

THE HITACHI

Scientific Instrument

NEWS

January, 1961 Vol. 4 No. 1

HR-11 形 反射電子顕微鏡付属装置

菊池 嘉夫* 赤堀 宏*

電子顕微鏡は通常透過形として使用されるが、金属等薄膜状にしたい試料の表面を観察する場合はレプリカ等の間接法に頼らなければならない。レプリカ法の場合使用する樹脂等の選択により相当高い分解能を期待できるが、しばしば試料作製過程における人工産物が判断を誤らせることがある。従って高解像度よりも直接観察したいということは万人の望むところであって、本装置はそれを目的に製作された。

電子顕微鏡の反射用附属装置としては、既に HU-10 形用が発表されたが、最近発売された HU-11 形高性能電子顕微鏡用として、更に全面的改良を加えられたのが本 HR-11 形反射附属装置である。

この装置は HU-11 形電子顕微鏡の試料室から上を取外して組上げ、形像系、電源部はそのまま利用できるようにしたものである。写真はその外観を示す。

本装置は次の部分からなっている。

1. 電 子 銃 部

高圧ケーブルは HU-11 のものを共用する。加速電圧は 50 kV、75 kV。

2. 集束レンズ部

パーマネントマグネットを利用し、三磁極レンズの漏洩パーミアンスを変化させて電子線の集束効果を加減する。これは HS-6 形電子顕微鏡の集束レンズと同一方式である。

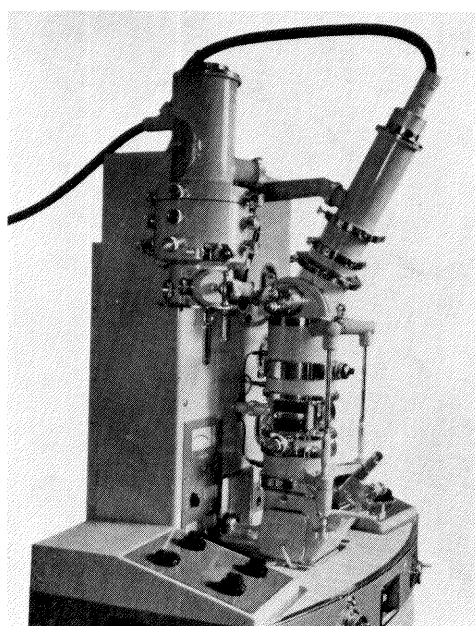
3. 軸 調 整 部

電子銃部と集束レンズ部に水平調整があり、試料室上部に傾斜調整がある。

4. 照射系傾斜部

試料面を中心とした円弧状のレールの上を滑らせて照射系部を前方に傾ける。傾斜できる角度は $0 \sim 8^\circ$ (低角度) $25^\circ \sim 30^\circ$ (高角度) でその範囲において自由に固定できる。

* 日立製作所多賀工場



HR-11 形 反射電子顕微鏡

高角度反射の場合は照射系部の排気管を補足する。傾斜角度は外部に指示されているので使用中の角度が常に正確に読みとれる。

5. 試 料 室 部

試料を微動皿に固定する部分および電子線の入射方向に対する角度調節、回転調節部を内蔵した円筒が水平方向に動き、試料交換の際真空遮断が行える。

6. 形 像 系 部

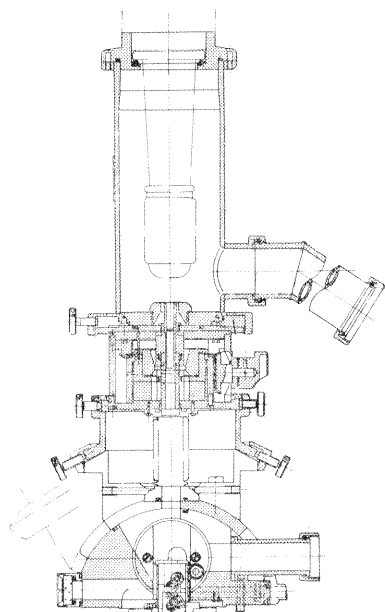
試料微動部から下は HU-11 形そのまゝであるが、対物レンズのボールピースは本装置専用の長焦点レンズを使用する。このレンズは附属のスチグマツールにより非点補正を行えば数 $10\text{\AA}$ の高分解能写真も撮影可能である。第 1 図に本装置の内部機構を示しておく。

電子顕微鏡を反射に使用する場合、試料面で反射された電子線を拡大することになるので、性能は当然低下する。第 1 に反射された電子線の一部を拡大しているので像が暗くなる

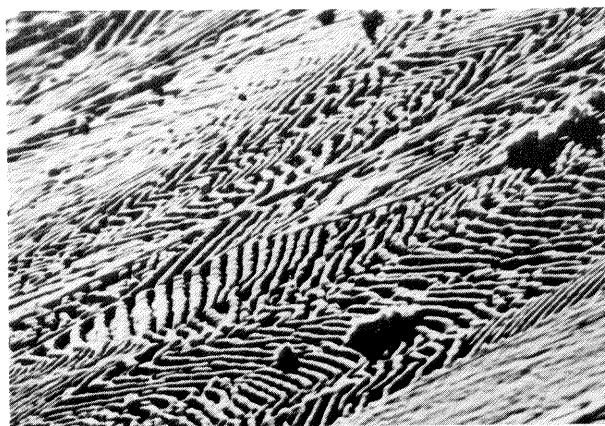
こと。第2に反射された電子線の速度は均一性において劣るので色収差による像障害は止むを得ない。従って高倍率、高分解能は望めず、本装置では倍率は10,000倍、分解能は 0.1μ が限度である。

第2図は 8° の低角度反射像、第3図は 30° の高角度反射像で何れも炭素鋼のパーライト組織である。

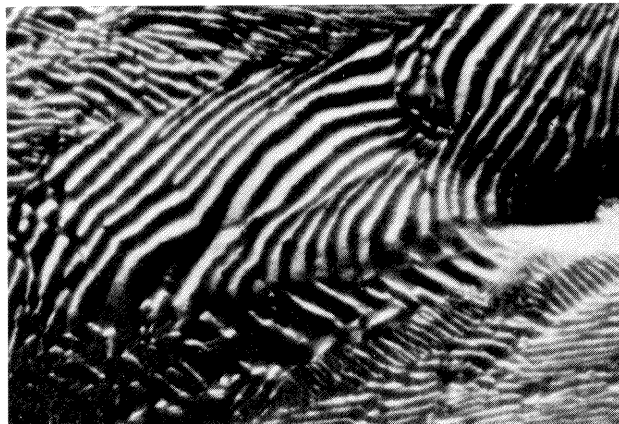
なお本装置は附属の透過用試料ホルダーを使用すればステレオ写真も撮影することができる。この場合は通常の電子顕微鏡と同一使用法であるから像も明るく、高倍率、高分解能が期待できる。



第1図 HR-11の断面図



試料 パーライト 倍率 3,000倍
第2図 低角度(8°)反射電子顕微鏡写真



試料 パーライト 倍率 3,000倍
第3図 高角度(30°)反射電子顕微鏡写真

EPI-S形 赤外分光光度計 による測定例

福田 健二*

赤外分光器の普及と共に赤外分光学が非常な勢いで発達し、分子構造の研究、定量および定性分析等に利用されているが、近年特に応用方面も広くなり化学工業および薬品工業に、また工場における品質管理等にも使用されるようになってきた。

日立では既に EPI-2 形赤外分光光度計を出しているが EPI-S 形赤外分光光度計は EPI-2 の機能を簡易化し小形軽量にした普及形で分光器部が完全密閉になっているため恒温、恒湿室不要で工場や化学実験室用として適している。

写真はその外観図で第1図は光学系統図を示す。

光源 S は小形炭化硅素棒を使用し水冷は不要である。

分光器入射窓 L には潮解性のない KRS-5 (THI と TlBr の混晶) の結晶を使用しており、又内蔵の湿度計により内部の湿度を監視できる。プリズムは NaCl 頂角 72° $82\text{mm} \times 60\text{mm}$ を使用しており、記録紙は JIS A 列4判 ($297\text{mm} \times 210\text{mm}$) のため保存整理に便利である。

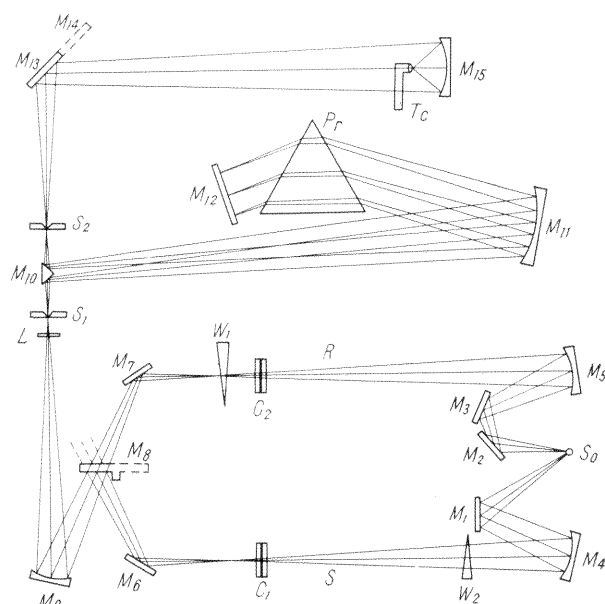
以下本器による測定例を紹介する。

第2図はポリスチレンフィルムの赤外吸収の記録例である。

EPI-S では分光器を気密にするため入射窓に KRS-5 を使用しており、透過率がほぼ70%で NaCl の透過率92%に比し透過効率は75%程度に低下することはいなめないのこの感度低下をみこして標準スリットプログラムは $4\text{cm}^{-1}/10\mu$ を採用した。

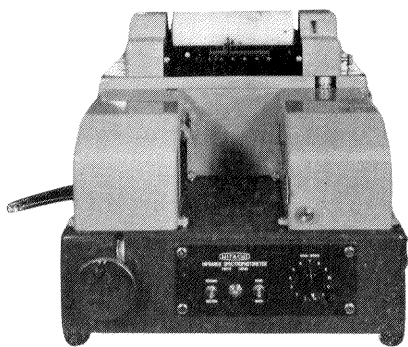
一般的な記録は $4\text{cm}^{-1}/10\mu$ で十分であり記録にもみられるように 3060cm^{-1} (3.266μ) と 3026cm^{-1} (3.303μ) の吸収を完全に分解している。

第3図は $1.5\text{cm}^{-1} \sim 5\text{cm}^{-1}$ 10μ までスリットプログラムをか

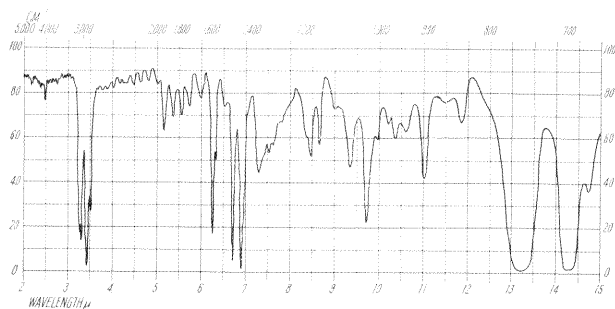


第1図 光学系統図

* 日立製作所多賀工場



EPI-S 形 日立赤外分光光度計外観図



膜 厚 45μ 等波長スケール NaCl プリズム
スリットプログラム $4\text{ cm}^{-1}/10\mu$
記録速度 15 min/全域
 11.5μ 以上フレヤーカットフィルター使用
第2図 ポリスチレンフィルム

えて 10.5μ 附近のアンモニアガスの分解を測定した例である。

分解能は $4\text{ cm}^{-1}/10\mu$ が標準スリットプログラムであるが本器では、更に異なる分解能で測定できるよう手動でスリット幅を任意の位置に固定することができ $1.5\text{ cm}^{-1}\sim 5\text{ cm}^{-1}/10\mu$ の分解能相当のスリット幅で全域連続記録が可能である。

保証している最高分解能は $2\text{ cm}^{-1}/10\mu$ であるが $1.5\text{ cm}^{-1}/10\mu$ では 930 cm^{-1} と 908.2 cm^{-1} の吸収の間に5本の微少吸収を分解している。

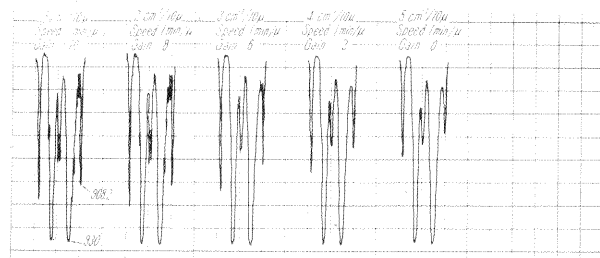
第4図～第6図はビリジン系化合物の赤外吸収スペクトルである。それぞれビリジン、 α -ピコリン(2-メチルビリジン)、 β -ピコリン(3-メチルビリジン)の測定例で試薬は特級品を使用した。

ベンゼン分子はその複雑性にもかかわらずほとんど完全に振動解析がなされているがビリジン分子はベンゼンと極めて類似した一連の吸収を示すことからこれの解析もほとんど完全になされている。 $650\text{ cm}^{-1}\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 領域に CH 面外変角振動に基づく特長的な吸収を示し $900\text{ cm}^{-1}\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 領域では CH 面内変角振動、並びに核の骨格振動が、 $1450\text{ cm}^{-1}\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 領域では面内骨格振動による3～4本のシャープな吸収を示している。

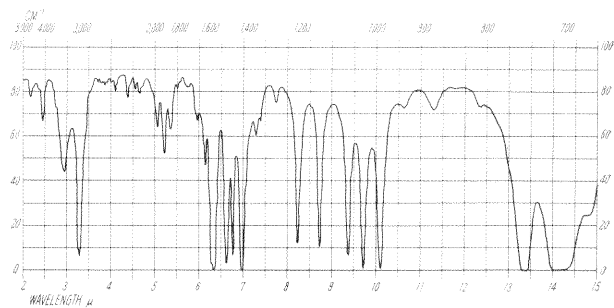
分析化学においてはガスクロマトグラフが極めて有効な分離手段であり、また赤外分光器が定量、定性分析に有力であることは広く知られているところである。

しかし前者は定性分析に多少困難があり後者では多成分系の試料では多くの場合精度が悪く定性がむずかしい。

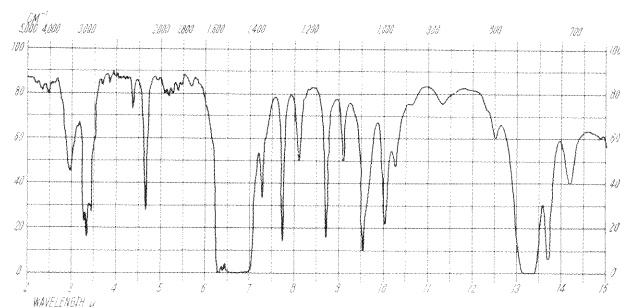
この双方の特長を生かし欠点を完全に補える分析法として最近赤外分光器とガスクロマトグラフを組合わせた赤外ガスクロマトグラフ装置の普及が著しいが日立でも EPI-S と KGL-2 形 ガス



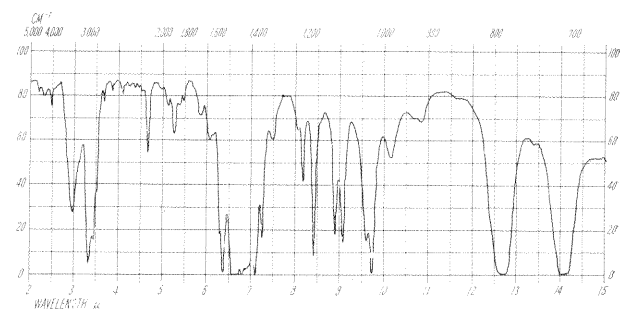
100 mm ガスセル使用 等波長スケール NaCl プリズム
記録速度 $1\text{ min}/\mu$
第3図 10.5μ 付近のアンモニアガスの分解



固定セル層厚 0.05 mm
等波長スケール NaCl プリズム
スリットプログラム $4\text{ cm}^{-1}/10\mu$
記録速度 15 min/全域
第4図 ビリジン



固定セル層厚 0.05 mm
等波長スケール NaCl プリズム
スリットプログラム $4\text{ cm}^{-1}/10\mu$
記録速度 15 min/全域
第5図 α -ピコリン(2-メチルビリジン)



固定セル層厚 0.05 mm
等波長スケール NaCl プリズム
スリットプログラム $4\text{ cm}^{-1}/10\mu$
記録速度 15 min/全域
第6図 β -ピコリン(3-メチルビリジン)

クロマトグラフを併用して赤外ガスクロマトグラフとして使用できる。

この組合わせによる測定例については後日機会を得て発表する予定である。

RAM-3 形 エアモニタによる 空气中放射能の測定

松 下 甫*

空气中の放射能強度測定を目的とするエアモニタは、人体障害防止の面から極めて微量な放射能をも測定し得る高い検出能力を必要とする。

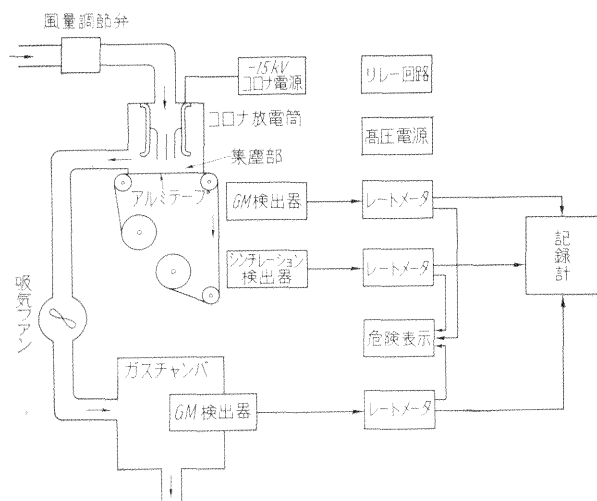
電気集塵式エアモニタ(ダストモニタ)は一般に大量の空気を吸入でき、かつ集塵に伴う、流量変動がないことと 0.1μ 以下の微粒子まで、非常に高い効率で集塵できるという点で他の通過方式等よりも優れている。

現在製作、完成した、日立 RAM-3 形エアモニタは、乾式コットレル方式のもので、毎分風量 250l で、最底 7.5 分より最高 60 分集塵し、ダストに対し 80% 以上の集塵効率を持ち、 β, γ 線に対し $10^{-10}\mu\text{c}/\text{cc}$ 、 α 線に対し $10^{-12}\mu\text{c}/\text{cc}$ の検出感度を得た。

第 1 図はエアモニタの概略説明図である。吸気ファンより吸入された空气中的ダストは -15 kV の高圧電極からのコロナ放電により帯電され、正電極であるアルミテープ上に吸引集積される。これを自動的に GM 検出部に移動させ、まず、 β, γ 線を測定する。一定時間後更に、シンチレーション検出部に送られて α 線を測定する。集塵筒を通過した空気はファンを通り 10l の容積を持つガス検出部に送られ、ここでガス中の β, γ 線を GM 管で測定する。感度は約 $10^{-8}\mu\text{c}/\text{cc}$ であった。

法規で定められている放射性物質の空气中許容量は、未知のものに対し、 α 線で $5 \times 10^{-12}\mu\text{c}/\text{cc}$ 、 β, γ 線で $10^{-9}\mu\text{c}/\text{cc}$ であるので、実際のエアモニタは少なくともこの許容量を充分測定できる検出感度を持たねばならない。今エアモニタの最高検出感度を $D\mu\text{c}/\text{cc}$ とする、と次のような関係がある。

$$D \geq 2 \sqrt{N_t} / 3.7 \cdot 10^4 \cdot t \cdot V(t) \cdot \varepsilon_s \cdot \varepsilon_c \dots\dots\dots (1)$$



第 1 図 エアモニタ原理図



RAM-3 形 エアモニタ

ここに N_t : t 秒間の自然計数

$$V(t): t \text{ 分間の吸入総風量} = \text{風量} \times \text{集塵時間} (t')$$

ε_s : 集塵効率

ε_c : 検出器の計数効率

t : 計数時間

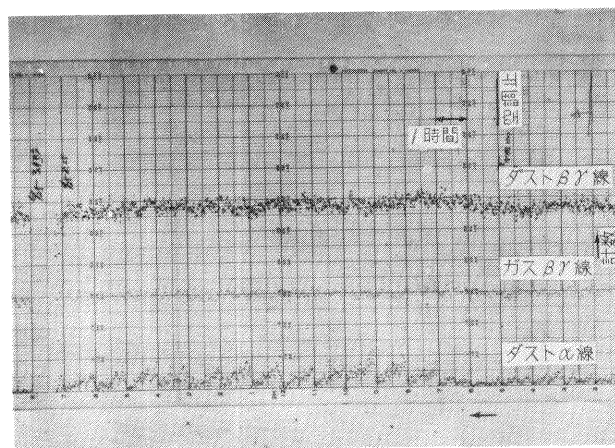
$$3.7 \cdot 10^4: 1\mu\text{c} \text{ 当りの崩壊数 (} 1\mu\text{c の線源から放出される } \beta \text{ または } \alpha \text{ 線の数)}$$

たとえば今、集塵効率 $\varepsilon_s=100\%$ と仮定したとき、各種の検出器で測定し得る放射能強度と、その時必要な吸入総風量は次表の通りである。

第 1 表

集塵効率 $\varepsilon_s=100\%$ の場合

検出器	線種	自然計数 (CPM)	計数効率 (%)	検出可能放射能 (μc)	許容量 ($\mu\text{c}/\text{cc}$)	必要な吸引量 V(cc)
GM 管	$\beta(\gamma)$	<30	~ 20	2.5×10^{-5}	1×10^{-9}	$>3 \times 10^4$
NaI (Tl) $11\frac{1}{2}'' \times 11\frac{1}{2}''$	γ	~ 400	~ 20	9×10^{-5}	"	$>10^5$
		~ 100	~ 15	4.5×10^{-5}	"	$>5 \times 10^4$
ZnS(Ag) $11\frac{1}{2}'' \times 20\text{mg}/\text{cm}^2$	α	~ 1	~ 20	4.5×10^{-6}	5×10^{-12}	$>5 \times 10^6$

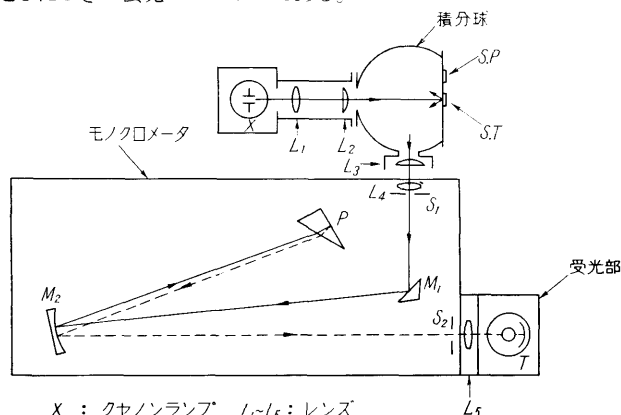


第 2 図 実 測 例

第 2 図は実測例である。1 時間の集塵を間歇的に繰返し測定したもので、空調終了 1 時間後からダストの β, γ 線計数が僅かに増加し始め、2 時間遅れで α 線の計数に大きな変化がみられる。ガスの計数には殆んど変化はみられない。この変化は計数の時間的

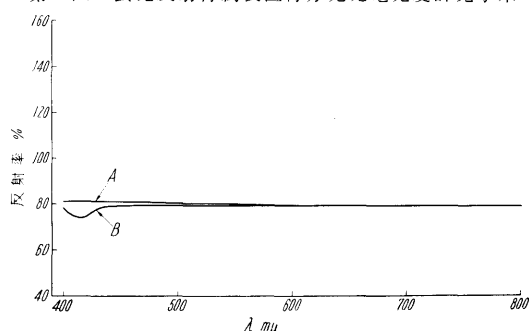
* 日立製作所多賀工場

で処理された試料の蛍光のみを L-3 形蛍光附属装置をつけて測定したときの蛍光スペクトルである。

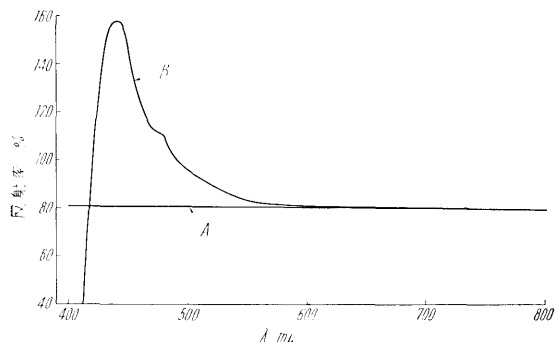


X : クセノンランプ L₁-L₅ : レンズ
M₁, M₂ : ミラー S₁, S₂ : スリット
P : プリズム T : 受光器
ST : 標準白板 SP : 試料

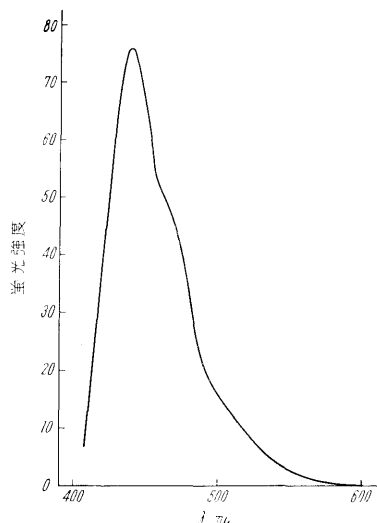
第3図 蛍光反射付属装置付分光光度計光学系



A : 原布
B : 蛍光染料で処理したもの
第4図 分光反射率曲線



A : 原布
B : 蛍光染料で処理したもの
第5図 分光蛍光反射率曲線



第6図 蛍光染料で処理したものの蛍光スペクトル

ガスクロマトグラフィーと紫外線吸収スペクトル法の併用による定性分析について

椎 名 勝*

ガスクロマトグラフィーは一成分に対し一つのピークしか与えないので、定性分析の確実性に乏しい反面、分離分析であるので他成分の影響をうけることなく混合物の定量ができる特徴がある。また最近では蒸溜法に代って、有力な分離手段としてもクロマトアップされつつある。一方赤外線吸収スペクトルは、一成分のスペクトルに対して多くのピークを与えるので純粋成分の定性にははなはだ有効であるが、共存分析であるので混合物の定性や定量には困難が伴う。そこでガスクロマトグラフィーにより混合物を分離し、分離された成分を赤外分光光度計によりその吸収スペクトルを測定して確認する定性方法が盛んに用いられている。

しかし赤外線吸収スペクトル法は、試料量を多く要し、かつ試料の前処理等も面倒であるので、もし紫外部に吸収を示し、同族体、異性体間で吸収スペクトルに差異がみとめられる試料に対しては、必ずしも赤外線吸収スペクトルによらなくても、紫外線吸収スペクトルの測定によって相当確実な同定が可能である。標準となる吸収スペクトルがわかっていなければならないことはいうまでもない。

以下にその実験の一例につき記述する。試料はベンゼン、トルエン、P-キシレン、O-キシレンの等量混合液、装置は KGL-2 形日立ガスクロマトグラフ、同附属の LT-1 形液体試料捕集トラップおよび EPS-2 形日立自記分光光度計を用いた。まず以上の試料をガスクロマトグラフにより分離し、その分離成分を4本の捕集ビンにそれぞれ捕集した。分離のクロマト条件は、

試料量	0.02 ml
カラム	シリコンオイル DC 550 3 m
温度	カラム 120°C 試料室 150°C
キャリアー	He ガス 50 ml/min
チャートスピード	10 mm/min

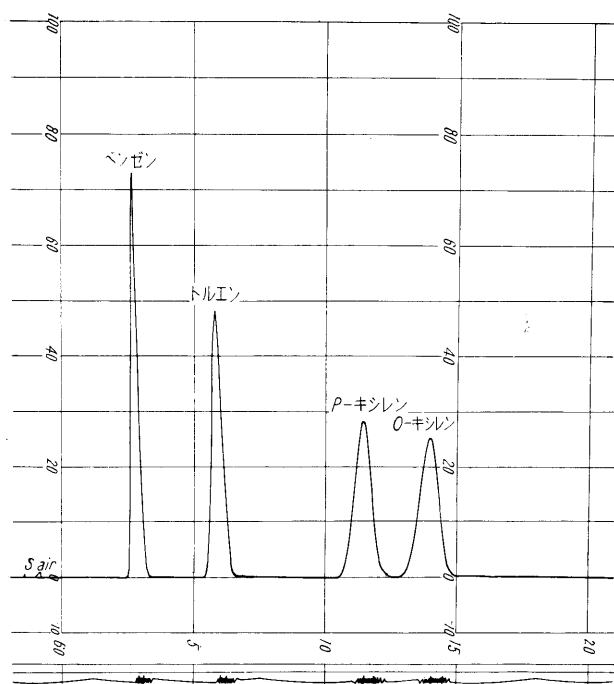
で、捕集ビンの冷却にはドライアイスを用いた。稀釈は捕集ビンの中で行い分光光度計のセルに移入、紫外線吸収スペクトルを測定した。溶剤はメタノール、稀釈量は 200 ml セルは 10 mm のものを用いた。

第1図は以上のガスクロマトグラム、第2、3、4および第5図はその溶出順に捕集した成分の紫外線吸収スペクトルで、純粋試料のスペクトルと同定した結果、それぞれベンゼン、トルエン、P-キシレン、O-キシレンのそれと全く同じであることを確認することができた。

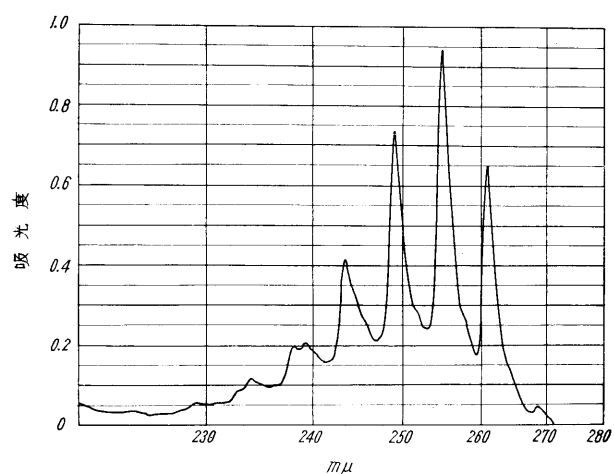
LT-1 形日立液体試料捕集トラップ(第6、7図)の捕集率は、沸点 50°C~150°C の範囲の試料では85%程度であるので、以上の一成分当りの捕集量は約 4 μ l 程度と推定できる。また溶剤の稀釈度は約 50,000 倍に当る。一方分光光度計の 10 mm セルの容積

* 日立製作所多賀工場

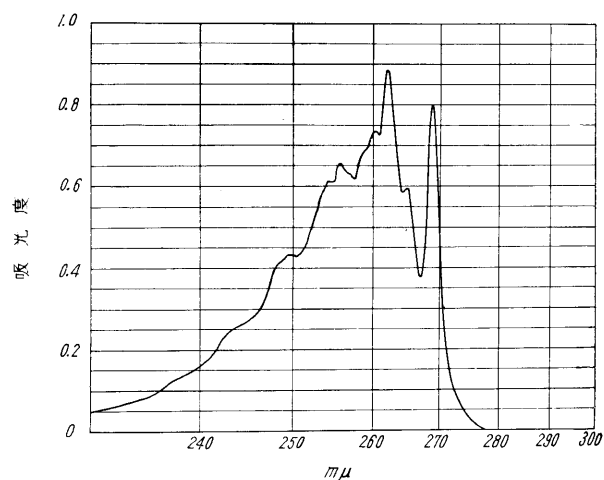
は 4 ml であるので、実効試料量は約 0.1 μ l である。したがって混合物中含有率 1 % 程度の成分ならば、0.02 ml 程度の注入でも、十分所要の試料を捕集して測定できるものと推定できる。かくの如く紫外線吸収スペクトルでは極微量の試料で測定することができるので、以上の芳香族炭化水素混合物やピリジン同族体等の如く、紫外部に吸収を示し、同族体、異性体間で吸収スペクトルに差異がみとめられるものに対しては、赤外線吸収スペクトルによらなくても、ガスクロマトグラフと紫外線吸収スペクトル法の併用によって相当確実な定性分析が可能である。ガスクロマトグラフにおけるカラムも、紫外線吸収スペクトルの測定に限って必ずしも大容量分離カラムを必要としない。



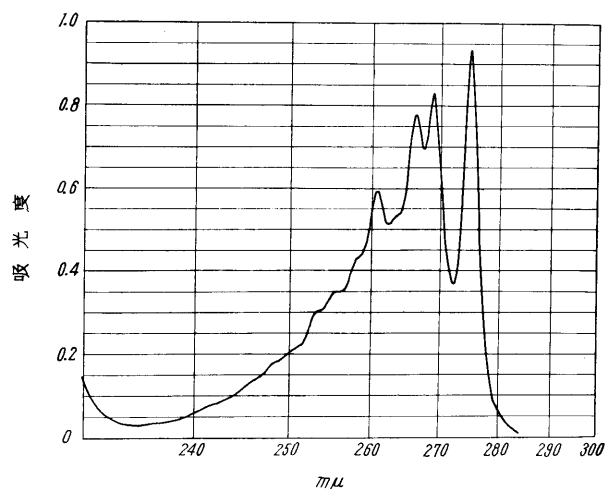
第1図 ベンゼン、トルエン、P-キシレン、O-キシレンのクロマトグラム



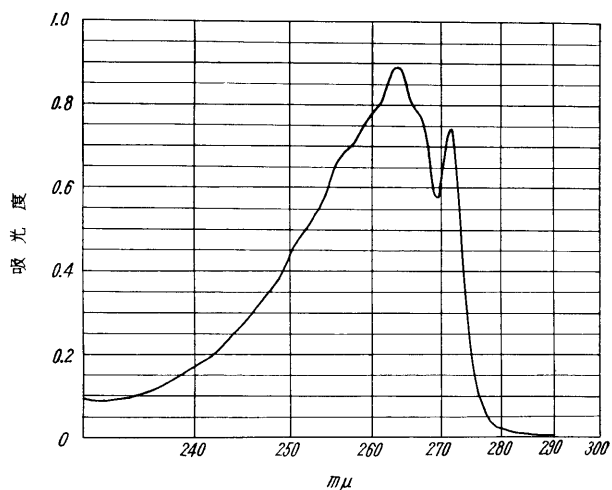
第2図 ガスクロで分離捕集したベンゼンの紫外線吸収スペクトル



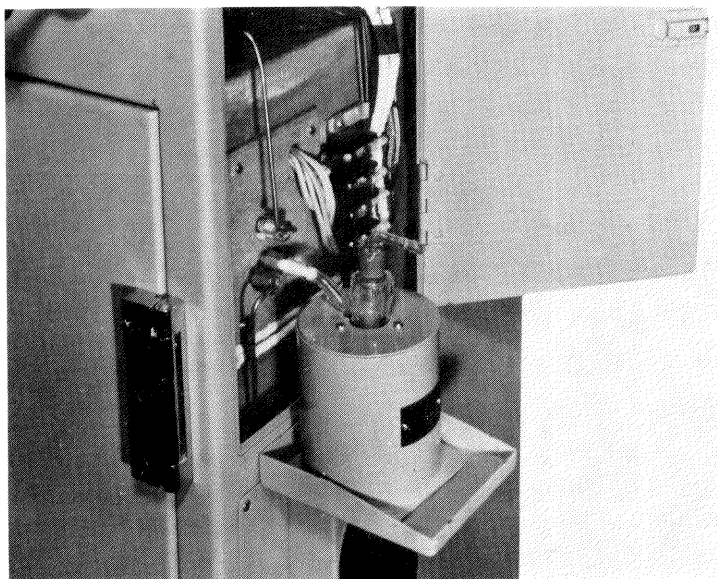
第3図 ガスクロで分離捕集したトルエンの紫外線吸収スペクトル



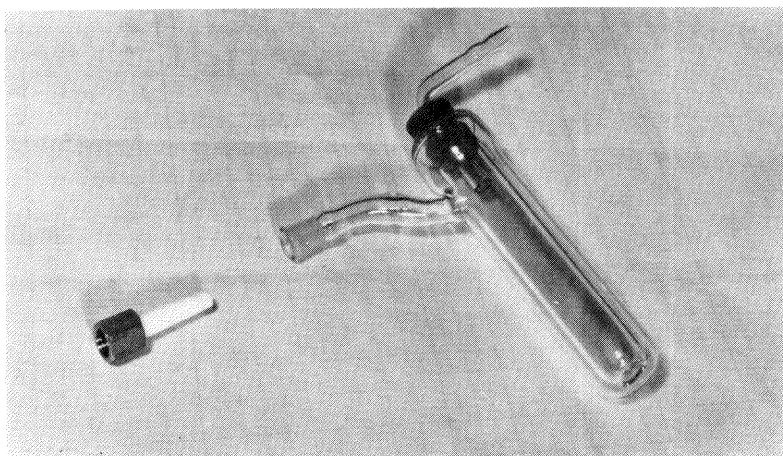
第4図 ガスクロで分離捕集した P-キシレンの紫外線吸収スペクトル



第5図 ガスクロで分離捕集した O-キシレンの紫外線吸収スペクトル



第6図 捕集中の LT-1 形日立液体試料捕集トラップ



第7図 LT-1 形 日立液体試料トラップ捕集ビン