

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3907796号

(P3907796)

(45) 発行日 平成19年4月18日(2007.4.18)

(24) 登録日 平成19年1月26日(2007.1.26)

(51) Int. Cl.

F I

GO 1 N 27/64 (2006.01)

GO 1 N 27/64

A

GO 1 N 30/62 (2006.01)

GO 1 N 30/62

A

GO 1 N 30/64 (2006.01)

GO 1 N 30/64

F

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平9-252787

(22) 出願日 平成9年9月2日(1997.9.2)

(65) 公開番号 特開平10-90229

(43) 公開日 平成10年4月10日(1998.4.10)

審査請求日 平成16年8月27日(2004.8.27)

(31) 優先権主張番号 706918

(32) 優先日 平成8年9月3日(1996.9.3)

(33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 399117121

アジレント・テクノロジーズ・インク

AGILENT TECHNOLOGIE

S, INC.

アメリカ合衆国カリフォルニア州サンタク

ラ スティーブンス・クリーク・ブール

バード 5301

5301 Stevens Creek

Boulevard Santa Cla

ra California U. S. A

.

(74) 代理人 100105913

弁理士 加藤 公久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子捕獲型検出装置及び電子捕獲型検出方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガスクロマトグラフィーカラム、及びメイクアップガス源と共に使用される電子捕獲型検出装置であって、

入口開口部及び出口開口部を有するイオン化チャンバーと、

前記カラムと前記入口開口部との間に操作可能に接続されていて、カラム溶出物とメイクアップガスの流体流とを受け、且つ前記入口開口部を通して前記イオン化チャンバー中へ前記カラム溶出物と前記メイクアップガスの流体混合物を導くための試料注入系と、

前記イオン化チャンバーに組込まれていて、前記流体混合物に複数の熱電子を発生させ、これにより、前記流体混合物中に電子捕獲種が存在したときに前記熱電子と反応し、イオンを発生できるようにした電子源と、

前記流体混合物中における前記熱電子の濃度の連続的变化を検出するための、前記流体混合物の流れ方向に沿って配置された陽極電極手段及びコレクタ電極手段と、

前記イオン化チャンバー中の前記流体混合物と前記陽極電極手段との間に挿入されていて、前記陽極電極手段を隠すようにして置かれ、前記イオンのドリフトが前記陽極電極手段へ衝突するのを低減して、イオン判別の性能を高めるようにした絶縁性部材とを含むことを特徴とする電子捕獲型検出装置。

【請求項2】

イオン化チャンバーの出口開口部に隣接して配置される陽極チャンバーであって、内部で且つ出口開口部に近接して前記陽極電極手段を配置するための手段を有し、よって前記

10

20

陽極電極手段の先端部分がイオン化チャンバー中の前記流体混合物に近接して配置されるようにする陽極チャンバーをさらに含み、

前記絶縁性部材が、前記陽極電極手段の前記先端部分と前記イオン化チャンバーとの間に配置されていて、それによって前記陽極が前記イオンから実質的に遮蔽されることを特徴とする、請求項 1 に記載の電子捕獲型検出装置。

【請求項 3】

前記陽極チャンバーは、パージガス流を受けるための入口ポートを包含し、且つ前記絶縁性部材は、フローガイドとされ、該フローガイドは、前記陽極電極手段の前記先端部分に隣接して配置され、且つ前記パージガス流を受け且つその受けた該パージガス流を前記先端部分と前記流体混合物の間に介在させるためのガイド手段を包含し、前記フローガイドは、前記イオン判別を増進するところの、前記部分の近傍から前記パージガスを実質的に排気するための手段をさらに包含することを特徴とする、請求項 2 に記載の電子捕獲型検出装置。

10

【請求項 4】

前記陽極チャンバーと前記イオン化チャンバーが全体に円筒状で且つ同軸に配置され、前記陽極電極手段が、前記陽極チャンバーと同心であり且つ前記イオン化チャンバーに近接して前記先端部分が配置された細長い部材のように形成され、且つ前記フローガイドは上側及び下側の主表面を有する円板として形成され、前記下側の主表面は前記イオンチャンバーの上方境界に密接して形成され、前記上側の主表面は前記陽極チャンバーの下方境界に密接して形成され、前記円板は前記上側及び下側の主表面間を連絡して、前記ガイド手段の少なくとも一部を成す中央孔を有し、該中央孔の内部に前記陽極電極手段の前記先端部分を受け、且つ前記中央孔を通し前記先端部分を越えて前記パージガス流を導くようにし、さらに、前記円板は、前記パージガス流を排気するために、前記パージガス流を、前記先端部分から離れる方向に且つ前記円板の外周部分を回り込むようにして通過させるよう少なくとも該外周部分に形成された他のガイド手段を有することを特徴とする、請求項 3 に記載の電子捕獲型検出装置。

20

【請求項 5】

前記絶縁性部材は、アルミナから構成されることを特徴とする、請求項 1 に記載の電子捕獲型検出装置。

【請求項 6】

前記電子源は、放射性同位元素であることを特徴とする、請求項 1 に記載の電子捕獲型検出装置。

30

【請求項 7】

ガスクロマトグラフィーカラム及びメイクアップガス源と共に使用される電子捕獲型検出方法であって、

入口開口部と出口開口部とを有するイオン化チャンバーを供給するステップと、

前記入口開口部を通して前記イオン化チャンバー中へ流すべくカラム溶出物とメイクアップガスの流体混合物を生成するステップと、

前記イオン化チャンバーに組込まれていて、前記流体混合物中に一定の濃度の熱電子を発生させ、よって流体混合物中に電子捕獲種が存在すれば該熱電子と反応し、イオンを発生できるようにした電子源を作動するステップと、

40

前記流体混合物の流れ方向に沿って陽極電極手段とコレクタ電極手段とを配置して、前記流体混合物中における熱電子の濃度の連続的变化を検出するステップと、

前記イオン化チャンバー中の前記流体混合物と前記陽極電極手段との間に、絶縁性部材を挿入して、前記陽極電極手段を隠すようにし、前記イオンのドリフトが前記陽極電極手段へ衝突するのを低減して、イオン判別の性能を高めるようにするステップとを含むことを特徴とする、電子捕獲型検出方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

50

本発明は、総じてイオン化検出器に関し、より詳細にはガスクロマトグラフから溶出された試料の成分ガス検出用の電子捕獲型検出装置と、電子捕獲型検出方法とに関する。

#### 【0002】

##### 【技術背景】

ガスクロマトグラフィー用の電子捕獲型検出器は当分野でよく知られている。例えば、該検出器の概要は、Debra Nobleによる論文、“Electron Capture Detectors for GC”, Analytical Chemistry, July 1, 1995, p. 439A~442Aに収録されている。電子捕獲型検出器は、アルキルハロゲン化物のようなある種の分子には極めて鋭敏であるが、炭化水素、アルコール、ケトン等には比較的鈍感である。この種の検出器は、求電子性化合物に対する高感度且つ高選択性を特徴としており、生物系及び食物製品における微量の殺虫剤の検出に広く用いられている。このような化合物は、典型的に、検出器中の自由電子と結合するハロゲンを含有している。その結果生ずる自由電子の減少を、試料中の試験物質の濃度の指標として監視し利用するのである。

10

#### 【0003】

電子捕獲型検出器は、幾つかの方式を採ってよいが、それらの方式は全て、間隔を開けて取付けられた絶縁電極群とイオン化放射源とを含むフロースルー(flow-through)チャンバーで特色付けられる。図1は、カリフォルニア州パロ・アルトのヒューレット・パッカード社で製造したHP5890のII型ガスクロマトグラフに搭載されている電子捕獲型検出器のような、従来技術の電子捕獲型検出器100の一般的設計を図解したものである。全体的に円筒の、電気パルスが印加される金属電極(陽極)115は、その上端を電子捕獲型検出器の上部に接続され、絶縁体116によってそこから絶縁しておく。陽極115の他端は、接地コレクタ(陰極)124を有するイオン化チャンバー120で定められた検出セルの下方領域中へ突き出ている。分離カラム111の出口端は、融解石英製ライナ112とアダプタ113の内部に同心的に収容する。メイクアップガス供給ライン114に関するライナ112中のカラム111の位置関係は、ライナ112の内壁とカラム111の外壁の間で環状断面を有する流路118が形成されるようにする。ライナ112中のこの流路118は、例えば、カラム111がキャピラリーカラムである時、メイクアップガスを検出器中へ通すために設けられるものである。メイクアップガスは、カラム111からの溶出物と混合されることが予想される。チャンバー120の最上端には側ポート121、122を設ける。側ポート121は、典型的には、加圧されたバージガスの供給源に接続され、側ポート122は、チャンバーの通気孔として機能する。

20

30

#### 【0004】

カラム111からの試料と流路118からのメイクアップガスは、下方からチャンバー120の内部に入り、陽極115へ上昇することが予想される。イオン化チャンバー120の自由電子は、検出器内部に配置された箔又は板状の放射性ベータ放射体によって生成される。該ベータ放射体の例は、トリチウム( $H^3$ )とニッケル63( $Ni^{63}$ )である。このように、チャンバー120の内壁上には、放射性箔125があり、説明されている実施例では、それは、 $Ni^{63}$ の放射源である。 $Ni^{63}$ 源は、それがイオン化チャンバー120中をフロースルーする時にメイクアップガスの分子をイオン化し、そのようにして創られた電子が陽極115へ移動されて、パルス化電子電流を形成する。この電子電流は、もし電子吸収分子を含有している試料が導入されると減少する；この電流損失は、解析できるよう電位計で増幅することができる。従って、試料の成分分子が自由電子と接触すると、その電子が試料分子によって捕獲されて負に荷電したイオンを創り出す。セル電極を横切る電圧は、パルス化されて残留自由電子を捕集するが、より重いイオンは、比較的影響を受けず、キャリアーガスでイオン化チャンバー中を通過してポート122から排出される。

40

#### 【0005】

好ましい定電流、可変周波数の動作モードにおいて、セル電流を測定し且つ参照電流と比較する。次いで、定セル電流を維持できるようパルス・レート(pulse rate)

50

を調節する。電子を捕獲する試料化合物が存在する時、パルス・レートは増加する。パルス・レートは、電圧に変換されて記録される。それ故、パルス・レートは、検出器の出力信号である。

#### 【0006】

典型的な電子捕獲型検出器の応答は、被検体の分子組成とその濃度、検出器セルの清浄度と温度、及びメイクアップガスと溶出物の流速のような、多くの変数に左右されると見られてきた。しかし、これらの多くの変数に関連した電子捕獲型検出器の挙動は、完全には理解されていない。

#### 【0007】

化学汚染及びイオン化チャンバーで作用するその他の因子によって、陰極と陽極の間に“接触電位”として知られているd.c.電圧が誘発されることがある。この接触電位は、該d.c.電圧の極性に依存して、電子の流れと正イオンの移動(イオン電流)を陽極の方へ流す原因となる。

10

#### 【0008】

パルス化電子捕獲型検出器の別の問題は、電子がパルスの持続時間の間に陽極へドリフト(d r i f t)することがあり、実効基準電流の変調に起因して、検出器の出力信号のベースラインに変化を生ずる、ということである。この問題の大きさは、再度、汚染によって、及び電子の空間電荷範囲によって引き起こされる接触電位の関数である。従来のアプローチでは、小さい負のd.c.電位に、即ち、最悪の接触電位より大きいd.c.電位に、陽極にバイアスをかけることによってこの問題を防ごうとしている。しかし、そのようなバイアスによって陽極に負のd.c.電位が設定され、従って正のイオン電流が集電されることになる。通常、変化しやすく且つ制御されていないイオン電流は、汚染の程度並びに汚染物の化学構造に依存する範囲まで実効基準電流とベースライン信号を変化させる。そのような変化の影響を最小にするために、従来のアプローチでは、高基準電流で電子捕獲型検出器を作動させている。あいにく、高基準電流は、高いベースライン周波数と検出器応答におけるダイナミック・レンジ(d y n a m i c r a n g e)の共存損失の原因となる。

20

#### 【0009】

典型的電子捕獲型検出器におけるドリフト(即ち完全な故障に他ならない)の別の原因は、陽極が、陽極及び陽極絶縁物上の表面汚染に起因する漏洩電流に曝されることである。次々と起こる基準電流の上昇によって、ベースライン周波数がより高くなり、且つ、再度、検出器応答におけるダイナミック・レンジの損失となる。

30

#### 【0010】

##### 【発明の目的】

従って、改善されたダイナミック・レンジを示す検出器応答を持った電子捕獲型検出器の必要性が存在する。

本発明は、この必要性に応えるものである。

#### 【0011】

##### 【発明の概要】

本発明は、電子捕獲型検出器においてイオン判別(i o n d i s c r i m i n a t i o n)を実行し、それによって、検出器応答に及ぼす接触電位の影響を最小にする方法と装置を指向している。

40

#### 【0012】

電子捕獲型検出器における検出器応答は、電子捕獲性種によって捕獲される電子の数の正確な測定に基礎を置いている。基準電流は、電子捕獲型検出器の最低のパルス周波数を、従って、被検体の測定可能な最低濃度がその点で検出される周波数を確定する。

#### 【0013】

本発明者がさらに確認していることは、イオンは電子よりはるかに重いので、電子捕獲型検出器におけるイオンの判別は、イオンドリフトがもはや陽極に衝突しないように適当な隠閉手段によって陽極をドリフトイオンから隠閉することにより実行できる、ということ

50

である。このイオン判別の効果（即ち、陽極へのこのイオンドリフトを減ずること）は、電子捕獲型検出器に顕著な改善をもたらすものである。企画された電子捕獲型検出器は、従来技術において典型的に経験される基準電流レベルより低い基準電流で操作してよい。結果として、検出器応答のダイナミック・レンジは、ほぼ一桁改善されると見られている。また、パルス化電子捕獲型検出器のパルス周波数も低くしてよく、従って、熱電子の生成が平衡に達するのにより長い時間が見込まれる。

【 0 0 1 4 】

従って、本発明の 1 つの特徴は、イオン判別を実行できるように隠閉された陽極を採用している電子捕獲型検出器を提供することにある。

【 0 0 1 5 】

本発明の別の態様では、ドリフトイオンに曝されることがある陽極部分を越えてパージガスの流動流を導くフローガイドを設けることによって、陽極におけるイオン判別を特に高めている。

【 0 0 1 6 】

付着物の堆積及びその結果生ずる陽極の汚染は、清浄ガスでの陽極のパージによって防がれる。少量（例えば、15～20%）のパージガスをイオン化チャンパー中へ入れて陽極と陽極絶縁物をパージする。結果として、陽極及び絶縁物上の試料付着物が減少する。従って、清浄な陽極は、電子捕集に際しさらに有効に働き、且つ清浄な絶縁物は、電流の漏洩がより少なくなる。結果として、電子捕獲型検出器における漏洩電流が減ずることになる。小基準電流を使うことによって、より低いベースライン周波数で電子捕獲型検出器を作動させることが可能となる。従って、電子捕獲型検出器は、より大きいダイナミック・レンジにわたって有効に作動させることができる。

【 0 0 1 7 】

従って、本発明は、概して、ガスクロマトグラフィーにおける高分解能キャピラリーカラムと共に使用される改良型の電子捕獲型検出器に関し、特に、陽極に関するイオン電流のイオン判別を高めて、よって、基準電流におけるイオン電流の影響を減ずる方法と装置に関する。

【 0 0 1 8 】

1 つの特徴は、接触電位及びイオン電流の影響を減ずることによる、「電子電荷密度」対「被検体濃度」の精密な測定を特色とする電子捕獲型検出器を提供することにある。

【 0 0 1 9 】

別の特徴は、陽極で遭遇する汚染によって引き起こされるような外来的影響に起因する電子捕獲型検出器の応答の直線的な損失を最小にするか又は排除することにある。

【 0 0 2 0 】

さらに別の特徴は、陽極を反応チャンパーから隠閉して正イオンが陽極に移動するのを防ぐことにより、チャンパーの汚染物によって生じる接触電位に起因するベースラインのドリフトを最小にするか又は排除することにある。

【 0 0 2 1 】

本発明の特定の実施例では、陽極の適切な隠閉は、起こり易いイオンドリフトに対して流体の障壁を作り出せるようにパージガス流を受けるフローガイドによって実施される。

【 0 0 2 2 】

さらに別の特徴は、高絶縁性の材料を適当に選択することにより、フローガイドを横切る漏洩電流に起因するベースラインのドリフトを最小にするか又は排除することにある。

【 0 0 2 3 】

本発明の好ましい実施例に従い、電子源手段と、電子捕獲が行われる隣接イオン化チャンパーとが設けられる。イオン化チャンパーの活性領域は、自由電子を受け且つまたパージガス流を受けられるよう配置される。検出チャンパーは、試料ガスを受けるための注入ポート、並びに試料ガスとパージガスを排気するための出口ポートを有している。検出チャンパーのコレクタ電極は、求電子性物質が無い場合に自由電子を捕集できるようパルス化される。適当な条件下で、検出チャンパーに求電子性物質が存在すると、コレクタへの電

10

20

30

40

50

子の流れが低減される。結果として生ずるコレクタ電極へ流れる電流の変化は、試料ガスにおける電子捕獲性成分の量の尺度となる。

【 0 0 2 4 】

好ましい実施例におけるイオン判別の動作原理は、次のように理解してよい。陽極の隠閉は、フローガイドの形の絶縁性部材を前述のイオン電流に曝されている陽極部分に配置することにより達成される。該フローガイドは、陽極への電子拡散を可能にするが、陽極からのイオン電流の少なくとも実体的な量を制止できるよう、即ち、自由電子とイオン電子を判別できるように、配置され且つ構成される。

【 0 0 2 5 】

パージ流体の流れを付加しても、陽極からの流体混合物の迂回用経路が与えられる。フローガイドは、好ましくは、陽極の露出部分を越えて前述のパージ流体流を導くことができるように配置する。これによって、陽極の汚染が大幅に低減されることになる。結果として、イオン及び低速移動の負に帯電した試料分子は、大部分、イオン化チャンバーの活性領域内に留まるか、又はパージガス流によって陽極から一掃されることになる。

【 0 0 2 6 】

【 好ましい実施例の説明 】

本発明の装置と方法は、特に、種々の流体に存在してよい被検体の検出法を改善するのに用いることができる。ガス類は、本発明の実施に従う好ましい流体であり、それ故、本発明に関する次の記述には、ガスクロマトグラフの分析システム（以下、クロマトグラフ）に使用できる新規の電子捕獲型検出器の配置、構造、及び操作に関する記述が含まれるであろう。

【 0 0 2 7 】

ここに記述されている本発明の諸実施例は、ガスクロマトグラフにおける温度制御式、定電流、パルス変調方式の電子捕獲型検出器としての使用を意図したものである。在来のガスクロマトグラフに関して意図された検出器の好ましい操作は、次のように理解してよい。与えられた試料化合物のクロマトグラフ的分離では、試料は、加圧キャリアガスと共に分離カラムに注入し、カラム溶出物は、流体流として電子捕獲型検出器中へ導く。1つ以上の気送マニホールド（pneumatic manifold）アセンブリが想定され、その各々は、キャリアガスと、空気、水素、及びメイクアップガスのような適当な種類の複数の検出ガスとを含む、複数のガス流を一部分制御し且つ方向転換する働きをする。従って、気送マニホールドは、上述のガス流の何れかの変調を実行し、且つ特に以下に記述する電子捕獲型検出器へ変調されたパージガス流とメイクアップガス流を供給できるよう操作してよい。図2及びそれに続く図に図解した実施例における該流体供給の態様は、好ましくは、電子式気送制御（EPC）を介して実施する。電子式気送制御技術についてのさらに詳しい説明は、例えば、Klein等のUSP 4,994,096及びUSP 5,108,466にある。

【 0 0 2 8 】

図2～5に示すように、本発明に従って構成された電子捕獲型検出器の好ましい実施例200は、上部本体210、陽極212、フローガイド220、曲り座金230、シール240、下部本体250、及びアダプタ260を包含する。上部本体210は、コレクタ電極として作動し得、且つその場所でスペースを開けて同心的に配置される位置に陽極212を収容するための中央孔214を定める陽極管213を包含する。フローガイド220と（図示しないが、典型的には、中央孔214の上端に取付けられる）電気絶縁性挿入物は、好ましくは、高純度のアルミナで作って、陽極212が適切に配置され且つ上部本体210から電気絶縁されることが確保されるようにする。

【 0 0 2 9 】

下部本体250は、シール240を受け且つ上部本体210の対応する噛合い面216を受けるために界面252に凹部251を含んでいる。下部本体250は、複数の同軸配置され相互接続された内部チャンバー群を包含し、それらと、中央孔254、キャップ逃がし255、放射源258を持つイオン化チャンバー256、及び陽極チャンバー257と

10

20

30

40

50

の間が流体連絡されている。曲り座金 230 とフローガイド 220 は、フローガイド 220 の最上面が陽極管 213 の対向面上に密接に適合するように陽極チャンバー 257 に配置することができる。上部本体 210 はまた、中央孔 214 と連絡しているパージ流注入口 218 及び陽極チャンバー 257 と連絡しているパージ流出口 219 を含む。噛合い面 216、252 間の気密封止は、上部本体 210 上又は中に配置されてよい適当な受け手段（図示せず）中へネジ孔 242 を通して延びているネジのような適当な締付け手段によるシール 240 の圧縮によって形成される。上部本体 210、下部本体 250、及び（曲り座金 230 のような）そこにある一定の部品類は、好ましくは、ステンレス鋼のような不活性の耐熱性材料から作製する。アダプタ 260、上部本体 210、及び下部本体 250 は、当分野で周知の手段（図示せず）によって選択温度まで加熱してよい。

10

#### 【0030】

クロマトグラフカラム 270 の出口端は、ライナ 262 に位置させ、カラム / ライナ・アセンブリは、中央孔 263 に配置させる。クロマトグラフカラム 270 からの溶出物（E）のような、被分析ガスは、カラム 270 内部で処理する。その後、メイクアップ流体（M）を、メイクアップガス送り 264 によって中央孔 263 の中へ及びライナ 262 の中央孔の中へ供給する。次いで、メイクアップガス（M）とカラム溶出物（E）との実質的に均一な混合物から成る流体混合物（F）は、アダプタキャップ 266 から中央孔 254 の中を通過する。従って、アダプタ 260 が中央孔 254 中へ十分挿入されると、流体混合物（F）は、キャップ 266 を出て直ぐにイオン化チャンバー 256 へ入る。

#### 【0031】

20

フローガイド 220 は、イオン化チャンバー 250 の最上部分に配置されて、電子が測定用としてそこから捕集される領域と定義される、イオン化チャンバー 256 の活性容積に対する最上境界を成す。故に、活性領域は、フローガイド 220 の下に位置し、よって陽極 212 を活性容積から分離する。この目的のために、フローガイド 220 は、高絶縁性材料、例えば、Wesgo / Duramic Precision Engineering Ceramics, Fairfield, N.J. から商品名 AL-300 として市販されている高純度アルミナ合成物、で作る。フローガイド 220 は、一般に、ディスク様に成形されており、大体円筒形の部分、上方及び下方主表面 228、229、交互する平坦部分 222 と湾曲部分 224 の側壁、及び内径が陽極管 213 の底面外部の一部分と噛み合い且つ密接に適合するような寸法に加工されたその上部主側面の凹部分 221 を有するものである。従って、フローガイド 220 は、フローガイド 220 が陽極チャンバー 257 中に滑合する時、湾曲側面 224 を陽極チャンバー 257 の内部と封止噛合せさせるような寸法にする。しかし、曲り座金 230 と平坦側面 222 があるため、パージ流注入口 218 から始まって中央孔 214 と 226 中を進むパージガス（P）の通路が、フローガイド 220 の下方主表面 229 を越えて方向転換されるようになる（パージガス P として図示）。フローガイド 220 の下方主表面 229 は、イオン化チャンバー 257 に、従ってカラム / ライナ・アセンブリの出口端の方へ面する。

30

#### 【0032】

イオン化チャンバー 256 は、その側壁上に放射源 258 を有するカップ形状の部分を持ち、それは流体混合物（F）中に存在している試料分子の次のイオン化のために流体混合物（F）が上方方向にイオン化チャンバー 256 中を通過できるように設計配置されている。さらに、流体混合物（F）の流れは、フローガイド 222 の下方主表面 229 によって及びフローガイド 222 の中央孔 226 からのパージガス流（P）で形成される流体障壁によって、部分的に束縛される。即ち、流体混合物（F）は、陽極 212 と接触することが妨げられ、そしてフローガイド 222 の側壁の平坦部分 222 に沿ってイオン化チャンバー 256 から出される。従って、陽極 212 は、流体混合物（F）によって活発に掃引されることはない。結果として、陽極 212 は、フローガイド 222 によって流体混合物（F）から効果的に分離されることになり、従って、流体混合物中の化合物による陽極 212 の汚染の可能性は、大幅に軽減されるのである。

40

#### 【0033】

50

図5に示すように、溶出物とメイクアップガスとの適切な混合は、好ましくは、不活性化石英から作った中空の管状ライナ500の形で設けられた、且つ流動加速領域510を有する混合装置によって実行され、この場合、メイクアップガスと溶出物は、瞬間的であるが実質的な速度上昇があり、その結果、流動加速領域510の内部で乱流を生ずる。その適切な乱流によって、溶出物(E)とメイクアップガス(M)との実質的に均一な混合生成物が生成される。流動加速領域510は、好ましくは、ライナの内径(I.D.)をその平均の内径の約2分の1乃至4分の1となる値まで局所的に縮小することによって設ける。ライナ500の1つのプロトタイプでは、成功した混合は、約1000 $\mu$ mの平均内径の約300 $\mu$ mへの縮小によって達成された。

【0034】

10

図解実施例の別の好ましい態様は、流動加速領域510から下流に位置するライナ500の部分は十分大きい内径を有しており、そのため流体混合物(F)の流速は、溶出物(E)の流速に比べて緩められる。相対的遅い流体混合物(F)の侵入速度のため、流体混合物(F)がイオン化チャンバー256に流れ込む際にイオン化チャンバーにおける試料分子のより均一な分布を助長する。

【0035】

図6に、図示した電子捕獲型検出器200のプロトタイプバージョンによるイオン判別の増進を表すデータを示す。第1のカーブは、イオン化チャンバーに1500 $\mu$ lの活性領域容積を有する在来型電子捕獲型検出器から得たもの、第2のカーブは、150 $\mu$ lの活性領域容積を有し、且つ本発明によって構成された電子捕獲型検出器のプロトタイプバージョンから得られたものである。負の陽極電圧領域を参照すれば、従来技術の電子捕獲型検出器と電子捕獲型検出器200のプロトタイプバージョンで得られるカーブを比較する時、イオン電流の低減におけるイオン判別の結果を知ることができる。

20

【0036】

以上のように、本発明は、〔1〕ガスクロマトグラフィーカラム及びメイクアップガス源と共に使用される電子捕獲型検出装置であって：

入口開口部と出口開口部を有するイオン化チャンバー(256)；

前記カラムと前記入口開口部との間に操作可能に接続されていて、カラム溶出物とメイクアップガスの流体流とを受け、且つ該入口開口部を通して前記イオン化チャンバー中へ該カラム溶出物と該メイクアップガスの流体混合物を導くための試料注入系(260)；

30

前記イオン化チャンバーに組込まれていて、前記流体混合物において複数の熱電子を発生させ、よって該流体混合物中に電子捕獲種が存在すれば該熱電子と反応できるようにした電子源(258)；

前記流体混合物中の前記熱電子の濃度の連続的变化を検出するための、該流体混合物に関して配置された陽極電極手段(212)及びコレクタ電極手段(210)；及び

イオン化チャンバー中の前記流体混合物と前記陽極電極手段との間に挿入されていて、該陽極電極手段をイオン電流から隠閉して、よってイオン判別を達成させるための手段を有する絶縁性部材；

を含んで成る電子捕獲型検出装置に関し、次のような好ましい実施態様を有する。

【0037】

40

〔2〕さらに：

イオン化チャンバーの出口開口部に隣接して配置されていて、陽極チャンバー(257)内部で且つ出口開口部に近接して陽極(212)を配置するための手段を有し、よって陽極(212)がその一部分をイオン化チャンバー中の流体混合物に近接して配置されることを特徴とする陽極チャンバー(257)を包含し；

且つ絶縁性部材(220)が、前記陽極部分と前記イオン化チャンバー(256)との間に配置されていて、それによって前記陽極(212)が前記イオン化流体から実質的に遮蔽されるところの、フローガイド(220)；

を包含することを特徴とする〔1〕記載の電子捕獲型検出装置。

【0038】

50



〔３〕陽極チャンバー（２５７）が、パージガス流を受けるための入口ポート（２１８）を包含し、且つ前記フローガイド（２２０）が、該部分に隣接して配置され、且つ前記パージガス流を受け且つその受けたパージガス流を陽極部分と流体混合物の間に介在させるための手段を包含し、前記フローガイドは、前記イオン判別を増進するところの、陽極部分の近傍から前記パージガスを実質的に排気するための手段をさらに包含することを特徴とする〔２〕記載の電子捕獲型検出装置。

【００３９】

〔４〕陽極チャンバー（２５７）とイオン化チャンバー（２５６）が全体に円筒状で且つ同軸に配置され、陽極（２１２）が陽極チャンバー（２５７）と同心であり且つイオン化チャンバー（２５６）に近接して先端部が配置された細長い部材のように形成され、且つ前記フローガイド（２２０）は上方及び下方の主側面（２２８、２２９）を有する円板のように形成され、前記下方側面は前記イオンチャンバー（２５６）の上方境界に密接して形成され、且つ前記上方主側面（２２８）は陽極チャンバー（２５７）の下方境界に密接して形成され、該円板は上方及び下方の主表面（２２８、２２９）間を連絡し、そこに先端部を受け且つ中央孔を通し且つ先端部を越えてパージガスを導くための中央孔（２２１）を有し、且つ該円板は、パージガス流を排気するために、先端部から外して且つ円板の周辺部分を越えてパージガスを続いて導くための手段を有することを特徴とする〔３〕記載の電子捕獲型検出装置。

【００４０】

〔５〕フローガイド（２２０）がアルミナから構成される〔１〕記載の電子捕獲型検出装置。

【００４１】

〔６〕前記電子源（２５８）が放射性同位元素である〔１〕記載の電子捕獲型検出装置。

【００４２】

また、本発明は、〔７〕ガスクロマトグラフィーカラム及びメイクアップガス源と共に使用される電子捕獲型検出方法であって：

入口開口部と出口開口部とを有するイオン化チャンバーを供給するステップ；

前記入口開口部を通して前記イオン化チャンバー中へ流すべくカラム溶出物とメイクアップガスの流体混合物を生成するステップ；

前記イオン化チャンバーに組込まれていて、前記流体混合物中に一定の濃度の熱電子を発生させ、よって流体混合物中に電子捕獲種が存在すれば該熱電子と反応できるようにした電子源を作動するステップ；

流体混合物中の熱電子の濃度の連続的变化を検出するために、前記流体混合物に関して陽極電極手段とコレクタ電極手段とを配置するステップ；及び

陽極電極手段をイオン電流から隠閉して、よってイオン判別を達成するために、イオン化チャンバー中の前記流体混合物と陽極電極手段との間に絶縁性部材を挿入するステップ；を含んで成る電子捕獲型検出方法にも関する。

【図面の簡単な説明】

【図１】従来技術の電子捕獲型検出器の概略断面図であり、（Ｂ）は（Ａ）のFig 1 Bで示す部分の拡大図である。

【図２】本発明の電子捕獲型検出器の分解断面図である。

【図３】図２で示した検出器において陽極を隠閉するためのフローガイドに関する好ましい設計の斜視図であり、（Ａ）は上方主側面を主として示し、（Ｂ）は下方主側面を主として示している。

【図４】図２の電子捕獲型検出器で利用できる注入システムを示す。

【図５】本発明によって構成されるカラムライナの一実施例の断面図であって、カラム溶出物とメイクアップガスとの均一な混合を助長するための流動加速領域を示す。

【図６】図２の電子捕獲型検出器のプロトタイプにおいて本発明の諸利益の実験的立証を示すグラフである。

【符号の説明】

10

20

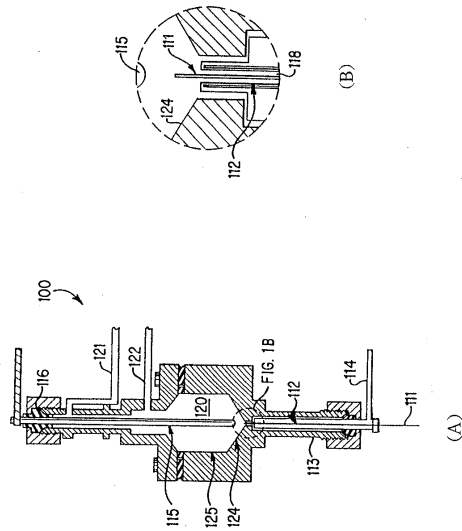
30

40

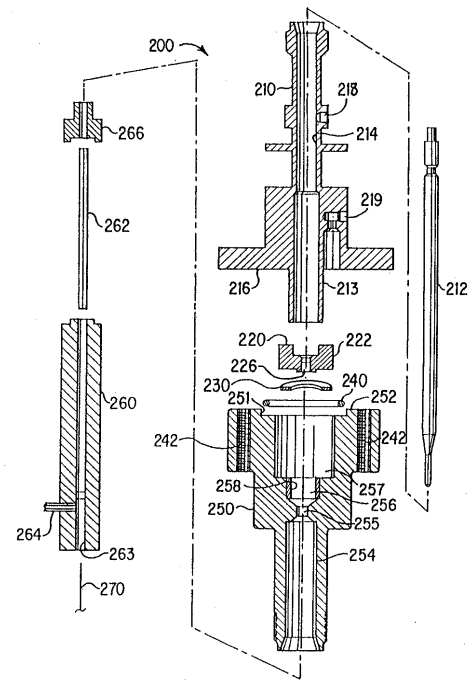
50

2 0 0	本発明の電子捕獲型検出器の好ましい実施例	
2 1 0	上部本体	
2 1 2	陽極	
2 1 4	陽極を収容するための中央孔	
2 1 3	中央孔を定める陽極管	
2 1 6	上部本体の噛合い面	
2 1 8	パージ流注入口	
2 1 9	パージ流出口	
2 2 0	フローガイド	
2 2 1	凹部分	10
2 2 2	平坦側面	
2 2 4	湾曲側面	
2 2 6	中央孔	
2 2 8	上方主表面	
2 2 9	下方主表面	
2 3 0	曲り座金	
2 4 0	シール	
2 4 2	ネジ孔	
2 5 0	下部本体	
2 5 2	界面	20
2 5 1	凹部	
2 5 4	中央孔	
2 5 5	キャップ逃がし	
2 5 6	イオン化チャンバー	
2 5 7	陽極チャンバー	
2 5 8	放射源	
2 6 0	アダプタ	
2 6 2	ライナ	
2 6 3	中央孔	
2 6 4	メイクアップガス送り	30
2 6 6	アダプタキャップ	
2 7 0	クロマトグラフカラム	

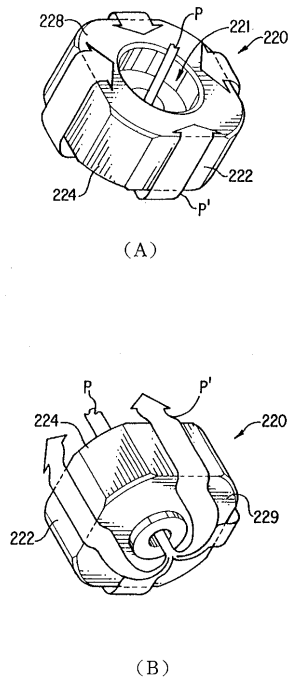
【図 1】



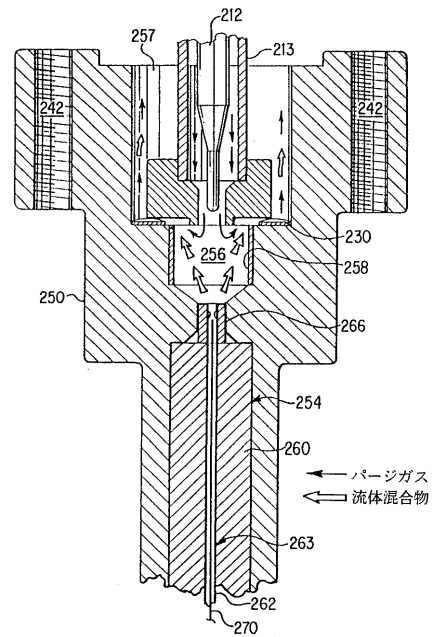
【図 2】



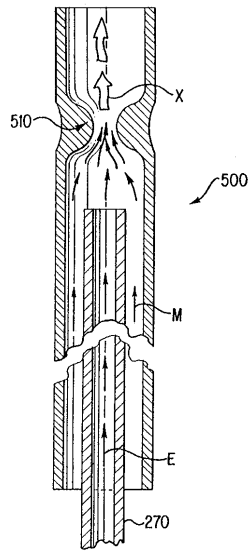
【図 3】



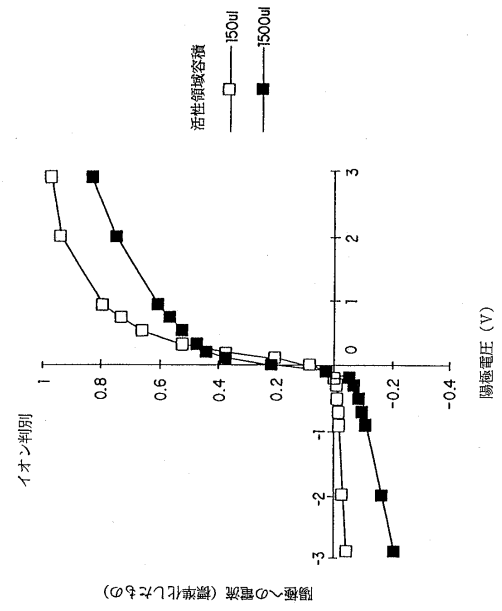
【図 4】



【図 5】



【図 6】



---

フロントページの続き

(72)発明者 マーマウド・エフ・アブデル - ラーマン

アメリカ合衆国ペンシルバニア州ウエスト・グローブ ローズヒル・ロード 441

審査官 横井 亜矢子

(56)参考文献 特開昭60-060554(JP,A)

特開昭60-091258(JP,A)

特開平02-066445(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N27/62-27/70

G01N30/70