

MAT250質量分析計用のコンピューター制御 新試料導入装置について

和田秀樹・新妻信明・水谷一義・薬師寺秀樹・青島逸子

A new computer-controlled inlet system for the MAT250 mass spectrometer

Hideki WADA, Nobuaki NIITSUMA, Kazuyoshi MIZUTANI, Hideki YAKUSHIJI
and Itsuko AOSHIMA

Abstract: A new inlet system which will be able to be automatically controlled by a computer was developed for the MAT 250 mass spectrometer at Shizuoka University. The new vacuum line was basically combined by air-actuated vacuum valves with stainless steel tube connection attached to a glass diffusion pump, new desiccation traps including the Horibe Trap, a sample reservoir pumped up by mercury, and a carbonate reaction vessel. All the stop valves can be operated by compressed air of about 3.75 atm. Air supply to the valves is controlled by computer programming.

Key words: stable isotopic measurement, automatic inlet system, computer control, purification of CO₂, Wah's trap

まえがき

静岡大学理学部地球科学教室の炭素・酸素の安定同位体比測定用質量分析計は1981年に設置されて以来、一貫して世界でも最も精度良い測定 (WRIGHT & PILLINGER 1989)のできる性能を維持し続けている。その間、質量分析計本体や、試料調整方法などさまざまな改修、改良が行われてきた (和田ほか, 1982, 1984a, b, 1991, 長井・和田, 1993)。質量分析計に試料ガスを導入する、インレット (試料導入) 部分は、特に重要な機能を果たすもので何度も改良を重ねている (和田ほか, 1984a, 1991)。すでに指摘しているように、試料ガスの炭酸ガスを、mlのオーダーから μ lのオーダーの微量まで同じ測定精度を確保するためには、試料ガスの精製過程が重要になるが、特に極く微量試料においては決定的に重要である (和田ほか, 1984a, 1991)。

従来の試料導入装置は、和田ほか (1982) に示されているように、バイトンのOリングを使用したガラス

製のストップコックを組み合わせた真空ラインからできている。Oリングのストップコックはグリスレスともいわれ、以前の摺り合わせガラスのグリス付きストップコックに比べると、グリス塗り替えの手間がかからず画期的であった。しかし、ストップコックの大気側と真空側とは、外径13mm内径9mm、ゴムの直径2mmの合成ゴム、バイトンのOリング一枚 (市販されているグリスレスOリングストップコックは、2本のバイトン、もしくはテフロン製のOリングが使われているが、従来静岡大学で使用していたストップコックは、コックのステムに刻まれたOリングガイド用の溝を、既存の2つの溝とは別に、僅かに浅く彫ってもらい、その溝に1本のOリングをはめて使用した) で隔てられている。構造上ゴムの弾性力によってOリングガイドガラス及びテフロン製のストップコックのステムに押しつけることによって真空が保持されているため、大気が漏れてくることが考えられる。また、ストップコックのステムは、テフロンでできているため、テフロンからの吸着ガスの放出も十分考えられる。そのため、長時間

の真空保持は不可能であった。

一方、金属を用いたベローズ型真空コックは古くから高度な真空系とか、加熱を必要とするような分析等には盛んに使われていた。装置の維持に手間がかからず、超高真空の保持には抜群の能力を持っている一方、価格の面でガラスコックに比べ数倍高価であり、真空の漏れを見つけるためにヘリウムを使った真空漏れ感知器を使用しなければならず、ガラスラインの場合、テスラーコイルで容易に見て発見できるのに比べて難しい、などの特徴がある。

今回ここに紹介する新型試料導入装置は、従来のガラス製リングストップコックの部分すべてをステンレス製ベローズバルブに置き換え、さらに液体窒素のトラップを新たに開発したものである。強度の面からガラス製の部分を極力なくし、ガラス製の真空ポンプ、炭酸ガス試料から水の除去のためのホリベトラップと新型液体窒素トラップ、炭酸塩分解装置、及び試料側のガス溜め用水銀ポンプ以外はすべてステンレス製のパイプ継ぎ手を使用した。ここで使われている真空バルブは、バルブの開閉を圧縮空気で作動させるもので、圧縮空気圧は3.75気圧で開閉が可能であった。圧縮空気は、電磁弁を使ってコンピューター操作が可能になったので、バルブの開閉はすべてコンピューター操作で行うようにした。

新型インレット装置の基本思想と機能について

ここに紹介する試料導入装置は、炭素・酸素同位体比を0.05%以内の精度で測定を可能にするために必要な、試料ガスの精製を目的としている。すでに、MAT 250質量分析計の測定に関する技術的問題とその解決の方法は、これまでにすべて公表されている(和田ほか, 1982, 1984a, 1991)。従来のガラス製試料導入装置において、試料精製の手順で重要な点は、試料中の水を除くためのペンタントラップの温度を十分に低く維持することと真空ラインの真空ストップコックの大気と真空を遮断するバイトンリングを通して漏れて進入する水を除くことにあった(和田ほか, 1991)。従来の真空ラインを作っているパイレックスガラス(ホウ珪酸ガラス)の表面は、大気に長時間触れたり、ガラスラインの修理等で呼吸吹き込みをした後などは、水蒸気が吸着され、その後、吸着水は1から2日くらいかけてゆっくりと放出される。一旦放出されると、その後は高真空度を維持することができる。しかし、加熱によって、ガラス内部の水がさらに排出されてくる。そこで新型の試料導入装置では、ほとんどをステンレス製の部品とし、加熱による吸着ガスの排気を可能にした。接続管の径は排気の効率に直接的に関係するので、できるだけ太い方が望ましい。装置全体の大きさも考慮し、バルブの接続管の外径は1/2インチ(約12.7mm)とした。

新型試料導入装置の機能図を Fig. 1 に示した。すべてのバルブは、厚さ5mmの金属アルミニウムの板の上に固定してある。基本的な構造は、和田ほか(1984a)に示された試料導入装置と同じであるが、Fig. 1の左端のCと記されたガラス封入試料の導入部(クラッカーと呼ばれる)の排気を、直接油回転ポンプで荒引きできるようバルブ4を増設した。クラッカーを使って6mmガラス管を割ってガスを導入する際、細かなガラス片や粉末試料などが真空ライン内に入ることを防ぐため、二段の金属フィルター(F)を設置した。また、真空度

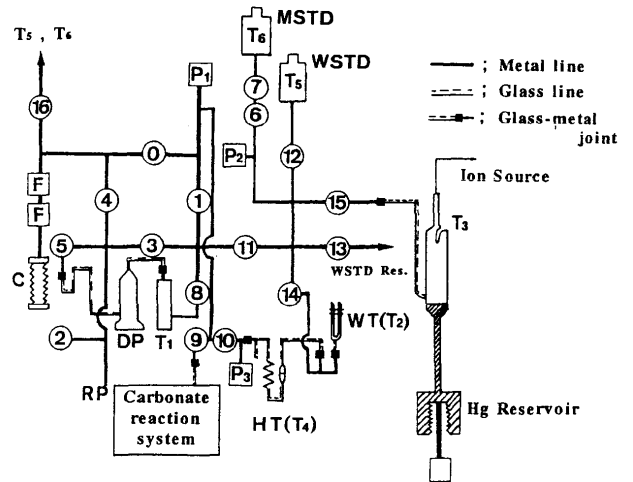


Fig. 1. Schematic diagram of a new inlet system for the MAT 250 mass spectrometer. This figure represents the relationship of the connection of the vacuum valve system and the basic function of this system.

Abbreviations are as follows: C: cracker, DP: oil diffusion pump, F: Filter, HT: Horibe trap for n-pentane melting temperature, WT: Wah's trap, RP: rotary pump, MSTD: machine standard gas, WSTD: working standard gas. Numbers in circles indicate the number of the air-actuated vacuum valves. P1-P3: Pirani gauge heads. T1-T6: trap number.

の監視として、3カ所の真空度をスイッチの切り替えでモニターできる、ピラニー真空計(P1, P2, P3)を設置した。ピラニー真空計のヘッドに、1/2インチのポートコネクション(Table 1 参照)を溶接し、スウェジロックで接続して使用した。

Fig. 2 は、試料導入装置を正面から見た図である。装置全体を正面から見た写真が Photo 1 である。各部の配置は、正面からの作業操作が容易になるよう設計した。試料ガスの水の除去のためのホリベトラップは、ノルマルペンタンを満たしたステンレス製のデュワー瓶に浸し、ノルマルペンタンの融点の温度(-130°C)に保つため、頻りに液体窒素の補給を必要とする。そのため、試料ガスのトラップのための T2 トラップと共に前面に設置した。

Fig. 3 は、試料導入装置を背面から見た図である。実際の写真を、Photo 2 に示した。各バルブの接続は最短距離で接続できるように、市販されているポートコネクションを用いた。背面の右端にはバルブの開閉をコントロールするための電磁弁のセットを設置した。Fig. 4 は、試料導入装置の前面と背面の関係を示すために、装置上面から見た図である。

今回改良したトラップ類は Fig. 1 の、WT (T2) と書かれた新型トラップ(Wah's trap)と、オイル拡散ポンプのバック拡散を防止するための液体窒素トラップ(T1)である。中央下部に HT (T4) と記されたホリベトラップ(HORIBE *et al.* 1973)を通過した試料炭酸ガスを捕集する T2 トラップは、基本的には和田ほか(1991)で紹介した新型トラップのさらに改良したものである(Photo 3, 4)。構造は、Fig. 5 のようである。魔法瓶を液体窒素トラップに接続した形であり試料ガスをトラップする部分の温度は、液体窒素の温度で一定に維持され、液体窒素が真空ライン封入位置より高

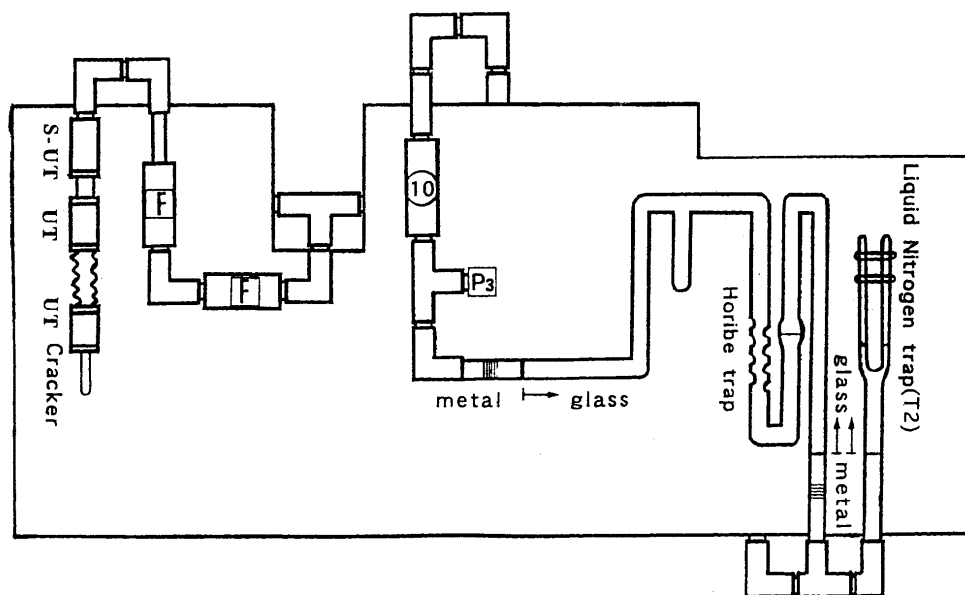


Fig. 2. Frontal view of the main line of the new inlet system for the MAT 250 mass spectrometer. S-UT represents a connection apparatus Swagelok-Ultra Torr union, UT is an ultra-Torr union with a cracker bellows connection (DESMARAI & HAYES 1976).

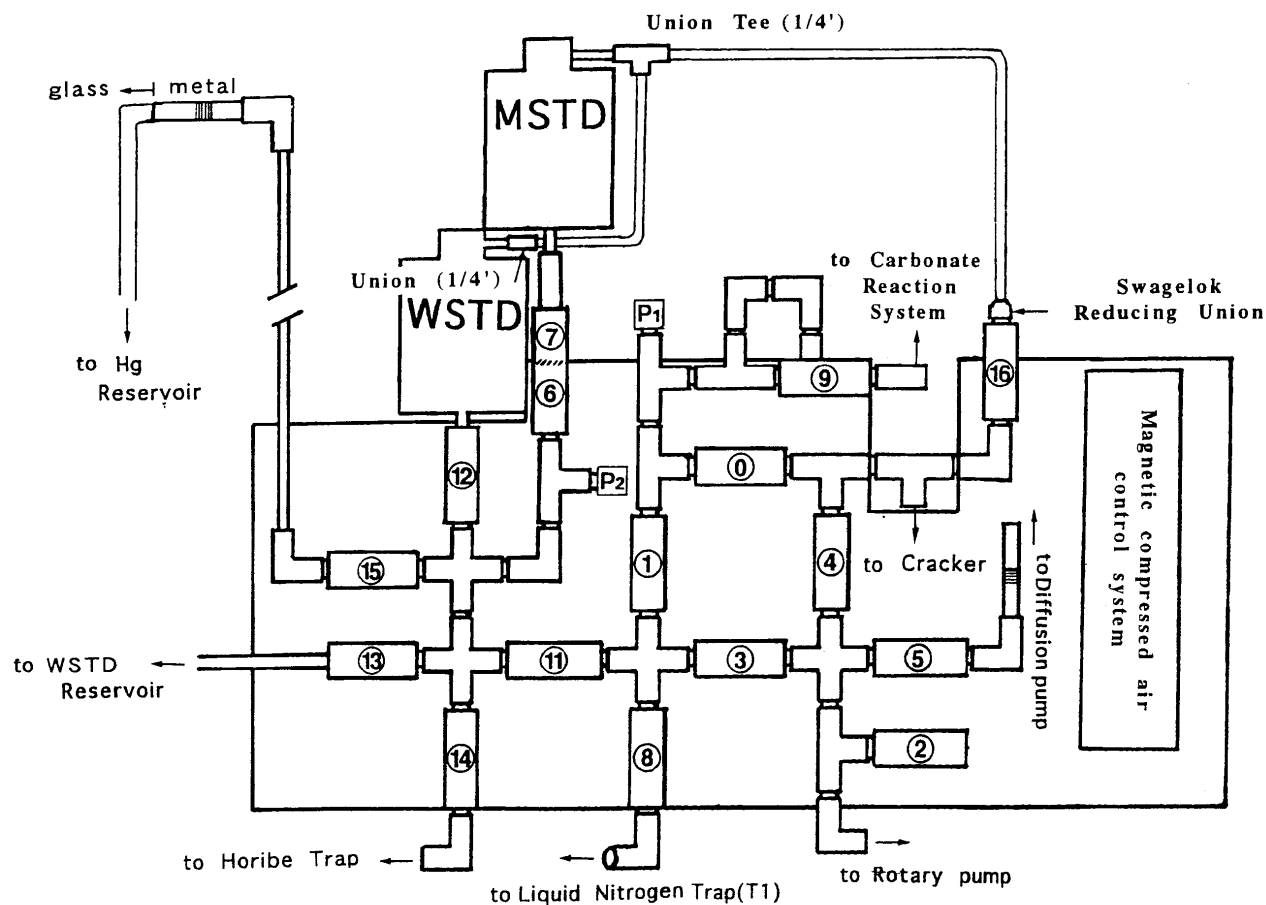


Fig. 3. Back view of the main line of new inlet line system. This figure represents the main line attached to the aluminium plate. The numbered rectangles indicate the air-actuated vacuum-valves. P1 and P2 are Pirani gauges.

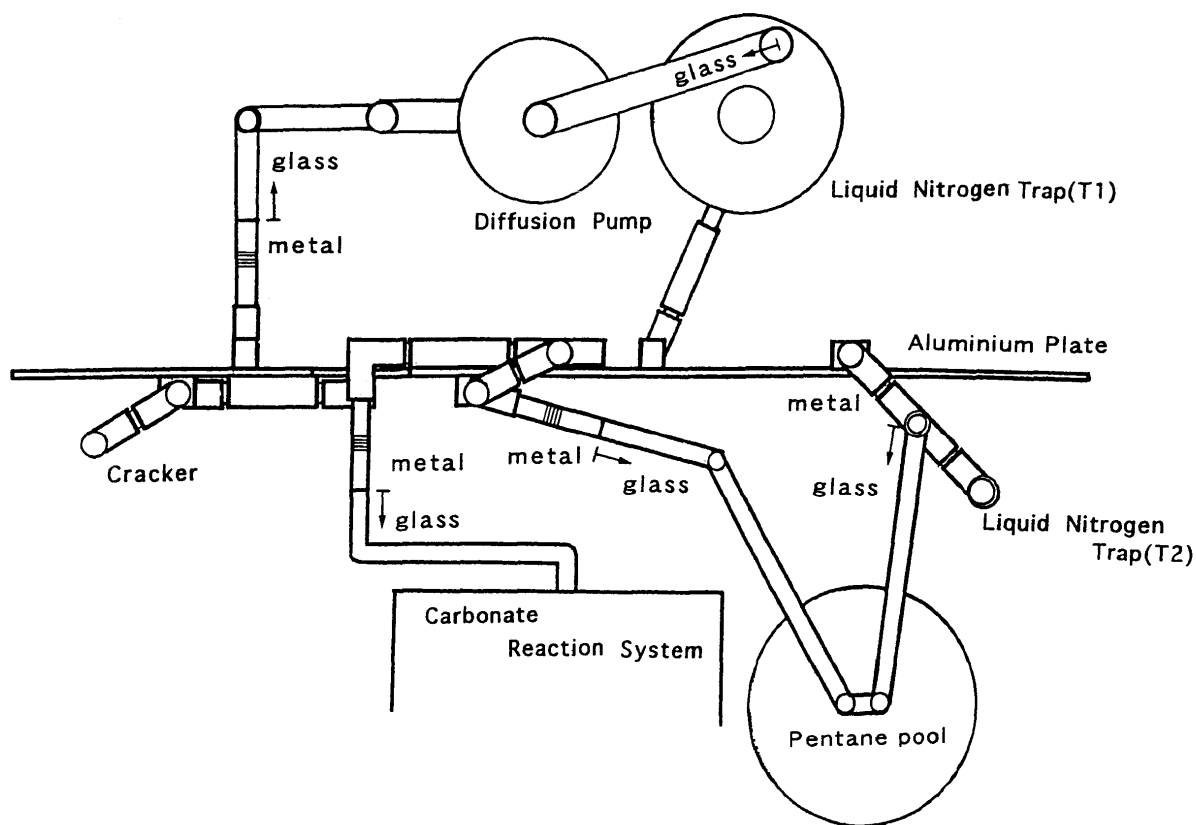


Fig. 4. View above the main inlet line system. One can distinguish the areal geometry of the front and back of the line. The pentane pool represents the Horibe trap immersed in n-pentane pool, which maintains the melting temperature of n-pentane.

い限り、液体窒素の液面低下による温度変化はない。今回、このトラップは液体窒素の消費量をできるだけ少なくするため、大気中に延びた液体窒素容器の部分を真空に引き、熱伝導を最小限に押さえた。ガラス細工で真空封入をする際、残留歪みによって、封入部が割れることが多いため、ガラスの収縮による歪み吸収のためガラス製蛇腹（ベローズ）を2段とりつけてある。

T1 トラップは、従来液体窒素で満たされた魔法瓶にガラストラップを浸し、ガラストラップの内壁にガスを固定していたものを、液体窒素を直接ステンレス製の内部容器に入れて、液体窒素で冷やされた容器の外側にガスをトラップさせる。設計図は Fig. 6 に示した。試料ガスの捕集効率を良くするため、五枚の補助プレートを内側容器の外側につけた。排気は、 $\frac{1}{2}$ インチのパイプを通してトラップ下部から導入され、上部に溶接した $\frac{1}{2}$ インチのガラスエンドのフレキシブルチューブで拡散ポンプにつながっている (Photo 2)。

MAT 250 質量分析計では、試料測定のためのリファレンス用の標準ガス (Working standard: WSTD) と、WSTD の同位体比の経年変化を監視するための標準ガス (Machine standard: MSTD) の2種類のガスを常時備えている。これらのガスの保存容器として、ガス捕集用のトラップを内蔵したステンレス製の内容積約1リットルの容器2つ (T5, T6) を設置した。Fig. 7 にその構造を示した。二つのタンクとも、ガスを捕集用の液体窒素トラップの液体窒素の蒸発量を小さくするため、液体窒素を注ぐ口の部分を二重にして、 $\frac{1}{4}$ イ

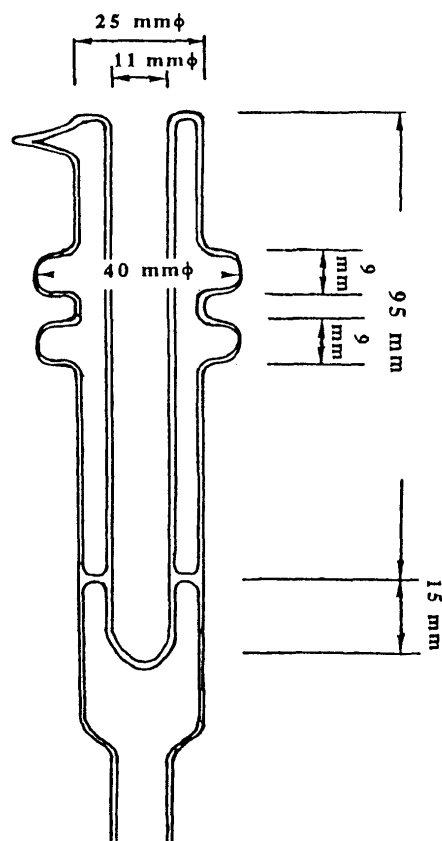


Fig. 5. Drawing of Wah's trap (T2) made of glass.

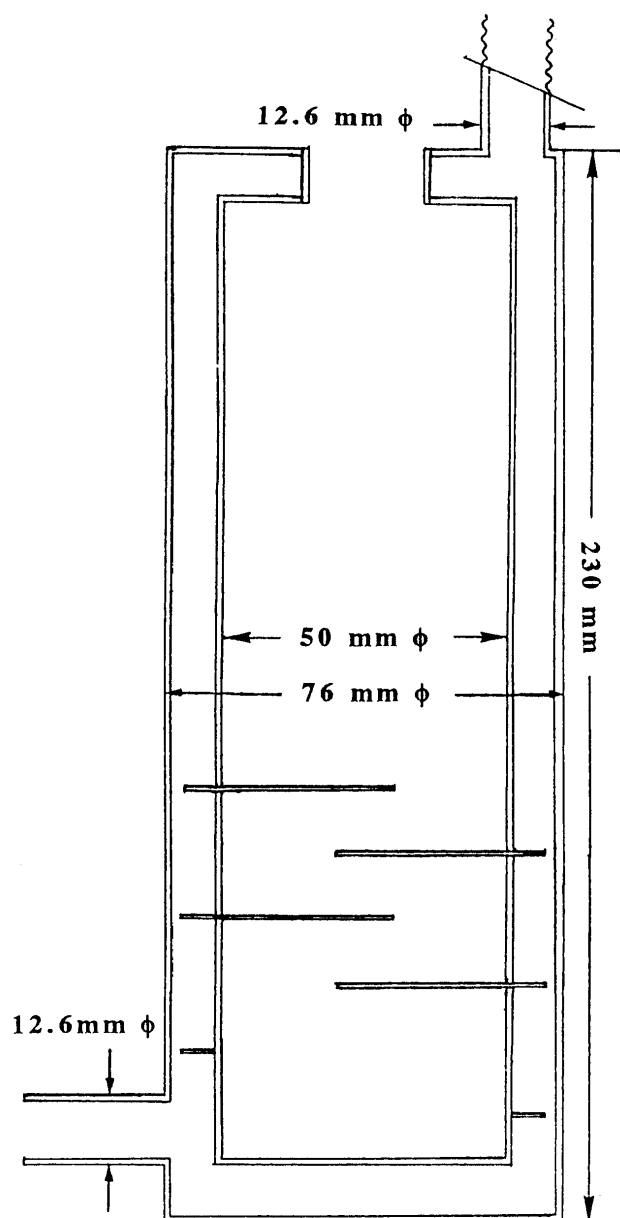


Fig. 6. Drawing of new liquid nitrogen trap (T1) for protecting the back diffusion of the oil diffusion pump.

ンチのチューブを接続し、T5、T6を一つにまとめバルブ16と接続し、真空に引いておく (Fig. 3 参照)。MSTDは、測定をする日の試料測定の開始前と終了後に必ず測定し、WSTDの同位体比のチェックを行っているもので、そのため、MSTDのガスの僅かな一部を切り取る空間を、バルブ6と7の2つのバルブを溶接して作った。T1、T5、及びT6の3つのトラップとバルブ溶接は、ベローズ製品を専門に作っているメーカーのバルカークセイキ株式会社に依頼して制作してもらった。

バルブ制御とコンピューターシステムについて

真空ベローズバルブは、圧縮空気圧で開閉が可能になっているので、圧縮空気圧供給のコントロールを電

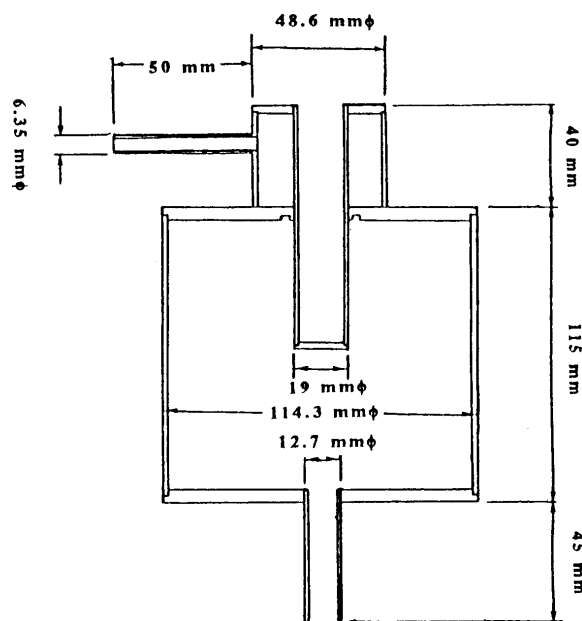


Fig. 7. Drawing of two standard gas reservoirs for working standard gas (WSTD) and machine standard gas (MSTD).

磁弁を使用し、コンピューターで制御できるようにした。使用したコンピューターは、日本電気社製のNEC NOTE 9801ns/Aで、八戸ファームウェア社の GPIB とリレーボード (MCI エンジニアリング社、RLY-488ZC) を介して電磁弁の制御を行うことができるようにした。コントロールするバルブの数は17個であるが、2番のバルブは真空排気中は常に閉まっている必要があり、油回転ポンプが止まったときのみ開ける。そこで、このバルブの電源だけ油回転ポンプのスイッチに連動しておき、通電中は閉の状態、油回転ポンプを切ったときに開となるようにした。電磁弁は、コガネイ社の100ボルト用電磁弁を使用し、圧縮空気の供給は、MAT 250 本体に使われているニューマチックバルブ制御用装置から分岐した。

装置の機能と使用部品について

本装置に使用した部品の一覧表を、Table 1 に示した。圧縮空気圧開閉型ベローズ式の真空バルブは、通常の時パネの力によって閉じていて、圧縮空気圧を通じたときのみバルブが開かれる常時閉型と、その逆の常時開型、及び、バルブの開閉をどちらも圧縮空気圧によって操作する複動型の3種類がある。非常時の停電を考慮し、常時閉型のバルブを使用した。ただし、試料導入部の使用を終了したときに、油回転ポンプの逆流防止のためのリーク弁の役をになう Fig. 1 に示されたバルブ2だけは、常時開型のバルブを使用した。クラッカー用のフィルター (Fig. 1, F) は通常7ミクロンを通させるものを使用しているが、0.5ミクロンまでサイズを小さくすることができる (Photo 5)。

ガラス部品と金属との接続は、ケイジョン (Cajon) 社製のメタルガラス継ぎ手を使用した。油拡散ポンプ、ホリベトラップを含む炭酸ガス精製装置、試料ガスの水銀ポンプリザーバー及び、炭酸塩反応装置とステン

レスラインとを接続する場合は、フレキシブルチューブを備えた継ぎ手を使用した。

本装置に使用したベローズ真空バルブとパイプ等の接続は全て、スウェジロックシステムとして知られた接続方法で行われる。これは、フェルールと呼ばれるテーパーを持った小部品をナットで押し込み、パイプに食い込ませることによって、真空或いは高圧を維持することができる。配管のつなぎを最短にするために使用したポート接続は、スウェジロックのフェルールの代わりに球状に削ったボールジョイントのような接続をしており、ナットを締め込むだけで真空が保つことができる。スウェジロックの締め込みは、できるだけ小さな力で締め込ますことが望ましいが、締め込みすぎて漏れが生ずることはない。また、フェルールは、変形しても何度も締め込みが可能である。

装置の真空度維持機能を、従来のガラスラインと比べてみる。本装置では、すでに述べたように1台のピラニー真空計で3点の真空を監視している。P1は、炭酸塩反応装置の真空側とクラッカーで燃焼した試料の導入部分の真空度のチェックをしている。P2は、試料及びワーキング標準ガスの導入部の真空度を見ている。P3は、ホリベトラップでの真空度のチェックを行っている。従来のガラスライン装置(和田ほか, 1982, 1984a)では、2つの真空計で真空度をチェックしていたが、その後、P2の位置に相当する真空計を設置し、本装置と同じように真空度をチェックしていた。真空度の時間変化は、現在の装置では、Fig. 8 のようになっている。従来のガラスラインの真空度は、真空バルブを全て閉じた状態で、12時間後の変化を見ると、P1, P2はそれぞれ、10, 17 Pa増加している。P3は12時間ではほとんど増加していなかった。これに比べて、新型のラインでは、P1, P2の変化は、0.1, 0.2 Paの増加しか認められず、また、P3は増加が見られなかった。従来のガラスラインに比べてP1, P2では2桁真空度維持機能は優れていることになる。P3は新旧ラインとも、ほとんど完璧に真空が維持されていることがわかる。

Table 1. Parts list of the new inlet system for the MAT250 mass spectrometer.

Bellows seal valves(NUPRO-B series)		quantity
Normally closed valve	SS-8BK-1C	16
Normally open valve	SS-8BK-10	1
NUPRO Filter	SS-8TF	2
Swagelok tube fitting		
1/2' Union elbow	SS-810-9	17
1/2' Union Tee	SS-810-3	9
1/2' Union cross	SS-810-4	4
1/2' Union	SS-810-6	6
1/4' Union tee	SS-400-3	1
1/4' Union	SS-400-6	1
1/2' -1/4' Reduce union	SS-810-6-4	1
1/2' Port connector	SS-811-PC	51
CAJON vacuum tubing		
Flexible glass end tubing	G321-8-GX-3	6
Glass metal transition tube	G304-8-GBM-3	1
Flexible tubing	321-6-X-1	1
Ultra torr fitting	SS-6-UT-6	1
Ultra torr fitting	SS-6-UT-6-4	1
Ultra torr fitting	SS-8-UT-6-810	1
Stainless steel (Bright Annealed tube) made by GL Science		
1/2' tube	SUS304	2m
1/4' tube	SUS304	1m

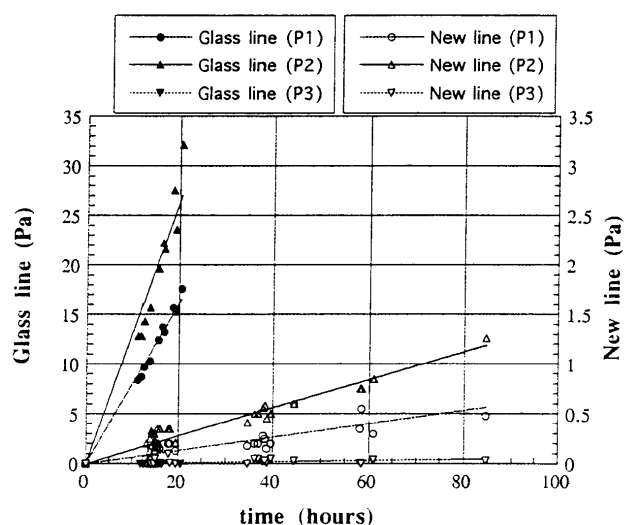


Fig. 8. A comparison of the leak test of the new inlet line and the previous glass line. Vertical scales (Pascals) represent the new line on the right and the previous line on the left.

おわりに

この試料導入部は、炭酸塩試料、石墨など石英管等に真空封入して燃焼させたクラッカー試料、ガスクロマトグラフィーとの接続によって有機物の分子量ごとのフラクション試料、水の酸素同位体比測定のための炭酸ガス平衡法など、異なった試料形態のものをすべてCO₂の形にして質量分析計で測定を行う場合、共通の装置として使うことができる。試料導入部の自動化については通常、十分の試料量がある場合は、ほとんど問題なく自動化できるとされている。しかし、同じ精度を維持して、量を小さくして測定をしたいとき、僅かなトラップの温度の違い、トラップ時間の違いでも同位体の分別や、精製に不都合が起きることがある。現在ここに紹介した試料導入部は、バルブの操作がすべてコンピューター操作が可能で、真空度とか、温度もモニターできるので、試料の精製の手順は完全に自動化が可能である。微量試料の測定については、既製質量分析計のマニュアルによると、ガス圧力の調節が自動化され、測定中のガス量の変化は大きい、キャピラリーリークによる同位体分別も小さいので安定した測定ができるとされているが、実際、MAT 250の最新機種であるMAT 252であっても、ガス量が小さくなると手動であっても再現性の良いデータを得ることが困難である(青木・池田, 1996)。実際、イギリスのVG社も微量試料の圧力調整の自動化など、技術的にはほとんど完成しているように見えるが、微量試料の自動測定は成功していないのが現状のようである。この装置でも、水銀ポンプの調節は、現在手動式になっているので、同様に完全自動化ではない。

自動化の目的は、機械の計測結果に基づく判断によって、人間の判断が必要ない操作を機械化して、再現性の良い結果を得ようとするところにある。この結果、初心者でも、熟練者でも同じような結果を得られることができるはずである。ここに紹介したような装置で、半自動で試料の精製ができることは、機械的に判断できることを規格化し、人間による記憶違いや、判断ミ

