

THE HITACHI

Scientific Instrument

NEWS

APR. 1959

Vol. 2 No. 2

RMI-1 型質量分析計による 同位体濃度測定

堀 部 純 男* 小早川 美津子*

RMI-1型質量分析計は一般同位体の存在比測定用として製作され、東京都立大学理学部に昭和32年10月に納入されたものである。

まず、この装置の概略と現在までの動作状況を報告する。

全景は第1図に示してあるように、大別して分析部と電源部の2つのユニットより構成されている。

分析管：60度たて型ステンレス製で半径は150mm、直接通電によって加熱できるようになっている点は非常に便利である。

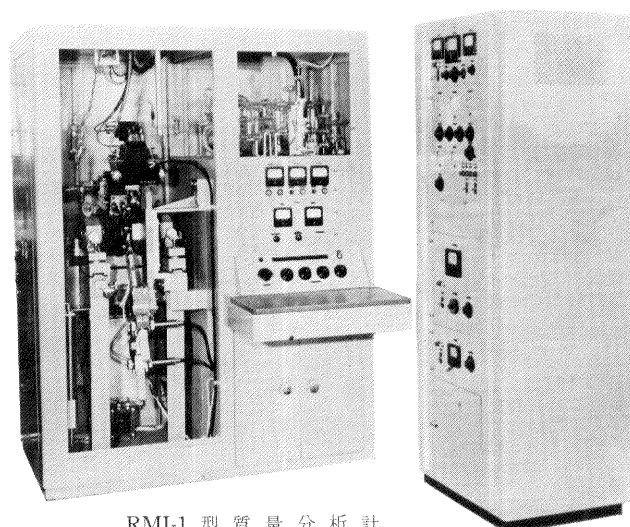
イオンソース：ブロック型組立式

イオンコレクター：No. 1とNo. 2の2つよりなり、No. 1はM/eの小さい方の、No. 2はM/eの大きい方のイオンビームを捕捉するようにになっている。RMI-1型質量分析計の最も特色とするところは、この2つのコレクターのうち、1つは固定されているが、他の1つは可動である点にある。これによって、No. 1のコレクターにM/e=44 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$) のイオンを受けながら、No. 2のコレクターにはM/e=45 ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$) またはM/e=46 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$) のイオンを単独に受けることができるのである。Nier型のコレクターを用いて、 ^{18}O 濃度を測定する場合にはNo. 2のコレクターにM/e=46を捕捉すると、No. 1の方へはM/e=44のほかにM/e=45のイオンが入って来るために、 ^{13}C の存在比の補正をしなければならない。

マグネット：60°型電磁石で、磁場の最大の強さは3,400 Gaussであって、M/e=2 (H_2^+) よりM/e=100までのイオンをコレクターに捕捉することが出来る。電磁石は微動台の上にとりつけてあり、8個のつまみにより、前後、左右など自由にその位置を調整することができる。

排気系：分析管のイオンソース側は、水銀拡散ポンプを使用し、その間にガラス製のトラップが2個取付けてある。また水銀

* 東京都立大学理学部化学教室



RMI-1 型 質 量 分 析 計

拡散ポンプと油回転ポンプの間には、油の飛沫を抑えるために2つのトラップがあるが、使用していない。ガス導入部側は油拡散ポンプが用いてある。

断水リレーなど：水压低下、真空度低下(数mmHg)の際電源が切れるようにリレーが取付けてある。高度の真空(現在は 2×10^{-7} mmHgの真空が得られている)を得るため、また精度よく、かつ能率的に測定を行うためには、連続運転することが不可欠であるが、それには是非とも 10^{-4} mmHg程度で動作する保証リレーが必要である。

増幅器：Nier型双子増幅器で、高抵抗は、No. 1には5,000 M Ω を、No. 2には50,000 M Ω を使用してある。ノイズはNo. 2において0.2mV程度である。(ただし必ずしも常にそうとは限らない。)

ポテンシオ型ダイヤル抵抗：4ダイヤルで全抵抗は10k Ω 、1/10,000まで分割できる。No. 1およびNo. 2のコレクターで受けたイオンはそれぞれの増幅器で増幅され、その出力の比がこのポテンシオメーターによって直読できる。

つぎにこの装置を用いて、重酸素を例として同位体濃度を測定する方法について記する。重酸素(^{18}O)は天然には約0.2%存在している。二酸化炭素の形で、No. 1にはM/e=44を、No. 2に

は $M/e=46$ を捕捉し、それぞれ $5,000\text{ M}\Omega$ および $50,000\text{ M}\Omega$ の高抵抗を通して増幅し、ポテンシオ型ダイヤル抵抗によって両電流の釣合った位置を求めるが、ダイヤルに表われた数値は直接2つのイオンの存在比を示すものでなく、若干の補正が必要である。すなわち

ダイヤル抵抗のよみ: R

コレクター No. 1 の $M/e=44$ ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$) のピーク電圧: C_{44}

コレクター No. 2 の $M/e=46$ ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$) のピーク電圧: C_{46}

コレクター No. 1 の $M/e=44$ のバックグラウンド電圧: b_{44}

コレクター No. 2 の $M/e=46$ のバックグラウンド電圧: b_{46}

コレクター No. 1 の上の試料ガスの $M/e=44$ の電圧

$$: e_{44} = C_{44} - b_{44}$$

コレクター No. 2 の上の試料ガスの $M/e=46$ の電圧

$$: e_{46} = C_{46} - b_{46}$$

とすると、求めた R と、実測した電圧との間には次の関係が成立つ。

$$R = \frac{C_{46}}{C_{44}} = \frac{e_{46} + b_{46}}{e_{44} + b_{44}} = \frac{e_{46}/e_{44} + b_{46}/e_{44}}{1 + b_{44}/e_{44}} \dots\dots\dots (1)$$

従って求める真の $46/44$ の比を γ とすれば

$$\gamma = \left(\frac{e_{46}}{e_{44}} - R \cdot F \right) \times f \dots\dots\dots (2)$$

式 (1) と式 (2) より

$$\gamma = \left\{ R \left(1 + \frac{b_{44}}{e_{44}} \right) - \frac{b_{46}}{e_{44}} - R \cdot F \right\} \times f \dots\dots\dots (3)$$

となる。ここで、 $R \cdot F$ および f は次のように定義される。コレクター No. 2 でピーク 45 と 46 の間および 46 と 47 の間の極小値を読み、それぞれを ε_1 、 ε_2 とし、コレクター No. 2 に 46 のピークを入れたときに No. 1 に表われる 44 の出力電圧を C_{44} とすると分解能 $R \cdot F$ (Resolution factor) は

$$R \cdot F = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) / 2C_{44} \dots\dots\dots (4)$$

である。また f とは、同一イオンを2つのコレクターで受けたときの出力の比であって、

$$f = \frac{\text{コレクター No. 1 に受けたピーク 44 の出力}}{\text{コレクター No. 2 に受けたピーク 44 の出力}} \dots\dots\dots (5)$$

として表わされる。しかしながら、こうして求められた値も厳密には存在比の絶対値を与えるものではない。そこで、一般には、天然存在比の変化を測定するためには、任意に定めた二酸化炭素を標準試料として、式 (3) より求めたその存在比 γ_{std} と未知試料の存在比 γ_x とを比較して、未知試料の標準試料からの偏差 $(\gamma_x/\gamma_{\text{std}} - 1) \times 1000$ をもって未知試料の重酸素濃度を表わす方法が用いられている。

つぎに、都立大学理学部に設置された RMI-1 型質量分析計の昭和 33 年 10 月における性能を報告する。表 1 には、それぞれの測定値の 1 例である。当時使用したイオン源の感度が悪かったので、分析管内の圧力は相当に大きい。 $M/e=44$ の出力が 660 mV 程度であるので、ポテンシオメーターの 10Ω の 1 目盛は 0.66 mV に相当する。したがって、 1Ω のダイヤルを動かしてもガルバノメーターの振れの変化はほとんど認められない。そこで 1Ω の桁は記録計より算出することとした。しかし、その結果 $R=0.0664$ 、

雑音が 0.2 mV 程度あるので R の測定値には $\pm 0.2/40 = \pm 0.5\%$ の不正確は避けられない。また、 $b_{44}/e_{44} = 0.5/660 = 0.0009$ 、 $b_{46}/b_{44} = 0$ 、 $R \cdot F = 0.7/588 = 0.0011$ 、 $f = 1/15.01$ である。したがって、いずれの値も増幅器の雑音 (0.2 mV) によって 0.0003 程度の値は不正確となる。そのために、このようにして求めた存在比 γ は $\pm 1\%$ 程度の誤差が含まれることになる。すなわち、天然の重酸素濃度を $\pm 0.002\%$ の精度で測定し得るわけであるが、このままでも、ある程度天然水中の重酸素濃度の変化を測定するのに使用することができよう。

表 1 測 定 例

C_{44}	588 mV
C_{46}	37.9 mV
b_{44}	0.5 mV
b_{46}	< 0.3 mV
$(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/2$	0.7 mV
f	588/8740
増幅器雑音	0.2 mV
分析管圧力(測定値)	$7 \times 10^{-6}\text{ mmHg}$

HED-1 型超高压電子回折装置 の実例について

大 沼 嘉 郎*
三 村 忠 治*

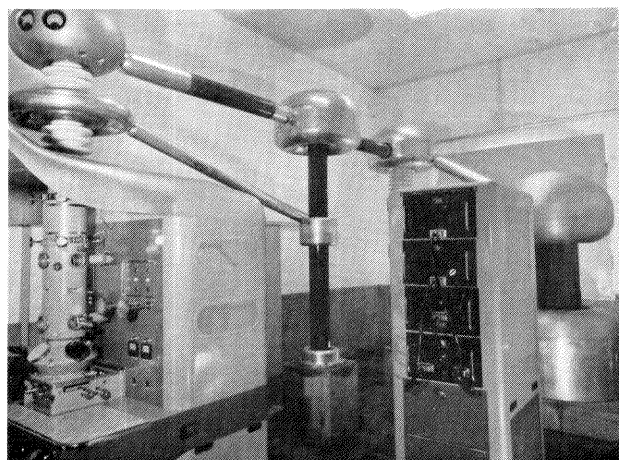
従来数多くの電子回折装置が作られて、透過、反射、加熱等によって其の利用範囲は非常に大きい、何れも加速電圧は製作技術面より 50kV~100kV 程度のものであり、従って試料の厚さも数百 Å に制限されている。しかし、加速電圧を数百 kV に上げると試料の厚みは数千 Å でも可能となり応用面も非常に拡大され、次の様な利点がある。

1. 弾性散乱電子線の散乱角が少さくなって、散乱電子線が減少し、厚い試料の内部構造が探究出来る。
2. 電子線照射に依る試料の温度上昇が軽減される。
3. 回折像のコントラストは加速電圧の平方根に比例して増大される。

HED-1 型超高压電子回折装置は、上述の利点を十分満足させたもので、高压発生装置には、ベルト起電機を使用しており、約 50kV~300kV の加速電圧が連続的に簡易に得られる。

本装置の実験実例として、特に加速電圧の差に依る電子線の試料透過力を下図回折像写真に依り明らかに示し、超高压の有する威力の一端を示すものである。

第 1, 2, 3 図は純鉄の透過回折像で同一視野の加速電圧を異にした写真であり、試料は電解研磨で作成した厚み約 1,500 Å、カ



メラ長は 680 耗である。

写真上より判別される様に、加速電圧約 100~200kV 程度ではその差異はあまり見られないが、260kV ではその差異が明確に表われている。

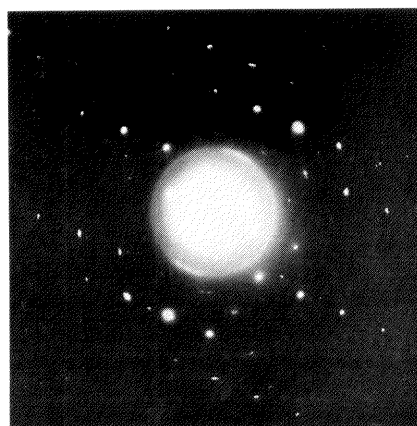
第 4 図は金の蒸着試料厚み約 300 Å、カメラ長 680 耗、加速電圧 300kV の透過回折像の写真である。

主なる仕様

加速電圧	50kV~300kV
カメラ長	350mm, 680mm
カメラ室	75mm×85mm 連続10枚撮り。(セクター付)
排気系	500l/sec 油拡散ポンプ 2台 150l/min 油回転ポンプ 2台



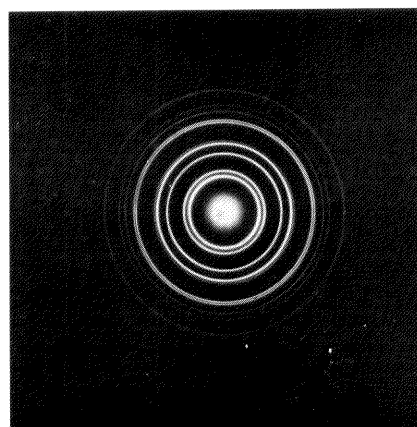
第 1 図 120 kV



第 3 図 260 kV



第 2 図 200 kV



第 4 図

* 日立製作所 多賀工場

日立自記変角光度計について 及びその測定例について

赤 松 貫 之*
松 本 孝 一*

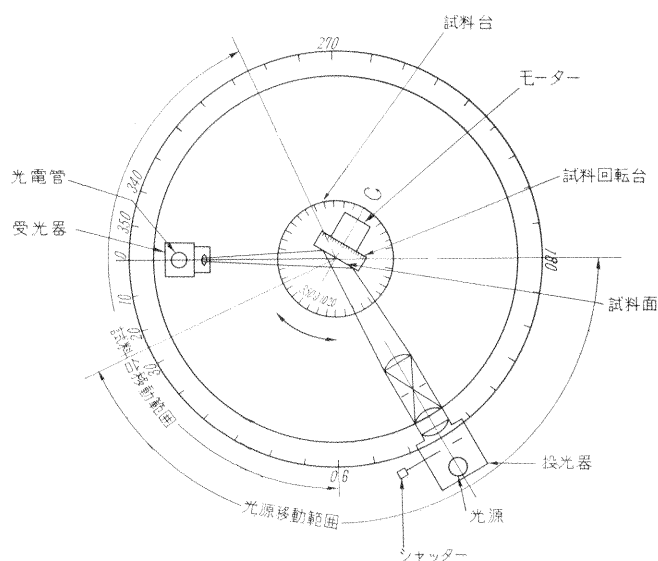
合成樹脂、繊維、紙、その他の物体が人間の視覚に訴えてある情緒を呼び起す場合、その色と光沢度の二つが重要な因子となる。物体色の測定については、自記分光光度計を始め、簡易な三刺激値直読計に至るまで使用目的、要求される精度に応じて種々の測定装置が市販され且実用に供されている。

一方光沢計には光の照射方向、受光方向の固定した簡易なものでは実用されているがこれでは、物体の表面反射率の配光特性と光沢感の関連性、織物の織方、素材と光沢感の関係などの問題を深く追求するには些か不十分である。この様な事情を反映して、表面反射率の配光特性を測定する装置に対する要求が二、三出てきたので、これに応じて自記変角光度計を完成したので、この大要を紹介し且つ二、三の測定例について述べる。

その外観写真、光学系機構系の大要は第1図に示してある。照射及び受光の光学系については、ASTM Designation D523-51中のconverging beam type によった。反射率の標準としては、BK-7の表面反射、検知器は光電子増倍管 1P28、光源は、10 V、40 W の白熱電球をそれぞれ用いている。又歯車の切替によって、次の条件での測定が可能である。

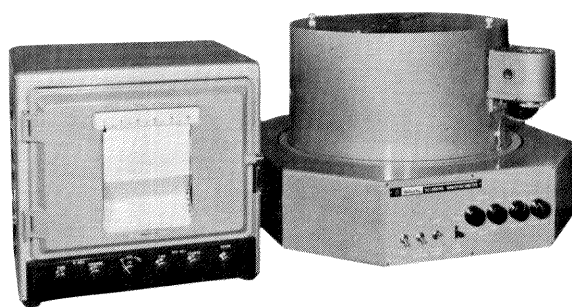
- | | |
|---------------------|--------|
| a. 光源、試料固定で検知器回転 | 第2図 a. |
| b. 試料、検知器固定で光源回転 | " b. |
| c. 光源、検知器固定で試料回転 | " c. |
| d. 光源、検知器固定で試料平面内回転 | " d. |

第3図 (a) (b) は、それぞれ絹及びブロードを試料とし、条件 (a) で測定したものである。第4図 (a)、(b) は同じ試料を条件 (d) で回転したものである。明かに織目と受光照射方向が変化すると反射率も変化する事が認められる。



第1図 光学系統図

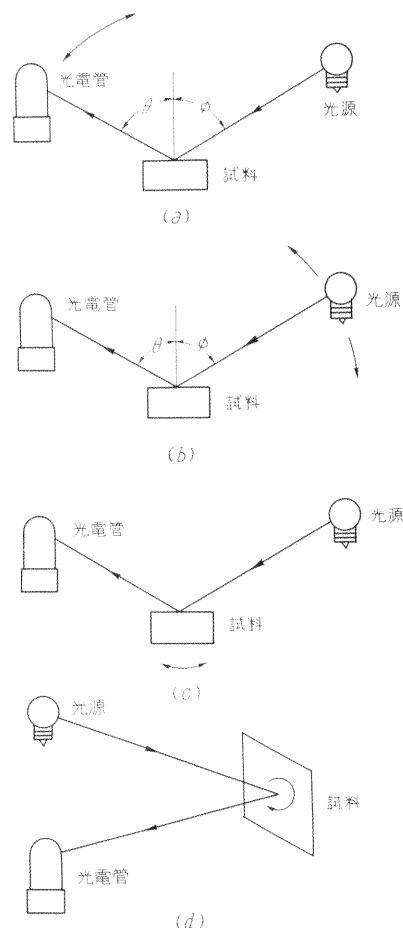
* 日立製作所 多賀工場



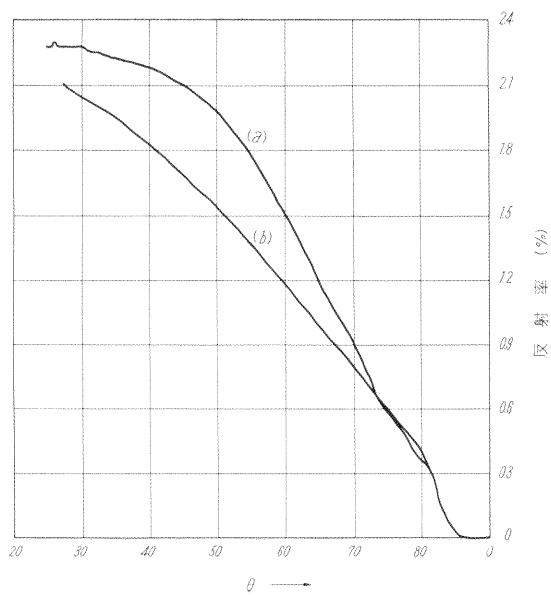
綿ブロードの場合には、その周期は 180° であるが、絹（平織）の場合には、 90° の小周期がある。又一般に “Goniometric Data” と言うと条件 (a) での測定を指すわけであるが繊維に関しては条件 (d) の方がより一層特長的である事は興味深い事である。

第5図は、真珠について条件 (a) で測定したものである。真珠の表面色は、干渉、その他の種因子が複雑に絡み合っているものである。これを反映し特長的な結果が得られるだろうと言う期待は裏ざられた。これは照射光線が単色光でない為か否か明かではない。

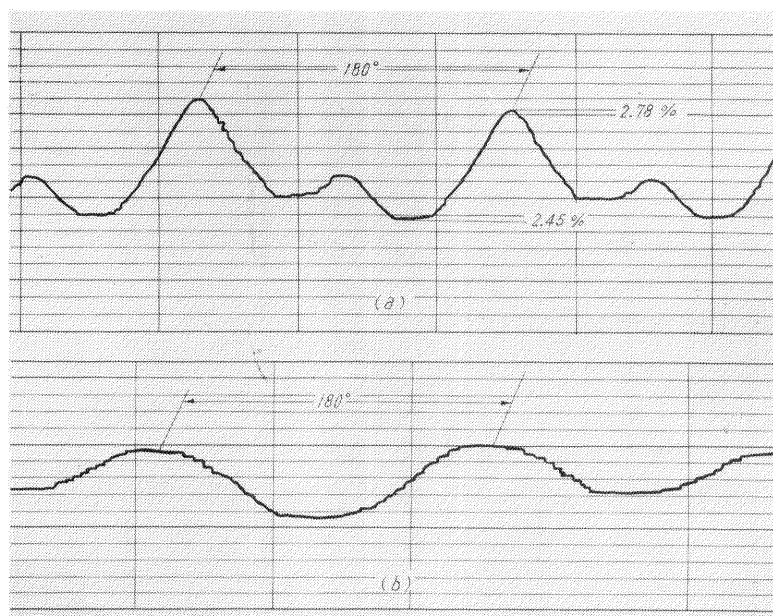
又測色標準として広く用いられている酸化マグネシウムの新鮮な面についての測定によるとわずかであるが、正反射光方面に大きな反射率をもつことが認められた。測色の立場から言えば、酸化マグネシウム面は、完全拡散である事が望ましいので、その点に問題を投げかけているものと考えられる。



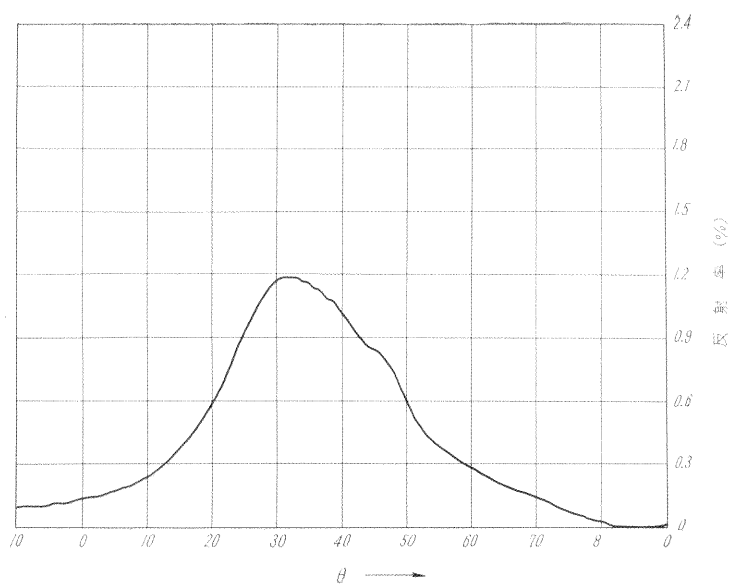
第2図 測定条件（等価測定）



第 3 図 網布 (a) 及び綿ブロード (b) の測定例
測定条件 第 2 図 a. $\phi = 0^\circ$



第 4 図 測定条件：第 2 図 (d)
試料 網布 (a) 及び綿ブロード (b)
 $\theta = \phi = 45^\circ$



第 5 図 条件：第 2 図 (a)
試料：真 珠
 $\phi = 30^\circ$

ミクロトームによる切削法 及びその観察

白石 香澄* 渡部 忠雄*
岡村 定彦*

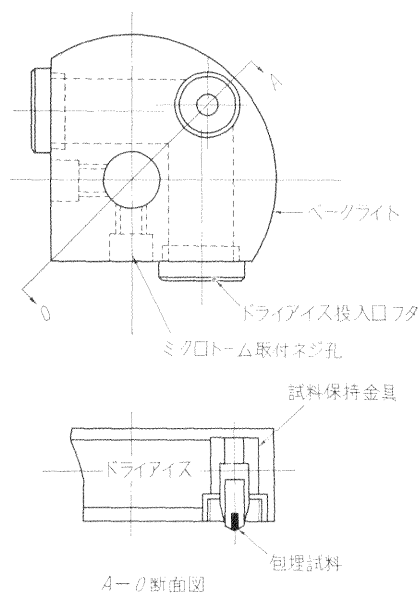
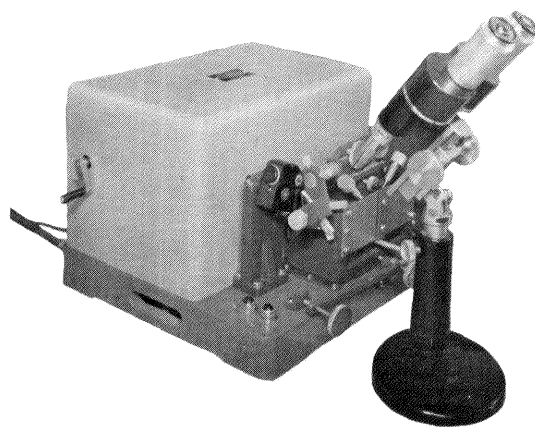
電子顕微鏡用試料の作製技術は近年増々発達し、各種の方法が紹介されているが、このうちミクロトームによる方法は生物試料に対する応用より始まり、試料包埋法の研究、ミクロトーム機構の改良、研究が進み、生物試料に限らず一部金属試料にまで応用されている。

ところで最近ゴムのように大きな弾性を有し、且つ包埋による方法が困難であるものに対し、試料を凍結させ、切削に適度の硬度を与える方法が各所で研究され成功をおさめている。

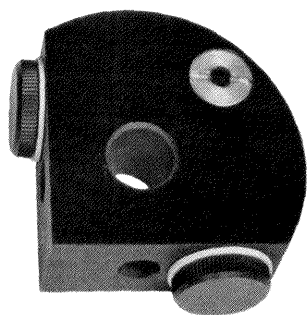
日立 UM-2 型超ミクロトームに第1図に示す冷却装置を取付けて種々の研究を行って見た。

本装置では構造図第2図に示すように試料ゴムをアクリル樹脂に包埋し、これを銅製の試料支持金具に挿入してドライアイス粉末で冷却させ、試料が十分凍結してからミクロトームによる切削を行うものである。この場合アクリル樹脂に包埋したのみではゴムは元の弾性を有し、ミクロトームによる切削は不可能である。勿論包埋樹脂とゴムの膨潤度との関係も調べられていて、適当な処理を行えば切削に適度な硬度を与える方法を見出されているが、処理に非常な時間を要すること、又過度の膨潤によりゴム中の補強粒子の分布状態を観察するのに障害を与える恐れもあるというような欠点をもっている。

本装置は標準の UM-2 型ミクロトームに冷却装置を取付けたもので、この装置で試料は容易に凍結され、ミクロトームには切削に適当な硬さを与えることが出来、 0.05μ というような超薄切片を得ることが出来る。第3図はこの様にして得られたゴム切片の撮影例である。

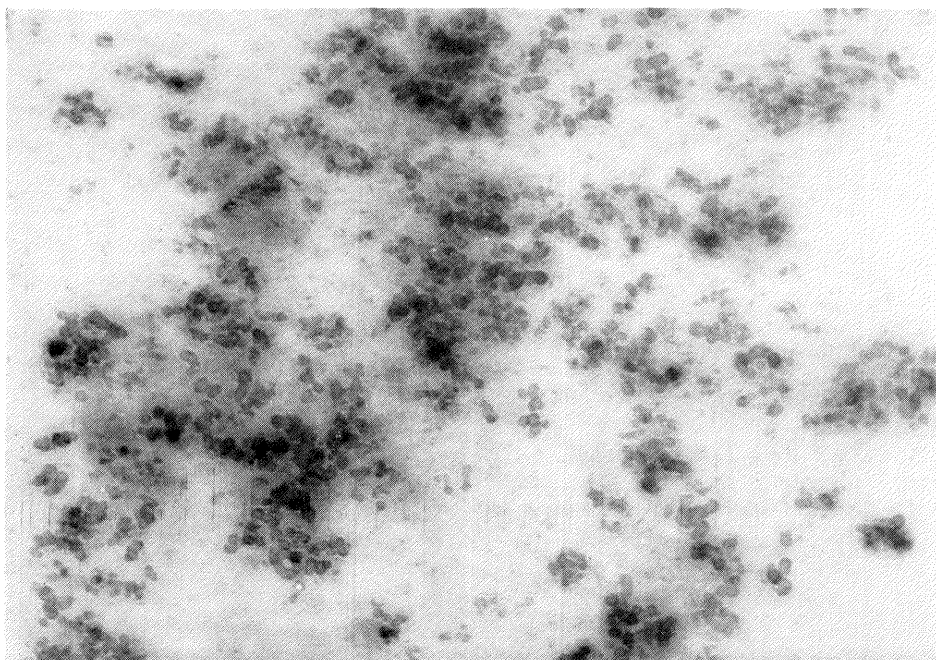


第2図 試料冷却ホルダー構造図



第1図 日立超ミクロトーム用冷却装置外観図

第3図 ゴムタイヤの切片
倍率 直接×5,000
引伸×18,000
温度 -30°C



* 日立製作所 多賀工場