

オンサイトにおける土壌ガス
測定に向けた装置安定性の検討

大阪大学理学部物理学科

豊田研究室

角矢隆成

2024年3月

概要

土壌中では、バクテリアの活動により N_2 、 O_2 、 CO_2 、 N_2O 、 CH_4 などの土壌ガスが生成される。従来の土壌ガス分析では、チャンバーを用いてサンプリングバッグに捕集したガスをラボへ持ち帰ることで測定を行っていたが、この手法には高頻度での測定が困難であり突発的なガスの濃度変化を追うことができないという問題があった。この問題を解決しこれら複数の土壌ガスを同時にオンサイトで、高頻度に測定するため、当研究室では小型かつ高質量分解能のマルチターン飛行時間型質量分析計を用いた分析手法の開発を行ってきた。本研究では、オンサイトでの測定を模擬した環境における装置の性能評価を行った。この測定において確認されたイオンの飛行時間の変動について調べ、気温の変化に対する装置の安定性について検討を行った。結果、温度の変化により装置へ印加される電圧が増減し、飛行時間の変動を発生させることが分かった。温度変化を抑え再度測定を行うことで、飛行時間の変動量を小さくすることができた。

目次

概要	1
第1章 はじめに	3
第2章 測定装置	7
2.1 ガスクロマトグラフィー(Gas Chromatography:GC)	7
2.2 ガスクロマトグラフィー/質量分析(GC/MS)	9
2.3 質量分析装置	11
2.3.1 飛行時間型質量分析計	12
2.3.2 電子イオン化(EI)イオン源	13
2.3.3 マルチターン飛行時間型質量分析計	16
2.4 ガスインジェクションユニット	19
第3章 野外を模擬した環境での測定	21
3.1 温度変化する環境における測定の検証	21
3.2 装置の電圧-飛行時間特性	25
3.3 飛行時間の変動を抑える手法	30
第4章 まとめ	32

第1章 はじめに

土壌中では、バクテリアの活動によって N_2 、 O_2 、 CO_2 、 N_2O 、 CH_4 などの様々な種類のガスが生成・消費される。 CO_2 は代表的な温室効果ガスであり、生物による呼吸や土壌中に存在する有機態の炭素がバクテリアの作用によって分解されることによって発生する[1]。土壌が好気条件(酸素が十分に含まれる状態)である場合に発生しやすく、そのほか有機肥料を土壌へ投与した場合にも濃度は増加する(図 1.1)。 N_2O は、 CO_2 の約 298 倍の温室効果を持つと言われる温室効果ガスであり、オゾン層破壊の原因となる[2]。 N_2O は主にバクテリアの活動による窒素の循環のうち硝化という過程の中間生成物の化学分解および脱窒という過程の中間生成物として生成される[3] (図 1.2)。硝化は好気条件で反応が促進される。一方で、脱窒は嫌気条件(酸素が十分でない状態)で反応が促進される。具体的には、乾いた土壌が降雨などにより嫌気状態になることで、脱窒が進み土壌中の N_2O の濃度が増加する。そのほか、窒素肥料の投与などによっても硝化および脱窒の過程を経て N_2O の濃度は増加する。このように N_2O は土壌の状態を示す指標の一つとなる。 CH_4 もまた CO_2 の約 20 倍以上の温室効果を持つ温室効果ガスであり、土壌からは主に、水田など嫌気状態の条件下で活発化するバクテリアが有機物を分解する際に生成される[4]。 CO_2 と同様、有機肥料の投与によっても濃度が増加する。これらのガスの発生メカニズムを解明することにより、温室効果ガスの発生量の削減や、農業における炭素や窒素の収支不均衡の解明につながると期待されている。

土壌から発生するガスの測定手法として、従来ではクローズドチャンバー法という手法が用いられてきた。クローズドチャンバー法はチャンバーと呼ばれる図 1.3 のような円筒状の容器を土壌表面に被せ 30 分から数時間ごとにサンプリングバッグにガスを捕集し、実験室に持ち帰りガスクロマトグラフィー (GC: Gas Chromatography) で分析する手法である[5]。しかし、この手法にはいくつかの問題点が存在する。一つ目はガスの捕集から分析までに時間がかかるため、捕集から実験室へ持ち帰る過程でガスが変化したり、サンプリングバッグにガスが吸着するなどして正確に定量できないという点である。この問題点を解決するには、ガスを実験室へ持ち帰るのではなく、装置を持ち出し、現地(オンサイト)で測定を行えることが望ましい。二つ目に、複数のガスを同時に測定する場合、感度良く検出するにはガスの種類ごとに検出器を使い分ける必要がある。具体的には、 N_2O の測定には電子捕獲検出器、 CO_2 の測定には赤外線ガス分析を用いるのが一般的である。このように検出器を使い分けることにより、同時に複数のガスの定量的な相関が容易に得られないという問題がある。この問題を解決するためには、一つの装置で複数種のガスを同時に測定できることが望ましい。また、ECD 検出器には放射線源を用いられるためオンサイトへ持ち出すことが困難である。三つ目の問題点は、30 分から数時間ごとの測定結果では土壌ガスの突発的な濃度変化が捉えきれず、短時間で起こる濃度変化のメカニズムを明らかにすることが難しい点である。この問題を解決するためには、より高頻度でガスの濃度変化を測定するこ

とが望ましい。

複数のガスを一つの計測器で同時に分析できる手法として、GC と質量分析装置 (MS: Mass Spectrometry) を組み合わせた GC/MS があげられる。しかし、質量分析装置は一般に大型であり、オンサイトへ持ち出すには不向きである。小型の質量分析装置も存在するが、質量分解能が低く、例えば、整数質量が 44 で等しい CO_2 と N_2O は分離できない。そのため GC で分離する必要があるが、測定時間に 3~10 分を必要とする。高質量分解能の質量分析装置を用いて CO_2 と N_2O を精密質量で分離できれば、GC で分離を行う時間が短縮でき、より高頻度の測定を行うことができる。

上記の問題点を解決する小型かつ高質量分解能の質量分析装置として、当研究室で開発された小型マルチターン飛行時間型質量分析計「MULTUM」がある[6]。MULTUM は 8 の字の周回軌道を用いることで装置のサイズを巨大化することなく飛行距離を伸ばし、持ち運びができるほど小型でありながら高い質量分解能を達成できる。したがって、GC と MULTUM を組み合わせた GC-MULTUM を用いることで、複数のガスの同時測定を、オンサイトでかつ高頻度に行うことが可能である。このような GC-MULTUM の利点を活かし、オンサイトで多成分のガスの同時測定を実現する分析手法の開発が行われてきた[7]。

本研究では、オンサイトでの測定の実現可能性を検証するため、野外環境を模擬した条件における装置の性能評価を行った。その過程で確認されたイオンの飛行時間の変動について調べ、温度の変化に対する装置の安定性について検討した。

本論文の構成は以下の通りである。第 2 章では実験装置について説明する。第 3 章では野外環境を模擬し行った実験結果とその問題点を明らかにし、その原因について検討した結果を報告する。さらに装置の安定性を向上させるための改善策を検証した。第 4 章ではまとめを述べる。

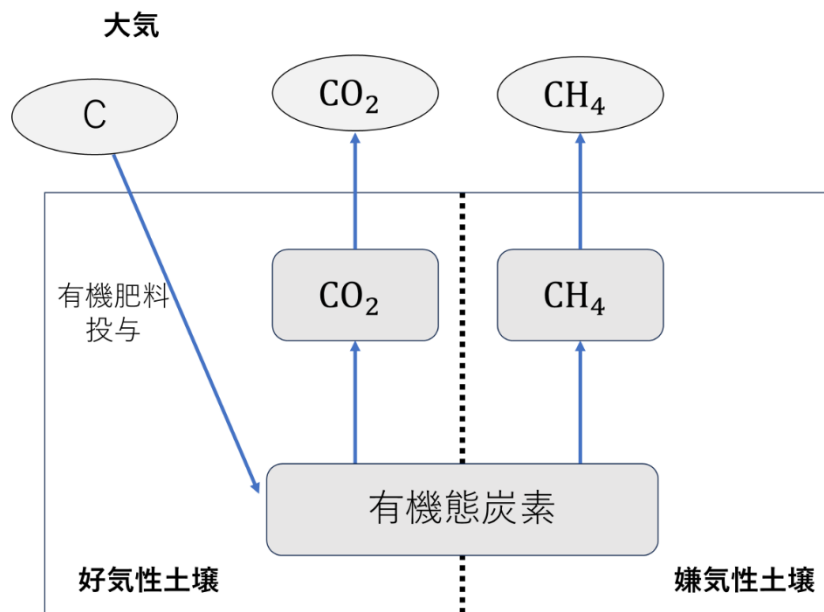


図 1.1 土壌からの CO_2 および CH_4 の排出過程の模式図。 CO_2 は好気性条件で、 CH_4 は嫌気性条件で発生しやすく、有機肥料の投与によっても濃度は増加する。

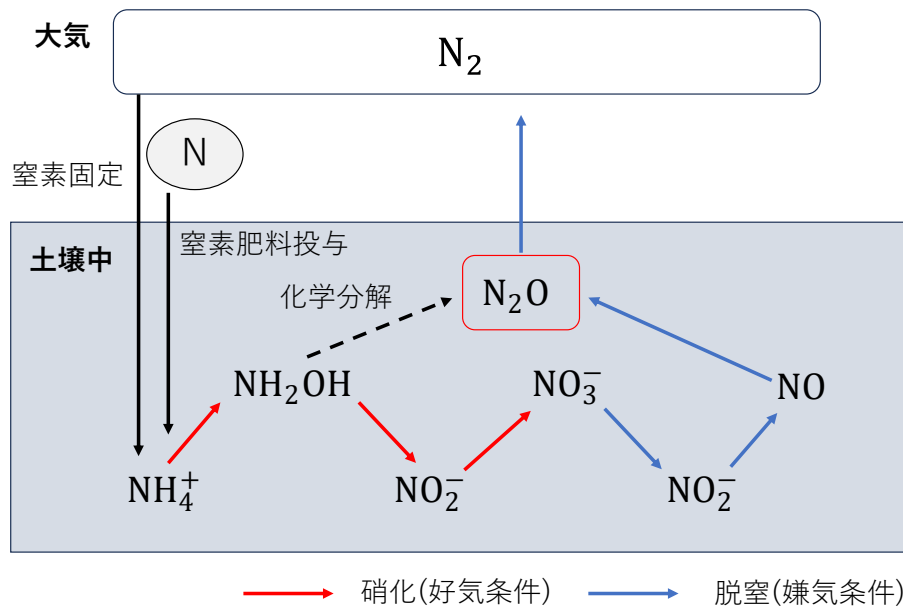


図 1.2 窒素が循環する過程。土壌が嫌気状態になることで脱窒が盛んになり N_2O の濃度が増加する。また、窒素肥料を投与することでも N_2O の濃度は増加する。



図 1.3 ガス捕集用チャンバーの写真。円筒状のチャンバーを土壌表面に被せ、地中から発生するガスをサンプリングバッグに捕集する。

第2章 測定装置

2.1 ガスクロマトグラフィー (GC : Gas Chromatography)

ガスクロマトグラフィー (GC : Gas Chromatography) とは、固定相と移動相からなる平衡の場を用い、試料成分によって両相への相互作用に差があることを利用してそれぞれの成分を分離する手法である。

図 2.1 に GC の基本構成を示す。ガスクロマトグラフ装置は、試料導入部とオーブン、カラム、検出器、キャリアガス流量制御部から成り、試料を運ぶためのキャリアガスにはヘリウム、水素、窒素など化学的に不活性なものが用いられる。カラム内に導入された試料ガスはカラム中の固定相との相互作用の違いによって移動速度に違いが生じるため時間によって成分が分離され、キャリアガスと共に検出器に至る。その結果、図 2.2 に示すような、縦軸を信号強度、横軸を保持時間 (試料ガスをカラムに導入してから検出器に到達するまでの時間) とするクロマトグラムが得られる。

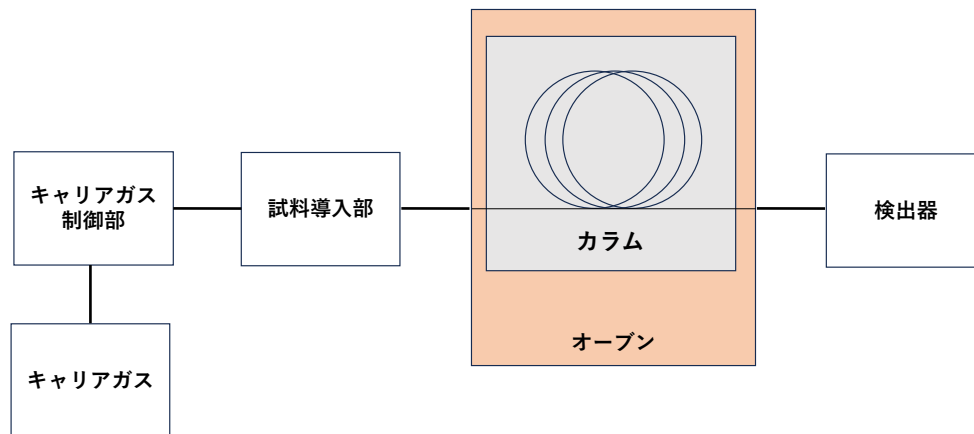


図 2.1 GC の基本構成。試料導入部、オープン、カラム、検出器、キャリアガス流量制御部から構成される。試料ガスはキャリアガスによってカラム内を移動し、カラムとの相互作用の違いによって分離され、検出される。

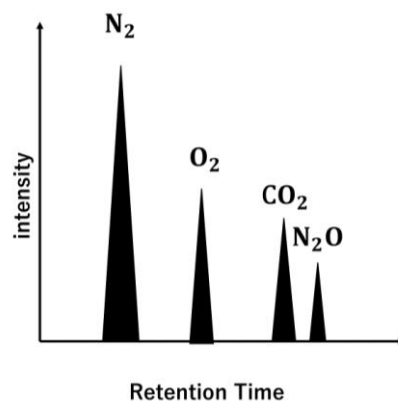


図 2.2 GC で得られるクロマトグラムの概念図。横軸が保持時間、縦軸が信号強度。ここでは、 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 N_2O の 4 種類の試料を分離した場合のイメージ図を示した。

2.2 ガスクロマトグラフィー/質量分析

(GC/MS: Gas Chromatography/Mass Spectrometry:)

第1章で述べた、GCではガス種ごとに異なる検出器を用いる必要があるという問題点を解決するため、複数のガスを一つの装置で測定する手法としてガスクロマトグラフィーと質量分析を組み合わせた手法であるガスクロマトグラフィー/質量分析(GC/MS: Gas Chromatography/Mass Spectrometry)が利用されている。大気ガスの分析には、カラム内壁に多孔質粒子が接着された厚膜を持つ Carbon-PLOT (Porous Layer Open Tubular) カラムが一般的に用いられる[8]。それぞれのガスは多孔質粒子との相互作用によって異なる保持時間を持って溶出し分離され、質量分析装置で検出される。GC/MSでは一定時間間隔でマススペクトルを測定しコンピュータに記録させた後で特定の m/z ごとのクロマトグラム(マスクロマトグラム)を得ることが可能である。図2.3にGC/MSで N_2 、 O_2 、 CO_2 、 N_2O を測定して得られるイメージ図を示す。例えば、クロマトグラム上では N_2 、 O_2 は重なっているが、それぞれの m/z である28と32のマスクロマトグラムを得ることで、各成分の測定ができる。

一方でGCの短所として、複数のガスをクロマトグラム上で完全に分離する場合、3~10分程度の時間を要することが挙げられる。土壌ガスを分析する場合、ガスの突発的な濃度変化が発生する可能性を考慮し、より短時間で高頻度の測定を行うことが求められる。そのためには、試料ガス成分の保持時間を短くする必要がある。一般に、保持時間を短くするにはGCのカラムを短くするか、キャリアガスの流量を多くすることでキャリアガスの線速度を速くする、または、GCのオーブンをういてカラムの温度を上げる方法がある。保持時間を短くする場合、クロマトグラム上での各試料ガス成分のピークの分離度が悪くなるため、GCで試料ガス成分を完全に分離することは難しく、GCに組み合わされた、その先の質量分析計で分離する必要がある。また、キャリアガスの流量を増やして線速度を速くすることは、質量分析計のイオン源へのキャリアガスの流入量が増加しイオン源の真空度を悪くすることに繋がり好ましくない。カラムを昇温する方法については、装置の可搬性を考慮するとGCオーブンの使用は避けたい(実際には、試料成分が凝縮しない程度の温度にカラムを加温する恒温槽は必要である)。

そこで、カラムを短くし質量分析装置で試料ガス成分の分離を行うことを試みた。この場合、精密質量が43.9898の CO_2 と44.0011の N_2O はGCによる分離ができず質量分析装置で分離する必要があるが、両者の精密質量の差は0.011しかなく、これを分離するには質量分解能が8000以上必要となる。しかし、GC/MSの小型質量分析計として一般に用いられる四重極質量分析計は、質量分解能が数百程度であり、 CO_2 と N_2O を分離することはできない。したがって、この問題を解決するためには、小型かつ高質量分解能を達成できる質量分析計

が必要となる。

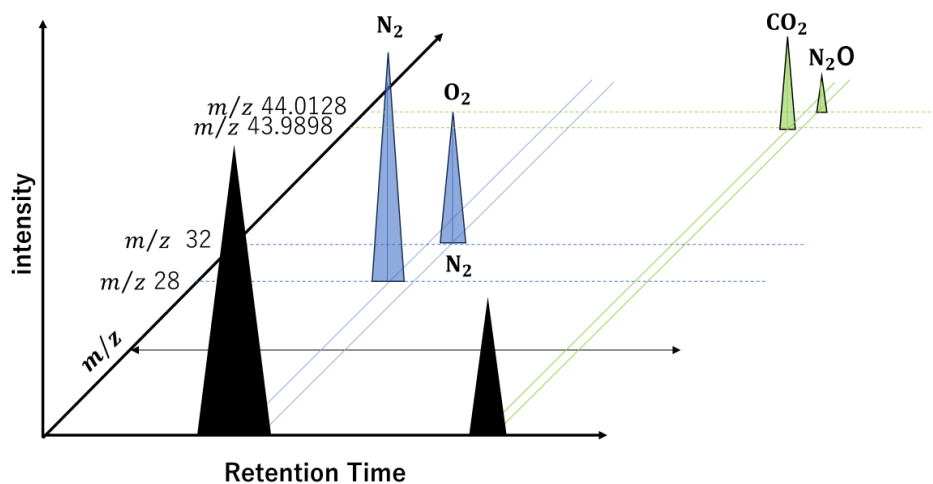


図 2.3 GC/MS によってN₂、O₂、CO₂、N₂Oを測定して得られるデータのイメージ図。横軸が保持時間、縦軸が信号強度、奥行き軸がm/zである。CO₂とN₂Oは整数質量が44で等しく、この2つを分離するには高い質量分解能が必要となる。

2.3 質量分析装置 (MS: Mass Spectrometry)

質量分析 (MS: Mass Spectrometry)とは物質をイオン化し、イオンの m/z ごとにその強度を測定する分析手法である。ここで、 m/z はイオンの相対質量をイオンの電荷数で割って得られる無次元量である。質量分析装置はイオン源、質量分離部、検出器で構成される。質量分析は他の分析法と比較して微量でも測定を行うことができ、かつ多成分を同時に測定ができるという利点がある。

当研究室では、小型で高質量分解能を達成できる質量分析装置を実現するため、Poschenriederによって提案されたマルチターン飛行時間型質量分析計のアイデアに着目し[9]、マルチターン飛行時間型質量分析計「MULTUM」の開発を行ってきた[6]。本研究では、超小型かつ高質量分解能のイオン光学系「MULTUM-S II」をベースに製品化されたinfiTOF-UHV (MSI TOKYO 株式会社,Tokyo) を質量分析装置として使用した。装置は、排気系、質量分離部、検出器、電源・制御系など全てを含めたサイズが54.5 cm×61cm × 21.5cm、重量は45kgである[10]。

2.3.1 飛行時間型質量分析計

飛行時間型質量分析計の原理について述べる。飛行時間型質量分析計は同エネルギーで加速したイオンの飛行時間から質量電荷比を決定する質量分析装置である。図 2.4 のようにイオン源でイオン化された質量 m 、電荷 z のイオンは、電圧 V で加速される。この場合のイオンのエネルギー保存則について、イオンの速度を v とすると

$$zeV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.1)$$

と表すことができる(イオンの初期速度は0とする)。 e は素電荷である。これよりイオンの速度 v は、

$$v = \sqrt{\frac{2zeV}{m}} \quad (2.2)$$

と表せ、距離 L の自由空間を飛行し検出器に到達するときイオンの飛行時間 t は、

$$t = \frac{L}{v} = L\sqrt{\frac{m}{2zeV}} = \frac{L}{\sqrt{2eV}}\sqrt{\frac{m}{z}} \quad (2.3)$$

と表すことができる。したがって飛行時間 t は質量電荷比の平方根に比例する。

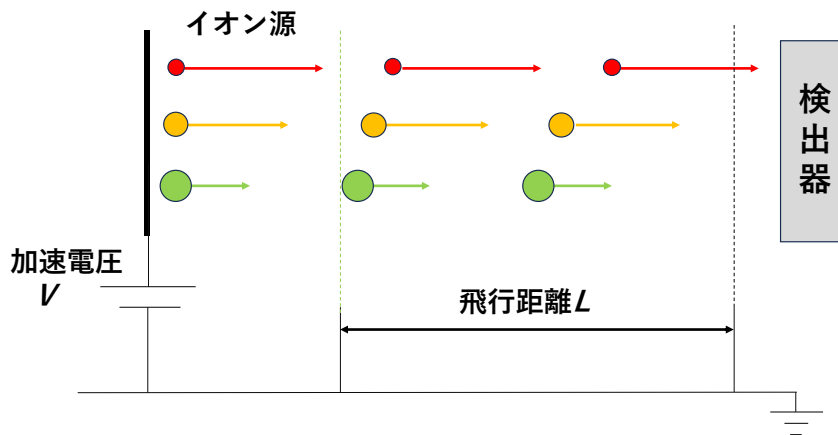


図 2.4 飛行時間型質量分析計の模式図。イオン源内において加速電圧 V で加速されたイオンは、質量に依存した初速度を持って飛行距離 L の自由飛行空間を飛行する。検出器へ到達するまでの飛行時間からイオンをその質量電荷比により分けることができる。

飛行時間型質量分析計の質量分解能 R は次のように与えられる。

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \quad (2.4)$$

ここで、 Δm はマススペクトルピークの半値全幅、 t は飛行時間、 Δt は飛行時間スペクトルのピーク半値全幅である。質量分解能とは、どれだけ近い質量のイオンを分けることができるかを示す値である。 R を大きくするには、(2.4)式からもわかる通り、 Δt を小さくするか t を大きくする必要がある。 Δt を小さくする方法として、静電界イオンミラー法[11]や扇形電場[12]を用いたエネルギー収束法などが開発されている。これにより、スペクトルピーク幅は数 ns 以内に収まっているが、現在の回路技術や検出器の応答時間の問題によりそれ以上小さくすることはできない。一方、飛行時間 t を大きくするには(2.3)式より飛行距離 L を長くするか電圧 V を小さくすればよいことが分かる。しかし、飛行距離 L が大きくなるということは装置が大きくなることを意味し、また、電圧 V を小さくすると検出器へ到達するイオンの量が減少し、検出感度の低下につながってしまう。イオンを周回させることで装置を大きくすることなく、飛行距離 L を伸ばし質量分解能を向上させる装置がマルチターン飛行時間型質量分析計 MULTUM である。

2.3.2 電子イオン化(EI)イオン源

大気ガスのイオン化法として本研究では、電子イオン化法(EI: Electronic Ionization)を用いる。電子イオン化法では、フィラメントから飛び出す熱電子を加速し、電子を気体試料に衝突させることによって次の式のようにラジカルカチオンである M^{+*} を生成しイオン化させる。測定対象は、ガスもしくは揮発性物質など、気体として導入できるものに限られる。

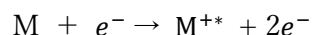


図 2.5 にイオン源の模式図を示す。フィラメントの電流値は $V_{filament}$ で決定され、発生した熱電子をイオン化電圧(V_{ion})で加速し、気体試料に衝突させてイオン化する。イオン化された試料はイオン源内で加速され質量分離部へ導入されるが、初期位置のばらつきにより獲得するエネルギーが異なるため、飛行時間に差が生じる。そこで、本装置のイオン源では、飛行時間の広がりを抑えるために Wiley-McLaren タイプの二段加速型イオン源を採用している[13]。以下、二段階加速法の原理について説明する。

イオン化領域から二段目領域までの飛行時間 t_1 は、一段目の電極に印加する電圧を V_{push} 、二段目の電極に印加する電圧を V_{float} 、イオンの初期位置を s 、質量を m 、電荷を q とすると、

$$t_1 = \sqrt{\frac{2md_1s}{qV_{push}}} \quad (2.5)$$

と表すことができる。 d_1 と d_2 は、図 2.5 中に示した電極間の距離であり、それぞれ第一加速領域の距離、第二加速領域の距離にあたる。同様に、二段目の領域の飛行時間 t_2 は、

$$t_2 = \frac{d_2}{V_{float}} \sqrt{\frac{2m}{q}} \left(\sqrt{\frac{sV_{push}}{d_1} + V_{float}} - \sqrt{\frac{sV_{push}}{d_1}} \right) \quad (2.6)$$

と表すことができる。

自由空間での飛行時間 t_3 は、

$$t_3 = \frac{L}{a_1 t_1 + a_2 t_2} = L \sqrt{\frac{m}{2q}} \frac{1}{\sqrt{\frac{sV_{push}}{d_1} + V_{float}}} \quad (2.7)$$

したがってイオンの全飛行時間 $t(s)$ は、

$$t(s) = t_1 + t_2 + t_3 \quad (2.8)$$

と表せる。ここで粒子の初期位置を s_0 として、 $t(s)$ を $s=s_0$ の周りで級数展開し、一次近似部分を0とおく。これにより飛行時間が初期位置 s に依存しない距離 L が求められ、この条件を満たす収束距離 L は、

$$L = 2d_1 \left(\sqrt{\frac{d_1}{s_0}} - \frac{d_2}{\sqrt{s_0 s_1}} \frac{V_{push}}{V_{float}} + \frac{d_2}{d_1} \frac{1}{\frac{V_{float}}{V_{push}} \sqrt{\frac{s_0}{d_1} + \frac{V_{float}}{V_{push}}}} \right) \left(\frac{s_0}{d_1} + \frac{V_{float}}{V_{push}} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.9)$$

となる。空間収束する距離 L は装置固有の値であるため、 V_{push} と V_{float} の比を変化させることで飛行時間が収束するように調節する。

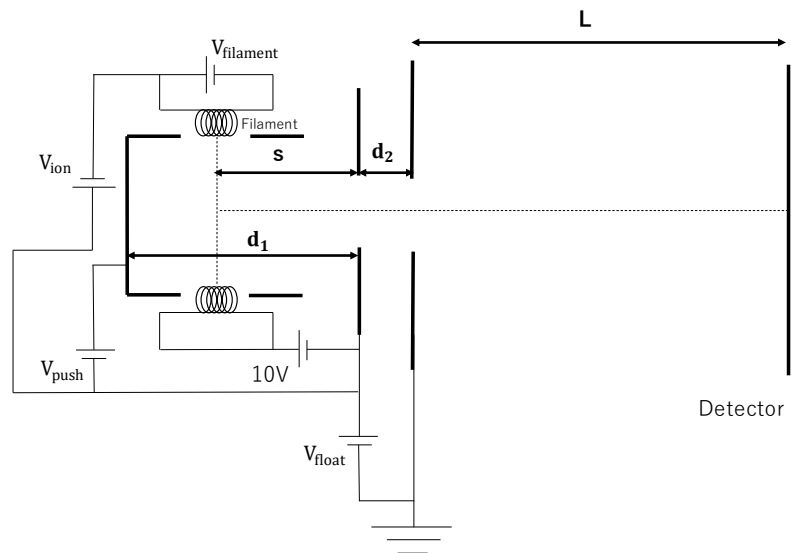


図 2.5 Wiley-McLaren タイプの二段加速型イオン源の模式図。初期位置 s のイオンは、距離がそれぞれ d_1 、 d_2 である第一加速領域と第二加速領域で順に V_{push} 、 V_{float} だけ加速され、自由空間の距離 L だけ飛行し検出器へ到達する。

2.3.3 マルチターン飛行時間型質量分析計

マルチターン飛行時間型質量分析計は同一軌道上を複数回周回させることにより装置を大きくすることなく飛行距離を伸ばし高質量分解能を達成できる質量分析装置である。入射直後のイオンは入射角や入射位置、運動エネルギーについて広がりを持っており、通常、同一軌道を周回させていくにつれてイオンの空間と時間の広がりが大きくなってしまいが、MULTUM は多重周回によりイオンが空間的・時間的に発散しないような「完全収束条件」を満たしている[14]。これにより、周回数を重ねてもイオンの空間的・時間的な広がりが大きくなることはない。

MULTUM は複数の電極から構成されている（図 2.6）。イオンを周回軌道へ導入する際に電圧を印加する Injection sector、8 の字に軌道を周回させるための電極 Orbit sector、周回させた後軌道から取り出すための電極 Ejection sector がある。これらは図のように内側の Inner 部分、外側の Outer 部分に分かれる。また、周回部の電極の断面図は図 2.7 のようになっており、マツダプレートと呼ばれる電極が Inner、Outer の電極を挟み込むように配置されている。マツダプレートへ電圧を加えられることで、トロイダル電場が形成されている。

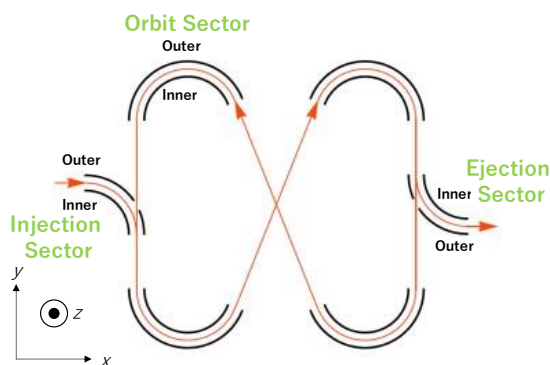


図 2.6 MULTUM の模式図。イオンはイオン源から Injection sector を通って入射された後、8 の字軌道を任意の回数周回し、Ejection sector を出て検出器に至る。

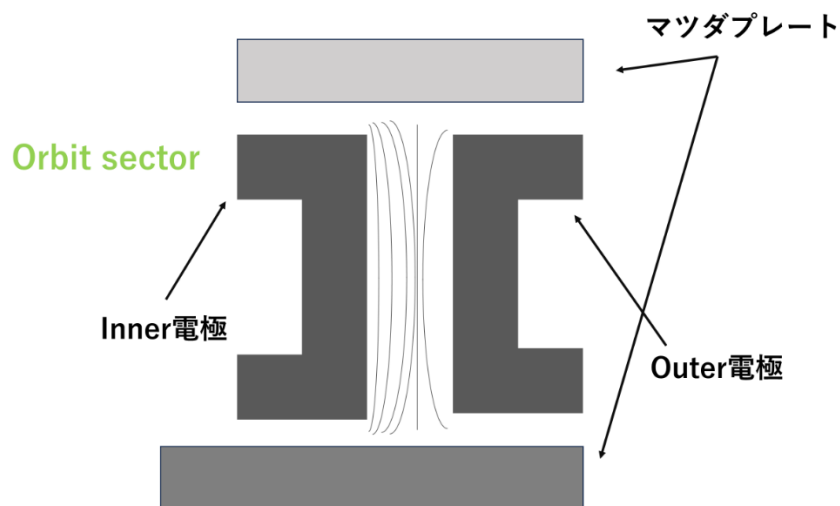


図 2.7 周回部の断面図。マツダプレートは Orbit sector の内外の電極を挟むように配置され、トロイダル電場を形成している。

図 2.8 に、MULTUM を用いた測定において各電極に与える印加電圧のタイミングチャートを示す。イオン源内で加速されたイオンは、Injection sector に電圧を印加することによって周回軌道に乗り、Ejection sector に電圧を印加することで周回を終え検出器へ至る。イオン入射時には Ejection sector はアース電位に落としており、Injection sector はイオンが周回し戻ってくるまでにアース電位に落とす。希望の周回数だけイオンを周回させた後で Ejection sector に電圧を印加する。Injection sector と Ejection sector の電極に電圧を印加するタイミングを制御することで周回数を制御する。イオンゲートは、測定対象とするイオン以外のイオンを除去する役割を持ち、イオンの周回中任意のタイミングで電圧を印加する。検出器 (MIGHTION F14845-11, 浜松ホトニクス, Shizuoka) からのイオン信号をデジタイザ (U5303A, Keysight Technologies, USA) で取得する。この測定を繰り返し行うことで質量スペクトルを取得する。測定の繰り返しは 1kHz である。

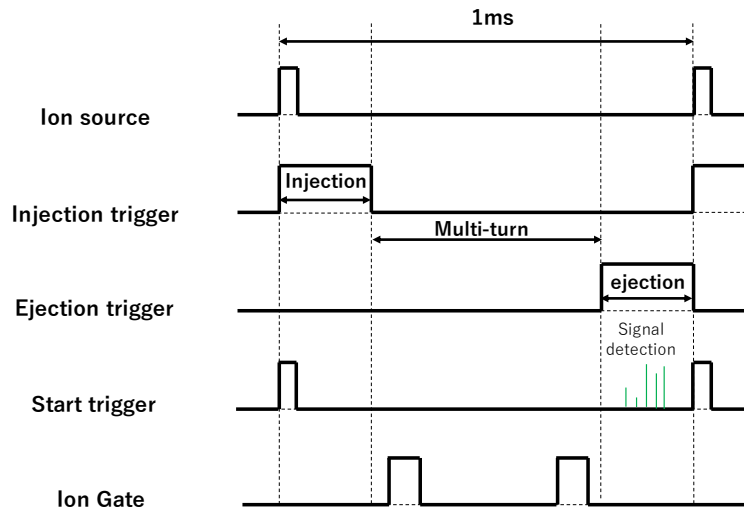


図 2.8 MULTUM の測定におけるタイミングチャート。Injection sector はイオンを入射した後アース電位に戻る。希望の周回数だけイオンを周回させた後、Ejection sector に電圧が加えられイオンの周回が終わり検出器へ到達する。イオンゲートは周回中に測定対象以外のイオンを取り除く。

2.4 ガスインジェクションユニット

GC-MULTUM へ一定量のガスを導入することおよび土壌における異なる地点から捕集されたガスを比較することを目的として採用したガスインジェクションユニットについて説明する。ガスインジェクションユニットは、3つの六方バルブ (SAV-VA-11-65, FLOM, Tokyo)、サンプルループ (SL50CM, Valco Instruments, USA)、ポンプ (CM-15-12, 榎本マイクロポンプ製作所, Tokyo) およびガスの流路となるテフロンチューブ (内径 1/8 inch) からなる。3つのバルブはそれぞれ別個に回転して流路を変えることができ、これにより複数の流路から GC-MULTUM へガスを導入することが可能となる。流路を切り替えることにより土壌中の複数点から捕集したガスのクロマトグラムを比較することや、土壌ガス測定と併せて濃度既知のサンプルガスを測定することで、濃度補正を行うことができる。

本研究で行った実験では、以下のような手順でガス流路の制御を行い、大気ガスを GC-MULTUM へ導入した。

最初に、図 2.9 中の緑の流路を使い、ポンプによって吸引された大気ガスがサンプルループに溜められる(操作①)。

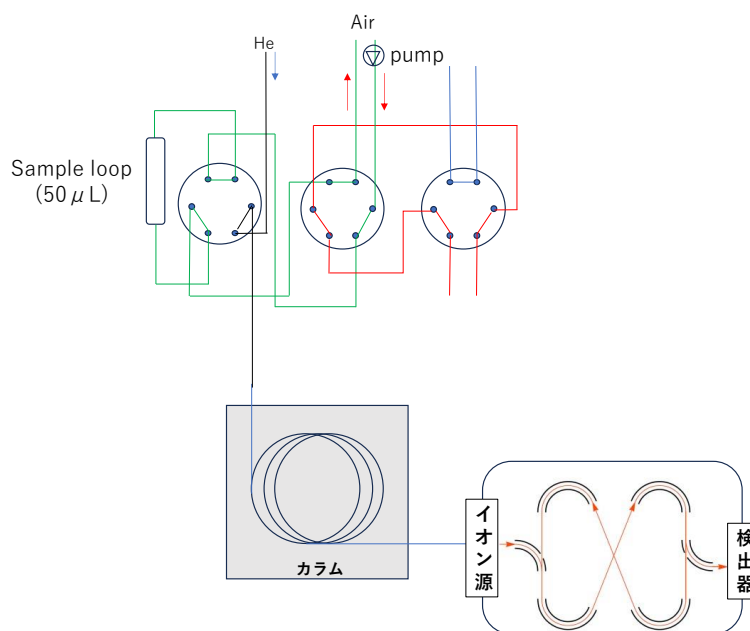


図 2.9 操作①。ポンプによって吸引された試料ガスがサンプルループに溜められる。

次に、一番左のバルブが回転し、図 2.10 のような流路へ変わる。これによりキャリアガスである He がサンプルループ内に溜められたガスを GC-MULTUM へ送り、分析が行われる(操作②)。

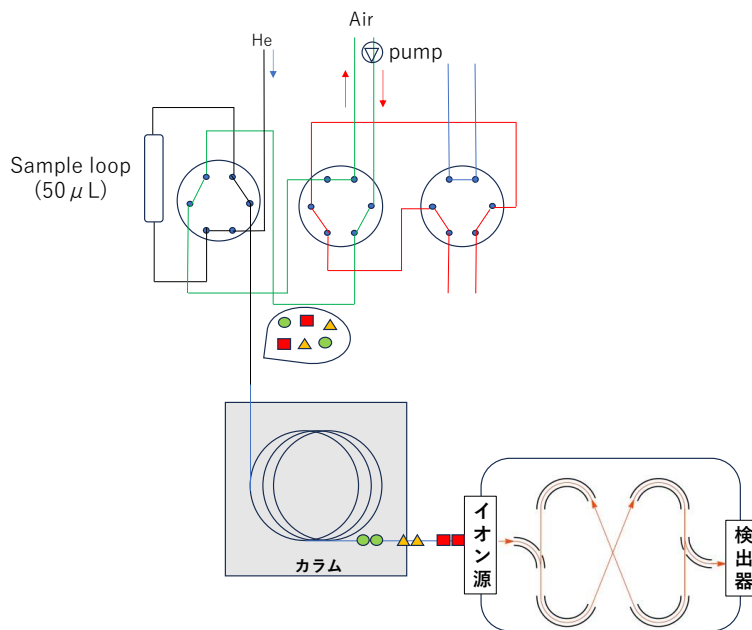


図 2.10 操作②。バルブが回転しサンプルループに溜められた試料ガスがキャリアガスの He によって GC-MULTUM へ送られ、GC で粗分離されたあと、MULTUM で測定される。

上記の操作①、②をそれぞれ 25 秒、35 秒間行い、それを繰り返すことによって 1 分間隔で大気ガス成分のマスキロマトグラムを取得する。

第3章 野外を模擬した環境での測定

3.1 温度変化する環境における測定の検証

GC-MULTUM のオンサイトでの土壌ガス測定の適用を目指し、野外環境を模擬するため、実験室の窓を開放し室温が変化する条件で大気ガスの分析を行った。2.3.4 節で述べたガスインジェクションユニットで大気をサンプリングし、GC-MULTUM で $^{12}\text{CO}_2$ の測定を24時間行った。装置のパラメータを表3.1に示す。ここで、Injection voltage と Ejection voltage はそれぞれ Injection sector と Ejection sector の電圧、Orbit Inner および Outer voltage は周回部の電圧、Gate voltage は Ion Gate の電圧、 V_{einzel} はアインツェルレンズ[12]に印加する電圧、 V_{Matsuda} はマツダプレートの電圧、 V_{ion} はイオン源のイオン化電圧、APD、MCP-in、MCP-out は検出器に印加する電圧である。また、GCのカラムの長さは10m、キャリアガスの流量は3.3cc/min、カラムの温度は50°Cで測定を行った。周回数を50周とし、上述したように大気ガスの捕集から測定までを1分間隔で行った。ガスの測定に併せて温湿度データロガー (TR-72wf, T&D, Tokyo) を用いて1分毎の実験室の温度の変化を記録した。 $^{12}\text{CO}_2$ のTOFスペクトルについて、初期値からの飛行時間の変化率を図3.1、ピーク面積の変化率を図3.2に示す。図3.1、3.2に示すように、9.9°C~17.7°Cの温度変動に対し、イオンの飛行時間は最大6000ppm以上変動した。同時に、検出されるイオンのピーク面積は-75%~25%まで温度の変化に伴って変動した。図3.3、図3.4には、開始直後及び最も飛行時間の変動が大きかった時刻における $^{12}\text{CO}_2$ のTOFスペクトルを示す。両者を比較すると、温度が17.1°Cから10.3°Cまで下がったとき、飛行時間は2.62 μs 増加し、ピークの高さは10分の1程度にまで低下した。このように飛行時間が変化する原因としてMULTUMに印加される電圧が変化することが考えられる。カウント数が変化する原因としては、飛行時間が変わることによって、イオンが正しく周回しなくなる事や、イオンゲートにより除去されるようになってしまう事などが考えられる。そのため、飛行時間の変動を小さくすることを目的としてその原因を調べた。

Injection voltage	531V
Ejection voltage	532V
Orbit Inner voltage	-539.5V
Orbit Outer voltage	552.5V
Gate voltage	500V
V_{push}	251V
V_{float}	1708V
V_{einzel}	1830V
$V_{Matsuda}$	301V
V_{ion}	23V
APD	350V
MCP-in	4000V
MCP-out	700V
周回数	50
カラムの長さ	10m
キャリアガス流速	3.3cc/min
カラム温度	50°C

表 3.1 野外環境模擬測定で設定した GC-MUTUM のパラメータ

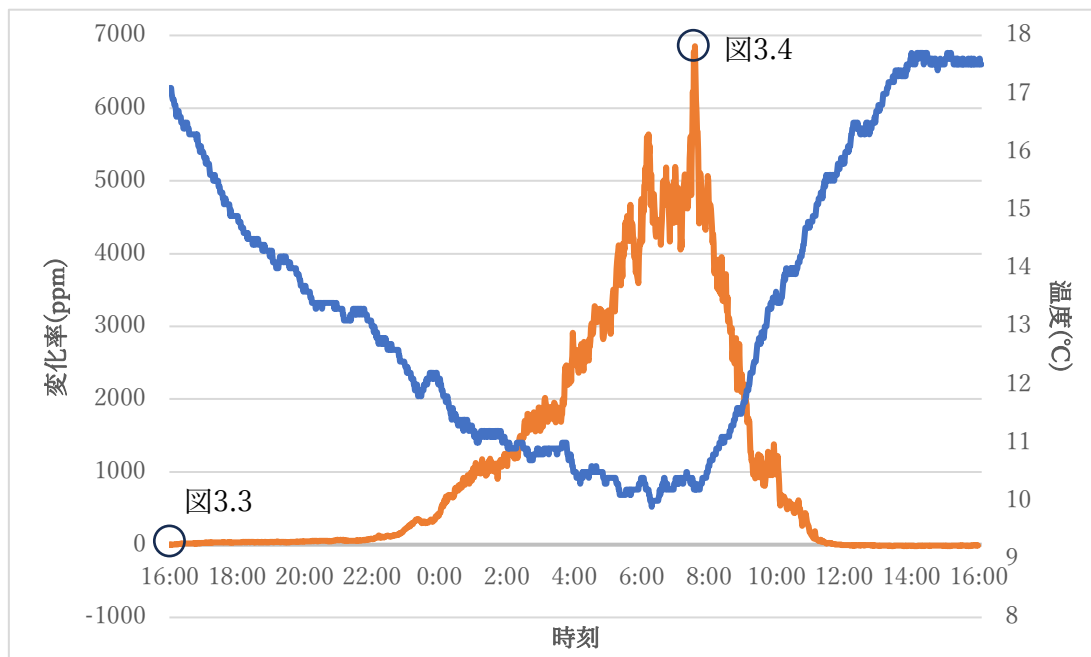


図 3.1 温度変化した場合の $^{12}\text{CO}_2$ の飛行時間の初期値からの変化率。青線が温度、橙線が飛行時間の変化率 (ppm) を示す。

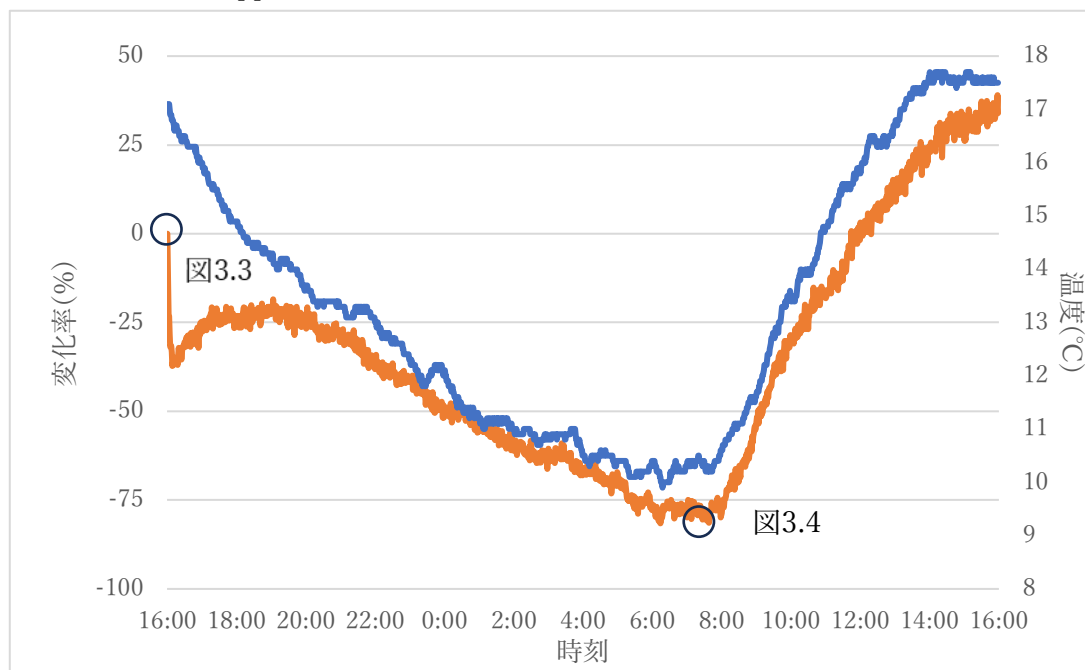


図 3.2 $^{12}\text{CO}_2$ のピーク面積の初期値からの変化率。青線が温度、橙線がピーク面積の変化率(%)を示す。

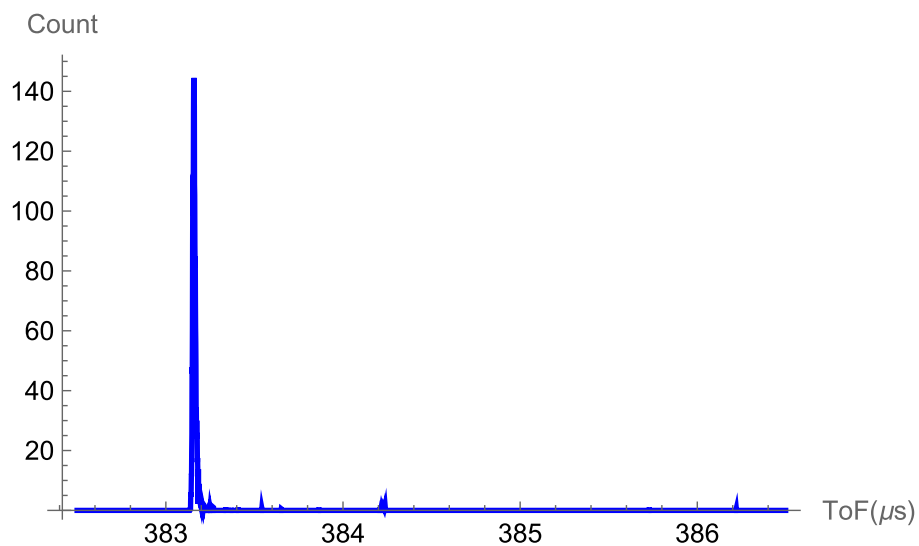


図 3.3 測定開始時点（室温 17.1°C）の $^{12}\text{CO}_2$ の TOF スペクトル。横軸が飛行時間(μs)、縦軸がカウント数を示す。

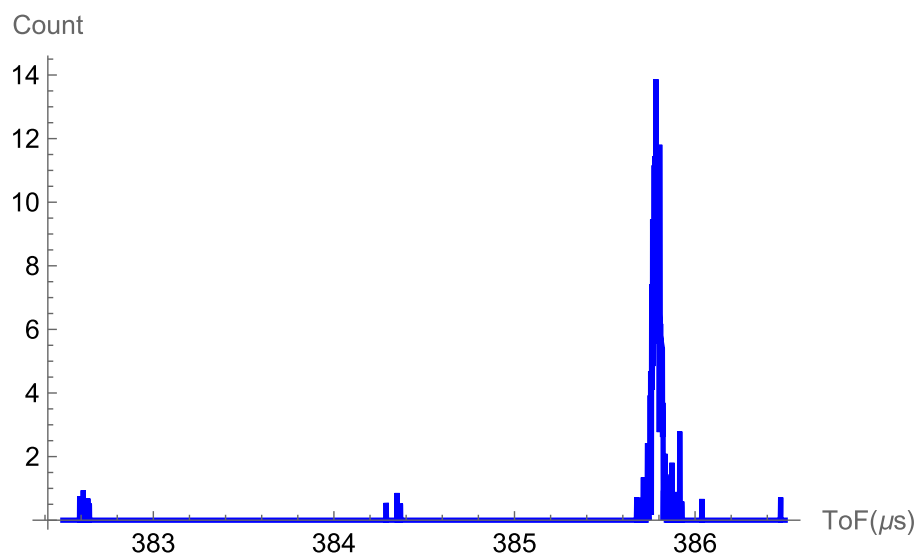


図 3.4 飛行時間の変動が最も大きかった時刻（室温 10.3°C）における $^{12}\text{CO}_2$ の TOF スペクトル。横軸が飛行時間(μs)、縦軸がカウント数を示す。図 3.3 と比較して飛行時間は 2.62 μs 、ピークの高さは 10 分の 1 程度まで減少した。

3.2 装置の電圧-飛行時間特性

飛行時間が変動することの原因として、温度変化により MULTUM の各電極に印加する電圧が変化することが考えられる。そこで各印加電圧に対する飛行時間の変化を調べた。表 3.2 に示す値を基準とし、EI イオン源の 2 段階加速における加速電圧 V_{push} 、 V_{float} 、マツダプレート¹の電圧 $V_{Matsuda}$ 、周回部の Outer および Inner の電圧の値 V_{outer} と V_{inner} の 5 つの電圧値の中から 1 つを選択し、1V ずつ変化させながら $^{12}\text{CO}_2$ を 50 周周回させた場合の飛行時間の変化を調べた。

Orbit Inner voltage	-539.5V
Orbit Outer voltage	552.5V
V_{push}	298V
V_{float}	1688V
$V_{Matsuda}$	316V

表 3.2 基準とした各印加電圧のパラメータ

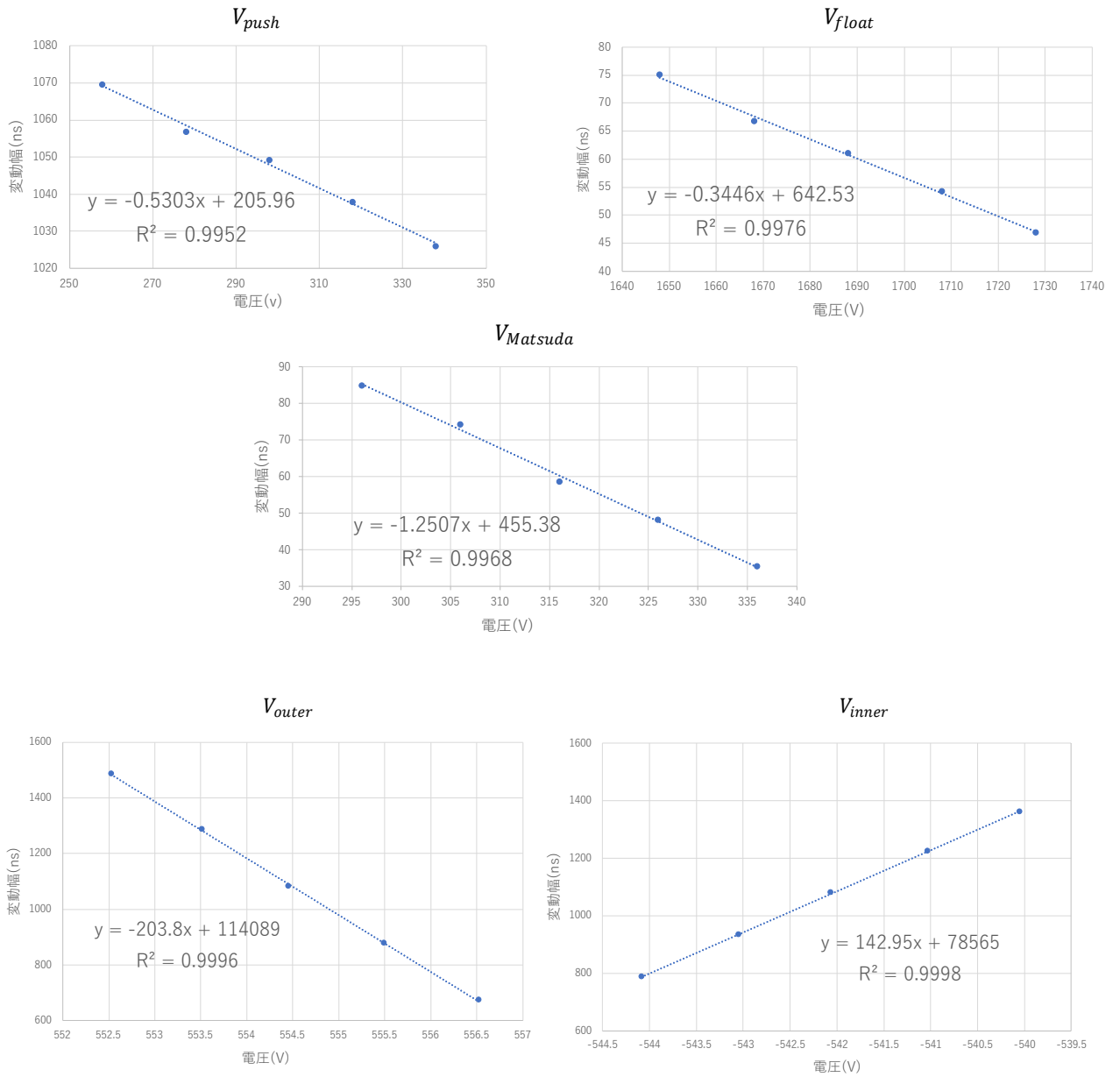


図 3.5 各電圧の変化に対する飛行時間の変化。飛行時間は、電圧の絶対値の増加に対して負の傾きを持った直線となった。各直線の傾きはそれぞれの電圧における飛行時間変化率 (ns/V)の大きさを表す。

5つの電圧値の変化それぞれについて、飛行時間の変化を調べた結果を図3.5に示す。横軸は電圧(V)、縦軸は飛行時間の基準とした飛行時間からの変動幅(ns)である。基準となる飛行時間は、上3つのグラフが $383\mu\text{s}$ 、下2つのグラフが $382\mu\text{s}$ となっている。いずれも印加電圧の絶対値の増加に対して飛行時間は線形に減少した。グラフの傾きから V_{push} 、 V_{float} 、 $V_{Matsuda}$ 、 V_{outer} 、 V_{inner} の1Vあたりの飛行時間の変化率は、それぞれ、 -0.53ns/V 、 -0.35ns/V 、 -1.25ns/V 、 -203ns/V 、 143ns/V であり、周回部(V_{outer} 、 V_{inner})に印加される電圧に対する飛行時間の変化率が他の電圧に比べて100倍以上大きいことが分かった。よって、MULTUMの電圧が変動することによる飛行時間の変化は、周回部電極への印加電圧の変動が主であると考えられる。そのため、周回部のOuterとInner電極の、電圧印加部分へ配線を行い、デジタルマルチメーター(ADVANTEST ADCE7351A,株式会社エーディーシー, Saitama & VOAC7510 IWATSU, Tokyo)を用いて印加電圧の実測値を測定し、温度に対しそれがどのように変化するかを調べた。

Outer 側および Inner 側の両電極の印加電圧と温度の関係を図 3.6 に示す。測定は、まず実験室の温度を一定に保った状態から始め、開始 10 分後に実験室のエアコンを切り窓を開けて温度を下げ、開始から 50 分後に再度エアコンを起動し窓を閉め、温度を上昇させた。温度が変化するにしたがって両電極に印加される電圧はほぼ同じ大きさで変化した。すなわち、温度が下がることで両電極の電圧は、設定電圧が一定であるにも関わらず小さくなる。この温度による電圧の変化量は、平均して 300ppm/°C 程度であり、装置の電圧出力に用いる高電圧電源モジュール (2D24-P4, Advanced Energy, U.S.A) の温度特性 100ppm/°C とオーダーが一致している。

図 3.5 より Outer および Inner の電圧における飛行時間変化率は一定であることから、それぞれの電圧に対する飛行時間の変化率に、図 3.6 の実験から得られた電圧の変化量を掛けることで、Outer および Inner の電圧が変化したことによる飛行時間の変化量を以下の式を用いて計算した。

$$\Delta t_{TOF} = a_+ \times \Delta V_{outer} + a_- \times \Delta V_{inner}$$

ここで、 Δt_{TOF} は飛行時間の変化量、 a_{\pm} は図 3.5 から得られた Outer および Inner 側の電圧に対する飛行時間変化率 ($a_+ = -203.8 \text{ ns/V}$, $a_- = 143.0 \text{ ns/V}$)、 ΔV_{outer} と ΔV_{inner} は電圧の変化量である。 Δt_{TOF} と実験から得られた飛行時間の変化を比較した結果を図 3.7 に示す。飛行時間は温度が減少するに従って増加し、温度が上昇するにつれて減少した。計算値 Δt_{TOF} は測定値と温度が 13°C を下回るまで一致した。このことから、長時間測定における飛行時間の変動は、主として、温度変化に伴って MULTUM の周回電極へ印加される電圧が変化したことが原因であると言える。13°C を下回った後は、計算値 Δt_{TOF} が実験から得られた飛行時間の変化量よりも大きくなったが、これは、ここでは考慮していない電極の収縮による飛行距離の減少などが考えられる。その後、エアコンを付け直して温度が上昇する段階では、計算値と測定値は同じ変化率で減少した。この理由としては、温度変化によって電極が収縮・膨張する時間が 20 分以上必要であり、温度を上げてから測定を終えるまでの間には飛行距離が変化しなかったため、最初に温度が減少した時と同様、飛行時間の変動が電圧の変化のみによって生じた結果と考えられる。

以上の実験から、温度の変化による飛行時間の変動は、主として MULTUM の周回部の印加電圧が温度によって変化することに起因するということが確認できた。

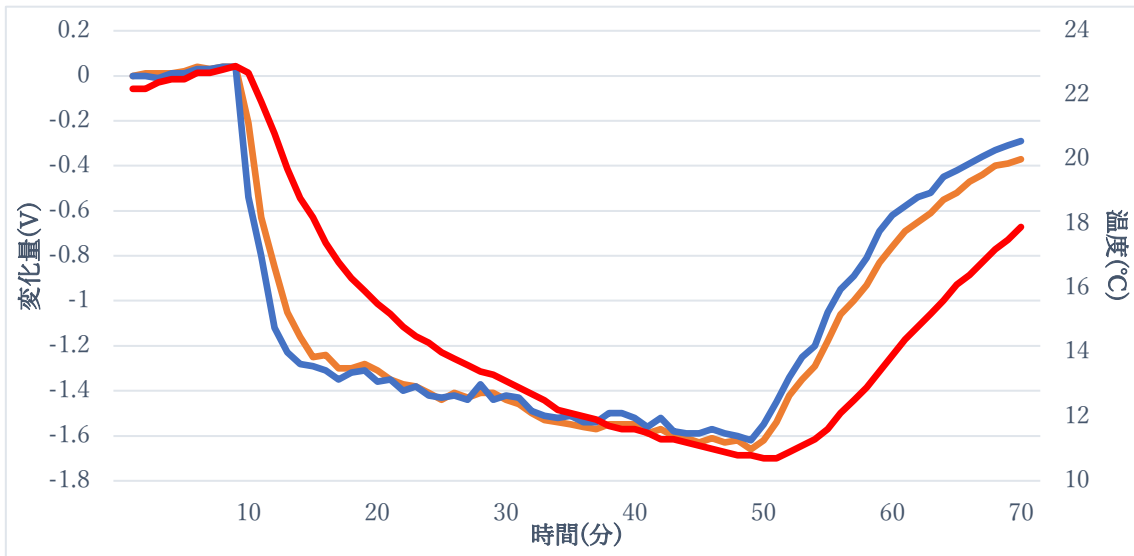


図 3.6 周回部の電圧の温度変化に対する変化量。青が Inner 電圧、橙が Outer 電圧、赤が温度を表す。温度の低下に伴って電圧が小さくなり、温度の上昇に伴って電圧も大きくなっていることが分かる。

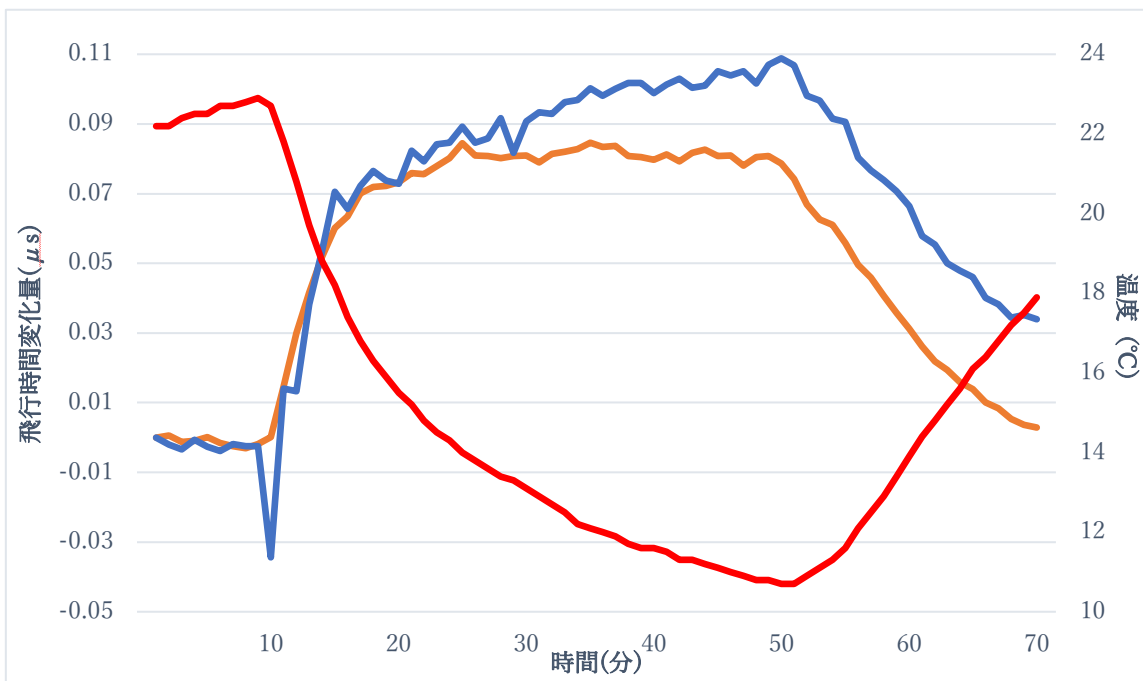


図 3.7 実験および計算から求めた温度変化に対する $^{12}\text{CO}_2$ の飛行時間の変化量の比較。青が計算から求めた飛行時間の変化量 Δt_{TOF} 、橙が実験から得られた飛行時間の変化量、赤が温度を表す。

3.3 装置安定性についての検討

以上の実験から、観測された飛行時間の変動は、MULTUMの周回部に印加される電圧が温度の変化に伴って変化していることが主たる原因であるということが確認できた。この結果から、電極の保温を行い温度の変化を抑えることで飛行時間の変動を抑えることができると考え、電極基盤ユニットを蓋で覆うことで外気との接触を抑えた。この条件において、図 3.1、図 3.2 と同様の実験を行なった。測定は温度変化の激しい夜間を含めて行い、1分毎にデータを取得した。図 3.8, 図 3.9 に、温度に対する飛行時間およびピーク面積の変化率をそれぞれ示す。

実験室の温度は 13°C から 8°C の範囲で変化したが、飛行時間の変化率は 100ppm 程度であり、保温をしなかった場合に比べて約 60 分の 1 まで小さくなった。ピーク面積は温度が下がり続ける条件下においても -50% 程度減少した後はほぼ一定の値でとどまり、イオン検出における安定性が向上した。以上の結果から、温度変化の激しい環境においても電極基盤の温度を一定に保つようすることで安定した測定ができることが分かった。

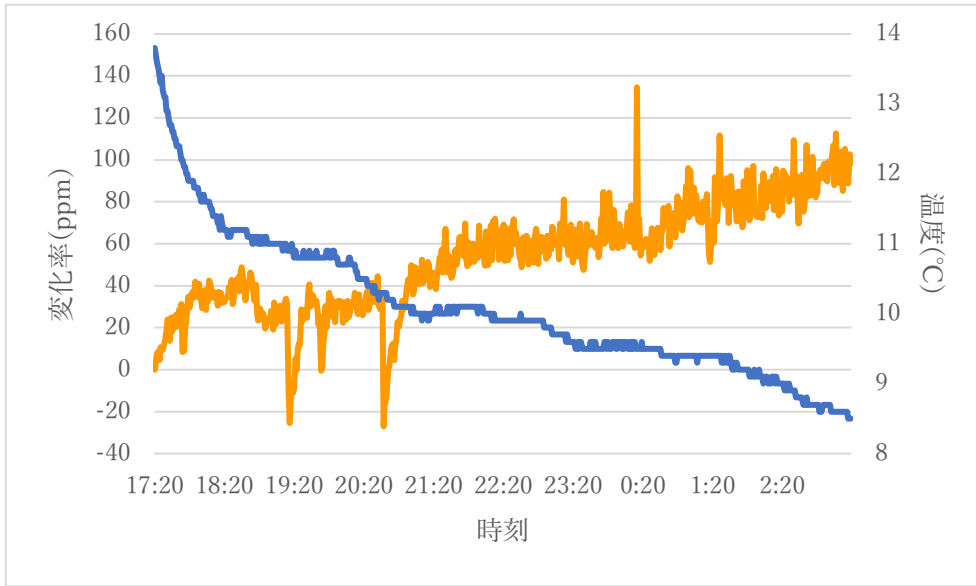


図 3.8 温度の変化に対する $^{12}\text{CO}_2$ の飛行時間の変化率。青が温度、橙が飛行時間を示す。

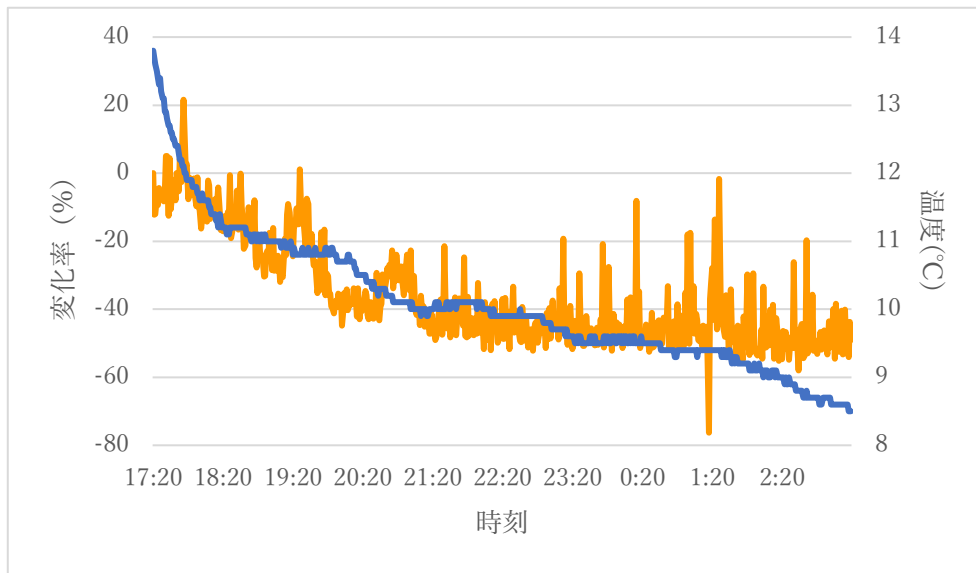


図 3.9 温度の変化に対する $^{12}\text{CO}_2$ のピーク面積の変化率。青が温度、橙がピーク面積を示す。

第4章 まとめ

マルチターン飛行時間型質量分析装置を用いた土壌ガスのオンサイト測定を目指し、野外を模擬した温度変化の激しい条件で測定を行った。その結果、温度変化に従いイオンの飛行時間とカウント数が大きく変動することが確認された。装置の安定性を向上させるため、変動の原因を調べ改善を試みた。MULTUMの各電極に印加する電圧と飛行時間の関係について調べたところ、周回部の電圧が変化することによる飛行時間の変化量が最も大きいことが分かった。次に、周回部の印加電圧が温度変化に伴ってどのように変化するかを実測し、電圧の変化と飛行時間の変化の関係から飛行時間の変化量を計算した。計算から評価した飛行時間の変化は、実際に観測された飛行時間の変動とほぼ一致した。この結果から、イオンの飛行時間の変動は主として、周回部の印加電圧の温度による変動に原因があることが分かった。以上の結果をもとに、装置の電極基盤を覆い電極の温度変化を抑え再度測定を行ったところ、温度変化を抑えなかった場合に比べてイオンの飛行時間の変動は約60分の1まで小さくなり、カウント数は-50%まで減少するもののその後はほぼ一定の値となった。

以上の検討により、装置をオンサイトへ持ち出し土壌から発生するガスのリアルタイム測定を行う上で、測定の安定性を向上させることができた。

今後の課題としては、ガスの定量や多成分のガスの同時測定などが挙げられる。濃度に対して適切な定量を行えるよう測定手法の改善を行い、オンサイトにおける土壌ガスのリアルタイム測定を実現したいと考えている。

参考文献

- [1] 農地土壤から排出される温室効果ガスについて, 寒地土木研究所,
<https://thesis.ceri.go.jp/db/files/2061232961604863ae8e3a3.pdf>
- [2] Climate Change 2001: The Scientific Basis (2001).
- [3] N. Wrage, *Soil Biology & Biochemistry*, **33**, 1723-1732 (2001).
- [4] Y. Toma, R. Hatano, *Soil Science and Plant Nutrition*, **53**, 198-205 (2007).
- [5] K. Minami, K. Yagi, *Japanese Society of Soil Science and Plant Nutrition*, **59**, 458-463 (1988).
- [6] S. Shimma, H. Nagao, J. Aoki, K. Takahashi, S. Miki and M. Toyoda, *Analytical Chemistry*, **82**, 8456-8463 (2010).
- [7] N. Nakayama, Y. Toma, Y. Iwai, H. Furutani, T. Hondo, R. Hatano and M. Toyoda *Atmospheric Measurement Techniques*, **13**, 6657-6673 (2020).
- [8] P. Ineson, P. A. Coward, U. A. Hartwig, *Plant Soil*, **198**, 89 (1998).
- [9] W. P. Poschenrieder, *Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, **9**, 357 (1972).
- [10] 高分解能飛行時間型質量分析装置, 日本カノマックス株式会社,
https://www.kanomax.co.jp/img_data/file_730_1443404480.pdf
- [11] B. A. Mamyrin, V. I. Karataev, D. V. Shmikk, and V. A. Zahulin, *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki*, **64**, 82 (1973).
- [12] W. P. Poschenrieder, *Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, **9**, 357 (1972).
- [13] M. Ishihara, M. Toyoda, T. Matsuo, *Int. Journal of Mass Spectrometry*, **197**, 179 (2000).
- [14] F. H. Read, *Journal of Scientific Instruments*, **2**, 2 (1969).

謝辞

本研究を行うにあたって、多くの方々から多大なるご支援、ご指導を頂きました。心より感謝致します。指導教員の豊田岐聡先生には本研究テーマを与えて頂き、質量分析の基礎から論文執筆に至るまで終始懇切丁寧なご指導を賜りました。河井洋輔先生には研究方針、実験結果について助言をいただきました。

最後に、毎日のように研究生活を支えていただいた豊田研究室の皆様には深く感謝致します。