電子捕獲型検出器の応答と分子構造の関係

小島 次雄， 里 内 勝*

(1973 年 3 月 22 日受理)

電子捕獲型検出器の信号から計算できる電子捕獲係数 K を温度 T を変えて測定し， $\log KT^{3/2}$ 対 $1/T$ のプロットをすると，電子捕獲スペクトルとでも称することができるような分析対象成分に特有な形の曲線が得られ，この曲線の解析を行なうことによって官能基の種類など大まかな定性分析情報を得ることができるとともに，電子親和力とか解離型電子捕獲反応における活性化エネルギーなどの値が得られる。脂肪族ハロゲン化合物，ニトロ化合物，芳香族ニトロ化合物およびその誘導体を試料に選んで，上記の値と構造との関係を検討し，電子捕獲型検出器から得られる信号の解析によって分子構造についての情報を得ることができることを示した。

1 緒 言

電子捕獲型検出器はハロゲン，酸素，イオウ化合物，多核芳香族炭化水素などに対し高い感度の応答を示す検出器であり，このような性質を利用して残留農薬や PCB など環境汚染物質の分析に広く使用されている。この検出器の測定原理は，電子親和性の強い試料成分が検出器にはいつてきて，キャリアーガスの放射線電離によって生じた自由電子を捕え陰イオンになると，電離電流の減少が認められることに基づいている。この電子捕獲反応には大別して二つのタイプがあり，その一つは，電子親和性の分子 AB が熱平衡状態にある自由電子を捕えてより安定なアニオンラジカル $AB^{\cdot-}$ となる反応 (I) であって，この反応の反応熱が電子親和力である。他の一つは，自由電子を捕えることによって AB からラジカル $A^{\cdot}$ とアニオン B^- が生成するような反応 (II) である。 B^- は電子親和性の強い原子またはそのような原子を含む原子団のアニオンである。この反応には AB 間の結合の開裂を伴うので，ある大きさの活性化エネルギーを必要とする。

ある化合物がいずれのタイプの電子捕獲反応を行なうかは，官能基の種類，化学構造，検出器の温度によってほぼ定まっているので，分析対象物が検出器内で行なう電子捕獲反応のタイプを決めれば，官能基の種類，化学構造についての大きな情報が得られるはずである。I の場合には検出器温度の上昇とともに応答は減少するが，II の場合には検出器温度の上昇とともに応答は増

加するので，タイプの判別は容易に行なえるばかりでなく，このような応答の温度変化の測定によって I の反応の電子親和力，II の反応の活性化エネルギーを求めることもできる。電子親和力は官能基の種類はもちろん，アニオンラジカル $AB^{\cdot-}$ 状態の共鳴安定化と密接に関係しているので，これには AB の構造上の特徴が反映される。また，活性化エネルギーの大きさは AB 間の結合解離エネルギーと B の電子親和力との差によって定まるので，これにも B の種類と A の構造上の特徴が反映される。したがって，これらの値の測定を行なうことによってさらに構造上の相当細かい議論をすることが可能になると考えられるのである。

以上述べたように，電子捕獲型検出器を単にハロゲン，酸素，イオウ化合物に対する半選択的な検出器として用いるだけでなく，この検出器の活用によって，保持値のほかに官能基の種類および分子構造上の情報も得られるようにすることは，ガスクロマトグラフ分析における分析情報を豊富にし，質を高め，分離成分の定性確認を確実にするうえで非常に重要なことであると考えられる。

そこで著者らは種々の電子親和性化合物について分子構造と電子捕獲型検出器の応答との関係を系統的に調べることにした。既報ではイオウ化合物について報告したが¹⁾，今回はニトロ化合物，ハロゲン化合物について検討した結果を報告する。

2 理 論

電子捕獲型検出器 (ECD) 内での電子捕獲反応の機構については次のように考えることができる¹⁾。キャリアー

* 京都大学工学部工業化学教室：京都府京都市左京区吉田本町

ーガスの β 線による放射線電離によって生じた自由電子を e^- , 電子親和性のある試料分子を AB で示すと, 試料分子が電子を捕獲して安定なアニオンラジカルとなる非解離型の電子捕獲反応および電子捕獲と同時に解離してラジカルと安定なアニオンになる解離型の電子捕獲反応は, それぞれ式(1), および式(2)で表わすことができる。

検出器内ではキャリアガス(窒素)より生じた陽イオンが過剰に存在しているので, 陰陽両イオンの間での電気的中性化反応や

陽イオンと電子との間の再結合反応

も起こっている。

非解離型電子捕獲反応の場合には, 次式で定義される電子捕獲係数 K

$$Ka = \frac{[b] - [e]}{[e]} = \frac{I_b - I_e}{I_e} \quad \dots\dots\dots (6)$$

b : 検出器にキャリアガスのみ流れているときの電子濃度, e : 検出器に試料分子が存在するときの電子濃度, I_b, I_e : b, e に対応する電離電流, a : 試料濃度。

の検出器温度 T による変化を調べ $\ln KT^{3/2}$ 対 $1/T$ の関係をプロットすると, 高温領域では式(1)の逆反応が式(3)の反応より優先するようになるため, 温度が上昇するにつれて K は減少し, 上記の関係は傾きが正の直線関係を示すようになる。低温領域では式(3)の反

応が式(1)の逆反応より優先するようになり, K の温度による変化は小さくなり, 上記の関係はごくわずかに負であるような直線関係を示すようになる。傾きが正である温度範囲において傾きにガス定数 R を乗ずると, 試料分子 AB の電子親和力が求められる。

解離型電子捕獲反応の場合には, 傾きが負である直線関係のみが得られるが, 傾きと R の積から式(2)の反応の活性化エネルギーが求められる。

K は式(6)で定義されるが, 濃度 a を知ることは困難であるので, 通常は次式によって測定される。

$$K = \frac{1}{n} \cdot \frac{F}{S} \int \frac{I_b - I_e}{I_e} \cdot dX \quad \dots\dots\dots (7)$$

n : サンプル注入量 mole, F : キャリヤガス流量 l/min , S : 記録紙の送り速度 cm/min , X はクロマトグラムの横軸の長さ cm である。

3 実 験

3.1 装 置

10 mCi ニッケル-63 を線源とする柳本 ECD-01-03 型電子捕獲型検出器を島津 GC-2C 型ガスクロマトグラフに取り付けて使用した。印加電圧はパルス型であり, 電圧 28 V, 印加時間 $10 \mu sec$, パルス間隔 $100 \mu sec$ とした。

3.2 アナログ変換器

通常の ECD は $I_b - I_e$ に比例する信号を記録してクロマトグラムを描くが, 本研究では電子捕獲係数を式(7)より求めるために信号変換器が必要である²⁾。そのために自製した変換回路を Fig. 1 に示す。 I_e はエレクトロメーターによって電圧に変換され, 増幅器(a)によって符号変換および増幅されたのち減算器(b)のマイナス端子および乗算器(d)の入力端子にはいる。一

Fig. 1 Schematic diagram of analog converter

a, b, c: Philbrick 1009; d: Zeltex 605

方, I_b に相当する負の電圧を (b) のプラス端子に入れると (b) の出力は $I_b - I_e$ に比例するので, キャリヤガスだけが流れているときには (b) の出力は 0 である. 乗算器 (d) と増幅器 (c) は組み合わせられて割算回路を形成している. (d) の特性は, 出力を E_z , 入力を E_0 , E_x とすると次のようになる.

$$-E_z = \frac{1}{10} E_x \cdot E_0 \quad \dots\dots\dots (8)$$

E_0 を (c) の出力, E_x を (a) の出力とすると

$$E_x = -k' I_e$$

であり, 点 P での電圧は事実上ゼロであるから, 次の関係が成立する.

$$\begin{aligned} \frac{-k'(I_b - I_e)}{R_1} &= -\frac{E_z}{R_2} \\ &= \frac{1}{10} \frac{(-k' I_e) E_0}{R_2} \quad \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

$$\therefore E_0 = \frac{10R_2}{R_1} \frac{I_b - I_e}{I_e} \quad \dots\dots\dots (10)$$

したがって E_0 は $(I_b - I_e)/I_e$ に相当するわけである. このようにして得た信号 E_0 を記録して得られるクロマトグラムのピーク面積は式 (7) の積分項に相当している.

3.3 試薬

合成した化合物中で蒸留後も多くの不純物を含むものはガスクロマトグラフで分取して精製した. 同定は沸点とマススペクトル, または NMR スペクトルにより行なった. 試料溶液は脂肪族化合物に対しては *n*-ヘキサンを, 芳香族化合物に対してはベンゼンを溶媒として使用し調製した.

3.4 実験条件

分離カラムは 20% ポリエチレングリコールサクシネート (PEGS)/クロモソルブ W 80~100 メッシュを充てんした長さ 80 cm のもの, および 20% シリコンオイル DC 550/クロモソルブ W 60~80 メッシュを充てんした長さ 80 cm のものを, それぞれ 80°C, 40~80°C で使用した. キャリヤガスは窒素を用い, 流量は 40 ml/min 近くに設定した.

検出器の温度は 50~350°C の範囲で変化させたが, 温度が高くなると絶縁不良をきたして正しい電子捕獲係数が測定できなくなるおそれがある³⁾. この絶縁不良は基底イオン電流 I_b が飛躍的に増加することによって判定できるが, 本実験に用いた検出器を 150°C から 350

°C まで変えても I_b の増加は 10% 程度であり, またニトロベンゼンを試料として試料注入量とピーク面積の関係を調べたところ, 350°C においても原点を通る直線が得られた. これらのことから高温でもじゅうぶんに電子捕獲係数の測定が可能ながわかった. また, 検量線は電子捕獲率が 80% $\{(I_b - I_e)/I_e = 4\}$ まで直線関係が成立することがわかったので, 捕獲率が 50~80% の範囲で電子捕獲係数の測定が行なえるように試料注入量を調節した.

4 結果と考察

4.1 非解離型電子捕獲反応

このタイプの反応をする代表的な化合物としてニトロベンゼン類について検討した結果を述べる. ニトロベンゼン類の電子捕獲係数の温度による変化をプロットした結果を Fig. 2 に示す. ニトロベンゼンのアニオンラジカル状態では, 不対電子および負電荷がフェニル基に分布した A のような共鳴構造が考えられるので, アニオンラジカル状態での共鳴エネルギーは, 電荷が分離した共

Fig. 2 Temperature dependence of electron capture coefficients (K) for nitrobenzene (1), *p*-*tert*-butylnitrobenzene (2) and 2,6-dimethylnitrobenzene (3)

鳴構造を持つ中性分子状態での共鳴エネルギーより大きいことが期待される。Maki らによると *p*-ジニトロベンゼンでは、アニオンラジカル状態のほうが中性分子状態より共鳴エネルギーは約 4.5 kcal/mol 大きいと計算されている⁴⁾。このようにアニオンラジカル状態のほうがより強い共鳴安定化を受けるので、ニトロベンゼンは非解離型の電子捕獲反応を行ない、両者の共鳴エネルギーの差が電子親和力に反映されることができると考えられる。そうであるとする、たとえば立体効果による共鳴阻害は電子親和力を減少させアニオンラジカルを不安定にするはずであるが、Fig. 2 の 2,6-ジメチルニトロベンゼンに対する曲線はこの考え方を支持している。すなわち、正の傾きから計算すると、ニトロベンゼンの電子親和力は 15 kcal/mol であるのに対し、2,6-ジメチルニトロベンゼンのそれは 10 kcal/mol に減少しており、そのうえニトロベンゼンでは認められなかった負の傾きの直線領域が現われている。これは 2 に述べたように、解離型電子捕獲反応が起こったことを示しているが、アニオンラジカルが共鳴阻害によって不安定になり、そのため 300°C 以上の高温で解離するようになったものと考えられる。この解離の活性化エネルギーは 9~10 kcal/mol と求められた。*o*-アルキル置換体では、解離型電子捕獲を行なうまでに至らないが、電子親和力の減少は同様に認められ、*o*-エチル置換体 11 kcal/mol、*o*-イソプロピル置換体 9 kcal/mol であった。*p*-アルキル置換体では電子親和力に顕著な変化は現われないが、ニトロベンゼンよりやや減少し、減少の程度は Taft の置換基定数 σ_I と並行的な関係にあることから、誘起効果の作用も考えられる。

4.2 解離型電子捕獲反応

1 級、2 級および 3 級の臭化ブチルの電子捕獲係数の温度による変化を測定した結果を Fig. 3 に示す。負の傾きから、次式の解離反応

の活性化エネルギー E^* が Table I に示すように求められる。一般に反応の活性化エネルギーと反応熱は比例関係にあるといわれ、解離型電子捕獲反応でも比例関係は認められているので、 E^* は C-Br の結合解離エネルギー D_{C-Br} と臭素原子の電子親和力 EA_{Br} の差に比例して変化する。したがって Fig. 3 の負の傾きの順序は D_{C-Br} の大きさの順序、言い替えば解離によって生成するブチルラジカルの安定性とは逆の順序（ブチルラジカルは超共役による共鳴安定化が期待されるので、 β

Fig. 3 Temperature dependence of K for butyl bromides

—○— *tert*-C₄H₉Br; —△— *sec*-C₄H₉Br; —×— *n*-C₄H₉Br

Table I Activation energy (E^*) for dissociative electron capture reaction, C-Br bond dissociation energy (D_{C-Br}) and electron affinity for bromine atom (EA_{Br})

Compound	E^*	D_{C-Br}	EA_{Br}
<i>n</i> -C ₄ H ₉ Br	5.66	63.6	77.6
<i>sec</i> -C ₄ H ₉ Br	4.62	62.2	77.6
<i>tert</i> -C ₄ H ₉ Br	2.40	61	77.6

(in kcal/mol)

位の水素原子の数が多いほど安定であり、安定性は *tert*-C₄H₉· > *sec*-C₄H₉· > *n*-C₄H₉· の順になる。そして生ずるブチルラジカルが安定なほど C-Br の結合は切れやすい) に一致しているわけである。このようにして著者らは Fig. 3 のようなプロットによってハロゲン化アルキルの炭素骨格構造についての情報を得ることができた。

4.3 中間型電子捕獲反応

脂肪族ニトロ化合物のアニオンラジカル状態は、B に示すような超共役による安定化をうけるにすぎないので、低温では非解離型の電子捕獲を行なうが、電子親和力は芳香族ニトロ化合物に比べて小さく、不安定である。そのため 2,6-ジメチルニトロベンゼンの場合と同

様に、少し高温になると解離するようになる。解離はC-N結合で起こるが、アルキル基の電子親和力はニトロ基のそれに比較してじゅうぶんに小さいので、反応は次のように進むはずである。

ニトロブタンの電子捕獲係数の温度による変化を調べたところ、Fig. 4 に示すような結果が得られた。この結果から、電子親和力の大きさは、期待したように超共役に関与しうる水素の数の順序、すなわち1級>2級>3級の順序になること、150~200°Cより高温の領域では解離型の電子捕獲反応が起こるが、非解離型から解離型に転ずる温度はアニオンラジカルが安定なものほど高く、1級>2級>3級の順序になること、解離反応の活性化エネルギーの大きさは、生成するブチルラジカルが不安定なものほど大きく、1級>2級>3級の順序になることなどがわかる。

Fig. 4 Temperature dependence of K for aliphatic nitro compounds

(1) 1-Nitrobutane; (2) 2-Nitrobutane; (3) *tert*-Nitrobutane

脂肪族ニトロ化合物の解離型電子捕獲反応は、ハロゲン化合物の場合と違って吸熱反応であり、解離反応の活性化エネルギーは反応熱にほぼ等しくなるのではないかと考えられた。そこで、試みに1-ニトロブタンについて調べてみたところ、C-N結合の結合解離エネルギーは59 kcal/mol⁵⁾、二酸化窒素の電子親和力は47 kcal/mol⁶⁾と求められているので、これらの値を用いると解離反応の反応熱は計算上12 kcal/molになるはずである。Fig. 4の曲線1の負の傾きから求めた解離反応の活

性化エネルギーはほぼこの値に等しくなった。したがって、脂肪族ニトロ化合物の解離型電子捕獲反応における活性化エネルギーと反応熱は、ほぼ同じ大きさの値であるとみなすことができるものと思われる。

4.4 電子捕獲スペクトル

電子捕獲係数 K の温度 T による変化を測定し、 $\log KT^{3/2}$ を $1/T$ に対してプロットして得られる図は、いろいろの電子親和性化合物が電子捕獲反応において示す挙動を明らかにし、反応性の温度による変化を示すものであって、種々の構造化学上の情報を含んでおり、電子捕獲スペクトルとでも称することができるものである。このスペクトルの直線部分の傾きから電子親和力とか活性化エネルギーが求められ、これらの量は構造化学的な因子と関係づけることができることを4.1~4.3に述べたが、Fig. 2~4を見ればわかるように、スペクトルは化合物ごとに特有な形をしているので、図形分析的に取り扱うこともできると思われる。Fig. 5にアルキル置換ニトロベンゼン、ハロゲン置換ニトロベンゼン、脂肪族ニトロ化合物の電子捕獲スペクトルをまとめて示したが、同じニトロ化合物でもそれぞれ特徴のあるパターンを示していることがわかる。たとえば傾きが変わる温度に注目すると、ニトロベンゼンは300°C付近、*p*-アルキル置換ニトロベンゼンは275°C付近に屈折点があり、*o*-アルキル置換体は275°C付近に屈折点があり、

Fig. 5 Schematic temperature dependence of K for nitro compounds

(1) Nitrobenzene; (2) Halonitrobenzenes; (3) *p*-Alkyl nitrobenzenes; (4) *o*-Alkyl nitrobenzenes; (5) *o*, *o'*-Dimethylnitrobenzenes; (6) Nitroalkanes

2, 6-ジメチル置換体は 150°C 付近 (傾き: 負→正) と 300°C 付近 (傾き: 正→負) とに屈折点を持ち, また脂肪族ニトロ化合物は 150°C 付近 (傾き: 正→負) に屈折点を持っているので, 脂肪族と芳香族の区別, オルト位における置換基の有無などがただちに判定できる.

Table II に各ニトロ化合物の電子親和力, 活性化エネルギー, 傾きの変化する温度をまとめて示した.

Table II Electron affinity (EA), activation energy (E^*) and temperature (T) at where change in slope of electron capture coefficient plot was observed

Compound	EA (kcal/mol)	E^* (kcal/mol)	T (°C)
Nitrobenzene	15	—	300
Halonitrobenzenes	15	—	300
β -Alkyl nitrobenzenes	13~15	—	300
o -Alkyl nitrobenzenes	9~12	—	275
o, o' -Dialkyl nitrobenzenes	10~11	9~10	0 → +150 + → -300
Nitroalkanes	4~7	7~13	150

5 結 論

一般に ECD は微量のハロゲン, 酸素, イオウ化合物などを選択的に検出する目的に使用されているが, この検出器の信号から計算できる電子捕獲係数 K を温度 T を変えて測定し, $\log KT^{3/2}$ 対 $1/T$ のプロットをすることにより分析対象成分に特有な形のスペクトルが得られ, このスペクトルの解析を行なうことによって対象成分の大まかな定性分析ができるとともに, 電子親和力や解離反応における活性化エネルギーを求めることができ, これらの値をとおして分子構造についての情報が得られることを述べた.

ECD はきわめて簡単な構造を持ったガスクロマトグラフ用の検出器であるが, 使用法にくふうを加えることによってこのような情報が得られるということは, ガスクロマトグラフ分析法にとってきわめて重要なことと思われる. ECD をこのような目的に使用した研究はまだ非常に少ないが, 今後の発展が望まれる.

文 献

- 1) W. E. Wentworth, E. Chem : *J. Gas Chromatog.*, **5**, 170 (1967).
- 2) A. Zlatkis, W. E. Wentworth : *Anal. Chem.*, **40**, 1594 (1968).
- 3) M. Scolnick : *J. Chromatog. Sci.*, **7**, 300 (1969).
- 4) A. H. Maki, D. H. Geske : *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1852 (1961).
- 5) S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rogers,

R. Shaw, R. Walsh : *Chem. Rev.*, **69**, 279 (1969).

6) J. Berkowitz, W. A. Chupk : *J. Chem. Phys.*, **55**, 2733 (1971).

7) M. Satouchi, T. Kojima : *Anal. Letters*, **5**, 931 (1972).

☆

Correlation between electron capture response and chemical structure. Tsugio KOJIMA and Masaru SATOUCHI (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahon-machi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto)

In this study the electron capture coefficients were measured by a detector at various temperatures and the authors proposed that the temperature dependence of the electron capture coefficient is closely related to molecular structure.

The electron capture reaction is roughly divided into two reaction modes. One is a non-dissociative reaction in which a stable anion radical is produced. Another is a dissociative reaction in which an anion and a radical are produced. In the former case the electron capture coefficient decreases with an increase of temperature and the extent of the decrease corresponds to the electron affinity of the compound. In the latter case the response increases with an increase of temperature and the extent of the increase corresponds to the activation energy for the dissociative reaction.

Free electrons were captured by aromatic nitro compounds non-dissociatively. For the sterically hindered o -alkyl derivatives a decrease in electron affinity was observed. In particular, for 2, 6-dimethylnitrobenzene and 2, 4, 6-trimethylnitrobenzene the dissociative electron capture reaction was observed at higher temperatures.

Free electrons were captured by butyl bromides dissociatively. The values of the activation energies were in the order of decreasing as follows: n -C₄H₉Br > sec -C₄H₉Br > $tert$ -C₄H₉Br. This order is identical with that of the C-Br bond dissociation energy and reflects the degree of branching in the alkyl groups.

Free electrons were captured non-dissociatively by aliphatic nitro compounds at lower temperatures, as well as 2, 6-dimethylnitrobenzene, but at higher temperatures they dissociated to NO₂⁻ ion and alkyl radical. The values of both the electron affinities and activation energies for various nitrobutanes arranged in the order of decreasing were as follows: 1-nitrobutane > 2-nitrobutane > $tert$ -nitrobutane. The decrease in the electron affinity is due to the increase in stability of the anion radical resulting from hyperconjugation and that in the activation energy is due to the increase in stability of the butyl radical produced by the dissociative reaction.

The availability of the measurement of the electron capture responses at various temperatures to obtain qualitative information for unknown compounds was illustrated by depicting the temperature dependences of the responses and tabulating the values of the electron affinities and the activation energies for the nitro compounds.

The electron capture response would be an aid to elucidate the structure of substances of which composition is unknown since the magnitude of the electron affinity, the activation energy for the dissociative re-

action and the type of temperature dependence of the electron capture coefficient are greatly dependent upon the molecular structure.

(Received Mar. 22, 1973)

発光分光型検出器によるトリフルオルアセチルアセトンキレート のガスクロマトグラフィー

河口 広司, 坂本 武志, 吉田 雄次, 水 池 敦*

(1973 年 4 月 27 日受理)

ガスクロマトグラフの検出器として選択性および感度のきわめてよい発光分光型検出器を用いて金属 TFA キレート の 定 量 を 試 み た。 目 的 元 素 の 発 光 ス ペ ク ト ル は 2450 MHz の 無 電 極 放 電 管 の プ ラ ズ マ で 励 起 し た。 検 出 下 限 は ベ リ リ ウ ム, ク ロ ム で は 0.1 ng, アルミニウムでは 1 ng であった。またガリウム, 銅, 鉄, インジウムは検量線のこう配が大きく, 検出下限はそれぞれ 10, 60, 100, 200 ng であった。キャリアーガス中に TFA 蒸気を少量加えておくことにより銅 2 ng, 鉄 15 ng まで検出することが可能となり, 検量線のこう配もゆるやかになる。これは TFA 蒸気によりカラム中での金属キレートの分解または吸着が妨げられるためで, キレートの熱的安定性と関係づけられることが熱分析によりわかった。

1 緒 言

揮発性金属キレート の ガ ス ク ロ マ ト グ ラ フ ィ ー に つ い て は 数 多 く の 研 究 が 報 告 さ れ て お り^{1,2)}, 最 近 で は 実 際 試 料 の 分 析 に も 応 用 が 広 が り つ つ あ る³⁾。 これ ら 金 属 キ レ ー ト の 検 出 器 と し て は, 熱 伝 導 度 型 検 出 器 も 多 く 用 い ら れ て い る が, 特 に ト リ フ ル オ ル ア セ チ ル ア セ ト ン (TFA), ヘキサフルオルアセチルアセトン (HFA) などの電子親和力の大きいフッ素を含む金属キレートには, 高感度な電子捕獲型検出器 (ECD) が好んで用いられている。しかしながらこの検出器は金属に対する選択性に欠け, しかも電子親和力の大きいクロロホルムなどの溶媒を用いることができない。選択性のよい方法として発光光度計型検出器を利用する方法が提案されたが⁴⁾, 極微量成分分析には感度がふじゅうぶんである。最近 Wolf ら⁵⁾ はガスクロマトグラフに質量分析計を接続して 10^{-12} g レベルのベリリウムとクロムを定量している。

選択性および感度にすぐれた検出器としてマイクロウ

ェーブ放電を利用した発光分光型検出器が McCormack ら⁶⁾ によって開発され, 著者らはさきにこれをベリリウム, アルミニウム, クロムなどのアセチルアセトン (AA) とのキレート の 定 量 に 利 用 し, 高 い 感 度 と 選 択 性 を 持 つ こ と を 報 告 し た⁷⁾。 本 報 で は 熱 的 に さ ら に 安 定 で 気 化 温 度 も 低 い TFA キレート について検討し, 発光分光型検出器の特性ならびに金属キレートガスクロマトグラフィーにおける問題点を考察した。

2 実 験

2.1 装 置

使用した装置と使用条件は Table I に示した。ガスクロマトグラフ本体以外は既報⁷⁾ と同一のものを使用している。カラムには試料注入部も一体となったガラスカラムを使用し, 試料蒸気が金属部分に接することなく放電管に導かれるようになっている。Fig. 1 は使用した装置の構成の概略を示す。カラム中のキャリアーガスの流量を変えないで, 放電管内のキャリアーガス流量を変えるためにアルゴンガスのバイパスを設けた。スペクトル線の発光強度は放電管の長さ方向に様でないので放電管は分光器のスリットに直角方向 (水平方向) に配置し, 石英レンズ ($f=80$ mm) でスリット上に 1:1 に

* 名古屋大学工学部: 愛知県名古屋市千種区不老町