

THE HITACHI

Scientific Instrument

NEWS

OCTOBER 1958

Vol. 1 No. 4

分析用超遠心機による 沈降定数測定例

大沼嘉郎* 古谷弘*

高分子溶液を一定の遠心力場におけば、高分子は短い加速時間後に一定の速度で沈降する。試料溶液が角速度 ω で回転し、回転中心から x の距離にある溶液中の溶質分子に作用する遠心力 F は、

$$F = \frac{M}{N} (1 - V\rho) \omega^2 x \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここに M : 溶質の分子

N : アヴォガドロ数

V : 分比容

ρ : 溶媒の密度

この F は、沈降に対する摩擦力 $f \frac{dx}{dt}$ と平衡を保ちつつ沈降する。ただし f は摩擦系数したがって

$$\frac{M}{N} (1 - V\rho) \omega^2 x = f \cdot \frac{dx}{dt} \quad \dots\dots\dots (2)$$

拡散定数を D とすれば、 D と f との間には、次の関係がある。

$$D = \frac{RT}{Nf} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここに R : 気体恒数

T : 絶対温度

以上より

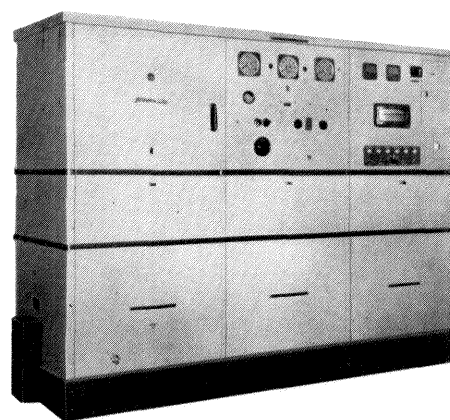
$$M = \frac{RT}{D(1 - V\rho)} \cdot S \quad \dots\dots\dots (4)$$

但し $S = \frac{dx}{dt} / \omega^2 x = \frac{2(x_2 - x_1)}{(x_1 + x_2)(t_2 - t_1)\omega^2} \quad \dots\dots\dots (5)$

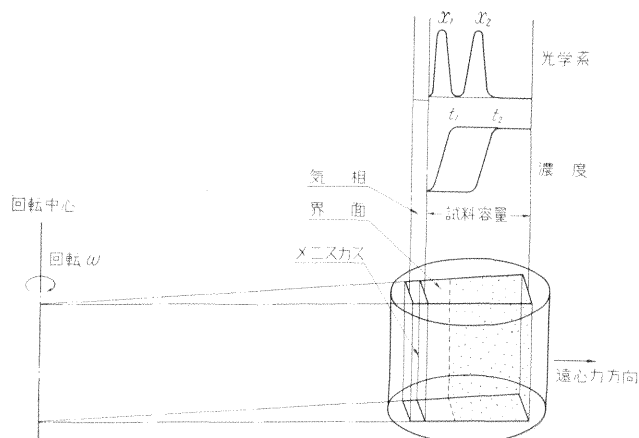
この S は、 ω 、 x および $\frac{dx}{dt}$ を実測することにより測定する。

ただし x_1 、 x_2 は t_1 、 t_2 時における界面の位置、実際の測定には、

* 日立製作所多賀工場



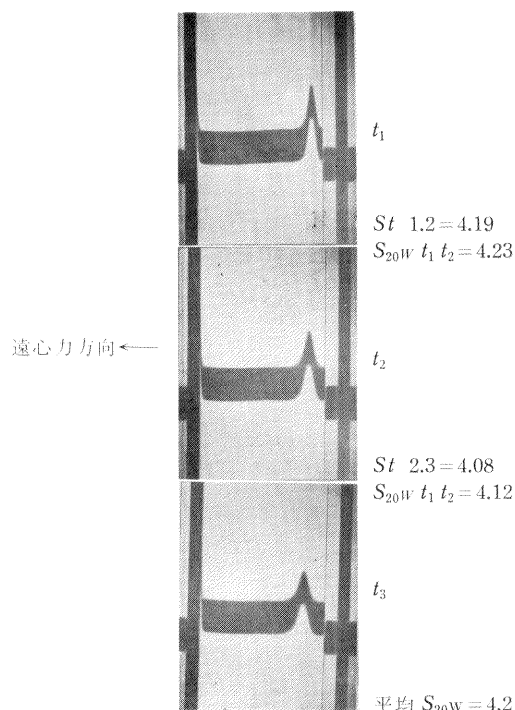
日立 UCA-1 型 分析用超遠心機



第1図 分析セルの界面形成と濃度勾配

第1図の如く、分析用超遠心機によつて生ずる界面位置の移動を、シュリーレン法による、円筒レンズ法によつて、一定時間毎に沈降定数を計算する。このようにして、ある温度で測定された、沈降定数 S は、 $10^{-13}(\text{cm/sec})/(\text{dyn/g}) = 10^{-13}\text{sec}$ の単位を有し、普通標準状態として、 20°C の水に等しい溶媒の値に、次式によつて換算する。

$$S_{20W} = S + \frac{\eta_{20}^2}{\eta_{20}} \cdot \frac{\eta_{20}}{\eta_{20}} \cdot \frac{(1 - V_{20} \cdot \rho_{20})}{(1 - V_{20} \cdot \rho_{20})} \quad \dots\dots\dots (6)$$



試料名：牛血清アルブミン
 撮影間隔：10分
 露出時間：4秒
 回転数：60,000 rpm
 ダイアゴナルパー角度：70°
 温度：21°C
 溶媒：食塩水
 濃度：1%
 沈降定数：4.2 S

第2図 牛の血清アルブミンの測定例

ここに η_t : $t^\circ\text{C}$ における溶媒の粘度

η_t° : $t^\circ\text{C}$ における水の粘度

η_{20}° : 20°C における水の粘度

V_t : $t^\circ\text{C}$ における水の比重

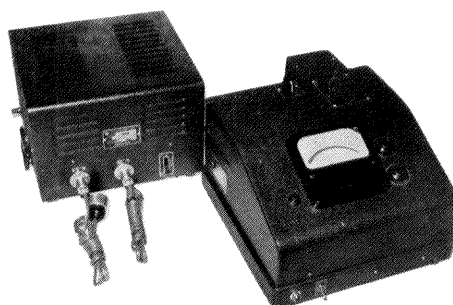
ρ_t : $t^\circ\text{C}$ における溶媒および水の密度

ρ_{20} : 20°C における溶媒および水の密度

第2図にUCA-1型日立分析用超遠心機による、牛の血清アルブミンの測定例を示したが、この沈降定数 S は次の如く求めた。実際に界面の位置を求めるため、セルには気泡があり、セルを回転すると、溶液のメニスカスが写真に、ハッキリ撮影されるので、これを基準として、回転中心よりメニスカスまでの距離と、メニスカスからピークまでの距離とを実測し、この和を光学系の拡大率で除して、10分(J)毎に撮影した写真の x を算出し、この x を第5式に導き、一連の写真の St 1.2, St 2.3を測定し、これを第6式によつて、 20°C の水に等しい溶媒の値に直し、各 S_{20W} t_1 , t_2 , t_3 の平均値 $S_{20W}=4.2$ を算出した。なお写真のピークは、セルの形状が扇形のため沈降が進むと濃度が薄くなるためと、拡散現象とにより低くたれてくる。

蛍光光度計の検量線について

小沼武男*



日立 FPL-2 型 蛍光光度計

蛍光光度計は蛍光体溶液に励起光を照射して直角方向への蛍光を集光検出する。

蛍光体は励起光をよく吸収するため、液槽内における励起光強度の分布は甚しく不均一となり、従つて蛍光も不均一な分布を示す。その結果器械による蛍光のとり方によつて蛍光体の濃度と蛍光強度との関係が複雑になり、比例性が成立しなくなる。励起光および蛍光自身の蛍光体による吸収を単純に Lambert-Beer の法則によつて減衰するものと仮定すると $dP = KIe^{-\alpha cx} \times e^{-\varepsilon cy} \cdot dx \cdot dy$ で現わされる。よつて

$$P = KI \frac{1}{\alpha \varepsilon c} (1 - e^{-\alpha cd}) (1 - e^{-\varepsilon cm}) \dots\dots\dots (1)$$

P : 蛍光の強度

I : 励起光の強度

α : 励起光の吸収係数

ε : 蛍光の吸収係数

c : 蛍光体の濃度

d : 蛍光体液槽における光路の長さ (照射方向)

m : 蛍光体液槽における光路の長さ (受光部方向)

で示され、極大値をもつ曲線となる。

第1図、第2図、第3図はその実例を示し、ビタミン B_2 は 25ppm、フルオレッセンソーダは 37.5ppm、硫酸キニーネは 58ppm に極大値をもっている。

実際の測定に当り、検量線が殆んど直線になる範囲をとるとすれば、濃度はこの極大値を示す濃度の数%以下となる。直線性を無視すれば極大値を示す濃度の 50% 程度まで測定は可能であるが、この場合検量線は十数%の湾曲度を示す。

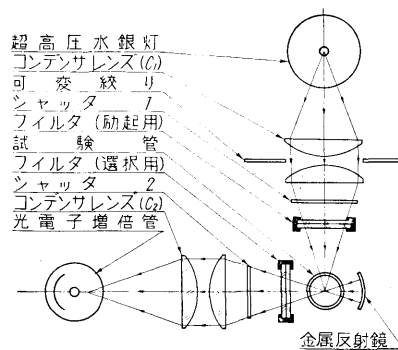
測定範囲を拡大するためには、この極大値を示す濃度をあげ、一方では微量の濃度まで測定できるような感度が必要となつてくる。そのためには(1)式において液槽寸法 d および m 即ち蛍光体液槽の断面積を小さくせねばならない。液槽を小さくすると蛍光強度は低下するが、これは測光感度をあげるることによつて回復される。

光学系を第4図のような集光光学系とすると、蛍光発光部の大きさが極めて小となるため、これを点と仮定すると蛍光強度は $P =$

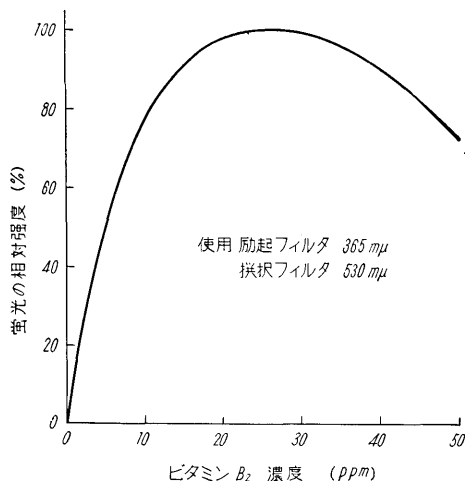
* 日立製作所多賀工場

$KCI e^{-(\alpha+\epsilon)cr}$ (r : 液槽の半径) で示され極大値をもたない。実際には発光部に大きさがあるため、やはり (1) 式に近づくが極大値を示す濃度を著しくあげることができる。

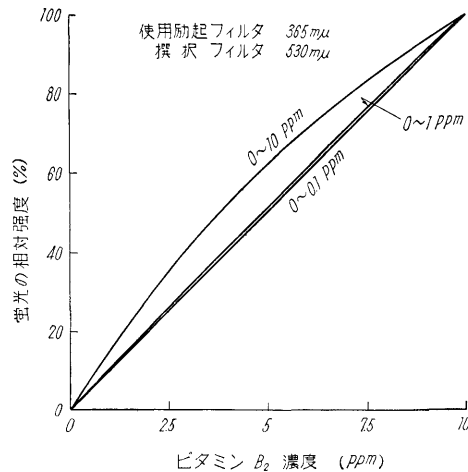
FPL-2 型日立蛍光光度計は超高圧水銀燈の輝線を励起光として用い、受光部に光電子増倍管を用いて感度をあげ微量の濃度測定を可能ならしめ、測定範囲をひろげて直線性を良好ならしめた。実測した結果は第5図、第6図、第7図に示すようにビタミンB₂は 0.1 ~ 1 ppm、フルオレッセンソーダは 1 ppm、硫酸キニーネは 1 ppm 以下において良好な直線性を示している。



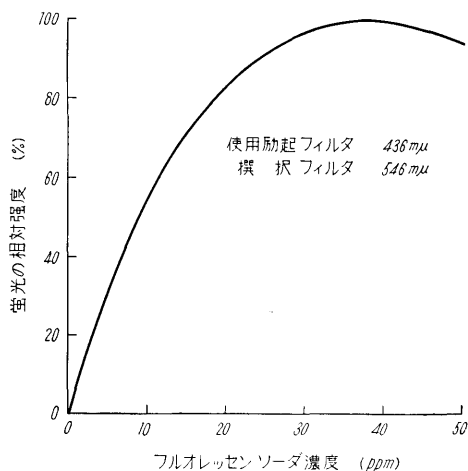
第4図 光学系統図



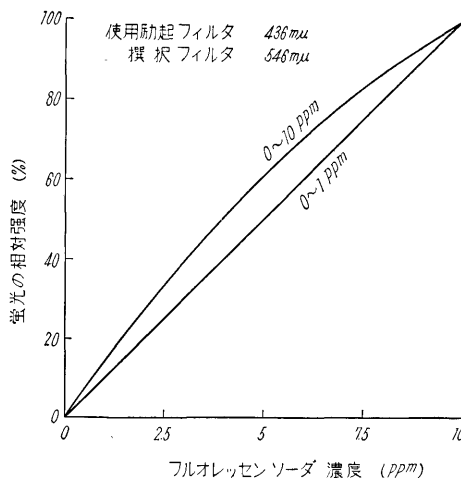
第1図 ビタミン B₂



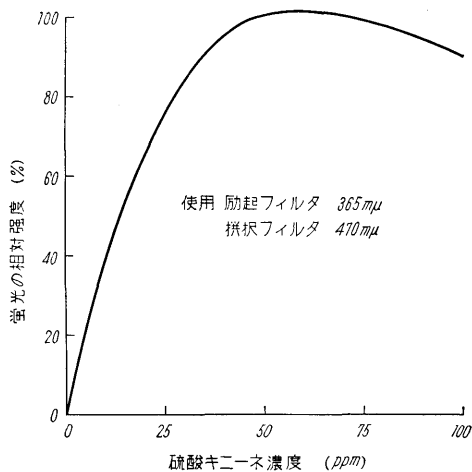
第5図 ビタミン B₂



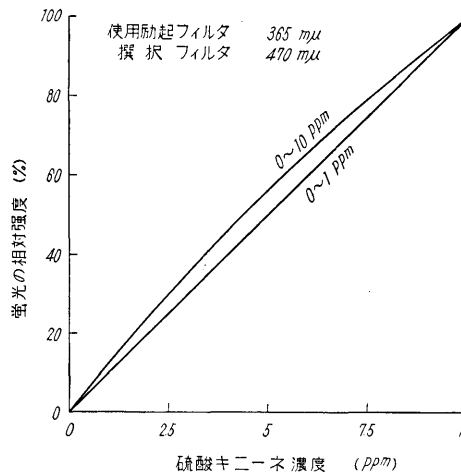
第2図 フルオレッセンソーダ



第6図 フルオレッセンソーダ



第3図 硫酸キニーネ



第7図 硫酸キニーネ

電子顕微鏡に使用された永久磁石の特性

菊池 嘉夫*

電子顕微鏡に使用された永久磁石の経年変化は、一般計器に使用される永久磁石のそれと本質的に異なるところはない。ただ機器により経済的な面から設計が左右され、設計上与えられる磁石の余裕の多寡により経年変化の量が決められる。

経年変化に対する設計上の安全率は古く Heinrich⁽¹⁾ が次式で与えている。

$$S_1 = \frac{\frac{l_m}{A_m}}{\frac{l_g}{A_g}} \dots\dots\dots (1)$$

ここで l_m , A_m はそれぞれ磁石の長さ及び断面積、 l_g , A_g は夫々空隙の長さ及び断面積である。その後辻田⁽²⁾ は (1) 式を拡張して (2) 式を与えた。

$$S_2 = \sum P \frac{l_m}{A_m} \dots\dots\dots (2)$$

但し $\sum P$ は全パーミアンスである。これは設計上の一つの重要な目安となるもので辻田はこの安全率と自然減磁率との間に一定の関係あることを実験的に見出して、第1図の結果を与えている。この自然減磁率とは究極の減磁量と最初の磁束の比で定義される。一例を示すと日立 HM-3 型電子顕微鏡に使用した永久磁石は、最近の最優秀磁石で残留磁気 $Br=120,000 \sim 130,000$ Gauss, 抗磁力 $H_c=550 \sim 650$ Öersted, エネルギー積 $BH_{max}=4 \sim 5 \times 10^6$ であり、設計上の安全率が17を限度に設計してあるので自然減磁率は0.04%以下である。

永久磁石に対する外部磁場の影響については寸法比を大きくとり、充分人工加齢を加えることにより、無視できる程度にすることができる。第2図に人工加齢を全く加えない NKS-1 鋼を 100 Öersted の交流磁場中に入れた場合の寸法比と減磁率の関係を示す。同図より寸法比の短い程、外部磁場の影響を受けることが判る。従つて永久磁石の實質上の寸法比を大きくとり、且つ外部磁場を充分遮蔽し、その影響を数分の一とするような磁気回路構成にすれば、外部磁場による減磁の恐れはなくなる。

電子顕微鏡の場合、外部磁場は次式で与えられる。

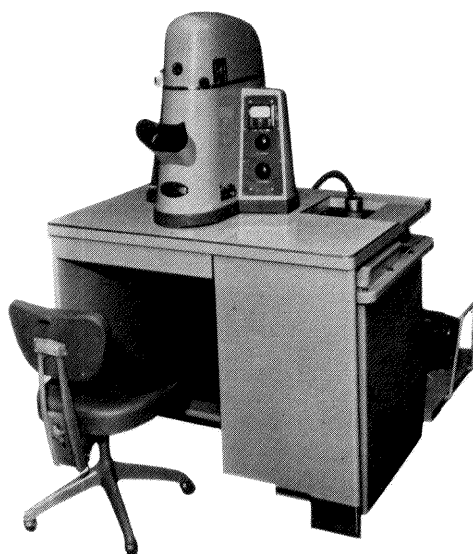
$$\eta = \frac{H_i}{H} = \frac{4}{\mu} \frac{R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \dots\dots\dots (3)$$

H_i は遮蔽円筒内の外部磁場の強さ、 $2R_1$ は遮蔽円筒の内径、 $2R_2$ は同じく外径、 μ は遮蔽円筒の導磁率である。一例として日立 HS-6 型電子顕微鏡に就いて計算すると、

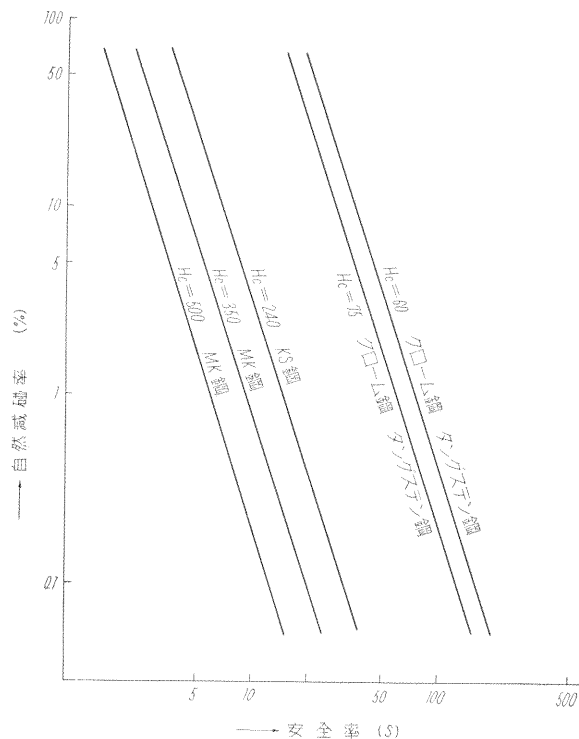
$R_1=9.8$ cm, $R_2=10.7$ cm, $\mu=3,000$ であるから 100 Öersted の外部直流磁場に対して、対物及び投射レンズの永久磁石の受ける磁場は 0.68 Öersted になる。

人工加齢を加えた場合は永久磁石の動作点が減磁曲線上から出発

* 日立製作所多賀工場



日立 HM-3 型電子顕微鏡



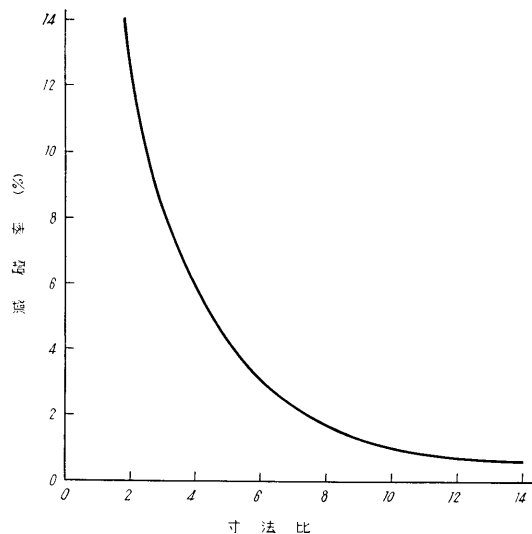
第1図 安全率と自然減磁率の関係

する小ヒステリシス環線上にあるので、外部磁場の大きさを人工加齢の範囲より大きくしないかぎり影響しない。一例として日立 HM-3 型電子顕微鏡の如く、対物焦点合せのコイルが永久磁石に及ぼす影響に就いて過去3年間に互る重畳試験の結果、全く減磁が生じなかつた。これは焦点合せコイル電流の変化範囲を人工加齢の範囲内に充分押えたものである。

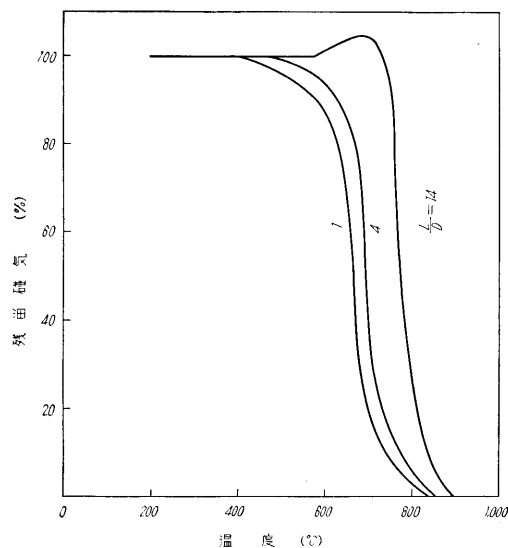
次に温度変化による影響であるが、一般に永久磁石を製造する場合製造者側に於いて 500~700°C にて熱的なエージングを加えているので実用上安定である。第3図は寸法比をパラメーターとして NKS-1 鋼に於ける温度と残留磁気の関係を示したものである。⁽³⁾

更に外部衝撃による減磁は第4図に3種の磁石について例を示した。タングステンを含有するものはやや顕著な減磁を示すが NKS-

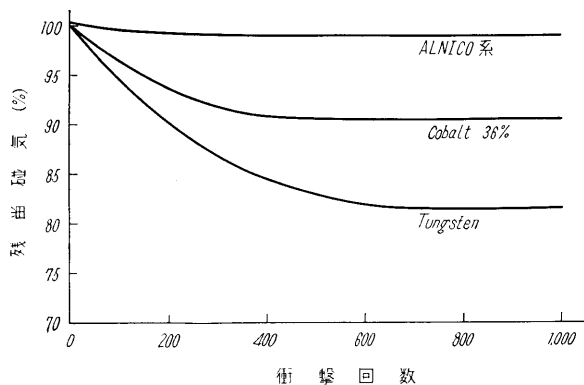
1, MK-5, ALNICO 等の折出硬化型の鍛造磁石では普通の場合考慮する必要はない。事実東京一博多往復の輸送振動試験の結果は、減磁が皆無であつた。



第2図 100 Öersted の交流磁場中における NKS-1 鋼の寸法比と減磁率の関係



第3図 NKS-1 鋼の温度特性



第4図 各種磁石の衝撃による減磁

参考文献

- 1) Keinath Technisches Messgeräte
- 2) 辻田 日立評論 30, 114 (1948)
- 3) 木村 日立評論 39, 337 (1957)

高性能の干渉フィルタ

岩崎 敏勝*

干渉フィルタの完成によつて非常に明るくて波長幅の狭い単色光が容易に得られるようになった。これを用いた日立 EPO 型フィルタ光電光度計は簡易分光計として化学分析を始め各分野に広く利用されている。然しその普及発達につれて更に高性能の干渉フィルタが要求されるようになったので、次の三つの新しい型の干渉フィルタを完成した。

明るくて高純度の単色光を得るためには、フィルタの最大透過率 (T_{Fmax}) が高く、透過幅 (半値幅 W) の狭いフィルタが必要である。すなわちその比率の大きい程よい事になる。これを $P.F.$ (Peak Factor) と呼び、フィルタの特性表示の目安として用いる。

$$P.F. = \frac{T_{Fmax}}{W(m\mu)} \dots \dots \dots (1)$$

(1) 高次干渉フィルタ

日立 EPO 型光電光度計に使用した干渉フィルタは、銀+弗化マグネシウム (または水晶石)+銀膜を使用した金属膜一次干渉フィルタである。この型のフィルタでは高次干渉を使用して中間層を厚くすると、 W が小さくなつて特性がよくなる。第1図は二次干渉のフィルタと一次干渉の特性を比較した図である。最大透過率が同じものでは透過率幅が半分以下になつてゐる。

この二次干渉フィルタは日立 FPW 型光電光度計に使用している。その測定例を第2図に、特性を第1表に示す。比較のため一次干渉フィルタの特性を第2表に示す。二次干渉フィルタは $P.F.$ が 4~5 で、一次の場合は約 2 であるから二倍以上特性がよくなつてゐる。またそのすその部分の透過光も著しく少なくなつてゐるので、単色光の純度が非常によくなり、このフィルタを用いた光電光度計の性能を向上させることができた。この光度計の検量線の勾配は分光式のものと同一致した満点な結果が得られ、分析精度が著しく向上した。

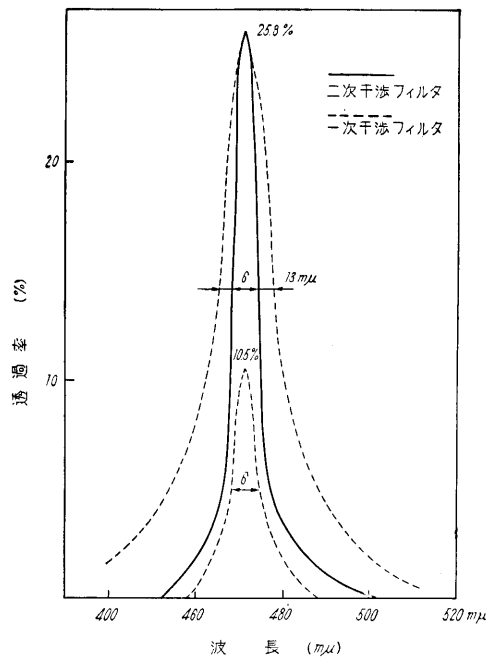
二次干渉フィルタはその透過特性がよくなつたので、炎光分析用単色光フィルタにも使用できるようになつた。日立 FPF 型炎光光度計用のフィルタにはこれを用いている。第3表に $Na\ 589\ m\mu$, $Ca\ 622\ m\mu$, $K\ 768\ m\mu$ 用フィルタの特性を示す。この他に $Sr\ 681\ m\mu$, $Ca\ 554\ m\mu$, $Ca\ 423\ m\mu$, $Li\ 671\ m\mu$, $Rb\ 780\ m\mu$ の分析用干渉フィルタも作つた。

そのほか水銀灯の青、緑、黄の各輝線のみを取出す単色光フィルタや、ナトリウム、カドミウムランプ等の輝線分離用フィルタ等、各種の単色光用フィルタができる。

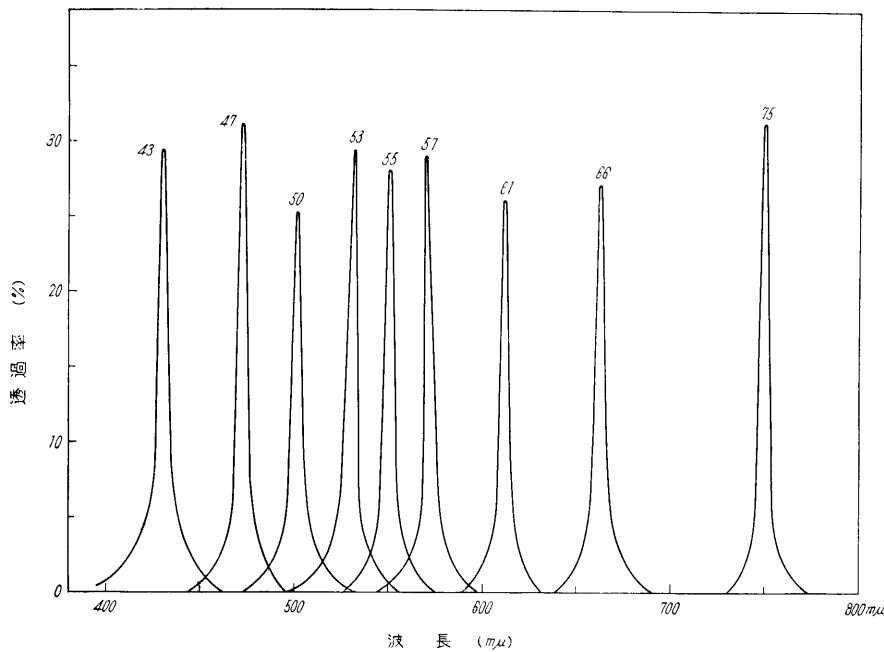
三次以上の高次干渉を利用すると更に透過幅が狭くなつて特性は著しく向上する。その一例を第4表に示す。しかしこの場合には高次になるほど透過帯の数が多く現れてくるので、不要の透過帯を除く必要が生じてくる。短波長側に現れる高次側の透過帯はシャープ

* 日立製作所多賀工場

カットのガラスフィルタで完全に除けるが、長波長側のものを除く適当なフィータが得難い。二次干渉の場合には、ロボンガラスフィルタ等の帯域透過フィルタを用いるか、受光器の不感領域を利用するかして除去することができた。三次以上の場合には同一主波長の一次干渉フィルタを重ね合せると、これは長波長側を鋭く切るので完全に除くことができ、五次六次干渉のもの迄も利用することができて、非常に特性の優れた高次干渉の単色光フィルタが得られた。



第 1 図 二次干渉フィルタと一次干渉フィルタの比較



第 2 図 単色光用二次干渉フィルタ

第 1 表 二次干渉フィルタの特性

フィルタ No.	λ_{max} (m μ)	TFmax (%)	W (m μ)	P.F
43	430	29.4	5.5	5.3
47	472	31.2	6.0	5.2
50	501	25.3	5.5	4.6
53	532	29.4	6.0	4.9
55	550	28.0	5.0	5.6
57	569	29.1	5.5	5.3
61	611	26.0	5.0	5.2
66	662	27.0	5.5	4.9
75	750	31.2	6.0	5.2

第 2 表 一次干渉フィルタの特性

フィルタ No.	λ_{max} (m μ)	TFmax (%)	W (m μ)	P.F
43	431	47.2	22	2.1
47	468	36.0	18	2.0
50	502	30.0	14	2.1
53	530	27.0	13	2.1
55	550	25.1	14	1.8
57	572	27.8	13	2.1
61	608	28.2	15	1.9
66	658	50.7	31	1.6

第 3 表 炎光分析用干渉フィタの特性

分析元素	λ_{max} (%)	TFmax (%)	W (m μ)	P.F
Na	589	45.7	9	5.2
Ca	622	44.0	9	4.9
K	768	46.0	11	4.2

第 4 表 高次干渉フィルタの特性比較

干渉次数	TFmax (%)	W (m μ)	P.F
1	35	14	2.5
2	35	11	3.2
3	35	8	4.4
4	35	6	5.8
5	35	4	8.8

(2) 透明多層膜干渉フィルタ

反射干渉面に銀薄膜をつかつた金属膜干渉フィルタでは、その金属膜の吸収による損失があるから最大透過率をあまり大きくすることはできない。せいぜい 40% ぐらいが適当である。しかし反射干渉面に吸収がなく、しかも反射率の高い干渉面がえられれば、更に明るくて透過幅の狭い干渉フィルタができる。

吸収のない透明な膜で、その屈折率がガラスのそれより高い膜 (H) と低い膜 (L) を $\frac{\lambda}{4}$ の膜厚にして交互に積重ねた多層膜では、7 層で反射率が 95% 以上になるので、これを上下の反射干渉面に使用して、第 3 図に示すような構成の透明膜のみの干渉フィルタを作ると、膜に吸収がないので最大透過率をずっと高く 80% ぐらいにできる。

ZnS と氷晶石を用いてこの型の 15 層膜の干渉フィルタを作り、その分光透過率を測定した結果を第 4 図に示す。最大透過率 84%、透過幅 5.2 m μ のフィルタである。銀薄膜の二次干渉フィルタで同じ透過幅のものは、最大透過率が 24% であるから、この 3.5 倍の透過率になっている。

この透明膜のみのフィルタは中心波長より 100 m μ 以上離れた処から透過率が増えてきて邪魔になるが、このうち短波長側は点線で示すようにガラスフィルタで除ける。長波長側はロボンガラスのようなフィルタを用いてカットする必要がある。

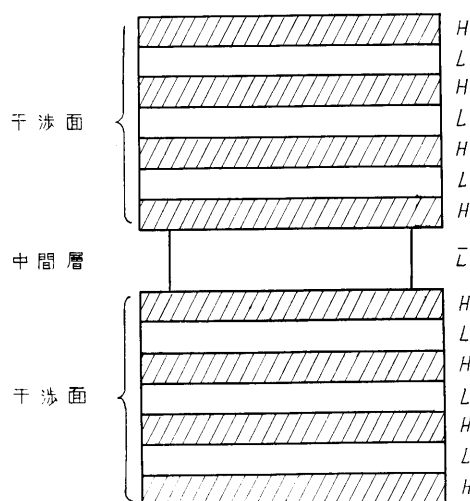
この透明 15 層干渉フィルタで各波長のフィルタの測定結果から特性を比較したのが第 5 表である。

前述の高次干渉を利用して、15 層膜で二次干渉のフィルタを作ると、透過幅が更に狭く 4.2 m μ となった。

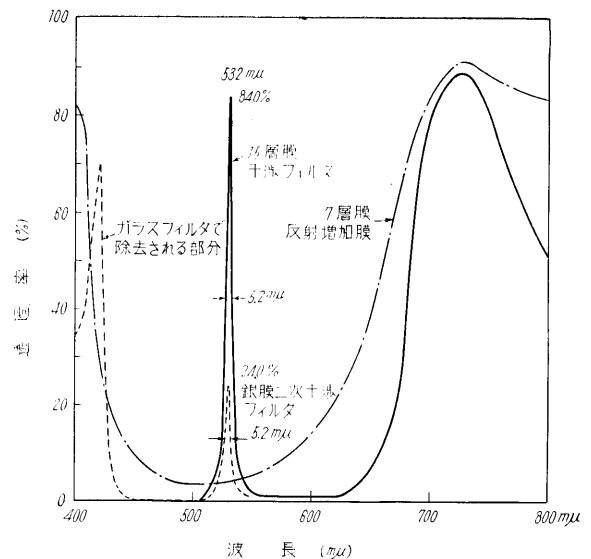
つぎに反射干渉面の層数を増して 9 層、11 層からなる総計 19 層、23 層の干渉フィルタでは、透過幅が著しく狭くなり、19 層で 3.0 m μ 、23 層で 2.0 m μ のものができた。これらの特性は第 5 表にまとめて比較した。あまり層数を増すのもかえって製法が面倒になるので、15 層膜二次干渉フィルタがこの種のフィルタでは最適と思われる。

(3) 金属透明膜併用の干渉フィルタ

透明膜のみの干渉フィルタは金属膜の干渉フィルタに比べて、最



第 3 図 透明多層膜干渉フィルタの構成



第 4 図 透明 15 層膜干渉フィルタ

第 5 表 透明多層膜干渉フィルタの特性比較

フィルタの種類	$\lambda_{\max}$ (%)	$T_{F\max}$ (%)	W (m μ)	P.F
15 層膜一次 A	434	75.0	6.2	12.0
15 層膜一次 B	490	76.0	5.8	13.1
15 層膜一次 C	532	84.0	5.2	16.1
15 層膜一次 D*	576	81.5	5.2	15.6
15 層膜一次 E	632	75.5	5.5	13.7
15 層膜一次 F	726	74.0	6.0	12.5
15 層膜二次*	576	73.0	4.2	17.1
19 層膜一次	532	70.8	3.0	23.6
23 層膜一次	556	42.5	2.0	21.3

* 同時に蒸着して作ったもの。

大透過率も大きく透過幅も狭くて特性の著しく優れたものができたが、層数が 15 層以上となつて多いために製法が面倒になることや、また長波長側に不要の透過光を生じる欠点もある。それゆえ金属膜の高反射性と透明膜の無吸収性を利用して、両者を併用してそれぞれの特徴を生かすようにすれば層数も少なくしてしかも特性のすぐれたフィルタを簡単に作ることができる。

第 5 図はこの併用フィルタの構成を示し、半透明の金属膜 M の上に L + H の透明交互層膜を附加して、これで反射率を増加させた干渉面を用いると、L + H 層には吸収がないので反射のみを増加させることができるから、フィルタの透過幅を更に狭くすることができる。

第 6 図 (A) は M + L + H の干渉面をもつ総計 7 層の対称型併用干渉フィルタの分光透過率の測定結果を示す。 $T_{F\max} = 41.5\%$ 、 $W = 6 \text{ m}\mu$ 、 $P.F = 7.0$ で銀膜二次干渉フィルタの $P.F = 4 \sim 5$ に比べて透過幅がずっと狭くなっているし、すその部分も鋭く切れているので特性の一段と向上したフィルタといえる。同様の二次干渉のものでは第 6 図 (B) 図に示すように $W = 4.2 \text{ m}\mu$ と狭くなっている。

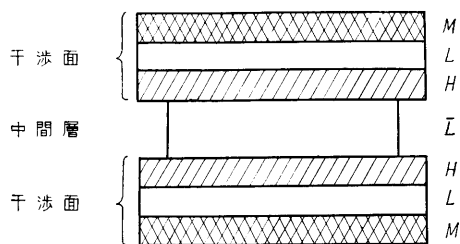
反射干渉面に $L+H$ を増して

$$M+L+H+L+H+\bar{L}+H+L+H+L+M$$

の構成の11層の併用フィルタの特性は更に透過幅の狭いものとなる。これらの特性を第6表に比較した。

$L+H$ 層を増すほど特性はよくなるが、この究局はつまり前述の透明膜のみの干渉フィルタであるから、併用フィルタの特徴を最も生かす点では7層対称型の方がよいといえる。片方の干渉面に銀膜のみを、他方に7層の透明反射増加膜を用いて非対称型にした併用フィルタを作つてその特性を測定してみたが、第6表に示すように、先の対称型の方が良いものができた。

併用フィルタは製法も簡単で特性も金属膜型フィルタより優れているので、今後非常に有望なフィルタである。以上の三種の型の各種干渉フィルタの特性を第7図に比較した。銀膜一次干渉のフィルタよりいずれも透過率高く透過幅が狭くて特性の優れたフィルタである。これらの高性能干渉フィルタを使用すれば、フィルタ光電光度計の性能を更に向上することができる。

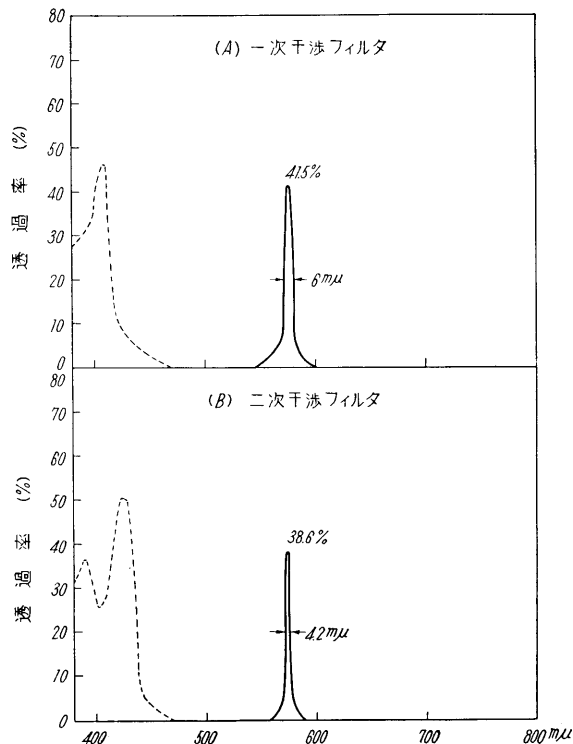


第5図 金属透明膜併用の干渉フィルタの構成 (対称型)

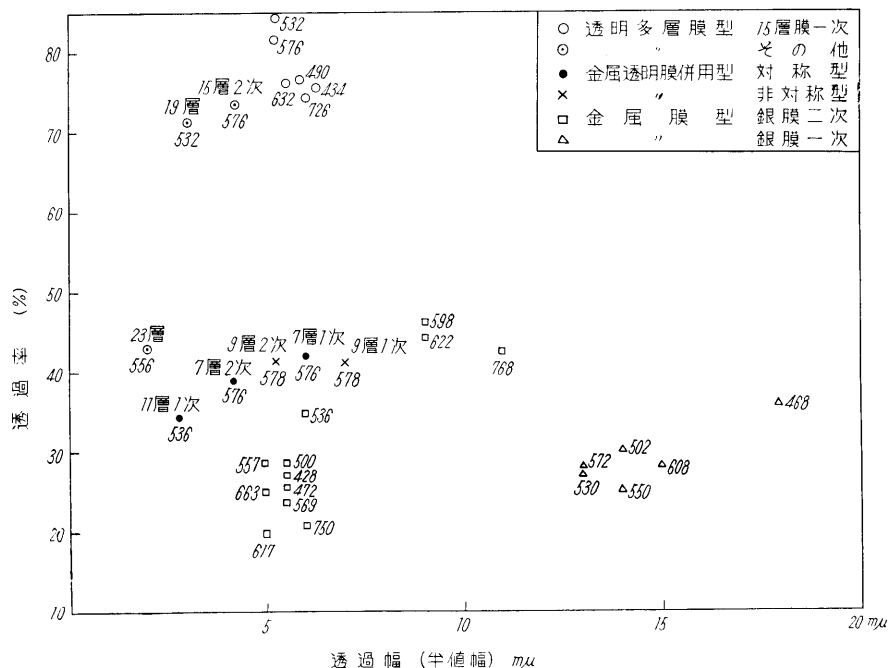
第6表 金属透明膜併用の干渉フィルタの特性比較

フィルタの種類		$\lambda_{\max}$ (%)	$T_{F\max}$ (%)	W ($m\mu$)	P.F
対称型	7層一次*	576	41.5	6.0	7.0
	7層二次	576	38.6	4.2	9.2
	11層一次	536	34.0	2.8	12.1
非対称型	9層一次☆	578	41.0	7.0	5.9
	9層二次☆	578	41.0	5.2	7.9

* ☆ 同時に蒸着して作つたもの



第6図 7層対称型併用フィルタ



第7図 各種干渉フィルタの特性比較 (数字は中心波長を示す)