

転換電子メスバウアースペクトル測定用ガスフロー 比例計数管の動作特性

野村 貴美^①, 氏平 祐輔*

(1984年3月15日受理)

転換電子メスバウアー(CEM)スペクトロメトリーの検出器として入射 γ 線の角度可変角柱型と高S/N比の薄い平板型のガスフロー比例計数管を試作し、これらの動作特性を検討した。アノードとサンプル表面との距離、 γ 線源と検出器との距離、入射 γ 線の角度による電子エネルギー分布及びCEMスペクトルのピーク形状の変化について調べた。又 CEMスペクトルにおける非対称ピーク出現の原因について考察し、これはガスフロー比例計数管の空間電荷効果とマルチチャンネル分析器の掃引速度とのかかわり合いで生じることを明らかにした。

1 緒 言

^{57}Fe , ^{113}Sn , ^{181}Ta などのメスバウアー原子核では共鳴吸収された γ 線のエネルギーが内部転換過程による転換電子の放出によって緩和され、後遺効果としてオージェ電子・固有X線が放射される。これら電子を検出するメスバウアースペクトロメトリーは転換電子メスバウアースペクトロメトリー(CEMS), 固有X線を検出する方法はX線メスバウアースペクトロメトリー(XMS)と呼ばれる¹⁾。

CEMSでは電子の飛程深さの、XMSではX線の透過深さの表面層、すなわち数十nm~数十 μm についてメスバウアースペクトルが得られるので、この深さの表面層に存在する鉄、スズなどについて化学的、物理的情報が求められる。又、電子は固体内でエネルギーを損失しながら表面に出てくるので高エネルギー部の電子は表面に近い層の、低エネルギー部の電子は深い層の情報を担っている。それゆえ、放出電子のエネルギーを選別して転換電子メスバウアー(CEM)スペクトルを測定すると、深さの異なる層の、すなわち“depth selective”なCEMスペクトルを得ることもできる²⁾。

電子検出には、ガス増幅比例計数管³⁾、アントラセンシンチレーション計数管⁴⁾の外、チャンネルトロン⁵⁾やセラトロン⁶⁾などの二次電子倍増管が使われている。これら検出器のうち、ガスフロー型比例計数管は、検出立体角を最大 2π とすることができるので高感度であり、

又構造も簡単なので安価に自作できるため最もよく利用されている。しかしCEMS検出器として使用したときのガスフロー型比例計数管については詳細な検討が十分されていない。著者らはこの検出器の性能向上と応用の拡大を計るため、これまで使用してきたCEMS用ガスフロー比例計数管の特性に付随した幾つかの問題について検討を行った。

2 実 驗

2.1 使用した装置など

検出器：自作したガスフロー型比例計数管(2台)
フローガス：ヘリウム(95%)+メタン(5%), ヘリウム(90%)+メタン(10%), ヘリウム(99%)+イソブタン(1%)

メスバウアースペクトル測定装置：等加速度加振器(Austin Science Associate社, 及び Harwell社), マルチチャンネルアナライザ(Inotech社 IT-5200)

γ 線源： $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ 約10mCi

試料： ^{57}Fe (90%)濃縮鉄, ^{57}Fe (66%)-ステンレス鋼(SUS 310), 自然鉄(^{57}Fe :2.0%)

2.2 ガスフロー型比例計数管の構造

自作した角柱型検出器と平板型検出器の構造をFig. 1及びFig. 2に示した。

角柱型検出器では、試料支持台がねじ式でアノードと試料表面との距離が自由に設定でき、又アノードの電圧こう配を変えることなく γ 線を試料表面に対して 90° 及び 45° の方向から入射できる。又サンプル交換が容易にできるようにするために、開閉のふたはちょうどがいで

* 東京大学工学部：113 東京都文京区本郷 7-3-1

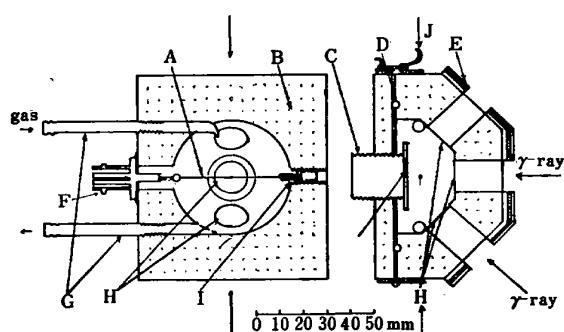


Fig. 1 Hexagonal pillar type gas flow proportional detector designed for conversion electron Mössbauer spectrometry

A : Anode (W wire ϕ : 30 μm), B : Al-covered Lusite, C : Sample holder (Al), D : Packing, E : Shelter (Al + Pb + Cu), F : H. V. connector, G : Gas inlet and outlet, H : Al-coated myler window (14 mm ϕ), I : Tensioning spring, J : Hinge

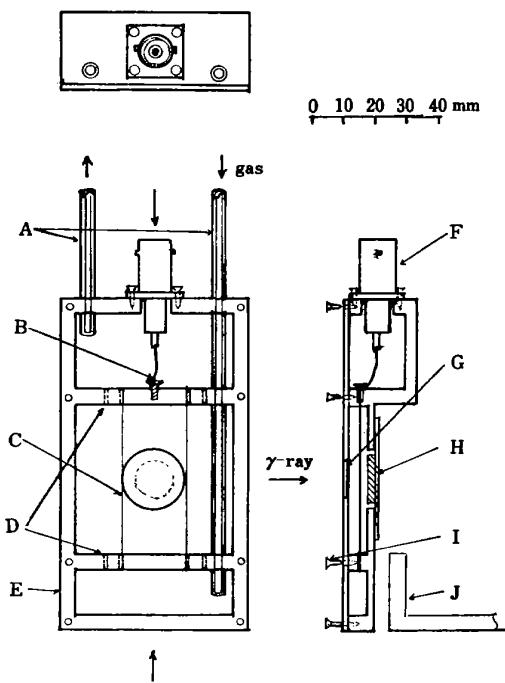


Fig. 2 Thin type gas flow proportional detector designed for conversion electron and X-ray Mössbauer spectrometry

A : Gas inlet and outlet (glass ϕ : 4 mm), B : Screw,
 C : Anode (W wire ϕ : 30 μm), D : Gas nozzle, E :
 Al-covered Lusite, F : H. V. connector, G : Al-coated
 myler, H : Sample holder, I : Screw, J : Stand

とめてある。平板型検出器は、ピークとバックグラウンドの比を改良するため有感部(チェインバー)ができるだけ薄くした。XMスペクトルも測定可能にするため、入射 γ 線すい(窓の直径: 12 mm)の外側に 2 cm の間隔でアノード(2本のタンクスチタン線: 直径 30 μm)を取り付けた。又試料の形状にかかわらず測定できるようにす

るため試料は検出器の外側から装着できるようにした。

γ 線は物質の核外電子と相互作用して光電子やコンプトン電子を発生させてるので、ピークとバックグラウンドの比を改善するため、検出器はいずれも低原子番号の材料（メタアクリル樹脂、アルミニウム）で作った。静電蓄積や外部からの電気的雑音の混入を防止するためにメタアクリル樹脂部はアルミニウムはくで覆った。しかしアノードと検出器の器壁間の放電を防止するため、アノードに近接した部分はメタアクリル樹脂のままとした。

3 結 果

3・1 アノードと試料表面間の距離による電子スペクトルの変化

角柱型検出器のアルミニウム支持台（直径：2 cm）に⁵⁷Fe 濃縮ステンレス鋼 (1 cm^2 , アイソマーシフト = -0.09 mm s^{-1}) を銀ペーストで取り付け, ねじ式の支持台を回転させてアノードと試料表面との距離を調節して, 放出された電子のエネルギー分布の変化を調べた (Fig. 3). 又 γ 線源 (アイソマーシフト = 0.1 mm s^{-1}) を静止させて半共鳴状態にした場合と, メスバウアースペクトルにステンレス鋼のピークが現れない程度に γ 線源を等加速度で最大に振動 (1 dB) させ, 非共鳴状態とした場合の電子エネルギー分布の差を Fig. 3 B に示した. この差はメスバウアー共鳴吸収過程で固体中に発生し, エネルギーの一部を失ないながらチェインバー中に放出された共鳴電子のエネルギー分布を示している.

カソードが円筒状であれば、計数管内部の電圧こう配は

で表される⁷⁾. ただし V : 印加電圧, a, b : アノードとカソードの半径, r : アノードからの距離である.

カソードとアノードの半径の比が小さいほど、又アノードとカソードの間隔が狭いほど電圧こう配が大きくなるので、電子によるフローガスのイオン化が盛んになる。それゆえ放出電子1個についてより多数個のイオン化による電子が生成するので、ガス增幅が大きくなりアノードには高いパルスが得られる。試料とアノードの距離を2mmから3mmにすると電圧こう配は減少し、得られるパルス波高が小さくなることが分かる。両極間の距離を6mm, 8mmと離した場合には印加電圧を高くすれば同じような電子スペクトルを再現することができる。予想されることであるが、印加電圧を高くすると

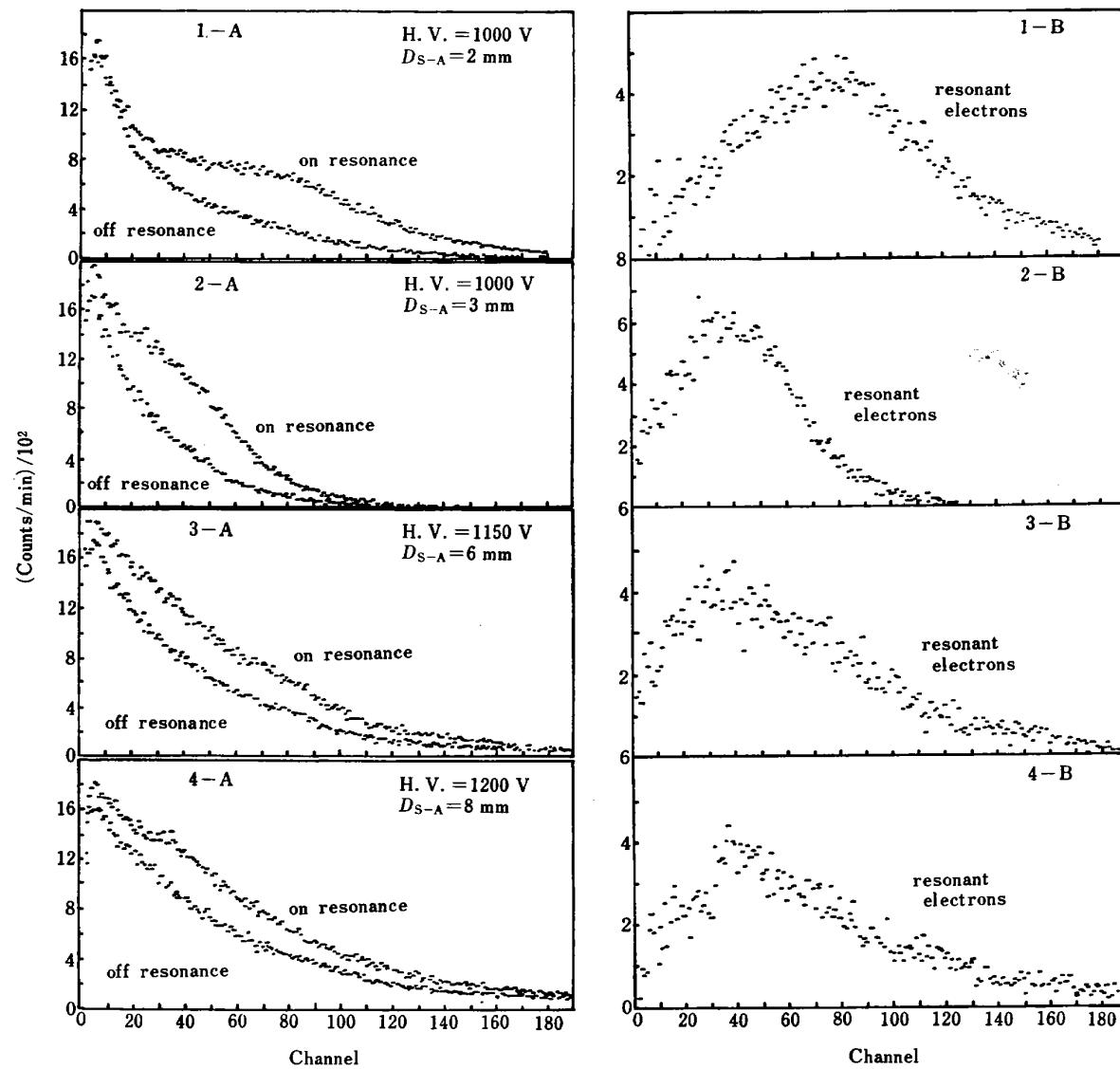


Fig. 3 (A) Energy distribution of on and off resonant electrons and (B) the difference in the counting rates between on and off resonant electrons

H. V. : High voltage; D_{S-A} : Distance between sample and anode

雑音となる低エネルギー電子も増幅されるためバックグラウンドは増加した。7.3 keV の転換電子の飛程はヘリウム中で約 5.6 mm となるので、アノードと試料間の距離は最大でも 6 mm 程度が適当である。

3・2 入射 γ 線と試料表面との角度による電子スペクトルの変化

試料面に対して 90° 及び 45° 方向から γ 線を入射させたときの電子スペクトルの変化を Fig. 4 に示した。 45° 入射では、 γ 線照射に対する有効面積が $1/\sqrt{2}$ になり、又アノードが照射線すいの中心よりずれるので検出する電子数(カウント数)が 90° 入射の場合に比べ、約 60 % に減少した。しかし Fig. 5 から CEM スペクトルのピークとバックグラウンドの比は 45° 入射の

ほうが 90° 入射に比べ改善されていることが分かる。

α 鉄の磁気分裂ピーク間の強度比は γ 線の入射方向と内部磁場の主軸となす角度に依存する⁸⁾。数十 nm 厚さの表面では内部磁場の主軸が試料表面に平行になっているので、 90° 入射ではピーク強度が $3:4:1:1:4:3$ に、 45° 入射では $9:4:3:3:4:9$ になるはずである。実測では、 90° 入射の場合 $3:3.6:1:1:3.6:3$ に、 45° 入射の場合 $9:7:3:3:7:9$ になった。 γ 線ビームが入射方向に完全な平行線となっていないこと、数百 nm 以上深さの表面層から放出される共鳴散乱 X 線・ γ 線による二次電子も検出されているために、理論強度比からずれていると考えられる。

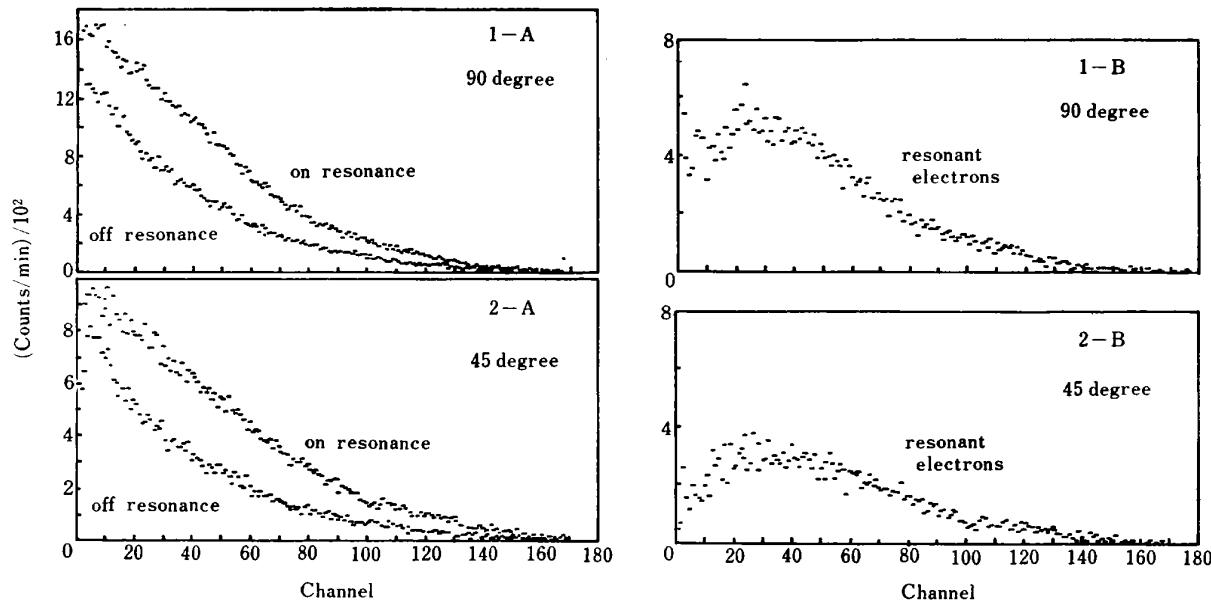


Fig. 4 Energy distribution of on and off resonant electrons (A) and the difference in the counting rates between on and off resonant electrons (B)

Incident angle of γ -ray : 90° and 45°

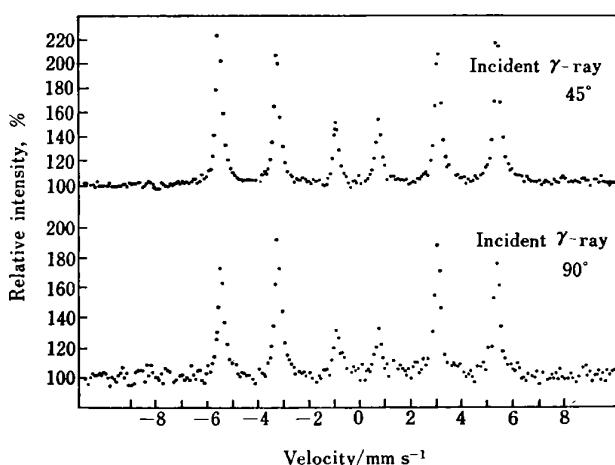


Fig. 5 Conversion electron Mössbauer spectra of ^{57}Fe enriched iron

Incident angle of γ -ray : 90° and 45°

3.3 γ 線源と検出器との距離

γ 線源を検出器との距離を大きくし、できるだけ平行な γ 線ビームが試料に入射するようにすると、計数率は減少するが、CEMSスペクトルのピーク半値幅がドップラー速度にあまり依存しなくなった(Fig. 6)。又ピークの強度比が理論値に近くなり、ピークとバックグラウンドの比も改善された。 γ 線源と検出器が近すぎると、試料から見て入射 γ 線ビームが平行でなくなり、又往復運動する γ 線源を見込む幾何学的配置が接近時と離遠時とで異なり、計数率が接近時では大きく、離遠時では小さくなるため一般にメスバウアー効果の測定においてバッ

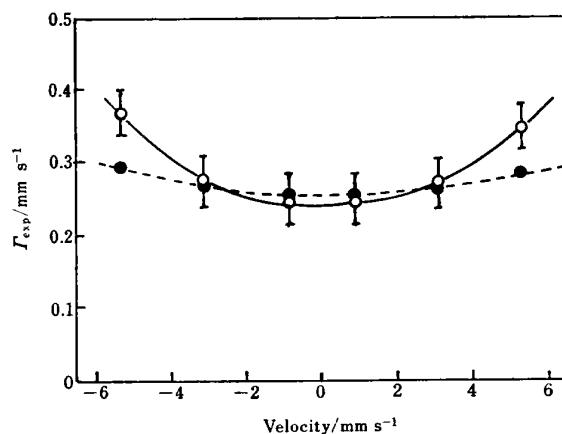


Fig. 6 Variation of full width at half maximum (Γ_{exp}) of CEMS' peaks of iron by the distances between γ -ray source and sample surface

Distance : ● 25 cm, ○ 6 cm

クグラウンドが湾曲してしまう。

3.4 チェインバーの体積

電子を検出する部分のガス体積が大きいと、斜め方向に散乱された γ 線やX線が検出器内の壁から発生させた光電子や二次電子のためバックグラウンドが高くなる。この影響を少なくするために有感部分が小さい検出器が望ましい。平板型検出器ではFig. 7に示す電子スペクトルが得られた。角柱型検出器に比べてバックグラウンドが低く共鳴電子数の割合が多かった。

共鳴電子が効率よく検出される試料の部位は入射 γ 線

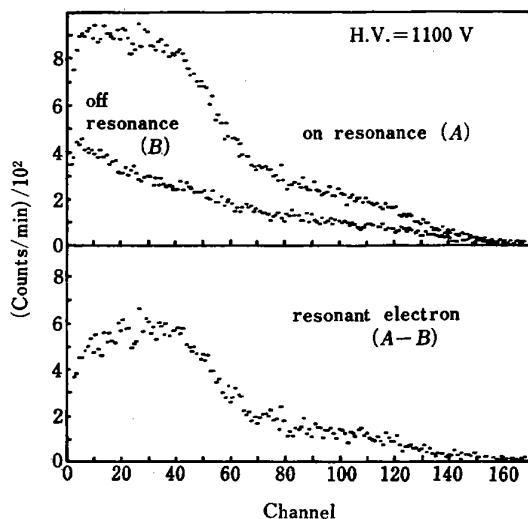


Fig. 7 Energy distribution of electrons reemitted from ^{57}Fe enriched stainless steel (thin type proportional counter)

の密度が高く、電圧こう配が大きい部分なので、アノードに沿っていると考えられる。アノードを2本平行に張り、中心部に γ 線を入射した場合には、アノード間の試料部分で高い検出効率を示す⁹⁾。

アノードを2本平行に張ると1本の場合より電子の検出効率が増大したが、表面に垂直でない角度で放出される電子も検出されるため CEM スペクトルのピークの半値幅はわずかに広くなった。

3.5 フローガスの選択

固体表面からチェインバー内に入った電子はアノードの作る強い電場によってアノードに移動するが、その途中でフローガスを電離して二次電子を多数生成し、これらは、アノードに集められる。フローガスには入射 γ 線(122 keV, 14.4 keV)や散乱X線(6.3 keV)に感じないで、電子だけに感じるガスが選ばれる。1 cmの厚さのガスの6 keV X線に対する吸収分率はヘリウムで 6.6×10^{-4} 、ネオンで 4.5×10^{-3} 、アルゴンで 3.6×10^{-1} なので¹⁰⁾、電子の検出にはヘリウムが最適である。放射線の電離作用で生成したヘリウムの陽イオンはカソードに移動するが、そこで放電するときに光子を発生する。カソードで放出されるエネルギーを吸収し、カソードの放電をチェインバー全体に拡げずにアノードから信号を取り出すため、数%の消滅ガス(水素、一酸化炭素、メタン、メタノール、イソブタンなど)をヘリウムに添加する。消滅ガス量を増やすとガス増幅は安定になるが、ガス増幅率が低下する。消滅ガス量を増やして同じ増幅率を得るために、印加電圧を高くする必要がある。

高温や低温でガスフロー比例計数管を作動させるとときには、何を消滅ガスに選択するか重要である。ガスの選択については Isozumi らの詳細な研究がある¹¹⁾。

3.6 非対称ピークの出現

比例計数領域では、ガス増幅率を一定にできるので初めの電子のエネルギーに比例した数の二次電子がアノードに集められる。ガス増幅度の大きいQガス(1%イソブタン+99%ヘリウム)を用いて、高エネルギー部分の電子を検出し、CEMスペクトルを測定すると、ピークが非対称になることがあった¹²⁾。すなわち電子スペクトルの強度が急激に減少する部分にチャンネル幅を設定して CEM スペクトルを測定すると、共鳴ピークの中心からマルチチャンネルの掃引時間の遅れ(約400 μs)に相当するチャンネルに Fig. 8 に示すような数え落としに基づく下向きのピークが現れ、数え落としの数はピーク強度に比例していた。24 Hz 及び 6 Hz で γ 線源を等加速度振動させマルチチャンネル波高分析回路の掃引速度を変えながらチャンネルごとの計数率のばらつきを調べると Fig. 9 のようになった。24 Hz で γ

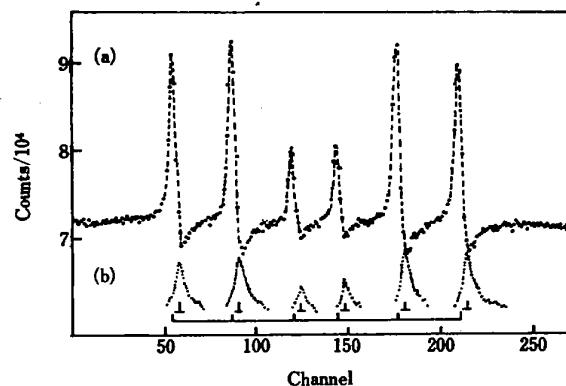


Fig. 8 Asymmetry in CEM spectrum of ^{57}Fe enriched iron due to the count loss of electrons
(a) Asymmetric peaks, (b) Loss counts

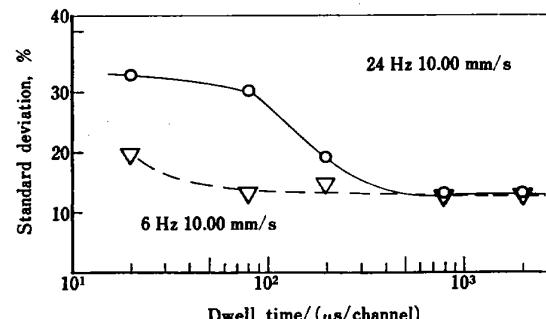


Fig. 9 Relationship between the dwell time of multichannel scaler and the standard deviation of background

線源を振動させると 1 チャンネル当たり $100\mu\text{s}$ 以下で走査したとき計数率が著しくばらついた。 γ 線源の振動数を 24 Hz, マルチチャンネル波高分析回路の掃引速度を約 $80\mu\text{s}/\text{チャンネル}$ として CEM スペクトルを測定すると γ 線源の振動の方向にかかわりなく、数え落としあは共鳴ピークの右側約 10 チャンネルで起こった。試料に ^{57}Fe 濃縮鉄を用い共鳴ピーク強度が大きくなると、この現象の出現は特に著しくなった。アノード線のごく近傍では電圧こう配が著しく大きくなるので、電離のはほとんどはアノードの周辺で起こる。このためアノード付近では、電子がチェインバーに放射されるごとに多数のヘリウムイオンと電子が生成されるが、ヘリウムイオンの移動度は小さいので電子群がアノードに集められた後もヘリウムイオンはアノード近傍に+のさやとなって残ってしまう。ヘリウムイオンがカソードに達するまでの所要時間は約 $800\mu\text{s}$ と見積もられる。メスバウアーコーラーが起り転換電子数が急激に増加する時間内では、アノード近傍の電圧こう配がヘリウムイオンのさやのため小さくなり、アノード近傍のガス增幅率が減少し、生成される二次電子の数が少なくなるためパルス波高が低くなると考えられる。すなわち共鳴が起こってチェインバー内に放射される電子数が増えると、ヘリウムイオンのさやが消滅するまでの間は電子のエネルギースペクトルが左方へ移動する。それゆえ単調減少する領域にパルス波高電圧を設定しておくと検出できるパルス数が減少し、CEM スペクトルのピークの右側の計数率が減少してしまうと考えられる。

高いガス増幅度を有する比例計数管では計数率が急激に増加する時点で空間電荷効果が起り利得シフト¹³⁾によって数え落としが起こる。このため CEM スペクトルに非対称ピークが出現することが分かった。共鳴点でのカウント数の増大が濃縮鉄の場合に比し $1/45$ にすぎない自然鉄試料でははっきりした非対称ピークはほとんど認められないが、この現象の存在に気づかないとアイソマーシフトを低めに求めてしまうことになる。

4 結 語

散乱電子メスバウアースペクトル測定に賞用されている後方散乱型ガスフロー比例計数管の基本的な特性をまとめた。この検出器は構造が非常に簡単なため、試料加熱装置や冷却装置などの付属品が取り付けられたり、又 CEMS と XMS との同時測定に使われたりする。そのとき検出器自体には問題がなくても、他の回路との組み合せに十分注意を払わないと予期しえぬ事由によって正確なメスバウアースペクトルが得られなくなることがあ

る。又試料によってはチャージアップが問題になることもある。検出器の設計においてシステム全体を見回した解析が極めて重要であることが本報により示唆された。

文 献

- 1) 氏平祐輔, 野村貴美 : ぶんせき, **1978**, 555.
- 2) D. Liljequist, B. Bodlund-Ringström : *Nucl. Instr. Meth.*, **160**, 131 (1979).
- 3) K. R. Swason, J. J. Spijkerman : *J. Appl. Phys.*, **41**, 3155 (1970).
- 4) Zw. Bonchev, A. Jordanov, A. Minkova : *Nucl. Instr. Meth.*, **70**, 36 (1969).
- 5) R. Oswald, M. Ohring : *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**, 40 (1976).
- 6) 中川英元, 野村貴美, 氏平祐輔 : *Radioisotopes*, **31**, 94 (1982).
- 7) G. Knoll : "Radiation, Detection and Measurement", p. 117 (1979), (John Wiley & Sons Inc., New York).
- 8) M. J. Tricker, A. G. Freeman, A. P. Winterbottom, J. M. Thomas : *Nucl. Instr. Meth.*, **135**, 117 (1976).
- 9) M. Inaba, K. Nomura, Y. Ujihira : *J. de Phys.*, **41**, C1-115 (1980).
- 10) N. K. Jaggi, K. R. P. M. Rao, Y. D. Dande, S. R. Chinchanikar : B. A. R. C.-1124, (1981), (Bombay, India).
- 11) Y. Isozumi, M. Kurakado, R. Katano : *Rev. Sci. Instr.*, **52**, 413 (1981). Y. Isozumi, M. Kurakado, R. Katano : *Nucl. Instr. Meth.*, **204**, 571 (1983).
- 12) 渋谷 守, 遠藤和豊, 佐野博敏 : 第 15 回理工学における同位元素研究発表会要旨集, p. 60 (1978).
- 13) N. Spielberg, D. I. Tsarnas : *Rev. Sci. Instrum.*, **46**, 1086 (1975). H. Sipilä, V. V-Honko : *Nucl. Instr. Meth.*, **153**, 461 (1978).



Working characteristics of gas flow detectors designed for conversion electron Mössbauer spectrometry. Kiyoshi NOMURA and Yusuke UJIHIRA (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113)

Two types of gas flow proportional counters were fabricated for the use in conversion electron Mössbauer spectrometry (CEMS), and their working characteristics were investigated from the practical viewpoint. The one was a hexagonal pillar type detector, by which angular dependent (90° and 45° incident γ -ray to sample surface) CEM spectrum can be measured. The other was a thin plate type detector, which was designed to reduce the background. The variation of energy distribution of electrons reemitted from ^{57}Fe enriched stainless steel was examined as a function of the distance between the anode wire of the detector and the sample steel surface. With the increase in the distance between γ -ray source and the detector, the FWHM of peaks became independent of the Doppler velocity and the background became flatter. The incident angle of γ -ray changed the electron energy distribution and the peak shape of CEM spectrum. The peak height/back-

ground ratio at 45° was larger than that at 90°. When high energy electrons were detected with the flow of Q gas, asymmetric peaks appeared in CEM spectrum due to the count loss of electrons. The phenomenon was explained by the space charge effect coupled with the scanning speed of time scaler of multichannel pulse height analyzer.

(Received March 15, 1984)

Keyword phrases

working characteristics of gas flow proportional counters; detector for conversion electron Mössbauer spectrometry; energy distribution of resonant electrons; asymmetric peaks of CEM spectra; angular dependent CEM spectra;

ガスクロマトグラフ質量分析による低濃度塩化メチル水銀の定量

藤原 和夫*, 玉浦 裕®, 桂 敏**

(1983年12月2日受理)

ガスクロマトグラフ質量分析による低濃度塩化メチル水銀の迅速定量法として、カラム中で捕集濃縮する方法を検討した。20%ジエチレングリコールコハク酸-水銀, Chromosorb W を充てんしたガラスカラムを用い、カラム温度 40°C で試料 200 μl を注入し、塩化メチル水銀を捕集濃縮した。その後、70°C までカラム温度を昇温させ、1分間その温度に保ち溶媒を流出させ、次いで 160°C まで急激に平均 30°C/min で昇温し、塩化メチル水銀を流出させた。5 μg/l 以上の濃度であれば、イオン質量 *m/z* 202 (水銀), 252 (塩化メチル水銀) のピークについて同時にマスフラグメントグラムを測定することにより、定量及び定性分析が簡便に行えることが分かった。

1 はじめに

水質汚濁防止法では、アルキル水銀化合物の測定を、環境庁告示第 64 号（公定法）により行うことが規定されている¹⁾。この方法は、電子捕獲型検出器 (ECD) 付きガスクロマトグラフ法及び薄層クロマトグラフ法の両方²⁾により行うが、試験操作が煩雑で時間を要する。これに対し、ガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) を用いれば簡便に行うことができると考えられる。GC/MS を用いた塩化メチル水銀の測定に関しては、既に報告がなされているが³⁾、公定法の定量限界付近で簡便に行う実際的な方法については、報告が見当たらない。本研究では、GC/MS による低濃度塩化メチル水銀の簡便かつ迅速な分析法を検討し、マスフラグメントグラフィーにおける測定条件を調べた。

2 実験方法

2・1 試薬及び装置

ベンゼンは和光純薬工業製の残留農薬試験用のもの、塩化メチル水銀標準試薬は西尾工業製のものを用いた。カラムは 20% デジエチレングリコールコハク酸(DEGS)-水銀, Chromosorb W (80~100 メッシュ) を充てんした 1 m × 3.4 mm φ のガラスカラムを使用した。GC/MS 装置は、島津製作所製 LKB-9000 型ガスクロマトグラフ質量分析計を使用し、GCMS-PAC90 によりデータを解析し、最終的にピーク面積を半値幅法により求め定量した。塩化メチル水銀標準液は、標準試薬をベンゼンに溶かし適宜希釈し調製した。

2・2 GC/MS 操作法

試料注入温度及びカラム温度を 40°C、キャリヤーガス (ヘリウム) の流量を 60 ml/min として、塩化メチル水銀標準液 200 μl を注入し、塩化メチル水銀をカラムに捕集濃縮した。その後、10°C/min で 70°C までカラム温度を昇温し、1分間その温度に保って溶媒

* 現在 日本電気環境エンジニアリング株式会社：108 東京都港区三田 1-4-28

** 東京工業大学理学部：152 東京都目黒区大岡山 2-12-1