

四極子質量分析計を用いた昇温脱離ガス分析装置

野村彰夫* 高野光広** 小林史利*** 齊藤保典**** 鹿野哲生*****
(昭和59年5月31日受理)

An Apparatus for Analyzing Thermal Desorption Gases Using a Mass Filter

Akio NOMURA, Mitsuhiro TAKANO, Fumitoshi KOBAYASHI,
Yasunori SAITO, and Tetsuo KANO

Synopsis

With a view to detecting trace species in atmospheric air, an apparatus has been constructed which makes use of a mass filter to analyze thermal desorption gases from active carbon having a gas sample previously trapped. The performance of the apparatus together with the measurement procedure designed was tested by using various standard NO_2 gases as samples and in addition results obtained in a field test with present apparatus were compared with those obtained by the Salzman method. The applicability of the present analytical technique is discussed based on the results obtained.

1 はじめに

大気中の微量気体成分の測定は、人間をも含む生物の生命活動に密接に関連した大気環境因子のモニタリングとして重要なものである。この測定は工場や道路付近等の局所的なものから、ラジオゾンデ、飛行機さらにロケット等による全地球的な規模で行われている。大気成分の中で、 NO_x 、 SO_x 、 O_3 、HC等は大気化学過程で主要な役割を担い、我々にとっても気になる存在である。これらの分子は、ppbという極微量気体成分であり、測定には非常に高感度な分析方法が必要とされる。現在、これらの成分は成分毎の方法により観測が行われている。しかし、観測点が少ない為、バックグラウンドの時間、日および季節変動のモニタリングに限定され、大気の流れをも考慮した光化学反応過程を解明できる程の十分なデータを提供するに至っていない。この点からも空間的および時間的分解能をもつ高感度な同時多成分分析可能な測定手段の開発が要求される。同時多成分分析という

* 情報工学科 助教授
** 大学院修士課程(現在 日立製作所)
*** 情報工学科 技官
**** 情報工学科 助手
***** 情報工学科 教授

点からは、質量分析器が有力な手段と考えられる。この装置に大気を直接導入することにより同時多成分分析の試みが行われたが、その測定限界が0.1ppmと微量気体濃度より1～2桁程大きい為、実用化に至らなかった^{1,2)}。しかし、質量分析器に気体を導入する前に何らかの方法で濃縮を行えばこの方法も有力な測定手段となりうる。

ここで筆者らは、活性炭を吸着媒として大気中微量成分の濃縮サンプリングを行い、このサンプルを超高真空中で昇温加熱し吸着気体を脱離させ質量分析を行えば高感度な多成分分析が可能であると考えた。そこで四極子質量分析計を用いた昇温脱離分析装置を試作して予備的な実験を行い検討を行った。本論文では、試作した装置の概要と気体分析の基礎実験ならびにNO₂を測定対象気体としてザルツマン法との比較、道路付近での測定結果等について述べ、本測定方法について実用的な観点からの検討を行う。

2 装置の構成

分析装置の基本構成は、(1)排気系 (2)分析系 (3)試料部と加熱炉 および(4)温度制御系から成っている。この構成図をFig.1に示す。また実際の装置の外観をFig.2に示す。

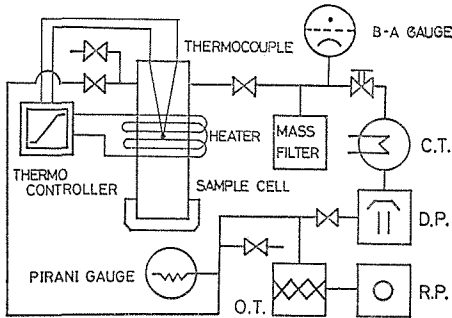


Fig.1 Schematic representation of the system for analyzing thermal desorption gases. C.T. : cold trap, D.P. : diffusion pump, R.P. : rotary pump, O.T. : oil trap.

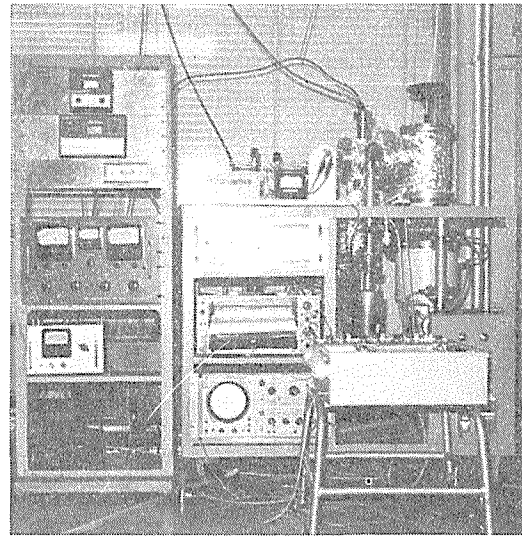


Fig.2 Photograph of the apparatus.

2.1 排気系

質量分析におけるバックグラウンドをできるだけ小さくすることと、試料交換から測定までの準備時間を短くする為、排気速度の大きい排気系として超高真空用6インチ油拡散ポンプ(排気速度1500l/s, ULK-06, ULVAC製)を用いた。また補助ポンプとして油回転ポンプ(排気速度250l/min, RP-250, 徳田製)をモレキュラーシーブスによるオイルトラップを通して用いた。拡散ポンプの油蒸気逆流防止用として、水冷パッフルならびに液体窒素コールトラップが備え付けられている。超高真空の測定にはBayard-Alpert型電離真空計(B-Aゲージ)(NUG-205, NEC製)を用い、低真空用にはピラニー真空計(PG-

2, 若井田製) を用いた。到達圧力は 4×10^{-9} Torr であり, 測定時には時間との兼ねから 5×10^{-8} Torr (排気後30分) の圧力で行われた。

2.2 分析系

本分析装置には, 磁場型に比べ非常にコンパクトな電場型四極子質量分析計 (マスフィルター) (MSQ-150, ULVAC 社) を用いた。測定質量範囲は質量電荷比 m/e で $1 \sim 150$ となっており, 最小検知分圧は窒素に対して $10^{-13} \sim 10^{-14}$ Torr となっている。このマスフィルターの特徴は, 質量数の増加とともに感度が低下する欠点を持っているが, 高速走査が可能で質量スペクトルが等間隔に出てくる点にある。

2.3 試料部および加熱炉

試料部は内径 8 mm 長さ 320 mm の石英管により形成されており, その先端は試料挿入口として摺り合せになっている。反対側からは温度測定用熱電対 (クロメル-アルメル) が導入されている。一方, 加熱炉は径 1 mm, 長さ 4.3 m のカンタル線を石英管の外側に 2 重コイル状に巻き, さらにその外側を内側に金蒸着をほどこしたパイレックスガラス管 (内径 70 mm, 長さ 120 mm) で被った構造をしている。この炉は輻射型である為, 熱容量が小さく 60 deg./min. 以上の昇温速度が得られる。また最高到達温度は 1050°C である。

2.4 温度制御系

活性炭から吸着気体を昇温脱離させ分析を行う場合, 温度を直線的に増加させる必要がある。そこでここではプログラム式 P I D 制御による温度コントロールを行っている。すなわち, ギヤ式プログラム設定器 (NP-821, CHINO 製), 電子式温度調節器 (NA-863, CHINO 製), および S C R 電圧調整器 (SV-2, CHINO 製) により構成されており, この方法により, 昇温速度は, 0.24~25 deg./min. の間で任意に設定が可能となっている。

以上の装置の性能評価として, 試料の入っていないベーク前の試料セルの加熱によるいくつかの昇温特性について調べた結果を Fig. 3 に示す。昇温速度は 10 deg./min. の設定に対して正確に追従していることがわかる。また 50 分 (500°C) までは, 圧力の変化は m/e

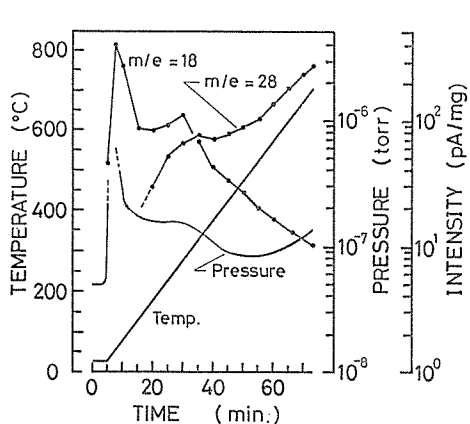


Fig.3 Change in thermal-desorption gas species, pressure, and temperature with time.

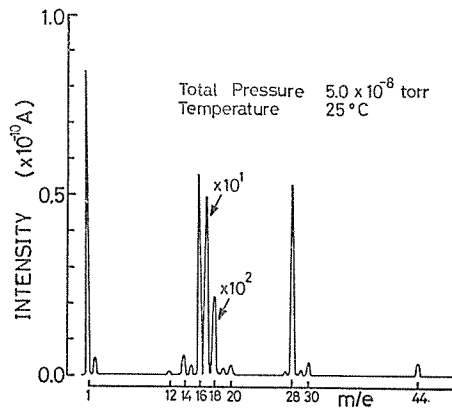


Fig.4 Mass spectrum for residual gases after baking the sample cell.

=18の H_2O^+ によるもので、それ以上では $m/e=28$ の CO^+ の影響が現われている。さらにベーキング後の残留ガススペクトルを Fig. 4 に示す。前述のように、 H_2O^+ とこれの解離成分 (H^+ , O^+ , OH^+ 等) と CO^+ が残留ガスの主成分になっていることがわかる。

3 実験方法

最初に吸着媒となる活性炭（重さ70~90mg, 径2~3mm, 長さ6~7mm, 和光純薬製）の前処理として、超高真空中で700°C, 30分間の脱ガス処理を行う。この活性炭を大気あるいは対象気体に曝し吸着させたものを試料とする。このサンプルを試料セルに挿入後 5×10^{-8} Torr まで排気を行い測定準備完了となる。そこで、10deg./min. の昇温速度で600°C まで加熱を行い、25 deg. 毎の質量分析による質量スペクトルをX-Yレコーダに記録する。同時に圧力変化もB-Aゲージにより測定を行う。得られた質量スペクトルから、分析前後に測定したバックグラウンドを差引き、さらに活性炭の単位重量当りのイオン電流 (pA/mg) に規格化した値を基礎データとして解析を行う。

4 実験結果ならびに検討

4.1 NO_2 標準ガスによる昇温スペクトル特性

活性炭の吸着特性を昇温脱離スペクトルの変化を調べる為、大気中の微量気体成分である NO_2 を測定対象気体として基礎的な実験を行った。標準ガスは純 NO_2 ガスボンベから

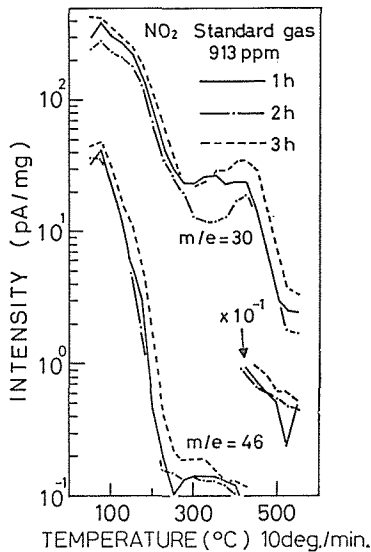


Fig. 5 Thermal desorption spectra of NO_2 from an active carbon sample subjected to an exposure to a 913 ppm NO_2 standard gas followed by heating at a rate of 10 deg./min., the parameter being adsorption time.

真空に排気されたガラス容器 (1 l のフラスコ) に所定の圧力まで NO_2 を導入し、これを窒素ガスで1気圧にまで希釈したものを用いた。容器は恒温槽に入れられており、吸着時の温度を22°C 一定とした。この中に1粒 (70~90mg) の活性炭を一定の時間曝したものをサンプルとした。

ここでは3種類の濃度の標準ガス (913ppm, 1 ppm, 100ppb) に種々の時間曝したサンプルの昇温脱離スペクトルを調べた。最も高濃度である913ppm での結果を Fig. 5 に示す。最初にスペクトルの特徴について説明する。第1に、 NO_2 を吸着させたのにそれより大きな値で NO^+ ($m/e=30$) が現われているのは、 NO_2 分子がマスキングの初段の電離過程で解離され NO^+ , O^+ , N^+ 等になっている為である。しかも、これらの分子あるいは原子イオンのマスキングによる検出相対強度比は、 $\text{NO}_2^+ : \text{NO}^+ : \text{O}^+ : \text{N}^+ = 100 : 270 : 60 : 6$ となり、 NO^+ が一番強く検出されることがわかる。第2に、 NO^+ の昇温スペクトルにおいて400°C 付近に第2のピークが生じている。これは、300°C 以上から起る $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ という熱解

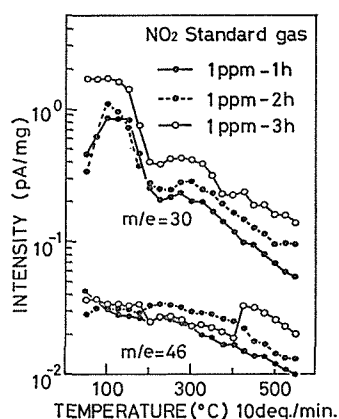


Fig. 6 Thermal desorption spectra of NO_2 from an active carbon sample subjected to an exposure to a 1 ppm NO_2 standard gas followed by heating at a rate of 10 deg./min., the parameter being adsorption time.

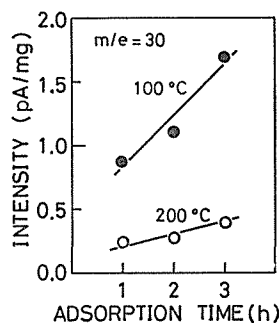


Fig. 7 Relations between the NO^+ ion current and adsorption time at 100 and 200°C for the case of 1 ppm NO_2 standard gas.

離過程によるものである。

以上の NO_2 昇温スペクトルの特徴をふまえた上で実験結果について検討を行う。Fig. 5の結果は吸着時間をパラメータとしたものであるが、その差はほとんど見られない。このことは高濃度な気体の為、活性炭への NO_2 の吸着が1時間ですでに飽和していることを示している。次に、1ppmの標準ガスでの結果を Fig. 6 に示す。 NO_2^+ ($m/e=46$) の昇温

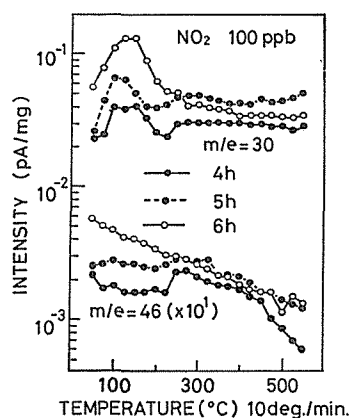


Fig. 8 Thermal desorption spectra of NO_2 from an active carbon sample subjected to an exposure to a 100 ppb NO_2 standard gas followed by heating at a rate of 10 deg./min., the parameter being adsorption time.

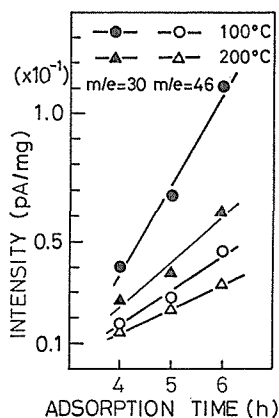


Fig. 9 Relations between the NO^+ and NO_2^+ ion currents and adsorption time at 100 and 200°C for the case of 100 ppb NO_2 standard gas.

スペクトルは吸着時間による差違は見分けにくいですが、 NO^+ ($m/e=30$) の場合は明確な差が出ています。この結果から得られる NO^+ の 100°C および 200°C における吸着時間とイオン電流の関係を Fig. 7 に示す。それぞれ直線的に増加しているが外挿すると原点を通らない。さらに低濃度の 100 ppb 標準ガスで行った結果を Fig. 8 に示す。この場合、 200°C 以下で NO_2^+ 、 NO^+ とともに吸着時間による差が見られる。それぞれの 100°C 、 200°C における吸着時間とイオン電流の関係を Fig. 9 に示す。両者の関係は直線的ではあるが外挿するとやはり原点を通らない。原点を通らないのは差引くバックグラウンドの評価が悪い為と考えられ、 1 ppm 以下で数時間の範囲では吸着時間とイオン電流の間には比例関係が成立していると考えられる。

以上の結果から大気中の微量気体成分の一つである NO_2 (数~数 10 ppb) を活性炭で濃縮補集してマスフィルターによる昇温脱離法により測定が可能と考えられる。

4.2 フィールドテスト I …ザルツマン法との比較測定

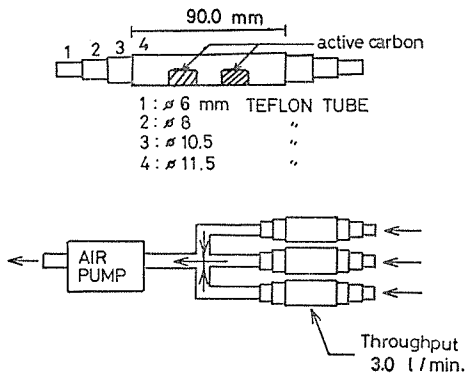


Fig.10 Schematic representation of the atmospheric-air sampling system of flow type and the sample holder.

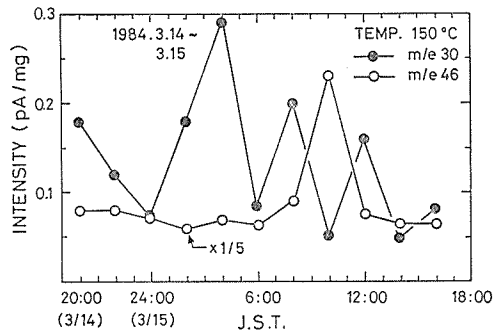


Fig.11 Time-variation of the NO_2 component in atmospheric air samples obtained by the thermal desorption method near the building of the Department of Information Engineering, Shinshu University.

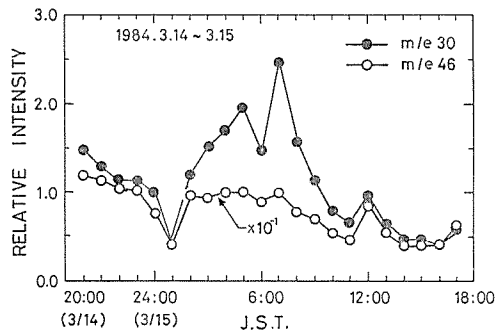


Fig.12 Time-variation of the NO_2 component in atmospheric air samples obtained by the Salzman method at the Nagano Research Institute for Health and Pollution. The values were corrected with pattern coefficients of the mass filter.

本測定法の評価の一つとして、大気中 NO_2 濃度の時間変化を調べ、この結果がザルツマン法により得られた結果と比較検討を行った。測定は、1984年3月14日20時～15日18時まで2時間毎（吸着時間は1時間）に行われ、測定の場所は情報工学科3階西側で、Fig. 10に示す吸引システムと容器により外気のサンプリングを行った。ザルツマン法の測定は、情報棟から西の方向に約1 km離れた長野県衛生公害研究所にて行われた。両地点は国道18号をはさんでほぼ対称の地点にあり、自動車の排気ガスの影響も少なくバックグラウンドに近い NO_2 の濃度変化が測定できる場所である。

昇温脱離法による結果とザルツマン法による結果をFig. 11とFig. 12にそれぞれ示す。ただし、ザルツマン法の結果は本結果と比較しやすくする為、マスフィルターの NO^+ および NO_2^+ の出力感度比を考慮して換算してある。これらの結果を比較すると、本結果の NO^+ の変化はほぼザルツマン法の結果と一致していることがわかる。この結果から、数10ppb程度の微量気体に対しても脱昇脱離法が有効であることが明らかとなった。しかし、ここでは相対的な比較のみであって、定量的な点は今後の課題として残る。

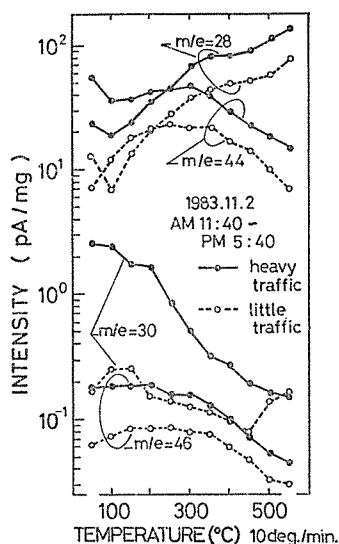


Fig. 13 Comparison of thermal desorption spectra of NO_2 for samples obtained at the Kutan crossroad (with heavy traffic) and for those obtained on the roof of the building of the Department of Information Engineering, Shinshu University (with little traffic nearly).

($m/e=44$)は交差点の方が多く出ているが、両者の昇温スペクトルにあまり差がないことから、両地点での濃度差は小さいと見てよい。

5 ま と め

大気中の微量成分を同時多成分分析できる測定手段として、活性炭による濃縮サンプリングと四極子質量分析計を用いた昇温脱離法による測定方法について装置を試作して実験的検討を行った。

ここでは主に NO_2 ガスを測定対象気体としたが、活性炭が低濃度の気体に対する濃縮

および NO_2^+ の出力感度比を考慮して換算してある。これらの結果を比較すると、本結果の NO^+ の変化はほぼザルツマン法の結果と一致していることがわかる。この結果から、数10ppb程度の微量気体に対しても脱昇脱離法が有効であることが明らかとなった。しかし、ここでは相対的な比較のみであって、定量的な点は今後の課題として残る。

4.3 フィールドテストII…道路付近の大気の同時多成分分析

ここでは自動車の交通量の多い国道18号の九反交差点でサンプリングした試料の同時多成分分析を行い、この結果と交通量のほとんど影響を受けない情報棟屋上での同一時間にサンプリングした試料の分析結果を比較してみた。ただし、この時のサンプリングは大気を吸引せず6時間曝したものである。結果をFig. 13に示す。 NO^+ ($m/e=30$)が1桁以上多く九反交差点で観測されているのが特徴である。このことは自動車の排気ガスで交差点近くは NO_2 が高濃度で存在していることを示している。一方、 CO^+ ($m/e=18$)や CO_2^+

サンプリングに有効であることが明らかとなった。また、ザルツマン法との比較から大気中の NO₂ の観測にも利用できることを示した。そこで、この方法は時間および空間的な分解能を持つ同時多成分分析法として有効であると言える。しかし、分子の電離過程での解離により、定量化の面では難しく今後の課題として残る。さらに現装置では 2 時毎の測定が限界で今後高速処理化等の改善も必要とされる。

謝 辞

ザルツマン法による NO₂ 観測について多大なる御援助いただいた長野県衛生公害研究所に深く感謝の意を表します。また、測定や解析に協力いただいた卒研生道家勉君に感謝いたします。

この研究は一部文部省科学研究費の援助のもとに行われた。

文 献

- 1) 小山保二, 岩本猛弘, 西島 忠, 前田浩五郎: "大気中の微量成分分析へのマスフィルターの適用 I. 非濃縮法と検出限界", 質量分析, Vol. 21, pp. 235-243 (1973)
- 2) 内田義昭, 小山保二, 千原 喬, 前田浩五郎: "大気中の微量成分分析へのマスフィルターの適用 II. 多成分同時分析の可能性とその問題点", 質量分析, Vol. 23, pp. 69-78 (1975)