静作動質量分析計によるB-A計の吸着の研究

Mass Spectrometric Study on Adsorption by B-A Gauge

鹿 又 一 郎*・小 栗 多 計 夫*・金 子 洋 三 郎*

Ichiro Kanomata, Takeo Oguri, Yôzaburô Kaneko.

(1959年7月14日受理)

The pumping action of the Bayard-Alpert gauge (B-A gauge) operated in ultra high vacuum was studied by use of a statically operated mass spectrometer. The sample gases measured were rare gases, carbon monoxide, nitrogen and methane, all of which are analyzable by static operation.

The results are summarized as follows; The electrical pumping speed of the B-A gauge for A, CO, and N₂ were 0.050, 0.06 and 0.12 l/sec, respectively. The power of chemisorption of CO on the clean surface of Mo and W was remarkably large, and the rate of chemisorption to the electrodes of the B-A gauge was about 1.5 l/sec, but not chemisorbed on the glass surface. N₂ was chemisorbed on the clean surface of W, but not that of Mo. No chemisorption of rare gases on the clean surface could be observed.

1. 緒 言

静作動質量分析計においては、その真空度の測定に用いる B-A 計 (Bayard-Alpert gauge) の動作中の挙動はもちろん、動作していない時の挙動を知ることでも大切である。また B-A 計の挙動は分析計のイオン源の状態を拡大していると考えられるから、これを観測することはわれわれにとって興味ある問題である。B-A 計は動作していないときでも清浄な表面により吸着を起すが、従来この状況を知ることは困難であった。幸い静作動質量分析計は数種の気体に対して吸着が少ないので、これを真空計として動作させ、B-A 計の動作非動作に無関係にこれらのガスの吸着状況を知り得た

のでこれらについて報告する。

2. 実験装置

Fig. 1, Table 1 に装置の概略を示す。B-A 計の吸着の測定はバルブ VA の開閉によって行う。

ここで吸着の少ない真空計として用いられた静作動質量分析計(1)について略述する。この分析計は電気炉によって真空系全体を 300°C に加熱排気し、排気バルブ VP を閉じて内部の真空度が低下しないようにする。この状態でバルブ Vs を開けて μcc N. T. P. の試料を導入し、バルブ Vs を閉じて試料を分析管内に封じて測定する。このように試料を有効に用いるため、アルゴンに対して $1.3 \times 10^{-9} \text{cc N. T. P.} / 100 \mu\text{V}$ (電子

流 0.7 mA, 電位計高抵抗 $10^{10} \Omega$) の感度であって、従来の質量分析計の 15,000 分の 1 ぐらいの試料で同程度の測定が可能である。ガラス製グリーズレスバルブのコンダクタンスは $1.0 \times 10^{-5} \text{l/sec}$ と測定され、したがって分析管内の圧力が 10 分間に 1% ぐらい低下する程度で充分実用になる。充分な加熱排気によって分析管は動作状態のままでバルブ VP を閉じて $1.1 \times 10^{-9} \text{mm Hg}$ (B-A) [$2 \times 10^{-9} \text{mm Hg}$ (Mass)] $\sim 3 \times 10^{-9} \text{mm Hg}$ (Mass) の超高真空を 2 時間程度維持することができる。これは B-A 計を電子衝撃で赤白熱して電極面を清浄にしてあるため、残留気体の主勢をなす CO が電極面に化学的に吸着されてしまうからである。バルブ VA を閉じてしまうと 10 分間に CO が $1 \times 10^{-7} \text{mm Hg}$ (Mass) 程度に増加してしまう。

Fig. 1. Schematic drawing of the apparatus.

* 東京都立大学 理学部 物理学教室(東京都世田谷区深沢町)
Department of Physics, Faculty of Science, Tokyo
Metropolitan University (Fukazawa-cho, Setagaya-ku,
Tokyo).

Table 1. Outline of the Mass Spectrometer

Analyzer tube	
All glass (Chemical silvering)	
Orbit radius	11 cm
Angle of deviation	60°
Ion accelerating voltage	500 V
Emission current	Max. 3 mA
Electromagnet	
Pole gap	15mm
Field intensity	Max. 5 k gauss
(Equivalent M/e=200).	
Magnetic scanning	
Resolving power	60
Evacuating system	
60 mm ϕ Hickman pump (Lion oil)	
Trap (not refrigerate)	
Glass greaseless valves (Conductance 1×10^{-6} l/sec)	
Bayard-Alpert gauge	
Furnace	Max. Temp. 330°C
Ultimate vacuum	
1.1 $\times 10^{-9}$ mmHg (measured with B-A gauge)	
2 $\times 10^{-9}$ mmHg (with mass spectrometer)	
(under mass spectrometer operating)	
Ion current detector	
Vibrating reed electrometer	$10^{10}\Omega$, $10^{11}\Omega$
Oscillo-graphic recorder	
Detectability (for Argon)	
5 $\times 10^{-11}$ ccN. T. P. (Emission current 2mA; $10^{11}\Omega$)	
1.3 $\times 10^{-9}$ cc N. T. P. (Emission current 0.7mA; $10^{10}\Omega$) (Normal operating condition)	
Volume under static operation	1.25 l

この装置ではトラップは加熱排気して空冷するのみで寒剤による冷却はしていない。バルブ V_A を閉じることによって B-A 計の吸着作用を無くしても、ヒックマンポンプによって $5 \sim 7 \times 10^{-9}$ mmHg (Mass) に到達することができる。 2×10^{-9} mmHg 以上の高真空

Fig. 2. Pressure decrease in the analyzer tube.

Table 2. Sensitivity ratios (Static operation).

A	Ne	He	CO	N ₂	CH ₄	H ₂	CO ₂
1*	0.15	0.21	1.2 ₀	1.0 ₄	0.8 ₃	** ~0.1	** ~0.4

* Sensitivity for Argon 1.3×10^{-9} cc N. T. P./100 μ V
 7.5×10^{-6} Amp/cc N. T. P.
 (Emission current 0.7mA; $10^{10}\Omega$)

** Estimated values because of the rapid pressure decrease.

では、残留気体は CO, CH₄, CO₂, H₂ で CO が圧倒的に多い。バルブ V_A を特設したため、B-A 計の吸着作用を除去できるので数種の気体の静作動分析試験を行うことができた。Fig. 2, Table 2 にその結果を示す。いずれも $2 \sim 3 \mu$ cc N.T.P. 程度の試料についての観測値である。

Fig. 2 から判るように静作動分析の可能なものは稀ガス, CO, N₂, CH₄ だけである。残念なことは残留気体に見られる CO₂ と H₂ が, Fig. 2 の実験から判るように急速に減少するため分析不可能なことである。CO₂ の減少と共に CO が同じ速度で増加することから、イオン源の熱フィラメントによって、CO₂ + W $\rightarrow$ CO + WO₂₋₃ の反応が起り、CO₂ が急速に減少してしまうものと考えられる。CO₂ $\rightarrow$ CO の反応はイオン源に冷陰極を用いれば、避けることができると考えられる。

静作動分析中は B-A 計は吸着作用があるのでそれによって真空度を測ることはできない。そこで、静作動中は、マス・スペクトルから分析管内の真空度を算出している。B-A 計の読み (B-A) と分析計から算出された真空度 (Mass) とは、 10^{-9} mmHg の超高真空になるとあまり良く一致しない。充分ガス出しの行われた B-A 計は化学的吸着が著しいので真空度が良く観測される。(2~3倍)。本文では真空度の決定がまぎらわしいときは真空度指示のあとに (B-A), (Mass) を付して区別した。

3. B-A 計の吸着速度の測定

3.1 測定方法

稀ガス, CO, N₂, CH₄ については静作動分析が可能なのでこれらについて吸着速度を測定した。測定は次のようにして行った。まず、分析管を加熱排気して静作動ができるようにし、つぎに B-A 計を電子衝撃によって 55W で加熱、30分くらい排気したのち加熱をやめ、ただちにバルブ V_A を閉じる。この状態で試料導入系から $2 \sim 3 \mu$ cc N.T.P. (10^{-3} mm Hg, 2 cc) の試料を分析管に導入する。このとき分析管部は $1 \sim 2 \times 10^{-6}$ mmHg のガス溜となる。また B-A 計の内

る。分析計を試料のイオンピークに合わせ記録をはじめ、バルブ VA を開けて吸着の状況を記録する。B-A 計のガス出しをやり直せば分析計を加熱排気しなくても殆んど支障なしに繰返し吸着状況を観測することができる。このようにして B-A 計の非動作時の吸着速度も容易に測り得た。B-A 計を動作させるときの電子流は常に 10mA で使用した。使用された B-A 計はガラス管の太さ 40 mmφ、アノードはモリブデンの支柱にモリブデンのグリッドを捲いたものである。従って吸着体はモリブデン、タングステン、ガラスの 3 つになる。タングステンは 1800°C 以上に熱せられるから、その表面は極めて清浄である。モリブデンも電子衝撃で 1000°C 以上に加熱されているから清浄である。ガラス面は 300°~350° 程度しか加熱できないので単分子層の有無についてはわからない。以下の測定は新しい B-A 計を取り付けてから実効 25 日の間に行われたもので、B-A 計はきれいであって最初と最後のアルゴンの吸着速度は変らなかった。

3.2 稀ガス・A, Ne, He

これらの気体は B-A 計の動作状態の時だけ吸着されイオン化吸着のみである。動作状態から急に動作を休止すると、Fig. 3, A に見られるごとく、むしろわずかにガスの放出が見られる。このことは最も清浄なタングステンフィラメントにさえも吸着されず、一度イオン化吸着した原子が徐々に脱離をはじめたものと解釈される。Fig. 4 に見られるようにこれらの気

示さず漸減することは面の吸着能力がなくなったとも考えられたので、最初に導入した試料が殆んど吸着されたところで、再び試料を導入して見たところ、Fig. 3, B. に示すごとく最初と殆んど同じ吸着曲線が得られた。また 20μcc N.T.P. 程度の比較的多量のアルゴンを吸着させたところ上の吸着状況と同様であった。これらの現象から吸着能力がまだあるにもかかわらず、見掛けの吸着速度が低下しているといえることができる。低下の原因については更に実験を行わなければ、はっきり判らない。一度吸着したアルゴンは容易に全部は脱離せず、分析計を加熱排気してもバックグラウンドとして常に僅かのアルゴンが検出される。B-A 計が古くなってガラスの内面がある程度汚れて来たものについての測定では、吸着速度は 0.025 l/sec ぐらいであった。He, Ne, A についてイオン化確率と吸着速度との比を求めたところ一定ではなかった。

3.3 一酸化炭素 CO

CO は残留気体の主勢を占めるので重要である。Table 3 に見られるように B-A 計の状態に殆んど無関係に急速に吸着されてしまう。これは後述のようにガラス面の吸着がないから電極の Mo, W の清浄面に化学的に吸着したものと考えられる。バルブ VA を用いなかった時は試料を導入してもわずかのイオン流しか得られず、CO に対する分析計の感度が非常に悪く観測されたのはこのためであった。化学的吸着が急速であるためイオン化吸着の測定はむずかしいが、充分化学的吸着を行わせた後にイオン化吸着速度を測定したところ 0.06 l/sec 程度であった。化学的吸着速度の観測値を、B-A 計からイオン源までのコンダクタンス 0.7 l/sec で補正すると、1.5~1.8 l/sec になる。Alpert⁽²⁾ は 1 l/sec 程度であると述べている。

3.4 窒素 N₂

N₂ は残留気体に殆んど認められないが、大気中に多量にあるのでチップオフなどで入り込む可能性のある気体である。イオン化吸着は CO より速い。B-A 計のフィラメントだけを灯けておけば殆んど吸着されない。しかしフィラメントを消すとただちに 55% ぐらい吸着される。これに反し、CO はフィラメントを灯けておいても急速に吸着されるので、N₂ は清浄な W 面では吸着されるが Mo 面では吸着されないと考えられる。このことを用いて CO と N₂ を区別することができる。

3.5 メタン CH₄, 水素 H₂

CH₄ も残留気体に最後まで見られる。イオン化吸着は速いがガラス面や清浄電極面の化学的吸着は認められなかった。フィラメントだけ灯いている時にかえって吸着するのは CH₄ 分子がフィラメントで熱解離して吸着しているものと考えられる。

Fig. 3. Adsorption of Argon by the B-A gauge.

体の吸着の様子は $\exp(-kt)$ の形にならないので、Semilog-plot におけるスタート時の接線をとって吸着速度を求めた。Semilog-plot で直線にならないことは、N₂ や CH₄ が直線になるのと対照的である。直線を

H₂は吸着が速いのでB-A計の吸着状況は測れなかったが、Fig. 2に見られるように分析管内でさえも吸着は非常に速い。恐らく化学的吸着であろう。

Fig. 4. Adsorption by the B-A gauge which is operating.
(F): Only filament on.
(W): Chemical adsorption on W surface (B-A gauge off).
CO: Chemical adsorption.

Table 3. Adsorption rate

Sample	Condition of B-A gauge			Adsorption rate by B-A gauge (Observed Value)* l/sec	Sort of adsorption
	ON	Only Filament ON	OFF		
A	○			0.050	Ionic
Ne	○			0.0067	〃
He	○			0.0020	〃
CO	○			0.54	Chemical
		○		0.67	〃
			○	0.67	〃
	○			~0.06	Ionic
N ₂	○			0.12	Ionic
		○		~0	〃
			○	0.1→0	Chemical
CH ₄	○	○		0.15	Ionic
				0.010	〃
			○	~0	〃

* The values were not corrected with the conductance between B-A gauge and ion source, which is 0.7 l/sec.

3・6 吸着の種類

上ではB-A計の電子流によって起される吸着をイオン化吸着と呼んだ。また電子流の無い時の吸着を化

学的吸着と呼んだ。しかし、アルゴンのようにイオン化だけしかないものと、COのように電子流による解離のあるものでは電子流の関与の度合も異なり、熱フィラメントによる解離を伴うものもあるから上のような分け方は適当なものではない。便宜的な呼称であることに注意されたい。Fig. 2も参考にすると、イオン化によるもの、イオン化と同時に電子流による解離を伴うもの、熱フィラメントによる解離によるもの、分子のまま化学的に吸着するもの、の順に吸着速度が大きくなるということができる。

4. COと清浄な面

4・1 COのガラスへの吸着

ガラス面にCOが吸着されるか否かを測るため、Fig. 1のB-A計の隣りにバルブVFを介して電極を持たないガラス管球を取り付けた。まずガラス管球を電気炉によって350°Cに加熱2時間程度排気し、バルブVFを閉じて管球の冷めるのを待って、分析管にCOを導入しバルブVFを開けて吸着を測定した。COのガラス面への吸着は全く認められなかった。350°Cという温度では初めに吸着されたCOが脱離しないため吸着しないのか、あるいはガラスの面自身がCOを吸着しないのかはわからない。

4・2 B-A計電極の吸着

ガラスがCOを吸着しないことが判ったのでCOの急速な吸着はB-A計の清浄な電極面の化学的吸着ないしは吸収であることがわかった。B-A計を800 V, 70 mAで電子衝撃し電極が赤白熱している時のマス・スペクトルを調べると殆んど100%がCOである。バルブVFを開けて排気しながら電子衝撃しているにもかかわらず、分析管内は $2 \sim 3 \times 10^{-6}$ mmHg (Mass) になってしまう。B-A計の新らしいうちは1時間加熱しても 1×10^{-6} mmHgに下る位であって、mcc N.T.P. ぐらいのCOが吸着吸蔵されているものと思われる。延30時間も電子衝撃すると 5×10^{-7} mmHgになり、さらに60時間ぐらいになると 1×10^{-7} mmHg程度になる。このようにガス出しが充分行われ吸蔵ガスが少なくなっても、COの吸着の測定やCOの流入法による分析を行ったあとでは、電子衝撃を行うと、真空度が $2 \sim 3 \times 10^{-6}$ mmHgに低下するCOガスの放出が見られる。また、35 μcc N. T. P. のCOを化学的に吸着せしめてもまだ充分吸着能力のあるところから、清浄なMo面やW面は極めて多量のCOを吸着できると云える。

化学的に吸着したCOが何度ぐらいで脱離するかを知るために次のような実験を行った。B-A計を動作させずに(OFF)電気炉によって270°Cに加熱排気し、

Fig. 5. Adsorption and desorption of CO on the electrodes of the B-A gage.

バルブ VA を閉じて冷却し、3・1 と同じようにして CO の吸着を測定した。Fig. 5 の前半がこの記録である。このときは B-A 計の電極面が多少汚れていたため完全には吸着しなかった。次いで再び電気炉によって加熱をはじめ CO ガスの放出の状況を記録したのが Fig. 5 の後半で 150°C で殆んど完全に復元した。150°C は意外に低い温度であった。

4・3 透過ヘリウム⁽³⁾の検出

前述のように充分に加熱排気された B-A 計の電極面は多量の CO を化学的に吸着することができる。これを利用してバルブ VP を閉じて 20 時間静置動作運転をすることができた。バルブを閉じた時 1.1×10^{-9} mmHg (B-A), 3 時間半後 1.5×10^{-8} (Mass), 20 時間後には 2×10^{-6} mmHg (Mass) であった。この時やっと He のイオン流が 1×10^{-14} A になっていた。イオン化エネルギーを考慮すると 7×10^{-9} ccN.T.P. のヘリウムが分析管内にガラスを透過して入ったことになる。バルブから 10^{-5} l/sec の速さで漏洩していたのであるからもっと

Fig. 6. Helium permeated through the glass walls of vacuum system.

多量に透過したわけである。この様子を Fig. 6 に示す。

4・4 N₂ と CO の判別とアンプル中の不純物の浄化

試料が多い時は N⁺ によって M/e = 28 (M²⁸ と略記する) の何%が N₂ であるかを知ることができる。しかし微量であったりメタンが多量にあると M¹⁴ による N₂ の推定は困難になる。

3・4 に述べたように B-A 計のフィラメントのみを灯けておいて、バルブ VA を開け CO だけを吸着させれば N₂ と CO を判別することができる。

Break seal 付アンプルは充分加熱排気してもチップオフすると 3~7 μ ccN.T.P. ぐらいの CO が検出される。もしアンプル内の気体が稀ガスであれば B-A 計の化学的吸着によって CO を除去することができ、非常に

Fig. 7. Mass Spectra of the gases in chipped off glass ampoule.

きれいな分析ができる。このようなわけで鉍物中の稀ガスの捕集には Break seal 付きアンプルは好適である。Fig. 7 は Break seal 付きアンプルのブランクテストの時のスペクトルである。B-A 計の化学的吸着を避けるためバルブ VA を閉じて測った場合すなわち浄化前では殆んど CO であったものが、バルブ VA を開けて (B-A 計 OFF) B-A 計の電極に CO を吸着せしめた浄化後では N₂ とパーセント程度の CH₄, CO₂ だけが残った。B-A 計のフィラメントが消えてあったから、浄化後には N₂ は半減したわけだが、一目して残った大部分が N₂ であることがわかる。N₂ はチップオフが悪かったために混入したものでチップオフが良好であればこのようなことはなく、殆んど CO のみが発生すると考えられるので上のような操作によって 10^{-2} μ cc N.T.P. 程度まで浄化することができる。

5. 結 語

以上実験結果を羅列したが、稀ガスは化学的吸着は認められず、イオン化吸着のみである、CO は清浄な Mo, W 面に急速に化学的吸着をする、N₂ はイオン化吸着の他清浄な W 面で吸着される、CH₄ はイオン化吸着、熱解離吸着をするが化学的吸着はしない、と要約できる。以上の結果より、静作動分析中は B-A 計によって真空度を測ることはできないばかりでなく、B-A 計を分析計と遮断しておく必要がある。また CO の化学的吸着が著しいので、逆にこの吸着作用を利用して鉍物中のアルゴンなどの静作動分析は容易であることがわかった。

3・1 に述べた方法を応用して気体の固体への吸着の研究を進めて見たいと思っている。質量分析計を用いているのであるから、混合気体の吸着状況も知るこ

とができるのでこれについても測定して見たい。またイオン源に冷陰極⁽⁴⁾を用いて現在測れない CO₂, O₂ などの静作動分析を可能にして、これらの気体の吸着の研究、真空管内の残留気体の観測、ゲッターの研究などが、より定量的に行えるようにしたいと考えている。

なお、この研究の一部は物理分析総合研究費によって行われたことを附言する。

文 献

- 1) 応用物理に投稿予定
応用物理 28 巻 10 号に掲載予定
- 2) D. Alpert, *J. Appl. Phys.*, **24**, 860, (1953).
- 3) D. Alpert & R. S. Buritz, *J. Appl. Phys.*; **25**, 202, (1954).
- 4) D. Dobischek, H. Jacobs, and J. Freely. *Phys. Rev.*, **91**, 804, (1953).

タングステン(線条およびリボン)の炭化処理に関する研究 第 II 報

The Carbonization of Tungsten Wire- and Ribbon-filaments. Part II.

早川晃雄*, 西下孝夫**

Teruo Hayakawa, Takao Nishishita.

(1959年7月11日受理)

Though in the mass spectrometer for analytical use, tungsten filaments are usually carbonized to stabilize sensitivity and pattern coefficient, the stabilizing effect of the carbonization has not been fully elucidated yet. We carbonized tungsten wire and ribbon with butene-2 and investigated the relation between the carbonizing conditions and the structure of tungsten carbides formed. For this analysis both the electron and the X-ray diffraction were used. The results obtained indicate that α -W₂C is formed by a moderate treatment with butene-2, while WC is formed by a prolonged treatment.

1. 緒 言

感度およびパターン係数の安定度を保つために、分析用質量分析計では電子放射用タングステン・フィラメントの処理が行われる。今その理由を考えてみると、タングステンの仕事函数はその表面状態によってかなり鋭敏に変動し、またこれと接触する気体の種類によっても異なるから、フィラメントから放射された電子のイオン化室内における空間的分布に微小変動が起り、感度およびパターン係数の安定度を損うと考えられている^{1), 2)}。さらに電子放射用タングステン・フィラメントは高温であり、またタングステンは非常に触媒作用が強いので、フィラメント表面では酸化、還元、分

解等の化学反応がかなりはげしく起り、フィラメントの温度が部分的に変動したり、反応生成物が一部イオン化室内へ拡散したりして、感度やパターン係数が変動することも無視できない。

試料ガスを導入した場合に、仕事函数の変動を極力防ぐとともに、化学反応を抑制するために、通常タングステン・フィラメントをブテンのような不飽和炭化水素で処理して、タングステン表面上に安定な炭化物

* 大阪府立大学教養部化学教室 (堺市百舌鳥梅町)
College of General Education, Osaka Pref. Univ. (Mozu umenochi, Sakai).

** 大阪府立大学工学部応用化学教室 (堺市百舌鳥梅町)
College of Engineering, Osaka Pref. Univ. (Mozu umenochi, Sakai).