域のパルス技術を用いればこれも解決できるであろう。

この方式の利点としてはスリット系を必要としないことで、そのため機械的な工作精度がさほど要求されないばかりでなく、イオンの利用率が非常に高くとれるものと思われる。またここでは写真乾板を置いて装置を質量分析器として使う場合を考えたのであるが、適宜にイオンコレクターを配置すれば質量分析計としても使えようし、またイオン量を豊富にできることから分離器として用いることも考えられよう。しかし以

上は単に原理的な計算であって、今後は実験を行いつつさらに検討を加えて行きたいと思う。

文 献

- 1) W. E. Stephens: *Phys. Rev.*, **69**, 691 (1946).
- 2) W. H. Bennett: *J. App. Phys.*, **21**, 143 (1950).
- 3) R. R. Wilson: AECD-3373, May 19, (1952).

(昭和33年11月14日質量分析研究会講演会に発表)

質量分析計用微量気体試料導入装置

A New Sample Introduction System of Mass Spectrometer for a Very Small Amount of Gas Mixtures

楨 田 勉*

Tutomu Makita

(1959年1月16日受理)

A sample reservoir with the capacity of about 30 ml contains a very small amount of sample at about 10 μ Hg. At first the upper end of the reservoir is communicated with the ionization chamber through a leak. After a given short time interval the lower end of the reservoir is communicated with reservoir containing a liquid, preferably mercury, and the liquid begins to flow into the reservoir at a rate which is a definite function of time. If now the scanning is performed with a definite time schedule, it may easily be proved that the height of the peak corresponding to a given substance is proportional to its initial partial pressure, which is a necessary condition for the exact analysis of the gas mixtures.

The smaller the sample reservoir, the more pronounced is the change with time in relative concentrations of the substances with different molecular weights. But a proper choice of the time function for the flow-in rate of the liquid and the scanning beginning with ions of lighter component, can largely compensate this tendency.

A preliminary test of the present method of analysis for a very small amount of sample was performed with a Ne+N₂ mixture contained in the 3 litre reservoir attached to a CEC 21-401 mass spectrometer. The usual macro-analysis and the micro-analysis of the sample were repeated several times alternately. The results obtained with the two kinds of analysis agreed within $\pm 0.5\%$.

1. 通常の質量分析

すでに周知のことであるが、参考のために、混合気体試料を分析するために通常使用されている試料導入装置および必要な最小限の試料量などについてのべる。

正確に質量分析を行うためには、イオンビーム走査中の試料留内圧力の減少をできるだけ小さくしなければならぬので、試料留の容積を 3~5 l に大きくつくり、ガス・リークを通る試料量は例えば ²⁰Ne について 0.2 ml/sec. の程度にしてある。したがって圧力の減少は n-ブタンの場合でたとえば 0.15%/min 程度である。

試料留中の各成分の分圧は 5 μ Hg 程度以上であることが望ましい。分圧があまり小さいと、記録した質

量スペクトルのピークのうちの最高のもので10 division 以下になって分析の精度がわるくなる。

したがって、正確に分析するために必要な試料の最小量は、2成分試料の場合に、われわれのところの CEC 21-401質量分析計では 4×10^{-2} ml NTP の程度である。

さて、1回の分析で走査に10分間かかるとすると、この間に試料留からイオン源に流れる試料は全体の約1%であるから、残った99%は普通は排気して棄てることになる。ではこの正味1%の試料量だけで質量分析をすることはできないだろうか。このためにはもちろん特別な工夫が要るが、次のべるわれわれの微量気体試料分析法はその一つの解法である。

CEC 21-401質量分析計では、指導書どおりに操作す

ると m/e 2 から m/e 100 までの走査に約 4 min. かかる。しかし記録計のペンが正確にピークを描くようにするためには、この走査に 10 min. くらいかけるのがよい。このように注意して記録させた場合、約 $4 \times 10^{-2} ml$ NTP 以上の試料量についての分析値の確度 (accuracy) は 0.2~0.7 モル% である¹⁾。

2. 通常の方法で微量気体試料を質量分析するときの難点

試料が微量のときは、試料留の容積が 3 l もあるため試料留中の試料圧は低くなるのでピークが小さくなる (10 division 以下)。そのため分析値の有効数値が 2 桁以下となって精度 (precision) がさがることがある。極端な場合にはピークがノイズと同程度にさえる。

そこで多少の工夫をして、たとえば試料留の容積を 30 ml くらいにしてみるとなるほど $4 \times 10^{-4} ml$ NTP 程度の微量試料であっても走査の初期ではじゅうぶん高い分圧になるがその減少が非常に速い。そのため走査の末期にピークが低くなることは当然であるが、たとえ走査の初期でも分析操作の時間割 (time schedule) からわずかずれることがあったときにはピークの高さに大きく響いてくることになる²⁾。(Fig. 2 参照)。したがって分析の精度がさがる。

3. 新しい微量気体試料質量分析法の原理

Fig. 1 にしめすのはわれわれの試作した微量気体試料導入装置の一つの型である。この図によって新しい微量気体試料分析法の原理を説明しよう。

(1) 微量試料留 R の容積は約 30 ml である。これに約 $4 \times 10^{-4} ml$ NTP の微量試料を入れると、全圧力は約 $10 \mu Hg$ になる。もしこの程度の圧力が何らかの方法で走査中ずっと保たれものとすれば、試料が単一成分の場合にはピークの高さは 100 division 程度にな

Fig. 1. Sample introduction system of mass spectrometer for a very small amount of gas mixture (Type-1).

る。もしまた試料が等モル濃度の 5 成分の混合気体の場合には、感度はすべて相等しいと仮定して、各成分のピークは 20 division 程度となるので精密な分析ができるはずである。しかし試料留の容積が小さいので、そのままでは試料圧の速かな減少は避けられない。それで、次の(2)にのべるような方法でこれを避けることにする。

(2) 分析操作はまずコック C-3 を開いて試料留中の試料をイオン源におくり始め (time schedule で $t=0$) てから、ある一定の短時間後 (time schedule で $t=t_1$)

* 京都大学理学部化学教室 (京都市左京区吉田)
Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University (Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto).

(1) 横田勉, 質量分析, 9号, 18 (1957).

(2) 横田勉, 質量分析, 10号, 49 (1958).

Fig. 2. The errors in the analysis (ΔP_i) for different conditions corresponding to the same deviation in the time schedule (Δt).

- I. Using ordinary reservoir (3l)
- II. Using small reservoir (30ml) without changing its volume
- III. Using small reservoir (30ml) and changing its volume according $V = V_0 - F(t)$, an example

にコック C-1 を開いて試料溜の中へ適当な液体を流しこみ始める。すなわちこのようにして試料溜中の試料の圧縮を始める。そして一定の time schedule で走査記録する。

ところでこの液体を流しこむ速さは、a) 特に一定に保つ必要はないし、b) また試料の全圧を一定に保つように加減する必要もない。ただ大切なことはある時刻までに流れこんだ液体の体積 $F(t)$ が、一つの走査から次の走査に移っても、いつも一定であるということである。もちろんこの $F(t)$ の形は適当なものでなくてはならない。

たとえば気体試料の3成分が $C_1 \cdot C_2$ および C_3 であって各分子の質量が $m_1 < m_2 < m_3$ であるとする。

i) いまもし最も軽い C_1 の分圧が変らないように $F(t)$ の形を決めれば、それより重い C_2 と C_3 の分圧は時間とともに増加する。(Fig. 3, b 参照)。このことは一方では $C_2 \cdot C_3$ のピークの高さを増すことになって好都合であるが、他方ではもしこの増し方が速すぎると前記のように time schedule からのわずかのずれがあってもピークの高さに大きな誤差を生じることになって不都合である。

ii) もしも逆に最も重い C_3 の分圧が変らないように $F(t)$ の形を決めると、それよりも軽い C_2 と C_1 の分圧は時間とともに減少する (Fig. 3, c 参照)。そし

Fig. 3. The variations of the partial Pressures of the component in the small reservoir (30ml) with different flow-in rates of liquid, $F(t)$, where m_i is molecular weight of the component.

てその功罪は上記の場合と同様である。

iii) したがって実際の場合には、重さが中間の C_2 の分圧があまり変わらず、同時に軽い方の C_1 も重い方の C_3 もその分圧の変化ができるだけ小さくなるように $F(t)$ の形を決めるのがよい (Fig. 3, a 参照)。

(3) 従来の試料導入装置を使っている質量分析計の使用条件下では次のようなことが成立することが実験的に確めてある。すなわち、a) m/e が m_i なるイオンを走査して記録したピークの高さはそれに寄与す

る各成分 i の寄与量の和であり（重畳の条件）、b）そのうちの各成分 i の寄与量は、そのピークを記録した瞬間におけるその成分の試料留内の分圧 P_i に比例しており（比例の条件）、さらに c）この分圧 P_i は最初における分圧 P_{0i} に比例している（time schedule の条件）。以上は混合気体試料を正確に質量分析するための必要条件である。

われわれの新しい微量気体導入装置についても、前記の重畳の条件・比例の条件が成立するようにしておけば、次に証明するように time schedule の条件が成りたっている。

すなわち

温度 T が一定ならば試料留内の圧力 P の変化 dP は

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_n dV + \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_V dn \quad (1)$$

ここに V は試料留の容積、 n は試料留中にある分子の全モル数である。

理想気体の法則

$$P = \frac{nRT}{V}$$

によって

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_n = -\frac{P}{V} \quad (2)$$

および

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_V = \frac{RT}{V} \quad (3)$$

となる。

試料留の容積変化は

$$V = V_0 - F(t) \quad (4)$$

表でわせるから

$$dV = -F'(t) dt \quad (5)$$

となる。ここに V_0 は最初の試料留容積である。

試料留からガスリークを通してイオン源におくられる試料は分子流であるから

$$dn = -k P dt \quad (6)$$

ここに k は比例数であり、それ自身 $\sqrt{m}$ の函数である。

したがって(1)式は次のようになる、

$$\frac{dP}{P} = \frac{F'(t) - kRT}{V_0 - F(t)} dt.$$

積分して、試料留中の最初の圧力を P_0 とすれば

$$P = P_0 \exp. \{-\Phi(t) + \Phi(0)\}$$

ここに $\Phi(t) \equiv \int_0^t \frac{F'(t) - kRT}{V_0 - F(t)} dt.$

試料を流し始めてから、いつも一定の時間後に特定のピークを記録させるように実験の操作をきめておけば（time schedule を一定にして走査すれば）、 $\Phi(t) \cdot \Phi(0)$ は一定値となる。したがって P は P_0 に比例する。

ついでながら通常の試料留の条件では $F(t) = 0$ であるから

$$\Phi(t) = \int_0^t \frac{-kRT}{V_0} dt = -\frac{kRTt}{V_0}$$

となり、やはり P は P_0 に比例するという time schedule の条件が成立している。

(4) ガス・リークを通る試料の流れは分子流であるから、試料留中の軽い成分が重い成分よりも速く減少する。したがって試料留中の気体の組成はしだいに变化する。そしてこの変化は試料留が小さいほど著しい。

しかし $F(t)$ の形を適当に選ぶと場合によってはこの組成の変化がピークの高さに及ぼす影響は無視できることもある。

一例として極端な場合であるが、ちょうど compensate する場合をあげよう。試料は 2 成分気体であって軽い成分 C_1 は m/e が m_1 のピークで、重い成分 C_2 は m/e が m_2 のピークで測定する。ここで m_1 および m_2 のピークは、他の成分からの寄与のない、いわゆる unicomponent peak であるとする。さて $F(t)$ の形を適当に選べば、軽い C_1 と重い C_2 の分圧の時間的経過を Fig. 4 のようにすることができる。ただし初圧は簡単のため両者等しくしてある。 $m_1 < m_2$ である場合は t_1 と t_2 でそれぞれ $m_1 \cdot m_2$ のピークを記録する。 $m_1 > m_2$ であるときは、特に逆走査してやはり m_1, m_2 の順序に記録すればよい。走査を逆にしないで済むが、そのときは無理な実験操作をしなければならないような $F(t)$ の形を選ばねばならない。

Fig. 4. The molecular flow through the gas leak causes a change in composition of the mixture in the reservoir. This effect is especially pronounced in a small reservoir, but can largely be compensated by a proper choice of time function $F(t)$, for the volume change, and by the time schedule for scanning ions.

4. 微量気体試料導入装置の細部

試作した新型微量気体試料導入装置の一例を第1図にあげたが、以下その細部を説明する。

試料留に流しこむ液体には一応拡散ポンプ用油を使用することにし、真空蒸留によって装置内に入れた。図のようなカット・オフMCを閉じて後コックC-1を開くと大気圧によって油はキャピラリーCを通して試料留の中に流れこむ。 $F(t)$ はこのキャピラリーCによって定まる。

下のバルブに入れてある水銀Mは前記の油に直接大気がふれてこれに溶けることがないようにしている。

水銀の上に鋼球Sが浮べてあるから、油をおしあげている水銀のレベルが L_1 まで上ると鋼球Sはすり合せGに密着して、もはや水銀が上らなくなるので、試料留中の油のレベルも L_2 の高さまで上ると自動的に停止するから、ガス・リークの方まで油が流れて行くおそれがない。

一回の走査を終れば、コックC-1を閉じて次にコックC-2を開き、水銀をおしあげている大気を排気する。このとき自動的にカット・オフMCが開いて試料留中の油はバイパス管Tを通して速かに油留に帰る。

5. 微量気体試料分析法の精度と確度

5.1 微量気体試料分析法の検査方法

この新しい微量分析法の正確度は次の方法で検査した。

1) 30 ml の微量試料留を CEC 21-401 質量分析計の 3 l 試料留とガス・リークをつないでいるガラス管にとりつけた。(Fig. 1 参照)。

2) 試料としてはネオンと窒素の混合気体を使用した。

3) 30 ml 試料留および 3 l 試料留を使ってそれぞれ別の適当な time schedule によってネオンおよび窒素の感度を測定した (Table I (5)(6)列参照)。

4) 30 ml 試料留および 3 l 試料留との両方に同じ試料を同じ圧力で採取した (Table I (1)列参照)。つぎに 3 l 試料留中の試料について通常の方法で m/e が20と28とのピークの高さを測定した (Table I (3)列参照)。つぎに 30 ml 試料留中の試料について3に記した操作を行って m/e が20と28とのピークの高さを測定した (Table I (4)列参照)。

5) 上記の4)のような一組の測定をいろいろの試料について繰返した。

6) Time schedule は次のようなものであった。

A 通常の場合

時刻 (sec)	操 作	説 明
i 0	コックを開いて試料をイオン源に送り始める。	i と ii との間に m/e 2 および m/e 12~19 を記録する。
ii 150	m/e 20 を記録する。	
iii 250	m/e 28 を記録する。	

B 微量試料の場合 (30 ml 試料留を使用)

時刻 (sec)	操 作	説 明
i 0	コック C-3 を開く	試料がガス・リークを 通ってイオン源に 流れ始める。 液体が試料留に流れ 込み始める。
ii 5	コック C-1 を開く	
iii 20	m/e 20 のピークを記録する。	
iv 120	m/e 28 のピークを記録する。	

5.2 微量気体試料質量分析法の検査結果

この検査の結果を Table I にあげたが、以下この表について説明する。

(1)列 3 l 試料留および 30 ml 試料留の両方にいれていた混合気体試料の共通の圧力、単位 μHg である。

(2)列 30 ml 試料留中にいれた微量試料の量であって、(1)の圧力と容積とから計算したものである。

(3)列 3 l 試料留中の試料について通常の方法で測定した m/e 20 のピークの高さであって、すなわち (記録紙上での読み) $\times$ (ピークの高さを $1/n$ に attenuate した場合には n をかける) $-($ バックグラウンド)

である。これはネオンについての(3)列と窒素についての(3)列とある。

(4)列 30 ml 試料留中の微量試料について(3)列と同じ意味をもっている。これもネオンについての(4)列と窒素についての(4)列とがある。

(5)列 通常の方法によってえられたネオンおよび窒素の分圧であって、(3)列のピークの高さと感度とから

$$(\text{ピークの高さ})/(\text{感度})=(\text{分圧})$$

によって計算したものである。なお感度は5.3)に記したように純ネオンおよび純窒素を用いて通常のtime scheduleで走査したものである。ネオンの感度は5.27 div/ μ 、窒素は感度は18.2 div/ μ であった。

(6)列 新しい微量気体試料質量分析法によってえたネオンおよび窒素の分圧であって、(5)列と同様に、(4)列のピークの高さと感度から計算したものである。た

Table I. Both kinds of results of mass spectrometric analysis of the same sample;

Sample		Nitrogen					
Total pressure, μ Hg	Sample size ml NTP	Peak heights, divisions (1 div.=2.4mm)		Partial pressure μ Hg		Differences (6)-(5) μ Hg	Peak height ratios, (4)/(3)
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
		Ordinary analysis	Micro analysis	Ordinary analysis	Micro analysis		
122.1	48.2×10^{-4}	748	692	41.1	41.0	-0.1	0.925
109.6	43.3×10^{-4}	682	629	37.5	37.3	-0.2	0.922
52.7	20.8×10^{-4}	390	360	21.4	21.3	-0.1	0.923
48.5	19.2×10^{-4}	371	344	20.6	20.4	-0.2	0.927
28.1	11.1×10^{-4}	234	217	12.8	12.9	+0.1	0.927
17.1	6.75×10^{-4}	166.3	152.9	9.14	9.08	-0.06	0.919
12.7	5.02×10^{-4}	133.9	122.9	7.36	7.30	-0.06	0.918
7.16	2.83×10^{-4}	88.9	83.0	4.88	4.93	+0.05	0.934
		Sensitivity div./ μ		18.2	16.9		

だしこのときの感度は $5 \cdot 3$) に記したように、純ネオンおよび純窒素を用いて微量気体試料質量分析法の time schedule によって測定したものである。ネオンの感度は $4.41 \text{ div}/\mu$ 、窒素の感度は $16.9 \text{ div}/\mu$ であった。

(7)列 通常の方法の分析値、(5)列と、微量分析法の分析値、(6)列、との差であって、この差が小さいことは新しい微量気体試料質量分析法の確度が通常の方法と同程度によいことを示している。

(8)列 通常の方法によってえたピークの高さと新しい微量試料分析法によってえたピークの高さととの比であって、この比がほぼ一定であることは新しい微量分析法の再現性が通常の方法と同程度によいことを示している。

(9)列 通常の方法によってえたネオンおよび窒素の分圧、(5)列、から計算したネオンのモル%である。

(10)列 新しい微量分析法によってえたネオンおよび窒素の分圧、(6)列、から計算したネオンのモル%である。

(11)列 通常の方法によってえたネオンのモル%、(9)列、と同一試料を新しい微量分析法によってえたネオンのモル%、(10)列、との差である。これによっても新しい微量分析法の確度を知ることができる。

6. 考 察

6・1 結 論

Table I よりわかるように、通常の方法による分析値と新しい微量分析法による分析値とはよく一致しているし、(7)列・(11)列参照、また両方法によってえた

ピークの高さの比はほぼ一定である、(8)列参照。これによりこの新しい微量分析法は、ネオンと窒素の混量分析法は、ネオンと窒素の混合物という特殊むしろ好都合ともいえる試料ではあるが、約 $4 \times 10^{-4} ml$ NTP の微量試料の分析にもじゅうぶん耐えることがわかった。

6・2 微量試料分析法の改良について

微量試料留の容積を $30 ml$ よりもさらに小さくすればさらに微量の試料をも分析することができるように考えられるが、そうではない。それは次の理由による。すなわち試料をイオン源に送り始めてから窒素の m/e が28のピークを記録するまでに time schedule にしたがって走査すれば、約 120 sec を要する。この時間の間窒素の分圧を第2図 I のようにほぼ水平に保つためには、ガス・リークを変えることができないから、微量試料留の容積を $30 ml$ よりもあまり小さくすることはできない。

しかし time schedule を変えて短くすれば試料留容積をさらに小さくできる。たとえばネオンの m/e が20のピークを記録し終ったならば直ちにイオン加速電圧を切換えて間をあげずに窒素の m/e が28のピークを記録すれば、time schedule は約 30 sec に短縮することができた。(ピークを正確に記録するために特にゆっくりかかせているので、1つのピークに約 15 sec を要する。) このように time schedule を約 $1/4$ に短縮できるから試料留容積も $30 ml \times 1/4 = 7.5 ml$ に小さくでき、試料が $4 \times 10^{-4} ml \times 1/4 = 1 \times 10^{-4} ml$ (NTP) になってもじゅうぶんな分圧となる。しかもこのようにイオン加速電圧を規準の 210 Volt から 126 Volt に切

ordinary analysis and micro analysis using a new sample introduction system.

Neon						Neon in mole %		
Peak heights divisions (1 div.=2.4mm)		Partial pressures μ Hg		Differences (6) - (5) μ Hg	Peak height ratios, (4)/(3)	Ordinary analysis	Micro analysis	Differences (10) - (9)
(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
Ordinary analysis	Micro analysis	Ordinary analysis	Micro analysis					
427	360	81.0	81.6	+0.6	0.843	66.3	66.6	+0.3
380	313	72.1	71.0	-1.1	0.824	65.8	65.6	-0.2
165	139	31.3	31.5	+0.2	0.842	59.4	59.7	+0.3
148	123	28.1	27.9	-0.2	0.831	57.9	57.8	-0.1
80.7	67.8	15.3	15.4	+0.1	0.840	54.4	54.4	0.0
42.1	35.4	7.99	8.02	+0.03	0.841	46.4	46.9	+0.5
28.0	23.4	5.31	5.31	0.00	0.836	41.9	42.1	+0.2
12.0	9.9	2.28	2.25	-0.03	0.825	31.8	31.3	-0.5
Sensitivity div./ μ		5.27	4.41					

換えてもこのときの室素の感度の再現性はよかったので分析の精度は下らない。一般に3成分以上のときでもこの原理で分析すれば分析に必要な試料の最少量を小さくすることができる。

極端な場合には、イオンを鋸歯状波電圧で加速走査してブラウン管に質量スペクトルを映し、カメラで記録すれば記録に要する時間を非常に短縮できるから、必要な試料の最少量は極めて小さくできる。しかしこのときは分析の精度はさがる。このような方法で極微量試料を分析するために、直視型質量分析を試作中であってすでにブラウン管に現れたピークを写真に記録しているが、詳細については次の機会に報告する。

6・3 水銀を使用した微量試料導入装置

微量試料留に流しこむ液体としては拡散ポンプ用油を使用したか、これを水銀にかえれば次のような利点がある。

- 1) 普通の気体や蒸気が試料留に流しこむ水銀に溶けない。
- 2) 水銀の粘性係数の温度変化は拡散ポンプ油に比べて小さいので、試料留に流れこむ量 $F(t)$ が室温の変化の影響を受けない。
- 3) 水銀の比重が大きいのので、水銀だけで試料留の真空を保つことができる。
- 4) ただし水銀を使用した前合には、ガス・リーク of 金箱が破損することがただ1つの欠点である。(ガス・リークが白金製ならば安全であろう。)

このような長所があるので、Fig. 5 に示すような水銀を使用した微量気体試料導入装置も試作した。これは図からわかるように、注射針を通して水銀を落下さ

Fig. 5. A sample introduction system of mass spectrometer for very small amount of gas mixture (Type-2)

せて試料留中の水銀のレベルが上端にまでなると、その後さらに落下する水銀は試料留上端から760 mmだけ下の側管 S₁ から流れ出るようになっているので、水銀のレベルは自動的に完全に停止する。また下方の側管のcock Cを開くと試料留中の水銀面は最初的位置までさがる。このように大へん便利である。

7. あとがき

この報告の一部は、1958年米国 ASTM Committee E-14において発表した。おわりに本研究を行うにあたり終始懇篤な御指導を賜った京都大学理学部佐々木申二教授に深く感謝いたします。また実験にあたり御援助いただいた京都大学理学部化学教室岩佐仁雄氏に厚くお礼を申し上げます。

質量分析計による鉛同位体存在比の測定

Isotopic Analysis of Lead with Mass Spectrometer

岡 本 潤 一*・津 山 齊*・角 田 実*

J. Okamoto, H. Tsuyama, M. Kakuta

(1959年1月7日受理)

In this paper a new design of a simple ion source of mass spectrometer for solid material, and the techniques as well as the results of the experiments on the isotopic analysis of lead are introduced. The instrument used is the Hitachi mass spectrometer, Type RMU-5. Slight changes are made on the ion source for gas analysis. The repeller electrode is a thin platinum plate and can be heated by electron bombardment from the rear side. After the sample is mounted on the front side of the repeller electrode, the electrode is assembled in the ion source. The sample is vapourized and ionized by electron impact. The results obtained with the natural lead were consistent with those by others. The analysis of the lead in Enalite at Gifu Prefecture gave the following results: ²⁰⁴Pb-0.96%, ²⁰⁶Pb-24.98%, ²⁰⁷Pb-21.28%, and ²⁰⁸Pb-52.77%. The age of this mineral was estimated to be about 5×10^7 years. This ion source can be conveniently used for solid materials which are vapourized at moderate temperature.

1. 緒 言

質量分析計は元来同位体存在比の測定から発達した物理的分析装置である。質量分析法を用いて固体の分析を行った事例は、古く Dempster¹⁾ が質量分析器に火花放電型イオン源を使用して、写真乾板上に質量スペクトルを得たのが最初であったが、分析装置として写真法の本質的な欠点のため、固体分析としてその後ほとんど発達しなかった。しかしここ数年来、質量分析計(器)の発達の発達とともに、質量分析法による固体分析、とくに同位体存在比の測定も急速な進歩を遂げつつあるように思われる。

質量分析法で固体分析を行うことの一つの難しさは、いかに固体試料を安定に能率よく気化しイオン化するかの問題である。今日迄に固体分析のために行われてきたイオン化の方法のおもなものは、おおむね次の3つに分類される。

(1) 電弧法

(2) 表面電離法

(3) 電子衝撃法

以上3つの方法はそれぞれ一長一短があり、どの方法もすべての物質について精度よく定量分析が行える段階には至っていない。そこでわれわれはたいていの物質を安定にイオン化することのできる前述の(3)の方法、すなわちイオン化室に直結し押出電極をかねる試料電極を加熱し、試料を蒸発せしめ、電子衝撃法によりイオン化する固体用イオン源を試作した²⁾。このイオン源を日立製RMU-5型質量分析計³⁾に取付け、鉛の天然同位体存在比および鉱石中の鉛の同位体存在比を求め鉱石の生成年代を推定したのでここに報告する。

鉱石および岩石中に含まれる極微量の元素の含有量またはそれら元素の同位体存在比を測定することによって、鉱石および岩石の生成年代を推定することがで

* 日立製作所(中央研究所)東京都北多摩郡国分寺町
Hitachi Central Research Laboratory (Kokubunji-Machi,
Kitatama-gun, Tokyo).