミック管を設置して上下から密閉した。導入されたヘリウムは放電管内部を上昇した後、放電管とセラミック管との間を下降して検出器下部から排出する構造とした。このシールド構造により、観測されるヘリウムプラズマスペクトル中の空気由来の炭素、窒素などのバックグラウンドノイズが軽減されることを確認した¹¹⁾。測光はセラミック管側面に下部電極から1 cmの高さのところに光ファイバーを設置し、ポリクロメーター(相馬光学製、S-2600、測定波長範囲350~1050 nm、分解能3.6 nm)に導いて行った。

2.1.2 GC-RFP-AED Fig. 2に測定系の概要を示す。詳細は既報¹²⁾に報告したとおりである。RFP-AEDはGC(島津製、GC-14A)上部に設置した。ノート型PC(IBM製、315D)によりポリクロメーターからデータを採取、処理した。GC用キャリアガスには高純度ヘリウム(99.999%)を使用した。

2.2 試薬

芳香族あるいは脂肪族炭化水素のハロゲン置換体、あるいはトリハロメタン類などから16種類の化合物を試料成分として使用した(Table 1)。

2.3 測定方法

測定対象とした化合物はメタノールに溶解、希釈して

Table 1 Test compounds

Name (Abbreviation)	Molecular formula	Elemental ratio		Group*
		Cl/H	Br/H	
Chloroform (TrCM)	CHCl_3	3.000	—	A
Bromodichloromethane (BDCM)	CHBrCl_2	2.000	1.000	A
1,1,2,2-Tetrachloroethane (TeCE)	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	2.000	—	C
Dichloromethane (DCM)	CH_2Cl_2	1.000	—	A
1,2,4-Trichlorobenzene (TrCB)	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$	1.000	—	C
Dibromochloromethane (DBCM)	CHBr_2Cl	1.000	2.000	A
Bromochloromethane (BCM)	CH_2BrCl	0.500	0.500	A
1,3-Dichlorobenzene (DCB)	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	0.500	—	C
Chlorobenzene (CB)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	0.200	—	B
1-Chloronaphthalene (CN)	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}$	0.143	—	B
1,8-Dichlorooctane (DCO)	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_2$	0.125	—	B
1-Chlorodecane (CD)	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Cl}$	0.048	—	C
1,3-Dibromobenzene (DBB)	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	—	0.500	C
Bromobenzene (BB)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	—	0.200	B
Fluorobenzene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	—	—	C
Iodobenzene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	—	—	C

* See in Table 2.

Fig. 2 GC-RFP-AED system used in this study

GC に導入した。測定条件を Table 2 に示す。比較的揮発性の高いハロメタン類 (グループ A) 及びその他の化合物 (グループ B 及び C) (Table 1) ごとに分離条件を設定した。スペクトルデータの取り込みは 0.5 秒ごとに行った。測定後、試料分子に含まれるハロゲン元素由来の発光波長¹²⁾におけるクロマトグラムを作成し、各試料の最大ピーク高さの 1/2 に到達する時間を求め、その前後 ± 1.0 秒間、すなわち 2.0 秒間の差スペクトルを求めた。比較的溶出時間の短いハロメタン類 (グループ A) については、ピークの立ち上がりが早いので、1.5 あるいは 1.0 秒間の差スペクトルとした。なお、各スペクトルの帰属は原子発光スペクトルデータベース¹³⁾を参照した。

3 結果及び考察

3.1 ハロゲン元素の同定

Fig. 3 に水素、ハロゲン元素 (塩素、臭素、フッ素及び

Table 2 Operating parameters for the GC-RFP-AED system

(A) RFP-AED	
Helium flow rate	40 ml/min
Load power	140 W
Frequency	225 kHz
(B) GC	
Injection mode	split
Column	DB-5, 30 m $\times$ 0.25 mm i.d., 0.25 μm d.f. (J&W, USA)
(for Group A)	
Spirit ratio	1 : 50
Injection volume	1 μl (0.2 μg each)
Temp. program	70 $^{\circ}\text{C}$ (1 min), 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 120 $^{\circ}\text{C}$
(for Group B)	
Spirit ratio	1 : 100
Injection volume	1 μl (5 nmol each)
Temp. program	40 $^{\circ}\text{C}$ (5 min), 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 120 $^{\circ}\text{C}$, 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 250 $^{\circ}\text{C}$
(for Group C)	
Spirit ratio	1 : 50
Injection volume	0.4 μl (40 nmol each)
Temp. program	40 $^{\circ}\text{C}$ (5 min), 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 150 $^{\circ}\text{C}$, 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 250 $^{\circ}\text{C}$

ヨウ素) あるいは炭素原子由来の発光波長で観測した 1,3-ジクロロベンゼン (DCB), 1,3-ジブロモベンゼン (DBB), フルオロベンゼン及びヨードベンゼンのクロマトグラムを示す。それぞれの試料について構成元素である水素及びハロゲン元素由来の発光が確認された。Fig. 4 に観測された DCB 及び DBB の発光スペクトルを示す。この波長領域においてはヘリウムプラズマ由来の発光 (667.8 及び 706.5 nm¹³⁾) はほとんど見られず、それぞれ構成元素である水素と塩素あるいは臭素に由来するスペクトルのみが検出できた。940.6 nm において炭素に由来するスペクトルが観

Fig. 3 Hydrogen-, fluorine-, chlorine-, bromine-, iodine-, and carbon-selective chromatograms of DCB, DBB, fluorobenzene and iodobenzene

GC and RFP-AED conditions were described in Table 2 (for group C).

測できなかったのは、使用した検出器の該当波長における感度が低く、十分な強度差が得られなかったためであると考えられる。Fig. 5 にフルオロベンゼンとヨードベンゼンの発光スペクトルを示したが、炭素以外は構成元素に由来するスペクトルのみが観測された。塩素及び臭素由来のスペクトルは共に 800 から 950 nm の間に観測されたが (Fig. 4), 塩素と臭素が共存している化合物についてそれぞれのスペクトルの確認を行った。Fig. 6 にこの波長領域におけるプロモクロロメタン (BCM) の発光スペクトルを示す。本研究で使用した検出器の波長分解能 (3.6 nm) でも、ほとんどの発光は分離して検出できることが分かった。また、分子中に塩素原子の占める割合が比較的小さい 1-クロロデカン (CD) についても Fig. 7 のように塩素由来の発光が確認できた。この結果より、検出器の波長分解能及び感度を向上させることで、更に低濃度の試料についても確実なスペクトル同定が可能になると考える。

構成ハロゲン元素の同定を行う場合、発光スペクトルの波長とともに、観測される複数の発光スペクトルの強度比

Fig. 4 Atomic emission spectra of DCB and DBB

Fig. 5 Atomic emission spectra of fluorobenzene and iodobenzene

Fig. 6 Atomic emission spectrum of BCM

Fig. 7 Atomic emission spectrum of CD

も定性情報として利用できる。しかし、プラズマによる試料分子の分解あるいは原子励起が不十分な場合、スペクトルの強度比は分子構造の違いにより変わる可能性がある。そこで、本研究で試作した検出器における塩素及び臭素由来の発光スペクトルの強度比を化合物間で比較した。Fig. 8 に用いた含塩素化合物における塩素由来の発光強度をそれぞれ 837.6 nm における発光強度を基準 ($I_{\text{Cl}(837.6)} = 1.00$) としたときの相対値で示した。この結果から、各試料成分とも 837.6, 858.6, 894.8 及び 912.1 nm における塩素由来の発光がほぼ 5 : 2 : 2 : 5 の強度比で検出されていることが分かった。観測される発光波長が Fig. 6 のように近接している BCM, ジブromクロロメタン (DBCM) 及びブromクロロメタン (BDCM) においても同様の結果を得た。Fig. 9 に含臭素化合物における臭素由来の発光強度を、それぞれ 889.8 nm における発光強度を基準 ($I_{\text{Br}(889.8)} = 1.00$) としたときの相対値で示した。Fig. 8 と同様、試料成分の分子構造によらず、827.2, 863.9, 882.5 及び 889.8 nm における臭素由来の発光がほぼ 2 : 1 : 1 : 2 の強度比で検出できることが明らかとなった。以上の結果から、試作した RFP-AED は観測される発光波長からハロゲン元素を同定でき、塩素と臭素については複数のスペクトル強度

Fig. 8 Comparison of relative emission intensities at 858.6, 894.8 and 912.1 nm against the emissions at 837.6 nm for chlorinated samples

Fig. 9 Comparison of relative emission intensities at 827.2, 863.9 and 882.5 nm against the emissions at 889.8 nm for brominated samples

比も同定情報となり得ることを確認した。

3・2 構成元素比の推定

Greibrokk ら¹⁰⁾は、RFP-AED を用いて炭素/塩素及び炭素/臭素比を推定できることを報告している。しかし、試料ガスが直接電極に接触する可能性のある AED では、電極に炭素が付着する可能性があり、炭素由来の発光強度変化が懸念される。既に述べたとおり本研究で用いた RFP-AED においては、水素由来及びハロゲン元素由来の発光スペクトルのみが検出できる。

Fig. 10 に観測されたクロロベンゼン (CB) 及び 1,2,4-トリクロロベンゼン (TrCB) の発光スペクトルを示した。水素由来 (656.3 nm) の発光スペクトル強度に対する塩

Fig. 10 Atomic emission spectra of CB and TrCB
Identified wavelengths were shown in Figs. 4 and 6.

素由来の発光強度を比較すると、構成塩素数の増加（水素数の減少）に伴い塩素由来の発光スペクトル強度が相対的に増加していることが分かる。Fig. 11 にはジクロロメタン (DCM) 及びクロロホルム (TrCM) の発光スペクトルを、Fig. 12 に臭素を含むトリハロメタンである BDCM 及び DBCM の発光スペクトルをそれぞれ示した。塩素と水素の元素構成比が同じ ($\text{Cl}/\text{H} = 1.00$) TrCB, DCM 及び DBCM では、その相対強度比が類似している。これらの結果から、本検出器においてハロゲン元素/水素組成比が推定できるのではないかと考えた。本研究で用いているようなオンカラムタイプの AED を用いたハロゲン/水素組成比の推定については報告されていない。また、これらの組成比を求めることにより、例えば塩素/炭素比が同一の DCM とテトラクロロエタン (TeCE) のような化合物間の同定も可能であると考えた。

そこで、各試料の塩素/水素組成比 (Table 1) と塩素由来の 837.6 nm 及び水素由来の 656.3 nm における発光強度比との関係を検討した。その結果を Fig. 13 に示す。用いたすべての試料成分について分子構造によらず良好な直線関係 ($y = 0.371x + 0.052$, $n = 12$, $r = 0.986$) が認められた。臭素についても同様に臭素/水素組成比 (Table

Fig. 11 Atomic emission spectra of DCM and TrCM
Identified wavelengths were shown in Figs. 4 and 6.

1) と臭素由来の 889.8 nm 及び水素由来の 656.3 nm における発光強度比との間に直線関係 ($y = 0.4534x + 0.1464$, $n = 5$, $r = 0.987$) が得られた (Fig. 14)。傾きが 1 とならなかったのは、656.3 nm 近傍に実際には 2 本のスペクトル (656.272 及び 656.285 nm¹³⁾) が存在するためであると考えられる。また、原点を通らないのは塩素及び臭素由来のスペクトル近傍に別の元素 (例えば炭素) 由来の発光がわずかに存在するためであると考えられる。

以上の結果から、本検出器により試料成分の塩素及び臭素/水素組成比が推定できることが示唆された。

4 結 論

本研究では、放電管をヘリウムでシールドすることにより、外部雰囲気由来するバックグラウンドノイズを軽減した RFP-AED を用いて、16 種類のハロゲン化合物について、ハロゲン元素の同定及び水素に対する塩素あるいは臭素の元素組成比の推定が十分可能であることを示した。本 RFP-AED は装置構造が非常に単純で作製が容易であるにもかかわらず、分光器の分解能程度のスペクトル分解能を有することも明らかにした。より高い波長分解能を有する分光器を使用することにより、スペクトル分解能を更に向上できると考えられる。また、検出器に複数の測光部を設

Fig. 12 Atomic emission spectra of BDCM and DBCM. Identified wavelengths were shown in Figs. 4, 6 and 11.

Fig. 13 Relationship between the elemental ratio of chlorine and hydrogen and the ratio of emission intensities at 837.6 and 656.3 nm for chlorinated samples

置することも可能なため, 例えば単波長測定と多波長測定を同時に行うことのできる RFP-AED (マルチ測光 RFP-

Fig. 14 Relationship between the elemental ratio of bromine and hydrogen and the ratio of emission intensities at 889.8 and 656.3 nm for brominated samples

AED) も考えられる。

また, 検出器本体は更に小型化できる可能性があり, GC 用以外の検出器, 例えばマイクロ液体クロマトグラフィーやキャピラリー動電クロマトグラフィー, あるいは分離用マイクロチップ用元素選択性小型検出器としての利用も考えられる。

文 献

- 1) 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会編: “キャピラリーガスクロマトグラフィー”, (1997), (朝倉書店).
- 2) M. S. Klee, L. M. Blumberg: *J. Chromatogr. Sci.*, **40**, 234 (2002).
- 3) J. W. Cochran: *J. Chromatogr. Sci.*, **40**, 254 (2002).
- 4) C. Leonard, R. Sacks: *Anal. Chem.*, **71**, 5177 (1999).
- 5) T. Veriotti, R. Sacks: *Anal. Chem.*, **72**, 3063 (1999).
- 6) J. J. Sullivan, B. D. Quimby: *J. High Resol. Chromatogr.*, **12**, 282 (1989).
- 7) B. D. Quimby, J. J. Sullivan: *Anal. Chem.*, **62**, 1027 (1990).
- 8) S. P.-Bjergaard, T. Greibrokk: *Anal. Chem.*, **65**, 1998 (1993).
- 9) S. P.-Bjergaard, T. Greibrokk: *J. Chromatogr. A*, **686**, 109 (1994).
- 10) T. N. Asp, S. P.-Bjergaard, T. Greibrokk: *J. Chromatogr. A*, **736**, 157 (1996).
- 11) 渡辺信久, W. Buscher, G. Bohm: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 163 (2001).
- 12) T. Nakagama, T. Morita, T. Maeda, K. Uchiyama, T. Hobo: *Anal. Sci.*, **17** (Supplement), i851 (2001).
- 13) J. Reader, C. H. Corliss: “*CRC Handbook of Chemistry and Physics*”, 79th ed., (1998), (CRC Press, Boca Raton).

要 旨

ラジオ波放電ヘリウムプラズマを利用した GC 用原子発光検出器 (RFP-AED) を試作した。プラズマ中への大気の混入を防ぐために、石英製放電管周囲をヘリウムでシールドした RFP-AED を用いて、測定された試料化合物の原子発光スペクトルと元素組成との関係を検討した。ハロゲン化芳香族及び脂肪族化合物、あるいはトリハロメタンなど 16 種類のハロゲン化合物について本 RFP-AED 付き GC 装置を用いて発光スペクトルを測定した。その結果、試料分子中のハロゲン元素 (塩素, 臭素, フッ素及びヨウ素) に由来した発光スペクトルを明確に識別できた。また、水素に対する塩素あるいは臭素由来の発光強度比とこれらの元素組成比との間に直線関係が認められた。したがって、本 RFP-AED を用いてハロゲンの同定及び水素に対する塩素あるいは臭素の元素組成比の推定が可能であった。