

Pulsed Discharge Ionization Detector

パルス放電イオン化検出器 PDD-1

第215回ガスクロマトグラフィー研究会資料

1997年4

イーエスディ ラボラトリ
水 島 敏 雄

概要と動作原理

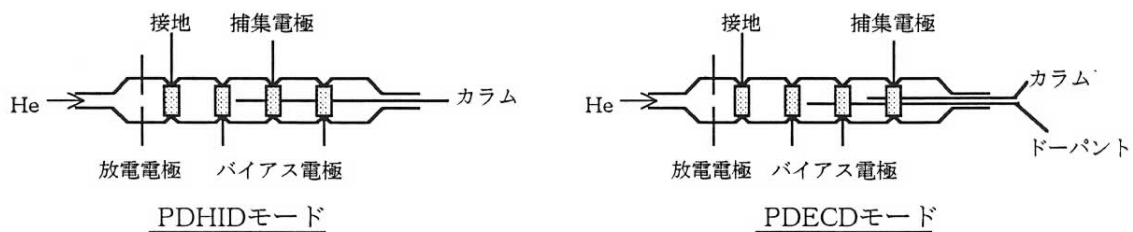
Pulsed Discharge Detector(以下PDDと略記)は、 ^{63}Ni や ^3H などの放射性同位元素をエネルギー源とするイオン化検出器とは違い、ヘリウムガス中の放電によって得られる光量子を用いる光イオン化方式の汎用検出器で、放射線源は全く使用していない。

PDDは、同一検出器でありながら、ヘリウムイオン化検出器(HID)、光イオン化検出器(PID)、電子捕獲検出器(ECD)の3種モードを選択して使用することが可能である。

ここではPDDの構造と動作原理の概要を簡単に述べる。

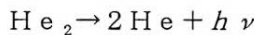
構造：

検出器本体は、放電ガス(He)導入部、カラムやドーパントガス導入部、放電用電極、イオン電流を捕集するためのバイアス、捕集、接地電極からなっている。



動作原理：

イオン化の基本的モードは、パルス放電エネルギーにより2量体となったヘリウム($\text{He}_2 \text{ A}^1 \Sigma \text{ u}$)が、解離したヘリウム($\text{He } 1\text{S}^1$)へ遷移する時に放出される光量子による光イオン化である。

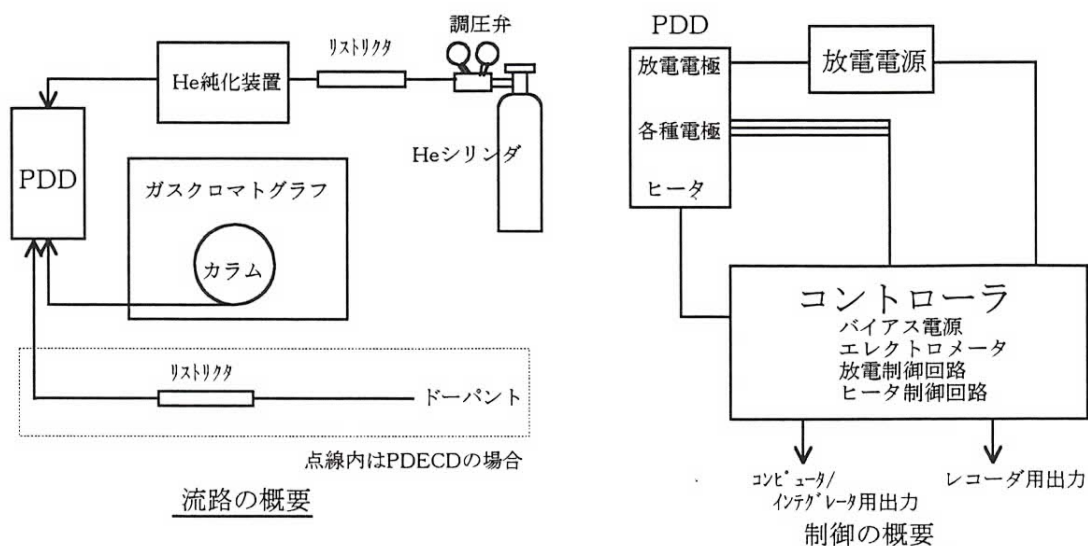


これは「Hopfield Emission」として知られているもので、光量子のエネルギーは13.5~17.7eVの範囲にある。

PDD内に挿入されたカラムからの流出物質(ECDモードではドーパント)は、放電領域で発生する光量子の放射によってイオン化される。その結果放出される電子は、2つのバイアス電極により捕集電極へ押しやられ、電流として観測されることになる。

システムの構成：

検出器、コントローラ、放電電源および付属のHe純化装置は下図のような構成で用いられる。



ヘリウムイオン化モード (PDHID)

本質的には効率が0.01~0.1%程度の非破壊的なイオン化ですが、有機化合物に関する応答の直線性は5桁を越えるもので、最小検出限界(MDQ)は低ピコグラムの領域となる。

Fixed gasの測定では、応答は全て正方向(電流の増加)で、MDQは10ppmのオーダーである。

低ppbの測定には、検出器容積を2.7倍(約400ul)としたHIDモード専用検出器(PDD-1)が用意されているが、この検出器は上限温度が100℃であり、またECDモードには使えない。

PDHIDの応答はネオンを除けばみな同じである。ネオンはイオン化ポテンシャルが21.56eVであるので、He*メタステーブル状態(19.8eV)のそれに近いが、He₂からの光量子エネルギーよりかなり高いためイオン化効率は悪く、応答は極めて低くなってしまふ。

光イオン化モード (PDPID)

放電ガス(He)に少量のアルゴン、クリプトン、またはキセノンを加える(ドーピング)と、加えたガスの単原子、複原子の共鳴放射に従って、全体の放電エミッションの様相は変わってくる。

対象物質のイオン化ポテンシャル(IP)がドーパントより高い場合には、応答が低下するか、検知されぬほどとなる。

このモードでは、検出器は特定の波長を持つ光イオン化検出器と同様になり、脂肪族、芳香族、アミンなどなどの選択的な分析に用いることが可能となるであろう。

電子捕獲モード (PDECD)

PDDを電子捕獲型検出器(PDECD)として用いるには、PDHIDの電極接続を差し替えるほか、ドーパントガスとして1~5%のメタンまたはXeを含むヘリウムを使用する。

Xeを使用する理由は、操作の手違いでドーパントを放電部に逆拡散させてしまうと、メタンでは放電電極部に炭素が析出して放電停止などが起こるからである。

なお、現在実験中であるが、ペンタン/ヘリウムをドーパントガスと使用することで、炭化水素に対する選択性をより高めることが出来るようである。

動作は次のようである。

- 1) ヘリウム放電からの光量子でドーパントガスがイオン化され、これが定在電流となる。
- 2) ここに電子捕獲物質が入ってくると、電子濃度が低下するため、定在電流は低下する。

このモードでは、検出器は高い電子親和性を持つ化合物、例えばフレオン、塩素系農薬、その他のハロゲン化合物の選択的なモニタとして用いられる。

MDQは10⁻¹⁵グラム(fg)から10⁻¹²グラム(pg)の範囲となっていて、この検出器の応答性と感度は⁶³Niを用いた放射線型のECDと同程度である。

ECDの応答は、広い範囲では非直線的であることが知られている。このため、市販の多くのECDでは、可変周波の定電流技術を用いて直線性の範囲(LDR)を広げるようにしている。

PDECDの出力信号は下式のようなになる。

$$(I_b - I_0) / I_0 = K[A]$$

ここでI_bは検出器の定在電流、I₀は物質Aが存在する場合の電流、Kは電子捕獲能、そして[A]は物質Aの濃度を表わす。

PDECDからの出力信号は、コントローラに組み込まれているリニアライザに加えられ、この式に従って直線化(リニアライズ)される。その直線性は3~4桁がえられている。

このリニアライザを起動するには、コントローラ前面パネルのZEROボタンを押すのであるが、HIDモードの時には使われません。

応用範囲

PDHIDモード

- 無機および有機物に関して広いダイナミックレンジを持つ検出器として動作する。
- 検出感度はネオンを除き低ppbレベルである。
- PDHIDはFIDに置き換えられるので、火気や水素の危険性を避けたい石油化学、石油精製工場などにおける使用にも適しているといえる。
- 放電ガス自体に数%のAr、Kr、Xeなどのガスをドープすることで、選択性のある光イオン化検出器(PDPID)として、脂肪酸、芳香族、アミン類などの分析にも応用できる。

測定例：

1. 低ppmレベルのガス分析 (図3参照)

ネオンを除き、低ppbレベルの分析が可能であるように見える。

ネオンが低感度であるのは、ネオンのイオン化ポテンシャルが高い(21.5eV)ためである。

2. BTEXの分析 (図4参照)

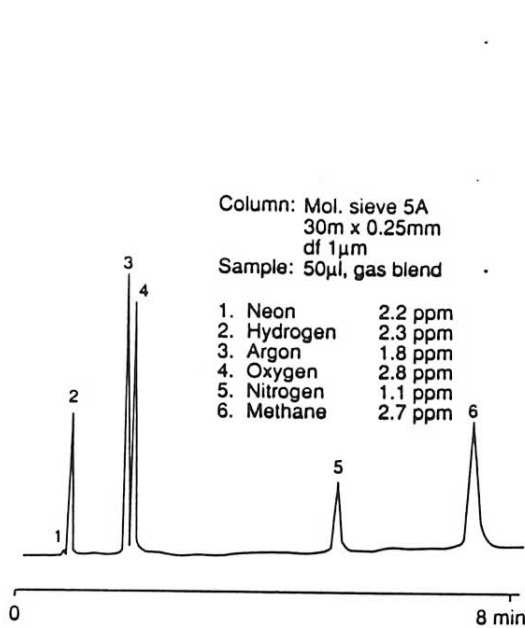


図3 低ppmガス

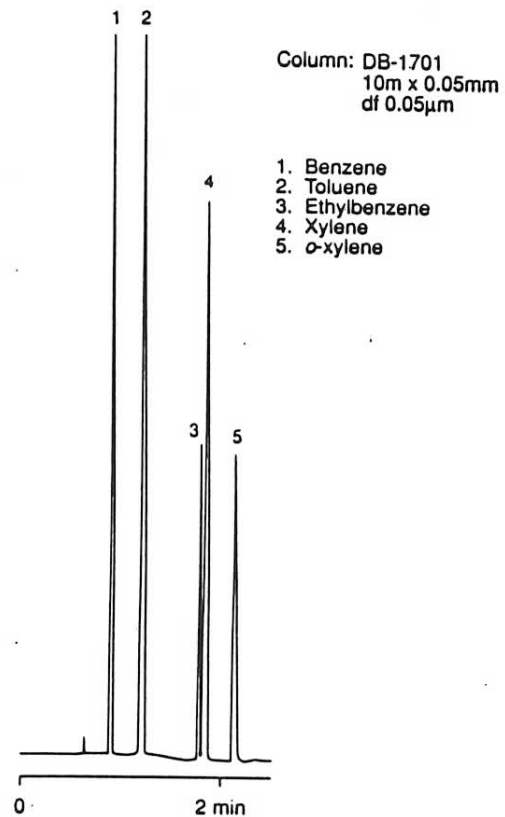
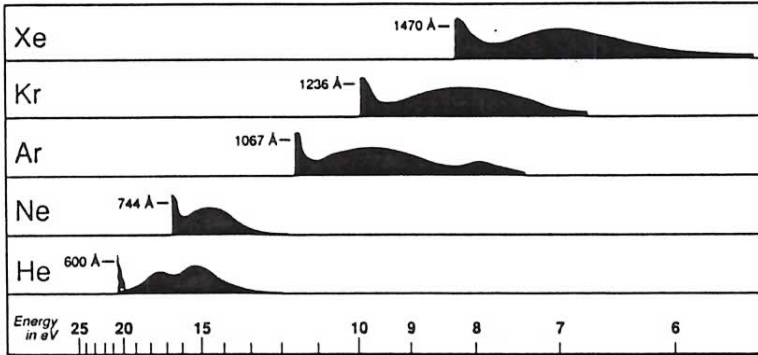


図4 BTEX

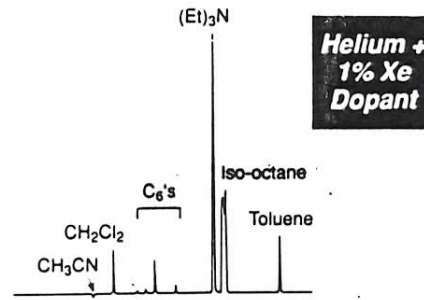
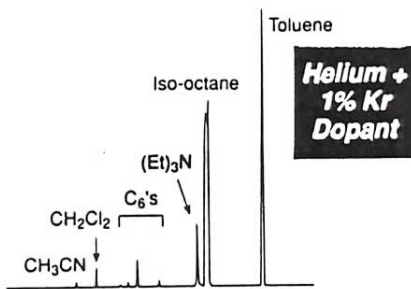
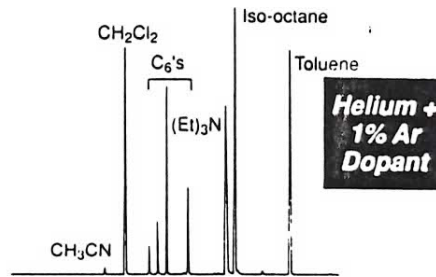
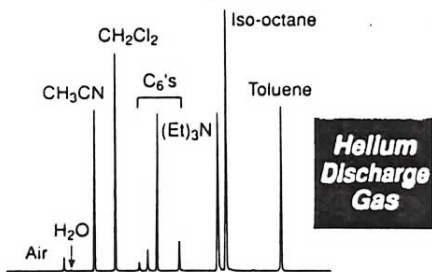
PDPIDモード

He、Ar、Kr、Xeのエミッションは下図のように、その最高値と各種物質のイオン化ポテンシャルの関係はeV単位で右表に示されています。



Helium	17.7
N ₂	15.6
CF ₄	13.9
O ₂	12.1
H ₂ O	12.6
CH ₃ CN	12.2
Argon	11.8
CH ₂ Cl ₂	11.3
CH ₄ Cl	11.2
Krypton	10.6
CH ₃ Br	10.5
n-C ₆	10.1
CH ₂ =CHCl	10.0
Acetone	9.7
Xenon	9.6
CH ₃ I	9.5
Toluene	8.8
(C ₂ H ₅) ₃ N	7.5

ヘリウムにAr、Kr、Xeを1%加えたものを放電ガスとして用いた場合に得られる混合試料のクロマトグラムを下に示します。
これらの結果を見ると、選択的イオン化検出器としての応用が考えられてきます。



PDECDモード

- フレオン、塩素系農薬、ハロゲン化物に選択的で、fg(10⁻¹⁵)からpg(10⁻¹²)程度の感度である。
- ドーパントガスはヘリウム/メタンで、動作温度は400℃までとなっている。

測定例：

1. 塩素を含む炭化水素の分析

感度の高い検出器であることが示されている。

2. 農薬

検出器温度は300℃であるが、400℃も可能

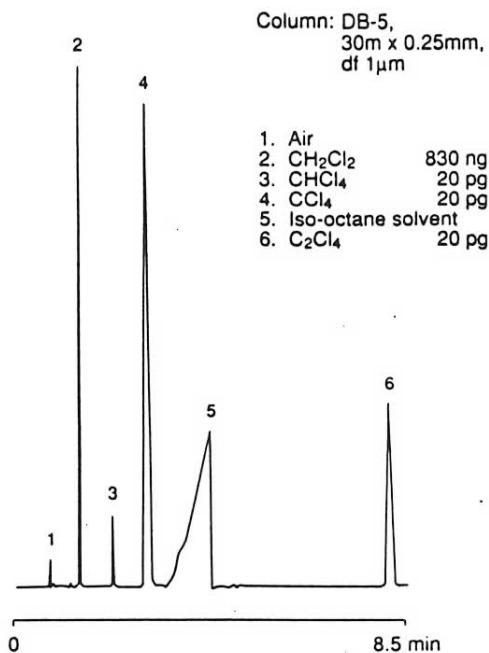


図5 ハロカーボン

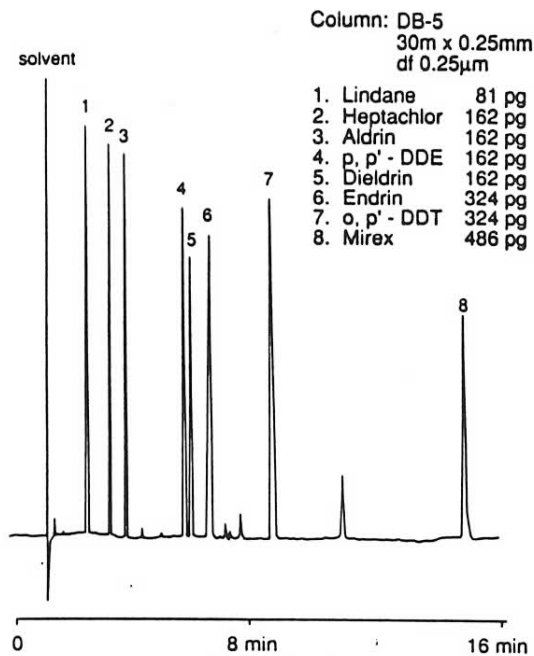


図6 農薬

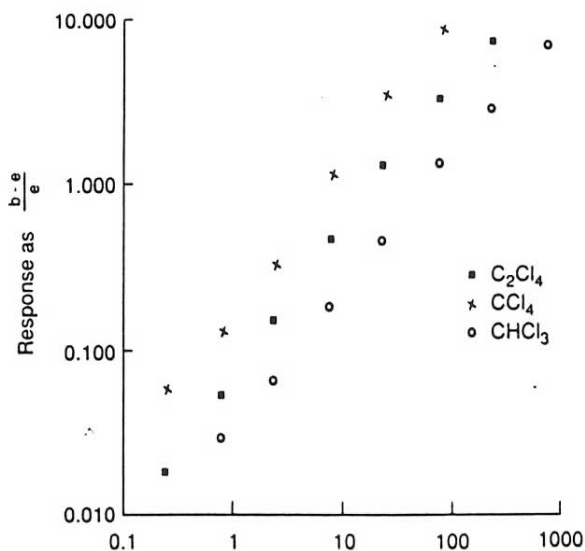


図7 PDECDの直線性

Pesticides

α-BHC	0.33 pg
γ-BHC	0.32 pg
β-BHC	0.57 pg
Heptachlor	0.40 pg
δ-BHC	0.39 pg
Aldrin	0.40 pg
Heptachlor epoxide	0.40 pg
Endrin	0.53 pg
p, p' - DDT	0.80 pg
Endrin Aldehyde	0.90 pg

Halocarbons

CH ₂ Cl	0.7 ng
CHCl ₃	59 fg
CCl ₄	35 fg
C ₂ Cl ₄	69 fg

表1 PDECDのMDQ

3. 直線性とMDQ (図7、表1参照)

直線性の範囲は4桁に及び、またMDQのデータは検出感度が実用に十分であることを示している。

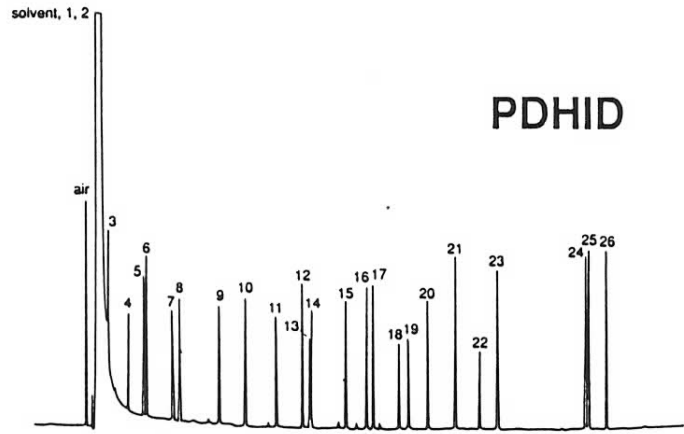
PDECDと⁶³NiECDとの比較

下のクロマトグラムは、同一サンプル、同一条件下でのパルス放電型検出器と市販のニッケル63を線源とするECDの応答です。

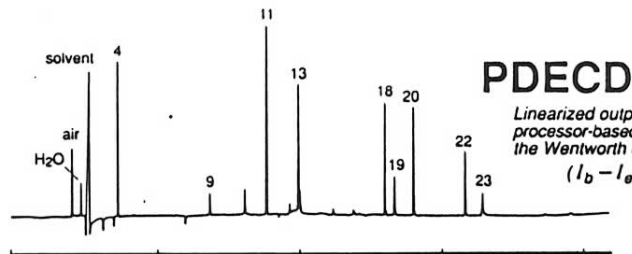
試料は26種のアロゲン化合物で、各60pg相当が検出器に入るようスプリットされています。

- 1) どちらのECDも同じ化合物に反応がある
- 2) Ni-ECDは検出器表面積が大きいので、極性の高い水や溶媒のメタノール、保持時間の小さいピークの幅が広がっている
- 3) 放射線源を用いるECDでは溶剤ピークの影響は極めて大きい
- 4) PDECDでは溶剤ピークは小さく、ベースラインは直ぐに回復している

- 1. Chloromethane
- 2. Vinyl Chloride
- 3. Bromomethane
- 4. Trichlorofluoromethane
- 5. 1,1-Dichloroethene
- 6. Methylene Chloride
- 7. 1,1-Dichloroethane
- 8. trans 1,2-Dichloroethene
- 9. Chloroform
- 10. 1,2-Dichloroethane
- 11. Carbon Tetrachloride
- 12. 1,2-Dichloropropane
- 13. Dichlorobromomethane
- 14. Trichloroethene
- 15. cis 1,3-Dichloropropene
- 16. trans 1,3-Dichloropropene
- 17. 1,1,2-Trichloroethane
- 18. Dibromochloromethane
- 19. 1,2-Dibromoethane
- 20. Tetrachloroethane
- 21. Chlorobenzene
- 22. Bromoform
- 23. 1,1,2,2-Tetrachloroethane
- 24. 1,3-Dichlorobenzene
- 25. 1,4-Dichlorobenzene
- 26. 1,2-Dichlorobenzene

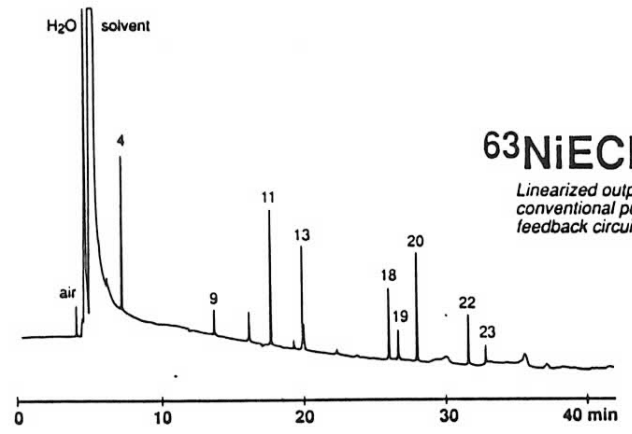


The PDECD exhibits detection limits up to 10 times better than the radioactive Nickel 63 detector, with comparable selectivity.



PDECD
Linearized output from micro-processor-based linearizer using the Wentworth equation:
 $(I_b - I_0) / I_0$

The response to the solvent overload in the Nickel 63 detector interferes with the response factors and often obscures components eluting near the solvent, whereas the PDECD recovers quickly from the solvent.



⁶³NiECD
Linearized output using conventional pulsed feedback circuitry