

infiTOF による 蒸発燃焼過程の高速リアルタイムモニタリング

キーワード：燃焼モニタリング、高速リアルタイムモニタリング、高質量分解能

概要

- infiTOF を用いて、アルコール蒸気の瞬間的な燃焼過程を高速かつリアルタイムにモニタリングしました。
- 破碎発生ガス分析／半導体プロセスガス分析／加熱発生ガス分析などの分野において、瞬間的な反応をリアルタイムにモニタリングしたい場面や整数質量が同じイオンが複数存在する反応でそれらを個々に特定してモニタリングしたい場面で、infiTOF が優れた役割を果せることを明らかにしました。

はじめに

破碎発生ガス分析^[1]／半導体プロセスガス分析^[2]／加熱発生ガス分析^[3]などの分野では、測定対象に熱的あるいは物理的な変化を与えたときに発生するガス成分の分析や変化を与える前後に存在するガス成分の濃度変化のモニタリングが実施されます。これらのガス分析には一般的に GC や GC-MS が用いられます。しかし、これらの分野ではリアルタイム性が重視されるため複数の発生ガス成分の濃度を数秒単位で測定したいという要求が多く、一般的な GC や GC-MS での測定はこのような要求に応えるのは困難です。四重極質量分析計（以下、QMS）に発生ガスを直接導入して数秒間隔で測定される場合もありますが、測定対象が特定された場合に限定されます。発生ガスが特定されていない場合は、QMS の質量分解能・質量精度では発生ガスを確実に同定してモニタリングするのは困難です。

本アプリケーションノートでは、高質量分解能を有する infiTOF を用いて、アルコール蒸気に着火した際に生じる瞬間的な燃焼過程を高速かつリアルタイムにモニタリングして分析した結果を報告します。

測定条件

Fig. 1 に、本測定に用いた実験系を示します。測定対象のアルコールとしてイソプロピルアルコールを使用しました。ガラス容器にイソプロピルアルコールを 100 uL 程度滴下して、容器内で完全に気化させました。infiTOF のイオン源には $\phi 0.1 \times 1 \text{ m}$ のフューズドシリカキャピラリーカラムを接続し、このキャピラリーカラムをガラス容器内に挿入して容器内の気体を連続的に infiTOF のイオン源に導入しました。測定を開始したのち、ガラス容器に火を近づけて容器内の気体に着火し、その燃焼過程をモニタリングしました。

infiTOF は、高分解能モード（設定した 20 周回は分解能 8000 程度）に設定し、測定対象成分のシグナル強度を 100 ミリ秒間隔で測定しました（Table.1 に、詳細な測定条件を示します。）

Table.1 燃焼過程モニタリングの測定条件

項目	内容
使用装置	infiTOF (MS-UHV-Pro)
使用ガス	イソプロピルアルコール蒸気+アンビエント空気
サンプルガス流量	約 1 [cc/min]
EIイオン化エネルギー	70 [eV]
infiTOF周回数	20周回

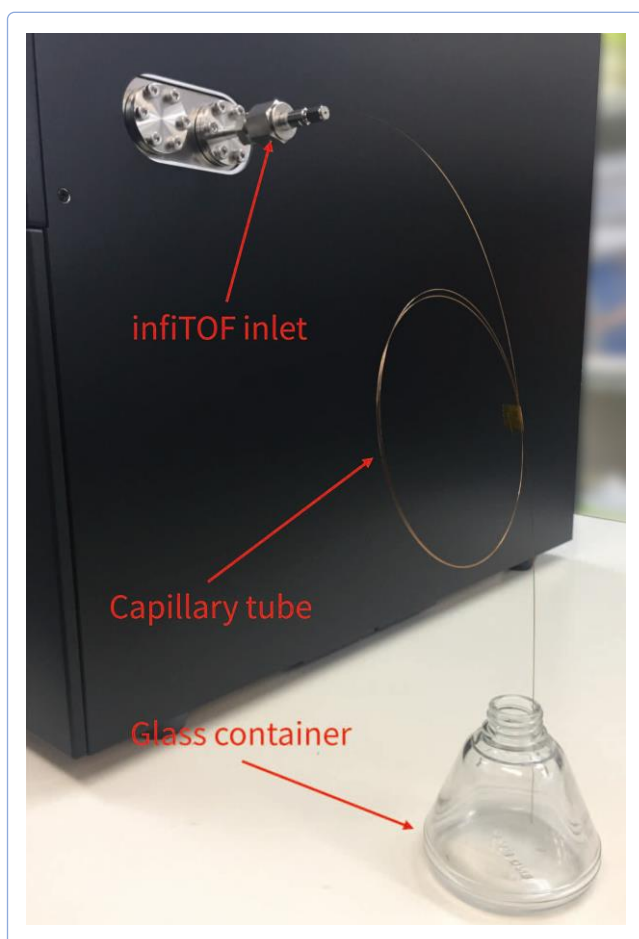
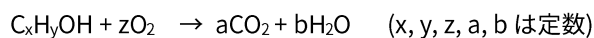


Fig. 1 イソプロピルアルコールの蒸発燃焼の実験系

結果と考察

以下の反応式は、アルコール分子 ($\text{C}_x\text{H}_y\text{OH}$) と酸素分子 (O_2) が反応し、二酸化炭素分子 (CO_2) と水分子 (H_2O) が生成されるアルコールの燃焼過程を示しています。



本測定では、この反応に関係する 4 種類のイオン (H_2O^+ / O_2^+ / CO_2^+ / $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$) と後述する 1 種類のイオン ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$) のマスクロマトグラムをモニタリングしました。（今回の測定条件によるイソプロピルアルコールの電子イオン化では、イソプロピルアルコールの分子イオン $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}^+$ よりもフラグメントイオンである $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ が大きな強度で観測されたので、 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}^+$ の代わりに $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ をモニタリングしました。）

・高速リアルタイムモニタリング

測定開始から 14 秒付近で、ガラス容器内の気体に着火しました。Fig. 2 に、着火前後の各イオンに対するマスクロマトグラムの変化を示します。

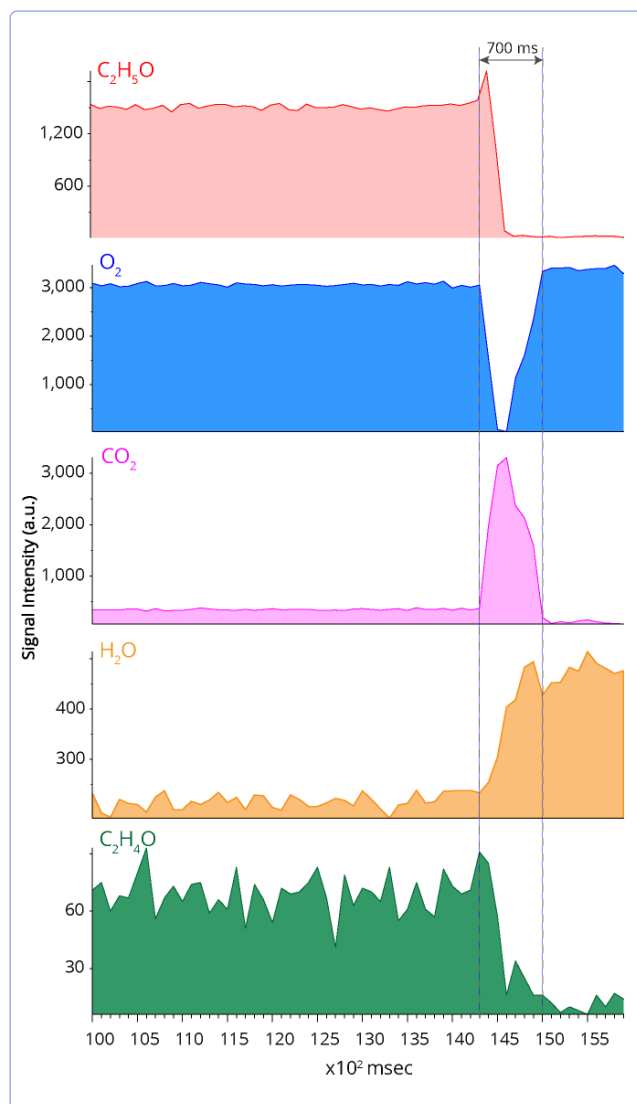


Fig. 2 アルコール燃焼反応に関連のあるイオン種のマスクロマトグラム

着火した瞬間に、 $C_2H_5O^+$ と O_2^+ が急激に減少し、 H_2O^+ と CO_2^+ が急激に増加するという結果が得られました。この結果は、前述の反応式と一致します。 CO_2^+ は、容器内のイソプロピルアルコール蒸気が完全に燃焼された瞬間から、減少に転じているのが確認できます。また、いったん減少していた O_2^+ は同じ瞬間から元の強度に戻っています。

このモニタリング結果から、瞬間的な反応をリアルタイムにモニタリングしたい場面において infiTOF で優れた測定結果が得られることを明らかにしました。

・高質量分解能

今回の反応を infiTOF でモニタリングしたとき、マススペクトルの m/z 44 の領域にふたつのピークが観測されました。(Fig. 3 に、 m/z 44 周辺のマススペクトルを示します。)

それぞれのピークを精密質量測定した結果、 CO_2^+ と $C_2H_4O^+$ であることがわかりました。($C_2H_4O^+$ は、 $C_3H_8O^+$ のフラグメントイオンです。) これらのイオンの質量差は非常に小さいに関わらず、infiTOF の高質量分解能によって完全に分離できています。その結果、Fig. 2 に示したマスクロマトグラムのように、質量差の非常に小さい CO_2^+ と $C_2H_4O^+$ のピークのシグナル強度が個々に変化する様子を正確に測定できました。

このように、整数質量が同じイオンが複数存在する反応でそれらを個々に特定してモニタリングしたい場面において infiTOF で優れた測定結果が得られることを明らかにしました。

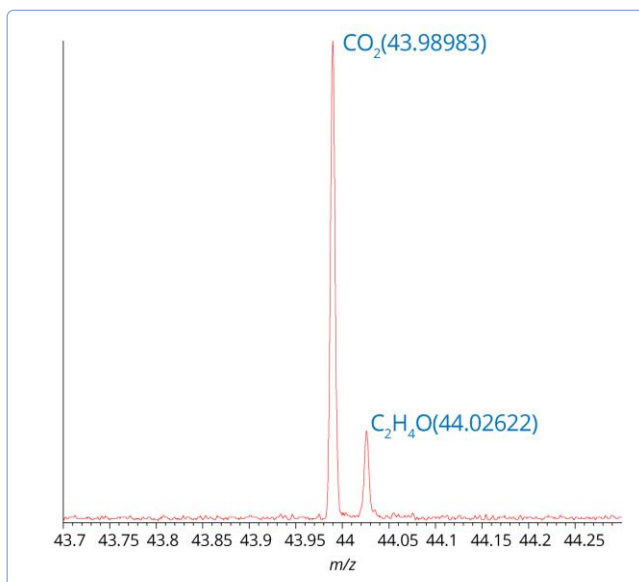


Fig. 3 m/z 44 付近のマススペクトル

おわりに

弊社製 infiTOF を用いて、アルコール蒸気の瞬間的な燃焼過程を高速かつリアルタイムにモニタリングしました。infiTOF は、着火から 700 ミリ秒程度の瞬間的な燃焼反応として、 $C_2H_5O^+$ と O_2^+ が減少し、 CO_2^+ と H_2O^+ が増加する様子を捉えることができました。また、infiTOF の高質量分解能の特徴によってマススペクトル上で CO_2^+ に近接する $C_2H_4O^+$ を分離して特定し、それぞれの強度変化を個々のマスクロマトグラムとして捉えることもできました。

このように、瞬間的な反応を高速かつリアルタイムにモニタリングできることや整数質量が同じイオンが複数存在する反応でそれらを個々に特定してモニタリングできることから、破碎発生ガス分析/半導体プロセスガス分析/加熱発生ガス分析などの分野においても infiTOF は優れた役割を果たすことができます。

- [1] 破碎発生ガス分析： ガラスやプラスチックなどの物体を破碎した際に放出される物体内部に含まれるガスを分析します。
- [2] 半導体プロセスガス分析： 半導体プロセスで使用されるさまざまなガス成分や反応によって発生するガス成分の濃度を連続的にモニタリングします。
- [3] 加熱発生ガス分析： 樹脂や新素材などを加熱した際に発生するガスを分析します。

MSI.TOKYO 株式会社

<http://msi.tokyo/>

〒182-0036 東京都調布市飛田給 1-3-10

TEL : 042-426-4581 FAX : 042-426-4585

E-mail : info@msi-tokyo.com