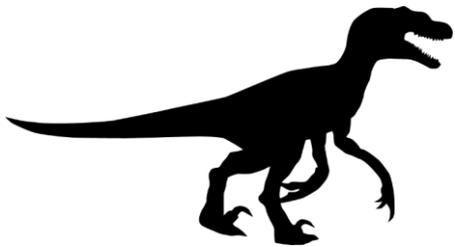


ガスクロでよく使用されている検出器

様々な機器分析 (GC, ICP...) において、
ある現象の存在を検出する器具。



機器分析には欠かせない器具

機械に試料を導入して、ポチッとすれば、値は得られますが、
その原理 (システム) を理解しておいて損はありません。



※一気に山頂までリフトで行く (値を求めるだけ) のも良いですが、
登山道 (装置の原理) にも化学のおもしろさが転がっています。

Different kinds of Detectors



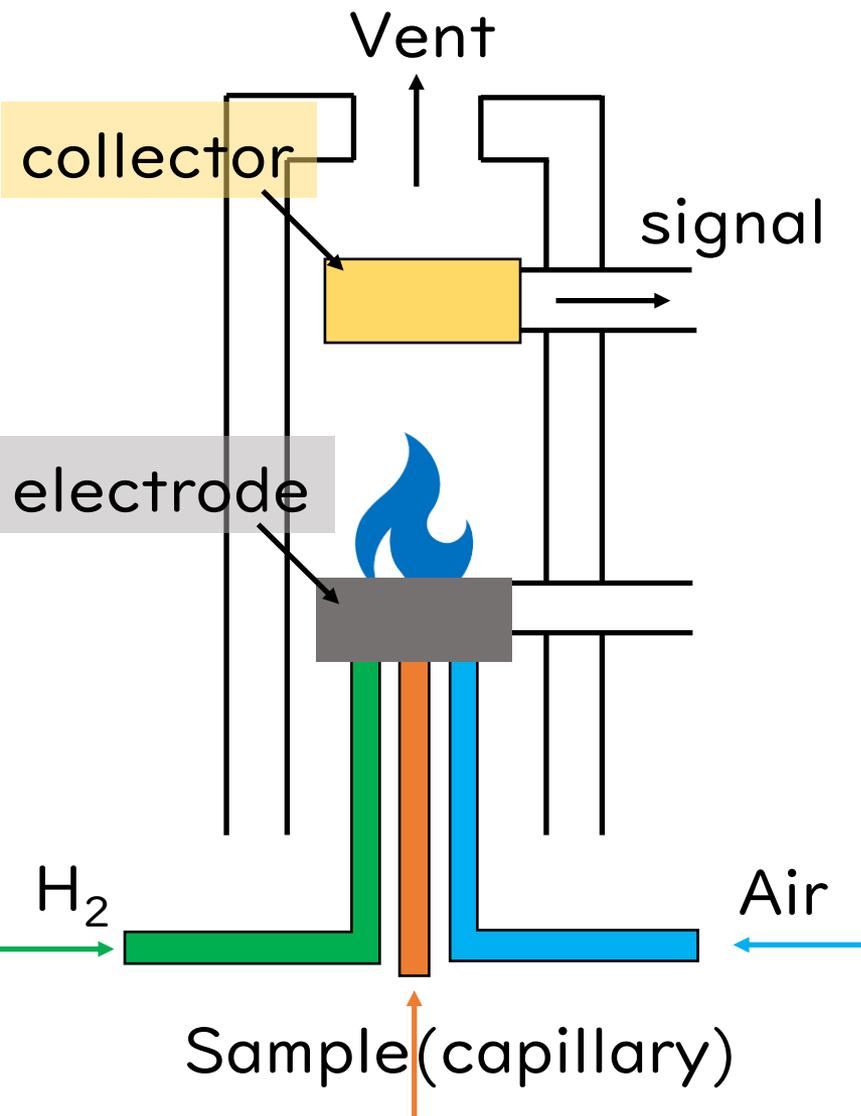
検出器の種類	キャリアガス	特徴
水素炎イオン化 (FID)	He, N ₂ , H ₂	有機化合物全般に高感度
アルカリ熱イオン化 (FTD)	He, N ₂ , H ₂	窒素及びリン化合物に高感度 水素及び助燃ガスが必要
炎光光度 (FPD)	He, N ₂ , H ₂	リン及び硫黄化合物に高感度
熱伝導度 (TCD)	He, N ₂ , H ₂ , Ar	選択性なし
電子捕獲 (ECD)	He, N ₂ , H ₂	ハロゲン及びニトロ化合物
質量分析計 (MS)	He, N ₂ , H ₂	定量・定性ができる 化合物の構造がわかる

1. FID:水素炎イオン化
2. FTD:アルカリ熱イオン化
3. FPD:炎光光度
4. TCD:熱伝導度
5. ECD:電子捕獲

1. FID (Flame Ionization Detector)



FID (水素炎イオン化検出器)



← 検出器を簡略に図示しました。
(イラストレーターがほしいですね)

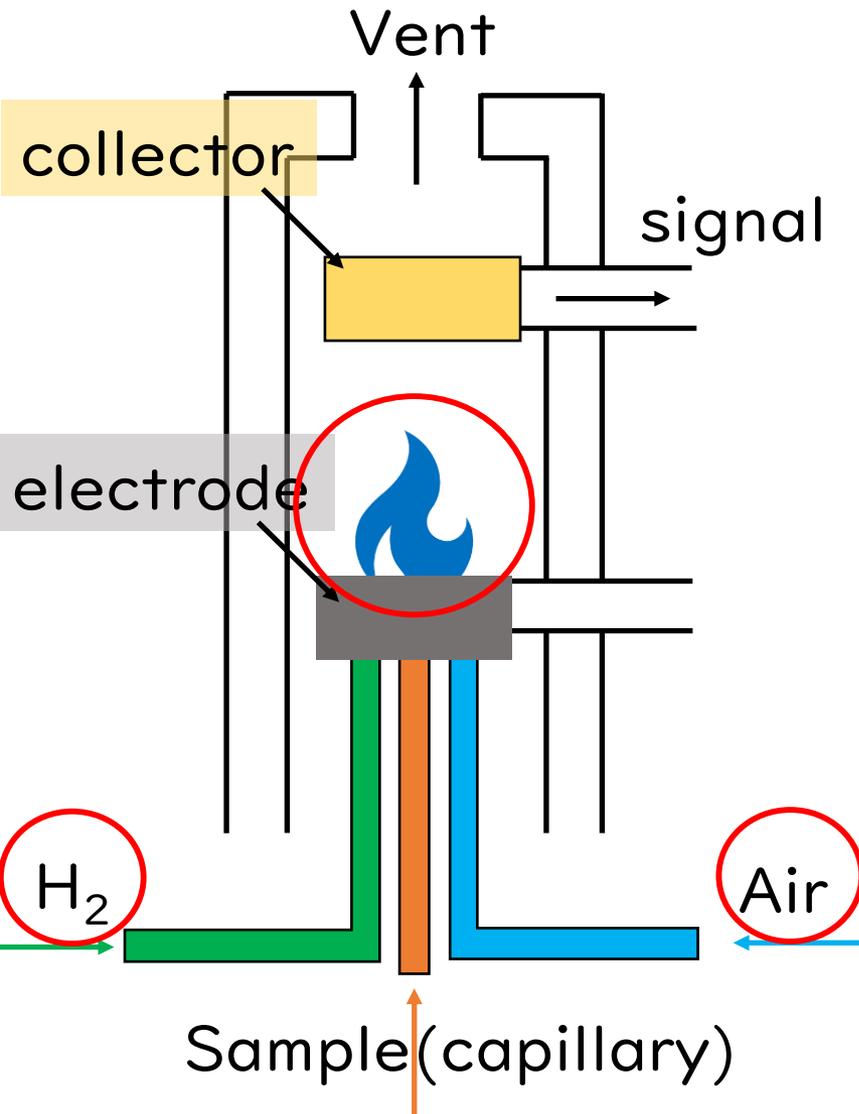
原理を簡潔に説明すると
有機化合物を燃やして、
生成されたイオンによって流れる電流を検出。

測定対象：有機化合物全般

I. FID (Flame Ionization Detector)



FID (水素炎イオン化検出器)



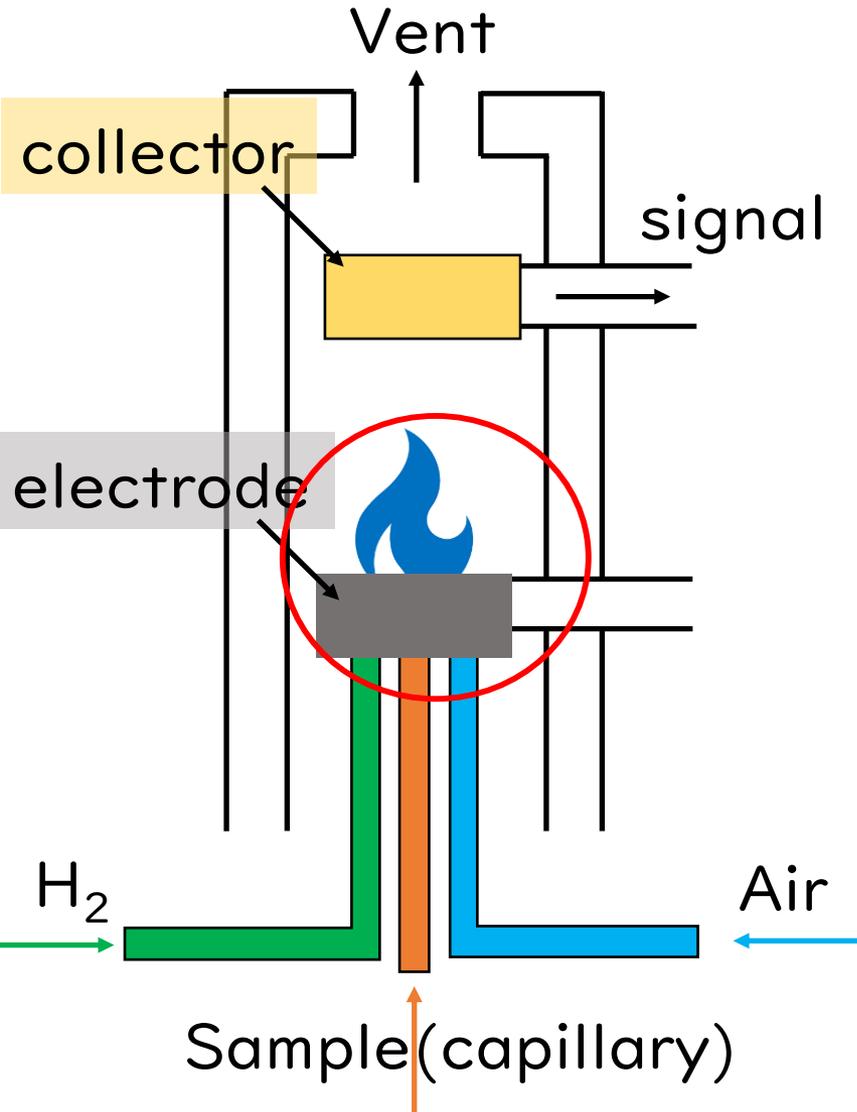
水素炎の着火

水素と空気を混ぜて、
着火し、炎をつける。

I. FID (Flame Ionization Detector)



FID (水素炎イオン化検出器)



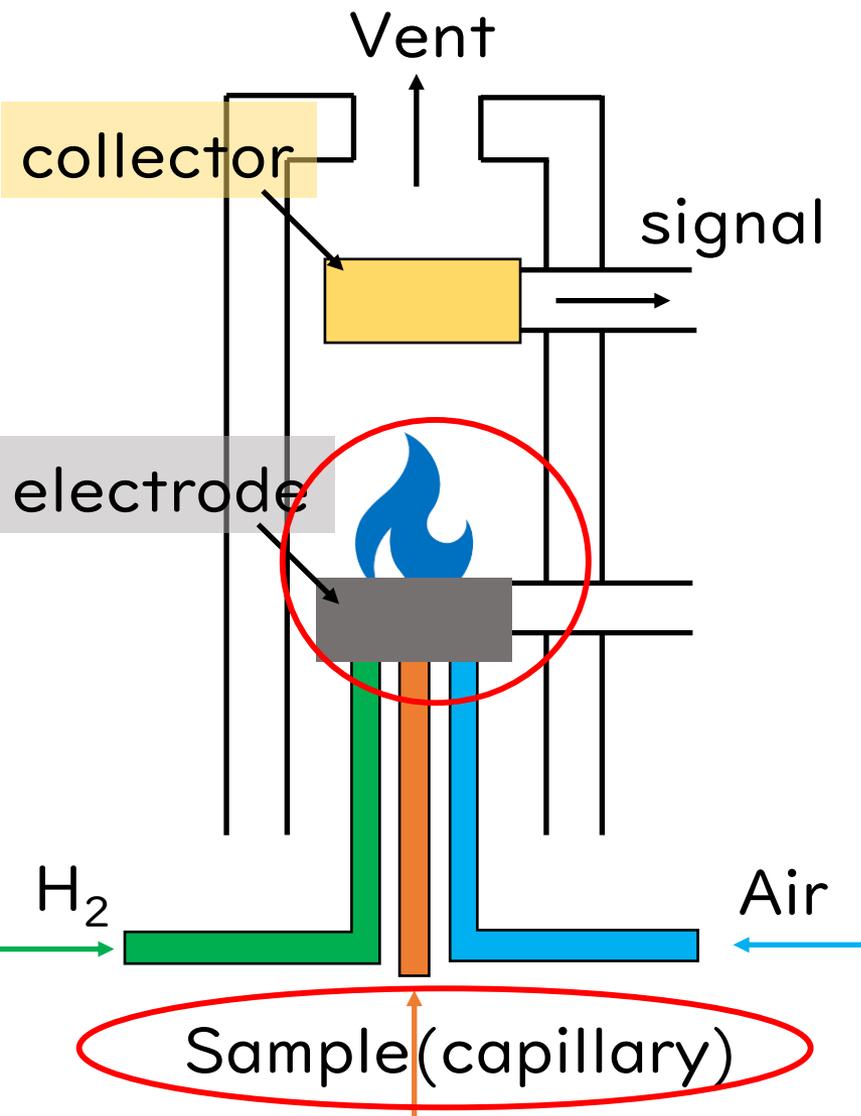
電圧をかける

その炎を囲うように、
200V程度の直流電圧を電極にかける。

I. FID (Flame Ionization Detector)



FID (水素炎イオン化検出器)



CHO⁺の形成

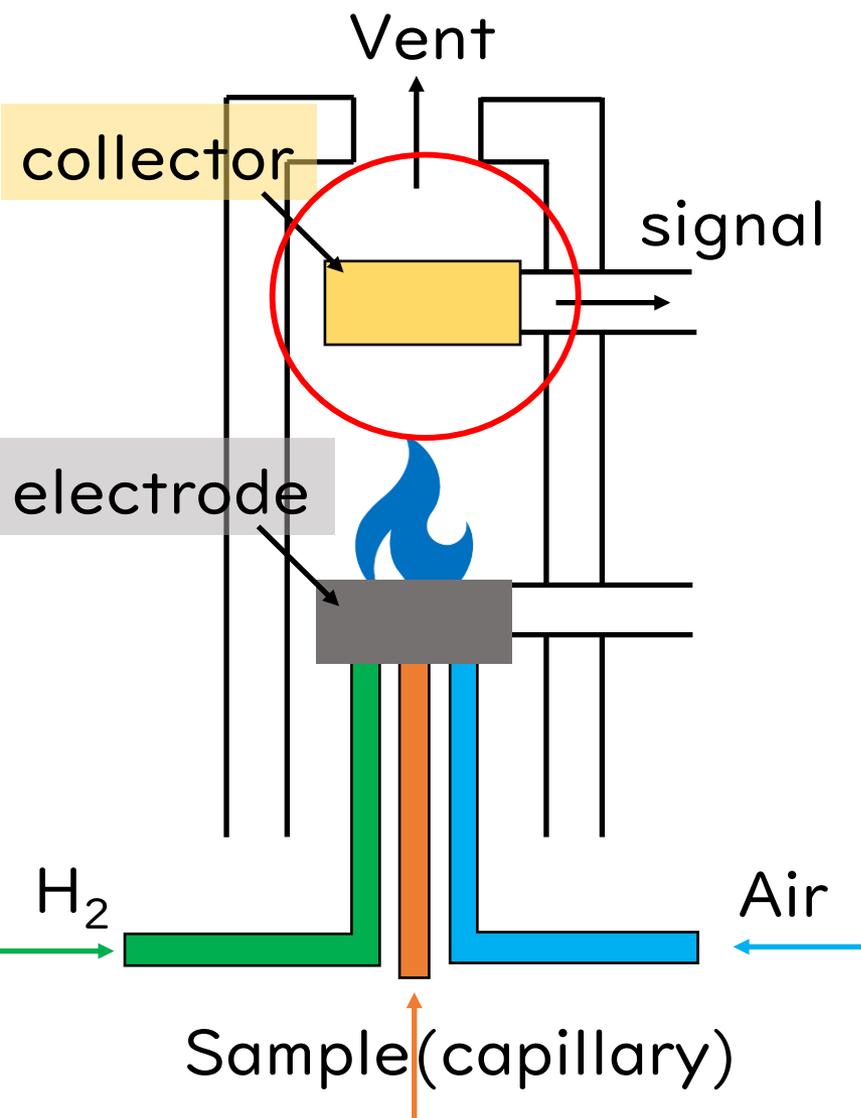
キャピラリーカラムで分離された試料と水素を混ぜて流し、水素炎の中で有機化合物を燃やす。



I. FID (Flame Ionization Detector)



FID (水素炎イオン化検出器)



オキシニウムイオンの形成

オキシメチリウムイオン CHO^+ は、
燃焼により生じた周囲の水分子と
すばやく反応して、(オリゴマー)

オキシニウムイオン $\text{*(H}_2\text{O)}_n\text{H}^+$ となる。

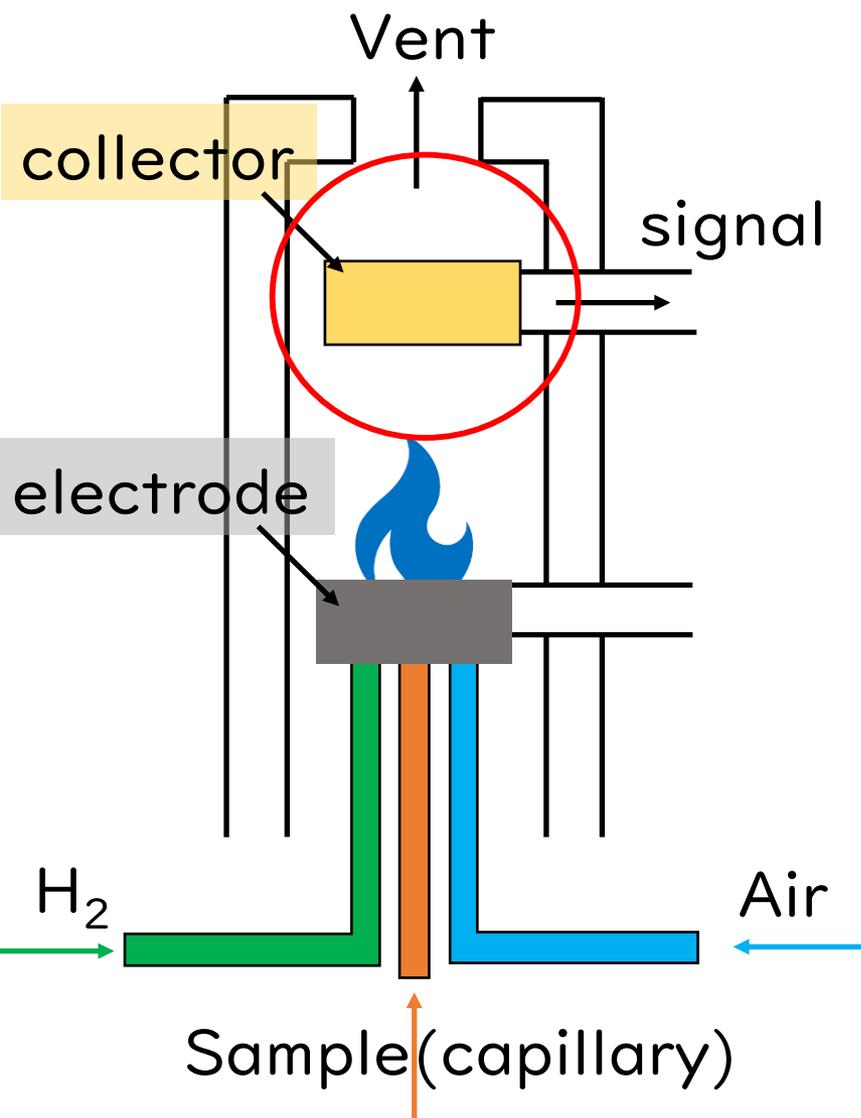


※ H_3O^+ とも表記される

I. FID (Flame Ionization Detector)



FID (水素炎イオン化検出器)



オキシニウムイオンの検出

オキシメチリウムイオン CHO^+ は、
燃焼により生じた周囲の水分子と
すばやく反応して、(オリゴマー)

オキシニウムイオン* $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ となる。



$(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ がシグナルに送られ、
電流が検出される。

1. 汎用性が高い

ほとんどの有機化合物に対応可能.

※ギ酸やホルムアルデヒドなどを除く

2. $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ の流量に応答する.

濃度だけでなく、分子中の炭素原子の数にも依存する

(例) ブタン1 molはエタン1 molの2倍の強度

※不飽和炭素は少し感度が落ちる

3. 感度が高い

ngCオーダーなら余裕 (測定条件にもよる)

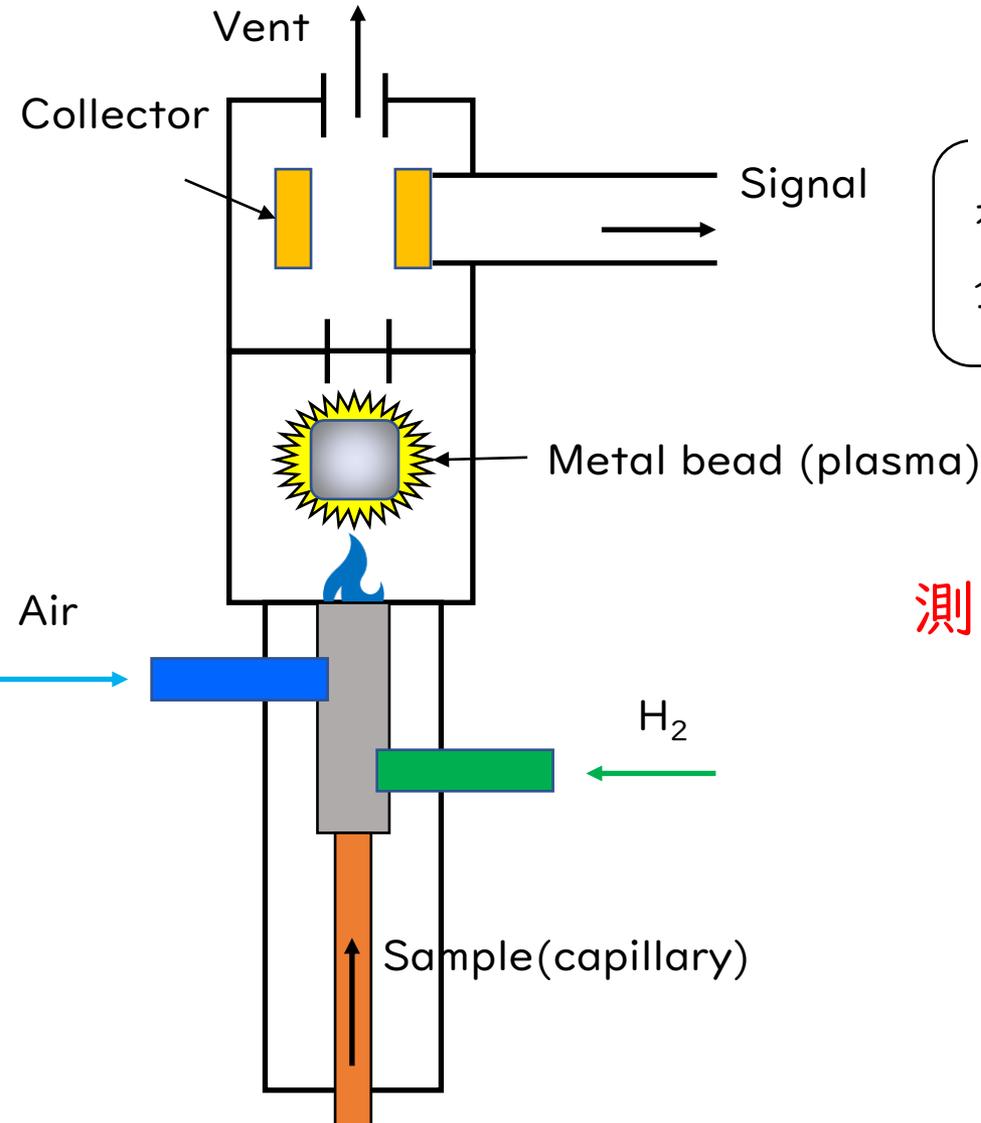
1. FID (Flame Ionization Detector)



2. FTD (Flame Thermonic Detector)



FTD(アルカリ熱イオン化検出器)



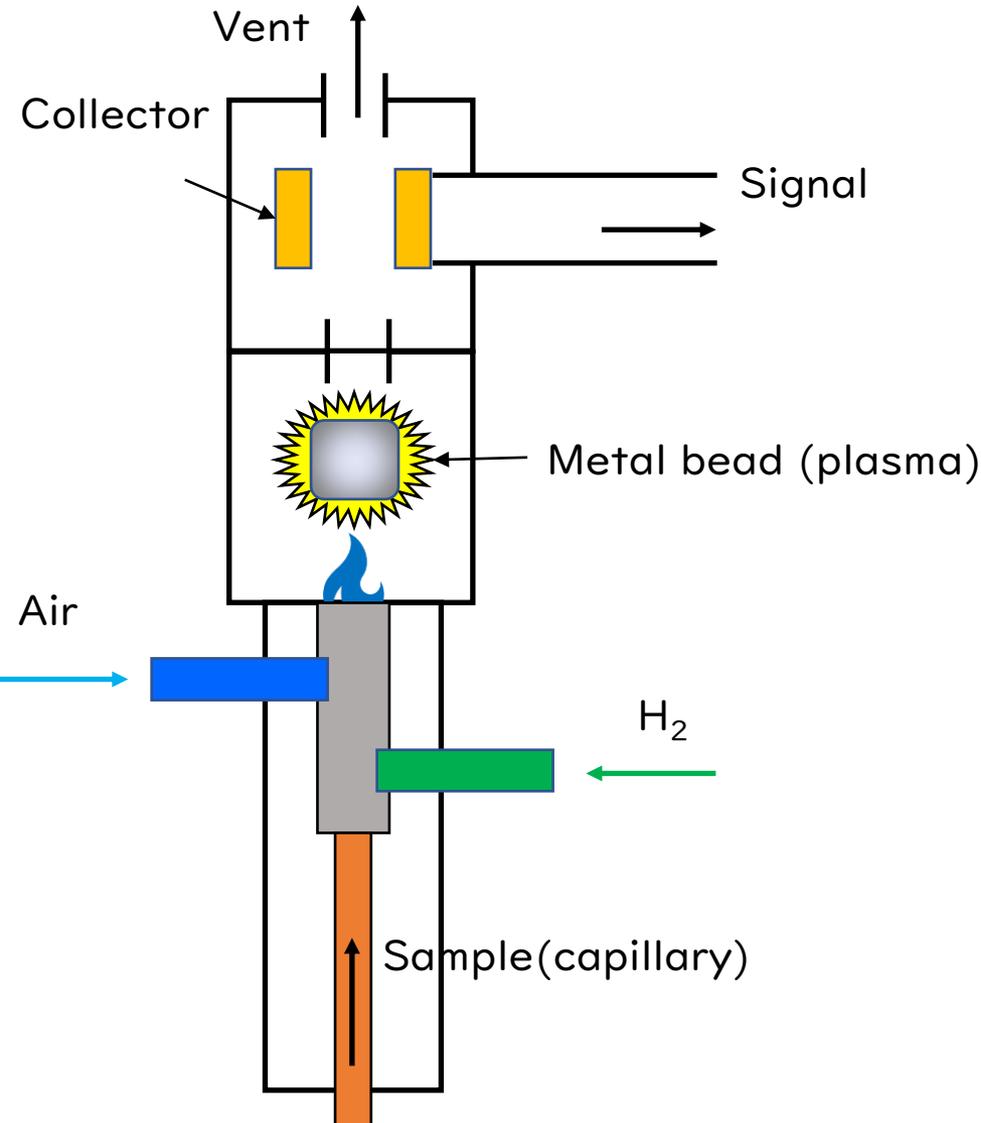
原理を簡潔に説明すると
有機化合物を燃やして, 励起状態の
金属と反応させて生成されたイオンを検出する。

測定対象: 窒素化合物・リン化合物

2. FTD (Flame Thermonic Detector)



FTD(アルカリ熱イオン化検出器)



アルカリ金属塩が水素炎中で燃焼し、
励起状態のアルカリ金属イオンを生成する。

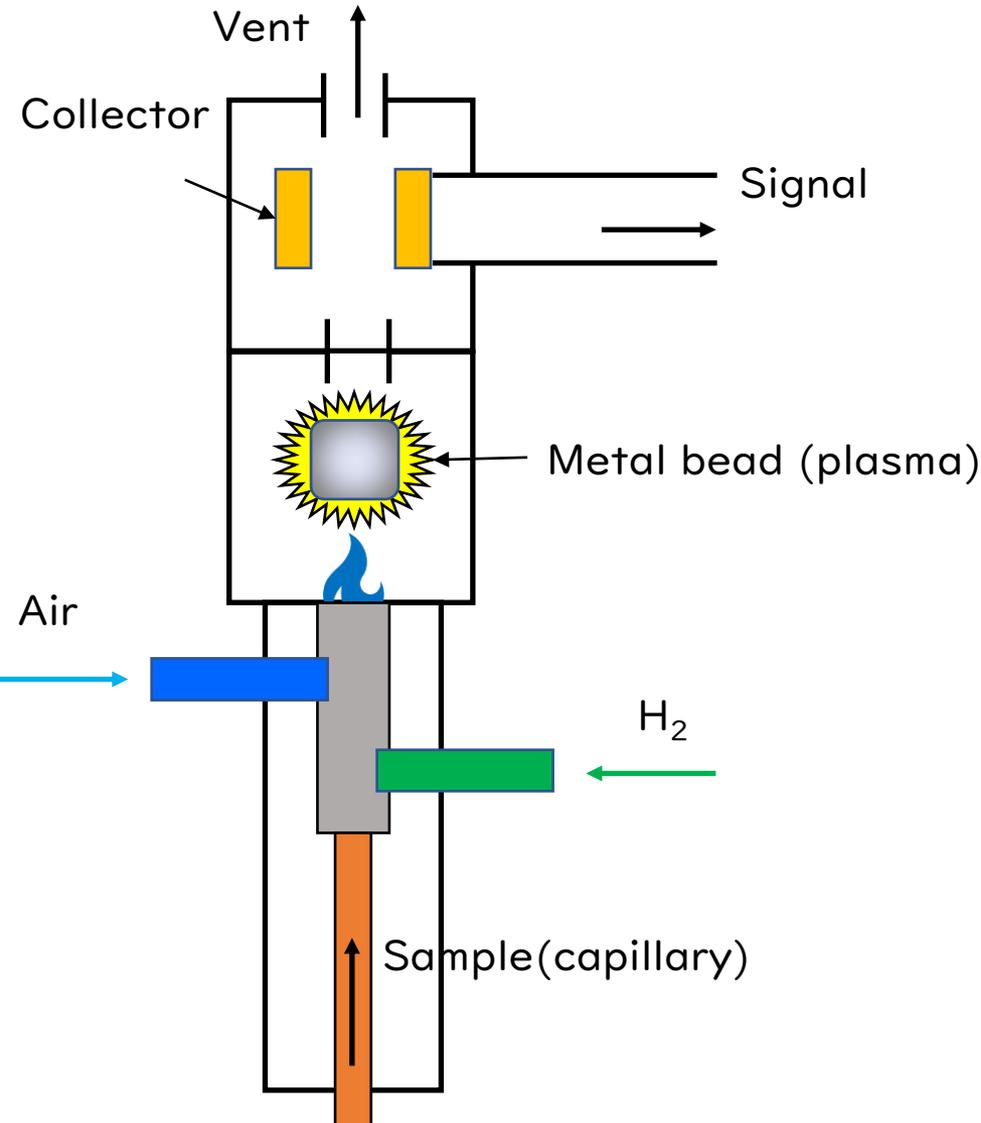


励起状態のルビジウム

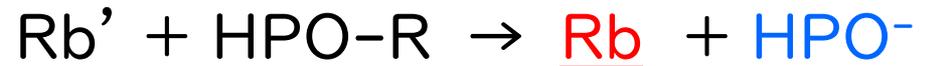
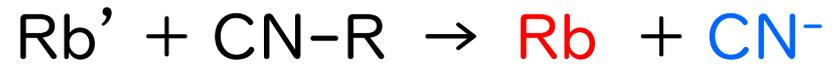
2. FTD (Flame Thermonic Detector)



FTD(アルカリ熱イオン化検出器)



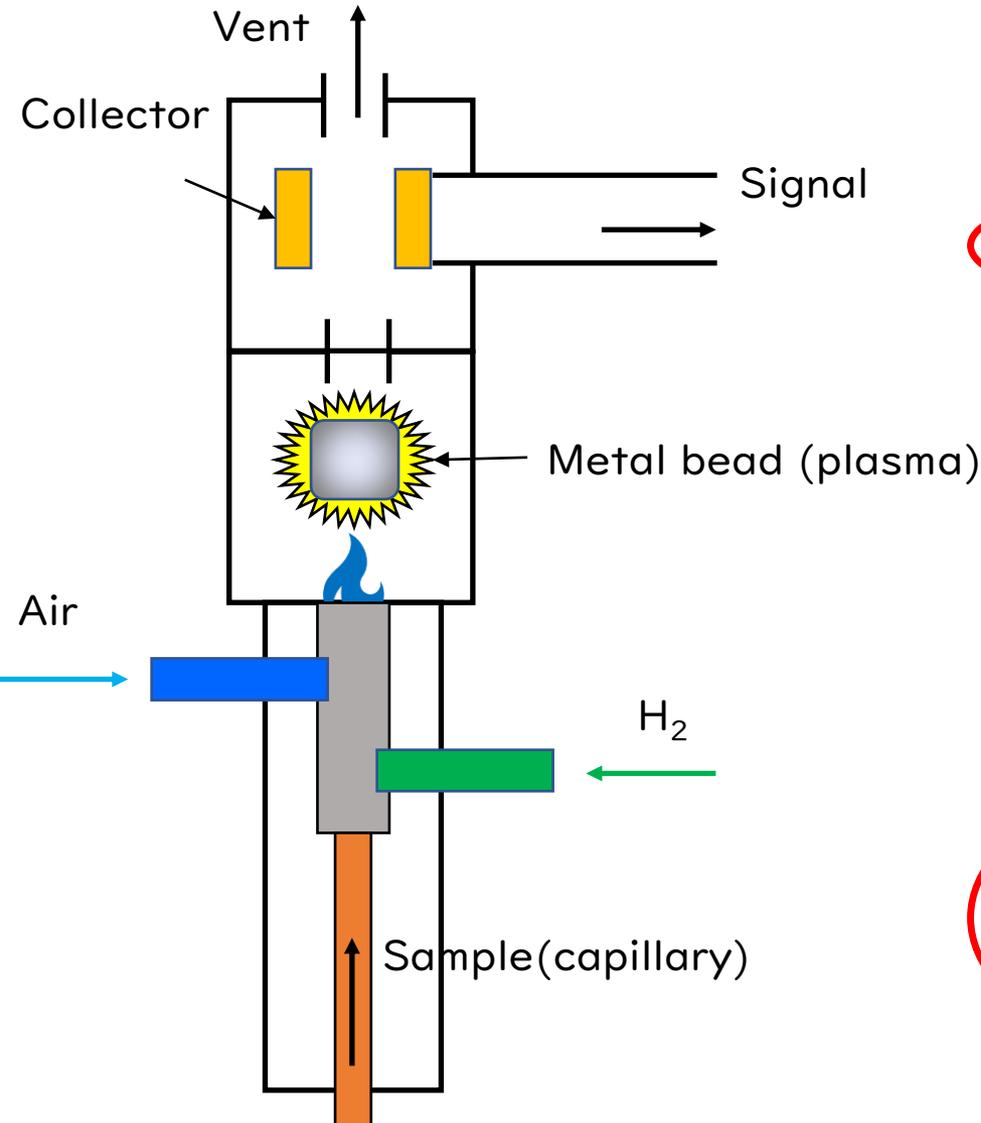
アルカリ金属イオンによって、
窒素(リン)のイオン化が促進される。
(アルカリ金属イオンは単体に戻る)



2. FTD (Flame Thermonic Detector)



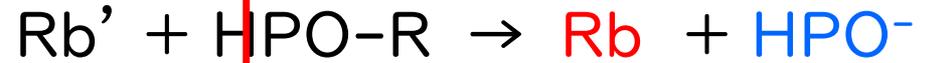
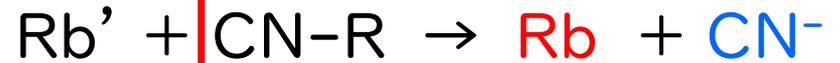
FTD(アルカリ熱イオン化検出器)



アルカリ金属イオンによって、

窒素(リン)のイオン化が促進される。

(アルカリ金属イオンは単体に戻る)



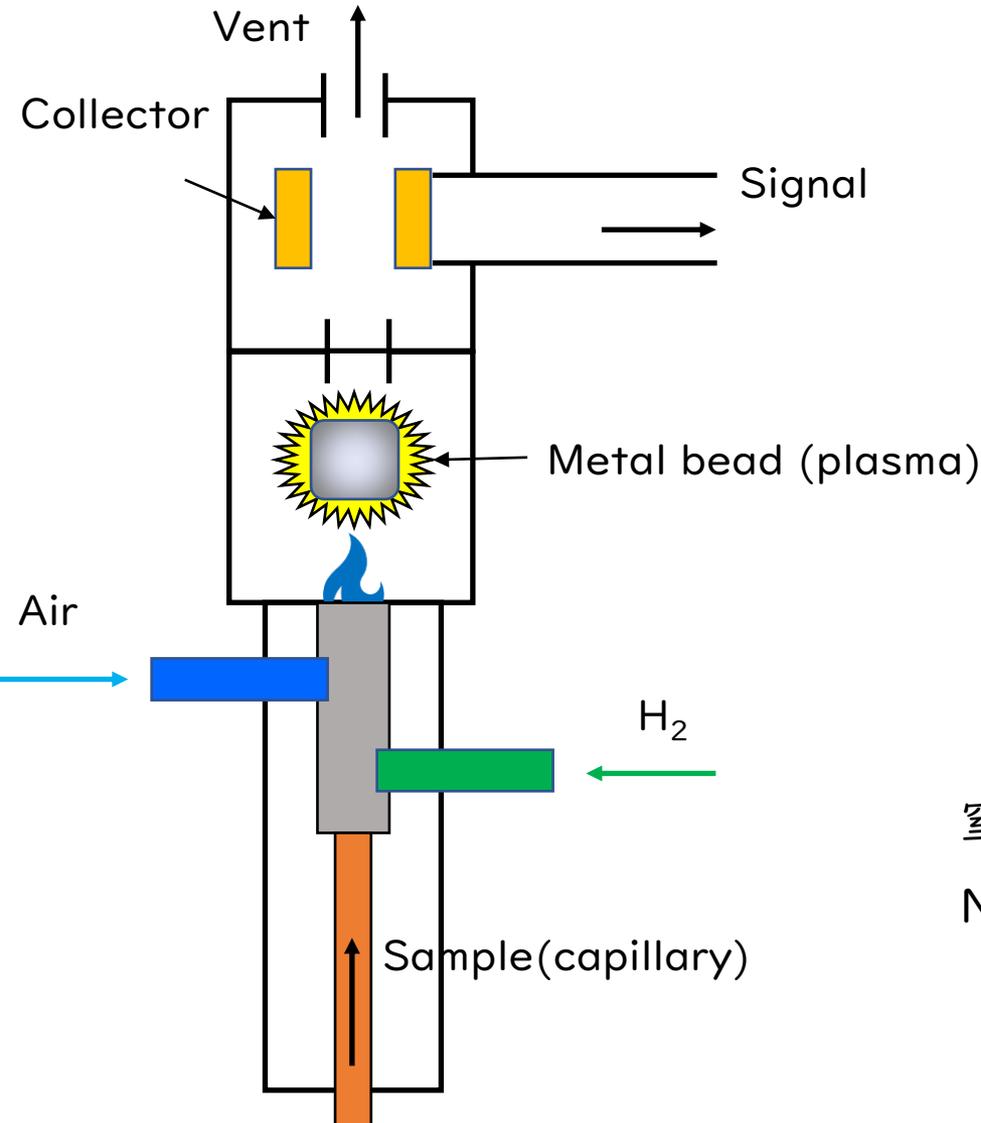
Rb, Cs → 窒素, リン

K, Na → リンのみ

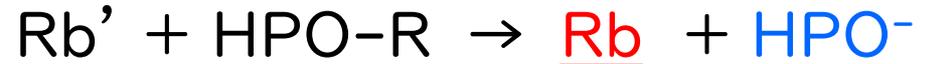
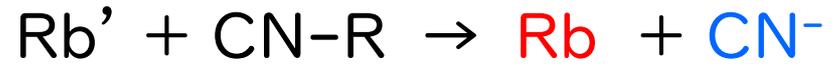
2. FTD (Flame Thermonic Detector)



FTD(アルカリ熱イオン化検出器)



アルカリ金属イオンによって、
窒素(リン)のイオン化が促進される。
(アルカリ金属イオンは単体に戻る)

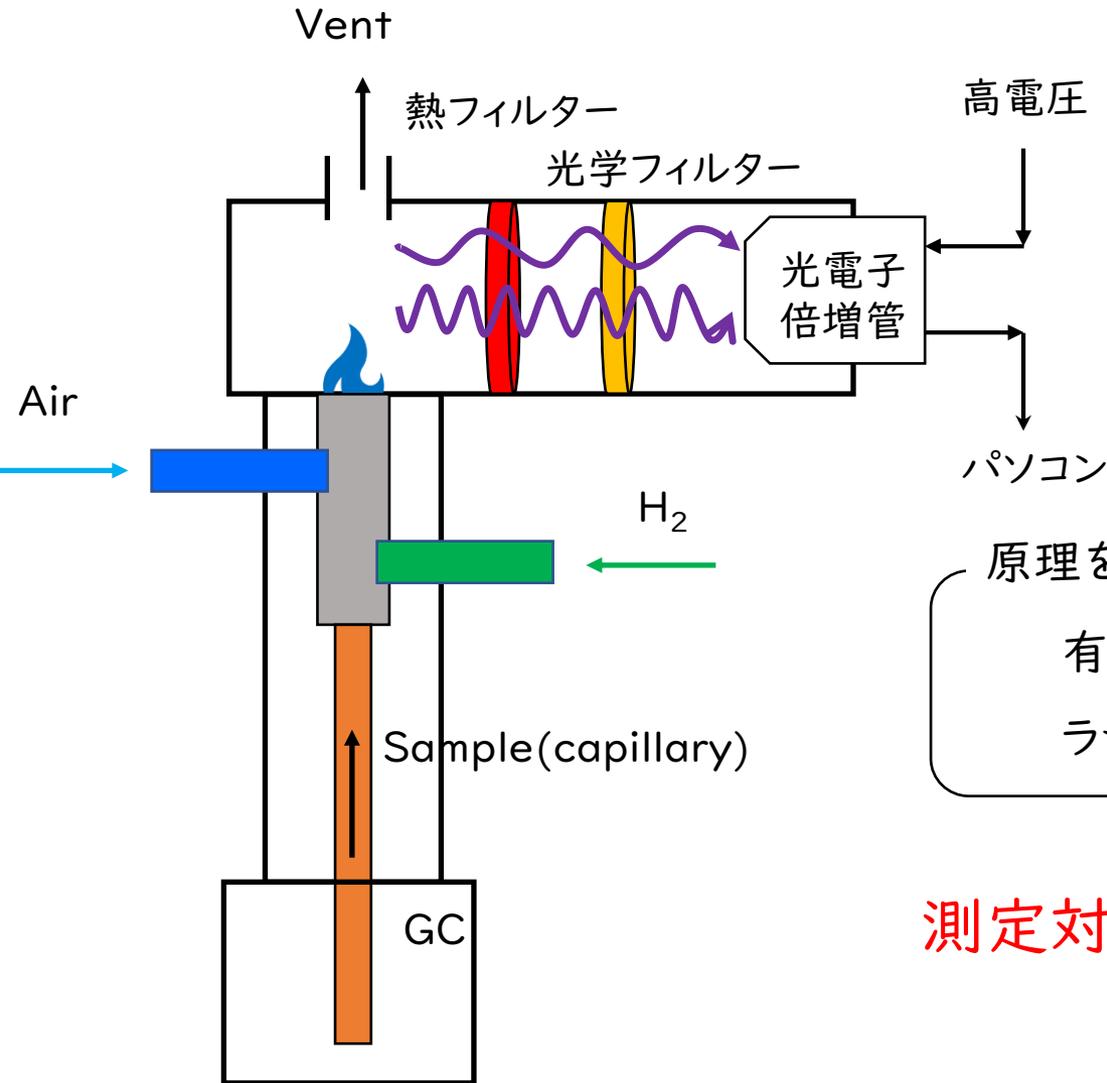


窒素とリンを検出するので、
NPD (Nitrogen Phosphorus Detector)
とも表記される

3. FPD (Flame Photometric Detector)



FPD (炎光光度検出器)



原理を簡潔に説明すると

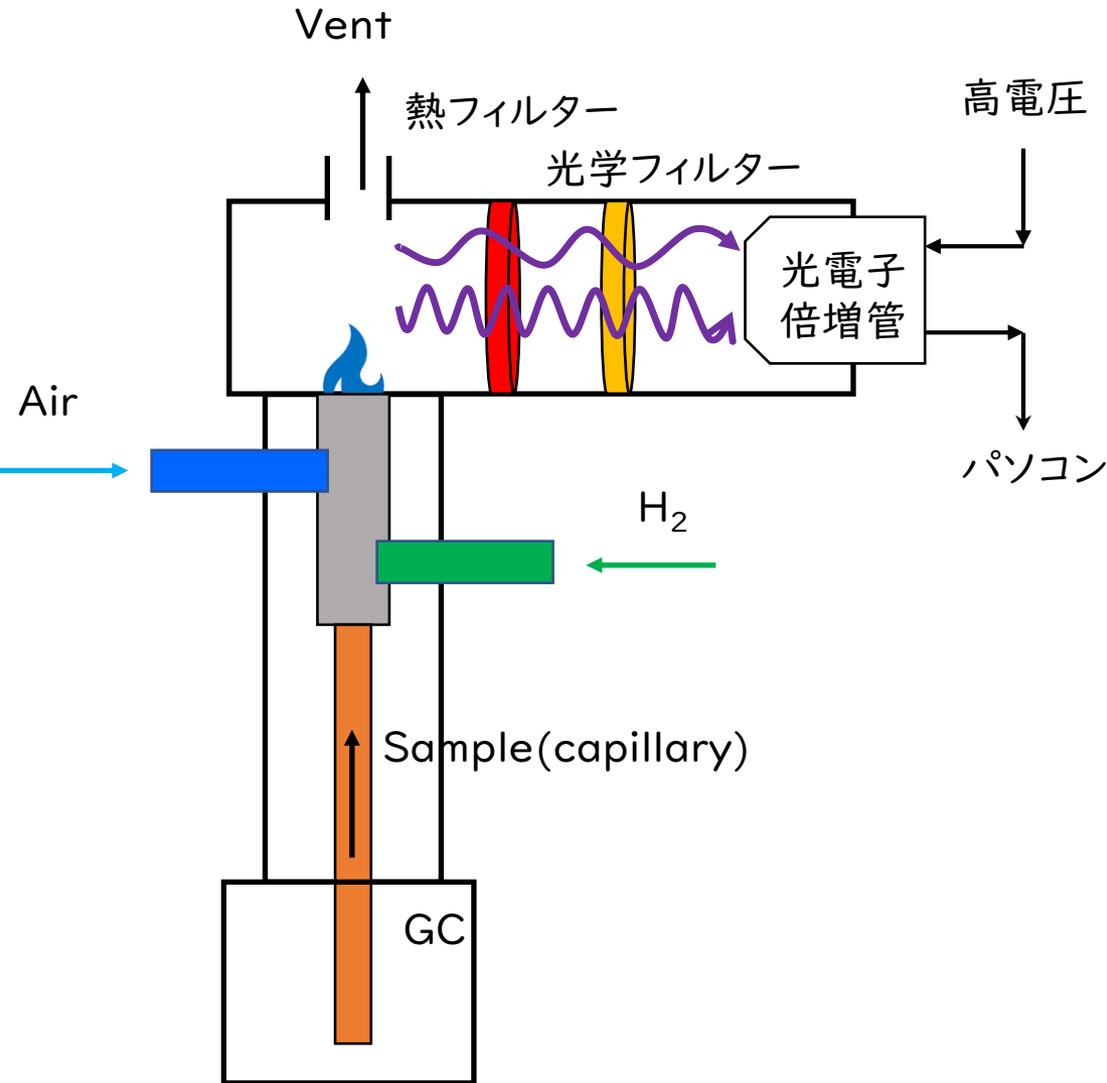
有機化合物を燃やして、生成したラジカルの発光を検出する。

測定対象：硫黄化合物・リン化合物

3. FPD (Flame Photometric Detector)



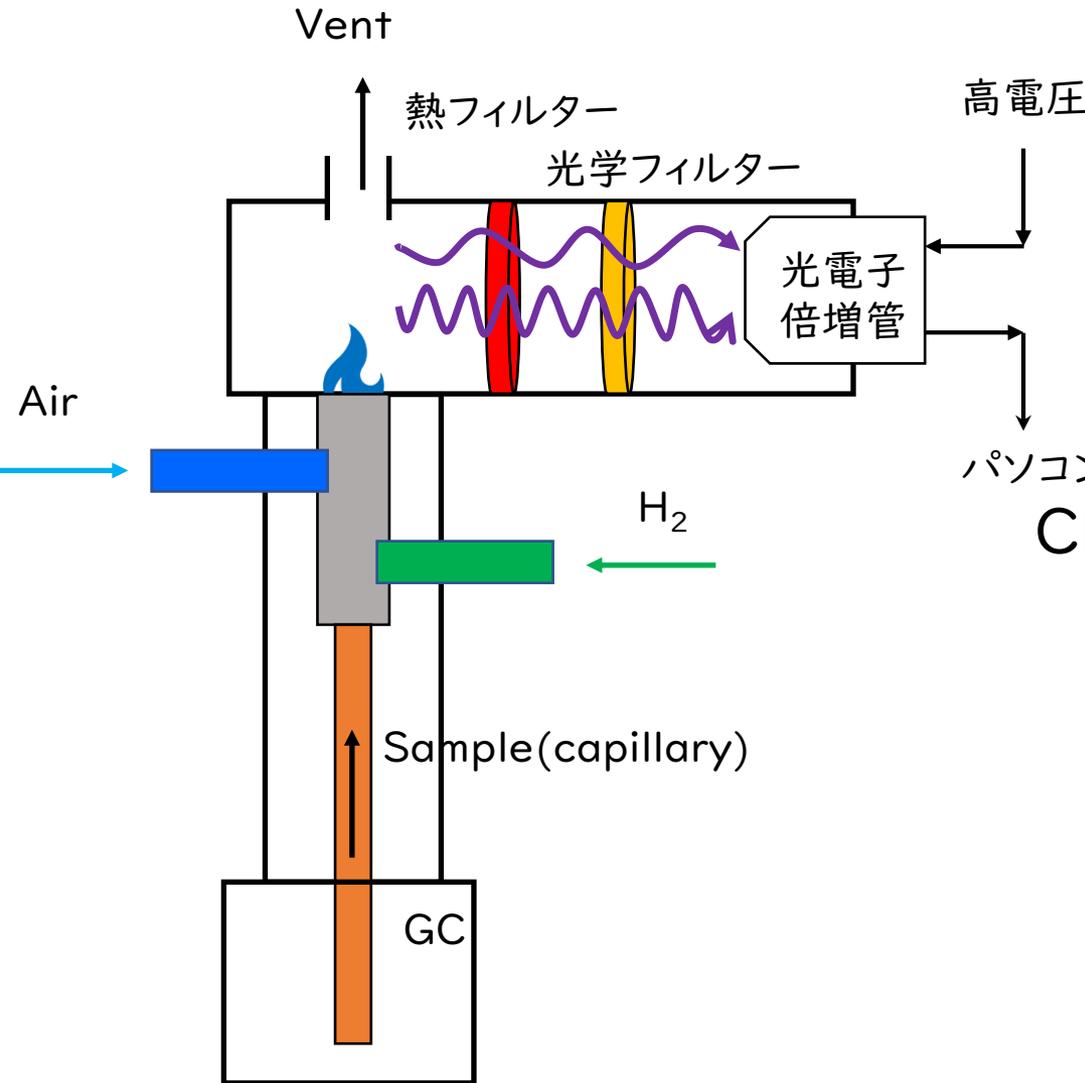
FPD (炎光光度検出器)



3. FPD (Flame Photometric Detector)



FPD (炎光光度検出器)



水素炎中で燃やす

硫黄化合物はS原子に,

リン化合物はPO⁻となる



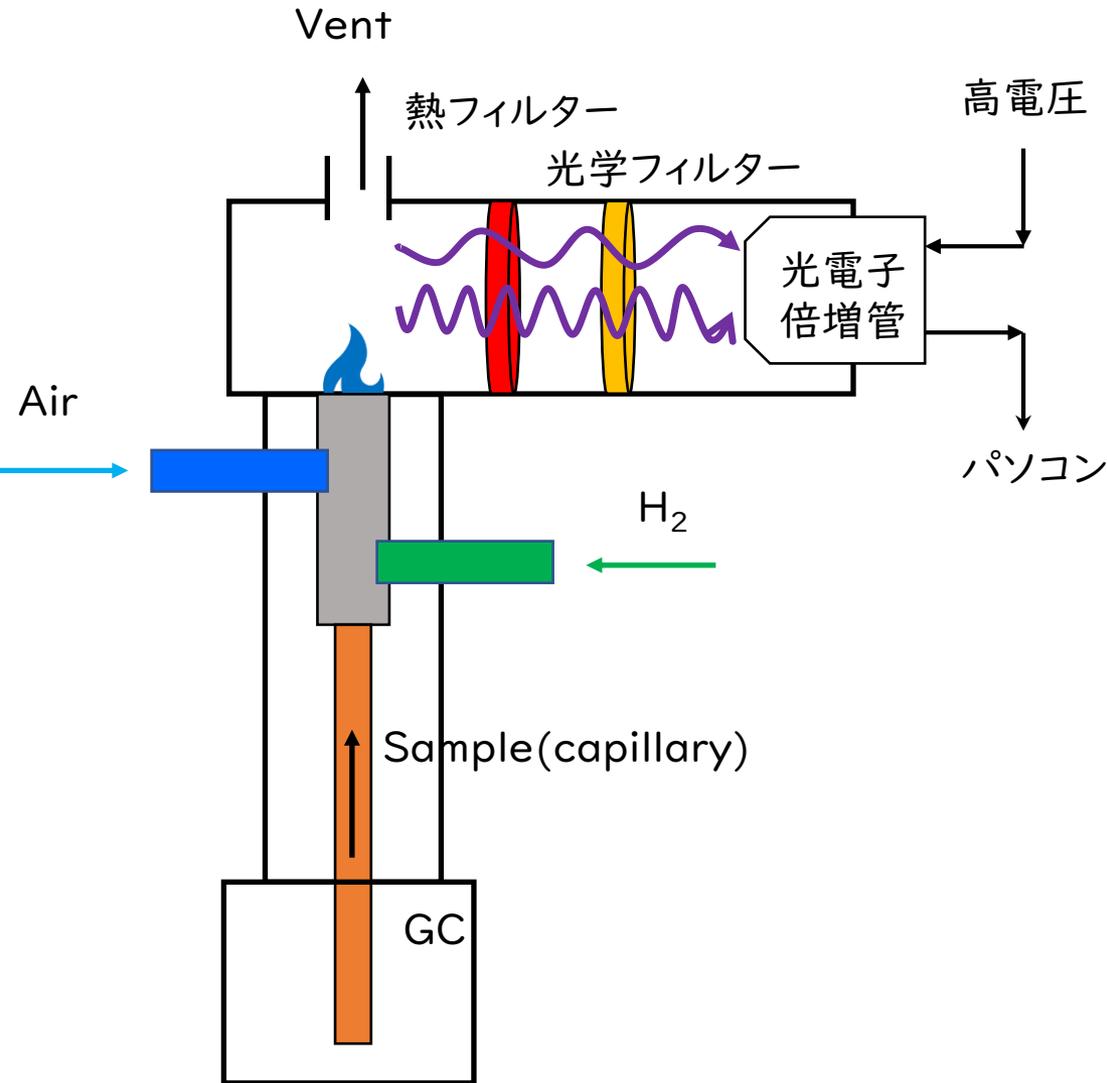
パソコン



3. FPD (Flame Photometric Detector)



FPD (炎光光度検出器)



ラジカルの形成

SはS₂に,

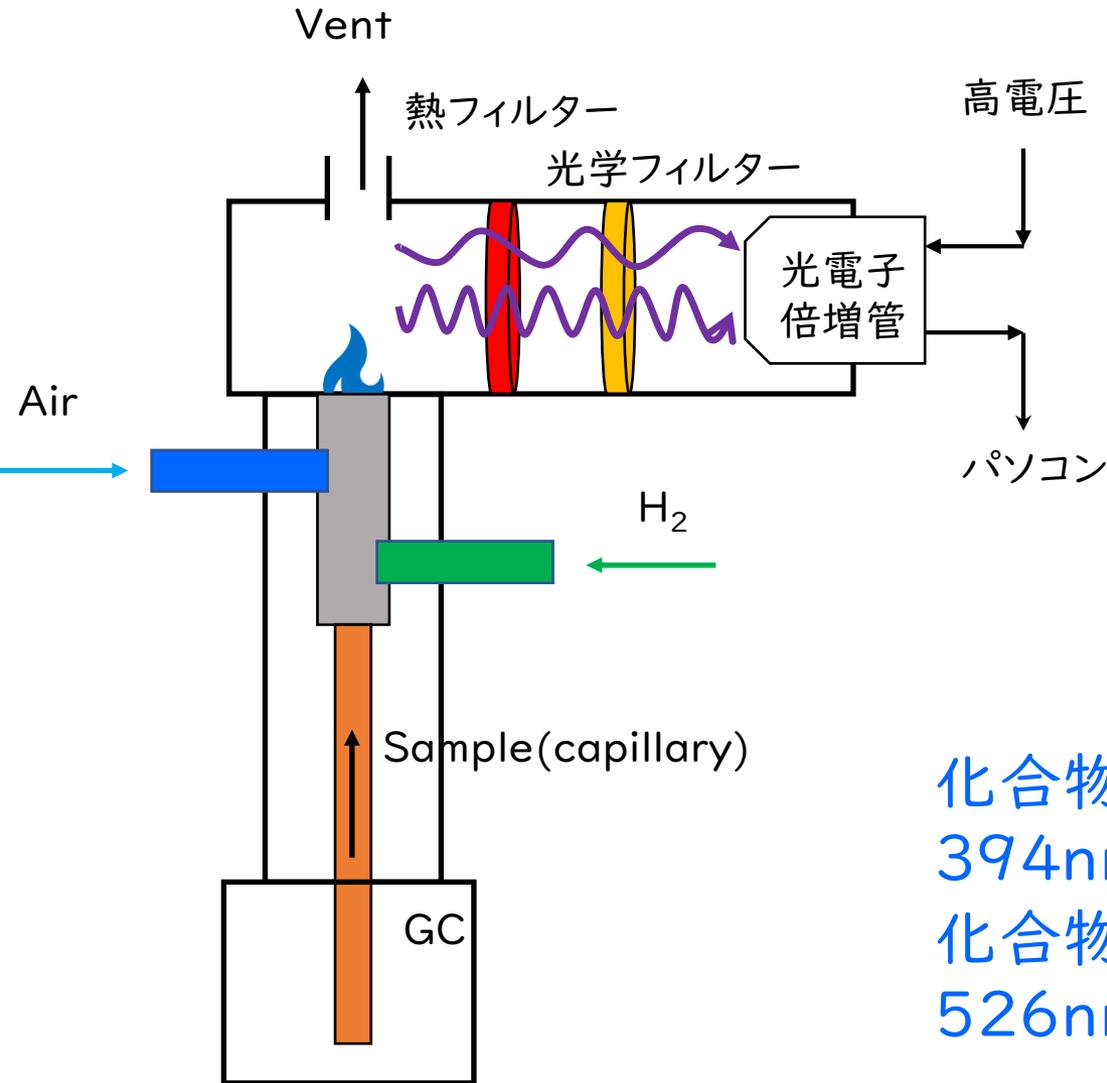
PO⁻はHPO⁻を形成する



3. FPD (Flame Photometric Detector)



FPD (炎光光度検出器)



ラジカルの発光

これらのラジカル(S₂, HPO⁻)は独自の波長で発光するので、光学フィルターで特定の波長を光電子増倍管に送る。

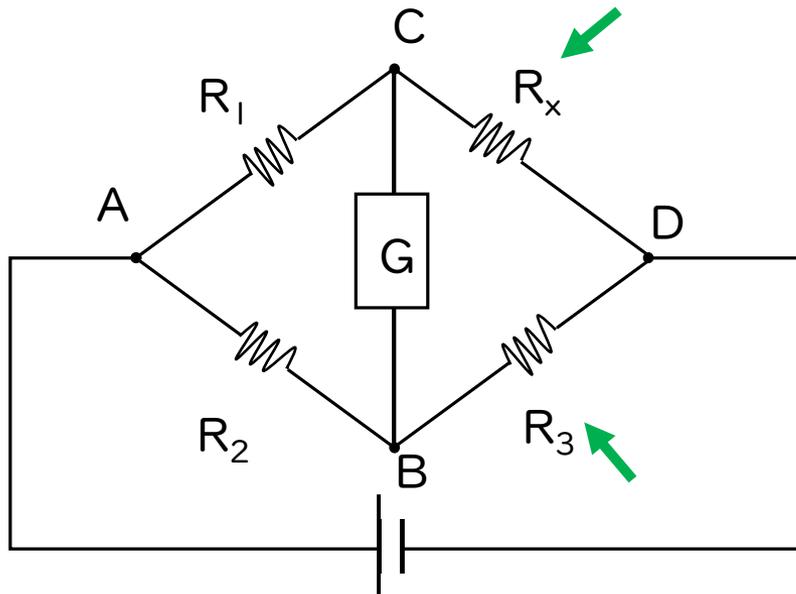


化合物中に硫黄が含まれていると
394nmの波長の光を検出
化合物中にリンが含まれていると
526nmの波長の光を検出

4. TCD (Thermal Conductivity Detector)



TCD(熱伝導度型検出器)



→ Reference Gas

→ Sample Gas

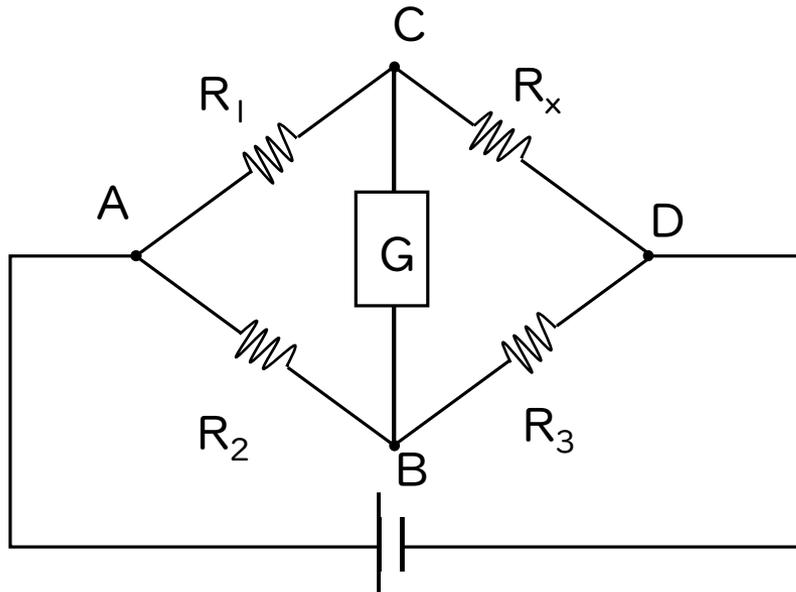
原理を簡潔に説明すると
ホイートストーンブリッジのバランスを崩し、
その電位差から、化合物を検出する。

測定対象：無機ガス (CO, H₂Sなど)

4. TCD (Thermal Conductivity Detector)



TCD(熱伝導度型検出器)



➡ Reference Gas

➡ Sample Gas

原理を簡潔に説明すると

ホイートストンブリッジのバランスを崩し、
その電位差から、化合物を検出する。

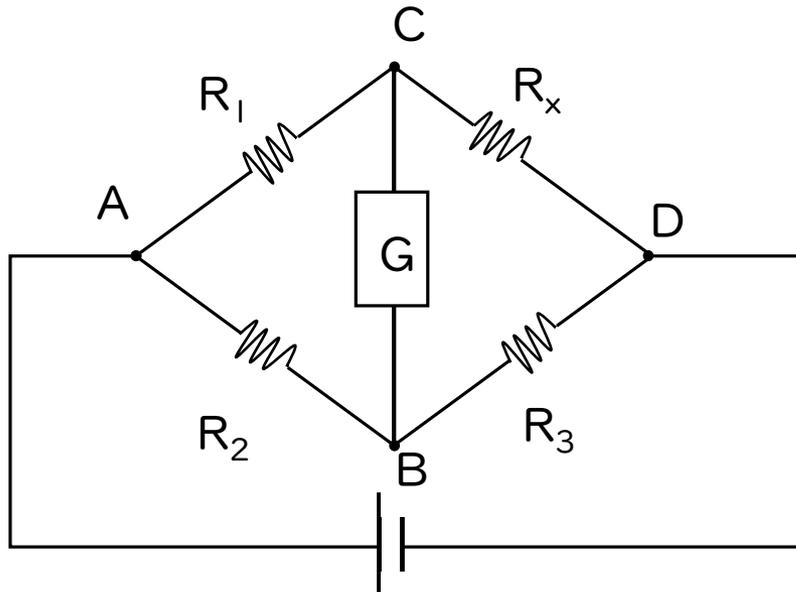
測定対象：無機ガス (CO, H₂Sなど)

$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_x}{R_3}$ のとき, BC間に電流が流れない。

4. TCD (Thermal Conductivity Detector)



TCD(熱伝導度型検出器)



➡ Reference Gas

➡ Sample Gas

原理を簡潔に説明すると

ホイートストンブリッジのバランスを崩し、
その電位差から、化合物を検出する。

測定対象：無機ガス (CO, H₂Sなど)

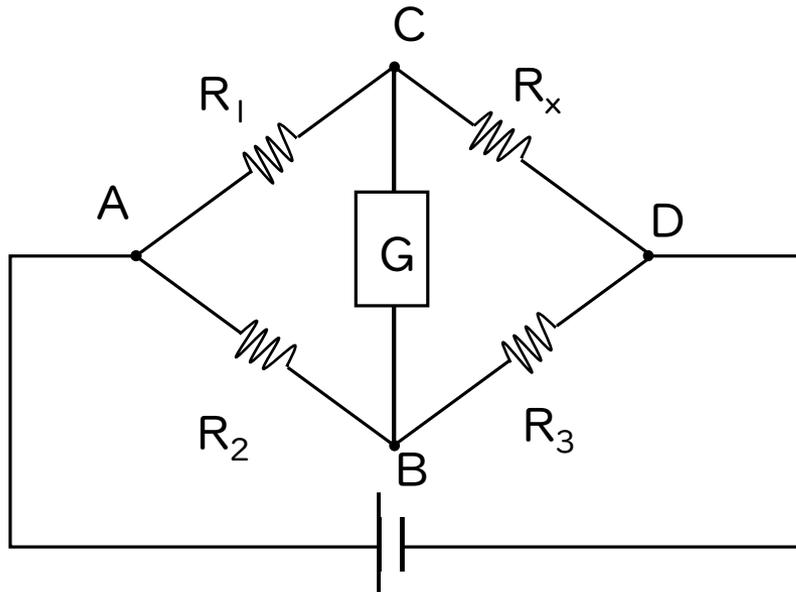
$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_x}{R_3}$ のとき, BC間に電流が流れない。

BとCにかかる電圧が
同じである(差がない)ため

4. TCD (Thermal Conductivity Detector)



TCD(熱伝導度型検出器)



→ Reference Gas

→ Sample Gas

※電流は電圧が高い方から低い方へ(電位差がある)と流れる

B及びCにかかる電圧の求め方

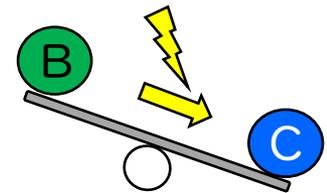
抵抗の分圧則

$$V_B = \frac{R_x}{R_1 + R_x} \times V \quad V_C = \frac{R_3}{R_2 + R_3} \times V$$

※Vは電源にかかる電圧

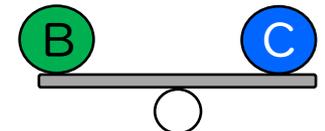
$V_B > V_C$ のとき

B→Cに電流が流れる



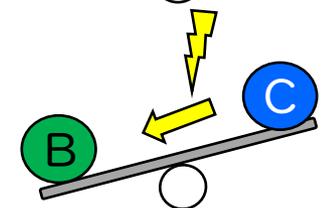
$V_B = V_C$ のとき

BC間に電流が流れない



$V_B < V_C$ のとき

C→Bに電流が流れる

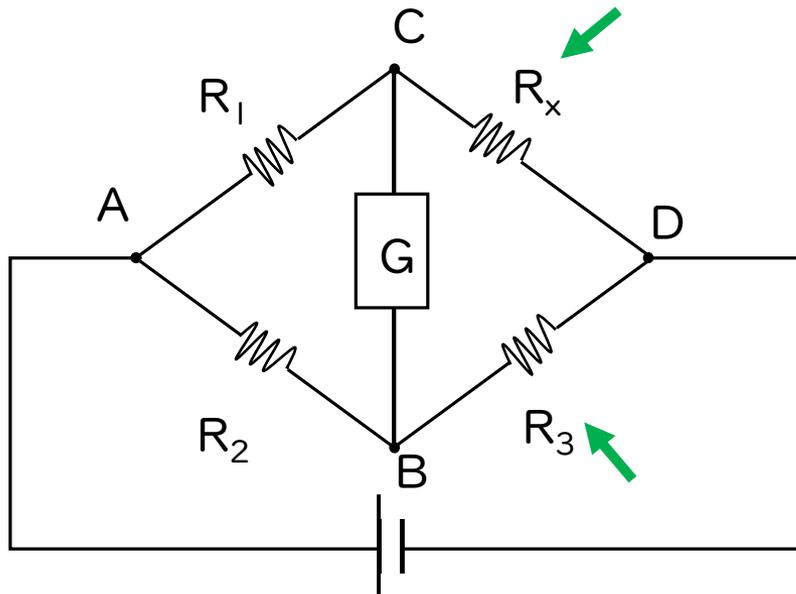


4. TCD (Thermal Conductivity Detector)



TCD(熱伝導度型検出器)

原理の話に戻ります



→ Reference Gas

→ Sample Gas

R_3 と R_x にリファレンスガス(キャリアガス)を流す.

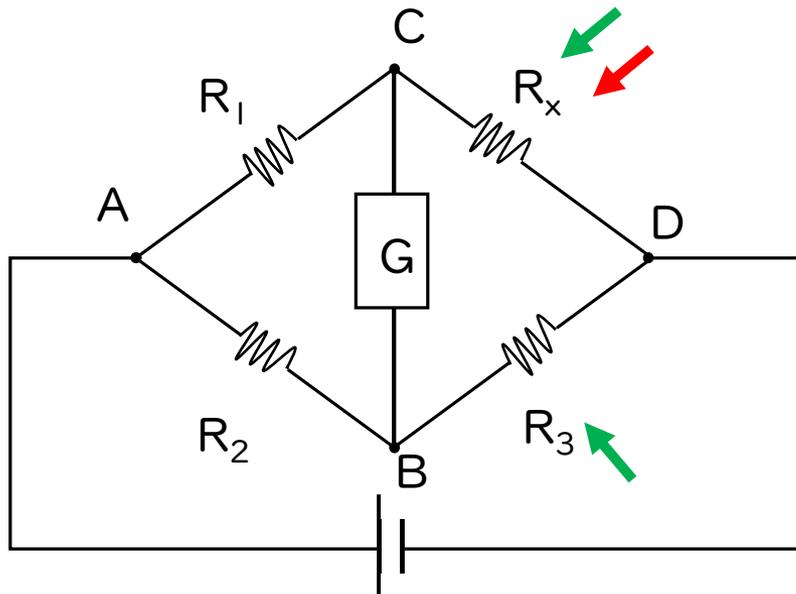
熱伝導性の大きいHe

4. TCD (Thermal Conductivity Detector)



TCD(熱伝導度型検出器)

原理の話に戻ります



→ Reference Gas

→ Sample Gas

R_x 側に試料ガスを注入すると,

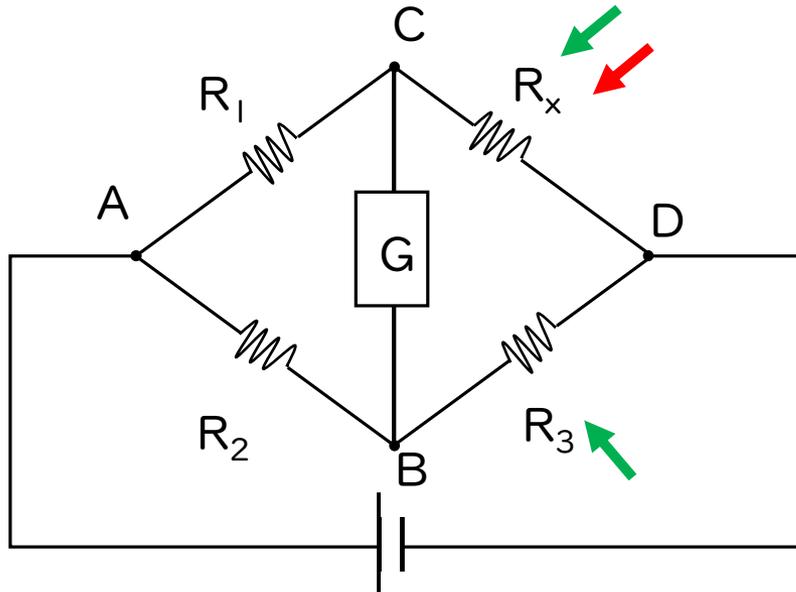
R_x の抵抗値が変化して, R_3 との電位差が生じる

4. TCD (Thermal Conductivity Detector)



TCD(熱伝導度型検出器)

原理の話に戻ります



→ Reference Gas

→ Sample Gas

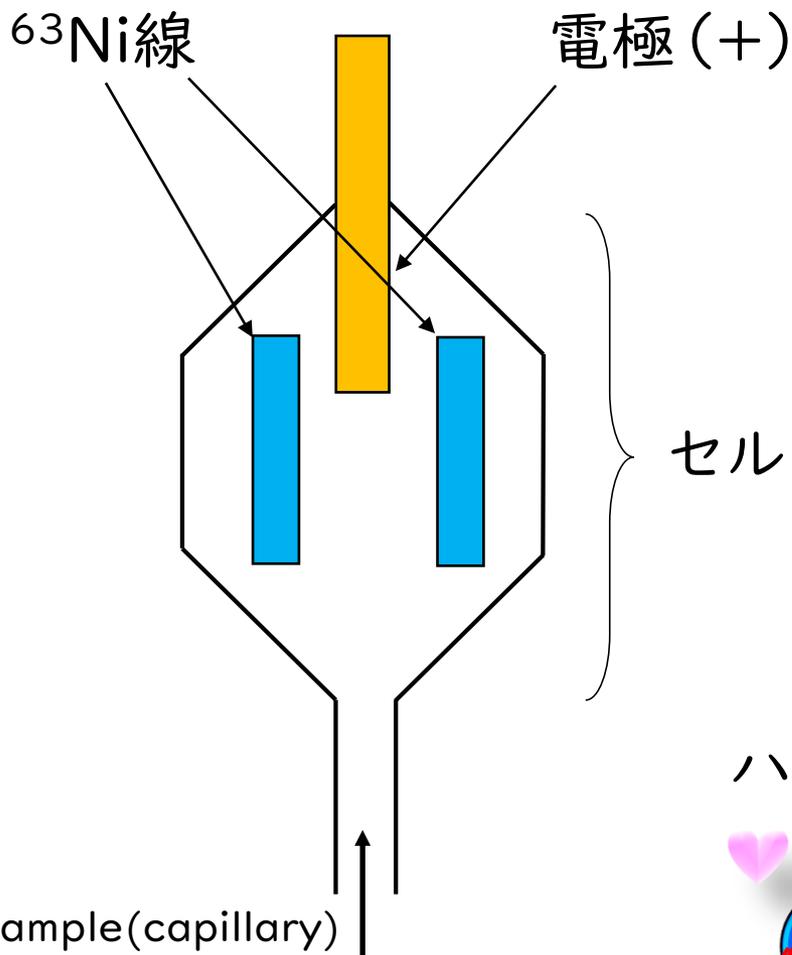
R_x 側に試料ガスを注入すると、
 R_x の抵抗値が変化して、 R_3 との電位差が生じる

分析対象成分ごとの熱伝導度によって生じる
電位差から定量・定性する。

5. ECD (Electron Capture Detector)



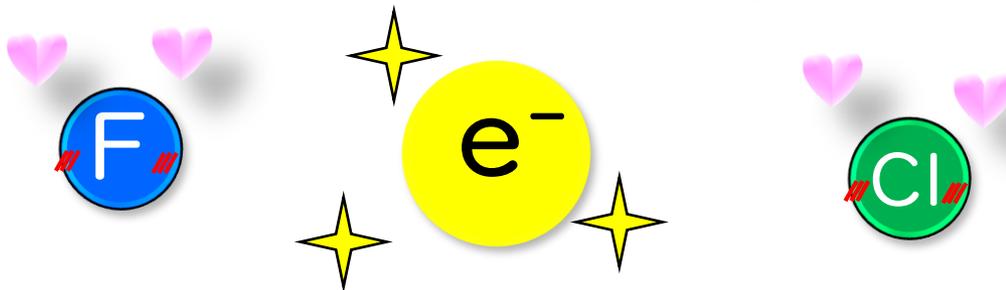
ECD (電子捕獲検出器)



原理を簡潔に説明すると
目的物質をセルの中にある電子と反応させて、
電子の減少量から定量する。

測定対象：有機ハロゲン、ニトロ化合物

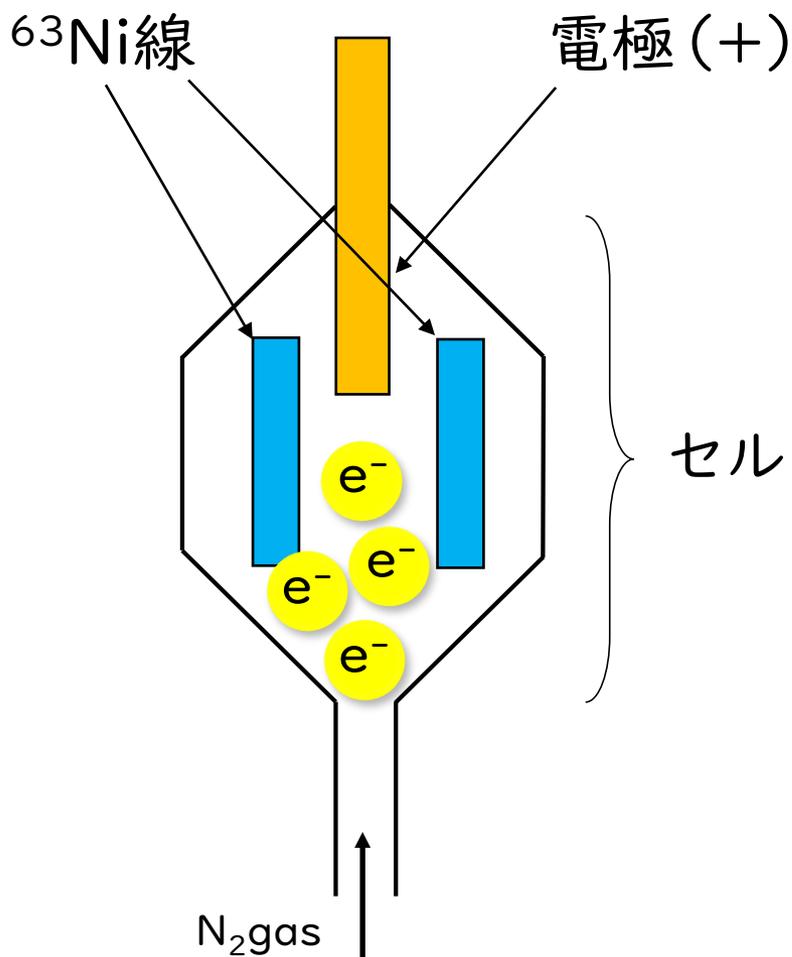
ハロゲンやニトロ化合物は電子が大好き♡



5. ECD (Electron Capture Detector)



ECD (電子捕獲検出器)



^{63}Ni 線から β 線が放射され、
キャリアガスの N_2 がセル内に入ると、

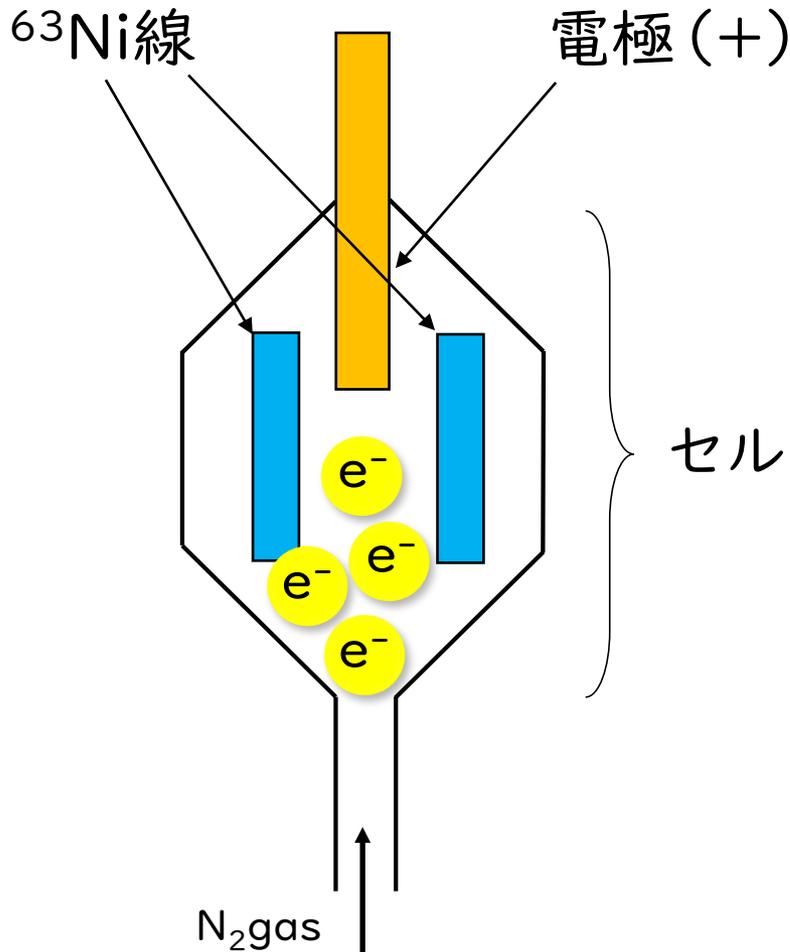


ある一定量の電子が生成され、
検出される電流が安定する。

5. ECD (Electron Capture Detector)



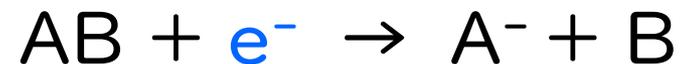
ECD (電子捕獲検出器)



電子があるセル内にハロゲンやリン、ニトロ化合物などの電子を大好きな元素がその電子を捕獲する。



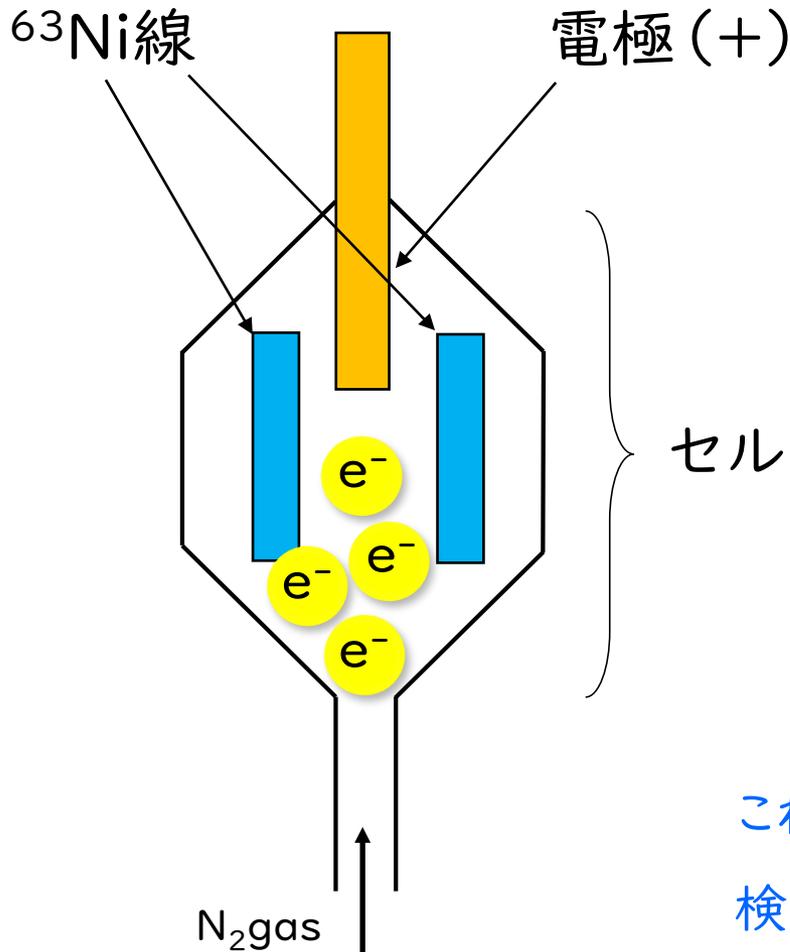
or



5. ECD (Electron Capture Detector)



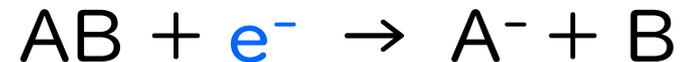
ECD (電子捕獲検出器)



電子があるセル内にハロゲンやリン、ニトロ化合物などの電子を大好きな元素がその電子を捕獲する。



or

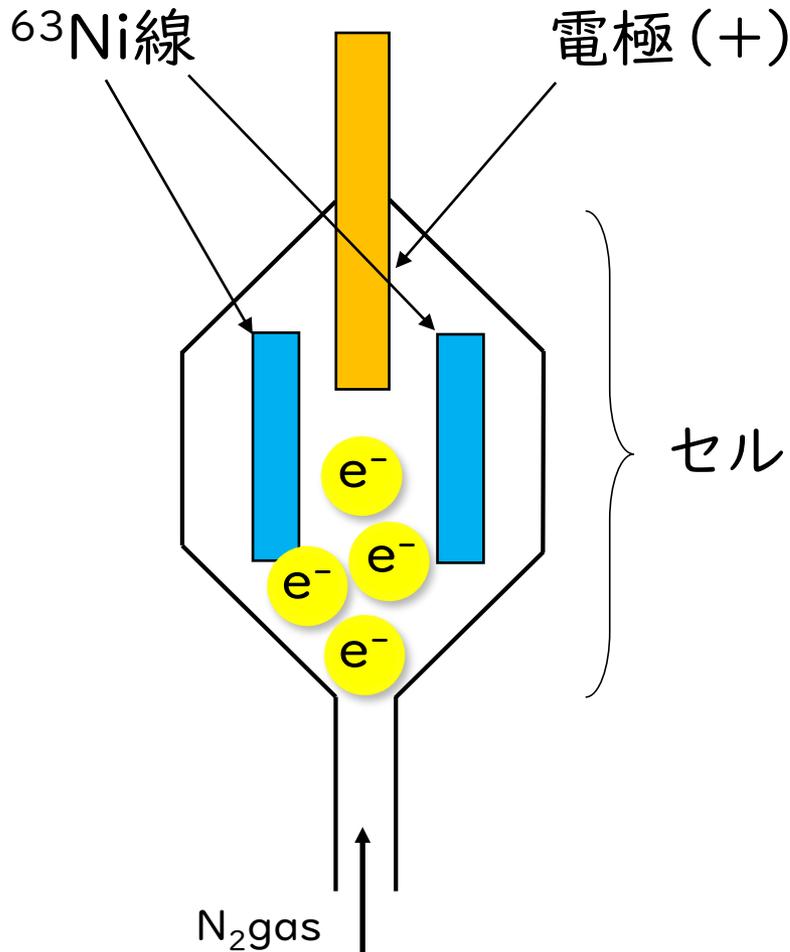


これらの反応に伴う自由電子の減少が検出される電流を変化させ、ピークとして検出される。

5. ECD (Electron Capture Detector)



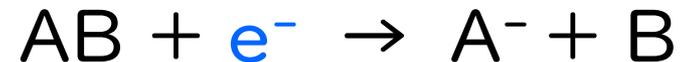
ECD (電子捕獲検出器)



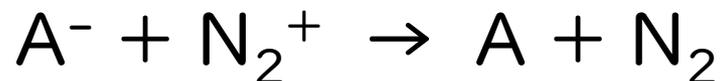
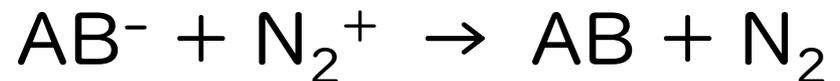
電子があるセル内にハロゲンやリン、ニトロ化合物などの電子を大好きな元素がその電子を捕獲する。



or



残ったイオンは中和される。



Different kinds of Detectors



検出器の種類	キャリアガス	特徴
水素炎イオン化 (FID)	He, N ₂ , H ₂	有機化合物全般に高感度
アルカリ熱イオン化 (FTD)	He, N ₂ , H ₂	窒素及びリン化合物に高感度 水素及び助燃ガスが必要
炎光光度 (FPD)	He, N ₂ , H ₂	リン及び硫黄化合物に高感度
熱伝導度 (TCD)	He, N ₂ , H ₂ , Ar	選択性なし
電子捕獲 (ECD)	He, N ₂ , H ₂	ハロゲン及びニトロ化合物
質量分析計 (MS)	He, N ₂ , H ₂	定量・定性ができる 化合物の構造がわかる