

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5066765号
(P5066765)

(45) 発行日 平成24年11月7日(2012.11.7)

(24) 登録日 平成24年8月24日(2012.8.24)

(51) Int.Cl. F I
GO 1 N 27/68 (2006.01) GO 1 N 27/68 B

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2010-550572 (P2010-550572)	(73) 特許権者	304023994 国立大学法人山梨大学 山梨県甲府市武田四丁目4番37号
(86) (22) 出願日	平成22年2月10日 (2010.2.10)	(74) 代理人	100080322 弁理士 牛久 健司
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/052392	(74) 代理人	100104651 弁理士 井上 正
(87) 国際公開番号	W02010/093052	(74) 代理人	100114786 弁理士 高城 貞晶
(87) 国際公開日	平成22年8月19日 (2010.8.19)	(72) 発明者	平岡 賢三 山梨県甲府市武田4丁目3番11号 国立 大学法人山梨大学内
審査請求日	平成23年6月28日 (2011.6.28)	審査官	島田 英昭
(31) 優先権主張番号	特願2009-32466 (P2009-32466)		
(32) 優先日	平成21年2月16日 (2009.2.16)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 過酸化水素の検出方法および装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸素分子負イオン O_2^- を生成し、
生成した酸素分子負イオン O_2^- を、過酸化水素分子 H_2O_2 とのクラスタリング反応空間に供給し、

上記クラスタリング反応空間内のイオンを分析装置に導いて、酸素分子負イオン O_2^- と過酸化水素分子 H_2O_2 とのクラスタイオン $O_2^- (H_2O_2)$ の少なくとも存在の有無を検出し、それによって過酸化水素の少なくとも存在の有無を検出する、

過酸化水素の検出方法。

【請求項2】

塩化物負イオン Cl^- を生成し、
生成した塩化物負イオン Cl^- を、過酸化水素分子 H_2O_2 とのクラスタリング反応空間に供給し、

上記クラスタリング反応空間内のイオンを分析装置に導いて、塩化物負イオン Cl^- と過酸化水素分子 H_2O_2 とのクラスタイオン $Cl^- (H_2O_2)$ の少なくとも存在の有無を検出し、それによって過酸化水素の少なくとも存在の有無を検出する、

過酸化水素の検出方法。

【請求項3】

電子を生成し、生成した電子により空気中の酸素分子をイオン化して酸素分子負イオン O_2^- を生成する、請求項1に記載の検出方法。

10

20

【請求項 4】

大気圧下または減圧下での放電により電子を生成する，請求項 3 に記載の検出方法。

【請求項 5】

酸素分子負イオン O_2^- を生成する手段，

生成した酸素分子負イオン O_2^- を，過酸化水素分子 H_2O_2 とのクラスタリング反応空間に供給する手段，および

上記クラスタリング反応空間内のイオンが導入され，酸素分子負イオン O_2^- と過酸化水素分子 H_2O_2 とのクラスタイオン $O_2^- (H_2O_2)$ の少なくとも存在の有無を検出し，それによって過酸化水素の少なくとも存在の有無を検出するための分析装置，

を備えた過酸化水素の検出装置。

10

【請求項 6】

サンプルを上記クラスタリング反応空間に供給する手段をさらに備えた請求項 5 に記載の検出装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は過酸化水素の検出方法および装置に関する。

【背景技術】

【0002】

溶液中に含有される過酸化水素または気体の過酸化水素の検出方法は既にいくつか提案されている。たとえば，次のような文献がある。

20

特開 2004 - 85374 号公報

H. Huang, P. K. Dasgupta "Renewable liquid film-based electrochemical sensor for gaseous hydroperoxides" Talanta 44 (1997) 605 - 615

しかしながら，気体状の過酸化水素イオンの質量分析を用いた高感度検出方法は全く提案されていない。それは親（正）イオン $H_2O_2^+$ イオンが殆ど生成されないからであり，生成されたとしても分解されやすく，また空気中の水蒸気によるシグナルに妨害され，検出が困難であるからである。

30

【発明の開示】

【0003】

この発明は過酸化水素を簡単な操作で検出できるようにすることを目的とする。

この発明はまた，過酸化水素を高感度に検出できるようにすることを目的とする。

この発明による過酸化水素の検出方法は，気相負イオンを生成し，生成した気相負イオンを，過酸化水素分子 H_2O_2 とのクラスタリング反応空間に供給し，上記クラスタリング反応空間内のイオンを分析装置に導いて，上記気相負イオンと過酸化水素分子 H_2O_2 とのクラスタイオンの少なくとも存在の有無を検出し，それによって過酸化水素の少なくとも存在の有無を検出するものである。

この発明による過酸化水素の検出装置は，気相負イオンを生成する手段，生成した気相負イオンを，過酸化水素分子 H_2O_2 とのクラスタリング反応空間に供給する手段，および上記クラスタリング反応空間内のイオンが導入され，気相負イオンと過酸化水素分子 H_2O_2 とのクラスタイオンの少なくとも存在の有無を検出し，それによって過酸化水素の少なくとも存在の有無を検出するための分析装置を備えているものである。必要に応じて，検出すべきサンプルを上記クラスタリング反応空間に供給する手段が設けられる。

40

一実施態様では，上記気相負イオンが酸素分子負イオン O_2^- であり，分析装置において酸素分子負イオン O_2^- と過酸化水素分子 H_2O_2 とのクラスタイオン $O_2^- (H_2O_2)$ を検出する。

他の実施態様では，上記気相負イオンが塩化物イオン Cl^- であり，分析装置においてクラスタイオン $Cl^- (H_2O_2)$ を検出する。

50

酸素分子負イオン O_2^- 、塩化物イオン Cl^- 以外にも、過酸化水素分子 H_2O_2 とクラスタイオンを形成するものであれば、他の気相負イオンも使用することができる。

上記クラスタリング反応空間内に過酸化水素 H_2O_2 蒸気があれば（または供給されていれば）、気相負イオンと反応し、気相負イオンと過酸化水素分子 H_2O_2 とのクラスタイオンが形成される（生成する）。このようにして生成されたクラスタイオンは分析装置に導かれ、少なくともその存在（および分析装置によってはその相対量または絶対量）が検出される。これによって過酸化水素 H_2O_2 の存在と量の検出が可能となる。

気相負イオンの生成およびクラスタイオンの形成は大気圧下または減圧下で行なうことができる。

気相負イオンとして酸素分子イオン O_2^- を用いた場合について詳述すると、この発明による酸素分子負イオン O_2^- を用いた過酸化水素の検出方法は、酸素分子負イオン O_2^- を生成し、生成した酸素分子負イオン O_2^- を、過酸化水素分子 H_2O_2 を検出すべき空間（クラスタリング反応空間）に供給し、上記空間内のイオンを分析装置に導いて、酸素分子負イオン O_2^- と過酸化水素分子 H_2O_2 とのクラスタイオン $O_2^- (H_2O_2)$ の少なくとも存在の有無を検出し、これによって過酸化水素の少なくとも存在の有無を検出するものである。

この発明による酸素分子負イオン O_2^- を用いた過酸化水素の検出装置は、酸素分子負イオン O_2^- を生成する手段、生成した酸素分子負イオン O_2^- を、過酸化水素分子 H_2O_2 を検出すべき空間（クラスタリング反応空間）に供給する手段、および上記空間内のイオンが導入され、酸素分子負イオン O_2^- と過酸化水素分子 H_2O_2 とのクラスタイオン $O_2^- (H_2O_2)$ の少なくとも存在の有無を検出し、それによって過酸化水素の少なくとも存在の有無を検出するための分析装置を備えているものである。

上記クラスタリング反応空間内に過酸化水素 H_2O_2 蒸気があれば（または供給されていれば）、酸素分子負イオン O_2^- イオンと反応し、酸素分子負イオン O_2^- と過酸化水素分子 H_2O_2 とのクラスタイオン $O_2^- (H_2O_2)$ が形成される（生成する）。このようにして生成されたクラスタイオン $O_2^- (H_2O_2)$ は分析装置に導かれ、少なくともその存在（および分析装置によってはその相対量または絶対量）が検出される。これによって過酸化水素 H_2O_2 の存在と量の検出が可能となる。

酸素分子負イオンの生成、上記クラスタイオンの生成は大気中でも可能であるから、たとえば生成したクラスタイオンを大気中からイオンサンプリングオリフィスを介して真空に導入して、質量分析計（またはイオンドリフト管の検出器）にて検出することができる。

反応イオンとして、予め負イオン O_2^- を生成しておき、このイオンと H_2O_2 分子を結合させてクラスタイオンとして検出するので、極めて穏やかなイオン化法であり、フラグメントイオンが発生しない。また、水蒸気が混在してもイオン検出に殆ど影響されない。これは、 $O_2^- (H_2O_2)$ の結合エネルギーが $O_2^- (H_2O)$ に比べてずっと大きいので、 H_2O_2 が存在する条件下では、 $O_2^- (H_2O)$ が殆ど発生しないからである。

酸素分子負イオンの生成は、たとえば電子の生成により行うことができる。すなわち、電子を生成し、生成した電子により空気中の酸素分子をイオン化して酸素分子負イオン O_2^- を生成する。他の気相負イオンも電子との結合により生成することができる。

大気圧下または減圧下（数 Torr 以上）での放電により電子を生成することができる。放電は、バリエー放電、大気圧直流放電、高周波放電、マイクロ波放電などを利用できる。放電ガスは、希ガス、酸素、空気、窒素など種類を問わない。

真空中（減圧下）での放電を利用する場合には、高周波放電（MHz オーダー）、マイクロ波放電（GHz オーダー）等も用いることができる。放射性同位元素からの電子放出を利用してよい。いずれにせよ、生成した電子を酸素分子に付着させて、酸素分子負イオン O_2^- 、その他の気相負イオンを生成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0004】

10

20

30

40

50

第 1 図はこの発明の実施例の構成を示す。

第 2 A 図～第 2 C 図は第 1 図に示す実施例の実測値の一例を示すグラフで、第 2 A 図は全イオンの強度の時間的変化を、第 2 B 図は $O_2^- (H_2O_2)$ の強度の時間的変化を、第 2 C 図は $Cl^- (H_2O_2)$ の強度の時間的変化をそれぞれ示す。

第 3 A 図～第 3 D 図は第 2 A 図～第 2 C 図に示すグラフの各部分 (I)～(IV) におけるマススペクトルを示すもので、第 3 A 図 (I) は過酸化水素をやや離して供給した場合、第 3 B 図 (II) は過酸化水素を近づけて供給した場合、第 3 C 図 (III) は過酸化水素と四塩化炭素蒸気を供給した場合、第 3 D 図 (IV) は過酸化水素と四塩化炭素蒸気の供給を止めた場合をそれぞれ示している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

第 1 図は酸素分子負イオンを利用した過酸化水素の検出に関する実施例であり、電子の生成、したがって酸素分子負イオンの生成にバリアー放電を利用している。

質量分析計 20 のイオンサンプリングオリフィス 21 (小さな孔を有する) に接近させて (たとえば数 mm ないし数 cm 程度離して)、大気中に、バリアー放電管 10 をその先端をオリフィスに対向させて配置する。バリアー放電管 10 内にはその基端部から放電ガスとしてヘリウム (He) ガスを流す。バリアー放電管 10 の先端はやや狭まっている。質量分析計 20 内は高真空である。したがって、バリアー放電管 10 の先端からオリフィス 21 に向かって流体の流れが形成される。この流れの部分を放電管下流部とする。放電管上流部は放電管 10 内である。

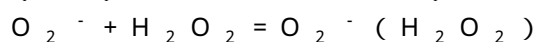
バリアー放電管 10 は誘電体 (たとえばガラス) であり、その外周面に外側電極 11 が設けられている。外側電極 11 には後述する内側電極 12 との間に交流の高電圧が印加される。バリアー放電管 10 の内部に内側電極 12 が配置され、接地される。これらの電極 10 と 12 の間にバリアー放電が生じる。放電管 10 にヘリウムガスを流すことにより、放電管 10 の先端の外部において (放電管下流部)、高いエネルギーを持つ準安定励起種 He^* が形成され、これによって大気成分ガス (N_2 , O_2 など) が励起イオン化され、電子が放出される。生成された電子が酸素分子 O_2 に付着して、酸素分子負イオン O_2^- が生成される。

他方、サンプル供給管 (たとえばガラス製) 30 の内部に過酸化水素水で湿らせた綿 (サンプル S) が置かれ、この供給管 30 にその基部からキャリアガス (たとば N_2 ガス) が供給される。供給管 30 の先端は開口し、放電管下流部にのぞんでいるので放電管下流部に過酸化水素が供給される。この放電管下流部がクラスタリング反応空間である。

わざわざキャリアガスを流さなくても、放電管下流部 (クラスタリング反応空間) に過酸化水素を含む容器を近づければ、蒸気成分である過酸化水素 H_2O_2 が放電管下流部に供給される。酸素分子負 O_2^- イオンが過酸化水素 H_2O_2 と強い結合を形成し、酸素分子負イオンと過酸化水素のクラスタイオン $O_2^- (H_2O_2)$ が生成する。このクラスタイオンはオリフィス 21 から質量分析計 20 内に導かれ、質量分析計 20 で検出される。

なお、反応イオンとして、 O_2^- イオンを放電管下流部に生成すればよいので、放電ガスとしては、希ガスはもとより、窒素、酸素、空気等を使用できる。上述したように供給管 30 や N_2 ガスの供給は必ずしも必要ではない。また、放電管下流部にニードル電極 40 が設けられている。これはバリアー放電プラズマ由来の邪魔になるイオン (バックグラウンドとなるイオン) を除去するためのもので、除去したいイオンの正負に応じた正、負の直流高電圧が印加される。このニードル電極 40 も必ずしも必要ではない。また、バリアー放電管 10 の先端は狭まっている必要は必ずしもなく、内部電極 12 も図示のようにコイル状でなく、直線状でもよいなど、種々の変形例がある。

クラスタイオン $O_2^- (H_2O_2)$ の生成は、静電相互作用からなるクラスタイオン形成反応であるので分解しやすい H_2O_2 を解離させることなく O_2^- との付加イオンとして (質量分析計 20 において質量電荷比 m/z 値 66 として) (第 3 A 図 (I), 第 3 B 図 (II) の $m/z = 65.99$) 検出できる。



10

20

30

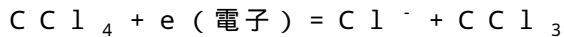
40

50

クラスタイオンのコアイオンとしての O_2^- は、大気中の酸素から容易に生成されるので、放電に特殊な工夫をこらすことなく、容易に H_2O_2 を検出できる。

もし、クラスタイオン O_2^- (H_2O_2) の m/z 66 に不純物イオン (バックグラウンド) シグナルが存在したとしても、イオンシグナル O_2^- (H_2O_2) が極めて強く現れるので、誤報の可能性はほとんどない。この点がこの発明の優れている点である。

m/z 66 に現れる O_2^- (H_2O_2) イオンが確実に O_2^- と H_2O_2 のクラスタイオンであることを確認する方法として、放電管下流部に塩化物イオン Cl^- を生成させる方法がある。たとえば、放電管下流部に四塩化炭素ガス CCl_4 をわずかに供給すると、放電で生成した電子 (熱電子) が四塩化炭素と反応して、塩化物イオン Cl^- を生成する。



このようにして生成した塩化物イオン Cl^- と過酸化水素分子がクラスタイオン Cl^- (H_2O_2) を生成する。このイオンの質量電荷比 m/z 値は、69 と 71 (第3C図 (III) の $m/z = 68.96, 70.96$) に現れるので、容易に付加分子が H_2O_2 であることが確認できる。このことはまた、塩化物イオン Cl^- を用いて過酸化水素分子とのクラスタイオンを形成することにより過酸化水素の検出が可能であることを示している。

第2A図~第2C図に、第1図に示す装置を用いて得られた実測値例を示す。第2A図は全イオン電流の変化を、第2B図は O_2^- (H_2O_2) イオン強度の変化を、第2C図は Cl^- (H_2O_2) のイオン強度の変化をそれぞれ示す。Iで示す部分は放電管下流部の中心から側方に2cm離れた位置に過酸化水素水で湿らせた綿棒を近づけた場合のものである。IIの部分は、放電管下流部に綿棒をかなり近づけた場合、IIIは、IIの状態を保ちつつ、放電管下流部に四塩化炭素で湿らせた綿棒を近づけた場合、IVは過酸化水素と四塩化炭素の供給を止めた場合をそれぞれ示す。負イオンモード測定において、主生成イオンとして、 O_2^- (H_2O_2) が生成すること、また四塩化炭素 CCl_4 の供給により、 O_2^- (H_2O_2) イオンが Cl^- (H_2O_2) に転化することが分かる。

第3A図~第3D図に上記のI, II, III, IVの場合において実際に測定されたマススペクトルを示す。第3A図 (I) は30% H_2O_2 水溶液を含んだ綿棒を放電管下流部の側方2cmに近づけた場合のマススペクトルである。大気成分由来の O_2^- , NO_2^- イオンとともに、クラスタイオン O_2^- (H_2O_2) が観測されている。第3B図 (II) は、放電管下流部に綿棒をかなり近づけた場合のマススペクトルである。 O_2^- イオンのほとんどが消失して H_2O_2 とのクラスタイオンである O_2^- (H_2O_2) に転化し、これが最強イオンとして観測されている。第3C図 (III) は、第3B図 (II) の状態において、放電管下流部に四塩化炭素蒸気を供給した場合である。 O_2^- (H_2O_2) の大部分が Cl^- (H_2O_2) に転化したことが分かる。この場合においては、 Cl^- (H_2O_2) が最強イオンとして観測されている。このように、放電を用いて O_2^- イオンまたは Cl^- イオンを生成し、負イオンモードで、 O_2^- (H_2O_2) または Cl^- (H_2O_2) を生成することで、高感度で過酸化水素が検出できることが分かる。第3D図 (IV) は、過酸化水素と四塩化炭素蒸気の供給を止めた場合のものである。

過酸化水素は過酸化物爆発物の出発原料であり、その検出法の確立が緊急の課題となっている。この発明によると、過酸化水素液体容器の存在を高感度に検出できる。過酸化水素分子は非常に吸着性が強く、この発明によると過酸化水素溶液の容器の蓋に吸着した微量成分でも検出可能であり、過酸化水素液体容器の蓋を開けなくても検出可能な場合がある。容器を質量分析計に近づけるのみで、 O_2^- (H_2O_2) イオンが観測されるので、この発明による方法は、簡易型質量分析計のみならず、現在実用化されているイオンドリフト管を用いるイオン源にも適用可能である。この発明による方法は、大気中の水蒸気等の存在に全く影響されずに、選択的に H_2O_2 のみを検出できる高感度な検出方法である。

過酸化水素の検出は酸素分子イオン O_2^- のみならず、上述したように塩化物イオン Cl^- 、その他の気相負イオンを用いて検出することができる。

10

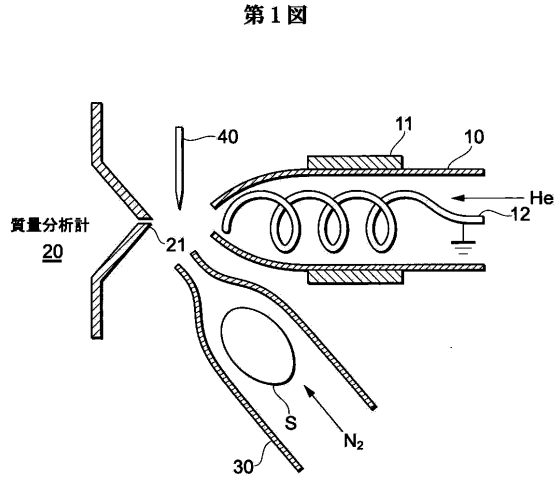
20

30

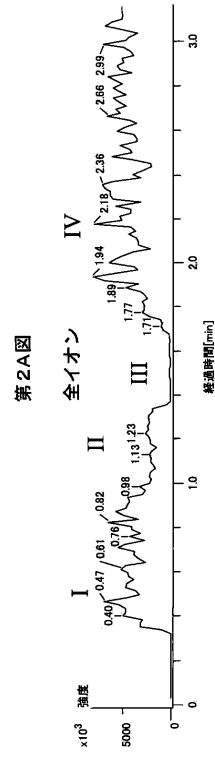
40

50

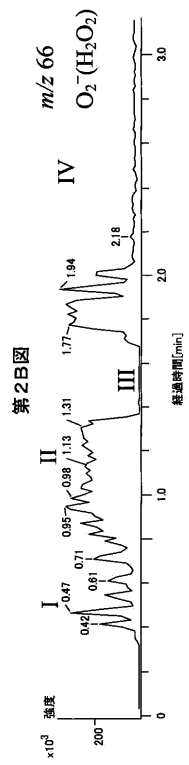
【図1】



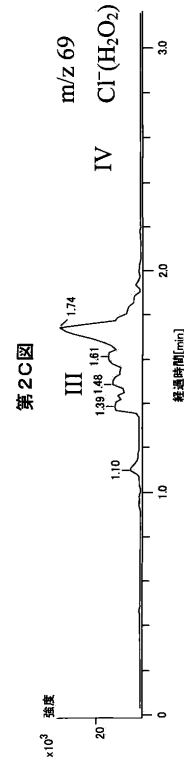
【図2A】



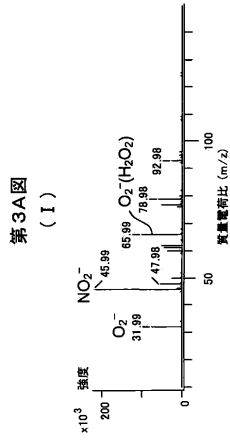
【図2B】



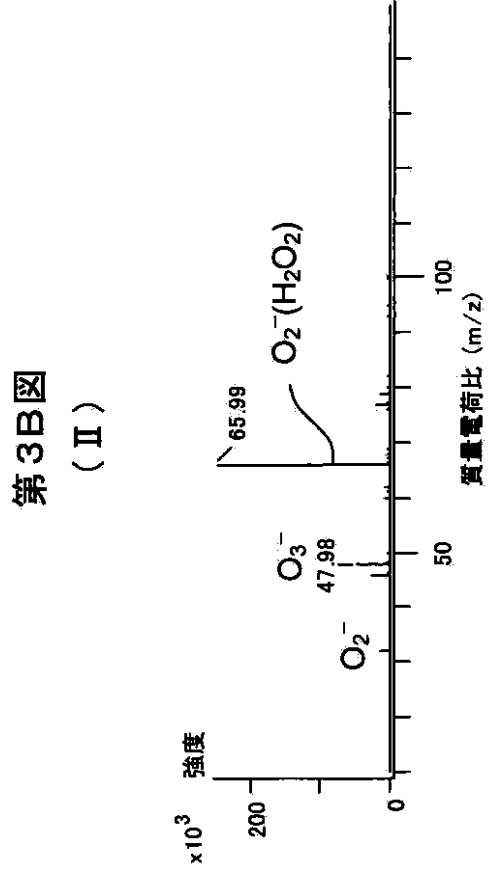
【図2C】



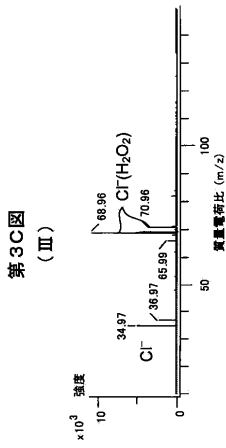
【 図 3 A 】



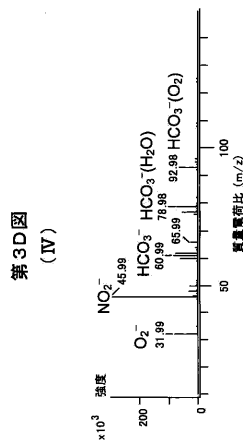
【 図 3 B 】



【 図 3 C 】



【 図 3 D 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 Benjamin M.Messer,et al. , “ computational and experimental studies of chemical ionization mass spectrometric detection technique, International Journal of Mass Spectrometry , 2000年 2月29日 , Vol.197 , p.219-235
藤井敏博, 外2名, “ H₂O₂H⁺の検出 ” , 質量分析総合討論会講演要旨集 , 2001年 , p.262-263
Christopher D.Cappa and Matthew J.Elrod , “ A computational investigation of the electron affinity of CO₃ and the thermodynamic feasibility of , Phys. Chem. Chem. Phys. , 2001年 , Vol.3, No.15 , p.2986-2994
Thomas Reiner,et al. , “ Improved atmospheric trace gas measurements with an aircraft-based tandem mass spectrometer: Ion i , J Geophys Res , 1998年 , Vol.103, No.D23 , p.31309-31320
Diedrich Harms,et al. , “ Selective determination of hydrogen peroxide by adduct formation with a dinuclear iron(III) complex , Analyst , 2002年 , Vol.127, No.11 , p.1410-1412

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

G01N27/62-27/70

H01J49/00-49/48

JSTPlus(JDreamII)