

GC検出器の基礎と上手な使い方 もしくは使用上の留意点

西川計測株式会社 理化学営業本部
山上 仰
2025年6月27日

1

本日の内容

GC検出器の概要

主なGC検出器のメカニズム

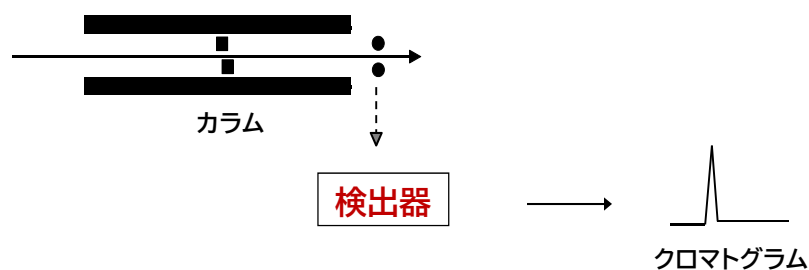
上手く使うには(使用上の留意点)

GC検出器では

カラムから溶出してくる化学種の存在とその量を認識する

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GC検出器

和名	英名	略称
水素イオン化検出器	Flame Ionization Detector	FID
熱伝導度検出器	Thermal Conductivity Detector	TCD
電子捕獲検出器	Electron Capture Detector	ECD
熱イオン化検出器 (フレイム熱イオン化検出器 窒素・リン検出器)	Thermal Ionization Detector (Flame Thermoionic Detector Nitrogen・Phosphorus Detector)	TID (FTD NPD)
炎光光度検出器	Flame Photometric Detector	FPD
質量分析計	Mass Spectrometer	MS

上記以外にも多くの種類のGC検出器が存在します。ここでは、JIS K0114を参考にリストアップしました。

主なGC検出器

略称	測定対象	特徴
FID	有機物(CH結合を有するもの)	汎用形。最も広く使われている
TCD	化合物全般(無機ガスを含む)	汎用形。FIDよりも汎用性が高い
ECD	電子親和性の高い化合物	選択形*。極めて高感度
TID (FTD NPD)	窒素またはリンを有する化合物	選択形(特異形)*。高感度
FPD	硫黄またはリンまたはスズを有する化合物	選択形(特異形)*。高選択性
MS	化合物全般	汎用形/選択形。定性/定量

* 選択形検出器には選択形(Selective)と特異形(Specific)の2種類があります。
電子親和的な構造に応答するECDは選択形、特定の元素だけに応答を有するTIDおよびFPDは特異形に分類されます。

Nishikawa

Copyright © Nishikawa Keisoku Corporation

5

GC検出器の分類例

イオン化形－非イオン化形		破壊形－非破壊形		選択形－汎用形		質量流量形－濃度形	
FID	TCD	FID	TCD	TID	FID	FID	TCD
TID	FPD	TID		ECD	TCD	TID	
ECD		ECD	ECD	FPD		ECD	ECD
MS		FPD		MS	MS	FPD	
		MS				MS	

GC研究懇談会CGC講習会資料(前田恒昭氏ご提供)より抜粋

Nishikawa

Copyright © Nishikawa Keisoku Corporation

6

検出器に関わる性能

感度: どれくらい低い濃度の成分を検出できるか？
→ 検出下限、最小検出量 (MDL) で表示

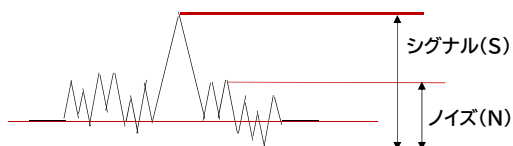
直線性: どれくらいの濃度範囲にわたって応答に相関関係があるか？
→ ダイナミックレンジで表示

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にくい？
→ 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にくい？
→ 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

検出下限



JIS K 0114, p.32による

検出下限はSN比が2(または3)が得られる物質(または濃度)

検出下限 **D**は $2N/S$ (または $3N/S$) で定義される

Sは検出器の感度(検出器と化学種に特有)

質量流量依存形では化学種導入量相応のピーク面積が得られるので

$S_m = \text{検出器応答}(A) / \text{導入された化学種量}(W)$

→ 検出下限 D ($2N/S$) の次元は物質/時間

$\text{height} / \{ (\text{height} \cdot \text{time}) / \text{weight} \}$

濃度依存形ではピーク面積が流量に反比例するので

$S_c = \text{検出器応答}(A) \cdot \text{流量}(F) / \text{導入された化学種量}(W)$

→ 検出下限 D ($2N/S$) の次元は物質/体積

$\text{height} / \{ (\text{height} \cdot \text{time} \cdot \text{volume} / \text{time}) / \text{weight} \}$

現実的には感度Sは不知のため、既知量の測定対象成分を実測して検出下限を求めます。

検出下限と感度に関する定義・式など

S: 検出器の感度

A: 検出器応答(ピーク面積)

W: 検出器に導入された化学種量(質量、モル)

F: 検出器への導入ガス流量(体積/時間)

D: 検出下限 $2N/S$ (SN比=2)

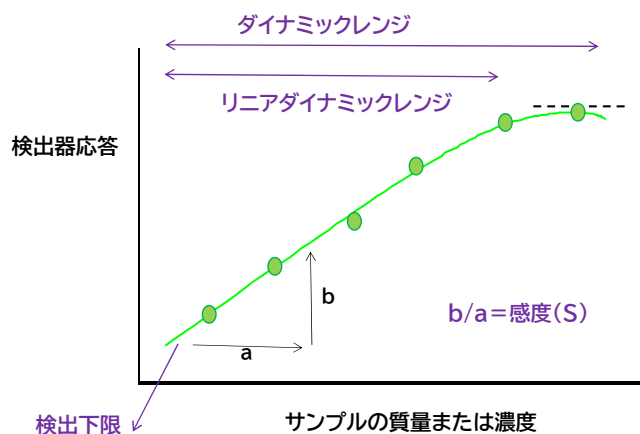
感度(質量流量依存形) $S = A/W \leftarrow S \times W = A$

感度(濃度依存形) $S = A \cdot F/W \leftarrow S \times (W/F) = A$

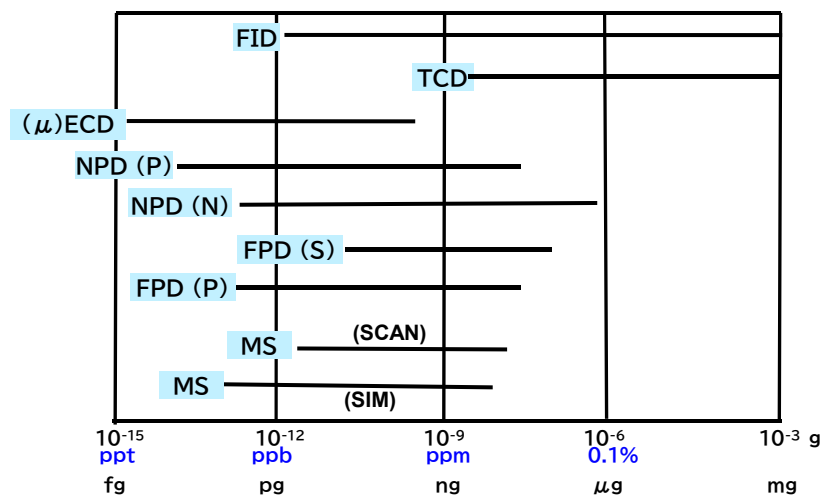
検出下限の次元(質量流量依存形) 化学種量/時間(例: ng/sec)

検出下限の次元(濃度依存形) 化学種量/体積(例: $\mu\text{g/mL}$)

ダイナミックレンジ

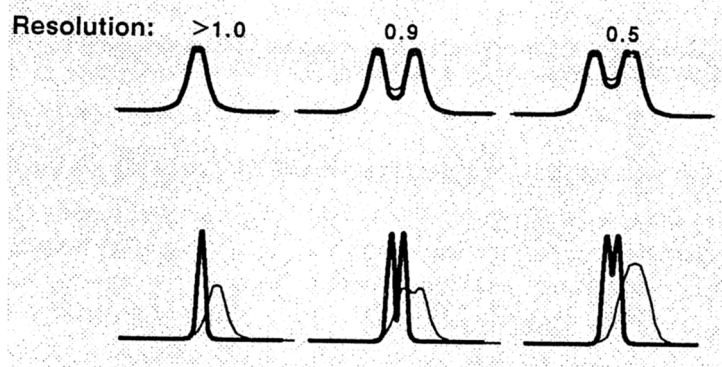


各検出器の適応濃度範囲例



参考: Detectors for Gas Chromatography (HEWLETT PACKARD)

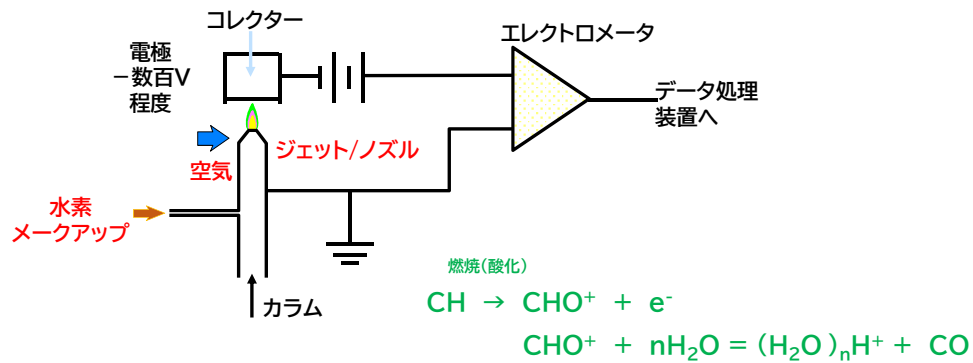
応答速度(取り込み速度)



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

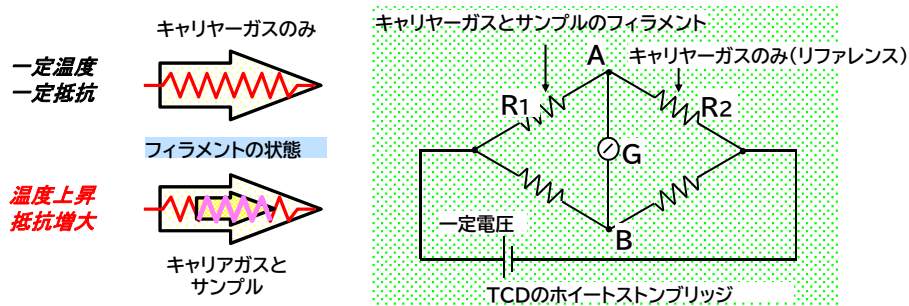
FIDのメカニズム



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(窒素またはヘリウム)を使用

TCDのメカニズム

ホイートストンブリッジタイプ

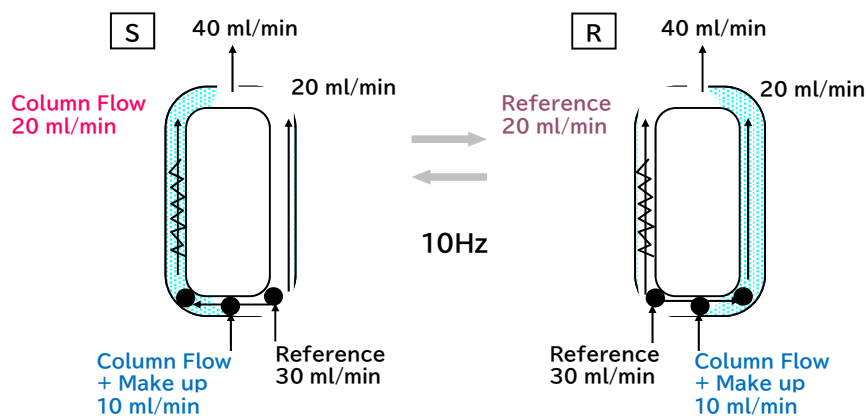


キャリアー以外の化学種が溶出→熱伝導度が変化→放熱状況が変化(R1) →
抵抗値が変化(R1) →ホイートストンブリッジのバランスが崩れる→電流が生じる→検出

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のメカニズム

シングルフィラメントタイプ



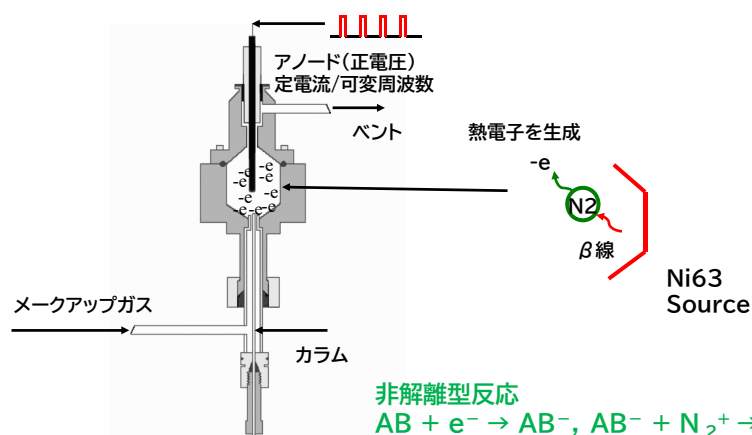
化学種が溶出→熱伝導度が変化→放熱状況が変化→フィラメント温度が変化→抵抗が変化→電流一定化のため電圧が変化→検出

Nishikawa

Copyright © Nishikawa Keisoku Corporation

15

ECDのメカニズム



メークアップガスは窒素もしくはアルゴン/メタン

非解離型反応



解離型反応

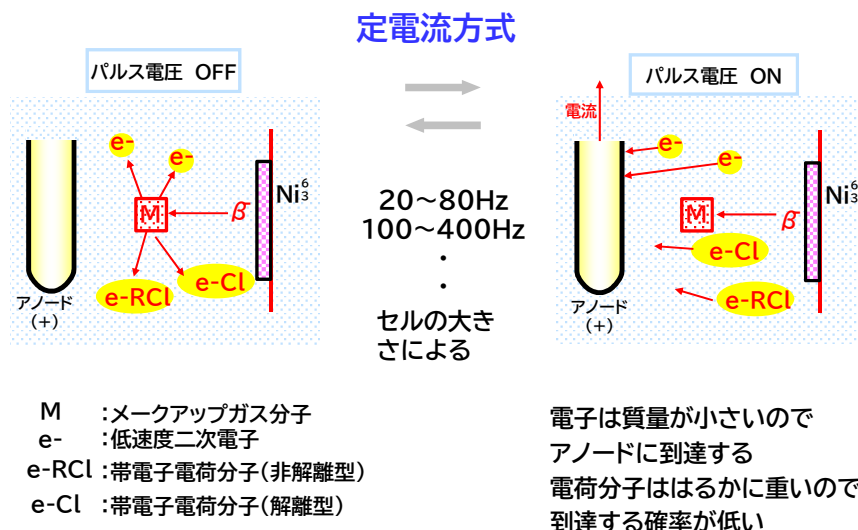


Nishikawa

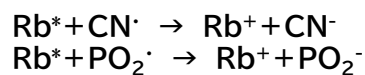
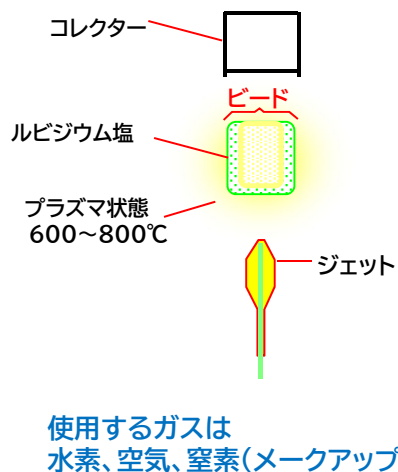
Copyright © Nishikawa Keisoku Corporation

16

ECDのメカニズム



TID(FTD、NPD)のメカニズム

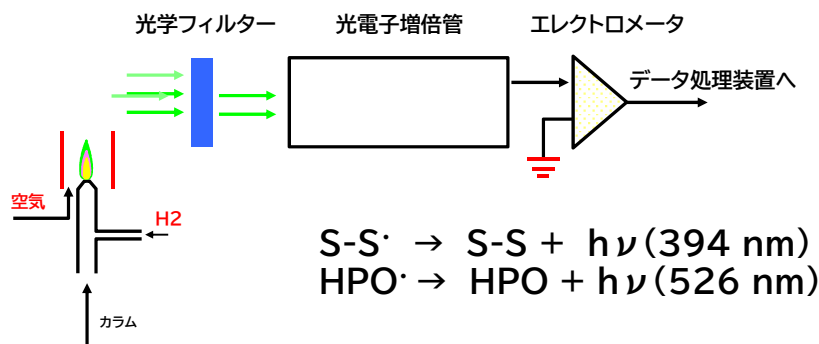


Rb* : 励起状態のRb

化合物が分解→
電子親和性の高いラジカルを生成→
励起ルビジウムから電子が移行→
イオン化して検出される
(と推定されている)

ルビジウム、セシウムでは
窒素、リンが反応
カリウム、ナトリウムでは
リンだけが反応

FPDのメカニズム



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(メイクアップ)



$$[S_2^*]/[S]\cdot[S]=k$$

$$k[S]^2=[S_2]$$

上手く使うには(使用上の留意点)

サポートガス流量について

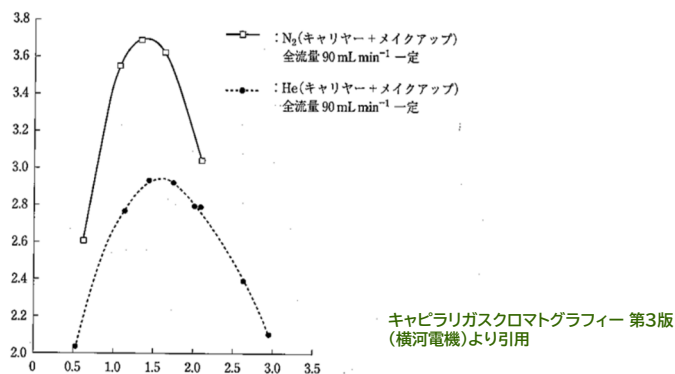
カラムの接続

スペックから見えること

メカニズムから見えること

サポートガス流量について

FID(Ⅰ)

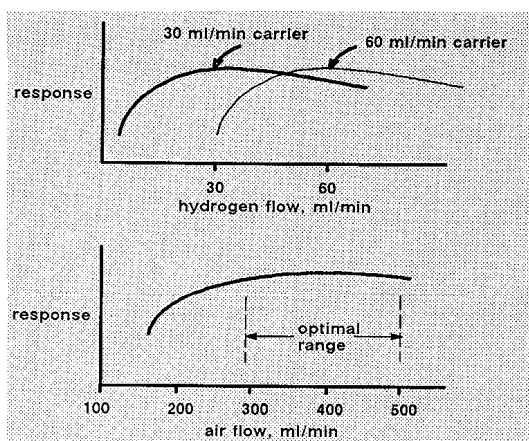


横軸は水素に対するメイクアップガス(+キャリアー)の流量比
右にいくほど水素流量は少ない(1=90mL/min、3=30mL/min)

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

サポートガス流量について

FID(Ⅱ)



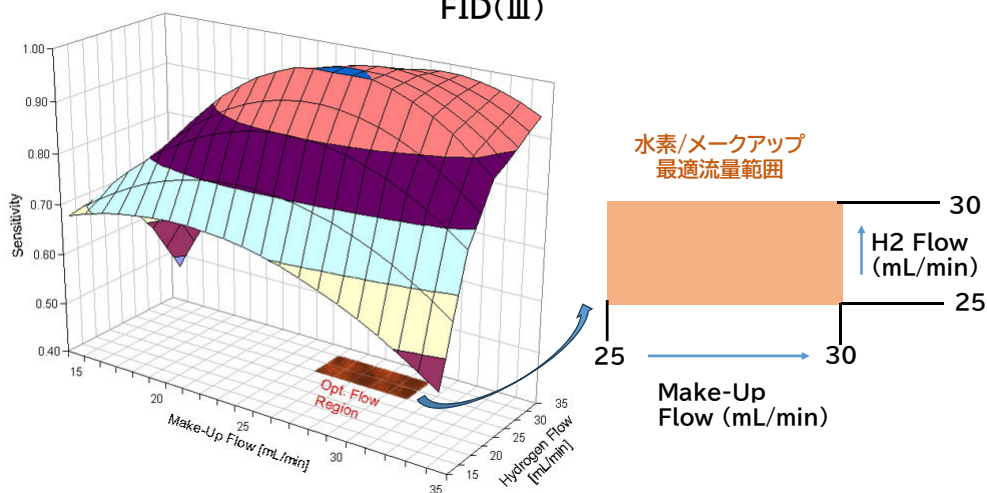
キャリアーガス(+メイクアップガス)
流量と水素流量の関係
この例では、いずれも水素が比率1
で最大値を示している

空気の最適流量

Detectors for Gas Chromatography (HEWLETT PACKARD)より引用

サポートガス流量について

FID(Ⅲ)



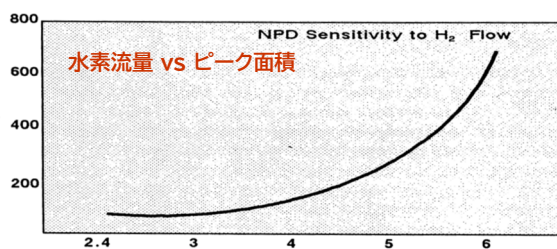
<https://www.chem-agilent.com/contents.php?id=1001675>
(アジレント・テクノロジー)より引用

Nishikawa

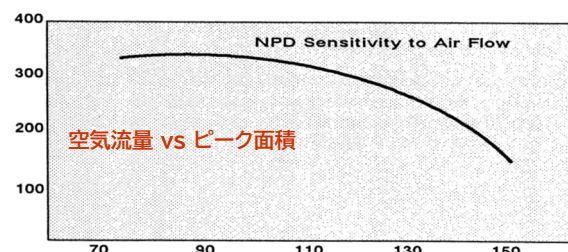
Copyright © Nishikawa Keisoku Corporation 23

サポートガス流量について

TID(NPD)



横軸は水素流量
水素流量が増加すると
ピーク面積は大きくなるが、
選択性が損なわれる
(FIDに近づく)



横軸は空気流量
最適領域が存在する

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可能性があります。
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

Nishikawa

Copyright © Nishikawa Keisoku Corporation 24

サポートガス流量について

FPDの最適流量(例)

	硫黄モード (mL/min)	リンモード (mL/min)
水素	50	150
空気	60	110
キャリアー+ メイクアップ	60	60

注:ここで示した流量は最近の装置では異なっている可能性があります。
装置によっては、硫黄およびリンのいずれも同じ流量で使用できるものもあります。
設定・操作に際してはマニュアル等を参照してください。

カラムの接続

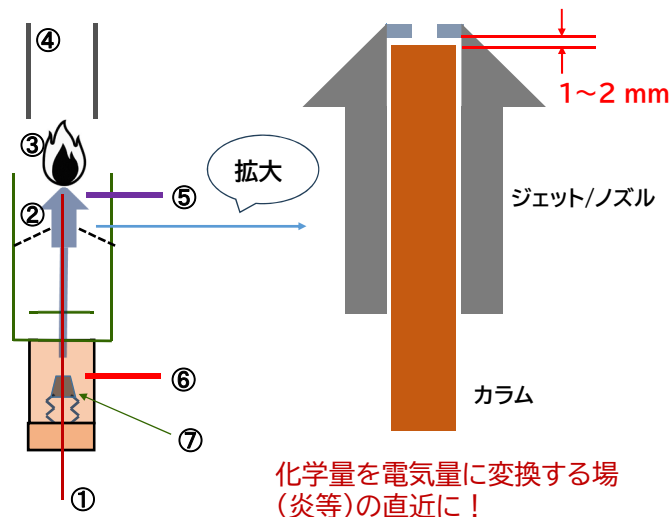
マニュアルに比較的良く見られる表記

カラム先端が取り付けフェラルから**cm出るように・・・

カラムを挿入して突き当たったら1～2mmほど引いて・・・

カラムの接続(FID)

- ①: カラム
- ②: ジェット/ノズル
- ③: 水素炎
- ④: コレクター(電極)
- ⑤: 空気
- ⑥: 水素およびメークアップガス
- ⑦: カラム取り付け用フェール



化学量を電気量に変換する場合
(炎等)の直近に！

マニュアルを見ましょう

参考: Wikipedia 水素炎イオン化型検出器

Nishikawa

27
Copyright © Nishikawa Keisoku Corporation

スペックから見えること: 検出下限

FIDの検出下限を概算する

先のスライド(#8)では・・・

「現実的には感度Sは不知のため、既知量の測定対象成分を実測して検出下限を求めます」とありますが・・・

スペックには2pg C/secと記載されています・・・

測定対象成分はどのぐらいまで検出できる可能性があるのでしょうか？

- ① 分子中にFID感度に寄与する炭素(有効炭素)が何個含まれているか
- ② その有効炭素の質量($12 \times$ 有効炭素数)が分子量に占める割合
- ③ ②から求められる単位質量当たりの有効炭素質量

上記からおおよそ見積もることができます。

Nishikawa

28
Copyright © Nishikawa Keisoku Corporation

スペックから見えること:検出下限

FIDの検出下限を概算する

有効炭素数(FIDの感度に寄与する炭素数、ECN)

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

<https://www.chem-agilent.com/contents.php?id=1001675> (アジレントテクノロジー)より抜粋

Nishikawa

29
Copyright © Nishikawa Keisoku Corporation

スペックから見えること:検出下限

FIDの検出下限を概算する

例1 ベンゼン(C_6H_6 mw 78.1)

芳香族炭素($ECN=1$) $\times 6 \rightarrow$ 1分子のECNの質量の割合 $=72/78.1(0.921)$
 \rightarrow 有効炭素が2pgになるようなベンゼンの質量 $=2.17pg(2 \times (78.1/72))$
 \rightarrow おおまかな検出下限は2.2pg/sec

例2 メチルイソブチルケトン(MIBK、 $CH_3COC_4H_9=C_6H_{12}O$ mw 100.2)

直鎖炭素($ECN=1$) $\times 5$ (カルボニル基分 $=0$) \rightarrow 1分子のECN質量の割合 $=60/100.2$
 (0.599)
 \rightarrow 有効炭素が2pgになるようなMIBKの質量 $=3.34pg(2 \times (100.2/60))$
 \rightarrow おおまかな検出下限は3.5pg/sec

上記は有効炭素数の概念に基づく算出例で、実証はしていません。
目安程度とお考え下さい。

Nishikawa

30
Copyright © Nishikawa Keisoku Corporation

スペックから見えること:検出下限

FIDの検出下限を概算する

例3 メタノール(CH_3OH mw 32.0)

一級アルコール炭素 $\times 1$ ($\text{ECN}=1-0.5$) \rightarrow 1分子のECN質量の割合 $=6/32(0.188)$

\rightarrow 有効炭素が2pgになるようなメタノールの質量 $=10.67\text{pg}(2 \times (32/6))$

\rightarrow おおまかな検出下限は11pg/sec

例4 クロロホルム(CHCl_3 mw 119.4)

3塩素置換炭素 $\times 1$ ($\text{ECN}=1-(0.12 \times 3)=0.64$)

\rightarrow 1分子のECN質量の割合 $=(0.64 \times 12)/119.4 = 7.68/119.4 = 0.0643$

\rightarrow 有効炭素が2pgになるような四塩化炭素の質量 $=31.1\text{pg}(2 \times (119.4/7.68))$

\rightarrow おおまかな検出下限は30pg/sec

上記は有効炭素数の概念に基づく算出例で、実証はしていません。
目安程度とお考え下さい。

スペックから見えること:検出下限

FIDの検出下限を概算する

さらに...

ピーク幅(通常1秒にはできない) \rightarrow 5秒程度と仮定すると

前出の値の5倍大きな値

ベンゼン:10pg、MIBK:20pg弱、メタノール:50pg、クロロホルム:150pg

さらにさらに...

導入量(スプリット比など)を勘案して、測定溶液としての検出下限を概算します。

測定対象成分の分子量に対する有効炭素の質量の割合((有効炭素数 $\times 12$)/分子量)を求め、
その逆数をスペックの検出下限(**pg/sec)に乘じると、測定対象成分の検出下限を
概算することができます。

スペックから見えること:ダイナミックレンジ

検出下限を10pg、ダイナミックが 10^6 と仮定すると、10pg→・・・→10μg

1μL、全量導入	10pg/μL→・・・→10μg/μL
1μL、スプリット比 1/10	100pg/μL→・・・→100μg/μL
1μL、スプリット比 1/100	1ng/μL→・・・→10μg/μL
0.5μL、スプリット比 1/10	200pg/μL→・・・→200μg/μL

測定したい濃度領域に応じて導入量を設定します。

メカニズムから見えること

TCDの感度

熱伝導度例($10^{-3}\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ @0°C)

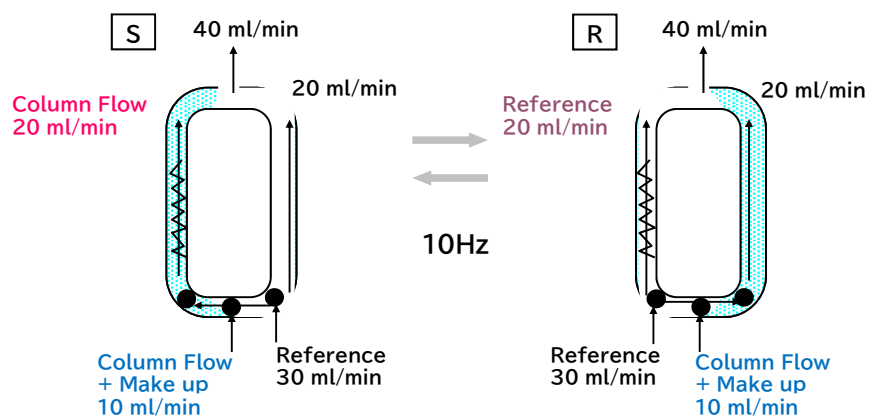
化学種	熱伝導度	化学種	熱伝導度
ヘリウム	144	一酸化炭素	23
水素	175	二酸化炭素	14
窒素	24	メタン	30
アルゴン	16	エタン	18
酸素	24	プロパン	15

参考:GC研究懇談会CGC講習会資料

TCDの感度はリファレンス(キャリアーガス)と測定対象成分の熱伝導度差が大きいほど高くなります。
このため、突出して熱伝導度の大きいヘリウムあるいは水素がTCDのキャリアーガスとして多用されています。

メカニズムから見えること

TCDの感度



TCDの感度は濃度(導入量/流量)に依存する

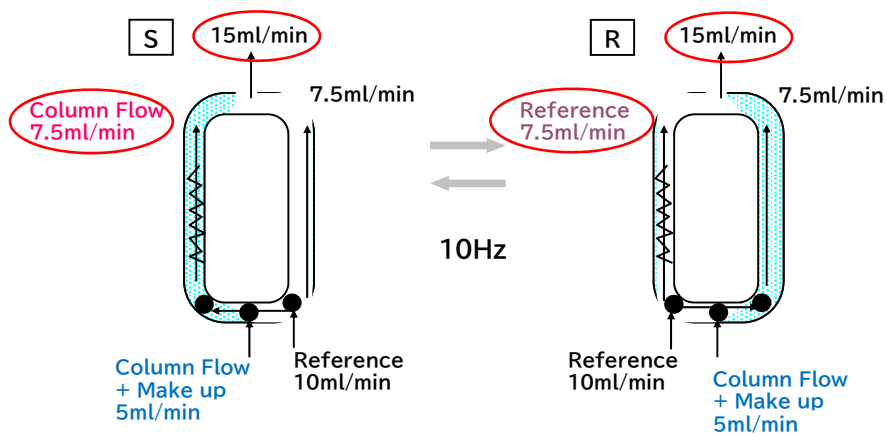
Nishikawa

Copyright © Nishikawa Keisoku Corporation

35

メカニズムから見えること

TCDの感度



TCDの感度は濃度(導入量/流量)に依存する

Nishikawa

Copyright © Nishikawa Keisoku Corporation

36

GC検出器について詳しく知りたい方へ・・・

ガスクロ自由自在 Q&A 分離・検出編 第2版
ガスクロマトグラフィー研究懇談会編、丸善出版

ガスクロ自由自在 GC, GC/MSの基礎と応用
ガスクロマトグラフィー研究懇談会編、丸善出版

役にたつガスクロ分析
ガスクロマトグラフィー研究懇談会編、みみずく舎

最後までご覧いただきありがとうございました。