

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4052597号
(P4052597)

(45) 発行日 平成20年2月27日(2008.2.27)

(24) 登録日 平成19年12月14日(2007.12.14)

(51) Int. Cl.		F I		
GO 1 N 27/62	(2006.01)	GO 1 N 27/62	F	
HO 1 J 49/04	(2006.01)	GO 1 N 27/62	L	
HO 1 J 49/42	(2006.01)	HO 1 J 49/04		
		HO 1 J 49/42		

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2004-234010 (P2004-234010)	(73) 特許権者	505374783
(22) 出願日	平成16年8月11日 (2004.8.11)		独立行政法人 日本原子力研究開発機構
(65) 公開番号	特開2006-53003 (P2006-53003A)		茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(43) 公開日	平成18年2月23日 (2006.2.23)	(74) 代理人	100089705
審査請求日	平成16年9月30日 (2004.9.30)		弁理士 社本 一夫
		(74) 代理人	100140109
			弁理士 小野 新次郎
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行
		(74) 代理人	100092015
			弁理士 桜井 周矩

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高感度ガス分析装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

微量ガスを繰返し定量測定することができるガス分析装置において、
被測定ガス流路が、被測定ガスリザーバ、前記ガスリザーバに開閉弁を介して接続する小容器、前記小容器に開閉弁を介して接続するバッファタンク、前記バッファタンクに配管を介して接続するマニホールド、及び前記マニホールドに配管を介して接続する真空排気装置から構成され、

前記マニホールドと真空排気装置付四極子型質量分析計とが、被測定ガスの一部を前記マニホールドから前記質量分析計のイオン源に導入するオリフィスを介して、接続されることとなり、

前記小容器に採取した大気圧の被測定ガスを前記2つの開閉弁を交互に開閉して流出させることにより被測定ガスパルスを前記質量分析計に導入して定量測定することを特徴とする、前記ガス分析装置。

【請求項2】

被測定ガス流路が、被測定ガスリザーバ、前記ガスリザーバに開閉弁を介して接続する小容器、前記小容器に開閉弁を介して接続するバッファタンク、前記バッファタンクに配管を介して接続するマニホールド、及び前記マニホールドに配管を介して接続する真空排気装置から構成され、

前記マニホールドと真空排気装置付四極子型質量分析計とが、被測定ガスの一部を前記マニホールドから前記質量分析計のイオン源に導入するオリフィスを介して、接続される

ことからなり、

前記小容器に採取した大気圧の被測定ガスを前記2つの開閉弁を交互に開閉して流出させることにより被測定ガスパルスを実質量分析計に導入して定量測定する、微量ガスを繰返し定量測定することができるガス分析装置を使用し、

前記ガスリザーバに入っている被測定ガスを小容器の2つの開閉弁を操作して小容器に一定容積の被測定ガスを採取し、前記ガス流路における前記真空排気装置を作動させた後、前記小容器に設けられたバッファタンクに接続する開閉弁を開き、小容器内の採取された被測定ガスをバッファタンク内に拡散し、その拡散ガスを前記バッファタンクと前記マニホールド間の配管を介してマニホールドに移し、前記オリフィスを介してマニホールドから前記質量分析計のイオン源に供給して被測定ガスをイオン化し、そのイオン電流を測定することにより被測定ガス中の対象ガスの定量を行うことを特徴とする、微量ガスを繰返し定量測定する方法。

10

【請求項3】

前記小容器の内容積と前記バッファタンクの内容積の比が $1/10000 \sim 1/2000$ であることを特徴とする請求項2に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、大気等に含まれる微量ガスを繰返し高感度で定量することができるガス分析装置に関し、詳しくは、大気中の特定ガス、自動車排気ガス中の有害ガス、呼気中の特定ガス、構造材に含まれる特定ガス等の微量ガスを最高ppmオーダーの高い感度で測定することができる質量分析法によるガス分析装置に関する。

20

【背景技術】

【0002】

従来、大気等に含まれる微量ガスを質量分析法により測定する場合には、測定しようとするガス(対象ガス)を含む大気等(被測定ガス)を連続的に質量分析計のイオン源に流し込む必要があるが、大気圧がそれに近い圧力の被測定ガス圧力と質量分析計が正常に作動する圧力の間には1億倍(10^8)以上の差があるため、数段の差動排気を行い、質量分析計イオン源へのガス流入口の孔径を極度に小さくしている。

【0003】

30

すなわち、従来のガス分析装置は、図2に示すように、被測定ガスリザーバ51と、可変リークバルブ52と、マニホールド55と、ターボ分子ポンプ56とダイヤフラムポンプ57からなる真空排気装置と、それらを結ぶ配管58とからなるガス流路5と、ターボ分子ポンプ62とダイヤフラムポンプ63からなる真空排気装置の付いた四極子型質量分析計61と、前記ガス流路5の中間から被測定ガスの一部を前記四極子型質量分析計61のイオン源64に流入させるためのオリフィス7から構成されている。

【0004】

このような装置を用いて、まず、前記両真空排気装置により可変リークバルブ52の下流側配管内と四極子型質量分析計61内を高真空に排気し、分析計を作動状態にする。次に、可変リークバルブ52を適度に開き、マニホールド55に取り付けてある圧力計59の指示が所定の値になるようにする。この所定の値は、このとき質量分析計のイオン源64部の圧力がこの値とオリフィス7のコンダクタンスと排気装置の実効排気速度とにより測定に最適な値となるように予め設定された、該分析装置固有のものである。

40

【0005】

この状態において、リザーバ51から放出された被測定ガスの一部がマニホールド55の近くに設けられたオリフィス7から四極子型質量分析計61のイオン源64に流れ込むので、そのガスのマススペクトルを分析することにより被測定ガス中の対象ガスの濃度を測定することができる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0006】

しかしながら、前記従来技術を用いたガス分析装置では、可変リークバルブを絞ってリザーバからのガス放出量を少なくすると流量を微調整するのが難しいため再現性に乏しくなり、反対に、可変リークバルブを開いてリザーバからのガス放出量を多くするとマニホール部の圧力が上昇するためオリフィス径を極端に小さくする必要があり、オリフィスのコンダクタンスが変化したりオリフィスが詰まったりして、同様に再現性が悪くなるという難点がある。

【0007】

また、前記従来技術を用いたガス分析装置は、基本的に被測定ガスを連続的に流して、定常状態にて測定する方式を採用しているため、流れの再現性が仮に確保されたとしても（実際には前記したように再現性に難点があるのだが）、通常被測定ガス中に多量に含まれる水蒸気等の吸着性ガスの影響により対象ガスの検出感度が著しく低下するという問題を有している。

10

【0008】

すなわち、例えば、被測定ガス中に存在する微量の水素を測定しようとする場合、イオンの質量数と電荷の比 $m/e = 2$ (H_2^+) に着目して分析を行うが、被測定ガス中に多量の水蒸気が存在すると $m/e = 1$ (H^+) が生成し、 $m/e = 1$ の値が大きくなるとこれに隣接する $m/e = 2$ の指示にも影響を与える。このため、対象ガスの水素に起因する $m/e = 2$ の正確な値が読めなくなり、結果的に検出感度の低下を招くことになるのである。

20

水蒸気等の吸着性ガスは、質量分析計の管壁や電極に吸着しやすく、いったん吸着すると高温に加熱しない限り簡単に脱離しない性質を有している。

【0009】

したがって、質量分析法によるガス分析装置を大気等に含まれる微量ガスの分析に使用するためには、検出感度を最高 ppm オーダーにまで高めるとともに、測定値の精度（再現性）の向上、測定の迅速化等、改善すべき課題が山積している。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記した従来例の課題を解決する具体的手段として本発明に係る高感度ガス分析装置は、大気等に含まれる微量ガスを繰返し高感度で定量することができる質量分析法によるガス分析装置であって、(1) 被測定ガスリザーバと、小型の開閉弁付小容器と、該小容器に前記小型開閉弁を介して直に接続される比較的大容積のバッファタンクと、マニホールと、ターボ分子ポンプとダイヤフラムポンプからなる真空排気装置と、それらを結ぶ配管とからなるガス流路と、(2) ターボ分子ポンプとダイヤフラムポンプからなる真空排気装置が付いた四極子型質量分析計と、(3) 前記ガス流路の中間から被測定ガスの一部を前記四極子型質量分析計のイオン源に流入させるためのオリフィスから構成され、測定値の精度（再現性）向上を図るとともに、水蒸気等の吸着性ガスの影響を最小限に抑えて最高 ppm オーダーまでの微量ガスを測定できるようにしたことを主要な特徴とする。

30

【発明の効果】

【0011】

本発明に係る高感度ガス分析装置は、大気等に含まれる微量ガスを繰返し高感度で定量することができる質量分析法によるガス分析装置であって、被測定ガス導入部に小型の開閉弁付小容器と、該小容器に前記小型開閉弁を介して直に接続される比較的大容積のバッファタンクを設けて被測定ガスをパルス的に導入できるようにするとともに、オリフィスから前記被測定ガスの一部を四極子型質量分析計のイオン源に流入させるようにすることにより、大気中の特定ガス、自動車排気ガス中の有害ガス、呼気中の特定ガス、構造材に含まれる特定ガス等の微量ガスを最高 ppm オーダーの高い感度で再現性よく測定できるという優れた性能を発揮する。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

50

次に、本発明を具体的な実施の形態に基づいて詳しく説明する。

本発明の実施の形態に係る高感度ガス分析装置を図1を用いて説明する。図1は、高感度ガス分析装置を略示的に示した断面図である。高感度ガス分析装置1は、被測定ガスがパルス的に流れるガス流路2と、真空排気装置付四極子型質量分析計3と、前記ガス流路2の中間から被測定ガスの一部を前記四極子型質量分析計3のイオン源に流入させるためのオリフィス4から構成されている。

【0013】

ガス流路2は、被測定ガスリザーバ21と、小型の開閉弁22(a)、22(b)付小容器23と、該小容器に前記小型開閉弁を介して直に接続される比較的大容積のバッファタンク24と、マニホールド25と、ターボ分子ポンプ26とダイヤフラムポンプ27からなる真空排気装置と、それらを結ぶ配管28とからなっている。

10

【0014】

ガス流路2における被測定ガスの流れについて説明する。まず、ガスリザーバ21に入っている被測定ガスを小型開閉弁22(a)を開いて(小型開閉弁22(b)は閉)小容器23に詰める。開閉弁22(a)を閉じると小容器23には一定容積の大気圧(略1気圧、 10^5 Pa)の被測定ガスが採取できる。次に、真空排気装置が作動していることを確認してから、小型開閉弁22(b)を高速で全開する。すると、小容器23内の被測定ガスはバッファタンク24内に速やかに拡散する。このとき、バッファタンク24内の圧力は、図3に示すように、いったん極大値に達し、以後、真空排気装置により排気されるので、徐々に低下していく。バッファタンク24とマニホールド25は大きなコンダクタンスの配管で結ばれているので、マニホールド25内の圧力はバッファタンク24内の圧力とほぼ同様な変化をする。

20

【0015】

通常、前記小容器23の内容積は0.1~0.5 mL、前記バッファタンク24の内容積は0.2~1 Lで、両者の比は1/2000前後である。したがって、小型開閉弁22(b)を開いた直後のバッファタンク24およびマニホールド25内の圧力はおよそ1/2000気圧の50 Pa前後である。ターボ分子ポンプ26とダイヤフラムポンプ27からなる真空排気装置と配管28によるバッファタンク24およびマニホールド25における実効排気速度は0.02~0.1 L/sで、圧力減衰(図3参照)の時定数は10 s前後である。

30

【0016】

真空排気装置付四極子型質量分析計3は、四極子型質量分析計31とそれに直結するターボ分子ポンプ32、ターボ分子ポンプの前段ポンプとなるダイヤフラムポンプ33から構成されている。また、四極子型質量分析計31のイオン源34の近傍にオリフィス4が設けてあり、前記ガス流路2のマニホールド25から被測定ガスの一部がイオン源34に流れ込む。

【0017】

通常、前記オリフィス4は円形の孔を有する薄い金属板で、孔の直径は0.3 mm前後である。板に厚みがある場合には孔径がこれよりも大きくなる。ターボ分子ポンプ32とダイヤフラムポンプ33からなる真空排気装置の実効排気速度は20~100 L/sである。

40

【0018】

真空排気装置付四極子型質量分析計3における被測定ガスの流れについて説明する。

ポンプ32、33が作動状態にあり、オリフィス4からのガス流入がないときには、四極子型質量分析計31のイオン源34内は圧力が 10^{-5} Pa以下の超高真空になっているが、マニホールド25内に被測定ガスが存在すると該被測定ガスの一部がオリフィス4を通過してイオン源34に流入し、イオン源34内の圧力が上昇する。イオン源34に流入したガスは、ポンプ32、33からなる真空排気装置によって排気される。

【0019】

オリフィス4を通過するガスの流量はマニホールド25内のガスの圧力にほぼ比例する

50

が、ポンプ 3 2, 3 3 からなる真空排気装置の実効排気速度は圧力によらずほぼ一定なので、イオン源 3 4 内の被測定ガスの圧力は前記マニホールド 2 5 内の被測定ガスの圧力にほぼ比例して変化し、その比例定数は〔オリフィスのコンダクタンス〕 / 〔真空排気装置の実行排気速度〕で表される。本発明の具体的な実施形態においては、比例定数がおよそ $1 / 10000 \sim 1 / 2000$ である。

【 0 0 2 0 】

被測定ガス中の対象ガスの定量は、四極子型質量分析計 3 1 のイオン源 3 4 で被測定ガスをイオン化し、対象ガスに特有な m / e のイオンを四極子型質量分析計 3 1 で分離してそのイオン電流を測定する。通常、イオン電流が極大に達したときのイオン電流を測定し、予め作成してある校正曲線から絶対値を求める。本発明の具体的な実施形態では、最高 ppm オーダーまでの微量ガスの測定が可能である。

10

【 0 0 2 1 】

本発明が従来技術と最も大きく異なる点は、小型の開閉弁付小容器を用いて一定量の被測定ガスをパルス的に導入できるようにしたことである。これによりガスの流れの再現性が確保されるとともに、従来のガスを連続的に流す装置に比べて四極子型質量分析計の管壁や電極が被測定ガスに触れる度合いが数桁少なくなり、ひいては、水蒸気等の吸着性ガスに起因するバックグラウンド圧上昇が抑えられ、対象ガスに対する検出感度の低下を防ぐことができる。これは、測定の迅速化にも役立つ。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 2 】

20

【 図 1 】 本発明に係る高感度ガス分析装置を略示的に示した断面図である。

【 図 2 】 従来技術を説明するためにその構成を略示的に示した断面図である。

【 図 3 】 本発明に係る高感度ガス分析装置のバッファタンクおよびマニホールド内の圧力の時間的变化を略示的に示した図である。

【 符号の説明 】

【 0 0 2 3 】

- 1 高感度ガス分析装置
- 2 ガス流路
- 2 1 被測定ガスリザーバ
- 2 2 (a), 2 2 (b) 開閉弁
- 2 3 小容器
- 2 4 バッファタンク
- 2 5 マニホールド
- 2 6 ターボ分子ポンプ
- 2 7 ダイヤフラムポンプ
- 2 8 配管
- 3 真空排気装置付四極子型質量分析計
- 3 1 四極子型質量分析計
- 3 2 ターボ分子ポンプ
- 3 3 ダイヤフラムポンプ
- 3 4 イオン源
- 4 オリフィス
- 5 ガス流路
- 5 1 被測定ガスリザーバ
- 5 2 可変リークバルブ
- 5 5 マニホールド
- 5 6 ターボ分子ポンプ
- 5 7 ダイヤフラムポンプ
- 5 8 配管
- 6 1 四極子型質量分析計

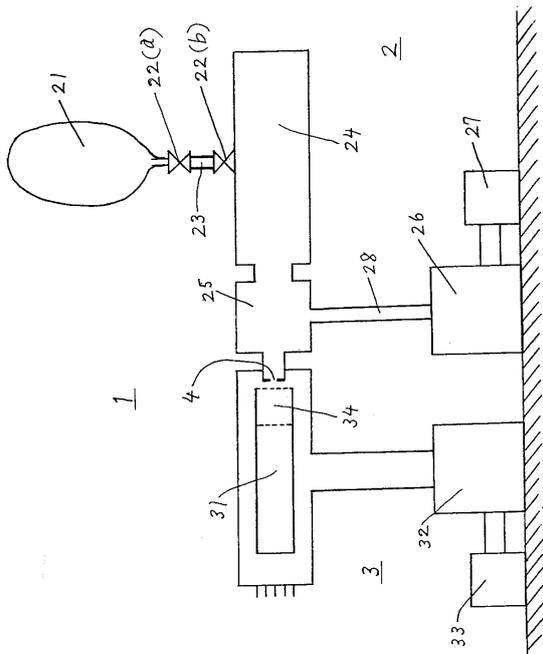
30

40

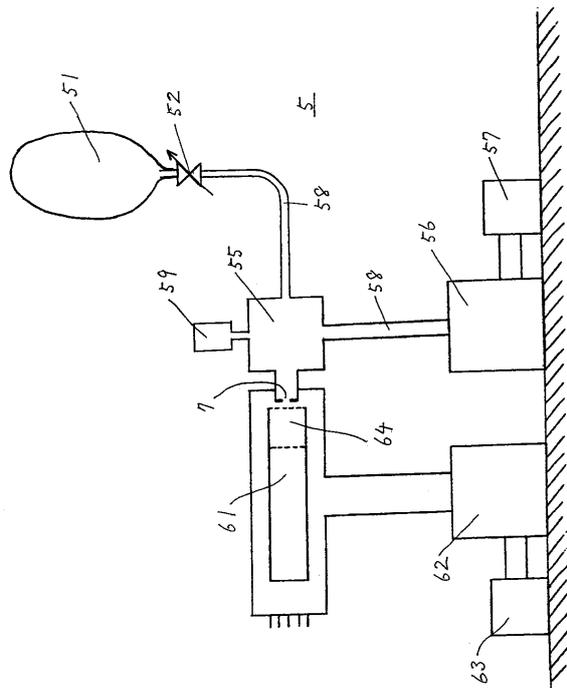
50

- 6 2 ターボ分子ポンプ
- 6 3 ダイアフラムポンプ
- 6 4 イオン源
- 7 オリフィス

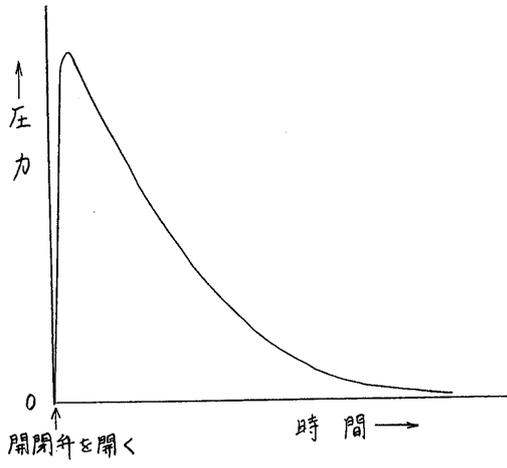
【図 1】



【図 2】



【図3】



フロントページの続き

- (74)代理人 100093713
弁理士 神田 藤博
- (74)代理人 100091063
弁理士 田中 英夫
- (74)代理人 100102727
弁理士 細川 伸哉
- (74)代理人 100117813
弁理士 深澤 憲広
- (74)代理人 100123548
弁理士 平山 晃二
- (72)発明者 阿部 哲也
茨城県那珂郡那珂町大字向山801番地の1 日本原子力研究所 那珂研究所内
- (72)発明者 廣木 成治
茨城県那珂郡東海村白方字白根2番地の4 日本原子力研究所 東海研究所内
- (72)発明者 丹澤 貞光
茨城県那珂郡那珂町大字向山801番地の1 日本原子力研究所 那珂研究所内
- (72)発明者 秦野 歳久
東京都千代田区内幸町二丁目1番8号 日本原子力研究所 東京事務所内

審査官 島田 英昭

(56)参考文献 特開平06-281623(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N27/62-27/70

H01J49/0

0-49/48

JSTPlus(JDream2)