

THE HITACHI

Scientific Instrument

NEWS

February, 1963 Vol. 6 No. 1

目 次

1. 原子吸光分光分析の測定例についての二、三の考察	大八木義彦…………… 1
2. 超遠心分析装置の理論と応用	垣内欣二…………… 3
3. 電子顕微鏡用コンタミネーション防止装置	赤堀 宏…………… 5
4. 質量分析による直沸点有機化合物の測定(その2)	中島康雄・佐藤 弘…………… 8
5. 超遠心分析装置用マルチチュリーレンパターン方式	鶴沼伸充・山崎義一…………… 10
6. トロイドミラー	岩崎敏勝・加藤 巖…………… 12

原子吸光分光分析の測定例についての

二、三の考察



大八木 義彦*

主として生体試料の分析に関し、日立 EPU-2A 分光光度計と RA-1 形原子吸光付属装置を用いたときに得られた結果を、従来言われてきた通説と対比して述べると次ぎのごとくである。

1. Mg の分析は感度・再現性ともに原子吸光法の最大の特長を示していると言えるが、生体試料(人血清や尿を中心とする)でもやはり同様に、本法の出現により、これまで Na, K, Ca の 3 元素と対等に測定できなかった Mg が、3 (桁) の精度で測定可能となった(第1図)。たとえば人血清中の Mg の定量は、リンタングステン酸による除タンパク法を行ないつつ濃度を原血清の1/20に定めて実施することができる。共存するリンタングステン酸およびナトリウムの過剰はこのさい -1% 程度の誤差を与えるにすぎない。

原血清を単に希釈して分析する方法は、おそらく炎中での、タンパク質-Mg 間の解離と Mg 原子形成の過程が不十分なため、-(5~6)% の誤差を与える。また Willis らの発表した EDTA を利用する方法よりも、この除タンパク法のほうが実施上手軽である。

慶大医学部の試料血清(アスパラ=アスパラギン酸マグネシウムおよびカリウムを主剤とする=の注射前・後におけるもの)について測定した結果は、Mg の変動状況をはっきりととらえることができ、同学部内科・加藤氏によって1962年11月、九大における老人病学会に報告された(第1表)。この種のマグネシウム測定法としては、もっとも効果的なものであると思われる。

* 東京教育大学 理学部 助教授

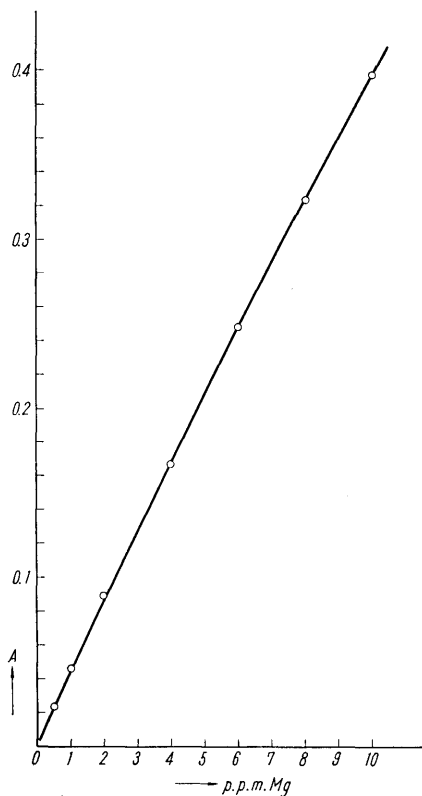


Fig. 1. Working curve for the determination of Magnesium $\lambda=285.2 \text{ m}\mu$
Slit width; 0.02 mm (Effective bandpath; $0.63 \text{ \AA}$)

第 1 図

第 1 表 血清中の Mg の定量

症 例	性別	Mg 量 (mEq/L-血清)	
		アスバラ注射前	アスバラ注射後
A 副腎機能不全	♀	1.76	2.43
B 流行性肝炎	♂	1.60	2.01
C 閉塞性黄疸	♀	1.76	1.97
D 胃潰瘍	♂	1.64	1.81
E 肝炎	♂	2.15	2.58

2. 炎光法との差異として、従来あまり言われていなかったことの一つに陰イオンの影響がある。炎光法のさいは陽イオン共存の影響がアルミニウムなどを除けば一般に非常にわずかなので、陰イオンの方はリン酸ケイ酸など特殊な場合のほかほとんど注目されていないが、事情はむしろ逆であって、炎光法するときには著しい障害にならぬ HCl, HNO₃ などの存在が、負の影響を与える。著者の実験の結果では、酢酸が正の影響を示すほかは、ふつうに用いられる種々の酸 (HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, トリクロル酢酸, リンタングステン酸など) はみな、程度の差はあるが負の影響を与える (第 2 図)。

目的とする金属の原子が、たとえば塩酸から来る Cl⁻ と結合して MCl 形の 2 原子分子を与えるが、これが原子吸光の分析光源である低温フレイム中では十分に解離しないためではないかと考えられる (1962. 12. 日本分光学会発表)。

3. 原子吸光法は、低濃度の領域では、一般に検量線がよい直線性をしめし、バックグラウンドを顧慮する必要がないから、分

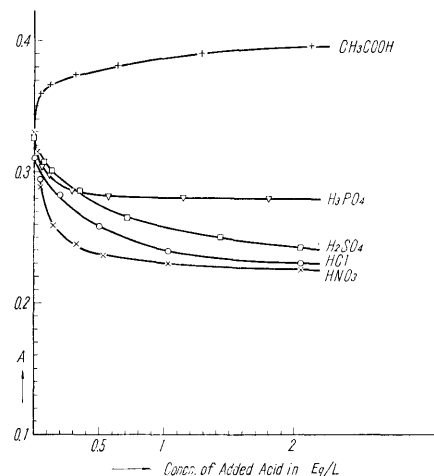


Fig. 2. Effect of addition of acids upon the readings of Magnesium in 10 p.p.m.

第 2 図

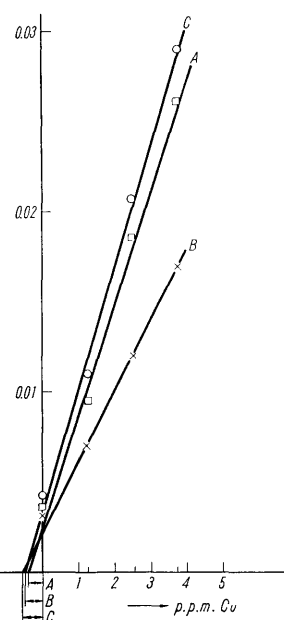


Fig. 3. Addition method in the determination of Copper in serum ($\times 1/20 \text{ concn.}$)

Reading of A, B and C are as follows;

A=0.41 p.p.m.

B=0.55 p.p.m.

C=0.50 p.p.m.

After these data, concentration of copper in three sera are calculated as;

A=8.2, B=11.0 and C=10.0 p.p.m.

第 3 図

析のさいにはむしろ添加直線外そう法を用いるほうが有利で、微量元素まで定量ができると考えられる。Mg, Cn, Fe などについて添加外そう法を利用すると、通常のプロット内そう法による分析結果にくらべて定量限界が明らかに小さくなる。たとえば原子吸光法・炎光法のいづれでもプロット内そう法では、血清中の Cn, Fe 値を測定するのにについて原血清の $\frac{1}{2}$ 希釈くらいの濃度を必要とし、実際にはこの程度の希釈では噴霧が不安定となるために分析不能に陥る。しかし原子吸光法に添加外そう法を利用すれば、原血清の $\frac{1}{20}$ 希釈でいどの濃度で分析できた (第 3 図)。

体液成分中の Cn, Fe, Zn, Mn その他微量元素の定量にこの方式を応用すれば、原子吸光法の可能性がさらに大幅に拡大される見通しが得られた。

超遠心分析装置の理論と応用

垣内 欣二*



現在生化学医学方面の基礎研究の進歩にあいまって欠くことのできない装置として分析用超遠心機がある。1923年 Svedberg などによってはじめて製作されて以来今までにこの装置によって多くの蛋白質、核酸の分子量が測定された。現在ではいちじるしく改良発展された上記の分野のみならず物理化学分野でも遠心力場における溶液中の高分子の挙動についての理論的考察がなされ高分子溶液の研究が行なわれるようになった。これからも分析用超遠心機を使つての研究がますます進歩発展するものと思われる。

構成

分析用超遠心機は大略3つの構成部分に分けられる。

(1) 駆動部 (ロータを含む)

本装置の最重要部門で最高回転数は一分間に60,000回転に達しその際に生ずる遠心力は重力の29万倍にも達する。この力によって溶液中の分子量一万以上のものは溶液界面から沈降させることができる。ロータは回転子のものであり測定セルを組み入れるようになっている。溶媒条件、測定方法などに応じてそれに適したセルを用いる必要がある。

(2) 光学系

今まで用いられているものはシュリーレン系、干渉縞ならびに吸収系の3つがある。それぞれに長所と短所とをあわせ持つが普通はシュリーレン系が広く用いられている。しかし最近では後者も多く用いられるようになった。

(3) 付属装置

超高速回転を長時間スムーズに行なうことと回転の際の温度測定を可能にするための補助部門である。したがって真空ポンプ、拡散ポンプ、冷凍機、温度測定装置ならびに温度制御装置などがある。

理論的考察

分子量 M なる物体を半径 r 角速度 ω で回転させたときに生ずる遠心力 F は

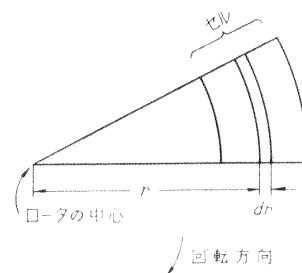
$$F = Mr\omega^2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

で表わされる。(1)式は溶液中にある物体のときは浮力の項を入れる必要があるから

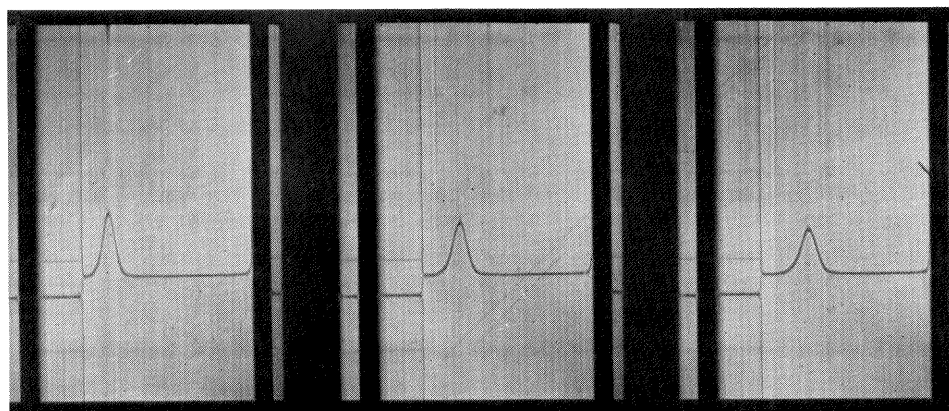
$$F = M(1 - \bar{v}\rho)r\omega^2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

で表わす必要がある。ここで $\bar{v}$ は偏比容 (溶質1gが溶液内で占める容積), ρ は溶媒の密度である。 $M\bar{v}\rho$ は浮力に相当する。

次に第1図に示されるように dt 時間の間に dr の距離だけ溶質が溶媒の摩擦係数 f に抗して移動したとき、 F は $f \frac{dr}{dt}$ に等しい



第1図



第2図 分析用超遠心機による沈降図形
最高回転数 (60,000rpm) に達した後、16,24,32min の時の写真
Angle = 75° 露出時間 5 sec
沈降方向 左から右へ (日立 Phase plate 使用)

* 大阪大学蛋白質研究所

写真番号	積 算 回 転 計	時 間	温 度	D.S.	A	B	$\frac{B}{M}$	r	log r
1	55227×10^3	8 min	20.0	75	8.52 cm	2.28 cm	0.115cm	6.195cm	0.7921
2	55690	16	20.0	75	8.52	3.58	0.181	6.261	0.7967
3	56154	24	20.1	75	8.53	4.94	0.249	6.329	0.8013
4	56617	32	20.1	75	8.52	6.32	0.319	6.399	0.8061
5	57080	40	20.0	75	8.53	7.64	0.386	6.466	0.8106
6	57543	48	19.9	75	8.52	8.99	0.454	6.534	0.8152
rpm av.=57,900			tav=20.0	Aav.=8.52	$\frac{Aav.}{M} = \frac{8.52}{19.8} = 0.43$				

から(2)式に代入して書きかえると(3)式が得られる。

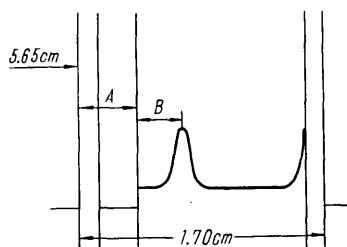
$$\frac{1}{\omega^2 r} \frac{dr}{dt} = \frac{M(1-\bar{v}\rho)}{f} = S \dots\dots\dots(3)$$

(3)式で表わされた式の右辺は分子に固有な値であるから定数Sと書くことができる。Sは沈降定数と呼ばれ 10^{-13}sec をSvedberg unit [S] として一般に示される。

沈降定数の計算

第2図はバクテリアα-アミラーゼのシュリーレン光学系による沈降図形である。

この図形から、極大値の移動距離をコンパレータまたは拡大機にて引き伸して読み、以下に示す計算方法で沈降定数を算出することができる。

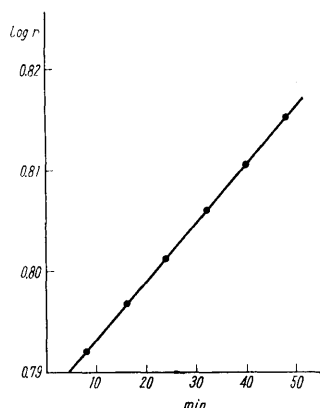


第 3 図

$$r = 5.65 + Aav./M + \frac{B}{M}$$

$$M = \text{写真倍率} \times \text{拡大機倍率} = 1.98 \times 10.0 = 19.8$$

log r と時間でプロットしその傾斜の角度をαとすると沈降定数は



第 4 図

$$S = \frac{2.303 \times \tan \alpha}{(\text{rpm}/60 \times 2\pi)^2} = \frac{2.303 \times 0.963 \times 10^{-5}}{3.67 \times 10^7} = 6.04 \times 10^{-13} \text{sec} = 6.04S$$

で表わされる。これによって算出されたSは溶媒、温度によって値が異なるので標準状態に換算（一般に 20℃ 水溶液中の沈降定数 S_{20° ）するのが普通である。

分子量の算出方法

沈降、拡散、ならびに粘度の測定の内2つを組み合わせることによって分子量を算出することができる。ここでは沈降定数と拡散定数から分子量を求める方法を述べる。

(3)式の右辺でfが未知の定数として存在するfの算出には拡散定数Dを求める必要がある。定性的にはDは溶液の化学ポテンシャル勾(こう)配 $-\Delta\mu$ なる力と溶質が移動するとき生ずる摩擦抵抗のかねあいによって決められる。溶液が理想溶液であるときは

$$D = \frac{-\Delta\mu}{f} = \frac{RT}{f} \dots\dots\dots(4)$$

で表わされる。Rは気体定数、Tは絶対温度である。(3)と(4)式より分子量は

$$M = \frac{RT}{(1-\bar{v}\rho)} \frac{S}{D} \dots\dots\dots(5)$$

で求められる。この式は Svedberg equation と呼ばれる式である。

分析用超遠心機測定を行なう際の注意

蛋白質、核酸などの天然高分子試料について測定を行なうとき0.1M 程度の中性塩または0.1M 緩衝液中で行なう必要がある。塩が存在しないときは見かけのSは非常に小さい値を示す。シュリーレン系で行なうときの試料の濃度は0.5~1.2%程度が一番美しい図形が得られる。初めての試料は1.5%程度がよいと思う。これは微量の異なった分子量の検出に役立つ。全体の試料の量は1ccくらいあればよい。また干渉縞系で測定するときは上記の光学系測定より $\frac{1}{10}$ の濃度でもよいが、透析による外液が必要となってくる。吸収系はさらに低濃度でも測定できるがSの計算に大きな誤差を生ずる欠点がある。また沈降定数は濃度によって変化する

試料もあるので無限希釈における S を求める必要があるときは(分子量の算出には必要) 個々の濃度で行なって求める。

その他の応用

沈降定数ならびに分子量の計算方法を若干述べたがそれ以外に分析用超遠心機によって測定できる方法を述べる。

1. 沈降平衡

この方法は溶質の沈降と拡散が、ちょうどつり合った状態を作る。回転速度は非常に低いのが普通であるがその状態に達するには長時間かかるのが欠点である溶液のセルに入れたときの深さが 1 cm のときは 1 ～ 2 日かかる。ただしこの方法は拡散定数を求めなくても分子量、または分子量分布のあるものは重量平均分子量を求めることができる。この測定には干渉縞系が用いられる。

2. Archibald 法

沈降平衡を改良した方法で、セル中の溶液のメニスカスとセル底の界面についてのみ考察した場合いかなる時間でも沈降平衡に達したときの関係式を用いることができる。したがって短

時間で分子量を求めることができる。

3. 密度勾(こう)配法

この方法は塩の濃厚溶液を作りその塩の沈降平衡を行なう。すなわち人意的に密度勾(こう)配を作るわけである。(たとえば 7 M CsCl 水溶液を 44,000 rpm で 20 時間で作る) その溶液中に微量の高分子が含まれているとその溶質の密度と同じ密度の場所に集るわけである。ごく小さい密度差でも検出することができるので核酸の研究にいちじるしい進歩をもたらした。

参考文献

1. “The Ultracentrifuge” T. Svedberg et al Oxford (1940)
2. “Ultracentrifugation in Biochemistry” H. K. Schachman. Acad Press New York (1959)
3. 実験化学講座 高分子化学上巻 稲垣 丸善 (昭33)
4. 蛋白質化学 2 巻 赤堀, 水島 共立出版 (昭35)
5. 高分子実験学講座 分子量の重合度測定 稲垣 共立

電子顕微鏡用コンタミネーション防止装置

*赤堀 宏

電子顕微鏡で試料を観察していると電子線に照射されている部分が次第に電子線を通さなくなってくる。試料が粒子の場合は粒子の周囲が半透明の物質でおおわれていることに気がつく。これがコンタミネーションと呼ばれる不導体の被膜で、電子顕微鏡、電子回折装置などの電子線を用いる装置のときには種々の悪影響をあたえるものである。コンタミネーションは電子線照射を受けた場所にほぼ一様に付着し、その成長速度はほぼ照射電子流密度と照射時間に比例して増加する。電子顕微鏡の場合はコンタミネーションの付着によって試料は次第にコントラストを失ない、微粒子はその中にうまって処定の分解能も得られなくなってくる。このコンタミネーションの原因については多くの学者が研究を重ねているが、1953 年 Ennos などの実験によってはじめてコンタミネーションの成生機構が明瞭になってきた⁽¹⁾⁽²⁾。それによれば、コンタミネーションは装置内に残留する有機ガス分子が試料面に吸着し、これに電子線が照射されて分解し、カーボンを多く含んだ分子が試料面に残ってゆくものである。この有機ガス分子は真空ポンプの油、グリース、ガスケット類、さらに装置の金属内壁からも蒸発してくるもので、装置全体を徹底的に脱ガスしない限り完全には除去できないものである。有機ガスの発生源を除去する

ことは最も望ましいことであるがこれは、きわめて困難なことで、Ennos は次の 2 つの方法を提案した。

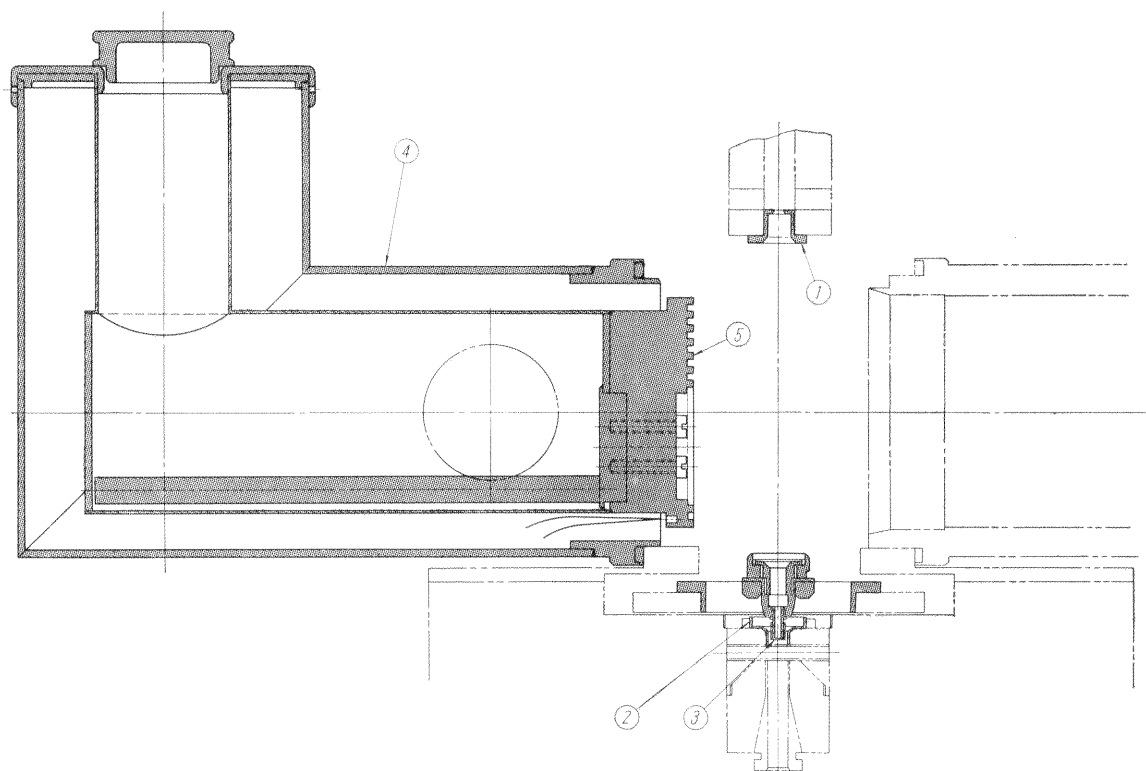
- (1) 試料温度を上げてガス分子が試料面に吸着されることを防ぐ。ほぼ 250℃ で完全に除去できる。
- (2) 試料周辺を冷却トラップで囲み、有機ガス分子をこれに吸着させて試料近辺のガス分圧を低くする。

(1) の方法は試料を加熱する装置では採用できるが、一般の試料は加熱をきらうので特殊な場合以外採用できない。(2) の方法は試料室を超高真空に保つ方法で一般には困難視されていたものである。日立、中央研究所の孤田は(2)の方法を商用電子顕微鏡に採用すべく研究を重ね、特別な試料室を設計してその中に冷却トラップを設置し、完全にコンタミネーションの付着を防止することに成功した⁽³⁾。孤田などの実験は H U-10 形によってなされたものであるが、今回 H U-11 A 高性能電子顕微鏡を発売するに当たり、H U-11 A の試料室にコンタミ防止装置の常設を企画し、孤田などの実験を基にしてコンタミ防止装置 H Y-2 形を開発した。以下その概要について説明する。

HY-2 形コンタミネーション防止装置の概要

第 1 図は H Y-2 形コンタミネーション防止装置の断面図である。①は第 2 コンデンサの固定絞り、②は対物レンズ上部に設け

* 日立製作所 那珂工場



第1図 HY-2形 断面図

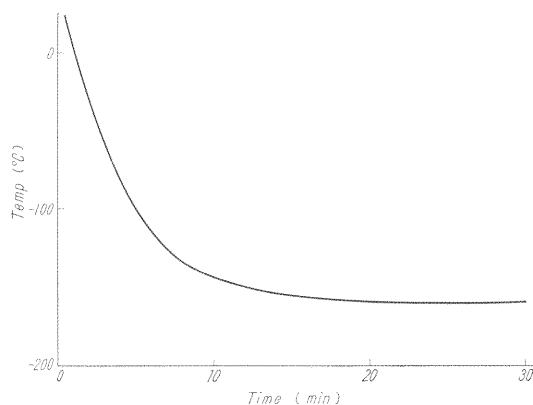
筒は試料室側に露出され、その先端に吸着部(コールドフィンガ)⑤が取り付けられている。冷却槽の中に注入された冷却剤は⑤の吸着部を冷却し、この表面に試料室内の有機ガス分子を吸着して試料近辺のガス分子の分圧を低下させる。この吸着部は着脱自由であるから洗浄が容易であり、また、冷却槽は試料冷却装置にも兼用できる構造になっている。この装置はHS-7形にも取り付けることができる。

コンタミネーション防止装置の効果

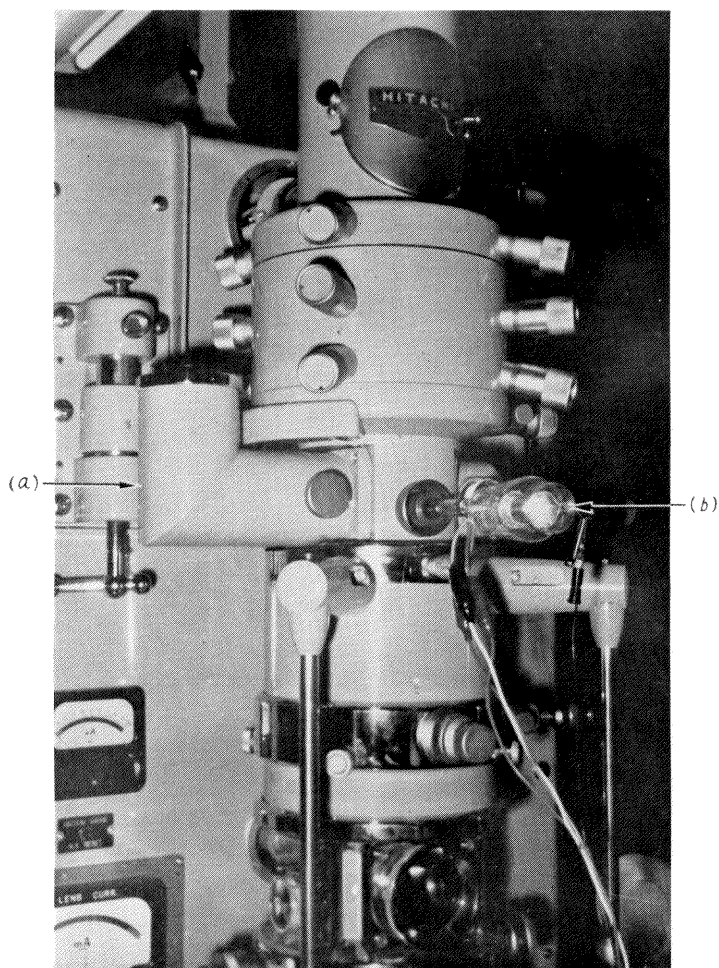
1. 試料室の真空度

第2図はHU-11Aにコンタミネーション防止装置を取り付けて実験中の写真で、試料室の前方窓に電離真空計を取り付けて真空度を測定した。

冷却槽に冷却剤として液体チッソ (-190°C) を注入したときの吸着部の温度は第3図のように約 -160°C で平衡に達している。HU-11Aにこの装置を取り付けたときの試料室の真空度は第4図のように、また、HS-7に取り付けたときの真空度は第5図のように、



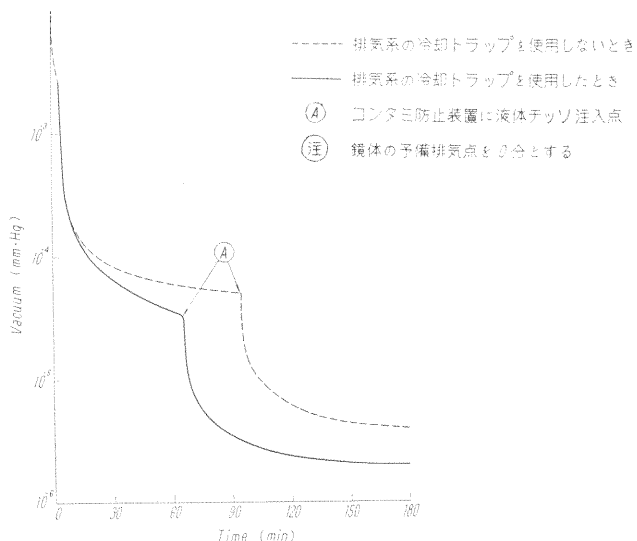
第3図 吸着部の温度



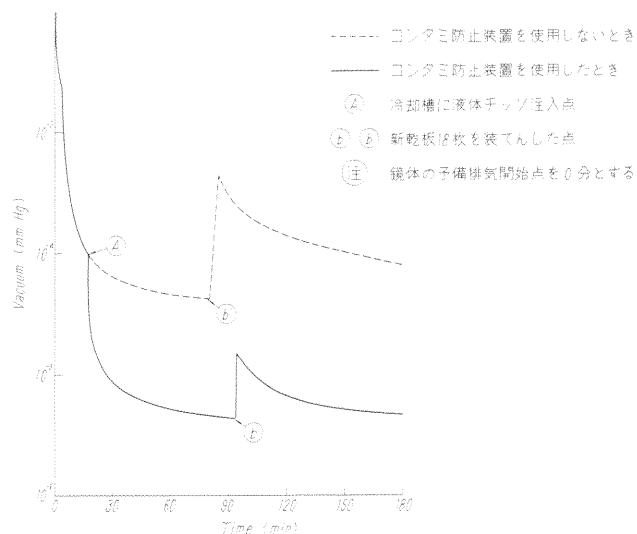
第2図 HU-11Aによるコンタミ防止の実験

- (a) コンタミ防止装置
(b) 電離真空計

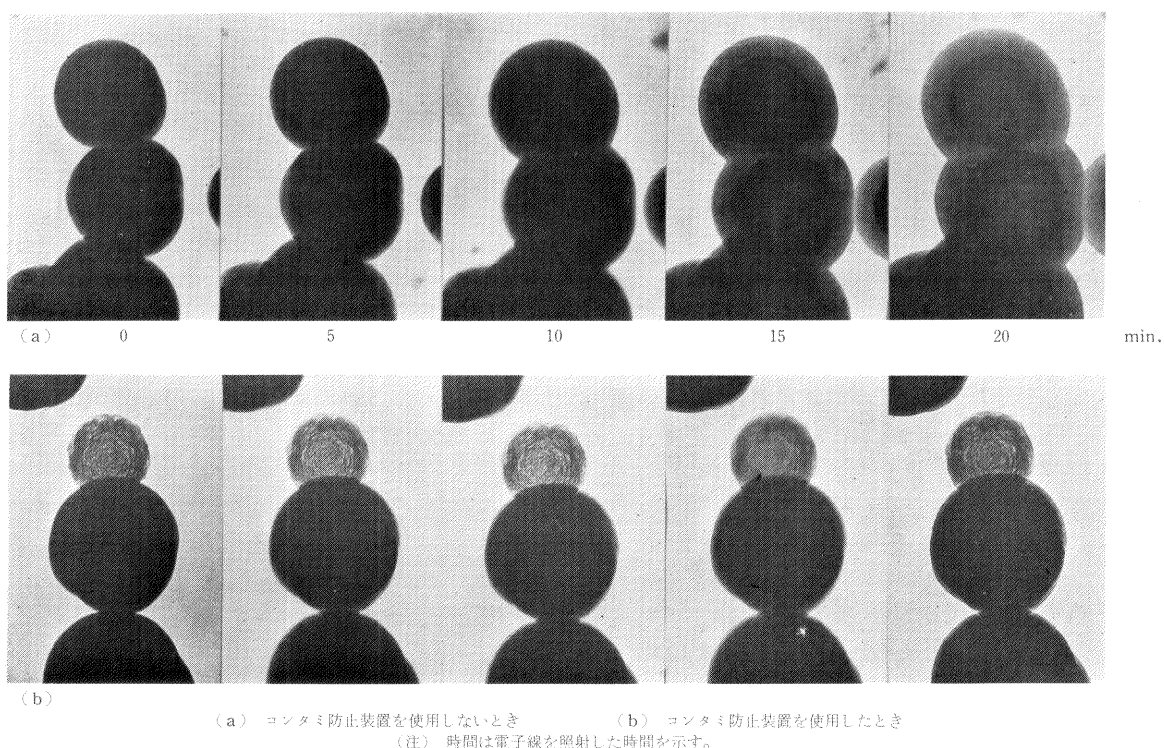
た固定絞りで、それぞれ鏡体中を流れてくる有機ガスを制限する役目をする。③は試料④は金属魔法ビンの構造をした冷却槽で内



第 4 図 試料室の真空度 (HU-11A)



第 5 図 試料室の真空度 (HS-7)



第 6 図 コンタミネーション防止装置の効果

度は第 5 図のように、いずれの場合も容易に 10^{-6} mmHg の範囲の真空度に入れることができる。第 5 図には新乾板を装てんしたときの試料室の真空度変化を、コンタミネーション防止装置を使用したときと使用しないときとを比較して示してあるが、その効果は、きわめて顕著であるといえる。なお、冷却剤としての液体チッソは 1 回の注入で 4 ～ 5 時間保持される。

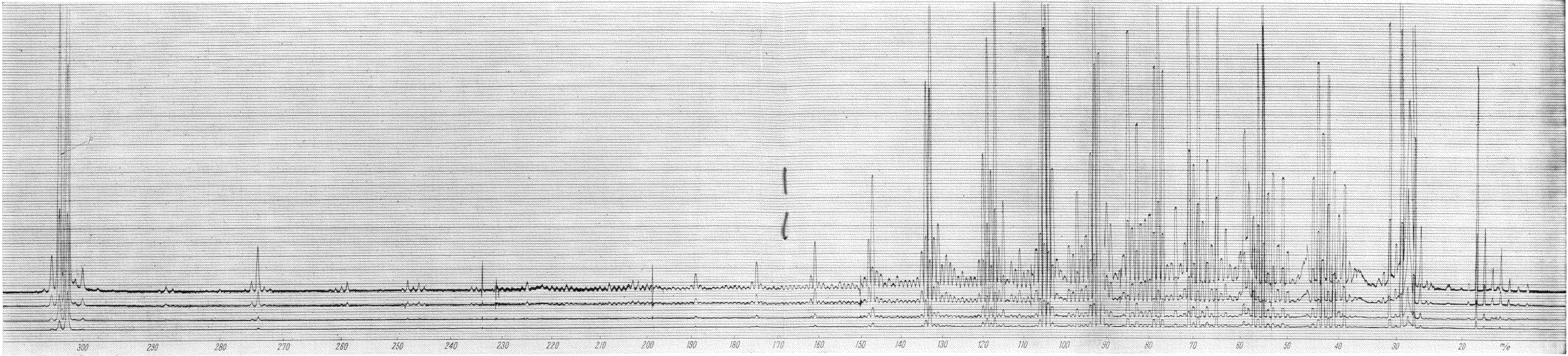
2. 試料汚染の防止効果

第 6 図はこの装置を HU-11A に取り付け試料のコンタミネーション防止効果を測定したもので、写真に見るように、装置を働かせないときは試料表面に半透明物質の吸着があり試料は次第に大きくなって見えるが、装置を働かせた場合は有機ガスの分圧が低くなるので試料への吸着が非常に少なくなり通常の観察時間では汚染の影響をほとんど気にせずに観察が行なえる。

以上、HU-11A に採用された電子顕微鏡用コンタミ防止装置の概要を述べたが、電子顕微鏡を使用する者にとって観察中の試料汚染は、きわめて有害な現象である。したがって、高分解能を使命とする HU-11A で、汚染防止の解決は性能を保証する意味でもたいせつなことである。試料が汚染すると写真の鮮鋭度も悪くなるから、コンタミネーション防止装置を活用すれば美しい電子顕微鏡写真の撮影が容易となろう。

参考文献

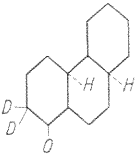
- (1) Ennos, A.E. Brit. J. App. Phys., 4 101 ('53)
- (2) Ennos, A.E. Brit. J. App. Phys., 5 27 ('54)
- (3) Komoda, T. J. Elec. Microscopy, 2 77 ('60)
Morito, N.



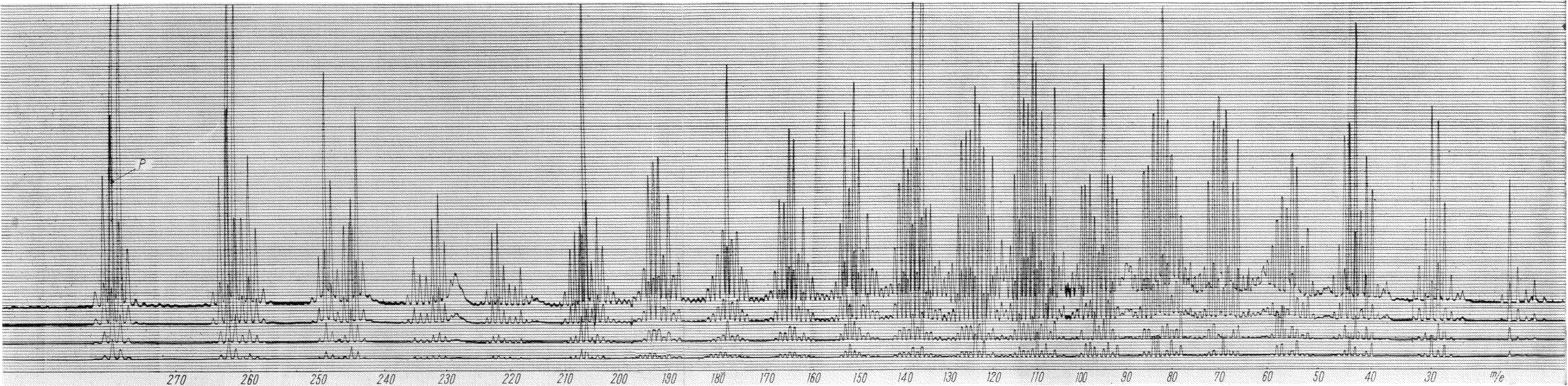
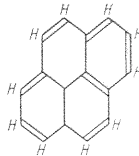
第 1 図



第 2 図



第 3 図



質量分析による高沸点有機化合物の測定（その 2）

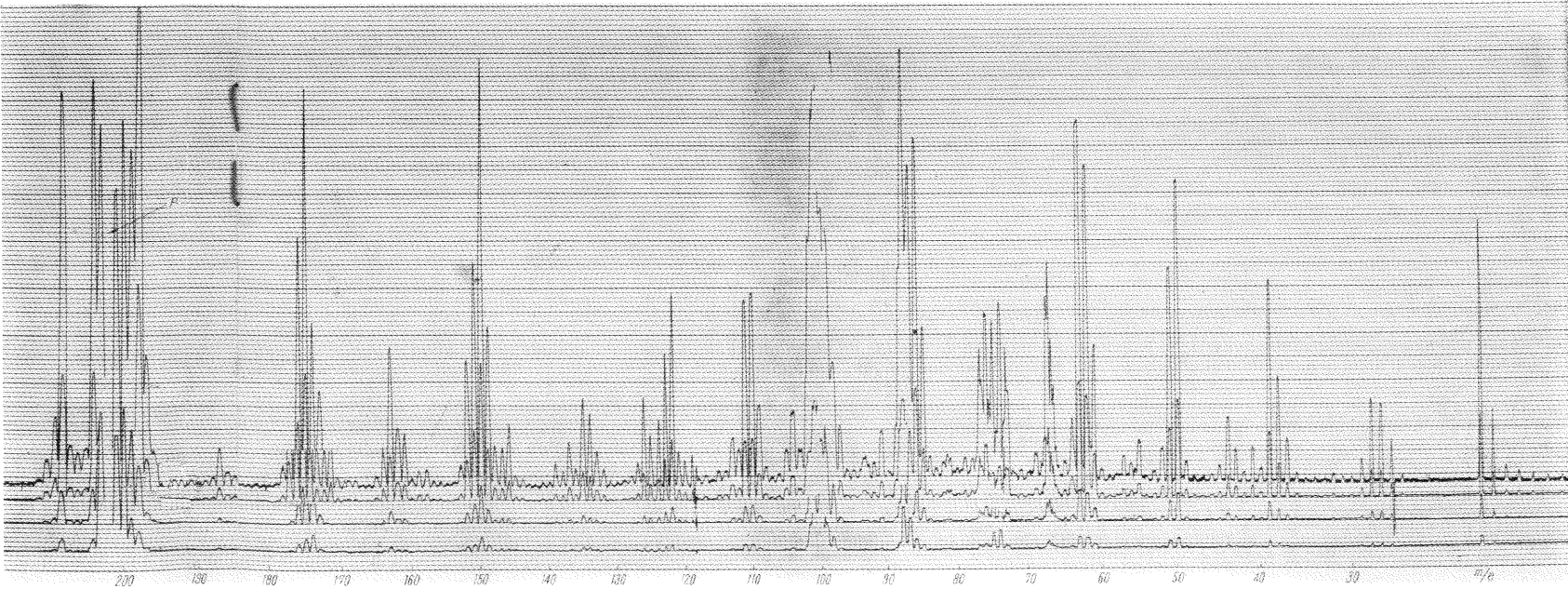
*中 島 康 雄 *佐 藤 弘

測 定 条 件

イオン加速電圧	2,000 V
電子加速電圧	80 V
全電子電流	80 μ A
試料導入系温度	108°C
使用フィラメント	レニウム線

最近欧米で質量分析計による高沸点有機物の分析が活発化されてきた。われわれもさきに本誌 (No. 4, Vol 5, 1962,) で紹介したように金属化した高沸点気化導入系を用いて測定してきた。本誌 (その 1) ではおもに鎖式化合物の測定を紹介してきたので (その 2) として環式化合物の 2~3 の測定について述べる。

* 日立製作所 那珂工場



環式化合物の測定

試料として、Phenyl-Hexadecane (第1図), 重水素置換のdi-terpen (第2図), Pyren (第3図), などを選び測定に使用した。測定に用いられる試料の所要量は液状のもので2 μ l, 粉状では0.3~1 mgの範囲である。(第1~3図)に示すようにおのおの物質は比較的 Parent Peak がかなり強い感度で測定できた。質量スペクトルの Parent Peak は分子量に対応した個所に出ることで測定は質量分析法の大きな役割の一つであるが物質によって異なってくる。芳香族化合物は Parent Peak が比較的強いけれども、化合物中枝分れ炭化水素などではさらに Fragmentation を受けることが多く、したがって Parent Peak (M-Peak) が出ないことが多い。特に脂肪酸メチルエステルのような化合物では、枝分れ炭化水素の有無の測定は容易とされ、さらに Fragmentation を受けていることが顕著に現われる場合が多い。

一般に質量スペクトルによる (M-Peak) の出やすい物質を列

記すると下記のような順に示される。

芳香族>共役オレフィン>オレフィン>脂環化合物>カルボニル化合物>直鎖炭化水素>エーテル>エステル>アミン類>酸>アルコール>枝分れの多い炭化水素

(第2図)の重水素置換のdi-terpenの質量スペクトルは, Fragmentation のしかたを解析する目的のものである。最近はかなり明らかにされてきているが、一般に化合物の弱い結合のもの、および切断により生成されるカチオンが安定なような結合のもの、の二つが切れやすいことも現在実験的に知られ、最近では、物質に重水素を置換した (D置換体) 窒素同位元素置換の (N^{15} 置換体) など、また準安定イオン (metastable ion Peak) などを使った Fragmentation の部位の解析も多くなってきている。

以上環式化合物の測定結果について述べた。その他ステロイド系, アルカロイド系, ハロゲン化合物, アミノ酸などの物質についても測定しているが、これらについては次の機会に報告する。

超遠心分析装置用マルチ・シュリーレン・パターン方式

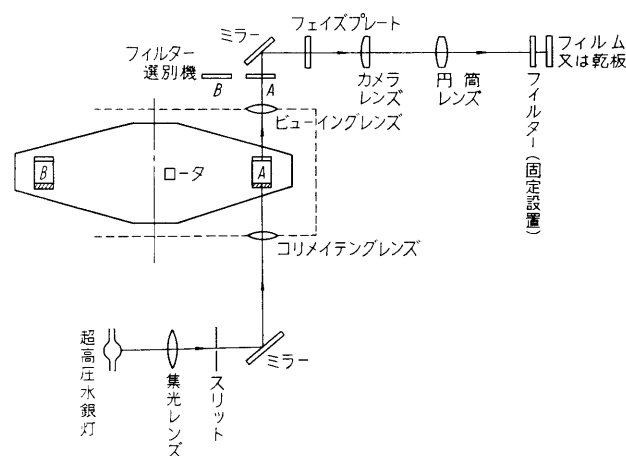
*鵜 沼 伸 充 *山 崎 義 一

この装置は1回のロータ取付操作で二つの試料をおおのロータのホールにそう入しその試料のシュリーレン・パターンを別々に乾板に取る方法である。この方法の特長は駆動部の回転寿命が長くなるばかりでなく、1回の操作で2種類の試料を測定できるので測定時間も短縮できる。

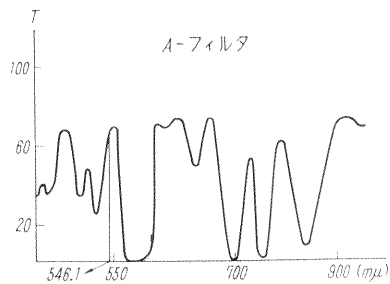
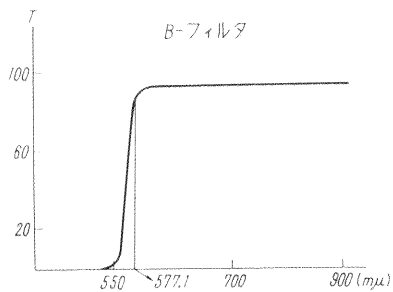
このマルチ・シュリーレン方式は光源として使用している超高圧水銀灯 (SHD-500) の輝線スペクトルのうち 546.1 $m\mu$ および 577.1 $m\mu$ をガラスフィルタにて選別し、それぞれの波長を用いてシュリーレン・パターンを別々に撮影できる方式である。

第1図に示すように二つの試料A, Bに第2図に示す特性をもつフィルタを組み込み、フィルタ選別機にも同じ特性をもつフィルタA, Bを取り付ける。試料Aを測定するときは選別機のフィルタを試料のフィルタと同じものにし546.1 $m\mu$ だけを取り出して測定し、その後フィルムを送り試料Bの測定の場合は選別機のフィルタを試料Bのフィルタと同じものにして、577.1 $m\mu$ だけを取り出

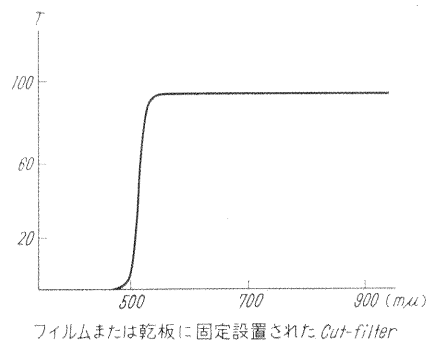
して測定する。これをくり返せば、シュリーレン・パターンが重なることなく撮影できる。測定結果は第4図に示してある。



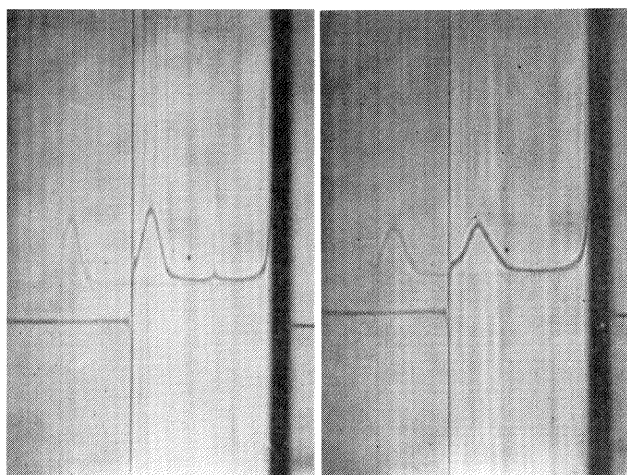
第1図 マルチシュリーレン方式



第 2 図 セルに取り付けたフィルタと選別機に取り付けたフィルタの特性

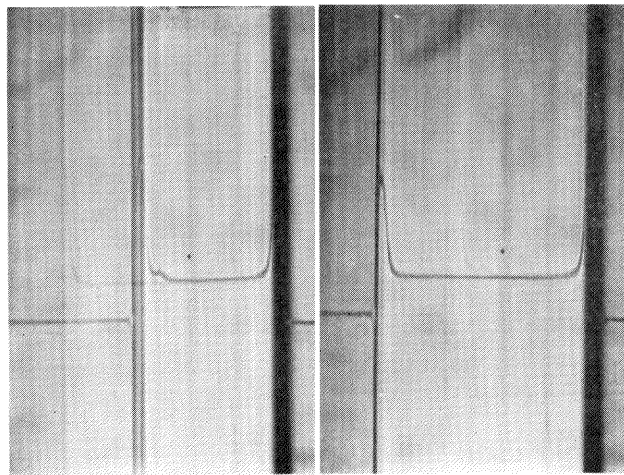


第 3 図 フィルムまたは乾板に固定設置された Cut-filter



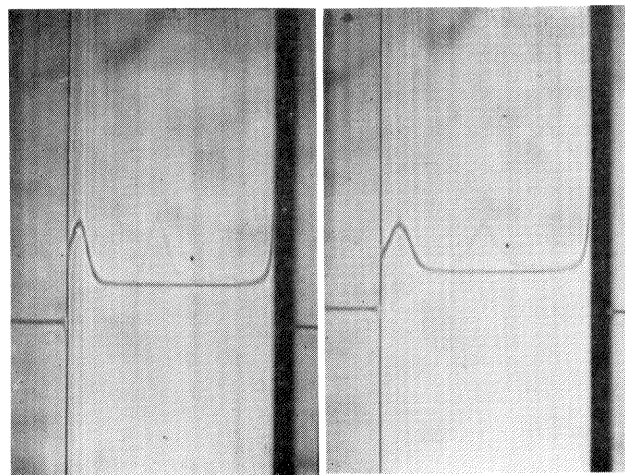
A 試料

B 試料



A 試料

B 試料



A 試料

B 試料

↑ここがロータに穴をあけた reference 側

第 4 図

A 試料とはフィルタ側に入れた試料

B 試料とは B フィルタ側に入れた試料

マルチシュリーレンパターン (Multi-Schlieren Pattern) 従来のカウンタ・ウェイト側にもシングル・セルを挿入して、一回のロータ取付操作で、二つの試料 A, B をおのおの別のフィルムに撮影した測定例である。

注： 60,000 rpm 設定後 A 試料は 1 分経過して 10 分間隔で撮影し、B 試料は 60,000 rpm 設定後 3 分経過して 10 分間隔で撮影したものである。

サンプル： A 試料 Normal clinical chemistry control serum

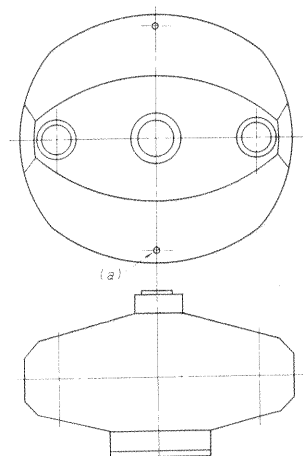
B 試料 Bacterial proteinase

濃 度： A 試料 1.5% (weight-percent)

B 試料 1.0% (weight-percent)

角 度： 70 度

露 出： A 試料, B 試料ともに 15 sec



(a) 従来のロータに穴をあけて Reference とした

第 5 図 マルチシュリーレン方式用分析用ロータ

なお乾板またはフィルムの前には 500 mμ 以下を鋭くカットする Cut-filter が固定設置されていて輝線スペクトル 546.1 mμ と 577.1 mμ だけを取り出している (第 3 図)。

このマルチ・シュリーレンを行なう場合は、カウンタバランス側にもセルをそう入するため、reference 用として従来の分析用ロータに 2φ の穴をあけ (第 5 図) シングルとして使用する場合は、そこにネジでかぶせて使用できるようになっている。

トロイドミラー

岩 崎 敏 勝 加 藤 巖

赤外分光光度計における光源ミラーは、現在球面鏡を軸はずしにして使用している。そのため非点収差が多くなり、縦および横の像の結像位置が異なってくるから、光源の利用エネルギーが少なくなる。また、分光器の調整もやりにくく、100% line が合わせにくいし、特に顕微鏡の調整などは困難である。この欠点を補なうため縦と横の曲率半径の異なるトロイドミラーを用い、縦横の結像位置のずれを一致させてエネルギーの増加をはかり分解能の向上と100% line の調整を容易にすることができた。

(1) 光源ミラーの現況

赤外分光光度計の光源部ミラーは現在球面鏡を軸はずしで使用しており、たとえば EPI-S 形赤外分光光度計の場合は、光源ミラーによる光源の像は規定位置（設計上の焦点位置）225 mm に対して縦と横との結像のずれが 30 mm もあり、そのため入射スリット面で光源の結像の大きさ（幅）がスリット幅最大 2 mm に対して 5 ～ 6 mm にもなっており、光源のエネルギーの少ない赤外域でのエネルギー損失が大きい。

そこで球面鏡の代りにトロイドミラーを光源ミラーとして使用すれば、光源エネルギーを有効に使用することができる。表 1 に使用状態で測定した EPI-S 用光源ミラーの縦と横の焦点のずれをトロイドミラーと比較測定した結果を示す。

表 1 球面鏡およびトロイドミラーの縦横焦点のずれ
(EPI-S 用光源ミラー)

ミ	ラ	ー	縦 横 の 焦 点 の ず れ
球 面 鏡	No. 1		33 mm
	2		33 "
	3		35 "
	4		28 "
	5		33 "
トロイドミラー			0 "

(2) トロイドミラーの製作法

トロイドミラーの縦および横の曲率半径の計算式はつぎの式を用いた。

$$\text{縦の曲率半径：} R_1 = 2 F \cos \theta \quad \cdots \cdots (1)$$

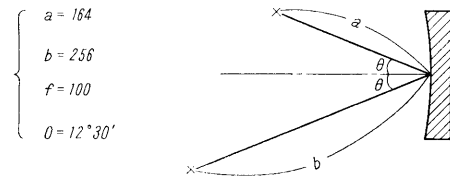
$$\text{横の曲率半径：} R_2 = 2 F / \cos \theta \quad \cdots \cdots (2)$$

θ ：軸はずし角度

上式より計算して

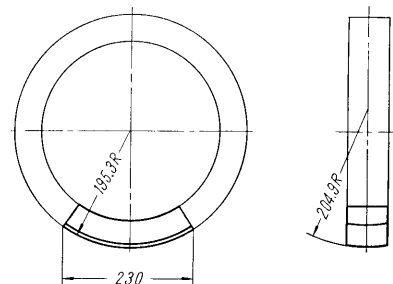
縦の $R=195.3$ 、横の $R=204.9$ のトロイドミラーを製作した。

この計算により求めた縦、横の R をもつ鉄皿は第 2 図のよ



第 1 図 EPI-S 形 の光源ミラーの使用条件

うに設計した。縦の $R:195.3$ 、横の $R:204.9$ 長さが 230、幅が 80 でドーナツの一部を切断したようなものである。設計した研磨皿は倣（ならい）旋盤で規定の曲率半径に仕上げ、その検査は以下に述べる荒摺（ずり）研磨を行なった最初のトロイド



第 2 図 トロイドミラー研磨皿

ミラーを測定して皿の仕上り精度とした。

この研磨皿を用いたトロイドミラーの荒摺（ずり）研磨方法のうち球面鏡と同様な点は除き、特に違う点は第 2 図を見ればわかるように、皿の面がドーナツ、あるいは自動車のタイヤの一部のようになっているので、皿の上で鏡を動かせる方向は縦の R_1 の方向に限定される。したがってこのミラーは円筒研磨機を用いて研磨を行なった。球面の場合はあらゆる方向に動かせるので皿の減り方もほぼ一樣にすることができ、研磨面にスリキズなどがはいらないし、また皿の修正も簡単に行なうことができる。しかしトロイド面の場合は回転体でないので、研磨法はむづかしく、研磨面にキズなどがはいりやすい、その他の点は球面の荒摺（ずり）研磨法と同じである。

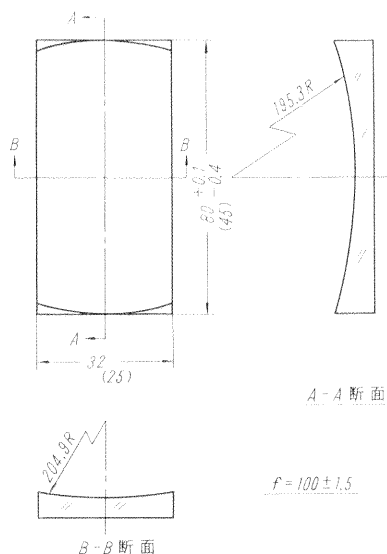
(3) 測定および実用試験

上記の方法により作ったトロイドミラーの焦点距離、曲率半径、結像状態および結像位置を測定して設計値との比較および球面鏡との比較をしたのが表 2～表 4 で、第 3 図にトロイドミラーの仕様を示す。第 4 図は縦および横の結像状態を写真によって示したもので、これを見れば球面鏡に比べいかにすぐれた結像をするかがわかる。

* 日立製作所 那珂工場

上述のトロイドミラーを球面鏡と比較し実用上どれだけの差が出るかを EPI-S 赤外分光光度計に組み込み出力を比較試験した。また EPI-S 赤外分光光度計に組み込み、反射セルによる出力を比較試験した。その結果を第 5～6 図および第 7～8 図に示す。

以上のような実用試験を行なった結果、トロイドミラーは球面鏡に比べて出力比較試験では約 20% の出力の増加を見、赤外分光光度計の性能を向上することができた。



第 3 図 トロイドミラー仕様

表 2 トロイドミラーの焦点距離測定値

トロイドミラー	f
No. 5	100
6	98.5
7	100.3
8	99.3
平均値	99.5
設計値	100 ± 1.5

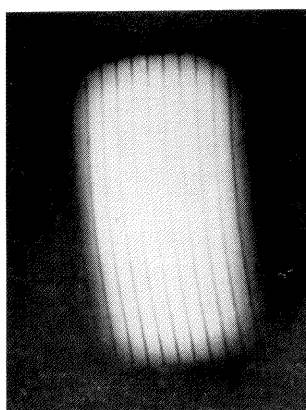
表 3 トロイドミラーの R_1 , R_2 測定値

トロイドミラー	R_1 (縦)	R_2 (横)
No. 5	194.0	204.0
6	192.6	202.0
7	199.0	209.0
8	199.6	209.0
設計値	194.9	205.3

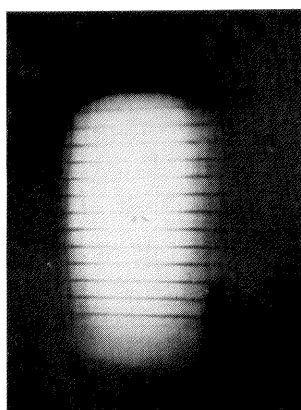
表 4 トロイドミラーの結像位置 (b) の測定値

ミラー	b (測定値)	b (計算値)
トロイドミラー No. 5	(縦横共) 247.7	256.3
6	" 244.0	250.5
7	" 254.3	257.5
8	" 254.8	253.5
球面鏡 No. 1	(縦) 243.5 (横) 272.0	
2	" 250.3 " 283.3	

$$b \text{ の計算式 } \frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f} \quad (L_1=164, f=\text{測定値})$$



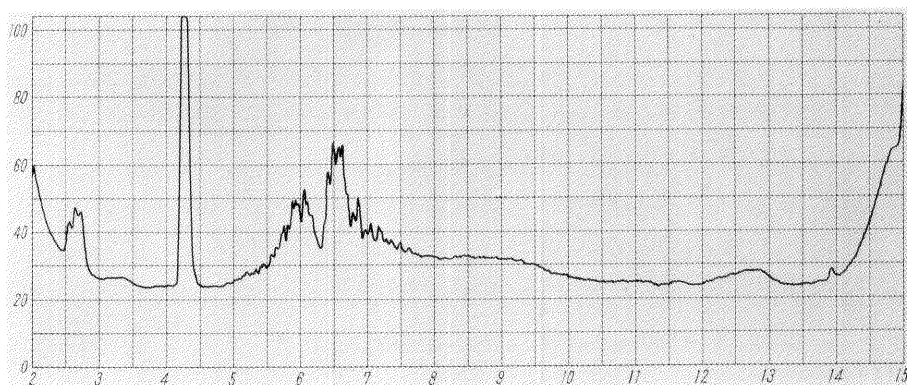
球面鏡



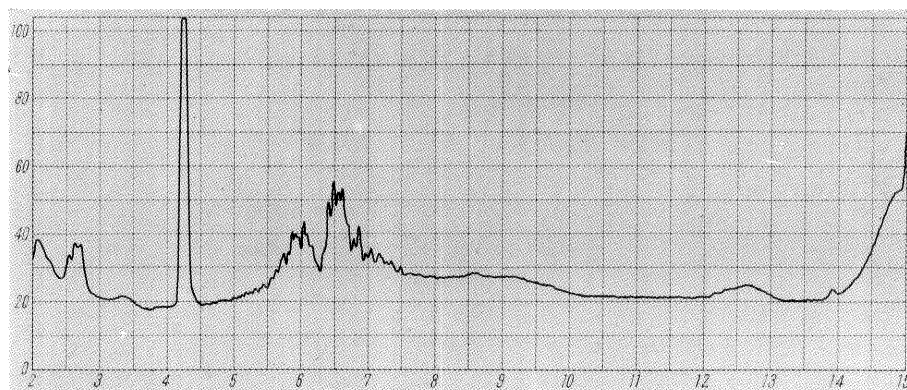
トロイドミラー

第 4 図 トロイドミラーおよび球面鏡の使用状態における結像状況

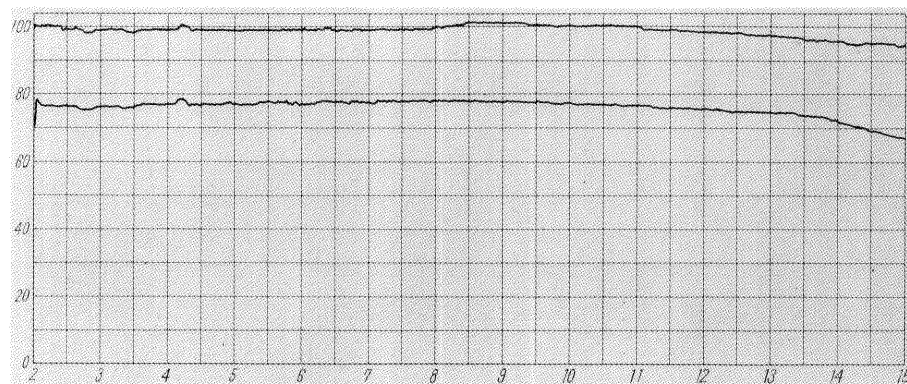
第 5 図 球面鏡の場合のテストングナルによるエネルギー



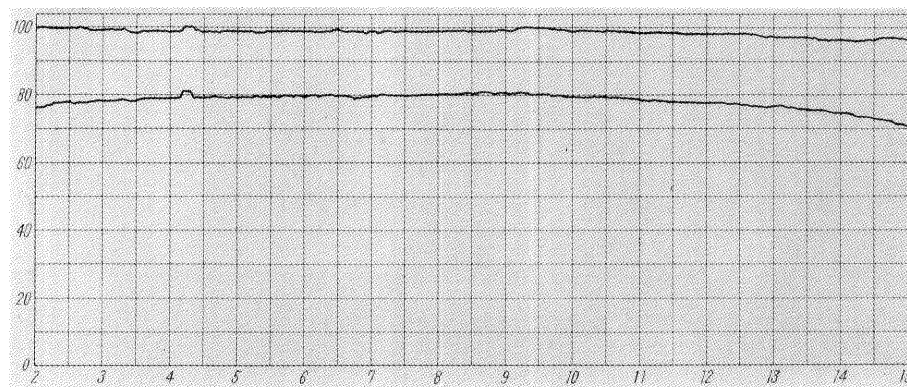
第 6 図 トロイドミラーの場合のテスト
トシグナルによるエネルギー



第 7 図 球面鏡の場合の反射セル
100% line



第 8 図 トロイドミラーの場合の反射
セル 100% line



株 式 會 社 日 立 製 作 所

本 社

(新 丸 ビ ル) 東京都千代田区丸の内 1 丁目 4 番地
(第 3 大 手 町 ビ ル) 東京都千代田区大手町 2 丁目 8 番地
(新 大 手 町 ビ ル) 東京都千代田区大手町 2 丁目 4 番地

電 話

東京 (212) 1111 (大代)
東京 (270) 2111 (大代)
東京 (211) 1411 (大代)

電 信 略 号

トウキョウ」ヒ タ チ
トウキョウ」ヒ タ チ
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)

大 阪 営 業 所

大阪市北区梅ヶ枝町 164 番地 (宇治電ビル)

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)

九 州 営 業 所

福岡市天神町 58 番地 (天神ビル日立製作所内)

広 島 営 業 所

広島市紙屋町 8 番地 (広電ビル)

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)

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)

富 山 出 張 所

富山市新桜町 35 番地の 2 (太陽生命ビル)

四 国 出 張 所

高松市寿町 1 丁目 4 番地の 2 (日立製作所内)

電話東京 (201) 8661 (代), 1601

電信略号 トウキョウ」ニツセイサンギョウ

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

電話名古屋 (55) 7246

電信略号 ナゴヤニン」ニツセイサンギョウ

電話福岡 (75) 2936 (代)

電信略号 フクオカ」ニツセイサンギョウ

電話広島 (2) 4511 (代)

電信略号 ヒロシマ」ヒロニツセイ

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

電話札幌 (4) 5674, 4319, 4469

電信略号 サッポロ」ヒタチギツケ」ニツセイ

電話富山 (2) 4526 (代)

電信略号 トヤマ」トヤマヒタチギツケ」ニツセイサンギョウ

電話高松 (2) 3721 (代)

電信略号 タカマツ」ニツセイ