

## 直視型質量分析計

神原豊三\* 川口千夫\*\*

## Mass-spectroscopes

By Toyozō Kambara and Kazuo Kawaguchi  
Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

## Abstract

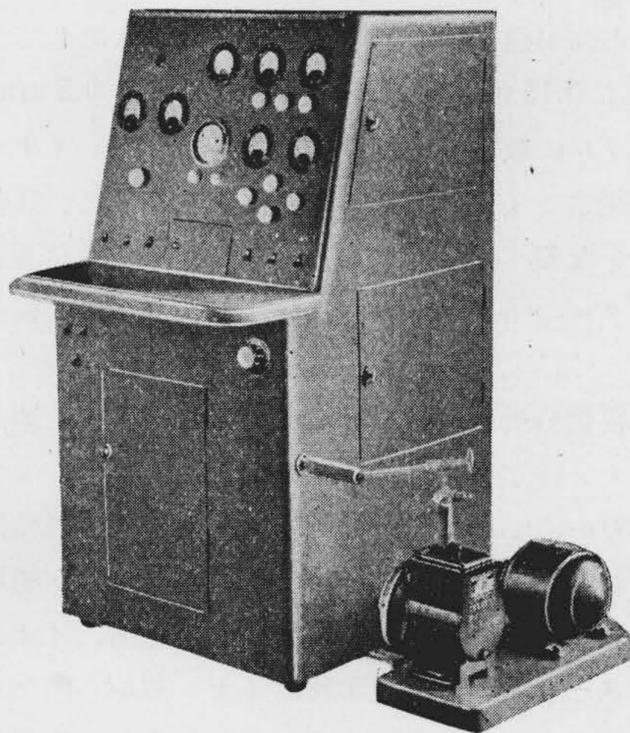
The simplified mass-spectroscope has been completed by the Company, which can afford the scanning to scan by a 50 $\sim$  saw-tooth voltage superposed on the D.C. accelerating voltage. The pulse ion currents are amplified and observed on the face of the oscilloscope tube. Being featured by the rapid response in quantitative microanalysis this meter is considered best suited for the microanalysis of the gas in the process of reaction. It may have also a wide field of applications serving as a handy vacuum leak detector.

## 〔I〕 緒 言

質量分析計による分析法は近年もつとも注目されている物理分析法の一つである。日立製作所に於てはガス或は蒸気の分析に適した RM 型分析計の製品化を完成し、これによる微量定量分析法について既に本誌にも報告した。<sup>(1)</sup> RM 型質量分析計では記録に要する時間が現在10分余を要するので、この間1%程度の圧力変化を許すとしてもガス溜の容積が大となり 10 l 程度を必要とし、又試料ガス量も 1 bar にて 0.2~0.5 cc 程度必要である。この量は測定時間が短縮出来ればそれに応じて減るわけである。又短時間に組成の変化するガスの分析には RM 型等の記録式分析計では困難である。こうした場合などガス分析の目的によつては定量分析の精度をさほど必要とせず、むしろ短時間に且つ微量のガスの分析を行いたい場合が多い。直視型分析計はこうした目的には最適で、例えば真空管工場、化学工場などの簡単なガスの迅速分析、或は真空漏洩検出器としても用途が広い。本論文では操作の簡単な直視型分析計について記述する。この型の分析計の特長はある範囲の  $M/e$  ( $M$ は質量、 $e$ は荷電量)の像をブラウン管で直接観察できる点にある。尚こゝに述べる直視型分析計は簡易ガス分析並びに漏洩検出を主目的としたもので極めて小型で磁場半径も小さく、その分解能も RM-A 型分析計に比し半分以下のものである。

\* 日立製作所中央研究所 理博

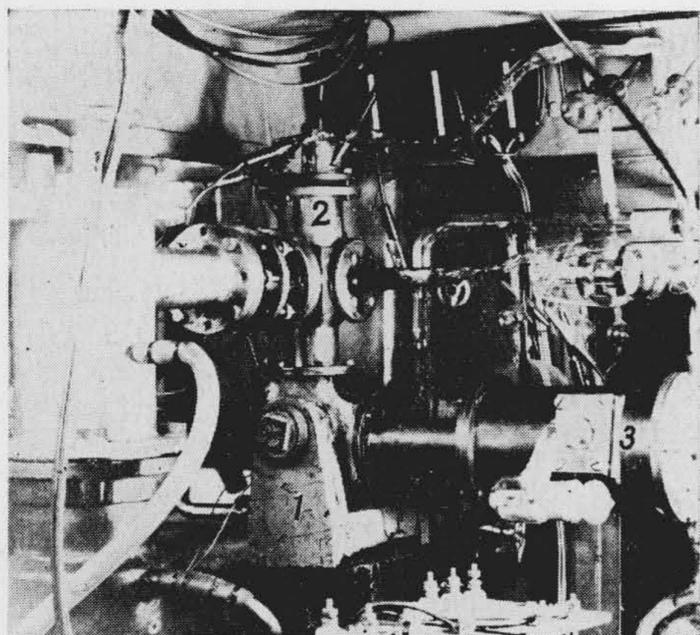
\*\* 日立製作所中央研究所



第1図 直視型分析計  
Fig. 1. Mass-spectroscope

## 〔II〕 直視型分析計の概要

第1図に直視型分析計の外観を示してある。RM 型分析計では磁場は 90° 型を用いているが、直視型では 180° 型のもの<sup>(2)</sup>及び 90° 型のものゝ両者について試みた。いづれもイオンの軌道半径は約 5 cm で前者は磁場の面積が割に大きいので電磁石を用いているが後者はこの点を改良し永久磁石を用いて小型にした。第2図(次頁参照)に 90° 型の分析管を示した。用いた磁場の強さは最大



第 2 図 90° 型 分 析 管  
1. 永久磁石 2. イオン源 3. イオン  
コレクター

Fig. 2. 90° Type Analyzer Tube  
1. Permanent Magnet 2. Ion Source  
3. Ion Collector

1,800 ガウス程度で、いずれも分析管は金属製である。イオン源の構造は RM 型分析計と同様で、試料ガスはイオン化室の上部より漏洩させ、これをイオン化する電子流の方向が磁力線の方向と一致するようにしてある。熱陰極は 0.15 mm φ のタンゲステン線を 0.5 mm φ のスパイラルに数回巻いたものを用いている。イオン化室は、密閉型でイオン化能率をよくすると共に、残留ガスの影響をなるべく少なくするようにした。イオン源並びにコレクターのスリットの巾はいずれも 1 mm 程度である。

次に質量分析の原理を簡単にのべるとイオン源にて生じたイオンは加速されて分析磁場内に入り、ここでイオンの  $M/e$  に応じた半径の円軌道を描く。この軌道半径が分析器の磁場半径  $r$  に一致するイオンのみが磁場を通つてコレクターに到達する。しかして磁場、イオン源、コレクターを適当に配置すればイオン源から出たイオンはコレクター上に像をむすぶこととなる。この場合にイオンの  $M/e$  (単位は水素原子質量/単位電荷)、イオンの加速電圧  $V$  (ボルト)、磁場の強さ  $H$  (ガウス)、半径  $r$  (cm) の間には

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

の関係がある。 $r$  は装置により一定であるので  $H$  或は  $V$  を変化すると  $M/e$  の異なるイオンが次々にコレクターに到達することとなる。前述の RM 型分析計では記録範囲をなるべく広範囲にすること並びに電源の安定化等の問題から磁場の強さ  $H$  を変化する方法をとっている。直視型分析計では掃引時間が割に早いので磁場を変化す

るよりもむしろイオンの加速電圧を変化する方が容易なので  $V$  を変化する方法のものが多く<sup>(3)(4)</sup>、こゝでもこの方式をとつた。即ち観察したいイオンの  $M/e$  の範囲に応じてイオンの直流加速電圧に適当な大きさの一定周波数の鋸歯状波電圧を重畳すると、この鋸歯状波電圧の各サイクル毎に(1)式を満足するような範囲の  $M/e$  のイオンがイオンコレクターに到達するので、このイオンのパルス電流を交流増巾器により増巾してブラウン管で観察する。この点が記録式分析計とは大分異なるわけである。

次に試作装置に用いたイオン加速用並びにブラウン管掃引用鋸歯状波電源並びにイオン電流の増巾回路について述べる。

直視型分析計では測定し得る最小電流並びに分解能が掃引する鋸歯状波電圧の周波数、増幅器の入力抵抗並びに容量により著るしく影響されるので、これらの値については次のように考察した。即ち今用いる増幅器の周波数帯を  $\Delta f$  とし、増幅器の入力抵抗を  $R$  とすると noise voltage  $e_n$  は次式で与えられる。

$$\overline{e_n^2} = 4kTR\Delta f \dots \dots \dots (2)$$

こゝに  $k$  はボルツマン常数、 $T$  は絶対温度である。

従つて常温に於ては

$$(\overline{e_n^2})^{1/2} = 1.29 \times 10^{-10} (\Delta f \cdot R)^{1/2} \dots \dots \dots (3)$$

となる。測定し得る最小電流を  $i_0$  とすると

$$i_0 R = (\overline{e_n^2})^{1/2} = 1.29 \times 10^{-10} (\Delta f \cdot R)^{1/2} \dots \dots (4)$$

今増幅器の入力側容量を  $C$  とし、掃引周波数  $f_0$  に対して時定数  $CR$  を次の如く選んだとする。

$$R = \frac{1}{aCw} \dots \dots \dots (5)$$

但し  $w = 2\pi f_0$ .  $a$ : 常数

又増幅器の周波数帯  $\Delta f$  を  $f_0$  の  $b$  倍 ( $b$ : 常数) にとると  $\Delta f = bf_0$  であるから (4) 式は

$$i_0 = 1.29 \times 10^{-10} \times f_0 (2\pi a \cdot b \cdot C)^{1/2} \dots \dots \dots (6)$$

となる。

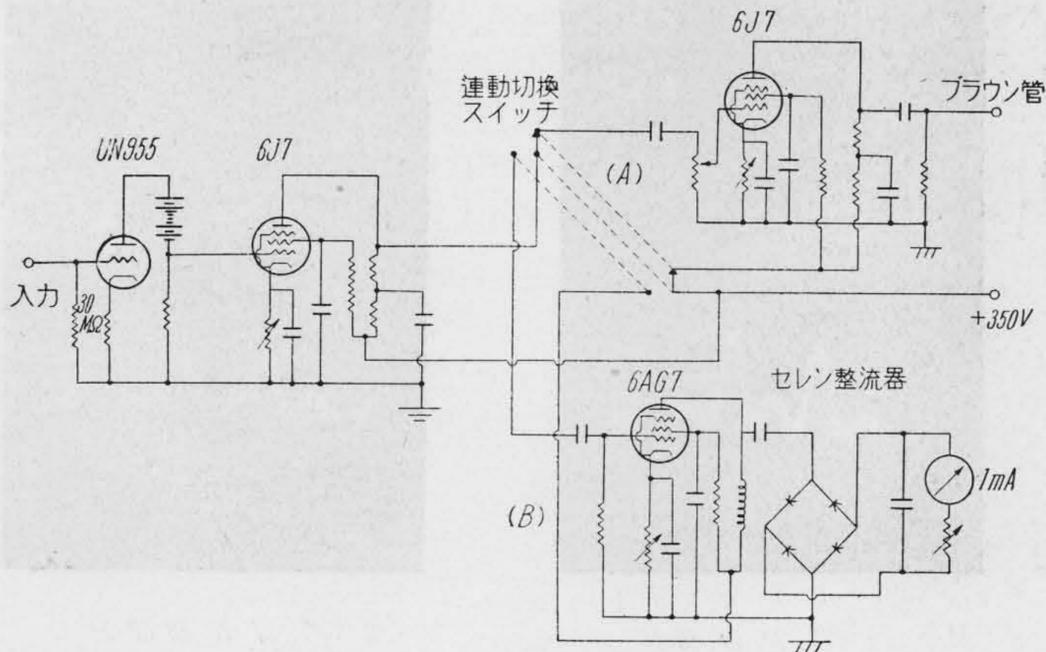
従つて掃引周波数並びに入力側容量を小さくする程測定し得る最小電流は小さくなる。

例えば  $a, b$  をそれぞれ 100 とし  $C = 1 \text{ PF}$  とすると

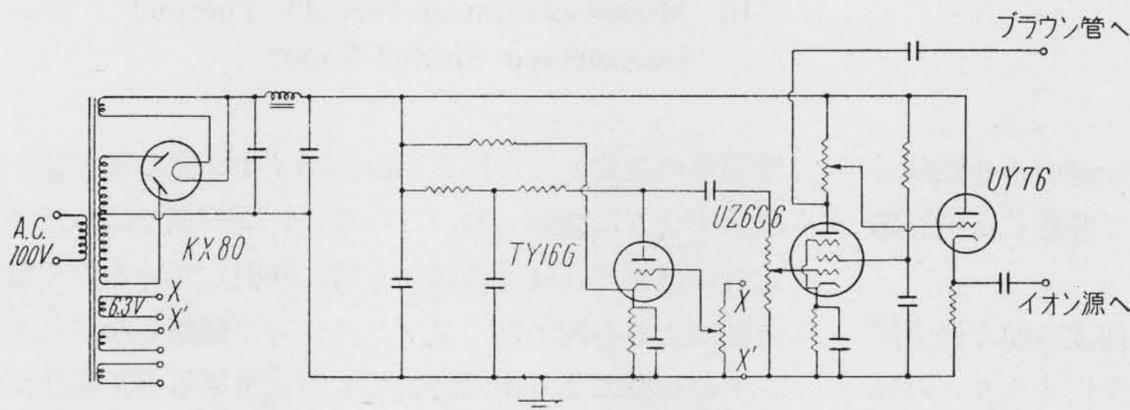
$$i_0 = 3.2 \times 10^{-14} f_0$$

掃引周波数を  $f_0 = 50 \sim$  とすると検出し得る最小電流  $i_0$  は  $i_0 = 1.6 \times 10^{-12} \text{ A}$ , 又入力抵抗は  $R = 30 \text{ M}\Omega$  となる。

以上のことを考慮し且装置の簡易化を考えて掃引周波数は 50 $\sim$  或はその 1/2 等を用いることとし、増幅器の初段は UN 955 を Cathode follower として用い、入力側容量を極力減少せしめることとした。第 3 図に用いた増幅回路を示してある。初段の UN 955 は織糸電圧 4 V, プレート電圧 22.5~45 V で用いた。<sup>(5)</sup> 尚プレート抵抗を挿入して初段でも少しく増幅するようにした。電圧増



第3図 イオン電流増巾器  
Fig. 3. Ion Current Amplifier



第4図 鋸歯状波電圧回路  
Fig. 4. Electric Circuit of Saw-tooth Voltage

幅度は 50 $\sim$  で約 100 db で、この程度では雑音は極めて僅かである。増幅度は略々直線的であるがイオン電流の多いものは最終段の入力抵抗を切換えて測定する。又真空漏洩検出の為め計器で指示することを必要とする場合には第3図の切換スイッチにより(A)より(B)に切換えて測定する。

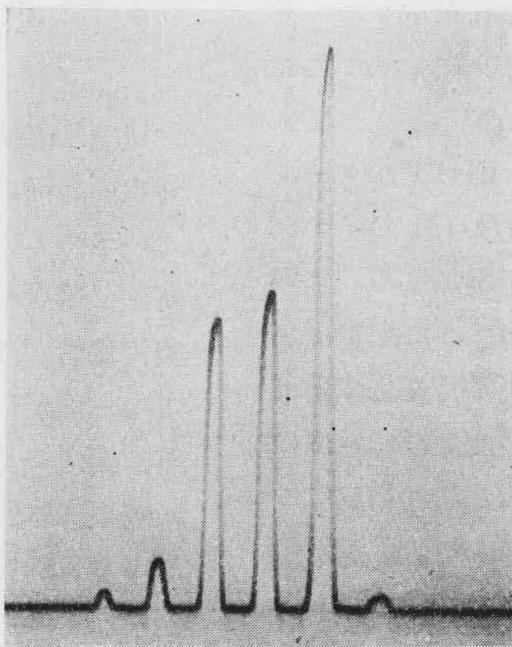
掃引用鋸歯状波電源はサイクロロンを用いたありふれた回路で第4図に示した。イオン源の回路の抵抗が、割に小さいので、UY76を Cathode follower に用いて出力をとつてある。増幅器の初段をはぶいて直接6J7に30 M $\Omega$ を入れて用い、掃引周波数を 50/3 $\sim$ , 25 $\sim$ , 50 $\sim$  にかえると 50 $\sim$  の場合相当イオン像の分解能が悪くなるが UN955 を Cathode follower として初段に入れることにより 50 $\sim$  でも殆ど変りがなくなる。このため実際の測定には50 $\sim$ を用いた。

〔III〕 直視型分析計による  
二三の測定例

直視型分析計のブラウン管による観察とRM-A型分析計による記録とを比較検討するために試料ガスとしてエチレンを用い  $M/e=28$  附近のイオン像を記録した結果を第5図にかゝげる。磁場の半径は前者の5cmに対して後者は12cmである。半径  $r$  なる磁場を用いた対称型分析計の分散度は半径に比例するので両者の収差が同じと考えると試作直視型分析計の分解能はRM-A型分析計の 1/2.5 程度になる。尙直視型分析計は  $M/e=28$  附近で加速電圧  $V$  が 200 $\sim$ 300 V 程度なのでイオンのエネルギー巾による色収差が大で分解能はもう少し悪くなると思われる。第5図の写真を見ると大体この予想通りである。次にイオン加速用掃引



(a) 直視型分析計 ( $r=5cm$ )



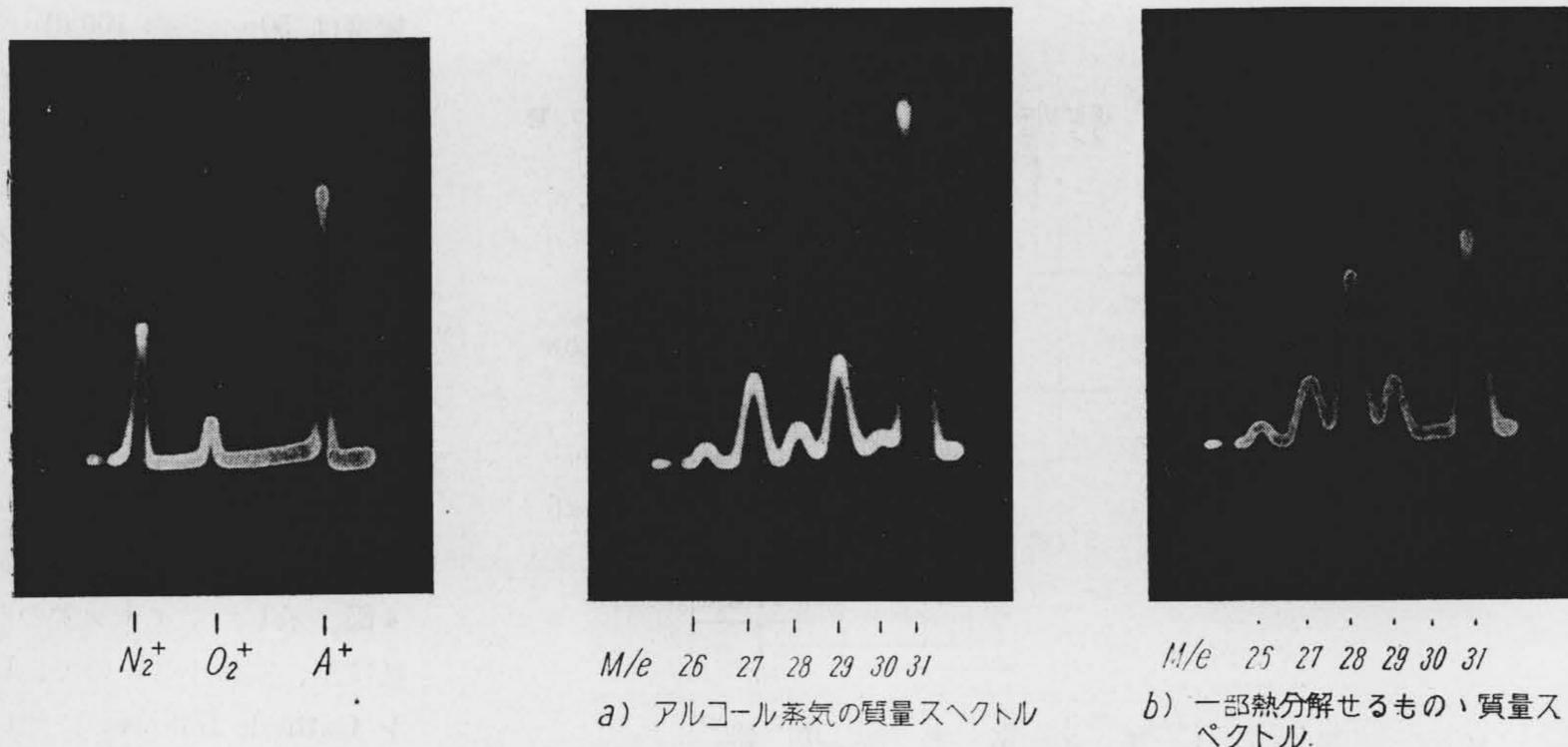
(b) RM-A 型分析計 ( $r=12cm$ )

第5図 エチレンのイオン像

Fig. 5. Mass Spectrum of Ethylene

a) Mass-spectroscope  
( $r=5cm$ )

b) RM-A Type  
Mass-spectrometer ( $r=12cm$ )



第6図 A-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合気体の質量スペクトル

Fig. 6. Mass-spectrum of A-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> Mixture

第7図 アルコール蒸気の質量スペクトル

Fig. 7. a) Mass-spectrum of Alcohol Vapor  
b) Mass-spectrum of Partially Thermal Decomposed Alcohol Vapor

電圧を大にして  $M/e=40\sim 28$  の範囲を掃引させ試料ガスとしては A-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 混合気体について撮影した例を第6図に示す。

直視型分析計で非常に有利な特長は前述の如く掃引周波数が 50 $\sim$  なので極く短時間に組成変化するガスの分析が可能である。この一例としてアルコール蒸気の熱分解の様子を観察した結果を第7図に示す。アルコール蒸気より生ずるイオンは CH<sub>2</sub>OH<sup>+</sup> イオン ( $M/e=31$ ) がもつとも強く現われ、第7図 (a) にこれを示した。アルコール蒸気の流れの途中にタングステン線をはつておき、これに電流を流して 800°C 位に加熱するとブラウン管上のイオン像は (b) の如く変化する。即ちアルコール蒸気が熱分解して CO が出来るので  $M/e=31$  のイオンが減少すると共に  $M/e=28$  のイオンが増加する。加熱電流をきると再び (a) の像を示す。このように配管による時間的遅れを十分小ならしめれば相当早く変化するガスの分析が出来るわけである。しかし精度並びに感度の点については RM 型分析計より幾分おとる。精度については主として増幅器の安全度に問題がある。感度は例えば増幅器の入力抵抗 30 M $\Omega$ , 電圧増幅度を 100 db とし、ブラウン管の感度を 0.3 mm/V とするとイオン電流が  $iA$  のときのイオンの、ブラウン管螢光膜上のフレは  $9\times 10^7 i$  mm となり RM-A 型分析計に比し約 1/10 の感度である。

次に直視型分析計を真空漏洩検出に用いた場合の性能について簡単に述べる。記録式分析計と同じく直流増幅を用いた漏洩検出用質量分析計では長時間の使用中には

電源等の変動のために指示計器がイオン像の最大値を常に示すように調整せねばならない。この点では直視型分析計は便利で、 $M/e$  の範囲を常に掃引しているので電源変動による心配がなく又ブラウン管で観察しながらスイッチの切換により指示計器でも測定出来るので操作が非常に楽である。現在試作せる直視型分析計では検出用ガスとして H<sub>2</sub> を用いた場合  $1\times 10^{-4}$   $\mu\text{Hg l/sec}$  程度の感度を有している。この感度は増幅度をもう少しあげられるので  $10^{-5}$   $\mu\text{Hg l/sec}$  位にすることができる。

#### [IV] 結 言

以上は直視型分析計について述べたが、この分析計は従来の各種の分析装置に比し、上述のような特長を有している。精度を余り要しない迅速微量分析、又は短時間に組成の変化する、例えば反応途上のガスの分析等実用価値が多いものと思われる。又真空漏洩検出器としても用途が広い。今後各方面に利用されることを切望する次第である。

終りに本研究は日立製作所中央研究所菊田所長、豊田副所長、浜田部長並びに前所長鳥山博士の御指導のもとに行つたもので厚く謝意を表す。又実験に協力下さつた安藤所員、関田元所員に感謝の意を表す。

#### 参 考 文 献

- (1) 神原：日立評論第33巻886頁第10号、1067頁第12号
- (2) 神原：日本物理学会年会予稿 昭和25年10月
- (3) A.T. Forrester & W.B. Whalley: R. S. I. 17 549 (1946)
- (4) W. Siri: R.S.I. 18 540 (1947)
- (5) P.O. Bishop: E.E. 31 469 (1949)