

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5423439号
(P5423439)

(45) 発行日 平成26年2月19日 (2014. 2. 19)

(24) 登録日 平成25年12月6日 (2013. 12. 6)

(51) Int. Cl.

F I

GO 1 N 30/64 (2006. 01)

GO 1 N 30/64

F

GO 1 N 27/68 (2006. 01)

GO 1 N 27/68

B

請求項の数 6 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2010-20451 (P2010-20451)
 (22) 出願日 平成22年2月1日 (2010. 2. 1)
 (65) 公開番号 特開2011-158357 (P2011-158357A)
 (43) 公開日 平成23年8月18日 (2011. 8. 18)
 審査請求日 平成24年5月15日 (2012. 5. 15)

(73) 特許権者 000001993
 株式会社島津製作所
 京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地
 (74) 代理人 110001069
 特許業務法人京都国際特許事務所
 (72) 発明者 品田 恵
 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 西本 尚弘
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放電イオン化電流検出器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プラズマガスが流通する第 1 ガス流路中に低周波交流電場による誘電体バリア放電を発生させ、該放電によりプラズマガスからプラズマを生成させるプラズマ生成手段と、前記第 1 ガス流路に連続する第 2 ガス流路中において前記プラズマの作用によってイオン化された試料ガス中の試料成分によるイオン電流を検出する電流検出手段と、を具備する放電イオン化電流検出器において、

a) 前記第 1 ガス流路中にプラズマガスを流通させるために、前記プラズマ生成手段によるプラズマ生成領域を挟んで、該第 1 ガス流路の一端側に設けられたプラズマガス供給口、及び、該流路の他端側に設けられたプラズマガス排出口と、

b) 前記第 2 ガス流路中に試料ガスを供給する試料ガス導入手段と、

c) 前記試料ガス導入手段により導入された試料ガスを希釈して前記第 2 ガス流路中に流通させるために、前記電流検出手段による電流検出領域を挟んで、該第 2 ガス流路の一端側に設けられた希釈ガス供給口、及び、該流路の他端側に設けられた希釈ガス排出口と、

d) 前記プラズマガス供給口及び前記希釈ガス供給口に、又は、前記プラズマガス排出口及び前記希釈ガス排出口に、それぞれ設けられ、前記プラズマ生成領域を通過するガスの流量と前記電流検出領域を通過するガスの流量とを独立に調整可能であるガス流量調整手段と、

を備えることを特徴とする放電イオン化電流検出器。

【請求項 2】

プラズマガスが流通する第 1 ガス流路中に低周波交流電場による誘電体バリア放電を発生させ、該放電によりプラズマガスからプラズマを生成させるプラズマ生成手段と、前記第 1 ガス流路に連続する第 2 ガス流路中において前記プラズマの作用によってイオン化された試料ガス中の試料成分によるイオン電流を検出する電流検出手段と、を具備する放電イオン化電流検出器において、

a) 前記第 1 ガス流路中にプラズマガスを流通させるために、前記プラズマ生成手段によるプラズマ生成領域を挟んで、該第 1 ガス流路の一端側に設けられたプラズマガス供給口、及び、該流路の他端側に設けられたプラズマガス排出口と、

b) 前記第 2 ガス流路中に試料ガスを供給する試料ガス導入手段と、

c) 前記試料ガス導入手段により導入された試料ガスを希釈して前記第 2 ガス流路中に流通させるために、前記電流検出手段による電流検出領域を挟んで、該第 2 ガス流路の一端側に設けられた希釈ガス供給口、及び、該流路の他端側に設けられた希釈ガス排出口と、

d) 前記プラズマガス排出口及び前記希釈ガス排出口にそれぞれ設けられたガス流量調整手段と、

を備え、前記プラズマガス供給口及び前記希釈ガス供給口は前記第 1 ガス流路と前記第 2 ガス流路との接続部に共通に設けられていることを特徴とする放電イオン化電流検出器。

【請求項 3】

プラズマガスが流通する第 1 ガス流路中に低周波交流電場による誘電体バリア放電を発生させ、該放電によりプラズマガスからプラズマを生成させるプラズマ生成手段と、前記第 1 ガス流路に連続する第 2 ガス流路中において前記プラズマの作用によってイオン化された試料ガス中の試料成分によるイオン電流を検出する電流検出手段と、を具備する放電イオン化電流検出器において、

a) 前記第 1 ガス流路中にプラズマガスを流通させるために、前記プラズマ生成手段によるプラズマ生成領域を挟んで、該第 1 ガス流路の一端側に設けられたプラズマガス供給口、及び、該流路の他端側に設けられたプラズマガス排出口と、

b) 前記第 2 ガス流路中に試料ガスを供給する試料ガス導入手段と、

c) 前記試料ガス導入手段により導入された試料ガスを希釈して前記第 2 ガス流路中に流通させるために、前記電流検出手段による電流検出領域を挟んで、該第 2 ガス流路の一端側に設けられた希釈ガス供給口、及び、該流路の他端側に設けられた希釈ガス排出口と、

d) 前記プラズマガス供給口及び前記希釈ガス供給口にそれぞれ設けられたガス流量調整手段と、

を備え、前記プラズマガス排出口及び前記希釈ガス排出口は前記第 1 ガス流路と前記第 2 ガス流路との接続部に共通に設けられていることを特徴とする放電イオン化電流検出器。

【請求項 4】

プラズマガスが流通する第 1 ガス流路中に低周波交流電場による誘電体バリア放電を発生させ、該放電によりプラズマガスからプラズマを生成させるプラズマ生成手段と、前記第 1 ガス流路に連続する第 2 ガス流路中において前記プラズマの作用によってイオン化された試料ガス中の試料成分によるイオン電流を検出する電流検出手段と、を具備する放電イオン化電流検出器において、

a) 前記第 1 ガス流路中にプラズマガスを流通させるために、前記プラズマ生成手段によるプラズマ生成領域を挟んで、該第 1 ガス流路の一端側に設けられたプラズマガス供給口、及び、該流路の他端側に設けられたプラズマガス排出口と、

b) 前記第 2 ガス流路中に試料ガスを供給する試料ガス導入手段と、

c) 前記試料ガス導入手段により導入された試料ガスを希釈して前記第 2 ガス流路中に流通させるために、前記電流検出手段による電流検出領域を挟んで、該第 2 ガス流路の一端側に設けられた希釈ガス供給口、及び、該流路の他端側に設けられた希釈ガス排出口と、

d) 前記プラズマガス供給口及び前記希釈ガス供給口に、又は、前記プラズマガス排出口及び前記希釈ガス排出口に、それぞれ設けられたガス流量調整手段と、

を備え、

前記第 1 ガス流路と前記第 2 ガス流路の接続部に、前記プラズマガス供給口且つ前記希釈ガス供給口、又は前記プラズマガス排出口且つ前記希釈ガス排出口としての共通のガス供給口 / 排出口が設けられ、前記プラズマ生成手段によるプラズマ生成領域を挟んで第 1 ガス流路の他端に、前記プラズマガス排出口又は前記プラズマガス供給口としてのプラズマガス排出口 / 供給口が設けられ、前記電流検出手段による電流検出領域を挟んで第 2 ガス流路の他端に、前記希釈ガス排出口又は前記希釈ガス供給口としての希釈ガス排出口 / 供給口が設けられ、さらに、前記ガス供給口 / 排出口、前記プラズマガス排出口 / 供給口、及び前記希釈ガス排出口 / 供給口にはそれぞれガスの流通方向を切り替える切替手段が設けられ、前記ガス流量調整手段は、前記プラズマガス排出口 / 供給口とそれに設けられた前記切替手段との間、及び、前記希釈ガス排出口 / 供給口とそれに設けられた前記切替手段との間、にそれぞれ設けられ、且つ、前記切替手段によるガス流通方向の切替えに伴って前記試料ガス導入手段による第 2 ガス流路中への試料ガスの導入位置を移動させる導入位置切替手段を備えることを特徴とする放電イオン化電流検出器。

10

【請求項 5】

請求項 4 に記載の放電イオン化電流検出器であって、

測定対象の試料の濃度範囲に応じて、前記切替手段によるガス流通方向の切替え、及び導入位置切替手段による試料ガスの導入位置の移動を行う制御手段をさらに備えることを特徴とする放電イオン化電流検出器。

【請求項 6】

20

プラズマガスが流通するガス流路中に低周波交流電場による誘電体バリア放電を発生させ、該放電によりプラズマガスからプラズマを生成させるプラズマ生成手段と、その下流側の前記ガス流路中にあって前記プラズマの作用によってイオン化された試料ガス中の試料成分によるイオン電流を検出する電流検出手段と、を具備する放電イオン化電流検出器において、

a) 前記ガス流路中にプラズマガスを流通させるために、前記プラズマ生成手段によるプラズマ生成領域を挟んで、前記電流検出手段による電流検出領域と反対側に設けられたプラズマガス供給口と、

b) 前記プラズマ生成領域と前記電流検出領域との間で前記ガス流路中からプラズマガスの一部を排出するガス分岐排出口と、

30

c) 前記ガス流路中で前記分岐排出口と前記電流検出領域との間に試料ガスを供給する試料ガス導入手段と、

d) 前記電流検出領域よりも下流側の前記ガス流路に設けられたガス排出口と、

e) 前記ガス分岐排出口及び前記ガス排出口にそれぞれ設けられ、前記プラズマ生成領域を通過するガスの流量と前記電流検出領域を通過するガスの流量とを独立に調整可能であるガス流量調整手段と、

を備えることを特徴とする放電イオン化電流検出器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

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に関し、更に詳しくは、低周波バリア放電を利用した放電イオン化電流検出器に関する。

【背景技術】

【0002】

GC 用の検出器としては、熱伝導度検出器 (TCD)、エレクトロンキャプチャ検出器 (ECD)、水素炎イオン化検出器 (FID)、炎光光度検出器 (FPD)、フレイムサーミオニク検出器 (FTD) など、様々な方式の検出器が、従来から実用に供されている。こうした検出器の中で最も一般的に、特に有機物を検出するため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

50

ン電流を測定するものであり、6桁程度の広いダイナミックレンジを達成している。しかしながら、FIDは、(1)イオン化効率が低いため十分に低い最小検出量が得られない、(2)アルコール類、芳香族、塩素系物質に対するイオン化効率が低い、(3)危険性の高い水素を必要とするため防爆設備等の特別な設備を設置する必要があり、取扱いも面倒である、といった欠点を有している。

【0003】

一方、無機物から低沸点有機化合物までを高い感度で検出可能な検出器として、パルス放電イオン化電流検出器(PDD:Pulsed Discharge Detector)が従来知られている(特許文献1など参照)。PDDでは、高圧のパルス放電によってヘリウム分子などを励起し、その励起状態にある分子が基底状態に戻る際に発生する光エネルギーを利用して分析対象の分子をイオン化する。そして、生成されたイオンによるイオン電流を検出し、分析対象の分子の量(濃度)に応じた検出信号を得る。

10

【0004】

上記PDDでは一般的に、FIDよりも高いイオン化効率を達成することができる。一例を挙げると、プロパンに対するFIDのイオン化効率は0.0005%程度にすぎないのに対し、PDDでは0.07%程度のイオン化効率を得られている。しかしながら、それにも拘わらずPDDのダイナミックレンジはFIDに及ばず、1桁程度以上低いのが実状である。これが、PDDがFIDほど普及しない一つの原因である。

【0005】

従来のPDDにおけるダイナミックレンジの制約要因は、イオン化のためのプラズマの不安定性やプラズマ状態の周期的変動であると考えられる。これに対し、プラズマ状態を安定化・定常化するために、低周波交流励起誘電体バリア放電(以下「低周波バリア放電」と称す)を利用した放電イオン化電流検出器が提案されている(特許文献2など参照)。低周波バリア放電により生成されるプラズマは大気圧非平衡プラズマであり、高周波放電によるプラズマのような高温にはなりにくい。また、パルス高電圧励起によるプラズマのような印加電圧の状態の遷移に伴う周期的な変動も抑制され、安定した定常的なプラズマ状態が得られ易い。こうしたことから、本願発明者は低周波バリア放電を利用した放電イオン化電流検出器に関する様々な検討や提案を行ってきている(特許文献3、非特許文献1、2など参照)。

20

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第5394092号明細書

【特許文献2】米国特許第5892364号明細書

【特許文献3】国際公開第2009/119050号パンフレット

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】品田ほか3名、「大気圧マイクロプラズマを用いたガスクロマトグラフ用イオン化電流検出器」、2008年春季第55回応用物理学関係連合講演会予稿集

【非特許文献2】品田ほか3名、「大気圧マイクロプラズマを用いたガスクロマトグラフ用イオン化電流検出器(II)」、2008年秋季第69回応用物理学会学術講演会講演予稿集

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

前述のように低周波バリア放電はプラズマ状態が安定でありノイズの点でも有利であるものの、次のような問題がある。

一般に放電イオン化電流検出器では、プラズマガスと試料ガスとが混合され、その混合ガス中で試料のイオン化が行われる。このとき、プラズマの安定性やイオン化効率という観点では、プラズマガスの流量は大きいほうがよい。その理由の1つは、プラズマガスの

50

流量が大きいと、プラズマにより加熱される電極からの熱放散がそれだけ大きく、電極の過熱を防止してその損傷を抑えることができるからである。また、電極や管路内壁から放出される様々な不純物が迅速に運び去られるため、その影響を軽減する効果も得られる。一方で、試料ガスはプラズマガスによって希釈されてしまうから、試料成分の検出感度を高めるにはプラズマガスの流量は少ないほうがよい。このため、装置の汎用性を持たせるためには、プラズマの安定性と検出感度との適度な妥協の下でプラズマガス流量を決めることになり、例えばごく微量な成分の検出といった用途には対応することができない。

【 0 0 0 9 】

また、揮発性有機化合物（VOC）検出等を目的としたフィールド分析用の可搬型GC装置では、ガス源として小型ガスポンプを使用するという制約上、プラズマガス流量を可能な限り低くして検出動作を実施したいという要求がある。一方、高濃度の試料を測定する場合には、プラズマガスの流量が少ないと試料が十分に希釈されず、その濃度が検出感度の線形領域から外れてしまって定量性が得られなくなるおそれがある。

【 0 0 1 0 】

即ち、従来の放電イオン化電流検出器では、検出可能な試料濃度範囲のプラズマガス流量依存性が大きいために、様々な使用目的や用途、測定対象試料の広範な濃度範囲などに1台の装置で対応することが困難であり、様々な要求に応じてそれぞれ専用の装置を用意する必要があった。本発明はこうした点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、測定対象試料の広範な濃度範囲に対応可能であるとともに、使用目的、用途、状況に応じた最適な測定を行うことができる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】

【 0 0 1 1 】

上記課題を解決するために成された本発明の第1の態様は、プラズマガスが流通する第1ガス流路中に低周波交流電場による誘電体バリア放電を発生させ、該放電によりプラズマガスからプラズマを生成させるプラズマ生成手段と、前記第1ガス流路に連続する第2ガス流路中であって前記プラズマの作用によってイオン化された試料ガス中の試料成分によるイオン電流を検出する電流検出手段と、を具備する放電イオン化電流検出器において、

a) 前記第1ガス流路中にプラズマガスを流通させるために、前記プラズマ生成手段によるプラズマ生成領域を挟んで、該第1ガス流路の一端側に設けられたプラズマガス供給口、及び、該流路の他端側に設けられたプラズマガス排出口と、

b) 前記第2ガス流路中に試料ガスを供給する試料ガス導入手段と、

c) 前記試料ガス導入手段により導入された試料ガスを希釈して前記第2ガス流路中に流通させるために、前記電流検出手段による電流検出領域を挟んで、該第2ガス流路の一端側に設けられた希釈ガス供給口、及び、該流路の他端側に設けられた希釈ガス排出口と、

d) 前記プラズマガス供給口及び前記希釈ガス供給口に、又は、前記プラズマガス排出口及び前記希釈ガス排出口に、それぞれ設けられ、前記プラズマ生成領域を通過するガスの流量と前記電流検出領域を通過するガスの流量とを独立に調整可能であるガス流量調整手段と、

を備えることを特徴としている。

【 0 0 1 2 】

上記プラズマガスとしては、ヘリウム、アルゴン、窒素、ネオン、キセノンのいずれか1つ、又はそれらの混合ガスなどを用いることができる。また、希釈ガスも同様のガスを用いることができる。

【 0 0 1 3 】

上記プラズマ生成手段は、第1ガス流路中に露出し、少なくとも一方の表面が誘電体に被覆された対をなす放電用電極と、該放電電極に周波数範囲が1[kHz]～100[kHz]である低周波交流電圧を印加する交流電源と、を含むものとすることができる。

【 0 0 1 4 】

本発明の第2の態様は、プラズマガスが流通する第1ガス流路中に低周波交流電場による誘電体バリア放電を発生させ、該放電によりプラズマガスからプラズマを生成させるプラズマ生成手段と、前記第1ガス流路に連続する第2ガス流路中において前記プラズマの作用によってイオン化された試料ガス中の試料成分によるイオン電流を検出する電流検出手段と、を具備する放電イオン化電流検出器において、

a)前記第1ガス流路中にプラズマガスを流通させるために、前記プラズマ生成手段によるプラズマ生成領域を挟んで、該第1ガス流路の一端側に設けられたプラズマガス供給口、及び、該流路の他端側に設けられたプラズマガス排出口と、

b)前記第2ガス流路中に試料ガスを供給する試料ガス導入手段と、

c)前記試料ガス導入手段により導入された試料ガスを希釈して前記第2ガス流路中に流通させるために、前記電流検出手段による電流検出領域を挟んで、該第2ガス流路の一端側に設けられた希釈ガス供給口、及び、該流路の他端側に設けられた希釈ガス排出口と、

d)前記プラズマガス排出口及び前記希釈ガス排出口にそれぞれ設けられたガス流量調整手段と、

を備え、前記プラズマガス供給口及び前記希釈ガス供給口は前記第1ガス流路と前記第2ガス流路の接続部に共通に設けられている構成とする。

【0015】

また本発明の第3の態様は、プラズマガスが流通する第1ガス流路中に低周波交流電場による誘電体バリア放電を発生させ、該放電によりプラズマガスからプラズマを生成させるプラズマ生成手段と、前記第1ガス流路に連続する第2ガス流路中において前記プラズマの作用によってイオン化された試料ガス中の試料成分によるイオン電流を検出する電流検出手段と、を具備する放電イオン化電流検出器において、

a)前記第1ガス流路中にプラズマガスを流通させるために、前記プラズマ生成手段によるプラズマ生成領域を挟んで、該第1ガス流路の一端側に設けられたプラズマガス供給口、及び、該流路の他端側に設けられたプラズマガス排出口と、

b)前記第2ガス流路中に試料ガスを供給する試料ガス導入手段と、

c)前記試料ガス導入手段により導入された試料ガスを希釈して前記第2ガス流路中に流通させるために、前記電流検出手段による電流検出領域を挟んで、該第2ガス流路の一端側に設けられた希釈ガス供給口、及び、該流路の他端側に設けられた希釈ガス排出口と、

d)前記プラズマガス排出口及び前記希釈ガス排出口にそれぞれ設けられたガス流量調整手段と、

を備え、前記プラズマガス排出口及び前記希釈ガス排出口は前記第1ガス流路と前記第2ガス流路の接続部に共通に設けられている構成とする。

【0016】

第2の態様では、共通化されたプラズマガス供給口及び希釈ガス供給口を通して第1ガス流路と第2ガス流路の接続部付近にガスが導入されると、このガスは流路中で第1ガス流路方向と第2ガス流路方向とに分岐し、それぞれプラズマガス排出口と希釈ガス排出口に向かって流れる。前者のガス流は第1ガス流路中のプラズマ生成領域を通り、後者のガス流は第2ガス流路中の電流検出領域を通る。両方のガス流は基本的には独立しているから、それぞれのガス流量はプラズマガス排出口と希釈ガス排出口にそれぞれ設けられたガス流量調整手段により調整可能である。

【0017】

第3の態様では、プラズマガス供給口を通してプラズマガス供給口が第1ガス流路中に導入され、希釈ガス供給口を通して希釈ガス供給口が第2ガス流路中に導入されると、各ガスはいずれも共通化されたプラズマガス排出口及び希釈ガス排出口に向かって流れ、合流して排出される。この場合にも、前者のガス流は第1ガス流路中のプラズマ生成領域を通り、後者のガス流は第2ガス流路中の電流検出領域を通る。両方のガス流は基本的には独立しているから、それぞれのガス流量はプラズマガス供給口と希釈ガス供給口にそれぞれ設けられたガス流量調整手段により調整可能である。

【0018】

10

20

30

40

50

即ち、本発明に係る第1乃至第3の態様の放電イオン化電流検出器では、第1ガス流路と第2ガス流路とは連続しているものの、プラズマガスの流れと試料ガスを含む希釈ガスの流れとは基本的に分離されていて、少なくともプラズマガスがプラズマ生成領域を通過する前、及び希釈ガスが電流検出領域を通過する前の段階では両ガスは混合されない。そのため、2つのガス流量調整手段により、プラズマガスの流量と希釈ガスの流量とをそれぞれ独立に調整することができる。それ故に、いずれの態様においても、プラズマが安定に生じるようにプラズマガスの流量を適切な値に設定し、一方、試料ガス中の試料濃度に応じて適度な希釈度になるように希釈ガスの流量を設定することができる。これによって、プラズマの安定性を損なうことなく検出感度を上げることができる。

【0019】

特に低周波誘電体バリア放電では、プラズマは発熱を生じない非平衡プラズマであるものの、室温でも管路内壁や電極から不純物が放出されるため、プラズマガスの流量は大きいほうがプラズマの安定性は高くイオン化効率は向上する。一方、試料ガスに含まれる試料成分が微量であっても、希釈ガスの流量を流路中で円滑な流れが形成できる程度に小さく設定しておけば、高い電流出力を得ることができる。また、低周波誘電体バリア放電では、通常の金属電極放電では電極が損傷してしまうほどプラズマガスが低流量であっても放電がなされ試料成分の検出が可能であるから、例えばフィールド分析のようにガスの消費量をできるだけ抑えたい場合において、通常測定時にはプラズマガス、希釈ガスともに低流量に設定し、高濃度の試料測定時にのみ、希釈ガスの流量を増加させればよい。このとき、プラズマガスの流量も同時に増加させてしまうと、イオン化効率が変化して定量性が損なわれるが、プラズマガスの流量を変化させずに希釈ガスの流量のみを上げることができるため定量性も確保できる。

【0020】

なお、プラズマ励起による試料のイオン化はプラズマからの励起光の作用が支配的であるため、プラズマにより生成される化学種などが電流検出領域に到達しなくても、プラズマ生成領域からの励起光を無駄なく電流検出領域に到達させさえすれば十分に高いイオン化効率を達成できる。したがって、プラズマガスの流れが電流検出領域にまで到達しないことは、試料のイオン化の阻害要因にはならない。

【0021】

また本発明に係る放電イオン化電流検出器では、第2の態様と第3の態様とを切り替え可能な構成とすることもできる。即ち、本発明に係る第4の態様は、プラズマガスが流通する第1ガス流路中に低周波交流電場による誘電体バリア放電を発生させ、該放電によりプラズマガスからプラズマを生成させるプラズマ生成手段と、前記第1ガス流路に連続する第2ガス流路中にあって前記プラズマの作用によってイオン化された試料ガス中の試料成分によるイオン電流を検出する電流検出手段と、を具備する放電イオン化電流検出器において、

a)前記第1ガス流路中にプラズマガスを流通させるために、前記プラズマ生成手段によるプラズマ生成領域を挟んで、該第1ガス流路の一端側に設けられたプラズマガス供給口、及び、該流路の他端側に設けられたプラズマガス排出口と、

b)前記第2ガス流路中に試料ガスを供給する試料ガス導入手段と、

c)前記試料ガス導入手段により導入された試料ガスを希釈して前記第2ガス流路中に流通させるために、前記電流検出手段による電流検出領域を挟んで、該第2ガス流路の一端側に設けられた希釈ガス供給口、及び、該流路の他端側に設けられた希釈ガス排出口と、

d)前記プラズマガス供給口及び前記希釈ガス供給口に、又は、前記プラズマガス排出口及び前記希釈ガス排出口に、それぞれ設けられたガス流量調整手段と、

を備え、前記第1ガス流路と前記第2ガス流路の接続部に、前記プラズマガス供給口且つ前記希釈ガス供給口、又は前記プラズマガス排出口且つ前記希釈ガス排出口としての共通のガス供給口／排出口が設けられ、前記プラズマ生成手段によるプラズマ生成領域を挟んで第1ガス流路の他端に、前記プラズマガス排出口又は前記プラズマガス供給口としてのプラズマガス排出口／供給口が設けられ、前記電流検出手段による電流検出領域を挟ん

10

20

30

40

50

で第2ガス流路の他端に、前記希釈ガス排出口又は前記希釈ガス供給口としての希釈ガス排出口／供給口が設けられ、さらに、前記ガス供給口／排出口、前記プラズマガス排出口／供給口、及び前記希釈ガス排出口／供給口にはそれぞれガスの流通方向を切り替える切替手段が設けられ、前記ガス流量調整手段は、前記プラズマガス排出口／供給口とそれに設けられた前記切替手段との間、及び、前記希釈ガス排出口／供給口とそれに設けられた前記切替手段との間、にそれぞれ設けられ、且つ、前記切替手段によるガス流通方向の切替えに伴って前記試料ガス導入手段による第2ガス流路中への試料ガスの導入位置を移動させる導入位置切替手段を備える構成とする。

【0022】

第3の態様は、試料ガスを電流検出領域に円滑に流すために或る程度の流量の希釈ガスを流す必要があり、希釈率を極端に低くすることは難しい。これに対し、第2の態様は、電流検出領域に流す希釈ガスの流量をより小さくできるため、希釈率を容易に下げることができる。したがって、検出感度の点では第2の態様が有利であり、測定対象の試料濃度が低いときには第2の態様を採るとよい。一方、第2の態様では、高濃度の試料が試料ガス導入手段によりガス流路中に導入されると、希釈ガスにより未だ十分に希釈されない状態のガスがプラズマからの励起光を吸収し、電流検出領域に達する励起光の強度が下がってイオン化効率が下がるおそれがある。これに対し、第3の態様ではこうした状態は起こりにくいため、測定対象の試料濃度が高いときには第3の態様を採るとよい。また、第3の態様では、プラズマガスと希釈ガスの種類を異なるものとすることも可能である。

【0023】

第4の態様の放電イオン化電流検出器では、例えば測定対象の試料の濃度範囲に応じて、或いは、試料の種類や測定目的に応じて、第2の態様と第3の態様とのいずれかを選択することが可能である。こうした切替えは手動で行うようにしてもよいが、自動で行うようにしてもよい。例えば、上記構成の放電イオン化電流検出器は、測定対象の試料の濃度範囲に応じて、前記切替手段によるガス流通方向の切替え、及び導入位置切替手段による試料ガスの導入位置の移動を行う制御手段をさらに備える構成としてもよい。

【0024】

また上記課題を解決するために成された本発明の第5の態様は、プラズマガスが流通するガス流路中に低周波交流電場による誘電体バリア放電を発生させ、該放電によりプラズマガスからプラズマを生成させるプラズマ生成手段と、その下流側の前記ガス流路中であって前記プラズマの作用によってイオン化された試料ガス中の試料成分によるイオン電流を検出する電流検出手段と、を具備する放電イオン化電流検出器において、

a) 前記ガス流路中にプラズマガスを流通させるために、前記プラズマ生成手段によるプラズマ生成領域を挟んで、前記電流検出手段による電流検出領域と反対側に設けられたプラズマガス供給口と、

b) 前記プラズマ生成領域と前記電流検出領域との間で前記ガス流路中からプラズマガスの一部を排出するガス分岐排出口と、

c) 前記ガス流路中で前記分岐排出口と前記電流検出領域との間に試料ガスを供給する試料ガス導入手段と、

d) 前記電流検出領域よりも下流側の前記ガス流路に設けられたガス排出口と、

e) 前記ガス分岐排出口及び前記ガス排出口にそれぞれ設けられ、前記プラズマ生成領域を通過するガスの流量と前記電流検出領域を通過するガスの流量とを独立に調整可能であるガス流量調整手段と、

を備えることを特徴としている。

【0025】

第1乃至第4の態様の放電イオン化電流検出器ではプラズマ生成領域を通過するガス流と電流検出領域を通過するガス流とは分離されていたが、この第5態様の放電イオン化電流検出器では、プラズマ生成領域を通過したプラズマガスの一部がガス分岐排出口から排出され、その残りが電流検出領域を通過する。したがって、プラズマ生成領域を通過するガス流と電流検出領域を通過するガス流とは分離されていないが、2つのガス流量調整手

段の流量を適宜に設定することにより、プラズマ生成領域及び電流検出領域を通過するガス流の流量をそれぞれ独立に調整可能であることは第 1 の態様と同様である。

【発明の効果】

【0026】

本発明に係る放電イオン化電流検出器によれば、プラズマ生成領域を通過するガス（プラズマガス）の流量と電流検出領域を通過するガス（希釈ガス）の流量とをそれぞれ独立に調整することが可能であるため、次のような利点を享受できる。

【0027】

（１）プラズマ生成領域に流れるガス流量を大きくしてプラズマの安定性を高め、プラズマから放出される励起光の作用によるイオン化の効率も向上させることができる。一方、電流検出領域に流れるガス流量は小さくし、試料ガス中の成分濃度が低い（微量である）場合に希釈率を下げて検出感度を上げることができる。

10

（２）フィールド分析のようにガス消費量をできるだけ抑えたい場合においては、プラズマ生成に支障がない程度にプラズマ生成領域に流れるガス流量を小さくしつつ、高濃度の試料に対して電流検出領域に流れるガス流量を大きくし希釈率を上げ、直線性の高い検出範囲で検出を行うようにすることができる。

（３）測定目的や測定環境、或いは測定対象の試料の種類や濃度などに応じて、１台の検出器で適切な測定が可能となり、汎用性を持たせながら専用の検出器と同様の精度・感度の測定が行える。

【図面の簡単な説明】

20

【0028】

【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図。

【図２】本発明の他の実施例による放電イオン化電流検出器の概略構成図。

【図３】本発明の他の実施例による放電イオン化電流検出器の概略構成図。

【図４】本発明の他の実施例による放電イオン化電流検出器の概略構成図。

【発明を実施するための形態】

【0029】

[第１実施例]

本発明の一実施例（第１実施例）による放電イオン化電流検出器について図１を参照して説明する。図１は第１実施例による放電イオン化電流検出器の概略構成図である。

30

【0030】

本実施例の放電イオン化電流検出器 1 A は、石英などの誘電体から成る円筒管 2 を備え、この内部が第 1 ガス流路 3 となっている。円筒管 2 としては例えば外径が 3.9 [mm] の石英管を用いることができる。円筒管 2 の外壁面にそれぞれ所定距離離して、金属（例えば SUS、銅など）製の環状のプラズマ生成用電極 4、5、6 が周設されている。プラズマ生成用電極 4、5、6 と第 1 ガス流路 3 との間には円筒管 2 の壁面が存在するから、誘電体であるこの壁面自体が電極 4、5、6 の表面を被覆する誘電体被覆層として機能し、誘電体バリア放電を可能としている。

【0031】

３個のプラズマ生成用電極 4、5、6 のうち、中央の電極 4 には励起用高圧電源 10 が接続され、この電極 4 の上下に配置された電極 5、6 はいずれも接地されている。このように高電圧が印加される電極 4 を 2 つの接地した電極 5、6 で挟む構造とすることにより、放電で発生したプラズマがガス上流側（図 1 の下方）及び下流側（図 1 の上方）に拡がるのを抑え、実質的なプラズマ生成領域をプラズマ生成用電極 5、6 の間に制限することができる。励起用高圧電源 10 は低周波の高圧交流電圧を発生するものであり、その周波数は 1 [kHz] ~ 100 [kHz] の範囲、さらに好ましくは 5 [kHz] ~ 50 [kHz] の範囲とするとよい。また、交流電圧の波形形状は、正弦波、矩形波、三角波、鋸歯状などのいずれでもよい。

40

【0032】

円筒管 2 の下部には、反跳電極 12、バイアス電極 16、及びイオン収集電極 17 が、

50

アルミナ、P T F E 樹脂などの絶縁体 1 5 を間に介挿して配置されている。これらはいずれも同一内径の円筒形状体であり、それらの内側には円筒管 2 中の第 1 ガス流路 3 に連続した第 2 ガス流路 1 1 が形成されるから、電極 1 2、1 6、1 7 はこのガス流路 1 1 中のガスに直接晒される。反跳電極 1 2 は接地されており、プラズマ中の荷電粒子がイオン収集電極 1 7 に到達することを防止する。これによって、ノイズを低減し、S N 比を改善することができる。バイアス電極 1 6 はイオン電流検出部 2 0 に含まれるバイアス直流電源 2 1 に接続され、イオン収集電極 1 7 は同じくイオン電流検出部 2 0 に含まれる電流アンプ 2 2 に接続されている。第 2 ガス流路 1 1 中でバイアス電極 1 6 とイオン収集電極 1 7 の内側及びその間が実質的な電流検出領域である。

【 0 0 3 3 】

第 1 ガス流路 3 と第 2 ガス流路 1 1 との接続部に位置する反跳電極 1 2 にはガス供給管 7 が接続されており、該ガス供給管 7 を通して図示しないガス供給源から所定のガスがガス流路 3、1 1 中に供給される。円筒管 2 の上端、つまりガス供給管 7 の接続部を第 1 ガス流路 3 の始端とした場合の該ガス流路 3 の終端には、第 1 ガス排出管 8 が接続され、第 1 ガス排出管 8 には第 1 流量調節器 9 が設けられている。他方、ガス供給管 7 の接続部を第 2 ガス流路 1 1 の始端とした場合の該ガス流路 1 1 の終端には、第 2 ガス排出管 1 3 が接続され、第 2 ガス排出管 1 3 には第 2 流量調節器 1 4 が設けられている。さらに、第 2 ガス流路 1 1 中には細径の試料導入管 1 8 が挿入されており、試料導入管 1 8 を通して測定対象である試料成分を含む試料ガスが、第 2 ガス流路 1 1 中でガス供給管 7 の接続部に近い位置に供給される。

【 0 0 3 4 】

この放電イオン化電流検出器 1 A による検出動作を説明する。

図 1 中に右向き矢印で示すように、ガス供給管 7 を通してガス流路 3、1 1 中に希釈ガスを兼ねるプラズマガスが供給される。プラズマガスは電離され易いガスであり、例えばヘリウム、アルゴン、窒素、ネオン、キセノンなどのうちの 1 種又はそれらを 2 種以上混合したガスを用いることができる。第 1 流量調節器 9 及び第 2 流量調節器 1 4 の流量は、予めそれぞれ適宜の値に設定される。いま、第 1 流量調節器 9 により調節される第 1 ガス排出管 8 を通したガス流量が L_1 、第 2 流量調節器 1 4 により調節される第 2 ガス排出管 1 3 を通したガス流量が L_2 であるとする、ガス供給管 7 を通して供給されるガス流量は $L_1 + L_2$ である。

【 0 0 3 5 】

図 1 中に示すように、プラズマガスはガス供給管 7 から吐き出されたあとに上下に分岐され、第 1 ガス流路 3 中を上向きに、第 2 ガス流路 1 1 中を下向きに流れる。上向きに流れるプラズマガスはプラズマ生成領域を通過し、最終的に第 1 ガス排出管 8 を通して外部に排出される。他方、下向きに流れるプラズマガス（このときには希釈ガスとして機能する）は試料導入管 1 8 を通して供給される試料ガスと合流して電流検出領域を通過し、最終的に第 2 ガス排出管 1 3 を通して外部に排出される。したがって、プラズマ生成領域を流れるガス流と電流検出領域を流れるガス流とは基本的に独立であり、前者の流量は L_1 、後者の流量は L_2 （+ 試料ガスの流量 L_s ）である。

【 0 0 3 6 】

上述したようにプラズマガスが第 1 ガス流路 3 中に流通している状態で、励起用高圧電源 1 0 は駆動され、励起用高圧電源 1 0 は低周波の高圧交流電圧をプラズマ生成用の電極 4 と電極 5、6 との間に印加する。これにより、第 1 ガス流路 3 中で電極 5 及び電極 6 で挟まれるプラズマ生成領域に放電が起こる。この放電は誘電体被覆層（円筒管 2）を通して行われるため誘電体バリア放電である。この誘電体バリア放電によって、第 1 ガス流路 3 中を流れるプラズマガスが広く電離されてプラズマ（大気圧非平衡マイクロプラズマ）が発生する。

【 0 0 3 7 】

大気圧非平衡マイクロプラズマから放出された励起光は、第 1 ガス流路 3 及び第 2 ガス流路 1 1 中を通して試料ガスが存在する部位まで到達し、その試料ガス中の試料成分分子

10

20

30

40

50

(又は原子)をイオン化する。こうして生成された試料イオンは、バイアス電極 16 に印加されているバイアス直流電圧の作用により、イオン収集電極 17 で電子を授受する。これにより、生成された試料イオンの量、つまりは試料成分の量に応じたイオン電流が電流アンプ 22 に入力され、電流アンプ 22 はこれを増幅して検出信号として出力する。このようにして、この放電イオン化電流検出器 1A では、導入された試料ガスに含まれる試料成分の量(濃度)に応じた検出信号が出力される。

【0038】

上述したように 2 系統のプラズマガスの流れは独立であるから、例えば、流量 L1 はプラズマが安定し且つイオン化効率が良いように或る程度大きな流量としておき、流量 L2 は測定対象の試料濃度範囲に応じて適宜の希釈率になるように定めておけばよい。特に、試料濃度が低い場合に流量 L2 を小さくすれば、試料ガスはあまり希釈されない状態で電流検出領域を通過するので、高い感度で微量成分を検出することができる。即ち、プラズマの安定性を確保し高いイオン化効率を達成しつつ、高感度の検出を行うことができる。

【0039】

ただし、試料ガス中の試料成分の濃度が高い場合には、次のような問題が起こり易い。試料導入管 18 を通して第 2 ガス流路 11 中に導入された試料ガスはすぐには希釈されないため、試料導入管 18 の出口付近のガス中の試料濃度は高い状態となる。プラズマから到来する励起光はこの高濃度のガス中を通過するため、試料由来のイオンが大量に生成され、高い直線性を示す検出濃度範囲を外れた範囲で検出動作が行われるおそれがある。即ち、試料濃度が極端に高いような場合には、流量 L2 を増やしても必ずしも希釈の効果が十分には発揮されず、直線性が悪い状態でしか検出が行われないことがある。そこで、特に試料濃度が比較的高い場合には、次の第 2 実施例の構成を採用することが好ましい。

【0040】

[第 2 実施例]

図 2 は第 2 実施例による放電イオン化電流検出器 1B の概略構成図である。第 1 実施例と同一の構成要素には同一符号を付して詳しい説明を省略する。また、第 1 実施例における、ガス供給管 7、第 1 ガス排出管 8、第 1 流量調節器 9、第 2 ガス排出管 13、及び、第 2 流量調節器 14 に相当する構成要素は構成自体は同一であるものの機能が相違するため、別の名称及び符号を付している。即ち、この第 2 実施例の放電イオン化電流検出器では、円筒管 2 の上端に接続されたプラズマガス供給管 28 を通して第 1 ガス流路 3 にプラズマガスが供給され、イオン収集電極 17 よりも下方に接続された希釈ガス供給管 23 を通して第 2 ガス流路 11 に希釈ガスが供給される。プラズマガス供給管 28 にはプラズマガスの供給流量を調節する第 1 流量制御器 29 が、希釈ガス供給管 23 には希釈ガスの供給流量を調節する第 2 流量制御器 24 が設けられている。第 1 ガス流路 3 と第 2 ガス流路 11 との接続部付近にはプラズマガスと希釈ガスを共に排出する共通のガス排出管 27 が接続されている。それ以外に、第 2 ガス流路 11 中に挿入された試料導入管 18 の出口がイオン収集電極 17 よりも下方に位置している点も第 1 実施例の構成と相違する。

【0041】

図 2 中に矢印で示すように、この実施例の放電イオン化電流検出器 1B では、第 1 ガス流路 3 及び第 2 ガス流路 11 中を流れるガス流の方向が第 1 実施例とは反対になる。即ち、第 1 ガス流路 3 中のプラズマ生成領域をプラズマガスは下向きに流れ、第 2 ガス流路 11 中の電流検出領域を希釈ガスは上向きに流れ、両者は合流してガス排出管 27 を通して外部に排出される。したがって、第 1 流量制御器 29 により調節されるガス流量 L1、第 2 流量制御器 24 により調節されるガス流量 L2 がそれぞれ独立に流れる点は第 1 実施例と同じである。この場合、第 2 ガス流路 11 の下端付近で希釈ガスと試料ガスとが混合され上向きに進むから、電流検出領域の上部付近では試料ガスは十分に希釈された状態になっている。したがって、試料ガスの試料濃度が高い場合でもイオンが過剰に発生することがなく、直線性の高い範囲で検出を行うことができる。

【0042】

また、この構成では、プラズマガスと希釈ガスとを異なる種類のガスとすることができる。例えば、プラズマガスの種類を変更することにより励起エネルギーを変化させ、特定の化合物に対するイオン化効率を高めて検出感度を上げることができる。また、希釈ガスとしてメタンなどのドーパントガス（それ自体が励起によりイオン化し易いガス）を使用してもよい。この場合、試料ガス中に試料成分が導入されない状態で大きなイオン電流が流れ、試料成分が導入されるとその濃度に応じてイオン電流が減少するようにすることができる。即ち、これは電子捕獲型検出器（ECD）と同様の検出メカニズムである。

【0043】

[第3実施例]

上述したように第1実施例と第2実施例の基本的な構成は殆ど同じであるが、特に適切な試料濃度という点で両実施例には差がある。即ち、上述したように第1実施例は低濃度試料に対する高感度検出には適するものの高濃度試料の検出には難がある。これに対し、第2実施例は高濃度試料の検出には適するものの、或る程度以上の希釈ガスを流さないと第2ガス流路11中を円滑にガスが流れないことから、感度の点では第1実施例に劣る。そこで、幅広い試料濃度範囲に対応するためには、第1実施例の構成と第2実施例の構成とを適宜切り替え可能とした第3実施例の構成とするとよい。

【0044】

図3は第3実施例による放電イオン化電流検出器1Cの概略構成図である。第1及び第2実施例と同一の構成要素には同一符号を付して詳しい説明を省略する。

円筒管2の上端に一端が接続された第1ガス供給/排出管38には流路切替部40によりガス供給路又は排出路が択一的に接続され、円筒管2との接続部と流路切替部40の間には第1流量調節器39が設けられている。第2ガス流路11のイオン収集電極17の下方に一端が接続された第2ガス供給/排出管33には流路切替部42によりガス供給路又は排出路が択一的に接続され、第2ガス流路11との接続部と流路切替部42の間には第2流量調節器34が設けられている。さらに、第1ガス流路3と第2ガス流路11との接続部付近には第3ガス供給/排出管37が接続され、ガス供給/排出管37には流路切替部41によりガス供給路又は排出路が択一的に接続される。流路切替部40、41、42は制御部43により同期的に切り替えられる。また、試料導入管18は試料導入管駆動部44により第2ガス流路11中に進退自在に設けられており、図3中に実線で記載した位置と点線で記載した位置との間で移動可能である。

【0045】

この放電イオン化電流検出器1Cでは例えば、予め測定対象の試料の試料濃度の濃度範囲（レンジ）が図示しない入力部から入力されるようになっており、制御部43はその指示されたレンジに応じて流路切替部40、41、42による流路の接続を切り替えるとともに、試料導入管駆動部44により試料導入管18の位置を変更する。具体的には、通常レンジが指定された場合には、制御部43は流路切替部40、41、42で上の流路を各ガス供給/排出管38、33、37に接続するとともに、試料導入管18を実線の位置に移動させる。これにより、第2実施例の構成と同じとなり、上述した高濃度試料の検出に適した検出動作が実行される。微量成分検出のための低濃度レンジが指定された場合には、制御部43は流路切替部40、41、42で下の流路を各ガス供給/排出管38、33、37に接続するとともに、試料導入管18を点線の位置に移動させる。これにより、第1実施例の構成と同じとなり、上述した低濃度試料の検出に適した検出動作が実行される。もちろん、各流量調節器34、39での最適な流量は予め適宜設定しておけばよい。

【0046】

[第4実施例]

次に、本発明の他の実施例（第4実施例）による放電イオン化電流検出器1Dについて図4を参照して説明する。

この第4実施例は、構成上は、第1実施例の放電イオン化電流検出器1Aにおいて、ガス供給管7と第1ガス排出管8との接続位置を入れ替えたものである。これにより、希釈ガスを兼ねるプラズマガスは第1ガス流路3中を下向きに流れる。第1流量調節器9によ

り調節される第 1 ガス排出管 8 を通したガス流量が L_1 、第 2 流量調節器 14 により調節される第 2 ガス排出管 13 を通したガス流量が L_2 であるとする、第 1 ガス流路 3 中のプラズマ生成領域を流れるガス流量は $L_1 + L_2$ となる。つまり、この場合には、プラズマ生成領域を流れるガス流は第 1 実施例の場合よりも希釈ガスの分だけ多くなる。

【0047】

そして、第 1 ガス流路 3 の下端でガス流量 L_1 だけが分岐されて第 1 ガス排出管 8 を経て外部へと排出され、残りのガス流量 L_2 のプラズマガスが希釈ガスとして試料ガスと混合され、電流検出領域に流れる。したがって、この場合には、第 1 ガス流路 3 に流れるガス流と第 2 ガス流路 11 に流れるガス流とは独立ではなく、希釈率を変えるためにガス流量 L_2 を変更するとプラズマ生成領域に流れるガスの流量も変化する。それでも、各流量調節器 9、14 でガス流量を適切に調節することにより、プラズマ生成領域に流れるガス流量と電流検出領域に流れるガス流量とを所望のように設定することが可能であり、第 1 乃至第 3 実施例と同様の効果を達成できる。

【0048】

なお、上記実施例は本発明の一例であり、本発明の趣旨の範囲で適宜変形、修正、追加を行っても本願特許請求の範囲に包含されることは当然である。

【符号の説明】

【0049】

- 1 A、1 B、1 C、1 D ... 放電イオン化電流検出器
- 2 ... 円筒管
- 3 ... 第 1 ガス流路
- 4、5、6 ... プラズマ生成用電極
- 7 ... ガス供給管
- 8 ... 第 1 ガス排出管
- 9 ... 第 1 流量調節器
- 10 ... 励起用高圧電源
- 11 ... 第 2 ガス流路
- 12 ... 反跳電極
- 13 ... 第 2 ガス排出管
- 14 ... 第 2 流量調節器
- 15 ... 絶縁体
- 16 ... バイアス電極
- 17 ... イオン収集電極
- 18 ... 試料導入管
- 20 ... イオン電流検出部
- 21 ... バイアス直流電源
- 22 ... 電流アンプ
- 23 ... 希釈ガス供給管
- 24 ... 第 2 流量制御器
- 27 ... ガス排出管
- 28 ... プラズマガス供給管
- 29 ... 第 1 流量制御器
- 33 ... 第 2 ガス供給 / 排出管
- 34 ... 第 2 流量調節器
- 37 ... 第 3 ガス供給 / 排出管
- 38 ... 第 1 ガス供給 / 排出管
- 39 ... 第 1 流量調節器
- 40、41、42 ... 流路切替部
- 43 ... 制御部
- 44 ... 試料導入管駆動部

10

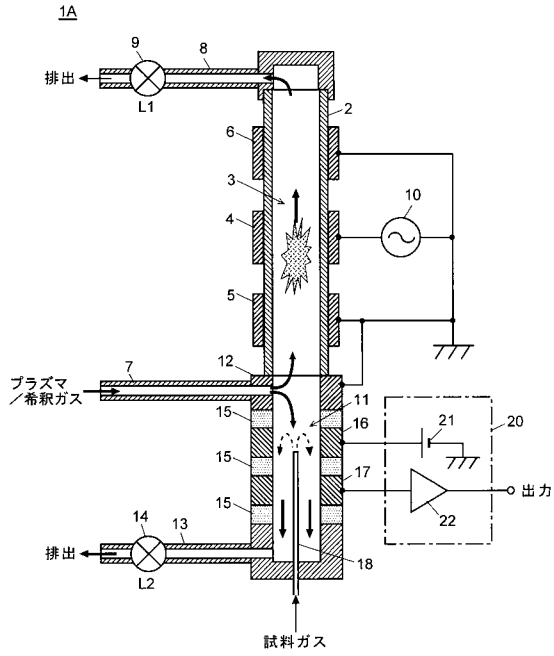
20

30

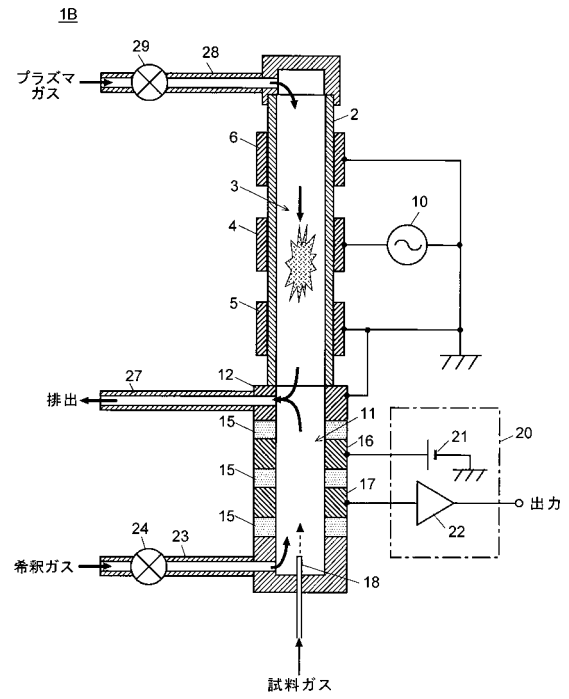
40

50

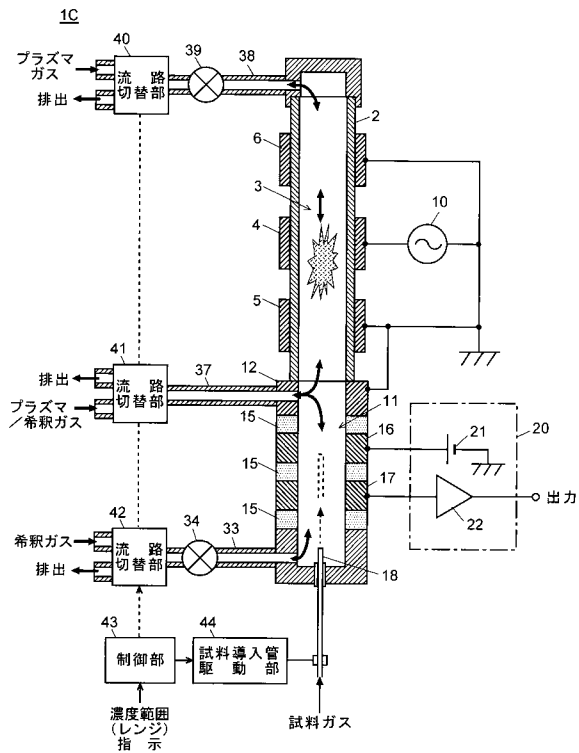
【図 1】



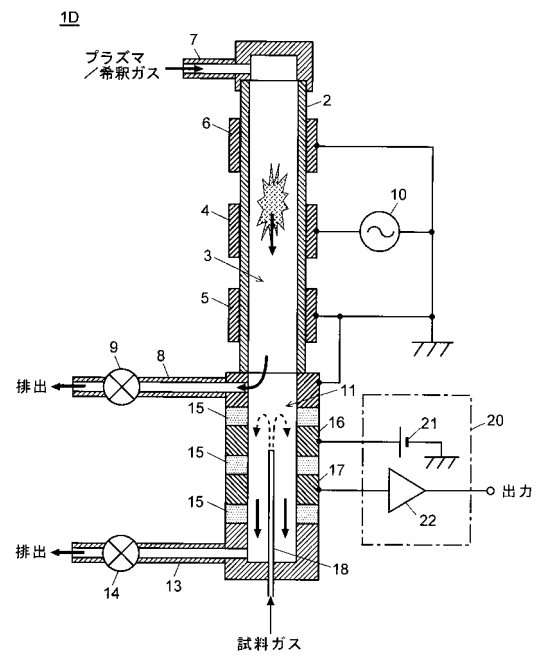
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

審査官 赤坂 祐樹

(56)参考文献 国際公開第2009/119050(WO, A1)

特開2005-300288(JP, A)

特開2006-226870(JP, A)

特表平09-507573(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 30/00 - 30/96

G01N 27/68