ガス測定用オートサンプラーの製作 ならびに小型マルチターン飛行時間型質量 分析計を用いた温室効果ガスの測定

大阪大学理学部物理学科 質量分析グループ

阿南貴大

目次

1	Introduction	3
2	土壌からの温室効果ガスのモニタリング	4
2.1	はじめに	4
2.2	温室効果ガスの生成	4
2.3	従来の検出方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	5
2.4	質量分析を用いた検出方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	6
3	測定手法	7
3.1	ガスクロマトグラフィー (gas chromatography : GC)	7
3.2	カラムによる複数気体分子の分離・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	8
3.3	マススペクトロメトリー (mass spectrometry : MS)	9
3.4	GC/MS	10
4	装置原理説明	11
4.1	イオン源	12
4.2	飛行時間型質量分析計	13
4.3	分解能	14
4.4	MULTUM	15
5	GC-MULTUM	18
6	オートサンプラー製作	19
7	測定	27
8	まとめと今後の課題	32

1 Introduction

質量分析とは、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) を測定する分析手法である.他の分析法と比較して、高感度で微量測定を行うこと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医療・環境分析の分野でも利用が期待されている.ただし、質量分析装置は一般的に大型であり、現地で測定することは困難という現状がある.

当研究室では、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[1] のアイデアに着目し、可般型のマルチターン飛行時間型質量分析計の製作を行ってきた.1 号機として、惑星探査ロゼッタミッションに搭載するために製作された「MULTUM Linear plus」で飛行時間型の世界最高の分解能 35 万を達成し[2]、探査機の搭載のために更なる小 型・軽量化を図った2号機の「MULTUM II」が開発された[3].また、「MULTUM II」はマ トリックス支援レーザー脱離イオン化法(MALDI)と組み合わせることによって生体高分子 の測定でも有用であることを示した.その後、「MULTUM II」のイオン光学系を1/2 に縮小 したポータブル型の「MULTUM-S」が製作され、質量分解能は 5000 以上得られることがわ かった[4].さらなる小型・軽量化を目指し、MULTUM-S の光学系をもとにした小型マルチ ターン飛行時間型質量分析計「MULTUM-S II」が開発され、小型であるにも関わらず、3 万 以上の高質量分解能を達成した[5]、「MULTUM-S II」の開発によって、オンサイトでの測 定が期待される.例えば、ガンのバイオマーカー特定を行うために直接診断室に設置するこ とで、即座にデータを得ることが期待される.また、土壌中のバクテリアが放出するガスを 気温、風量等の気象条件や土壌状態のデータと共に連続モニタリングすることが期待される.

本研究の目的は、土壌中のバクテリアが放出する温室効果ガスの増減を「MULTUM-S I I」を用いてモニタリング可能にすることである.測定手法として、GC(ガスクロマトグラ フ)と「MULTUM-S II」を組み合わせることにより、バクテリアが生み出す微量なガスを 現地で測定することを目指している.しかし、現状でのサンプリング法の場合、一定量のガ スを大気の混入なしで測定することは困難である.そのため、バクテリアが生み出す亜酸化 窒素を「MULTUM-S II」に連続的に導入するオートサンプラーを製作し、その評価を行っ た.オートサンプラーを接続することで、連続かつ一定量のガス導入を行うことができるた め、ガス濃度の増減をこれまでよりも短い時間間隔で得ることができ、微量の亜酸化窒素の 濃度変化を高頻度に行うことができる.

2 土壌からの温室効果ガスのモニタリング

2.1 はじめに

亜酸化窒素 (N₂O) は大気の恒常成分であり,約 300ppb 存在している. 亜酸化窒素は二酸 化炭素 (CO₂) と比較するとおよそ 300 倍の温室効果を持っているといわれており,農地で は多量に投与される窒素肥料から大量に発生する. したがって農地からの亜酸化窒素の発生 メカニズムの解明や発生抑制が課題であり,そのための野外における高精度かつ高頻度測定 が可能である分析機器が求められている.

2.2 温室効果ガスの生成

亜酸化窒素やメタン (CH₄) などといった温室効果ガスは人為的なものと, 自然界から発 生するものに分けられる. ここでは自然界の微生物による生成過程について考える. 亜酸化 窒素の生成は微生物の窒素循環の一部で行われ, 土壌から大気中へと放出される. 窒素循環 は, 窒素固定と硝化, 脱窒で構成される.



図1 バクテリアによる亜酸化窒素発生過程

硝化とは図1の通り,好気性細菌によって堆肥に含まれるアンモニアが酸化されて亜硝酸 を経て硝酸になる反応のことである.脱窒とは嫌気性細菌によって硝酸が還元されて亜硝酸 を経て一酸化窒素,窒素になる反応のことである.どちらの場合でも途中の反応で亜酸化窒 素が生成され,大気中に放出される.この2つの反応は土壌中の水分に強い影響を受けるた め,天候によって放出量が異なると考えられている.また,短い時間でこれら一連の反応を 行い,爆発的に亜酸化窒素を大気中に放出している可能性もあるが,詳しいメカニズムは解 明されていない.これまで数日,もしくは数時間おきにサンプリングを行い,亜酸化窒素の 放出量を測定していたが,それ以下の短い時間間隔でのモニタリングは行われていない[6]. したがって,気象条件に即した連続かつ短い間隔でのモニタリングを行う必要がある.

2.3 従来の検出方法

従来の方法では, 土壌中のバクテリアによって生じるガスを測定するために, まず図2の ようなチャンバーを土壌にかぶせて30分から数時間毎にサンプリングバックに一定量のガ スを捕集する. サンプリングバックは現場から研究室へと持ち帰られ, ガスクロマトグラフ (GC)で測定を行うのが一般的である[7].



図2 実際に使用されているチャンバー写真

土壌から発生する微量なガスを測定する際に、感度良く検出するために気体の種類に よって検出器の使い分けが行われてきた. 亜酸化窒素を検出する手法として電子捕獲検出 器 (electron cupture detector: ECD) が用いられ、メタンは水素炎イオン化検出器 (flame ionization detector: FID) を用いるのが一般的で、また二酸化炭素の場合は GC を用いず、 赤外線吸収スペクトルの測定を行う. また ECD 検出器は放射線源 ⁶³Ni を必要とするため、 野外に持ち出すことは難しい. したがって、亜酸化窒素の場合は野外において連続モニタリ ングを行うことは不可能であった.

2.4 質量分析を用いた検出方法

質量分析計を GC の検出器として用いた場合,前節で述べた欠点を改善することができる. 質量分析ではピコモル,フェムトモルといった微量の試料でも測定することができる. 他の検出器と比較すると高感度で,一度に必要とされるサンプルは微量で済む. したがって, チャンバーにガスをためる時間を短縮することができ,これまでよりも高頻度の測定ができると思われる. また,質量分析計は複数のガスを同時に測定できるため,検出器の使い分け を行う必要がない. 3 測定手法

3.1 ガスクロマトグラフィー (gas chromatography : GC)

クロマトグラフィーとは固定相と移動相からなる平衡の場で、両相への相互作用に試料 の各成分差があることを利用して、それぞれの成分を分離する方法である. クロマトグラ フィーには多くの種類があり、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、イオン交 換クロマトグラフィー等が挙げられ、分析目的に応じて使い分けられている.

ガスクロマトグラフィーは気化されたサンプルをカラムに導入し,多くの組成物に分離 する手法である.装置は,試料導入部とカラム,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使われる.

成分の分離は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行われ,分離された 各成分はキャリアガスと共に検出器に至る.検出器での応答を増幅処理し,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)としたク ロマトグラムを得ることができ,クロマトグラムから得られたピーク面積を用いて成分の定 量を行う.図3にGCの基本構成を示す.



図3 GCの基本構成と得られるクロマトグラム

3.2 カラムによる複数気体分子の分離

カラムは移動相と固定相から成り立っており、2つの相の相互作用の違いによって複数成 分のガスを分離する.例えば、無極性のカラムを利用することで化合物が沸点順に溶出して くるなど、カラムの性質と分析ガスの性質を理解した上で使えば、有効な分析手法となりう る.また、カラムの長さを長くすることでピーク分離を良くすることができる.ただし、カラ ムの長さを長くすると分析時間が長くなってしまうという欠点もある.

カラムにはキャピラリーカラムと充填カラムがあり、キャピラリーカラムの内径は一般的 に 0.01 から 0.5mm で、長さは 15 から 50m である.本研究ではキャピラリーカラムで、分 析ガスの分極率の違いを利用した分離を行うことができる Agilent 社の CarbonPLOT カラ ムを選択した. CarbonPLOT カラムは固定層表面に活性炭がコーティングされており、移 動相中の気体との相互作用の違いで分離を行う [8].相互作用の違いは分析ガスの極性の有 無によって決まる.化合物の極性は双極子モーメントの大きさによって決まる.特に、無極 性の活性炭と極性を持つ気体分子との作用を誘起双極子相互作用と呼び、無極性分子に電場 が作用することでその分子は分極し、誘起双極子が発生する.また、無極性分子同士の作用 を分散相互作用と呼び、電荷的な偏りがない分子同士であっても瞬間的な電子の位置によっ て誘起双極子が発生する [9].誘起双極子モーメントの大きさを μ 、分極率を α 、電場を E と すると、誘起双極子モーメントは

$$\mu = \alpha E \tag{1}$$

と定義することができて、 μ の大小は α の大小に依存する.

したがって,誘起双極子モーメントの大きさは表1の分極率に比例して,窒素,酸素,二酸 化炭素,亜酸化窒素の順に分離される.二酸化炭素と亜酸化窒素の分極率は非常に近いた め,GCのみを用いた実験では長いカラムを用いて分離せざるを得ない.ただし先述の通り, 分析時間は非常に長くなる.そこでGCとMSを組み合わせて分析が行われることが多い [10].

種類	分極率			
ヘリウム	0.21			
窒素	1.57			
酸素	1.74			
一酸化炭素	1.94			
メタン	2.56			
二酸化炭素	2.59			
亜酸化窒素	2.92			

表1 分極率(基礎から学ぶマススペクトロメトリー/質量分析の源流 平岡賢三氏の論文より引用)

3.3 マススペクトロメトリー (mass spectrometry : MS)

MS は試料成分をイオン化させ、質量分析計を用いて質量電荷比ごとに分離したスペクト ルを測定することである.クロマトグラフィーは分離能力に優れているが、カラムから複数 の成分が同時に出てくる場合には確実な定性、定量を行うことができない.しかし、MS はあ る質量のイオンがどの程度存在しているのかがわかるため、定性分析の大きな助けとなり得 る.質量分析計は一般的に試料をイオン化するイオン源、イオンを分離する質量分析部、分 離されたイオンを検出する検出部の3つから成り立っている.得られるマススペクトルは、 縦軸をイオン強度、横軸が質量電荷比である.

3.4 GC/MS

GC/MS とは GC(ガスクロマトグラフィー) と MS(マススペクトロメトリー) を組み合わ せた手法であり, GC 部分で複数成分の気体を分離し, MS 部でそれぞれのピークの検出を行 う. GC-MS の利点として, 検出器の使い分けが不要で, 原則として全ての化合物に適応可能 である. 検出器が質量分析計であるため, GC で測定した場合に重なっていた, 異なるピーク も質量が違う場合, 分離することが可能である. 図 4 に GC-MS によって得られるデータを 示す. GC で得られるクロマトグラムはピークの特定を保持時間のみで行わざるを得なかっ たが, GC-MS の場合, 各ピークを *m/z* で特定することが可能である. この際, 特定の *m/z* のみを取り出したマスクロマトグラム, もしくは全ての *m/z* を取り出した TIC(総イオンク ロマトグラム) をデータとして得ることができる. GC-MS では一般的に小型である四重極 型質量分析計が検出器として用いられるが, 四重極型質量分析計は他の質量分析計と比較す ると低質量分解能である.



図 4 GC-MS によって得られる 3 次元データ

4 装置原理説明

当研究室では、小型マルチターン飛行時間型質量分析計 MULTUM-S II を開発した. この 装置は EI 型のイオン源を持ち、飛行時間型の装置である. 排気系、質量分析部、検出器、電源 全てを含めてのサイズが 50.4cm × 58.4cm × 27.3cm で、重量は 35kg と、持ち運び可能な サイズであるにも関わらず、30000 以上の高質量分解能を誇る. 図 5 は MULTUM-S II の全 体写真で、図 6 は MULTUM-S II の周回部内部写真である.



図 5 MULTUM-S II の写真



図6 周回部内部

4.1 イオン源

ここで電子イオン化法 (EI: electronic ionization) の原理を述る.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させ、気体試料に衝突させてイオン化する.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、電子が持つ一部の運動エ ネルギーを気体分子に受け渡す.その結果、気体分子は自らの電子を放出し、正のラジカル イオンとなる.

$$M + e^- \to M^{+*} + 2e^- \tag{2}$$

イオン化されたイオンは空間的な広がりを持って加速される. イオンは初期状態で獲得する エネルギーが異なることにより,飛行時間も異なる. そこで,イオン源はイオンの初期位置 S_0 のばらつきによる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 型イオン源となっている [11]. 時間収束する距離 Lは 1 段目と 2 段目のプレート間距離を S, 2 段目とアインツェルレンズのプレート間距離を Dとすると,式 (3) で表わされる. 一 段目の加速電圧 V_{push} , 二段目の加速電圧 V_{float} の値を変化させることによって自由に Lを 調整することができる. さらに z 方向に加速されたイオンは x, y 方向に拡散してしまうが, 電場のゆがみを利用したアインツェルレンズ V_{ein} によって収束され, 質量分析部へと進む. 図 7 にイオン源の模式図を示す.

$$L = 2S\left(\sqrt{\frac{S}{S_0}} + \frac{\sqrt{V_{push}}D}{V_{float}}\right)\left(\frac{S_0V_{push} + SV_{float}}{SV_{push}}\right)^{\frac{3}{2}}$$
(3)



図7 EI イオン源

4.2 飛行時間型質量分析計

次に飛行時間型の原理を述べる.図8のように、イオン源でイオン化された z 価のイオン はパルス電圧 V で加速され、距離 L の空間を飛行し、検出器へと到達する. この際、初期速度は 0 とし、エネルギー保存則を考えると

$$zeV = \frac{1}{2}mv^2\tag{4}$$

と表すことができて、この式を速度 v について解くと

$$v = \sqrt{\frac{2zeV}{m}} \tag{5}$$

質量が大きいイオンは速度が小さく、質量の小さいイオンは速度が大きい.

さらに *L* を *v* で割り, 飛行時間 *t* を求めると

$$t = L\sqrt{\frac{m}{2zeV}} \tag{6}$$

t は質量電荷比 *m/z* に依存していることがわかる. したがって飛行時間の違いを利用して 質量電荷比を求めることができる.



4.3 分解能

質量分解能について述べる. 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 きるかという質量分析計の能力を示す尺度である.

質量分解能 R は飛行時間型の場合,以下の様に定義される.

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \tag{7}$$

Rを大きくするためには飛行時間 tを大きくするか, 同じ m/zのイオンの飛行時間のずれ Δt を小さくしなければならない. tを大きくするには式 (3)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ず, 理 想的ではない. 一方, Vを小さくするのは検出感度の低下につながる. また, Δt を小さくし た場合でも,現状での回路技術,検出器の問題でそれほどまでの効果が得られない. これら の問題から,飛行距離 Lを長くする必要がある.

4.4 MULTUM

マルチターン飛行時間型質量分析計は、同一軌道を何周もさせることにより飛行時間 *t* を稼ぎ、装置を大きくすることなく高分解能を達成できる.また、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うが、MULTUM は完全時間、空間収束を持つ光学系であるため [12]、多重周回させることによるイオンの感度低下、質量分解能の低下を抑えることができる. MULTUM-S II では MULTUM-S と同じ光学系から成り立っており、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.イオン源でイオン化されたイオンは入射用扇形電場 (injection sector) を通り、周回部へと入る.周回する際は injection sector をアース電位に落とすことで扇形電 極間を多重周回する.多重周回を終えてイオンを検出器へと出射する際は、出射用扇形電場 (ejection sector) の扇形電極に電圧を印加し、injection と ejection の電極にかける電圧を時間制御することで希望する数の周回が行われる.以下に周回部の概略図とタイミングチャートを示す.

半周回 injection sector 多重周回

図 9 半周回モードと多重周回モードでのイオン軌道





二酸化炭素と亜酸化窒素を MULTUM-S II を用いて測定を行った.図11 に周回数を変え ることによって測定した二酸化炭素と亜酸化窒素のマススペクトルを示す.0周の場合,飛 行距離が短いため,二酸化炭素と亜酸化窒素のピークは一本に重なっているが,50 周させた 場合,完全に分離することができた.したがって,GC と組み合わせて測定を行う場合,カラ ム内で二酸化炭素と亜酸化窒素を分離させる必要はなく,マススペクトルでそれぞれのイオ ンを分離することができているため,亜酸化窒素のみのマスクロマトグラムを得ることがで きる.



図 11 二酸化炭素と亜酸化窒素を半周回と50周回させた場合のマススペクトル

5 GC-MULTUM

GC と MULTUM を組み合わせることにより、GC-MS の短所を改善することが可能と なる.現場で亜酸化窒素のモニタリングを行う場合、可搬型であることが望まれる.可搬型 GC-MS 装置の場合、一般的に MS 部分が低質量分解能である四重極型であるため、整数質 量が 44 の二酸化炭素と亜酸化窒素のスペクトルを分離するために必要な分解能は 8000 以 上で、分離することはできない.そのため GC 部分で二酸化炭素と亜酸化窒素を十分に分離 を行う必要があった (GC-MS). MULTUM-S II では高分解能を活かし、図 11 で示した通り、 二酸化炭素と亜酸化窒素を分離させることができるため、二酸化炭素と亜酸化窒素を GC で 分離する必要はない.したがって GC 部分での分離時間を短縮することができる.

分離時間の短縮はキャピラリーカラムの長さを短くすることによって最適化した.ただ し、分析対象となる二酸化炭素, 亜酸化窒素等は微量であるため, 大気中に大量に存在する窒 素, 酸素とを分離する必要がある.これは質量分析計中で大気中に大量に存在する窒素や酸 素の影響で感度が低下するためである.また, カラムを短くすることによってイオン源の真 空度が低下してしまう.したがって, キャピラリーカラムの長さは最低限, 窒素, 酸素と二酸 化炭素, 亜酸化窒素を分離でき, なおかつ装置内の真空度 (10⁻³ ~ 10⁻²Pa)を保てる程度の 5m とした.図 12 に GC-MULTUM で亜酸化窒素 6ppm を測定したクロマトグラムを示す. このように GC-MULTUM では, 1 分以内で亜酸化窒素を測定することができた.



図 12 GC-MULTUM で測定された亜酸化窒素と二酸化窒素のマスクロマトグラム(新間秀一氏の実験データから引用)

6 オートサンプラー製作

GC-MULTUM による亜酸化窒素の短時間測定を行うことができたため、連続測定を行う ためのガスオートサンプラーを製作した.ガスオートサンプラーの製作は、毎回一定量のサ ンプリングを行い、指定した回数の測定を行えることを目標とした.まず、サンプルガスを MULTUM-S II に導入するために、図 13 のようなサンプリング装置を設計した.装置は電 磁弁 (USB 3-6-1)、ダイアフラムポンプ (G3TB-OD201P)、六方弁 (AU-CF-6) から成り立っ ており、それらの動作タイミングは National Instruments 社の LabVIEW を用いて制御し た.サンプリング装置から MULTUM-S II への接続は Agilent 社の CarbonPLOT カラム 5m を用いる.また通常、GC での測定に必要とされるサンプル量は 250uL 以下であるため、 計量管は容積を 250uL とし、キャリアガスの流量を一定にするためにヘリウムボンベから 六方弁の間にマスフローコントローラ (SEC-E40) を接続し、流量を設定した.



図 13 オートサンプラー概念図



図 14 製作したサンプラー

電磁弁,ダイアフラムポンプは直流 24V,六方弁は直流 90V で駆動するため,24V 直流電 源と 90V 直流電源を製作した. それぞれの動作を手動で行うことができたことを確認し,ス イッチの ON-OFF 自動制御を行った. 図 15,16 は回路図で,図 17,18 は実際に製作した回 路の写真である.



図 15 直流 24V 電源回路図







図 17 製作した直流 24V 電源の写真



図 18 製作した直流 90V 電源の写真

ON-OFF の切り替えは図 19 のリレー回路を製作することで行い, 自動制御するため に LabVIEW でプログラムされた信号を National Instrument 社の DAQ デバイス (USB-6501) から出力することで行った. リレーの ON-OFF の切り替えは DAQ デバイスから 5V-0V の出力に対応させてある.



図 19 リレー回路図

図 20 にサンプリングを行うための動作図, 図 21 に DAQ デバイスからの出力電圧のタイ ミングチャートを示している.オートサンプラーの動作で要求されることは,計量管内に一 定量のガスを採取し,六方弁を切り替えることでそのガスを MULTUM-S II へと流すことで ある.そのためにまず,①で管内排気を行う.この際電磁弁 2 を開放し,ダイアフラムポンプ を駆動させて管内の残留ガスを排気する.次に②でサンプルの導入を行う.管内は①で真空 排気を行ったため,減圧された状態となっている.そのため電磁弁 1 のみを開放すると,サ ンプルが自動的に管内へと取り込まれる.③では,六方弁内の流路を切り替え,計量管内に取 り込まれたサンプルガスは MULTUM へと導入する.1回の測定で①~③の動作を行い,連 続的に動作させることが可能となった.



残留ガスを完全に排気するために、ダイアフラムポンプの排気時間と電磁弁 A の開閉時間 は余裕を持たせて 10 秒とし、六方弁の切り替え時間は 1.0 秒、微量のサンプルを導入するた めに電磁弁 B の開閉時間は弁の開閉時間の最小値である 0.05 秒とした.



図 21 タイミングチャート

図 22 は LabVIEW の制御画面である. 電磁弁 1, 2, 六方弁 A, B, ダイアフラムポンプそ れぞれの通電時間を制御することが可能である. これによって, 図 21 のタイミング通りに 動作させることができる. (1) は回数を指定し, (2) は測定時間を表示する. (3) は各イベン トの通電時間を設定し, (4) で通電する回路を指定することができる.

このように測定条件を設定することで、同じ条件で何度も測定を行うことができ、手動で サンプリングを行う場合より再現性が高くなることが期待される.

停止	区間経過時間(秒) 1.7001						
	クラスタ						
(1) 数值	Time Target (s)						
1 記列 2	10						
	百己万川	(2)					
		栓道時間(秒)	-				
		19.3031					
面で列							
		II.6. 67.1 b (341)		時間の一様のト(約)	時間の、行いた(新い)	時間方、ゲット(秋)	15日日 (3小)
(3)	V	1	9	3	7 2	0.05	<u>7</u> 2
	「日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日	自己列			日本	部に列	自己夕川
Ĵ.)	0		t 🔁			
				9			
(4)							
		0	0				

図 22 PC 上での制御画面

7 測定

製作したオートサンプラーを MULTUM-S II に接続し,動作確認を行った.サンプルは二酸化炭素と亜酸化窒素の濃度比が1:1であるものを使用した.動作確認のため,二酸化炭素と亜酸化窒素の 周回はさせていない.実験条件として,ヘリウムの流量を GC で使用される平均的な流量値である 3cc/min とした.このときのイオン源の真空度は 3.2 × 10⁻³Pa であった.得られた図 23 のクロマトグラムは上から順に TIC,窒素,二酸化炭素と亜酸化窒素の混合である.TIC のバックグラウンドが大きいのは,オートサンプラーの配管からのリークによるものであった.また,残りの 2 つのピークもテーリングを引き起こしていることがわかる.これらは ppb~ppm オーダーの微量試料を測定する際に大きな支障となり得る.また,テーリングは測定時間の長さにも影響を及ぼすため,改善を行った.そこでまず,配管のリーク箇所を見つけてリークを防いだ.次にテーリングが起きているのはキャリアガスのヘリウムの流量が少ないからだと判断した.次ページに改善した場合の実験結果を載せる.



図 24 で得られたクロマトグラムでは、サンプルは大気で、上から順に TIC, 窒素、二酸化 炭素である. ヘリウムの流量は 10cc/min に設定し、イオン源の真空度は 3.0 × 10⁻²Pa であ る. 第5章で述べた GC-MULTUM で測定を行う場合、イオン源の真空度が 10⁻²Pa のオー ダーであったため、その真空度に近い値にするために流量を調節した. 図 23 と比較すると、 ピークのテーリングが抑えられているため、測定時間は 1 分以内に収まっている. また、配 管からのリークを改善したため、バックグラウンドを減少させることができた. また TIC に おいて、後から小さなピークが出ているのは極性の大きい水イオンである.



図 24 大気を測定して得られたクロマトグラム

次に改善した条件で測定を行った.サンプルをそれぞれ 5%の二酸化炭素,亜酸化窒素とし、ヘリウムで希釈調整を行った.作成したサンプルはサンプルバックにつめ、オートサンプラーの電磁弁 B に接続し、MULTUM-S II で多重周回させてクロマトグラムを得た.得られたクロマトグラムを図 25 に示す.周回数は 40 周で、測定回数は 5 回とした.

周回させることにより、二酸化炭素と亜酸化窒素のピークを質量分離することができた. また、同じ濃度の二酸化炭素と亜酸化窒素であるにも関わらず、二酸化炭素のピークが大きいのは希釈調整の際や、オートサンプラーの流路切り替えの際に大気の混入が起こるためだ と思われる.



図 25 5% 濃度の二酸化炭素と亜酸化窒素を測定して得られたクロマトグラム

現状でのサンプリング法の問題点として、ダイアフラムポンプで管内を減圧してサンプル ガスを導入することが挙げられる.管内が減圧された状態で流路を切り替えた瞬間に、大気 が混入する可能性がある.図 26 にサンプリングを行わずに六方弁の切り替えのみを行った 場合のクロマトグラムを示す.図 26 からわかる通り、減圧方式の場合、サンプルガスが導入 されていなくても、大気が混入していることが確認できる.亜酸化窒素の測定の場合は大気 中にわずかに含まれるのみであるため、測定することに問題は生じないが、今後バクテリア が放出する窒素、メタン等の測定を同様に行う際は大気中に大量に含まれる窒素、酸素の混 入によって正確な定量を行うことができない.したがって大気の混入を防ぐ工夫が新たに必 要となる.そこで参考文献 [10] で用いられているような、常に管内をヘリウムで満たした状 態で測定を行うことで大気の混入は防げると考えた.だが、本システムではサンプルガスの 導入をダイアフラムポンプを用いて行っているため、常にへりウムを管内に満たしているこ とは不可能である.そこで、サンプルガスを導入した後で管内をヘリウムで加圧することに よって、大気の混入を防ぐことを試みた.図 26 でのヘリウム加圧方式の場合、大気の混入が 起こらないことが確認された.



図 26 リークテスト

図 27 に改善したオートサンプラー概念図を示す.図 13 と異なる点は,管内を加圧するためにヘリウムボンベを新たに接続したことである (ヘリウムボンベ 2).気体のサンプリングを行ったあとでヘリウムボンベ 2 からヘリウムを流し,加圧を行う.



図 27 改善したオートサンプラー概念図

8 まとめと今後の課題

亜酸化窒素の連続測定を行うための GC-MULTUM 用オートサンプラーを製作し,連続的に動作することを確認できた.また,測定時間の間隔をより短くするために従来使用されている PLOT カラムの長さを短くすることで,サンプリングと測定にかかる時間を1分以内に収めることができた.今後の課題として,これまで大気の混入の影響によって測定することのできなかった窒素ガス等を,今回製作したオートサンプラーを用いて正確に測定することができるかどうか検証する必要がある.

参考文献

- [1] W. P. Poschenrieder, J.MassSpectrom.andIonPhys. 9(1972), 357
- [2] M. Toyoda, M. Ishihara, S. Yamaguchi, H. Ito, T. Matsuo, R. Roll and H. Rosenbauer, J.MassSpectrom. 35(2000), 163-167.
- [3] D. Okumura, M. Toyoda, M. Ishihara and I. Katakuse, Nucl.Instr.andMethods.A 519(2004), 331-337.
- [4] T. Ichihara, S. Uchida, M. Ishihara, I. katakuse, and M. Toyoda, J.MassSpectrom. 55(2007), 363-368.
- [5] S. Shimma, H. Nagao, J. Aoki, K. Takahashi, S. Miki, M. Toyoda, Anal.Chem. 82(2010), 8456-8463.
- [6] H. Akiyama, A. Hayakawa, S. Sudo, S. Yonemura, T. Tanonaka, K. Yagi, SoilScienceandPlantNutrition. 55(2012), 435-440.
- [7] Y. Toma, R. Hatano, SoilScienceandPlantNutrition. 53(2007), 198-205
- [8] 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会 編, キャピラリーガスクロマトグ ラフィー, 朝倉書店 (1997).
- [9] 田中一義, 田中庸裕, 物理化学, 丸善株式会社 (2010).
- [10] K. Isobe, K. Koba, S. Ueda, K. Senoo, S. Harayama, Y. Suwa, journalof Microbiological Methods. 84(2011)46-51.
- [11] W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev.Instrum.* 26(1955), 1150-1157.
- [12] M. Ishihara, M. Toyoda, T. Matsuo, J.MassSpectrom. 197(2000), 197-189

謝辞

豊田岐聡先生には、本研究テーマを提案して頂き、質量分析の基礎から研究方針まで多く のことを教えて頂きました.石原盛男先生には、実験結果に対する貴重な意見を頂きました. 新間秀一先生には、本研究で行き詰まった際に親身になって対応して頂き、様々なアドバイ スを頂きました.新間先生の支援なしではここまで研究を進めることはできませんでした. 質量グループの皆様には研究室生活を支えて頂き感謝しております.特に院生の中園真修さ んには実験の際に適切な指示をして頂き助けてもらいました.また、北海道大学農学研究科 の波多野隆介先生、同研究室の学生の皆様には捕集チャンバーや測定装置を見せて頂き、感 謝しております.

質量分析について全くの無知だった私ですが,有意義な研究生活を送ることができました. 皆様には深く感謝申し上げます.

付録

LabVIEW のブロックダイアグラムを図 28 に示す.



図 28 LabVIEW のブロックダイアグラム図