陰イオン表面電離法の同位体分析への応用

Applications of Negative Surface Ionization Method to Isotopic Analysis

谷 口 節 男*

SETSUO TANIGUCHI

質量分析における陰イオン表面電離法は実験的には電場と磁場を逆転すること以外陽イオン表面電離法と大きく異なるところはない。halogen の同位体分析には古くから陰イオン表面電離が用いられており、^{1,2)} halogen 以外の元素については最近 Newton らによって Silicon³⁾ にたいして可能であることが示された。我々も二、三の元素について試みたのでこれらの結果を合せて紹介しよう。

まずバックグランドイオンについて、ダブルフィラメント型のイオン源（日立製）を用いたときにえられたバックグランドイオンとその時間的な減少についての一例を Table 1 に示した。

この測定条件のもとではフィラメントから電子放射がおこっていると予想され、その低速電子により作られる陰イオンもあると考えられるので、気体用イオン源のソースマグネットを用いて、磁場をかけ電子放射をおさえた結果も最後に含めてある。Table 1 の結果によれば、 Cl^- イオン流は磁場をかけることによって減少しないが、 CN^- や残留ガスから由来すると思われるイオン種は可なり減少している。これは Cl^- と CN^- などではイオンの作られる場所が異なるため

あろう。つぎに元素について用いた試料の化学形と観測されたイオン種など簡単に上げる。

Boron—試料として $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を用いシングルフィラメント方式で BO_2^- イオンをえた。Boron については陽イオン表面電離で、同じ試料から Na_2BO_2^+ イオンがえられ同位体分析に用いられている。天然試料はほとんどが Na 塩であるが、K などでは陰イオン表面電離を採用した方があるいは有利かと考えられる。

Silicon—Newton によればイオン流検出部に二次電子増倍管を装着した装置で、三重フィラメント方式で、Cs-Silicate, K-Silicate, Na-Silicate の三つの Alkali Silicate について陰イオン表面電離を行ない Cs-Silicate を試料としたとき最も強い SiO_2^- イオン流がえられ、K-Silicate からはごく弱い SiO_2^- イオン流がえられただけで、Na-Silicate からは陰イオンは観測できなかった。この結果は試料化合物としてイオン化電圧のできるだけ小さい元素の化合物をえらぶことが有効なことを示している。

Chlorine—Shields⁴⁾ らは三重フィラメント型イオン源で試料として AgCl の NH_4OH 溶液 ($\sim 10^{-6}\text{g Ag}$) を用いて 10^{-12}A 程度の Cl^- イオン流れをえており、

Table 1. Background Ions

m/e	Ion	Ion intensity (arbitrary unit)			
		10 min. ($6 \times 10^{-6}\text{mmHg}$)	30 min. ($5 \times 10^{-6}\text{mmHg}$)	120 min. ($1 \times 10^{-6}\text{mmHg}$)	13 mm* ($3 \times 10^{-6}\text{mmHg}$)
12	C^-	1	0.2	—	—
16	O^-	3	1	—	—
24	C_2^-	18	12	6	5
25	C_2H^-	2	4	—	—
26	CN^-	118	28	12	10
32	O_2^-	10	6	—	3
35	Cl^-	250	105	31	206
37	Cl^-	80	33	10	68

Acc. V —2KV, Repeller V 3V, Temp. of ionization filament 1800°C.

* Source magnet was used.

* 大阪府立放射線中央研究所第2部（堺市新家町）
Dept. 2, Radiation Center of Osaka Prefecture (Shinke-cho, Sakai, Osaka)

Chlorineの同位体比の精密測定をおこなった。この際イオン化フィラメントにClが deposit したときはイオン化フィラメントから電子放射がおこるぐらいの温度にまで加熱しないとCl⁻イオン流は非常に弱いものしかえられなかった。又試料として Alkali Chloride を用いると数時間オペレートしたのちには精度の良い結果がえられなくなり、測定後イオン源やコレクター部のクリーニングを非常に厳密にやる必要があった。我々の実験は同位体比を精密にしらべたわけではないが試料としてNaClを用いたが特に deviate した同位体比は与えなかった。NaClを試料としたときのイオン化フィラメントの温度によるイオン化効率の変化はFig. 1のようであった。なおCl⁻イオンの他にClO⁻イオンも観測された。

他の halogen については

Fluorine ¹⁾	KF	F ⁻
Bromine ⁵⁾	KBr	Br ⁻
	AgBr	Br ⁻
Iodine ¹⁾	KI	I ⁻

とそれぞれのイオンをえている。

Cadmium — CdCl₂ を試料としてシングルフィラメント方式でCdO⁻, CdO₂⁻, CdO₃⁻, CdO₄⁻ イオンのイオンをえた、CdO⁻とCdO₃⁻イオンはフィラメント温度によってFig. 2のように変化した。なおCadmiumはCdSO₄にBoraxを併用して陽イオン表面電離でCd⁺がえられる。

Tungsten—イオン化フィラメントとして用いたWリボンからWO₆⁻, WO₈⁻が観測された。陽イオン表面電離でNa-tungstateを用いてNa₂WO₄⁺イオン、W-フィラメントからW⁺イオンがえられる。

Rhenium — Re フィラメント自体からReO₂⁻,

Fig. 1. Temperature dependence of the ionization efficiency of Cl⁻ ion.

Fig. 2. Temperature dependence of the intensity of Cadmium ion.

ReO₄⁻イオンがそれぞれえられた。

以上 halogen のほかに二、三の元素について陰イオンを観測したが、これら陰イオンより求めたそれぞれ元素の存在率はいずれも文献値に近い値をうることが出来た。

この他陽イオン表面電離の困難な Tellurium⁶⁾, Antimony⁶⁾あるいはSulfur,⁷⁾ Selenium⁶⁾, Arsenic⁶⁾などについても陰イオン表面電離の研究がおこなわれているようである。

終りに陰イオン表面電離の halogen 以外の元素への利用の可能性を考えて見よう、陰イオン表面電離においても非常に単純化された系について、イオン化度 α は次式で与えられるであろう。

$$\alpha = \frac{n_-}{n} = \frac{g_-}{g_0} \exp \frac{\epsilon(S - \varphi)}{kT}$$

ここでSは原子の電子親和力、 φ は仕事函数である。したがって陰イオン表面電離の場合も効率よくイオン化するためには $S - \varphi > 0$ でできるだけ大きい必要がある。

参考のためにいくつかの金属の仕事函数をTable 2に引用して見る。一方原子または分子の電子親和力は halogen についてのほかはあまり正確なデータはないようであるが、電子親和力の大きいと思われる halogen にして大体3~4eV程度であるから実際使用できるフィラメントの仕事函数から考え、halogen 以外の元素で、 $S - \varphi > 0$ でかつ大きな値のものが存在するかは大いに問題がある。

しかし我々が陰イオン表面電離の対象とするものは陽イオン表面電離の適用不可能なものや可能であっても効率の悪いものであって、これはいずれも halogen ほどでないにしても比較的大きな電子親和力をもつと思われるものが多く、原子イオンとしてでなく化合物

Table 2. Work function of metals

Electron emitter	carrier	Work function (ev)
W	W	4.54
W(酸化物)	W	9.22
Cs	W	1.36
Na	W	2.10
Ba	W	1.66

イオンをも含めれば大いに可能性があると思われる。

以上陰イオン表面離について簡単に紹介をいたしたが、このうち halogen についての結果以外は Preliminary な結果であって、同位体比の精密測定に利用するためにはさらに多くの研究が必要であろう。

参 考 文 献

- 1) Inghram, M.G., Haydon, R.J. "A handbook on Mass Spectroscopy" Nuclear Science Series Report No. 14 pp. 26, 27, National Academy Science-National Research Council Publication

311 (1954) U.S.A.

- 2) Turnbull, A.H. "Surface Ionization Techniques in Mass Spectrometry" U.K. Atomic Energy Authority Research Group Report AERE. R 4295 pp. 6-22 Harwell Berkshire (1963).
- 3) Newton, D.C., Sanders, J., Tyrrell, A.C., *Nature* **187**, 683 (1960).
- 4) Shields, W.R., Murphy, T.J., Garner, E.L., Dibeler, V.H., *J.A.C.S.*, **84**, 1519 (1962).
- 5) Catanzaro, E.J., Murphy, T.J., Garner, E.L., Shields W.R., *J. Research N.B.S. phys. & chem.*, **68A**, 593 (1964).
- 6) Bakulina, I.N., Ionov, N.I., *J. Phys. Chem.*, U.S.S.R. Reference 8) 参照
- 7) Bakulina, I.N., Ionov, N.I., *Dokl. Akad-Nauk SSSR* **116**, 41 (1957), *Soviet Phys. "Doklady"* **2**, 423 (1957).
- 8) Zandberg, E. Ya., Ionov, N.I., *Soviet Phys. Uspehki*, **67**, 255 (1959)