

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 高機能分析

March 1999 ■ No.18

ポータブル質量分析計MS-200

Portable Mass Spectrometer MS-200

平野恭司・米田有利

Takashi HIRANO, Aritoshi YONEDA

(Page57-60)

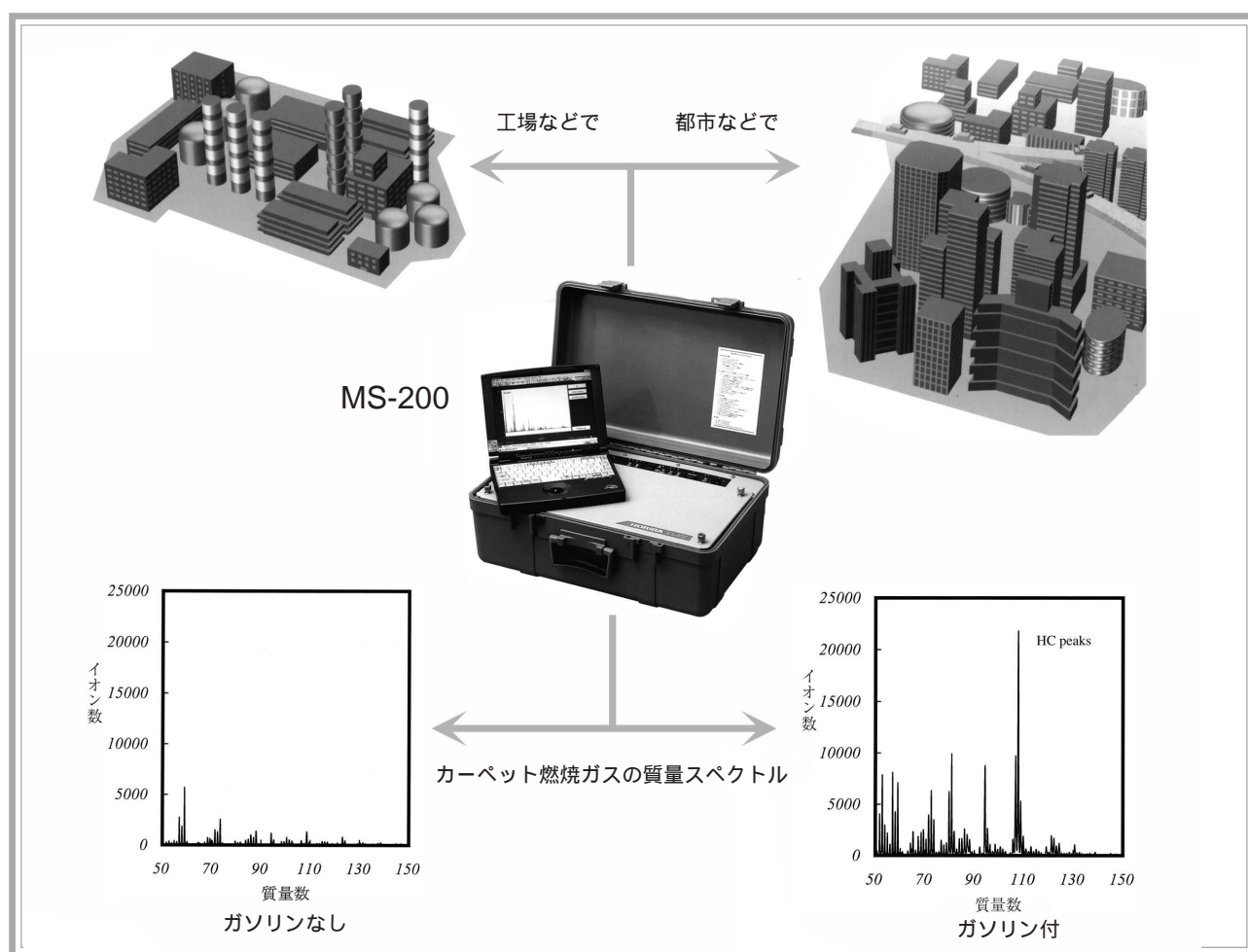
株式会社 堀場製作所

Selected Article
一般論文

ポータブル質量分析計 MS-200

Portable Mass Spectrometer MS-200

平野恭司 米田有利



要旨

MS-200は、新たな概念で開発した飛行時間型質量分析法を用いたポータブル多成分分析計である。近年問題となっている有害大気汚染物質の種類や発生源はますます多様化し、従来の容器採取あるいは固体吸着によるGC-MS法だけでは対応が難しく、手軽で高感度の多成分ガス分析計が求められている。本稿ではMS-200の測定原理、機器構成、特長の説明に加え、トータルBTXの測定、洗浄剤の揮発管理、火災原因の特定などの応用例を紹介する。

Abstract

The MS-200 is a portable mass spectrometer developed from a new concept using time of flight mass spectrometry. The types of toxic air pollutants and their origins are increasing yearly, and it is getting more difficult to use only the GC-MC method with vessel extraction and solid adsorbent, so an easy to use and highly sensitive multiple constituent gas analyzers is required. This article explains the principles of analysis, make-up and features of the MS-200, and also gives examples of its application in total BTX measurement, detergent volitation management, and determination of causes of fire.

1. はじめに

近年、長期的曝露によって何らかの健康影響を引き起こす可能性のある有害大気汚染物質として種々の揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds: VOCs) が取り上げられ、環境基準値の検討が進められている。VOCsの測定には、容器採取あるいは固体吸着によるGC-MS法が一般的に用いられているが、この測定法では長時間を要し、簡易測定法の開発が望まれている。

今回紹介するポータブル多成分計 MS-200(図1)は、多種多様に存在するVOCsを簡単に直接測定を行なう事ができ、発生源の把握、物質の初期判定が可能な飛行時間型の質量分析計である。



図1 ポータブル質量分析計 MS-200
Portable mass spectrometer MS-200

2. 測定原理

MS-200 に使用している飛行時間型質量分析計 (Time of Flight Mass Spectrometer: TOFMS)は、対象とするサンプルをイオン化した後、一定エネルギーを与え、加速・飛行させた際にそれぞれのイオンの質量の違いから生ずる飛行速度の違いを利用して物質種を特定する。図2に原理図を示す。

一定エネルギーで加速されたイオンの飛行速度は質量の平方根に反比例する(式 ①)ため、イオン源から検出器に到達する時間はイオンの質量の平方根に比例する(式 ②)。この飛行時間を検出する事によって質量スペクトルを得ることができる。

$$\frac{1}{2}mv^2 = E, \quad v = \sqrt{\frac{2E}{m}} \dots\dots ①$$

$$t = \frac{l}{v} = l\sqrt{\frac{m}{2E}}, \quad t \propto \sqrt{m} \dots\dots ②$$

- m : 質量
- v : 速度
- E : 加速エネルギー (一定)
- l : 飛行距離 (一定)
- t : 飛行時間

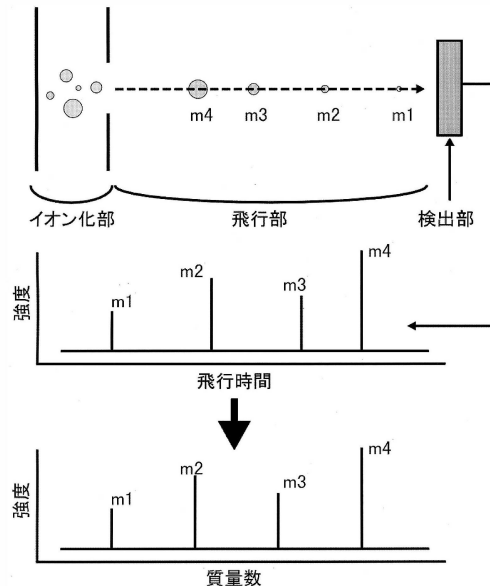


図2 測定原理
Measurement principle

3. 構成

本機の質量分析部のブロックダイアグラムを図3に示す。

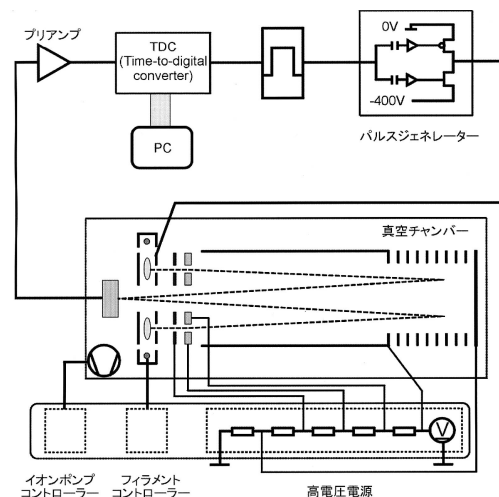


図3 質量分析部のブロックダイアグラム
Block diagram of mass analyzing unit

本機は、VOCs成分を選択的に濃縮する性質を持つシリコンメンブレンを使用したサンプル導入部、サンプルをイオン化し各質量ごとに分離・検出する質量分析部、検出されたイオンを高速に処理する信号処理部、質量分析部の各電極に高電圧を供給する電源の4つのユニットから構成されている。

4. 特長

本機には次のような特長がある。

(1) 持ち運びが可能

本機は531mm × 328mm × 213mm, 20kgと小型・計量のため、現場で直接計測を行なう事によって発生源の把握、物質の初期判定が可能である。加えて電源の用意できない場所においても内蔵バッテリーで2.5時間の連続測定、およびバッチ測定が可能である。

(2) サンプルの前処理が不要

複雑な前処理を必要とせず、専門的な知識が不要である。

(3) 高速・高感度・多成分同時計測が可能

検出原理としてTOF MSを採用し生成したイオンをすべて検出するため、高速、高感度、多成分の同時計測が可能である。

具体的には次のような手法で高感度化をはかっている。

高速スキャン

1回のスキャンはわずか数十μsで終了するため、スキャンを繰り返してS/N比を改善することにより、容易に検出限界を上げることが可能である。

リング状フィラメント構造を採用

イオン化領域を大きくしたことでイオン化効率を向上させ、感度の向上を図った。

サンプル導入部にシリコン膜を採用

シリコン膜はVOCsを選択的に透過させるため、高感度化(物質により異なるが4桁~5桁)を達成した。

表1 シリコン膜による濃縮効果
Concentration effect of silicone membrane

Compound	Inlet	Time delay (sec)	Time const. (sec)	Enrichment
Benzene	Direct	3	5	1
	1 membrane	3	5	93
	2 membrane	15	20	5570
Toluene	Direct	3	8	1
	1 membrane	3	8	88
	2 membrane	10	25	10400
2-Butanol	Direct	3	10	1
	1 membrane	3	30	61
	2 membrane	45	100	1580
Tetrachloroethene	Direct	4	8	1
	1 membrane	4	10	127
	2 membrane	10	30	15600

(4) 任意成分の迅速な定量が可能

多変量解析による濃度演算ソフトを搭載しており、解析用ライブラリを作成することで任意成分の定量が可能である。これにより、GCなどのガス分離機能を有する装置を質量分析器前段に装着することなしに迅速な測定が可能である。またイオン化に電子衝撃法を用いているため、ライブラリ作成時に市販のマススペクトルのデータベースを使用することが可能である。

5. 仕様

MS-200の主な仕様を表2に示す。

表2 MS-200の主な仕様
Specifications of the MS-200

測定原理	飛行時間型
イオン化法	70eV 電子衝撃法 (EI 法)
質量範囲	0-500amu
分解能	250 以上(100amu にて)
再現性	±5%以内(ベンゼン 3.5mg/m ³ (約 1ppm) にて)
結果出力	CRT 上に表示、ハードディスクへ保存 (保存データはASCII 形式テキストファイルとして利用可)
最小検出感度	ベンゼン 10.5 μg/m ³ (約 3.0ppb)(3σ) トルエン 6.0 μg/m ³ (約 1.5ppb)(3σ) キシレン 7.0 μg/m ³ (約 1.5ppb)(3σ)
周囲温度	0-40℃
周囲湿度	85%R.H.以下
電源	DC12V バッテリー 2.5 時間連続測定可能
外形寸法	531x328x213mm
重量	約 20kg(バッテリーを含む)

6. 応用例

(1) 大気中のトータルBTX濃度の測定

道路沿いでの大気中のトータルBTX濃度(Benzene, Toluene, Xyleneの総和)を測定した結果を図4に示す。自動車が混雑する時間帯とトータルBTX濃度とがよく一致しており、大気中の微量有害物質モニタとしての十分な性能を有している。

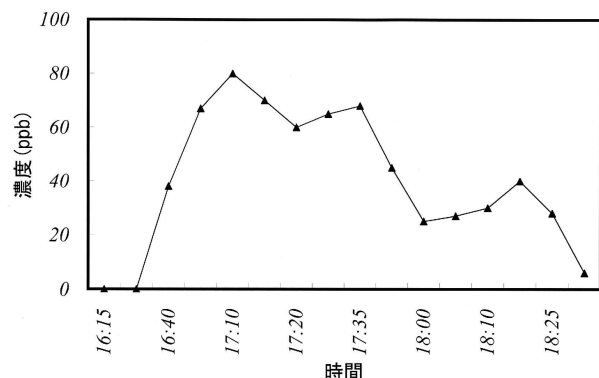


図4 大気中のトータルBTX濃度の測定結果
Total BTX concentration in the ambient air

(2)揮発ジクロロメタンの検出

ジクロロメタンを使用する金属部品自動洗浄機の洗浄部品排出口付近で連続測定を行なった結果を図5に示す。自動洗浄された部品は4分あるいは8分毎に取り出されるが、これに同期してジクロロメタンが急激に増加している。この事は自動洗浄後金属部品に残留したジクロロメタンを検出、管理できる可能性を示している。

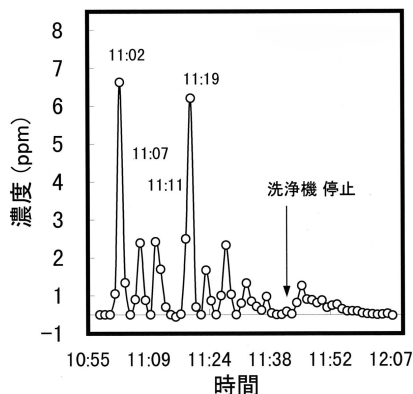


図5 洗浄部品排出口付近でのジクロロメタン濃度の連続測定結果
Dichloromethane concentration at the exit point of parts scrubber

(3)火災原因の特定

火災の原因が放火であるかどうか、つまり火災促進剤が使用されていたか否かを調査した結果を図6に示す。サンプル1は裏が合成ゴムのカーペットを、サンプル2はこれに数mlのガソリンを染み込ませたものである。それぞれを燃焼させ、消火後の雰囲気測定した。サンプル2において、サンプル1では検出されない炭化水素由来のピークが検出され、数分後には消滅した。このことは、火災直後に迅速な現場分析を行なうことにより、火災原因の特定ができる可能性を示唆している。

7. おわりに

MS-200は先に挙げた作業環境のモニタ、火災原因の特定などの他にも化学プラント設備配管の漏洩探知等、高感度かつポータブルという特性を生かした応用が様々に考えられる。とくに、最近急速に関心が高まっている有害大気汚染物質での測定には、MS-200のような可搬型の簡易測定器が役立つものと期待している。

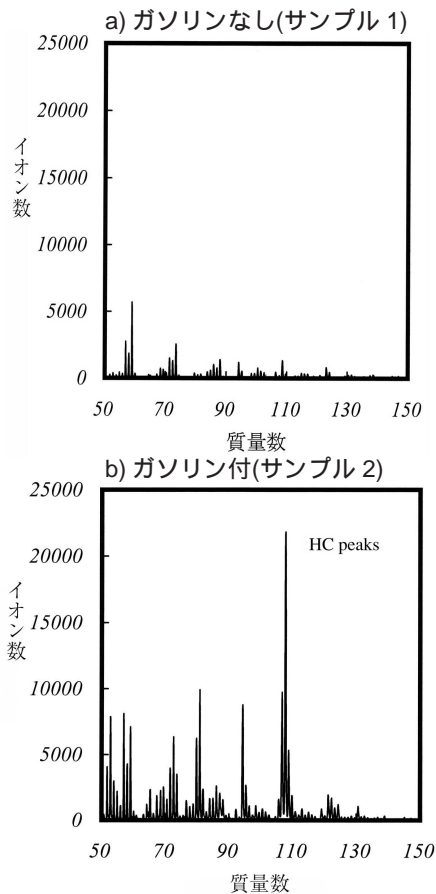


図6 カーペット燃焼ガスの質量スペクトル
Mass spectrum of burning carpet



平野恭司
Takashi HIRANO

プロセス計測開発部
MSチーム



米田有利
Aritoshi YONEDA

プロセス計測開発部
副部長

