

報告番号 ※ 甲第 932号

# 主論文の要旨

題名 STUDY ON THE CHARACTERISTICS OF FLAME

PHOTOMETRIC DETECTOR FOR GAS CHROMATOGRAPHY

(ガスクロマトグラフィー用炎光検出器の特性に関する研究)

氏名 杉山 利章

## 1. 緒言

揮発性の無機、あるいは、有機物質を炎中へ導入すると、その化合物は特有な波長の光を放出する。この光を、モノクロメーター または フィルターで、他の、炎に由来する光から分離したのち、光電子増倍管で受けるならば、その揮発性物質を選択的に検知するこゝができる。この原理をガスクロマトグラフ（GC）の検出器として応用したものが、炎光検出器（Flame Photometric Detector, FPD）である。FPDは、普通、燃料としての水素と、助燃剤としての空気による炎を用いる。GCのカラム出口をFPDに連結し、GCからの溶出物を直接炎中へ導く方法をとっている。このFPDは、その原理上、大きな選択性を有する一方、比較的強い発光種になりうる原子 または 分子を含有する化合物に対してのみ、GC用検出器として使用できるという特徴を持っている。

FPDは、GC用検出器として広く一般に使用されている熱伝導度検出器、水素炎イオン化検出器や電子捕獲型検出器に比べて、現在のところでは、上に述べたような検出器の特性上、その使用範囲は限られている。そのため、FPDが開発されてから間もないこととあわせて、一部のGCにこの検出器として装備されているにすぎない。揮発性のMo, W, Cr等の錯化合物やリンやイウを含む有機化合物は、各々強く発光する種が存在するので、

この検出器の感度は、これらの化合物に対して非常に良いから、これらの元素を含まない化合物、例えば、炭化水素や酸素化合物には、その感度はほとんどない。したがって、この検出器は、GCにおいて測定成分が不完全分離であっても、他の成分による影響がほとんどなく、多成分混合物中の特定成分の定量の際、大きな威力を発揮するところが期待される。

イオウ化合物は、燃料の多い空気-水素炎中で、 $S_2$ 分子による  $394\text{ nm}$  を中心とする強いバンド発光を示す。この発光を利用して、多くの揮発性イオウ化合物、たとえば空気中の悪臭成分である二酸化イオウ、硫化水素、二硫化炭素やメルカプタン類等も鉱油中の含硫化合物などが、GC-FPDによって分離定量されている。ここでは、イオウ化合物に対するFPDの特性について、炎中での反応を中心にして考察してみる。

## 2. 検出器の特性 (第1章)

FPDのイオウ化合物に対する感度は、その化合物の濃度に比例しない。FPDにおけるイオウ化合物の濃度-感度曲線を様々な炎の状態において調べてみた。それによると、FPDの感度は、ベンゾチオフェンを試料とした場合、濃度の1.69乗から2.00乗まで、炎の状態に従って変化した。このように、FPDの感度が、イオウ

化合物の濃度に比例しないという事実から、イオウ化合物から発光種である  $\text{SO}_2$  分子が生成する過程に、この現象の原因があるように思われる。従来からの、このような現象の考察の基礎となっている イオウ原子と  $\text{SO}_2$  分子との化学平衡の考えからは、イオウ化合物の濃度 - FPD の感度曲線の複雑さは説明できない。そこで、イオウ原子から  $\text{SO}_2$  分子が生成する反応が比較的遅いとする、炎中における  $\text{SO}_2$  分子発光に関する一連の反応を仮定すると、予想される感度曲線は、実測したものと非常に良く一致することがわかった。

### 3. 検出器の感度 (オ2章)

いろいろな揮発性イオウ化合物の FPD の感度特性を調べた。それによると、濃度 - 感度曲線はイオウ化合物の結合様式によって大きく依存している。特に、感度においては、100 倍近い差がある 2 つの化合物間に認められる程である。同様に、FPD 感度の濃度依存性も、また、化合物によって大きく異っていることがわかった。

### 4. 有機物の干渉 (オ3章)

イオウ化合物と同時に、ほかの有機物が溶出してくると、FPD の感度が減少することが知られている。既知量の様々な有機物蒸気を FPD 内へ導入して、

$\text{S}_2$  バンドの発光強度や FPD の感度の変化から、この干渉現象を調べてみた。その結果 1. 干渉は、有機物蒸気の濃度の増加とともに大きくなる。2. 干渉の割合は、炎中のイオウ化合物の量にほぼ無関係である等の事がわかった。これらの事実を炎中のいくつかの反応物質や反応生成物質の間での相互作用の観点から考察してみた。それによると、この有機物質蒸気による FPD の感度の減少は、大部分、励起した  $\text{S}_2$  分子がほかの同時に存在する有機物分子と衝突し、そのため、光を放出することなしに、失活してしまう現象により起こるのであろうと考えられる。この結論によって得られる物質間の相互作用は、他の炎中での実験によって得られる相互作用の程度と良く一致している。

## 5. $\text{S}_2$ 発光の特性 (オ 4 章)

FPD のイオウ化合物に対する感度特性は、炎中での  $\text{S}_2$  分子の発光特性によって支配されている。そこで、炎中での種々の反応についてのオ 1 章での仮定をもとにして、いろいろ条件下での発光特性を推定した。その推定した結果は、他の実験によって得られた結果を非常に良く、また矛盾なく説明している。イオウ原子が  $\text{S}_2$  分子に在る反応速度定数を、実験結果から求めてみると、約  $10^{17} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  となり、この値は、

他の炎中での反応における値と同程度の大きさであることがわかる。

## 6. 結語.

空気-水素炎中において、イウ原子の  $\text{N}_2$  分子への反応は、平衡に達すると今まで一般に考えられていた程、速くはなく、この反応の速度が イウ化合物の濃度- $\text{N}_2$  分子発光の強度の関係を複雑にしていることが考えられる。すなわち、イウ原子から  $\text{N}_2$  分子が生成する反応の速度定数が十分に大きくない事が  $\text{N}_2$  分子発光の強度のイウ化合物濃度（あるいは、炎中の全イウ原子数）依存性を強く示す原因になっている。したがって、FPD の感度特性も イウ化合物の濃度の複雑な関数となるのであろう。また、有機物蒸気による干渉も、そのほとんどは、励起した  $\text{N}_2$  分子が有機化合物分子と衝突することにより失活してしまうため、発光強度の減少がみいだされるのであろう。