極微量試料用質量分析計の試作

A Mass Spectrometer for Ultra Trace Gas Analysis

津 山 齊*・岡 本 潤 一*・小 池 武**・森 戸 望***
HITOSHI TSUYAMA, JUNICHI OKAMOTO, TAKESHI KOIKE, NOZOMU MORITO

(1967年1月27日受理)

A mass spectrometer for the analysis of ultra trace samples of gases, particularly noble gases, is described. The mass spectrometer is 90°-sector type and its ion trajectory radius is 200mm. Its main parts are made of stainless steel. The vacuum system is extremely clean and easily maintainable. The evacuating system includes a molecular pump or a 3" oil diffusion pump (Apiezon oil C). By 48 hours evacuation and thorough bakeout, the ultimate pressure of the analyser in the order of 10^{-9} mmHg is attainable. The instrument may be operated in the static mode and the detailed procedure is described. The incremental characteristics of back ground peaks and the diffused peak of argon at $M_A=80$ were investigated. Fission product isotopic rare gases and isotopic ratios of uranium were determined.

1 緒 言

同位体存在比を利用した地質年代決定の研究や原子核崩壊過程におけるフィッションガスの定量等の原子力方面の研究分野においては、採取される試料が極めて微量であることが多い。そのため、従来の一般質量分析において行われている動作動方式による分析が困難なため、今まで専ら静作動可能な質量分析計が使用されてきている¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾。このような目的のための質量分析計を一般に極微量試料用質量分析計（極微量マスと略称）と称している。超高真空（ 10^{-9} mmHg以上）の実現とその残留ガスの分析が関心をもちたれるようになったが、この方面の研究にも低バックグラウンド、高感度の極微量マスの開発の重要性が痛感されるようになった。

我々はこの目的に合致した装置をすでに2, 3製品化してきたが、今回これらに対し大巾な改造を行ない、例えば超高真空到達時間の短縮を主目的とするなど、極微量マスの高性能化を試みた。

この極微量マスの検出感度等の応用実験として、ウラン燃料のフィッションガスの定量を行ない、おもにクリプトン、キセノンについて検出感度、分解能等の検討を行った。しかしフィッションガスの定量に関する結果と考案は極く簡単に記述する⁶⁾。ただ、この実験において試料中に不純物として存在したアルゴンガスによると思われる異常ピークが観測されたので、この現象の解明を試みた。この現象は質量分析計の立場からは興味のある問題でもあり、この極微量マスは静作動の実験ができるので、この種の実験研究には好都合な装置でもある。

* 日立製作所中央研究所那珂分室（茨城県勝田市）
Naka Branch, Hitach Central Research Laboratory. (Katsuta, Ibaraki)

* 日立製作所那珂工場（茨城県勝田市）
Naka Works, Hitach Ltd. (Katsuta, Ibaraki)

*** 日立製作所本社（東京都千代田区）
Main Office, Hitach Ltd. (Tokyo)

本試作極微マスの特長としては排気系に分子ポンプを使用したことが挙げられるが、到達真空度、到達時間、検出感度、分解能ともに既報^{2) 3) 4)}の極微マスの性能に匹敵するものと考えられる。

2 実験装置

2.1 一般設計事項

今回の試作の最大の目標は、全金属製で 10^{-9} mmHgの超高真空を極く短時間で得ることであって、下記の点について特に特長をもたせた。

- (1) 10^{-9} mmHg 以上の超高真空を目標とするが、真空度それ自体は現在特に目新しいことではないので、短時間でこの真空度が得られるようにする。
- (2) 分析管は加熱焼出を容易にするため、熱容量の小さいパイプ形とする。
- (3) 排気系は、静作動を可能とする。イオン源側およびイオンコレクター側の両側より排気できるようにする。
- (4) マスには従来用いられていない分子ポンプを使

用する。また油拡散ポンプとの比較実験が容易にできるようにする。

(5) イオン軌道半径、偏向角は従来の標準マス、すなわちそれぞれ200mm, 90° とする。

(6) イオン加速電圧を3000Vとし分解能、感度の増大をはかる。

(7) 二次電子増倍管を使用し感度、応答時間の向上をはかる。

2.2 分析部

分析部の外観写真を Fig. 1 に示す。分子ポンプの排気孔の位置の関係上、分子ポンプを分析部の真下に置いたため分析管の位置は床上約1.5mの高さとなった。Fig. 1は分子ポンプ使用時のものである。油拡散ポンプを使用するときは、分子ポンプ接続のフランジを閉じて、2個のトラップ間をベロー付パイプで接続する。

2.2.1 分析管

分析管の偏平部は内径42mm, 肉厚1.5mmのステンレスパイプを 90° に折り曲げ、外厚10mmに平たく

Fig. 1. Photograph of Mass Spectrometer

つぶしたものである。その両端をイオン源やイオンコレクターの取付用フランジのついた外径64mmのステンレスパイプに溶接して分析管の主要部分とした。この分析管は、イオン源とイオンコレクターの両側に排気孔をもち、また電離真空計用のバルブ(B-Aバルブ)が取付けられる枝管も取付けられている。イオン源はイオン源架台の上に組立てられたイオン源を分析管の両端に挿入して装着する方式であるが、イオン源に種々のアクセサリを取付けるために、本分析管は継手パイプを取付けられ、標準 T-2 形イオン源も簡単に取り付けられ、また光イオン化用イオン源、差動排気系等スペースを要する附属品も容易に取付けることができる。

各フランジには金属ガスケットを使用した。この締付け方は片面梯形突起、対向面を平面とした。アルミニウムガスケットを最初使用したが、すぐ軟化して交換時に問題があるので、現在は非交換部分は金、常時交換部分は銀ガスケット(0.2~0.4mmの厚さ)を使用している。今まで金属ガスケット用の締付部の方式および形状等についてはいろいろ発表されているが、この方式は工作法とその精度が余り厳密を要しないことおよび修理が容易であることが特長である。薄いガスケットの場合には2枚重ね合せてもよく、またガスケットの面仕方は市販の電極用の金属板で十分である。

ガスケットからの真空洩れは、締付けフランジが均等に押えられている限りまず問題はなかった。第1回の焼出しの後におこる熱的歪みによる洩れは、一寸の締めをすることにより大部分解決された。

2.2.2 電磁石

電磁石の強度は6500ガウス以上を得ることを目標とした。分析管の厚さ10mmであるので、電磁石のギャップは12mmとした。イオン加速電圧3000Vに対し $\max M/e300$ が測定できるようにした。電磁石は、分析管を焼出しする際引出せるように極く簡単な移動機構を採用した。また分解能調整時に、左右、回転、上下もごく簡単な機構で粗微動できるようになっている。

2.2.3 イオン源とイオンコレクター部

イオン源は市販日立 RMU-6D 形質量分析計に使用されていた T-2H 形イオン源である。これの性能、構造はすでに報告⁷⁾されているので説明は省略する。

イオンコレクター部は初め固定位置、固定幅のコレクタースリット、二次電子サブレッサ、ファラデーケージからなるものを使用した。コレクタースリットは終始 0.5mm のものを使用した。その後装置が

10^{-9}mmHg の超高真空がえられるようになったので二次電子増倍管を取付けた。この二次電子増倍管は Ag-Mg 製で電極10段、全印加電圧2000Vに対して利得約 10^4 であった。後段は日立 AU-12 形 VR アンプを用いた。雑音レベルはイオン電流に換算して 10^{-18}A の桁であった。

2.3 排気系

極微マスは、超高真空を得ることが第一の目的でもあるので特にその点に考慮をはらって設計した。本試作の排気系の系統図を Fig. 2 に示す。その特長として次の点があげられる。

(1) 静作動用の主バルブはイオン源側、イオンコレクター側の2ヶ所に取付けた。

(2) 分子ポンプを採用し、これにさらに液体窒素トラップが使用できるようにした。

(3) 油拡散ポンプと分子ポンプとを容易に交換できるようにした。

主バルブ(静作動バルブ)はステンレス製のパイプ状の円錐面に無酸素鋼球が挿入されて遮断する方式で、原理的な構造は阪大極微マス¹⁾のものと同一 Hintenberger 方式である。バルブは分析管等加熱排気時には開いたままで使用し、室温に下げてから開閉の操作を行うようにした。

使用した油拡散ポンプは東京真空製 OF120 形でアビエゾンCを使用した。

分子ポンプは、Fig. 1, Fig. 2 に示したが Pfeiffer 社(西独)の TVP500形を使用した。このポンプは回転子が1分間16,000回転するもので、排気速度は $500\text{m}^2/\text{h}$ 。所要電力量は330Wである。

分子ポンプの特徴として謳われている点を次に列挙する。

- (1) 油などの蒸気のない高真空がえられる。
- (2) あらゆる種類のガス、蒸気を一様に排気する。
- (3) 急に大気圧になっても故障しない。
- (4) 排気速度の圧力特性が、広領域で極めて平坦である。

このポンプ単独のテストを行なった結果、短時間で $10^{-9}\sim 10^{-10}\text{mmHg}$ に到達することがわかったので、分析計に取付けた。本ポンプは回転数が大きいことによる騒音が大きく、防音装置が無いので耳障りな感じを受けるのは欠点であるが、操作は極めて簡便であるので使い良い長所をもっている。

2.4 試料導入法

試料ガスの抽出、捕集および精製は、電気炉で加熱できる全ガラス製の試料ガス抽出精製装置で行なわれ

Fig. 2. Schematic View of Vacuum System

A: Ampoule for Sample, B: Ion Source, C: Valve, D: R.P., E: N Trap, F: Molecular Pump, G: Analyser, H: B-A Gauge, I: Collector, J: Valve, K: Geissler Tube, L: Valve, M: Dry Ice Trap, N: Valve, O: D.P., P: Valve, Q: R.P., R: Cock, S: Absorption Trap.

る。鉱物または照射核燃料試料より放出される試料ガスは、アルゴン、クリプトン、キセノンであるので、不必要なガス成分は固体炭酸トラップ、チタンフィラメント、タングステンフィラメント、金属カルシウム等により取除かれる。精製された試料ガスは、ブレイカブルジョイントの付いたアンプル内に直接、または活性炭に吸着せしめてアンプルへ封入する。この試料アンプルは Fig. 2 に示すごとく直接分析管に取付けて、分析管を排気後使用可能の真空度になってからブレイカブルジョイントを鉄片で破り静作動中の分析管内に直接導入する方式を今回は用いた。この方式は試料の導入量の調整ができないが、適度の標準試料を導入すれば、真空度の読みから、同位体希釈法を用いずに直接定量することも可能である。

2.5 電源部

本試作マスの電源部は前報⁷⁾のものとほとんど同じであるので、極く簡単にそのうちの主なものの仕様のみを述べる。

2.5.1 イオン加速電源

常用 3000V, 最高 4000V, 最低 1000V で 5 段切換とした。安定度は 2800V で 10^{-4} 程度、それ以上では 10^{-3} 程度であった。

2.5.2 電磁石励磁電源

励磁電流 10~270 mA を連続的に走査できる。同位体存在比を測定する場合には、一般に 5~10 回繰り返しスペクトルを記録するので自動繰り返し走査ができるようにした。また繰り返し回数を指定しておく、希望の回数だけ繰り返し、終ると記録計の紙送りも止まるようにしてある。

2.5.3 分析管加熱電源

分析管は、2KV の大容量低電圧トランスで直接通電することにより加熱される。分析管弯曲部の温度はこれにより 350°C 以上になる。他の部分も熱伝導により 80~200°C 位に加熱されるが酸水素バーナーにより焼出しを行なった。

2.5.4 イオン電流検出部

実験の初期には Cary の 31 形 VR アンプを使用した。検出電流は 10^{-16} A であるがあまり時定数が大きい (10 秒) ので不便であった。たまたま開発中であった 2 次電子増倍管が使用できるようになったので、日立製 AU-12 形 VR アンプ (検出電流 1×10^{-15} A, 高抵抗 $1 \times 10^{12} \Omega$, 応答速度 2 秒) と日立 VKP-21 形 (10mV full scale) 記録計を組合せて使用した。

3 実験結果

3.1 予備調整

装置の予備調整の目的で、分解能と感度について簡単に検討を行った。また表面電離形イオン源を用いてウランの同位体存在比の測定を行った際、イオン像とくにピークの裾引き (cross talk) に真空度の及ぼす影響について実験を行った結果について報告する。

3.1.1 水銀スペクトル

分解能チェックとして水銀のスペクトルを用いた。イオン加速電圧3000Vで、全電子電流を $60\mu\text{A}$ として実験を行った。試料導入系の水銀マノメーターの常温蒸気圧をガスリークを通して導入したときのスペクトルを Fig. 3 に示す。

Fig. 3. Mass Spectrum of Mercury

ここでイオン源のスリット巾Sは0.1mm、コレクタースリット巾Sdは0.5mmである。M/e198のピークで算出した実測分解能 R_0 は約560となり、ピークの形状から算出されるビーム巾Bwは0.18mmで、全収差 Σ は0.08mm位と考えられる。このときピークの裾巾での実測分解度は230である。

3.1.2 アルゴンスペクトル

次にアルゴンガスを導入して得られたスペクトルを Fig. 4 に示す。0.06%の存在度をもつ ^{38}A のピークが約15 div 測定されているから、0.3 div を検出限界としても10ppmの感度を示していることがわかった。この増巾器の入力抵抗は $10^{10}\Omega$ 、全電子電流は $60\mu\text{A}$ であるから、さらにこれらを増大して1ppmの感度まで向上させることは容易であると考えられる。 $^{40}\text{A}^+$ のピークの裾が ^{38}A に影響する割合は約2%である。

3.1.3 ウランのスペクトルにおける真空度と裾との関係

Fig. 4. Mass Spectrum of Argon

表面電離形イオン源を用いてウランの同位体存在比の測定を行った際に、大ピークの裾引き量と真空度との関係がこの装置でかなり明快に結論された。大ピークの裾引きが近接ピークのベースに重畳することは測定精度（とくにダブルコレクターを用いて比率を直読する測定法の場合）に悪影響を及ぼすので、極力裾引きを少なくすることが望ましい。この原因は一種の散乱現象であると考えられるが、今までそれを立証する確たる実験結果が示されていないかった。

われわれ幾多の実験の結果、裾引きの量は真空度に最も大きく依存することが推定されたので、本装置が静作動可能であることを利用して真空度との関係について検討を行った。Fig. 5 は真空度が裾引き量に及ぼす影響について実験したスペクトルである。排気しな

Fig. 5. Spectra of UO_2^+

がら 2.5×10^{-6} mmHgの真空度で測定したのが右側、
静作動バルブを閉じて 1.1×10^{-5} mmHgの真空度にな
った時の左側のスペクトルである。真空度1桁の
違いがかなりはっきり掘引量に影響することが立証さ
された。この対策としては、イオン源を開放的な構造
にすること、電極から放出されるガスをあらかじめ十
分放出させること、またはイオン源の近くに液体窒素
等のコールドトラップをおく等して真空度を向上させ
ることが重要である。

トリプルフィラメントの場合、レニウムリボン
($0.03 \times 0.8 \text{mm}^2$)をイオン化フィラメントとした。
6Aで 2205°C であった。イオン源内に組み込み $5.8 \sim 6$
Aで使用した。試料フィラメントにはタンタルリボン
($0.025 \times 1 \text{mm}^2$)を使用した。シングルフィラメント
法の場合には上記タンタルリボンを使用した。

Fig. 6. Mass Spectrum of UO_2^+

かくして十分の注意をはらって得られた UO_2^+ のス
ペクトルを Fig. 6 に示した。図に見るごとく掘引き
の問題は完全になくなった。ウランの同位体存在比を
表面電離法で測定した結果を Table 1 に示す。シン
グルフィラメント法ではイオン量を長時間一定に保つ
のに苦心した。トリプルフィラメント法ではイオン
量を多くすることができたが、幾分分解能が低下し、
また各電極に与える電圧の調整が面倒であった。数少
い実験ではあるが、タンタルリボンによるシングルフ
ィラメント法がイオン量、イオン量の安定性、分解能、
分析結果の再現性等で最もすぐれた結果がえられた。

3.2. 真空特性とバックグランド

3.2.1 排気操作と到達真空度

装置組立当初はメタルガスキットの締付け不良から
各所の小リークが重畳してリーク箇所の検出に苦心し
た。おもにアルコールを使用してB-Aゲージの変化か

Table. 1. Measured Isotope Ratios of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$.

S: single filament

T: triple filament

Mean S (%)	Deviation (%)	Filament
0.712	± 0.003	T
0.708	± 0.006	S
0.203	± 0.005	S
0.203	± 0.004	S
0.209	± 0.0008	T
0.201	± 0.002	T
0.460	± 0.012	S
0.433	± 0.003	S
0.438	± 0.002	S
0.395	± 0.002	S
0.431	± 0.004	S
0.460	± 0.006	T
0.868	± 0.007	T

ら各所のリークを探した。 2×10^{-8} mmHg程度までは
ごく簡単に到達するが、それ以上には仲々上らなかつ
た。現在では極めて簡単な操作によって容易に $1.5 \sim$
 3×10^{-9} mmHgの目的とする超高真空に到達するので、
この場合の排気操作についてのべる。油拡散ポンプの
場合も分子ポンプのそれと大差なかった。

一系列の試料の測定が終って、次の試料と交換する
ときは、装置の真空を破ってガラス細工を行なうので、
分析管全体に、空気と水分が入ることになる。試料取
付けが終れば、油回転ポンプで排気し、異状なければ
分子ポンプ（または油拡散ポンプ）を動作させる。

分子ポンプならば15分、油拡散ポンプならば約1時
間で 1×10^{-5} mmHgに達するから、ここで分析管の
焼出しを行なう。約1時間後分析管の中央部が 350°C
位になってから液体窒素トラップ、配管、試料部を水
素バーナーでかなり入念にあぶって焼出をつづける。
その状態から10分位後にB-Aゲージを働かせて真空度
を測定すれば、大概 $2 \sim 7 \times 10^{-6}$ mmHgとなる。この
際B-Aゲージの焼出しも十分行っておくことは重要な
操作であった。次にイオン源加熱ヒーターをつけてイ
オン源の焼出しを行なう。この操作を行ってから真空
度が 10^{-6} mmHgの桁に入るのに約1時間かかるが、焼

出し中に 5×10^{-7} mmHg 位になれば、焼出し温度を若干下げて終夜通電を行なう。翌朝になると $5 \sim 7 \times 10^{-7}$ mmHg になっているし、終夜通電をしない場合でも $1 \sim 2 \times 10^{-8}$ mmHg になっている。第2日目にもう一度同じ操作を行なってから焼出しを止めて徐冷すれば真空度は $3 \sim 8 \times 10^{-9}$ mmHg に到達する。かくして24時間後には超高真空マスとして概ね測定できる状態になる。この場合、分子ポンプでは液体窒素トラップを使用しなくてもこの程度の真空度に達するが、油拡

散ポンプの場合には除冷時に使用した。 $1.5 \sim 2 \times 10^{-9}$ mmHg の真空度は分子ポンプの場合第3日目の朝えられた。油拡散ポンプの場合の到達真空度は 6×10^{-9} mmHg であった。ただし分子ポンプの場合でもイオン源用加熱ヒーターを入れイオン源を加熱している状態では $2 \sim 3 \times 10^{-9}$ mmHg が到達真空度であった。

以上のように分子ポンプでも油拡散ポンプでも2～3日で $1.5 \sim 6 \times 10^{-9}$ mmHg の超高真空が得られたことは、大形金属分析管としては所期の目的を達成した

Fig. 7. Mass Spectrum of Back Ground (The Ion Source is at 250°C)

ものと考えられる。

3.2.2 動作動時のバックグラウンド

動作動の場合、 10^{-9} mmHg の真空度においても、バックグラウンドは大部分イオン源より生ずるものと思われる。たとえば、イオン源の加熱用ヒーターを使用してその温度を約 250°C にした時のバックグラウンドのスペクトルを Fig. 7, ヒーターなしでイオン源温度を約 150°C にした時のバックグラウンドのスペクトルを Fig. 8 に示した。いずれも 2 次電子増倍管を用いて測定した。Fig. 7, Fig. 8 を比較すれば、イオン源温度をあげると炭化水素と思われる高質量のガスが大量にイオン源から放出されることがわかる。Fig. 7 は M/e

100 までのイオンしか示さなかったが実際には M/e 200 まで同様のイオンが検出された。

低温度のときは、一般に低質量側の炭化水素類のイオン強度は高温のときの 100 分の 1 程度であることがわかる。とくに低質量側で注目されるのは、無機ガスでは M/e 32 のピークの挙動である。イオン源が高温のときは、極めて顕著に現われた。多分 O_2^+ であろうが、その根源については全く不明である。しかし実際には、静作動分析ではイオン源を加熱しないで測定するので一応問題としないこととした。このスペクトル中の大きなピークはよく知られているように炭酸ガス (M/e 44), 一酸化炭素 (M/e 28), 水 (M/e 18) と酸素

Fig. 8. Mass Spectrum of Back Ground (Ion Source at 150°C)

(M/e 32) であった。

極微マスのイオン源として、本実験に使用した T-2 形イオン源は、熱容量が大きく複雑な構造をしたもので必ずしも適当ではなく、本格的な実験を行なうためには Reynolds¹⁾ の使用したような焼出し容易な簡易形が望ましいと考える。

3.2.3 静作動時の圧力変化とバックグラウンド

真空度が 1.5×10^{-9} mmHg になったときから、静作動バルブを閉じて、分析管内の時間的な圧力変化をイオン源の温度条件をかえて、B-A ゲージで測定して得た結果を Fig. 9 に示した。静作動バルブを閉じると、

Fig. 9. Time Dependency of Analyser Pressure Under Static Operation

バルブの金属同志の“きしみ”からガスが放出して、常に一旦 $6 \sim 7 \times 10^{-8}$ mmHg に真空度が低下する。しかし極く短時間で少しよくなり、その後次第に真空度が低下する。一度よくなるのは B-A ゲージの附近の放出ガスの排気作用によるものと思われる。イオン源の各ヒーターを働かせていないときに静作動を行なうと、30分間は 10^{-9} mmHg を保つのに、イオン源のエミッション用ヒーターをともしとおおむね 1 桁わるく、 10^{-8} mmHg の桁まで低下する。さらに加熱用ヒーターを働かせたときは、かなり早く真空度は低下し、約 15 分で 10^{-6} mmHg の桁に低下する。これはイオン源からガスが放出されていることを証明するものである。

実際に静作動によって分析を行うときは、加熱用ヒーターをつけない中央の曲線の場合を使うのであるが、その時のバックグラウンドはメタンの外は大体無機ガスである。静作動時に最も急速に増大するのは M/e 28 のピークで大部分 CO である。B-A ゲージを切ると CO_2^+ は増大し CO は逆に減少する傾向を示し、 CO^+ の大部分は CO_2 のフラグメントの外に熱分解など、とにかく

B-A ゲージの白熱フィラメントに関連すると考えられる。

3.2.4 分子ポンプの性能

分子ポンプを使用した経験から次のことがわかり、質量分析計に十分使用できることがかった。

- (1) 到達真空度は、油拡散ポンプが 6×10^{-9} mmHg に対し、分子ポンプは 1.5×10^{-9} mmHg で、液体窒素を使用しなくても 3×10^{-9} mmHg であった。
- (2) 大気圧から排気して 10^{-6} mmHg に到達するのに約 10 分位である。油拡散ポンプでは約 2 時間要するのに比べ、特筆すべき長所である。
- (3) 当初心配された振動は、排管の一部をペローで接続することにより除去することができた。
- (4) 誤操作により突如として大気圧にしたことがあるが、問題なかった。
- (5) 騒音と高価な点が欠点である。

3.3 極微試料の測定

極微試料の分析としては、核分裂放出ガスの分析を行った。分析結果については谷口等⁶⁾が報告しているのでごく簡単に述べるに止める。

ウランの分裂過程において、熱中性子は U^{235} によって捕獲されて、これが U^{236} になり、 U^{236} は 2 箇のフラグメントに分裂する。

この過程は次式で示される。

ここで $Z_1 + Z_2 = 92$, $m_1 + m_2 + \nu n = 236$

そして初期の崩壊生成物 A, B はさらに β 崩壊を行ない、ついに安定同位体になることが知られている。核分裂放出ガスとして、キセノン、クリプトンがある。

二酸化ウラン 10gr を HTR 照射炉で 100KW において約 11 時間照射し、11 ヶ月放置した試料中 6.8gr を真空加熱抽出したガスをアンブルにつめたものを使用した。静作動された分析管に導入、得られたスペクトルを Fig. 10 に示す。Fig. 11 に試料中の不純物のスペクトルを示す。クリプトンおよびキセノンの同位体存在比はいずれも天然のものとは全く異なるし、また Thode 等⁸⁾の結果ともよく一致していることから核分裂放出ガスであることが明かである。クリプトンとキセノンのイオン化効率がほぼ同等と考えてキセノンはクリプトンの約 10 倍生成したことになる。不純物として、 CO_2 , A, CO, CH_4 であるが、 CO_2 , CO, CH_4 は静作動中に増大するもので試料の不純物の大部分はアルゴンである。

キセノンおよびクリプトンの標準ガス（一定量）をアンブルにつめ静作動を行って各成分の感度を求め放

出ガスの絶対量の半定量分析を行なった。放出ガス全量は $9.7 \times 10^{-6} \text{cc}$ であり、全部クリプトンとすると 2.6×10^{14} 箇に相当する。定量分析の結果クリプトンの総和 ($\text{K}^{83}, \text{K}^{84}, \text{K}^{85}, \text{K}^{86}$) は $3.7 \times 10^{-7} \text{CCNTP}$ 、キセノンの総和 ($\text{Xe}^{131}, \text{Xe}^{132}, \text{Xe}^{134}$) は $4.9 \times 10^{-8} \text{CCNTP}$ で、クリプトン、キセノンの総和は $4.2 \times 10^{-7} \text{CCNTP}$ であった。

この分析法は未だ予備実験の域をでていないので今後さらに詳細な検討を行う予定でいる。

3.3.2 本装置の検出限界

天然クリプトンの標準試料から、この装置の検出限界を求めた。 $7.9 \times 10^{-6} \text{CCNTP}$ を分析管に導入して、1div が $3.4 \times 10^{-15} \text{A}$ に相当する増幅感度で測定した。

Fig. 10. Mass Spectra of Fission Gases

このときクリプトンの全イオン量が 273div 測定された。これは $1.3 \times 10^{-12} \text{A}$ に相当する。また二次電子増倍管を用い 10^4 利得をかさず、0.2div を検出限界とすると $1.5 \times 10^{-12} \text{CCNTP}$ となる。原子数で約 3.9×10^7 箇となり Reynolds¹⁾ の検出限界に匹敵する性能であるといえよう。

3.4 質量数80の異常ピーク

核分裂放出ガスのスペクトル (Fig. 10) 中、 $M/e80$ の位置にブロードな異状ピークが測定された。質量スペクトルにおいて、一般にイオンの M/e は整数であるが、端数の質量位置に、また裾を引いたイオンが認められることがある。ダブルット、トリップレット等の多電荷イオンを除いてはこのイオンの生成される原因としては一般に真空度が悪い場合とか、真空が良くてもイオンが準安定状態になり易い場合などのように二次過程のイオン化現象でおこると考えられている。

この場合他のピークは正常ピークであるのに、このピークのみが特異な形状をしていることから、このピークは試料の不純物として圧倒的多量に混入しているアルゴンガスによるものと考えられ、その究明を行った。 $M/e20, 40, 80$ のピークの相互関係を検討した結果、ほぼ妥当と思われる結論が得られた。

次の項目について実験した。

(1) 圧力をかえる。

二次反応により生成され则认为られる $M/e80$ のイオンの生成量が、圧力 P に対し二次関数的変化をするかどうか。

(2) イオン加速電圧をかえたとき

イオンの運動エネルギーが衝突反応にどの程度影

Fig. 11. Mass Spectra of Impurities of Fission Gases

響するか。

(3) イオン化電圧をかえたとき

イオン化電圧により、生成されるイオンの種類が異ってくるから、生成される量と質とに対して、直接的な決め手となるかどうか。

M/e80のピークとして、一つは A_2^+ の生成が考えられる。または Mattauch等⁹⁾が既にイオンを解析しているように

のごとき荷電転移の現象である。今初速度をもたないで、質量 m_0 で電荷 n_0e のイオンが、加速電圧 V で加速され、速度 v を持ってイオン源スリットを通過して磁場の前までの飛行中に、中性分子と衝突して、電荷が ne 、質量が m となったときについて考えてみる。ただし、光速度を c として、磁場の強さを H とする。

電場 V で加速したときの運動エネルギーは、

$$\frac{1}{2} m_0 v^2 = n_0 e V$$

$$\frac{m_0}{n_0} v^2 = 2eV = k = \text{const} \dots\dots\dots (1)$$

磁場 H 中を、速度 v のイオンが円運動するとき、イオンの軌道半径を a とすれば、

$$a^2 = \left(\frac{m}{n}\right)^2 \cdot \left(\frac{c}{eH}\right)^2 v^2 \dots\dots\dots (2)$$

式(1)、(2)から v を消去すると、

$$a^2 = \left(\frac{m}{n}\right)^2 \cdot \left(\frac{c}{eH}\right)^2 \frac{n_0}{m_0} k$$

$$a^2 = \frac{n_0}{n^2} \cdot \frac{m^2}{m_0} \cdot \left(\frac{c}{eH}\right)^2 k \dots\dots\dots (3)$$

式(3)から見掛けの質量を M とすれば、次式となる。

$$M = \frac{n_0}{n^2} \cdot \frac{m^2}{m_0} \dots\dots\dots (4)$$

$A^{+2} \longrightarrow A^{+2-1}$ の場合は、Norton¹⁰⁾が行ったように、式(4)に $n_0=2$, $m_0=40$, $n=1$, $m=40$ を代入すると、次式のようにアルゴンの場合の見掛けの質量が80となる

$$M_A = \frac{2}{(1)^2} \cdot \frac{(40)^2}{40} = 80$$

このように、アルゴンの電荷転移によってM/e80の位置にイオンが観測される訳である。

3.4.1 圧力とM/eと20, 40, 80との関係

試料を静動作した分析管に導入して、圧力をB-Aゲージで測定し、 10^{-4} mmHg $\sim 10^{-5}$ mmHgの範囲内で変化したときの、イオン量と圧力との関係を Fig. 12に示す。イオン化電圧は70eVである。図においてM/e20および40のイオンの生成量は圧力と一次関係にある。しかしMA80のイオンの生成量は20および40のよりも圧力に対する増加率が大きいことを示している。80のカーブが20および40のカーブの約2倍の勾配を示

Fig. 12. Pressure Dependency of Ion Current

しているから圧力に対して二次曲線であることが認められる。測定値のバラッキは圧力の測定の不正確さによるものである。すなわちMA80のイオンは二次反応によるものと判断される。

3.4.2 イオンの加速電圧とイオン量との関係

Fig. 13 にイオン加速電圧と各イオン量の比との関係を示した。これから20/40の値がイオン加速電圧によらず一定であることは妥当な結果である。80/20および80/40は加速電圧に比例して増大していることがわかった。つまりMA80のイオンはイオン加速電圧に密接な関係があることがわかる。このことはイオンの速度とM/e80の生成のための二次反応の衝突断面積の関係を示すのであろうが測定精度等不充分のため細かい議論はこの際控えたい。

3.4.4 イオン化電圧との関係

A_2^+ のイオン化電圧は15.06V, A^+ は15.76V, A^{++} は43.38Vである¹¹⁾。M/e80の位置に観測されるピークの生成には次の2つの反応が考えられる。

Fig. 13. Characteristic Curves of Ion Current Ratio vs Ion Acceleration Volt

ここでイオン化電圧約43V以下でM₄₈₀が出現すれば、これは(B)反応によるA₂⁺イオンであるとはほぼ断定できる。また(A)反応であればA⁺⁺のイオン化電圧43V以下ではM₄₈₀は生成されず、43V附近より急激にイオンが生成されるはずである。

Fig. 14にM₄₈₀とM/e20のいわゆるイオン化効率曲線を示す。イオン化電圧は特に校正してはいない。

Fig. 14から分るようにM/e20とM₄₈₀のイオン生成量とイオン化電圧との間には全く異った現象を示している。(I)の部分のM₄₈₀のイオンの出現電圧は約15Vであり、これから急激に増大し、20~30Vで一定となり、それからまた減少している。これは Melton

Fig. 14. Ionization Efficiency Curves of Argon

等のA₂⁺の生成カーブと傾向がよく一致しているのでA₂⁺であるといえる。すなわち(I)の部分は(B)反応によるA₂⁺である。一方(II)の部分は(A)反応が大部分である。これはA⁺⁺のイオン化電圧と(II)の部分の延長から求められる出現電圧とがほぼ一致することからも証明し得る。(I)と(II)の谷は(I)と(II)の重畳と考えられる。かかる曲線はM₄₈₀のイオンがA₂⁺かA⁺²⁻¹を決定する重要な測定結果と思われる。

Fig. 15はイオン化電圧が25Vと70Vのさいのピークの形を比較したものである。25Vの場合は(1)の(B)反応によるA₂⁺イオンで鋭い形をしている。これはイオン化箱内でアルゴ原子と励起されたアルゴン原子とが衝突して生成されたA₂⁺イオンが加速されるからで

ある。70Vのときはブロードなピークである。ブロードになるのは一般に散乱現象と考えられる。とくに低質量側に尾を引くのは、Mattauch等のいう磁場の洩漏効果の外に、電荷転移の間に速度変化したためである。

電荷転移の間に、速度が β ($0 \leq \beta \leq 1$) だけ変化して $v = v_0(1 - \beta)$ となったとすると、式(4)は次のごとくなる

$$M = \frac{n_0}{n^2} \frac{m^2}{m_0} (1 - 2\beta) \dots\dots\dots (5)$$

β が連続的な値をとるので低質量側に尾をひいたピークが観測される。

Fig. 15. Mass Spectra of Argon, M_A=80

4. 結 言

本装置はすでに製品化されていた日立極微マスによる実験をもとにして改良されたものである。金属製分析管を用いた極微マスとしてはほぼ満足すべき性能をうることができた。実験結果として、核分裂放出ガスの分析では未だ予備実験の段階にすぎないが、試料の作製、測定上の問題点を見出すことができた。また真空度の分解能に与える影響およびアルゴンの異常ピーク等の解明実験を有効に実施できた。

終りに、本試作研究において御指導、御討論頂いた阪大緒方教授、阪府大早川教授、都立大鹿又教授、またウランの分析の際御尽力くださった原研小森研究員に深謝する。

本研究は当日立中研只野技師長、阿部主管研究員の御指導の下に行われたもので、神原所長、谷口主任研究員にはフィツシヨングスの測定について直接御指示を仰いだ。また広瀬研究員、土井研究員には実験上多大の御援助を頂いた。その他本装置の設計製作を担当され、応用研究についても、種々御指導下さった当所

那珂工場の牧野工場長，野田主任技師，中島技師その他関係者とともにここに厚く御礼申上げる。

文 献

- 1) J. H. Reynolds, Rev. Sci. Instr., 27, 928 (1956)
- 2) 岡野純他，質量分析，No. 15, 16 (1960)
- 3) 岡部純他，質量分析，No. 18, 87, (1961)
- 4) 後藤正之，質量分析，No. 18, 95, (1961)
- 5) 杉浦俊男他，質量分析，No. 24, 141 (1964)
- 6) 谷口薫他，質量分析，No. 27, 163 (1964)
- 7) 津山齊他，質量分析，No. 11, 39 (1958)
- 8) H. G. Thode et al., Canad. J. Research, 25, sec A. I (1947)
- 9) J. Mattauch et al., Physik Zeits., 40, 16 (1936)
- 10) F. J. Norton, Natl. Bur. Standards Circ. No. 522, 201 (1953)
- 11) F. H. Field et al., Electron Impact Phenomena 217 (1957)