技 術 報 告

TECHNICAL REPORT**新しく製作した希ガス同位体測定用質量分析システム
—ミニ抽出系とイオン計数法の導入—****A Pulse-counting Mass Spectrometer System with a Miniturized
Extraction Furnace for Noble Gas Isotopes**

大浦泰嗣*・浜島靖典*・坂本浩*

Yasuji Oura*, Yasunori Hamajima*, and Koh Sakamoto*

(平成元年 9 月12日受理)

We have constructed a mass spectrometer system for noble gas isotopes. This system consists of a noble gas extraction and purification system for an extremely small amount of extraterrestrial sample and a conventional (30 cm radius, 90° magnetic sector) single focus mass spectrometer, which are made of stainless steel.

The sample is heated in a small tungsten basket. Extracted noble gases are purified by hot Ti-Zr getters and a getter pump.

The mass spectrometer is controlled by a personal computer to obtain high precision. The computer is connected with a programmable voltage current source and digital multimeters through GP-IB interface. The computer controls these instruments and the isotope data are recorded on a floppy disk. The software was developed with N88-basic (86).

In order to improve the system sensitivity, ion counting method was introduced. The number of ions is counted with a multichannel scaler by means of a constant fraction circuit.

1. はじめに

隕石中の¹²⁹Xeの異常濃縮の発見¹⁾以来、希ガス同位体異常の研究が盛んになり、種々のタイプの同位体組成を持つ希ガス成分が発見された。これ

らは、希ガス以外の元素の同位体異常²⁾も含めて、消滅核種の壊変、宇宙線による核反応等に帰属されて、太陽系元素の年令や太陽系形成の過程が解かれるようになってきた³⁾。しかし、特に、炭素質コンドライトなど始源的隕石中のXeの同位体異

*金沢大学理学部化学教室(金沢市丸の内1-1)

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanazawa University (1-1 Marunouchi, Kanazawa 920, Japan)

常には、長年帰属できない謎の部分があり、この異常希ガスを含む担体を捜すことによって謎を解明しようと、多くの研究者が取り組んできた。はじめ隕石試料の段階加熱法によって起源の異なる成分の分別が調べられてきたが⁶¹⁾、Andersらは、隕石を化学処理し、腐食されずに残った微小な部分の加熱融解ないし段階加熱で試料から放出される希ガス同位体を測定する方法を開発した⁵⁻⁷⁾。この化学的方法(フッ酸-塩酸によるケイ酸塩分の溶解と、この残さについての一連の多様で強度の酸化処理)によって、異常成分が分別・純化でき、かつ、その異常成分は隕石中のきわめてわずかの部分に局在していることがわかってきた⁸⁾。最近の報告では、隕石中のダイヤモンドやSiCにその起源が求められている⁹⁻¹¹⁾。

化学処理による隕石の分析が行われている頃、当研究室では、隕石の構成成分それぞれについて、希ガス同位体を測定するべく、物理的方法を主体とする隕石の細分画相互分離を始め、分画分(例えば、Allende隕石で1試料あたり70分画)のキャラクタリゼーションのための主要・微量元素等の測定を開始した¹²⁻¹⁴⁾。これは次のような理由による。化学的方法は、希ガスの特に星内核合成起源と思われる成分の純化に確かに有効であることが示されてきたが、全試料の99%以上を一挙に溶解除去してしまうため、その残さが隕石の多様な構成相のどの部分にあったかが全く分からなくなる。かつ、例えばXeは50~60%が隕石の0.5%以下に相当する残さ部分に残るものの40~50%は行方不明となっている。この行方不明部分は、どのような組成なのかも不明である。一方、データ解析の1つの方法として、 $^{124}\text{Xe}/^{126}\text{Xe}$ 比をパラメータとする解析法が起源解明に有効であることを見いだし¹⁵⁻¹⁶⁾、その解析結果から異常Xeが星内核合成説で説明できることを示した¹⁷⁾。このようなことから、この同位体異常の担体を探る方法として、化学分離ではなく、構成鉱物相1つ1つについて分析を行なうべきであるとの考えに到ったわけである。

現在我々の研究室には、Nuclide社製希ガス用

質量分析計に高岡¹⁸⁾が設計した抽出炉付きの希ガス抽出精製系をon-lineで接続したシステム¹⁹⁻²⁰⁾がある。しかし、このシステムは分析計部のメモリー効果が大きく、現在のところ微小試料の測定には好ましくない。また、微小試料をとかすのに大電力をかけるのは無駄であるので、微小試料を取り扱うことを目的とした抽出精製系とこれをon-lineとした新しい質量分析システムの製作を開始した。海外では、微小な試料を分析するのに適したミニシステムの製作例が報告され²¹⁻²²⁾、それらのいずれも質量分析計にはイオン計数法を導入している。隕石の極微小部分の希ガス分析のために、レーザーによる抽出方法²³⁾も開発されている。我々のシステムは、これらを参考にしながら、各部品は、既製品、特注品、自作品を組み合わせ、性能的にも経済的にも所期の目的を達成できるように努めた。希ガス含量の低い試料ないし、 ^{124}Xe 、 ^{126}Xe など存在度の低い同位体を精度よく測定することを考えて、質量分析の制御をコンピュータに行なわせ、測定を自動化した。さらに、検出限界を下げるためイオン計数法も取り入れた。

最近、このシステムの組み立てが完了した。まだ、組み立てが完了して日が浅く、調整が不十分なため、ここでは問題点、検討事項を含めて、この新しく製作したシステムの概要²⁴⁾についてのみ報告する。

2. 希ガス抽出精製系

希ガス用のミニ抽出・精製系として、Hohenberg²¹⁾は、 $\phi 1.5\text{mm}$ タングステン線で作ったコニカルバスケットをガラス容器にに入れて抽出炉(10~15V、~70Aで2500°C)とし、 $\phi 0.4\text{mm}$ のチタン線で巻いた“flash getter”を3段接続して活性ガスの除去精製系としている。一方、Reynolds²²⁾らは、 $\phi 0.25\text{mm}$ のタングステン線で作ったコニカルバスケット(開口部 $\phi 1.0\text{mm}$ ；8A)を顕微鏡付きの窓をもった $\phi 50\text{mm}$ (2")のコンフラットフランジ付きステンレス鋼製の管($\phi 38\text{mm} \times 50\text{mm}$)内に入れ、精製系には、SAESゲッ

新しく製作した希ガス同位体測定用質量分析システム

ターポンプを使っている。我々の場合は、抽出炉は後者の場合に近いが精製系は通常のTi-Zrゲッターによる2段の精製とSAESゲッターの一段を備えて炭素質構成々分等の“汚い”試料にも対処できるようにした。システムの全体図をFig. 1に示す。すべてステンレス鋼(SUS304)で製作した。隕石からのガス抽出炉は、希ガストラップ用活性炭フィンガー(Ch)、化学活性ガスの分解・吸着用Ti-Zrゲッター(Ti)、非蒸発型ゲッターポンプ(GP: ULVAC, SORB-AC-50D)、ヌードゲージ(NG: ULVAC, WIN-N 2)、標準空気だめ(AT)、バルブ(N1~N10: NUPRO, SS-88W-TW: V4; ANELVA, 951-7150φ38)からなっている。これらを超高真空用配管と、銅ガasketを使ったコンフラット標準フランジによって接続して組み立てを行った。超高真空用配管は、既製

のコンフラット標準フランジと内径15mmのステンレス管を利用して溶接(久世ペローズ社)し、すべての真空配管について内壁を電解研磨で鏡面仕上げとしたのち使用した。なお、一部はULVAC社の既製品を電解研磨したのち使用した。排気は、ターボ分子ポンプ(TMP; 大阪真空, TH-162)とスパッタイオンポンプ(IP; ULVAC, PST-2A)及びゲッターポンプで行なっている。抽出精製系は、2 cm厚の断熱板テーブル上に組み立ててあり、焼き出し時には自作のアルミニウム製ガラスウール入りのオープン全体をかぶせ、その周りをアルミ箔でコーティングされたガラス繊維布で覆い、テーブル上に配置した抵抗ヒーター(500 W×4本)により約300℃で行なう。この焼き出し清浄化により、抽出系部の真空は、常圧から出発して2日間で $<10^{-8}$ Torrに達する。

Fig. 1. A schematic diagram of the extraction and purification system for noble gases.
V, N, AN: valves, Ti: Ti-Zr getter, Ch: charcoal trap, NG: nude gauge, GP: getter pump, IG: ion gauge, TMP: turbo molecular pump, DP: diffusion pump, LN: liquid nitrogen trap, RP: rotary pump, IP: ion pump, AT: air tank.

Fig. 2 に抽出炉の主要部を示す。加熱炉本体は、直径10mm、高さ10mm、 $\phi 0.6\text{mm}$ の3本のより線のタングステンバスケット(日本電球工業、B-2)を使用した。これを電流導入端子(ULVAC, CMS-VD 20-3 PF)に取り付け、内径34mmの6方クロス(VG, XXF38)の下部より挿入しその中心に位置するように設置した。炉の周りには、モリブデン製のリフレクターでおおった。これは、6方クロスの水平側の1つにとりつけた直線運動導入器(ANELVA, 954-7621)に固定してあり、試料を炉に入れるときは、移動させることができる。試料は6方クロスの腕の1つにステンレス製の台を設け、その上に並べて置く。試料をアルミ箔で包むときに取っ手をつくっておき、ウィブルスティック(VG, WS2)で引っかけて炉の中に移す。炉の加熱は、200V交流をスライダック(東芝, SD-230)で調節して供給することにより行なう。温度は6方クロスの上部側に設けた窓(ULVAC, TVU-50)から、光高温計で測定するが、電流計(横河電機, 201308)で温度と電流の関係を予め測

Fig. 2. A schematic diagram of the tungsten crucible. A tungsten basket mounted with electrical feedthrough is placed in the center of a six-way cross fitting with standard 70 ϕ Conflat flanges. Around the crucible, a molybdenum reflector connected to a linear motion drive is placed. Extraction temperature is determined by optical pyrometry through a view-port.

定しておき、電流値で温度を制御する。上記のバスケットでは実際には2.0V、25Aで1300℃までしか加熱することができないので、 $\phi 0.5\text{mm}$ 単線のタングステンバスケットを特注して交換したところ10V、16Aで2000℃が得られた。

抽出されたガスは、Ti-Zrゲッターで2回精製を行なう。2回目の精製には、ゲッターポンプによる精製を加えて行なう。試料によっては、1または2段目の精製を行わずに分析計(MS)に導入することもできる。希ガスの相互分離は、活性炭への吸着温度の違いを利用して行なう。Ti-Zrゲッターは、3mm $\times\phi 0.2\text{mm}$ のチタンワイヤーを0.25gと0.1 $\times 2.5 \times 2.5\text{mm}$ のジルコニウム板6枚(0.26g)を石英管に詰めて、コンフラットフランジのついた160mm $\times\phi 10\text{mm}$ のステンレス管に挿入した。活性炭は、Ti-Zrゲッターと同様のステンレス管に顆粒状のものを0.8g入れて用いている。

標準空気だめは、1245cm³のステンレス製タンクで、これには2個のバルブ、AN(NUPRO, SS-4BG-TSW)、ではさまれたガスピペット(0.982cm³)を接続している。既知量の空気をタンクからガスピペットで適量くみ出し、質量分析計の校正、感度の測定等に使用する。

3. 質量分析計

Fig. 3 に全体図を示す。軌道半径30cm、偏向角90°の単収束磁界偏向型質量分析計で、全ステンレス鋼(SUS304)製である。分析管本体は、大阪大学緒方研究室で設計され、現在山形大学、岡山理科大学で使われているものと同じで、それらの製作経験の深いアユミ工業に製作依頼し、内壁は、金沢大学で電解研磨により、平滑・清浄化を行なった。イオン源、加速レンズ、スリット、イオンコレクターは、部品を金沢大学理学部工作室で製作し、絶縁用セラミック管は、京セラ製部品から脱ガステストを行なった後採択した。質量分析計全体は、7cm厚の断熱板を入れたテーブルの上に設置した。排気は、通常バルブV1、V2(ANELVA, 951-7150 $\phi 38$)を通してスパッタイオンポンプ(IP; ULVAC, PST-4A)で行なう。

新しく製作した希ガス同位体測定用質量分析システム

焼き出し時は、バルブV 3 (Granville-Phillips, series204)を通して希ガス抽出精製系の排気とかねているターボ分子ポンプ(TMP)で行なう。焼き出しは、希ガス抽出精製系と同様に、ソースハウジング、コレクターハウジングはオープンを使っ

て(それぞれ500W×3本)、分析管は扇型のヒーター(300W×2本)で上下をはさんで約300℃で行なう。現在 5×10^{-10} Torr、イオン源フィラメント点灯時で 6×10^{-10} Torrである。

メタルバルブV 5 (ULVAC, VUH-X)を通り導

A

B

Fig. 3. A schematic diagram of the mass spectrometer. A: over view, B: side view, ISH: ion source housing, ICH: ion collector housing, V: valve, NG: nude gauge, LMD: liner motion drive, RMD: rotary motion drive, GP: getter pump.

入された希ガス試料は、イオン源でイオン化される。イオン源は、Nier型熱電子衝撃イオン源で、岡山理科大学で製作されたもの²⁵⁾を参考にして自作し、イオン源、イオン加速、収束用の電源は大阪大学設計の池上通信機製のものをを用いている。フィラメントには、 $\phi 0.1\text{mm}$ のタンタル線を使用し、ステンレス線でとりまいたイオン化箱を備えている。イオン化効率の増加のためイオン源電磁石を設計・製作(日本製鋼所特注)した。イオンビーム強度が最大になるように磁場の強度をかえることができる。また、位置、角度も任意に動かすことができる。加速電圧は、通常3kVである。加速されたイオンは、ソーススリット(幅は直線運動導入器(ULVAC, 954-7623)で0~2mm内で可変)を通り、磁場で90°偏向される。偏向電磁石は、日本製鋼所製のダイポールマグネット(ポールピースギャップは20mm)で、ビームの入出射角は90°である。また、レールの上に設置し、可動(前後150mm, 左右10mm, 上下5mm)にすることにより、電磁石の位置を変えて分解能を調整したり、焼き出しの時は分析管からはなすことができるようにした。電磁石の位置を正確に再現するために、ダイヤルゲージ(ミットヨ製)を取り付けてある。偏向したイオンは、コレクタースリットを通り、自作したファラデーカップまたは16段Cu-BeO二次電子増倍管(浜松ホトニクス, R596)により検出される。コレクタースリットも、直線運動導入器(ULVAC, 954-7621)と接続する事により、真空外部からスリット幅を0~2mm間で調節できるようにした。さらに、コレクタースリットは、スリット本体を金メッキベアリング(NSK社製)付きの台に設置して、回転運動導入器(VG, RD91)で歯車を介して、ビームと垂直な面で垂直方向から $\pm 25^\circ$ の範囲で回転できるようにした。このソーススリットとコレクタースリットを調節して分解能と感度を調整する。

4. 自動測定

本システムでは、質量スペクトルの測定を手動の他にコンピュータによる制御により行えるよう

にした。コンピュータ制御を用いた自動測定・データ取得は、古くはWasserburgら²⁶⁾がストロンチウム同位体分析用に開発し、その後希ガス用でも多くの研究室で用いられている。最近では、五十嵐ら²⁷⁾が、希ガス用システムとそのソフトウェアを、鳥越ら²⁸⁾が表面電離型二重収束質量分析計のものを報告している。我々のNuclide製質量分析計では、SORD M223markIIIを中心としたシステム(Q100同位体分析システム)を第二精工社で特注して使ってきたが、本システムにはまったく新しい方式をとることにした。

4. 1 ハードウェア

Fig. 4に本システムのコンピュータ制御用エレクトロニクスのブロックダイアグラムを示す。

磁場の制御は、手動時にはローカルスキャンモジュール(日本製鋼所特注)、コンピュータ制御時はプログラマブルボルテージカレントソース(ADVANTEST, TR6150, 以下ボルテージソースと略する)で行なう。偏向電磁石電源(日本製鋼所製)は、ローカルスキャンモジュール、ボルテージソースからの電圧信号(1~10V)に比例した電流(1~10A)を電磁石に供給する。手動時は、ローカルスキャンモジュールで、スキャン開始電圧、スキャン幅、スキャン速度を設定する。ボルテージソースは、コンピュータからの指示で偏向電磁石電源へ電圧信号を送る。最小0.1mV(約0.07 Gauss)ステップで制御できる。偏向磁場の強度は、ホール素子(BELL, BH-200)により測定する。ホール素子にはDCボルテージカレントソース(菊水電子工業, 101型)から150mAの電流を供給し、発生したホール電圧をデジタルマルチメータ(ADVANTEST, TR6848, 4 1/2桁測定)により測定し、あらかじめ決定しておいたホール電圧一磁場一質量数の関係から、磁場強度や質量数を求める。ホール電圧は、温度により変化するが、現在のところの室温変化($23 \pm 1^\circ\text{C}$)は測定には影響を与えないようである。

イオン電流は、ファラデーカップまたは二次電子増倍管で検出し、前置増幅器(APEX, M106)で電圧として増幅する。この前置増幅器は、直流結

合増幅器で、内部抵抗は、 $10^9\Omega$ (二次電子増倍管用)及び $10^{11}\Omega$ (ファラデーカップ用)である。この電圧を、デジタルマルチメータ(ADVANTEST, TR6801, 5 1/2桁測定)でデジタル信号として、ペンレコーダ(日立、056形)でアナログ信号として測定する。デジタルマルチメータは、入力積分可変型のA/D変換器を搭載しており、ノイズ除去率の高い測定が可能である。

ポルテージソース、デジタルマルチメータ2台は、GP-IBインターフェースを介してパーソナルコンピュータ(NEC、PC9801RA2)と接続し、次に述べるソフトウェアにより制御する。

4.2 ソフトウェア

測定を自動化し、そのデータから同位体比を算出するソフトウェアを開発した。このソフトウェアは、(1)自動測定、(2)ピーク高の計算、(3)ピーク高の減衰補正と同位体比の計算の3つのプログラムからなる。プログラムはMS-DOS版N₈₈-日本語BASIC(86)インタプリタで開発し、同コンパイラでコンパイルして実行ファイルを作成した。なお、コンピュータ本体の他にGP-IBインタフェースボード(NEC、PC-9801-29K)、カラーディスプレイ

イ (NEC, PC-KD853N)、プリンター (EPSON, VP-135K)、マウス (NEOS, MS-50L) を装備している。また、コンピュータ内蔵 RAM のうち 1 M バイト分は RAM ディスクとして使用している。

4. 2. 1 自動測定：“MSMAG”

同位体データ収集のための磁場スキャンの方法には、ピークスキャン法とピークホッピング法の2種類ある。ピークスキャン法は、連続的に磁場を変化させる方法である。ピークホッピング法は、ピーク中心からピーク中心へと段階的に磁場を変化させる方法で、短時間で測定が終了する。ただし、ピークホッピング法を採用するには、観測されるマスペクトルが以下の条件を満たしていなければならない。

- (1) 幅の広いフラットトップのピークを持つ
- (2) ピーク位置が測定中変化しない

この2条件を確実に満足していないと、ピークトップからはずれたところでデータを測定する恐れがあり、データの信頼性が薄れる。本システムでは、残念ながら、この2条件に不安があるので、ピークホッピング法を採用しないことにした。五十嵐ら²⁷⁾は、この条件を満足しない場合のために、

Fig.4. Electronics for the mass spectrometer.

ピークスキャン法とピークホッピング法を組み合わせたピーク中心のみをスキャンする方法を採ったが、本システムではピークスキャン法を採用し、スキャン範囲すべてのデータを収集、保存する。データ数が非常に多くなるが、最近のコンピュータの進歩(高速処理、大容量)により、問題なくこの方法を用いることができる。実際のスキャンは次のように行なう。

まず、ホール電圧を監視しながら磁場をスキャン開始質量数に設定する。設定が終わったらスキャンを開始する。ボルテージソースに命令を送り、出力電圧を0.1mVあげ磁場を変化させる。次に、前置増幅器出力電圧を一定の積分時間(R:1/

60~10/60sec, 通常5/60sec)測定を行なう。なお、スキャン速度はこの積分時間に依存する。前置増幅器出力電圧を測定し終わったらメモリーに記録し、再び、ボルテージソースに命令を送り、さらに出力電圧を0.1mV(約0.07Gauss)変化させ、また、前置増幅器出力電圧を測定し、記録する。10回測定するごとにホール電圧(磁場)を1回読み、測定時刻とともにメモリーに記録する。これをスキャン終了質量数になるまで繰り返す。終了質量数に達したら、スキャン方向を反転し、ボルテージソースの電圧を下げながらデータを収集する。スキャンが1往復終わったら、メモリーのデータをフロッピーディスクに保存する。この繰り返

Fig. 5. Flow chart for automatic measurement of mass spectrum.

しをN回行なう。Fig. 5 に以上の測定の流れ図を示す。

Xeの測定の場合、122amuから138amuまでスキャンすると、現システムではボルテージソースは、3.756Vから4.003Vまで変化する(マグネチックヒステリシスにより毎回同じにならない)。前置増幅器出力電圧測定データ数は、1アップまたはダウンスキャンあたり約2700個となる。これはデータ1個あたり、0.005massに相当する。積分時間 $R=5/60$ 秒、スキャン回数 $N=5$ 往復で、測定時間約90分、データファイルの総サイズは、約435Kバイトである。

このプログラムでは測定途中でのマススペクトルのディスプレイへの表示は行なわず、1回のアップまたはダウンスキャンが終了した後、ディスプレイに表示する。ペンレコーダには常にスペクトルを書かせる。このとき、不用意にRANGEやOFFSETを変化させるとノイズが発生しマルチメータの値が変化するので注意を要する。

このプログラム“MSMAG”を実行すると、画面のコマンド群とリアルタイムでボルテージソースの出力電圧値[V]、質量数[AMU]、前置増幅器出力電圧値[mV]を表示する。〔自動測定〕を選択した後、会話形式で、スキャン開始質量数： M_s 、スキャン終了質量数： M_e 、スキャン速度： R 、スキャン回数： N 、ファイル名、コメントを代入すると測定を開始する。

測定が終わったら、フロッピーディスク上のデータを整理し直し、新たなファイルを作成する(サブプログラム“MSDAT”)。前のデータファイルでは、前置増幅器出力電圧値が測定された順に記録され、さらに、その10個おきに時刻とホール電圧値が記録されている。新しいファイルでは、質量数-前置増幅器出力電圧値の対になったデータファイルを別に作成する。記録された2個のホール電圧間では磁場は直線的に変化し、前置増幅器出力電圧も一定時間間隔で測定された、として9個の各前置増幅器出力電圧値に質量数を割りふる。

4. 2. 2 ピーク高の計算：“MSANL”

N_{88} -BASICの豊富なグラフィック命令を利用し、スペクトルをディスプレイに表示し、マウスによりカーソルを動かしてピーク中心を指定して、そのピーク高と試料が質量分析計に導入されてからの時間を計算する。

まず、ピーク高を計算するピークをディスプレイに表示する。矢印キーを操作することにより、表示しているスペクトルをスクロールしたり、拡大・縮小が楽に行える。ファンクションキーを押すと、2次・3次多項式適合平滑化したスペクトルを表示させることもできる。次にマウスを使ってカーソルを動かし、ピーク中心を指定する。このとき、2次多項式適合微分を利用したピーク検出を行ない、参考のためにこのピーク位置も表示する。このピーク位置に指定を変更することもできる。次にピークの前後でベースラインをN点指定する。そして、指定した点の前後5点づつを使い、計11N点で最小二乗法を用いてベースラインを直線近似する。そして、ピーク中心とその前後5点ずつそれぞれについてベースラインの値を計算する。各前置増幅器の出力電圧値から、この計算されたベースラインの値を差し引いた値を使って平均し、ピーク高とする。また、この標準偏差をその誤差とする。なお、ベースライン、ピーク高の計算に用いる前に、それぞれ11点ごとに標準偏差 σ を計算し、平均から1 σ を越える点を除いた後、ベースライン、ピーク高の計算に用いる。計算結果は、ディスプレイのスペクトル上で確認することができる。この様子をFig. 6に示す。線Pはピーク中心、線Bはベースライン、線PHはピーク高を示す。点群PCは、ピーク高の計算に用いた点を示している。Fig. 6の例では、131と132のピークの分離が十分でないで、ベースラインは132の高マス側(計33点)と128の低マス側(計33点)を用いて計算した。表示された計算結果でよければ、[N]を入力し、次の同位体の計算に移る。最後に、計算結果をピーク中心質量数、ベースラインの直線近似式ともに、フロッピーディスクに保存する。

4. 3. 同位体比の計算：“ANLISO”

4. 2で得られたピーク高のデータを統計処理

し、同位体を計算する。

希ガスの質量分析は、質量分析計を静作動にして分析を行なうが、注目する質量ピークは、時間とともに減少する。これは、加速されたイオンが分析計の内壁に打ち込まれるなどによって、気相から排除されることに起因する。この排除されていく量は、分析計のガス量に比例するから、ピーク高は、指数関数的に減少する。そこで、このプログラムは、まず、各同位体についてピーク高を最小二乗法により指数関数にフィットさせる。次に、各点と、最小二乗近似された曲線とのばらつき(σ)を計算し、近似曲線との差が 1σ を越えるものがあるかどうかを調べる。もしそのような値があれば、その点を除いてもう1度最小二乗法を行う。そして、試料を分析計に導入した時刻でのピーク高を算出し、この値を用いて同位体比を計算する。最後に、結果をプリントアウトする。

5. イオン計数

本システムは、いままで述べてきた従来一般的に行なわれてきているイオンコレクターからの出力を、イオン電流として検出する方法の他に、二次電子増倍管に到達したイオンの数を直接数える

イオン計数法を取り入れた。イオン計数法では、ノイズを抑えることができ、S/N比を向上することができる。

イオン計数法は、固体質量分析計や、いま流行のICP-MSでは取り入れられているが、希ガス用質量分析計には国内ではあまり取入れられていない²⁹⁾。

Fig.7にイオン計数部のブロックダイアグラムを示す(各回路部についてはAppendix 1参照)。放射線測定でよく使われるコンスタントフラクション法と、通常ファースト系と呼ばれる回路を使ったパルスの整形法を利用した。二次電子増倍管からのパルス信号はファースト前置増幅器(ORTEC, MODEL9301)により増幅される。この出力パルスは、タイミングフィルター増幅器(ORTEC, MODEL474)、コンスタントフラクション弁別器(CFD: ORTEC, MODEL473A)を通り、高さ4V、幅 $0.4\mu\text{sec}$ のクロック形パルスに整形される。このパルスをマルチチャンネルアナライザー(MCA; MAIG, E562A)をマルチチャンネルスケーラーモード(4096ch)として作動させ計数する。

MCAもGP-IBインターフェイスを介してコ

Fig. 6. Peak height calculation by a program "MSANL" (a hard copy of the color display). The base line and peak center points are selected on CRT by a mouse device. Then the computer calculates the peak height. The results are shown on CRT graphically; base line, peak center and peak height are indicated as "B", "P", and "PH", respectively. "PC" points shown by closed circles are those used in peak height calculation.

新しく製作した希ガス同位体測定用質量分析システム

ンピュータと接続し、測定を自動化した。ソフトウェアは、“MSMAG”内にイオン計数用のサブルーチンを入れた。磁場の走査は、4、2、1の方法と同じで、スキャン開始と同時にMCAの計数を開始し、1アップまたはダウンスキャンが終了するごとに、MCAのデータをコンピュータに転送し、測定開始時刻と1チャンネルあたりの計数時間とともにフロッピーディスクに保存する。

ファースト前置増幅器からのバックグラウンド計数は、二次電子増倍管に3000V印加したときで、0.02counts/sec(cps)である。

Fig. 8にファースト前置増幅器からの出力パルスを増幅器(ORTEC, MODEL570)で増幅し、A-Dコンバータ(NAIG, E-552)を介し、MCAを波高分析モードで測定したときの波高分布を示す。Hohenberg²¹⁾は、低波高側に巨大パルスの共鳴に

Fig. 7. Block diagram of the ion counting method.

よるノイズが見られる波高分布を報告したが、本システムの波高分布はノイズが見られずきれいな形状を示している(従って、CFDの選別電圧はゼロ近辺のどこにでもセットできる)。

Fig. 9 にイオン計数法により得られたスペクトルを示す。イオン計数法では、イオン電流法のようにピークの高さを求めるのではなく、ピーク面積を求める。そのため、分解能を十分大きくしないと、ピーク面積の計算の際に大きな誤差を生じる。放射線測定のように“カウントを貯める”と言う測定を行えば、検出限界・精度の向上が期待される。

6. バックグラウンドと測定感度

Fig. 8. Pulse height distributions of the output of the 16-stage secondary electron multiplier, operated at 2500, 2800, and 3000V.

現在は専らXe領域での静作動(排気系を遮断—V1, V2閉)測定に関心を集中しているので分解能は180程度としている。 ^{132}Xe $1.5 \times 10^{-10} \text{ccSTP}$ を含む標準空気を精製後分析計に導入した場合で、イオン電流法の感度は、 $\sim 3 \times 10^{-12} \text{ccSTP/mV}$ 、イオン計数法で $1 \times 10^{-15} \text{ccSTP/cps}$ である。分析計のXeバックグラウンドは $3 \times 10^{-13} \text{ccSTP}^{132}\text{Xe}$ (ほぼノイズレベル)、コールドブランクは $2.0 \times 10^{-12} \text{ccSTP}^{132}\text{Xe}$ で、ほとんどが抽出系によるものでまだ非常に高い(抽出系の真空システムに問題が残っているために感度にも検討の余地が残っている)。ちなみに、動作動(V1, V2開)では、Kr, Xe領域でのバックグラウンドピークは認められない。本システムにおける質量分別は、0.8%/amuで、Xeピークの半減期は、1.5時間である。まだ暫定的ではあるが、以上の性能を検討するための参考として、他の研究室から報告されている希ガス用質量分析計の性能をAppendix 2に挙げた。(これはまだすべて網羅できていないし、性能の表示の不統一や不完全性もある。)

Hohenbergのシステム(Washington Univ., MS 3)の性能は、感度 $6.2 \times 10^{-16} \text{ccSTP}^{132}\text{Xe/cps}$ 、Xeピークの半減期2.1時間、Xeでの質量分別0.1%/amuで、Reynoldsら(Univ. California, Berkeley, BMS # 7)の場合は、 $5.2 \times 10^{-16} \text{ccSTP}^{132}\text{Xe/cps}$ でXeの半減期1.4時間、質量分別 $0.19 \pm 0.09\%/\text{amu}$ であり、両者はほぼ同等で、非常によい性能を示している。その理由は、彼らの分析計ではイオン源にBaur型イオン源を用いているためで、このイオン源は、Nier型と比べ基本的に、イオンの光学的透過度、質量分別効果の点で優れており、感度はNier型の10~100倍に達する。本システムと比較して、感度、質量分別効果の両性能の違いは、イオン源によるところが大きいと思われる。他のほとんどの研究室ではNier型イオン源を用いている。Nier型を用いた場合の質量分析計の性能は、イオン電流法での感度 $10^{-12} \sim 10^{-14} \text{ccSTP}^{132}\text{Xe/mV}$ 、Xe領域での質量分別0.2~1.2%/amu(小さい方はソースマグネットを使用しない場合)である。本システムの性能は、ほぼ

他の研究室のレベルと同等であるといえるが、感度については ^{124}Xe 、 ^{126}Xe を精度よく測定するという我々の目的のためには、Nier型で行なう場合でも調整の工夫など、まだ改善の必要がある。感度は分解能と逆比の関係にあり、本システムはこの点においての調整の問題も残っている。ブランクについて比較するとミニシステムであるHohenbergのMS 3のホットブランクは、 $3.7 \times 10^{-16} \text{ ccSTP}^{132}\text{Xe}(10^4 \text{ atoms})$ 、ReynoldsらのBMS# 6では $9 \times 10^{-15} \text{ ccSTP}^{132}\text{Xe}(4700 \text{ atmos})$ と、体積が小さいだけに非常に低くなっている。しかし、一般的な抽出系のブランクと比較しても、われわれのものは、10倍以上高い。上述のようにこの原因は抽出系にあり、従って、タングステンバスケットの通電加熱や、全体の焼きだし等により系内を十分枯らしてやれば、ブランクは1/10から1/100に低くできると思われる。

以上の点については、前述のように現在検討中である。

現在、この質量分析システムの調整を継続中である。まだ再現性等を含む十分なパフォーマンスデータに言及できなかったが、システムについて、何か助言をいただけると幸いである。測定すべき試料の調製もほぼ終わり、測定まわりの試料が多数ある。現在、ここに紹介した方法によるコンピュータによる制御システムを応用したNuclide社製質量分析計の整備を行なっており、2台の質量分析計を駆使して、太陽系起源解明に一石を投じたいと考えている。

謝 辞

このシステムを製作するにあたり、貴重な助言をいただいた山形大学理学部高岡宜雄教授と岡山大学地球内部研究センター長尾敬介助教授、各種ステンレス製部品を製作していただいた金沢大学理学部工作室の、野崎勇治、向敬一両技官、並びに献身的な協力をたまわったメーカー各社に感謝します。

製作は、文部省科学研究費(60430012)の援助のもと行われました。

7. さいごに

Fig. 9. An air Xe mass spectrum obtained by the ion counting method. Right to left: ^{136}Xe to the lighter isotopes.

air Xe: $1.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{STP}^{132}\text{Xe}$, dwell time: 0.08 sec/ch.

引用文献

- 1) J. H. Reynolds, *Phy. Rev. Lett.*, 4, 8 (1960).
- 2) 島正子・海老原充, 質量分析, 37, 1, (1989).
- 3) F. A. Podosek, *Ann. Rev. Astron. Astrophys.*, 16, 293 (1978).
- 4) J. H. Reynolds and G. Turner, *J. Geophys. Res.*, 69, 3263 (1964).
- 5) R. S. Lewis, B. Srinivasan, and E. Anders, *Science*, 190, 1251 (1975).
- 6) E. Anders, H. Higuchi, J. Gross, H. Takahashi, and J. W. Morgan, *Science*, 190, 1262 (1975).
- 7) B. Srinivasan, *Naturwiss.*, 68, 341 (1981).
- 8) E. Anders, *Phil. Trans. Roy Soc. London.*, A323, 287 (1987).
- 9) T. Ming, R. S. Lewis, E. Anders, M. M. Grady, I. P. Wright, and C. T. Pillinger, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 1221 (1988).
- 10) T. Ming and E. Anders, *ibid.*, 52, 1235 (1988).
- 11) T. Ming and E. Anders, *ibid.*, 52, 1245 (1988).
- 12) 青田尚美, 金沢大学修士論文(1986).
- 13) N. Aota and K. Sakamoto, Abstract of 1st Intern. Symp. Radiochemistry, Beijing (1986).
- 14) 宮本ユタカ, 金沢大学修士論文(1989).
- 15) K. Sakamoto, *Adv. Earth Planet Sci.*, Vol. 3, Terrestrial Rare Gases, ed. by E. C. Alexander Jr. and M. Ojima, 137, *Cen. Acad. Publ.*, Japan (1978).
- 16) K. Sakamoto, *Proc. 16th. Intern. Cosmic-Ray conf. (Kyoto) Vol. 2*, paper No. OG. 12-26, pp. 324 (1979).
- 17) K. Sakamoto, Abstract of 1st Soviet-Japan Symp. on Isotope Geology (1987).
- 18) N. Takaoka, *Mass Spectroscopy*, 24, 73 (1976).
- 19) 浜島靖典, 金沢大学修士論文(1981).
- 20) 岡田喜久雄, 金沢大学修士論文(1982).
- 21) C. M. Hohengerg, *Rev. Sci. Instrum.*, 51, 1075 (1980).
- 22) J. H. Reynolds, G. R. Lumpkin, and P. M. Jeffery, *Z. Naturforsch.*, 35a, 257 (1980).
- 23) C. Kirschbaum, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 679 (1988).
- 24) 大浦泰嗣, 金沢大学修士論文(1989).
- 25) 越智正・田淵俊二, 岡山理科大学卒業論文(1981).
- 26) G. J. Wasserburg, D. A. Papanastassiou, E. V. Nenow, and C. A. Bauman, *Rev. Sci. Instrum.*, 40, 288 (1969).
- 27) 五十嵐丈二・小嶋稔, 質量分析, 35, 258 (1987).
- 28) N. Torigoye, H. Nishimura, and M. Shima, *Mass Spectroscopy*, 37, 33 (1989).
- 29) 三宅寛・道嶋正美, 真空, 15, 283 (1972).

Keywords

Noble gas mass spectrometer
Mini extraction system
Automated data aquisition
Ion counting

Appendix 1

ここでは、なじみの少ないと思われるイオン計数法に用いたコンスタントフラクショナルタイミング法について、この測定に用いた回路について簡単に説明する。この測定系は、放射線測定におけるタイミングをとる(目的パルスの到着時にロジックパルスを発生させる)方法の1つで、その他の方法には、リーディングエッジタイミング法、ゼロ交差タイミング法、ARCタイミング法等がある。タイミング法は、その信号を取り出すタイミングにより、ファーストまたはスローと呼ばれる。スローは主増幅の整形済みのパルスを用いるのに対し、ファーストは検出器の出力の未整形パルス、あるいは特別タイミング用に整形された信号を用いる。

コンスタントフラクショナル回路への入力パルスは、まず次の2種類の処理を施される。1つは、入力パルスの立ち上がり時間よりも長い時間遅らせたパルスをつくる。もう1つは、入力パルスを係数 f だけ減衰させた逆相のパルスをつくる。次に、この2つのパルス同士を加え、バイポーラパルスを作り、このパルスが0と交差する時刻に出力ロジックパルスを発生する。この様子をFig.A1に示す。

以下に使用した装置について概説する。

・ファースト前置増幅器(ORTEC, Model 9301)

ファーストタイミング用の前置増幅器で、出力信号の立ち上がり時間は <1.5nsecで、増幅度は10倍である。

・タイミングフィルター増幅器(ORTEC, Model 474)

タイミング測定用の増幅器($\times 2 \sim \times 250$)で、積分時定数と微分時定数を変えることにより、パルスの整形とS/N比の最適化を行なう。

・コンスタントフラクション弁別器(ORTEC, Model 473A)

コンスタントフラクション法によりロジックパルス(+5 V, 500nsec)を発生させる回路である。-50mVから+5 Vの範囲で入力信号を選別することができる。コンスタントフラクション法のほか、リーディングエッジ法またはS.R.T. (slow rise-time signal reject)法によりロジックパルスを発生させることもできる。

参考文献

- 1) ニコラス・ツルファニディス(阪井英次訳), 放射線計測の理論と演習(上), 現代工学社(1986)。
- 2) Nuclear Instruments and Systems Catalog 86/87, EG&G ORTEC (1986)

Appendix 2

性能の検討を行なう場合の参考として、他の各研究室で使用されている希ガス同位体分析システムの性能についてTable A Iにまとめた。通常、性能の記述が少なく、表示の不統一や不完全さもあるが、できるだけ報告されたままの形にした。引用した文献を以下に示すが、すべてを網羅したとはいえない。

- A 1) O. K. Manuel, Ph. D. Thesis, Univ. Arkansas (1964).
- A 2) O. K. Manuel, R. J. Wright, D. K. Miller, and P. K. Kuroda, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**, 961 (1972).
- A 3) P. K. Kuroda and R. D. Sherrill, *Geochem. J.*, **11**, 9 (1977).
- BE1) P. Eberhard, O. Eugster, J. Geiss, and K. Marti, *Z. Naturforsch.*, **21a**, 414 (1966).
- B1) C. M. Hohenberg, M. N. Munk, and J. H. Reynolds, *J. Geophys. Res.*, **72**, 3139 (1972).
- B2) F. A. Podosek, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**, 341 (1970).

Fig. A1 Signal formation in a constant fraction discrimination for TCF timing. (from "Nuclear Instruments and Systems Catalog 86/87", EG&G ORTEC (1986))

Input signals A and B have the same rise time, t_{r1} , but different amplitudes, V_A and V_B . Input signals B and C have the same amplitudes, V_B , but different rise time, t_{r1} and t_{r2} . The same zero-crossing time, T_{CF1} , is obtained for the input signals A and B, but not for the signal C.

The zero-crossing time is depend on the rise time of the input signal, so that noise signals of different rise time from those of true ones can be eliminated from the latter.

- B3) C. M. Hohengerg, P. K. Davis, W. A. Kaiser, R. S. Lewis, and J. H. Reynolds, *Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf.*, **2**, 1283 (1970).
- B4) S. Niemeyer, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 843 (1979).

- B5) A. Zaikowski, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **47**, 211 (1980).
- B6) B. Srinivasan, *Proc. Lunar Sci. Conf. 4th*, 2049 (1973).
- B7) R. K. Moniot, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 253 (1980).
- B8) J. D. MacDougall and D. Phinney, *Proc. Lunar Sci. Conf. 8th*, 293 (1977).
- B9) U. Ott, R. Mack, and S. Chang, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 1751 (1981).
- B10) U. Frick and R. K. Moniot, *Proc. Lunar Sci. Conf. 8th*, 229 (1977).
- B11) U. Frick, *Proc. Lunar Sci. Conf. 8th*, 273 (1977).
- B12) U. Frick, R. Mack, and S. Chang, *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 10th*, 1961 (1979).
- B13) J. H. Reynolds, U. Frick, J. M. Neil, and D. L. Phinney, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 1775 (1978).
- B14) J. H. Reynolds, G. R. Lumpkin, and P. M. Jeffery, *Z. Naturforsch.*, **35a**, 257 (1980).
- B15) C. Kirschbaum, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 679 (1988).
- B16) W. A. Kaiser, *Proc. Lunar Sci. Conf. 2nd*, 1627 (1971).
- BS1) S. U. S. Murty and K. Marti, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 163 (1987).
- C1) D. Heymann and E. Mazor, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **32**, 1 (1968).
- C2) E. Mazor, D. Heymann and E. Anders, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**, 781 (1970).
- C3) T. Ming, R. S. Lewis, E. Anders, M. M. Grady, I. P. Wright, and C. T. Pillinger, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1221 (1988).
- C4) T. Ming and E. Anders, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1235 (1988).
- C5) J. Crabb and E. Anders, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 2443 (1981).
- C6) J. Crabb, R. S. Lewis, and E. Anders, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 2511 (1982).
- CT1) D. D. Bogard, D. S. Burnett, and G. J. Wasserburg, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **5**, 273 (1969).
- CT2) G. J. Wasserburg, F. Tera, D. A. Papanastassiou, and J. C. Huneke, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **35**, 294 (1977).
- CT3) S. P. Smith, J. C. Huneke, R. S. Rajan and G. J. Wasserburg, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 627 (1977).
- CT4) F. A. Podosek, J. C. Huneke, D. S. Burnett, and G. J. Wasserburg, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **10**, 199 (1971).
- CT5) G. Turner, J. C. Huneke, F. A. Podosek, and G. J. Wasserburg, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **12**, 19 (1971).
- MP1) R. Göbel, U. Ott, and F. Begemann, *J. Geophys. Res.*, **83**, 855 (1978).
- MP2) J. Jordan, T. Kirsten, and H. Richter, *Z. Naturforsch.*, **35a**, 145 (1980).
- MN1) U. Frick and R. O. Pepin, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **56**, 45 (1981).
- MN2) R. O. Pepin, L. E. Nyquist, D. Phinney, and D. C. Black, *Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf.*, **2**, 1435 (1970).
- MS1) B. Srinivasan, E. W. Hennecke, D. E. Sinclair, and O. K. Manuel, *Proc. Lunar Sci. Conf. 3rd*, 1927 (1972).
- T1) Y. Sano, T. Tominaga, Y. Nakamura, and H. Wakita, *Geochem. J.*, **16**, 237 (1982).
- T2) Y. Sano, A. Urabe, and H. Wakita, *Geochem. J.*, **19**, 135 (1985).
- T3) Y. Sano, T. Tominaga, and H. Wakita, *Geochem. J.*, **16**, 279 (1982).
- T4) 五十嵐丈二, 小嶋稔, 質量分析, **35**, 258 (1987).
- T5) G. Igarashi, M. Kodera, M. Ozima, Y. Sano, H. Wakita, and J. Boulegue, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **86**, 77 (1987).
- O1) N. Takaoka, *Recent Progress of Natural Science of Japan*, **4**, 77 (1979).
- O2) N. Takaoka, *Mass Spectroscopy*, **24**, 73 (1976).
- W1) C. M. Hohenberg, B. Hudson, B. M. Kennedy, and F. A. Podosek, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 535 (1981).
- W2) R. J. Drozd and F. A. Podosek, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **31**, 15 (1976).
- W3) C. M. Hohenberg, *Rev. Sci. Instrum.*, **51**, 1075 (1980).
- W4) T. D. Swindle, M. W. Caffee, C. M. Hohenberg, and M. M. Lindstrom, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 2157 (1983).
- K1) 岡田喜久雄, 金沢大学修士論文(1982).

Table A I Comparison of Noble-Gas MS Performance Data.

Laboratory	Mass Spectrometer	sensitivity [cm ³ STP/mV]	Discri- mination [%/amu]	Half Life [hour]	Blank							Lit- era- ture	Note
					³ He [x10 ⁻¹² cm ³ STP]	⁴ He [x 10 ⁻⁸ cm ³ STP]	²² Ne [x 10 ⁻¹² cm ³ STP]	³⁶ Ar [x 10 ⁻¹¹ cm ³ STP]	⁴⁰ Ar [x 10 ⁻¹⁰ cm ³ STP]	⁸⁴ Kr [x 10 ⁻¹² cm ³ STP]	¹³² Xe [x 10 ⁻¹³ cm ³ STP]		
Univ. Arkansas	glass 4.5 in. -60°	8.3x10 ⁻¹¹ Ne 6.0x10 ⁻¹¹ Ar 6.5x10 ⁻¹⁴ Kr 1.2x10 ⁻¹³ Xe	1.75							<1		A1	
			3.2 Ne 4 Ar 0.5 Kr 0.5 Xe 0.7 Kr 0.7 Xe									A2	
												A3	
Univ. Berne	glass 10cm ³ -60°	2x10 ⁻⁶ He [A/ccSTP] 4x10 ⁻⁶ Ne [A/ccSTP] 3x10 ⁻⁵ Ar [A/ccSTP]	1.5									BE1	Without source magnet for He and Ne.
Univ. Califor- nia (Berkeley)	BMS#1 glass 4.5 in. -60°	4.37-5.77 x10 ⁻¹⁴ Xe 4x10 ⁻¹⁴ ¹³² Xe	1.7								1600° 4.53 cold 1.48	B1 B2	
			1.1 Xe			1500° 0.4						B3 B1	
	BMS#2 glass 4.5 in.	2.66-2.79 x10 ⁻¹⁴ Xe 1.64-3.21 x10 ⁻¹³ Kr	3.0							1500° 1.01	1500° 1.78	B4 B5	detection limit 10 ⁴ atomsXe
			1.2 Xe								1500° 0.2-11.5 800-1700° 0.667-2.7	B6 B14	
						1600° 10					20-1500° 0.27-0.65		
							1650° 22.9	1650° 8.7					

Table A I Comparison of Noble-Gas MS Performance Data (continued).

Laboratory	MS	sensitivity [cm ³ STP/mV]	Discrimination [%/amu]	Half Life [hour]	Blank							Literature	Note
					³ He [x10 ⁻¹² cm ³ STP]	⁴ He [x 10 ⁻⁸ cm ³ STP]	²² Ne [x 10 ⁻¹² cm ³ STP]	³⁶ Ar [x 10 ⁻¹¹ cm ³ STP]	⁴⁰ Ar [x 10 ⁻¹⁰ cm ³ STP]	⁸⁴ Kr [x 10 ⁻¹² cm ³ STP]	¹³² Xe [x 10 ⁻¹³ cm ³ STP]		
Univ. California (Berkeley)	BMS#3	metal 2.25in. voltage sweep	1.44—1.54 x10 ⁻¹² Xe								1600*3.85 cold 5.48	B1	
	BMS#4	glass voltage sweep										B16	
	BMS#5				10—50	5—10 6	5—10 1	3—4 3	80—90	0.74—1.5* 0.738*	0.66—2.6* 1.98**	B7 B9	
					hot 1	hot 5	hot 10	hot 2 3		hot 1.48* 0.98*	hot 3.95** 2.0**	B10 B11	
					10	5	5	3		1	0.4	B12	
					10	5	10	10	100	4	4	B13	
	BMS#6 +	6in.—60* Baur source ion counting	1—2[mA/Torr]	1.6							hot 0.093 (4700 atoms) cold 0.018 (250000 atoms)	B14	background count 0.25 cps 0.4 cps (scattered ion)
	BMS#7 +	4.5in.—60* Baur source ion counting	5.2x10 ⁻¹⁶ Xe [cm ³ STP/cps] (1.4x10 ⁴ [atom/cps]) 6.7x10 ⁻¹⁶ Ar [cm ³ STP/cps] (1.8x10 ⁴ [atom/cps])	0.19± 0.09 Xe	1.4			0.004 (10 ⁶ atoms)	0.15 (4x10 ⁸ atoms)		0.0003— 0.00034 (800—900 atoms)	B15	background count 0.02 - 0.03cps 0.04 - 0.05cps (scattered ion)
Univ. California (San Diego)			0.8 Ar 0.9 Kr 0.3 Xe					7		0.03	0.5	BS1	

*Blank for ⁸⁴Kr was calculated from that for ⁸²Kr using air ratio.

**Blank for ¹³²Xe was calculated from that for ¹³⁰Xe using air ratio.

+ Naming is by the present authors.

Table A 1 Comparison of Noble-Gas MS Performance Data (continued).

Laboratory	MS	sensitivity [cm ³ STP/mV]	Discri- mination [%/amu]	Half Life [hour]	Blank					Lit- era- ture	Note
					³ He [x10 ⁻¹² cm ³ STP]	⁴ He [x 10 ⁻¹⁴ cm ³ STP]	²² Ne [x 10 ⁻¹² cm ³ STP]	³⁶ Ar [x 10 ⁻¹¹ cm ³ STP]	⁴⁰ Ar [x 10 ⁻¹⁰ cm ³ STP]	⁸⁴ Kr [x 10 ⁻¹² cm ³ STP]	¹³² Xe [x 10 ⁻¹³ cm ³ STP]
Cal. Tech.	MS1 metal 15cm		0.25		130	0.6	400	120-200	400-2000		0.3-10
	MS2 metal 6in. -60°		0.5±0.2 Ne <1 Ar				1500 ^{5,1***}	≤ 2			
Henearkrxe		5x10 ⁻¹⁰ cm ³ Ar	0.39								
			0.5±0.2								
Univ. Chicago	glass 4.5in. -60°		2 Ne 1 Ar			0.5	10 ^{***} 2.1 ^{***} 0.78 ^{***}		50	1.25	9.1
	metal 6in. -60°		0.2 Xe							0.2	1 0.06 4.7-4.8 1.3-1.51
Max-Plank Institute	metal 12cm-90° 20cm	2x10 ⁻¹¹ Xe	1 Xe		1850° 0.5 1850°	3 1850°	7	1850°	7 1850°	7 1850°	7
Univ. Minnesota	6in. double-focus 6in. single-focus				1-3.7 5.9-22	0.059-0.22 0.26-0.97	8.9-33 4.0-27	0.69-2.6 7.9-30	9.9-37 26-97	0.98-3.7 3.0-11	0.99-3.7 6.9-26
Univ. Missouri	glass, 4.5 in. -60°		0.5 Ne								

***Blank for ²²Ne was calculated from that for ²⁰Ne using air ratio.

Table A I Comparison of Noble-Gas MS Performance Data (continued).

Laboratory	MS Spectrometer	sensitivity [$\text{cm}^3\text{STP}/\text{mV}$]	Discri- mination [%/amu]	Half Life [hour]	Blank							Lit- era- ture	Note	
					^3He [$\times 10^{-12}$ cm^3STP]	^4He [$\times 10^{-8}$ cm^3STP]	^{22}Ne [$\times 10^{-12}$ cm^3STP]	^{36}Ar [$\times 10^{-11}$ cm^3STP]	^{40}Ar [$\times 10^{-10}$ cm^3STP]	^{84}Kr [$\times 10^{-12}$ cm^3STP]	^{132}Xe [$\times 10^{-13}$ cm^3STP]			
Univ. Tokyo	6in.-60° double collect				hot cold	0.01 0.07	hot cold	0.03 0.09					T1 T2 T3	M/ Δ M=60(He) 150(other)
	QMS	^{4}He 0.21 ^{20}Ne 0.41 ^{36}Ar 2.1 ^{84}Kr 1.3 ^{132}Xe 0.62 [A/ cm^3STP] 1[A/ cm^3STP]											T4 T5	M/ Δ M=150
	25cm-60°			27									O1	
	metal 20cm-90° (Yamagata univ.)	^{4}He 2×10^{-11} ^{20}Ne 5×10^{-12} ^{36}Ar 8×10^{-12} ^{84}Kr 2×10^{-13} ^{132}Xe 1×10^{-13}				2000° 0.06	2000° 0.06	1 2000°	5 1200°		2000° 0.7	3 2000°		
Washington Univ.	MS1 glass 4.5in.-60°												W1	
	MS2 glass 4.5in.-60°												W2	
	MS3 metal 21cm-90°	^{132}Xe 0.1 [$\text{cm}^3\text{STP}/\text{cps}$]	Xe 2.1										W3	
	Baur source ion counting													
Kanazawa Univ. KMS#1	metal 6in.-60°	^{132}Xe 1.4 ^{132}Xe 2.1×10^{-13}	Xe 2										K1	M/ Δ M=230 M/ Δ M=180 MS; MS BKG
	metal 30cm-90°	^{132}Xe 0.8 [$\text{cm}^3\text{STP}/\text{cps}$]	Xe 1.5											
	ion counting	^{132}Xe												