

THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

OCTOBER

1969

Vol. 12

No. 5

機器分析の展望

武 藤 義 一 *

1 まえがき

最近の機器分析の進展してゆくありさまを見ていると、それはもはや“機器を用いる化学分析”というような表現だけでは包括できない内容のものに変わりつつあることを感じさせられる。そのように感ずるひとつの理由には、化学分析の基礎となる学問分野である分析化学がもっているイメージが、旧来のものからなかなか脱却しきれないためであろう。それは、構成元素または一群の元素集団の百分率を知るということに重点がおかれていた従来のイメージが次第に変わってきて、構成元素の存在状態を知るという方向、すなわちいってみれば解析化学とでも呼ばれるべきものになりつつあるということである。

このように分析化学の内容が大きく変わりつつあるときに、その主流となる機器分析について若干の展望を試みたいと思う。

2 化学情報と信号源

戦後の機器分析の発展のあとをたどるとき、いくつかの段階に分けることができる。その一例として、分子や原子のもっている化学情報をとり出すための化学的信号源を考えてみよう。もちろんそれは無数にあるが、エネルギー単位で分けると、原子単位、分子内電子単位、振動回転単位などとなり、それらの検出方法にも多くの方法が考案されている。

しかしこれらの、方法が機器としてわれわれに提供された順序を考えると、まず人間の感覚で知ることのできるものの機器化、すなわち分光光度計からスタートした。次いで、人間の感覚には存在は訴えているがはっきりしないもの、たとえば紫外外部吸収や赤外部吸収などを測定する分光器に進んでいる。それからさらに進んで人間の感覚には全く訴えないのではないかと考えられている諸信号源を検出して機器としたもの、たとえばNMRとかESRとか遠赤外分光器などが出現するにいたったのである。そうすると今後はどのような方向に進んでゆくのであろうか。

エネルギー単位でみてゆくと、その差の小さなものの検出へと進んできたと考えられるので、さらにもっと小さなものの検出技術が開発されるであろう。単位の差は有機化合物→高分子化合物→生体となるにつれて小さく



武 藤 義 一

なるので、生物的情報をどのようにとり出してゆくかが大きな課題の一つとなる。

これとは逆に、人間の感覚という面でみてゆくと、多くの感覚が機器と結び付かないままに残されているように思われる。味覚や臭覚については随分昔から研究されており、その機器化の要求も非常に高まっているが、いまだにペロメトリー、ハナリスの段階をあまり出していないのではなかろうか。さらに、人間にはエントロピーを測る能力があるらしいということを知ったことがあるが、人間にはボタン認識が容易であるのに、電子計算機ではかなりむずかしい理由のひとつにそれがあるそうである。それならば、これも将来の有力機器候補の一つであろう。

3 システム工学との関連

機器分析の将来を考えると、システム工学との関連を抜きにしては何事も語れないであろう。これは自動分析計の発達、プロセスの制御における分析機器の導入、コンピュータとの結合などがすでに現実のものとなっている今日では、いろいろなシステムにおいて機器分析というか、あるいはもっと広く化学分析がどのような位置を占めるべきであるかということは、単に分析関係者だけで考える問題ではなくなっている。

それは、たとえば企業関係だけを考えてみても、化学分析の結果がどのように利用されるかということを見ると、従来の原料、中間品または製品の品質の検定という、いわばチェックの役割りから前進して、いろいろの段階における意思決定に関与する最も重要な情報提供者となりつつあると考えられる。すなわち、化学分析というこ

目 次

■機器分析の展望.....武藤義一.....	1
■034形日立液体クロマトグラフによる 糖分析とその応用例.....	
.....千田考之、藤原喜延、鷹野重威.....	2
微細部X線分析特集	
■XMA-5形日立微細部X線分析装置の概要原 行一、岡野 寛、岸田晴雄.....	7
■生犬の歯の人工軟化象牙質の再石灰化 について.....	加藤慎一.....10
■EPMAによる鋼中炭化物の測定例.....	原 久雄.....11
■X線マイクロ・アナライザの金属学への 応用.....	添野 浩.....13
■HX A-1形日立微細部X線分析付属装置に よる定量分析の試み.....	坂田茂雄.....15

とばで考えられる概念よりは、むしろ化学解析とでもいう方がふさわしくなりつつある。

これについて思いあたるのは“アナリスト”ということばである。一昔まえならばこれは分析化学技術者を意味したと思うが、今日では電子計算機利用者が持ち込んでくる問題の内容を分析して、最適な処理方法をプログラムに連絡する役割りを果たす人々のことをいうようになってきている。大局的にみれば化学分析に携わる人々も同様のことをしているといえなくもないが、化学情報を解析して、最適の処置に対する資料を提供するのがおもな役目なはずである。残念ながら従来の多くの化学分析の業務は、単なるデータ提供源としてのみ考えられ、それを解析し、さらに進んで最も必要な情報を与えて意志決定を行なわしめるということには関心が払われていなかったように思われる。しかし、現在ではもはやこのようなことでは済まされなくなってきたのである。

このことは別の面からみると、企業内における分析化学者の地位の向上を意味し、それは他のすべての化学分析に携わる者のレベルアップをうながすことになる。しかしそれに伴った内容のものを提供してゆかなければならないので、たとえば機器分析について考えてみても、今後現われるであろうさまざまな化学関係の機器もすべて分析機器という範囲にはいるものとして扱う必要があり、必然的にこれからの分析化学者は従来とは全く異なった層を形成する技術者、研究者の集団と考えなければ

ならないと思う。

4 おわりに

再び機器分析の発展の跡を顧みると、大きい流れとしては情報科学の一部としてシステム工学の一分野に関与しつつある姿は否定できないが、新しい信号源の開発とその機器化は全く別の姿勢によって進められていることも否定できない。たとえばブラウンホーフェル線の発見は1814年であるが、これが原子吸光分析として実用化したのは1955年以後のことであることをみると、思い半ばにすぎるであろう。このことは最近の液体イオン交換樹脂膜電極や特殊結晶膜電極の開発を見てもうなずかれるところである。今後の機器分析を進めてゆくには、大きな流れに逆らわず、しかも脚下照顧、おのれの足もとを見失わない努力が必要であろう。

034形日立液体クロマトグラフによる糖分析とその応用例

千田孝之* 藤原喜延* 鴈野重威*

1 緒言

Kyhm, Zill らは、ポリオキシ化合物とほう酸塩より容易に生成される錯化合物を利用して、多くのペントース、ヘキソース、オリゴ糖、糖アルコール、ウロン酸、アミノ糖などの分離分析を行なった。その後、Kesler, Benson, 有川 らによりその自動化、迅速化が進められ、14成分の中性糖類を7時間余りで分析できるようになった。

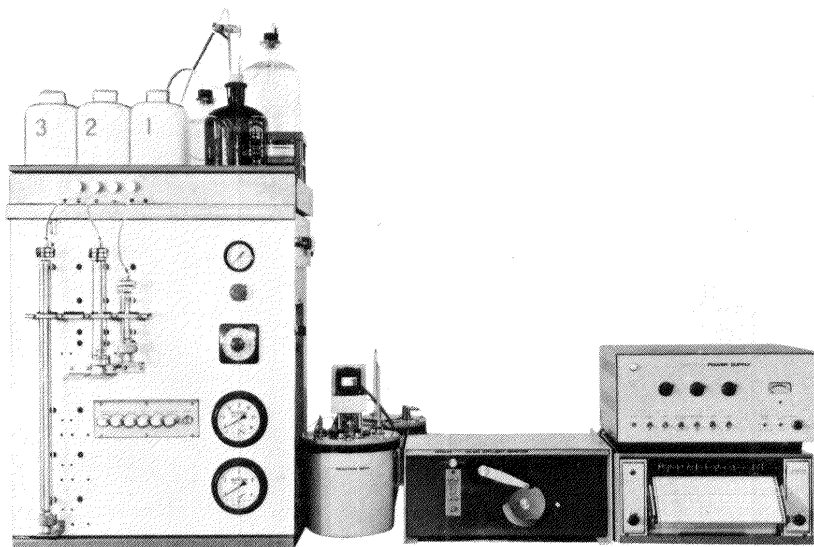
われわれは、これらの方法をさらに簡易化し、中性糖（単糖類、2糖類、3糖類）を6時間余りで分析しうるようにした。さらに従来の糖類の発色法は、硫酸-アンスロン、硫酸-オルシン法を利用しているが、これらの方法よりも安定性、再現性のすぐれたWalborg らのりん酸-アニリン法を採用し、その高感度化についても試みた。これらの分析法による応用例として二、三の生体液の糖分析を試みたので、その概要について述べる。

2 分析条件

中性糖14成分の標準分析法の分析条件を表1にまとめた。そのおもな点について次に述べる。

(1) 樹脂

本法による分析では、操作の簡易化、迅速化、再現性などのために、Stepwise溶出法を用いた。そのため樹脂



はDowex 1×2あるいはAG 1×2を使用した。両者の樹脂はほとんど同じ分析結果を与える。架橋度×8を用いる例がKesler らの実験に見られるが、分析時間が少し長くなるので、×2を用いてほう酸濃度0.25M, pH 8.4で分析することにした。

(2) カラム

カラムの内径は9mmと4.5mmの2種類について実験を試みた結果、4.5mmカラムのほうが高感度で迅速分析に

* (株)日立製作所 那珂工場

望ましい結果を与えた。また樹脂をあまり固くつめると、カラム効率が低下するので、 N_2 ガス圧2.0~2.5 kg で550 $\pm$ 20 mm ぐらいにつめたほうがよい。

表1 中性糖類標準分析条件

1. カラム	4.5 ϕ $\times$ 550mm
2. カラム温度	55 $^{\circ}$ C
3. 充てん剤	Dowex 1 $\times$ 2 minus 400mesh
4. 緩衝液	{ 第1緩衝液 0.25M H_3BO_3 pH 8.4 第2緩衝液 0.60M H_3BO_3 pH 9.5
5. 流速	{ 緩衝液 15ml/h 発色液 45ml/h
6. 展開法	1時間25分で緩衝液を第1から第2に切替える。
7. 発色液	混合体積比 0-りん酸 : 氷酢酸 : アニリン 55 : 45 : 2
8. 発色条件	120 $^{\circ}$ C 10分
9. セル光路長	2 mm
10. スケール	0~0.2 O.D フルスケール
11. 測定波長	365 m μ
12. カラム平衡化	第1緩衝液で1時間30分
13. サンプル希釈液	第1緩衝液
14. 公称分析時間	6時間30分
15. 標準試料名*	
	Furfural 0.02 Sucrose 0.037 Cellobiose 0.08
	Maltose 0.08 Rhamnose 0.08 Lactose 0.16
	Ribose 0.21 Mannose 0.23 Fructose 0.25
	Arabinose 0.19 Galactose 0.14 Xylose 0.23
	Glucose 0.18 Gentiobiose 0.14

注 *糖の名称のあとの数字は標準分析法の試料濃度 μ mole数を表す。

(3). 樹脂の前処理と平衡化

本分析法は分析終了後樹脂の再生を必要としない。樹脂の前処理法は従来行なわれている方法（アルコール、アセトン、1N NaOH、1N HCl 洗浄）によって行なうが、この前処理によって樹脂は Cl^- 形になる。したがって、前処理をしカラムに充てんされた樹脂は、分析前に Cl^- 形からほう酸形に変えておかなければならない。そのため10% $K_2B_4O_7$ 溶液を15ml/hの流速で約10時間流す必要がある。

分析終了後は次の分析のためカラムを平衡化する。平衡化時間は第1緩衝液を15ml/hの流速で約1時間30分が最適である。

カラムに Cl^- が残っていたり、平衡化が短すぎたりすると、クロマトグラムが乱れるため、再現性ある結果をうるためには特に注意深く行なう必要がある。一度カラムに詰めた樹脂は長くカラム効率が一定している。

(4). ほう酸緩衝液

第1緩衝液のpH値やほう酸濃度を変化させた場合、各糖の溶出位置は図1、図2に示すようになる。第1緩衝液のほう酸濃度を低くすると、一般に各糖の溶出は遅れ、反対に0.25以上になると分離不十分のまま早く溶出されてくる。FurfuralやSucroseはほう酸錯化合物を作らないので溶出位置の変動は少ない。第1緩衝液のpH値を高くすると、一般に早く溶出されてくるが、特に単糖の

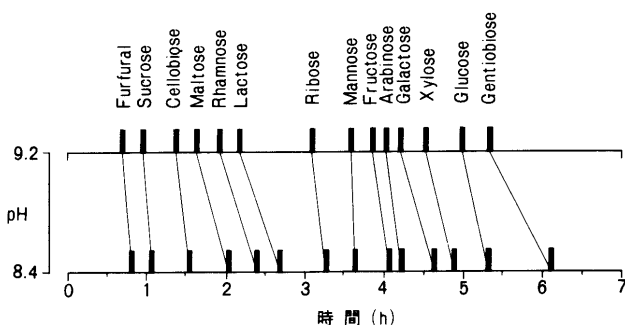


図1 第1緩衝液のpHの影響

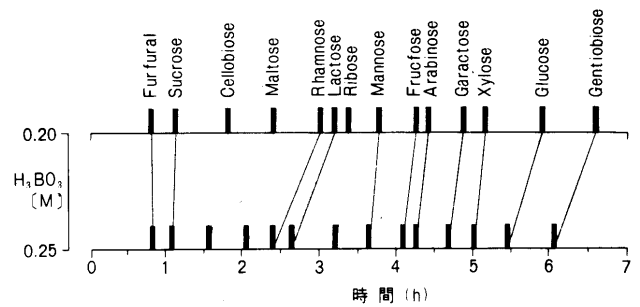


図2 第1緩衝液のほう酸濃度の影響

溶出がきわめて早くなる。

(5). 発色条件

発色液の組成は、体積比でO-りん酸55、氷酢酸45、アニリン2を用いた。中性糖とこの発色液の反応生成物は、ヘキソース、ペントースの別なく365m μ 付近に吸収極大をもち、その反応生成物は $\pm 5\%$ の精度で約4日間安定している。さらに反応試薬は2ヵ月間室温で安定である。

カラムからの溶出液と発色液の混合比は、1:3が最適である。反応飽和時間は、100 $^{\circ}$ Cで約1時間であるが、流動法による反応では拡散による分離率の低下があるため、反応チューブの長さには限界がある。したがって、われわれは内径0.8 ϕ mmのテフロンチューブ22.6mを用い、120 $^{\circ}$ C、10分間とした。

3 実験結果と応用例

(1). 濃度直線性と再現性

図3、図4に示すように、濃度とピークの高さ、およびピークの面積の間には完全な直線性が得られる。したがって、本法では、カラム条件を一定に保って分析を行えば、各ピークの高さ、面積より容易に濃度が算出され、また同一試料濃度で分折を繰返しても、ピーク面積の再現性は $\pm 5\%$ 以内にはいることがわかった。

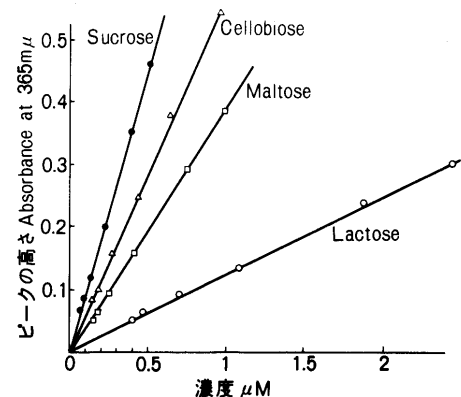


図3 ピーク高さと濃度直線性

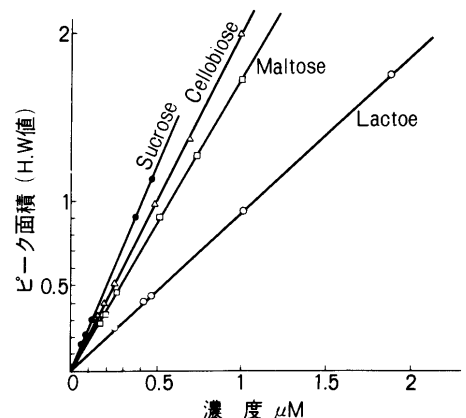


図4 ピーク面積と濃度直線性

(2). 分析感度

表1の分析条件で、 $0.05 \sim 0.3 \mu\text{mole}$ の試料を分析すると図5のようなクロマトグラムを得た。これは $10 \sim 50 \mu\text{g}$ 量の糖を十分な高さをもつピークとして分析しうるもので、糖分析の迅速化と合わせ、高感度化に大きく貢献するものである。なお、この分析感度によると、 $1 \sim 5 \mu\text{g}$ の糖を検出することができることになる。

(3). 標準クロマトグラム

さきに述べたように表1の分析条件で糖混合液を分析したときのクロマトグラムは図5に示したが、Furfural

から Gentiobiose まで14成分の分析時間は6時間半となり、従来の糖分析法をかなり迅速化することができた。溶出順序はGentiobioseを除いて、3糖、2糖、単糖類の順に溶出されてくる。

オリゴ糖の分析の場合は、ほう酸濃度を低くして分析する必要がある。自然産の糖類分析では構成糖の数は少数である場合が多いので、各々の試料についてさらに迅速分析条件を求めることができる。たとえばミカン果汁中の糖類分析は2時間余りで分析は終了する。

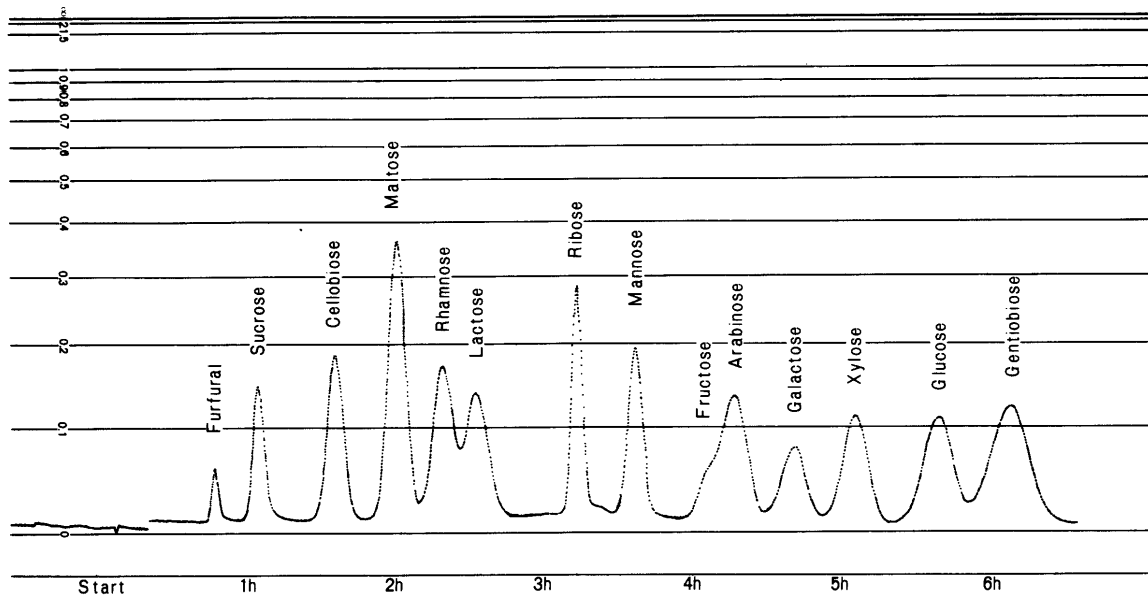


図5 標準糖混合液のクロマトグラム

(4). ミカン果汁中の糖分析

ミカン1個をすりつぶし、固形物を遠心分離で取除き、上澄み液に酢酸鉛を加えて除たん白する。硫酸アンモンを加えて鉛を沈澱物として除去したものを供試試料とした。図6にそのクロマトグラムを示した。Sucrose, Fructose, Glucoseの3成分が、第2緩衝液のみを用いて2時間余りで分析することができた。

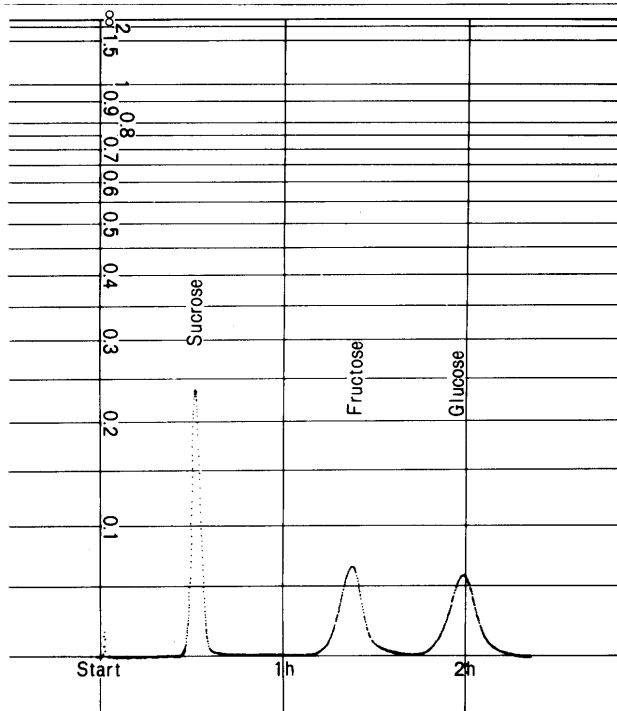


図6 ミカン果汁中の糖類分析

(5). 血清中の糖類分析

血液5ccをヘパリンを薄く塗布した試験管に静かに入れ数時間静置後、遠心分離で血球とフィブリンを除く。この血清1mlに1%ピクリン酸を加えて除たん白し、ピクリン酸はDowex 1×8カラム(20φ×30mm)で取除き、1N NaOHでpH8~9に調整する。そして35℃で減圧乾固した。それを第1緩衝液2mlに溶解して供試試料とした。分析はその0.1mlについて行なった。

表1の分析条件で分析した結果、豚の血清は図7、正常人の血清は図8、糖尿病患者の血清は図9に示したようなクロマトグラムを得た。これらの結果から、人間の血清中にはほとんどGlucoseだけであり、糖尿病患者の血清中のGlucose量は正常人のそれより数倍多く、豚の血清中にはSucroseが多く含まれていることがわかった。

(6). 尿中の糖類分析法

試料の前処理法は血清の場合に準じた。尿を採取後防腐剤としてトルエンを数滴入れ、低温で数時間静置後、遠心分離で沈澱物を取除く。正常人の尿は上清液1ml、糖尿病患者の尿は0.05mlについて分析した。

表1の分析条件で分析すると、正常人の尿は図10、糖尿病患者の尿は図11に示すクロマトグラムを得た。糖尿病患者の尿中のGlucose量は正常人のそれより100倍多く含まれており、糖尿病患者の尿中の糖類はほとんどGlucoseだけしか存在していないが、正常人の尿には、GlucoseのほかにLactose, Ribose, Arabinose, Fucose, Galactose, Xyloseなどが存在することがわかった。

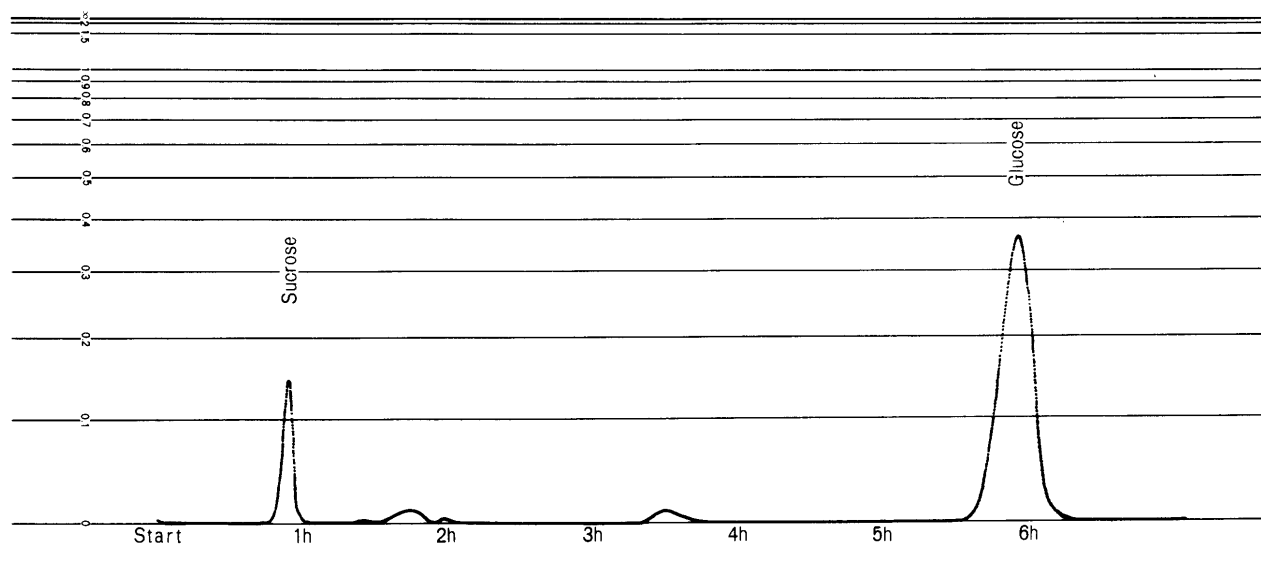


図7 豚血清中の糖類分析

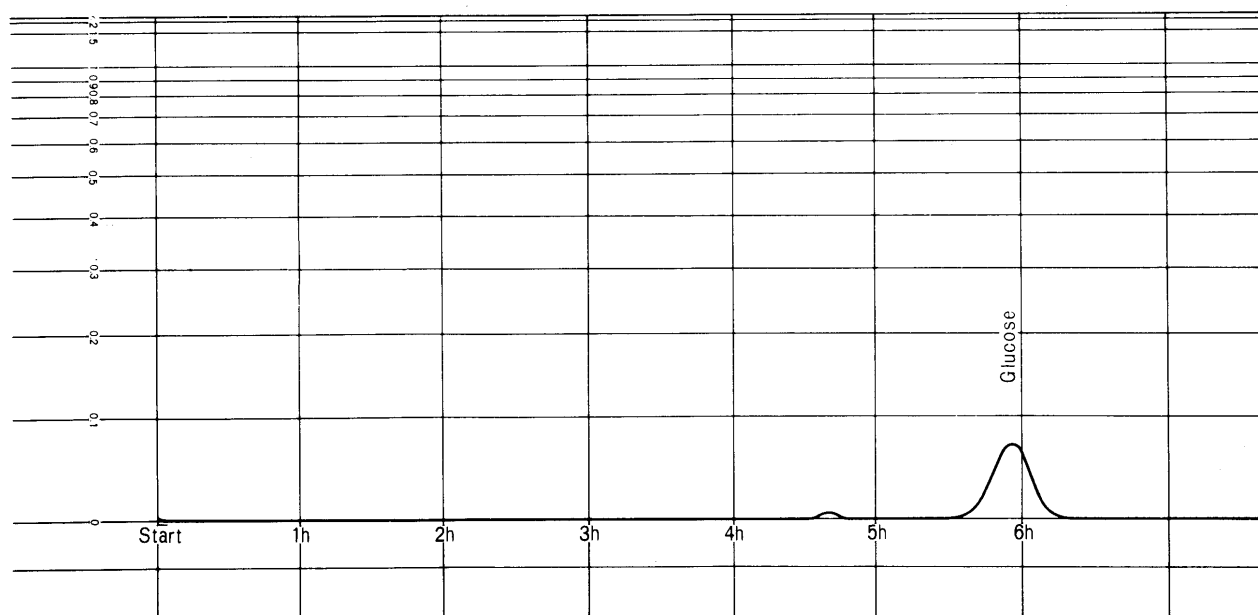


図8 正常人血清中の糖類分析

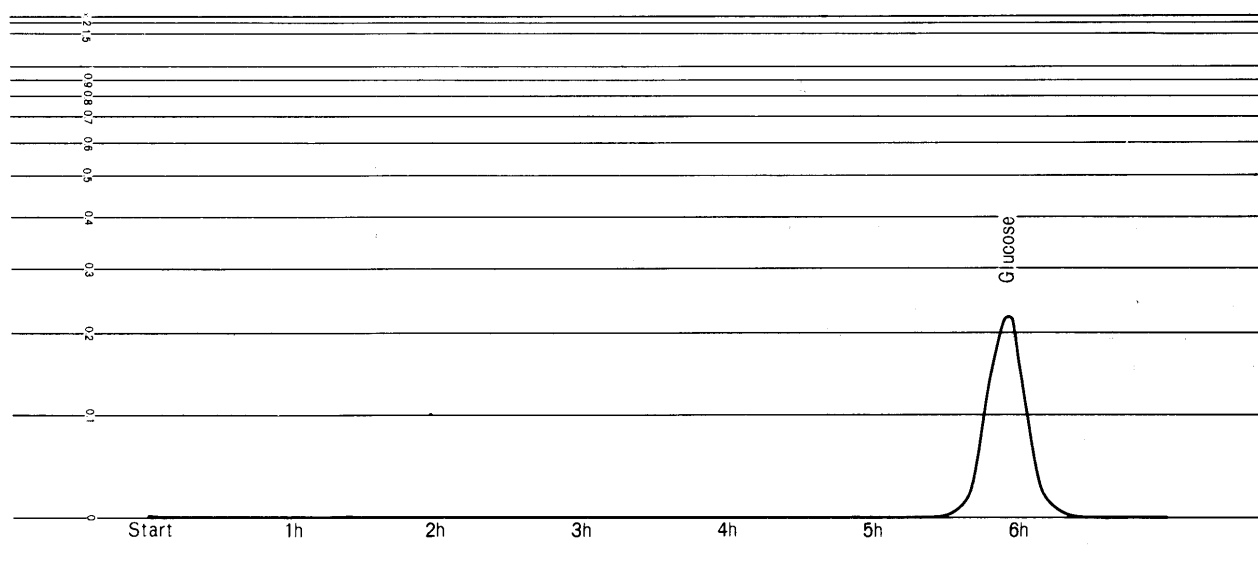


図9 糖尿病患者血清中の糖類分析

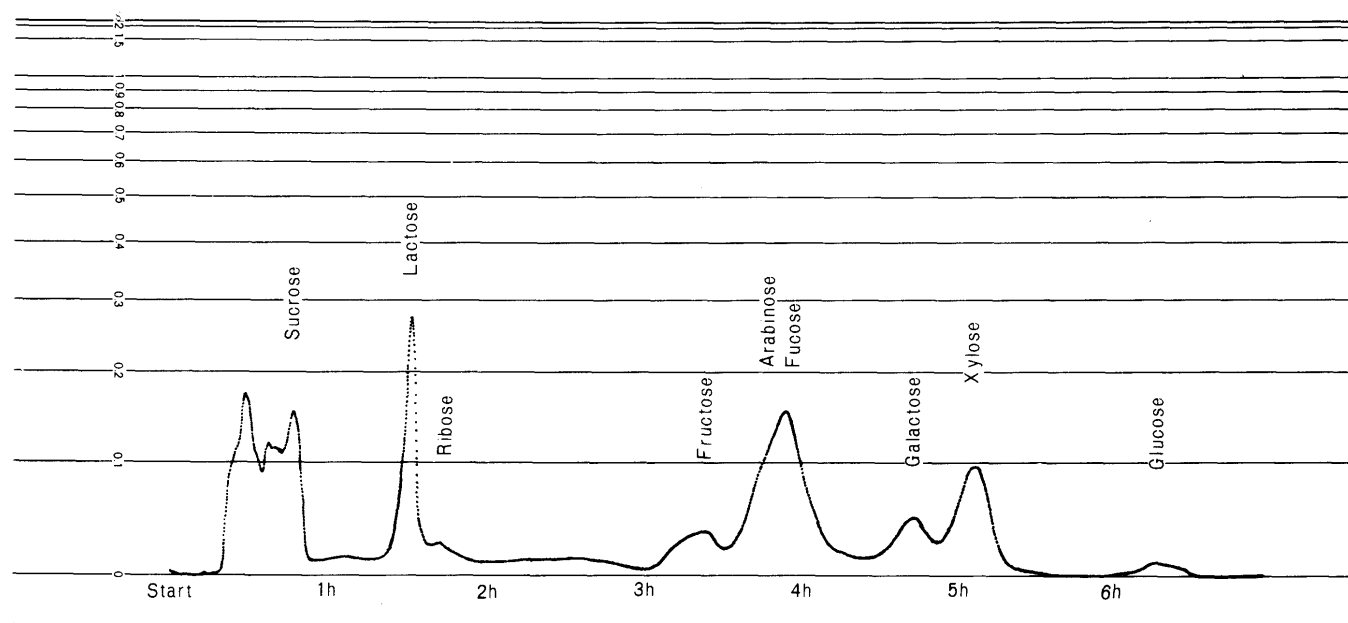


図10 正常人尿中の糖類分析

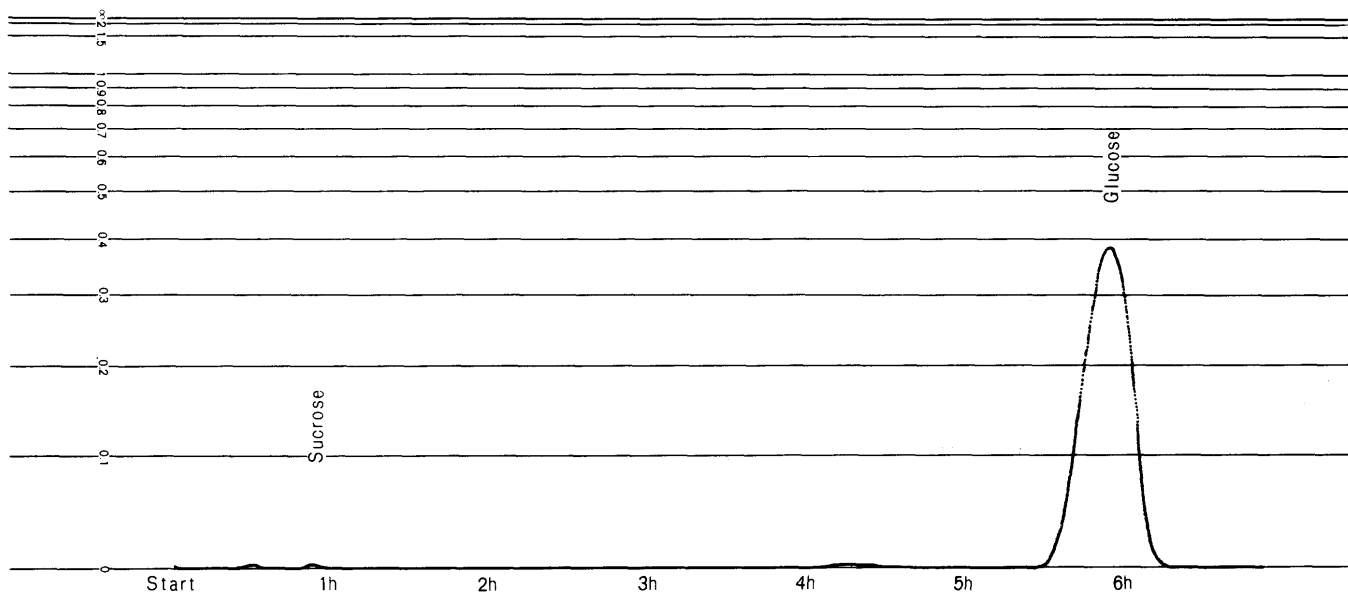


図11 糖尿病患者尿中の糖類分析

(4) 総括

本法は、糖のイオン交換クロマトグラフィにおいて、分析操作の簡易化、迅速分析、高感度分析、定量再現性などについて一歩前進させることができた。しかし3糖類およびオリゴ糖の系統的分析法を確立する必要があるし、本法を個々の応用例に応じて、さらに迅速、簡易化する条件を追究してゆくことが必要となるであろう。

(5) 文献

- 1) J. X. Khym, L. P. Zill
: J. Am. Chem. Soc., **73** 2399(1951)
74 2090(1952)
- 2) R. B. Kesler Anal. Chem., **39** 1416(1967)
- 3) J. I. Ohms, J. V. Benson
: Anal. Biochem., **20** 51(1967)

- 4) 有川喜次郎, 武内滯士

本誌 **12** 666(1969)

- 5) E. F. Walborg, L. Christensson
: Anal. Biochem., **13** 186(1965)

- 6) G. N. Catravas
: Technicon. Symp., New York,
Oct., 1966

- 7) R. L. Jolly, M. L. Freeman
: Oak Ridge Symp., Oak Ridge,
1967

微小部X線分析特集

XMA-5形日立微小部X線分析装置

固体の極微小領域を非破壊的に分析するために、電子ビームをプローブとして用いることは、きわめて合理的で巧みな応用とすることができる。

電子ビームは電子レンズによって比較的容易に、またきわめて細く集束できる性質がある。

さらに、このプローブによって励起される情報は、きわめて多様で興味深いものが多い。

電子線回折などは古くから知られた利用法であるが、電子励起特性X線によって元素分析を主目的とするEPMA (Electron Probe Micro-Analyzer) が着目されたのは比較的近年(1947以降)である。

この装置が商品化されるや急速に普及し、また、短いサイクルで改良、発展が行われてきた。このため、初期のX線分析だけを考えると、あるいは、10番以下の元素分析は行わないなどを前提とした装置設計とでは設計上の条件が非常に変わるので、根本的な構造まで考え直さなければならない問題が次々と生じてきた。たとえば、静止形(Static Type)という分類も、今日ではも早や発生学的な意義しかもたないというのもその一つであろう。

XMA-5形は、近年のこのような多くの前提条件の変化を見きわめて、これを基礎に新しい主張を目ざしたすべてが新設計の装置である。

特に、超軟X線の分散分光素子が使え、補正計算法の発達で定量的分析装置としての期待が大きくなりつつあること、きわめて種々の情報をEPMAが取扱うようになって、操作性が測定能率を大きく左右すること、などは重要な前提条件となっている。

以下、各部ごとに主要な機能を示す。

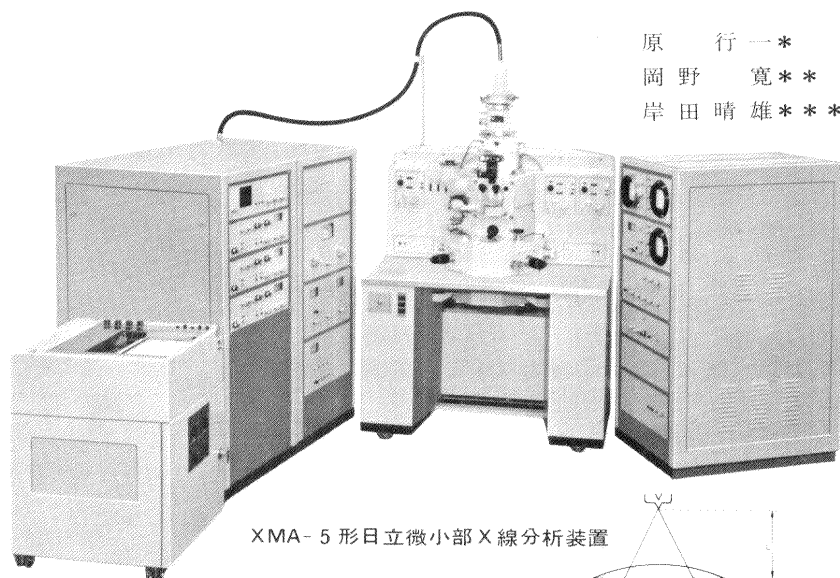
1 電子光学系

(1). エレクトロンプローブ

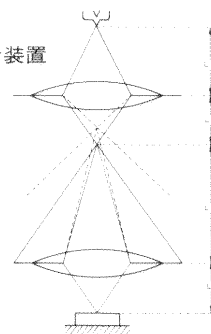
EPMAの第一の生命はマイクロプローブであることはいふまでもないが、実際には、これは単に直径の小さい電子ビームというだけでなく、電子密度が十分に大きいすなわち試料電流を大きくとって、径の小さい電子ビームが得られるかが問題になる。

一般に、縮小レンズ系の縮小率は図1の場合、 $L_{11} / L_{12} \cdot L_{21} / L_{22}$ で定まる。 L_{11} および L_{21} はできるかぎり大きくとるが、操作上、機械的な安定上、この長さ(高さ)には限度がある。

L_{12} は最小数ミリまで短くできるが、これをあまり小さくすると立体角がふえて、第2コンデンサ口径内にはいる電子の量が減少する(点線の場合)。これらの条件を考慮すると、前述のマイクロプローブの条件を満足させるには、 L_{22} をできるだけ小さくすることが必要になる。さらに、XMAでは、試料面から適当な取出し角でX線を出すという重要な問題があり、縮小率との兼ね合いが相関関係になりやすい。



XMA-5 形日立微小部X線分析装置



XMA-5形ではこれを特殊なレンズ形状によって数ミリにすることに成功し、X線の取出し角も 38° と最も適当と考えられている領域($30 \sim 50^\circ$)に設定された。この場合、試料はレンズ磁場に接近するが、新しいレンズ形状と磁気シールドにより、試料面上の漏えい磁場はかえって従来の装置より低く、強磁性体の試料も十分安定に分析可能である。

(2). 電子線光路の清浄

プローブはきわめて微細に集束されること、また、その位置の安定性が重要なこと、などの条件を満たすため、電子光学系の安定性、特に電子通路の清浄性は非常に重要である。

特に加速電圧は電子顕微鏡より遙かに低い10 kV～30 kVをおもに用いるので、通路汚損の影響は顕著に現われる。このため、この通路清浄の難易、完全性が性能や作業効率に大きな影響を与える。

この装置では、通路を形成しているすべての部品が簡単な分解作業で取出せること、取出した部品の清掃作業が容易に完全を期せること、よごれの付着を最小限に押える構造とすること、などの条件を重視している。たとえば、第2コンデンサの内部に嵌入(かんにゅう)する光学顕微鏡の対物鏡の部分は、対物鏡アセンブリのまま外部に取出すことができ、再組込みの再現性も数 μ が可能である。また、第2コンデンサの絞りは、X,Y方向ともに可動であり、真空外から完全な軸合わせができるとともに、絞り穴が4個あって瞬時に入換えができる。これで清掃のサイクルを非常に延ばすことができ、用途による穴径選択の自由も得られる。この絞りは白金製で、高熱やふっ酸による清掃を行なうことができる。

2 光学系

* 日立製作所 那珂工場
 ** 日立製作所 中央研究所
 *** 日立産業(株)精機部

(1). 対物レンズと接眼部

光学顕微鏡は作動距離が十分に得られ、中心にビームを通すことのできる有孔反射対物鏡を用いている。

接眼部は双眼方式で、この外にカメラ用の接眼部を備えている(Trinocular方式)。これによりカメラを装着したままで支障なく観察することができる。倍率が高いのにかかわらず視野は広く、 $500\mu\phi$ 以上の観察ができる。

(2). 光学顕微鏡用のアタッチメント

可動クロスヘアアイピースは、試料上の距離の計測、プローブ位置の記憶などに役立つ。

透過照明装置は試料の下方から照明して薄片状の試料観察に便利である。この装置の照明側は、入射角を理想的に保つ本格的なコンデンサレンズを備え、ランプの焦点調節などを動作中随時行なうことができる。

また、偏光子、検光子を用いて偏光顕微鏡として用いることができる。これは、鉱物、岩石の薄片試料にきわめて重要な役割りを果たす。

そのほか、透過照明により、高分子材料、フィルム状試料、透明・半透明の試料など落射照明で見にくい試料に対し幅広い応用面がある。

3 X線分光系

(1). 分光結晶

分光結晶のうち近年開発されたPb-Stearateなどの金属分子累積層による回折用素材は、その製作技術を自社開発し、分光性能の点で従来の水準をこえるものを得た。また、これによって高水準の結晶を安定に供給することができるようになった。また、Laurite、Lignocerateなどの新しい素子の作製技術が逐次開発されている。

結晶の性質上、物理的に不可能なものを除き、すべて完全集中形(ヨハンソンタイプ)の結晶加工を行なっている。この加工技術も非常に高精度の加工装置を自社開発し、分光特性の優位を保持している重要な因子となっている。

(2). 結晶の交換と波長の読取り

ゴニオメータはいわゆる結晶直進形を採用しているので、波長の直読は簡単な機構で可能である。しかし、1台のゴニオメータに対し2個の結晶を交換できる方式にした場合には、一方の結晶に対してのみ直読機構にし、他方の結晶に対しては、 d_1/d_2 の格子間隔の比で換算を行なうか、あるいはどの結晶に対しても直読を行わず、線源から結晶までの距離 L が表示されるだけのいずれかの方式をとっているのが一般である。

この換算ははん雑で、特に多元素系の場合、各種の衛星線スペクトル、高次線などを正確に同定分離する必要がある。簡単な $K\alpha$ 線や $L\alpha$ 線などの換算表では役立たない。

XMA-5形では、一つのゴニオメータに対し2個の結晶が装着可能であるが、いずれの結晶に交換しても波長直読になる。これは、2組の比例機構が組込まれ、2つの波長表示器が備えられているためである。これによって常に有効数字4けたの直読が可能であり、多数のスペクトラムをす早く同定でき、これによって定性分析上の重大な誤りを防ぐことができる。

(3). 波長マーカー

また、この波長表示器の各々(結晶ごとの)にマーカー用の接点の備えられ、結晶交換に連動して回路が切換えられる。

多ペンレコーダは、各チャンネルごとの信号記録ペンのほかに、対応したチャンネルごとにマーカーペンがあ

り、これが上述のスイッチで信号が与えられ波長マーカーになる。

このマーカーのピッチは、上述の方式によって全結晶ごとに定めることが可能で、このためチャート上の波長の読取りが容易かつ正確に行なえる。また、長時間を要する波長分析も、3チャンネル同時に記録させて分析の効率を上げることができる。

(4). 検知器

検知器はすべて比例計数管を用いている。

窓の吸収やガスの種類による量子効率などによって適用波長範囲を分け、標準として3種の検知器を用いている。

超軽元素用の検知器は、まだ各メーカーの性能がかなりまちまちで問題の多い部分である。日立ではこの検知器については長年にわたる研究成果が知られている。1962年ごろ、未だ累積層回折素子が実用化されていなかったため、比例系数管のエネルギー分解能による超軽元素の検出と分光が試みられていた。

日立中研岡野らは、検知器の窓へ内部の形状その他を追求して、Beまでの検出に成功している。そのエネルギー分解能はほぼFPCの理論値に達し、窓の吸収もきわめて少ないものが研究されてきた。

これらの成果は、分散方式の超軽元素測定に応用されて、検出強度、L/B値、高次線の分離性能などのデータに顕著に現われている。

また、FPCとSPCを同時に動作させるタンデム方式も可能で、これによって実質上、検知器側の不感域の考慮は必要でなくなった。

従来は、まずゴニオメータに装着する検知器を定め、この感度域にはいる結晶の選定をするという順序が全く逆になり、結晶の組合わせを先に決めることが可能になった。これは、測定目的によって同時分析(3チャンネルまたは2チャンネル)の必要な元素がある場合、大きな自由度をうることになる。

4 試料操作系

(1). 試料ホルダー

試料ホルダは $32\phi \times 21(\text{mm})H$ のスペースをもつきわめて大形のものである。このサイズは、光学顕微鏡用の試料作製装置としてポピュラーな自動包埋装置や研磨装置の試料サイズで、これで作成した試料を切出さないうでホルダに入れることができる。

この大形ホルダを鏡体内に8個入れることができ、ターレット式回転だけで、プローブ下に入換えができる。

(2). 微動方式

微動台の支持は左右にたわむ板ばねを用い、アリミゾなどの面しゅう動は行なわない。

微動つまみは粗、微動を同軸にし、その減速リンクには全く歯車を用いていない。このため、バックラッシュは全く感じられない。微動のスパンは、24mmがX、Y軸ともに可能である。

(3). プローブ位置表示装置

所定の分析場所に迅速にプローブを当てることは操作効率に大きく影響する。特に、XMAでは標準試料と被検試料との往復をひん繁に行なう場合が多く、分析場所の再現は重要である。

この装置に付けた分析位置表示装置は、試料移動台に連動する光のスポットを半透明の表示盤に当て、プローブの位置を示す。表示盤には試料の形状、分析場所が自

由に記入でき、また標準試料用の表示盤も用意されており簡単に交換できる。

5 ビームスキャニング装置

(1). 表示像の種類

エレクトロンプローブによって試料から得られる情報はきわめて多く、本来のX線像のほか、反射電子像、試料吸収電子像、二次電子像などがある。

反射電子像は電子線の背面反射量が原子番号に依存するためのコントラストのほか、電子線検知器が特定の方向についているためのシャドー効果とが重なって現われる。したがって、表面の凹凸(おうとつ)など形状を主とした観察に用いられる。

試料吸収電子像は検知器を全立体角に取付けたことに相当するから、シャドー効果は少なく原子番号効果が主体になった像が得られる。

二次電子像はごく表面の励起二次電子線が主体になるため分解能も向上し、低速電子線であることと検知器の位置関係とで温和なシャドー効果を生じて美しい立体感のある像を作る。

これらの信号はそれぞれ検知器からの出力レベルも異なり、プローブ電流などの条件によってもレベルが移動する。また原子番号効果が強く生じて、微細部が強い白や黒の像の中に埋没してしまう場合も生ずる。

これらを適当なコントラストの中に表現させるためには、像信号増幅器に多くの調整部分を設ける必要が生じて構造が複雑になる。

XMA-5 形では、コントラスト調整要素として、単なる利得調整のほかに、異なったレベルの入力を適正にそろえる**信号レベルモニタ**、画像内の直流分レベル差を除去して、凹凸や境界によるコントラストの現われる**信号微分回路**、直流分と微分信号とのミックス、信号の**正負(白黒)の逆転**などあらゆる調整要素を備え、なおかつ、ツマミ類の整理を十分に検討して、高度なテクニックを容易に駆使することができる。

(2). コンテントマッピング

XMAにおける二次元走査像の本来の目的はX線像にあるということが出来るが、一般のX線像では画面内の元素濃度分布の相対的な大小がわかる程度で、その大小の差を量的につかむことは困難であった。

その原因として、画面の輝度(白さ)と濃度の大小との間に十分な直線性がないことがあげられる。

また、濃度差と白黒のコントラストとの関係(写真乳剤の γ (ガンマ)に相当する)はほとんどプローブ電流によって調節できるだけである。これは、Poor Contentsの場合には γ を上げることができるが、Rich Contentsの場合には γ を下げないと飽和してしまうことを意味する。すなわち、本来、画面内の濃度の相対的な大小を見る目的であるはずのものが、絶対量の大小のためにその目的が達せられなくなる場合が少なくない。

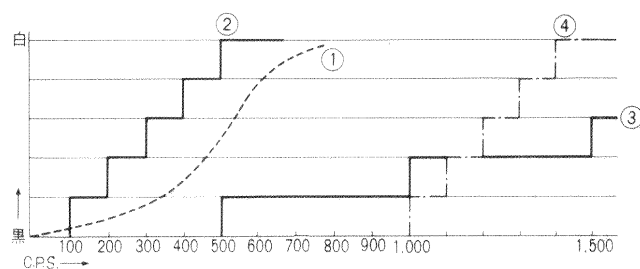
コンテントマッピング装置はこのような問題点を解決する有効な方法の一つである、その原理を簡単に図2、図3に示した。入力X線強度はゲート回路によって定められた区切り(ステップ)に整理して単純化する一方、コントラストはCRT(ブラウン管)上で白から黒までの白さの度合いを何段かに分割する。

ゲートによって単純化された信号は、何段目の白さを光らせるかを決定する。

画面は2,500個の小正方形に区切ってある面積をもたせ

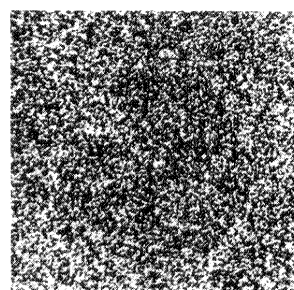
てあり、その正方形内は均一の白さになる。これで白さの度合いは見やすくなり、何番目の白さ、と読んで量的関係を知ることができる。

プローブは、試料面上をこの小正方形の中心に対応した場所に一定時間ずつ静止して走査して行く。

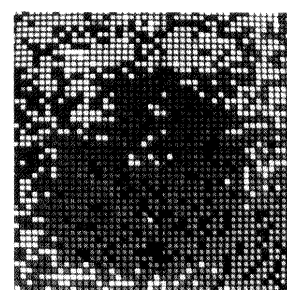


- ① 普通のX線像。白さとcpsが直線的でない。
- ② 白から黒までを5段に分割し1段当たり100cpsの差を示した場合。
- ③ 分割は同上、1段当たり500cpsとして γ を下げる。
- ④ 黒レベルを1000cpsのバイアスとして、1段当たり100cpsの差を示す。

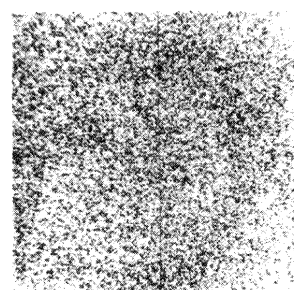
白から黒までの分割は2段～10段まで可変。
1段当たりの強度差は50～500cpsまで可変。



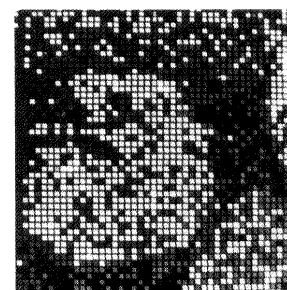
Cu-K α



Cu-K α



Ag-L α



Ag-L α

コンテントマッピングによって Rich Contents 中の微量な偏析 (Caの場合)、あるいは Poor Contents 中の偏析 (Agの場合) を明りょうに現わすことができる。

6 その他の特別付属装置

(1). 自動濃度計数装置

プローブの走査は行わず、試料をステップ状に送って、その都度積分計数を行ない、結果をプリントアウトする一種の自動定量分析装置。

(2). 試料加熱装置

試料を1,000℃以上加熱することができ、熱ふく射の防止装置、ガス放散による汚染防止の予備加熱室、これを排気する追加真空系などを備えた本格的な加熱装置。

(3). 検出器用スリット可変装置

X線分析の高等の技術を駆使する場合、スリット可変装置は偉力を発揮する。

XMA-5の方式は、最終のスリット部の所に精度を決める機構があり、切換えツマミからはラチェット式に単に切換えのきつかけと動力だけを与えられるだけなので伝達機構の精度は影響しない。

生犬の歯の人工軟化象牙質の再石灰化について

加 藤 慎 一 *

ウ蝕の保存治療に際してウ蝕によって感染し、脱灰された象牙質（軟化象牙質）をどのように取扱うかは臨床上きわめて重大な問題である。従来軟化象牙質はすべて除去することが一般的臨床指針とされていた。しかし、ウ蝕が深部に達している場合、軟化象牙質を完全に取除こうとすると歯髄に達してしまい、歯髄をとってしまわなければならない状態になる。そこでむしろ若干の軟化象牙質を残しても歯髄の生活力を保つほうが臨床の結果がよいのではないかという考え方が生じ、この考え方に基づいた治療が行われ始めている。このような治療を行なう場合に、軟化象牙質の中に残された細菌の消長が問題になるが、これに関してはいくつかの報告がなされており、軟化象牙質中の細菌は、酸化亜鉛ユージオールセメントなどで封鎖されると死滅するといわれている。

もう一つの問題として、一度ウ蝕により軟化された象牙質が将来何らかの形で再石灰化あるいは再硬化されるものなのか、あるいはそのようなことがあり得ないのかということは臨床、また学問的にもきわめて興味深い問題である。この軟化象牙質の再石灰化に関する報告もいくつか出されているがいずれも生体内の歯の軟化象牙がどの部分でどこから由来する無機成分によってどのように再石灰化するのかはまだ不明である。

そこで本研究では、生体の歯に人工的軟化象牙質を作り、その再石灰化の様相を各種の方法を用いて検討した。

(1) 実験法

成犬を用い全身麻酔下に上下頬 8 本の歯牙の頬側面に窩洞を形成した。その後その窩洞に脱灰液を 1 滴/s の割合で点滴し、窩洞の底の象牙質を脱灰し人工軟化象牙質を作った。その際、脱灰液が口腔中に流出しないように注意した。脱灰後 1% NaOH で窩洞を中和した。これらの窩洞を、1 酸化亜鉛ユージオールセメントで封鎖しておいたもの、2 水酸化カルシウムを含む酸化亜鉛ユージオールセメントで封鎖しておいたもの、3 口腔中に開放状態にしておいたもの、をそれぞれ一定期間蝕育した後歯牙を抜き、研磨標本として Contact Radiomicrogram を作った。

また被検歯より上記薄切片をとった外側の部分の断面をと石でみがき、この面にアルミニウムを真空蒸着した後 X 線マイクロアナライザで pure Ca 約 810 CPS/10⁻⁸A, Fe p 約 800 CPS/10⁻⁸A の条件下で Ca および P の含有濃度を測定した。測定は各資料面の窩洞側より歯髄壁に達するまで 6～8 回線状に行ない、Ca および P の含有濃度の変化曲線を作った。

(2) 実験結果

1 マイクロアナライザにより Ca および P の含有量の窩底から歯髄へ向っての増減を測定すると両元素はほとんど平行的に増減していた。そこで Ca 量の変化をとって各群の曲線の特長的傾向を模型的に図示すると図 1 のごとくであった。

この方法で観察した場合に、窩洞形成して脱灰せず直ちに屠殺としたもの(a)では、窩底表面から高い Ca 含有率

を示し、それが歯髄に向ってゆるやかに減少していた。窩底を脱灰し即日屠殺したもの(b)では、光学顕微鏡で見られた第 1 脱灰層相当部で Ca 量が著しく低下していた。この層をこえて第 2 脱灰層相当部にはいると突然 Ca 量が増加しはじめ、再び比較的明りような境界をもって正常曲線に移行していた。

脱灰後酸化亜鉛ユージオールセメントで仮封しておいたもの(c)では、第 1 脱灰層にわずかに Ca 量の多い所があり、第 2 脱灰層では第 1 層に近い所から急激に Ca 量を増し、以後比較的不明りように正常部に移行していた。よ

脱灰後酸化亜鉛水酸化カルシウムを含むユージオールセメントで仮封しておいたもの(d)では第 1 脱灰層の Ca 量が前例よりも不規則に増加していたが、第 2 層に関しては酸化亜鉛ユージオールセメントで仮封したもの(d)に近い同様であった。

脱灰後、口腔中に開放にしておいたもの(e)では多くの場合に第 1 脱灰層は消失しており、その直下の第 2 層相当部で Ca が著しく増加しておりときには正常値よりも高い Ca 量を示すことがあった。第 1 層の残存していた部分(f)では第 1 層の最表層に著しく Ca 量の多い部分があり、第 2 層でも Ca 量の増加が認められたが、第 1 層を失っているものほど著明ではなかった。

無髄歯では、脱灰後口腔中に開放にしておいたもの(g)では、第 1 層は消失しており、第 2 層の表層部で Ca 量を急激に増加していたが、正常部との移行部には通常階段が認められた。無髄歯窩洞の酸化亜鉛ユージオールセメントで仮封しておいたもの(h)では第 1 層の大部分は Ca 量が著しく低く、第 2 層では脱灰後直ちに屠殺したもの(b)と同様に斜め曲線を描いて Ca 量を増加し、その両端は第 1 脱灰層および正常層と明りような曲線の屈曲をもって移行していた。

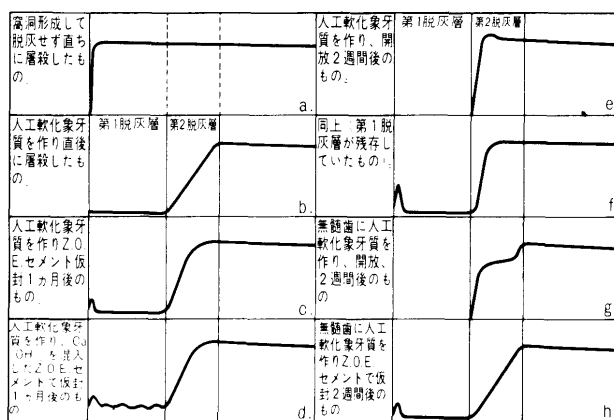


図 1 マイクロアナライザによる Ca 含有量の窩底から深さに応ずる変化曲線の代表的模型図
(縦軸は Ca 量、横軸は窩底からの深さ)

2. Contact Radiomicrography による観察

本項ではこの結果については記述を省略するが、マイクロアナライザによる結果を裏付けるものであった。

* 東京医科歯科大学第 1 歯科保存学研究室

3 考察と結論

歯牙や骨など生物組織に対するマイクロアナライザの応用は今後ますます発展すると思われるが、そのためには、基礎的研究、機構の問題、試料調製法などまだまだ残された問題が多い。またマイクロアナライザによる分析はあくまで研究方法の一手段として利用し、他の類似した方法を併用してはじめてその結果が意味のあるものとなると考えられる。本研究も光学顕微鏡, Radiomicrography, Scanning Electron Microscopyなどを併用した。その結果次のような知見を得た。

1. 生犬の歯に実験的に作られた人工軟化象牙質には強く脱灰されて生活反応を失った第1脱灰層と、これ

と正常象牙質との間にあってある程度脱灰はされているが歯髄からの生活反応によって再石灰化する第2脱灰層とが区別された。

2. 口腔液中に開放しておくとき象牙質の露出面にごく浅い軽度の外来Caの沈着による再石灰化が起こった。このような再石灰化は水酸化カルシウムを含む仮封材の下でも起こったが、いずれも象牙質本来のかたさを回復するにはほど遠いものであった。

3. 生活歯に見られる生活反応としての再石灰化は第2脱灰層にのみ見られ、象牙質固有の硬さを回復することもできた。この反応は水酸化カルシウムを含む仮封材を用いても特に変わらなかった。

EPMAによる鋼中炭化物の測定例

原 久 雄 *

1 はじめに

微小部X線マイクロアナライザ (EPMA) は近年急速に発達した分析装置であるが、特に最近の著しい進歩は、B, C, N, O, などこれまで測定がむずかしいとされていた超軽元素の分析を可能にしたことである。これら超軽元素の特性X線のエネルギーは他元素のそれに比べるときわめて小さく、そのため共存する他元素から受ける影響も大である。したがって、これら超軽元素の場合には普通一般の金属元素のように0.01%程度の検出感度は望めない。

元素によって異なるが、現在のところ金属中にあるこれら超軽元素の検出感度は0.1%程度が限度であり、実際の場合にはいくつかの制約によって検出感度はさらに悪くなる。

金属中には酸化物、炭化物、窒化物、硫化物など、いわゆる非金属介在物を見出すことができるが、このうち酸化物については、特に鋼中非金属介在物として、EPMAによる研究報告がなされている。鋼中の炭化物は酸化物と同様に、鋼種によっては酸化物以上に重要視される場合がある。

鋼中において非金属介在物を構成する金属元素と超軽元素について見た場合、一般に炭化物の方が酸化物よりも構成元素の原子番号差が大きい。したがって、炭化物をEPMAで分析する際、このような重・軽元素のX線と対称物との相互作用を考慮する必要があるが、炭化物の場合、これ以外にcontaminationや炭化物の大きさの関係で酸化物の場合よりも測定困難な場合が多い。一般に鋼中には種々の型の炭化物が共存するといわれているがここまでは白鉄中に現われた炭化物を測定した例および13%Cr鋼中に現われた炭化物についてその型を測推した結果を報告する。測定にはCounting法を用い、20秒計数で行なった。

2 測定結果および考察

(1). EPMAの有効検出深さと電子の加速電圧との関係

加速電子による試料中での特性X線の発生深さは、加速電圧が高くなるほど大きくなり、また同じ電圧でも測

定する物質の平均原子番号が、小さいほど大きくなる。L. S. Birksによるデータをもとに、 Al_2O_3 , Cr_3C_2 , 金属Feについて求めた有効検出深さを図1に示す。

測定対象物が小さい場合、この有効検出深さとX線取出角および電子ビーム径などからX線発生領域を推定し、X線発生領域ができるかぎり対象物からはみ出さない条件を選ぶ必要がある。本実験の炭化物測定では加速電圧15kVを用いたが、炭化物直径が最小でも10 μ 程度あったので炭化物からのX線発生領域のはみ出しはないと考えられる。

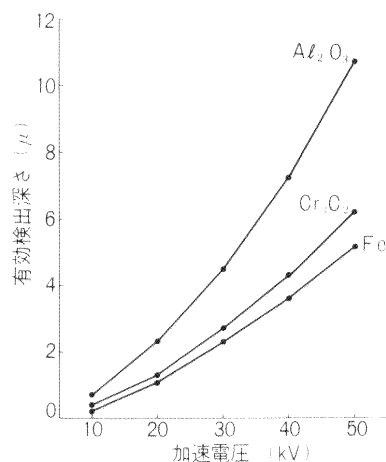


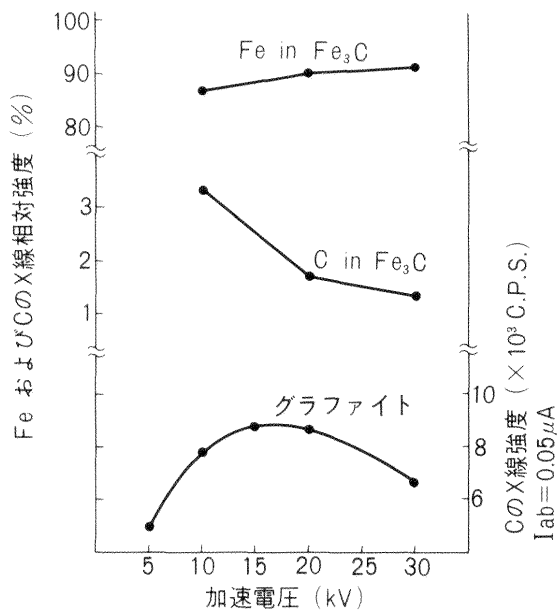
図1 加速電圧による有効検出深さの変化
(文献(1)による)

(2). X線相対強度と加速電圧の関係

炭化物中の金属元素および炭素のX線相対強度と加速電圧はどのような関係にあるかを白鉄中のセメンタイト (Fe_3C) について調べたが、その結果を図2に示す。加速電圧が高くなるとFe値は大きくなり、C値は減少する。一般に特性X線強度 I は $I \propto I_{ab}(V - V_0)^n$

$$\begin{cases} I_{ab}: \text{試料吸収電流} \\ V: \text{加速電圧} \\ V_0: \text{特性X線の励起電圧} \end{cases}$$

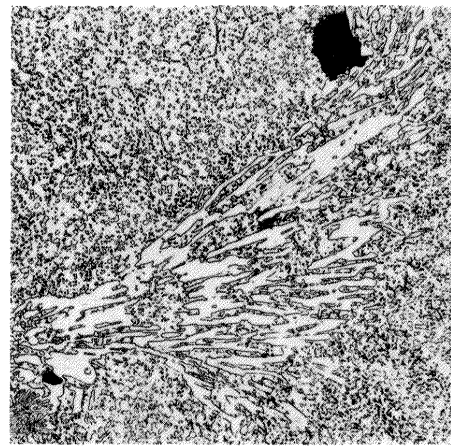
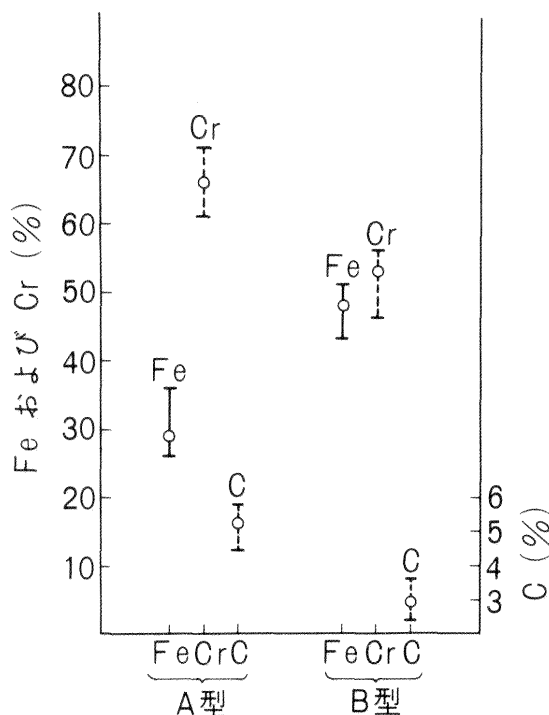
で与えられる。したがって、同一試料電流の場合、加速電圧が大きくなるにつれ特性X線の強度も大きくなるが、グラフアイトの場合には15kV前後で最大強度が得られる。



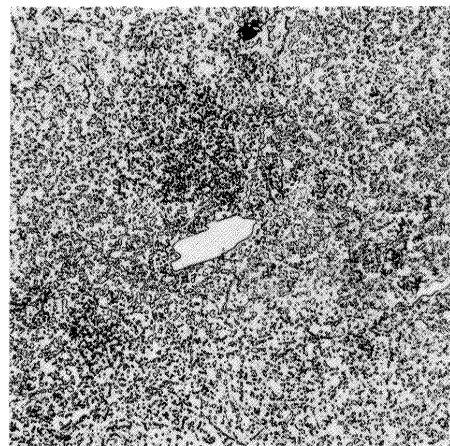
3. 13%Cr鋼中の炭化物型の推定

13%Cr鋼の塊中に存在する 10μ 以上の炭化物について、Fe, Cr, Cを同時に測定した。測定条件は、加速電圧15 kV, 試料電流 $0.05\mu A$ であり、100個の炭化物を任意に選んで測定した。炭化物は2種類(これをA型, B型とする)に大別され、炭化物中のFe, Cr, C量は図3に示す濃度範囲にあった。A型およびB型は形状的にも異なっており、その代表例を図4に示す。

文献と照合した結果、A型は $(Fe_1Cr)_7C_3$ 、B型は $(Fe_1Cr)_{23}C_6$ であると推定される。 $(Fe_1Cr)_7C_3$ の結晶構造は六方構造、 $(Fe_1Cr)_{23}C_6$ のそれは面心立方構造であるが、この試料の炭化物を抽出レプリカ法によって電子顕微鏡で調べたところ、回析図形から六方構造と面心立方構造の炭化物が確認されたのでEPMAによって推定された炭化物型はほぼまちがいないことがわかった。



A形



B形

図4 13%Cr鋼の塊中に現われた炭化物の代表例

(3) おわりに

日立XMA-5 (3 Channel形) を用いた炭化物の測定例を報告したが、他元素とは異なって炭素を測定する場合には十分考慮しなければならない点がある。電子線による試料表面のcontaminationは加速電圧, 試料電流, 試料の表面状態, 真空度などによって異なってくる。したがって、超軽元素を測定する場合には試料表面が清浄であることはもちろん、contamination防止機構を十分活用し、測定元素や対称物の大きさを考慮して測定条件を決めなければならない。

(文献)

- 1) L. S. Birks: J. A. P. 33 233 (1962)
- 2) K. Kuo: J. I. S. I April 363 (1953)

X線マイクロ・アナライザの 金属学への応用

添野 浩*

1 はしがき

EPMAによって、ミクロン・オーダーの元素分布の不均一を明らかにすることから、金属学の研究に新しい局面が開け、EPMAの応用は非常に広い範囲にわたっている。EPMAの原理、構造、使用上の問題点および定量分析を行なうための補正法などについては詳しい文献があるので、ここでは金属学的研究に応用されたおもな具体例について概説する。

2 応用例

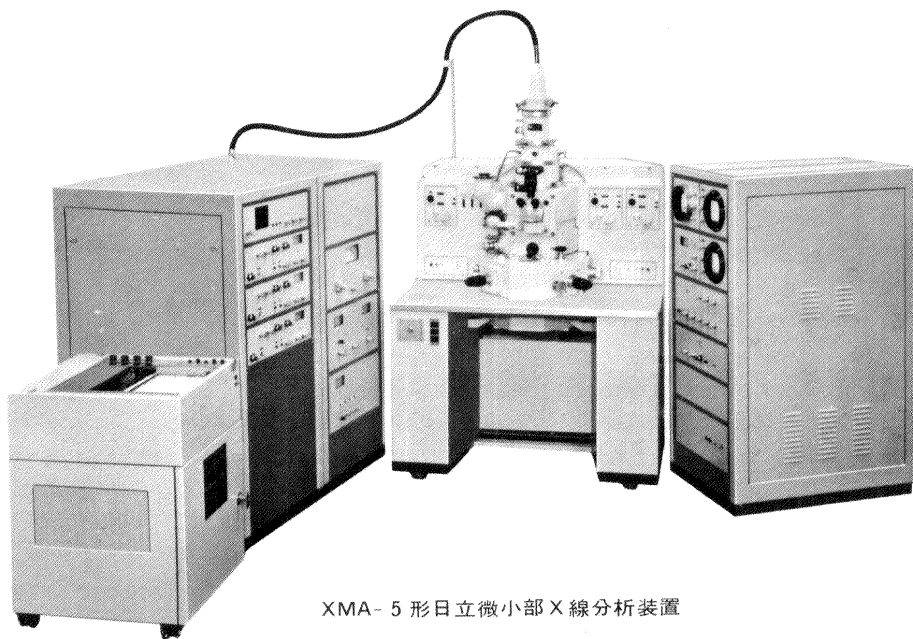
(1). 鉄鋼中の酸化物系非金属介在物研究に対する応用

EPMAが最も活発に用いられている分野の一つで、この研究に対するEPMAの最大の利点は、個々の非金属介在物の組成を明らかにすることである。実際の鋼塊に現われる酸化物系の非金属介在物は、Al, Si, Mn, Ca, Mg などを含有酸化物である場合が多いが、その成因は様でなく、このため一般には組成も異なる多種の酸化物系介在物が混在している。したがって、成因の究明には、ぜひとも個々の介在物の組成を明らかにする必要がある。この意味でEPMAは従来の研究手段の難点を一挙に解決した有力な測定手段となり、EPMAを適用した研究例はきわめて多数にのぼっている。

酸化物系非金属介在物の成因の問題は、溶鋼の脱酸機構の研究と密接に関連している。脱酸機構は長い間の研究にもかかわらずまだ解明されない困難な問題であるが、これを研究する手段として脱酸生成物の組成を明らかにする必要がある。たとえば溶鉄を純Siで脱酸する場合を考えても、脱酸生成物はるつば材や溶鉄をおおうスラグの影響を受け、単純な SiO_2 にならない場合が多い。特に実用に供される脱酸剤は成分が複雑なので、脱酸生成物の組成も複雑になる。EPMAは脱酸生成物の組成を明らかにするにも便利に用いられる。

(2). 金属組織学的研究に対する応用

EPMAは、複雑な金属組織において個々の組織成分を同定するのに便利に用いられるが、特に不純物によって予期しない組織成分が現われる場合、その同定にはきわめて有力である。Cr-Ni系耐熱鋼に現われる σ 相と χ 相の区別に用いた例、あるいはCu-3.8%Ag合金にPbが不純物として0.035%含まれると結晶粒界および粒内にPbが現れることなどが明らかにされた例がある。時効処理で現われる析出相の研究に用いた例も多数あるが、析出相の大きさはよほどの過時効を行なわないかぎり正確にその組成を定量しうるまでにはならない。しかし定性分析だけで十分析出相を推定できる場合も多いので、析出現象の研究に対しても有力な測定手段と考えられる。さらにスピノーダル分解、あるいは不連続析出におけるDe-nuded zoneなどの研究に対してもEPMAの適用が期待される。



XMA-5 形日立微小部X線分析装置

2つ以上の異なる相から成り、それぞれの相が数ミクロンの大きさで、EPMAによる組成の定量が可能な場合には、それぞれの相に対する成分元素の分配が明らかになるので、金属学上興味ある結果が得られる。この方面での応用例として、Cr-Ni系ステンレス鋼における δ -フェライトとオーステナイトに対する成分元素の分配を調べた研究がある。 δ -フェライトを生成しやすい元素は δ -フェライト中に濃縮される傾向がある。鉄鋼中の炭化物あるいは非金属介在物の一種として現われる硫化物、りん化物などの場合も、それらの化合物の形成傾向が大きい元素ほど炭化物、硫化物あるいはりん化物中に濃縮される程度が大きいことが、化学的な組織分析の方法で明らかにされている。この方面の研究にEPMAを適用することによって金属学的に非常に興味ある結果が期待され、特に個々の相を化学的あるいは物理的方法で分離しがたい場合には、EPMAが最も適切な測定手段であろう。鉄鋼中に介在する硫化物が、加熱温度でその組成を変化することを明らかにした研究もあるが、EPMAの適切な応用法の1つとして注目される研究である。

EPMAは凝固の際の偏析研究、あるいはこれを焼鈍する場合の均質化過程の研究などにも適切な測定手段となり、このほか球状黒鉛鋳鉄において、黒鉛中での球状化元素(Ce, Ca, Mgなど)の存在状態をEPMAで測定して球状化機構を検討した研究、あるいは鋼材中のbanded structureの成因究明など、金属組織学的問題に対する応用は広い範囲にわたっている。

(3). その他の応用

まず、異種元素の拡散研究に応用した例が注目される。EPMAによって拡散元素の濃度変化を測定できるので、拡散係数の決定が容易になる。化合物が形成されるような2種の金属を組合わせて拡散を行なうと、状態図から予想されない金属間化合物が形成される場合があるが、このような化合物の存在、あるいは金属間化合物がStoichiometricであるか否かを明らかにした研究などがある。

* (株)日立製作所 日立研究所

る。さらに今後結晶粒界拡散などの研究にも適用されることが期待される。

また、状態図研究にも有効に用いられる。たとえば二相から成る合金において、溶解度曲線を従来の方法に比較して簡単に求めることができる。これはAl-Cu合金で実験的にも確認されている。

表面酸化および腐食現象などの研究で、成分元素の分布を測定することは、それらの機構を検討するうえで重要である。たとえば、低合金鋼を高温で酸化させると、その機構上表面の酸化スケールはほぼ純粋な鉄の酸化物である。

筆者は重油炉で鋼材を加熱した場合のV-アタック、Sの侵入、またホットストリップミルで圧延された鋼板の疵(きず)の成因、電気接点の接触不良の原因などの研究にも用いて興味ある結果を得た経験がある。

3 む す び

紙数の関係でおおまかな応用例の説明にとどまったが、以上のほかにも興味ある応用例は非常に多く、また今後ますます応用範囲が拡大することが期待される。この小文がEPMAを応用するうえになんらかの参考になれば望外の喜びであるが、幾多の貴重な文献を省略せざるを得なかったことを深くおわびする。

4 参 考 文 献

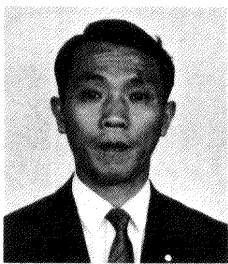
- 1) J. Philibert and C. Crussard : J. Iron and Steel Steel Inst., **183** (1956), 42
- 2) 渡辺 : 金属学会誌, **23** (1959), A-255
- 3) 榎, 永谷 : 化学の領域, **15** (1961), No. 11, 54
- 4) 紀本 : 金属物理, **8** (1962), 86, 127.
- 5) 江口, 永谷 : 金属学会会報, **1** (1962), 563.
- 6) J. Philibert : J. Iron and Steel Inst., **90** (1961~62), 241.
- 7) 内山 : 鉄と鋼, **50** (1964), 794.
- 8) 篠田 : 応用物理, **34** (1965), 380.
- 9) 市ノ川 : 応用物理, **34** (1965), 858. **34**
- 10) 三本木, 大森 : 金属学会会報, **5** (1966), 115
- 11) 沢谷, 室田 : 金属学会誌, **32** (1968), 1167.
- 12) R. Kiessling et al : J. Iron and Steel Inst., **200** (1962), 914, **201** (1963), 509, 965, 1016
- 13) 大滝他 : 鉄と鋼, **49** (1963), 418.
- 14) 泉田 : 鉄と鋼, **51** (1965), 49, **52** (1966), 14, **53** (1967), 11
- 15) K. A. Ridell, T. K. Jones and R. Cummins : J. Iron and Steel Inst. **203** (1965), 995
- 16) 佐々木, 草鹿, 浜田, 室田 : 鉄と鋼, **51** (1965), 1267
- 17) 三本木, 大森他 : 鉄と鋼, **50** (1964), 1877, **52** (1966), 1700
- 18) 渋谷, 竹下, 佐藤, 田島, 北川 : 鉄と鋼, **52** (1966), 571
- 19) 佐々木, 高張, 浜田 : 鉄と鋼, **52** (1966), 1704
- 20) 浅野, 大橋, 塗 : 鉄と鋼, **54** (1968), 643.
- 21) L. S. Birks, J. M. Siomkajlo and P. K. Koh : Trans. AIME, **218** (1960), 806.
- 22) 戸田 : 金属学会誌, **30** (1966), 195.
- 23) C. C. Clark and J. S. Iwanski : Trans. AIME, **215** (1959), 648.
- 24) C. W. Weaver : J. Inst. Metals, **90** (1961~62), 404
- 25) G. Pomey : Trans. AIME, **218** (1960), 310.
- 26) 平野, 浅野 : 固体物理, **1** (1966), No. 5, 3, No. 6, 3.
- 27) A. Kelly and R. B. Nicholson : Progress in Materials Sci., **10** (1963), 148.
- 28) 石黒, 河部, 中川 : 鉄と鋼, **49** (1963), 989
- 29) 佐藤, 西沢 : 金属学会誌, **19** (1955), 385.
- 30) 金子, 西沢, 玉置 : 金属学会誌, **27** (1963), 299, **29** (1965), 159
- 31) 松原 : 鉄と鋼, **51** (1965), 2220, **52** (1966), 1709.
- 32) J. Philibert et C. de Beaulieu : Rev. Met., **56** (1959), 171
- 33) C. Crussard, A. Kohn, C. de Beaulieu et J. Philibert : Rev. Met., **56** (1956), 395
- 34) D. B. Clayton, T. B. Smith and J. Inst. Metals, **90** (1961~62), 224.
- 35) R. D. Doherty and D. A. Melford : J. Iron and Steel Inst., Nov. (1966), 1131
- 36) 小倉, 添野 : 日立評論, **46** (1964), 1797
- 37) 奥本 : 鋳物, **32** (1960), No. 9, 58
- 38) 飯島他 : 鋳物, **35** (1963), No. 12, 728, **38** (1966), No. 4, 277.
- 39) 岡本他 : 鋳物, **39** (1967), No. 4, 283
- 40) 宇塚他 : 鋳物, **39** (1967), No. 4, 2 85.
- 41) 佐山他 : 鋳物, **39** (1967), No. 9, 743.
- 42) J. Philibert : J. Inst. Metals, **90** (1961~62), 241.
- 43) P. G. Bastien : J. Iron and Steel Inst., **187** (1957), 281
- 44) G. Collette et al : Rev. Met., **54** (1957), 433.
- 45) Y. Adda and J. Philibert : Compt. rend., **242** (1956), 3081, **246** (1958), 113, **247** (1958), 80.
- 46) Y. Adda, J. Philibert et C. Mairy : Compt. rend., **243** (1956), 1115.
- 47) Y. Adda, M. Beyeler et A. Kirianenko : Compt. rend., **250** (1960), 115.
- 48) Y. Adda, A. Kirianenko, M. Beyeler et F. Maurice : Mem. Sci. Rev. Me't., **58** (1961), 716.
- 49) J. Philibert et Y. Adda : Compt. rend., **245** (1957), 2507
- 50) Y. Adda, M. Beyeler, A. Kirianenko et B. Pernot : Mem. Sci. Rev. Me't., **57** (1960), 423
- 51) 村上 : 金属学会会報, **1** (1962), 642.
- 52) Swindells : J. Inst. Metals, **90** (1961~62).
- 53) G. C. Wood et al : J. Iron and Steel Inst., **198** (1961), 142.
- 54) K. Hauffe : Progress in Metal Physics, (1953), 71.
- 55) 添野, 玉村, 赤堀, 末永, 田中 : 日立評論, **50** (1968), 553.
- 56) M. J. Fleetwood, G. M. Higginson and G. P. Miller : Brit. J. Appl. Phys. **16** (1965), 645.

HXA-I形日立微小部X線分析付属装置による定量分析の試み

坂 田 茂 雄*

1 緒 言

電子顕微鏡では物の形と大きさしか観察できないので、その物質同定のためにHXAが開発された。筆者はHXAにより物質同定だけでなく、ある程度の定量分析ができるのではないかと考え、その確認の実験を行なった。HXAの対象となる $1\mu^3$ 程度の物質では、その量と電子線の透過率が定量的に測定できないため、その物質から検出されたX線強度を使って直接に元素の含有率を求めることはできない。しかし、同一条件で測定されるX線強度は再現性がよいから、適当な標準試料を使って主成分の含有比を求められる。このための測定条件の選定、混合標準試料の作製および検量線の作成について実験した。



2 測定条件の選定

(1). 照 射 系

X線強度に関係する照射系の因子には、加速電圧、エミッション電流、集束レンズ条件、照射面積などがある。このうち、加速電圧を一定にすれば、照射条件は試料電流で一義的に決定できることがわかった。しかし、各元素の特性X線の強度と試料電流は、図1に示すように元素によって増加率が異なるから、定量分析するためには試料電流を適当な値に固定する必要がある。図1は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と TiO_2 の混合試料を用い、集束レンズの条件を変えて測定したもので、試料電流が変わるとX線の強度比が変わることを示している。また、蒸着膜を用いて照射面積を変えた実験では、試料電流は照射面積では変わらず、X線強度も変わらないことがわかった。粉末試料の場合の試料電流は不定になるが、定量分析では支持網（銅メッシュ）の所で試料電流を測定すれば粉末試料の試料電流は測定不要である。

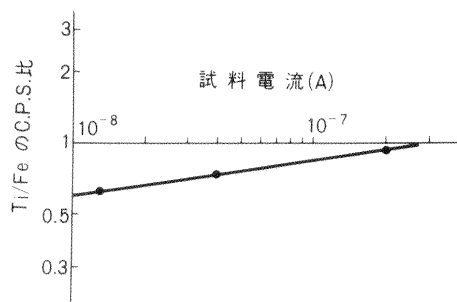


図1 特性X線強度の試料電流依存性

(2). ゴニオメーター

現在のHXAの分光結晶にはマイカの(002)面が使用かれ、 2θ が $20^\circ \sim 80^\circ$ に設計されているので、一次X線の使用できない波長範囲では高次X線を使っている。マイカの構造因子から計算した積分反射強度は波長にも関係するが、一般に一次、三次、五次のX線が強い。また、最近開発されたKAP結晶(010)面の反射強度は一次X線と五、六、七次X線が強い。

検量線を書くには、まず各元素について使用できるX

線次数のうち最高強度を示す波長を実験的に調べる必要がある。この場合に近接妨害元素の有無を確認することはいうまでもない。

(3). 計数装置

検出器電圧はプラトーのよい点で一定にし、波高分析器のベースラインを2%で固定し、ゲインを変えると、特性X線強度の増加率およびS/Nが最高値を示すゲインは、元素ごとに異なることがわかった。たとえば、Fe、Zr、Crを含む試料についてゲインを1と12に変えて測定すると、図2のように、ゲイン1ではZrのX線相対強度が大きい、ゲイン12では小さくなって来る。純度の高い各種の酸化物粉末を使って照射系および検出器電圧を一定にしてX線相対強度を測定した結果、各元素のS/Nの最高値を示すゲインは次のようであった。

Mg $\sim$ Si $\rightarrow$ 1, Ca $\rightarrow$ 14, Ti $\sim$ Fe $\rightarrow$ 12, Ni $\sim$ Zn $\rightarrow$ 10

L線を用いる元素についても、その元素の特性波長を考慮すれば上記の値が適用できた。

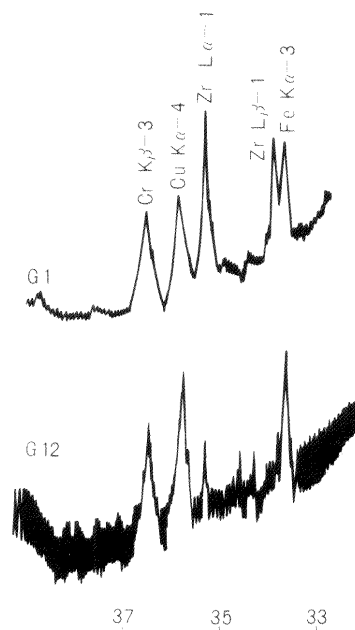


図2 特性X線強度のゲイン依存性

3 混合標準試料の作製

含有比を定量的に求めるための標準試料には、組成の一樣な化合物（鉱物）が理想的であるが、連続の含有比のものが得られない。そこで純度の高い酸化物粉末を混合し、機械乳ばちで摩砕する方法で標準試料を作った。摩砕時間を20時間以上にすれば $1\mu^3$ 程度の量でもX線強度比が一定になることがわかった。また、混合試料を支持膜上に分散させるとき、従来のような水ペースト法では、混合粉末の比重の違い、表面状態の違いなどの理由で混合粉末が分離するおそれがある。そこで混合試料を水でペースト状にし、2枚のガラ板ではさみ、板をずらせてこすり、適当な粘度になったとき板を平行にずらせて引離した。このようにすると試料はフィルム状になって短時間で乾燥し、混合粉末の分離はなかった。この後はA.C.レプリカ法の要領で被検試料にすればよい。

* 八幡製鉄（株）東京研究所

4 検量線の作成

α -Fe₂O₃, Cr₂O₃, ZnO, TiO₂, SiO₂, Mn₃O₄ などの酸化物粉末を混合して各種の混合比の2元系試料を作り、それぞれの試料について各元素のX線強度比を測定して作った検量線の一例を図3に示す。この場合の測定条件は次のとおりにした。加速電圧 75 kV, 試料電流 (銅メッシュ上) 3×10^{-8} Amp., 検出器電圧 1.550 V, ベースライン 2%, 波高分析器のゲインは各元素毎に S/N の最高値を示すようにして測定した。

この検量線作成に用いた混合試料の化学分析結果は、試料の混合割合からの計算値と相対誤差 3% 以内であった。また、炭化物、酸化物などの実際試料については、一例を(5)2 に示すように、この検量線を使って求めた結果と化学分析値との差は 5% 以内であった。

α -Fe₂O₃, Cr₂O₃, ZnO の3元系混合標準試料を作り、各強度比を求めた結果、3者のうち、それぞれ2者のみに注目して求めたX線強度比は誤差の範囲内で2元系検量線が使用できるX線強度の補正は、試料量が少ないうちに無視できるためと考えられるが、使用した混合試料の特殊性かもしれない。この点については化学組成既知の鉱物などを用いて確認する必要があるが、測定精度から考えて、実用上は2元系検量線は多元系試料にもある程度使えるといえよう。

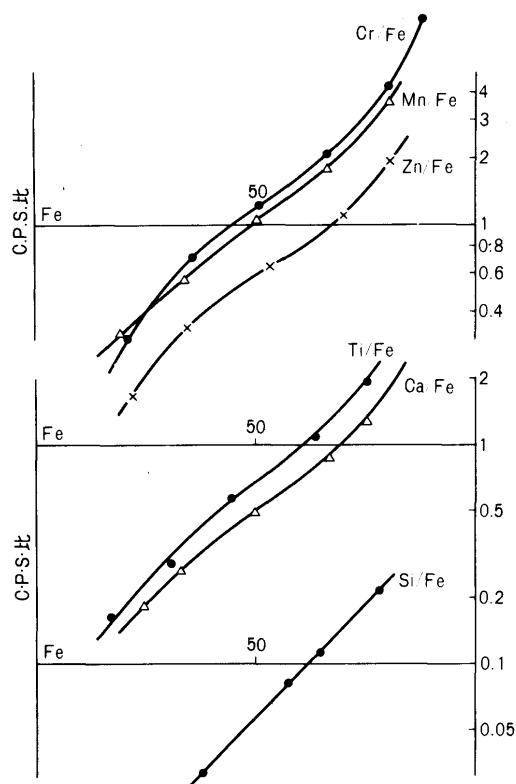


図3 2元系混合標準試料による検量線 (Wt%)

5 応用例

(1). 鋼板表面さびの解析

鋼板を加熱してできる表面さびはスピネル形酸化物であるが、このさびを抽出レプリカ法で抽出し、発光分光分析法で分析した結果、Mnが濃縮していることがわかった。この試料をHXAで定量分析した結果はMn/Feの含有比が1/9であった。また、高分解能電子回折の結果は、格子定数 $a_0 = 8.43 \text{ \AA}$ であった。この値はFeO·Fe₂O₃ ($a_0 = 8.398$), MnO·Fe₂O₃ ($a_0 = 8.496$) の中間にあり、 a_0 がMnの固溶量に比例するものと仮定すれば(Fe₂Mn₁)O·Fe₂O₃ となる。この結果はHXAの10%Mnとよく一致している。

(2). 炭化物の固溶Cr量と結晶構造

炭素鋼のセメントタイト中にCrがよく溶込むことはよく知られている。このような鋼中析出物(セメントタイト)を電解抽出して得た残渣をHXAで定量分析した結果、1 μ 以下の粒子の集合体はどれもCr/Feの比は一定であることがわかった。さらに、高分解能電子回折を併用して解析した結果は、5%Cr (Cr/Fe = 5/95) では(Fe·Cr)₃C構造に、52%Cr では(Fe·Cr)₇C₃, 75%CrではCr₂₃C₆構造になっていることがわかった。前述したようにこの試料の化学分析値との差は5%以内であった。

(3). 脱酸生成物の解析

試験溶解鋼の鋼塊表面のスカムをHXAで定量した結果は、次のようであった。

場所	Fe	Cr	Mn	計
A	52.9%	29.7	17.4	100.0
B	41.1	41.1	17.8	100.0

表の数字は2元系検量線を用いてFe, Cr, Mnのうち2者ずつの含有比を求め、3者の合計が100%になるとして求めた含有率である。この結果からMnの含有率が場所によって変わらないのに、Fe, Crの含有率が変わることがわかった。

6 結 言

HXAによる定量分析の最適測定条件を選定し、酸化物粉末の混合標準試料を使って二元系の検量線を作成し、数種の試料に適用してある程度の定量分析に利用できることを確めた。HXAが対象とする $10^{-10} \sim 10^{-12}$ グラムの微小試料では、ほかに分析手段がないことを考えると応用例にも見られるように十分役だつものといえよう。

THE HITACHI Scientific Instrument News

Vol. 12 No. 5

昭和44年9月20日印刷

昭和44年10月1日発行

非売品

年6回毎偶数月発行

編集人 石川直成

発行人 白川義雄

発行所 株式会社日立製作所

印刷所 株式会社日立印刷所