

修士論文

小型マルチターン飛行時間型質量分析計を用いた
土壌起源ガスの多成分同時連続測定システムの構築

大阪大学大学院理学研究科物理学専攻

博士前期課程2年

豊田研究室

宮田 祐貴

目次

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	13
2.4	小型マルチターン飛行時間型質量分析計 (infiTOF)	13
2.4.1	飛行時間型質量分析計	15
2.4.2	電子イオン化 (EI) イオン源	16
2.4.3	質量分離部	18
2.5	オートサンプリングシステム	20
第3章	N₂, O₂, CO₂, N₂O の同時連続測定手法	24
3.1	先行研究での N ₂ , O ₂ , CO ₂ , N ₂ O の測定手法	24
3.1.1	N ₂ と O ₂ の測定	26
3.1.2	CO ₂ と N ₂ O の測定手法	29
3.2	N ₂ , O ₂ , CO ₂ , N ₂ O の同時測定の課題	31
3.3	N ₂ , O ₂ , CO ₂ , N ₂ O の同時連続測定システムの開発	32
第4章	N₂O 測定手法の改善	36
4.1	N ₂ O 測定の問題点	36
4.2	サンプルインジェクション量の変更による再現性の向上	39
4.2.1	サンプルループ 200 μL での再現性	39
4.2.2	ダイリュションシステムを利用した検量線の作成	40
4.3	カウンティング法	43
4.3.1	原理	43
4.3.2	研究室内の大気中の N ₂ O の再現性	44
4.3.3	アナログ検出とカウンティング法の比較	47

第 5 章 土壌起源ガスの多成分同時測定	55
5.1 測定条件切り替え時間の見直し	55
5.2 Nafion dryer を用いた除湿	57
5.3 N ₂ , O ₂ , CO ₂ , N ₂ O の測定 (測定システムの検証)	59
5.4 検量線 (N ₂ , O ₂ , CO ₂ , N ₂ O)	61
5.5 土壌から発生する N ₂ , O ₂ , CO ₂ , N ₂ O の同時連続測定	67
5.5.1 通気型非定常チャンバー法	67
5.5.2 土壌ガスの測定	69
第 6 章 まとめと今後の課題	72

第1章 はじめに

土壌中では、バクテリアの活動によって「窒素の循環」[1]が行われ、その過程で N_2 、 O_2 、 CO_2 、 N_2O といったガスが消費・生成される。「窒素の循環」の過程を図1.1に示す。まず、空気中の窒素が、アンモニウムイオン (NH_4^+) に変換される [2]。この過程は窒素固定と呼ばれる。窒素肥料にも含まれるアンモニウムイオンと窒素固定によって生成されたアンモニウムイオンは、ともに硝酸イオン (NO_3^-) に変換される [3]。この過程は硝化と呼ばれ、好気条件下で進行する。硝化により生成された硝酸イオンは、亜酸化窒素 (N_2O) と窒素 (N_2) に変換される [4]。この過程は脱窒と呼ばれ、嫌気条件下で進行する。そして、これが繰り返し行われる。この過程において発生する N_2O は、温室効果ガスの一つで、その温室効果は CO_2 の 298 倍あるといわれている [5]。また、オゾン層破壊の原因にもなっている [6]。

土壌から発生するガスを測定する手法の一つとして、従来まではクロードチャンバー法が用いられてきた [7]。図1.2のような大きな筒を土壌の上にかぶせて、30分から数時間ごとにサンプリングバックに一定量のガスを捕集し、サンプリングバックを研究室に持ち帰り、ガスクロマトグラフィー (GC: Gas Chromatography) を用いて分析を行う。クロードチャンバー法を用いることによって、窒素肥料を投与した後や雨が降った日に、 CO_2 や N_2O の濃度の増加が確認されている [8]。しかし、1時間毎の測定結果では夜間の突発的な N_2O の増加を捉えきれず [9]、短時間でどのような化学変化や濃度変動が起こっているのかといった詳しいメカニズムは解明されていない。これらのメカニズムを解明するため、高頻度で N_2 、 O_2 、 CO_2 、 N_2O の濃度データを取得することが望まれている。

高頻度でデータを取得するためには、研究室にサンプルを持ち帰るのではなく、その場 (オンサイト) で測定することが好ましい。 CO_2 の測定では、リアルタイム測定が可能な赤外線ガス分析計が用いられている。しかし、現状の N_2O の測定では、GCの検出器として放射線源 (^{63}Ni) を必要とする電子捕獲検出器 (ECD) が用いられるため、現場に持ち出すことが困難である [10]。また、 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 N_2O 全てのガスを同時に測定する場合、気体の種類によって異なる検出器を用いる必要があるため [10][11]、複数ガスの定量的な相関が容易に得られなくなる。よって、一つの計測器で分析することが望まれている。

複数のガスを一つの計測器で分析する手法として、GCと質量分析 (MS: Mass Spectrometry) を組み合わせた GC/MS があげられる。しかし、一般的に質量分析装置は大型であり、

現場に持ち出すことは困難である。また、小型の質量分析装置も存在するが、質量分解能が低く、整数質量が同じ 44 である CO_2 と N_2O を同時に測定できないため、GC で 3~10 分かけて CO_2 と N_2O を分離する必要がある。一方、高質量分解能の質量分析装置を用いて CO_2 , N_2O を質量で分離できる場合、GC で分離を完全に行う必要はない。その結果、測定時間の短縮につながり、より高頻度な測定を行うことができると期待される。

小型で高質量分解能が得られる装置として、当研究室で開発・改良された小型マルチターン飛行時間型質量分析計「MULTUM-S II」[12]がある。この装置は、8 の字の形に配置された電極をもち、同一飛行空間でのイオンの周回数を増やすことによって、小型でありながら高質量分解能を達成できる。したがって、GC と MULTUM-S II を組み合わせた「GC-MULTUM-S II」を用いることによって、現場で N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O のガスを一つの検出器で高頻度に測定することが可能である [13][14]。

先行研究 [14] により、GC-MULTUM-S II を用いて、1 分間隔で N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O を測定できるシステムが構築されたが、問題点が二つあった。一つ目は、 N_2 と O_2 , CO_2 と N_2O で測定条件を切り替えなければならないことである。 N_2 と N_2O の存在比は 6 桁異なり、この違いを測定できるだけのダイナミックレンジがない。また、高質量分解能を達成するために N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O 全てを複数回周回させると周回遅れが発生し、周回数の異なるイオンが混在して判別が難しくなる。これらの理由から、 N_2 と O_2 は飽和しないよう検出器の増幅率をおさえ、 CO_2 と N_2O は検出器の増幅率を高めつつ、周回数を増加させ、高質量分解能で測定することが必要となる。先行研究ではサンプルガスを 2 回インジェクションすることによって、それぞれの測定条件を切り替えて計測が行われた。しかし、測定条件によって異なるサンプルを計測することになるため、 N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O の定量的な相関が得られていなかった。二つ目は、大気レベル濃度 (350 ppbv) の N_2O が微量であるため、計測されるイオン量が十分でなく、高精度での定量が困難なことである。そのため、土壌から発生する N_2O によって大気中の N_2O の濃度が 1 ppmv 以上になった場合を対象として測定が行われていた。

本研究ではこれらの課題を解決するため、GC で試料が分離された時間 (保持時間) ごとに測定条件を変更する自動測定システムの開発および N_2O の測定手法の構築を行った。

本論文では、第 2 章では測定装置、小型マルチターン飛行時間型質量分析計 (infiTOF) とガスクロマトグラフィー (GC)、これらを組み合わせた GC/MS について説明する。第 3 章ではサンプルガスを定量的に測定するためのオートサンプリングシステムおよび N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O の同時連続測定システムについての説明をする。第 4 章では N_2O の再現性を高めるため、測定手法の改善を行った結果を報告する。第 5 章では土壌から発生するガスを測定するための条件を整え、実際に土壌から発生するガスをリアルタイムで計測した結果を報

告する。第6章ではまとめと今後の課題を述べる。

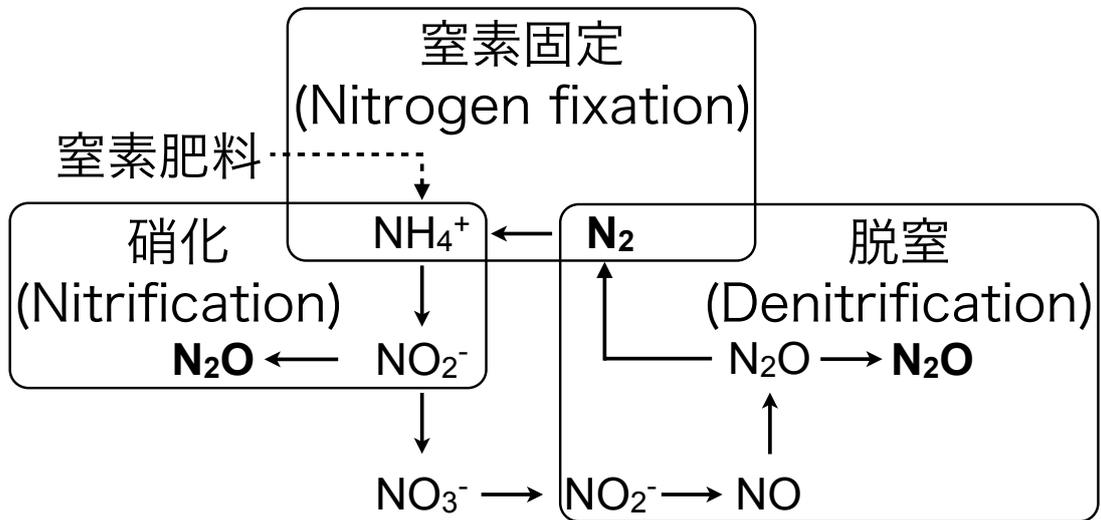


図 1.1: 窒素の循環



図 1.2: ガス捕集用チャンバーの写真

第2章 測定装置

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

ガスクロマトグラフィーとは、固定相と移動相が平衡の場を用い、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のことである。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立っており、カラム内に導入されたガスはキャリアガスの流れによって検出器まで運ばれる。キャリアガスには主にヘリウム、窒素、水素などの化学的に不活性なものが用いられる。サンプルガスとカラム内の固定相との相互作用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、縦軸を信号強度、横軸をカラムに試料が導入されてから検出器に到達されるまでの時間 (保持時間: retention time) としたクロマトグラムを得ることができる。クロマトグラムのピーク面積を用いて成分の定量を行う。図 2.1 に GC の基本構成、図 2.2 に得られるクロマトグラムの概念図を示す。

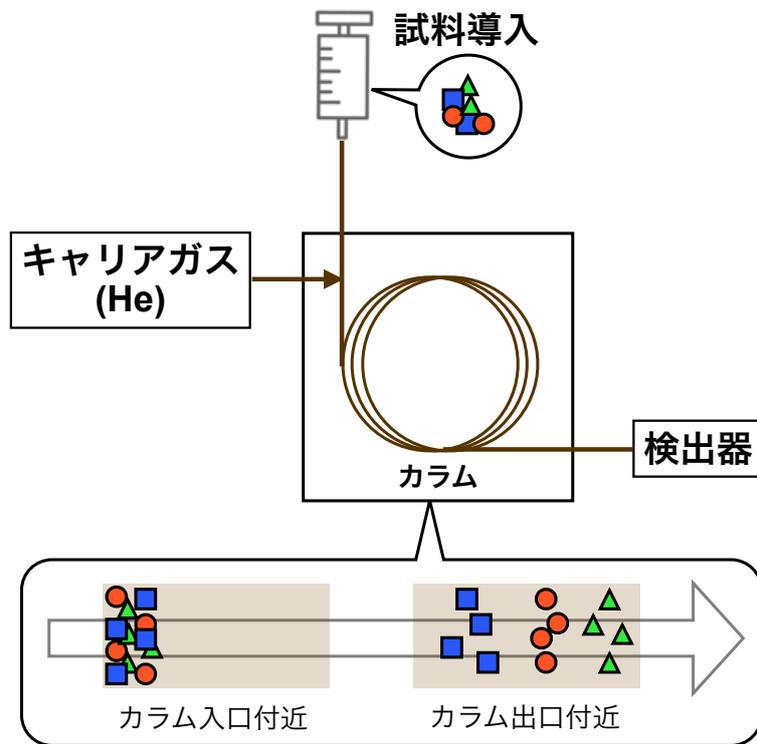


図 2.1: GC の基本構成

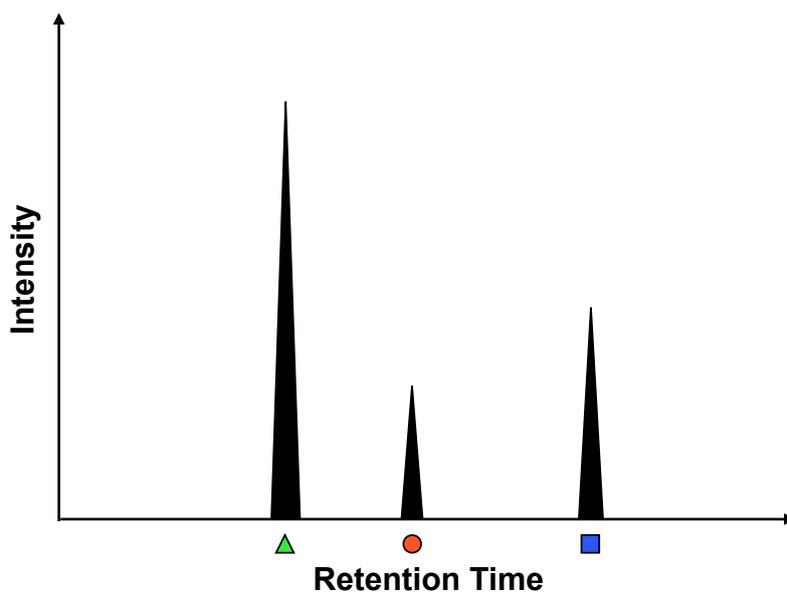


図 2.2: GC で得られるクロマトグラムの概念図

2.2 ガスクロマトグラフィー/質量分析 (GC/MS)

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を、ガスクロマトグラフィー/質量分析 (GC/MS) という。GC/MS で大気ガスの分析に一般的に用いられるカラムは、Carbon-PLOT (Porous Layer Open Tubular) カラムである [11][15]。N₂、O₂、CO₂、N₂O などのガスを測定した場合、Carbon-PLOT カラム内壁の多孔質粒子での相互作用の違いを利用して分離され、質量分析装置で検出される。GC/MS では一定の時間間隔でマススペクトルを測定する。図 2.3 に GC/MS で N₂、O₂、CO₂、N₂O を測定して得られるイメージ図を示す。特定の m/z ごとのクロマトグラムをマスクロマトグラムといい、クロマトグラム上で重なっている N₂ と O₂ を質量分析装置を用いて分離することができる。

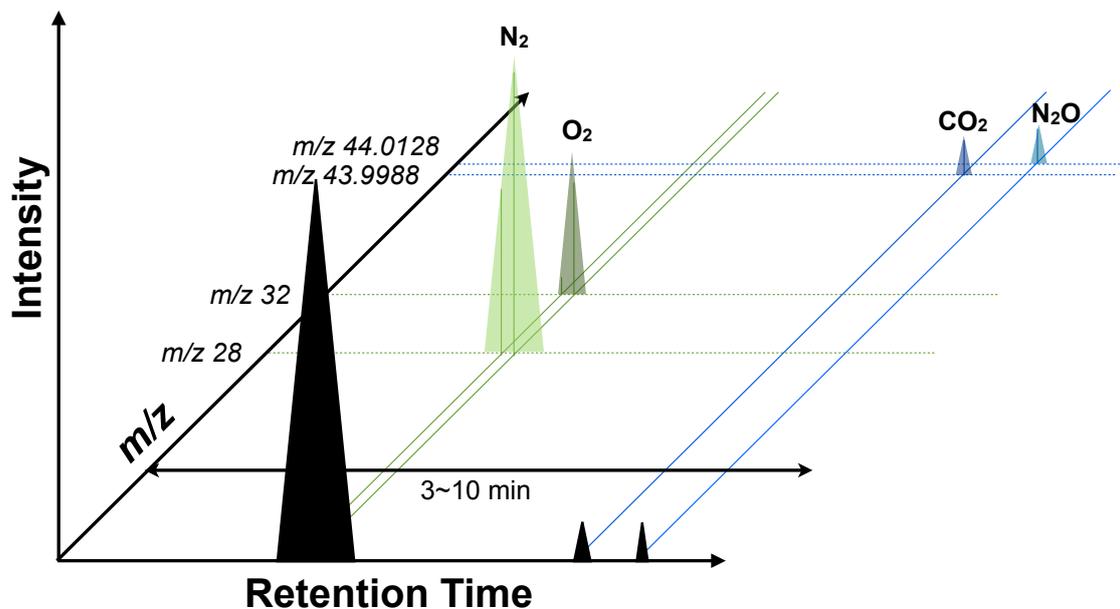


図 2.3: GC/MS で得られるデータのイメージ図

N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O を図2.3のように分離するには3~10分の測定時間が必要となる。しかし、本研究ではバクテリアの活動を観測するために高頻度での測定が望まれる。測定時間を短縮するには分析成分の保持時間 (t_R) を小さくすればよい。GCの理論 [20] に従えば、成分 x の保持時間 t_x はカラムの長さ L と成分 x の線流速 u_x を用いて、

$$t_x = \frac{L}{u_x} \quad (2.1)$$

と表せる。また、成分 x の線流速 u_x は、キャリアガスの線流速 u を用いて、

$$u_x = u \left(\frac{n_m}{n_s + n_m} \right) \quad (2.2)$$

と表せる。 n_s と n_m はそれぞれ、成分 x のうちの固定相に存在する物質質量、移動相に存在する物質質量である。また、固定相と移動相に存在する物質質量の比 k' を定義する。

$$k' = \frac{n_s}{n_m} \quad (2.3)$$

k' を用いて、(2.2) 式を書きかえると、

$$u_x = u \left(\frac{1}{\frac{n_m}{n_m} + \frac{n_s}{n_m}} \right) = \frac{u}{1 + k'} \quad (2.4)$$

と表せる。キャリアガスがカラムを通過する時間 t_0 は、

$$t_0 = \frac{L}{u} \quad (2.5)$$

と表せるので、成分 x の保持時間 t_x は (2.1) 式, (2.4) 式, (2.5) 式より、

$$t_x = \frac{ut_0}{u_x} = t_0 (1 + k') \quad (2.6)$$

と表せる。(2.6) 式より、

$$k' = \frac{t_x - t_0}{t_0} \quad (2.7)$$

と表せ、カラムを通過する時間のうち、固定相に存在した時間と移動相に存在した時間 t_0 の比が k' であるということも示している。(2.5) 式と (2.6) 式より、

$$t_x = \frac{L}{u} (1 + k') \quad (2.8)$$

と表せる。したがって、(2.8) 式から t_x を小さくするためには L を小さくする (カラムの長さを短くする) か、 u を大きくするか、もしくは保持比 k' を小さくする必要があることがわかる。線流速 u を極端に速くすることはキャリアガスの流量を多くすることになり、イオン源へのキャリアガスの流入量が増えて、イオン源の真空度が悪くなるため好ましくない。ま

た保持比 k' はカラムの昇温を行うことで小さくなるが、オンサイトでの簡便な測定のために GC オープンの使用は避けたい。

そこで、カラムの長さ L を短くすることを試みた。図 2.4 に、このとき GC/MS で測定して得られるイメージ図を示す。カラムを短くすると CO_2 と N_2O の保持時間がほぼ重なってしまう。この場合、質量分析装置で CO_2 、 N_2O を分離する必要があるが、それぞれの精密質量は 43.9898、44.0011 で、その差が 0.011 であるため、質量分解能が 8000 以上必要となる (図 2.5 (b))。GC/MS の小型質量分析装置として一般的に用いられる四重極質量分析計では、質量分解能が数百程度しかないため CO_2 、 N_2O を分離できない (図 2.5 (a))。一方、高質量分解能を持つ GC/MS で測定した場合は、図 2.6 に示すように、得られるイメージ図を示す。これにより、 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 N_2O のマスクロマトグラムを別々に得ることができ、それぞれのガスの定量が可能になる。

以上より、土壌中のバクテリアの活動を観測するためには、小型でかつ高質量分解能を達成できる質量分析装置が必要となる。そのような小型でありながら高質量分解能である質量分析装置として、当研究室で開発された MULTUM-S II がある。実際に先行研究 [14] で、MULTUM-S II と GC を組み合わせて土壌中のバクテリア由来のガスが測定されている。

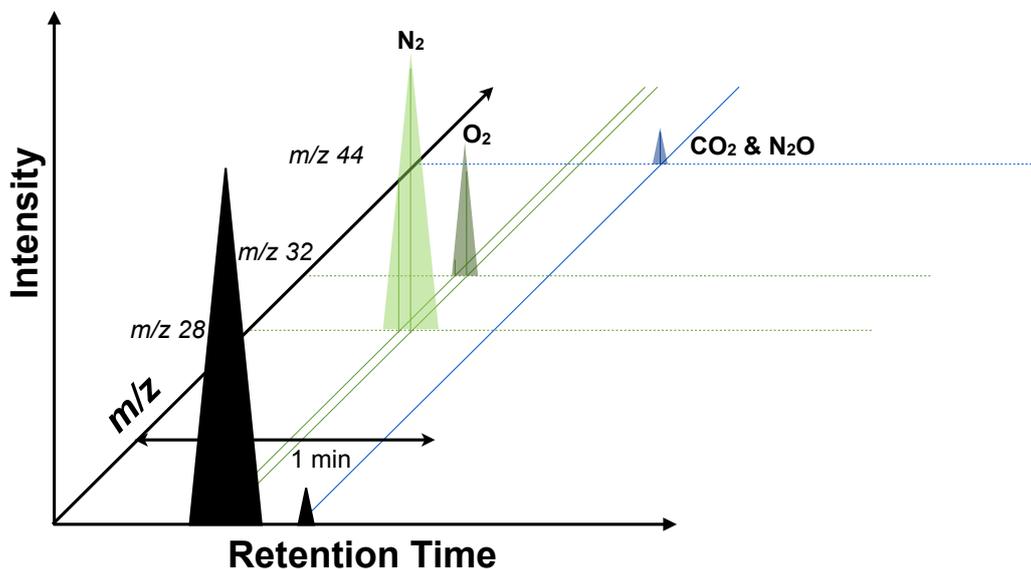


図 2.4: カラムを短くした場合に GC/MS で得られるデータのイメージ図

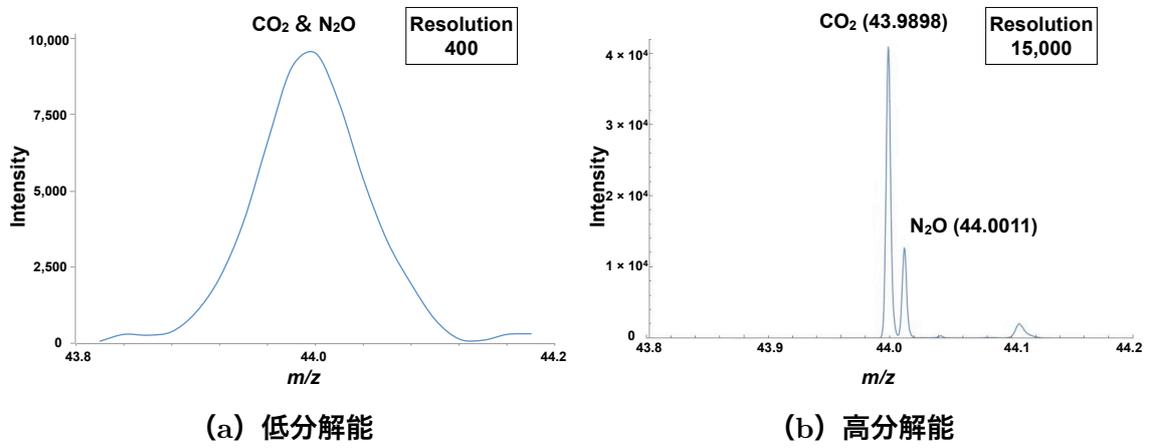


図 2.5: 分解能による CO₂, N₂O のマススペクトルの違い

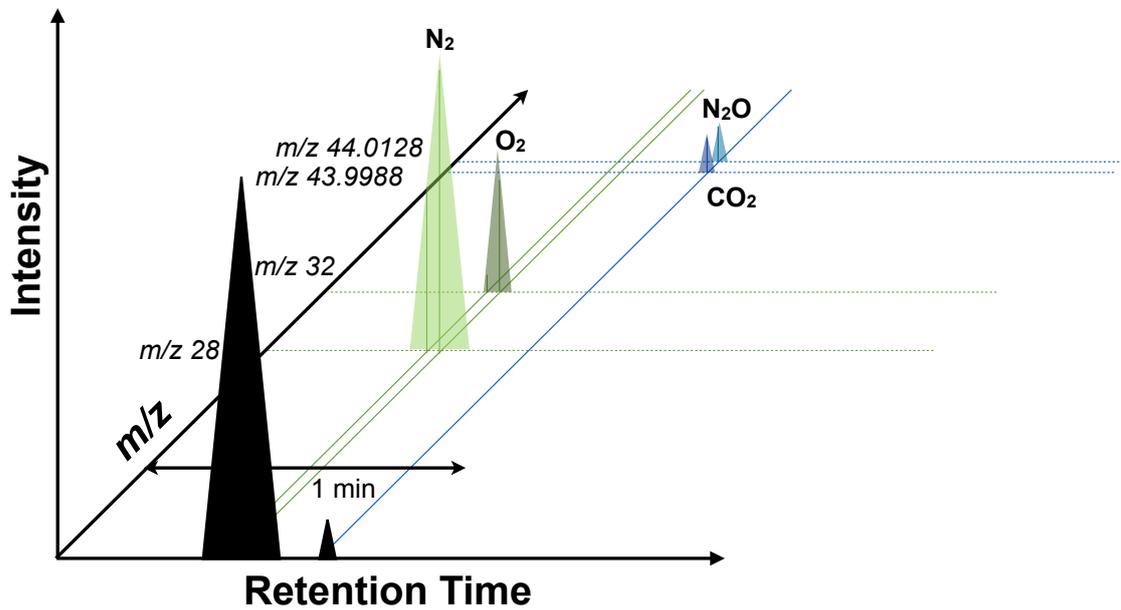


図 2.6: カラムを短くした場合に高質量分解能 GC/MS で得られるデータのイメージ図

2.3 質量分析装置

質量分析 (Mass Spectrometry: MS) とは、質量分析装置を用いて物質をイオン化し、イオンの質量電荷比 (m/z) とその強度を測定する分析手法である。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り、近年ではその利点を活かして環境分析の分野でも利用されている。

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開発するため、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 [16]、マルチターン飛行時間型質量分析計の開発を行ってきた。そして、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 50 cm × 58 cm × 27 cm で、重量は 35 kg と、持ち運び可能なサイズでありながら、30000 以上の高質量分解能をもつ「MULTUM-S II」を開発した。本研究では、この MULTUM-S II をベースに製品化された infiTOF (infiTOF-UHV, MSI.TOKYO Inc., Tokyo, Japan) を質量分析装置として使用した。

2.4 小型マルチターン飛行時間型質量分析計 (infiTOF)

infiTOF は電子イオン化 (EI: Electron Ionization) イオン源を有するマルチターン飛行時間型質量分析計である。infiTOF のサイズは 54.5 cm × 61 cm × 21.5 cm で、重量は 45 kg となっている。図 2.7 は infiTOF の全体写真で、図 2.8 は infiTOF の質量分離部の内部写真である。



図 2.7: 装置の全体の写真

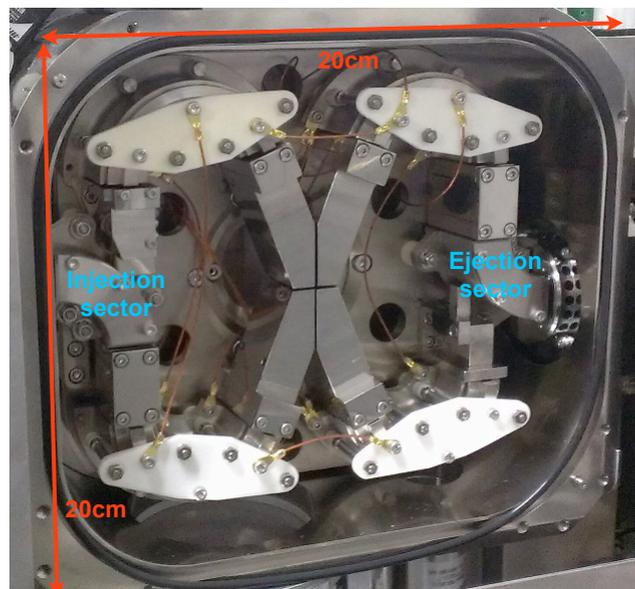


図 2.8: infiTOF の質量分離部

2.4.1 飛行時間型質量分析計

infiTOF で採用している飛行時間型質量分析計とは、同じエネルギーで加速したイオンの飛行時間を求めることによって質量電荷比を決定する質量分析装置のことである。図 2.9 のように、イオン源でイオン化された質量 m 、価数 z のイオンは、電圧 V で加速され、距離 L の空間を飛行する。イオンの速度を v とし、加速された後のエネルギー保存則について考えると

$$zeV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.9)$$

と表すことができる（ただし、イオンの初期速度を 0 とする）。 e は素電荷である。この式から

$$v = \sqrt{\frac{2zeV}{m}} \quad (2.10)$$

となり、検出器に到達するまでの飛行時間 t は

$$t = \frac{L}{v} = L\sqrt{\frac{1}{2eV}}\sqrt{\frac{m}{z}} \quad (2.11)$$

と表すことができる。すなわち、 t は質量電荷比 m/z に依存している。

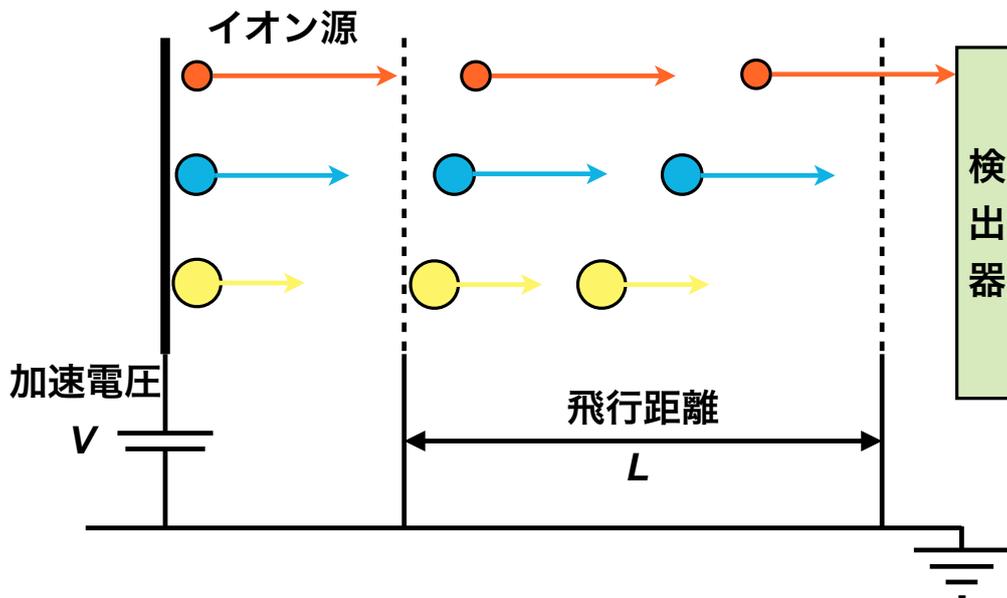


図 2.9: 飛行時間型質量分析計の模式図

質量分解能 R は、飛行時間型の場合、以下のように定義される。

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \quad (2.12)$$

Δm はマススペクトルピークの半値全幅、 t は飛行時間であり、 Δt は飛行時間スペクトルのピーク半値全幅をとる。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しており、例えば質量分解能が 100 ならば m/z が 100 と 101 のピークを分けることができる。 R を大きくするためには同じ m/z のイオンの飛行時間のずれ Δt を小さくするか、飛行時間 t を大きくしなければならない。 Δt を小さくする方法として、静電界イオンミラー [17] や扇形電場 [16] を用いたエネルギー収束方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。しかし現在の回路技術、検出器の応答時間の問題でそれ以上小さくすることはできない。一方、 t を大きくするには (2.11) 式より飛行距離 L を長くするか、電圧 V を小さくすれば良い。しかし、 L を長くすると、装置を大きくしなければならない。一方、 V を小さくすると検出効率の低下につながる。この問題を解決し、装置を大きくせずに飛行距離 L を伸ばすことで、質量分解能を高めた装置が小型マルチターン飛行時間型質量分析計 *infiTOF* である。

2.4.2 電子イオン化 (EI) イオン源

infiTOF では、電子イオン化法 (EI: Electronic Ionization) を採用している。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てイオン化する。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。数十 eV 程度の運動エネルギーを持つ電子が中性の気体分子に衝突すると、電子が持つ運動エネルギーの一部を気体分子に受け渡す。その結果、気体分子は電子を放出し、正の分子イオンとなる。

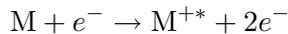


図 2.10 にイオン源の模式図を示す。フィラメントの電流値は $V_{filament}$ で決定され、発生した熱電子をイオン化電圧 (V_{ion}) で加速し、気体試料に衝突させてイオン化する。イオン化されたイオンは初期位置のばらつきにより、獲得するエネルギーが異なるため、飛行時間に差が生じる。そこで、本装置のイオン源は、飛行時間の広がりを抑えるために Wiley-McLaren タイプの二段加速型イオン源を採用している [18]。以下、二段加速法の原理を説明する。イオン化領域から二段目領域までの飛行時間 t_1 は、一段目の電極に印加する電圧を V_{push} 、二段目の電極に印加する電圧を V_{float} 、イオンの初期位置を s 、質量を m 、電荷を q とすると、

$$t_1 = \sqrt{\frac{2md_1}{qV_{push}}}s \quad (2.13)$$

と表すことができる。 d_1 と d_2 は図 2.10 中に示した電極間の距離である。同様に、二段目の領域での飛行時間 t_2 は

$$t_2 = \frac{d_2}{V_{float}} \sqrt{\frac{2m}{q}} \left(\sqrt{\frac{sV_{push}}{d_1} + V_{float}} - \sqrt{\frac{sV_{push}}{d_1}} \right) \quad (2.14)$$

と表すことができる。自由空間での飛行時間 t_3 は

$$t_3 = L \sqrt{\frac{m}{2q}} \frac{1}{\sqrt{\frac{sV_{push}}{d_1} + V_{float}}} \quad (2.15)$$

と表すことができる。したがってイオンの全飛行時間 $t(s)$ は (2.13), (2.14), (2.15) 式より

$$t(s) = t_1 + t_2 + t_3 \quad (2.16)$$

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。この条件となる収束距離 L は

$$L = 2d_1 (l_0 + k_0)^{\frac{3}{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{l_0}} - \frac{d_2}{d_1 \sqrt{l_0} (l_0 + k_0) (\sqrt{l_0} + \sqrt{l_0 + k_0})} \right\} \quad (2.17)$$

となる。ただし、 k_0 と l_0 はそれぞれ

$$k_0 = \frac{V_{float}}{V_{push}}, \quad l_0 = \frac{s_0}{d_1} \quad (2.18)$$

である。収束距離 L は装置固有の値であるため、(2.17), (2.18) 式より V_{push} と V_{float} の比を変化させることで、同じ質量のイオンの初期位置のばらつきによって生じる飛行時間の違いを収束するように調節する。

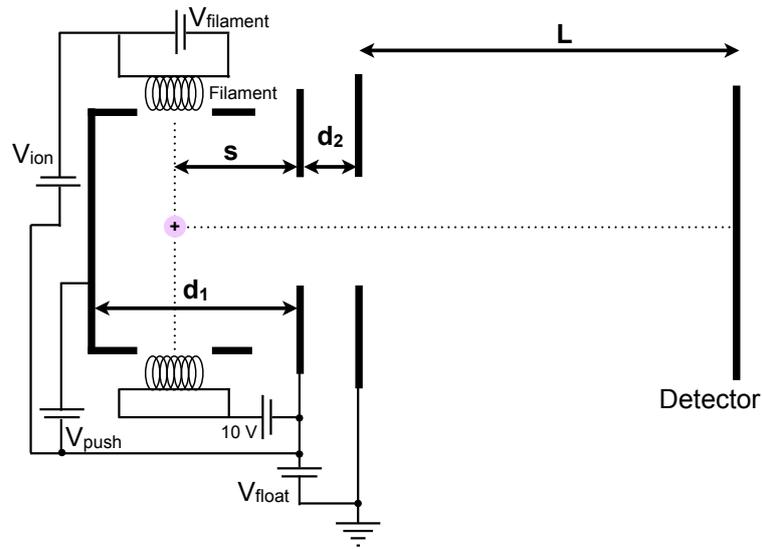


図 2.10: EI イオン源の模式図

2.4.3 質量分離部

infiTOF は、同一軌道を複数回周回させることにより飛行距離を伸ばし、装置を大きくすることなく高質量分解能を達成できる装置である。周回部の収差が大きい場合、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ふ。そこで、infiTOF では、完全時間、空間収束を満たしたイオン光学系を採用している [19]、infiTOF は、図 2.11 に示す 4 つの扇形電極、入射・出射用の扇形電極が組み合わされている。infiTOF では、図 2.12 に示す半周モードと周回モードでの測定が可能となっている。半周モードは infiTOF に入射されたイオンを最短距離で出射させて検出するモードで、低分解能であるが透過率は高い。周回モードは infiTOF の軌道を希望した回数だけ周回させることができるモードで、半周モードと比べると透過率は低下するが [12]、高分解能測定が可能である。

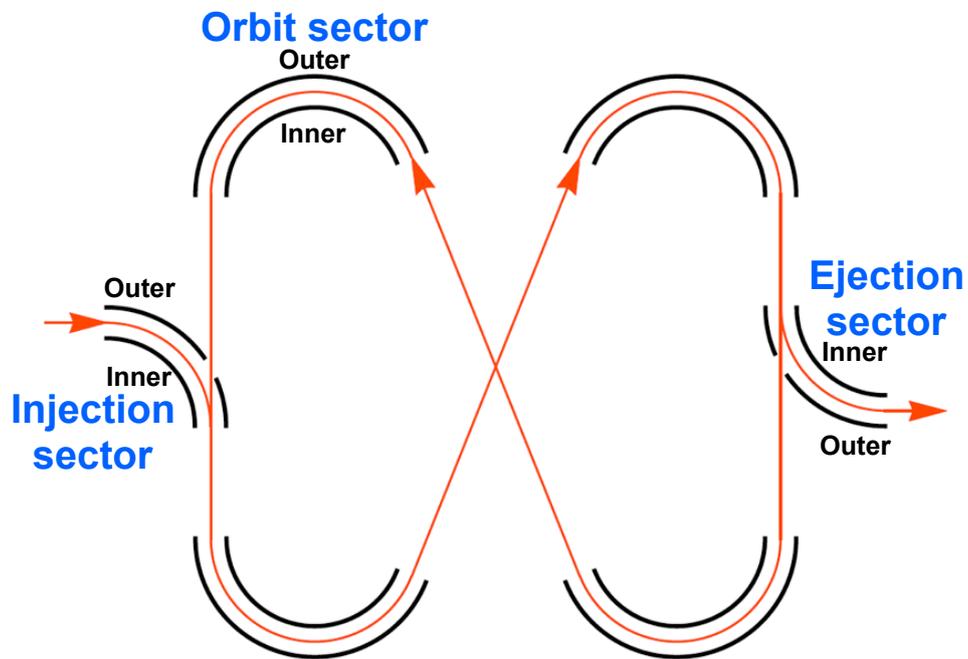


図 2.11: infiTOF の模式図

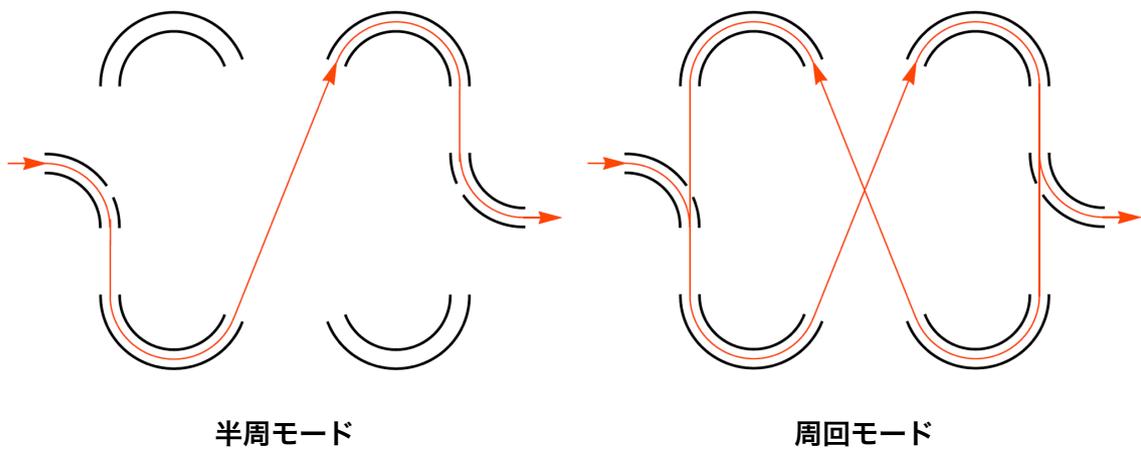


図 2.12: infiTOF の測定モード

イオン源でイオン化されたイオンは入射用扇形電極 (Injection sector) を通り、周回部へ
 と入る。半周モードでは、出射用電極 (Ejection sector) には常に電圧が印加されている。
 周回モードでは Ejection sector には電圧が印加されておらず、さらにイオンが周回し戻っ
 てくるまでに Injection sector を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。図 2.13 にタイミングチャート
 を示す。測定の繰り返しは 1 kHz である。そして、検出器 (14880, ETP Electron Multipliers,
 Ermington, Australia) からのシグナルをデジタイザで取得する。

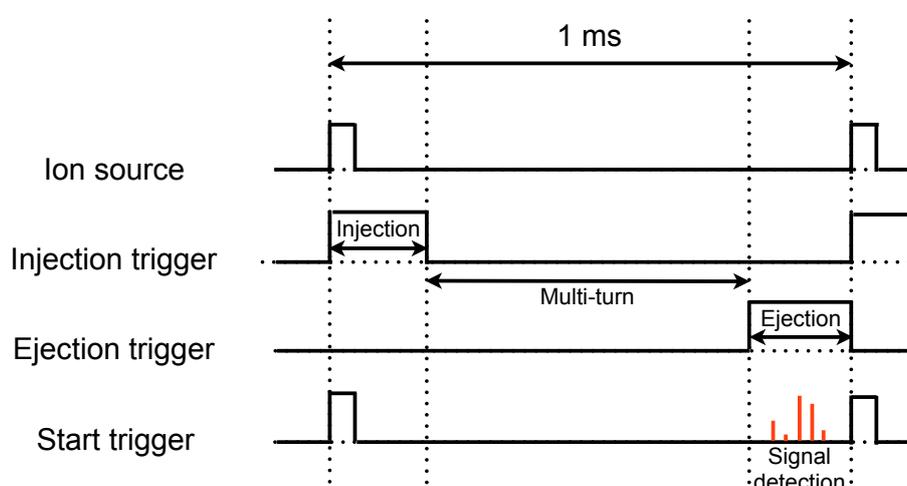


図 2.13: infiTOF のタイミングチャート

2.5 オートサンプリングシステム

infiTOF のイオン源に一定量の試料ガスを間欠的に導入するオートサンプリングシステムを製作した。図 2.14 にオートサンプリングシステムの概略図、図 2.15 に写真を示す。本システムは、6 方弁 (AU-CF-6, GL Sciences Inc., Tokyo, Japan) (VA-11, FLOM Inc., Tokyo, Japan), 電磁弁 (USB 3-6-1, CKD Corporation, Aichi, Japan), マスフローコントローラー (M-100, MKS instruments Inc., Andover, USA), 50 μ L のサンプルループ (径: 1/16 インチ), ダイアフラムポンプ (N84.3ANDC, KNF Neuberger Inc., Trenton, USA), PLOT カラム (GS-CARBONPLOT, 15 m \times 0.32 mm i.d.; film thickness 3.00 μ m, Agilent Technologies Inc., CA, USA) で構成されている。

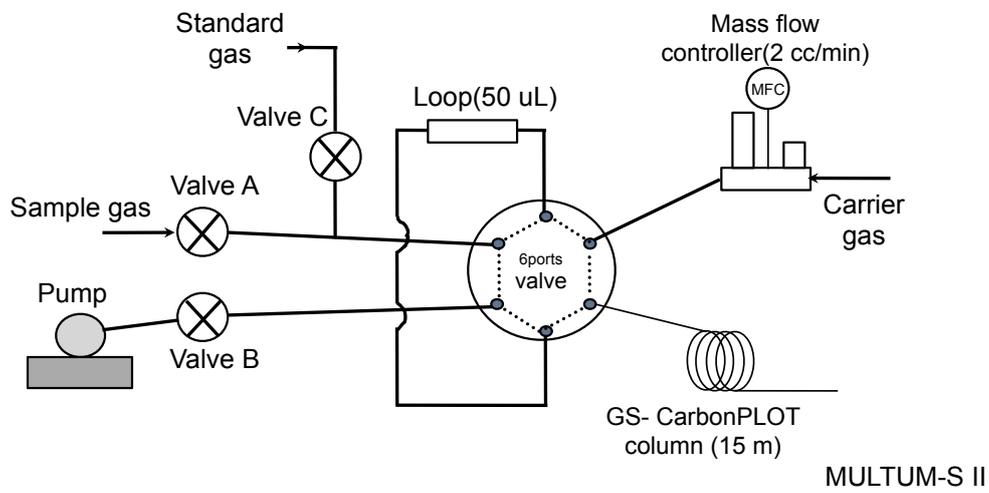


図 2.14: オートサンプラーの概略図

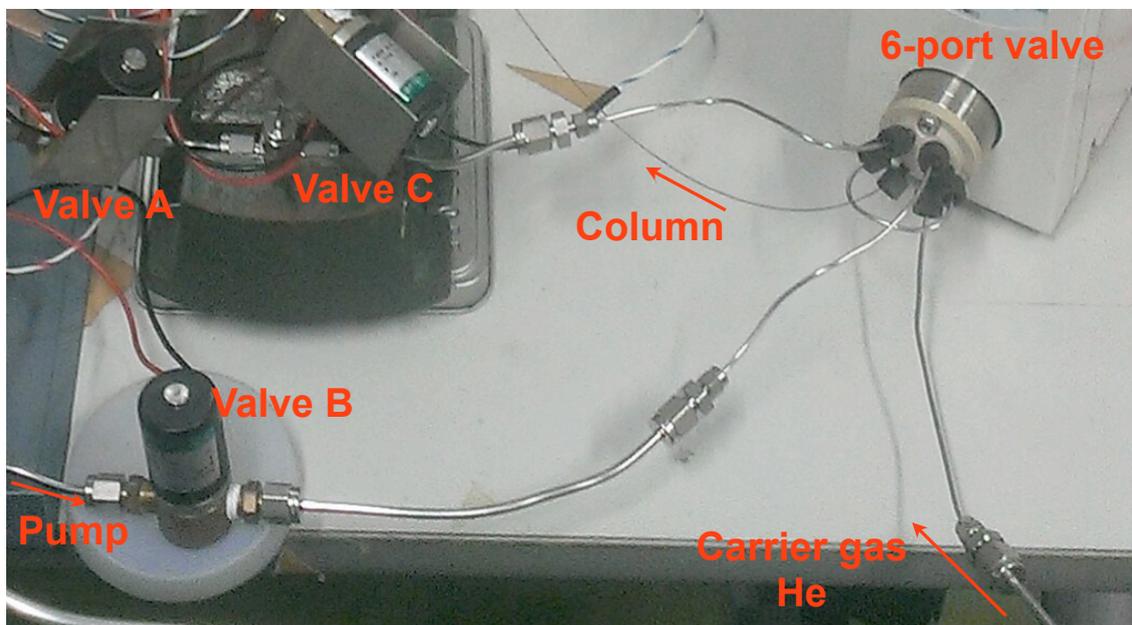


図 2.15: オートサンプラーの写真

次に詳細な制御方法について説明する。弁とポンプの ON/OFF は、Digital I/O (USB-6501, National Instruments, TX, USA) を LabVIEW (LabVIEW 2010, version 10.0f2 (32-bit)) を用いて制御した。制御のタイミングチャートを図 2.16, LabVIEW のブロックダイアグラムとフロントパネルを図 2.17, 2.18 に示す。測定を行う場合、電磁弁 A と電磁弁 B を開け、ダイヤフラムポンプでサンプリング管内の残留ガスを排気しながらガスサンプルをサンプルループ内へと導入する。続いて電磁弁 A を開けたまま電磁弁 B を閉じ、ガスサンプルを大気圧で導入する。最後に 6 方弁の流路を変えることによって、Carbon-PLOT カラムへとサンプリングしたガスを流す。

ポンプで排気しながらサンプルガスを吸引すると、ガスを大量に消費し、培養器や捕集チャンバー内が減圧され、土壌から余分なガスが放出される。これを防ぐために、ポンプで排気しながらガスを導入するのではなく、一度サンプルループ内をポンプで減圧させた後でサンプルを導入する手法を試みた。しかし、この手法では 6 方弁内が減圧され、6 方弁の切り替え時に大量の大気が混入した。そのため、ポンプで排気しながらガスの導入を行う手法を採用した。

超高純度 He (99.99995 %, Neriki Gas Inc., Hyogo, Japan) をキャリアガスとして用い、流量はマスフローコントローラーで 2.0 cc/min に設定した。カラムで分離を行った後、infiTOF で測定を行った。これら一連の動作の繰り返しを行うことで連続測定が可能である。

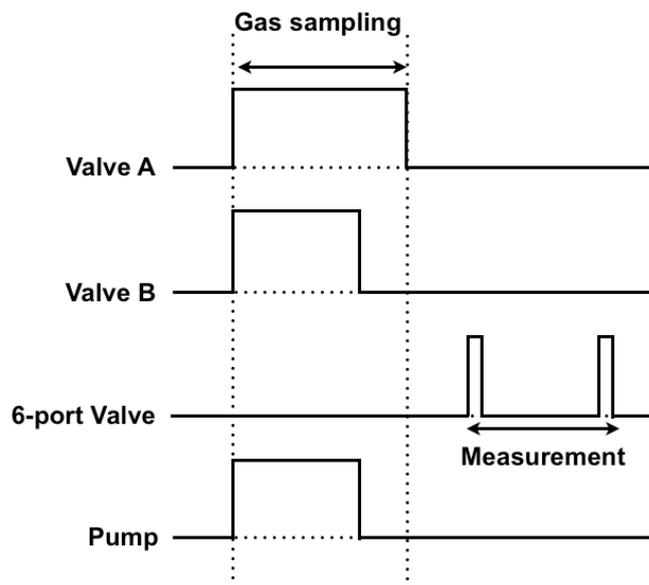


図 2.16: オートサンプラーの ON/OFF タイミングチャート

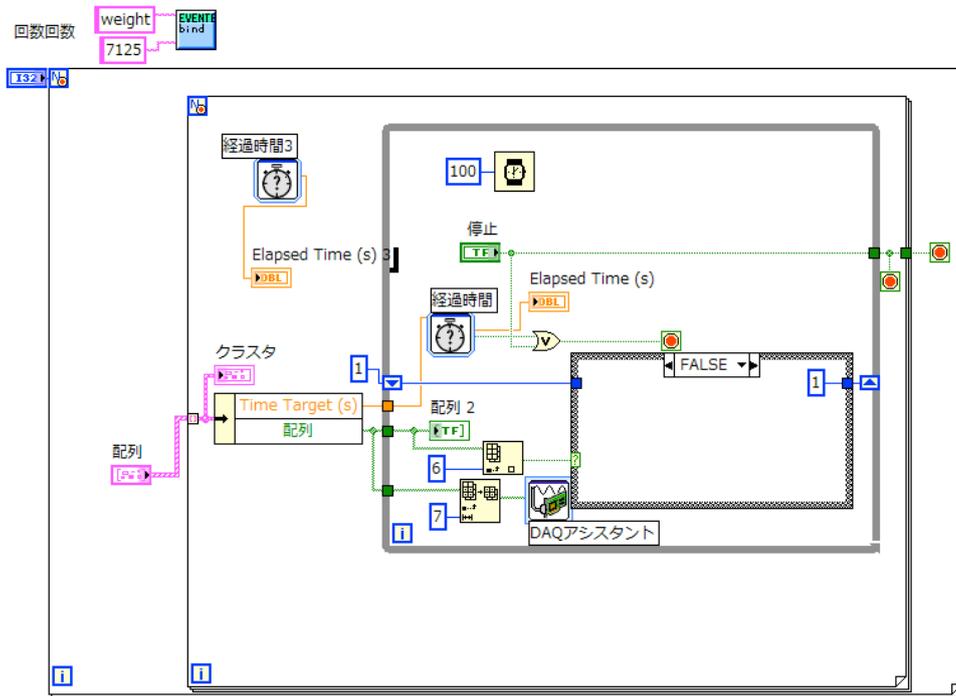


図 2.17: LabVIEW のブロックダイアグラム

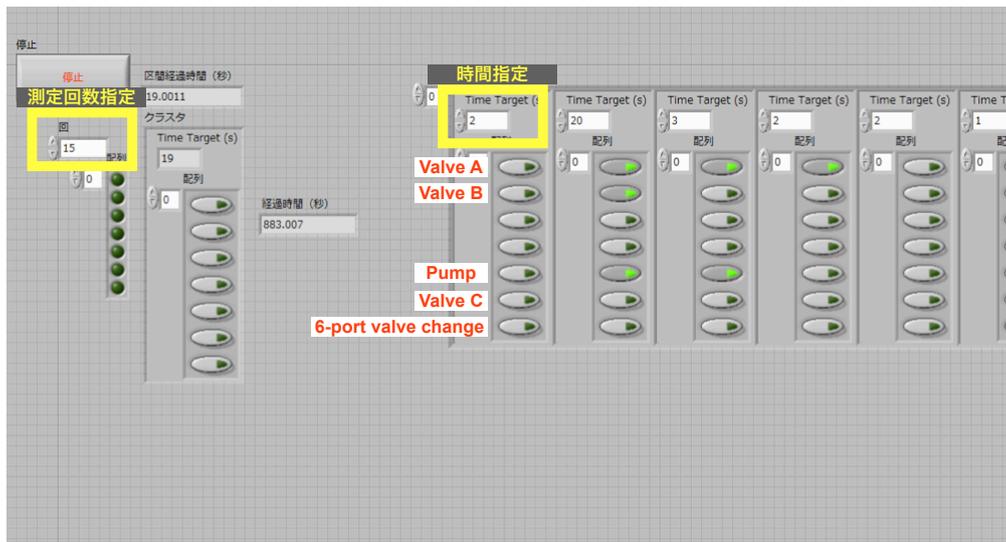


図 2.18: LabVIEW のフロントパネル

第3章 N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O の同時連続測定 手法

本章では、先行研究での N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O の測定手法と本研究で新しく開発した N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O の測定手法の比較を行う。

3.1 先行研究での N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O の測定手法

先行研究 [14] で、GC-MULTUM-S II を用いた N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O の測定システムが構築された。しかし、 N_2 と N_2O の存在比が 6 桁異なり、この違いを測定できるだけのダイナミックレンジがなく、また高質量分解能を達成するために N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O 全てを複数回周回させると周回遅れが発生し、周回数の異なるイオンが混在して判別が難しくなるという問題があった。したがって、 N_2 と O_2 は飽和しないよう検出器の増幅率をおさえ、 CO_2 と N_2O は検出器の増幅率を高めつつ、周回数を増加させ、高質量分解能で測定することが必要となる。そのため、先行研究では、 N_2 と O_2 を測定する条件で 1 回サンプルインジェクションを行い、その後に CO_2 と N_2O を測定する条件でもう 1 回サンプルインジェクションを行っていた。この計 2 回のサンプルインジェクションを繰り返し行うことで、 N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O のデータを取得した。2 回のサンプルインジェクションで、 N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O の測定を行うイメージ図を図 3.1 に示す。

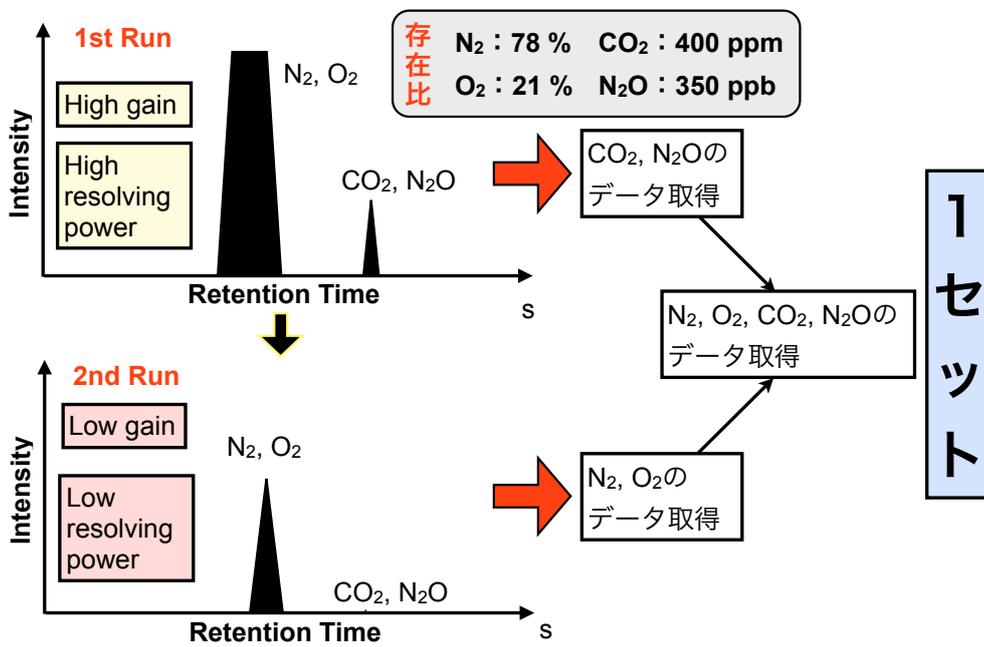


図 3.1: 2回のサンプルインジェクションで N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O の測定を行うイメージ図

3.1.1 N₂ と O₂ の測定

N₂ と O₂ は低質量分解能でも分離することが可能であるため、半周モード（質量分解能: 400）で測定を行った。表 3.1 に示す条件で、オートサンプリングシステムを用いて研究室内の大気を導入した。電圧を印加する電極の名称は図 2.10, 図 2.11 の定義の通りである。V_{matsuda} とはマツダプレート [21] に印加する電圧, V_{einzel} はアインツェルレンズ [22] に印加する電圧, Detector voltage は検出器に印加する電圧, Filament current はフィラメント電流, Mass range は測定する質量範囲, Cycle condition は周回条件, Ion source temperature はイオン源の温度, Column temperature はカラムの温度, Repetition time はマススペクトルの積算回数である。図 3.2 が, 測定によって得られた TIC (Total Ion Current) クロマトグラムである。TIC クロマトグラムとは, 測定する質量範囲内すべての m/z の信号を加算して得られたクロマトグラムのことである。

Injection outer voltage	1144.5 V
Injection inner voltage	-1190.5 V
Ejection outer voltage	975.5 V
Ejection inner voltage	-1086.5 V
Orbit outer voltage	1082.5 V
Orbit inner voltage	-1279.5 V
V _{matsuda}	560 V
V _{float}	3291 V
V _{push}	974 V
V _{einzel}	3851 V
Detector voltage	2300 V
V _{ion}	20 V
Filament current	3900 mA
Mass range	10 ~ 60
Cycle condition	Linear
Length of column	15 m
Gas flow	2 cc/min
Ion source temperature	100 °C
Column temperature	27 °C
Repetition time	200
Sample volume	50 μL
Sample	Air

表 3.1: infTOF, GC のパラメータ

TIC (Total Ion Current)

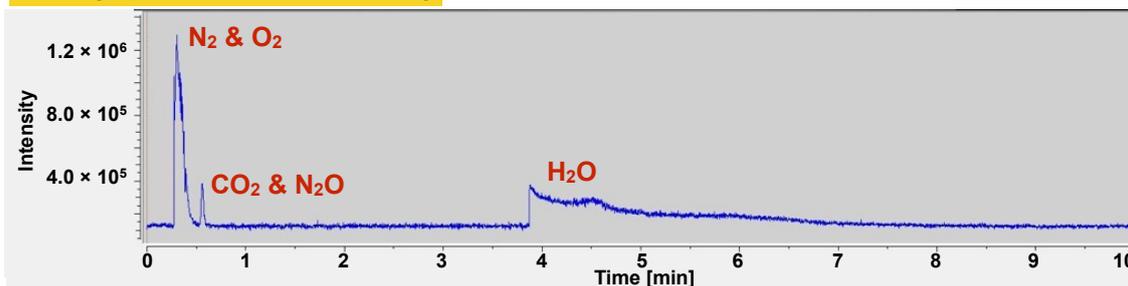


図 3.2: 測定条件が表 3.1 の場合に大気を導入して得られた TIC クロマトグラム

保持時間が 0.3 min, 0.56 min, 4.0 min にピークが検出された. 0.61 min におけるマススペクトルを図 3.3 に示す.

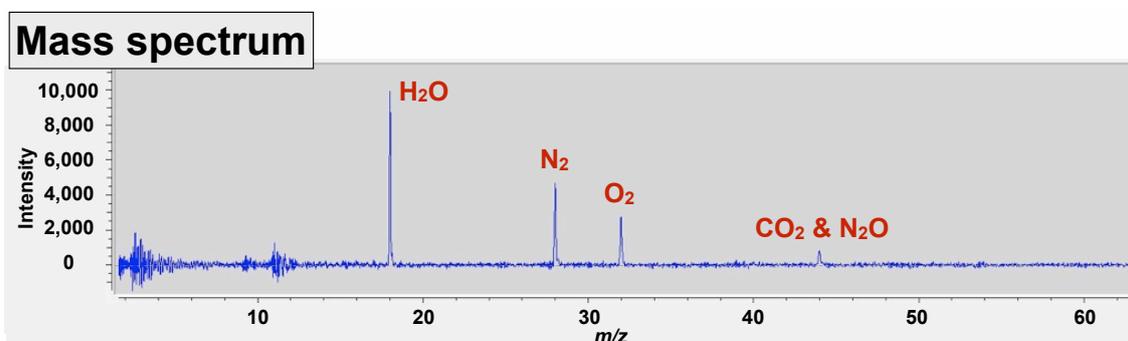


図 3.3: 保持時間 0.61 min でのマススペクトル

図 3.3 の H_2O , N_2 , O_2 は残留ガス由来である. m/z 44 に検出されているピークは, CO_2 と N_2O である. しかし, 半周モードで分解能が低いため, 判別はつかない.

m/z 18, 28, 32, 44 のマスクロマトグラムをそれぞれ図 3.4, 図 3.5, 図 3.6, 図 3.7 に示す. マスクロマトグラムは, それぞれのマススペクトルピークの重心値と半値全幅 (FWHM) を求め, 重心値 $\pm \frac{\text{FWHM}}{2}$ の範囲内のマススペクトル強度の合計を経過時間毎にプロットすることで作成する. そして, 定法 [23] に基づき, 得られたマスクロマトグラムピークの面積値を決定する. データ数が多いことや人為的なミスを避けるため, オープンソースソフトウェア QtPlatz[24] でデータの自動処理を行い, ピーク面積値を求めた.

m/z 18.0113 \pm 0.0366

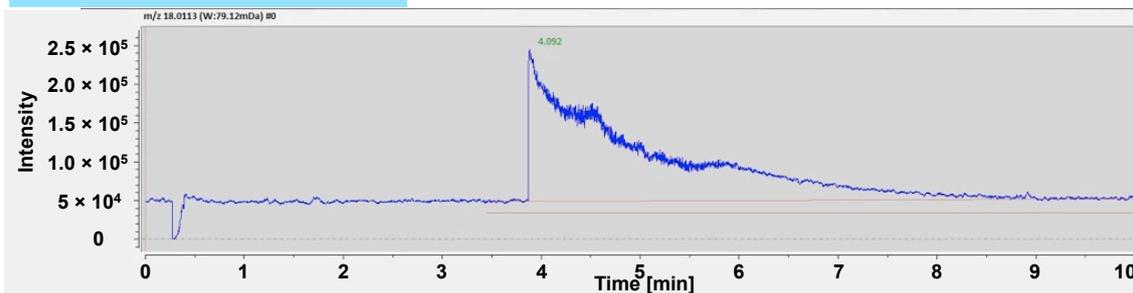


図 3.4: 大気を導入して得られた m/z 18 のマスクロマトグラム

m/z 28.0064 \pm 0.0521

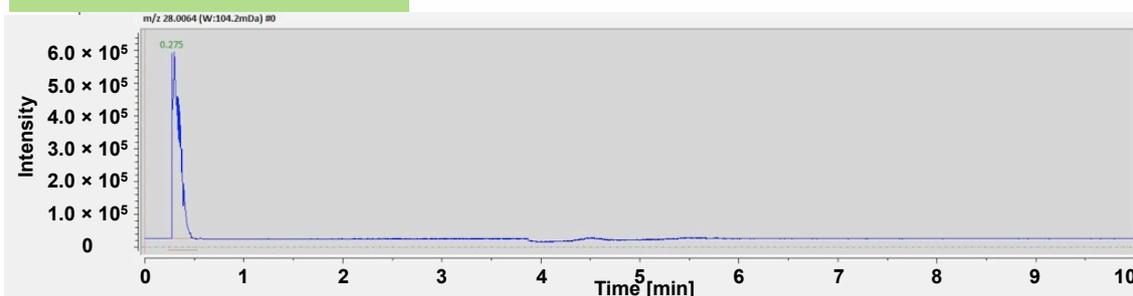


図 3.5: 大気を導入して得られた m/z 28 のマスクロマトグラム

m/z 31.9921 \pm 0.0601

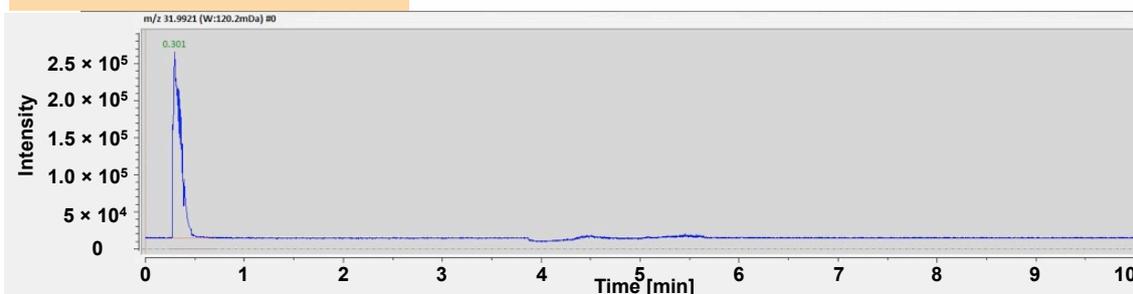


図 3.6: 大気を導入して得られた m/z 32 のマスクロマトグラム

m/z 43.9926 \pm 0.0776

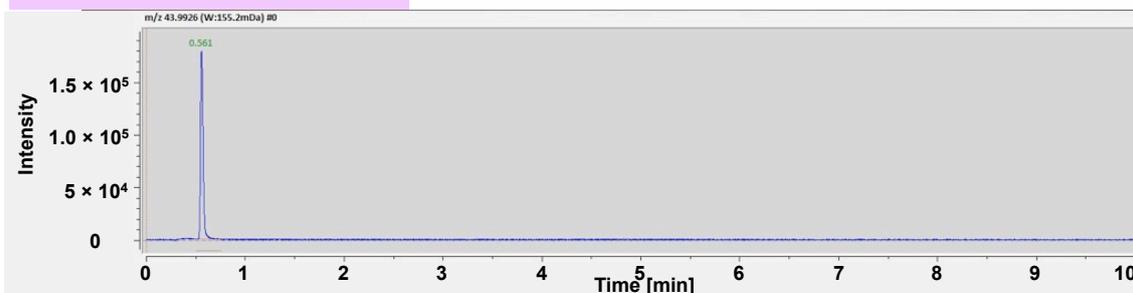


図 3.7: 大気を導入して得られた m/z 44 のマスクロマトグラム

3.1.2 CO₂ と N₂O の測定手法

CO₂ と N₂O を分離するためには、質量分解能が 8000 以上必要となる。そこで、infiTOF の周回条件を 50 周（質量分解能: 15,000）に設定した。また、N₂O の大気レベル濃度が 350 ppbv と他の成分よりも低いこと、および半周から 50 周に周回数を増加させたためにイオンの透過率が約 1/12 に低下することを考慮し、検出器電圧を 2800 V に設定し、増幅率を約 100 倍にした。測定条件は表 3.2 に示す通りである。この条件でオートサンプラーを用い、研究室内の大気を導入した。得られた TIC クロマトグラムを図 3.8 に示す。

Injection outer voltage	1144.5 V
Injection inner voltage	-1190.5 V
Ejection outer voltage	975.5 V
Ejection inner voltage	-1086.5 V
Orbit outer voltage	1082.5 V
Orbit inner voltage	-1279.5 V
$V_{matsuda}$	560 V
V_{float}	3291 V
V_{push}	974 V
V_{einzel}	3851 V
Detector voltage	2800 V
V_{ion}	20 V
Filament current	3900 mA
Mass range	43 ~ 44.7
Cycle condition	50 cycle
Length of column	15 m
Gas flow	2 cc/min
Ion source temperature	100 °C
Column temperature	27 °C
Repetition time	200
Sample volume	50 μ L
Sample	Air

表 3.2: infiTOF, GC のパラメータ

TIC (Total Ion Current)

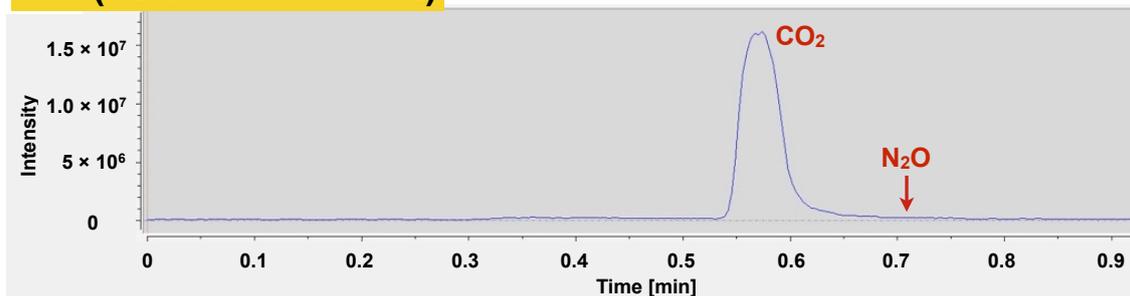


図 3.8: 測定条件が表 3.2 の場合に大気を導入して得られた TIC クロマトグラム

Carbon-PLOT カラムの長さ 15 m, キャリアガスの流量 2 mL/min の条件では, CO_2 と N_2O を保持時間で分離することが可能である. しかし, CO_2 のクロマトグラムピークのテーリングに N_2O のクロマトグラムピークが埋もれてしまっている. したがって, 1 分以内での測定を行うためには高質量分解能が必要となる.

保持時間 0.70 min から 0.76 min まで積算したマススペクトルを図 3.9 に示す. 図 3.9 から, この周回条件で CO_2 と N_2O が質量分離できていることを確認できる. CO_2 , N_2O のマスクロマトグラムをそれぞれ図 3.10, 図 3.11 に示す.

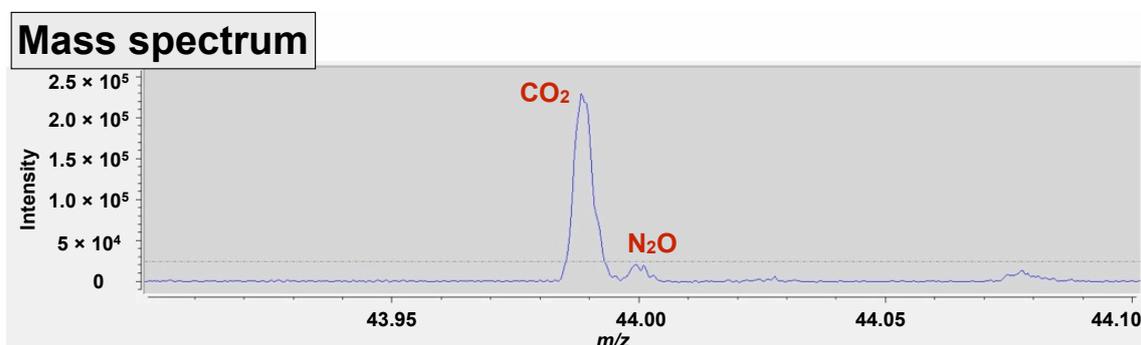


図 3.9: 大気を導入して得られた CO_2 & N_2O のマススペクトル

図 3.10, 図 3.11 より, CO_2 は 0.58 min に, N_2O は 0.72 min にピークが検出された. また, 図 3.11 の 0.58 min に落ち込みがあるが, これは CO_2 のイオンが大量に検出されたために, CO_2 のマススペクトルのテーリングが N_2O の半値全幅の範囲にまで影響を及ぼしていることが原因である. また, 0.28min ~ 0.35 min にもピークがある. これは, N_2 と O_2 と同じ保持時間であり, EI イオン源で N_2 と O_2 が反応を起こし, N_2O が生成されていると考えられる.

CO₂ (m/z 43.9894 \pm 0.0030)

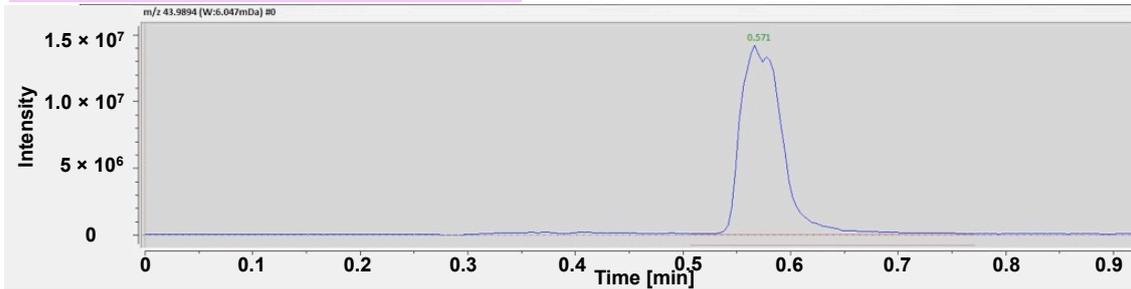


図 3.10: 大気を導入して得られた CO₂ のマスクロマトグラム

N₂O (m/z 43.9999 \pm 0.0019)

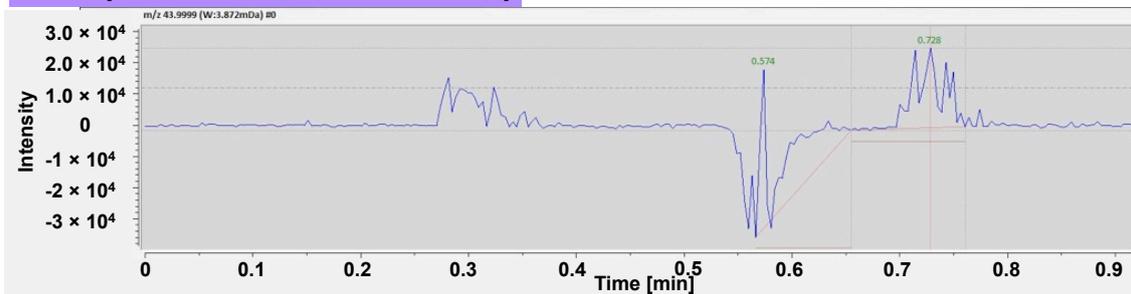


図 3.11: 大気を導入して得られた N₂O のマスクロマトグラム

3.2 N₂, O₂, CO₂, N₂O の同時測定の問題

3.1.1, 3.1.2 節で, N₂, O₂, CO₂, N₂O それぞれの測定手法を示した. しかし, N₂ & O₂ と CO₂ & N₂O では測定条件 (検出器電圧・周回条件) が異なるため, 同じ条件で同時に測定することができない. サンプルガスを 2 回インジェクションすることによって, それぞれの測定条件を切り替え計測を行う手法は, 測定条件によって異なるサンプルを計測することになるため, N₂, O₂, CO₂, N₂O の定量的な相関が得られないという課題があった.

N₂, O₂, CO₂, N₂O を 1 回のインジェクションで測定するためには, それぞれのガス保持時間ごとに測定条件 (検出器電圧・周回条件) を切り替える必要がある. N₂ & O₂ と CO₂ & N₂O の保持時間の差は約 2 秒である. しかし, MULTUM-S II や infiTOF の測定の制御に用いられる制御回路 (D-Flex, MSI.TOKYO Inc., Tokyo, Japan) は, 測定条件 (周回条件) を変更すると測定を一度やめて, 再度測定を開始する. さらに, この制御回路はタイムスタンプを記録していないため, 測定途中で測定条件を変更した場合, 測定が再び開始されるまでの時間が正確に決まらず, 保持時間が分からなくなるという問題を抱えていた.

3.3 N₂, O₂, CO₂, N₂O の同時連続測定システムの開発

そこで、本研究では Helio board (Macnica Helio SoC Evaluation Kit, ALTIMA Corp., Kanagawa, Japan) と高速デジタルコンバータ (U5303A PCIe 12-bit High-Speed Digitizer, Keysight Technologies Inc., CA, USA) を infiTOF に組み込んだ新しい制御システムを開発した。制御・解析用ソフトウェアとして、保持時間ごとに infiTOF の周回条件 (質量分解能) および検出器の増幅率を変更する「リアルタイム設定変更機能」を追加したオープンソースソフトウェア (QtPlatz v3.1.4-411) [24] を使用した。新しい制御システムの模式図を図 3.12 に、リアルタイム設定変更機能のイメージ図を図 3.13 に示す。

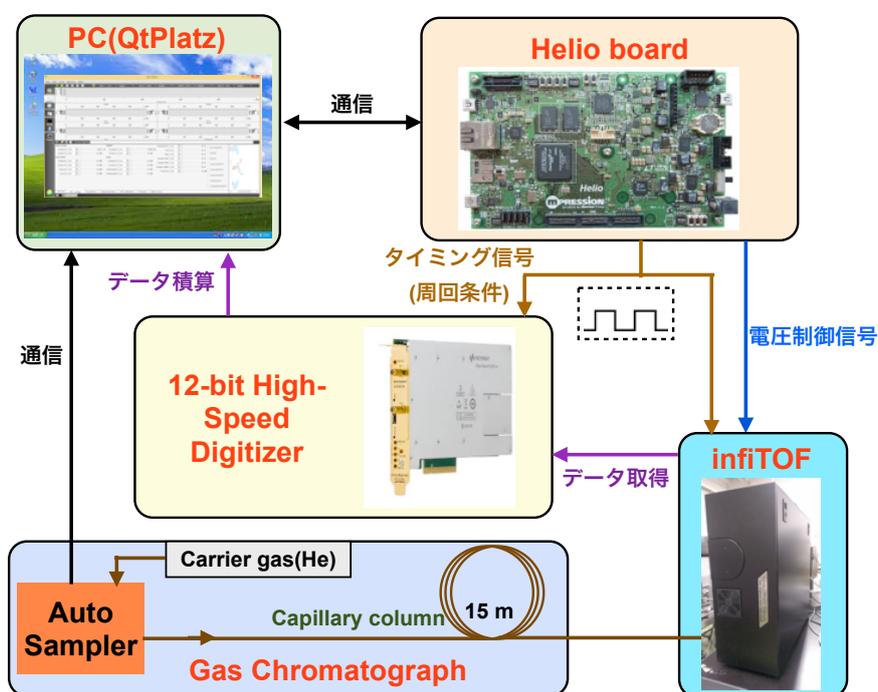


図 3.12: 新しい制御システムの模式図

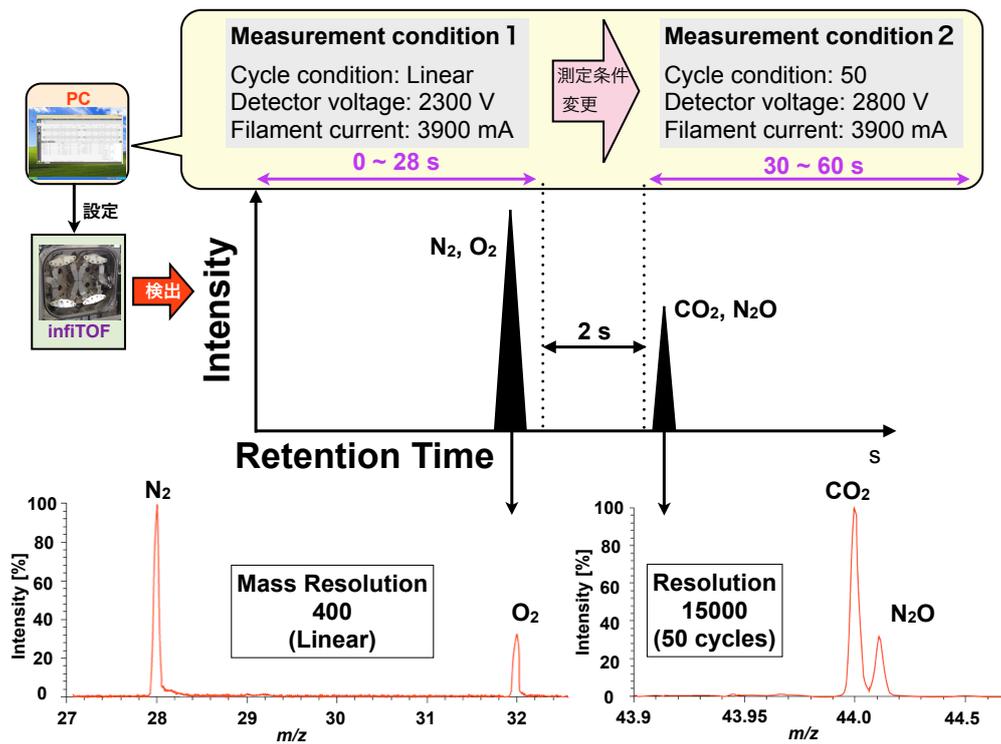


図 3.13: リアルタイム設定変更機能のイメージ図

測定途中で測定条件を変更し、1回のインジェクションで大気中の N₂, O₂, CO₂, N₂O を検出できた。今回の場合、測定条件が完全に変更されるまでの時間は 1.8 秒である (0.47 分 ~ 0.50 分)。したがって、N₂ & O₂ と CO₂ & N₂O の保持時間の差約 2 秒以内に問題なく測定条件を切り替えることが可能である。表 3.3 に示す条件で、研究室内の大気を測定したデータを図 3.14 に示す。

	測定条件 1 (N ₂ , O ₂)	測定条件 2 (CO ₂ , N ₂ O)
Injection outer voltage	1144.5 V	
Injection inner voltage	-1190.5 V	
Ejection outer voltage	975.5 V	
Ejection inner voltage	-1086.5 V	
Orbit outer voltage	1092.5 V	
Orbit inner voltage	-1279.5 V	
$V_{matsuda}$	560 V	
V_{float}	3291 V	
V_{push}	974 V	
V_{einzel}	3851 V	
Detector voltage	2300 V	2800 V
V_{ion}	20 V	
Filament current	3900 mA	
Mass range	10 ~ 60	43.0 ~ 44.7
Laps	Linear	50 cycle
Length of column	15 m	
Gas flow	2,0 cc/min	
Ion source temperature	100 °C	
Column temperature	27 °C	
Repetition time	500	
Sample volume	50 μ L	
Sample	Air	

表 3.3: infITOF, GC のパラメータ

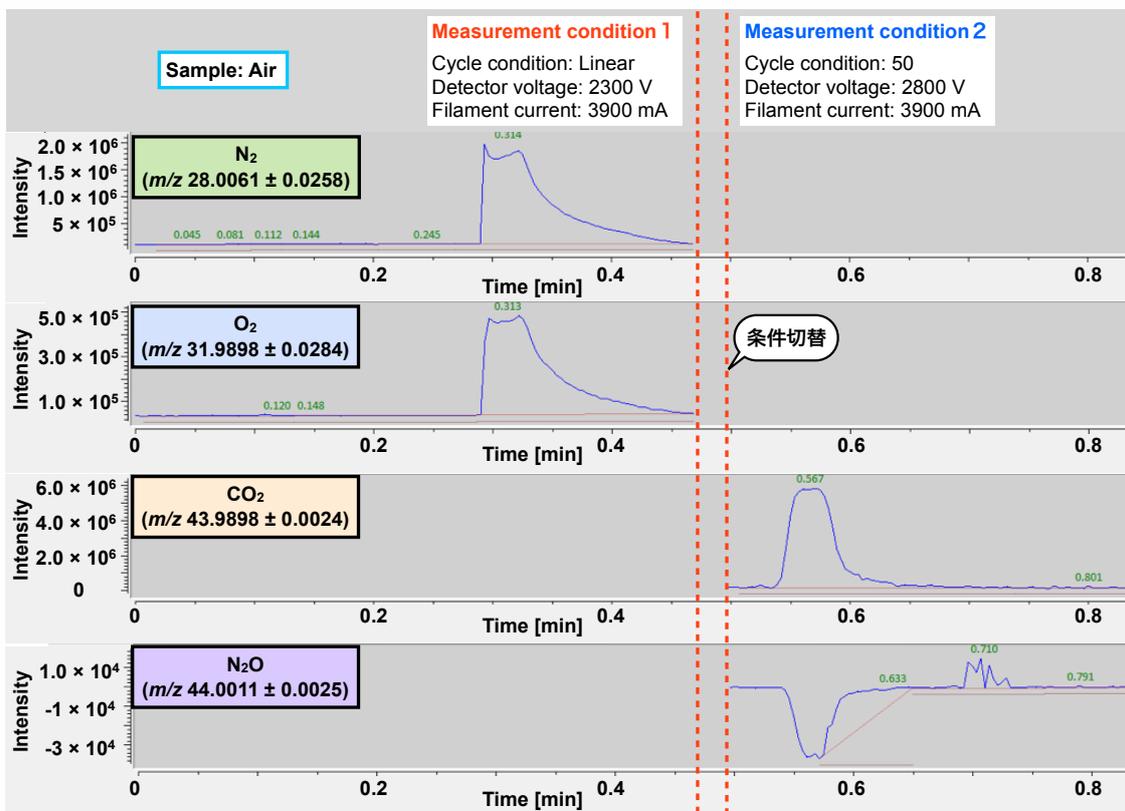


図 3.14: 自動測定システムで得られた研究室内の大気の測定データ

第4章 N₂O測定手法の改善

4.1 N₂O測定の問題点

土壌中のバクテリアの活動を観測するためには、土壌から発生する N₂, O₂, CO₂, N₂O を精度よく定量する必要がある。しかし、先行研究 [14] では、感度の問題により大気レベル濃度 (350 ppbv) の N₂O が測定できておらず、土壌から発生する N₂O によって大気中の N₂O の濃度が 1 ppmv 以上になった場合を対象として測定が行われていた。そこでまず、大気レベル濃度の N₂O の定量精度の評価を行った。測定精度は、相対標準偏差 (RSD: relative standard deviation) を用いて評価した。RSD は、標準偏差 σ と算術平均 \bar{x} を用いて、

$$\text{RSD} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100 \quad (4.1)$$

と定義される。測定データの標準偏差 σ は測定回数 n 、測定データ x 、測定データの平均 \bar{x} を用いて、

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (4.2)$$

と表すことができる。

研究室内の大気中の N₂O の RSD を図 4.1 に示す。測定条件は表 4.1 に示す通りで、サンプルは 1 分間隔で 30 回インジェクションした。

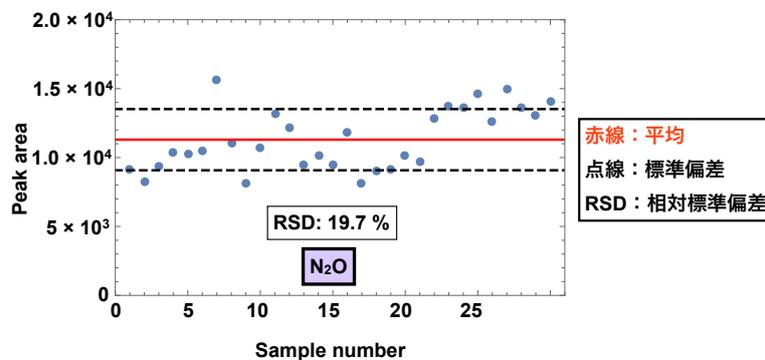


図 4.1: 研究室内の大気を導入して得られた N₂O の RSD

Injection outer voltage	1144.5 V
Injection inner voltage	-1190.5 V
Ejection outer voltage	975.5 V
Ejection inner voltage	-1086.5 V
Orbit outer voltage	1082.5 V
Orbit inner voltage	-1279.5 V
$V_{matsuda}$	560 V
V_{float}	3291 V
V_{push}	974 V
V_{einzel}	3851 V
Detector voltage	2800 V
V_{ion}	20 V
Filament current	3900 mA
Mass range	43 ~ 44.7
Cycle condition	50 cycle
Length of column	15 m
Gas flow	2 cc/min
Ion source temperature	100 °C
Column temperature	27 °C
Repetition time	500
Sample volume	50 μ L
Sample	Air

表 4.1: infiTOF, GC のパラメータ

N₂O の RSD は 19.3% となった。つまり、測定精度は、± 67.6 ppbv である。N₂O の大気レベル濃度の測定には、最低限 ± 52.5 ppmv (RSD: 15 %) の測定精度が必要とされ [25]、不十分である。これは、サンプル量が不十分で、マススペクトルピーク形状の再現性が低下し、ソフトウェアで重心値や半値全幅を判定することが困難になっていることがあげられる。研究室内の大気を測定して得られた N₂O のマススペクトルピークを図 4.2 に示す。

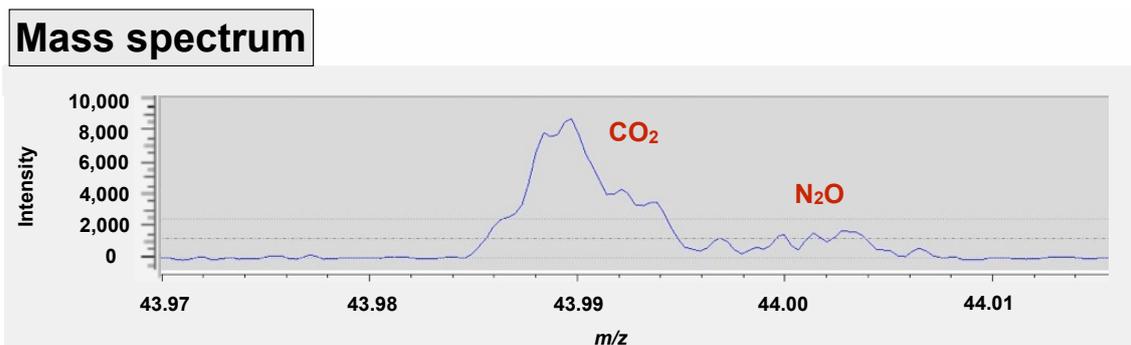


図 4.2: 研究室内の大気を導入して得られた N₂O のマススペクトル

図 4.2 より、イオン量が不十分なため、N₂O のマススペクトルピークが歪んだ形状になっていることが分かる、よって、ソフトウェアで重心値や半値全幅を決定することが困難となっている (図 4.3 の (a))。これが、安定したピーク面積値が得られくなっている要因である。これを解決するためには、イオン量を増加させる必要がある。

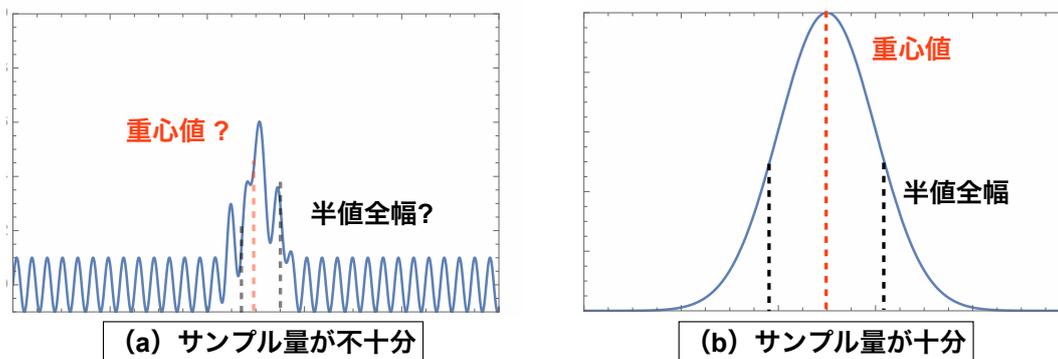


図 4.3: ソフトウェアの自動解析による重心値, 半値全幅の決定のイメージ図

4.2 サンプルインジェクション量の変更による再現性の向上

4.2.1 サンプルループ 200 μL での再現性

イオン量を増やすために、サンプルのインジェクション量そのものを増加させる。サンプルループの体積を 50 μL から 200 μL に増やし、研究室内の大気中の N_2O の測定を行った。表 4.2 に示す条件で、1 分間隔で 10 回測定した。得られたピーク面積値の RSD を図 4.4 に示す。

サンプルループの体積が 200 μL のときの研究室内の大気中の N_2O の RSD は 11.3 % となった。サンプルループの体積が 50 μL の場合 (図 4.1) と比較して、 N_2O の RSD が 20 % \rightarrow 11% と向上した。これは、サンプルインジェクション量を 4 倍 (50 μL \rightarrow 200 μL) とし、イオン量が約 4 倍になることで、RSD が $\sqrt{4} = 2$ 倍になったためであると考えられる。

Injection outer voltage	1144.5 V
Injection inner voltage	-1190.5 V
Ejection outer voltage	975.5 V
Ejection inner voltage	-1086.5 V
Orbit outer voltage	1082.5 V
Orbit inner voltage	-1279.5 V
$V_{matsuda}$	560 V
V_{float}	3291 V
V_{push}	974 V
V_{einzel}	3851 V
Detector voltage	2800 V
V_{ion}	20 V
Filament current	3900 mA
Mass range	43 ~ 44.7
Cycle condition	50 cycle
Length of column	15 m
Gas flow	2 cc/min
Ion source temperature	100 $^{\circ}\text{C}$
Column temperature	27 $^{\circ}\text{C}$
Repetition time	500
Sample volume	200 μL
Sample	Air
Sample times	1 min \times 10

表 4.2: infiTOF, GC のパラメータ

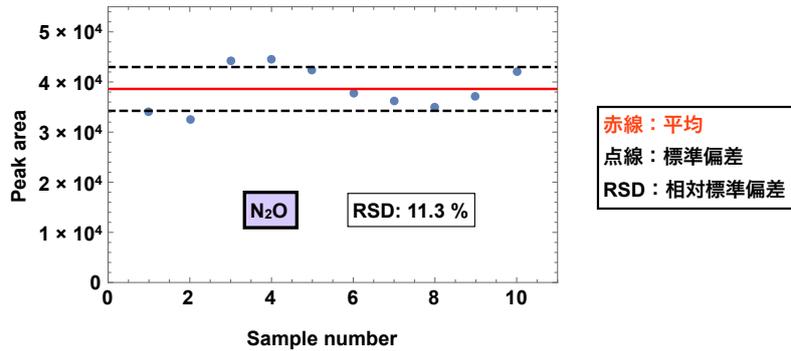


図 4.4: サンプル量 200 μL での研究室内の大気中の N_2O のピーク面積値の RSD

4.2.2 ダイリュージョンシステムを利用した検量線の作成

サンプルループの体積を 200 μL に変更することで、目標に設定した N_2O の RSD: 15 % を達成することができた。次に、ガスの濃度を定量するため、ピーク面積値と濃度の関係（検量線）を得る必要がある。 N_2O の検量線を作成するために 30 ppmv の N_2O (N_2 ベース, DAIHOSANGYO Inc., Tokyo, Japan) にエアークンプレッサー (Air Compressor PC4-10H, YAEZAKI KUATSU Inc., Tokyo, Japan) で作成した乾燥空気を用いて希釈を行い、 N_2O が順に 4.33 ppmv, 1.70 ppmv, 0.35 ppmv (大気レベル) のサンプルガスを作成した。希釈は、ダイリュージョンシステムを使用した。ダイリュージョンシステムでは、マスフローコントローラー (SEC-E40, HORIBA STEC, Kyoto, Japan) (FCST1005, FUJIKIN Inc., Osaka, Japan) (8500MC/MM, KOFLOC Inc., Kyoto, Japan) を 2 つ使用し、ガスの流量を調整することで希釈する。図 4.5 にダイリュージョンシステムの概略図を、図 4.6 に実際の写真を示す。

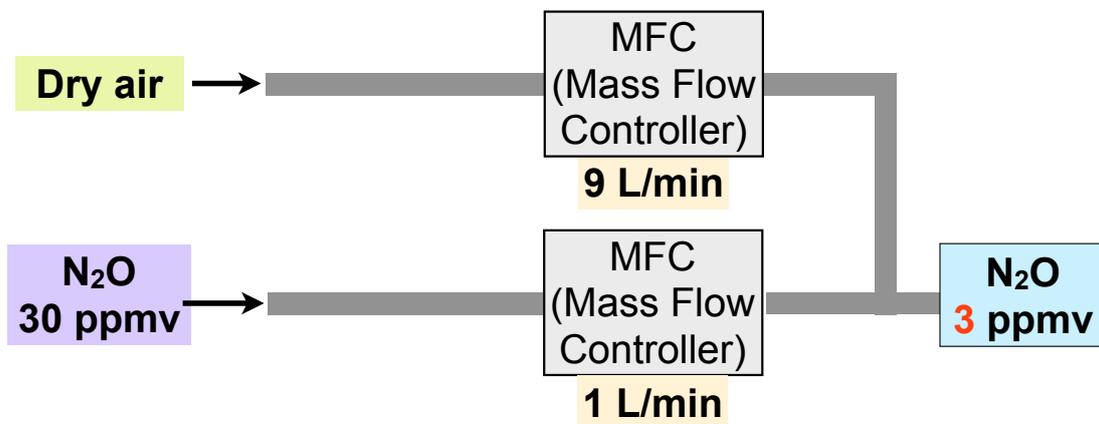


図 4.5: ダイリュージョンシステムの概略図

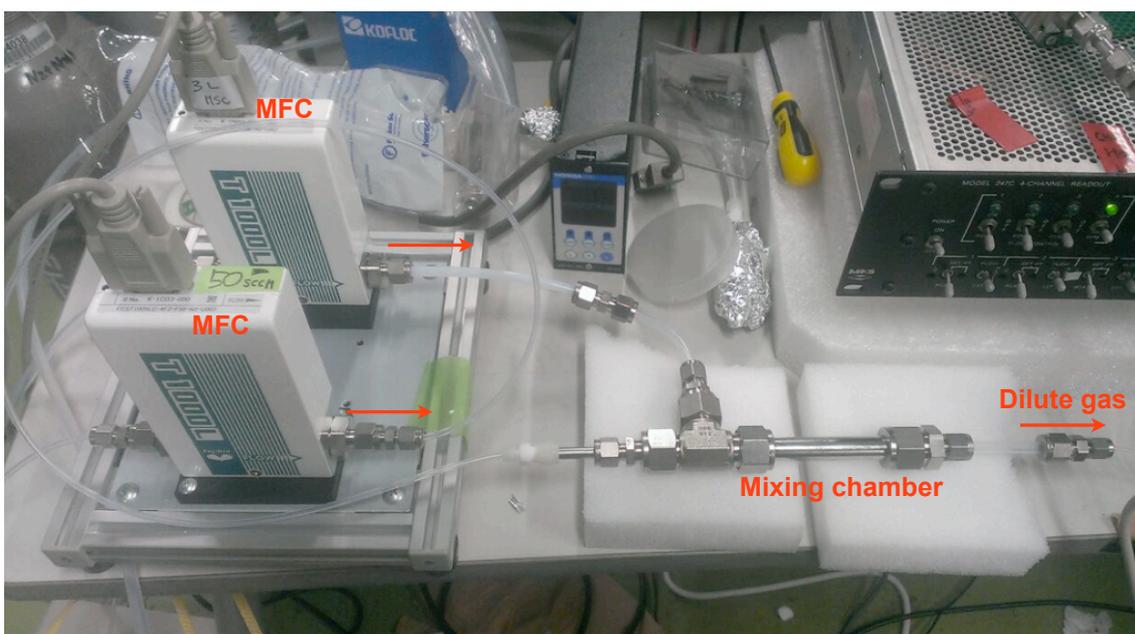


図 4.6: ダイリュージョンシステムの写真

表 4.2 に示す条件で、 N_2O サンプルの濃度を変えながら 1 分間隔で 40 回測定した。得られたピーク面積値の推移を図 4.7 に、検量線を図 4.8 に示す。

図 4.7 より、最初の数回の測定結果にばらつきがあることが分かる。この原因について、「バルブの慣らし」があげられる。一般的には、六方バルブを使用して測定を行う場合、サンプルインジェクションの前に何度も空打ちを行い、六方バルブのリンスが行われる。実際に図 4.7 の結果からも分かる通り、サンプルインジェクションの回数が増えるにつれて再現性が上昇している。以上より、今後は最初の数回のデータを除いてデータの解析を行うことにする。

図 4.8 の検量線の R^2 値が 0.955 となっている。 R^2 値は決定係数と呼ばれ、以下のように定義される。

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (y_i - f_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad (4.3)$$

y_i , \bar{y}_i , f_i はそれぞれピーク面積値、ピーク面積の平均値、回帰直線上の値である。

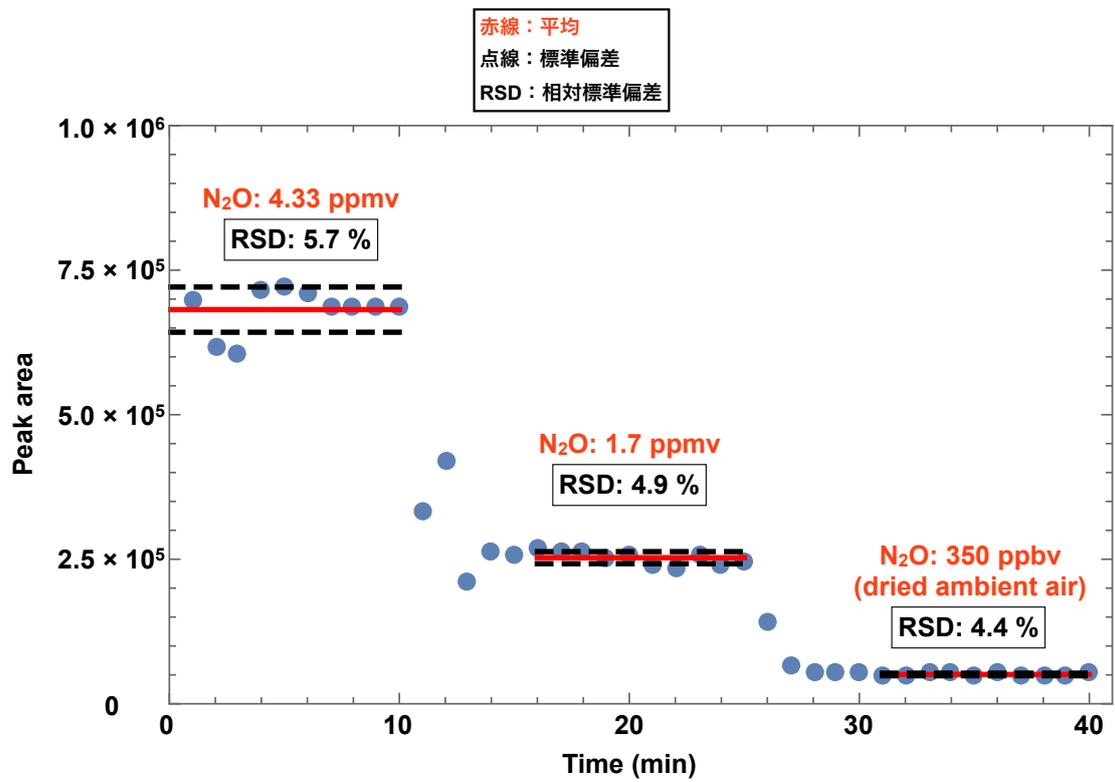


図 4.7: N₂O を濃度変化させたときのピーク面積値

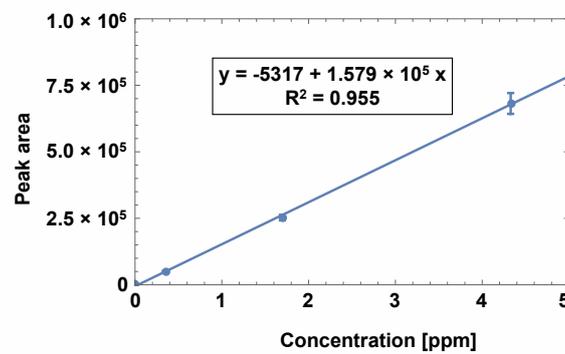


図 4.8: 200 μL の大気をインジェクションしたときの N₂O の検量線

サンプルループの体積を 200 μL にすることで N_2O の RSD: 15 % を達成し、大気レベル濃度 (350 ppbv) から 4 ppmv までの線形性を示すことができた。

しかし、サンプルインジェクション量を増やすことによって、イオン源へのサンプルガス導入量が増え、イオン源の真空度が悪化するという問題が発生した。特に、 N_2 、 O_2 がイオン源に導入される時間では、イオン源の真空度が約 1.0×10^{-1} Pa まで上昇し、現状イオン源に印加している電圧値では放電を起こす危険性がある。現状ではこの問題は解決できないため、他の手法を考える必要がある。

4.3 カウンティング法

微量量のイオンを測定する方法として、パルスカウンティング法と呼ばれる手法がある。検出器から得られたアナログ信号をそのまま読み取るのではなく、TDC (Time-to-Digital Converter) を用いて一定以上のレベルの信号が来た場合を 1 とカウントし、その時間を記録していく方法である。質量分析計を使用した微量物質の検出法として一般的に用いられている [26]。本研究ではこのパルスカウンティング法を応用し、TDC ではなく高速 ADC (高速デジタイザー) で計測されたスペクトルをソフトウェア解析し、カウンティングを行うことで、 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 N_2O の同時測定を試みた。

4.3.1 原理

2.4.3 節でも述べた様に、測定の繰り返し 1 kHz で、検出器 (14880, ETP Electron Multipliers, Ermington, Australia) からのシグナルは、デジタイザー (U5303A PCIe 12-bit High-Speed Digitizer, Keysight Technologies Inc., CA, USA) で取得される。オープンソースソフトウェア QtPlatz[24] を用いて、このスペクトルの中のピークに対して閾値を設定し、閾値とシグナルの落ち下がりとの交点における飛行時間を記録する。この飛行時間を横軸としてヒストグラムを作成し、保持時間ごとのカウント値を求める。図 4.9 にカウンティング法のイメージ図を示す。

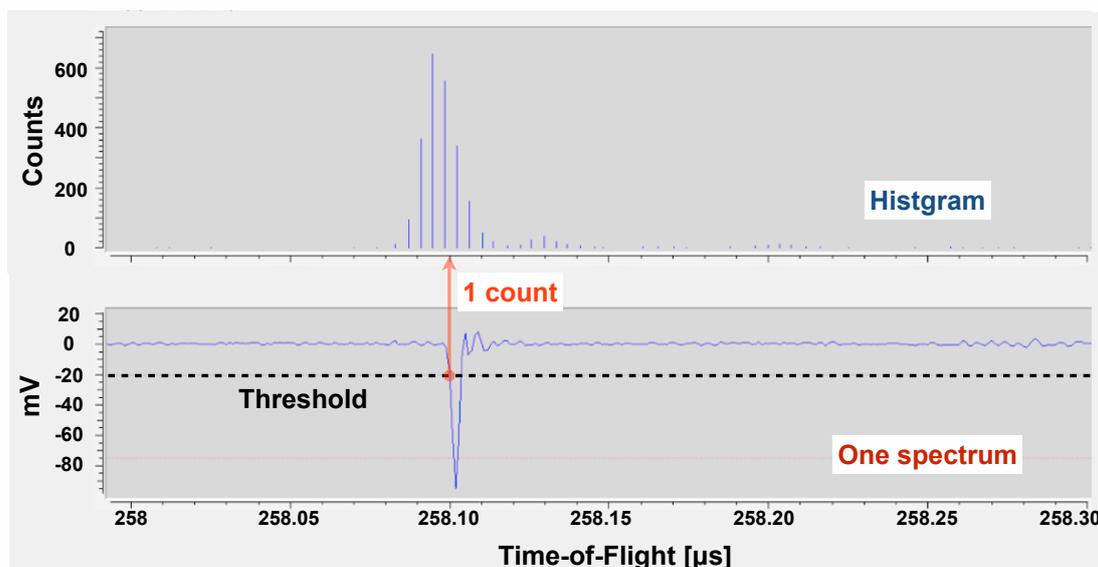


図 4.9: カウンティング法のイメージ図

この手法には2つ利点がある。1つ目は、従来のTDCと異なり、デッドタイムがないことである。通常のTDCでは、ピーク検出すると10 nsほどのデッドタイムがある。イオン1個が検出器に衝突した時に得られる信号は約1 nsの幅である。一方、 N_2O の m/z 44のピークの半値全幅は約8 nsある。TDCでは、このピークの中に複数イオンがきた場合に複数カウントすることが不可能である。しかし、この手法では複数カウントできる可能性がある。2つ目はカウンティングとアナログ検出両方のデータを得られることである。アナログ検出されたデータをカウンティング処理しているため、イオンの量が多ければ、カウンティング処理をせず、アナログ検出されたデータを使用できる。つまり、ダイナミックレンジが広がる。

4.3.2 研究室内の大気中の N_2O の再現性

カウンティング法を用いて研究室内の大気中の N_2O の測定を行った。表4.3に示す条件で、1分間隔で15回測定した。 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 N_2O を同時に測定するため、サンプルループの体積を200 μL から50 μL に戻し、1つのイオンが検出器に衝突したときの信号強度を増幅させるため、高速前置増幅器 (Model 9301 Fast Preamplifier, Ortec Inc., CA, USA) を付けた。得られたカウント数のRSDを図4.10に、 N_2O 保持時間でのヒストグラムを図4.11に示す。4.2.2節でも述べた通り、バルブ慣らしのために最初の5回のデータは無視する。

N_2O のRSDは、8.7%となった。カウント数の相対標準偏差 RSD_c を、カウント数 N と

Injection outer voltage	1117.5 V
Injection inner voltage	-1191.5 V
Ejection outer voltage	970.5 V
Ejection inner voltage	-1086.5 V
Orbit outer voltage	1082.5 V
Orbit inner voltage	-1279.5 V
$V_{matsuda}$	560 V
V_{float}	3369 V
V_{push}	954 V
V_{einzel}	3751 V
Detector voltage	2800 V
V_{ion}	60 V
Filament current	3900 mA
Mass range	43 ~ 44.7
Cycle condition	50 cycle
Length of column	15 m
Gas flow	2 cc/min
Ion source temperature	100 °C
Column temperature	27 °C
Threshold	-20 mV
Repetition time	200
Sample volume	50 μ L
Sample	Air
Sample times	1 min \times 15

表 4.3: infiTOF, GC のパラメータ

その標準偏差 \sqrt{N} を用いて以下のように定義する.

$$\text{RSD}_c = \frac{\sqrt{N}}{N} \times 100 = \frac{100}{\sqrt{N}} \quad (4.4)$$

したがって、今回のカウント数からの RSD_c は 9.1 % で、測定で得られた RSD : 8.7 % が統計誤差で説明できることを示している.

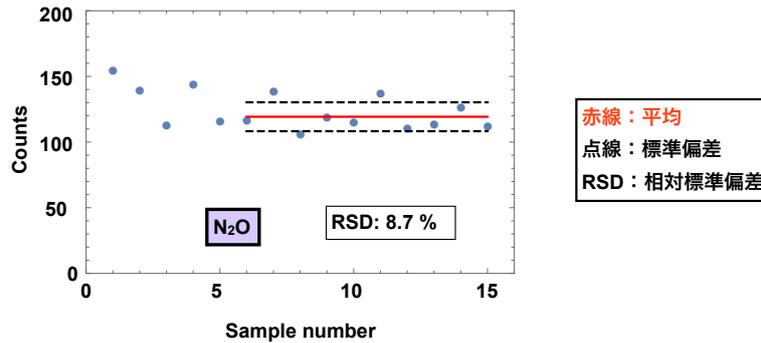


図 4.10: カウンティング法を用いた研究室内の大気中の N₂O のカウント数の RSD

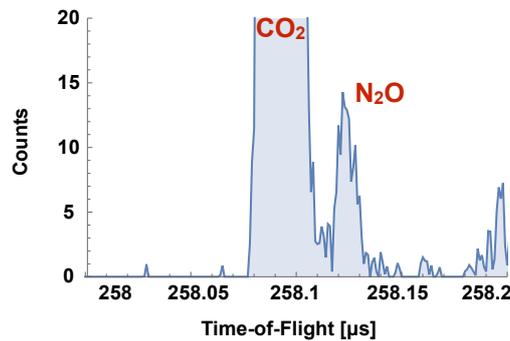


図 4.11: N₂O の保持時間でのヒストグラム

研究室内の大気中の N₂O のマスクロマトグラムピークにおけるイオンのカウント数は 120 個、アナログ検出時のノイズの peak to peak 値は 240 mV_{p-p} である。1 イオンの信号強度は約 60 mV であるため、アナログ検出した際に全てのイオンが同じ飛行時間に検出された場合の S/N 比は $60 \times 120 / 240 = 30$ となる (図 4.12 (a))。しかし、実際のマススペクトルの信号では、飛行時間のばらつき (半値全幅: 8 ns 程度) が存在するため、シグナルが約 10 % に減少し、S/N 比 ≈ 3 となり、定量が困難になる (図 4.12 (b))。

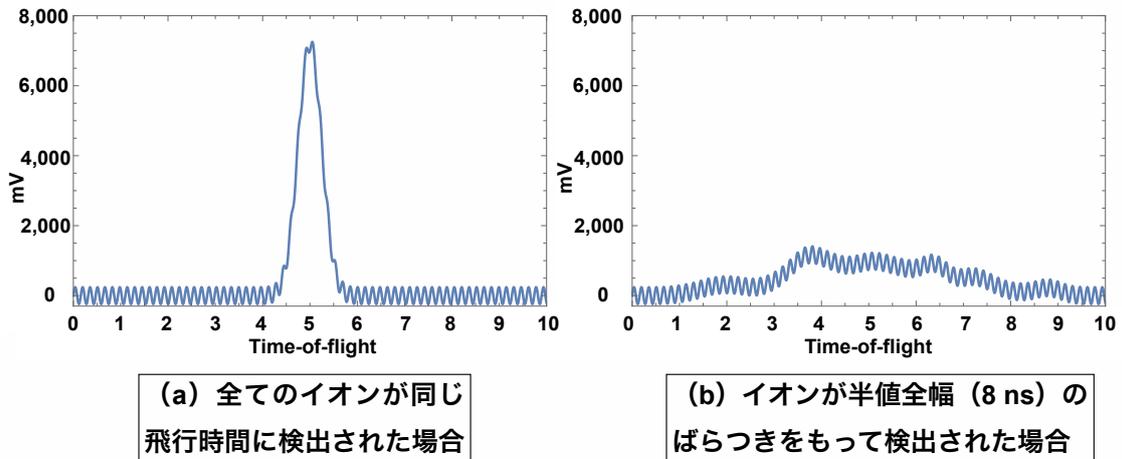


図 4.12: イオンが検出される飛行時間がばらつくことによる影響

4.3.3 アナログ検出とカウンティング法の比較

アナログ検出とカウンティング法との比較を行うため、それぞれの手法で検量線を引いた。N₂O の検量線を作成するために、図 4.6 のダイリューションシステムを使用して、30 ppmv の N₂O (N₂ ベース, DAIHOSANGYO Inc., Tokyo, Japan) と高純度 N₂ (99.999 %, Neriki Gas Inc., Hyogo, Japan) を混合させて希釈を行い、N₂O が順に 0.5 ppmv, 0.6 ppmv, 0.7 ppmv, 0.8 ppmv, 0.9 ppmv, 1.0 ppmv, 1.5 ppmv, 2.0 ppmv, 2.5 ppmv, 3.0 ppmv のサンプルガスを作成した。表 4.3 に示す条件で、N₂O サンプルの濃度を変えながら 1 分間隔で 150 回測定した。さらに、アナログ検出とカウンティング法を比較するため、アナログ検出で得られたピーク面積値とカウンティング法で得られたカウント数の両方のデータを取得した。アナログ検出で得られたピーク面積値の推移を図 4.13 に、カウンティング法で得られたカウント数の推移を図 4.14 に、アナログ検出での検量線を図 4.15 に、カウンティング法での検量線を図 4.16 に示す。

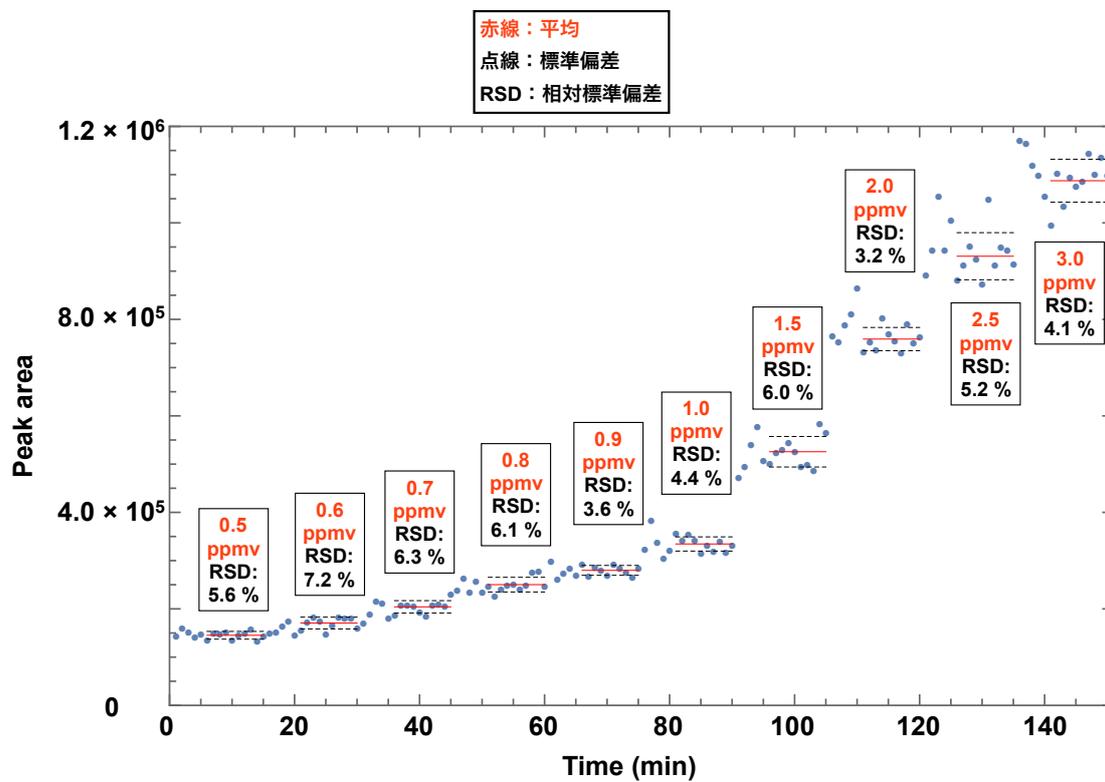


図 4.13: アナログ検出で N_2O を濃度変化させたときのピーク面積値

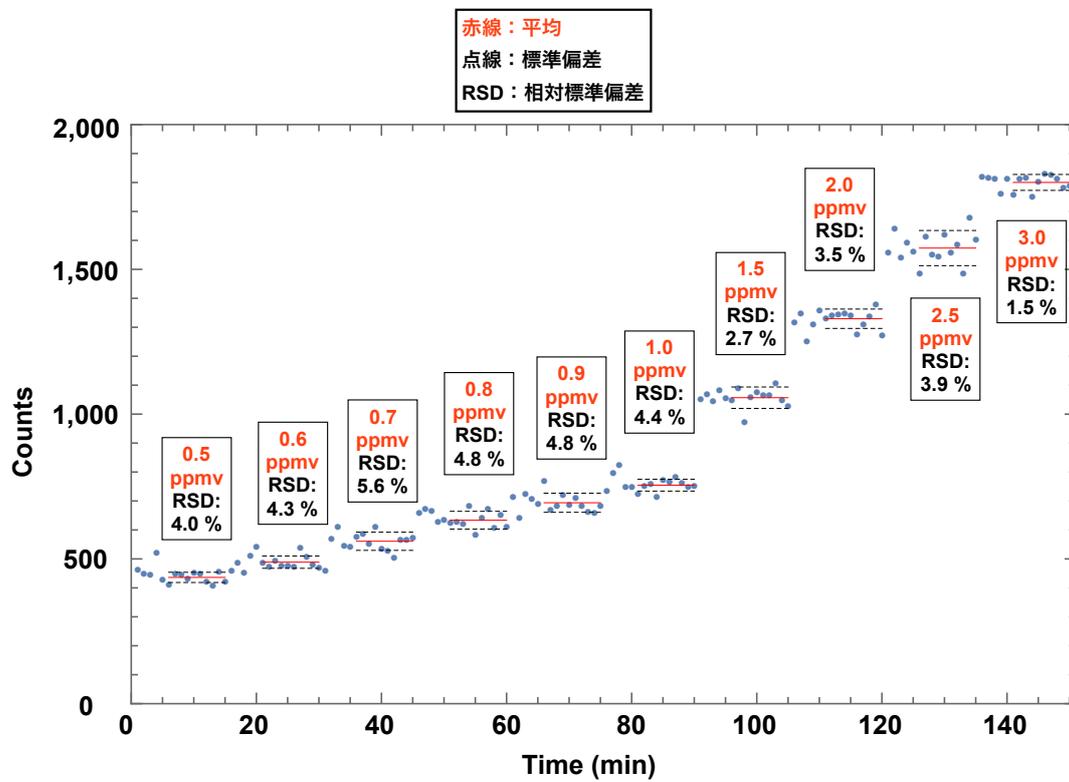


図 4.14: カウンティング法で N₂O を濃度変化させたときのカウント数

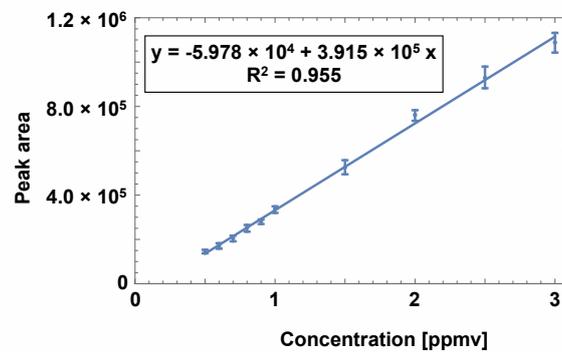


図 4.15: アナログ検出での N₂O の検量線

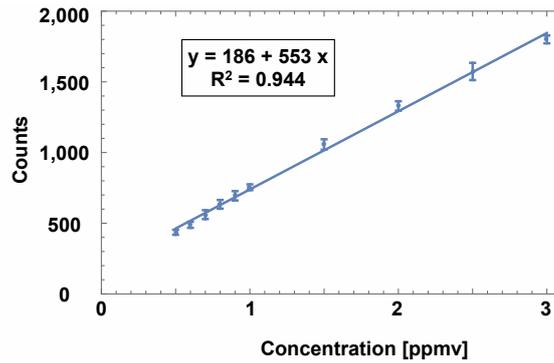


図 4.16: カウンティング法での N₂O の検量線

図 4.13, 図 4.14 より, カウント数が 600 counts をこえるまでは, アナログ検出と比較して, カウンティング法が優位にあるといえる.

図 4.16 より, 濃度が増加するにつれてカウント数の増加率が少しずつ減少していることが分かる. これは, カウンティング法特有のイオンが複数同時に来た影響だと考えられる. イオンが複数同時に来た確率を $(\frac{\text{イオンの数}}{\text{トリガーの数}})^n$ と仮定し, この式を用いてこの検量線を補正した結果と 0.5~1.0 ppmv までの直線近似式を図 4.17 に示す. 図 4.17 の補正式の N₂O: 3 ppmv (イオンが多数検出される) の場合の値と, 実際の計測値を比較すると, 約 6% 補正式の値が少ない. これは, 4.3.1 節で述べた様にデッドタイムがないため, N₂O のピーク幅 (約 8 ns) の中の複数イオンを複数カウントできる可能性が存在する影響だと考えられる.

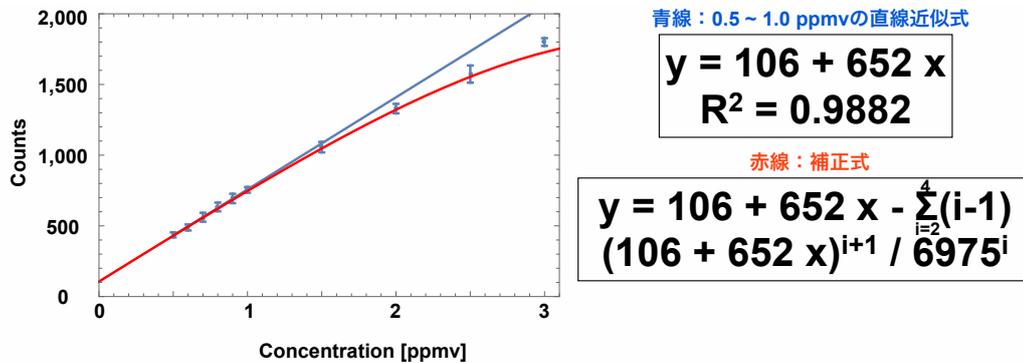


図 4.17: カウンティング法での 0.5~1.0 ppmv までの N₂O の検量線と補正式

次に、よりイオンの量を減らして、アナログ検出とカウンティング法の比較を行った。図 4.6 のダイリューションシステムを使用して、500 ppbv の N_2O (Air ベース, Neriki Gas Inc., Hyogo, Japan) と高純度 N_2 (99.999 %, Neriki Gas Inc., Hyogo, Japan) を混合させて希釈を行い、 N_2O が順に 500 ppbv, 400 ppbv, 300 ppbv, 200 ppbv, 100 ppbv, 50 ppbv のサンプルガスを作成し、アナログ検出で得られたピーク面積値とカウンティング法で得られたカウント数の両方のデータを比較した。表 4.3 に示す条件で、 N_2O サンプルの濃度を変えながら 1 分間隔で 90 回測定した。アナログ検出時の積算回数は 200 回である。アナログ検出で得られたピーク面積値の推移を図 4.18 に、カウンティング法で得られたカウント数の推移を図 4.19 に、アナログ検出での検量線を図 4.20 に、カウンティング法での検量線を図 4.21 に示す。

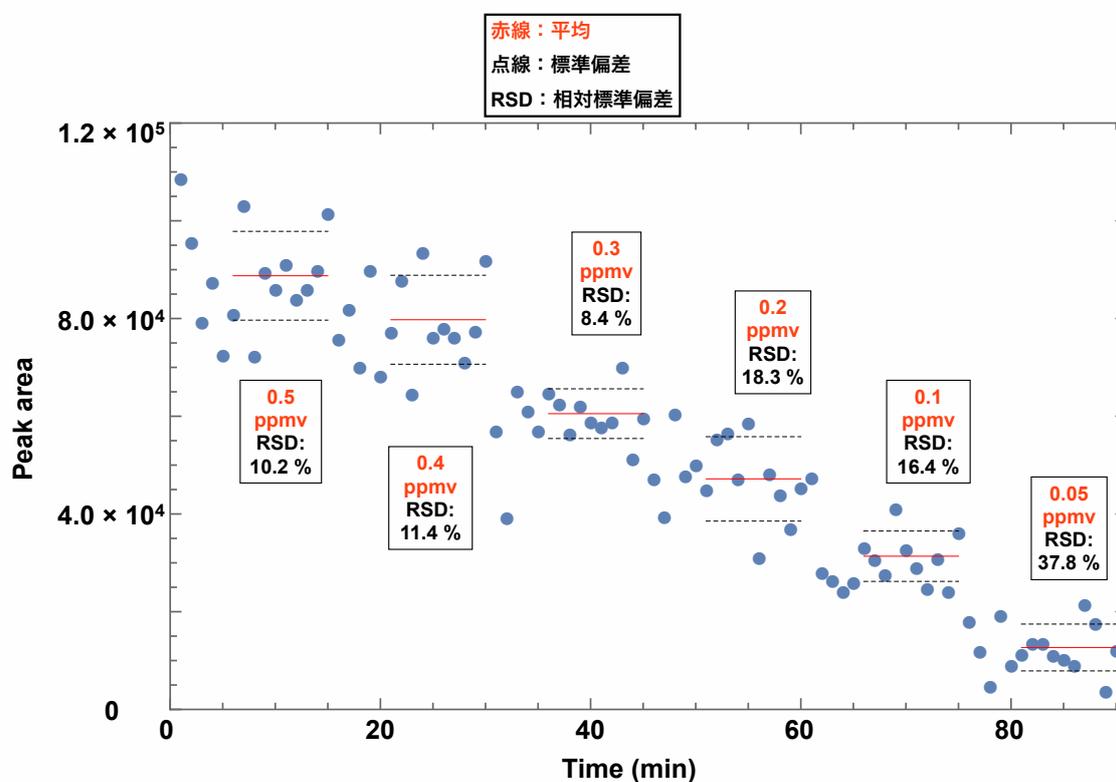


図 4.18: アナログ検出で N_2O を濃度変化させたときのピーク面積値

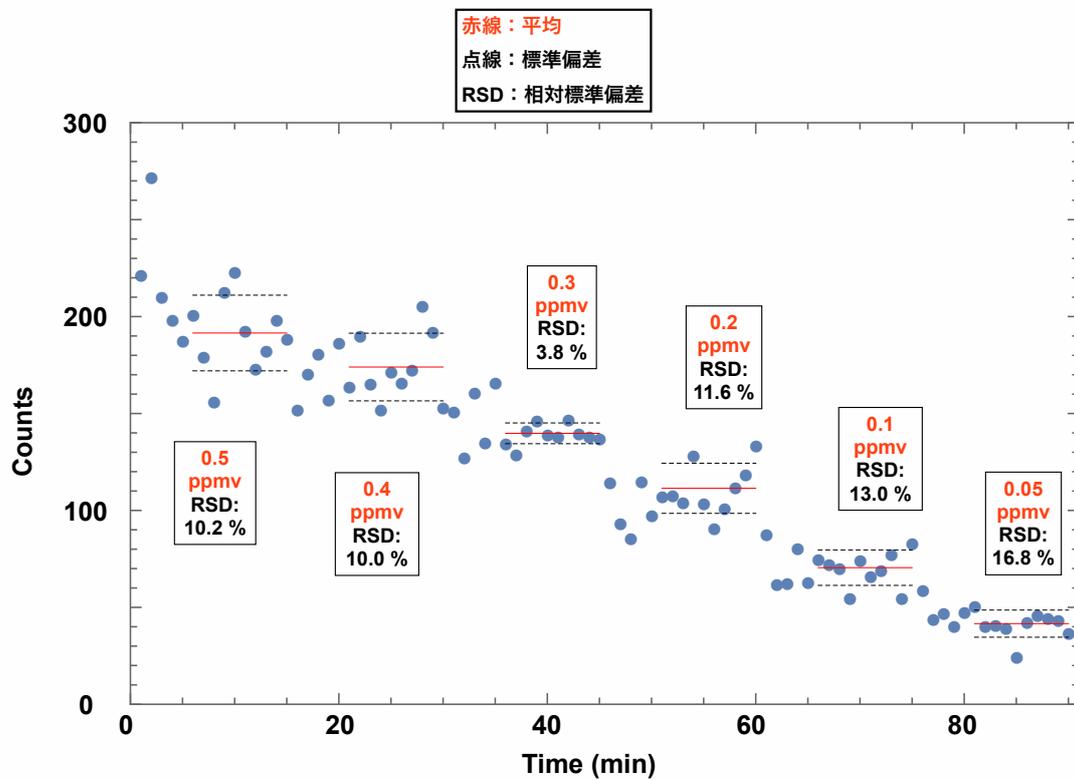


図 4.19: カウンティング法で N_2O を濃度変化させたときのカウント数

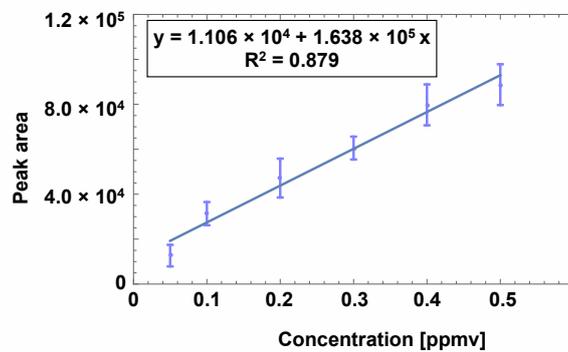


図 4.20: アナログ検出での N_2O の検量線

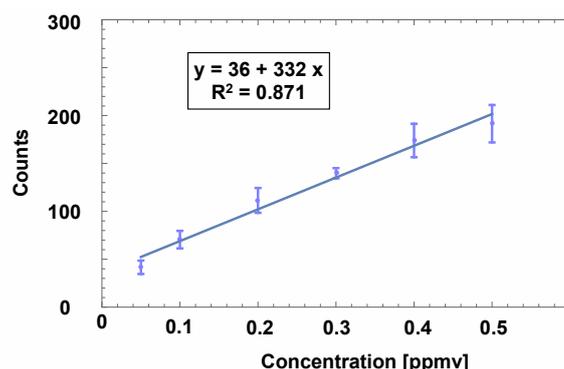


図 4.21: カウンティング法での N₂O の検量線

N₂O の濃度が大気レベル濃度 (350 ppbv) 以下になると、アナログ検出とカウンティング法の RSD がそれぞれ、8.4 %、3.8 % (300 ppbv)、18.3 %、11.6 % (200 ppbv)、16.4 %、13.0 % (100 ppbv)、37.8 %、16.8 % (50 ppbv) となっており、イオンの数が少ない場合によりカウンティング法が有用であることを確認できた。N₂O の濃度 100 ~ 500 ppbv までを RSD: 15 % で測定可能である。

図 4.16 と図 4.21 の検量線を比較すると (図 4.22)、傾きや N₂O: 0.5 ppmv におけるカウント数が大きく異なる。図 4.22 の青色が N₂O: 30 ppmv / N₂ ベース、図 4.22 の赤色が N₂O: 500 ppbv / Air ベースをそれぞれ、高純度 N₂ で希釈している。この原因を解明するため、N₂O: 30 ppmv のガスを高純度 N₂ と標準空気 (N₂: 78 % O₂: 22 %, Neriki Gas Inc., Hyogo, Japan) でそれぞれ希釈して N₂O: 500 ppbv のサンプルガスを作成し、N₂O: 500 ppbv のガスボンベとの比較を行った。表 4.3 に示す条件で、N₂O: 500 ppbv のサンプルガスをそれぞれ 1 分間隔で 15 回測定した。測定結果を図 4.23 に示す。

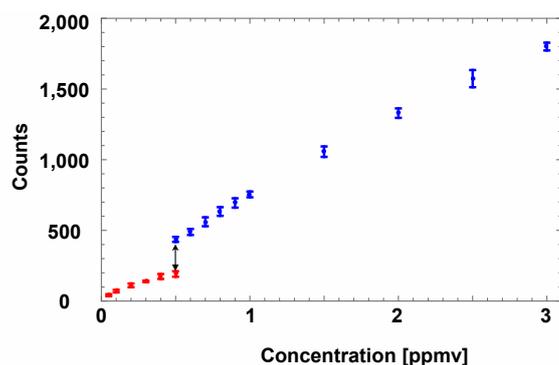


図 4.22: 図 4.16 (青) と図 4.21 (赤) の検量線の比較

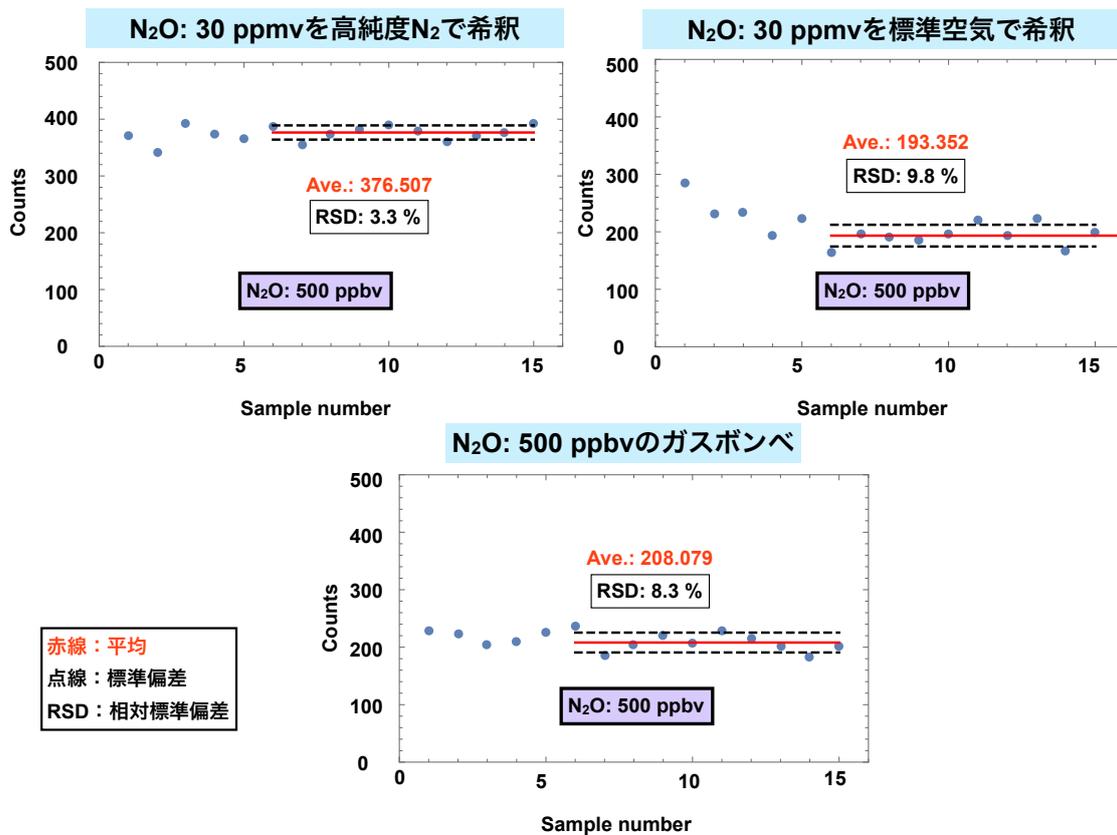


図 4.23: N₂O:500 ppbv の希釈ガスの違いによるカウント数

高純度 N₂ で希釈を行った場合は、500 ppbv のガスの約 2 倍のカウント数が得られており、標準空気で希釈を行った場合は、500 ppbv のガスとほぼ同じカウント数（差: 8 %）が得られている。

原因は現時点では不明であるが、ダイリューションを行う場合は、大気条件に近い形で希釈する必要がある。

第5章 土壌起源ガスの多成分同時測定

5.1 測定条件切り替え時間の見直し

先行研究 [14] より、土壌から発生するガスを 200 mL フラスコを用いたクローズドチャンバー法で測定した結果、 CO_2 、 N_2O がそれぞれ 300 ~ 8000 ppmv, 0.35 ~ 10 ppmv まで増加することが確認されている。したがって、表 3.3 の測定条件では CO_2 のアナログ信号が濃度の増加につれて飽和する可能性がある。そこで、Carbon-PLOT カラム 15 m では CO_2 と N_2O が分離可能であることを利用し、 CO_2 を検出器電圧 2150 V で測定後 (0.59 分) に条件を 2800 V に切り替え、 N_2O の測定を行う方法を採用した。測定条件は表 5.1 に示す通りである。また、実際に得られたマスクロマトグラムを図 5.1 に示す。

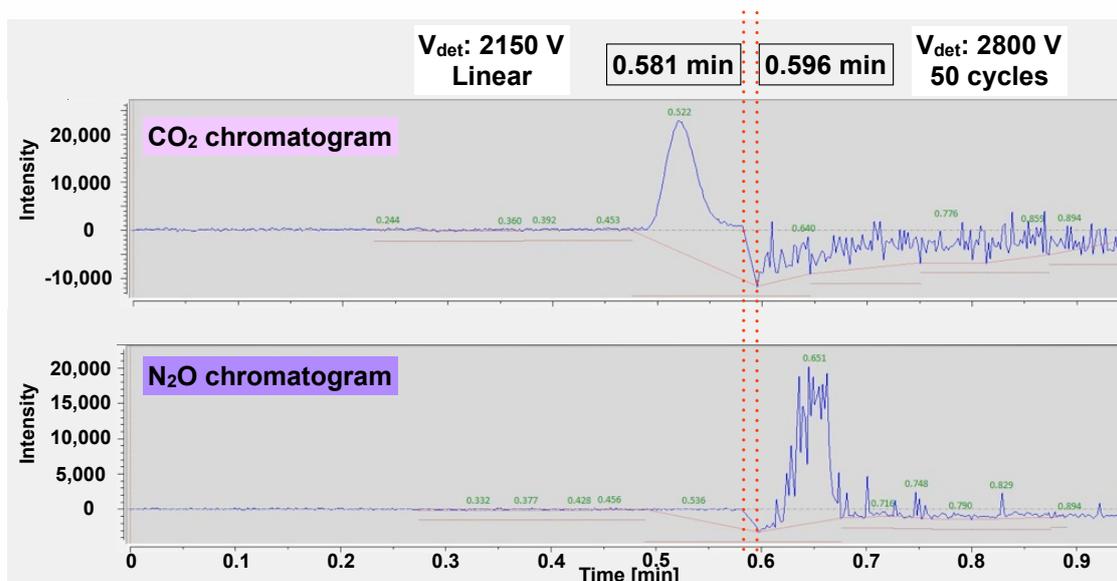


図 5.1: 0.59 分で測定条件を切り替えたときに得られる CO_2 、 N_2O のマスクロマトグラム

測定条件は 0.9 秒で切り替えることができている。ただし、 CO_2 と N_2O の保持時間の差が 1 秒以下であるため、カラムの温度変動によって保持時間が変化した場合、測定条件の切り替えがうまくいかない可能性が高い。この問題を解決するために、循環式高温水槽 (サーマックス TM-1, AS ONE Corporation, Osaka, Japan) を使用し、カラムの温度を一定に保つことで、保持時間を安定させた。

	測定条件 1 (N ₂ , O ₂ , CO ₂ ,)	測定条件 2 (N ₂ O)
Injection outer voltage	1117.5 V	
Injection inner voltage	-1191.5 V	
Ejection outer voltage	970.5 V	
Ejection inner voltage	-1086.5 V	
Orbit outer voltage	1082.5 V	
Orbit inner voltage	-1279.5 V	
$V_{matsuda}$	560 V	
V_{float}	3369 V	
V_{push}	954 V	
V_{einzel}	3751 V	
Detector voltage	2150 V	2800 V
V_{ion}	60 V	
Filament current	3900 mA	
Mass range	10 ~ 60	43.0 ~ 44.7
Laps	Linear	50 cycle
Length of column	15 m	
Gas flow	2.0 cc/min	
Ion source temperature	100 °C	
Column temperature	32 °C	
Repetition time	100	
Threshold	-20 mV	
Sample volume	50 μ L	
Sample	Air	

表 5.1: infiTOF, GC のパラメータ

5.2 Nafion dryer を用いた除湿

大気中の N_2O の測定実験 [27][28] では、測定の際に水分を除去するため、Nafion dryer (MD110, PermaPure Inc., NJ, USA) と過塩素酸マグネシウムが用いられる。しかし、過塩素酸マグネシウムは N_2 などの不活性ガスを吸着することが確認されており、今回の測定にはふさわしくない。そこで、Nafion dryer のみを使用する。Nafion dryer とは、吸湿性の樹脂膜 (Nafion tube) を利用して、水蒸気分圧差によって水分を除去するガスドライヤーである。利点として、 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 N_2O の損失無しで除湿できることがあげられる。Nafion dryer の概略図を図 5.2 に、実際の写真を図 5.3 に示す。

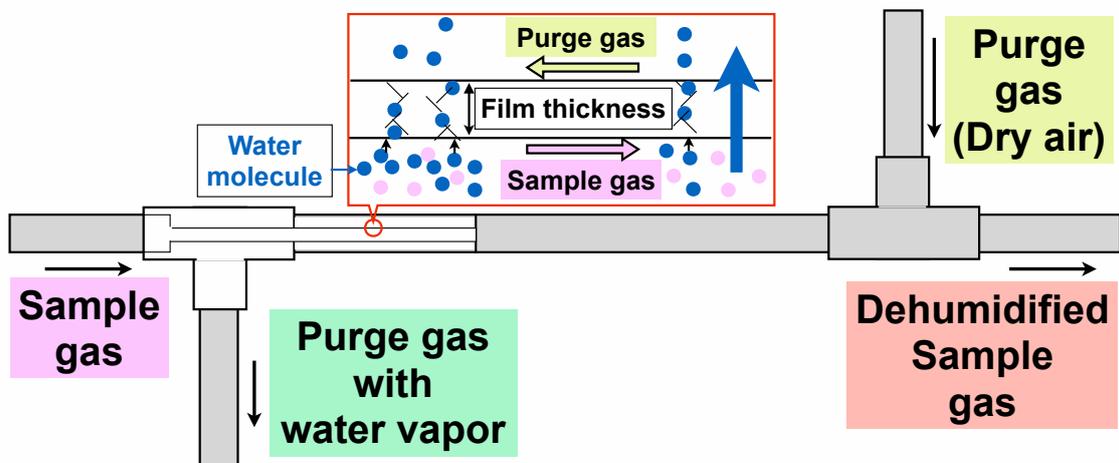


図 5.2: Nafion dryer の概略図



図 5.3: Nafion dryer の写真

Nafion dryer の有無による研究室内の大気中の H_2O のマスクロマトグラムのピーク面積値の違いを図 5.4 に、Nafion dryer の有無による N_2O の RSD の違いを図 5.5 に示す。表 5.1 に示す条件で、1 分間隔で 15 回測定した。

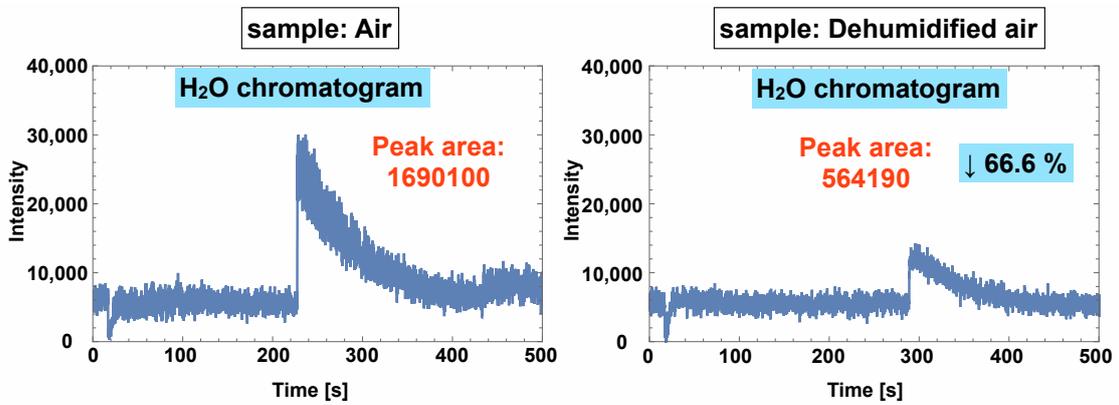


図 5.4: Nafion dryer の有無による H_2O のピーク面積値の違い

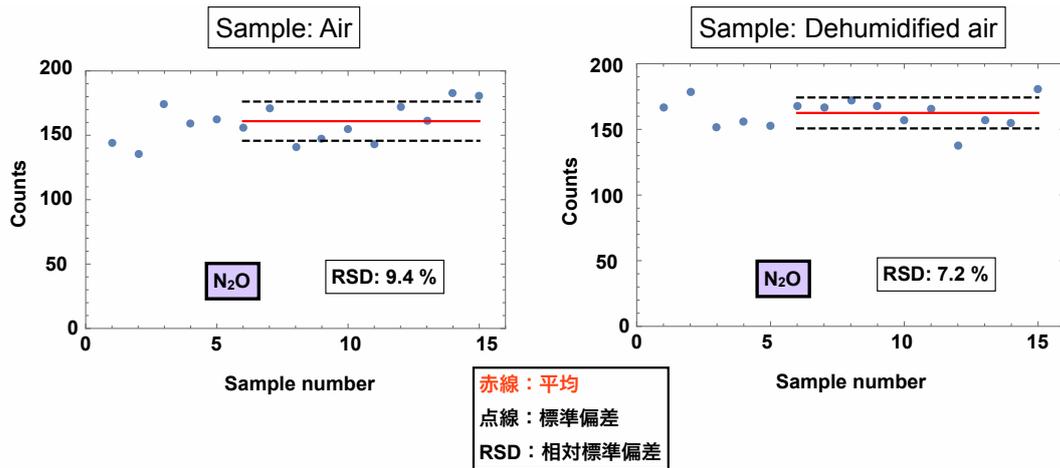


図 5.5: Nafion dryer の有無による N_2O の RSD の違い

Nafion dryer を使用することで、 H_2O を 1/3 にカットできることを確認した。また、除湿したことにより、RSD が向上している。大気をサンプルガスとして使用した際に、乾燥空気やガスボンベをサンプルガスとして使用した際と比較して、同じ濃度であるにも関わらず RSD が悪化していた原因は、水蒸気による影響だと考えられる（図 4.19 のガスボンベで希釈された N_2O : 300 ppbv の RSD: 3.8 %，図 4.10 の大気中の N_2O : 350 ppbv の RSD: 8.7 %）。

5.3 N₂, O₂, CO₂, N₂O の測定（測定システムの検証）

装置系の測定条件を全て決定できたため、N₂, O₂, CO₂, N₂O の測定を実際に行い、濃度変動を捉えられるかの検証をした。三角フラスコ（350 mL）を用意し、フラスコ内で意図的な濃度変動を起こしながら測定を行った。濃度変動は、高純度 N₂（99.999 %，Neriki Gas Inc., Hyogo, Japan）を用いて、フラスコ内を窒素に置換する手法を採用した。表 5.1 に示す条件で、1 分間隔で 60 回行った。途中（15 分後）から高純度 N₂ を 250 mL/min で 15 分間流し続け、フラスコ内を窒素に置換し、その後は高純度 N₂ の流路を閉じ、N₂, O₂, CO₂, N₂O が次第に大気濃度に戻るようにした。実験の概要図を図 5.6 に、N₂, O₂, CO₂, N₂O の測定結果を図 5.7 に示す。

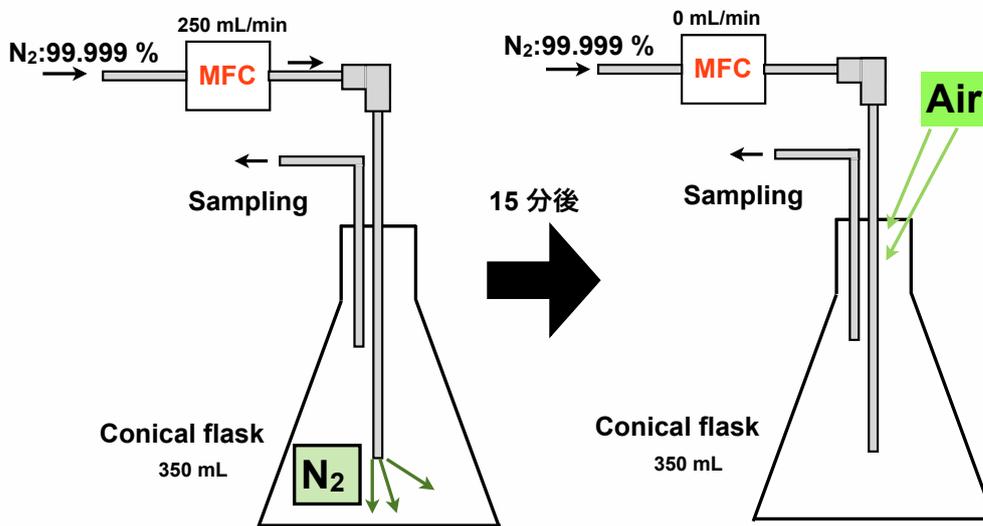


図 5.6: 意図的な濃度変動を起こす実験の概要図

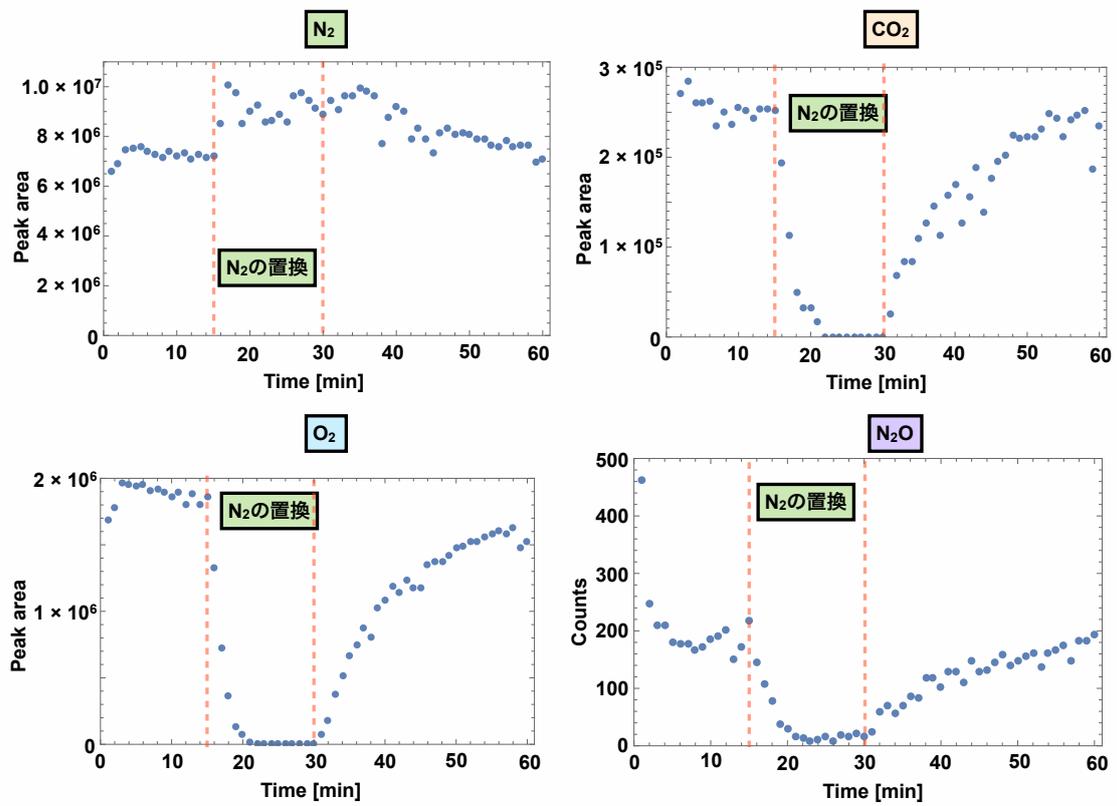


図 5.7: N₂, O₂, CO₂, N₂O のピーク面積値, カウント値の変動

高純度 N_2 でフラスコ内が置換されることで、 N_2 が増加し、 O_2 、 CO_2 、 N_2O が減少している様子を確認できた。また、高純度 N_2 の流路を閉じることによって、 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 N_2O が次第に大気レベル濃度に戻っていく様子を確認できた。フラスコの体積と高純度 N_2 の流量を考慮すると $350 / 250 \approx 2$ 分でフラスコ内が置換されるはずであるが、実験結果（図 5.7）では、5～6分の時間を要している。この原因として、フラスコを大気解放していること、サンプリングライン（サンプルループとそれに接続された配管）の置換に時間を要することがあげられる。サンプリングラインの置換の問題は、ダイヤフラムポンプでサンプルを導入する時間を長くすることによって解決できる。しかし、土壌ガスの測定においてサンプル導入量を増加させることは、培養器や捕集チャンバー内が減圧され、土壌から余分なガスが放出される要因となるため好ましくない。また、フラスコ内が高純度 N_2 に入れ替わっている間（22～30分）、 O_2 、 CO_2 はピーク面積値が0になるが、 N_2O は0になっていない。これは、 N_2O がイオン1個から検出できるカウンティング法を用いているため、イオン源内の残留ガス中に含まれる N_2O を検出していると考えられる。

5.4 検量線 (N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O)

土壌から発生するガスを測定する前に、ガス濃度を決定するため N_2 、 O_2 、 CO_2 、 N_2O の検量線を作成する。4.3.3節で述べたように、大気条件に近い形で希釈を行う必要がある。そこで、大気との混合で希釈を行う新しいダイリューションシステムを製作した。図 5.8 に新しいダイリューションシステムの概略図を、図 5.9 に実際の写真を示す。

表 5.1 に示す条件で、先行研究 [14] において、土壌から発生するガスをクロードチャンバー法を用いて計測した際の観測された濃度範囲 (N_2 : 78～100%， O_2 : 2～21%， CO_2 : 400～8000 ppmv、 N_2O : 0.35～10 ppmv) で N_2 、 O_2 、 CO_2 、 N_2O の濃度を変えながら 1 分間隔で測定を行った。 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 N_2O それぞれのピーク面積値・カウント数の推移と検量線を図 5.10、図 5.11、図 5.12、図 5.13、図 5.14、図 5.15、図 5.16、図 5.17 に示す。

4.3.3節で述べた様に、カウンティング法を用いている N_2O は、濃度が増加するにつれてカウント数の増加率が減少する。このことを考慮し、検量線を引いた。

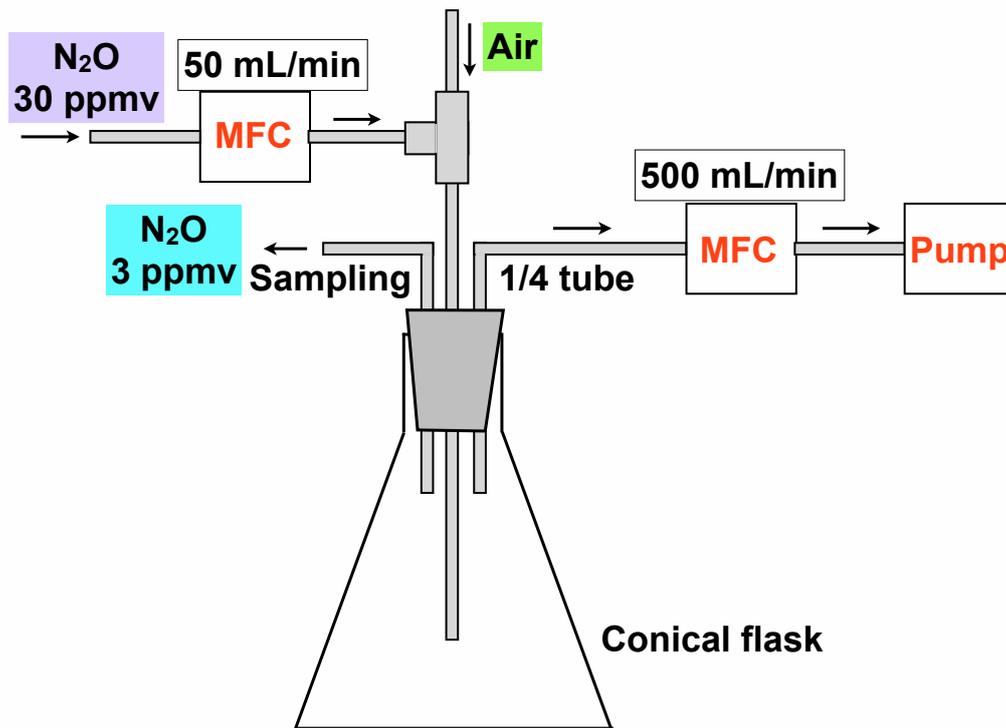


図 5.8: 新しいダイリューションシステムの概略図

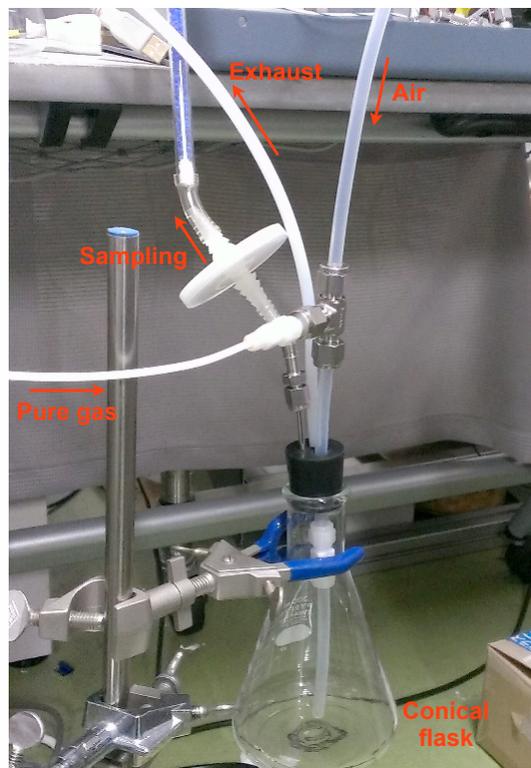


図 5.9: 新しいダイリューションシステムの写真

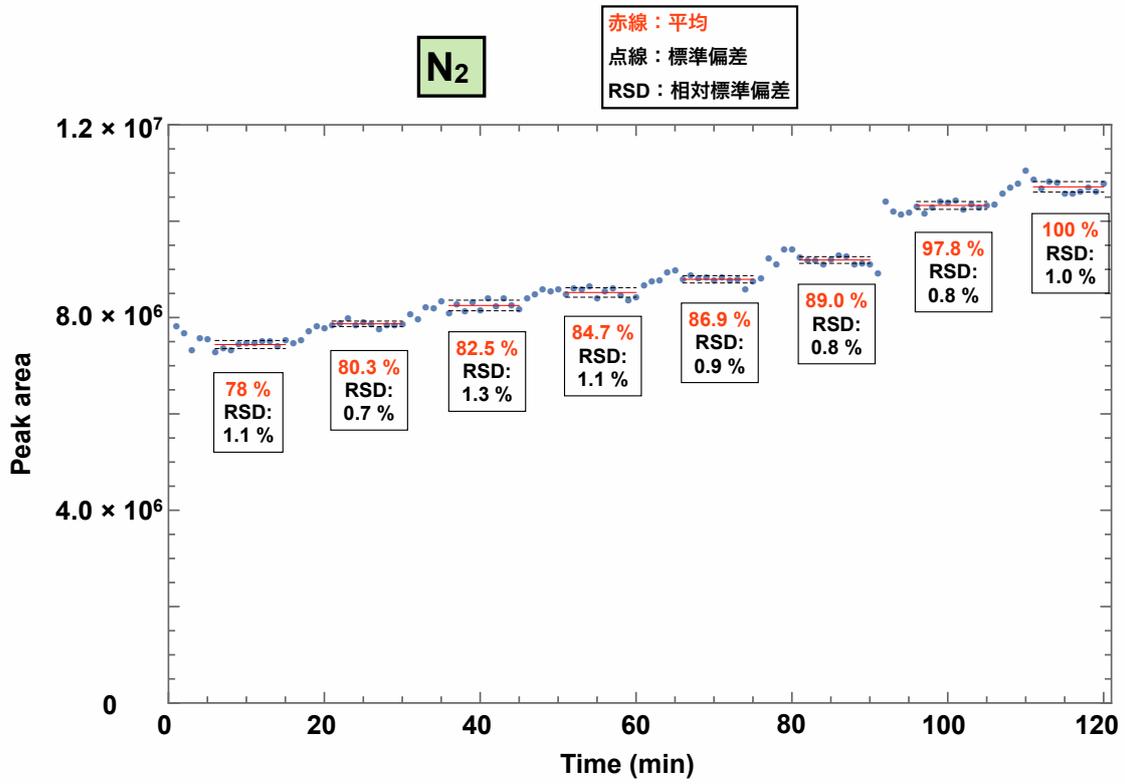


図 5.10: N₂ を濃度変化させたときのピーク面積値

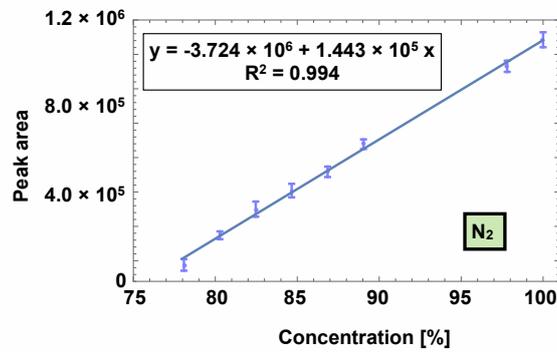


図 5.11: N₂ の検量線

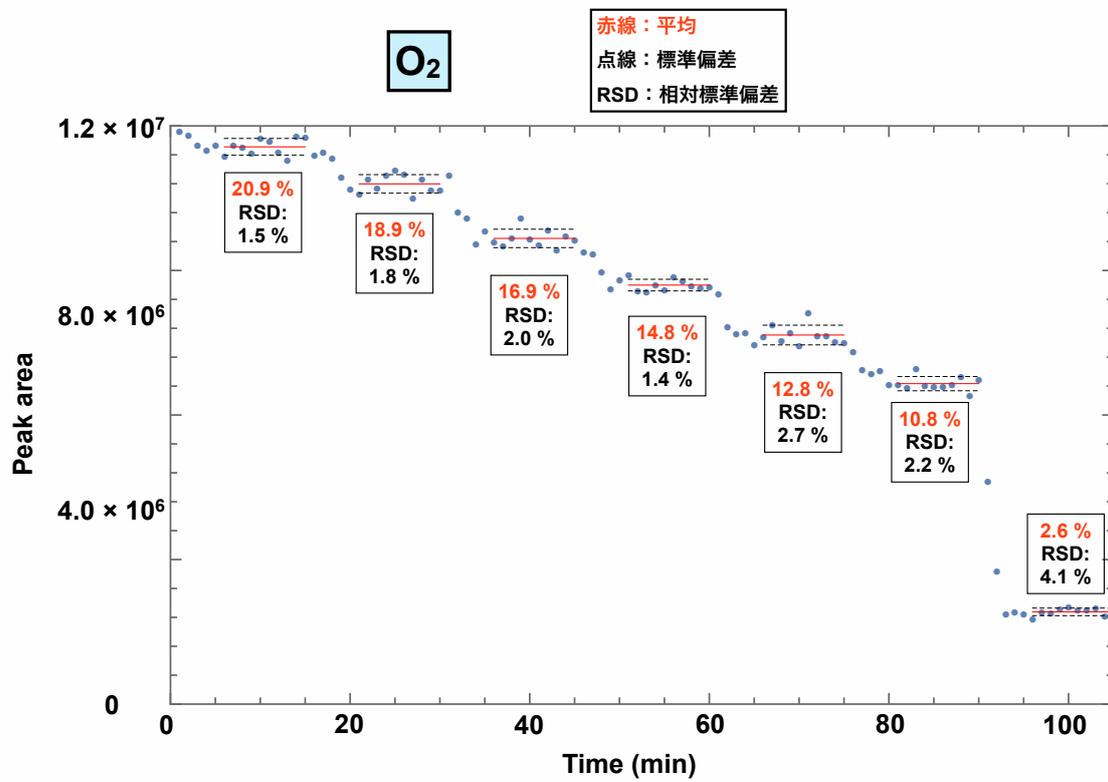


図 5.12: O₂ を濃度変化させたときのピーク面積値

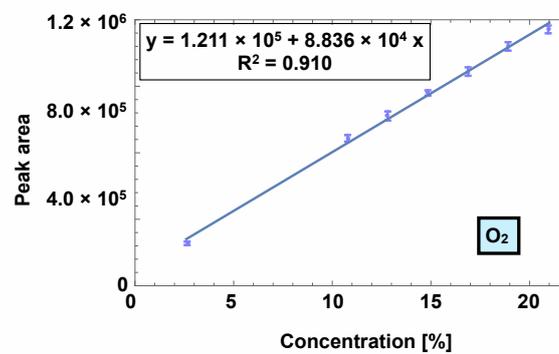


図 5.13: O₂ の検量線

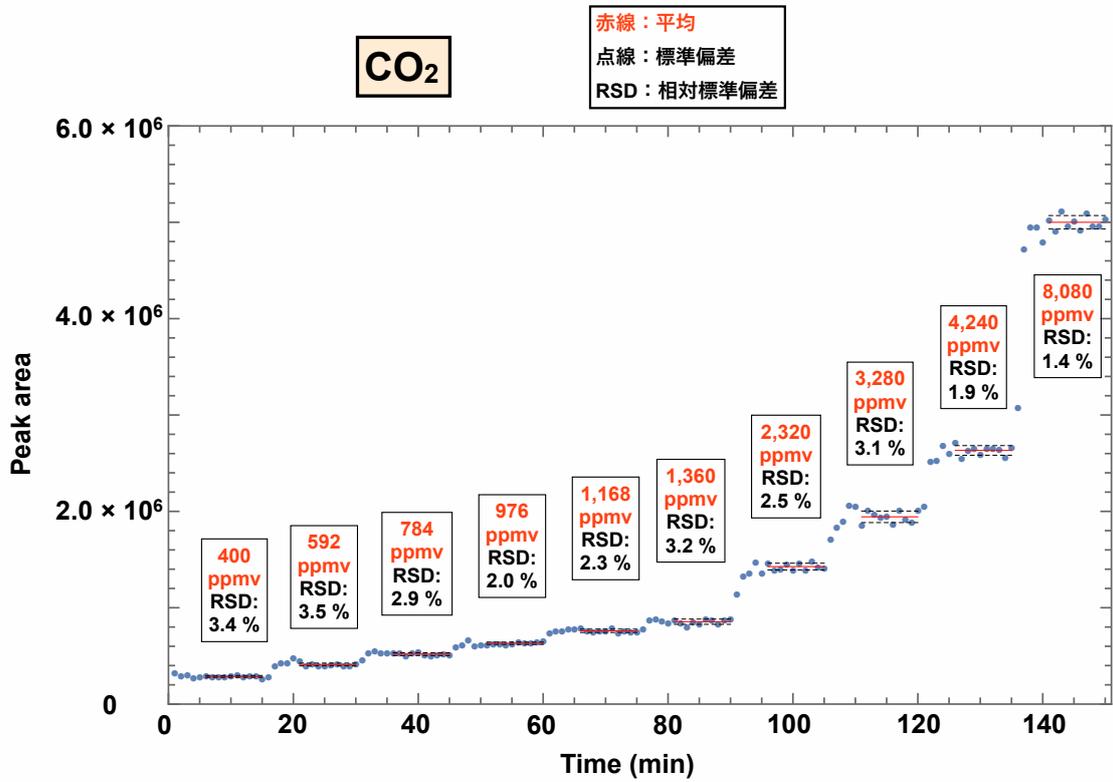


図 5.14: CO₂ を濃度変化させたときのピーク面積値

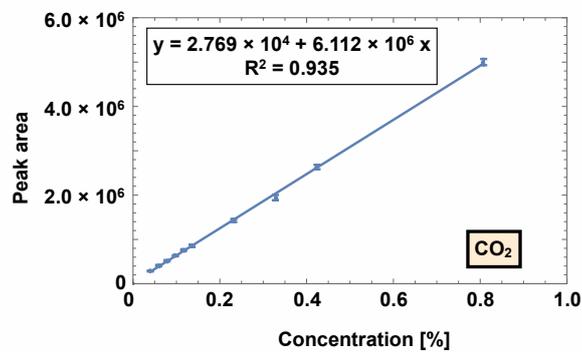


図 5.15: CO₂ の検量線

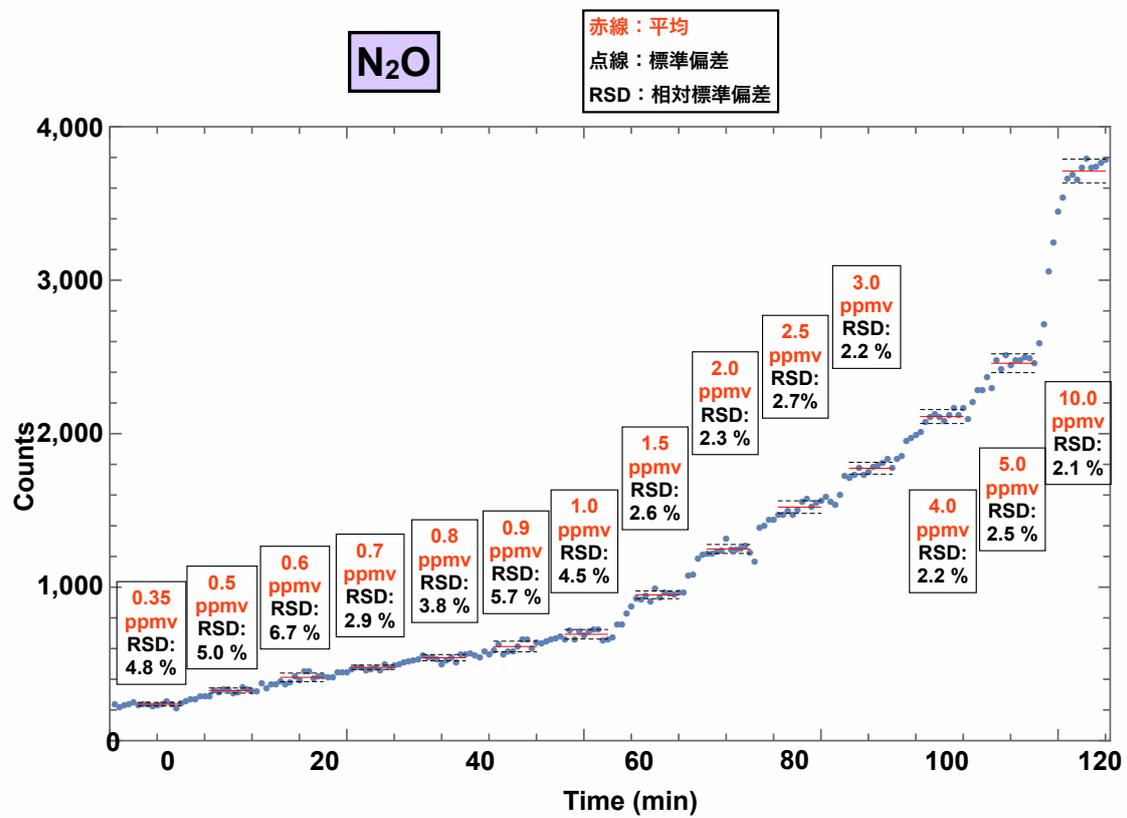


図 5.16: N₂O を濃度変化させたときのカウント数

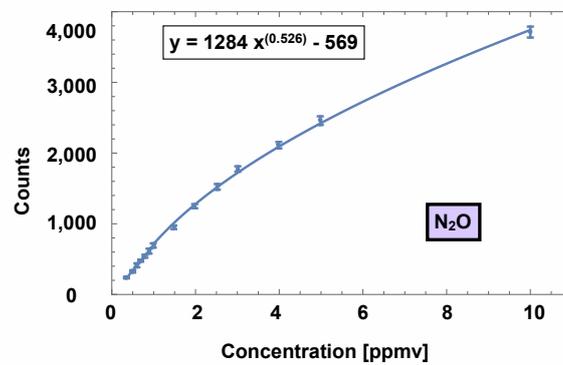


図 5.17: N₂O の検量線

5.5 土壌から発生する N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O の同時連続測定

5.5.1 通気型非定常チャンバー法

土壌から発生するガスの測定方法として、クローズドチャンバー法 [7] について述べた。この手法は完全閉鎖系であるため、高頻度なガスサンプリングを行うとチャンバー内が真空となり、土壌サンプルから余分なガスが放出され、正確な量を知ることができない。そこで、この欠点を軽減するために通気型非定常チャンバー法 (opened unstable chamber method) [29] を利用した。この手法はチャンバーに流入出口をとりつけ、チャンバー内を長い時間をかけて換気しながらチャンバー内濃度を測定する方法である。利点としては、ガスがチャンバー内にたまるため濃度の変動が大きくなること、ガスサンプリングをした分だけ外気が導入され大気圧が保たれることがあげられる。通気型非定常チャンバー法の概略図を図 5.18 に、実際の写真を図 5.19 に示す。

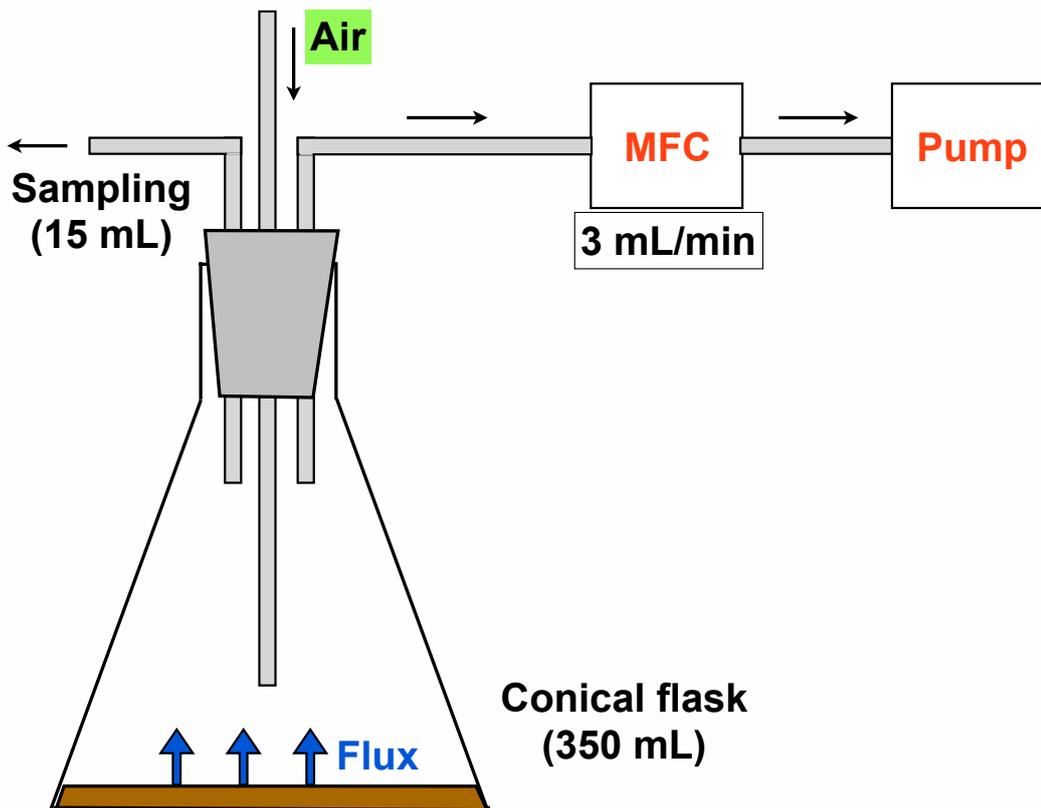


図 5.18: 通気型非定常チャンバー法の概略図

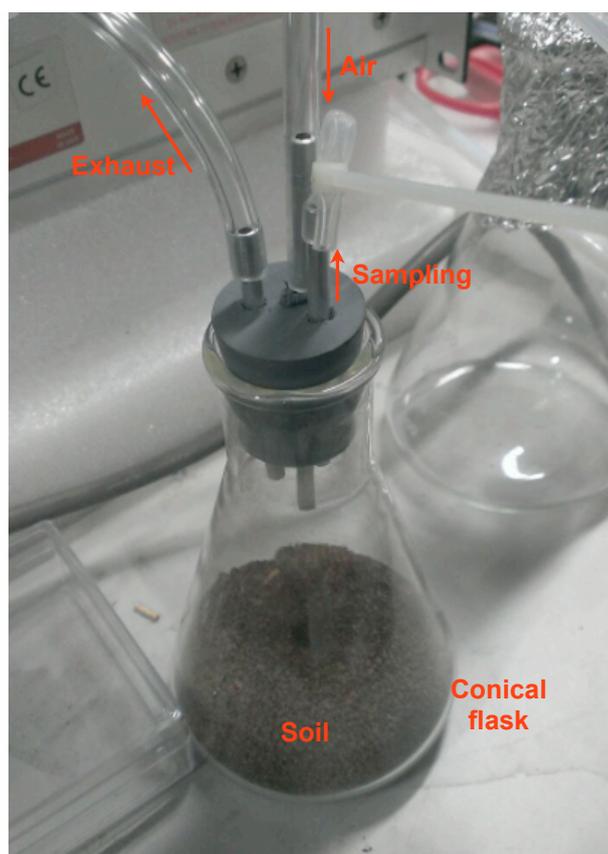


図 5.19: 通気型非定常チャンバー法の写真

通気型非定常チャンバー法において、チャンバー内のガス濃度の変動 ΔC を表す式は以下のようなになる。

$$\frac{F \times S \times \Delta t}{V} - C \times \frac{v \times \Delta t + x}{V} + C_0 \times \frac{v \times \Delta t + x}{V} = \Delta C \quad (5.1)$$

F はフラックスと呼ばれ、土壌から放出・吸収されるガスの量 [$\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$] を表す。 S はチャンバーの底面積 [m^2]、 V はチャンバー内の容積 [m^3]、 Δt は測定時間 [hr]、 C はチャンバー内のガス濃度 [ppmv]、 C_0 は外気のガス濃度 [ppmv] (N_2O の場合 0.35 ppmv)、 ΔC は濃度変動 [ppmv]、 v は排気速度 [mL/min]、 x はサンプリングライン全体の体積 [mL] である。式 5.1 よりフラックス F は

$$F = \frac{V}{S} \times \left\{ (C - C_0) \times \frac{v}{V} + (C - C_0) \times \frac{x}{V \times \Delta t} + \frac{\Delta C}{\Delta t} \right\} \quad (5.2)$$

と表せ、土壌からのガスの発生量を求めることができる。

5.5.2 土壌ガスの測定

土壌に水が添加されることによって、 N_2O の増加が確認されている [30][31]. そこで、北海道大学北方生物圏フィールド科学センター耕地圏ステーション静内研究牧場内のトウモロコシ畑の土壌試料 30 g に水を添加し、通気型非定常チャンバー法を用いて濃度変動を測定した (温度: 22.8 °C, 湿度: 22.0 %). 測定開始 20 分後に蒸留水 15 mL を添加した. 表 5.1 に示す条件で、1 分間隔で 60 回測定した. 図 5.20 に測定結果を示す. 1 時間経過した場合のピーク面積値, カウント数の変動が 1 % 以内であるため、縦軸は 5.4 節で作成した検量線を用いてピーク面積から濃度へと変換している.

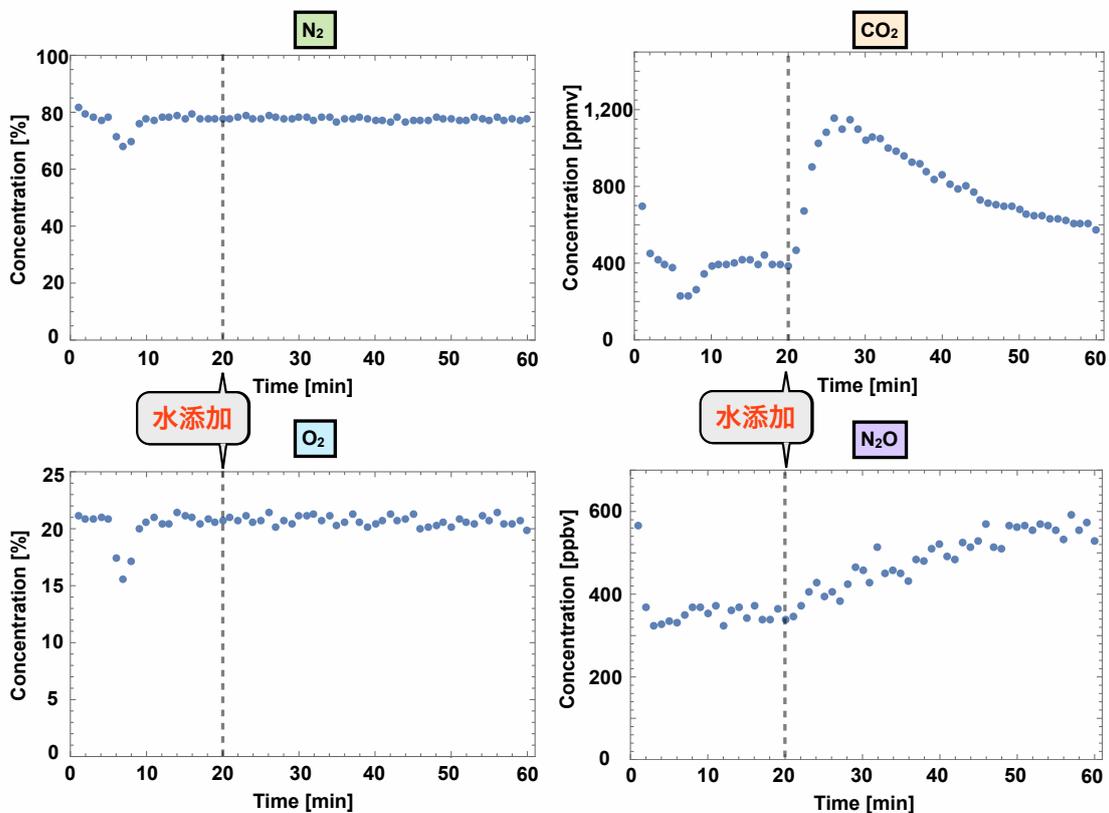


図 5.20: 測定開始 20 分後に水を添加した際の N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O の濃度変化

N_2 , O_2 , CO_2 の 6, 7, 8 回目のデータが同じ挙動で変化している. この時間のアインツェル電圧に異常が発生していることを確認できたため、これらのデータを除外して考察を行う. 水を添加する前の 20 分間は N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O ともに濃度が一定であるが、蒸留水を添加した直後から CO_2 と N_2O の濃度が増加した. CO_2 の濃度は 10 分間で約 3 倍の濃度に増加し、その後は大気が流れ込むにつれて減少した. N_2O の濃度は 40 分間徐々に増加した. N_2 , O_2 は一定の値を示した. 先行研究では不可能であった大気レベル濃度 (350 ppbv)

から 600 ppbv までの N_2O を ± 20 ppbv で測定することができている。

図 5.20 から求められる測定時間 10 ～ 60 分までの N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O のフラックスの変動を図 5.21 に示す。

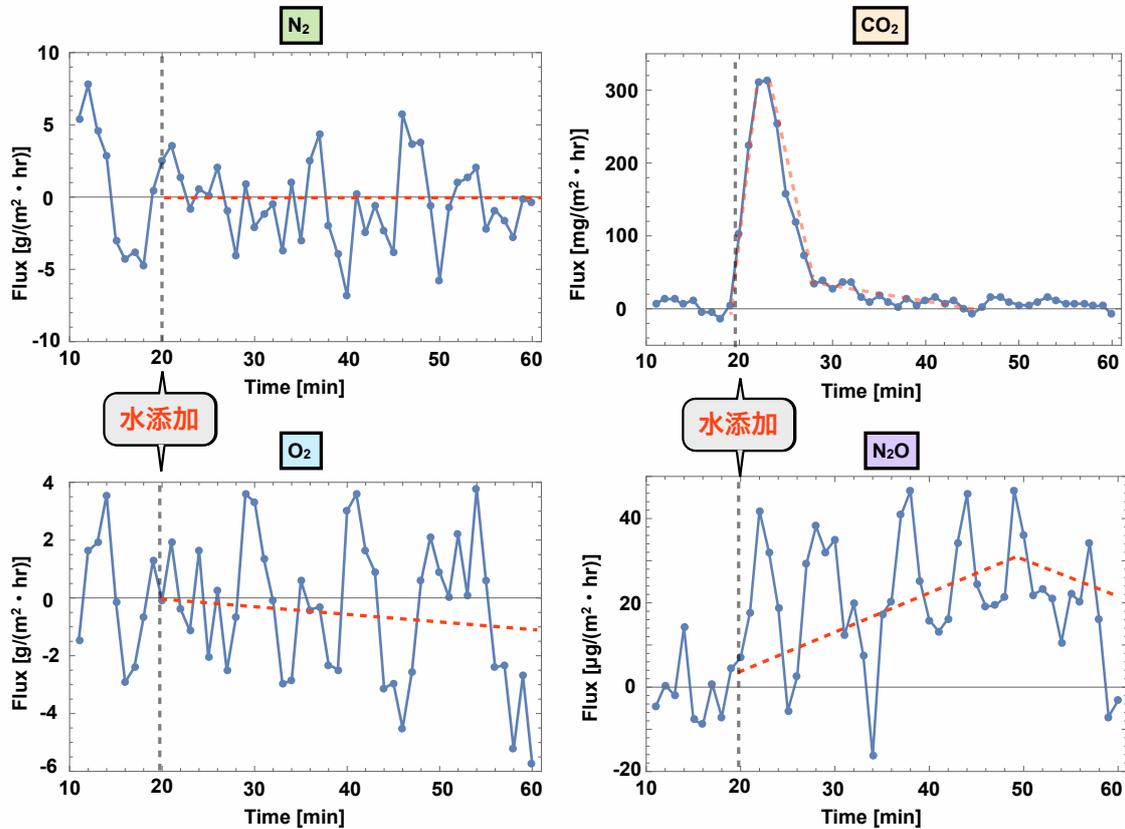


図 5.21: 測定開始 10 分 ～ 60 分の N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O のフラックスの変動

N_2 は水を添加した前後でフラックスに変動は見られなかった。 O_2 は水の添加後から少しずつ消費されている。 CO_2 は水の添加直後から大量に放出されている。この放出は 8 分程でおさまり、15 分かけてゆるやかに減少する。その後は CO_2 が放出されていない。 N_2O は水の添加後から放出量がゆるやかに増加し、30 分経過した後からゆるやかに減少している。

O_2 の消費や CO_2 , N_2O の生成から水添加後にバクテリアが活動的になっていることを確認できる。今回の N_2O の放出は脱窒によって行われていたと考えられる。アンモニアから硝酸への変換が行われる硝化の場合も N_2O が放出されるが、硝化過程には半日以上時間を要することが確認されているため [14]、今回の N_2O の放出は硝化由来ではないと考えられる。なお、脱窒過程であるにもかかわらず、 N_2 の放出が確認できない理由として、二つの原因が考えられる。一つ目は、 N_2O や CO_2 の生成量 (ppmb, ppmv オーダー) が、 N_2 の濃度 (78%) と比較して極微量であり、かつ N_2 の測定誤差 ($\pm 1\%$) がその変化を捉え

られていないと考えられる。二つ目は、 N_2O から N_2 への変換が進行しなかった可能性である。 N_2O から N_2 に変換されるためには、無酸素である必要がある。実際に、蒸留水添加によって土の隙間が水で満たされ、嫌気状態の部位が生じ、脱窒が進むことが確認されている [32]。今回の場合は、乾燥した土壌を使用していたため、土の隙間が水で満たされにくく、 N_2 の放出にはもう少し時間が必要であったと考えられる。

第6章 まとめと今後の課題

GC/MS (小型マルチターン飛行時間型質量分析計) を用いて、土壌から発生するガス (N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O) の同時連続測定を可能にするため、GC で試料が分離された時間 (保持時間) ごとに測定条件を変更する自動測定システムの開発および N_2O の測定手法の構築を行った。

先行研究では、 N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O を測定するため、サンプルガスを 2 回インジェクションし、 N_2 と O_2 の測定条件、 CO_2 と N_2O の測定条件を切り替え、計測を行う必要があった。そのため、測定条件によって異なるサンプルを計測することになり、 N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O の定量的な相関が得られないという課題があった。また、大気レベル濃度 (350 ppbv) の N_2O が微量であるため、高精度で定量することが困難であり、土壌から発生する N_2O によって大気中の N_2O の濃度が 1 ppmv 以上になった場合を対象として測定が行われていた。

これらの課題を解決するため、 N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O の保持時間ごとに測定条件 (検出器電圧・周回条件) を切り替えるシステムを構築し、 N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O ガスについて 1 回のインジェクションでの測定を可能にした。そして、カウンティング法を用いることによって、350 ppbv から 600 ppbv までの N_2O の濃度変動を ± 20 ppbv の測定精度で測定できた。

課題としては、装置系を外に持ち出した場合のピーク面積値・カウント値の安定性の評価があげられる。これらの課題を解決することで、現場での測定が可能になると考えられる。

参考文献

- [1] 山根一郎 (1988) 『土と微生物と肥料のはたらき』 p196 農山漁村文化協会.
- [2] M. Hayatsu, K. Tago, M. Saito, *SoilSci.PlantNutri.*, **54**, 33 (2008).
- [3] J. Wijler, C. C. Delwiche, *PlantandSoil*, **5**, 155 (1954).
- [4] J. M. Bremner, A. M. Blackmer, *Science*, **198**, 4326, 295 (1978).
- [5] IPCC (intergovernmental Panel on climate Change), (2001). The Scientific Basis. Cambridge: Cambridge University Press.
- [6] A. R. Ravishankara, John S. Daniel, Robert W. Portmann, *Science*, **123**, 326, 123, 123-125 (2009).
- [7] Y. Toma, R. Hatano, *SoilScienceandPlantNutrition*. **53**, 198-205 (2007).
- [8] K. Kusa, T. Sawamoto, R. Hatano, *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, **63**, 239-247 (2002).
- [9] 大浦典子, 農環研報 **27**, 1-84 (2010)
- [10] H. Akiyama, H. Tsuruta, T. Watanabe, *Chemosphere.*, **2**, 313 (2000).
- [11] P. Ineson, P. A. Coward, U. A. Hartwig, *PlantSoil.*, **198**, 89 (1998).
- [12] S. Shimma, H. Nagao, J. Aoki, K. Takahashi, S. Miki and M. Toyoda, *Anal. Chem.*, **82**, 8456-8463 (2010).
- [13] S. Shimma and M. Toyoda, Greenhouse Gases - Emission, *Measurement and Management, Dr Guoxiang Liu (Ed.), ISBN : 978 - 953 - 51 - 0323 - 3, InTech*, Chapter 11, 235-254 (2012).
- [14] T. Anan, S. Shimma, Y. Toma, Y. Hashidoko, R. Hatano, M. Toyoda, *Environmental Science : Processes & Impacts*, **16**, 2752 - 2757 (2014).

- [15] K. Isobe, K. Koba, S. Ueda, K. Senoo, S. Harayama and Y. Suwa, *J.Microbiol.Methods.*, **84**, 46 (2011).
- [16] W. P. Poschenrieder, *J.MassSpectrom.andIonPhys.*, **9**, 357 (1972).
- [17] B. A. Mamyrin, V. I. Karataev, D. V. Shmikk, and V. A. Zahulin, *ZhurnalEksperimental'noiTeoreticheskoiFiziki*, **64**, 82 (1973).
- [18] W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev : Instr :* **26**, 1150 (1955).
- [19] M. Ishihara, M. Toyoda, T. Matsuo, *Int.J.MassSpectrom.*, **197**, 179 (2000).
- [20] L. R. Snyder, J. J. Kirkland (1979). *Introduction to modern liquid chromatography second edition*. A Wiley-Interscience Publication.
- [21] H.Matsuda, *RevSciInstrum.*, **32**, 850 (1961).
- [22] F. H. Read, *Jornal of Scientific Instruments* **2**, 2 (1969).
- [23] K. C. Cloos, T. Hondo, *J. Chromatogr. B*, **877**, 4171-4174 (2009).
- [24] <http://qtplatz.ms-cheminfo.com/tiki-index.php>
- [25] Shah et al, *Pharm. Res.* **17**, (12), 1551-1557 (2000)
- [26] Y. Rosenthal, M. P. Field and R. M. Sherrell, *Anal. Chem.*, **71**, 3248-3253 (1999).
- [27] C. J. Jorgensen, S. Struwe, B. Elberling, *Global Change Biology*, **18** , 210-222 (2012).
- [28] T. C. Hsu and S. J. Kao, *Biogeosciences*, **10**, 7847-7862 (2013).
- [29] 小谷廣通, 小前陽, 松岡知美, 須江春香, 農業農村工学会全国大会講演要旨集 (2012).
- [30] Y. Hashidoko, F. Takakai, Y. Toma, U. Darung, L. Melling, S. Tahara, R. Hatano, *SoilBiol.Biochem.*, **40**, 116 (2008).
- [31] C. Liu, X. Zheng, Z. Zhou, S. Han, Y. Wang, K. Wang, W. Liang, M. Li, D. Chen, Z. Yang, *PlantSoil*, **332**, 123 (2010).
- [32] J. R. Freney, O. T. Denmead, J. R. Simpson, *SoilBiol.Biochem.*, **11**, 167 (1979).

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、ご指導をいただきました。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いただき、質量分析の基礎から論文執筆に至るまで懇切丁寧なご指導をいただきました。石原盛男先生には数値計算や電気回路、実験方法について多くの有益な助言をいただきました。青木順先生には物理に関する知識をはじめ、装置作りについてご助言をいただきました。本堂敏信博士にはソフトウェア解析やコンピュータ言語、ガスクロマトグラフの基礎についてご指導をいただきました。松岡久典氏には電気回路に関するご指導や、装置製作のご助言など、様々な点でお世話になりました。大阪大学科学機器リノベーション・工作支援センターの古谷浩志先生には実験方法から大気ガス測定方法の基礎について多くのご指導をいただきました。

また、北海道大学大学院農学研究院の波多野隆介先生には土壌試料を提供していただきました。愛媛大学農学部の当真要先生には土壌培養に関することをはじめ、土壌学に関する知識や実験方法の提案をしていただきました。深く感謝致します。

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さまに深く感謝致します。