JNC TN9400 2003-009

衝突励起解離法による
大気圧イオン化質量分析法を用いた
高速炉カバーガス分析技術の高度化

（研究報告）

２００３年３月

核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184　茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部　技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184,
Japan

© 核燃料サイクル開発機構（Japan Nuclear Cycle Development Institute）
2003

Ⓢ

JNC TN9400 2003-009
２００３ 年 ３ 月

衝突励起解離法による大気圧イオン化質量分析法を用いた高速炉カバーガス分析技術の高度化

（研究報告）

原野英樹*1、伊藤主税*1、有馬聡宏*2、山口勝行*2

要 旨

高速炉プラントのアルゴンカバーガス分析において、大気圧イオン化質量分析法によりアルゴン中のクリプトンを分析する際に問題となる同重体干渉を抑制することを目的として、衝突励起解離のクラスター分解効果について調べた。

クラスターイオンは、比較的圧力の高い領域にて電場により加速され、中性粒子との多重衝突を通して分解される。本研究では、加速電圧を変えることにより、この過程を制御した。加速電圧を増加させることで同重体干渉の原因であるアルゴンの二量体イオンの影響を 1/60,000 程度まで低減できることを確認した。また、衝突励起解離法が単量体イオンの検出感度向上にも寄与することを見出し、本法適用により同重体干渉を受けないクリプトン核種についてサブ ppt レベルの定量分析が可能になることを示した。

*1 大洗工学センター 照射施設運転管理センター 実験炉部 技術課

*2 検査開発株式会社

JNC TN9400 2003-009
March 2003

Development of Argon Cover Gas Analysis for Fast Reactors Using Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry with Collision-Induced Dissociation

(Research Document)

Hideki Harano*1, Chikara Ito*1, Toshihiro Arima*2 and Katsuyuki Yamaguchi*2

Abstract

The isotopic measurement of krypton in argon is partially obstructed by the isobaric interference in the fast reactor cover gas analysis that is performed using atmospheric pressure ionization mass spectrometry. Collision-induced dissociation is applied to decompose cluster ions and suppress the interference.

Cluster ions are accelerated by an electric field in a relatively high-pressure region and are dissociated through multiple collisions with neutral particles. This process is controlled by changing the accelerating voltage in the present study. It is shown that the isobaric interference due to argon dimer ions are suppressed by increasing the accelerating voltage. The isobaric interference could be reduced to 1/60,000 in the most effective condition. It is also found that collision-induced dissociation enhances the detection sensitivity and permits quantitative analysis with a sub-ppt level for the krypton nuclides that are not interfered.

---

*1 Reactor Technology Section, Experimental Reactor Division, Irradiation Center, O-arai Engineering Center

*2 Inspection Development Company, Ltd.

目　次

1. はじめに …… 1
2. 原理 …… 2
3. 実験 …… 4
4. 結果と考察 …… 6
5. まとめ …… 17
参考文献 …… 18

表リスト

表 4.1　加速電圧 90V におけるアルゴンガス中のクリプトンの同位体分析結果 ･･･ 9

図リスト

図 2.1　大気圧イオン化の原理 ····· 3
図 3.1　大気圧イオン化質量分析装置概略 ····· 5
図 4.1(a)　高純度アルゴンガスの質量スペクトル（加速電圧 15V） ····· 10
図 4.1(b)　高純度アルゴンガスの質量スペクトル（加速電圧 30V） ····· 10
図 4.1(c)　高純度アルゴンガスの質量スペクトル（加速電圧 60V） ····· 11
図 4.1(d)　高純度アルゴンガスの質量スペクトル（加速電圧 90V） ····· 11
図 4.2　高純度アルゴンガスにおける加速電圧とイオン強度の関係 ····· 12
図 4.3(a)　10ppb のクリプトンを添加した高純度アルゴンガスに対する
質量スペクトル（加速電圧 15V） ····· 13
図 4.3(b)　10ppb のクリプトンを添加した高純度アルゴンガスに対する
質量スペクトル（加速電圧 30V） ····· 13
図 4.3(c)　10ppb のクリプトンを添加した高純度アルゴンガスに対する
質量スペクトル（加速電圧 60V） ····· 14
図 4.3(d)　10ppb のクリプトンを添加した高純度アルゴンガスに対する
質量スペクトル（加速電圧 90V） ····· 14
図 4.4　10ppb のクリプトンを添加した高純度アルゴンガスにおける
加速電圧とイオン強度の関係 ····· 15
図 4.5　加速電圧 35V におけるアルゴンガス中のクリプトンに対する検量線 ····· 16

1. はじめに

これまでの研究で、高速炉プラントのアルゴンカバーガス中に極微量含まれるクリプトン、キセノンの高感度同位体分析を行うことを目的とし、レーザ共鳴イオン化質量分析を応用したカバーガス分析システム（RIMS：Laser Resonance Ionization Mass Spectrometry）の開発を行ってきた[1-3]。RIMS は、燃料破損などの高速炉の安全性、信頼性に係る情報や材料照射試験における照射試料の破断に関する情報を提供するプローブとしての活躍が期待されている。一方、RIMS の検出感度を補正するために、超高感度ガス分析手法の一つである大気圧イオン化質量分析法の適用を提案した[3]。数々の性能試験を通じて、本システムがアルゴンカバーガス中のクリプトン、キセノンについて同重体干渉の影響のない核種について ppt レベルの定量分析が可能であり、RIMS システムの絶対感度較正用として十分な性能を有することを確認した[4]。

大気圧イオン化質量分析は、レーザ共鳴イオン化と異なり、無差別的イオン化過程を用いる。このため、同重体干渉を受ける核種、例えばタギング法で分析指標となる安定同位体 ^{78}Kr、^{80}Kr、^{124}Xe、^{126}Xe 等は、一般的には定量及び同位体分析は不可能である。ここで同重体干渉の原因となるのはアルゴンの二量体イオンやアルゴンとクリプトンの複合イオンなどのクラスターイオンである。

これに対して、大気圧イオン化において発生するクラスターを分解するために、クラスターイオンと中性粒子を衝突させて、クラスターイオンを解離させる衝突励起解離法の適用が検討されている[5-7]。

本研究では、大気圧イオン化質量分析に衝突励起解離法を適用することで、アルゴンガス中のクリプトン測定時に問題となる同重体干渉の抑制にどの程度効果があるか検討し、安定同位体 ^{78}Kr、^{80}Kr を含めた同位体分析の可能性について考察したので報告する。

2. 原理

大気圧イオン化は、図2.1に示すように2段階にて進行する。導入された試料ガスは、まず大気圧中条件下にてコロナ放電によりイオン化される。この一次イオン化により生じた主成分のイオンと微量成分との電荷交換反応（二次イオン化）が進行すると、微量成分は非常に高い効率でイオン化され、高感度を実現することになる。カバーガスの主成分であるアルゴンは、微量成分であるクリプトン、キセノンよりも大きなイオン化ポテンシャルを有しているため、上記の電荷交換反応が進行し超高感度分析が可能となる。

さらに、発生したイオンは質量分析されるが、質量分析部は高真空とする必要がある。大気圧イオン化部と高真空質量分析部を接続するには、オリフィスで両者を仕切り、差動排気する必要がある。イオン源で発生したイオンは、オリフィスを通して真空部へと導入されるが、この際に断熱膨張により冷却されてクラスターが生成する。このクラスターイオンを分解するため、オリフィス通過直後の比較的圧力の高い領域にてイオンを急激に加速し、中性粒子と多重衝突させる衝突励起解離法（Collision-Induced Dissociation Method：CID法）を適用する試みがなされてきた[5-7]。

クラスター解離エネルギーは、中性粒子との多重衝突の積算によって供給されるため、解離の効果は加速電圧と衝突回数に依存する。加速電圧を上げると結合エネルギーのより大きなクラスターイオンを解離することが可能である。衝突回数は、オリフィス通過直後の圧力に支配されるため、オリフィスの径を大きくする、あるいは、オリフィス通過直後を排気抵抗の大きな構造に改造し圧力上昇を図るなどの方策により衝突回数を増加させることができる。

本研究では、同重体干渉の原因であるアルゴンの二量体イオン及びアルゴンとクリプトンの複合イオン等のクラスターイオンをオリフィス通過直後に急激に加速することで衝突励起解離により分解する方法について検討した。

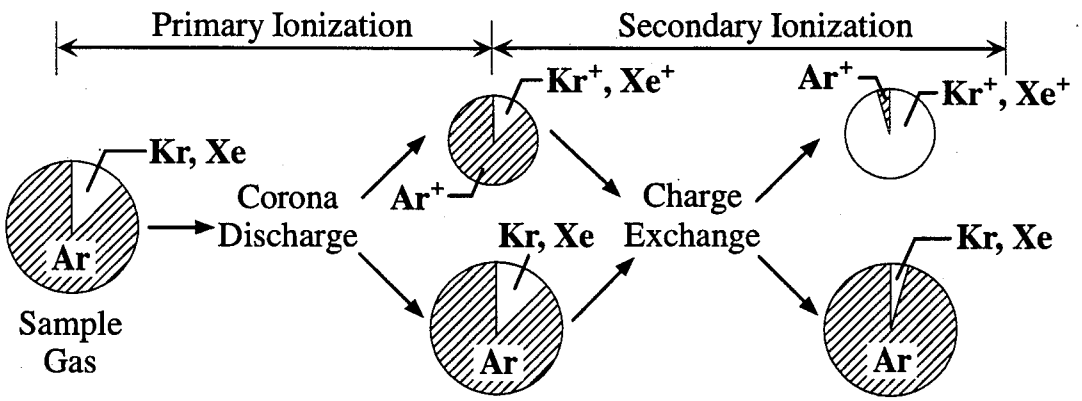

図 2.1　大気圧イオン化の原理

3. 実験

図 3.1 に感度補正用の大気圧イオン化質量分析器の装置構成を示す。一次イオンは、大気圧のイオン化チャンバー中の針電極先端と第 1 アパーチャの間（約 4mm）にてコロナ放電により発生する。放電電圧は約 1.25kV で、放電電流が 1μA で一定となるようにフィードバック制御される。第 1 アパーチャは通常 15V 程度の電圧がかけられているため、第 1 アパーチャを通過したイオンはグランドレベルにおかれた質量分析部に向けて加速される。この加速電圧を 15V から 90V までスキャンすることで衝突励起解離の状況を調べた。

水分の吸着を抑えるために、測定中イオン化チャンバーは 120℃に保持した。これは、水分はイオン化ポテンシャルが比較的小さくクラスターを生成しやすいため、質量スペクトルを乱す原因となるためである。バッファ部（50Pa）と分析チェンバー（10^{-4}Pa）もアパーチャで仕切られており、スクロールポンプ（300L/min）とターボ分子ポンプ（150L/s）による差動排気によりそれぞれ 50Pa、10^{-4}Pa に保持される。試料ガスは、分析チェンバーに置かれた質量範囲 400 までの四重極型質量分析部により質量弁別され、二次電子増倍管によりイオン電流を測定する。

なお、試料ガス導入部を図 3.1 に合わせて示す。二段希釈方式により 10^{-6}～10^{-2} までの希釈率の設定が可能であり、10^{4} にわたる広範囲の任意の濃度設定にて校正用のガスを発生できる。オールメタル面合せ継ぎ手やダイアフラムバルブ等により、溜めのない配管構成としたことで、1 分以内の濃度変化に対する高速濃度切り替えを可能にした。高感度測定のためには水分の除去が不可欠である。ここでは、純化器を使用し配管を焼いてさらに超高純度アルゴンガスを用いて水分量を抑えた。半日以上フローさせ水分を減衰させた。

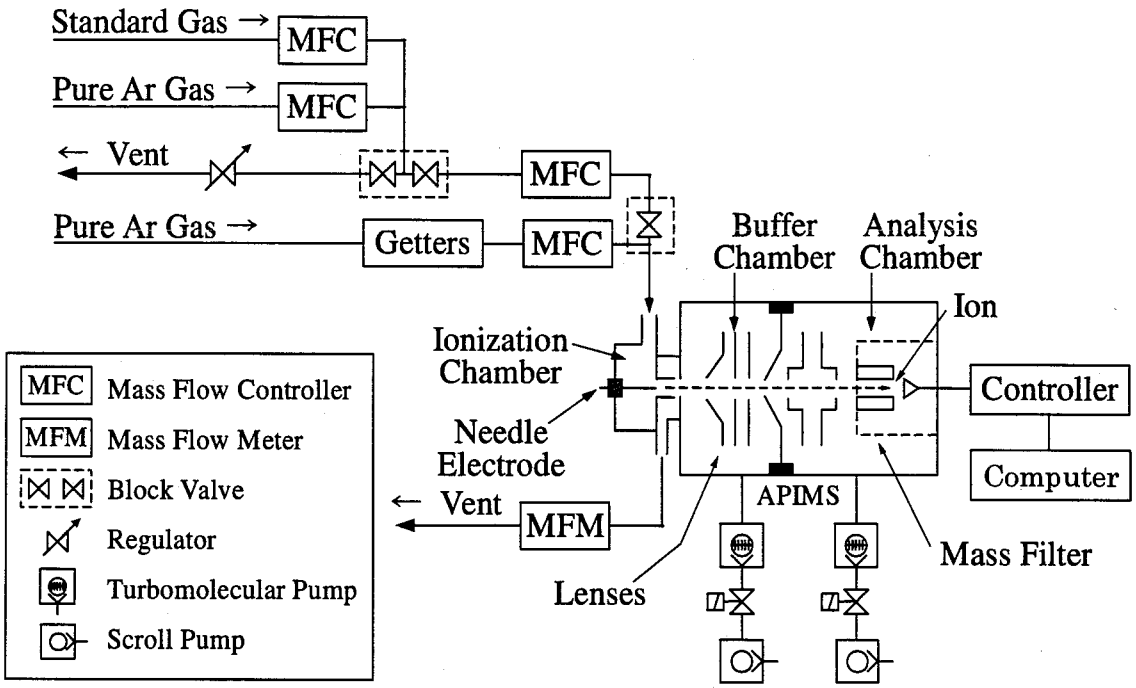

図 3.1　大気圧イオン化質量分析装置概略

4. 結果と考察

加速電圧を通常の動作条件である 15V に設定した場合に高純度アルゴンガスに対して得られた質量スペクトルを図 4.1(a)に示す。アルゴンは三種類の安定同位体、^{36}Ar、^{38}Ar、^{40}Ar からなる。それぞれの天然組成比は 0.337%、0.063%、及び 99.6%である。質量スペクトルには、これらの単量体イオンやクラスターイオンが見られる。最大の強度を有するピークは m/z (質量電荷比) =80 に見られ、これは二量体イオンである $^{40}Ar_2^+$ によるものと考えられる。m/z=120 にはアルゴンの三量体イオン $^{40}Ar_3^+$が見られる。また、試料中に極微量含まれる水分によるピークが m/z=18 に H_2O^+の形で見られるほか、m/z=58 にクラスターイオン ArH_2O^+として存在する。図 4.1(b)、(c)、(d)に加速電圧を 30V、60V、90V にした時の質量スペクトルを示す。質量スペクトルが加速電圧により敏感に変化を受けることがわかる。加速電圧を増加させることでクラスターイオンは分解され、質量スペクトルが単純化されている。

高純度アルゴンガスに対して加速電圧をスキャンさせた場合のイオン強度の変化を図 4.2 に示す。加速電圧の上昇とともに、加速電圧 15V で最大イオン強度を示す m/z=80 は減少し、m/z=40 が増加する。加速電圧 35V を境に両者の強弱関係は反転する。二量体イオンが衝突励起解離により分解され単量体イオンに変化するためと考えられる。また、m/z=78 は $^{38}Ar^{40}Ar^+$によるものと考えられる。m/z=80 と 78 の強度比は $^{40}Ar_2^+$と $^{38}Ar^{40}Ar^+$の存在比である$(1/2\times99.6^2)/(0.063\times99.6)$～790 にほぼ等しい。m/z=78 は同じく二量体イオンである $^{40}Ar_2^+$（m/z=80）に準じた変化を示すが、加速電圧 75V 以上でほぼ消滅する。

一方、m/z=80 は加速電圧 15V 時に比べ 90V では 1/4400 程度まで減少するが消滅させることはできない。加速電圧 90V で 2.5×10^{-11}A 程度のイオン強度を有する。アルゴンの三量体イオン $^{40}Ar_3^+$のイオン強度（m/z=120）は加速電圧の上昇とともに急激に減少し 35V 以上でほぼ消滅する。なお全てのイオン強度の総和であるトータルイオン強度の推移も図 4.2 に合わせて示した。加速電圧を増加しすぎると全イオン強度の総和であるトータルイオン強度が減少することがわかる。これは、イオン軌道が検出器に到達する最適条件から外れるためと考えられる。

加速電圧を 15V に設定した場合の 10ppb のクリプトンを添加した高純度アルゴンガスに対する質量スペクトルを図 4.3(a)に示す。クリプトンは六種類の安定同位体、^{78}Kr（0.35%）、^{80}Kr（2.25%）、^{82}Kr（11.6%）、^{83}Kr（11.5%）、^{84}Kr（57%）、^{86}Kr（17.3%）からなる。高純度アルゴンガスの質量スペクトルに対し、クリプトンの単量体イオン

Kr^+とアルゴンとクリプトンのクラスターイオン $ArKr^+$及びクリプトンの二量体イオン Kr_2^+が追加されたスペクトル形状になっている。m/z=78 に $^{78}Kr^+$と $^{38}Ar^{40}Ar^+$の同重体干渉が見られる。また、m/z=80 に $^{80}Kr^+$と $^{40}Ar_2^+$の同重体干渉が見られる。トータルイオン強度に対する当該イオン強度の比を相対イオン強度として定義すると、加速電圧 15V のときの $^{84}Kr^+$の相対イオン強度は 0.0196%（1.96×10^{-4}）と求まる。$^{84}Kr^+$の核種濃度は 5.7ppb（5.7×10^{-9}）であるので、本測定条件にて 1.5×10^4 倍のイオン濃縮が実現されることがわかる。図 4.3(b)、(c)、(d)に加速電圧を 30V、60V、90V にした場合の質量スペクトルを示す。高純度アルゴンガスに対して得られた質量スペクトルと同様、加速電圧を増加させることでクラスターイオンは分解され、質量スペクトルが単純化されている。

10ppb のクリプトンを含む高純度アルゴンガスに対して加速電圧をスキャンさせた場合のイオン強度の変化を図 4.4 に示す。同重体干渉の影響を受けないクリプトンの単量体イオン（$^{82}Kr^+$, $^{83}Kr^+$, $^{84}Kr^+$, $^{86}Kr^+$）は加速電圧の上昇とともに増加する。また、$^{40}Ar^{84}Kr^+$による m/z=124 が加速電圧の上昇とともに減少する。加速電圧の上昇とともにアルゴンとクリプトンのクラスターイオン $ArKr^+$が衝突励起解離により分解され単量体イオンに変化することを示していると考えられる。その後、クリプトンの単量体イオンは加速電圧 35V でイオン強度が最大を示している。また、40V 以降緩やかに減少するのはイオン軌道が検出器に到達する最適条件から外れるためと考えられる。

図 4.2 で $^{40}Ar_2^+$が加速電圧 90V でも有意に存在することを示した。試料中のクリプトンの濃度が高いほど同重体干渉の影響は小さくなる。したがって、ここで $^{40}Ar_2^+$による同重体干渉が無視できる $^{80}Kr^+$の核種濃度を導出する。本測定にて ^{84}Kr の核種濃度は 5.7ppb、加速電圧 90V に対する $^{84}Kr^+$のイオン強度は 3.15×10^{-10}A であった。この関係を用いて図 4.2 の加速電圧 90V における $^{40}Ar_2^+$のイオン強度 2.50×10^{-11}A はクリプトン核種濃度 450ppt に相当することが求まる。同重体の影響の容認レベルを 3%と設定すると $^{80}Kr^+$の測定下限は 15ppb と導かれる。同様な考察から、加速電圧 15V の $^{40}Ar_2^+$のイオン強度をクリプトン核種濃度に換算した値は 28ppm と求められる。加速電圧向上により $^{80}Kr^+$の測定下限は 1/60000 程度まで向上したことが確認できる。

衝突励起解離による同重体干渉抑制効果が最も顕著に観察された加速電圧 90V に対して、アルゴンガス中のクリプトンの同位体分析を行った結果を表 4.1 に示す。同重体干渉の影響を受けない核種（$^{82}Kr^+$, $^{83}Kr^+$, $^{84}Kr^+$, $^{86}Kr^+$）だけでなく、また加速電圧 15V では $^{38}Ar^{40}Ar$ による同重体干渉の影響を受けた ^{78}Kr についても同位体分析に成功していることが確認できる。

一方、^{80}Kr についてはトータル濃度 1ppm、即ち ^{80}Kr の核種濃度で 22.5ppb の場合は上記の考察で予想したように同重体干渉の影響がほぼ無視できるのに対し、トータル濃度 100ppb（^{80}Kr: 2.25ppb）では 29%（濃度で 650ppt）、10ppb（^{80}Kr: 225ppt）では 190%（同 430ppt）程度の同重体による影響が見られる。前述の考察で求めた m/z=80 における $^{40}Ar_2^+$による同重体の影響の程度（クリプトン核種濃度で 450ppt に相当）と若干の相違がみられるが、その理由は、①アルゴンの二量体イオンがクリプトンの二次イオン化で消費されたこと、及び②そのためにクリプトンの濃度とイオン強度との間の比例関係が失われる（飽和する）ことによると考えられる。

同重体干渉の影響を受けないクリプトンの単量体イオンに対して最大の検出感度を示した加速電圧 35V（図 4.4 参照）について、アルゴンガス中のクリプトンに対する検量線を求めた。その結果を図 4.5 に示す。本システムの検出限界、定量限界は 3σ/b、10σ/b にて定義する[8]。ただし、b は検量線の傾きであり、σはベースラインノイズの標準偏差であり、純アルゴンガスを繰り返し測定することで評価した。検出限界は 0.33ppt、定量限界は 1.09ppt に達しており、サブ ppt レベルの定量分析が可能であることを示している。一方、同様にして加速電圧 15V に対して検量線を求め、検出限界、定量限界を評価した結果、それぞれ 8.1ppt、27.0ppt となった。加速電圧を 35V に設定することで 15V 時に比べ 25 倍程度測定感度が向上したことになる。加速電圧を増加させ衝突励起解離によりクラスターを分解することが、同重体干渉の抑制効果だけでなく、単量体イオンの検出感度向上にも寄与することがわかる。

表 4.1　加速電圧 90V におけるアルゴンガス中のクリプトンの同位体分析結果

（数値は相対比）

Total Concentration	^{78}Kr	^{80}Kr	^{82}Kr	^{83}Kr	^{86}Kr
	^{84}Kr = 100				
10ppb	0.65	11.53	20.00	18.85	30.43
100ppb	0.60	5.09	19.77	18.57	30.77
1ppm	0.63	4.10	20.54	19.48	30.39
Ref.	0.61	3.95	20.35	20.18	30.35

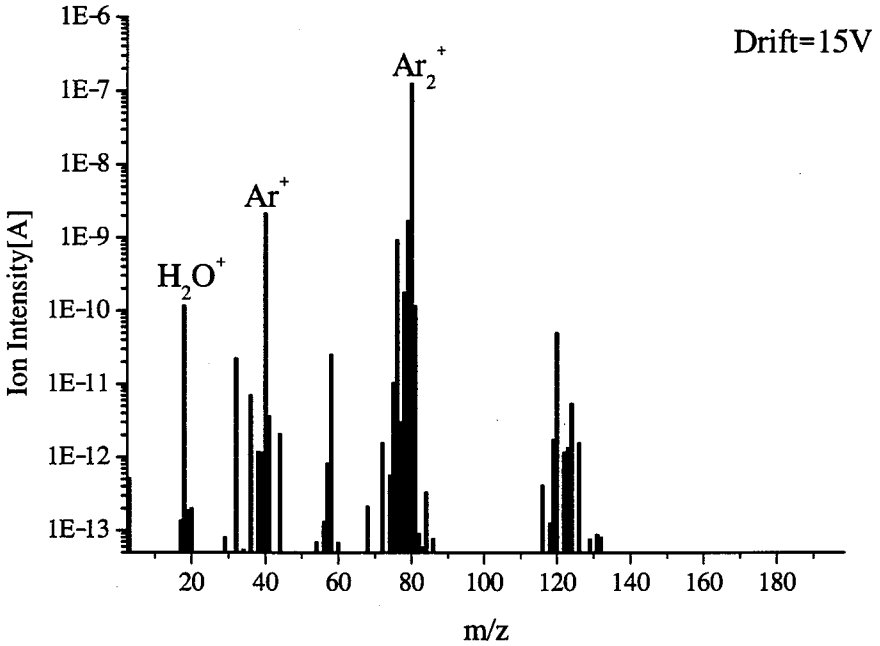

図 4.1(a)　高純度アルゴンガスの質量スペクトル（加速電圧 15V）

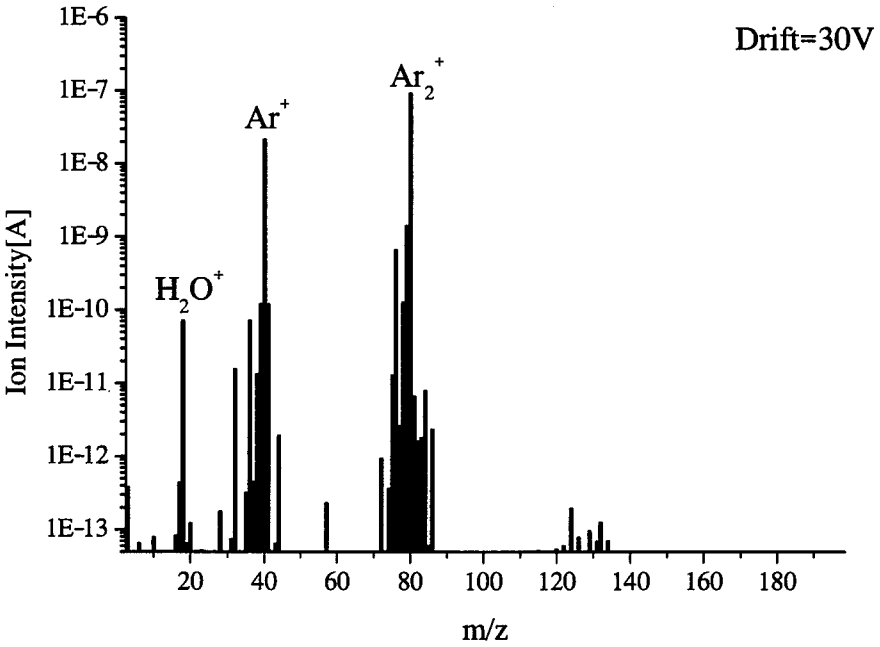

図 4.1(b)　高純度アルゴンガスの質量スペクトル（加速電圧 30V）

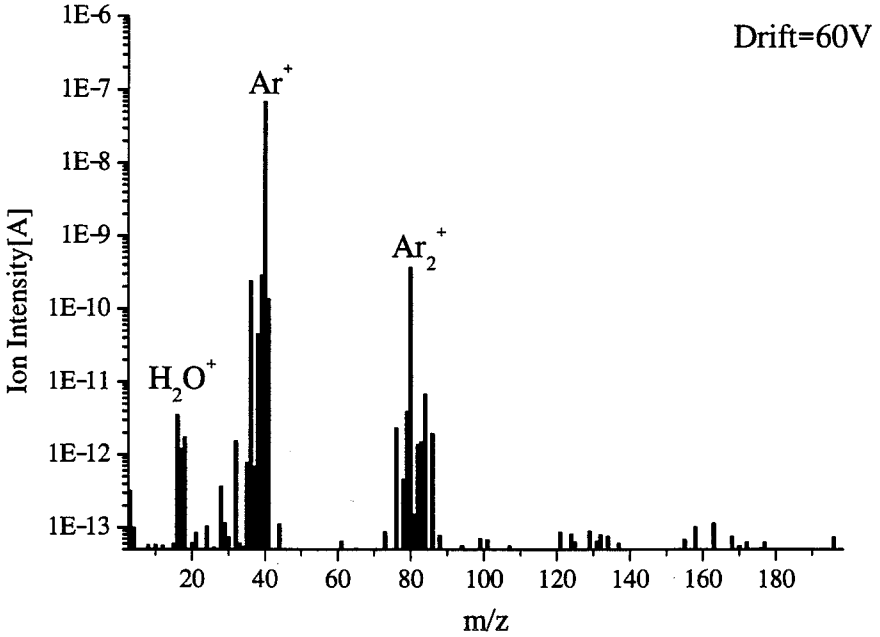

図 4.1(c)　高純度アルゴンガスの質量スペクトル（加速電圧 60V）

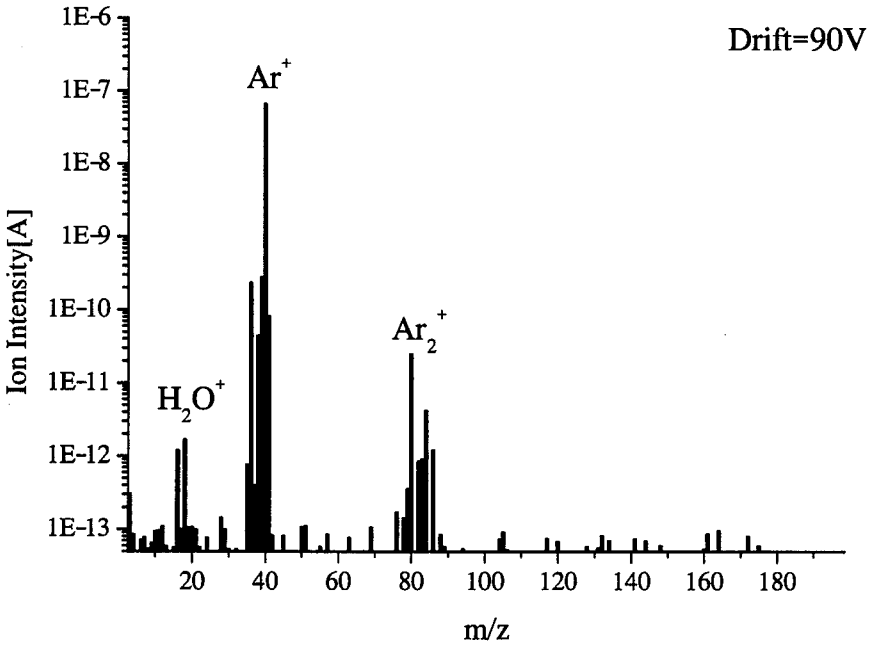

図 4.1(d)　高純度アルゴンガスの質量スペクトル（加速電圧 90V）

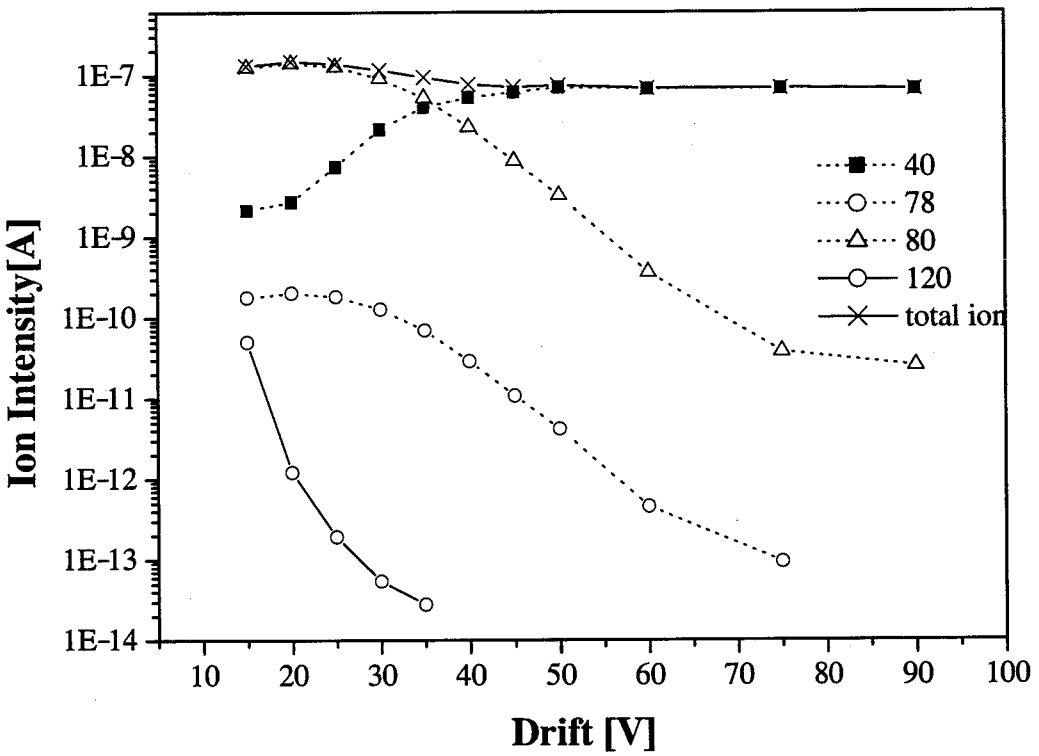

図 4.2　高純度アルゴンガスにおける加速電圧とイオン強度の関係

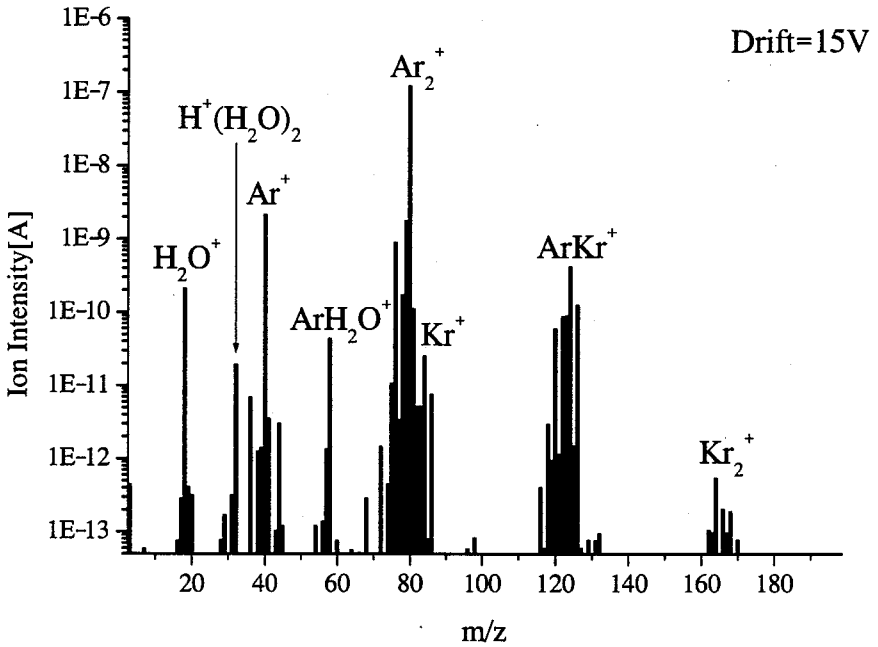

図 4.3(a)　10ppb のクリプトンを添加した高純度アルゴンガスに対する質量スペクトル（加速電圧 15V）

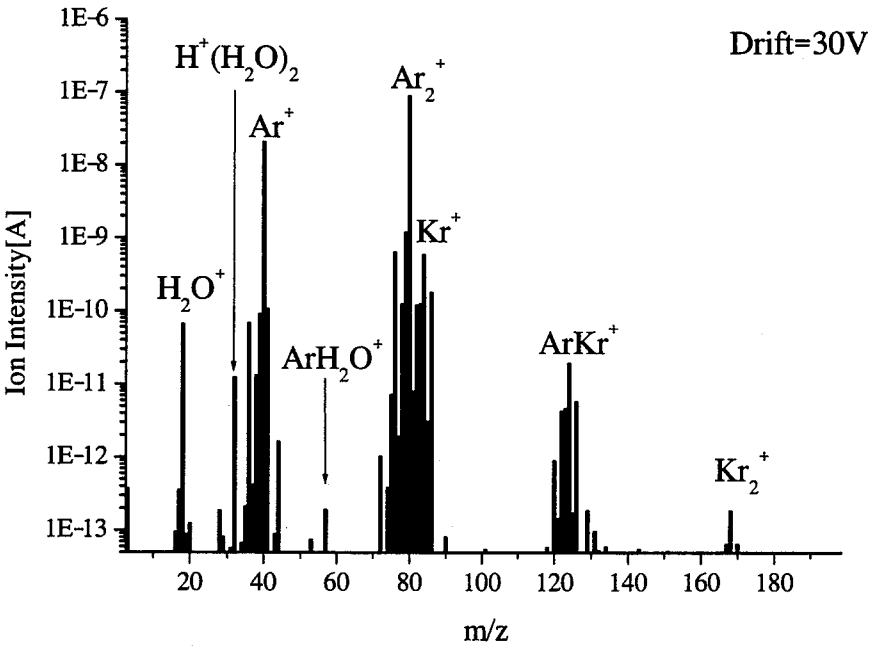

図 4.3(b)　10ppb のクリプトンを添加した高純度アルゴンガスに対する質量スペクトル（加速電圧 30V）

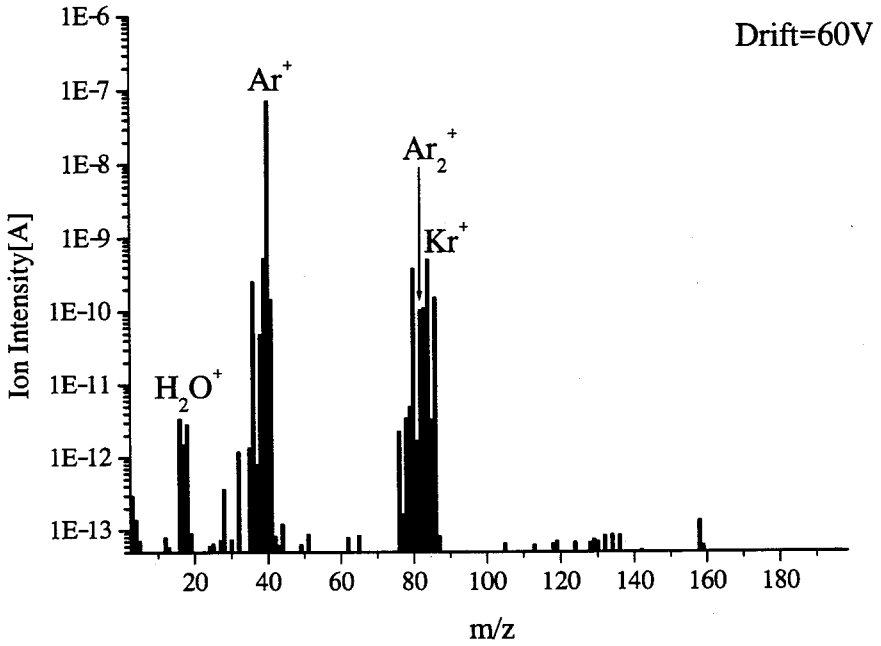

図 4.3(c)　10ppb のクリプトンを添加した高純度アルゴンガスに対する質量スペクトル（加速電圧 60V）

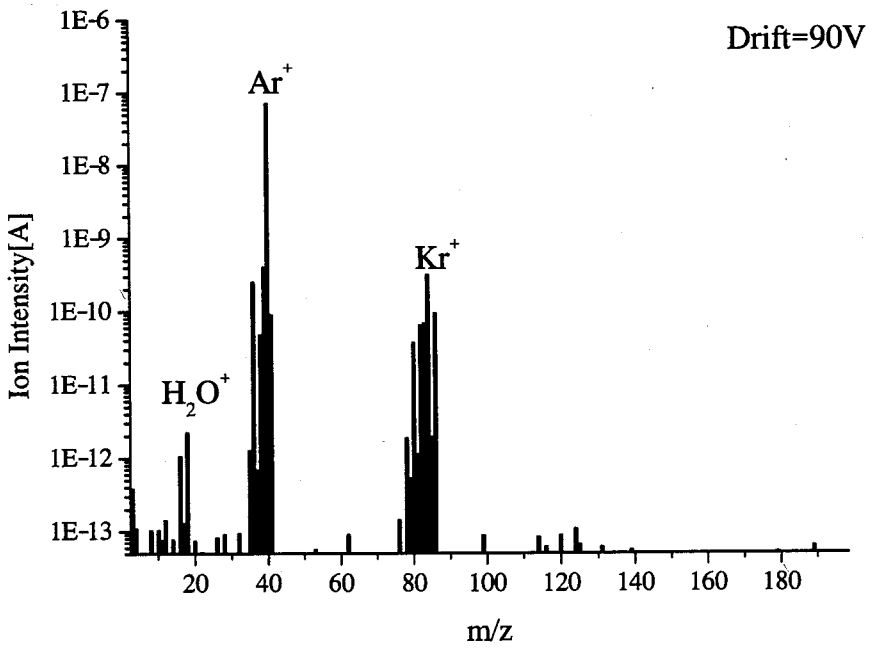

図 4.3(d)　10ppb のクリプトンを添加した高純度アルゴンガスに対する質量スペクトル（加速電圧 90V）

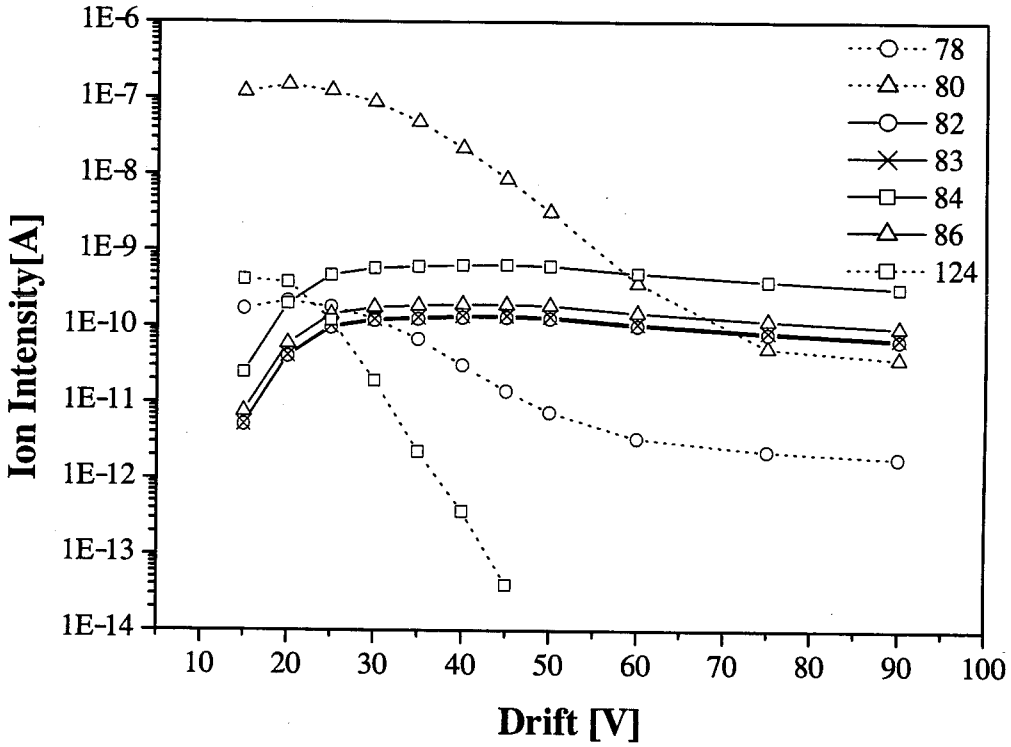

図 4.4　10ppb のクリプトンを添加した高純度アルゴンガスにおける
加速電圧とイオン強度の関係

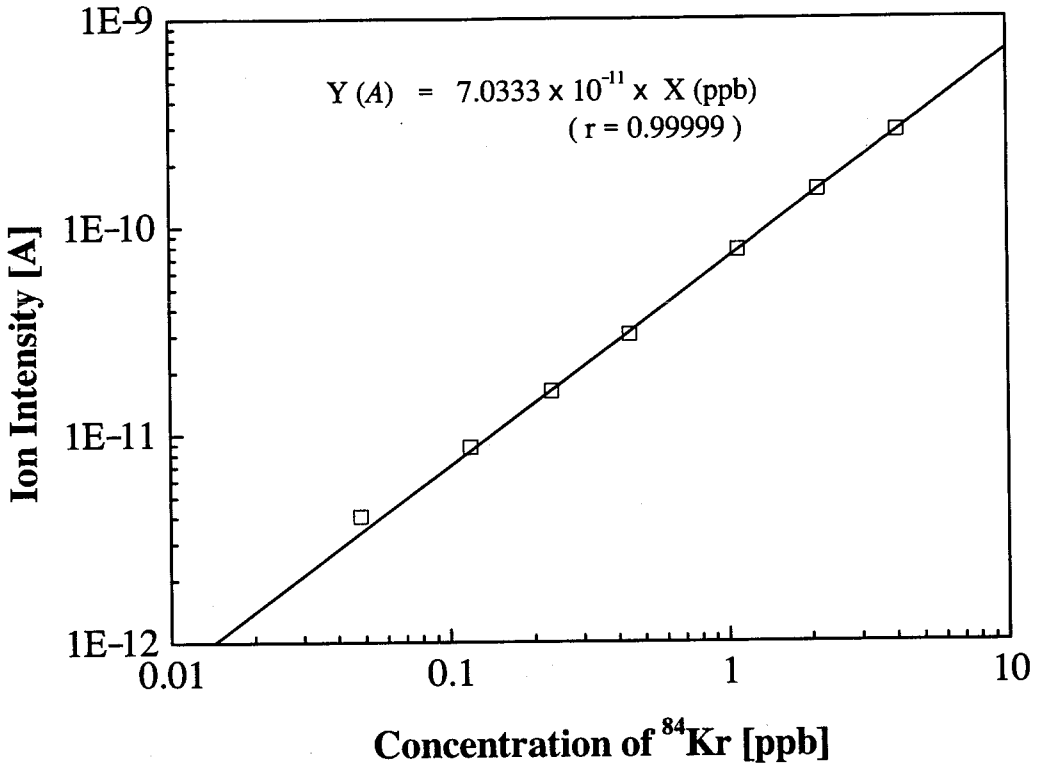

図 4.5　加速電圧 35V におけるアルゴンガス中のクリプトンに対する検量線

5. まとめ

大気圧イオン化質量分析法により高速炉アルゴンカバーガス中のクリプトン分析において問題となる同重体干渉を抑制するための衝突励起解離法のクラスター分解効果について調べ、その有効性について確認した。また、衝突励起解離法が単量体イオンの検出感度向上にも寄与することを見出し、本法適用により同重体干渉を受けない核種についてサブ ppt レベルの定量分析が可能になることを示した。

なお、アルゴンガス中のキセノンを分析する際には、アルゴンの三量体イオンやアルゴンとクリプトンのクラスターイオンが同重体として同位体分析の妨害となる。これらの分解、抑制に対する衝突励起解離法の効果については、次報にて報告する。

参考文献

[1] K. Watanabe, et al.: "Development of Failed Fuel Detection and Location Technique Using Resonance Ionization Mass Spectrometry," J. Nucl. Sci. Tech., Vol. 38, No. 10, p. 844 (2001)

[2] H. Harano, et al.: "Development of a RIMS-based FFDL system at the experimental fast reactor JOYO," Int. J. Appl. Electromagnetics and Mechanics, Vol. 14, p. 307 (2001/2002)

[3] 原野英樹他："レーザ法による微量希ガス検出技術の「常陽」への適用"、JNC TN9400 2002-003 (2002)

[4] H. Harano, C. Ito: "Application of atmospheric pressure ionization mass spectrometry to cover gas analysis in fast reactors," Nucl. Inst. Methods. Phys. Res. A, Vol. 492, p. 317 (2002)

[5] Y. Mitsui, et al.: "Determination of Trace Impurities in Highly Purified Nitrogen Gas by Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry," Anal. Chem., Vol. 55, No. 3, p. 477 (1983)

[6] H. Kambara, et al.: "Mass Spectrometric Study of Ions Produced in Oxygen at Atmospheric Pressure by Collisional Dissociation Method," Int. J. Mass Spectrum. Ion Phys., Vol. 35, p. 59 (1980)

[7] H. Kambara, et al.: "Identification of Clusters Produced in an Atmospheric Pressure Ionization Process by a Collisional Dissociation Method," Anal. Chem., Vol. 51 No. 9, p. 1447 (1979)

[8] L. A. Currie: Anal. Chem., Vol. 40, p. 596 (1968)