表面電離法による天然同位体存在比の測定

Measurements of Natural Isotopic Abundances by
Surface Ionization Method大 村 一 郎*・森 戸 望*・中 嶋 康 雄*
岡 本 潤 一*・津 山 齊*

Itiro Omura, Nozomu Morito, Yasuo Nakajima, Junichi Okamoto and Hitoshi Tsuyama

(1959年10月17日受理)

The natural isotopic abundances of the following elements have been determined with Hitachi Mass Spectrometers.

Lithium, Magnesium, Potassium, Calcium, Chromium, Rubidium, Strontium, Molybdenum, Barium, Tungsten, and Uranium.

Ions except tungsten and molybdenum were produced by thermionic evaporation from the samples on tungsten, platinum and molybdenum filaments. In cases of tungsten and molybdenum, their ions were obtained from tungsten and molybdenum filaments themselves. Reasonable isotopic abundances were obtained in the experiment.

1. 緒 言

表面電離法による天然同位体存在比の測定は A. K. Brewer¹⁾, F. A. White²⁾, T. L. Collins²⁾ らにより実施されており、多くの結果が発表されている。本邦においてこの分野に関する研究はガス分析の研究に比較しその数が少ない現状であるが、次第に注目される段階に至った。われわれは表面電離に関する基礎研究を実施するとともに、天然同位体存在比の測定を行ってきた。それらの研究の一部はさきの報告に述べ³⁾、天然同位体存在比の測定に関する 2, 3 の条件を示した。

ここでは測定結果をアルカリ金属原子 (Li, K, Rb), アルカリ土類金属原子 (Mg, Ca, Sr, Ba), クロム族原子 (Cr, Mo, W, U) に分類し 2, 3 検討を行う。特に Mo^+ , W^+ についてはモリブデン線、タングステン線、自身をソースに使用し、天然同位体存在比の測定を実施したが、これらの同位体質量スペクトルは表面電離の現象を検討する際に重要な資料の 1 つとなるものと思われる。

これら 11 種類の天然同位体存在比の測定はウラン分析用, RMU-5 型, RMS-3 型質量分析計をもちいて実施したものである。特に 2, 3 の物質については、測定値の再現性を吟味する意味も含めてウラン分析用, RMS-3 型両質量分析計を使用した。それらの結果は後述するようにほとんど差がなく、信頼性の高い値と思われる。われわれはさらに試料による (たとえば

KCl, KOH, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 結果の差をも吟味して見たが、現在の段階ではリチウムをのぞいて差が示されなかったといつてよい状態である。

以上の如く天然同位体存在比の測定を実施するとともに、表面電離の現象を検討するための種々の実験的資料を求め、現在整理しつつある。これらの現象は後日機会があったらあらためて報告することとし、ここでは紙面のゆるされる範囲内で測定条件、方法および天然同位体存在比の測定結果について述べる。

2. 実験装置および被検試料

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⁴⁾ (350mm, 90°), RMU-5 型質量分析計⁵⁾ (200mm, 90°), RMS-3 型質量分析計⁶⁾ (100mm, 60°) の 3 種類で、おのおのの装置についてはすでに報告されているのでここでは省略する。

2.1.1 イオン源

表面電離型イオン源についての簡単な説明はさきの報告³⁾ に述べたので省略するが、イオン加速電極構造として 6 段型 ($P_1 \sim P_6$), 5 段型 ($P_1 \sim P_5$), 4 段型 ($P_1 \sim P_4$) の 3 種類について性能試験を行った。これらイオン源の構造差により、結果 (イオンピークの形) の違いが示されなかったため、現在のはもっぱら最も構造の簡単な 4 段型のイオン源をもちいている。

このイオン源は、イオン源を架台に取付たままフィラメント系を取りはずすことが可能であり、試料を塗布するためにフィラメント系を取りだしても他のイオ

* 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)

ン加速系電極の幾何学的な位置が変化しないようになっている。

2・1・2 フィラメント加熱電源

本報告に示す測定値の大半はフィラメントを直流加熱することによりえられた結果である (Cr, Mo は交流加熱)。

交流加熱に原因して検出されるイオン電流が一定の週期をもって変動するか否か、またイオンピークの変形が生じるか否かなどの点につき念入りに検討したが、直流、交流両加熱方式の差がほとんど示されず、交流加熱方式を採用しても良好な結果がえられることが判明した。これらの点については後日あらためて報告したいと考えている。

2・1・3 フィラメントの形状

諸外国の多くの報告^{1), 2)} によれば、測定試料を塗布するフィラメントにはリボンフィラメントが多く使用されている。われわれも同様に2種類のリボンフィラメント (巾0.4 mm, 厚さ0.05 mm; 巾0.6 mm, 厚さ0.05 mm) を使用して実験を行ったが、また同時に0.15φのタングステン線、白金線およびモリブデン線を螺旋状 (しんの太さ0.5φ, 0.3φ, 0.1φの3種類を使用) に巻いたものも使用した。われわれの実験した範囲内ではリボン、螺旋状両フィラメントの形状のちがいによる同位体存在比測定結果の差は現われず、いずれの場合にも巾の狭いフィラメント (螺旋状ではしんの細い) 程イオンピークの立上りのよい像が観測された。しかし実際問題として巾の狭いフィラメント程、同一温度において検出イオン電流が少なくなることはさけられないものと思われるから、フィラメントの巾は種類の測定条件により決めることが望ましい。測定試料を水溶液として塗布するという条件では螺旋状の方がリボン状フィラメントより容易であったが、このことは一概に決めることはできない問題であると思われる (たとえばRbClの水溶液についてはほとんど差が感じられない状態であった)。

螺旋状フィラメントの優れている点は、比較的高温 (約2000°C) に長時間保持しても変形しないことである。リボンフィラメントでは高温においての変形が大きく、ピークの形にも悪影響をおよぼす場合があった。フィラメントの材質 (W, Pt, Mo) のちがいによる2, 3の現象についてはさきの報告³⁾ に簡単に述べたが、さらに今後も検討を行う予定である。白金フィラメントについては、測定温度範囲が低温 (約800°C以下) である場合、安定したイオン電流が検出でき、タングステン線より優れているようであった。

2・2 被検試料

われわれが天然同位体存在比測定に使用した試料は市販の特級薬品であり、F. A. White²⁾ らの報告にしばしば論じられているような試料についての厳密な検討はしなかった。現在実施した測定では市販の薬品が一応天然同位体存在比をもっているものと想定している。

使用した試料は次の通りである。

(a) アルカリ金属原子

塩化リチウム	(LiCl)	小宗化学工業(株)
塩化リチウム	(LiCl)	東京工大で精製
塩化カリウム	(KCl)	小宗化学工業(株)
重クロム酸カリ	(K ₂ Cr ₂ O ₇)	小宗化学工業(株)
塩化ルビジウム	(RbCl)	東京応化工業(株)

(b) アルカリ土類金属原子

酸化マグネシウム	(MgO)	小宗化学工業(株)
塩化カルシウム	(CaCl ₂)	小宗化学工業(株)
硝酸ストロンチウム	(Sr(NO ₃) ₂)	東大で精製
塩化バリウム	(BaCl ₂)	小宗化学工業(株)

(c) クロム族原子

三酸化クロム	(CrO ₃)	小宗化学工業(株)
金属モリブデン	(Mo)	東京タングステン
金属タングステン	(W)	東京タングステン
硝酸ウラニル	(UO ₂ (NO ₃) ₂ ・6H ₂ O)	小宗化学工業(株)

モリブデン、タングステンを除いて、いずれも約1mg/cc~5mg/ccの水溶液、混濁液 (MgO) として約0.01~0.05ccをフィラメントに約1Aの電流を流し、加熱した状態において塗布した。

モリブデン、タングステンの天然同位体存在比の測定にはおのおのの線 (モリブデン線0.15φ, タングステンリボン断面0.4×0.05mm) 自身を試料とした。

3. 天然同位体存在比の測定

3・1 アルカリ金属原子の天然同位体存在比の測定

3・1・1 リチウム (Li 質量数 6, 7)

リチウムの天然同位体存在比の測定はRMU-5型、RMS-3型両質量分析計にシングルフィラメント方式の表面電離型イオン源を組込み、測定試料には市販の塩化リチウム (RMU-5型質量分析計使用) と、東京工大で精製した塩化リチウム (RMS-3型質量分析計使用) の2種類をもちいた。リチウムの天然同位体存在比 (⁷Li/⁶Li) については多くの報告^{7), 8)} があるが、現在発表されている値 (⁷Li/⁶Li) は12.0~13.0の範囲に分散している。

(a) RMU-5型質量分析計による測定

使用した試料は市販の塩化リチウム (LiCl) で、測定の温度範囲は約900°C~約2000°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°C～約 1200°C および約 2400°C 以上の 2 つの温度範囲でえられ、中間の温度範囲 約 1200°C～約 2450°C では非常に不安定になる現象であった。安定なイオン電流がえられる温度範囲ではいずれも非常に再現性のよい値 (${}^7\text{Li}^+ / {}^6\text{Li}^+ = 12.48 \pm 0.05$) がえられ、この値をもつてリチウムの天然同位体存在比 (${}^7\text{Li} / {}^6\text{Li}$) とした。もしリチウムの天然同位体存在比 (${}^7\text{Li} / {}^6\text{Li}$) が多くの報告に示されるように 12.50 という値を取るものとすれば、われわれの実験 (${}^7\text{Li}^+ / {}^6\text{Li}^+ = 12.48$) では蒸発に際して現われるといわれている同位体効果が現われなかったことになる。

(b) RMS-3 型質量分析計による測定

使用した試料は東京工業大学で精製した塩化リチウム (LiCl) で、約 900°C 附近で測定した同位体存在比は ${}^7\text{Li}^+ / {}^6\text{Li}^+ = 12.15 \pm 0.01$ であった。同じ試料をアトラス社 (独) で測定した値は ${}^7\text{Li}^+ / {}^6\text{Li}^+ = 12.108 \pm 0.01$ であったということであり、一応実験誤差内で一致している。

Table I にわれわれの測定値および文献値を示す。

Table I. Abundance ratio of Li isotopes.

	${}^7\text{Li} / {}^6\text{Li}$
Present authors ; thermionic evaporation	$12.48 \pm 0.05^a)$ $12.15 \pm 0.01^*$
Atlas Co., A. K. Brewer ; $b)$ thermionic evaporation	$12.108 \pm 0.01^*$ 12.52
H. Hintenberger ; $c)$ thermionic evaporation	12.4
M. G. Inghram ; $d)$ electron impact	12.53
J. R. White et al ; $e)$ electron impact	12.7

*) same sample (LiCl)

a) I. Omura and N. Morito, J. Phys. Soc. Japan, **13**, 695 (1958).

b) A. K. Brewer, J. Chem. Phys., **4**, 350 (1936).

c) H. Hintenberger, Naturwiss., **34**, 52 (1947).

d) M. G. Inghram, D. C. Hess and R. J. Hayden, Plutonium project Report ANL 4012, p. 7 (July 1947).

e) J. R. White and A. E. Cameron, Phys. Rev., **74**, 991 (1948).

3.1.2 カリウム (K 質量数 39, 40, 41)

多くの報告が示すように、カリウムの天然同位体存在比 (${}^{39}\text{K} / {}^{41}\text{K}$) もリチウム同様に 13.0～14.0 の範囲に分散しているが、もつとも信頼性の高い値として A. O. Nier⁹⁾ の値 (${}^{39}\text{K} / {}^{41}\text{K} = 13.47$) が Rev. Med.

Phys., (1958) に採用されている。

(a) ウラン分析用質量分析計による測定

i) シングルフィラメント方式

タンダステン線 (0.15φ を 0.5φ のしんに 25 回巻) による測定値は ${}^{39}\text{K} / {}^{41}\text{K} = 13.75 \pm 0.02$ (15 回の平均値) で、測定中のフィラメント温度は約 920°C であった。この方式で測定した結果 ${}^{40}\text{K} / {}^{41}\text{K} = 0.0016$, ${}^{40}\text{K}$ の存在度 0.011% (測定温度は約 1050°C) がえられた。**Fig. 1** に ${}^{39}\text{K}^+$, ${}^{40}\text{K}^+$, ${}^{41}\text{K}^+$ の同位体スペクトルの一例を示す。

Fig. 1 Mass spectrum of potassium isotopes* (The peak at mass 40 corresponds to 6×10^{-14} ampere.)

${}^{40}\text{K}^+$ に ${}^{40}\text{Ca}^+$ が含まれるのではないかと心配があるが、後日塩化カルシウム (CaCl_2) の測定を実施し、 ${}^{40}\text{K}^+$ を測定したフィラメント温度 (約 1050°C) では ${}^{40}\text{Ca}^+$ が検出されないことを実験的に確認した (後述するように Ca^+ は約 1400°C 附近より検出される)。

白金線 (0.15φ を 0.3φ のしんに 25 回巻) による ${}^{39}\text{K} / {}^{41}\text{K}$ の値は 13.75 ± 0.02 (20 回の平均値) で、フィ

ラメント温度は約 890°C であった。

ii) トリプルフィラメント方式

イオン化フィラメントにタングステンリボン（断面 0.6×0.05 mm）を使用したトリプルフィラメント方式による値は 13.75 ± 0.03 （13回の平均値）で、イオン化フィラメントの温度は約 1050°C、試料フィラメントの温度は約 750°C であった。

以上の条件のもとで、イオン化フィラメントの電流を切ると K^+ は検出されなかったので、われわれが測定した K^+ は試料フィラメントより蒸発した KCl あるいは K がイオン化フィラメントに衝突して解離および電離したものと判断した。

(b) RMS-3 型質量分析計による測定

i) シングルフィラメント方式

測定に使用したフィラメントはさきに示したものと全く同様であり、測定試料も同じものをもちいた。ただしタングステン中に含まれているカリウムを除去する意味で、試料塗布前に約 2500°C に加熱し（約 10 時間）、フィラメント温度を約 1500°C に下げた場合、 K^+ の検出ができない状態にしてから測定を実施した。天然同位体存在比測定時のフィラメント温度は約 800°C 附近であり、測定値は $^{39}K/^{41}K = 13.55 \pm 0.01$ であった。またフィラメントの熱処理をすることなしに測定した同位体存在比は $^{39}K/^{41}K = 13.77 \pm 0.01$ （20 回の平均値）であった。

ii) トリプルフィラメント方式

イオン化フィラメントにタングステンリボン（断面 0.4×0.05 mm）を使用したこの方式による測定値は $^{39}K/^{41}K = 13.90 \pm 0.02$ （20 回の平均値）であり、測定条件は、イオン化フィラメント温度約 2000°C、試料フィラメント温度約 700°C であった。

イオン化フィラメント（約 2000°C）のみより放出される K^+ の同位体存在比は $^{39}K/^{41}K = 14.17 \pm 0.01$ （20 回の平均値）で、さきに示した値（ $^{39}K/^{41}K$ ）13.55 ± 0.01, 13.77 ± 0.01, 13.90 ± 0.01 より幾分大きくなっている。試料を塗布することなくしてタングステンフィラメントより放出されるカリウムイオン（ K^+ ）から求められた $^{39}K/^{41}K$ の値が幾分大きくなる（約 14.10 以上）ことはしばしば経験している。

Table II, Table III にわれわれの測定値および文献値を示す。

3・1・3 ルビジウム（Rb 質量数 85, 87）

ルビジウムの天然同位体存在比の測定は比較的広範囲の温度（約 700°C ~ 約 1500°C）で実施したが、測定値は $^{85}Rb/^{87}Rb = 2.56 \sim 2.59$ の範囲内にあった。

a) ウラン分析用質量分析計による測定

Table II. Relative abundances of K isotopes.

Mass	39	40	41
Present authors; thermionic evaporation	93.19 ± 0.02	0.011 ± 0.001	6.78 ± 0.02
A. O. Nier; a) electron impact	93.08	0.0119	6.91
A. O. Nier; b) electron impact	93.3	0.0118	6.7
F. A. White et al; c) thermionic evaporation	93.23	0.0118	6.76

a) A. O. Nier, Phys. Rev., **77**, 789 (1950).

b) A. O. Nier, Phys. Rev., **50**, 1041 (1936).

c) F. A. White, T. L. Collins and F. M. Rourke, Phys. Rev., **101**, 1786 (1956).

Table III. Abundance ratio of K isotopes.

	$^{39}K/^{41}K$
Present authors; thermionic evaporation	13.75 ± 0.01
A. O. Nier; a) electron impact	13.47
A. O. Nier; b) electron impact	13.96
F. A. White et al; c) thermionic evaporation	13.79

a) A. O. Nier, Phys. Rev., **77**, 789 (1950).

b) A. O. Nier, Phys. Rev., **50**, 1041 (1936).

c) F. A. White, T. L. Collins and F. M. Rourke, Phys. Rev., **101**, 1786 (1956).

タングステンフィラメント（断面 0.4×0.05 mm）による値は $^{85}Rb/^{87}Rb = 2.56 \pm 0.02$ （20 回の平均値）で、測定中の温度は約 940°C であった。

白金フィラメントによる値は $^{85}Rb/^{87}Rb = 2.58 \pm 0.01$ （20 回の平均値）で、温度は約 740°C であった。

白金フィラメントを使用すれば約 650°C 附近より Rb^+ が検出され、約 950°C 附近の温度で安定な Rb^+ の検出が不可能の状態となった。これに反してタングステンフィラメントを使用すれば、約 850°C 附近より Rb^+ の検出が可能であり比較的高温（約 1500°C）まで安定な Rb^+ が検出された。

b) RMS-3 型質量分析計による測定

タングステンフィラメント（0.15φ, 25 回巻）による測定値は $^{85}Rb/^{87}Rb = 2.58 \pm 0.01$ （20 回の平均値）で、温度は約 800°C 附近であった。さらに温度をあげ、約 1400°C 附近で測定した値は $^{85}Rb/^{87}Rb = 2.59 \pm 0.01$ であった。

Table IV にわれわれの測定値および文献値を示す。

Table IV. Abundance ratio of Rb isotopes.

	$^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$
Present authors; thermionic evaporation	2.58 ± 0.01
A. K. Brewer; ^{a)} thermionic evaporation	2.59
A. O. Nier; ^{b)} electron impact	2.59

a) A. K. Brewer, J. Chem. Phys., 4, 350 (1939).

b) A. O. Nier, Phys. Rev., 79, 450 (1950).

3・2 アルカリ土類金属原子の天然同位体存在比の測定

3・2・1 マグネシウム (Mg 質量数 24, 25, 26)

先にわれわれはイオン押出電極加熱型固体分析用イオン源をRMU-5型質量分析計に組み込み、マグネシウムの同位体分析を実施した。その際に残留ガス（炭化水素化合物）による影響を考慮しなければならないことがわかり、その取扱に少なからず当惑したものである。電子衝撃法によるさきの測定値は $^{24}\text{Mg}=78.17\%$, $^{25}\text{Mg}=10.30\%$, $^{26}\text{Mg}=11.51\%$ であった。

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は一応考慮する必要がなく、幾分なりとも信頼性の高い値が求められるものと考えた。実際表面電離法により測定する際、相手原子の電離電圧 ($\text{Mg}=7.61\text{eV}$) ならびに与えられた温度における蒸気圧が検出されるイオン電流を決める最も大きな因子となるものと考えられ、マグネシウムについてはかなりの困難が予想されたが、とにかく実験を行ってみた。

試料には酸化マグネシウム (MgO) を使用したが、 Mg^+ の検出されるフィラメント温度が比較的高く (約 1500°C 以上)、安定な Mg^+ の測定を行うのに他の同類金属原子イオン (Ca^+ , Sr^+ , Ba^+) より苦勞した。塩化カルシウム、塩化バリウム の測定を行なった時の経験より推察し塩化マグネシウム (MgCl_2) を試料とすることが望ましいのかもしれないと判断した。塩化マグネシウムが手近かになかったため、試みとして $\text{MgO}+\text{LiCl}$ の混合試料で測定を行なってみたが、酸化マグネシウム単独で測定した場合に比較して幾分測定が容易であった。

以上のように異なった方法により同位体存在比を求めたが、結果には大差がなく、20回の平均値として $^{24}\text{Mg}=78.60 \pm 0.04\%$, $^{25}\text{Mg}=10.15 \pm 0.03\%$, $^{26}\text{Mg}=11.31 \pm 0.04\%$ の値がえられた。

表面電離法による測定で特に注意せねばならぬ点は測定中の温度が高いため、タングステン中の不純物 (^{23}Na , ^{27}Al) が $^{24}\text{Mg}^+$, $^{25}\text{Mg}^+$, $^{26}\text{Mg}^+$ の前後に現われることである。これらの不純物 ($^{23}\text{Na}^+$, $^{27}\text{Al}^+$)

は完全になくすることは困難であるが、 Mg^+ の測定温度範囲で測定の際の邪魔をしないようフィラメントの熱処理をして、できるだけ除去しておく必要がある。

Table V にわれわれの測定値および文献値を示す。使用した装置は RMS-3 型質量分析計である。

Table V. Relative abundances of Mg isotopes.

Mass	24	25	26
Present authors; thermionic evaporation	78.60 ± 0.04	10.15 ± 0.03	11.31 ± 0.04
J. R. White et al; ^{a)} electron impact	78.60	10.11	11.29
F. A. White et al; ^{b)} thermionic evaporation	78.8	10.15	11.06

a) J. R. White and A. E. Cameron, Phys. Rev., 74, 991 (1948).

b) F. A. White, T. E. Collins and F. M. Rourke, Phys. Rev., 101, 1786 (1956).

3・2・2 カルシウム (Ca 質量数 40, 42, 43, 44, 46, 48)

カルシウムの測定に際し $^{40}\text{K}^+$ の影響が問題であるが、フィラメントを十分加熱処理し、 Ca^+ の測定温度範囲で K^+ の出現が少なければ、 $^{40}\text{Ca}^+$ に対する $^{40}\text{K}^+$ の影響は十分無視してもよいものと考えられる (^{40}K の存在度はカリウム全体の約 0.01% である)。試料には塩化カルシウム (CaCl_2) を使用したが、測定されたイオン電流 (Ca^+) は Mg^+ に比較して幾分安定であった。

その存在度が約 0.0033% と報告されている ^{46}Ca の測定は、 $^{40}\text{K}^+$ の測定と同様に $^{42}\text{Ca}^+$, $^{43}\text{Ca}^+$, $^{48}\text{Ca}^+$ の存在度を基準として求めたものである。種々の温度範囲 (約 1400°C ~ 約 1700°C) で求めた $^{40}\text{Ca}^+$, $^{42}\text{Ca}^+$, $^{43}\text{Ca}^+$, $^{44}\text{Ca}^+$, $^{48}\text{Ca}^+$ の存在比が変化しなかった事実より、 $^{46}\text{Ca}^+$ を測定する温度範囲 (約 1700°C) でも、これらの比が変化しないものとして、 $^{42}\text{Ca}^+$, $^{43}\text{Ca}^+$, $^{46}\text{Ca}^+$, $^{48}\text{Ca}^+$ を測定した結果から求めた。

Table VI にわれわれの測定値および文献値を示す。使用した装置は RMS-3 型質量分析計である。

3・2・3 ストロニウム (Sr 質量数 84, 86, 87, 88)

天然のストロニウム中には、数%のルビジウム (^{85}Rb , ^{87}Rb) が含まれていると報告¹⁰⁾ されている。われわれが使用した硝酸ストロニウム ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) は東京大学において精製されたものであったが、ストロニウム (Sr^+) の測定温度 (約 1500°C) において Rb^+ らしいピークが検出された。 Sr^+ の検出されない温度範囲 (約 1300°C 以下) において求めた M/e 85 のピークと 87 のピークとの比は 2.57 ± 0.02 であり、また $^{88}\text{Sr}^+$ (存在度は全体の 82.6%) がわずかに検出され

Table VI. Relative abundances of Ca isotopes.

Mass	40	42	43	44	46	48
Present authors; thermionic evaporation	96.89 ±0.04	0.66 ±0.01	0.18 ±0.01	2.03 ±0.01	0.0023 ±0.0002	0.23 ±0.02
A. O. Nier; ^{a)} electron impact	96.97	0.64	0.145	2.06	0.0033	0.185
J. R. White et al; ^{b)} thermionic evaporation	96.92	0.64	0.132	2.13	0.0032	0.179

a) A. O. Nier, Phys. Rev., 53, 283 (1938).

b) J. R. White and A. E. Cameron, Phys. Rev., 74, 991 (1948).

た温度における M/e 85 と 87 ピークの比も 2.57 であった (この温度では $^{86}\text{Sr}=9.7\%$ は現われていないので $^{87}\text{Sr}=7.0\%$ は現われてないと考えられる) のでルビジウムが含まれているものと判断した。これらの実験結果より, $^{87}\text{Sr}^+$ に対する $^{87}\text{Rb}^+$ の補正には $^{85}\text{Rb}^+ / ^{87}\text{Rb}^+ = 2.57$ の値をもちいた。

Table VII にわれわれの測定値および文献値を示す。使用した装置は RMS-3 型質量分析計である。

Table VII. Relative abundances of Sr isotopes.

Mass	84	86	87	88
Present authors, thermionic evaporation	0.60 ±0.01	9.75 ±0.01	7.06 ±0.01	82.58 ±0.03
A. O. Nier; ^{a)} electron impact	0.56	9.86	7.02	82.56
J. R. White et al; ^{b)} electron impact	0.55	9.75	6.96	82.74

a) A. O. Nier, Phys. Rev., 54, 275 (1938).

b) J. R. White and A. E. Cameron, Phys. Rev., 74, 991 (1948).

3・2・4 バリウム (Ba 質量数 130, 132, 134, 135, 136, 137, 138)

バリウムの天然同位体存在比の測定に際し, ^{130}Ba と ^{132}Ba の存在度について十分に注意をして測定した。タングステンフィラメント (螺旋状) によるバリウム同位体の質量スペクトルの一例を **Fig. 2** に示すが, このスペクトルに示されるように明らかに $^{130}\text{Ba} > ^{132}\text{Ba}$ の結果がえられた。この傾向は A. O. Nier¹¹⁾ (電子衝撃法) の報告と同じ傾向を示すもので, P. A. Akishin¹²⁾ の傾向 ($^{130}\text{Ba} < ^{132}\text{Ba}$) とは逆であった。

バリウム (Ba^+) がアルカリ金属原子に比較して高い温度範囲で測定されることに注目し, Ba^+ が測定される温度で, Cs^+ , Rb^+ などが如何ような挙動を示すかを観察した一例を **Fig. 3** に示す。**Fig. 3** に示されるように Ba^+ は安定であるが, 他のイオン (Cs^+ ,

Fig. 2 Mass spectrum of barium isotopes.

Table VIII. Relative abundances of Ba isotopes.

Mass	130	132	134	135	136	137	138
Present authors; thermionic evaporation	0.109 ±0.05	0.103 ±0.03	2.45 ±0.05	6.72 ±0.19	8.06 ±0.13	11.41 ±0.1	71.12 ±0.13
A. O. Nier; ^{a)} electron impact	0.101	0.097	2.42	6.59	7.81	11.32	71.66
P. A. Akishin et al; ^{b)} unknown	0.13	0.19	2.60	6.7	8.10	11.90	70.4

a) A. O. Nier, Phys. Rev., 54, 275 (1938).

b) P. A. Akishin, G. M. Panchenkov, N. N. Vasiliev and O. T. Nkitin, Zhur. Fiz. Nauh. S. S. S. R. 30, 1387 (1956), Chem. Abstr., 51, 6385f (1957).

Fig. 3 Mass spectrum of barium, cesium and rubidium isotopes.

Rb⁺) は不安定となり、ピークの形がノコギリの歯のようになっている。使用した試料は BaCl₂+CsCl+RbCl の混合物であり、おのおののイオンの出始めの温度は単体の試料の場合とほぼ同様であった (M/e=85, 87 は Rb⁺, 約 800°C; M/e=133 は Cs⁺, 約 600°C; M/e=134~138 は Ba⁺, 約 1400°C)。

白金フィラメントによる測定は安定なイオンを長時間えることが困難であって、¹³⁰Ba⁺, ¹³²Ba⁺ の十分な量を検出することができなかった。

Table VIII にわれわれの測定値および文献値を示す。使用した装置はウラン分析用質量分析計である。

3.3 クロム族原子の天然同位体存在比の測定

3.3.1 クロム (Cr 質量数 50, 52, 53, 54)

クロムの天然同位体存在比の測定 (試料は三酸化クロム, CrO₃) に際し、フィラメントの交流加熱による結果を吟味することを試みた。測定は RMS-3 型質量分析計およびウラン分析用質量分析計を使用し、結果の再現性については慎重に検討した。この実験では交流加熱に原因して現われるかもしれないと考えていたイオン電流の変動も現われず、比較的安定なイオン電流が観測された。

いま両装置による結果を示せば、RMS-3 型質量分析計 (12 回の平均値), ⁵⁰Cr=4.37±0.03%, ⁵²Cr=

83.86±0.10%, ⁵³Cr=9.44±0.09%, ⁵⁴Cr=2.36±0.03%; ウラン分析用質量分析計 (12 回の平均値), ⁵⁰Cr=4.30±0.03%, ⁵²Cr=83.97±0.07%, ⁵³Cr=9.40±0.08%, ⁵⁴Cr=2.32±0.03% であった。両装置による測定誤差は非常に小さく、良好な結果であった。

Fig. 4 は RMS-3 型質量分析計によるクロムイオン (Cr⁺) の質量スペクトルの一例を示す。Table IX は同スペクトルの連続 12 回の測定より求められた平均値および文献値を示す。

Fig. 4 Mass spectrum of chromium isotopes.

Table IX. Relative abundances of Cr isotopes.

Mass	50	52	53	54
Present authors; thermionic evaporation	4.37 ±0.03	83.86 ±0.08	9.44 ±0.09	2.36 ±0.03
J. R. White et al; a) thermionic evaporation	4.31	83.76	9.55	2.38
A. O. Nier; b) electron impact	4.99	83.78	9.43	2.30

a) J. R. White and A. E. Cameron, Phys. Rev., 74, 991 (1948).

b) A. O. Nier, Phys. Rev., 55, 1143 (1939).

3・3・2 モリブデン (Mo 質量数 92, 94, 95, 96, 97, 98, 100)

モリブデンの天然同位体存在比は D. Williams, G. E. Valley, J. Mattuch らにより行われているが、 ^{92}Mo と ^{95}Mo の存在度 (%) について異なった傾向を示している。これらの測定は電子衝撃法 (試料, Molybdenum hexacarbonyl) による分析結果であるが、われわれは表面電離法によりモリブデン線自身を試料として分析を行った。

0.15φ のモリブデン線を 0.3φ のしんに25回巻き、交流加熱法により約 2000°C 附近より Mo^+ の分析を実施した。Fig. 5 は約 2000°C において測定したモリブデン同位体の質量スペクトルの一例を示す。このスペクトルより明らかなように $^{92}\text{Mo} < ^{95}\text{Mo}$ の傾向を示しており、これは G. E. Valley, J. Mattuch らの結果を支持するものである。

測定中の温度が比較的高いため、他の同位体が重畳されるとすれば、考えられる同位体は $^{93}\text{Nb}=100\%^{2)}$; $^{90}\text{Zr}=51.46\%$, $^{91}\text{Zr}=11.23\%$, $^{92}\text{Zr}=17.11\%$, $^{94}\text{Zr}=17.40\%$, $^{96}\text{Zr}=2.80\%^{7)}$ であるが、Fig. 5 に示されるように $M/e=90, 91, 93$ のピークが現われていないことより判断して、他の同位体による影響はなかったものとした。

Table X にわれわれの測定値および文献値を示す。使用した装置はウラン分析用質量分析計である。

3・3・3 タングステン (W 質量数 180, 182, 183, 184, 186)

タングステンの天然同位体存在比は M. G. Inghram,

Fig. 5 Mass spectrum of molybdenum isotopes.

Table X. Relative abundances of Mo isotopes.

Mass	92	94	95	96	97	98	100
Present authors; thermionic evaporation	15.75 ±0.20	9.21 ±0.09	15.91 ±0.07	16.38 ±0.11	9.44 ±0.02	23.64 ±0.06	9.56 ±0.05
D. Williams, et al; ^{a)} electron impact	15.86	9.12	15.70	16.50	9.45	23.75	9.62
G. E. Valley; ^{b)} electron impact	14.89	9.40	16.10	16.60	9.64	24.10	9.25
J. Mattauch et al; ^{c)} unknown	15.49	8.71	16.31	16.79	8.67	25.40	8.59

a) D. Williams and P. Yuster, Phys. Rev., 69, 556 (1946).

b) G. E. Valley, Phys. Rev., 57, 1058 (1940).

c) J. Mattauch and H. Lichtblau, Zeits. f. Physik. Chemie, 42, 288 (1939).

D. Williams (共に電子衝撃法, 試料 Tungsten hexacarbonyl) により実施され, $^{180}\text{W}=0.122\%\sim 0.135\%$ と報告されている。

われわれはタングステンリボン (断面 $0.4 \times 0.05\text{mm}$) 自身を試料とし, タングステンの分析を実施した。測定中の温度は約 2700°C ~ 約 2800°C 附近で, モリブデ

ンの測定に比較して高い温度である。この温度附近で測定したタングステン同位体の質量スペクトルを Fig. 6 に示す。 $^{180}\text{W}^+$ のピークを十分に振らすように温度を高くした結果, 約 3000°C 附近では約 15mm 程度まで増加したが, タングステンの昇華が激しく安定な W^+ を測定できなかった。M. G. Inghram の報告 (電

Fig. 6 Mass spectrum of tungsten isotopes. (The peak at mass 180 corresponds to 1×10^{-14} ampere.)

子衝撃法)を見ても $^{180}\text{W}^+$ は約 5~7mm 程度の振れで、それらの結果より $^{180}\text{W}=0.122\%$ の存在度を算出している状態である。

もしタングステンに他の同位体が重畳するとすれば、 $^{179}\text{Hf}=13.75\%$, $^{180}\text{Hf}=35.22\%^{2)}$; $^{181}\text{Ta}=100\%^{2)}$ などが考えられるが、 ^{181}Ta が含まれていないことは Fig. 6 より明らかである。 ^{180}Hf が ^{180}W に重畳して測定結果に誤差を生じさせる場合、 $^{180}\text{W}^+$ の検出される温度範囲 (約 2700°C ~ 約 2800°C) で $^{179}\text{Hf}^+$ のピークが検出されるものと思われるが、実際には検出されていない。ハフニウムの融点 (m.p) は 2207°C , タングステンの融点 (m.p) は 3267°C であるが、 $^{184}\text{W}^+=30.62\%$ の検出される温度附近 (約 2000°C) でも $M/e=170\sim 200$ の範囲には他の同位体と考えられるピークは検出されなかった。

Table XI にわれわれの測定値および文献値を示す。使用した装置はウラン分析用質量分析計である。

Table XI. Relative abundances of W isotopes.

Mass	180	182	183	184	186
Present authors; thermionic evaporation	0.116 ± 0.01	26.47 ± 0.12	14.27 ± 0.07	30.62 ± 0.09	28.55 ± 0.12
M. G. Inghram; ^{a)} electron impact	0.122	25.77	14.24	30.68	29.17
D. Williams et al; ^{b)} electron impact	0.135	26.4	14.4	30.6	28.6

a) M. G. Inghram, Phys. Rev., 70, 653 (1946).

b) D. Williams and P. Yuster, Phys. Rev., 69, 556 (1946).

3.3.4 ウラン (U 質量数 235, 238)

使用した装置はウラン分析用質量分析計⁴⁾である。

i) シングルフィラメント方式

ウラン天然同位体存在比の測定はシングルフィラメント方式による場合が多く、われわれも同様の方式により測定を実施した。この方法によれば、測定されるイオンは UO_2^+ , UO^+ , U^+ の3種類であるが、測定上の種類の条件および測定のしやすさなどより UO_2^+ より天然同位体存在比 ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) を求めた。測定条件によれば、 UO_2^+ よりも UO^+ が安定であると称する人もおり (C. E. C. 社 M. Sandell), また 2, 3¹³⁾ の文献に UO^+ を測定している例がある。

ii) トリプルフィラメント方式

トリプルフィラメント方式に従えば、測定されるイオンは $\text{U}^+ \gg \text{UO}^+ = \text{UO}_2^+$ の順であり、 UO^+ , UO_2^+ の振れからは $M/e=235$ を検出できない状態である。この方式の最も優れている点は測定中のフィラメント温度の調整にそれ程注意する必要がなく、フィラメントの点火後、短時間に必要量のイオン電流が検出されるように温度を調整することが可能であったことである。

U^+ の測定について、その温度調整がシングルフィラメント方式に比較して容易であるといっても、他の物質 (たとえばアルカリ金属) と比較するならば温度調整が比較にならぬ程困難である。測定中の温度が約

Table XII. Abundance ratio of U isotopes.

	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$
Present authors; thermionic evaporation	0.00722 ± 0.00005 (triple fil.) 0.00719 ± 0.00007 (single fil.)
A. O. Nier; ^{a)} electron impact	0.00715
F. A. White et al; ^{b)} thermionic evaporation	0.00723
M. Lounsbury; ^{c)} thermionic evaporation	0.00725

a) A. O. Nier, Phys. Rev., 55, 150 (1939).

b) F. A. White, T. L. Collins and F. M. Rourke, Phys. Rev., 101, 1786 (1956).

c) M. Lounsbury, Can. J. Chem., 34, 259 (1956).

2000°C～約2700°C の範囲（イオン化フィラメント）にあり、高温の金属表面における化学反応を推定することができない状態にあるので、多くの実験事実より経験的に現象を体得するより方法がないのである。

Table XII にわれわれの測定値（Single fil., Triple fil.）と文献値を示す。

4. 考 察

4・1 アルカリ金属の分析について

4・1・1 リチウムの分析について

第1に問題になる点は表面電離を利用するリチウム同位体存在比の測定に際して果していわれる同位体効果が現われるかどうかということである。天然リチウムと称する一般に市販になっている薬品を使用しても確実な同位体存在比がわかっていなく、かつ試料の精製過程で同位体存在比が変化するというのもいわれている¹⁴⁾、さらに原料である鉱物の種類により測定されるリチウムの同位体存在比が異なっていることが報告されている。（特許公報、公告 昭和34-226に述べられたもので、4種類の鉱物よりえられた $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ の値を示している。）以上のことより検討すれば、同位体効果についての結論はしにくいものとなる。

K. Ordzhonikidze⁸⁾, A. K. Brewer¹⁾ は表面電離型イオン源に塩化リチウムを塗布し天然リチウム同位体存在比を測定し、 $^7\text{Li}/^6\text{Li} = 11.60$ という値をえており、同位体効果補正のためこれに同位体の質量比の平方根 $\sqrt{7/6} = 1.08$ を掛けると 12.53 という天然リチウム同位体存在比がえられると報告している。多くの資料に記されているように、天然リチウムの存在比 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ が 12.5 であることを信用すれば、われわれの測定結果 ($^7\text{Li}/^6\text{Li} = 12.48$) には同位体効果が全く現われなかったことになる。

使用した試料そのものが、すでに ^7Li を多く含んでいたのではないかという疑問も生じるが、それにしてもあまりにも珍しい一致であり、まずそのようなことはあり得ないと考える方が妥当と思う。最近、再び塩化リチウムの分析をする機会が生じ（東京工大で精製した天然リチウム）、さきの測定値 ($^7\text{Li}/^6\text{Li} = 12.48$) との比較をすることに1つの意味があったので RMS-3 型質量分析計で分析を行なったが、結果は前述の如く $^7\text{Li}/^6\text{Li} = 12.15 \pm 0.01$ という値が得られた。この場合も一応同位体効果がないものとする方が無難のように思われる。またこの両者の差は試料による差のように思われる。

しかしこれらの疑問を解決するためには、存在比のはつきりわかった試料を用いてさらに組織的な研究をする必要があると思われる。濃縮リチウムを入手した

ので、近く実験を行ってみる予定であるが、これらの研究についての報告は後日に譲ることにした。

4・1・2 カリウムの分析について

カリウムの天然同位体存在比 ($^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$) の測定も1930年頃より実施されているが、報告されている値は非常に広範囲に分散している (13.0～14.0)。これらの値について Rev. Mod. Phys., (1948) は A. O. Nier¹⁰⁾ の値 13.96 を採用し、また1958年の同誌は A. O. Nier⁹⁾ の値 13.47 を採用している（いずれも電子衝撃法）。われわれが測定した値は多くの場合 $^{39}\text{K}/^{41}\text{K} = 13.75$ (ウラン分析用装置) であり、フィラメントの熱処理を実施した後で試料を塗布し、測定された値は $^{39}\text{K}/^{41}\text{K} = 13.55$ であった (RMS-3 型質量分析計)。また、フィラメント物質にあらかじめ含まれているカリウムについての $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$ の値は 14.0 より幾分大きくなる傾向にあった。

このようにわれわれが現在まで得た値も約 13.5 から 14.0 位までの範囲に分散しているし、外国文献の値もかなりのばらつきを示している。フィラメントに含まれているカリウムの同位体存在比 $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$ がなぜ 14.0 以上に求められるのかはわからないが、これの影響が同位体存在比測定値のばらつきの原因になっているのではないと思われる。もしそうとすれば、表面電離法による際にはフィラメントの熱処理に十分の注意が必要であると思われる。われわれも電子衝撃法による測定を計画しているので、同一試料を分析して両者の結果を検討する予定でいる。

4・1・3 ルビジウムの分析について

ルビジウムの天然同位体存在比は $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb} = 2.59$ (Rev. Mod. Phys., 1958年) と報告されているが、他の研究者¹⁾ による値もほとんどこの附近にある。同じアルカリ金属に属しておりながら、天然同位体存在比 ($^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$) がカリウム程分散していない。われわれの測定値も 2.56～2.59 (温度約 750°C～約 1400°C) の範囲内にあり、安定な値を示している。前にも述べたようにカリウムの場合が特別であり、一般にはルビジウムのようにフィラメント温度によって同位体存在比が変化しないと判断してよいと思われる。

4・2 アルカリ土類金属原子の分析について

先にわれわれはマグネシウムの天然同位体存在比の測定を電子衝撃法により実験したが、この方法による測定では炭化水素化合物による不純物の補正をいかにするかが1つの大きな問題となった。

表面電離法によれば、着目する原子の電離電圧 (I) とタングステンの仕事関数 ($\phi = 4.52 \text{ eV}$) との間には

密接な関係があって、有効にイオンがえられる1つの条件に $\phi > I$ があり、電離の確率を支配しているものと考えられている¹⁰⁾。

マグネシウムについては $\phi > I$ の条件が成立せず ($\phi = 4.52\text{eV}$, $I(\text{Mg}) = 7.61\text{eV}$ であるが、実際にはタングステンの表面状態が変わって 4.52eV よりかなり高くなっているのかもしれない)、電離の確率がアルカリ金属に比較して相当悪いと考えられたので、フィラメント温度を十分高くして測定を実施した。表面電離法によれば炭化水素化合物による不純物の補正が必要なく、**Table V** に示したような値がえられた。 Mg^+ の測定中の温度が比較的高く、フィラメント中に含まれている ^{23}Na , ^{27}Al が検出されるので、フィラメントの事前熱処理を十分に注意して行う必要がある。

試料には酸化マグネシウム (MgO) を使用したが、2, 3の実験結果より判断して塩化マグネシウム (MgCl_2) がよいのではないかと思われた。 MgCl_2 が手もとになかったため、 LiCl と MgO とを混合して塗布した結果、 MgO の単独の場合より安定な測定をなしえたが、分析を行う場合の方策としてきわめて興味あることと思われた。

ストロンチウムの天然同位体存在比の測定に際し、ストロンチウム中に天然に含まれているルビジウムの補正が必要であった。われわれは Sr^+ の補正について十分に慎重を期し、 $^{85}\text{Rb}^+ / ^{87}\text{Rb}^+ = 2.57$ の値より $^{87}\text{Sr}^+$ の補正を行った。一般にストロンチウムの同位体存在比を検当する際 $^{86}\text{Sr} / ^{88}\text{Sr}$ の比が用いられており¹⁰⁾、この値は0.1160から0.1220の間にあるといわれているが、**Table VII** よりこの値 ($^{86}\text{Sr} / ^{88}\text{Sr}$) を求めると0.118となり、上記の範囲に入っている。

混合試料による分析 ($\text{LiCl} + \text{MgO}$) について簡単に述べておいたが、さらに $\text{BaCl}_2 + \text{CsCl} + \text{RbCl}$ の混合試料による同位体存在比の測定を実施してみたが、**Fig. 3** に示したような結果がえられた (約 1500°C 附近)。おのおののイオンが検出される温度についてはさきに示しておいたが、天然同位体存在比測定結果に影響しないものであるか否かさらに検討する必要があると思うので、機会があったら後日検討してみる予定である。

4・3 クロム族原子の分析について

クロム (Cr) およびモリブデン (Mo) の分析はフィラメントを交流加熱することにより行った結果であり、特にクロム (Cr) の値の再現性 (交流加熱方式による) については RMS-3 型、ウラン分析用両質量分析計を使用して検討した。測定結果はさきに示したように良好のものであった。

またモリブデン (Mo)、タングステン (W) の天然同位体存在比の測定は、おのおのの金属そのものをイオンのソースとして分析を行った。それらの値は電子衝撃法 (試料, Molybdenum hexacarbonyl, Tungsten hexacarbonyl) による結果と比較して一応妥当と思われるものであった。また不純物による影響を2, 3検討したが、さきにも示したようにそれらの影響はないものと考えた。

U^+ の測定で興味のあったことは、トリプルフィラメント方式による場合にはウラン原子イオン (U^+) の検出より $^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}$ の値を算出することができることであった。測定当時はこれに関する報告も見あたらず非常に疑問の点も多かったが、C. E. C. 社においても全く同様の方法で、同様に U^+ を検出して天然同位体存在比 ($^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}$) を決めていることがわかった (質量分析談話会・日本原子力研究所見学, C. E. C. 製 21-702 型質量分析計)。シングルフィラメント方式では UO_2^+ , UO^+ が最も安定に検出されるが、なにゆえトリプルフィラメント方式では U^+ が最も多く検出されるかについては不明であり、C. E. C. 社 M. Sandell の解答も明確なものでなかった。

5. 結 言

表面電離法により、アルカリ金属原子 (Li , K , Rb)、アルカリ土類金属原子 (Mg , Ca , Sr , Ba)、クロム族原子 (Cr , Mo , W , U) など11種類の天然同位体存在比を測定した。測定に際し最も心配した点は測定方法、フィラメントの違い、測定装置による結果のばらつきが生じるのではないかということであった。(3)に述べたように、これらに原因する誤差は非常に小さく、それ程気にする必要のないことが実証されるにいたった。

これら天然同位体存在比測定で特に重点を置いたのは、存在度が0.1%以下と報告されているもので、われわれの測定結果は $^{40}\text{K} = 0.011\%$, $^{46}\text{Ca} = 0.0023\%$, $^{130}\text{Ba} = 0.109\%$, $^{132}\text{Ba} = 0.103\%$, $^{180}\text{W} = 0.116\%$ であり、一応妥当とおもわれる値がえられた。存在度の少ないもの程測定は困難と考えられるが、さらに測定中の温度条件、同温度における蒸気圧、原子の電離電圧などが1つの因子となるものであるから一概に決めることはできない。たとえば $^{235}\text{U} = 0.72\%$ の測定よりも $^{40}\text{K} = 0.01\%$, $^{46}\text{Ca} = 0.0023\%$ の測定が容易であったことなどである。

天然同位体存在比が測定者により異なった傾向を示す ^{130}Ba , ^{132}Ba ; ^{92}Mo , ^{95}Mo などについては十分慎重に測定し、種類の温度範囲で測定を実施したが、**Fig. 2** および **Fig. 5** に示したように、明らかに $^{130}\text{Ba} > ^{132}\text{Ba}$, $^{92}\text{Mo} < ^{95}\text{Mo}$ の結果が得られた。

またモリブテンおよびタングステンの天然同位体存在比の測定はおおの金属そのものを試料にして測定を実施したが、さきに示したように良好な結果がえられた。同様の方法が他の金属に適応することが可能であるか否かは後日あらためて実験を行う予定である。白金線の場合には Pt^+ の検出ができなかったが、水素分子 (H_2) を白熱の白金線に吹つけるならば Pt^+ の検出が可能であるといわれている。これらの研究は表面電離法の研究として今後に残されている興味ある問題の1つである。

以上簡単に測定結果、測定の 2, 3 の条件について述べたが、表面電離の現象には全く触れなかった。われわれは同位体存在比測定中にえられた種々のデータを整理し、金属表面に対する正イオンの仕事関数を求めてみた。これらの実験結果より表面電離の現象をより理解せんとするものであるが、後日機会があったらあらためてこれらの点について報告しようと思っている。

終りにこの研究は当所只野部長の適切な御指導の下に行われたものであり、ここに厚く感謝の意を表します。なお本研究の一部は科学技術庁よりの委託研究費によったものである。

文 献

- 1) A. K. Brewer, J. Chem. Phys., **4**, 350 (1939).
- 2) F. A. White, T. L. Collins and F. M. Rourke, Phys. Rev., **101**, 1786 (1956).
- 3) 大村他 4 名, 質量分析, **13**, 71 (1959).
- 4) 森戸他 6 名, 質量分析, **13**, 23 (1959).
- 5) 肥後他 7 名, 質量分析, **5**, 2 (1957).
- 6) 野田他 1 名, 日立評論, **41**, 7 (1959).
- 7) J. R. White and A. E. Cameron, **74**, 991 (1948).
- 8) K. Ordzhonikidze, Soviet Phys., JETP, **2**, 396 (1956).
- 9) A. O. Nier, Phys. Rev., **77**, 789 (1950).
- 10) H. E. Duckworth, "Mass Spectroscopy" Cambridge Univ. Press. (1958).
- 11) A. O. Nier, Phys. Rev., **54**, 275 (1938).
- 12) P. A. Akishin, G. M. Panchenkov, N. N. Vasiliev and O. T. Nkitin, Zhur. Fiz. Nauh. S. S. S. R. **30**, 1387 (1956); Chem. Abstr., **51**, 6385f (1957).
- 13) G. R. Hall and A. J. Walter, Can. J. Chem., **34**, 246 (1956).
- 14) G. Wagner and A. Pelz, Monatshefte für Chemie, **86**, 414 (1955).
- 15) A. O. Nier, Phys. Rev., **50**, 1041 (1936).
- 16) I. Langmuir and K. H. Kingdon, Proc. Roy. Soc. (London), **A107**, 61 (1925).