迅速・高感度測定をめざしたガス分析装置の開発と質量スペクトルの整形

秦野 歳久^{*1}・平塚 一^{*1}・阿部 哲也^{*1}

Development of Gas Analyzer to Aim for Speed and High Sensitivity and Shaping of Mass Spectrum

Toshihisa HATANO^{*1}, Hajime HIRATSUKA^{*1} and Tetsuya ABE^{*1}^{*1}Industrial Collaboration Promotion Department, Japan Atomic Energy Agency,
2-4 Shirane Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195, Japan

(Received October 1, 2010, Accepted May 20, 2011)

The gas analysis system with EI-QMS (Electron Ionization-Quadrupole Mass Spectrometer) developed by Japan Atomic Energy Agency (JAEA) is commercially available from a private company through a technology transfer. The system has already been used to a medical field such as breath analysis, a quality control of automobile casting parts made of recycled aluminum, and a measurement of food aromatic elements emitting from vegetable and sake. A pulse gas sampling and a continuous evacuation were integrated to the system that aimed at obtaining high sensitive and stable mass spectrum and accomplishing fast measurement prepared for 100% inspection of industrial parts and various foods. As a result, the system achieved a background pressure of 10^{-7} Pa and a background ion current of 10^{-13} A in the normal condition. An intensity of the mass spectrum decreased linearly with decreasing the pressure by the continuous evacuation, therefore, the intensity of the mass spectrum was corrected by the pump down curve, which is a new mathematical approach equivalent to a constant pressure curve. It was confirmed that the system had the sensing performance of 100 ppb.

1. はじめに

核融合の研究開発においてプラズマ中の微量ガス成分を迅速かつ高感度に測定するための四重極型質量分析計 (Quadrupole Mass Spectrometer, 以下 QMS と略する)¹⁾を用いたガス分析装置²⁾を開発した。現在この装置は、民間企業に技術移転され、実用機として市販されている³⁾。本装置は、大気圧のガスの質量スペクトルを高感度かつ再現性良く迅速に測定することができるため、この特長を活かしてこれまでに呼気分析などの医療分野をはじめ、再生アルミ材鋳物部品の品質管理に適用した自動車分野、レタス¹⁾やアシタバ²⁾などの野菜や日本酒³⁾の香り成分を測定した食品分野など様々な分野に利用されている。

QMSを用いた通常のガス測定装置では、試料ガスの状態を一定にして精密な測定をおこなってきた。なかでも圧力を一定に保持するためには、リークバルブ等により排気コンダクタンスを精細に制御するなどの技術課題がある。さらに測定室内に残留している測定済みガスや真空容器内壁からの放出ガス等によるバックグラウンド圧力の不安定性が質量スペクトルの再現性および安定性に大きく影響しており、極力低減する必要がある。

本ガス分析装置は、工業部品や食品などの全数検査に対応できる迅速測定で質量スペクトルを高感度かつ安定して測定できることを目指して、間欠ガス注入と連続排気機能を組み

合わせた。連続排気する高感度ガス分析装置に試料ガスを注入すると、圧力と共に減少する質量スペクトルが得られる。これを排気時定数⁴⁾によって一義的に決定される排気特性曲線によって補正して圧力一定の場合に対応するように数学的手法で整形し、質量スペクトルを分析評価する。

ここでは本装置によるガスの測定方法および排気時定数から整形した質量スペクトルの分析例を示す。

2. ガス測定

2.1 装置

Fig. 1 にガス測定装置の外観を示す。本装置は、電子イオン化四重極質量分析計 (Pfeiffer Vacuum 製 QMS200, 以下, EI⁵⁾-QMS と略する), 真空容器, ターボ分子ポンプ (60 l/min), ダイアフラムポンプ (15 l/min), 試料ガス導入部などで構成される。真空排気系は2組, 測定部と試料

Fig. 1 Side view of the gas analyzer within an EI-QMS. The analyzer is composed of a vacuum vessel, an EI-QMS, two TMPs, two diaphragm pumps, an gas inlet port and a wagon with wheels.

^{*1} 日本原子力研究開発機構産学連携推進部 (〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4)

¹⁾ :「農商工等連携事業計画」第1号認定 (2009.9.19) 経済産業省・農林水産省

²⁾ :「農商工等連携事業計画」第8号認定 (2010.10.5) 経済産業省・農林水産省

³⁾ : 日本酒の香り分析を記録した映像で映文連アワード2009ソーシャル・コミュニケーション部門優秀賞と第51回科学技術映像祭 科学技術教養部門優秀賞を受賞。

Table 1 Performance of EI-QMS.

Sensitivity (A/Pa)	
without SEM	2.9×10^{-6} *
with SEM (1050 V)	1.3×10^{-2}
Condition	
Scan velocity (sec/amu)	0.03
Test gas	100% N ₂
Inlet gas	Pulse

* : Factory inspection 4.3×10^{-6}

ガス導入部に取り付けられている。外形寸法は幅0.9 m, 奥行き0.6 m, 高さ1.2 m, 総重量は約40 kg であり, 可搬性をもたすためにキャスターを取り付けた。

EI-QMS は, 一般的に測定部の試料ガス圧を 10^{-2} Pa 以下にしなければならない, 大気圧の試料ガスを測定する場合, 差動排気をおこなって 10^{-2} Pa 以下にしている。さらに容器内の残留ガスを極力低減化するためガス導入部から測定部にかけて 120°C から 180°C に保持してベーキングし, 連続排気の状態では 10^{-7} Pa に維持して測定する。その結果, 質量スペクトルのバックグラウンドノイズレベルは $<1 \times 10^{-13}$ A となった。Table 1 にガス測定時の EI-QMS の性能を示す。

2.2 ガス導入

1 回のガス測定手順は, 連続排気した状態で一定量の試料ガスを 1 回だけ注入し, EI-QMS で所要の質量数まで測定する。本装置はそのまま到達圧力まで連続排気し, 次の測定に備える。試料ガスの採取用具は使い回しによる過去の測定済み残留ガスによる汚染 (履歴汚染ガス) 等の影響を低減させるために医療用注射針, 注射器, 三方活栓を試料ガス毎に新しいものを使用した。試料ガスが入った注射器を直接, ガス導入口に三方活栓を経由して接続した。1 回の試料ガス量は 0.2×10^{-6} m³ (1 atm) である。三方活栓から測定室の間は連続排気されている。試料ガスを注入するといったんガス圧は 10^{-4} Pa 台に上昇し, その後排気ポンプにより指数関数的に排気され減少する。そのガス圧は下記の指数関数で表すことができる⁴⁾。

$$P = P_0 \exp(-t/\tau) \quad (1)$$

ここで P は圧力 (Pa), P_0 は初期圧力 (Pa), t は時間 (s), τ は排気時定数 (s) を示す。本ガス測定装置は各排気系に可変流量弁を取り付けており, その弁によって排気時定数とガス圧を調整することが可能である。Fig. 2 は, 試料ガスに空気を用いて可変流量弁を全開にした場合 (Setup1) と調整した場合 (Setup2) の全圧の時間変化を示す。Table 2 に示すように各排気時定数は, Setup1 で3.5秒, Setup2 で20秒となった。さらに Setup2 について Fig. 3 に示すようにガス注入を繰り返しおこない, そこから排気時定数を求めてその結果を Table 3 にまとめた。平均排気時定数は20秒, 標準偏差0.11秒となり, 良好な再現性を示した。

2.3 整形質量スペクトル

間欠ガス注入による非定常排気過程で得られた質量スペクトルは, ガス圧が一定でないため, このままでは比較評価に供することができないので, (1)式を用いて数学的に補正す

Fig. 2 Measurement pressure and pressure corrected by pumping time constants. “Setup 1” and “Setup 2” are pumping time constants of 3.5 seconds and 20 seconds, respectively. Correction pressure is the same as initial pressure during measurement time in the case of “Setup2”.

Table 2 Parameter of curve fitting for pressure.

Setup	P_0	τ	R*
1	3.3×10^{-4}	3.5	0.99
2	8.6×10^{-4}	20	0.99

* : coefficient of correlation

Fig. 3 Measurement pressure of the sample gas by repeated pulse injections. It shows reproducible maximum and minimum pressure, and pumping time constant.

Table 3 Pumping time constant by repeat pulse gas injection.

No.	1	2	3	4	5	Average	S.D.*
τ	20.1	20.1	19.9	20.0	19.9	20.0	0.11

* S.D. (Standard deviation)

る。圧力はイオン化電流に比例⁶⁾するので, (1)式と同様に表すことができる。

$$I = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (2)$$

Fig. 4 Comparison with measurement and correction mass spectrum. Vertical axes of (a) and (b) graphs are logarithmic scale. Vertical axes of (c) and (d) graphs are liner scale. The correction mass spectrum does not change the pattern and increase relative intensity.

Table 4 Numerical value of shaping mass spectrums for H_2 , N_2 , Ar and CO_2 .

Gas	N_2			O_2		Ar				CO_2			
m/e	14	28	29	16	32	20	36	38	40	22	44	45	46
Shaping mass spectrum	8.14	94.29	0.74	2.44	23.48	8.72×10^{-2}	3.23×10^{-3}	3.74×10^{-4}	1.00	5.54×10^{-4}	3.98×10^{-2}	3.62×10^{-4}	2.08×10^{-4}
(NIST form)	(8.63)	(100)	(0.79)	(10.41)	(100)	(8.72)	(0.32)	(0.04)	(100)	(1.39)	(100)	(0.91)	(0.52)
NIST data	13.79	100	0.74	21.80	100	14.62	0.30	0.05	100	1.90	100	1.20	0.40

I はイオン化電流 (A), I_0 は初期イオン化電流 (A)を示す。(2)式を変形すると下記の(3)式のようにイオン化電流は初期イオン化電流 I_0 , 圧力は初期圧力 P_0 となり, それに対応して質量スペクトルを整形する.

$$I_0 = I \exp(t/\tau) \quad (3)$$

本装置で得られる整形質量スペクトルは測定時間に対して適切な排気時定数を設定することが重要である. Setup2の設定で試料ガスを測定速度0.05 s/amuで $m/e=1$ から200の範囲で測定すると, 測定時間10秒であるから排気時定数以下となり測定終了までに装置内に測定に必要なガスが十分に残っている状態となり適当である. **Fig. 4**に室内空気の測定時の質量スペクトルと整形質量スペクトルを示す. 整形質量スペクトルは測定時の質量スペクトルのパターンを変えず, 相対強度が高くなっていることがわかり, その後の質量スペクトルの定性・定量分析などに使用することができる.

2.4 定性分析

純空気 (ジャパンファインプロダクツ製 G1) を用いて窒素, 酸素, アルゴン, 二酸化炭素について整形質量スペクトルと NIST Mass spectra library の EI 質量スペクトル⁷⁾とのデータ比較をおこなった. 質量スペクトルは, 測定毎の EI-QMS の感度変化を補正するため, 各 m/e のイオン化電流値をアルゴン $m/e=40$ によって規格化した. NIST の EI データは質量スペクトル中の最大電流値を基準として他の付随電流値を相対値で表している. **Table 4**にその結果を示す. NIST の質量スペクトルに対して, 測定結果の質量スペクトルが各ガスともよく一致している. したがって, Table 4の結果より整形質量スペクトルをガス成分の定性分析に用いることは有効である.

2.5 定量分析

アルゴンと窒素の混合ガスを用いて本ガス測定装置の定量

Fig. 5 Results of quantitative measurement as function of argon concentration by pulse gas injection. To evaluate the quantitative performance of pulse gas injection, the argon concentration is measured. The peak area is linear compared with the argon concentration.

性能を評価した。校正ガスは市販のマイクロシリンジ（イトーマイクロシリンジ MS-N10）と大容量シリンジ（ハミルトンスーパーシリンジ S-1000TLL）を用いて作製したアルゴン濃度 400, 600, 800, 1000 ppb（最大相対誤差 3%）の気体を使用した。定量分析に当たってはシグナル強度のバックグラウンドからの増加量と時間の積（A・s）で評価した。

Fig. 5 に定量分析の結果を示す。アルゴン濃度に対してピーク面積は線形になっている。その線形関係から本ガス測

定装置の検出下限界が 100 ppb 以下であることを確認した。

3. ま と め

高感度ガス分析装置を開発し、真空排気系の非定常排気過程の安定性を用いて整形質量スペクトルによるガス分析をおこなった。間欠ガス注入においても 100 ppb 以下の高感度測定の見通しを得、定量分析も可能であることがわかった。今後、ガス測定装置の高性能化を進めるとともに分析において臭気ガスや環境ガスなどのガス成分の同定手法を開発していく予定である。

〔文 献〕

- 1) Y. Shida, T. Kasama, S. Kurono, M. Takayama and T. Takahashi: *Korenarawakaru Mass spectrometry* (Kagaku-Dojin, Kyoto, 2001) Chap. 2, p. 38 [in Japanese]
- 2) 特許第4052597号
- 3) http://www.nikken-flux.co.jp/2008/10/post_1.html
- 4) K. Nakayama: *Shinkugizyutsusumudokuhon* (Ohmsha, Tokyo, 1994) Chap. 1, p. 8 [in Japanese].
- 5) Y. Shida, T. Kasama, S. Kurono, M. Takayama and T. Takahashi: *Korenarawakaru Mass spectrometry* (Kagaku-Dojin, Kyoto, 2001) Chap. 3, p. 65 [in Japanese]
- 6) H. Kumagai, G. Tominaga, Y. Tuzi, G. Horikoshi: *Vacuum Science and Engineering* (Syokabo, Tokyo, 1970) Chap. 6, p. 315 [in Japanese].
- 7) <http://www.nist.gov/srd/nist1a.htm>