

渡辺 信久・高倉 晃人・高月 紘 (2002) ガス中有機ハロゲン化合物を計測するためのバリエー放電ラジオ波ヘリウムプラズマ発光法の開発. 京都大学環境衛生工学研究会第 24 回シンポジウム講演論文集 16 (3): 57-62

ガス中有機ハロゲン化合物を計測するための バリエー放電ラジオ波ヘリウムプラズマ発光法の開発

京都大学環境保全センター 渡辺 信久
大阪市立環境科学研究所 高倉 晃人
京都大学環境保全センター 高月 紘

Development of barrier discharge radiofrequency helium plasma for determination of organohalogen compounds in gas

Kyoto Univ Environ Preserv Center Nobuhisa WATANABE
Osaka City Inst Publ Hlth Environ Sci Akito TAKAKURA
Kyoto Univ Environ Preserv Center Hiroshi TAKATSUKI

焼却で生成するダイオキシン類の指標物質のモニタリング方法として、TOX 計測が注目されている。本報告の内容は、これまでの TOX 計で用いられてきた電量滴定法によるハロゲン検出から、表題の原子発光法に置き換えるための装置の開発状況である。ハロゲンの原子発光分析法の進歩について、ヘリウムプラズマおよび測光系のテーマ別に概観した。これまで、試行してきた装置に言及した後、現段階のバリエー放電ラジオ波ヘリウムプラズマ-原子発光分析装置について述べた。本装置を応用して都市ごみ中焼却排ガス中の半揮発性有機塩素を計測する方法を提案した。

キーワード: ダイオキシン類、有機塩素、TOX、ハロゲン、プラズマ

Key words: dioxin, organic chlorinated compounds, TOX, halogen, plasma

1 排ガス TOX 計測の意義

焼却処理工場で生成されるダイオキシン類を制御することは、いまや、急務となっている。しかし、そのダイオキシン類を計測するための費用と時間は膨大で、十分な状況把握に至っているとは言えない。焼却処理由来の汚染物質制御のためには、簡便な計測が不可欠である。計測が容易になれば、燃焼条件を操作したり、排ガス処理系等を改善するなど、対策は急速に進む。もう少し、具体的に言うと、事故的にダイオキシン類が生成しやすい状態に陥るの常に監視することが、良好な運転条件を保つために不可欠なのである。

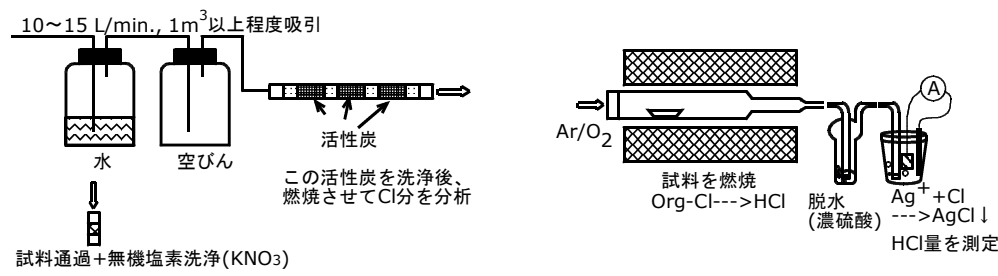
ところで、ダイオキシン類制御のために、CO を抑制するという目標がすでにある。これは、ダイオキシン類生成の原因の一つと考えられる不完全燃焼を克服するためである。しかし、de novo 合成として知られるガスと灰が冷却される過程で生成する有機ハロゲン化合物の指標には、CO はなり得ない。この過程をカバーするためには、有機ハロゲン化合物そのものを対象としなければならない。

ところで、de novo 合成は、特にダイオキシン類のみを狙って生成しているのではなく、無数の炭素-ハロゲン化合物を作っている。そして、ダイオキシン類は、この中のわずかな一部に過ぎない。従って、包括的な有機ハロゲン化合物の量 (TOX: Total organic halogens) に対する興味が出てくるのは当然であろう。

2. 活性炭吸着-燃焼-電量滴定による TOX 計測法

水中の吸着性有機ハロゲン (Adsorbable organic halogens: AOX) の計測方法を排ガスに適用する方法が、川本らによって報告されている [1]。図 1 に概要を示す。吸引した排ガスを、まず、水中に導入し、ハロゲン化水素 (ほとんどが塩化水素 (HCl)) を除去し、これを活性炭カラムに通じる。この活性炭カラムに、有機塩素化合物が吸着される。サンプリング終了後、活性炭カラムに硝酸カリウム水溶液を通じ、わずかに残留する無機塩化物イオン成分を洗い流す。この活性炭中の全塩素量を、燃焼-クーロメトリーあるいは燃焼-水トラップ-イオンクロマトグラフ法で定量する。

この方法は、原理が単純でわかりやすいのだが、活性炭カラムを取り出して燃焼する方式であるがゆえ、操作由来のブランクやメモリーの影響を受けやすく、また、排ガス中 HCl 濃度が高い場合には、TOX 計測値が、正の誤差をもつことがある [2]。すなわち、HCl を取り除いた後の煙突出口排ガスでのダイオキシン類のモニタリングにのみ適用できる。また、電量滴定法では、元素別の計測が不可能であり、そのためには、イオンクロマトグラフを用いる方法にする必要があり、操作は、決して簡便とは言えない。



(a) 排ガスの採取と活性炭の前処理 (b) 活性炭の燃焼と電量滴定法によるハロゲン計測

図1 AOX法を応用したTOX計測

3. ハロゲン原子発光分析の軌跡

3.1 ヘリウムプラズマ

前出の TOX 計では、ハロゲンの定量に燃焼-電量滴定が用いられているが、現在、ほとんどの元素の分析が原子スペクトル分析で可能であり、この応用は、誰でも考えることである。しかし、熱を励起源とした原子吸光法や、アルゴン誘導結合プラズマ法では、ハロゲン元素の分析は非常に困難であった。理由は、ハロゲン元素のイオン化エネルギーが、金属元素と比べて高く(表 1)、励起効率が著しく悪いためである。

表 1 からわかるように、アルゴンプラズマよりヘリウムプラズマのほうが、励起エネルギーが強い。従って、ハロゲン元素の原子発光分析を行うためには、ヘリウムプラズマが有効である。おそらく、この種の励起源で最初に開発されたものは、グロー放電を利用したものであろう。Braman ら [3] が 1968 年に報告したガスクロマトグラフ (GC) 用の原始的なグロー放電発光装置は次のようなものであった(図 2 (a))。減圧を保ちながらヘリウムガスを通じたガラス管に 2 本の電極を差し込み、直流電源を接続し、ガラス管内でグロー放電を発生させた。この装置は、減圧を保ち続けなければならないという制御上の難しさに加え、試料ガスと接触する針電極の表面が化学変化を起こしてしまうため、安定した分析が困難であったものと思われる。

表1 原子のイオン化エネルギー

He	24.6 (20.6; 21.0)	F	17.4	H	13.6	Na	5.1	As	9.8
Ne	21.6 (16.6; 16.7)	Cl	13.0	C	11.3	K	4.3	Se	9.8
Ar	15.8 (11.5; 11.7)	Br	11.8	N	14.5	Mg	7.6	Sb	8.6
		I	10.5			Ca	6.1	Sn	7.3
						Cr	6.8		
						Cu	7.7		

化学便覧 改訂4版(1993)より
 1価イオン化エネルギー (eV)
 ()内は、準安定準位でのイオン化エネルギー

起源で最初に開発されたものは、グロー放電を利用したものであろう。Braman ら [3] が 1968 年に報告したガスクロマトグラフ (GC) 用の原始的なグロー放電発光装置は次のようなものであった(図 2 (a))。減圧を保ちながらヘリウムガスを通じたガラス管に 2 本の電極を差し込み、直流電源を接続し、ガラス管内でグロー放電を発生させた。この装置は、減圧を保ち続けなければならないという制御上の難しさに加え、試料ガスと接触する針電極の表面が化学変化を起こしてしまうため、安定した分析が困難であったものと思われる。

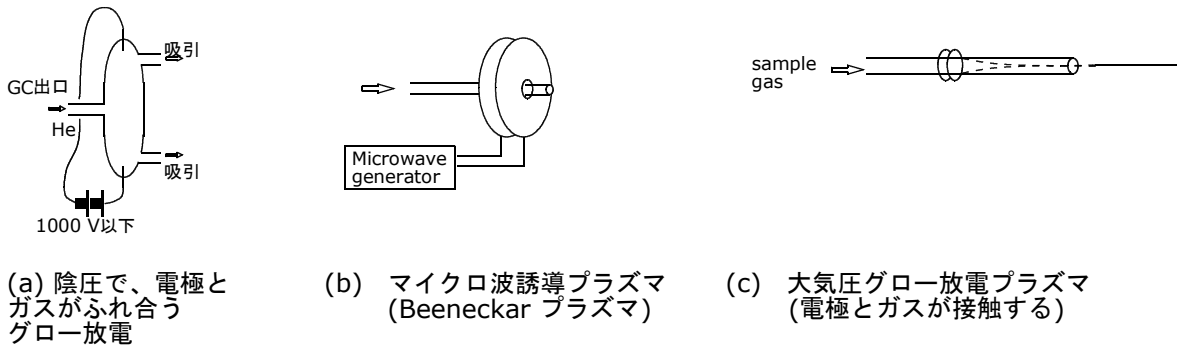


図2 これまでに報告されているヘリウムプラズマ

これらの問題を解決したのが、1976 年に Beenecker が開発した Microwave Induced Plasma (MIP) であった([4], 図 2 (b))。マイクロ波(2450MHz)を、石英ガラスの中央に集中して照射し、ここを通過する大気圧のヘリウムガスを放電させた。この MIP は、試料ガスと電極との接触がないので、電極の化学変化も起きない。また、同軸方向の測光が可能であり、集光効率も高かった。ただ、MIP の難点は、

マイクロ波を用いるためにマッチングボックスが必要となり、装置が大型で高価になること、また、マイクロ波の集中照射の制御の難しさゆえ、スケールアップが難しく、キャピラリー GC の検出器に応用できるレベルであった。

一方、MIP の発表からほぼ 10 年後の 1985 年に、さらに単純で頑強なラジオ波ヘリウムプラズマが Rice ら [5] によって提案され、Skelton ら [6] と、Pedersen-Bjergaard ら [7] によって、GC 検出器として実用化された (図 2(c))。ヘリウムガスが、ラジオ波(10~数 100kHz)高電圧によって、大気圧でグロー放電を起こす不思議なガスであることが認識されはじめ、それを利用したものであった。ヘリウムガスを通じた石英管の取り付けねじをアース、石英管の出口に設置した電極をラジオ波高電圧として、放電を起こした。MIP と比べて、簡単に放電を開始し、しかも安定であったが、試料ガスによる電極表面の変化は、免れなかった。

3.2 測光装置

測光装置については、近年めざましい進歩があった。Braman らが、1968 年に用いた装置は、モノクロメータで分光した後に、光電子増幅管(photomultiplier: PM)で検出するものであった(図 3(a))。すなわち、ある特定の波長の光のみをモニタリングする。この方式は、ほぼ 20 年後の Rice らの論文でも用いられていた。しかし、分析の正確さのためには、バックグラウンドのモニタリングが必要である。このことは、フォトダイオードアレー(Photo Diode Array: PDA)や、荷電結合素子(Charge-Coupled Device: CCD)が、実用化されてから、非常に容易になった。検出器が、単一の目ではなく、複数の独立したピクセルとなる。MIP とこの PDA スペクトルメータを組み合わせた装置は、HP 社より、1990 年に商品化された([8,9], 図 3(b))。このときの PDA は、ピクセルサイズ $60 \times 600\mu\text{m}$ 、ピクセル数 211、検出波長範囲 160 ~ 800nm であったが、高い分解能(可視領域の計測では、分解能 0.1nm 程度を必要とする)を確保するために、敢えて、PDA を回折格子から遠い受光レールの任意の位置に設置して、受光波長範囲を約 40nm(1nm の中で 5 ピクセル)とした。すなわち、原子発光線が 40nm 以上離れた複数の元素を計測する場合、PDA をある位置で固定した状態で GC 分析を終了してから、PDA の位置を変更し、もう一度 GC に試料を注入する必要があった。

CCD が実用化されるようになってから、ピクセル数は増加した。例えば、Ocean Optics 社製 CCD スペクトルメータの場合、一列の 2048 ピクセル(ピクセルサイズ $12.5\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$)で、CCD 自体を固定して計測が可能である(図 3(c))。この方法であれば、回折格子と CCD の機械的制御が不要になるので、コストも低くなる。

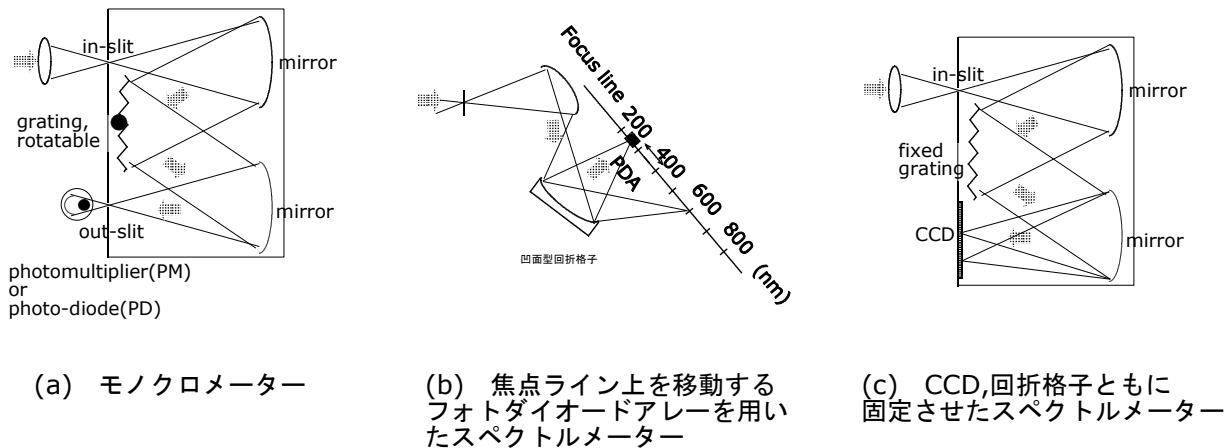


図3 測光装置

3.3 原子線の選択

MIP が開発された当初から、ハロゲン元素の発光線としては、400nm から 500nm 付近の可視光領域が用いられた(表 2, [10])。これは、このころに使用されていた PM の感受性がこの波長領域で高かったためである。しかし、可視領域では、分子スペクトル等が多く存在し、高い分解能とバックグラウンド補正が必要であった。一方、700nm から 1000nm 付近の近赤外領域(Near Infrared Region: NIR)でも、4 種類のハロゲン元素の原子発光線が確認されており、この波長領域では妨害スペクトルが非常に少なく、可視領域光よりも有利である[11]ことがわかり、ラジオ波ヘリウムプラズマを用いた研究では、好んで、NIR 領域の原子線が使用された(表 2, [5-7,12])。

表2 ハロゲンの原子発光線

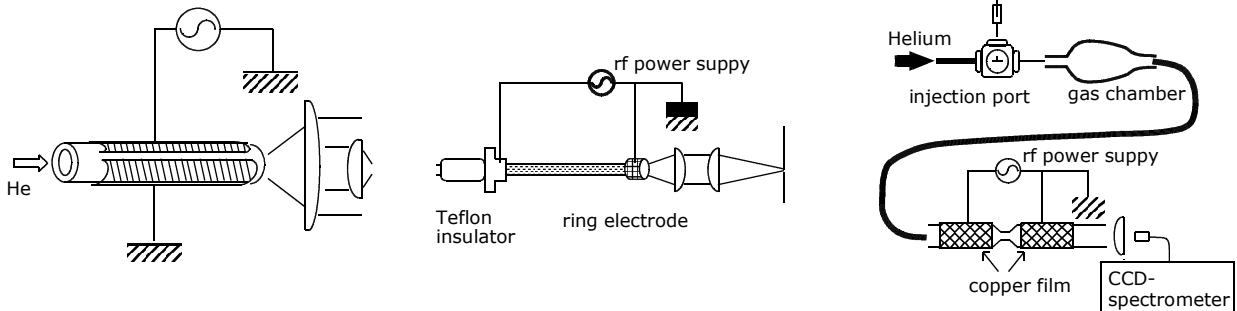
	紫外-可視光領域				赤色-近赤外線領域			
F	251.6	516.6			685.6	690.2	733.2	739.9 *
Cl	221.0	278.8	479.5	481.0	833.3	837.6 *	858.6	894.8
Br	298.5	470.5	478.6		827.2 *	882.5	889.8	926.5
I	206.2	516.1	533.8		905.8 *	965.3	973.1	

unit: nm

* 本研究で主として使用している原子発光線

4. バリヤー放電ラジオ波ヘリウムプラズマ発光法の開発

MIPのように、軸方向の測光が可能であること、試料と電極が接触しないということは、魅力的であり、これをグロー放電で達成することは誰でも思いつくことである。最初に考える装置は、図4(a)に示すとおり、対向する電極板の間に、誘電体(絶縁体)を挟み、その間にヘリウムガスを通じるものであった。容易に放電を開始し、また安定していたが、プラズマ自体は暗く、ハロゲンの発光線は確認されなかった。



(a) 対向する電極板 (ハロゲンの発光線が見られなかった)

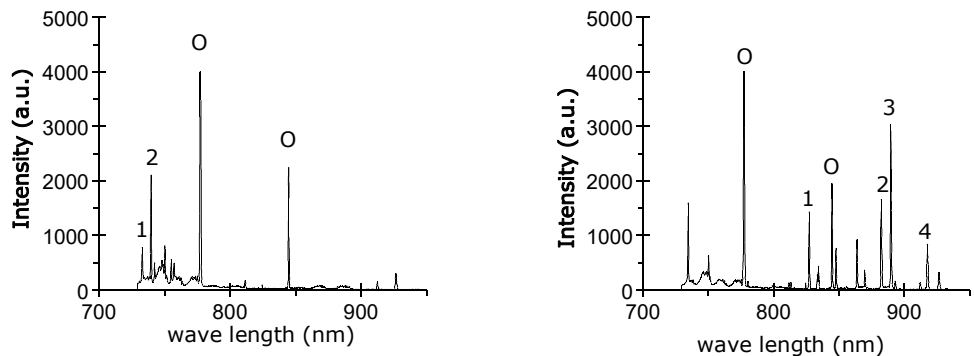
(b) 環状電極を用いて、軸方向での測光を可能にしたもの (環状電極自体の劣化が問題となった)

(c) 放電管の外側に2枚の金属箔を巻き付けたバリヤー放電プラズマ

図4 これまで検討したヘリウムプラズマ

次に作成した方式は、放電管の先端に金属の環状電極を設置し、放電管根元の金属ナットとの間に、ラジオ波高電圧(108kHz)を与えるものであった(図4(b), [13])。この形状は、Riceらの発表したラジオ波ヘリウムプラズマと類似の形でありながら、軸方向の測光を可能にしたものである。4種類のハロゲンの発光線を確認することができたが、環状電極が、ヘリウムプラズマガスと空気に同時に接触するために酸化され、放電ガスとの接触点が移動し(導電性のいい部分を探し回る)、バックグラウンドが安定しないという問題点があった。

これを解決するために、環状電極を、放電管の外側に巻き付けた銅箔とし、電極とガスが接触することのないバリヤー放電方式に改めた(図4(c), [14,15])。2枚の銅箔のうちの片方を接地し、他方にインパルスラジオ波高電圧(98kHz, ± 3.2 kV, ハイデン研究所)を与えた。4種類のハロゲンの発光線を



(a) フッ素を注入したときのスペクトル (フッ素源として、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールを使用) 1: 733.2 nm; 2: 739.9 nm 777 および 845 nm での発光線は酸素

(b) 臭素を注入したときのスペクトル (臭素源として、プロモエタンを使用) 1: 827.2 nm; 2: 882.5 nm; 3: 889.8 nm; 4: 926.5 nm

図5バリヤー放電ラジオ波ヘリウムプラズマの発光スペクトル

全て確認することができた。図5に、フッ素と臭素を注入した場合のスペクトルを示す。

バリアー放電の場合、放電の開始が困難であり、また、放電管管壁を通じての放電であるので、材質が問題となった。放電管の材質は、誘電体(絶縁体)でなければならず、当初、ホウケイ酸ガラスを用いて実験を行っていた。管壁の外側に電極が設置され、内部のヘリウムガスが放電するのだから、管壁材料の内部では、電気的振動が起こっている。そのため、放電を継続しているうちに、管壁の温度とともに管壁の電気伝導度が上昇し、ある限界を超えると急激に電子なだれが起こり、管壁を突き抜けてアーク放電に移行し、電源装置の安全回路が作動して高電圧の供給が止まるという実験を繰り返した。この状況を克服するためには、絶縁性(電気的特性)が安定している材質を選ぶ必要があり、放電管に石英ガラスを使用することで、この問題を克服した。

4. 排ガス試料への適用

サンプリング装置を図6に示す。煙道に挿入したテフロン管から2段のガス洗浄インピンジャー(初期水量 10mL)を通過させ、さらに、2段の「から」の氷冷インピンジャーを通過させて除湿する。この後に、2段の吸着管(内径 6mm x 外径 8mm のガラス管に吸着剤を充填したもの(1 段目: carbotrap C, 20/40 mesh, 充填長 40mm, 2 段目: carbotrap B 20/40 mesh, 充填長 40mm))にガスを通わせる。1 段目の carbotrap C は、表面積 10m²/g で、低揮発性の有機物(Supelco 社のカタログでは、C12-C20 として表現)を捕集し、中・高揮発性の有機物を通過させる。2 段目の carbotrap B は、表面積 100m²/g で、1 段目で捕集されなかった中揮発性の有機物(同 C5-C12)を捕集する。このサンプリング方法から、計測される有機ハロゲンは、「ドレイン水を通し、carbotrap B および carbotrap C で吸着捕集されるもの」であるため、半揮発性有機ハロゲン(SVOX, Semivolatile Organic Halogens)と呼ぶこととした。なお、塩素および臭素について別々に定量するので、それぞれ、SVOC_{Cl}, SVOC_{Br} と名付けられる。

計測装置を図7に示す。試料の導入経路は2つある。経路Aは標準物質を注入する経路で、テフロン製三方コックで作成したインジェクションブロックとガスチャンバーを取り付け、標準物質をガスタイトシリンジで注入する。経路Bは吸着管を、直接、放電管につないで加熱脱着ガスを導入するものである。プラズマは、くびれをもった石英製の放電管に、2枚の銅箔を巻き付け、その間で生成するヘリウムグロー放電である。グロー放電から発せられる光は、レンズとコレクターによって集光され、光ファイバーで CCD 付き分光器に送られる。分光器は、USB2000(Ocean Optics)で、分光範囲 510~950nm, 分解能 0.9nm である。

操作手順は以下の通りである。標準物質として使用した試薬は、1,1,1-トリクロロエタン(純度 95%, 密度 1.32 g/mL, 分子量 133.4 うち 106.5 が Cl)とプロモエタン(純度 98%, 密度 1.47 g/mL, 分子量 109.0 うち 79.9 が Br)である。それぞれ、4.9μL および 4.6μL をマイクロシリンジで採取して、ヘリウムガスを満たした 972mL

の真空採気びんに注入し、そこから、100μL を分取すると 500ngCl, 500ngBr に相当する。

まず、プラズマを点灯させ、10 分程度放置して安定させてから、数回、標準物質を注入する(経路 A)。その後、経路 B を用いて、吸着管から放電管に試料を導入する。吸着管を放電管に直結する作業のため、放電を停止して作業を行い、その後また放電させる。従って、分析チャートでは、試料と次の試料の間で、発光がとぎれることになる。図8に計測チャートの例を示す。標準物質の注入はシャープだが、

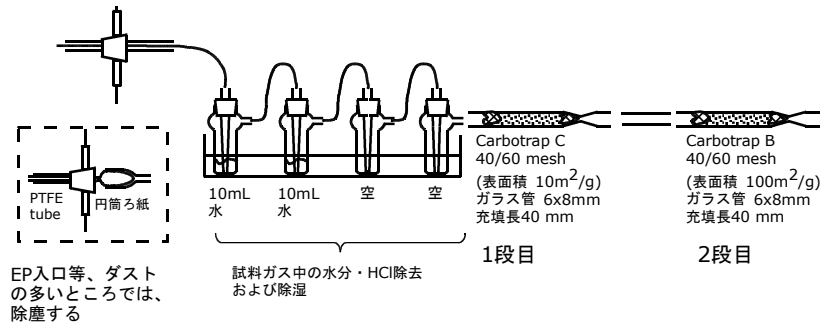


図6 排ガス試料の採取装置(Semivolatile organic chlorine/bromine)

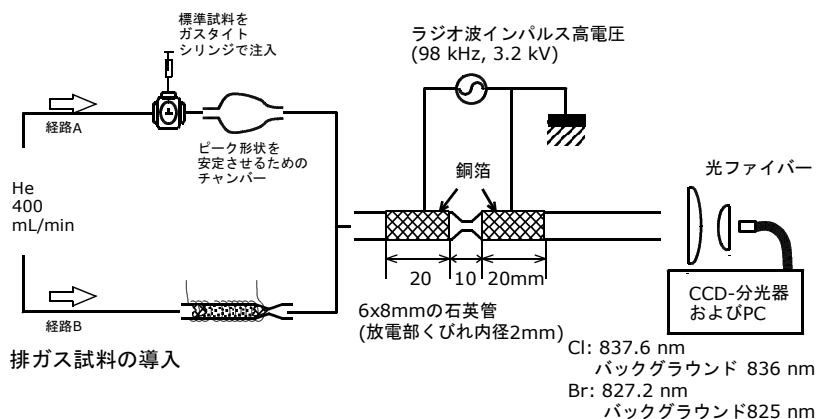


図7 計測装置

加熱脱着による試料の導入は、ブロードになるので、面積(∫ S-Bdt, S:signal; B:Background)の比から、定量を行う。

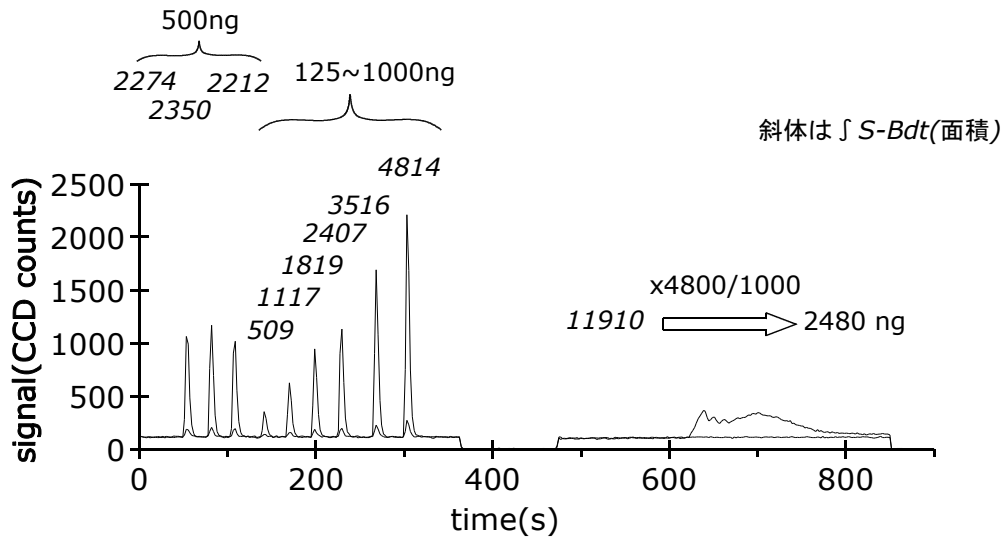


図8 排ガス中SVOC計測のチャート

文献

- [1] 川本克也：排ガス中有毒物質指標としての全有機ハロゲン化合物(TOX)の測定方法，第7回廃棄物学会研究発表会（福岡）講演論文集，567-569(1996)
- [2] 斎藤邦彦・高橋通正・安田憲二・伏脇裕一・代田寧・伊藤日本男：廃棄物焼却炉から排出されるダイオキシン類のスクリーニング法に関する研究，第23回全国都市清掃研究発表会(京都)，講演論文集 282-284(2002)，印刷物として配布されなかったが、口頭発表の場で提示された。
- [3] Braman, R. S. and Dyako, A.: Direct current discharge spectral emission-type detector, *Anal. Chem.*, Vol.40, 95-106(1968)
- [4] Beeneekar, C. I. M.: A cavity for microwave-induced plasma operated in helium and argon at atmosphere pressure, *Spectrochimica Acta*, Vol.31B, 483-486(1976)
- [5] Rice, G. W., D'Silva, A. P. and Fassel, V. A.: A new discharge afterglow and its application as a gas chromatographic detector, *Spectrochim. Acta*, Vol.40B, 1573-1584(1985)
- [6] Skelton, R. J. Jr., Markides, K. E., Farnsworth, P. B., Lee, M. L. and Yang, F. J.: Multi-elemental selective radio frequency plasma detector for gas chromatography, *J. High Resolut. Chromatogr.*, Vol.11, pp.75-81(1988)
- [7] Pedersen-Bjergaard, S. and Greibrokk, T.: On-column bromine- and chlorine-selective detector for capillary gas chromatography using a radio frequency plasma. *Anal. Chem.*, Vol.65, pp.1998-2002(1993)
- [8] Quimby, B. D. and Sullivan, J. J.: Evaluation of a microwave cavity, discharge tube, and gas flow system for combined gas chromatography-atomic emission detector, *Anal. Chem.*, 62, 1027-1034(1990)
- [9] Sullivan J. J. and Quimby, B. D.: Characterization of a computerized photodiode array spectrometer for gas chromatography-atomic emission spectrometry, *Anal. Chem.*, 62, 1034-1043(1990)
- [10] Ebdon, L., Hill, S. and Ward, R.W.: Directly coupled chromatography - atomic spectroscopy part 1. directly coupled gas chromatography - atomic atomic spectroscopy, A review, *Analyst* Vol 111, 1113-1138(1986)
- [11] Pivonka, D.E., Schleisman, J.J., Fateley, W.G. and Fry, R.C.: Comprehensive interferometric characterization of red and near infrared emissions of C, H, N, O, F, Cl, Br, I, P, S and Si in a 370-W microwave induced helium plasma, *Appl Spectrosc.* Vol.40, 766-772
- [12] Rodríguez, J, Pereiro, R. and Sanz-Medel, A.: Glow discharge atomic emission spectrometry for the determination of chlorides and total organochlorine in water samples via on-line continuous generation of chlorine, *J Anal Atom Spectrom.* Vol.13, 911-915(1998)
- [13] Lepkojus, F., Watanabe, N., Buscher, W., Cammann, K. and Boehm, G.: A simple radiofrequency helium discharge plasma (RFP) for spectroscopic purposes, *J. Anal. At. Spectrom.*, Vol. 14, 1511-1513(1999)
- [14] 渡辺信久, Buscher, W., Boehm, G.: 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, 臭素及びヨウ素の定量, *分析化学*, Vol. 50, 163-167(2001)
- [15] Watanabe, N., Buscher, W., and Boehm, G.: Atmospheric pressure barrier discharge helium plasma for halogen determination with optical emission, *Anal Sci.* Vol.17 Supplement, i971-i973 (2002)