

# PDD検出器の直線性

ジーエルサイエンス株式会社  
応用技術部 菅野了一

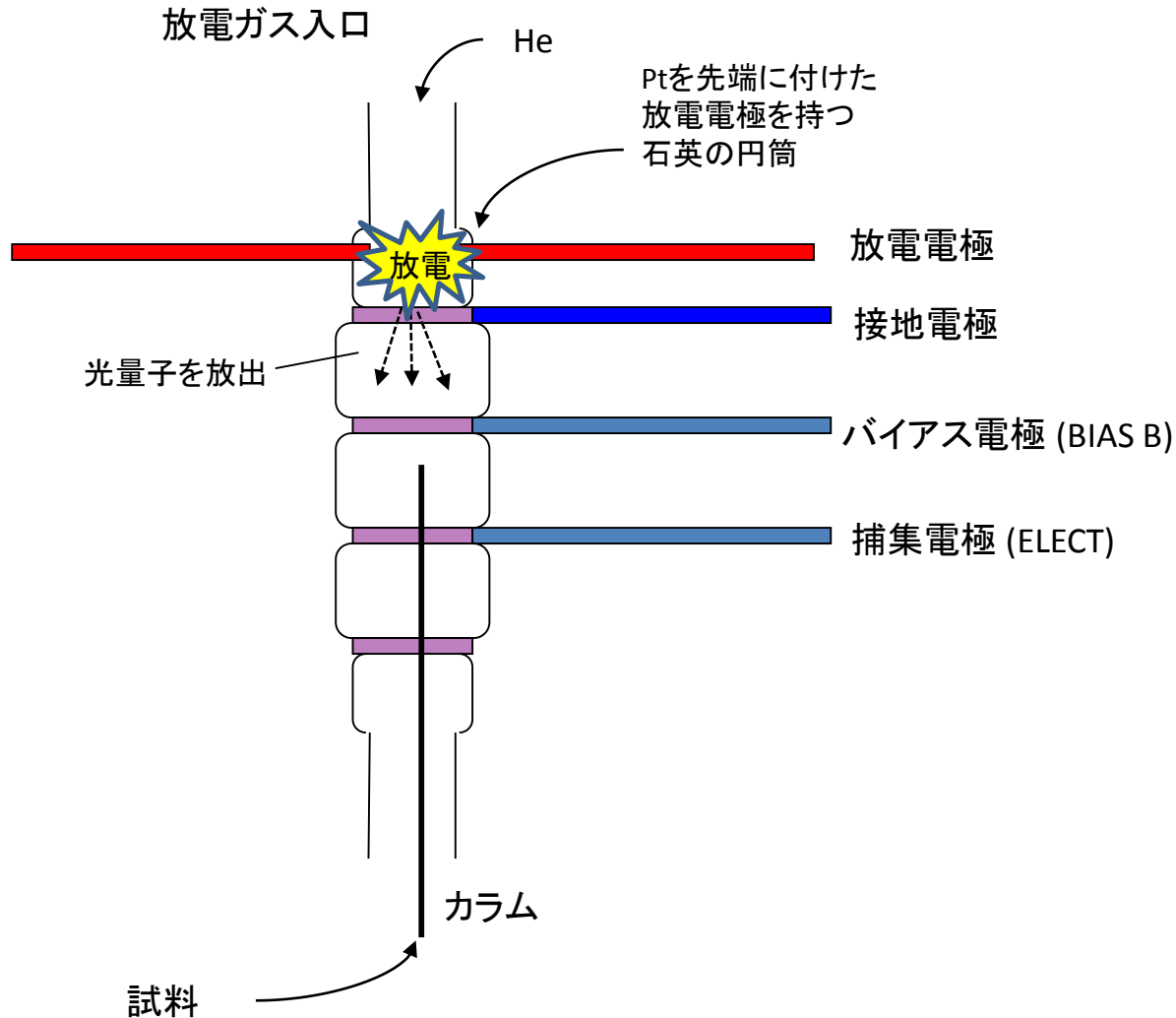
# パルス放電型光イオン化検出器

Valco PDD

*(Pulsed Discharge Photo-Ionization Detector)*

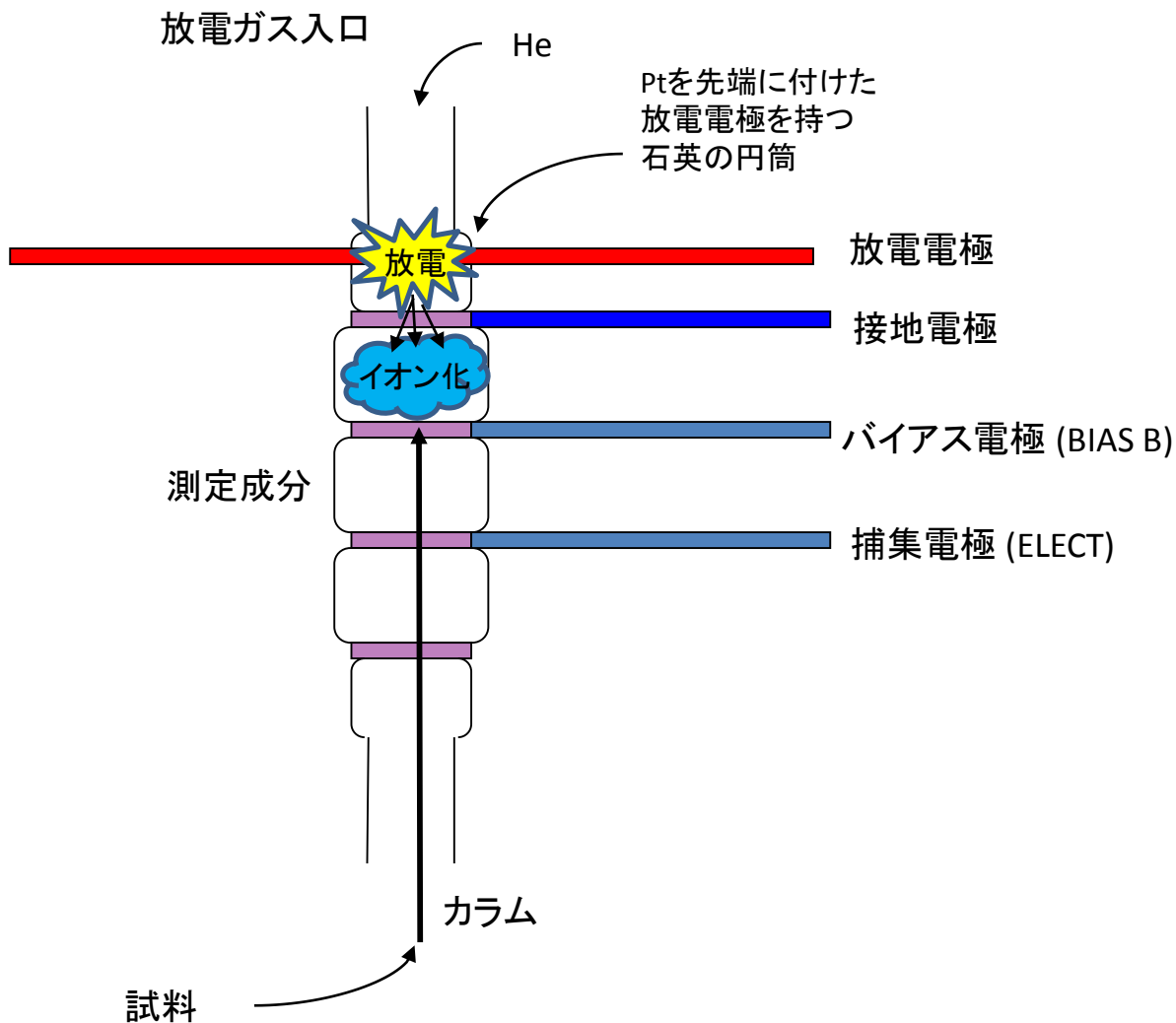
ヘリウムガスのパルス放電によって得られる光量子 (Photon)をイオン化のエネルギー源とした検出器です。

# PDD検出器の構造



1. 放電ガス入口から導入されるHeにパルス高電圧をかけるとパルス放電エネルギーによりHeが励起し2量化されます。
2. 2量化されたヘリウムが元の安定なHeに戻る時に光量子を放出します。
3. この光量子がイオン化のエネルギー源となります。  
(イオン化ポテンシャルは17.7eV)

# PDD検出器の構造



4. パルス放電により発生した光量子がカラムからの流出成分をイオン化します。
5. イオン化により生じた電子をバイアス電極により捕集電極へ集め、アンプにより電流を増幅してピークとして観測します。

# PDD検出器の特性

## ★ネオンを除くほとんどの化合物の検出ができる検出器

光量子エネルギーの最高値は17.7eVであり、イオン化ポテンシャル(IP)がこれよりも小さいものが検出されます。

(NeはIPが21.56eVと高いため感度が得られません)

### イオン化ポテンシャル一覧表

成分	IP(eV)	成分	IP(eV)
H <sub>2</sub>	15.426	methane	12.61
O <sub>2</sub>	12.07	ethane	11.52
N <sub>2</sub>	15.581	propane	10.94
Ar	15.759	propylene	9.73
Xe	12.130	ethylene	10.5138
CO	14.01	acetylene	11.40
CO <sub>2</sub>	13.777	n-butane	10.53
NH <sub>3</sub>	10.07	i-butane	10.68
SO <sub>2</sub>	12.349	n-pentane	10.28
<b>Ne</b>	<b>21.56</b>	i-pentane	10.32

# PDD検出器を使用した分析装置例

## ・純ガス中不純物分析装置

純ガスとは、単一成分のガスを指します。

これらのガスには本来含まれてはいけない不純物が存在します。

この不純物の濃度を測定する事を目的として作られたのが、純ガス中不純物分析装置です。



- ・製造ガスの検査
- ・入荷ガスの検査



- ・原料ガスの管理
- ・製造ガスの検査

いずれも品質管理として使用されるため、装置には**高感度であること**や**耐久性**が要求されます。  
また、システムを自動化するような**高機能**も要求される場合があります。

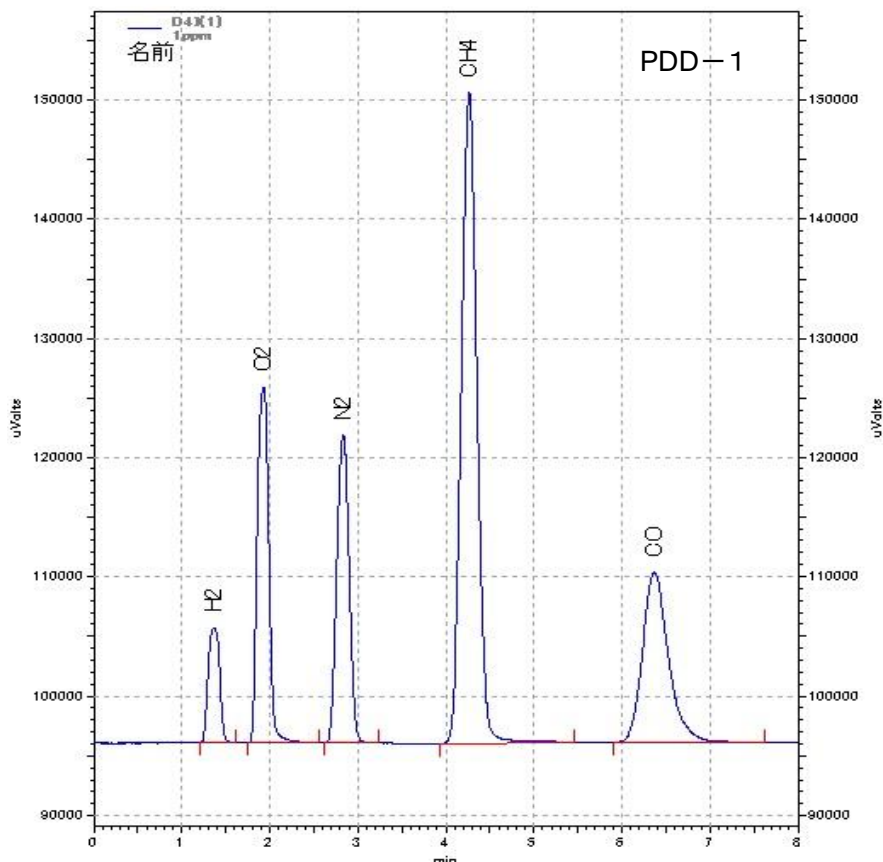
# 混合標準ガスの分析例

混合標準ガス(1ppm)

ガスクロマトグラフ: ジーエルサイエンスGC4000

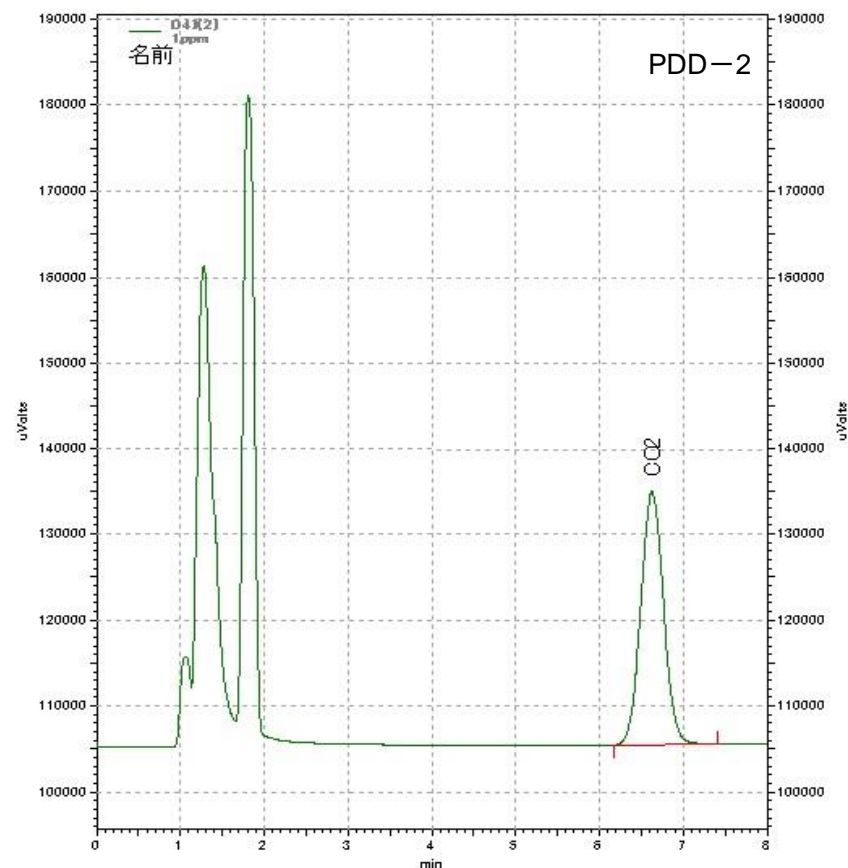
検出器: PDD × 2

Column: MolecularSieve



Name	Time	Area	Height	Conc
H <sub>2</sub>	1.368	86257	9604	1074.2 ppb
O <sub>2</sub>	1.929	273004	29837	1093.0 ppb
N <sub>2</sub>	2.833	251629	25796	1097.9 ppb
CH <sub>4</sub>	4.265	675600	54572	1069.8 ppb
CO	6.369	289407	14207	1061.9 ppb

Column: ポーラスポリマー系



Name	Time	Area	Height	Conc
CO <sub>2</sub>	6.628	553742	29442	1041.5 ppb

# 再現性

混合標準ガス(1ppm)の5回連続分析を行い、各成分の再現性を確認  
 (合格基準は面積値のCV値が3%以内に収まること)

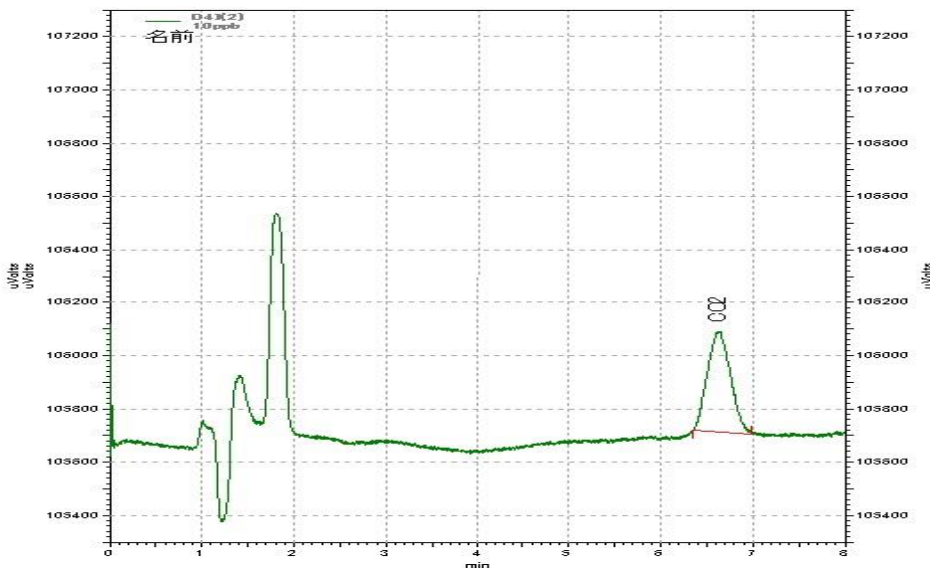
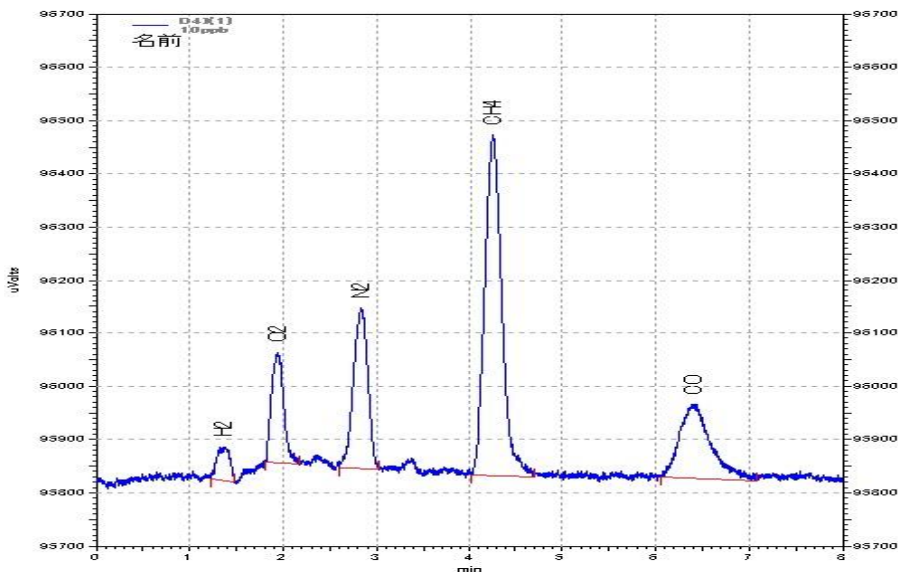
	面積					
	H2	O2	N2	CH4	CO	CO2
1回目	86401	270267	252372	674952	288653	551868
2回目	86242	270774	251967	675304	288275	553783
3回目	86536	271758	252172	675325	289434	553227
4回目	86451	272320	251636	674814	289025	552691
5回目	86257	273004	251629	675600	289407	553742
平均	86377	271625	251955	675199	288959	553062
標準偏差	126.45	1114.76	327.55	315.01	498.04	801.99
CV値(%)	0.146	0.410	0.130	0.047	0.172	0.145

標準ガス濃度	
H2	1.076ppm
O2	1.086ppm
N2	1.000ppm
CH4	1.069ppm
CO	1.060ppm
CO2	1.040ppm
He	バランス



# 微量分析

混合標準ガス(1ppm)をヘリウムで希釈し、10ppbに調整し分析



10ppbでのS/N確認

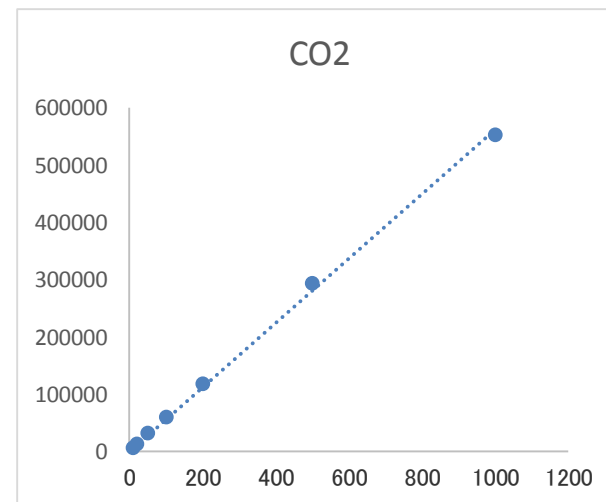
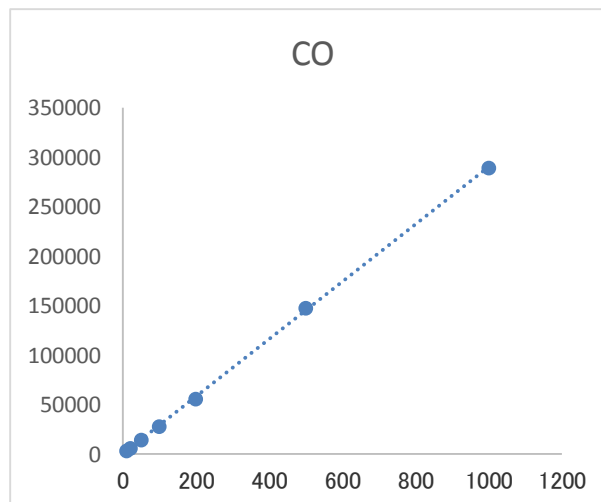
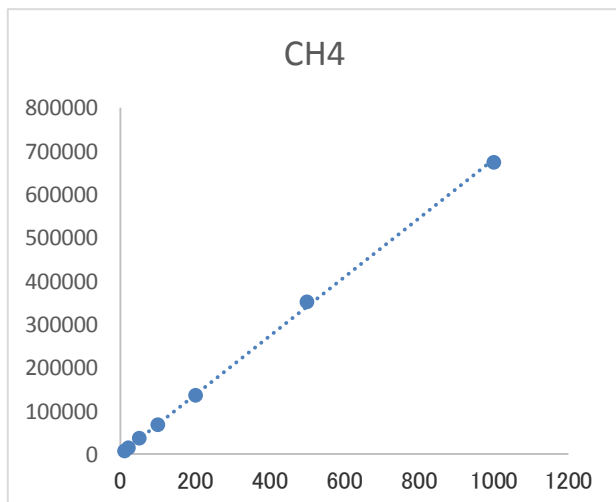
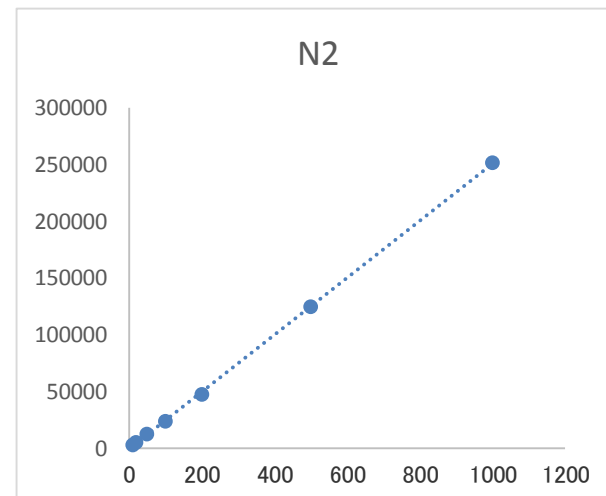
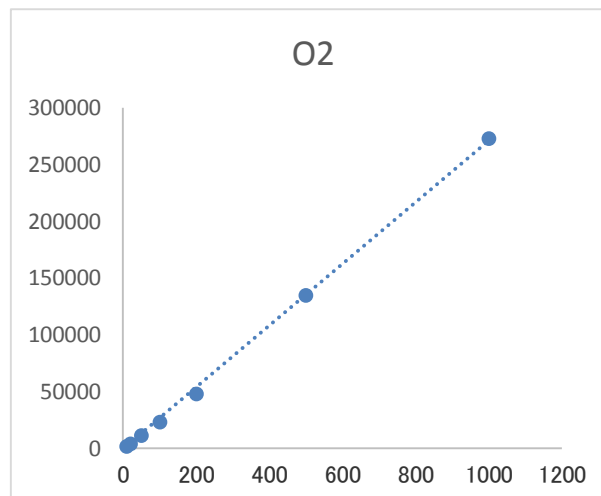
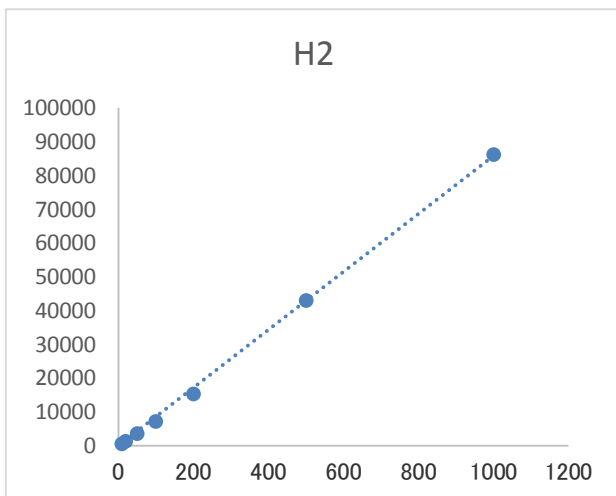
	ピーク高さ					
	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
10ppb	63	206	301	641	139	378
ベースライン	12	12	12	12	12	12
S/N	5.25	17.17	25.08	53.42	11.58	31.50

# 直線性

混合標準ガス(1ppm)をヘリウムで段階希釈し、10～500ppb のサンプルガスを調整し各成分の直線性を確認

濃度(ppb)	面積					
	H2	O2	N2	CH4	CO	CO2
10	598	1888	3234	8076	3253	6595
20	1334	4001	5456	15483	5838	13245
50	3492	11234	12480	36988	14500	32187
100	7083	23264	23898	68462	27727	60956
200	15262	47916	47838	136669	55522	118597
500	42908	134791	124861	352086	147655	294418
1000	86257	273004	251629	675600	289407	553742
決定係数	0.9995	0.9996	0.9999	0.9996	0.9998	0.9991

# 直線性



# 分析テクニック

## 微量分析において正確な定量を行うためのテクニック

### ① サンプル導入量の均一化

サンプルをGCに導入する場合は、検量管を取り付けたサンプリングバルブを使用します。検量管によってサンプルは一定量GCに導入されます。

この方式により、再現性が非常に良くなります。

ただし、検量管内の圧力は一定にする必要があるため、基本的には大気圧平衡を取ってから導入しますが、大気に解放できないガスの場合は、圧力計で導入圧力を計測して、一定圧力で導入するためのシステムを構築します。

注入方式	検量管	ガスタイトシリンジ
注入量	固定 変更する場合は作り直し	自由に変更可
注入精度	高	操作者の力量による
空気の混入	無	有
オンライン	可	不可
メンテナンス	楽 バルブ交換時以外は メンテナンスフリー	楽 シリンジ・針交換

# 分析テクニック

## ②主成分や妨害成分の除去

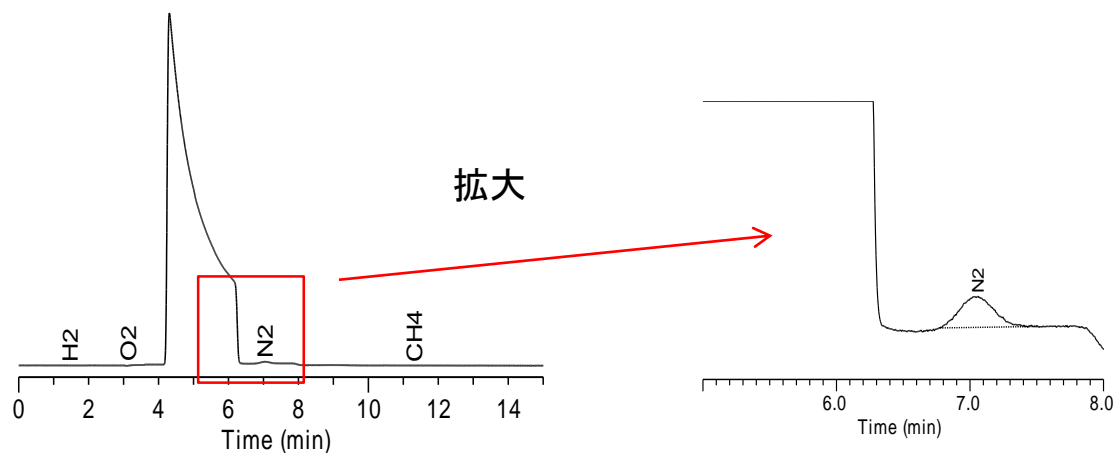
主成分は高濃度のため、低濃度の不純物測定には妨害成分となる場合があります。

また主成分以外にも分析の妨害となる成分があります。これらの妨害成分を排除し、測定成分のみを検出器に導入するには、切換バルブと複数のカラムを組み合わせたプレカットシステムやバックフラッシュシステムが必要です。

プレカットシステムは妨害成分が測定成分より先に溶出してくる場合に使用します。

バックフラッシュシステムは妨害成分が測定成分より遅れて溶出する場合に使用します。

分析成分が複数の場合、これらを組み合わせて使用する場合もあります。



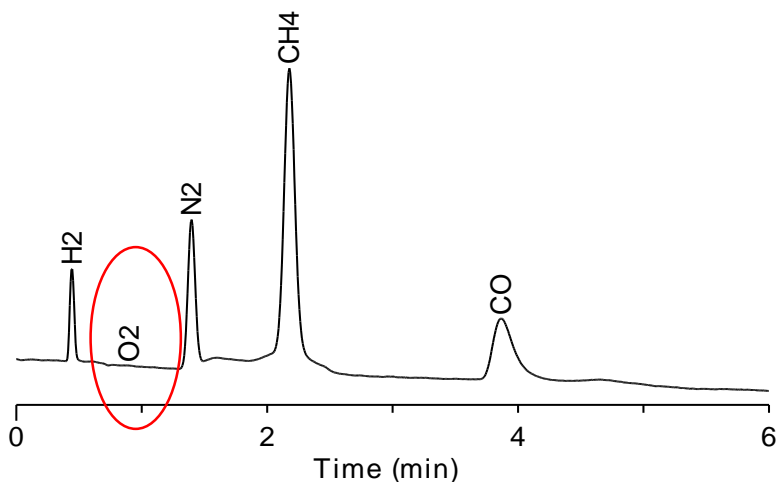
アルゴン中窒素をプレカットシステムで分析した例（窒素約0.3ppm）

# 分析テクニック

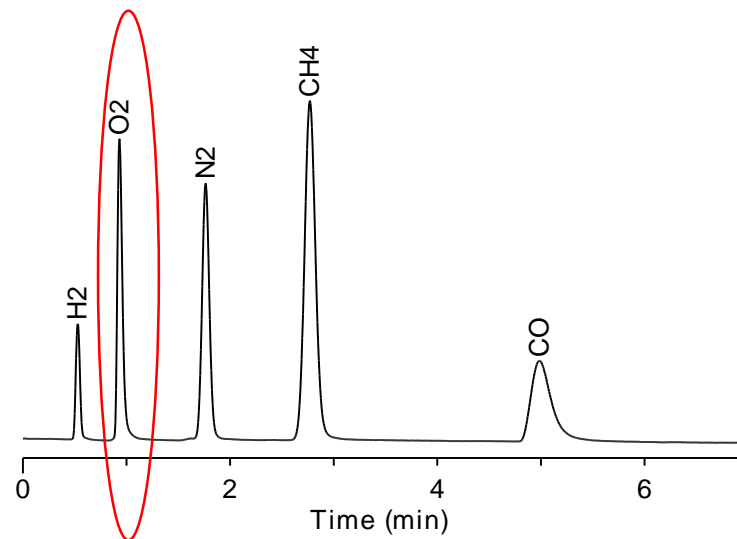
## ③微量成分の分析

微量の成分は配管や充填剤に吸着しやすいので、配管には不活性処理を施したステンレスチューブを使用します。

また充填カラムも独自の手法で吸着の少ないカラムを制作しています。



適切に製造しないと酸素が出ない



適切な部品と製造のノウハウがあれば、酸素がきれいに出る

\* どちらも同じガス(1ppm標準ガス)を測定しています。

# ヘリウムガス精製器

PDDにはキャリアガスに使用するヘリウムの純度を上げるためにヘリウム精製器が付属します。精製器の吸着剤は、ジルコニウム、バナジウム、鉄を組成とする、不揮発性の接触ゲッター合金です。内部で入口側380℃～400℃、出口側170℃～190℃で精密に温度コントロールされます。

品名	ヘリウム精製器
精製対象ガス	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn
最高使用圧	1.38MPa(200psig)
最高使用温度	400 °C
最大流量	1 L/min
除去される不純物	入口ガス不純物 10ppm の時 H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , NO, NH <sub>3</sub> , CO, CO <sub>2</sub> 出口ガス 10ppb以下。 CF <sub>4</sub> , CCl <sub>4</sub> , SiH <sub>4</sub> と低級炭化水素も 除去されます。
除去されないガス	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn



## 純ガス中不純物分析装置をさらに便利に使いやすく

- ① 複数サンプルを1台の装置で分析したい  
 ラインセレクトを組み込んだユニットを使用し複数のサンプルを切り換えて分析することができます。
- ② 自動化  
 ラインセクターとデータ処理ソフトを制御するソフトウェアを使用し測定したいライン番号と繰り返し回数を設定してスタートするだけで、自動でデータ収集を開始します。作成されるファイルはライン番号やサンプル名を反映させることができます。自動で帳票の作成することも可能です。
- ③ 濃度信号出力ユニット  
 不純物の測定濃度をアナログ信号に変換して出力するユニットを使用します。  
 アナログ信号は4~20mAの範囲で出力し、これに対応する濃度範囲は自由に設定することができます。  
 プラントなどで測定値をホストで監視する場合等に有効です。



Run Setting (GC4000 Elite Automation)

LINE No.	SAMPLE NAME	PURGE TIME(D)	RunRun
1	STD	3.0	5
2	sample1	3.0	1
3	sample2	3.0	1
4	sample3	3.0	1
5	sample4	3.0	1
6	sample5	3.0	1
7	sample6	3.0	1
8	sample7	3.0	1
9	sample8	3.0	1
10	sample9	3.0	1
11	sample10	3.0	1
12	sample11	3.0	1
13	sample12	3.0	1
14	sample13	3.0	1
15	sample14	3.0	1

Open File: HL717.txt Interval: 20 min Alter Purge Valve Switch

Elite Scheduler Ver1.0 (GC4000 Elite Automation)

LINE No.	SAMPLE NAME	Run
1	STD	0/1
2	sample1	0/1
3	sample2	0/1
4	sample3	0/1
5	sample4	0/1
6	sample5	0/1
7	sample6	0/1
8	sample7	0/1
9	sample8	0/1
10	sample9	0/1
11	sample10	0/1
12	sample11	0/1
13	sample12	0/1
14	sample13	0/1
15	sample14	0/1

Open File: HL717.txt

Status: GC4000 | Idle(0) Device Step: 0





ありがとうございました

ジーエルサイエンス株式会社

URL: <http://www.gls.co.jp>

E-mail: [info@glsc.co.jp](mailto:info@glsc.co.jp)