

質量分析の原理と應用

佐々木 申 二

目 次

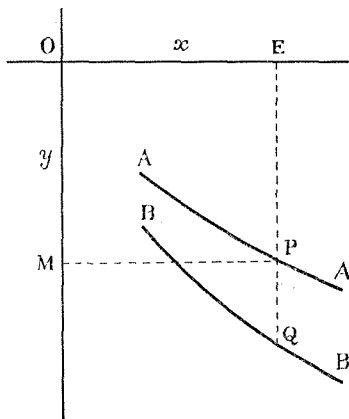
1. はしがき	
2. 質量分析器の原理	60
1. パラボラ型分析器	61
2. 同一エネルギー，同一方向の2種のイオンの磁場による分離	62
3. 同一エネルギー，異方向の2種のイオンの磁場による収斂と分離	62
4. 同一エネルギー，異方向の2種のイオンの電場による収斂	63
5. 二重収斂	63
3. 質量分析器の型	63
1. 軌道の形による型	64
1. 180°方向収斂 MSメータ	64
2. 速度フィルター付方向収斂 MSグラフ	64
3. Dempster 二重収斂 MSグラフ	64
4. Bainbridge Jordan 二重収斂 MSグラフ	64
5. Mattauch 二重収斂 MSグラフ	65
6. Nier 二重収斂 MSメータ	65
7. マグネトロン型 MSメータ	
2. "Time of Flight" の差による型	65
4. イオン発生装置	66
5. イオンの検出，定量，記録装置	63
6. 質量分析器の應用	67
1. 同位體の發見，質量と存在比の決定	67
2. 氣體，蒸氣の化學分析	68
1. Discrimination	68
2. イオン化確率	68
3. Calibration	69
4. 熱陰極による妨害	70
5. 吸着されやすい氣體	71
6. 分子の質量スペクトル	71
7. n 成分氣體の分析	73
8. 定性分析	73
9. 精 度	74
10. MSメータの仕事能力	75
11. 不純物と Key Compounds の分析	75
3. 固體の分析	75
4. その他の應用	77

1. は し が き

近年になつて質量分析 (mass spectroscopy) の研究と應用は非常に盛んになつてきた。それは Chemical Abstracts に出る文献の数が毎年加速度的に増加していることからでもわかる。その結果として質量分析器の原理は多様になり，多方面への應用の可能性が増してきて，物理學，化學，地學，生物學等，基礎科學は勿論，工業，醫業，農業にもますます應用されるようになった。質量分析器は氣體イオンをその質量*の差だけによつて瞬間的に分離し，イオン1箇の質量または，イオンの數を正確に決定する裝置である。化學者も物質を分離するけれども，それは質量の差によらず，その化學性や物理化學性の差によつて異つた相として分離するのである。化學分析ではこのような分離も行うが，むしろ分離を行わずに定性や定量のできることが理想というべきである。異相にして分離できない場合には止むを得ず分子の質量の差を利用して分離する。すな

* 正しくいえば質量を電荷で除した m/e

わち普通の擴散や熱擴散がそれであるがその分離は能率がわるい。何となればわれわれは混沌たる熱運動をしている異種の分子に對して區別的な統制力を加えることができないし、またそれらの分子の速度が質量によつて平均的には差異があるけれども、Maxwell の速度分布則に従つて廣く擴がつているからである。質量分析では、電氣的、磁氣的に運動を支配できるイオンを取扱うのであるから、Maxwell の速度分布を無視できる程の一定の大エネルギーをイオンに與えるとともに、イオンが氣體分子との衝突によつてわれわれの統制から逃ることを防ぐために装置内を高眞空に排氣しておくから、イオンが電場や磁場を通つて行く道筋は原則としては理論的に決定することができる。しかし實際にはイオンの發生場所に對するイオン加速電極の位置や形狀の關係、イオン同志の反撥、電場や磁場の境界の避けられぬ不明瞭さ、高眞空といつてもまだ残つてゐる氣體分子とイオンの衝突等われわれの支配が徹底しないところが残つてゐるので、最高度の性能や能率を望んでこれらの諸點からくる影響を除去しようとしてもなかなか完全にはいかない。イオンの動く道の形狀は高度に發達したイオン光學 (ion optics) で取り扱われているが、なお、その速度を動力學的に考える必要もある。以下簡単に質量分析器の種々の型とその原理とを述べようと思う。



第1圖

OMの變位 y は次式で與えられる。

$$y = k_2 \frac{He}{mv} \quad (2)$$

ここに k_2 は装置に特有な恒數である。電場と磁場とが同時に作用すればイオンはP點に衝突する。Pの座標は x, y で與えられる。 m/e が一定で v が變化した時Pは

$$\frac{y^2}{x} = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{H^2}{X} \cdot \frac{e}{m}$$

なるパラボラAAを描く。 v が大なる時はOに近く v が小なればOから遠ざかる。イオンのビームが m/e を異にし、しかも同一の運動エネルギーをもつた2種の粒子からなつてゐる場合

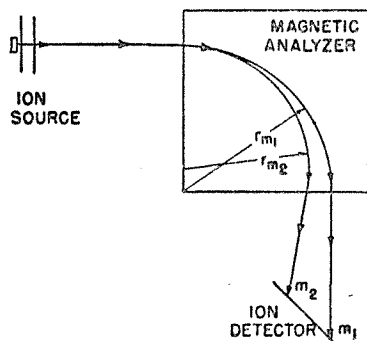
2. 質量分析器の原理

2.1. パラボラ型分析器. イオンの細いビームは本來直線に進むものであるが、電場または磁場の作用を受けると曲る。いま紙面上のO點に向つて下向に垂直に動いてゐる陽イオンに強さ X の均一な電場が作用したためにイオンは右に曲つてE點に衝突したとすると、OEの距離 x は次式で與えられる。

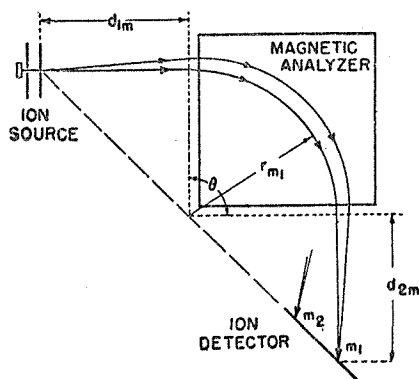
$$x = k_1 \frac{Xe}{mv^2} \quad (1)$$

ここに k_1 は装置に特有な恒數、 e, m, v はイオンの電荷、質量、速度である。電場の代りに磁場 H が作用したためにイオンは下方に曲がりM點に衝突したとすれば、

を考えると、これらは電場によつては同一の変位を受けるが、磁場によつては軽い方（ e は同一として）が大きな変位を受けるから、それはQ点に衝突する。運動エネルギーが変化した場合、軽いイオンはBBなるパラボラを描く。一方のイオンの質量が判つておれば他方のイオンの質量はEPとEQの比から即ち(2)式から求めることができる。これが有名な J.J. Thomson のパラボラ型陽線分析器の原理である。この分析器ではイオンの方向を一定にするために細い孔で絞つたビームにしてあるからその強度が低い上に、速度によつてイオンはパラボラの上に擴がるから更に強度が下るので、寫眞膜に感光させることが困難になる。そこで同種イオンの方向や速度が多少違つていても、分析器にかけられた後、狭い場所に集中して、イオン光學的に言つて、イオンの出口の像が鮮明に結ばれるなら、質量の測定も、そこに集まるイオン数の測定も、正確になることは勿論である。今日最も發達した精密質量分析器はこの型のものである。次に圖によつてこゝに到達する順序を示そう。



第2圖



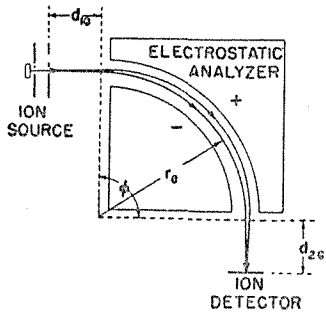
第3圖

2.2. 同一エネルギー同一方向の2種のイオンの磁場による分離. 第2圖は同一エネルギーで異つた質量 m_1 , m_2 の2種のイオンが完全に同方向にスリットから出てきた場合に紙面に垂直な均一磁場で2つの圓形軌道に分かれる有様を示したものである。この場合イオン・ビームの斷面はパラボラの場合のように小點に近い必要がないので紙面に垂直な細長いスリットがイオン源の前に使つてある。以下いつでもそうである。上圖で $r_{m1}/r_{m2} = (m_1/m_2)^{1/2}$ である。

2.3. 同一エネルギー、異方向の2種のイオンの磁場による收斂と分離. 第3圖はスリットから出る同一エネルギーのイオンの方向が紙面には平行であるが* 圖のように開いている場合に磁場によつてイオン検出器のところに收斂されることを示している。これを方向收斂という。この焦点はイオンの質量によつて位置が變るが、同一のエネルギーをもっている場合はスリットと磁場の實効境界面（磁場は磁極の端面よりも少し外側にハミ出している）の交りところが定める平面上に

* 實際はそうではないので、この方向の開きも同時に收斂させることが近來試みられている。これを立体收斂または二方向收斂という。

並ぶのである。このことは θ が 90° でない場合にも成り立つ。

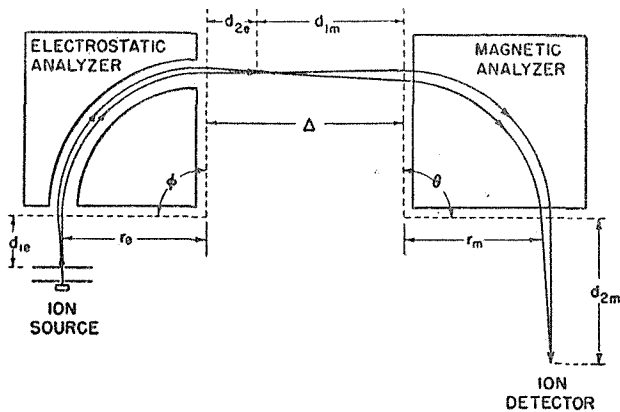


第 4 圖

2.4. 同一エネルギー、異方向の 2 種のイオンの電場による収斂。第 4 圖は紙面に垂直な圓筒面間の電場によつて發散イオン線が方向収斂することを示している。イオンが同一エネルギーを有しておれば軌道も焦點もその質量に無關係に同一である。

2.5. 二重収斂。もし同種イオンが小範圍内に異つたエネルギーを有するときは電場の場合では焦點がそれだけ開く、即ちエネルギー分散を示す。磁場の場合では同じく焦點は開くが、それは運動量分散である。同一質量のイオンについて考

えるとエネルギー ($\frac{1}{2}mv^2$) が變れば運動量 (mv) も必ず變るので電場でエネルギー分散 (方向収斂はしているが) したものを磁場を逆に走らせて運動量分散を逆に使えば、方向収斂に影響することなく電場による分散をある程度弱めることができることは誰しも考えることであるが、イオン光學によれば適當の條件が充される場合には、弱めるだけでなく先ず完全に打ち消すことができ、しかも同時に方向収斂も成立させることができるのである。第 5 圖は電場及び磁場による



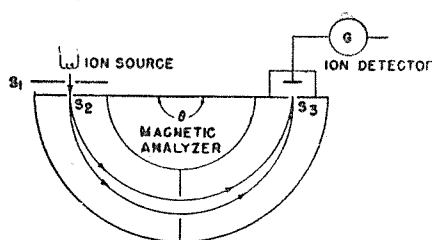
第 5 圖

る方向収斂を組み合せた圖であり、方向収斂の條件が別々に満足されておれば相互位置以外は互に無關係である。例えば磁場を弱くして圓軌道の半径を大きくしてもよい。しかるに上述の電場による分散を磁場分散によつて全部打ち消すためには、このような自由度が失われて磁場の強さ従つて磁場内軌道半径は電場内軌道半径によつて規定されてしまう。このように方向及びエネルギー(速度)に對する収

斂が同一場所に成立していることを二重収斂 (double focusing) という。しかしこの二重収斂は一般に一定の質量のイオンについてのみ成立するのであつて、その兩側の質量のイオンでは兩種の焦點は一致しない。即ち方向収斂面と速度収斂面とはその質量のところだけで交叉しているのである。

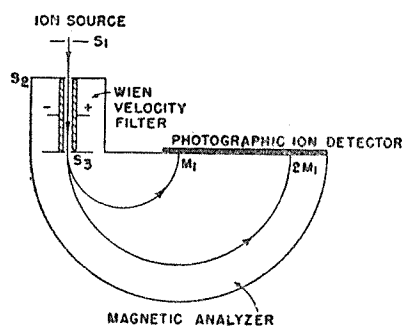
3. 質量分析器の型

さて實際に使用されてきた質量分析器について説明しよう。有名な Aston の器械では速度収斂だけが出来るが詳細は省略する。



第6圖

イオン検出器に入ってくるのでそれを増巾して測定器で読みとるか、自動記録させる。横軸には電位または磁場から決まる質量をとり、イオン流の強さを縦軸にとるのが普通である。このようなプロットまたはグラフを質量スペクトル (mass spectrum) という。この分析器のように質量の異なるイオンに同一軌道をとらせて、一定の場所に置いた検出器で質量スペクトルをとるものを質量分析計 (mass spectrometer) といい、以下 MS メータと略記することにする。第6圖のMSメータでは速度収斂が行われていないのでスペクトル上の山(peak)はボケて擴がるから速度の擴がりを考えない理論的の分解能(resolving power)* よりも低い分解能しかえられない。



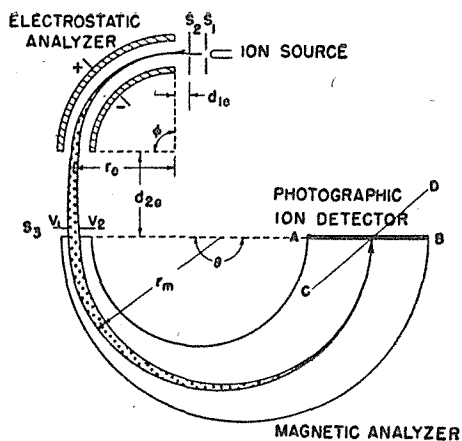
第7圖

記錄される。従つて、この型の分析器を質量分析寫真器 (mass spectrograph) といい、以下 MSグラフと略記することにする。

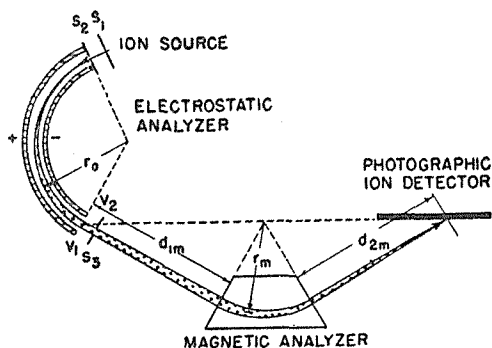
3.1.3. Dempster二重収斂型MSグラフ。第8圖は二重収斂MSグラフで1935年 Dempster⁴⁾の發表したものである。方向収斂面におかれた乾板 AB と速度収斂面 CD とは一致せず 45° で交つてゐる。

3.1.4. Bainbridge-Jordan 二重収斂 MS グラフ。第9圖は Bainbridge と Jordan⁵⁾ が 1936年に發表した二重収斂MSグラフであつて、兩収斂面は 5° で交るので近似二重収斂の範圍は Dempster のものより廣いという長所がある。

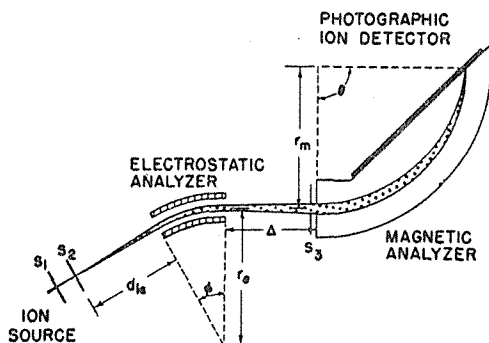
* 分解能とは質量數 M のところにある相隣つた2つの山が分離されうる最小質量差が ΔM であるとするとき $M/\Delta M$ で定義されるもので、器械の構造等から理論的に計算されるものと實際に測定されるものとがある。



第8圖



第9圖



第10圖

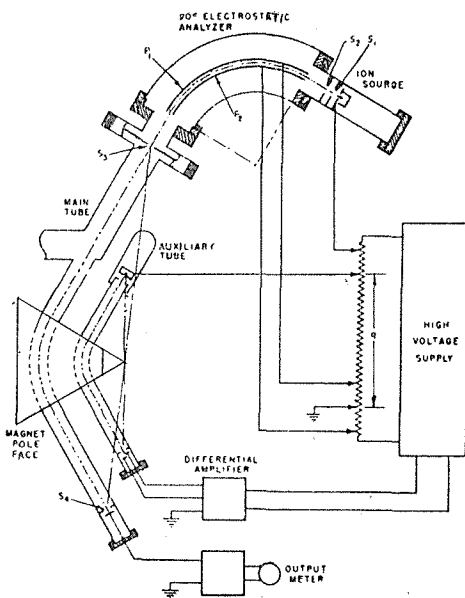
3.1.5. Mattauch 二重収斂型MSグラフ.
第10圖は1936年 Mattauch⁶⁾の發表したもの
で兩種の収斂面が全く一致している。

3.1.6. Nier 二重収斂MSメータ. 第11圖は
1951年 Nier⁷⁾が發表した二重収斂MSメータ
であつてこの種のものでは最初のものである。

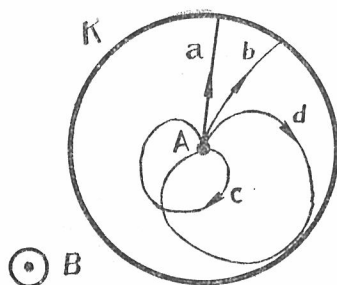
これらの優秀な分析器の内MSグラフは主としてイオン質量の精密測定に、MSメータは主として同位體存在比の精密測定に使用されるものであつて、その分解能は頗る高く1951年では第9圖の型で阪大の緒方、松田⁸⁾が6萬という最高の記録を出している。その後分解能の向上に努力されているが、氣體の分析等に使用するMSメータでは分解能はずつと低く、 CO_2 ($M=44.004$)と C_3H_8 ($M=44.076$)とが特別の場合に分けられる⁹⁾と特筆されている位である。

3.1.7. マグネトロン型MSメータ. 熱白金面等から出る極微量のイオンの全量が分析にかけられる筆者考案のマグネトロン型の原理と測定結果とを第12,13圖に示しておいた。

3.2. Time of Flight の差による型. これまではイオンの軌道の差によつて行う質量分析の

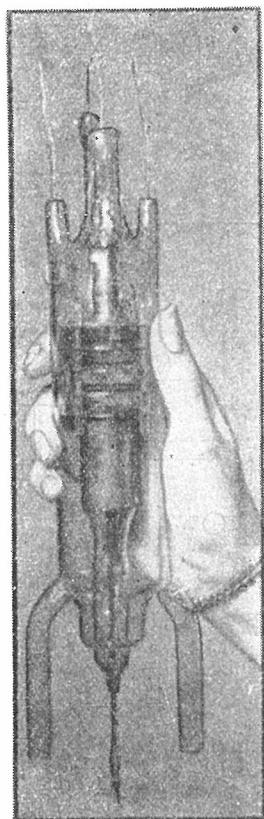


第11圖

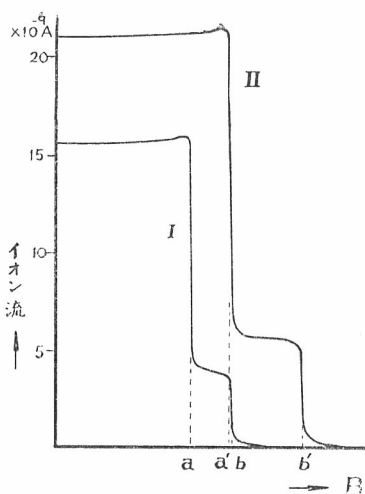


第12圖

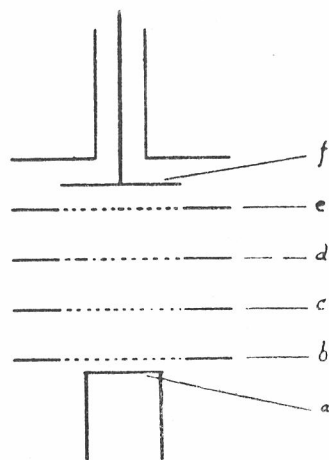
ことを述べて来たが、同一エネルギーのイオンは質量が異れば速度も異なるのであるから、この差を



第15圖



第13圖



第14圖

利用すれば電場だけで磁石を使わない軽い分析計ができる¹⁰⁾。第14圖はその原理を示す図であるが説明は略する。第15圖はその実物寫眞である。速度差を利用するものにはこの他に

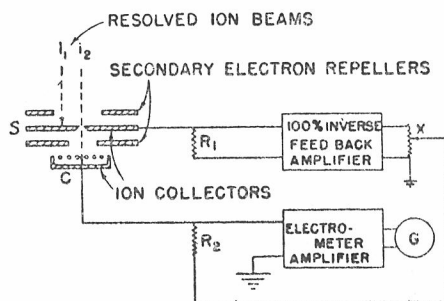
磁場だけまたは電場を併用する式のものもあり、現在發達の途上にある¹¹⁾。

4. イオン發生裝置

これまでではイオンは小孔またはスリットを通つて流れてくるものとして話をすゝめたがイオン源もまた大切な問題である。次にイオン發生の種々の方法を列記しておく。即ち氣體放電、陽極線、熱陽極、氣體中の熱陽極、氣體または固體表面の電子衝撃、固體間の真空放電、磁場内の氣體放電、固體表面からの二次イオン放出、アーク放電、詳細の説明は Inghram の書 228 頁を見て頂きたい。

5. イオンの検出、定量及び記録裝置

次にくる問題は質量分析で分離された異質量イオン流の検出、定量、記録に関する問題である。このイオン流は $10^{-14} \sim 10^{-8}$ Ampere である。これまで使われた方法を列記すると、螢光板上の輝、螢光板の輝部の寫眞撮影、寫眞乾板上に直接イオンの衝突、電位計、電位計真空管、これを使用した自動記録、electron



第16圖

multiplier, 電子管式比較測定法(第16圖参照), 斷續イオン線を使う高速ペンラマ式走査, vibrating reed electrometer, capacitive commutator 等(詳細は Inghram の書250頁参照).

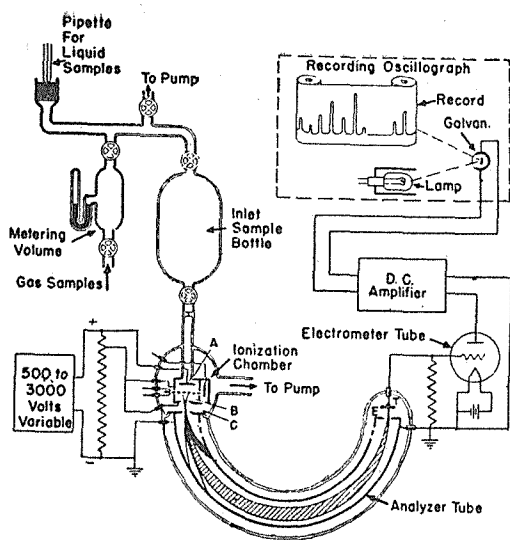
6. 質量分析器の應用

6.1. 同位體の發見, 質量と存在比の決定. 上來述べてきたように, いろいろのイオン發生方法があり, いろいろのイオン分離方法があり, また分離されたイオンの記録方法や檢出方法や測定方法がある. これまで研究者たちはこれをどんな問題の解決に活用してきただろうか. これからその幾つかについて述べようと思う. 將來, いかなる新方法を考察しようとも, いかなる方法の組合せを使おうとも, またそれをいかなる問題の解決に利用しようとも, それは諸君の自由である.

歴史的にみると, J.J. Thomson がペラボラ法を使つて陽極線の研究を行い, ネオンの20及び22という2つの非放射性安定同位體を發見したことは餘りにも有名である. Aston はその後をついで新しいMSグラフによつて多數の安定同位體を發見してその質量の精密測定を行い, Dempster は主として180°型MSメータによつて同位體存在比の決定に努力した. この2つの方向は最近にいたるまで發展をつづけ, 數種の優秀な二重收斂のMSグラフが出現したばかりでなく, 二重收斂のMSメータも最近 Nier によつて作られ¹²⁾, 質量欠損の極めて精度の高い測定が始められて, MSグラフの領域を侵すに至つてゐる. これらの結果として原子量の測定は從來の化學的または物理化學的測定の精度を凌ぐに至り, なおまた質量分析的に定まつた物理的原子量から化學的原子量への換算に使う重要な係數もまた, 酸素同位體存在比の再測定により, 1.0002783 ± 5 と定まり, 從來の 1.000275 ± 7 を精度の上から遙かに凌ぐようになった¹³⁾. 質量欠損は原子核の安定度の尺度であつて原子エネルギーの考察の根底をなすものであり, Nier 等の精密測定結果にまつところ頗る大きいものがある.

同位體存在比の測定はこれまで天然物について行われてきたが, その精度が増すにつれてその產出狀態や產地による偏差や生物による分別的吸収が明かになつてきた¹⁴⁾. しかるに他方特殊同位體の濃縮が種々の方法で可能になつてきたので, 近來は, 人爲的に變化された同位體比の測定にMSメータが使用されるようになった. そしてこれによつて同位體濃縮操作の能率管理が容易になると同時に安定同位體を使用するトレーサ研究に大きな利益がもたらされたのであつて, 存在比を小數點以下6桁までも正確に測かれる Consolidated Engineering Co. の製品 Model 21-401 を使う場合には¹⁵⁾, 厄介な同位體濃縮の操作もある程度で切りあげて, 比較的薄い同位體で充分目的が達せられるようになるし, 被驗生物體等で從來驗知の限界以下にまで薄まつた部分をも追跡できるようになつたのである*. 次に質量分析計による化學分析のことを相當詳しく述べようと思う.

* 21—401 型質量分析計は近く京都大學に設置されることになつてゐる.



第17圖

壁に當つて放電する。こゝで最も重要なことは、試料瓶中にある原試料に含まれている2同位體の濃度比が質量スペクトル上の兩同位體イオンの山の高さの比と全く同一であるということである。このことは一見當然のように思われるけれども次に述べるような諸條件に餘程留意しなければ實際には實現しにくいことである。(1)試料瓶中の氣體分子の平均自由行路の $\frac{1}{20}$ よりも小さい直径の孔をもつた極く薄い隔壁をリークとして試料瓶の極く近くにとり付けたときのみ、molecular flow 型のリークが實現して、イオン化室内の組成が試料室内のそれと同じになる。その代りに試料室(従つてイオン化室)の組成は刻々と變化するのでその内容を充分大きくして、これからくる誤差を小さくしなければならない。(2)同位體原子は電子衝撃によるイオン化の確率が同一であると考えてよいから、イオン化室で生じるイオンの組成もまた試料のそれと同じである。しかしこれらのイオンの一部がイオン受器Tに到達するまでには、イオン發生源における(3)空間電荷と(4)磁場と電場、(5)分析部におけるイオン通路の形狀、(6)イオン流測定裝置の不完全さ等々の影響がイオンの質量によつて異なるので、“discrimination”が起る。これらの誤差の原因はできる限り最小に抑えられるような裝置の工夫や測定條件の選定が行われているが、それでもなお残る僅少の誤差を除くために、最近 Nier¹³⁾ は純粹な同位體から作つた組成既知の合成混合試料によつて calibration を行ひ天然試料中の $O^{17}O^{18}$ の濃度を極めて正確に決定した。この calibration の意義についてはすぐ後で述べる。

6.2.2. イオン化確率. 次に He^4 と Ne^{20} の混合氣體の質量分析を考えるのであるが、その前に A^{40} と K^{40} というような同重體 (isobar) の混合氣體 (甚だ無理な假想物ではあるが) の質量分析 (例2) を考えてみるのが理解の上によいと思われる。この混合物は質量の同じ粒子ばかりからできているので質量による discrimination は起らない。それでは質量スペクトルの

6.2. 氣體や蒸氣の化學分析. 氣體の分析に使われるMS メータと附屬裝置を第17圖に示す。MSメータは 180° 型に限るというわけではない。

6.2.1. Discrimination. 氣體分析の原理を理解するためにネオン等單一原子氣體の同位體の分析から述べる(例1)。分析試料はかなり低壓で inlet sample bottle 中に貯えられており、leak を通つてイオン化室に入つてこゝでその一部がイオンになり残りは trap を通つてポンプで引かれる。イオン化したものは一部分スリット系 B,C を通つて一定の飛行エネルギーを與えられ、質量分析部に入るが、残りはその

2つの山* の高さの比は直ちに混合物中のAとKの濃度比を與えるかという決してそうではない。なんとすれば兩者のイオン化確率が著しく異なるからである。

6.2.3. Calibration. 次は He^4 と Ne^{20} との假想混合氣體の分析を考える(例3)。例1との根本的差異は、例2と同じく兩成分たるHeとNeとのイオン化確率が異なるということである。従つて例1のような諸條件が満足されておつても、イオン流の比は試料混合物の組成をそのまま與えない。もしこゝでイオン化確率の比が別に判つておれば、兩成分の濃度比が計算できる。しかし次に述べるような calibration をすれば、イオン化確率の差異の補正ができるばかりでなく、同時にイオンの質量による discrimination が補正されることは例1の calibration で述べたとおりである。しかもその上に兩成分の絶對濃度が判る。この calibration は以下述べる複雑な分子を含むすべての分析で常に欠くことのできない操作である。

さてこの操作は次のとおりに行われる。純粹成分 He^4 を inlet sample bottle (第17圖) にある標準壓 (大體 10^{-2}mmHg) まで入れて、その質量スペクトルを記録すると、ただ1つの山が現われる。その山の高さがイオン流の強さに比例した値を與える。この山の高さを上記標準壓で除した値を s_1 とする。*** 同様にして Ne^{20} について s_2 を定める。*** これで calibration は終つたのである。次に兩者の混合物を試料瓶に入れてその質量スペクトルをとる。そこには2つの山が現われるがHeの山の高さを m_1 としNeのそれを m_2 とする。試料瓶中の兩氣體の分壓をそれぞれ x_1 , x_2 とするときには先の calibration の値とともに次の式が成り立つ。

$$s_1 x_1 = m_1$$

$$s_2 x_2 = m_2$$

この兩式から x_1 及び x_2 の値がえられる。もしも4と20に山を與えないような他の氣體(例えば H_2 とかAとか)が混合試料中に假りに紛れこんでいたとすれば試料瓶中の全壓 X は $x_1 + x_2$ よりも大きいということになるから、直ちに異物の混入が発見されるだろう。それはともかくとしてHeとNeの容量パーセントは、 $100x_1/X$ と $100x_2/X$ である。

x_1 と x_2 との値が正しいためには、以上3回の測定を通してMSメータの性能が不變であつたということが當然の必要條件ではあるが、一層本質的な條件は、各成分に相當する山の高さが他の成分の存在で左右されないということである。換言すれば、混合氣體の山が成分の山の高さの線形重疊 (linear superposition) であるということである。この條件は先に述べた molecular flow 型リークにおいてのみ満足されるものであつて、mass flow 型の細長い毛管のようなリークではだめである。なお附加條件としては例1の(3)の空間電荷をなるべく低くすることに

* 使用のMSメータの分解能が高く A^{40} と K^{40} とを僅少な質量缺損の差によつて別々の山に現わすことができるものと假定しておく。

** これを感度係數 (sensitivity coefficient) という。

*** discrimination が餘り大きな影響をもたない場合は s_1 と s_2 との比は He^4 と Ne^{20} とのイオン化確率の比に等しい。

よつて一成分のイオンの結像性とイオン受器 T に収集される効率とが他の成分のイオンの存在によつて支配されることを成るべく防ぐことにある。

なお上述 Nier のやつた calibration では純粹成分で 1 つ 1 つ測定することなく、天然試料の組成に近い合成試料を使つたことは、誤差を小さくする上に極めて有意義なことと思う。それは 1 つ 1 つの成分の測定値の加算法則成立を濃度の廣い範圍に豫想する必要がないからである。

話を簡単にするために例 3 では He^4 と Ne^{20} という混合氣體を考えたが、空氣中のものではヘリウムは He^4 99.9999 + He^3 1.2×10^{-4} 、ネオンは Ne^{20} 90.51 + Ne^{21} 0.28 + Ne^{22} 9.21 という組成をもっている。従つてこのような天然物の混合したものゝ質量分析は一見複雑のように見えるけれども、實際はそうではなく、calibration の MS スペクトル上には He の 2 山、ネオンの 3 山が現われることになるが、その中の He^4 と Ne^{20} の山（山が高いのでこの方が正確だというだけで、別の山を選んでも原理上では相異はない）の高さに相當する s_1 と s_2 とを決めておけばよいので、その値は例 3 の場合よりも多少小さくなるだけのことである。（このことについては後述の金屬の分析の項を参照ありたい）。

6.2.4. 熱陰極の妨害。次に例 4 として H_2 と D_2 との混合氣體の質量分析を考えることにする。 H_2 と D_2 とは同位體であるからイオン化確率も全く同一だろうと一應は考えられるが、しかしなるほど H-H、D-D 間のポテンシャル曲線には差がなく、解離熱も零點エネルギーによる僅少な差しかないけれども、電子衝撃による分子のイオン化およびそれに續く分子イオンの解離というようなダイナミカルな過程を考えるとそこに質量の影響が現れてくるのである。そういうわけで、 H_2 と D_2 との標準質量スペクトルはそれぞれ質量數の倍のところに全然同じ高さの山が現われているというのではなく例えば H^+ と H_2^+ の山の比は D^+ と D_2^+ のその約 2 倍もあるという報告がある¹⁰⁾。従つて H_2 と D_2 との混合物の分析には calibration が必要になるのである。それは純粹な H_2 と D_2 とで別々に行うよりも、他の方法で組成の判つている混合物で行う方が便利であろう。この場合假りにこの混合物に HD が最初に含まれていなかったとすれば混合物の質量スペクトルには H^+ と D^+ と H_2^+ と D_2^+ とに相當する山だけが現われるべきである。 HD^+ や H_3^+ や D_3^+ の山が出たとすればその MS メータのイオン化室の構造や試料の導入の仕方が正しくないことを意味するのである。イオン化室の電子源たる熱線條に H_2 と D_2 とが接すれば當然 HD ができるが、それらは直ちにポンプによつて引き去られてしまい、イオン化室に歸つてこないような構造が必要である。またイオン化室の水素の壓力が高すぎると二次的に H_3^+ や D_3^+ ができるのである。これと同様に HD から H_2^+ や D_2^+ や H_2D^+ 等の山が現われるようなことがあつたら、これも上述の欠陥によることは勿論である。この點は特に有機物の分析に當つて注意すべきことであつて、優秀な MS メータでは熱線條陰極上での熱分解物がイオン化室に逆擴散してくる分量が無視できるように設計してあるが、また操作上ではイオン化室で二次的反應の起らないようになるべく低壓で行うように留意せねばならない。高温で平衡になつた混合物では H_2 、 D_2 、HD の分壓はそれぞれ全壓の $\frac{1}{4}$ 、 $\frac{1}{4}$ 、 $\frac{1}{2}$ であるからこの平衡混合氣體と純粹の H_2

と D_2 との3つを使つて calibration を行えば, H_2 については H^+ と H_2^+ の山, D_2 については D^+ と D_2^+ の山, HD については H^+ と D^+ と HD^+ の山に關してそれぞれ s の値が決定される. それを表示すると,

成分 質量数	H_2	D_2	HD
1	S_{11}		S_{13}
2	S_{21}	S_{22}	S_{23}
3			S_{33}
4		S_{42}	

今未知組成の H_2 , D_2 , HD 混合氣體の質量スペクトルにおいて質量數1, 2, 3, 4 の山の高さがそれぞれ m_1, m_2, m_3, m_4 であつたとすると, 次の4つの連立方程式が成立する.

$$S_{11} x_1 + S_{13} x_3 = m_1$$

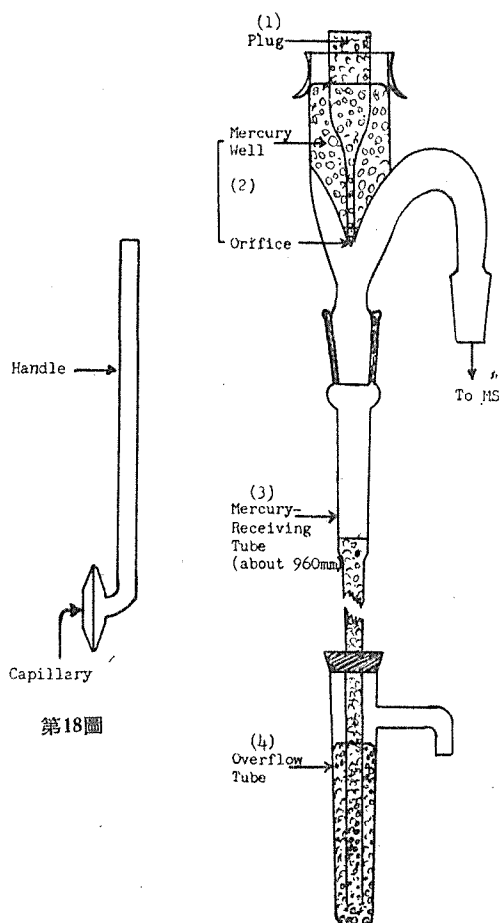
$$S_{21} x_1 + S_{22} x_2 + S_{23} x_3 = m_2$$

$$S_{33} x_3 = m_3$$

$$S_{42} x_2 = m_4$$

この内の任意の3つの方程式から x_1, x_2, x_3 が決定される.

§2.5. 吸着されやすい氣體. 次に例5として H_2O と D_2O との混合蒸氣の質量分析を考える. この場合もまた calibration を行う必要のあることは勿論であるが, 從來の例と著しく異なる點は, 水が装置の壁に甚しく吸着されやすいということである. MSメータのように極低壓で定量的測定を行う場合にはこの吸着現象は大きな誤差の原因になるものである. 従つて吸着に與る面積をなるべく小さく設計することが大切であるが, その上に長く試料を器中に流して吸着面が吸着平衡に達した後に測定を開始することが必要である. 近來この方面の研究が進んで, 從來その分析が不可能とされていた水^{16a)} やアルコールや有機酸なども今日では高い精度をもつて定量されるようになった. 一般に試料を器内に導入する方法は常に慎重を要するのであるが, 第18, 19, 20, 21圖はその新しい装置の2~3である.*

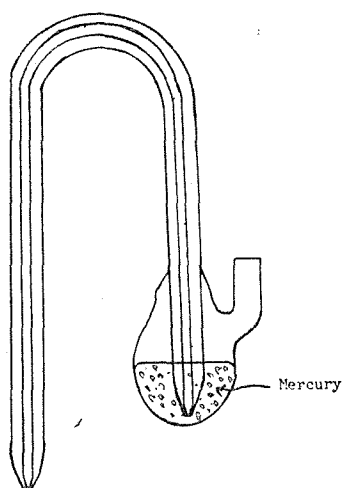


第18圖

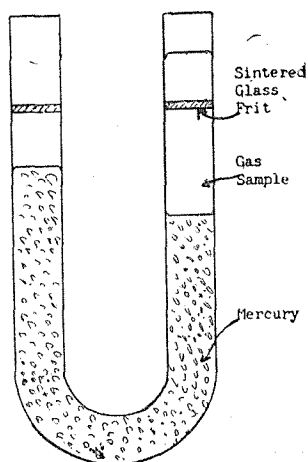
第19圖

6.2.6. 分子の質量スペクトル. 次に例6として, イソブタン C_4H_{10} と n ブタン C_4H_{10} との混合氣體の質量分析を考えよう.

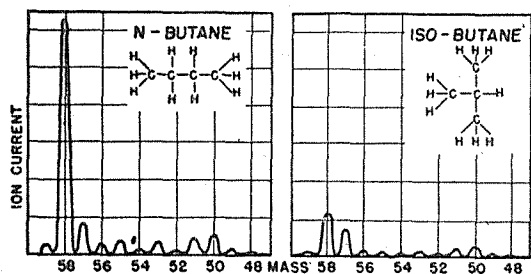
* Model 21-103A MSメータでは, sample は stopcock grease にふれることなしに導入することができる. Consolidated Engineering Corporation, Bulletin CEC-1800B. p.8



第20圖



第21圖



第22圖

質量の同一な異性體を質量分析でどうして分けられるのだろうと一應は疑われる。しかるにその質量スペクトル（第22圖はその一部分だけ）を比較してみると著しい相異が認められる。一般に分子が電子衝撃を受けると、そこに勵起された分子や

中性の分解物が生じるほかに、分子そのまゝか、または種々の分解物のイオン（正または負）が生じる。そしてそれらの生成物は安定なものもあり、準安定(metastable)で數 cm を走っている間に分解するようなものもある。従つて分子の質量スペクトルは電子衝撃によつて生ずるイオンの種類とその分量によつて定

まるものである。水素分子の場合は前述のように H_2^+ と H^+ との2つの山にすぎないが複雑な有機分子になると非常に山の多いスペクトルが得られる。1つの分子の質量スペクトルはその分子構造によつて主として定まることは勿論であるが、詳しく定量的にみるときは多くの因子によつて支配されるものである。例えば衝突電子のエネルギー、イオン化室の温度、發生當時のイオンの初速度、準安定イオンの分解* などである。従つて calibration も本測定も同一條件で行われることが大切である。このような注意のもとに優秀な MS メータで得られた質量スペクトルは第22圖のような粗末なものではないが、この圖中の n 箇の山の高さについて calibrate した (1) n ブタンおよび (2) イソブタンの s をそれぞれ $s_{11}, s_{21}, \dots, s_{n1}$, および $s_{12}, s_{22}, \dots, s_{n2}$ とし、兩者の混合物についての質量スペクトル中の相應した n 箇の山の高さを $m_1, m_2, \dots, m_n$ とし、兩者の分壓を x_1, x_2 とすれば

* 磁場分析部を通過中に分解して低エネルギーのイオンを生じるからそれはスペクトルの質量軸上の非整数のところにも擴がつた幅廣い異形の山 (バンド) になつて現れる。

$$S_{11} x_1 + S_{12} x_2 = m_1$$

$$S_{21} x_1 + S_{22} x_2 = m_2$$

.

.

.

$$S_{n1} x_1 + S_{n2} x_2 = m_n$$

という n 箇の連立方程式が得られる。未知数は 2 つであるから n が多ければ、いろいろの組合せで x_1 と x_2 はいくいろにも決定される。 n を 2 とするときには山の選定に注意を要する。圖中で質量數 57 と 58 の山は最も高いから高さが正確に決まるといふ點で好ましいが、その上に、山の高さの比が兩物質について大きな差をもっているといふ點もまた好都合である。もしこの差がなければ x_1, x_2 は不定であり、差の大きい程正確に計算されるのである。

6.2.7. n 成分氣體の分析。最後に例 7 として一般に n 成分の混合氣體の質量分析を考える。こゝでも各成分についての calibration が必要であるが、混合物の質量スペクトルのすべての山が、その分壓において單獨の成分が與えるべき山の高さの總和であるといふ線型重疊の條件が充されることが必要である。この場合には n 箇の成分からなる混合物のスペクトル上の m 箇の山について次の m 箇の連立方程式が成立する。

$$S_{11} x_1 + S_{12} x_2 + \cdots + S_{1n} x_n = m_1$$

$$S_{21} x_1 + S_{22} x_2 + \cdots + S_{2n} x_n = m_2$$

.

.

.

$$S_{m1} x_1 + S_{m2} x_2 + \cdots + S_{mn} x_n = m_m$$

ここに x_i = 導入用試料瓶中の混合物の成分 i の分壓

s_{ji} = 同瓶中の純粹成分 i の單位壓に對する質量 j の山の高さ

m_j = 混合物質量スペクトル上の質量 j の山の高さ

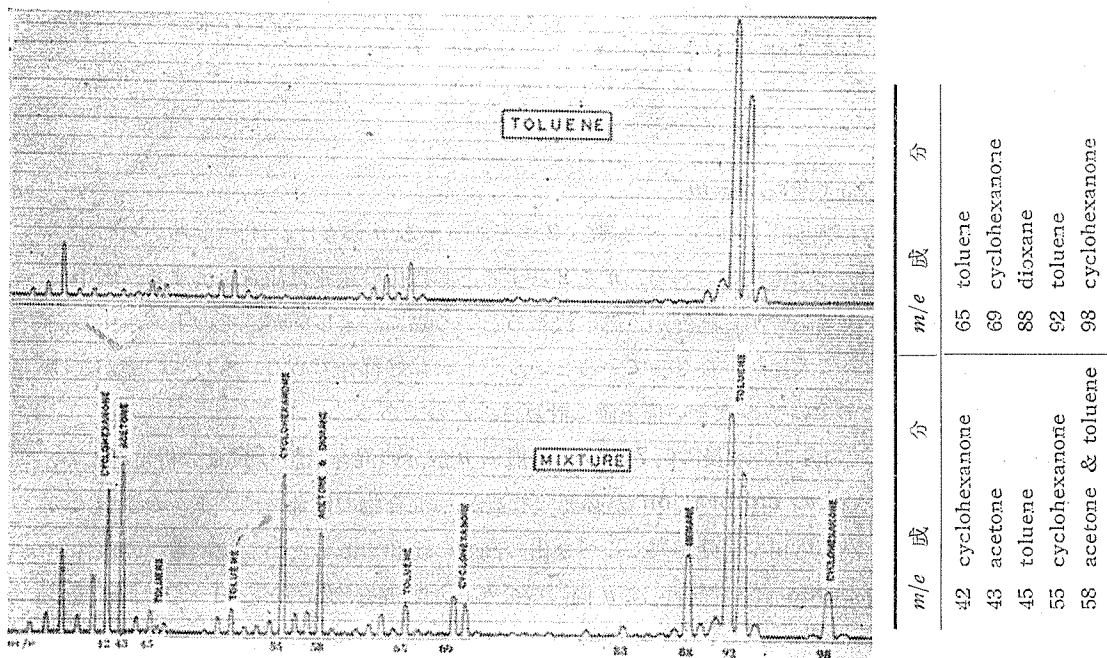
s_{ji} の定め方については已に述べたとおりであつて、中には零のものもあることは勿論である。

もし $m > n$ ならば x は幾通りにも算出される。 $m < n$ 即ち混合物スペクトル上に使用可能の山の數が不充分な場合には分別蒸溜で豫め大分けにしておくといふことがある。

第 22 圖中の 59 の山は明かに C^{13} または D が 1 箇入っている分子によるものであるが、かような天然に含まれている微量な重同位體の質量スペクトルに及ぼす影響を定量的に考慮して混合スペクトルの解析に利用することもできる。

6.2.8. 定性分析。いずれにしても、これまでは混合物の成分が既知としてその定量分析を論じてきたが、成分が未知な場合には先ず定性分析を行つて成分を判明する必要がある。このためには多くの純物質の標準スペクトル* ともしようべきものについてその特徴を豫備的に知つてゐることが望ましい。その特徴といふのは、例えば山の分布即ち mass interval, 重同位體による山

* アメリカでは 2~3 箇所から販賣されている。



第 23 圖

の高さ, metastable ion による山の特殊な形, 整数 $\pm \frac{1}{2}$ の點に現われる山の分布等である。第23圖は未知の混合物スペクトルによる定性分析の1例である¹⁷⁾。これから分るとおり, 定性分析で成分物質を明かにすることは, 既知成分の混合物の定量分析のように機械的にはやれぬことである。しかしながら既に多くの分野, 特に化學工業や石油工業においては目ざましい成果を擧げてきた。最近には醫學にも取り入れられて, 呼吸の N_2 , CO_2 , O_2 につき同時連続分析が試みられている¹⁸⁾。装置を腐蝕しないものならどんな氣體でもよく, かつ1回の使用量は0.2ml 程度で事足りるから眞空管材料から出た微量氣體でも分析できる。有機化合物の元素分析も研究されかけている¹⁹⁾。

第 1 表

成 分	成 分 モ ル %	平均誤差 モ ル %	偏差の 90%の 上限値
Methane	15	± 0.14	± 0.4
Ethane	20	± 0.22	± 0.4
Propane	20	± 0.21	± 0.5
Propylene.....	10	± 0.17	± 0.5
Isobutane.....	10	± 0.19	± 0.5
n-Butane	8	± 0.18	± 0.4
Isobutene.....	7	± 0.33	± 0.8
Butene-1	5	± 0.83	± 1.4
Butene-2	5	± 0.77	± 1.2
Total butenes.....	17	± 0.27	± 0.6

6.2.9. 精度. 炭水素化合物の分析の精度を示す1例を第1表²⁰⁾に掲げてある。同一の合成混合物を24台のMSメータで數回分析した合計92の結果からえたものである。今日ではもつとよくなつていだろう。MSメータによる分析法と他の種々の分析法, 例えば紫外線吸収スペクトル, 赤外線吸収スペクトル, 低温分別蒸溜による分析法ならびに化學分析法を低級炭水素化合物について詳細に比較した結果²¹⁾によると, 精度や迅速度についていずれの方法もそれぞれ独自の長所を持つていることが明かになつた, 従

つてそのいづれにも偏ることなくあらゆる方法を適當に使い分け、あるいは併用²³⁾することが賢明だということになる。

6.2.10. MSメータの仕事能力. 器械の型式や附屬設備の完備の程度によつて異なるが Consolidated Engineering Corporation の21-103A型(近く東京大學に設置されるもの)の説明書²³⁾によると、通常の分析操作としては、(a) 未知試料のスペクトルの scanning, それには試料の導入と排氣の時間を含む、(b) 日々やらねばならぬ簡単な calibration の査照, (c) 日々の器體検査と手入れ, (d) 長期間に一度、純粋物質を使つて calibration の全面的やりなおし.* これらのことをすべて計算に入れると1人1日8時間として軽い試料では20~40のスペクトルが走査でき、重い試料では、排氣に時間が要り、質量の廣範圍に亘つて走査するため15~20のスペクトルが得られる。スペクトルからの計算には、4~5成分の試料20~40に對して1日8時間として1.5~2人の計算者を要し、10~20成分の試料15~20に對しては電氣計算器を使つて2~3人の計算者が必要である。

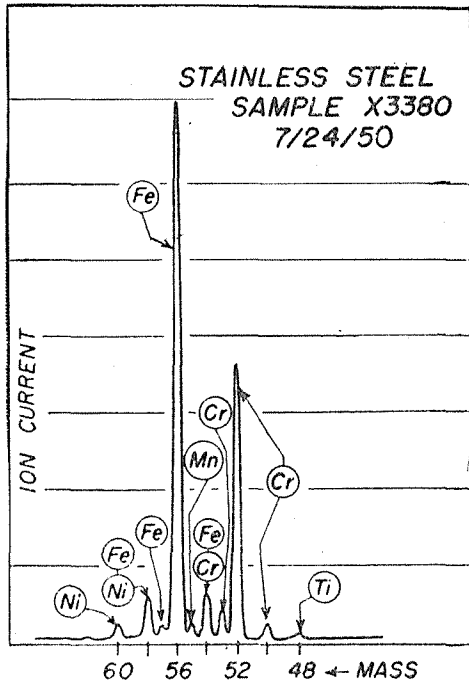
6.2.11. 不純物及び Key Compounds の分析. 以上述べた一般的分析のほか、まだ微量不純物の檢出定量がある*。また工業的操業のコントロールのために、あるマークした物質を始終定量するという場合もあるが、この種の定量にはMSメーターが特に適切であり、必要によつては連續定量によつて自動制御も可能である。

6.3. 固體の分析. 氣體や蒸氣の化學分析における質量分析計の功績は實に輝かしいものである。では固體でも上首尾がえられるだろうとは誰しも考えるのである。そもそも氣體における成功は、その電子によるイオン化が圓滑に行われて、いわゆる“quiet source”から極めて一定なイオンの流れがえられるからである。従つて固體金屬をイオン化室の電子線の附近で氣化して、これを“quiet source”とした金屬の分析が、ある程度のよい成績を収めたことは當然であるが、この方法には自ら制限のあることは免れえないところである。一方 Dempster はその有名なMSグラフを使つて金屬中の微量成分の分析を行つたが、寫眞法には避けられぬ欠點——正確さ、便利さ、速さ、比例性、1回の撮影で正しく寫しうる成分濃度範圍等の多くの點における不利を考えると、さすがの Dempster も、固體分析の確立は遠い將來のこととあきらめ、“分光分析法でも、それが多少とも工業に取り入れられるまでには50年を要したではないか”と嘆じたほどであつた。しかるに Hipple²⁵⁾たちは自身さえ豫想しなかつたほどの好成績を次のようにして収めたのである。

その原因は同位體存在比の直接測定の原理を改變したものである。この存在比の測定法は(第16圖参照)、兩同位體のイオン流を2箇の受器に同時に別々に受けて、それを増巾して兩イオン

* 21-103A 型のような最近の優秀な製品でも長期に亘る變化は免れがたい。この器械では不純物を5 ppmまでも檢出できることがあるという。普通は0.1~0.001mole%である。空氣中の微量不純物²⁴⁾を測つた例がある。

流の強さの比を直接に——兩イオン流の強さを別々に測定することなく——決めるのであつて、“quiet source” になお僅かに残る非恒常性の影響を補償して存在比の精度を極度に上げた優秀な方法である。金属の分析においては遙かに廣い質量範圍においてイオン流の比較を必要とする



第24圖

るので、Hipple たちはこの方法をやり改めて、一方質量分析計の磁場入口に monitor 電極において、そこに入つて来るすべての種類のイオンを含むイオン流の一部をこの電極に受けしめ、他方、磁場走査によつて次々と出口スリットを通過する單一イオン流をその電極(第17圖T)に受けしめて、兩イオン流の比を質量数の軸上に記録することにしたのである。この方法によれば、金属のイオン化に最も便利ではあるが頗る不安定な真空スパークのイオン源を使つても、その極めて大きい變動が充分に補償されて、頗る再現性の高いピークの形がえられるのである。序でながらこのような測定法を恒常性の遙かに高い氣體の“quiet source”に適用すれば結果が更に正確になるだろう。

Hipple たちのえた質量スペクトルは第24圖に示してある。試料は stainless steel でそ

第2表

Table I. Calculation of Ionization Factors Using Sample X3534

Element	Mass Used	Relative Ion Current	Relative Ion Current Corrected for		Relative Concentration in Beam	Determined Chemically	Ionization Factor
			Overlapping isotope	Isotope abundance			
Chromium	52	56.6	56.6	62.0	57.8	38.5	1.50
Iron	56	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	1.00
Nickel	58	14.2	13.9	18.7	19.7	22.1	0.89

Table II. Determination of Composition of Sample X3522

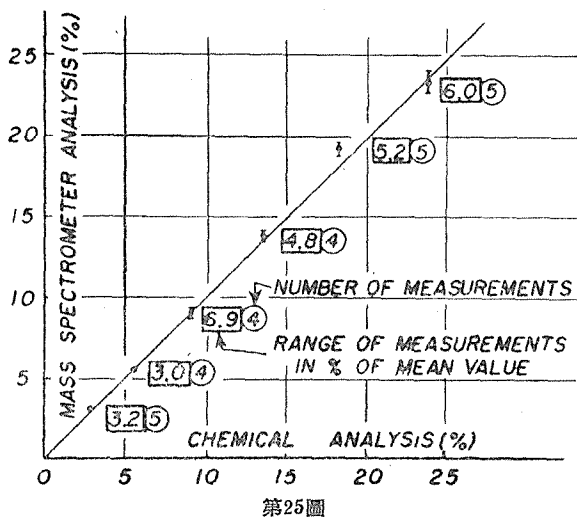
Element	Mass Used	Relative Ion Current ^a	Relative Ion Current Corrected for		Relative Concentration		Composition, %
			Overlapping isotope	Isotope abundance	In beam	In sample	
Chromium	52	6.3 ± 0.1	6.3	6.9	6.4	4.2	2.97 ± 0.05
Iron	56	100.0 ± 0.1	100.0	100.0	100.0	100.0	70.1 ± 0.1
Nickel	58	23.3 ± 0.3	23.0	31.0	32.6	36.6	25.6 ± 0.3
Other	...	...	...	...	...	...	1.33

^a Mean value and average deviation of 5 runs.

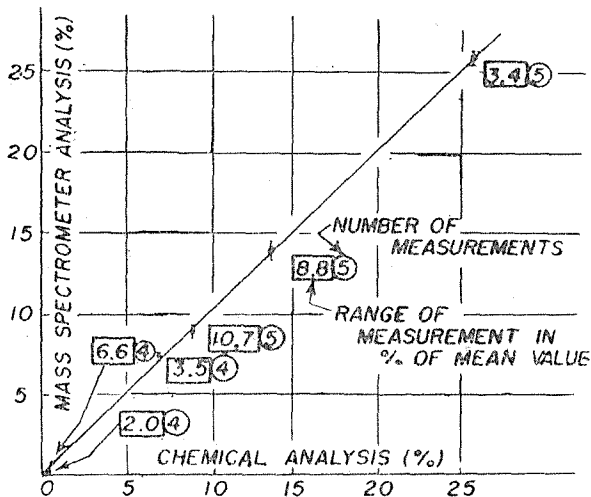
第3表

の主成分たる Fe, Cr, Ni の同位體の山々が現われている。このうち、52, 56, 58の山に相當するイオン流の強さを56を100として第2表の第3列に示してある。52と58の山は Cr と Fe のみ

によるものであるが、58の山にはNiの他にFe 56の0.3%にあたるFe 58の山が重なっている。その補正をすると第4例のようになる。この値を基にしてCr等各々につきすべての同位體の山の高さを計算して總計すると第5列となり、重量比に換算すると第6列となる。一方實際の化學組成は第7列に示した通りであるから、第6列を第7列で割つてえた第8列は、試料中のCr,



第25圖



第26圖

Fe, Ni がイオン化して出口スリット

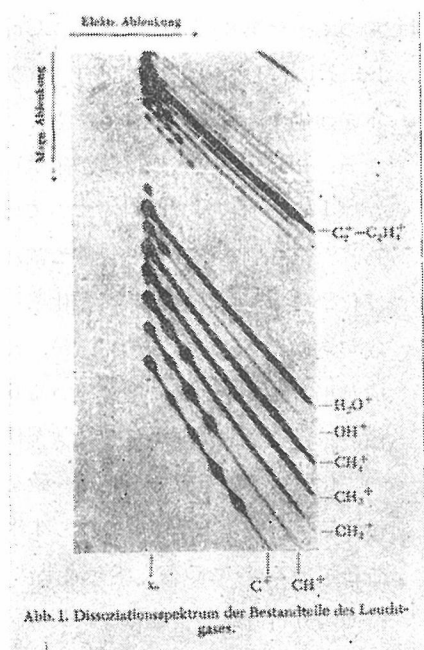
トを通過する確率の比を示すものである。一旦實驗でこの係数が確定した以上は、他の未知試料についてえられた第6列を第8列の係数で割れば化學分析値と比較しうべき化學組成がえられるのである(第3表)。組成が相當に廣い範圍に違つている6箇の試料に對して唯1組の係数を使って化學分析値と充分満足な一致を示す結果を得たとHipple たちは報告している。^{*} この驚くべき成果はやがて分析計器體の適當な改裝(試料出し入れ口)をまつて²⁶⁾、工業的なroutine分析法を具現するだろう。

6.4. その他の應用. 氣體や固體の分析を詳しく述べたから、他の應用例は極く簡単に觸れることに止めた。

特殊な分析法として positioned isotope tracer technique²⁷⁾ (Washburn の書, 619頁参照)や isotose dilution method²⁸⁾(同書 621頁参照)がある。

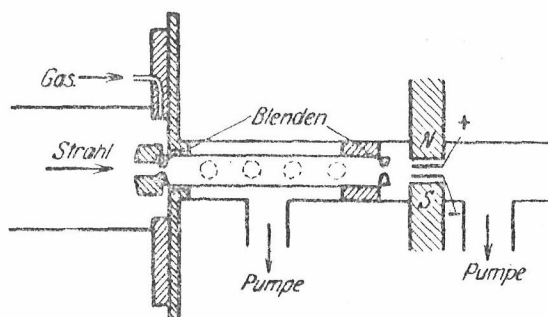
* ここに注意までに一言しておくが、第2及び3表で第4列から第5列へ、第5列から第6列へ、第3表で第6列から第7列への換算係数は各元素について同一であるから、これらの總乘積を第2表の第4列と第7列とによつて一舉に求めておきさえすれば、第3表でも第4列から直ちに第7列の化學組成が得られて便利である。このことについては前述ヘリウム・ネオン混合物の calibration のところに書き添えた注意書きを参照していただきたい。

化学反応論の研究ではMSメータは單に普通の氣體の分析に役立つに過ぎない場合もあるが、中間物や遊離基の検出には特別な役割を演ずる。表面化學の研究でも同様であつて、固體表面を

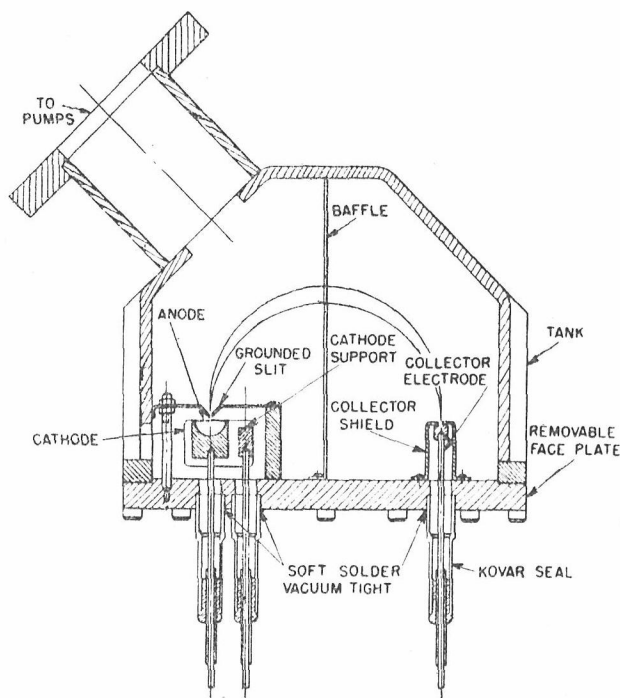


第27圖

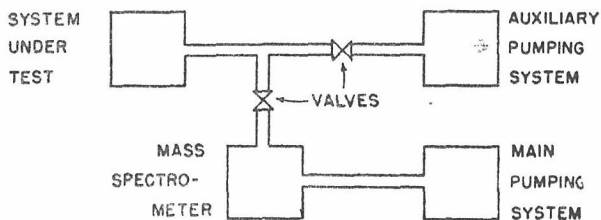
熱したり、電子衝撃やイオン衝撃を行つて生ずるイオンをすぐ様イオン源として測定する場合にはMSメータの意義が大きい。或は高速度のパノラマ式走査によつて數秒で完結する氣體の變化を追跡することもMSメータでなくてはできない研究である。これらの研究は筆者の研究室で進行中である。放電の化學の研究法は種々あるがペラボラ法を使つた最近の研究²⁰⁾は興味があるので寫眞(第27圖)を載せておく。このペラボラ法の装置は作りやすいので興味をもたれる方は試みられることをお勧めする。装置の主要部の略圖は第28



第28圖

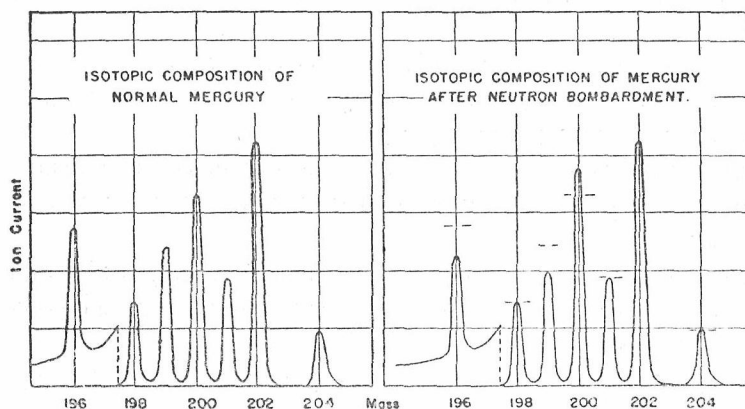


第29圖

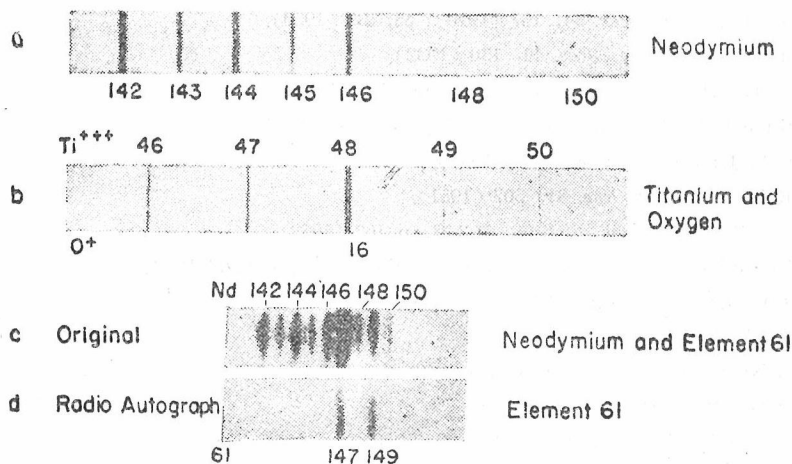


第30圖

圖に示してある。なおイオン化現象の研究や appearance potential* の測定にもMSメータは有力である。化學結合の強さの測定は appearance potential から決定される³¹⁾。微小な蒸氣壓の測定にも利用される³²⁾。第15圖に示した小型のMSメータをロケットに積みこんで上層氣體の化學組成をその場所で分析することも試みられている³³⁾。この小型MSメータは經費も餘りかゝらないので poor man's analyser になるだろうと言われている³⁴⁾。大型眞空装置の洩れ場所の發見にはMSメータの小さい特殊型が偉効を奏している³⁵⁾ (第29圖)。そうかと思うと直徑幾 cm というイオン流を大型分析器にかけて純粋な同位體の單離を行つている研究室もある³⁶⁾。中性子を水銀がよく吸収するが、多數の同位體のどれがそんな大きな cross section をもっているのだろうか。それは第30圖を見ればわかる³⁷⁾。MSグラフで乾板上に混合元素 (Nd+Pm) の同位體を分離しておいて不安定な Pm をつきとめた radio autograph は第31圖の通りである。



第31圖



第32圖

* あるイオンの appearance potential とはある氣體分子を衝撃する電子のエネルギーを次第に増したとき、そのイオンが初めて發生するときの電子加速電壓をいう。

質量分析研究會が去る4月生れました。この研究會は使用者側と研究者側と製造者側との緊密な連絡のもとに質量分析の健全な普及を期しております。年3回の會誌(研究報告、講座、内外ニユース紹介、質疑應答等)發行の外に講習會や見學會を行います。正會員會費年300圓。事務所は東京都文京區上富士前町31 科學研究所 杉本研究室。

文 献

(總合文献)

- Hipple, Shepherd.: *Anal. Chem.* **21**, 32 (1949).
Hipple, Shepherd.: *Anal. Chem.* **22**, 23 (1950).
Hipple, Dibeler.: *Anal. Chem.* **24**, 27 (1952).
Ewald, Hintenberger.: *Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie* (1952) Verlag Chemie.
Symposium on Mass Spectroscopy. Natl. Bureau of Standards (1951).
日本物理學會, 同位元素トレーサー總合研究委員會, 質量分析シンポジウム講演集(昭25).
同位元素トレーサー總合研究委員會中間報告(昭26).
Inghram, M.G.: *Modern Mass Spectroscopy. Advances in Electronics* **1**, 218 (1948).
Washburn, H.W.: *Mass Spectrometry, Physical Methods in Chemical and Metallurgical Analysis* Vol. 1 587 (1950).
Kirshenbaum, I.: *Physical Properties and Analysis of Heavy Water*, McGraw-Hill (1951).
Stewart, D.W.: *Mass Spectroscopy*, Weissberger 編 "Physical Methods of Organic Chemistry" Vol. I part 2. p. 1991-2058.
國內に於ける化學用質量分析計の試作については; 廣田鋼藏, 千徳一夫の報告(「化學の領域」増刊8 昭和28. 4. 15 を参照されたい).
- 1) Dempster, A.J.: *Phys. Rev.* **11**, 316 (1918).
 - 2) Bleakney, W.: *Phys. Rev.* **34**, 157 (1929); **35**, 139 (1930).
 - 3) Bainbridge, K.T.: *Phys. Rev.* **40**, 130 (1932).
 - 4) Dempster, A.J.: *Proc. Amer. Phil. Soc.* **75**, 755 (1935).
 - 5) Bainbridge, K.T., Jordan, E.B.: *Phys. Rev.* **50**, 282 (1936).
 - 6) Mattauch, J.: *Phys. Rev.* **50**, 617 (1936).
 - 7) Nier, Roberts.: *Phys. Rev.* **81**, 507 (1951).
 - 8) 緒方惟一: 日本物理學會誌, 第8卷, 第3號, p.162 (1953).
 - 9) Consolidated Engineering Corporation: *Bulletin CEC-1800B*, P 11.
 - 10) Bennet, W.H.: *J. app. Phys.* **21**, 143 (1950).
 - 11) 緒方: (既出) p.163.
 - 12) Collins, Nier, Johnson.: *Phys. Rev.* **86**, 408 (1952).
 - 13) Nier, A.O.: *Phys. Rev.* **7**, 789 (1950).
 - 14) Hipple, Shepherd.: *Anal. Chem.* **22**, 29 (1950).
緒方: 既出 p.170.
 - 15) Consolidated Engineering Corporation,; *Bulletin CEC-1821*, p.2.
 - 16) Schaeffer, Hastings.: *J. Chem. Phys.* **18**, 1048 (1950).
 - 16a) Washburn, Berry.: *Anal. Chem.* **25**, 130 (1950).

- 17) Rock, S.M.: *Anal. Chem.* **23**, 261 (1951).
- 18) Dempster, Inghram, Hess.: *Atomic Energy Commission Rept D 2027*.
Hunter, Stacy, Hitchcock.: *Rev. Sci. Inst.* **20**, 333 (1949).
- 19) Kirshenbaum, A.D.: *Anal. Chem.* **21**, 386 (1949).
- 20) Washburn. (既出) (総合文献) p. 634.
- 21) Starr, Lane.: *Anal. Chem.* **21**, 572 (1949).
- 22) Milson, Jacoby, Rescorla.: *Anal. Chem.* **21**, 547 (1949).
O'Neal, M.J.: *Anal. Chem.* **22**, 991 (1950).
- 23) 文献 (9), p.15.
- 24) Happ, Stewart, Brockmyre: *Anal. Chem.* **22**, 1224 (1950).
- 25) Hipple, Gorman, Jones.: *Anal. Chem.* **23**, 438 (1951).
- 26) Stevens, A.: *Rev. Sci. Inst.* **24**, 148 (1953).
- 27) Beeck, Otvos, Stevenson, Wagner.: *J. Chem. Phys.* **16**, 255, 745, 998 (1948).
Bigcleisen, J.: *J. Chem. Phys.* **17**, 344 (1949).
Dibeler, Taylor, I.I.: *J. Chem. Phys.* **16**, 1008 (1948).
Evans, Bauer, Beach.: *J. Chem. Phys.* **14**, 701 (1946).
- 28) Groff, Rittenberg, Foster.: *J. Biol. Chem.* **33**, 745 (1940).
Paneth, F.A.: *Radioelements as Indicators*. McGraw-Hill, New, York (1928).
Grosse, Hindin, Kirshenbaum.: *Anal. Chem.* **21**, 386 (1949).
Grosse, Kirshenbaum, Hindin.: *Science* **105**, 100 (1947).
- 29) Ewald, Henglein.: *Z. Naturforsch.* **6a**, 463 (1951).
- 30) Fox, Hickam, Kjeldas, Grove.: *Bull. Am. Phys. Soc.* **26**, 11 (1951).
- 31) Field, F.H.: *J. Chem. Phys.* **19**, 783 (1951).
- 32) Tickner, Loring.: *J. Chem. Phys.* **18**, 148 (1950).
Jickne, Lossing.: *J. Phys. and Colloid Chem.* **55**, 733 (1951).
- 33) 緒方: (既出) p.160.
- 34) Hipple, Dibeler.: *Anal. Chem.* **24**, 27 (1952) p.27.
- 35) Smyth, H.D. "Atomic Energy for Military Purposes", Princeton Univ. Press, (1945).
Thomas, Sommer, Wall.: *Proc. Natl. Electronics Conf.* **3**, 371 (1947).
Reinders, Schutten, Kistemaker.: *Applied Sci. Research* **B2**, 66 (1951).
Storruste, A.: *Kgl. Norske Videnskab. Selskabs. Forh.* **22**, 18 (1949).
Warmholtz, E.: *Applied Sci. Research* **B2**, 61 (1951).
東洋精機株式会社研究年報, 第2號, (昭28).
Jacobs, Zuhr.: *J. app. Phys.* **18**, 34 (1947).
Nier, Stevens, Hustruid, Abbott.: *J. app. Phys.* **18**, 30 (1947).
Thomas, H.A.: *Agr. and Mech. College Texas, Bull.* **101** (1947).
Thomas, Williams, Hipple.: *Rev. Sci. Inst.* **17**, 368 (1946).
- 36) 緒方: (既出) p.170.
- 37) Lapp, Horn, Dempster.: *Phys. Rev.* **71**, 745, 829 (1947).
- 38) Inghram. p.259.