

航空宇宙技術研究所資料

TM-69

質量分析計による水蒸気を含む試料のガス分析

齋藤 隆・堀内正司・中村浩子

1965 年 12 月

航空宇宙技術研究所

既 刊 資 料

TM- 1	高マッハ数風洞について (I)	1961年11月	平橋 樋三	木本 一	清水 福寿
TM- 2	航空技術研究所計数型電子計算機設備 プログラムライブラリー (I)	1962年 2 月	三能 鳥良	戸川 隼人	橋垣 芳保
TM- 4	18cm×20cm 超音速風洞について	1962年 5 月	長洲 秀夫	井上 政一	藤田 幸雄
TM- 5	遷音速流の線型理論	1962年 8 月	細川 巖登	井上 政一	
TM- 6	18cm×18cm 遷音速風洞整備試験	1962年 8 月	橋本 和之	山根 皓三	井上 政一
TM- 7	慣性力形疲労試験機	1962年 8 月	竹内 池田	坂元 思無	
TM- 8	アルミ合金の前歴が疲れ寿命に およぼす実験的研究	1962年 9 月			
TM- 9	方向性次元解析と相似解に関する覚書	1963年 2 月	甲藤 好郎	小出 勉	
TM-10	DATATRON 205 用 ALGOL 58 使用法について	1963年 2 月	高橋 利之		
TM-11	光弾性による高速車盤の縮模様	1963年 2 月	永井 文雄	小川 鉦一	
TM-12	コーティングの断熱効果に関する実験	1963年 3 月	林 幸彦		
TM-13	遷音速における 45° 後退角翼の予備的 フラッタ実験	1963年 3 月	中井 映一	小原 英	
TM-14	変断面片持梁固有振動数の一計算方法 について	1963年 3 月	中井 映一	小原 英	
TM-16	フラッタ試験設備測定部変換ノズルの 予備試験	1963年 4 月	中井 映一	小原 英	
TM-17	VTOL 機用 Jet Lift Engine に関す る一考察	1963年 5 月	高井 俊忠	橋本 正昭	
TM-18	ヘリコプター振動のパワースペクトル 解析	1963年 6 月	山崎 竜夫		
TM-19	吹出式超音速風洞による実験データの 処理方式について (I)	1963年 6 月	新井 忠	原 亘利	
TM-20	1m×1m 吹出式超音速風における AGARD 標準模型 B の三分力試験	1963年 7 月	高木 廣治	谷 喬忠	
TM-21	国産中型輸送機 YS-11 主翼疲労試験 (第 I 報)	1963年 9 月	斎藤 秀夫	新井 宗四	
TM-24	円輪と薄肉円筒の回転強度の関係	1963年11月	北谷 内文	中井 治	
TM-25	DATATRON 205 用 ALGOL 58 の Procedures ライブラリー	1964年 1 月	永高 橋利		
TM-26	吹出式風洞の圧力制御 (フラッタ試験 設備の場合)	1964年 1 月	橋爪 宏	中井 映一	
TM-28	一段式観測ロケットの超音速風洞試験	1964年 1 月	谷柳 盛三	原 亘利	
TM-29	遷音速フラッタ試験設備の改造および 整備試験	1964年 2 月	中井 映一	原 亘利	
TM-30	二段式ロケット飛しょう体の揚力およ び圧力中心推定法	1964年 3 月	安藤 泰勝	高宮 俊政	
TM-31	亜音速ジェット輸送機の遷音速風洞に おける試験	1964年 3 月	小橋 安次郎		
TM-32	遷音速風洞の防音	1954年 4 月	河崎 俊夫	竹内 理	
TM-33	非定常境界層の遷移の研究に使用され た定温度型熱線風速計について	1964年 4 月	牛田 健二	高橋 宏	
TM-34	極超音速風洞ノズルの境界層補正につ いて	1964年 5 月	榎並 敬之	山本 稀義	
TM-37	気体の不完全性を考慮した極超音速風 洞ノズルの設計計算法	1964年 5 月	長洲 秀夫		
TM-38	AGARD-A 標準模型の超音速三分力 試験	1964年 6 月	毛利 浩		
TM-39	相似極超音速流におかれた半球面上の 境界層の遷移に及ぼす粗さと冷却の 結合影響	1964年 7 月	高木 廣治	斎藤 秀夫	
TM-40	国産中型輸送機 YS-11 胴体疲労試験 (I)	1964年 9 月	高石 原久		
TM-41	抵抗線歪ゲージのゲージ率測定	1964年10月	石井 孝雄		
TM-42	実在着水条件の測定について	1964年10月	田畑 浄治	大坪 孔治	
TM-44	高負荷燃焼器 (アニューラ模型) の実験 結果	1964年12月	田滝 関昌	田寺 木一	
TM-46	翼洞結合金具の疲労特性	1964年12月	古泉 日出	鈴木 邦男	
TM-47	ローター後流中のヘリコプター胴体の 抵抗について	1965年 1 月	大塚 貞吉	石井 浅五郎	
			松本 宏	山中 国雅	
			広木 和之	藤枝 郭俊	
			竹内 和之	岡 遠一	
			幸尾 治朗		

質量分析計による水蒸気を含む試料のガス分析*

斎藤 隆**, 堀内正司**, 中村浩子**

1. ま え が き

質量分析計によるガス分析にあたっては、水蒸気は内壁面への強い吸着作用のため、その導入は極力避けることを原則としている。したがって一般に水分を含んだ試料は、あらかじめ脱湿して測定を行ない、水分は脱湿剤の重量変化等により定量する。また重水の水素同位体存在比を測定する場合には、重水を適当な方法によって水素ガスに変換して、質量分析計で存在比の測定を行なうことが一般的な方法としてとられている¹⁾。

しかしジェットエンジン燃焼器内部での燃焼生成物を採取し、全ガス組成を測定する場合においては、その採取位置および燃焼条件によっては未燃のジェット燃料等の高沸点物質を含むため、水蒸気のみを除去を効果的に行なうことが困難な場合が多い。このため水蒸気を含む試料を質量分析計に導入する際に、脱湿等なんらかの前処理を行わずにそのまま直接導入して測定する場合について、その可能性と問題点を実験的に検討した。

2. 実 験 装 置

実験装置は、当所原動機部の CEC 21-620A型質量分析計を用いた。その主要性能は次のとおりである。

走査方式 : 電場 (トロコイド型)

分解能 : $M/\Delta M=130$

電子加速電圧 : 70V

衝撃電子電流 : 0~100 μ A 可変

試料導入系 : 全ステンレス製 (150°Cまでの加熱可能)

図1にこの装置の試料導入系統を示す。一般にガス試料は、試料容器からピペットに導入し、これを試料留に膨脹させて圧力を測定する。その後試料は、連結管を経て分子流リークからイオン化

* 昭和40年12月16日

** 原動機部

室へ分子流流出を行ない、イオン化室で電子衝撃により各ボンド間の開裂を生じて、物質に固有の質量スペクトルを与える。この場合の質量スペクトルのパターンにより物質の定性分析が可能であり、また与えるイオン強度により試料留内の圧力が算出できる。

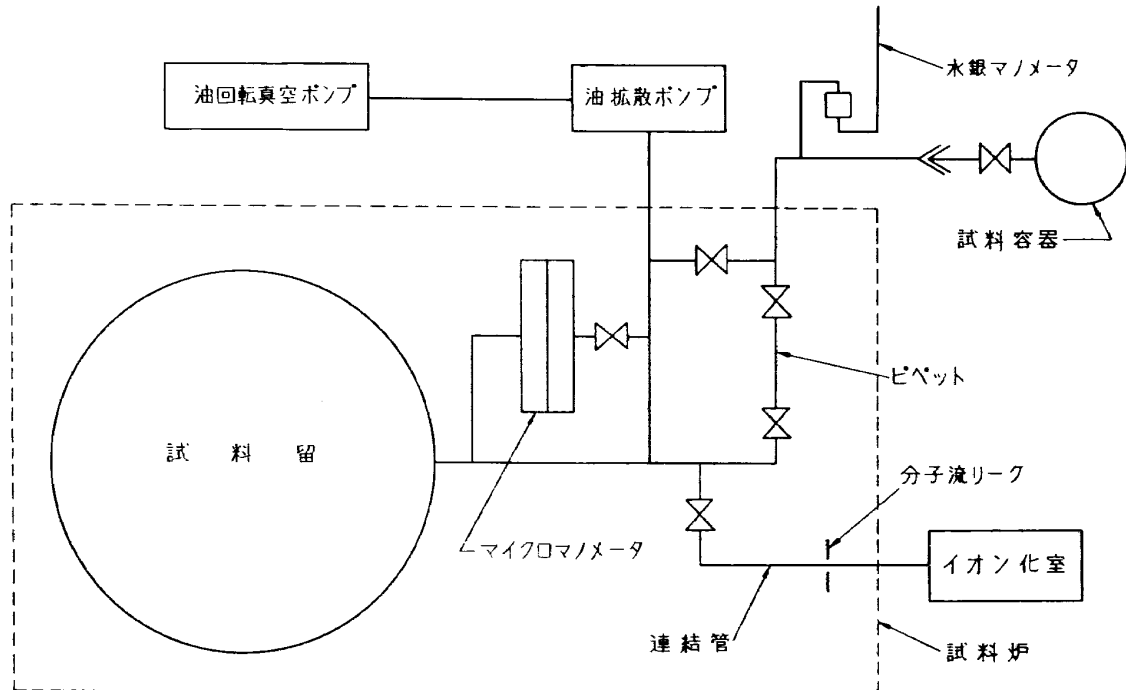


図1 質量分析計試料導入系統

図1の試料導入系は、連結管がコバルト金属を介してステンレスに接合したパイレックスガラス製であるのと、バルブディスクにテフロンを使用している以外は、すべてステンレススチール製である。マイクロマンメータは、試料留での圧力を測定する薄膜容量型の微小圧力計で、ガスの種類による測定値の違いはない。その測圧範囲は、 $0.1\sim 150\mu\text{Hg}$ ($1\mu\text{Hg}=10^{-3}\text{mmHg}$)で、 $\pm 0.3\%$ の測定精度を持つ。ピペットの容積は約3cc、試料留の容積は約3lである。また試料容器からピペットまでの回路は、約64ccの容積を持ち、内径4mm長さ40cmのステンレス管で連結されている。

3. 混合試料中の水蒸気の直接測定についての問題点

一般に非吸着性のガス混合物の分析を行なう場合、試料容器中のガス試料は、上に述べた各導入の段階で、その組成を変えることなくイオン化室へ流入し（厳密には、試料留内の組成は、分子流流出による質量差別効果のために、時間とともに重い成分の比率が大きくなる。）、試料留内の分圧に応じたイオン強度を与える。

しかし水蒸気を含む試料を測定する場合、上に述べた導入の各段階において吸着による組成変化が起こることは、当然予想されることである。すなわち、(i) ピペットまでの比較的高い圧力範囲での吸着、(ii) 試料留内壁への低圧力範囲での吸着、(iii) 分子流リークからイオン化室までを含む高真空領域での吸着による組成変化である。

水蒸気のガラス表面への吸着および脱離については、数多くの測定がなされているが (Razouk and Salemの論文²⁾にその要約がみられる。図2は、ピペット内圧力相当範囲での Salem²⁾ の測定結果であり、図3は試料留内圧力相当範囲での Frank³⁾の測定結果である。), その結果はかなりまちまちである。その原因としては、(i) 吸着面の表面状態を必要に応じて再現できるように、はっきり指定できないこと、(ii) 吸着真表面積の測定がむずかしいことなどによると考えられる。

したがって質量分析計による水蒸気の測定の際に、測定した試料留内圧力に、吸着を考慮した補正を加えて、正確な導入水蒸気量を得ることは実用上非常に困難である。しかし、もし實際上導入の各段階で示す水蒸気圧と、その前段階での水蒸気圧との間に (ピペット内圧力と試料容器内圧力、試料留内圧力とピペット内圧力の間など)、再現性のある関係が存在するならば、その関係を用いて分析値を得る可能性がある。

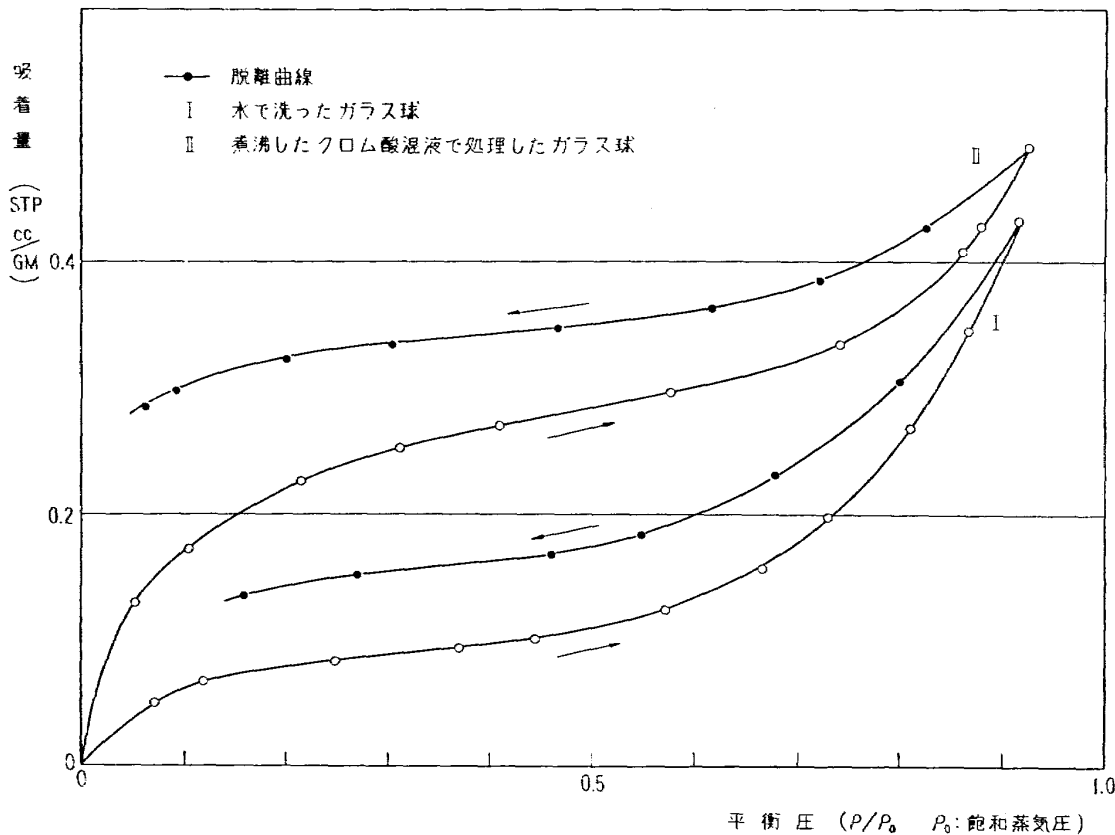


図2 ガラス球* 表面への水蒸気の吸着等温線 (35°C)

注) * 球径は平均0.0049cm

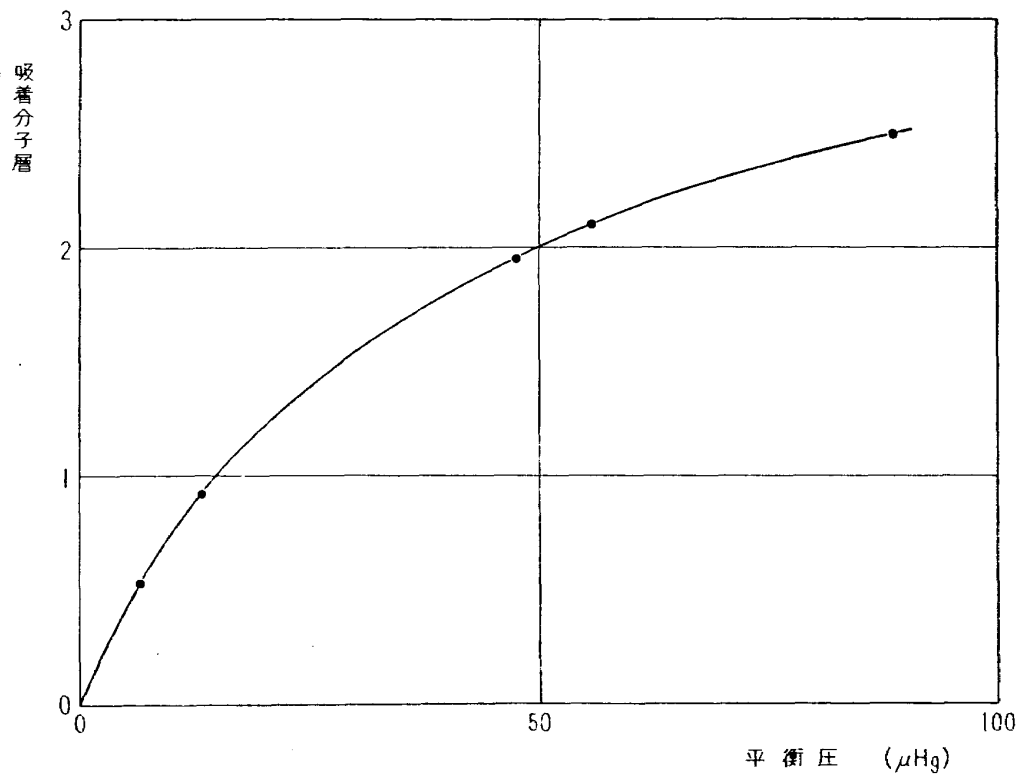


図3 ガラス壁面* への水蒸気の吸着等温線 (20°C)
注) * クロム酸混液に1週間浸し, その間数回煮沸

4. 試料留内での水蒸気の吸着

実験に先だって, これまで質量分析計に水蒸気を導入したときにみられた一二の現象について述べる。

図4は, 系統図の連結管上部のV-4を締めて, 管内の水蒸気圧力の減少を, 水蒸気の $M/e=18$ のイオン強度を連続測定することによって示したものである(水蒸気の場合も, そのイオン強度を測定することによって, 試料留内圧力とすることができる(「6」参照))。

ここにおいて理論曲線とは, 吸着および脱離がないと考えた場合の $M/e=18$ のイオン強度の減少を(すなわち水蒸気圧力の減少を), アルゴンの圧力減少実測値から次の式によって求めた。

$$P_t = P_0 e^{-\frac{S}{V}t}$$

ここに V は連結管容積, S は分子流リークのコンドクタンスで容積流量を示し, この S は流出気体の分子量と次の関係がある。

$$S = K\sqrt{T/M}$$

ここに M は分子量, T は絶対温度を表わし, K は気体の種類によらず分子流リークの寸法で決まる定数である。なお分子流リークから分子流流出を行なうとき, 水蒸気分子は2分子会合しているも

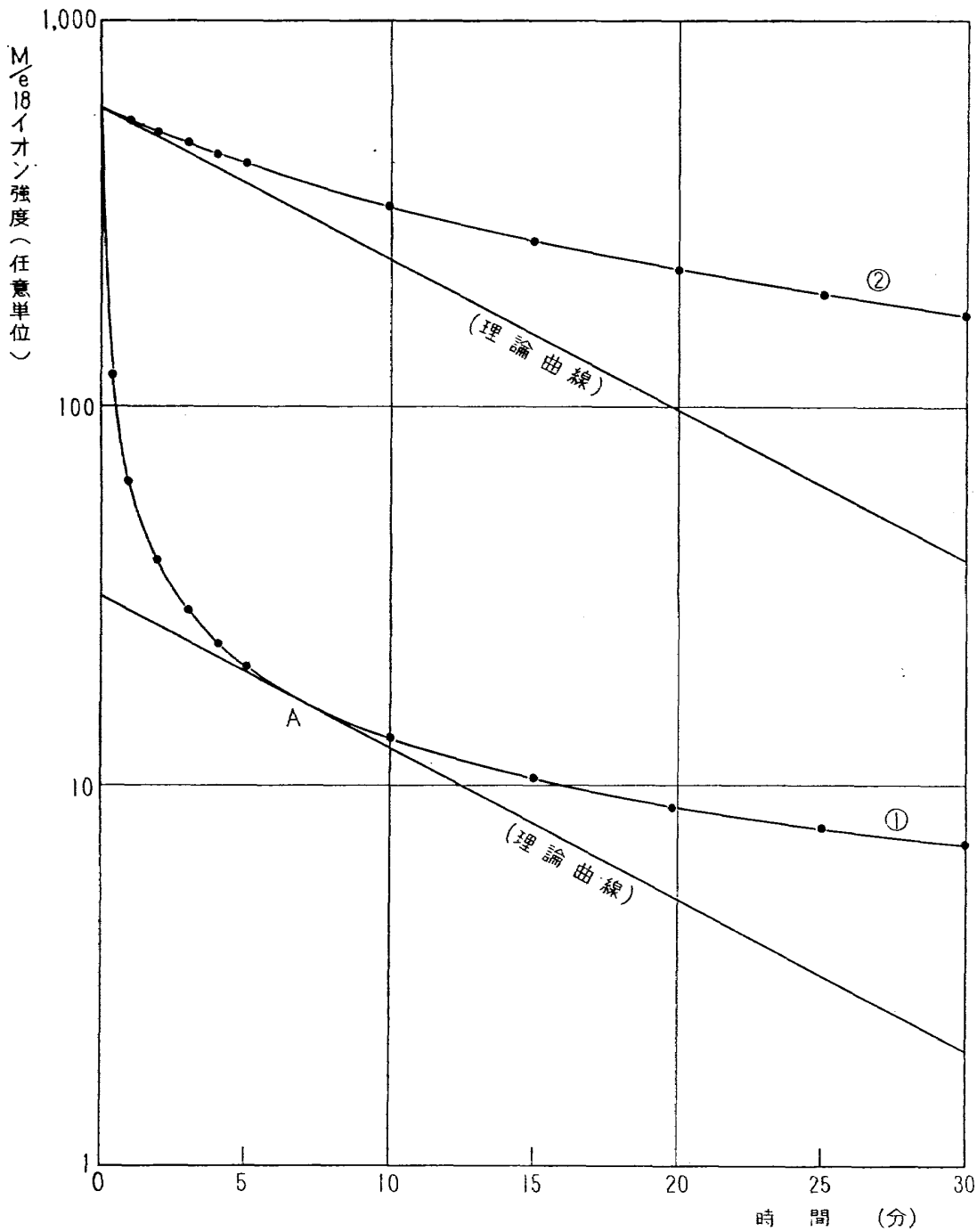


図4 連結管内の水蒸気の圧力減少

のとする報告⁴⁾もあるが、そのように考える根拠が薄いので、この場合水蒸気は1分子で流出しているものとした。

①は、室温で1時間排気をした後に連結管内に水蒸気を導入し、ただちにV-4を閉じた場合で、理論曲線との接点Aより左側において、顕著な壁面への吸着作用が認められる。これに対して右側では、壁面からの脱離のため、理論曲線に比較してはるかにゆるい圧力減少を示している。

②は1時間排気をした後に連結管内に水蒸気を導入し、そのまま25分間放置した後V-4を締め、その後の連結管内の圧力減少を測定したものである。この場合は初めから、理論曲線よりゆる

やかな圧力減少を示す。①、②の比較により、試料留内壁での吸着が、その前歴によりかなり大きく変化することが認められる。

図5は、試料導入系の履歴を変えた場合の、導入水蒸気量と試料留で示す圧力の関係を示す。この実験では、水蒸気の吸着等温線に図2のような湾曲のあることを考慮して、ピペット内の吸着水蒸気量をも含めて常に一定量の水蒸気を導入するため、ピペット内圧力 1mmHg の複数回導入を行なった。すなわち横軸の 10mmHg とは、ピペット内圧力 1mmHg の水蒸気を引続き10回導入

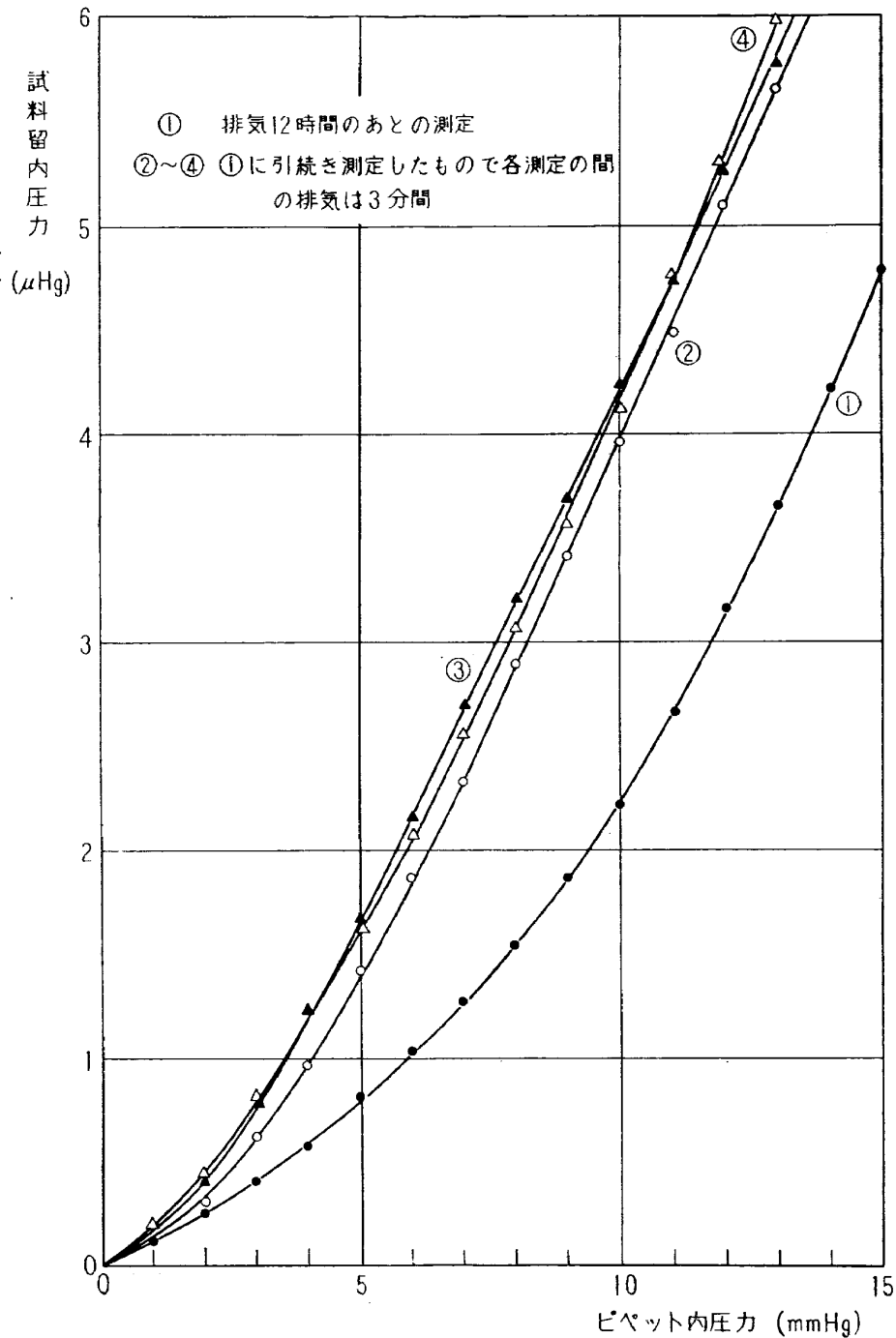


図5 ピペット内圧力と試料留内圧力の関係 (導入系の履歴の異なる場合の比較)

したことを意味する。試料留内圧力は、試料留へ水蒸気を導入してから、1分後のマイクロマンメータの指示圧力をとった（1分後に指示圧力をとったことについては「5」および図6参照）。

この結果は吸着表面の履歴により、吸着量が大幅に変わることを、および試料の空流し処理（図5の①を、②以後の測定の前処理と考えてこれを空流し処理と呼ぶ。）の後は一回ごとの吸着量はほぼ一定の値に近づくことを示している。以上の事実により、試料留に水蒸気の空流し処理を行ってから以下の実験を行なった。

5. ピペット内水蒸気圧力と試料留内水蒸気圧力の関係

この実験では、真空にしたガラス容器に純水を採取し、図1のように試料容器を質量分析計に接続した。試料容器のロックを開いて、ピペットに所定の圧力まで導入し（水銀マンメータでよむ）、ピペットから試料留へ膨脹させて、その圧力をマイクロマンメータで測定した。

図6は、水蒸気を導入したときのマイクロマンメータの指示値の変動を示す。これによると、導入してから約45秒後に最大値に達し、その後ゆるやかな指示値の減少が認められる。この実験で扱った水蒸気の圧力範囲では、すべて同様な結果を得ている。ただし、空流し処理を行なわない場合には、最大値に達するのに約1分30秒を要した。最大値に達するのにこのような時間遅れがあるのは、水の強い吸着性のため、水の分子がマイクロマンメータ・ゲージまでの細管部を通過するのに

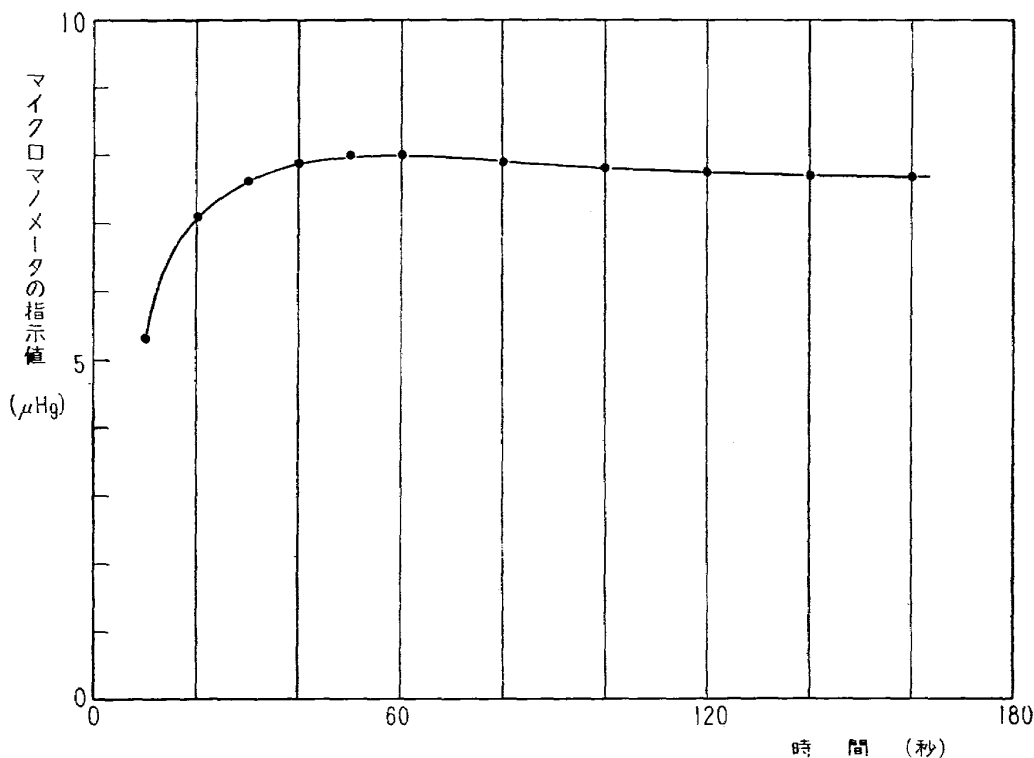


図6 試料留に水蒸気を導入したときのマイクロマンメータの指示値

時間を要するものと考えられる⁵⁾。その後の圧力減少は壁面への吸着によるものである。

試料留内圧力相当範囲での Frank³⁾の報告によると、吸着平衡に達するには、少なくとも15分を要するとしている。この実験では、完全に吸着平衡に達するまで時間をかける理由がなく、また吸着による圧力減少と、マイクロマンメータのゼロドリフトとの区別がつかなくなることを考えて、

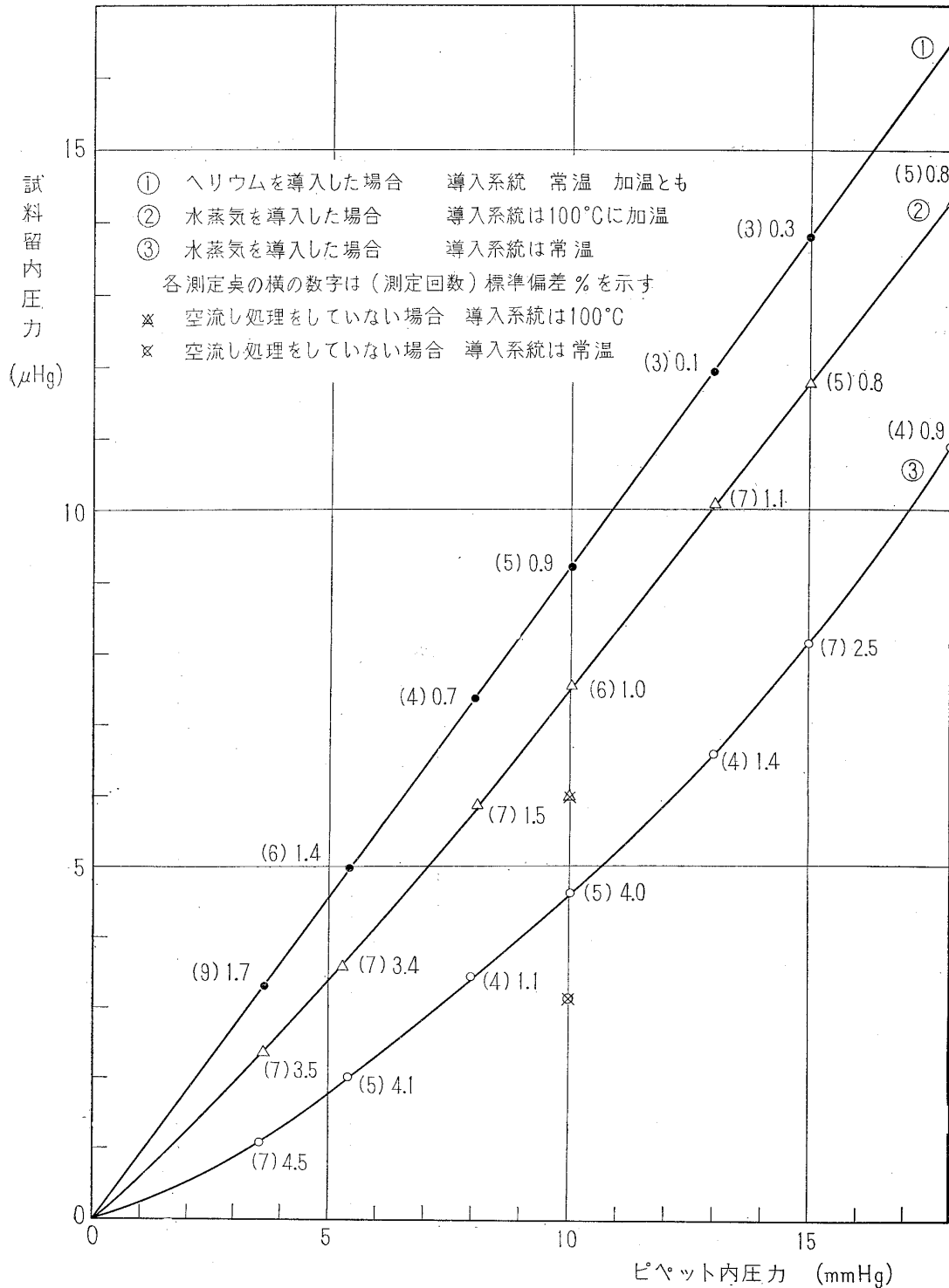


図7 ピペット内圧力と試料留内圧力の関係

1分後の指示圧力をもって試料留内圧力とした。以下に述べるこの実験の各条件についても、完全な吸着平衡を目的とした条件ではない。次に各条件を述べる。

(1) 空流し処理

ピペットに約15mmHgの水蒸気を取り、これを試料留に導入し、5分間放置した後に排気を5分間行なう。

(2) 排気時間

各測定間に、ピペット側および試料留側ともに5分間の排気を行なう。

(3) 圧力測定

(a) ピペット側

水蒸気を導入してから、約20秒後の水銀マンオメータの指示値をとる。

(b) 試料留側

ピペットから試料留へ導入した後、1分後のマイクロマンオメータの指示値をとる。

図7は、この実験の結果得られたピペット内圧力と試料留内圧力の関係である。各測定値について測定回数および標準偏差を付記した。同図中の①は、ヘリウムを導入した場合の関係で、この場合の測定値のばらつきは、ピペット内圧力の測定誤差およびマイクロマンオメータの測定誤差を含むものとする。図の③が、水蒸気を導入した場合のピペット内圧力と試料留内圧力の関係である。②は同様な実験を試料炉を100°Cに加熱して行なった結果である。加熱条件では、常温のときに比べて吸着量は少なくなっている。

図7③の結果から、もし試料留内の水蒸気圧力と、それがイオン化室に送られたときに示すイオン強度の間に明確な関係が存在するとすれば、試料中の水蒸気の定量の可能性はある。すなわち試料の質量スペクトルから、試料留内の水蒸気とその他の成分との分圧比が求まり（試料留内圧力とイオン強度の関係より）、水蒸気およびその他の成分のピペット内の分圧比は、図7③および①によりそれぞれ求められる。もちろんこの場合図7に付記された誤差は避けられない。

6. 試料留内水蒸気圧力とイオン強度の関係

試料留への水蒸気の導入および圧力測定は、「5」に述べた条件で行なった。排気時間についても同様である。M/e18のバックグラウンドの測定は、試料留へ水蒸気を導入する直前に行なった。水の質量スペクトルは、水蒸気をイオン化室へ導入してから（V-4を開放してから）2分後にM/e16より走査を開始して測定した。

表1に引き続き4回の測定を行なった結果を示す。第1回目の測定値の低いのは、V-4から分子流リークまでおよび分子流リークからイオン化室までを含む部分での吸着によるものである。この

結果からしても、イオン化室を含めた全導入系の試料による空流し処理が重要なことが理解される。

図8に試料留内圧力と $M/e18$ のイオン強度の関係を示す。実験にあたっては常温条件および加温条件ともに空流し処理として、ピペット内圧力 8mmHg から13mmHg の範囲の水蒸気を5回導入し、イオン化室まで送り込んだ後に得られた結果である。ここに見られるように、常温条件の場合には良好な直線関係を示し、試料留内圧力を図の範囲内で変えた場合の $M/e18$ の感度の標準偏差は0.83%である。ここに感度は次の定義によった。

$$M/e18 \text{ の感度} = M/e18 \text{ のイオン強度} / \text{試料留内圧力}$$

表1 試料留内水蒸気圧力とイオン強度の関係 (引続き4回測定の場合)

測定番号	試料留内圧力 (μHg)	$M/e18$ イオン強度 (Div.)	感度* (Div./ μHg)
1	3.74	171.1	45.75
2	2.11	102.8	48.72
3	3.57	179.0	50.14
4	4.96	249.7	50.34

注)* 感度 = $M/e18$ イオン強度 / 試料留内圧力

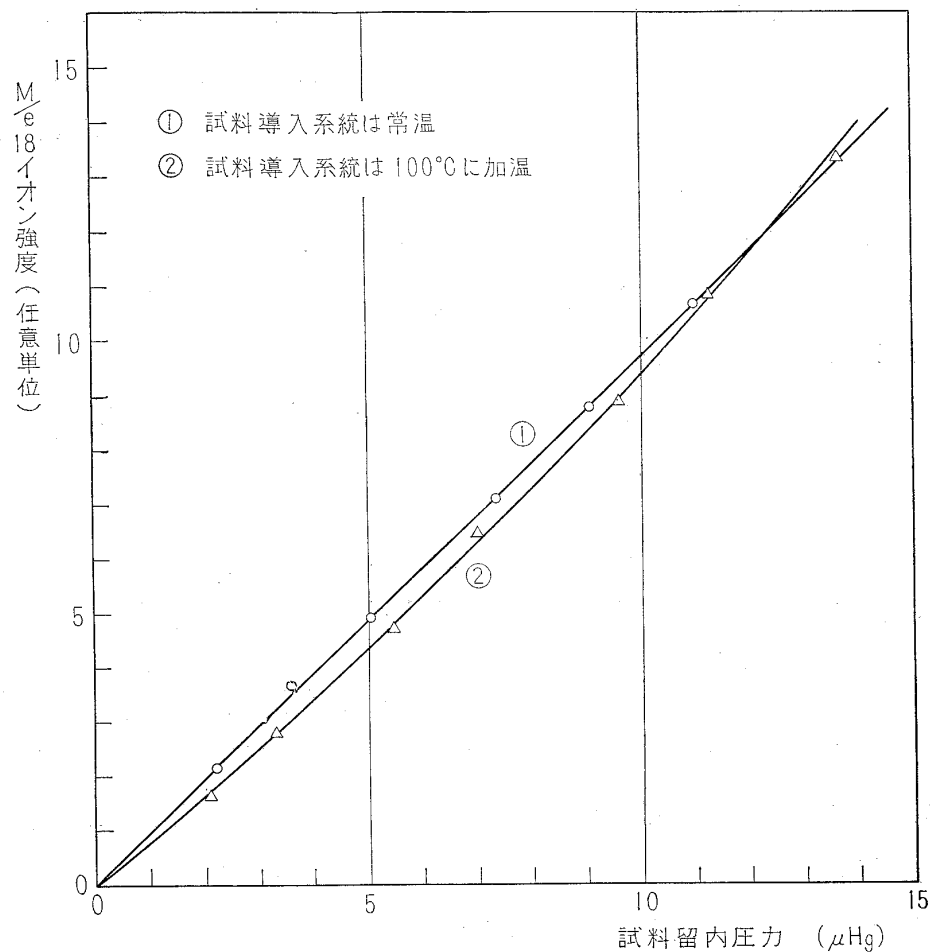


図8 水蒸気の試料留内圧力と $M/e18$ イオン強度の関係

これに対して、試料炉を100°Cに加熱した場合には、同図の②に示すように直線関係が得られない。表2に加熱条件においての各圧力に対する感度とその標準偏差を示す。

表2 試料導入系加熱中の水蒸気の感度 (M/e 18)

試料留内圧力(μHg)	感度 (Div./μHg)	標準偏差 (%)	平均したデータの個数
2.06±0.02	40.15	6.97	2
3.30±0.12	42.33	3.28	8
5.44±0.16	43.09	1.96	5
7.01±0.13	46.08	2.01	8
9.59±0.08	46.44	0.96	3
11.28±0.04	48.23	1.68	6
13.66±0.06	48.79	0.85	3

7. 水蒸気—アルゴン2成分系試料の測定

以上の実験結果から、質量分析計で得られる質量スペクトルから、ピペット内水蒸気圧を算出できることが判明した。この実験では、水蒸気—アルゴン2成分の配合試料を調製して、水蒸気分圧の測定を行なった。表3にその配合比を示す。試料の調製にあたっては、水蒸気の吸着およびアルゴンとの混合の不完全さによる誤差を生じないように考慮した。

表3 水蒸気—アルゴン2成分試料の配合値

試料番号	水蒸気圧 (mmHg)	アルゴン圧 (mmHg)	全圧 (mmHg)	水蒸気割合 (%)	アルゴン割合 (%)	試料容器容積 (cc)
①	14.9	50.6	65.5	22.75	77.25	622
②	16.3	48.0	64.3	25.38	74.62	634

表4は、試料番号①のものについての測定結果である。この測定にあたっては、試料容器からピペットまでに試料を導入する方法として、試料容器のコックを一挙に全開して導入し、20秒後にコックを締め、ピペット内試料圧力を測定する方法をとった。その他の点では、空流し処理、排気時間、試料留内圧力測定ともに、「5」に示した方法をとった。ここでの計算は、M/e18およびM/e40のイオン強度から、水蒸気およびアルゴンの試料留内分圧を求め、次に図7によってそれぞれのピペット内分圧を求め、それをもって試料容器内分圧としてある。したがって、試料容器からピペットまでの回路での吸着による組成変化は考慮していない。この結果は表4に示すように、水蒸気の実測値は、配合値に対し約26%低い値を示す。

表5は、配合試料に用いた容器と等しい容積を持った容器に水蒸気を採取し、これをピペットまでの回路に膨脹させた場合の圧力降下を示したものである。この表によれば試料容器からピペット

表4 水蒸気-アルゴン2成分試料*の分析

測定番号	ピペット内圧力** (mmHg)	試料留内圧力*** (μHg)	試料留内圧力**** (μHg)		
			水蒸気	アルゴン	合計
①	56.5	45.23	3.91	40.55	44.46
②	50.8	40.10	3.50	36.12	39.62
③	45.0	35.79	3.02	32.53	35.55

測定番号	ピペット内圧力***** (mmHg)			分析値 (%)		配合値からのずれ (%)	
	水蒸気	アルゴン	合計	水蒸気	アルゴン	水蒸気	アルゴン
①	8.86	44.50	53.36	16.60	83.40	-27.03	+ 7.96
②	8.13	39.63	47.76	17.02	82.98	-25.19	+ 7.42
③	7.25	35.68	42.93	16.89	83.11	-25.76	+ 7.59

注)* 表3① 配合値は、水蒸気22.75%、アルゴン77.25%、試料容器容積は622cc

** 水銀マンノメータによって実測

*** マイクロマンノメータによって実測

**** M/e18の感度およびM/e40の感度により、スペクトルから水蒸気圧、アルゴン圧を算出し、これを加えて合計とする

***** 図7③から水蒸気圧、図7①を補外してアルゴン圧を求め、これを加えて合計とする

表5 ピペット内部の水蒸気の圧力降下

測定番号	ピペット内圧力*(mmHg)	実測ピペット内圧力** (mmHg)	圧力降下率*** (%)
①	18.9	18.0	- 4.76
②	16.3	15.0	- 9.80

注)* 吸着がない場合に示すべき理論値

** 水銀マンノメータによって測定した圧力

*** 実測圧力の理論値からの降下率

までの回路での吸着による圧力降下は、たかだか10%程度である。この場合は、表3の①②の配合試料中の水蒸気分圧より水蒸気圧力が高いため、この数値をそのまま表3①②の配合試料の場合にあてはめることは疑問である。しかし表4の分析値において、水蒸気組成が配合値に比較して約26%低下することは、水蒸気単独の場合と同様な吸着によってのみ起こると説明するのは困難で、これに加えて共存するアルゴンの干渉を考慮する必要があると思われる。すなわち、この水蒸気組成比の低下は、アルゴンに対し水蒸気の吸着性の大きいことのため、流入回路中で分別効果を起こすためと考えられる。

次にその分別効果についての実験を、表3の試料番号②を用いて行なった。表6にその測定結果を示す。この実験では試料容器のコックを、全開となるまで徐々に開いて導入したもので、全開まで約20秒かけた。表6の結果は表4の結果と明確な差異を生じた。すなわち、表4のコックを一挙に全開した場合の水蒸気の組成比は、約26%の低下を示すが、表6のコックを徐々に開いた場合に

表6 水蒸気—アルゴン2成分試料*の分析

測定番号	ピペット内圧力** (mmHg)	試料留内圧力*** (μ Hg)	試料留内圧力**** (μ Hg)		
			水蒸気	アルゴン	合計
①	50.0	40.37	2.66	37.22	39.88
②	49.0	39.55	2.71	36.46	39.17
③	44.0	35.60	2.23	33.71	35.94
④	39.4	31.60	1.59	29.96	31.55

測定番号	ピペット内圧力***** (mmHg)			分析値 (%)		配合値からのずれ(%)	
	水蒸気	アルゴン	合計	水蒸気	アルゴン	水蒸気	アルゴン
①	6.60	40.84	47.44	13.91	86.09	- 45.20	+ 11.54
②	6.72	40.00	46.72	14.38	85.62	- 43.34	+ 11.47
③	5.82	36.98	42.80	13.60	86.40	- 46.42	+ 11.58
④	4.52	32.86	37.38	12.09	87.91	- 52.37	+ 11.78

注)* 表3②配合値は水蒸気25.38%, アルゴン74.62%, 試料容器容積は634cc

** 水銀マンノメータによって実測

*** マイクロマンノメータによって実測

**** $M/e18$ の感度および $M/e40$ の感度によりスペクトルから水蒸気圧, アルゴン圧を算出し, これを加えて合計とする

***** 図7③から水蒸気圧, 図7①を補外してアルゴン圧を求めこれを加えて合計とする

は, 約45%もの低下を示している。

この原因として, 表6の場合は回路中を流れる水蒸気圧力が表4の場合に比べて低く, 圧力の低い場合は圧力の高い場合に比べて相対的に吸着量が多いため(図2にみられる), 水蒸気とアルゴンが表4の場合に比較してさらに分別的に回路中を進行し, その結果表4の場合とは異なる吸着量をも含めた濃度こう配を生じ, これに引き続いておこる拡散の過程で, 回路が細管であることのために平衡に達するまでに長時間を必要とすることが考えられる。このことは表4の場合と, 水蒸気単独の場合(表5)との比較にもあてはまるであろう。

また試料留側でも同様な現象が認められ, 表4のピペット内圧力に相当する水蒸気圧力では, アルゴンの干渉により $M/e18$ のイオン強度は約5.5%の低下を示す。これはピペット内圧力の算出にあたって約3.6%の低値を得ることに相当する。

以上のことから, 水蒸気を含む試料の測定を行なう場合, 導入の各段階における吸着による圧力降下を正確に測定するほかに, 導入回路の中間にピペットをおき, その中を試料を流すことによって, 吸着濃度こう配がなくなるようにすることが必要と考えられる。

8. 水蒸気を含む試料の水分以外の成分の分析について

イオン化用電子を放射するフィラメントにはタングステンをを用いているが、この場合水蒸気を導入すると電子放射の安定性が悪くなるといわれている⁶⁾。ここでは試料を脱湿しないで直接導入した場合の、水蒸気以外の成分の分析精度について検討を行なった。

(1) 無機ガス混合物に水蒸気が共存している場合

試料の組成は表7に示すとおりであるが、この配合比は、自動車の燃焼廃ガスの組成にほぼ相当する。測定方法は、水蒸気を含まない無機ガス配合試料を質量分析計により定量し、次に配合試料と水蒸気を別々に試料留に導入し、試料留内で配合試料と水蒸気を混合させ、これをイオン化室に送り込み測定する。分圧は、 $M/e2$ から H_2 の分圧、 $M/e44$ から CO_2 の分圧、 $M/e12$ から CO_2 による寄与分を除いたものから CO の分圧、 $M/e28$ から CO_2 と CO の2成分の寄与分を除いたものから N_2 の分圧をそれぞれ算出した。

表7 無機ガス配合試料の配合値

H_2 (%)	CO_2 (%)	CO (%)	N_2 (%)	$CO+N_2$ (%)
2.39	12.27	4.61	80.72	85.33

表8 無機ガス配合試料の分析 (導入圧力: 試料留内 $95\mu Hg$)

	H_2	CO_2	CO	N_2	$CO+N_2$
分析値*(%)	2.42	12.36	5.36	79.60	85.20
標準偏差 (%)	1.45	0.53	3.33	0.13	0.12
確度 (%)	+ 1.26	+ 0.73	+ 22.13	- 1.39	- 0.15

注* 4回測定の平均値

表9 水蒸気と共存する無機ガス配合試料の分析
(導入圧力: 試料留内 $95\mu Hg$ 水蒸気: 試料留内 $14\mu Hg$)

	H_2	CO_2	CO	N_2	$CO+N_2$
分析値*(%)	2.43	12.36	5.61	79.60	85.21
標準偏差 (%)	0.90	0.15	1.75	0.13	0.03
確度 (%)	+ 1.67	+ 0.73	+ 21.69	- 1.39	- 0.14

注* 4回測定 of 平均値

表8に配合試料のみの分析結果を示す。表8, 9の実験はともに, filament conditioning*を行なった後数か月の間, しばしば水蒸気をイオン化室に導入した後に行なった。表9に, 配合試料に水蒸気が共存した場合の, 水蒸気以外の成分の分析結果を示す。この場合共存した水蒸気圧力は, 試料留内で約 $14\mu\text{Hg}$ である。

この場合のように, 比較的多量の水蒸気をイオン化室へ導入すると, イオン化電子電流は $20\mu\text{A}$ に対して $\pm 1\%$ 程度変動するが, 看視によってイオン化電子電流を常に $20\mu\text{A}$ に保つようにした。

表9によれば, 表8と同様にCOの確度が悪いが, 表8と比較すれば, 特に水蒸気の共存によって精度および確度が低下する傾向は全くみられない。

(2) 有機ガスに水蒸気が共存している場合

ジェットエンジン燃焼器内の燃焼生成ガスのうち, 未燃燃料を多く含む場合には, 炭化水素化合物と水蒸気との共存が起こる。この場合について, 水蒸気の存在が炭化水素化合物の分析に与える影響について検討した。

炭化水素化合物としてプロパンを用い, プロパンのみの繰返し測定の感度およびパターン係数の変動と, 水蒸気と共存するプロパンについて同様の測定を行なった。ここにパターン係数とは, 質量スペクトルに現われる各ピーク高さ(イオン強度)の相対比を言う。表11にパターン係数の変動を示す。表11(a)はプロパンのみの場合, (b)は水蒸気と共存するプロパン, (c)は(b)の測定の直後のプロパンのみの測定である。(b)の実験で共存した水蒸気圧力は, 試料留内で約 $3\mu\text{Hg}$ である。表にみられるとおり, (a), (b), (c)各測定間でのパターン係数の変動はほとんどなく, また標準偏差にもきわだった差異は認められない。表10にこのときの感度変動を示す。共存する水蒸気は感度に対して著しい影響を与えていない。同様な結果はエタン, ノルマルブタンなどでも得られている。

表10 プロパンの感度変動(導入圧力: 試料留内 $21\mu\text{Hg}$)

(a)		(b)		(c)	
感度(Div./ μHg)	標準偏差 (%)	感度(Div./ μHg)	標準偏差 (%)	感度(Div./ μHg)	標準偏差 (%)
109.15	0.57	108.57	0.44	107.67	0.41

(a) プロパンのみ6回測定の平均

(b) 水蒸気(約 $3\mu\text{Hg}$)と共存するプロパン4回測定の平均

(c) (b)の直後プロパンのみ4回測定の平均

* 電子放射の安定性を高めるために, タングステンフィラメントの表面に炭化タングステンを形成せざるための処理。

表11 プロパンのパターン係数変動 (導入圧力: 試料留内 21 μ Hg)

M/e	(a)		(b)		(c)	
	パターン係数	標準偏差(%)	パターン係数	標準偏差(%)	パターン係数	標準偏差(%)
12	0.44	1.31	0.44	1.14	0.45	4.16
13	0.83	1.70	0.81	1.07	0.82	3.56
14	2.29	0.59	2.28	1.12	2.27	0.54
15	6.44	0.62	6.41	0.26	6.40	0.14
16	0.11	17.45			0.13	13.31
19	1.09	1.35	1.11	1.75	1.09	0.79
19.5	0.57	2.58	0.56	2.96	0.56	3.25
20	0.99	1.16	1.02	0.69	0.99	1.89
20.5	0.19	6.05	0.20	7.90	0.19	4.56
24	0.14	9.21	0.15	10.53	0.15	10.53
25	0.93	2.01	0.93	1.70	0.92	1.22
26	9.76	1.45	9.82	0.16	9.77	0.15
27	42.78	0.26	42.82	0.43	42.61	0.65
28	56.57	0.20	56.67	0.31	56.59	0.38
29	100.00		100.00		100.00	
30	2.02	9.09	2.19	1.00	2.20	0.23
36	0.61	1.47	0.62	2.79	0.60	2.50
37	3.89	0.39	3.89	0.66	3.91	0.29
38	5.90	0.27	5.92	0.51	5.92	0.22
39	17.84	0.27	17.98	0.66	17.93	0.28
40	2.47	0.50	2.46	1.15	2.44	0.87
41	12.48	0.19	12.65	0.59	12.63	0.89
42	4.48	0.40	4.47	0.92	4.50	0.35
43	19.34	0.15	19.48	0.54	19.53	0.25
44	20.57	0.20	20.82	0.50	20.85	0.29
45	0.64	2.59	0.61	4.70	0.63	3.46

(a) プロパンのみ6回測定 of 平均

(b) 水蒸気 (約3 μ Hg) と共存するプロパン4回測定 of 平均

(c) (b)の直後プロパンのみ4回測定 of 平均

9. む す び

水蒸気を含む試料を、質量分析計に直接導入してガス分析を行なう可能性と問題点を検討した。ピペット内水蒸気圧力と試料留内水蒸気圧力の関係および試料留内水蒸気圧力とイオン強度の関係については明確な関係を得た。

また混合試料のガス分析にあたっては、試料導入回路での分別効果を極力少なくするように対策を構ずる必要のあることを明らかにした。試料の水蒸気以外の成分の分析を行なう場合、無機ガスについては全く精度を狂わせないこと、有機ガスについても、これと同様な期待を持つことが可能であることが判明した。

文 献

- 1) J. H. Beynon; Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry (1960) pp. 71—72 Elsevier Publishing.
- 2) R. I. Razouk & A. S. Salem; The Adsorption of Water Vapor on Glass Surfaces, J. Phys. Colloid Chem. **52** (1948), 1208.
- 3) H. S. Frank; Low Pressure Adsorption on a Washed Glass Surfaces, J. Phys. Chem. **33**(1929). 970.
- 4) 門田憲章, 石田精一; 質量分析における水の変則挙動, 質量分析, **18** (昭和36) 119.
- 5) 林 主税; 工業物理学講座 B. 真空工学編—1 真空装置 (昭和31) pp. 4—7 日刊工業新聞社
- 6) J. H. Beynon; Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry (1960) p. 110 Elsevier Publishing.

NAL TM-69

航空宇宙技術研究所

質量分析計による水蒸気を含む試料のガス分析

1965年12月

17ページ

I. 斎藤 隆

堀内正司

中村浩子

II. NAL TM-69

III. 543.51

水蒸気はその吸着性のために、質量分析計によるガス分析の対象としては不適とされている。ここでは試料導入回路に水蒸気の空流し処理を行なって、吸着面の吸着履歴を一定にし、各段階で示す水蒸気圧力の間に再現性のある関係を得た。また常温の場合水蒸気の感度が一定となることを認めた。これらの関係を用いて水蒸気—アルゴン混合試料について分析を行なった。この結果水蒸気の吸着性と相互拡散の遅れのため、導入回路中で分別効果を生じることが分析上の問題点であることが判明した。また試料中の水蒸気は、他の成分の分析精度に重大な影響を与えないことがわかった。

NAL TM-69

航空宇宙技術研究所

質量分析計による水蒸気を含む試料のガス分析

1965年12月

17ページ

I. 斎藤 隆

堀内正司

中村浩子

II. NAL TM-69

III. 543.51

水蒸気はその吸着性のために、質量分析計によるガス分析の対象としては不適とされている。ここでは試料導入回路に水蒸気の空流し処理を行なって、吸着面の吸着履歴を一定にし、各段階で示す水蒸気圧力の間に再現性のある関係を得た。また常温の場合水蒸気の感度が一定となることを認めた。これらの関係を用いて水蒸気—アルゴン混合試料について分析を行なった。この結果水蒸気の吸着性と相互拡散の遅れのため、導入回路中で分別効果を生じることが分析上の問題点であることが判明した。また試料中の水蒸気は、他の成分の分析精度に重大な影響を与えないことがわかった。

NAL TM-69

航空宇宙技術研究所

質量分析計による水蒸気を含む試料のガス分析

1965年12月

17ページ

I. 斎藤 隆

堀内正司

中村浩子

II. NAL TM-69

III. 543.51

水蒸気はその吸着性のために、質量分析計によるガス分析の対象としては不適とされている。ここでは試料導入回路に水蒸気の空流し処理を行なって、吸着面の吸着履歴を一定にし、各段階で示す水蒸気圧力の間に再現性のある関係を得た。また常温の場合水蒸気の感度が一定となることを認めた。これらの関係を用いて水蒸気—アルゴン混合試料について分析を行なった。この結果水蒸気の吸着性と相互拡散の遅れのため、導入回路中で分別効果を生じることが分析上の問題点であることが判明した。また試料中の水蒸気は、他の成分の分析精度に重大な影響を与えないことがわかった。

NAL TM-69

航空宇宙技術研究所

質量分析計による水蒸気を含む試料のガス分析

1965年12月

17ページ

I. 斎藤 隆

堀内正司

中村浩子

II. NAL TM-69

III. 543.51

水蒸気はその吸着性のために、質量分析計によるガス分析の対象としては不適とされている。ここでは試料導入回路に水蒸気の空流し処理を行なって、吸着面の吸着履歴を一定にし、各段階で示す水蒸気圧力の間に再現性のある関係を得た。また常温の場合水蒸気の感度が一定となることを認めた。これらの関係を用いて水蒸気—アルゴン混合試料について分析を行なった。この結果水蒸気の吸着性と相互拡散の遅れのため、導入回路中で分別効果を生じることが分析上の問題点であることが判明した。また試料中の水蒸気は、他の成分の分析精度に重大な影響を与えないことがわかった。

TM-48	極超音速風洞用ペブル加熱器の予備実験	1965年2月	平林山口, 木一, 橋本登, 山二, 吉永崇, 幸富, 夫朗, 岡遠, 照治, 之, 鎌田一, 中井映一, 塙幸武, 井映一, 夫朗, 高島明, 泉日出, 喬利, 谷原, 亘, 近藤史, 板垣芳雄
TM-49	Queen-Air 機の失速特性について	1965年2月	武藤洋治郎, 池田為治, 坂元思無邪, 光山敏, 河崎俊夫, 谷友雄
TM-50	LS-A 型ロケットの曲げ剛性および振動試験について	1965年5月	石田誠, 河野哲雄
TM-51	超音速風洞空力データ表示記録装置	1965年5月	曾我 国男
TM-53	ベクトルのノルムと行列のノルム —数値解法の収束条件その他への応用—	1965年5月	齋藤秀夫, 木村友昭, 近藤博, 増田 平
TM-54	熱衝撃試験用風洞整備試験	1965年5月	原 亘利, 高島一明, 関根英夫, 中 正夫, 戸川保子, 矢沢健司, 広末健一, 吉田征一, 塚野雄吉, 能村 実, 佐野四郎, 別府信宏, 江川幸一
TM-55	ロケット模型風洞試験における超音速相似則の応用	1965年5月	飯田宗四郎
TM-56	2024-T4 アルミニウム合金平滑丸棒の常温回転曲げ疲労試験	1965年7月	池田為治, 坂元思無邪, 光山敏, 武内澄夫, 宮地敏雄
TM-57	極超音速における軸対称物体の前面抵抗	1965年7月	池田為治, 光山敏, 武内澄夫, 星 昌二
TM-58	試験用飛しょう体の超音速風洞試験	1965年8月	
TM-59	ジェットリフトエンジン空気取り入口の実験 (I)	1965年9月	
TM-60	吹出式超音速風洞における実験データの処理方式について (II)	1965年9月	
TM-61	クインエア機の風洞試験	1965年9月	
TM-62	高温歪ゲージの温度特性試験	1965年10月	
TM-63	2024-T3アルミニウム合金の有孔補強平板の軸荷重による疲労特性	1965年10月	
TM-64	応力集中による材料の疲れ強さに関する一実験 (I)	1965年10月	
TM-65	ジェットエンジンの翼の固有振動に関する実験	1965年11月	

注：欠番は配布先を限定したもの

航空宇宙技術研究所資料69号

昭和40年12月発行

発行所 航空宇宙技術研究所
東京都調布市深大寺町1880
電話武蔵野三鷹(0422)44-9171(代表)

印刷所 奥村印刷株式会社
東京都千代田区西神田1-10