

THE HITACHI

Scientific Instrument

NEWS

December, 1962 Vol. 5 No. 6

目 次

- | | |
|--|-----------------------|
| 1. 高分子結晶の電子顕微鏡撮影と試料冷却装置 | 太田寿雄…………… 1 |
| 2. 電子スピン共鳴における信号・雑音比の改善 | |
| ——日立 100 k cps 変調装置の概要 岡部哲夫・山口光太郎…………… 4 | |
| 3. FIS-1 形日立遠赤外分光光度計 | 岩橋 勲・松本孝一・稲葉雅夫…………… 6 |
| 4. 水素焰イオン化検知器による測定例 (I) | 中村 亨・吉原桃八……………10 |

高分子結晶の電子顕微鏡撮影と試料冷却装置

太 田 寿 雄*

かなり以前から炭素数が40~100個程度のパラフィン、あるいは高級アルコール、界面活性剤などの溶液から結晶が析出することは知られていた。しかし分子量がそれよりも遥かに大きいいわゆる“高分子”からも結晶が析出することがわかったのは比較的最近になってからのことである。

このような高分子稀薄溶液から析出する結晶は厚さが100 Å前後の薄板状晶であって、ふつうは単結晶と呼ばれている。この薄板状晶の板面に垂直に電子線を投射して得られる電子回折像は(h, k, o)のNパターンであることと鎖状分子の長さが一般に10分の数μのオーダーであることから考えて当然分子は薄板状晶の中で何度か折り畳まれているという結論に達した。しかもさらに興味あることには高分子の熔融凝固膜に存在している球晶も溶液から析出した薄板状晶と全く同様な内部構造をもっているリボン状の薄層を構成単位として複雑に形成されていることがわかった。

これらの発見は電子顕微鏡を用いて Till, Keller, Fischer および小林の諸氏が行なったもので、従来の高分子の総状ミセル構造をあらゆる場合に適用しようとした考え方に画期的な改変を余儀なくされた。

このような規則正しい内部構造をもっている高分子単結晶としてはじめて発見されたのはポリエチレンであったが、これについてポリオキシメチレン、ナイロン、ポリプロピレン、4-メチルペ

ンテン-1なども単結晶を作る性質があることが判明した。

高分子の折り畳まれている構造はたとえばネッキングのような異常な力学的挙動を説明するうえで有力な手がかりになったばかりでなく、結晶構造の解析においてもきわめて直接的な知見を与えてくれる。つまり結晶の単位胞の6個のパラメータのうち、(h, k, o)の回折像から分子軸をc軸とした場合、a軸、b軸の長さおよび角度γを直ちに計測できる。われわれはポリエチレンオキサイドの単結晶を作りこのような電子回折の実験を行なって容易にa軸、b軸の長さおよび角度γの値を測定したが、これらの値はX線から求められた値とよい一致を示した。

しかしこのような実験を行なうには次のような問題がある。電子線の照射によって一般に高分子試料は昇華、溶融、分解などの変化を起こすことはよく知られている。このような変化は試料に入射した電子線の一部が熱となって試料の温度を上昇させることが原因とされているが、これを避けるためには加速電圧を上げるかあるいは試料を冷却して温度上昇を防ぐ方法が講じられている。試料冷却には液体窒素やドライアイスなどよい伝導によって冷却するのが普通である。本庄氏らは試料冷却の方法によってバロニア細胞膜の回折像を撮影することに成功している。

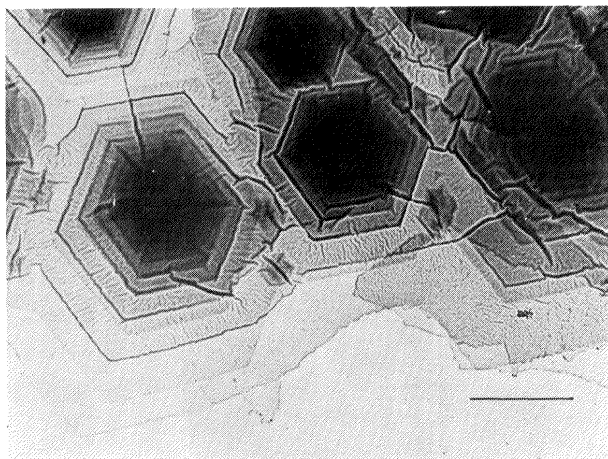
われわれの実験室においてもHU-11形電子顕微鏡に同機の付属装置であるHC-2形試料冷却装置をとりつけて撮影に成功した例が2, 3あるのでこれについて紹介する。

* 鐘ヶ淵紡績株式会社 総合研究所物理研究室

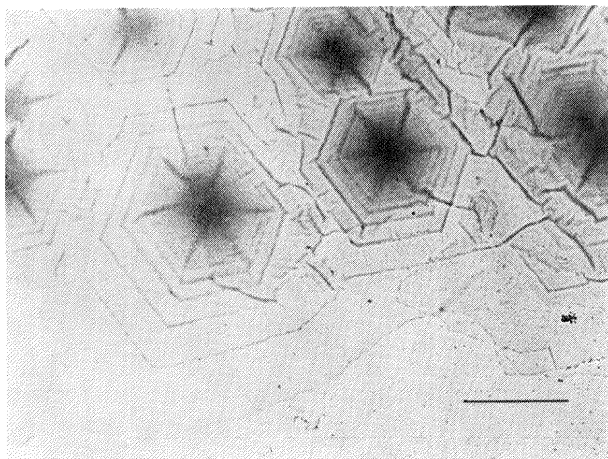
撮 影 例

(その一) ポリオキシメチレン単結晶は電子線の照射によってきわめて短時間のうちに分解、昇華してしまうものの適例である。この様子は第1図 a, および b からわかるように、重層化を伴っている結晶のらせん状生長の中心部は速かに昇華、消失してコントラストを失って行く状態がわかる。そこでこのような結晶の Moiré 模様を加速電圧 100 kV において撮影するには試料の冷却が必要になった。冷却装置を用いない場合は試料に対する照射角度を小さくし、第2コンデンサレンズの可動絞りの孔径の小さなものを選ぶなどの方法を講じて撮影したが、Moiré 模様は直ちに消失してとらえることは不可能であった。

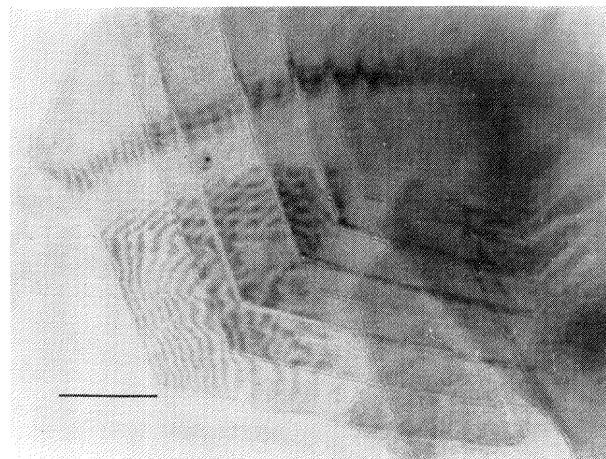
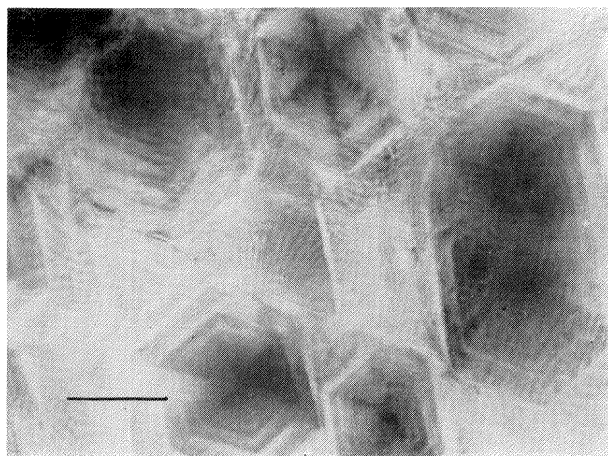
第2図は試料冷却装置を取り付けて撮影したポリオキシメチレン単結晶の Moiré 模様である。



第1図 (a) 常温で観察したときのポリオキシメチレン単結晶 (電子線に対して新鮮なもの)



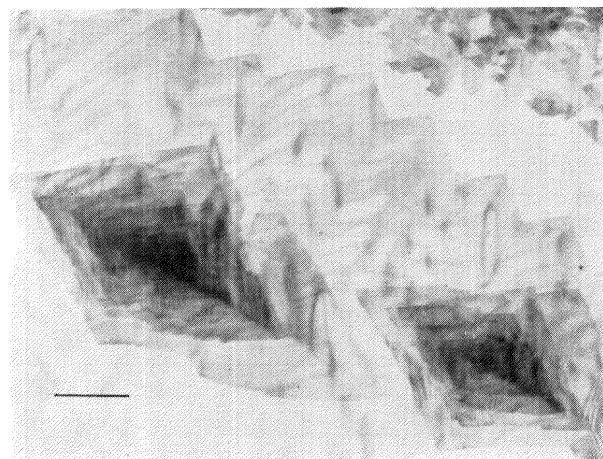
第1図 (b) (a) と同一視野であるが、電子線に約30秒間照射され、ほとんど分解、昇華したもの



第2図 (b) 試料冷却装置に液体窒素を入れ、撮影したポリオキシメチレン単結晶のモアレ (Moiré) 模様

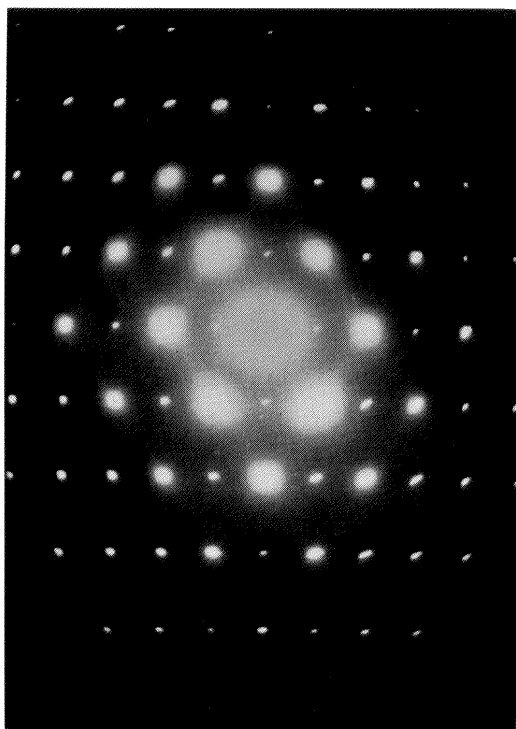
(その二) ポリエチレン単結晶の電子回折像を撮影することは 100 kV の加速電圧で常温においてもさほど困難なことではない。しかしポリエチレンは放射線あるいは電子線の照射によって分子間に架橋反応が行なわれるために、結晶の内部構造は変化をうけ回折像は、結果においてポリオキシメチレンの場合と同様に漸次消失して行く。この結晶の Moiré 模様もこのような理由から電子線に対して新鮮な試料を観察しなければならないが、常温においてはきわめて速やかに消失してゆくのが観察される。試料冷却装置を用いるとピント合わせに少し時間がかかっても第3図 (a) (b) のように Moiré 模様を撮影することができる。

前文で述べたように加速電圧を上げることは高分子結晶の研究に対し必要なことではあるが、経済的ないし設置条件などの点を考えれば、試料冷却の方法ははるかに安価であり、コンパクトであるということができる。



第3図 (a) 試料冷却装置に液体窒素を入れ撮影したポリエチレン単結晶のモアレ (Moiré) 模様

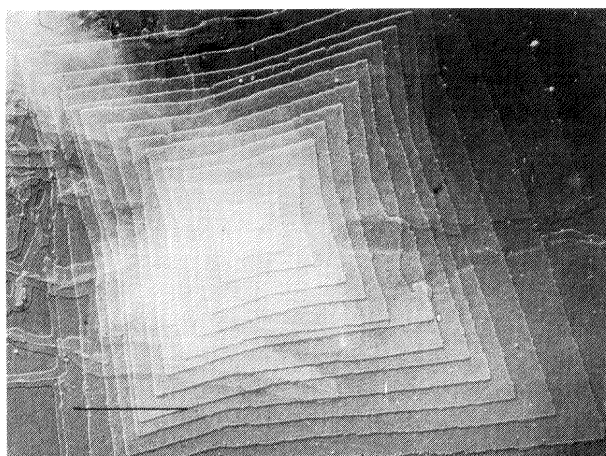
第2図 (a)



第3図 (b) ポリエチレン単結晶の電子回折像

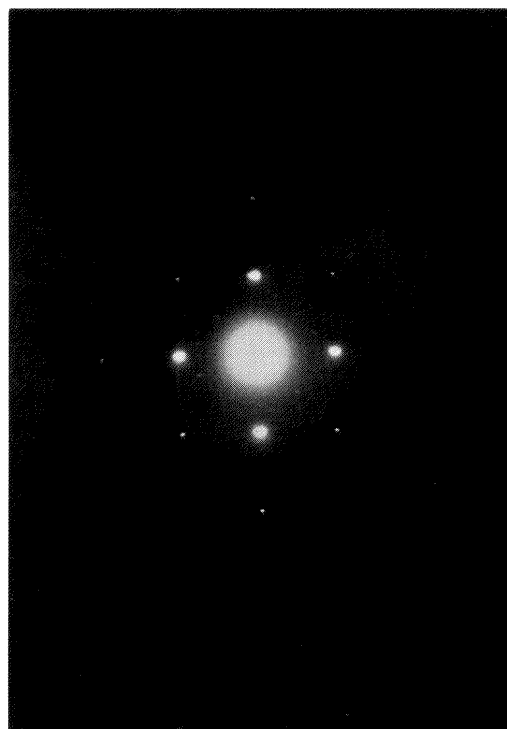


第3図 (c)

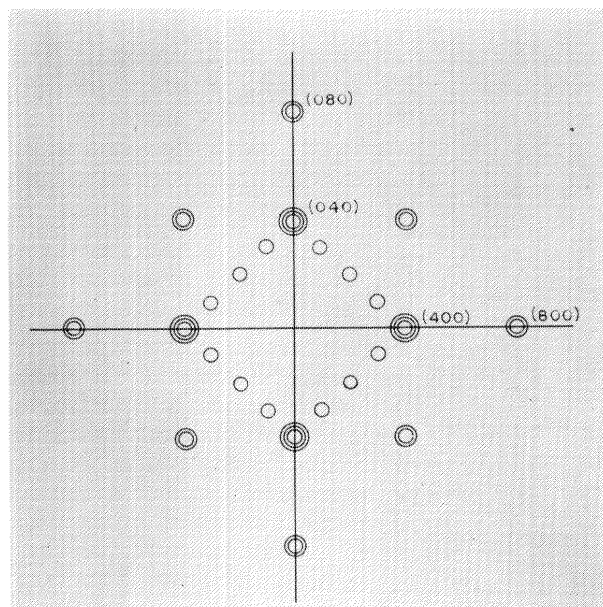


第4図 ポリエチレンオキサライドの単結晶

(その三) ポリエチレンオキサライド (ポリエチレングリコールまたはポリオキシエチレン) の単結晶はわれわれによってはじめて作られ、電子回折に成功したものである。この単結晶は第4図のように正方形の板状晶である。この物質の融点は65°Cで熱に対して弱い。常温においては、電子回折像は20~30秒で消失し、また(800), (080)の8次の干渉点は現われない。試料冷却装置を用いて回折実験を行なった結果は第5図(a), (b)のようにより高次の8次ないしは12次の干渉点まで撮影することができた。このことは冷却により分子の熱振動が抑制された結果現われたものと思われる。



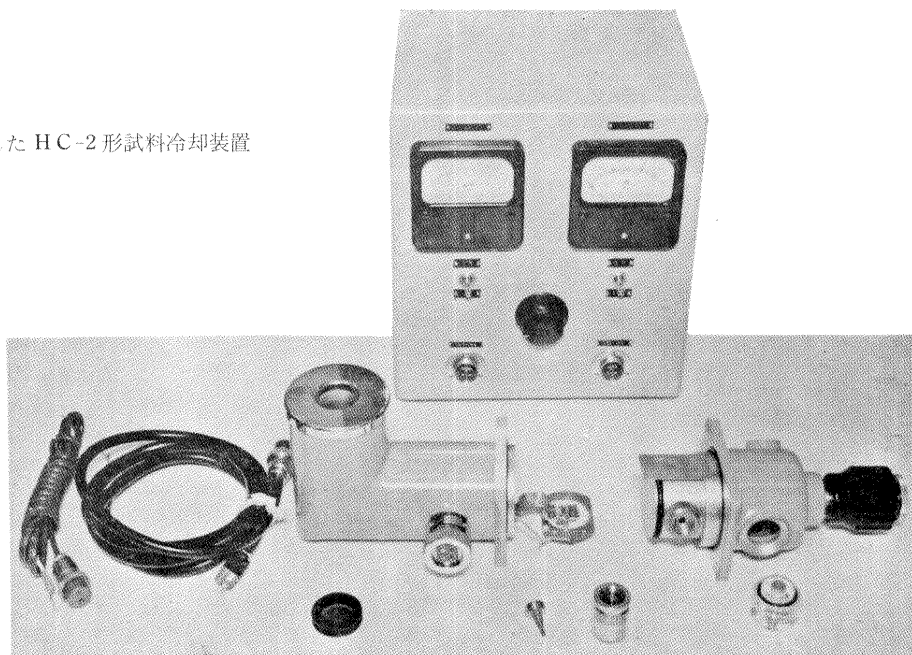
第5図 (a) ポリエチレンオキサライド単結晶の電子回折像



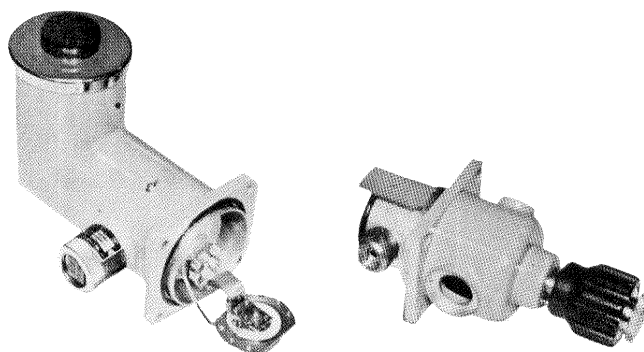
第5図 (b) ポリエチレンオキサライド単結晶の電子回折像の模式図

(このように指数付けを行なって $a \approx b = 18.6 + 1 \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$ であることが計測された。)

第6図 この実験に使用した HC-2 形試料冷却装置



HC-2 形 試 料 冷 却 装 置



HC-2 形 冷却装置主要部分

電子スピン共鳴における信号・雑音比の改善

—— 日立 100 k cps 変 調 装 置 の 概 要 ——

岡 部 哲 夫* 山 口 光 太 郎**

不対電子の磁気回転エネルギー単位間の遷移を検出する電子スピン共鳴吸収は、新しい分光計として電波分光や物性物理・化学その他の分野で広く用いられており、その性能はますます高感度・高分解能化していくようである。

すでに発表された論文⁽¹⁾では、電子スピン共鳴における検出感度の問題を検波器と検波方式に大別して考察しており、鉱石検波器による直接検波方式の信号・雑音比については次のように論じている。

(1) 鉱石検波器・検波特性

自乗検波領域で使うこと。この領域ではマイクロ波のパワーは大きい方がよい。勿論、試料の緩和時間が関係するので試料によってパワーの最適量が異なる。

(2) 鉱石検波器の雑音

鉱石検波器はマイクロ波の入射によって

$$P_N = \left(\frac{\alpha I_0^2}{f} + 1 \right) k T \Delta f$$

* 日立製作所那珂工場

** 日立製作所小金井分室

なる形の雑音が発生する。

α : 検波器の定数 I_0 : 検波電流 f : 変調電流 k : ボルツマン定数 T : 動作温度 Δf : 帯域幅

ここで第1項はフリッカー雑音、第2項は熱雑音である。したがってこの雑音 P_N を減らすには $\frac{\alpha I_0^2}{f} \ll 1$ になるようにし、しかる後、検波器の動作温度 T を下げるのがよいとしている。 $\frac{\alpha I_0^2}{f} \ll 1$ の場合の検出感度は、 $Q_0 = 5,000$, $\Delta f = 0.1 \text{ sec}^{-1}$, $T = 300^\circ\text{K}$, $f = 1,000 \text{ cps}$, $P_0 = 0.1 \text{ W}$ の条件の下では、 $5 \times 10^9 \text{ spins} \cdot \Delta H$ であることが計算されている。

われわれは以上の結果から、 f すなわち磁界変調周波数を高くとることによって、より大きな信号・雑音比を得ることを試みた。まづ変調周波数、磁場換算値、予想感度について計算した。これを第1表に掲げる。

ただし $Q_L = 6,000$, $\Delta f = 1 \text{ sec}^{-1}$, $T = 300^\circ\text{K}$, $P_0 = 0.01 \text{ W}$ で X band の場合である。信号・雑音比の改善の目的は分解能向上をも兼ねていたため、30ミリガウス以上の線幅を持つ吸収線が測定できるよう 100 K cps を採用した。このときの予想される検出感度は $6 \times 10^{10} \text{ spins} \cdot \Delta H$ である。この実験で最も留意したことは

- (1) 100 K cps flux を空胴内に効率よく入れること。
- (2) 100 K cps flux を試料位置で大きくうること。

の2点で、結局 100 K cps flux の表皮効果と渦電流効果をいかに解決するかが問題になった。高周波の表皮効果は

$$\delta = \sqrt{\frac{\lambda \rho}{120\pi^2 \mu}}$$

λ : 高周波の波長 ρ : 材質の抵抗 μ : 材質の透磁率

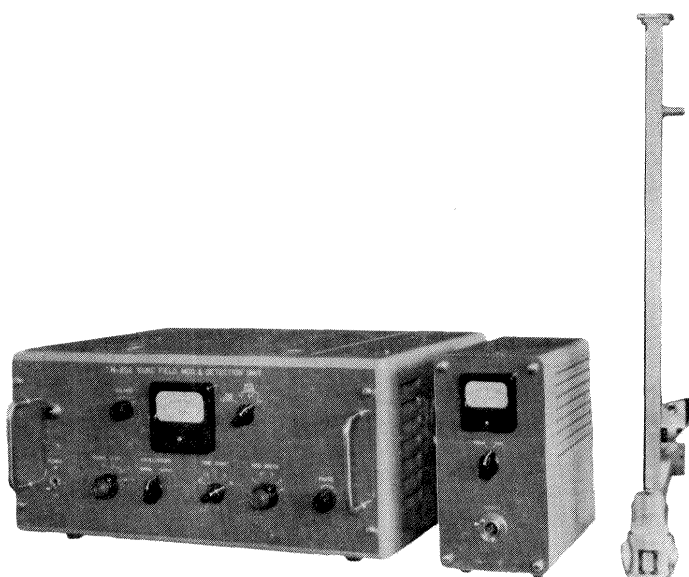
で表わされ、材質が銅の場合は、100 K cps で 0.22 mm である。したがって空洞壁の外周に変調コイルを巻いて、100 K cps flux を効率よく空洞内に入れるためには空洞壁を 0.2 mm 以下にする必要がある。100 K cps 変調コイルを空洞内に納める方法もあるが⁽²⁾、空洞共振器のQ値が落ちるので感度も低下し、第1表の予想値の $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{6}$ になるようである。

渦電流効果については空洞壁の適当な場所にスリットを設けて過電流を切る方法を用いた。この場合、渦電流を完全に切らないと 100 K cps flux による過電流損失のために空洞壁が熱せられ、空洞の温度が 50~60℃ に達することがある。

われわれの実験に供した装置の概要は次のとおりである。

第1表 Xバンドにおける磁場変調周波数と検出感度の関係。磁場換算値とは変調周波数を共振条件 $\omega = \alpha H$ によって磁場の強さに換算したもの。ある変調周波数においては、その磁場換算値以上の線幅を持つ吸収線を観測すると、fast passage の条件になって吸収線に side band が現われる。

変調周波数 (cps)	磁 場 換 算 値 (gauss)	検 出 感 度 (spins/JH)
40	1.36×10^{-5}	3.0×10^{12} (実測値)
4×10^2	1.36×10^{-4}	9.5×10^{11} (予想値)
10^4	3.4×10^{-3}	1.9×10^{11} (予想値)
10^5	3.4×10^{-2}	6.0×10^{10} (予想値)
10^6	3.4×10^{-1}	1.9×10^{10} (予想値)



第1図 日立 100 K cps 変調ユニット

仕 様

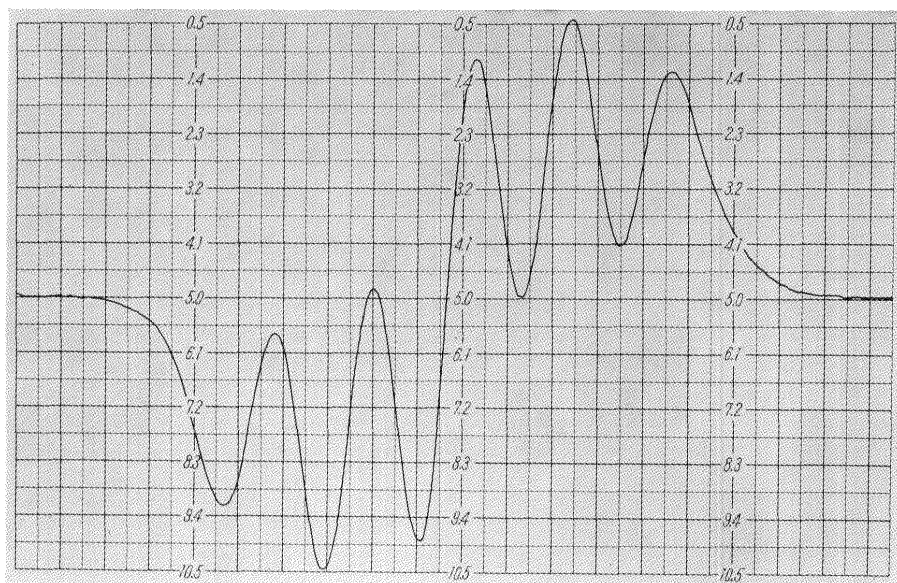
1. 変 調 周 波 数	103 K cps
2. 変 調 出 力	8.5 Watt
3. 検 波 時 定 数	$10^{-3} \sim 10$ sec
4. 位 相 可 変 量	180°
5. 空洞共振モード	円形 TE10
6. 検 出 感 度	8×10^{10} spins·JH

構 成

1. 100 K cps 変調並検波増幅器	1
2. 前置増幅器	1
3. 100 K cps 変調用空洞	1

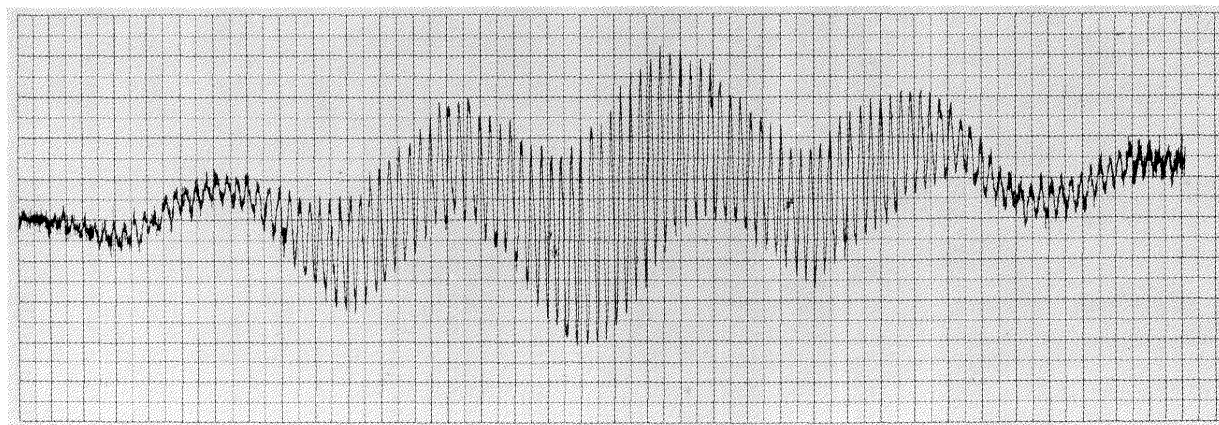
高 感 度 性

DPPH のベンゼン溶液を 100 K cps 変調装置により観測したものを第2図に示す。検出感度は 8×10^{10} spins·JH であることがわかり、100 K cps 変調装置としては最高のものであると思われる。



高分解能性

脱酸した DPPH のテトラヒドロフラン溶液を 100 K cps 変調装置により測定したものを第3図に示す。第2図における DPPH の超微細構造がベンゼン核の水素によってさらに分裂を起こしているものであるが、このような吸収信号を検出するには磁界安定度、磁界均一度および発振周波数の安定度が測定時間(30分~1時間)内で、 1×10^{-5} 以上に保たれることを必要とする。



第3図 DPPH テトラヒドロ
フラン溶液の電子スピン共鳴
(Xバンド)

磁界変調 100 K cps 0.01 gauss
磁界掃引 50 gauss 30 min.

特 長

1. 日立 MPU-3 形電子スピン共鳴分析計に何等の改変をも施さずことなく使用できる。また、単体としても吸収信号の測定ができる。
2. 8×10^{10} spins $\cdot$ JH というきわめて高い検出感度を有する。
3. 30 ミリガウス以上の半値幅を持つ吸収線が測定でき、きわめて分解能が高い。100 K cps 変調磁界を 8 ガウスから 0.02 ガウスまで連続して変えられる。したがって 30 ミリガウスの半値幅を持つ吸収線に対しても modulation broadening を起こさない。
4. 100 K cps 変調用空胴の Q 値がきわめて高く、温度可変、紫

外線照射などの操作が容易に行なえる。

5. 関連特許(申請中)

1. 空胴共振器
2. 磁界変調回路

参 考 文 献

- 1) G. Feher Bell. Sys. Tech. Jour. **36** 449 1957
- 2) D.J.E. Ingram Free Radicals as Studied by ESR. 1958

FIS-1 形 日 立 遠 赤 外 分 光 光 度 計

岩 橋 勲* 松 本 孝 一* 稲 葉 雅 夫*

プリズムを用いた赤外分光光度計はすでに広く普及し、我社においても EPI-2 形および EPI-S 形赤外分光光度計が広く需要に当たっている。これらに用いられているプリズムは、普通一般に用いられる NaCl プリズムで $1 \mu \sim 15 \mu$ の波長領域をカバーし、これを補うものとして、短波長側の分解能を高めるために LiF ($1 \sim 6 \mu$) および CaF_2 ($1 \sim 9 \mu$) プリズムがまた波長領域を広げるために KBr ($1 \sim 25 \mu$) プリズムが用いられている。通常これらのプリズムによって測定される 25μ までが普通赤外領域と呼ばれ、 25μ 以上、光として観測可能な $2 \sim 3 \text{ mm}$ 程度までの波長領域が遠赤外領域と呼ばれている。

遠赤外領域の研究は、1900 年 前後から始められており、各地の大学研究所などですでに自製の分光器による研究がかなり行なわ

れてきている。これらの研究は、遠赤外領域に現われる軽い分子の回転スペクトルや重い原子を含む分子の振動スペクトルの測定による分子構造の解明、定性分析および化学反応の研究を含みかつまた格子振動の測定、半導体の free carrier の測定、またその浅い不純物準位の測定、超電導体の測定、cyclotron 共鳴吸収の測定、反強磁性共鳴吸収の測定および光学定数の決定など種々の物性研究を含んでいる^{1),2)}。これらの研究は装置の発展とともにさらに進歩発展することが期待される。

これまでに用いられてきている遠赤外分光器は³⁾⁻²³⁾ そのほとんどが自製のものであり、その測光方式はいづれもすべて単光束で測定に不便なものが多い。

遠赤外分光器は従来のプリズム赤外分光器にくらべて困難な点

* 日立製作所那珂工場

が多くなるが、それらは

- 1) 波長が長くなればなるほど、光源の放射強度が著しく小さくなっていくこと。
- 2) 分散子として回折格子が使用されるため* 所要の波長の光に対して放射強度の大きい短波長の高次の光が重なってくる。
- 3) したがって、不要な高次の光を除くためにはフィルタが必要となるがスペクトル純度を上げるためには数種のフィルタを使用せねばならず一方多くのフィルタを用いることはどうしても所要の光の強度低下をきたす。
- 4) 遠赤外領域では水蒸気の吸収が非常に強く現われるので、水蒸気の除去を考慮せねばならない。
- 5) 回折格子は1枚で広い波長領域をカバーできないため、かなりの波長範囲を測定するための分光器としては数枚の回折格子が必要となる。

FIS-1形遠赤外分光光度計は波数領域 500 cm^{-1} ($20\text{ }\mu$) $\sim 60\text{ cm}^{-1}$ ($157\text{ }\mu$) をカバーする複光束かつ測光法として光学的零位法を採用せる完全自動式自記遠赤外分光光度計である。

上記の難点は、光源としてグローバと高圧水銀灯の併用、効率が高く、明るい光学系の設計、きわめて効率の高いフィルタリング方式の採用、水蒸気の除去に対する真空方式の採用および巧妙なる制御系の採用により十分克服している。

この分光光度計は次のような特長を持っている。

- 1) 複光束、光学的零位法を採用した遠赤外分光光度計として世界で最初の試みであること。
- 2) 水蒸気の除去法として真空方式を採用していること。
- 3) 光源として炭化珪素棒（グローバ）と高圧水銀灯の2種類を交換使用しエネルギー効果を高めていること。
- 4) 3種類の回折格子、6種類のレストストラーレンフィルタ、透過フィルタおよび100%線調整用トリマー位置をすべて自動的に所要の波数領域で交換しかつストリットプログラムを自動制御する制御装置を有すること。
- 5) レストストラーレンフィルタは2個対にして用い、各結晶面への光の入射面を互に直交させて、かつ除去すべき短波長光に対して偏光角（ブリュースター角）で入射せしめる立体的光学系を採用しフィルタリングの効果を著しく高めていること。
- 6) 回折格子の切り替えによる波数の切替部は波数が互に相重なるように設計してあるため記録には断点が生ぜず、連続記録が得られること。
- 7) 試料室内（試料側光束内）に光束焦点をおき、種々の測定に便するようにしてあること。
- 8) スリット幅はプログラムにしたがって自動開閉できかつ手動によっても開閉できること。
- 9) 回折格子および各種フィルタの交換による透過率100%線の各波数領域による差異は試料側光束中にそう入せる櫛形絞り（トリマー）を出し入れすることにより自動的に補償できること。
- 10) 単光束増幅器および時定数変換器をも併属しているため単光束としての測定およびエネルギー曲線の測定が可能であること。
- 11) タイマー機構の採用により任意の波数領域を自動測定することができること。
- 12) 波数に対して、各種の要素（回折格子、フィルタなど）が自動的に対応するようになっているため操作はきわめて簡単で確実であること。
- 13) 装置が堅牢でかつコンパクトであること。

* : $50\text{ }\mu$ 程度までの領域では CsI, CsBr などのプリズムが使用できるが、これらは湿度に弱い、得難いなどの理由により通常回折格子が広く用いられている。

標準仕様は次のとおりである。

標準仕様

- a) 形 式 ; FIS-1 形

- b) 波 数 領 域 ; 500 cm^{-1} ($20\text{ }\mu$) $\sim 60\text{ cm}^{-1}$ ($157\text{ }\mu$)
- c) 測 光 方 式 ; 複光束, 単光路, 光学的零位法
(単光束による測光記録も可能)
- d) フィルタ方式 ; レストストラーレンフィルタ入射面クロス方式,
透過フィルタおよび粗面反射フィルタの併用
- e) 分 光 方 式 ; 回折格子による単分光式
- f) 回 折 格 子 ; 有効面積 $64\times 64\text{ (mm}^2\text{)}$
ブレース角 $26^{\circ}45'$
 30 l/mm , 20 l/mm および 8 l/mm 各1次使用
- g) 記 録 計 ; スプロケット平面移動式
(単光束の場合は電子管式自動平衡記録計)
- h) 記 録 用 紙 ; 透過率目盛 $1.4\text{ mm/1\%}$
等波数目盛 1.5 mm/1 cm^{-1}
 $\times 2$ (3 mm/1 cm^{-1})
 $\times \frac{1}{2}$ (0.75 mm/1 cm^{-1})
手動切替により可変
- i) 光 源 ; 炭化珪素棒 ($500\sim 80\text{ cm}^{-1}$)
高圧水銀灯 ($80\sim 60\text{ cm}^{-1}$)
- j) 検 知 器 ; ゴーレイニュウマチックセル (ダイヤモンド窓付)
- k) 真 空 度 ; 全光学系排気, 真空度約 10^{-2} mmHg
- l) 駆 動 方 式 ; 全波数領域自動駆動
回折格子, レストストラーレンおよび透過フィルタ自動切替, スリットプログラム自動制御または手動によっても可変, タイマー機構により任意波数区間自動記録可能
- m) コリメータ ; 20° 軸外し拋物面鏡
 $f=300\text{ mm}$, F/5
- n) 記 録 速 度 ; $0.027\text{ cm}^{-1}/\text{min}\sim 14\text{ cm}^{-1}/\text{min}$ まで
10段手動切替可能
- o) ペン応答速度 ; 機構の手動切替によりフルスケール 15 $\sim$ 60 sec 3段変換可能
(単光束の場合時定数6段可変 5 $\sim$ 50 sec)
- p) 波数域別仕様 ;

波 数 範 囲	回折格子	レスト ストラー レン	透過フィルタ	粗面反射鏡	光 源
$500\sim 400\text{ cm}^{-1}$	30 l/mm	LiF	—	2枚の800メッシュ粗面反射鏡	グローバ
$400\sim 260\text{ cm}^{-1}$	"	NaF	—	"	"
$267.5\sim 193\text{ cm}^{-1}$	20 l/mm	BaF ₂	(BeO+ZnO) Powder filter	"	"
$193\sim 142.5\text{ cm}^{-1}$	"	KCl	Quartz Plate	"	"
$142.5\sim 117.5\text{ cm}^{-1}$	"	KB ₇	(LiF+SrF ₂) Powder Filter	"	"
$125\sim 80\text{ cm}^{-1}$	8 l/mm	TlCl	Quartz plate +Sooted Polyethylene	"	Hg 灯
$80\sim 60\text{ cm}^{-1}$	"	"	" +(BeO+ZnO +NaF+KCl) Powder filter	"	"

- q) 大 き さ ; 幅 120 cm $\times$ 奥行 80 cm $\times$ 高さ 120 cm
- r) 重 量 ; 約 800 kg
- s) 所 要 電 力 ; A.C. 100 V , $50/60\text{ }\sim$, 約 800 W
- t) 性 能 ;
- i) 波 数 領 域 ; $500\text{ cm}^{-1}\sim 60\text{ cm}^{-1}$ 等波数記録
- ii) 分 解 能 ; 0.5 cm^{-1}
- iii) 波 数 精 度 ; $\pm 0.5\text{ cm}^{-1}$
- iv) 再 現 性 ; 波 数 $\pm 0.5\text{ cm}^{-1}$
透過度 $\pm 1\%$

第1図にこの分光光度計の正面外観を示す。第2図に分光器上面を示す。この装置は分光器底板から上部をウォームとウォームギヤーにより約45°持ち上げることができる構造になっており駆動部の調整が容易に行なえる。持ち上げた状態を第3図に示す。

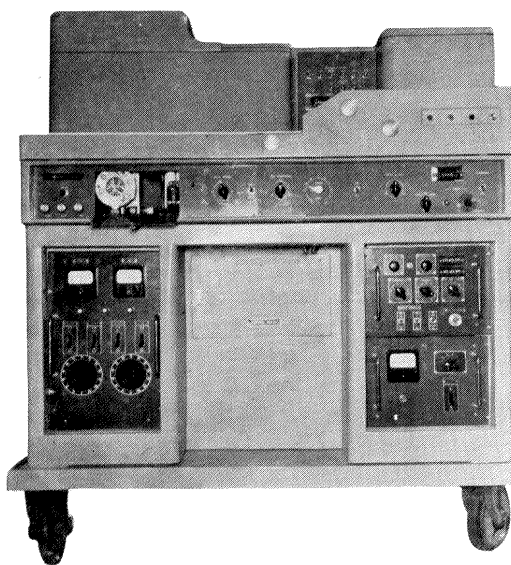
遠赤外領域では大気中の水蒸気の吸収が非常に妨害となりこれを除去せねばならないことは前述のとおりであるが一方全波数領域にわたって吸収を示すために分光器の性能を検討する上において最も便利に利用されている。第4～6図はこの分光光度計で、複光束で測定した水蒸気の吸収を示す。試料はポリエチレン窓を持つ10cm ガスセルに1気圧の大気を入れたものを試料側光束にそう入し、標準側光束は同じ厚さのポリエチレン板によって補償した。この領域の水蒸気の吸収を複光束分光器で採取したのはこれが最初のものと思われる。

第7および第8図に波数スケールを2倍に拡大した分解能データを示す。水蒸気の吸収波数^{24)~26),10)}はRandall などによって計算および測定が行なわれているが、チャート上に示した波数はBenedict²⁶⁾などの計算式によるものであり現在これが一番正確なものといわれている。

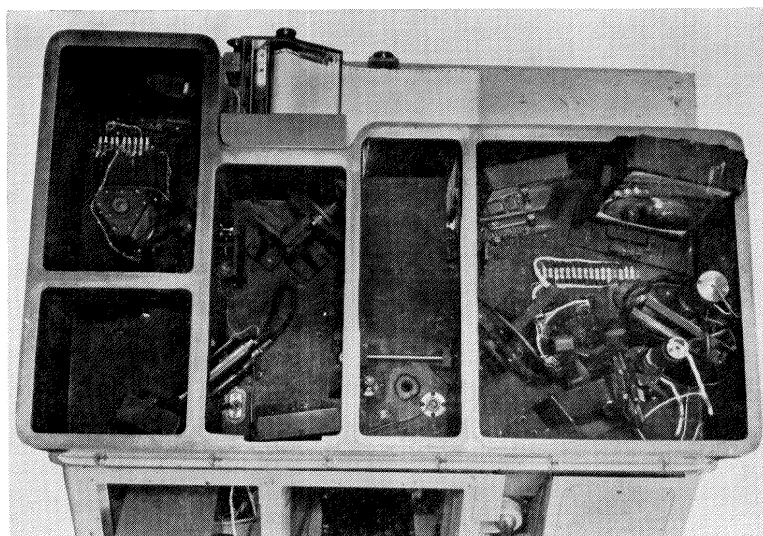
第8図の100 cm⁻¹ 近辺の吸収から0.5 cm⁻¹は十分分離し得ることを示している。

第9図に200 cm⁻¹ 近辺の100% line とテフロン[®]の吸収を示す。

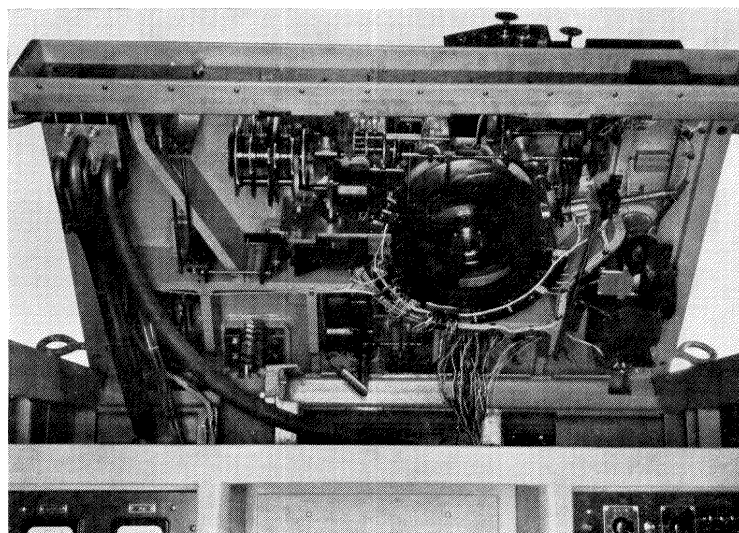
用いたテフロンは厚さが0.2 mm、日本バルカー製のものである。



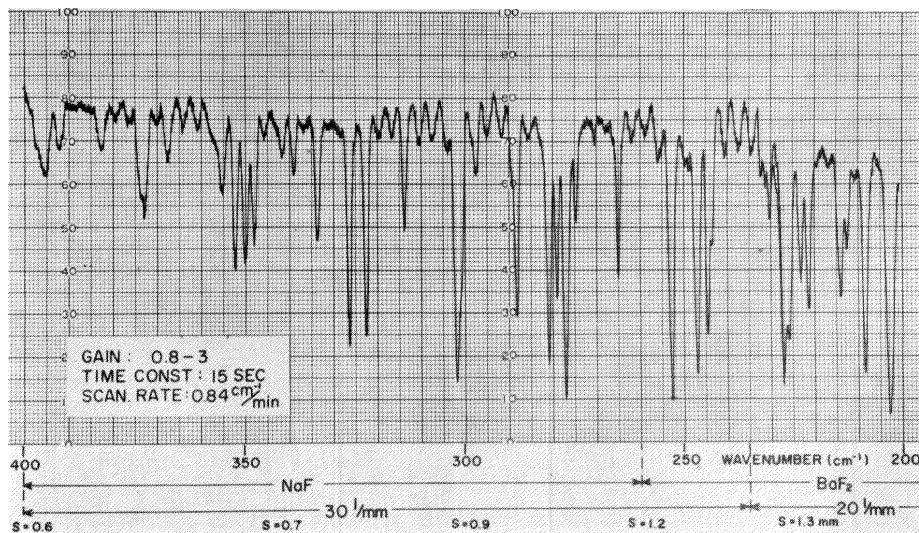
第1図



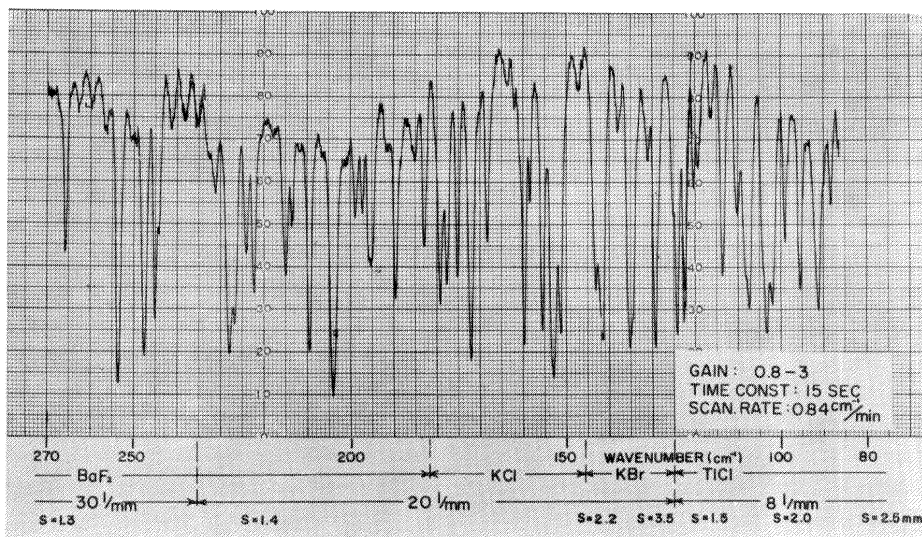
第2図



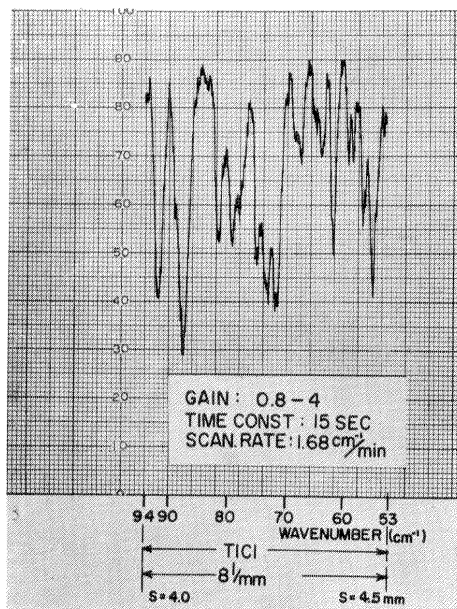
第3図



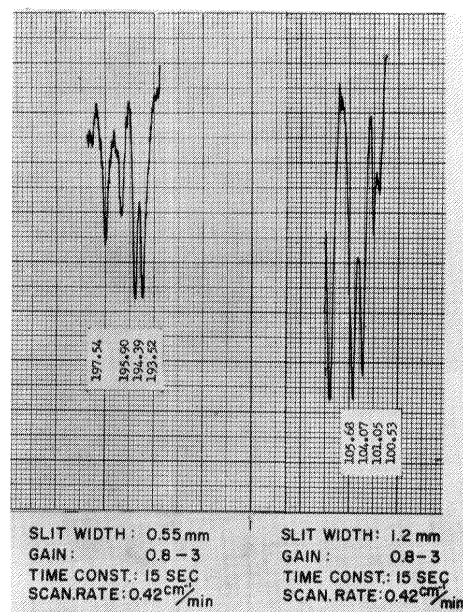
第4図



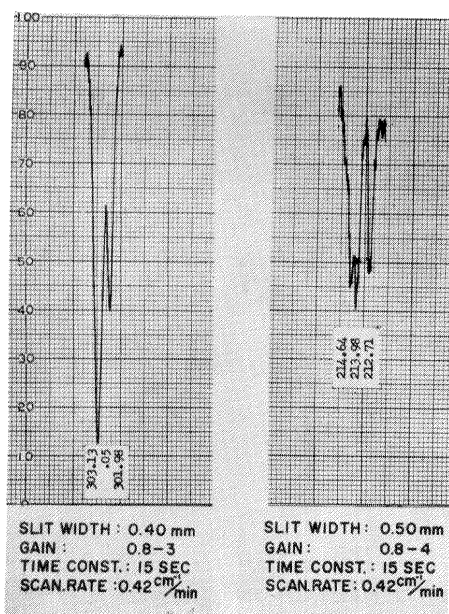
第5図



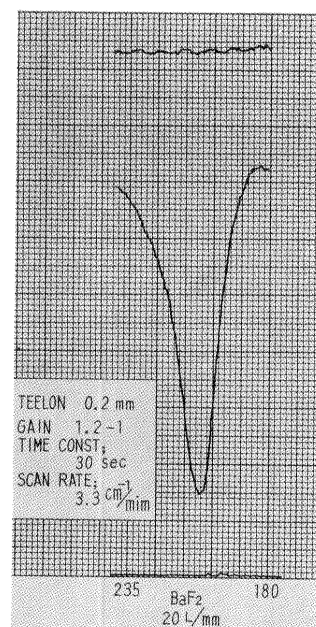
第6図



第8図



第7図



第9図

参 考 文 献

- (1) 吉永 弘他; 赤外線吸収スペクトル理論と応用第11集 (1960) 南江堂
- (2) 宮沢辰雄; 分光研究 **10** No. 3 131 (1962)
- (3) H. M. Randall & F. A. Firestone; Rev. Sci. Instr. **9** 404 (1938)
- (4) H. M. Randall; Rev. Mod. Phys., **10** 72 (1938)
- (5) C. Y. Liang, et. al.; J. Chem. Phys., **25** 543 (1956)
- (6) T. K. McCubbin; J. Opt. Soc. Amer. **40** 537 (1950)
- (7) T. K. McCubbin, Jr & W. M. Sinton; ibid, **42** 113 (1952)
- (8) R. A. Oetjen et. al.; ibid, **42** 559 (1952)
- (9) C. R. Bohn et. al.; J. Chem. Phys., **21** 719 (1953)
- (10) L. Genzel & W. Eckhardt; Z. Phys., **139** 578 (1954)
- (11) L. Genzel & W. Eckhardt; ibid, **144** 311 (1956)
- (12) A. Hadni; Rev. d'Opt. **33** 576 (1954)
- (13) R. C. Lord & T. K. McCubbin, Jr; J. Opt. Soc. Amer., **47** 689 (1957)
- (14) N. G. Yaroslavski et. al.; Optics & Spectroscopy, **1** 507 (1956)
- (15) N. G. Yaroslavski & A. E. Stanevich; ibid, **5** 348 (1958)
ibid, **6** 521 (1959)
- (16) H. Yoshinaga, et. al.; J. Opt. Soc. Amer., **48** 315 (1958)
- (17) M. Sergent; Rev. d'Opt., **37** 552 (1958)
- (18) L. Genzel, et. al.; Z. Phys., **154** 1 (1959)
- (19) L. A. Duncanson, et. al.; Spectrochimica Acta., **15** 64 (1959)
- (20) E. K. Plyler & N. Acquista; J. Res. Nat. Bur. Stand., **56** 149 (1956)
- (21) E. K. Plyler & L. R. Blaine; ibid, **60** 55 (1958)
- (22) D. W. Robinson; J. Opt. Soc. Amer., **49** 966 (1959)
- (23) A. Hadni; J. Phys. Rad., **17** 77 (1956)
- (24) H. M. Randall, et. al.; Phys. Rev. **52** 160 (1937)
- (25) H. M. Randall, et. al.; Phys. Rev. **56** 982 (1939)
- (26) W. S. Benedict, et. al.; J. Research N.B.S **49** 91 (1952)

水素焰イオン化検出器による測定例 (I)

中 村 享* 吉原 桃八*

KGL-2A 形日立ガスクロマトグラフに、水素焰イオン化検出器 (F.I.D.), および毛細管カラムを付属させることはすでに先号で述べた。本号はこの測定例につき述べる。

まず、従来の充填カラムと、毛細管カラムの比較を第1図、第2図に行なった。試料は50℃より150℃までの沸点液体、12種類混合したもので、第1図は充填カラムで測定したもので、カラムはシリコンオイル DC 5,503 m, カラム温度80℃である。チャートによると、ヘプタン、メチルシクロヘキサン、ベンゼンの分離は、あまりよくない。また最後の2つのピークは、それぞれ2つの成分を含んでおり分離しない。分析時間は35分である。第2図は、同じ試料を毛細管カラムで測定したもので、カラムはポリプロピレングリコール 45 m, カラム温度 80℃ である。分析時間は29分であるにもかかわらず、全成分が分離している。これは明らかに毛細管カラムの高分解を示している。

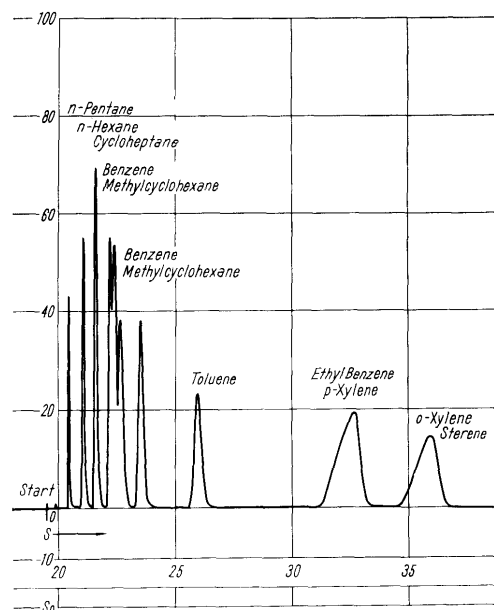
第3図に分解ガスの分析を示す。カラムはスクアラン 90 mで、これを魔法瓶の中に入れ0℃に保った。主成分は $C_1 \sim C_3$ で C_4 , C_5 の微量成分 10 種類ほど検出することができた。

第4図に高級脂肪酸の分析例を示す。 C_{18} の脂肪酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸の分離が見られる。カラムはコハク酸ジエチレングリコールポリエステル、カラム温度 175℃ である。

第5図に、市販ライターオイルの分析例を示す。カラムはポリプロピレングリコール 45 m, カラム温度 50℃ である。

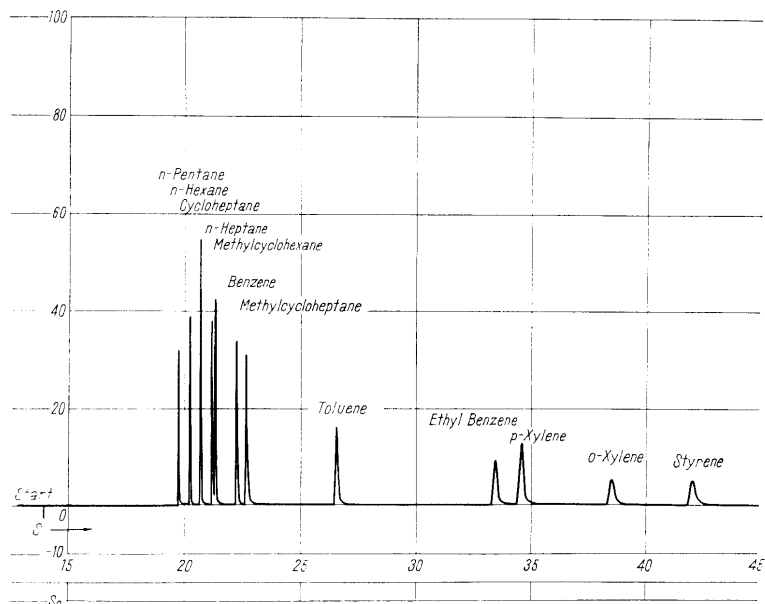
おわりに本分析に際し試料を提供して下さった、京都大学工学部小島先生、名古屋工業試験所越野、今井両先生、名古屋大学工学部石井先生にお礼申し上げます。

* 日立製作所那珂工場

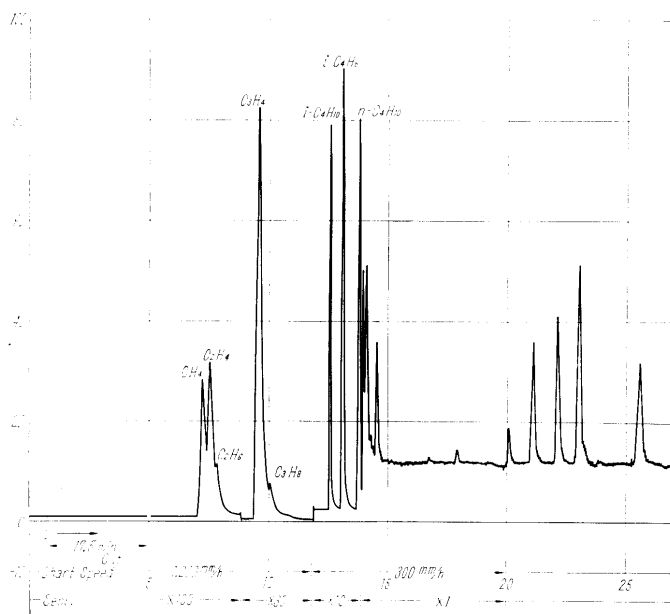


第1図

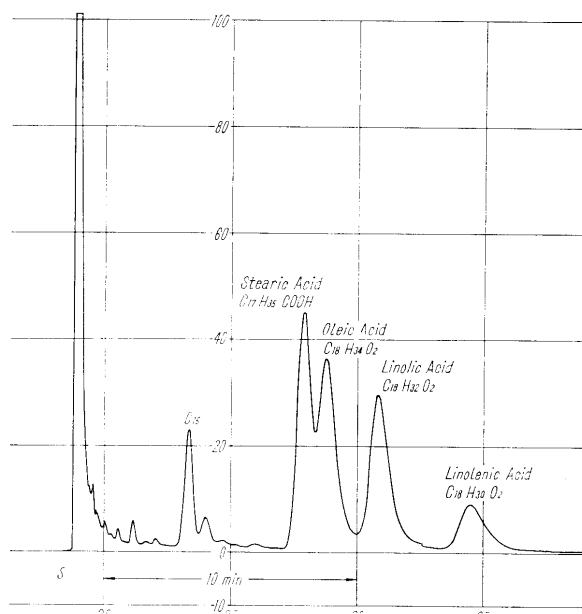
試 料 混合試料 (12種等量混合)
カラム シリコンオイル DC-550 3 m
温 度 80℃



第2図 試料 混合試料 (12種等量混合)
カラム ポリプロピレングリコール 45m
温度 80°C



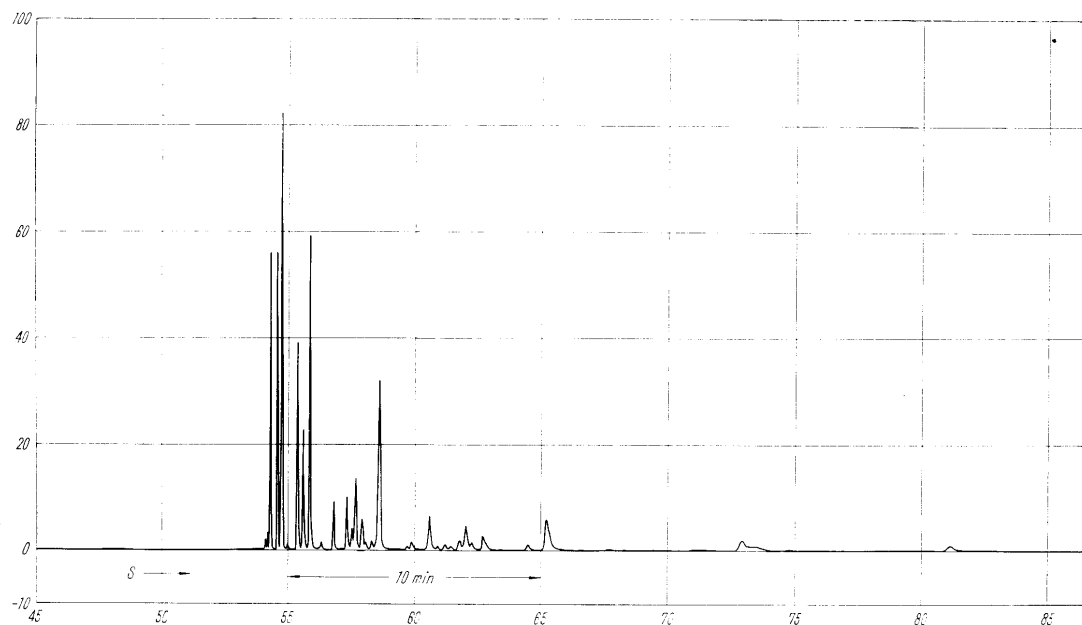
第3図 試料 分解ガス
カラム スクアラノ 90m
温度 0°C



第4図 試料 高級脂肪酸
カラム コハク酸ジエチレングリコールポリエステル 2m
温度 175°C

第5図

試料 市販ライターオイル
カラム ポリプロピレングリ
コール 45m
温度 50°C



株 式 會 社
日 立 製 作 所

本 社	電 話	電 信 略 号
(新 丸 ビ ル) 東京都千代田区丸の内1丁目4番地	東京 (212) 1111 (大代)	トウキョウ」ヒ タ チ
(第3大手町ビル) 東京都千代田区大手町2丁目8番地	東京 (270) 2111 (大代)	トウキョウ」ヒ タ チ
(新大手町ビル) 東京都千代田区大手町2丁目4番地	東京 (211) 1411 (大代)	トウキョウ」ヒ タ チ
営業所 東京, 大阪, 福岡, 名古屋, 札幌, 仙台, 富山, 広島, 高松		

日 製 産 業 株 式 會 社

本 社	東京都千代田区神田司町1丁目17番地 (楠本ビル)	電話東京 (201) 8661 (代), 1601 電信略号 トウキョウ」ニツセイサンギョウ
大 阪 営 業 所	大阪市北区梅ヶ枝町164番地 (宇治電ビル)	電話大阪 (361) 1241 (大代) 電信略号 オウサカ」ニツセイサンギョウ
名 古 屋 営 業 所	名古屋市中村区広井町3丁目98番地 (名古屋ビル)	電話名古屋 (55) 7246 電信略号 ナゴヤニシ」ニツセイサンギョウ
九 州 営 業 所	福岡市天神町58番地 (天神ビル日立製作所内)	電話福岡 (75) 2936 (代) 電信略号 フクオカ」ニツセイサンギョウ
広 島 営 業 所	広島市紙屋町8番地 (広電ビル)	電話広島 (2) 4511 (代) 電信略号 ヒロシマ」ヒロニツセイ
仙 台 販 売 所	仙台市東四番丁51番地 (日産生命館日立製作所内)	電話仙台 (3) 2324, 8432, 8433 電信略号 センダイ」ニツセイサンギョウ
札 幌 販 売 所	札幌市北二条西4丁目1番地 (三井ビル日立製作所分室内)	電話札幌 (4) 5674, 4319, 4469 電信略号 サツポロ」ヒタチキヅケ」ニツセイ
富 山 出 張 所	富山市新桜町35番地の2 (太陽生命ビル)	電話富山 (2) 3721 (代) 電信略号 トヤマ」トヤマヒタチキヅケ」 ニツセイサンギョウ
四 国 出 張 所	高松市寿町1丁目4番地の2 (日立製作所内)	電話高松 (2) 3721 (代) 電信略号 タカマツ」ニツセイ