放射性試料用質量分析計の試作

Construction and Performance of a Mass Spectrometer
for Radioactive Materials

小 森 卓 二*・田 村 修 三*・郡 司 勝 文*・織 田 善 次 郎**

TAKUJI KOMORI, SHUZO TAMURA, KATSUBUMI GUNJI AND ZENJIRO ODA

(1973年3月1日受理)

A mass spectrometer of 60°, 305 mm radius, triple filament, surface ionization type was constructed for the routine isotopic analysis of radioactive materials such as transuranium and fission product elements. The machine is basically a modification of the NBS-type mass spectrometer. Safety and easiness of maintenance and handling were improved by using the closed vacuum system with two ion pumps. Some results on the performance test are also described.

1. はじめに

多くの原子炉が稼動されている今日、燃焼率測定を含む照射済燃料の分析・放射性核種の製造に関連して、超ウラン元素・核分裂生成物など放射性試料の質量分析の必要性が著しく増加している。このような情勢のなかで、本研究所においても放射性固体試料用の表面電離型質量分析計の設置が数年来強く望まれてきた。

従来、著者らの研究室ではウラン用の質量分析計 CEC21-702B¹⁾を用いて各種元素の同位体比測定を行ってきた。最近、真空系をはじめとしてほとんどすべての電気回路系統が改良された。とくに、拡大スケール回路による精度向上の結果については既に本誌に報告した²⁾。しかし、この装置はコールド実験室に設置されているので、その対象元素を放射能をもたない試料に限定し、プルトニウム試料のような強放射性のものについては測定しないことにしている。

昭和44年に上記の使用経験を活かして、必要とする性能と特色をもった放射性試料用質量分析計の試作を始めた。約2年におよぶ年月を経て完成し、その後プルトニウムなどの諸元素について測定を行なった。こ

こに本装置の特長、製作の経緯、そして測定例を報告する。

2. 装 置

2.1 概 要

本装置は、プルトニウム取扱用の特別研究施設に設置し、強放射性試料を測定するので、通常性能に加えて運転・保守が容易で安全性の高いこと、かつ微量試料でも測定できる高感度の装置であること、さらに部品・消耗品等は従来使用している CEC21-702B 型質量分析計との互換性を保つことなどを考慮した。このような観点にたつて、市販の標準品ないしはその多少の改造により、この要求に沿った装置を入手することを考慮した。しかし、若干の検討を通してそれが困難であると判断されたため、装置の各部分をそれぞれの分野から選んだ完成品、ないしは仕様を提示して製作を依頼した製品を入手し、装置全体の組立ならびに総合調整を当研究室で行なっていく方針をとることにした。すなわち、真空系・電磁石を含む質量分析計本体などの機械的部分を日電バリアン社に発注し、特殊仕様の電気回路は原研エレクトロニクス課の協力を得

* 日本原子力研究所原子炉化学部 (茨城県東海村)
Division of Chemistry, Japan Atomic Energy Research Institute (Tokai-mura, Ibaraki-ken)

** 日電バリアン株式会社 (東京都港区)
Nippon Electric Varian Ltd. (Minato-ku, Tokyo)

Table 1. Specifications of the mass spectrometer.

<i>General</i>	
Ion source	Surface ionization with 'Z' focusing
Ion collector	Faraday cage or electron multiplier
Analyzer	305mm radius
Magnet	60° sector, 7.5 kgauss (22.2mm gap)
Recording	250 mm chart recorder, Cary 401 vibrating reed electrometer
Accel. voltage	10,000 volts maximum
Sensitivity	1 part in 10^5 on isotope ratio
Precision	Plus and minus 0.3 % ($> 1\% ^{235}\text{U}$) without expanded scale
Vacuum system	Dual ion pumps (140 and 40 l/sec), rotary pump (300 l/min) with a liquid nitrogen-molecular sieve trap
Glove boxes	Plutonium handling glove boxes
<i>Control console</i>	
Accel. voltage	0 to 10,000 V DC variable, regulation: 0.005 % (J. F. 410 B)
Magnet current	20 to 800 mA, regulation: 0.001 % (Tamaru Denki)
Source control	Defocusing: 99.8 to 100 % of accel. voltage Discriminating: 93 to 99.8 % of accel. voltage Focusing: 84 to 93 % of accel. voltage 'Z' focusing: 0 to 45 % of accel. voltage
Mass scanning	Magnet current variable 20 to 800 mA within 15 to 460 min (motor driven)
Source filaments	Three supplies: 10 V maximum at 10 A maximum, regulation: 0.025 %

て別のメーカーに依頼し、イオン加速用高压電源、増幅器、記録計、真空計などの関連部品は高い性能をもつ各社製品を入手することとした。

目標とした本装置の主な仕様を Table 1 に示した。

2.2 機械部分アセンブリ

イオン源、分析管、イオンコレクター、電磁石等の機械部分の構成、ディメンションおよび材質については、原則として NBS (National Bureau of Standards, U. S. A.) より提供された図面に基いて製作した。電源部を除いた装置の構成を Fig. 1 に示した。

既設の CEC 型では、イオン源ハウジングのフランジが下向きに開閉する。このために、試料の取換えおよびイオン源交換の操作が困難であり、フィラメントから試料がはく離してハウジングからこぼれ落ちるおそれがある。本装置では図に示すようにハウジングを水平においた。

イオン源：原理的には Inghram ら³⁾の三重フィラメント方式表面電離型であるが、ここでは Z 方向、すなわちスリットの縦方向の収束を加味した NBS 改良型⁴⁾

を採用した。製作したイオン源の分解図と組立図とを Fig. 2 に示した。

Z 収束とは、図に示すようにイオン源出口スリットとディスクリミネーティングプレートとの間に、スリットの縦方向に垂直な、そしてスリットの縦の長さだけ離れた 2 枚のハーププレートを置き、これにスリット電位（アース電位）に対して正あるいは負の適当な電圧を印加して、イオンビームの Z 方向への発散を減らし、装置の透過係数（トランスミッションエフィシエンシー、3.4 参照）を向上させるものである。最適の調節が得られた場合に、透過係数が通常約 3 倍増加すると言われている。

また、水平に置いたイオン源ハウジングの上部にガラス製のいわゆるコールドフィンガーを取付け、その底部がイオン源のフィラメントの上部にくるようにしてある。測定中、液体窒素で冷却するとコールドフィンガーは試料加熱で非定常的に生じる揮発成分などを迅速にトラップし、かつイオン源周辺部の真空度を一定に保持する働きを持っている。したがって、イオン

放射性試料用質量分析計の試作

Fig. 1. Overall view of the mass spectrometer.

Fig. 2. Ion source with 'Z' focusing.

の生成も定常的となり、安定なイオン電流を得ることになる。

電磁石：Fig. 1 に示すように、上下・左右・前後に加えて、分析管弯曲部の中心方向にも調節が可能であるように配置した。

スリット：イオンコレクター側はマイクロねじ調節機構で外部から真空を破ることなく0～1.0mmの範囲で調節可能とし、イオン源出口スリットはイオン源の組立時に任意の幅に調節できる。

両スリットの平行度ならびに分析管のX-Y 面に対

Fig. 3. Block diagram of electronic circuits.

する垂直度を出すことにとくに留意した。イオン源およびイオンコレクターの分析管との固定部は、分析管の中心軸に沿って若干回転のあそびを与えておく。定盤の上に分析管を水平に置き、イオン源およびイオンコレクターの両スリット部を取付け、治具を用いて両スリットが正確に平行であり、かつ定盤に対しても垂直であるように調節し、両固定部に位置ぎめのピンを打って固定した。

2.3 電源部

電気制御回路系の全体の構成を Fig. 3 に示した。

電磁石励磁電流用の電源および制御回路、表面電離用フィラメント電流制御回路、イオン加速用高圧制御回路などは NBS の回路図⁵⁾を基本としてメーカーに発注製作した。

その他の回路はすべて従来の経験に基づき、性能が高く堅牢性に富んでいる市販製品をえらんで使用した。イオン加速用高圧電源には最高10kV、 $\pm 0.005\%$ の安定度をもつ John Fluke 社の Model 410B、検出イオン電流の増幅器には振動容量型電位計 Cary Model 401、記録計には Leeds & Northrup 社の Speedomax G 型、真空計には Veeco 社の熱電対型 TG-7 および電離型 RG-83 をそれぞれ使用した。また、増幅器、記録計およびフィラメント電流制御回路の交流電源には、 $\pm 0.025\%$ の安定度をもつ Raytheon 社の Sorensen FR1015A を使用した。

2.4 排気系

本装置の重点項目としてとくに留意して種々検討の結果、排気速度がイオン源側140l/sec、分析管側40l/secのイオンポンプ2台から成る密閉方式を採用し

た。測定試料を交換する時のみ回転真空ポンプを使用する。その構成図を Fig. 4 に示した。

Fig. 4. Schematic diagram of the pumping system.

一般の質量分析計では、排気系として単独ないしはイオンポンプとの併用という形式で、とにかく拡散ポンプを使用している。この場合、高真空度保持のためには冷却水や液体窒素等による常時冷却が必要となり、また真空室内と外気とは回転真空ポンプを通してつながっている。したがって、不時の停電あるいは断水のさいに、試料による装置外の放射性汚染の防止、装置の保護、バルブの開閉、点検などのために、その都度出向く必要が生じる。しかし、これは本装置を立入り

に時間を要するプルトニウム研究棟に設置するのできわめて不便である。また、液体窒素冷却を常時保守することも労力を要する。ところが本装置のようにイオンポンプから成る密閉方式を用いれば、上述のような事故の場合に何ら手を施す必要はない。すなわち、停電時にイオンポンプの作動は止まるが、通電回復時に真空度がイオンポンプの作動範囲にあれば自然に復元し、また真空度が劣化している場合には自動的にイオンポンプの電源はきれる設計になっている。

なお、真空系の接続部はすべてコンフラットフランジとし、銅ガスケットを使用した。例外として、試料を交換する度に開閉するイオン源ハウジングのフランジの部分はくりかえして使用できる金ガスケット方式を採用した。

2.5 二次電子増倍管

高放射性試料では供試量を可能なかぎり少量にする必要があるため、あらかじめファラデーケージを用いて分解能、ピークフォーム、透過係数などの基本性能を確認したのは、後述(3.1)のようにイオン検出器として、コレクターハウジングのフランジに取付けられたEMI製Type 9603/2Bの15段Cu-Beベネシアンプラインド型二次電子増倍管を用いて測定している。

2.6 グローブボックス

フード内で低放射性試料をフィラメントに塗布して通常の質量分析計で測定している例もあるが、試料塗布から測定までの全操作をグローブボックス内で行なうと、より高い放射性の超プルトニウム元素等も測定対象にできる。フィラメントへの試料塗布用のグローブボックスとイオン源への試料交換用のグローブボックスの計2台を作り、両者をトランスファーポートを通して連結する。Fig. 1に示すように、質量分析計のイオン源ハウジングの前部は試料交換用グローブボックスの内部に収納されている。

3. 性能試験

3.1 製作の経緯

イオン源、分析管、イオンコレクター、排気系、電磁石などの機械部分アセンブリが完成した時点で、まず排気特性ならびに到達真空度が必要な性能を満していることを確認した。続いて試料を塗布してイオンを生成させ、分解能、ピークフォーム、透過係数などの諸特性試験を行なった。その結果、とくに大きな改

造ないしは修正をすることもなく前述の基本特性が得られていることを確認した。

その後、装置の耐久性をみるために、この状態で主としてウラン試料を用いて約半年にわたって測定を行なった。満足すべき性能と堅牢性が保持されていることを確認したのち、ファデーケージを二次電子増倍管に切換え、昭和47年1月からプルトニウム試料の測定を実際に開始した。

3.2 排気特性

系内に約1気圧の窒素ガスを入れ、イオン源部のフランジをはずして試料交換を行なったのち油回転ポンプで排気を開始する。約 10^{-2} Torrに達したところで、モレキュラーシープをつめたコールドトラップに液体窒素を入れ、約 5×10^{-4} Torrに達してから2台のイオンポンプに切換える。約2時間後には測定可能な真空度 1×10^{-7} Torrに達する。測定の前にコールドフィンガーに液体窒素を入れるとさらに真空度はよくなり、測定のためにフィラメントに電流を流して温度を上げてもおおむね 1×10^{-7} Torr以下に保つことができる。排気特性の一例をFig. 5に示した。測定中にコールドフィンガー中の液体窒素がなくなると、イオン源側の真空度は急激に悪くなり、また安定に保たれていたイオン電流は急激に減少したりふらつきが大きくなる。なお、長時間排気を行なったときの到達真空度は 5×10^{-8} Torrである。

3.3 磁場電流および加速電圧の安定性

磁場電流・加速電圧それぞれの値をえらんで、適当なイオンのピークの立上りの途中で固定しておき、その変動の大きさから両者のおおよその安定度を知ることができる。しかし、これでは個々の安定度を調べる

Fig. 5. Example of the pumping speed measurement.

ことはできない。そこで、励磁コイルに10オームの標準抵抗器（横河製 Type 2792, $\pm 0.001\%$ ）を直列に接続し、その両端の電圧の安定度を差動電圧計（John Fluke 製 Model 873 A）で調べることによって磁場の安定度を確認した。すなわち、磁場電流を約 300mA に固定してその変動を調べた結果、最大 0.03mA の変動幅を示した。したがって、安定度としては 0.01% 以下であり、測定に必要な安定度としては満足すべき値である。また、磁場電流の変動とイオン電流の変動とがよく対応していることを見出した。このことから、変動の大半は磁場の電流変動に因ることが明らかであり、イオン加速電圧の安定度は定格からも明かなようにはるかに高いものであろう。

3.4 透過係数、分解能など

イオン源で生成したイオンのうちイオンコレクターに捕集される割合、いわゆる透過係数は装置の絶対感度、すなわち測定所要量に大きく影響する。

本装置では前述のように Z 収束をイオン源に加味しているが、透過係数改良の程度を確認する実験を行なった。表面電離型イオン源の場合、透過係数の絶対値を測定することはきわめて困難であるから、ここではイオン化フィラメントとして用いるレニウムリボン（幅 0.76mm, 厚み 0.025mm）からのイオンについて、フ

ィラメント電流に対するイオン検出電流値として透過係数を比較した。本装置に Z 収束性をもたない CEC 型イオン源を取りつけて測定したレニウムのイオン電流値は、フィラメント電流が 5 A のとき $(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-12}$ A (^{185}Re) であって、従来の CEC21-702 B で測定した値とおおむね同じである。Z 収束性をもった NBS 型イオン源をとりつけて、同条件での検出電流を測定してみると $(3.5 \pm 0.5) \times 10^{-12}$ A であって、透過係数は少なくとも 2 倍以上改良されている。

また分解能を示す一例として、陰イオン交換法で ^{241}Am を分離したプルトリウム（NBS SRM948）の質量スペクトルを Fig. 6 に示す。図から 400 以上の分解能が得られており、ウラン、プルトリウムの同位体比測定に十分である。

なお、同位体比相対感度 (abundance sensitivity) は、 $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ あるいは $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ の同位体比測定値から約 1×10^{-5} (10ppm) 程度と推定される。

3.5 測定例

放射性試料の測定を開始してから現在までの約 1 年間に、燃焼率測定などに関連して、プルトリウム、 ^{233}U を含むウランなど約 100 試料について測定を行ってきた。

ここでは、イオン化フィラメントとして使用してい

Fig. 6. Mass spectrum of plutonium (NBS SRM 948).

放射性試料用質量分析計の試作

るレニウム，標準試料として用いているウラン，プルトニウムの同位体標準の測定結果を示す。いずれも，二次電子増倍管を全利得 $5 \sim 8 \times 10^3$ （印加電圧 1.5 ± 0.1 kV）で使用した結果である。また，フィラメントの材質は，イオン化用にレニウム，試料加熱用にタンタルをそれぞれ用いた。サイズはいずれも幅 0.76 mm，厚み 0.025 mm である。

(1) レニウム

イオン化用フィラメントとして使用するレニウムリボンから生じるイオンの強度はきわめて安定している。

同位体比 $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$ はリボンをとりにかえても，また同じリボンでの時間的変動についても， $\pm 0.1\%$ 以内の測定精度（拡大スケール使用）ではほとんど有意差が認められないほど一定の値を示す。そこで，二次電子増倍管の利得や安定性を調べるためにレニウムの同位体比を定期的に測定した。その一例を Table 2 に示した。なお，ファラデーケージによる測定値は CEC 21-702 B 質量分析計（拡大スケール）で測定した平均値である。

(2) ウラン

Table 2. Rhenium isotope ratios for ribbon filaments.

Run No.	($^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$) _{obs.}	Std. dev.	n^*
71- 004	0.6052	0.0013	10
007	0.6042	0.0010	20
015	0.6047	0.0008	10
021	0.6018	0.0024	10
023	0.6047	0.0011	8
024	0.6022	0.0024	14
039	0.6013	0.0006	10
041	0.6014	0.0004	10
Average	0.6032	0.0017	($N^{**} = 8$)
Faraday cage, expanded scale	0.60031	0.00015	($N^{**} = 10$)

* n : number of measured ratios, ** N : number of experimental runs.

Table 3. Uranium isotope ratios for NBS standard samples.

Sample	($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) _{obs.}	NBS estimate	Ratio of ratios
U-100	$0.11497 \pm 0.00053^{(1S)*}$ 0.11519 ± 0.00046	0.11360	1.0120 1.0140
U-350	0.5514 ± 0.0012 0.5523 ± 0.0020	0.5465	1.0090 1.0106
U-500	1.0095 ± 0.0014 1.0097 ± 0.0027	0.9997	1.0098 1.0100
U-750	3.2094 ± 0.0061 3.1899 ± 0.0092	3.166	1.0138 1.0075
U-900	10.471 ± 0.033 10.495 ± 0.015	10.375	1.0092 1.0116
		Average Std. dev.	1.0107 0.0021

* Std. dev. (1 sigma) for 10 measured ratios.

当研究室で従来から多数の測定を経験していること、また各濃縮度の同位体標準 (NBS) が手元にあることから、試作した本装置のバイアス特性などを調べるためにウランの測定を行なった。Table 3 に NBS U-100, -350, -500, -750 および -900 についての若干の測定値を示した。

フィラメントにのせる試料量はすべて $1\mu\text{g U}$ とし、一定のフィラメント電流 (試料加熱用 $2.4 \pm 0.2\text{A}$, イオン化用 $5.0 \pm 0.2\text{A}$) と一定検出イオン電流 ($2 \sim 3 \times 10^{-13}\text{A}$) で得られたデータである。

濃縮度に依存しないバイアス値 (測定値/NBS表示値) として, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比について 1.0107 ± 0.0021 という値が得られているが、仮に二次電子増倍管の質量補正係数として用いられる $(m_{235}/m_{238})^{1/2}$ を考慮にいとると 1.0042 となり、ファラデーケージ (CEC21-702B) で得られているバイアス値 1.0041 ± 0.0004 にきわめてよく一致するのは興味深い。

なお, $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$, $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ 同位体比測定値は NBS 表示値と約 1% の精度で一致した。

Table 4. Plutonium isotope ratios for the NBS standard sample (NBS SRM 948).

Run No.	($^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$) _{obs.}
72-004	$0.8625 \pm 0.0034^{(1S)*}$
-005	0.8635 ± 0.0015
-006	0.8618 ± 0.0028
-007	0.8671 ± 0.0036
-008	0.8635 ± 0.0016
-014	0.8647 ± 0.0019
-016	0.8627 ± 0.0020
-017	0.8641 ± 0.0050
-021	0.8613 ± 0.0043
-030	0.8660 ± 0.0043
-031	0.8619 ± 0.0023
-032	0.8650 ± 0.0043
-033	0.8654 ± 0.0043
Average	$0.8638 \pm 0.0017_6$
NBS estimate	0.8653_7
Ratio of ratios	
	(Observed/NBS) = $0.9981_8 \pm 0.0020_4$
Sample: $0.05 \sim 0.10\mu\text{g Pu}$, Filament current: sides (Ta) = $2.6 \pm 0.2\text{A}$, center (Re) = $5.0 \pm 0.2\text{A}$, Accel. voltage: 7.0kV , Electron multiplier: gain = 8×10^3 (overall voltage = 1.5kV , $R_0 = 1 \times 10^9\text{ohms}$), Collected ion current: $2 \sim 3 \times 10^{-13}\text{A}$	

* Std. dev. (1 sigma) for 10 measured ratios.

(3) プルトニウム

プルトニウムの同位体標準試料 NBS SRM 948 についての測定値を Table 4 に示した。

試料量 ($0.01 \sim 1.0\mu\text{g Pu}$), フィラメント電流 (試料加熱用: $2.4 \sim 3.0\text{A}$, イオン化用: $4.8 \sim 5.5\text{A}$), 検出イオン電流 ($5 \times 10^{-14} \sim 3 \times 10^{-12}\text{A}$), 二次電子増倍管印加電圧 ($1.3 \sim 2.1\text{kV}$) など測定条件の測定値に対する影響をそれぞれの範囲で検討したが、本装置の測定精度 ($0.3 \sim 0.5\%$) では有意差は認められなかった。また、NBS 表示値との比 (バイアス) は 1 マスユニット当りウランの場合の約半分 (0.0018) の値が得られているが、このウランとの差異については原因はよく判っていない。

現在、プルトニウム同位体比測定の試料量として、プルトニウム $0.05 \sim 0.1\mu\text{g}$ を用いている。このような微量でも測定ができることは、本装置の特色の一つとした高感度化が満たされているものといえよう。

4. むすび

昭和45年4月以来既に3年近く連続稼動を続けているが、いまのところ大きなトラブルもなく順調に稼動している。この間、数回の突発的な停電を経験したが、短時間の停電では電源が復帰すれば正常に戻る事が確かめられている。この点、本装置の特色とした運転・保守の容易さならびに安全性が充分満たされているといえよう。

今後の改良点としては、メカニカルブースターポンプによる初期排気速度の向上などによる排気時間の短縮、イオン源と分析管との間にゲートバルブあるいはビームバルブを設け、試料交換のさいにもイオンコレクターの部分は真空を保ち、二次電子増倍管の寿命を長くすること、安全上から現在若干残っているガラス部分をでき得るかぎり金属性のものに変えていくことなどを考えている。また、より微量の測定試料を取り扱えるように計数方式によるイオン検出を検討する必要もあろう。

本装置の基本とした NBS 型質量分析計の貴重な各資料を提供していただきかつご指導をいただいた米国 NBS の Analytical Mass Spectrometry Section の W. R. Shields, I. L. Barnes の両氏をはじめ同研究室の方々に厚く感謝します。

また、真空系等の機械部分の製作にあたられた日電

放射性試料用質量分析計の試作

パリアン社の方々、電気回路関係でご指導をいただいた原研エレクトロニクス課の土屋俊男氏、その他全般にわたり原研内外の多くの方々のご協力のあったことを付記し、ここに厚く感謝いたします。

文 献

- 1) 小森, 質量分析, 8, (No. 14), 117 (1960).
- 2) 小森・田村・郡司・田村, 質量分析, 18, 1270 (1970).
- 3) M. G. Inghram and W. A. Chupka, *Rev. Sci. Instrum.*, **24**, 518 (1953).
- 4) W. R. Shields (editor), NBS Technical Note, 426 (1967).
- 5) W. R. Shields (editor), NBS Technical Note, 277 (1966).