HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	四重極質量分析計を用いたプロセスガス分析法の開発
Author(s)	石井, 邦宜; 秋山, 友宏; 柏谷, 悦章 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 132, 21-30
Issue Date	1986-07-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42004
Type	departmental bulletin paper
File Information	132_21-30.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第132号（昭和61年）

Bulletin of the Faculty of Engineering
Hokkaido University. No. 132 (1986)

四重極質量分析計を用いたプロセスガス分析法の開発

石井　邦宜*　秋山　友宏**　柏谷　悦章*　近藤　真一*

（昭和61年3月31日受理）

Development of Process Gas Analysis by using Quadrupole Mass Spectrometer

Kuniyoshi ISHII, Tomohiro AKIYAMA,
Yoshiaki KASHIWAYA and Shin-ichi KONDO

(Received March 31, 1986)

Abstract

A system for rapid gas analysis of process gas was developed by combining quadrupole mass spectrometer (QMS) and a micro computer. It was observed that the mass spectrum intensity ratio of a component gas to Ar was closely correlated with their composition ratio. On the basis of this finding, the flow rates of component gases were rapidly and accurately measured by adding Ar at a constant rate into the subject gas.

1．緒　　言

鉄鋼製造工業においては、品質管理や製造行程の管理・自動制御のためのガス分析が不可欠となっている。特に最近，高炉，転炉および直接製鉄法などの分野で，反応過程の精確な追跡が要求されるに伴い，従来のガスクロマトグラフ法に代わる，より連続して測定を行いうる装置の開発が望まれている。本研究においては，これからの新しい製鉄法として発展が期待される，直接製鉄炉の反応解析に適したプロセスガス分析計を開発するため，四重極質量分析計を用いた方法について基礎的検討を行った。

本研究で対象とされる成分の主なものは，N_2，CO，CO_2，H_2，H_2O，CH_4など、比較的低分子量の無機ガスである。これらのガスを連続して分析する方法としては，ガスクロマトグラフ法，赤外線吸収法，質量分析法などがある。これらのうち質量分析法以外は，各成分に適合した検出器を個別に用意したり，繰り返し測定に長時間を要するなどの欠点があり，反応過程の連続追跡を目的とする本研究には合致しない。質量分析法は多数の気体成分を単一経路で測定できるガスクロマトグラフの利点と，高応答速度で分析できる赤外線吸収法の利点をあわせ持つうえ，無極性のガスをも分析できる特徴がある。したがって，ここでは最適な検出器として，質量分析計が選定された。

質量分析計は偏向型（磁場型）のものと非偏向型のものとに分けることができる。前者は一様磁場・電場でのイオン偏向軌道の差によって質量電荷比（m/e）の異なるイオンを分離するものである。これに対し，後者に属する四重極質量分析計[1]（Quadrupole Mass Spectrometer, Q M S

＊金属工学科　金属工学第二講座
＊＊現東北大学選鉱製錬研究所

と略す）は，マスフィルターとも呼ばれ，高周波と直流の重畳した四重極電場内での共鳴振動を利用してイオンを分離する。磁場型に比べ，高速掃引が可能で，低質量の分子に高い感度（分圧10^{-14} torr も可）を有するほか，比較的高い圧力（～10^{-4} torr）で動作する特徴を持つ。さらに，QMS は安価で取扱いが容易であるため，微量ガスの検出など，定性から半定量までの領域で使われるようになってきた。しかしながら，プロセスガス分析計のように，高濃度に含まれる各種ガスの定量分析にはほとんど用いられていない。それは，変動するガス組成に応じて，分析管内全圧が変化し，注目成分の被検ガス中濃度に比例した信号を，長時間安定して得る事が困難であったからである。

本研究ではこれを解決するため，従来から用いられている，ピーク強度と構成ガス分圧間の1次的結合に代わる，新しい関係式を見いだし，定量分析に応用したので報告する。

2．四重極質量分析計を用いたプロセスガス分析装置

Fig. 1 に QMS の概念図を示す[2]。正確に配置された四本の金属棒を電極とし，同図下図のように，それぞれ対向するものどうしを接続して，これに直流と高周波電圧を重ねて印加すると，4本の電極で囲まれた空間に直流成分と高周波成分を有する四極電場ができる。このような電場の中心軸（Z軸）に沿ってイオンが通過すると，イオンはその速度と直角方向に集束力と発散力とを繰り返し受けることになる。Z軸に垂直な面内での運動方程式はマチュー方程式となり，イオンの集束，発散を決める条件は，高周波の周波数，直流と高周波の電圧U，Vおよび質量電荷比（m/e）によって与えられる[3]。実際には周波数を固定し，UおよびVを一定の比率に保ったまま，ある値に設定する。そうすると，それに対応したm/eのイオン（m/eが同じであれば，幾種かのイオンが重なって検出される）のみが四重電極部を通過し，イオン検出器に到達することができる。これはファラデーカップあるいは二次電子増倍管などで，通過イオンの量に応じた強さの電気信号として取り出される。多種のイオンを計測するためには電圧設定を繰り返し行なうためと，その間，各成分のイオン電流のピーク値を保持するための多重イオン設定器を必要とする。Fig. 1 ではこれとコンピュータによるデータ収集システムを合せて "DATA SYSTEM" として示している。

測定に用いた QMS システムを Fig. 2 に示す。装置全体は電極，イオン源，高周波電源，イオン

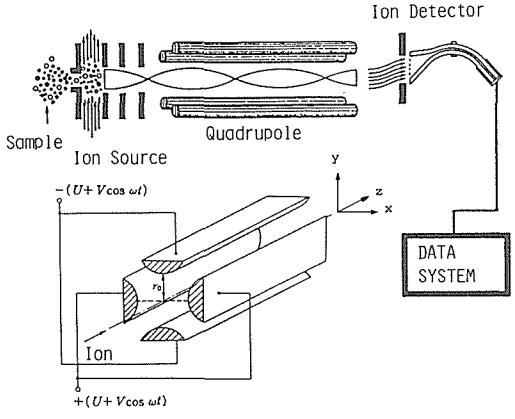

Fig. 1 Principles of Quadrupole Mass Spectrometer (QMS).

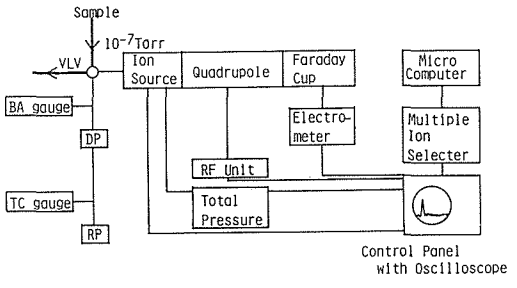

Fig. 2 Scheme of Quadrupole Mass spectrum Gas Analyzer.

電流測定器からなるアネルバ社製 AGA 100 型質量分析計，多重イオン設定器，操作制御パネルおよび高真空装置を基本として組み立てた。そして，これらの制御と，ピーク強度，イオン化室内全圧(以下全圧)，B-A ゲージによる系内真空度などのデータ収集のため，マイクロコンピュータを組み込んだ。これにより装置は自動運転が可能となった。

高真空の分析部へは，バリアブルリークバルブ (VLV) を介して試料ガスを導入した。微調節が可能な VLV によっても，常圧から高真空(分析時で約 10^{-6} torr)へ一段の調節では，導入ガス圧変動に伴う系内真空度の変動が著しい。そのため，VLV の一端に微細なオリフィスを設けて試料ガス側につなぎ，他端から 10^{-2} torr 程度の低真空に排気して，VLV への導入ガス圧を下げた。こうすることにより，ガス組成変化に対する応答性を犠牲にすることなく，安定した試料ガス導入が可能となった。

3．実験結果と考察

3．1　測定条件によるピーク強度の変化

用いた QMS の基本的性状を調べる目的で，次の測定を行った。イオン化のエミッション電流を 1 mA と一定にし，印加電圧を連続的に変化させ，H_2, CH_4, CO, Ar から成る混合ガスのイオン強度を測定したのが Fig. 3 である。イオン化室内での全圧を 10^{-7}torr，イオン化電圧を 24 volt としたときの結果が ((a)である。$m/e = 1$ (H+)，2 (H_2^{2+})，15 (CH_3^+)，16 (CH_4^+, O^+)，28 (CO^+, N_2^+)，40 (Ar^+) のピークが見られる。VLV の開度を大きくし全圧を増したとき，(a)でみられたピークが高くなると同時に，12 (C^+)，14 (CH_2^+, CO^{2+})，18 (H_2O^+)，44 ($C_3H_8^+$, CO_2^+) などの新しいピークも検出されるようになる。H_2O, C_3H_8, CO_2 などは大気あるいは拡散ポンプ油からの残留ガスとして管内に存在したものである。ピーク強度を大きく取るためイオン化電圧を増すと(C)に示したように，13 (CH^+)，20 (Ar^{2+}) などの新しいイオンも出現するようになる。質量分析計の測定ではイオン化電圧を適正に設定することが大切である。これが変化す

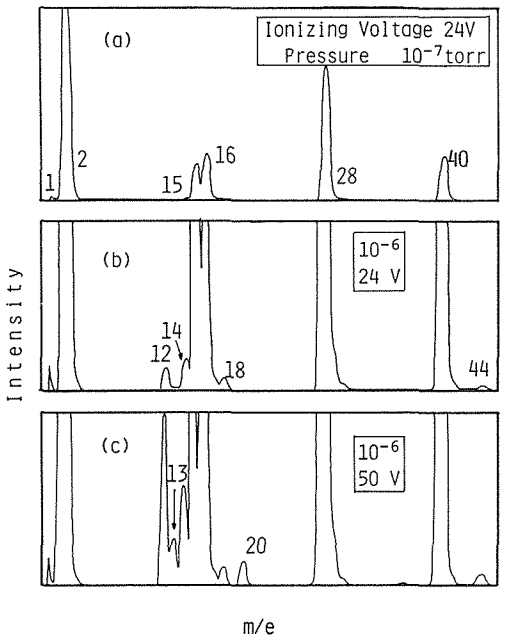

Fig. 3 Effects of QMS Condition on Mass Spectra.

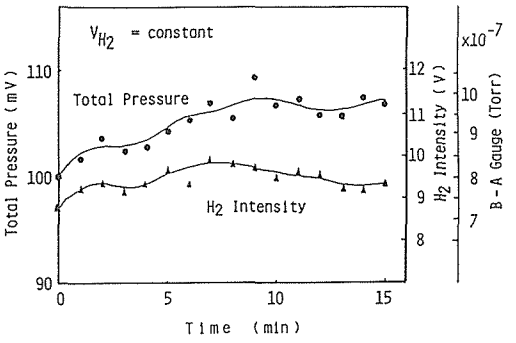

Fig. 4 Time Dependence of Peak Height (H_2^+) and Total Pressure in Ionizing Chamber.

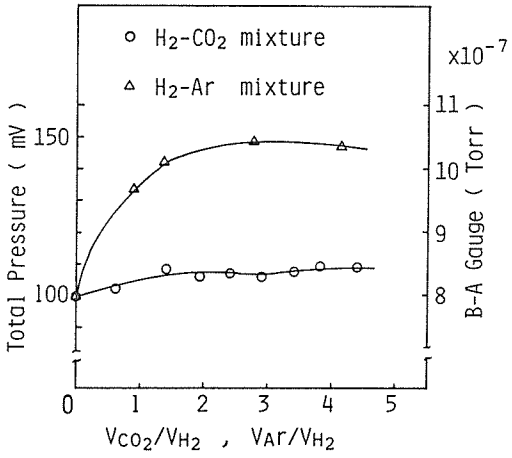

Fig. 5 Effect of Composition on Total Pressure.

Table 1 Ionizing Voltage.

Molecule	Voltage	Molecule	Voltage
$H_2 \rightarrow H_2^+$	15.5	$CH_4 \rightarrow CH_4^+$	13.1
$C_2H_2 \rightarrow C_2H_2^+$	11.4	$N_2 \rightarrow N_2^+$	15.6
$CO \rightarrow CO^+$	14.0	$H_2O \rightarrow H_2O^+$	12.7
$Ar \rightarrow Ar^+$	15.8	$Ar \rightarrow Ar^{2+}$	27.6

Table 2 Composition of Standard Gas.

(vol %)

	H_2	CH_4	C_2H_2	CO	Ar	CO_2
Span A	19.99	−	19.78	−	10.10	50.13
Span B	40.90	9.65	−	39.62	9.83	−

ると，フラグメントピークの種類，大きさが変わり，パターン係数($p = I_f / I_p$, I_f：フラグメントピーク高さ，I_p：ペアレントピーク高さ)も変化する。一般にイオン化電圧を上げていくと，Fig. 3 (b)のようにフラグメントピークの数と強度が増加する。本研究に関係して，定量を必要とする H_2, H_2O, CH_4, CO, CO_2, Ar, N_2などのイオン化電圧を Table 1 に示す[4]。上記ガスの分析には，Ar の第一イオン化電圧 15.8 volt 以上を必要とする。そこで本研究では，Ar の第二イオン化電圧 27.6 volt より小さい値で，装置の制約上(最低 20 volt)安定に動作しうる値としてイオン化電圧 24 volt を選定した。さらに，エミッション電流 1 mA，純 Ar 下全圧 8×10^{-7} torr の VLV 開度を標準条件として採用した。

3．2 ピーク強度に影響する因子

測定されるピーク強度から検量線によってガス濃度を求める場合，ピーク強度の再現性の高いことが望まれる。とくに本研究の最終目標が，ガス濃度変化から反応量を計算することにあるので，その際誤差が蓄積しないよう，できるだけ高い精度が望まれる。Fig. 4 は純 H_2 を試料として全圧と H_2 ($m/e = 2$)のピーク強度(I_2，以下同様に記す)を測定した例である。15 min の短時間内でも I_2 は大きく変動し，このままの値は分析データとして不適当なことを示している。全圧はイオン化室内の全イオン電流値（左縦軸）および電離真空計（B-A ゲージ）による真空度（右縦軸）として観測される。図中の全圧範囲では両者はよい直線関係を示す。この全圧の測定値も時間によって大きく変動する。電気的な原因によるほか，真空系の負圧変動なども影響すると思われる。さらに，全圧は被測定ガスの組成によっても変化する。Fig. 5 は H_2-CO_2 あるいは H_2-Ar 二成分系ガスの構成比(流量比，V_x / V_{Ar})を変えて全圧を測定したものである。一般に質量の大きな分子が多くなると，装置分析部内の全圧は低下し，真空度が上昇する傾向がある。Fig. 4 にみられるように，ピーク強度の変化は全圧の変化に対応しているようにもみられる。そこで全圧とピーク強度の関係を示したのが Fig. 6 (a)である。同図は H_2 40.9%, CH_4 9.65%, CO 39.62%, Ar 9.83%からなる標準ガス (Table 2 参照)について，VLV の開度を変えてペアレントピーク(CH_4 の場合は m/e=15 のフラグメントピーク)の強度を測定したものである。全圧の増加につれて I_x も増加するが，直線的な関係は得られていない。Fig. 6 (b)は VLV 開度を一定にして測定した Ar-X 二成分系混合ガスの X 濃度と I_x の関係を示したものである。低濃度域での直線性はよい

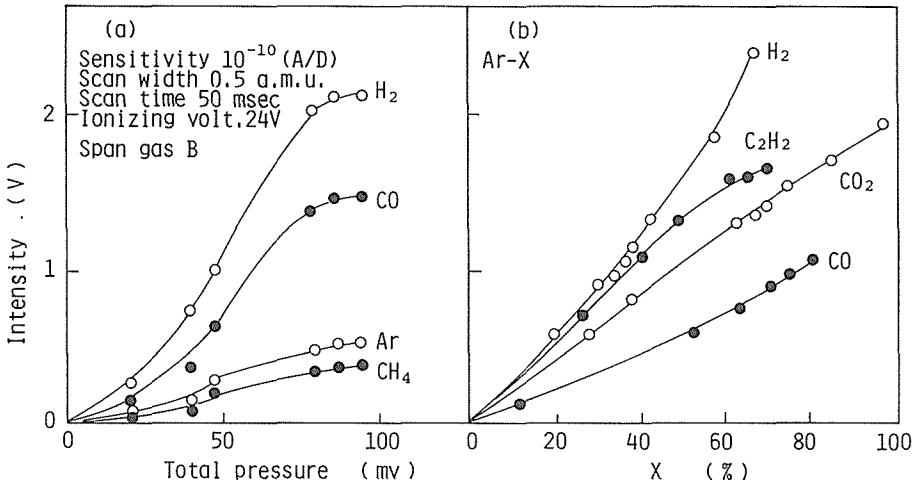

Fig. 6 Peak Heights as a Function of (a) Total Pressure and (b) Concentration of the Gas Species in Ar-X Mixture.

が，高濃度になると直線からの偏奇が著しい。ガス組成変化に伴なう全圧やイオン化特性の変化などによると思われる。

質量スペクトルのピーク強度によって定量分析を行う場合，次ぎの関係式が用いられる。すなわち，1，2．・・・・i，・・・・nなるn個の成分の混合気体を試料としたスペクトル中の任意の$m/e=j$なるイオンのピーク強度I_jは

$$I_j=\sum_{i=1}^{n} P_{ji}\,S_i\,C_i \qquad (1)$$

で表される。P_{ji}は成分iのm/eにおけるパターン係数で，測定法と成分によって決まる定数，S_iは成分iの感度で測定器特有の定数，C_iは成分iの分圧である。したがって，$P_{ji}S_i$があらかじめ濃度既知の標準ガスによって決められていれば，n個のピークを選択して得られるn個のn元一次方程式を解いて，全成分のそれぞれの分圧を求めることができる。しかしながら，これまでに見てきたように，本実験のような高濃度のガスには，(1)式の関係は有効に利用され得ないことがわかる。

3．3　対アルゴン組成比とピーク強度比の関係

前述したような，ガス濃度とピーク強度間に成立すると期待された直線的関係は，QMSの測定条件（VLV開度，イオン化電圧，エミッション電流，温度など）をうまく管理しても変動が大きく，精度的に定量分析用の検量線には用い得ない。そこでピーク強度変動の要因をキャンセルするために，稀ガスArの強度をインジケータとして用い，これによって規格化した指標I_x/I_{40}を各成分の対Ar組成比V_x/V_{Ar}に対しプロットした。Fig. 7はAr-X二成分系に対する結果であるが，時間変動なども比較的よく相殺され，高濃度までよい直線性を示しているのがわかる。Fig. 7の関係は，Ar-X二成分系に関して次式が成立することを示している。

$$I_x/I_{40}=a+b(V_x/V_{Ar}) \qquad (2)$$

測定ガスをイオン化室内に導くと，分子のイオン化に伴う解離によってフラグメントイオンが生成する。Fig. 2にみられた$m/e=12$，13，14，15，などのピークは，CH_4がこうして分解して

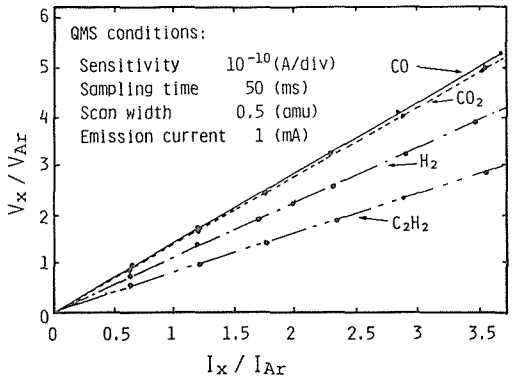

Fig. 7 Linear Relationship between Ratio of Flow Rate (V_X/V_{Ar}) and Normalized Peak Height (I_x/I_{Ar})

comp. \ m/e	2	15	16	26	28	40	44
H_2	◎						
CH_4		● 0.88	◎				
C_2H_2				◎			
CO			● 0.02		◎		
Ar						◎	
CO_2			● 0.09		● 0.09		◎

◎ parent peak
● fragment peak

Fig. 8 Parent Peak and Fragment Peak of Various Gas Species.

できたフラグメントイオンのピークである。注目成分のペアレント（親）ピーク（解離しない分子イオンのピーク）に，このような他成分のフラグメントピークが重なると二成分系での(2)式は成立しなくなる。本研究で定量を要するガス成分のペアレントピークとフラグメントピークの主なものを Fig. 8 に示した。●印の数字は磁場型質量分析計で得られたパターン係数の文献値[5]を示す。CH_4 のペアレントピーク（$m/e=16$）は CO，CO_2 のフラグメントイオン O^- のピークと重なるので，相対的に強度の大きい m/e=15 で測定できるが，CO は $m/e=28$ のほかに適当なフラグメントイオンが存在せず，CO_2 のフラグメント CO^+ の分だけ補正する必要がある。さらに図に示していないが，H_2 の $m/e=2$ には CH_4，C_2H_2 などの微少なフラグメントイオンが重畳しており，ときにはそれらの補正も必要である。このため(2)式を多成分系に拡張する。(2)式の一般形は，

$$I_j/I_{40}=a_j+\sum b_{ji}V_i/V_{Ar} \tag{3}$$

j は測定ピークの m/e，i は被測定ガス中の $\boldsymbol{Ar}$ を除く分子種を表わす。標準ガスによって，係数 a_{ji} をあらかじめ求めておけば，試料ガスについて I_j/I_{40} を測定し，連立方程式を解くことにより各々の V_i/V_{Ar} を決定できる。基準ガス $\boldsymbol{Ar}$ の流量 V_{Ar} を既知一定としておけば各成分の流量，さらには濃度を決定できる。

ここで取扱うガス成分のうち，Fig. 8 からもわかるように，事実上多成分に拡張を要するのは CO である。(3)式を適用すれば，

$$I_{28}/I_{40}=a_{28}+b_{28,CO}V_{CO}/V_{Ar}+b_{28,CO_2}V_{CO_2}/V_{Ar} \tag{4}$$

また I_{44} について，

$$I_{44}/I_{40}=a_{44}+b_{44,CO_2}V_{CO_2}/V_{Ar} \tag{5}$$

I_{44}/I_{40} の実測値から(5)式によって V_{CO_2}/V_{Ar} を求める。これと I_{28}/I_{40} の測定値から(4)式によって V_{CO}/V_{Ar}，続いて V_{CO} を決定する。磁場型質量分析計の場合，パターン係数は既知であり安定的に使用しうるといわれる。例えば，I_{44} の値から CO_2 濃度を決め，これに既知のパターン係数を乗じた値を I_{28} の値から差引いて直ちに CO 濃度を求めることができる。これらの係数は四重極型質

量分析計には適用できず，また装置条件によって変化するもので，(3)式の係数をその条件ごとに実測しておく必要がある。被測定ガス中に H_2 などの還元成分が混合している場合，2000 k にも達するイオン源 W フィラメント表面で，$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ の反応が生じ，CO のパターン係数が増加する可能性もある[6,7]。これを調べたのが Fig. 9 である。Ar-CO_2 あるいは Ar-CO_2-H_2 混合ガスについて，他成分の流量を一定として，CO_2 量を変化させてフラグメントイオン CO^+ のピーク強度変化を測定した。本実験の範囲内では H_2 の存在にかかわらず CO^+ の強度には変化が見られなかった。またブランク値（Ar のみのときの I_{28}，I_{40}の値）の影響が少ない CO_2 高濃度側でのパターン係数は一定値となり，図の測定条件では，磁場型より小さい 0.06 となっている。低 CO_2 濃度で直線から偏るのは，ブランク値の影響である。(4)，(5)式の定係数を決定する際，ブランク値を差引いた正味のピーク強度で評価する必要があることを示唆するものと思われる。さらに，各測定ごとに問題とされる範囲について定係数を求めておけば，そのパターン係数の小さいことと相まって実用的には充分であると結論される。

3．4　混合ガス中成分水蒸気（H_2O）の定量

直接製鉄プロセスでは炭化水素の水蒸気改質によって還元ガスを製造するため，多量の H_2O を吹込む。また鉄鉱石の H_2 還元によっても H_2O が生成するので，これらのプロセスの研究，制御には H_2O の分析が不可欠である。質量分析計で H_2O を分析する場合，これが極く低濃度であれば，試料ガスに含めてイオン化室に直接導入しても問題は少ないが，本研究で予想されるように，数十%にも及ぶ高濃度では不可能とされている。そこで高濃度 H_2O を含む試料ガスを QMS へ直接導入することの可否および他の方策について検討した。

一定温度に保持した恒温水槽の中に洗気瓶を直列に二本セットする。一端から乾燥 Ar を約 1000 Ncm^3/min の一定量流して水蒸気飽和とし，VLV に導く。恒温水槽の温度は±0.3℃（60℃の飽和水蒸気濃度で 0.3%に相当）以内に制御した。また水槽からの配管および VLV にはヒートテープを巻き，80～90℃に加熱保持し，結露することがないよう注意した。とくに，VLV の加熱温度が変化すると，弁の開度が熱膨張によって変わり，正確な分析値が得られないので，その制御には細心の注意をはらった。結果の一例を Fig.10 に示す。横軸の水蒸気濃度は，VLV への枝管分岐後に吸湿剤を接続し，その重量変化から算出した。この値は大気圧，洗気瓶内圧力および温度を考慮したときの飽和水蒸気の文献値[8]と等しいことが確かめられている。$m/e = 18$ のピーク強度 I_{18}は，H_2O が約 15%以上でほゞ一定値となり，濃度に依存しなくなる。これに対し，Ar の $m/e = 40$ のピーク値は減少を続ける。I_{18}/I_{40}の値と，H_2O 濃度を流量に換算して得た V_{H_2O}/V_{Ar} の関係も同図に示した。H_2O 濃度によって，勾配は異なるものの，ピーク強度比は流量比とともに直線的に増加し，一次回帰の相関係数も 0.99 以上となった。Ar-H_2O 二成分系では，被測定ガスの直接導入によっても定量分析が可能であることを意味している。しかしながら，多成分を同時にかつ応答性よく分析するためには次の点で問題がある。

(1) 高濃度の H_2O を含むガスを QMS へ導入すると，H_2O の解離によって I_2 (H_2^+) が増加する上，その変動が大きくなる。

(2) CO, CO_2 を同時に含むときは，水性ガスシフト反応によって I_{28}，I_{44}に影響を及ぼす可能性がある。

(3) 装置内での H_2O の吸着により，他の成分を分析する際，濃度変化に対する応答性が悪くなる。さらに装置操作上以下の問題がある。

(4) VLV の保温状態を再現することは難しく，実験ごとにピーク強度の測定値が大きく変化す

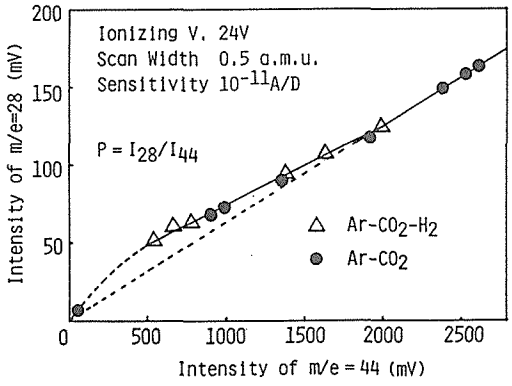

Fig. 9 Relationship between Intensities of Fragment Ion (m/e=28) and Parent Ion of CO_2 (m/e=44).

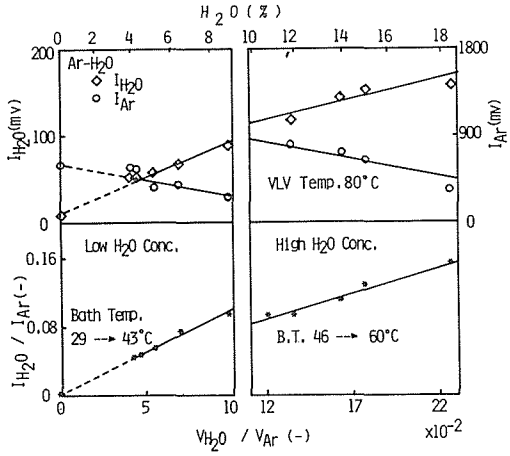

Fig.10 Effect of Ratios of Flow Rate (V_{H_2O}/V_{Ar}) on Heights of Parent Peak of Water Vapour and Argon, and Linear Relationship between I_{H_2O}/I_{Ar} and V_{H_2O}/V_{Ar}.

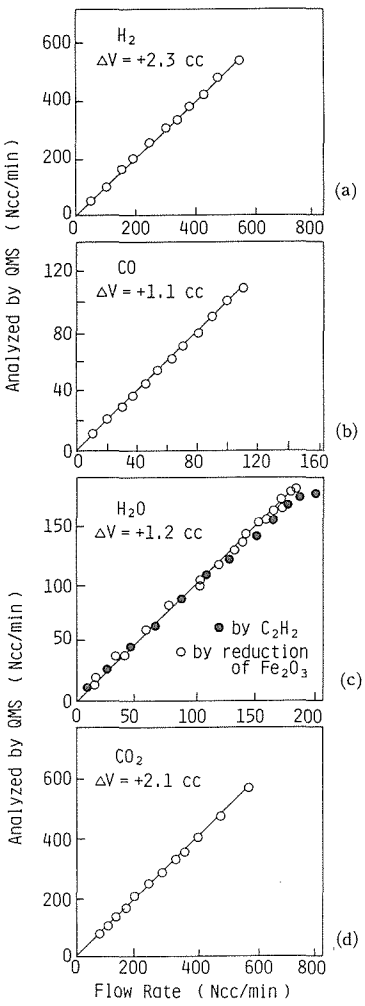

Fig.11 Comparison of Flow Rates Determined by QMS with the values Measured by Gas Volumeter at STP.

る。

(5) ブランク値の低下と安定を計るために，頻繁にベーキングを施す必要が生ずる。

(6) イオン化源フィラメントの酸化により寿命が低下する。

(7) 真空ポンプに水分が溜り，排気性能が低下する。

以上の問題点を解決するため，被測定ガス中の H_2O を C_2H_2 に転化してから測定する方法を検討した。C_2H_2 の定量はペアレントピーク強度I_{26}で行なう。Fig. 7 に示したように，感度も高く，またイオン化電圧を高くしなければ，I_2 などのフラグメントピークの影響も少なく，好都合である。転化には次の反応を用いた。

$$CaC_2+2H_2O=Ca(OH)_2+C_2H_2 \qquad (6)$$

CaC_2 は市販の塊状試薬を破砕し，6-9 mesh に整粒したもの 200 g をガラス製反応筒につめ使用した。被検ガスは Ar-H_2O 二成分混合ガス 2000 Ncm^3/min とし，種々の H_2O 濃度のものに

ついて実験した反応筒からのガスの微少量を$m/e=26$と$m/e=18$のピークを用いてC_2H_2とH_2Oの強度を測定する。大部分は吸湿筒に通し，吸湿剤の重量変化を測定し，転化率を計算した。その結果，H_2O濃度が約5％以下（H_2O流量で約100 Ncm³/minに相当）で，かつ，反応水分量が転化剤重量の約10%までは，100%C_2H_2に転化される。しかし，H_2O濃度が増すと，時間の経過とともに粒子表面反応層の拡散抵抗が大きくなり，転化効率が減少する。さらに，CaC_2表面に生成した$Ca(OH)_2$は粉化しやすく，反応筒が通気不良を起こしやすい欠点がある。CaC_2の量，粒子サイズを含めた転化剤の性能向上と反応装置の改良が今後の課題と思われる。

これによる測定結果を●印としてFig.11(c)に示した。流量100 Ncm³/min程度までは良好に測定できていることがわかる。

3．5　ガス分析計の操作法と測定結果

以上のような検討に基づき分析操作手順を次のように定めた。

(1) 分析管をベーキングと排気によって残留ガス分圧を充分低く保ち，3×10^{-8} torr以上の高真空にしておく。

(2) 目的とするすべての成分を含む混合ガスを導入してピーク位置の探査を行なう。

(3) ガスを純Ar（N 55級以上）に切り替え，各成分に応じた使用ピークの強度を測定して零点とする。

(4) Table 2に示すような構成ガスからなる二種の標準ガスを用いて，ピーク強度を測定し，零点の値と合わせて(2)式の係数を決定する。COについてはI_{28}とI_{44}に関する値を使って重回帰分析を行ない(4)式の係数を決める。

(5) さらに，被検ガスの推定組成に相当する混合ガスを作成して分析し，その範囲内で実験式係数の微調整を行なう。

このようにして測定した結果の一例を，一部の成分についてFig.11に示す。湿式流量計で測定した流量（温圧補正し，標準状態に換算したもの）を横軸に，Ar流量を1000 Ncm³/min一定として，QMSから求めた各成分の流量を縦軸に与えた。真値と考えられる横軸の値とどの成分でもよい一致を示す。図の流量範囲で，変動係数から求めた誤差は1～2 Ncm³/minにとどまっている。なお，H_2O流量の場合，前述のC_2H_2に転換して測定した●印は，高流量側で誤差が大きいことがわかる。一方○印は鉄鉱石の水素還元の際の排出ガスを除湿後，QMSでH_2分析し，H_2バランスから計算によってH_2O流量を求めたものである。鉄鉱石の反応量から計算した横軸の値と一致し，生成ガス中の水分を充分に除去すれば，H_2バランスによってもH_2O流量の測定が精度よく行えることを示している。

4．結　　言

QMSを用いたプロセスガスの定量法について検討した。その結果以下の結論が得られた。

(1) 各成分のピーク強度とArのピーク強度の比は，対Ar流量比とよい直線関係を示し，検量線として用いうる。

(2) COの場合のように，他成分のフラグメントイオンの強度と重畳するとき，関係成分の対Ar流量比を説明変数とした線形重回帰分析が有効に適用できる。

(3) H_2Oを含む被測定ガスをQMSへの直接導入した場合，H_2Oの定量は可能であるが，他成分のバックグラウンドの増加，応答速度の低下など好ましくない影響がみられる。

(4) H_2OをCaC_2によってC_2H_2に転化して分析する場合，QMS分析上支障はないが，H_2O濃

度5％以上になると転化効率が低下し誤差が大きくなる。

参考文献

1) W. Paul, H. P. Reinhard and U. von Zahn: Z. Phys., 152 (1958), p. 143
2) 不破敬一郎，藤井敏博：四重極質量分析計・原理と応用，(1977)，[講談社]
3) W. Paul and H. Steinwedel: Z. Naturforsch., 82 (1953), 6z 448
4) 日本化学会編：化学便覧，(1975)，[丸善]
5) K. Muysers and U. Schmidt: Respirations-Massenspektrometrie, (1969), [F. K. Schattauer Verlag]
6) T. W. Hickmott: J. Appl, Phys., 31 (1960), p. 128
7) J. H. Singleton: J. Vacuum Sci. Technol., 4 (1967), p. 103
8) O. C. Bridgeman and E. W. Aldrich: J. Heat Transfer, 86 (1964), p. 279

(以上)