

質量分析計による固体試料の同位体分析

Measurements of Isotopic Abundances of Solid Samples
with Mass Spectrometer

岡 本 潤 一* 大 村 一 郎**
Jun'ichi Okamoto Ichirô Ômura
津 山 齊* 森 戸 望**
Hitoshi Tsuyama Nozomu Morito

内 容 梗 概

二、三の日立製質量分析計を使用して、固体元素の同位体存在比の測定を行なった。試料のイオン化は電子衝撃、表面電離の二つの方法で行なったが、いずれの方法でも比較的よい精度で天然または濃縮同位体の存在度を測定することができた。

試料にはアルカリ金属は Li, K, Rb, アルカリ土類金属では Mg, Ca, Sr, Ba, クロム族金属では Cr, Mo, W, U を用い、表面電離法でおもに天然存在比を測定し、Mg と Pb の天然存在度と Zn の濃縮比（マスセパレータで得た）を電子衝撃法で分析した。

1. 緒 言

固体試料の安定同位体存在度を測定する場合に、質量分析計が最も信頼されている道具であることは周知のとおりである。われわれはいままでおもにガス分析用の質量分析計の研究を行ってきたが、昨今固体試料の同位体存在比が諸方面に重要視されてきた情勢にかんがみ、固体の特に同位体存在比の測定についてかなり重点的な研究を行ってきた。

固体の試料からその成分元素の原子または分子のイオンにするための方法はいろいろあるが、これらは決して新しいことではなく、質量分析の歴史においてはガスのイオン化で用いられる電子衝撃形などに比べてむしろ古い部類に属し、質量分析器創成当時のイオン源として、火花放電形イオン源⁽¹⁾や表面電離形イオン源⁽²⁾が用いられた。これらはいずれも安定度やエネルギー幅を無視すれば、イオン源そのものは簡単であり、イオン化も容易に行なわれるから古くから使用されたが、最近固体の分析が注目されるに至ってふたたび脚光を浴びてきたものである。

固体試料の質量分析で重要なことはイオン化の方法である。一般に四つの方法が採用されている。第1の方法は蒸発しやすい化合物にし、これをガス化して、一般ガス分析のときと同様に電子衝撃を行なうものである。この方法はガス分析用イオン源をそのまま使用できるのが利点である。第2の方法は加熱炉に試料を入れて加熱し、その蒸気を電子衝撃するもの、第3は試料相互間の高周波火花放電によるもの、および第4にはいわゆる表面電離の現象を利用する方法である。われわれは第4の表面電離法や第1、第2の方法などによる固体用イオン源を用いた同位体分析に関する一連の基礎研究を実施するとともに、そのチェックの意味からも若干の天然同位体存在比の測定を行ってきた。これらの研究の結果については、いままで若干の報告を発表したが⁽³⁾⁽⁴⁾、測定条件、方法およびいくつかの同位体存在比の測定結果を要約してごく簡単に述べる。

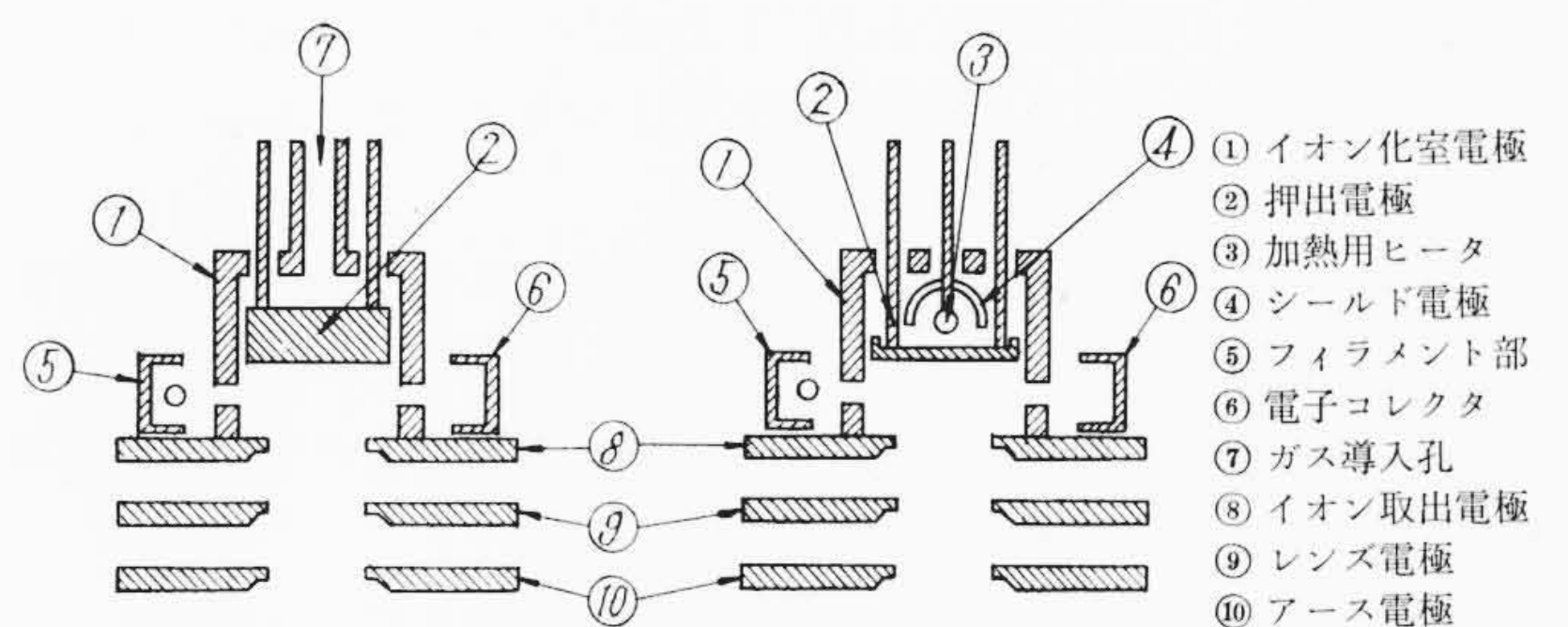
2. 実 験 装 置

2.1 実 験 装 置

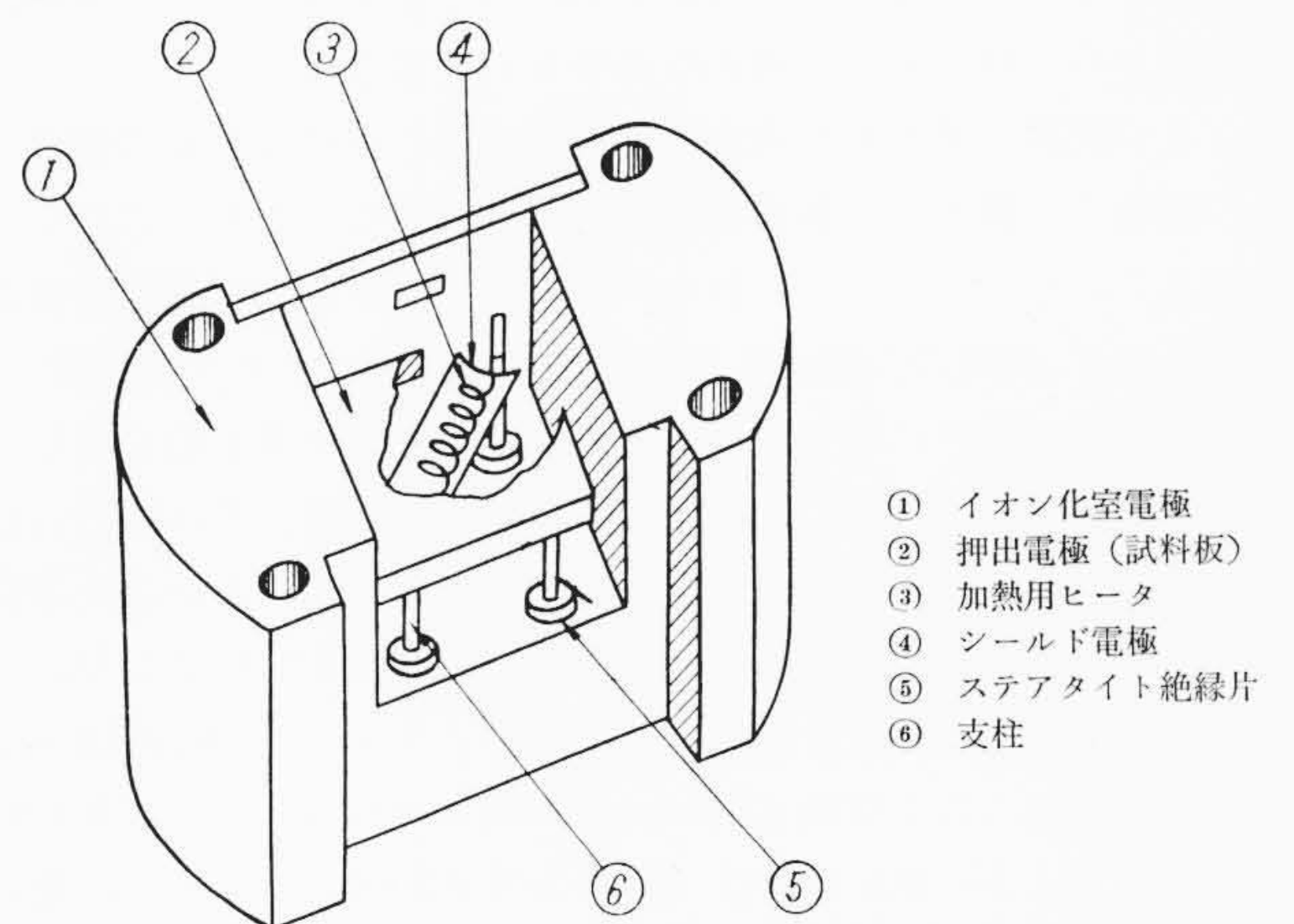
実験に使用した装置はウラン分析用質量分析計⁽⁵⁾（イオン軌道半径 350 mm, イオン偏向角 90°）、RMU-5 形質量分析計⁽⁶⁾（200 mm, 90°）、RMS-3 形質量分析計⁽⁷⁾（100 mm, 60°）の3種で、各分析計についてはすでに報告済みなので、ここでは紙面の都合上その説

* 日立製作所中央研究所

** 日立製作所中央研究所 理博



第1図 ガス分析用イオン源(左)と固体用イオン源(右)の比較



第2図 固体用イオン源イオン化室

明は割愛する。

2.2 イオン源

2.2.1 電子衝撃形イオン源

ガス分析用イオン源の一部を改造して簡単な固体用イオン源を試作した。第1図はガスイオン源⁽⁸⁾と試作イオン源の構造を比較して模式的に示した。第2図は固体イオン源⁽⁹⁾のイオン化室の内部を示す。ガス分析用イオン源においては、一対の押出電極が相互に異なる電位をもつように2個の電極からなり、これらの電極はそれぞれ2本の支柱でイオン化室電極の天井にステアタイトのスペーサで絶縁して取り付けられるが、この4本の支柱を利用して対角線に相對する2本で押出電極を、他の2本で加熱用ヒータを取り付けた。ヒータの上にはかまぼこ形のシールド電極をおき、ヒータより負の電位で使用してヒータよりの熱電子を遮へいした。

このヒータの反対側で押出電極の上に試料を塗布するのであるが、押出電極は加熱に際して短時間に熱平衡に達し、試料の蒸発がすみやかに一定になるように熱容量を小さくし、また化学的に安定であることを考慮して、厚み 0.2 mm, 14×13 mm² の白金板を用いた。温度上昇による変形を防ぐため、4 辺を折り曲げて縁をとった。加熱用ヒータとしては 0.15 mmφ の W 線を 0.3 mmφ の巻径で 25 回巻いたフィラメント状のものを用いた。温度は最高 1,000°C に加熱できる。以上が固体用とし改造した点で、このほかの電極系はガス分析用イオン源⁽⁸⁾とまったく同一である。

2.2.2 表面電離形イオン源

表面電離の現象とは、原子または分子が熱せられた W フィラメントなどの表面に衝突してイオン化されることをいう。よく知られているように、この際原子または分子のイオン化確率は次式に示されるように、フィラメントの温度およびその仕事関数による。

$$n^+/n^0 = \exp [e(W - \phi) / kT]$$

ここで n^+/n^0 は正イオンと中性粒子の数の比、 W は表面の仕事関数、 ϕ はイオンのイオン化電圧、 k はボルツマン常数、 T はフィラメントの絶対温度である。この式から n^+/n^0 の値を大きくするため、 T 、 W 、 ϕ の各値について十分考慮の要があることがわかる。すなわち

- (1) フィラメントの仕事関数が原子または分子のイオン化電圧よりも大きいこと。
- (2) フィラメントにはできるだけ仕事関数の大きな物質を使用することが望ましい。

またこのことから表面電離では一般気体分子のようなイオン化電圧の高いものはイオン化されないから、特別の場合を除いてバックグラウンドがほとんどないから、スペクトルや解析の単純性の観点からではきわめて有利な条件といえよう。

この実験で使用した表面電離イオン源の説明は紙面の都合上別の報告⁽³⁾に譲るが、加速電極の数が 3 種異なったものについて性能テストを行なった。これらの構造差には結果(分解能)の差が認められず、測定の一部は 4 段加速電極の簡易なイオン源を用いた。イオン源は架台に取り付けたままフィラメント系を取り出して試料の塗布をやり変えても、他の電極の幾何学的位置は変わらないようにした。フィラメントの加熱は直交流による差がなかったので、直流加熱で実験したが、電流の安定度は十分配慮した。

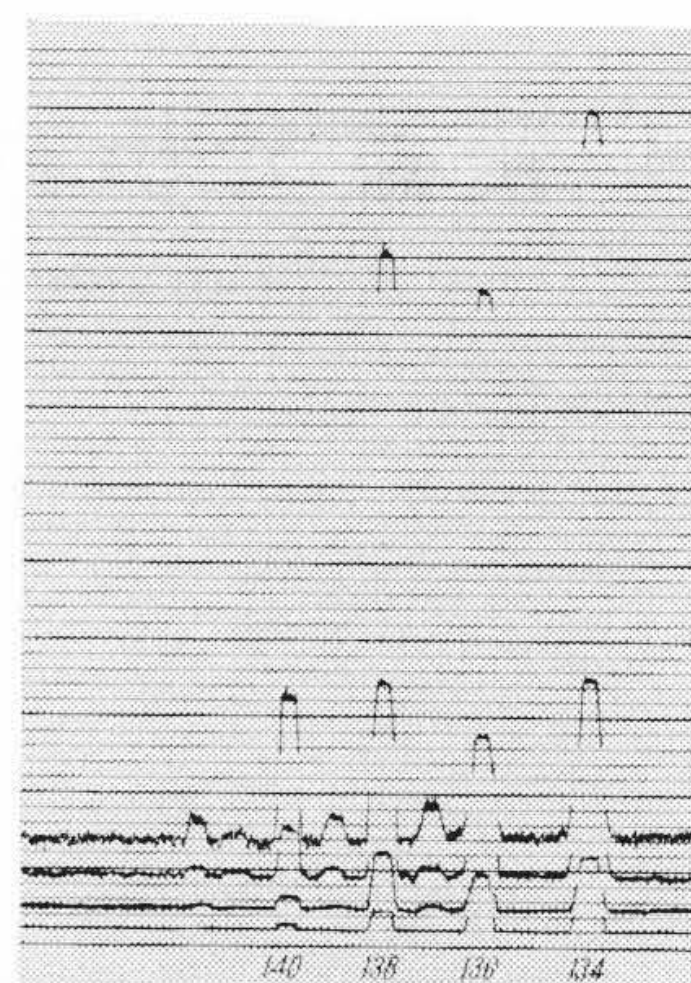
フィラメントには 2 種の W リボンフィラメント (幅 0.4 mm, 厚み 0.05 mm, および幅 0.6 mm, 厚 0.05 mm) のほかに 0.15 φ の W 線, Pt 線, Mo 線をらせん状 (心の太さ 0.5, 0.3, 0.1 φ) に巻いたものも使用した。実験の結果ではリボン, らせん状の形状の差異は測定値には影響なく、いずれの場合も幅の狭いもののほど分解能のよいイオン像が得られた。測定条件でどの形を選んでよいという結果が得られたが、比較的高温 (約 2,000°C) で長時間経過しても変形しない点ではらせん状フィラメントの長所であった。リボン状フィラメントでは高温での変形が大きく、ために分解能にも悪影響があった。また Pt フィラメントは低温 (約 850°C 以下) で安定したイオン電流が得られる点で W フィラメントにまさっていた。

3. 実験結果とその検討

3.1 電子衝撃法による同位体存在比の測定

電子衝撃形イオン源を用いて RMU-5 形質量分析計で測定した Mg⁽⁹⁾, Zn⁽¹⁰⁾, Pb⁽¹¹⁾ の同位体存在度の測定結果について述べる。

使用した試料は、Mg はリボン状の金属マグネシウムで、配化物として電子回析などで標準パタンの撮影に用いるものである。イオン源試料板には真空蒸着法で試料を付着させた。



第3図 塩化亜鉛のスペクトル

第1表 電子衝撃法による測定結果

	同 位 体	測 定 値	文 献 値
Mg	²⁴ Mg	78.17±0.05	78.60
	²⁵ Mg	10.30±0.03	10.11
	²⁶ Mg	11.51±0.04	11.29
Zn	⁶⁴ Zn	49.79±0.15	48.89
	⁶⁶ Zn	27.15±0.10	27.81
	⁶⁷ Zn	4.10±0.08	4.11
	⁶⁸ Zn	18.56±0.14	18.56
	⁷⁰ Zn	0.41±0.10	0.62
Pb	²⁰⁴ Pb	1.41±0.05	1.36
	²⁰⁶ Pb	24.59±0.17	25.1
	²⁰⁷ Pb	21.94±0.20	21.3
	²⁰⁸ Pb	52.07±0.41	52.3

第2表 濃縮亜鉛の同位元素存在度

同 位 元 素	⁶⁴ Zn	⁶⁶ Zn	⁶⁷ Zn	⁶⁸ Zn	⁷⁰ Zn
平 均 値	82.12	9.14	1.49	7.18	0.07
平均偏差(%)	—	1.6	3.3	1.2	—

Zn の試料はドイツメルク社製の無ヒ素亜鉛から塩化亜鉛を作り、これを 1 規定の塩酸に溶かし、亜鉛として 4 mg/cc の溶液を作り、試料板に塗布し蒸発乾固した。また濃縮亜鉛は東京大学原子核研究所のマセパレータにより銅製ターゲット上に分離集収した ⁶⁴Zn を化学的に処理し、他元素を除去した純塩化亜鉛として (亜鉛として 1 mg) 試料板に塗布した。

Pb の試料は市販の特級硝酸鉛を塩化物にし、温水中に溶かして約 10 mg/cc の塩化鉛の水溶液を作り、これを試料板に塗布した。

電子衝撃法では試料に化合物を使用すると、親イオンや解離イオンが数多く出るため、測定したスペクトルから同位体測定をするのに、どのイオン群から求めるかが重要な問題である。Mg は金属マグネシウムを試料としたので Mg⁺ をそのまま計算した。しかし Zn はバックグラウンド、ダブルチャージイオンの影響などを考えて第3図のように ZnCl₂⁺ のイオン群から計算した。この場合 Cl の同位体存在量は文献値を用いた。Pb の測定に用いたイオンは Pb⁺ を用いて計算した。

Mg, Zn, Pb の天然同位体存在度の測定結果を第1表に示す。また濃縮亜鉛の同位体存在度測定例として第2表に測定値を示す。

測定結果をみると一応良好な再現性を示しているが、文献値⁽¹²⁾とは多少の違いがある。各元素について気付いた点を述べる。

3.1.1 マグネシウム Mg

測定を行なった際の分析計の諸条件はだいたいガス分析のイオン源と同じであるが、全電子電流は 250 μA を用いた。試料板の加熱用ヒータの電流調整には特別の注意を要した。この場合 1.82 A のヒータ電流で測定を行なったが、直接試料板の温度は実際には測定していないが、約 500°C にあたると想定される。急激にヒータ電流を大きくして高温に加熱すると、Mg の試料は 1～2 分で

蒸発しつくしてしまい、ゆっくりした記録方式では測定不能となる。十分なイオン量が安定に長時間得られるようなヒータ電流として1.82Aを選んで測定を行なった。

以上の条件でMgの天然同位体存在度を測定したが、電子衝撃によりイオン化を行なう場合、残留ガスがイオン化するから、バックグラウンドは気体のときとまったく同様に現われる。このバックグラウンド (M/e 27, 26, 25) を較正するのは重要な問題で、今回の測定では試料板を加熱して、 Mg^+ が出る直前の温度におけるバックグラウンドの M/e 27, 26 のイオンのピーク比を求め、 Mg^+ の出るより高温においてもこの比率は変わらないと仮定して M/e 26 のバックを M/e 27 のそれから算出した。 M/e 25, 24 のバックは非常に少ないので無視した。

表にみられるように、文献値と今回の測定値は多少の相違があった。われわれの測定にはバックグラウンドの影響に対する評価に若干の不安もあるので、今後とも検討を加えてゆく考えである。

3.1.2 亜鉛 Zn

塩化亜鉛のスペクトルでは、おもなピークは $ZnCl_2^+$, $ZnCl^+$, Zn^+ で、最大ピークは第3図のように $ZnCl_2^+$ であった。試料加熱電流は0.6Aにおいて測定した。Mgのときと同様、加熱温度を高くすると、イオン量は増大するが、急増急減して安定なイオン法が得られなかった。加熱電流を固定して安定イオン流をうるのに約30分を要した。試料板の熱容量を小さくして熱平衡に達する時間を短時間にすることを必要と痛感された。

濃縮Znは東京大学原子核研究所のマスセパレータで得られたものであるが、 ^{64}Zn は天然には約49% 含まれているが、約82% に濃縮されているものである。しかし測定してみると ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn , ^{70}Zn がそれぞれ9.89, 1.52, 6.84, 0.29 含まれている。セパレータで分離したものにしては質量差の大きなものも予想以上に存在しているのは意外であった。測定された ^{66}Zn , ^{67}Zn および ^{68}Zn の相対比が天然亜鉛のそれとほとんど同じである点から、天然亜鉛が侵入したのではないかと考えられる。

混入経路を考えれば、第1にイオン源のメモリ効果、第2にセパレータの集収器の問題がある。このうちメモリ効果については精密な再検討を行なった結果、まったくこの効果はないことが判明した。セパレータにおいてイオンは電荷を失ってそこに付着するが、イオンの衝撃でターゲットの温度が上昇して、再蒸発して他部分に付着することは十分考えられる。その対策としてターゲットを冷却することのほかに、イオンを減速する方法やターゲットの構造を改良することの必要とことが判明したことは測定の意義を十分に発揮したものといえよう。

3.1.3 鉛 Pb

この場合も初めにバックグラウンドによって諸条件の調整を行ない測定に十分な Pb^+ が得られるまで試料板の加熱ヒータを増加させた。その値は1.5A であった。十分なイオン量が得られたら約10分間放置したのち、スペクトルをくり返しとって測定を行なった。

第1表の値は市販の硝酸鉛の値であるが文献値とほぼ一致している。分析結果の再現性はガス分析のものよりいくぶん悪かった。その原因として考えられるものは次の2点である。

第1はバックグラウンドである。一般に200以上にバックグラウンドはないが、試料を有機溶剤で抽出した際にはいった有機物らしいものがバックグラウンドとして若干残ったが、適当な補正法がないので補正を行なえなかった。

第2はイオン量の安定性である。この測定では測定ごとにイオン量が2~3%増加または減少した。ゆえに時間によるイオン量の補正を行なった。これはMg, Znの場合と同様な欠陥であるが、

第3表 アルカリ金属の表面電離法による測定結果

	同 位 体	測 定 値	文 献 値
Li	$^7Li/^6Li$	12.48 ± 0.05	12.48
K	^{39}K	93.19 ± 0.02	93.23
	^{40}K	0.011 ± 0.001	0.0118
	^{41}K	6.78 ± 0.02	6.78
Rb	$^{85}Rb/^87Rb$	2.58 ± 0.01	2.59

第4表 アルカリ土類金属の表面電離法による測定結果

	同 位 体	測 定 値	文 献 値
Mg	^{24}Mg	78.60 ± 0.04	78.60
	^{25}Mg	10.15 ± 0.03	10.11
	^{26}Mg	11.31 ± 0.04	11.29
Ca	^{40}Ca	96.89 ± 0.04	96.97
	^{42}Ca	0.66 ± 0.01	0.64
	^{43}Ca	0.18 ± 0.01	0.145
	^{44}Ca	2.03 ± 0.01	2.06
	^{46}Ca	0.0023 ± 0.0002	0.0033
	^{48}Ca	0.23 ± 0.02	0.185
Sr	^{84}Sr	0.60 ± 0.01	0.56
	^{86}Sr	9.75 ± 0.01	9.86
	^{87}Sr	7.06 ± 0.01	7.02
	^{88}Sr	82.58 ± 0.03	82.56
Ba	^{130}Ba	0.109 ± 0.05	0.101
	^{132}Ba	0.103 ± 0.03	0.097
	^{134}Ba	2.45 ± 0.05	2.42
	^{135}Ba	6.72 ± 0.19	6.59
	^{136}Ba	8.06 ± 0.13	7.81
	^{137}Ba	11.41 ± 0.10	11.32
	^{138}Ba	71.12 ± 0.13	71.66

イオン源の温度をすみやかに一定の温度に上げることと、イオン源の温度が他の条件に左右されにくくすることとは相反する要求が存在し、検討を要すると思われる。安定なイオン電流をうるには試料の温度より他の電極の温度を高くすることが必要である。

3.2 表面電離法による同位体存在比の測定

表面電離形イオン源を用いて前述の各種の分析計^{(5)~(7)} を用いて測定した。アルカリ金属、アルカリ土類金属、クロム族金属の天然同位体存在比の測定結果について述べる。

測定に使用した試料はいずれも特級の市販試薬である。

Li: 水酸化リチウム, 塩化リチウム

K: 水酸化カリ, 塩化カリ, 重クロム酸カリ

Rb: 塩化ルビジウム

Mg: 酸化マグネシウム

Ca: 塩化カルシウム

Sr: 硝酸ストロンチウム

Ba: 塩化バリウム

Cr: 三酸化クロム

Mo: 金属モリブデン (フィラメント)

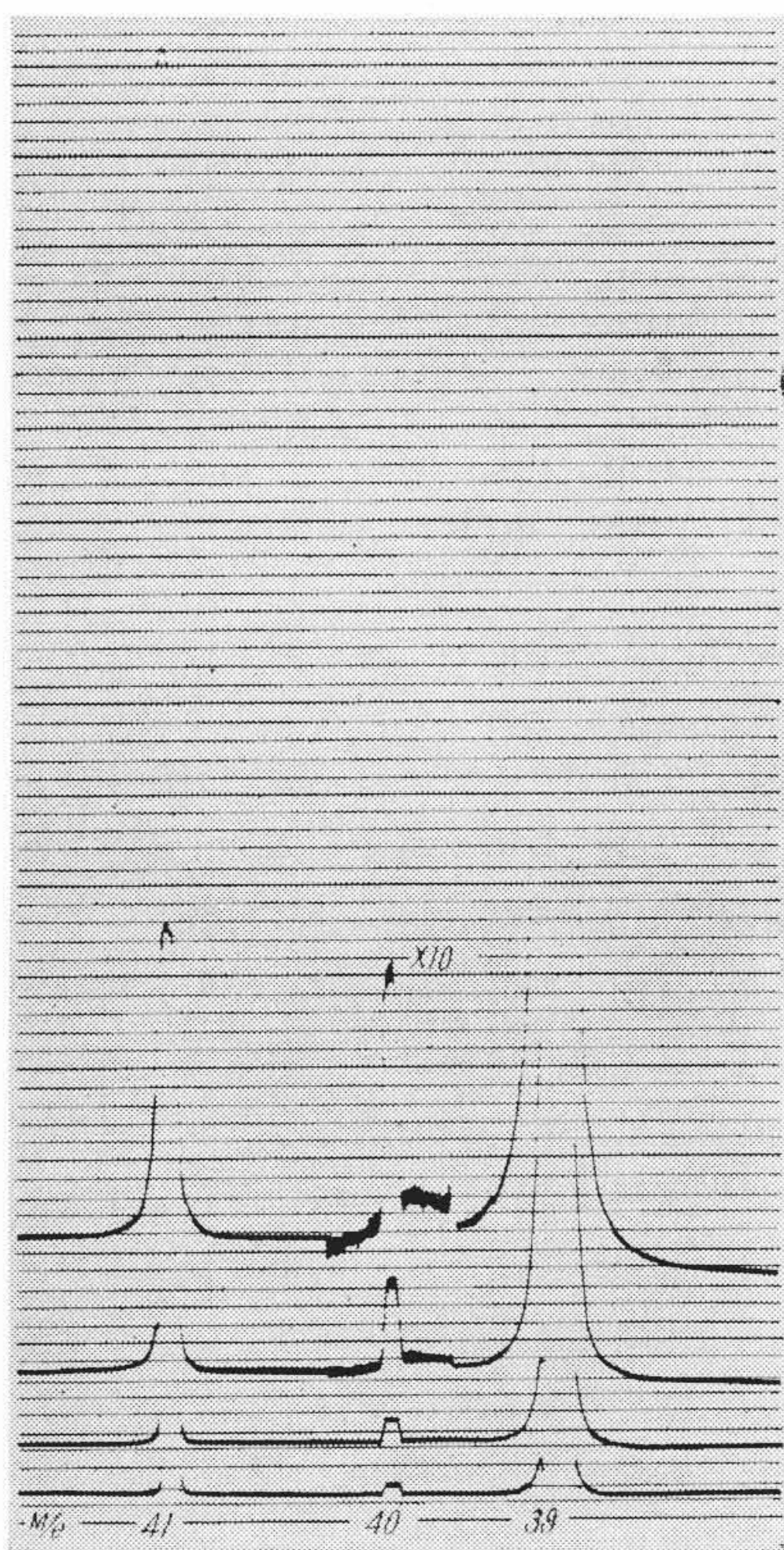
W: 金属タングステン (フィラメント)

U: 硝酸ウラニール1規定硝酸の溶液,
ウラン濃度 10 mg/cc

各試料について天然同位体の存在比を測定した結果を第3~5表に示した。これらの測定はすべてシングルフィラメントおよびトリプルフィラメント⁽⁸⁾の2方式で測定された。またフィラメントはW, Ptが用いられたが、いずれの条件においても測定結果に差違は認められなかった。このうちWとMoは一般にハロゲン化物としてガス試料として測定されているが、ここでは一つの新しい試みとして、フィラメントを溶断するくらいまで加熱したところ、それ自身の表面電離現象として測定可能なイオン量が得られたものであり、従来の文献などに類例のない測定方法を開発したものといえる。

第5表 クロム族金属の表面電離法による測定結果

	同 位 体	測 定 値	文 献 値
Cr	^{50}Cr	4.37 ± 0.03	4.31
	^{52}Cr	83.86 ± 0.08	83.76
	^{53}Cr	9.44 ± 0.09	9.55
	^{54}Cr	2.36 ± 0.03	2.38
Mo	^{92}Mo	15.75 ± 0.02	15.86
	^{94}Mo	9.21 ± 0.09	9.12
	^{95}Mo	15.91 ± 0.07	15.70
	^{96}Mo	16.38 ± 0.11	15.50
	^{97}Mo	9.44 ± 0.02	9.45
	^{98}Mo	23.64 ± 0.06	23.75
	^{100}Mo	9.56 ± 0.05	9.62
W	^{180}W	0.116 ± 0.01	0.112
	^{182}W	26.47 ± 0.12	25.77
	^{183}W	14.27 ± 0.07	14.24
	^{184}W	30.62 ± 0.09	30.68
	^{186}W	28.55 ± 0.12	29.17
U	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	0.00722 ± 0.00005	0.00723

第4図 カリウム同位体のスペクトル
($^{40}\text{K}^+$ の電流約 $6 \times 10^{-14}\text{A}$)

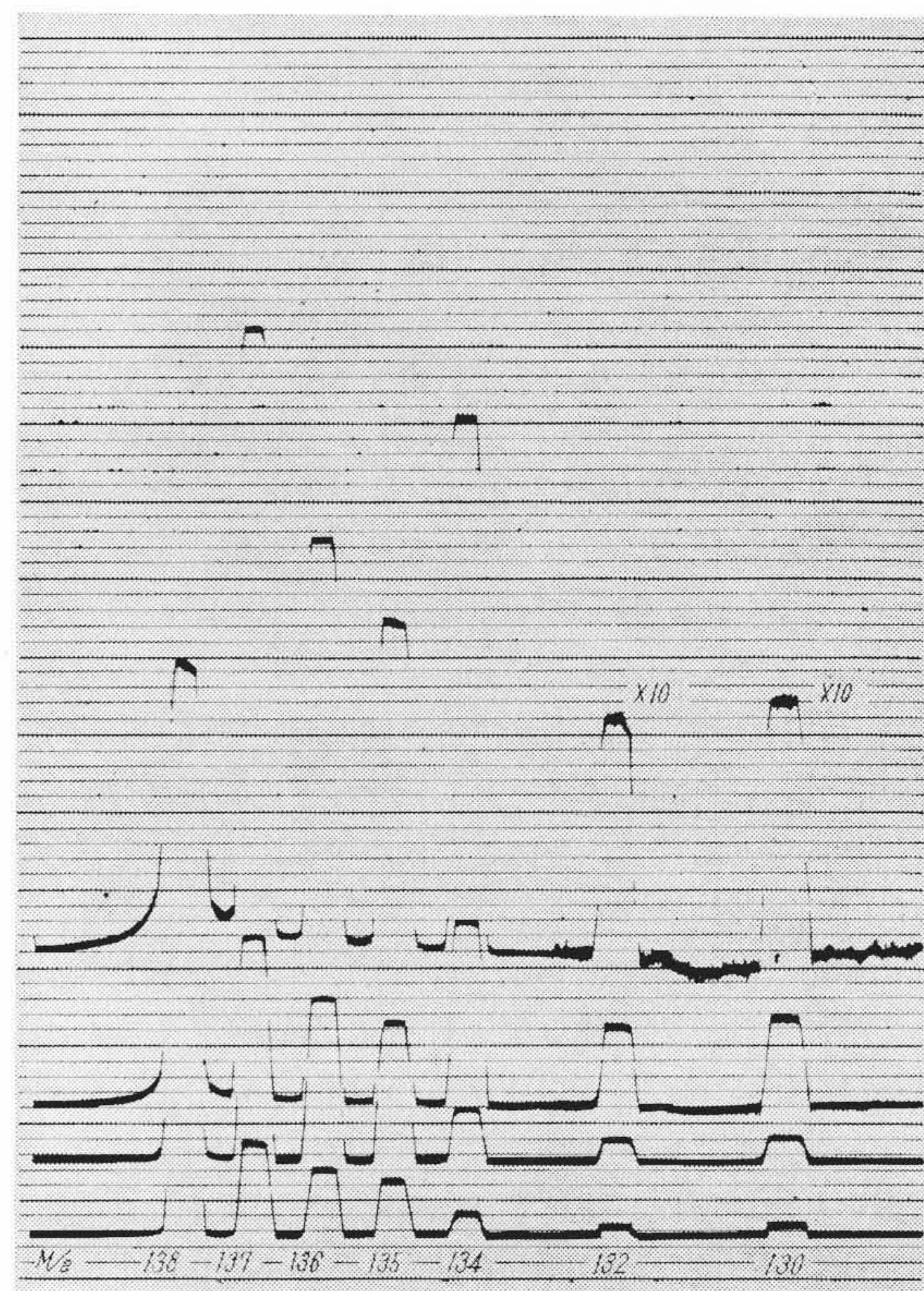
表面電離法で得られたスペクトルの代表的な例として、アルカリ金属中の K, アルカリ土類金属中の Ba, クロム族金属の Mo, U スペクトル写真をそれぞれ第4~7図の写真で示した。各族元素について以下若干述べる。

3.2.1 アルカリ金属元素

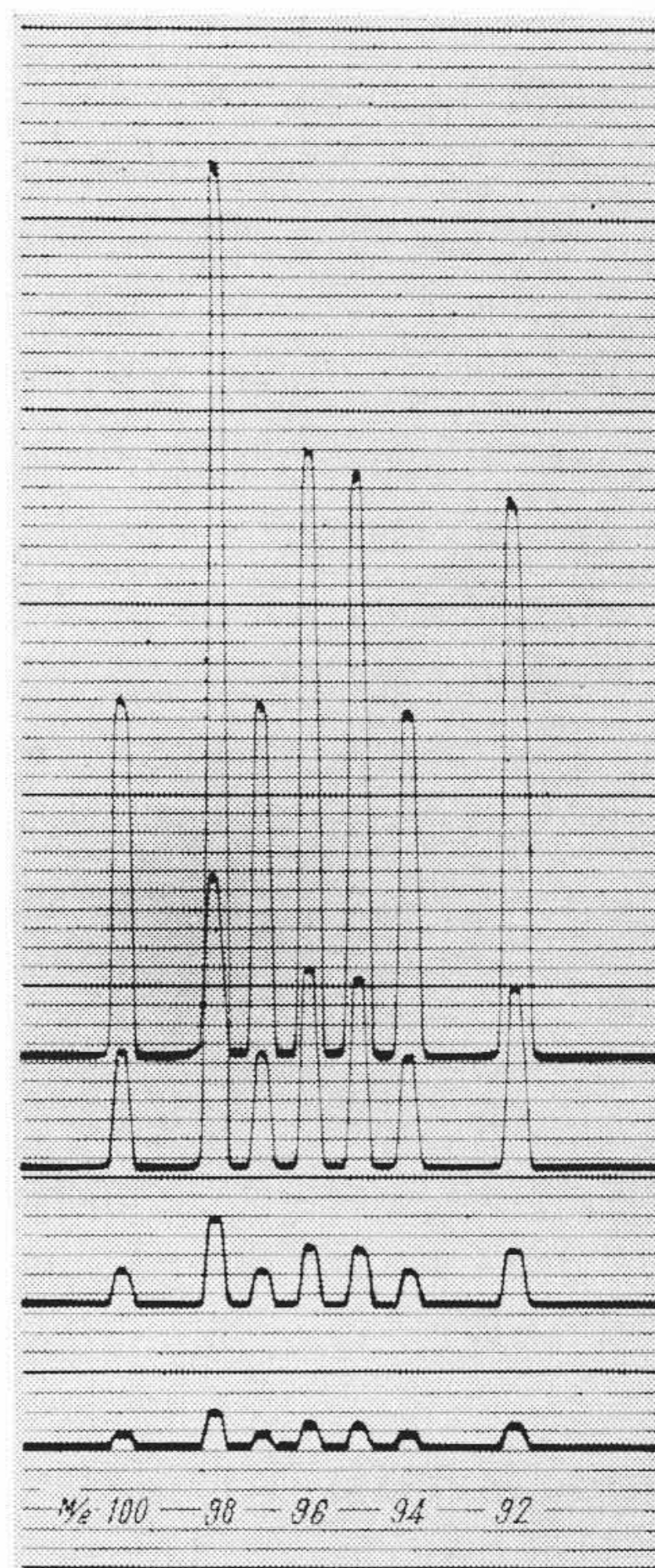
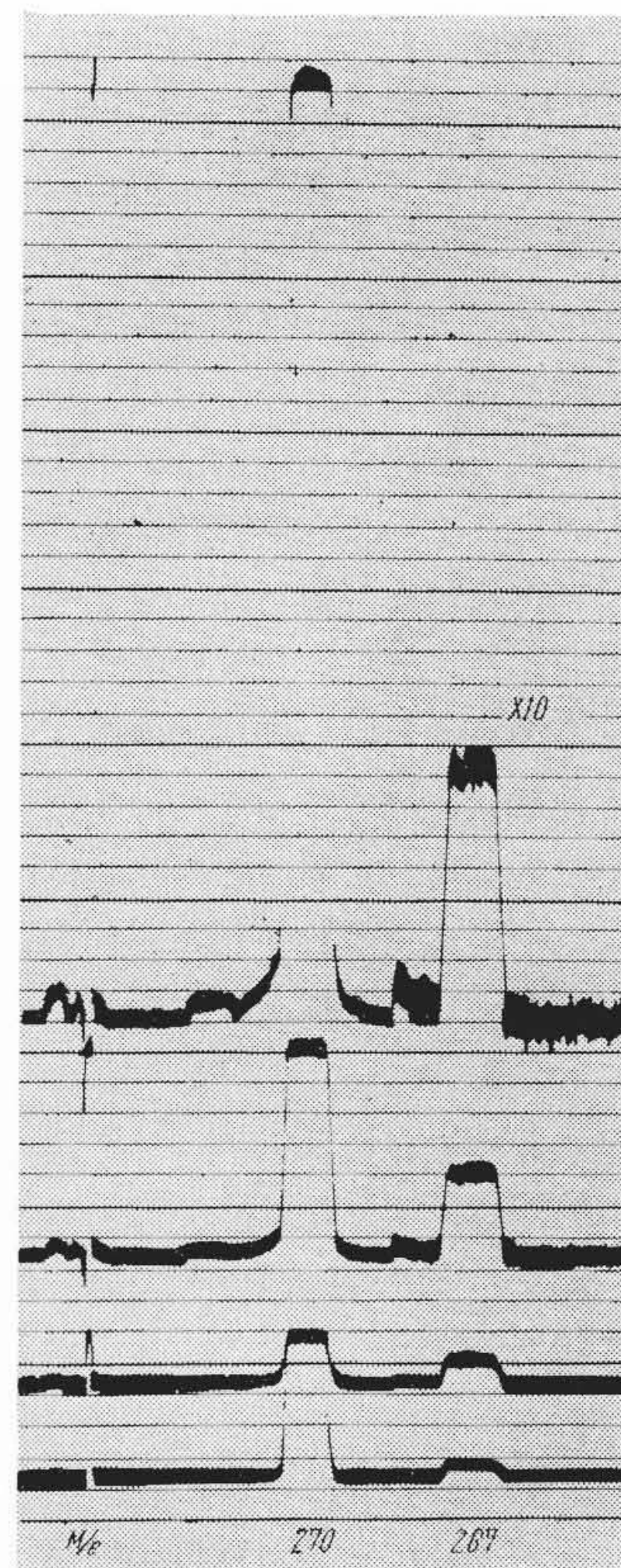
(a) リチウム Li

この実験は RMU-5 形, RMS-3 形質量分析計でシングルフィラメントイオン源で行なった。

Li の天然同位体存在比については多く報告されているが、その値 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ は 12.0~13.0 の範囲に分散している。測定の温度範囲は約 900~2,000°C であった。LiCl の測定で特に興味のあることは安定なイオン電流が約 850~1,200°C および約 2,400°C 以上の二つの温度範囲で得られ、その中間の範囲の温度では非常に不安定になる現象であった。安定なイオン電流の得られる範囲ではいずれも非常によい再現性で第3表の値 12.48 ± 0.05 が得られ、この値



第5図 バリウム同位体のスペクトル

第6図 モリブデン同位体の
スペクトル第7図 ウラン同位体の
スペクトル

をもって Li のよい天然同位体存在比とした。一般に正しいとされる値 12.50 が正しいとすれば、この実験では蒸発に際して現われるといわれる同位体効果はなかったという結果になる。

(b) カリウム K

この測定にはウラン分析用質量分析計と RMS-3 形の分析用を

使用した。多くの報告に示されるように、Kの天然同位体存在比 ($^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$) も 13.0~14.0 の範囲に分散しているが、最も信頼度の高い値として A. O. Nier 氏の値 ($^{39}\text{K}/^{41}\text{K}=13.47$) が認められている⁽¹²⁾。W 線 (0.15 ϕ) のシングルでの測定値は 15 回の平均で $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}=13.75\pm0.02$ で測定中のフィラメント温度は 920°C であった。この方式で $^{40}\text{K}/^{41}\text{K}=0.0016$, ^{40}K の存在度 0.011% (測定温度 1,050°C) が得られた。 ^{40}K ^{124}Ca が含まれるのでないかとの心配があったが、Ca のイオンが生ずるフィラメントの温度は約 1,400°C と高温であるから ^{40}K が検出されるときに ^{40}Ca が混入することはまったくないといってよい結論に達した。

トリプルフィラメントによる測定値も 13.75 ± 0.03 (13 回の平均値) でイオン化フィラメント温度約 1,050°C, 試料フィラメントは温度約 750°C であった。

(c) ルビジウム Rb

Rb の天然同位体測定は比較的広範囲の温度 (約 700~1,500°C) で実施したが、測定値は $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}=2.56\sim2.59$ の範囲内にあった。W フィラメント (断面 0.4 $\times$ 0.05 mm) による値は 2.56 ± 0.02 で測定温度は約 940°C であった。Pt フィラメントでは 2.58 ± 0.01 (20 回の平均) で温度は約 740°C であった。Pt フィラメントでは約 650°C より Rb^+ が検出され、約 940°C で Pb^+ の検出は不安定となった。これに対して W フィラメントでは約 850°C から検出され、比較的高温 (約 1,500°C) まで安定なイオン量が得られた。

3.2.2 アルカリ土類金属元素

(a) マグネシウム Mg

前項で電子衝撃形イオン源で Mg の同位体存在比を測定したが、その際に残留イオンの影響がかなり測定誤差の原因になっていることを示した。もし表面電離法による測定が可能であるならば、炭化水素化合物の影響がなくなり、いくぶんなりとも信頼性の高い値が求められることが考えられた。実際に表面電離法で測定する際は、相手原子の電離電圧 ($\text{Mg}=7.6\text{ eV}$) ならびに与えられた温度における蒸気圧が検出イオン流を決める最大因子と考えられるが、マグネシウムについてはかなりの困難が予想されたが、とにかく実験してみた。

MgO を試料としたが、 Mg^+ の検出される温度が高く (約 1,500°C 以上)、安定な測定を行なうのに他の同族原子イオン (Ca^+ , Sr^+ , Ba^+) より苦労した。試料はむしろほかのものから判断して MgCl_2 が望ましかったが、試みとして $\text{MgO}+\text{LiCl}$ の混合試料で行なったが、 MgO 単独のものに比べていくらか測定は容易であった。

不純物としては W 中の ^{23}Na , ^{27}Al が Mg 同位体の前後に出るので、フィラメントの熱処理を慎重にして誤認のないように注意した。

(b) カルシウム Ca

Ca の測定に際して $^{40}\text{K}^+$ の影響を考慮する必要があるが、フィラメントを十分熱処理して Ca^+ の測定温度で K^+ が十分少なければ ^{40}Ca に対する ^{40}K の重量は無視してよいと考えた。

存在度 0.0033% の ^{46}Ca の測定は、他の同位体を基準として求めた。種々の温度 (約 1,400~約 1,700°C) 範囲で求めた他の同位体存在比が不変であったことから、 ^{46}Ca を測定する温度 (約 1,700°C) でもこれらの比が変わらないとして算出した。

(c) ストロントリウム Sr

天然の Sr 中には数%の Rb が含まれると報告⁽¹³⁾ されている。今回の測定も Sr の測定温度 (約 1,500°C) で Rb^+ が認められた。 Sr^+ の検出されない温度の範囲 (約 1,300°C 以下) において求めた $85/87=2.57\pm0.02$ で、 $^{88}\text{Sr}^+$ (存在度は 82.6%) がわずかに検出された温度の $85/87$ も 2.57 であったから Rb がはいっていると判断した。つまり $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ の値がちょうど 2.57 であるからである。

(d) バリウム Ba

Ba の測定で ^{130}Ba と ^{132}Ba の存在度に十分注意して実験した。第 5 図は W フィラメントによるスペクトルであるが、この図のように明らかに $^{130}\text{Ba}>^{132}\text{Ba}$ の結果を得た。この傾向は A. O. Nier 氏の傾向を支持するもので、P. A. Akishin⁽¹⁴⁾ 氏の傾向 $^{130}\text{Ba}<^{132}\text{Ba}$ とは逆であった。

Pt フィラメントでは安定なイオンを長時間得られず、比較的存在度の小さい $^{130}\text{Ba}^+$, $^{132}\text{Ba}^+$ は定量分析するには十分な量は検出することができなかった。

使用した装置はウラン分析用質量分析計である。

3.2.3 クロム族金属元素

(a) クロム Cr

Cr の測定は RMS-3 形およびウラン分析用質量分析計を使用した。この実験ではフィラメントの交流加熱を検討したが、直流同様たいしたイオン電流の変動なく比較的安定なイオン流が得られた。

両装置による誤差も非常に小さく良好な結果が得られた。

(b) モリブデン Mo

いままでの報告では電子衝撃法 (試料 Molybdenum hexacarbonyl) を使って測定しているが、われわれは Mo 線自身を試料として表面電離法をあえて行なってみた。

0.15 ϕ の Mo 線を 0.3 ϕ の心に 25 回巻き、交流加熱で約 2,000°C より Mo^+ の分析を行なった。第 6 図は 2,000°C の Mo スペクトルである。これから明らかなように $^{92}\text{Mo}<^{95}\text{Mo}$ の傾向を示し、逆の傾向の文献値もあるが、これは G. E. Valley 氏らの結果を支持するものである。

(c) タングステン W

われわれは W リボン ((0.4 $\times$ 0.05 mm) 自身を試料とし、Mo の場合と同様表面電離法で分析を行なった。測定中の温度は約 2,700~2,800°C で Mo の場合より高温である。 $^{180}\text{W}^+$ (約 0.12%) のピークを十分に振らすように温度を高くすると約 3,000°C では昇華が激しく安定な W^+ が得られなかった。

(d) ウラン U

使用した装置はウラン分析用質量分析計である。

シングルフィラメントで得られるイオン群は UO_2^+ , UO^+ , U^+ であるが、測定しやすさから UO_2^+ より $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ の天然存在比を求めた。測定条件によっては UO^+ のほうがより安定であるという報告もある。

トリプルフィラメント方式では測定されるイオン群の量は $\text{UO}_2^+=\text{UO}^+\ll\text{U}^+$ の順で、 UO^+ , UO_2^+ ではあまり小さくて存在比は測れなかった。質量が小さい U^+ で測定ができるのでシングルフィラメントに比べて容易ではあったが、他の元素の測定と比較すれば試料フィラメントの温度調整は比較にならぬほど困難であった。測定温度が 2,000~2,700°C くらい (イオン化フィラメント) でかなり高温のために調整がむずかしかったといえよう。

測定結果については第 3~5 表にみられるように再現性もよくまた今日までに得られている文献値⁽¹²⁾ ともかなりよく一致しており、十分満足される結果であると考えられる。しかし今回の測定において、各試料についての測定回数は数 10 回以下である。文献値として同位体の存在量として測定されたものの報告によれば、測定回数は数 100 回であり、その点ではまだ測定は十分ではないが、われわれの今回の数少ない測定でも、かなり再現性のよい値が得られたことは、今回使用した装置と方法が十分同位体存在度の測定に適したものであるといえると考えられる。今後とも十分なデータを積み重ねてゆきたいと考えている。

また、今回の天然同位体の存在比測定で特に着目したのは存在

度が0.1%以下のもので、今回の測定も $^{40}\text{K}=0.011\%$ 、 $^{46}\text{Ca}=0.0023\%$ 、 $^{130}\text{Ba}=0.109\%$ 、 $^{132}\text{Ba}=0.103\%$ 、 $^{180}\text{W}=0.116\%$ で一応妥当な値を得た。存在度の小さいものの測定は困難ではあるがたとえば $^{235}\text{U}=0.72\%$ の測定よりも $^{40}\text{K}=0.01\%$ 、 $^{46}\text{Ca}=0.0023\%$ の測定のほうが容易であったことはイオン化の機構と関連すると考えられる。

天然存在比が測定者により異なった傾向をもつ ^{130}Ba 、 ^{132}Ba 、 ^{92}Mo 、 ^{95}Mo などについては特に慎重に測定し種々の温度範囲で測定したが、明らかに $^{130}\text{Ba}>^{132}\text{Ba}$ 、 $^{92}\text{Mo}<^{95}\text{Mo}$ の結果が得られた。

4. 結 言

以上いくつかの元素の同位体存在比の測定について電子衝撃法、表面電離法を用いた結果についてその概略を述べたが、紙面の都合で十分詳細にわたって述べることはできなかったのは残念である。

今回の報告では3種の質量分析計を用いた測定結果を述べたが、同一試料を別の分析計で比較測定する機会がなかった。各分析計がそれぞれ特性も違うので、特にLiなどのように質量数の小さい元素における同位体効果の有無などの検討を含めて、今後何台かの分析計により同一試料を測定して比較検討してみたいと考える。また表面電離の現象そのものにもいろいろ未知の興味のある問題があるので実験をさらに発展させてゆきたい所存である。

存在度の小さい同位体では測定誤差が大きくなるのはやむをえないものであるが、これも装置のより高感度化によって、さらに高性能の装置を開発してゆきたいと考えている。

終わりに本研究は中央研究所副所長只野博士の適切なご指導のもとに行なわれたものである。また装置の設計、実験結果などについて多くの有益なご討論をくださった大阪大学緒方教授、大阪府立大学早川教授、東京都立大学鹿又教授にここに厚くお礼申しあげる。

参 考 文 献

- (1) Dempster, A. J.: Proc. Amer. Phil. Soc., 75, 755 (1935)
- (2) Dempster, A. J.: Phys. Rev., 11, 316 (1918)
- (3) 大村ほか4名: 質量分析 14, 56 (1960)
- (4) 大村ほか4名: 質量分析 13, 71 (1959)
- (5) 森戸ほか6名: 質量分析 13, 23 (1959)
- (6) 肥后ほか7名: 質量分析 8, 2 (1957)
- (7) 野田, 小池: 日立評論 41, 7 (1959)
- (8) 津山ほか4名: 質量分析 11, 39 (1958)
- (9) 岡本ほか6名: 分析化学 8, 171 (1959)
- (10) 岡本ほか5名: 分析化学 8, 445 (1959)
- (11) 岡本ほか2名: 質量分析 12, 56 (1959)
- (12) Rev. Mod. Phys. 30, 585 (1958)
- (13) H. E. Duckworth: "Mass Spectroscopy" Cambridge Univ. Press (1958)
- (14) P. A. Ashikin, et al: Zhur, Fiz. Nauh SSSR 30, 1387 (1956) Chem. Abstr. 51, 6385f (1957)

1962

日

立

No. 9

・秋 来 ぬ と……………高 橋 圭 三
 ・噴 水 の 話
 ・空 へ の び る 駐 車 場
 ・レ ジ ャー と 冷 房
 ・近 代 都 市 を 清 掃 す る
 ・山 陽 線 の 電 化 に 活 躍 す る シ リ コ ン 整 流 器
 ・地 面 の 下 の テ レ ビ 中 継 局

・セ ラ ミ ッ ク の 花 形
 ・親 子 プ ー ム 方 式 で 機 動 力 倍 増
 ・電 線 百 話「第21話」 停 年 延 長 の 長 命 術
 ・明日への道標「川崎製鉄千葉製鉄所納 220 t 転炉用レー
 ドルクレーン」
 ・ハイライト「日立電気大工の塗装に日立電気プレーヤ」

発 行 所 日 立 評 論 社

東京都千代田区丸の内1丁目4番地
 振 替 口 座 東 京 7 1 8 2 4 番
 東京都千代田区神田錦町3丁目1番地
 振 替 口 座 東 京 2 0 0 1 8 番

取 次 店 株 式 会 社 オ ー ム 社 書 店

特 許 の 紹 介

特許第274146号(特公昭35-11822)

牟 田 明 徳

窒 化 ホ ウ 素 の 製 造 法

従来窒化ホウ素の製法としては、(1)ホウ砂と塩化アンモンを加熱するもの、(2)酸化ホウ素をアンモニアガス中で加熱するもの、(3)三塩化ホウ素とアンモニアをガス状で作用させるものなどがあるが、(1)の反応は収率がきわめて悪く、(2)の反応は、酸化ホウ素をあらかじめ多孔性たけ積物にするため酸化ホウ素の倍量の磷酸ソーダを添加する必要がある、(3)の反応は原料の三塩化ホウ素の製造に多くの工程を要し、高価となるなどの欠点があった。

本発明は、ホウ砂と塩化アンモンの混合物を、アンモニアガス中で800℃以上の温度で加熱して得られる生成物を、水中において処理して不純物を除去して窒化ホウ素を得るものであり、(1)の方法の収率が理論値の75%であるのに対し、本発明の方法は95%にも達し、(2)の方法のように添加物を必要とせず、製造工程が簡単でしかも原料が安価であるので、製品価格を従来のものの十分の一程度になしうるものである。

(岩田)