報 文

ORIGINAL PAPERS

変調ビーム・パルス計数法による高温質量分析計の
蒸気圧検出感度の改善Improvement of Vapor Pressure Measuring Sensitivity by
Introducing Modulated-Beam Pulse Counting Method to
A High Temperature Mass Spectrometer

山 脇 道 夫*・安 本 勝*・中 野 忠 一 郎*・菅 野 昌 義**

Michio Yamawaki, Masaru Yasumoto, Chuichiro Nakano, and Masayoshi Kanno

(昭和55年8月22日受理)

In order to improve the sensitivity of vapor pressure measurement in a high temperature mass spectrometer a modulated-beam pulse counting system has been developed which can compensate the background pulses in a short time. Using this system, the detection limit of vapor pressure more than two orders of magnitude lower than that of the conventional direct current method has been established. It is another merit of this system to be possible to statistically treat the measured counts quite easily.

1. 緒 言

高温質量分析計の蒸気圧検出感度を向上させることは、蒸気圧測定可能温度領域の拡大のためにも、また分圧の相対的に低い蒸気分子種の分圧を精度よく求めるためにも是非必要である。この目的のために、質量分析計の yield を高める方法と、イオン電流の検出感度を高める方法が考えられる。¹⁾ 前者の方法は、主としてクヌーセンセルとイオン源の間隔の短縮、あるいは

はイオン化の電子電流を高めることによるが、クヌーセンセル部が高温になること等による制約により、一般的にはあまり改善の余地は残されていない。他方、後者の方法は信号成分を変調増幅し、位相同期している成分を選択的に取り出す方式がよくとられている。高温質量分析計に応用された例も報告²⁾されているし、また Nuclide 社からはその目的のため蒸気分子流チョッパーとロックインアンプを内蔵する型のものが市販されており、筆者らの研究室にも1台設置されて

*東京大学原子力研究総合センター (東京都文京区弥生2の11の16)
Research Center for Nuclear Science and Technology, University of Tokyo (2-11-16, Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo, 113 Japan).

**東京大学工学部原子力工学科 (東京都文京区弥生2の11の16)
Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, University of Tokyo (2-11-16, Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo, 113 Japan).

いる。³⁾ しかし、これらの装置ではイオン電流の増幅に直流増幅器を用いるいわゆる直流法によってイオン電流を測定している。

直流法では、イオン電流の検出限界は入射イオンの時間間隔の統計的変動、二次電子増倍管(SEM)の各イオンに対する増倍率の統計的变化、さらに十分高感度の微小直流電流計(例えばタケダ理研 TR84M)を用いる場合にはその時定数によって決まってくる。電流計の時定数による測定電流の限界を数値で示した報告⁴⁾もあり、それによれば電流計の時定数を1sとし、SN比1及び2に対して測定限界はそれぞれ 0.8×10^{-19} A及び 3.2×10^{-19} Aであるとしているが、この報告では個々のイオンに対するSEMの増倍率を一定と仮定しているため、検出限界を過大評価したことになり、問題がある。さらに、SEMの使用条件及び入射イオン種の違いによってSEM出力パルスの電荷量の波高分布が異なることを考慮するならば、検出限界はさらに悪い値になるはずである。因みに先のことを報告した著者は、 10^{-17} A以下のイオン電流域での正確な測定は困難であることを述べている。⁴⁾ また、直流法であってもコンデンサーに電荷を蓄える積分法による場合には、ある一定時間コンデンサーにSEM出力パルス電荷量を蓄積させ、その平均電流を求めるため、個々のイオンによる増倍率の変動に基づく障害を軽減することが可能となり、通常の直流法に比べ感度を向上させようと期待されるが、この場合の限界は、イオン源バックグラウンドの経時変化及び電流計の安定性によって決められる。

他方、個々のイオンの数を数えるパルス計数法を用いれば、イオン電流の検出感度を著しく向上しうることが知られている。この方法では、バックグラウンドパルスを差し引くためにビームシャッターを開閉してパルス計数を行ない、シャッター開放時の計数値からシャッター閉鎖時の計数値を差し引く方式がよくとられている。⁵⁾ この方式ではバックグラウンドパルスの経時変化が測定限界を決めることになる。そこで、ごく短時間でバックグラウンドパルスを相殺できるシステムを開発すれば、バックグラウンドの経時変化に妨害されず長時間の測定が可能となりイオン電流検出感度を著しく向上させうるはずである。

本研究では、この原理に基づいて蒸気分子流チョッパーの設置された質量分析計を利用し、蒸気分子流の断続に基づくパルス計数値の差を短い時間間隔毎に計

数及び加算しうるシステムを開発した。そしてそのシステムにより蒸気圧検出感度を従来の直流法を用いるシステムに比べ2桁以上改善しうることを実証したものである。なお付随して低イオン電流域におけるイオン電流測定値の統計的取り扱いについても論じる。

2. 装 置

2.1. 質量分析計システム

測定に用いた高温質量分析計は、Nuclide社12-90 HT型質量分析計であり、蒸気分子流チョッパーを備えている。Fig. 1にそのクヌーセンセル部とイオン源部の構成を示した。

クヌーセンセルとしては、内部寸法 $7.65\phi \times 13h$ 、オリフィス径 0.7ϕ のものをを用いた。クヌーセンセルの加熱は、 2.8ϕ のパイファイラ・タングステンヒータによる輻射方式による。クヌーセンセル、加熱ヒータ及び熱遮蔽板は、一体となってイオン源と軸合わせできるように、X-Y水平方向の位置調節が可能になっている。

クヌーセンセルから逸出する蒸気分子流のうち、イオン源室入口に設けてあるシャッタースリット(1 ϕ)を通過したものののみイオン化領域に到達しうる。イオン化領域では中性蒸気分子の一部が電子衝撃によってイオン化され分析部へ引出される。イオン化されないままイオン化領域を通過した分子流は、液体窒素で冷却されたビームスワロワーの表面にトラップされる。ビームスワロワーは、クヌーセンセルから蒸気分子流をトラップする外にイオン源バックグラウンドガスをもトラップし、イオン源室内の真空度を向上させる働きがある。

シャッタースリットのすぐ上に蒸気分子流チョッパーがある。これは24枚の歯を周辺部に有する金属製円板で、高速回転によりクヌーセンセルからの蒸気分子流をその歯で断続させ変調ビームに変える。この蒸気分子流チョッパーは直流モータで駆動されるが、真空中への回転力の導入は磁気カップリングを通して行なわれる。チョッパー周波数は、チョッパーの回転速度と24枚の歯数によって決まり、その検出はチョッパー板を上下方向から挟むようにセットされたフォトカプラにより行われる。チョッパー周波数コントローラのFC1(Fig. 4参照)は、検出周波数によって直流モータに負帰還をかけチョッパー周波数を安定化する働きを持つ。

Fig. 1. Knudsen cell and ion source assembly of the Nuclide 12-90HT mass spectrometer.

イオン検出系は50%透過形グリッド、ファラディカップ及び二次電子増倍管(SEM)からなる。SEMはCu-Be 16段Box形で、第一ダイノードの電圧は-5 kV迄可変である。

2.2. パルス計数システム

2.2.1. システム条件の決定

クヌーセンセルのオリフィス、シャッタースリット及び蒸気分子流チョッパーの配置と蒸気分子流のプロフィールをFig. 2に示す。シャッタースリットのオリフィスを通過した蒸気分子流のビーム径は、チョッパー位置で最大1.33φになる。さらに上方イオン化領域中央位置では最大2.2φになり、これは加速電子のドリフトスペース長さの44%に相当する。チョッパー周波数は、電源周波数50Hzに同期させないために120Hzを用いたが、110~130Hzの変動範囲を見込んである。チョッパー周波数とその極端条件である110Hz及び130Hzの時、蒸気分子流がチョッパーに切れず通過する時間帯、チョッパーに遮断される時間帯及び両者の過渡的時間帯の3者を求め、Fig. 3にそれぞれ白

地、黒地及び斜め格子地により示した。チョッパー周波数が最大110~130Hzの範囲内で変動したと仮定しても、蒸気分子流がなお完全にチョッパーを通過する時間帯 Δt_0 を求めてみると、それは完全に遮断されていた分子流の一部が通過し始める時点(Fig. 3(a)のO点)から1.44ms経過後を開始点とする2.22msの時間帯であることが分かった。他方、蒸気分子流がチョッパーにより完全に遮断されてしまう時間帯 Δt_c の方は、完全に通過していた分子流の一部がチョッパーによって遮断され始める時点(Fig. 3(b)のO点)から1.44ms経過後に始まる2.59msの時間帯であることが判明した。イオン種の違いによるイオン源からSEMに到る迄の走行時間の差は本システムでは無視可能なので、イオン種の差は考慮しなくてよい。そこでSEMからの出力パルスを計数処理回路に通ず時間幅、即ちゲートパルスの幅(ゲート幅) Δt_g としては、イオン種によらずビームの完全通過時及び完全遮断時のいずれの時間帯についても等しく2msをとることにした。これは上述した Δt_0 、 Δt_c のいずれよりも短くなるようにとったものである。この場合、計数に有効に使用

Fig. 2. Molecular beam profile between Knudsen cell orifice and molecular beam chopper.

Fig. 3. Change in molecular beam profile as modulated by chopper.

される時間の割合は、0.24 となる。

2.2.2. パルス計数システム

本研究で作成したパルス計数システムの電気系統ブロック図を Fig. 4 に示す。SEM に入射するイオンビ

ームは蒸気分子流チョッパーによって変調を受けている。SEM はイオン種の違いにより、また同種のイオン種であっても個々のイオンにより増幅率が変動する欠点があるが、平均して SN 比が極めて秀でた高増幅率の電荷量増幅器として動作する。それに続くプリアンプと主増幅器は電荷量に比例した波高値をもつパルスを作る。

プリアンプとしては、SEM からのパルス当り電荷量の使用範囲において SN 比の良好な、低雑音チャージセンシティブ型である ORTEC 142A を使用した。パルス当りの電荷量範囲は $0 \sim 4.38 \times 10^{-12}$ C であり、雑音は $(7 \sim 10) \times 10^{-17}$ C である。チャージセンシティブ性は 1.03×10^{12} V/C である。主増幅器としては電源ラインより混入する雑音対策のためコモンモード除去比 (CMR) が大きく、かつ帯域幅の選択が可能な ORTEC 450 リサーチアンプを使用した。ORTEC 550 シングルチャネルアナライザー (S.C.A.)

は、主増幅器からのパルスのうち一定波高値以上のものを一定サイズのパルスに波形整形し、パルスカウンティングコントローラ (P.C.C.) に送るための低域ディスクリミネータとして用いている。パルサーは弁域 (LLD) を決めるために用いている。

2.3. パルスカウンティングコントローラ (P.C.C.)

フォトカプラーからのチョッパー位置信号は FC-1 を通った後 FC-1 Process circuit で波形整形され Fig. 4 に示す ① の信号を発生する。この信号のローレベルは、Fig. 3 (a) の O 点から始まる約 4 ms の時間帯、即ちチョッパーが開き始めてから次に閉じ始める迄の時間帯に、またハイレベルは Fig. 3 (b) の O 点から約 4.4 ms の時間帯、即ちチョッパーが閉じ始めてから次に開き始める迄の時間帯に対応する。

Signal gate pulse generator はチョッパーの完全に開いている時間帯と完全に閉じている時間帯を設定するゲートパルス、即ち Fig. 4 中に ② 及び ③ として示してある Chopper-open gate pulse と Chopper-closed gate pulse のゲート開始点及びゲート幅 (Δt_0) を決め

るものである。ゲート幅は水晶発振子を用いた Time base generator のクロックパルスによって決めている。それぞれのゲートパルスの位置は、蒸気分子流の一部だけがチャップラーにより遮断されている過渡的な時間帯を避けられるように、①の信号の立下り及び立上りを基準にしてそれぞれ独立に任意の遅延時間を設定可能にしてある。

本システムではパルス計数値のパラツキの調節とパルス数の周期的変動の平均化のため、計数値の積算を繰り返し行なえるように工夫した。計数値の積算を繰り返す計数サイクル数はCycle controllerによって、

3. 測定

測定中、イオン源のエミッション電流は5 mAに、イオン加速電圧は9.3 kVに、SEMの第一ダイノードの印加電圧は-2.385 kVにそれぞれ固定した。

— 321 —

h の測定の結果, $\Delta(m/z)/(m/z) = 1/13600$ と求められた.³⁾ この安定性の条件でのコレクタスリット上のビーム位置の移動距離は, 約 0.08mm に相当する. 通常用いられるソーススリット条件でコレクタスリット上のビーム幅は 0.18mm であるため, 余裕をみて, コレクタスリット幅をその 3 倍にとることにした. その場合の分解能は約 600 である. この条件で実際に測定したイオン分子種についても十分な安定性が確認された.

ORTEC 550 シングルチャンネルアナライザーの LLD としては, ノイズパルス電荷量の波高分布より求めたノイズレベルをわずかに超えるレベル, 即ちプリアンプ入力パルス電荷量に換算して $3 \times 10^{-11} \text{C}$ に設定した.

3.2. 測定結果

クローセンセルに LiF 試料を装荷し, 試料加熱後に検出されたイオン種のうち計数率の高かった $m/z = 7, 23, 26, 33, 58, 59$ の 6 イオン種について測定を行った.

まず本システムが B.G. パルスの経時変化を有効に

Fig. 5. Chart of counts of Signal, (Sig.+B.G.) and B.G. pulses as obtained by the modulated-beam pulse counting system at $m/z=58$.

Fig. 6. Plot of $\log I^+ \cdot T$ vs. $1/T$ for various ions observed during LiF vaporization.

相殺しうることを確認を $m/z=58$ のイオン種について行った結果を Fig. 5 に示す. 図中の各棒グラフは 1000 サイクル分のパルス数の集積値であり, 試料温度は 1069K であった. 図の横軸中央付近で (Sig. + B.G.) パルス数及び B.G. パルス数が急減しているのは, その時まで空であったビームスワローに液体窒素を注

入したことによるバックグランドガス圧の低下によるものである. B.G. パルス数の経時変化が大きい場合でも Signal の計数値は, ある一定レベルの上下に統計的に変動しているだけである. このことは, B.G. パルス数の経時変化が本システムでは十分相殺されるので, 長時間測定によりイオン検出感度を顕著に向上させうることを示している.

各イオン種に対して, Fig. 5 に一例を示すような測定結果をもとに通常 1000 サイクル分の計数を, 殆んどの場合 50 回行って, その平均計数値と 95% 信頼区間を求めた. 検出限界に近い低温では, 10000 サイクル分の計数を 22~65 回行って同様に平均計数値その他を求めた. これらの結果を Table I に示す. 平均計数値 $\bar{N}$ を平均イオン電流 $\bar{I}^+$ へ換算したが, このとき SEM への入射イオン数と計数値は 1:1 に対応づけられると仮定した. Signal と B.G. の計数率の比 $r_{\text{signal}}/r_{\text{B.G.}}$ は, 各々の計数率のおおよその値の比を

Table I. Summary of the Results of Pulse Counting Experiments of Vaporization of LiF

Ion species	Temperature/K	No. of count cycles per measurement	No. of measurements	Overall measuring time/s	Mean count rate ($\bar{N} \pm \sigma_N$)/s ⁻¹	Mean ion current ($\bar{I}^+ \pm \sigma_{I^+}$)/A	95 % Confidence interval $100\sigma_N \cdot \bar{N}^{-1}$	$\frac{r_{\text{signal}}}{r_{\text{B.G.}}}$
⁷ Li ⁺	1066	100	50	0.65	1579.3 ± 26.7	(2.53 ± 0.043) × 10 ⁻¹⁶	1.69	18
	1012	1000	50	6.5	344.6 ± 5.0	(5.52 ± 0.08) × 10 ⁻¹⁷	1.46	6.2
	958	1000	50	6.5	58.99 ± 2.52	(9.45 ± 0.4) × 10 ⁻¹⁸	4.28	1.4
	910	1000	50	6.5	8.365 ± 1.297	(1.34 ± 0.21) × 10 ⁻¹⁸	15.51	0.46
	843	10000	41	53.5	0.482 ± 0.411	(7.72 ± 6.59) × 10 ⁻²⁰	85.33	0.03
²³ (LiO) ⁺	1064	1000	50	6.5	116.1 ± 2.45	(1.86 ± 0.039) × 10 ⁻¹⁷	2.11	18
	1012	1000	50	6.5	19.91 ± 1.04	(3.19 ± 0.17) × 10 ⁻¹⁸	5.22	6.4
	963	1000	50	6.6	4.850 ± 0.679	(7.77 ± 1.09) × 10 ⁻¹⁹	13.99	1.7
	908	10000	22	28.7	0.4682 ± 0.1732	(7.50 ± 2.77) × 10 ⁻²⁰	36.99	0.26
²⁶ (LiF) ⁺	1068	100	51	0.65	427.6 ± 24.07	(6.85 ± 0.39) × 10 ⁻¹⁷	5.63	0.72
	1013	1000	50	6.5	84.89 ± 3.68	(1.36 ± 0.059) × 10 ⁻¹⁷	4.33	0.78
	960	1000	50	6.6	16.67 ± 2.152	(2.67 ± 0.34) × 10 ⁻¹⁸	12.91	0.21
	904	10000	50	6.6	1.030 ± 3.406	(1.65 ± 5.45) × 10 ⁻¹⁹	330.66	0.01
³³ (Li ₂ F) ⁺	1067	100	49	0.65	3058.7 ± 40.99	(4.90 ± 0.066) × 10 ⁻¹⁶	1.34	25
	1014	1000	51	6.5	624.22 ± 14.92	(1.00 ± 0.024) × 10 ⁻¹⁶	2.39	20
	943	1000	50	6.5	54.31 ± 1.455	(8.70 ± 0.23) × 10 ⁻¹⁸	2.68	17
	908	1000	51	6.7	12.859 ± 0.916	(2.06 ± 0.15) × 10 ⁻¹⁸	7.12	5.2
	842	10000	65	84	0.6804 ± 0.1240	(1.09 ± 0.20) × 10 ⁻¹⁹	18.23	0.88
⁵⁹ (Li ₃ F ₂) ⁺	1069	1000	49	6.4	75.53 ± 2.07	(1.21 ± 0.033) × 10 ⁻¹⁷	2.74	6.7
	1014	1000	50	6.5	12.422 ± 0.984	(1.99 ± 0.16) × 10 ⁻¹⁸	7.92	2.0
	945	10000	24	31.4	1.030 ± 0.3267	(1.65 ± 0.52) × 10 ⁻¹⁹	31.72	0.22
	907	10000	40	52.3	0.2453 ± 0.1768	(3.93 ± 2.83) × 10 ⁻²⁰	72.08	0.06
⁵⁹ (Li ₃ F ₂) ⁺	1070	1000	50	6.5	314.61 ± 3.90	(5.04 ± 0.062) × 10 ⁻¹⁷	1.24	21
	1018	1000	50	6.5	61.86 ± 1.825	(9.91 ± 0.29) × 10 ⁻¹⁸	2.95	9.8
	945	10000	23	28.7	3.652 ± 0.367	(5.85 ± 0.59) × 10 ⁻¹⁹	10.06	2.1
	906	10000	25	32.6	0.7928 ± 0.1620	(1.27 ± 0.26) × 10 ⁻¹⁹	20.43	0.53

Fig. 7. Plot of $\sigma/\bar{N}$ vs. $\bar{N}$ for the purpose of confirmation of the statistic law. Number attached to each point indicates the number of measurements.

とったものである。Fig. 6 の $\log \bar{I}^+ \cdot T$ vs. $1/T$ プロットは、Table I の $\bar{I}^+$ と T の値を基にプロットしたものである。Hildenbrand らの LiF 蒸気圧に対する実験式⁶⁾を用いて蒸気圧への換算を行った結果、本システムでは直流法における検出限界より約 2 桁程度蒸気圧測定感度が向上したことが示された。

パルスの発生がアットランダムな独立な現象とみなすことができるか否か、即ちパルス計数値に統計則の導入が可能であるかどうかを検討するために、測定精度 $\sigma/\bar{N}$ を $\bar{N}$ に対してプロットした。但し、 σ は計数値の平均値 $\bar{N}$ に対する標準偏差を示す。そのプロットの結果が Fig. 7 である。測定は、計数率の安定している $m/z=7, 26, 58$ の 3 種類の B.G. パルスについて行った。実線はアットランダムな独立現象とみなしうる場合に導かれる理論値を示しており、各点は計数値の測定精度に相当する $\sigma/\bar{N}$ を、また上下の横バーはその 95% 信頼区間を示す。図は、パルスの発生に周期性がなくアットランダムな独立な現象とみなすことができ、従って統計則の導入が可能であることを示している。このことは全測定を通して、統計則から予測されるように Signal パルスの計数値のパラツキが、(Sig. + B.G.) パルスの計数レベルと B.G. パルスの計数レベルに依存する傾向が示されたこととよく対応してい

る。

本システムは B.G. パルスの相殺を可能にすることによって、長時間測定の障害であった B.G. パルス数の経時変化の影響を取除くことを可能にした。その結果、測定時間を長くかけることにより、SN 比を大幅に改善することが可能となった。このため、Table 1 で $r_{\text{signal}}/r_{\text{B.G.}}$ の値が小さい列の結果から明かなように、通常は B.G. パルス数の変動に埋もれて測定できないような微少なシグナルパルスの検出が可能になった。この利点は、本システムで用いた変調ビーム法を用いない通常のパルス計数法では得られなかったものである。

4. 考 察

本研究の測定結果は、イオン電流として 10^{-20}A 台の測定が可能であることを示したが、測定限界をどの位下げうるかを統計則に照らして求めてみよう。(Sig.+B.G.) パルスの計数率を $r_{(\text{sig.}+\text{B.G.})}$ 、B.G. パルスの計数率を $r_{\text{B.G.}}$ と置くと、Signal パルスの計数率 r_{signal} は

$$r_{\text{signal}} = r_{(\text{sig.}+\text{B.G.})} - r_{\text{B.G.}} \quad (1)$$

となる。このとき r_{signal} の標準偏差 σ は

$$\sigma = \sqrt{(r_{(\text{sig.}+\text{B.G.})} + r_{\text{B.G.}})/\alpha t} \quad (2)$$

となる。⁷⁾ ここで α は本システムでの測定時間 t のうち有効な測定時間の割合を表わす。SN 比に相当するものとして

$$R \equiv r_{\text{signal}}/\sigma \quad (3)$$

とおく。この式から $r_{(\text{sig.}+\text{B.G.})}$ と $r_{\text{B.G.}}$ の関係を求めると

$$r_{(\text{sig.}+\text{B.G.})} = r_{\text{B.G.}} + \left(\frac{R^2}{\alpha t} + \sqrt{8 \frac{R^2}{\alpha t} r_{\text{B.G.}} + \frac{R^4}{\alpha^2 t^2}} \right) / 2 \quad (4)$$

従って、

$$\begin{aligned} r_{\text{signal}} &= r_{(\text{sig.}+\text{B.G.})} - r_{\text{B.G.}} \\ &= \left(\frac{R^2}{\alpha t} + \sqrt{8 \frac{R^2}{\alpha t} r_{\text{B.G.}} + \frac{R^4}{\alpha^2 t^2}} \right) / 2 \end{aligned} \quad (5)$$

を得る。この式に $\alpha=0.24$ 、 $t=3600\text{s}$ を代入して、 R

をパラメータとして r_{signal} が $r_{\text{B.G.}}$ によってどのように変わるかを求めた結果を Fig. 8 に示す。右側の縦軸のイオン電流は、計数率と入射イオン数が 1:1 に対応することを仮定して求めた。Fig. 8 から、本システムを用いて 1h の計数を実行することにより 10^{-21} A 台のイオン電流の測定を可能にするためには、測定限界を SN 比で $R=1$ とする場合 $r_{\text{B.G.}}$ を 1.7cps 以下にする必要があること、また $R=2$ とすれば $r_{\text{B.G.}}$ を 0.4cps 以下に押さえる必要があることが分る。測定時間をもっと長くかけられれば、それに応じて $r_{\text{B.G.}}$ はもっと高くてもよいことになる。今回の測定ではバックグラウンド圧の高い試料を用いたため $r_{\text{B.G.}}$ を 1cps 以下に抑えることは容易でなかった。

直流法による蒸気圧の検出感度は、Nuclide 12 90 HT 型質量分析計の場合、その仕様値によれば銀において SN 比 2 で 6.67×10^{-6} Pa になる。これを銀の蒸気圧—温度の文献値⁹⁾を用いて試料温度に換算すると 887 K に相当するので、このときのイオン電流は 3×10^{-18} A と求められる。蒸気圧 P は

$$P = k \cdot \bar{T}^+ \cdot T \quad (6)$$

で表わすことができるから、この式に上記の数値を代入し、定数 k を求めると、 $k = 2.5 \times 10^8$ Pa/AK になる。本システムの検出限界を 10^{-20} A とし、 $k \cdot \bar{T}^+$ を求め、銀の蒸気圧—温度の文献値⁹⁾により、その値に一致する P/T となる蒸気圧 P を求めたところ、 $P = 1.93 \times 10^{-8}$ Pa となった。これは従来の直流法に比較して 2 桁以上の大幅な感度の向上が達成されたことを意味している。

本システムでは、計数サイクルで定まる時間間隔で時系列的にパルス計数値を得ることができる。換言すれば、測定結果は、均一の条件で繰り返し多数回の測定を行ったことになる。そのため、ノイズなどによる突発的な異常計数値や計数値の変化の傾向を知ることができ、かつそれらに統計処理を施すことによってデータの信頼性を高めることができる。

ここで、計数値は入射イオン数と 1:1 に対応することを仮定しているが、これは理想的な場合であって、実際には計数損失によるものを補正することが必要で

Fig. 8. Detection limit of signal count rate or ion current as a function of R ($\equiv r_{\text{signal}}/\sigma$).

ある。計数損失は、① SEM ヘイオンが入射したにも拘らず出力が現れないもの、② S.C.A. の LLD によって切られてしまうもの、及び③パイルアップによる数え落としがある。③は単位時間当りの入射イオン個数を適当に制御することによって、無視可能な程度に抑えることができる。②の S.C.A. の LLD は、シグナルパルスとノイズパルスの波高分布の相違から SN 比を改善する目的で設定される。従って、この損失を下げるため、ノイズレベルを下げる努力をして LLD を下げる必要がある。特に、シグナルパルスの波高分布のピークが低い位置にある場合、②による計数損失は大きくなる。本研究の過程で、電極からの誘導ノイズ、電源ラインより混入するノイズが無視できないことが確認された。

計数損失の残る原因である①は、個々の SEM によっても、また SEM の印加電圧等の使用条件、入射イオンの種類によっても異なる。従って、用いている SEM について同一条件で測定イオン種の計数効率を求める必要がある。従来、計数効率を求める方法として、SEM の各ダイノードからの二次電子放出数の分布をポリヤ関数に従うと仮定し、ポリヤ関数のパラメータを SEM 出力の波高分布から求める方法がある⁹⁾。しかしこの方法は、電子計算機による処理が必要で複雑であるので、現在より簡易な方法を検討中である。

5. 結 言

高温質量分析計による蒸気圧検出感度を向上させる

ため、約 8 ms の短い時間間隔毎にバックグラウンドを差し引いて加算していく新しい変調ビーム・パルス計数システムを開発し、蒸気分子流チョッパー付き質量分析計と組み合わせて測定、検討を行った結果、従来の直流法による計数方式に比べて蒸気圧の検出感度が 2 桁以上向上しうることを実証した。イオン電流にして、 10^{-20} A 台の測定は容易であり、 10^{-21} A 台の測定もバックグラウンドパルス計数率がある一定値以下であれば可能であることを示した。また、このような極微量電流域の電流測定には測定値の統計的な取扱いが必須と考えられるが、その具体的方法を明らかにした。本システムを活用することにより、蒸気圧測定温度域の拡大、並びに低分圧蒸気分子種の高精度分圧測定に新領域を開きうることが期待される。

最後に、本研究の遂行にあたり、一部実験上の援助を得た東大原子力研究総合センター志田孝二氏並びに同工学部平井 睦氏に謝意を表します。

文 献

- 1) 例えば、加藤栄一・佐多敏之・浅野 満、質量分析, **28**, 53 (1980).
- 2) M. H. Boyer, E. Murad, Y. H. Inami, and D. L.

Hildenbrand, *Rev. Sci. Instr.*, **39**, 26 (1968).

- 3) 山脇道夫・安本 勝, 東大原子力研究総合センターニュース, **6** (1), 12 (1978).
- 4) G.H. Palmer, "Advances in Mass Spectrometry," Vol. 1, J. D. Waldron ed., Pergamon Press, London, (1959), p. 94.
- 5) 例えば, K. Yamada and E. Kato, *Inter. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **25**, 461 (1977).
- 6) D. L. Hildenbrand, W. F. Hall, F. Ju, and N. D. Potter, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2882 (1964).
- 7) 関口 晃, "放射線計測概論" 東京大学出版会, (1979), p. 54.
- 8) D. R. Stull and G. C. Sinke, "Thermodynamic Properties of the Elements," Advances in Chemistry Series 18, American Chemical Society, Washington, (1956), p. 186.
- 9) L. A. Dietz, L. R. Hanrahan, and A. B. Hance, *Rev. Sci. Instr.*, **38**, 176 (1967).

Keywords

Mass Spectrometry
Vapor pressure
Pulse counting
Modulation
Lithium fluoride