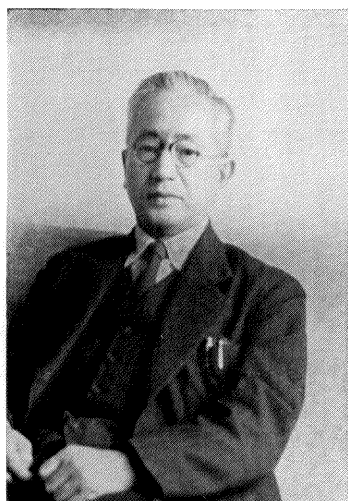


THE HITACHI Scientific Instrument NEWS

JANUARY, 1958

Vol. 1. No. 1



創刊を祝して

理学博士
京都大学教授
日本分析化学会会長

石橋 雅 義

“The HITACHI Scientific Instrument News”の御創刊を慶祝いたします。貴社が既に分析化学はもとより、その他あらゆる科学分野の機器を供給し、わが国の科学と技術の水準の高揚に貢献しておられることは世間の周知するところであります。

試みに分析化学をかえりみまするに、化学反応に対する経験の蓄積に基いた化学分析は、概して19世紀の末期から20世紀の初期にかけて、第一次世界大戦（1914～18）の頃をもふくめて理論化学や有機化学等々の発展の裏付けにより、なお精製純化を包含していわゆる分析化学に成長したのですが、更に加えるにもろもろの物理現象や豊富な機器の導入と活用の結果、第二次世界大戦（1941～45）を契機としておおらかな分析学の名称にふさわしく躍進しえたと私は思います。

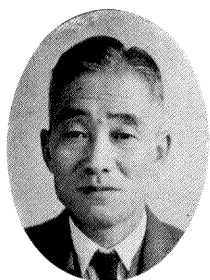
そして20世紀の後半に入つた今日、われわれの前に展開されつつある分析学の内容は極めて多岐、多彩であります。それについて私の想うことは、近代分析化学の父祖と仰がれる K. R. Fresenius により 1862 年に創刊された Zeitschrift für analytische Chemie（分析化学雑誌）の第1巻第1号の第1頁を飾る G. Kirchhoff と R. Bunsen の論文、Die Spektren der Alkalien und alkalischen Erden（アルカリ及びアルカリ土類元素のスペクトルについて）でありまして、この論文は化学元素の分析の決め手を化学反応によらないで物理現象により機器 Spectrograph を用いたことに大きな特徴が見出されます。分析への機器導入の由来はこの辺に芽生えたもののように私はかねがね思っております。

分析学の進歩は多々益々拡充されるであろう千種万態の化学反応と、日進月歩の機器との結合と作動に期せられるのであつて、両者は車の両輪に比すべき関連にあり、然かも分析学の進歩なくしては物質を対象とする科学と技術の前進を望むべくもなく、そして科学と技術の前進なくして産業の発展を求めることは不可能であります。なかんずく分析と機器、換言すれば分析の機器化（Instrumentation of Analysis）すなわち機器分析（Instrumental Analysis）こそは今日の分析に生きる者の大多数の合言葉ともなり、同時に分析の重要性に対する一般科学学徒ならびに産業人士の認識を今更の如く痛切ならしめた主なる要因でもありましょう。誠に構造分析をはじめとして分析に関する感度、精度、速度、個人差等々において過去の不可能を可能化しつつ学術、産業と密着して躍進に躍進を続ける分析学の現況は全く素晴らしい！の言葉につきるかと思われまふ。私はとりあえず分析と機器の面にペンをしぼりましたが、その他基礎と応用を包括する全自然科学のすべての領域における多種多様の測定機器の果す役割と発達のは驚くばかりであります。

この時にあたり、多年にわたり機器の研究製作所として本邦は勿論、世界に名声高い貴社が優れた人材と資材を擁して新しい原理の発見とその応用に力を致される一環の大業のなかに“THE HITACHI Scientific Instrument News”の創刊をみるは実に機宜に適した企図であり、私は斯学の一端を担う一学徒としてその生々発展を祈るや切なるものであります。

The “HITACHI Scientific Instrument News”

の発刊によせて



日立製作所専務取締役
駒井 健一郎

基礎科学にせよ、応用科学にせよ、その新分野開発には
広義の精密な計測が必須であるのは申すまでもありません。

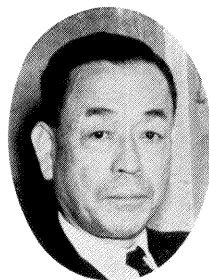
日立製作所が電機、車輛、機械、通信、商品及び化学製
品の六事業部門を設け、十有余の製造事業所から各種にわ
たる製品を鋭意市場に送りつつある中に、電子顕微鏡、質
量分析計、各種の分光光度計以下数十種に及ぶ理化学機器
が含まれている事はこれ等が諸種の研究部門あるいは製作
技術の管理部門に欠く可からざる計測器である故に他なり
ません。

この種器械が性能上輸入にのみ頼っていた時代は既に遠
く、今や日本の高度の技術水準は世界を舞台とするまでに
到りました事は、一端の責任を有する私共として喜びに堪
えないものでありますが、同時に顧みてこれ等器械自体の
開発は常に使用者側の欲求と製作側の精進の合致から実を
結ぶので、私共は常に皆様の御懇導に深く感謝している次
第であります。

今回のニュース刊行は私共の成果を適切に皆様にお伝え
し、且つこれに対する忌憚なき御批判なりまた種々の御希
望なりを戴き、皆様との綿密な連繫を基とした器械製作を
行い度い為であります。

願くば本ニュースを常に座右にあらしめて、これを極度
に御利用の上、大小に拘らず色々御問合せを戴き、皆様の
御期待に添い得たいと思います。

高精度の 理化学機器を



日製産業株式会社社長
横井 信義

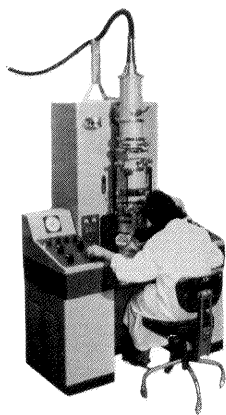
日立理化学機器の販売を日製産業がお引受けしてからわ
ずか5年ではありますが、その間に販売高は当初の10倍以上
になっております。

これは生産陣、販売陣共に車の両輪の如く、それぞれ急
速に拡充強化されて来たことを示しますが、同時に日立の
理化学機器が如何に時代の要望に添っているかを雄弁に物
語るものであります。

私共販売に携わつていて感じますことは、戦後、理学、
工学、医学等あらゆる分野における研究が、極微世界の探
究、いわゆる Microscopic の段階に進んでまいりまして、
これに適応した高精度の理化学機器が不可欠のものになつ
て来ていることであります。

この目ざましい科学の発展に対応して、日立の理化学機器
部門においても、製品の改良、新製品の開拓に全力を傾倒し
ているのでありますが、その成果を The HITACHI Scien-
tific Instrument News に発表出来るようになりましたこ
とは、まことに時宜に適したことと考えます。

どうか御高覧賜る方々の御鞭撻と御指導によつて、逐次
内容を充実し、内外を問わず広く関心を持たれるようにな
ることを祈つて止みません。



電子顕微鏡による銅フタロシアニンの観察

大沼嘉郎* 菊池嘉夫* 木村博一**

最近 J. W. Menter (英国) が金属フタロシアニンの結晶格子を、直接電子顕微鏡で撮影して以来、いよいよ原子配列を直接観察するという夢が実現され始めた。

日立 HU-10 型電子顕微鏡は現在その分解能が $10 \text{ \AA}$ を越え、このような分子結晶の結晶格子を直接観察することが出来る。以下日立 HU-10 型による銅フタロシアニンの観察について記述する。

(1) 試料の作製

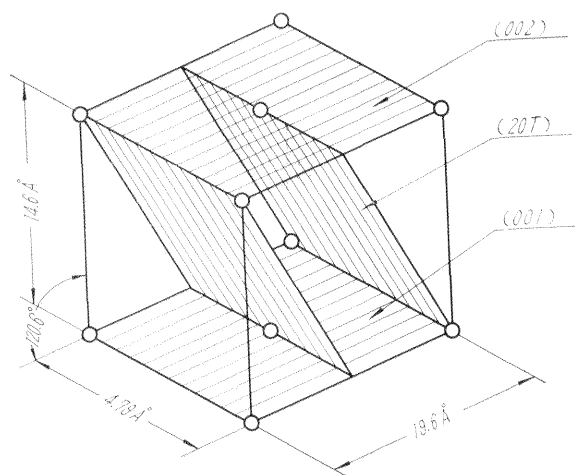
銅フタロシアニンは青色の顔料で、 CCl_4 で 9 時間処理した後エーテル中に懸濁し、2～3 分超音波で分散させる。これを数滴蒸溜水に滴下し、薄く張った支持膜ですくい上げる。

(2) 撮影条件

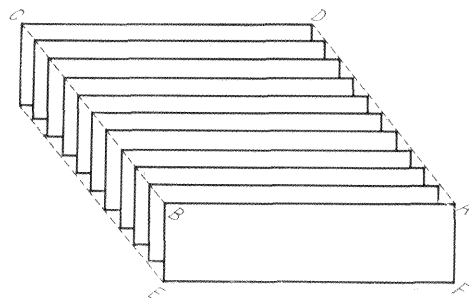
直接電子光学的倍率 $\times 100,000$ で撮影する。この場合試料は約 400°C で昇華するから試料温度を上げないことが必要である。又電子照射域を出来るだけ小さくし且つ照射角を小さくして電子波の可干渉性を高めるようにした。このような条件で撮影は 7～12 秒で行った。

(3) 銅フタロシアニンの結晶格子とその写像

銅フタロシアニンの結晶の単位格子は第 1 図に示すとおりである。ここに円印は銅フタロシアニン分子を示し、その中心に銅原子が存在する。単位格子における $(20\bar{1})$ 面は斜線をほどこした面であり、この間隔は $12.6 \text{ \AA}$ 又 (001) 面の間隔は $9.7 \text{ \AA}$ である。



第 1 図 銅フタロシアニン結晶の単位格子



第 2 図 銅フタロシアニン結晶の空間格子 $(20\bar{1})$ 面の模型図
ABCD: (001) 面, ABEF: $(20\bar{1})$ 面

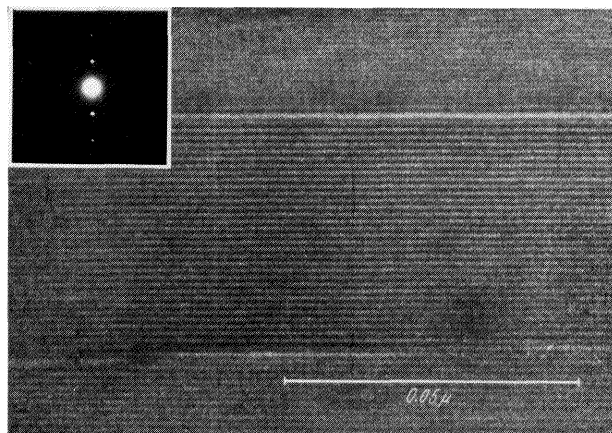
さて底面を (001) にとり側面を $(20\bar{1})$ 面にとつた場合を模式的に書くと第 2 図のようになる。即ち AB に沿って銅の単原子の並んだ形であつて、金属の“よろい戸”があることになる。今もし“よろい戸”の羽の面に並行に電子線が入射すれば、この“よろい戸”がみえることになる。厳密に云えば直接通り抜ける透過波と Bragg 条件を満足する極めて狭い角度の回折波との干渉縞が出来、この縞の間隔が格子面の面間距離を示すことになる。

(4) 撮影例

第 3 図は銅フタロシアニンの (001) 面の格子縞で面間隔は $12.6 \text{ \AA}$ である。添布のこの電子顕微鏡像に対応する電子回折像からもこのことは判る。

第 4 図はこの格子中にみられる刃型転位 (Edged dislocation) である。

第 5 図は (001) 面の格子が写像されている結晶と $(20\bar{1})$ 面の格子が写像されている結晶が重なったために生じた Moiré 模様である (第 4 図、第 5 図は第 4 頁参照)。



第 3 図

* 日立製作所多賀工場

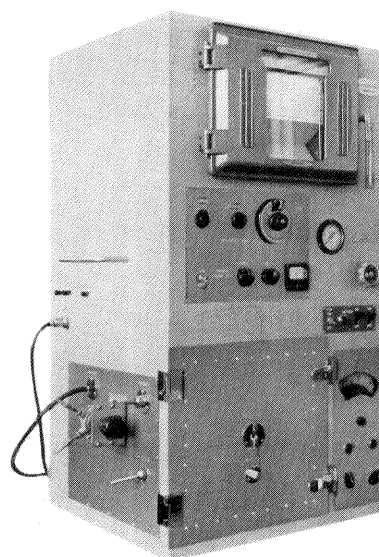
** 日立製作所中央研究所

ガスクロマトグラフにおけるカラム充填材の選択

橋 本 武 三 郎*

ガスクロマトグラフにおいては試料の種類によつて良く分離するカラム充填材を選ぶことが肝要である。充填材には活性炭、活性アルミナ等の吸着剤と、流動パラフィン、デシルフタレート等の吸収剤を利用したものと2種あり、吸収剤はセライト545等表面積の大きい細粒固定相に浸したものである。試料成分分子が有極性のものの場合と無極性の場合とで吸収剤も大別される。たとえば無極性の吸収剤の場合は試料分子との間に強い分子間力が働かないから各成分は大体沸点の順にカラムから出てくる。有極性吸収剤の場合は試料成分の種類によつて分子間力が当然異なるから出てくる順番も違ってくる。この関係を有効に利用することが実験成功の重点である。

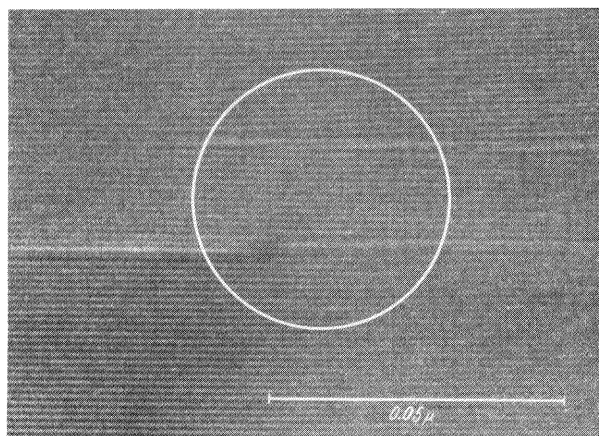
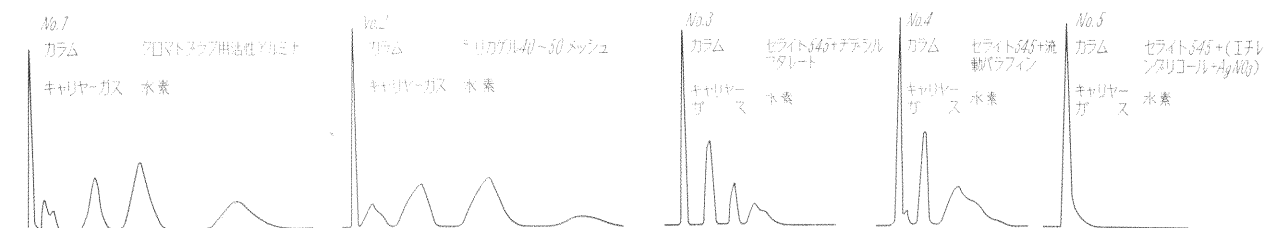
家庭燃料用ボンベ入りプロパンガスはエタン、プロパン、プロピレン、ブタン、ブチレン等低炭素量の炭化水素が混じつたもので吸収剤、吸着剤両方共使用出来る範囲にあり、サンプリングも簡単に出来るのでこれを試料として、数種のカラム分離能力を実験した結果を述べる。この場合のキャリアーガスは水素を使用し、カラムによつてガス流の抵抗が異なるので流量を40 cc/min になるように圧力を調節した。測定温度は20°Cである。



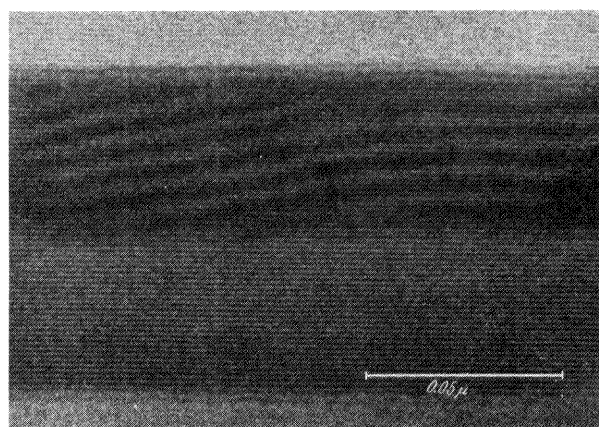
ガスクロマトグラフ外観図

第1表 プロパンガスの分離比較

No.	種 類	カラム充填材	分離能力
1	吸着剤	クロマトグラフ用活性アルミナ	良 好
2		シリカゲル 40~50 メッシュ	やや良好
3	吸収剤	セライト 545 + デシルフタレート (40%)	やや良好
4		セライト 545 + 流動パラフィン (40%)	やや劣る
5		セライト 545 + (エチレン グリコール + AgNO ₃) (40%)	劣 る



第4図

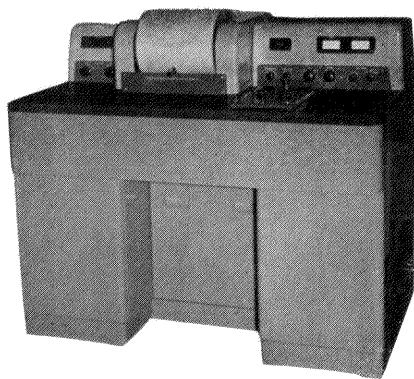


第5図

* 日立製作所多賀工場

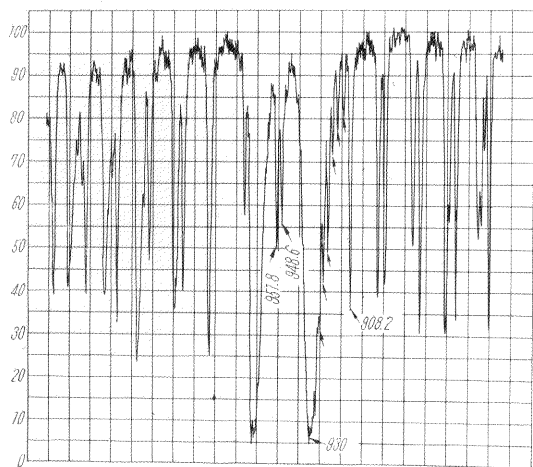
日立 EPI-2 型赤外分光光度計 による NH₃ の吸収測定

吉 田 霞*



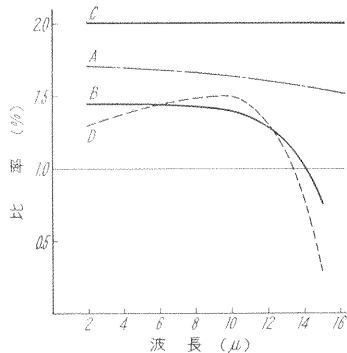
赤外分光光度計の分解能の検定には一般にアンモニアガス (NH₃) の 10.5 μ 前後の吸収が基準とされている。第 1 図は日立 EPI-2 型赤外分光光度計を用いスリット幅 130 μ 記録速度 4 分/100cm⁻¹ でその吸収を記録したものである。951.8 cm⁻¹ と 948.6 cm⁻¹ の吸収はその間隔が 3.2 cm⁻¹ であり、これが辛うじて

分解された場合分光器の分解能は 3.2cm⁻¹ である。又 930 cm⁻¹ と 908.2 cm⁻¹ の間にある微小吸収は赤外分光器の最高の分解能と Response を判定する目安とされている吸収で通常単分光器 single pass においては 5 本分解されるのが限度とされていたが本器により測定したものでは 6 本の吸収を確実に分解している。



スリット幅 130 μ /1000cm⁻¹, 記録速度 4分/100cm⁻¹, スケール 8cm/100cm⁻¹
第 1 図 アンモニアガス NH₃ の吸収

赤外分光器の岩塩プリズムには一般に頂角60度の正三角形のものが用いられるが、本器では頂角72度底辺94mm高さ60mmの大型プリズムが使用されている。72度プリズムは60度プリズムに比較すると分散が約1.5~1.7倍大きく、有効光束断面積を等しく取ると体積は約2倍となるが、同じスリット幅における分光器の明るさ、すなわち検知器に入射する出力エネルギーは第 2 図中 B に示す如く大きくなる。又同じ光束断面積で 60 度プリズムを複分光器 double pass にすると分散は 2 倍となり同じスリット幅における明るさは第 2 図中 D の如くなる。この結果から 72 度プリズムは有効光束断面積を同じにすると複分光器に近い効果をあげ得るものということが出来る。第 1 図の吸収記録はこれを立証するものである。

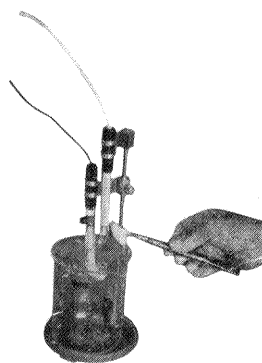


A. 72°プリズムの分散比 B. 72°プリズムの明るさ比
C. 複分光器の分散比 D. 複分光器の明るさ比
第 2 図 60°プリズムと 72°プリズム及び 60°プリズム複分光器の比較

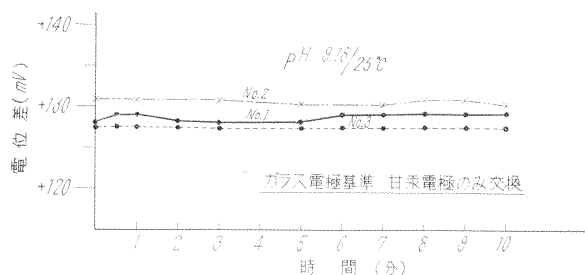
*日立製作所多賀工場

pH メータ微量用 電極の一特性

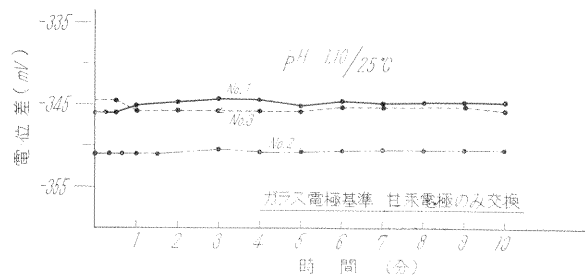
斎 藤 致 種**



微量用ガラス電極を用い極く微量の試料の pH を測定する場合には試料が貴重だけに一回の測定で正しい値を求めなければならない。またたとえ数回測定を繰返しても測定値が一致する必要がある。それには電極の膜電位が十分安定であることは勿論であるが、微量測定のとときに一応注視すべきこととして甘汞電極内の塩橋の役目をする飽和 KCl が液絡部を通じ試料内に溶出拡散して測定中の試料の pH 値に及ぼす影響がある。



第 1 図-A



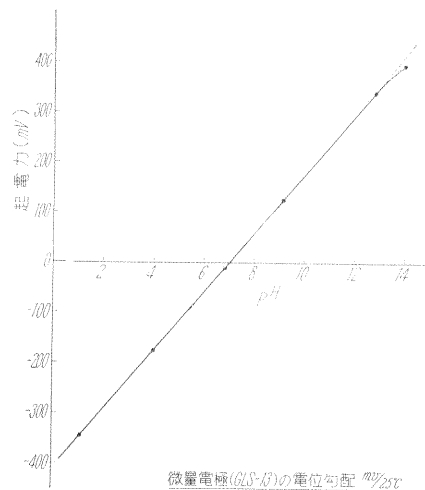
第 1 図-B

日立製作所において製作した微量用ガラス電極 (GLS-13) と微量用甘汞電極 (KS-13) を用いて ASTM の指定による各種の緩衝液について電位差の経時変化を試験した。その中 pH 1.10 及び 9.18 の結果をそれぞれ第 1 図に示す。3 組の電極を使用して電極の個々の差異についても確認するためにガラス電極、甘汞電極共それぞれ組合せを取り換えて調べたがその差異はほとんど認め得なかつた。測定に際しては電極の洗滌を 2 回繰返えし洗滌水の除去には十分留意した。

なお微量用ガラス電極 (GLS-13) の電位勾配は第 2 図の通りである。

以上の実験の結果

- 0.1~0.2cc の試料で 10 分間は pH 値にほとんど変化を与えないことがわかつた。
- 電位勾配の直線性は 0~13pH であること、および電位勾配、不斉電位差、応答性共一般電極と変わらないことが立証された。



微量電極 (GLS-13) の電位勾配 mV/25°C

第 2 図

**日立製作所多賀工場

日立 広波長域光電管

菅 原 理 夫*

緒 言

現在測光用として広く利用される光電管は真空型銀酸化セシウム光電管とアンチモンセシウム光電管である。銀酸化セシウム光電管は赤色部から近赤外部にかけて現在もつとも感度のよい光電管であるが、波長 $600\text{ m}\mu$ 以下の光に対しては感度が低い。アンチモンセシウム光電管は青色部から紫外部にわたってきわめて高感度であるが、 $600\text{ m}\mu$ 以上の光に対しては急激に感度が減少し、 $700\text{ m}\mu$ 以上の波長の光になるとほとんど感度がなくなる。かつては研究室内においてのみ使用されていた分光光度計は最近に至り、生産技術、医学その他の分野に広く利用されるようになり、その進歩はまことに目覚ましいものがある。これに伴って光電管も一個で紫外部より可視部、近赤外部にわたって高感度のものが要求されるにいたつた。単一の光電面にかかる要求を満たし得るものが無い現在、たとえば上記 2 種の光電面を同一管内に共存させることは一つの解決策である。2 種類の光電面を用いて広い波長域に感ずる光電管を得る可能性は 1938 年 Görlich によつて指摘されたが、その後この方面に関する研究は見られず、放置されていた。その理由は同一球内に 2 種の光電面を共存させ、そのいずれの感度も単一光電面としてある場合と同程度の感度にすることが困難であり、製品の均一化も又容易でないことと、当時においてはかかる広波長域に使用し得る光電管に対する要望が強くなかつたためと思われる。

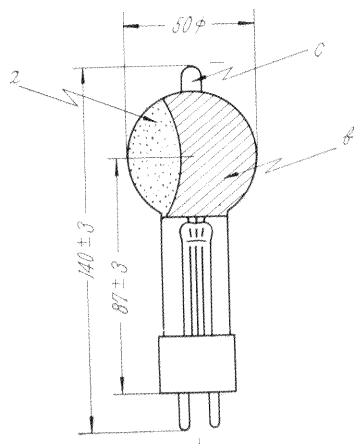
構 造

Görlich は銀酸化セシウム光電面の上に薄いアンチモンセシウムあるいはビスマスセシウム光電面をつける方法を取っているが、この方法では重ね合せた両光電面間の拡散現象の制御および上層の薄膜の厚さの制御が困難であり、均一な特性の光電管を作ることがむずかしい。

弊社は両光電面を重ね合わせる代りに第 1 図に示すごとくガラス管球の内半面に銀酸化セシウム光電面を、他の半面に半透明のアンチモンセシウム光電面を、つけることによつて上述の難点を解決することが出来た。図において a は半透明アンチモンセシウム光電面、b は銀酸化セシウム光電面である。

両光電面は周辺において相互に重なり合っており、1 個の陰極端子 c によつて動作する。陽極は下部ベースに接続されている。

光は半透明アンチモンセシウム光電面を通つて銀酸化セシウムの光電面にはいるのであるから、この光電管の分光感度は半透明アンチモンセシウム光電面の厚さによつて主として支配される。このため種々の厚さのアンチモンセシウム光電面を作り、その厚さに対する感度及び光の透過率の関係を測定し、これによりアンチモンセシウム光電面の最も適当した厚さを決定した。アンチモンセシウム光電面は銀酸化セシウム光電面がよく感ずる長波長側の光に対しては大きな透過率をもっており、この点都合がよい。



a : 半透明アンチモンセシウム光電面
b : 銀セシウム光電面 c : 陰極
第 1 図 広波長域光電管

特 性

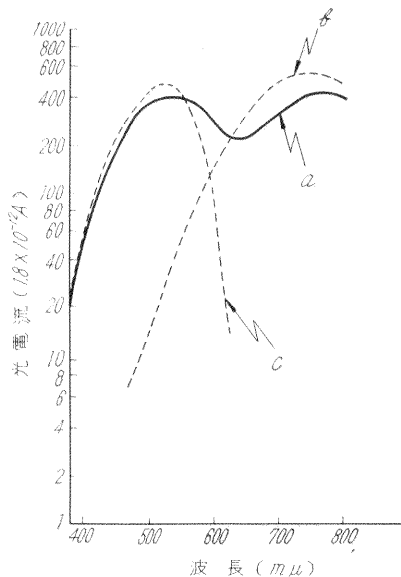
第 2 図に日立 EP B-V 型分光光度計を用いて測定した広波長域光電管のスペクトル感度を示す。点線は同じ条件で測定した通常のアンチモンセシウム光電管及び銀酸化セシウム光電管のスペクトル感度で、これにより広波長域光電管のスペクトル感度は通常の銀酸化セシウム光電管、アンチモンセシウム光電管の両者を合わせたとき特性を示していることが知られる。

第 3 図に波長 $520\text{ m}\mu$ と $720\text{ m}\mu$ に対する光束光電流特性を示す。図中 a, a' はガラス管球を用いた広波長域光電管による測定結果で、光電流が 10^{-8} A 以下では光束光電流の直線的関係が正しく成立しているが、 $520\text{ m}\mu$ の光に対しては 10^{-8} A 以上の光電流ではこの関係は成立しなくなる。

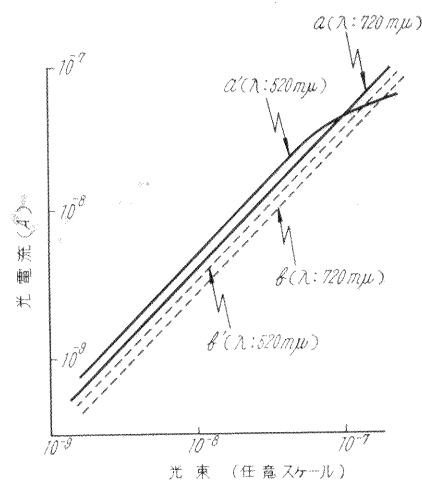
これは半透明アンチモンセシウム光電面の膜抵抗が相当大きいためである。図中 b, b' に示すごとく透明導電被膜を用いて膜抵抗を少くした場合はより大きい光電流まで光束光電流の直線性は成立する。

このことは広波長域光電管を使用する際注意しなければならないが、分光光度計のごとく微量光量の測定には 10^{-8} A 以下の光電流で直線性の成立する範囲内で使用しうるから問題は無いであろう。

透明導電被膜の利用はこの使用範囲を広くするが、この時 $320\text{ m}\mu$ 以下の波長に対する感度は著しく低下するため紫外部の測定には使用し得ない。



a : 広波長域光電管, b : 銀酸化セシウム光電管
c : アンチモンセシウム光電管
第 2 図 スペクトル感度



a, a' : 硝子管球
b, b' : 透明導電被膜利用硝子管球
第 3 図 光束光電流曲線

結 言

以上広波長域光電管の構造及び特性について述べたが、その使用条件について考慮すべき点はあるが、自記分光光度計等の測定装置において従来 2 種類の光電管を利用せざるを得なかつた装置の簡易化という点において有用であり、現在日立製作所において実用され相当の効果を上げていることを附言しておく。

*日立製作所中央研究所