

# 熱陽イオン放射型気体ハロゲン化物検出器の陽極特性

堀 雅 宏<sup>®</sup>， 長谷川陽一， 小林 義隆\*

(1987 年 2 月 28 日受理)

加熱白金表面でのアルカリ金属のイオン化に基づく熱陽イオン放射現象を利用した気体ハロゲン化物検出器の陽極特性を明らかにするために、Kを微量添加したフィラメントの陽極を用い、空気中における通常の電圧印加のほか印加中断時の温度特性と種々の気体ハロゲン化物や酸素暴露の影響などを調べた。有機ハロゲン化物は熱分解されてはじめて検出されること、陽極内部からのKの拡散供給が律速段階で、ハロゲン化物の暴露はこれを促進することが明らかにされた。又、イオン電流の増加率と試料ガスの種類及び濃度の関係も求められた。

## 1 緒 言

加熱白金表面に気体のハロゲンあるいはハロゲン化物が接触すると、陽イオン放射が著しく増大する<sup>1)</sup>。このRice効果に基づく検出器は有機ハロゲン化物の漏えい検出器として用いられ<sup>2)</sup>、又GCの検出器としても検討されてきた<sup>3)</sup>が、その安定性や寿命が十分でないため定量に用いることはできなかった。これらの研究<sup>1)~7)</sup>において用いられたハロゲン及びハロゲン化物は四塩化炭素のほか、フロン-12 (ジクロロジフルオロメタン)、塩素で、又、非ハロゲンガス<sup>4)</sup>としては酸素、水素、アンモニアなどが取り上げられているが、感度や選択性についての系統的な検討はない (空気中の四塩化炭素の実験は25ないし30ppmで行われている<sup>6)</sup>)。一方、電導に寄与するイオン種は酸素の有無にかかわらず白金陽極上に生成するNa及びKの一価の陽イオンであることがMSにより明らかにされている<sup>4)~6)</sup>。又、ハロゲン化物の効果は白金表面の仕事関数あるいは構造に変化をもたらすと推定されている<sup>8)7)</sup>が、これについての合理的、定量的な解析や空気中における電導機構の検討はなされていない<sup>2)</sup>。著者らも仕事関数増大の仮説に基づきハロゲン化物の作用の解析を試みたが不成功に終わった<sup>8)</sup>。本研究ではこの検出機構を明確にするために空気中においてイオン電流を支配する陽極の諸特性を求め考察した。

## 2 実 験

### 2.1 装 置

検出部 (Fig. 1) は直径 0.2 mm の白金フィラメント

\* 横浜国立大学工学部 : 240 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 156

の陽イオンを放射する陽極とそれを捕獲する陰極から成る。陽極はアルカリ金属原子としてKを微量添加したものをを用い、加熱時に緩まないようにおもりで懸垂した。両極の位置関係は Fig. 1 (a), (b) に示した。イオン捕獲率の高い配置 (b) は 3.6 の実験で用いた。こ

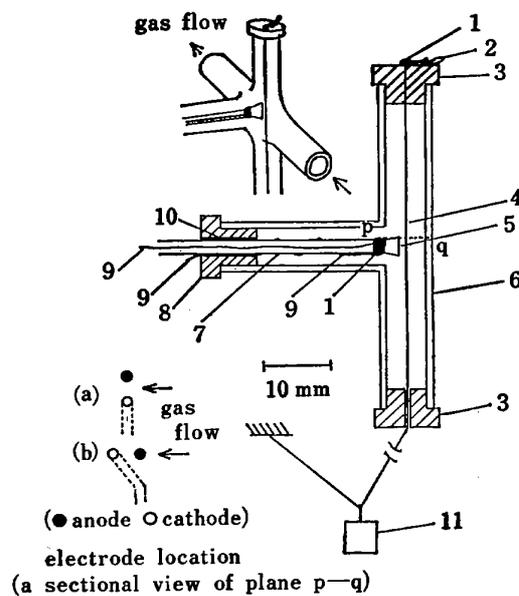


Fig. 1 Sectional and external views of detection device

1 : inorganic binder, 2 : platinum lead, 3 : ceramic holder (Macoal), 4 : platinum filament (anode,  $d$ : 0.2 mm), 5 : platinum filament (cathode,  $d$ : 0.2 mm, 4 mm in the length of filament parallel to the anode), 6 : Pyrex glass (i.d. 6 mm), 7 : ceramic tube (o.d. 2 mm), 8 : Teflon holder, 9 : lead (copper), 10 : spacer (Epoxyresin binder), 11 : weight. In the electrode location (b), the cathode filament was bended, and the ceramic tube (7) was shifted toward the anode.

の単純な構造は有機ハロゲン化物を直接陽極に接触させるほか、印加電圧や気流の影響をみるのに有用である。イオン電流の測定回路を Fig. 2 に示す。両極は通電加熱され、その中心部の温度はパイロメーターで測定し、990 K 以下はそれ以上の温度と加熱電流の関係に外挿して求めた。なお Li を除くアルカリ金属はイオン化エネルギーが白金の仕事関数 (5.32 eV) より小さく反応性も類似しているためアルカリ金属として K を選んだ。陽極の Pt は 10 g/l の塩化白金酸 (化学用) に飽和塩酸ヒドラジン (1 級) を等モル加え、100 g/l の水酸化カリウムで中和し析出させた白金黒を水洗乾燥し、更に加熱溶解、冷却しブロック状にしたものを線引きして調製した。この Pt 中の K 濃度は 3  $\mu\text{g/g}$  で、2.4 A、1 時間通電処理して用いた。

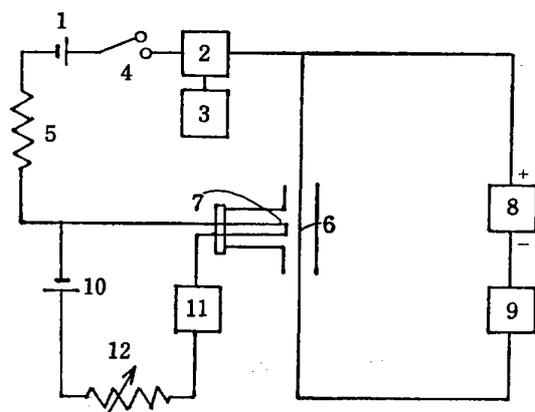


Fig. 2 Circuit

1 : layerbuilt dry battery, 2 : picoammeter, 3 : recorder, 4 : switch, 5 : resistor (3 M $\Omega$ ), 6 : anode, 7 : cathode, 8 : regulated D.C. power supply, 9 : ammeter, 10 : lead storage battery, 11 : ammeter, 12 : variable resistor. 1, 4, 5, 7, 10, 11, 12 were insulated from the earth.

## 2.2 操作

通気：対照ガスとして空気をポンペ (高純度 A) から一定流量で検出器に通気しておく。標準ガスは 2 ml ガスタイトシリンジで検出器の前段に注入する (注入法) か、又は三方コックを用いて空気流と標準ガス流を切り替えて (流路切り替え法) 導入した。ただし吸着性の塩化水素などはテフロン製の導管と四方コックを用い、流路切り替え法で 2 ml を 2 秒で導入するようにした。標準ガスの調製は注入する場合は希釈袋法で、連続的に供給する場合は流量比混合法、拡散法で行った<sup>9)</sup>。なお有機ハロゲン化物の標準ガスとして、1 個のハロゲン原子を含み、熱分解されやすく吸着しにくい塩化ビニルモノマー (塩ビ) を選んだ。

イオン電流の測定：両極の加熱電流を決め、空気に対するイオン電流 (ベース電流： $I_0$ ) が安定後、標準ガ

スを注入法で導入したときの電流を記録計のチャート {Fig. 3(a)} で読み取り、そのピークを応答電流 ( $I_d$ ) とする。検出器は特別の場合を除き次の条件で作動させた。陽極温度：1000 K、陰極温度：800 K、通気流量：60 ml/min、印加電圧：450 V、電極間隔：1 mm。なお、陽極表面の K の蓄積をみるとときには電圧の印加を一定時間中断させた後、再開してイオン電流を測定した。中断による電流の増加分は Fig. 3(c) のハッチングの部分に相当する積分値である。以後この方法を印加中断法と呼ぶことにする。一連の測定は前後のイオン電流の変化が 10% 以下の条件下で行うようにした。

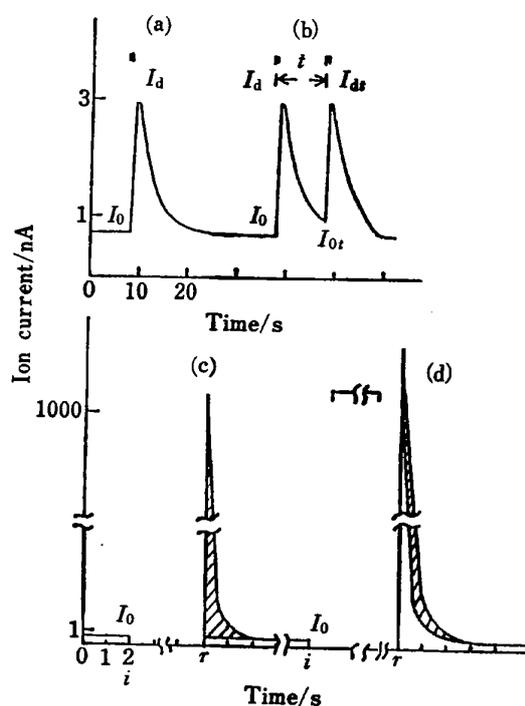


Fig. 3 Model chart of response current

Bars in upper side of peak show the introduction of halide into the detector. (a) and (b) : injection of halide,  $t$  in (b) shows the interval in the successive introduction of halide, (c) : interruption of voltage application in air; (d) : introduction of halide in the interruption. In (c) and (d), the voltage application was interrupted during the time between  $i$  and  $r$ .

## 3 結果及び考察

### 3.1 陽極温度特性

900 K ないし 1300 K で  $I_0$  と種々のハロゲン化物に対する  $I_d$  を求めた。この範囲は白金の空気中での安定性<sup>10)</sup>及び電流の検出下限界を考慮して決めた。Fig. 4 において電流の対数と  $1/T$  の間には直線関係が得られた。

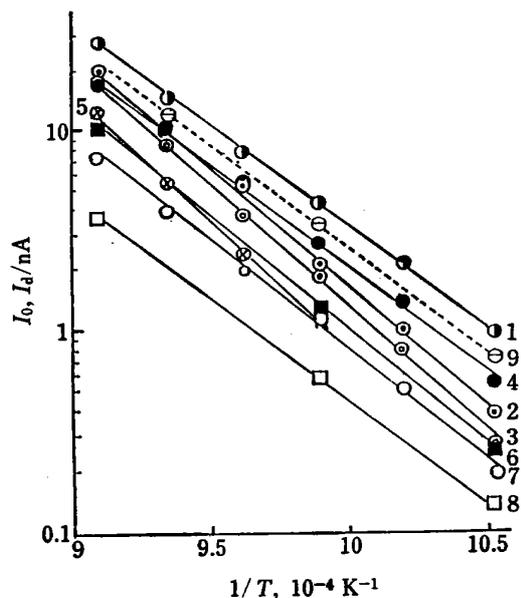


Fig. 4 Temperature characteristic of anode for various gases

●: carbon tetrachloride; ○: trichloroethylene; ⊙: dichloromethane; ●: vinyl chloride (VC); ⊗: Flon-12 ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ); ■: nitrogen; ○: air; □: oxygen; ⊖: acetone. The gases of (1) to (5) and (9) were diluted with air; these concentrations except that of acetone were 10 ppm, the concentration of acetone was 2000 ppm.

又, 熱分解されやすい塩ビと四塩化炭素の傾きは空気とはほぼ等しいが, 熱安定性の高いジクロロメタン, ジクロロジフルオロメタン (フロン-12) に対する  $I_d$  と  $I_0$  の比は低温側では 1 に近く, 高温になるほど増大した. 塩化水素などの無機ハロゲン化物が著しく大きな感度を示すこと (Table 1) と合わせてこの結果は有機ハロゲン化物が陽極表面で熱分解されて始めて検出されることを示している. 従って陽極温度は対象ガスの熱分解性も考慮して決めるべきである.

### 3.2 イオン放射の律速段階

陽極表面に内部から浸出するアルカリ金属原子(K)とイオン電流( $I$ )の関係は, 真空中におけるこれらの関係<sup>2)</sup>と試料ガス流速, 印加電圧がイオン捕獲率に, 陰極温度も又電流に影響を与えた<sup>11)</sup>ことから式(1)で示される.

$$I = e\gamma\beta NS \dots\dots\dots (1)$$

ここで,  $e$ : 電気素量,  $\gamma$ : イオン捕獲率を含む陰極における効率,  $\beta$ : 陽極表面における K 原子のイオン化効率,  $N$ : 1 秒間に陽極表面に拡散してくる単位面積当た

りの K 原子数,  $S$ : 陽極面積である.

なお電場がかかっている陽極上に内部から拡散してくる原子がイオン化された場合の蒸発確率は 1 として扱われる<sup>2)</sup>. 式(1)は電流値から放射アルカリ金属イオン量( $\beta N$ )が相対的に評価できることを示している.

まず実験は印加中断法を用いて行われた. 熱拡散により結晶粒界を通して<sup>12)</sup>表面に蓄積される K 原子の量は, 陽極温度と中断時間により決まり, 陽極温度一定のとき, 中断時間の平方根にはほぼ比例することを観察した. 次に陽極表面上に蓄積された K 原子の放射温度特性を調べた. このとき放射は数秒間で完了する {Fig. 3(c)} ので放射の間に内部から拡散される K の量は 3 分間に蓄積された量に比べ無視できる. 今度は放射温度を一定 (1000 K) にして拡散蓄積時の温度特性を調べた. 陽極温度は拡散 {式(1)における  $N$ } とイオン化( $\beta$ )に影響を与えるが, 前者の実験はイオン電流 (放射イオン量) に対する表面イオン化効率の, 後者は拡散速度の影響を調べるために行ったものである. Fig. 5 の結果は 900 K 以上の陽極温度が, この場合イオン化効率( $\beta$ は 1 に近い)ではなく, 拡散段階に影響を与えていることを示す. 従ってイオン電流は陽極表面への拡散速度 ( $N$ ) によって支配される. なお  $N$  はここでは  $\gamma$  が定まらないため求められない.

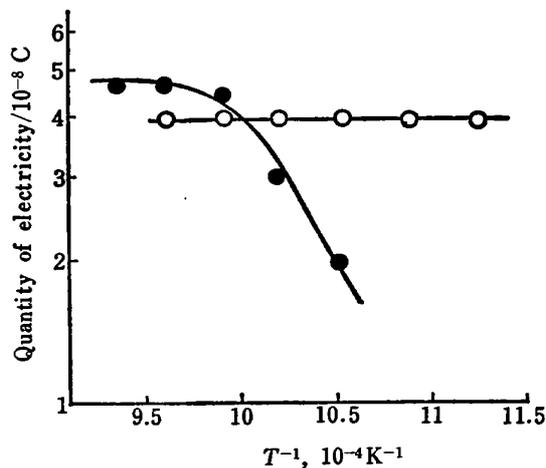


Fig. 5 Temperature characteristic of ionization and diffusion of alkali metal atom in anode

○: The integral current (the quantity of electricity) was measured at various anode temperatures after the interruption of voltage application for 3 min at 1000 K. ●: The integral current was measured at 1000 K after the interruption for 3 min at various anode temperatures.

### 3.3 ハロゲン化物及び酸素の効果

印加中断法において中断時に種々の濃度の塩ビを暴露させ、印加再開後の非暴露時間に対する電流の増加分 {Fig. 3(d)} をみた。この値は Fig. 6 に示されるように暴露濃度と共に増加した。なお暴露終了後1分以上経過してから {Fig. 3(a) 参照} 再印加したのでイオン放射時には陽極にハロゲン化物は存在しないと考えられる。これらのことはハロゲン化物がKの拡散を促進したことを示している。

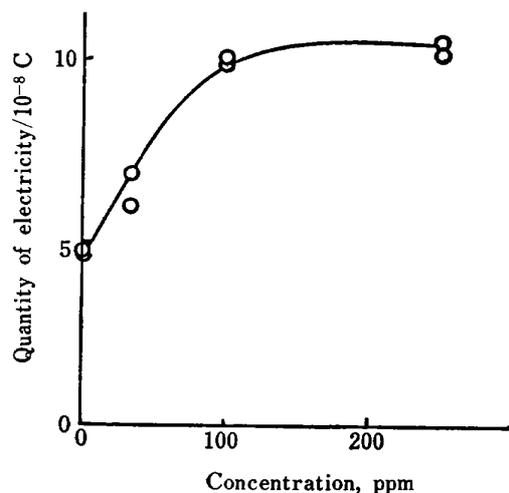


Fig. 6 Increment of emitted ion vs. concentration of vinyl chloride (VC) in voltage-application interruption method

Vinyl chloride of various concentration was introduced in the interruption time of 3 min. The timing was shown in Fig. 3 (d). The introduction time was 2 min.

次に塩ビの間欠導入時における2回目の応答 ( $I_{dt}-I_{0t}$ ) に対する1回目の注入 ( $I_d-I_0$ ) の影響を調べた {Fig. 3 (b) 参照, 2 ml を  $t$  秒おいて導入}. Fig. 7 において,  $(I_{dt}-I_{0t})/(I_d-I_0)$  はハロゲン化物濃度が増すほど減少するが、塩ビ 200 ppm で 20 秒の間隔をおけば2回目の応答は1回目の注入の影響が見られない。このことは陽極表面の状態はこのような暴露条件下では回復することを意味する。この表面状態によって、表面近傍に一時蓄積されハロゲン化物の作用で表面へ拡散されるべきKの量が決まると考えられる (この微小蓄積部を以下トラップと呼ぶ)。

一方有機ハロゲン化物の熱分解により生成するハロゲン化物やハロゲン化水素は空気中において赤熱した Pt と反応し揮発性の塩化白金を生成する<sup>13)</sup>。高融点物質であるW中の不純物のアルカリ金属イオンの放射量がハロゲン化物や酸素のエッチングにより増大する<sup>14)15)</sup>。以上

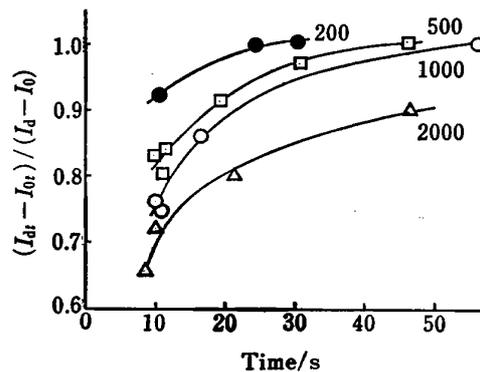


Fig. 7 Effect of the interval of injection and the concentration of VC on ion current

Numbers in the figure show the concentration of VC in ppm.

のことから、定常状態にある陽極表面近傍で内部から拡散してくるK原子は一定量蓄積されること、ハロゲン化物がトラップ表面に衝突して表面がエッチングされることにより一時的にKの表面へ拡散が促進されること、単位陽極面積当たりのトラップの数は有限であることが推定される。なお、この場合正確な定量を行うには塩ビ 200 ppm 以下に相当するハロゲン化物を 20 秒以上の間隔をおいて注入すればよい。

次に空気の代わりに酸素と窒素を用いて  $I_0$  の陽極温度特性を調べたが (Fig. 4),  $I_0$  は酸素濃度が高いほど低下した。又、印加中断法において塩ビの代わりに酸素に暴露したところ、この時間に比例してKの拡散量が減少した。一般に Pt に対する酸素の吸着は仕事関数を増大させイオン化係数、ひいてはイオン化効率の増大をもたらす<sup>16)</sup>。それゆえ、イオン電流を抑制したこの場合の酸素はKの表面への拡散を抑制したと考えられる。

### 3.4 ハロゲン化物濃度とイオン電流の関係

これまでの結果と考察よりハロゲン化物によるイオン電流の増大は陽極のKのトラップに有効に作用するハロゲン化物の個数によって決まると考えられる。従ってこの値はハロゲン化物と陽極の衝突確率、熱分解とエッチングを含む作用効率に関係する係数とハロゲン化物量との積である。そこで、流量 (衝突確率) を一定にして作用効率の異なる幾つかのハロゲン化物について濃度 ( $C$ ) と電流増大率  $(I_d-I_0)/I_0$  の関係を調べた。Fig. 8 の両対数グラフはこの比率が 20 以下のときいずれも傾き ( $n$ ) 0.84 の直線関係を示している。 $n < 1$  はKトラップ密度がこの濃度範囲において十分でないことを示している。このトラップの密度は多結晶体の Pt 陽極の特性とKの微量添加量によって決まると考えられる。Fig. 4 の結

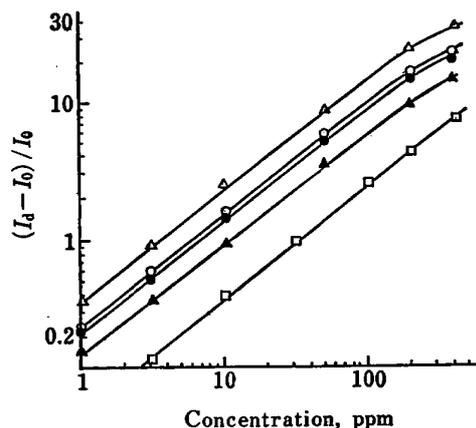


Fig. 8 Calibration curves

Sample gas and anode temperature: the temperature is designated in parentheses.  $\Delta$ : carbon tetrachloride (1000 K);  $\bullet$ : VC (1000 K);  $\circ$ : VC (1070 K);  $\blacktriangle$ : methylene chloride (1000 K);  $\square$ : Flon-12 (1070 K)

果などより塩ビと作用効率の異なるガスも同じ傾きを示したことから式(2)が成り立つ。

$$(I_d - I_0) / I_0 = k(bc)^n \dots\dots\dots (2)$$

すなわち

$$I_d = I_0 [1 + k(bc)^n]$$

ただし  $k$  は衝突確率などにより決まる比例定数である。他の値が一定のとき、 $I_d - I_0$  と  $C$  の関係は検量線に相当するが、塩ビ 10, 100 ppm を 30 秒で注入したときの再現性はそれぞれ 2.8, 2.5% であった。次にこれ以外のハロゲン化物及び非ハロゲン化物ガスの塩ビに対する相対感度を測定し、Table 1 に示した。相対感度は検量線の傾きが等しく非線形ゆえ、 $C_{vc}/C_x$  として示される。ここで  $C_x$  は試料ガス濃度、 $C_{vc}$  はそのときの出

Table 1 Relative sensitivity of gaseous compounds

Compound	Sens.†	Compound	Sens.†
Vinyl chloride	1.0	Carbon tetrachloride	1.3
Trichloroethylene	0.50	Methylene chloride	0.45
1,2-dichloroethane	1.6	Bromobenzene	0.13
Methyl bromide	0.37	Flon-12	0.18††
Hydrogen chloride	30	Hydrogen bromide	6
Sulfur dioxide	0.01	Nitrogen dioxide	<0.001
Carbon dioxide	<0.001	Carbon monoxide	0.007
Methane	<0.001	Ethylene	<0.001
Butane	0.01	Benzene	0.002
Acetone	0.008	Methanol	<0.001

† Relative sensitivity for vinyl chloride observed at 1000 K. †† Flon-12 was observed at 1070 K.

力 ( $I_d - I_0$ ) と塩ビ検量線から求めた塩ビ換算濃度である。流量一定下のこの値は相対的作用効率 ( $b$ , 陽極温度 1000 K における) とみなせる。なお同一濃度の出力電流の比はこの 0.84 乗倍となる。これらの結果は化合物選択性はあるが、有機ハロゲン化物間の差は比較的小さく、又無機ハロゲン化物の塩化水素などの感度は塩ビより非常に大きいことを示している。一方、非ハロゲン化物の陽極温度特性をアセトンについてみると (Fig. 4 の鎖線) 塩ビと同じ傾向を示し、又時間応答も塩ビ {Fig. 3(a)} に類似した。それゆえ非ハロゲン化物ガスもトラップから表面へのアルカリ金属原子の拡散を促進すると考えられる。

なお、陽極表面のアルカリ金属原子の拡散律速であることが明らかになったので、本法は陽極温度やハロゲン化物の導入量の選択を適切に行うと共に、アルカリトラップ密度を維持できるようにアルカリ金属供給法を工夫すべきである。

終わりに、有益な助言をいただいた東京都立大学鈴木繁喬教授、及び白金線を調製していただいた田中貴金属工業株式会社に記して感謝する。

## 文 献

- 1) C. W. Rice: *Trans. Am. Instr. Electr. Engrs.*, **42**, 653 (1923).
- 2) N. I. Ionov: "*Progress in Surface Science*", Vol. 1, part 3, p. 343 (1973), (Pergamon Press, New York).
- 3) V. V. Brazhnikov, M. V. Gurev, K. I. Sakodinsky: *Chromatogr. Review*, **12**, 1 (1970).
- 4) Ya. M. Forgel, L. P. Reкова, V. Ya. Kolot: *Sov. Phys.-Tech. Phys.*, **7**, 929 (1963).
- 5) E. I. Agishev, Y. I. Belyakov: *Sov. Phys.-Tech. Phys.*, **4**, 1367 (1959).
- 6) V. I. Karpov, L. E. Levina, L. D. Mrav'eva: *Sov. Phys.-Tech. Phys.*, **10**, 1283 (1966).
- 7) H. Moesta, P. Schuff: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **69**, 895 (1965).
- 8) M. Hori, Y. Kobayashi: *Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors*, p. 719 (1983), (講談社).
- 9) 小林義隆: *分析化学*, **7**, 560 (1958).
- 10) C. A. Hampel: "*Rare Metals Handbook*", 2nd Ed., p. 304 (1961), (Rheinhold publishing Co., New York).
- 11) 堀 雅宏, 北島 朗, 小林義隆: 未発表.
- 12) 日本金属学会編: "金属便覧" 第 4 版, p. 45 (1982), (丸善).
- 13) J. W. Mellor: "*Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry XVI*", p. 150 (1937), (Longmans, Green and Co., London and New York).
- 14) H. F. Winters, D. R. Denison, D. G. Bills, E. E. Donaldson: *J. Appl. Phys.*, **34**, 1810 (1963).

- 15) K. Koreda, Y. Kita, I. Kusunoki, H. Kishi, A. Sakiyama : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 3124 (1969).
- 16) R. Lewis, R. Goner : *Surface Sci.*, **12**, 157 (1968).

☆

**Anode characteristics of thermal positive ion emission detector for gaseous halides.** Masahiro HORI, Yoichi HASEGAWA and Yoshitaka KOBAYASHI (Faculty of Engineering, Yokohama National University, 156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 240)

The anode characteristics in a halogen gas detector based on thermal positive ionization of alkali metal atoms on a heated platinum was examined to elucidate the detection mechanism and to improve its performance. The detection device was composed of two platinum filament electrodes which emit and collect, respectively,

a positive ion under the various working conditions in the air and in the standard gaseous halides. The anode had been doped with potassium atoms, on which the ion current was governed by the rate of the diffusion of the atom onto the surface rather than by the ionization efficiency of the atom in the air. The detection of organic halogens was achieved through the two steps; first, pyrolyzing the halides on the atom traps of anode, and second, promoting the diffusion of the potassium atoms by etching the trap surface. The relationships among the increment of the current, various kinds of gases and their concentration were also examined.

(Received February 28, 1987)

**Keyword phrases**

thermal positive ion emission detector; detection mechanism of gaseous halides.