

VOC 検出用 PID ランプの技術

近江 善夫 (おおみ・よしお)

ヘレウス(株) ヘレウス・ノーブルライト部

はじめに

環境への関心が高まり、VOC 測定への要望も増えてきているといえよう。一般的に VOC 測定には水素炎イオン化検出器 (FID:Flame Ionization Detector)、非分散型赤外線分析器 (NDIR:Non Dispersive Infra Red)、および光イオン化検出器 (PID:Photo Ionization Detector) が広く利用されている。現在は、ガスクロマトグラフィーとの組み合わせによる定性・定量分析が主体だろう。また最近では、複数の方式を組み合わせる測定機能を向上させている機器も多いように思われる。

ヘレウス・ノーブルライト社 (本社:ドイツ) では、長年にわたり幅広く分析用の光源を供給し

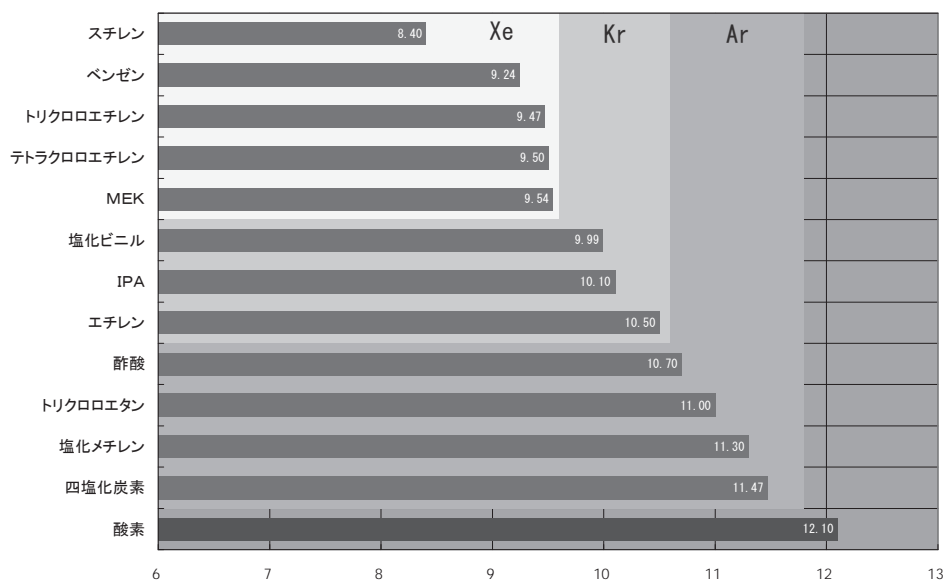
てきているが、光イオン化検出器向けの PID ランプもその一つである。今回は PID ランプについて簡単に紹介したい。

1. PID 測定とは

FID 測定は、有機化合物が水素炎中で燃焼するとき生じるイオンと電子を、一對の電極間で電気伝導度の変化で検出している。

それに対し、PID 測定は PID ランプから照射される高い光子エネルギー (真空紫外線) により対象化合物をイオン化し、一對の電極間で検出する。この場合、対象物の固有イオン化電位 (電離電圧) 以上の光子エネルギーを照射する必要があるが、ほとんどの有機化合物が PID ランプの光子エネ

第1表 代表的な VOC のイオン化レベル



ルギー・レベルの範囲でイオン化できるので、VOC 測定には有効であるといえよう。また、PID ランプの種類により、エネルギー・レベルを選択できるので、測定対象物を固有イオン化電位により分別することも可能である。第 1 表に代表的な VOC のイオン化レベルをまとめた。

2. PID ランプについて

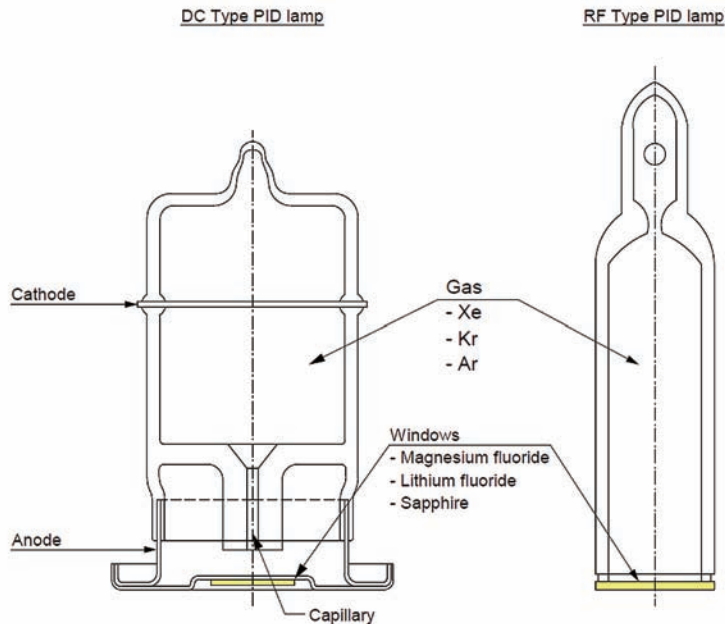
PID ランプは、励起方式で大きく 2 種類に分けられ、電極放電方式 (DC タイプ) と高周波励起方式 (RF タイプ) がある。どちらも不活性ガスを励起させ紫外線光を得るものである。しかし、輻射の光学的な違いがあるので、目的に応じた選定が必要となろう (第 1 図)。

DC タイプのランプにはガラスキャピラリーを

隔てて一対の電極がある。放電すると、このキャピラリー部分で光エネルギーが集束され、高光強度の焦点を持つ構造になっている。

それに対し、RF タイプはアンプル管のようなシンプルな構造である。照射する光は焦点を持っていないので、窓ガラス全体から出てきてしまう。しかし、無電極構造は電極からの焼損汚れを発生しないため、寿命に対して優れた点を持っている。

PID ランプで使用されているガスは 3 種類あり、クリプトン (Kr)、キセノン (Xe) とアルゴン (Ar) である。その他に重水素 (D₂) でも製作可能ではあるが、一般的ではないので割愛させていただく。封入ガスにより得られるフォトン・エネルギーは違ってくる (第 2 表参照)。



第 1 図 PID ランプ

第 2 表 PID ランプに使用されるガス

封入ガス	ランプ窓材	波長 λ (nm)	光子エネルギー (eV)
Xe	Sapphire	147	8.4
Xe	MgF ₂	129 / 147	8.4 / 9.6
Kr	MgF ₂	117 / 122	10.0 / 10.6
Ar	LiF	105	11.7

最後のポイントに窓ガラス材を挙げておきたい。真空紫外領域では、合成石英ですら透過させる事が出来ない。PID ランプでは特殊ガラスを窓材として利用しており、サファイア (Al_2O_3)、フッ化マグネシウム (MgF_2) とフッ化リチウム (LiF) を用いている。それぞれのガラスで透過可能な波長が違ってくるので使い分けが必要である。例えば、Xe ガスでは、129nm と 147nm の二つの波長が得られるが、 MgF_2 窓を使えば両波長が得られ、サファイア窓を使えば 147nm のみとなる。Ar ガスの 105nm を透過できるのは LiF 窓になるが、材質的に潮解性があるため扱いに難しい点があるのでご注意願いたい。一般的には MgF_2 窓材で Kr ガスのランプが主流である。

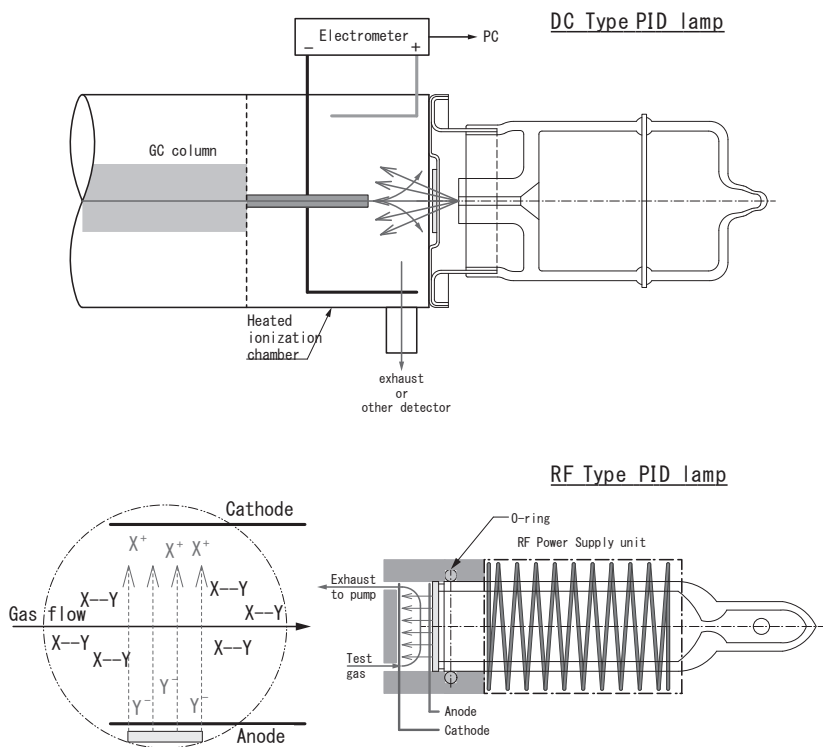
3. PID ランプの実用例

PID ランプの実用例を簡単に説明する (第 2 図参照)。

前述のように、DC タイプはキャピラリー構造で、光焦点を持っているのが特徴である。このランプが利用されているのは、ガスクロマトグラ

フィーとの組み合わせである。ガスクロマトグラフィーでカラム分離後のガス噴出しポイントに、効率良く光を照射するにはこの構造が適していることがわかる。PID 測定では、うまく対象ガスに光を照射できるかどうか、測定感度に大きく影響してくる。市場で販売されている分析機器では、PID ランプの構造に合わせて装置設計されており、高感度を実現していると聞く。ただ、加熱された測定ガスが直接ランプ窓材に掛かってくるため、ランプは熱的に厳しい環境下にある。またランプ窓材の汚れが生じる可能性があり、感度低下の要因となる。この方式では、ランプの維持管理が大切なポイントとなってくる。

一方 RF タイプのランプは、ハンドヘルドの機器での利用が一般的である。消費電力が小さく、電源装置も小さくできる。多くの機器はバッテリータイプであるが、防爆構造も容易にできる利点もある。第 2 図のように、RF タイプでは光を集束した焦点を持たないので、ランプ窓全体を照射面とした構造を作る必要がある。ランプとセンサー部は、コンパクトな一体モジュールになって



第 2 図 PID ランプの実用例



ヘレウス社のPIDランプ

いる。ガスクロマトグラフィーとの組み合わせはないので含有物ごとの分離測定はなく、全体的なVOCの測定になる。装置の性能面は、PIDランプの性能だけでなく、モジュールの構造およびセンサーの性能にも依存してくるが、VOC測定感度としては高い機器が多い。

4. 日本市場におけるPID測定の動向

現在の日本市場では、土壌分析などを主体にDCタイプのPIDランプを使用したガスクロマトグラフィー型PID分析装置が多く使われている。販売されている装置の機能や性能面は、非常に高いレベルまで達していると思われる。

最近の動向としては、RFタイプのPIDランプを用いた測定器の開発が始まってきている。近年まで市場要求が少なかったこともあり、日本独自開発の機器はほとんどなかった。日本市場では少数の輸入PIDセンサー・機器が市場に出ていたに過ぎない。しかし、VOC測定の要求が高まるにつれ、PIDセンサー・機器の開発が日本でも始まってきている。特に、排ガス規制でのVOC測定用がターゲットになっているように思われる。

溶剤を取り扱う工場でのVOC処理技術は進んでおり、各種の回収装置やリサイクル装置が導入されているが、その排出ガス状態の常時チェックや管理までには至っていない。常時測定を望まれつつも、適当な測定方法が確立できていないのが現状だろう。

ヘレウスでは、RFタイプのPIDランプは常時測定に適していると考えている。また、溶剤を取

扱う工場などで要求される防爆構造への適用も容易である。海外での実用例を見ると、RFタイプのPID分析機器は“VOC分析器”という表現ではなく、むしろ“VOCモニター”と呼ばれている。環境問題だけではなく、作業安全性のような常時測定とモニタリングというポイントが焦点となっているようだ。確かにPID測定でVOC全量の測定はできても、定性分析はできない。しかし、工場からのVOC処理システム以降の排出ガスでは、含まれている成分は予想できるため、常時定性分析の必要性はない。むしろ、異常・危険を常に察知する機能が優先されるのではなかろうか。常時測定という観点では、PID検出器は高い検出能力を持ったVOCモニターとして活躍できるのではないかと考えている。

5. PIDランプの開発動向

DCタイプのPIDランプは、それを採用している分析機器が高い技術レベルで完成されているので、PIDランプへの新たな要望は少ないように思える。もちろん長寿命への要求はあるものの、性能面での大きな開発要望はないようだ。

それに対しRFタイプのPIDランプの市場では、測定器としての新規開発が盛んである。各機器メーカーとも対象アプリケーションは違うにしても、ハンドヘルドタイプ、簡易型測定器、インライン・測定（警報）器など様々な開発が始まっている。それに伴い、PIDランプも測定器に合わせた開発を求められている。各機器メーカーがPIDランプとセンサーを一体型にした独自の“PIDモジュール”を開発するが、各社とも“小型化”をテーマに挙げている。当然ながらランプの小型化への要望が強い。ヘレウスでは、従来の管サイズはφ12mmタイプだけであったが、マーケットの要望に応じて管サイズφ6mmのタイプも開発し、市場に提供し始めている。

日本市場でのPID測定器は、まだ開発途上にあると思っている。ヘレウスではPIDランプ開発や製造という小さな役目ではあるが、VOC測定機器およびシステム開発に貢献できればと考えている。