

氏 名	増 田 嘉 弘 ます だ よし ひろ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 428 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 5 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	二、三の炭化水素の質量分析に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 武 上 善 信 教 授 福 井 謙 一 教 授 多 羅 間 公 雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は炭化水素の質量分析に関する基本的な研究と応用研究とを扱ったものであって、8章からなっている。

第1章は磁場走査回路方式の質量分析計の試作結果を述べたものである。著者は機械的駆動部分を含まないでしかも走査時間と m/e の間に直線的な関係の成立する新しい磁場走査のための回路の試作を試み、コンデンサーおよび抵抗器による放電回路に二極管を併列に使用することによって目的を達しうることを明らかにしている。

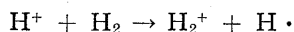
第2章は低エネルギーイオン化方式の質量分析計のイオン源部に関する研究の結果を述べたものである。著者はこの研究に用いた CEC-21-103 C 型質量分析計のイオン源電源部が低エネルギーイオン化を行なうのに不適當であることを指摘し、通常示されている出現電圧よりもかなり低い電圧を用いた場合でも当該イオンが検出されるのは、アノード（トラップ）がイオン化室に対し約+225V に保たれており、低エネルギー電子がイオン化室に入射してもイオン化室内で加速されてしまうためであることを示し、アノード電位を下げるための回路の改造を行ない、アノードとイオン化室との電位差を約8V とした。その結果エチレンを用いた場合について $C_2H_4^+$ の出現電圧附近でほとんどイオンの存在を認めないようにすることが可能となっている。

第3章では高純度エチレンの純度の決定について検討し、あわせて準安定イオンピークの異常の原因について調べている。著者は保証純度 99.90%のエチレンを用いて研究を行ない、質量スペクトルにおける C_3 以上のピークの高さが試料圧と比例関係にあることから、 C_3 以上のピークは不純物によるものとし、またメタンおよびエタンはそれぞれ m/e 16 および 30 のピーク高さからそれぞれの量を算出し、このようにしてメタン、エタン、プロピレン、プロパン、ジアセチレン、ビニルアセチレン、ブタジエン、ブチレンの含量を決定し、保証純度が間違いないことを明らかにしている。

一方、 m/e 39, 41 などのピーク高さは試料圧との間に直接的関係がなく、イオン源内での再配列（イ

オン・分子間反応を含む) によることが推論され、さらにスペクトル中に認められる準安定イオンピークについては解裂前後のイオン種について妥当なものを見出すことが常法によっては不可能であった。質量分析条件の影響から磁場内での偏向の途中に解裂を起しているものと判断している。

第4章は水素の質量スペクトルの異常性について検討したものである。水素あるいは炭化水素のスペクトルに見られる H_2^+ ピークは非常に揺動し易く定量の対象となし難いものである。著者は H^+ と H_2^+ のピーク高さをエチレン導入後なるべく速い繰返し走査を行なって追跡し、エチレン圧の影響、エチレンの代りに水素を用いたときの比較などから



なる反応が起っていることを示し、揺動の原因は水素のイオン源部への吹脱着の不安定性にあることを推論し、イオン源に予め水素を流して吸脱着平衡に近づけた後ではエチレン中の微量水素の分析を充分な再現性を以て行ないうることを明らかにしている。

第5章はエチレンの低エネルギーイオン化スペクトルについて検討し、イオン・分子間反応について新しい知見を加えているものである。 m/e 28 に対する m/e 26, 27 の相対強度は試料圧に無関係であるが、 m/e 41, 55 の相対強度は試料圧の低いところで急激に低下し複雑な関係を示している。また m/e 41, 55 はイオン化電圧 9.0 でも検出され、その相対強度は約 11 V で最も大きくなるが、 m/e 26, 27 は 10~11 V ではじめて検出可能となる。このような結果をもとにして著者は次の反応を推論している。



第6章は質量分析においてしばしば問題とされる水分の存在に起因する特異現象について検討したところを述べたものである。水の導入によりスペクトルに数多くのピークが現われるが、 m/e 2(H_2^+), m/e 16(O^+), m/e 18(H_2O^+), m/e 20($\text{H}_2^{18}\text{O}^+$) などはいずれもピーク高さが試料圧に正比例しているのに、 m/e 12, 27, 28, 44 などについてはこのような関係がなり立たない。著者はフィラメントの種類を変化させて検討した結果これらはそれぞれ C^+ , HCN^+ , CO^+ , CO_2^+ に相当するものであることを認め、フィラメントあるいはイオン源部の汚れと水との相互作用の結果生じたものであることを結論している。

第7章ではポリエチレンの加熱時の発生ガス量および組成について研究している。250°C 以下では附着その他によって存在している成分の脱離が見られ、これ以上の温度では熱分解が起り、分解はメチル基の多いものほど顕著である。水、炭酸ガスなどは高、低圧ポリエチレンでは高温加熱域で発生し、高分子中の $>\text{C}=\text{O}$ または $-\text{OH}$ の脱離がその原因と考えられることを示している。

第8章は大気中の不純物を液体窒素トラップに採取し、分析した結果を述べたものである。炭化水素以外にも多種類のイオウ化合物の存在が推定され、あわせて質量スペクトルから推定される多数の化合物を示し、なお成分の種類については工場近傍と住宅地とで大きな差異はなかったと述べている。

論文審査の結果の要旨

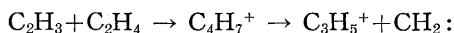
質量分析はガスクロマトグラフィーの進歩発達にもかかわらず、質量スペクトルに関する詳細な知見とその解析から導びかれる独自の結論によって、今日なお炭化水素分析にとって不可欠の重要な役割を果し

ている。本論文の内容は炭化水素の分析に関連して、装置の試作に始まり、高純度炭化水素の分析、準安定イオン、再配列イオンに関する諸問題、水素および水に起因する特異現象の原因の解明などの基本的事項の検討を行ない、さらにポリエチレン熱分解的の発生ガスの分析、大気中の微量物の測定などにおよんでいるものであって、得られた成果は次のように要約されう。

1) 磁場走査方式において走査のときの記録を m/e についてほぼ等間隔に行ないうるための回路の試作に成功し、次に低エネルギー電子によるイオン化のときにイオン化室に対してアノード電位が高いときはこれにもとづくイオンの加速とそのためのスペクトルの複雑化を起ることを明らかにし、アノード電位を下げることによってこれらの難点を解決した。

2) 高純度エチレンの場合について不純物からの親ピークの高さは試料圧に正比例することを示し、この関係によって不純物の定量を行なった。また準安定イオンのうち長寿命のイオン種は磁場内で偏向を受けている間に解裂を行なっている可能性のあることを指摘した。

3) エチレンの低エネルギー電子線による質量スペクトルに見られる m/e 41, 55 について、その生成機構が次のようであることを明らかにした。



4) 水素の質量スペクトルの揺動の原因はイオン源・分析管などへの水素の吸着ならびに脱着における不安定性によることを明らかにし、さらに水分にもとづく特異現象はイオン源などの汚れ、フィラメント表面での分解などに起因していることを示した。

5) 各種ポリエチレン加熱時の発生ガス量および発生ガス組成を検討して、発生ガスの源を明らかにし、ポリエチレンの構造と熱安定性の関係を明らかにした。さらに空気中に存在する微量有機成分の探索を行ない、多数の微量物の存在を推定すると共に、微量物の種類には工場地域と住宅地域で大きな差はないと推論した。

これを要するに本論文は炭化水素分析に関連した質量分析上の基本的問題について、従来不明であった諸問題の原因を究明し、これらに伴う多くの難点に解決の指針を与え、高純度炭化水素の分析、高分子分解物による高分子構造の研究、大気中の微量物質の探査など多くの面に有用な新知見を加えているものであって学術上、工業上寄与するところがすくなくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。