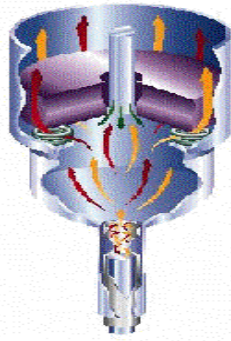


検出器の基礎



概要と
代表的検出器

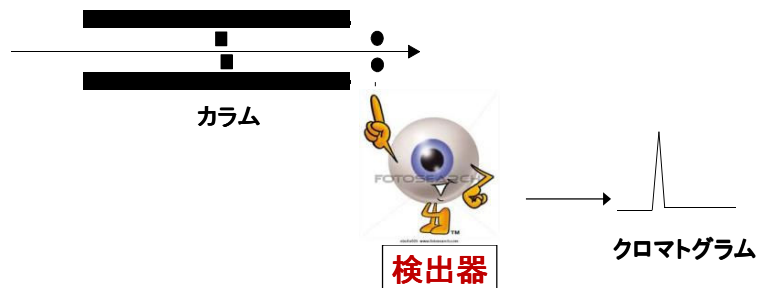
ECDの模式図例

アジレントテクノロジー社
ホームページより引用

西川計測株式会社
山上 仰

検出器

検出器により、カラムから溶出してくる化学種の存在とその量を認識できる
装置(CPU)に化学種を検知させるためには……
その化学量を電気量(電流、電圧、周波数など)に変換する必要がある



主な検出器

FID	有機物(CH構造を有するもの)	最も一般的。汎用性が高い
TCD	化学種全般	FIDよりも汎用性は高い
ECD	電子親和性の高い化合物全般	高感度
TID(NPD)	窒素/リンを有する化合物	高選択性、高感度
FPD	硫黄/リン/スズを有する化合物	高選択性、高感度
MS	化学種全般	定性と定量
SCD	硫黄を有する化合物	高選択性、高感度、直線性
NCD	窒素を有する化合物	高選択性
PDHID	化学種全般	高感度、汎用的
ICP-MS	化学種全般(特に金属化合物)	高感度
AED	化学種全般	元素別に識別

上記以外にも多くの種類の検出器が使用されています。
SCD以下の選択は、たぶんに独断と偏見に依存している部分もあります。
この点ご容赦願います。

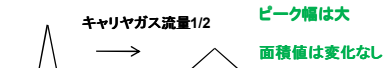
検出器の分類

イオン形-非イオン形		破壊形-非破壊形	
FID	TCD	FID	TCD
NPD	FPD	NPD	ECD
ECD	SCD	ECD	
PDHID	NCD	FPD	
		SCD	
		NCD	
		PDHID	
濃度依存形-質量流量依存形		選択形-非選択形	
TCD	FID	NPD	FID
ECD	NPD	ECD	TCD
	ECD	FPD	
	FPD	SCD	
	SCD	NCD	
	NCD	PDHID	
	PDHID		

濃度依存形



質量流量依存形



検出器に関わる性能

感度: どれくらい低い濃度の成分を分析できるか？

→ 最小検出量、最小検出限界 (MDL) で表示

直線性: どれくらいの濃度範囲にわたってレスポンスに相関関係があるか？

→ ダイナミックレンジで表示

選択性: 測定対象成分の分析に対して夾雑物の影響をどれくらい受けずらいか？

→ 測定対象と非測定対象の感度比。 $\geq 10^3$ が目安

安定性: 測定対象成分以外の要素による影響を受けずらいか？

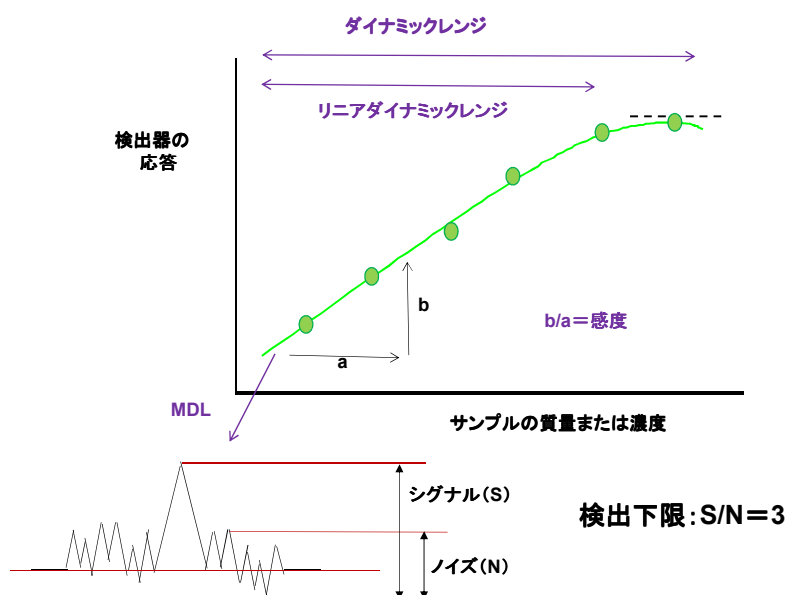
→ ドリフト、うねり等で評価することもできる

応答速度: 信号の変化の応答にどれだけの時間がかかるか？

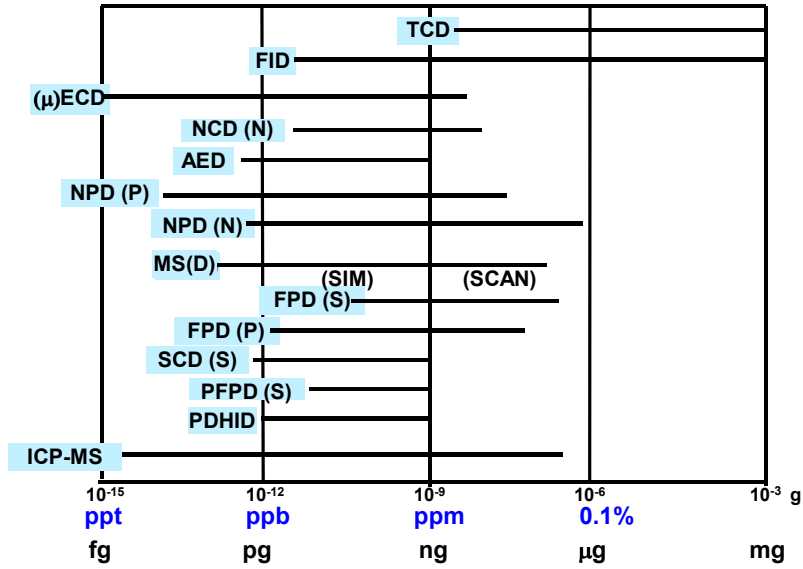
→ 時定数 (変化量の 63.2% の応答に要する時間) と容積

→ 取り込み速度に影響

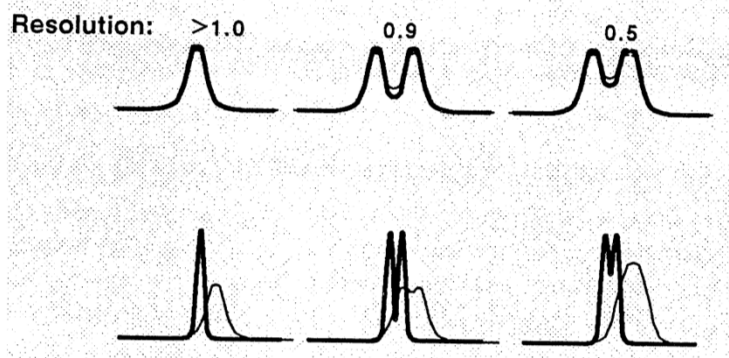
感度とダイナミックレンジ



各種検出器の適応濃度範囲例



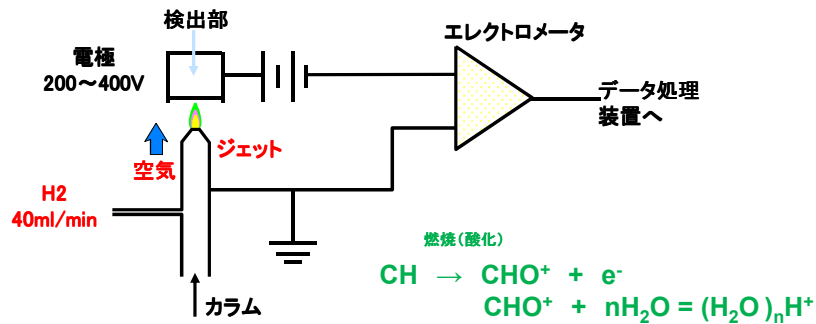
検出器応答(取り込み速度)とクロマトグラム



Detectors for Gas Chromatography (HEWLETT PACKARD)より引用

実際のカラムからの化合物の溶出状況(太い線)と検出器応答(細い線)
 上は後者が前者に追従できている。
 下は現実の溶出に検出器応答が追従できていないため、ピーク形状、分離とも損なわれる。

水素炎イオン化検出器 (Flame Ionization Detector, FID)



水素炎中でCH結合を有する化合物の一部(1ppm程度)が上記の反応。
 電極(コレクタ)の電圧により電流として検出(増幅が必要)。
 水素、空気、メークアップガス(ヘリウム、窒素)を使用

FID: 有効炭素数(ECN)

分子中原子のFID感度への寄与

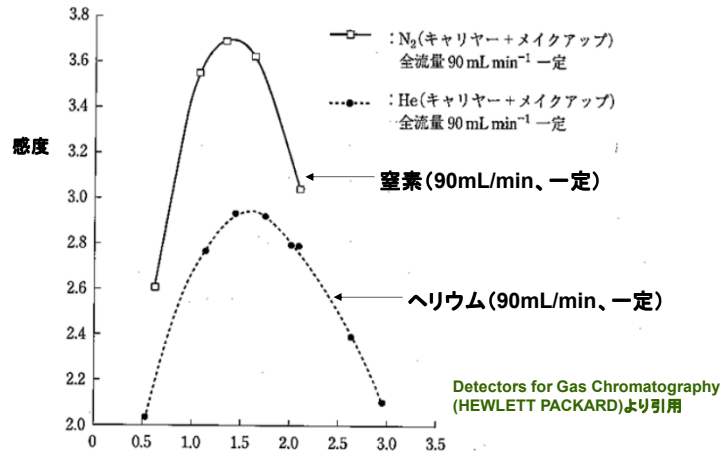
炭素	直鎖	1.00
炭素	芳香族	1.00
炭素	二重結合	0.95
炭素	三重結合	1.30
炭素	カルボニル	0.00
炭素	カルボキシ	0.00
炭素	ニトリル	0.30

酸素	エーテル	-1.00
酸素	1級アルコール	-0.50
酸素	2級アルコール	-0.75
酸素	3級アルコール	-0.25
窒素	1級アミン	-0.50
窒素	2級アミン	-0.75
窒素	3級アミン	-0.25
塩素	対直鎖	-0.12/個
塩素	対二重結合	0.05/個

計算例

プロパン: 3 ← 直鎖炭素 × 3
 1-プロパノール: 2.5 ← 直鎖炭素 × 3 - 1級アルコール酸素 × 1
 イソプロパノール: 2.25 ← 直鎖炭素 × 3 - 2級アルコール酸素 × 1

FID: ガス流量と感度の例 (I)



水素に対するメイクアップガス(+キャリア)の流量比
右にいくほど水素流量は少ない(3=30mL/min)

感度的には窒素>ヘリウム

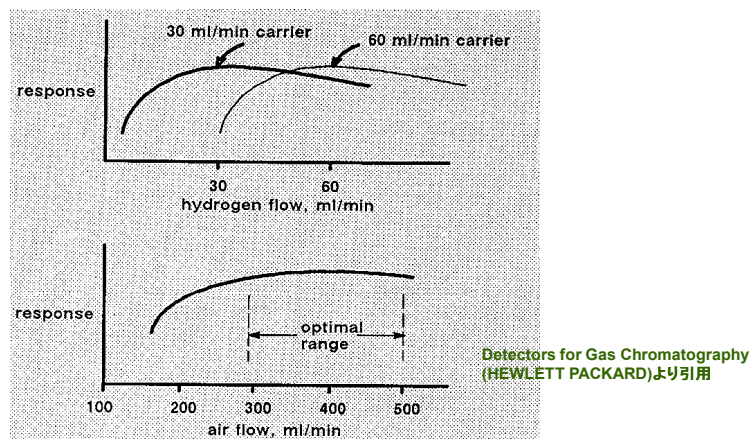
いずれに対しても水素は0.67程度(60mL/min)で最大感度を示す

FID: ガス流量と感度の例 (II)

上: キャリヤー(メイクアップ)と水素の関係

この例では、いずれも水素は比率1で最大値を示している

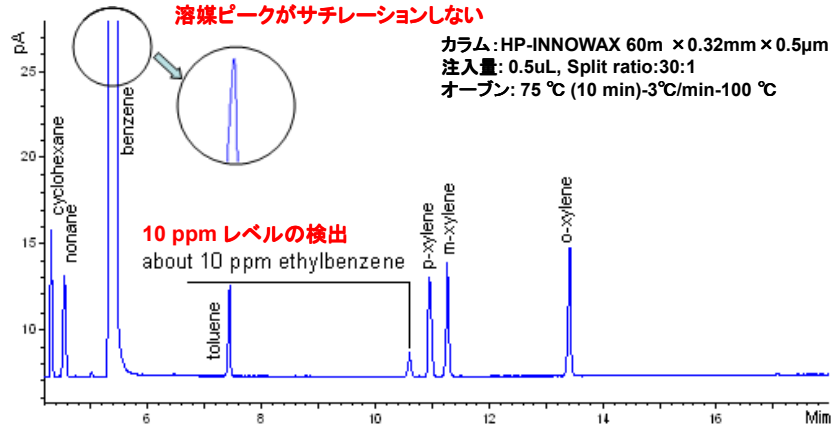
下: 空気の最適流量



注: ここで示した流量は最近の装置ではかなり異なっているものもあります。
設定・操作に際してはマニュアル等を参照してください。

FIDのクロマトグラム例

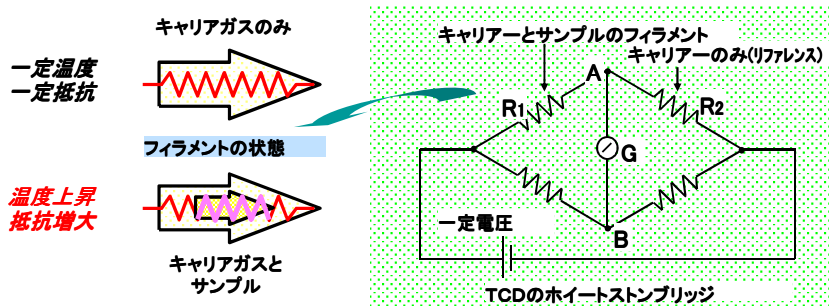
主成分(ベンゼン)とその不純物



アジレントテクノロジー社アプリケーションノート: 5990-3548JAJPより引用

熱伝導度検出器 (Thermal Conductivity Detector, TCD)

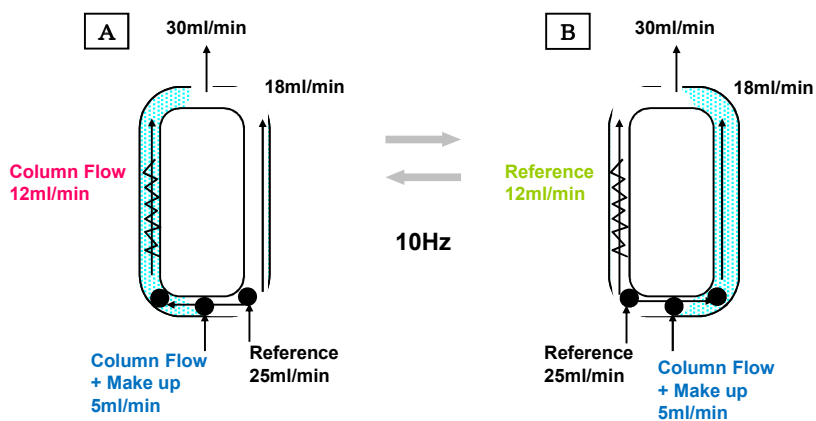
一般型(ホイートストンブリッジタイプ)



キャリアー以外の化学種が溶出→熱伝導度が変化→放熱状況が変化(R1)→
 抵抗値が変化(R1)→ホイートストンブリッジのバランスが崩れる→
 電流が生じる: 検出
 必要なのはキャリアーガスのみ。通常はヘリウムまたは水素。
 用途に応じて窒素あるいはアルゴン等も使われる。

TCD

シングルフィラメントタイプ



化学種が溶出→熱伝導度が変化→放熱状況が変化→
フィラメント温度維持のための電力(電圧)が変わる:検出

図:アジレントテクノロジー社ホームページより一部変更して引用

TCD: 熱伝導度

化合物	$k \times 10^3$	
	0°C	100°C*
気 体		
空 気	5.8	7.5
水 素	41.6	53.4
ヘリウム	34.8	41.6
窒 素	5.8	7.5
酸 素	5.9	7.6
アルゴン	4.0	5.2
一酸化炭素	5.6	7.2
二酸化炭素	3.5	5.3
五酸化二窒素	5.7	—
二酸化イオウ	2.0	—
硫化水素	3.1	—
二硫化炭素	3.7	—
アンモニア	5.2	7.8

高い
低い

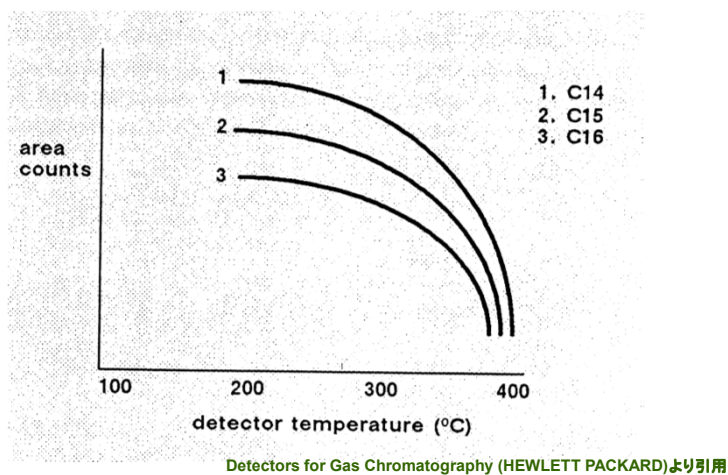
化合物	$k \times 10^3$	
	0°C	100°C*
炭 化 水 素		
メタン	7.2	10.9
エタン	4.3	7.3
プロパン	3.6	6.3
n-ブタン	3.2	5.6
イソブタン	3.3	5.8
n-ペンタン	3.1	5.3
イソペンタン	3.0	—
n-ヘキサン	3.0	5.0
n-ヘプタン	—	4.4
シクロヘキサン	—	4.3
n-ヘキセン	2.5	4.7
エチレン	4.2	7.4
アセチレン	4.5	6.8
ベンゼン	2.2	4.4

* 空気に対する k の値から計算した値 ($k_{100^\circ\text{C}} = 1.29 k_{0^\circ\text{C}}$)

E. R. Weaver, "Physical Methods of Chemical Analysis", W. G. Berl, ed.,
Vol. II, p.387, Academic Press, New York (1951).

測定対象とキャリアーガスの熱伝導度の差が大きいほど高感度
一般ヘリウムと水素の熱伝導度(35, 42)が圧倒的に大きいため、
一般的には両者がキャリアーガスとして使われる。
水素およびヘリウムの測定にはアルゴンまたは窒素が有効

TCD: 検出器温度と感度

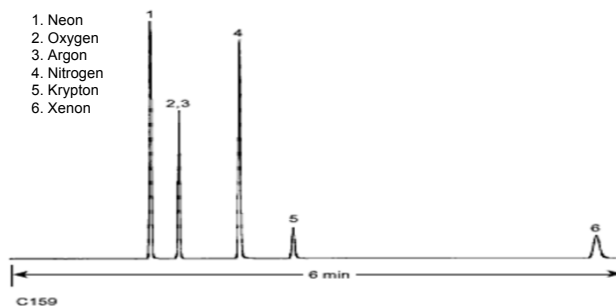


検出器温度は低い方が感度的に有利だが、
高沸点成分による汚染に注意が必要

TCDのクロマトグラム例

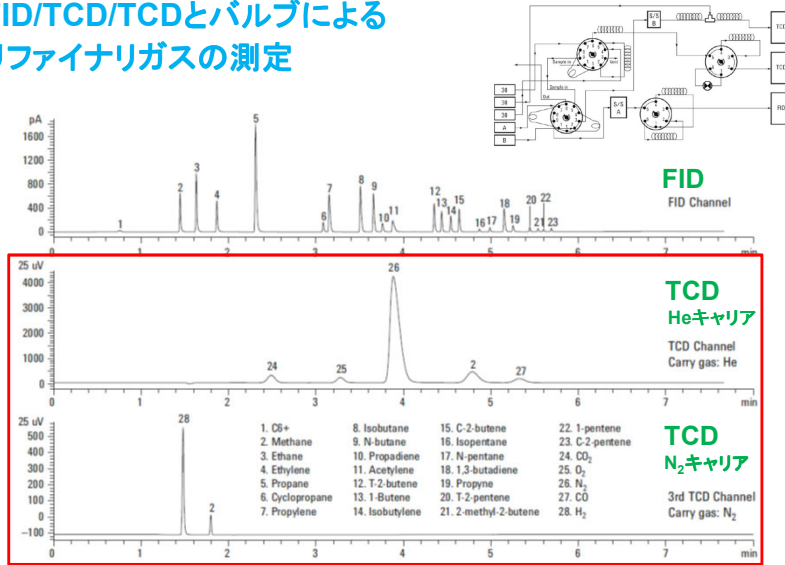
Noble Gases

Column: GS-Molesieve (30 m x 0.53 mm I.D.)
Carrier: Helium at 35 cm/sec (4.6 mL/min)
Oven: 50°C isothermal
Injector: Split 1:12, 40 μ L, 100°C
Detector: TCD, 125°C
Helium makeup gas at 10 mL/min



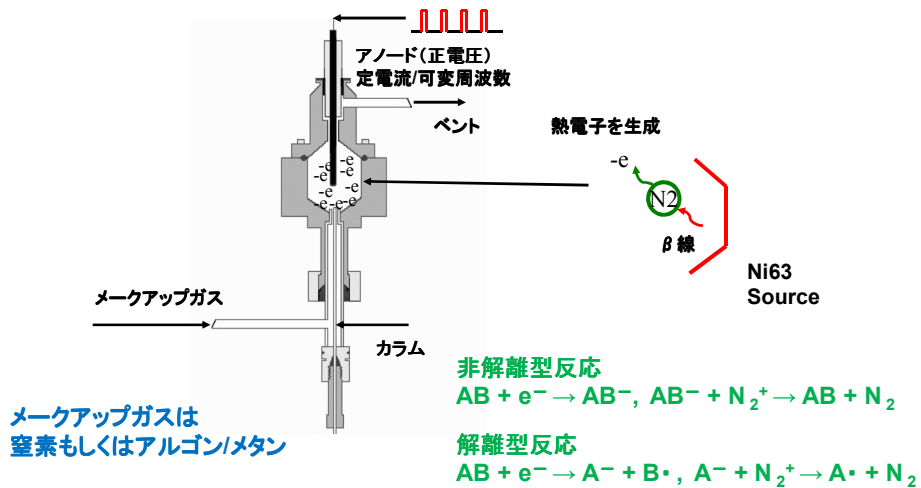
TCDのクロマトグラム例

FID/TCD/TCDとバルブによる リファイナリガスの測定



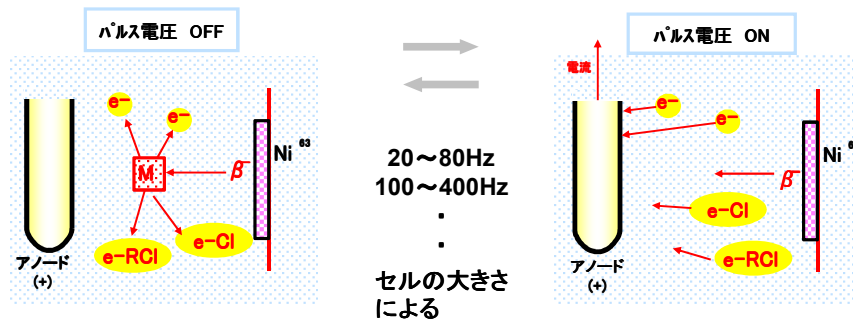
アジレントテクノロジー社アプリケーションノート: 5989-7437JAJPより引用

電子捕獲型検出器 (Electron Capture Detector, ECD)



ECD

定電流方式



- β : ベータ線
- M : メークアップガス分子
- e : 低速度二次電子
- e-RCl : 帯電子電荷分子(非解離型)
- e-Cl : 帯電子電荷分子(解離型)

電子は質量が小さいので
 アノードに到達する。
 電荷分子ははるかに重いので、
 到達する確率が低い。

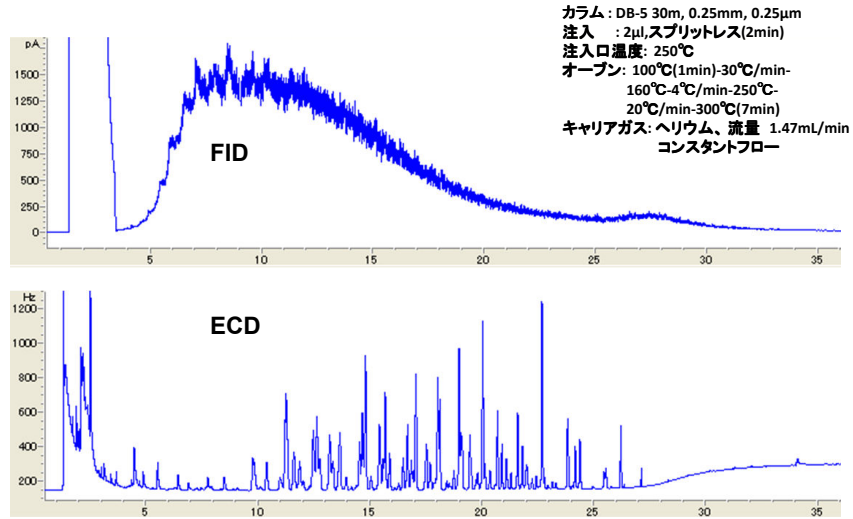
ECD: 化学種の相対検出器応答

Chemical type	Relative Sensitivity
Hydrocarbons	1
Ethers, esters	10
Aliphatic alcohols, ketones, amines, mono-Cl, mono-F compounds	100
Mono-Br, di-Cl and di-F compounds	1000
Anhydrides and tri-Cl compounds	10 ⁴
Mono-I, di-Br and nitro compounds	10 ⁵
Di-I, tri-Br, poly-Cl and poly-F compounds	10 ⁶

Detectors for Gas Chromatography (HEWLETT PACKARD)より引用

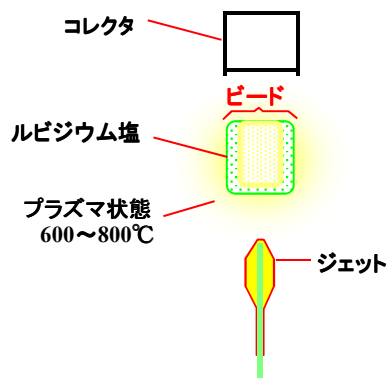
ECDのクロマトグラム例

絶縁油中のPCB

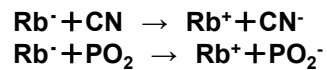


アジレントテクノロジー社ホームページより引用

熱イオン化検出器 (Thermo Ionic Detector, TID) または 窒素・リン検出器 (Nitrogen Phosphorous Detector, NPD)



使用するガスは
水素、空気、窒素(メークアップ)

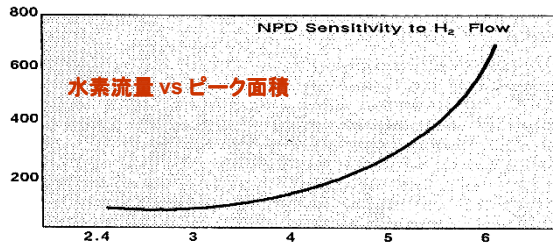


Rb^{\cdot} : 励起状態のRb

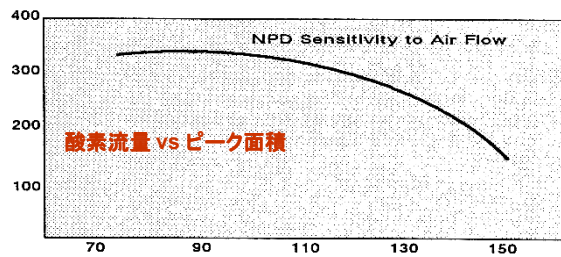
詳細なメカニズムは不明。
アルカリ塩の存在で、窒素、
リンのイオン化が促進され、
通常の炭化水素のイオン化
は抑制される。

ルビジウム、セシウム
→ 窒素、リンをイオン化
カリウム、ナトリウム
→ リンだけ

NPD:ガス流量と感度の一例



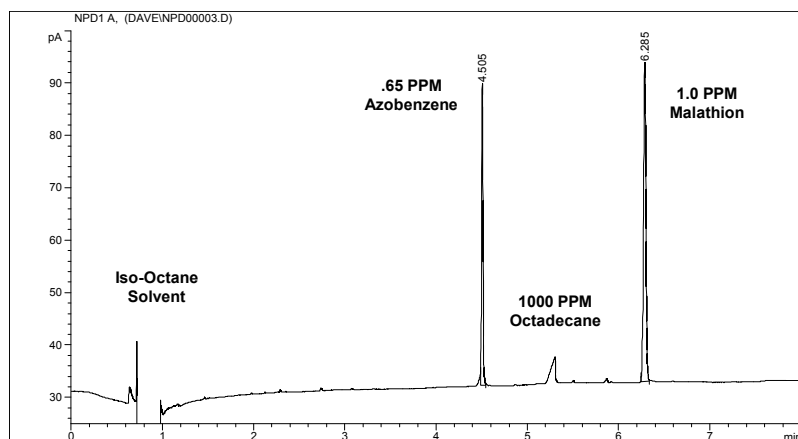
水素流量が増加するとピーク面積は大きくなるが、選択性は損なわれる (FIDに近づく)。



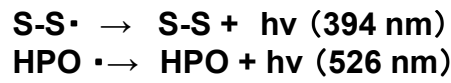
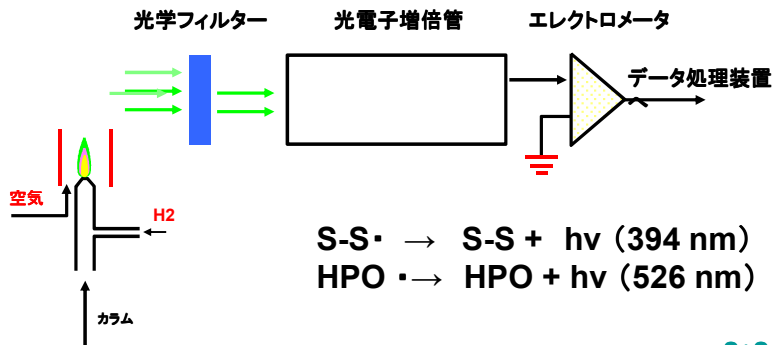
注:ここで示した流量は最近の装置ではかなり異なっているものもあります。設定・操作に際してはマニュアル等を参照してください。

Detectors for Gas Chromatography (HEWLETT PACKARD)より引用

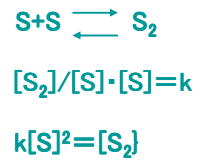
NPDのクロマトグラム例



炎光光度検出器 (Flame Photometric Detector, FPD)

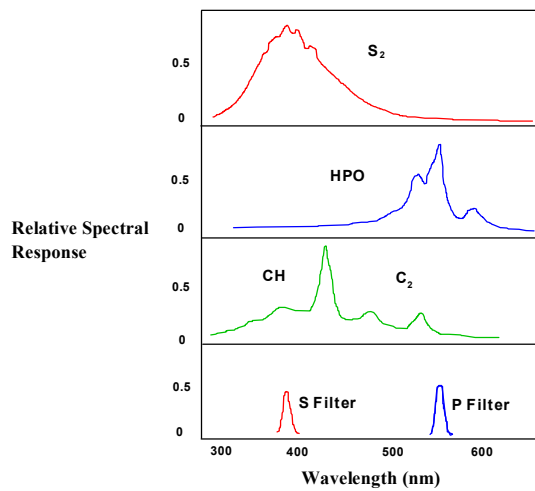


還元炎(水素量が多く、FIDに比べて低温)
 化学発光に近い
 Snも測定可能(波長:610nm)
 硫黄の応答は濃度の二乗に近い
 使用ガスは水素、空気、窒素(メークアップ)



FPD

イオウおよびリンの発光スペクトル



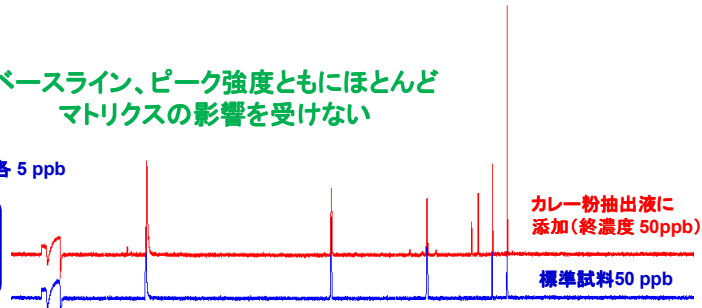
イオウ: 394nm
 リン: 526nm

FPDのクロマトグラム例

ベースライン、ピーク強度ともにほとんどマトリクスの影響を受けない

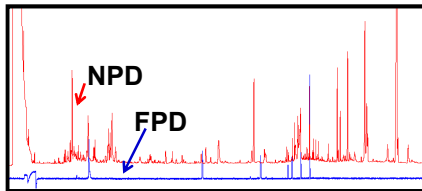
有機リン系農薬 各 5 ppb

ジクロロボス
ダイアジン
クロルピリホス
プロフェノホス
エチオン

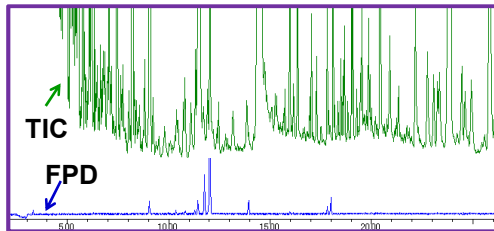


カレー粉抽出液に
添加(終濃度 50ppb)

標準試料 50 ppb



※上記と同様のサンプルでの分析結果



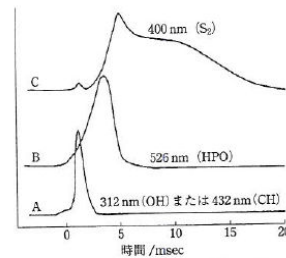
※オレンジの皮の抽出液を希釈し、分析した結果

パルス型炎光度検出器 (Pulsed Flame Photometric Detector, PFPD)

燃焼サイクル

1. 水素/Air混合ガスの供給
- ↓
2. イグナイター点火
- ↓
3. 検出器内へ炎の伝播
- ↓
4. 燃焼(発光の開始)
- ↓
5. 自然消火(発光の持続)

パルス炎における各分子の発光時間



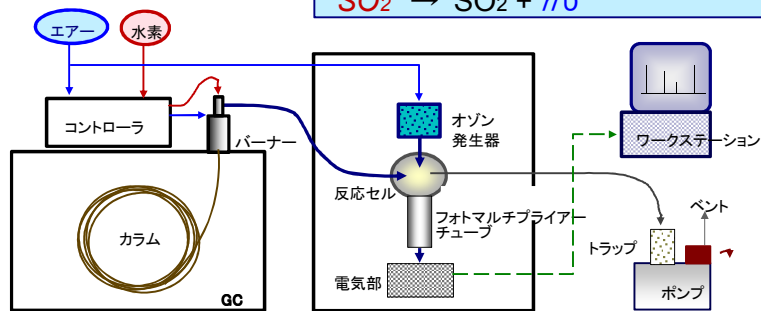
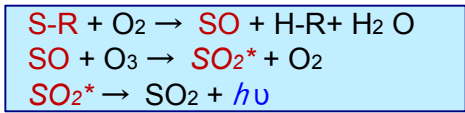
A: シクロヘキサンからの水素(OH* 312nm), 炭素(CH* 432nm)の発光
B: リン酸ジメチルからのリン(HPO* 526nm)の発光
C: ジメチルスルホキシドからの硫黄(S* 400nm)の発光
[北牧裕子, 産総研計量標準報告, 4 (3), 233 (2006)]

使用するガス: 水素、空気

※広い波長域の光学フィルターを用いて選択的に元素を検出

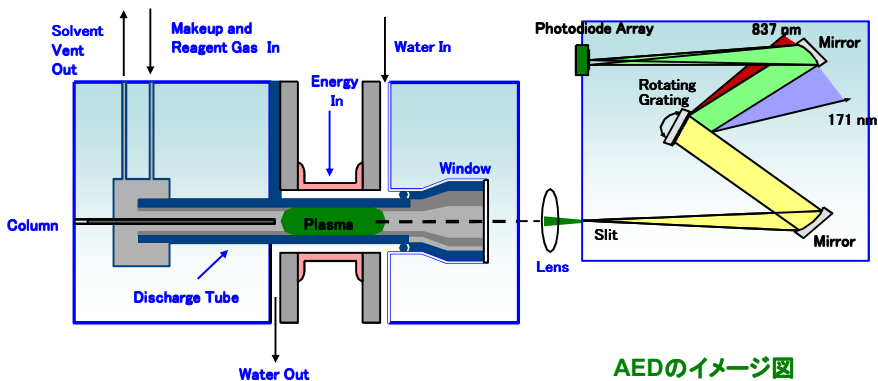
化学発光検出器 (Chemiluminescence Detector, SCD & NCD)

化学発光に基づく検出器であり、硫黄や窒素に対して選択性の高い検出器である。オゾンと反応させ、励起状態のSO₂もしくはNO₂を生成し、これが基底状態に戻るときの化学発光を検出する。

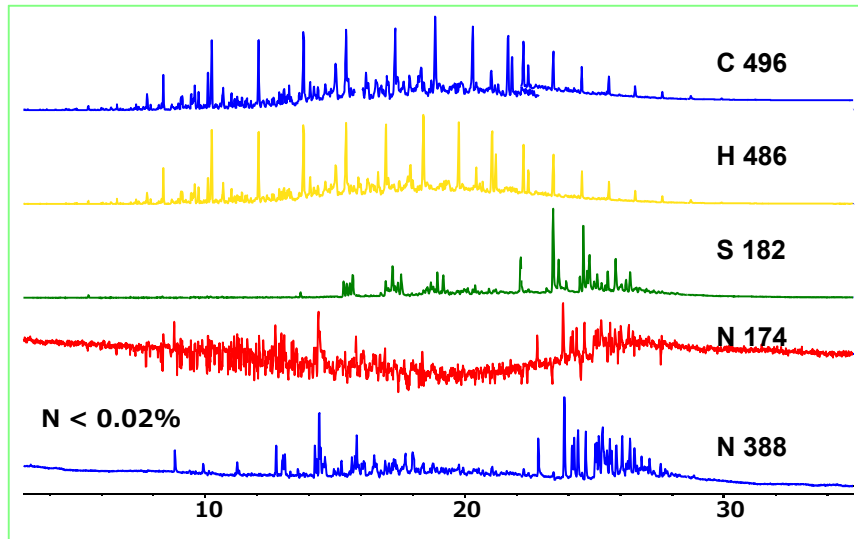


原子発光検出器 (Atomic Emission Detector, AED)

試料がマイクロ波誘導プラズマ中で原子化され、次いで原子が高エネルギーレベルへ励起される。これらが基底状態に戻るとき原子発光が起こり、この光は回折格子により分散され、フォトダイオードアレイ検出器により検出される。



AEDのクロマトグラム例



まとめ

- 検出器の性能として主として論じられるのは、感度、ダイナミックレンジ(直線性)、選択性、安定性、応答速度の5点
- 適正なガスの使用(種類、純度、流量等)が重要
- 感度と安定性あるいは堅牢性は相反する場合が多い

ご清聴ありがとうございました