

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5987968号
(P5987968)

(45) 発行日 平成28年9月7日(2016.9.7)

(24) 登録日 平成28年8月19日(2016.8.19)

(51) Int. Cl. F I
 GO 1 N 27/68 (2006.01) GO 1 N 27/68
 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2015-500053 (P2015-500053) | (73) 特許権者 | 000001993 |
| (86) (22) 出願日 | 平成25年2月15日 (2013. 2. 15) | | 株式会社島津製作所 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/JP2013/053659 | | 京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地 |
| (87) 国際公開番号 | W02014/125610 | (74) 代理人 | 110001069 |
| (87) 国際公開日 | 平成26年8月21日 (2014. 8. 21) | | 特許業務法人京都国際特許事務所 |
| 審査請求日 | 平成27年4月28日 (2015. 4. 28) | (72) 発明者 | 品田 恵 |
| | | | 京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地 |
| | | | 株式会社島津製作所内 |
| | | (72) 発明者 | 堀池 重吉 |
| | | | 京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地 |
| | | | 株式会社島津製作所内 |
| | | 審査官 | 大竹 秀紀 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放電イオン化電流検出器及びその調整方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

低周波誘電体バリア放電により生成したヘリウムプラズマを利用する放電イオン化電流検出器において、

該ヘリウムプラズマが発する250～700nmの波長範囲の光の波長毎の強度を検出する工程と、

前記波長範囲中で640nmの光の強度が最大となるように、導入するヘリウムガスの純度、導入するヘリウムガスの流量、低周波誘電体バリア放電における電圧の振幅、及び、低周波誘電体バリア放電における電圧の周波数の少なくとも1つを調整する工程と、を備える放電イオン化電流検出器の調整方法。

【請求項 2】

低周波誘電体バリア放電により生成したヘリウムプラズマを利用する放電イオン化電流検出器であって

a)ヘリウムガスを導入するヘリウムガス導入部と、

b)低周波誘電体バリア放電に用いる放電用電極に印加する低周波電圧の振幅あるいは周波数を調整する電圧調整部と、

c)ヘリウムプラズマが発する250～700nmの波長範囲の光の波長毎の強度を検出する光検出部と、

d)前記波長範囲中、640nmの光の強度が最大となるように、前記電圧調整部を制御する制御部と

を備える、放電イオン化電流検出器。

【請求項 3】

低周波誘電体バリア放電により生成したヘリウムプラズマを利用する放電イオン化電流検出器であって

a) ヘリウムガスを導入するヘリウムガス導入部と、

b) 導入するヘリウムガスの純度を調整するヘリウムガス純度調整部と、

c) 導入するヘリウムガスの流量を調整するヘリウムガス流量調整部と、

d) ヘリウムプラズマが発する250～700nmの波長範囲の光の波長毎の強度を検出する光検出部と、

e) 前記波長範囲中、640nmの光の強度が最大となるように、前記ヘリウムガス純度調整部、及び、前記ヘリウムガス流量調整部の少なくとも一つを制御する制御部と
を備える、放電イオン化電流検出器。

10

【請求項 4】

前記制御部は、更に、640nmの光の強度が一定となるように前記電圧調整部を制御する、請求項 2 に記載の放電イオン化電流検出器。

【請求項 5】

前記制御部は、更に、640nmの光の強度が一定となるように、前記ヘリウムガス純度調整部、及び、前記ヘリウムガス流量調整部の少なくとも一つを制御する、請求項 3 に記載の放電イオン化電流検出器。

【請求項 6】

低周波誘電体バリア放電により生成したヘリウムプラズマを利用する放電イオン化電流検出器であって、

所定値の純度および所定値の流量のヘリウムガスを導入するヘリウムガス導入部と、ヘリウムガスの純度および流量の各々が前記所定値に設定された場合に、ヘリウムプラズマが発する250～700nmの波長範囲の光の中で、640nmの光の強度が最大となるような、低周波電圧の振幅及び周波数の各値が、実験によって予め求められており、前記振幅および前記周波数を、当該実験によって求められた各値に設定する設定部と、

前記設定部によって設定された低周波電圧を、低周波バリア放電に用いる放電用電極に印加する低周波電圧印加部と

を備える、放電イオン化電流検出器。

20

30

【請求項 7】

低周波誘電体バリア放電により生成したヘリウムプラズマを利用する放電イオン化電流検出器であって、

所定値の振幅および所定値の周波数の低周波電圧を、低周波バリア放電に用いる放電用電極に印加する低周波電圧印加部と、

低周波電圧の振幅および周波数の各々が前記所定値に設定された場合に、ヘリウムプラズマが発する250～700nmの波長範囲の光の中で、640nmの光の強度が最大となるような、ヘリウムガスの純度および流量の各値が、実験によって予め求められており、前記純度および前記流量を、当該実験によって求められた各値に設定する設定部と、

前記設定部によって設定された純度および流量のヘリウムガスを導入するヘリウムガス導入部と

を備える、放電イオン化電流検出器。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主としてガスクロマトグラフ（GC）用の検出器として好適な放電イオン化電流検出器及びその調整方法に関し、更に詳しくは、検出器による測定結果の精度や再現性の改善に関する。

【背景技術】

【0002】

50

GC用の検出器としては、水素炎イオン化検出器（FID：Flame Ionization Detector）、熱伝導度検出器（TCD：Thermal Conductivity Detector）、電子捕捉型検出器（ECD：Electron Capture Detector）の他、放電を利用した、パルス放電イオン化電流検出器（PDD：Pulsed Discharge Detector）、低周波誘電体バリア放電イオン化電流検出器（BID：dielectric Barrier discharge Ionization Detector）等、様々な方式の検出器が従来から実用に供されている。

【0003】

検出器の中で、有機物を検出するために一般的に使用されているのはFIDである。FIDは、水素炎により試料ガス中の試料成分をイオン化し、そのイオン電流を検出する。FIDは、ダイナミックレンジが広いという特徴を有するが、試料成分を水素炎で燃焼させてイオン化するため、難燃焼性ガスや無機ガスに対する感度は低く、分析対象となる化合物が限定される。

10

【0004】

一方、電極への高電圧パルス印加による放電でヘリウムガス等を励起してプラズマを生成し、該プラズマの発光（真空紫外光等）を利用して試料をイオン化するPDDは、難燃焼性ガスや無機ガスに対しても高い感度を有し、ガスクロマトグラフに要求されるほぼ全ての化合物の検出に適する。しかしながら、PDDのダイナミックレンジはFIDに及ばない。その要因は、PDDでは放電が安定せず、プラズマ状態が変動するためと考えられる（例えば特許文献1参照）。

【0005】

20

これに対し、誘電体で囲んだ空間を設け、該誘電体の外側に形成した放電用電極に交流の低周波電圧を印加することで、該空間内にプラズマを生成するBIDでは、PDDよりも放電が安定し、プラズマ状態の変動が抑えられる。これは、放電用電極とプラズマを誘電体バリア（合成石英等）で分離することで、該放電用電極がプラズマに晒されることがなく、スパッタ粒子や吸着されているガス分子の放出を防ぐことができ、また、低周波電圧（周波数が5～50kHz程度、振幅が数kV程度）により生成したプラズマは、PDDの高電圧パルス（周波数が数MHz、振幅が数kV程度）により生成した場合よりもプラズマ温度が低く、検出器の内壁材料の加熱による不純物ガスの発生を抑えることができるためと考えられる。その結果、BIDは安定性に優れ、長期に亘り良好なSN比が得られる（例えば特許文献1から5参照）。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2011-117854号公報

【特許文献2】特開2011-158357号公報

【特許文献3】特開2011-232071号公報

【特許文献4】特開2012-8088号公報

【特許文献5】特開2010-60354号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0007】

上述のとおり、放電イオン化電流検出器においては、放電を安定化することが重要である。BIDでは、上述のように比較的安定した放電が得られるが、実際の使用においては様々な要因により検出結果にバラツキが生じ、測定の精度や再現性が低下してしまう。

【0008】

本願発明は、上記課題を解決するために成されたものであり、その目的とするところは、測定の精度や再現性の低下を防ぐことを可能とした放電イオン化電流検出器を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

50

ヘリウムガスに含まれる微量の不純物により、放電の状態が変化するので、例えばPDDにおいても、純度の高いガスを使用することが推奨されている。しかし様々な要因により混入する不純物量を、常にコントロールすることは困難である。したがって、検出器性能を安定に保つには、試料イオン化を行っている真空紫外光の光量を直接測定するのが理想である。しかし、波長200nm以下の真空紫外光を直接測定するためには、高価・大型の真空紫外用分光装置を使う必要がある。

【0010】

本願発明者らは、様々な実験を行い、放電によりヘリウムガスを励起して生成したプラズマにおいては、真空紫外光（波長10～200nm）よりも長波長である250～700nmの波長範囲の発光スペクトルから、真空紫外光の発光状態を判断できることを見いだした。

10

【0011】

BIDのヘリウムプラズマの発光スペクトルでは、250～700nmの波長範囲に、ヘリウム分子イオン（ He_2^+ ）の輝線を示す640nmの成分とヘリウム原子の輝線を示す588nm及び707nmの成分が含まれる。その他には、不純物として、酸素分子の発光を示す533nm及び544nmの成分や水素原子の発光を示す656nmの成分などが含まれる。ここで、ヘリウム分子イオン（ He_2^+ ）はヘリウムプラズマ中のヘリウム原子の衝突により生成されるが、その生成は主に以下に述べる3体衝突によって行われる。3体衝突は、まず2体衝突によって不安定なヘリウム分子（ He_2 ）が生成され、該ヘリウム分子（ He_2 ）が存在する短時間のうちに、さらに別のヘリウム原子が衝突することで、安定なヘリウム分子イオン（ He_2^+ ）が生成される過程である。このような3体衝突の頻度は、ヘリウムプラズマ中の不純物濃度が高くなるにつれて指数関数的に（すなわち三乗に比例して）減少する。そのため、不純物が微量であっても、ヘリウムプラズマが発する640nmの輝線強度は小さく且つ不安定になる。

20

そこで、ヘリウム分子イオン（ He_2^+ ）による640nmの輝線強度を指標とすることで、ヘリウムプラズマ中の微量不純物の存在、ひいては真空紫外光の発光状態を判断することができる。

【0012】

このような、従来になかった640nmの輝線強度を指標にするという新たな知見のもと、本願発明者らが検討したところ、250～700nmの波長範囲において波長が640nmの輝線強度が他の波長の各輝線強度よりも大きくなる発光スペクトルを有するヘリウムプラズマが、光量が大きくかつ安定した真空紫外光を発することがわかった。

30

【0013】

すなわち、本発明に係る放電イオン化電流検出器の調整方法は、低周波誘電体バリア放電により生成したヘリウムプラズマを利用する放電イオン化電流検出器において、該ヘリウムプラズマが発する250～700nmの波長範囲の光の中で640nmの光の強度が最大となるように、導入するヘリウムガスの純度、導入するヘリウムガスの流量、低周波誘電体バリア放電における電圧の振幅、及び、低周波誘電体バリア放電における電圧の周波数の少なくとも1つを調整する。

【0014】

この調整方法では、導入するヘリウムガスの純度、流量、低周波誘電体バリア放電における電圧の振幅、周波数を調整することで、ヘリウムプラズマが発する250～700nmの波長範囲の光の中で640nmの光の強度（輝線強度）が最大となるようにする。このような調整が可能な理由は、これらの条件がいずれも640nmの輝線強度を左右するためである。導入するヘリウムガスの純度はヘリウムプラズマ中の不純物濃度に関係するため、ヘリウム原子同士の3体衝突によるヘリウム分子イオン（ He_2^+ ）の生成量、すなわち波長が640nmの輝線強度を左右する。また、導入するヘリウムガスの流量は、ヘリウムの数密度（単位は例えば「原子数/cm³」）に関係するため、波長が640nmの輝線強度を左右する。さらに、低周波誘電体バリア放電における電圧の振幅及び周波数は、ヘリウムプラズマを生成する励起電力に関係するため、ヘリウムプラズマの発光状態、すなわち波長が640nmの輝線強度を左右する。

40

【0015】

50

また、上記調整方法に対応する放電イオン化電流検出器は、低周波誘電体バリア放電により生成したヘリウムプラズマを利用する放電イオン化電流検出器であって、

a)ヘリウムガスを導入するヘリウムガス導入部と、

b)低周波誘電体バリア放電に用いる放電用電極に印加する低周波電圧の振幅あるいは周波数を調整する電圧調整部と、

c)ヘリウムプラズマが発する250～700nmの波長範囲の光の波長毎の強度を検出する光検出部と、

d)前記波長範囲中、640nmの光の強度が最大となるように、前記電圧調整部を制御する制御部と

を備える。

導入するヘリウムガスの純度及び流量は、予め実験を行っておくことで定めることができるが、さらにそれらを調整可能とするため、上記放電イオン化電流検出器において、

e)導入するヘリウムガスの純度を調整するヘリウムガス純度調整部と、

f)導入するヘリウムガスの流量を調整するヘリウムガス流量調整部とをさらに備え、

前記制御部が、前記波長範囲中、640nmの光の強度が最大となるように、前記ヘリウムガス純度調整部、及び、前記ヘリウムガス流量調整部の少なくとも一つを制御するようにしてもよい。

【0016】

上記において、ヘリウムガスの純度及び流量が予め定められている場合には、更に、低周波誘電体バリア放電に用いる放電用電極に印加する低周波電圧の振幅及び周波数を予め適切な条件に定めておくことで、ヘリウムプラズマが発する250～700nmの波長範囲中、640nmの光の強度が最大となるようにすることができる。

この場合、上記の制御部は不要となる。低周波誘電体バリア放電の電圧の振幅及び周波数の適切な条件は、予め実験を行っておくことで定めることができる。

【0017】

低周波誘電体バリア放電に用いる放電用電極に印加する低周波電圧の振幅及び周波数が予め定められている場合にも、更に、ヘリウムガスの純度又は流量を予め適切な条件に定めておくことで、ヘリウムプラズマが発する250～700nmの波長範囲中、640nmの光の強度が最大となるようにすることができる。

【0018】

或いは、上述の制御部において、更に、640nmの光の強度が一定となるように前記電圧調整部を制御するようにしてもよい。

【0019】

このような制御により、真空紫外光の発光状態をさらに安定させることが可能となる。

【発明の効果】

【0020】

本発明の放電イオン化電流検出器の調整方法によれば、従来よりも光量が大きくかつ安定した真空紫外光を発するヘリウムプラズマを生成することで、測定の精度及び再現性を向上させた放電イオン化電流検出器を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明の一実施例による放電イオン化電流検出器の概略構成を示す図。

【図2】本発明の一実施例による放電イオン化電流検出器において生成されるヘリウムプラズマの発光スペクトルを示す図。

【図3】従来の放電イオン化電流検出器において生成されるヘリウムプラズマの発光スペクトルを示す図。

【図4】本発明の別の実施例による放電イオン化電流検出器のプラズマ生成部の概略構成を示す図。

【図5】本発明の別の実施例による放電イオン化電流検出器のプラズマ生成部の概略構成を示す図。

10

20

30

40

50

【図6】本発明の別の実施例による放電イオン化電流検出器のプラズマ生成部の概略構成を示す図。

【図7】本発明の放電イオン化電流検出器の調整方法のフローチャートを示す図。

【図8】本発明の放電イオン化電流検出器の調整方法により調整を行う前の放電イオン化電流検出器におけるヘリウムプラズマの発光スペクトルを示す図。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明の実施例について図面を参照しつつ説明する。

【0023】

図1は、本発明の放電イオン化電流検出器の調整方法（以下単に「本調整方法」という場合がある）により調整を行うための放電イオン化電流検出器であり、略円筒形状をした放電イオン化電流検出器10の断面を示す。この放電イオン化電流検出器10は、本発明の一実施例による放電イオン化電流検出器でもあり、主にプラズマ生成部20とイオン収集部30で構成される。

10

【0024】

プラズマ生成部20の上方にはヘリウム(He)ガスを導入するためのガス導入口21を設け、その下方には誘電体部材で形成した円筒管24を設ける。さらに、円筒管24の下方にはヘリウムガスを排出するための排出口28を設ける。ガス導入口21はバルブ22を介してヘリウム精製器23と接続する。ヘリウム精製器23はヘリウムポンプ(図示しない)から送られたヘリウムガス中の不純物を取り除き、高純度のヘリウムガスを精製して導入口21に供給するためのものであり、要求されるヘリウムガスの純度に応じて適切な純度を選択できるようにしておく。バルブ22は、ヘリウム精製器23からガス導入口21に送られるヘリウムガスの流量を制御し、プラズマ生成部20の内部におけるヘリウムプラズマの密度を変えることができるよう、開度を調整できるようにしておく。円筒管24は誘電体で形成する。誘電体がヘリウムプラズマに晒されると、表面から不純物が放出されるが、不純物の放出量は誘電体材料の選択によりコントロールできる。そこで、円筒管24の誘電体材料は適宜交換できるようにしておく。円筒管24の外側には放電用電極25を配置し、該放電用電極25には交流電源26を接続する。交流電源26は放電用電極25に低周波電圧を印加する低周波電圧印加部である。低周波電圧は、振幅及び周波数で定められ、コントローラ27でそれらを制御できるようにしておく。円筒管24の外側には放電用電極25に対しガス流上流側および下流側にそれぞれ接地された接地電極29が配置される。

20

30

【0025】

イオン収集部30には、プラズマ生成部20に近い順に絶縁部材33、バイアス用電極32、絶縁部材33、イオン収集用電極31、及び絶縁部材33を設ける。この構造により、イオン収集用電極31とバイアス用電極32とを絶縁し、さらに、両電極を接地電位とも絶縁する。イオン収集用電極31及びバイアス用電極32は、酸化を防ぐために、ステンレス鋼又はニッケルで形成することが好ましい。イオン収集用電極31はアンプ36を通して外部の回路(図示しない)に接続し、バイアス用電極32は直流電源35に接続する。絶縁部材33には、例えば、高純度の酸化アルミニウム又はサファイアを用いる。さらに、試料ガスを導入するためのキャピラリ34をヘリウムガスの導入口とは逆の端面から挿入し、キャピラリ先端がバイアス用電極32の中央付近に位置するよう、固定する。また、試料ガスを排出するための排出口37もヘリウムガスの導入口とは逆の端面に設ける。なお、高沸点成分の試料の分析も行えるように、イオン収集部30を、ヒータ等の熱源(図示しない)により温度調整できるようにする。

40

【0026】

以下、放電イオン化電流検出器10の基本的な動作について説明する。プラズマ生成部20において、ヘリウム精製器23により精製されたヘリウムガスを、バルブ22を介しガス導入口21より内部に導入する。また、コントローラ27により交流電源26を制御し、放電用電極25に周波数が5~50kHz程度、振幅が1~数kV程度の範囲における低周波

50

交流電圧を印加し、接地電極 29 との間で放電を生じさせる。この放電は円筒管 24 を誘電体とする低周波誘電体バリア放電であり、これによりヘリウムガスを励起し、ヘリウムプラズマを生成する。ヘリウムプラズマは光（主に真空紫外光）を発生し、該光はイオン収集部 30 に到達する。

【0027】

一方、イオン収集部 30 においては、アンプ 36 を含む外部の回路を動作させておき、イオン収集用電極 31 で収集されたイオンをイオン電流として検出できるようにしておく。また、直流電源 35 によりバイアス用電極 32 に電圧を印加しておく。この電圧は 100 ~ 200V 程度の直流電圧である。この状態で、キャピラリ 34 より試料ガスを導入する。

【0028】

導入された試料ガスは、キャピラリ 34 の先端より上方に向けて吹き出される。ここで、試料ガスには、プラズマ生成部 20 から到達した真空紫外光が照射される。これにより試料ガスはイオン化し、試料イオンとなる。試料イオンは、バイアス用電極 32 への印加電圧によって形成された電場の影響を受け、下方に位置するイオン収集用電極 31 に導かれる。イオン収集用電極 31 に到達した試料イオンはアンプ 36 を通してイオン電流として検出される。なお、試料ガスはヘリウムガスにより押し戻されるように流れ、排出口 37 を通じて排出されるので、プラズマ生成部 20 には到達しない。

【0029】

上記構成の放電イオン化電流検出器において、ヘリウムプラズマが発生する 250 ~ 700nm の波長範囲の光の中で 640nm の光の強度が最大となるように、導入するヘリウムガスの純度、導入するヘリウムガスの流量、低周波誘電体バリア放電における電圧の振幅、及び、低周波誘電体バリア放電における電圧の周波数の少なくとも 1 つを調整するのが本調整方法である。以下、その一実施例を説明する。

【0030】

本調整方法は、上記放電イオン化電流検出器においてヘリウムプラズマが発生する発光スペクトル 250 ~ 700nm の波長範囲の光の波長毎の強度を検出することにより行い、例えば、図 4 に示すように、円筒管 24 の外側の側面に光ファイバ 41 の先端を取り付け、ヘリウムプラズマが発生する光を、光ファイバ 41 を通じて、波長毎の光の強度を光検出する光検出部であるスペクトラムアナライザ 42 に導入するようにする。これにより、スペクトラムアナライザ 42 を用いてヘリウムプラズマの発光スペクトルを測定する。測定結果は、スペクトラムアナライザに備えられた表示部に表示する等により、使用者が確認できるようにする。スペクトラムアナライザの波長範囲は 250 ~ 700nm とするとよい。なお、図 4 では、イオン収集部の記載は省略している（以下、図 5 及び 6 において同じ）。

【0031】

このような構成において、図 7 に示すフローチャートに沿って放電イオン化電流検出器の調整を行う。まず、使用者は、放電イオン化電流検出器のパラメータ調整 / 部材選択を行う（ステップ S10）。ステップ 10 は、導入するヘリウムガスの純度を変更する / しない（ステップ S11）、導入するヘリウムガスの流量を変更する / しない（ステップ S12）、低周波誘電体バリア放電に用いる誘電体部材を変更する / しない（ステップ S13）、及び低周波誘電体バリア放電における電圧の振幅及び / 又は周波数を変更する / しない（ステップ S14）という各ステップを含む。例えば、ステップ S11 はヘリウム精製器 23 によりヘリウムガスの純度を調整することで、ステップ S12 はバルブ 22 の開度を調整することで、ステップ S13 は円筒管 24 の誘電体材料を交換することで、ステップ S14 はコントローラ 27 により交流電源 26 の電圧の振幅及び / 又は周波数を制御することで実行できる。なお、ステップ S14 の誘電体バリア放電における電圧の振幅及び / 又は周波数とは、放電用電極 25 に印加する低周波電圧の振幅及び / 又は周波数のことである。

【0032】

上記のパラメータ調整 / 部材選択を行った後のヘリウムプラズマが発生する光のうち、波長範囲が 250 ~ 700nm の発光スペクトルを測定する（ステップ S20）。ユーザはその測定結果を確認し、波長が 640nm の輝線強度が他の波長の各輝線強度よりも大きい（すなわち最

10

20

30

40

50

大)かどうかが判断する(ステップS30)。最大ではないと判断する場合は、再度、パラメータ調整/部材選択を行う(ステップS10)。その際、ステップS10においては、発光スペクトルの測定結果を考慮した調整を行う。例えば、発光スペクトルにおいて、水素原子の輝線(波長が656nm)や酸素原子の輝線(波長が533nm及び544nm)が強く現れている場合は、誘電体部材をより水酸基(OH)含有量の少ないものとし(ステップS13)、水素原子や酸素原子以外の波長の輝線が強く現れている場合は、導入するヘリウムガスの純度を高めるよう調整する(ステップS11)。例えば図8に示すスペクトルデータは、検出器にヘリウムガス配管を接続した直後に測定した場合である。窒素の輝線(波長391nm)が強く現れており、配管内壁や接続部に混入した大気の置換がまだ十分ではないか、接続部にわずかなリークがあることを示している。時間をかけて十分な置換を行うか、リーク箇所を特定し、対処を行う必要がある。また、ヘリウム分子イオン(He_2^+)の輝線(波長が640nm)強度が絶対的に小さいのであれば、導入するヘリウムガスの流量を増やすよう調整したり(ステップS12)、誘電体バリア放電における電圧の振幅及び/又は周波数を上げるよう調整する(ステップS14)。

そうして再び発光スペクトルを測定する(S20)。このような作業を繰り返し、波長が640nmの輝線強度が他の波長の各輝線強度よりも大きくなった時点で調整を終了する。

【0033】

このようにして、ヘリウムプラズマが発する250~700nmの波長範囲の光の中で640nmの光の強度が最大となるように放電イオン化電流検出器を調整する。

【0034】

上記調整方法により放電イオン化電流検出器の調整を行ったところ、例えば、以下の条件において、ヘリウムプラズマが発する250~700nmの波長範囲の光の中で640nmの光の強度が最大となることを確認した。まず、ヘリウム精製器23は、不純物濃度が10bbp以下のヘリウムガスを精製するヘリウム精製器とする。次に、バルブ22の開度を変えて導入するヘリウムガスの流量を、プラズマ生成部20内部のヘリウムガスを0.05~2sec程度で置換できる程度の大きさとする。ヘリウムプラズマの密度は流量値に応じた大きさとなる。さらに、円筒管24は、水酸基(OH)含有量が10ppm以下の合成石英ガラスで形成する。最後に、放電用電極25に、振幅1~10kV、周波数1~50kHzの交流電圧を印加するよう、コントローラ27により交流電源26を制御する。なお、円筒管24は、サファイヤガラスや高純度酸化アルミニウムからなる誘電体部材を用いて形成してもよい。

【0035】

図2は、上記の条件で生成したヘリウムプラズマの発光スペクトルを示す。横軸は波長(nm)を、縦軸はスペクトル強度(任意単位)を表している。この発光スペクトルには、ヘリウム原子の輝線(波長が588nm及び707nm)及びヘリウム分子イオン(He_2^+)の輝線(波長が640nm)の他、不純物である水素原子の輝線(波長が656nm)が現れている。また、波長が640nmの輝線強度は、他の波長の各輝線強度よりも大きく、支配的となっている。このことは、ヘリウム原子の3体衝突によるヘリウム分子イオン(He_2^+)の生成が安定的に行われていることを示しており、このようなヘリウムプラズマは、不純物濃度が低く、光量が大きくかつ安定した真空紫外光を発するヘリウムプラズマであることがわかる。

【0036】

一方、図3は、円筒管24を、水酸基含有量が200ppm以上の熔融石英ガラスで形成し、それ以外の条件は上記と同じとした場合のヘリウムプラズマの発光スペクトルを示す。この発光スペクトルにも、ヘリウム原子の輝線(波長が588nm及び707nm)及びヘリウム分子イオン(He_2^+)の輝線(波長が640nm)の他、不純物である水素原子の輝線(波長が656nm)が現れているが、さらに、図2の発光スペクトルにはなかった、酸素原子の輝線(波長が533nm及び544nm)も現れている。加えて、波長が656nmの輝線強度が大きくなり、波長が640nmの輝線強度よりも支配的となっている。これは、石英ガラスがヘリウムプラズマに晒されることで、そこに含まれていた水酸基(OH)が、プラズマにより酸素(O)や水素(H)に分解して放出されたことを示している。このようなヘリウムプラズマは、不純物濃度が高く、該ヘリウムプラズマが発する真空紫外光は、光量が小さくかつ不安定とな

10

20

30

40

50

る。

【0037】

以上のとおり、上述の条件のもと放電イオン化電流検出器において生成されるヘリウムプラズマは、不純物濃度が低く、その結果、光量が大きくかつ安定した真空紫外光を発するため、放電イオン化電流検出器における測定の精度及び再現性が向上する。

また、予め、実験等によりそのような条件を定めておけば、以後、スペクトルアナライザ42を用いなくとも(すなわち図1に記載した構成であっても)、同様の性能を有する放電イオン化電流検出器を得ることが可能となる。すなわち、ヘリウムガスの純度及び流量を所定量に設定した上で、実験結果に基づいて、640nmの輝線強度が最大となる振幅及び/又は周波数の低周波電圧を供給するとよい。同様に、低周波電圧の振幅及び周波数を所定値に設定した上で、実験結果に基づいて、640nmの輝線強度が最大となるヘリウムガスの純度及び/又は流量を設定するとよい。

10

【0038】

図4に示す構成の放電イオン化電流検出器を用いることには、以下のような利点もある。一般に、放電イオン化電流検出器を長期間使用すると、各 부품の経時劣化等に伴い、検出器において生成されるヘリウムプラズマも異なったものとなる。その結果、250~700nmの波長範囲において波長が640nmの輝線強度が他の波長の各輝線強度よりも大きくなるという発光スペクトルを有するヘリウムプラズマを生成できなくなるおそれがある。

【0039】

しかし、図4に示す構成であれば、使用者は、ヘリウムプラズマの真空紫外光における発光状態を把握したうえで試料成分の分析を行うことができるようになる。ここで、例えばあらかじめ発光状態の良否を判断するための判断基準を設けておけば、その判断基準とスペクトラムアナライザの測定結果とを照らし合わせることで的確な判断が可能となる。判断基準は、波長が640nmの輝線強度と他の各輝線強度との比較であってもよく、640nmの輝線強度の大きさのみであってもよい。また、例えば波長が640nmの輝線強度が、波長が56nmである水素原子の輝線強度より(例えば3倍程度)大きいといった判断基準でもよい。使用者はこのような判断基準に基づいて、発光状態が良いと判断した場合は試料成分の分析を行い、真空紫外光の発光状態が悪いと判断した場合は試料成分の分析を中止し、上述の調整を行うといったことが可能となる。

20

ここで、250~700nm(紫外線から可視光)の波長範囲に対応した発光スペクトルアナライザは、真空紫外光を直接観測するための大型で高価な真空紫外分光装置等よりも安価であるため、検出器の製造コストの観点からも望ましいものとなる。

30

【0040】

図4の他に、ヘリウムプラズマの発光状態を確認する装置としては、図5に示す構成もある。この構成では、ヘリウムプラズマが発した光を、波長フィルタ51を通過させた後、フォトダイオード52に入射させる。フォトダイオード52は、入射した光の強度に応じた量の電荷を生ずる。これにより電流が流れるので、この電流をアンプ53で増幅し、電流/電圧変換器54で電圧として測定する。波長フィルタ51は、640nmの波長の輝線を通過させるようにしておく。このような構成であっても、波長が640nmの輝線強度を測定してヘリウムプラズマの発光状態を確認することができる。また、上述の発光スペクトルアナライザを用いた場合よりも、検出器の製造コストが下がる。

40

【0041】

さらに、ヘリウムプラズマの発光状態から、低周波誘電体バリア放電における電圧及び周波数を自動的に制御するようにした構成を図6に示す。ここでは、電流/電圧変換器61とコントローラ62を、制御ライン63で接続し、通信できるようにした。コントローラ62は、電流/電圧変換器61の測定結果に基づいて交流電源26の電圧の振幅及び/又は周波数を制御する。ここでの制御は、ヘリウムプラズマが発する、波長が640nmの輝線強度が、他の波長の輝線強度よりも大きく、一定とする制御である。このような制御により、波長が640nmの輝線強度を一定とすれば、ヘリウムプラズマの真空紫外光の発光状態をより安定させることができ、検出器の測定の精度及び再現性をさらに向上させること

50

ができる。

電圧の振幅及びノ又は周波数を制御する際には、ヘリウムプラズマのプラズマ温度が高くなりすぎないように注意する必要がある。温度が上がりすぎると、円筒管24を形成する誘電体部材の表面から放出される不純物も増加してしまうためである。このような点を考慮すると、振幅は1~10kV、周波数は1~50kHzの範囲とすることが好ましい。

なお、コントローラ62は、電流/電圧変換器61の測定結果に基づいて、ヘリウム精製器23を制御し、ヘリウムガスの純度を調整することで、ヘリウムプラズマが発する、波長が640nmの輝線強度が、他の波長の輝線強度よりも大きく、一定となるようにしてもよい。同様に、コントローラ62は、電流/電圧変換器61の測定結果に基づいて、バルブ22を制御し、ヘリウムガスの流量を調整することで、ヘリウムプラズマが発する、波長が640nmの輝線強度が、他の波長の輝線強度よりも大きく、一定となるようにしてもよい。

10

【符号の説明】

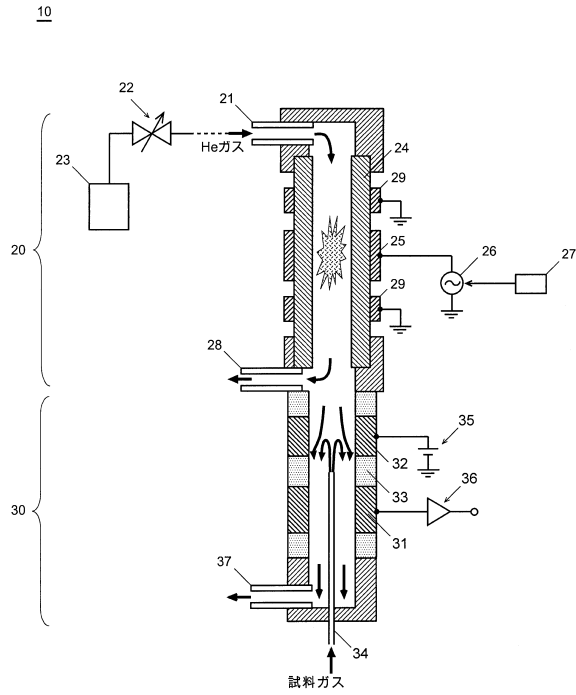
【0042】

- 10 ... 放電イオン化電流検出器
- 20 ... プラズマ生成部
- 21 ... ガス導入口
- 22 ... バルブ
- 23 ... ヘリウム精製器
- 24 ... 円筒管
- 25 ... 放電用電極
- 26 ... 交流電源
- 27、62 ... コントローラ
- 28、37 ... 排出口
- 29 ... 接地電極
- 30 ... イオン収集部
- 31 ... イオン収集用電極
- 32 ... バイアス用電極
- 33 ... 絶縁部材
- 34 ... キャピラリ
- 35 ... 直流電源
- 36 ... アンプ
- 41 ... 光ファイバ
- 42 ... スペクトラムアナライザ
- 51 ... 波長フィルタ
- 52 ... フォトダイオード
- 53 ... アンプ
- 54、61 ... 電流/電圧変換器
- 63 ... 制御ライン

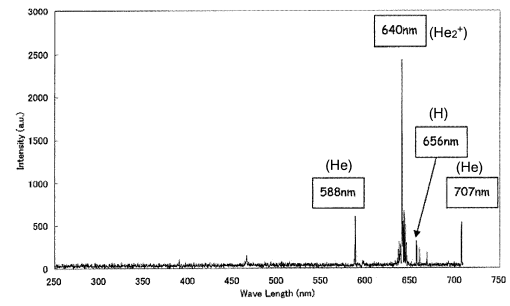
20

30

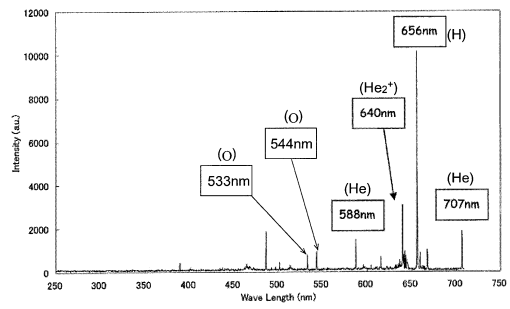
【図1】



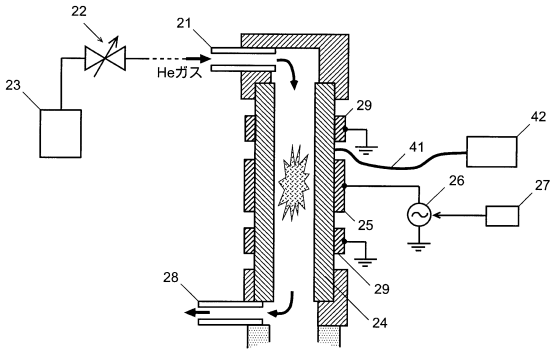
【図2】



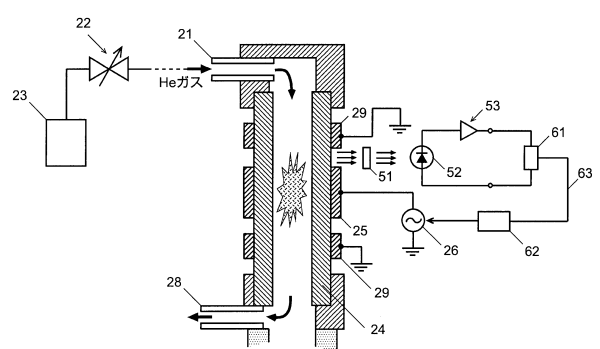
【図3】



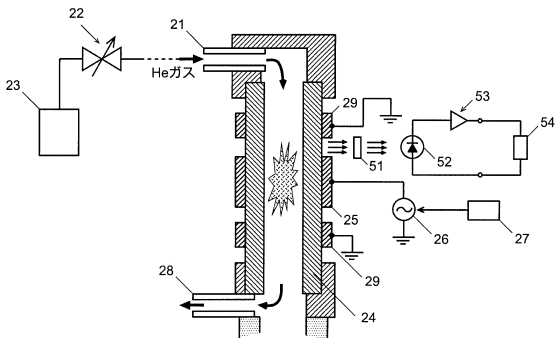
【図4】



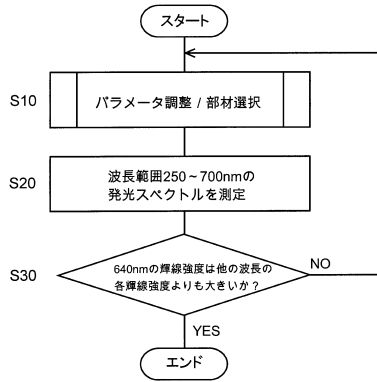
【図6】



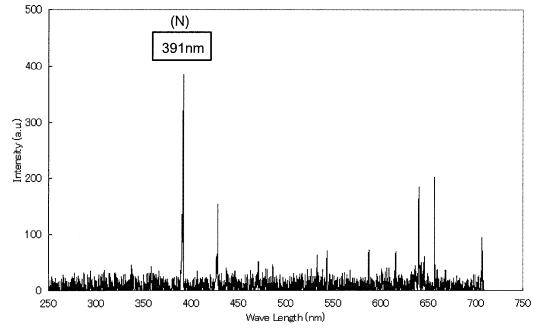
【図5】



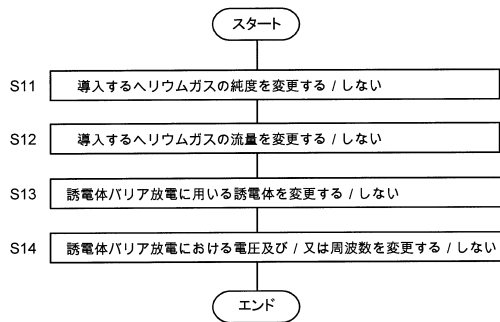
【 図 7 】



【 図 8 】



S10



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2012/169419(WO, A1)

特開2011-038961(JP, A)

特開2011-117854(JP, A)

国際公開第2009/119050(WO, A1)

GRAS R et al, Gas Chromatographic Applications with the Dielectric Barrier Discharge Detector, Journal of Chromatographic Science, 2006年 2月, Vol.44, No.2, Page.101-107,3A-4A

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 27/70

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)