

報 文

バリエー放電ラジオ波ヘリウムプラズマ発光法による
フッ素, 塩素, 臭素及びヨウ素の定量渡辺 信久^{®*}, Wolfgang BUSCHER^{**}, Günter BÖHM^{***}Determination of fluorine, chlorine, bromine and iodine
by a barrier discharge radiofrequency helium plasmaNobuhisa WATANABE^{*}, Wolfgang BUSCHER^{**} and Günter BÖHM^{***}^{*}Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences, 8-34, Tohjoh-choh, Ten-nohji-ku, Osaka, 543-0026^{**}Institut für Chemo- und Biosensorik, Mendelstr. 7, D-48149, Münster, Germany^{***}Puls-Plasmatechnik PPT, Feldstr. 56, D-44141, Dortmund, Germany

(Received 20 September 2000, Accepted 11 December 2000)

An barrier discharge radiofrequency helium glow-discharge plasma for the determination of fluorine, chlorine, bromine and iodine with atomic-emission spectroscopy was developed. A glass tube wrapped with two copper film electrodes, one of which was earthed and the other supplied with a radiofrequency impulse high voltage (98 kHz, 3.2 kV), maintained a glow discharge with a stream of helium gas. The emission was monitored by a spectrometer using a charge-coupled device (CCD) in the range of 730 ~ 960 nm. The emission lines of fluorine (733.2, 739.9 nm), chlorine (833.3, 837.6, 858.6, 894.8, 912.1 nm etc.), bromine (827.2, 882.5, 889.8, 926.5 nm etc.) and iodine (905.8 nm) were determined. A linear calibration of 1 ~ 10 µg for fluorine, and chlorine, and 0.1 ~ 1 µg for bromine were achieved. The emission intensity was stronger in the order of bromine > iodine > chlorine > fluorine.

Keywords : halogen; plasma; discharge; radiofrequency; TOX.

1 緒 言

ダイオキシン類等の燃焼に伴い生成する有機ハロゲン化合物は、大きな社会問題にまで発展した。しかし、ダイオキシン類の計測が多大な費用と時間を要するので、日常的に監視することは困難である。そこで、日常のモニタリングには、安価・短時間に計測できる指標値が必要であり、そのうちのひとつとしてガス試料中の総有機ハロゲン (TOX) が提案されている¹⁾。

これまで、水中の吸着性有機ハロゲン (AOX) 計測方

法が、気体試料に適用された。しかし、活性炭由来や操作上の汚染に細心の注意を払わなければならないこと、気体試料を 1 m³ 以上採取する必要があることなどから、更に簡便でサンプル規模の小さいものが望ましい。

AOX 計測のハロゲンの定量は、ハロゲン元素と銀イオンの沈殿反応を利用した電量滴定である。したがって、フッ素 (F) を定量できず、また元素別の定量も不可能である。そこでハロゲン元素を化学的な方法で定量するのではなく、原子スペクトル分析を適用すれば元素別の定量が可能になり、同時に感度が飛躍的に上昇すると考えられる。

ハロゲン元素の原子発光分析の励起源としては、アルゴンプラズマよりも、イオン化ポテンシャルが高いヘリウム (He) プラズマのほうが励起効率が低い。このことから、有機元素を定量するためのガスクロマトグラフ (GC) の検出器として、He プラズマを利用した原子発光分析が使

^{*} 大阪市立環境科学研究所: 543-0026 大阪府大阪市天王寺区東上町 8-34

^{**} Institut für Chemo- und Biosensorik, Mendelstr. 7, D-48149, Münster, Germany

^{***} Puls-Plasmatechnik PPT, Feldstr. 56, D-44141, Dortmund, Germany

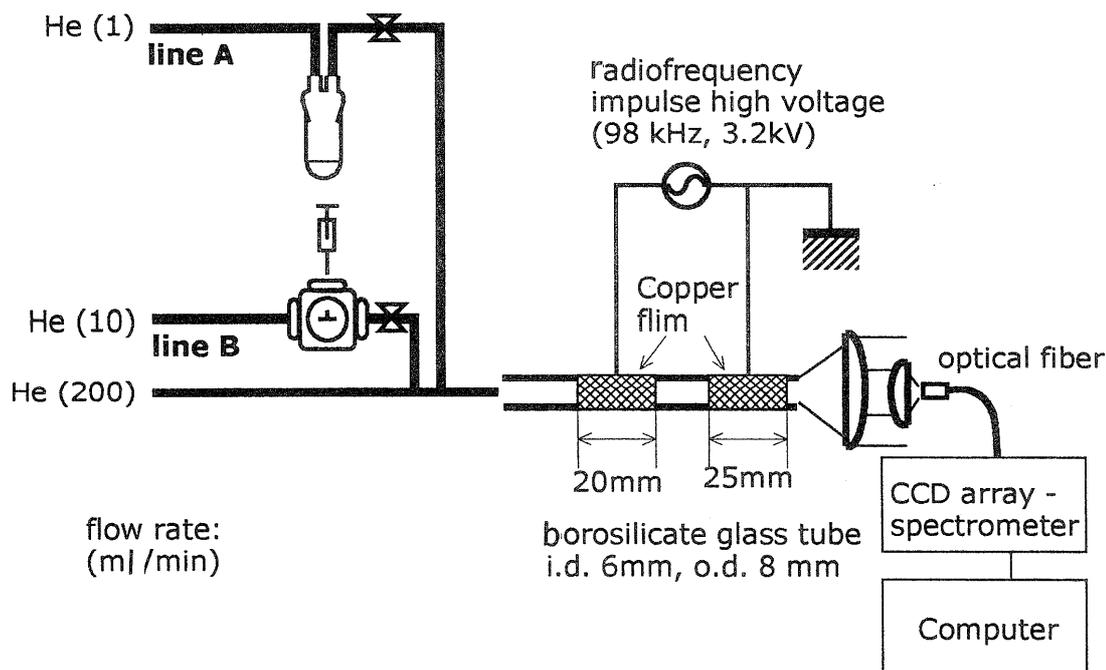


Fig. 1 Experimental apparatus

Gaseous sample was introduced either continuously (line A, vaporization) or by syringe injection (line B).

われてきた。製品化されたものとしてマイクロ波誘導プラズマ (MIP) を備えたものがある²⁾。

一方、更に単純な仕組みのラジオ波プラズマが、Riceら³⁾により開発され、Pedersen-Bjergaardらのグループによって実用化された⁴⁾。この装置は、Heを通じた石英管の出口に位置する電極と、石英管を支持する金属ナットの間にはラジオ波高電圧を与えて、放電管の側面から測光するものである。また、彼らは可視領域ではなく、近赤外領域のハロゲン元素の原子発光線を利用しており、この有利性はRodriguezら⁵⁾によって確認されている。Lepkojusら⁶⁾は、放電管同軸方向の測光を可能にするため、環状電極を放電管出口に設置したラジオ波Heグロー放電プラズマ (radiofrequency helium glow discharge plasma, RFP) を開発した。

しかし、放電管出口の電極が試料ガスと接触することは、長時間の使用の後に電極表面の劣化につながるため、電極が放電管の外側にあるのが望ましい。そこで、著者らは同軸方向の測光を維持しつつ、無電極放電を達成するために、ガラス管の外側に2枚の銅はくを巻き付け、ラジオ波高電圧を与えてHeグロー放電を得た (バリアー放電ラジオ波ヘリウムプラズマ, barrier discharge RFP)。

また、同時に光学系の単純化を図った。すなわち、従来の“モノクロメーター/光検出器”から、光ファイバーを通じて電荷結合素子 (CCD) 付き分光器 (スペクトロメーター) に光を導入する方式に変更した。このことによ

り、装置が小型化するとともに設置の自由度が増し、更に瞬時にスペクトルが観察できるようになった。

2 実験

2.1 バリアー放電ラジオ波ヘリウムプラズマ

装置の概要を Fig. 1 に示す。内径 6 mm、外径 8 mm の硬質ガラスの一端に、接地電極となる銅はく (幅 25 mm) と高電圧電極となる銅はく (幅 20 mm) を間隔 10 mm で取り付ける。接地電極側をアルミニウム製の光学フレーム (Spindler & Hoyer 製) に差し込む。このフレームは接地されている。高電圧電極側の銅はくを事務用クリップで挟み、ここにラジオ波インパルス高電圧 (周波数 98 kHz、電圧 3.2 kV、ハイデン研究所製) を与える。He プラズマガス (200 ml/min) は高電圧電極側から供給し、アース電極側の開放部から外に放出される。

試料の導入は二通りの方法で行われるようにした。プラズマに一定速度で試料を送る際にはライン A (サンプルガス流量 1 ml/min) を、ガスタイトシリンジで注入する際にはライン B (サンプルガス流量 10 ml/min) を使用する。

2.2 光学系

Fig. 1 には光学系も同時に示している。放電管の接地電極側開放部から発せられる光を、約 10 cm 離れたところでコリメーターを介して光ファイバーに取り込み、これを CCD 付き分光器 (Ocean Optics 製, S2000, 分光範囲

730~960 nm, 分解能は半値幅にして 0.6 nm) で分光・検出し, データをコンピュータに送る。

2.3 試 薬

F 源として 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールを, Cl 源として四塩化炭素, ジクロロメタン, クロロホルム及び 1,1,1-トリクロロエタンを, Br 源としてプロモエタンを, I 源としてヨウ化メチルをそれぞれ用いた。

2.4 操 作

2.4.1 ライン A を使用する場合 ライン A の試験管 (10 ml) に揮発性の有機ハロゲン化合物を入れ, これを氷冷容器内に設置し, 1 ml/min の He ガスを試験管上部で通過させた。わずかに蒸発する有機ハロゲン化合物が, 一定速度でプラズマに供給される。

2.4.2 ライン B を使用する場合 He で満たした 100 ml の真空採気瓶に既知量の有機ハロゲン化合物試薬を注入し, 揮発させ, ガスタイトシリンジで試料ガスを採取して注入口から試料を導入した。例えば, 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール (分子量 168.0, 密度 1.62 g/ml) の場合, 3.6 μ l の試薬を真空採気瓶に注入し, 容量 250 μ l のガスタイトシリンジで 25, 50, 125, 250 μ l を採取してプラズマに注入し, 1, 2, 5, 10 μ gF での量-応答特性を調べた。ほかの有機ハロゲン化合物についても同様に操作した。なお注入量は最高注入量での応答がカウント数 3000~4000 になるように調整した。

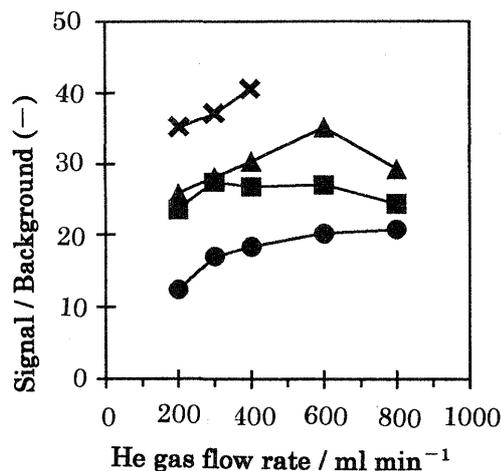
3 結果及び考察

3.1 プラズマの観察

He を通じながら 3~3.5 kV の高電圧を与えると, 放電を開始する。銅はくをはったガラス管内壁からは一様に放電が起こり, 2 枚の銅はくの間では, 雲状の発光が見られた。2~2.5 kV で薄暗い青紫色, 2.5~3.0 kV でやや明るい青紫色, 3.0~3.4 kV でわずかにピンクがかかった青紫色であった。放電管の発熱は非常に少なく, 3.0 kV 付近での放電の発熱は, 終了直後に放電管を素手で取り外せる程度であった。

しかし, 電圧を 3.5 kV まで上昇させ, 10 分程度経過すると放電管の内部でオレンジ色の発光が見られ, 更に時間が経過すると硬質ガラスを通じて短絡を生じ, 硬質ガラスに小さい穴があくことがあった (この状態に至ると, 電源装置の安全回路が作動して, 電力供給が停止する)。このオレンジ色は, 硬質ガラスにわずかに含まれるナトリウムによるもの, もしくは He ガス中の微量のネオンの発光によるもの³⁾であると考えられる。

ライン A を使用して, プラズマに一定速度で 1,1,1-トリクロロエタンを供給し, ラジオ波高電圧と He プラズマガ



● 2.9 kV ■ 3.0 kV ▲ 3.1 kV ✕ 3.2 kV

Fig. 2 Signal/background dependence on high voltage and He gas flow rate

As the Cl source, 1,1,1-trichloroethane diluted with ethanol was placed in the ice-cooled test tube (line A). The emission line of Cl at 837.6 nm was monitored as the signal, while the wavelength of 836.2 nm as the background. Higher voltage than 3.3 kV and more He flow at 3.2 kV caused a risk of short circuit through glass discharge tube, hence 3.2 kV-200 ml/min was chosen for the sake of stability.

ス流量を変化させて, Cl 原子発光線 (837.6 nm) とバックグラウンド (836.2 nm) の強度を調べた。結果を Fig. 2 に示す。ラジオ波高電圧を 2.9 kV から 3.2 kV まで上昇させるに従い, S/B 比が高くなった。しかし, ラジオ波高電圧を 3.3 kV 以上に上げるか, 3.2 kV に保ったまま He ガス流量を増加させると, 長時間の点灯の後に前述の短絡を起こす危険性が急激に増大する。したがって, 安定性を重視し, プラズマ条件をラジオ波高電圧 3.2 kV, He ガス流量 200 ml/min に設定した。

なお, どのような He グロー放電であっても, ハロゲン元素のスペクトルが観察されるというものではない。例えば, Fig. 3 の形状では, 放電は容易に起こるのであるが, 塩素のスペクトルは観察されなかった。観察でも, Fig. 1 のプラズマが明るいのに比べ, Fig. 3 のプラズマは暗く青みがかかった透明であった。

3.2 各ハロゲン元素のスペクトルと量-応答特性

ライン B を使用して, 既知量の有機ハロゲン化合物を注入した。1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールを注入した際のスペクトル (Fig. 4) 及び信号の時間プロフィールを Fig. 5 に示す。F 原子発光線として知られている波長 733.2, 739.9 nm で, ピークが見られた。注入量を段階

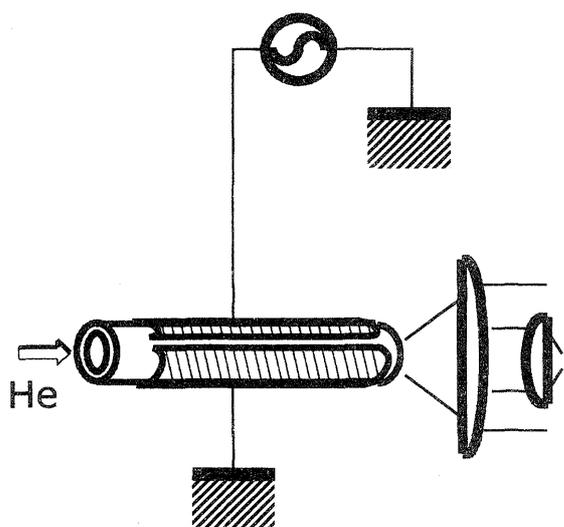


Fig. 3 Glow discharge emitting no chlorine line

This type of plasma maintained glow discharge easily, however, emitted no Cl line. Besides, the brightness was lower than the plasma in Fig. 1.

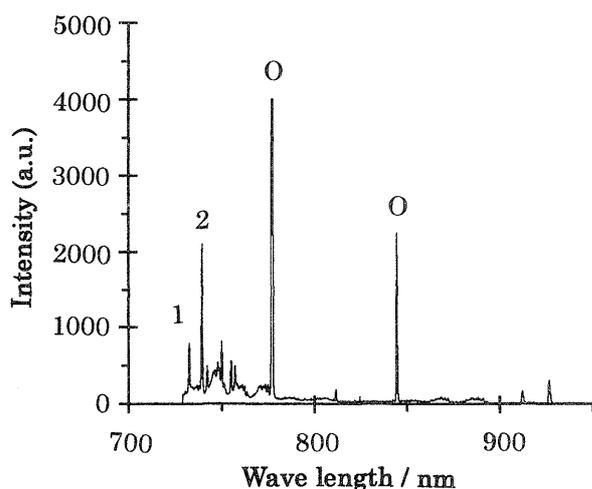


Fig. 4 Emission spectrum of fluorine

1: 733.2 nm; 2: 739.9 nm. Lines at 777 and 845 nm are oxygen emission.

的に変化させたときの量-応答特性から、1~10 μgF の範囲で十分な直線性が得られた。

以前に検討した環状電極が試料ガスと接触する形式での RFP では、ピークに激しいティリングが見られ、量-応答の直線性が悪かった⁶⁾。その理由として F と放電管が反応することが考えられる。本研究で検討しているバリアー放電 RFP では、放電管の温度が低いため、放電管内壁と F の化学反応が抑制されたものと考えられる。

なお、F 原子の原子発光線として、上記の 2 線以外に、685.6 及び 690.2 nm が知られているが、使用した分光器の測定範囲外であるため、観察できなかった。

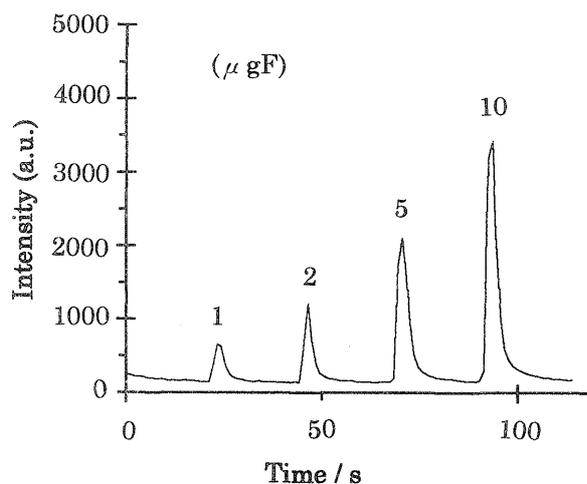


Fig. 5 Time series profile of stepwise injection of fluorine, monitored at 739.9 nm

As the fluorine source, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol was used.

Table 1 Emission lines of halogens

F	(685.6)	(690.2)	733.2	739.9*
Cl	833.3	837.6*	858.6	894.8
Br	827.2*	882.5	889.8	926.5
I	905.8*	(965.3)	(973.1)	

unit: nm. Wavelength marked with * was monitored in quantity-response study (using line B). Wavelength in parenthesis was out of the range of the used spectrometer.

Table 2 Response factor of different organic chlorinated compounds

Carbon tetrachloride	CCl_4	1.00
Dichloromethane	CH_2Cl_2	1.04
Chloroform	CHCl_3	0.94
1,1,1-Trichloroethane	CH_3CCl_3	1.02

Based on peak height by syringe injection (line B)

ほかのハロゲン元素についても Table 1 に示すとおり原子発光線が確認され、Cl, Br については直線的な量-応答特性が得られた (Table 1 で、* を付した波長で観測)。I については良好な直線性を得ることができなかったが、これはヨウ化メチルが配管経路内に吸着するためと考えられた。

3.3 異なる化合物での応答特性

発光強度の化合物形態への依存性を調べるために、Cl 原子を含む 4 種の化合物 (四塩化炭素, ジクロロメタン, クロロホルム及び 1,1,1-トリクロロエタン) を用い、ライン B を使用して、既知量をガスタイトシリンジで注入してピーク高さを比較した。結果を Table 2 に示す。四塩化

Table 3 Signal intensity of halogens

Element	Ionizing energy/ eV	Elemental line/ nm	S + B, counts	B, counts	S, counts	Signal from 10 ¹⁴ elements, counts
F	17.4	733.2	390	179	212	0.7
		739.9	823	185	638	2.0
Cl	13.0	833.3	78	26	52	0.3
		837.6	610	22	589	3.5
		858.6	140	33	107	0.6
		894.8	498	16	482	2.9
		912.1	1302	39	1263	7.5
Br	11.8	827.2	1432	28	1404	18.7
		882.5	1666	47	1619	21.6
		889.8	3034	68	2967	39.6
I	10.5	905.8	641	25	616	13.3

S: signal; B: background. Background was the average of the counts of the both neighbouring sides (ca. 1.5 nm apart from the elemental line).

炭素の応答を 1 とすると, ほかの 3 種の化合物の応答が 0.94~1.04 の範囲内に収まり, 発光強度は化合物の形態には依存しないものと考えられた.

3.4 元素ごとの強度比較

ハロゲン原子の原子発光線の強度は, 励起効率等の影響で原子によって異なる. 1 µg 注入時のカウント数を元に, 原子発光線のカウント数 (S) からバックグラウンドカウント数 (B) を差し引いて, 原子の個数当たりでカウント数を比較したものを Table 3 に示す. 発光強度の最も強い発光線で比較して, カウント数は Br > I > Cl > F の順であった. その順序をイオン化エネルギー⁷⁾と比較すると, Br と I で逆転は見られるものの, 電子を引き抜くエネルギーが小さいほど, 発光強度が強くなる傾向にあった.

低コストで単純な構造のバリヤー放電 RFP-CCD 付き

分光器システムで, F, Cl, Br 及び I を定量できる. 現在, プラズマの特性の検討と, 熱脱着吸着管を用いた排ガス試料中の TOX 計測方法の開発を行いつつある.

文 献

- 1) 川本克也: 第 10 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, p. 791 (1999).
- 2) B. D. Quimby, J. J. Sullivan: *Anal. Chem.*, **62**, 1027 (1990).
- 3) G. W. Rice, A. P. D'Silva, V. A. Fassel: *Spectrochim. Acta*, **40B**, 1573 (1985).
- 4) S. Pedersen-Bjergaard, T. Greibrokk: *Anal. Chem.*, **65**, 1998 (1993).
- 5) J. Rodriguez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel: *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 911 (1998).
- 6) F. Lepkojus, N. Watanabe, W. Buscher, K. Kammann, G. Böhm: *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1511 (1999).
- 7) 日本化学会編: “化学便覧 基礎編 改訂 4 版”, (1993), (丸善).

要 旨

バリヤー放電ラジオ波ヘリウムプラズマ発光法によるフッ素, 塩素, 臭素及びヨウ素を定量する方法を開発した. ヘリウムガスを通じたガラス管の外側に 2 枚の銅はくを巻き付け, 片方を接地し, 他方にラジオ波インパルス高電圧 (98 kHz, 3.2 kV) を与え, 放電を起こした. 放電から発せられる光を光ファイバーを介して, 電荷結合素子 (CCD) 付き分光器に導入し, 730~960 nm の領域の光を測光した. フッ素 (733.2, 739.9 nm), 塩素 (833.3, 837.6, 858.6, 894.8, 912.1 nm 等), 臭素 (827.2, 882.5, 889.8, 926.5 nm 等) 及びヨウ素 (905.8 nm) の原子線が観測され, 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, 量-応答の直線性が確認された. 各元素の発光強度を比較したところ, 臭素 > ヨウ素 > 塩素 > フッ素の順番であった.