

## 速い化学応答解析へのパーソナル コンピューターの応用\*

森 田 穰\*\*

小 林 正 義\*\*\*

(昭和58年10月7日受理)

### Application of Commercial Personal Computer to the Analysis of Fast Chemical Reaction Behaviour

by Yutaka MORITA and Masayoshi KOBAYASHI

A commercial personal computer has efficiently been connected to a quadrupole mass spectrometer, to follow the fast chemical oscillation in heterogeneous catalysis as continuously as possible. The device developed thus is able to continuously and simultaneously follow the oscillation behaviour of many gas components within a period of a few seconds. The maximum measuring time of this device is two hours when five different gas components are simultaneously analyzed every second.

The A/D converter designed can be used in three concentration ranges of gas; 0.02-5, 0.2-50 and 2-100%. The new device is applied to the oxidation of carbon monoxide on Pt/SiO<sub>2</sub>, and the dynamic behaviour of three reaction gas components, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and CO are simultaneously visualized as an oscillation with a period of fifteen seconds and an amplitude of  $1.4 \times 10^{-3}$  atm.

#### 1. 緒 言

流通式気固接触反応の研究において反応器出口の反応物、生成物の濃度変化の追跡方法としてガスクロ法、赤外吸収法 (IR)、質量分析法 (MS) などがよく用いられている。ガスクロ法は広く用いられている方法であるが生成物の濃度変化が数分の周期で出現する程速い場合は、多段サンプリング管を用意するなど特別の工夫が必要となる。堀ら<sup>1)</sup>は、10個のサンプル管を持つ自動ガス採取装置を製作し、速い濃度変化の追跡を行っているが、不規則で、周期的で長期にわたって繰り返される反応系の場合には、サンプル管数の制限上利用できない。反応器出口流出ガス組成の変動が、秒単位の周期で出現し、さらにその変化が多成分にわたっている場合

\* 日本化学会北海道支部 1983年夏季研究発表会にて一部発表

\*\* 旭川工業高等専門学校工業化学科

\*\*\* 北見工業大学工業化学科

には、連続測定が可能である IR や MS の使用が有効である。しかし、たとえば MS を用いる場合多成分の濃度変化を同時に追跡するためには多重イオン検出器を追加しなければならず、それに伴う多額な出費が必要となる。

本研究では、現在一般に設置されている分析装置の一つである四重極質量分析計 (QMS) に低価格化しているパーソナルコンピューター (パソコン) を応用することにより、多成分組成の変化が秒単位で起る速い変化の追跡が可能であるかどうかを検討した。

QMS は原理上磁場型質量分析計に比べ高速分析が可能であると言われている。現在市販されている簡易型装置でも 0.1 秒単位の変化を追跡できる能力を持っている。しかし、このような高速になると通常の平衡記録計ではその速い変化に追従できないため多重イオン検出器あるいは波型記憶装置を利用する方法が採用されている。しかし、いずれも高価格であり手軽には利用できない。更に、多重イオン検出器の場合は追跡できる組成に限度があり、また波型記憶装置では記憶容量が少ないなど柔軟性に欠けるため多成分の速い濃度変化の追跡への利用には問題がある。そこで QMS からの出力の記録をパソコンに受け持たせることにより、多成分の速い濃度変化を追跡できる装置としての QMS の能力向上の可能性を探った。その結果、QMS の高速測定機能が利用できるようになり、速い不均一触媒反応、振動応答の追跡に有効な分析手段としての使用が可能となった。

## 2. 実験方法

### 2.1 流通式反応装置

用いた触媒は Burwell, Jr<sup>2,3,4)</sup> が調製した  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  (40-70 mesh, 1.10 Pt wt %,  $D_h=40$ ) をそのまま使用した。本研究で使用した反応装置は、通常の常圧流通式反応装置であるが、反応器に導入するガスの径路は 3 径路あり、このうち 2 径路は任意のガス組成を調整できるようになっており、1 径路はヘリウムのみからなっている。反応管に導入するこれら 3 つの径路は互いに 4 方コックを用いることにより任意にステップ状に切り替えることができるようになっており、反応管入口での反応物および生成物の濃度変化に対する出口の濃度変化が、ガスクロまたは、質量分析計により追跡できるようになっている。本実験では、内径 8 mm のパイレックスガラス管を使用し、触媒重量 2.5 g、触媒層高 16 cm、ガス流量 120 ml/min の条件で反応を追跡した。反応管は、温度調節された流動層内に設置され、反応温度の測定は触媒層中に直接挿入した 1 mm  $\phi$  K の熱電対により行った。反応温度の変動は全実験を通して  $\pm 1^\circ\text{C}$  以内であった。

### 2.2 測定装置

本研究に使用した装置は次の通りである。

#### (1) ガス分析装置 (ANELVA 残留ガス分析装置, AGA-100)

簡易型四重極質量分析計であり、掃引範囲は 1 から 100 mu で任意に設定でき、掃引速度は

0.1秒から1,000秒の11レンジが設定できるものである。

(2) パーソナルコンピュータ (SHARP MZ-700)

現在市販されているもののなかで最も低い価格帯に位置するもので、ハードウェアとモニターが公開されており、またラム64キロバイトがほとんど使用でき、IOポートへの接続が容易な機種である。

(3) ADコンバーター (マイクロサイエンス DAS-1808 HKS)

分解能が8ビットのものであり、変換速度は4万変換/秒であり、8チャンネルのマルチプレクサーが内蔵されている。

(4) X-Yプロッター (理化電機 RY-2 M)

Aサイズ6ペン式で作図速度は200 mm/secであり、インターフェースは8ビットパラレルのセントロニクス仕様に準拠している。

(5) インターフェース

QMS, ADコンバーター, X-Yプロッターとパソコンとの間のインターフェースは自作した。その回路図1は図に示すもので、パラレルインターフェース用IC, 8255のポートAを、ADコンバーターのデータ入力に、ポートBをプロッターデータの出力に、ポートCのPC<sub>4</sub>からPC<sub>6</sub>をADコンバーターの制御にPC<sub>7</sub>をプリンターへのストロブ出力、PC<sub>1</sub>をビジー入力に使用している。また8255をアクセスするために使用しているIOアドレスは80Hから83Hである。

以上の装置を組み合わせたガス分析用装置の概略図を図2に示す。反応管から出てきた

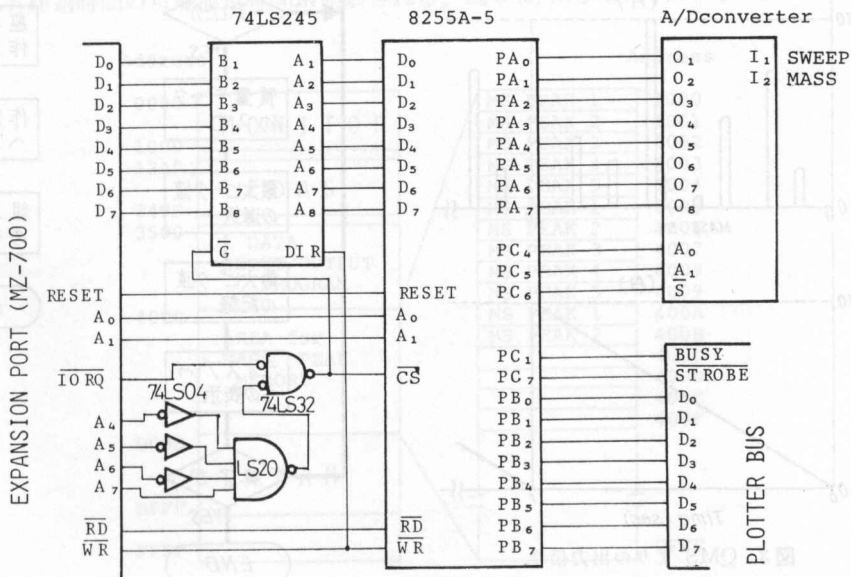
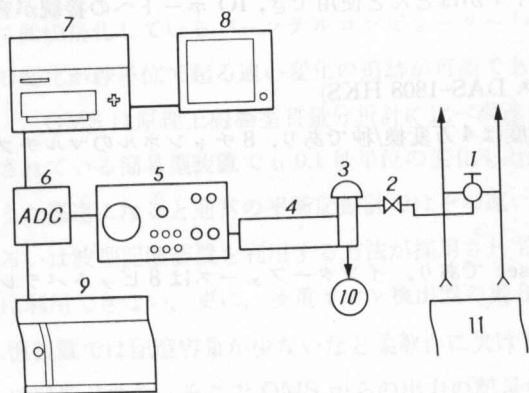


図1 インターフェース回路

Fig. 1. A/D converter and X-Y plotter Interface.

気体の大部分は外気へ排出されその1部(40 ml/min)はニードルバルブにより流量調整し分析部に導入され、さらに分析管付属の超高真空バリアブルリークバルブで微量調整されQMS本体に導入される。QMSコントロール部分からは、SWEEP OUTPUTとRECORDER

OUTPUTが出力されており、図3に示すような信号が出ている。SWEEP OUTPUTの信号は0V~10Vの鋸歯状波でありその電位は設定質量数の範囲で質量数と比例関係にある。従って、設定質量範囲とSWEEP電圧が決まれば質量数が決定される。一方、RECORDER OUTPUTからはSWEEP OUTPUTの電圧に対応したMASS PEAKが10Vのフルスケールで出力されており、これらの両電位を測定す



- 1. 3-way Cock
- 2. Needle Valve
- 3. Variable Leak Valve
- 4. QMS Analyzing Unit
- 5. QMS Control Unit
- 6. A/D Converter and Interface
- 7. Personal Computer
- 8. Green Display
- 9. X-Y Plotter
- 10. Rotary Vacuum Pump
- 11. Reaction System

図2 装置略図

Fig. 2. Block Diagram for Gas Analyzing System.

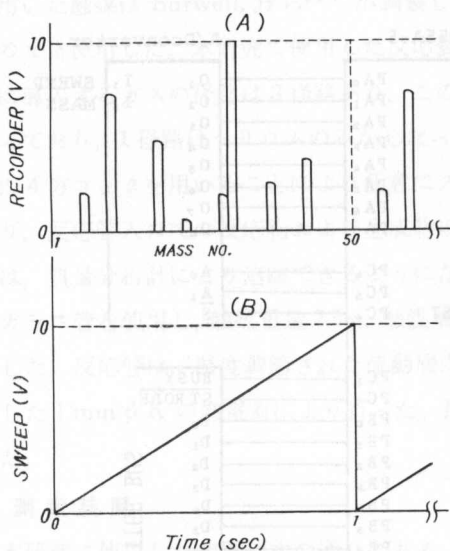


図3 QMS からの出力信号

Fig. 3. Output Signal from QMS Controlling Unit.

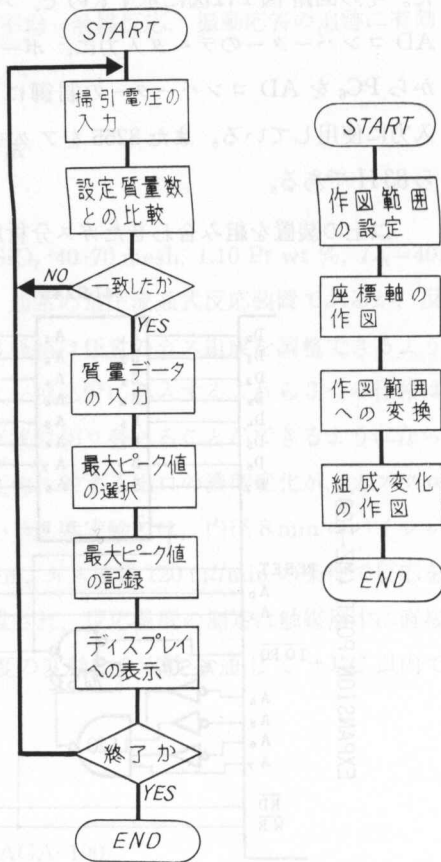


図4 フローチャート

ることにより、質量数とピーク高さが分かるのである。これら2つの信号はAD変換されパソコンに送り込まれ、設定質量数における最大ピーク高さだけが選別され記憶領域に記録される。ADコンバーターには8チャンネルのマルチプレクサーが内蔵されており、パソコンの制御により、ADコンバーターへの入力を切り替えることによってSWEEPかRECORDERのどちらかの情報がパソコンに取り込まれる。これらの両信号の処理と必要な情報をパソコンに受け持たせた。なお、X-Yプロッターへの出力は、ADコンバーター用と併せて自作したインターフェースにより行った。

以上の処理のパソコンプログラムのフローチャートは図4に示した。このプログラムによると質量数とSWEEP電圧の関係はあらかじめ測定されているので、設定質量数(分析する必要のある成分の質量数)に近づくまでSWEEP電圧の入力を行っており、その質量数直前になったところで、マルチプレクサー入力を、マスペークの入力に切り替え、マスペークの最大値前後で20個の入力を行い。そのうちの最大値を選別し、その最大値のみをラムに記憶させていく、という処理を行っている。出力処理は、X-Yプロッターの作図範囲に適合させるための変換を行った内容を送り出すだけの処理である。

本装置で使用したMZ-700のメモリーマップを図5に示す。0000から1000まではMZ-700のモニターROMが、D000からDFFFまではビデオラムが常駐しており、12AOから349FまではEDASを常駐させている。また3500から3FFFまでを入出力プログラムに使用しているので、データの記録に使用できるラム領域は4000からCFFFまでの36キロバイトである。従って何種類の質量数を追跡するかおよび、その指定質量範囲のスキャン速度によって反応の応答経過時間の可能測定時間が制限される。図5(2)に示した例では、1秒のスキャンで

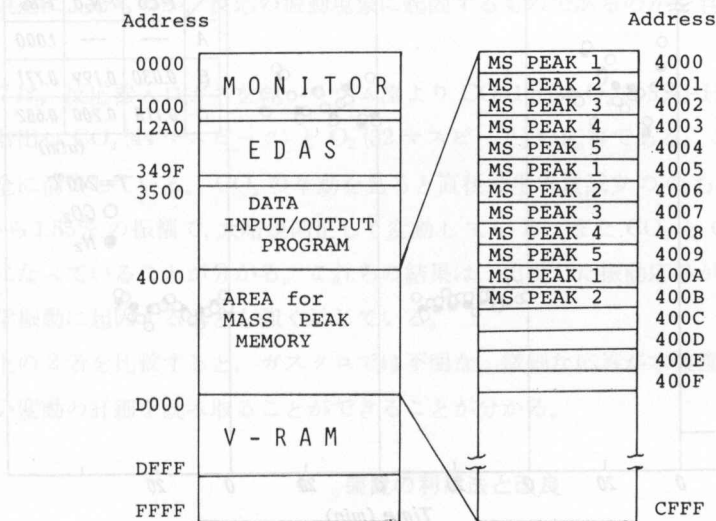


図5 メモリーマップ

Fig. 5. Memory Map for MZ-700

5 個の質量数を追跡した場合で、この条件で追跡できる最大の反応応答の測定時間は 2 時間である。

質量分析では、通常分子のイオン化の際の電子衝撃によって分解し、親イオンの他に各種のフラグメントイオンが生じ、それが他分子のマスピークと重複して検出されるが、今回の測定ではフラグメントイオンの割合が少なかったため、親イオン (質量数  $O_2=32$ ,  $CO_2=44$ ,  $CO=28$  などを用いた) のみで行った。また質量数の掃引範囲は 0 から 50 までとし、その掃引速度はパソコンの処理速度、QMS ピークの分解能より 1 秒に固定した。

マスピーク高さの濃度への換算は次の様に行った。まず QMS へのガス導入量を一定に保ち純ヘリウムのピーク高さを測定しておく。それから導入量を変えずに、ヘリウムを希釈ガスとして、対象となる測定ガス ( $CO$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ) などの混合ガスに切り替えヘリウムピーク高さの減少分から混入ガスの濃度を計算するとともに、混入ガスピーク高さを測定する。このとき計算した混入ガス濃度は、ガスクロ法による分析結果と一致した。この操作をガスの混合割合、ガスの種類を変化させて行い、各成分の検量線を作成する。これによりピーク高さの濃度への換算を行った。ここで、測定可能濃度範囲は QMS の感度レンジの切り替えによって、 $0.02\sim 5$ ,  $0.2\sim 50$ ,  $2\sim 100\%$  である。

### 3. 結果と考察

流通式反応器出口の濃度変化の追跡をガスクロにより行った結果を図 6 に示す。この図

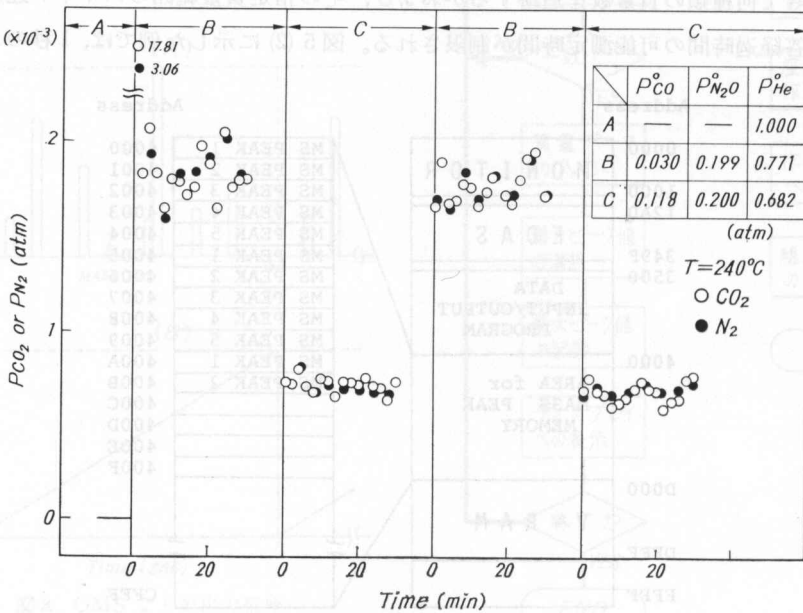
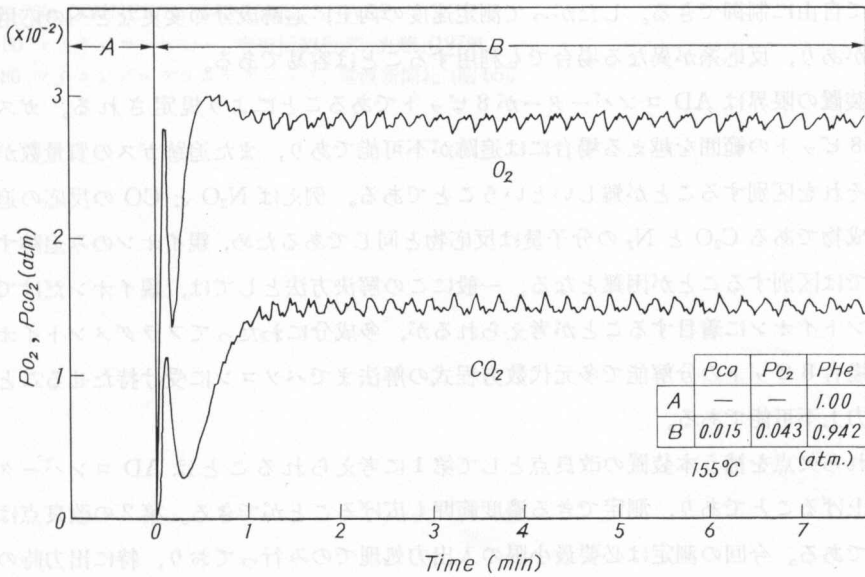


図 6 CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 応答

Fig. 6. CO-CO<sub>2</sub> and -N<sub>2</sub> responses.



図7 CO, O<sub>2</sub> (inc, O)-CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 応答Fig. 7. CO, O<sub>2</sub> (inc, O)-CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> response.

は、シリカ担持白金触媒 (担持量 1.10%, 分散度  $D_h=40$ ) 上での  $N_2O$  による CO 酸化反応をガスクロマトグラフにより追跡した結果である。本実験の場合、2つのガスクロを交互に使用し、分毎のガス分析が可能である。触媒量 2.5 g 反応温度 240°C, ガス流量 160 ml/min の条件で反応器入口 CO 濃度をステップ状に変化させたときの反応器出口での  $C_2O$  および  $N_2$  の応答を示している。濃度変化幅は、0.017~0.021 および 0.006~0.008 atm に分布しており、その変動が分析誤差によるものか、反応の振動現象に起因するものであるのかを判断することは困難である。

図7は、反応器入口ガスを純ヘリウム流より CO (1.5%)-O<sub>2</sub> (4.3%)-He 流に切り替えた時の反応器出口 CO<sub>2</sub> (44 マスピーク) と O<sub>2</sub> (32 マスピーク) の応答である。この時 CO は反応により完全に消失している。CO<sub>2</sub> の挙動を見ると直後の生成量減少ののち、約 15 秒の周期で 1.4% から 1.55% の振幅で、大略規則正しく変動している。また CO<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> の濃度の増減は逆の関係になっていることが分かる。これらの結果は、出現した振動応答が外乱によるのではなく、化学振動に起因することを強く示している。

以上の2者を比較すると、ガスクロでは不明な、微細な応答が本装置での測定により周期的な速い変動の詳細を読み取ることができていることが分かる。

#### 4. 装置の利用法と改良

QMS にパソコンを応用することにより、秒単位で周期的な変動が起こる触媒反応の追跡に有効な分析装置としての利用が可能になった。本装置はパソコンを利用しているのでプロ

グラムで自由に制御できる。したがって測定速度の向上、追跡成分の変更などへの応用面での柔軟性があり、反応系が異なる場合でも利用することは容易である。

本装置の限界はADコンバーターが8ビットであることにより規定される。ガス濃度の変化が8ビットの範囲を越える場合には追跡が不可能であり、また追跡ガスの質量数が同じ場合にはそれを区別することが難しいということである。例えば $N_2O$ と $CO$ の反応の追跡の場合、生成物である $C_2O$ と $N_2$ の分子量は反応物と同じであるため、親イオンのみ追跡する現在の方法では区別することが困難となる。一般にこの解決方法としては、親イオンだけでなくフラグメントイオンに着目することが考えられるが、多成分にわたってフラグメントイオンが発生する場合8ビットの分解能で多元代数方程式の解法までパソコンに受け持たせることは本装置の能力上不可能である。

これら欠点を補う本装置の改良点として第1に考えられることはADコンバーターの分解能を上げることであり、測定できる濃度範囲も広げることができる。第2の改良点はソフトウェアである。今回の測定は必要最小限の入出力処理でのみ行っており、特に出力時の応答曲線の作図には最小限の機能しか持たせていない。マスピークの濃度、転化率などへの換算はパソコンに処理させることが可能であり、座標軸の目盛、単位、見出しの記述、さらには実験条件の記述など、出力処理のソフトウェアの開発は今後の問題として残っている。また、各成分のマスピーク情報の記録に関して本装置ではパソコンの記憶領域しか用いていないが、フロッピーディスクなど他の補助記憶装置との併用により、より高分子量の分子への転開など、柔軟でより使い易い装置に改良できる余地を残している。

本研究ではパソコンをQMSの出力記録に応用したが、パソコンの情報処理機能と制御機能を生じた他の装置への応用も期待され、例えばガスクロへの応用は、市販されている積分器以上の機能と使い易さを実現する可能性がある。

最後に本装の製作にあたり、インターフェース回路を御教示下さった。旭川高専電気工学科技官、山上登志夫氏に感謝の意を表します。またパソコンのプログラミングに関してMZ-700用エディタセンブラを移殖して下さった。北見工大工業化学科学生、西野雅則氏に深く感謝します。

## 文 献

- 1) 堀 文治, 小林晴夫: 化学工学協会第48回講演会要旨集.
- 2) Toshio Uchijima, Jean M. Herrmann, Yasunibu Inoue, Robert L. Burwell, Jr., Jhon B. Butt, and Jerome B. Cohen: *J. Catal.*, **50**, 464 (1977).
- 3) S. R. Sashital, J. B. Cohen, R. L. Burwell Jr. and J. Butt: *J. Catal.* **50**, 479 (1977).
- 4) P. H. Otero-Schipper, W. A. Wachter, J. B. Butt, R. L. Burwell, Jr. and J. B. Cohen: *J. Catal.*, **50**, 494 (1977).
- 5) Yasunobu Inoue, Jean M. Herrman, Helmut Schmidt, Robert L. Burwell Jr., John B. Butt and Jerome B. Cohen: *J. Catal.* **53**01 (1978).



- 6) MZ-700, OWNER'S MANUAL, SHARP.
- 7) Z-80 マイクロコンピューター, 寺田活昭監訳, 丸善 (1979).
- 8) Z-80 マイコンプログラムテクニック, 電波新聞社 (昭 55).