綜説と解説

光学スペクトル法による同位体比の測定

中島 篤之助*・高橋 正雄*

(昭和 38 年 10 月 1 日受理)

Spectro-Isotopic Analysis

Tokunosuke NAKAZIMA and Masao TAKAHASHI

(Japan Atomic Energy Research Institute)

1. は し が き

同位体の存在比を測定する方法は、それぞれの核種により多くの異なった方法が用いられ得る。原子炉燃料として重要なウランの場合について、その同位体、 ^{238}U 、 ^{236}U 、 ^{235}U 、 ^{234}U 、 ^{233}U 等の存在比を決定するのに使用できる方法を列举すると以下ようになる。

- (1) 質量分析法 { UF_6 を用いる気体質量分析計
表面電離型の固体用質量分析計}
- (2) 光学スペクトル法
- (3) γ -線スペクトル分析法
- (4) 中性子放射化法
- (5) 遅発中性子を計測する方法
- (6) α -波高分析計を用いる方法
- (7) ^{235}U の fission counting による方法

これらの多くの方法のうちで現在までのところ、もっとも精確度の高いのは質量分析法であり、光学スペクトル法がこれに匹敵する精度を有している。光学スペクトル法の質量分析法より優れている点は、多数の試料を迅速に処理し得る点にあり、後に述べるように同位体比の測定を日常的に処理しなければならない原子力関係の施設では、光学スペクトル法の適用が現実に行なわれて多くの成果をあげている。

このような事情を背景として Spectro-Isotopic Analysis に関する研究はきわめて盛んに行なわれているし、今後むしろ迅速性という特徴を発揮して質量分析法にとつて代りつつあり、質量分析法はそのための標準を供給するといった役割を果すようになるであろう。

わが国では同位体比の測定が工業的な意味で必要とな

っていないためもあり、完全に分離された各種の同位体入手することもあまり容易ではなかったといった事情のために、光学スペクトル法による同位体比測定への関心は原子力関係者以外には十分ではないように思われる。同位体比測定といえば質量分析というイメージを少し変えていただく位のつもりで、現状の紹介を試みることにした。

分光学者が微細構造の一種としての同位体シフトに関心を持ったのは、ずいぶん古いことである。

A.S. Russell および R. Rossi¹⁾ が放射性同位元素のスペクトル中に差異を見出そうと試みたのは 1912 年にさかのぼるが、同位体シフトが確認されたのは L. Aronberg²⁾ が鉛の同位体スペクトルに $4.3\text{ m}\mu$ の波長差を見出した 1918 年であろう。この分野におけるパイオニアである H. Schüller が繊細なスペクトルを得るため Hollow cathode tube³⁾ を研究したのも 1920 年から 30 年代にかけてのことであるし、有名な H. C. Urey⁴⁾ による重水素の発見も 1932 年のことである。1936 年には Fabry-Perot 干渉計を用いて鉛の同位元素組成が決定されている⁵⁾。しかしその後は物理学の中心テーマが核構造に移つたためであろうか、最近に至るまで研究は活発ではなかったようである。

- 1) A.S. Russell, R. Rossi: *Proc. Royal Soc. (London)*, **87**, 478 (1912).
- 2) L. Aronberg: *Astrophysical J.*, **47**, 96 (1918).
- 3) H. Schüller, H. Gollnow: *Z. physik*, **93**, 611 (1935).
- 4) H.C. Urey, F.G. Brickwedde, G.M. Murphy: *Phys. Rev.*, **40**, 1 (1932).
- 5) J.L. Rose, R.K. Stranathan: *Phys. Rev.*, **49**, 916 (1936).

* 日本原子力研究所東海研究所，茨城県那珂郡東海村

最近リバイバル的にこの分野の仕事が多く発表されるようになったのは、1) 同位体分離技術の進歩により多数の純粋な同位体が得られるようになったこと。2) 光電測光技術や高分解分光器の発達と繊細なスペクトルを与える光源の研究の進歩といった実験手段の充実によるものである。同時にプルトニウムなどの超ウラン元素の発見や核構造の研究手段として光学スペクトルの微細構造の研究の有用性の再認識、同位体分析の必要などがその背景となっている。かくして最近多くの元素について同位体シフトが再測定され、多くのデータが収集されつつある。しかしこれについてはこの解説では触れないことにする。同様に同位体シフトの理論の進歩についても除外することとする。リバイバル的な分野ではあるが、歴史的な発展を追うことも割愛して現状の紹介に限定することにした。

2. 光学スペクトル法

同位体比測定に利用できるスペクトル分析法は次のように分類することができる。

- (1) 原子スペクトルを利用する発光分光分析法
- (2) 分子スペクトルを利用する発光分光分析法
- (3) 赤外吸収を利用する方法
- (4) 原子吸収分析法

これらについて順次概説的なことを述べて、特徴的な問題を明らかにしよう。具体的な応用例の詳しい説明は5.において述べることにする。

1. 原子スペクトルを利用する発光分光分析法

分析法としての原理は通常の発光分光分析法と変りはない。必要なことは測定しようとする同位体に特有なスペクトル線が存在し、それが他の同位体に属する線によって妨害されないほど十分離されていることである。スペクトル線に同位体シフトが現われるのは optical electron に対する原子核の相互作用にもとづく。軽元素の場合には、それはいわゆる「質量効果」であり、重元素の場合には“nuclear volume effect”である。hyperfine structure の小さい十分に分離した同位体シフトを与えるスペクトル線が、周期律表の始めに位置する元素と、終りに位置する元素に対して存在することは原子力工業にとつては大変幸いなことである。いうまでもなく核燃料として重要なウランやプルトニウム、減速剤、冷却剤として重要な水素、リチウムなどの同位体シフトは相対的に最も大きいことになるからである。Table 1 にそれらの実際の大きさを示しておく。しかしながら、これらを分離するためには a) 分光器の分解能

Table 1. 同位体シフトの例

同 位 体	λ (Å)	同位体シフト (Å)
^3He , ^4He	5015.7 3888.6	0.213 0.212
^6Li , ^7Li	6707.8 5484.7	0.160 0.342
^{10}B , ^{11}B	2497.7 3451.4	-0.010 0.104
^{12}C , ^{13}C	2478.5 2836.7	-0.009 -0.049
^{14}N , ^{15}N	9629.6 8242.5	0.052 0.041
^{16}O , ^{18}O	8446.4 7157.4 4233.3	0.100 0.056 0.084
^{35}Cl , ^{37}Cl	4810.1	0.008
^{36}Ar , ^{40}Ar	7117.0 4510.7	0.009 0.010
^{39}K , ^{41}K	7699.0	0.005

を上げることと、b) 光源内でスペクトル線巾を広くする様々な原因を小さくするために多くの進歩が必要であったのはいうまでもない。これらについては 2, 3 で触れることにしよう。

発光分析法による同位体比の測定が通常の発光分析と較べて特徴的なことがある。それは各同位体比測定に用いられるスペクトル線は、同位体の相違によつては互いに 1 mV 位しか異なっていないエネルギー準位間の遷移から生じている。同位体のあらゆる物理的-化学的性質は酷似しており、光源中の挙動も酷似しているであろう。すなわち各同位体は互いに理想的な内標準となつてゐる。このことはスペクトル線強度測定の再現性の限界まで分析精度を高めることができ、質量分析に匹敵する精度が得られる根拠となつてゐる。

2. 分子スペクトルを利用する発光分光分析法

同位体シフトは一般に分子スペクトルの方が大きい。したがつて原子スペクトルにおけるシフトが非常に小さい元素に対してはこの方法の適用が試みられている。たとえばリチウムの原子スペクトルではシフトは 0.154 Å にすぎないが ^6LiH と ^7LiH の帯スペクトルのシフトは 3 Å もある。しかし分子の発光スペクトルの強度は一般に弱く、発光させるためには巧妙な技術を必要とする。

気体の場合には無電極高周波放電が利用できる。その他の場合にはハロゲン化物を用いるか、またはハロゲン

Table 2. 分子スペクトルを用いた同位体比の測定

同 位 体	使用した band	波 長	励 起 法	文 献
$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$	Swan C_2	4737 Å 4744 Å	高周波無電極放電	{ A. N. Zaidel', et al.: "Emission Spectral Analysis of Atomic Materials" (1960) Moscow
$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$	CO	4123.6 Å	"	
$^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$	CuCl	{ 4412.4 Å	"	{ J. K. Brody, F. S. Tomkins: Proc. Second UN Int. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genova Vol. 28, 639 (1958)
$^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$	CuCl		"	
$^6\text{Li}/^7\text{Li}$	{ ^6LiH ^7LiH }	{ 4002.1 4001.7 4001.7 }	H ₂ -He 気流中で Li ₂ SO ₄ をアーク (DC 6A)	{ V. A. Fassel, H. J. Hettel: Spectrochim. Acta 7, 175 (1955)
$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	N ₂	2nd positive band	1.5 mmHg, N ₂ or NO ₂ 2450 MC	{ H. P. Broida, M. W. Chapman: Anal. Chem. 30, 2049 (1958)

化物が放電管内の化学変化により生成するような方法が考えられる。

しかしこれらの過程を安定に管理することは難しく、十分な精度は得られにくい。若干の例をここであげておく。(Table 2 参照)

3. 赤外吸収を利用する方法

重水の赤外吸収スペクトルを利用して重水濃度を管理することは、重水原子炉の管理に一番広く使われている。

原研の JRR-2* では日本分光工業および日立製作所の 2 台の赤外分光計が使用されている⁶⁾。また本誌にも谷口氏の報文⁷⁾ がすでに発表されて、他にも多数の報告がある⁸⁻¹¹⁾。赤外線分光計ではなくて赤外線分析計もこの目的に使用されている。

4. 原子吸収分析法

原子吸収分析法が同位体比測定に利用できるだけでなく、高分解能分光器を必要としないという利点があることは、すでに Walsh¹²⁾ がこの方法を提案した時に述べている。

たとえば A および B なる同位体混合物があつたとき、光源のホローカソードを A だけで作り、その光を A および B の混合原子蒸気中を通過させれば吸収は A についてだけ生ずる。完全に分離された同位体でホローカソード

を作ることができなくとも、組成の異なる二組のホローカソードを作れるなら同様に可能である。

問題は、1) 安定なホローカソードランプを作ること、2) 十分な密度を有する原子蒸気を生成することにある。

5) において A. N. Zaidel' らが ^6Li と ^7Li を測定した例をあげておく。この場合には原子蒸気を作ることとは比較的容易であるが、安定なホローカソードランプを作ることが難しい。非水溶媒中の電着法によつてこの問題が解決された。これに対しウラン、プルトニウムなどについては原子蒸気を安定に作ることが難しい。原子吸収分析法はシフトの小さい周期律法の間中に位置する元素に対して極めて有用であるはずであるが、その可能性はほとんど追求されていない。

3. 分光装置について

同位体シフトの大きさは Table 1 に示されているように非常に小さく、また 4. で述べるように光源内でさまざまな原因によりスペクトル線が拡がりを出す。したがって Spectro-Isotopic Analysis に用いられる分光装置のいわゆる "Instrumental resolution" に対する要求はかなりきびしい。Instrumental resolution を決定するものは background あるいは散乱光強度、光学系の開きの回折効果、有限なスリット巾を利用することによる線巾の拡がり。回折格子の欠陥や干渉計の場合には二次反射にもとづくゴーストやその他の異状線などである。これらの要因が詳細に検討され、除去された分光系が必要となる。さらにつけ加えると、分光学のための研究と異なり工業的な迅速分析 (少なくとも質量分析より迅速) に使用しようとするれば、明るいことが必要欠くべからざることとなる。

以上のような要求をみたすものは、1) Echelle 効果を利用して特定次数にエネルギーを集中できるように blaze され高次回折角にセットされた回折格子分光器、

* JRR-2; Japan Research Reactor 2 (90% 濃縮ウラン重水減速)。

- 6) 日本原子力研究所報告 JAERI-1024 (1962)。
- 7) 谷口 薫: 分光研究, 11, 172 (1963)。
- 8) J. L. Bancroft, J. M. Hollas, D. A. Ramsay: *Canad. J. Physics*, 40, 322 (1962)。
- 9) J. Barrett, A. L. Mansell: *Nature, London*, 187, 138 (1960)。
- 10) R. N. Jones, M. A. MacKenzie: *Talanta*, 3, 356 (1956), *ibid.*, 7, 124 (1960)。
- 11) J. Lecompte, E. Roth, M. Ceccaldi: *Angew. Chem.*, 66, 57 (1954)。
- 12) A. Walsh: *Spectrochim. Acta*, 7, 108 (1955)。

Fig. 1. 近接線の強度と分解能の関係

2) Echelle 分光器, 3) Fabry-Perot 干渉計がある。

これらについて述べる前に線強度が変化することによって測定可能な同位体比の範囲がどう変るかについて考えておく必要がある。Fig. 1 の (a) は二つの同位体スペクトルのピーク強度が等しく, Rayleigh criterion による分解能の限界の場合を示している。これは室温における低圧水銀灯を Fabry-Perot で観測した例である¹³⁾。(b) は強度の比が 0.5 になり, (c) は 0.1, (d) は 0.0 の場合を示している。同位体組成によつて必要とする分解能は Rayleigh criterion と波長差から計算されるよりずっと大きくなる。たとえば, 等強度の ^{235}U と ^{236}U (Fig. 6 参照) を分解するに最低必要な分解能は 42,000 であるが, ^{236}U が 1% 位だとすると所要分解能は少なくとも 100,000 以上になる。 ^{236}U の測定は原子炉がどれだけの出力で運転されたかを知る最良の方法である。なぜならば ^{236}U は ^{235}U の burn-up の約 16% の割合で燃料内に生成するからである。

しかしこの方法を天然ウラン炉の場合でしかも燃焼率の低い場合にも適用することが現状では困難であるのは以上のような考察から明らかであろう。M.R. Skidmore と G.E. Peterson¹⁴⁾ は 1.5~3.0% の ^{236}U を $\pm 0.2\%$ の再現性で測定した。J.B. Marling¹⁵⁾ は Jaco の Ebert 型回折格子分光器の 6 次のスペクトルを用い 1% 領域の U^{236} を測定し (理論分解能 270,000) 0.5% 位が測定可能の下限であつたとのべている。

- 13) P.M. Griffin, J.R. McNally, Jr.: Document Y-345 Carbide, Carbon Chem. Corp., Y-12 Plant, Oak Ridge, Tenn. (1949).
 14) M.R. Skidmore and G.E. Peterson: USAEC ORNL-2028 (1955).
 15) 文献 60) を参照。

3.1. 回折格子分光器

Fig. 2 の (a) は G.H. Dieke¹⁶⁾ が大型回折格子分光器を用いて撮影した水素の同位体のスペクトラムである。(b) は Oak Ridge で McNally 等が撮影したもので

Fig. 2 (a). 高分解能下で得られた H_α , D_α , T_α のスペクトログラム (Dieke による) Fig. 2 (b). ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U を含む試料の 4244A のスペクトログラムを高分解能下で撮影した写真

- 16) G.H. Dieke: Annual Rev. Nuclear Science Vol. 1 (1952).

Fig. 2 (c). ^{233}U , ^{235}U , ^{238}U の種々の濃度のウラン試料を撮影した初期の頃のスペクトログラム A は $4241.67\text{\AA}$, B は 4244.37
 (1) ^{238}U , (2) $^{235}\text{U} + ^{238}\text{U}$, (3) ^{235}U , (4) $^{233}\text{U} + ^{235}\text{U}$, (5) ^{233}U , (6) $^{233}\text{U} + ^{238}\text{U}$

Jaco の Ebert Spectrograph の 14 次を用いたものである。(c) は L.E. Burkhart¹⁷⁾ らが種々の濃度のウラン同位体の分析を行なった時の写真である。10年前の写真に比べると回折格子分光器の性能の進歩は素晴らしいものであったことがわかる。ところで写真測光法ではなくて光電測光法を使うとなると、結像面で大きな 2 ケの photomultiplier に入射させるか、またはスペクトルを走査する方法を工夫しなければならない。

Fig. 3 は Saunderson¹⁸⁾ が用いた beam splitter を示している。R. Orrell¹⁹⁾ は特別に設計したエバート型分光器の反射鏡を機械的に振動させる方法を述べている。

17) L. E. Burkhart, G. L. Stukenbroeker, S. Adams: *Phys. Rev.*, **75**, 83 (1949).

18) J. L. Saunderson: *Talanta*, **6**, 63 (1959).

19) R. Orrell: U.K. At. Energy Authority, Prod. Group, P.G. Repts., **160**, (1960).

Fig. 3. 接近したスペクトル線を分離する beam-splitter

この外にもシリンドレンズを用いる方法²⁰⁾ や fibre optics を利用することが可能な方法²¹⁾ として考えられる。平面格子の回転によって容易に高次スペクトルが得られるエバート型分光器は、回転しないように固定すること、すなわち測光系の安定性を保つために分光器全体の構造設計に注意を払う必要がある、また収差を小さくするよう特別の考慮を払う必要がある。

同位体分析を直読方式で行なおうとする場合にはパッシェ・ルンゲマウントやイーグルマウントが常用されているようにみえる。

3.2. エシェール分光器

同位体シフトの分光学的研究のためにはエシェールの高分解能と、広い範囲を同時に測定できるという長所は特筆すべきものであろう。とくに超ウラン元素のように試料がきわめて貴重であるような場合にはとくにそうである。しかし光電測光系を装着することにはかなり困難があるように思えるし、将来の開発にまつべき点が多いように考えられる。

3.3. Fabry-Perot の干渉計

高分解能を得ることが容易で、かつ明るいことは Fabry-Perot 干渉計の利用をますます盛んにしている。干渉膜についても ZnS -氷晶石の多層膜、 Sb_2O_3 -氷晶石の多層膜など、いろいろな物質が研究されている。圧力掃引、その他によつて波長を走査して測定しなければならないので、その時間の間は光源が安定していなければ、

20) F. R. Scott, et al.: *Rev. Sci. Instrum.*, **33**, 101 (1962).

21) L. Bovey, A. H. Gabriel: *Spectrochim. Acta*, **18**, 63 (1962).

Table 3. Doppler 効果で決められる分解能の限界

元 素	Atomic beam 10K	Liquid N ₂ 77K	室 温 300° K	焰光源 1500° K	Arc source 5000° K	
¹ H	0.45	0.16	0.08	0.04	0.02	表中の数字は $R \times 10^{-6} = 1.4 \sqrt{\frac{M}{T}}$ を示す。 M: 原子量 T: 絶対温度
⁴ He	0.88	0.32	0.16	0.07	0.04	
⁵⁶ Fe	3.30	1.10	0.60	0.26	0.15	
¹¹² Cd	4.70	1.70	0.85	0.38	0.21	
²⁰² Hg	6.30	2.30	1.10	0.51	0.28	
²³⁸ U	6.90	2.50	1.30	0.56	0.31	

2 で述べた理想的な内標準であるという特徴を失うことになる。

J.K. Brody²²⁾ らは、チョッパーと同期整流方式の測光回路を使用して一種の内標準化を行なっている。もう一つは電磁掃引その他の高速掃引を行なうことである。わが国でも大工試の浦野氏らによつてエタロンをこの方面に用いる研究が行なわれており、すぐれたエタロンが開発されている。今後の発展が期待される。

Fabry-Perot のもう一つの特徴は光電測光に本来適していることであろう。

明るい撰択性のよい干渉膜フィルターを前段分光器に使い、電磁掃引などで高速掃引される Compound Fabry Perot Interferometer は Spectro-Isotopic Analysis の分光装置の本命になるだろうと考えるのは著者一人ではあるまい。

応用例については 5 で述べることにしよう。

4. 光源の問題

Table 3 にドップラー拡がりにより限定される分解能を示した。したがって可能な限り低温の光源が有利であることは明らかである。また圧力拡がりを小さくするためには低圧放電管が有利である。こうして Spectro-Isotopic Analysis 用の光源として Hollow cathode tube と無電極放電管が欠くべからざるものとなる。しかしウランの場合のように質量が大きく、シフトが大きい元素では通常のアークが用いられる。しかしこのときでも存在比が小さい同位体成分を測定する場合にはアークソースは不利である。

McNally が述べているように Hollow cathode tube は各研究室ごとに異なった設計のものが使われているのが特徴だそうであるが、Schüler 以来のこの光源は目的に応じ、形状寸法、キャリアガス等々にそれぞれ工夫がされて広く使われている。これらのいくつかを Fig. 4

Fig. 4. 種々の Hollow cathode tube

に紹介しておく。いうまでもないことであるが細いスペクトルを得るために冷却陰極型が用いられているのは当然である。

無電極放電は Hollow cathode tube に較べて明るいのが特徴である。しかし気体の場合をのぞき固体を励起させる場合、放電管壁に試料が凝縮し、発光強度が不安定になるという欠点がある。これを減らすためには管全体を小さな電気炉の中に入れると良い。しかし当然ながらドップラー巾は大きくなる。また放電に使用する周波数も数 MC から数千 MC/S にまでおよび、いろいろな導波管が工夫されている。周波数の影響については目下研究中というところであろう。分子スペクトルを利用する

22) J.K. Brody, M. Fred F.S. Tomkins: *Spectrochim. Acta*, 8, 329 (1957).

Fig. 5. 2450 MC/S の空洞共振器

場合に使われた空洞共振器の例を Fig. 5 に示しておく.

5. 各種元素の同位体濃度比の測定例

前節までに光学的な方法による同位体比の測定について、その可能性と問題点について述べてきた。以下代表的な元素について実際どのような方法で、どの程度の精度で測定されているか、その概略を述べることにする。

5.1 ウラン

1957年にシカゴで“Modern Approaches to Isotopic Analysis of Uranium”というテーマで Conference が持たれている。このときの報文集²³⁾をみて注目される

Fig. 6. U 4244A における同位体シフトの図

ことは，報文中約半数は光学的方法によるものであり，いかに光学的方法が日常分析の方法として可能性が高いかを物語っている．光学的方法によるウランの同位体比の測定には 4244 Å のスペクトル線が利用される．このスペクトル線の構造は Fig. 6 のようになっていて ^{238}U と ^{235}U の間には 0.251 Å の波長差があり，これを利用して写真法あるいは光電測光法で測定が行なわれている．写真法は試料を一度 U_3O_8 に変えてから直流アークで励起する方法が一般的である．R.S. Vogel^[24] は 35 mg の U_3O_8 を直流アークで励起，分光器に Bausch and Lomb の Littrow-Echelle Spectrograph を用いて測定している．分析線には ^{235}U 4244.124 Å (529 次) (529 次) を使い，天然ウラン中の ^{235}U の存在比 0.7115% を 3 回の測定で $\pm 6.1\%$ ，また 1.3% 濃縮のもので $\pm 4.6\%$ の精度が得られている．内標準のスペクトル線にはシフトのないスペクトル線を用いる方法もある^[25]．この方法によると ^{235}U の濃度に応じて適当な強度の線を得ることができるため精度が上

24) R.S. Vogel: **TID-7531** (Pt. 1) P. 18 (1957).

25) H.R. Mullin, H.G. Yuster, R.L. Graff: *ibid.*, P. 46 (1957).

る。たとえば H.R. Mullin は低濃度領域には 4243.55A を、高濃度領域では 4269.613A を用いている。

光電測光法では一般の直読式分光器のようにスリットを固定し積分する方法だと、極端に接近したスペクトル線を分離するために Fig. 3 のような特殊な工夫が必要になり分解能にも限度がある。そこで hollow cathode tube を用いて線巾の小さい安定な光源を作る。そして走査方式により測定する方法がとられる。以下 T. Lee らの一連の報告について述べる²⁶⁻³⁰⁾。彼らは最初写真法から始めついで光電測光法について研究している。hollow cathode tube は Fig. 7 のような hot cathode 型のもの

Fig. 7. ウランの同位体分析に用いられた Hollow cathode tube

のが用いられている。キャリアガスにはアルゴンとヘリウムの混合ガスを用い点灯後 15 分より走査を開始する。得られた 4244A 附近の模様よりそれぞれの強度を求め、検量線法あるいは

$$\frac{\%^{235}\text{U}_x}{\%^{235}\text{U}_s} = \frac{(I_{U^{235}}/I_{U^{235}} + I_{U^{238}})_x}{(I_{U^{235}}/I_{U^{235}} + I_{U^{238}})_s}$$

の式から直接計算により ^{235}U の濃度を求める。この方法により得られた結果を Table 4 に示す。また分析時間を短縮するために hollow cathode

Table 4. 分光法と質量分析法による ^{235}U の分析結果の比較

Optical spectrometer	Mass spectrometer	Difference
10.25	10.36	-0.11
11.86	12.00	-0.14
13.70	13.75	-0.05
14.51	14.60	-0.09
15.79	15.78	+0.01
16.62	16.70	-0.08
19.45	19.50	-0.05
23.12	23.13	-0.01
23.28	23.29	-0.01
24.69	24.76	-0.10
32.63	32.74	-0.11
37.90	37.85	+0.05
42.26	42.18	+0.08
44.18	44.27	-0.09
46.73	46.73	0.00
49.27	49.39	-0.12
52.08	52.10	-0.02
55.99	56.09	-0.10
56.59	56.56	+0.03
58.68	58.61	+0.07
61.20	61.26	-0.06
64.45	64.34	+0.11
67.20	66.90	+0.30
70.10	69.81	+0.29
72.76	72.38	+0.38
73.12	72.84	+0.28
75.11	75.09	+0.02
77.73	77.38	+0.35
79.96	79.78	+0.18
82.08	81.73	+0.35
84.18	84.14	+0.04
85.09	85.13	-0.04

Fig. 8. ウランの同位体分析に用いられた直読式分光計

tube を Fig. 8 のように配置し鏡で切り換える方法をとっている。この方法によると 1 日 (8 時間) あたり約 60 試料の分析が可能である。その他ウランについては非常

- 26) T. Lee, A.L. Hallowell, A.L. Rogers: *App. Spectroscopy*, **14**, 39 (1960).
- 27) T. Lee, O.P. Killeen, S.A. MacIntyre: *ibid.*, **15**, 106 (1961).
- 28) T. Lee, S.A. MacIntyre: *ibid.*, **15**, 34 (1961).
- 29) T. Lee, L.H. Rogers: *ibid.*, **15**, 3 (1961).
- 30) T. Lee, S. Kath, S.A. MacIntyre: *ibid.*, **16**, 92 (1962).

他に特殊な方法として原子吸収分析法を利用する方法がある⁴⁷⁾。この方法は高分散の分光器や干渉計を必要とせず一般の分光光度計程度のもので測定可能な点が大きな特徴である。光源として使う hollow cathode tube は電極に ^7Li をアセトン中で電着して作り、キャリアガスにヘリウムを流出させながら励起する。測定は一般の原子吸収分析法と同様に試料を空気アセチレン炎に噴霧しその吸光度を測定する。そのときの吸収は ^7Li によつてのみおこる。この場合炎より励起するリチウムの発光スペクトルを補正するため、あらかじめ hollow cathode tube の光をチョッパーで変調し増巾器には狭帯域増巾器を用いる。同時にこの発光スペクトルを利用し、もう一台の分光光度計で試料中の全リチウム ($^6\text{Li} + ^7\text{Li}$) の濃度を求め標準試料のそれと一致させる。この方法によると一試料を分析するに要する時間は2~3分、試料の量は約 5 ml 必要である。

5.4. 水 素

水素の同位体である重水素からできる重水は中性子の減速剤として重要なため、いろいろな分析法が考えられている。光学的な方法としては前に述べた赤外線吸収を利用する以外に試料を無電極放電で励起し得られた水素の Balmer 系列のスペクトルの同位体シフトを利用する方法がある。Table 5 に Balmer 系列のシフトを示す。

Table 5. 水素の同位体シフト

Balmer line	Wave length of hydrogen	$\lambda_H - \lambda_D$	$\lambda_H - \lambda_T$
α	6562.8 Å	1.8 Å	2.4 Å
β	4861.3	1.3	1.8
γ	4340.5	1.2	1.6
δ	4101.7	1.1	1.5

幸いなことに水素は一番軽い元素のためにシフトが大きくやや大型の分光光度計程度で十分測定可能である。H.P. Broida ら⁴⁸⁾は 150 MC/S の高周波無電極放電を用い、連続的に放電管内を流れるガスを励起し回折格子分光光度計 (10.4 Å/mm) で H_α と D_α の強度比を測定している。この方法によると D として 85~99% 領域を $\pm 0.1\%$ の精度で測定可能である。所要時間は1

分。また M.N. Oganov ら⁴⁹⁾は 10 MC/S の無電極放電を利用し D_2 中の 0.7~97% の H_2 を写真法により測定している。さらにトリチウム (三重水素 ^3H) の測定についても検討している。その他については文献をあげるにとどめる^{50~52)}。

5.5 その他

ヘリウムは 6678 Å にかかなり大きなシフト (0.5 Å) がある。J. Artaud⁵³⁾ らはこのスペクトル線を利用し、干渉計により得られたそれぞれの強度を $\rho = h^4/h_3 (3/4)^{1/2}$ に代入し同位体比を求めている。また J.K. Brody⁵⁴⁾ らは 5015.67 Å のシフトを利用し同様測定している。

鉛には ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb の四種の同位体があり、その組成については多数の測定結果が発表されている^{55~58)}。J.K. Brody ら²²⁾は水冷のアルミニウム製の hollow cathode に試料として 3 mg の PbO を充め、2.5 mmHg のアルゴン中でこれを励起、Fabry-Perot 干渉計で測定している。得られた各同位体のスペクトル線強度より直接計算により同位体比を求めているが、Table 6 に示したように質量分析法の結果とよく一致している。その他、窒素、酸素、水銀、ニッケル、クリプトン、インジウム、ガドリニウムなどの同位体比が光学的な方法で測定されているが、これらの概略については G. Meier などの綜説^{59~61)}を参照されたい。

- 49) M.N. Oganov, A.R. Striganov: *Spectrochim. Acta*, **13**, 139 (1958).
- 50) J.K. Brody, F.S. Tomkins, M. Fred: **TID-7531**, 6 (1957).
- 51) Yu. P. Dontsov: *Zhur. Anal. Khim.*, **12**, 1 (1957).
- 52) A.N. Zaidel' et al.: *Optika i Spktroskopiya*, **1**, 972 (1956).
- 53) J. Artaud, J. Blaise, S. Gerstenkorn: Proc. Second U.N. Int. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva **Vol. 28**, 632 (1958).
- 54) J.K. Brody, F.S. Tomkins: *ibid.*, **28**, 639 (1958).
- 55) J.L. Bancroft et al.: *Canad. J. Physics*, **40**, 323 (1962).
- 56) J. Blaise: *Angew. Chem.*, **66**, 642 (1954), *Ann. Physik*, **13**, 1619 (1958).
- 57) G. Breit: *J. Opt. Soc. Am.*, **47**, 446 (1957).
- 58) F.E. Geiger, Jr.: *ibid.*, **48**, 302 (1958).
- 59) G. Meier: *Isotopen Technik*, **2**, 343 (1962).
- 60) J.R. MacNally, Jr.: ASTM Special Technical Publication No. 269, P. 3 (1959).
- 61) J.L. Rose, R.K. Stranathan: *Phys. Rev.* **49**, 916 (1956).

47) A.N. Zaidel', E.P. Korennoi: *Optics and Spectroscopy*, **10**, 299 (1961).

48) H.P. Broida, I.W. Moyer: *J. Opt. Soc. Am.*, **42**, 37 (1952).

H.P. Broida, G.H. Morgan: *Anal. Chem.*, **24**, 799 (1952).

Table 6. 分光法と質量分析法による鉛の同位体比測定結果

Sample	Method	^{208}Pb (%)	^{206}Pb (%)	^{204}Pb (%)	^{207}Pb (%)
Normal	Opt spec	52.5	23.7	1.7	22.1
Normal	Mass spec	53.2	22.6	1.54	22.6
Normal	Mass spec	52.3	24.8	1.4	21.5
Normal	Mass spec	52.3	23.6	1.48	22.6
Enriched ^{206}Pb	Opt spec	16.6	64.9	—	18.4
	Mass spec	16.55	64.93	0.172	18.35
Enriched ^{208}Pb	Opt spec	87.0	2.94	—	10.1
	Mass spec	87.97	1.99	0.069	9.97
Enriched ^{204}Pb	Opt spec	24.5	34.2	26.0	15.1
	Mass spec	26.2	33.8	25.7	14.3
Enriched ^{207}Pb	Opt spec	30.6	7.76	—	61.6
	Mass spec	31.09	7.73	—	61.06

6. 標準試料について

同位体成分スペクトル線の強度比の測定値から組成比を決定するには2つの方法がある。もつともよい方法は組成比既知の標準試料を用いて検量線を引くことである。

これは普通の分光分析の場合と同様である。次には同位体スペクトル線強度比がその組成比に比例すると仮定し、微細構造や連続スペクトルの重なり等々を系統誤差と考えて補正を行なう方法である。第2の方法は標準試料が得られない時には重要である。しかし安定同位体の濃縮技術の発展に伴い、さまざまな同位体を購入することが比較的容易になっている。Table 7 は National Bureau of Standards から頒布されているウラン同位体の標準試料系列である。

化学形は U_3O_8 である。これは質量分析計用の標準として、1948 年以来10年の月日を費して完成されたもので、特別に濃縮された一次標準物質を用いて二次標準を作り頒布されているのはこの二次標準をもとにして作った三次標準物質である。

Table 7. ウラン同位体標準試料

Standard No.	Isotopic abundances			
	U^{234}	U^{235}	U^{236}	U^{238}
U005	0.0023	0.483	0.0046	99.51
U010	0.0054	0.991	0.0067	98.99
U015	0.009	1.51	0.016	98.47
U020	0.012	2.01	0.016	97.96
U030	0.018	3.01	0.020	96.95
U050	0.028	4.95	0.048	94.98
U100	0.068	10.19	0.038	89.70
U150	0.100	15.30	0.066	84.53
U200	0.125	19.80	0.209	79.86
U350	0.249	34.89	0.170	64.69
U750	0.593	75.12	0.252	24.03
U800	0.660	80.07	0.246	19.02
U850	0.64	84.99	0.37	14.00
U900	0.77	90.10	0.33	8.80
U930	1.08	93.27	0.205	5.44

その他の安定同位体の入手については文献 62 を参照すると良い。

- 62) The Isotope Index 1962, Scientific Equipment Co., Indianapolis, Indiana, U.S.A.