光イオン化および極微量試料用質量分析計 (I)

静作動ならびに真空特性

A Mass Spectrometer for Photo-Ionization and Microanalysis (I) Characteristics of Static Operation and Vacuum

杉 浦 俊 男*・井 上 嘉 徳*・外 山 修*・早 川 晃 雄**
岡 本 潤 一***・野 田 保****

TOSHIO SUGIURA, YOSHINORI INOUE, OSAMU TOYAMA, TERUO HAYAKAWA,
JUNICHI OKAMOTO and TAMOTSU NODA

(1964年1月20日受理)

A mass spectrometer for photo-ionization by vacuum ultra-violet light and for micro-analysis by static operation was constructed in University of Osaka Prefecture. The analyser tube and ion source can be baked out up to about 400° and 300°C, respectively. The other parts of the mass spectrometer can be baked out at about 130°C. By total 250 hours' baking out and evacuation end vacuum reached to 2×10^{-9} mmHg, and almost no background peak was detected under dynamic operation by an usual type d.c. amplifier. When static operations were carried out under these experimental conditions, main residual gases of hydrogen, methane and carbon monoxide increased for the duration of static operation. The evacuation rates by the Bayard-Alpert type ionization gauge were measured for hydrogen, methane, carbon monoxide, carbon dioxide, argon, neon and helium. The results indicate that the evacuation rates of hydrogen and methane by the Bayard-Alpert type ionization gauge are considerably large, and that the evacuation rates of noble gases have correlation to their ionization probabilities. The sensitivities in item of A/ μ cc NTP of noble gases for analysis by static operation were measured, and the results show that the sensitivities (A/ μ cc NTP) of ^{40}Ar , ^{20}Ne and ^4He are 6.39×10^{-13} , 1.26×10^{-13} and 6.92×10^{-14} , respectively. Further measurements using a Cu-Be twelve-stage secondary electron multiplier have been continued.

1. 緒 言

本装置は真空紫外部の単色光による光電離機構, イオン化電圧および出現電圧の測定, イオンの単分子解離反応等の諸研究のほか, 静作動による極微量気体試

料(主に稀ガス)の分析を目的として, 文部省機関研究費, 大阪府の研究助成金ならびに日立製作所中央研究所および同社那珂工場の協力を得て1960年に大阪府立大学に設置された。設置以来, 極微量試料用質量分析計としての真空および静作動特性の測定, 光イオン化質量分析計としての光源部の製作, モノクロメータ部の真空特性の測定, 光軸の調整等を行ってきたが, 本報には極微量試料用質量分析計としての真空および静作動の諸特性を報告する。

一般に, 質量分析計のイオン源内で起る諸過程の研究においては, イオン源内における試料気体の密度を知ることがしばしば必要となる。たとえば, イオン化過程の研究においてはイオン化断面積を求めるためにイオン源内の試料気体の圧力を知る必要がある。このような必要性にもかかわらず, イオン源内における気

* 大阪府立大学工学部応用化学教室 (堺市百舌島梅町4丁)
Department of Applied Chemistry, College of Engineering,
University of Osaka Prefecture (4-cho, Mozu-Umemachi,
Sakai, Osaka).

** 大阪府立大学教養部化学教室 (堺市百舌島梅町4丁)
Department of Chemistry, College of General Education,
University of Osaka Prefecture (4-cho, Mozu-Umemachi,
Sakai, Osaka).

*** 日立製作所中央研究所 (東京都北多摩郡国分寺町)
Hitachi Central Research Laboratory (Kokubunji-machi,
Kitatama-gun, Tokyo).

**** 日立製作所那珂工場 (茨城県勝田市市毛町)
Naka Works, Hitachi Ltd. (Ichige-cho, Katsuta, Ibaraki-
ken).

床の圧力について正確な知見をうることは従来困難とされており、多くは分析管内の真空度から推定した圧力を採用している¹⁾。しかし、最近静作動分析法が極微量試料（主として稀ガス同位体）の分析を目的として開発されてきた^{2) 3) 4) 5)}。これによれば、イオン源を含めた分析管内に気体を封じ込めてイオン電流を検出するので、一定のイオン電流を検出するに必要なイオン源内の気体の圧力は直接測定された分析管内の圧力と等しい。したがって、動作動分析の場合のガス溜の圧力とイオン電流の関係があれば、イオン電流が導入気体の圧力に比例する圧力範囲においては、イオン源内の気体の圧力を比較的正確に求めることができる。また、炭化水素の静作動分析は、イオン源の電子衝撃によるイオン吸着作用、分析管への吸着作用等のために困難と思われるが、この場合にも稀ガスでの静作動分析の結果とイオン化能率を比較して、イオン源内の圧力を求めることができる。

以上を考慮して、本装置では、単色光計を取りはず

すことにより、静作動分析および焼出し可能のための Hintenberger 式金属真空バルブを具えた極微量試料用質量分析計として使用しうるように設計されている。本機の動作動時における到達真空度は $2 \times 10^{-9} \text{ mmHg}$ に達し、静作動状態では 1 時間以上 10^{-7} mmHg の真空度を保つことができた。また、静作動時における残留気体（不銹鋼からの放出気体）の主なものは、 H_2 、 CO 、 CH_4 等であることが明かとなった。本報においては主として静作動時におけるバックグラウンドの焼出し時間による影響、静作動分析による感度すなわち分析に必要な試料量の測定、およびイオン源内の気体圧力とイオン電流の関係について報告し、あわせて種々の気体の電離真空計による排気作用の測定結果を紹介する。

2. 装 置

2.1 装置の概要

光イオン化質量分析計の構成略図を Fig. 1 に示し

Fig. 1. Schematic arrangement of the mass spectrometer for photo-ionization and microanalysis in University of Osaka Prefecture.

た。本研究では単色光計部を質量分析計から切り離して使用しているので、本報では単色光計部その他の光イオン化に関係ある部分には触れない。質量分析計は日立 RMU—5 形質量分析計の設計を基準にし、極微量気体試料測定の目的に合わせて以下に示す改良を行なった。改良点のうち、主排気系、Hintenberger 式主バルブ、各電源部は阪大極微量試料用質量分析計⁴⁾の設計に従った。

2.2 分 析 部

2.2.1 分 析 管

分析管はイオン軌道半径 200mm、90° 型水平設置で総ステンレス製である。分析管の彎曲部分の断面は日立 RMU—5 形と同じく 12mm×60mm であり、排気はイオン源側の 4 吋油拡散ポンプおよび回転ポンプによる主排気のみを実験に使用した。本研究には使用しなかったが、Fig. 1 に見るようにコレクター側

から Vac Ion ポンプ (日本電気製, 8 l/sec) が取り付けられるようになっている。

2・2・2 フランジとガスケット

本装置に使用されているフランジは、35mm 角 1ヶ所、70mm 角 10ヶ所、98mm 角 5ヶ所であり、それぞれ 25mm ϕ 、50mm ϕ 、70mm ϕ のアルミニウムガスケットを使用した。フランジ接触面の形状は、本体側は平面、フランジ側は巾 1.7mm、高さ 1.2mm の長方形断面を持つ円筒形突起となっている。また、ガスケットの固定のためにガイドを設けた。

ガスケットのアルミニウムは 99.7% の純度のもので、0.2mm および 0.3mm 厚の板から抜型で切り出し、表面は酸化クロームを使用してパフをかけ、ベンゼン

で洗浄した。比較的力のかけにくい部分のガスケットには 0.3mm 厚のものを使用した。フランジ部に傷があるか内至は異物が狭まっているようなことがないかぎり、真空洩れはなかった。

2・2・3 イオン源

イオン源は日立 T-2 型イオン源のイオン化函に、電子流の流れに直角の方向に、イオン化光入射のためのカナールを設けた。カナールの断面は、入射位置で 2mm $\times$ 6mm、出射位置で 4mm $\times$ 8mm、の先開きの長方形である。

2・2・4 コレクター部

コレクター部は Fig. 2 (a) (b) に示したように二重コレクター方式である。本研究には使用しなかった

Fig. 2. Schematic diagram of the collector system, (a) cross section of the collector block, (b) slit system,

Si: Silica-gel box, R.V.: Conversion switch of the high resistance,
B: Dry battery box, Sc1 and Sc2: Finger screws for adjustment of slit position,
E.M.: Electron multiplier, D1: Conversion dynode of E.M.,
D2 and D3: Dynodes of E.M., Sd: Ion deflection plates,
Se1 and Se2: Earth slits, Se: Suppressor box, Sc: Collector plate.

が、微小イオン電流検出のための二次電子増倍管⁶⁾を装着するために、98mm 角のコレクターブロックはその中心を分析管の中心から 10mm 彎曲部の内側の方向に偏心させて溶接されている。Fig. 2 (a) はコレクター部の全体を分析管側から見た略図である。上部は初段増巾器ケース、Si は初段増巾器内部の乾燥用のシリカゲル容器、B はサプレッサー電圧印加用乾電池ケース、R.V. はケースに内蔵されている抵抗の異なる 2 本の高抵抗の切換えスイッチ、Sc1 および Sc2

はスリットシステム全体およびスリットと巾の開閉を行なうためのスクリーンで、移動目盛によりスリットの位置および巾を外から読めるようになっている。

Fig. 2 (b) はコレクター部分のスリットシステムの略図で、Se1 は接地スリット、Sc は石英製スペーサーにより電気的に絶縁された 2 枚の電極よりなり、一方を接地し他方をコレクタープレートとして使用し、イオン電流の直接検出に使用する。ただし、このコレクタープレートの巾は外部から変えられず、スリット

巾固定のコレクタースリットとしての働きをするに過ぎない。 S_s はコレクタープレートからの二次電子の抑止電圧印加箱である。イオンの焦点位置は S_c であるが、測定されたイオン束の巾は 0.3mm 程度であり、コレクタープレートがイオンに曝されている部分の巾を 0.5mm にとれば、分解能 300 を安定して得ることができる。このコレクターシステムは S_{c1} により Fig. 2 (a) の図面上左右にそれぞれ 4mm 移動可能で、二次電子増倍管のスリット位置とコレクタースリット S_c の位置をイオン入射に対して一致させることができるようになっている。また S_c スリットの巾は $0\sim 2\text{mm}$ 迄両開きに可変である。なお、Fig. 2 (b) の E.M. 部分は二次電子増倍管の先端部で、 S_{e2} はアーススリット、 S_b はイオン偏向用プレート、 D_1 は変換ダイノード、 D_2 、 D_3 等はダイノードである。本研究では専ら S_c プレートによりイオン電流を検出した。

2.3 試料導入系

試料導入系は移動車付きのアングルにすべてモリブデンガラスを使用して組込み自製したものを使用した。ガス溜は 5L の容量のガラス製フラスコを 2 個取付け、ガス溜の圧力は感度の異なる 2 個のガラス製 McLeod Gauge により測定した。ガスリークはガラス製オリフィス型で、単位圧力における流量 0.166cc/min および 2.29cc/min の 2 種類を使用した。また、静作動分析の感度測定のため、ガラス製活栓 2 個によって容量 $1,005\text{cc}$ のガスピペットをガスリークと並列に取付けて使用した。

2.4 イオン電流の増巾と検出

イオン電流の増巾には初段に 5886 管を使用した通常の直流増巾器を使用した。なお、高抵抗は 5×10^9 および $5\times 10^{10}\Omega$ をそれぞれ初段増巾器ケースに内蔵し使用した。記録計は三栄測器製 4 素子オシログラフを使用した。実用感度は初期の動作動分析の場合は $4.28\times 10^{-14}\text{A/div.}$ 、爾後の静作動分析の場合は $1.12\times 10^{-14}\text{A/div.}$ である。

2.5 電離真空計

電離真空計 TEN I.G.-20 Bayard-Alpart 型を Fig. 1 の I.G. の位置、すなわちイオン源と分析管および Hintenberger 式主バルブの結合点に、 $15\text{mm}\phi$ 、 100mm 長さのモリブデンガラス管で接続して使用した。各電極の電圧配分は、熱陰極に対し、電子コレクター格子は 160V 、イオンコレクター針は -45V にした。イオン電流の測定はすべて電子電流 2mA で、Takeda Riken TR-5 型 $\mu\text{-}\mu$ アンメーターを用いて増巾検出した。また、各電極の脱ガスは、コレクターと格子電極をそれぞれ熱陰極に対して 600V にし、電子電流 50mA で衝撃加熱することにより行なった。

2.6 分析管等の脱ガス用焼出し電源

分析管の焼出しは 2KVA のワントランスの二次電流を分析管に直接通電する方式を用い、主磁石をはずし、アスベスト板で分析管を熱的に掩閉し、 400°C 迄加熱した。そのために必要な電力はワントランスの一次側で 160V 、 4A である。イオン源、コレクターおよび主バルブの各ブロックと排気管の焼出しには、 300W のテープヒーター 2 本と 300W アイロンヒーター 9 個を使用した。このための電気容量は 3KVA で、これらの全体を約 130°C に保つための所要電力は約 1.5KW である。

イオン源の焼出しは、イオン源の電子トラップに絶縁して取付けられた加熱用フィラメントにより 300°C に保った、その所要電力は約 30W である。

3. 排気、真空特性およびバックグラウンド

3.1 排気スケジュールと到達真空度

本装置（質量分析計）は製作工場において内壁を電解洗浄し、焼出しを行なわずに排気し、漏洩試験を行なった後解体発送された。当研究室における排気は次のようなスケジュールで行なった。(1) 油回転ポンプと油拡散ポンプの間のトラップをドライアイス—エタノール寒剤に浸した後油回転ポンプを作動し、装置全体を排気する。約 20 分間の排気によりテストコイルによるガラス部分からの放電色および蛍光が消える。(2) この時点において、油拡散ポンプ上部のドライアイストラップおよびそれより高真空側の液体窒素トラップをそれぞれ冷却した後油拡散ポンプを作動する。最初の排気では約 4 時間で $8\times 10^{-6}\text{mmHg}$ に達した。(3) ここで主バルブを閉じ、トラップの焼出しを行なう。液体窒素トラップは寒剤を取除いてガスバーナーにより断続的に加熱し、ドライアイストラップは寒剤を取除いて円筒形ヒーター (1Kw) を入れ、 80V 、 3.5A で約 1 時間加熱する。その後油回転ポンプと油拡散ポンプの間の電磁バルブを閉じ、その間のドライアイストラップを十分にガスバーナーで焼出しする。以上のトラップ焼出し操作は、定常運転中は 1 週間に 1 回行なっている。(4) トラップ焼出し終了後(1)(2)の操作にもどし、真空度が 10^{-6}mmHg に達した後分析管を 400°C 、ブロック部を 130°C にそれぞれ加熱する。加熱により真空度は低下して 2 時間後に約 $2\times 10^{-5}\text{mmHg}$ となり、以後除除に上昇する。(5) さらに真空度が 10^{-7}mmHg に達した後イオン源ヒーターによりイオン源を除除に加熱し、本体焼出し時には常に 250°C を保つようにする。イオン源の電子衝撃用フィラメントの作動により、イオン源のイオン化室はほぼ 80°C に達する。以上の焼き出しは主として夜間に行ない、翌朝焼出しを停止して冷却した後バックグラウンド

Table 1. End vacuum and background peaks under primary dynamic operation.

(Electron accelerating voltage: 100V, Grid voltage: -43V, Target voltage: 120V, Ion repeller voltage: 0V, Total emission currents: 100 μ A, Ion accelerating voltage: 2KV.)

Duration of bake out (hours)	End vacuum (mm Hg)	Background peaks (div.*).					
		M/e 12	14	16	18	28	44
22	1.1×10^{-6}	0.4	0.2	2.7	70.2	3.2	3.5
43	2.5×10^{-7}	—	0.2	1.4	13.8	2.8	2.0
59	3.8×10^{-8}	—	—	0.4	3.7	0.7	1.2
77	2.0×10^{-8}	—	—	0.1	1.9	—	0.7
182	1.0×10^{-8}	—	—	—	—	—	—

* 1 div. corresponds to 4.28×10^{-14} A.

を測定することを繰返した。この焼出し時間の経過による真空度の上昇およびバックグラウンドの減少の測定例を Table 1. に示す。Table 1. の結果は本体およびイオン源の冷却状態を必ずしも一致させていないので、焼出し時間に対する完全な対応は示していない

が、初期の排気傾向を示したせのである。Table 1. からわかるように、焼出しによる M/e18 の減少は顕著で、182時間では 1×10^{-14} A 以上のバックグラウンドイオンは動作動においては認められないようになる。このようにして通算 250 時間の焼出し排気により到達

Fig. 3. Time variation of vacuum under static operation at various bake out duration.

Curve a b c d e
Bake out duration (hr.) 43 59 77 182 198

The arrow in curve b shows that the ion source heater was off, other curves are the results obtained without use of the ion source heater.

真空度は $2 \times 10^{-8} \text{ mmHg}$ に達し、焼出し中の真空度は約 $7 \times 10^{-7} \text{ mmHg}$ であった。

3・2 静作動時の真空度とその焼出しによる変化

動作動による真空度が $3.5 \times 10^{-8} \text{ mmHg}$ に達した後主バルブを閉じ、電離真空計で測定した静作動による分析管内部の圧力増加の測定例を各焼出し通算時間毎に Fig. 3 に示す。

曲線 a, b, c, d, e はそれぞれ焼出し通算時間 43, 59, 77, 182 および 198 時間に対応し、曲線 b の矢印はこの点迄イオン源ヒーターを入れたままにし、この点でヒーターを切ったことを示す。Fig. 3 の各曲線によればいずれも 5 分内外ではほぼ平衡圧に達している。また、曲線 c, d, e では急激に真空度が低下した後一時真空が上ってから再びゆっくりと低下する状態を示しているが、これは主バルブの銅球と銅球受けが強い力を受けて接触した際に吸着ガスが脱離し、電離真空計の排気作用によりその一部が排気されたものと想像される。したがって、各曲線が平衡圧を示すのは、器壁

等から脱離するガスの脱離速度と電離真空計の排気速度が等しくなった状態と考えられる。しかし、各曲線ともを焼出し時間の増加にともなって、動作動時の到達真空度の上昇と共に平衡圧が減少していることが明らかである。

3・3 静作動におけるバックグラウンド

3・3・1 電離真空計作動時のバックグラウンド

Fig. 3 に対応して、分析管内のバックグラウンドを分析した一例（焼出し通算 227 時間後）を Fig. 4 に示す。解離イオンの解析結果によると、Fig. 4 に示した $M/e2$ は水素、 $M/e16$ はメタン、 $M/e28$ の 80% 以上が CO である。なお、Fig. 4 の矢印 A は電離真空計を 2・5 に述べた焼出し状態にした時間、B は電離真空計を測定状態にした時間、D は主バルブを閉じた時間、E は主バルブを開けて排気状態にした時間をそれぞれ示す。また、四角の点は右の縦軸に示した対数スケールによる分析管内の真空度である。

Fig. 4. Variation of background peak heights (Δ , $\circ$, $\bullet$) and pressure ($\square$) with time under static operation after total 227 hours' baking. Arrows indicate following procedures: the ionization gauge was bombarded A; at the ionization gauge operated at B; the main valve was closed at D; the main valve was opened at E.

Fig. 4 に示した実験では主バルブを閉じる 1 時間半前に真空度は $1.7 \times 10^{-7} \text{ mmHg}$ となり、残留ガスとしては少量のメタンが検出される。ここで電離真空計のグリッドに 600V 印荷し、電子電流 50 nA で焼出し状態にすると、メタンおよび CO が著しく増加し、水素は極くわずかに検出される。約 30 分の焼出し後電離真空計を測定状態にもどすと、急速にすべての残留気体は減少し、同時に真空度はほぼ $2 \times 10^{-8} \text{ mmHg}$ 迄上昇する。Fig. 3 によればこの真空度では冷却が不充分であることがわかるが、この点で主バルブを閉じると、Fig. 3 の曲線 e のように真空度は著しく低下した後いったんやや上昇し、その後は除除に低下してほ

ぼ平衡圧に達する。しかし、各イオン電流は一時的な極大を示さず、メタンおよび CO は急激に上昇したのち除除に増加する。また、予想された $M/e=18$, $M/e=44$ 等のピークは検出されない。電離真空計による圧力値とイオンのピーク高が必ずしも対応しないのは、主バルブに対する電離真空計の位置と開放度の相違によるものと思われる。

3.3.2 電離真空計を作動しない場合における静作動状態のバックグラウンド

以上の結果から電離真空計が相等大きな排気作用を持つことが明かであり、静作動分析にあたって電離真空計を使用するのは適当でないことが明かとなった。

Fig. 5. Time variation of background peak heights (Δ , $\circ$, $\bullet$) and pressure ($\square$) under static operation after total 241 hours' baking. The ionization gauge was worked on again at the time shown by the arrow B in the right side. Other arrows indicate following procedures: the ionization gauge was bombarded at A; the ionization gauge operated at B in the left side; the ionization gauge was off at C; the main valve was closed at D; the main valve was opened at E.

したがって、電離真空計を作動しない場合の静作動時のバックグラウンドが問題となる。この場合の実験例として焼出し通算 241 時間の場合を Fig. 5 に、また焼出し通算 256 時間の場合を Fig. 6 に、それぞれ示す。これらの図における矢印 C は電離真空計の電源を切った時間を示し、その他の矢印は Fig. 4 の場合と同様である。

Fig. 5, 6 と Fig. 4 との比較からわかるように、主バルブ閉鎖後は水素の増加が著しく、メタンおよび CO は焼出し時間の増加によって器壁からの脱離が減少している。また、真空度は Fig. 4 の平衡圧より低下し、そのほとんどが水素であることが明らかである。なお、Fig. 5 と Fig. 6 の比較からわかるように、メタンと CO は明らかに焼出し時間の増加により減少し

ているにもかかわらず水素はほとんど減少していない。このことから水素を減少させることは容易でないことがわかる。Fig. 5, 6 の 100 分以後の矢印 B において静作動後電離真空計の電源を入れ作動状態にしたが、いずれの場合も点火直後の圧力は大きく、その後真空度の急速な上昇が認められる。このような真空の変化に対応して水素およびメタンの量もやはり急速に減少しているが、CO は一時的に増大した後水素およびメタンに比べてゆっくりと減少することを示している。この CO の大部分は電離真空計のタングステングリッドがイオン化用電子の衝撃により加熱されて放出したものと考えられ、分析結果から真空度が上昇した後の平衡圧はこの状態（焼出しの程度）ではそのほとんどが電離真空計からの CO であることがわかる。

Fig. 6. Time variation of background peak heights (Δ , $\circ$, $\bullet$) and pressure ($\square$) under static operation after total 256 hours' baking. The ionization gauge was worked on again at the time shown by the arrow B in the right side. Other arrows indicate following procedures: the ionization gauge was off at C; the main valve was closed at D.

Fig. 7. Variation of background peak heights (Δ , $\circ$, $\bullet$) and pressure ($\square$) with time under repeated static operations after total 363 hours' baking.

Arrows indicate following procedures: the ionization gauge was worked on at B; the ionization gauge was off at C; the main valve was closed at D.

3・3・3 静作動中における電離真空計の点滅

静作動中に電離真空計を点火すると、その排気作用により真空度は上昇し残留ガスが減少することが明かとなったが、電離真空計の排気速度と器壁からの気体の脱離速度がほぼ平衡に達した後に再び電離真空計の電源を切った場合の実験例（焼出し通算時間 363 時間）を Fig. 7 に示す。Figs. 5, 6 の結果に比べて Fig. 7 では CO は減少しているが、水素はほとんど変化がなく、メタンはかえって増加している。これは Fig. 7 に示された実験では分析管およびイオン源の冷却が充分でなく、温度の影響によるものと思われる。このことから、水素の脱離は温度にあまり影響されず、加熱、排気によっても静作動時における残留水素の減

少はかなり困難であることがわかる。また、メタンが比較的早く脱離することも Fig. 7 における増加から理解される。なお、Fig. 7 のくりかえされた静作動によると水素と CO はほとんど同一の脱ガス量を示しているが、メタンは後の静作動においてかえって減少している。

このことは電離真空計に吸着したメタンが脱離しているのではないことを意味していると考えられる。

4. 種類の気体に対する電離真空計の排気作用

Figs. 4~7 に示した静作動時のバックグラウンドに関する知見から、水素は電離真空計により急速に排気されるに対し、CO は水素に比べて排気され難く、電

Fig. 8. Oscillograms showing ion current decrease of background gases by pumping action of the ionization gauge. Electron emission currents of the ionization gauge were 2mA for (a) and (c), and 1 mA for (b). The time at which the filament of the ionization gauge was electrically heated is shown by each arrow.

(a) $M/e=28$, (b) $M/e=2$, (c) $M/e=16$.

Fig. 9. Oscillogram showing ion current decrease of ^{40}Ar by pumping action of the ionization gauge. Electron emission currents were 2mA, and the time at which the filament of the ionization gauge was electrically heated is shown by the arrow.

離真空計の排気作用は気体の種類によって著しく異なることがわかった。この排気作用を種種の気体について測定するために、静作動により一定圧力の気体を分析管内に満したのち、質量分析計の主磁場の強さを特定の M/e のイオンビームがコレクターに受けられるように調整し、イオン電流が一定になった後あらかじめ所定の衝撃電子流が流れるように設定した電離真空計のスイッチを入れ、記録紙上にイオン電流の変化を記録する実験を行なった。測定結果の数例を Figs. 8, 9 に示す。

Fig. 8 (a) はバックグラウンドの M/e 28 のイオンの電離真空計点火によるイオン電流の減少を示したものであり、既述のようにこの約80%以上がCOである。減衰曲線の右側に M/e 28 付近の質量スペクトルが示されており、フィラメント点火によりイオン電流がいったん急激に増加した後除々に減少している。注意深く見ると著しくイオン電流の増加する約10秒前にイオン電流のわずかな増加が認められる。これは Fig. 8 (b), (c) には見られないものであるが、電離真空計の電極に吸着されていたCOがフィラメント点火の10秒ほど前にグリッドに印加された電圧によりコロナ放電が起ったためにわずかに脱離されたものと考

えられる。CO の場合は点火後のイオン電流の一時的増加は 10^{-5} mmHg 程度の真空度では避けられないが、点火後約1分を経過すると減衰曲線は他の場合と同様な指数函数的な曲線になる。Fig. 8 (b) はバックグラウンドの M/e 2 で電子電流は 1mA である。また、曲線 (c) はバックグラウンドの M/e 16 (メタン) の測定例である。Fig. 9 に稀ガスの一例としてアルゴンの M/e 40 の曲線を示した。なお、記録紙の送り速度の精度は2%以下であり、速度測定の際の時間はオシログラフの構軸の距離をとった。

各気体についてのイオン強度の時間的変化を Fig. 10 に示す。 H_2 および CO_2 は減少速度が他に比べて著しく大きいので図中には省略した。Fig. 10 の縦軸のイオン量は任意の単位を取ったが、各直線の勾配は実験の測定範囲すなわち分析管内の圧力が 10^{-5} mmHg 以下では良好な再現性を示した。また、各直線の勾配は $500\mu A \sim 10mA$ の範囲の電子電流では電子電流に比例する。以上の結果から、電離真空計による排気における圧力変化を実験式 $-dP_i/dt = k_e P_i$ で表わすことができる。ただし、 P_i は各気体の分圧、 k_e は排気速度定数である。 k_e はもちろん気体によって異なり、一定気体では圧力に無関係で排気される容量に

Fig. 10. Semilog plots of ion intensity vs time of evacuation by the Bayard-Alpert type ionization gauge. Electron emission currents of the ionization gauge were 2 mA.

反比例しかつ電子電流に比例する。種類の気体について測定された電子電流 2mA の場合の k_e を Table 2 に示す。ただし、Table 2 の値はこの実験で使用した分析管部分の容積 (約 2l) についての数値である。

Table 2. Evacuation rate constants (k_e) of various gases by the Bayard-Alpert type ionization gauge (emission currents were 2mA).

Gases	k_e (analyzer volume/min.)	Relative rate
He	0.0199	0.123
Ne	0.0303	0.187
Ar	0.162	1.00
H ₂	>22.1	>136
CH ₄	1.92	11.8
CO	0.317	1.96
CO ₂	14.3	88.2

Table 2 には比較のためにアルゴンを基準にした排気速度定数 k_e の相対値も示してあるが、稀ガスについてはほぼイオン化確率の比となっており、電離真空計による排気は電離された稀ガスイオンがコレクターまたは管壁に電氣的に加速されて吸着することによるものである。静作動分析において一度電離真空計に吸着された稀ガスが容易に脱離しないことは、単なる吸着とは考えられない。稀ガスに比べて他の気体の排気速度はかなり大であり、かつ相対値は電離確率と関係がない。たとえば、CO はアルゴンの1.96倍であるが CO₂ は88.2倍、電離確率の小さいはずの H₂ は136倍以上である。したがって、これらの場合は接

触解離等を考えなければならない。ことに水素はいわゆるクリーンアップによると考えられる。問題は電子電流に排気速度が比例することであるが、電子電流の増加とともにフィラメント表面の温度も上昇しているはずであり、また電子電流の可変範囲が狭いことを考慮に入れると、必ずしも矛盾した結果ではないと考えられるが、稀ガス以外の気体に対する電離真空計の排気作用についてはさらに検討を要する。

5. 静作動分析における感度

アルゴン、ネオンおよびヘリウムの各種ガスイオンについて静作動分析における感度を測定した。まず主バルブを閉じ、電離真空計の電源を切り、イオン源を分析動作状態にし、特定の M/e のイオンがコレクターで検出されるように主磁場を調整し、記録紙を送り状態にして、次の2種類の方法によって測定した。

(方法Ⅰ) 2・3 に述べたガラス製グリースコックで作られた容積 1.005cc のガスベットの一定圧の稀ガスを取り、ガラス製グリースコックを開いて稀ガスを分析管内に送り込み、イオン電流の時間的変化を記録した。(方法Ⅲ) 動作動の場合に使用した 2.29cc/min の流量のガスリーク部分へガラス製グリースコックを開閉して一定量の稀ガスを封じ込め、ガスリークから分析管へ導入された稀ガスのイオン電流の時間的変化を記録した。このガスリーク部分の容積は 7.3cc である。

なおグリースコックに使用したグリースはアピエゾン N であるが、グリースから出るとと思われる炭化水素

Fig. 11. Change of $^{40}\text{Ar}^+$ ion intensity under static operation.

Curve (a): argon was introduced from a small gas pipette into the ion source and analyser tube, and the pressure in the gas pipette was $4.93 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$.

Curve (b): argon was introduced through a gas leak into the ion source and analyser tube, and the pressure in the gas leak region was $1.01 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$.

等のバックグラウンドは、静作動中無視しうる程度であった。

以上の2つの方法で静作動を行なった場合の ^{40}Ar のイオン電流の時間的变化を Fig. 11 に示す。Fig. 11 の曲線 (a) は方法 I によるものであり、(b) は方法 II によるものである。また、各一定容積に送ったガス圧は (a) が $4.93 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$ 、(b) が $1.01 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$ である。静作動における分析管内の容積は $2 \pm 0.1 \ell$ であり、分析管内のアルゴンの分圧は (a) が $2.45 \times 10^{-6} \text{ mmHg}$ 、(b) が $3.69 \times 10^{-6} \text{ mmHg}$ である。(a) の曲線は、ガス導入が急激でまずイオン源内を相等高圧のアルゴンが通過して分析管内に拡散するために、イオン源内の圧力は最初減少した後8分程度の時間によりほぼ平衡に達することを示している。また (b) ではアルゴンがガスリークを通して除除に分析管内に拡散されている。いずれの曲線も40分前後からイオン電流(圧力)が次第に減少している。ネオンおよびヘリウムについてもこのようなイオン電流の時間的減少はみとめられるが、アルゴンに比べると減少の程度は小さい。このような現象は器壁への吸着の他にイオン源内におけるイオン吸着も関係していると思われる。 ^{40}Ar の減少速度は電離真空計の 2 mA における排気速度の約 $1/20$ となっている。

以上の静作動分析について、アルゴン、ネオン、ヘリウムの各稀ガスの存在率の最も大きい同位体の感度を μccNTP あたりのイオン電流値で表わした結果を Table 3 に示す。Table 3 では方法 I に比べて方法 II が小さい値を示しているが、これは方法 II では分析管内における試料の平衡圧に達する時間が長いために、器壁への吸着およびイオン源におけるイオン吸着がより多く影響することによると思われる。なお、動作動分析の感度を比較するために、 2.29 cc/min の流量のガスリークを用いた場合の電流値をガス溜の容量 1ℓ の場合に換算して μccNTP 当りのイオン電流値として表わした結果を Table 3 のⅢに示す。I とⅢの感

度比を各稀ガスイオンについて取ると 8×10^3 の一定値を示し、方法 I では器壁への吸着およびイオン源におけるイオン吸着の影響はほとんど現われないと考えられる。また、I とⅢの感度比からわかるように、二次電子増倍管を使用せず通常の直流増幅器を使用した静作動分析においては、同一イオン量を得るために動作動分析に必要な試料量の約 $1/8 \times 10^3$ でよいことになる。すなわち、本研究に使用した $1.12 \times 10^{-14} \text{ A/div}$ の程度の普通の直流増幅器および記録計を使用しても、同位体比が著しく小または大ではない場合については、アルゴンで数 μcc 、ネオンおよびヘリウムで数十 μcc あれば静作動分析による同位体比測定が可能であることを示している。

なお、Table 3 の結果によると、 2.99 cc/min の流量のガスリークを使用した場合のイオン源内圧力はガス溜の圧力の 6.2×10^{-5} 倍になっていることがわかる。この結果は一般性はないが、本装置のように排気速度が比較的大きい装置ではイオン源内の気体の圧力と電離真空計による分析管内の圧力測定値との関係が求めにくいため、上記の値はイオン源内部の気体の圧力を知る上で重要である。

6. 結 語

本装置は真空紫外光による光イオン化の過程を研究することを主目的として製作されたものであるが、極微量試料用質量分析計としても使用しうるように設計されており、静作動と動作動の感度の比較からイオン源内の圧力についての知見を得るために、静作動分析の性能およびそれに付随した真空諸現象を本報において検討した。本報に報告した程度の焼出しにより動作動で $2 \times 10^{-9} \text{ mmHg}$ の真空度を得ることができ、静作動分析を行なっても比較的長時間バックグラウンドが増加せず、極微量試料用質量分析計として充分に使用しうることが明らかとなった。

終りに、同一型式の主バルブの使用を快く許可され

Table 3. Sensitivity ($\text{A}/\mu\text{cc NTP}$) of noble gases by static operation and the comparative sensitivity ($\text{A}/\mu\text{cc NTP}$) by dynamic operation.

	^{40}Ar	^{20}Ne	^4He
I, static operation*	6.39×10^{-13}	1.26×10^{-13}	6.92×10^{-14}
II, static operation**	5.30×10^{-13}	1.21×10^{-13}	6.70×10^{-14}
III, dynamic operation**	7.99×10^{-17}	1.58×10^{-17}	8.65×10^{-18}
Ratio I/III	8.0×10^3	8.0×10^3	8.0×10^3

* Gases were introduced from a small gas pipette into the ion source and analyser tube.

** Gases were introduced into the ion source and analyses tube through the gas leak of 2.29 cc/min flow rate.

た Max-Planck-Institut für Chemie (Mainz) の Prof. Hintenberger, 本装置の製作に当って御指導御援助を頂いた大阪大学緒方教授, 大阪大学岡野助教授, 日立製作所那珂工場牧野工場長, 日立製作所中央研究所只野副所長, 日立製作所中央研究所および日立製作所那珂工場の質量分析関係各位に深く感謝します。

文 献

- 1) A. Henglein und G.A. Muccini, *Z. Naturforsch.*, **15a**, 584 (1960).
- 2) H. Wänke und H. Hintenberger, *Z. Naturforsch.*, **13a**, 895 (1958).
- 3) T. Hayakawa, H. Hintenberger und H. Wänke, *Z. Naturforsch.*, **16a**, 844 (1961).
- 4) 岡野純, 他 5 名, 質量分析, No. 15, 16 (1960).
- 5) 後藤正之, 他 4 名, 質量分析, No. 14, 21, (1960).
- 6) T. Sugiura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1257 (1962).