

高温質量分析法による熱力学的測定の最近の進歩

笹本 忠*

Recent Progress in Thermodynamic Measurements by High Temperature Mass Spectrometry

Tadashi Sasamoto

The aim of the review is to introduce the recent advances in high temperature mass spectrometry; activity measurements, expanding upper limit of measurement temperature, improving in sensitivity and accuracy, using in atmospheres, electricchemical Knudsen cell and application to preparing a phase diagram.

1. はじめに

質量分析法の高温化学反応への本格的な応用は1955年シカゴ大学のInghramらによる一連の研究^{1~3)}；Al-Al₂O₃，黒鉛，およびBaO上の高温蒸気種の同定と蒸発熱の測定からはじまった。彼らは当時すでに十分に発達していた質量分析法と古くから蒸気圧決定法として知られていたクヌーセン流出法とを組合せて，クヌーセン炉+電子衝撃型イオン源+磁場型単収束質量分析計+2次電子増倍管という構成からなる高温質量分析装置を開発した。このようなクヌーセンセルを試料蒸気源としたクヌーセンセル質量分析法(KC/MS法)は現在でも高温質量分析法(以下，高温マス法と記す)の主流になっている。高温マス法による熱力学データの測定はいわゆる蒸気圧測定法に属し，これによれば蒸気種の種類とその分圧，さらには分圧の温度・時間変化に関するデータが求まり，これらから活量，反応定数，各種熱力学的エネルギー，場合によっては分子構造，反応機構に関する情報が得られる。

本稿では，この優れた特徴をもつ高温マス法の最近の進歩とそれによって得られた成果の一端を紹介することにする。なお高温マス法全般にわたる詳細な総説⁴⁾が質量分析誌に最近掲載されたので重複する部分は省略した。高温化学へのその応用例，測定技術，文献などが豊富に集録されているので合わせて参照されたい。

* 東京工業高等専門学校・一般科：東京都八王子市門田町 〒193

Department of General Education, Tokyo National Technical College, 193 Japan

2. 高温マス法の概略

高温マス法についての詳細は成書^{5~8)}や総説^{9~11)}にゆずり，ここでは本稿の説明に必要な範囲にとどめる。

Fig. 1は高温マス装置の概念図である。試料容器(クヌーセンセル)は通常試料と反応しない材料から作られ，蒸気採取用のきわめて小さな開口部(オリフィス)をもっている。一定温度のセルから流出する蒸気はイオン化室で電子衝撃を受けてイオンになる。このイオンは磁場の作

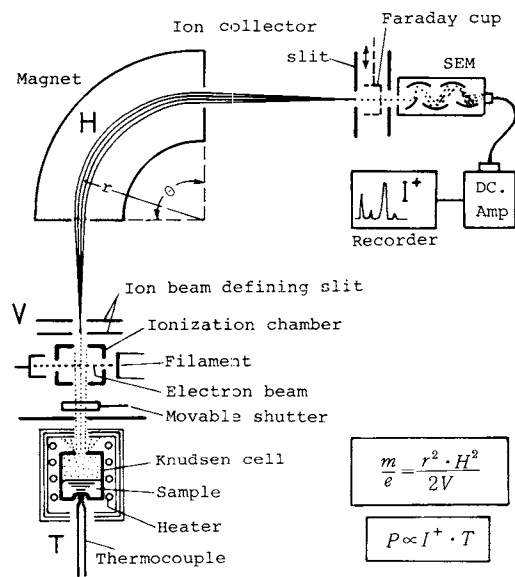


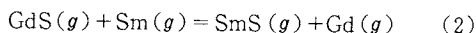
Fig. 1 Schematic drawing of Knudsen cell mass spectrometer.

用を受け質量に応じて分離された後、2次電子増倍管+直流増幅器あるいは計数法で検出・定量される。このようにして観測された蒸気種 i に対応する i^+ イオンのイオン電流 I_i^+ は i の蒸気圧 p_i と次の関係にある。

$$X_i p_i = k I_i^+ T \quad (1)$$

ここで X_i は i のイオン化効率に關係する係数でイオン化断面積 (σ)、2次電子増倍管の増倍率、同位体存在比等の積で表わされ、 k は i に関係しない装置定数、 T はセルの絶対温度である。 X_i と k が概知ならば I_i^+ および T を測定することにより p_i が得られる。正確な p_i を得るためには次の諸点が満足されねばならない；(1)セル温度の精密制御と正確な测温、セルの温度分布の均一性、(2)セル内の化学平衡の成立、(3)定数 X_i (特に σ) および k の適切な処理、(4)観測イオン種のセル内中性蒸気種への正しい帰属(フラグメンテーション問題)、等である。(1)は本法に限らず熱測定においては当然である。(3)、(4)のイオン化断面積 (σ) やフラグメンテーション問題は高温マス法が始まって以来続いている解決困難なしかもマス分析の本質に係わる重要問題である。しかしながら、これに関する知識は徐々に集積されているとはいえ近い将来に完全に解決される見込みはたっていない。

(2)の問題については、本法が分子流領域に属する低圧蒸気を対象としているため気相間の平衡成立についてしばしば疑問視される。しかしながら通常はイオン強度の時間に対する恒常性と反応後の試料のキャラクタリゼーション程度の検討しか行なわれておらず、実際に平衡を直接確認した研究は極めて少ない。これに関して2、3の報告がある。Caterら¹²⁾はUSとUO₂との固相混合物と平衡にあると考えられる蒸気について平衡定数を測定したが再現性のある値は得られなかった。彼らはこの理由として、固相間の反応が遅く固相が非平衡状態にあることおよび蒸気の平均自由行程がセル寸法より長く、したがって流出蒸気は気相間の衝突直後のものではなく固相表面から直接飛び出てきた分子であること、を挙げている。一方、WuとGilles¹³⁾は硫黄の化学ポテンシャルが種々異なるGd, Ho, Sm硫化物からなる混合固体上の蒸気相の平衡定数を求めた。固体混合としてGd + HoS + SmS_x, r -Gd₂S₃ + SmS, GdS + SmSの3種類を選び、装置定数 k が消去される次の等分子反応の平



衡定数 (K_{iso}) を2100~2300 Kの温度範囲で測定したところ2倍程度のばらつきはあるものの固相の種類の違いによる K_{iso} の相違は認められなかったので、この場合には気相平衡は成りたっていると結論された。このほかHidenbrand¹⁴⁾は外部からセル内にガス導入した場合の

化学平衡の成立の可否について検討している。

熱力学測定においては平衡の成立が重要な要件であるので今後の検討がおおいに望まれる。

3. 活量測定

前節で述べた高温マス法の問題点の一つに装置定数をいかに処理するかという問題があった。しかし活量測定においては、活量の性格上つまり溶液中の成分 i の活量 a_i がその状態における蒸気圧 p_i と標準状態での蒸気圧 p_i^0 との比 p_i/p_i^0 で定義されることから、(1)式を考慮すれば、このやっかいな k は消去されることが分かる。この観点からすれば、任意の成分の相対蒸気圧が容易に得られるマス分析法は活量測定に適している。この k の問題を巧みに回避するいくつかの方法が冶金研究者達によって発展させられ、Table 1にみられるようにここ10数年来鉄合金を中心に精力的に活量測定がなされている。ここでは無機熔融塩への最近の適用例について触れることにし、それ以外の応用例については総説^{15~18)}を参照されたい。

フランスの熱力学・物理化学冶金研究所のChatillonとAllibertは複数クヌーセンセル法(示差質量分析法とも彼らはよんでいる¹⁹⁾)によりCaO-MgO-Al₂O₃系²⁰⁾およびCaO-CaF₂-Al₂O₃系²¹⁾スラグ中のCaO, MgO, CaF₂成分の活量を測定した。Fig. 2(a)に2060 KにおけるCaO-Al₂O₃系溶融体の活量測定²²⁾に用いたセルを示した。温度の均一性を考慮し一つのMo製熱ブロックに四つのMo製のクヌーセンセルを埋め込み、その各々に試料溶液および標準物質(純アルミナ(ref.1)およびCaO飽和溶液(ref.2))を入れた。一定温度下でMoブロックを傾むけて順次各セルからのAl₂O₃およびCaOの分解蒸気Ca(g), Al(g), O(g)に由来するCa⁺, Al⁺,

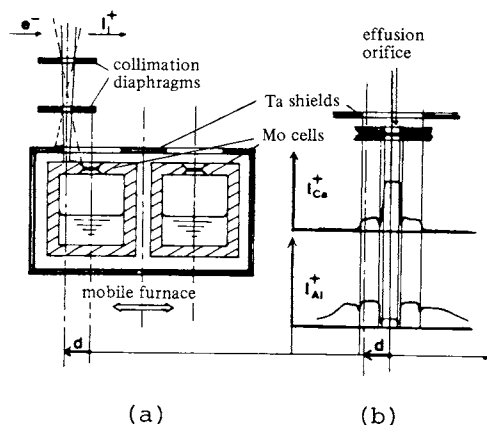


Fig. 2 Multiple Knudsen cell (a) and profile of ion intensities of Ca⁺ and Al⁺ ions (b).²²⁾

O⁺ イオンのイオン強度を測定した。実験条件が整えられれば、定数項 X_i , k がすべて相殺され、各成分の活量は次式で表わされる。

$$a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{[I_{\text{Al}^{2+}} + I_{\text{O}^{2-}}]_{\text{sol}}}{[I_{\text{Al}^{2+}} + I_{\text{O}^{2-}}]_{\text{ref 1}}} \quad (3)$$

$$a_{\text{CaO}} = \frac{[I_{\text{Ca}^{2+}} + I_{\text{O}^{2-}}]_{\text{sol}}}{[I_{\text{Ca}^{2+}} + I_{\text{O}^{2-}}]_{\text{ref 2}}} \quad (4)$$

Fig. 3 は測定結果である。信頼性の大きい a_{CaO} をもとに溶液に関する Gibbs-Duhem 式を用いて $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ を求めたのが図中の細線で、測定値はそれよりも低めであった。 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ は、他の系²¹⁾ の場合も同様であったが、Al (g) 蒸気圧が低いこと、溶液中での化学平衡不成立の疑いおよび次に述べる表面蒸発等の理由から正確な値を得るのは比較的難しかった。本装置の特長は、セルとイオン源との間にある二つのダイヤフラムからなる分子流コロメート機構を有することで、本法における大切な条件の一つ

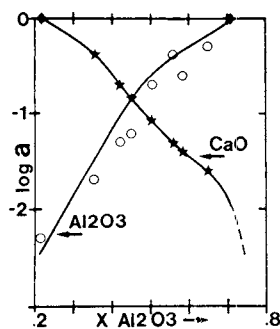


Fig. 3 Activities in CaO-Al₂O₃ melt at 2060K relative to CaO (s) and Al₂O₃ (s).²²⁾

である最適セル位置の迅速な決定に役立っている。この機構を用いて Al⁺ イオンのセル位置依存性を調べたのが Fig. 2 (b) に示すプロファイルであるが、Al (g) の多くはオリフィス周辺の蒸発源 (表面蒸発) から迷走してきているという意外な事実が分かった。TiO についても同様な現象を見出している⁴⁷⁾。

複数クヌーセンセル法が成功するか否かは、複数セル間のオリフィス面積、セル温度、セル位置の同等性に依存しているために、必然的に温度制御やセル駆動機構など装置は複雑となる。現在までのところ精度があまりよくないとか、本法を応用するには装置の大幅な改造が必要であるとかの欠点はあるが、原理的には単数セル法よりもデータ処理は簡単で、測定効率ははるかに優れているので今後の発展が期待できる。

Table 1 から分かるように KC/MS 法で測定された活量の大部分は Belton と Fluehan²⁴⁾ および Neckel と Wagner²⁵⁾ によって考案されたイオン電流比積分法によっている。この方法は装置の改造も不要で、測定精度・確度もカロリメトリー法、emf 法など他法と比較してもそんな色はないといわれている¹⁷⁾。原理を A-B 2 元系溶体 (蒸気相は A (g) と B (g) のみ存在) について示す。まず、Gibbs-Duhem 式は次のように書ける。

$$X_A d \ln a_A + X_B d \ln a_B = 0 \quad (5)$$

両辺に $-d \ln a_A$ を加え、さらに (1) 式の関係式を代入して整理すれば次式が得られる。

$$d \ln a_A = X_B d \ln \frac{a_B}{a_A} = -X_B d \ln \frac{I_B^+}{I_A^+} \quad (6)$$

積分すれば

Table 1 Activity determination by high temperature mass spectrometry during 1970-1982

System	T/K	Cell	Method*	Ref.
Ag-Ge	1026-1425	graphite	MKC	31
Al-Co	—	—	EM	32
Al-Si	1213	—	MKC	33
Au-Al	1600	gla. carbon or Al ₂ O ₃	R/G.-D.	34
Au-Ni	1600-1920	ThO ₂	"	36
Au-Si	—	—	"	37
Au-Pt	1373-1473	graphite	MKC	38
As-Ge	1283	"	IS (Ag)	39
Bi-Pb	1223	fused SiO ₂	R/G.-D.	40
Bi-Tl	1198	"	"	"
Co-Ge	1870	Al ₂ O ₃	"	42
Co-Ni	1480-1875	"	"	43
Cu-Ag	1400	W/ceramics	"	44
Cu-Au	1733	graphite	"	35
Cu-Co	1823	Al ₂ O ₃	"	41
Cu-Cr	"	"	"	46
Cu-Fe	1873	"	"	41
Cu-Ge	—	—	"	37
Cu-Sn	1593	graphite	"	35
Cu-Zn	—	—	IEM+IS	48

System	T/K	Cell	Method*	Ref.
Fe-Co	1473, 1873	Al ₂ O ₃ or s. ZrO ₂	R/G. -D.	49
Fe-Cr	1250-1600	—	—	50
"	1873	Al ₂ O ₃	R/G. -D.	51
Fe-Mo	1823	"	IS (Fe or Ag)	55
Fe-Ni	1473, 1873	Al ₂ O ₃ or s. ZrO ₂	R/G. -D.	49
"	1500-1900	Al ₂ O ₃	"	57
"	1833	Al ₂ O ₃ or ThO ₂	MKC	58
"	1773-1923	—	R/G. -D.	59
Fe-P	1873	Al ₂ O ₃	"	60
"	—	—	IS (Pb)	61
Fe-S	1823-1923	Al ₂ O ₃	R/G. -D.	62
Fe-Si	1873	"	"	63
Fe-Ti	1818	ThO ₂	"	67
"	1873	"	"	64
Fe-V	"	Al ₂ O ₃	"	65
Fe-W	"	"	IS (Fe)	66
Fe-Al-C	—	—	R/G. -D.	68
Fe-Cr-C _{sat}	1873	Al ₂ O ₃ or graphite	"	69
Fe-Cr-Ni	"	Al ₂ O ₃	"	51, 70
"	1493-1908	"	IS (Ag)	71
"	1833	Al ₂ O ₃ or ThO ₂	MKC	58
Fe-Cr-V	1873	Al ₂ O ₃	R/G. -D.	65
Fe-P-M**	"	"	"	72
Fe-Sn-Cu	—	—	"	73
In-Tl	—	—	IS	74
Li-Pb	750-850	Mo/steel	MKC etc.	23
Pd-Mo	1570-1800	Mo/Al ₂ O ₃	IS (LiCl)	75
Se-Te	714	quartz	R/G. -D.	76
Ti-Al	1780	—	"	77
Ti-Cu	1413-1563	—	MKC	78
Ti-Ir	1850-2100	graphite	IS (Ag)	79, 80
V-Ti	1773-1998	Ta/W	R/G. -D.	81
SUS 304 L	1070-1430	Mo	IS (LiCl)	82
IN 643	1215-1510	Mo	—	83
IN 617, PE 13	1214-1527	"	—	84
CaF ₂ -CaO-Al ₂ O ₃	1700	Mo	MKC	21
CaF ₂ -CaO-Al ₂ O ₃	—	—	IEM	85
CaO-Al ₂ O ₃	2060	Mo	MKC	22
CaO-MgO-Al ₂ O ₃	1960	"	"	20
K ₂ O-SiO ₂	1250-1770	Pt	IEM	86
K ₂ O-Na ₂ O-SiO ₂	—	—	R/G. -D.	87
Na ₂ O-B ₂ O ₃ -GeO ₂	1240-1550	Pt	"	90
PbO-SiO ₂	1173	Pt or S. ZrO ₂	M-D	88
PbO-MO-SiO ₂ ***	1073-1293	Pt/Rh	"	89
LiReO ₄ -CsReO ₄	833	fused SiO ₂	R/G. -D.	91
KReO ₄ -RbReO ₄	806, 855	quartz	"	92
KReO ₄ -CsReO ₄	806	"	"	93
MgAl ₂ O ₄ -Al ₂ O ₃	1850-2300	W/ThO ₂	IS (Ag)	94
Nd ₂ O ₃ -ZrO ₂	2500	W	—	95
KF-ZrF ₄	1165	Ni	IEM	96
mixed fluorides	—	—	"	16
NaCl-KCl	833-1083	Al ₂ O ₃	R/G. -D.	26
KCl-MnCl ₂	1083	Ni	"	28
PbCl ₂ -CdCl ₂	909	quartz	"	97
NaCN-KCN	770	Ag	"	98
B-Si-C	1700, 1800	graphite	MKC	19
UC-UN	2073-2273	W	IS (Au)	99

* IS() = internal standard (std. mater.); MKC = multiple Knudsen cell;
R/G.-d. = ion-current ratio method on the basis of the Gibbs-Duhem equation;
M-D = monomer-dimer method; IEM = isothermal evaporation method.

** M = Si, Al, Ti, V, Cr, Co, Ni, Nb, and Mo.

*** M = Ca, Ba, Mg, Ni, and Co.

$$\ln \gamma_A = \ln \frac{a_A}{X_A} = - \int_{X_A=1}^{X_A} X_B d \ln \left\{ \frac{I_{B^+}}{I_{A^+}} \cdot \frac{X_A}{X_B} \right\} \quad (7)$$

が得られる。ここで γ は活動度係数であり、 X はモル分率である。(7)式はイオン電流比 I_{B^+}/I_{A^+} を組成を変えて測定すれば活量が求められるということを示している。

著者ら²⁶⁾は本法の無機化合物への適用性を広げるために Al_2O_3 製セルを用いてNaCl-KCl系の固相および液相状態での活量測定を行なった。NaCl-KCl系上の蒸気種はNaCl, KCl, $NaKCl_2$, Na_2Cl_2 , K_2Cl_2 である。これから生じるイオン種のうちフラグメントイオンの心配のない Na_2Cl^+ , $NaKCl^+$ および K_2Cl^+ を用いて、次式より活動度係数(KClの場合を例にとった)を求めた。

$$\ln \gamma_{KCl} = - \int_{X_{KCl}=1}^{X_{KCl}} \frac{X_{NaCl}}{2} d \left(\frac{I_{Na_2Cl^+}}{I_{K_2Cl^+}} \cdot \frac{X_{KCl}^2}{X_{NaCl}^2} \right) \quad (8)$$

この式は2量体蒸気を用いたための修正を(7)式にほどこして得られたものである。Fig. 4~6にそれぞれイオン電流比、(8)式の積分に必要な予備曲線、913 K(固溶体)および1083 Kでの活量を示した。

Fig. 6中の点線はSkeaffら²⁷⁾によって求められた計算結果で、過剰エントロピー0を仮定した相図に整合する混合エンタルピーを用いている。本実測値とおおよそ一致している。無機化合物の活量測定は、一般に、蒸気種やフラグメンテーション反応が複雑なために蒸気種の同定が難しく、そのうえさらに固溶体系となると蒸気

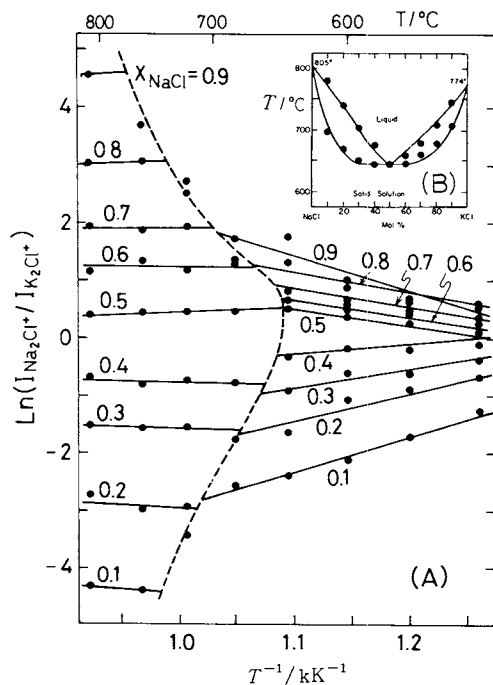


Fig. 4 Observed ion current ratios of dimer ions in the NaCl-KCl system.

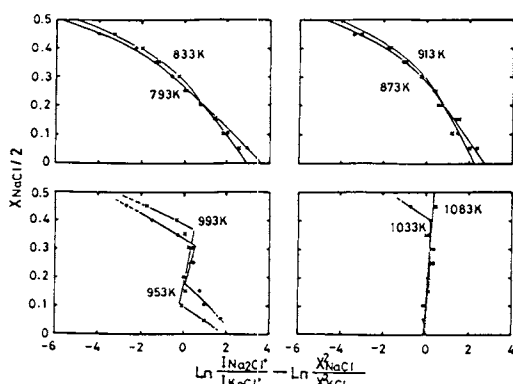


Fig. 5 Preliminary curves for the graphical integration in Eq. 8.

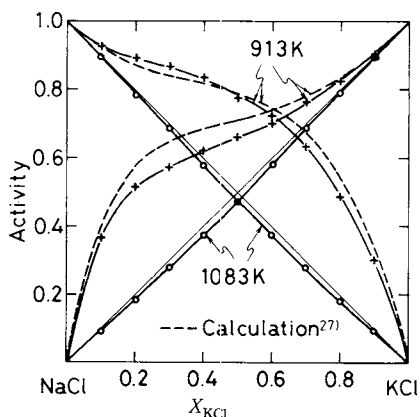


Fig. 6 Activities in the NaCl-KCl system.

圧の高い成分の優先蒸発による組成変動や平衡状態からのずれが問題となる。上例においては両成分の蒸気圧差があまり小さくなく、蒸発減量を0.5%以下におさえるならば充分測定可能であることを示した。

ごく最近、著者らはイオン電流比法でKCl-MnCl₂系融体の混合エントロピーの測定を行なった²⁸⁾。まず、観測イオンの中から高次イオンとして K_2Cl^+ および $MnCl_2^+$ を選びその比を17 eVの電子衝撃で測定し、(8)式と類似な式から活量を決定した。さらに部分モル混合熱 $\Delta \bar{H}_{MnCl_2}$ をGibbs-Helmholtz式より導出された下式により求めた²⁹⁾。

$$\Delta \bar{H}_{MnCl_2} = -R \int_{X_{MnCl_2}=1}^{X_{MnCl_2}} \frac{X_{KCl}}{1 + X_{MnCl_2}} \times d \left\{ \frac{d \ln (I_{K_2Cl^+} X_{MnCl_2}^2 / I_{MnCl_2^+} X_{K_2Cl^+}^2)}{d (1/T)} \right\}$$

図積分に誤差が入りやすいがFig. 7に示す測定結果はPapatheodorouら³⁰⁾の熱量計による結果とよく一致し

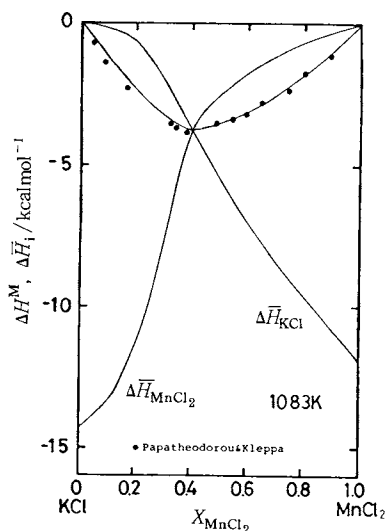


Fig. 7 Enthalpy of mixing in the molten MnCl_2 -KCl system.

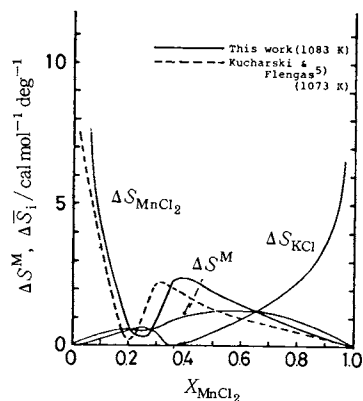


Fig. 8 Entropy of mixing in the molten MnCl_2 -KCl system.

た。さらに $\Delta \bar{G}_i = \Delta \bar{H}_i - T \Delta \bar{S}_i$ から混合エントロピー ($\Delta \bar{S}_i$) を計算し、Fig. 8 に示した。 $X_{\text{MnCl}_2} = 0.33$ 付近に混合エントロピーの急激な変化がみられるが、これは融体中の複合イオン MnCl_4^{2-} の連鎖に関連した構造変化の反映と考えられて興味深い。

4. 上限温度近傍での測定

KC/MS 法の測定上限温度はおおよそ 3000 K であるが、高温になるにしたがってセル材の選択をはじめとして技術的に困難な問題がでてきて、優秀な技術のみならず豊富な経験がないと再現性のあるよいデータは得られなくなる。2000℃を越す高温域での測定の多くは、分子の構造や化学的性質に関係している解離エネルギーや実

用的にはエネルギー関連材料の知見を得る目的で希土類、アクチノイド；Ⅳ～ⅥA 族元素の酸化物・炭化物などの高融点化合物を対象に行なわれてきた。その代表例は Gingerich らの解離エネルギーの測定と Ackermann らの蒸気圧測定であろう。

Gingerich ら⁶²⁾は 2700 K 以上の温度で Ce-Rh-Os-graphite 系の高蒸気種を観測し、炭化セリウム蒸気 $\text{CeC}_n(g)$ の原子化エネルギーを測定している。加熱源は 2.5 mmφ のタングステン線が無誘導スパイラル巻にした輻射加熱炉で、電子衝撃加熱のような副次的な蒸気のイオン化や電気的なノイズをおこすことなく、約 2700℃まで昇温できる。バックグラウンドガスを極力低減させるためにイオン源周辺に Li_2N_2 トラップが挿入されている。20 eV のイオン化電圧で観測されたイオン種は Ce^+ , $\text{CeC}_n^+(n=1\sim6)$, $\text{Ce}_2\text{C}_n^+(n=1\sim6)$ および $(\text{Ru-Ce-C})^+$ 複合イオンであった。マス法の特長の一つに測定範囲の広いことが挙げられるが、この場合にも 19 種のイオン種のイオン強度は 6 桁のダイナミックレンジに渡っていた。Table 2 に得られた CeC_n 蒸気の原子化エネルギー値 $D_{a,0}^\circ$ を示した。 CeC , CeC_3 , CeC_5 間および CeC_2 , CeC_4 , CeC_6 間に D_a° の加成性が成り立っていることが分かり、これは Ce-C_n および $\text{Ce-(C}_2)_n$ という分子構造を暗示している。また最近、蒸気圧が極端に低い MoO_2 , MoNb , Nb_2 蒸気の原子化エネルギーを測定し、それぞれ 404, 448, 523 kJ mol^{-1} という値を得^{53, 54)}、 MoNb の値が MoO_2 と Nb_2 の値の平均値に大体近いことを見出している。ここで得られた MoO_2 の値は 2700 K 以上での実測データのみを用い第 2 および第 3 法則処理から得られた唯一の例であろう⁵⁶⁾。

Argonne 国立研究所の Thorm, Rauh, Ackermann らによる希土類酸化物、ⅣA 族酸化物 (ZrO_2 , ThO_2 , HfO_2) 等高融点化合物にたいする研究は高温マス分析の最高峰ともいえる質的に高いもので高温マス法でなければ得られない貴重な熱力学データを提供している。例えば $\text{ZrO}_2(s)$ に関して、それと平衡にある $\text{ZrO}_2(g)$ の蒸発熱を 2300–2600 K で測定し $\Delta H_f^\circ = 694.5 \pm 1.7$

Table 2 Atomization energies and derived bond energies of CeC_n molecules⁵²⁾

Molecule	Assumed No. of Bonds	kJ mol^{-1}	
		$D_{a,0}^\circ$	$D_{a,0}^\circ(\text{CeC}_n)/\text{No. of Bonds}$
CeC	1	500	500
CeC ₂	2	1263	632
CeC ₃	3	1799	600
CeC ₄	4	2551	638
CeC ₅	5	3074	615
CeC ₆	6	3777	630

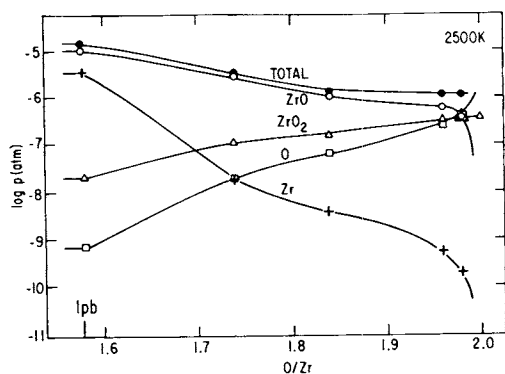


Fig. 9 Partial pressures of $\text{ZrO}_2(g)$, $\text{ZrO}(g)$, $\text{Zr}(g)$, $\text{O}(g)$ over ZrO_{2-x} at 2500K. lpb = lower phase boundary.¹⁰¹⁾

kJ mol^{-1} を得たが、この値は別途トランスパイレクション法によって測定された値 $\Delta H_f^\circ = 694.5 \pm 1.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ と完全に一致した¹⁰⁰⁾。最近Raukら¹⁰¹⁾は ZrO_{2-x} ($x = 1.74, 1.84, 1.94, 1.98$)の蒸気圧を1850–2860 Kの温度範囲で測定し、Fig. 9の結果を得ている。またAckermannら¹⁰²⁾はTh–O系の高温での熱力学的性質を詳細に調べた。クヌーセン流出法にてまず ThO_{2-x} の不定比性と基準温度での絶対蒸気圧を求め、次にWセルを用いたKC/MS法にて $\text{ThO}_{2-x}(s)$ および $\text{T}(l) + \text{ThO}_{2-x}(s)$ 系上の ThO^+ イオンの温度依存性および $\text{Th}(l) + \text{Y}_2\text{O}_3(s)$ 系上の等分子反応 $\text{YO}(g) + \text{Th}(s) = \text{Y}(g) + \text{ThO}(g)$ の平衡定数を求めた。これらのデータと $\Delta G_f^\circ(\text{ThO}_2, s)$, $\Delta G_f^\circ(\text{YO}, g)$, $p(\text{Th}, l)$, $p(\text{Y}, l)$ 等の文献値を用い、1800–2800 Kの温度域での低位相境界およびコングルトエント蒸発組成での $\text{Th}(g)$ および $\text{ThO}_2(g)$ の蒸気圧と生成ギブスエネルギーを決定している。これらは高温マス法でなければ得難いデータの好例だろう。

5. 高感度・高精度化

2次電子増倍管と直流増幅器をイオン検出器とした磁場型質量分析計のイオン電流の測定限界は 10^{-16} A (圧力にして $\sim 10^{-8}$ atm) 程度といわれているが、この下限をパルス計数法を用いて3桁位広げることが最近可能になった。

山田・加藤¹⁰⁴⁾は、従来の検出法のほかにパルス計数法を併用し高感度化とともにダイナミックレンジを拡大 ($10^{-19} \sim 10^{-8}$ A) し、さらにイオン強度比の測定精度を +3%, -4% 以内に納めるという高精度化をも達成した。この改良によって 10^{-10} atm オーダーの極低圧のリン蒸気を測定できるようになり $\text{Fe}(l) - \text{P}$ 2元系、 $\text{Fe}(l) - \text{P} - \text{Metal}$ 3元系溶融体中のリンの活量および

相互作用母係数の測定に成功している^{60, 72)}。そのほか、分子流チョッパーを利用して単純な計数法以上の高精度を有する変調ビーム・パルス計数法も開発¹⁰⁵⁾され、また使用上重要な計数効率の検討^{106, 107)}もなされている。計算法との結合により高温マス法の特長が益々生かされるだろう。

6. 制御ふん囲気下でのマス分析

KC/MS法での測定可能圧力の上限は分子流領域に限られ、オリフィス径 1 mm の場合で $\sim 10^{-3}$ atm である。この上限が拡大されれば、多くの化学輸送反応、燃焼反応、プラズマ等の雰囲気に関与する反応や物質移動をとまなう反応への応用が広がるだろう。この目的のために反応容器に小さな孔をあけ、そこから流出する高温蒸気を取り出すマス分析を行なう高圧試料採取マス分析法(HPMS)¹⁰⁸⁾が発展してきた。米国NBSのBonnellら¹⁰⁹⁾はこのHPMS法に注目し、従来から蒸気圧測定法として知られている流動法とマス法とを組合せてTMS法(Transpiration Mass Spectrometry)を開発した。Fig. 10はその装置の概略図である。一定温度に保たれた試料上に適当なキャリアガスを定速で流し、蒸気の一部をコーン状のノズル (0.08 mm) から噴出させ、スキマーを経てイオン源に導入する。ノイズを極力低減させるために分子流は途中でチョッパーにより変調されている。測定されたイオン強度値の圧力への換算はKC/MS法と同様に(1)式でなされるが、装置定数の内容はKC/MS法の場合よりも複雑となる。 $\text{NaCl}(s \text{ or } l) = \text{NaCl}(g)$ をテスト反応としてTMS装置の性能を検定した結果がFig. 11である。装置定数はキャリアガスのArを内部標準として定めた。測定結果はJANAF値と非常によく一致し、しかもKC/MS法の測定限界をはるかに越えた 0.1 atm まで測定できた。彼らはこのTMS法を用いてMHD発電チャンネル内に沈積した石炭スラグ中のカリウム(シード材)の活量を1250–1900 Kの温度範囲で測定している¹¹⁰⁾。一方で彼らはまたIr製のセルとガス導入管とを一体化したガス導入セル(オリフィス径 1 mm)を用いて、従来から重要でありながら低圧のため測定されていなかった $\text{MgOH}(g)$ の蒸気圧を測定した。セル内の $\text{MgO}(s)$ に $\sim 10^{-6}$ atm の H_2 を導入し、 $\text{Mg}(g) + 1/2 \text{ H}_2\text{O} + 1/4 \text{ O}_2 = \text{MgOH}(g)$ の平衡定数を求めJANAFデータ¹¹¹⁾から推定される値よりも半桁ほど小さな値を得た。この際導入ガスとして H_2O ではなく H_2 を用いたのは $\text{MgOH}(g)$ をより増大させるためである。

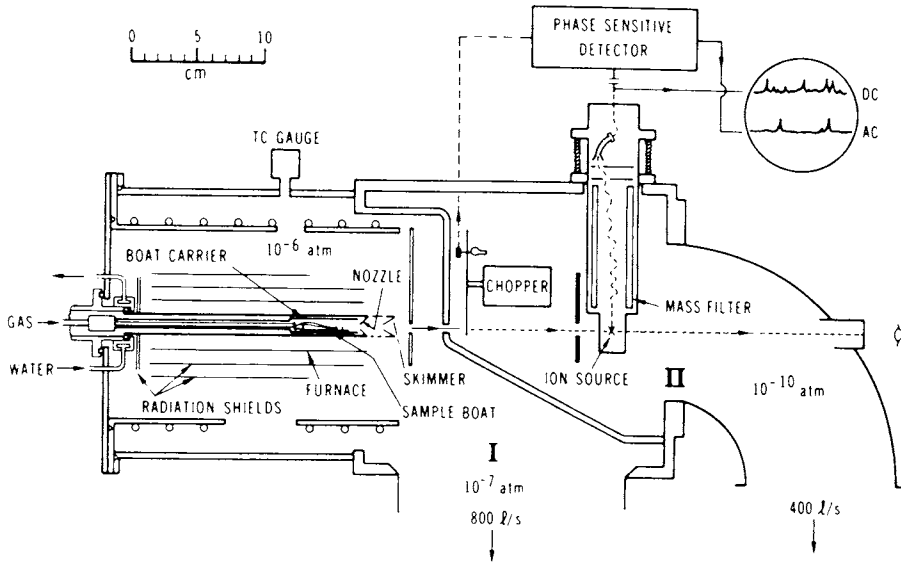


Fig. 10 Schematic of transpiration mass spectrometer system.¹⁰⁹⁾

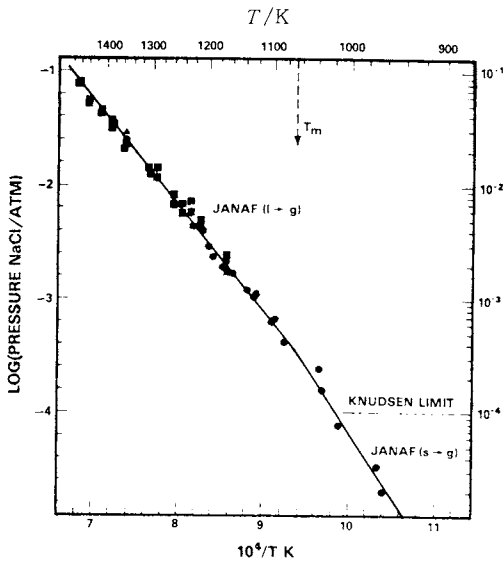


Fig. 11 Vapor pressures over NaCl(s or l) obtained by TMS in N₂ carrier gas, total pressure 0.35–0.8 atm.¹⁰⁹⁾

7. 電気化学セル

最近、一瀬ら¹¹²⁾はCaO安定化ZrO₂固体電解質を利用してIn(l)中に溶解している酸素の飽和量ならびに溶解反応 $2\text{In}(l) + \text{O} = \text{In}_2\text{O}(g)$ のギブズエネルギーを求めた。原理は、電解質セルに一定電流を通電してしばらくするとオリフィスからIn₂O(g)という形で流出する

酸素流束が電解滴定によりセル壁から流入する酸素流束と等しくなり定常となる。ここで通電をやめるとIn₂Oのイオン強度が減少していく。この減少段階(酸素の放出段階)を解析することにより酸素溶解度を決定した。

この種の固体電解質を利用する研究は有名なRickertら^{113, 114)}の研究以来全く行なわれていないが、CaO-s. ZrO₂が容易に入手できるようになった現在高温マス法への種々の応用、特に不定比性化合物を含む系への応用が考えられてよいだろう。

8. 状態図作製への利用

これは熱力学的測定には直接あてはまらないが高温マス法の変った応用例として挙げておきたい。

先に示したFig. 4においてNa₂Cl⁺/K₂Cl⁺比の温度変化をみると、ある温度で飛びがあり、それらを連ねると一本の線が描ける。この飛びの温度を相図上にプロットするとFig. 4中の小さな図に示してあるように液相線・固相線温度に対応していることが分かる。相変化にともない蒸気圧は敏感に変化するので相変化のモニターとして状態図作製に応用できる。このことは既にGokcenら¹¹⁵⁾、Korenev¹¹⁶⁾、山本ら⁷³⁾により指摘されている。植田¹¹⁷⁾は1627℃におけるNb-C-O固溶体領域近傍の平衡状態図を気相中のCO(g)の蒸気圧変化から作製している。すなわちNb-Nb₂C-NbO 3相平衡領域から出発し等温蒸発を続けると、はじめは自由度0でp_{CO}したがってCO⁺のイオン強度I_{CO⁺}は一定に保たれるがNb-NbOおよびNb-Nb₂Cの各2相平衡領域に入るとI_{CO⁺}

は減少しはじめ、時間にたいして屈曲点が現われ、さらにNb-C-O 1相領域に進むと新たな屈曲点がみられる。適当な時点で急冷して組成分析をすることにより、相境界を決定し状態図を作製できた。

9. おわりに

高温マス法の最大の特徴はなんといっても質量というもののさしによって蒸気を選別できることであり、現に高温蒸気種の大部分はマス法によって直接同定された。一方、蒸気圧測定の精度・確度は対数目盛のオーダーといわれることもあり、それほど極端ではないにしても有効数字2桁の測定はかなり難しい。これは電子衝撃でイオン化している限り宿命なのかもしれない。最近、高速中性粒子でイオン化する方法(FAB法)が実用化されたという。このイオン化法も含め高温マス分析も有機マス分析なみのバラエティーにとんだイオン源を早くもちたいものである。

高温マスに携わっている研究者の間でよく話題になることは、「高温マス法でなければならない熱力学的測定はなんだろうか」とか「高温マスは高価で維持に手がかかるがそれだけのメリットがあるのだろうか」である。特に合金系や熔融塩の活量測定など emf 法に浸食されている分野ではその感が強いだろう。となると、高温マス法は今後、より高温、より低圧、より高圧の蒸気を対象とする極限指向か、あるいは相対蒸気圧が比較的容易にかつ正確に測定できることを生かすかになるだろう。しかし一方、高温熱測定はどんな方法にとっても容易ではなく、思わぬ誤りも入りやすいのでいろいろな方法でクロスチェックされるべきだという観点にたてば、少々精度は悪くても高温マス分析による熱測定もそれなりに価値はあるだろう。高温マス法の益々の発展を期待したい。

最後に、日頃から有益な御助言をいただいている高温質量分析談話会のメンバーの方々に深く謝意を表します。

文 献

- 1) R. Porter, P. Schissel, and M. Inghram, *J. Chem. Phys.* **23**, 339 (1955).
- 2) W. A. Chupka and M. G. Inghram, *J. Phys. Chem.* **59**, 100 (1955).
- 3) M. G. Inghram, W. A. Chupka, and R. F. Porter, *J. Chem. Phys.* **23**, 2159 (1955).
- 4) 加藤榮一, 佐多敏之, 浅野 満, 質量分析 **28**, 53 (1980); 浅野 満, 加藤榮一, 佐多敏之, 質量分析 **28**, 107 (1980).
- 5) J. W. Hastie (ed.), "10th Materials Research Symposium on Characterization of High Temperature Vapors and Gases", NBS Special Pub. 561, U.S. Gov. Printing Office, Washington (1979).
- 6) R. T. Grimley, "The Characterization of High Temperature Vapors", J. L. Margrave ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (1967) p. 195.
- 7) J. L. Margrave ed., "Mass Spectrometry in Inorganic Chemistry", Amer. Chem. Soc. Pub. (1968).
- 8) A. Buchler and J. B. Berkowitz-Mattuck, "Physicochemical Measurements in Metals Research", vol IV, R. A. Rapp ed., Interscience Publishers, New York (1970) p. 161.
- 9) J. Drowart and P. Goldfinger, *Angew. Chem. Int. Ed. in English*, **6**, 581 (1967).
- 10) F. E. Stafford, *High Temp.-High Pressures*, **3**, 213 (1971).
- 11) E. D. Cater, p. 3 in Ref. 5.
- 12) E. D. Cater, E. G. Rank, and R. J. Thorn, *J. Chem. Phys.* **49**, 5244 (1968).
- 13) R. L. C. Wu and P. W. Gilles, *J. Chem. Phys.* **59**, 6136 (1973).
- 14) D. L. Hildenbrand, p. 171 in Ref. 5.
- 15) 加藤榮一, 日本金属学会会報 **14**, 739 (1975); 鉄と鋼 **68**, 376 (1982).
- 16) L. N. Sidorov and M. V. Korobov, *Mass Spectroscopy* **29**, 199 (1981).
- 17) P. K. Raychandhuri and F. E. Stafford, *Materials Sci. and Engineering* **20**, 1 (1975).
- 18) C. Chatillon, A. Pattoret, J. Drowart, *High Temp.-High Press.* **7**, 119 (1975).
- 19) B. Armas, C. Chatillon, and M. Allibert, *Rev. int. hautes Tempér. Réfract.*, **Fr.** **18**, 153 (1981).
- 20) M. Allibert, C. Chatillon, R. Lourtan, *Rev. int. hautes Tempér. Réfract.*, **Fr.** **16**, 33 (1979).
- 21) M. Allibert and C. Chatillon, *Can. Metall. Quat.* **18**, 349 (1979).
- 22) M. Allibert, C. Chatillon, K. T. Jacob, and R. Lourtan, *J. Amer. Ceram. Soc.* **64**, 307 (1981).
- 23) A. Neubert, *J. Chem. Thermodyn.* **11**, 971 (1979).
- 24) G. R. Belton and R. J. Fruehan, *Met. Trans.* **1**, 1403 (1970).
- 25) A. Neckel and S. Wagner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **73**, 210 (1970).
- 26) M. Itoh, T. Sasamoto, and T. Sata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54**, 3391 (1981).
- 27) J. M. Skeaff, C. W. Bale, A. D. Pelton, and W. T. Thompson, CANMET Report 79-23, Mineral Sci. Lab., Dec. 1979.
- 28) T. Sasamoto, M. Itoh, and T. Sata, Submitted to *Bull. Chem. Soc. Jpn.*
- 29) G. R. Belton and R. J. Fruehan, *J. Phys.*

- Chem.* **71**, 1403 (1967).
- 30) G. N. Papatheodorou and O. J. Kleppa, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 889 (1970); *ibid.* **33**, 1249 (1971).
- 31) L. Martin-Garin, C. Chatillon, and M. Allibert, *J. Less-Common Met.* **63**, P 9 (1979).
- 32) E. S. Levin, P. V. Geld, *Zh. Fiz. Khim.* **53**, 2846 (1979).
- 33) C. Chatillon, M. Allibert, and A. Pattoret, *High Temp.-High Pressures* **7**, 583 (1975).
- 34) L. Erdelyi, Y. Tomiska, A. Neckel, G. Rose, E.S. Ramakrishnan, and P.L. Fabian, *Metall. Trans.* **A10**, 1437 (1979).
- 35) J. P. Hager, S. M. Howard, and J. H. Johnes, *Met. Trans.* **1**, 415 (1970).
- 36) J. Tomiska, L. Erdelyi, A. Neckel, H. Nowontny, *Z. Metallk.* **68**, 734 (1977).
- 37) C. Bergman, R. Chastel, M. Gilbert, R. Castanet, *High Temp.-High Pressure* **10**, 581 (1978).
- 38) R. W. Johnes, F. E. Stafford, and D. H. Whitmore, *Met. Trans.* **1**, 403 (1970).
- 39) G. de Maria, L. Malaspina, and V. Piacente, *J. Chem. Phys.* **52**, 1019 (1970).
- 40) R. J. Fruehan, *Met. Trans.* **2**, 1213 (1971).
- 41) L. Timberg, J. M. Toguri, and T. Azakami, *Met. Trans.* **12B**, 275 (1981).
- 42) J. Tomiska, L. Erdelyi, H. Nowotny, and A. Neckel, *High Temp. Sci.* **15**, 41 (1982).
- 43) J. Tomiska, H. Nowotny, L. Erdelyi, and A. Neckel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 1035 (1979).
- 44) J. Golonka, J. Botor, M. Dulat, *Met. Technol. (London)* **6**, 267 (1979).
- 45) G. R. Johnston, *Dyn. Mass Spectrom.* **5**, 206 (1978).
- 46) L. Timberg and J. M. Toguri, *J. Chem. Thermodyn.* **14**, 193 (1982).
- 47) S. Banon, C. Chatillon, and M. Allibert, *High Temp. Sci.* **15**, 17 (1982).
- 48) M. V. Knyazev, Yu. L. Ivanov, A. V. Vanukov, *Zavod. Lab.* **45**, 841 (1979).
- 49) W. Rammensee and D. G. Fraser, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **85**, 588 (1981).
- 50) J. Vřešťál, *Kov. Mater.* **16**, 393 (1978).
- 51) G. R. Belton and R. J. Fruehan, *Met. Trans.* **1**, 781 (1970).
- 52) K. A. Gingerich, D. L. Cocke, and J. E. Kingcade, *Inorg. Chimica Acta* **17**, 11 (1976).
- 53) S. K. Gupta, R. M. Atkins, and K. A. Gingerich, *Inorg. Chem.* **17** (1978).
- 54) S. K. Gupta and K. A. Gingerich, *J. Chem. Phys.* **69** (1978).
- 55) 一瀬英爾, 円尾俊明, 佐生博保, 上島良之, 盛利貞, 鉄と鋼 **66**, 1075 (1980).
- 56) K. A. Gingerich, p. 289 in Ref. 5.
- 57) B. R. Conard, T. B. McAnency, and R. Sridhar, *Metall. Trans.* **9B**, 463 (1978).
- 58) G. G. Camereri and G. Mazzei, *Adv. Mass. Spect.* **6**, 603 (1974).
- 59) O. Kubaschewski, K.-H. Geiger, and K. Hack, *Z. Metallk.* **68**, 337 (1977).
- 60) 山田啓作, 加藤榮一, 鉄と鋼 **65**, 264 (1979).
- 61) T. Saito, Y. Shiraishi, and M. Ismail: Proc. 4th Int. Conf. Vacuum Metallurgy, The Iron and Steel Inst., Japan (1974) P. 39.
- 62) 一瀬英爾, 北尾幸市, 盛利貞, 鉄と鋼 **60**, 2119 (1974); E. Ichise, K. Kitano, and T. Mori, *Trans. ISIJ* **15**, 115 (1975).
- 63) 山田啓作, 阿部 宏, 加藤榮一, 鉄と鋼 **66**, 488 (1980).
- 64) 古川 武, 加藤榮一, 鉄と鋼 **61**, 3060 (1975).
- 65) 古川 武, 加藤榮一, 鉄と鋼 **61**, 3050 (1975).
- 66) 上島良之, 山名 寿, 一瀬英爾, 盛利貞, 鉄と鋼 **67**, 175 (1981).
- 67) S. Wagner and G. R. St. Pierre, *Met. Trans.* **5**, 887 (1974).
- 68) G. R. Belton, H. Suito, D. R. Gaskell, *Met. Trans.* **4**, 2541 (1973).
- 69) U. V. Choudary, J. A. Serkin, and G. R. Belton, *Met. Trans.* **6B**, 399 (1975).
- 70) S. Wagner, D. J. Shade, and G. R. St. Pierre, *Met. Trans.* **3**, 47 (1972); *Adv. Mass. Spect.* **5**, 388 (1971).
- 71) H. Probst, K.H. Geiger, and E. Münstermann, *Z. Metallk.* **70**, 798 (1979).
- 72) 山田啓作, 加藤榮一, 鉄と鋼 **65**, 273 (1979).
- 73) 山本正道, 森 暁, 加藤榮一, 鉄と鋼 **67**, 1952 (1981).
- 74) B. M. Nappi, M. Polino, P. Ferro, and V. Piacente, *J. Chem. Eng. Data* **23**, 47 (1978).
- 75) 山脇道夫, 菅野昌義, 高温質量分析の冶金物理化学への応用, 日本金属学会主催シンポジウム(於東京)予稿集 p. 21 (1981・12月).
- 76) 南條道夫, 中澤重厚, 矢沢 彬, 谷内研太郎, 日本金属学会誌 **40**, 958 (1976); M. Nanjo, K. Taniuchi, *Therm. Anal. (Proc. 5th Int. Conf.)* 329 (1977).
- 77) M. Hoch and Jr. R. J. Usel, *Met. Trans.* **2**, 2627 (1971).
- 78) J. V. Hackworth, M. Hoch, and H. L. Gegel, *Met. Trans.* **2**, 1799 (1971).
- 79) U. V. Choudary, K. A. Gingerich, and L. R. Cornwell, *J. Less-Common Met.* **50**, 201 (1976).
- 80) M. Pelino, S. K. Gupta, L. R. Cornwell, and K. A. Gingerich, *J. Less-Common Met.* **68**, P 31 (1979).
- 81) E. J. Polinski, M. Hoch, and C. J. Oblinger,

- Met. Trans.* **2**, 2613 (1971).
- 82) 山脇道夫, 平井 睦, 長崎正雄, 菅野昌義, 第1回高温質量分析談話会資料(於京都)(1981・11月).
 - 83) K. Hilpert, *J. Nucl. Mater.* **78**, 265 (1978).
 - 84) K. Hilpert and H. Gerads, *J. Nucl. Mater.* **80**, 126 (1979).
 - 85) M. V. Korobov, V. N. Tovmachenko, and L. N. Sidorov, *Zh. Fiz. Khim.* **55**, 244 (1981).
 - 86) E. R. Plante, p. 265 in Ref. 5.
 - 87) G. R. Belton, U. V. Choudary, and G. R. Gaskell: *Physical Chemistry of Process Metallurgy*, The Richardson Conf., Inst. Min. Met. London (1974) P. 247.
 - 88) E. Kato and Y. Ohuchi, *Chemical Metallurgy of Iron and Steel*, The Iron and Steel Inst., London (1973) p. 26.
 - 89) 大内義昭, 加藤榮一, 日本金属学会誌 **41**, 855 (1977).
 - 90) M. M. Shultz, V. L. Stolyarova, and G. A. Semenov, *J. Non-Cryst. Solid* **38 & 39**, 581 (1980).
 - 91) W. Lukas, C. Chatillon, and M. Allibert, *J. Less-Common Metals* **66**, 211 (1979).
 - 92) W. Lukas and M. Kowalska, *Pol. J. Chem.* **54**, 893 (1980).
 - 93) W. Lukas, M. Kowalska, and K. Skudlarski, *J. Chem. Thermodyn.* **12**, 885 (1980).
 - 94) T. Sasamoto, H. Hara, and T. Sata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54**, 3327 (1981).
 - 95) A. N. Belov and G. A. Semenov, *Inorganic Materials* **13**, 1463 (1977).
 - 96) L. Sidorov, N. M. Karasev, and Yu. M. Korenev, *J. Chem. Thermodyn.* **13**, 915 (1981).
 - 97) 南條道夫, 谷内研太郎, 軽金属 **27**, 340 (1977).
 - 98) K. Skudlarski and M. Miller, *Adv. Mass Spect.* **8A**, 433 (1980).
 - 99) Y. Ikeda, M. Tamaki, and G. Matsumoto, *J. Nucl. Mater.* **59**, 103 (1976).
 - 100) R. J. Ackermann and E. G. Rauh, *High Temp. Sci.* **7**, 304 (1975).
 - 101) E. G. Rauh and S. P. Garg, *High Temp. Sci.* **14**, 121 (1981).
 - 102) R. J. Ackermann and E. G. Rauch, *High Temp. Sci.* **5**, 463 (1973).
 - 103) R. J. Ackermann and E. G. Rauh, *J. Chem. Thermodyn.* **3**, 609 (1971).
 - 104) K. Yamada and E. Kato, *Inst. J. Mass Spect. Ion Phys.* **25**, 461 (1977).
 - 105) 山脇道夫, 安本 勝, 中野忠一, 菅野昌義, 質量分析 **28**, 317 (1980).
 - 106) 山脇道夫, 安本 勝, 中野忠一, 菅野昌義, 質量分析 **29**, 345 (1981).
 - 107) M. Asano, H. Kimura, and K. Kudo, *Mass Spectroscopy* **27**, 157 (1979).
 - 108) 例えば, C. A. Stearns, F. J. Kohl, G. C. Fryburg, and R. A. Miller, "A High Pressure Modulated Molecular Beam Mass Spectrometric Sampling System", NASA-TM-73720, Lewis Research Center (1977).
 - 109) D. W. Bonnel and J. W. Hastie, p. 357 in Ref. 5.
 - 110) J. W. Hastie, D. W. Bonnel, and E. R. Plante, *High Temp. Sci.* **13**, 257 (1980).
 - 111) JANAF Thermochemical Tables (1975).
 - 112) C. B. Alcock, 一瀬英爾, J. Butler, 日本金属学会会報 **44**, 1233 (1980).
 - 113) H. Keller, H. Rickert, D. Detry, J. Drowart, and P. Goldfinger, *Z. Phys. Chem. N.F.* **75**, 273 (1971).
 - 114) D. Detry, J. Drowart, P. Goldfinger, H. Keller, and H. Rickert, *Z. Phys. Chem. N.F.* **55**, 314 (1967).
 - 115) N. A. Gokcen, E. T. Chang, and P. C. Marx, "High Temperature Technology", Butterworths, London (1967) p. 611.
 - 116) Yu. M. Korenev, *Adv. Mass Spect.* **8A**, 458 (1980).
 - 117) 植田幸富, "金属ニオブおよびニオブ合金の製造に関する研究" 学位論文(京都大学・1981) p. 45.