



## 2011年分析展 新技術説明会

GC用ヘリウムプラズマイオン化検出器  
を用いたアプリケーションのご紹介

# HPID (He Plasma Ionization Detector)

2011年9月9日



(株)ジェイ・サイエンス・ラボ  
藤田 修

## アウトライン

- ① ガスクロマトグラフとは
2. HPID検出器の特徴と原理
3. HPID検出器の性能
4. 他の検出器と比較
5. アプリケーション
6. 分析システムのご紹介

# Gas Chromatography

GC(ガスクロマトグラフィー)は分析化学の分野において広く使われている

- 対象
  - 環境(大気・水・土壌), 資源, 農薬, 食品, 医薬品, 高分子化合物, 塗料, 接着剤...
- GCのメリット
  - 目的に応じて多彩な条件を設定できる
  - 分離性能が高く、短時間で分析可能
  - ランニングコストが安価

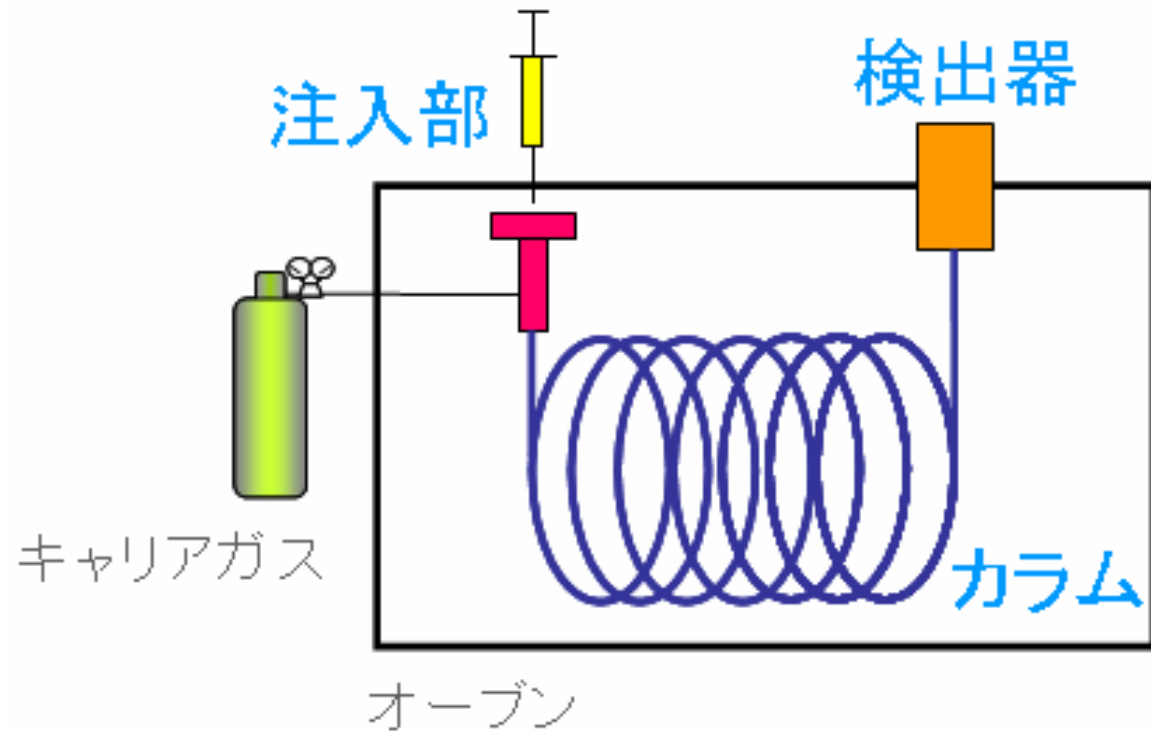


ガスクロマトグラフ  
GC Labostage



GC 7100  
濃縮システム

## ガスクロマトグラフ構成



ガスクロマトグラフは注入口、カラムオーブン、検出器より構成され各々の精度によりガスクロマトグラフの性能が左右される。

# GC Detectors

## 万能型

TCD(熱伝導型検出器)



GAS1000 TCD

### ・長所

- あらゆる試料が検出可能
- 信頼性が高い
- 安価である

### ・短所

高感度測定には不向き

## 選択型

FID(水素炎イオン化検出器)



GC Labostage FID

### ・長所

- 高感度測定が可能
- 選択性が高い
- 安価である

### ・短所

不燃成分の検出ができない

## アウトライン

1. ガスクロマトグラフとは
- ② HPID検出器の特徴と原理
3. HPID検出器の性能
4. 他の検出器と比較
5. アプリケーション
6. 分析システムのご紹介

## HPID (He Plasma Ionization Detector)

HPID検出器はガス分析を対象にGAS1000シリーズに搭載

### 対象

- ・無機ガス
- ・炭化水素

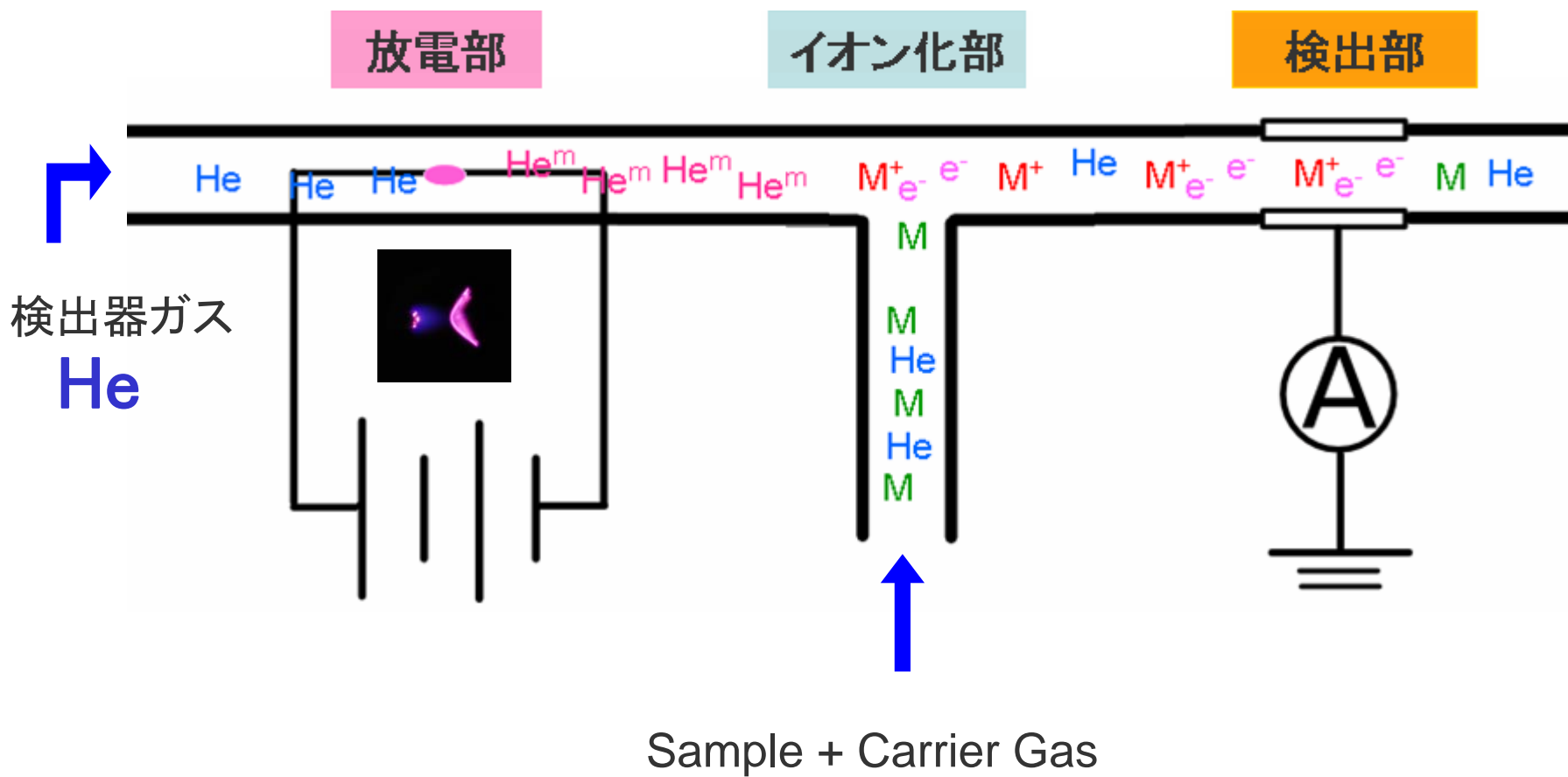


GAS1000 HPID

### 特徴

- ・超高感度型の万能検出器
- ・TCD検出器の1000倍以上の超高感度検出器
- ・FID検出器の10倍以上の超高感度検出器

# HPID 原理

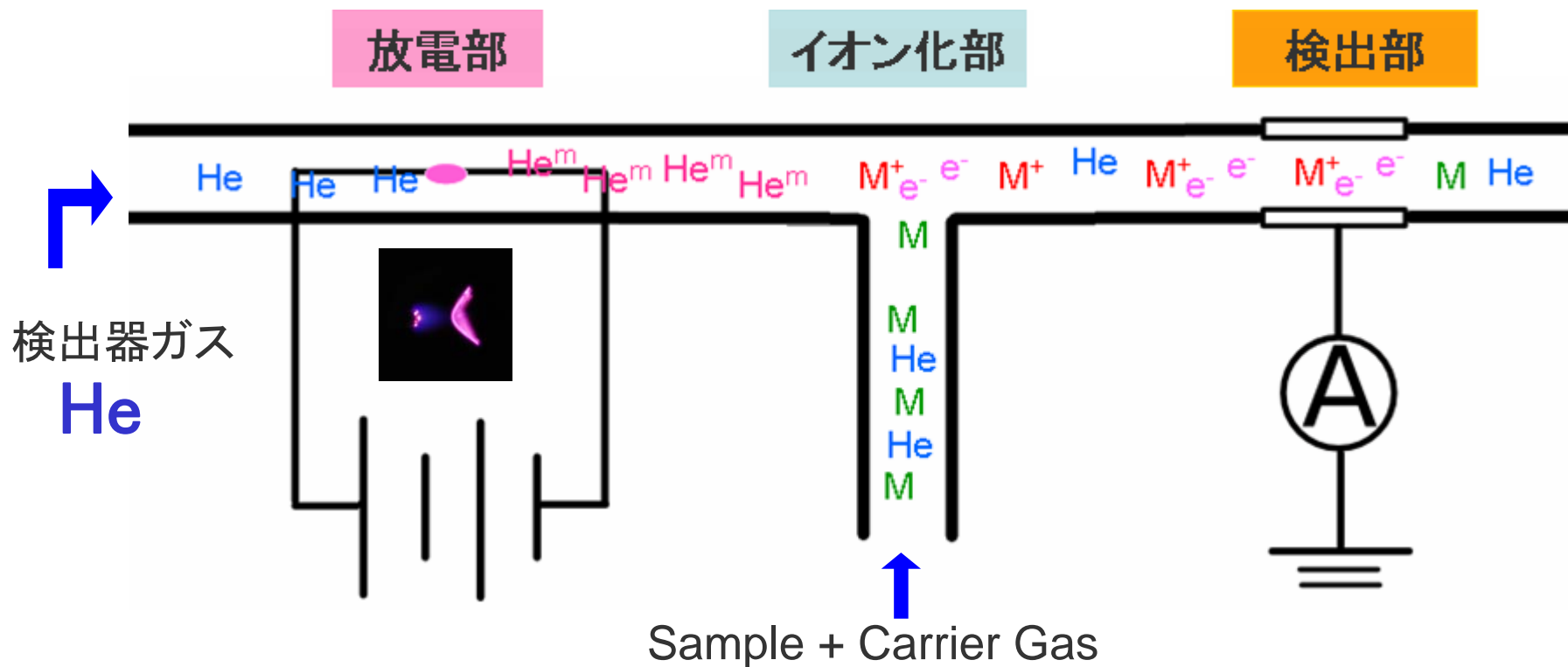




# 準安定エネルギーとイオン化電圧

ガス	準安定エネルギー [eV]	イオン化電圧 [eV]
He	19.8	24.6
H <sub>2</sub>	—	15.4
O <sub>2</sub>	—	12.2
Ar	11.6	15.8
N <sub>2</sub>	—	15.6
CH <sub>4</sub>	—	14.5
CO	—	14.1
CO <sub>2</sub>	—	14.4
Ne	16.6	21.5

# HPID 原理

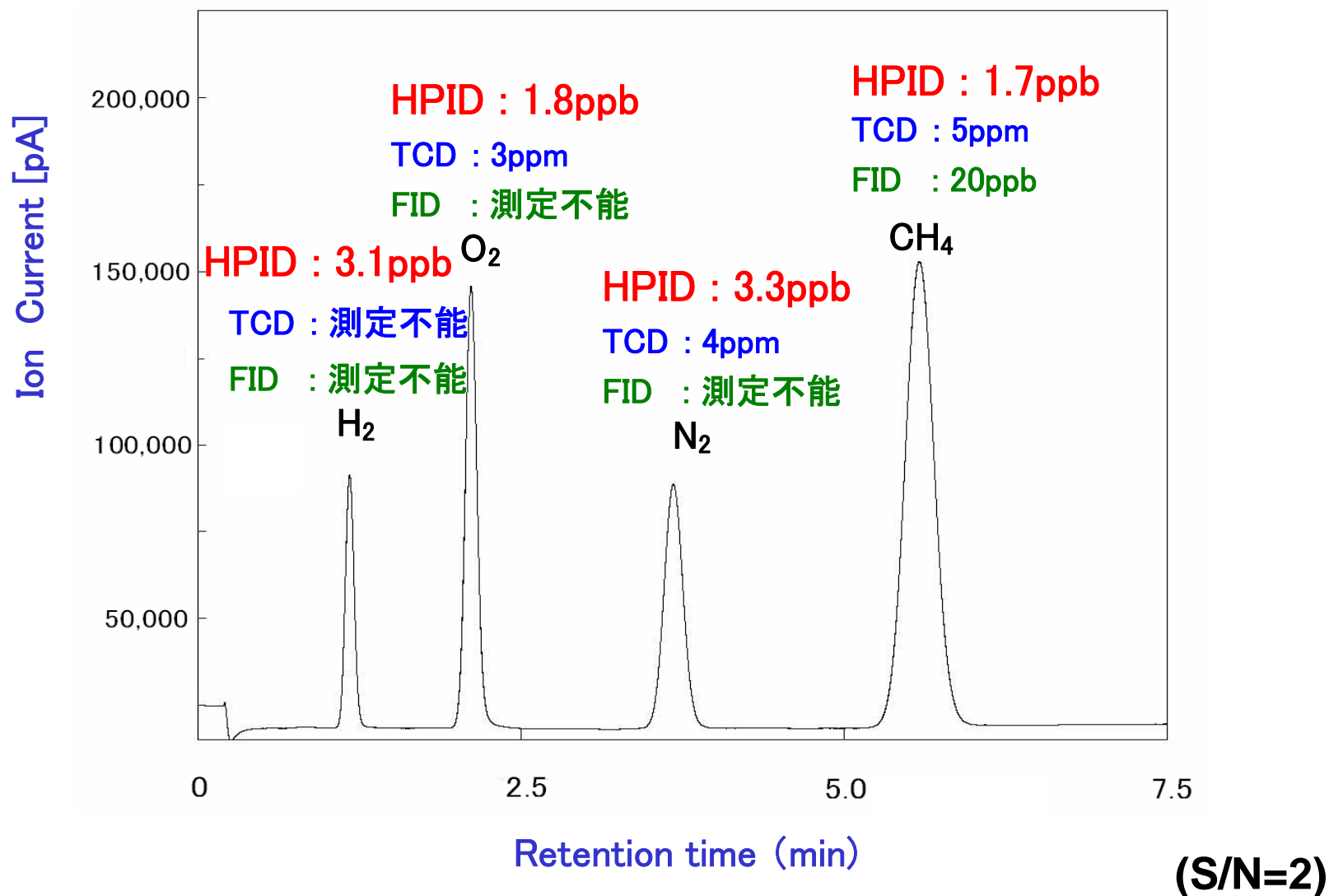


- ・準安定ヘリウムのエネルギーであらゆる試料をイオン化できる。
- ・従来の検出器ではイオン化が難しい、無機ガス等の成分を ppbレベルで高感度測定ができる。
- ・検出器ガスに可燃性ガスが不要である。

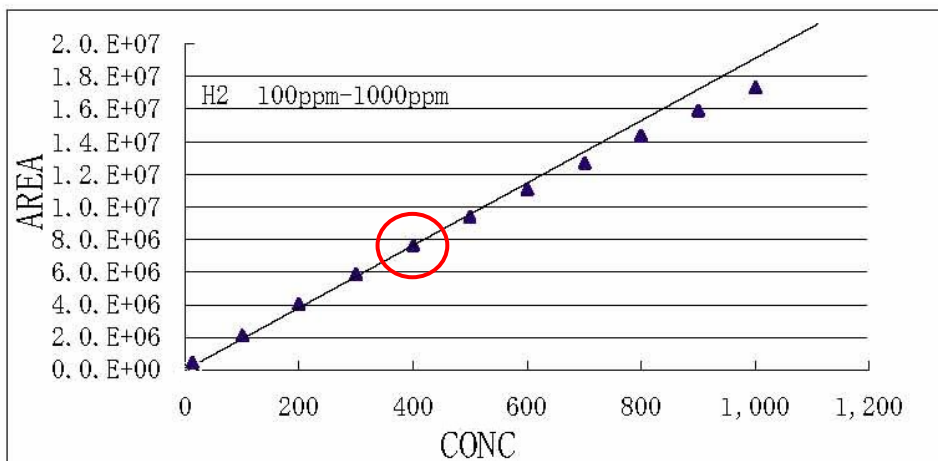
## アウトライン

1. ガスクロマトグラフとは
2. HPID検出器の特徴と原理
- ③ HPID検出器の性能
4. 他の検出器と比較
5. アプリケーション
6. 分析システムのご紹介

# 無機ガスの分析例

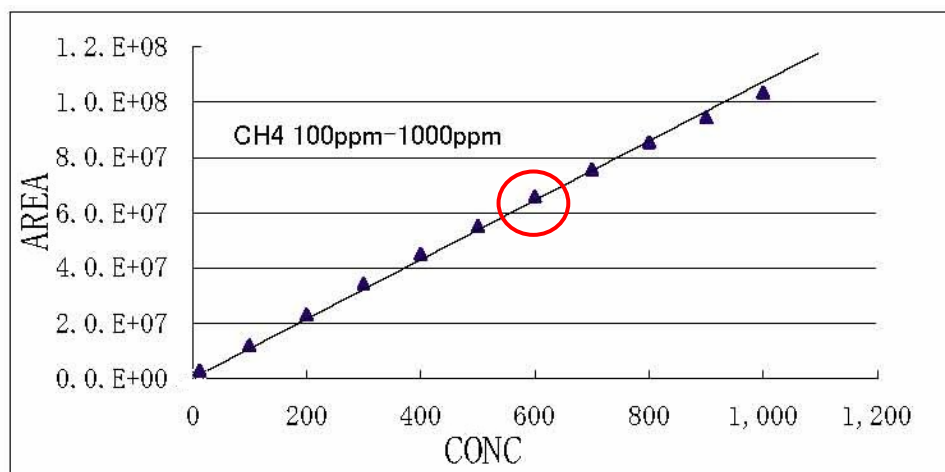


## H<sub>2</sub> (3ppb ~ 400ppm)



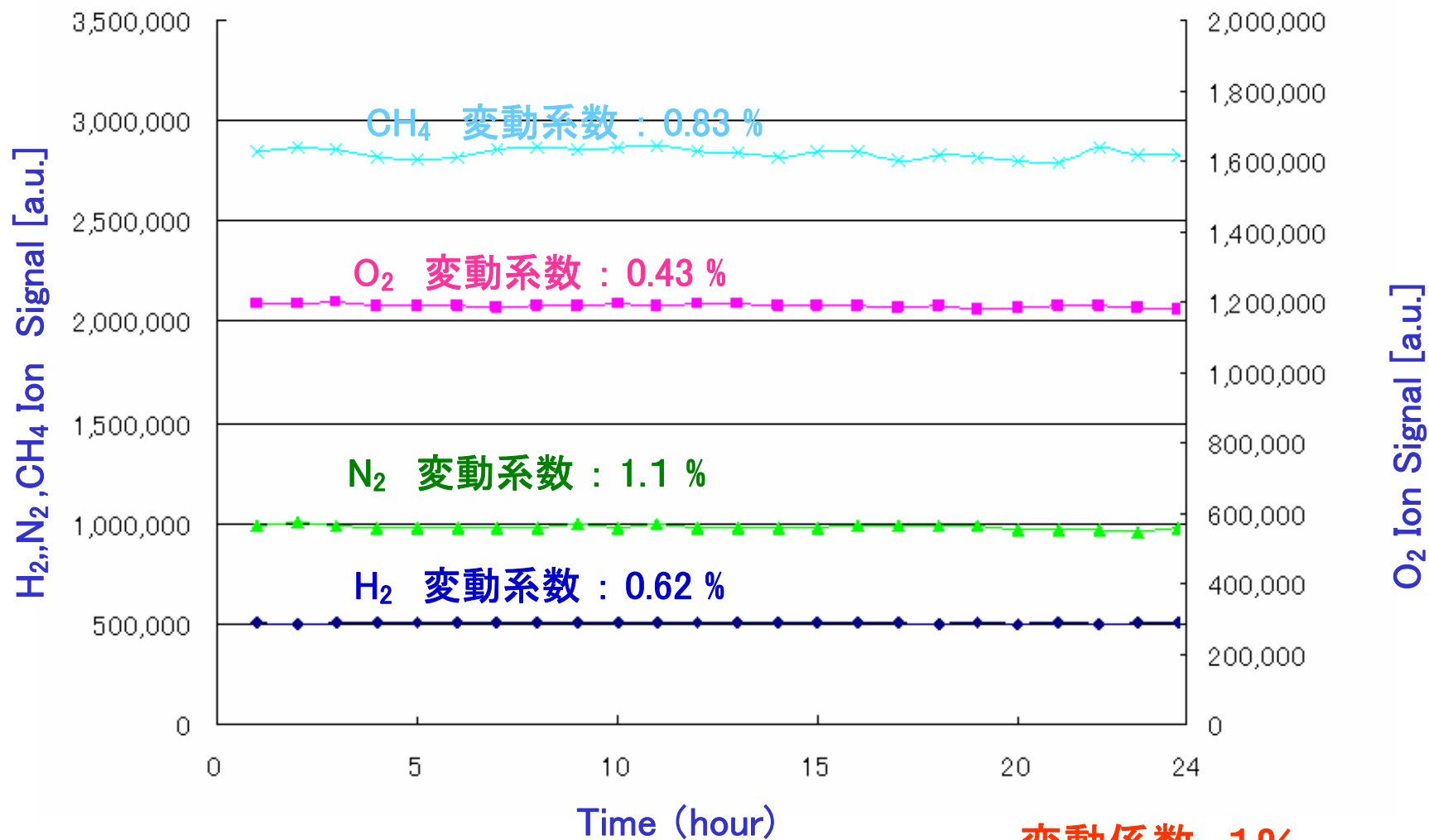
濃度(ppm)	計測値(ppm)	AREA	誤差
100	104	2.1.E+06	4.3%
200	200	4.0.E+06	0.0%
300	292	5.9.E+06	-2.8%
400	380	7.6.E+06	-4.9%
500	467	9.4.E+06	-6.6%
600	553	1.1.E+07	-7.9%
700	634	1.3.E+07	-9.5%
800	717	1.4.E+07	-10.4%
900	794	1.6.E+07	-11.8%
1,000	866	1.7.E+07	-13.4%

## CH<sub>4</sub> (1ppb ~ 600ppm)



濃度(ppm)	計測値(ppm)	AREA	誤差
100	105	1.2.E+07	4.9%
200	204	2.3.E+07	1.9%
300	300	3.4.E+07	0.0%
400	394	4.5.E+07	-1.5%
500	486	5.5.E+07	-2.9%
600	576	6.6.E+07	-4.0%
700	662	7.5.E+07	-5.4%
800	750	8.5.E+07	-6.3%
900	829	9.4.E+07	-7.9%
1,000	907	1.0.E+08	-9.3%

## H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>の測定による安定性



変動係数 1%

## アウトライン

1. ガスクロマトグラフとは
2. HPID検出器の特徴と原理
3. HPID検出器の性能
4. ④ 他の検出器と比較
5. アプリケーション
6. 分析システムのご紹介

# 熱伝導度検出器 (TCD)

## 長 所

- ・あらゆる試料が検出可能
- ・信頼性が高い
- ・安価である

GAS1000 TCD

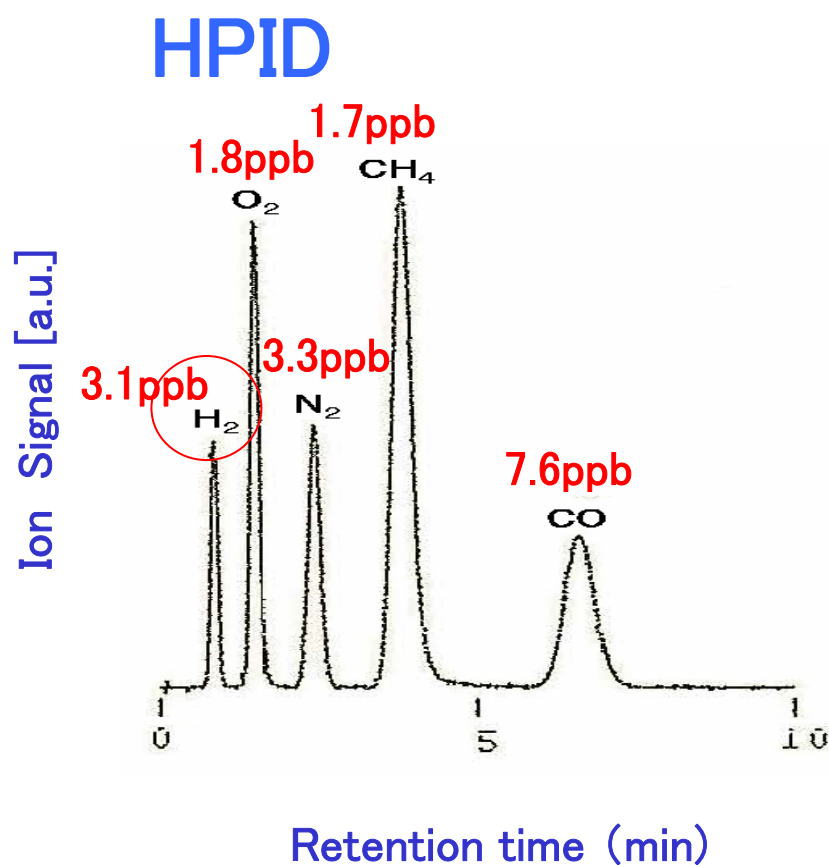
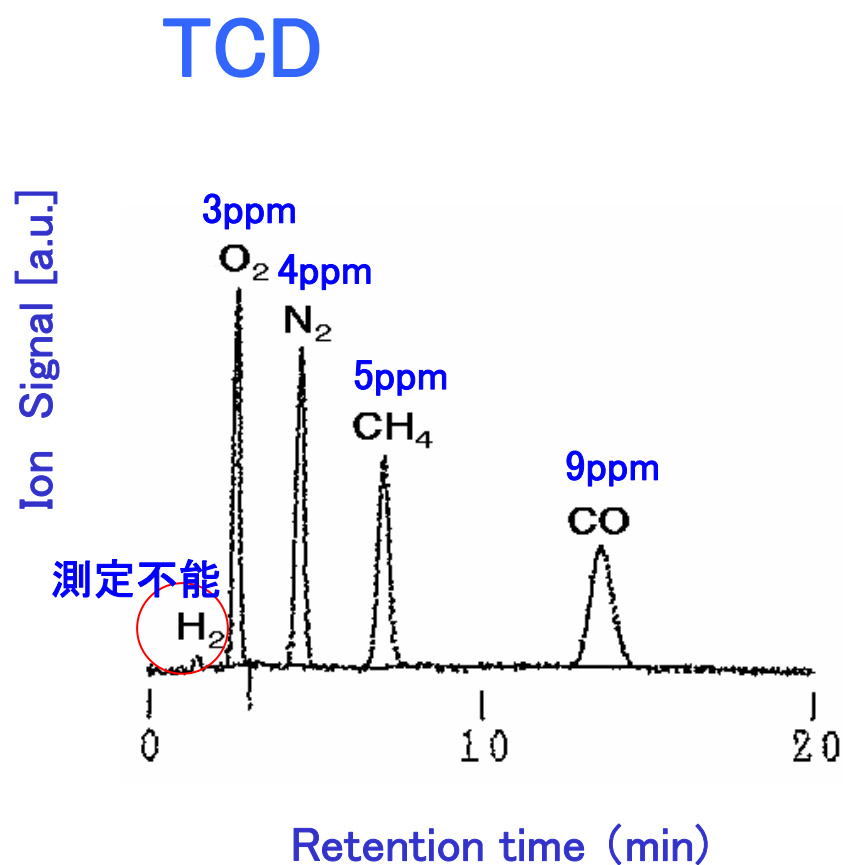


## 短 所

- ・感度が低く、低濃度試料の測定には不向き。
- ・キャリアーガスと熱伝導度の近い試料は測定が困難。
- ・高濃度の $O_2$ が検出器に混入すると破損する。

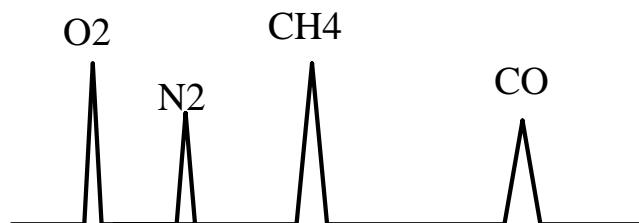
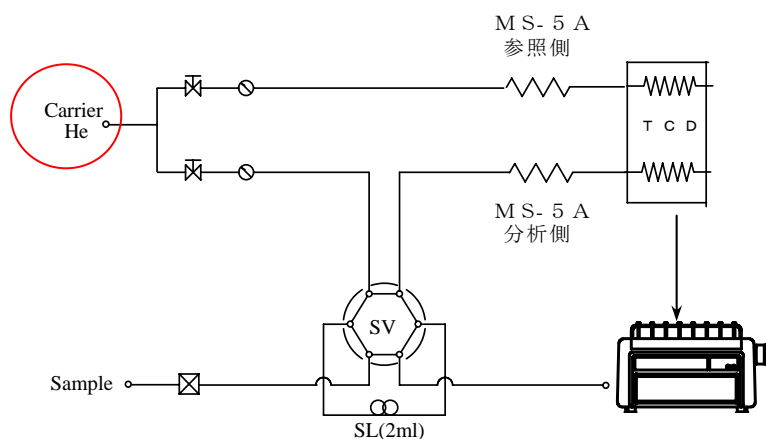


# ヘリウム中の無機ガス分析

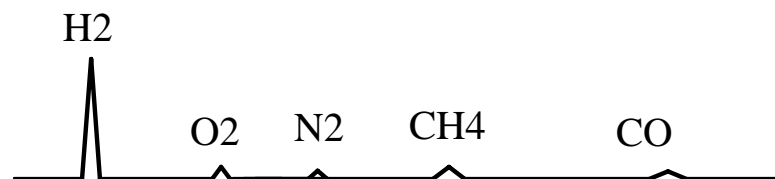
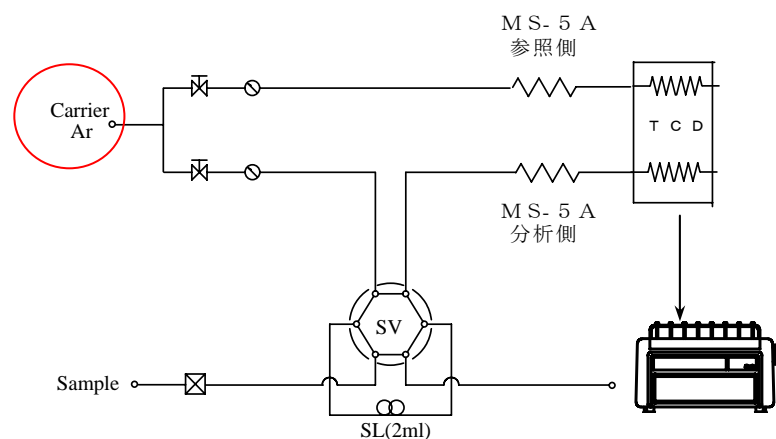


# TCDを用いたH<sub>2</sub>,O<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>,CH<sub>4</sub>,CO分析システム

**TCD × 2台 + カラム × 4本 + He + Ar**



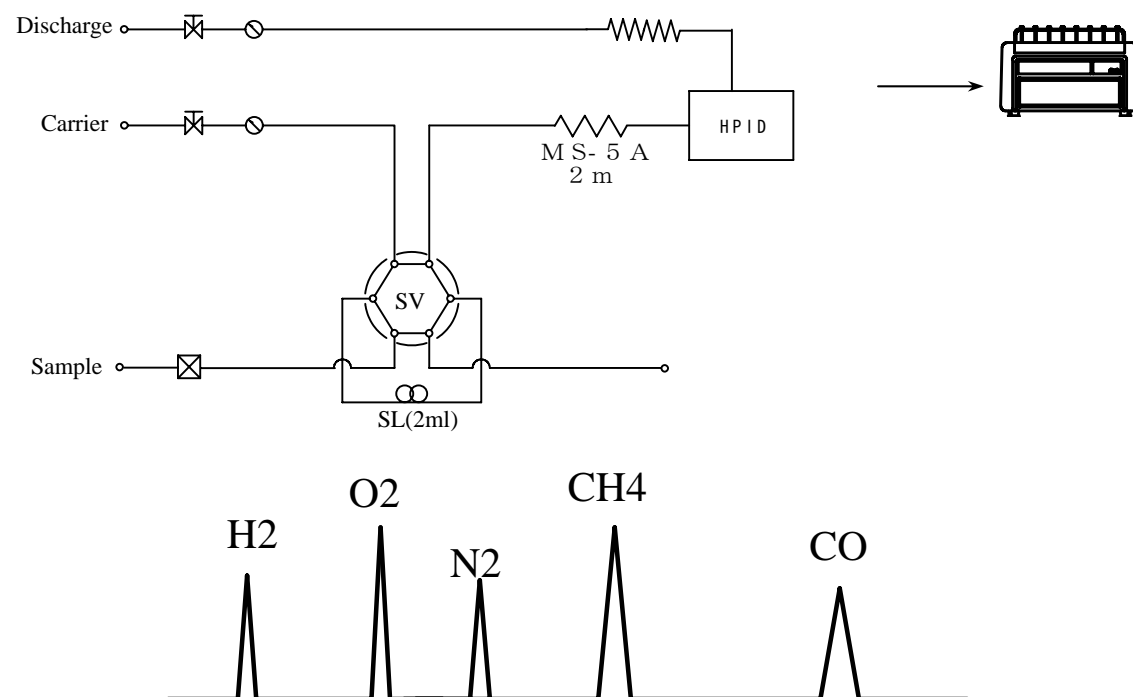
Heキャリア-用検出器+サンプリングバルブ



Arキャリア-用検出器+サンプリングバルブ

# HPIDを用いたH<sub>2</sub>,O<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>,CH<sub>4</sub>,CO分析システム

HPID × 1台 + カラム × 1本 + He



## TCD v.s. HPID

特 徴	TCD	HPID
カラムより分離された成分の検出	◎	◎
低濃度試料の測定 (ppbオーダーの微量分析)	△	◎
キャリアーガスと熱伝導率の近い試料の測定	×	◎
高濃度O <sub>2</sub> 混入による検出器の耐久性	○	◎
ランニングコスト(ガスの消費量、電力)	◎	◎

## 水素炎イオン化検出器 (FID)

### 長 所

- ・炭化水素に強い選択性がある
- ・有機物試料を高感度で検出可能
- ・安価である。

GC Labostage FID

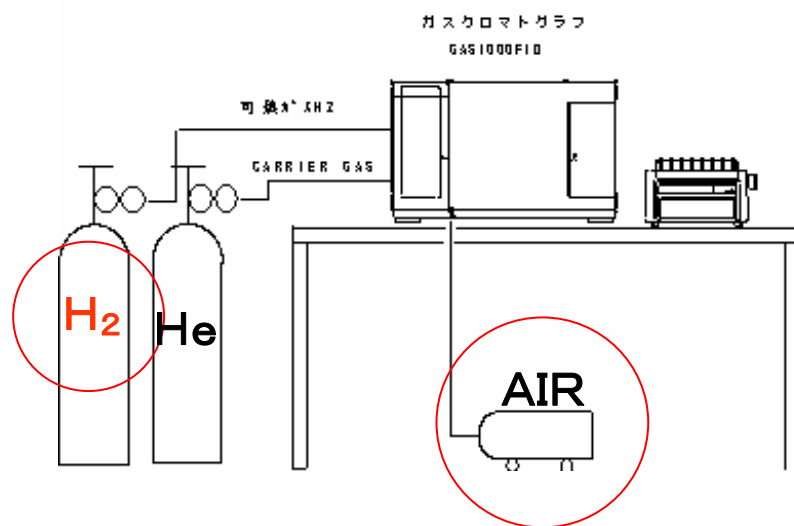


### 短 所

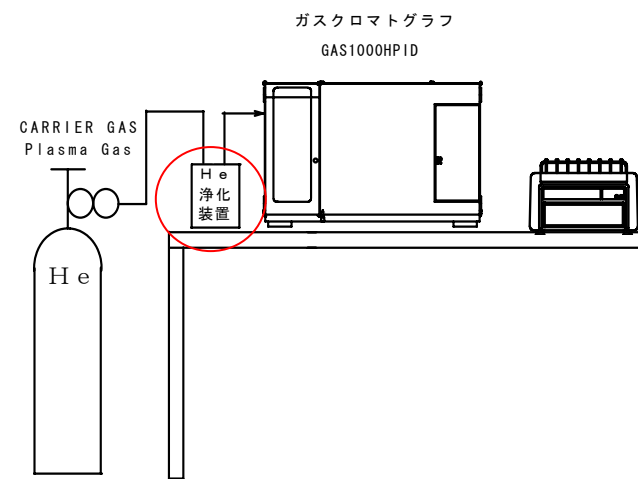
不燃成分の検出が不可能  
検出器ガスに可燃性ガスが必要

# システム構成

## FID



## HPID

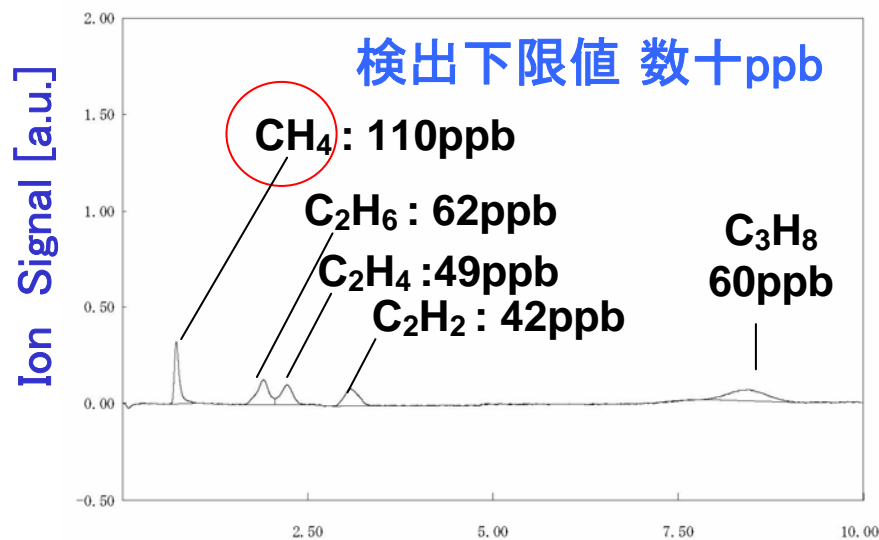


可燃ガス、警報機 不要  
検出器ガス 不要

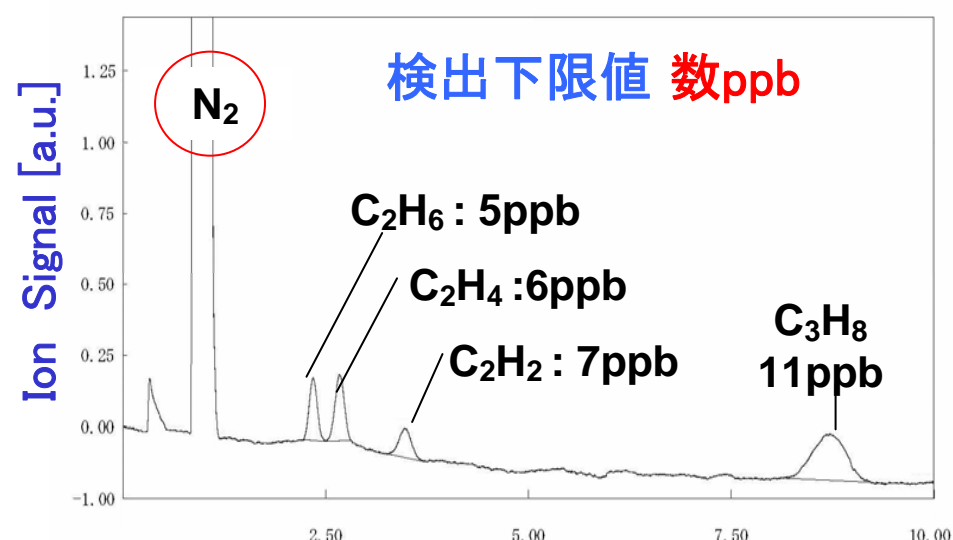
# N<sub>2</sub>中の低級炭化水素の測定

## FID

## HPID



Retention time (min)



Retention time (min)

## FID v.s. HPID

特 徴	FID	HPID
選 択 性	◎	×
感 度	○ 数十ppb	◎ 数ppb
可燃性ガスを使用	あり	なし
ランニングコスト(ガスの消費量、電力)	○	○

### ガスの消費量

FID : キャリヤーガス 30ml/min + H<sub>2</sub> 30ml/min + AIR 300ml/min

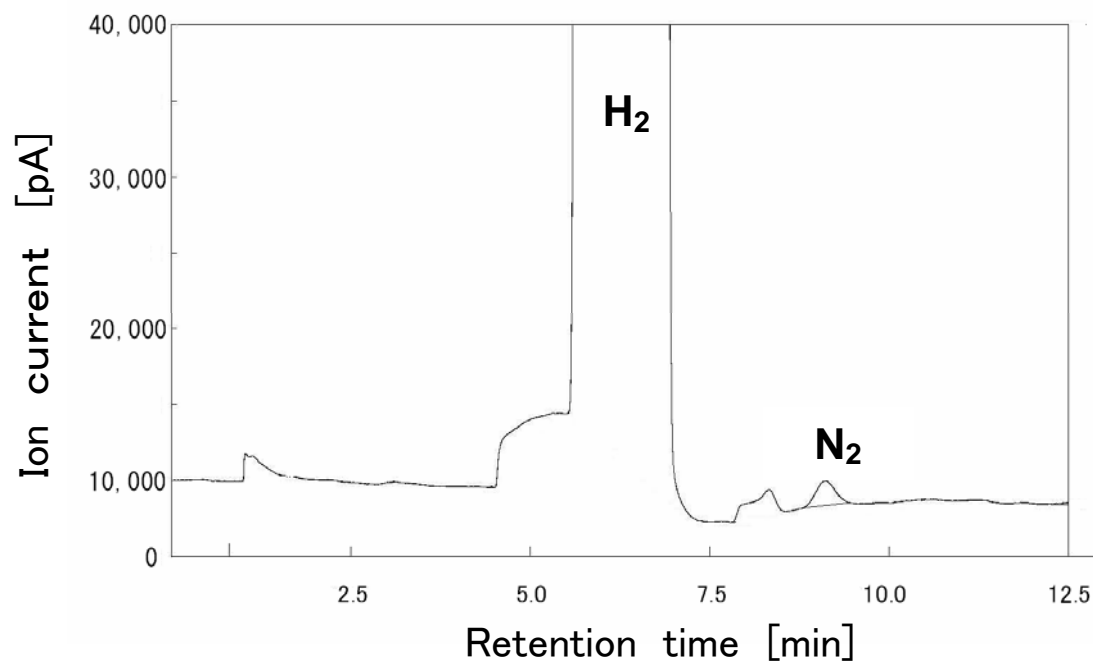
HPID: キャリヤーガス 30ml/min + 検出器ガス 30ml/min



## アウトライン

1. ガスクロマトグラフとは
2. HPID検出器の特徴と原理
3. HPID検出器の性能
4. 他の検出器と比較
- ⑤ アプリケーション
6. 分析システムのご紹介

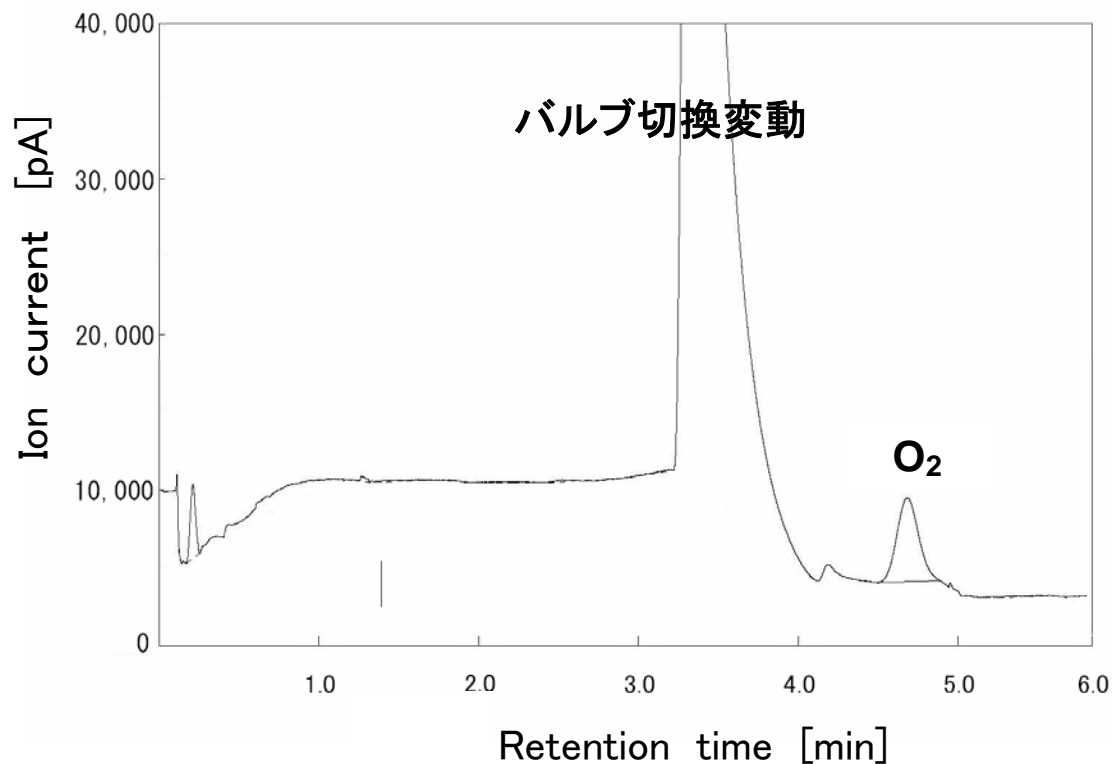
## H<sub>2</sub>中のN<sub>2</sub>分析 (ハートカット法)



GC	ジェイ・サイエンス・ラボ製 GAS1000HPID
検出器	HPID
検出器温度	100°C
放電電流	7mA
カラム	MC,PC,DC:MS-5A 2.5m
カラム温度	60°C
キャリアガス	He 200kPa (25ml/min)
レンジ	10 <sup>-1</sup>
注入量	2ml
試料	<b>H<sub>2</sub>中のN<sub>2</sub> 70ppb</b>

H<sub>2</sub>中の70ppbのN<sub>2</sub>分析が可能

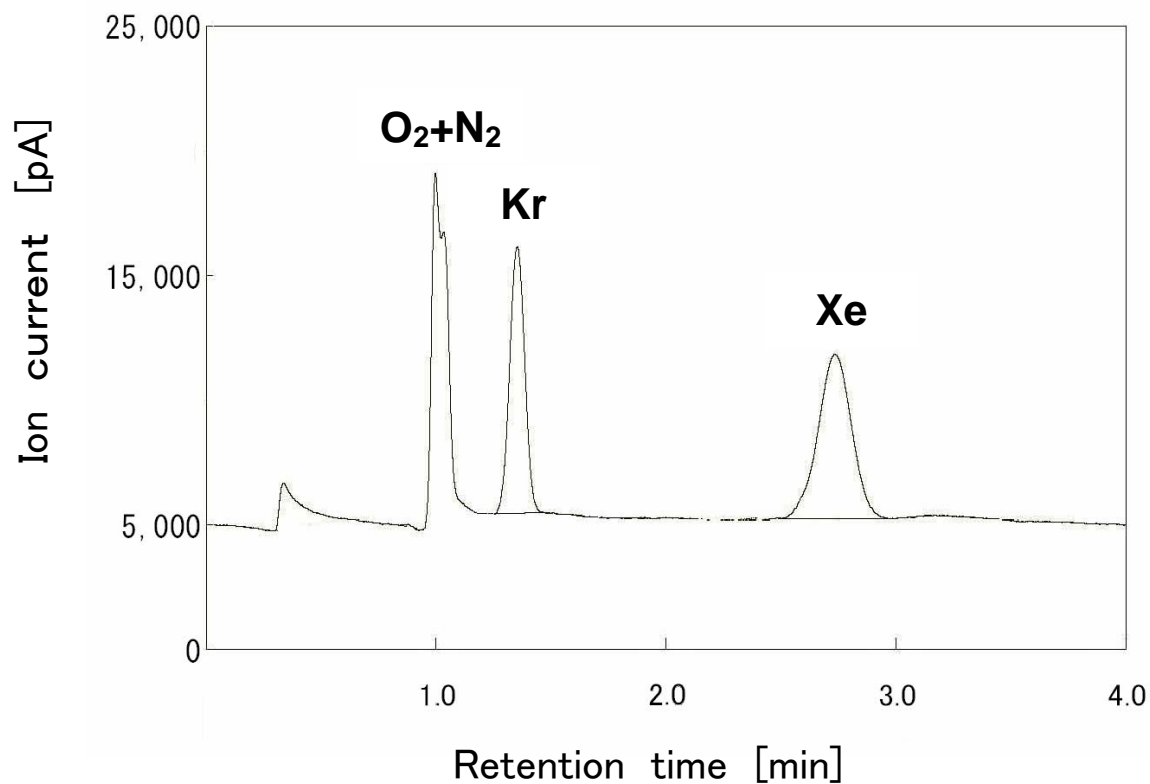
# N<sub>2</sub>中のO<sub>2</sub>分析 (ハートカット法)



GC	ジェイ・サイエンス・ラボ製 GAS1000HPID
検出器	HPID
検出器温度	100°C
放電電流	7mA
カラム	MC,PC,DC:MS-5A 2.5m
カラム温度	60°C
キャリアガス	He 200kPa (25ml/min)
レンジ	10 <sup>-1</sup>
注入量	2ml
試料	<b>N<sub>2</sub>中のO<sub>2</sub> 50ppb</b>

**N<sub>2</sub>中の50ppbのO<sub>2</sub>分析が可能**

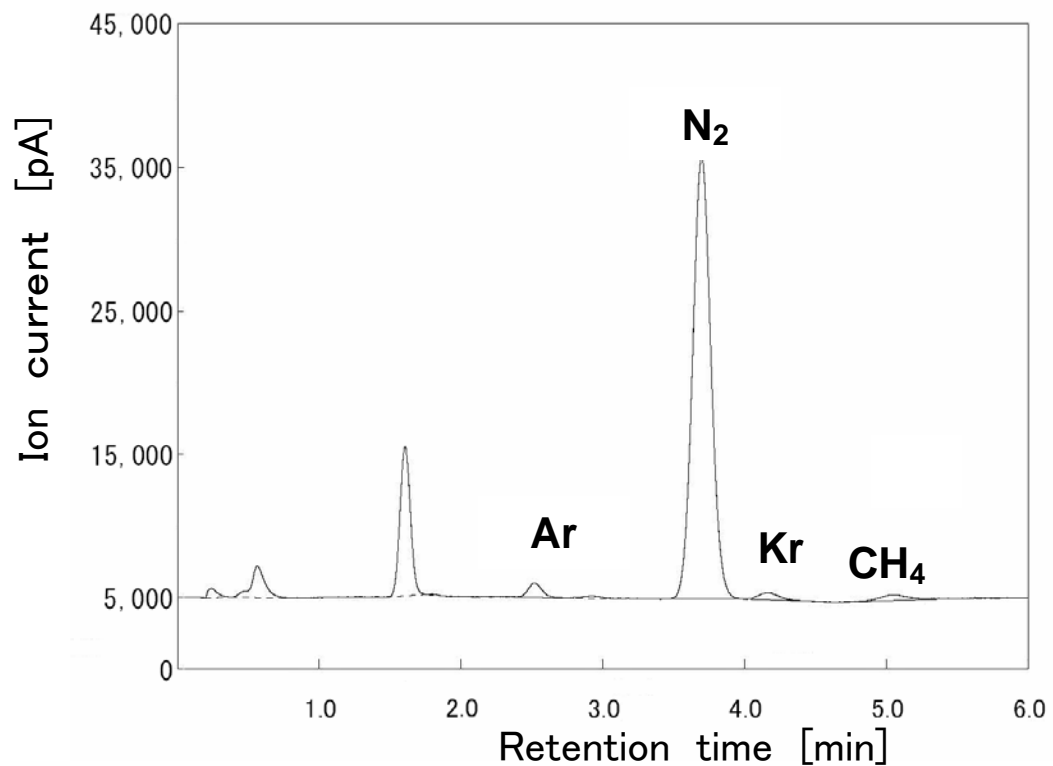
## ヘリウム中の微量希ガス分析



GC	ジェイ・サイエンス・ラボ製 GAS1000HPID
検出器	HPID
検出器温度	100°C
放電電流	7mA
カラム	PORAPAK-N
カラム温度	70°C
キャリアガス	He 120kPa (25ml/min)
レンジ	10 <sup>-1</sup>
注入量	2ml
試料	<b>Kr 48ppb Xe 41ppb</b>

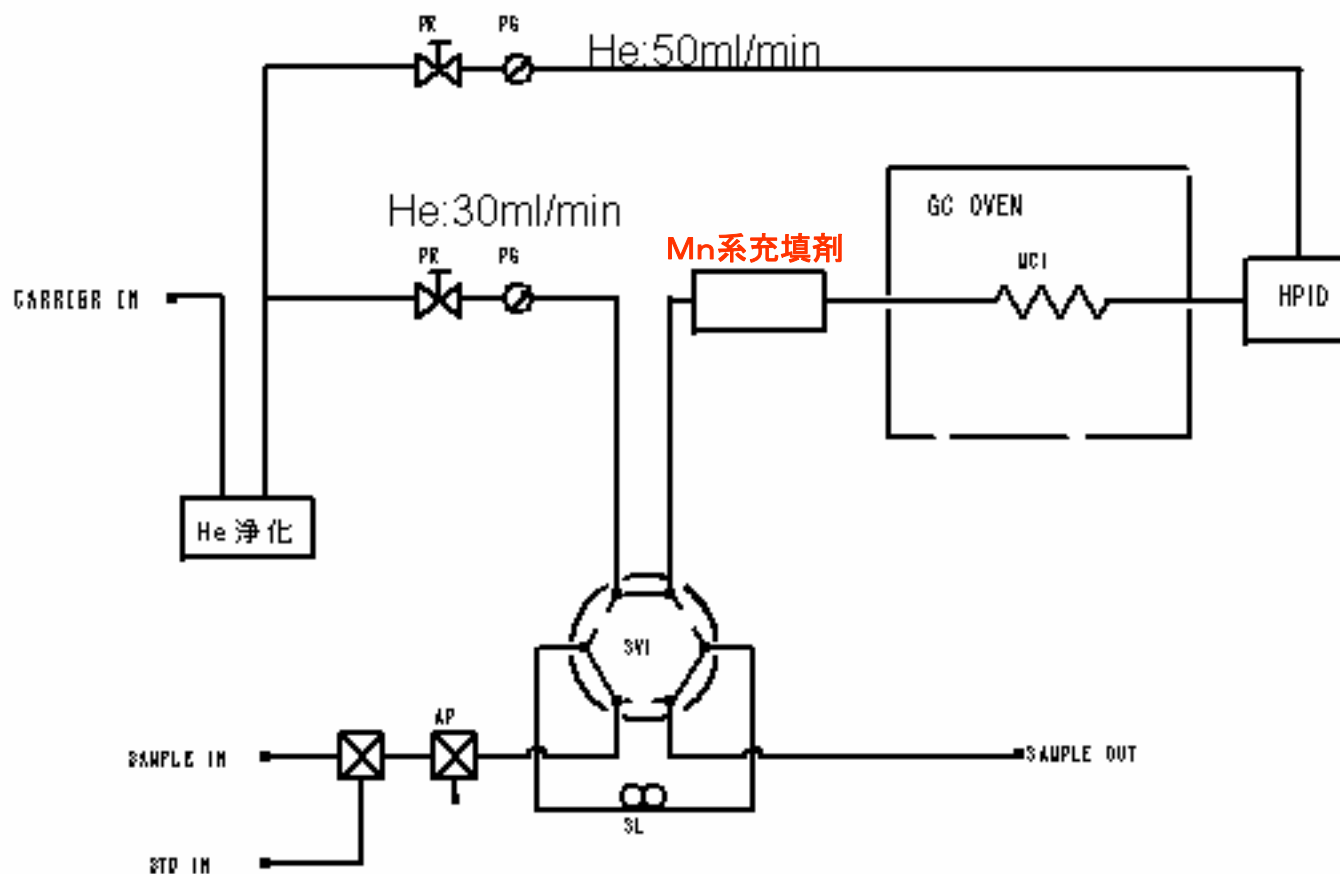
He中の48ppbのKr、41ppbのXe分析が可能

# 酸素トラップ法によるO<sub>2</sub>中の不純物測定

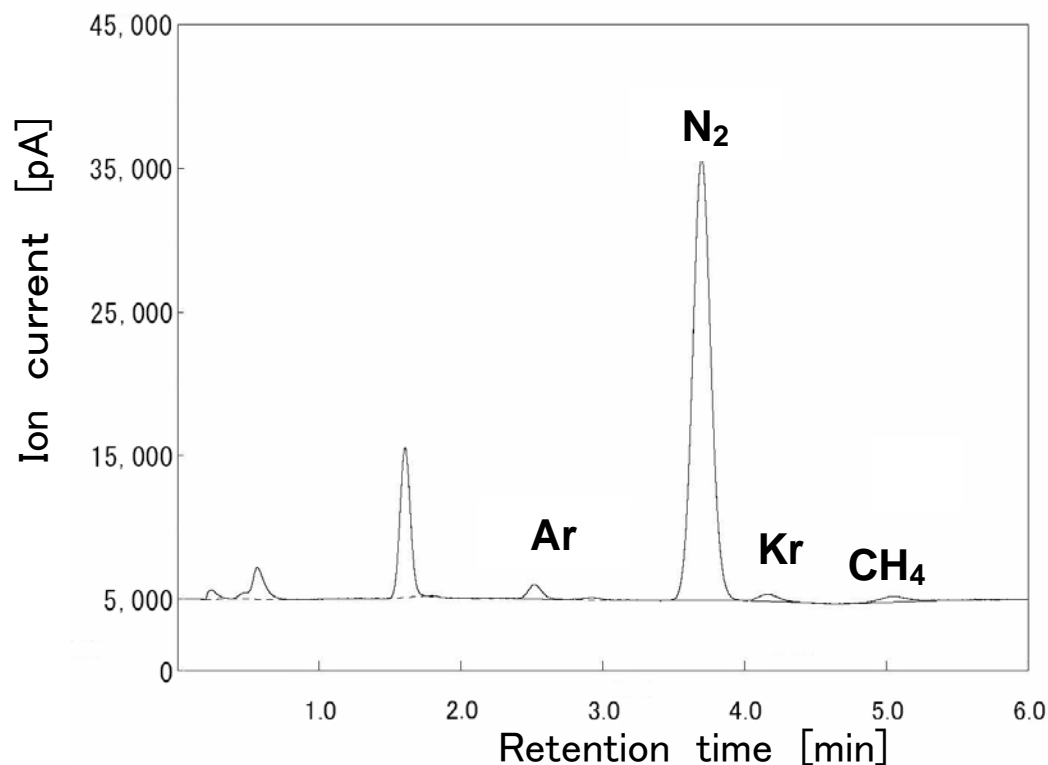


GC	ジェイ・サイエンス・ラボ製 GAS1000HPID
検出器	HPID
検出器温度	100°C
放電電流	7mA
カラム	MS-5A 2.0m
カラム温度	60°C
キャリアガス	He 120kPa
レンジ	10 <sup>-1</sup>
注入量	2ml
試料	<b>高純度O<sub>2</sub>中の Ar,Kr,CH<sub>4</sub> ppbオーダー</b>

# 酸素トラップ法によるO<sub>2</sub>中の不純物測定



## 酸素トラップ法によるO<sub>2</sub>中の不純物測定



GC	ジェイ・サイエンス・ラボ製 GAS1000HPID
検出器	HPID
検出器温度	100°C
放電電流	7mA
カラム	MS-5A 2.0m
カラム温度	60°C
キャリアガス	He 120kPa
レンジ	10 <sup>-1</sup>
注入量	2ml
試料	<b>高純度O<sub>2</sub>中の Ar,Kr,CH<sub>4</sub> ppbオーダー</b>

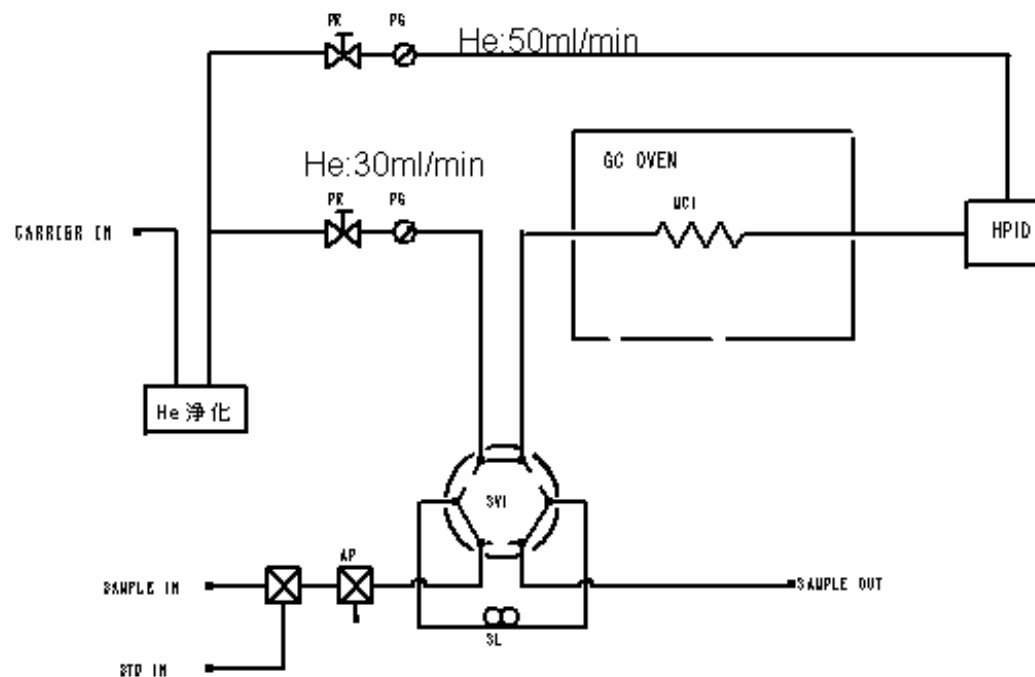
プレカットやハートカットによるバルブの変動がなくなり  
**数ppbオーダーのAr,Kr,CH<sub>4</sub>分析が可能となる。**

## アウトライン

1. ガスクロマトグラフとは
2. HPID検出器の特徴と原理
3. HPID検出器の性能
4. 他の検出器と比較
5. アプリケーション
- ⑥ 分析システムのご紹介



# ガス分析の基本システム

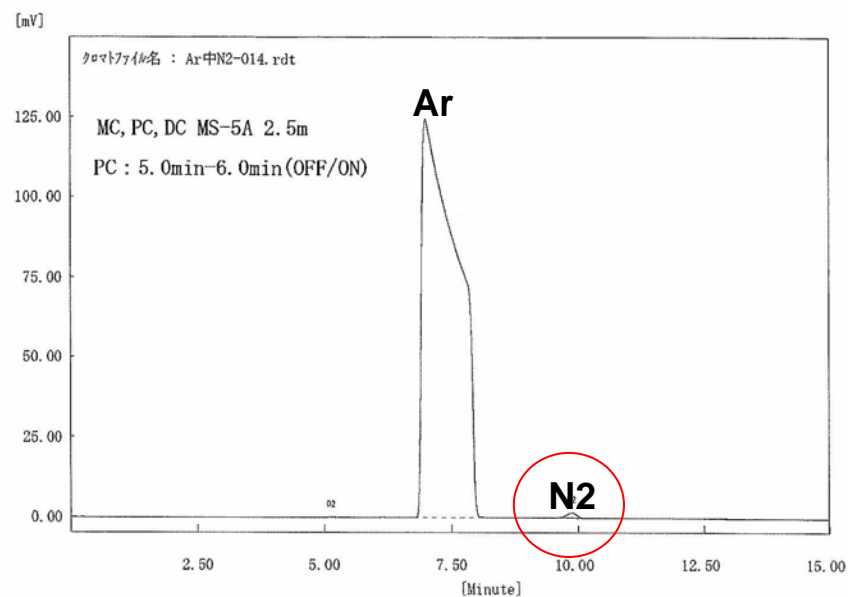
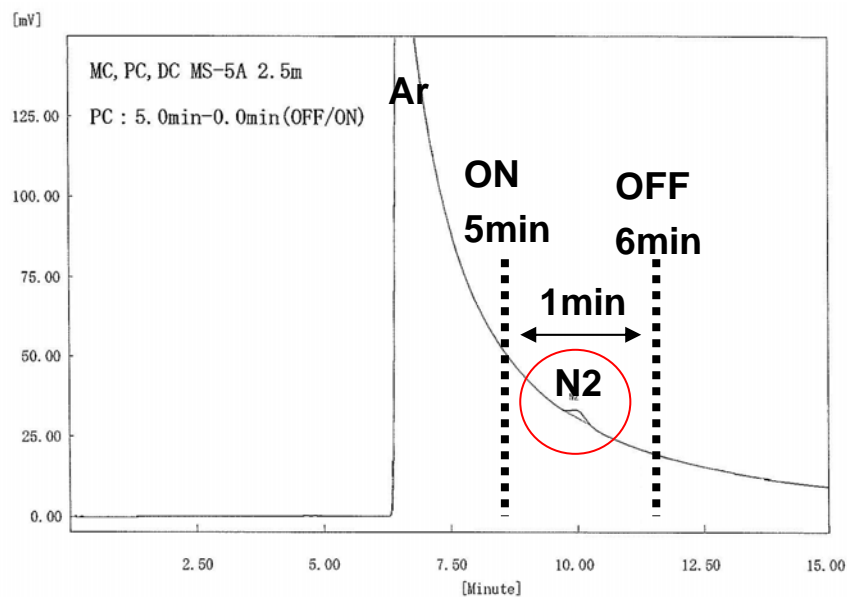
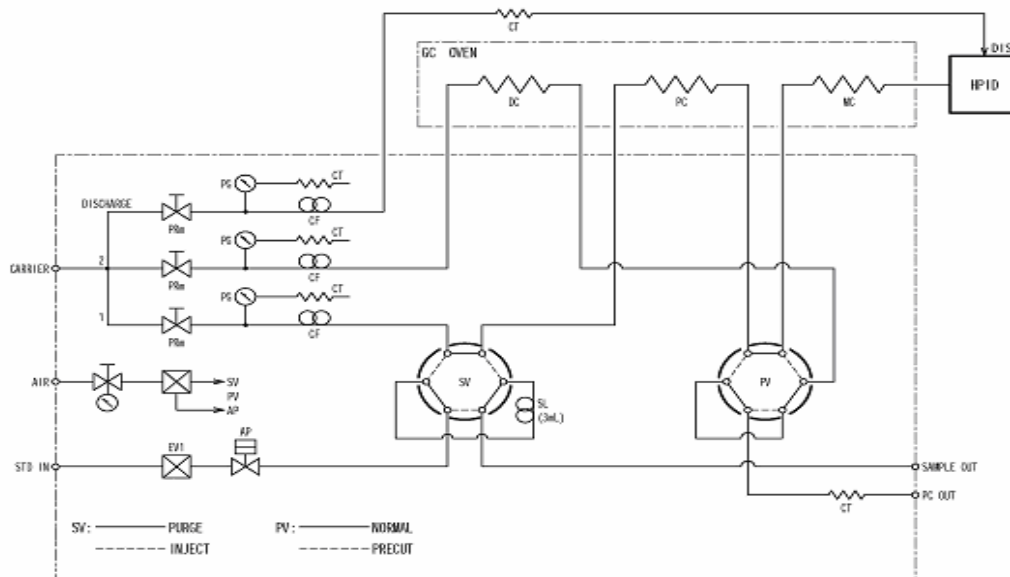


手動分析システム

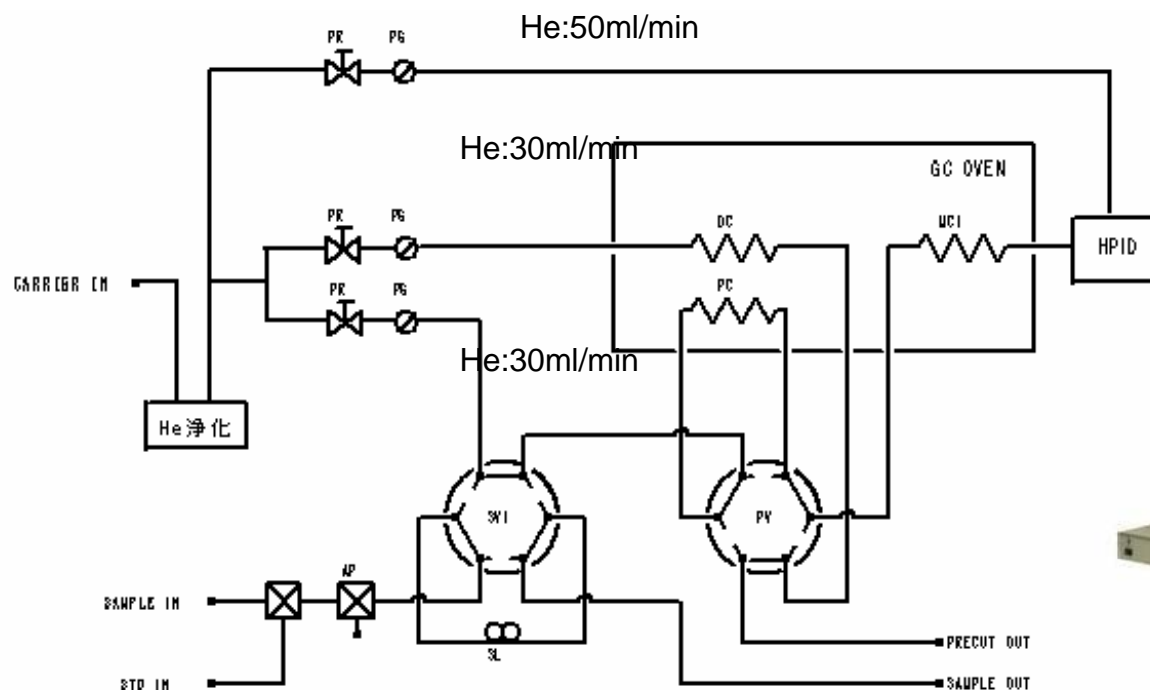


連続パッチ測定システム

# プレカット・ハートカット システム



# プレカット・ハートカット システム



## 特徴

- ・高濃度試料中の微量分析を高感度で測定可能
- ・測定外成分を排除することで測定時間の短縮が可能

## まとめ

- TCD検出器の約1000倍の高感度
- FID検出器の約10倍以上の高感度
- 検出器ガスに可燃性ガスが不要
- カラムの分離能力に影響を受ける

## 課題

- 気密性の高いパーツの選定
- キャリヤーガスの浄化システム
- バルブ変動の軽減