

ガス分析用質量分析計とその應用（其の一）

— 記録式質量分析計の概要 —

神原 豊 三*

Mass-spectrometer for Gas Analysis and its Application

By Toyozo Kambara

Hitachi Central Laboratory, Hitachi, Ltd.

Abstract

During the past few years there has been a great progress in the mass spectrometry. The mass spectrometer for a gas analysis is now being applied in various chemical industries. In this paper the automatic recording mass spectrometer for a gas analysis is described. The construction of mass spectrometer tube and complete electronic circuits are given. This instrument is also suitable for the isotope measurement.

[I] 緒 言

最近物理分析法の一つとして質量分析法が注目されているが、これは分析せんとするものをイオン化して、そのイオンの質量の差により分析を行うものである。現在主として用いられている質量分析装置は原子質量の精密測定に用いる分解能の大きい二重収斂質量分析器と分解能も精々數百程度の磁場のみを用いた単収斂質量分析計の二種に分けることが出来る。この外種々特殊のものも研究されているが現在ガス分析等の應用方面に大いに用いられつゝあるのは後者の単収斂質量分析計で單に質量分析計とも謂われている。これは元來同位元素の分離並びに存在比の測定或は電子の衝突による氣體分子の解離電離の研究等に用いられていたが、感度の高いこと、再現性の大きいこと、化學分析困難なる炭化水素等の分析が容易なこと、分析に要する時間が短いこと等の利點から 1940 年頃よりガス液體等の定量分析に應用される様になつた。特に米國に於ける質量分析計並びにその應用分野の發達は顯著で、この質量分析法が従來の化學分析、分光分析等の方法よりも優れた特長により確乎たる地位を築き石油工業、肥料工業、瓦斯工業、合成樹脂工業等化學工業のみならず金屬冶金等の分野に迄應用されつゝある現狀である。この他基礎部門としては窒素酸素等

の安定同位元素が化學生物學の分野にトレーサーとして廣く用いられるにつれ同位元素測定用としても重要で我國にても現在大阪大學千谷教授を委員長としてトレーサー委員會が設けられ種々の協同研究がなされている。

當所に於ける質量分析計並びにこれによる研究は可成り古くから行われて居り精密なる分析に適した記録式質量分析計と迅速簡易ガス分析或は真空漏洩發見器としても便なる直視型質量分析計の試作並びに應用の研究を行っている。尙これらについては既に製品化されている現狀である。直視型分析計は使用が簡單で組成が刻々變化するガスの分析等迅速分析が可能で用途の廣いものであるがこれについては稿を改めて述べることとし、本稿に於ては記録式分析計の概要を其の一に於て述べ、これによるガス分析法並びに應用例については其の二に於て述べることとする。

[II] 質量分析計の構造

ガス分析用として試作した記録式質量分析計の概要について述べることとする。その主要部分は分析計管並びに排氣裝置、イオン源用電源部、イオン電流增幅部、電磁石並びにその制御部記録裝置其他附屬品よりなる。第 1 圖（次頁參照）に分析管の構造を示してあるがその彎曲部が磁場内にはいる部分である。分析計の磁場としては最初 Dempster により 180° 型が用いられたが最近は

* 日立製作所日立中央研究所

60°型(Nier) 90°型(Hipple)等のSector型が多く用いられている。筆者が先に報告⁽¹⁾したものは所謂Nier型で60°型であつたが今回のガス分析計としては90°型を用いた。この理由は主として小型にすること並びに製作を容易にするためである。

試料氣體を特殊のガスリークを通してイオン化室内に漏洩しこれに熱電子を衝突せしめてイオンを作る。こゝで生じたイオンは取出され V ボルトで加速され解析部に入り強さ H ガウスの磁場で曲げられ装置の彎曲部とその軌道が同じイオンのみがコレクターに到達する。この際磁場により M/e (M : 質量、 e : 荷電量) の異なるイオンが分析されると共にイオン源のスリットを出たイオンが再び方向収斂してコレクターに到達する。使用時の分析管内の真空度はイオン化室内で 10^{-4} mmHg 分析室内では 10^{-6} mmHg 程度の高真空である。

扱てコレクターに来るイオンの M/e (水素原子質量/単位電荷)と磁場の半径 r (cm) 並びに V (volt) H (gauss)の間には

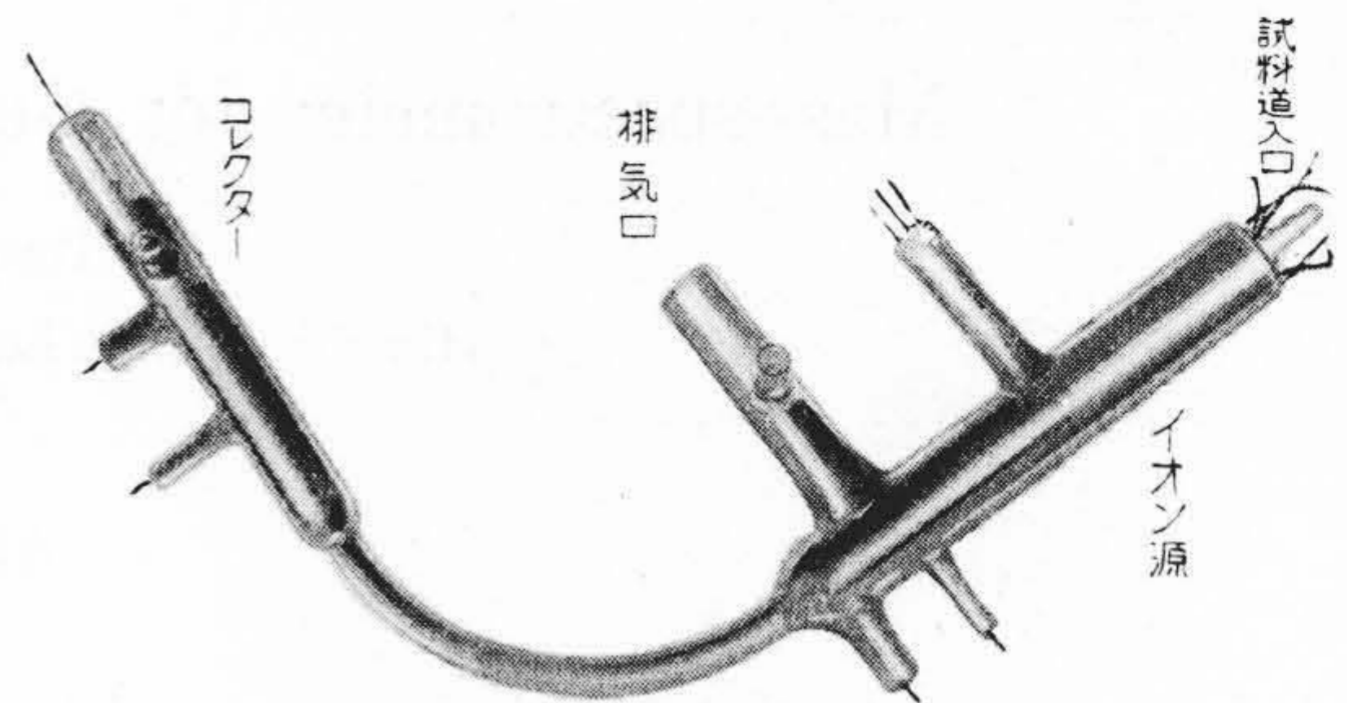
$$M/e = 4.82 \times 10^{-6} r^2 H^2 / V \dots\dots\dots (1)$$

の関係がある。従つて H 或は V を變化しコレクターに来るイオン電流を測定すればそのイオンの量と M/e の値が判る譯である。試作分析計では H を變化し記録する方式をとつている。これはガス分析には1回でなるべく M/e の廣い範圍の分析を行うことが望ましい上に各種電源の安定化並びにイオン加速電壓の補正等の點から考えても有利なためである。(1)式より見ても明かな如く分析中に H 或は V が一次電源の變動により變化すると定量分析が出来なくなるのでこれらの電源を安定化する必要がある。又磁極間隙の影響はこれだけ等價磁場が廣くなつていると考えて大差ないものゝようである。扱て分析計の性能として重要なのは、質量の差をどの程度迄分け得るかという所謂分解能とどの程度の微量のガス迄感ずるかという感度の二點である。前者についてはイオン源並びにコレクターが磁場に對し對稱である分析計については質量 M と ΔM だけ異なるイオンの分散度 D とすると(コレクター面に於ける像の距離) $D = r \Delta M / M$ である。即ち分散度は磁場半径 r に比例して大きくなる。この場合のコレクターに於けるイオン像の幅は $W = r\alpha^2 + S_1 + r\Delta V / V$ である。こゝに α はイオン源よりのイオンの開きの角度の半分、 S_1 はイオン源のスリットの幅、 ΔV はイオンのエネルギーの擴りである。この量からコレクターのスリットの幅 S_2 を決める譯であるがガス分析用としてはイオン量の正確な記録が必要なので S_2 は W よりも相當大き目にしてある。従つて分解能は r/S_2 で決まる譯で試作分析計では 100 程度である。實際問題としてはイオン像の幅は分析管内の真空度

並びに諸電源の變動等に著るしく影響される。次に感度の點についてはイオン化室の構造残留ガスの影響並びにイオン電流の増幅度が問題でこれについては後述する。

(1) 分析管

分析管としてはイオン化の能率をよくすること、共に残留ガスの影響を極力少くすることが望ましい。日立製 RM-A 型分析計に現在用いている分析管は第1圖に示

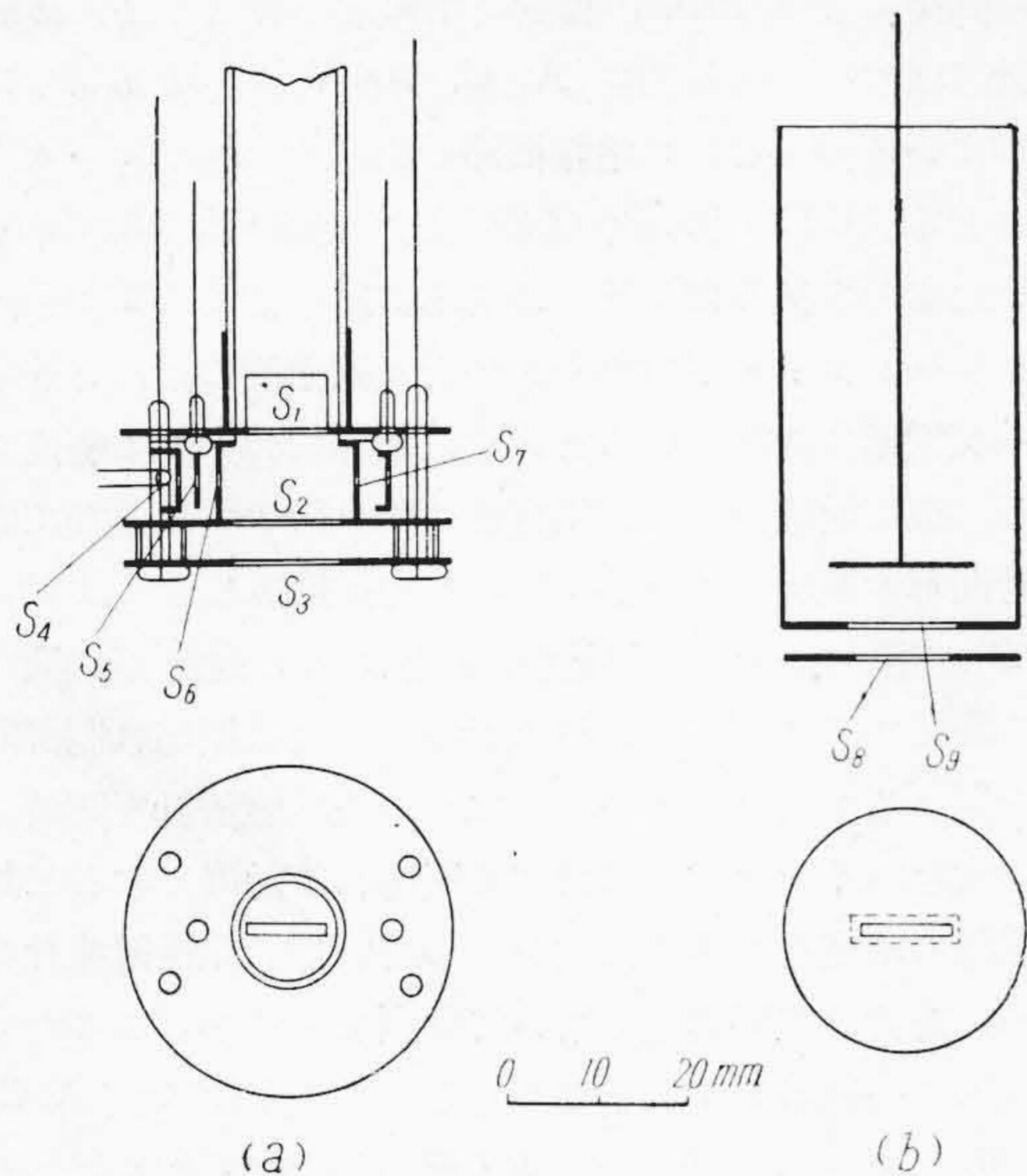


第1圖 分析管

Fig. 1 Mass-spectrometer Tube.

した通りガラス製で300°C以上に加熱排氣し得る如くしてある。内面は今のところ銀鍍金してあり普通はこれを接地電位で用いる。排氣ポンプとしては到達真空度のよい20~30立/秒程度の油擴散ポンプを用いている。分析の精度に影響する残留ガスによるイオンは主として擴散ポンプ油蒸氣によるもの及び水分で、普通は0.2%程度以下であるが出来得れば液體空氣等で冷却したトラップを用いると共に油を吟味することが望ましい。イオン源並びにコレクターの電極構造を第2圖に掲げる。イオン加速電極をもう一枚入れたものも用いている。イオン源の構造としては氣體のイオン化の能率をよくすること、電極の汚れのなるべく小さいこと、熱陰極による試料の熱分解の小さいこと等が必要である。このためイオン化室を圖の如く密閉型としイオン取出しスリットの上部に試料ガス漏洩の細孔を設け氣體分子流が能率よく電子流と衝突するようにした。電子流はガスの流れと直角で、0.15 mmφ タングステン線を0.5φのスパイラルに數回捲いた熱陰極を用いている。其他イオン源電極材料はイオン源に磁場を用いる場合も考慮してモリブデン又はタンタルを用いている。但しコレクターはニッケルを用い且そのスリット幅を大にして山の高さの記録の正確を期すると共に、 S_2 に4, 5V程度の負電位をかけイオン衝撃による二次電子放出を防いである。

扱て分析管のイオン源でもつとも問題になるのは電極汚れの問題である。これは分析管を長時間(數日以上)使用していると単位壓力単位電子流に對するイオン量が段々減小して来る。即ち同じ能率でイオン量をとるためには取出し電壓を高くすることが必要になつて来る。こ

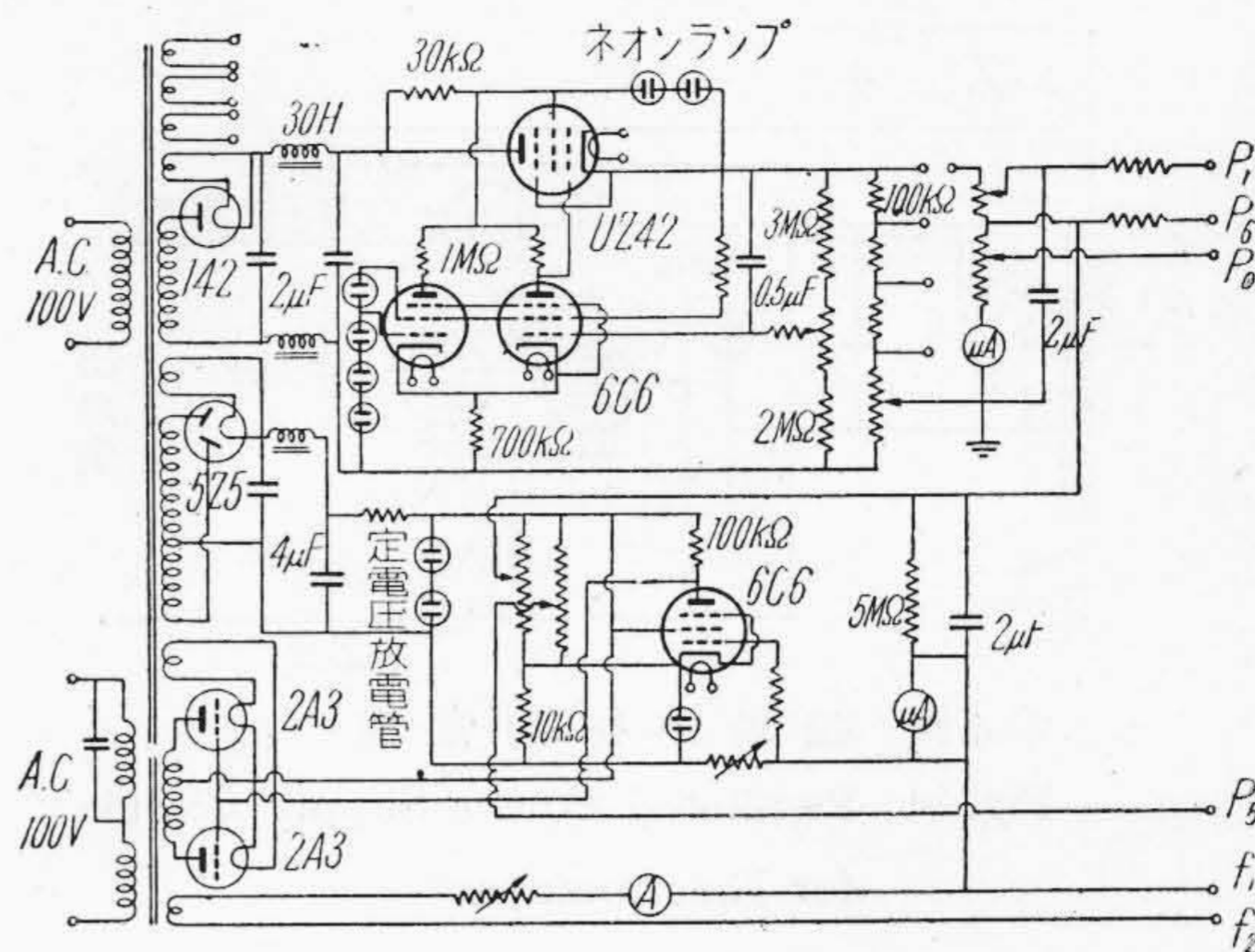


第2圖 イオン化室 (a) 並びにイオンコレクター (b) の構造
Fig. 2 Ion Source (a) and Ion Collector (b).

の場合イオン化室の電極を研磨するか又は水素放電により処理すると再び元の値にもどる。これが電極の汚れの問題でこれについては其の二で後述する如く酸素に対する見掛けのイオン化確率の小さいことより見て熱陰極よりのタングステン酸化物等の蒸着が原因ではないかと考えられる。又電極が汚れて来ると原子イオンと分子イオンの比が増加することから考えてもこれら蒸着物に電荷がたまりイオンを追返す形となり運動エネルギーの大きい原子イオンが多く出ることとなる。定量分析を行うにはこれらの汚れの影響をさけることが必要で水素放電処理等を適時行うと共に、標準試料による較正を行う必要がある。又熱陰極による分解の問題は特に炭化水素の分析の場合問題であるがイオン化室を密閉型にし differential pumping にしてあるので充分さけられる。

(2) イオン源並びに勵磁用電源

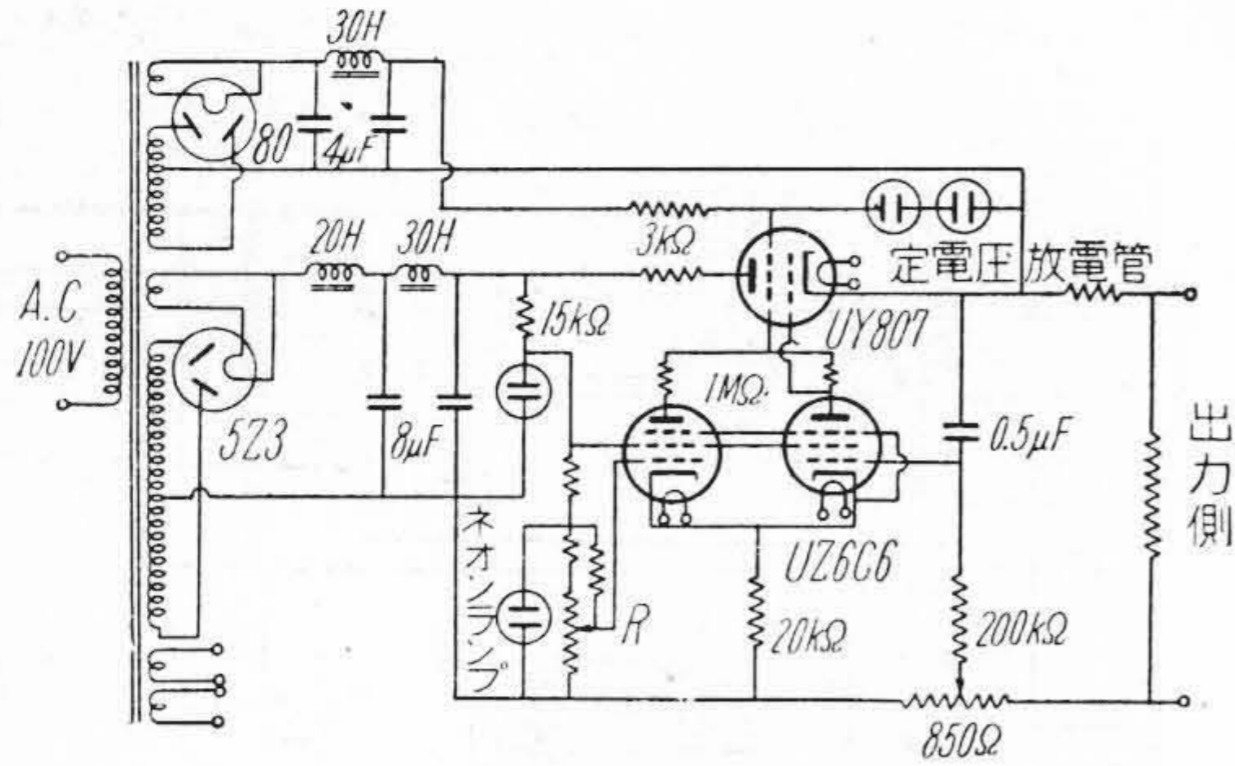
次にイオン加速用電源、電子電流並びに勵磁用電源の安定化について述べる。イオン加速用電源並びに勵磁用電源は一次電圧の變動に對する安定化と共に十分脈動電圧を消去する必要がある。これらの電源としては Nier⁽²⁾ と同様差動増幅回路を用いているがこの特長は安定度がよく且調整が楽な点である。イオン加速用電源としては、第3圖に示す回路を用いている。これは受信用真空管のみを用い出力電圧最高1,000 V で、一次電圧の變動 100 V ± 5 V に對し安定度は 10⁻⁴ 程度である。唯分壓用抵



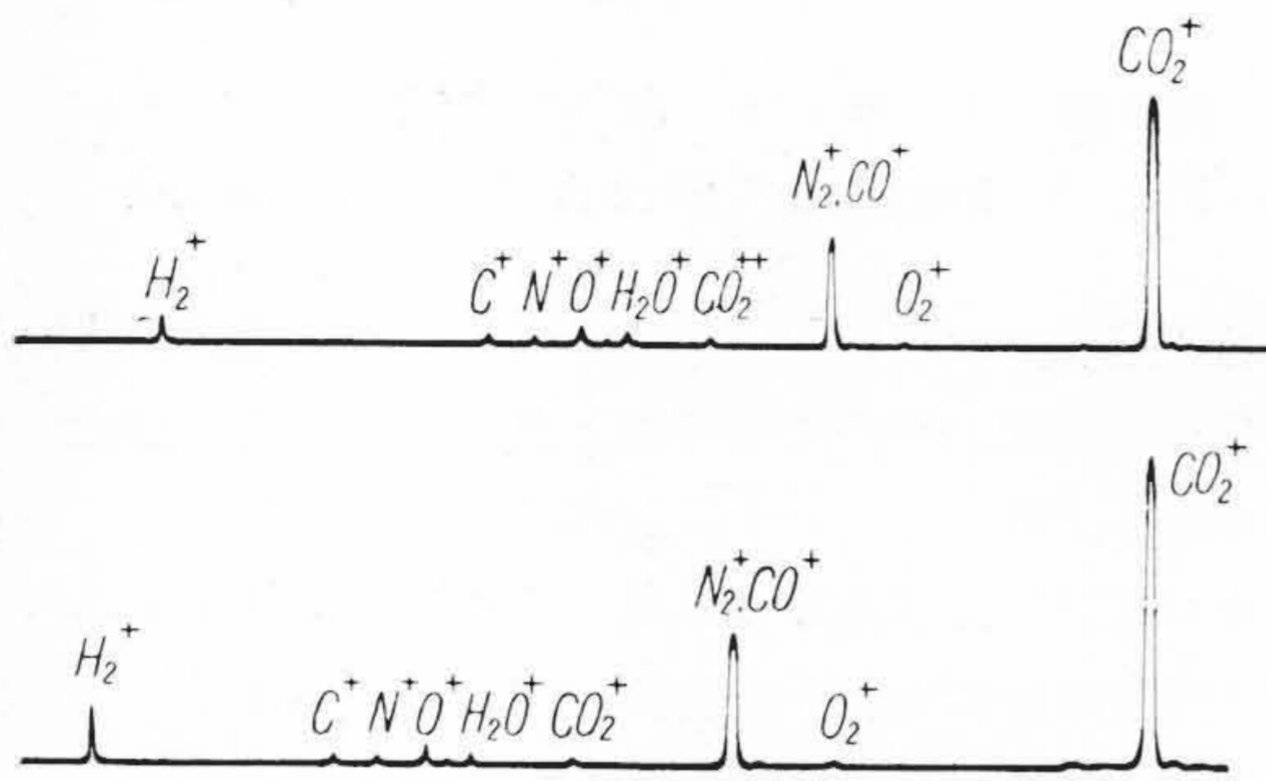
第3圖 イオン源用電源
Fig. 3 Regulated Circuit for Ion Source.

抗等に巻線型のものを用いなかつたために電源投入直後は抵抗の温度上昇のため時間と共に出力電力が極僅かづつ一様に上昇する。しかし記録には大した影響はない。イオン化室で生ずるイオン量は電子電流に比例するのでガスの定量分析を行う場合測定中の電子電流を一定に保つ必要がある。この安定回路も同時に附屬してあるがこれは電離真空計によく用いているものと同じ回路で電子電流の變化に應じてフィラメント電流を制御する方式である。この回路の安定度は一次電圧の變動 100 V ± 5 V に對しては 1/200 程度である。イオン加速電圧は記録範囲に應じて切換え調整する様になっている。

次に勵磁用電源であるがこれも差動増幅回路を用いたもので第4圖に示してある。勵磁用コイルは全巻線數約 50,000 で勵磁電流 75 mA で磁場の強さは約 2,500 ガウスである。尙磁極間隙は 20 mm である。磁場の強さは記録装置と聯動の R を變化し勵磁電流 12 mA ~ 75 mA 迄變える。この範囲では磁場の強さは勵磁電流に比例し、イオン加速電圧約 700 V にて H₂⁺ より M/e = 50 以上迄記録出来る。記録時間は約 12 分である勵磁電流の安定度は差動増幅回路の UZ 6 C 6 に非常に unbalance がかゝるため一次電圧の變動 100 V ± 5 V に對して 1/200 ~ 1/500 の程度である。このため一次側に磁氣スタビライザーを用いている。又イオン像を記録する場合 M/e ∝ H² なので磁場を直線的に變化し記録する場合は M/e の大きいところのイオン像がつまる譯であるが、第4圖の如く可變抵抗を一様に變化した場合勵磁電流が近似的に平方根で變化する如き抵抗回路 R によりイオン像の出方を略等間隔になし得る。第5圖に普通の記録方式の場合と近似抵抗回路を用いた場合の圖を参考に掲げる。



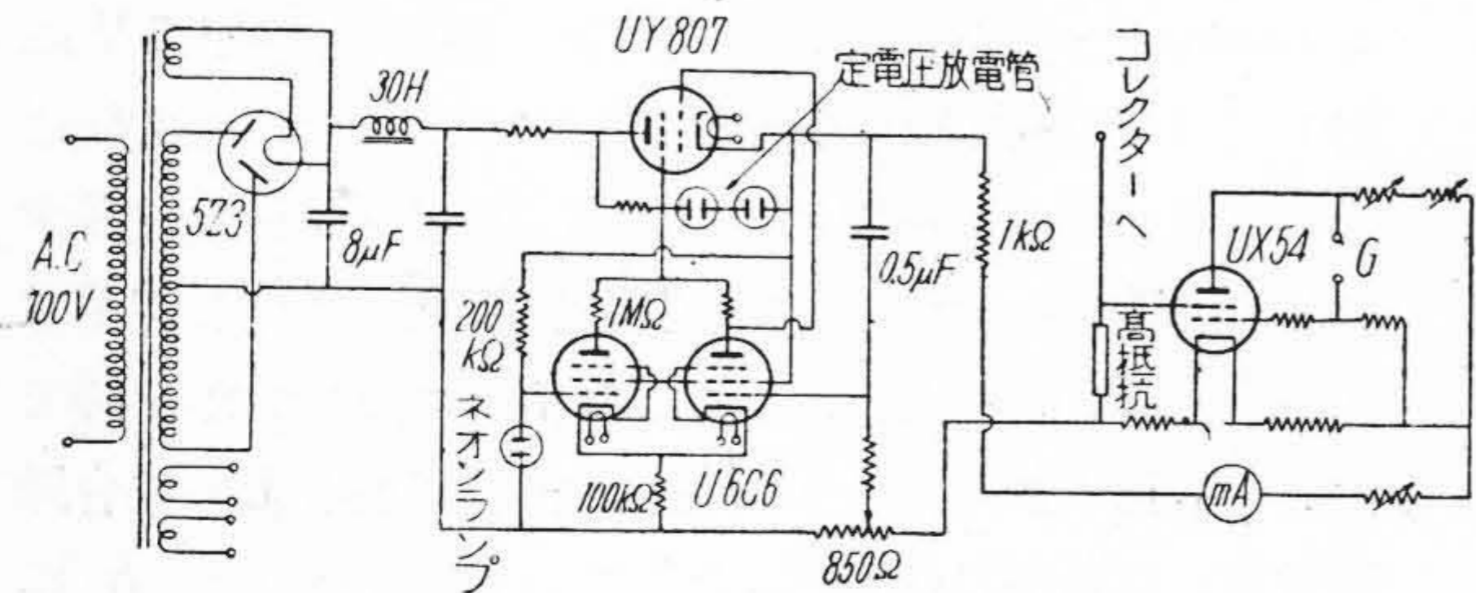
第 4 圖 磁場制御用電源
 Fig. 4 Regulated Power Supply Circuit for Electromagnet.



第 5 圖 記録結果の一例
 上、普通に記録せる場合
 下、近似抵抗回路を用いた場合
 Fig. 5 Recording Mass-spectra.
 Upper one without R.
 Lower one with R.

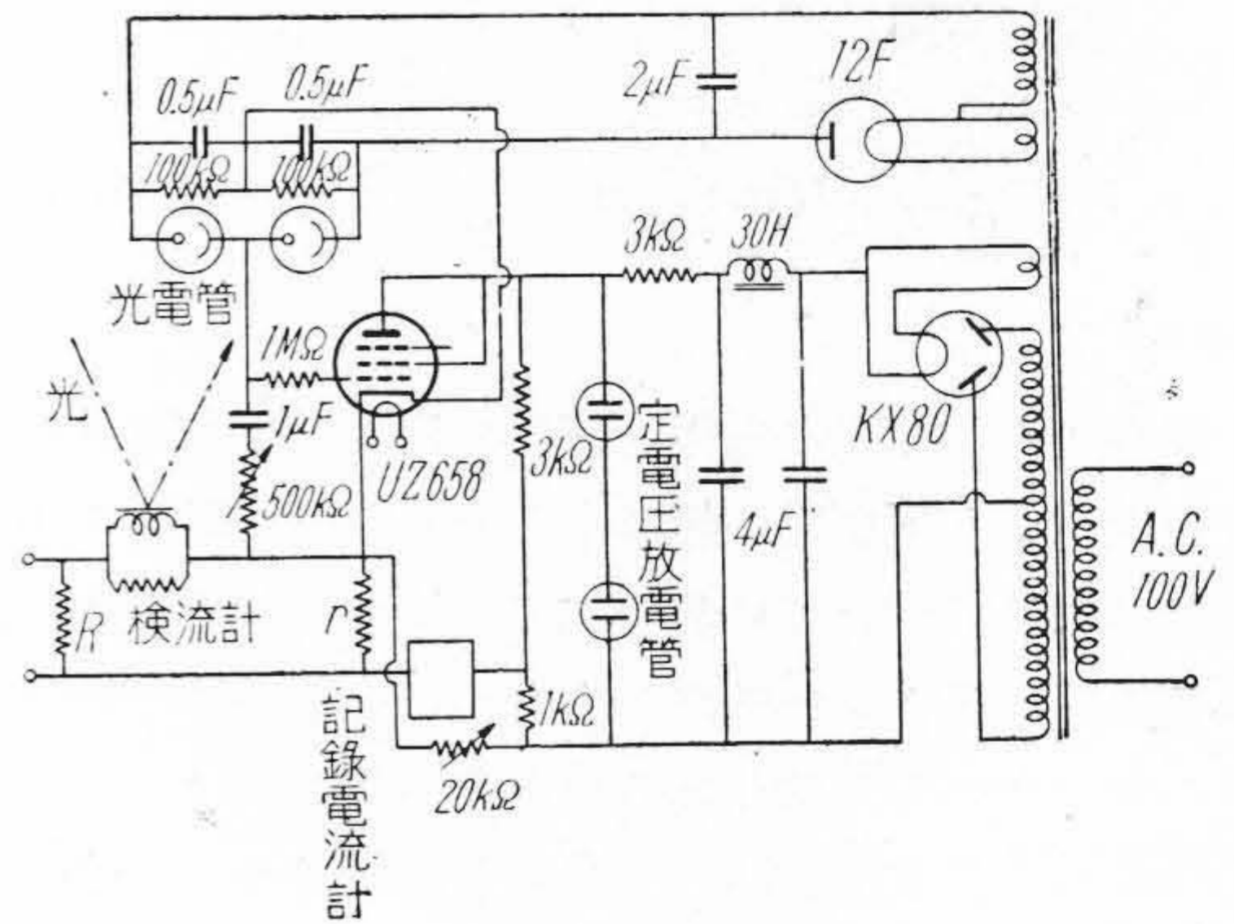
(3) イオン電流増幅回路

次にイオン電流の増幅回路について述べる。磁場にてその M/e により分離されコレクターに到達するイオン電流は普通の使用状態では 10^{-10} Amp の程度でこれを分析計の記録方式に應じて増幅する必要がある。本装置では初段に UX54 を用いた平衡回路により増幅し印畫紙に記録する方式のものでは周期の短い (2~3 秒) 感度 10^{-8} Amp/mm 程度の検流計を用い直に記録する。記録方式として普通の記録電流計を用いる場合は更に光電管



第 6 圖 UX-54 回路並びに電源
 Fig. 6 UX-54 and its Power Supply Circuit.

増幅回路により mA の程度に増幅する譯である。本分析計ではすべての電源を A. C. 100 V よりとるようになっているのでこれら増幅回路の電源も A. C. 100 V よりとる。UX54 回路用電源は上述と同様差動増幅器を用いたもので第 6 圖に示してある。圖の如く UY 807 のスクリーングリッド電壓をとつたが安定度は殆んど變らず一次電壓の變動 $100\text{ V} \pm 5\text{ V}$ に對して 10^{-4} の程度である。扱て増幅器の入力側容量は約 $15\ \mu\text{F}$ あるので記録時間等の關係より UX 54 の入力高抵抗としては $5 \times 10^6\ \Omega$ を用いている。記録中に振切れると測定が無駄になる譯であるがこれに對する對策としては振切れ制御回路を用いるか又は感度の異なる二つ以上の検流計を同時に用い大きいイオン電流に對する振切れの對策とすると共に記録の精度をあげる方式をとつている。記録電流計を用いる方式は工場其他で用いて便利であるが、このためにはもう一段増幅する必要がある。電源をすべて A. C. 100 V よりとる方針なので第 7 圖の如き光電管を用いた



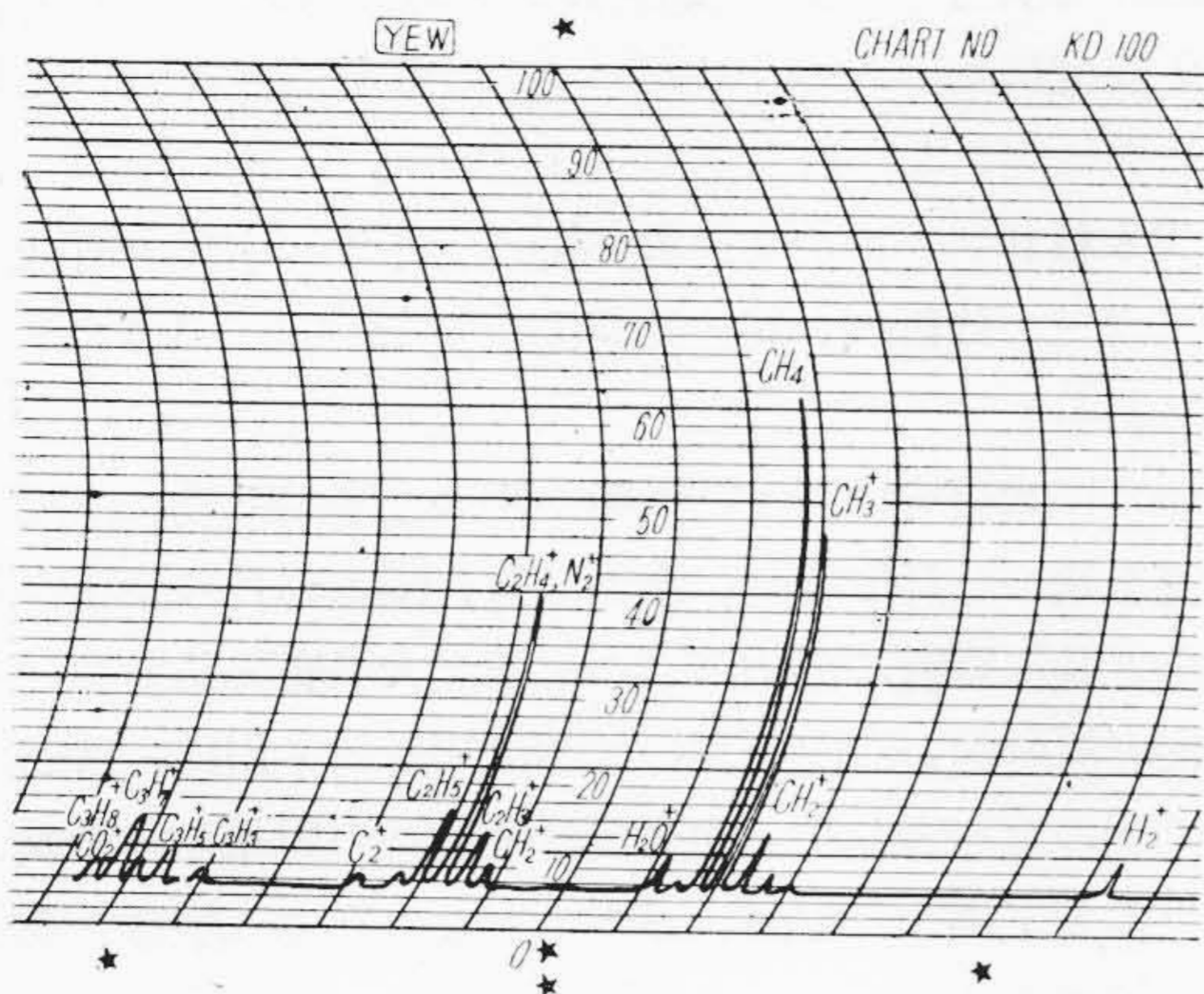
第 7 圖 光電管増幅回路
 Fig. 7 Amplifier Circuit with Photo-tubes.

増幅回路を用いた。この増幅回路の特長は電源の變動に對して零點増幅度共に極めて安定であり電池等を用いる必要がないこと。又箱型検流計を用いているが 100% の negative feedback の状態で用いるので固有周期が非常に短くなる。この装置は普通増幅度 2,000 倍位では安定に使用することが出来る。

唯外部よりの光の遮蔽並びに振動をさける必要がある。第 8 圖に記録電流計を用いた場合の分析例を示す。尙この場合記録電流計と並列にセレン整流器を用いることにより略對數目盛で記録することも出来る。

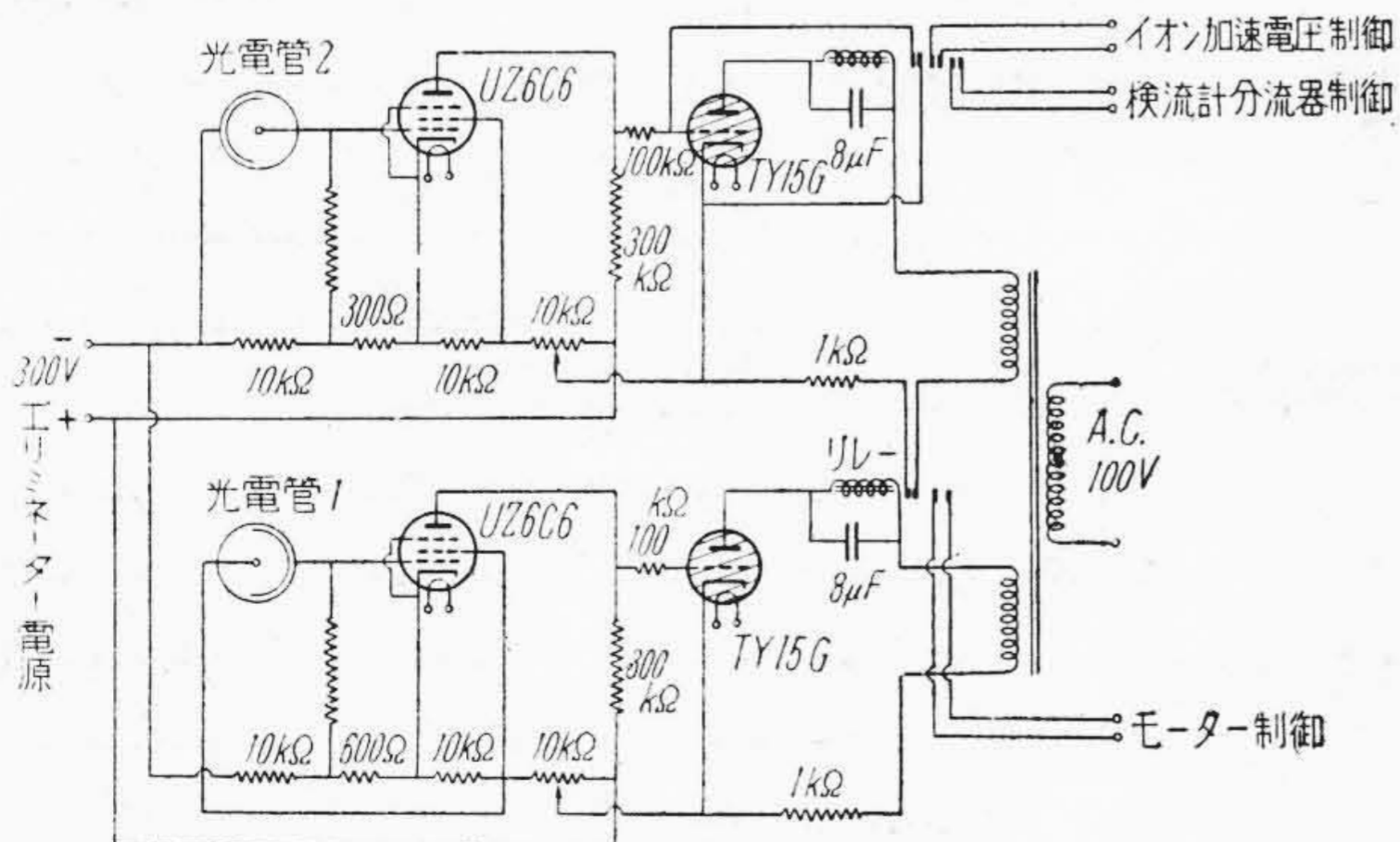
(4) 其他電氣回路

以上で分析計で主要な部分の電氣回路について述べた譯であるがこの外質量數指示或は記録方式、記録装置及び記録時間制御器並びに記録振切れ防止装置、真



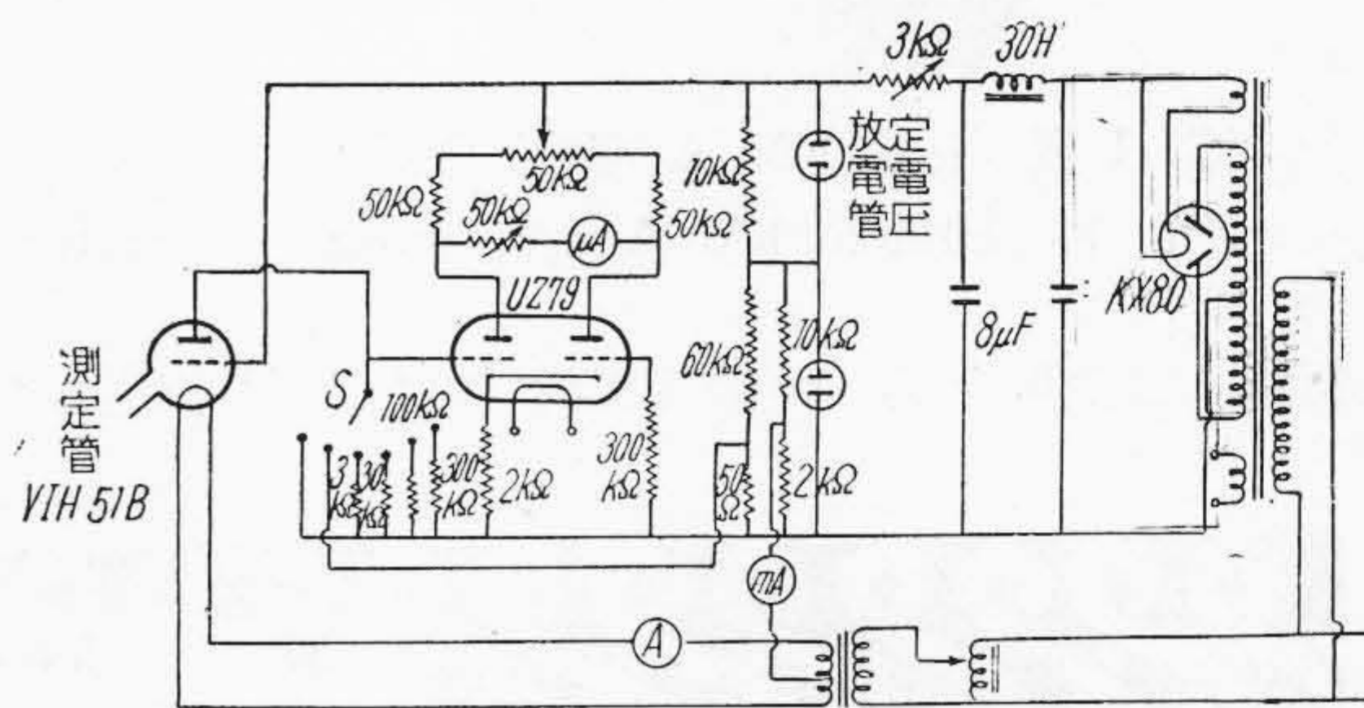
第8圖 記録電流計方式による天然ガスの分析例
Fig. 8 Mass-spectrum of Natural Gas with recording ammeter.

空測定装置熱陰極保護及び断水時用リレー回路等がある。これらについては紙面の都合もあり簡単に述べることにする。先ず質量目盛については本装置がイオン加速電圧を一定とし磁場の強さを變化して記録する方式をとっている。磁場を測定する方式をとりコイルを磁場内で電動機で回轉し、その起電力を測定する方式を用いている。質量指示計にはこれを簡単に熱電對型計器 (5 mA) に入ると略直線的目盛となりイオンの M/e を直接指示することが出来る。質量目盛の記録はこの起電力を増幅しリレーを働かせる方式をとっているが、こゝでは省略する。次に記録時間の制御回路について述べる。質量分析計を用いて定量分析を行う場合記録時間が短かればそれに應じて試料が少なくてすむ。イオン像の山のあるところは記録計の周期に應じて記録し其他はなるべく早くするのが最もものぞましい譯である。當所で用いた制御回路の1例を第9圖に示す。これは記録計として検流計



第9圖 記録速度制御回路
Fig. 9 Recording Speed Control Circuit.

を用いた場合でコレクターにイオン電流が流れ検流計が振れ、ある値以上になると光電管より光がはずれて記録速度制御用のリレーが動作することとなる。若しイオン電流が大きくて振切れると光電管2に光がはいることとなり検流計の感度を落すと共にイオン像の最大値を記録し落さぬ様にイオン加速電圧を調整し記録を少しもどすリレーが動作する。しかし光電管2によるリレーの作動は光が光電管1にはいり元の状態になる迄繼續する。この回路で記録速度制御並びに振切れ對策が行えるがこれらの機械的部分については別の機會に報告することとする。次に真空測定としては第10圖に示す如き差動増



第10圖 電離真空計回路
Fig. 10 Ionization gauge circuit.

幅器を用いた電離真空計回路を用いている。100倍迄イオン電流を増幅し日立製電離真空計用真空管 VIH-51Bを用いると 10^{-7} mmHg 以下迄測定出来る。尚断水時其他の保護装置についてはこゝでは省くこととする。

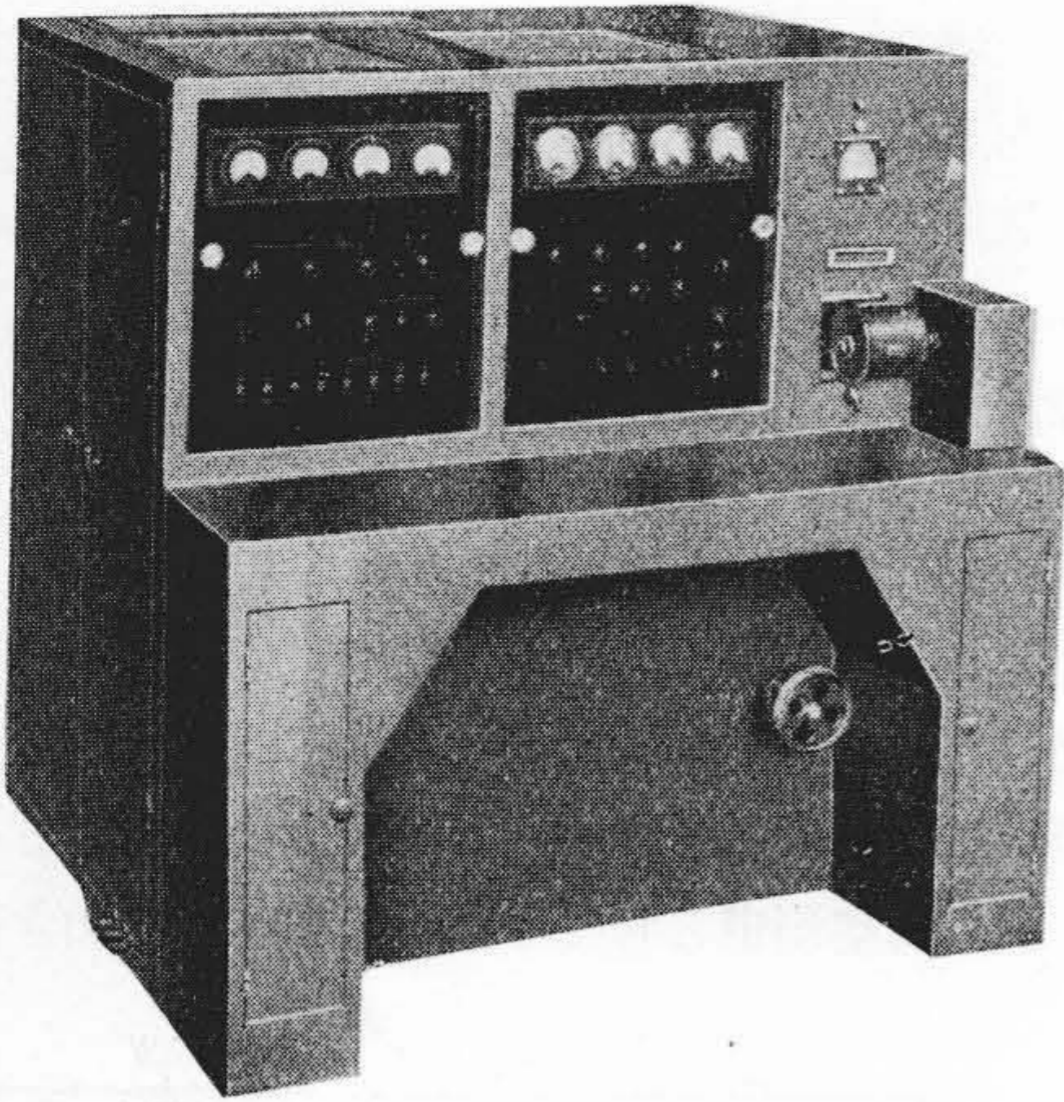
(5) 試料ガス溜め並びにガスリーク

質量分析計でガスの定量分析を行うためにはこれに適したようにガスリーク並びにガス溜めを設計する必要がある。この詳細については其二に於て述べることとする。

普通にガスの定量分析に使用するガス溜めは約 10 立程度である。ガス溜め内に試料を封入する壓力並びにガスリークの徑はリークを流れる氣體の流れが分子流をなす如くする必要がある。又前述せる如くイオン化室の電極汚れの問題のため標準試料による較正を適時行う必要があり、このためいくつかの標準試料溜めを装置にとりつけてある。

[III] 結 言

以上ガス分析用質量分析計の分析管、電気回路其他附屬品について概要を説明した。第11圖に日立製作所多賀工場にて製作した日立 RM-A 型質量分析計の外観を示す。この装置の性能は分解能 100~120、1回の記録範圍は M/e にして 25~30 倍、測定精度 0.5~1%、必要とする試料は常溫 1



第 11 圖 日立 RM-A 型質量分析計
Fig. 11 Hitachi RM-A type mass spectrometer

氣壓にして 0.2~0.5 cc 測定感度 10^{-4} (10^{-5} 位迄あげ

得る) である。尙最近石油界其他の要望もあり分解能 200 程度にあげるべく準備中であり記録方式についても改良をほどこしつつある。

尙本稿其ノ二に於ては本装置によるガス定量分析法並びに二三の分析例、同位元素測定例について報告する豫定である。

終りに本研究中種々御激勵を賜つた豊田重役、直接御指導を賜つた鳥山所長、濱田部長、湯本部長に深謝申上げると共に實驗に協力下さつた都立大學鹿又助教授、當所海老原所員、津山所員、並びに舊所員早川氏、秋山氏に感謝の意を表わす。尙又質量分析計の製品化を完成された多賀工場牧野課長、以下の方々の努力に敬意を表する次第である。

参 考 文 獻

1. 神原、好本、島；日立評論、昭和 18 年 12 月
2. A. O. Nier；R. S. I. 13, 398 (1947)



最近登録された日立製作所の特許及び實用新案 (1)

區 分	登録番號	名 稱	工場名	發 明 考 案 者	登録年月日
特 許	189727	昇降機の無衝撃着床方式	龜 戸	{森 泉 袈 梁 彌 平 井 喜 一 郎	26~9~15
//	189728	ゴムの連続加硫方法	日 立	笈 川 俊 雄	//
//	189729	線状物體の連続加硫装置	//	笈 川 俊 雄	//
//	189730	電気使用時間記録計	多 賀	{辻 田 正 一 夫 瀧 田 貞 一 夫	//
//	189731	電気使用時間記録計	//	{辻 田 正 一 夫 瀧 田 貞 一 夫	//
//	189732	電気使用時間記録計	//	{辻 田 正 一 夫 瀧 田 貞 一 夫	//
//	189733	空冷壓縮機の空氣清淨装置	川 崎	阿 武 正 夫	//
//	189734	ブラウン管像撮影用觀察装置	日 立	井 上 利 夫	//
//	189735	壓縮抵抗器	//	田 中 貞 之 助	//
//	189736	對稱的並列電気機器回路の故障檢出法	多 賀	{井 上 利 夫 中 野 義 映	//
//	189737	力 率 計	//	辻 田 正 一	//
//	189738	電力及び力率記録計	//	辻 田 正 一	//
//	189739	最大需要指示とその時の力率を指示する計器	//	辻 田 正 一	//
//	189740	電力及び力率記録装置	//	辻 田 正 一	//
//	189741	有效及び無効電力記録装置	//	瀧 貞 夫	//
//	189742	トロリーバス用トロリーポール	日 立	滑 川 清	//