

THE HITACHI

Scientific Instrument

NEWS

August 1963 Vol. 6 No. 4

目 次

1. 原子吸光分析法による工業用廃水中のマグネシウムの定量…武者宗一郎・宗 森 信・松 井 秀 弘…… 1
2. Au-単結晶格子像の観察 — 2.3 Å の撮影 — …………… 孤 田 孜…… 4
3. HU-11 A 形 電子顕微鏡におけるネガティブ染色法の応用……………西 義 美・黒 沢 道 江…… 6
4. MDL-021 リークディテクタについて……………中 嶋 康 雄・桐原宗一郎…… 7
5. 電子顕微鏡用試料全方位傾斜装置の概要およびその応用例……………浅 井 孝 行・片桐信二郎…… 8
6. 原子吸光用 Cu-Fe-Ni 混合形ホロー・カソード・ランプ…松平俊次・大西靖・栗田一彦・保田和雄……11

原子吸光分析法による工業・用廃水中の マグネシウムの定量

武者宗一郎*・宗 森 信*・松 井 秀 弘**



§ 1. 結 言

原子吸光分析法は新しい分析法として最近注目され、研究が進められているが、分析化学の立場からとくに注目される一つの点は、この方法によって微量のマグネシウムや亜鉛を簡単に定量できることであろう。著者らは、日立製作所製の原子吸光分析装置を使用する機会を与えられたので、これを用いて最近問題になっている工業用・廃水の分析の一例として、工業用・廃水中のマグネシウムの定量を行なった。その結果の概略をここに述べる。

原子吸光分析法はすでに各種の試料中のマグネシウムの定量に応用されているが、1)~9) 比較的簡単と考えられる工業用・廃水中のマグネシウムの定量に応用された報告はまだない。

§ 2. 装置と試薬

2.1 装 置

日立製作所製分光光度計 EPU-2A 形とその原子吸光付属

装置 RA-1 形、およびマグネシウムの中空陰極ランプを用い、バーナは長さ 7 cm の魚尾形のものを用いた。

2.2 試 薬

マグネシウム標準液：特級の酸化マグネシウムの一定量を小過剰の塩酸に溶かし、再蒸留水で一定体積にうすめた。その他の試薬はすべて特級品を用い、溶媒には再蒸留水を用いた。

§ 3. 実 験

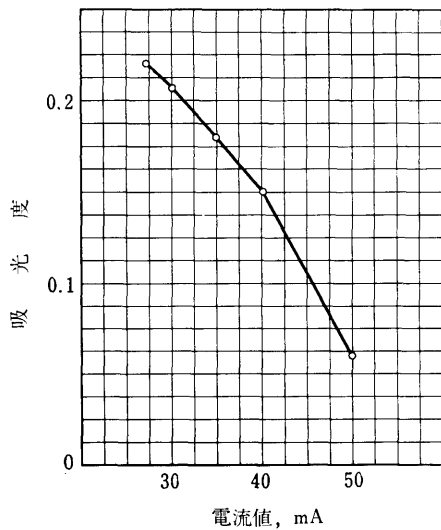
3.1 基礎実験

原子吸収測光では、吸光度が実験操作上のいろいろな因子に影響されることが知られている。そして、測光に最適な条件は目的元素や用いる装置によってことなるので、本研究でもマグネシウムの原子吸光を測定するのに最も適当な条件を用いた装置、日立 EPU-2A 形と RA-1 形とについてくわしく検討した。その結果をまとめ、第 1 図から第 3 図に示す。

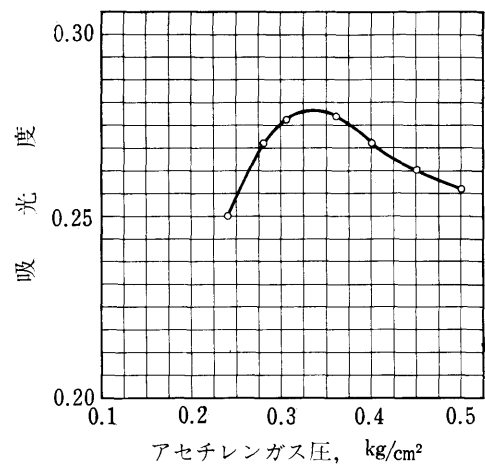
中空陰極ランプに供給する電流はなるべく小さいことが望ましいとされているが、 3×10^{-4} M のマグネシウムの溶液を用い、電流の大きさを変え、2852 Å の波長において吸光度を測定した結

* 大阪府立大学工学部応用化学科

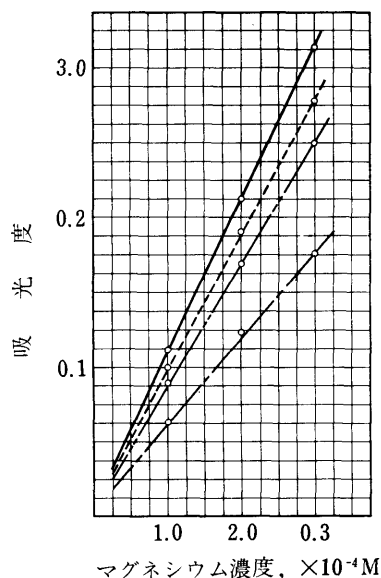
** 栗田工業株式会社



第1図 中空陰極ランプの電流値と吸光度
マグネシウム濃度: $3 \times 10^{-4} \text{M}$ (空気-アセチレン炎)

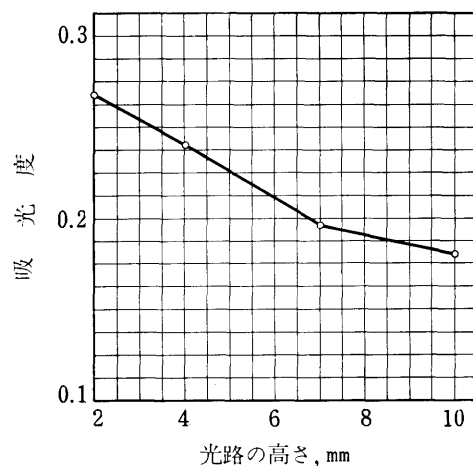


第3図 ガス圧と吸光度
空気圧: 1.0 kg/cm^2



第2図 ガスの種類と吸光度

○——— 空気-アセチレン炎 ○----- 空気-プロパン炎
○- - - - 空気-都市ガス炎 ○——— 空気-メタン炎



第4図 光路の高さと吸光度
空気-アセチレン炎

果は第1図に示すようで、電流が小さいほど吸光度は増した。したがって感度よく測定を行なうには電流は小さいほどよいが、*)電流が 27 mA 以下になると吸光度の読みがふらつきが大きくなり正確な測定ができなかったので以下の実験はすべて 30 mA において行なった。

空気を助燃材とし、アセチレン、プロパン、都市ガス、メタンをそれぞれ燃料として炎をつくり、一定濃度のマグネシウム溶液について吸光度を測定して吸光度におよぼす燃料の種類の影響を調べた。その結果は第2図に示すようであって、同一条件で測定を行なった際に、炎の温度が最も高いと考えられる空気-アセチレン炎の場合に最も感度がよかった。このことは今までの報告 11) 12) に述べられているところと一致する。

アセチレンと空気の圧力比を変えれば吸光度が変わる。このありさまは第3図に示すようであって、この装置は特にアトマイザーやバーナーの特性を示すものである。第3図は、試料の送りこみの単位時間あたりの量を一定**) にする意味で空気圧を一定 (1.0 kg/cm^2) とし、アセチレン圧を変えた場合の結果である。アセチレン圧が $0.30 \sim 0.36 \text{ kg/cm}^2$ の範囲では吸光度はほとんど一定であるが、アセチレン圧がこれ以上でも、以下でも吸光度は減少する。

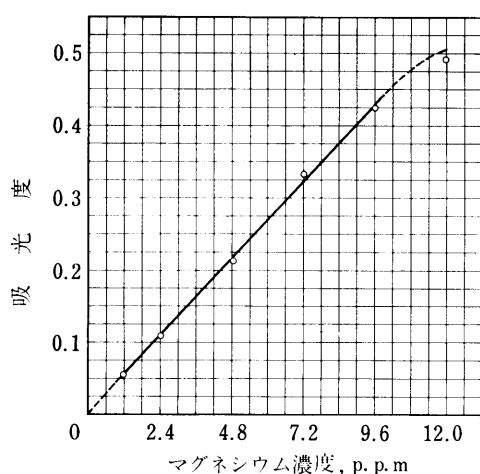
同一炎の組成を用いても、炎の中を通る光束の位置を変えると吸光度が変わる。バーナーの上端から光束までの距離をいろいろ変えて吸光度を測定した結果は第4図に示すようであって、光路の位置が低いほど吸光度は増した。しかしながら、これがあまり低すぎると光束の一部が内炎にかかって吸光度は減少する***)。このように光路の位置によって吸光度が変わることは炎の中で原子の分布が一様でないことを示していて、炎の組成がことなればこの分布もまたことなるものと考えられる。

同一炎の組成を用いても、炎の中を通る光束の位置を変えると吸光度が変わる。バーナーの上端から光束までの距離をいろいろ変えて吸光度を測定した結果は第4図に示すようであって、光路の位置が低いほど吸光度は増した。しかしながら、これがあまり低すぎると光束の一部が内炎にかかって吸光度は減少する***)。このように光路の位置によって吸光度が変わることは炎の中で原子の分布が一様でないことを示していて、炎の組成がことなればこの分布もまたことなるものと考えられる。

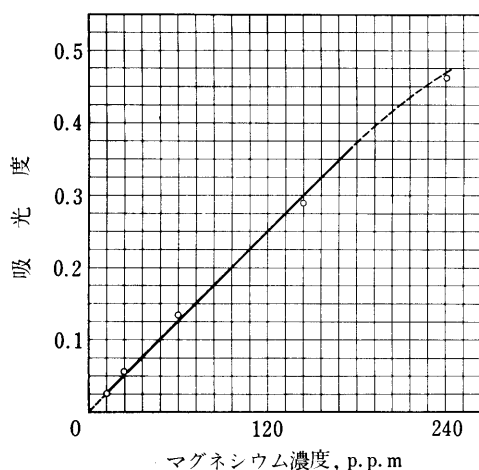
*) これは、ランプからの輝線スペクトルのプロフィールがシャープになる為である。

**) 試料溶液は圧縮空気によって霧化されるように設計されている。

***) 内炎は温度が低く原子化するに足らぬことや、燃料ガスの不完全熱分解物が共存する全く複雑な領域である。



第5図 低濃度マグネシウムの検量線
High Voltage Supply Sens: 5, 光源スリット幅: 中,
Sens: 0, スリット幅: 0.08 mm, 光路の高さ: 2 mm,
バーナー長: 70 mm, 中空陰極ランプ電流値: 30 mA,
空気圧: 1.0 kg/cm², アセチレン圧: 0.36 kg/cm².



第6図 高濃度マグネシウムの検量線
バーナ長: 5~10 mm

以上の検討から、以下の実験においては、アセチレン圧 0.36 kg/cm², 空気圧 1.0 kg/cm² の空気アセチレン炎を用い、光源をバーナーの上端から 2 mm の高さに位置させて吸光度を測定した。

3.2 検量線

数 p.p.m. から 10 数 p.p.m. の濃度のマグネシウム標準液について 7 cm の光路長で吸光度を測定し、検量線をつくった。第5図に示すように、検量線は厳密には直線ではないが^{*}、2.4~9.6 p.p.m. の範囲ではほとんど直線とみなされる。

つぎに、上の実験におけるよりもかなり濃いマグネシウム標準液を用い、7 cm のバーナーを光束に対して直角に位置させることにより光路長を短くして吸光度を測定した。この場合もやはり、第6図に示すように検量線は厳密には直線にならないが、12~120 p.p.m. の範囲ではほぼ直線になった。もし第5図の高い濃度における検量線の直線からのずれが、マグネシウムの原子化の過程や吸収線のプロファイルに起因するものであれば、マグネシウムの高い濃度において第6図に示すような検量関係は得られないはずである。したがって、検量線の直線からのずれは光源光のプロファイルまたは炎の中におけるマグネシウム原子の濃度分布のいぢるしい不均一さに起因するものと考えられる。

3.3 共存物質の影響

普通の工業・用廃水中に存在することの多い諸物質について、これらがマグネシウムの吸光度におよぼす影響を検討した。7.2 p.p.m. のマグネシウムに対して、塩酸は 0.01 N まで、硝酸は 0.01 N まで、硫酸は 0.1 N まで、塩化ナトリウムは 0.1 F まで、塩化カリウムは 0.1 F までの濃度で共存しても吸光度にはほとんど影響がなかった^{**}。また、500 p.p.m. のリン酸、200 p.p.m. のカルシウム、280 p.p.m. の鉄がそれぞれ共存しても干渉は見られなかった。アルミニウムとケイ酸はそれぞれ 20 p.p.m. までほとんど干渉しなかった。しかしながら、これ以上の濃度になるとマグネシウムの吸光度が急激に減少した。この干渉は、これらの元素がマグネシウムと難解離性の化合物をつくるためと考えられている。ただし、この干渉はストロンチウムを加えることによって除去できる¹³⁾。たとえば、7.2 p.p.m. のマグネシウムに対して 50 p.p.m. のケイ酸が共存するとき、ストロンチウム（塩化物）を 20 p.p.m. の濃度で加えると干渉は完全に除去された。

共存物質の影響について、上に述べたものもほかに二、三の興味ある実験結果を得たが、これについては別に報告する。

§ 4. 工業・用廃水中のマグネシウムの定量

4.1 操 作

4.1.1 工業用水の場合 試料とした工業用水はいずれもアルミニウムおよびケイ酸を 3.3 で述べた許容限度以下マグネシウムに対して 20/7.2 以下にしか含んでいなかったため、試料をそのまま、あるいは再蒸留水を用いて適当にうすめて噴霧し、3.1 で述べた条件で操作して 2852 Å における吸光度を測定し、検量線からマグネシウムの量を求めた。マグネシウムの発光はほとんど認められなかったため発光補償回路を使用しなくともよかった。

4.1.2 工業廃水の場合 試料の工業廃水はいずれも組成が不明であったので標準添加法によってマグネシウムを定量した。まず、試料を n 倍に希釈して吸光度 As_1 を測定し、つぎにこの溶液とマグネシウム以外の成分については組成が同じで、ただマグネシウムのみをさらに 2.4 p.p.m. だけ余分に含む溶液をつくり、この吸光度 As_2 を測定して、次式の計算から試料中のマグネシウムの濃度 x を求める。

$$x = \frac{As_1}{As_2 - As_1} \times 2.4 \times n \text{ (p.p.m.)}$$

4.2 結果と検討

上記の操作において、とくに標準添加法による場合は検量線の直線性を予想して計算を行なうので、第5図および第6図に示した検量線がほぼ直線になる部分においてすべての測定を行なう必要があり、このため場合によっては試料を適当に希釈する必要がある。3.1.1 の操作にしたがって各種の工業用水中のマグネシウムを定量した。その結果を第1表に示す。

^{*} これは本法の基本的な事実であって、光源からの輝線スペクトルと、原子吸光のスペクトルとの微細構造（プロフィール）からの当然の帰結である。

^{**} この点について、試料溶液に課せられた運命が、きわめて酷似する過程や条件をそなえる炎分析の場合と比較することは、大層高度の参考資料を与えるものであることを想起する必要がある。炎光分光分析においても、ある種の酸や塩は適当な濃度で共存させることによって炎光緩衝作用があることが指摘されている。

^{***} この分析化学的方法は、本法のような幾多の因子によって影響を受けることが、物理化学的考察によって明らかなる場合には特別に有効である。

第1表 工業用水中のマグネシウムの定量結果

試料	マグネシウムの濃度 (p.p.m.)		吸光度		As_2-As_1	回収率 (%)
	滴定法	原子吸光法	Mgを添加せず, As_1	Mg 3.6p.p.m.を添加, As_2		
標準液	—	3.6	0.000	0.115	0.115	100.0
給水	3.4	4.2	0.067	0.181	0.117	101.7
飲料水*	22.4	24.0	0.075	0.188	0.113	98.2
井戸水	6.5	7.4	0.115	0.225	0.110	95.6
地下水	3.0	2.1	0.034	0.148	0.114	99.1
濾水**	60.3	68.0	0.106	0.225	0.111	96.5

*再蒸留水で5倍希釈

**再蒸留水で10倍希釈

第2行に示した値は EDTA を用いるキレート滴定法によって得た値である。この方法は、まずはじめにマグネシウムとカルシウムとの含量を求め、つぎにカルシウムのみを滴定して間接的にマグネシウムを定量する方法であるから、この結果にあまり正確さを期待できない。しかしながら、それにしても滴定法による結果と原子吸光法による結果とがちがいがいすぎるので、回収試験を行なって原子吸光法の正確さを検討した。第4行から第6行までに示したデータから回収率を算出し、これを第7行に示した第5図第6図に見られるように吸光度の低い範囲でしか検量線に直線性が成り立たないため、この狭い範囲で測定を行わなければならないので、吸光度のわずかな差が回収率に大きく影響するという不利な条件にもかかわらず、95%以上の回収率で添加したマグネシウムを回収できた。したがって、本法による定量結果は少なくとも±5%以内の誤差で正確であると考えられる。

4.1.2 の操作にしたがって工業廃水中のマグネシウムを定量した。その結果を第2表に示す。この場合にも回収率を計算すると第7行に示した値となり、96%以上の回収率でマグネシウムが回収された。したがって、他金属イオンを豊富に含む複雑な組成の工業廃水についても、工業用水中におけると同程度の正確さでマグネシウムを定量することができると考えられる。

第2表 工業廃水中のマグネシウムの定量結果

試料	マグネシウムの濃度 (p.p.m.)		吸光度		As_2-As_1	回収率 (%)
	滴定法	原子吸光法	Mgを添加せず, As_1	Mg 2.4p.p.m.を添加, As_2		
標準液	—	2.4	—	0.088	0.088	100.0
ガス廃水*	定量困難	1217.0	0.213	0.297	0.084	96.6
メッキ廃水**	55.0	57.4	0.091	0.176	0.085	96.5

* 再蒸留水で200倍に希釈

** 再蒸留水で20倍に希釈

以上の実験結果と操作の迅速、簡便さを考え合わせると、原子吸光分析法はとくに工業廃水中のマグネシウムの定量に適しているといえる。

謝 辞

本研究を行なうにあたり多大のご援助を賜った日立製作所那珂工場牧野勇夫、保田和雄、松平俊次の諸氏に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) J. E. Allan, Analyst, **83**, 466 (1958).
- 2) D. J. David, ibid., **83**, 495, 655 (1958).
- 3) J. B. Willis, Nature, **184**, 186 (1959).
- 4) J. B. Willis, Spectrochim. Acta, **16**, 273 (1960).
- 5) J. B. Dawson, F. W. Heaton, Biochem. J. **80**, 99 (1961).
- 6) W. Leithe, A. Hofer, Microchim. Acta, **268**, 277 (1961).
- 7) C. B. Belcher, H. M. Brag, Anal. Chim. Acta, **26**, 322 (1962).
- 8) T. R. Andrew, P. N. R. Nichols, Analyst, **87**, 25 (1962).
- 9) 高橋正雄, 宇留町八重子, 分光研究, **10**, 110 (1962).
- 10) 武者宗一郎, 宗森信, “原子吸光分析”, 最新の分析化学14集 p. 55 (1963), (化学同人).
- 11) B. M. Gatehouse, J. B. Willis, Spectrochim. Acta, **17**, 710 (1961).
- 12) J. E. Allan, ibid., **18**, 605 (1962).
- 13) W. T. Elwell, J. A. F. Gidley, “Atomic-Absorption Spectrophotometry,” Pergamon Press, p. 70 (1961), (Pergamon Press).

Au 単結晶格子像の観察

— 2.3 Å の 撮 影 —

荻 田 孜*

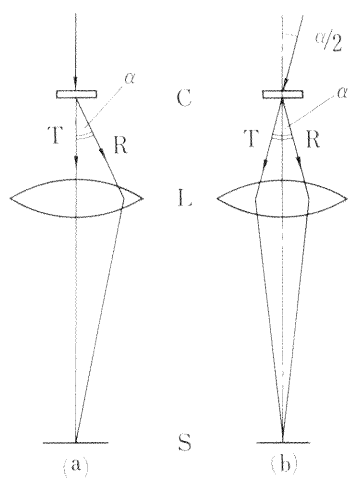
電子顕微鏡の分解能が向上してくると、当然いろいろの結晶の格子像が直接、電子顕微鏡で観察できるようになってくる。1956年に、Menter (英) は Siemens 社の電子顕微鏡を使って、初めて結晶格子像の撮影に成功して、その先鞭をつけた。試料は白金フタロンアニン ($C_{32} \cdot H_{16} \cdot N_8 \cdot Pt$) という有機顔料の結晶で、格子間隔は 11.5 Å であった。それ以後、電子顕微鏡の性能が向上するにつれて、世界の各地でいろいろの結晶格子が撮影されるようになり、最近では、撮影された結晶格子の間隔から逆に、電子顕微鏡の分解能を測定するようにさえなってきた。たとえば、現在、日立では、HU-11A 形 (分解能 7 Å) の製品検査には塩化白金カリ (K_2PtCl_4) の結晶 (格子間隔 6.94 Å) を、また HS-7 形 (分解能 15 Å) には銅—フタロンアニン結晶 (格子間隔 12.5 Å) が、それ

*日立製作所中央研究所

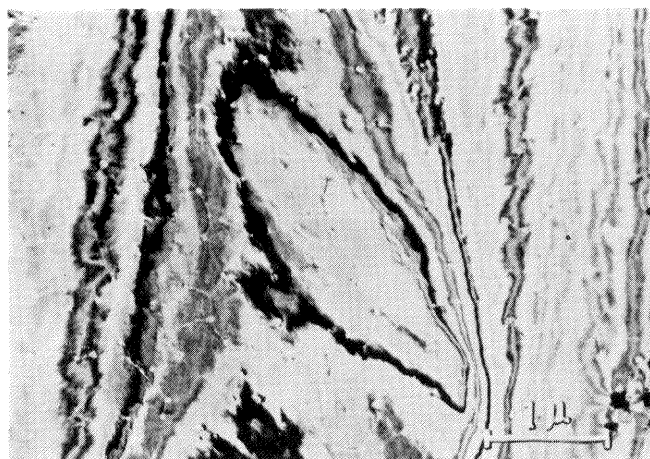
ぞれ用いられている。

最近、Dowell (独) は、同じく Siemens 社の電子顕微鏡で、照射系全体を傾斜させて試料に入射する電子ビームを光軸から故意にずらせる特殊な撮影方法を用いて、3.2 Å の格子像 (粘土鉱物の結晶) を撮影することに成功した。この撮影法は、結晶格子像を撮影するときだけに通用する特殊な撮影方法であって、この方法を用いると、色収差の大きさを理論的に零にすることができ電子顕微鏡本来の分解能よりも、さらに間隔の小さい格子像まで撮影できる可能性があるのである。

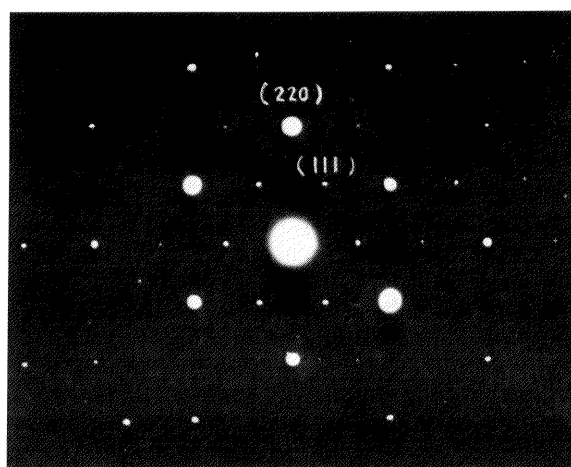
筆者らは、以前より、電子顕微鏡の分解能のぎりぎりの限界を測定する実験を継続してきたが、今回、Dowell の行なった特殊な撮影法を HU-11A 形に適用することによって、Dowell の得た 3.2 Å をはるかにしのぐ 2.3 Å という世界的な記録値を撮影する



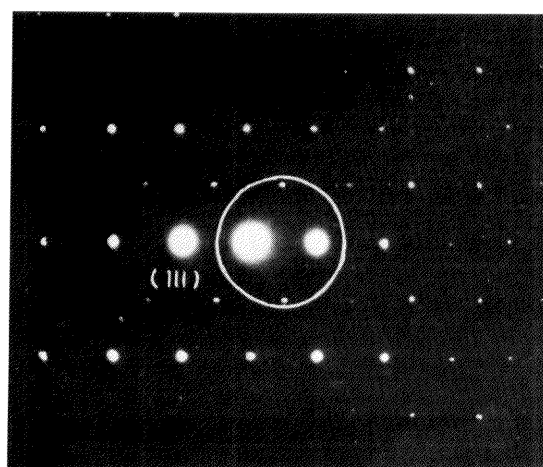
第1図 結晶格子の撮影法



第2図 蒸着金単結晶薄膜の電子顕微鏡写真×16,000



第3図 第2図視野の電子回折像



第4図 (111) 面が Bragg 条件を満足した場合の電子回折像

○印は対物レンズ絞の位置を示すこの中心にレンズ光軸がある。

ことに成功した。撮影された試料は、金 (Au) の単結晶 (111) 面の格子像である。

第1図は、結晶格子像を撮影するときの電子線の軌道を示す図である。(a) は普通の撮影法を示し、電子線はレンズの光軸に沿って正しく入射している。結晶で回折したビームは光軸に対して α なる角度で対物レンズに入射し (ただし $\alpha = \lambda/d$, λ : 電子線の波長, d =格子間隔) 像面で透過ビームと合致して、干渉により、そこに格子像を作る。これに対して、(b) は、上に述べた特殊な撮影法を示すもので、電子線はレンズ光軸に対して、あらかじめ回折角の半分 ($\alpha/2$) だけ傾いて入射してくる。したがって、図のように、透過ビームと回折ビームとは、光軸に対して全く同じ角度でレンズに入射する。このような条件のときには、原理的に、色収差を零にすることができるのである。

撮影に用いた金 (Au) の単結晶は、マイカを下地として、その劈開面の上に真空蒸着によって、エピタキシャルに成長させたものである。第2図および第3図は、このような単結晶蒸着膜の電子顕微鏡写真 (低倍率) と電子回折写真である。この単結晶膜では、(111)面は膜面に対して約 70° 傾いており、この面が Bragg 条件を満たすためには試料をさらに約 20° 傾斜させる必要がある。第4図は、(111) 面が Bragg の条件を満たして、強い回折

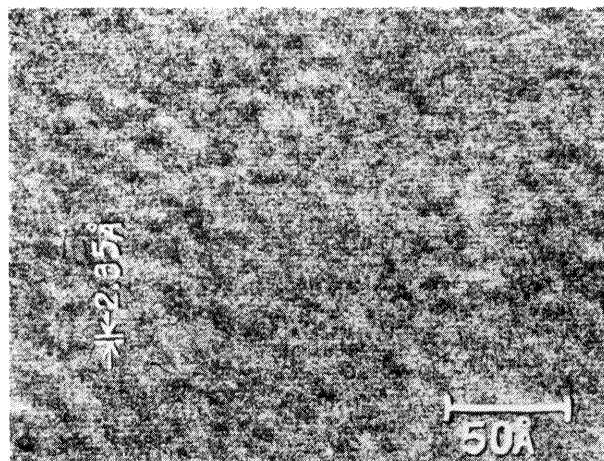
斑点を現わしている回折像である。図中、○印は、対物レンズの絞の位置を示し、この中心にレンズの光軸がある。回折の中心点と (111) 斑点とを図のように、光軸に対して、対称になるように照射系を傾斜させると、第1図の (b) の条件が得られる。第5図は、このようにして撮影された金 (Au) の (111) 面の格子像である。格子間隔は $2.3 \text{ \AA}$ である。撮影倍率は 210,000 倍、加速電圧は 100 kV であった。

すでに述べたように、このような特殊な撮影法を用いると色収差を零になし得るので、たしかに実際の分解能よりも小さい間隔の格子像が撮影される可能性がある。(HU-11A 形の理論的分解能は $3-4 \text{ \AA}$ である)。しかし、実際問題として、その他の非点収差の補正、試料微動装置の安定性、鏡体の振動、外部磁界のシールド、電子線照射によって生じるコンタミネーションの除去、試料支持膜の固定など、像の質を低下させるあらゆる因子が完全に除去されていなければ、上記の数値が得られないことはいうまでもない。したがって、ある意味では、HU-11A 形の分解能は、十分に $2.3 \text{ \AA}$ を解像し得るだけの能力を保有している、といって決して過言ではないだろう。

また、金 (Au) の結晶格子が撮影されたということは、単に、数値の上だけで記録的なものではなしに、今まで撮影されていた

結晶が複雑な化合物よりなる分子結晶であったのに反して、これは、きわめて単純な金属の原子結晶であるということ、また、その結果、今後、ほとんどの金属結晶の格子像を電子顕微鏡で撮影することができる可能性を示した、ということにおいて、非常に意義深いものであろう。

なお、以上のほかに第1図(a)の普通の撮影法では、酸化モリブデン (MoO_3) 結晶の (110) 面 $3.81 \text{ \AA}$ の格子間隔が撮影されており、HU-11A 形の加速電圧の安定度が、 5×10^{-6} を十分に満足していることが証明されている。また、塩化白金カリ (K_2PtCl_4) の格子像の中には、正規の格子間隔 $6.94 \text{ \AA}$ の $\frac{1}{2}$ の間隔 $3.47 \text{ \AA}$ の格子しまが現われているものも、すでに撮影されている。



第5図 金 (Au) 単結晶薄膜の (111) 面格子像 $\times 3,200,000$

HU-11A 形 電子顕微鏡によるネガティブ染色法の応用

*西 義 美 *黒 沢 道 江

現在生物化学の領域特に分子生物学の研究は著しい進歩が続けている。一方これに対応して形態学的面からも分子のオーダーでの研究が進められ、新しい方法を用いてウィルスなどの微細構造が次々と明らかにされている。生物の分子オーダーでの形態学的研究は高性能の電子顕微鏡によって開拓されることが可能となり新しい分野への進展が望まれる。HU-11A 形電子顕微鏡はこの目的に適した高性能の電子顕微鏡で世界的に高い水準をゆくものである。もちろん、電子顕微鏡の性能を発揮するためには、試料の調整が適切であることが必要である。タバコモザイクウィルスなども今まではメタルシャドウでコントラストをつけていたが、これでは外観は一応明瞭になっても内部構造までは見ることができない。これら生物試料の内部構造観察法として最近開発されたのがネガティブ染色法である。その一例としてタバコモザイクウィルス (TMV) の微細構造についての応用例を示す。

凍結乾燥保存したタバコモザイクウィルス (TMV) 試料を蒸留水で約 1000 倍に希釈し、これをカーボン補強したコロジオン支持膜に一滴のせる。続いて 2% 燐タングステン酸溶液 (蒸留水にとかし KOH で $\text{pH} 7.0$ に調整した液) を一滴加えて支持膜上に 2% PTA 一滴と TMV 液一滴の混合液を作る。室温で約 10 分間置いてから支持膜上の滴を濾紙で取り空気乾燥後電子顕微鏡で観察する。

第1図は上記ネガティブ染色法により得られたタバコモザイクウィルス粒子である。対照として従来からよく用いられているシャドウイング法によって得られたものを第2図に示す。

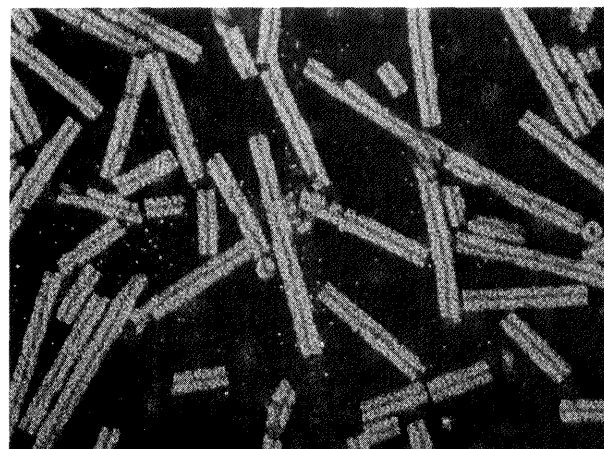
第1図においてはウィルス粒子が中空であることを明瞭に示し X 線回折などより得られた結果と形態的に一致する。このようにネガティブ染色法は特に微生物の微細構造を追求するには欠くことのできない有力な方法で、蛋白、ウィルスのような微小粒子から細菌の微細構造など応用範囲が広くなりつつある。

この実験に際し厚意ある Suggestion を与えてくださった阪大微生物病研究所防疫学部深井教授、また実験の指導を頂いた赤堀主任に感謝します。

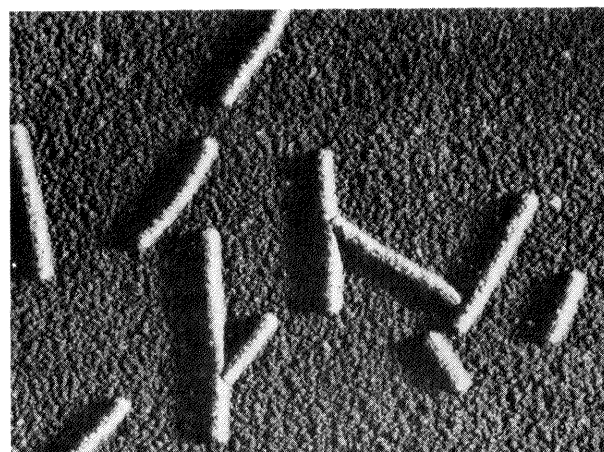
参 考 文 献

- (1) Brenner, S. & Horne, R.W., Biochim. et Biophys. Acta 34, 103-110 (1959).
- (2) Hosaka, Y., Nishi, T., and Fukai, K., Biken's Journal 4, 243-254 (1961).
- (3) Nixon, H.L. & Harrison, B.D., J. of General Microbiology 21, 582-590 (1959).
- (4) Nixon, H.L. & Woods, R.D., Virology 10, 157-159 (1960).
- (5) Williams, R.C. Biochim. Biophys. Acta, 8, 227- (1952).

*日立製作所那珂工場



第1図



第2図

写 真 説 明

- 第1図 ネガティブ染色法によるタバコモザイクウィルス粒子。HU-11Aにて撮影。桿状粒子が中空であることを示し、さらに粒子のサブユニットの配列も見られるが現在解析中。倍率； $\times 250,000$ 。
- 第2図 シャドウイング法によって得られたタバコモザイクウィルス粒子。(第1図)と同じ試料、倍率； $\times 150,000$ 。

MDL-021 形 リークディテクタについて

*中 嶋 康 雄 *桐 原 宗 一 郎

概 要

科学が進歩するにつれ、各方面において高真空、高圧力が必要となり、したがって高感度のろうえい検知器が必要になってきた。本装置はこの要望にこたえるため、質量分析計製作の経験を生かして製作した質量分析形リークディテクタである。

質量分析形リークディテクタは、他の形式のろうえい検知器に比べて非常にすぐれた感度をもっており、He ガスを用いて、たとえば1ccがろうえいするのに数十年を要するような小さいろうえいをも検知することができる。日立 MDL-021 形リークディテクタは次のような特長をもっている。

(1) イオンソースの取り扱いが容易。

イオンソースはときどき清掃したり、フィラメントを交換したりするが、それが容易にできるよう設計されている。

(2) 空冷式油拡散ポンプ使用

油拡散ポンプは空冷式なので、水道設備のないところでも使用できる。

(3) 短時間で高真空になる。

排気速度を十分大きく設計してあるので 15~20 分程度で 10^{-5} mmHg の高真空を得ることができる。

(4) 自動保護装置付

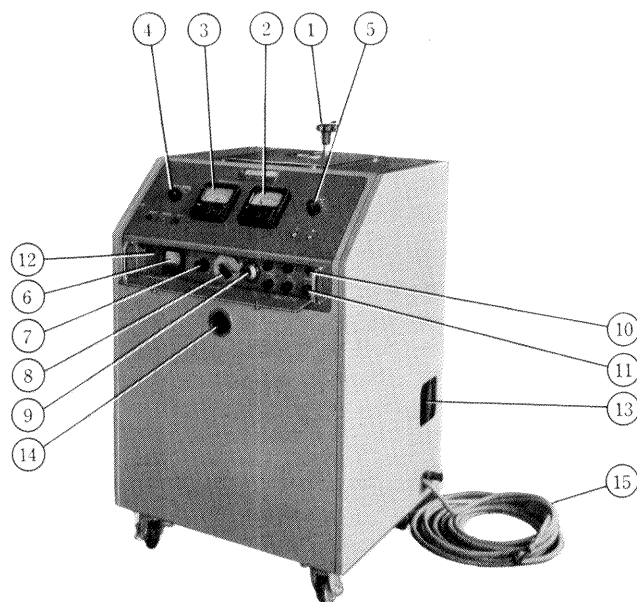
自動保護装置が付いているので、イオンソースフィラメントを切ったりポンプの油を焼損することがない。

(5) 移動容易

キャスタ付きなので容易に移動できる。

また、応用範囲は、各種電子管、ハーメチックシールなど真空装置や真空部品の洩れの検出。各種高圧力装置、およびその部品、高圧力配管などの洩れの検出。冷凍器、タービンなど気密、油密を必要とする装置類の洩れの検出である。

第1図は、MDL-021 形リークディテクタの外観写真である。



第1図

- | | |
|---------------------|--------------|
| ① インレットバルブ | ⑨ バックストップバルブ |
| ② リークレイトメータ | ⑩ R.P. スイッチ |
| ③ イオンソース | ⑪ エミッションツマミ |
| ④ エミッションおよびバキュームメータ | ⑫ メインスイッチ |
| ⑤ リークレイトレンジ | ⑬ R. バルブ |
| ⑥ I.S. フィラメント電流メータ | ⑭ 高抵抗切替ツマミ |
| ⑦ I.S. フィラメントツマミ | ⑮ 電源コード |
| ⑧ スロットルバルブ | |

原 理

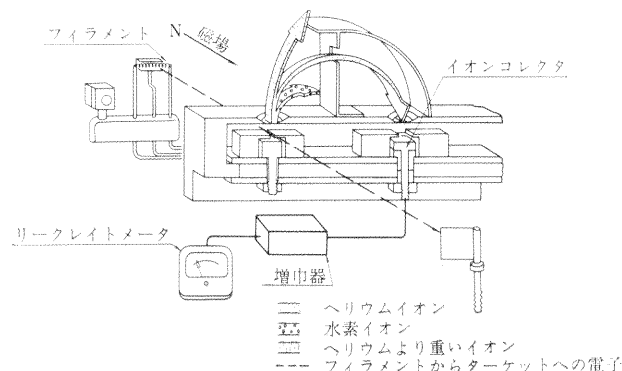
このディテクタは質量分析計と同一原理によって動作する。すなわち、He または He の混合気体がイオンソースに導かれると、イオンソースのフィラメントから出ている熱電子に衝突して電離される。電離されたイオンは加速されて飛び出し、磁場によって曲げられるが、この時イオンの質量によってきまった曲率の軌道をえがく(第2図)。この曲率半径は、次式

$$\frac{M}{e} = 4.82 \times 10^{-5} \frac{r^2 \cdot H^2}{V}$$

によって与えられる。ここに M は質量数、 e は荷電数、 r はイオン軌道曲率半径、 H は磁場の強さ、 V はイオン加速電圧である。したがって、 r 、 H を固定にして $\frac{M}{e}$ が 4 (He の質量) になるように V を選べば、ディテクタにはいった混合気体の中から、He のみを検知できる。

装置の概要および使用法

リークディテクタは、排気系統と電源部に大別されるが、排気系統の概略を第3図に示す。第3図で、被試験物のろうえい穴より侵入した He ガスは、インレットサクション①よりディテクタにはいった、イオンソース部③に導かれ、D.P.⑤、R.P.⑥ を通って外部に排出される。そして、イオンソース部は、混合気体の中



第2図 イオンソースの動作

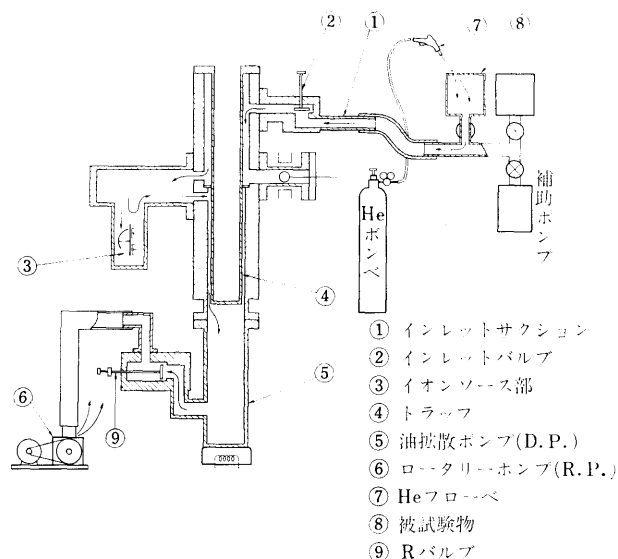
*日立製作所那珂工場

より、前述の動作によって *He* を検出する。

電源部は、主電源部としてイオン加速電源、イオン増幅器、フィラメント電源、排気操作盤を1個のパネルシャーシにまとめてケース上部にとりつけ、またケース中段前面には前置増幅器がある。

ろうえい試験をするには

- ① R.P.D.P.を動作させ液体窒素を投入してディテクタの真空を上げる。
- ② イオンソースのフィラメントを点火する。
これで *He* がディテクタにはいってくれば、リークレイトメータが振れて、*He* の存在を指示する。一方、
- ③ 被試験物とディテクタを、第3図に示したように接続するか、または後述の使用例に示したように接続して、ろうえい穴より *He* を侵入させる。
- ④ ろうえい量を定量するには、付属の標準リークで、ディテクタの感度を較正して使用する。



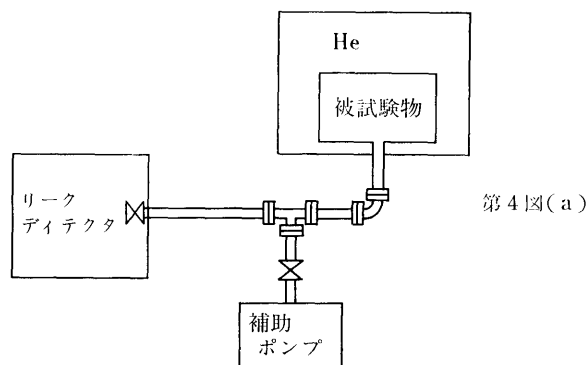
使用例

被試験物を簡単に排気できる時は、第3図のように接続して、被試験物の表面に *He* を吹きつけて試験する。被試験物の真空度は、 10^{-3} mmHg よりよくすることが望ましい。

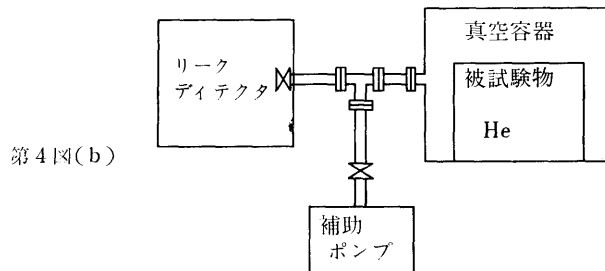
ろうえい流量を試験する場合は、第4図(a)または(b)のように接続する。そして、被試験物に *He* を接触させてろうえいを試験する。*He* の被覆物には、ゴム、プラスチック、金属など可以使用できる。

補助ポンプは、被試験物を予備排気するのに用い、予備排気後はバルブを閉じておく。

第3図 排 気 系



第4図(a)



第4図(b)

標準仕様

1. 検 出 感 度 5×10^{-10} atm. c.c sec.⁻¹ div.⁻¹
2. 分 圧 感 度 <1 P.P.M.
3. イオン軌道半径 15 mm
4. 大 き さ 幅 650 mm × 奥行 550 mm × 高さ 960 mm
5. 重 量 約 220 kg
6. 所 要 電 源 A.C. 100 V. 50, 60 C.P.S. 約 900 V.A.
7. 準 備 品 *He* ボンベとその減圧弁、液体窒素

電子顕微鏡用試料全方位傾斜装置の概要およびその応用例

*浅井孝行 **片桐信二郎 **小 笹 進

透過形電子顕微鏡で、試料を傾斜させて観察することは、ステレオ撮影の場合に、古くから用いられている方法であるが、最近、結晶性試料の観察、特に金属薄膜の研究に、試料は回転せずに試料傾斜軸を光軸を中心とした任意方位にとり、任意角度傾けられる装置、略して全方位傾斜装置が強く要望されてきたので、HU-11A 形および HU-11 形電子顕微鏡の付属装置として開発したものである。

任意方位に傾斜せしめる方法は、大別して次の2種である。

- (1) 傾斜を行なう方位を固定台に対して常に一定とし、試料をその傾斜した面内で回転せしめる。すなわち試料を傾斜させようとする方位と機構的な傾斜の方位が一致するように試料を回転する。
- (2) 試料は回転せず、傾斜を行なう機構を光軸を中心として回転せしめる。すなわち、試料を任意方位に首振りできる

機構に支持して、傾斜機構のみ回転可能にする。

前者では任意方位の傾斜を行なう場合に、観察者から見た像の方位が変化するから、観察者の頭に描かれたイメージが損われ、直観的でないうらみがある。実際、通常の観察、特に金属薄膜試料ではあらかじめ方位角と傾斜角を設定して、試料の操作を行なうより像を観察しながら、種々の方位に傾斜せしめて像の変化を追うことが多い。

方位角、傾斜角は、像の撮影後に求めても十分目的が達せられるのであって、要は速やかな任意方位傾斜が望ましい。この点から、後者の方法が実用的に前者にまさると考えられる。

本装置の傾斜角は、 $0 \sim 10^\circ$ で、方位角は 360° に任意に変化できる。モータ駆動を採用しているので、像の動きを試料微動装置で追従できる。またコンタミネーション防止装置を併用することができる。

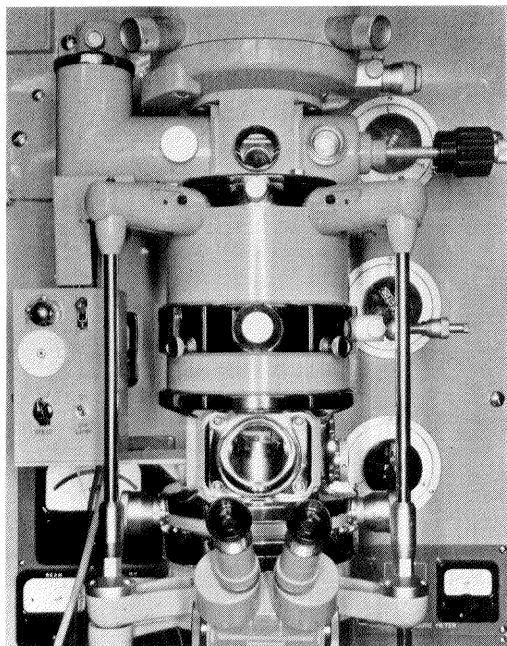
以下、本装置の概要と応用例を紹介する。

*日立製作所那珂工場

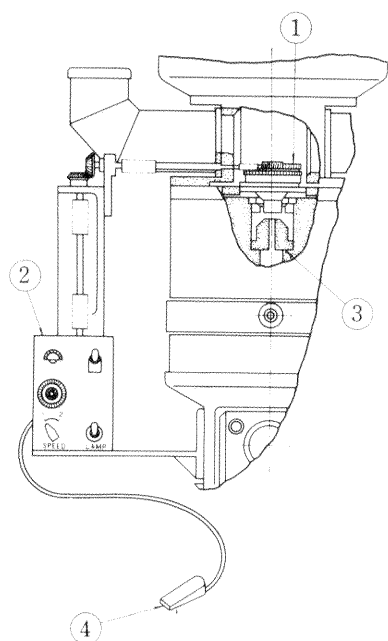
**日立製作所中央研究所

装置の概要

第1図は本装置を HU-11A 形に取り付けた外観写真で、第2図はその構成図である。



第1図 HU-11A 形電子顕微鏡に取り付けられた全方位傾斜装置



第2図 構成図

第2図の①は傾斜台、②はモータ駆動操作箱、③は特殊対物レンズ、④は足踏スイッチである。傾斜台は、自在接手機構により光軸と試料面の交点を中心として試料を任意方向に首振りできる構造をもち、傾斜角一定のまま、傾斜軸を光軸の回りに 360° 回転せしめて、試料を任意方向におくことができ、この際試料は回転しない特長をもっている。モータにより伝導軸を介して駆動され、足踏スイッチにより方位角、傾斜角共任意に選べる構造となっている。またモータ回転数から傾斜角および方位角の指示を行なうことができる。

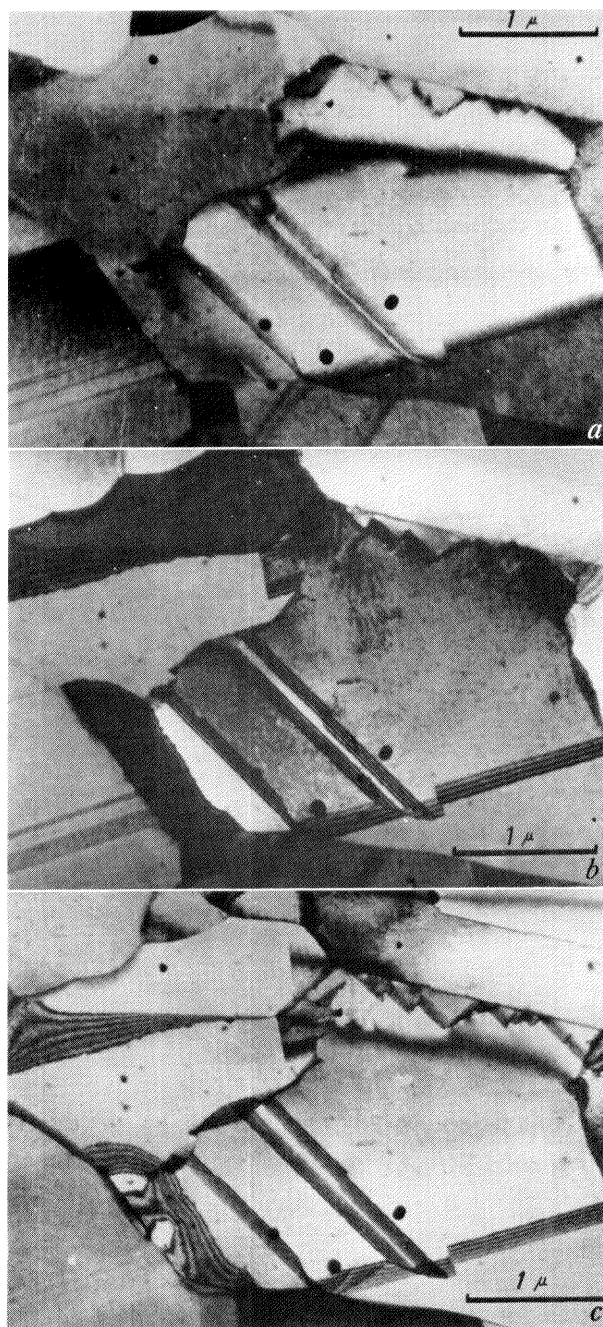
本装置の特長

- (1) 任意の方位角で試料の傾斜角を任意に選ぶことができ、その角度を正確に読み取ることができる。
- (2) $0 \sim 10^\circ$ 内の任意の傾斜角で、方位を任意の方向に選ぶことができ、またその角度を正確に読み取ることができる。
- (3) 傾斜軸が試料面にあり、傾斜操作中像の移動が少ない。
- (4) 特殊対物レンズを用いているので分解能が高い。 $(15\text{\AA})$
- (5) コンタミネーション防止装置を併用できる。

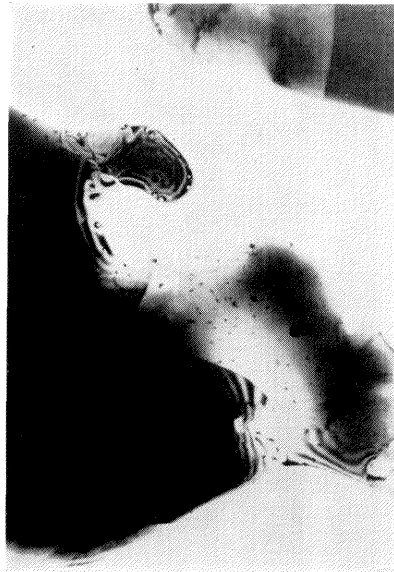
応用例

第3図は洋白の薄膜に見られる双晶の境界である。白黒の規則性をもつ縞は等厚干渉縞と見られる。

第4図はアルミニウム薄膜の透過電子顕微鏡像で、縁に見られる縞は等厚干渉縞である。方位角の変化によって、各結晶粒の濃淡および干渉縞の出現に顕著な差の生ずるのが見られる。



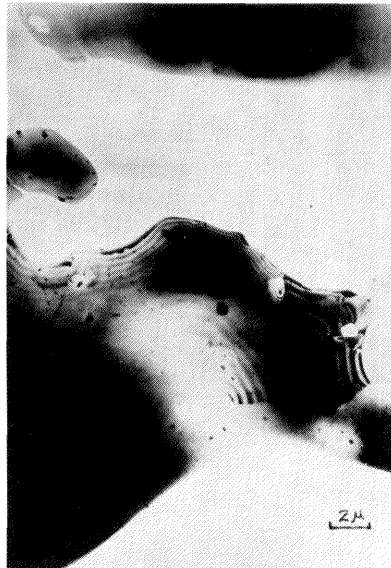
第3図 洋白の方位角変化による電子顕微鏡像
傾斜角 5° 方位角 5° ステップ (a)~(c) 加速電圧 100 kV



a



b



d



c

第4図 アルミニウム薄膜の傾斜による電子顕微鏡像
中央：傾斜角 0°
周辺：傾斜角 3° 方位角 (a) 0° (b) 90° (c) 180° (d) 270°
加速電圧 75 kV

原子吸光用 Cu-Fe-Ni 複合形ホロー・カソード・ランプ

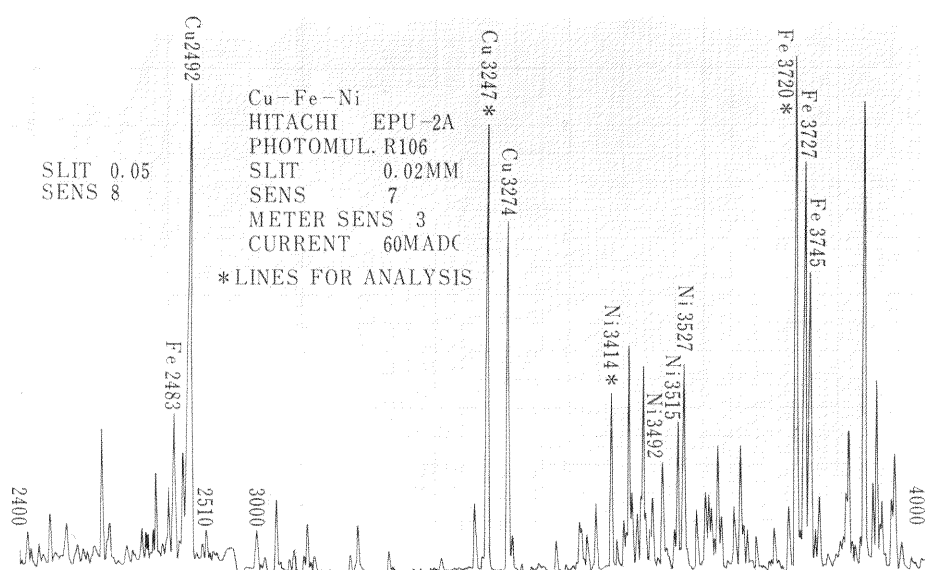
*松平俊次 *大西 靖 *栗田一彦 *保田和雄

金属の新しい分析法の一つとして、最近特に注目されているものに、原子吸光法がある。この方法の大きな利点として共存する他原子の影響が非常に少ないことがあげられるが、一つの欠点として、分析を目的とする金属ごとに、その光源を交換せねばならぬという点がある。

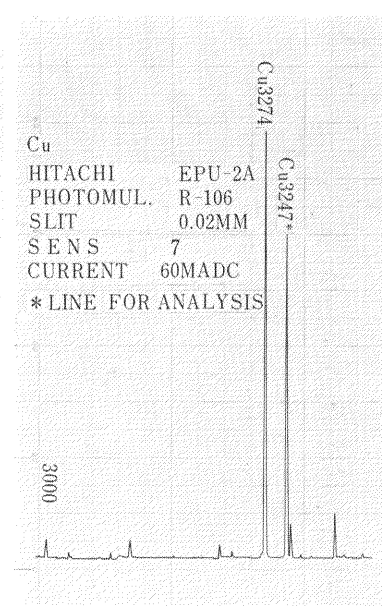
原子吸光法の操作の簡便化の一つとして、いくつかの金属の輝線を同時に出す光源を試作してきた。今回は複合形ホロー・カソード・ランプの一つとして、Cu-Fe-Ni を組み合わせた複合形ホロー・カソード・ランプを試作し、その結果をここに報告する。この

Cu-Fe-Ni 複合形ホロー・カソード・ランプの陰極には、Cu-Fe-Ni の合金を用い、各金属の吸収に利用する輝線スペクトルが他の元素によって干渉されことなくとり出せるようにした。

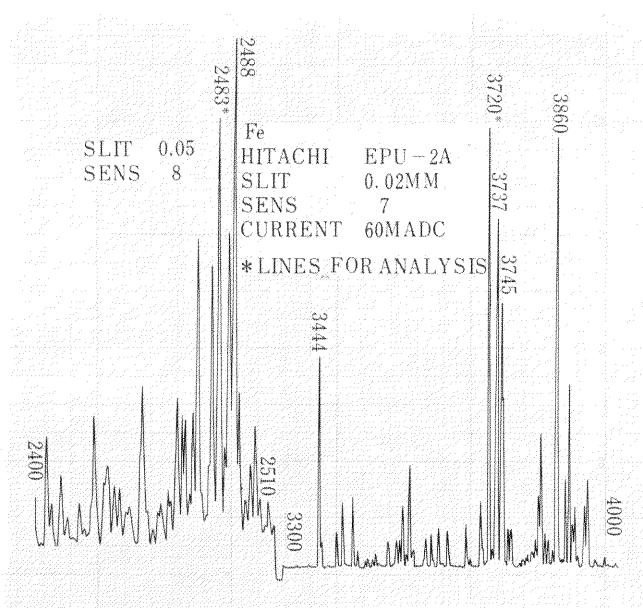
この Cu-Fe-Ni ホロー・カソード・ランプの輝線スペクトルを測定した結果を第1図に示す。この図から原子吸光に用いることのできる共鳴線として、Cu の 3247Å, Fe の 2483Å, 3720Å, Ni の 2320Å, 3414Å が十分な強度で取り出せることがわかった。第2,3,4図に単体形ホロー・カソード・ランプの輝線スペクトルを示す。これらの結果からみて、複合形ランプでは、おたがいの



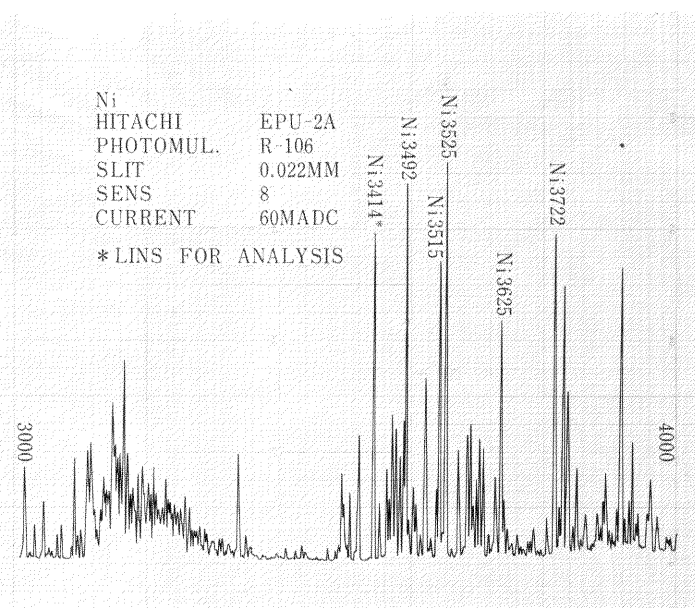
第1図 Cu-Fe-Ni ランプの輝線スペクトル



第2図 Cu ランプの輝線スペクトル



第3図 Fe ランプの輝線スペクトル



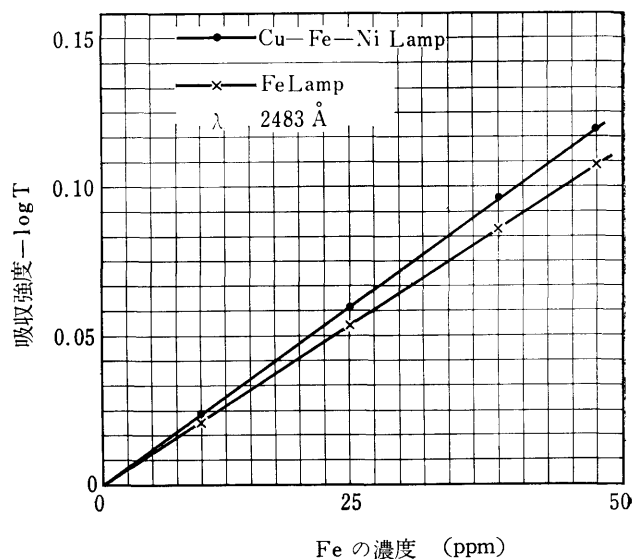
第4図 Ni ランプの輝線スペクトル

*日立製作所那珂工場

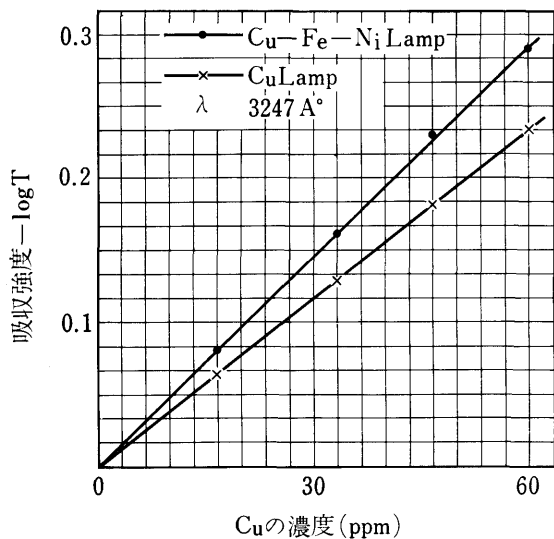
輝線が近接することによる妨害がないことがみとめられた。

Cu, Fe, Ni 単体ランプと、複合形ランプを 60 mA D.C. で点灯し、検量線を求めると第 5, 6, 7 図のようになる。

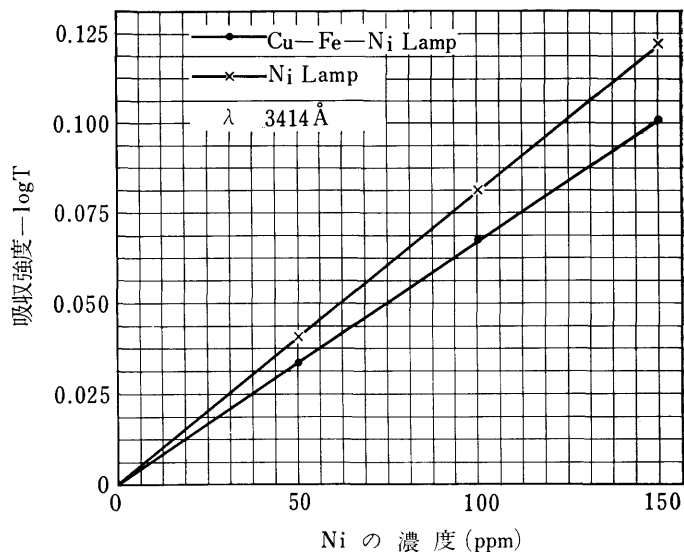
以上の図からわかるように、この Cu-Fe-Ni 複合形ホー・カソード・ランプは従来の単体形ホー・カソード・ランプに比しほぼ同等の性能をもっていることがわかった。種々の金属を組み合わせた複合形ランプを原子吸光分析装置の光源として使用すれば、使用ランプの数を減らし、光源の交換が容易になる。このことは原子吸光の簡便さを一層増し、原子吸光分析法をさらに多くの分野に拡大できると考える。



第 6 図 Fe の 検 量 線



第 5 図 Cu の 検 量 線



第 7 図 Ni の 検 量 線

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

営業所 東京、大阪、福岡、名古屋、札幌、仙台、富山、広島、高松

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

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

営業所 大阪、名古屋、福岡、広島、仙台、札幌、富山、高松