

THE HITACHI

Scientific Instrument

NEWS

APRIL 1958

Vol. 1 No. 2

フィルタ式炎光光度計による血清の 分析における Na, K, Ca の相互干渉

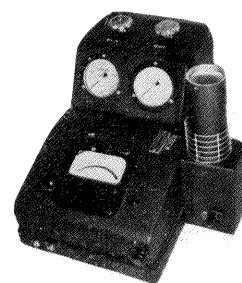
小沼武男*

フィルタ式炎光光度計に用いるフィルタの波長幅が広い場合には、主波長の両側の光がある程度通過してくるので、主波長に近接した輝線をもつ元素が共雑物として入ってくると、その妨害を受け易い。またこれと同じ理由でバックグラウンドの影響も大きく現われる。これを改良するにはフィルタの透過率曲線を鋭く尖った形のものにする外に方法がない。日立 FPF-2 型炎光光度計のフィルタには 2 次の干渉を利用した干渉フィルタを用い、波長幅を非常に小さくしたため、近接した輝線あるいはバックグラウンドの影響を極めて小さく抑えることができた。第 1 図および第 1 表に本装置の干渉フィルタの特性を示す。

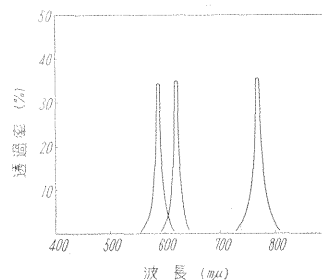
本装置に於ては検出する元素を Na, K, Ca の 3 種とし、長波長側に感度のよい銀—セシウム光電管を使用して、それぞれの輝線には Na 589 m μ , K 768 m μ , Ca 622 m μ を採用している。

第 2 図 (a), (b), (c) は血清に添加した Na, K, Ca の各元素の干渉の状況を示す。たとえば第 2 図 (a) では血清を 500 倍にうすめたものに Na 元素を 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6 mEq/l ずつ加えて検量線を描き、器体をそのままにしてフィルタのみを Ca, K に取換えて同一試料で検量線を作ると、指示メータの振れは Na 元素の添加濃度にほとんど関係なく、輝線の波長が Na に最も近い Ca でわづかに曲つている程度で Na の影響が少いことを示している。

同様に第 2 図 (b) では血清を 100 倍にうすめたものに K 元素を 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5 mEq/l ずつ加えたときの K の影響、(c) では血清を 25 倍にうすめたものに Ca 元素を 1, 2, 3, 4, 8 mEq/l ずつ加えたときの Ca の影響を示し、いずれも影響の少いことが明らかである。



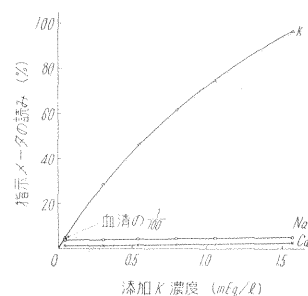
日立 FPF-2 型
炎光光度計



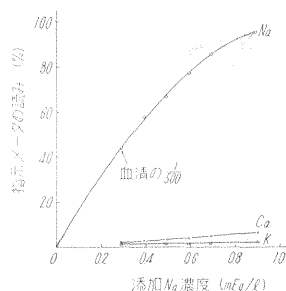
第 1 図 干渉フィルタの分光特性

第 1 表 干渉フィルタの性能

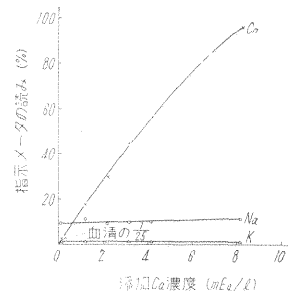
フィルタ 称 呼	主 波 長 (m μ)	波 長 幅 (m μ)
Na	589	10 以下
K	768	15 以下
Ca	622	10 以下



第 2 図 (b)



第 2 図 (a)



第 2 図 (c)

* 日立製作所多賀工場 (小沼、佐藤、野田、赤松、松下)

各種炎光用バーナーの特質

佐 藤 繁*

アルカリ金属やアルカリ土類金属の分析に炎光法が使用されているが、試料を発光させる手段としては試料の霧化をアトマイザーで行い、Meker 式のバーナーに送って発光させる方法と、燃料と酸素をノズルより噴出させ試料を細管から吸上げて発光させる所謂アトマイザーバーナー式とがある。後者は前者に比し元素の励起温度が著しく高く、試料も少量で定量できるので、日立製作所で製作している分光光度計用の H-2 型炎光附属装置には水素を燃料としたアトマイザーバーナーが取付けられている。しかし水素の入手の困難な場合はアセチレンまたはプロパンを燃料としたバーナーを使用することができる。

バーナーは使用する燃料の種類により若干構造を異にしており、試料の励起温度や燃焼状態を異にするので、炎光のバックグラウンドと検出感度の上に夫々の特質が現われる。以下に S-2 型記録装置を併用して比較した結果について記述する。

1. 測定条件

分光光度計 EPU-2A 型

スリット幅.....0.02 mm

光量絞.....全 開

光電子増倍管の印加電圧.....858 V

Cs 光電管の負荷抵抗10,000 mΩ

炎光附属装置（燃料流量弁の位置一定）

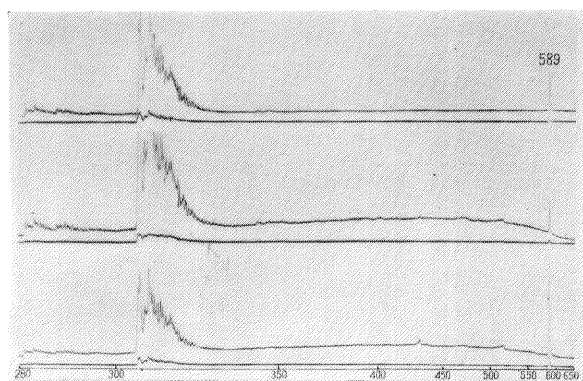
	酸素圧 kg/cm ²	燃料圧 kg/cm ²
酸素—水 素	0.8	0.2
酸素—アセチレン	1.0	0.08
酸素—プロパン	1.1	0.16

2. 測定結果

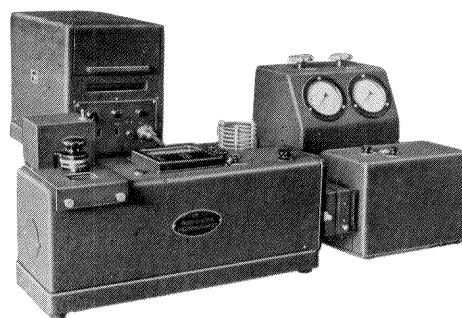
(A) バックグラウンド

蒸留水を噴霧させ、280~650 mμ の波長域のバックグラウンドを記録した結果を第1図に示す。

- 280~350 mμ における OH-帯スペクトルの形状は何れのバーナーも同じであるが、O₂-C₃H₈ が一番小さい。
- 350~600 mμ においては O₂-H₂ はバックグラウンドが小さく且つ平坦であるが、O₂-C₂H₂ および O₂-C₃H₈ は C₂, CH お



第1図 蒸留水の炎光輻射性特



日立 EPU-2A 型分光光度計（炎光分析用）

よび CN などに基因する帯スペクトルが全域に亘って現われ、バックグラウンドを大きくしている。

- O₂-C₃H₈ は O₂-C₂H₂ に比しバックグラウンドが小さいにも拘はらず帯スペクトルの帯頭が大きい。
- 900 mμ 以上では H₂O の帯スペクトルが現われるが、バーナーによる差異は余りない。

(B) 検出感度

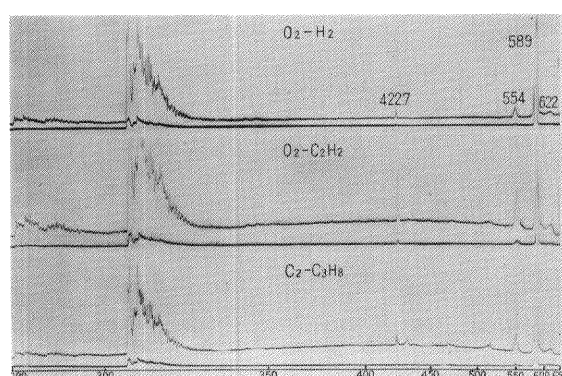
工業用水を噴霧させ、280~650 mμ の波長域を測定した結果を第2図に示す。

検出感度を比較するには、各元素のスペクトル位置で裾からの山の高さをスケールで測ればよいが、工業用水中の Na は上記条件で振り切れてしまったので蒸留水中の Na（第1図）について比較した。結果は次表の通りである。

	Na	Ca			
	589 mμ	422.7 mμ	554 mμ	622 mμ	
O ₂ -H ₂	41 mm	9.7 mm	11 mm	3.5 mm	
O ₂ -C ₂ H ₂	37.7 mm	50.5 mm	41.7 mm	9.5 mm	
O ₂ -C ₃ H ₈	118 mm	12.2 mm	18.7 mm	5.0 mm	

- Na については O₂-C₃H₈ が他のバーナーに比し数倍感度がよい。
- Ca については何れの波長でも O₂-C₂H₂ が一番感度がよく、更に O₂-C₂H₂ では 422.7 mμ が他の波長に比し感度がよいのに、他のバーナーでは 554 mμ の方がよい。

測定する元素あるいは使用する溶媒等により酸素および燃料の最適圧も若干異なるので、上記結果のみから検出感度を云々することはできないので、次の機会に更に検討結果を記述することにする。



第2図 工業用水の炎光輻射特性

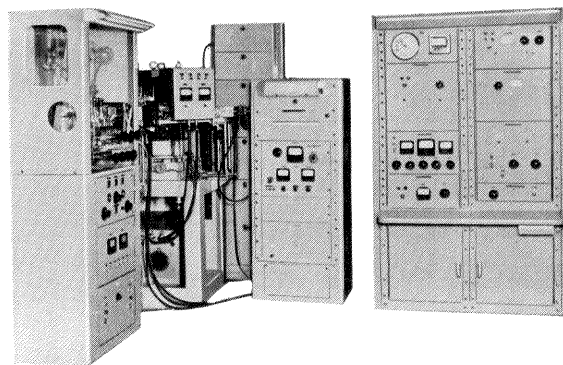
質量分析計における可変分解能の効果

野 田 保*

日立 RMU-5 型 質量分析計に採用している可変直読式のコレクタスリットによつて分解能を変えてみた。

第 1 図はスリット幅を 2 mm (全開) として記録した n-ブタン C_4H_{10} 標準試料のパタンを示すもので、ピークの頭のフラットにも裾の立ち上りにも十分余裕が見られ、分解能は約 80 M/e (最低) となる。第 2 図はスリットを 1 mm に絞りベンゼン C_6H_6 とシクロヘキサン C_6H_{12} の混合試料から得たパタンで、分解能は約 120 M/e に高まつてなお十分の定量性を保っている。第 3 図はキセノンの天然同位体 $^{128}Xe \sim ^{136}Xe$ のパタン変化を示すもので、この場合スリット面上でのビーム幅は、ピークの高さが下らない極限のスリット幅から ≤ 0.5 mm と推定され、この臨界状態での分解能は約 200 M/e となる。

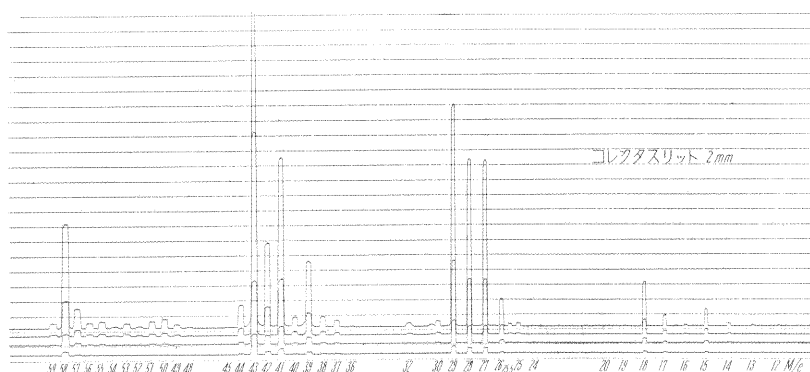
炭酸ガス CO_2 とプロパン C_3H_8 はともに分子の質量数 44 であるが、精密な分子量は構成原子の質量欠損によつてごくわずかの相違を持ち、それぞれ 44.003856 と 44.076592 で、その差はイオン



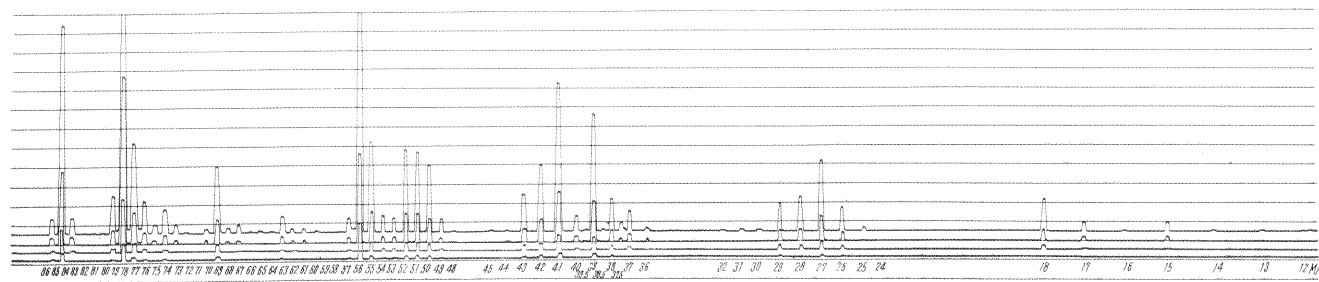
日立 RMU-5 型 質 量 分 析 計

の M/e 比にして約 1/600 である。この混合試料をビーム幅よりも狭い 0.1 mm のスリット幅で記録したパタンを第 4 図に示す。スリットをいくら絞つてもビームそのものが分散距離 (今の場合約 0.3 mm) 以上に拡がっておれば両ビームが重なり、両ピークの谷が裾まで下らぬはずであるから、この実験ではビーム幅約 0.2 mm と考えられ、この値から推定される分解能の極限は 1,000 M/e に達したと言うことができる。

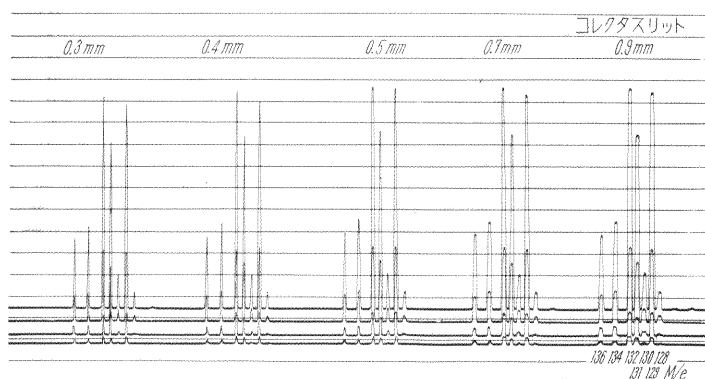
このように可変スリットの効果として、定量性を重んじる場合は分解能を下げ、高分解能を望む場合は十分に狭めて使用し得る利点がある。また広範囲にわたつて同時記録を行う場合に、M/e の小さい (分散の大きい) 部分ではスリットを拡げて磁場走査を早め M/e の大きい (分散の小さい) ところでは狭くして走査を遅らせることにより分析の能率化をはかるなどの応用法もある。



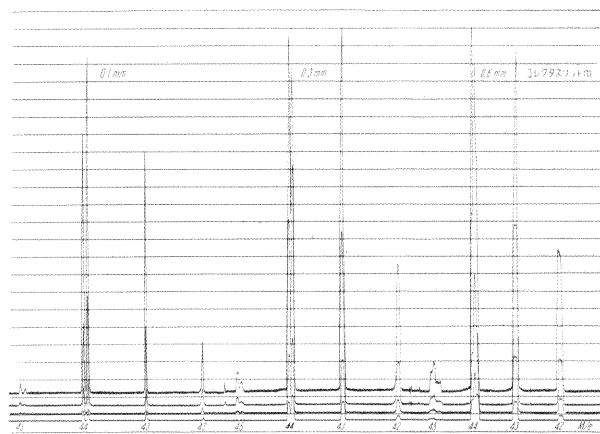
第 1 図 n-ブタン (C_4H_{10})



第 2 図 $C_6H_6 + C_6H_{12}$



第 3 図 Xe パ タ ン 変 化



第 4 図 $CO_2 + C_3H_8$

自記分光光度計による光源エネルギー測定例

赤 松 貫 之*

試料物質の反射率、透過率を測定する所謂自記分光光度計は、その測定原理として光学的零位法を用いているものが大部分である。これに反して比色分析を目的とした紫外・可視・近赤外用の最近の自記分光光度計は、吾邦及び欧米に数社のメーカーがあるが、何れも光学的直接法と電気法零位法とを組合はせて測定する様になっている。即ち標準側および試料側を通過した光束の強さに比例する電気的出力を一旦作り、次にこれらの比を求めている。この方法の特長は構造が簡単な事と、種々の応用動作が可能である事である。その一つとしては電気回路の簡単な切換によつて、単に透過率のみではなく“光源エネルギー→波長”をも測定且自動記録し得ることである。勿論“光源エネルギー→波長”の関係と云つてもその絶対的な値が出るわけではない。

E_λ : 波長 λ における $1\text{ m}\mu$ 当りエネルギー

T_λ : 波長 λ における光学系透過率

S_λ : 波長 λ における検知器感度

$J_\lambda(S, \lambda)$: 分光器のスリット幅 S の時の波長幅 ($\text{m}\mu$)

A_λ : 分光器の波長を λ にセットした時の記録計の読

$$A_\lambda = k E_\lambda S_\lambda T_\lambda J_\lambda(S, \lambda) = K(S, \lambda) E_\lambda \dots\dots\dots (1)$$

$K(S, \lambda)$ は波長、スリット幅、増幅度等の函数であるが、任意のスリット幅、増幅度に於てこれを求めておけば

$$K(S, \lambda) = K'(S', \lambda) \cdot S' \dots\dots\dots (2)$$

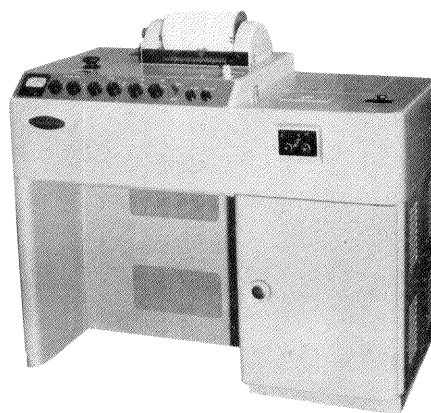
である。色温度、フィラメントの輻射能の判明しているタングステンランプを用いて A_λ を測定すれば、これから逆算して $K(S, \lambda)$ を求め得る。

以上の事を日立 EPS-2 型自記分光光度計を用いて 2, 3 の試料について測定した例が第1図～第6図である。

第1図の試料は低圧水銀ランプである。365 $\text{m}\mu$ 及び 578 $\text{m}\mu$ に於いて夫々トリプレット、ダブレットが良く分解されているのが認められる。EPS-2 型では波長送り制御装置即ちペンの指示に後れがあると自動的に波長送りをおそくする装置があるので、このようなデータの時でも、波長送り速度を始めからおそくする必要はなく、またペン後れも殆んど認められない。

第2図は酸水素炎を用いた炎光測定の際現はれる OH バンドの記録である。上述の波長送り制御装置のため、細い構造をも、もれ無く捉えている。左のデータは右より波長送りモーターのスピードを半分にしたものであるが、データは良く再現している。OH バンドスペクトルの解析を行う場合のデータとして十分なものと考えられる。

第3図、第4図は夫々水道水及びイオン交

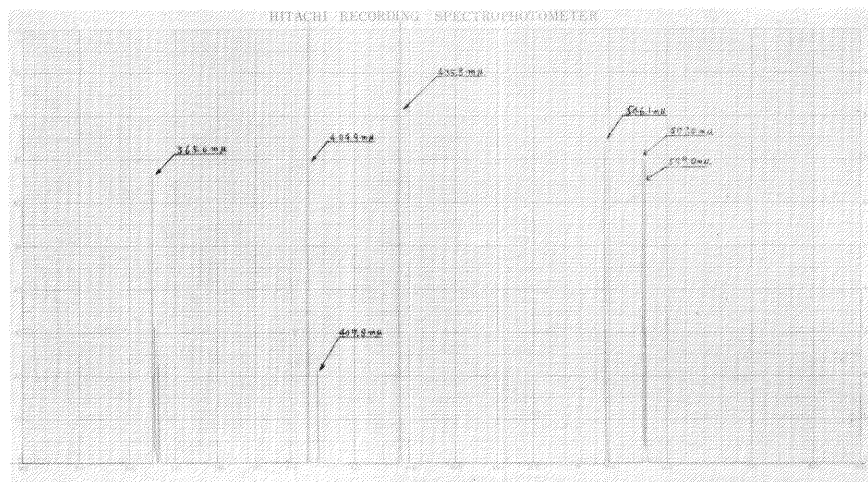


日立 EPS-2 型 自記分光光度計

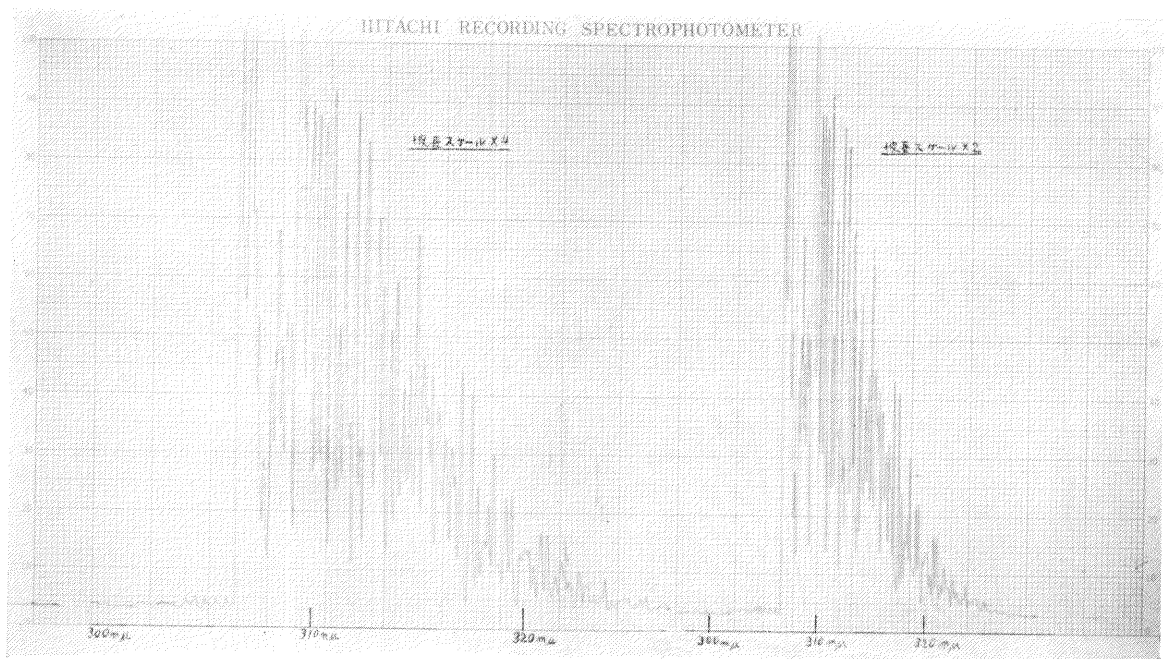
換樹脂によつて処理された水の炎光測定例を示す。後者では Mg, CA, K 等が除かれているのが認められる。炎光分析の場合共存元素の影響がある事が知られているが、これをチェックし記録する場合、又定性分析の場合にペン書き記録計が有効である事を示しているわけである。

第5図は紫外用光源である水素放電管の可視域でのスペクトルである。

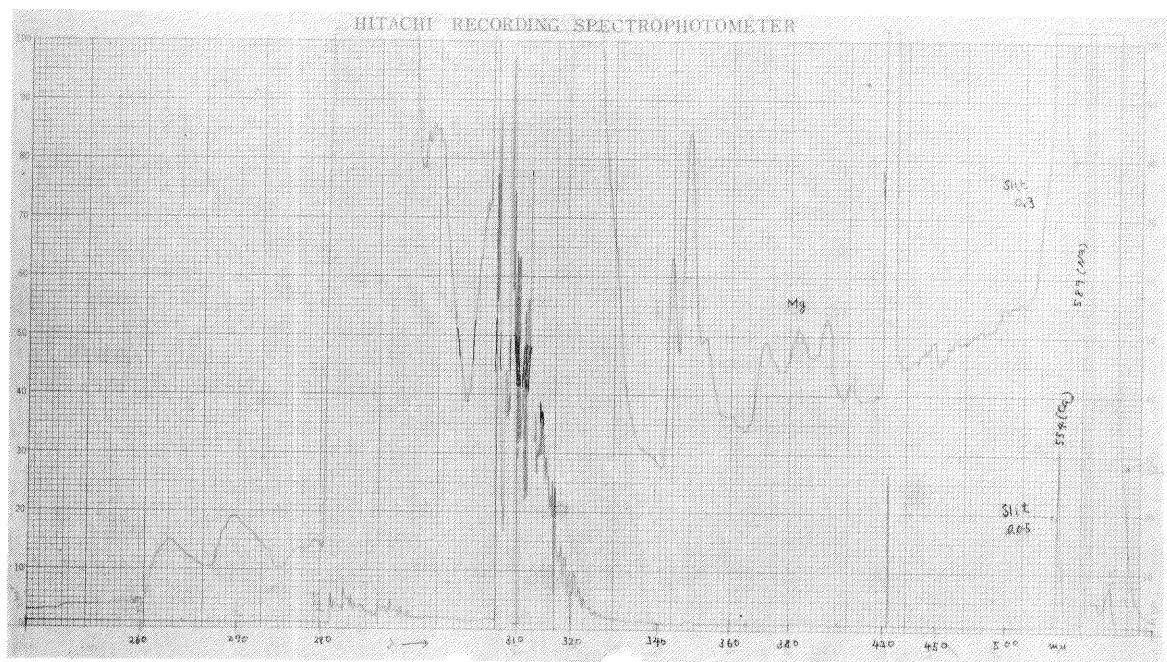
第6図は光源にタングステンランプ、検知器に硫化鉛光伝導セルを用いて、近赤外域 (900 $\text{m}\mu \sim 2,700 \text{ m}\mu$) で測定を行つたものである。この場合興味のあるのは (1) 式の T_λ である。即ち光源を出て分光器を経て検知器に達する迄に、大気中の H_2O によつて吸収された事が、1.4 μ , 1.9 μ 附近及び 2.6 μ 以上に認められる。この間の光路の長さは約 2.4 m である。



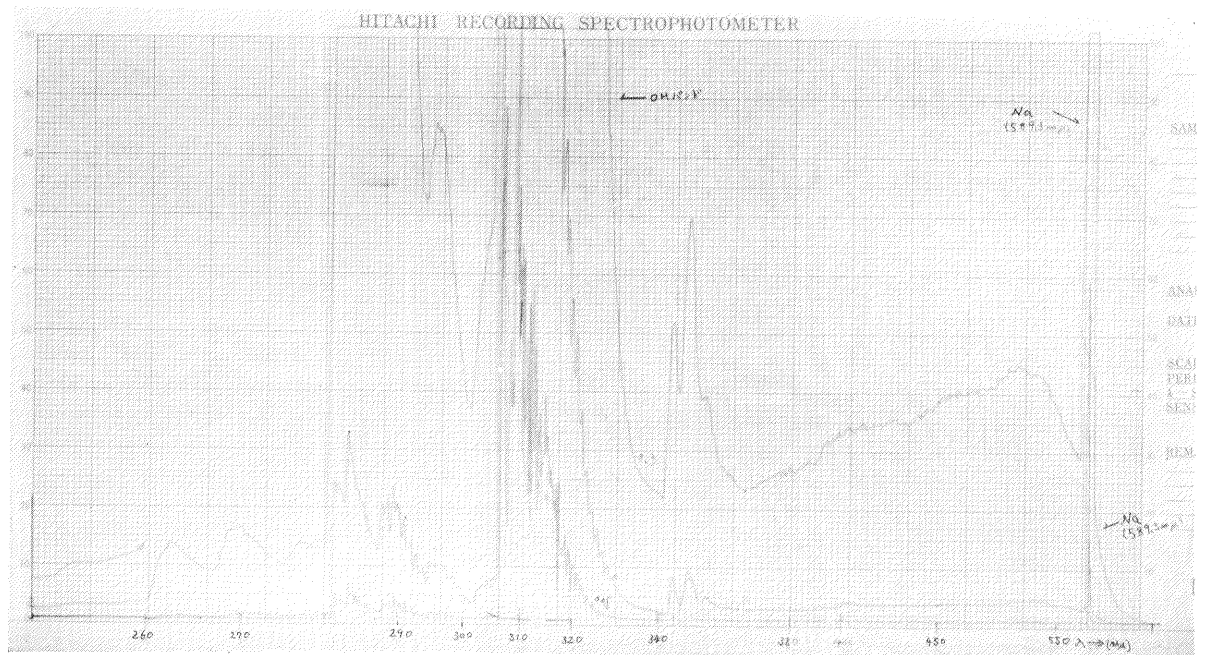
第1図 低圧水銀ランプの輝線スペクトル



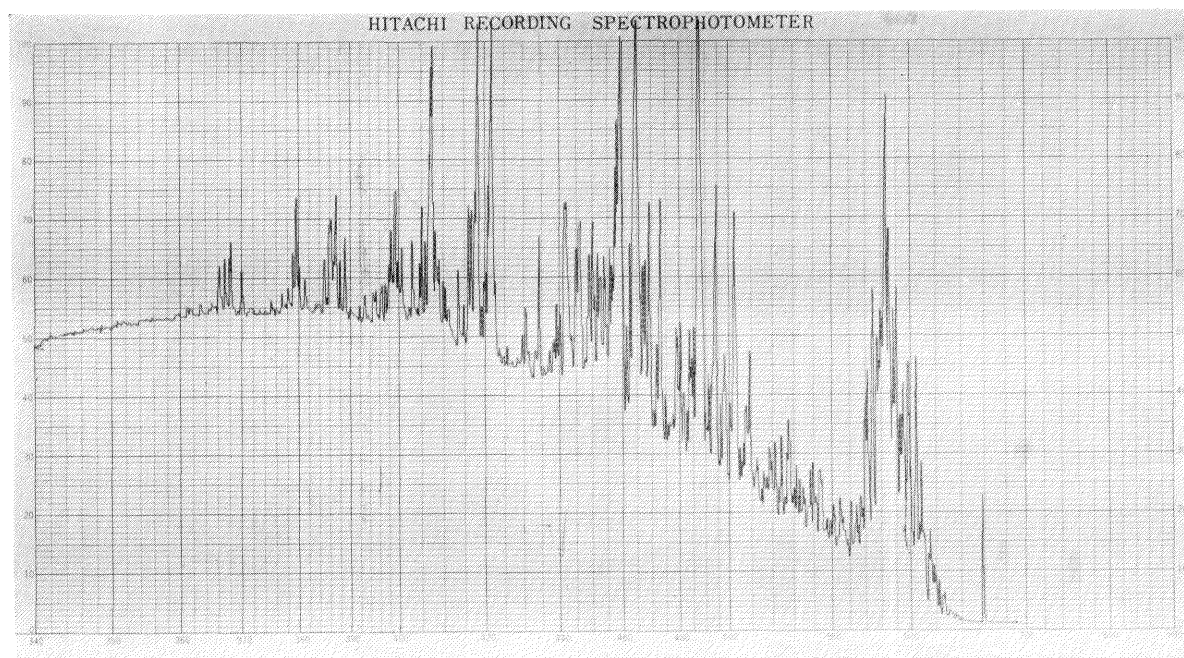
第2図 酸水素バーナー焰による H_2O の OH バンドのスペクトル



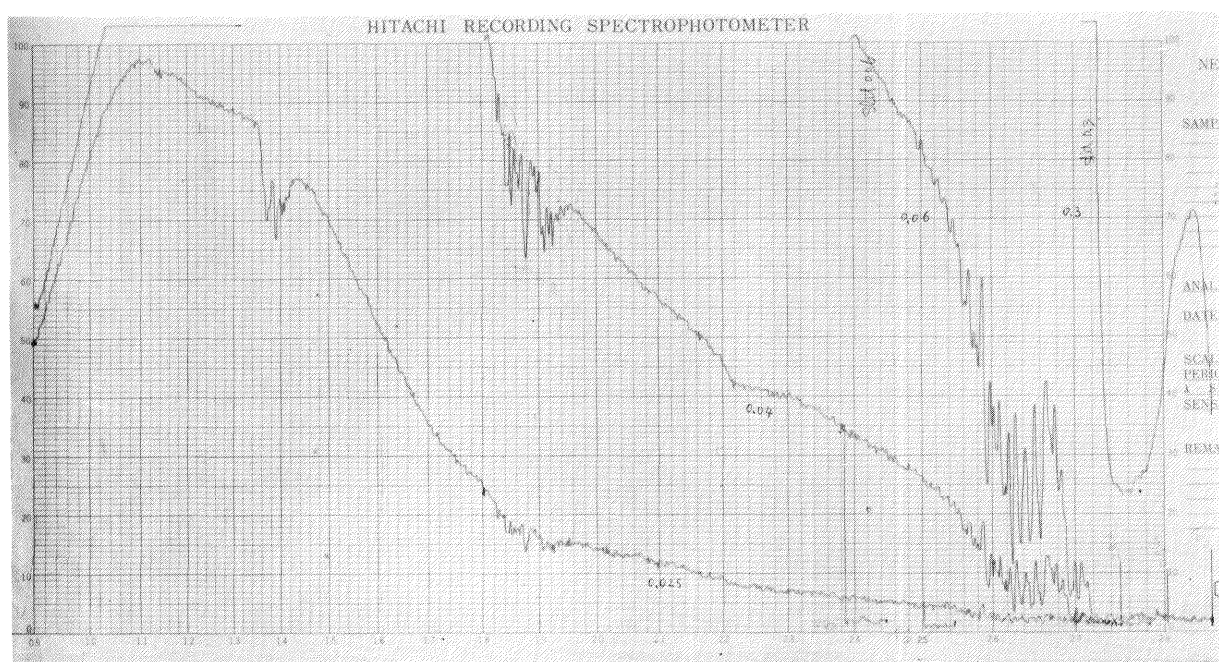
第3図 水道水の蛍光分析スペクトル



第4図 イオン交換樹脂により処理された水の蛍光分析スペクトル



第5図 水素放電管エネルギースペクトル



第6図 大気中の H_2O の吸収

シンチレーションカウンターによる γ 線のエネルギー分析

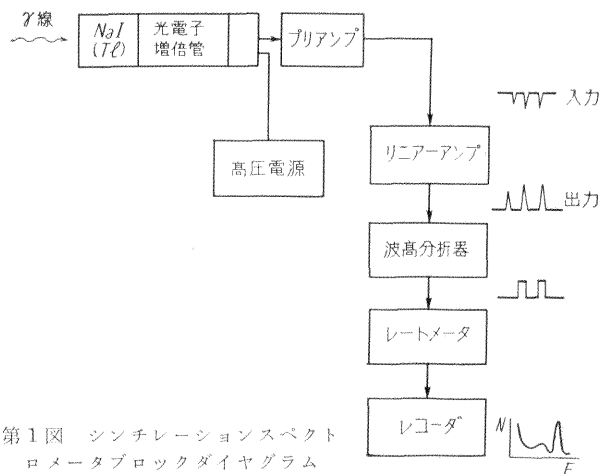
松下 甫*

放射性同位元素から放射される特有なエネルギーの γ 線や、原子核反応及び、加速器から放出される高エネルギーの γ 線は原子核構造や素粒子の性質の探究に利用されるばかりでなく、最近、医学、工学等あらゆる研究並びに種々の産業に広く応用される様になった。これに伴い γ 線の強度のみならず、そのエネルギーを分析する測定器が要望されて来た。1944年、Curran, Baker らにより初めてシンチレーションカウンターが作られる迄は、 γ 線のエネルギー分析は非常に困難であつた。其後、NaI(Tl) 単結晶の様な γ 線に対し非常に感度よく且つエネルギー特性の良いシンチレーターや、高性能の光電子増倍管が出現して、急速にシンチレーションカウンターによる γ 線エネルギー分析の技術が発達して来た。

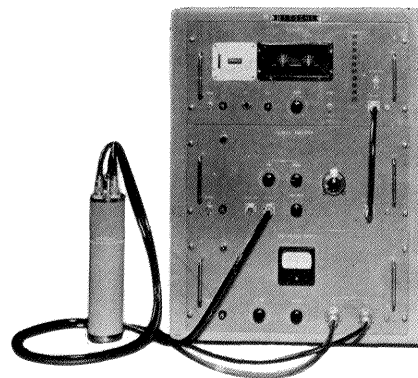
第1図はシンチレーションカウンターの構造図で、その機構は次の如くである。NaI(Tl) に入射した γ 線は主としてIの原子又は、原子核と相互作用を起し、いわゆる光電効果、コンプトン効果、或いは電子対創成の過程によつて、そのエネルギーの全部又は一部を失う。この際失つたエネルギーに比例した明るさの蛍光(波長=4100 Å)を誘発する。これを光電子増倍管に受け、光電流のパルスにして、更に比例増幅し、波高分析器で一定の電圧毎のパルス数をレートメーターに通して記録する仕組である。第2, 3図はこの様にして記録された γ 線のエネルギースペクトル例で、縦軸は計数率、横軸はパルスハイト(即ち NaI(Tl) 内で失われた γ 線のエネルギー)を示す。単一エネルギーの γ 線に対して記録されるスペクトルは第3図のCs¹³⁷の様な分布をなす。即ちパルスハイトの大きい方から光電効果(又は完全吸収)による山(これを photo peak という)、次になだらかなコンプトン効果の山、その次に後方散乱の γ 線による山が現われる。

入射 γ 線のエネルギーはエネルギースペクトルの photo peak の位置の比較から決定される。この場合、スペクトルは出来るだけシャープである必要があるが、その良否は次の三つの点で論じられる。

- (1) エネルギー分解能が高いこと。これは通常 photo peak がガウス分布をなしているなのでその半値巾 ΔV と peak の



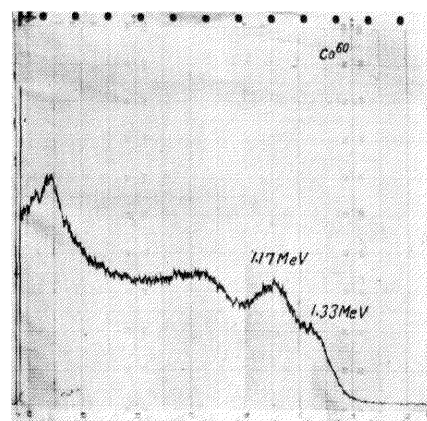
第1図 シンチレーションスペクトロメータブロックダイアグラム



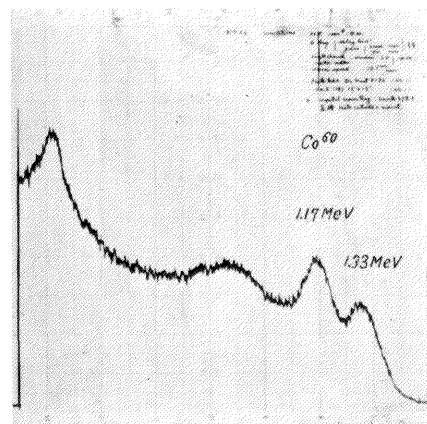
日立 RDS-2 型 シンチレーションカウンター

分解能
(Cs¹³⁷ の値で示す)

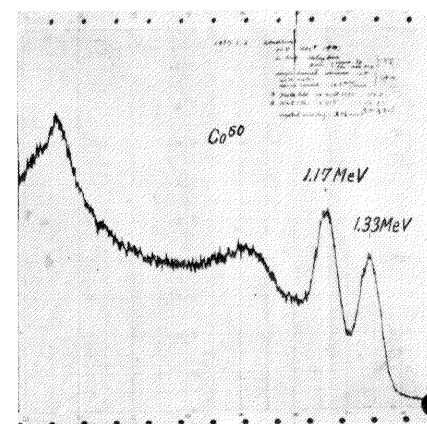
- | | |
|---|--------|
| ① | 18.2 % |
| ② | 15.0 % |
| ③ | 10.9 % |



①



②



③

第2図 NaI(Tl) の mounting 並びにその透明度によるエネルギー分解能の比較

位置 V との比で、その分解能が定義される。

$$R = \frac{\Delta V}{V} \%$$

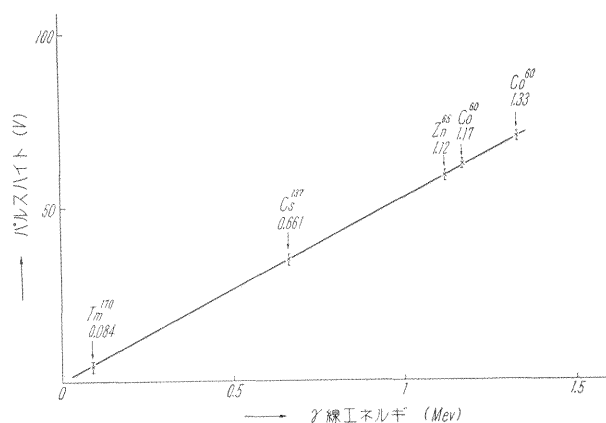
(2) エネルギー対パルスハイトの直線性がよいこと。

(3) スペクトル全体に対して photo peak がしめる面積の割合即ち photo fraction が大きいこと。これは複雑なスペクトル分析に重要となる。

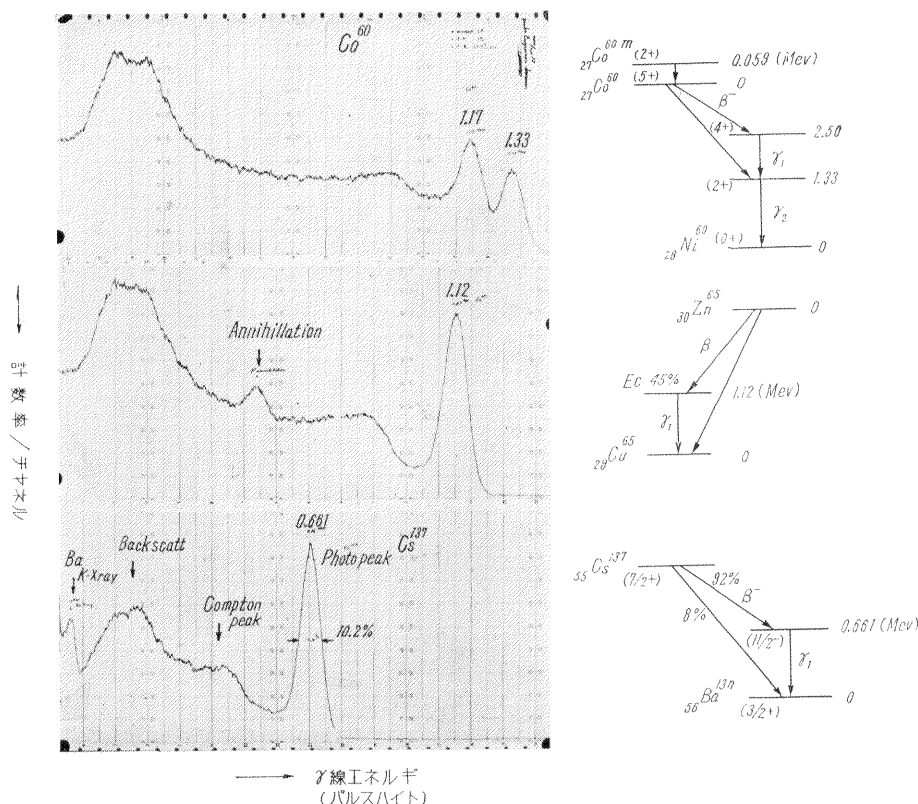
我々の実験の結果、(1)の分解能は使用する NaI(Tl) の大きさにより多少異なるが、Cs¹³⁷ の0.661 MeV のエネルギーに対して10%前後の値を示せば優秀で、NaI(Tl) の透明度や、その mounting の方法、光電子増倍管の性能により分解能が大きく左右されることが確かめられた。第2図はその一例で、Co⁶⁰ の2つの γ 線の分解を比較したものである。①は NaI(Tl) の mounting が悪く NaI(Tl) と光電面間に気泡がある場合で2つの γ 線は殆んど分解されていない。②はシリコンオイルで気泡を除いた場合で、分解能が3% よくなつた。③は NaI(Tl) を非常に透明なものに取替えたときで、2つの peak が見事に分解され、4% も分解能を高めた。(2)のエネルギーとパルスハイトの関係は、NaI(Tl) 自身1 KeV 以上の γ 線に対しよい直線性を持つているので、問題は電気回路、特に比例増幅器の性能にある。我々の場合増幅器は出力90 V 迄1% 以内の直線性をもち、この範囲では第4図の様にエネルギー対パルスハイトも非常によい直線性を示している。(3)の photo fraction に就いては殆んど NaI(Tl) の大きさできまり、NaI(Tl) が大きい程 photo fraction が大となり複雑な γ 線の分析でもコンプトンの山による影響が小さいので容易に行うことが出来る。しか

し一方バックグラウンドが多くなることと、コストが非常に高くなる為、大きいもの程適しているとは云えない。特殊な目的以外、普通1 MeV 程度の γ 線分析には11/2"×11/2"か2"×2"が最適である。

最後に測定したスペクトルの一例を第3図に示す。夫々 Co⁶⁰, Zn⁶⁵, Cs¹³⁷ の γ 線スペクトルで、その右に示したのは β 崩壊のエネルギー図である。Co⁶⁰ の1.17 MeV, 1.33 MeV の peak は Ni⁶⁰ の2つの励起状態から放出される γ 線によるものであり、Zn⁶⁵ の場合は1.12 MeV の γ 線の peak の外に、陽電子崩壊の為に現れる電子対消滅によつて生じた0.51 MeV の γ 線による peak が現れている。又 Cs¹³⁷ では0.661 MeV の γ 線の外に γ 線の内部転換によつて生じた Ba¹³⁷ の K-X 線 (32 KeV) の peak が観測される。以上いづれの場合にも後方散乱の影響が大きく現れているが、これらの測定には線源を出るだけ原子番号の大きい物質から遠ざけて γ 線の散乱を防ぐ必要がある。



第4図 γ 線エネルギー対パルスハイト



- NaI(Tl) : 11/2" × 11/2"
- 光電子増倍管 Du Mont 6292
- 高圧 : 1000 V
- チャネル巾 1 V

第3図 γ 線のエネルギースペクトル