（原著）

電子捕獲検出におけるパレス変調の感度抑制効果

Sensitivity Control by Pulsemodulation in Electron Capture Detection

昆野信也

要　　旨

ガスクロマトグラフィーを用いた環境大気試料に対する成分検策の一法として，ECD・FID 二重検出が考えられるが，この実用化には両検出器の定量領域の重複が必要であり，これを ECD の感度抑制で実現すべく，パルス変調による感度抑制効果について検討した。その結果，2.3 倍の周期短縮で感度を 1/5 に抑制でき，FID の定量下限から 4 倍の範囲に ECD の定量域を重複させることができた。ただし，パルス変調によって電子捕獲反応に歪みが生ずるので，その補正に「歪み定数」の導入を必要とした。

1. 緒　　言

環境大気中の微量有機化合物に関する研究において，ガスクロマトグラフィー(GC)はその多成分同時分析性ゆえに広く使用されている。しかるに，GC の一般的用法は単流路・単能検出器系の運用にあって，標準試料の用意された成分に限定して定量が行なえるものの広く定性を行う体制にはない。すなわち，この系のもたらす溶離情報は，一成分につき，溶離時間が特定溶離条件下の一件のみであるため，未知ピークの同定には至らない。

しかし，例えば悪臭のように，原因物質が明らかでないといわれる問題に，GC でのアプローチを試みるなら，原因物質が明らかでないが故に，未知ピーク群こそ解析の対象である。これは成分検策体制の必要性を意味し，この体制を支える分析システムを「成分同定を行い得るまでに溶離情報を拡充するシステム」とすると，システム構築には，試料の複流路展開や溶出成分の多重検出等についての技法開発が必要となって来る。

複流路展開については，溶離情報の二元化を目的とした並行カラム法[1]がすでに開発されている。これによって，SER 指標[2]の複式表示が可能となり，各種成分の溶離情報の整理集積に伴って，成分同定能力が得られつつある。並行カラム法では，成分の極性分類を手がかりとして一定の沸点範囲のものを総覧しようとするため，検出器には汎用の水素炎イオン化検出器(FID)が適当である。しかし FID では，同じ極性分類に入る成分の原子団の違いについては何ら情報をもたらさないので，炭化水素とハロゲン化炭化水素，あるいはエステル類中のニトロ化合物等を識別できないのが弱点である。この弱点を補うものとして注目されるのは，溶出成分に対して非破壊で選択性の高い電子捕獲検出器(ECD)である。非破壊という特性は，FID の直前に ECD を組み込んでも FID には影響が出ないということで，FID 検出による SER 指標に基礎をおく ECD・FID の二重検出を可能にする。

しかし，実際にシステムとして運用する場合，ハロゲン化炭化水素等に対する FID と ECD の感度差は大きな困難を生ぜしめる。ECD は本来，高感度単能検出器として発達して来ており，最新の定電流型はいうまでもなく，比較的低感度の定電圧型でも FID との感度差は余りにも大きい。そして ECD のダイナミックレンジの狭いことが両検出器の定量領域を事実上分離させている。すなわち，FID で定量できる最低限の成分量で ECD は飽和されてしまうということである。二重検出を溶離情報の補充機能として実用化するためには，両検出器の定量領域をある程度重複させる必要があるので，FID の感度向上（すなわちノイズの抑制）を図ると共に，ECD の感度抑制を検討しなければならない。

本研究では，定電圧パルス型 ECD を FID との二重検出システムに用いるにあたって，その感度抑制について，飽和成分量の引き上げに主眼をおき，信号取得回路のパルス変調を手段として検討した結果，感度抑制に伴う応答性の歪みとその補正方式，クロマトグラム上に顕在化

特殊公害科

する定量障害による抑制限界等に関する知見を得たので報告する。

2. 原　理

ECDはキャリヤガスをβ線でイオン化して，セル内に自由電子による定常電子密度を形成しておき，ここに親電子性分子が入ると電子を捕捉して電子密度を低下させることを利用しているが，電子密度の定量的低下要因としての分子当りの捕捉電子数は成分固有の性質によるし，分子群総体としての電子捕捉確率は場の性質による。検出器の機能上，セル内の電子密度の低下は何らかの信号として取り出す必要があるが，これは場に介入することを意味し，信号取得方式が場の性質を決定する。

パルス型ECDは信号取得の方法として，セル内の電極に一定周波数のパルス電圧をかけて自由電子をイオン電流に変換し，電子密度の低下をイオン電流の低下として検出するものである。キャリヤガス中の成分濃度が低い場合は場の電子密度は相対的に充分高いので，電子捕捉にはランバートの法則が適用され，捕捉電子数と濃度との関係は成分に関する係数を加えて(1)式で表わされる。

$$N = N_0 \exp(-kaC) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

N：電子捕捉を受けた場合に陽極に達する単位時間当りの電子数

N_0：キャリヤガスのみの場合に陽極な達する単位時間当りの電子数

k：場の電子捕捉係数

a：成分固有の感度係数

C：キャリヤガス中の成分濃度

電子捕捉は自由電子に対してある確率で起るが，電場の中の束縛電子に対しての確率は極端に低下するので，パルス電圧がかけられた捕捉場での確率はパルス周期に合わせて変動しており，これを単位時間内の平均捕捉確率として定数化すれば場の電子捕捉係数となる。電子数の比（N/N_0）はそのままイオン電流比と考えて良いが，成分濃度が高くなると，濃度に比例してのイオン電流の低下は起らなくなり，電子捕捉係数の変数化を余儀なくされる。セル内の定常電子密度とは単位時間内での有限な捕捉電子数を意味しており，捕捉確率は本来電子密度の関数になるので，ある限度を越えれば定数で近似することができなくなるためである。(1)式の意味するところは，捕捉場の条件次第では捕捉確率を一定と見做せる範囲が存在する，ということであって，この範囲が検出器のダイナミックレンジとして定義できる。

ECDの感度抑制は場の性質の変更を通じて電子捕捉係数に，より小さな定数を与える試みであって，これに対して比較的容易に採用し得る方法は信号取得の条件変更である。まず，パルス周期の短縮化において予想されることは，一周期毎の電子捕獲反応の確率過程について，時間的制約が強化されることである。すなわち，電子捕捉が，充分な時間があれば達成し得るであろう捕捉率に至る前に，自由電子のイオン電流化によって中断される，ということをくり返すわけである。そして，周期の短縮化をパルス幅一定で行うと，単位時間内では自由電子の存在時間そのものの短縮化が起り，全体的には分子と電子の衝突回数は減少するはずである。この両要素によって，単位時間内の平均捕捉確率は低く抑えられる。

3. 実　験

3・1　装　置

島津GC－5Aに定電圧パルス型のECD－5を装備し，パルス発生器EVS－5に試作のパルス変調回路を組み込んだ。また，ECD・FID二重検出のため島津R－201型2ペンレコーダを用い，パルス波形の観察と周期測定に日立V－153型シンクロスコープを使用した。

3・2　パルス変調回路

パルス周期を段階的に短縮させる発振回路のコア部分はFig. 1に示す通りである。対になっている右側がパル

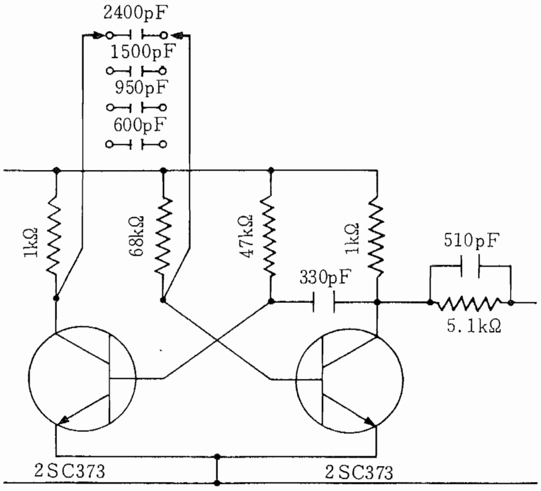

Fig. 1 Oscillator (core part)

ス幅を決定し，左側がパルス休止期を決定している。原設計[3]では330pF・47KΩでパルス幅8μsecを，これと2200pF・68KΩの組合せでパルス周期83μsecを形成していたが，かつて高感度領域の応答直線性を改善する目的で左側を2200pFから2400pFに換装しているので，これ

を基準容量としてロータリースイッチでコンデンサ容量をチャンネル毎に落とし，周波数を上げられるようにした。

各チャンネルのコンデンサ容量とパルス周期，および定量障害についてはTable. 1に示す。なお予備実験において，パルス周期 27 μsec 以下では，反転ピークの頻出によって定量不能となることが判明しているので，本実験での周期短縮は 30 μsec を限度とした。

Table 1 Contents of pulse modulation

Channel	Condencer Cap.(pF)	Peried(μsec)	Impediment
1	2400	97.0	non
2	1500	63.0	non
3	950	42.8	non
4	600	30.4	Rev. peak

3・3 実験条件

ECD･FID 二重検出のため，カラム出口を ECD に接続し，ECD 出口を FID に接続する流路構成とした。カラムには，並行カラム法の無極性側に使用している 5 %アピエゾン L を 3 m ガラスカラムに充塡したものを用い，FID の 10^3M Ω，0.04 V のアッテネーション（F・S 4 × 10^{-11}A）で室温から 150℃までの昇温をシングルフレームで支障なく運用できる程度に充分エージングを施した。これを実験では 40℃ − 5 ℃/min − 120℃のプログラムで運用した。

各チャンネルにおける応答性を観察するための成分としてトリクレンを選び，導入試料量を FID 側の検出量から補正するための成分としてトルエンを選んだので，標準試料にはトリクレン 2.5 ng/ml，トルエン 7.5 ng/mlの窒素希釈ガスを用いた。これは 1 l 真空ビンに一次希釈ガスを作成し，一昼夜放置後に一部を抜き出して 5 l 真空ビンに二次希釈を行い，これを 2 日間放置してから 6 日間にわたって使用した。

試料導入には一般環境大気の分析に用いるのと同じ，液体酸素と熱湯を使用した冷却濃縮･加熱導入系を用い，標準試料の 0.10 mlから 30 mlまでを，全く同じ条件で導入した。

4．結果および考察

4・1 ECD の応答性

トリクレンに対する応答性を各チャンネルについて調べ，その結果を両対数関係で捉えて Fig. 2 に集計した。トリクレン量は，導入試料量を FID によるトルエン検出量から補正しているので，導入誤差は除かれている。

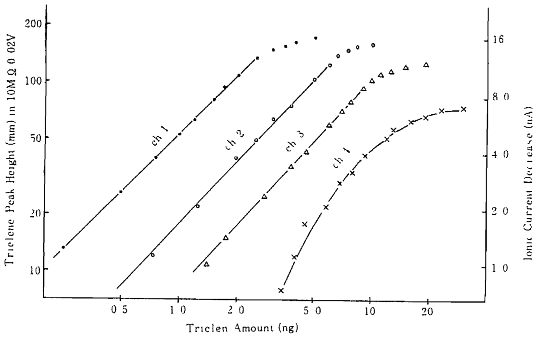

Fig. 2 Transient Compile of ECD Response

チャンネル 1 では図の範囲の 1 桁下まで直線性は確認されており，その応答性の勾配は 45°をなしているので，リニアスケールを用いた検量線では原点を通る直線が得られる。チャンネル 2 および 3 では応答性の勾配は 48° および 48.5°となって，リニアスケールの検量線では原点を通らないし曲線となる。これは(1)式の不成立を意味するわけであるが，両対数関係においてある区間に直線を近似できることは，補正係数の導入が可能であることを意味している。チャンネル 4 においては特に直線関係を近似できないが，これは定量障害の顕在化と密接な関係にあるものと考えられる。

4・2 定量障害と「歪み定数」

チャンネル 4 での定量障害として Table 1 に記述した反転ピークの問題は，トルエンの溶出（FID 側で正常検出）に対し，ECD 側で通常の信号とは逆方向のピークが見出されたことによる。本実験における他のチャンネルではこの現象は見られなかったが（アッテネーションを上げれば観察されたかも知れない），予備実験において，パルス周期 27 μsec および 17 μsec で顕著に見られ，大気試料を展開検出する場合には正逆ピークが入り乱れ，ベースラインの確認ができなくなるので定量障害とした。

この反転ピークの特徴は，定量性が無く概ね一定のピーク高さであることと，ピーク幅とテイリング形状が FID 側での正常ピークに一致することである。現象を観察する限りにおいては，電子捕捉に無関係の成分が電子密度の均衡を密度上昇側に破った結果ということになる。しかしその原因としては，β 線による成分の「電子たたき出し」以外に考えられないので，成分の性質には無関係で，どの成分に対しても適用される「場の性質」と

考えた方が良さそうである。つまり，電子捕捉を行う成分ではこの効果は見落されていたとするもので，パルス周期の短縮化で生じた自由電子に対する束縛時間の増加が，定常電子密度の形式に対する影響を通して，場に一定の歪みを生むとする考えである。これは，β線の，成分に対する「電子たたき出し」が，束縛時間の増加によって相対的に顕著になる可能性を考慮したもので，反転ピークの出現効果より，むしろ電子捕獲反応の進行中に重要な効果をもたらすものと考えられる。すなわち，たたき出しの対象は，一般の分子内電子よりも，より活性化エネルギーの低い「捕捉されたばかりの電子」に偏る，と見る方が妥当だからである。このことは電子捕獲反応に，場における特性として，一定水準までの「電子の発生と捕捉の均衡」の存在を考慮するということである。この水準とは「潜在化した電子密度水準」にほかならないので，結果的には定常電子密度に「上乗せ」する形で解決される。

この考えによると(1)式には「場の歪み」に関する補正項が必要で，(2)式のように書き改めなければならない。すなわち，場の性質が一定なら歪みも一定として，チャンネル毎に「歪み定数」を与える。この定数は，測定可能な単位としては電流値をとるので，式は電子数(N)で定義せずに電流値(I)で定義する。

$$I = (I_0 + i)\exp(-kaC) \quad \cdots\cdots\cdots(2)$$

I：電子捕捉を受けた場合の電流値

I_0：キャリヤガスのみの場合の定常電流値

i：場の歪み定数

k：場の電子捕捉係数

a：成分固有の感度係数

C：キャリヤガス中の成分濃度

実際の測定においては，イオン電流の絶対値は問題では無く，定常値からの低下電流値（$\Delta I = I_0 - I$）がピークを形成する。したがって歪み定数（i）は，ピーク高さを電流値（ΔI）で表記してそれに直接加算されることになり，加算補正の結果(1)式の成立する範囲が得られれば(2)式の歪み定数は定量化される。

チャンネル1は補正の必要は無いが，チャンネル2に0.35 nAの歪み定数を与え，チャンネル3に同じく0.40 nAを，チャンネル4に1.0 nAをそれぞれ与えた場合の補正結果をFig. 3にまとめた。なお，Fig. 3のピーク高さは電流値表示である。

歪み定数の導入によって一応全チャンネルで(1)式の成立範囲を示すことができた。しかしチャンネル4では，補正値が原信号に比べて大きすぎることや，このことが

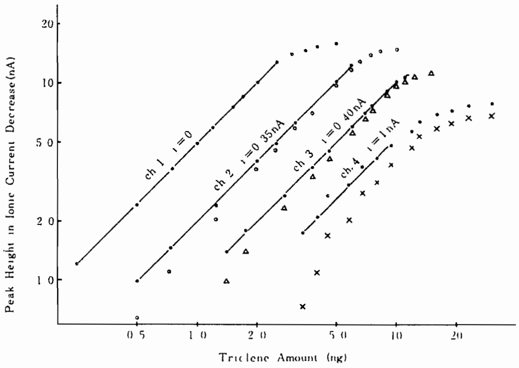

Fig. 3　Correctec　Compile of　ECD　Response

反転ピークの顕在化と関連して考えられることから，過度の感度抑制が検出器としての機能を損ったものと判断される。

4・3　感度抑制効果

ECDの飽和成分量の下限界を（1）式の成立する上限とすれば，チャンネル1の2.5ngからチャンネル3の10ngまで，2.3倍のパルス周期短縮で4倍引き上げられた。そして実質的感度抑制は，トリクレン2.0ngに対する応答として，チャンネル1の10nAからチャンネル3の2.0nAまでの1/5である。

感度抑制に伴うダイナミックレンジの変化については顕著なものがあり，取得信号の側で見れば，周期短縮に伴っての上限の緩慢な下降と下限の急速な上昇が特徴であって，チャンネル4では実用上ダイナミックレンジは消失していると見なければならない。

ここでダイナミックレンジの上限は(1)式の成立上限として良いが，下限は歪み定数のかかって来る問題で，公平な定量化は難しい。しかし暫定的に，歪み定数の3倍の原信号をその下限としておくと，補正後に歪み定数の4倍未満の応答は切り捨てることになり，補正量は応答量の25％以下になるので，過大な補正ということでもなくなる。これをチャンネル2および3に適用して見ると，チャンネル2で1.4 nA～12 nA，チャンネル3で1.6 nA～10 nAとなり，チャンネル1の持つ10^2程度のダイナミックレンジに比べ，いかに急速に縮少するかがわかる。しかしチャンネル3を二重検出専用チャンネルとすれば，下限界1.6 nAに相当するトリクレン量1.6 ngはFIDにとってはトレース量で，FIDでは2.5 ng程度から定量域に入るので，二重検出にとっては下限の上昇によ

る影響は無く，上限の弱干の低下が実用上の制限を与える。

5．結　　言

パルス型 ECD の感度抑制について検討した結果，パルス周期の 2.3 倍短縮で原設計の 1/5 に感度を抑制できるチャンネルを得た。また，パルス周期短縮による方法では，これ以上の抑制を試みると定量障害が顕在化して補正が不可能になることがわかった。そして，二重検出システムとしては，FID の定量下限と ECD の定量上限の間に，成分量にして 4 倍の範囲に共通定量域を設定できたにとどまる。

しかしながら，パルス変調によって生ずる定量障害に関する検討から，電子捕捉場における「場の歪み」の概念が得られた。これは感度抑制チャンネルにおける補正方式を与えると共に，パルス型 ECD を原設計通りに使用する場合において，時として発生する低濃度側での検量線の歪みにも，数十ピコアンペアの「歪み定数」を考慮することで解法が与えられるものと考える。

文　　献

1）昆野信也：埼玉県公害センター年報　6　9～12（1979）

2）昆野信也：全国公害研究会誌　1（2）　4～8（1976）

3）島津製作所科学計測事業部：ECD－5 取扱説明書