

バリア放電イオン化検出器の開発

品 田 恵

「創案と開発」欄の中で、分析機器に関するオリジナルデバイスや器具などの開発に成功された当事者の方に、そのブレークスルーなどに関わるエピソードや秘話を解説していただく「先端機器開発」という項目を企画しました。

1 はじめに

ガスクロマトグラフ装置 (GC ; gas chromatograph) には、分析の用途に応じて様々な検出器が組み合わされる。特定の成分を高感度に検出したい場合は電子捕獲検出器 (ECD ; electron capture detector) や化学発光硫黄検出器 (SCD ; sulfur chemiluminescence detector) などの選択性検出器、不明な成分を GC で分離後にさらに解析したい場合は質量分析器 (MS ; mass spectrometer) や原子発光検出器 (AED ; atomic emission detector) などが使われる。一方で、成分が既知の混合物の各成分を定量的に分析する場合は、広い範囲の化合物に感度を持つ汎用検出器が使われる。代表的な GC 用汎用検出器は、水素炎イオン化検出器 (FID ; flame ionization detector) と熱伝導度検出器 (TCD ; thermal conductivity detector) であり、GC はこのどちらかの検出器を付属して販売されるのが普通である。放電イオン化検出器は Lovelock らによって 1960 年に提案された¹⁾ものだが、ここで紹介する誘電体バリア放電イオン化検出器 (BID ; dielectric barrier discharge ionization detector) は、FID や TCD と並ぶ新規の GC 用汎用検出器として開発された。誘電体バリア放電によって生成される非平衡大気圧プラズマを利用するこ

表 1 GC 用汎用検出器の比較

検出器	検出できる成分	最小検出感度 [†]
BID	He, Ne 以外すべて	約 0.05 ppm
FID	有機化合物	約 0.1 ppm
TCD	キャリアガス以外すべて	約 10 ppm

[†] 成分や分析条件により異なる

とで、汎用検出器に求められる高い安定性・再現性と高い感度特性を両立させた²⁾。BID と FID, TCD の特徴を表 1 に示す。

本稿では、開発した BID の検出原理・構造を説明した後、創案から開発・製品化に至るまでのエピソード、そして最後にアプリケーションについても簡単に紹介する。

2 BID の検出原理と構造

〈構造〉

図 1 に BID の断面図を示す。BID は大きく分けて放電部と電荷収集部から構成される。放電部は石英管の周囲に円環形状の金属電極を 3 個配置する。中央の電極に交流高電圧 (10~30 kHz, 4~6 kV) を印加し、両側の電極は接地している。石英管の上部はガス導入管が接続されており、放電ガス (He) が流される。電荷収集部は、円環形状の 2 個の金属電極 (バイアス電極、収集電極) と、やはり円環形状の 3 個のセラミック製絶縁体を交互に積層しており、下端は、試料排気管

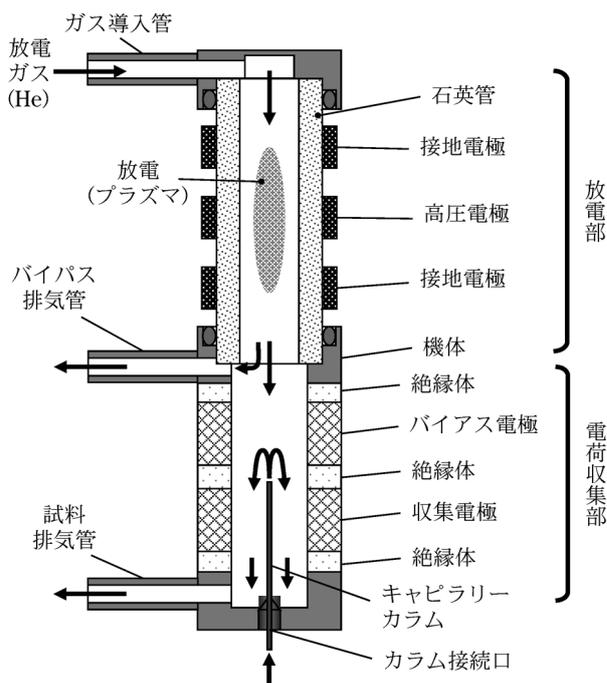


図 1 BID 断面図およびガスの流れ方向

Development of Barrier Discharge Ionization Detector.

と、カラム接続口がある。バイアス電極には直流電圧(100~200 V)を印加し、収集電極は検出回路に接続されて、検出器信号を出力する。カラム接続口からは、GCのキャピラリーカラムが挿入され、収集電極上端付近に試料ガスを導入する。試料ガスは、カラムから吹き出すと上部からの放電ガスによって押し流され、検出器下部の試料排気管から排気される。また、放電部と電荷収集部の間にはバイパス排気管が設けられており、一部の放電ガスはここから排気される。これによって電荷収集部に流れ込む放電ガス流量を制限し、試料ガスの希釈を抑制している。

〈検出原理〉

放電部の中央電極に交流高電圧を印加することにより、石英管内には誘電体バリア放電が起き、Heガスによる非平衡大気圧プラズマが生成される。このHeプラズマの発光には高エネルギーの真空紫外光(約17 eV)が含まれる。ほとんどの試料(He, Neを除く)のイオン化エネルギーは17 eV以下なので、この真空紫外光によって、電荷収集部内に導入された試料は光イオン化され、そのイオン電荷をバイアス電圧によって収集電極で捕集することで、検出器出力を得る。なお、Heプラズマによる試料のイオン化過程としては、プラズマで生成された準安定ヘリウム原子などの励起状態原子と試料分子が衝突することによるペニングイオン化も考えられる。しかし、BIDの誘電体バリア放電による試料イオン化の主体は、光イオン化であることを実験的に確認している²⁾。もしペニングイオン化も試料のイオン化に寄与しているのであれば、感度を上げるためには放電ガスと試料ガスを十分に混合する必要があるが、光イオン化が主体であるため、その必要はない。したがって、バイパス排気管によって放電ガスの一部を排気しても、感度が損なわれることはない。

3 創案と開発

3.1 創案

前述のとおり、放電イオン化検出器自体の歴史は古いが、FIDやTCDのように広く一般的に使われているわけではなかった。その開発に着手しようとしたきっかけは、「大気圧プラズマ」に対する注目、知見の広がりにある。半導体製造分野では、プロセスにプラズマスパッタリングや、プラズマ援用化学気相蒸着などのプラズマ関連技術が多用されているが、そのプラズマ技術は、真空あるいは低圧プラズマを使用するのがほとんどである。しかし、真空、低圧チャンバー内に限定されるため、スルーputや大面積化の障壁となっている。それを解決するための技術として、大気圧プラズマの研究が盛んになっており、この知見を利用すれば、新規の放電イオン化検出器ができるかもしれない、と考えた。BIDで利用している誘電体バリア放電

は、かつては「無声放電」と呼ばれていた非常に古い技術であるが、1980年台後半に岡崎らがHeガス中で非常に安定な放電条件³⁾を見いだしてから再度注目され、2000年台になるとEngemannらが誘電体バリア放電を利用して、ユニークな大気圧プラズマジェットを報告する⁴⁾など、新しい知見が得られていた。

誘電体バリア放電の性質として、

- 電極の少なくとも一方が誘電体で覆われていることで、放電電流が制限される
- 交流電界による周期的・パルス状の放電である

という特徴を持つが、Heガスによる誘電体バリア放電ではこれに加えて

- 放電によって生成されるプラズマは、空間的に均様に広がるのではなく、狭い範囲のプラズマの塊(プラズマ弾)が媒質(Heガス)中を電界の方向に高速で移動する

というユニークな特徴を持つことがわかってきた⁵⁾。

そこで、新規放電イオン化検出器の研究プロジェクトを立ち上げるにあたり、計画書の中に以下のような根拠を書いて誘電体バリア放電を一つの候補として採用した。

- 媒質制限型プラズマ
 - 電極や壁との相互作用が少ない
 - ノイズが少ない、安定性高い可能性
- 周期的なプラズマ射出(連続したプラズマではない)
 - 局所的に高エネルギー領域が存在
 - 消費エネルギーは少ない(熱的には冷たい)が、励起能力は高い可能性

結果として、この読みが当たったことになる…と説明すれば自慢になるが、実のところ書いた当人もあまりこの根拠を信じていなかった。正直に言うと、いくつかある放電方式の中の一つとして“誘電体バリア放電は何か面白そうなので、ちょっと試してみたい”という理由で、無理やり根拠をひねり出したところがある。そして、そのせい(自分の言った根拠を自分で信じていないせい)で、その後の開発では余計な時間を費やすことになった。

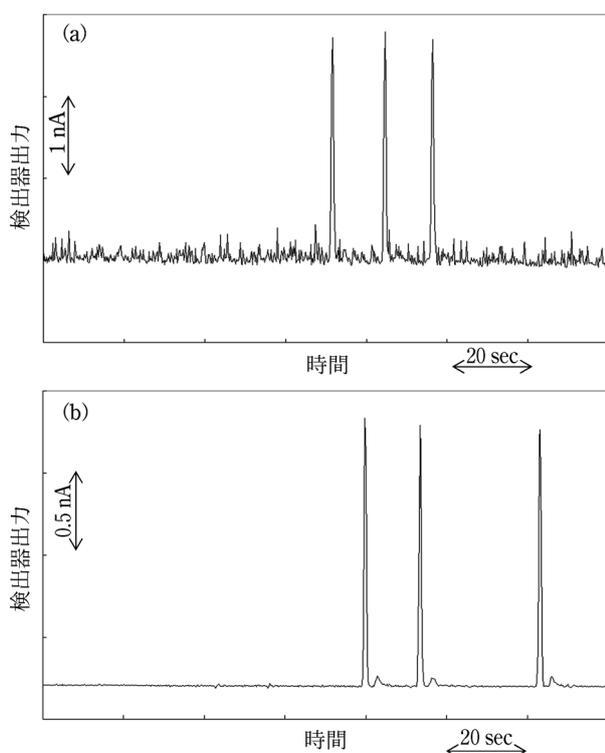
3.2 開発1: 放電の安定化

こうして開発プロジェクトがスタートしたが、第一フェーズはどのような放電方式を採用するか、そしてそれによって高感度汎用検出器を作り出せるか(少なくともその見込みを立てられるか)を見極めるのが目標である。逆に言えば、この目標をクリアしなければ、プロジェクトはそこで終了となる。

一般的なコロナ放電であっても、電極形状や放電電圧波形などのバリエーションは多岐にわたる。そのよ

うな候補の中で誘電体バリア放電は、特に He ガスの場合は発熱がわずかで、電極の劣化がほとんど見られない、という点では非常に扱いやすい面があった。一方で、他の放電方式に比べて明らかな差は“発光が暗い”という点である。前述のように、放電自体が周期的なパルス状であることと、誘電体によって電流が制限されているため、他の放電に比べて発光は明らかに弱く、その結果として感度は低くなった。この点が心理的なバイアスとなり、基本的なミスを犯していた。つまり、他の方式と比べて明らかに感度が低いので、できるだけ感度の高い状態を作り出すという努力を重ねていた。イオン化は放電によるプラズマからの真空紫外光による光イオン化であるから、プラズマとイオン電流の収集部は近いほど感度が高くなる。そのため、放電電極をできるだけ収集部に近づけた状態で、最適な S/N を得ようと努力をしていた。しかし、結果はなかなか伴わず、いたずらに時間が過ぎていった。ある時、共同研究者である大阪大学の北野氏から、“逆にもう少し電極を遠ざけてみたら？”というアドバイスをもらった。言われるままに電極を今までよりも（と言っても元の位置から約 10 mm）遠ざけてみると、S/N が図 2a から、図 2b のように劇的に改善した。

ここで、図 2a, b それぞれの縦軸に注目すると、実は b のほうが感度の絶対値は低下している。しかし、ノイズがそれ以上に低下しているため、S/N としてははる



(メタン 6 ng をガスタイトシリンジで 3 回検出器内に導入)
 (a) 片側電極のみ誘電体バリア放電
 (b) 両側電極ともに誘電体バリア放電

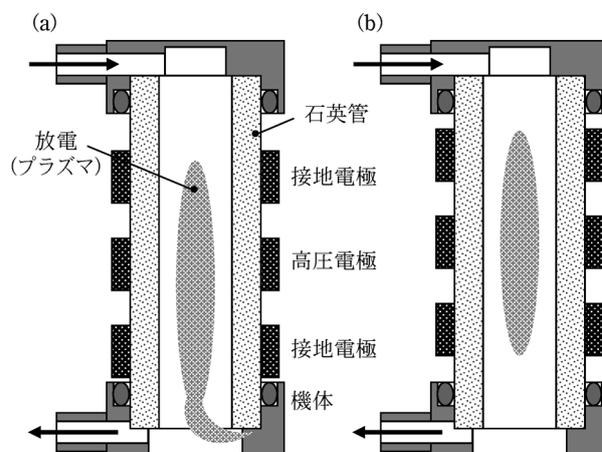
図 2 試料ガスに対する検出器出力

かに改善している。この原因を調べてみると、放電電極位置が電荷収集部により近い場合、図 3a のように、放電（プラズマ）は、下側の接地電極を飛び越えて、収集部上部の金属製の機体に到達していた。すなわち、高電圧側は誘電体が間に挟まった両側誘電体バリア放電だが、対局側は金属電極による片側誘電体バリア放電となっていた。一方、放電電極を電荷収集部から少し遠ざけると、図 3b のように放電（プラズマ）は、下側の接地電極までで止まり、両側ともに誘電体バリア放電と呼べる状態になっていた。

ここに至って、ようやく自分のミスに気付かされた。目標は“高い S/N を得ること”であって、“高い感度 (S) を得ること”ではない。誘電体バリア放電の低い感度を気にするあまり、本来の目標からそれた努力を続けていた。そもそも最初の時点で（思い付きだが）“ノイズが少ない、安定性が高い可能性”がある、と書いておきながら、それを忘れたがゆえに、余計な努力を半年近く続けてしまっていた。この時点での S/N は目標よりも（まだ）数倍悪いレベルではあったが、実験系も含めた条件の最適化を行えば、十分に目標を達成できる自信が生まれた。プロジェクト第一フェーズ終了の 1 か月前であった。おそらく、このデータがなければ製品化はなかったと思われる。

3.3 開発 2：ノイズの低減

第一フェーズの結果を受けて、放電方式を誘電体バリア放電に絞って第二フェーズを開始した。目標は“FID を超える S/N を達成すること”となる。これまでの結果から、感度 (S) を上げるのは限度があることが見えてきた。また、実験を続けるうちに多少放電条件を変えて感度を上げても、S/N の向上はほとんど見られないことがわかってきた。したがって、S/N の向上 = ノイズの低減となり、そのためにはノイズ源の特



(a) 電極位置が電荷収集部に近い場合
 (b) 電極位置を約 100 mm 遠ざけた場合

図 3 電極位置の違いによる BID 放電部内のプラズマの広がり

定が必要となった。

この点はどの検出器開発においても同様と思うが、ノイズ源の特定と対策が開発における一番の苦勞であろう。また、このような高感度検出器開発でもう一つ悩むのは、“無信号の状態を作り出す”必要性だ。ノイズを測定するためには、無信号の状態で検出器を動作させたいが、どんな物理量であれ、現実はその物理量がゼロの状態を作り出すのはほとんど不可能である。BIDの場合、それはHeとNe以外の不純物がまったく含まれない試料ということで、これも不可能な要求である。もちろん、カラムを抜いてしまえば、GCからの試料ガスはゼロにできる。しかし、検出器内に流れる放電ガスにも不純物が含まれる。したがってノイズ評価を行うためには、できるだけ放電ガスから不純物を取り除く、という努力を行うことになる。

ただBIDの場合はこのことが幸運に作用した。不純物の除去は、

- 放電の安定化
- ベースライン（検出器からの定常出力電流）の低減

という効果をもたらしてくれた。そして実はこの二つが、主なノイズ対策であった。すなわち、不純物の光イオン化による高いベースラインは、様々な要因（例えば放電の不安定性や流量変動）によって変動するが、これがBIDにおける主なノイズ源であった。したがって、無信号に近づけるための努力＝不純物の除去＝ノイズ低減とつながっていた。

そして、電荷収集部の作製方法、材質などについても、“不純物の除去、抑制”をメインの目標として、作製・評価の試行錯誤を繰り返した。大気圧で動作する検出器であるが、高真空装置レベルの不純物（特に内壁などから放出される不純物）管理が必要であった。高沸点試料の検出のためには電荷収集部は最大350°Cでの動作を要求されるが、この動作温度と高真空装置レベルの不純物管理を両立している例は、他の検出器においても少ないと思う。

4 アプリケーション

BIDの特徴を生かしたアプリケーションの一例として、微量水分測定⁶⁾を示す。石油化学原料中の水分量測定は、品質管理上重要であるが、BIDとイオン液体カラム（WatercolTM*, Sigma-Aldrich社製）を使うことで液化石油ガス（LPG; liquefied petroleum gas）中の微量水分測定が可能となった。図4は、水分量25ppmのLPGを測定した例である。表1で示したように、FIDは無機物である水分を検出できず、TCDは感度が不足しているため、明確な出力ピークを得ることはで

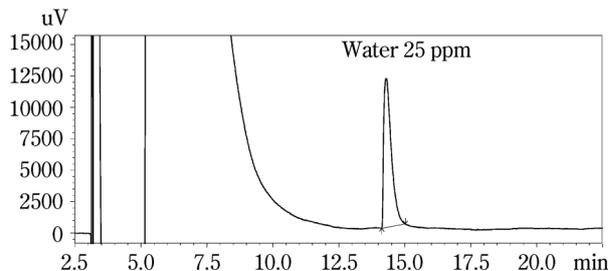


図4 LPG中の微量水分測定

きないが、BIDでは十分なS/Nで水分のピークを測定することができた。

5 おわりに

GC用の汎用高感度検出器として開発したBIDについて、その特徴、および創案から開発の苦勞について述べ、アプリケーションについても簡単に紹介した。紆余曲折を経て製品化にこぎつけられたことは本当に幸運であったと思うが、歴史の長いFIDやTCDに比べれば、まだ生まれたばかりと言える。アプリケーション例で紹介したように、イオン液体カラムなどの新しい技術との組み合わせでアプリケーション例を増やしていくことで、BIDが名実ともに汎用検出器として育ってくれることを願っている。

思いつくままに苦勞話を述べたため、雑駁な話になってしまい申し訳ないが、少しでも読者の参考になれば幸いである。

また、BIDの開発は大阪大学との共同研究により行われた。創案から製品化まで二人三脚でつきあっていただいた大阪大学アトミックデザインセンター北野勝久准教授に改めて謝意を表する。

文献

- 1) J. E. Lovelock : *Nature*, **188**, 401 (1960).
- 2) 品田 恵, 堀池重吉, 内山新士, 武知亮, 西本尚弘 : 島津評論, **69**, p255 (2013).
- 3) S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, S. Okazaki : *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **21**, 838 (1988).
- 4) M. Teschke, J. Kedzierski, E. G. Finantu-Dinu, D. Korzec, J. Engemann : *IEEE. trans. Plasma Sci.*, **33**, 310 (2005).
- 5) 北野勝久, 浜口智志 : 応用物理学会誌, **77**, 383 (2008).
- 6) 微量水分測定システム, 株式会社島津製作所, <https://www.an.shimadzu.co.jp/gc/moist-analysis.htm> (2019年3月13日, 筆者最終確認)



品田 恵 (Kei SHINADA)

(株)島津製作所基盤技術研究所 (〒619-0237 京都府相楽郡精華町光台3-9-4)。東京大学教養学部基礎科学科卒。《現在の研究テーマ》物理センサ・検出器の開発、大気圧プラズマの応用。《趣味》旅行。E-mail : shinada@shimadzu.co.jp

*WatercolはSigma-Aldrich C. LLC. の商標