気体輸送法 - 質量分析計システムによる GeS, SnS, および CdS の蒸気圧測定

中 村 真 一* 不 破 章 雄**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 2 (1987), pp. 124-130

Vapour Pressure Measurement of GeS, SnS and CdS by the Transpiration-Mass Spectrometer System

Shinichi Nakamura* and Akio Fuwa**

In this investigation, the transpiration-mass spectrometer system, whose development was previously reported, has been improved and upgraded for better sensitivity and detectability by provision of molecular beam chopping device, new properly designed-skimmer orifice, shorter geometric arrangement between beam-origin and beam-detector and higher evacuation pumping system installation. Particularly, the chopping system is being incorporated into this system, in order to differentiate the molecular beam of gaseous specimen molecules from residual gaseous molecules, thereby increasing the accuracy and improving the detectability. After these improvements, compared with the previous system, the sensitivity has been increased as much as 100 times and detection of about ten parts per million has been attained.

Using this improved system, vapor species and pressure of selected sulphides, GeS, SnS and CdS, have been measured by combining the conventional transpiration vapour pressure measurement method and the mass spectrometer for species identification. The resultant vapourization reactions and vapour pressures are as follows:

1. GeS
Vapourization reaction; $\text{GeS(s)} = \text{GeS(g)}$.
Vapour pressure; $\log(P/\text{Pa}) = -7743.6 T^{-1} + 12.1$
(700-900 K)
2. SnS
Vapourization reaction; $\text{SnS(s)} = \text{SnS(g)}$.
Vapour pressure; $\log(P/\text{Pa}) = -12365.1 T^{-1} + 13.87$
(975-1150 K)
3. CdS
Vapourization reaction; $\text{CdS(s)} = \text{Cd(g)} + (1/2)\text{S}_2$.
Vapour pressure; $\log(P/\text{Pa}) = -10316.1 T^{-1} + 11.22$
(1075-1200 K)
where $P = P_{\text{Cd}} + P_{\text{S}_2}$.

These results are in good agreement with other research results.

(Received September 6, 1986)

Keywords: vapour pressure, sulphide, transpiration method, mass-spectrometer, vapourization reaction, GeS, SnS, CdS

I. 緒 言

硫化物を鉱石とするベースメタルの製錬工程において、硫黄、酸素ポテンシャルを適切に選定することにより、例えば、焙焼または精錬工程において、蒸気圧の高い性質を利用して有価金属の揮発回収または不純物金属の除去を計

ることができる。その熱力学的な考察の基礎となるのは、揮発反応式およびその自由エネルギー変化である。近年、種々の溶体中の活量値や揮発反応の諸物性値を利用して、例えば、銅製錬工程の電子計算機によるシミュレーションが行われ、プロセスの解析、改善が計られている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。蒸発、昇華等の揮発の際の反応式および諸熱力学的物性値は、Mills⁽⁴⁾により数多くの元素の硫化物、テルル化合物、

* 早稲田大学大学院生 (Graduate Student, Waseda University, Tokyo)

** 早稲田大学理工学部 (School of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

セレン化合物について広範にまとめられている。これらの物性値のうち、蒸気圧測定は、気体輸送法または、Knudsen Cell 法により行われており、前者は、主として比較的蒸気圧の高い化合物の測定に、後者は、蒸気圧の低い物質のそれに用いられている。また、揮発反応式すなわち揮発反応生成物の形態の同定は、後者と質量分析計を組み合わせで求めている研究例が多い。

本研究においては、以前報告した⁽⁵⁾気体輸送法 - 質量分析計システムを、更に高感度、高精度となる様に現装置に改良を加え⁽⁶⁾⁽⁷⁾、これを用いて比較的蒸気圧の高い硫化物の昇華反応の測定を行った⁽⁸⁾。改良した主な箇所は、(1) ノズル - スキマーで形成された分子線をチョッパーで変調し、ロックインアンプで同期増幅することにより、残留ガス等非分子線成分の除去およびノイズの低減化による検出感度、精度の向上、(2) 差動排気室内に設置されているスキマーの形状の適性化による精度向上、(3) スキマー - イオン源の距離の短縮化による感度向上、(4) 測定室の排気速度の増大によるバックグラウンドの低減、等であり、これらの改良により、検出感度は改良前の装置に比べて約 100 倍程度向上した。

蒸気圧の測定方法は、前報⁽⁵⁾と同様の、組成既知の混合不活性ガスによる質量分離係数の測定、質量分析計による揮発形態および蒸気圧の測定、等に新たに気体輸送法での重量減少測定による補正係数の測定を加えたもの、から成っている。本報は、改良した装置について、まず亜鉛の蒸気圧を測定することにより、感度、精度を確認した後、本装置での加熱温度的に可能な GeS, SnS, および CdS の昇華反応の測定を行った。

II. 気体輸送法 - 質量分析計システム

本装置の詳細な設計基準と仕様については、すでに報告してある⁽⁷⁾ので、ここでは概略を述べる。Fig.1 に概観図

を示す。この装置は、図の左側から、常温から 1200 K の気相試料が大気圧付近 (26~101 kPa) で存在する試料室、ノズル - スキマーの置かれている中真空 (0.4 Pa) の差動排気室、および、質量分析計の設置されている高真空 (10^{-4} Pa) の測定室から成っている。

試料室中の気体は、ノズルオリフィス (直径 0.095 mm) により差動排気室へ断熱膨張し、連続体流域、遷移域を経て、超音速分子線を形成する。分子線は、スキマー (直径 0.2 mm) により絞られて、さらに方向性の良いビームとなって測定室へ導びかれる。ビームは、チョッパーによって変調された後、質量分析計のイオン源でイオン化され、2 次電子増倍管 (SEM)、電流入力プリアンプを経てロックインアンプで再生される。

試料室は、通常の気体輸送法装置と同様のものであり、反応管 (内径 17.5 mm) 中に置かれたサンプルボート中の凝縮物を加熱蒸発させ、キャリアガスとともに輸送し、重量減少から蒸気圧測定が行える。試料室中の気体の一部は、排気管先端のノズルオリフィスを通過して差動排気室へ導入され、残りの気体は、反応管と排気管の間を通り、ケミカルポンプ ($5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) によって排気される。試料室圧力は、キャリアガス流量とケミカルポンプの排気速度を調節することによって一定に保つことができる。

差動排気室内には、ノズルとスキマーが設置されており、分子線サンプリング法において最も重要な部分となっている。この部分の排気は、0.4 Pa 程度で最大の排気速度をもつ油拡散エゼクタポンプ ($0.6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) によって行われる。ノズル - スキマー間距離は、ノズルオリフィス直径の 100 倍程度に設定してあり、このとき、ノズルで形成された超音速分子線は十分発達し、スキマーでの流れは自由分子流となっている。スキマーについては、前報⁽⁵⁾での加工性に難点のある石英製から、加工性の良いステンレス製に変更し、適切な形状 (外角 60° , 内角 55° , 曲率の小さなオリフィスのふち) を持たせ、取り付け面からの衝撃波の影響を低

Fig.1 Schematic view of Transpiration-Mass spectrometry System.

減し、かつスキマー-イオン源間距離を短縮するために、長さを 47 mm と短くした。

測定室の排気は、油拡散ポンプ($2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)によって行い、排気ラインに液体窒素トラップを設けて、この部分の残留ガス圧力をできるだけ小さくしている。スキマーの約 133 mm 下流にチョッパー、その 55 mm 下流に質量分析計のイオン源が置かれている。質量分析計としては、小型で高速走査に適した四重極型質量分析計(日電アネルバ製特型 AGA360)を用いている。これは、同社の AGA360 に最高質量数 500 AMU、最小イオン化電圧 5 eV の改造を加えたものである。測定は、イオン化電圧 70 eV、エミッション電流 100 μA を標準条件として行っている。

次にチョッパーシステムについて述べる。質量分析計の SEM からのコレクタ信号には、分子線成分の外、非分子線成分とノイズが含まれており、これが直接分子線成分を示すものではない。また、分子線成分が小さい場合には、特に S/N 比を向上させる信号処理が必要となる。そのためには、分子線を適当な頻度で変調し、無入力時の信号と入力時の信号の差を分子線成分と結びつける方法がある⁽⁹⁾。本装置の信号処理系は、Fig.1 に示されている。SEM からのコレクタ信号は、まず、電流入力プリアンプによって電圧信号に変換され、ロックインアンプ(NF 社製 LI-574A)に入力される。一方、チョッパーの取り付けである磁気シールユニットのシャフトの大気圧側には、チョッパーと同位相の切欠きを有する円盤が取り付けられており、これを光電素子で検出することで参照信号が作り出される。ロックインアンプでは、参照信号と同位相の信号のみが同期増幅され、直流信号として出力される。チョッパーでビームを切る頻度は、回転の安定性・安全性、電源ラインからの雑音(50 Hz)等を考慮し、25 Hz に設定した。

III. 質量分離係数の測定

前報と同様に、定量的な測定に必要な質量分離係数の測定を行った。

1. 実験方法

組成既知の混合不活性ガス Ne(3.01%)–Kr(3.06%)–Xe(3.13%)–Ar(90.8%)を用いて、質量分離の定量的な測定を行い、補正係数(質量分離係数)を求めた。本研究では、試料室での組成が、質量分析計で検出された時にどの様に変化しているかを示すものとして、質量分離係数 α'_i を ^{40}Ar を基準として、

$$\alpha'_i = \frac{I_i^+}{(X_i)_0 B_i s_i} \times \frac{(X_{\text{Ar}})_0 B_{40\text{Ar}} s_{\text{Ar}}}{I_{40\text{Ar}}^+} \quad (1)$$

$(X_i)_0$: 分子種 i の試料室でのモル分率

B : 同位体存在率

s : イオン化断面積

I^+ : 質量分析計で検出されるイオン強度 [A]

Table 1 Main isotopic abundances of gases (mole fraction).

Gas	Isotopic Abundances
Ne	^{20}Ne : 0.909
Ar	^{36}Ar : 0.003, ^{40}Ar : 0.996
Kr	^{82}Kr : 0.116, ^{84}Kr : 0.569
Xe	^{129}Xe : 0.264, ^{132}Xe : 0.269, ^{134}Xe : 0.104

Table 2 Relative ionization cross section of elements.

Element	Relative Ionization Cross Section
Ne	3.50
Ar	12.1
Kr	17.6
Xe	27.4
Zn	13.5
S	17.5
Ge	22.2
Sn	30.0
Cd	19.5

により求めた。Table 1 に各々の不活性ガスの主な同位体存在率を、Table 2 に各元素のイオン化断面積を示す。Table 2 には、蒸気圧測定に用いた元素についても示してあるが、これらの値は、Mann⁽¹⁰⁾の示した値を ^1H に対する比に直したものである。測定条件としては、試料室圧力を 66.7~93.3 kPa、試料室温度を 800~1000 K と変化させた。

2. 実験結果および考察

質量分離係数の測定結果を Fig.2, Fig.3 に示す。Fig. 2 は、試料室圧力 93.3 kPa で試料室温度を 800~1000 K と変化させたもの、Fig.3 は試料室温度 1000 K で試料室圧力を 66.7~93.3 kPa と変化させたものである。これらの図より、測定値に多少のばらつきはあるものの、温度、圧力に対する依存性は見られず、質量分離係数は質量数のみの関数であることが分かる。

分子線サンプリング法において組成の変化する要因としては、(1)スキマーでの干渉、(2)バックグラウンド分子による散乱、(3)ノズル近傍での超音速分子線中の垂直方向の圧力拡散によるもの、(4)自由分子流での質量数の違いによる垂直方向の熱速度の差異によるもの、等がある⁽¹¹⁾。本装置の場合、差動排気室の設計の際、(1)、(2)、(3)に起因するものは回避、あるいは無視できる程度に抑えられており、問題となるのは(4)に起因する質量分離のみと考えられる。しかしながら、この質量分離による組成の変化のみを取り上げて定量的に論じることが困難であり、それよりもむしろ、式(1)で定めたように質量分析計自体の質量数による感度の違いをも含めた装置全体の質量分離係数を求め、補正係数として用いた方が有効かつ実際である。この場合、質量分離係数 α'_i は、イオン源の状態(組立て精度、各極板にかける電圧、汚れの程度など)等によって変化するため、適当な期間ごとに測定する必要がある。

Fig.2 Mass separation for different source temperatures. (source pressure $P_0 = 93.3$ kPa)

Fig.3 Mass separation for different source pressures. (source temperature $T_0 = 1000$ K)

IV. 硫化物の蒸気圧測定

1. 実験方法

本装置による蒸気圧測定は、試料を入れたサンプルポートを反応管中の均熱帯に移動、設置し、適当な Ar キャリ

アガス流速の下で気体輸送法的に行う。キャリアガス流速は、蒸気圧のこれに対する依存性を測定し、平衡蒸気圧を示すプラトー領域内に設定する。この時、分子種 i の平衡蒸気圧は、

$$P_i = \frac{n_i}{n_{Ar} + n_i} \times P_0 \quad (2)$$

n_i : 試料室での分子種 i のモル数 (数密度)

P_0 : 試料室での系の全圧

で与えられる。 n_i は、質量分析計からのイオン電流 I_i^+ により、

$$n_i \propto \sum_i \frac{I_i^+}{s_i \alpha'_i} \quad (3)$$

α'_i : 分子種 i の質量分離係数

で与えられるから、 P_i は、

$$P_i = \frac{\sum_i \left(\frac{I_i^+}{s_i \alpha'_i} \right)}{\left(\frac{I_{40Ar}^+}{B_{40Ar} s_{Ar}} \right) + \sum_i \left(\frac{I_i^+}{s_i \alpha'_i} \right)} \times C \times P_0 \quad (4)$$

C : 実験的補正係数

によって与えられる。ここで、 $\sum_i$ は蒸発に関与する分子種 i (同位体を含む) についての和を意味する。イオン化断面積 s_i の値には、Table 2 の値を用い、化合物に対しては、構成元素のイオン化断面積の和を用いた。また、実験的補正係数 C は、イオン化断面積の評価やノズル付近での温度低下に対する補正などを含んでおり、蒸発時間と重量減少量とから式 (2) によって蒸気圧を求め、式 (4) と等置することにより実験的に求めることとした。

本研究では、以上の方法により、まず Zn の蒸気圧測定を行い装置の精度を確認した後、GeS, SnS, CdS の硫化物の揮発形態および蒸気圧の測定を行った。

2. 実験結果および考察

緒言で述べた様に、本装置は前報のものを高感度に改良したものであるから、その感度、精度を確認するために、まず亜鉛の蒸気圧を測定したので、以下に述べる。

亜鉛は、

という形で揮発平衡を表すことができる。ここでは ^{64}Zn (同位体存在率 0.4889) に注目して、蒸気圧を測定した。まず、Ar キャリアガス流速を変えた時の Zn(l) の蒸気圧変化を測定した。試料室温度 900 K で Ar キャリアガス流速を $0.667 \times 10^{-6} \sim 2.333 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ と変化させた時の Zn の蒸気圧変化を Fig.4 に示す。この図より、 $1.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ の比較的広い範囲のキャリアガス流速に対して、プラトー部が存在し、この範囲に流速を設定したとき平衡蒸気圧が得られることが分かる。

次に、700~950 K で Zn の蒸気圧を式 (4) を用いて測定した結果を Fig.5 に示す。実験的補正係数 C の値には、800 K ($P_0 = 93.3$ kPa, キャリアガス流速 $v_{eg} = 1.5 \times 10^{-6}$

$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 蒸発時間 $t=4200 \text{ s}$, 重量減少量 $\Delta W=0.0586 \text{ g}$ および 900 K ($P_0=93.3 \text{ kPa}$, $v_{\text{eg}}=1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $t=1860 \text{ s}$, $\Delta W=0.1869 \text{ g}$) での重量減少による蒸気圧測定から求めた 6.7 を用いた. この直線の式は, 最小二乗法により,

$$\log(P/\text{Pa}) = -6240.95 \times T^{-1} + 10.29 \quad (700 \sim 950 \text{ K}) \quad (6)$$

で示される. Fig.5 には, Nesmeyanov⁽¹²⁾ の測定値を併記してあるが, 実験値はこれとよく一致していることが分かる. また, Table 3 には, 実験結果から第 2 法則法により求めた 298 K における揮発のエントルピー $\Delta H_{298}^{\text{sub}}$ と Hultgren ら⁽¹³⁾ のまとめた値を示してあるが, これも非

Fig.4 Effect of carrier gas flow rate on vapor pressure of Zn at 900 K.

Fig.5 Vapor pressure of liquid Zn.

常によく一致していることが分かる. なお, 比熱および融解熱には, 文献(13)にまとめてあるデータを用いた. さらに, Fig.5 より明らかな様に以前の装置では, 900 K 以上の高い蒸気圧範囲しか測定できなかった⁽⁵⁾ のに対し, 700 K まで測定できるようになり, 100 倍以上検出感度が向上していることが分かった. また, 重量減少測定による実験的補正係数を用いたことにより, 精度の高いデータが得られた.

以上より, 本装置の精度はかなり良く, 10 ppm 程度の検出感度を有することが確認された.

次に, GeS, SnS, CdS の蒸気圧測定結果を示す.

(1) GeS の蒸気圧

質量分析計のマススペクトルから,

という揮発平衡が確認された. ここでは, ^{106}GeS (同位体存在率 0.3471) に注目して, $700 \sim 900 \text{ K}$ で式(4)を用いた蒸気圧測定を行った. C の値には, 875 K での重量減少測定 ($P_0=93.3 \text{ kPa}$, $v_{\text{eg}}=1.667 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $t=1828 \text{ s}$, $\Delta W=0.2907 \text{ g}$) により, 8.00 を用いた. Fig.6 にその結果を示す. 直線の式は,

$$\log(P/\text{Pa}) = -7743.6 \times T^{-1} + 12.1 \quad (700 \sim 900 \text{ K}) \quad (8)$$

で示される. Fig.6 には, 他の研究者^{(14)~(16)} の測定値を併記してあるが, 実験値はこれらとよく一致している. また, 実験結果から第 2 法則法および第 3 法則法により求めた $\Delta H_{298}^{\text{sub}}$ と Mills⁽⁴⁾ のまとめた値を Table 3 に示してあるが, どちらも比較的よい一致がみられる. なお, 自由エネルギー関数等の熱力学的データには, 文献(4)にま

Fig.6 Vapor pressure of GeS.

Table 3 Heat of evaporation at 298 K for Zn, GeS, SnS and CdS.

$\Delta H_{298}^{\text{sub}}$ (kJ/mol)	Zn	GeS	SnS	CdS
second law method	130.85 ± 4.48	156.89 ± 13.98	227.47 ± 10.09	309.64 ± 10.30
third law method	—	171.25 ± 3.67	222.00 ± 3.50	323.10 ± 2.32
literature	$130.48 \pm 0.42^{(13)}$	$168.70 \pm 4.2^{(4)}$	$220.6 \pm 4.2^{(4)}$	$335.7 \pm 4.2^{(4)}$

とめられたものを用いた(SnS, CdS についても同文献より引用した)。

(2) SnS の蒸気圧

質量分析計のマスペクトルから

という揮発平衡が確認された。ここでは、 ^{152}SnS (同位体存在率 0.3228)に注目して、975~1150 K で式(4)を用いた蒸気圧測定を行った。 C の値には、1110 K での重量減少測定($P_0 = 93.3 \text{ kPa}$, $v_{\text{eg}} = 1.333 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $t = 7200 \text{ s}$, $\Delta W = 0.3502 \text{ g}$)により、8.00を用いた。Fig.7 にその結果を示す。直線の式は、

$$\log(P/\text{Pa}) = -12365.1 \times T^{-1} + 13.87 \quad (975 \sim 1150 \text{ K}) \quad (10)$$

で示される。実験値は、図中に示してある他の研究者^{(17)~(19)}の測定値とよく一致していることが分かる。また、Table 3 に示したように、 $\Delta H_{298}^{\text{sub}}$ の値は、Mills⁽⁴⁾のまとめた値とよく一致がみられる。

Fig.7 Vapor pressure of SnS.

(3) CdS の蒸気圧

質量分析計のマスペクトルから、CdS(g)の存在は認められず、

という揮発平衡が確認された。従って、蒸気圧は、

$$P_{\text{total}} = P_{\text{Cd}} + P_{\text{S}_2} \quad (12)$$

ただし、

$$P_{\text{Cd}} = 2P_{\text{S}_2} \quad (13)$$

で示される。ここでは、 ^{112}Cd (同位体存在率 0.2407)と、 $^{64}\text{S}_2$ (同 0.9025)とに注目して、1075~1200 K で式(4)を用いた蒸気圧測定を行った。 C の値には、1075 K での重量減少測定($P_0 = 80.0 \text{ kPa}$, $v_{\text{eg}} = 1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $t = 3330 \text{ s}$, $\Delta W = 0.0103 \text{ g}$)により、5.15を用いた。ただし、 S_2 のイオン化断面積は、加算法則を用いずに、式(13)から、 $P_{\text{Cd}}/P_{\text{S}_2}$ の平均値が2となるように、26.0とした。Fig.8 に CdS の解離圧の測定結果を示す。直線の式は、

$$\log(P_{\text{total}}/\text{Pa}) = -10316.1 \times T^{-1} + 11.22 \quad (1075 \sim 1200 \text{ K}) \quad (14)$$

Fig.8 Total (Dissociation) pressure of CdS.

で示される。実験値は、図中に示された他の研究者^{(20)~(23)}の測定値とよく一致していることが分かる。また、Table 3 に示してある $\Delta H_{298}^{\text{dis}}$ (式(11)にともなう解離のエンタルピー変化)の値は、Mills⁽⁴⁾のまとめた値(同じものを Mills は $\Delta H_{298}^{\text{sub}}$ としている)から多少異なっているが、数%程度の違いである。

さて、 S_2 のイオン化断面積 s_{S_2} は、式(13)と s_{Cd} の値から 26.0 としたが、これは s_{S} の 1.49 倍であり、加算法則から予想される 2 倍よりも小さい値となっている。これと同様に、Goldfinger⁽²³⁾は、ZnS, CdS, HgS の蒸気圧測定に質量分析計を用い、 $s_{\text{S}_2}/s_{\text{S}}$ の値は 2 にならずおよそ 1.5 であり、同種元素から成る化合物については加算法則の成立しないことを示している。Table 4 に、彼らの実験結果と本実験の結果を示す。この表より、本実験で求めた $s_{\text{S}_2}/s_{\text{S}}$ の値は、彼らの値と非常に近いものであることが分かる。以上、揮発形態から S_2 のイオン化断面積を評価し、妥当な値が得られた。

Table 4 Ionization cross section ratio of S_2 and S.

Measurement	$s_{\text{S}_2}/s_{\text{S}}$
this work(CdS)	1.49
Goldfinger ⁽²³⁾	
(ZnS)	1.44
(CdS)	1.42
(HgS)	1.45

V. 測定方法に関する考察

1. 測定範囲について

以上の蒸気圧測定結果から、本装置の電気信号として取り出せる最高検出感度は、10 ppm 程度であることが分かった。蒸気圧測定の場合には、蒸気種の同位体存在率、実験的補正係数(C)などが係ってくるので、10 Pa 程度まで測定可能である。また、測定可能な蒸気圧の上限については、蒸気種(凝縮性分子)同士の衝突が無視できない程になると、

断熱膨張の際に、二量体の形成から凝縮が始まり、ノズルがつまってしまう、ということから 6000 Pa 程度と考えている。

また、測定温度は、反応管、ノズルが石英製であること、および、真空炉付近の真空シール(O-リング)に、チャンバーの外側からしか水冷を行っていないことから、室温から 1200 K 程度までである。

2. 測定誤差および問題点

本装置を用いた蒸気圧測定における測定誤差は、次のようなものが考えられる。

(1) ノズル付近では、試料ポートでの温度に比して 40 K も温度が下がっており、これによる誤差が最も大きいと考えられる。これに対しては、実験的補正係数 C を用いて補正しているが、 C の値が 5.15~8.00 と大きく、満足のいくものではない。温度低下の原因としては、炉の構造上先端まで均熱にできないこととノズルでの断熱膨張によるものが考えられる。この温度低下を防ぐ手段としては、ノズル付近を別の温度制御によって加熱することを考えている。

(2) 蒸気圧の低い領域では、質量分析計のノイズがかなり大きく、これが直接誤差となる。

その他、装置の問題点としては、

(3) 差動排気室での圧力変動が大きく、ビームの形成に影響を与える。

(4) 200 AMU 以上の高質量数域では、質量分析計の感度が著しく低下し、また、これを補正する適当な不活性ガスなどが無いので、高質量数の分子種の測定が困難である。などが上げられる。

VI. ま と め

以前の気体輸送法-質量分析計システムにチョッパーシステムの採用等の改良を加えた装置を用い、硫化物の蒸気圧測定を行った。まず、装置の精度を確認するために亜鉛の蒸気圧測定を行った結果、文献値とよく一致したデータが得られた。また、検出感度についても、以前の 100 倍以上向上しており、10 ppm 程度の検出が可能となった。硫化物の蒸気圧測定としては、GeS, SnS, CdS について測定を行い、いずれも文献値とよく一致したデータが得られた。以上の蒸気圧測定結果から本装置の性能についてまとめると、使用温度範囲は室温から 1200 K、電気信号として取り出せる最高検出感度は 10 ppm 程度であり、蒸気圧測定範囲としては 10~6000 Pa 程度である。

本装置は、高温・大気圧下で行われる金属製錬に関与する化学反応の解析や物質の熱力学的性質の研究に非常に有効であると考えられるが、その際、特に問題となるのは、ノズル付近での温度低下と高質量数の物質に対する検出と

定量的な補正である。前者に対しては、ノズル付近を別の温度制御によって加熱することが考えられるが、後者に対しては、現在のところ適当な不活性ガスが見つかっておらず、検討を要する問題となっている。

本研究は、米国アナコンダ社からの研究費、早稲田大学特定課題研究助成費、および文部省の科学研究費(昭和 60 年度、一般研究(C)、課題番号 32689)に援助を受けたので、ここに深く謝意を表します。

文 献

- (1) M.Nagamori and P.J.Mackey: Met. Trans., 9B(1978), 567.
- (2) M.Nagamori and P.C.Chaubal: Met. Trans., 13B(1982), 319.
- (3) M.Nagamori and P.C.Chaubal: Met. Trans., 13B(1982), 331.
- (4) K.Mills: *Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides*, A.Arbor, ed., London, (1974).
- (5) 不破章雄, 菅原憲次, 加藤栄一: 日本金属学会誌, 48(1984), 1168.
- (6) 不破章雄, 中村真一: 日本金属学会講演概要, (1985・10月), 278.
- (7) 中村真一, 不破章雄: 早大理工研報告, 114(1986), 60.
- (8) 中村真一, 不破章雄: 日本鉱業会春季大会講演要旨, (1986), 397.
- (9) W.L.Fite: Selection of frequency in modulated beam mass spectroscopy, Extranuclear Laboratories, Inc., Res. Note 2.
- (10) J.B.Mann: J. Chem. Phys., 46(1967), 1646.
- (11) E.L.Knuth: *Direct-sampling studies of combustion process, Engine Emissions: Pollutant formation and measurements*, Plenum, New York, (1973), 319.
- (12) A.N.Nesmeyanov: *Vapor pressure of chemical elements*, Amsterdam, Elsevier, (1963).
- (13) R.Hultgren, P.D.Desai, D.T.Hawkins, M.Gleiser, K.K.Kelley and D.D.Wagman: *Selected values of thermodynamic properties of elements*, American Society for materials, Metals Park, Ohio 4407, (1973), 565.
- (14) V.I.Davydov and N.P.Diev: Zhur. Neorg. Khim., 2(1957), 2003.
- (15) V.H.Spandau and F.Klanberg: Z. anorg. Chem., 295(1958), 291.
- (16) K.Sudo: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A12(1960), 54.
- (17) H.Rau: Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 71(1967), 716.
- (18) A.A.Benuni and A.Tseidler: Sb.Nanch.Trud. gos.nauchnoissled Inst.tsvet.Metall., 15(1959), 198.
- (19) R.Colin and J.Drowart: J. Chem. Phys., 37(1962), 1120.
- (20) R.A.Isakova and V.N.Nesterov: Zhur.Neorg. Khim., 11(1966), 964.
- (21) A. D. Pogorelyi: Zhur. Fiz. Khim., 22(1948), 731.
- (22) Z.A.Munir: High Temp. Sci., 2(1970), 58.
- (23) P.Goldfinger and M.Jeunehomme: Trans. Faraday Soc., 59(1963), 2851.