高感度ガスクロマトグラフ用放射線イオン化検出器の各種有機物に対する相対感度

(昭和41年3月12日受理)

武内 次夫・小林 幸資^{*1}

放射線イオン化検出器を用いて、各種有機物の相対感度を測定し、分子量または炭素数が相対感度におよぼす影響を調べた。その結果、*n*-パラフィン、イソパラフィン、芳香族炭化水素、アルコールなどについて相対感度は同族の化合物で分子量に関係なく一定であった。さらにイオン化ポテンシャル、電離断面積、再結合率、試料分子と準安定アルゴン原子の衝突の速度などの他の因子よりも、Penning 効果が主にイオン化室内で起こると仮定して求めた理論曲線によっても、この傾向は支持される。しかしながら相対感度は検出器によって異なっていた。これは放射線源や内部印加電圧の差による。得られた相対感度値を用いて、同じグループに属する混合試料成分を実験誤差内で定量した。さらに印加電圧、キャリアーガス流速を変化させた時の感度および相対感度の変化をも調べた。

1 緒 言

ガスクロマトグラフィーの一定量法として相対感度値によるピーク面積補正法が採用されている。熱伝導度型検出器で種々のキャリアーガスに関して^{1,2,3)}、相対感度が測定され、また水素炎イオン化検出器についても同様測定され^{4,5)}、それぞれ相対感度を R 、分子量を M とすれば、 $R=a+bM$ なる関係が成り立つことが見い出されている。ここで a, b は各同族体特有の定数である。一方、放射線イオン化検出器に関しても相対感度に関する若干の報告がある。しかし結果はまちまちであり、一般的傾向も一義的な説明がなされていない現状である。Lovelock によれば⁶⁾、相対重量感度は分子量とともに非直線的に減少すると報告されている。Rouayheb らによれば⁷⁾、相対重量感度は炭素数 6~12 の炭化水素では一定であると報告されている。また Karmen らによれば⁸⁾、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、含酸素化合物、ハロゲンを含んだ化合物などのグループで相対感度は等しいとしている。また Ettre⁹⁾ は水素炎の場合と同様に分子量とともに増大すると発表している。測定条件の明確な記載もなく、いずれが正しいか判断できないので、著者らは当研究室で試作した RaD、約 100 μC を電着した銀板を内蔵する放射線イオン化検出器^{9,10,11,12)}を用いて、キャリアーガスの流速、印加電圧を厳密に規定し、炭化水素、芳香族化合物、アルコールなどの相対感度を測定し、相対感度と分子量および炭素数との関係を求めた。また印加電圧、キャリアーガスの流速などが相対感度におよぼす影響を調べ、イ

オン化機構についても検討した。

2 装置および実験方法

相対感度測定には絶対検量線法を用いた。放射線イオン化検出器は高感度であるので、試料量は 0.1~10 μg の範囲にあることが必要になってくる。低沸点物測定の際には、標準物質としてベンゼンを含む混合試料を用いた。また微量の試料を採取するには、低濃度気体試料調製装置を用いた。高沸点試料の場合は、アセトンを希釈剤として用いた。濃度既知の標準ガス試料の調製方法には種々あるが¹³⁾、著者らが行った実験では固定容器法の改良型を使用した。その装置を図1に示す。まず容器を適当な減圧状態にし、毛管（内径 1 mm、長さ 5 cm）を通して濃度既知の試料の一定量をマイクロシリンジで添加し、同時に毛管に吸い込まれる空気流によって容器内に噴霧した。のち毛管をぬいてゴム管より乾燥した空気を入れて容器内を常圧とする。試料採取にはゴム管の側面より注射針をさし込み、シリンジで採取してガスクロマトグラフ装置に注入した。採取した試料量は次式に代入して求めた。

$$x_i = \left(\frac{a \times 10^6}{v \times 10^3} \right) \times \frac{S_i}{S_T}$$

ここで x_i は i 成分の試料量 [$\mu\text{g}/\text{ml}$]、 a は採取した液体混合試料量 [g]、 v は容器の体積 [l]、 S_i は混合試料中の i 成分の重量 [g]、 S_T は混合試料の全重量 [g] を表わす。希釈した試料

図1 微量標準試料調製装置

*1 Tsugio TAKEUCHI, Kousuke KOBAYASHI 名古屋大学
工学部合成化学科：名古屋市千種区不老町。

- 1) A. E. Messner, D. M. Rosie, D. A. Argabright, *Anal. Chem.*, 31, 230 (1959).
- 2) 原, 山野, 熊谷, 池辺, 中山, 工化, 66, 1801 (1963).
- 3) G. R. Jamieson, *J. Chromatog.*, 3, 464 (1960).
- 4) L. S. Ettre, *J. Chromatog.*, 8, 525 (1962).
- 5) L. S. Ettre, "Gas Chromatography" ed. N. Brenner, et al., Academic Press (1962) p. 307, p. 321.
- 6) J. E. Lovelock, *J. Chromatog.*, 1, 35 (1958).
- 7) G. M. Rouayheb, O. F. Folmer, W. C. Hamilton, *Anal. Chim. Acta*, 26, 378 (1962).
- 8) A. Karmen, L. Ginfirida, R. L. Bowman, *J. Chromatog.*, 9, 13 (1962).
- 9) 武内, 石井, 柘植, 工化, 66, 1295 (1963).
- 10) 武内, 石井, 柘植, 工化, 66, 1299 (1963).
- 11) 武内, 藤島, 柘植, 分析化学, 13, 449 (1964).
- 12) 柘植, 武内, 工化, 68, 1661 (1965).

13) 小林, 分析化学, 14, 174 (1965).

の採取量の再現性を検討するため、図1の装置を用いて *n*-ヘキサンおよびベンゼンを空気で希釈し、その一定量をシリンジで採取して注入し、試料の採取量とピーク面積との関係を求めた。一定量の試料に対するピーク面積の再現性は $\pm 2\%$ 以内で満足すべき結果が得られた。高沸点試料はアセトンで希釈して使用した。その際に内標準物質としてベンゼンを使用するとカラム温度が高いために保持時間が短くなりすぎて、ベンゼンのピーク幅がきわめて細くなり、ピーク面積を正しく測定できなかったで、代りに吉草酸エチルエステルを標準物質とした。

分離カラムとしては、つぎの3種類のカラムの内、試料に適当なものを用いた。(1) TCP 25% 担体セライト 545 (80~100 メッシュ) 4.5 mm ϕ × 2 m 銅カラム, (2) シリコングリース 10% 担体 C-22 (30~60 メッシュ) 4.5 mm ϕ × 2.5 m 銅カラム, (3) シリコンオイル DC 550 10% 担体ダイアソリッド L (100~120 メッシュ) 4.5 mm ϕ × 2 m 銅カラム。(1) は低沸点試料用カラムとして, (2), (3) は高沸点試料用カラムとして用いた。検出器は 100 μ c の RaD の放射平衡体を α 線源として内蔵する α 線イオン化検出器⁹⁾を使用した。恒温槽はコタキ Superfractioner Model GD-2 型, 増幅器は Shandon 社製ガスクロマトグラフ付属のもの, 記録計は大倉電気製 5 mV 高速記録計を使用した。キャリアーガスにはアルゴンを用いた。

3 実験結果

3.1 キャリヤーガス流速と感度の関係

キャリアーガス流速と感度の関係, ならびに相対面積との関係を図2に示す。流速 80 ml/min までは感度は急激に上昇し, 約 170 ml/min で最高点を示し, 流速 90~170 ml/min では流速の変化に対してピーク面積比はほとんど一定であることがわかった。この結果から実験中流速の多少の変化にもあまり感度が影響を受けないためには, 流速は上記範囲にあればよい。しかしこの範囲内でも, 流速があまり速いときは, 測定時間は短くなるが理論段数は下がる傾向があり, また注入後1分以内のピークではレスポンスが遅れる傾向がある。さらに試料注入口付近のキャリアーガスの線速度があまりに大きくなると過流が生じ, ピークの形状に再現性がなくなる。このような理由から, 使用した放射線イオン化検出器には 90~150 ml/min の流速が適当であることがわかった。本実験の目的である相対感度測定的面から見ても 90~150 ml/min の流速では相対感度に変動が少なく適当で, 変化の

図2 キャリヤーガス流速と感度ならびに相対感度の関係

実線: *n*-ヘキサン, ベンゼンの感度曲線, 破線: *n*-ヘキサン/ベンゼンの相対感度曲線

実験条件: カラム: TCP, 印加電圧: 1000 V, カラム温度: 70°C

因子として流速が変われば検出器内でのイオンの再結合の確率も変わってくること, および流速が大きくなると, 検出器内に存在する空間荷電の流出が起こり, 応答に対する抵抗値が変化することなどが考えられる。

3.2 印加電圧と感度の関係

この検出器の操作条件を設定する目的で, 流速を一定とした状態で検出器の印加電圧と感度の関係を調べた。この場合も 3.1 と同じように常に一定量の試料を注入して, 一定の流速のもとで印加電圧を変えたときのピーク面積を求めて感度を比較した。その結果を図3に示す。図3より明らかなように, 印加電圧を 600 V から 2000 V まで変化させたときの感度の変化は, 900 V ぐらいまでは徐々に増加した。しかし印加電圧が 1500 V 以上となると急激に感度が増大した。一方, 内標準物質に対する相対面積を求めると, 印加電圧が変化しても相対面積はあまり変化しないことがわかった。したがって内標準物質を用いて相対感度を求める際には, 印加電圧による影響は, あまり考慮しなくてもよいと考えられるが, 以下の実験では印加電圧を 1000 V に一定にして測定した。

図3 印加電圧と感度ならびに相対感度の関係

実線: *n*-ヘキサン, ベンゼンの感度曲線, 破線: *n*-ヘキサン, ベンゼンの相対感度曲線

実験条件: カラム: TCP, キャリヤーガス流速: 140 ml/min, カラム温度: 70°C

3.3 検量線の直線性

表1に掲げたような種々の化合物について, 各種の混合濃度の組立試料を作製した。相対感度を求める際に, 組立試料の混合比, および注入量によって相対ピーク面積が変動しないことを確かめる目的で, 数種の混合比の異なる試料を用いて, 注入量とピーク面積の関係を求めた。その一例として, *n*-ヘキサン, アセトン, ベンゼン3成分試料の検量線を図4に示す。測定条件は, 分離カラム: TCP 25%, 印加電圧: 1000 V, カラム温度: 70°C, ガス流速: 110 ml/min であり, 試料は前記微量標準試料装置を使用した。図4から明らかな様に 2 μ g 程度まで *n*-ヘキサン, アセトン, ベンゼンについて, いずれも良好な直線性が得られた。したがって, この範囲内であれば試料の組成によって相対感度は変化しないことがわかる。

3.4 相対感度の測定

混合試料系は, おおのこの分離カラムとその測定条件で完全に

図4 ベンゼン, *n*-ヘキサン, アセトンの検量線

実験条件：カラム：TCP, 印加電圧：1000 V, キャリヤガス流速：110 ml/min, カラム温度：70℃

分離され定量性のある試料を選んで組み合わせた。それぞれの混合試料系とその測定条件を表1に示す。また得られた結果を表2, 図5に示す。得られる値の信頼性を調べるために, 同一試料を異なった混合系で異なった条件で測定した場合の相対感度を比較し

表1 混合試料系と測定条件

混合試料系	カラム	カラム温度 (℃)	流速 (ml/min)
<i>n</i> -ヘキサン, アセトン, ベンゼン	TCP	70	110
イソペンタン, イソヘキサン, ベンゼン	TCP	60	110
<i>n</i> -ペンタン, イソヘプタン, ベンゼン	TCP	60	120
イソブチルアルコール, ベンゼン	TCP	70	110
イソプロピルアルコール, ベンゼン	TCP	70	110
シクロペンタン, メチルシクロペンタン, ベンゼン	TCP	70	115
イソオクタン, ベンゼン	TCP	90	120
シクロヘキサン, ベンゼン	TCP	70	110
<i>n</i> -ヘプタン, トルエン, ベンゼン	シリコングリース	70	120
クロロベンゼン, クメン, ベンゼン	シリコングリース	100	140
エチルベンゼン, クメン, 1,2,4-トリメチルベンゼン, ベンゼン	シリコングリース	100	130
吉草酸エチルエステル, ベンゼン	シリコン DC 550	100	130
<i>n</i> -デカン, <i>n</i> -ドデカン, 吉草酸エチルエステル	シリコン DC 550	120	130

印加電圧はすべて 1000 V

表2 各種有機物の相対感度

成分	分子量	相対重量感度	相対モル感度
<i>n</i> -ペンタン	72.15	0.87	0.80
<i>n</i> -ヘキサン	86.18	0.50	0.55
<i>n</i> -ヘプタン	100.12	0.64	0.82
<i>n</i> -デカン ^{a)}	142.29	0.39	0.71
<i>n</i> -ドデカン	170.34	0.22	0.50
イソペンタン	72.15	2.55	2.36
イソヘキサン	86.18	2.11	2.33
イソヘプタン	100.12	1.77	2.27
イソオクタン	114.22	0.39	0.57
シクロペンタン	72.15	0.51	0.46
シクロヘキサン	86.18	0.43	0.48
メチルシクロペンタン	86.18	0.50	0.54
アセトン	58.08	0.29	0.22
トルエン	92.14	0.56	0.66
エチルベンゼン	106.17	0.46	0.62
クメン	120.20	0.41	0.63
1,2,4-トリメチルベンゼン	120.20	0.38	0.59
モノクロロベンゼン	112.56	0.50	0.72
吉草酸エチルエステル	130.19	0.26	0.44
イソプロピルアルコール	60.09	0.18	0.14
イソブチルアルコール	74.12	0.21	0.20

a) 吉草酸エチルエステルを内標準物質として測定し, ベンゼン基準に換算

図5 分子量と相対モル感度の関係

○：*n*-パラフィン(炭素数：奇数), ●：*n*-パラフィン(炭素数：偶数), □：分枝パラフィン, ●：ナフテン, ×：芳香族, △：アルコール
破線は Penning 効果のみでイオン化で起こると考えて求めた理論線

表3 実験値の信頼性^{a)}

	実験1 ^{b)}	実験2 ^{b)}	平均値	相対偏差
相対重量感度	0.407	0.415	0.411±0.004	1.0%
相対モル感度	0.626	0.639	0.633±0.007	1.2%

a) 試料はクメンを使用

b) 測定条件は表1参照

た。クメンに関して得られた結果を表3に示す。表3から明らかのように有効数字2桁まで実験値は信頼できる。なお実際の実験で得られたクロマトグラムのピーク面積の感度補正はおのこの物質の相対感度の逆数を掛ければよい。

4 考 察

Messner ら¹⁾は熱伝導型検出器では, ヘリウムをキャリヤガスとすると, 各種有機化合物同族体の相対モル感度が分子量と直線的関係を有すると報告している。すなわち相対モル感度を R , 分子量を M とすると, $R=a+bM$ なる一次実験式が成立する。ここで a, b は各同族体特有の定数である。また Ettre⁵⁾ は水素炎イオン化検出器について同様な関係があるとしている。

一方, 放射線イオン化検出器に関する相対感度はキャリヤガス流速, 印加電圧や検出器の構造などの相連によって必ずしも一定値を示さないために, 熱伝導型検出器や水素炎イオン化検出器による場合のような直線的関係は成立せず, 不規則で両者を関係づけることはむずかしいといわれている¹⁴⁾。また相対感度と分子量との全体的傾向にしても Lovelock⁶⁾によれば相対重量感度は分子量とともに非直線的に減少していくと報じているし, また Rouayheb ら⁷⁾によれば, 熱伝導型検出器や水素炎イオン化検出器と同様, 相対モル感度は分子量とともに増加し, 相対重量感度は炭素数6~12の脂肪族, 芳香族, 環状化合物, オレフィン族について面積比は重量比に比例すると結論している。Ettre⁵⁾によっても同様な傾向が指示されている。Kármén ら⁸⁾によれば, 化学的に性質の類似した系列においては, その応答は導入された物質の重さよりもモル数に関係があると報じている。その系列として脂肪族炭化水素, 芳香族炭化水素, 酸素を含んだ化合物, ハロゲンを含んだ化合物をあげている。

14) M. C. Simmons, "Gas Chromatography", ed. N. Brenner, et al., Academic Press (1962) p. 543,

著者らの得た結果は、相対モル感度は性質の似たグループ別にそれぞれ一定であり、それぞれのグループ別の相対モル感度値はベンゼンを 1.00 とした場合つぎのようであった。*n*-パラフィン (炭素数: 奇数) 0.81, *n*-パラフィン (炭素数: 偶数) 0.53, イソパラフィン 2.32, ナフテン 0.47, 芳香族 0.63, アルコール 0.17。この場合イソオクタンおよびモノクロルベンゼンは例外であった。イソオクタンの場合、これは 2,2,4-トリメチル置換体であり、これ以外のイソパラフィンはすべて 2-メチル置換体であるから、分子の形状、電離断面積、自由電子とイオンとの再結合率などが両者で異なるのでイソオクタンの相対モル感度は他のイソパラフィンのそれとは違うものと考えられる。またモノクロルベンゼンも置換基の塩素が電気陰性度が大きいため異なった値を示すと考えられる。

一方、これらの傾向は Lovelock⁶⁾ による Penning 効果のみが起こると考えて求めた計算値とも一致する。計算値はつぎのように展開した。一般に二つの異なった分子種の混合ガスが互いに衝突する数は一秒あたりつぎのように表わされる。

$$(r_1 + r_2)^2 n_1 n_2 \left\{ 3RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right\}^{1/2}$$

ここで r , n , M は各分子種の半径, モル分率, 分子量を示す。 R は気体定数, T は絶対温度である。アルゴンと試料ガスとよりなる 2 成分系において、試料モル数を一定にすれば、相対モル感度は次式に比例するはずである。

$$(r_A + r_x)^2 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_x} \right)^{1/2}$$

添字 A, X はアルゴンと試料分子を示す。このグラフも図 5 に示してある。しかしながら、この式は Penning 効果のみが起こり再結合率、また Shahin ら¹⁵⁾ の研究で指摘されている電場によ

表 4 組立て試料による実験結果

実験番号	試料	組立て モル比	面積比	% 差
(1)	トルエン	20.0	21.0	1.0
	クメン	27.5	28.8	1.3
	1,2,4-トリメチルベンゼン	52.5	50.2	2.3
(2)	シクロペンタン	31.0	29.8	1.2
	メチルシクロペンタン	30.1	31.8	1.7
	シクロヘキサン	38.9	38.4	0.5

て加速された電子による直接の試料分子のイオン化などの相対感度に影響のあるその他の因子を無視している。一般に相対感度はイオン化ポテンシャル、電離断面積、試料分子とアルゴン準安定分子との衝突の確率、電場によって加速された電子による直接の試料ガスのイオン化、再結合率、空間荷電の函数と考えられている。したがって得られた計算値に対して他の因子が加わるため、相対感度の実測値はこの計算値とは少し異なったものとなる。しかし電離断面積、再結合率などが似ている化合物に対しては、計算値の傾向、すなわち相対モル感度が分子量にあまり影響を受けず一定値を示すという傾向が保持されるはずである。相対モル感度に関する著者らの結果は以上の考察により説明される。

Lovelock⁶⁾, Karmen ら⁸⁾ によって得られた相対モル感度は、著者らの値と傾向は一致するが、値は異なる。これは用いた放射線イオン化検出器内の放射線源の違いと、検出器の構造の差によって電圧勾配や電界分布に差を生じ、その結果イオンと電子の再結合率や空間荷電の影響を変化させるためと考えられる。

得られた値を基にして、同じグループに属する化合物の混合試料を調製し測定した。その結果を表 4 に示す。表 4 から明らかに実験誤差の範囲内で仕込みモル比は得られたクロマトグラム上の面積比とよく一致している。

本研究をまとめるにあたり種々有益な助言をいただいた当研究室の柘植 新氏に感謝する。

15) M. M. Shahin, S. R. Lipsky, *Anal. Chem.*, 35, 1562 (1963).