

THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

October
1967
Vol. 10
No. 5

■高解像度電子顕微鏡によるChrysotile Asbestos の格子像

——ポイント陰極の応用例——

矢田慶治*

最近、電子顕微鏡の解像度が著しく改善され、特にポイント陰極を用いると、前出の本 S. I. News Vol. 10 No. 4 にも述べたように普通に用いられる軸上照射で、 $2\text{\AA}$ 程度の狭い格子像を撮影できるようになったので、格子像観察法は物性研究に、今後次第に応用されるものと思われる。こゝでは HU-11B にポイント陰極を用いて、chrysotile の結晶構造及び結晶成長機構を解明するために行なった研究¹⁾ の一部を紹介したい。

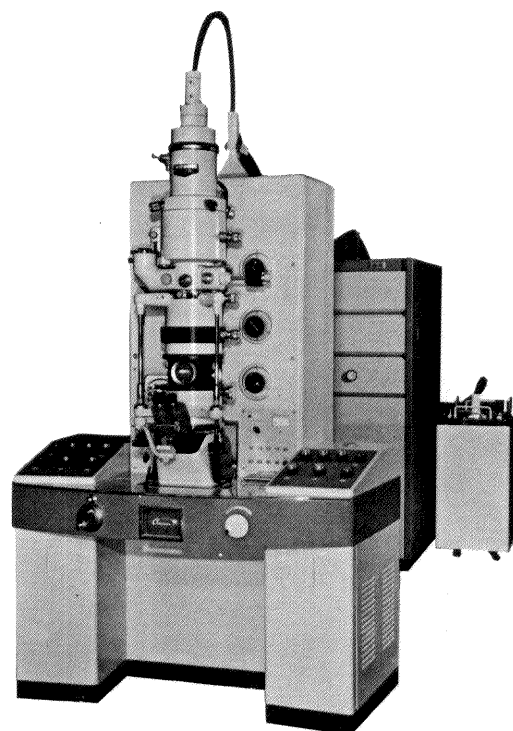


耐熱保温材として我々の身近にある石綿はその約90%がchrysotileと呼ばれる非常に細い繊維状の粘土鉱物である。chrysotileに関する研究は、その結晶構造が1930年にWarrenとBraggによって報告されて以来、多くの研究者によって取上げられて来たが、細部についてはまだ不明の点が多いので普通に行われている繊維軸に直角な方向からの観察だけでなく、繊維軸に平行な方向からの観察も行なった。用いたchrysotileはカナダのJeffrey 鉱山産のものを粉砕精製したものである。それを蒸留水に懸濁し、マイクログリッド上で乾燥して観察した格子像の典型的な例が図1である。こゝで繊維軸は写真の左右の方向で、それに平行に $7.3\text{\AA}$ の縞が、また中央部に $4.5\text{\AA}$ の狭い縞が走り、さらに斜めに $4.6\text{\AA}$ の縞が交叉している。

chrysotileを樹脂に包埋し、ウルトラミクロームを用いて作った切片のうち、繊維が頂度輪切りになっている典型的な例を図2に示す。各繊維の断面に環状の $7.3\text{\AA}$ の格子縞、及び半径方向に $4.5\text{\AA}$ の格子縞がみられる。また中心が $50-80\text{\AA}$ の中空状をなしていることが明瞭に判る。A, Bの結晶は繊維軸が電子線に平行になっていて全周にわたってBragg 反射が起こり、C, D, E の結晶は電子線に対して斜めになっているので或る一方向のみに格子縞が強く現われている。F は中空状を示さない異常な結晶成長を行なったものである。こゝでA, Bの結晶の環状縞は同心円状でなく、螺旋をなしているが、螺旋状の格子縞を示す他の例を見易くように白い点線でトレースして図3に示す。このように多数の切片試料を観察した結果、完全に同心円として閉じた格子縞を示しているものは見出されず、必ず螺旋構造を示すことが明らかになった。これはchrysotileの成長機構を解明する上に、JagodzinskiとKunze²⁾ のモデルを支持する重要な知見である。

在来、chrysotileの格子定数のうち、c 定数を $7.3\text{\AA}$ とする者と、その倍の $14.6\text{\AA}$ とする者があり、確定していなかったが、この問題を格子像中に観察される転位像から考察することができ、今、1枚の余分な格子面がedge転位に入っていて、c 定数がかりに $14.6\text{\AA}$ だとすると、 $7.3\text{\AA}$ の格子縞には2本の余分な縞が必ず見られる筈である。しかし実際には、図3の右の結晶にも見られるように、 $7.3\text{\AA}$ の環状の格子縞内に見られる余分な線は1本だけであることが多い。このことから、c 定数を $7.3\text{\AA}$ と考えた方が妥当であることが判る。極く稀に、図3の右端に2本の点線で示したように2本の余分な格子縞が見られる場合もあるが、これはもともと2枚の格子面が余分に入っている転位と考えればよいことになる。

このように、格子像の観察法をchrysotileに応用し、特にミク



HU-11B形 日立電子顕微鏡

ロームによる切片法を活用して、今まで推測の域を出てなかった転位や成長機構等について明確な知見を得ることができた。

参考文献

- 1). 矢田慶治、東北大学科学計測研究所報告 Vol. 15, P.133 (1966)
- 2). H. Jagodzinski and G. Kunze, Neues Jb. Miner. Mh., P. 137 (1954).

目次

■高解像度電子顕微鏡による、Chrysotile Asbestos の格子像 ——ポイント陰極の応用例—— 矢田慶治	1
■HU-11D形、及びHS-7D形日立電子顕微鏡における、 低加速電圧25KVの効果	上野武夫 3
■RMS-4形 日立質量分析計	泉 栄一、落合英一、中島康雄 6
■RSP-2形 日立ラビッドスキャン分光光度計による、 競争馬の薬物検査	松本武司 8
■アミンのガスクロマトグラフィ	富田功 9
■MPF-2A形日立分光蛍光光度計用 リン光付属装置 とその測定例	大西 靖、嶺岸久子 11

* 東北大学 科学計測研究所

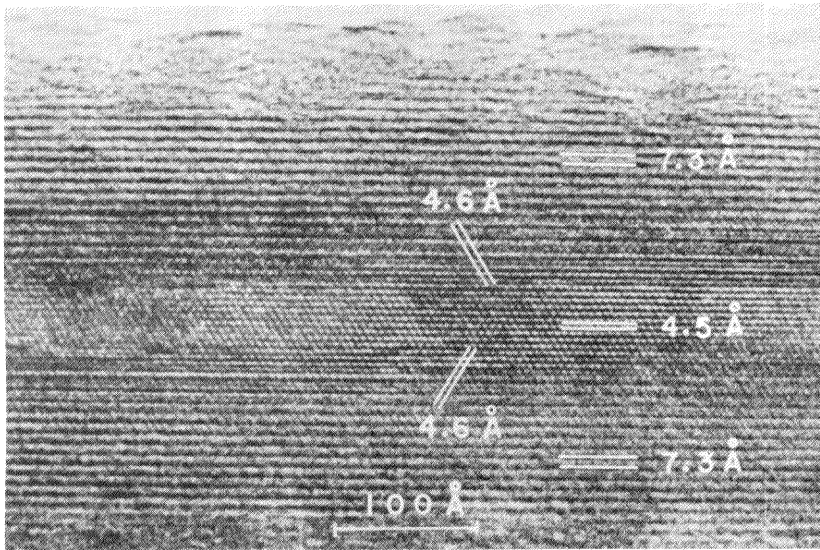


図 1

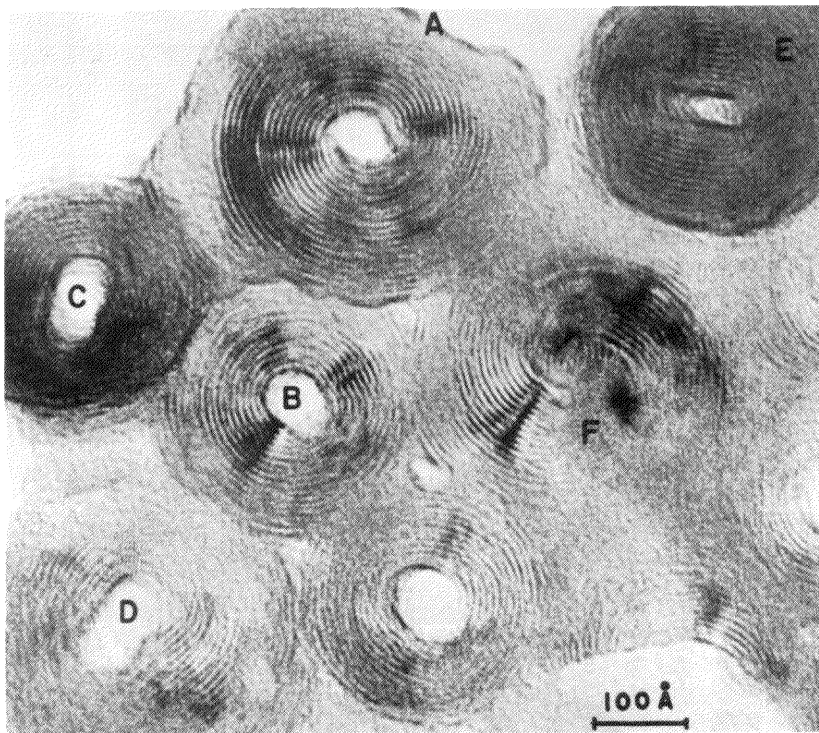


図 2

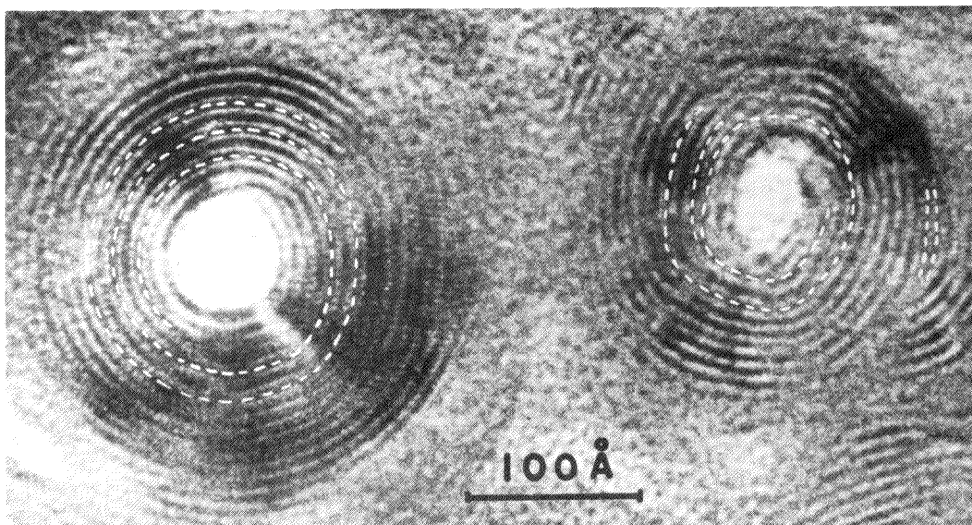


図 3

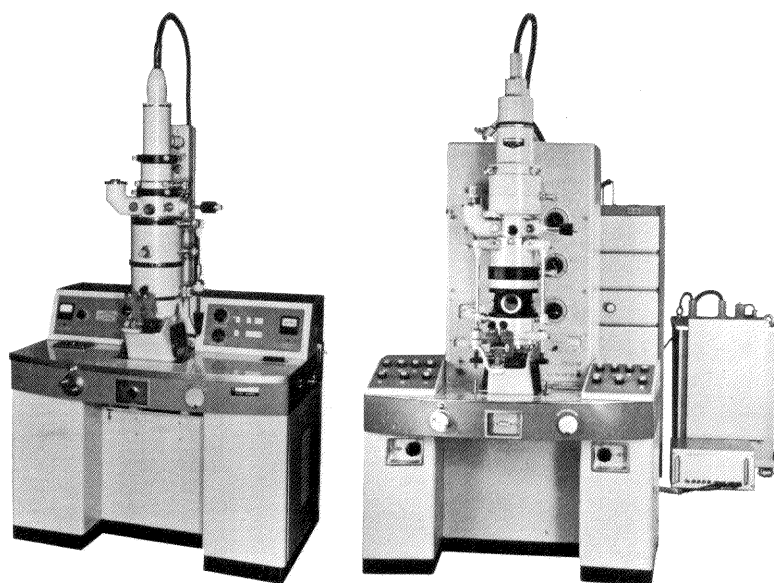
■HU-11D形及びHS-7D形日立電子顕微鏡における低加速電圧25 kVの効果

上野 武夫*

日立電子顕微鏡の加速電圧は、HU-11D形が50 kV、75 kV、100 kV、HS-7D形が50 kVで、50 kVが最低の加速電圧であった。しかし電顕像のコントラスト向上の面からこれ以下の加速電圧が望まれていたので、上記電顕に25 kVを追加した結果予期以上の効果が得られたので以下報告する。

電子顕微鏡のコントラストは位相差コントラスト(Phase contrast)と吸収コントラスト(Amplitude contrast)の二つが考えられる。位相差コントラストの効果を大きくする試料の条件として電子線を散乱させる能力が大きい程よい。しかし生物試料などは非常に散乱能が小さいので、生物試料などの切片試料を観察する場合にはウラニウム、鉛など重金属を含んだ溶液中に浸し、それらのイオンを組織に選択的に吸着させ、その部分の散乱能を上げる方法(電子染色法)がとられている。また、吸収コントラストの効果を大きくする場合は低い加速電圧、長い焦点距離、小さい対物可動絞りの利用などによって主として対物レンズの開口角を小さくする方法がとられている。生物組織の切片試料などは像のコントラストの大部分を吸収コントラストに依存している。従って25 kVの低加速電圧は生物試料にコントラストを与える有力な方法といえることができる。図1～図3にその一例を示す。試料は人間の血管(human blood vessel)を切り取り固定、脱水したものを樹脂に包埋しミクロトームで超薄切片にし、酢酸ウラニルで電子染色したものである。50 kV、75 kVでは、十分なコントラストが得られないが25 kVではかなり顕著なコントラスト増加が認められる。使用電顕はHU-11D形、直接倍率 $\times 5000$ で撮影し、同じ条件で引伸し写真としたものである。25 kVの低加速電顕は医学、生物学以外にも効果を發揮している。次に金属関係への応用例について述べる。

電顕付属装置としての微小部X線分析装置HXA-1(図4)が発売されている。ダブルコンデンサで作られる微小電子線を利用して電顕像を観察し乍ら微小部のX線分析を行なうものであるが、電子顕微鏡の試料室に組み込むために、Rowland circleの大きさが限られ、信号取り出し角度などに制約を受けて、X線の検出強度、分解能にはある程度限界があるが、分析波長範囲 $10\text{Å} \sim 1\text{Å}$ 、波長分解能1%以下という性能を持っている。しかし特に薄い試料を測定するときは低加速電圧が望まれていた。実際特性X線を有効に測定するために考えられる諸因子として、K列X線を発生させるために必要な励起電圧(元素によって定まった値)と電子線の加速電圧との比は $1:1.6 \sim 1.9$ が望ましいと言われている。分析の際、殆んどK列X線スペクトルを測定している事から上記の比に合った加速電圧 $2 \sim 30\text{kV}$ が望ましくHS、HU電顕に採用された25 kVの加速電圧はHXA-1の性能を向上させるためにも有効であることになる。その応用例を図5に示す。図5は生物試料中のCaを検出したもので、25 kV、50 kVにおけるL/Bを比較したものである。25 kVの検出強度は50 kVのそれとはほぼ同じであるが、Backgroundが $\frac{1}{4}$ 以下になっている。即ちL/B比は4倍に増加している(CaのK励起電圧は4 KeVである。)図6はMolybdeniteであるが、これもL/



HS-7D形 日立電子顕微鏡

HU-11D形 日立電子顕微鏡

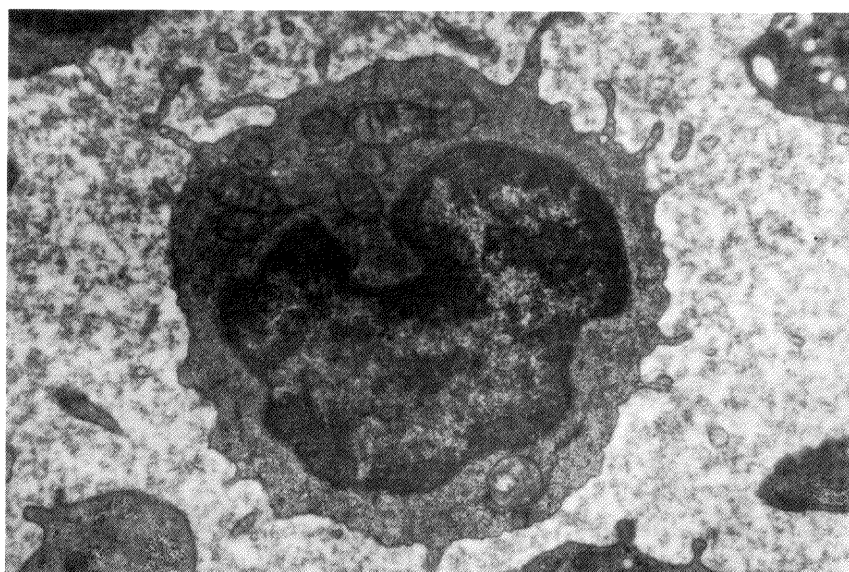


図1 加速電圧: 25kV 倍率: $\times 15,000$

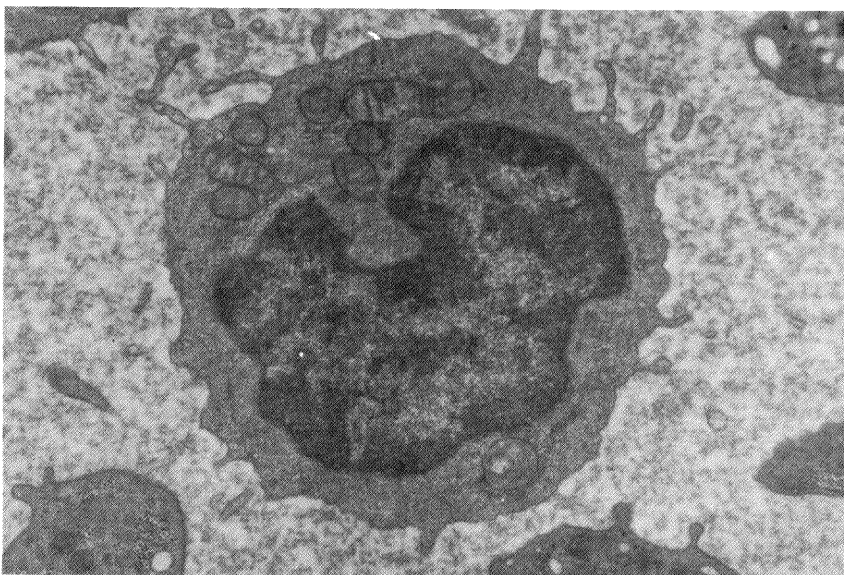


図2 加速電圧: 50kV 倍率: $\times 15,000$

*日立製作所 那珂工場 応用開発課

B比は4倍に増加している。図にみられるように peak-B の $\text{Mo-K}\beta$ は 50 kV では明瞭ではないが 25 kV では完全に peak と断定できる。図 7 は Al 中に Mg が 1.3%, Si が 0.8% 含まれている試料であるが、25 kV では完全に分析されている。このように量が少なくなってくると、加速電圧の効果は顕著になる。

本実験に当り試料を御提供下さった長崎大学、末松先生、日本軽金属研究所、渡辺博士に厚くお礼申上げる。

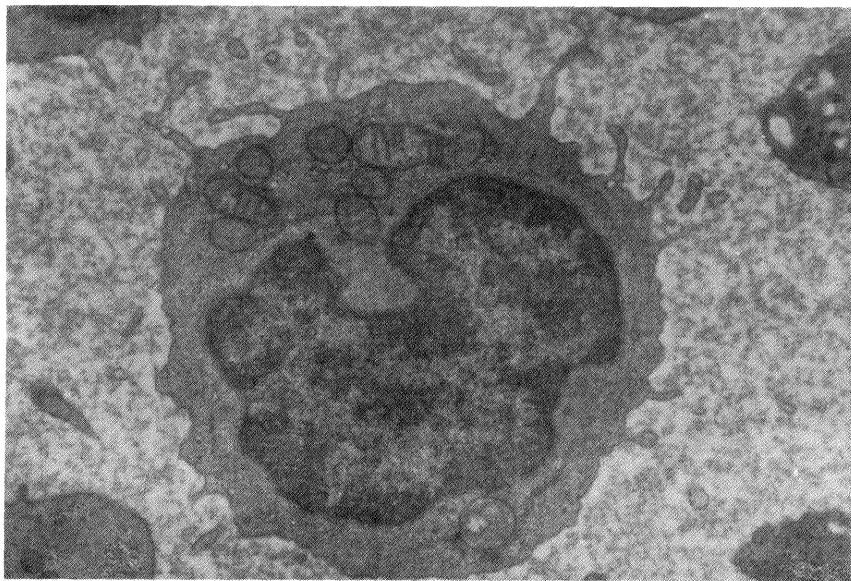


図 3 加速電圧：75KV 倍率：×15,000

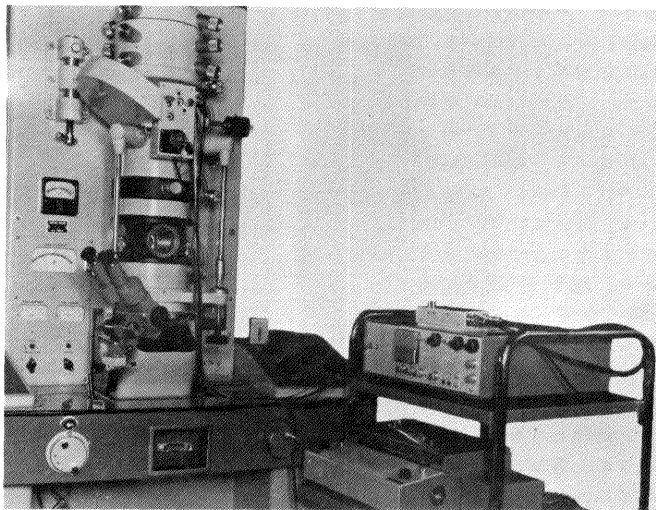


図 4 HXA-1 形 X 線微小部分析計

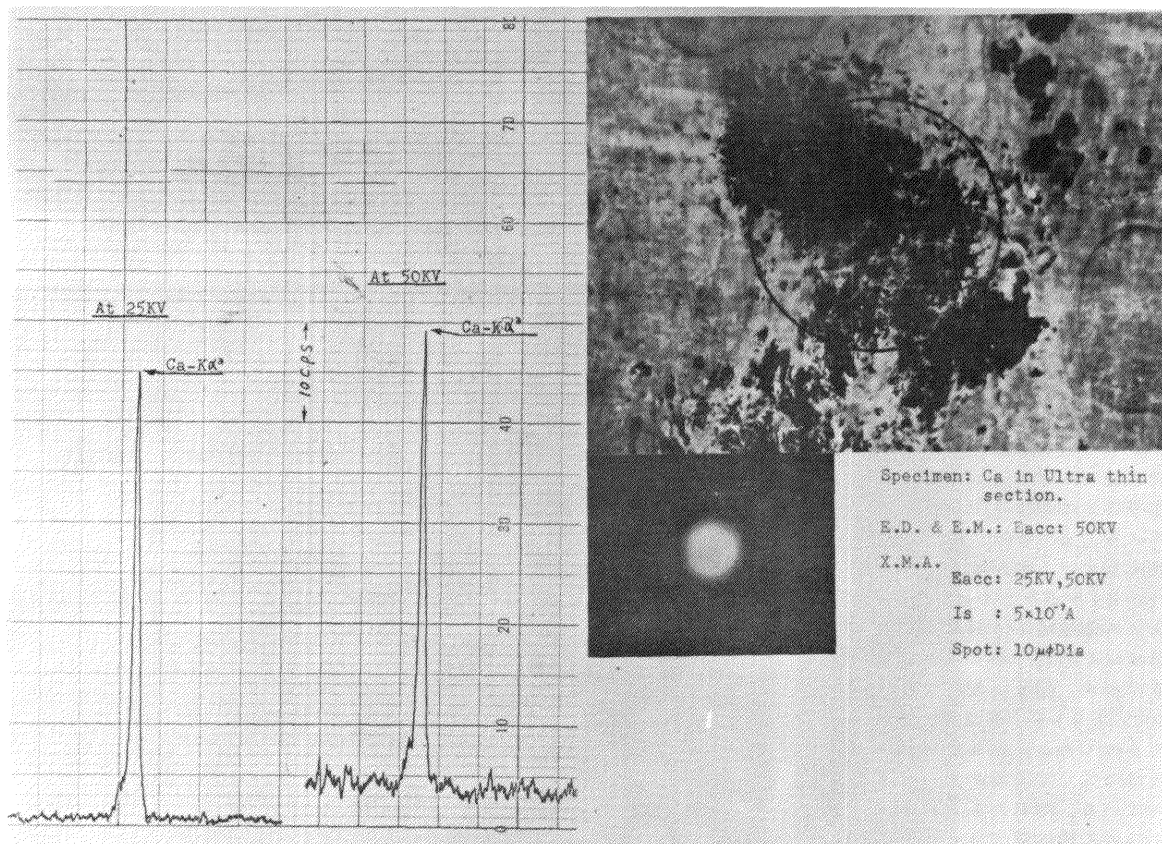


図 5 試料：人間の関節に沈着したカルシウム

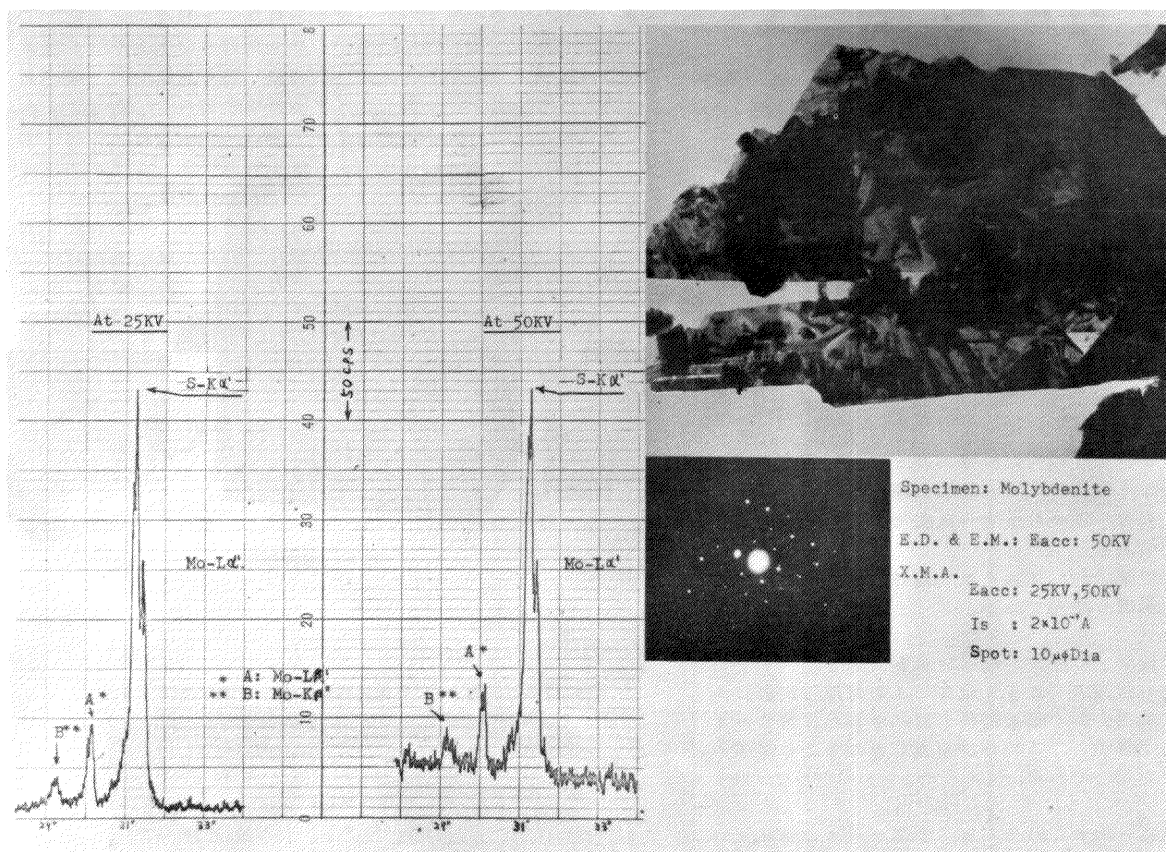


図6 試料：二硫化モリブデン

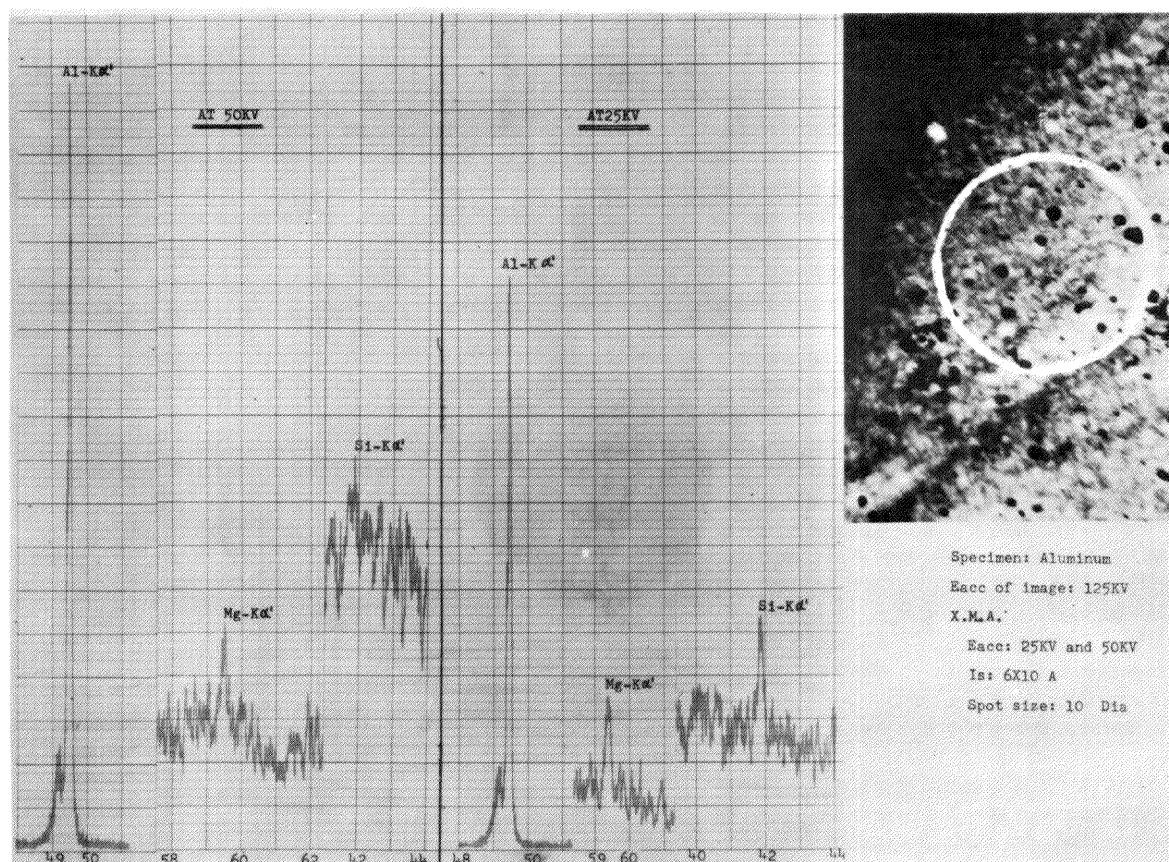


図7 試料：アルミニウム

1 緒 言

質量分析計を有機化合物の分子構造の解析に使用する場合、装置として要求される重要な点は

(1) 質量範囲

これは測定可能な最大質量範囲を示すものであるが、今日の経験から対象となる化合物の分子量の大半は600以下であり、装置の質量範囲が900まであれば対象となる試料の95%以上が消化出来ると考えられる。従って装置の分解能も略900前後であれば良い事になり、イオン軌道半径としては10~12cmで充分であると考えられる。

(2) 試料導入系

液体、固体試料を取扱うために試料導入系を高温に保つ必要がある。また高温の器壁と試料の間での接触分解を出来るだけ少なくする必要がある。これらの点から全ガラス製で300℃迄加熱できる試料導入系が必要である。

また特に高沸点試料等に対してはイオン源の近傍で試料を気化させる直接試料導入装置も必要である。

(3) 高感度検出計

二次電子増倍管を使用した高速増巾器が必要である。

等々の観点から従来の製品であるRMS-3形質量分析計に大巾の改良を加え、有機化合物の構造解析を目的としたRMS-4形質量分析計の開発に着手し、このたび完成したのでこの装置の概略について報告するものである。

2 装置の概要

図1は本装置の外観を示すものである。本体ケースにはイオン光学系を構成する分析部、試料導入部、電源、排気系等が収納されている。

イオン軌道半径は125mmで不銹鋼製分析管にはRMU-6E形質量分析計等を使用されているT-2形イオン源が装備されている。イオン偏向用電磁石は磁極間隔13mm、巾60mmで最大磁束密度11,000ガウスのものである。この磁石は前後、左右、回転、上下の4方向に自由度をもつ微動台上に設置されている。

イオンコレクタとしては10段の電極をもつ二次電子増倍管を用い、最大印加電圧-3000Vでの利得は 10^4 以上である。直流増幅器としては100%負帰還形高速増巾器を使用している。

排気系としてはドライアイス、液体窒素のいずれもおも使用出来るDトラップ、排気温度120l/secの油拡散ポンプ、自動バルブ、油回転ポンプ等から構成されており、到達真空度は 10^{-7} mm Hgである。この排気系は電離真空計によって動作する保護回路によって停電、断水、真空低下等に対して保護されているので放置運転が可能である。

電源はイオン加速電圧、電子電流安定電源、イオン源加熱電源励磁電源、同スキャンナ、高圧電源、直流増幅器、電離真空計等の電源及び排気操作、試料導入系等の電源により構成されている。これらの電源は直流増巾器の初段管等の2~3を徐いてすべてトランジスタ化され極めて小形化されている。

試料導入管は300℃まで加熱できるオーブンの中に組込まれたグリースレスバルブ、リザーバ、試料ピン等から構成されている液体、固体試料導入部と、気体試料導入部、排気系から構成されている。

直接試料導入装置は一軸ターレット式のもので、T-2形イオン源に組込まれた炉によって試料を気化し、イオン化室に導入するもので350℃まで加熱出来るものである。この導入系の排気は前述の試料導入系のものが兼用されている。

図2は操作パネル、試料導入系等を示すものである。

3 応 用 例

本装置は完成後未だ日も浅く、また紙面の都合もあって、装置の特性を示す充分な応用例について述べることはできないが、図3は本装置の分解能を示すXeのスペクトルの1部である。

図4はテストステロン ($C_{19}H_{28}O_2$) のスペクトルである。

図5はPapaverine のスペクトルである。

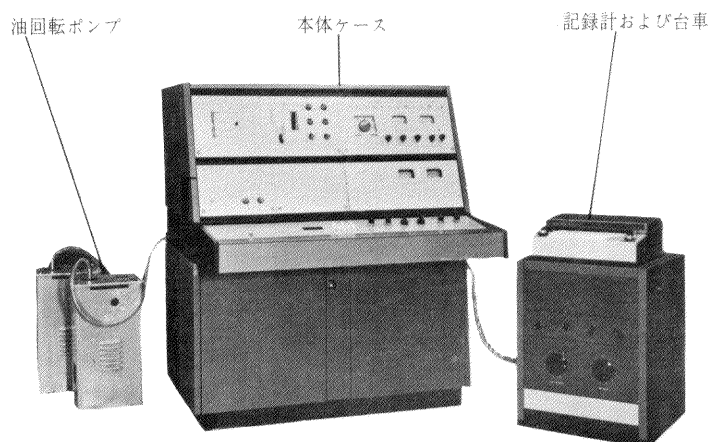
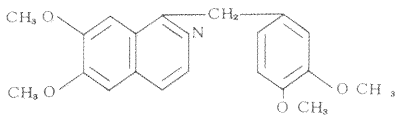


図1 総外観図

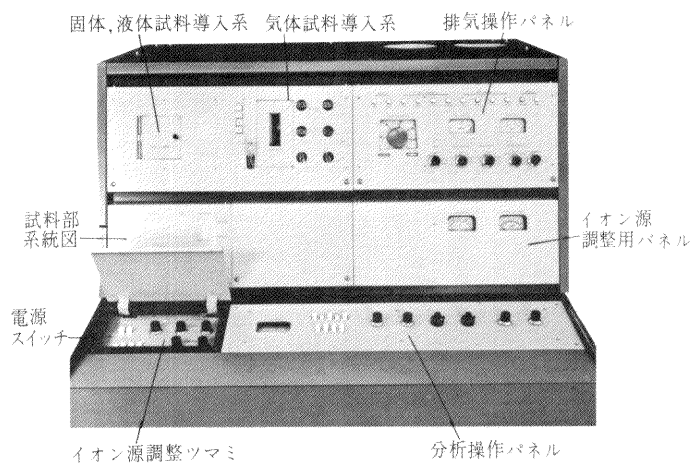


図2 正面操作パネル

テストステロン及びpapaverineのスペクトルはすべて間接導入によって得られたものである。また測定条件を表1に示す。

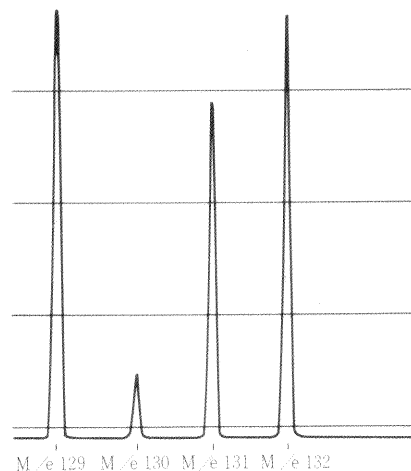


図3 キセノン

4 結 言

RMS-4 形質量分析計の概略について述べたが、図4、5にも見られるように本装置がほぼ所期の目的に応えるものであり、また極めて小形化され、操作面の簡易化等簡便なる質量分析計であって、2、3の装備を追加することによって更にガスクロマトグラフとの直結分析も可能であり、今後有機化学の分野に於て充分利用出来るものであると信じている。

また若干の装備を変更することによって同位元素の測定にも使用できるものである。

最後に本装置の開発にあたって種々貴重な御意見を頂いた東北大学 北原教授、名城大学 立松教授、田辺製薬 鈴木主任研究員、小寺課長の皆様方に深く感謝の意を表します。

表1 測定条件

イオン加速電圧	1500V
電子加速電圧	80V
電子電流	50 μ A
イオン源温度	250°C
導入系温度	180°C

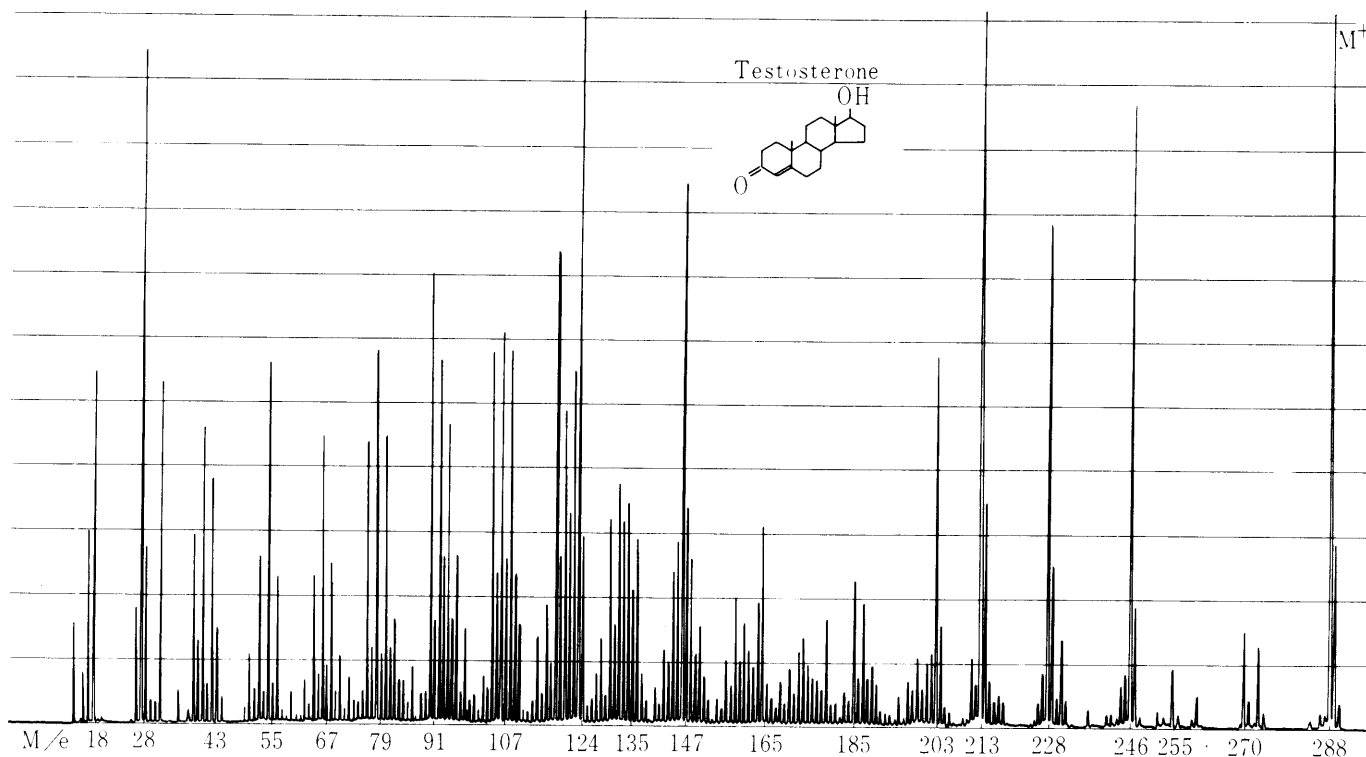


図4 テストステロンの質量スペクトル

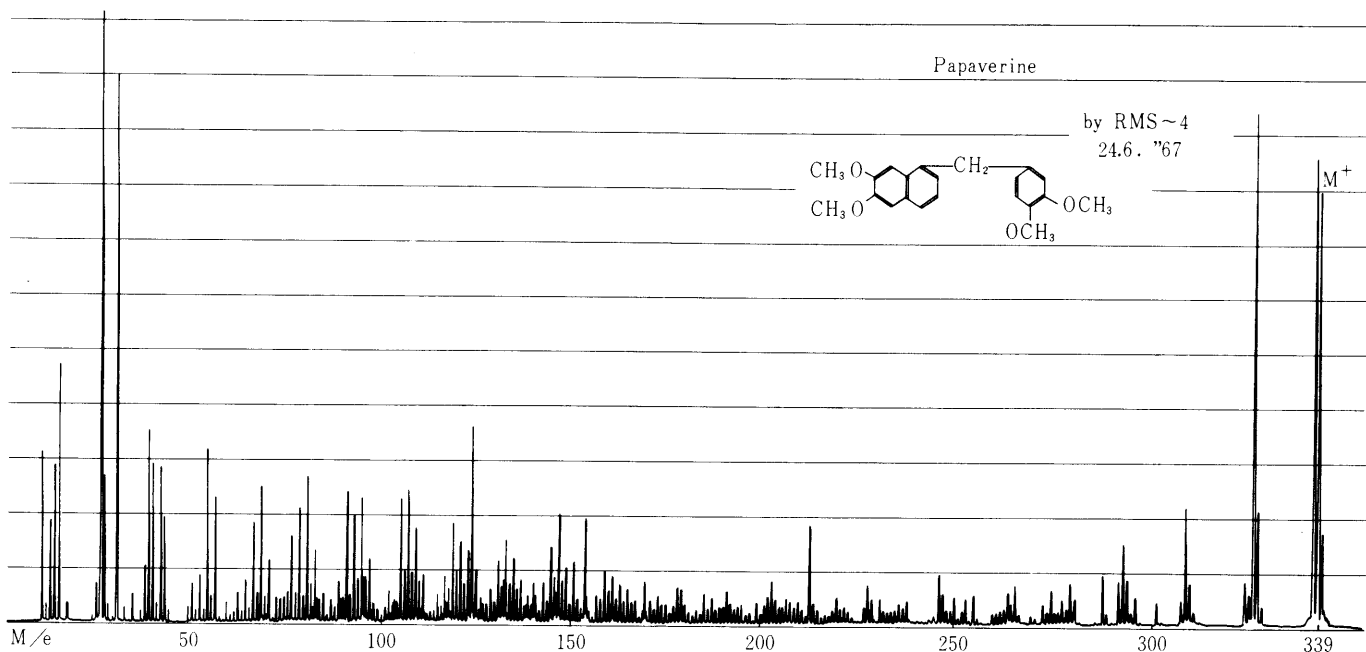


図5 パラヘリンの質量スペクトル

■ RSP-2形日立ラピッドスキャン形分光光度計による競走馬の薬物検査

松本武司*

レース前の競走馬に対して、その能力に影響するような薬物を投与することは競馬法によって禁じられている。

このため、競走後の馬から尿を採取し、尿中に薬物が含まれるか否かを検査し、これによって薬物が投与されたか否かを判定することが行われている。

競走能力に影響を及ぼす薬物にはいろいろの種類が考えられるが、他の検査方法による2-3の例外を除けば、尿をアルカリ性に調整し、クロロホルムによって抽出し検査することによって、その大部分の薬物が検出される。この検査法によって検査される薬物とは、例えば、カフェイン、エフェドリン、メタンフェタミン、ニケタミド、ストリキニーネ、クロロプロマジン、プロカイン等である。

1. 検査法の概要

検査は検体(尿)中に含まれる薬物を抽出し、まずスクリーニング検査により薬物陽性のものと、然らざるものとに分け、陽性例については、更に含まれる薬物が何であるかを確認試験によって決定する。

a) 薬物の抽出

尿からの薬物の抽出は次のような過程を経て行われる。

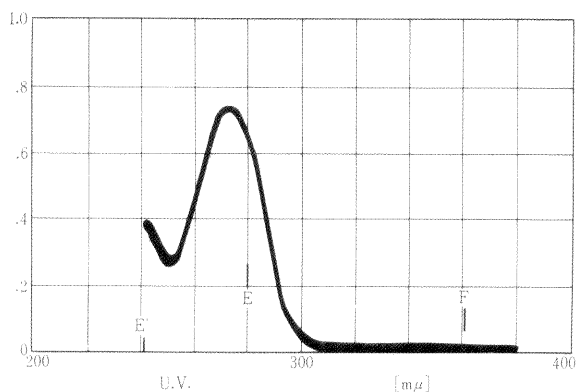
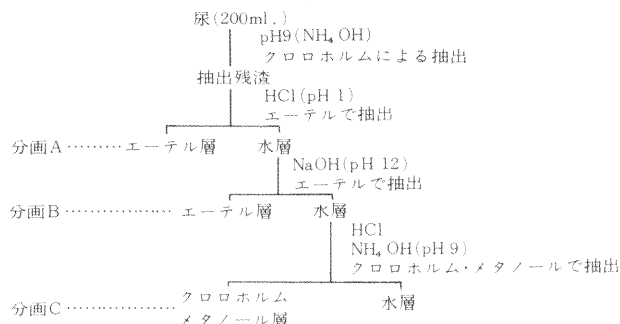
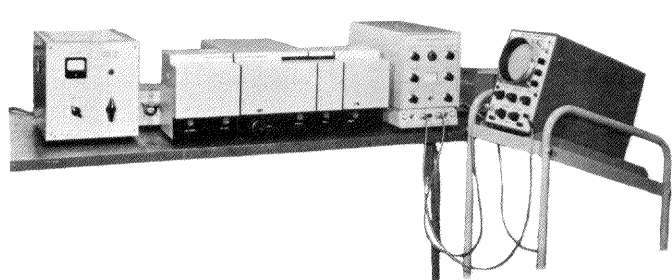


図1 カフェイン



b) スクリーニング検査

このようなA, B, C 分画に分けた試料中に薬物が含まれるか否かの、いわゆるスクリーニング検査として、UV吸収測定、結晶試験及び呈色試験が行われる。この検査の対象となる薬物は、その大部分が220mμ~340mμの間にUV吸収(図1~5参照)をもつことから、スクリーニング検査の主体はこのUV吸収測定によって行われる。

c) 確認検査

スクリーニング検査により、薬物の存在が疑われた検体について更に確認検査を行う。これはスクリーニング検査の段階で推定した薬物に固有の結晶試験、呈色試験を行い、更に薄層クロマトグラフィーを行って確認同定するものである。

2. ラピッド・スキャン形分光光度計の導入

スクリーニング検査の段階で、UV吸収測定が最も有力な武器となるが、従来は自記分光光度計により測定を行っていたため、多数の検体を処理するには多大の時間(1検体当り平均10分)と労力を要していたが、このラピッド・スキャンの導入によって測定に要する時間と労力は約1/6以下に減少した。また、ラピッド・スキャンでは吸収スペクトルの特定の波長をブラウン管の中心部に移動させ、拡大して観察しうる(図6参照)という特徴があり、微量の薬物を検出するこの検査法ではこの点も検査の能率化と併せて大きな利点となっている。

3. ラピッド・スキャン形分光光度計によるU. V. 吸収スペクトル

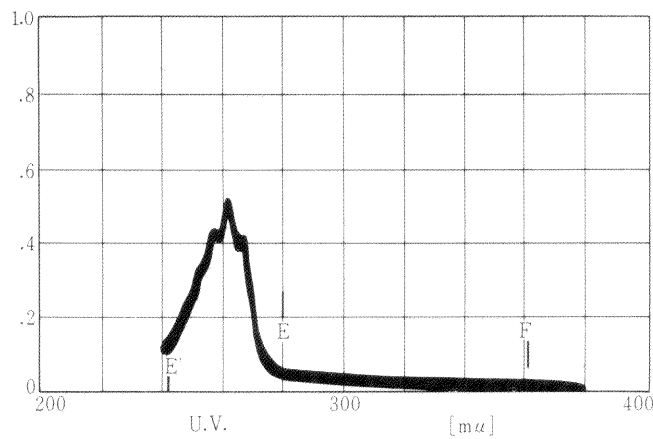


図2 塩酸エフェドリン

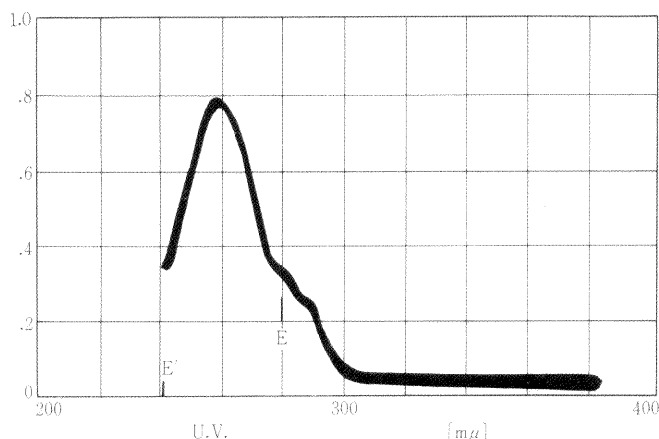


図3 硝酸ストリキニーネ

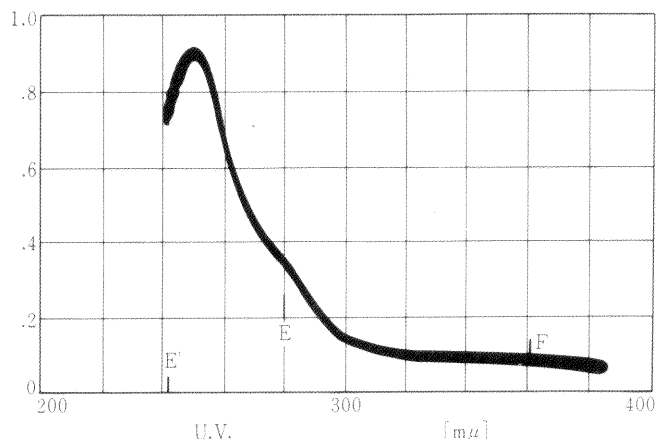


図4 フェニルブタゾン

* 財団法人 競走馬理化学研究所

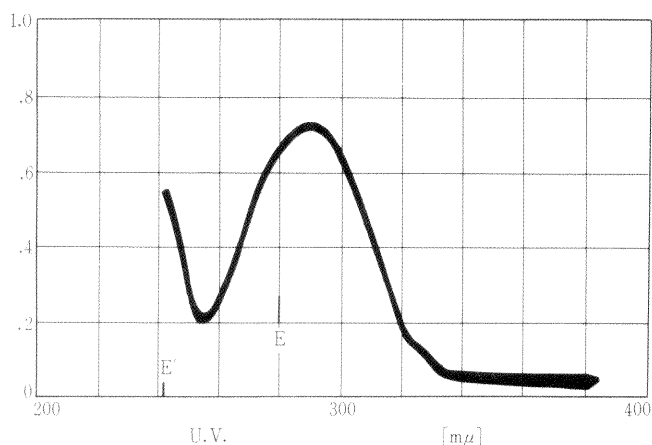


図5 塩酸プロカイン

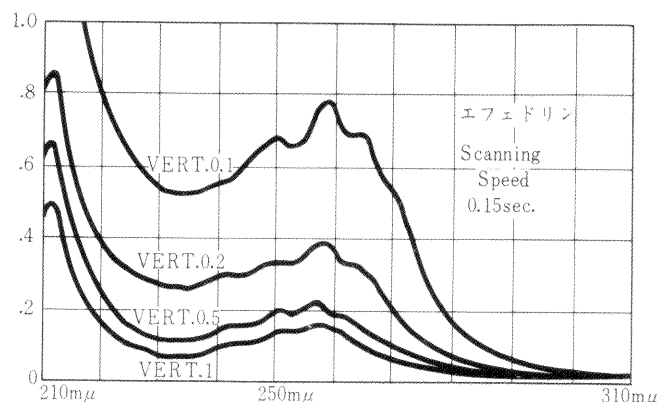


図6 吸収スペクトルの拡大

■アミンのガスクロマトグラフィー

富田功一*

まえがき

近年ガスクロマトグラフィーの普及は目ざましいものがあるが、アミン類についてはそれ程ひろく応用されていないようである。特に生物学的材料に含まれるアミン類についての応用は非常に少ない。一般にアミン類のかかる分析に際しては感度とテーリングの問題が大きな障害になっているようである。しかし著者が基礎実験のために数多くのアミン類試薬を用いていると、以上の問題点の他に沸点の低いアミンは逸散し易いこと、また空気中の炭酸ガスをはじめ、身近にある化学成分と反応して変質してしまうことも扱いにくくしている点としてあげられる。

ここでは主として生物医学的材料に含まれるアミン類をとりあげ、芳香族アミン類については余り触れないことにした。

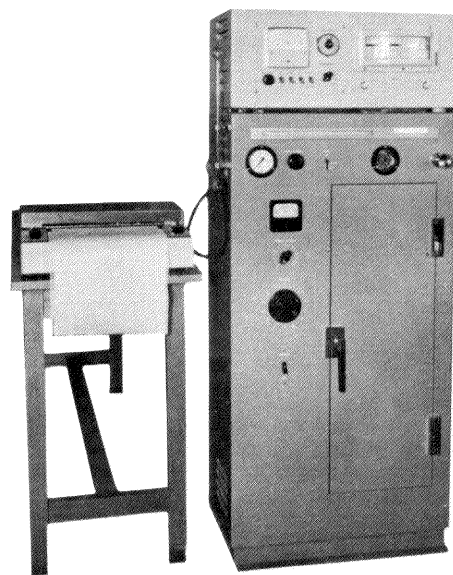
装置

日立KGL-2B型ガスクロマトグラフを使用して追試実験を行なうと共に新しい分析方法の開発を試みた。検知器は本体中に熱伝導度型のものがすでに組み込まれていたが、これとは別に水素炎イオン化検知器(H.F.I.D.)を組み入れて貰い、殆んどすべてこの高感度検知器により分析を行なった。また記録計は日立QPD33形のもの(1mVフルスケール)を使用した。

カラムの選択

アミン類の分析にはカラムの選択が特に難しい問題の一つである。我々の扱う生物学的材料は常に水分に富んでおり、しかもその中に含まれるアミン類の濃度は低い。それ故、一つの行き方としては水分が含まれていても、水のために邪魔になるピーク(水そのもののピークはH.F.I.D.を用いる限り出現しない)が出ないこと、もう一つの行き方としてはアミン類そのものを安定な化合物に変え抽出して水以外の適当な有機溶媒に溶かしたものを分析することであるが、この方は次の項目で述べることにする。著者が実際に試みた充填剤液相としてはTriethanolamine,PEG20M+KOH(4:1),Cyano Silicon,Quadrol+KOH(4:1),Glutaronitrile,Lubrol-MO,Octoil-S,Paraffin Wax,Silicon SE-30,Tetraethylen Pentamine,Tetrahydroxy-ethylethylen Diamine,前二者の混合物,Undecanol,Stearylalcohol+KOH(4:1),Silicon SF-96等を試みた。その結果、稀薄水溶液を注入した場合にもアミン類そのもののピーク以外に邪魔になるピークの全く出現しないものとしてはTriethanolamine

* 広島大学 医学部 法医学教室



KGL-2B形 日立ガスクロマトグラフ

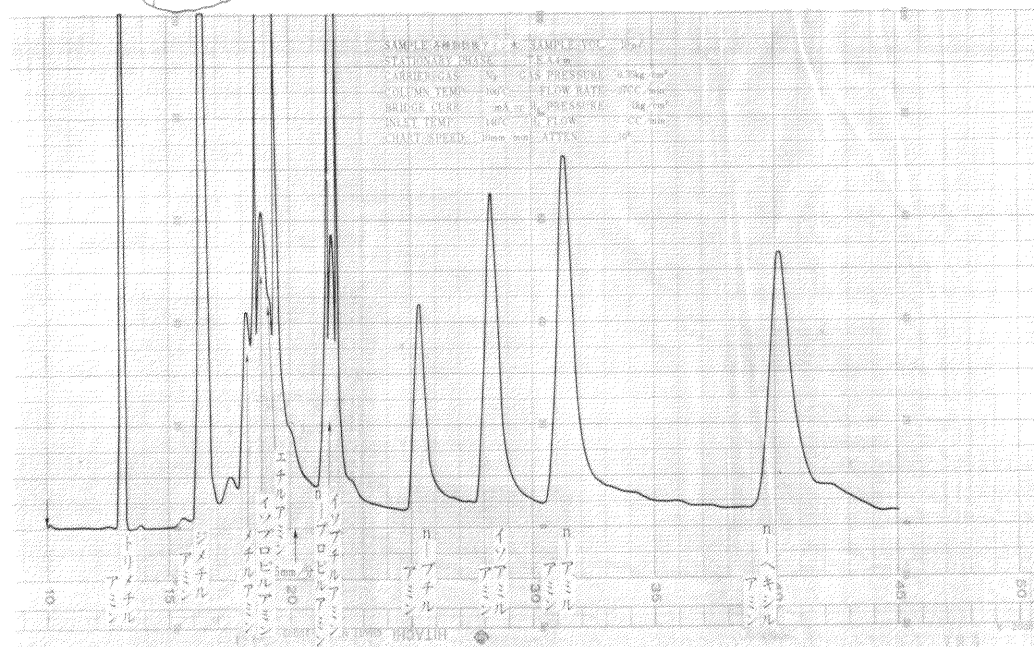
がよい。しかしこのものを液相とした時にはその最高使用温度が100℃でカラム恒温槽をこの温度以上にして用いられないことと低級モノアミンのうち2,3のものは図1に示すようにピークが近接した保持時間のために重なる点である。これらの液相を試用する場合、原則として担体はChromosorb W(40~60メッシュ)とし、原則としてHexamethyldisilazane処理を行なったものを用いたのである。

注入試料の調整

次に注入試料の調整についてであるが、注入までの操作の煩雑でない点では水溶液がよいが、水溶液とした場合、アミン類の成分が逸散または変質し易いので、材料より得た水溶液を直ちに注入するか、密栓して冷所(-20℃以下)におき必ず2~3日中に分析を終えるようにせねばならない。試料を実際の生物学的材料より採り出すには、窒素ガスを通気するか、またはCO₂ガスその他の揮発性反応成分を洗滌除去した空気を通気する方法、水蒸気蒸溜法、分画蒸溜法、溶媒抽出法などの方法¹⁾があるが、このうち溶媒抽出法は低沸点モノアミン類には向かず、専ら高沸点の揮発性の少ないアミン類に適している。そして水溶液としてではな

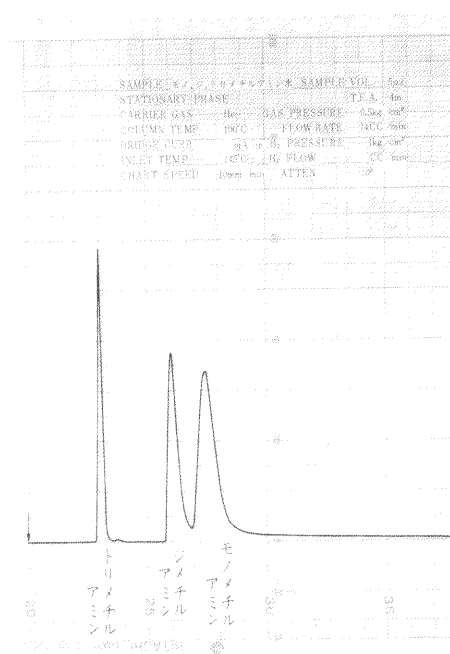
次に測鎖に ~~Phenyl~~ 基を有する薬理活性アミン類たとえば

(phenyl)

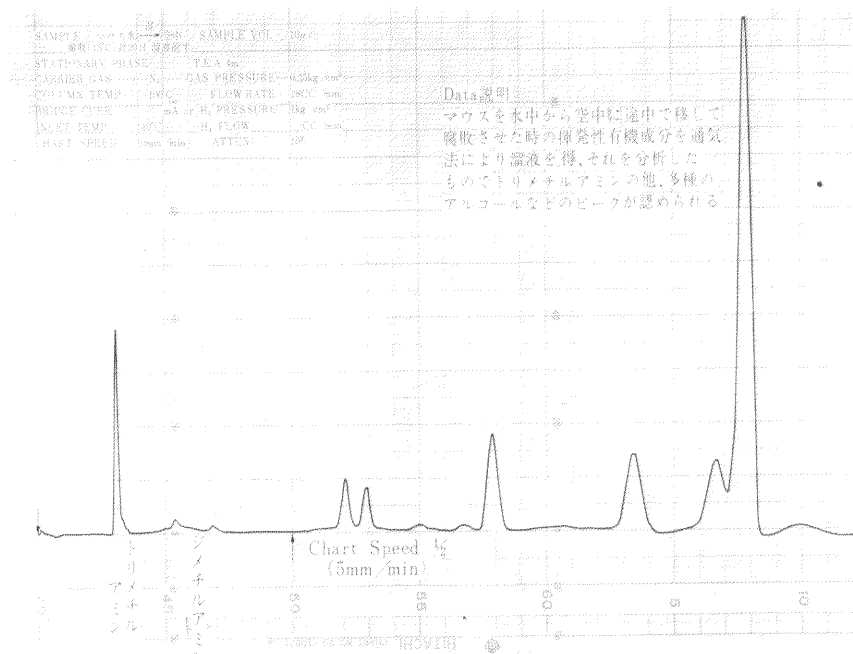
☐ 1

そこで、次回にこれらの問題点についていろいろと工夫をこらし、検討を加えてみることにする。特に実際の生物学的材料よりの試料の調整における問題点もとりあげてみたい。(続く)

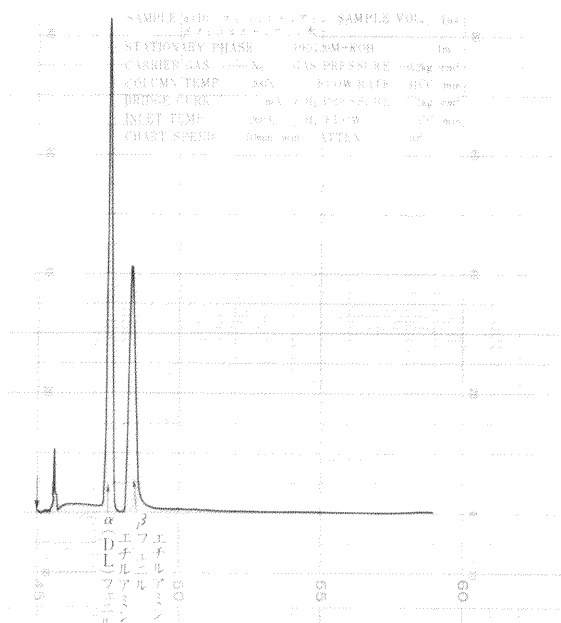
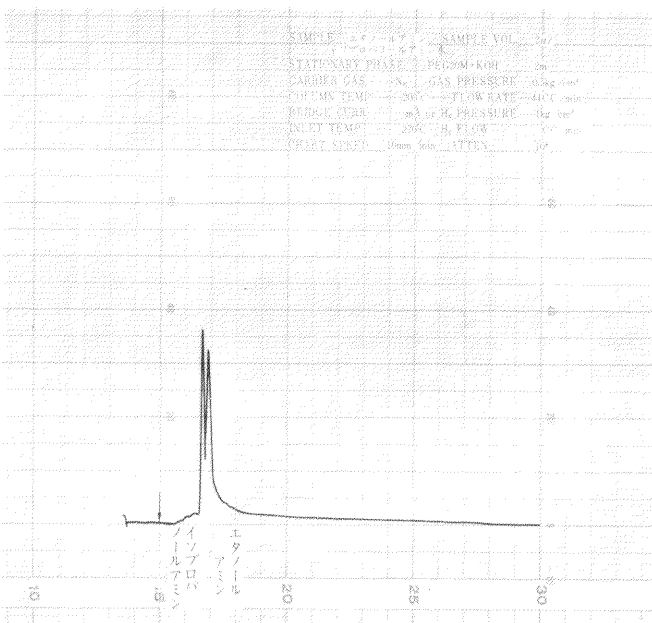
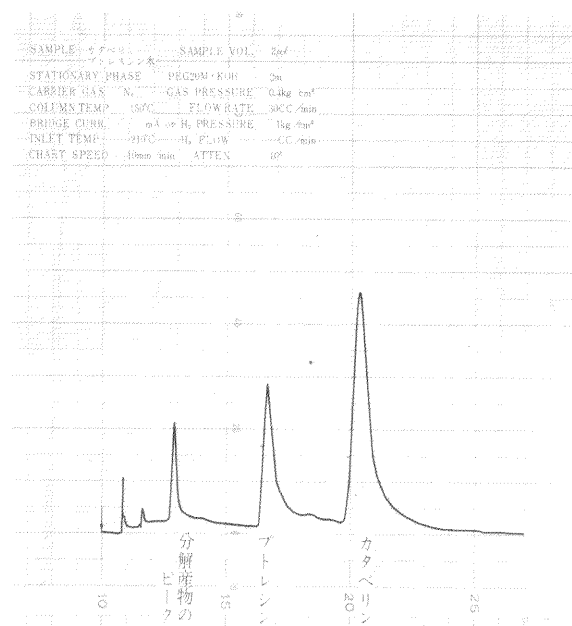
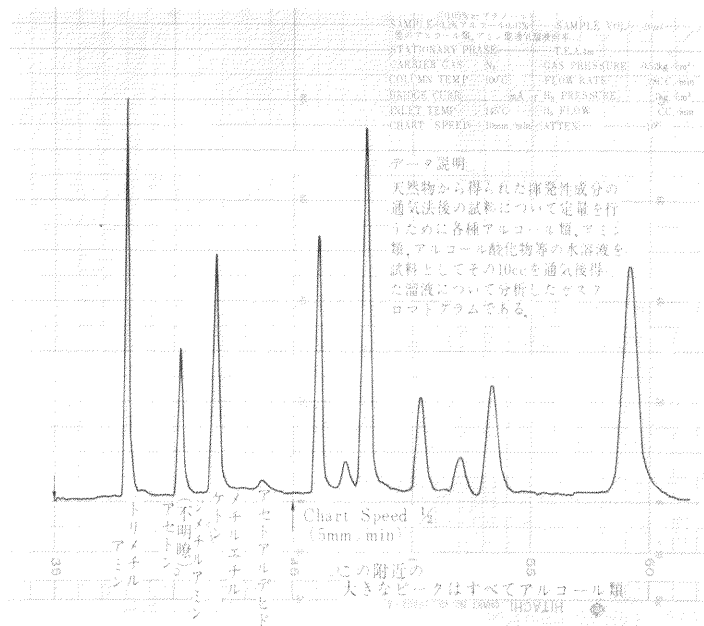
(続 く)



2



☒ 3



は、りん光は検知されず、励起光がカットされたあと、試料の発するりん光のみが蛍光側分光器に導かれるようになっている。デュアびんの表面には乾燥空気が流せるようになっているので、デュアびんの水滴がつき、測定のみたげになるようなことはない。本装置ではりん光スペクトル・りん光励起スペクトルの他に、シンクロスコープを使って、約 10^{-3} 秒までのりん光平均寿命を測定できる。また応用例に見るように、粉末試料のりん光も簡単に測定できる。なお、チョッパーをはずすことにより低温での蛍光測定も可能である。

実験

試料はよく精製しなければならない。溶媒に冷却固化させた

ときに、透明なガラス状になるものが望ましい。よくつかわれるのはEPA（エチルエーテル，5：イソペンタン，5：エチルアルコール，2なる容量比の混合液）であるが、これはものをよく溶かし、冷却すると透明な固体になる。またエチルアルコールとメチルアルコールの1：1の混合液や、シクロヘキサン、ベンゼンなどの単一溶媒も用いられる。試料管の光のあたる部分が細いため、不透明な固体になっても、測定は可能である。

測定例を次に示す。すべて液体窒素温度77°Kにて、また溶媒はEPAを用いて測定した。粉末試料は、試料管に入れて同じような方法で測定した。

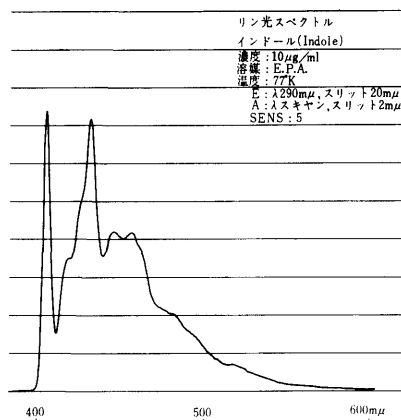


図2 インドールのりん光スペクトル

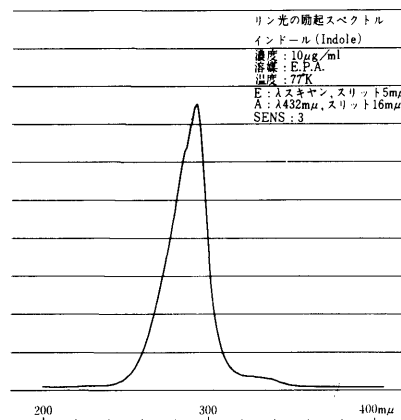


図3 インドールのりん光励起スペクトル

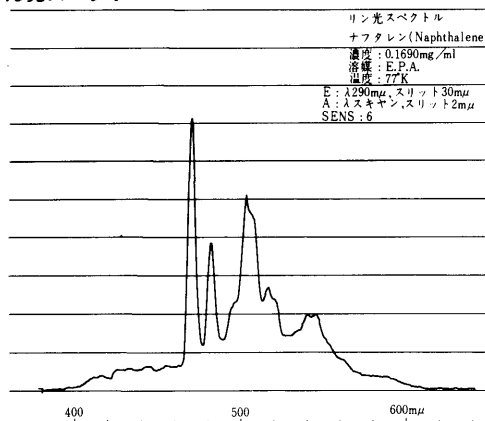


図4 ナフタレンのりん光スペクトル

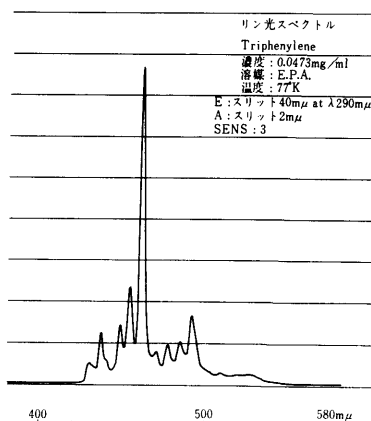


図5 トリフェニレンのりん光スペクトル

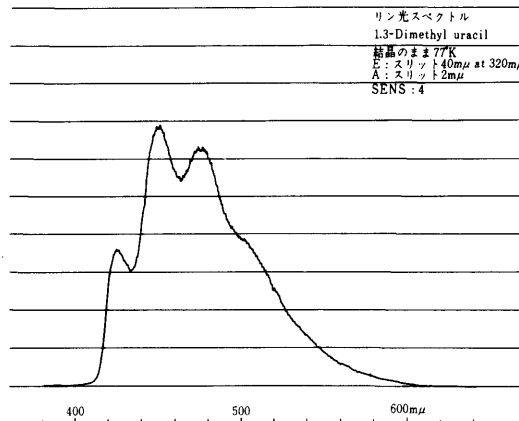


図6 1,3-ディメチルウラシルのりん光スペクトル

THE HITACHI Scientific Instrument News Vol. 10 No.5

昭和42年 9月20日印刷

非 売 品

編集人 藤 森 慶 一

発行所 株式会社 日立製作所

昭和42年10月1日発行

年6回毎偶数月発行

発行人 白 川 義 雄

印刷所 株式会社 日立印刷所

Printed in Japan RN—TH(H)