BF₃測定における付加的メモリー効果An Additional Memory Effect in Mass Spectrometry for BF₃

星野 紀一*, 里岡 栄*

Kiichi Hoshino, Sakae Satooka

(1978年1月11日受理)

It is considered that the memory effect appears in a metallic gas inlet of a mass spectrometer for measurement with samples of BF₃ is classified into two kinds, one is essential memory effect which is caused by an action between the surface of metal and BF₃, and the other is additional memory effect which is caused by viscous liquid produced by reaction among water, BF₃ and metals. The additional memory effect is caused by stain on the inner surface of the gas inlet. Air is introduced into the sample bottle joint at each time for change of sample bottle. Moisture in the air is adsorbed on inner surfaces of the joint and piping made of metal, and combined with BF₃ which is introduced, and then viscous compound is produced by dissolution of the metal into the compound made from H₂O and BF₃. The vapour pressure of the viscous compound is not sufficient low, and so the compound propagates from the sample bottle joint to the whole of the gas inlet at each time of opening and closing of valves of the gas inlet. The coated film of the viscous compound with adsorption and release of BF₃ is a cause of the additional memory effect. If the stain of the inner surface of the gas inlet grows up, the additional memory effect becomes more intense compared with the essential memory effect, and the measured values are not converged. To remove the additional memory effect, it is desirable to introduce the sample BF₃ after the moisture intruded into the piping by the exchange of sample bottles is removed sufficiently by introduction of F₂ or ClF₃.

1. 緒 言

試料に BF₃ を用い, ¹⁰B の存在比を測定する質量分析法で問題になるのは, メモリー効果である。このメモリー効果は, ガスインレットとイオン源内部で起こるが, その大きな発生源はガスインレットである。ガスインレットはフッ化物のガスを扱うので, ガラス製

のものは長い間に侵される。ニッケルやモネルメタルを材料として作ったもののほうが良いが, これらの金属製のものでは, ガスの吸着が多く, メモリー効果が大きく現われる。

イオン源はメモリー効果を考慮して設計してあるが, メモリー効果が全然現われないようにすることはできない。しかし, 試料ガスを流すことにより, ガス

*理化学研究所同位元素研究室 (埼玉県和光市広沢 2-1)

The Institute of Physical and Chemical Research (Hirose 2-1, Wako-shi, Saitama, Japan).

に接する面の吸着層は試料ガスに洗われ、新しい試料に置き替えられるので、長期間試料を流がすことにより、メモリー効果を消すことは比較的容易のように思われる。一方、金属製のガスインレットによるメモリー効果は、容易に解決できない。

UF₆用の質量分析計では、測定範囲が割合狭かったので、メモリー効果はあまり問題にならなかったが、BF₃測定用質量分析計では測定範囲が広いので、メモリー効果が大きく現われる。¹⁰Bの天然同位体存在比は20%程度であり、簡単な濃縮装置で容易に100%近くまで濃縮される。BF₃試料を測定するときは、濃度が著しく変化するので、メモリー効果が測定に大きな影響を与える。BF₃用の質量分析計を設計するときは、UF₆測定用のものに比べ、メモリー効果を簡単に考えがちであるが、実は前者のほうがこの効果に関する限り厄介であることがわかった。メモリー効果は、ガスインレット、イオン源、排気系の注意深い設計および測定時の操作により大きく改善される。

ここで用いた質量分析計は、1975年6月から稼動し、1977年2月まで実験して得られた結果をここに述べる。

2. 付加的メモリーの起因

以前使用していた質量分析計⁷では、硬質ガラス製のガスインレットを用いており、それによるメモリー効果は小さかった。しかし、ガラス製ガスインレット用のバルブには良いものがなく、取扱上不便であった。BF₃用のリザーバーに硬質ガラスを使用することの良否については、まだ結論がでない。

ガスインレットを金属製にすると、メモリー効果は著しい。これは以下に述べる諸点が主な原因であると思われる。試料ビン取り付けジョイントおよび配管の一部には、試料取り替えのたびに空気が入る。それを繰り返しているうちに、内部に暗緑色の粘度の高い液体が付着する。その量は取り替えた回数に比例して増大する。この粘液ができると、排気の際真空度がなかなか上がらない。これは、この物質の蒸気圧が低いことを意味している。試料ビンジョイント部から、ガスリザーバーに試料を送り込む操作を繰り返すうちに、配管やリザーバーに粘液状の物質が少しずつ送り込まれて、器壁に被膜を作る。ガラス製のガスインレットの場合には、このような付着物はできなかった。

この付着物の発生は次のように考えるべきである。

試料ビンを取り替えるたびに、ジョイントから空気が入り、空気中の水分が金属面に吸着され、次に導入されるBF₃と反応する。水-BF₃系の反応については、多くの研究がなされている。^{3)~6)} C. A. Wamser³⁾によれば、BF₃・H₂OやBF₃・2H₂Oは、水にBF₃のガスを吸収させて作られる。水にBF₃が吸収される場合、初めは吸収されにくい、しばらくすると吸収されるようになる。通常、水とBF₃のモル比が8:1位から、B(OH)₃が析出しはじめ、BF₃を増して水とBF₃のモル比を約2:1にすると、B(OH)₃は液に溶ける。さらにBF₃を増してモル比を完全に1:1にするには長時間を要するが、1:0.9位までは比較的短時間に進行する。水-BF₃系では、温度によってBF₃が遊離したり、吸収されたりする。水-BF₃の反応方程式は、反応速度論的考察から以下のように表わされる。^{3)~4)}

- 1) BF₃+H₂O ⇌ HBF₃(OH) [非常に早い]
- 2) HBF₃OH+H₂O ⇌ HBF₂(OH)₂+HF [早い]
- 3) HBF₂(OH)₂+H₂O ⇌ HBF(OH)₃+HF [早い]
- 4) HBF(OH)₃ ⇌ B(OH)₃+HF [早い]
- 5) HBF₃OH+HF ⇌ HBF₄+H₂O [遅い]

平衡時には、HBF₄、HBF₃OH、HBF₂(OH)₂、HBF(OH)₃およびB(OH)₃などが存在する。HBF₄やHBF₃OHは金属や金属酸化物を溶かすと報告されている。

ガスインレット内にできた暗緑色の粘性物質は、水とBF₃と金属の化合物であると思われる。この化合物が存在すると、BF₃がこの中に吸収され、化合物中のBF₃が交換放出されたりして、メモリー効果の原因になるものと思われる。

粘性の付着物によるメモリー効果は、技術的に除きうるものであるが、本質的なメモリー効果が存在する。この本質的なメモリー効果は、器壁の荒さによると云う説があり¹¹⁾、また金属器壁の酸化物にBF₃が作用して付加化合物が出来ることが原因であると云う説もある⁸⁾。BF₃が金属に吸着されることのみが原因であるとする、このメモリー効果は大きすぎるので、金属面に何かしっかりした層ができることが原因とみるほうが、妥当である。

3. 装置の構成

3.1. 分析管

60° 偏向単収束型。材質は。SUS 27。イオン源室と分析部を差動排気する方法を採用した。

軌道半径	15cm
イオン加速電圧	1.5, 2, 2.5, 3 kv
コレクター	シングルコレクター
イオン電流増巾器	振動容量型電位計
記録計	自動切換倍率器付きペンレコーダー

イオン源 電子衝撃型 衝撃電子流 70~300 μ A
 排気系 分析管を差動排気型にして、イオン源室、分析部各々 20 ℓ /sec のノーブルイオンポンプ**を使用。荒引用にソーブションポンプ**を使用した。
 ガスインレットの排気には、100 ℓ /m のメカニカルポンプと60 ℓ /sec のイオンポンプ**を使用。その他に、F₂排気用としてケミカルポンプを使用した。

Fig. 1. Schematic diagram of a gas inlet for BF₃ used in our works.

V3, 4.....16, 17	HOKE diaphragm sealed valves, monel, cam handle, 1/4"
V1, 2, 3, 19, Va, Vb & Vc	HOKE bellows sealed valves, monel, 0.156" orifice
V18, 20, 21 & 22	NUPRO bellows valves 8 BK, stainless
G1, 2	Bellows manometers, stainless ²⁾
RP 1	Mechanical pump 100 ℓ /min.
IP 1	• Ion pump 60 ℓ /sec
CP 1	Chemical pump
PG 1	Pirani gage with Pt filament
T 1	Glass cold trap
R 2	F ₂ gas reservoir

3.2. ガスインレット

ガスインレットの構成を Fig. 1 に示す。これは 2 系統からなり、2 種類の試料ガスを貯えることができる。このガスインレットは、第 2 章で述べたことを考慮してある。

V 18, 20, 21 および 22 を除くバルブの配管は全部銀蠟 (604°C イージーフロー) で接続した。ジョイント J1, J2 はウラン測定用の質量分析計の試料ビンジョイント²⁾の改良型を用いた。シールはバイトン製 O リングを用いた。

ガスインレットは、配管やバルブにリボンヒーターを巻き通電することにより、200°C まで加熱できる。

CPI は、ガスインレット中に導入された F₂ ガスを排除するためのケミカルポンプである。ガスインレットの中では、F₂ で清浄にする操作で HF が発生する。F₂ や HF ガスを排気するため、NaOH を詰めたケミカルトラップを通して、回転ポンプで排気すると良いように思われるが、この方法ではごく少量であるが F₂ や HF が空気中に放出され、健康上好ましくない。この理由で、Fig. 2 に示す構造のケミカルポンプを試作し、

Fig. 2. Cross section of chemical pump

1. Container
2. Electric heater
3. Molecular sheaves
4. Mg pellets

F₂, HF 等のガスを完全に補えることに成功した。これを動作させるには、まず容器 1 を排気し、排気しながら 2 に通電して 1 を加熱する。そのとき 3 および 4 から大量の空気が放出される。容器 1 の真空度が良く

なってから、排気を止め加熱を停止する。F₂ ガスは Mg と化合して捕えられる。Mg の細片の表面は、O₂ と化合しているの、F₂ の量に比例して O₂ を放出する。この O₂ は 4 の層に吸着される。排出されるガスに F₂ 以外のガスが含まれていても、ケミカルポンプは正常に動作する。これを長時間使用したあと、2 に通電して加熱することにより、それからガスが放出される。もし 4 の層に F₂ が吸着されていても、放出されると 3 に捕えられるので、ケミカルポンプを加熱したとき、F₂ が排出される可能性はない。このポンプの動作だけでは、真空度はガイスラー管が消える程度までしか良くならない。真空度を上げるためにはイオンポンプで排気する。

Fig. 1 に示すガスインレットは試料ガス圧を 20~30 Torr で使用し、リークを通してイオン源に接続する。

3.3. イオン源

BF₃ 測定用のイオン源は、UF₆ 用のものに比べ、電極の汚れは少ない。したがって、普通使われている電子衝撃型のイオン源でも使用可能である。電子流がイオン化函のスリットの周辺に当ることは、汚れを増し性能を損なうので、電子流の貫通率の良いヘアピン型フィラメント²⁾を採用した。そのため、電子流のほぼ 100% がエレクトロントラップに到達する。

メモリー効果については、電極におけるものを小さくするために、イオン化函は開放型にした。イオン化函とイオン引出し電極との間に 1.5mm ほどの間隙を設け、中のガスを排気しやすい構造にした。このために、イオン化効率が低くなることを少しでも防ぐために、イオン化函に入る試料ガスは、板状の噴流にして供給する構造をとった。この噴流の入口は、イオン化函のイオン射出スリットの反対側に設けた。

貫通電子流を 200 μ A 程度流すことにより、充分強いイオン電流が得られた。

配管におけるメモリー効果を小さくするためには、内部の試料ガスの圧力を充分高くして使うことが肝要である。試料ガスはイオン化函の近くで減圧すれば、理想的であるが、修理とか流量調整のことを考えるとリークをイオン源のフランジに設けのが良いように思われる。Fig. 3 は、イオン源フランジに設けたリークを示す。リークからイオン化函までの距離は約 12cm である。内径は 3~4 mm である。取り扱いやすい構造にするために、この程度の空容積が必要となる。

Fig. 3. Leak for reducing of gas pressure built in a flange of an ion source.

1. Ion source flange (stainless)
 2. stainless capillary, id 0.20φ, od 0.42φ, 3 cm in length. Gas flow is adjusted by deformation of cross section of the capillary.
 3. Teflon gasket
 4. Joint
- ★ The capillary is silver soldered in this hole.

4. 実 験

4.1. 試料ビンジョイント部の汚れ

ガスインレットにつけてある試料ビンを外し、再びビンを取りつけた後、排気し、直ちに BF₃ を導入するという操作を繰り返すと、ジョイント内部に暗緑色の粘性の付着物ができる。

試料を取り替えるとき、ジョイント部の空気の排気後、F₂ ガスを導入し温度を 200°C に上げて脱水すると、暗緑色の付着物は生じなかった。またジョイント部の内部に生じた暗緑色の付着物は、そこを排気後 F₂ ガスを導入し、加熱すると分解して粉末状になった。この粉末状の層は、ガスをジョイント部に封入し、充分加熱して排気する操作を何回も繰り返しても除去することができなかった。このように器壁上に残った粉末状の層は、機械的に取り除く以外に良い方法がない。

ガスインレット内を清浄にする能力は、ClF₃ は F₂ より少し劣るが、大体同じようである。

ジョイント内に粘性の化合物が出来ると、排気したとき真空度がなかなか上がらないので、この粘性の化合物が出来る様子を調べた。

Fig. 4 に示すような、パイレックスガラス製の容器

Fig. 4. Vessel for experiment on the reaction of H₂O and BF₃.

に短冊形のニッケル板を封入した。ガラス製容器は発生するフッ化物に侵されるので好ましくないが、中が見えるので、予備の実験には都合がよい。次の順序で実験を繰り返した。

- (1) 排気 (10⁻³ Torr),
- (2) BF₃ ガス封入 (760 Torr 1 昼夜放置)
- (3) 排気 (10⁻³ Torr),
- (4) 大気封入 (3 分間)

操作 5 回目ごろから、ニッケル板の表面に青白色の粉が付着しはじめ、同時に液状のものも付着した。12 回目ごろ露状の青緑色の液体がニッケル板表面に付着した。操作を繰り返すと液体の量は徐々に増加し、小さな結晶が液の中に生成した。この状態がしばらく続いたあと、30 回目頃になって、その結晶が溶けて青緑色の粘液になった。この粘液は大気中に取り出すと白煙を生じた。

この実験で得られた粘液を質量分析計***で分析した結果を Fig. 5 に示す。OH⁺, H₂O⁺, F⁺, HF⁺, O₂⁺, BFOH⁺, BF₂⁺, BF₃⁺, HBF(OH)₃⁺, HBF₂(OH)₂⁺, BF₃·H₂O⁺ および HBF₄⁺ などのピークが現われている。

***日立製作所製 RMU-6MG

Fig. 5. Diagram of mass spectra of viscous compound produced in piping of a metallic gas inlet.

測定方法が不適当なのか、金属のイオンは検出されなかった。

ニッケル板の代りにステンレスの網を用いて同様の実験を行ない、得られた粘液を化学的に定性分析した。鉄が最も多く、クロム、ニッケルなどステンレスの成分が検出された。

4.2. ガスインレット内の清浄と放出ガス

ガスインレットおよび分析管を加熱 ($200\sim 250^{\circ}\text{C}$) したときに出るガスおよびそのあと、 F_2 ガスと NH_3 ガスを導入して加熱したときに出るガスについて検討した。質量分析計の走査を繰返し、記録されたマススペクトルから読み取った主なイオンのイオン強度の時間的変化を、Fig. 6, 7 および 8 に示す。図には一走査で得られた質量スペクトルのイオン強度を、同じ時刻の値に修正して示してある。一走査の質量範囲は、 M/e 17~55 で、走査時間は約 7 分半である。幾つかの実験を比較するには、実験前の装置の汚れの度合いが同じでなければならない。Fig. 6, 7 および 8 に示す実験の前に、濃縮実験で得られた BF_3 試料を 20 検体

測定して、実験前の状態をそろえた。この後の実験では、導入の際にジョイント部は前もって F_2 で脱水処理を行なった。

ガスインレットを室温 ($23\sim 25^{\circ}\text{C}$) から加熱したとき放出されるガスについて、イオン強度の時間変化を Fig. 6(A) に示す。また、分析管とガスインレットの間のバルブを閉じ、分析管を加熱したときに放出されるガスによるイオンの強度変化を、Fig. 6(B) に示す。

イオンの種類は、(A) と (B) では、 M/e 36 を除き同じである。 M/e 36 は分析管側にだけ現われる。(A), (B) 両方に、 M/e 18 (H_2O^+), 20 (HF^+), 28 (N_2), 32 (O_2^+), 44 (CO_2^+), 47 ($^{11}\text{BFOH}^+$), 48 ($^{10}\text{BF}_2^+$), 49 ($^{11}\text{BF}_2^+$) などのイオンが現われた。なお、 M/e 36 のイオンは、以前に ClF_3 を用いて洗滌の効果を試験したことがあったので、 H^{35}Cl^+ によるものと思われる。

室温でガスインレットに F_2 ガス (40 Torr) を導入し、 M/e 38 を除く他のイオンの強度がほぼ安定してから加熱し、放出されたガスを分析した結果を Fig. 7 (左図) に示す。ガスインレットを加熱せずに F_2 を導入したとき、 M/e 38 のイオン電流は $1\times 10^{-10}\text{A}$ 位ま

BF₃測定における付加的メモリー効果

Fig. 6. Relation between time and ion currents of out gases in gas inlet and analyzer on heating.

Fig. 7. Relation between time and ion currents of out gases in a gas inlet on heating and by introduction of F_2 gas.

We can understand that F_2 removes H_2O on the inner surface of the gas inlet and releases BF_3 on it.

Fig. 8. Relation between time and ion currents of out gases in a gas inlet on heating and by introduction of NH₃.

The figure shows the fact that NH₃ is decomposed and N₂ is produced on heating of the gas inlet, and shows that NH₃ does not remove H₂O and does decompose BF₃.

で増加し、その後急速に減少した。そこで、ガスインレットを加熱すると、イオン電流は一度増加し、急速に減少した。室温で F_2 をガスインレットに導入すると、 M/e 32 のイオン電流は徐々に増加し、加熱したら急速に増加した。 M/e 18(H_2O^+) はほとんど現われなかった。次に、ガスインレットを前半の操作に続いて加熱したまゝ、充分排気した後、 F_2 (20 Torr, 前半の半分) を導入し、イオン強度が安定してから、 F_2 (40 Torr) を追加導入したときのイオン強度の変化を Fig. 7 (右図) に示す。この場合、 M/e 38(F_2^+) のイオン強度は、前半(左図)と同様、急速に増加し、

その後急速に減少した。後半(右図)の場合、 M/e 20(HF^+) のイオン強度は前半より大きくなり、 M/e 47(BF_2OH^+)、48($^{10}BF_2^+$)、49($^{11}BF_2^+$) のイオン強度は、反対に、前半より小さくなった。 NH_3 と付着物との関係を調べた結果を Fig. 8 に示す。文献⁸⁾には、 NH_3 ガスを導入すると、 BF_3 の付加化合物が分解して追い出されると述べられている。Fig. 8 の左図は、Fig. 7 の場合と同様に室温で NH_3 (40 Torr) を導入し、イオン全体の強度が安定してから、ガスインレットを加熱した結果を示す。 M/e 17 のイオン強度は、 NH_3 導入後約15分で最大値 $1.5 \times 10^{-11} A$ まで上昇し、その後は

Fig. 9. Memory effect with previous purification by the use of F_2 gas.

急速に減少した。 M/e 28(N_2^+) や 32(O_2^+) も増加後最大値を経て減少し、 M/e 17 のイオン強度が最大になる頃から、ほぼ一定になった。30分後にガスインレットを加熱すると、 M/e 17 のイオン強度はさらに急速に減少したが、 M/e 28 のイオン強度は急速に増加した。これは、加熱によって NH_3 が分解し、 N_2 が出来たためと思われる。他に M/e 18, 20, 32, 44 などのイオンが現われたが、 BF_3 からできる M/e 48, 49 のイオンは極めて少なかった。

4.3. メモリー効果 (F_2 および NH_3 による洗浄の効果)

4.2.の実験と同様、装置の汚れの度合が問題になるので、今回も実験の前に、濃縮実験のBF₃試料約20検体を測定した。そのあと、天然のBF₃を測定値が十分に収斂するまで入れ替えて（9～12回）測定した。試

料として、 ^{10}B の濃度が89.9%の BF_3 ガスと天然の BF_3 ガスを用い、 F_2 または NH_3 で洗滌したあと、試料導入回数と測定値の関係を調べた。ガスインレットの洗滌は、次のようにした。ガスインレット（試料ビンジョイントを含む）を排気しながら30分間加熱し、温度が一定になった（ 200°C ）のち、 F_2 あるいは NH_3 を導入した。そして15分後に排気してから加熱を止め、ガスインレットの温度が室温（ $23\sim 25^\circ\text{C}$ ）になってから、試料を導入して測定を行なった。

F_2 あるいは NH_3 による洗滌を行なったあとの測定結果を Fig. 9 および Fig. 10 に示す。いずれの場合も、同一試料を何回もガスインレットに導入する操作を繰り返しながら測定した。各段階の初期の測定値は時間と共に急速に変わる。時間が記入されていない測定値は、試料を導入してから 10 分後に、1.5 分間隔で

Fig. 10 Memory effect with previous purification by the use of NH_3 gas.

3回測定した値である。測定終了後の排気の時間は、特に記入したものを除き、15分間であった。

F_2 で洗滌した場合、各段階の最初の測定では、試料導入後30分間は測定値が急速に変わった。2回目以後の測定では、試料導入後10分ではほぼ一定値になった。測定値は、4～5回目の導入で、一定値にほぼ収束した。 NH_3 で洗滌したときは、試料導入回数は F_2 で洗滌したとき同様、4～5回で収束値が得られた。この場合、試料交換のときは、ジョイント部は F_2 で洗滌して脱水した。 NH_3 で洗滌した場合、各段階の最初の導入では、測定値が安定するまでの時間は、 F_2 で洗滌した場合よりも20～30分長くなった。さらに2回目に導入したときも、 F_2 の場合は試料導入後10分で安定したが、 NH_3 の場合は30～40分を要した。

ガスインレット内部を、加熱しながら NH_3 で洗滌した場合も、測定時間は F_2 で処理したときより長くなった。

ガスインレット内部を、 F_2 または NH_3 で洗滌処理をしたあと測定を中断して翌日測定した場合（ガスイ

ンレットは連続排気しておく）、同じ試料を再び導入して測定すると、メモリー効果は導入回数で1～2回少ないときと同じ程度に増加した。試料を連続的に反復導入しないと、消えかけたメモリー効果が再び現われる。この現象は、 F_2 や NH_3 を使用して洗滌しても、メモリー効果が完全に消えるわけではないことを示している。したがって、測定しようとする試料で器壁の表面を覆う以外にメモリー効果を抑える良い方法はないと思われる。

F_2 ガスによる洗滌の効果は、 F_2 ガスでガスインレット全体を3回繰返し洗滌した場合でも、1回だけ洗滌した場合でもメモリー効果に関する限り差はなかった。

前処理（加熱、 F_2 または NH_3 による洗滌）を行わないときの測定回数と測定値の関係を Fig. 11 に示した。この場合も試料交換のときは、ジョイント部は F_2 ガスで脱水処理をしてから実験した。Fig. 11 に見られるように、 F_2 または NH_3 を使用して洗滌したときに比べ、測定値が収束するまでに測定回数は少なくな

Fig. 11. Memory effect without previous purification.

も2倍以上必要であった。測定試料の数が増えるにつれて、必要な測定回数は増え、ついには安定した測定値の収斂値は得られなくなった。これらの結果から明らかなように、F₂やNH₃で洗滌する方法は、メモリー効果を少なくすることに有効である。

4.4. ケミカルポンプの放出ガス

F₂ガスを回収するため、Fig. 2に示すようなケミカルポンプを使用している。このポンプは何回かF₂ガスを

を回収したあと、ポンプ全体を250°Cに加熱して吸収剤を活性化することにより、反復使用できる。

Fig. 12はポンプを加熱したときに放出されるガスをガスインレットに導入して、マススペクトルを測定した結果である。ポンプの温度も併記した。図からわかるように、放出ガスによるイオンは、 M/e 32(O₂⁺), 44(CO₂⁺), 16(O⁺)で、大部分はO₂⁺である。 M/e 38(F₂⁺)は全く現われず、F₂は完全にポンプ内に吸蔵されていることを意味する。

Fig. 12. Relation between time and intensities of ion currents of main peaks of out gases of chemical pump on heating.

The chemical pump does not exhaust F₂ gas but O₂ gas on baking.

5. 考 察

第2章の(1)式以下に述べたことと、4.1.で述べた粘液ができる過程を考慮すると、試料ピン接続部に付着する粘液は、器壁に吸着された大気中の水と試料の BF_3 が反応して、水- BF_3 の化合物ができ、その化合物に試料ピン接続部の金属が溶けて出来たものと思われる。

NH_3 ガスをガスインレットに導入すると、 M/e 48, 49のイオンは全く現われず、 M/e 18のイオンは顕著に現われ、 M/e 20, 32, 46などのイオンが現われる。このことは、 NH_3 が BF_3 を分解したことを示している。また、 NH_3 は水分に対しては、ほとんど影響を与えないことがわかる。

Fig. 7からわかることは、 F_2 を導入した場合には、 M/e 18(H_2O^+)が全然現われないことと、 M/e 48, 49(BF_3)が F_2 により器壁から追い出されることである。このことは、ガスインレット内の水分除去に F_2 が非常に効果があることを示している。また F_2 ガスが BF_3 を器壁から追い出す効果があることは、 F_2 がメモリー効果を減少させる作用があることを意味している。

Fig. 9とFig. 10が示す結果から見ると、測定値の収斂値が得られるまでの所要時間は、 NH_3 ガスで洗滌したときは、 F_2 ガスで洗滌したときの2倍以上かかる。このことは、 NH_3 ガスを使用すると、 F_2 ガスを使用したときと異なり、水分が残るので、導入した試料と水分が作用して汚れを生じることも一因と思われる。

ガスインレット内には、 F_2 で水分を除去しても、 BF_3 の導入を繰り返していると、いつの間にか水分が侵入し、 BF_3 と水と金属の化合物が多少なりとも生成する。

4.1.に述べたように、 BF_3 と水と金属によって出来た粘性の化合物は、 F_2 で処理をすると分解して粉末状になる。したがって、ガスインレット内に存在する水分によって作られる BF_3 の粘性の化合物の被膜は、 F_2 を導入し温度を上げることにより、粉末状の層になって器壁に付き、 F_2 によって除去できないので、試料導入を繰り返しているうちに、それが蓄積されていくと思われる。

本質的なメモリー効果は、金属の酸化物に BF_3 が作用して付加化合物が出来ることが原因である⁸⁾と云う説もある。今回使用したガスインレットは、高温での

フッ素処理を数多く繰り返しているもので、内面は金属のフッ化物になっていると思われる。しかし金属の表面は、初めにフッ化処理をしたのではないので、金属の酸化物と BF_3 からできる付加化合物で覆われている可能性がある。この場合、ガスインレットの内部は、金属のフッ化物で覆われているので、 BF_3 が金属の表面に吸着してメモリー効果の原因になると云うような単純なものではないようである。

ガスインレット内にできた粉末状の被膜は、多孔質であり、導入された BF_3 に作用して、吸収、化学反応、放出が行なわれると考えると、メモリー効果を助長する原因になると思われる。この粘性被膜からできる粉末固体と、金属の酸化物と BF_3 の付加化合物は同じ構造のものではないかも知れないが、近い種類のものであろうと思われる。

Fig. 11に示す実験からわかるように、 F_2 でガスインレットを処理しないと、前に導入した試料により作られた粘性化合物の被膜により、メモリー効果は増大し、試料導入を繰り返すうちに、メモリー効果は一層増大し、測定値の信頼度は下がる。

ここで、付加的メモリー効果とは、生成する粘性の被膜によるメモリー効果を指しているが、これを除くための洗滌処理をすると、その被膜は本質的なメモリー効果を助長する被膜に変化するとと思われる。

6. 結 論

金属製の BF_3 用ガスインレットにつきまとうメモリー効果は、本質的なものと、付加的なものに分けられる。本質的なものとは、ガスインレット、イオン源などの器壁の金属と BF_3 から出来る固体の化合物によるものである。

付加的メモリー効果とは—— BF_3 において特に大きいと思われるが——水分と BF_3 の化合物が、金属と反応して作る粘液によって引きおこされるものである。この粘液はガスインレット全体で発生する可能性があるが、特にジョイント部に出来易く、インレットのバルブを操作するたびに、インレット全体に拡がり、器壁上に被膜を形成する。この被膜が付加的メモリー効果を引きおこす。付加的メモリー効果は、ガスインレットを長く使用していると、本質的なメモリー効果より顕著になってくる。

付加的メモリー効果を防ぐには、ピン中に水分が存在しないように工夫することと、試料ピンジョイント

の空気が入る部分の水分を除去してから、BF₃を導入することが必要である。ジョイント部の水分を除くためには、F₂ガスを導入して、加熱したのち排気すればよい。質量分析計を設置した部屋でフッ素ガスを取り扱う場合、マグネシウムの細片とモレキュラシーブの二層からなるケミカルポンプを用いて排気すればフッ素ガスは完全にケミカルポンプに捕えられる。ポンプ活性化のため加熱しても、フッ素ガスは完全に吸蔵されて放出されない。

測定前の処理としてガスインレット全体にF₂ガスを入れて加熱すると、水分に基づく汚染が減少し、メモリー効果が改善される。F₂ガスの処理によって、本質的メモリー効果が減少したのか否かは明らかでない。NH₃ガスをを用いて前処理をした場合、その効力はF₂の場合に比べて劣る。

おわりに、本装置を製作するときお世話になった当研究室の皆様ならびに、特に文献の調査や化学分析に協力下さった大山俊之研究員、¹⁰B濃度90%のBF₃試料を提供して下さい了三菱金属中央研究所の富沢憲治氏に対し、心から感謝の意を表します。

文 献

- 1) 星野紀一, 理研報告, **35** (昭. 34) 99.
- 2) 星野紀一, 理研報告, **52** (昭. 51) 93.
- 3) C. A. Wamser, *J. of Am. Chem. Soc.*, **73**, 409 (1951).
- 4) P. Diehl, *Helv. Phys. Acta.*, **31**, 685 (1958).
- 5) J. S. Mac Grath, G. G. Stack and P. A. Mecusher, *J. of Am. Chem. Soc.*, **66**, 1263 (1944).
- 6) N. N. Greenwood and R. L. Martin, *J. of Chem. Soc.*, 1915 (1951).
- 7) P. G. Bently, *J. of Sci. Instr.*, **37**, 323 (1960).
- 8) G. M. Murphy, "Seperation of the Boron Isotopes", U. S. Atomic Energy Commission, 1952.

Keywords

Ion source for BF₃
 Gas inlet for BF₃
 Chemical pump for F₂ gas
 Dehydrate technique of gas inlet
 Reaction between BF₃ and H₂O