

質量分析計とその應用 (其の二)

神 原 豊 三*

Mass-spectrometer and its Application

By Toyozo Kambara

Central Laboratory, Hitachi, Ltd.

Abstract

In a previous paper the writer described the construction of mass spectrometer for a gas analysis. Analysis with mass spectrometer, which is called mass spectrometry, is now being applied to the wide fields of chemical industries and researches, owing to its many benefits; namely speed, accuracy, small sample requirement, automatic operation, etc. In this paper the writer describes the principles and applications of mass spectrometry. The gas flow system, which is most important for a quantitative analysis, is also elucidated. In the last section the writer describes the analysis of Argon gas and Freon gas as examples of quantitative analysis. The measurement of isotope abundance ratio is another application of mass spectrometer. The abundance ratios, C^{13}/C^{12} , and Cl^{35}/Cl^{37} , are measured as the examples in this field of research.

[I] 緒 言

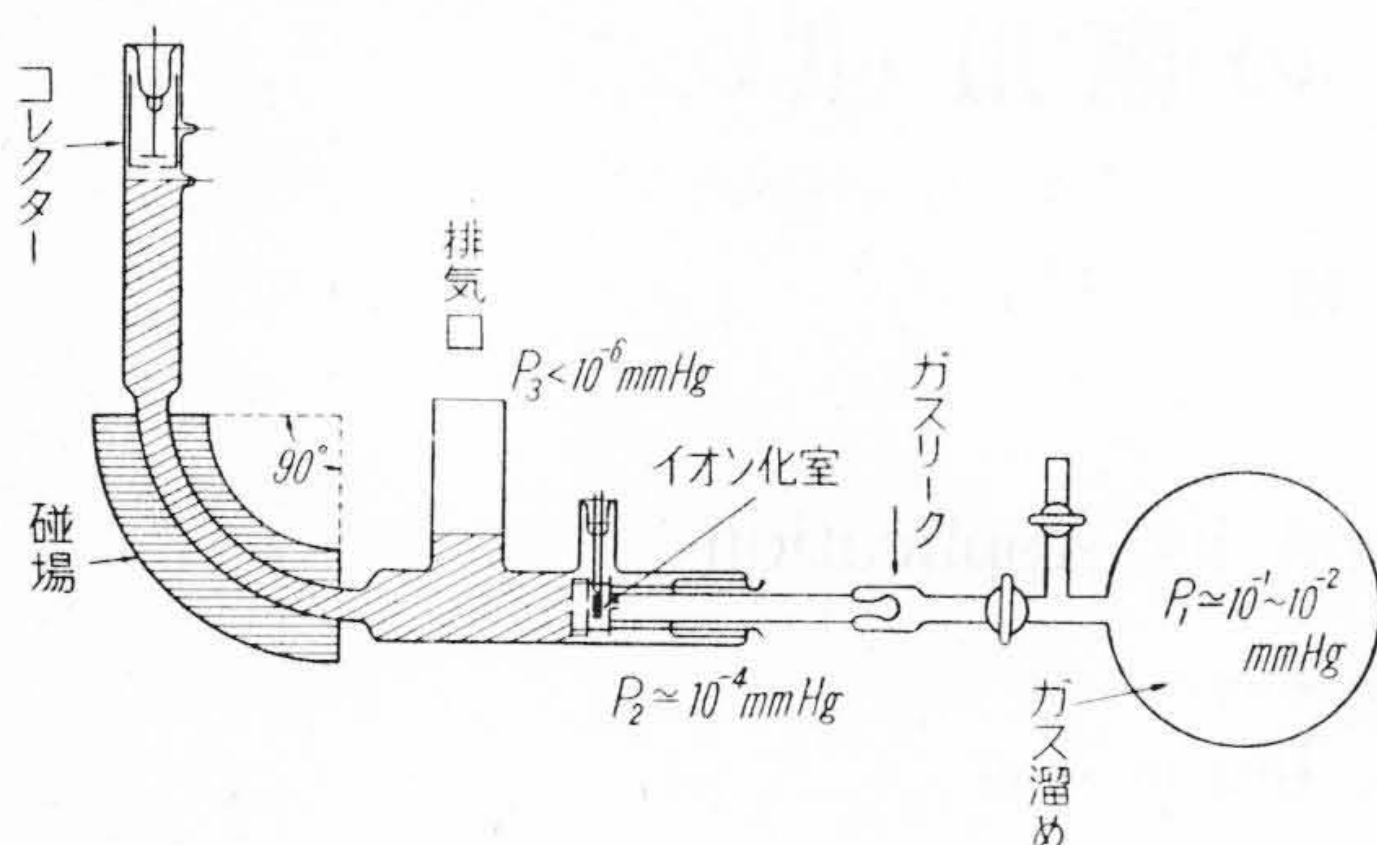
質量分析計とその應用其の一⁽¹⁾に於てガス分析を主目的として試作した分析計の概要を記述した。質量分析計は戦時中より米國に於て著るしく發達したもので、航空燃料等炭化水素の分析、ウラニウムの分離或は弗化ウラニウム分離中の不純物の測定等或は真空容器の漏洩發見器等として進歩した。質量分析計による分析法即ち質量分析法は次に述べるごとく從來の化學分析分光分析等の方法よりも優れた特長により現在に於ては窒素工業石油工業合成樹脂及び水素添加等合成化學工業有機藥品製造工業等の化學工業並びに金屬冶金等の分野に於て、精密迅速なる自動微量分析、製品半製品原料の精密迅速分析、製造工業に於て各過程の調整、プラントの漏洩檢知等に廣く用いられつつある。又これが基礎的應用としては、分子構造の研究、接觸反應觸媒反應等の化學反應の研究、同位元素の定量等がある。本報告に於ては質量分析計によるガス分析法並びに當所で行つた二三の分析例及び同位元素の測定例として Cl^{37}/Cl^{35} 並びに C^{13}/C^{12} の比を測定した結果を述べる。質量分析法の特長は(1)試料

が微量でよいこと (2)分析に要する時間の短いこと (3)正確度感度再限性が極めて大なること (4)生成物の分析のみならず反應の進行過程製造工業に於ける工程進行途上に於ける分析を迅速且正確に行い得ること等である。ただ缺點としては有機化合物の分析の場合化學構造の極めて類似した同位化合物を多數含んだ組成物の分析が困難で正確度が赤外吸収スペクトル法に劣ると云はれてゐる。今のところ當所では主として普遍氣體の分析しか行つてないがこの場合でも N_2 , CO 等の如く質量の同じものについては、兩者共含有量が充分あれば N^+C^+ , O^+ 等のイオンの量より N_2 , CO の量を決定することが出来るが、いづれか極めて微量の場合は測定困難で例へば化學的方法を併用することが必要である。

[II] ガスの定量分析法

ガス分析用質量分析計のガス溜め、ガスリーク、分析管の概略圖を第1圖(次頁参照)に示す。ガス溜めの内の試料ガスはリークを通り分析管のイオン源部に入る。ここで電子衝突によりイオン化され生じたイオンが取出され加速されて分析管の解析部に入る。解析部の彎曲せる部分は齊磁場内にありここでイオンはその M/e により異

* 日立製作所中央研究所



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

なる半径の圆弧に曲げられその軌道が装置のそれと同じイオンのみがコレクターに到達する。即ち磁場のプリズム並びにレンズ作用によりイオンが M/e の差により分けられると共にコレクターに於ける電流の測定によりその量が判ることとなる。扱て分析管内の真空であるがイオンを対稱とするため解析部内の真空は高真空を必要とする。普通の使用状態では p_1 は $10^{-1} \sim 10^{-2}$ mmHg, p_2 は 10^{-4} mmHg p_3 は 10^{-6} mmHg の程度である。

扱て電子の衝突により気体分子から種々の M/e のイオンを生ずる譯であるが、コレクターに於けるイオン量の測定よりイオン源内の各成分の分圧が算出し得ることを次に示す。今混合気体の成分を $a, b, c, \dots, n$ とし a 成分から生じコレクターに達する $M/e=i$ なるイオンの量を I_i^{a+} とすると

$$I_i^{a+} = k I_e p_2^a \eta_i^a \dots \dots \dots (1)$$

ここに k は装置等による常數、 I_e は衝突電子電流、 p_2^a はイオン源内の a 成分の分圧、 η_i^a は a 成分より $M/e=i$ なるイオンの生ずる比電離係數である。混合気体の $a, b, c, \dots, n$ の全成分から生ずる $M/e=i$ なるイオンの量は従つて次の如くなる。

$$I_i^+ = k I_e \sum_a p_2^a \eta_i^a \dots \dots \dots (2)$$

比電離係數 η_i^a は衝突電子エネルギーが一定であれば各気体の構造にのみよる常數である。従つてこの値は豫め標準ガス試料について測定して置けばよい譯である。(2)式に於て測定されるのは I_i^+ でこの $p_2^a, p_2^b, \dots, p_2^n$ についての連立一次方程式の數は、混合気体の成分の數より多いので I_i^+ の測定値を用いて上式をとけば $p_2^a, p_2^b, \dots, p_2^n$ 即ち各成分の分圧が求められることとなる。

實際問題としては気体分子より生ずるイオンはそれぞれ特有のイオンを生ずるものであり、且又特に CO_2 , O_2 , CO , N_2 , H_2 , Ar 等の普遍気体について言えばはるか

に解析は簡単となる。この様なガスについて気体分子より生ずるイオンの η_i^a の和を $\eta^a = \sum_i \eta_i^a$ とし窒素の値を1としたときの 90° 型分析計での實測値の一例を第1表に掲げる。

第1表 η^a の測定値 ($V_e = 80 \text{ eV}$)

Table 1. Observed Values of η^a

氣體の種類	η^a	η_0
N_2	1.00	1.00
O_2	0.63	1.00
H_2	0.39	0.35
CO	1.28	1.20
CO_2	1.12	—
A	1.40	1.30

表中 η_0 の値は Smith⁽²⁾ の測定した全電離確率より求めた値である。 η_i^a の値は電子の加速電圧が一定であれば装置により略一定であるが電極の汚れが相當の影響を及ぼすので、適時電極の處理を行うと共に標準氣體について較正することが望ましい。又氣體分子より生ずるイオンの中元分子イオンの量と解離生成イオンの量の割合も電子加速電圧を一定にすれば装置により略一定である。しかしこの値も電極の汚れの影響をうける。第2表にガス溜め壓力を變へた場合の N^+/N_2^+ の比を第3表に CO についての各イオンの相對比を示す。

第2表 窒素について

Table 2. On N_2 Gas

ガス溜め壓力 p_1	N^+/N_2^+
3.3×10^{-3} mmHg	0.034
5.5	0.035
8.8	0.034
12.0	0.034

第3表 一酸化炭素について

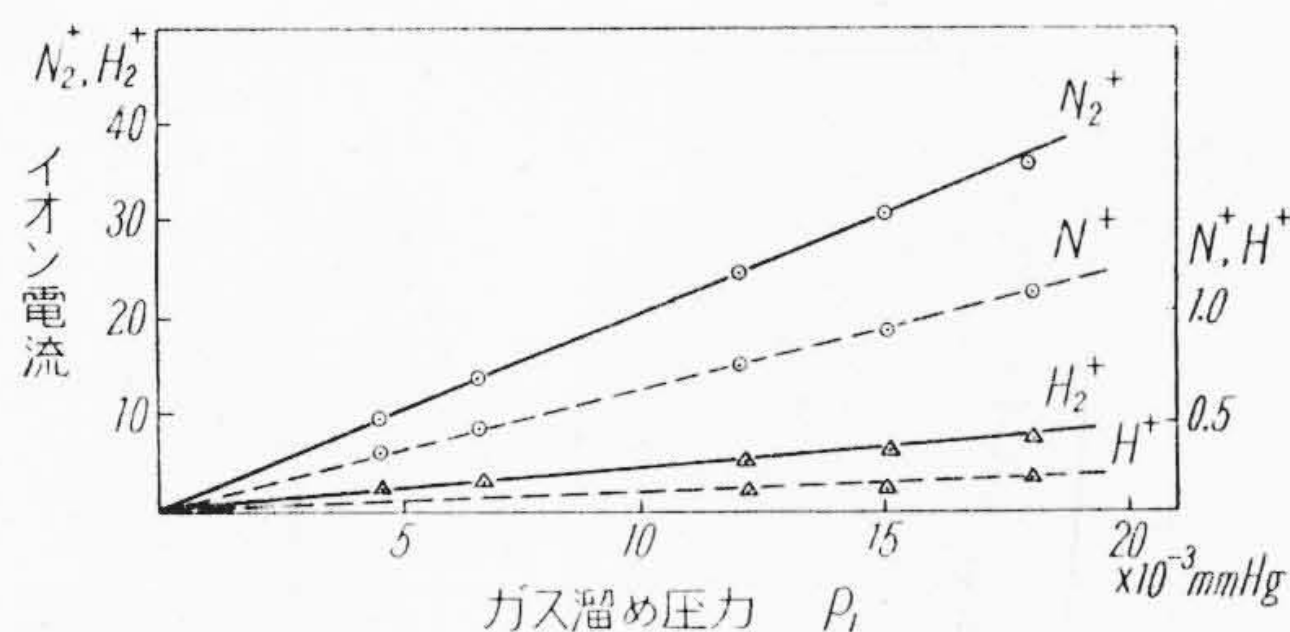
Table 3. On CO Gas

イオンの種類	イオン強度
C^+	1.8
O^+	1.0
CO^+	100.0
C^{13}O^+	1.16

第2圖に $\text{N}_2\text{-H}_2$ 混合氣體について次に述べるガスリークを用いた場合ガス溜め壓力とそのイオン量とが直線的關係にあることを示す。

〔Ⅲ〕 定量分析用ガスリーク

前節に於てイオン源内の各成分氣體の分圧がコレクタ



第2図 イオン電流と圧力 P_1 の関係
(N_2 68%, H_2 32% 混合氣體)

Fig. 2. Relation between Ion Current and Pressure P_1 (N_2 68%, H_2 32% mixture)

一に來る各イオン量の測定より求められることを述べたが、試料ガスの組成をこれから算出するためにはイオン源内の分圧がガス溜めのそれと比例する様にガスリークを通してガスを漏洩する必要がある。ガスリークについては Honig 等⁽³⁾⁽⁴⁾の研究があるが、ガス定量分析に必要なガスリークの性質としては上述の(1)各成分イオン量が試料中のその成分の分圧に比例すること以外に(2)一成分のイオン量が他成分の如何により影響されないこと即ちある M/e のイオンの量は各成分氣體より生ずるこの M/e のイオンの量の直線和であること(3)測定中のガス溜め壓力の變化の小さいこと即ちイオン量の變化の小さいこと(4)ガス溜めの組成が測定中に時間と共に變化しないこと、以上の條件を満足することが必要である。このためにはガス溜めをなるべく大にしてその壓力變化を小ならめしと共に、ガス溜め内の壓力並にガスリークの徑を適當にしてリークを流れるガスの流れが分子流をなすやうにすれば理論的にはよい譯である。即ち高眞空側ではガスの流れが分子流をなしてゐるのでリーク中のガスの流れが粘性流でなく分子流をなすようにすることが必要である。これを次に簡単に説明する。ガスリークを圓孔リークとすると氣體論によれば半徑 r_0 の圓孔リークを流れる氣體の流量は分子流をなす場合即ち $40 r_0 \leq \lambda$ の場合は

$$Q_{12} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} r_0^2 \sqrt{\frac{RT}{M}} (p_1 - p_2) = \sqrt{\frac{T}{M}} \frac{p_1 - p_2}{r_{12}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここに λ は氣體分子の平均自由行程、 R はガス恒數、 T は絶對溫度、 M は氣體の分子量、 r_{12} はガスリーク其他排管の排氣抵抗に比例するものとなる。同様にしてイオン化室から流れ出るガスの量を Q_{23} とすると

$$Q_{23} = \sqrt{\frac{T}{M}} \frac{p_2 - p_3}{r_{23}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

定常状態では $Q_{12} = Q_{23}$ 且又 $p_1 \gg p_2 \gg p_3$ なので (3)

(4) 式より

$$p_2 = \frac{r_{23}}{r_{12}} p_1 = k' p_1 \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここに k' は排氣抵抗等による常數で氣體の分子量にはよらない。又分子流では氣體分子相互の衝突は考えなくてよい程度であるので他成分の影響をうけず(2)の條件も満足する。混合氣體について $a, b, \dots, n$ の各成分の分壓を夫々 $p_1^a, p_1^b, \dots, p_1^n$ とし $p_1^a = f_a p_1$, $p_1^b = f_b p_1, \dots, p_1^n = f_n p_1$ とすると(5)式より $p_2^a = f_a p_2$, $p_2^b = f_b p_2, \dots, p_2^n = f_n p_2$ となり組成 $f_a f_b \dots f_n$ がイオン量の測定より求められることとなる。即ちリークを流れるガスの流れが分子流をなす如くすれば(1)(2)の條件は満足される譯である。しかし(4)の條件は原理的には満足しない。即ち

$$-\frac{d(p_1 V)}{dt} = Q_{12} = \sqrt{\frac{T}{M}} \frac{p_1 - p_2}{r_{12}}$$

$$p_2 = k' p_1 \text{ なので } c = \sqrt{\frac{T(1-k')}{V r_{12}}} \text{ とすると}$$

$$-\frac{dp_1}{dt} = c \frac{p_1}{\sqrt{M}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\log \frac{p_1^t}{p_1^0} = -\frac{c}{\sqrt{M}} t \quad \dots\dots\dots (7)$$

従つて a, b 二成分について考え $t=0$ $t=t$ の壓力を夫々 p_1^0, p_1^t とすると

$$\left(\frac{p_1^t}{p_1^0} \right)_a = \left(\frac{p_1^t}{p_1^0} \right)_b^{\sqrt{M_b/M_a}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

一例をあげれば 50% N_2 , 50% H_2 混合氣體についてガス溜めの N_2 が 1% 減つたときのガス溜めの組成は N_2 50.7% H_2 49.3% となる。従つて(3)(4)をなるべく満足させるには測定時間を出来るだけ短縮すると共に分析値に要求される精度に應じてガス溜めの大きさを大にする必要がある。即ち定量分析値に要求される精度並びにイオン電流測定器の感度に應じ分析管に流すガスの流量の最低限が定まり従つて測定中にガス溜め内の壓力變化が要求精度以下になる様にガス溜めの容積を決める必要がある。又分子流をなすための條件 $40 r_0 \leq \lambda$ を満足する必要がある。

今分析に必要な最低流量を Q とするとこれは氣體の種類により異なるが(3)式より $p_1 \gg p_2$ なので必要とするガス溜め壓力 P_1 は

$$r_0^2 p_1 \geq \frac{Q}{a} \quad \text{ここに } a = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{RT}{M} \quad \dots\dots\dots (9)$$

又 λ は p に逆比例するから $\lambda = b/p$ とすると分子流をなす條件は

$$b/p_1 \geq 40 r_0 \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここに b は氣體により定つた常數で N_2 , CO , CO_2 , O_2 , H_2 , A については夫々 7.18×10^{-3} , 7.05×10^{-3} , 4.78×10^{-3} , 7.57×10^{-3} , 13.9×10^{-3} , 7.6×10^{-3}

(cm. mmHg) である。(7)式より $p_1 \gg p_2$ を考慮して許し得る壓力の變化を d とすると $d \ll 1$ なので

$$\frac{ar_0^2 t}{V} \leq d \dots\dots\dots (11)$$

以上の (9) (10) (11) 式より Q, d, r_0 をきめると必要とするガス溜め容積 V 並に壓力 p_1 は次の如くなる。

$$V \geq \frac{ar_0^2 t}{d} \dots\dots\dots (12)$$

$$\frac{b}{40r_0} \geq p_1 \geq \frac{Q}{ar_0^2} \dots\dots\dots (13)$$

$V_{\min}$ はガス壓には関係なくリークの半径 r_0 並びに分子量により異なる譯である。 r_0 の代りに V をきめると p_1, r_0 の範圍が定まつて来る。ここで注目すべき點は p_1 の上限値を用いる場合のガスの流量を $Q_{\max}$ とすると

$$Q_{\max} = \frac{ab}{40} r_0 \dots\dots\dots (14)$$

となり r_0 に比較する。このことは分子流をなす状態で使用した場合の検出し得る最小含有量が r_0 に逆比例することを示してゐる。

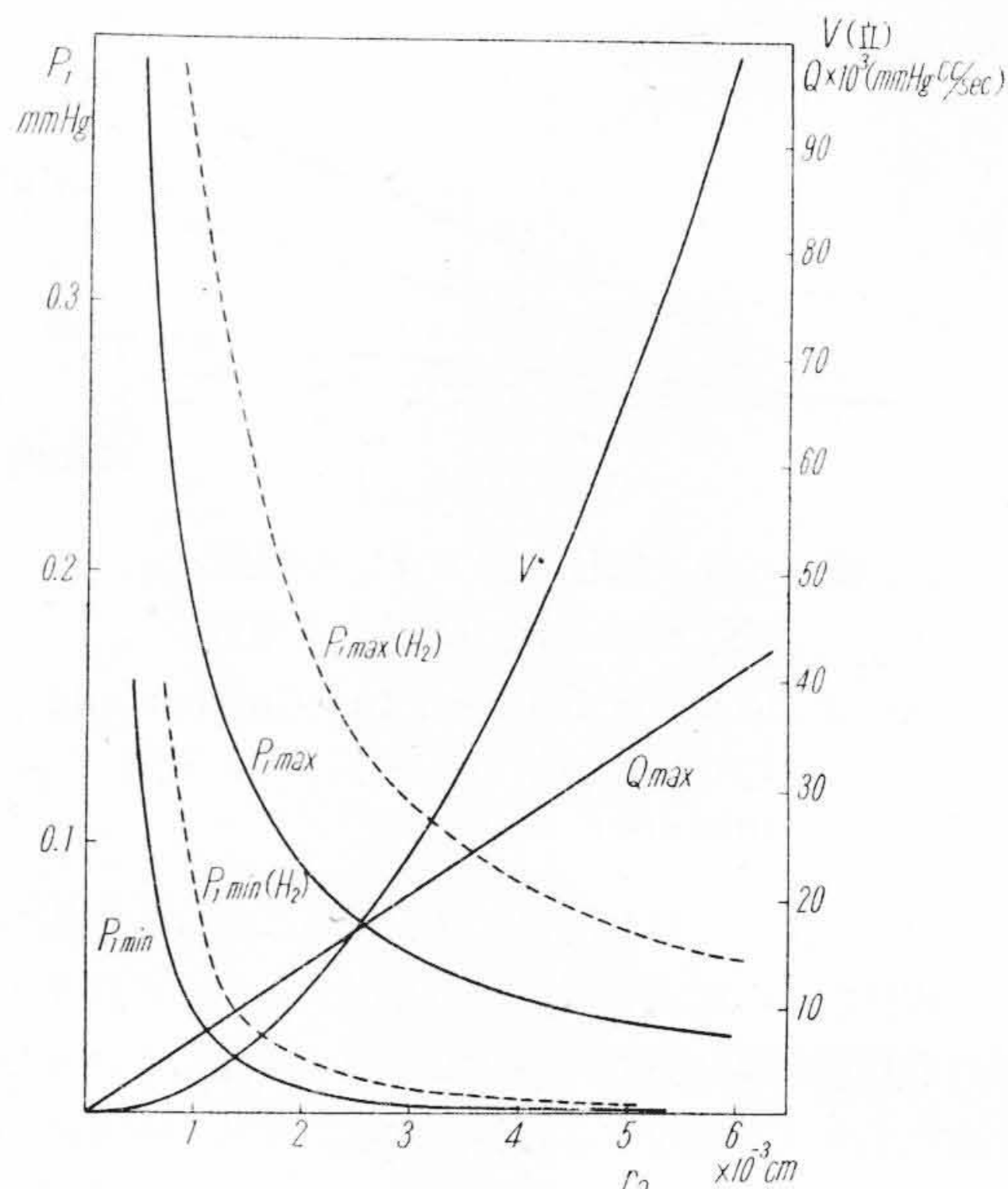
Q の値は分析計の構造により異なる譯であるが一例を次にかかげる。當所で使用してゐる 90° 型分析計を用い、入力抵抗 $10^{10} \Omega$ 感度 10^{-8} A/mm の検流計を 100mm 振らせるに必要な Q の實測値は次表の如くなる。

第 4 表 Q の 實 測 値

Table 4. Observed Values of Q

氣 體 の 種 類	$Q \text{ mmHg cm}^3/\text{sec}$
N ₂	1.30×10^{-3}
CO	0.96
CO ₂	0.92
O ₂	1.96
H ₂	12.2
A	0.78

扱てガス溜めの壓力並びに容積は上の (12)(13) 式より明かな如くガスの種類により異なるが、窒素ガスについて $p_{1\max}, p_{1\min}, V, Q_{\max}$ が r_0 により如何に變化するか圖示すると 第 3 圖 の如くなる。尙ここでは記録時間 720 秒間の壓力變化を 1% 以下 ($d \leq 0.01$) とした。圖中の點線は水素についての $p_{1\max}, p_{1\min}$ を示すものである。水素については V は次表からも判る如く非常に大きい値になる。又 $Q_{\max}$ の値は窒素の場合の 7 倍餘になるが感度は水素が悪いので分析計の感度に換算すると約 0.8 倍である。第 5 表に $r_0 = 2.07 \times 10^{-3} \text{ cm}$ 圓孔リークを用い記録時間 720 秒間の壓力變化 1% 以下となる如きガス溜めの容積 V 壓力 p_1 の範圍を各種の氣體について示した。ガス溜めとして普通用いるのはせいぜい 10 立程度で 0.04 mmφ 程度のガスリークを用いても



第 3 圖 P_1, V 並びに $Q_{\max}$ と r_0 との關係

Fig. 3. Relation between P_1, V or $Q_{\max}$ and r_0

H₂ に對して誤差が大きくなるので、記録方式としては M/e の小さい方からはじめることとし H₂⁺ を記録する迄の時間を短縮して誤差を小ならしめるようにした。

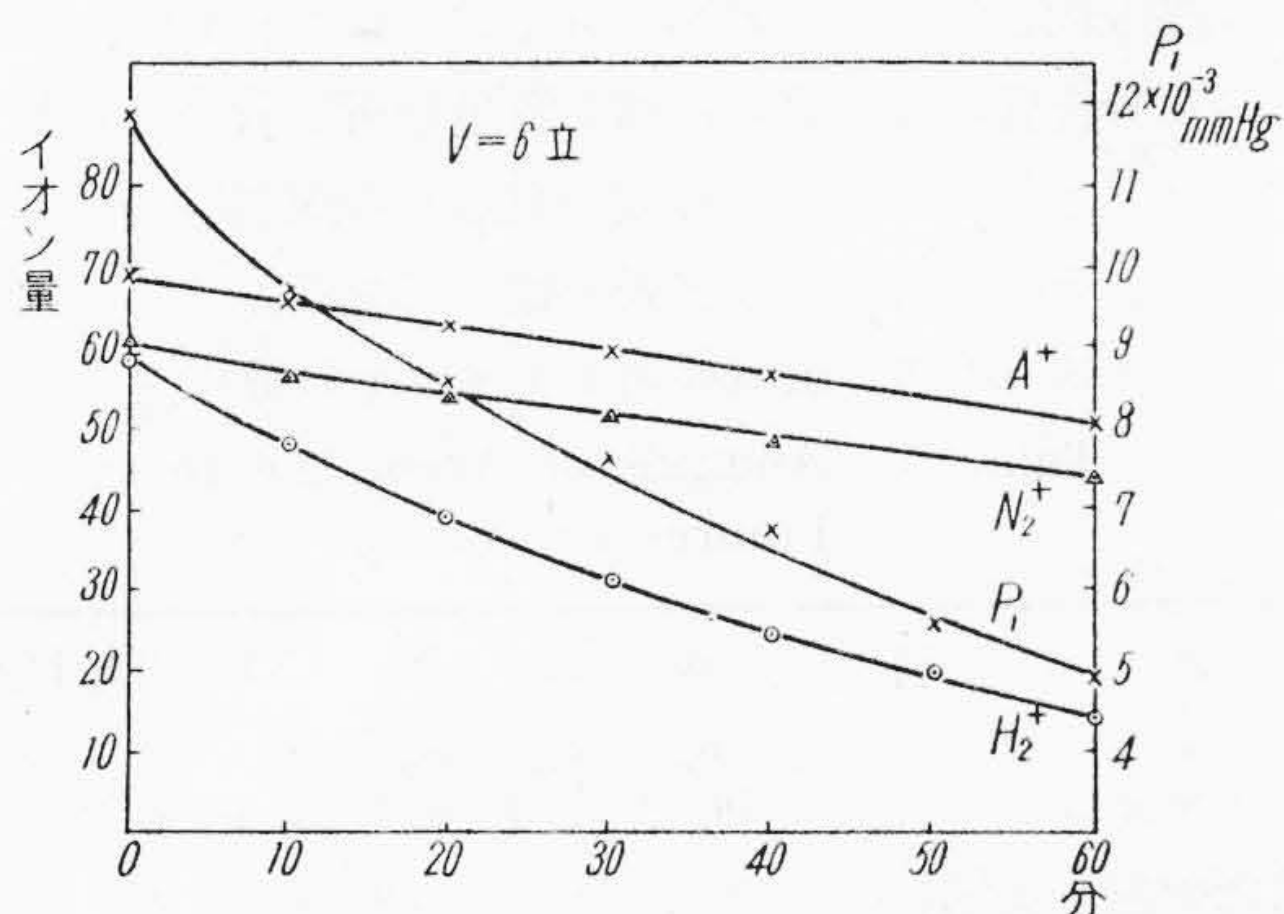
第 5 表 P_1, V の値 ($r_0 = 2.07 \times 10^{-3} \text{ cm}$)

Table 5. Calculated Value of P_1 and V ($r_0 = 2.07 \times 10^{-3} \text{ cm}$)

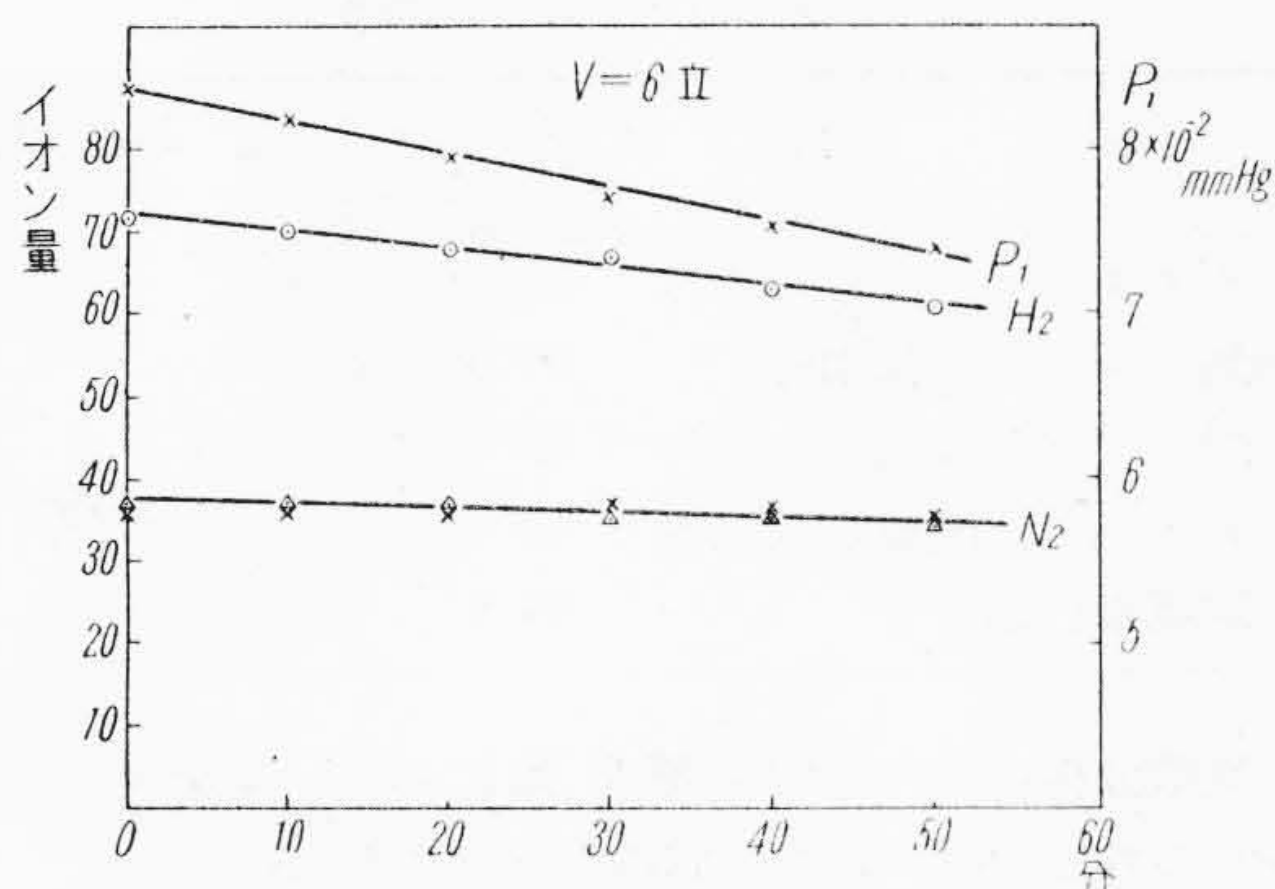
ガスの種類	$P_{1\max}$	$P_{1\min}$	V
N ₂	$8.7 \times 10^{-2} \text{ mm Hg}$	$0.81 \times 10^{-2} \text{ mm Hg}$	11.5 litre
CO	8.53	0.60	11.5
CO ₂	5.79	0.72	9.2
O ₂	9.16	1.31	10.8
H ₂	16.8	2.04	43.1
A	9.20	0.58	9.7

次に 6 立のガス溜めを用い、 $r_0 = 4.5 \times 10^{-3} \text{ cm}, 2.07 \times 10^{-3} \text{ cm}, 1.10 \times 10^{-3} \text{ cm}$ のリークを用いたときの Ar-N₂-H₂ 混合氣體より生ずるイオン量の時間的變化を 第 4 圖～第 6 圖 (次頁参照) に示す。次に $\lambda \geq 40r_0$ より壓力の高い範圍でどの程度ずれるかを調べる目的で $r_0 = 2.07 \times 10^{-3} \text{ cm}$ リークを用い、0.2 mmHg 迄測定した結果を 第 7 圖 (次頁参照) に示してあるがこの程度では變化は殆んどなかった。

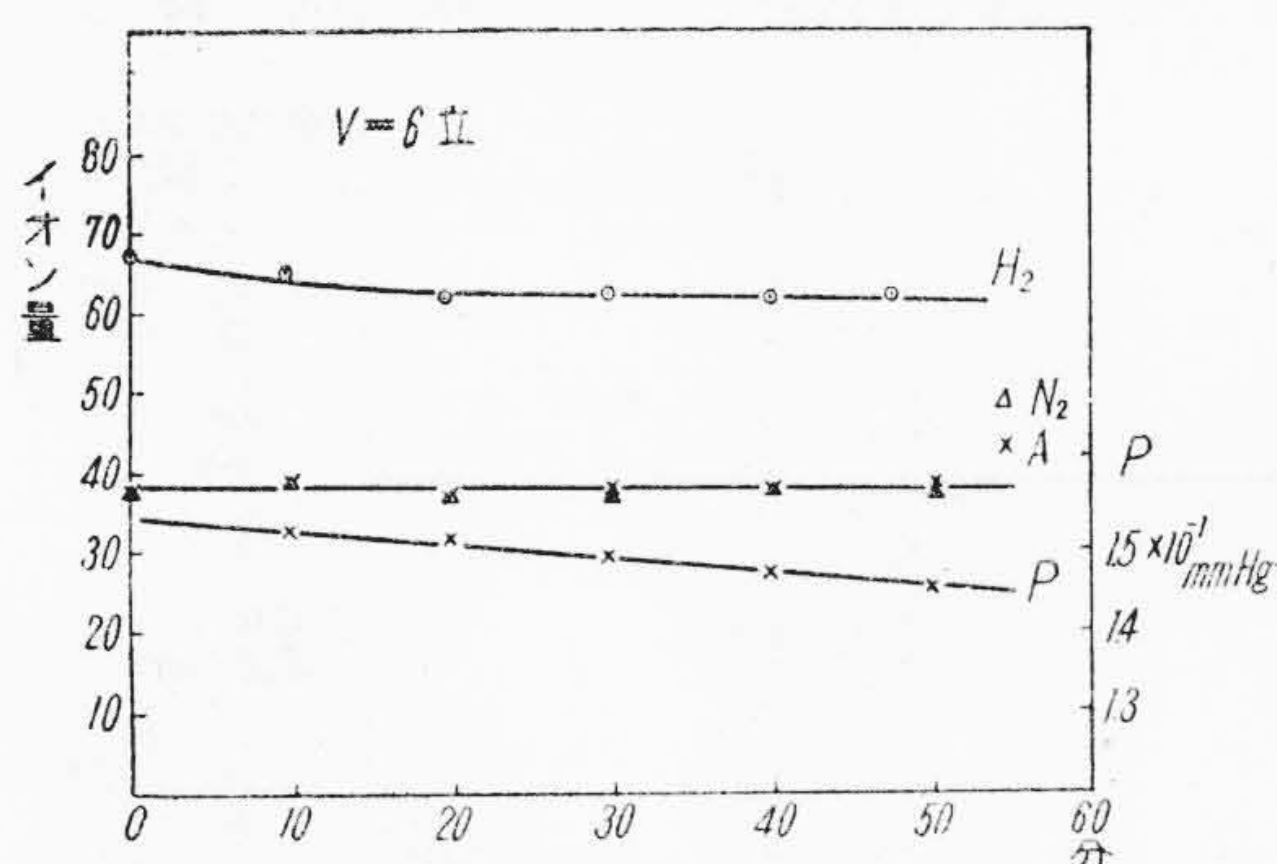
尙ガス溜めとして 10 立程度を用いるがガス壓としては $10^{-2} \text{ mmHg} \sim 10^{-1} \text{ mmHg}$ はなので測定に必要なガス量は 0.2~1 cc 程度となる。この量は記録時間の短縮並



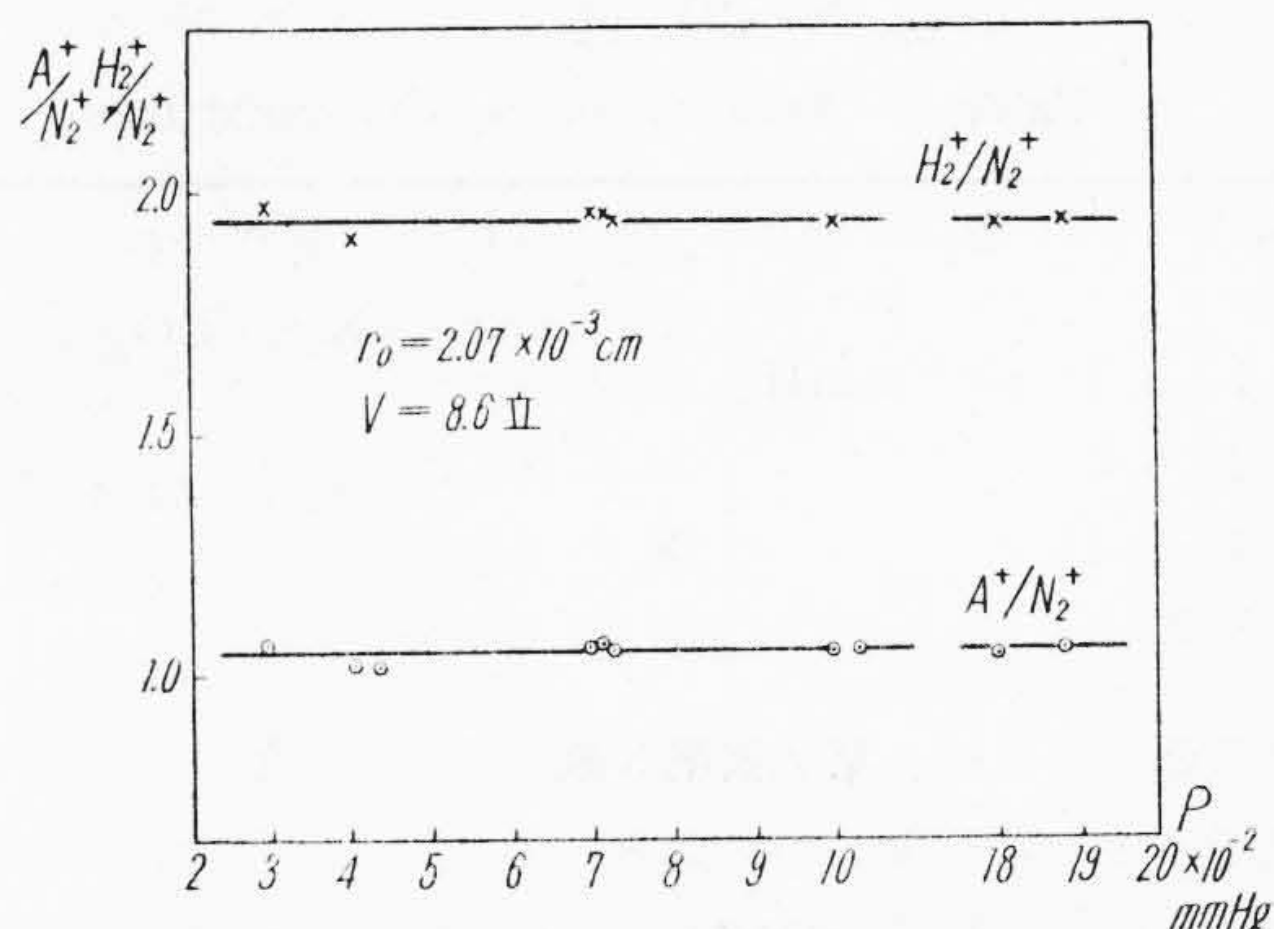
第4圖 壓力並びにイオン量の變化
(A-N₂-H₂ 混合氣體、 $r_0=4.5 \times 10^{-3}$ cm)
Fig. 4. Change of Pressure and Ion Intensity
(A-N₂-H₂ mixture, $r_0=4.5 \times 10^{-3}$ cm)



第5圖 壓力並びにイオン量の變化
(A-N₂-H₂ 混合氣體、 $r_0=2.07 \times 10^{-3}$ cm)
Fig. 5. Change of Pressure and Ion Intensity
(A-N₂-H₂ mixture, $r_0=2.07 \times 10^{-3}$ cm)



第6圖 壓力並びにイオン量の變化
(A-N₂-H₂ 混合氣體、 $r_0=1.1 \times 10^{-3}$ cm)
Fig. 6. Change of Pressure and Ion Intensity
(A-N₂-H₂ mixture, $r_0=1.1 \times 10^{-3}$ cm)



第7圖 A-N₂-H₂ 混合氣體についてイオン量の比
の壓力による變化
Fig. 7. Change of Relative Ion Intensity with
Pressure in A-N₂-H₂ Mixture

びに測定誤差をもつと許せば小になし得る。

又同位元素測定用ガスリークとしては、上記の如きリークを用いる必要はなくむしろ普通の組成變化のないリークを用いる方がよい。特に H, D の混合氣體についてはこの點注意を要する。

[IV] 質量分析と化學分析との比較

以上質量分析法並びに分析に使用するガスリークについて記述した。ここでは N₂, O₂, H₂, CO₂ 等の混合氣體について質量分析値と化學分析値を比較した結果を示す。次表は 0.08 mm φ のリークを用いた場合の分析値である。

第6表 N₂-O₂ 混合氣體の分析
Table 6. Analysis of N₂-O₂ mixtures

No.	P_1	質量分析		化學分析		差
		N ₂ %	O ₂ %	N ₂ %	O ₂ %	
1	2.7×10^{-3} mmHg	56.2	43.8			1.3
2	6.3	56.9	43.1			0.6
3	13.6	56.7	43.3	57.5	42.5	0.8
4	17.7	56.0	44.0			1.5

第7表 N₂-H₂ 混合氣體の分析
Table 7. Analysis of N₂-H₂ mixtures

No.	P_1	質量分析		化學分析		差
		N ₂ %	H ₂ %	N ₂ %	H ₂ %	
1	4.6×10^{-3} mmHg	67.4	32.6			0.6
2	6.4	66.8	33.2			1.2
3	9.2	67.5	32.5	68.0	32.0	0.5
4	11.8	67.4	32.6			0.6

これらの結果から見ると1%程度の誤差で測定することは容易であるが、N₂-CO の如く分子量が同じ氣體では分解生成イオン N⁺, C⁺, O⁺ より N₂, CO を算出

第 8 表 N_2 - CO_2 混 合 氣 體 の 分 析
Table 8. Analysis of N_2 - CO_2 mixtures

No.	P_1	質量分析		化学分析		差
		$N_2\%$	$CO_2\%$	$N_2\%$	$CO_2\%$	
1	3.3×10^{-3} mmHg	36.4	63.6	35.6	64.4	0.8
2	9.6	34.8	65.2			0.8
3	13.4	36.0	64.0			0.4
4	23.0	34.2	65.8			1.4

する譯であるが、第 2 表第 3 表から明かな如くこれらの原子イオン量が少いので誤差が大となる。このためにはイオン化室の構造を分解し易い様な構造にするか、又は化学的方法を併用するのが望ましい。後者の一例として試料ガスを先づ質量分析したる後、同一試料を $280^\circ C$ 附近に加熱した酸化銅上を流し $CO \rightarrow CO_2$ に變じて前後の CO_2 の強度の差から CO を算出した一例を第 9 表に示す。尙試料ガスは電気爐内のガスである。

第 9 表 電 氣 爐 内 の ガ ス の 分 析
Table 9. Analysis of gas in Electric Furnace

成 分	質量 I	分析 II	化学分析
CO_2	1.4%	1.4%	1.4%
O_2	1.0	1.0	0.8
H_2	1.3	1.3	1.5
CO	73.4	74.3	72.1
N_2	22.4	21.7	24.2
NO	0.3	0.3	
H_2O	0.1	0.1	

表中 I は $CO \rightarrow CO_2$ の方法を用いた場合、II は原子イオンより算出した値である。しかしこの方法でも酸化銅に吸着せるガスが問題なので微量のものについては問題がある。

[V] 質量分析計の應用例

質量分析法の概略について以上記述したが、次に質量分析計 (RM-A 型) を用いた二三の應用例について述べる。化学分析困難なるガスの分析例として螢光放電管内のアルゴンの分析及び冷凍機用フロンガスの分析並びに同位元素測定例として C^{13} の存在比の測定を行った結果を記述する。

(1) アルゴンの分析

アルゴンの分析は化学的には困難なものであるが、當所では質量分析計を用い精製過程、純度測定法の検討等種々の方面に活用している。ここに述べる例は放電管の封入ガスの純度に及ぼす塗布螢光體の影響をしらべたものである。實驗に供した放電管は一端にブレーカブルジョイントを附したものでこれを従來の方法で製作し、10

時間點燈後、ブレーカブルジョイントをこわして内部のガスを分析管のガス溜めに移し質量分析を行った。封入アルゴンとしては純化の程度の異なるもの兩者について行ったが、その分析結果は次表の如くである。

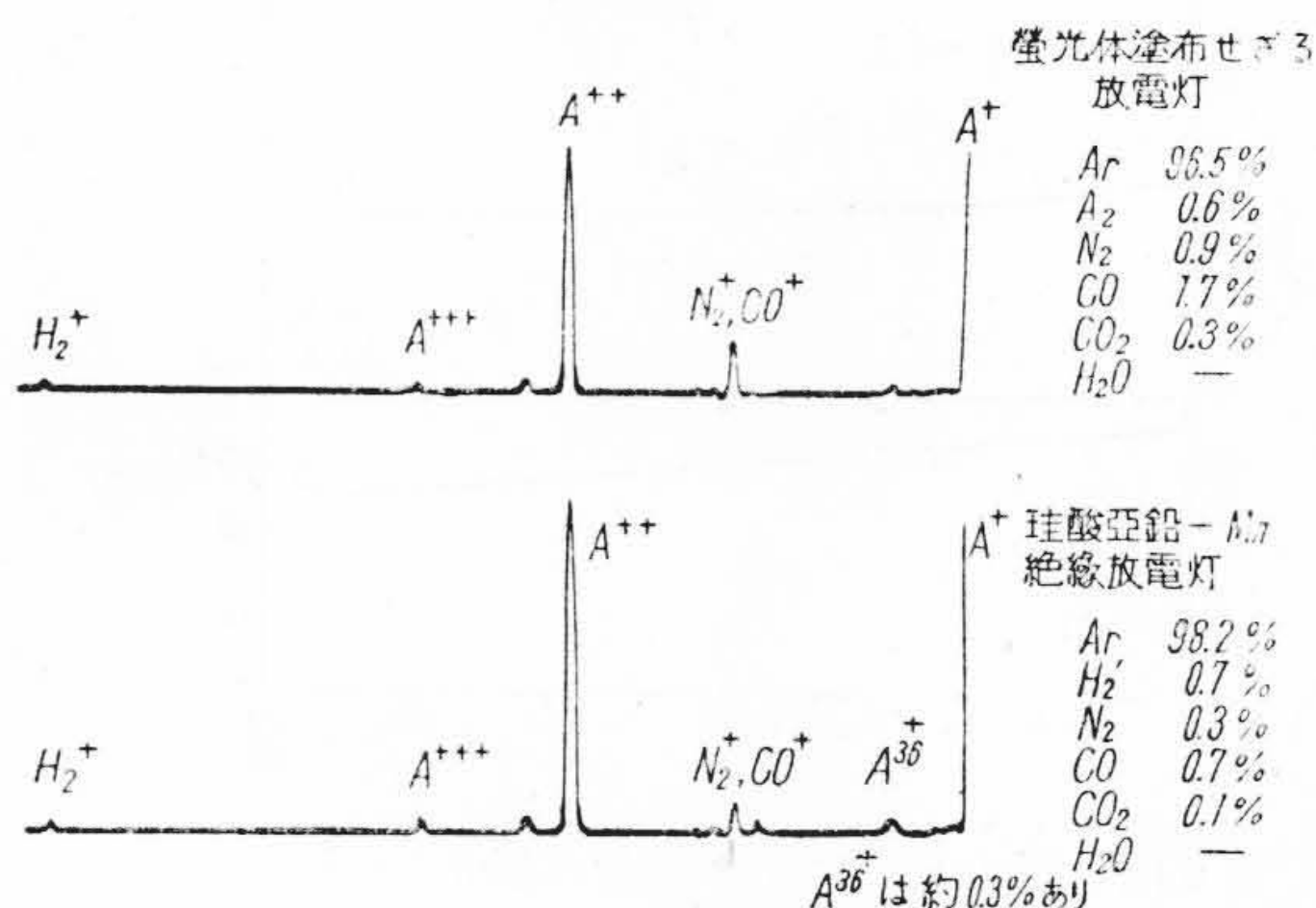
第 10 表 放電管内のアルゴンの分析
Table 10. Analysis of Argon gas in Fluorescent Lamp

試 料	A	H_2	N_2	CO	CO_2	H_2O
	%	%	%	%	%	%
封入アルゴン	96.2	1.4	0.4	1.4	0.3	0.1
螢光體無し放電管	96.5	0.6	0.9	1.7	0.3	—
珪酸亜鉛綠色放電管	98.2	0.7	0.3	0.7	0.1	—
硼酸カドミウム赤色放電管	96.1	1.3	0.5	1.9	0.2	—

第 11 表 放電管内のアルゴンの分析
Table 11. Analysis of Argon gas in Fluorescent Lamp

試 料	A	H_2	N_2	H_2O
	%	%	—	%
封入アルゴン	99.5	0.2	—	0.3
硼酸カルシウム放電管	99.9 以上	—	—	—
珪酸バリウム放電管	99.7	0.3	—	—
タンゲステン酸亜鉛放電管	99.9	—	—	—
珪酸亜鉛放電管	99.9	0.1	—	—

質量分析寫眞の一例を第 8 圖に示す。アルゴンには A^{40} の外に A^{36} , A^{38} の同位元素があり A^{36} は A^{40} の約 0.3% 存在する。電子加速電圧は 90 V なのでアルゴンより生ずるイオンは A^+ , A^{++} ($M/e=20$), A^{+++} ($M/e=13.3$) が認められる。第 10 表を見ると珪酸亜鉛綠色螢光體には一種のゲッター作用のあることが認められる。第 11 表にて封入アルゴンに H_2O の多いのは試料をつめた容器が原因ではないかと思はれる。特に螢光

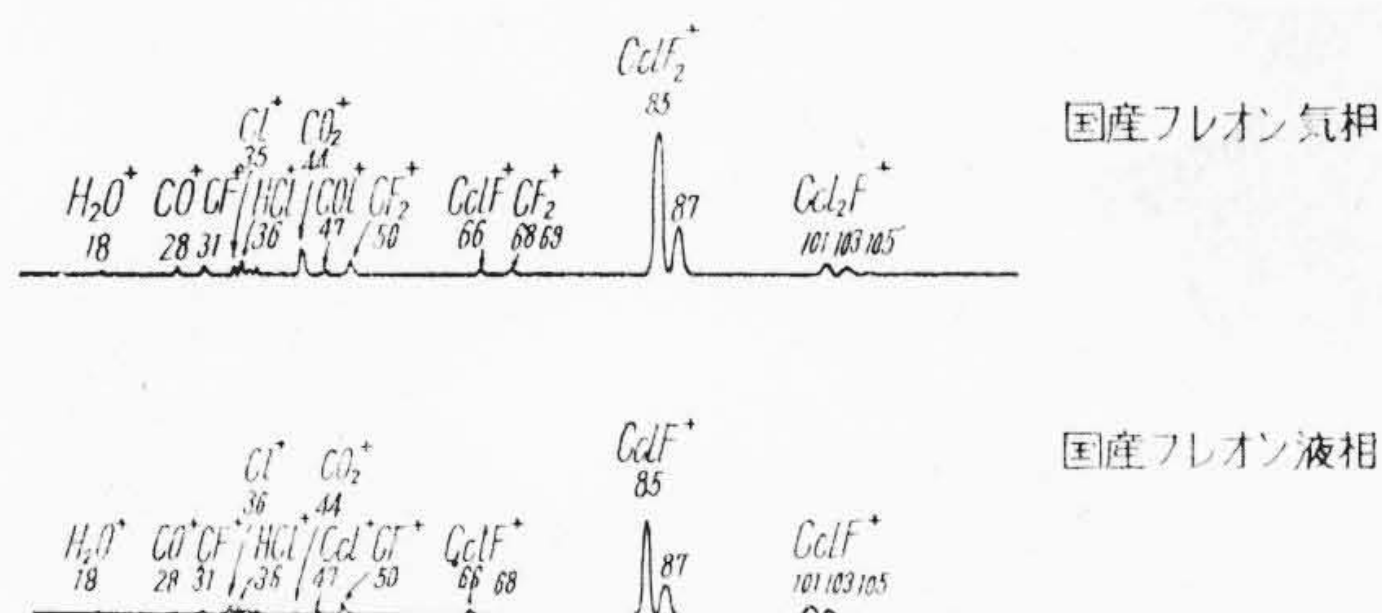


第 8 圖 アルゴンの質量分析圖
Fig. 8. Recording Mass-spectra of Ar Gas

體より出るガスは認められず処理さへ十分であれば餘り問題はないように思はれる。

(2) フレオンガスの分析

第二の例としてフレオンの分析を行つた結果を述べる。冷凍機の冷媒として用いるフレオン (CCl_2F_2) の中には不純物として CClF_3 , CCl_3F 其他が含まれて居りこれが冷媒として用いるとき種々の問題を起す。しかし適當なる分析法がなかつたため困難を來して居たが、質量分析法で簡単に進行することが判明し品質の改善に大いに役立つものである。質量分析計を用いて CCl_4 , CCl_2F_2 について電子衝突により生ずるイオンの分析については Tate 等⁽⁵⁾の簡単な報告があるのみである。これによるとこれらの分子から生ずるイオンは元分子から Cl の一つとれたイオンが多く且負イオンの多い點から考へて、イオン化の過程として CCl_4 , CCl_2F_2 については恐らく $\text{CCl}_4 + e \rightarrow \text{CCl}_3^+ + \text{Cl}^- + e$, $\text{CCl}_2\text{F}_2 + e \rightarrow \text{CClF}_2^+ + \text{Cl}^- + e$ が最も多い過程と考へられる。正イオンに注目した場合いづれも元分子より Cl が一つとれたイオンが最も多い譯で CCl_3F , CClF_3 についても同様 CCl_2F^+ , CF_3^+ が最も多いイオンと思はれる。又 Cl には同位元素 Cl^{35} , Cl^{37} が存在しその比は Nier⁽⁶⁾ の測定によると $\text{Cl}^{35}/\text{Cl}^{37} = 3.07 \pm 0.03$ である。従つてフレオンより生ずるイオンのうち Cl を1ヶ含んだイオンは二つの山が Cl を2ヶ含んだイオンでは三つの山が現はれる。例えば CCl_2F^+ では $M/e = 101, 103, 105$ に現はれることになる。又フレオンの如くハロゲンを含んだものでは電極を汚損するので、單位壓力當りのイオン強度がはじめは時間と共に減少する。従つてこの變化が少なくなつてから測定を行はないと誤差が大となる。この様なガスでは η の測定も困難である。 $\eta_{\text{N}_2} = 1.0$ として Cl の一つとれたイオンにのみ注目すれば、 $\eta_{\text{CCl}_2\text{F}_1} = 1.9$, $\eta_{\text{CCl}_3\text{F}} = 2.3_5$ である。 η_{CClF_3} は以上の結果を外挿して $\eta_{\text{CClF}_3} = 1.5$ とした。初期の不純なるフレオンについてボンベ内の氣相部分液相部分を別々に取出し質量分析した結果は第9圖に示す。その組成は次表の如くなる。



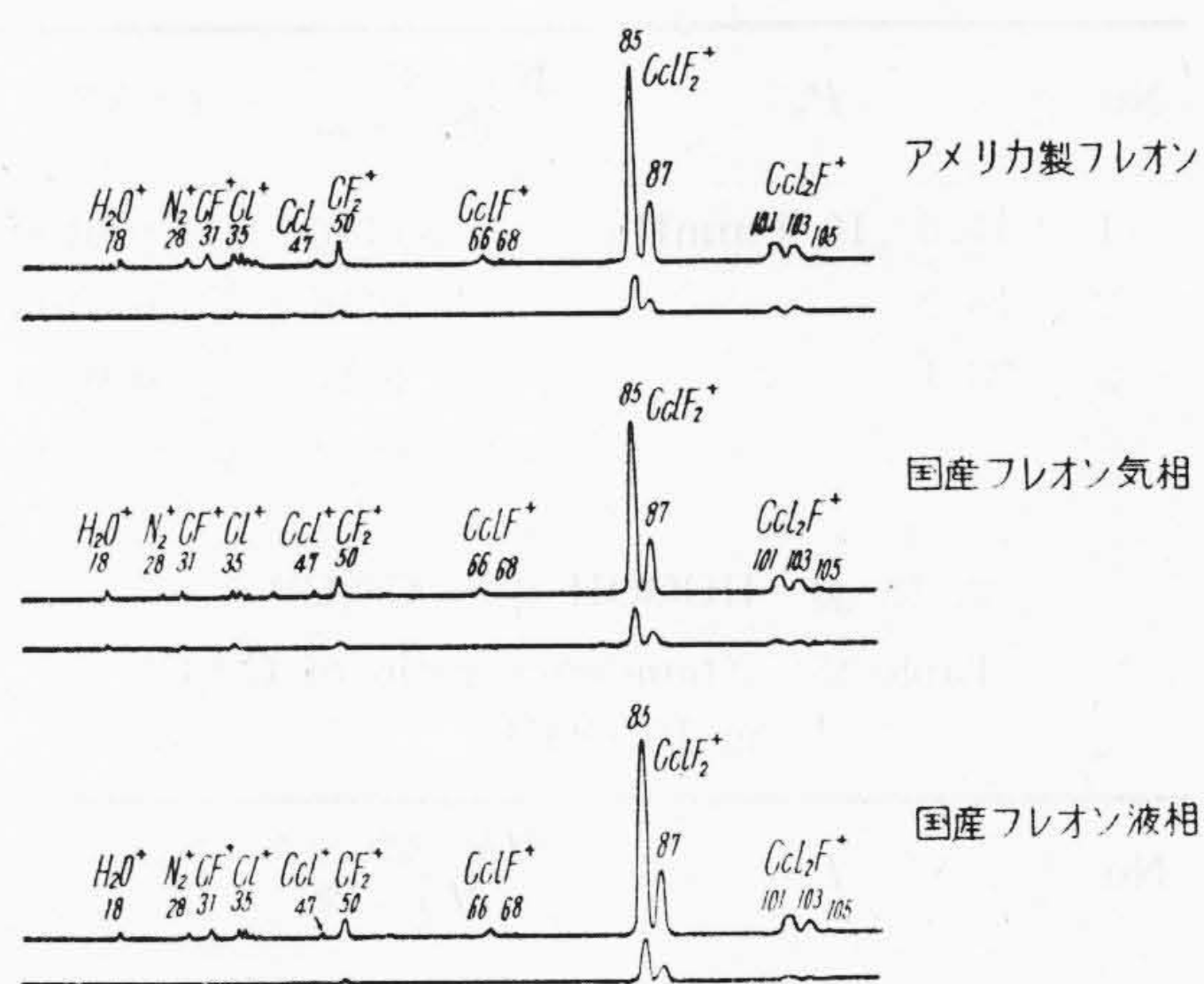
第9圖 フレオンの質量分析圖
Fig. 9. Recording Mass-spectra of Fleon Gas

第12表 フレオンの分析

Table 12. Analysis of Fleon gas

試料	CCl_2F_2	CO_2	N_2	H_2O	CClF_3	CCl_3F
氣相	77.8	18.6	1.3	0.2	1.8	—
液相	93.9	2.0	1.0	0.2	—	3.1

尙質量分析法は比較測定法であるので標準試料を必要とする譯であるがこれには米國製フレオンは N_2 以外の不純物はなしとして用いた。其後の十分精製されたフレオンの質量分析を第10圖にかかげる。その組成は次表の如くなる。



第10圖 精製フレオンの質量分析圖
Fig. 10. Recording Mass-spectra of Purified Fleon Gas

第13表 フレオンの分析

Table 13. Analysis of Fleon Gas

試料	CC_2F_2	CCl_3F	CClF_3	N_2	CO_2
米國製フレオン (氣相)	98.5	—	—	1.5	—
國産フレオン (氣相)	98.5	—	0.4	1.1	—
國産フレオン (液相)	98.8	0.5	—	0.7	<0.1

初期のものに CO_2 , H_2O , CClF_3 , CCl_3F , N_2 等の不純物が多かつたが最近のものは著るしく品質が良くなつてゐる。精製せるフレオンについて CClF_2^+ ($M/e = 85, 87$) の多くの測定より $\text{Cl}^{35}/\text{Cl}^{37}$ の比を測定した結果次の値が得られた。

$$\text{Cl}^{35}/\text{Cl}^{37} = 3.10 \pm 0.01$$

この値は Nier の測定値と實驗誤差の範囲内で一致する。

(3) C^{13} の存在比の測定

質量分析計の重要な應用の一つとして同位元素の存在比測定がある。Cl については既に前に記述したが、ここではトレーサーとして多く用いられる炭素について測定した結果を記述する。 C^{13}/C^{12} の測定は残留の影響の少い CO_2^+ について行うのが便利であるが、ここでは市販の $MgCO_3$, $HCOOH$ 中の C^{13}/C^{12} を前者については CO_2 の形で後者については CO の形で測定した。尙 Smith の測定によると $O^{17}/O^{16}=0.00040$ なのでこの補正を行う必要がある。

第14表 $MgCO_3$ 中の C^{13}/C^{12} Table 14. Abundance ratio of C^{13}/C^{12} in $MgCO_3$

No.	P_1	$M/e=45/M/e=44$	C^{13}/C^{12}
1	11.6×10^{-3} mmHg	0.0116	0.0108
2	18.2	0.0116	0.0108
3	23.1	0.0118	0.0110
		平均0.0117	平均0.0109

第15表 $HCOOH$ 中の C^{13}/C^{12} Table 15. Abundance ratio of C^{13}/C^{12} in $HCOOH$

No.	P_1	$M/e=29/M/e=28$	C^{13}/C^{12}
1	6.4×10^{-3} mmHg	0.0112	0.0108
2	10.7	0.0118	0.0114
3	16.0	0.0116	0.0112
		平均0.0115	平均0.0111

尙 Nier⁽⁷⁾ が $CaCO_3$ について測定した結果は 0.01

13 で略一致した値を示している。

[VI] 結 言

質量分析法の概要及びガスの定量分析並に同位元素測定の應用例について以上記述した譯である。質量分析計による定量分析は石油其他炭化水素等液體試料の分析は勿論固體についても二三試みられてゐる現状である。分析以外の分析計の化學方面への應用については筆者等が化學と工業⁽⁸⁾に紹介したものを参照されたい。質量分析計は基礎方面、應用方面に於てきわめて廣範圍の應用分野を有するものであり、今後の發展は期して待つべきものがあると考えらる。

終りに臨み種々御指導を賜つた當所鳥山所長、濱田部長、湯本部長に深謝申上げると共に、研究に協力された浪速大學早川助教授都立大學鹿又助教授、當所海老原所員津山所員に厚く感謝の意を表す。尙本研究の一部は文部省科學研究費により行つたものである。

参 考 文 献

- (1) 神原 ; 日立評論
- (2) P. T. Smith ; Phys. Rev. 36 1293 (1930)
- (3) R. E. Honig ; J. Applied Phys. 16 646 (1945)
- (4) M. G. Inghram ; Advance in Electronics (1948)
- (5) R. F. Baker and J. T. Tate ; Phys. Rev. 53 683 (1938)
- (6) A. O. Nier and E. E. Hanson ; Phys. Rev. 50 722 (1935)
- (7) A. O. Nier and Gulbranson ; J. Am. Chem. Soc. 61 697 (1939)
- (8) 神原、早川 ; 化學と工業、第4巻第5號 185頁—192頁

