THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

OCTOBER 1972
VOL.15 NO.5

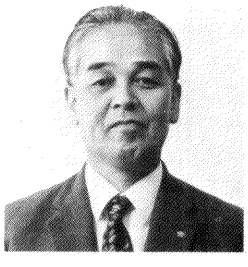
目　次

巻　頭　言

U.D.C. 543.08:681.2

理化学機器四半世紀

本島健次*



わが国における原子力開発の歴史も既に17年の歳月を数えるようになり，各地に原子力発電所が建設され，稼動しはじめている。私の原子力分野での研究生活も，いつの間にか15年余となってしまった。

思い起せば，私が原子力そのものに触れたのは昭和20年8月15日のことであった。当時，私は大学院特別研究生として兵役を免除され，京都大学の石橋教授のもとで勉強していた。その日広島へ調査に行っていた物理の荒勝研究室の人々が，被爆試料をもって帰ってきた。机の上に並べられた生々しい試料や，興奮して語られた広島の惨状の一つ一つは，四分の一世紀余りの時間に希釈されてさだかには憶えていないが，敗戦という異常な環境と，それまで全く知らなかった核反応エネルギーの恐怖とが織りなしたその場の雰囲気は，空襲警報のサイレンや飛行機の爆音が急にとだえて無気味に静まりかえってしまった京都の空に，烈々といつまでも燃え続けていたその日の午後の太陽とともに，強く印象に残っている。

ところで，私は焼けただれた骨と爆心地の土からリンを分離することを引受け，その晩は徹夜して学生の山本，原田，東君（それぞれ現在広島大学，北海道大学，京都大学の教授）に手伝ってもらい分析を行った。当時の私たちの核反応についての知識は全くおそまつであり，なんの目的でリンを分離して調べるのかなどを十分に理解していたわけではない。骨のほうはリン酸カルシウムが主成分であるから塩酸に溶解し，定性分析の手法に従ってリン酸アンモニウムマグネシウムのきれいな沈殿を作り上げるのに苦労はしなかった。しかし，土の塩酸浸出液からはリン酸塩の沈殿が現れず，リン酸アンモニウム試薬を加え，これを担体にして放射性のリンを沈殿させた。この手段は，放射化学ではごく普通に行われている方法であるが，その当時これを思いついたのは，われながらあっぱれであったと思いかえしている。

分離したリン酸塩の放射能は翌朝物理学教室の人々によって計測された。機器については弱い化学生の記憶であるから間違っているかもしれないが，手作りのガイガーカウンタで，スピーカから聞えてくるポッポッという音をストップウォッチ片手に数えていたような気がする。高度に進歩した各種のカウンタ類を，いともたやすく駆使できる現在の若い研究者にはおそらく想像できないであろう。その後私は療養のため半年余り田舎に引きこもり，また物理学教室の親友が病没してしまうなどのことがあって，測定結果の詳しいことはつい聞かずじまいになってしまった。

戦後しばらくして，私達はアメリカがマンハッタンプロジェクトと称するきわめて大規模な原爆製造計画をたて，着々とウラン235を濃縮し，また原子炉を築いてプルトニウムを製造していたことを知った。そして，そのために非常に広範な研究を行い，核データなどをはじめとするあらゆる面の尨大な基礎データを整然とまた計画的に集積していたのである。なにしろ，量的な関係からみても，原爆製造までこぎつけるのは大変なことである。1938年 O. Hahn 教授らはウラン235の核分裂現象をわずか10^{-14}g 量のウランの核分裂で生じた放射性バリウムの検出から発見しているし，1939年に G. T. Seabory 博士らによって最初に発見されたプルトニウムは高々10^{-10}gである。ところが，原爆製造に必要なウラン235またはプルトニウム239

* 日本原子力研究所 アイソトープ事業部長，理博

の量は少なくとも10^3g量であり，核分裂の現象や新人工元素のプルトニウムが発見されたときの量の10の10数乗倍という驚くべき倍率になる。このまさに天文学的な拡大率を数年間で克服し，必要量の濃縮ウランおよびプルトニウムの製造に成功し，人道的には誠に残念ながら原爆が完成してしまったわけである。私ははじめ，戦時下のアメリカが一か八かの大ばくちで原爆製造を試みたのかと思っていたが，それは大変な誤りであった。

ところで，尨大な各種のデータを出すためには，正確で信頼性の高い優れた計測機器が必要である。マンハッタン計画の表面にはあまり大きく打出されていないけれとも，計画を推進し，それを成功に導いた重要な要素の一つに，諸部門における計測機器の画期的というよりもむしろ劇的な開発進歩があったことは否めない事実である。私はこのことを戦後比較的早く開設されたCIE（進駐軍総指令部の民間情報教育局）の図書館で思い知らされたのである。

図書館に並べられたアメリカの学会誌，図書をひもときまず衝撃を受けたのは理化学機器の著しい進歩であった。私の専門の分析化学に関係するものでは，例えば，従来ははん雑な水素電極を用い，あるいはあまり自信のもてない指示薬法で測定していたpHが，ガラス電極pHメータでいとも簡単に直読でき，ベリー管・写真法で一日がかりで描いていた溶液の吸収曲線がスペクトロフォトメータで容易に求められ，暗室でガルバノメータの光の動きを追いながら，印画紙に感光させて作っていたポーラログラムが自記されるなど……。この調子では，今から研究を始めたって何も出来そうにない，いっそのこと研究などやめてしまったほうがよいのではないかと考え，強い挫折感を味ったものである。

いうまでもなく，自然科学の研究における理化学機器は未知の世界を切り開いてゆくために必要欠くべからざる武器ともいえよう。兵器の劣勢など精神力で十分はねかえしうると鼓舞され，それを信じて我武者羅に戦い，いかんともしがたく敗戦の憂き目にあった愚かさを，身をもって体験させられた私の年代の研究者が，当時のアメリカにおける理化学機器のすばらしさに圧倒され，退嬰的な気持になったとしても当り前といえよう。しかし，引続いてそれらの機器が寄贈され，あるいは貸与されて実際に使えるようになるとともに，いささか希望を取戻し研究放棄は思いとどまる。

その後，理化学機器は次第に輸入できるようになり，一方国内のメーカーもそれに刺戟されて試作しはじめるようになった。今にして思えば，アメリカ製の機器といえどもさほど大したことはなかった。湿度の高い日本の悪い気候条件ではあえなく故障してしまい，雨の日など乾燥剤を取換え，30分間ぐらいご機嫌をうかがわないと安定しなかったり，お天気次第でいろんなデータの出る装置がないわけではなかった。一方，国産のものもはじめは信頼性に乏しく，例えば同じ緩衝溶液のpHがメーカーによって1近くも違うことさえあった。

しかし，その後のわが国のめざましい復興と，諸産業の著しい伸展に軌を同じくし，それらの計測機器は急速に進歩発達したことは周知のとおりである。さきに述べたマンハッタン計画の場合と同じく，とかく計測機器の役割りは陰にかくれてしまうのが常である。例えば，もしガスクロマトグラフがなかったなら石油化学の今日の発展は見られなかったのであろうとか，諸工業の急激な伸長のためのひずみとして，特に問題となっている公害の問題を解明するために原子吸光分析装置がどれだけ活躍しているかなどは案外知られていないのではなかろうか。私はわが国の優れた理化学機器の開発が，今日のわが国の繁栄にきわめて大きく貢献していると考えている。

人類にとって新しいエネルギーである原子力の開発のきっかけとなったマンハッタン計画のような急激な展開は今後どのような技術分野でもおそらく起らないであろう。しかも，公害とか自然環境の破壊に対する警告は，諸工業の伸展を抑制し，時には逆方向へ引戻さんばかりの印象さえ与えている今日である。たしかにあたりかまわず前へ前へと進めばよかった時代は終り，これからはよりきめの細かい，あらゆる条件を織込んで調和のとれた計画がたてられねばならぬであろう。そしてそのためには従来にもまして多くの種類の正確で感度が高く，信頼できる理化学機器が必要となるのではなかろうか。

展　望

U.D.C. 621.385.833.28:〔621.3.032.269.1:537.533.2

フィールドエミッション形 走査電子顕微鏡の現状と将来

木村博一*

1. はじめに

最近，走査形電子顕微鏡（以下「走査電顕」という）によって撮影された写真が，学会誌ばかりでなく一般誌にも掲載されるようになり，その立体感は見る人に多大の興味を与えており，また分解能の急速な向上は，将来への大きな期待を抱かせている。

走査電顕は，1930年代の中頃ドイツのM. Knoll および少し遅れてM. V. Ardenneにより開発された。1940年代に至り，RCAのV. K. Zworykinによってその改良が行われ，同年代の後半にイギリスのC. W. OatleyおよびD. Mcmullanにより今日の市販されている装置の原形にまで発展した。1960年代になると，W. C. NixonとP. F. W. Peaceらはこれを生物学分野に使用し，また，T. E. Everhartらは半導体の研究に使用し，今日の走査電顕普及の基礎を築いた。日本においては筆者らが装置を試作し，半導体研究に使用したのを始めとし，数社が現在製品化しており，英米のメーカーと並んで年々製作台数が増加し，今や普通の透過形電子顕微鏡と肩を並べるに至っている。これらの装置は一次電子線の照射により試料表面から発生する二次電子

* 日立製作所 那珂工場 工場長，工博

を利用し，試料の表面状態を観察することを目的とし，100Åないし200Åの分解能を保証している。理論的分解能の限界は，熱陰極を利用した場合，およそ70Åである。

シカゴ大学のA. V. Creweらは，1960年代の終りに，従来の熱陰極の代りにフィールドエミッション（「電界放射」または略して「FE」という）陰極を使用した高性能走査電顕を発表した。彼の報告は二次電子による表面観察を目的とした装置（「SREM」と呼ばれる）ではなく，透過電子による薄膜試料の観察を目的とした装置（「STEM」と呼ばれる）であったが，FE陰極をもつ走査電顕にエネルギーアナライザを組合せたきわめてユニークな装置で，約5Åの透過電子像の分解能をもち，トリウム（Th）の原子像の観察に成功している。この結果に刺戟され，日，米，英各国でも開発あるいは製品化が進められている。一方，FE陰極を用いた表面観察用のSREMは，A. V. Creweの協力のもとに日立の菰田らにより最近開発され，世界ではじめて約30Åの分解能をもつ二次電子像の写真が発表された。

2. フィールドエミッション電子銃とその特性

一般に金属表面に1V/Åの強さの電界をかけると表面から電子が放出される。これがフィールドエミッション（電界放射）と呼ばれる現象である。金属を曲率半径が1,000Åより小さい針状にすると，数kVの電圧を印加するだけでフィールドエミッションが得られる。チップ材料としては，タングステン結晶で軸方向に仕事函数の低い（310）あるいは（111）単結晶を用いるとよい。また，チップ表面にガスが吸着すると見かけ上の仕事函数や電界強度が変化するので，エミッション電流も変る。その変化は真空度がよくなると安定する傾向にある。したがって，FE陰極には超高真空が必須の条件である。

熱陰極を用いた電子銃の輝度はフィラメント加熱温度に依存する。加熱温度は3,000°Kが限界であり，輝度も限界がある。フィールドエミッションの場合には，印加電圧によりエミッション電流は増大し，高い輝度が得られる。加速電圧100kVのときその輝度は5×10^9A/cm^2・steradの値を示し，熱電子銃の最高輝度1×10^6A/cm^2・sterad，ランタンヘキサボライド（LaB_6）電子銃の最高値1×10^7A/cm^2 sterad，に比べて，2～3ケタ高い。また，フィールドエミッションは本質的に冷陰極放射であるため，長寿命であり，放射電子のエネルギー幅が小さいという特長をもっている。チップの寿命は，実験によれば数カ月ないし1年の値を示している。室温におけるFE電子銃のエネルギー幅は約0.2eVであり，熱陰極の場合の0.6～2eVに比べて遙かに小さい。

FE電子銃を電子源として使用する場合，従来の熱陰極電子銃と異った構成を必要とする。すなわち，フィールドエミッションチップと2枚の陽極から構成され，全体として1個の電子レンズを形成する。チップと第1陽極間に2～5kVの電圧が印加され，フィールドエミッションを引出し，第1陽極孔を通るエミッション電流は第2陽極の1～50kVの電圧により加速される。第1，第2陽極として普通の平板電極を用いると収差が大きい。これに対し，Butlerの開発した陽極は収差を半減するが，外村らはさらにこれを改良して約100Åの電子線径を得るに至っている。

3. 二次電子像観察用走査電顕（SREM）とその応用

FE電子銃だけで約100Åの電子線径が得られるので，その下に1個の縮小電子レンズを加えれば，容易に数Åの電子線径を得ることができる。この場合電子銃の輝度が十分高いので，電子電流としても10^{-10}ないし10^{-11}Aの値が得られる。これは走査電顕としては十分の値である。

図1は二次電子による表面観察を目的とした走査電顕（SREM）の構成を示す。

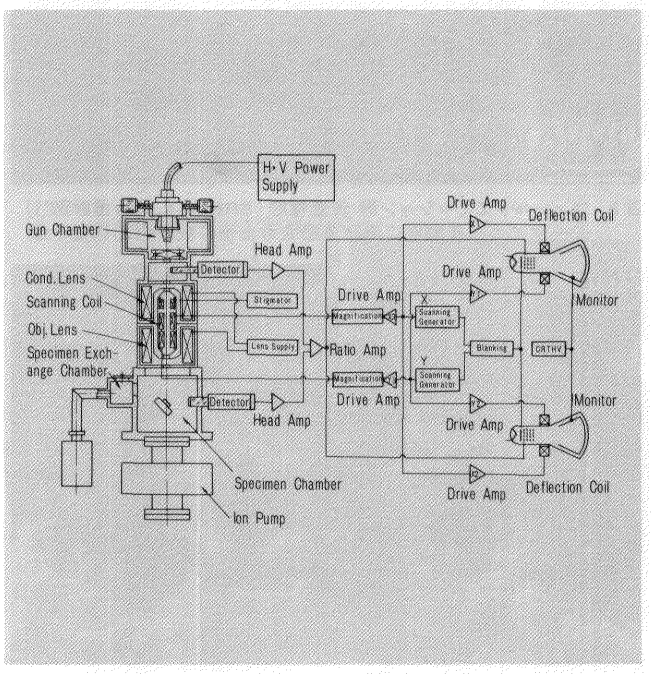


図1　フィールドエミッション形 走査電顕（SREM）の構成

鏡体は電子銃，2個の電子レンズ，試料室，試料交換室から成り，電子銃部を10^{-10}Torrの真空にするため，イオンポンプを主体とするオイルフリーの排気系が用いられる。二次電子の検出部およびディスプレイ部は普通の走査電顕と同様である。

走査電顕の分解能は，主として試料を走査する電子線径の大きさによって定まる。しかし，電子線径が小さくなると，試料内での電子の拡散によるにじみの大きさを考慮する必要がある。電子線径の大きさは，対物レンズの球面収差と電子線の波長により与えられ，加速電圧20kV（$\lambda=0.087$Å），球面収差500mmのとき約25Åとなる。このほか，色収差などを考慮しても，電子線経は30Åが得られる。阪大の志水らによれば，試料内拡散による二次電子発生領域の広がりは，試料を構成する物質に依存するが，アルミニウムのような転元素においても，その半価幅は約10Åである。したがって，この種の走査電顕の分解能は20ないし30Åと考えられる。**図2**はSREMによる撮影例を示し，マイカへき開面に真空蒸着された金の粒子の二次電子像で，直径約30Åの粒子までよく観察できる。**図3**は同じく細胞核内の染色体の二次電子像を示す。二重らせん構造をした約250Åの染色体が明瞭に観察できる。

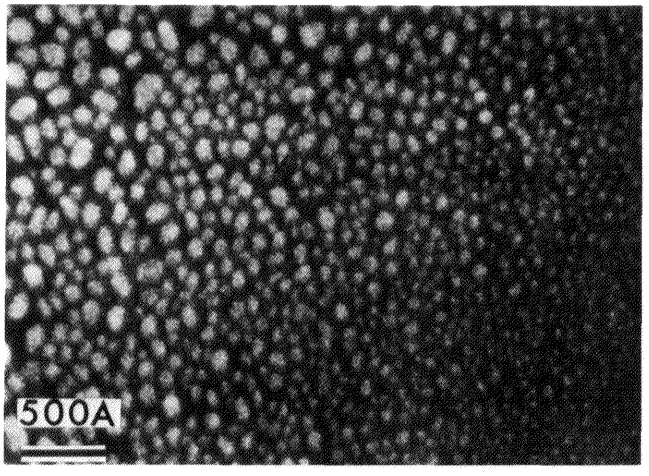


図2 フィールドエミッション形 走査電顕（SREM）による撮影例(1)
――マイカへき開面に真空蒸着された金の粒子の二次電子像

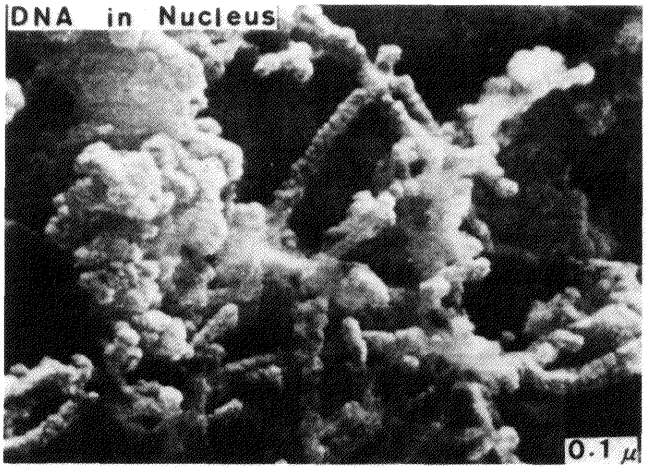


図3 フィールドエミッション形 走査電顕（SREM）による撮影例(2)
――細胞核内の染色体の二次電子像

4. 透過電子像観察用走査電顕（STEM）とその応用

図4に試料の透過電子像の観察を目的とした走査電顕の鏡体の構成例を示す。STEMは形像理論的には従来の透過電顕と等価であり，その理論分解能の限界も同じである。

STEMは応用面から見ても多くの特長をもち，その定性定量分析に関し多くの期待が寄せられている。主な応用分野をあげれば次のとおりである。

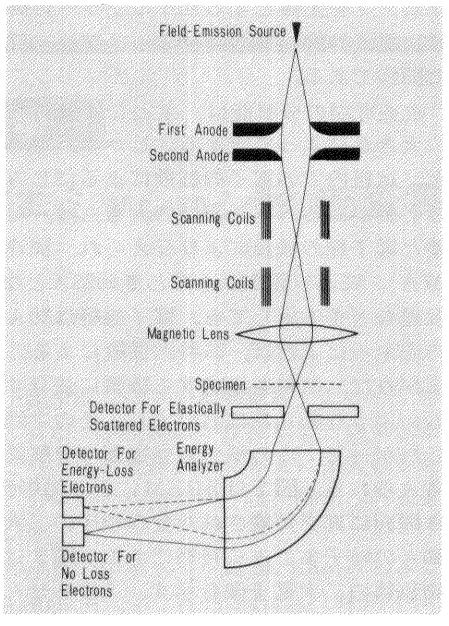


図4 透過電子像観察用走査電顕（STEM）の構成

(1) 金属原子像の観察

試料を透過した電子は3種類に分けて考えることができる。入射電子とほとんど同じエネルギーをもつ弾性散乱電子（Ne），試料中で損失を生じた非弾性散乱電子（Ni）および試料中を単に通り抜けた透過電子（No）がそれで，入射電子Nはその3つの和である。これらは，エネルギー分析装置によりそれぞれ別個に検出できる。原子散乱断面積に関する理論を利用することにより，原子番号，分子量などの物理量を定量的に決定することができる。またNi/Neの比をとり，これをもとに像を形成すれば，試料の厚さの影響が打消され，試料を構成する原子番号にのみ比例したコントラストが得られる。これによってカーボン膜などの試料支持膜の影響のない金属原子像の観察が可能である。

(2) 明るい暗視野像の観察

暗視野像は散乱電子のみを用いて像を形成するものであるが，普通の透過電顕の場合には対物レンズの絞りのため散乱電子の一部しか形像に利用できない。これに対し，STEMではすべての散乱電子を検出できるので，きわめて明るい暗視野像の観察が可能である。一般に暗視野像はコントラストが高いので，たとえばDNA鎖状分子でも染色なしに観察できる。

(3) 微量分析

信号検出系に各種分析器を併用することにより試料の分析ができることは従来の走査電顕と同じであるが，FE電子銃の場合，輝度が従来に比べて2～3ケタ高いので，X線分析，オージエ電子分析などにおいて，従来より1ケタ以上高い微小部分の分析が期待できる。また，超高真空のため分析にあたり，コンタミネーションの少ないことも特長の1つである。

(4) 無染色切片の観察

像を形成する情報はすべて電気信号に変換されるので，像のコントラストは電気的に任意に選択できる。このため生物組織切片試料において，重金属で染色することなく像の観察が可能である。

(5) 厚い試料の観察

試料の下方にレンズ系を有しないので，エネルギー損失を生じた電子も色収差を生ずることなく信号として検出できる。このため厚い試料の観察が可能である。

上記のような数々の特長を有するSTEMは普通の透過電顕とは異った新しい応用分野への発展が期待される。

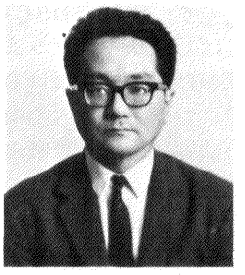
5. おわりに

最近急激な発展をとげつつあるフィールドエミッション電子銃を使用した2種の走査電顕，すなわち表面観察用のSREMと透過電子による微量分析用のSTEMについて，現状とその応用について記した。これらは，いずれもまだ発展段階にある。基本的なハード面は各国においてここ1年くらいの間に開発が進歩するであろうが，これらを利用したソフト面の開発にはなお時間を要するものと思われる。将来は，ソフト面の要求に応じたSREMとSTEMの両者を複合した新しい形の観察用分析機器が出現することになろう。

熱分析の開花

U.D.C. 543.226/227

神戸博太郎*



1. 機器の開発

熱分析の歴史はかなり古い。冷却曲線によって合金の相転移温度を求め，これから状態図を作る方法は，最も古典的な意味での熱分析であるが，これがいつ頃から用いられるようになったかは詳らかでない。しかし，この方法をもっと複雑な転移を示す粒土鉱物に適用するため，いわゆる示差法を採用して，示差熱分析（DTA）が始められたのは1899年のことである。一方，本多光太郎先生によって世界に先がけて熱天秤が考案され，熱重量測定（TG）が始められたのが1915年であった。西欧ではこれと独立に1925年にパリー大学のGuichardが始めてTGを行っている。

このようなことから，熱分析の歴史は20世紀とともに始まったといってよかろう。しかし，室温から1000℃近くまで，低速で（毎分数℃程度）昇温しながら，肉眼による測定記録を続けることは，かなりの忍耐を必要とし，この方法があまり一般に普及しなかった最大の理由となっていた。

第2次大戦後事情は一変した。いわゆる電子機器の開発は，自動制御記録形の機器の発展を促がし，1950年代には多くの実験室で試作された装置が，60年代に入るとともに商品化され，市場にあふれる。研究者はこれの恩恵を受け，多くのデータを生み出し，これからまた新しい使用方法と，新しい原理が数多く考案される。これは機器の改良を促がし，さらに研究を促進する。こうして最近十年はまさに熱分析の一大発展期であった。この間，一方で石油化学工業の発展に伴う合成高分子の開発，これに基づく少量の試作ポリマーの熱分析の要求，これがPerkin-ElmerでDSCを世に出す母胎であった。今日高分子科学に従事している多くの科学者，技術者がDSCによってどれだけ多くの便宜を得たか，測り知れないのである。

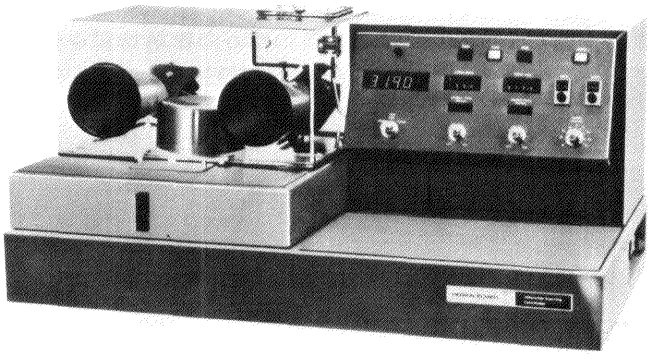
2. 学界の充実

さて熱分析も，機器の進歩により学問的に充実し，これに伴って学界活動も盛んになった。1965年には，スコットランドのアバジーンで第1回の国際会議が開かれ，ICTA（国際熱分析連合）という組織が生れた。この組織は1968年にはアメリカ・マサチューセッツ州のウースターで，次いで1971年にはスイスのダボスで国際会議を開き，毎回400人くらいの人々を集めている。次回は1974年にハンガリーで開かれる。一方国内では，1965年以来毎年秋熱測定討論会が開かれ，熱分析の研究発表が行われて来たが，1969年にこれを核として熱測定研究会という学会が生れた。現在会員数は570名に達している。

また，1969年から，ハンガリーのアカデミーで，J. of Therm. Anal.という国際的論文誌が季刊されている。一方，1971年からThermochin. Actaというほぼ同じような性格の雑誌が，アメリカのWendlandtが編集し，ベルギーで印刷し，オランダのElsevierから刊行されている。まさに国際雑誌である。さらに1972年からはThermal Analysis Abstractsという抄録誌がICTAの出版委員会の肝入りでロンドンのHeyden社から出版され始めた。百花繚乱である。

3. ICTAの提案

この数年の間に，熱分析に関する論文の数は急激に増えた。多くの人が，異なる方法でいろいろの物質を対象に研究を行い，自分の言葉で発表すれば，当然混乱が起る。科学が万人共有のものであるためには，何らかの規制が必要である。ICTAはこのことを手がけている。現在熱分析に関する命名法と標準化の委員会があり，活発に働いている。国際組織であるから，異なる言葉を用いる異なる国の人々が意見を交し，同一の結論に達しなければならぬ。困難ではあるが，同じ道を志す者としての共通の意識に支えられて協力している。ここ数年毎年1回9月の末に集まって意見を交換することが続いている。



低温付属装置付きDSC-2形PERKIN-ELMER示差走査熱量計

命名法に関する委員会は，先ず英語による熱分析用語の提案を行なった[1]。ここで最も大きな影響をもつ提案は熱重量分析（TGA）を廃して熱重量測定（TG）としたことである。次いでこれを基にして，日・独・仏・露・伊の5か国語による用語の制定が進められることになっている。しかし現実には私が主査である日本語の委員会のみが活動している。ここでは先ず英語の邦訳がなされ，いくつかの語の日本語が提案された[2]。その結果，熱分析，示差熱分析（DTA），熱重量測定（TG），熱膨張測定，発生気体分析（EGA）および示差走査熱量測定（DSC）が採択された。この中でDSCはPerkin-Elmerが最初に使った機器の名称から来ている。わが国の発売元の日製産業(株)はこれに差動走査熱量計と命名している。われわれがこれを知らないわけではない。しかし，DTAを「示差……」と呼ぶ場合，DSCを「差動……」と呼ぶことは好ましくないと判断された。幸にわれわれの提案は，日製産業(株)のご理解ある配慮によって採り入れられ，今後DSCは示差走査熱量計と呼ばれることになった。提案者としてご協力に深甚の謝意を表したい。

* 東京大学 宇宙航空研究所 教授，理博，ICTA副会長

ICTAの標準化委員会は，二つの作業をした。一つは熱分析の中，DTAおよびTGの報告の書き方[3]，EGAの報告の書き方[4]に関する提案である。これに関連していくつかの点に注意を喚起したい。

先ず，DTA（DSCも），TGの結果は曲線と呼ぶこと。しばしばサーモグラムと呼ぶ人があり，わが国の報告にも見かけるが，今後はDTA曲線，TG曲線に統一していただきたい。もちろんDSC曲線である。次に，DTA(DSC)の曲線は，縦軸は吸熱を下方にとり，横軸は高温を右方にとる。この形は多くの人がとっているようであるが，時に発熱を下方にとる人がいるので注意してほしい。またTG曲線は減量を縦軸下方にとる。

標準化委員会のもう一つの仕事は，DTA用の標準試料の作成であった[5]。多くのDTA装置が出回り，自作のものを含めて多くのデータが記録されている。この場合，曲線の横軸すなわち温度軸の校正のために標準物質を使うことが望ましい。この委員会では，無機化合物の固相転移と金属の融点により，125°－950°Cの間に10個の温度が校正できるような組合せを作った。精製した試料を，世界中の測定者に分配し，種々の形の機器によって測定された結果を集め，データを統計的に処理して，各物質毎に検定された温度をつけた標準物質が，米国のN.B.S.を通じて市販されるようになっている[6]。高温，中温，低温の各範囲ごとに5種類の標準物質がセットとなっており各$45である。

No. 758 125-435℃ KNO_3, In*, Sn*, $KClO_4$, Ag_2SO_4*

No. 759 295-675℃ $KClO_4$, Ag_2SO_4*, SiO_2*, K_2SO_4, K_2CrO_4

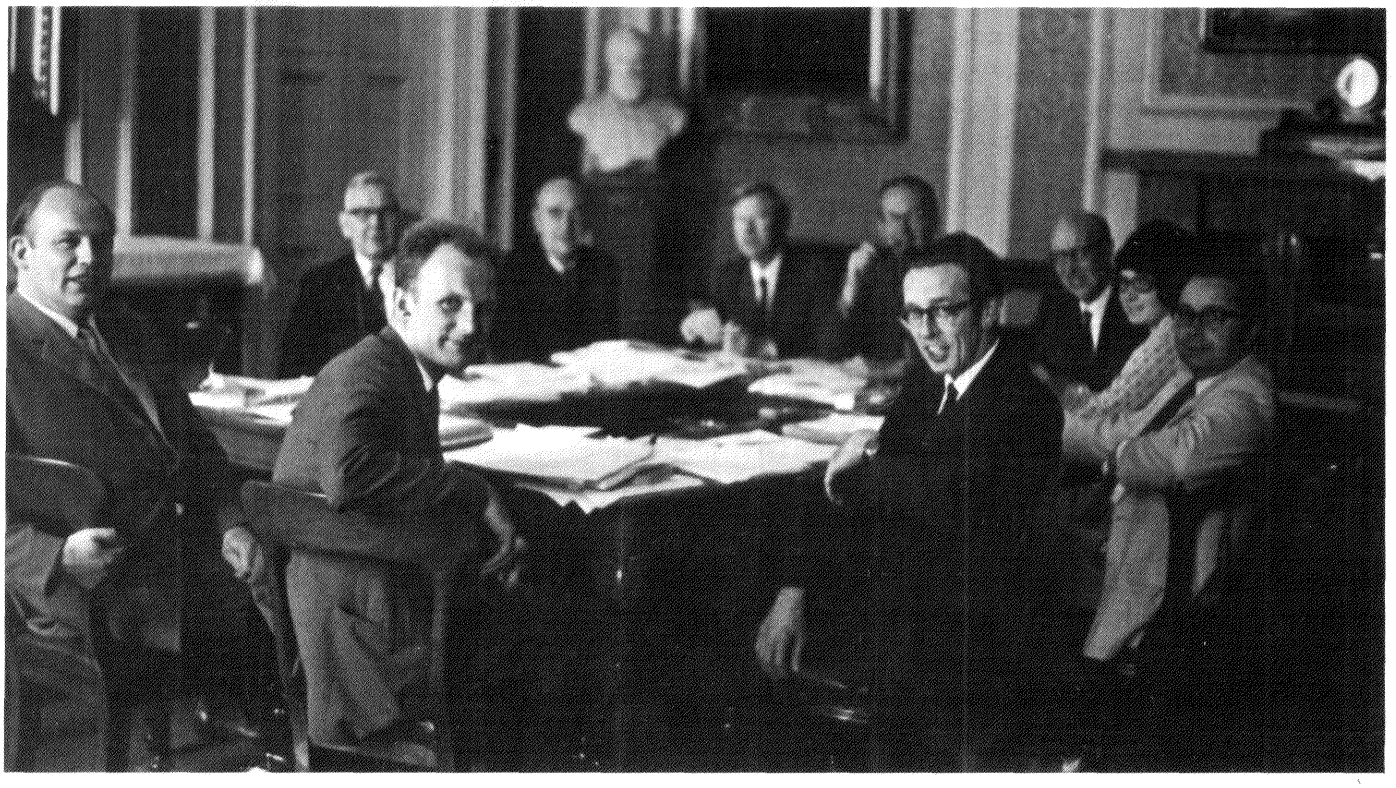
No. 760 570-940℃ SiO_2*, K_2SO_4, K_2CrO_4, $BaCO_3$, $SrCO_3$

*印は3g，その他は10g

ICTAではさらに100℃以下の低温用標準物質の作成と，TG装置のための標準物質の作成とを計画しており，目下準備が進められている。こういった仕事は，機器の開発の裏側で進められているもので，熱分析法の確立のためにはやはり欠くべからざるものである。熱分析も学問としての形がようやく整ったというべきであろう。

文　献

1) MACKENZIE R.C.: Talanta **16**, 1227 (1969)；熱測定研究会ニューズレター（NL），**1** (2) 6 (1970).
2) NL, **2** (3) 5 (1971).
3) McADIE H.G.: Anal, Chem. **39**, 543 (1967)；加藤忠蔵訳，化学と工業 **20**, 1203 (1967)
4) McADIE H.G: Anal, Chem, **44**, 640(1972); NL, **3** (1) 5 (1972)
5) McADIE H.G.: Thermochim, Acta **1**, 325 (1970)
6) NL, **3** (1) 4 (1972)



写真説明

ICTA標準化委員会，1970年9月エジンバラ学士院会議室にてテーブルの向う側左より時計回りに，

P.D.Garn（米，アクロン大学教授），O.Menis（米，N.B.S.），E.Charsley（英，スタントン社），H.G.McAdie（委員長，カナダ，オンタリオ州研究所），R.Mackenzie（スコットランド，マコーレイ土壌研究所），S.Spence（秘書，スコットランド），D.A.Smith（英，クイーンメリーカレッジ），C.Keattch（英），K.Heide（東独，イエナ大学），H.Wiedemann（スイス，メトラー社）の各氏

報　文

U.D.C. 543.544.4＋543.51]：547.94

天然有機化合物へのGC-MSの応用

正田芳郎*　国友順一**

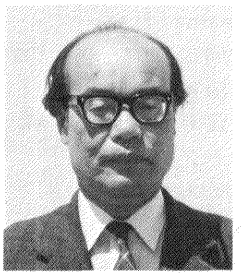
天然物化学の研究分野では，今日まで微量成分の分離に多くの努力が払われてきた。混合物の分離で最高の能力をもつGCと構造解析で不可欠となっているMSとの組合せは極めて重要な分析法として最近クローズアップされてきた。しかし，GC-MSは構造解析に必要な種々の機器の中でMSだけをGCと組合せたものであるから，これによって十分な構造解析を行うことはできないが，同じ系統で極めて化学構造の類似した化合物や生合成の過程で存在を推測される化合物においては，GC-MSだけでも十分威力を発揮することができる。このように他の情報を駆使することにより，通常の方法では見逃しやすい微量成分をも同定することが可能であるから，天然物化学において有力な分析方法となり得る。

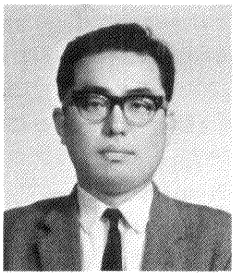
そこで，GC-MSの天然物への応用として，著者らの研究室で行ったハスのアルカロイドの研究を紹介する。

1. ハス-アルカロイドのGC-MSによる研究

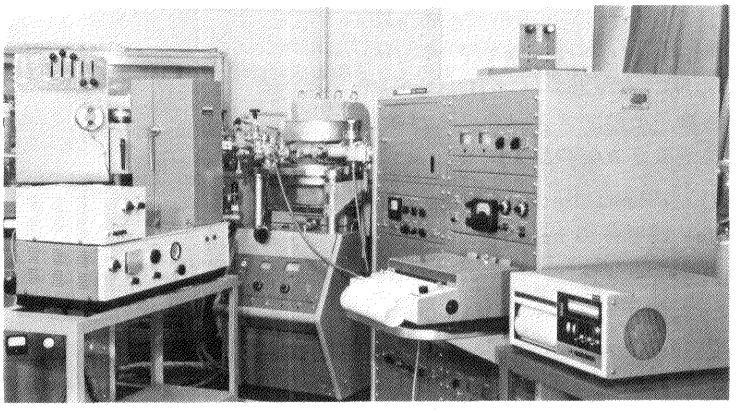
邦産ハスNelumbo nucifera GAERTNの葉部アルカロイドに関しては，すでに10余種の成分が単離されている。これらの塩基の構造の関連性は植物体内におけるこの種のアルカロイドの生合成を考察するうえで興味深い。このように，すでに単離された塩基の構造から生合成的に図1に示すような構造の塩基の存在が予測される（図1に名前を記したものがすでに単離された塩基である）。しかし，これらの存在が予測される塩基は通常の方法ではおそらく単離が困難なものであろうから，この検索にはGC-MSが適当であろうと考えた。その結果，既知のアルカロイド（roemerine（Ⅰ），nuciferine（Ⅱ），anonaine（Ⅲ），pronuciferine（Ⅳ），N-nornuciferine（Ⅴ），nornuciferine（Ⅵ），armepavine（Ⅶ），N-methylcoclaurine（Ⅷ））に加えて，4つの新しいアルカロイドdehydroroemerine（Ⅸ），dehydronuciferine（Ⅹ），dehydroanonaine（Ⅺ），N-methylisococlaurine（Ⅻ）を発見し，アポルフィンアルカロイドの生合成について新しい知見を得ることができた。

2. 結果と考察





ハスの葉部のアルカロイド抽出液を常法により非フェノール性塩基部とフェノール性塩基部に分け[1]，それぞれについてGC-MSで検索した。



RMU-6E形 日立GC質量分析計

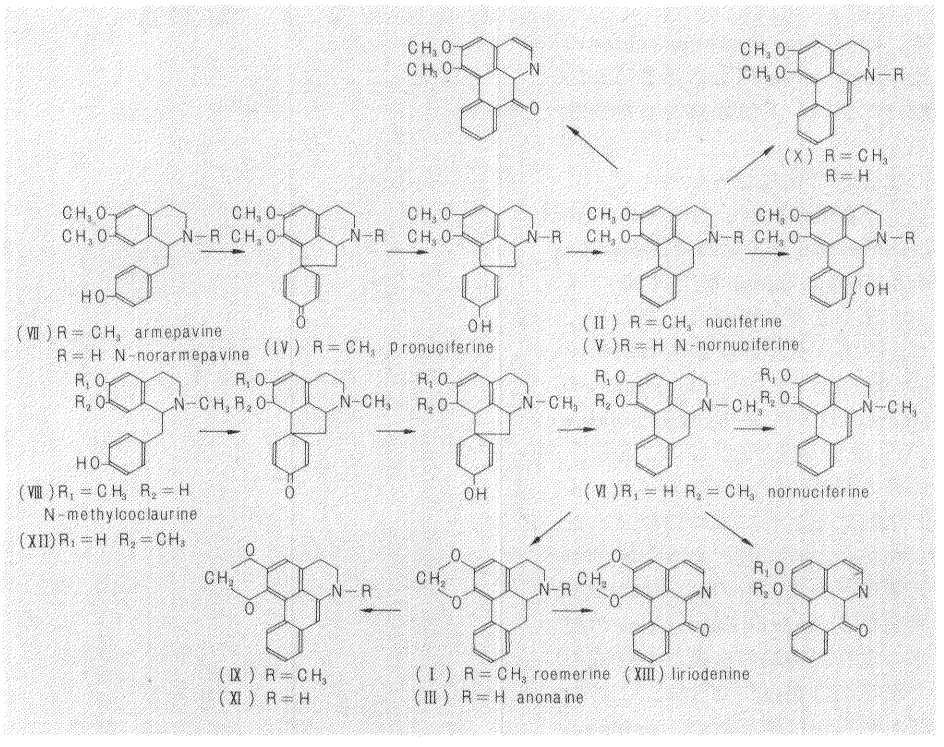


図1　ハス-アルカロイドの生合成

*　京都薬科大学　教授，薬博
**武庫川女子大学 薬学部 助教授，薬博

2.1 非フェノール性塩基部の分析

図2、図3に示すように，各ピークの保持時間とマススペクトルから，ピーク1～5を各々nuciferine(Ⅱ)，N-nornuciferine(Ⅴ)，roemerine(Ⅰ)，anonaine(Ⅲ)，pronuciferine(Ⅳ)と同定した。このカラム条件では，liriodenine(XIII)を確認することはできなかった。これらのクロマトグラムは，N-noraporphineアルカロイドはaporphineアルカロイドに比べて保持時間が長いという報告[2]と一致している。

ピーク6，7，8の成分は，分子イオンピークがそれぞれm/e 293 ($C_{19}H_{19}O_2N$)，m/e 277 ($C_{18}H_{15}O_2N$)，m/e 263 ($C_{17}H_{13}O_2N$)であり，そのマススペクトルは次に述べる3点が特長である。

(1) 1-benzyltetrahydroisoquinoline誘導体のbenzyl基に由来する特長的なベースピークは観察されなかった。[3]

(2) 1-benzyltetrahydroisoquinolineやaporphineアルカロイドのマススペクトルに見られる(M-1)ピークはほとんど見出せなかった。[4][5]

(3) aporphineやproaporphineの逆Diels-Alder開裂による特長的なフラグメントは観察されなかった。[4][6]

生合成的見地からも考えて，これらの塩基は1-benzyltetrahydroisoquinoline形ではなく，6a，7-dehydroaporphine形アルカロイドであると考えられる。そこで，ピーク6，7，8は各々dehydronuciferine(X)[7]，dehydroroemerine(IX)[8]，dehydroanonaine(XI)と推定した。このことは，標品の保持時間，マススペクトルと比較することにより確認された。しかし，これらのアルカロイドが天然に存在するものか，GC-MS測定中7-hydroxyaporphineの脱水により二次的に生成されたものであるかは明らかでない。この疑問を明らかにするため，ushinsunine (7-hydroxyroemerine) と

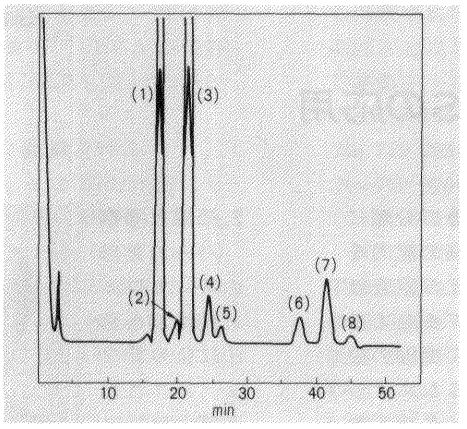


図2 非フェノール性塩基部のガスクロマトグラム
(1) nuciferine (Ⅱ) (2) N-nornuciferine (Ⅴ)
(3) roemerine (Ⅰ) (4) anonaine (Ⅲ)
(5) pronuciferine (Ⅳ) (6) dehydronuciferine (X)
(7) dehydroroemerine (IX) (8) dehydroanonaine (XI)

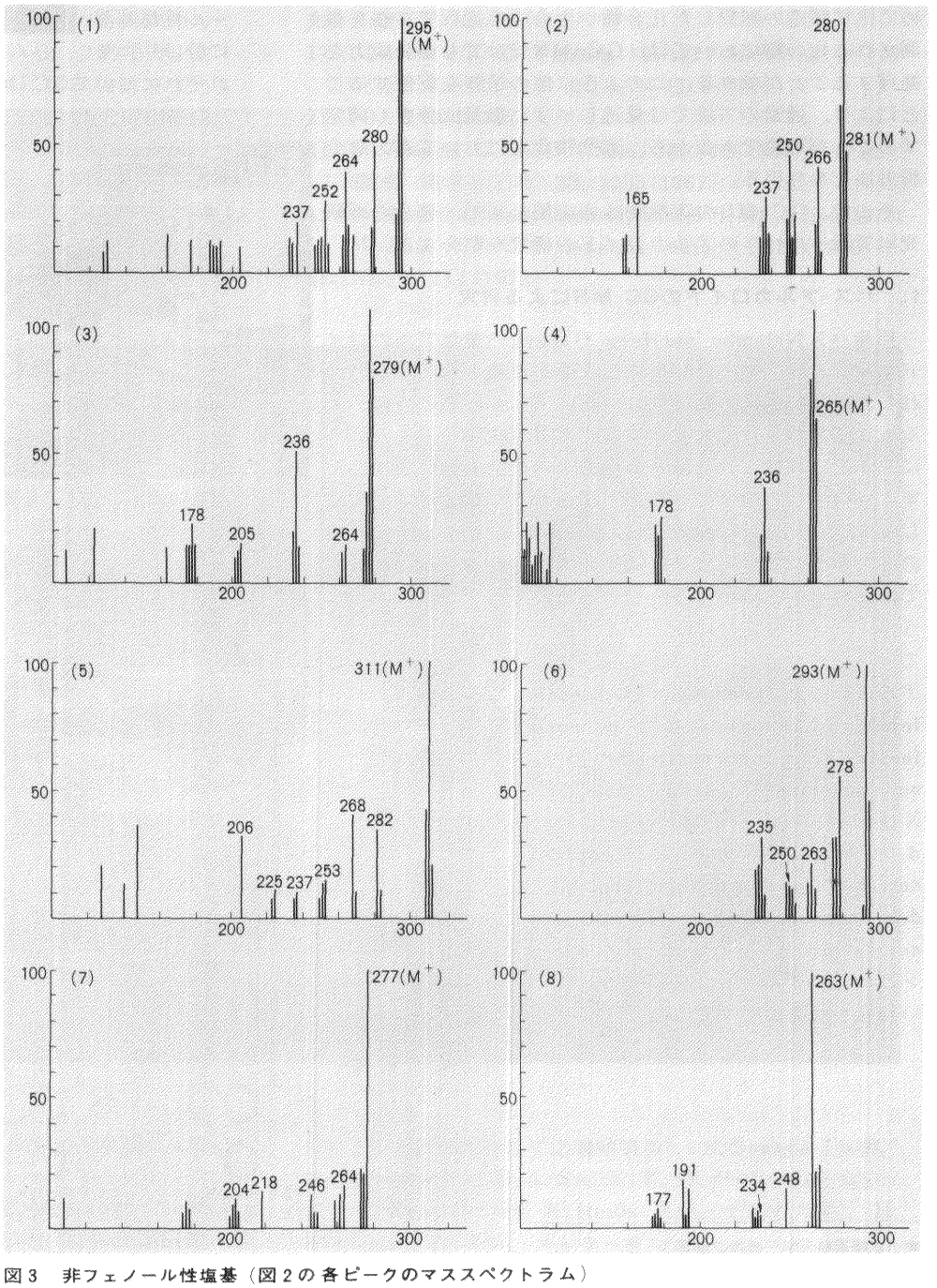


図3 非フェノール性塩基（図2の各ピークのマススペクトラム）

michelalbine（7-hydroxyanonaine）のマススペクトルを測定した。この結果，7-hydroxyaporphineアルカロイドの脱水は行われず[9]，dehydronuciferine（Ⅹ），dehydroroemerine（Ⅸ）およびdehydroanonaine（Ⅺ）は二次的に生成されたものではないことが明らかにされた。なお，これらのアルカロイドは天然物より単離される以前にすでに合成されている。[7][8] また，この形の天然における存在の証明はdehydrodicentrine[10]，dehydroocopodine[11]およびdehydroglaucineに次ぐものである。

2.2 フェノール性塩基部の分析

N, O-bis（trimethylsilyl）trifloroacetamideでトリメチルシリル化した後，GC-MSで検討した。**図4**，**図5**に示すように，ピーク1，3，4の成分は各ピークの保持時間，マススペクトルより，各々nornuciferine（Ⅵ），N-methylcoclaurine（Ⅷ），armepavine（Ⅶ）と同定した。微量成分ピーク2（M^+ 443，$C_{18}H_{21}O_3N$のトリメチルシリル誘導体）のマススペクトルを見ると，1-benzyltetrahydroisoquinolineアルカロイド[3]よりtrimethylsilylorybenzyl基が脱離したと考えられる（M^+-179）が，ベースピークであり，他のフラグメントもN-methylcoclaurine（Ⅷ）のそれと類似している。そこで，この塩基をN-methylcoclaurine（Ⅷ）の異性体であり，しかも，従来天然に存在することが証明されていないN-methylisococlaurine（Ⅻ）と推定し，標品[13]と比較同定することができた。

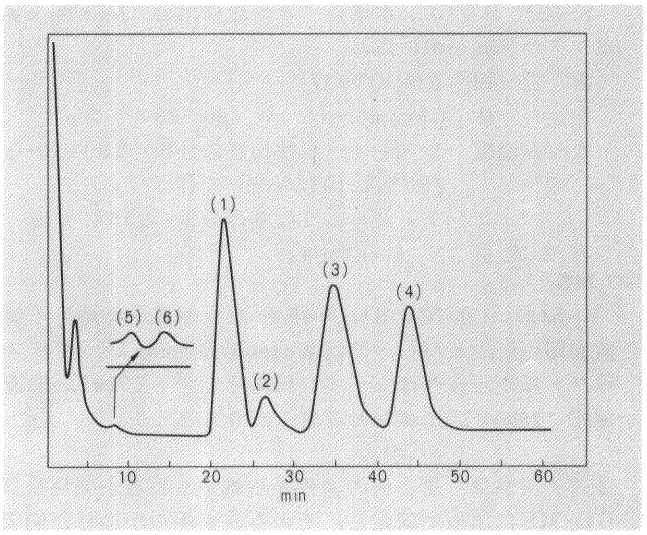


図4 フェノール性塩基部のトリメチルシリル誘導体のガスクロマトグラム

(1) nornuciferine（Ⅵ） (2) N-methylisococlaurine（Ⅻ）
(3) N-methylcoclaurine（Ⅷ） (4) armepavine（Ⅶ）

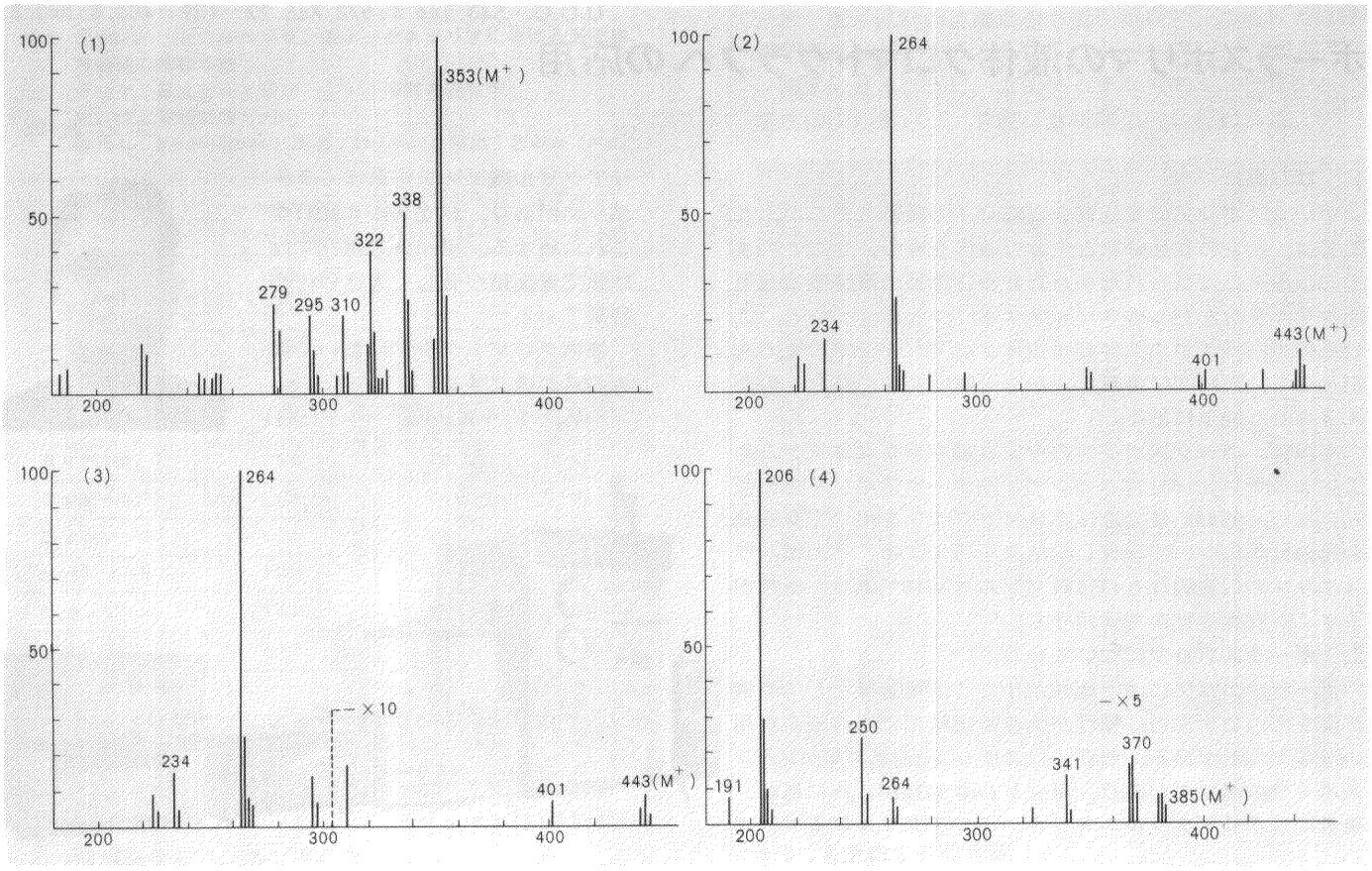


図5 フェノール性塩基部トリメチルシリル誘導体（図4の各ピークのマススペクトラム）

3. 実　験

ガスクロマトグラフ（GC）

K-53形 日立GC，水素炎イオン化検出器，2m×9mmφガラスカラムを用いた。

固　定　相：2％ OV-17

担　　体：Chromosorb　W（60～80メッシュ）

カラム温度：非フェノール性塩基の分析　200℃から230℃に10℃/min　で昇温

フェノール性塩基の分析　220℃恒温

ガス流量：N_2 60ml/min

GC-MS

K-53形 日立GCにRMU-6E形 日立MSを直結した装置を用いた。セパレータはWatson-Bieman形，マススペクトル測定条件は，イオン化エネルギー：70eV，加速電圧：1800V，イオン源温度：250℃とした。

上述の実験は，生合成の過程から推定される未発見物質をGC-MSによって同定し，その存在を明らかにした例で，この方面におけるGC-MSの応用の極めて有用な一例である。

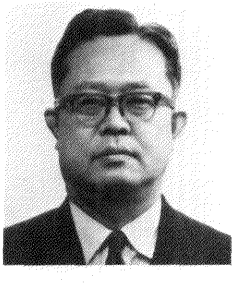
参考文献

1) Kunitomo, J., Nagai, Y., Okamoto, Y., & Furukawa, H., Yakugaku Zasshi, **90**, 1165 (1970)
2) Ito, K., Furukawa, H., Nakanishima, N., & Hayakawa, A.：Ibid., **91**, 841 (1971)
3) Tomita, M., Furukawa, H., Kikuchi, T. & Kato, A.：Chem. Pharm. Bull. **14**, 232 (1966)
4) Ohashi, M., Wilson, J. M., Budzikiewiez, H., Shamma, M., Slusarchyk, W. A., & Djerassi, C.：J. Am. Chem. Soc; **85**, 2807 (1963)
5) Jackson, A.H., & Martin, J.A.：J. Chem. Soc.(C) **1966** 2181
6) Tomita, M., Kato, A., Ibuka, T., Furukawa, H., Asada, S. & Kozuka, M.：Mass Spectroscopy **15**, 104 (1967)
7) Cava, M. P., Mitchell, M. J., Havlicek, S. C., Lindert, A., & Spanglar, R. J.：J. Org. Chem：**35**, 175 (1970)
8) Yang, T. H.：Yakugaku Zasshi, **82**, 798 (1962)
9) Kunitomo, J.：unpublished
10) Cava, M. P., Watanabe, Y., Bessho, K., Mitchell, M.J., Darocha, A.I., Douglas, B., Weisbach, J.A.：Tetrahedron Letters, **1968**, 2437
11) Cava, M. P., Venkateswarlu, A.：Tetrahedron, **27**, 2639 (1971)
12) Kiryakov, H. G.：Chem. & Ind., **1968**, 1807
13) Tomita, M., Sakai, K. & Matsumura, S.：Yakuguku Zasshi, **79**, 1121 (1959)

U.D.C. 543.544.4：678.746.22－139－405.8：543.8

ポーラスポリマの液体クロマトグラフへの応用

山辺武郎*



1. はじめに

ポーラスポリマは多孔質合成高分子の総称であるが，ここでは，所定の孔径分布と十分な強度を有し，かつこれまでの吸着剤には見られなかった非極性物質の直接吸着も可能なゲルを含んだものをポーラスポリマと考えている。これらのポーラスポリマは高速液体クロマトグラフの充てん剤として，短時間に溶離し，かつ分離能がすぐれたものが開発される機運にある。

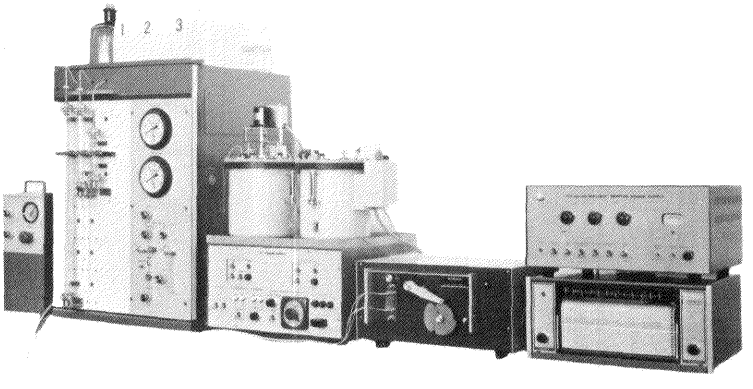
本報は，ポーラスポリマの中でも最も重要な地位を占めているスチレン-ジビニルベンゼン系ポーラスポリマを充てん剤とし，034形 日立液体クロマトグラフを用いて有機化合物の分離について研究した結果を報告する。このポーラスポリマの代表的なものは日立ゲル＃3010であり，極性が小さく，有機溶媒系で使用する。

2. ポーラスポリマについて[1) 2)]

ポーラスポリマには，極性が小さく溶離溶媒として有機溶媒を用いるゲルと，極性が大きく溶離剤に水溶液系が用いうるゲルとがある。前者にはスチレン-ジビニルベンゼン系ポーラスポリマがあり，日立ゲル＃3010がこれに属し，後者にはポリアクリルニトリル，ポリアクリルアミド，ポリアクリル酸エステル系ポーラスポリマがあり，日立ゲル＃3011がこれに属する。ポーラスポリマは球状で表面積が著しく大きいのが特長である。

液体クロマトグラフにおいては次の式が成立する。

$$V_m = V_s + K_d \cdot V_R \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$



034形 日立液体クロマトグラフ

＊東京大学 生産技術研究所 教授，工博

ここに　K_d：分配係数
V_m：ピークまでの溶出液容積（ml）
V_s：ゲル粒子間の空孔の容積（ml）
V_R：ゲル粒子間に含まれる溶媒量（ml）

カラムが一定のときは，V_mとK_dは一定の関係を示す。また，流速を一定に取ればV_mと溶離時間（min）とは比例関係にある。分離の良否を見るには，V_m（ピーク幅も考えて）を比較すればよいが，本研究では溶離時間を比較して良否を決めた。

3. ポーラスポリマにおける有機化合物の溶離挙動

スチレン-ジビニルベンゼン系ポーラスポリマに対する芳香族化合物の溶離挙動を，種々の溶媒を溶離剤に用い，その溶離時間から検討した。その結果を**表1**に示す。

極性の小さいポーラスポリマに対する物質の吸着機構は，ファン・デル・ワールス力に基くものと考えられ，比較的弱い結合である。したがって，溶媒の誘電率（ε）と物質の極性によって支配される。**表1**によれば，誘電率の大であるメチルアルコールに対しては，極性の小であるエチルベンゼンなどはK_dが大で，酸，塩基のK_dは小である。逆に誘電率の小であるn-ヘキサンに対しては，酸，塩基であり極性の大きいフェノール類，アニリンなどのK_dが著しく大となり，極性の小さいエチルベンゼン，キシレンなどのK_dは小となる。メチルアルコールとn-ヘキサンの中間の誘電率をもつ溶媒に対し，ニトロベンゼン，m-クレゾール，ベンズアルデヒド，キシレンなどが大きなK_dを示したが，十分な説明はできない。

表1　スチレン-ジビニルベンゼン系ポーラスポリマにおける芳香族化合物の溶離挙動
ポリマ：日立ゲル#3010，　ε：溶媒の誘電率
単　位：溶離時間（min）
カラム：8ϕ×500mm，流速：1ml/min，検出：270nm（mμ）

物　質　名	n-ヘキサン（ε=1.890）	イソプロピルアルコール（ε=18.3）	メチルアルコール（ε=32.63）
エチルベンゼン	56	94	82
O-キシレン	60	104	80
P-キシレン	56	100	80
ベンズアルデヒド	90	108	80
ニトロベンゼン	100	128	80
サリチル酸	56	76	66
フェノール	168	70	58
O-クレゾール	134	76	58
m-クレゾール	150	116	60
P-クレゾール	150	60	56
アニリン	112	74	58

4. ポーラスポリマによる有機化合物の分離に対する応用例

4.1 フェナセチン，アミノピリン，カフェインの分離

フェナセチン，アミノピリン，カフェインは**図1**に示すような構造をもち，かぜ薬に多く用いられている。この分離はイオン交換クロマトグラフなどでもできるが，長時間を要する。

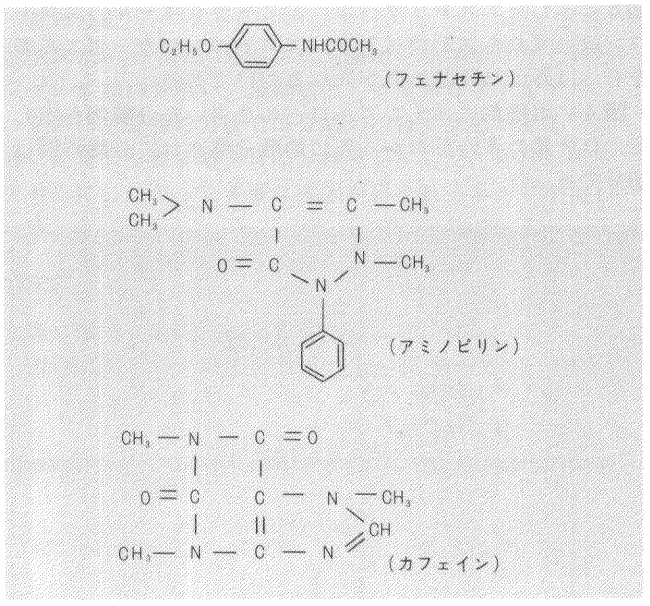


図1　フェナセチン，アミノピリン，カフェインの分子構造

図2に溶離剤にメチルアルコールを用いた分離例を示す。点線の曲線は分離の可能性を見るために単一試料を用いた場合の溶離挙動を示したものである。図のように実線の混合試料の場合に少しピークの位置がずれるが，多くの場合は近いピークを示し，単一試料の溶離曲線から分離の良否を判定できる。この関係は後出の**図5**および**図6**でも示したが，単一試料の溶離曲線と混合試料の分離曲線とはほぼ同じ曲線を示している。

図2に見るように，フェナセチンとアミノピリンとの分離性は少し悪いが，分離は2時間以内に行われる。

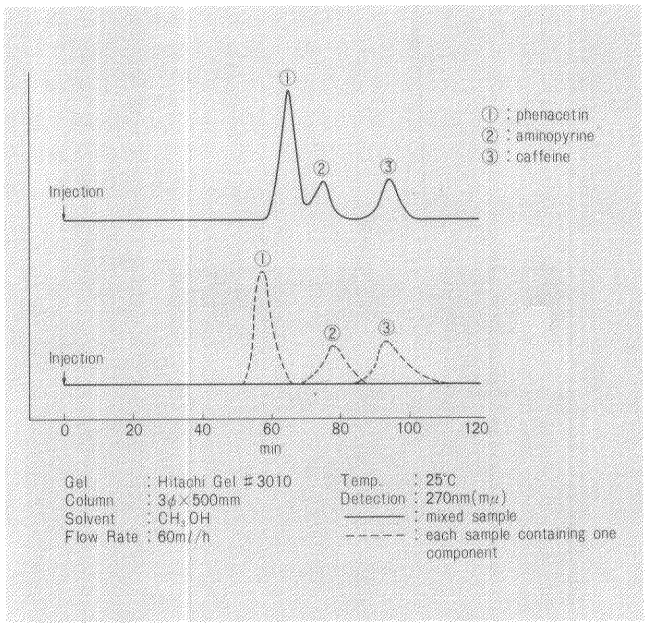


図2　フェナセチン，アミノピリン，カフェインの分離

4.2 ステロイドの分離

次に構造がきわめて類似している物質の分離例をあげる。

図3に示したエストリオール，エストラジオール，エストロンはいずれもステロイドで，エストロンがカーボニル基をもつ以外はOH基の数が異なるだけである。

図4に溶離剤にメチルアルコールを用いた分離例を示した。OH基の多いものから先に溶離分離され，分離時間は20分であった。

4.3 ベンゼン，ナフタリン，アントラセンの分離

ベンゼン，ナフタリン，アントラセンの分離は，図5に示すようにメチルアルコールを溶離剤として行った。単一試料と混合試料の溶離曲線から明らかなように，ベンゼン，ナフタリン，アントラセンの順に溶離した。分離も1時間で完了した。

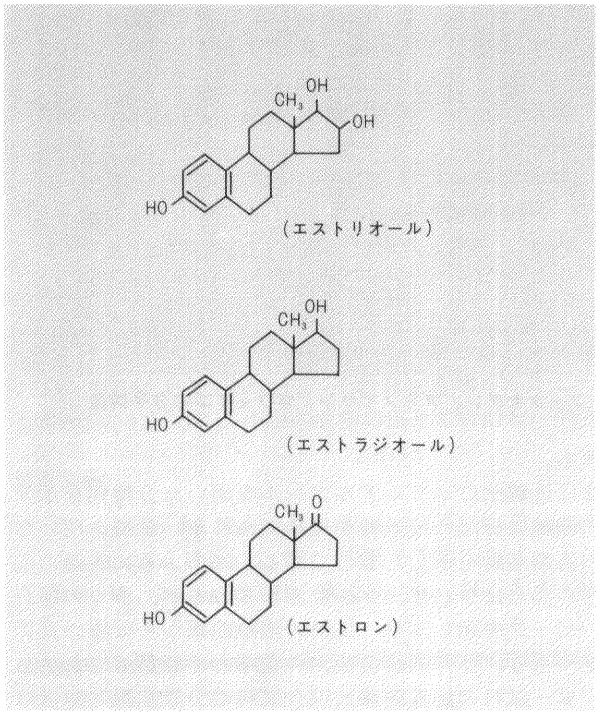


図3 エストリオール，エストラジオール，エストロンの分子構造

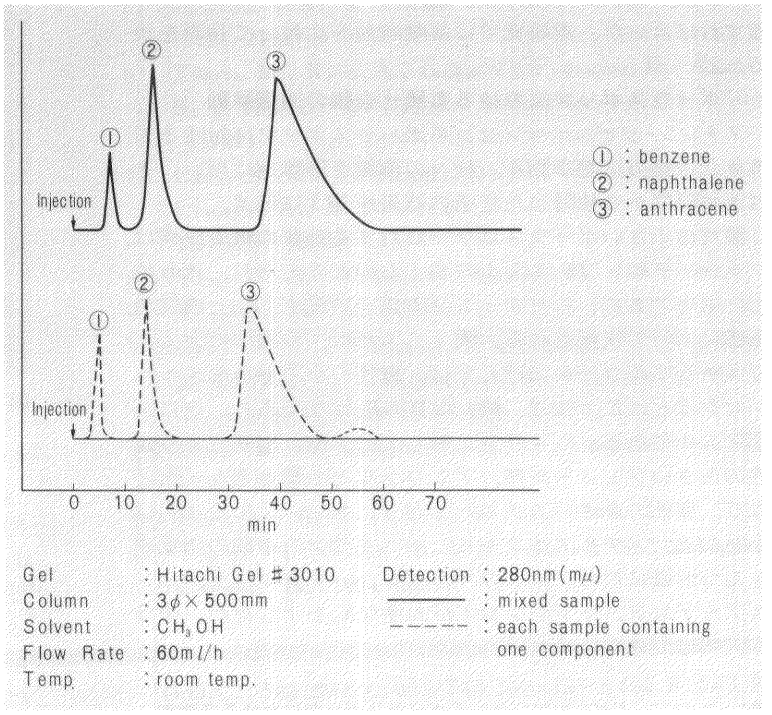


図5 ベンゼン，ナフタリン，アントラセンの分離

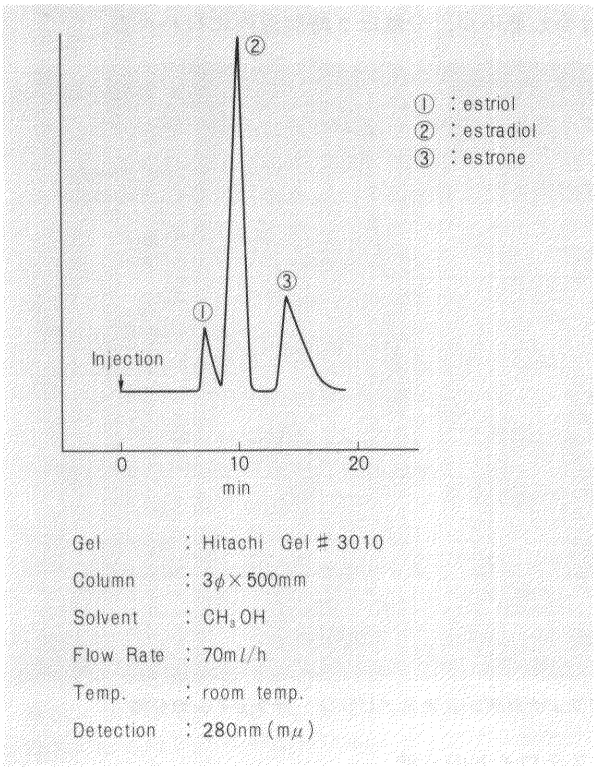


図4 ステロイドの分離

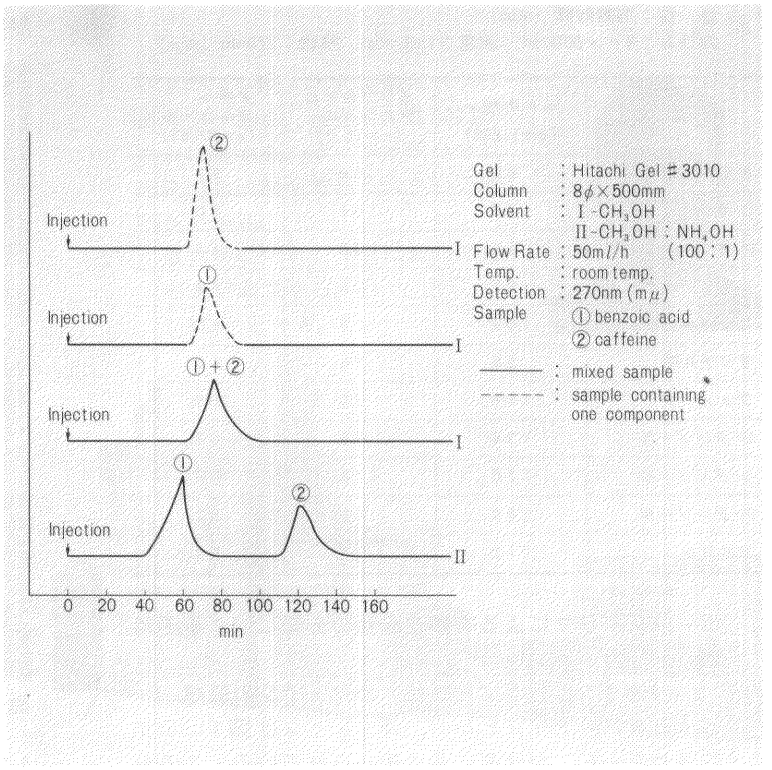


図6 安息香酸とカフェインの分離

4.4 安息香酸，カフェインの分離

今までの実験では溶離剤にはメチルアルコールのみを用いた。しかし，**図6**で明らかなように，安息香酸とカフェインとは単一試料の溶離曲線で同じ位置にピークが来た。このため，混合試料でもピークが重なり分離できなかった。しかし，図のⅡに示すように，メチルアルコールにアンモニア水を1％添加しただけで，安息香酸，カフェインの順に溶離分離され，140分で分離が完了した。これは安息香酸が解離性の大きいアンモニウム塩となり，K_dが小になったと考えられる。

5. おわりに

以上スチレン-ジビニルベンゼン系ポーラスポリマである日立ゲル#3010を用い，溶離剤として簡単なメチルアルコールを用い，普通の方法では分離が困難であるかあるいは分離に長時間を要する物質の分離例を示した。今後も研究を進めるにしたがって貴重な成果が得られるものと期待している。

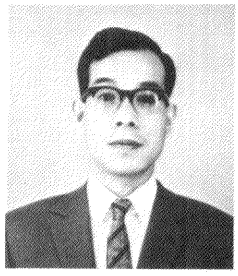
参考文献

1) 高井信治，山辺武郎：分析機器，10，153（1972）
2) 山辺武郎：ファルマシア，8，No.8（掲載予定）（1972）

U.D.C. 57.086.11：57.086.3：621.385.833.28.087.5

種々の固定・脱水法と走査電顕像

金沢暁太郎* 浜野正義**



走査電子顕微鏡（以下「走査電顕」という）で水分に富んだ医学・生物学的試料を観察する際には，通常試料表面に炭素や金属の蒸着が行われるが，この過程において試料を真空にさらす為に必然的に歪（ひずみ）が生ずる。試料の固定・脱水方法がこの際の変形に影響を及ぼすものと考えられるが，現在の段階では，まだ走査電顕に固有の固定・脱水方法が確立されているわけではなく，各人がそれぞれ独自の方法で試料処理を行っているのが実情である。走査電顕的観察を臨床医学に導入するにあたり，どこでも容易に実行でき，かつ再現性をもって良い結果を得ることのできる方法を見出すために，我々は一連の基礎実験を行い，第28回日本電子顕微鏡学会において報告したので，ここにその要旨を記載する。

1. 実験材料および方法

マウスの上部空腸を開いて粘膜面を上にしてピンで固定したのち，3％ Glutaraldehyde，4％ Formaldehyde，1％ Osmium tetraoxide（いずれも，1/15 M Phosphate buffer（pH 7.4）にて調製）およびKarnovsky固定液で0℃，2時間固定した。Glutaraldehde，Formaldehyde，Karnovsky液の場合には，さらにOsmiumを0℃，30分作用させる群も作製した。固定後，試料は階段状に上昇するEthanolおよびAcetoneで脱水を行った。これらの具体的な操作は**図1**に示すとおりである。

次いで試料を空気乾燥後，10^{-5}Torrにおいて約100Åの炭素，続いて100～200Åの金の蒸着を行った。観察は日立走査電子顕微鏡SSM-2形を用い，電子線加速電圧20kV，試料台傾斜角35°で行った。倍率は200倍から，13,000倍で観察し写真撮影を行った。

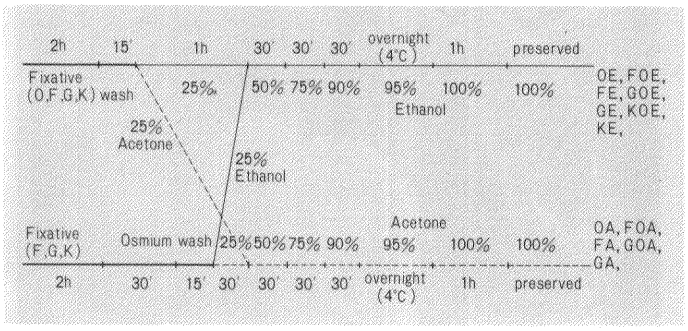
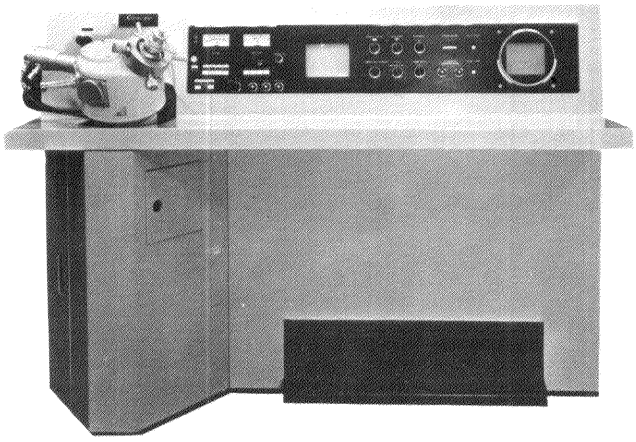


図1 固定・脱水法の操作手順



SSM-2形 日立走査電子顕微鏡

* 東京都立養育院附属病院 老人綜合研究所，医博
** 日立製作所 那珂工場 応用開発課

2. 結　果

種々の固定・脱水法の組合せにより得られる結果には顕著な差が認められた。以下，組織の変形の少ないものから順にGood，Fair，Poorの3群に分けて，各方法による結果を記載する。

(1)200倍：この倍率は小腸粘膜の絨毛の観察に適した拡大で，指状あるいは舌状の絨毛の形態が明りょうに認められる。**写真1,2,3**はそれぞれGood, Fair, Poor の例である。

(2)1,000倍：この拡大は絨毛上における各上皮細胞の並び方や絨毛表面のクローズアップ観察に適している。**写真4,5,6**はそれぞれこの拡大における Good, Fair, Poor の例である。

(3)6,500倍：この拡大は細胞表面および個々の細胞の相互関係を検索するのに適しており，Microvilliはこの拡大において鮮明に観察された。**写真 7,8,9**はそれぞれGood, Fair，Poorの例である。

(4)13,000倍：この拡大は各細胞の微細表面構造の観察に適している。Microvilliの配列の様子や個々のMicrovilliの形態をより明かに認めることができる。**写真10,11,12**はそれぞれGood，Fair，Poorの例である。

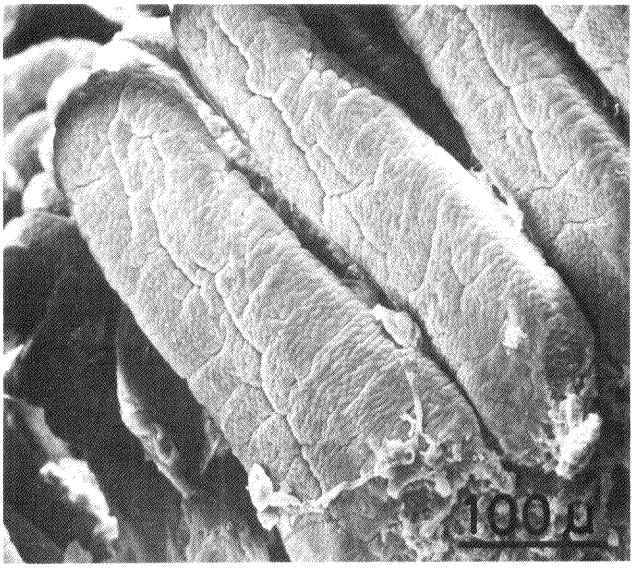
表1は以上の方法で得られた各拡大における結果をまとめたものである。この表からわかることは，微細な構造ほどすべての処置で良く保存されることであり，例えば，Microvilliは，今回用いたどの方法においても明りように認められ，また変形も少ないことがわかった。

固定方法についてみると，Osmium固定がアルコール，アセトン脱水のいずれにおいても低倍率から高倍率まで，比較的安定した良い結果を与える。一方，Karnovsky固定液は常に不満足な結果を生ずるようであり，走査電顕のための固定には適さないように思われる。

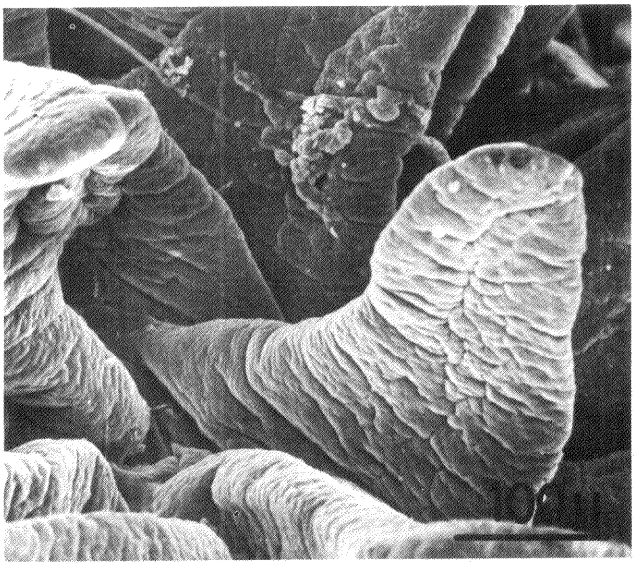
GlutaraldehydeやFormaldehydeの場合は脱水剤により結果に差がある。すなわち，Formaldehyde固定はEthanol脱水で良い結果を与えるが，Acetone脱水では不十分な結果しか与えない。一方，Glutaraldehyde固定の場合，Ethanol脱水はFairであるが，Acetone脱水では低倍率で良いほかは，不十分な結果しか与えなかった。Osmium後固定は，今回の実験の結果によれば，必ずしも常に良い影響をおよぼすものではなく，例えば，Glutaraldehyde固定とEthanol脱水，あるいは，Formaldehyde固定とAcetone脱水の場合の結果は改善するが，Glutaraldehyde固定とAcetone脱水，Formaldehyde固定とEthanol脱水，あるいはKarnovsky固定とEthanol脱水と場合には，そのような作用は認められない。

以上のことから，研究対象により適切な固定法と脱水法の組合せが必要と考えられる。

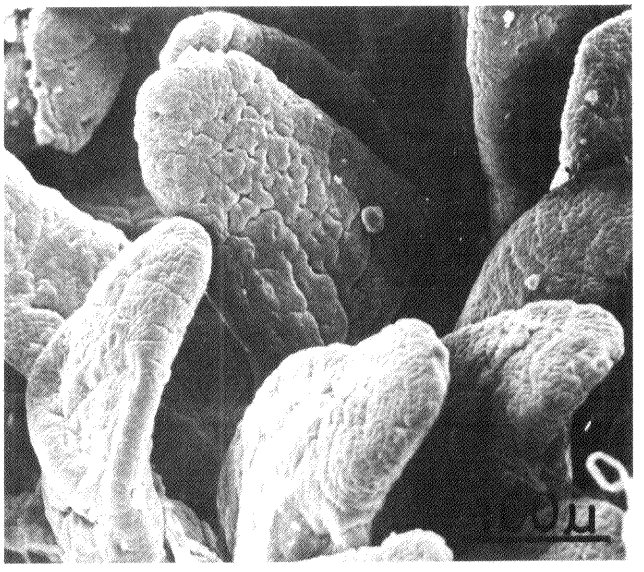
写真説明　A) 200倍



1. Good GOE

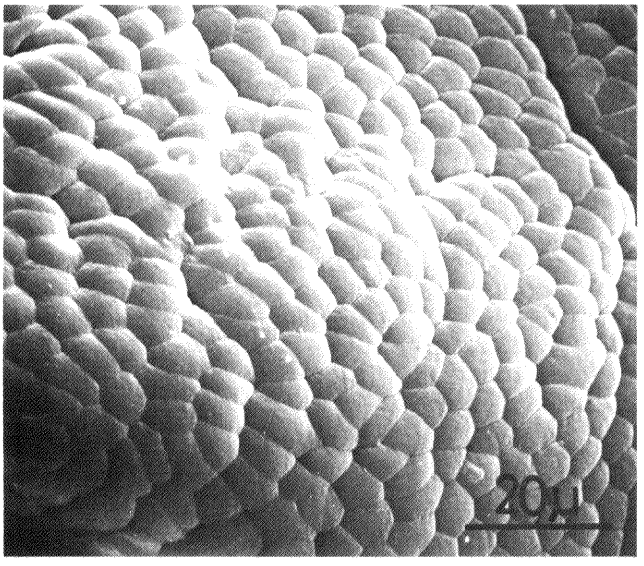


2. Fair GE

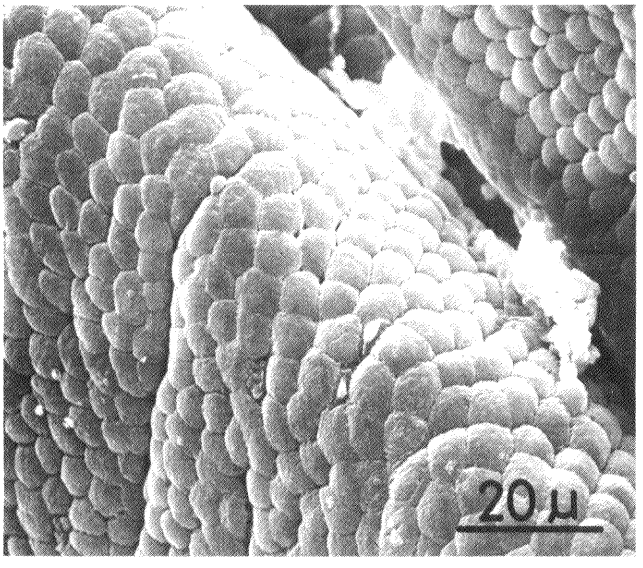


3. Poor FA

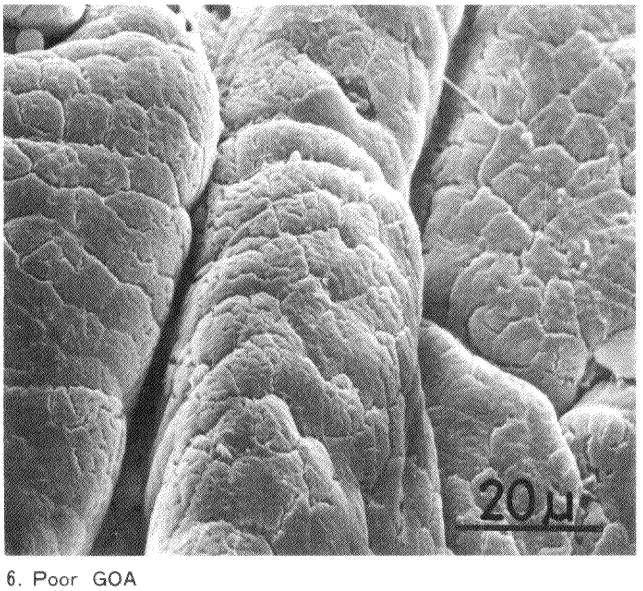
B) 100倍



4. Good OE

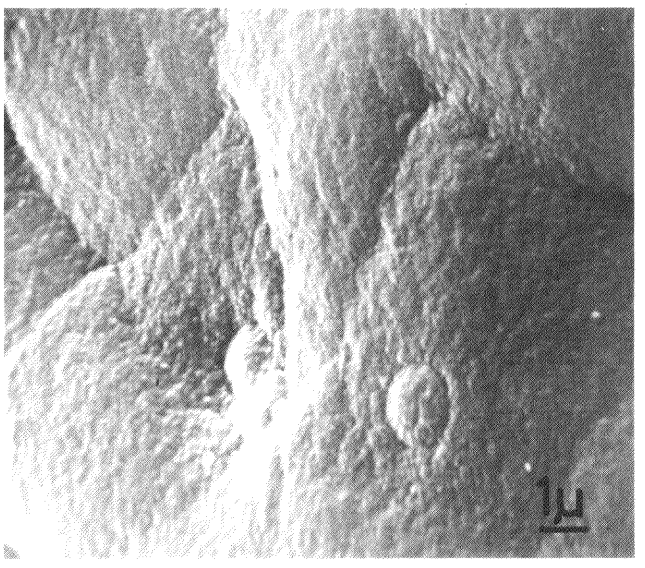


5. Fiar GA

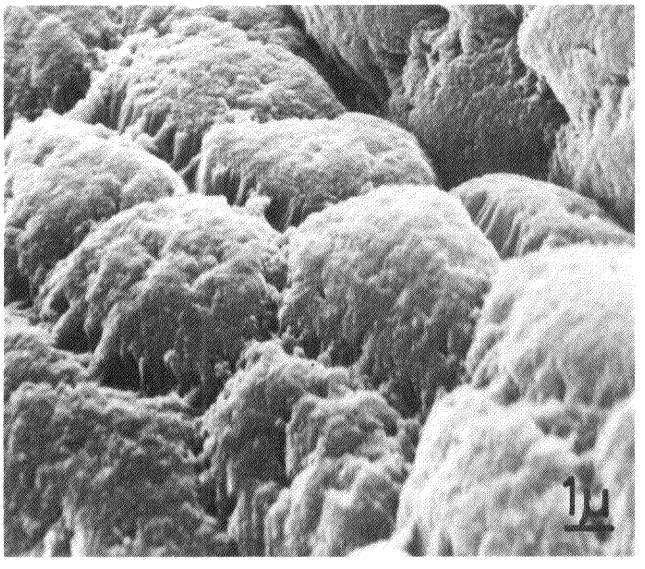


6. Poor GOA

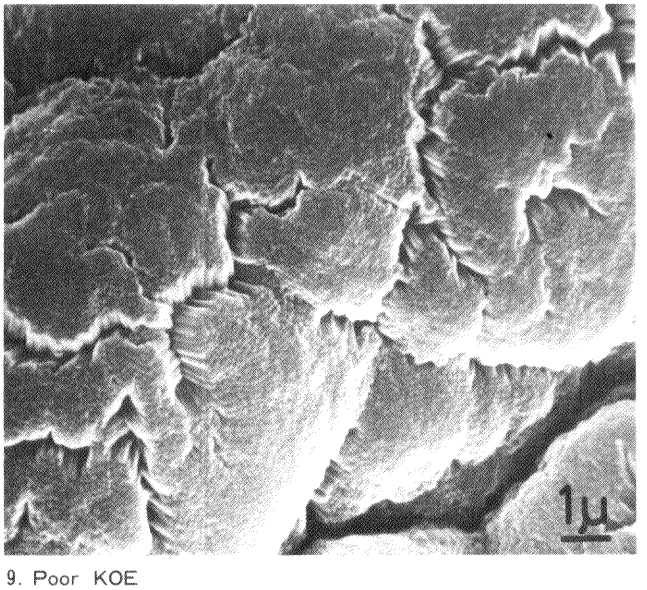
C) 6500倍



7. Good OE

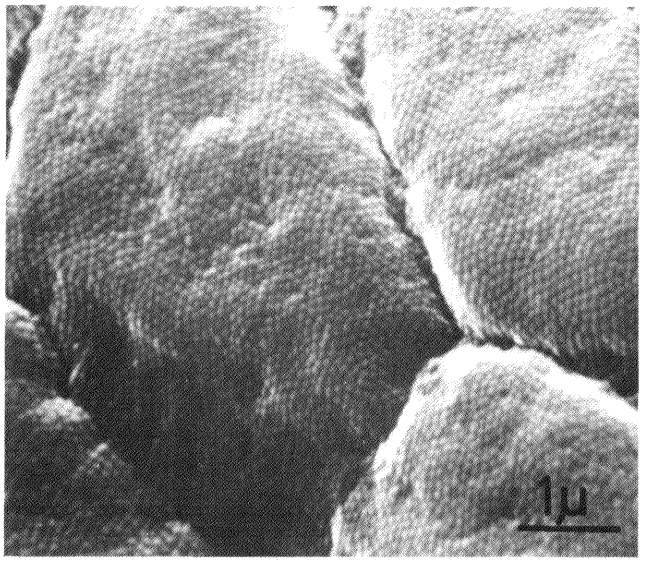


8. Fiar GE

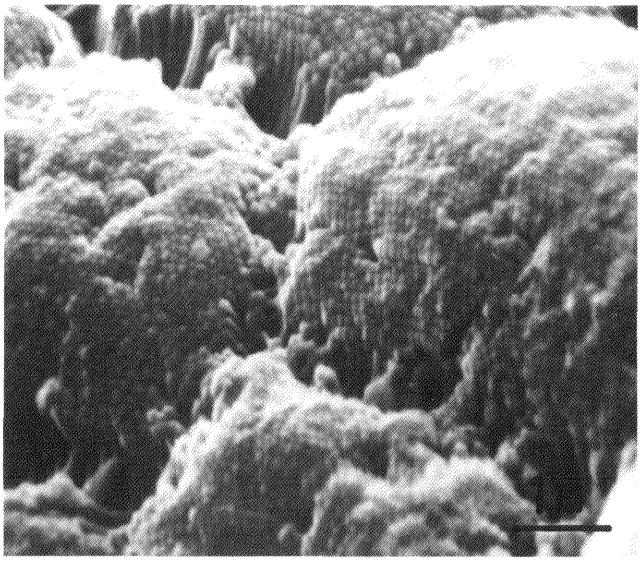


9. Poor KOE

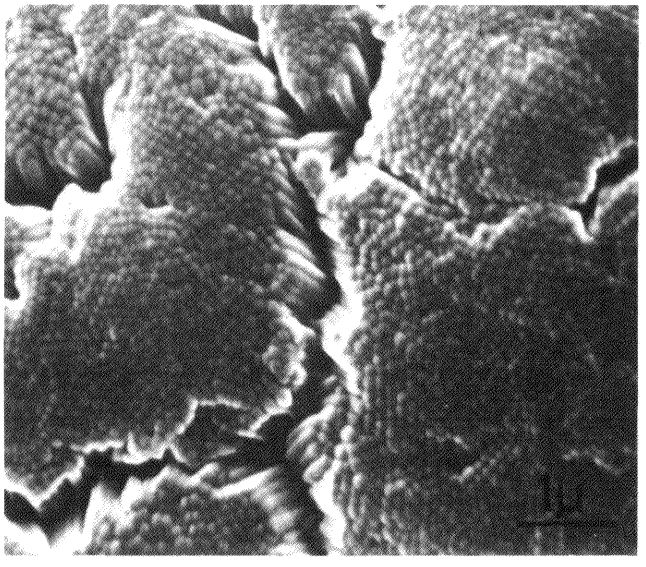
D) 1300倍



10. Good FOE



11. Fair GE



12. Poor KOE

表1 各種の固定・脱水法で得られた結果

Method	Magnification				
	200	1,000	6,500	13,000	in general
OE	GOOD	GOOD	GOOD	GOOD	GOOD
FE	POOR	GOOD	GOOD	GOOD	GOOD
FOE	FAIR	FAIR	FAIR	GOOD	FAIR
GE	FAIR	POOR	FAIR	FAIR	FAIR
GOE	GOOD	GOOD	GOOD	FAIR	GOOD
KE	FAIR	FAIR	FAIR	GOOD	FAIR
KOE	FAIR	POOR	POOR	POOR	POOR
OA	GOOD	GOOD	GOOD	GOOD	GOOD
GA	GOOD	EAIR	FAIR	FAIR	FAIR
GOA	FAIR	POOR	POOR	POOR	POOR
FA	POOR	FAIR	POOR	FAIR	POOR
FOA	POOR	GOOD	GOOD	FAIR	FAIR

3. 考　察

小腸粘膜は，絨毛から個々の細胞，さらにその表面のMicrovilliまで，種々の段階の観察の対象があり，各拡大レベルにおける走査電顕像におよぼす種々の操作の影響を比較検討する場合まことに好都合な試料である。

従来の報告を見ると，ヒト，ラットの小腸粘膜でMicrovilliの証明は非常にむずかしいかのような記載がなされている。すなわち，Carr & Toner[1]，Toner & Carr[2]，Balcerzak[3]らは，GlutaraldehydeとOsmiumの重固定後，真空乾燥を行った試料では走査電顕によってはMicrovilliを証明されなかったとしている。Marsh[4]らは，Glutaraldehyde固定後Acetone脱水ではMicrovilliは証明できず，凍結乾燥によってのみ証明可能であったと述べている。Asquith[5]らは，正常のヒト小腸粘膜上皮にはMicrovilliを走査電顕的に証明することは不可能であり，celiac diseaseの例においてのみ認められたと報告している。しかし，今回の実験でわかるように，試料面を十分に洗じようすれば，5,000～6,500倍以上の拡大でMicrovilliを容易に証明できることがわかった。また，著者らは，正常のヒトの小腸粘膜についても同様の方法でMicrovilliを証明することができた。

今回の実験で，Formaldehyde固定がときに良い結果を与え得ることは，ホルマリン中に保存されている臨床材料の試料の表面微細構造を走査電顕により観察しうる可能性を示すのであり，事実，著者らは長期間ホルマリンに漬けてあった手術標本や剖検材料について検索し，Microvilliを証明することができた。

以上述べたように，走査電顕により生物試料の表面微細構造を容易に観察し得るものであるが，同一試料も固定・脱水処理により表面構造に顕著な差を生ずるので，観察対象に適した固定・脱水法を組合せる必要がある。

4. 結　論

小腸粘膜上皮のMicrovilliは走査電顕で5,000～6,500倍以上の拡大で容易に観察し得る。Osmium固定はEthanol，Acetone脱水ともに良い結果を得る。Glutaraldehyde固定とEthanol脱水，およびFormaldehyde固定とAcetone脱水の結果は，postosmificationにより改善される。

Formaldehyde固定は表面微細構造を良く保ち得るので，ホルマリンに漬けてある古い臨床材料の表面構造を走査電顕で観察することができる。

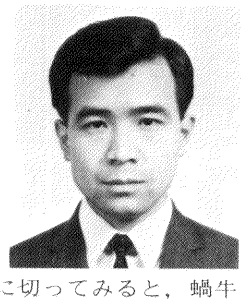
参考文献

1) Carr, K. E. & Toner, P. G.：Lancet, **2**, 570 (1968)
2) Toner, P. G. & Carr, K. E.：J. Pathol, **97**, 611 (1969)
3) Balcerzak, S. P., Lane, W. C. & Bullard, J. W.：Gastroenterology, **58**, 49 (1970)
4) Marsh, M. N., Swift, J. A. & Williams, E. D.：Brit. Med. J., **4**, 95 (1968)
5) Asquith, P, Johnson, A. G. & Cooke, W. T.：Amer. J. Dig. Dis., **15**, 511 (1970)

U.D.C. 57.086.3：621.385.833.28]：〔591.485：598.654〕

ハト蝸牛感覚細胞と蓋膜の走査電子顕微鏡による観察

星野知之* 松本健次**

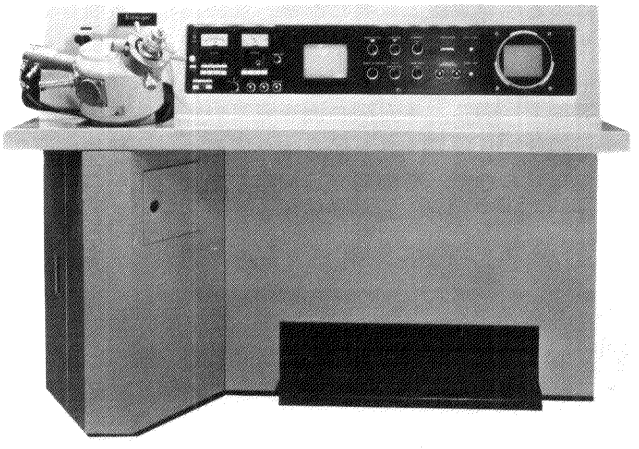


聴覚に関与する内耳の蝸牛(cochlea)の形は，哺乳動物ではその名のごとく巻貝状であるが，ハトではわずかにカーブする棒状で，長さは約3mmある。前者では，感覚細胞である毛細胞は，1列の内毛細胞と3～4列の外毛細胞とに分かれ，その形や配列に違いがあるが，ハトでは内・外毛細胞の区別はなく，長軸に直角に切ってみると，蝸牛の近位端では10数個，遠位端にゆくにつれ数をまして50個以上の毛細胞が，配列の規則性もなく並んでいる[1]。毛細胞の上面には長さの異なる数十本から百数十本の聴毛が7～8列に並んでおり，この毛の上にジェラチン状の物質からできた蓋膜（Membrana tectoria）が接している。

音が耳に入ると，外耳・中耳の伝音機構を伝って，内耳の内・外リンパ液の振動を起し，これが蓋膜に付く聴毛の屈曲を起して，機械的な信号が電気的な信号に変るといわれている。この発火機転を解明するには，蓋膜，聴毛の動きが問題で，両者がどのように接しているかの研究が色々の動物で進められている。

聴毛と蓋膜との接触は，モルモットでは，短いものから長いものへ聴毛が階段状に配列されており，最も長い毛の先端が蓋膜に浅くはまりこんでいる。走査電子顕微鏡で見ると，平滑な蓋膜裏面にV～W字形の聴毛先端に一致するくぼみの列が認められる[2]。

ニワトリやハトでは，蓋膜の裏面は平滑ではなく，透過形の電子顕微鏡で見ると，毛細胞を取囲む支持細胞の表面の微絨毛から蓋膜裏面に向って細い繊維状の構造物がベールのように伸びており，聴毛の束は一つ一つの小部屋に入り込んでいることがわかり[3]，やはり最も長い毛(約6μ)だけが蓋膜と接触している。



SSM-2形 日立走査電子顕微鏡

成熟ハトの蝸牛をSSM-2形 日立走査電子顕微鏡で観察した所見を示すと，まず蓋膜の表面（**図1**）は，モルモットの蓋膜のように平担でなく，大小さまざまな凹みもしくは穴がある。穴の配列は規則的で，太い索状の隆起が蝸牛の横軸方向に斜めにゆるくカーブして並び，その間をやや細い索が結んでいる。

蓋膜の横断面（**図2**）は，蓋膜が一端で厚く，他端で薄くなっているので，くさび形を呈し，均質な面にスイスチーズのような大小の穴が通じている。

裏面（**図3**）には，ハチの巣状の小さな仕切りが並んでいる。拡大してみると(**図4**)，1つ1つの仕切りは，モヤモヤした細い綿状の壁が円い穴のあいた平滑な構造の上に乗ってできていることがわかる。写真では聴毛の一部が毛

* 帝京大学 医学部 耳鼻科，医博
** 日製産業(株) 日立理化学機器センター

細胞から抜けて蓋膜に付いているが，付いている聴毛は1列で，その先端が，蓋膜の表面平滑な部分に綿状物質の付く境い目にはまりこんでいる。毛の付いていない部分で，聴毛先端がはまり込んでいたと考えられる丸い凹みが，抜けた毛と並んで見られる(**図4**の矢印)。凹みは浅く，聴毛の先端は蓋膜に深くは入っていないことがわかる。

蓋膜を取去った後の毛細胞表面（**図5**）を見ると，平滑な表面をもつ細胞の一端にかたよって聴毛の束が並んでいる。毛細胞をさかいするのは支持細胞の微絨毛で，この微絨毛の表面と聴毛束の外面には，蓋膜に付いていたのと同じ綿状の細かい構造物が付着している。聴毛の最外側の毛の他には綿状のものの付着は見られない。

図4と**5**を合せて考えると，聴毛束は綿のような線維状構造の壁で境された小部屋に入っていて，最外側の聴毛はこの壁に接し，その先端は密度の高いジェラチン膜に浅くはまり込んでいることがわかる。小部屋の天井には丸い穴があいており，蓋膜中の腔に連絡している。

走査形電子顕微鏡できわめて平滑に見える蓋膜の大部分は，透過形の電子顕微鏡で見ると直径約90Å(ラット)の多数のフィラメントが密にあり，決して無構造の膜ではない[4]。細胞成分のないこのようなジェラチン状の物質からできている構造物が，走査形電子顕微鏡の試料作成の過程でどのように変形するかは十分わかっていない。**図3**，**4**，**5**はCO_2による臨界点法で乾燥したが，支持細胞と蓋膜を結ぶ細い綿状の構造物は透過形電子顕微鏡の所見[3]に似ている。**図6**は，固定・脱水を同じにしたが，空気中で乾燥した蓋膜の裏面で，**図3**，**4**と同じ面を見ている。ハチの巣状の小部屋の仕切りは**図4**より明りようであるが，綿状の細かい構造は見られず，その部分は粒状に固まってかたい外観を見せている。この2つの乾燥法を比べると，この試料に関しては，臨界点法はより実体に近い像を示し，毛細胞と蓋膜の関係を見るのにはより適していると考えられるが，他の試料作成法がさらに明確な像を見せてくれる場合もあり，数種類の異なった方法を試みるのが適当であると考える。

本研究には新潟大学第3解剖学教室の藤田恒夫教授，三好萬佐行助教授（現福岡大学教授）ならびに教室主任の鈴木淳一教授のご指導ご鞭撻をいただいた。ここに深甚の謝意を表する。

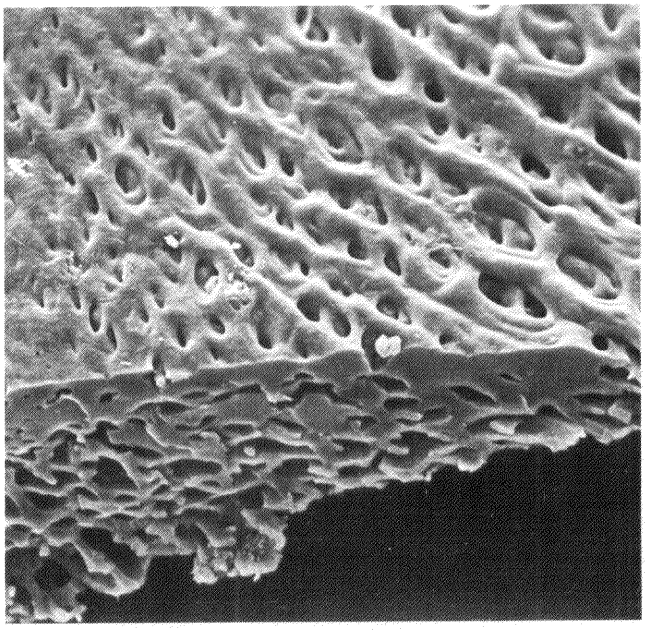


図2　ハトの蓋膜の断面（×1100）
図1と同じ標本。蓋膜の上面と断面。この写真では，左方が厚く，右方が薄い。

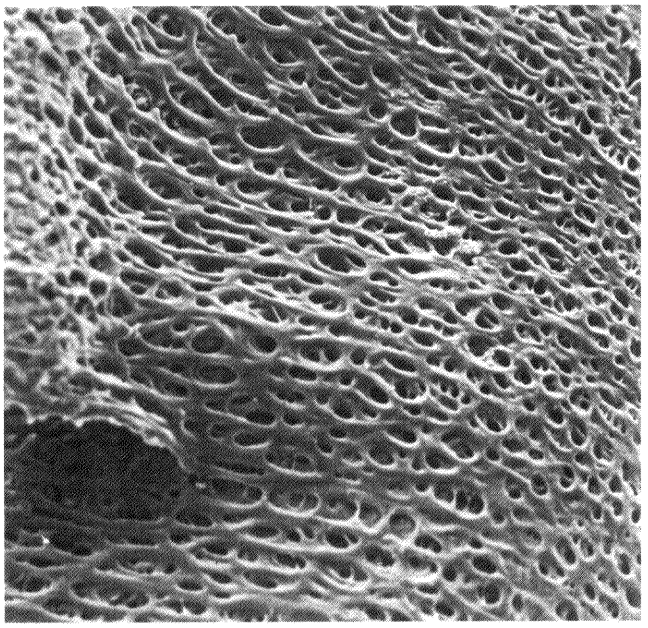


図1　ハトの蓋膜の表面（×600）
ハト蓋膜を上からみたところ。上方が蝸牛先端の方向。右方は蓋膜付着部で厚く，左方にゆくにつれ薄くなってゆく。薄い部分の上⅔がめくれて下に毛細胞が見えている。

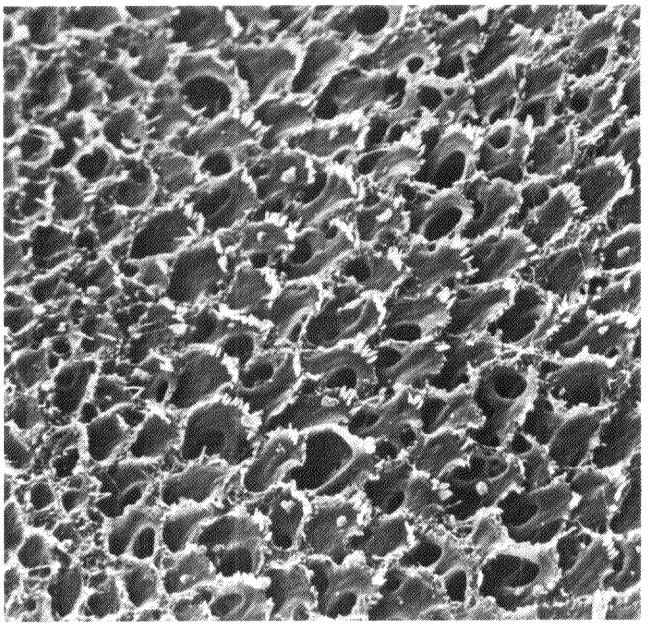


図3　ハトの蓋膜の裏面（×1100）
蓋膜裏面。写真の左方が厚く，右方が薄い。裏面は表面(図1)とは構造が大変違う。

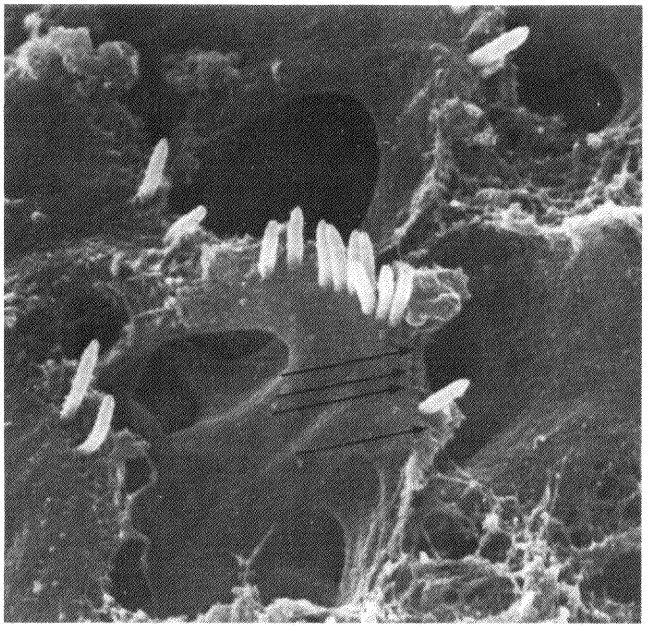


図4 ハトの蓋膜の裏面拡大図（×5600）
図3の一部を拡大したところ。聴毛の一部が抜けて蓋膜に付いている。矢印は聴毛先端が蓋膜にはまっていた凹みを示す。

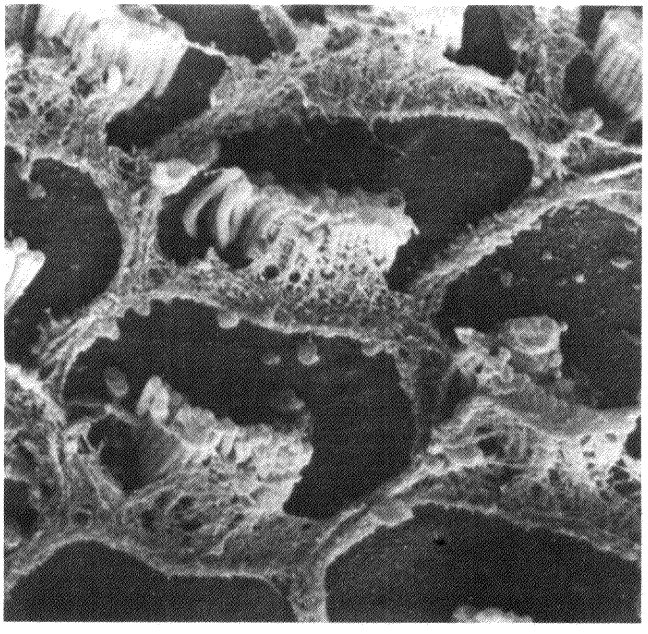


図5 ハトの蓋膜を取去った後の毛細胞表面（×5600）
蓋膜を取去ったあとの蝸牛毛細胞。繊維状の構造物が，毛細胞周囲の微絨毛表面と聴毛の最外側の列に付いている。

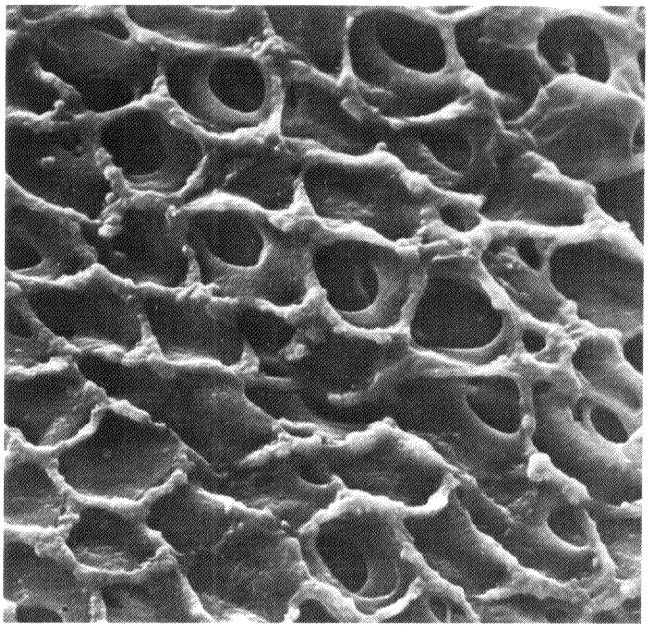


図6 空気中で乾燥したハトの蓋膜の裏面（×2200）
別の蓋膜裏面，図3，4とは異なる標本処理をした。図3，4でみるような細かい繊維状の構造は見られない。

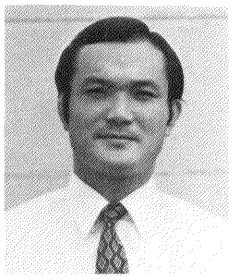
参考文献

1) Takasaka, T. & Smith, C. A.：The Structure & Innervation of the Pigeon's Basilar Papilla. J. Ultrastr. Res. 35：20-65, 1971
2) Kosaka, N., Takiguchi, T., Ozeki, Y. & Takahara, S.：Obervation on the Organ of Corti with Scanning Electron Microscope. Acta Otolaryng. 72：377-384, 1971
3) Dohlman, G. F.：The Attachment of the Cupulae, Otolith and Tectorial Membranes to the Sensory Cell Areas. Acta Otolaryng. 71：89-105, 1971
4) Iurato, S.：Submicroscopic Structure of the Membranous Labyrinth. 1. The Tectorial Membrane. Z. Zellforsch. 52：105-128, 1960

U.D.C. 620.187.3.087.5:620.186.8.087.24
669.725−153:548.4

ベリリウムにおける結晶粒界の転位構造の立体観察[1)]

井村 徹* 常陸美朝** 上野武夫*** 赤堀 宏****



1. 試　料

焼鈍ベリリウム（純度 99.92%）

2. 試料作成法

0.8mmの厚さのベリリウム板を400℃で圧延し，0.28mmの板にした後，800℃で30秒間加熱した。

その板を先ずA液を用いて80℃にて電流密度2～3 A/cm²で電解研磨し，引続きB液を用いて室温にて大電流を流し仕上げ研磨した。

A 液		B 液	
H_3PO_4	60vol.%	H_3PO_4	1,000ml
50wt%CrO_3 / 50wt%H_2O	5vol.%	H_2SO_4	30ml
		グリセリン	30ml
グリセリン	35vol.%	エタノール	30ml

3. 説　明

ベリリウム（原子番号：4）の場合には，超高電圧電子顕微鏡を使うと厚い膜試料の透過観察が可能である。

写真は，加速電圧1,000kVで働かしたHU-1000D形 日立超高圧電子顕微鏡を用い，異った3つの反射，すなわち $\bar{g}_1=1\bar{1}00$，$\bar{g}_2=10\bar{1}0$，$\bar{g}_3=0\bar{1}10$ により観察された焼鈍ベリリウム板中の粒界の転位構造を示す。ここに $\bar{g}_1$ は使った反射面の逆格子ベクトルである。

正六角形状の転位網を示す粒界は，底面（0001）に平行であり，またこの（0001）面は例示した写真の面にほぼ平行である。

写真に見られる点線状の平行縞の各々は，下図に模型的に描いたような，転位の三重会合点をつくる3種の転位セグメントの内のそれぞれ2組のものの列により生じたものである。この2組の転位セグメントの像コントラストは，会合点で強調されているが，今1種のもののコントラストは用いた

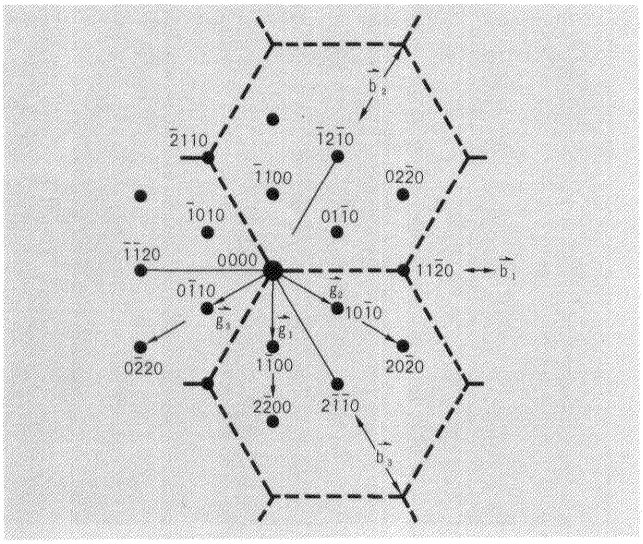
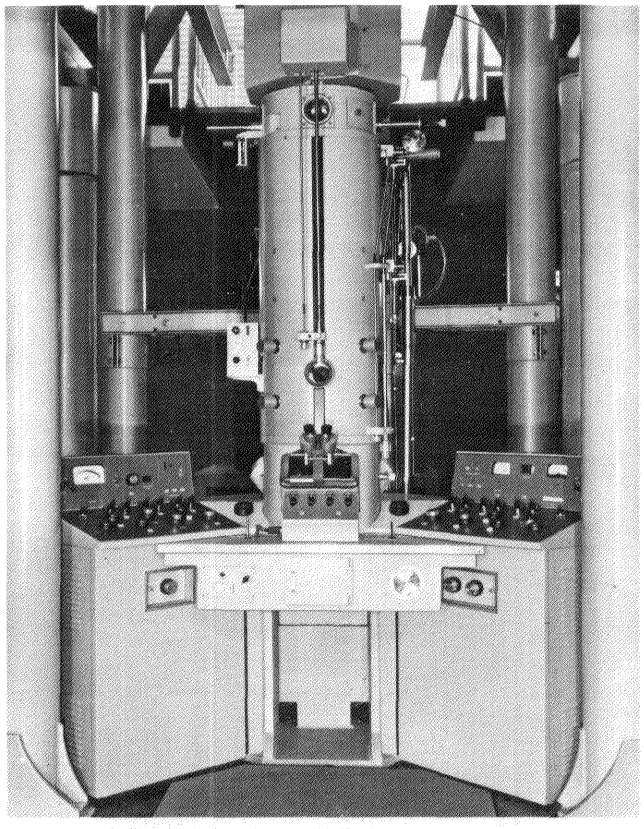


図1　$\bar{g}_i$ で見られた六角網と $\bar{b}_i$ との方位関係

* 名古屋大学 工学部 教授，理博
** 名古屋大学 工学部，現在 大同製鋼中央研究所
*** 日立製作所 那珂工場 応用技術部
**** 日立製作所 那珂工場 応用技術部 主任技師，工博

各反射ごとに消えている。

転位網は写真の面にほぼ平行な（0001）面に平行な面上にあるので六角網目をつくる転位のバーガース・ベクトルは容易に決定できる。すなわち，六角網目の各辺をつくる転位の各々に対し，そのコントラストの消える条件，すなわち $\bar{g}\cdot\bar{b}=0$ をみたす一つの反射 $\bar{g}$ を見付けるとよい。



HK-2AM形 日立試料傾斜装置を装着した
HU-1000形 日立超高圧電子顕微鏡

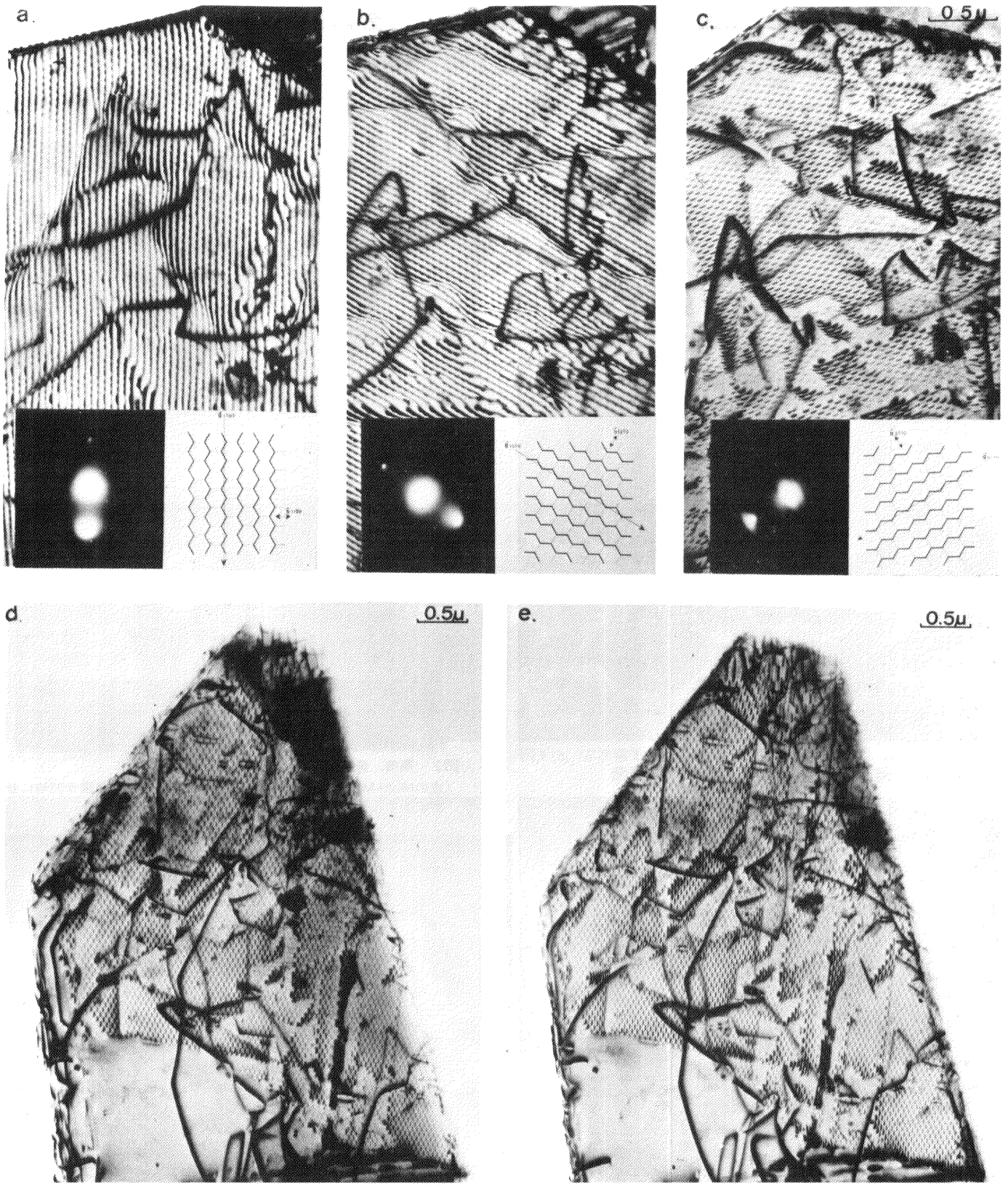
このようにして決定されたバーガース・ベクトルは，

$\bar{b}_1=\frac{a}{3}[11\bar{2}0]$，$\bar{b}_2=\frac{a}{3}[\bar{1}2\bar{1}0]$，$\bar{b}_3=\frac{a}{3}[2\bar{1}\bar{1}0]$

であり，この場合転位網を形成しているすべての転位は螺旋転位である。

バーガース・ベクトルと働いている反射面の逆格子ベクトルの間の関係が転位の六角網目の略図とともに**図1**に示されている。

写真dとeは一組のステレオ写真で，ステレオ眼鏡で見ると，曲った長い転位は，六角網目の面より上にある遊離転位を示すことがわかる。



ベリリウム結晶粒界に現れた転位網の各反射における像（a. b. c.）およびその立体観察例（d. e）

1） 本報告の実験によって得られた電子顕微鏡像は，学術的に極めて興味深く，写真的にもまた優秀であると認められ，昭和47年度 日本金属学会・金属組織写真賞（電子顕微鏡部門）を受賞した。この写真は日本代表として，現在ASM（American Society for Metals）に送られている。

U.D.C. 621.385.833.28

HSM-2A形 日立高性能走査電子顕微鏡とその応用例

永谷 隆* 大高 正* 原 行一* 熊田隆雄* 鈴木 叶*

走査電子顕微鏡（以下「走査電顕」という）の原理は，電子ビームが細くできる点を利用して，テレビカメラの走査と同様，試料上を走査し，順次発生する二次電子を電気信号として増幅してテレビ画面と類似の二次元パタンとして拡大再生するか，またはそれを写真記録する顕微システムである。光学顕微鏡と比較してみると，深い焦点深度と高い倍率（分解能 100Å以下）のミクロ観察ができる。HSM-2A形 日立高性能走査電子顕微鏡は，単に試料のミクロな形状観察ばかりでなく，本格的なX線分光器を装置して，試料構成元素に関する定量的な情報を得る分析器としてすぐれた性能を発揮することができる。

1. HSM-2A形の性能

(1) 良好な操作条件で100Å以下の分解能が得られる。
(2) 大形偏向コイルによって，12Xから200,000Xの倍率が連続可変として得られる。
(3) 排気系は完全自動方式で，また操作性もビームスポット観察用蛍光板があるため，完全な軸調整ができる。
(4) 試料が4個同時に装てんできるため，機器の稼動効率がよい。
(5) 機能性についても，Y変調像，線分析，γ-control 反射電子像，透過電子像，試料電流像，X線像，表面電位分布像，カソードルミネッセンス像などが得られ，動的観察としてテレビ方式の観察もできる。

2. 新しいX線分光/走査像観察の融合機の開発

走査電顕が，微小部X線分析装置と酷似した機能を有することから，ある程度まで単能機としての役割をもたせることが可能である。新しい走査電顕は本来の機能，性能を有するほかに，$_4$Beから$_{92}$Uまでの元素が分析でき，検出限界は$_6$Cで0.03%である。

X線分析において時に重要な点は，第1に検出X線の強度が高いこと，すなわち分光したX線をよく集中させるヨハンソン形分光結晶とランダム方式のX線検出器の採用である。第2にはバックグラウンド強度が低いこと，すなわちL－B比の良いこと，これは電子レンズの性能を低下させないで発生した散乱電子を極小に抑える電子レンズの構造とその周辺技術による。第3には相接近したスペクトルの分離度が良いこと，すなわち波長分解能が良いことで，上記2点を包含した技術が基本となる。

このほど，日立ではHSM-2形走査形電子顕微鏡にXMA-5形 微小部X線分析装置の技術を採り入れ，新しいX線分光/走査像観察の融合機を開発した。2チャンネル同時分析のほか，さらにエネルギー分散形X線分光も3チャンネル目として同時に装着が可能である。

* 日立製作所 那珂工場 電子装置部・応用技術部

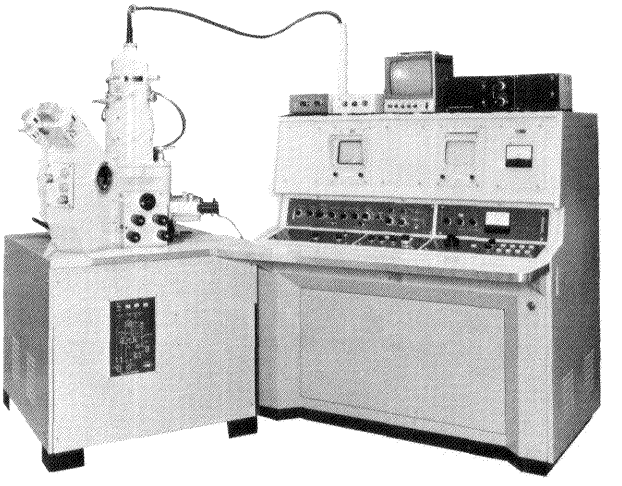


図1 2チャンネルX線分光器付きHSM-2A形日立走査電子顕微鏡

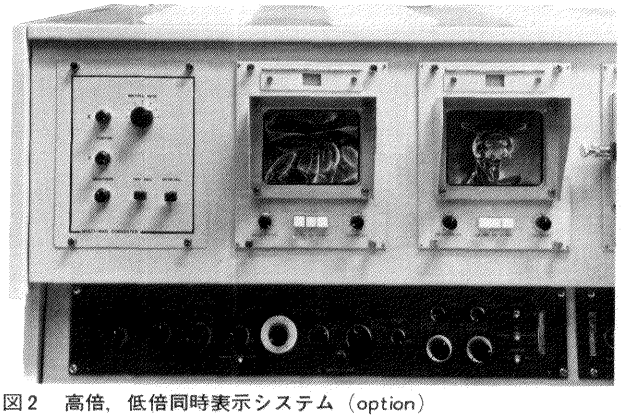


図2 高倍，低倍同時表示システム（option）
（左のMulti-Mag Converterによって，低倍像と高倍像が同時に観察することができる）

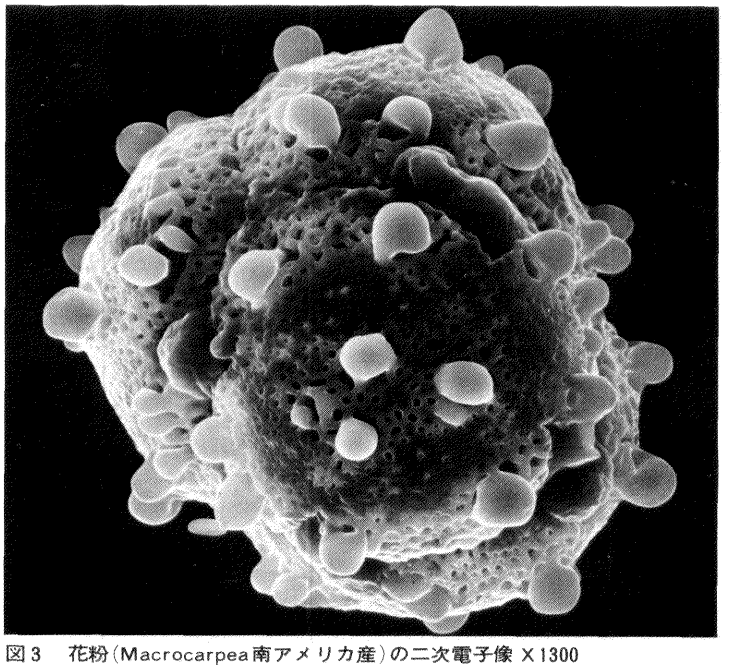


図3 花粉（Macrocarpea南アメリカ産）の二次電子像 X1300

表1 HM-XAD X線分光器の分析元素範囲

分光結晶	化学式	面間隔（dÅ）（面指数）	分光波長範囲（Å）	分析元範囲 K線	分析元範囲 L線	分析元範囲 M線
LiF Lithium-Fluoride	LiF	2.013 (2, 0, 0)	0.885～3.58	$_{20}$Ca～$_{37}$Rb	$_{50}$SM～$_{92}$U	—
ADP Ammonium Dihydrogen Phosphate	$NH_4H_2PO_4$	5.321 (1, 0, 1)	2.34～9.78	$_{13}$Al～$_{24}$Cr	$_{33}$As～$_{60}$Nd	$_{66}$Dy～$_{92}$U
RAP Rubidium Acid Phthalate	$C_8H_5O_4Rb$	5.75 (0, 0, 1)	5.75～24.0	$_{8}$O～$_{15}$P	$_{24}$Cr～$_{40}$Zr	$_{57}$La～$_{79}$Au
STE Stearate	—	50	22～92	$_{5}$B～$_{8}$O	$_{17}$Cl～$_{23}$V	—
LIG Lignocerate	—	65	28.6～119.6	$_{4}$Be～$_{7}$N	$_{17}$Cl～$_{21}$Sc	—

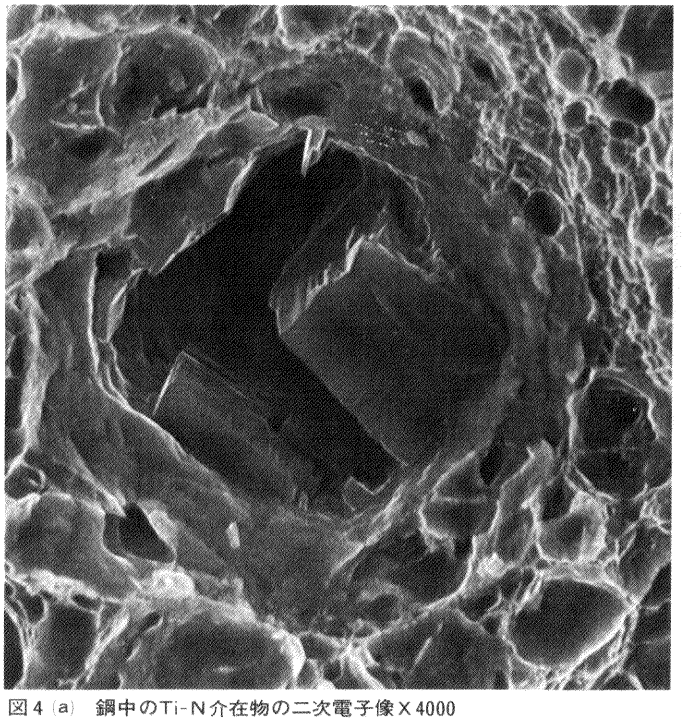


図4 (a) 鋼中のTi-N介在物の二次電子像X4000

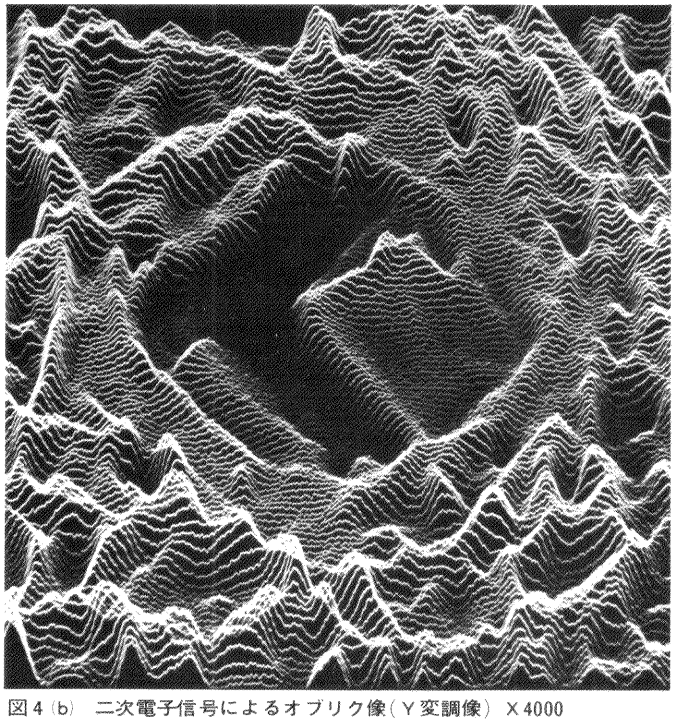


図4 (b) 二次電子信号によるオブリク像（Y変調像） X4000

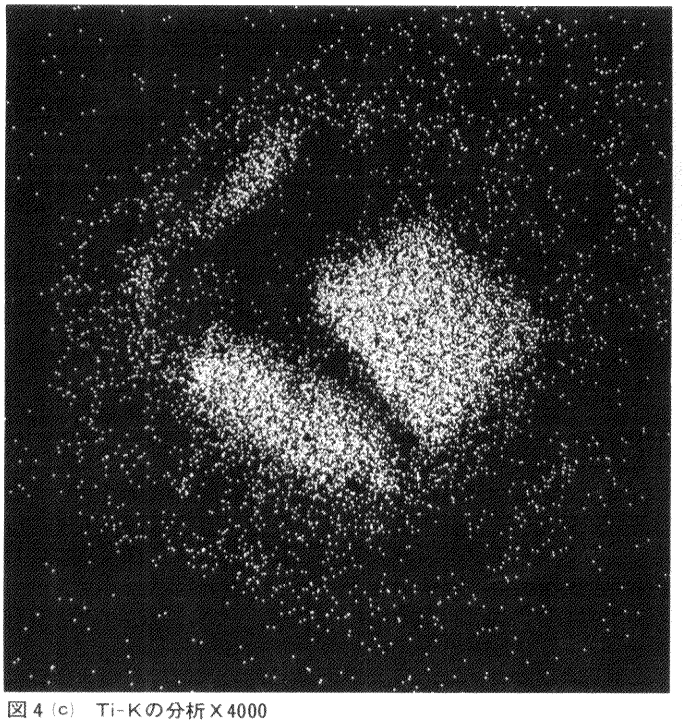


図4 (c) Ti-Kの分析X4000

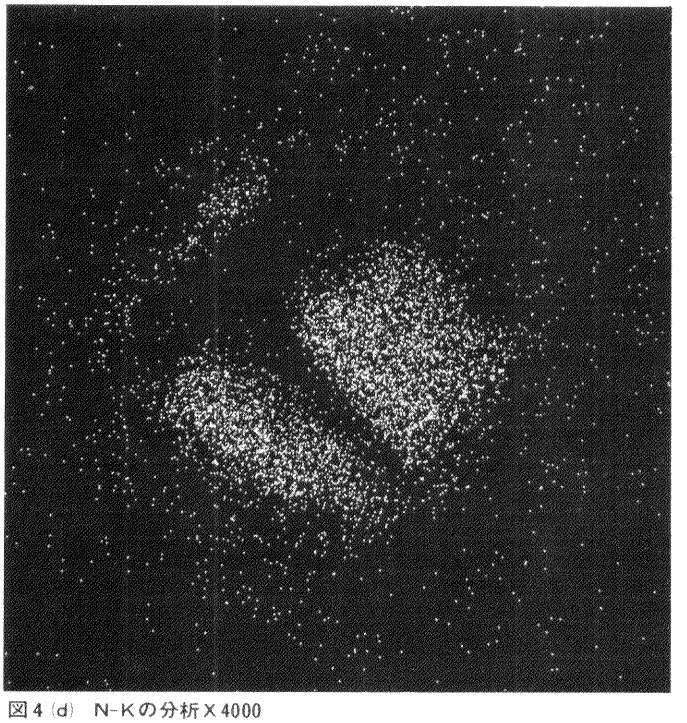


図4 (d) N-Kの分析X4000

U.D.C. 535.651.087.9:535.243.25.083.5

307形 日立カラーアナライザ(Ⅰ)

仙石正行* 三間光男* 馬場護郎*

1. はじめに

日立製作所では10数年にわたり色彩測定用の測定器としてEPR-2形自記分光光度計を製作し，色彩関連諸工業に多数納入してきた。近年，色彩の数量的取扱いがますます重要視され，かつ分光測光値の迅速なデータ処理が要望されるようになったので，このほど307形日立カラーアナライザ（以下307形」という）を開発した。以下その機能および性能について述べる。

307形の開発に際し，特に改良を意図した点は次のとおりである。

(1) 波長，測光値ともにディジタル表示とし，ディジタル値でその性能を保証する。測光値はディジタル5ケタで表示することにより，測定の精密さを向上させた。

(2) 測定時間の短縮を図り，一試料あたり(380～780nm) 25，50，100，200秒で測定が可能となった。

(3) 色彩工業においては微少色差の検出が重要なので，見本色と試料色とを直接比較する機能を加え，精度の高い色差測定を可能とした。

(4) 波長，測光値ともにディジタル出力をもち，プリンタ，パンチャを介してオフラインによるコンピュータ処理ができるほか，卓上電子計算機，ミニコンピュータなどの処理装置とオンラインで接続が可能となった。

(5) 卓上形でコンパクトな構造とし，操作は押しボタンによりワンタッチでできるようにして操作性を向上した。

本号の報告では主として307形の機能について説明することとし，名種材料の測定例，混色計算への応用例，特別付属装置などについては次号以下で述べる。

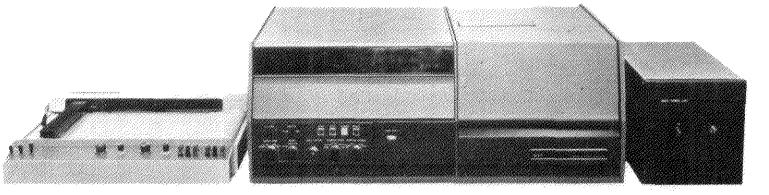


図1 307形日立カラーアナライザ

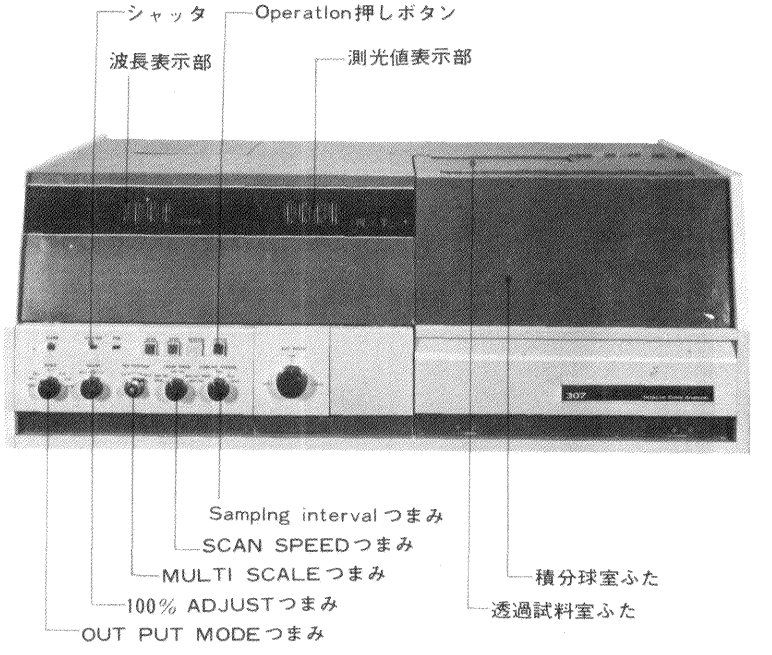


図2 307形の操作パネル

2. 装置について

図1に307形の外観を，**図2**にその操作パネルを示す。通常の反射および透過色の測定に際しては，測定波長幅を選定し，0%，100%の校正を行ったのち，試料を装着し，測定時間（SCAN SPEED）を選定してSCAN 押しボタンを押せば，表示部に波長および測光値を順次表示し同時に付属するX－Yレコーダ上に分光反射（透過）率分布曲線を記録する。

307形は，一般的にいえば，積分球を用いる2光束比較測光方式の可視域自記分光光度計であって，その光学系統図は**図3**に示すとおりである。

ヨウ素タングステンランプからの光はグレーティングを用いたダブルモノクロメータを通して迷光の少ない単色光として取出され，チョッパによって断続光に変換されたのち，回転ミラーによって参照光束および試料光束に分離される。分離された光は透過試料室を経て積分球部に入射し，それぞれ参考白色面，

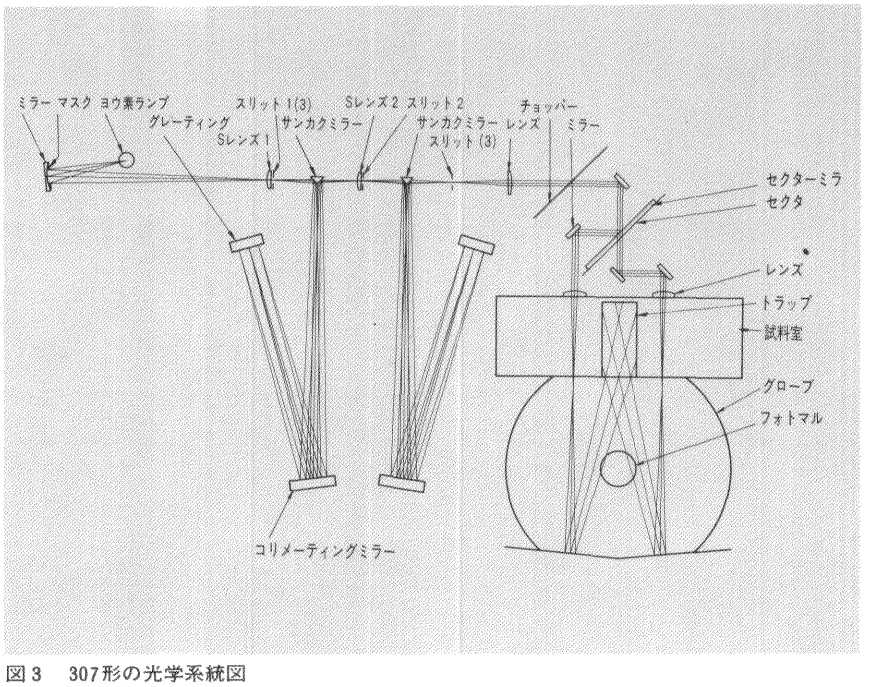


図3 307形の光学系統図

* 日立製作所 那珂工場 光装部

反射試料を照明し，積分球内で多重反射を繰返したのち，光電子増倍管に達する。光電子増倍管からの出力信号は前置増幅器で増幅され，チュッパおよび回転ミラーと連動するゲート回路により，それぞれ零位信号，参照信号，試料信号に分離される。参照信号は基準電圧と比較され，光電子増倍管の印加電圧部にフィードバックして常に一定に保たれる。試料信号はこの状態で100％ライン補正器などを経て，出力信号として測光値用ディジタルパネルメータおよびX－Yレコーダの Y 軸に入る。波長信号は波長送りカムと同一回転するポテンショメータにより電圧信号として取出され，波長用ディジタルパネルメータおよびX－Yレコーダの X 軸に入る。

■ 307形の特長

307形のすぐれた性能のうち，主なものを列挙すると次のとおりである。

(1) 優れた性能のモノクロメータ

光源に明るくて寿命の長いヨウ素タングステンランプを使用し，分光器は高性能グレーティングを用いたダブルモノクロメータなので，収差および迷光が極めて少なく，色彩測定に必要な波長精度と波長純度を確保している。また，スリットとして3，5，10nm切換固定スリットを採用しているので，単色波長幅の精度および再現性が優れている。

(2) 正確なディジタルデータ

変換精度の高いアナログディジタル変換器を内蔵し，装置の調整および精度の保証はディジタル値で行われるので，正確なディジタルデータが得られる。307形の測光値の正確さはフルスケールに対し±0.2％であり，測光値の再現性は±0.05％以内（反射率10％以下の場合は±0.02％以内）である。また，ディジタル出力を有するので，プリンタやパンチャシステムと容易に接続できる。

(3) よく吟味された反射試料測定部

反射試料測定部には内径200mmの積分球を使用し，積分球内表面積に対する開口部の面積比は極めて小さいので，積分誤差は無視できる。照明光は参照標準および試料の法線に対し約 7°の方向から入射し，その鏡面反射の方向の積分球壁面にトラップ取付け開口がある。ここに光沢トラップを置いたときは正反射光を除いた拡散反射光が測定され（O－d），また，白色面を置いたときは正反射光を含む反射光が測定（O－D）される。トラップ取付け開口は参照標準および試料の両者に対し共通となるよう設計され，光沢トラップの開き角や白色面の反射率がそれぞれについてアンバランスとなることはない。

この反射試料に対する照明受光の幾何学的条件は，JIS Z 8722（2度視野XYZ系による物体色の測定方法）およびJIS Z 8727（10度視野XYZ系による物体色の測定方法）に定める条件に合致し，国際照明委員会（CIE）の勧告をも満足させるものである。

(4) 絶対反射率の測定が可能

分光反射率は，以前は酸化マグネシウム煙着面に対する試料の反射光の比で表示されたが，国際照明委員会は1968年以降，完全拡散反射面のそれとの比によることを勧告し，JISもそれによることとしている。

307形は100％ラインコンペンセータを内蔵しているので，標準面開口に参考白色面を，試料面開口に常用標準白色面を置き，測光値と常用標準白色面の校正値に合致させることができる。このような校正を行ったのち試料を測定すれば，完全拡散反射面に対する分光反射率の値を求める

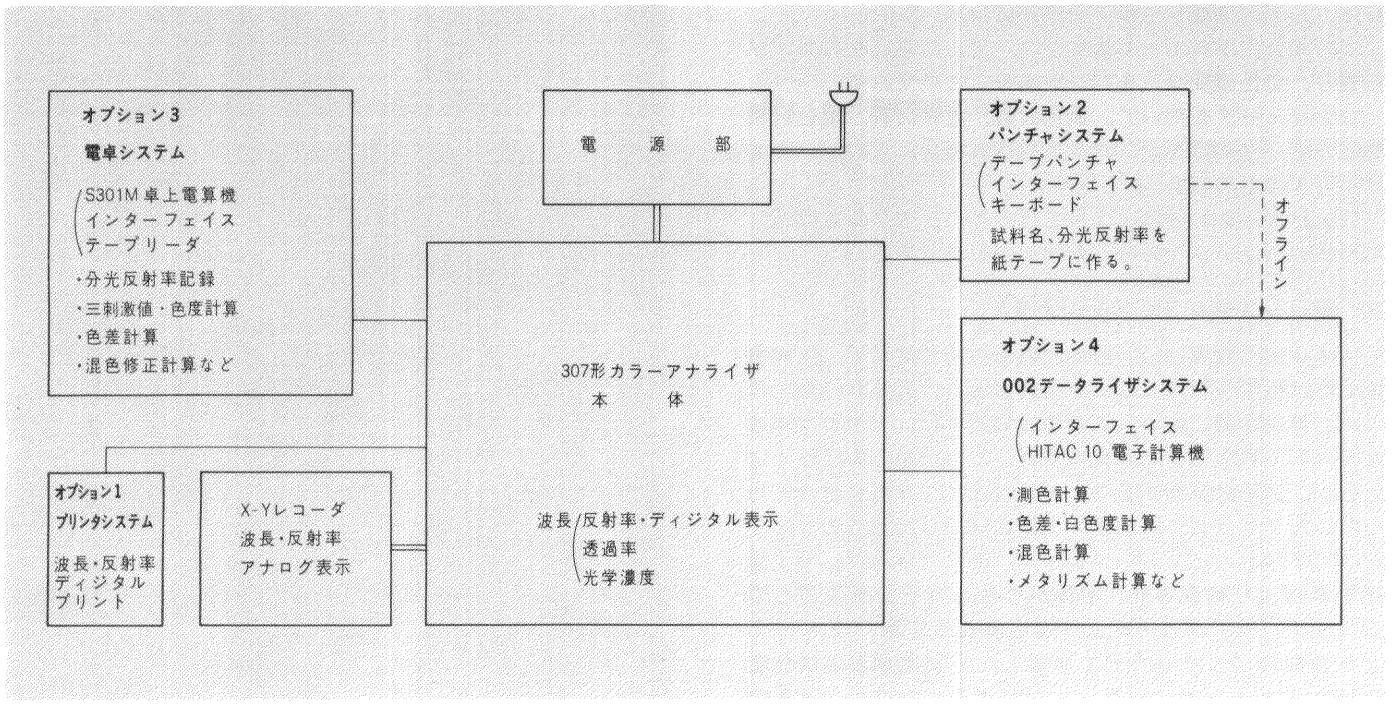


図4　307形カラーアナライザシステム

ことができる。

307形に用いる常用標準白色面は，日立中央研究所でその製法が開発され，国際的にも高く評価された硫酸バリウム面であって，高い反射率と十分な拡散反射特性をもち，機械的，光学的に十分な耐久性をもっている。

(5) 測定の迅速化

307形の参照標準と試料を照服する交照周波数は120Hzであり，かつ電気系の応答が極めて良いので，一試料（380～780nm）の測定は25秒まで可能である。また，波長送りにエンドレスカムを使用し，記録計がX－Yレコーダであるため，波長および記録ペンの復帰に要する時間が極めて短く，能率的に多数の試料を測定することができる。

3. 307形を用いたシステムについて（オプション 1）

307形は，本体，電源部，X－Yレコーダが標準構成であるが，オプションにより次のようなデータ処理システムが構成できる。（**図4** 参照）

(1) プリンタシステム

307形はBCD8421コードのディジタル出力をもっているので，日立製J301形ディジタルレコーダと直接接続して波長値3ケタ，測光値5ケタのデータを，波長送り速度2/4/8nm/secで，5/10/20nmごとにプリントアウトすることができる。分光反射率値の管理，検討はディジタル値による場合が多いので，このシステムは極めて有効である。

(2) パンチャシステム（オプション 2）

このシステムは307形と，紙テープパンチ，インターフェイス，キーボードより構成され，測光値を8ビットASCIIコード（標準）で紙テープに打出す。

この場合，キーボードよりマニュアルで測定年月日，試料番号，染色濃度などをパンチすることができる。

コンピュータを用いて，測色計算，色差計算，混色計算などのデータ処理をオフラインで行う場合，このシステムは不可欠のものである。

コンピュータの種類によっては，このシステムを改造してカードパンチャシステムとすることができる。

(3) 電卓システム（オプション 3）

色の評価，管理には，分光反射率の値ではなく，三刺激値または色度座標によるのが普通である。EPR-2形では，この計算を手動による三刺激値計算器またはアナログ式のA1-1形三刺激値自動計算機で行っていたが，307形では主として測色計算をすることを目的としてメモリ付き電卓を用いたディジタル計算システムを採用した。このシステムは307形と，インターフェイス，テープリーダ，卓上電子計算機より構成され，本体から送られる各波長ごとの測光値と，テープリーダより読込まれる定数パラメータとを各波長ごとに掛合せて積算し，三刺激値および色度座標を求める。等色関数および標準の光の違いによる定数パラメータはあらかじめ作成した紙テープを選択して使用する。

電卓システムでは，プログラムカードを入換えることにより，三刺激値計算のほか，色差，白色度，メタメリズムインデックス，混色処方修正計算などを行うことができる。

(4) 002形データライザシステム（オプション 4）

このシステムは307形と，HITAC 10などのミニコンピュータとをインターフェイスを介して接続し，オンラインでデータ処理を行うシステムである。このシステムによって，三刺激値計算，色差計算などができることはもち論であるが，最も重要なものは混色計算ができることである。

この場合，あらかじめ測定された原色の各濃度段階での分光反射率データを用い，色見本に対しアイソメリックまたはメタリックに色が一致する混色計算を行う。さらに，このシステムを用いて色料の定量混合色軌跡の計算やメタメリズムの評価などの計算をすることもできる。

4. 測 定 例

(1) 307形の再現性

表1は，307形プリンタシステムを用い，青色フィルタの分光透過率を5回連続測定し，その結果をプリントアウトしたものである。**表2**の各行の左側は波長，右側は分光透過率を示す。表に見られるように，測光値の再現性は全域にわたって約±0.02%以内であり，すぐれた再現性を示している。

I 回		II 回		III 回		IV 回		V 回	
波長	分光透過率	波長	分光透過率	波長	分光透過率	波長	分光透過率	波長	分光透過率
380	062.30	380	062.29	380	062.31	380	062.32	380	062.30
390	068.54	390	068.53	390	068.57	390	068.57	390	068.51
400	072.90	400	072.88	400	072.89	400	072.93	400	072.88
410	076.03	410	076.04	410	076.03	410	076.02	410	076.03
420	078.32	420	078.33	420	078.32	420	078.32	420	078.31
430	080.05	430	080.05	430	080.01	430	080.03	430	080.04
440	081.39	440	081.35	440	081.35	440	081.37	440	081.39
450	082.42	450	082.40	450	082.38	450	082.38	450	082.40
460	083.02	460	083.00	460	083.00	460	083.00	460	083.01
470	083.18	470	082.13	470	083.15	470	083.14	470	083.17
480	082.75	480	081.70	480	082.71	480	082.72	480	082.72
490	081.63	490	089.59	490	081.60	490	081.59	490	081.61
500	079.51	500	076.48	500	079.46	400	079.44	500	079.49
510	076.23	510	071.20	510	076.21	510	076.19	510	076.22
520	071.62	520	075.57	520	071.60	520	071.59	520	071.59
530	065.89	530	069.85	530	065.90	530	065.87	530	065.85
540	059.23	540	051.23	540	059.25	540	059.25	540	059.21
550	051.96	550	054.96	550	051.95	550	051.97	550	051.94
560	044.24	560	047.27	560	044.24	560	044.26	560	044.25
570	037.13	570	030.13	570	037.09	570	037.11	570	037.13
580	030.22	580	034.22	580	030.16	580	030.17	580	030.20
590	024.48	590	029.50	590	024.46	590	024.44	590	024.50
600	019.35	600	015.35	600	019.32	500	019.31	600	019.36
610	015.03	610	011.04	610	015.05	610	015.05	610	015.05
620	011.75	620	019.76	620	011.79	620	011.78	620	011.77
630	009.07	630	006.09	630	009.11	630	009.10	630	009.08
640	006.97	640	005.98	640	007.00	640	006.99	640	006.97
650	005.40	650	004.43	650	005.43	650	005.43	650	005.42
660	004.26	660	003.28	660	004.28	660	004.28	660	004.27
670	003.36	670	002.38	670	003.37	670	003.37	670	003.37
680	002.74	680	002.75	680	002.75	680	002.75	680	002.75
690	002.28	690	001.29	690	002.29	690	002.30	690	002.29
700	001.96	700	001.96	700	001.96	600	001.97	700	001.97
710	001.69	710	001.69	710	001.69	710	001.71	710	001.69
720	001.51	720	001.52	720	001.51	720	001.52	720	001.52
730	001.42	730	001.42	730	001.42	730	001.43	730	001.42
740	001.41	740	001.41	740	001.40	740	001.41	740	001.41
750	001.42	750	001.40	750	001.41	750	001.43	750	001.42
760	001.49	760	001.46	760	001.47	760	001.49	760	001.48
770	001.64	770	001.60	770	001.62	770	001.63	770	001.63
780	001.88	780	001.84	780	001.84	780	001.87	780	001.85

表1　青色フィルタの分光透過率5回連続測定の再現性

(2) 鏡面反射の影響と測色計算値

図5は307形電卓システムを用い，光沢ある試料を測定した例である。試料はBritish Ceramic Tile Councilが作成したCeramic Colour Standard（色タイル標準板）で高光沢（60度鏡面光沢度 80～90）のものを用いた。

図中の(O－d)は光沢トラップを置き，正反射光を除いた拡散反射光を測定した結果，(O－D)は光沢トラップの代りに白色板を置き，正反射光を含めて測定した結果である。両者の差の約4％は，タイル面の屈折率から計算したフレネル係数とほぼ一致する。図の右側は電卓システムでプリントアウトしたもので，上から380～770nm（10nm間隔）の分光反射率，三刺激値XYZ，色度座標xyを示す。

試料Bのように反射率の低いものは，鏡面反射成分の除去による影響が大きいことがわかる。

(3) 記録紙上でのレンヂ拡大

図6は307形で反射率の低い試料を拡大して記録した例である。試料は光沢ある塗料見本2種で，かなり濃色のものである。図から見られるように試料反射率は波長の全域にわたって約5％以下で，その起伏の様相が明らかでないが，X－Yレコーダの Y軸の測定レンジを切換えて，5倍あるいは10倍で記録すると，分光分布の形が明らかとなる。307形ではこのように記録計の測定レンジの多段切換えを用いて，任意の拡大率で分光分布を記録することができる。

(4) 反射率の直接比記録

(2)で用いたCeramic Colour Standerdの1枚を4分割し，各部をA，B，C，Dとして307形で分光反射率分布を測定したところ，**図7**の下段に示すとおりであった。両者の反射率の差が明かでないので，DIRECT RATIO Mode にて反射率直接比の測定を行った。すなわち，307形の標準面開口に試料A，試料面開口に試料B，C，Dを置いて両者の反射率差の反射率に対する比△R／Rを測定したものが**図7**の上段である。このようにして1枚のタイル板の各部の微細な分光反射率の違いを明かにすることが

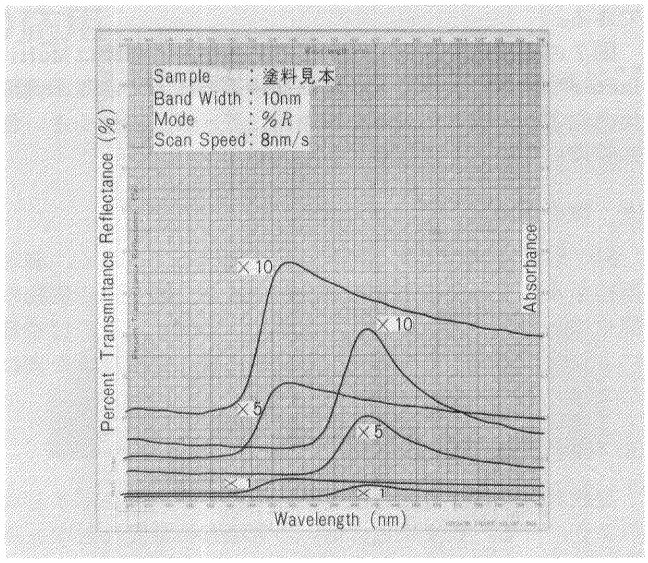


図6　反射率の低い濃色試料のレンジ拡大

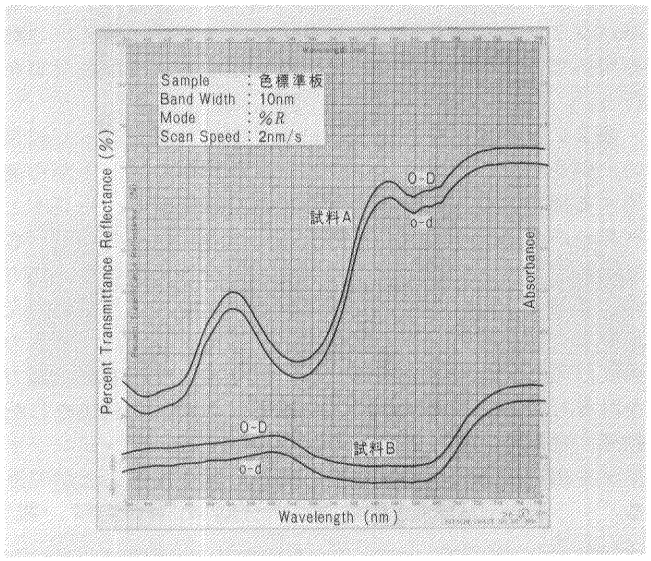


図7　反射率直接比の測定

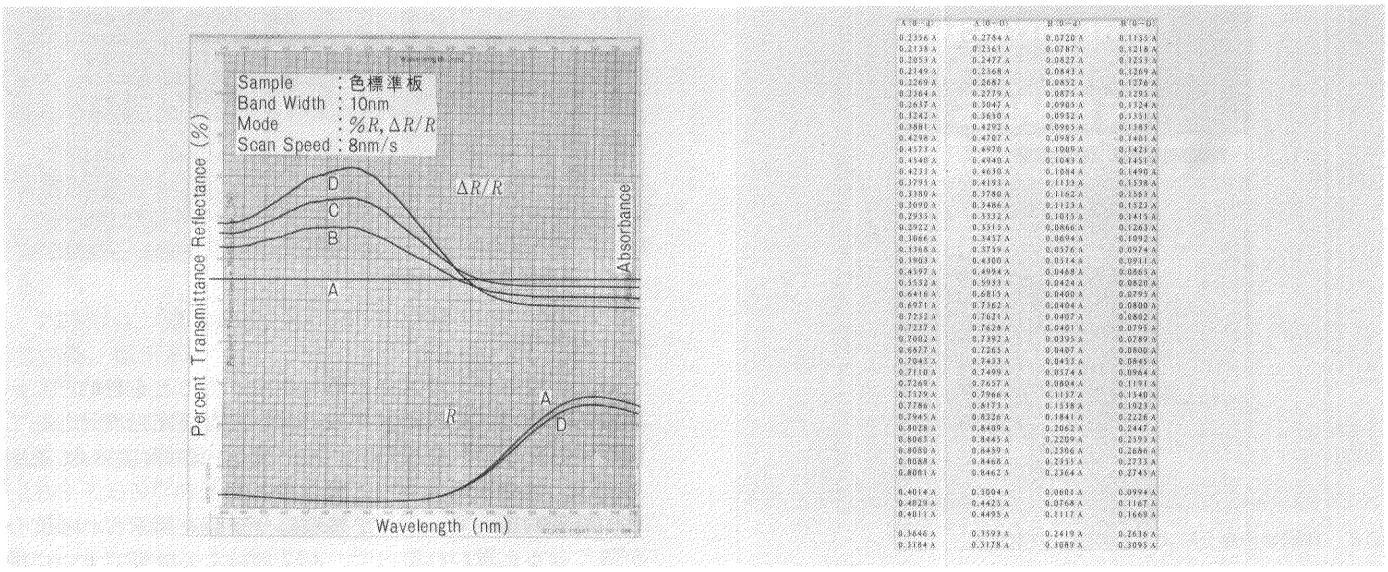


図5　307形電卓システムによる光沢ある試料（A，B）の測定例

できる。

図7の直接比の拡大率は×1であるが，この率はMulti factorつまみによって連続的に10倍まで拡大できる。直接比の測定は，標準色見本を標準側に置けば，差の小さい色の管理に用いるとき極めて有効である。

(5) 微小面測定

307形は特別なアタッチメントを用いることなく，測定面積を4×5mmに縮小することができる。**図8**は印刷物の部分による色の違いを測定した例で，印刷インキの付着量により分光反射率分布が平行移動的に変化する様子を表わしている。

(6) 混色計算への応用

混色計算を行う方法は種々あるが，その一例を示すと次のようになる。先ず染色に用いる未染布の分光反射率を測定し，次に各原色につき数濃度段階で染色したものを測定する。この未染布および各原色の濃度段階試料のデータを紙パンチテープまたはコンピュータのメモリに蓄え，これを用いて与えられた色見本と色が一致するよう混色計算を行う。

表2にメタメリックマッチにより混色計算を行った結果の一例を示す。表にタイプアウトされたものは，上から使用する原色のコード番号と計算された染料濃度，色見本と計算された原色組合せの三刺激値，繰返し計算の回数，C光源およびA光源の下での色見本と混合色との色差，処方修正する場合のコレクションファクタ2種，色見本の分光反射率と混合色の分光反射率との差である。これは原色の濃度段階試料のデータを用いて，色見本に対する一次処方を計算したものであるが，この処方により一次試染をした結果，色見本と不一致であった場合は，コレクションファクタを用いて比較的簡単に処方修正計算を行うことができる。

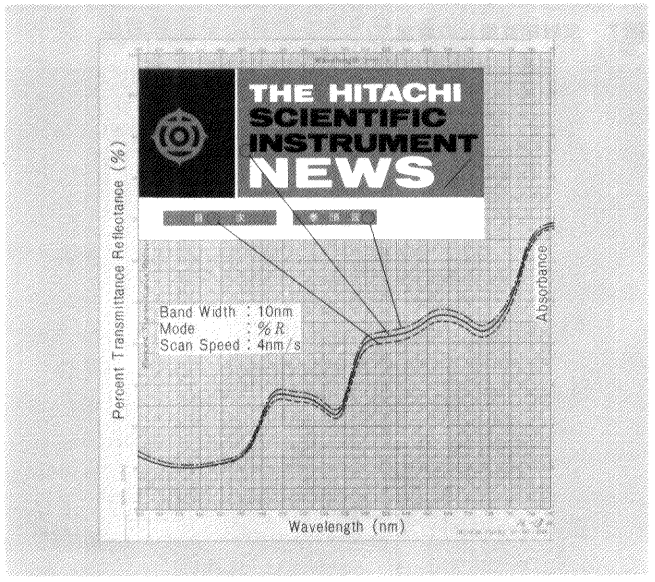


図8 印刷物の部分による色の違いの測定例

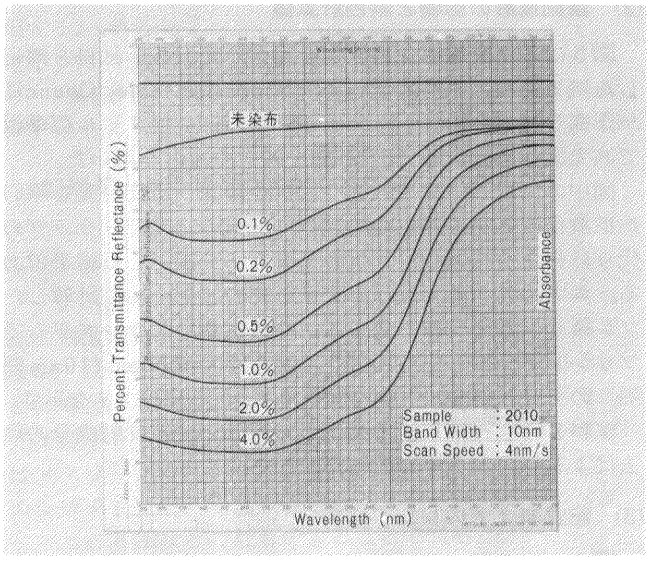


図9 原色濃度段階の試料

** HITACHI COLOR MATCHING **

DATE 71' 12/22
SAMPLE NO.5

DYE	CONC.	SAMPLE	TRIAL
3100=	7.994	X=0.3061	0.3062
3200=	1.071	Y=0.3135	0.3135
3300=	0.970	Z=0.3753	0.3753

LOOP= 2

DE(C)=0.00 DE(A)=0.01

DC1/DFX= 2.9769	DC1/DFY=−1.4113	DC1/DFZ=−0.5802
DC2/DFX=−6.0402	DC2/DFY= 5.7033	DC2/DFZ= 0.7944
DC3/DFX= 3.0284	DC3/DFY=−4.5467	DC3/DFZ= 1.9088
DFX/DC1= 0.8247	DFY/DC1= 0.3033	DFZ/DC1= 0.1244
DFX/DC2= 0.7927	DFY/DC2= 0.4232	DFZ/DC2= 0.0648
DFX/DC3= 0.5797	DFY/DC3= 0.5267	DFZ/DC3= 0.4808

380	0.240	−0.004	590	0.313	−0.000
390	0.240	−0.004	600	0.311	−0.001
400	0.240	−0.004	610	0.310	−0.000
410	0.307	0.000	620	0.308	0.000
420	0.320	−0.000	630	0.306	0.000
430	0.320	−0.000	640	0.304	0.000
440	0.320	0.000	650	0.302	0.000
450	0.319	0.000	660	0.300	0.000
460	0.318	−0.000	670	0.298	0.000
470	0.317	−0.000	680	0.296	0.000
480	0.316	0.000	690	0.294	0.000
490	0.315	0.000	700	0.292	0.000
500	0.315	0.000	710	0.290	0.000
510	0.315	−0.001	720	0.288	−0.000
520	0.315	−0.001	730	0.286	−0.000
530	0.315	−0.000	740	0.285	0.000
540	0.315	0.000	750	0.284	0.000
550	0.315	0.001	760	0.282	−0.000
560	0.315	0.001	770	0.282	−0.000
570	0.314	−0.000	780	0.282	−0.000
580	0.314	0.000			

表2 混色計算結果の一例

5. おわりに

以上，反射および透過の色を測定することを目的とし，測定再現性がすぐれデータ処理が容易な分光光度計として開発された307形について，その構造・性能について説明し，二三の測定例について報告した。

色の数量的扱いや，データ処理は今後益々要求される度合が強くなると思われるので，307形はこの分野で大いに役立つものと期待される。

U.D.C. 535.243.25.087.9:543.422.4/.6

239形 日立ディジタル分光光度計の応用

高畑藤也* 鵜田俊吾* 森谷一夫* 横瀬泰三**

239形日立ディジタル分光光度計(以下「239形」という)は，濃度直読のディジタル表示，自動化試料系，自動ゼロ合せ（AUTO ZERO）の機能をもつ高性能ディジタル分光光度計である。

1. 239形の特長

(1) 測光値がディジタル表示され濃度直読である。

測定値は4ケタのディジタル表示であるから，測定値の読取りが容易になるとともに，個人差や読取り誤差のない正確なデータが得られる。また，吸光度（ABS.）を係数倍することにより，濃度値が表示される。一般に物質の濃度と吸光度は直線関係を示すので，濃度スケールから直ちに未知試料濃度が求められる。

(2) 試料系の自動操作ができる。

239形は従来の角形セルとともに，自動フローセルを備えている。ボタンを押すだけで試料が自動的に排出——洗浄——吸入され測定できるから，いちいち吸収セルに試料液を移す手間が省ける。

(3) 自動ゼロ合せができる。

従来の分光光度計は「ゼロ合せつまみ」で吸光度ゼロを調整しなければならなかったが，239形はセルにBLANKを入れ，AUTO ZEROの押しボタンを押すと自動的に吸光度のゼロ合せができる。また，濃度スケールでも自動的ゼロ合せができる。

(4) 高濃度試料が精度よく測定できる。

ABS.0－0.1フルスケール，%T 10倍拡大ができるので，希薄試料から，高濃度試料まで精度よく測定できる。検量線，活性曲線が曲線を描く試料でも，検量線曲り補正器（特別付属装置）を接続すれば直線に補正できるので，測定範囲が拡張できる。

2. 239形の機能および構造

239形は**図1**(a)(b)に示すように，フローセル形と，角セル形の2機種がある。

239形の光学系は，グレーティング，リトロー形分光方式を採用している。**図2**に239形の光学系統図を示す。光学系は左右対称構造になっているので，各種ユニットを交換して取付けるのに便利である。

グレーティングは当社製で，ブレーズ波長200nm，格子定数1/1440mmを使用している。測定波長範囲は195nm～900nmと広域であり，スリットは0.005～3mmの連続可変である。分解能は全波長域0.2nmの高分解能で測定できる。

239形は，濃度直読，AUTO ZEROなどの機能をもっている。電気系のブロックダイヤグラムは，**図3**に示すとおりである。

%T信号を対数変換器により対数変換して，ABS表示とし，濃度変換回路を通してCONCの信号とする。%T，ABS.CONCの値は，ディジタル表示（4ケタ）される。

図4に自動化試料系（239形フローセル形）を模式的に

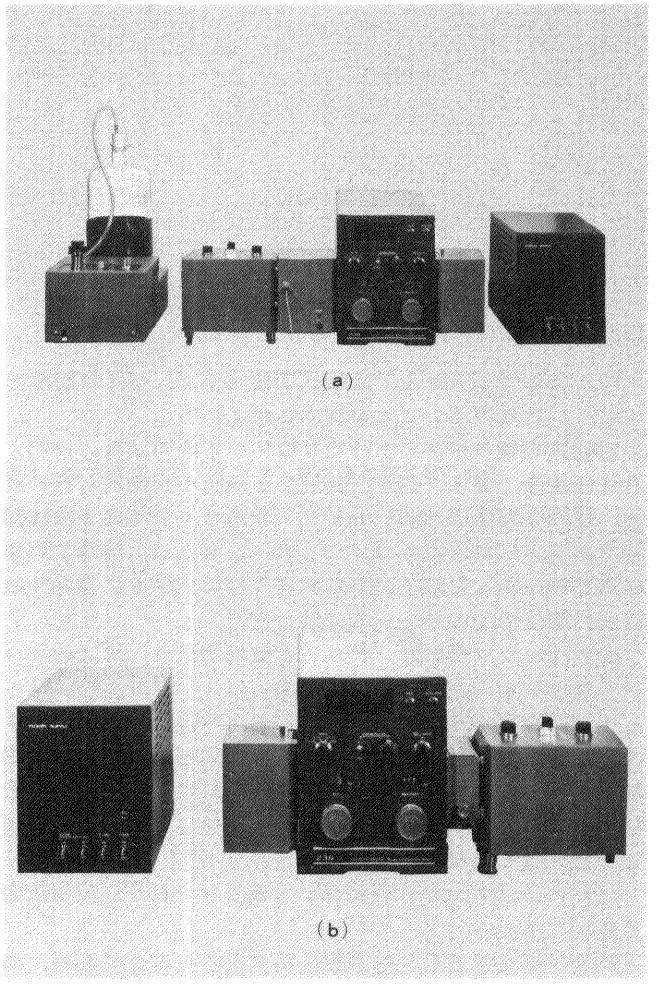


図1 239形外観 (a) フローセル形 (b) 角セル形

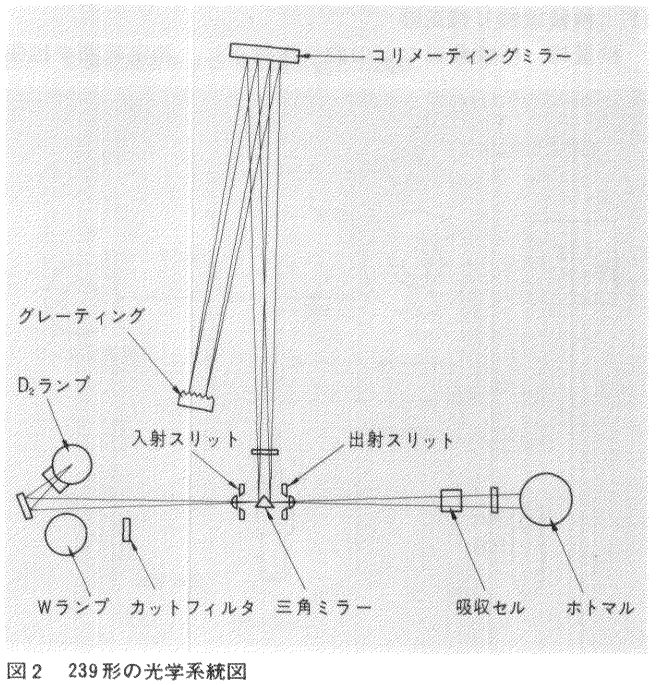


図2 239形の光学系統図

* 日立製作所 那珂工場光装部
** 日立製作所 那珂工場 応用技術部

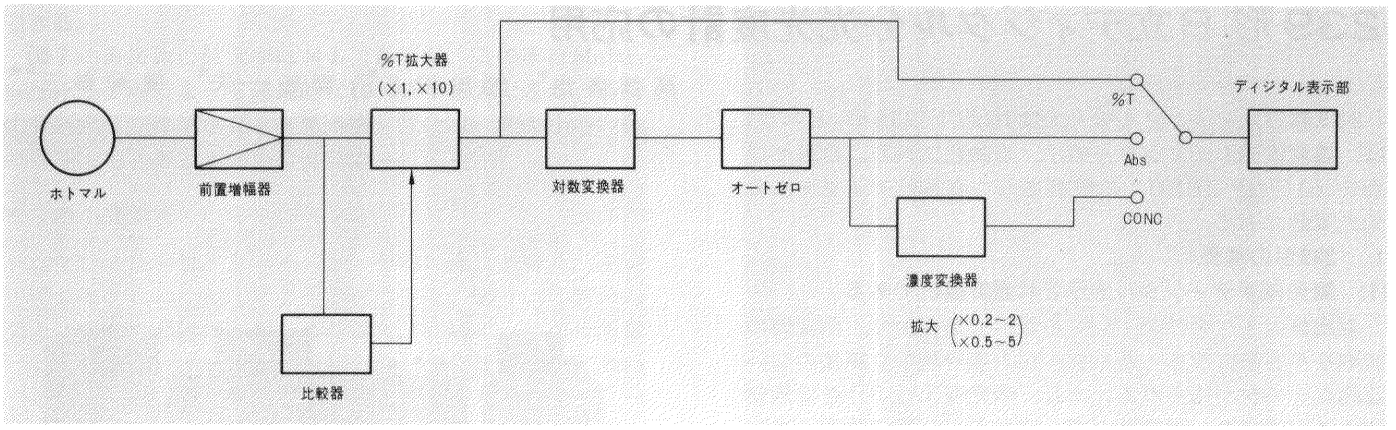


図3　電気系ブロックダイヤグラム

示す。特殊フローセル，回転式切換バルブ，バルブ駆動モーター，排液用ポンプより構成されている。

回転式切換バルブによってフローセル内の試料の排出，共洗い洗浄，吸入，静止，測定の5段階が自動的に行われる。試料必要量は，約1.5mlで，測定サイクルは1検体10秒である。試料によるコンタミネーションは，洗浄工程を経るため，約1％以下ときわめて少ない。**図5**に自動化試料系の機能の順序を図式的に示した。

排液用ポンプ部には，アラーム機構が付き，排液のオーバーフローを防止している。

血清ＬＤＨ（乳酸脱水素酵素）のように活性値が増加すると吸光度が減少する試料や，退色反応のように試薬の添加量が増加すると吸光度が減少する試料は，ＩＮＶＥＲＳＥ切換えによって，活性値または濃度増量に対して吸光度増加の自然な形にすることができる。

試料室には恒温セルホルダが内蔵されており，恒温状態で測定できる。

特別付属装置としては下記に示すものを備えており，測定を便利にし，機能の向上を図っている。

(1)　検量線曲り補正器

検量線，活性曲線などの曲りを補正し，測定範囲を拡張する。

(2)　J301形 ディジタルレコーダ

測定値（4ケタディジタル表示）をそのままプリントアウトする。

(3)　J123形 サンプルカウンタ

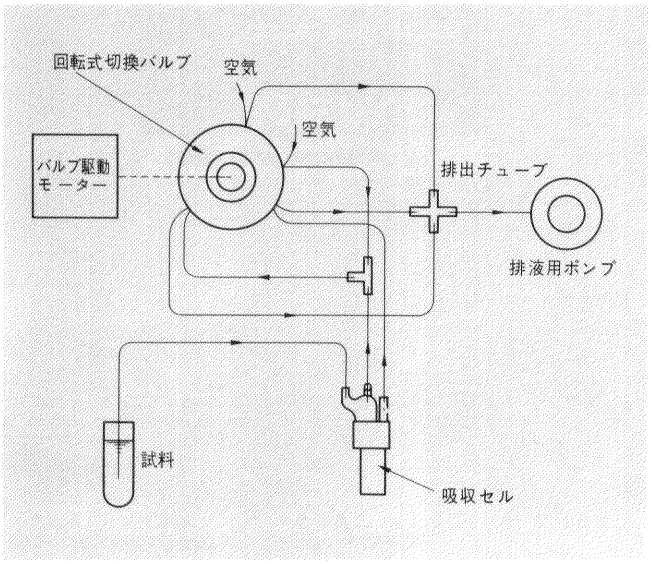


図4　自動化試料系（239形のフローセル形）

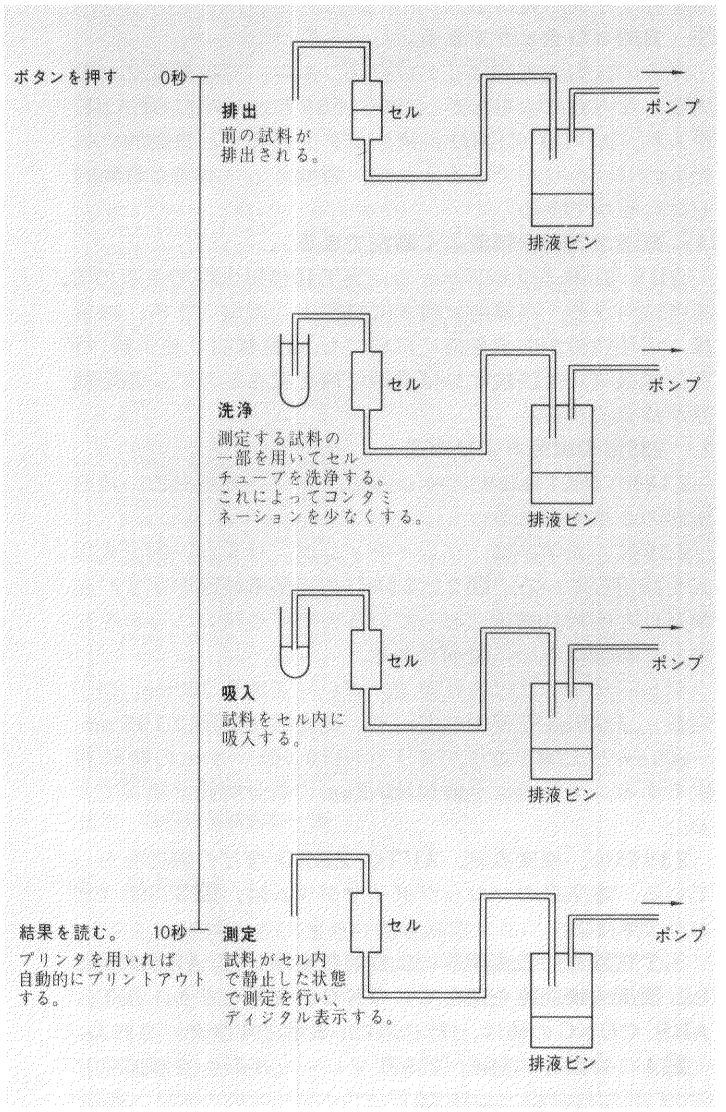


図5　試料系の機能

J301形 ディジタルレコーダと接続して，000～999までの3ケタのサンプルナンバーをカウントし印字する。

(4) 056形 卓上記録計

測定値のアナログ記録に用いる。

(5) その他139形 分光光度計の付属装置はすべて装着できるようになっている。

3. 239形の応用例

3.1 濃度直読による測定

239形の最大の特長の1つに濃度直読がある。従来，吸光分析法は標準試料濃度を調製してこれに対する各吸光度を測定し，濃度一吸光度の関係をグラフ用紙に描いて置き，この検量線から未知試料の濃度を求めていた。

しかし，239形は濃度直読スケール（CONCスケール）があるので，直ちに濃度をディジタル表示できる。すなわち，ABS.信号に電気的に係数を掛けてABS値を任意のディジタル表示値に設定できるので，あらかじめABS値と濃度の関係がわかっていれば，ディジタル表示値に置き換えることができる。

図6に$KMnO_4$aq.を用いてABSおよびCONCスケールの関係を示した。濃度に対する吸光度値は，例えば，65mg/lに対してABS 1000を示している。そこで，CONCスケールに切換え，SCALE EXPANSION（以下「S値」という）を×0.5または×0.2にして，CONCENTRATION値（以下「C値」という）つまみを調整してディジタル表示値が 0650 になるようにセットすればよい。

このABS.CONCスケールの間には一定の関係があり，濃度をW，その吸光度Aとすれば，

$$W = A \cdot (\times 0.5) \cdot C_1 \quad \cdots\cdots (1)$$

または

$$W = A \cdot (\times 0.2) \cdot C_2 \quad \cdots\cdots (1)'$$

の関係がある。したがって，標準物質の濃度と吸光度の値がわかっていれば，S値とC値は定まる。実際にはC値を設定するには，従来の検量線作成と同様に標準試料を作成し，濃度とディジタル表示値をC値つまみで合せる。このC値は，同物質，同波長では，長期間にわたり変らない。また，**図7**にC目盛値とディジタル表示値との関係を示した。これから，$kMnO_4$aq，26mg/lはABS.0.4（λ=525 nm）であるから，

$$0260 = 0400 \cdot (\times 0.5) \cdot C_1 \quad \cdots\cdots (2)$$

$$C_1 = 1.3$$

となる。また，×0.2を使用する場合は，C=3.25である。

このように検量線から逆算する手間が省け，試料濃度が直ちに求められる。また，C=10，S=×0.5とすれば，ABS.値を5倍拡大できることになる。

3.2 As元素の測定

近時，環境整備の観点から，有害元素の測定が問題となっている。

そこで，近赤外域に吸収ピークをもつヒ素元素を用いて定量性を検討した結果を示す。排水中のヒ素を水酸化第二鉄の沈澱に吸着させて濃縮し，酸性溶液中で亜鉛で還元し，そのとき発生するヒ化水素をヨード液に吸収させてモリブデン溶液を加え生ずる青色錯体の吸光度を測定した。吸収ピークは840nmにある。その吸収スペクトルを**図8**に，ま

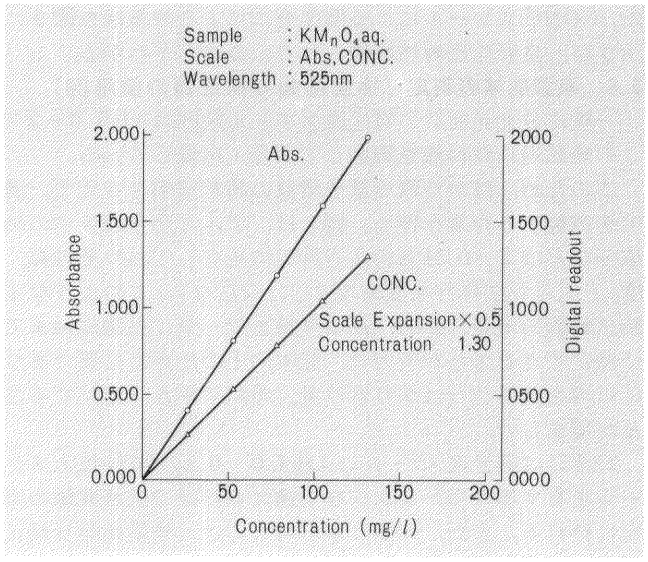


図6 吸光度およびディジタル表示値と濃度との関係

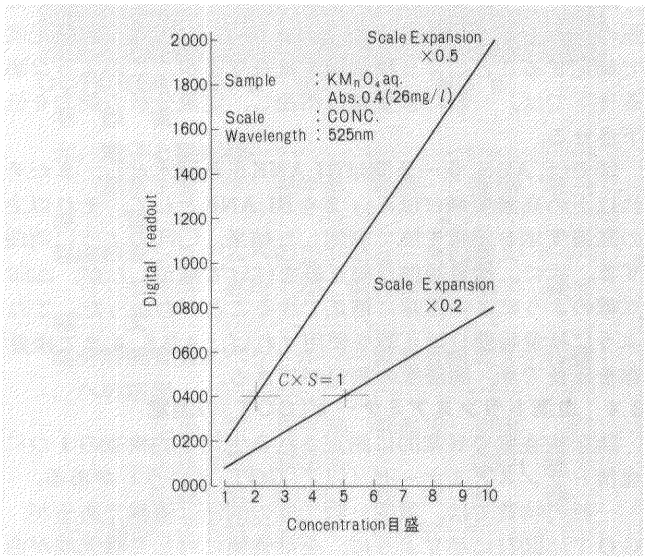


図7 C値目盛とディジタル表示値との関係

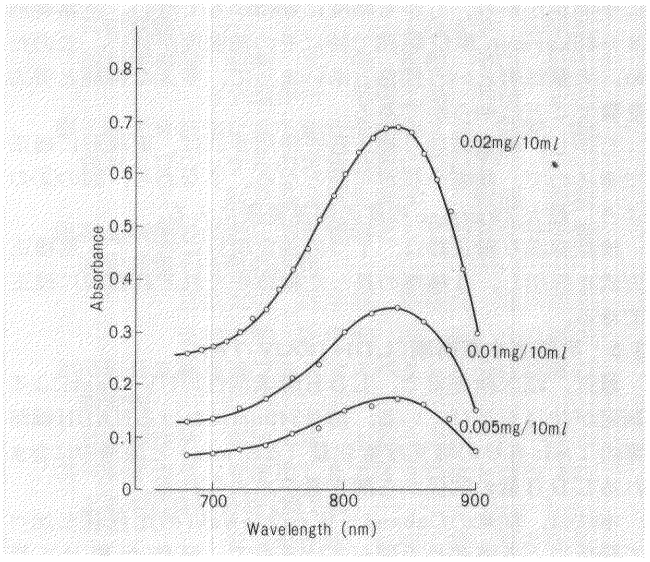


図8 ヒ素の吸収スペクトル

た，CONCスケールによる濃度直読による検量線を**図9**に示すが，良好な直線性が得られていることがわかる。

3.3 高濃度域の測定（検量線曲り補正器の使用例）

一般に分光光度計の吸光度スチール範囲はABS.0－2で，この範囲内に試料液を調製して測定・定量している。

このため，はかり取り量や溶液の希釈倍率を変えて，濃度を調製する作業を伴う。例えば，アルミ合金地金中のMn成分などは1～0.01%の広い許容値を有しておりその都度，上記の化学操作を変えなくてはならない。このような変動試料群の定量の場合，高濃度域まで一気に低濃度域までに測定できることが省力化，能率向上のために必要であり，前処理を簡略化（はかり取り量，希釈倍率を一定）することが望ましい。

239形は吸光度スケールにABS.0－0.1の20倍拡大スケールを有するから，レンジを切換えるだけで低濃度域の測定に移れる。また，高濃度域に対しては，検量線曲り補正器により約ABS.0－4まで拡張できる。

図10に過マンガン酸カリウム水溶液を用いて検量線の拡張の一例を示す。ABS.2以上の試料に対しては，差吸光度で測定することにより検量線を延長するが，このような悪条件下では，一般に検量線は湾曲し，定量分析の能力を低下させる。

図では，ABS.0－2間はBLANKを蒸留水とし，またそれ以上の高濃度域にはA_{BS} 2をBLANKとして，それ以上の高濃度域を差吸光度で測定した結果，○印のように湾曲する。次に，検量線曲り補正器を付けて補正したが，△印点線のようによい直線に補正できることがわかった。このように検量線曲り補正器を使用すれば，ABS.4まで検量線を延長でき，高濃度の測定ができる。

3.4 血清トランスアミナーゼ(GOT)の測定

臨床検査室で日常的に測定される生化学的検査の1つに血清トランスアミナーゼ（以下「GOT」という）がある。

一般の物質では，濃度－吸光度の関係は直線であるが，GOTは**図11**に示すように，全活性値に対して吸光度が曲率を描いている。このため，活性曲線から活性値を求めるのに手間がかかり，しかも精度に期待がもてない。正常範囲8～40karmen単位範囲で特にその湾曲度が強い。このため，大量試料という性格とあいまって，多大な神経と労力を費すことは明らかである。

しかし，検量線曲り補正器を併用すれば，直線形に補正できるので，精密分析が可能となる。すなわち，図の②のように最大2karmen程度の誤差範囲に入る。

検量線曲り補正器は，1つの測定項目に対して5点補正方式を採用し，5種類の異った検体をそれぞれ個別に補正できる。

3.5 乳酸脱水素酵素(LDH)のUV-Test

最近，臨床検査室で，LDH酵素活性のUV-Testによる測定が注目を浴びている。波長340nmにおけるNADH補酵素の1 min当りの吸光度変化量（ΔE/min）と血清中に含まれるLDH量の関係から酵素量が求められる。

本法は，従来のCabaud－Wro'blewskiの比色法と比べて発色による誤差や手間が省けるので，操作が極めて簡

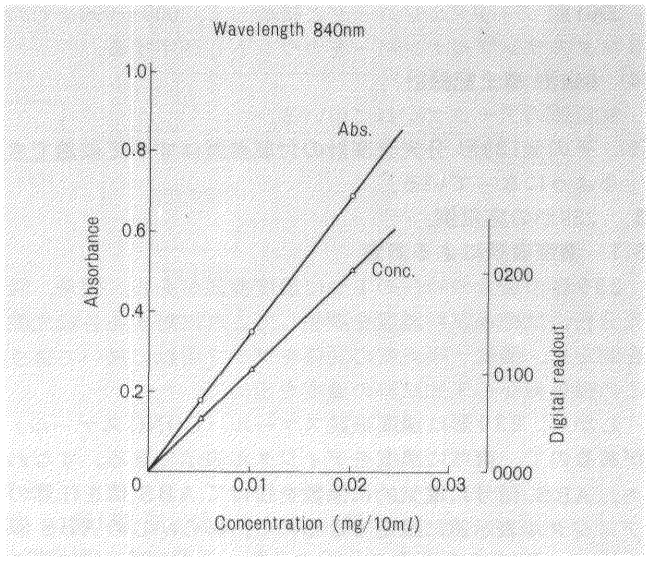


図9 ヒ素濃度と吸光度の関係

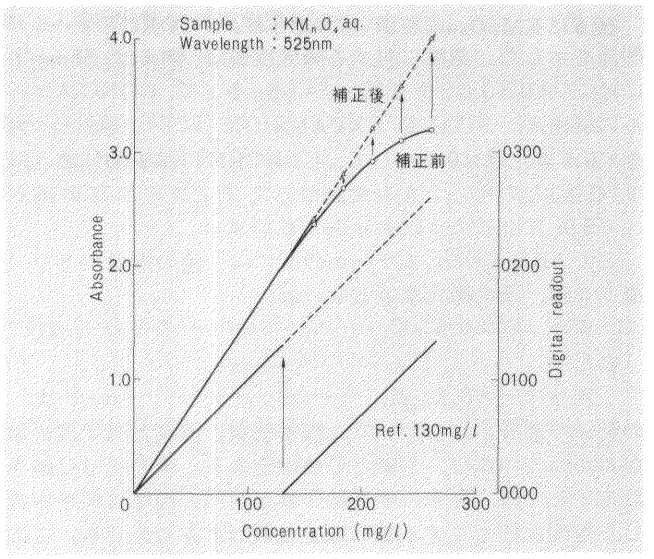


図10 過マンガン酸カリウムによる検量線の拡張（検量線曲り補正器の使用例）

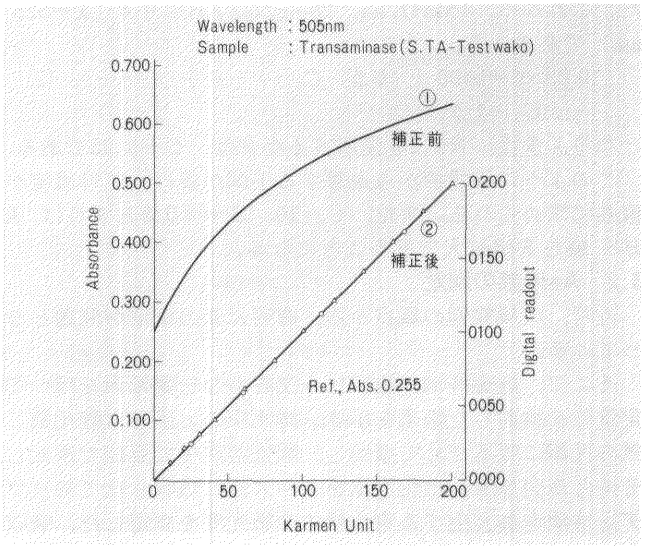


図11 血清トランスアミナーゼ(GOT)の活性値と吸光度，補正値の関係

単で，かつ濃度の直線範囲が広いという利点もある。

UV-Testはその名の示すとおり，紫外域340nmの波長で測定するので，可視専用光度計では不十分である。239形は波長範囲が195～900nmであるから，光源切換レバーの操作だけで直ちに測定ができる。

基質液中に血清を加え混和し，素早く押しボタンスイッチを押し試料を吸入させると，**図12**に示すように記録される。すなわち，時間の変化とともに吸光度は減少することがわかる。

次に，239形には符号変換機構（以下「INVERSE」という）があるので，**図13**に測定した場合を示す。時間とともに減少する吸光度を増加に変えて記録することができる。このようにすれば，酵素量の増加に対して吸光度変化量を正とできるから便利である。

また，**図14**には酵素量とΔE/minの関係を示した。よい直線性が得られている。

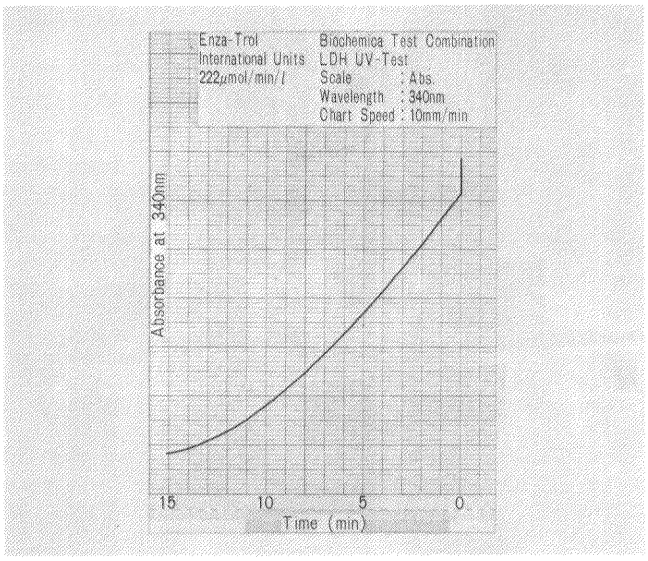


図12 NADH-LDH酵素活性の関係

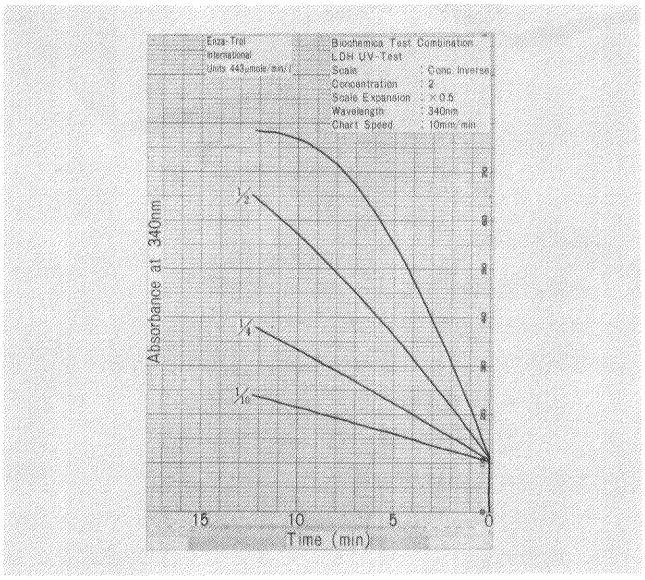


図13 NADH-LDH酵素活性の関係（INVERSE使用）

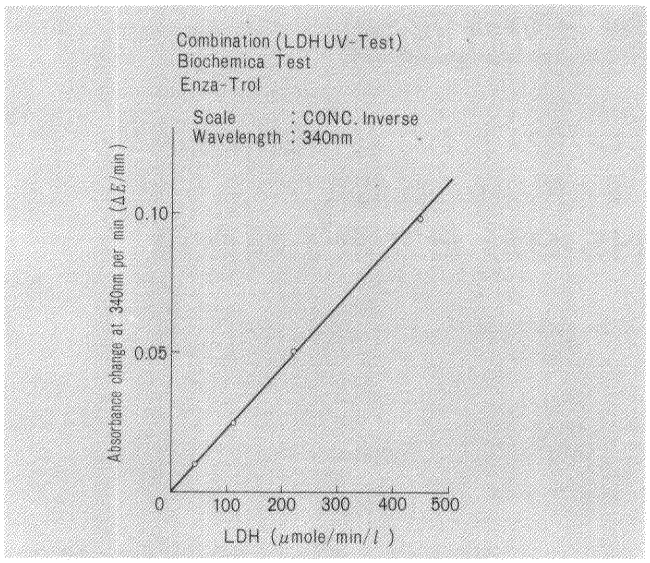


図14 NADH-LDH酵素活性の関係

次　号　予　告

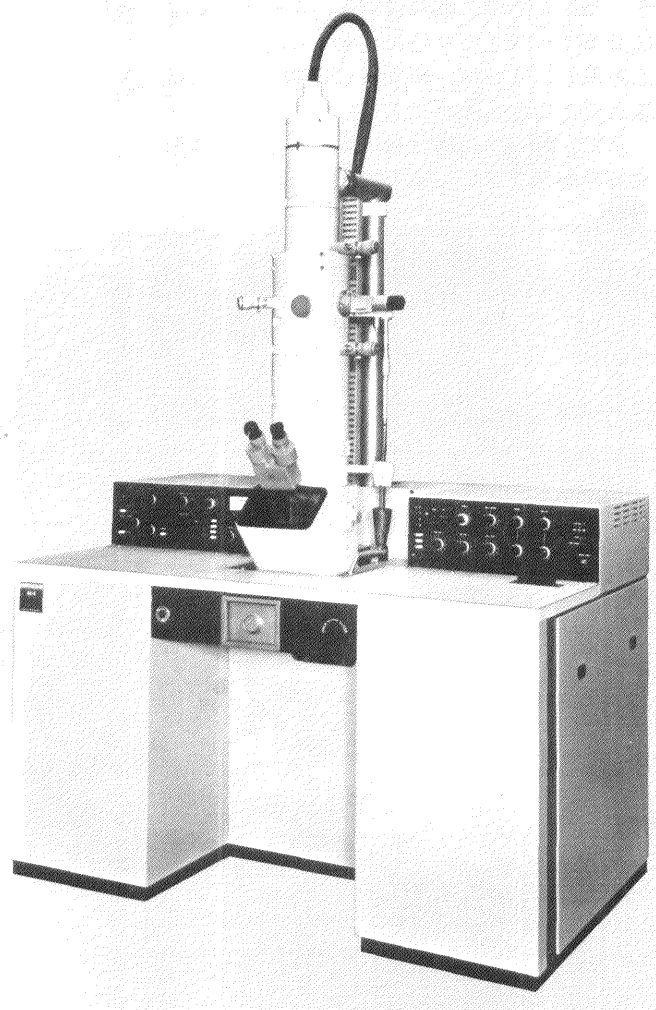
OCTOBER 1972 VOL. 15 NO. 6

新製品紹介

コンパクトサイズ，経済価格で高級機なみの性能をもつ
HS-9形 日立電子顕微鏡

このたび，日立では，新たにHS-9形 日立電子顕微鏡を完成し，去る8月21日より京都において行われた第4回国際組織細胞化学会議展示会に出品し，好評を博しました。

HS-9形は，従来のHS-8形の性能を大幅に向上させた装置で，分解能 4.5Å保証，加速電圧 75kV，全自動の排気系とカメラを備え，高級機なみの性能をもっています。



■特　長

1. 分解能 4.5Å(格子像)，6Å(点間隔)を保証します。
2. 加速電圧は，中形電子顕微鏡では最高の75kVを印加でき，透過能，明るさ，分解能に威力を発揮します。
3. 倍率，視野選択，スキャン，回折など，必要なモードがワンタッチで選べます。
4. カメラ室内蔵露出計により適正露出が与えられ，またフィルムナンバーが記入されます。
5. 維持費が少なく，手数がかかりません。全回路とも，信頼性の高いソリッドステート化により，安定で長寿命です。
6. 試料は，サイドエントリー方式で，試料の交換，試料の傾斜が容易に行えます。

■機　能

1. 調整容易な照射系

全電磁式調整システムを採用し，手元で完全な軸合せができます。

2. 能率的なズーム方式

自動的に，焦点を合せたまま全レンジにわたって倍率を変えることができます。また，イメージワブラ装置ですばやく焦点合せができます。

3. 広い観察窓

全体の視野を的確につかめ，数人での同時観察も可能です。

4. 自動露出計

シャッタに連動した自動送り機構により二重露出が防げます。

また，撮影フィルムにはフィルムナンバーが自動的に記録されます。

5. 効率の良い排気系

油回転ポンプと油拡散ポンプおよびバッファタンクにより高真空が得られます。また，試料室，カメラ室およびフィルム乾燥室の予備排気用に別にもう1台の油回転ポンプが備っています。

6. 万全な各種保護装置

断水，停電，試料交換機構・排気系・カメラ室の誤操作，真空低下，過負荷などに対する安全・保護装置が細かくゆきとどいています。

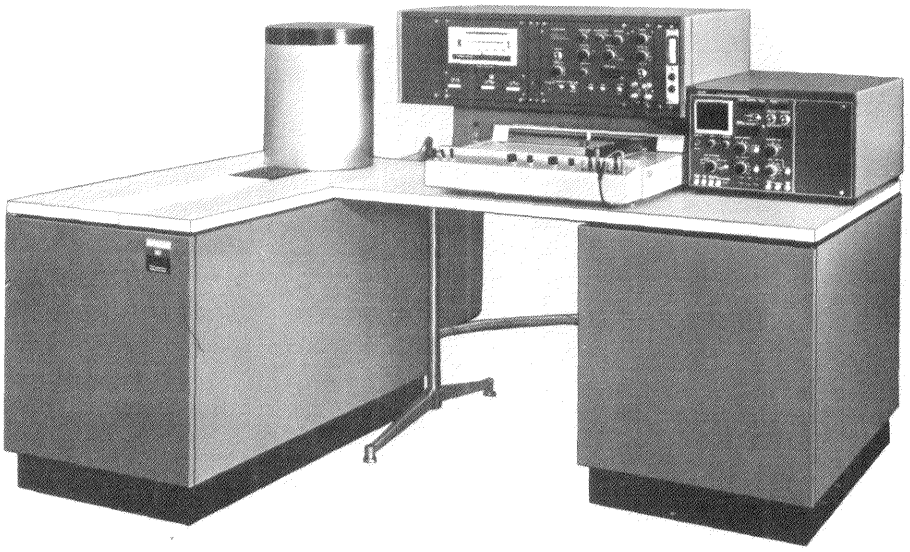
高分解能・高感度
データ処理が容易にできる

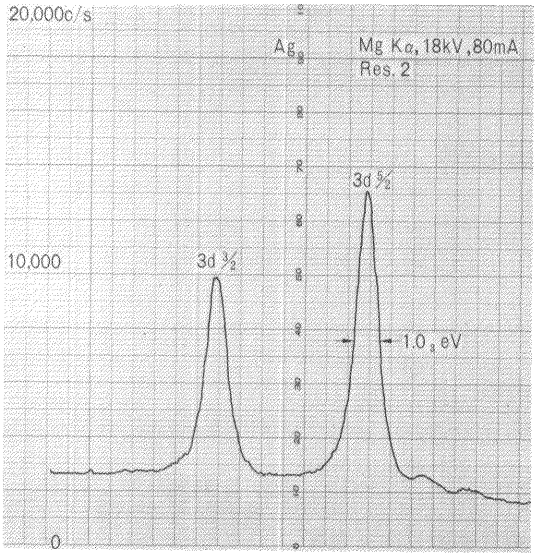
E-507形 日立光電子分析装置

このたび日立が新たに開発したE-507形日立光電子分析装置は，最近注目を浴びている新しい分析技術，"ESCA"のための最新の分析装置で，物質表面の元素の同定はもとより，原子の電子エネルギー準位構造，あるいは化学結合の状態を非破壊的に，高精度で分析することができます。

ESCAは，高真空中の試料に特性X線を照射し，光電効果により試料表面から放出される光電子のエネルギーを精密に分析して，その電子の束縛エネルギーを正確に知る技術で，特にエネルギー準位のケミカルシフトの測定は，化学的構造を決める有力な手段として期待されています。

E-507形は，日立独自の高分解能，高感度の同軸円筒形静電アナライザを光電子分析器として採用し，強力なAl，およびMgX線源，10^{-7} Torr以下の清浄な真空系，試料の自動導入システム，高精度のディジタル電圧走査・計数コントロールなどから構成されています。また，505形 日立マルチチャンネル分析装置と組合せて，長時間の繰返し走査と，データの積算，データ処理が可能で，より高精度の測定結果を得ることができます。





E-507形 日立光電子分析装置によるAg試料の3dダブレットスペクトル測定結果
分解能：1.0 eV　感度：13,000cps

■用　途

物質，ことに固体の物理，化学的構造の研究，金属表面の酸化，塩化状態の分析，半導体，触媒の表面の状態分析，その他，一般に，無機，有機金属，有機化合物のケミカルシフトの測定。

■特　長

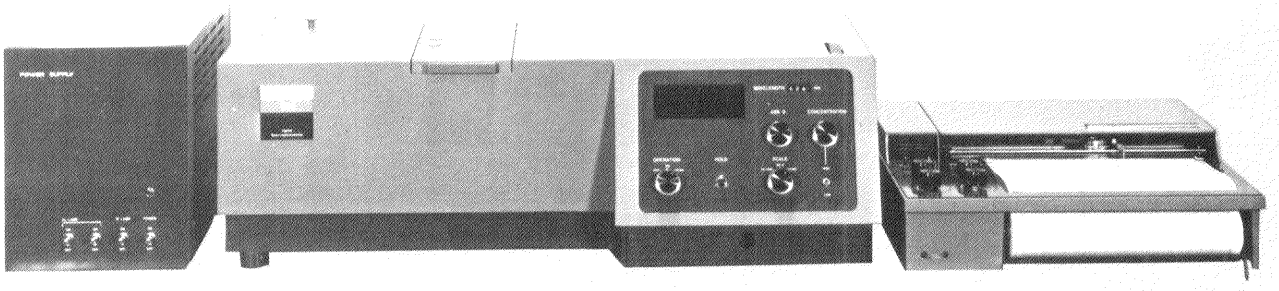
1. 高感度，低バックグラウンドの同軸円筒形エネルギーアナライザを採用しています。
2. 試料処理・照射室は，簡単で，付属装置の装着し易い構造をもっています。
3. 高精度で，任意エネルギー領域の能率的なディジタル走査方式を採用しています。
4. 低価格の505形 日立マルチチャネル分析装置により，電子計算機に代るコントロールとデータ処理が可能です。

■性　能

エネルギー分解能	1eV以下（Au^{4f}に対し）
分析感度	10^4cps以下（Au^{4f} 1eVに対し）
再現性	0.03eV
精度	0.05eV

195～900nmの広い波長域
濃度をディジタルで直読できる

624形 日立ダブルビームディジタル分光光度計



このたび、日立が新たに開発しました624形は、195～900nmのこの種の分光光度計としては最大の波長域をもち、濃度をディジタルで直読できる高性能の分光光度計です。アナログおよびディジタルの出力端子を備えていますので、ディジタルレコーダを接続すれば直ちに濃度をプリントアウトでき、また、記録計を接続すれば、完全な自記分光光度計として、高分解能のスペクトルが得られます。

■特　長

1.　広い範囲の濃度係数

濃度は吸光度に一定の係数をかけて得られます。係数は0.1から10まで連続で得られますから、あらゆる場合に対応できます。

2.　5段切替のスペクトル幅

最小0.25nmによる高分解能のスペクトル測定および最大4nmによる安定度の高い定量分析がレバー操作で選択でき、試料に応じて使いわけができます。

3.　完全な自記分光光度計になります

レコーダを接続すると能率よく測定結果を記録でき、完全な自記分光光度計として高分解能の吸収スペクトルが得られます。

4.　検量線曲り補正器が使えます

多くの試料はまっすぐな検量線を示しますが、試料によっては検量線が曲ります。このようなときは、特別付属装置の検量線曲り補正器が使えますので、吸光度に係数をかけて濃度を読みとる本体の性能をフルに生かせます。

5.　密閉された光学系

試料室にはいろいろな試料が入りますので、これから発生するガスもさまざまです。624形は試料室内のガスが光学系や電気部品を侵すことのないように設計されています。特に、主要な光学系は密閉されており、安心してお使いいただけます。

6.　安定な電気系

安定度の高い電気系を用いているので、ノイズの少ない表示が得られます。特に、濃度直読のためにABSのスケール拡大を行う場合には、この高性能が有効です。

■仕　様

光学系	ダブルビーム、リトロー形単分光
測光方式	電気的比率直示方式
光源	紫外域：D_2ランプ（195～370nm） 可視域：Wランプ（370～900nm）
受光器	R-446広域光電子増倍管
測光値指示	ディジタル4ケタ 吸光度：0000—2000 濃　度：0000—2100
波長表示	ディジタル3ケタ、最小目盛 0.2nm
波長送り速度	60、120、240、480 nm/min
出力端子	アナログ：1V、10mV ディジタル：BCD 1248
光路長	標準 10mm、最大 100mm
スペクトル幅	0.25、0.5、1.0、2.0、4.0nm 5段切換
波長範囲	195～900nm
波長精度	±0.5nm（全波長域）
波長再現性	±0.2nm
感度	±0.005（ABS. 0.5にて）
100%ラインのフラットネス	195～900nmにて±1%T
消費電力	100V、300W、50Hzまたは60Hz
大きさ	本体：幅800×奥行450×高さ250(mm) 電源：幅812×奥行400×高さ280(mm)
重さ	約65kg（電源を含む）

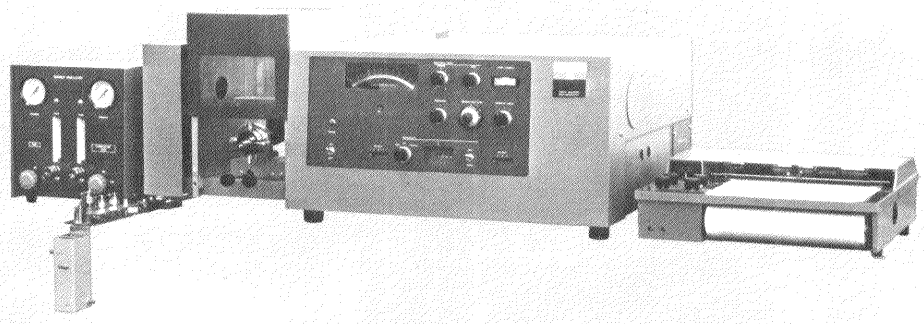
■特別付属品

1. セルプログラム 124-0515(60Hz) 124-0516(50Hz)
2. 波長プログラム 124-0517
3. フローセル付属装置 124-0313
4. ミクロフローセル付属装置 124-0043
5. 少量スィクェンシャルサンプラ 124-0051
6. タレットセルホールダ 124-0038
7. 循環水式恒温セルホールダ 124-0319
8. 積分球付属装置 124-0049
9. オパールガラス法付属装置 124-0311
10. 角形ミクロゼル付属装置 124-0042
11. 角形長セルホルダ 124-0041
12. 角形セル（液体用）
13. 円筒形セルホールダ 124-0315
14. 円筒形セル（液体用）
15. 円筒形セル（気体用）
16. 056形 日立卓上記録計
17. J 301形 日立ディジタルレコーダ

最高の検出感度，濃度リニアスケール，炎光分析もすぐにできる

508形 日立原子吸光分光光度計

このたび，日立が新たに開発した508形は，濃度リニアスケールと，連続的な20倍のスケール拡大によって濃度直読ができる高性能の原子吸光分光光度計で，特別な知識や熟練を必要とせず，測定元素が異っても，ほとんど同一の操作で分析でき，きわめて能率のよい測定ができます。分析方法が確立されていないもの，複雑な成分の分析，高積度が要求される微量分析などに最適で，臨床検査，食品の検査，公害分析，材料分析，品質管理などに広くご使用いただけます。



■ 特　長

1．Mg 0.05 ppbを検出します。

高性能スリースロットバーナとロックイン方式増幅器を採用，市販の原子吸光光度計の中で最高の検出限界を誇っています。

2．20倍までスケール拡大

低ノイズの装置で，初めて20倍までスケール拡大が可能になりました。したがって，わずかな吸収も明確にとらえます。

3．濃度リニアスケールです。

スケール上のどこでも，ベースラインからの移動量が一目で読み取れます。測定の際，特に0，100合せがいりません。

4．3本のランプを同時点灯

同時点灯しているランプはターレット切換えですので，待たずに次の測定へ直ちに移れます。特に，光散乱補正用の重水素放電管を使用する場合，3本同時点灯の威力を発揮します。

5．広い波長域をカバーします。

As（1,937Å）からCs(8,521Å）までの全域をカバーする特に選別した光電子増倍管および検知回路を装備しています。

6．炎光分析もすぐできます。

スイッチ操作だけで原子吸光分析と炎光分析が簡単に切替えられます。

7．波長走査速度が2段に切換えられます。

炎光スペクトル測定で，スペクトルの複雑な紫外域は低速で走査し，比較的単純な可視域では高速で走査できますから，測定時間と試料量が大幅に節減できます。

8．グラファイトアトマイザが使えます。

極微量試料をバーナ方式より一層高感度で分析できます。

■ 仕　様

波長走査速度	2段切換（100Å/min, 1,000Å/min）
波長範囲	1,900～9,000Å
波長再現性	±0.5Å
波長表示	ディジタル　4ケタ
スペクトル幅	3段切換（1.8, 3.2, 18Å）
ランプ点灯方式	矩形パルス点灯
ランプホールダ	ターレット式 3本同時点灯
ランプ電流	5～20mA
バーナ	スリースロット式プレミックスバーナ ディスパーザ付き（水冷式）
増幅方式	ロックイン増幅（FETスイッチで同期整流，狭帯域増幅器）
検知器	光電子増倍管　R456
光路長	100mm×2
読取り	濃度リニア　%T リニア　メータ直読
スケール拡大	×20まで連続可変
測定モード	原子吸光（ABS, %T） 炎光
消費電力	AC 100V 100W 50Hzまたは60Hz
大きさ	幅1,000×奥行580×高さ345（mm）
重さ	73kg

フラッシュ　PERKIN-ELMER-Nester/Faust 高速液体クロマトグラフの販売を開始

このたび，日製産業㈱では，従来コロンビア貿易㈱が取扱っておりましたNester/Faust（現在は，PERKIN-ELMER社に吸収合併され，同社の一部門となっています）高速液体クロマトグラフをはじめ，オートアニュラー蒸溜装置等の国内販売を，9月1日をもって開始いたしましたのでご案内申上げますと共に，今後共，何卒倍旧のお引立を賜りますようお願申上げます。

これらの製品は，これまでのNester/Faustの優れた技術に裏付けられた高い信頼性と性能に，さらに，今日まで皆様方にご支援を頂いておりました。PERKIN-ELMERの優勝な技術スタッフのバックアップが加わり，一段と皆様方のご期待におこたえできることとなりました。日立ならびにPERKIN-ELMER理化学機器同様，今後のお問合せ，ご購入の際は，弊社宛ご用命下さいますようお願申上げます。

PERKIN-ELMER Nester/Faust製品一覧

■ 高速液体クロマトグラフ

1．1210シリーズ（1210, 1212, 1214形）

1,000psiポンプ，または3,000psiサミング・ディジタル・シリンジ・ポンプ1台または2個使用。UV検知器，差動屈折計，フラクションコレクタ，グラジエントおよびループインジェクタ取付け可能。

2．1220形

3,000psiサミング・ディジタル・シリンジ・ポンプ1個または2個使用。UV検知器，差動屈折計，グラジエントおよびループインジェクタ取付け可能。

3．1240シリーズ（1240, 1243形）

分析およびゲルパーミエーション用。1,000psiポンプ使用。UV検知器または差動屈折計。

4．1250形

1,000psiポンプ使用。UV検知器，差動屈折計，グラジエント，デガッシング，フローメータ等付属装置取付け可能。

■ オートアニュラ蒸溜装置

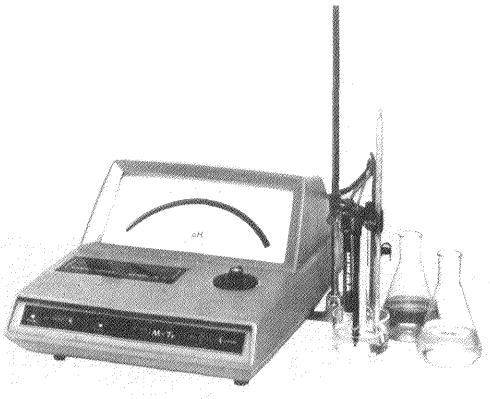
NFA-200形，NFT-51形，NFT-51A形

■ 分取ガスクロマトグラフ

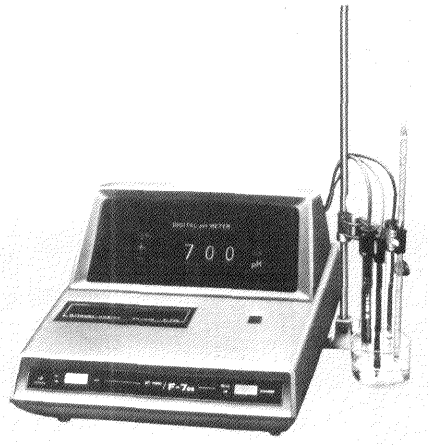
750形

交直両用、精度±0.03pH M-7$_E$形 日立—堀場pHメータ

ディジタル表示、精度±0.01pH F-7$_{DE}$形 日立—堀場pHメータ



M-7$_E$形



F-7$_{DE}$形

このたび，日立—堀場pHメータ〈7シリーズ〉に，M-7$_E$形およびF-7$_{DE}$形の2機種が新たに登場いたしました。

■M-7$_E$形 日立—堀場pHメータ

M-7$_E$形は，内蔵の乾電池，ACいずれの電源でもOK。±0.03pHと高精度の性能を備え，研究室，実験室，あるいは野外における正確なpH測定に威力を発揮します。持運びに便利なグリップ，3kgと軽量で，機動性に富み，広範囲に使用できます。

■F-7$_{DE}$形 日立—堀場pHメータ

F-7$_{DE}$形は，傾斜した表示盤に測定値を鮮明に表示し，どなたでも，すばやく，正確に測定値を読取ることができます。使い易い操作スイッチ，高速応答性を発揮するFET＋1Cの直流直結増幅器，ディジタル，アナログ処理ができるBCD出力およびmV出力など，すぐれた機能をもっています。

■仕　様

形　式	M-7$_E$形	F-7$_{DE}$形
測定方式	ガラス電極法，メータ直読式	ガラス電極法，ディジタル表示方式
pH 測定範囲	pH 0～14，最小目盛 0.1pH	pH 0～14，最小目盛 0.01pH
mV 測定範囲	0～±1,400mV (零点移動による 0～±700，0～＋1,400，0～－1,400mV) 最小目盛：10mV	0～1,999mV 最小表示：1mV
精度	±0.03pH，±5mV	±0.01pH±1digit ±1mV±1digit
指示計	目盛長：170mm，ミラー付き	ディジタルパネルメータ 10進4ケタ数字表示管 記憶表示
温度補償	補償範囲：0～100℃ 補償方式：自動温度補償方式	補償範囲：0～100℃ 補償方式：手動および自動温度補償方式いずれも可能
記録計出力		電圧出力：フルスケール±5mV (微調整可能) ディジタル出力：BCDコード方式
増幅方式	ICによる直流直結増幅方式	
切換スイッチ	pH↔mV，REAP↔STAND BY：プッシュボタンスイッチ DISPLACE：ロータリースイッチ (mV)	pH↔mV，READ↔STAND BY：電子スイッチ AUTO↔MANU.(TEMP.)：メカニカルスイッチ
電源	AC：100V±10%，50～60Hz共用 DC：LIM-1D×4 (内蔵) 消費電力：約1VA	AC：100V±10%，50～60Hz共用 消費電力：約12VA

《編集後記》

■本号の巻頭言では，本島先生に，理化学機器のはたした役割の一側面について，原子力開発との関連で述べていただきました。

■本号の展望では，FE形のSREMとSTEMの現状についてご紹介いたしました。

■神戸先生には，熱分析の発展と学会の動向，とくにICTAの活動状況についてご紹介いただきました。DSC-2形の商品名の変更の経緯をご了承いただけたことと思います。

■本号の報文では，GC-MSの関するもの1件，液体クロマトグラフに関するもの1件，走査電顕に関するもの3件，電子顕微鏡に関するもの1件，分光光度計に関するもの2件を掲載いたしました。

本NEWSに関するお問合せは，下記へご連絡ください。

日製産業株式会社　精機企画室
東京都港区芝西久保桜川町2　第17森ビル
〒105　TEL (03) 501－5311

THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
October, 1972, Vol. 15 No. 5
発　行　昭和47年10月1日
(年6回　毎偶数月発行)
発行人　比良清一
編集人　石川直成　岩井孝之
発行所　株式会社　日立製作所　計測器事業部
東京都港区芝西久保桜川町2 第17森ビル
〒105　TEL (03) 501－7201
印刷所　日立印刷株式会社

訂　　正

本H. S. I. NEWS　Vol. 15　No. 5（47年10月号）に下記の如き誤りがありました。おわびの上，慎んで訂正いたします。

頁	場　　所	訂　正　前	訂　正　後
1	目次，下から14行目	三田光男	三間光男
15	写真説明	B）100倍	B）1000倍
15	〃	5. Fiar　GA	5. Fair　GA
15	〃	8. Fiar　GE	8. Fair　GE
16	写真説明	D）1300倍	D）13,000倍
23	表１欄内上段	分析元範囲	分析元素範囲
26	左側，上から13行目	（オプション１）	削　除
26	左側，上から17行目	(1)プリンタシステム	(1)プリンタシステム（オプション1）
26	右側　表１	Ⅱ回 波長　分光透過率 470　082.13 480　081.70 490　089.59 500　076.48 510　071.20 520　075.57 530　069.85 540　051.23 550　054.96 560　047.27 570　030.13 580　034.22 590　029.50 600　015.35 610　011.04 620　019.76 630　006.09 640　005.98 650　004.43 660　003.28 670　002.38 680　002.75 690　001.29	Ⅱ回 波長　分光透過率 470　083.13 480　082.70 490　081.59 500　079.48 510　076.20 520　071.57 530　065.85 540　059.23 550　051.96 560　044.27 570　037.13 580　030.22 590　024.50 600　019.35 610　015.04 620　011.76 630　009.09 640　006.98 650　005.43 660　004.28 670　003.38 680　002.75 690　002.29
27	図５，図７	図５のチャートと図７とを入替える	
33	次号予告上から２行目	OCTOBER	DECEMBER
33	〃　下から９行目	北沢武文	北沢式文
33	〃　下から５行目	大石公之助	山田英雄
36	右側　特別付属品	１．セルプログラム	１．セルプログラマ
36	〃　〃	２．波長プログラム	２．波長プログラマ
36	〃　〃	10．角形ミクロゼル付属装置	10．角形ミクロセル付属装置