講

演

LECTURE

同位体比測定法における最近の諸問題

Some Problems in the Method of Isotope Ratio Measurement

岡 野 純*

JUN OKANO

地上の天然元素について、その同位体存在比（以下同位体比と略記）はほぼ一定であることはよく知られている。この自然同位体比 (natural isotopic abundance) をもととして原子量という概念が成立っている。しかしてまかくみると、地上の自然界では物理的、化学的 mass fractionation（以下 m.f と略記）がいたるところで行われており、また核分裂、核崩壊、核反応、核破砕などが進行しているため、同位体比は、場所的にも時間的にも厳密には一定でない。

地球外の宇宙空間ではその一部で原子核合成 (nucleo synthesis) が現在も進行中である。核合成が行われつつある星の中の同位体比は地上の自然同位体比と著しく異なっていることが知られている。たとえば magnetic star では ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ が 1.0, lithium-rich normal star で 4.8 であるという報告がある¹⁾。隕石（隕鉄も含めて）については、その中の元素の同位体比は cosmogenic, radiogenic, extinct nuclide などが関与する特別の場合を除けば、近似的に地上のものと同じであると云える。これは隕石がはじめから太陽系に属しており、地球がつくられたと類似の原材料物質からつくられたことによるとして説明されている。

いまのところ実験室において同位体比測定の試料として取扱えるのは地上の物質か、隕石に限られている。したがってわれわれは大まかには自然同位体比をもつ物質を測定対象とすることが多い。しかし研究者の興味の対象となるのは天然又は人工試料についての同位体比の僅かなばらつきや、微小物質にときどき見出される大きな異常である。適当に選ばれた試料物質の同

位体比を精密に観察すると、それから各種の貴重な情報が得られることは、地球ないし宇宙科学の分野についてはすでに本誌に精しく紹介されている。（早瀬一—1960, 早川晃雄1961, 本田雅健1963, 島 誠 1964, 1965, 緒方惟一—1965, 小島稔1966）また安定同位体をトレーサーとして用いる生物学、医学、農学等の諸研究も同位体比測定法の進歩に伴って今後も発展をつづけるであらうし、純化学ないし物理学の分野における同位体比測定から得られる情報の有用性も見逃せない。したがって同位体比を精度よく測定するということは広い分野の基礎応用両面にわたって重要な意義をもつことと思われる。

同位体比の測定は J. J. Thomson や F. W. Aston らにはじまったが、その精度が著しく向上したのは第2次大戦以降である。精度の向上に伴い多方面の応用分野が開発され、それぞれの成果があげられたが、また一方殆んどすべての元素の自然同位体存在比がかなりの精度で測定されるに到った。

同位体比を測定する方法についてみると、現在行われている研究はつぎの三つの流れに分けられる。

(1) 同位体比の微小変化の測定およびその絶対測定

同位体濃縮過程における同位体比の測定、化学交換反応における同位体効果の測定、地球化学における諸研究などにおいてしばしば必要となる。一般にある標準試料の同位体比からの微小なずれを測定しなければならず、精度の向上が第一義的に重要である。

(2) 微小同位体比の測定

これは極めて微小な同位体比を精度よく測ることである。たとえば ${}^{40}\text{K}$, ${}^3\text{He}$ の自然同位体比はそれぞれ 0.0118% および 0.000137% であるが、これらの測定は特別の工夫がなされない限り高い精度をうることは困

* 大阪大学理学部物理学教室（豊中市北刀根山字北谷）
Department of Physics, Faculty of Science, Osaka University (Toyonaka-shi, Osaka-fu)

難である。微小比をもつ同位体の検出限界が向上すると従来天然に発見されていなかった安定又は準安定核種の発見ということも可能かも知れない。また微小比の精密測定によりつきに述べる極微分析の応用と同様に各種断面積等の測定も可能になると思われる。

(3) 極微分析

安定同位体(長寿命同位体も含む)の極微核種分析法としては質量分析法は貴重な研究手段である。核反応、分裂、崩壊破砕などの生成物の核種分析を通じ、各種断面積の測定、崩壊常数の決定、年代決定などを行うことができる。極微分析では極めて微小な試料を取扱うので実験室汚染の問題や質量分析計の感度の向上などが同位体比の測定精度とともに重要となる。

これらの三種の仕事はそれぞれ専門化されつつある観があるが、また一方同位体比を精度よく測定しなければならぬという点で共通している。そこでつきに質量分析計により同位体比を測定する場合の各種の誤差要因について考えよう。

1. 見掛けの同位体比に含まれる誤差要因

同位体比の測定は必ずしも質量分析法のみで行われるとは限らないが、質量分析法がその最も有力かつ普遍性ある手段であることは否めないのどこでは質量分析法による測定のみを考える。また質量分析計にも静的、動的な各種の型があり、そのどれを用いても同位体比を測定することは可能であるが、ここでは一般的にいう精度がたかく、また普通によく使われている扇形磁場をもつ静的質量分析計について考える。

同位体比が質量分析計により測定された場合、なまのピーク高比は各種の系統的誤差(Systematic error)および統計的誤差(Statistical error)を含んでいる。後者は誤差論の示すところにより処理されるが、前者に対しては何等かの補正がなされる必要がある。そこで、よく知られたことではあるが質量分析計の中にどのような系統的誤差の要因がひそんでいるかを簡単に考察してみよう。

a) 試料の処理

試料がガス体であると固体であるとを問わず、質量分析計に導入する以前に何等かの処理が行われる場合が多い。固体試料を真空中で加熱して被検ガスを抽出する場合もあろうし、試薬を用いて化学形を変えて質量分析に持込むこともあろう。このような処理に際し $m.f$ が必ず生じていると考えるべきで、それが実際上無視しうる程度であれば問題ないが、高精度の測定に際しては十分な検討がなされなければならない。

b) 試料の導入

ガス試料を質量分析計のイオン源に導入する際に同位体間で拡散速度が異なるため $m.f$ が生じる。

c) イオン源

固体試料用イオン源では試料蒸発に際し $m.f$ がおこる。これは炉付型、トリプルフィラメント型、シングルフィラメント型いづれについてもおこる。とくに軽い元素では問題となる。前二者では蒸発時の化学形に質量の大きいものを選ぶことにより、この影響を小さくしうる。

d) イオン加速場

ガス用、固体用に限らずイオンが出来てからイオン源スリット(アーススリット)を通過するまでの間に $m.f$ が生じる可能性がある。これは主磁場の漏洩磁場がこの部分に及んでいるか、若くはイオン源で使用する補助磁場がある場合、しばしば無視できない程度となる。表面電離型のイオン源でイオン生成の場所が時間的に変化する場合、この $m.f$ の程度もまた時間的に変るおそれがある。

e) 分析場

加速電圧で走査が行われるときは軌道面に直角な方向へのイオン loss について $m.f$ がおこる。また磁場走査の場合でもイオン軌道が同位体毎に異なれば(dual collector の場合) $m.f$ がおこる。

f) コレクター

適当に二次電子抑制電圧がかけられた深い Faraday cage では $m.f$ は無視できると考えられるが、F-cage が浅いとイオン反射の影響により $m.f$ が生ずるかもしれない。アルカリイオンは一般に反射率が大いといわれている。また入射イオンがコレクター表面で電荷を失い励起原子(又は分子)として反射されこれが二次電子抑制電極にあたり、二次電子を放出し、コレクターに流れ込む場合もありうる。このような二次プロセスにより生ずる $m.f$ は一般に小さいと考えられるが高精度の測定に際してはイオンコレクターの構造と関連して注意を要する問題である。

g) 二次電子増倍管

初段電極すなわちイオン-電子変換電極では f) で述べたことのほか変換率 α の同位体による違いがある。また二次電子増倍管(以下 E.M.T. と略記する)全体として主磁場からの漏洩磁場による感度変化があるので磁場走査の場合とくに注意を要する。E.M.T. の利得が入射イオン電流の大きさが異なる場合果して一定かどうかにも問題がある。入射イオン電流が大きくなり出力電流が 10^{-6} amp. をこすときは利得は低下する傾向にあるといわれている。以上はイオン電流を二次電子増倍した後エレクトロメータで DC 的に測定する場合についてであるが、パルス計数による方式もある。これについては極微分析の項で述べる。

h) バックグラウンド

測定しようとするイオンと同じ質量数にバックグラ

ウンドピークが分離されないで重なっている場合、その差引は他のバックグラウンドピークの高さを基準にして差引くことができることもあるが、かりに差引が可能としてもこれに伴う誤差が入ることは避けられない。差引不能の場合には同位体比の測定値の信頼度に疑問が付きまとうことになる。この問題は質量分析計の分解能の向上によりある程度避けられる。たとえば Kr, Xe の同位体比測定に際し約 700 の分解能があれば炭化水素系のバックグラウンドは稀ガスピークと分離しうる。

イオンビームは残留ガスとの衝突その他の原因である程度の広がりをもつのが普通で、このため巨大ピークの近傍ではその“すそ”がバックグラウンドとして存在する。これは single コレクター方式で走査して質量スペクトルをとった場合は差引可能であるが dual コレクター方式で比のみを測定する場合は注意を要する。また single コレクター方式で差引可能といっても、E.M.T. を用いて巨大ピークのすそにのった微小ピークの高さを測ろうとするときは、イオン電流のないときのノイズレベルと比べバックグラウンドのある場合のそれは大きいので差引の不確かさがますますは避けられない。この種のバックグラウンドに起因する同位体比測定精度の低下は後述の多段式質量分析計によりさけることができる。また質量分析計の真空度をよくすることも大切である。

single コレクター方式と dual コレクター方式とを比較すると、バックグラウンドの差引については前者がすぐれており、また質量分析計の作動状態の最もよい指示を与えるピーク形を監視できる点でも前者がよい。しかし一方後者は同時測定によるイオン電流変動の影響の減殺や zero method を用いるため記録計の非直線性から大部分解放されるなどの利点がある。結論的には両者の併用が必要であると考えられる。

i) 増巾器、記録計の直線性

とくに高抵抗が ohmic であるかどうかの問題がある。イオン電流検出系全体としてはイオン電流が大きい場合に、入力電流に対し出力電流（又は電圧）がどこまで比例性を保つかということが検討されなければならない。

以上通常の質量分析計において同位体比測定に際し入りうる系統的誤差の要因につき大ざっぱに述べた。これらの要因のうち一部についてはある程度取除くことは可能で、そのように努力することは測定値の実験条件に対する依存度を小さくする意味で必要なことではあるが、これらを完全になくすることは不可能である。したがって質量分析計で得られた見掛けの同位体比（なまのピーク高比）は試料中の真の同位体比とは一致しない。

2. 見掛けの同位体比の較正

ある標準試料の同位体比と、問題としている試料のそれとの相対的な差のみに注目すれば上述の系統的誤差の問題から一応避けられる。ここで標準試料としては必ずしも絶対的同位体比が正確に決定されている必要はない。研究グループこの単位は小は一研究室から大は国際的研究グループにいたるいろいろな場合がある一内で最も適当と認められたものであればよい。事実化学、地球化学などの分野では相対測定のみで十分な場合が多いのでこの方式がよく用いられる。試料がガス体であると、試料導入系に二重導入方式 (dual inlet system) を採用することにより標準試料と被検試料とを交互に測定し、同位体比の両者による微小な違いを精度よく測定することができる。固体試料については、まだこの二重導入方式に相当するものが開発されていない。

前述の各種誤差要因が時間的にほぼ安定したものであるとすると、質量分析計を同位体比既知の較正用試料で較正することにより系統的誤差を含まない絶対的同位体比をうることができる。

同位体比既知の較正用試料は高純度の分離同位体を混合してつくる。この目的に使用する分離同位体は電磁分離、熱拡散その他の方法によりつくられる。同位体の各種分離法のうち電磁分離法 (mass separator による方法) はほとんどすべての多同位体元素に適用可能であり、かつ純度がたかいので最も有用な方法であるが、この方法の欠点は収量が少いことにあった。しかし今日では後述の例に示すようにグラム程度の純同位体を用いられるようになったので、この欠点は大中に解消したといえる。

分離同位体を用いてこのような較正を行ったのは Nier が Ar の同位体比の決定に用いたのにはじまる²⁾。最近 NBS で W.R. Shields らにより原子量の精密決定のため Ag, Cl, Br, Cu につき、この方法を用いて自然同位体比の絶対測定が行われた³⁾。Cu については約 1.2 グラムの ^{63}CuO と ^{65}CuO を使用している。これらの同位体純度はそれぞれ 99.840%, 99.643% であった。 ^{63}Cu と ^{65}Cu を種々の割合で混合して 9 ケの較正用試料をつくり 2 台の質量分析計の見掛けの同位体比と較正用試料の既知同位体比を比較し較正を行った。その結果を Table 1 に示した。質量分析計は 2 台共イオン軌道半径 12", 単収束 60° 型 (分析管は 68°) で、イオン源はトリプルフィラメント型である。イオン検出部は一台 (No. 4) は Cary V.R.E. のみ、他の一台 (No. 3) は E.M.T. を附したものである。このような較正を行って種々の地上物質 (鉱物、岩石) や隕石について銅の同位体比を測定した結果、小数の二

Table 1. Calibration of the massspectrometers and summary calculations of atomic weight of copper
(W.R.Shields et al, *Jour Res. NBS* 68A 589 (1964))

Instr	Mixture	(cal ratio/obs ratio) Av	(ref. sample) Av.	Corrected ratio
No. 3	1, 2, 5, 7, 9	0.97416	2.3039	2.2443
No. 4	1, 3, 4, 6, 8	0.98619	2.2752	2.2437
corrected isotopic ratio $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$				2.2440
atomic weight Cu ($^{12}\text{C}=12$)				63.54555
				± 0.00040
uncertainty components				
95% confidence limit of ratio determination				± 0.00024
possible systematic error in composition of separated isotopes				± 0.00004
possible systematic error in synthetic ratios				± 0.00012
				± 0.00040

Fig. 1. Two stage mass spectrometer.

次銦物を除いて目立った変化はなかったと報告している。

Br については 5gr の Na^{79}Br (^{79}Br 99.736%), Na^{81}Br (^{81}Br 99.614%) を用いて校正用試料をつくり、それにより標準試料の Br 同位体比の絶対測定を行った。多数の試薬、Br 銦物につき同位体比を測定したが何れの試料についてもほぼ標準試料と同じ（実験誤差の範囲内で）値を得た。同様の絶対測定を Ag, Cl についても行い、それぞれ自然同位体比を決定し、それを用いて原子量を決定した。このように質量分析計で同位体比の絶対値が求められるようになると、質量分析器その他による原子質量の値と合せて、原子量決定の最も直接的方法として役立つことになる。またある標準試料の同位体比の絶対値が決定されると、世界中どの実験室でも、それを使って質量分析計を校正することが可能になり、異なる実験室間における結果の比較が容易になる。

3. 微小同位体比の測定

はじめに述べたように、微小な同位体比を測定しよ

うとするときはバックグラウンドの除去の問題が最重要である。巨大ピークの近傍の“すそ”を去除手段を講じなければならない。“すそ”の原因が残留ガスとイオンビームとの衝突にあるなら真空度よくすればよい訳であるが原因は必ずしもそのみに限らないであらうし、また真空度の改善にも実際上の限界があることなどの理由からつぎに述べる多段式質量分析計が用いられるようになった。この方式は F.W. White, T. L. Collins⁴⁾ らにより1954年頃から行われている。Fig. 1 はその原理を示したもので、イオン源の出射スリット S_1 を出た質量 $M-\Delta M$ のイオンビームは第1段の磁場 B_1 で偏向され S_2 に収束する。 S_2 を通過したイオンビームはさらに B_2 なる第2段の磁場で偏向され S_3 において収束しコレクター C_3 で集められる。これより少し大きい（又は小さい） M なる質量をもつイオンビームは第1段の偏向の後コレクター C_2 で集められる。いま質量 M のイオンが巨大ピークを与え、 $M-\Delta M$ のイオンは微小ピークを与えるものとする。“ M ” ビームが S_1 から B_1 を経て C_2 に達する間に残留ガスとの衝突その他によりその進行方向の

Table 2. (R. G. Ridley et. al, *Advance in Mass Spectrometry*, 3, 553 (1966))

	Contribution from mass 238 at			
	237	237.5	238.5	239
One stage	2.5×10^{-6}	7.0×10^{-6}	2.9×10^{-6}	1.3×10^{-6}
Two stage	1.3×10^{-6}	4.1×10^{-6}	6.8×10^{-8}	3.6×10^{-8}

みが僅かに変化し、 S_2 附近でいわゆる“すそ”をもっとすると、その一部は“M- Δ M”のビームと共に S_2 を通過し、第2段の磁場でまげられるが、磁場 B_1 、 B_2 は共に“M- Δ M”に合せて調整してあるから、 S_3 は通過せず C_3 には入らない。ただし第2段通過中散乱された極く僅かな部分は C_3 に達しうる。“M”ビームの 10^{-4} が“すそ”として S_2 を通過するとすると、 S_3 を通る“M”の“すそ”は 10^{-8} 程度となるであろう。以上は衝突散乱に際しイオンの進行方向のみが変ると考えた場合であるが実際はさう簡単でない。R. G. Ridley⁵⁾らは偏向角 90° 、軌道半径 $25''$ の2段質量分析計について、1段目通過時と2段目通過時とで巨大ピークの“すそ”の大きさを比較してTable 2の如き結果を得た。イオン加速電圧25KV、真空度 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ Torrイオン源は表面電離型で分解能は約1,500であった。微小ピークの検出には計数方式を用いた。この表から主ピーク(^{238}U)の高質量側では2段とした効果がはっきりしているが、低質量側では“すそ”の減少は半分程度にとどまり顕著でない。これは1段目の“すそ”の中に走行中単に方向の変化をうけただけでなく運動エネルギーの一部を損失したものも含まれているからであると思われる。そこで磁場2段の後に更に電場を附し、2段目の磁場と電場で二重収束型質量分析計を構成するとこの点が更に改善される。F. A. White⁶⁾らは偏向角 90° 、軌道半径 $20''$ の磁場2段の後に 90° 軌道半径 $20''$ の電場を附し巨大ピークの“すそ”を、それから質量数1だけはなれたところで 10^{-10} の程度に小さくすることができたと報告している。

このように質量分析計を多段にすることにより微小同位体比測定の際の妨害となるバックグラウンドを減らし測定精度の向上ができ、また検出能力をたかめることができる。バックグラウンドは時間的に変化したり測定毎に異なる場合が多いので、微小同位体比の測定に限らず、一般の同位体比測定に際しても装置や実験方法の改善によってそれを除くことが必要である。このため今後高精度同位体比測定用の質量分析計は、高真空化、高分解能化、多段化の傾向をつよめることと思われる。

4. 極 微 分 析

極微分析の場合には同位体比測定に特別の技術的問

題が附随する。質量分析計固有の問題としてはイオン源の能率向上、イオン光学的収率の改善、イオン電流検出部の感度の向上およびS/N比の改善、バックグラウンドや記憶効果の除去などの問題がある。さらに質量分析計に直接関係はないが試料の前処理に際しての実験室的汚染の問題も重要である。これらは対象とする元素の種類や与えられた試料の物理的、化学的狀態、研究の目的によりそれぞれ特殊な対策を必要とすることが多いので、ここでは全部にふれることをせず、イオン電流の検出について、同位体比の測定精度と関連して若干考察することとする。

極微分析では必然的に高感度が要求されるので、イオン電流の検出には二次電子増倍管(E.M.T.)を使用するのが普通である。E.M.T.で増倍された出力電流は増巾器によりD.C.的に測定されるか、又は計数方式により測定される。第一の方式で測定される場合イオン電流が小さくなると記録計にはFig. 2aのようなピークが記録される。ピークの頂上はイオン電流が小

Fig. 2. Fluctuations of peak tops at small ion currents. Time constant of the ion detecting system: 0.5~1 sec. (a) $10^{-15} \sim 10^{-16}$ amp. (b) $10^{-18} \sim 10^{-19}$ amp.

さくなるとはげしく変動する。この変動は、イオン1ヶ当りのE.M.T.利得の統計的変動と、イオンが時間的に不均一にコレクター(E.M.T.の第1電極)に到達するために生じると考えられる。増巾器、記録計を含めた系の時定数が1秒程度のとき、このピーク頂上の変動は 10^{-15} Amp.位からあらわれはじめ 10^{-16} Amp.では顕著になる。この振巾が余り激しくなければ、その中心をとって一応ピーク高の測定は可能であるが、

これが激しくなると誤差は大きくなる。この変動はイオン電流検出系の時定数を大きくすると小さくできるが、さうすると走査に時間を要することとなるので、それとのかね合いで時定数を選ぶ必要がある。稀ガスの極微分析では、普通静作動 (static operation) で分析が行われるが、余り時間をかけると稀ガスのイオン電流が変化するだけでなく記憶効果やバックグラウンドにより測定が妨げられることが多い。固体の極微分析では表面電離型イオン源が多く用いられるが、目的の試料のイオン電流は相当急速に減少する場合が多いので測定は短時間にやれることが望ましい。そこで走査に伴う時間的損失を少くするため目的の同位体ピークの頂上のみを自動又は手動で切換て記録計上にかける方法がある。しかし同位体の数が多いとこの方法でも尚不十分である。それ故極限の場合には、それぞれの同位体ビームをうけるコレクターを同位体の数だけ収束面上に配置し、独立にイオン電流 (又は電気量) を測る multi-collector の方式⁷⁾ をとり、走査はしないという方法がとられる。こうすると増巾系の時定数を大きくとれる。ただし multi-collector 方式にしたために生ずるイオン軌道の同位体による違いからくる m.f は十分注意を要する。

さて増巾系の時定数が 0.1 ~ 1 秒程度で質量スペクトルを走査する普通の場合に戻って考える。イオン電流が小さくなり 10^{-10} Amp. に近づくと、ピークは Fig. 2b のようになる。こうなるとピーク高がきみに

くいばかりでなくイオン電流に比例しているかどうか疑わしい。パルスの一つ一つはイオン 1 ケの到達によって生じたものであると思われる。そうだとするとこのパルス高の分布はイオンが 1 ケ入射したときの二次電子増倍管の利得の統計的変動に結びついたものと考えられる。勿論このようなピークは測定には用いないのが常識であるが、Fig. 2 の a と b の中間位のピークは、極微分析に際してよく出会う。その場合ピーク頂上の変動の中心をとってピーク高を測り、これをイオン電流に比例した量とみなすことは危険である。

つぎにイオン計数方式について考える。この方式の利点は、注意して用いられれば E.M.T. の利得の変動の影響が、DC 方式にくらべはるかに少いことである。イオンは一つ一つ数えられるのであるからイオン 1 ケが 1 ケのパルスとして計数されさえすればよい。したがって E.M.T. の第 1 電極におけるイオン-電子変換率の同位体による違いや漏洩磁場による E.M.T. の利得変化の影響は DC 方式に比べはるかに少い。この方式の問題点としては、イオン電流が稍大きくなったときの計数装置の時間的分解能の制約からくる数え落しの問題と、パルス高の discrimination を行うため、しきい値以下のパルス計数をしないことからくる同位体比の誤差の問題がある。前者のために、イオン電流の大きい方で測定範囲が限られてくる。電流の小さい方ではノイズレベルによって測定限界がきまる。普通ノイズは 1 ~ 0.1 count/min の程度であるといわれて

Fig. 3. Experimental and theoretical pulse height distributions

A Theoretical, $\alpha=16$, $\beta=2.7$

B Theoretical, $\alpha=7.9$, $\beta=2.7$

C Experimental, 2.5×10^9 gain, 260V/stage, Rb^+ (MASS 87)

D Experimental, 1.4×10^9 gain, 230V/stage, Rb^+ (MASS 87)

α : First dynode gain, electrons/ion

β : Gain for one stage, electrons/electron

Ion impact energy, 20 KV; multiplier, 20 stages (L. A. Dietz, *Rev. Sci. Instr.* **36**, 1763 (1965))

Table 3. Relative abundances of the lithium isotopes produced by bombardment of different targets
(R. Bernas et. al., *Advance in Mass Spectrometry* 3, 547 (1966))

Target	Method	Proton energy	${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ ($t=t_0$)	${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ ($t=t_0+T$)	T
Carbon	oven	44 MeV	1.1 ± 0.1	3.14	∞
		50 MeV	0.77 ± 0.1	3.56	∞
		150 MeV	0.8 ± 0.1	2.03	∞
		550 MeV	0.7 ± 0.1	2.25	∞
		25 GeV	—	1.2	25d
Vanadium	oven	150 MeV	—	1.3	222d
		550 MeV	—	1.9	160d
Niobium	oven	150 MeV	—	1.25	368d
Tantalum	oven	150 MeV	—	2.3	180d
	filament	25 GeV	—	1.4	180d
Platinum	filament	150 MeV	1.1	—	30d
	filament	25 GeV	—	1.4	

いる⁵¹⁾。ノイズレベルは discriminator のしきい値のとりかたにより変り、しきい値を大きくとればノイズは減るが同時にイオンパルスの数え落しも増加する。Dietz⁵¹⁾ は高速のイオン又は電子による金属（表面は酸化物）の二次電子放出が Poisson の分布にしたがうと仮定し、E.M.T. のパルス高分布を計算し、それを20段の E.M.T. での実験的分布と比較してほぼ一致する結果を得た。Fig. 3 にみられるようにパルス高分布は E.M.T. の利得が減少すると著しくブロードになりパルス高の小さい成分すなわち discriminator でとられる成分が増加する。この分布の形はとくに初段の利得変化に非常に敏感で、たとえば初段利得 α が 8.3 から 7.9 へ 5% 変ると、しきい値以下の total probability に対する割合が 0.1% 変化することを示した。これはパルスの99%以上がしきい値より高いパルス高をもつという E.M.T. の利得が非常に大きい (10^8) 場合のことで、利得が小さければ、しきい値以下の成分による一種の fractionation はさらに大きくなる。これは同位体比の測定に際し bias を与えるものである。

最後に極微分析の例として Bernas らの研究⁹⁾ をあげよう。彼等は高エネルギープロトンにより各種の標的核を照射し、核破砕によって生成した Li の同位体比を測定し、断面積を求めた。標的核としては ${}^{12}\text{C}$, ${}^{51}\text{V}$, ${}^{93}\text{Nb}$, ${}^{181}\text{Ta}$, Pt などを選び、44 MeV~25 GeV のプロトンを照射した。C, V, Nb の場合は照射後ターゲットを炉に入れて真空中で加熱し、Li を抽出、これを強制冷却されたフィラメント上に蒸着させた。報告によればこの抽出装置は2~6週間たつと common Li による汚染が目立ってくる。その原因は真空ポンプの油が少量の Li を含んでいるためらしいということである。Ta, Pt は質量分析計のフィラメント

自体を標的としてプロトン照射を行った。照射中又は運搬中に生じた surface contamination を除くため質量分析計に持込む前に純水中で高電圧で電解を行った。フィラメントを直接プロトンで照射すると核破砕で生じた Li は結晶の内部で生成するので、之を加熱して表面電離によりイオンをつくると、イオン電流は Li の固体中の拡散速度によって抑えられる。このためイオン電流が小さく測定には計数方式を用いた。分析対象の Li の量は $10^{-12} \sim 10^{-16} \text{gr}$ であった。同位体比の測定結果を Table 3 に示した。Li と共に ${}^7\text{Be}$ (半減期54日) も核破砕の結果生成するので ${}^7\text{Li}$ にはその寄与があり Li 同位体比は時間と共に変る。照射直後であると ${}^7\text{Be}$ からの寄与は少く ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ は 0.7~1.1 である。この値は本稿のはじめに述べた magnetic star での値と近く、また Hintenberger ら¹⁰⁾ による隕鉄中の cosmogenic Li の同位体比 1.25 とほぼ一致している。これらは核合成の理論およびそれによる自然同位体比の説明と関連して興味ある結果である。

同位体比の測定法は、それぞれの研究目的に応じて、特殊性があり専門化の傾向がある。それらの個々について詳細に議論することは筆者のよくするところではないので気付いた点についてのみ述べた。質量分析法による安定又は準安定核種分析は当分他の方法によっておきかえられることはないと思われる。質量分析法の応用分野としては最も重要な分野の一つである。この方面の研究が測定法の不断の進歩により発展してゆくことが望まれる。

文 献

- 1) G. Wallerstein, *Bull. Am. Phys. Soc. series II*, 9, 711 (1964).

- 2) A.O.C. Nier, Mass Spectroscopy in Physics Research N.B.S. Circular 522, p131 (1953).
- 3) W.R. Shields et. al, *J. Res. NBS* **66**, A 1 (1962).
W.R. Shields et. al., *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1519 (1962).
W.R. Shields et. al., *J. Res. NBS* **68** A, 593 (1964).
W.R. Shields et. al., *J. Res. NBS* **68** A, 589 (1964).
- 4) F.A. White, T.L. Collins, *Appl. Spectroscopy* **8**, 169 (1954).
- 5) R.G. Ridley et. al., *Advance in Mass Spectrometry* **3**, 553 (1966).
- 6) F.A. White et. al., *Appl. Spectroscopy* **12**, 46 (1958).
- 7) L. Ruby et. al., *Nuclear Instr. Methods* **37**, 293 (1965).
- 8) L.A. Dietz, *Rev. Sci. Instr.* **36**, 1763 (1965).
- 9) R. Bernas et. al., *Physics Letters* **15**, 147 (1965).
R. Bernas et. al., *Advance in Mass Spectrometry* **3**, 547 (1966).
- 10) H. Hintenberger et al., *Z. Naturforschung* **20** a, 965 (1965).

質 疑 応 答

早 川 晃 雄 (大阪府立大)

Bernas のところの nuclear reaction product の Li 同位体比測定は single filament 方式だけか、又は

triple filament 方式もかなり行っているか。

岡 野 純 (阪大・理)

両者を併用している。

島 誠 (理研)

- (1) Mainzの隕鉄の Li の isotope ratio について隕鉄名如何
- (2) 隕鉄よりの Li 抽出化学収量は如何
- (3) 抽出に伴う isotope fractionation 如何。

岡 野 純

- (1) Trenton である。
- (2) 分らない。イオン源の炉中に隕鉄試料を入れ抽出と表面電離を一挙に行う方式でやっており、筆者が承知している限りでは同位体比の測定のみで、同位体稀釈法による定量ははやっていない¹⁰⁾。
- (3) この点も分らない。

松 尾 禎 士 (東教大)

質量分析計を用いない同位体比測定法の開発状況について教えて頂きたい。

岡 野 純

はじめにお断りした通り、ここでは質量分析計による方法のみを採り上げた。他の方法（たとえば分光学的方法）ももちろん同位体比測定法として役立つであろうが筆者は専門外でよく知らない。しかし質量分析計による方法は精度、適用範囲から考えて最も普遍的なものであると思う。