残 留 ガ ス の 分 析

(油拡散ポンプ-液体窒素トラップ-ステンレス系)

岡 野 純*

(昭和36年1月10日受理)

An Analysis of Residual Gases

(On an Oil Diffusion Pump-Liquid Nitrogen Trap-Stainless Steel System)

Jun OKANO

(Department of Physics, Faculty of Science, Osaka University,
Nakanoshima, Kita-ku, Osaka, Japan)

Residual gases in a vacuum system made of stainless steel were analysed by a mass spectrometer having a partial pressure sensitivity of $\sim 5 \times 10^{-13}$ mmHg and having a resolving power of about 150. The pumping system consists of a 4" oil diffusion pump (Apezon oil C) followed by dry ice and liquid nitrogen cold traps. The mass spectrometer is 90° sector type and its mean ion radius is 200 mm. Its main parts are made of stainless steel and gaskets of aluminium are used for vacuum shielding. After about 20 hours evacuation and baking at 150°~200°C, the final pressure of $1 \sim 2 \times 10^{-3}$ mmHg was obtained. Decreasing manner of peak heights during degassing of the ion source was observed. At the final state of the evacuating process, predominant components of the residual gases were air (N_2, O_2, Ar etc.), H_2, H_2O, CO , and CO_2 . Partial pressures of these gases were of the order of 10^{-9} mmHg. As for hydrocarbon gases, the partial pressures were less than 10^{-10} mmHg and it was observed that heavier components had smaller partial pressures. From these results it was supposed that hydrogen and carbon monoxide would be left as main components of residual gases in a well baked, leakless vacuum system.

1. ま え が き

最近の超高真空技術の主要な問題の一つとして、大型の金属製容器をどこまで高真空中に排気しうるかということが注目されている。多くの場合、金属の材質としてはステンレススチール（以下単にステンレスと記す）が用いられてをり J. C. Simons⁽¹⁾等は 1300 literの大型ステンレス製タンクを油拡散ポンプ-液体窒素トラップ系により 1×10^{-9} mmHg 以下に排気できたと報告している。ステンレス製の質量分析計を油拡散ポンプ-液体窒素トラップ系で排気し、 10^{-9} mmHg の真空度をえた例として筆者ら⁽²⁾、早川ら⁽³⁾の他欧米で数ヶ所の例がある。川崎、後藤ら⁽⁴⁾はステンレス製の質量分析計をイオンポンプで排気し、 10^{-9} mmHg の真空度をえた。ステンレス容器中の到達真空度がどのような事情により決定

されているであろうかということは極めて興味ある問題である。この問題に関連し、ステンレスのガス放出について E. A. Day ら⁽⁵⁾、後藤⁽⁶⁾、川崎ら⁽⁷⁾の他数多くの研究が行われており、ベッキングにより放出ガスを 5×10^{-15} mmHg·l/sec·cm² 程度にまで減少させうるとされている。また、N. W. Robinson⁽⁸⁾は各種の金属と残留ガスの反応について論じている。しかしながら金属製容器中の到達真空度を決めている要素を明かにするためには、まづ容器中の残留ガスの組成を知ることが必要であると思われる。

残留ガスの組成は、真空系に使用される材料の種類、加工および処理の方法、排気系の種類、排気操作の方法等極めて複雑な要素と関係していると考えられるので、残留ガスの組成から到達真空度の問題を論ずるとしても、異なる条件の下で行われた残留ガスの分析結果が多数集積された後はじめてそれが可能となると思われる。

* 大阪大学理学部

超高真空における残留ガスの分析を行うためには、二次電子増倍管をもつ高感度の質量分析計を使用しなければならない。二次電子増倍管を使用しない質量分析計では、検出可能な最小ガス分圧は $10^{-10} \sim 10^{-11}$ mmHg である場合が多く⁽⁴⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾全圧が $10^{-9} \sim 10^{-10}$ mmHg における分析を行うには明かに感度不足である。二次電子増倍管を使用した質量分析計では 10^{-13} mmHg の分圧の残留ガスを検出することは比較的容易である。ガラス製の質量分析計の中に二次電子増倍管を組み込み、バックグラウンドもしくは残留ガスの研究を行った例として J. H. Reynolds⁽¹¹⁾, W. K. Huber⁽¹²⁾ の報告がある。しかし、金属製の真空系について残留ガスの分析を十分な感度をもつ質量分析計により行った例は少ない。

筆者は油拡散ポンプ-液体窒素トラップ-ステンレス系について、最小検出可能分圧 $\sim 5 \times 10^{-13}$ mmHg (アルゴンについて) の高感度質量分析計を用いて残留ガスの分析を行った。実験はやや洩れの残った状態で行われたが高感度で、かつ残留ガス分析用としては十分な分解能(~ 150)をもつ質量分析計を使用したため、洩れとは無関係と思われる結果もかなり得られたので以下に報告する。

2. 装置

この実験に使用された装置については既に報告⁽²⁾⁽¹³⁾されているので簡単に略記する。

Fig. 1 および Fig. 2 に排気系と質量分析計の写真を示した。排気系は油廻転ポンプ、電磁バルブ、五酸化リントラップ、ドライアイストラップ、電磁バルブ、4吋油拡散ポンプ、ドライアイストラップ、液体窒素トラップ、主バルブ、分析管の順に連結されている。油拡散ポンプと液体窒素トラップとの間にドライアイストラップを入れたのは液体窒素の供給が不安定な場合を考慮したためで、そのような場合にもドライアイストラップのみは必ず冷却しておくよう操作にあたって注意した。

このドライアイス・トラップを含めて、このトラップから高真空側は全ステンレス製でガスケットはアルミニウムを使用した。金属材料としてはステンレスの他質量分析計のイオン源、コレクター部、および B-A 型電離真空計の電極部にモリブデン、タングステン、金、ニッケルが用いられ、二次電子増倍管電極材料として Cu-Be 合金、パーマロイが使用されており、また各所にコパールが用いられている。主バルブには無酸素銅が使用されている。絶縁物としてステアタイト、モリブデンガラス、石英が使用されている。

Fig. 1 Pumping system

Fig. 2 (a) Mass-spectrometer

Fig. 2 (b) Electron multiplier tube

Table 1 Operating conditions of the mass-spectrometer during the experiment.

Ion source	Total electron current	100 μ A
	Target electron current	73 μ A
	Electron accelerating voltage	80 volt
	Ion accelerating voltage	1600 volt
Slit system	Source	0.2×8 mm
	Baffle	10×10 mm
	Collector	1.1×8 mm
Sensitivity	Ar : 40 peak	$\sim 1 \times 10^{-13}$ amp. / 1×10^{-8} mmHg
Minimum detectable collector current		5×10^{-18} amp.

Fig. 3 Pump-down curve

- : Measured with the ionization gauge mounted on the nitrogen trap.
 × : Measured with the ionization gauge mounted on the analyzer tube.

主バルブはステンレスの円錐面に無酸素銅の球 (60 mmφ) が突入する方式の金属バルブを使用した。このバルブの開放時のコンダクタンスは 100 l/s 以上でこの部分の排気抵抗は他の部分に比し無視できる。分析管の引口における排気系のコンダクタンスは約 5 l/s である*。拡散ポンプ油にはアビエソノCを使用した。

B-A型電離真空計管球は主バルブをはさんで液体窒素トラップ側と分析管側と2ヶ所に取付けられた。取付方式は管球から 40 mmφ, 長さ 130 mm の太いガラス管の枝を出し、これをコパールシールにより金属部分に取付けた。このようにしたのは枝の部分のコンダクタンス

* 常温における値

** 電離真空計のバックアウトは 20~30 W で状況に応じ 5~60分行った。

を極力大きくして読取られた真空度が金属真空系内のそれに近い値をもつようにするためである**。

質量分析計はイオン軌道半径 200 mm, 90° セクター型で、コレクター部に二次電子増倍管を取付けた。質量分析計の感度には種々の定義があるが、残留ガスの分析のためには分析管内の単位ガス分圧に対しイオンコレクターに到達するイオン電流の大きさを定義するのが適当である。われわれの質量分析計の場合は、主バルブを閉じた後分析管内に $\sim 1 \times 10^{-5}$ mmHg のアルゴンを導入し、そのとき電離真空計でよみとられた全圧と、コレクターに到達した Ar^{40} のイオン電流の大きさから感度を算出した。この実験を通じてイオン源その他の諸条件は Table 1 のごとく保たれた。このような条件の下ではアルゴンについての感度は $\sim 1 \times 10^{-10}$ amp. / 1×10^{-5} mmHg で、その実験期間中の変動は $\pm 10\%$ 以内であると考えられる。

一方二次電子増倍管を含めてイオン電流増倍系のノイズレベルは、この実験の場合は 5×10^{-18} amp. であった。したがってアルゴンについての検出可能な最小分圧は $\sim 5 \times 10^{-13}$ mmHg である。

3. 排気操作

残留ガスの成分はその真空系の真空の前歴により強い影響をうけると思われる。同一の真空系であっても排気の方法を変えれば異なった結果がえられる。この実験ではわれわれがこの装置について20ヶ月余り繰返してきたスケジュール⁽²⁾に従って排気操作を行った。この操作方法で排気を行う限り、過去20ヶ月間を通じ残留ガスの成分に定性的に目立った変化はなかった。

Fig. 3 はこの実験における真空度と時間の関係の一部を示したものである。この実験では、1ヶ月余り大気圧にさらされていた二次電子増倍管をコレクター部にと

Table 2 Mass spectra of the residual gases. Peak heights are shown in 1×10^{-17} amp.

*Time after the ion source was switched on.

M/e	Scan. No.	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	2.1	2.2
	Total press (mmHg)	2.4×10^{-8}	1.6×10^{-8}	1.4×10^{-8}	1.4×10^{-8}	1.3×10^{-8}	1.4×10^{-8}	1.4×10^{-8}
	Ionic species t^* (hr)	3	6.5	8.5	10.5	13	21.5	28
15	CH_3^+	270	84			53	47	50
18	H_2O^+	13,200	5,400	3,300	2,700	2,300	2,000	1,800
27	C_2H_3^+	800	230	160		160	150	140
28	N_2^+ , CO^+	11,200	9,600	7,900	7,600	7,400	8,100	8,000
32	O_2^+	740	700	610	590	640	720	700
36	$\text{C}_3^+(\text{HCl}^+)$	600	220	190	160	140	110	105
40	Ar^+ , C_3H_4^+	130		120	110	100	130	120
41	C_6H_5^+	900	180	160	130	100	56	61
44	$\text{CO}_2^+(\text{C}_3\text{H}_3^+)$	4,800	1,900			1,900	1,800	1,800
55	C_4H_7^+	600	150	81	58	48	23	24
60	C_5^+	360	68	34	23	22	7	7
67	C_6H_7^+	170	50	29	22	18	10	10
79	C_8H_7^+	89	30	17	12	9	6	6
91	C_7H_7^+	94	33	21	15	11	7	7
105	C_9H_9^+	50	20	8	4	5	2	1
115	C_9H_7^+	57	15	4	2	2	<0.5	0.5
129	$\text{C}_{10}\text{H}_9^+$	72	7	3	2	1	0.5	0.5
141	$\text{C}_{11}\text{H}_9^+$, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}^+$	48	7	3	1	1	<0.5	0.5
1	H^+					72		
2	H_2^+					1,100		

りつけ大気圧から排気を開始した。約20時間常温のままドライアイス・トラップのみを冷却して排気した後、液体窒素トラップを $100^\circ \sim 150^\circ \text{C}$ で約3時間ベイクンし、その後分析管、主バルブを $150^\circ \sim 200^\circ \text{C}$ で約20時間ベイクンした。ついで液体窒素トラップを冷却し、真空度が 1.7×10^{-8} mmHg まで下ったところでイオン源を on にしてイオン源のガス出しをはじめた*。イオン源を on にして後3時間後、6.5時間後、8.5時間後、10.5時間後および13時間後にそれぞれ質量分析計の走査を行った。このようにして得られた質量スペクトルをそれぞれNo. 1.1, No. 1.2, ... No. 1.5 と記すことにする。

* イオン源のガス出しはイオン源を通常の作動状態 (Table 1) にして行った。

次に一旦トラップの寒剤 (液体窒素、ドライアイスとも) を取去り、トラップについた汚れを排気し去って後、再び液体窒素トラップのベイクンから前記のような操作を繰返し、全体のベイクンが終ったところで液体窒素トラップを冷却した後イオン源を on にした。その後21.5時間および28時間を経過したところで分析計の走査を行った。このときの質量スペクトルを No. 2.1 No. 2.2 と記す。

4. 結果および考察

前項のようにしてえられた質量スペクトルのうち、おもな質量ピークについてピークの高さを表にしたのが Table 2 である。ピークの高さは 1×10^{-17} amp を単位

Fig. 4 Mass spectra of residual gases

(a) 5 hours after the ion source was switched on
(b) 22 hours after the ion source was switched on

としてあらわしてある。

質量スペクトルの例として、イオン源を on にした後 5 時間後と 22 時間後の質量スペクトル (いずれも前項の 2 回ベイクング後のもの) を Fig. 4 (a) および Fig. 4 (b) に示した。Fig. 4 (b) は前項の No. 2.1 のそれとほぼ同じである。

Fig. 4 (a) から分るように、イオン源点火後数時間は質量数 24 から 140 付近まですべての質量数のピークがあらわれている。これらのピークのうち Table 2 にあげたのはつぎのようなものである。

- (i) N_2 , O_2 , Ar 等洩れによると思われる空気成分の大きさを主として示すピーク
 M/e : 28, 32, 40
 - (ii) H_2 , H_2O , CO , CO_2 等の無機ガス成分の大きさを主として示すピーク
 M/e : 1, 2, 18, (28), 44
 - (iii) 炭化水素系ガス ($C_m H_n$) 成分の大きさを主として示すピーク。m=1 から m=11 まで、各 m につき 1 つ宛、その m に属するピークのうち最も高いピーク又は比較的高いピークを選んだ。
 M/e : 15, 27, 41, 67, 79, 91, 105, 115, 129, 141
 - (iv) C_3^+ (又は HCl^+)、 C_3^+ と思われるピーク
 M/e : 36, 60
- (iii) の炭化水素系ガスのピークの結果、 $C_n H_n$ から $C_{11} H_n$ に至る各群の代表ピークのうち 5 個が n=7 で

残りの 3 個が n=9 であった。このことはこの装置のバックグラウンドスペクトルの示す一つの特徴である。

通常炭化水素ガスのパターンでは C_3^+ 、 C_3^+ 等裸の炭素分子イオンは他のピークに比べ極めて小さい。しかるに Fig. 4 から分るようにこの装置のバックグラウンドスペクトルでは M/e : 36, 60 のピークはそれほど小さくなく、むしろ周囲のピークより大きい。 M/e : 36 のピークは HCl^+ を含んでいるかも知れないが、 C_3 、 C_3 が実際にあらわれているのかも知れない。これは炭化水素ガスのパターンとしては普通でないので Table 2 の中に加えておいた。

Table 2 が示すように No. 1.1 から No. 1.4 までのスペクトルでは、各ピークとも急激に減少している。これはイオン源のガス出しがイオン源点火後 10 時間以内では不十分であることを示している。しかし、この減少傾向は Table 2 の No. 2.1 と No. 2.2 の比較からも分るように点火後 10 時間を過ぎると次第にゆるやかになり、20 時間後には殆んど安定した状態となる。また 20 時間以上ガス出しをつづけた後ではイオン源の on, off を行っても電離真空計のよみは殆んど変化しなかった。これらのことからイオン源を on にした後 20 時間以上たてばイオン源からの放出ガスは、残留気体全体に対し比較的小さな影響しかもたないであろうと考えられる。

残留ガスの分析を行う場合、イオン源や電離真空計が真空系本来の残留ガスに全く影響を与えないことが理想

的である。しかし実際にはそれは不可能で、その影響をなるべく小さくして分析を行う以外に方法がない。質量分析計のイオン源が残留気体に与える影響のうちタングステンフィラメントの表面における気体分子の反応および分解と、イオン源材料からのガス放出が大きいと考えられる。このうち前者は電子源としてタングステンフィラメントを使用する場合は避けられないが、後者はイオン源のガス出しを十分行うことによりある程度避けられる。

したがって Table 2 にあげた質量スペクトルのうちでは No. 2.1 と No. 2.2 が真空系本来の残留ガス組成にもっとも関連の深い質量スペクトルであると云える。しかし本来の残留ガスの質量スペクトルそのものでないことは当然のことではあるが注意しておく必要がある。

次に各 M/e のピーク毎にイオン源点火後 3 時間後 (No. 1.1) と 21.5 時間後 (No. 1.5) のピークの高さの減り方を比べてみると Table 3 のようになる。Table 3 から分るようにピーク高の減り方により、各ピークが代表すると思われる気体を 4 個のグループに分けることが出来る。第 I 群は No.1.1 と No. 1.5 の走査でのピーク高の比 (R と記す) が $1 \sim 2$ で長時間のガス出しの間に目立った変化を示さないもので、これは主として洩れに起因する N_2 , O_2 , Ar 等のピークである。第 II 群は $4 < R < 6$ のもので、この群には H_2O , CO_2 等の無機ガスと CH_4 , C_2H_n 等の軽い炭化水素ガスが属している。第 III 群は $8 < R < 20$ のもので、この群には C_2H_n から C_6H_n までの炭化水素ガスが属し、第 IV 群は $20 > R$ で C_9H_n 以上の重い炭化水素がこれに属する。

軽い炭化水素と重い炭化水素の減り方が異なる理由としては、たとえば真空計やイオン源のフィラメントによる重い炭化水素分子の熱分解であるとか、ポンプからの軽い炭化水素分子の逆拡散であるとか種々の理由が考えられるが、そのうちどれが主な理由であるか簡単には云えない。しかし、重い炭化水素成分が軽い成分に比べイオン源、分析管の脱ガスの進行に伴って急速に減少する事実は興味あることである。

真空系本来の残留ガス組成にもっとも関連の深い Table 2 の中の質量スペクトル No. 2.1, No.2.2 と Fig. 4 (b) について考察してみよう。ピーク高からそれぞれのガスの分圧を求めることは容易ではない。特に炭化

Table 3 Decrease of peak heights during degassing of the ion source

Group	$R = \frac{\text{Peak height of No. 1.1}}{\text{Peak height of No. 1.5}}$	M/e	Ionic species
I	$1 \sim 2$	28	N_2^+ , CO^+
		32	O_2^+
		40	Ar^+ , $(C_3H_4^+)$
II	$4 \sim 6$	15	CH_3^+
		18	H_2O^+
		27	$C_2H_3^+$
		36	$C_3^+(HCl^+)$
		44	CO_2^+ , $(C_3H_5^+)$
III	$8 \sim 20$	41	$C_6H_3^+$
		55	$C_4H_7^+$
		60	C_5^+
		67	$C_5H_7^+$
		79	$C_6H_7^+$
		91	$C_7H_7^+$
		105	C_6H_9
IV	>20	115	$C_9H_7^+$
		129	$C_{10}H_3^+$
		141	$C_{11}H_9^+$, $C_{10}H_{32}^+$

Table 4 Results of the analysis of the residual gases

Total pressure		$1.4 \times 10^{-8} \text{ mmHg}$
Group	Component	Partial pressures in mmHg
I	air(N_2 , O_2 , Ar)	$\sim 1 \times 10^{-8}$
II	H_2O	$1 \sim 3 \times 10^{-9}$
	CO_2	$1 \sim 3 \times 10^{-9}$
	CO	$1 \sim 3 \times 10^{-9}$
	H_2	$1 \sim 3 \times 10^{-9}$
III	$CH_4 \sim C_3H_n$	$10^{-10} \sim 10^{-11}$ *
IV	$C_4H_n \sim C_6H_n$	$10^{-11} \sim 10^{-12}$ *
V	$C_9H_n \sim C_{11}H_n$	$< 10^{-13}$ *

* Rough estimation

水素ガスはイオン源で電子衝撃され解離するため各質量数の位置にそれらが複雑に重り合うので解析は困難である。したがって、ここでは各ピークの高さから残留ガスの分圧についてごく粗い推定を行うにとどめた。その結果は Table 4 に示した。

それによると残留ガスの成分は分圧の大きさにしたがって 5 つのグループに分けられる。第 I は N_2 , O_2 , Ar 等の空気の成分で $\sim 1 \times 10^{-8} \text{ mmHg}$ の分圧をもってい

る。第Ⅱは H_2O , CO_2 , CO , H_2 (H_2 は Fig. 4 に示されていないがほぼ同条件の他のスペクトルから求めた。)の無機ガス群で、これらは $1\sim 3\times 10^{-9}$ mmHg の分圧をもっている、と推定される。第Ⅲは C_3H_n 以下の軽い炭化水素ガスで、これらは上の無機ガス群よりほぼ1桁下の $10^{-10}\sim 10^{-11}$ mmHg 程度の分圧をもっている。第Ⅳは $\text{C}_4\text{H}_n\sim \text{C}_5\text{H}_n$ に属する炭化水素ガスでこれらの分圧は第Ⅲ群より更に1桁小さく $10^{-11}\sim 10^{-12}$ mmHg である。最後に第Ⅴは C_6H_n より重い炭化水素でこれらの分圧は 10^{-13} mmHg 以下である。

以上の結果からこの実験の場合残留ガスの主成分は洩れによる空気であると判断される。もし、この洩れをなくすることが出来れば全圧は 5×10^{-9} mmHg 以下に下げられると思われる。(この装置でこれまでに得られた最もよい真空度は 5×10^{-9} mmHg であった。) H_2O と CO_2 はベッキングを完全にすればするほど減少することが従来の経験により分っているので、より完全なベッキングを行うことによりこれらのガスの分圧は下げうると思われる。無機ガス群のうち残りの CO と H_2 についてはベッキングにより分圧を下げうるか否か明かでない。したがって CO と H_2 の発生原因を解明し、その分圧が如何にすれば下げられるかということは今後の重要な課題であると考えられる。炭化水素系ガスの分圧はこれらの無機ガス群の分圧より1桁小さいので 10^{-9} mmHg 程度の全圧に対しては比較的影響が少い。炭化水素系のガスは恐らく拡散ポンプ油又は回転ポンプ油に由来していると考えられる。すなわち、全圧が 10^{-9} mmHg 以上の場合にはポンプ油の蒸気は直接全圧に影響を与えるほど大きくないと云える。

しかし、残留ガス中の CO や H_2 が、炭化水素ガスが高温の金属表面で反応又は分解した結果発生するという可能性も考えられるから間接的には全圧に影響を与えているかも知れない。

以上は各分圧の全圧に対する寄与の程度についての考察であるが、全圧には殆んど影響しないような微小な分圧のガスであっても、真空系を使用する目的如何によっては好ましくないことがある。この装置の場合炭化水素ガスの分圧は比較的小さいが明かに測定にかかる程度

(10^{-12} mmHg 以上) に存在した。このような微小な炭化水素ガスの分圧はこの実験におけるより、完全なベッキングまたは適当な排気操作により減少させうると思われるが、また一方において、全く種類の異なる排気系(たとえばイオンポンプ系、分子ポンプ系等)での残留ガスの分析結果と比較されれば有意義であろう。

5. あとがき

油拡散ポンプ-液体窒素トラップ-ステンレス系の真空系につき、最小検出可能分圧 $\sim 5\times 10^{-13}$ mmHg の感度をもつ質量分析計を用いて残留ガスの分析を行った。その結果洩れがなく、ベッキングが完全に行われれば H_2 と CO が主成分として残るであろうと推定された。また炭化水素系のガス分圧は 10^{-10} mmHg 以下で、全圧が 10^{-9} mmHg 台であれば全圧にそれほど寄与していないことがわかった。

本研究に対しご指導を頂いた大阪大学緒方惟一教授に感謝する。また種々のご援助を頂いた緒方研究室平野徳郎氏に感謝する。

〔文 献〕

- (1) J. C. Simons : Vacuum Technology Transactions, Proceedings of the Sixth National Symposium p. 48 (1959)
- (2) 岡野他 5 名 : 質量分析 15, 16 (1960)
- (3) 早川、杉浦 : 質量分析研究会関西地区談話会 1960 年 11 月 (大阪府立大)
- (4) 川崎 他 4 名 : 真空 3, 96 (1960)
- (5) E. A. Day et. al. : 真空 3, 254 (1960)
- (6) 後藤 : 質量分析 8, 30 (1957)
- (7) 川崎 他 3 名 : 真空 3, 269 (1960)
- (8) N. W. Robinson : Vacuum, 10, 75 (1960)
- (9) A. Klopfer et. al. : Vacuum, 10, 7 (1960)
- (10) S. P. Wolsky et. al. : Vacuum, 10, 13 (1960)
- (11) J. H. Reynolds : Rev. Sci. Instr., 27 928 (1956)
- (12) W. K. Huber : Le Vide, 86, 132 (1960)
- (13) 道島他 3 名 : 質量分析 16 (1960)