動作動方式による極微量気体試料の質量分析

Mass Spectrometer for Small Gas Samples

第2部 極微量試料の定量分析

Part 2. A Quantitative Analysis of Small Gas Samples

横 田 勉*

Tutomu Makita

(1959年8月4日受理)

A small ampoule containing a very small amount of gas sample is introduced into the small sample reservoir of the panoramic mass spectrometer described in our preceeding paper. At the moment when the ampoule is broken, the rapid scan is started and a series of rapidly decreasing peaks on the cathode ray tube are photographed in rapid succession, say, every one second. This dynamic operation will minimize undesirable effects due to adsorption and desorption on the part of the analyser tube and the cumulative change caused by the filament which are unavoidable in the static operation. The present method has been cursorily to our satisfaction with neon samples about 10^{-6} ml NTP.

1. 序 言

質量分析計を動作動方式で使用して極微量気体試料を定量分析する研究を行い、すでに 2×10^{-4} ml NTP 程度までの試料を ± 0.5 モル%の確度で分析する方式として「質量分析計用微量気体試料導入装置」¹⁾を報告した。さらにイオン電流走査時間を極端に短縮して極微量試料を定量分析するための装置を試作してその結果をこの報文の第1部「直視型質量分析計の試作」²⁾に報告した。この装置はまだ性能の不充分な部分が多いが、現状でも 10^{-6} ml NTP 程度の試料を定量分析でき、将来改造すれば同様の分析

Fig. 1. Schematic diagram of apparatus.

L. Gas Leak
S. Iron Slug
P.T. P_2O_5 Trap

SS. Oscilloscope
STW. Saw toothed wave generator
TCG. Thermocouple gage
A₁ Ampoule

原理によってさらに微量の試料の定量分析もできることがわかったのでここに報告する。

* 京都大学理学部化学教室 (京都市左京区吉田)
Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto
University (Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto)

2. 動作動方式質量分析計による極微量気体試料の定量分析法

2.1 分析の原理と試料導入装置

鋸歯状波電圧走査を行う直視型質量分析計を使用して極微量気体試料を定量分析する方法の原理とそれにもとづく試料導入装置について以下のべる。

(1) まず極微量気体試料の入った小さいアンプールの破らずに直視型質量分析計の極微量試料留に入れる。

試料アンプールのAは内径3mm長さ約20mmのガラス管を用いた。その一端はFig. 2のようにプレカブル・シールしておく。これはガス・バーナで熱して軟かくし、肉薄にふきながら細く引いた後に「く」の字形に屈曲させてつくる。軟かく熱したガラス管をそのままで引いたものでは比較的肉厚となって、あとで鉄片Sを落下しても破壊されないことがある。普通使っている球形のプレカブル・シールははなはだ破壊しにくい。この「く」の字になった細管の断面を円形でなく扁平にしておけば、落下距離を短くすることができ、したがって試料留のdead spaceをそれだけ減することができる。

Fig. 2 Ampoule for the sample

極微量試料留の容積V (Fig. 1でコックC₁とガス・リークとの間の容積)はできるだけ小さくするのがよい。また試料のアンプールの破らずに入れることができるようにする。そのため摺合をもったガラス管Rにアンプールのを入れてとりつけるようにした。なお有効試料留容積は8mlであった。

(2) さて試料留を充分に排気したのちその中に入れてあるアンプールのプレカブル・シールを破壊すれば、ただちにオシロスコープにマス・スペクトラムが現れる。

試料留は水銀拡散ポンプで排気した。10⁻⁵mm Hgまで排気して20分以上排気を続ける。この間に、直視型質量分析計の走査範囲、イオン電流増巾器の感度、オシロスコープ*の感度その他を調整しておく。

充分に排気した後に試料留のポケットPに入れておいた鉄片Sを磁石でひき出しておとしプレカブル・シールを破壊する。このときなるべく根元まで破壊されるようにしておく。

プレカブル・シールが破壊されるとただちにオシ

ロスコープにマス・スペクトラムが現れる。なおイオン加速用鋸歯状波の周波数には60c/secを使用した。予め調整しておいたイオン検出装置の感度が高すぎて、定量する成分のイオン・ピークがブラウン管からスケール・アウトするときはただちに感度をきりかえる。

(3) 分析管を排気しつつづけているうに試料留容積が小さいのでピークの高さは迅速に減少する。しかし直視質量分析計の走査時間は極めて短いので、このマス・スペクトラムの急速な時間的変化を写真に記録できる。

動作動方式による気体試料の質量分析法は、静作動方式³⁾に対応するものであって、通常の分析のように分析管を排気しながらガス・リークを通して試料をイオン化室におくる。

静作動方式では分析管壁への試料の吸着、器壁から脱離する気体や電子衝撃および赤熱フィラメントによる試料の変化物の累積によって定量分析が困難になるが、動作動方式では分析管を排気しつつづけているのでこのような困難を極めて小さくすることができる。

イオン・ピークの高さを5%の精度で読むためには、現在の通常の質量分析計では10⁻⁴~10⁻³mm Hg以上の試料留内分圧が必要である。そのため10⁻⁶ml NTP程度の場合は試料留容積Vを数ml程度に小さくしなくてはならぬ。一般に使用されているガス・リークのコンダクタンスは0.2ml/sec (Neについて)程度であるから、8ml試料留では数十secで試料圧は半減してしまう、Fig. 3参照。

直視型質量分析計では走査時間を極めて短くすることができる²⁾。われわれは一応60c/secの鋸歯状波電圧走査にしてカメラのシャッター速度1/40secで撮影した。

すでに以前から直視型質量分析計は実用化されており、また国内においても多くの研究がなされている^{4)~8)}。しかしその目的とするところは殆んどが迅速に組成の変化する試料の簡便な分析であって*、極微量気体試料を動作動方式で定量分析するという目的をもって行われたものではなかった。

(4) あらかじめ組成および圧力のわかった極微量気体を標準試料として同様なアンプールの封入し、(2)(3)にのべたと同一の操作で測定して検量しておけば、未知試料の場合プレカブル・シールを破壊して一定の短時間後のピークの高さの比から定量できる。

標準試料のアンプールの封入法。まず試料瓶からガス・ピペット(容積5ml)に採取した試料の圧力を水銀Uマノメタで読みとり、容積2lの試料留に入れたと

* 文献 6) は同位体存在比を直視型質量分析計で測定する研究である。

き分圧がほぼ $10\mu\text{Hg}$ 程度になるようにする。つぎにアンプール ($A_1, A_2, \dots$) を充分に排気したのちコック C_3 および C_8 をあけて20分間程度放置したあとアンプールを封じ切る。

2.2 直視型質量分析計

極微量試料分析のために試作した直視型質量分析計本体の詳細については「第1部」²⁾ にのべたが、これはイオン軌道偏倚角 60° 、曲率半径 125 mm 、分解能約50、永久磁石使用、 20 c/sec から 2 kc/sec までの鋸歯状波電圧走査とオシロスコープによるイオン検出のほかに通常の電圧走査をして記録計でマス・スペクトラムをペン描きすることもできる。

3. 定 量 分 析

3.1 極微量標準試料の分析

アンプールに入れたネオン標準試料* を装置にかけるとブラウン管に Fig. 4 のようなマス・スペクトラムがえられる。現在の装置ではこの $^{20}\text{Ne}^+$ のピークの高さは、約 30 sec 程度で半減するが、この時間的变化は一例として Fig. 3 (I) のようである。縦軸にはコレクタで検出したイオン電流を対数目盛でとり、横軸にはアンプールのプレカブル・シールを破壊した瞬間からの時間 t (単位 sec) をとってある。これらの減少曲線は直線に近く、とくに $t=0\text{ sec}$ の近くでも減少のなめらかさがあるので、分圧の測定には $t=0$ のときの値 (初期イオン電流) をとることにした。

3.2 感 度

Fig. 3 The decreasing curves of ion peaks for various samples

- (I) Standard sample of neon
- (II) (IV) Mixtures of neon and water
- (III) Pure neon

* 標準試料として使用したネオンは CEC 21-401 質量分析計で検査したが純度 99.99% 以上で水を含んではいなかった。

Fig. 4 Oscilloscope photograph.

動作動方式極微量質量分析計の感度, S_μ , としてアンプール中の成分量, Q (ml NTP) あたりのコレクタに検出したイオン電流, I (A), ただし $t=0$, で表すとすればつぎのようになる。

$$S_\mu = \frac{I}{Q} \quad (1)$$

現在の装置の実測値はネオンについて

$$S_\mu = 5 \times 10^{-9} \text{ A/ml NTP} \text{ となる。}$$

なおこれを通常使用されているいわゆる総合感度, S_p , すなわち試料留中の試料圧, P (μHg), あたりのイオン電流 I (A) で表すと

$$S_p = \frac{I}{P} \quad (2)$$

であって、現在の装置の実測値はネオンについて

$$S_p = 5 \times 10^{-14} \text{ A}/\mu\text{Hg} \text{ となる。}$$

3.3 分析例

アンプールに入った未知試料 (主成分はネオン) を標準試料と同様の方法で分析してマス・スペクトラムの時間的変化をみると Fig. 3 (II) (III) (IV) のようになった。前述の感度 S_μ により試料量を算出したものを Table I にあげる。試料 (III) ではネオン以外の成分は検出できなかったが、試料 (II) および (IV) ではネオンと同程度の H_2O^+ のピークが現れた。これはアンプールをつくる時水が入っていて充分に排気されていなかったものである。この水のピークは Fig. 3 (V) にしめすようにプレカブル・シールを破壊して時間とともに増加し、 20 sec 後にはほぼ一定となり約5分間後もほとんど変化しなかった。したがってかなり多量の水が存在していたと考えられる。

4. 考 察

4.1 定量分析の限界

Table I

Sample	Quantities of neon in the ampoules	Component
I	$8.1 \times 10^{-6} \text{ ml NTP}$	Neon
II	10.2×10^{-6}	Neon and water
III	14.2×10^{-6}	Neon and water
IV	8.8×10^{-6}	Neon

現在の感度 S_{μ} は前記のように $5 \times 10^{-9} \text{ A/ml NTP}$ であるが、オッシロスコープのピークは $1 \times 10^{-15} \text{ A/mm}$ にあたるので、 $2 \times 10^{-7} \text{ ml NTP}$ のネオンは $\pm 10\%$ の精度で定量できるはずである。

さらにイオン源の優秀なものを使用すれば総合感度 S_p は 50 倍にはできるから $1 \times 10^{-8} \text{ ml NTP}$ のネオンが定量できる予定である。

また 2 次電子増倍器を使用して計数法でイオン電流を測定すればさらに微量の試料*をも分析できるであろう。

4・2 イオン・ピークの減少について

質量分析を通常の方法で使用して 3 l 試料溜中の特定成分 (例えば Ne) のピークの頂点を連続的に記録しているとき、ネオン以外の異成分気体 (例えば CO) を 3 l 試料溜に加えると、ピークの高さは一瞬急に増加した後数秒後にはもとと同じ高さまたはそれより僅か低くなることがある。この急激な増加はガス・リーク入口での圧力が一時急増したためであると考えられるが、プレカブル・シールを破壊して一時に試料を取り出すときにも類似の現象があることをおそれた。しかし実際に分析してみると Fig. 3 のようにプレカブル・シールを破壊して 1/10 sec 以内で記録したピークは以後のピークに比べて急激な変化をせずすこぶる滑らかであった。したがってブラウン管にピークが現れるのを認めるとただちに撮影したマス・スペクトラムを $t=0 \text{ sec}$ としてこれを基準として定量した。

Fig. 3 のように、(I) および (III) の 2 本の減少線の垂直距離はどの t においてもほぼ等しい。また (II) および (IV) の垂直距離もほぼ等しい。ただし水を含んだ試料の Ne^+ の減少、(II) および (IV) は水を含まない純ネオン試料の Ne^+ の減少、(I) および (III) にくらべて僅かに減少率が大きい。これと類似の現象として、3 l 試料溜中のネオンを分析してピークの頂点の時間的減少を測定しているとき、同程度の分圧の

* このときバックグラウンドのピークによる影響が小さいことが必要である。

一酸化炭素を加えるとこの減少率が増すことを認めている。これらはいわゆる干渉⁹⁾によるものと考えられるが、さらに各種成分について検討する必要がある。

4・3 改良を要する点

極微量試料を動作動方式質量分析計で定量分析するために、われわれの装置の次のような点を改良すればさらに微量な試料も分析できるであろう。

(1) 試料導入系の改良

グリーズを必要としないコックを使用する。

試料溜とイオン化室の間のガス・リークをとりのぞく。

(2) 直視型質量分析計の改良

再現性がよくて、コレクタに到達するイオンをできるだけ多量につくるイオン源を使用する。

排気系の性能を向上させてバックグラウンドをすくなくする。

断続イオン電流の交流増巾器をさらに高感度にする。

5. あ と が き

本研究を行うにあたり終始懇篤な御指導を賜った京都大学理学部佐々木申二教授に深く感謝いたします。また実験にあたり御援助いただいた京都大学理学部化学教室岩佐仁雄氏、飯島孝志氏に厚くお礼を申し上げます。なお本研究費の一部は文部省科学研究費によった。

文 献

- 1) 楨田勉：質量分析, 12号, 49 (1959)
- 2) 佐々木申二, 楨田勉, 岩佐仁雄, 石原良一, 飯島孝志：質量分析13号, 48 (1958).
- 3) J. H. Reynolds: Rev. Sci. Instrum., **27**, 928 (1956).
鹿又一郎, 金子洋三郎, 小栗多計夫：質量分析, 13号, (1959); 緒方惟一, 岡野純：私信。
- 4) A. T. Forrester, W. B. Whalley: Rev. Sci. Instrum., **17**, 549 (1946).
- 5) W. Siri: Rev. Sci. Instrum. **18**, 540 (1947).
- 6) 江副博彦：質量分析, 1号, 27, (1953).
- 7) 一宮虎雄, 中川喜策, 小池康博：質量分析, 1号, 36 (1953).
- 8) 後藤正之：質量分析, 8号, 30 (1957).
- 9) 例えば G. P. Barnard: Modern Mass Spectroscopy. p. 65 (The Institute of Physics, London) 1953.