

平成10年 3月 27日

1/2

機能材料	工学専攻
申請者氏名	有元 博三

紹介教官氏名	神野清勝
--------	------

## 論文要旨(博士)

論文題目	ガスクロマトグラフィー用表面電離検出器の開発とその分析化学的研究
------	----------------------------------

(要旨 1, 200字程度)

電气的に加熱された白金フィラメントの表面上での電離現象を利用したガスクロマトグラフィーのための新しい選択的高感度検出器, 表面電離検出器(SID)に関する研究を行った。この検出メカニズムは金属表面での正イオンの表面電離機構に基づいている。この時の重要な因子は白金表面の仕事関数, 温度, 雰囲気ガスの種類, および成分のイオン化エネルギー(IE)等である。空気中に置かれた加熱された白金エミッターを持つ表面電離検出器は低いイオン化エネルギーの化学種を白金表面で生成することのできる有機化合物に対して高選択な高感度の応答を示す。本研究は主としてこの検出器の第3アミン化合物に対する応答特性を検討した。表面電離のメカニズムは, 次の Saha-Langmuirの式によって説明できる。

$$n^+ / n_0 = g^+ / g_0 \cdot \exp(\phi - IE) / kT \quad (1)$$

ここで,  $n^+ / n_0$ は中性の化学種の個数に対する正イオンの個数の比,  $g^+ / g_0$ はそれらの統計的重さの比,  $IE$ はイオン化する化学種のイオン化エネルギー,  $\phi$ は金属表面の仕事関数,  $T$ は表面の温度,  $k$ はボルツマン定数である。この式はイオン化される化学種と金属表面との間に熱化学的平衡が完全に成立しているという仮定のもとに成立する。ほとんどの場合, 有機化合物はまず加熱された白金表面上で元の分子より小さいIEを持つラジカルに分解され, これがイオン化される。熱分解によって生成された化学種(s)に対して生成される正イオンの電流 $i_s$ は次式で示される。

$$i_s = n \cdot Y_s(T) \cdot \beta_s(T) \quad (2)$$

ここで,  $T$ は金属表面の温度,  $n$ は気相から金属表面に衝突する有機化合物の分子数,  $Y_s(T)$ は生成する化学種(s)の収率である。 $\beta_s(T)$ はイオン化効率で次式で示される。

$$\beta_s(T) = [1 + g_0 / g^+ \cdot \exp[(IE - \phi) / kT]]^{-1} \quad (3)$$

(2), (3)から考えると, 正イオンの表面電離が効率よく生じるためには, 表面での化学反応が速く進行する特性を持ち, かつ大きい仕事関数を持つ表面でなければならない。また, 表面電離は化学種に特異的な現象であり, そのIEに強く依存する。

平成10年 3月 27日

2/2

機能材料	工学専攻
申請者氏名	有元 博三

紹介教官氏名	神野 清勝
--------	-------

論文要旨(博士)

論文題目	ガスクロマトグラフィー用表面電離検出器の開発とその分析化学的研究
------	----------------------------------

(要旨 1,200字程度)

多分、応答電流を比較することによって容易に計算できる有機化合物に対する相対感度は、各分子間で非常に異なるであろう。この検出器に高感度な応答を示す有機化合物に対する感度は白金エミッター温度のような操作条件に依存して変化する。感度は白金エミッターの温度を上げることにより向上するが、エミッターの温度を上げるとノイズレベルも上がる。したがって、白金エミッターの温度には、最も高い応答を示す最適値が存在することになる。

試料にトリ-n-ブチルアミン(TBA)を使用して、SIDの応答特性を検討した。検出器の感度は試料のグラム当たりの電気量(クーロン, C)で表現される。その結果、最適条件下で検出感度はTBAに対して  $1.5 \text{ C/g}$ 、選択性の検討のために使用したn-ドデカンで  $2.98 \times 10^{-6} \text{ C/g}$ であった。TBAとn-ドデカンの感度比で示す選択性は  $5.3 \times 10^5 \text{ g(n-ドデカン)/g(TBA)}$ であった。再現性は相対標準偏差で 1.8%(TBAの100ppbアセトン溶液2.6 $\mu$ lを20回繰り返し分析した結果)、及びダイナミックレンジは $10^4$ であった。上記したように、この表面電離検出器の検出原理は加熱された白金エミッター上での正イオンの表面電離現象である。GC用含窒素化合物、含リン化合物に高選択的高感度検出器として広く使用されている、低い仕事関数を持つ熱イオン化検出器(TID)とSIDの対照に興味を持たれる。それはTIDは固体表面上の負イオンの表面電離機構が支配的であることによる。

本研究により、表面電離検出器を利用して簡単な操作でアミン化合物を高選択的高感度測定をすることが可能になった。また、ガスクロマトグラフィーの種々の応用分野で、この検出器が重要な役割を担うことが明らかにされる。