放射性同位元素装備機器 (Ⅵ)

ガスクロマトグラフ装置†

板 屋 宗 明

島津製作所科学計測第二工場

京都市中京区西ノ京桑原町 1

1. はじめに

ガスクロマトグラフィ (以下 GC と略記) は、分析時間が短いこと、精度が高いこと、操作に熟練を要しないことなど種々のすぐれた特長をもつため、現在では、最も重要な機器分析法の 1 つとして、多方面にわたって利用されており、最近では、水俣病の原因物質である有機水銀の分析、食品中の農薬や PCB の残留量の測定などわれわれの日常生活の身近な問題の究明などに活躍し、一般の人たちでもその名を知るようになった。

ところで、この GC へのラジオアイソトープ (以下 RI と略記) の利用は、数ある GC の検出器のなかの一部のイオン化検出器のイオン源という狭い範囲に限られるが、前述のようなますます深刻化する環境汚染の分析には、なくてはならないものであって、その働きは非常に大きいものであるといえる。

そこで、ここでは、まず、GC の概要について簡単に述べ、つぎに RI 装備の検出器、とくに現在広く利用されている唯一のものであるエレクトロンキャプチャ検出器について、原理、構造、特性、適応および使用上の問題について明らかにする。

2. ガスクロマトグラフィについて

2.1 ガスクロマトグラフィとは

内径 2～6 mm ぐらいの管に充填剤というものをつめ、窒素やヘリウムのような不活性ガスを管の一端から、他端に向かって一定の割合で流しておく、そして、管の一端から試料をプラグ状に導入してやると試料の各成分分子は不活性ガスによって充填剤のすき間を押し流されていくが、成分によって充填剤との間の親和性 (充填剤にくっつく割合) が異なるので、管の

出口では別々に分離されて出てくる。すなわち、充填剤に対して親和性のないものは、不活性ガスと同じ速さで管内を移動するが、親和性の高いものは、管を通るのに時間がかかる。これがガスクロマトグラフィである。このときの充填剤のつまった管をカラム、試料を運ぶ不活性ガスをキャリアガスと呼ぶ。ところで、カラムの出口に検出器というものを置き、カラムから分離されて出てくる試料成分をつぎつぎに検出し、その信号を記録計に送れば、横軸に時間、縦軸にキャリアガス中の濃度をとった図 1 のようなグラフが得られ

図 1 クロマトグラム

る。これをクロマトグラムという。試料をカラムの入口に導入し、カラムの出口に達するまでの時間 t をリテンションタイム (保持時間) と呼び、ピークの左右の直線部分に接線を引き、それがベースラインを切りとる時間 t_w をピーク幅という。そして、次式で示される N を理論段数といいカラムの効率を表わす指標とする。

† Gage, Relay and Irradiation Facilities Using Radioisotopes (Ⅵ). Gas Chromatograph, Muneaki ITAYA: Shimadzu Seisakusho Ltd., 1-Kuwabara-cho, Nishinokyo, Nakagyo-ku, Kyoto.

$$N = \left(\frac{4t}{t_w} \right)^2 \dots\dots\dots(1)$$

すなわち、同種のカラムであれば、 N が大きければ大きいほどピークの分離は良くなる。

ところで、保持時間 t は、成分同定の根拠となるもので、同一カラムにおいて、キャリアガスの速度、カラムの温度が一定であれば、同一成分はつねに同じ時間に出てくる。したがって定性分析を行なう場合は、まず、未知の試料のクロマトグラムをもとめ、つぎに同定したいピークの成分を想定して、既知の物質（標準物質）を導入し、その保持時間が合致すれば、その物質であると同定する。また、あるカラムで、種々の物質の保持時間をもとめ、横軸に物質の沸点または炭素数を取り、縦軸に保持時間をとったグラフ上にプロットすると同族体は直線上に乗ることを利用し、定性する場合もある。しかしながら、物質の種類は無数であるので、ここにある曖昧さが残る。すなわち、その条件で、同じ保持時間をもつ他の成分が絶対存在しないという保証がないことである。そこで、より同定を確かにするためにGC的には、他の性質の異なったカラムで保持時間をもとめ比較する2次元表示という方法などがとられ、別な方法としては、他の分析手段、たとえば赤外や紫外の分光光度計、質量分析計、NMRなどを合わせ用いる場合がある。なかでもGCと質量分析計を直列に結合したGC-MS法は、この種手法の代表として、最もよく利用されている。また、GC検出器のなかで前述の電子キャプチャ検出器、後述の炎光光度検出器のような選択性検出器と呼ばれるものも、検出器であると同時にそれ自身ある程度の定性の力をもち、GCの弱点の1つである定性力を補うものであるといえる。

一方、定量分析はピークの面積でもって行なう。クロマトグラム上の縦軸はカラム出口でのキャリアガス中の試料成分の物質速度または濃度をあらわし、横軸は時間またはキャリアガス量をあらわしているのので、ピーク的面積はその物質の量となる。したがって、定量にあたっては、測定条件であらかじめ物質の量とピーク面積との関係（検量線）をもとめておく必要がある。また、通常検出器は、個々の成分によって応答が異なるので、個々に検量線をもとめておくか、物質間の相対感度をあらかじめもとめておけばよい。

2.2 ガスクロマトグラフ装置

カラムに一定の割合でキャリアガスを流してやるための流量制御部、カラム入口に試料を導入するための

図2 ガスクロマトグラフの流路図

試料導入部、カラムで分離され、順次流出してくる成分を検出するための検出記録部およびカラムや検出器の温度を一定に保つ恒温そうから成り立っている。

図2は、それらの構成要素を個々にもった流路が並列に配置されたデュアルカラム流路図であるが、操作中のカラムなどからのバックグラウンドの変動を相殺して、安定なベースラインが得られるので、最近ではほとんどの装置が、この流路を採用している。

GCの中心は何といってもカラムである。カラムには充填式カラムと中空管カラム（ゴーレカラム¹⁾）とがあるが、使用される比率は圧倒的に前者のほうが多い。充填剤には活性炭やモレキュラーシーブやシリカゲルのような吸着剤とケイ藻土や耐火レンガを細かく砕いて粒子を揃えたものを担体として、その表面にシリコンオイルやポリエチレングリコールのような難揮発性の液体（液相と呼ぶ）を一様に塗布した分配剤とがある。前者はおもにガス分析に使われるが、後者は種類が非常に多く、いろいろな方面の分析に使われ、GCの多用性はこの分配剤に負うところ大である。そして、この分配剤の液相の厚さをきわめて薄くしても、性能の低下しない技術が開発されてから²⁾、熱的に不安定で、難揮発性の化合物でも、分解しない低いカラム温度で分析できるようになり、GCの適応範囲が飛躍的に拡大された。

試料導入部にはガス試料導入系と液体試料導入系とがある。前者は通常体積のわかった計量管にガス試料をつめ、コックの切換で瞬間的にカラムに導入する方法がとられ、後者はキャリアガスが流れている加熱された部屋に液体試料をシリコンゴムの膜を通してマイクロシリンジで導入する方法がとられている。また最近では、別に試料室を設けなくて、カラムの頂上に直

接導入するオンカラム導入やカラムの入口付近にスペースをもうけ、そこを試料室とし、気化した試料は、ただちにカラムに導入される方式が、試料の損失を最少限にし、分離能を高めるものとし、さかんに利用されている。

カラムは、精度の高い温度制御がなされる槽に収められ、その温度は試料の種類やカラムの種類によって決められるが最高350°C~500°Cに保持されるよう設計されている。このカラム槽の温度精度がキャリアガスの流量コントロールの精度とともに成分ピークの保持時間の精度を決める。また、現在では、カラム温度をあらかじめ設定されたプログラムに沿って昇温していくことによって、沸点範囲の広い複雑な試料を能率よく分析のできる昇温クロマトグラフィが一般化しており、この場合、プログラムの再現性や温度制御の応答速度などが問題となる。

検出器もカラムからの液相蒸気や試料が内部で凝縮しないようにカラム温度と同等あるいはそれ以上に保持する必要がある、恒温そうに入れて使用される。しかし、その必要温度精度は、検出器の種類によって決まる。検出器には種々のものがあるが、つぎに示すものが、その代表的なものである。

熱伝導度検出器 (TCD)……GC の初期のころより現在まで、最もよく使用される検出器の1つ。キャリアガスと試料成分の熱伝導度の差を利用して検出する。構造が簡単で、扱いやすく、ダイナミックレンジ (測定濃度範囲) も広く理想的な検出器である。

フレイムイオン化検出器 (FID)……キャリアガスにカラムから出たところで、水素ガスを混合し、細いノズルの先端で燃焼させると有機成分は、燃焼過程で炭素を中心としたイオンを生じる。このイオン量を測定する。2, 3 のものを除いたすべての有機化合物に対して高い感度を示す。ダイナミックレンジが広く、温度やキャリアガスの流量の変化に対して比較的鈍感であって、有機成分の標準の高感度検出器である。

熱イオン化検出器 (FTD)……FID のフレイムにアルカリ金属塩を挿入しておくとしリンや窒素の化合物がはいってくると著しくイオン電流が増加する現象を利用した選択的検出器である。

エレクトロンキャプチャ検出器 (ECD)……詳しくは後述するが、ハロゲン化合物やニトロ化合物のような親電子性物質に対して驚異的な高い感度を示す選択的検出器である。

フレイムホトメトリー検出器 (FPD)……キャリアガスに水素と空気を適当な割合で混ぜ、燃焼させる。

カラムから流出した成分が炎にはいると燃えて成分に固有の光を発する。とくに過水素の還元炎では、S, P 化合物の燃焼によって、それぞれ 394m μ , 526m μ の強い光を発する。そこで、この強い光のみを通し、他の光は遮断してしまうフィルタを通せば、S, P 化合物に対して選択性の高い検出器が得られる。

以上の検出器の特長、用途等を表に示す。

表1 各種のガスクロマトグラフィ用検出器

項目 検出器	測定濃度 範囲	特 長	用 途
熱 伝 導 度 (TCD)	10ppm~ 100%	キャリアガス以外であれば何でも検出可	あらゆる分野
水素炎イオン化 (FID)	0.01ppm ~10%	有機成分に対して高感度	あらゆる分野の有機成分の高感度検出
熱イオン化 (FTD)	1 ppb~ 100ppm	リン (P), 窒素 (N) 化合物の微量を検出する。炭化水素との選択性 1:1,000 ~ 1:10,000	リン、カーバメート系農薬の残留量測定、アミン類の悪臭成分、アルカロイド、アミノ酸の含窒素化合物
エレクトロンキャプチャ (ECD)	0.1ppb ~10ppm	親電子化合物に対して選択的に応答	農薬、有機水銀、PCBなどの残留分析、ステロイド、アミノ酸等の極微量分析
炎 光 光 度 (FPD)	10ppb~ 100ppm	イオウ、リン化合物に対して選択的に応答する。	残留農薬、悪臭分析、石油精製品中のイオウ成分、大気汚染の測定など

3. RI 装備の検出器

3.1 放射性検出器の種類

RI をイオン化源としたイオン化検出器には、これまで、アルゴンイオン化検出器³⁾、微小電離断面積型検出器⁴⁾、電子移動度検出器⁵⁾、エレクトロンキャプチャ検出器⁶⁾ などがあるが、開発当初にはよく利用されたが、その後、他の方法でそれよりもすぐれたものが生まれたため使わなくなったり、実験室的にはすばらしい性能が出るが、使い方がむずかしいとか、保守が面倒などのために広く普及しなかったものが多く、現在で生き残っている唯一のものはエレクトロンキャプチャ検出器 (ECD) のみである。そこで、RI 装備の検出器の代表として、ECD をとり上げる。動作原理はもちろんみな異なるが、使用される線源はほぼみな同じものが使えるし、セルの構造、イオン電流の大きさなどもみなよく似ており、ECD の説明のみで、RI

の GC への利用の概要を知りうる。

3・2 イオン化検出器に使われる線源

ラジオアイソトープから放出される放射線には α , β , γ 線の 3 種があるが, α 線はイオン化密度が高く, 少量の線量で十分のイオン電流が得られ, 遮蔽も容易であるが, ノイズレベルが高いという欠点があり, 生成電子のエネルギーも高いので, ECD のようにエネルギーの低い電子を利用する検出器には不向である。また, γ 線は逆に必要なイオン電流を得るには, ばく大な線量を必要とし, 遮蔽もむずかしく取扱上危険である。そこで, 中間的な存在である β 線を放出する RI がイオン源としてよく使われてきた。そして, ピークの分離を考えると, あまり死体積の大きな検出器セルが使えないので, エネルギーの低い β 線を放出する RI を少し多目に使うのが, 検出器の性能上最も良い。そして, 半減期がかなり長いこと $200^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ ぐらいの高温で使え, 耐蝕性があることが要求される。

表 2 ^3H 線源と ^{63}Ni 線源の比較

項 目	線 源	^3H	^{63}Ni
線 量		50~300mCi	5~20mCi
半 減 期		12.4年	85年
β 線のエネルギー		18keV	67keV
初 期 電 流		$1\sim 5\times 10^{-8}\text{A}$	$0.3\sim 1\times 10^{-8}\text{A}$
最 高 使 用 温 度		225°C	350°C
価 格		安 い	高 い

α 線源としては, これまで, ^{226}Ra , Ra-D (^{210}Pb) $50\sim 100\mu\text{Ci}$ が使われたが, アルゴンイオン化検出器などが使われなくなったので, 今日では使われなくなった。 β 線源としては, ^{90}Sr ($10\sim 20\text{mCi}$), ^3H ($50\sim 300\text{mCi}$), ^{63}Ni ($10\sim 20\text{mCi}$) があるが, ^{90}Sr は β 線のエネルギーが高く, 制動放射による X 線が多く, 遮蔽がむずかしいので, 現在は使われない。ECD の線源としては, 現在ではもっぱら, ^3H と ^{63}Ni が使われている。表 2 に両者の比較を示す。 ^3H は ECD の線源としては, 最も理想的であるが, 最高使用温度が 225°C と低いこと, ^3H ガスの放出が無視できないほど多いことなどの欠点があるためいまでは ^{63}Ni 線源のほうに移行しつつある。

線源は, $1\text{cm}\times 3\text{cm}$ の短冊状の金, 銀またはステンレススチールのフォイル(バックリングメタル)の片面に RI を塗布したもので, ^3H の場合は, チタンとの化合物としてチタンの蒸着膜に吸蔵されている。 ^{63}Ni の場合は, 金パクに直接電着されており, いずれも β

線のエネルギーが低いので, 表面をシールすることができず, 線源は裸のままである。

3・3 エレクトロンキャプチャ検出器

一般にイオン化検出器は, 試料が検出器セルにはいるとイオン電流が増加し, その増加の割合から, 試料の量を検出するのがふつうであるが, この検出器は, 逆に試料がはいってくると逆に電流が減少し, その減少の割合から物質の量を検出するもので, 試料に対す

表 3 各種化合物に対する相対感度⁷⁾

化 合 物	相 対 感 度
1-chlorobutane	1.0
2-chlorobutane	2.0
1-chloro-2-methyl propane	1.7
2-chloro-2-methyl propane	1.2
1-chloropentane	1.0
1-chlorohexane	1.1
1-chloroheptane	1.5
1-chlorooctane	1.6
1,2-dichloroethane	190
1,4-dichlorobutane	15
1,1-dichlorobutane	110
<i>trans</i> -1,2-dichloroethylene	370
<i>cis</i> -1,2-dichloroethylene	90
chloroform	4×10^4
carbon tetrachloride	4×10^5
1-bromopropane	255
1-bromobutane	280
bromocyclopentane	280
1-bromopropane-2	4×10^3
-(allyl bromide)	
1,1-dibromoethane	1.1×10^5
1-iodobutane	9×10^4
benzene	0.06
toluene	0.2
2-fluorotoluene	0.55
4-fluorotoluene	0.55
chlorobenzene	75
bromobenzene	450
1-butanol	1.0
di- <i>n</i> -butylether	0.6
acetone	0.5
methylbutyrate	0.9
2,3-butanedione	5×10^4
<i>n</i> -heptyltrifluoroacetate	4.5
<i>n</i> -propylpentafluoropropionate	450

る選択性がきわめて高く、感度が個々の成分によって大きく異なり、表3に示すように種々の化合物に対して、大幅な感度の差があって、検出器の理想像からきわめてかけ離れたもので、開発当初はあまり用いられなかった。しかし、年々深刻化する環境汚染の測定にこの特異な性質が見なおされ、それらの分析においては、標準的な検出器である TCD や FID ではとうてい及ばない威力を発揮するに至っている。

3.3.1 ECD の原理

図3 エレクトロンキャプチャ検出器の原理図

図3に原理図を示す。セル内に RI を塗布したフォイル線源を挿入し、カラムから出たキャリアガスを図のように流す。セル内のキャリアガス (N_2 , $Ar+CH_4$ など) は放射線によってイオン化し、電極間に一定のイオン電流が流れる。この電流を初期電流と呼ぶ。

このような状態のところへ、親電子性化合物 (ハロゲン化合物やニトロ化合物など) がはいってくると容易に周りの自由電子を吸収し、分子は負のイオンとなる。イオンは電子に比して、質量が著しく大きいので電極への移動速度が低下し、また正のイオンとの再結合の確率 (断面積) も大きくなるので、電流は減少する。この減少の度合を増幅し、極性を逆転し記録計にかかるとクロマトグラムが得られる。

親電子性分子が電子を吸収する過程は光の吸収における Beer の法則に似ており、次式が適応される。

$$N = N_0 \exp(-KCX) \dots \dots \dots (2)$$

ただし、

N : 親電子性分子のキャリアガス中濃度 C のとき
単位時間内に陽極に到達する電子の数

N_0 : 純キャリアガス中で陽極に単位時間内に到達する電子の数、 K : 電子捕捉係数、 X : 比例定数

この関係をグラフに示すと図4のようになる。原理的に試料濃度と電流の減少との間の関係は直線的でないが、濃度が低い範囲ではほぼ直線とみなしうるので、その辺を通常使用する。したがって、FID 等と比べるとダイナミックレンジが狭く、 10^3 程度である。

図4 親電子性化合物の濃度とイオン電流

図5 印加電圧と感度

3.3.2 ECD の特性

図5に電極電圧と感度の関係を示す。検出器の構造などによって異なるが、最高の感度を与える印加電圧は5～50Vの範囲にある。最適電圧を境にして、それより低くても高くても感度は低下する。低電圧の領域では、エレクトロンキャプチャ (電子捕捉) は十分に起こっているが、とり出す信号が小さくなるので、感度が低下する。一方高いほうは、電場の力が強くなり、電子の電極への移動のほうが多くなって、電子捕捉の確率が低下するためである。この電極に直流電圧を印加する DC 法では、操作電圧が低くなるので、電極や線源の汚れによって生じる接触電位の影響で、ピーク形状に異常をきたしたり、感度が異常に変化したりするので、それらの影響を軽減するため図6に示すようなパルス電圧を電極に印加してやるパルス型 ECD が最近では多い。電圧のかからない電子捕捉区間で十分に電子捕捉させ、信号取り出区間で、接触電位の

図6 パルス電圧

図7 パルス周波数と感度

影響を無視できる高い電圧を加え、十分の信号をとり出すことができる。パルス電圧は周波数1~100 kc, パルス幅1~100 μ sec, 振幅50~100Vの範囲のものが使われる。図7にパルス幅8 μ sec, パルス振幅50Vでの周波数と感度の関係を示す。最高の感度を与える点は、かなり周波数の低いところに存在する。また図8にパルス周波数を変えたときの γ -BHCの検量線を示したが、周波数の変化によって、検量線がシフトしていることがわかる。これより、低濃度の試料は低周波数で、濃度の高いところでは高周波数というように

図8 ECD の直線性

パルス周波数を切換れば、狭いといわれる ECD のダイナミックレンジをかなり広げることができる（ただし、これらのデータは、検出器セルの構造によって数値は変わる）。

電子と親電子物質とが存在したときに生じる負のラジカルのでき方には、つぎの2通りがあると考えられている。 $\bar{e}$ は電子, AB は親電子性分子, A^* はラジカル原子,

(3)の場合は、負のイオンが形成されるときで、電子を吸収したときのエネルギーは、輻射の形で放出されるか、他の分子に付与されるかどちらかである。そし

て、この反応においては検出器の温度が高くなったり、電子のエネルギーが高くなると電子捕捉の確率は低下する。ハロゲン化アルキルはこの傾向をもっている。(4)の場合は、電子が分子に電子捕捉されたあと、ラジカル原子と負のイオンとに分解する。この場合は、分解には負のイオンの生成におけるエネルギーよりも大きなエネルギーを必要とし、周囲の温度が高いほど電子捕捉の確率は大きくなる。この反応の傾向をもつものとしては、ハロゲン化芳香族化合物の例があげられる。

このように ECD は、その感度が、検出器の温度の影響を受け、また初期電流も絶対温度に反比例して増加し、温度の変化によってベースラインが変動するため、かなり厳密な温度制御を必要とする。しかし、TCD におけるほどのことがないが、きわめてまれに物質によってその感度が温度の影響を著しく受けることがある（例、アントラセン）。

キャリアガスは通常窒素ガスが使われるが、アルゴンガスにメタンやプロパンのような多原子分子を少量混ぜた混合ガスが使われることもある。

キャリアガスの純度については、不純物の種類によってその性能に及ぼす影響は異なる。メタンやプロパンのような非親電子性物質であれば、たとえ%オーダーではいっていても、その濃度がつねに一定であれば問題はないが、強親電子性物質、たとえば四塩化炭素のようなものであれば、たとえ1 ppm であっても感度が低下したり、ダイナミックレンジが狭くなり、性能上大きな影響がある。したがって、市販のボンベガスの超高純度ガス（99.9999%）と称せられるものでも使えない場合がある。対策としては、モレキュラーシーブ（吸着剤）のガスフィルタを通すか、市販の高純度窒素ガス精製装置を使うことで問題を解決している。ECD においては純度の高い高価ガスを使うとかえって、性能が悪くなったという奇妙なことが起こるのは、このような理由のためである。なお、親電子性ガスの酸素については、10ppm ぐらいでは性能に影響を与えないようである。また酸素はボンベガスではよくチェックされているので、これでトラブルを起こすことはほとんどないようである。

3.4 ECD の応用

ECD 付 GC が利用されるのは前述のように、きわめて高い試料に対する選択性と驚異的な感度を必要とする分野である。一般に環境汚染物質はきわめて微量であるのに対して、共存する他の物質の数と量が著

試料 緑茶抽出液 1 μ l

カラム 2% OV-17 on Chromosorb W 60/80: 2 m (長さ), 4 mm (内径)

温度 190°C

キャリアガス N₂ 100ml/min

線源 ³H 300mCi

図9 緑茶中の残留農薬

試料 シリカゲルカラムクロマトグラフィによる前処理を行なった *n*-ヘキサン展開液 5 ml
中の 1 μ l 導入

カラム 2% OV-1 on Chromosorb W 80/100: 2 m (長さ), 3 mm (内径)

温度 210°C

キャリアガス N₂ 80ml/min

線源 ⁶³Ni 10mCi

図10 川魚中の PCB の検出

しく多い。したがって、分離能のよい GC といえども、標準的な検出器の FID や TCD ではとうてい正確な測定は不可能である。また他の分析法でも ECD 付 GC に匹敵するものはない。

ECD の応用として、まずあげなければならないのは、農薬の残留量測定であろう。一般に残留効果の高い塩素系農薬 (BHC, DDT, アルドリンなど) の食品中、生体中の残留量が日本でも大きな社会問題となり、現在では各種の食品および農薬についてその許容量が定められており、BHC や DDT などの塩素系農薬の製造が中止されてしまった。図 9 に緑茶中の残留農薬のクロマトグラムを示す。

つぎに水俣病の原因物質の究明のために ECD が大活躍した。アルキル水銀は、そのままでは ECD にかからないので、塩素化し、親電子性のものに変換して成功した例である。図 10 に川魚中の PCB を検出したクロマトグラムを示す。PCB は、きわめて多くの成分から成り立っており、ECD 付 GC でもきわめてむずかしい分析であって、試料の前処理、データの解析にかなりの問題を含んでいるが、他に良い方法がなく、PCB も ECD で現在分析されている。

その他の応用例としては、煙道ガスの拡散状況の究明にかなり前から使われているが、これは、フロンガスや SF₆ のような煙とよく似た挙動を示すガスをトレーサとして、煙突より放出させ、遠く離れた場所で空気を採取し、ECD で検出する方法で、最近では、なかなかはっきりしない光化学スモッグの元凶を判定するためにこの方法が使われているようである。

また、ステロイドやアミノ酸などの生体成分を親電子性の誘導体に変換して、その極微量を測定することによって代謝機構の解明に使われている。

ところで、ECD は、試料の選択性が高く、特定成分に対して、きわめて高い感度を示す検出器であるが、だからといって、簡単な試料の処理では、いっしょに抽出される種々の物質によって、カラムを傷つけたり、検出器を汚したりし、信頼性のあるデータが得られなくなる。抽出操作を繰り返したり、薄層クロマトやカラムクロマトを利用して、できるだけ目的成分のみにして (この処理を試料のクリーンアップという)、GC に導入することが肝要である。

3・5 使用上の問題点

3・5・1 使用の制限

この種 RI 装備の検出器の使用にあたっては、法律の規制を受ける。³H (200~300mCi) の場合は、許可申請を、⁶³Ni (10~20mCi) の場合は届出をそれぞれ科学技術庁に行なうことが必要である。また、セルの汚れなどが発生し、セルを開封し洗浄する場合は、第 1 種の主任者免状を必要とし、セルの開封、洗浄の許可を科学技術庁から受けていなくてはならない。

3・5・2 漏えい線量および排気の問題

現在、使用されている³H, ⁶³Ni 線源はともにエネルギーの低いβ線源なので漏えい線量は、検出器セル表面で、ほとんど零であって問題はない。キャリアガスは、線源の表面に直接触れて排気されるので、GC からのキャリアガスの排気には注意しなければならない。⁶³Ni 線源は、キャリアガスの汚染はないが、³H 線源では、³H ガスの放出が認められ、屋外の人が立ち入る恐れのない場所に放出する必要がある。

しかし、最近では、RIの大気の汚染は少しでも許さないということで、³H 線源は使用しない方向に進んでいる。

4. 結 び

以上 ECD の GC 概要について述べたが、RI が使われているので、その取扱いについては十分の注意を払う必要があり、間違っても、公害測定器が 2 次公害を発生することのないようにしなければならない。

文 献

- 1) M.J.E. Golay : Gas Chromatography, 1958, D.H. Desty, Ed., Academic, New York, p. 36 (1958)
- 2) W.J. A. Vanden Heuvel, C.C. Sweely, E.C. Horning : *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3481 (1962)
- 3) J.E. Lovelock : *J. Chromatog.*, **1**, 35 (1958)
- 4) J.E. Lovelock, G.R. Shoemaker, A. Zlatkis : *Anal. Chem.*, **35**, 461 (1963)
- 5) R. Kieselbach : *Anal. Chem.*, **32**, 1749 (1960)
- 6) J.E. Lovelock, S.R. Lipsky : *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 431 (1960)
- 7) Phillippe Devaux, Guiochon : *Advances in Gas Chromatography 1967*, A. Zlatkis, ed.