

水素炎イオン化検出器

Hydrogen Flame Ionization Detector

中 村 亨* 吉 原 桃 八*
Tōru Nakamura Tōhachi Yoshihara

内 容 梗 概

最近のガスクロマトグラフの普及、進歩は誠にめざましいものがある。日立製作所は、ガスクロマトグラフの標準形である KGL-2 形を製作、販売しているが、このたび、これの付属品として、水素炎イオン化検出器を完成した。この検出器は、従来の熱伝導検出器に比し、有機物質に対して非常に高感度と、速い応答性を持っている。このことは、クロマトグラフィを行なう際高分解能、速い分析を行ないうる毛細管カラムと組み合わせることができる。本報は、この構造と性質を説明するとともに、この検出器を使用して測定したデータについて説明している。

1. 緒 言

最近のガスクロマトグラフ⁽¹⁾の普及、進歩は顕著なものがあり、特に高感度検出器が開発されるにつれて、その応用面も、有機合成化学より、薬学医学方面に広がってきた。高感度検出器は、現在まで放射線イオン化検出器^{(1)~(3)} および水素炎イオン化検出器が発表され多く使用されている。前者は放射性同位元素を用い、有機分質を電離させそのイオン電流を測定するもので既に日立評論⁽⁴⁾上でくわしく論じられている。水素炎を利用する方法は Scott 氏⁽⁵⁾がガスクロマトグラフに導入したのがはじまりで、その後 Mc Williams 氏⁽⁶⁾が現在多く用いられている試料を水素炎に入れ、生ずるイオン電流を測定する方法を確立した。その後 Ahdreach 氏⁽⁷⁾は、この検出器の分子による相対感度をくわしく測定し炭化水素系の分子は、含炭素数にほぼ比例することを示した。これは水素炎の中で、炭化水素が燃焼される時その分子の炭素数のみがイオン電流と特定の関係があることを示している。Condon 氏⁽⁸⁾⁽¹⁴⁾は検出器の高感度、速応性を利用し、毛細管カラム⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾を発表している。さらに最近検出器の感度向上に従って、従来のパックドカラムにおいても試料の量を微量にし各成分の分解能が上げられることを利用して、高級脂肪酸、ステロイドの分析が速に行なわれるようになってきた。このように、ますますガスクロマトグラフの応用面が広がっているが、日立製作所では、アメリカ Perkin Elmer 社と技術提携を結び、Perkin Elmer 社より提供された資料を基にし、KGL-2A 形ガスクロマトグラフの付属品として、水素炎イオン化検出器を製作した。以下、この原理構造を述べ、その測定例につき説明する。

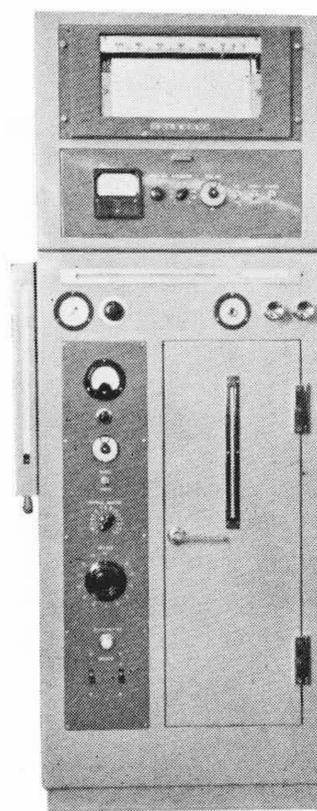
2. 原理および構造

2.1 水素炎イオン化検出器の原理

水素炎イオン化検出器の検出原理は、未だ確定的な理論的根拠が示されていない。しかし含炭素化合物が燃焼している炎が、電導性を示すことは、ファラデーの実験より知られていることであり、物質が燃焼の際何らかの機構でイオン化する。したがってこのイオン電流を測定することによって、物質を検出することができる。このイオンの生ずる理由については、まず水素炎による熱的イオンの発生が考えられるが、炎の温度が 1,000°C 前後であることから、イオン化の能率が 10^{-5} もある事実を説明できない。Stern 氏⁽¹²⁾はこの現象を次のように説明している。

水素と炭化水素が混合し炎となって燃焼するとき、これが一つの集合体ようになり、これがソリッドカーボンのようにふるまう。ソリッドカーボンは、非常に低い仕事関数(ワークファンクション、

* 日立製作所那珂工場



第 1 図
KGL-2A 形ガスクロマトグラフ

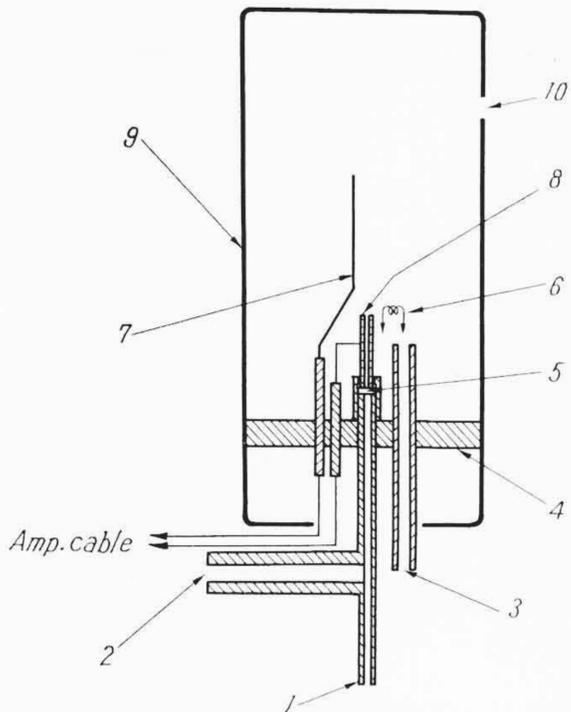
約 4 eV) であるので、水素炎によって、容易にイオン化される。これは炭化水素一分子当たりの炭素数に比例する感度を持つことが良く説明できる。

水素炎により分子はイオン化される。すなわち電子とイオンが生ずる。したがってこれらの再結合を防ぎ、捕集電極より信号を得るためこれに電位を与える必要がある。

2.2 FID 形水素炎イオン化検出器の構造

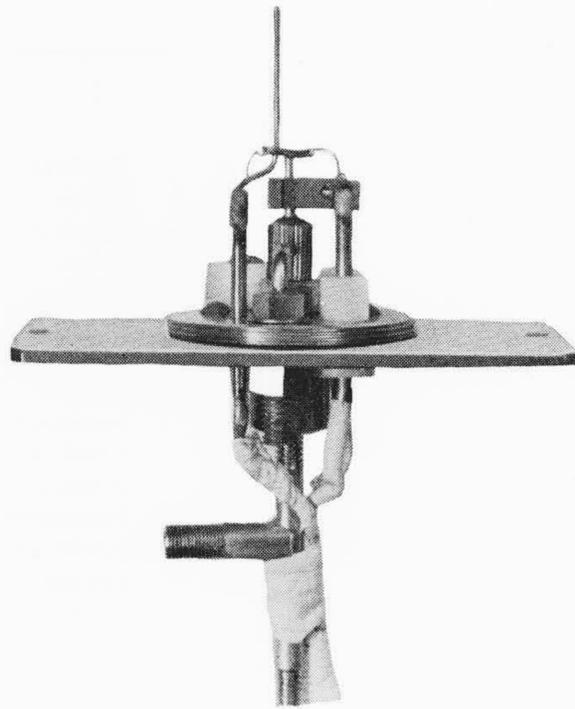
日立 KGL-2A 形ガスクロマトグラフの付属品として製作した FID 形水素炎イオン化検出器の構造を第 2 図、第 3 図に示す。検出器には、キャリアガスおよび試料、水素、水素の燃焼を助けるための空気の三つの流路がある。空気の供給の下に、ノズルより噴出された水素は、点火コイルに電流を流すことにより点火される。点火後は、コイルの電流を切り、炎を安定させる。次にキャリアガスによって、カラムより溶出した試料は、この水素流路にはいり、水素と混合して炎にはいりイオン化される。ノズルと捕集電極の間に 300V の電位を与えて検出電流を得る構造になっている。

検出器におけるキャリアガスと、水素の流量の比は数倍に選ばれるので、カラムの出口より、水素炎の間の死体積はこの比で改善される。このことは、特に分解能の高い毛細管カラムを使用するとき、性能に対する影響が大きく重要である。捕集された微小電流は、微小電流増幅器で増幅し記録計に入れて記録する。この微小電流は 10^{-12} A 程度で、特に応答速度の早い増幅器、記録計が要求さ

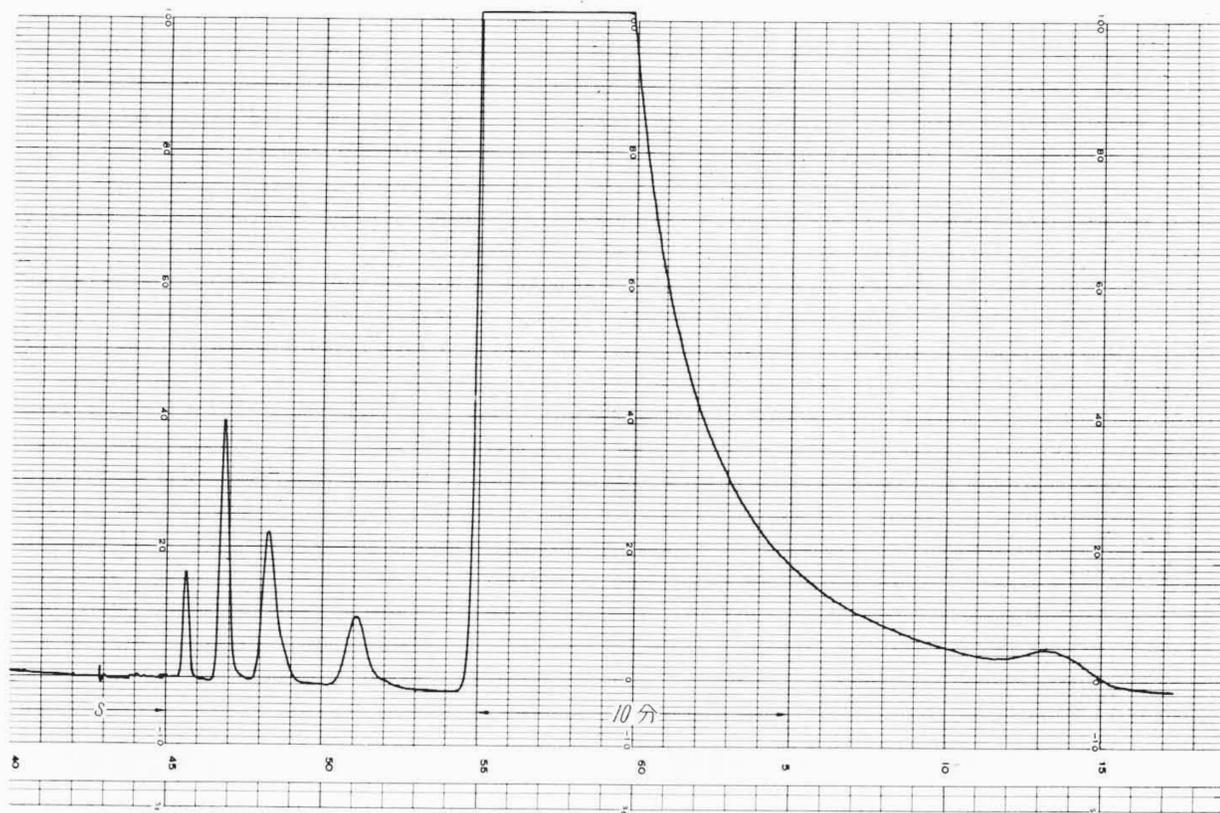


- (1) 水素入口
- (2) キャリヤガス入口
- (3) 空気入口
- (4) ベース
- (5) テフロン
- (6) 点火コイル
- (7) 捕集電極
- (8) ジェット
- (9) キャップ
- (10) 排気口

第2図 FID形水素焰イオン化検出器構造図



第3図 検 出 器



第4図 バックグラウンド電流 (ベンゼン 50°C)

れる。そのほか、ガスクロマトグラフでは、零ドリフトが分析上常に問題になり、この原因が電氣的なものか検出器によるものか、あるいはカラムであるか判定が困難になる。このため増幅器は、ドリフトの生じやすい直結形をさけ、バルブレイティングリードを変換器として用いた増幅器を使用している。この増幅器は、点火後数分以内で安定する。記録計には VKP₂₁ 形電子管式高速記録計⁽¹³⁾を使用した。

2.3 検出器の性能

水素炎イオン化検出器は、有機物に対し高感度であること、直線性範囲が広いこと、雑音レベルが低いこと、応答が速いことが特長である。検出器の感度は、信号と雑音の比が1になる時、この信号を生じるに要する試料の量で表わすのが普通である。したがって、検出器としての感度は、この雑音（水素炎イオン化検出器はバックグラウンドと呼んでいる）のことを考慮しなければならない。

2.3.1 バックグラウンド電流

検出器を一定条件で炎をともし、一定時間おくと 10^{-12} A 程度の比較的安定な電流が流れる現象がある。この電流は水素、キャリアガス、空気をモレキュラシーブを通して純化しても減少しない。この原因は、水素炎を点火すると生じることは確かであるが、2.1に述べたようにその機構は明確でない。このほか、実際に分析する場合、カラムより、カラム充てん材が流出し、バックグラウンド電流を増加させている場合が多い。第4図、第5図にこれの例を示す。

これらの分析条件は、試料1級ベンゼンの不純物でカラム、TCP 2m、キャリアガス N_2 である。第4図はカラム温度 50°C、第5図はこれを 110°C に上げたものである。第5図はカラム温度が高いため各ピークは第4図のものより早くかつピークがすどくなっている。しかしバックグラウンド電流の雑音レベルは非常に大きくなり信号対雑音の比は落ちてくる。また零ラインはなかなか安定せず、この分析時間の間でもドリフトが生じている。TCPは、従来の熱伝導検出器使用の場合、最高許容温度 120°C であるが、FIDを使用し、微量検出を行なう際は、カラム温度を相当低くすることが望ましい。

また微量成分検出の際、注意を要することは、クロマトグラムを書かせた場合、主成分の前に微量成分が出るよう心がける必要がある。ベンゼンはトルエンの微量成分を持っている場合が多いが、このような微量成分測定の場合、どうしてもベンゼンの山が広くなり、

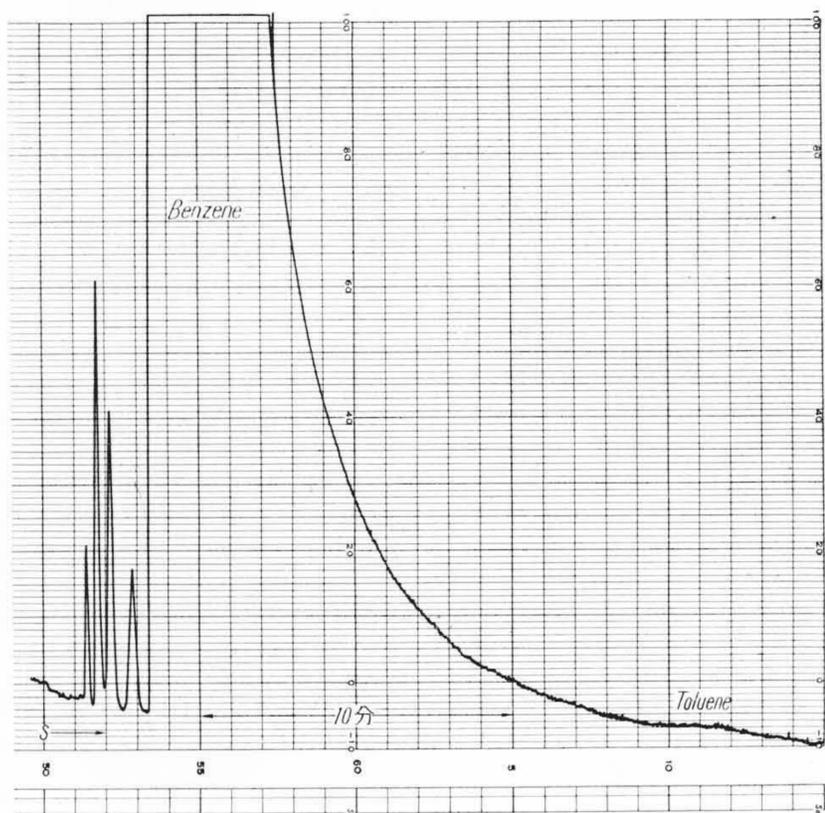
テーリングがはなはだしい。したがってトルエンの山がこのテーリング上に出てしまう。さらにトルエンの量が微量になった場合これの確認がしにくくなるのは明らかであろう。特定物質を検出する際には、なるべくこのことを考慮し、クロマトグラムを書かせた場合、特定成分が抽出液よりも早く出るように選ぶ工夫が必要である。

2.3.2 分子による相対感度

水素炎イオン化検出器は、炭化水素系有機物に対しては、含有炭素数にほぼ比例した感度を有する。Andereatch 氏⁽⁷⁾の結果を第1表に示す。無機ガスはこれに反し、含有炭素化合物でも感度は得られない。ハロゲン化物は、分子が電離しても、非常に再結合しやすい性能をもっているため、感度が低い。この例を第6図に示す。これはキシレン中に四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレンを微量、等容量含ませたものである。カラムには TCP 2m

第 1 表 相 对 感 度 表 (Butane=4.0)

| 分 子 名 | 相 对 感 度 | | 炭 素 数 |
|------------------|--------------|----------------|-------|
| | 单 位 重 量 当 たり | 单 位 分 子 量 当 たり | |
| Methane | 3.4 | 0.95 | 1 |
| Ethane | 3.9 | 2.0 | 2 |
| Ethylene | 4.1 | 2.0 | 2 |
| Acetylene | 4.9 | 2.2 | 2 |
| Propane | 3.9 | 3.0 | 3 |
| Propylene | 4.0 | 2.9 | 3 |
| Cyclopropane | 4.3 | 3.1 | 3 |
| Butane | 4.0 | 4.0 | 4 |
| Isobutane | 4.0 | 4.0 | 4 |
| 1-Butane | 4.1 | 4.0 | 4 |
| 2-Butane | 4.0 | 3.9 | 4 |
| Isobutylene | 4.0 | 3.9 | 4 |
| 1,3-Butadiene | 4.3 | 4.0 | 4 |
| Hexane | 4.2 | 6.3 | 6 |
| Benzen | 4.3 | 5.8 | 6 |
| Cyclohexane | 4.3 | 6.3 | 6 |
| Heptane | 4.3 | 7.4 | 7 |
| Methanol | 1.49 | 0.83 | 1 |
| Etyl alcohol | 2.6 | 2.0 | 2 |
| Carbon monoxide | 0 | 0 | 1 |
| Carbon dioxide | 0 | 0 | 1 |
| Nitrous Oxide | 0 | 0 | 0 |
| Carbon disulfide | 0 | 0 | 1 |



第 5 図 バックグラウンド電流 (ベンゼン 110°C)

を用い、カラム温度を 50°C にした。この含塩素化合物は、水素数に応じ感度が増加する。第 7 図は等重量に試料を入れたときの相対感度を示した図である。第 7 図から明らかのように、四塩化炭素はトルエンに比し約 1 けた感度が低い。

2.3.3 直線性範囲、および検出感度

水素炎イオン化検出器の直線性範囲は非常に広い。第 8 図にベンゼンの検量線を示す。これのクロマト条件はカラム剤 TCP 2m、カラム温度 80°C でトルエン中に 2.5% ベンゼンを混合し注入量を変えて測定した。注入器はアメリカハミルトン製 10 μl のものを使用した。試料の量が多くなると、検量線のこう配は小さくなっていく。しかしクロマトグラムの山の面積を取れば、10 μl (ベンゼンの量 0.4 μl) 以下ならば直線性が保たれる。

この条件で、バックグラウンド電流の雑音は最大感度で 1 目盛り以下であるので、直線性範囲は約 10⁶ である。

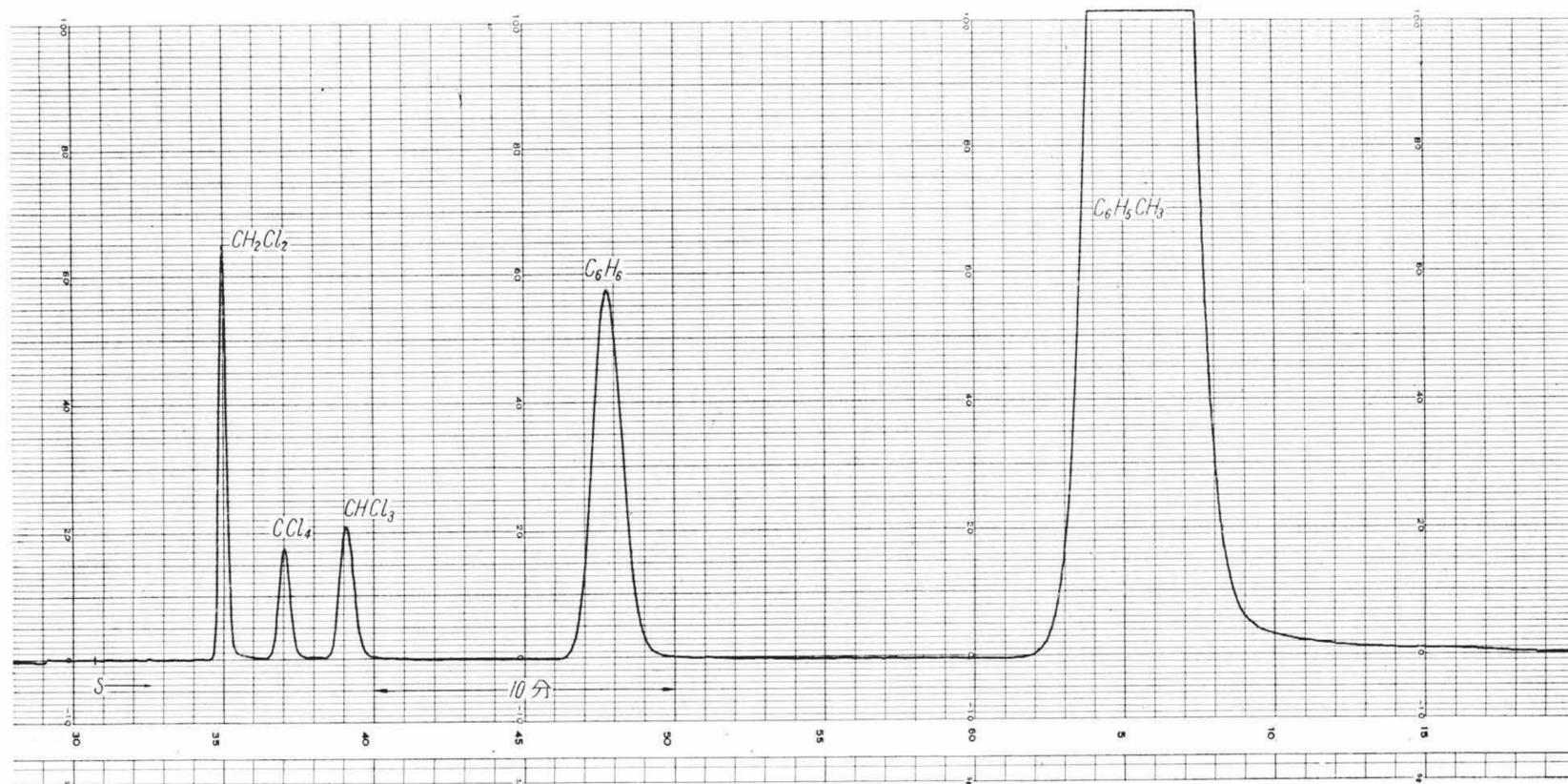
検出感度は次のようにして定めることができる。すなわち試料

量が、検出器の直線性範囲にある間は、このクロマトグラムのピークが、その試料の絶対量に比例する。このピーク面積は、電流×時間、すなわちクーロンの元を持つので、単位重量当たり、クーロン/g という単位で表わす。FID 形水素炎イオン化検出器の検出感度は 0.002 クーロン/g (ベンゼン) である。

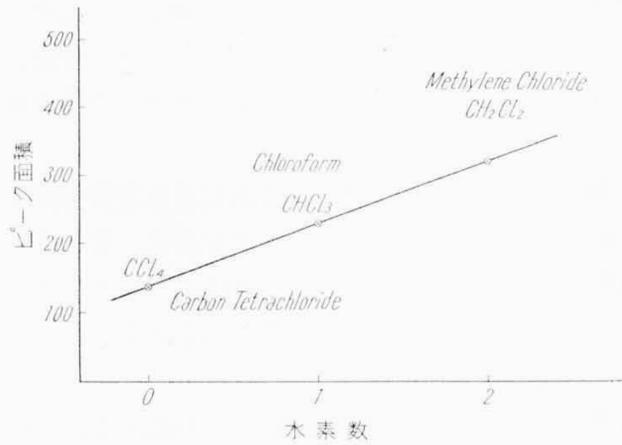
3. 測 定 例

3.1 毛細管カラム

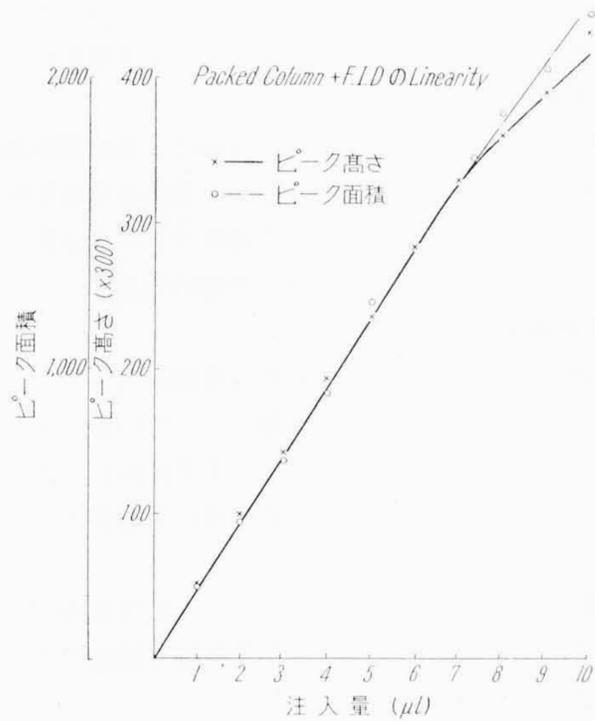
水素炎イオン化検出器は、毛細管カラムと組み合わせると非常にその効力を発揮する。毛細管カラムは、内径 0.25 mm、長さ 45 m、または 90 m が標準である。この内径にカラム剤を一様に塗布する。2.3.3 に述べたように検出器の直線性範囲で使用するためには、試料を微量注入しなければならない。しかし現在のところこのような注入器の製作は困難である。このため試料の量のある程度多く注入し、これの流路を 2 つに分け、毛細管カラムに導入する方法をとっ



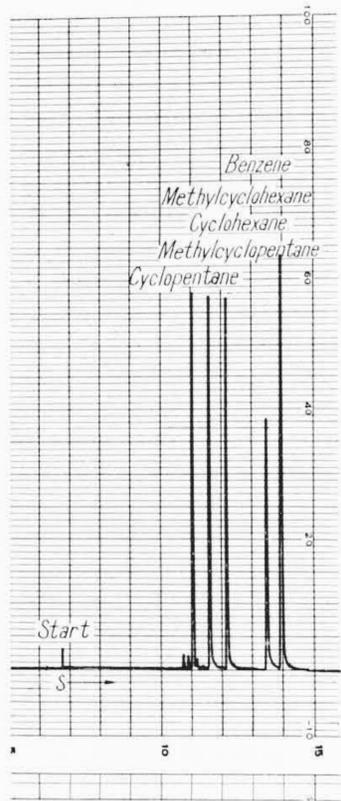
第 6 図 含 塩 素 化 合 物 の ク ロ マ ト グ ラ ム



第7図 含塩素化合物相対感度



第8図 ベンゼンの検量線

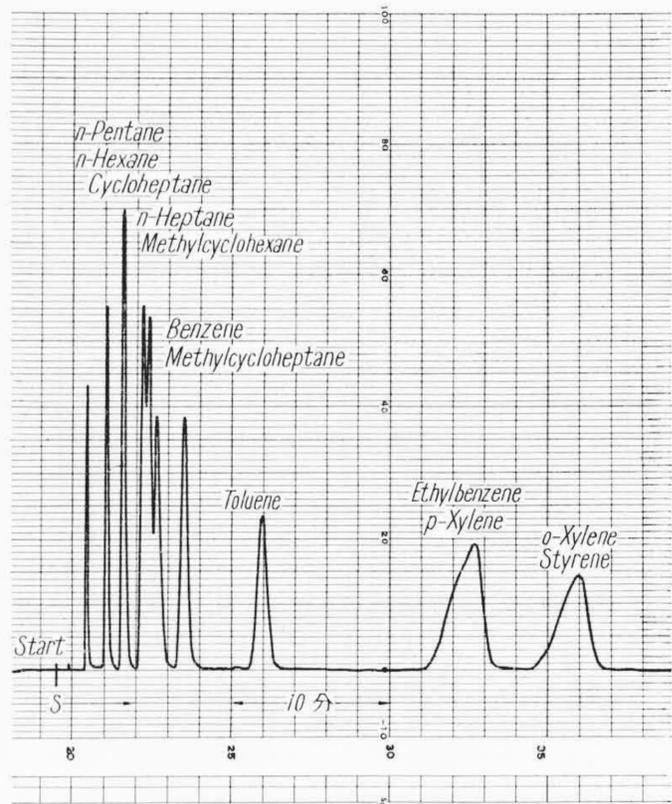


5種混合液 0.5 μl/500, カラム ポリプロピレングリコール 45m, カラム温度 50°C

第11図 低沸点液体の分析

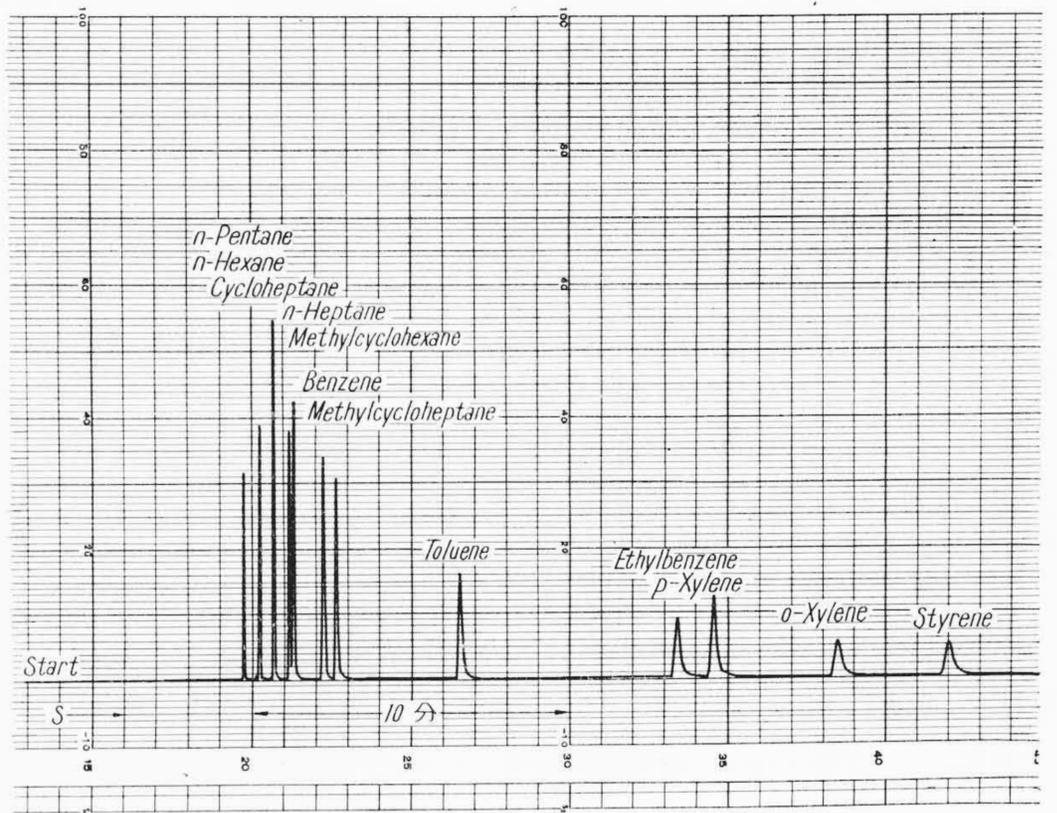
た。測定例に注入量の次にこの分離比が示してある。通常は1対100ないし1,000である。

水素炎イオン化検出器と、毛細管カラムとを組み合わせる場合の



中性成分12種, 20 μl, カラム シリコンオイル DC 550 3m, カラム温度 80°C

第9図 中性成分の分析



中性成分12種, カラム ポリプロピレングリコール 45m, カラム温度 80°C

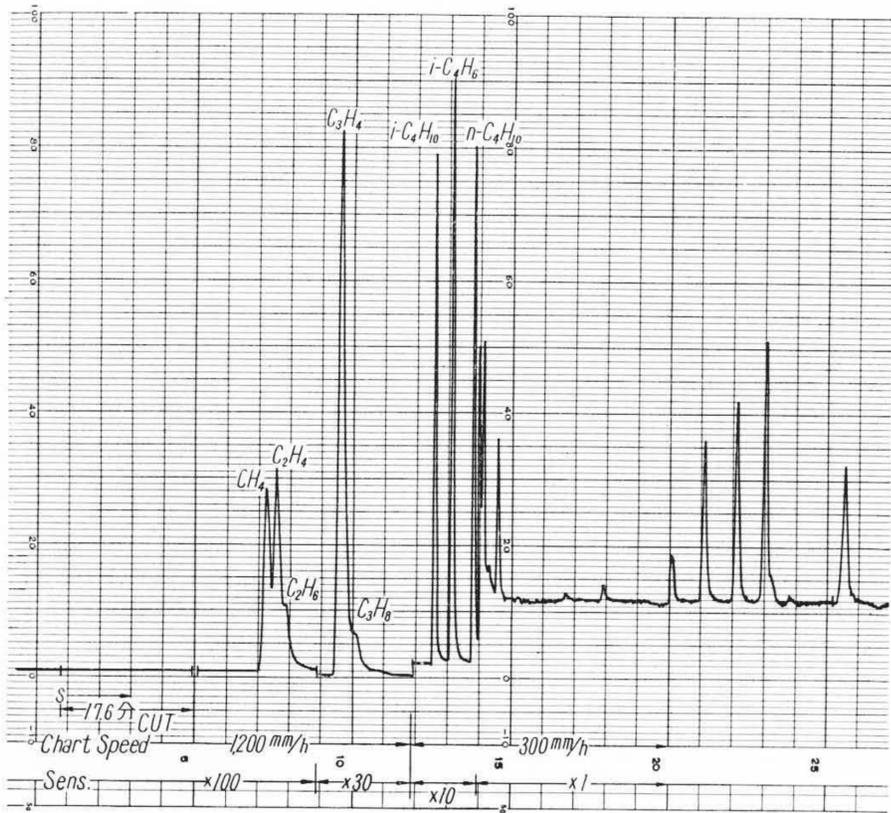
第10図 中性成分の分析

有利な点は次のとおりである。

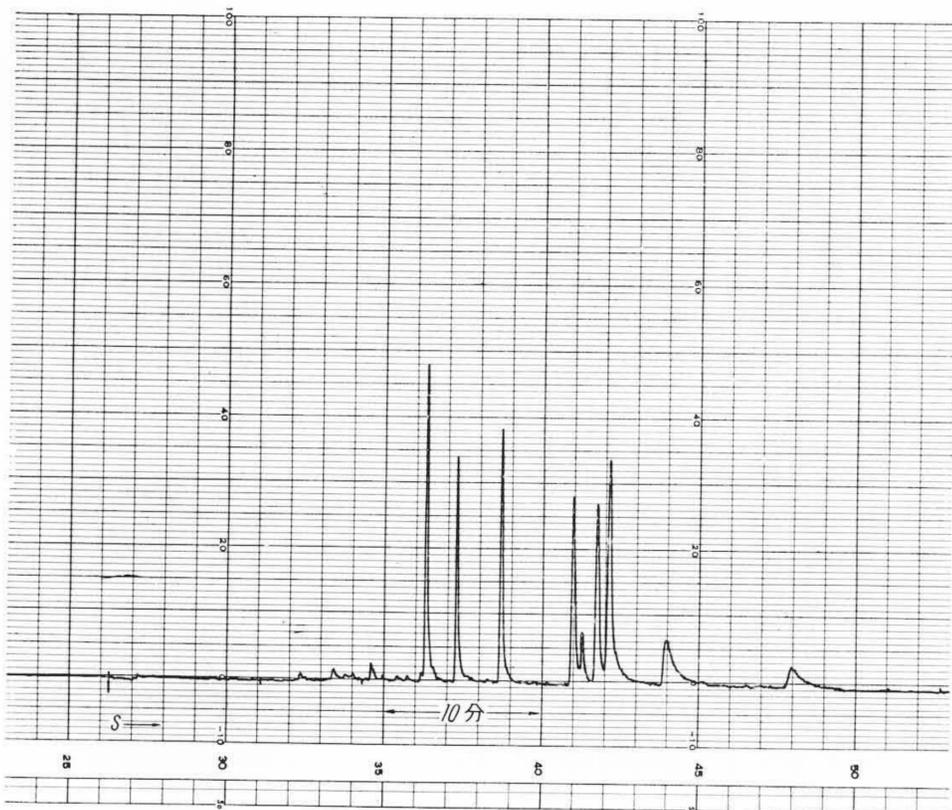
(1) 毛細管の内部構造が一様であるため、パックドカラムに比し、非常な高分解能を得ることができる。さらに検出器の感度が高くなったことから、試料の注入量がごく微量ですみ、また試料が微量のためカラムの分解能がさらに高まる。

(2) 毛細管カラムは、カラム温度が低くても、パックドカラムと同様に分析できる。このカラム温度が低いことは、カラム剤の流出が少なく、バックグラウンド電流が低くなり非常に有利である。このカラム温度がカラム剤の使用限界温度付近であるときには効果はいちじるしい。その一例は、すでに2.3.1に述べた。この場合、毛細管カラムのバックグラウンド電流は、パックドカラムに比し1けたから2けた少なくできるので、非常に有利である。次にパックドカラムと毛細管カラムの比較を行なう。

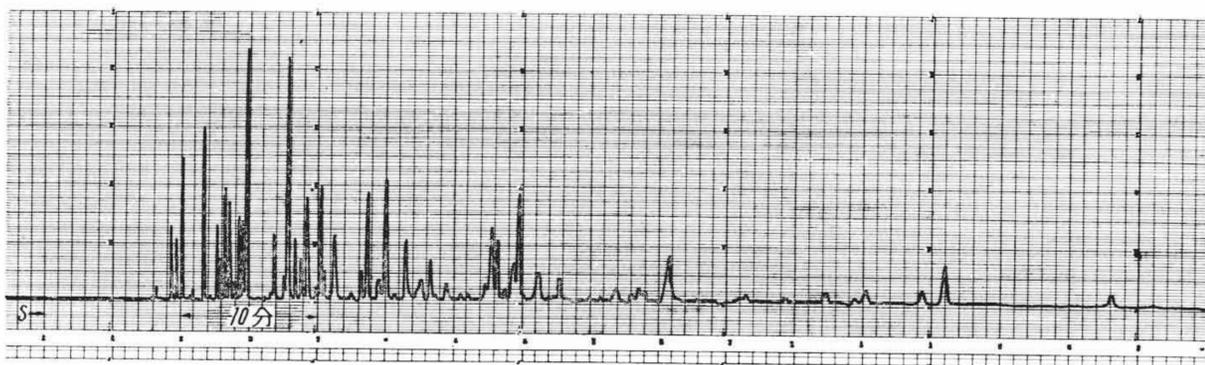
第9図はパックドカラムにて50°Cより150°Cの沸点のものに数



分解ガス 2 cc/1000, カラム スクアラン 90m, カラム温度 0°C
第12図 低沸点炭化水素の分析



カラム ポリプロピレングリコール, カラム温度 175°C
第13図 香料の分析



カラム ポリプロピレングリコール 90m, カラム温度 60°C
第14図 石油の分析 0.4 μl/1000

種混合した試料を分析したものでヘプタン, メチルシクロヘキサン, ベンゼンの分離はあまり良くない。また最後の二つのピークは, それぞれ二つの成分を含んでおり分離しない。カラムはシリコンオイル DC 550, 3 m であり, 分析時間は 35 分である。

第10図に, 同一試料を毛細管カラムで測定したものを示す。分析時間は 29 分であるにもかかわらず, 全成分が分離している。これは明らかに毛細管カラムの高分解力を示している。

第11図に比較的沸点の低い5種混合液の分析例を示す。各成分は, 非常にすどいピークを描き, それぞれの理論段数は 25,000 以上である。これは, パックドカラムの約 25 m 程度の分離能を持っていることを示している。

第12図に分解ガスの分析例を示す。主成分は $C_1 \sim C_3$ で, C_4, C_5 の微量成分も 10 種類ほど検出することができた。この分析には, スクアランカラム 90 m を用い, カラムを 0°C に冷却して用いた。キャピラリーカラムは非常に小形にまとまっているので, デュワーびんで簡単に冷却することができる。

第13図に香料の分析例を示す。香料は分析時間が長いと, その成分が熱分解を起こし最初の目的のものを測定できないおそれがある。この点毛細管カラムは分析温度が低く, また分析時間も早いので理想的である。

3.2 天然産物の分析

天然産物そのままは, その作られた課程からみて, 分子の形が少しずつ違った物が多種類はいっていることが予想される。これを分析することは非常に面倒である。このため分析にはやはり分解能の高い毛細管カラムを用いると有利である。

第14図に石油の分析例をあげる。カラム温度 60°C で, 試料はわずかであるにもかかわらず百数種類も検出でき分析時間も 70 分足らずである。

第15図に植物油コクサギの分析例を示す。

このように天然産物は, 主成分のまわりに少しずつ構造の異なった非常に多くの種類の成分よりなっていることがわかる。

3.3 高沸点物の分析

高沸点物の分析は, カラム温度を高くしなければならぬ困難さがある。ところが高感度検出器があると, 試料の濃度を低くできるため比較的低い温度で分析できるようになりこれの分析範囲が広がった。

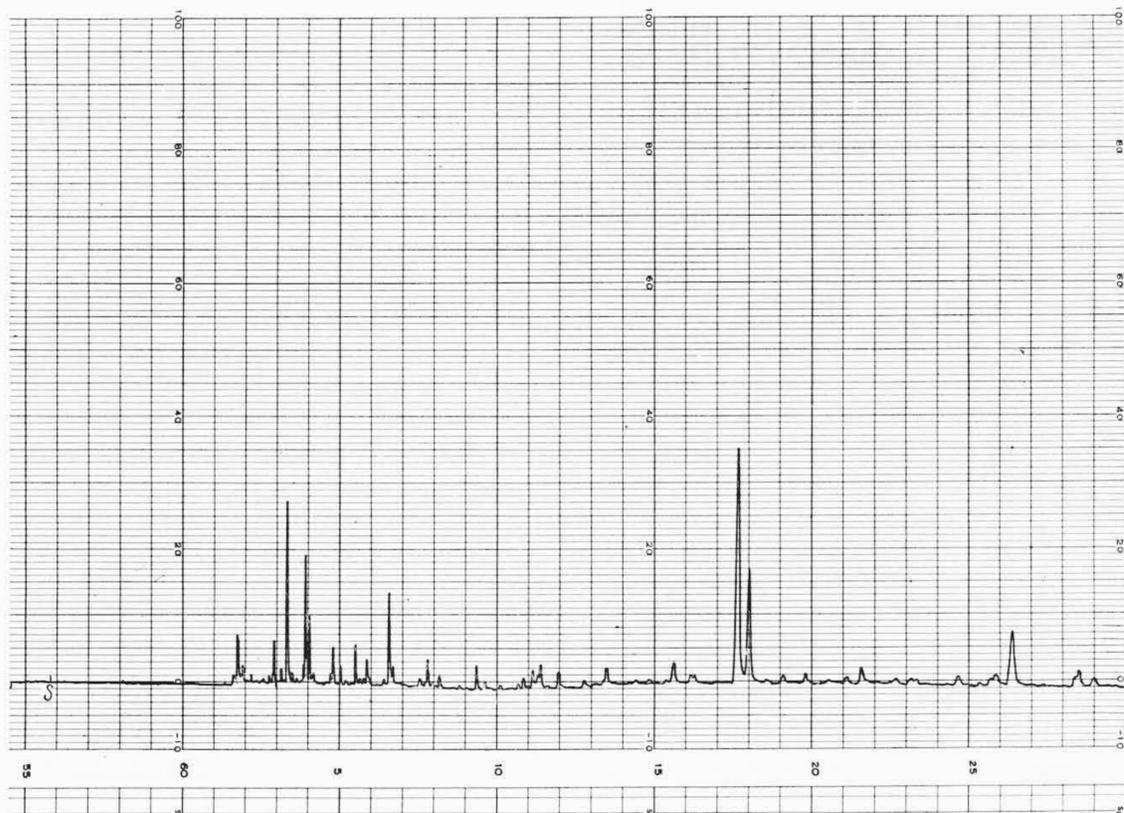
第16図にヤシ油脂脂肪酸の分析例を示す。カラム温度 185°C で分析可能である。

第17図にステロイド類の分析例を示す。ステロイドは沸点も高く, また高温では試料の分解が起こり非常に分析しにくいものであった。カラムには, 毛細管カラムを用いカラム剤はシリコンオイル DC 550 で, 210°C で分析を行なった。最初の山は有機溶剤で, コレステロールのピークは, 試料注入後 18 分である。これの前後の山は不純物と思われる。

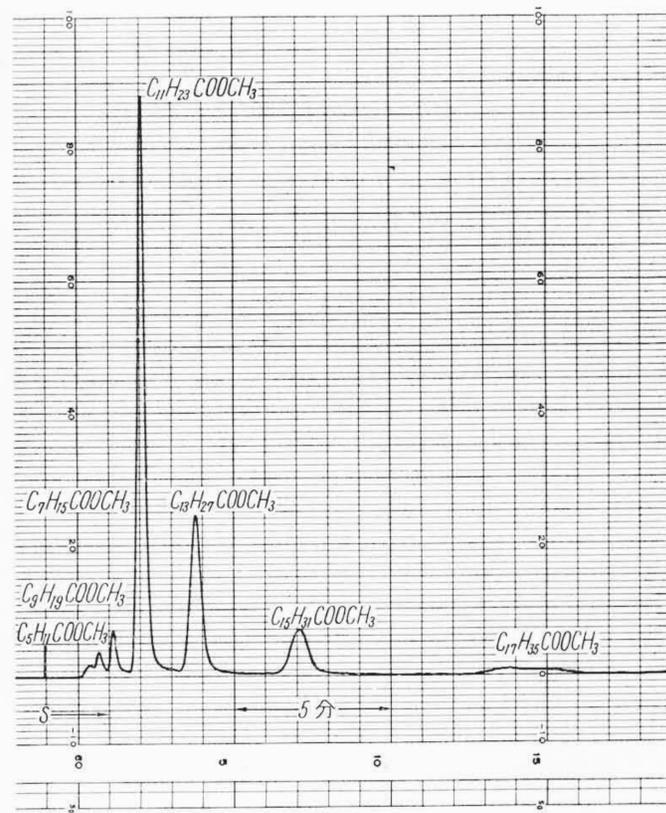
第18図に高級脂肪酸の分析例を示す。 C_{18} の脂肪酸, ステアリン酸, オレイン酸, リノール酸, ソノレイン酸の分離が見られる。

4. 結 言

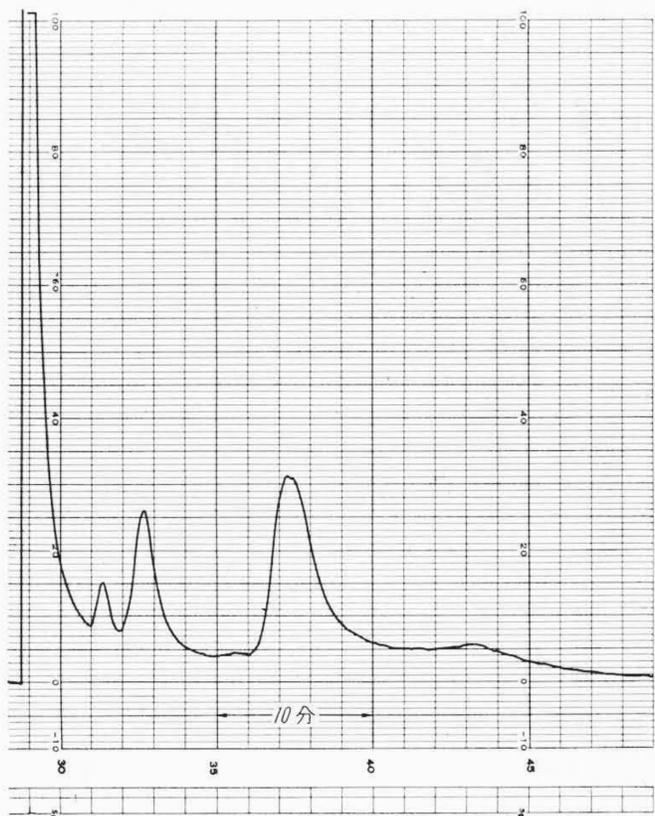
水素イオン化検出器の原理構造を述べ, これを KGL-2A 形ガス chromatograph に組み込み, その測定例を示した。この検出器は,



カラム ポリプロピレングリコール, カラム温度 175°C
第15図 コク サ ギ 油 の 分 析



カラム コハク酸ジエチレングリコールポリエステル, カラム温度 185°C
第16図 ヤシ油脂肪酸の分析



カラム シリコンオイル DC550, カラム温度 210°C
第17図 ステロイド類の分析



カラム コハク酸ジエチレングリコールポリエステル, カラム温度 175°C
第18図 高級脂肪酸の分析

毛細管カラムと組み合わせて使用したとき、その特長を発揮する。すなわち、分析時間の短縮、分解能の向上、分析温度を下げる事が可能のことなどである。今後、さらにこの特長を生かし、ますますガスクロマトグラフの応用面を拡大するよう研究を進めて行きたい。

終わりにのぞみ、測定例の試料を提供して下さった京都大学工学部小島先生、名古屋工業試験所越野、今井両先生、東北大学理学部野副先生、名古屋大学工学部石井先生にお礼を申しあげる。

また本試作に種々ご指導をいただいた関係者のかたがたに謝意を表するものである。

参 考 文 献

(1) Lovelock J. E.: J. Chromatog, I, 35 (1958)
 (2) 山根: 工業化学雑誌, 64, 5 (1961)
 (3) 山根: 化学の領域増刊 46, ガスクロマトグラフィー第2集別冊 (1962) p. 133
 (4) 橋本, 中村: 日立評論, 43, 986 (昭36-8)

(5) Scott R. P. W.: Vapour Phase Chromatography (Ed. D. H. Desty). p. 131, Butterworths London., 1957
 (6) Mc William I. G., and R. A. Dewar: Gas Chromatography (1958) (Ed. D. H. Desty) Butterworths. London., 1958, p. 148
 (7) A. J. Andreatch and R. Feinland: Analyt. Chem. 32 (1960) 1021
 (8) R. D. Condor: Analyt. Chem., 31 (1959) 1717
 (9) M. J. E. Golay: Gas Chromatography, 1958 (Ed. D. H. Desty) Butterworths. London., 1958, p. 36
 (10) M. J. E. Golay (Perkin Elmer Corp.): Vapour Fractometer Column, U. S. Pat, 2,920, 478 (Jan. 12, 1960)
 (11) 橋本, 中村: 日立評論, 41, 21 (昭34-5)
 (12) Stern O., quoted by Lewis B., and ron Elhe G.: Combustion, Flames and Explosions of Gases, Academic Press, New York., 1951, p. 206
 (13) 柏迫, 藤岡: 日立評論, 44, 607 (昭37-4)
 (14) 三宅, 三戸岡: 化学の領域増刊, 46, ガスクロマトグラフィー第2集別冊 (1962) p. 47