スパーク型二重収束質量分析器における 質量スペクトルと Ilford Q—2 乾板の特性曲線

Characteristic curve for Ilford Q-2 Plate
on Double Focusing Spark Source Mass Spectrograph

須藤 恵美子*, 高橋 務*, 安田 至誠**
EMIKO SUDO, TSUTOMU TAKAHASHI, MAKOTO YASUDA

(1965年12月15日受理)

The characteristic curve for mass spectrum have been studied. The characteristic curve was effected by the optical system of the microphotometer. Long linear density region of the characteristic curve was got by the microphotometer with the narrow effective width of illumination area. On intensity scale, use of the isotope abundance ratio was better than use of the monitor current. The smooth characteristic curve was given by the two step method. γ and linear density region of Ilford Q-2 plate for platinum mass spectrum were following; $\gamma=0.8-0.9$, $D=0.4-1.0$.

The characteristic curve for mass spectrum was similar to one for radiant spectrum at 1,500Å region.

1. 緒 言

スパーク型二重収束質量分析器による元素の定量分析、および同位体存在比の測定において質量スペクトルの強度測定を行う。スパーク型二重収束質量分析器において、スペクトル線の強度を写真乳剤に写し、現像して、その黒度をマイクロホトメータで測定する。この際には使用する乾板のレスポンスを知るために、特性曲線(Hurter-Driffield 曲線)を求める。特性曲線は黒度 D と露光量の対数値 $\log E$ との関係曲線である。 E は光の強さ(I)と露光時間 (t)の積である。 E の与え方としては t を一定にして I を変化させる強度目盛と、 I を一定にして t を変える時間目盛とがある。分光分析においては、フィルタによる強度目盛と回転セクタによる時間目盛(真空紫外部では露光時間を変える)がよく使われている。特性曲線を求める場合には現像条件、波長(光の場合)黒度の測定方法等を規定しなければならない。

ところで質量スペクトルによる特性曲線を求める場合、 E としてモニタイオン量か、同位体存在化を用いている。しかしモニタイオン量と乾板に到達したイオ

ン量との間に比例関係があるかどうか、また与えられている同位体存在比が正しいかどうかには問題はある。しかし現在のところ他に方法がないので両者の方法を用いて特性曲線を求めた。検討を進めるにあたって分光分析用光源研究会が分光分析用乾板について検討して来た結果¹⁾²⁾を参考にした。

2. 写真乾板の黒度

2・1 黒 度 (D)

黒度について分光分析の教科書には

$$D = \log_{10} \frac{I}{I_0} \quad T = I/I_0$$

と書かれている。この場合 D は黒度、 I_0 はマイクロホトメータの光が乾板の感光していない部分を通過した時の光の強さ、 I は乾板の感光している部分を透過した光の強さである。一般に黒度は一義的にきまる量で、どのマイクロホトメータで測ってもその値が同じになると考えている人が多い。しかし黒度という物理量はとりあつかいがやっかいである。スペクトル線を記録している乾板乳剤は多数の銀粒子(Q-2乾板の場合 5μ 位)がランダムにちらばっている物体である。これらの銀粒子は光を散乱させる。乾板に非常に細い平行光を垂直に入射させると、透過光は入射した向きに進むだけでなく、銀粒子によってあらゆる方向に散乱される。透過光の分布のモデルは Fig. 1 のようにな

*金属材料技術研究所(東京都目黒区中目黒2-300)
National Research Institute for Metals(300, Nakameguro-20, Meguro-ku, Tokyo)

**理学電機株式会社拝島工場(東京都昭島市拝島町)
Haijima works, Rigaku-denki Co. Ltd. (Haijima, Akishima-city, Tokyo)

Fig. 1. Model of distribution of transmitted beam.

Fig. 2. Comparison of specular density and totally diffuse density.

る。入射した向きだけの透過光を測って得た黒度が平行光黒度であり、まわりの散乱光を全部含めた透過光を測って得た黒度が拡散光黒度である。したがって平行光黒度は拡散光黒度より大きい(Fig. 2)。

照明の方法および透過光を受ける受光体のおき方によって、得られる黒度は異なった値になる。よって黒度の値は測定するマイクロホトメータの照明光学系(例えば照明域の中)と測光光学系(例えば投影レンズ、スキャン・スリット等)の構造によって具体的にきまる。一般には質量分析に用いているマイクロホトメータは、平行光黒度に近い値を測定していると考えてよい。しかし拡散光黒度で目盛定めしてあるマイクロホトメータもあるから、注意する必要がある。

2・2 ザイデル黒度 (Δ)

乾板の特性曲線は、低黒度域(黒度0.3~0.4以下)では直線ではなくわん曲している。黒度0.3~0.4以上の

直線域と、このわん曲域を見かけ上一連の直線として、特性曲線をあらわすと便利であることが多い。このためには黒度(D)のかわりにザイデル黒度 $\Delta = \log((I/T) - 1)^{31}$ を用いる (Fig. 3)。

Fig. 3. Characteristic curves for D function and Δ function.

3. ミクロホトメータによる測定

3・1 照明域の影響

乾板上に撮影されているスペクトル線の中が50~100 μ 位でかなり細い。このような細い線像の黒度を測定する場合には、照明域の大きさによって生ずる散乱光の影響をできるだけ小さくする必要がある。この影響が入ると、マイクロホトメータの黒度特性の直線性が成立しなくなる。Fig. 4は照明域の大きさによって特性曲線がどのように変化するかをQ-2乾板に撮影した $^{57}\text{Fe}^+$ の質量スペクトルを使って調べたものである。一般に分光分析等ではスペクトル線の中がかなり細く、20~30 μ であるので照明域の影響は大き

Fig. 4. Influence of effective width of illumination area on characteristic curves.

Table 1 Experimental conditions (1)

Mass spectrograph	A.E.I. MS-7 mass spectrograph
Object slit	120 μ
Accelerating voltage	20 KV
Pulse length	25 μ sec
Pulse repetition rate	10-100 (c/sec)
Sample	Pt (Johnson-Mathey 1012)
Development	ID-19, 20°C, 5min
Microphotometer	A, B, C, D, E
Effective scanning slit	5 $\times$ 500~600 μ
Scanning speed	1 mm/min
Effective width of illumination area	A 50 μ , B 10 μ , C 400 μ , D 40 μ , E 4,000 $\mu\phi$

い¹¹²⁾。AEI 製 MS-7 型質量分析器では、主スリットが 120 μ であり、スペクトル線がかなり広くなることがわかる (Fig. 9 参照)。Fig. 4 より明らかなごとく照明域の中が 200 μ 位にならないと照明域の中の影響はあまりあらわれて来ない。

乾板の正しい特性曲線を得るためには、照明域の中をスペクトル線巾よりも小さくして散乱光の影響を除いてやる必要がある。

3・2 各種マイクロホトメータによる乾板の特性曲線

スペクトル線の黒度が測定するマイクロホトメータによって異なることは想像される。AEI 製 MS-7 型質量分析器で撮影した白金の質量スペクトルを、5 種の異なった光学系をもつマイクロホトメータによって測定し、特性曲線を比較した (Fig. 5)。スペクトル線は Pt^{+} のスペクトル線を用いた。横軸の露出量は $^{196}Pt^{+}$ と $^{198}Pt^{+}$ の同位体存在比を Step ratio にして目盛った。黒度はマイクロホトメータのスキャン・スリットの実効巾を 5 μ 位にしてスキャンして測定した。測定条件は Table 1 の如くである。

Table 2. γ and linear region of Ilford Q-2 plate on the five microphotometers

	γ	Linear region	
		Density region	Intensity ratio
A	0.79	0.50—0.92	1 : 3.5
B	0.78	0.47—0.89	1 : 4.0
C	0.60	0.35—0.74	1 : 4.5
D	0.53	0.34—0.68	1 : 4.5
E	0.31	0.22—0.47	1 : 5.5

Fig. 5. Characteristic curves on the five microphotometers.

Fig. 5 より明らかなようにマイクロホトメータごとに、かなり異なった特性曲線を示している。Table 2 は 5 種のマイクロホトメータによって得た特性曲線から測定した γ と直線域である。一般に測定者は一台のマイクロホトメータしか使用していない場合が多いので、マイクロホトメータによって特性曲線がどのように異なるものであるか、気がついていない。この結果によると特性曲線の形状 (γ および直線域) はマイクロホトメータの光学系および保守によってかなり異なるといえる。今後の検討は Fig. 5 の中で最もよい特性曲線の形状を示した機種 A によって測定した。

4. 異なった質量分析器による乾板の特性曲線

5 台の異なったスパーク型二重収束質量分析器を用いた。試料としては白金を使用した。横軸の強度は同位体存在比を用いた二段法、およびモニタイオン量を用いた二段法によって目盛った。Fig. 6a および 6b は両方法で描いた特性曲線である。Fig. 6a 中 C と E は $^{192}Pt^{+}$ のスペクトル線で横軸に直接モニタイオン量を目盛ってある。

Fig. 6. Characteristic curves for platinum mass spectral lines on the five mass spectrographs.

a) Two step method used for monitor current.
(C and E are directly plotted.)

b) Two step method used for isotope abundance ratio.

Fig. 7. Preliminary curve.

Fig. 8. Characteristic curve.

● Two step method used for isotope abundance ratio.
● To make with isotope abundance ratio directly.

同位体存在比を用いた二段法では、 ^{196}Pt と ^{198}Pt の強度の異なったスペクトル線対群より、Fig. 7 のごとき予備曲線を作成した。予備曲線の作成方法は同一条件で露出した ^{196}Pt 、 ^{198}Pt のスペクトル線強度（黒度）を横軸(DS)および縦軸(DW)にとり、その交点を結ぶ。白金の場合この線対が Step ratio として3.55 となり、同位体中最もよい Step ratio である。予備曲線から DS に対応する DW の点を矢印に従って求める (a b, ... e 点の座標を求める)。次に Fig. 8 の横

軸に ^{196}Pt 、 ^{198}Pt の強度比 (Step ratio) で等間隔に切り、DS, DW の求められた黒度を Fig. 8 の●印のごとく目盛ると、図のごとき特性曲線が作成される。Fig. 8 には同位体存在比をそのまま強度として用いる方法⁴⁾を同一グラフ上に示した。両者はよく一致している。なめらかな曲線を得るためにはむしろ二段法がすぐれているように思われる。

モニタオン量から求めた特性曲線と、同位体存在比から求めた特性曲線との間には差があるものもあ

Table 3. Experimental conditions (2)

Mass spectrograph	A	B	C	D	E
Object slit (μ)	100	100	—	40	120
Accelerating voltage (KV)	16	20	13.4	15	20
Pulse length (μsec)	6	20	300	20	25
Pulse peritition rate (c/sec)	10	10	60	3—100	10—100
Development	I D—19 21°C 3 min	I D—19 20°C 4 min	I D—19 20°C 5 min	I D—19 20°C 5 min	I D—19 20°C 5 min

A and B are the same type mass spectrographs

Fig. 9. Profiles of platinum mass spectral lines. Cross bar in profile of spectral line is width at half intensity. (A, B and E are single charge mass spectral lines, D is double charge mass spectral lines.)

Exposure: A 2×10^{-12} coulomb, B 3×10^{-12} coulomb
D 3.3×10^{-12} coulomb, E 3×10^{-12} coulomb

る。これはモニタイオン量を測定しているイオン電流の積分回路の測定誤差が出ているものと思われる。

理学電機 MP-3型 ミクロホトメータに黒度目盛回路を追加して、Table 3中の A B D E の四合の質量分析器で撮影した白金の質量スペクトルの形を描いた (Fig. 9)。縦軸が黒度目盛になっていることに注意してほしい。Fig. 9よりわかるように各機種でかなりスペクトル線の形は異なっている。これは機種によってイオン光学系に差があるものと思われる。

5. 結果の検討

乾板の特性曲線は種々の条件に強く依存することは前述したごとくである。Fig. 10は $3,000\text{\AA}$ と $1,500\text{\AA}$ のQ-2乾板の特性曲線である。 $3,000\text{\AA}$ の場合は鉄のホローカソードランプ⁵⁾を光源として、露光量を回

Fig. 10. Characteristic curves for $3,000\text{\AA}$, $1,500\text{\AA}$ and double charge platinum mass spectral lines. (microphotometer B)

転セクタで変えて撮影した。分光器は Shimadzu GED340 を使用した。 $1,500\text{\AA}$ の場合アルゴン気流中での銅のスパーク放電を光源とした。回転セクタまたはフィルタが使えないので露光時間を変えた。分光器は Shimadzu PGV300 を使用した。Q-2乾板の特性曲線は波長によってかなり異なる。乳剤番号、現像条件は同じようにしたが、現像場所が異なる。両者は波長による差と同時に $1,500\text{\AA}$ では乾板が真空中におかれている。そのため乳剤の写真作用に差が生じていることも考えられる。質量分析器の場合もやはり真空度こそ違うが、真空中に乾板をおいている。しかし質量スペクトルと $1,500\text{\AA}$ の光のスペクトルの間には特性曲線の形の上であまり差がない。それは光子とイオンのエネルギーの大きさの差よりも乾板のおかれている条件 (真空中) が潜像形成機構に影響しているように思われるが、真空中で撮影した $3,000\text{\AA}$ での測定値を持ちあわせないので現段階では明らかでない。

特性曲線において、質量スペクトルの場合露光量 It の代りにモニタイオン量をとることは、イオン量測定回路の信頼性が高い場合はよいが、測定誤差が入り易い。同位体存在比を用いた二段法の方が現段階では正しいと思われる。同位体存在比をそのまま目盛るより、同位体存在比を用いた二段法による方が、なめらかな曲線が描ける。白金の場合、 ^{196}Pt と ^{198}Pt の Step ratio が3.55であったが、さらに小さな比 (1.5~2.0) の方が測定点を多くとれる利点がある。したがってそのような同位体存在比になる同位体をもつ元素を使って、特性曲線を描いた方が便利である。

光の場合波長により特性曲線に差があるように、質量スペクトルの場合にもやはり質量数によって特性曲線に多少の変化があると思われる。その点元素の種類と特性曲線の関係を検討する必要がある。

6. 結 言

以上の検討の結果次のことが明らかになった。質量スペクトルのマイクロホトメータによる測定に際し、特性曲線の直線域を長くするためには、黒度特性のすぐれたマイクロホトメータを使用すればよい。スペクトル線の巾より照明域の巾が狭いことは必要条件である。マイクロホトメータの光学系のほこり等の汚れを除いて、そのために生ずる散乱光を少なくするなどの取扱上の注意が必要である。特性曲線の横軸として、モニタオン量を用いるより同位体存在比を用いる方がよい。同位体存在比を直接横軸に目盛って出来る曲線群の合成により特性曲線を作成するより、二段法による方がなめらかな曲線が描ける。白金の質量スペクトルによる特性曲線の γ 値および直線域は次の通りである。 $\gamma=0.8\sim0.9$, $D=0.4\sim1.0$ 。単に低黒度域の直線性を必要とする場合には、黒度 (D) のかわりにザイデル黒度 (A) を用いればよい。

最後にこの誌上をおかりして、貴重な試料である質量スペクトルを撮影した乾板をこころよくおかし下さった榎田勉 (京都大学理学部)、甲斐潤二郎 (三菱電機中央研究所)、山口直治 (八幡製鉄東京研究所)、小西文弥 (松下電器中央研究所)、井上俊夫 (中部電力総合技術研究所) の各氏に厚く感謝します。また御助言下さった中島篤之助 (原子力研究所)、田島又一 (富士フィルム研究所) の各氏、および乾板の撮影、測定に御協力下さった高橋正雄 (原子力研究所)、藤代芳正 (東京工業試験所)、松井浩 (神奈川工業試験所川崎支所)、上松英明 (理学電機)、長谷川功 (東京工業試験所) の各氏に厚く感謝します。

文 献

- 1) 光源研究会, 中島篤之助: 日本分光学会昭和 40 年講演会要旨集 **p4** (1965).
- 2) 安田至誠: 第 2 回分光分析用光源に関する夏期セミナー資料 **p 1** (1965).
- 3) A.S.T.M. E-2 Committee: *Method for Emission Spectrochemical Analysis* **p13** (1957).
- 4) 榎田勉, 小寺熊三郎: 質量分析, **12**, 1 (1964).
- 5) 高橋正雄: 分光研究, **13**, 102 (1965).