

# RM-B 型 日 立 質 量 分 析 計

肥 後 八 郎\*

## Type RM-B Hitachi Mass-Spectrometer

By Hachirō Higo

Taga Works, Hitachi, Ltd.

### Abstract

Hitachi's Type RM-B Mass-Spectrometer is the type improved from the Type RM-A, ensuring a better performance, greater ease of handling and more sturdy construction than its original type. This improvement has been made possible particularly by the use of a metal mass-spectrometer tube instead of glass tube.

In this article, the writer discusses the general principle of a mass-spectrometer as well as the construction and performance characteristics of the Type RM-B Mass-Spectrometer.

### 〔I〕 緒 言

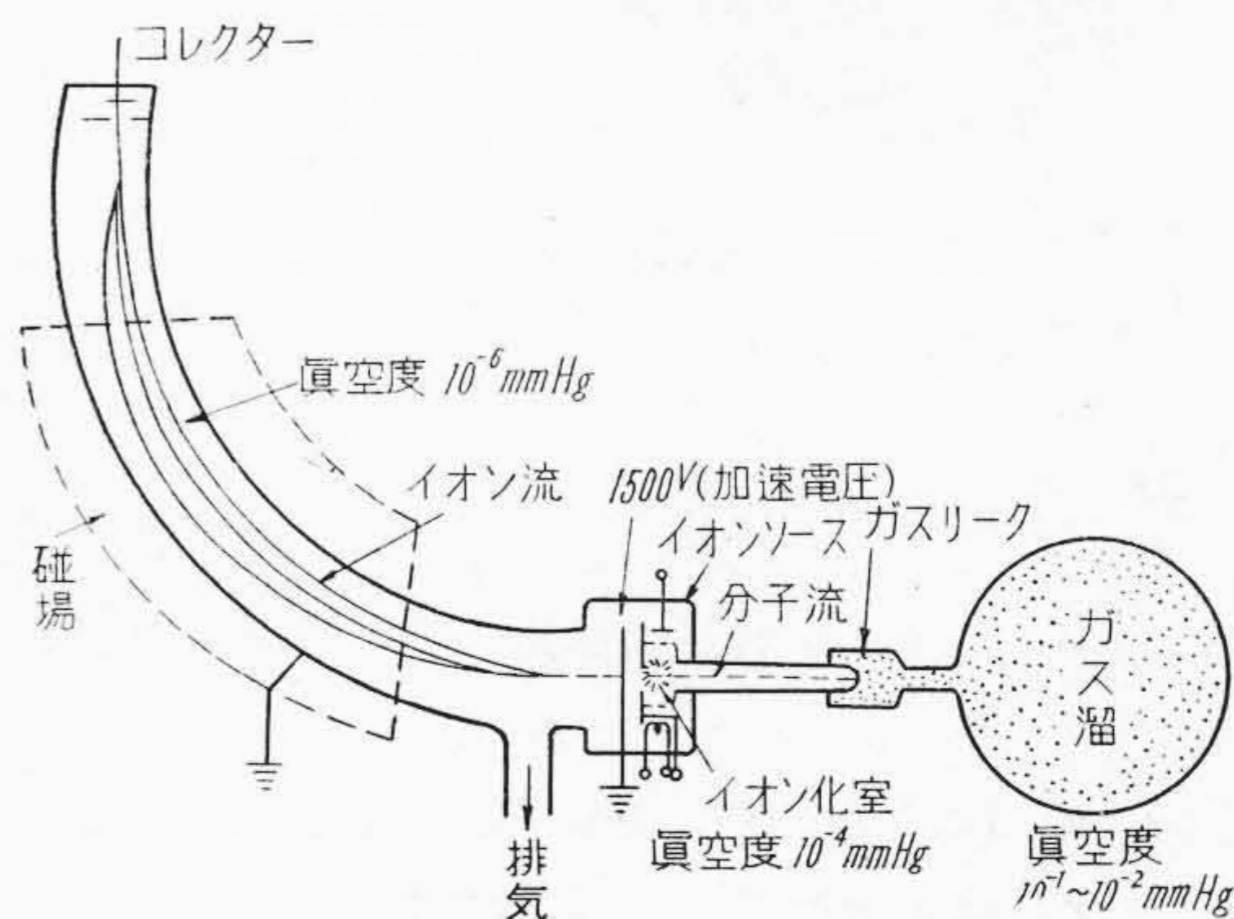
質量分析計は試料をイオン化して、磁場内に送り、その質量差によつて分析を行う装置で種々の方法が考えられている。現在主として用いられているものは分解能数千以上に達する二重収斂型質量分析計と分解能数百以下の単収斂型質量分析計の二者である。前者は主として原子質量の精密測定に用い、通常イオンスペクトルを直接乾板に撮影するためにイオン量の定量分析が困難である。又後者は二重収斂型に較べてその精度は劣るが、通常イオン量が直接記録されるため、定量分析に適し、最近化学工業その他に活用されている。質量分析計は従来の化学分析、分光分析等に比し感度、再現性共に高く、且つ迅速分析に最も適するため 1940 年頃よりガス及び液体の定量分析に応用され石油工業、肥料工業、ガス工業等のみならず金属冶金等の分野に迄広く応用されてきた。

日立製作所では多年研究の結果先に我国最初の質量分析計 RM-A 型を完成し、その優秀な性能が認められてきたが今回更にこれを改良した RM-B 型を完成した。即ち分析管を大型の金属性とし、電源その他の容量を増して性能の向上を計ると共に分析管の取付け、各操作盤の配置等に検討を加え、又装置を極力小型とする等、特に取扱の容易な装置に設計したものである。従つてその操作には特別の技術及び予備知識を殆ど必要としない。以下改良型の概要を紹介する。

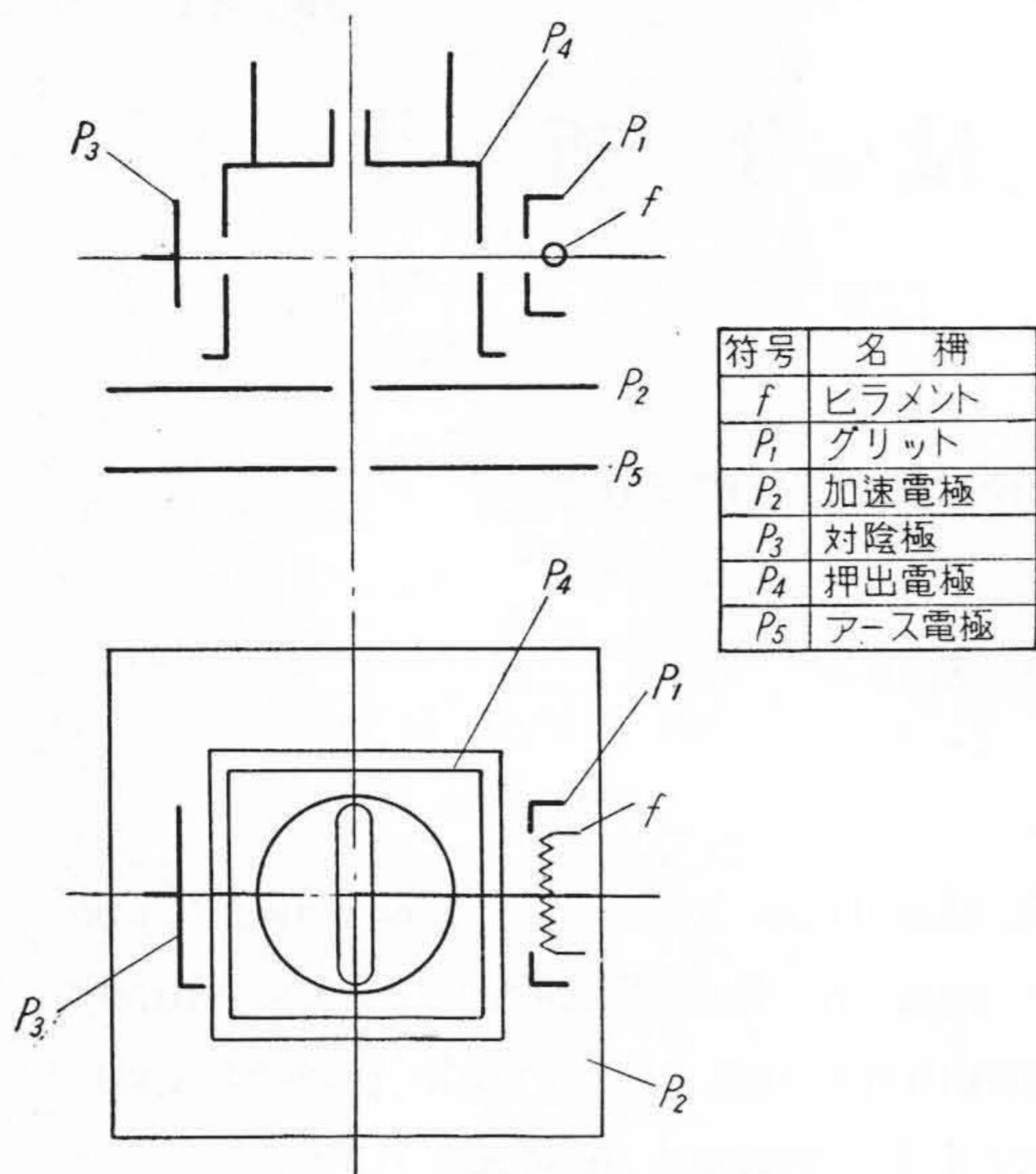
\* 日立製作所多賀工場

### 〔II〕 原理及び構造

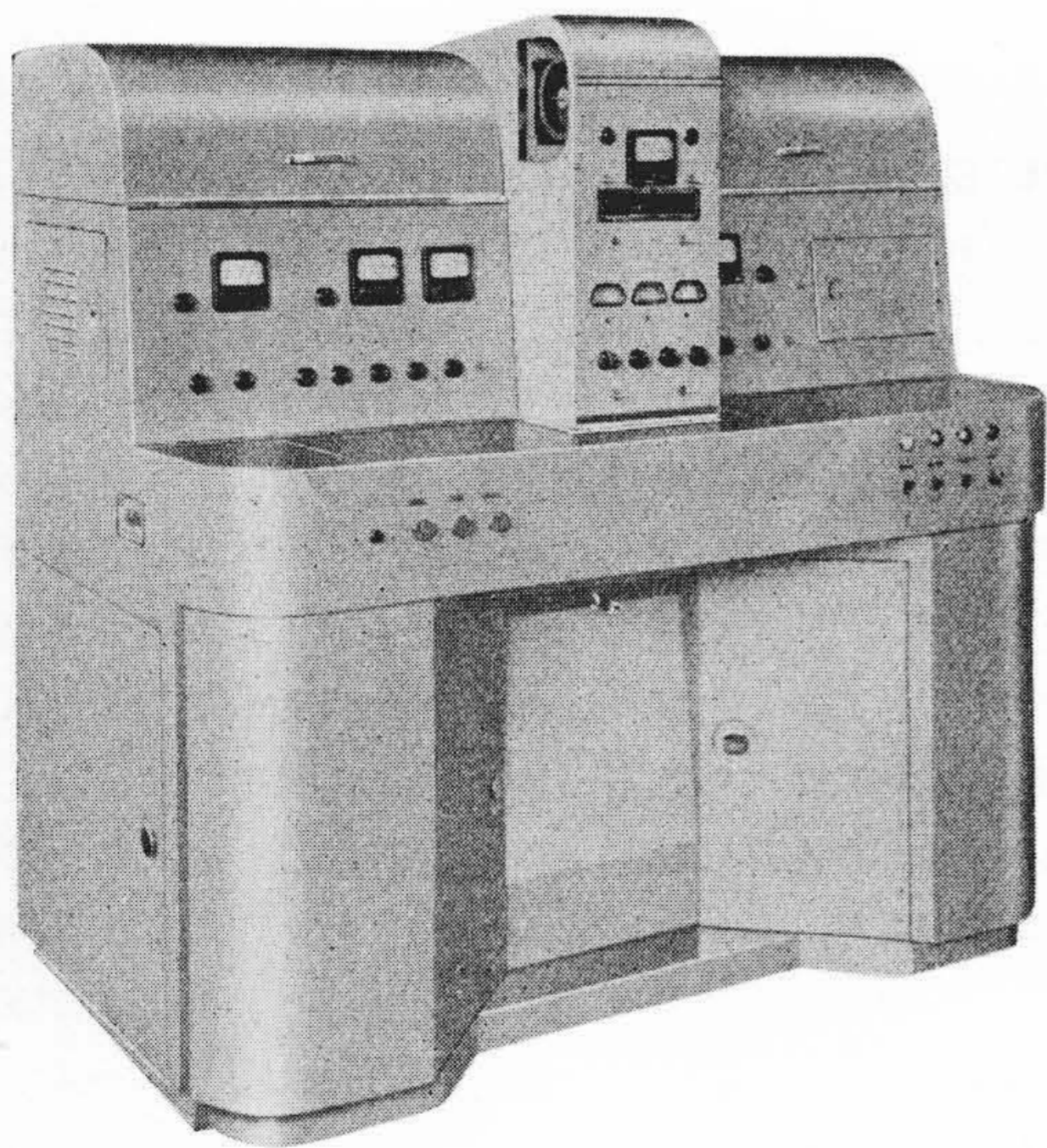
第1図は分析計主要部の概略を示すもので試料は $10^{-1}$ 乃至 $10^{-3}$  mmHg 程度の圧力でガス溜に充される。このガスは百分の数耗の細孔をもつガスリークを通して分析管内に送られる。分析管内の真空度は $10^{-6}$  mmHg 程度であるからガスは所謂分子流となつて、ガス溜内の試料成分と同一成分のガスが流れる。このガス流は第2図(次頁参照)に示す構造の分析管イオンソース内で熱電子と衝突してイオン化され、加速電極によつて加速されて分析管彎曲部に送られる。彎曲部は磁場内におかれ、イオンの流れは各質量と電子荷電量に応じて次式に示す軌道半径を画く。



第1図 質量分析計主要部  
Fig. 1. Schematic Diagram of Mass-Spectrometer



第2図 イオンソース  
Fig. 2. Ion Source

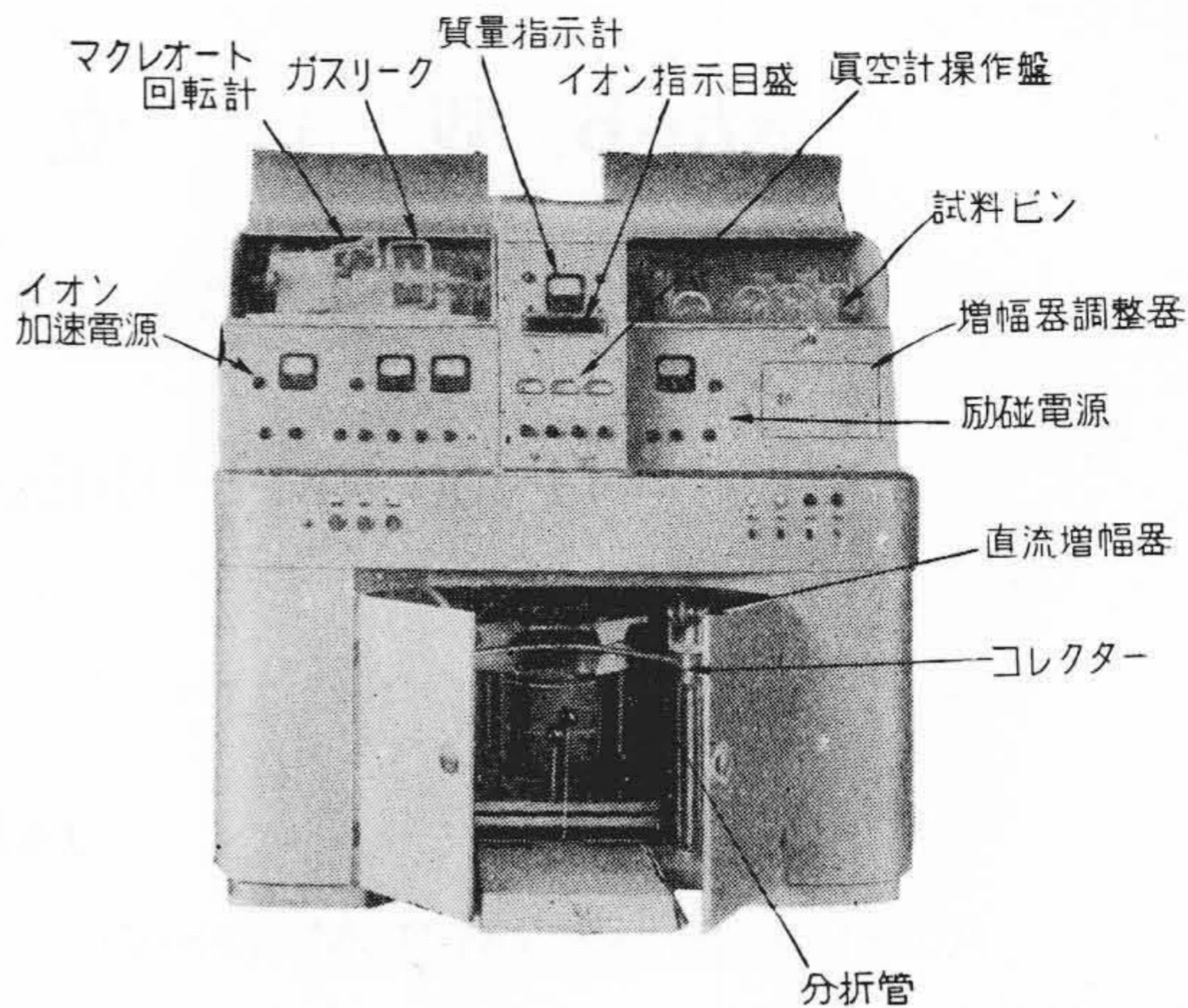


第3図 日立質量分析計  
Fig. 3. Hitachi Mass-Spectrometer RM-B

$$\frac{M}{e} = 4.82 \times 10^{-5} \frac{r^2 H^2}{V} \dots \dots \dots (1)$$

茲に M はイオン質量 (水素原子の質量を単位とする)  
 e はイオン電荷 (電子電荷を単位とする)  
 r はイオン軌道半径 (cm)  
 H は磁場の磁束密度 (ガウス)  
 V はイオン加速電圧 (ボルト)

を示す。従つて分析管の彎曲半径と同一のイオンビーム



第4図 日立質量分析計内部  
Fig. 4. Inside View Hitachi Mass-Spectrometer RM-B

第1表 日立質量分析計仕様  
Table 1. Specification of Hitachi Mass Spectrometer

分解能	180 M/e
分析精度	0.5%
検出感度	10 <sup>-4</sup>
試料所要量	0.2 cc (常圧換算)
記録時間	12~10 min
記録方式	可変磁場記録式
最高イオン加速電圧	1,500 V
最高磁束密度	4,000 gauss
分析管真空度	1×10 <sup>-6</sup> mmHg
消費電力	A.C. 100 V 5 kW
装置重量	700 kg
同上床底面積	1.4 m×0.8 m

のみがコレクターに到達するのでその電荷を測定すればイオン量即ち成分の量を知ることが出来る。実際の装置では磁場の強度が連続的に変化し、次々と各質量のイオンがコレクターに流れ、磁場の強度に応じたイオン質量のイオン電流、即ち成分組成が同時に記録され、後述第10図に示すイオン像が撮影される構造になっている。第3図は外観、又第4図はその内部構造で、第1表は本器の仕様を示すものである。

次に分析計の性能は分解能、感度、精度によつて代表される。分解能は接近せる2つのイオンが完全に分離して測定出来る限界を  $\frac{M}{e}$  の値をもつて定義されるものでイオンビームの拡がり、分散度等によつて決まる。分散度D即ちコレクター面上に於けるイオンビームの間隔は

B型に採用されている 90° 対称磁場型に就いては次式で与えられる。

$$D = r \times \frac{\Delta M}{M} \dots\dots\dots(2)$$

一方イオンビームの巾  $W$  はイオン光学系の収差、電極スリットの巾等により定まるもので次式の如くなる。

$$W = r \alpha^2 + S_1 + r \times \frac{\Delta V}{V} \dots\dots\dots(3)$$

茲に  $\alpha$  はビームの開き角 (ラジアン)

$S_1$  はイオンソーススリットの巾 (cm)

$\frac{\Delta V}{V}$  はイオンの初速分布と加速電圧の比率

を示す。この  $W$  とコレクタースリットの巾  $S_2$  及び (2) 式の分散度との間に次式の関係があるとき各イオンビームは完全に分離される。

$$\left. \begin{aligned} D &\geq W + S_2 \\ \text{又は } \frac{\Delta M}{M} &\geq \alpha^2 + \frac{S_1}{r} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{S_2}{r} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(4)$$

従つて (4) 式から装置固有の  $\frac{\Delta M}{M}$  の値が決まり、分解能の限界が求められる。一般に分析計の分解能はイオン軌道半径  $r$  を耗単位で表わした値と同程度となるように設計され、B型では半径 200 mm に対して分解能は 180 以上に達している。

感度は試料成分の合計を 1 としたときの最低検出量の値をもつて定義される。試料各成分の合計はガス溜よりガスリークを通してイオンソースに流れるガス流によつて決まるもので、このガス流は感度を高めるためなるべく流量を多くすること、測定中に流量変化の少ないこと、試料成分と常に同一組成で特に他成分の存在により影響を受けぬために分子流として分子間の衝突が起らぬようにすること等が必要である。

ガスリークを通して流れるガス流の最大流量は分子流とするために制限され次式の如くなる。

$$Q_{max} = \frac{a \cdot b}{80} \phi \dots\dots\dots(5)$$

茲に  $Q_{max}$  は最大流量

$a$  は排気抵抗に関係する常数 (cm/sec)

$b$  はガスの平均自由行程に関係する常数 (mmHgcm)

$\phi$  はガスリーク直径 (cm)

を示す。即ち最大流量はガスリークの径によつて決まり感度はこの直径  $\phi$  に比例する。一方流量が増加するとガス溜内の圧力変化が大きくなり、従つて流量の変化を大きくし測定精度を低下する。この関係は圧力変化の少ない範囲内では次の関係が成立する。

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{a \cdot T}{V} \times \frac{\phi^2}{4} \dots\dots\dots(6)$$

茲に  $\Delta P$  はガス溜内の圧力変化 (mmHg)

$P$  はガス溜内の圧力 (mmHg)

$T$  は測定時間 (sec)

$V$  はガス溜容積 (cc)

を示す。実際の装置に就いては測定時間、ガス溜容積が決まるため、上式の圧力変化を精度以内に保つためにはガスリークの径を制限する必要がある、その結果 (5) 式の最大流量も押えられる。B型では測定精度  $\pm 0.5\%$ 、測定時間 10 分、ガス溜容積 10 立で、ガスリーク直径の最大は 0.04 mm となり、この時の最大流量は  $1.4 \times 10^{-2}$  mmHg. cc/sec となる。実際にはこの値の数倍まで精度に影響を及ぼさないのが最大流量として約  $1 \times 10^{-1}$  mmHg. cc/sec までとることが出来た。次にガス溜よりイオンソースに流れるガス流とイオンソースより分析管に流れ出る量は常に等しく共に分子流であるため、第 3 図に示すように、これ等各部の圧力差が大きいときには次式の関係が成立する。

$$\left. \begin{aligned} Q_{12} &= Q_{23} \\ &= G_1 P_1 = G_2 P_2 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(7)$$

又は  $P_1 = \frac{G_2}{G_1} P_2$

茲に  $Q_{12}$ ,  $Q_{23}$  はそれぞれイオンソースに流れ込む流量と流れ出る量 (mmHg. cc/sec)

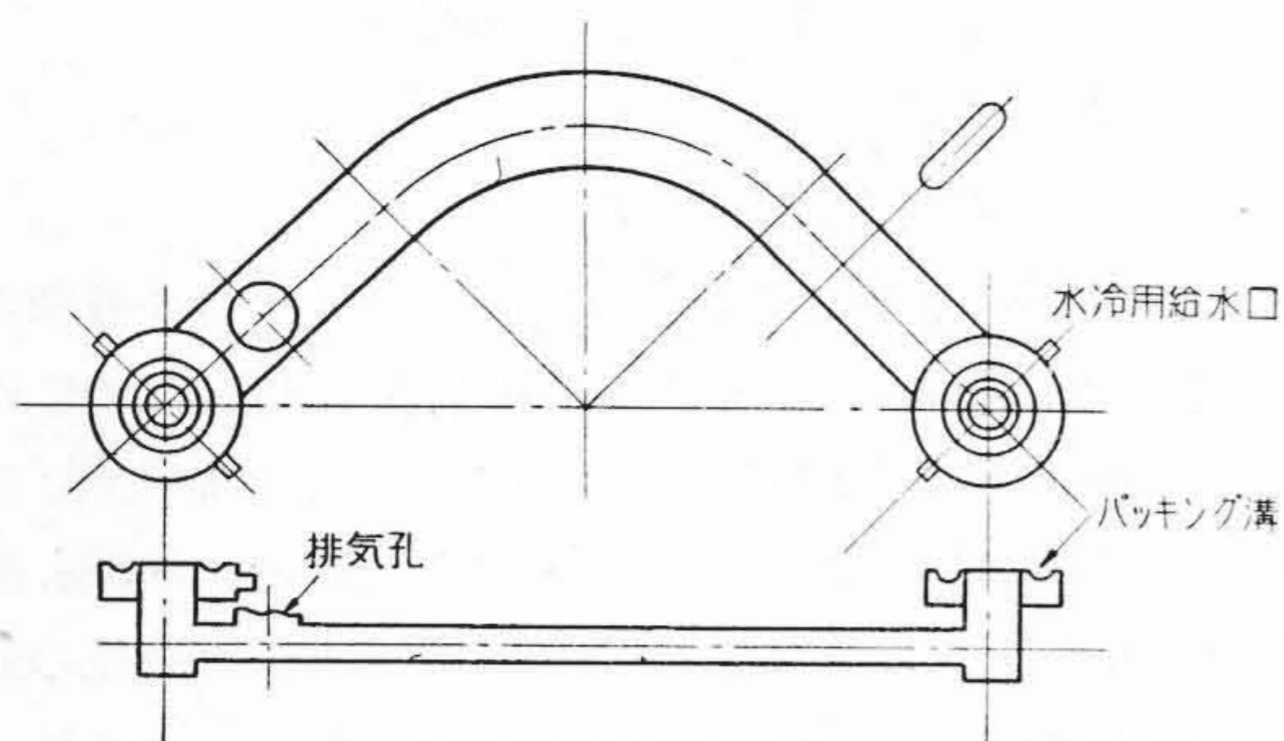
$G_1$ ,  $G_2$  はそれぞれ  $Q_{12}$ ,  $Q_{23}$  に対する導管のコンダクタンス (cc/sec)

$P_1$ ,  $P_2$  はそれぞれガス溜及びイオンソース内の圧力 (mmHg)

を示す。即ち  $G_2/G_1$  を一定とすればガス溜内とイオンソース内の圧力は比例する。この関係は分子流の場合各成分に就いても成立する。従つて試料とイオンビームの成分の比率は常に一定の関係となる。

厳密には上式の  $G_1, G_2$  が各ガスにより多少異なるために測定前後に於て試料成分の組成が変化し誤差の原因となる。この影響は圧力変化を少なくすることにより減少させることが出来るもので、B型では特に大型のガス溜を取付け、この誤差を精度内に押えてある。

最低検出量は分析管が試料をイオン化する能力、増幅器の感度等によつて決まり、一定流量に対するイオン量の割合によつて示される。イオン化する能力はイオンソースの構造、各電極及びコレクターのスリットの巾、イオン光学系の収差等によつて決まり、特にこの内スリット巾の影響が大きい。同時にこの巾は (4) 式より明かな如く分解能にも大きく作用する。しかもこれ等は互に逆に作用するためスリットを交換することにより何れか一方の性能を上げて他方を下げることが出来る。B型は  $10^{-8}$  A の感度のガルバーを使用して分解能が 180 M/e のとき流量  $1 \times 10^{-2}$  mmHg/sec に対して  $5 \times 10^3$  mm の指



第5図 分析管  
Fig. 5. Mass-Spectrometer Tube

度を与えるように設計されているので、先の最大流量に於ける感度は  $10^{-4}$  となる。しかしこの場合分析管内の残量ガス等によるイオンが最低検出量に比し甚だしく多くないことが必要である。従つて分析管内の真空度は最も重要な問題となる。B型では排気系統、その他について特に考慮が払われているので到達真空度は最高  $1 \times 10^{-6}$  mmHg 以上、その所要時間は2時間である。

精度は各成分の合計と 100% との差をもつて定義され、前に述べたガス溜内の圧力変化、各成分分圧の比率の変化及び各電源、増幅器等の安定度によつて左右されるものでB型では精度  $\pm 0.5\%$  になるように各部の構造が設計されている。

(1) 分析管及びマグネット

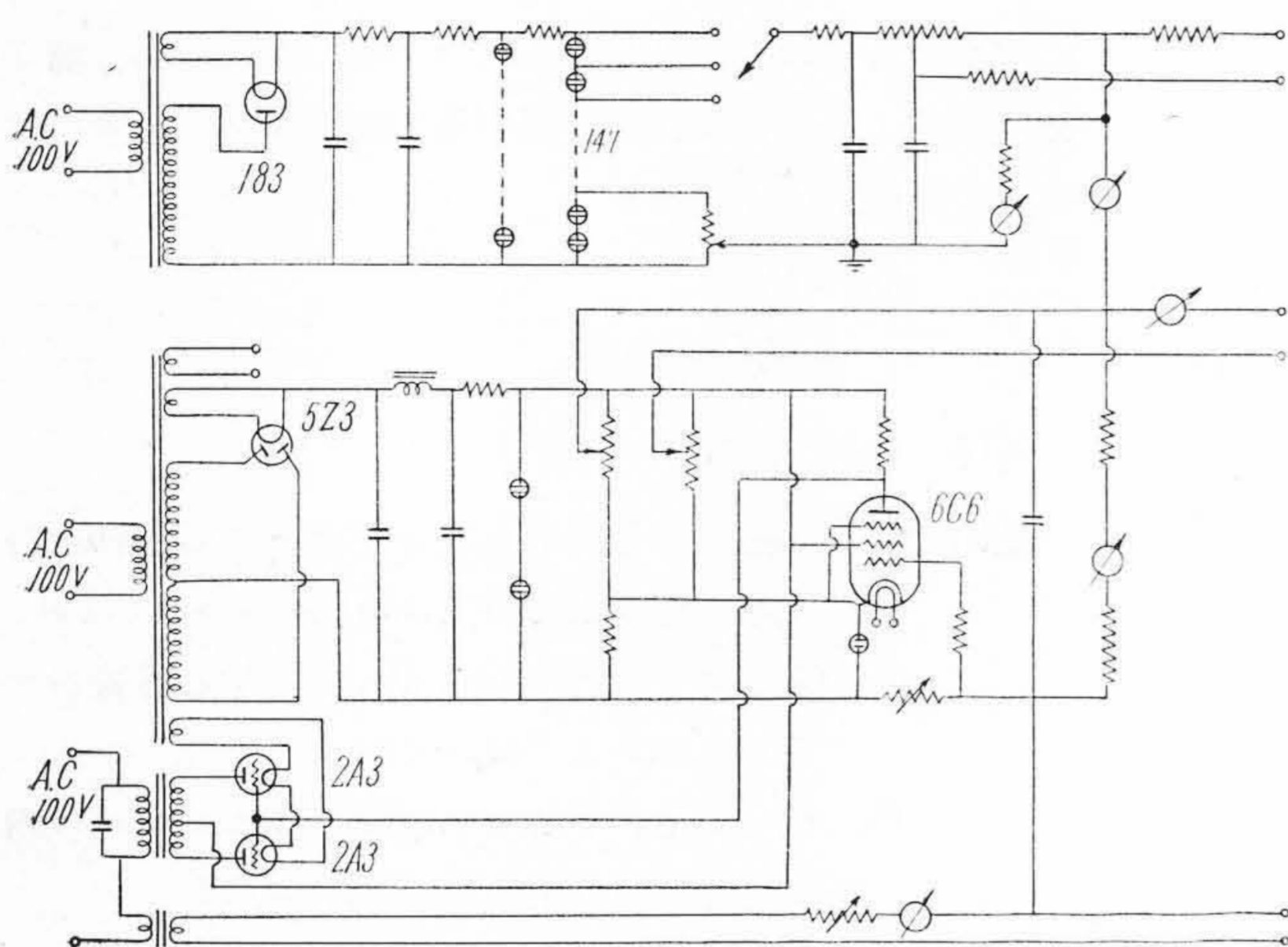
前に述べたように分析計の性能を左右する最も重要な部分は分析管とマグネットである。B型の分析管は第5図に示すようにイオン軌道半径 200 mm の全金属組立式である。従来硝子製が使用されて来たがこれはヒラメントの断線、電極の消耗等によるこれ等の交換が困難で、しかもヒラメントは取扱いの不注意により断線する恐れがあるために装置の実動時間が少なく、取扱いに細心の注意を要した。この点金属製のものは修理も簡単であり、破損の恐れもなく、又前に述べたように電極スリット等を交換して容易に分解能及び感度等を切換えることが出来るので、その応用範囲が極めて広がった。

マグネットは残留磁気等の特性の良い純鉄を使用した。又磁場強度を非常に高くしてあるから加速電圧を高くとることが出来、200  $M/e$  を 1,500 V の加速電圧によつて測定することが出来るため、イオン光学系の収差が少なく、又イオン量を多くすることが出来る。光学系の調整はマグネット下部の微動装置及び分析管内の偏向電極によつて完全に行われる。

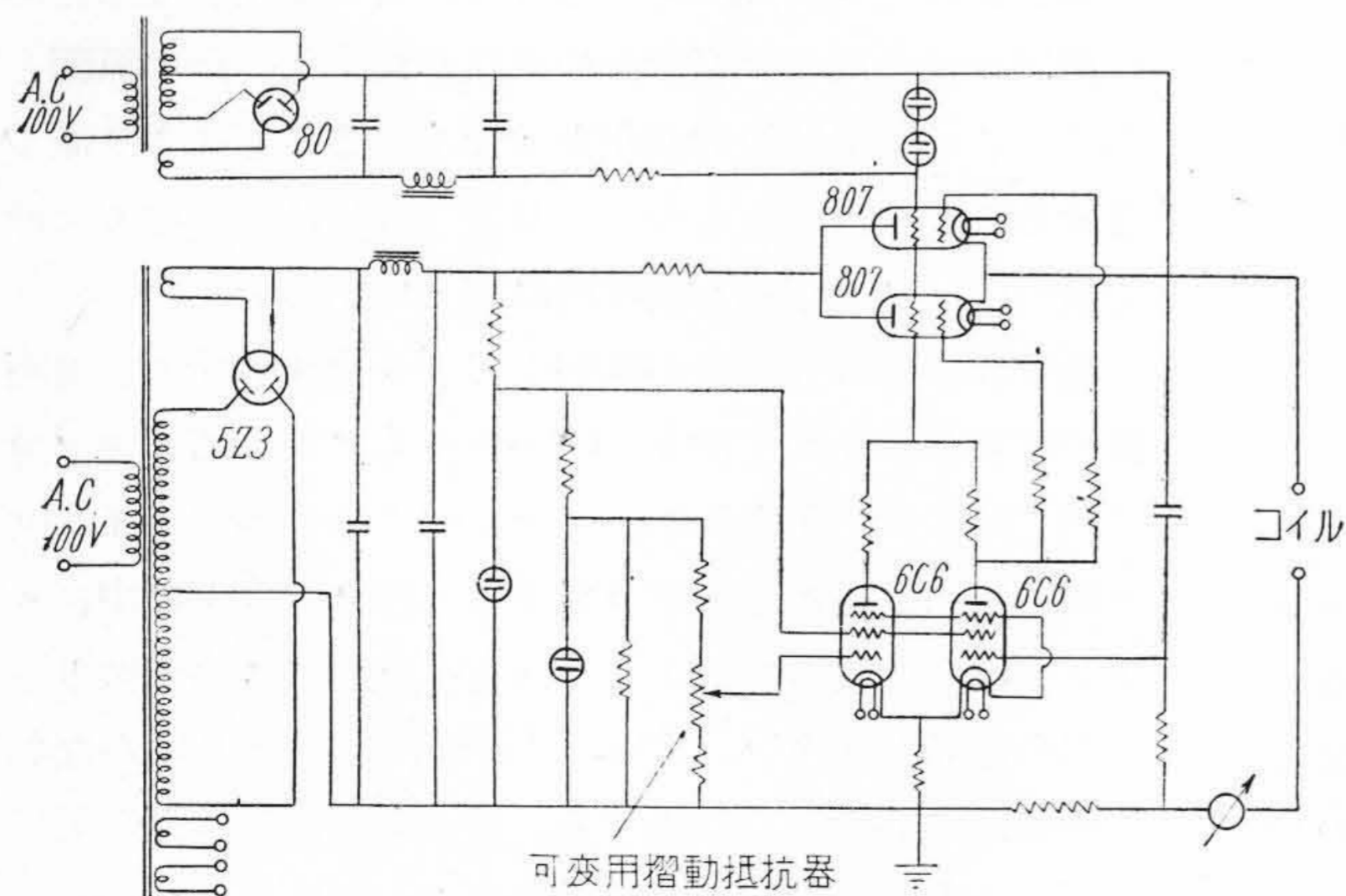
(2) イオン加速電源及び励磁電源

第6図はイオン加速電源の回路を示すものである。

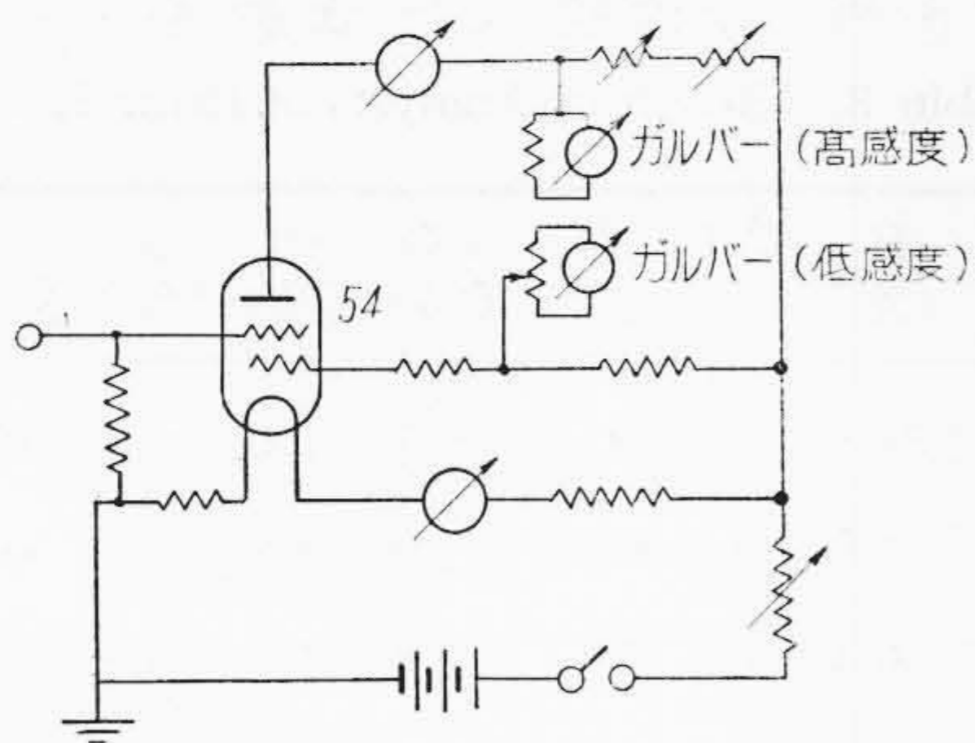
イオン加速電圧はイオン光学系の色収差及びイオン量に直接関係し、分析計の性能を高めるには高い電圧を必要とする。B型は前に述べたように加速電圧 1,500 V で全範囲の測定が出来るように設計され、又その安定は二段のネオン管により一次電圧の変動  $\pm 10V$  に対し  $1/10,000$  以下になつている。イオン



第6図 イオン加速電源  
Fig. 6. Regulated Circuit for Ion Source



第7図 マグネット励磁電源  
Fig. 7. Regulated Power Supply Circuit of Electromagnet



第 8 図 増 巾 回 路  
Fig. 8. UX-54 Circuit

化電流の変動も図に示す平衡回路により 1/2,000 以内とし、イオン量の変動を押えた。電源の調整は操作盤の各メータの指示を規定の値に合わせるにより簡単に調整出来る。

第 7 図はマグネット励磁電源の回路を示すもので同操作盤はイオン電源と同形のケースに取付けてある。励磁電源は最大電流 200 mA 変動 1/500 以下で安定回路は図に示す差動増幅式で、可変範囲が広いために安定度は比較的に低いがマグネット線輪が平滑回路として作用するため上記安定度で十分である。

(3) 増幅回路及び記録装置

コレクターに流れるイオン電流は  $10^{-9} \sim 10^{-13} \text{A}$  程度で高性能の直流増幅器を必要とする。この回路は第 8 図に示す UX-54 による平衡回路を使用し、感度  $10^{-8} \text{A}$  のガルバーにより 2,000 mm/V となつている。又漏洩、その他外部の影響を除くために鉄製真空容器に主要部を取付け常に安定に動作させることができる。

記録部は第 6 図の中央部にあつて、ガルバーは後方に、記録用回転ドラムは前方上部にそれぞれ取付けられている。このドラムは同期電動機により励磁電源の可変抵抗器と連動する。ガルバーは 2 台を並用し 1/10, 1/30 の感度切換えを付け測定精度を高めている。

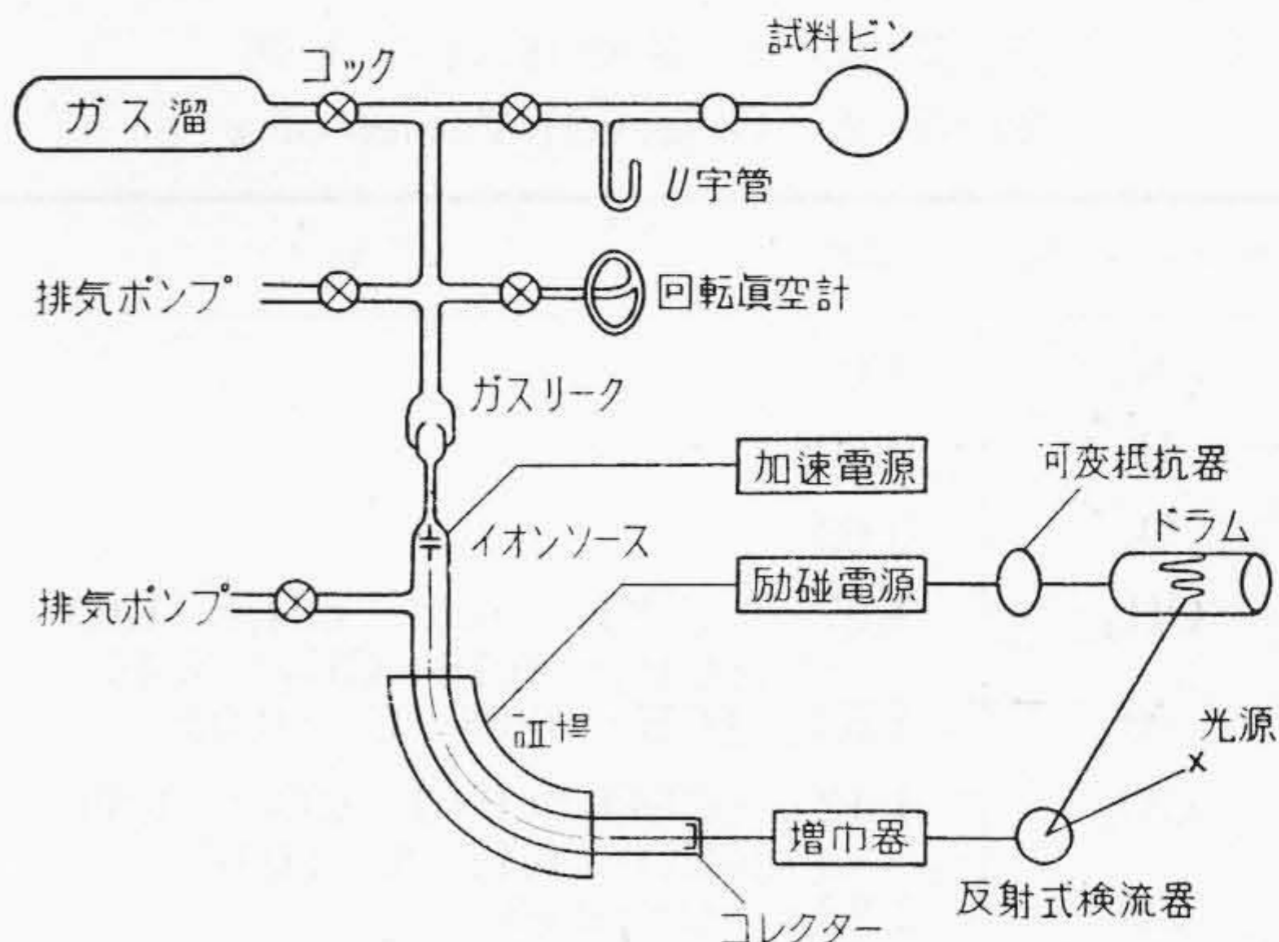
(4) その他の附属装置

その他ガス溜系統、排気装置、真空計、 $M/e$  指示器等が本体内部に取付けられ、何れも本器前面で簡単に操作出来る。

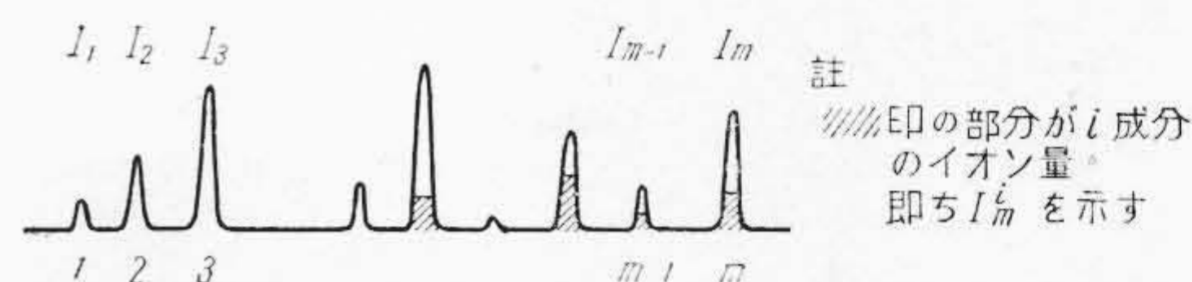
尚排気用補助ポンプ及び電源安定用の磁気飽和型電圧調整器が外部に附属されている。

〔III〕 取扱い法及び分析方法

第 9 図は本器の系統を示すもので、それにより取扱の概略を述べる。先づ分析する試料ガス又は液体を試料ビンに入れ本器に取付ける。ガス溜及びこれに附属した配管中のガスを排気し、コック及び圧力計を操作して試料をガス溜に  $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{mmHg}$  の圧力で充填する。分析



第 9 図 分 析 計 系 統 図  
Fig. 9. Schematic Diagram of the Mass-Spectrometer



第 10 図 イ オ ン 像  
Fig. 10. A Record of Mass-Spectrum

管を完全に排気し、イオン電源、励磁電源、増幅器を動作し、加速電圧及び電子放射の状態を規定の値に調整して、増幅器の平衡をとる。次にガスリークを開き試料を分析管に送り、励磁電源を調整して適当なイオンの振れを観察し、再び加速電源の調整状態を点検する。次に励磁電源及び記録装置のスイッチを自動的に切換えるとモーターが回転し、記録が開始される。一回の記録が終るとブザーが鳴り測定が終る。

尚化学作用の強い試料又は長時間使用の後には電極が汚れ、イオン化能率が低下するので分析管に水素を充して電極間で水素放電を行い清浄にする。又残留ガスの多いときは分析管を  $100^\circ\text{C}$  に加熱排気する。

次に質量分析計による分析法を第 10 図のイオン像に就いて説明する。

$M/e$  がそれぞれ  $n_1, n_2, \dots, n_n$  のイオン像の高さ、即ちイオン電流を  $I_1, I_2, \dots, I_m$  とする。又試料成分をそれぞれ  $a, b, \dots, i$  とすると一般にこれ等は数種のイオンとなり、それぞれ  $I_1^a, I_2^a, \dots, I_m^a, I_1^b, I_2^b, \dots, I_m^b, \dots, I_1^i, I_2^i, \dots, I_m^i$  となり何れも次式の如き関係となる。

$$I_m = K I_e p_i \eta_m^i \dots \dots \dots (8)$$

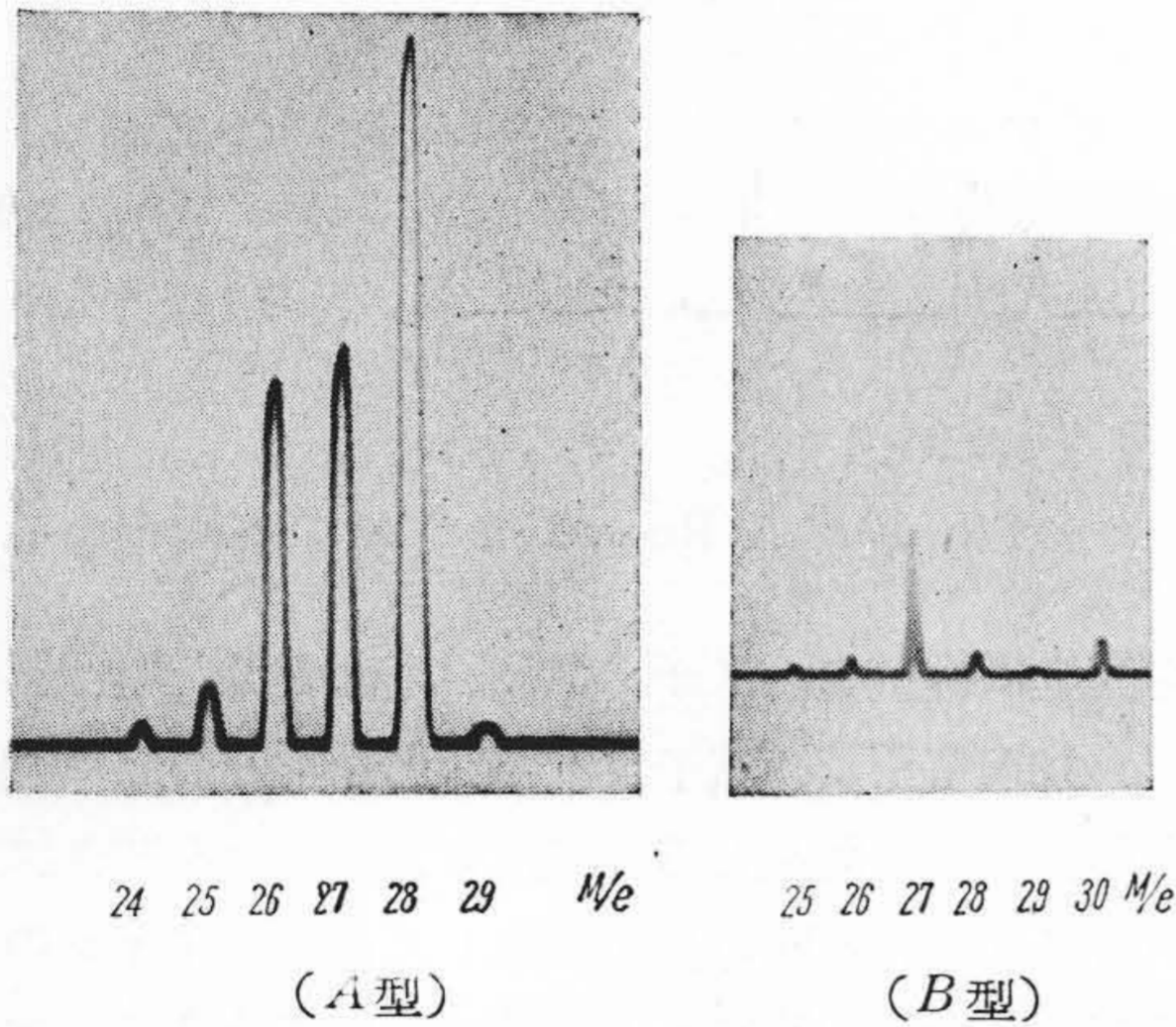
- 茲に  $K$  は分析計固有の係数
- $I_e$  はイオン化電流
- $p_i$  は  $i$  成分の分圧
- $\eta_m^i$  は  $i$  成分の  $M/e=m$  のイオンを生ずる確率 (比電離係数) を示す。

一方各  $M/e$  のイオンはこれ等の合計で

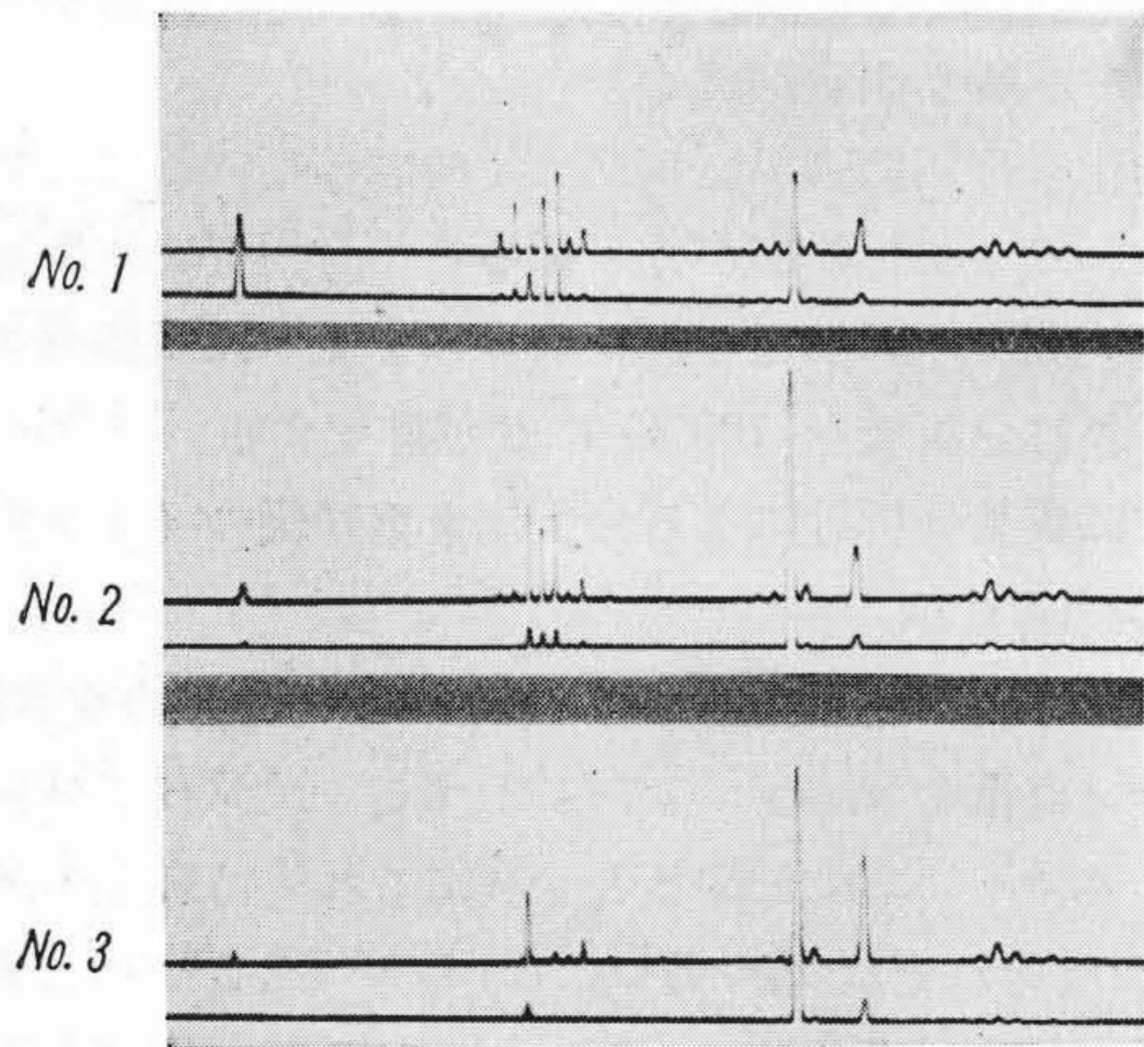
第2表 比電離係数の1例  
Table 2. Observed Values of  $\eta$

ガスの種類	$\Sigma\eta$	$\eta$
N <sub>2</sub>	1.00	
H <sub>2</sub>	0.39	
O <sub>2</sub>	0.63	
CH <sub>4</sub>	1.07	{ C <sup>13</sup> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> : 0.01 CH <sub>4</sub> <sup>+</sup> : 1.00 CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> : 0.78 CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> : 0.16 CH <sup>+</sup> : 0.08 C <sup>+</sup> : 0.02
Ar	1.53	
CO <sub>2</sub>	1.12	{ C <sup>13</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> : 0.01 CO <sub>2</sub> <sup>+</sup> : 1.00 CO <sup>+</sup> : 0.18 C <sup>+</sup> : 0.05 O <sup>+</sup> : 0.03
CO	1.28	

註 1. 電極の構造により多少異なる  
2. イオン化電圧 90V



第11図 A型とB型の分解能の比較  
Fig. 11. Resolving Power of A and B Type



第12図 イオン像の一例(鋳物の巣ガスを分析したもの)  
Fig. 12. A Record of Mass-Spectra of Brow Hole Gas

$$\begin{aligned}
 I_1 &= I_1^a + I_1^b + \dots + I_1^i = \Sigma KI_e p^i \eta_1^i \\
 I_2 &= I_2^a + I_2^b + \dots + I_2^i = \Sigma KI_e p^i \eta_2^i \\
 &\dots \dots \dots \\
 &\dots \dots \dots \\
 I_m &= I_m^a + I_m^b + \dots + I_m^i = \Sigma KI_e p^i \eta_m^i
 \end{aligned}
 \quad \dots (9)$$

第3表 第12図の計算結果  
Table 3. Result of Analysis of Brow Hole Gas

試料	H <sub>2</sub> (%)	CH <sub>4</sub> (%)	N <sub>2</sub> (%)	CO (%)	O <sub>2</sub> (%)	A (%)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)
No. 1	34.8	40.8	21.2	0.7	2.0	0.2	0.2	0.1
No. 2	1.0	8.5	81.9	1.9	5.2	0.7	0.4	0.4
No. 3	0.4	0.1	84.1	2.3	11.8	0.8	0.1	0.4

となり、分圧以外は測定又は表によつて求められ、又  $m \geq i$  であるから各分圧即ち組成が計算される。実際には  $\eta_m^i = 0$  又はこれに近いものが多いために上記計算は有機高分子化合物等以外では至つて簡単に求められる。又有機化合物に就いても  $\eta_m^i$  の大きい特定のイオンがあるため、これに注目して逆算することにより簡単に分析出来る場合が多い。この電離係数は表又は標準試料、即ち成分組成既知の試料を実測することによつて求められ、その一例を第2表に示した。

〔IV〕 実 測 例

次に実測例として第11図はA型とB型の分解能の比較を、又第12図は鋳物の巣の中のガスを分析したものを揚げたものである。この試料は真空油中で巣のガスを採取し日立質量分析計 RM-B 型より得られたもので第12図はそのイオン像、第3表はその計算結果である。

〔V〕 結 言

以上 RM-B 型日立質量分析計各部の構造、性能に就いて述べた。未だ応用方面の実績が少なく十分な検討を加えることが出来なかつた。本器は分解能、感度、精度共に高く、又電源、マグネット、その他の容量が大きいため各種の実験に広く利用することが出来る。しかも取扱いが極めて簡単であることが確かめられ設計当初の目的を達成することが出来た。

尚今後は分析管、記録装置等の改善を計ると共に特に応用方面に就いて種々検討したいと思う。本器の如く取扱いが簡易化され、その感度、再現性、分析時間の迅速化等優れた特長を有する質量分析計はガス及び液体化学工業は勿論のこと、金属冶金等各方面の進歩発達に必ず貢献するものと確信する。

参 考 文 献

- (1) 神原: 日立評論 第33巻、第10、12号
- (2) 神原、早川: 化学と工業 第4巻、第5号
- (3) A. O. Nier: R.S.I 18, 398 (1947)