

THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

SPRING 1980
VOL.23 NO.1

U.D.C. 001.8

目次

巻頭言

- 分析機器におけるソフトウェア時代
.....島内武彦... 1

報文

- S-700形日立走査電子顕微鏡と
ECONシステムによる鉄鋼分析
.....谷野 満... 2
- X線微小分析のための生物試料
——応用上の諸問題——
.....石川春律
山田英智 米原勝久 鶴田忠正... 6

解説

- 電子線ホログラフィ法の最近の進歩
.....
外村 彰 松田 強 遠藤潤二...11
- X-560形日立微小部走査X線分析
装置用、X線自動計測システム
.....
神田公生 大高 正 山田 理...15
- マイクロコンピュータは如何に寄
与したか—— 320形日立自記
分光光度計——
.....小森律夫 松平俊次
遠山恵夫 前田芳夫 秋友信雄...18

トピックス

- H-6020/H-7020形日立扇形磁界形
電子線エネルギー分析装置..... 5
- 220/330形日立自記分光光度計.....24
- 170-40/180-30/180-50/180-70
日立原子吸光分光光度計.....23

巻頭言

分析機器におけるソフトウェア時代

島内 武彦*



最近、ソフトウェアの重要性がしきりに論ぜられる。国防の問題でさえ、ハードウェアに当たる武器よりも、国民間の親善、文化、医療、産業の交流などのソフトウェア面の重要性が説かれている。過去の大戦において、実際に都会を戦禍から防いだのは高射砲ではなく、京都奈良における古代文化であることを考えると、この論旨には共感を覚える。

さて、いよいよ1980年代を迎えることとなったが、分析機器は20世紀の最後の20年間にどのような展開を見せるであろうか？ 筆者は、そのひとつはソフトウェア面の開発とその活用にあるのではないかと考える。

分析機器が産業として確立したのは1950年からこの30年間であったが、これは考えて見るとハードウェアの時代であった。可視紫外分光、赤外分光、質量分析、NMR分光、ラマン分光をはじめとするスペクトル機器、精密分溜、アミノ酸分析、ガスクロ、示差熱解析、液体クロマトのような分子間力活用機器の開発はエレクトロニクス技術にたすけられて大いに発展し、化学の実験技術を一新し、化学工業の隆盛に貢献し、我国の高度成長の原動力となった。また70年代には環境問題の解決の主役ともなった。

一方、この30年間にソフトウェア面ではスペクトルデータの整備が着実に行われた。日本化学会、高分子学会、日本薬学会、公析化学会、日本分光学会の共同事業として発足した日本赤外データ委員会が20,000枚のIRDCカードを完成刊行し、現在、世界でも最も信頼し得るデータ集のひとつとして赤外スペクトル解析に活用されているのはその一例である。しかしこれらのデータはハードウェアである分光器とは独立なものとして扱われた。

最近のマイコンをはじめとするコンピュータ技術、情報処理技術の発展はこれらのデータのソフトウェア化を可能としつつある。このハードとソフトとの一体となった分析機器はいわば化学用人工知能を形成し、知識産業の開発と相まって、いままでの分析機器の常識をこえた性能を与えられようとしている。

このような新しい性能を持った機器は化学の研究ばかりでなく、高校、中学、小学の教育のために、臨床医学に、更にまた家庭の日常の道具としても、小売店が品質の保証に使用することも可能であろう。このためには勿論ハード面での展開も必要であろう。80年代の年頭に当ってこれらの点をふまえた新しい産業の誕生を期待するものである。

* 東京大学名誉教授、筑波大学教授・情報学部長、理博

報 文

S-700形 日立走査電子顕微鏡とECONシステムによる鉄鋼分析

谷野 満*

1. まえがき

鉄鋼材料は基本的にはFeとCの合金であるが、要求される多種多様な材料特性を満たすためにSi, Mn, Ni, Crなどの元素が添加され、また種々の熱処理が施される。鋼材の強度特性に対してもっとも大きい影響をもつ元素はC, Nなどの侵入型元素である。これらの元素はFeの結晶格子中に固溶することにより、あるいは炭化物や窒化物の形で強化作用をおよぼす。一方、鉄鋼中には望ましくない元素もあり、その代表的なものがO, P, Sなどの不純物元素である。これらの不純物元素は結晶粒界に偏析したり、あるいは非金属介在物を形成して靱性劣化をもたらす。

走査型電子顕微鏡（以下SEMと略す）は焦点深度が著しく大きい鋼材の破面解析の有力な武器として重用されているが、たんに破面形態の分類に利用されていた初期の頃とは異り、最近では破面の微細構造、破面上に存在する微細な析出物や介在物の形態、さらにその化学組成に関する知見も要求されるようになっている。

高分解能SEMとエネルギー分散型X線検出器(EDX)の組合せは上記の要求に応える機器として魅力的ではあるが、通常のEDXではC, N, Oなどの軽元素の検出ができないという難点がある。すでに述べたようにこれらの軽元素は鉄鋼材料の機械的性質を支配する重点な元素であり、その存在状態を正しく把握することが破壊原因の解明とその対策を講ずる上で極めて重要である。たとえば破面上の粒子についてTiが検出された場合、その粒子が酸化物 TiO_2 であるか、炭化物 TiC であるか、あるいは窒化物 TiN であるかによって講ずべき対策は違ってくる。それゆえ、著者らの研究所では高分解能SEMの購入にあたり我国では最初の試みとしてC, N, Oなどの軽元素の検出が可能なPhillips社のwindowless-type検出器“ECON”を取付けた。本稿ではその使用例の一端を紹介する。

2. 装置の構成と“ECON”の特徴

装置の構成はSEM本体が日立製電界放射型高分解能SEM“S-700”、検出器はPhillips社製“ECON”、アナライザは同社製“711B-EDIT 7 EM”システムであり、ピーク同定、マッピング、スムージング、ピークストリッピング、バックグラウンド除去、積分強度計算、定量補正計算等の機能を有する(図1)。

“ECON”は図2に示すように3個の窓を有する。第1の窓は厚さ $7\mu m$ のBe箔を装着したBe Windowで、これを使用するときは通常の検出器と同様にNa~Uの範囲の元素しか検出できない。第2の窓にはAlを蒸着したフォルムバール膜が装着されており“Superwindow”と呼ばれる。第3

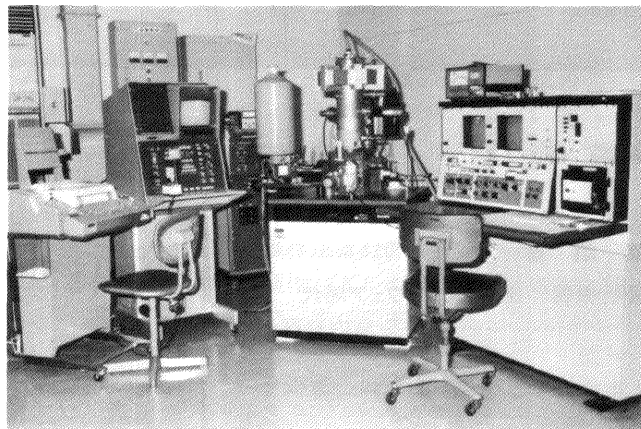


図1 装置の外観

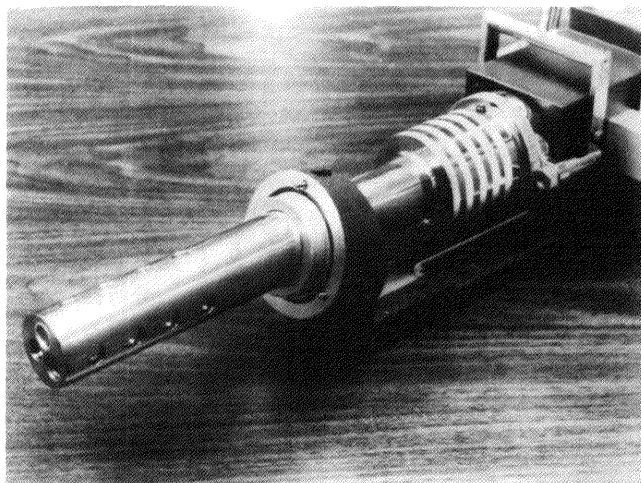


図2 ECONシステム

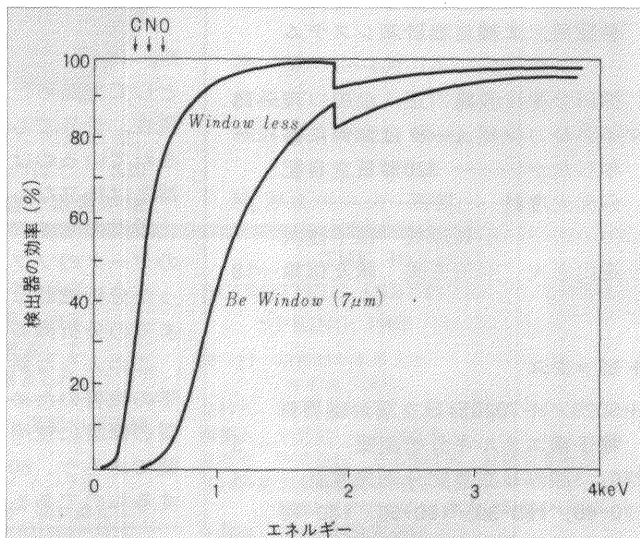


図3 低エネルギーX線の検出におけるWindowless Detectorの利点

* 新日鉄基礎研究所 副部長研究員、工博

の窓は開放でありWindowless type 検出器として働かせることができる。これらの窓は随時鏡体外から切換えることができる。第2および第3の窓を使用することによりC, N, O, Fなどの軽元素の検出が可能である。図3はBe Window使用時とWindowless時のX線検出効率を比較したもので、Be窓を外すことによって低エネルギーX線の検出が可能になることを示している。“Superwindow”のX線検出効率は、Windowless時より若干低い、散乱電子線、光、コンタミネーションなどの悪影響からSi(Li)半導体を防護すること

ができる。

図4は典型的な標準試料を用いた際のC, N, Oの検出におけるこれら3つの窓の能力を比較したものであり、SuperwindowおよびWindowless モードが軽元素の検出に極めて有用であることがわかる。なおSuperwindow使用時にはWindowlessに比してピーク高さはやや低下するが、NとOが共存する場合には両者のピークはむしろよく分離されることがわかる(図4(d)(e))。

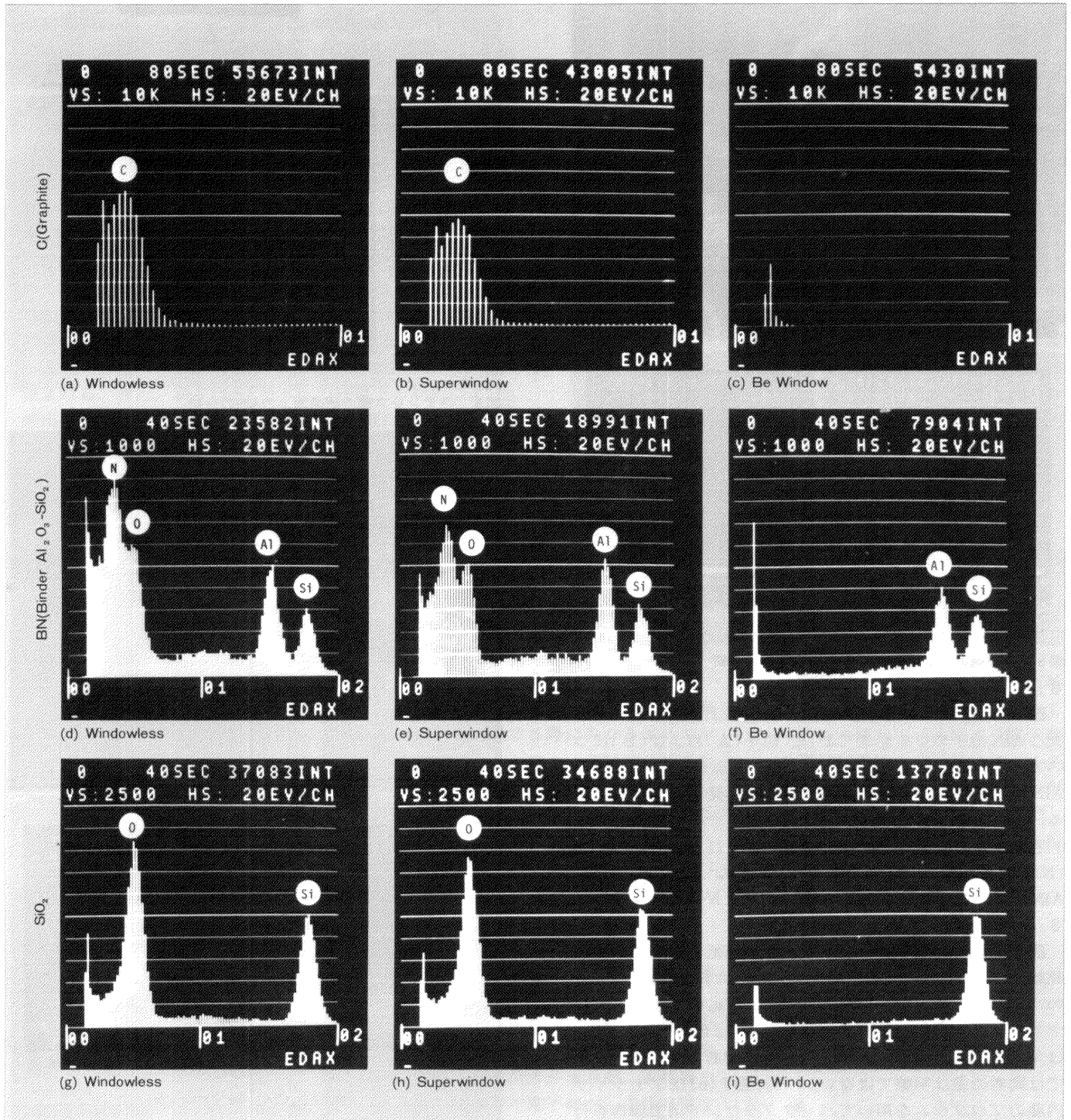


図4 軽元素検出における各種Windowの性能の比較

3. ECONの応用例

3.1 Oの検出

ECONによるOの検出は容易であり、鋼中の非金属介在物、脱酸生成物、表面酸化層、高温割れなどの解析に広く利用されている。図5は普通鋼の引張試験片破面上に存在する非金属介在物のECON分析結果の一例であり、球状の粒子(A)がMn硫化物MnSであるのに対し、やや角ばった粒子(B)はAl酸化物 Al_2O_3 であることが明らかになった。

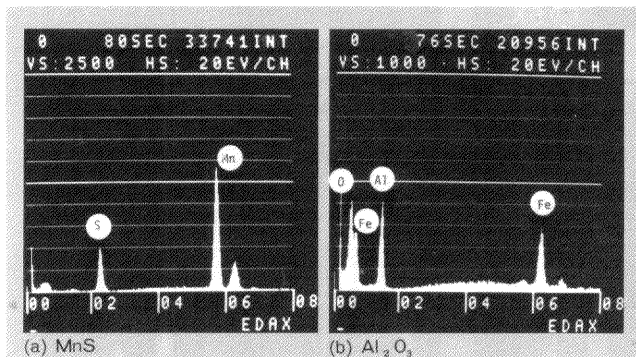
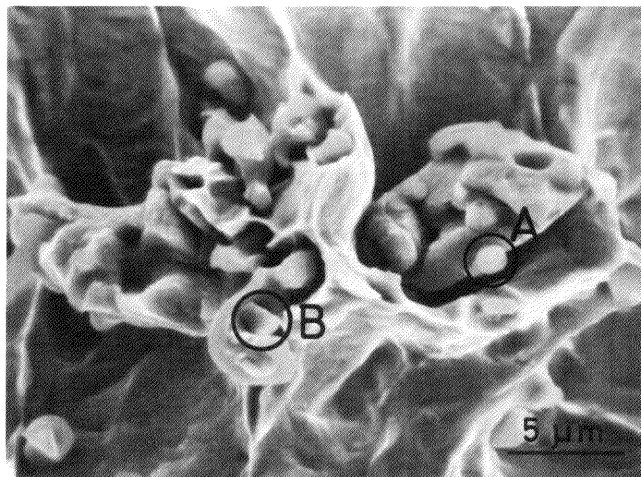


図5 普通鋼の引張破面上の非金属介在物の分析

3.2 Nの検出

図6はSUS347 ステンレス鋼の研磨面上に観察された巨大なAIN粒子の分析結果であり、粒子(A)および(B)については明瞭なNピークが検出される。なおFeピークは板状AINの下部に存在するFeマトリクスから発生したものである。AINの場合はN濃度が34.2wt%でありNの検出は比較的容易である。しかしながら Cr_2N (N濃度11.9wt%)や Fe_4N (N濃度5.9wt%)についてはNの検出はかなり難しい。なおAINについても大きさが約 $1\mu m$ 以上ないとNの検出は難しい。

3.3 Cの検出

図7は約0.05%Cを含有する軟鋼の熱延板研磨面の金層組織(2次電子像)とEDXスペクトルを示す。(A)は熱延板の冷却過程で析出した塊状のFe炭化物 Fe_3C であり、(B)はマトリクスである。図7(a)においてdotは Fe_3C から、barはマトリクスから得られたスペクトルであるが、このままでは両者の差は明瞭ではない。一方、図7(b)はアナライザ内蔵のプログラムを用いてバックグラウンド消去操作を行った後のスペクトルを比較したもので前者の方がCピーク

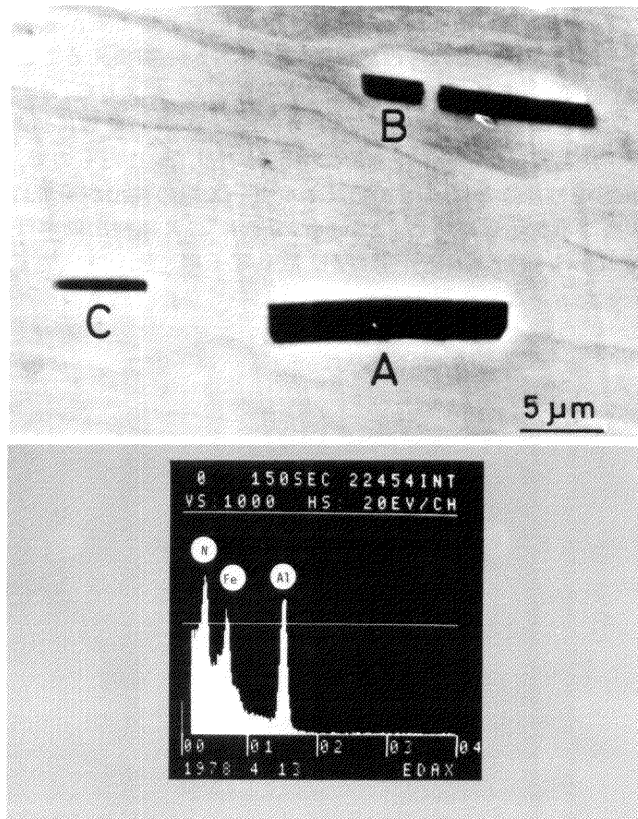


図6 ステンレス鋼の研磨面上のAINの分析

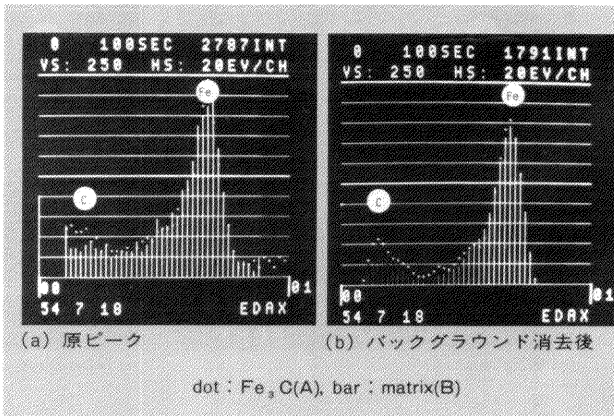
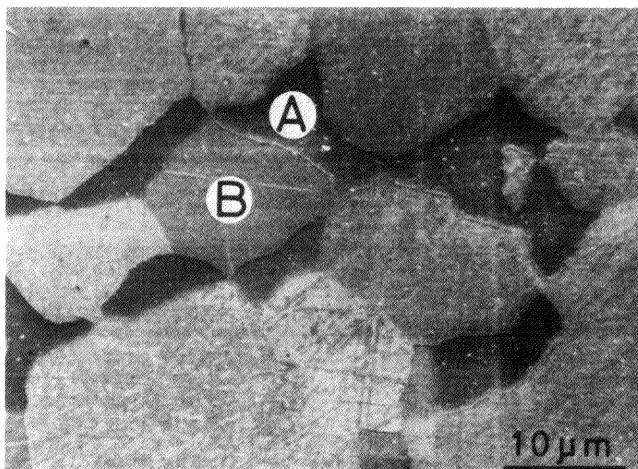


図7 軟鋼熱延板研磨面におけるCの分析

が高いことがわかる。なお、FeL α およびCK α ピークについて積分強度比を求めると（内蔵プログラムによる）

領域(A) $CK\alpha/FeL\alpha = 105/1101 = 0.095$

領域(B) $CK\alpha/FeL\alpha = 59/1106 = 0.053$

となる。しかしながら、実際のC含有量はFe₃Cの場合は理論的に6.7wt%であり、一方マトリクス中のC含有量はせいぜい0.01wt%であるから、上記の値はC濃度の実体を反映しているとは考えられない。おそらく測定中にコンタミネーションの影響を受けたものであろう。Cの検出にあたっては定量分析はもとより定性分析においても慎重な取扱いが必要である。なおこの測定は加速電圧15kVで行ったものであり、加速電圧が25kVの場合にはCピークは得られなかった。

4. “ECON” 使用上の問題点

“ECON”は従来のEDX検出器では不可能であった軽元素C、N、Oの検出を可能にした点では画期的であり、しばしば有用な知見が得られるがいくつかの問題も残されている。

4.1 X線検出感度

軽元素からの低エネルギーX線に対するSi(Li)半導体の効率が低いことため分析対象物は少なくとも1 μ m以上の大きさが必要であり、これより小さい析出物、介在物に対しての適用は難しい。これについては1KeV以下の低エネルギーX線に対する検出効率のすぐれた半導体検出器の開発が望まれる。また、現在はSEM本体の構造上の制約により、検出器を水平で、試料から70mm離れた位置に置いて測定しているが、検出器取付角度を大きくとり、また試料までの距離を小さくするなどX線捕集効率を改善する工夫が必要

であろう。

4.2 妨害ピークの除去

軽元素の検出にあたり、主要金属元素からのX線の重畳のために軽元素の存否が判定できないことがある。たとえばCK α (277eV)に対してはCaL α (341eV)、MoM(331eV)が、NK α (395eV)に対してはCaK α 、TiL α (452eV)、NbM(355eV)およびMoMが、またOK α (525eV)に対してはTiL α 、VL α (511eV)、CrL α (573eV)などが影響をおよぼす。このようなピーク重畳の可能性が考えられる場合にはPeak Strippingプログラムを用いて妨害元素を除去しなければならない。

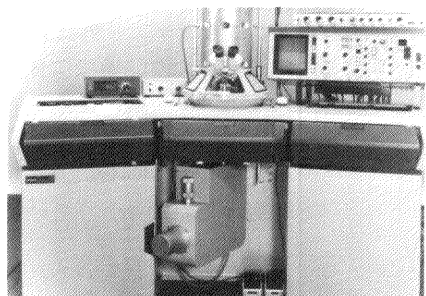
また、ステンレス鋼のようにFe、Cr、Ni、Mnなどを多量に含む試料の場合にはそれらのL α 線の重畳により600eV付近にシャープな偽ピークが出現する。これはOK α ピークの近傍にありまぎらわしいので注意深く識別することが必要である。このような偽ピークと真ピークの区別のためにもPeak Strippingは有用である。このように“ECON”を用いて軽元素分析を行う場合にはコンピュータによるデータ処理が必要なことが多い。

4.3 コンタミネーション

Cピークはコンタミネーションの影響を直接的に受けるので取扱いが難しい。コンタミネーションはSEM試料室の真空度が低いときに起るだけでなく、アルコール等による試料洗浄もその原因となり得るのもっとも厄介な問題である。コンタミネーションの影響を軽減するためには、鏡体内で試料を破壊したり、あるいはイオン研磨を行うなどの工夫が必要であろう。また電子線照射による局所的な温度上昇の防止など検討すべき課題は多い。

Topics

H-6020/H-7020形 日立扇形磁界形電子線 エネルギー分析装置



H-6020形
日立扇形磁界形電子線エネルギー分析装置

このたび、扇形磁界形の電子線エネルギー分析装置を、H-600形、H-700形透過電子顕微鏡のオプションとして開発し、発売いたしました。

電子線エネルギー分析装置は、電子線が試料を透過する際に失なうエネルギーを測定することによって試料の元素分析を行うものです。この方法の長所は、通常のX線元素分析法が不得手とするLi以上の軽元素に対して非常に感度が高いことで、近年各方面より注目されています。

■特 長

(1) 2重収束形マグネットによる高感度電子線検出

元素分析の感度は、エネルギーを失なった電子線をいかに効率よく収束できるかで決まりますが、本装置では、磁界中で電子線が、立体収束するよう設計された2重収束形マグネ

ットを用いておりますので、高い検出感度が得られます。

(2) 容易な操作

本装置では、STEM像検出器の上方に、偏向コイルが設けられており、この偏向コイルにより電子線をSTEM像検出器、又はエネルギー分析器に選択的に入射させることができますので、ボタン操作一つで、像観察と、元素分析との切換えを行うことができます。

■仕 様

(1) エネルギー分解能

4 eV at 100kV

10 eV at 200kV

(2) 測定エネルギー範囲

0 ~ 2 KeV

X線微小分析のための生物試料II—応用上の諸問題—

石川 春律* 山田 英智* 米原 勝久** 鶴田 忠正**

1. はじめに

X線微小分析のための生物試料は、当然のことながら、生きた自然の状態における元素の組成や分布が保たれるように作製されなければならない。その上、微細構造がよく保たれ、分析部位が十分同定できる試料であることを要する。生体は水含有が高いが、試料は高真空中で分析することになるので、乾燥していなければならない。また、微小部位の分析のためには薄い試料であることを要する。以上が試料の条件であるが、すべてを十分に満足させる試料の作製は必ずしも容易ではない。

生物試料で、比較的安定に保存される元素もあるが、容易に移動したり、流出したりする元素も多い。後者は拡散性および可溶性物質として、その保存には特別な工夫を要する。また、試料作製の過程で、新たに不自然な物質が導入されることもある。見かけ上、比較的流出しがたい元素でも、そのすべてが保存されているという保証はない。要は分析対象とする構造や元素に適した試料作製法を選べばよいわけだが、常に用いられた方法や試料が適当であるかどうかの吟味をする必要がある。

X線微小分析のための試料作製にはいろいろな種類がある¹⁾。X線発生領域を限定する必要からも薄い試料、とくに超薄切片が有利である。超薄切片では、通常の化学固定や樹脂包埋が許されることもあるが、最も有効な試料は無固定新鮮材料の凍結超薄切片である。ほかに分離材料の分散試料や塗り付け試料も用いられる。手技が簡単で有益なことがある。

ここでは、われわれの経験をもとに、凍結超薄切片を中心とした生物試料のX線微小分析（エネルギー分散形検出器使用）への応用について検討してみたい。

2. 凍結超薄切片のX線微小分析

理想的には、物質の動きを瞬時に止め、かつ試料作製の全過程でいかなる液体にも触れさせない薄い試料であることが望ましい。この試料条件を一応満足させると考えられるのが凍結超薄切片であろう^{2),3)}。新鮮無固定材料を細切し、これを銅製試料ホルダに載せ、氷晶形成を最小にするべく急速凍結する。凍結された細片を低温下（ -80°C ～ -100°C ）で乾式に薄切し、炭素蒸着の支持膜を張ったグリッドに超薄切片を圧着させ、乾燥させ、観察および分析を行なう^{4),5)}。この方法は凍結、薄切、乾燥の過程にそれなりの困難や問題点があり、また、微細構造の同定も必ずしも容易でないが、最も自然に近い状態での元素分析ができるはずである。

無固定凍結超薄切片の元素分析で、細胞内にはNa、P、S、ClおよびKが明瞭に検出される（図1）。生理学的に細胞内外のイオン組成が異なることはよく知られているが（図2）、細胞内の元素分析でとくにKの顕著なピークの有無

は試料作製を吟味する基準になるくらいである。また、膜構造や核クロマチンにPが多量に検出され（図1(c)、2(a)）、それぞれリン脂質や核酸含有が高いという生化学的知見とよく一致する。蛋白質含有とSの検出とも相関がある。また、軟骨基質にはS含有が高い（図2(c)）。

低温下で作成された凍結超薄切片を温風で乾燥させると、切片の縁が必ずしも鮮明かつ鋭利でない。これは瞬時にせよ切片が融けたことを意味する²⁾。融解時に拡散性物質のわずかな移動が起きたおそれがある。また、このような空気乾燥切片では細胞内のある限られた部位に不定大の果粒ないし粒子が通常観察される。この粒子を点分析するとほとんど常にCaとPの著明なピークが得られる。同様の粒子は後述の空気乾燥した全載ないし塗り付け試料でもしばしば見出される。これら粒子の局在はミトコンドリアに一致して見られるが、筋細胞では小胞体とも関連して出現する（図3）。凍結乾燥した切片ではこの粒子はほとんど認められないか、認められても微細粒子の形をとる（図1(a)）。空気乾燥時、比較的ゆっくりと乾かすと、大型の粒子が見られることなどから、凍結切片が一時的に融解し、その後の乾燥過程でCaが析出したものと考えられる。粒子傷として認められた場合はほとんどにCaとPのピークが得られるが（図1(b)、3(c)）、凍結乾燥切片で粒子の認められないミトコンドリアをスポット分析しても、Caのピークを得ることは稀である（図4）。このことはX線微小分析において、電子線によって励起される切片体積、したがって含まれる総Ca量は同じであっても、析出状態が分散状態より検出効率が著しく高いことを示唆する。空気乾燥の代りに、窒素ガスによる乾燥もしばしば用いられるが⁴⁾、分析結果にとくに差は認められない。

凍結超薄切片の乾燥には融解を経ない凍結乾燥が元素の移動の小さいことは明らかである。凍結のままで水を昇華させるわけであるが、水の蒸気圧を考慮して真空中で乾燥させる。超薄切片の乾燥は液体窒素ガス（ -80°C ～ -100°C ）の流れの中に20～30分間置くだけで十分であるという考えがある⁵⁾。切片が薄いという理由であるが、同じクライオキット内の霜が消失し難いことから、短時間で乾燥するとは考え難い。その上、凍結切片の乾燥完了を判断することは容易でない。乾燥したとしても、クライオキット外に取り出す時に結露しないとは限らない。いずれの乾燥法にせよ、乾燥後の切片の保存も注意を要し、空気中の湿気により切片内に水が吸着しやすいからである⁵⁾。空気乾燥と凍結乾燥で超薄切片の見え方にかかなりの差があるが（図3(b)、4(a)）、分析上ではミトコンドリアのCaなどを除けば、大差はない²⁾。

凍結乾燥のためのいろいろな装置が工夫されている。われわれも真空ポンプを使ったり、モレキュラー・シーブを用いたりしたが、現在、回転ポンプとモレキュラー・シーブを組み合わせる方式にしたがって、装置を試作、使用して

* 東京大学 医学部 解剖学教室

** 日立製作所 那珂工場 応用技術センター

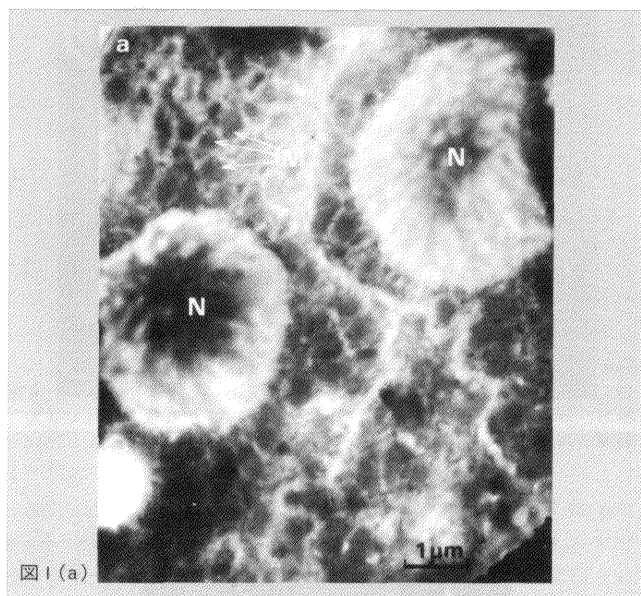
いる(図5)⁶⁾


図1(a)

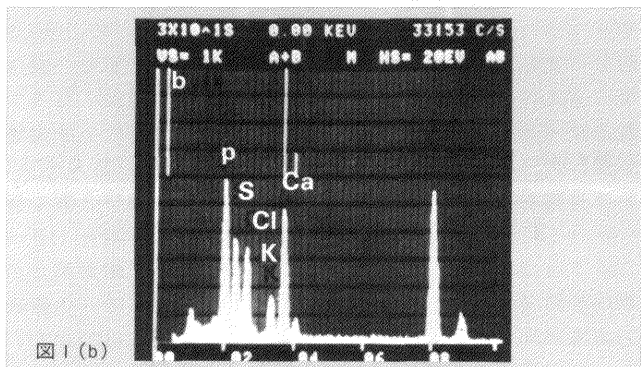


図1(b)

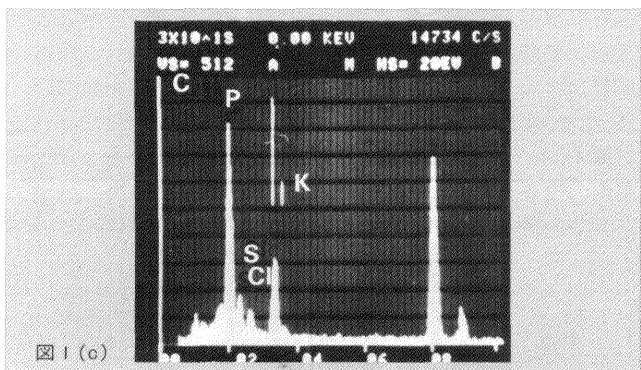


図1(c)

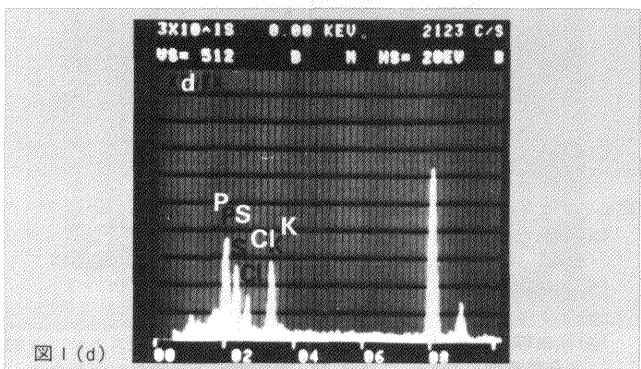


図1(d)

図1 マウス肝臓の無固定凍結超薄切片とX線微小分析

 (a)走査形透過電子像、凍結乾燥、N：核、M：ミトコンドリア、
 (b)ミトコンドリア、(c)核、(d)細胞質

 (分析条件：加速電圧75kV、試料電流値(銅グリッド上) 2×10^{-2} A、スポットサイズ 50nm、分析時間 30sec)

以下すべての分析例は走査電子像観察装置(H-5010)とKevex 5100形エネルギー分散型スペクトロメータを組み込んだH-500H形日立透過形電子顕微鏡によった。

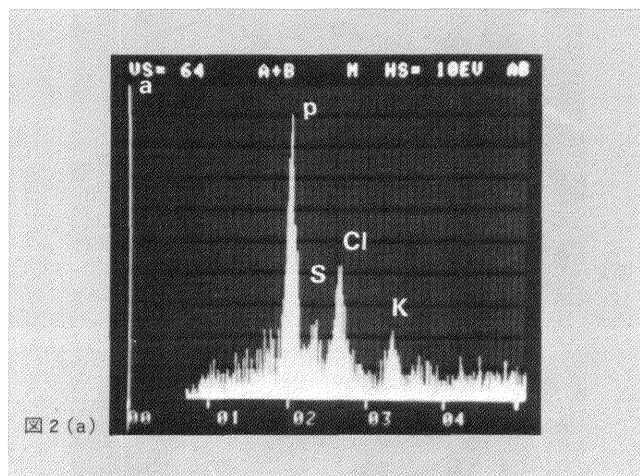


図2(a)

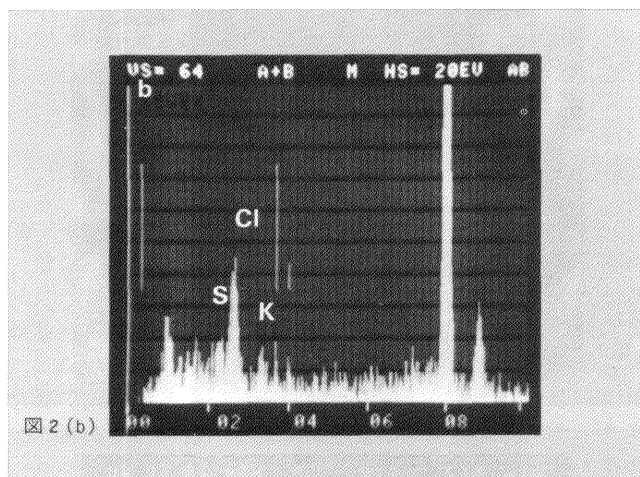


図2(b)

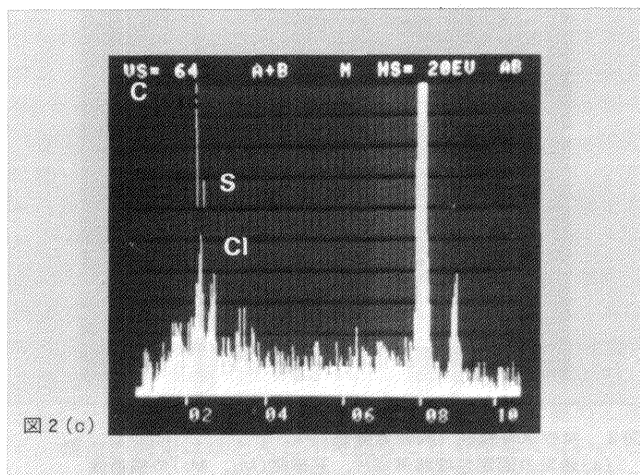


図2(c)

図2 カエル眼の無固定凍結超薄切片(凍結乾燥)の分析例

(a)網膜視細胞外節、(b)角膜基質(細胞外腔)、(c)軟骨基質

 (分析条件：75kV 1×10^{-10} A, $\phi 30$ nm, 100sec)

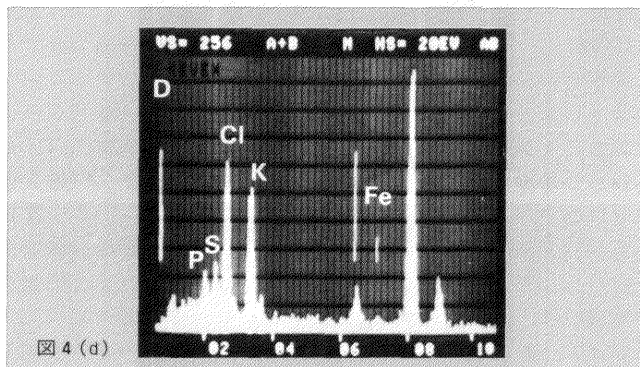
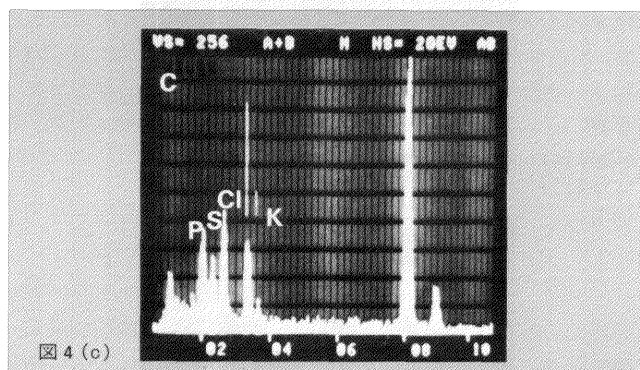
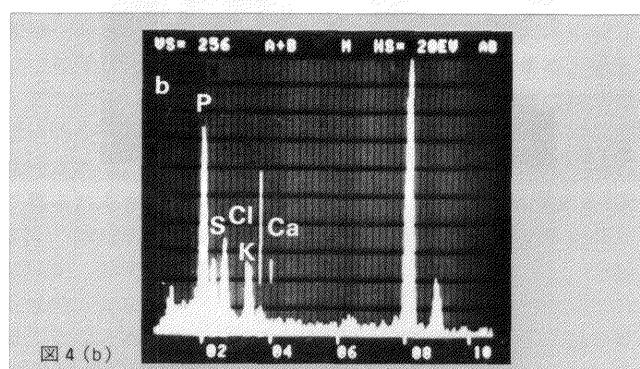
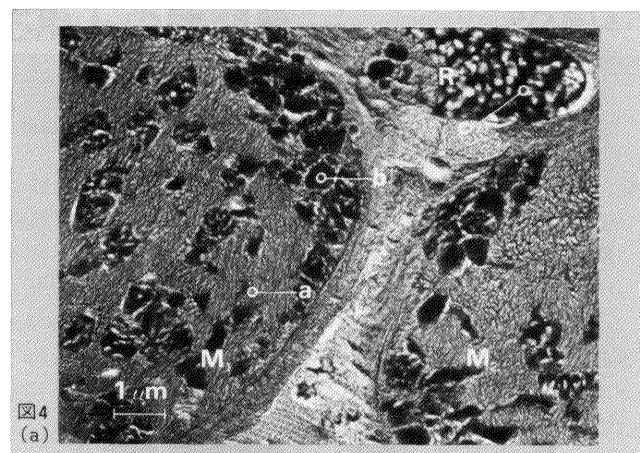
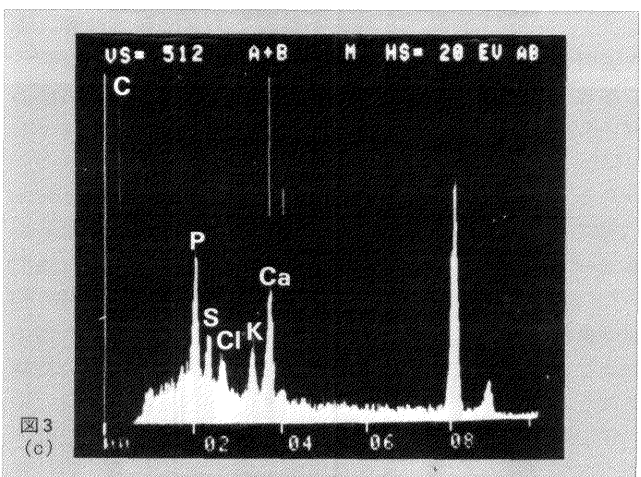
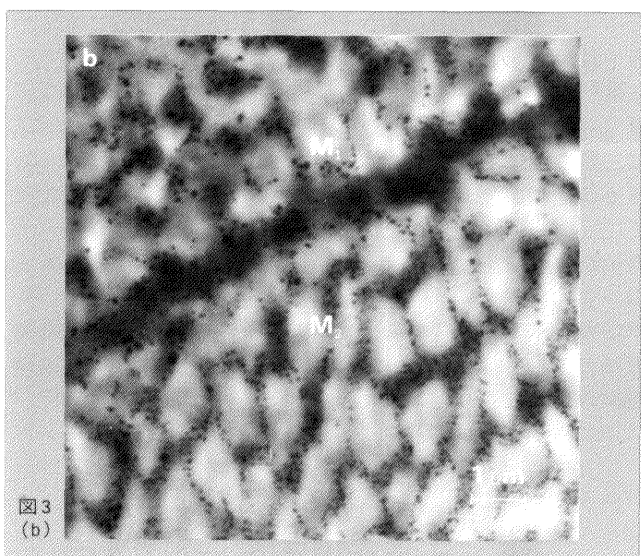
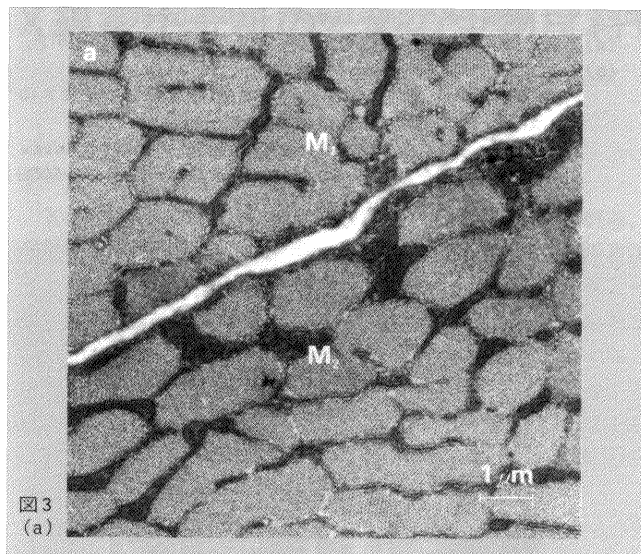


図3 マウス骨格筋(胸骨舌骨筋)

- (a)通常の固定包埋超薄切片, 筋細胞(M₁, M₂)の横断像
(b)無固定凍結超薄切片(空気乾燥), (a)図との対比で, 微細粒子の分布はミトコンドリアおよび筋小胞体に一致している。
(c)微細粒子の分析例[図3(b)]
(分析条件: 75kV, 1×10^{-9} A, $\phi 30$ nm, 100sec)

図4 マウス心筋の分析例

- (a)心筋の無固定超薄切片(凍結乾燥)
M₁, M₂: 横断された心筋細胞, R: 毛細血管内の赤血球
(b)筋原線維の分析[図4(a)参照]
(c)ミトコンドリアの分析[図4(a)参照]
(d)赤血球の分析[図4(a)参照]
(分析条件: 75kV, 2×10^{-9} A, $\phi 50$ nm, 30sec)

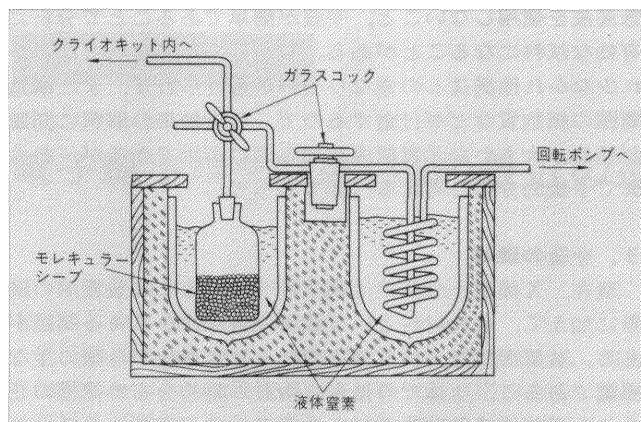


図5 われわれが試作、使用している凍結乾燥装置

グリッドに圧着させた凍結超薄切片はクライオキット内においた試料容器に入れ、そのまま外部の凍結乾燥装置と接続し、凍結真空乾燥させる。

真空凍結乾燥された超薄切片を透過電子像として見ると、細胞・組織は多かれ少なかれ細網状を呈する（図6および図1、4）^{2),5)} この細網が著しい切片では一部の構造を除いて、細胞の微細構造は障害されている。この細網の主な原因は凍結時に起こる氷晶形成によると考えられる。実際、組織の深層ほど網目が粗い。氷晶形成には凍結速度が問題であり、新鮮無固定の生物試料では、凍結速度の大きい金属接触法でもわずかに接触表面のみ（ $\sim 5\mu\text{m}$ ）しか無晶質（ガラス質）に凍結させることはできない。液体窒素に直接浸す場合でも、攪拌させたり⁷⁾ 過冷却させた液体窒素を用いる、液体ヘリウムで冷却された銅ブロック（4°K）を用いた金属接触法で凍結速度は改善される⁸⁾ いずれにしても、表面のみを薄切するようにする。氷晶による微細構造の障害は凍結後、化学固定、樹脂包埋して薄切する凍結置換法でも同様である。凍結乾燥の場合は乾燥時の障害も加わっているかもしれない。氷晶形成があることは凍結時に水の動きが起ったことを意味するので、元素分析の結果の解釈にも注意を要する。色素果粒のように、構造によっては氷晶形成が起り難く、周囲の細胞質にわずかな細網（氷晶）を生じても分析にはとくに支障ない。

なお、グリッドについては、やや高価ではあるが、市販されているベリリウムグリッドは生物試料の分析のために

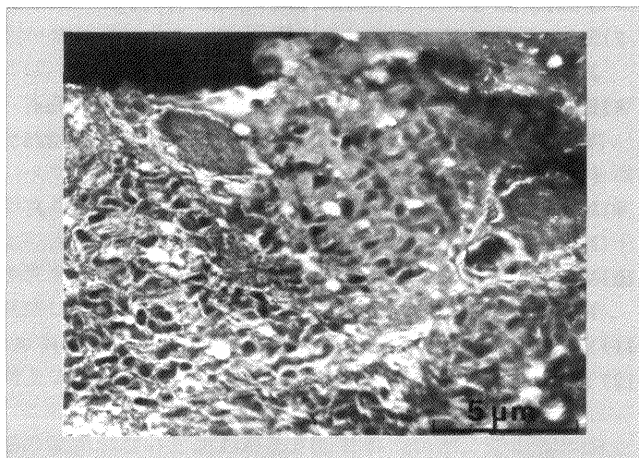
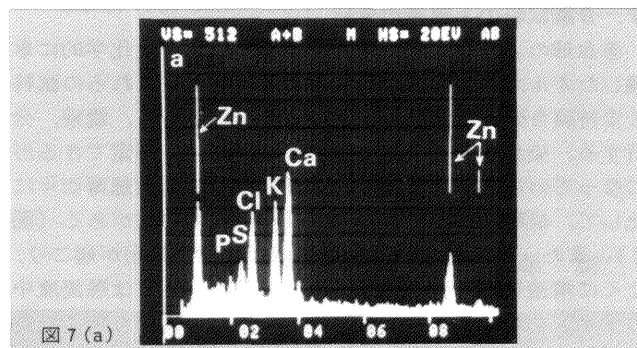

 図6 マウス肝臓の無固定凍結超薄切片
この切片は真空凍結乾燥を施してある。


図7(a)

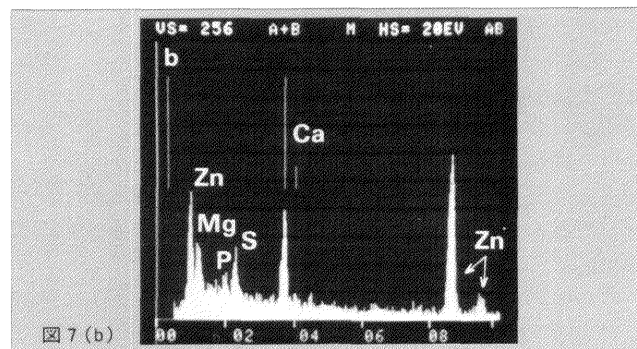


図7(b)

図7 カエル網膜色素果粒の分析例

(a)無固定凍結超薄切片上の分析

(b)分離色素果粒の分析 果粒は蒸留水で洗ってある。

(分析条件：75kV, $2 \times 10^{-9}\text{A}$, $\phi 50\text{nm}$, 30sec, ベリリウムグリッド使用)

は現在では最も理想的なものであろう（図7）。

3. 凍結置換超薄切片のX線微小分析

最近、改良された凍結置換法による超薄切片で拡散性物質の保存がよいことが示された^{9),10)} とくに、Harveyらが植物材料に応用した凍結置換法では、電解質の流出がほとんどないという。この方法は技術的に凍結超薄切片法より容易で、微細構造の同定も困難でなく、今後広く応用されるであろう。組織片を液体窒素で冷却した8%メチルクロロヘキサンの2-メチルブタンで凍結し、アセトン・ドライアイスで冷却したアセトンまたはエーテルで置換する⁹⁾ この材料を低粘度の樹脂に包埋、乾式に薄切する。アセトンやエーテル処理、さらに包埋樹脂との置換にもかかわらず、NaやClのような電解質がよく保存されていることは驚くべきことである。完全な脱水にしたがって水の大きな移動に際して、電解質はどのような機構でその場に残るのであろうか。微細レベルでの元素分布の解釈には慎重を要するが、水平は凍結超薄切片の分析結果と対比して差をほとんど認めないと報告している¹⁾ われわれの経験では、凍結置換法でも、切片作製に際しては乾式法が必要であり、また、乾式での切片作製は中々困難である。湿式ではKのような水溶性物質は容易にポート内の液中に流出して消失するとともに¹¹⁾ 電子顕微鏡下での試料のコントラストは極めて悪く、構造の同定はほとんど不可能なことも少なくない。しかも、保存のよい試料ほどそのコントラストは悪い。そのため、凍結置換法による分析には大きな制約があると思う。

4. 分離試料のX線微小分析

赤血球のような遊離細胞の全載標本から、生化学的に分離したオルガネラまで分析対象となり得る。これらの試料を支持膜を張ったグリッド上に直接分散させて、観察、分析する。染色を施すことはできないので、同定できる形になっていなければならない。分離標本は凍結超薄切片に比して、拡散性物質の流出や懸濁液からの付加がある(図7)。また、試料乾燥時に懸濁液中の物質の析出が起り、とくに構造周囲に強い。さらに、構造によっては懸濁液中のイオンを取り込み、また構造内の物質と置換も起り得る。他構造の重なり合や付着がある。同種構造相互間で、また同一構造内でも部分により元素組成が異なることもある。このように分離標本の分析結果の解釈にはいろいろ注意を要する。同種構造相互間の元素組成の差はしばしば機能状態や成熟度など生理的な差を反映していると考えられるが、試料作製時のアーテファクトである可能性もある。一定量以上の元素については線分析や面分析(mapping)も有益である(図8)。また、多数の構造について分析する必要がある。

破碎細胞からのオルガネラをそのままグリッド上に伸展ないし塗り付けた試料もときに分析対象となる。¹²⁾ 人工的な

懸濁液を使用しないこと、手技が簡単であることで分析に有効な試料になることがある。しかし、この試料では多かれ少なかれ他構造との重なり合いが避けられず、また構造周囲の細胞質などが付着するので、分析結果の解釈に問題が残る。大まかな元素組成を知るのに応用できるが、あくまで予備的分析と考えるべきであろう。

5. 今後の課題

現在、X線微小分析の生物試料への応用には装置面の限界に加えて、生物材料という試料の特殊性からくる問題がある。装置面では、検出効率の向上と定量化が今後の主な課題であろう。生体での微量な物質の動的分布の把握のためにも微細構造と関連させての元素組成が重要である。生命現象に対比し得る定量化が望まれる。

装置改良とともに、分析条件の選択も問題となる。これはさらに基礎的実験を通じて決定されなければならないし、定量化のためにも、生物試料分析を前提としたモデル試料を導入しなければならない。

試料面からは、分析目的に応じて試料作製法を選べばよいが、究極的には凍結超薄切片が基本であり、他の試料については常に凍結超薄切片との対比でその応用を吟味しなければならない。このためにも、凍結超薄切片法および凍結乾燥法の確立が緊急の課題であると信ずる。しかし、優れた凍結超薄切片といえども乾燥を要すること自体、より微細なレベルでは問題がある。その意味で、凍結状態でのX線微小分析などの試みもなされているが、この方法にはまた別の問題点を含んでおり、今後に残された研究課題は多い。

参考文献

- 1) 水平敏知, Russ, J.C.: 分析電子顕微鏡, 日本メデカルセンター, 東京, 1978
- 2) Yamada, E. & Ishikawa, H.: Acta Histochem. Cytochem., 10, 268 (1977)
- 3) 石川春律, 山田英智, 米原勝久, 鶴田忠正, 岡村定彦: Hitachi SI News, 22, 1 (1979)
- 4) Christensen, A.K.: J. Cell Biol., 51, 772 (1971)
- 5) Appleton, T.C.: J. Microsc., 100, 49 (1974)
- 6) Yonehara, K., Ishikawa, H., Yamada, E. & Tsuruta, T.: J. Electr. Micr., 28 (1979)
- 7) Somlyo, A.V., Shuman, H. & Somlyo, A.P.: J. Cell Biol., 74, 828 (1977)
- 8) Hauser, J.E., Reese, T.S., Dennis, M.J., Jan, Y., Jan, L. & Evans, L.: J. Cell Biol., 81, 275 (1979)
- 9) Harvey, D.M., Hall, J.L. & Flowers, T.J.: J. Microsc., 107, 189 (1976)
- 10) Van Zyl, J., Forrest, Q.G., Hocking, G. & Pallaghy, C.K.: Micron, 7, 213 (1976)
- 11) Yamada, E.: Sensory Process, 2, 285 (1978)
- 12) Takaya, K.: Cell Tiss. Res., 159, 227 (1975)

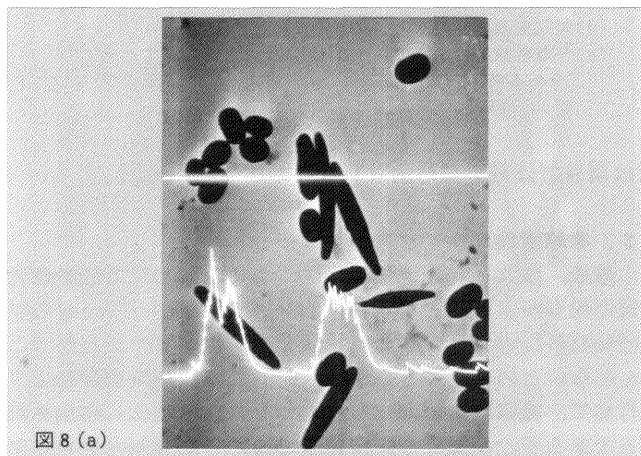


図8(a)

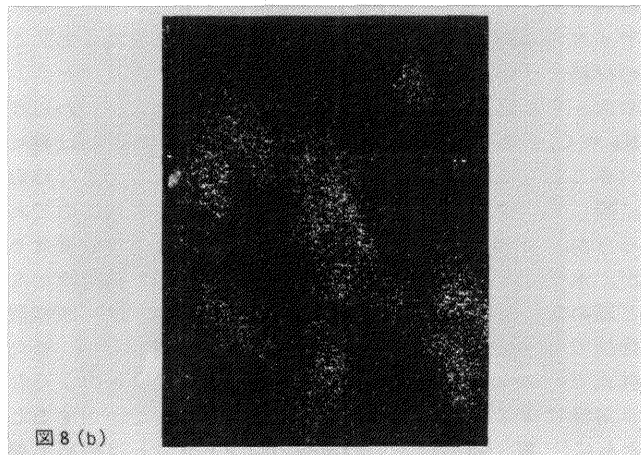


図8(b)

図8 カエル網膜色素果粒(分離)

(a) Zn-Kαの線分析

(b) Zn-Kαの面分析

(分析条件: 75kV, 2×10^{-9} A, $\phi 50$ nm)

解 説

電子線ホログラフィ法の最近の進歩

外村 彰* 松田 強* 遠藤 潤二*

1. はじめに

電子顕微鏡の性能は、1960年代後半までは、年々、向上を続けてきた。装置性能の向上に伴って、応用分野も次第に裾野を広げてきた。しかし、1969年に格子分解能が $1\text{ \AA}$ をきった¹⁾頃には現方式の技術では行きつく所まで到達し、これまでのような漸進的な改良では性能向上が望めない段階に至った。この限界は、原理的な（電子線の波長によってきめられる）ものにはほど遠い所で、電子レンズの収差によっておさえられている。光学レンズのようにレンズの組合わせによって収差が補償できるようになれば再び性能向上も可能になる。

日立製作所では、電子顕微鏡の技術飽和の兆しの見え始めた10年前から、電子レンズの収差を除く手法として電子線ホログラフィと呼ばれる新たな結像方式の実現を目指してきた²⁾しかし、当時は干渉性のよい電子線が存在しなかったために、電子線ホログラフィは基礎実験の域を脱することができなかった。今回、日立製作所で新たに開発した電界放射型電子顕微鏡³⁾では、電子線の干渉性が桁ちがいに向上しており、電子線ホログラフィがどうやら実用の域に達し、これまでの電子顕微鏡では得られなかった新たな情報も得られるようになった。

2. 電界放射型電子顕微鏡

この電子顕微鏡は日立HU-12A型電子顕微鏡を基体とし、電界放射型電子銃や電子線バイプリズム⁴⁾を取りつけたものである。この外観写真を図1に示す。

電界放射型電子銃は、走査型の電子顕微鏡（SEM, STEM）に対してその威力を発揮してきたが⁵⁾透過型電子顕微鏡に対しては、現在まで何台も開発されてきた⁶⁾にも拘らず、装置性能の向上まで結びつく結果は得られていない。電界放射電子線の高輝度性や単色性といった特徴が十分に生かされていなかったと考えられる。今回の開発にあたっては、特に電子銃と照射系の安定化に意を尽した。

本装置で格子分解能テストを行なったところ、明視野で金（220）面の $\frac{1}{2}$ 間隔格子像（ $\frac{1}{2}d_{220}=0.72\text{ \AA}$ ）ならびに、ニッケル（220）面の $\frac{1}{2}$ 間隔格子像（ $\frac{1}{2}d_{220}=0.62\text{ \AA}$ ）を撮影することができた⁷⁾これらの像は、電子線の干渉性の向上によって可能になったものである。ついで、電子線の干渉性を評価するため、電子線バイプリズムによる干渉縞を観察し、最大3,000本の干渉縞が得られた⁸⁾これまでは、200本が限度であったこと⁴⁾を考えると干渉性は桁ちがいに向上した。

このような電子線の素性のよさは、電子顕微鏡像には直接の関係がないと思われるかも知れないが、色収差が像に

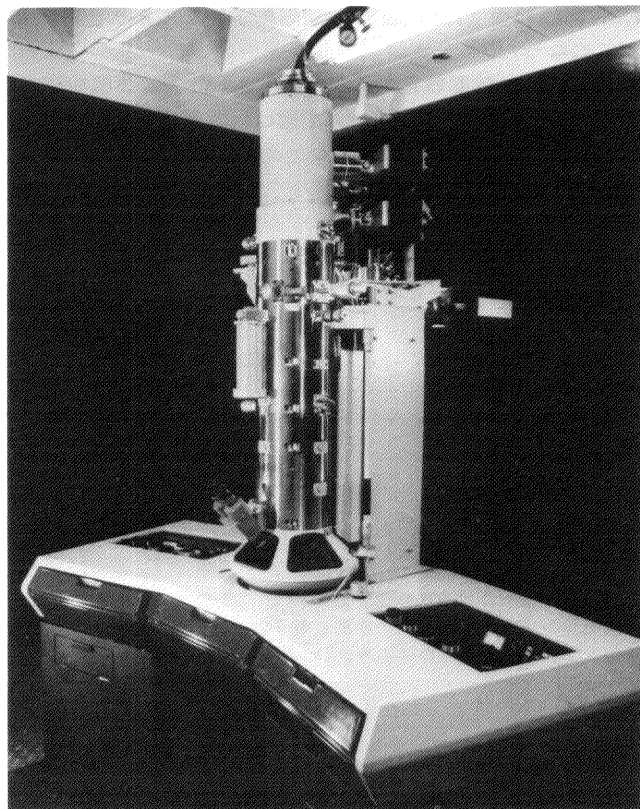


図1 電界放射型電子顕微鏡の外観

影響を与えているような高分解能像では、実際に格子分解能が向上することが前述の如く、実証されている。また、この電子線によってホログラフィが可能になれば、電子顕微鏡の性能、機能両面に新たな発展の道が開ける。

3. 電子線ホログラフィ法

この手法は、電子顕微鏡の中でホログラムと呼ばれる干渉模様を撮影し、それをレーザ光にあてて、像再生を行なう二段階結像法である⁹⁾電子顕微鏡の中で起っている電子線の散乱現象がレーザ光の波面として再現されるため光学的に電子レンズの収差を除くことができ、さらに光学技術で電子顕微鏡分野に持ち込むことが可能になる。

図2に実際のホログラムの作り方を示す。電子顕微鏡の対物レンズと中間レンズの間に電子線バイプリズムが設置されている。これは、中心の $0.3\mu\text{m}$ 直径の細かいワイヤと接地電極から構成されている。このワイヤの片側を通る電子線を参照波とし、他方に物体波を通す。ワイヤに印加した100～200Vの正の電位によって両側を通る電子線は引き寄せられ、その下方で重畳し、干渉縞を生じる。これをレンズで拡大してホログラムとしてフィルムに記録する。こ

* 日立製作所 中央研究所

のフィルムをレーザ光にあてると、レーザ回折光の中に像が浮かび上がってくる。(図3)ホログラムおよび、再生像の1例を図4に示す。試料はMgO結晶である。ホログラムの一部を拡大すると、干渉縞から成っていることがわかる。得られた再生像は、従来のものに比べると格段に像質の向上がみられ、電子顕微鏡像に匹敵できるまでになった。再生像の分解能は約5 Åである。さらに高い分解能は、ホログラム作成条件の最適化¹⁰⁾によって得られることが実証され、1.2 Å間隔の金(111)面の干渉格子像までが再生されるまでになった¹¹⁾。

3.1 応用—球面収差の補正—

このようにして得られた再生像は、電子顕微鏡の中で結

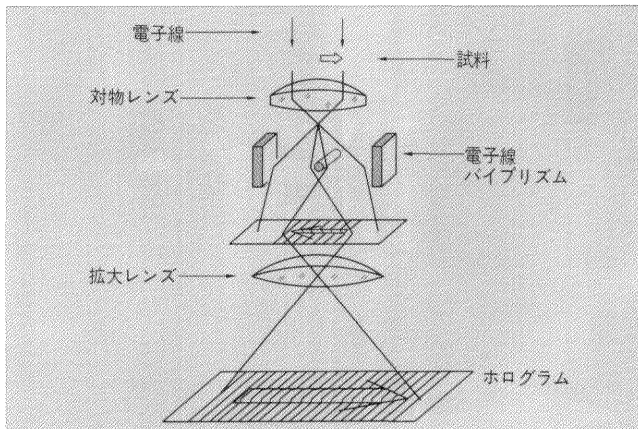


図2 電子線ホログラムの作り方

対物レンズと拡大レンズの間に電子線パイプリズムを設置し、電子線を2分して重ね合わせホログラムを作る。

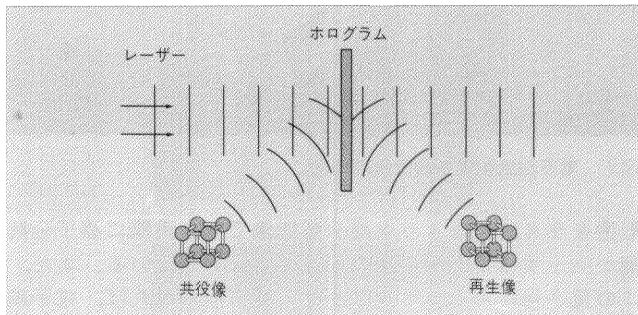
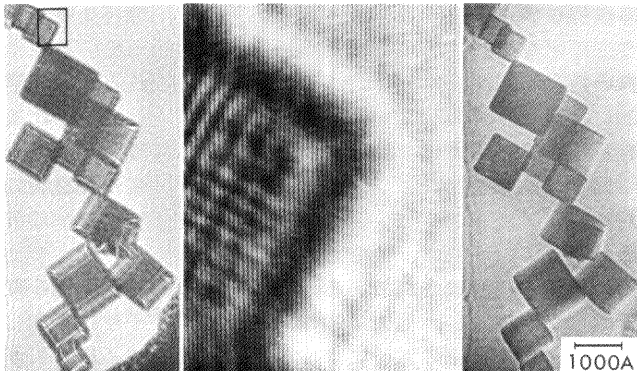


図3 電子線ホログラフィの光再生

電子線ホログラムにレーザ光をあてると、その回折光の中に、像が浮かび上がってくる。



(a)
ホログラム

(b)
拡大写真

(c)
再生像

図4 酸化マグネシウム粒子の再生

(a)ホログラム、(b)拡大写真、(c)再生像

ホログラムを拡大してみると、細かい干渉縞から構成されている。この中に、電子線の位相の情報も含まれており、レーザ光をあてると立体像が得られる。

ばれた像をそのまま光で再現したものであり、電子レンズの球面収差によって乱されている。電子顕微鏡の点分解能は、この球面収差によって決められている。電子レンズの球面収差補正は40年にもわたる長年の懸案であり、現在も各所で実現への努力が続けられている。今回、ホログラフィの光再生段階で光学レンズを使うことによって、球面収差を補正することに成功した¹²⁾。まず、電子レンズの収差が大きい理由を図5に示した。光学レンズは凸凹レンズの組み合わせによって球面収差を除いているが、電子レンズの場合、凹レンズがないために球面収差が補正できない。この影響は、電子顕微鏡を観察していると、しばしば観察される。たとえば、結晶性粒子の内部で回折されたBragg反射波はレンズの周辺部を通るために、球面収差の影響を受けて、本来の位置から離れた位置に結像される。実例を図6に示す。100 Å直径の金微粒子の光再生像である。粒子の両側にBragg反射波による像が結像し、そこに上下方向の干渉縞(格子像)を作っている。球面収差によって生じた、この3重像を単一の像に戻すことによって、球面収差が補正されたことを確認した。球面収差補正の光学系を図7に示した。再生像は、電子顕微鏡の凸レンズの収差を受けているが、ホログラフィという過程で生じるもう1つの像(共役像)は、ちょうど反対符号の球面収差、すなわち凹レンズの球面収差を受けた像になる。そこで、この共役像を光学凸レンズで収差補正を行なった。こうして得られた球面収差補正像を図8に示した。補正前の像では、Bragg反射波は粒子像から100 Åも離れた所に結像され、物理的に意味のない干渉縞が生じている。無収差像では、粒子像の内部に格子像が生じ、正しい格子の情報を与えている。像の内部に2.4 Å間隔の金(111)面の格子像と同時に、1.2 Åの干渉格子像も、はっきりと観察できるまでに至った。

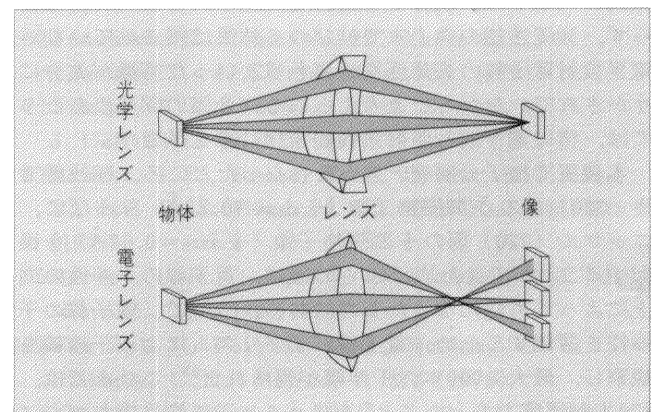


図5 球面収差の像への影響

光学レンズでは、凹凸レンズを組み合わせることによって、球面収差を取り除くことができるが、電子レンズは凸レンズしかないため、大きな収差が残っている。このため、試料でBragg反射を起した電子線はレンズの周辺部を通り球面収差により手前で焦点を結ぶ。この場合、多重像が観察される。

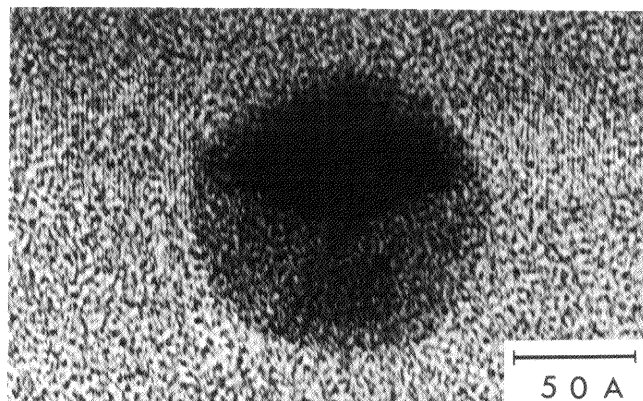


図6 金粒子の再生像

100Å直径の金の微粒子の再生像で、粒子の上半分で Bragg 反射を起し、球面収差のために粒子像の左右に上下方向の干渉縞(2.4Åの格子像)が観察できる。

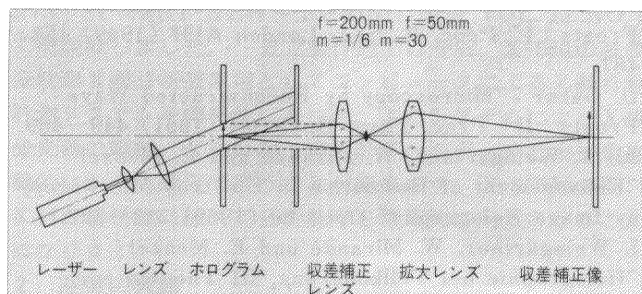


図7 球面収差補正の光学系

ホログラフィにより再生された2つの像のうち、共役像すなわち凹レンズの球面収差を受けた像を取り出し、光学凸レンズによって補正し無収差像を得る。電子レンズの球面収差は非常に大きいため、像を縮小して開き角を大きくし収差補正を可能にした。

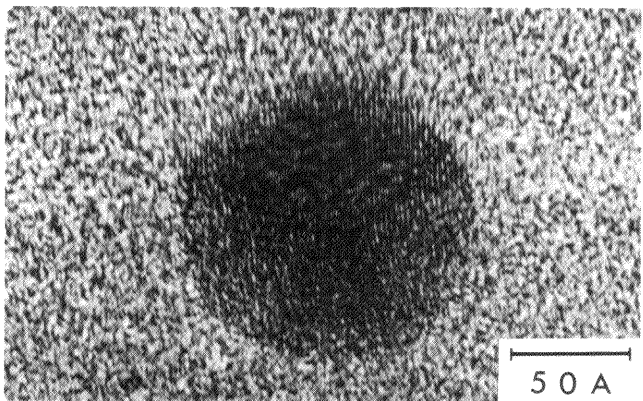


図8 金粒子の球面収差補正像

球面収差補正により、粒子の外部にあった格子像が、粒子内部に結像され、正しい格子像を与えるようになった。金の(111)面の2.4Å間隔の格子像のほかに、1.2Åの半周期格子像まで観察できるようになった。

3.2 応用—干渉顕微鏡—

電子線ホログラフィによって、電子顕微鏡に匹敵する再生像が得られるようになった。ホログラフィによって再生された像は、通常の写真と異なり、全ての情報が含まれている。したがって、図4で示したMgOの立方体結晶の再生像には、波の位相として、物体の厚さの情報を含んでいる。位相分布を像の上に読み出す方法としては、位相分布が小さい場合には位相差コントラスト法¹³⁾があり、位相変化が

数波長に及ぶ場合には、干渉顕微法¹⁴⁾がもつばら使われている。これらが電子顕微鏡の分野で実現できるようになれば、画期的な技術進歩となるため、多くの試みがなされているが、実際に使えるまでには至っていない。そこで電子線ホログラフィを利用して、干渉顕微法を実現した。まず、干渉顕微法の応用として、厚さ分布の測定を行なった。電子顕微鏡の試料には、多面体形状をもつものも多く、その形状決定には困難を伴っていた。そこで、図9に示したような光学再生系を設け、Mach-Zehnder 干渉計の2つのビームのうち一方を像再生に使い、他方を基準ビームに使う干渉顕微像を得る。再生像は基準ビームを遮ぎることによって得られる。MgOの煙結晶の再生像を図10に示す。立方体の辺の位置を、再生像から判断するのは困難である。図に示した干渉像では、厚さに比例した干渉縞が像に重なっているため、辺の位置は、はっきりと見えなくなった。¹⁵⁾ この干渉像で干渉縞が1間隔シフトすると、MgOの厚さにして250Å程度の変化に相当する。この干渉像は位相増幅の手法¹⁶⁾を使って、干渉縞の本数を倍増している。

干渉顕微法は、厚さ分布の測定に威力を発揮することが示されたが、ついで、磁性薄膜の磁化分布測定へも応用できる。磁性薄膜のミクロな磁性構造の観察には、電子顕微鏡がよく使われてきた。しかし、強度分布としての電子顕微鏡像には、磁化分布は反映されないため、像のピントを大幅にぼかすこと(Lorentz Microscopy)によって磁壁やリップルの存在を観察していた。したがって、磁壁の幅の

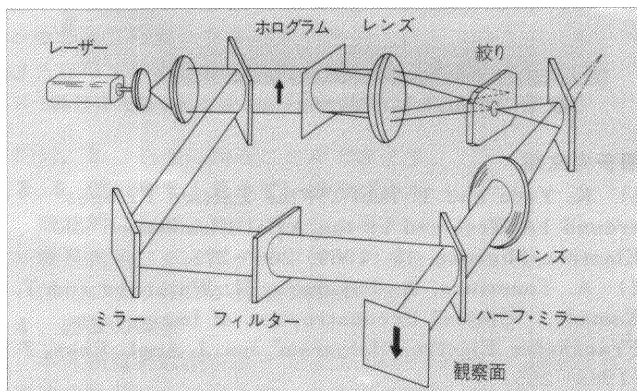


図9 干渉顕微鏡の光学再生系

Mach-Zehnder 干渉計の1つのビームにホログラムを置き、像を再生する。他のビームを基準波として像に重畳する。

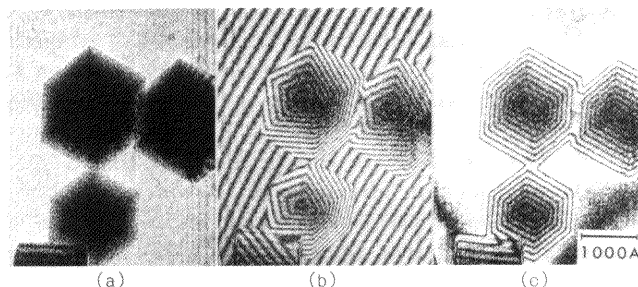


図10 酸化マグネシウムの再生

(a) 再生像, (b) 干渉顕微像, (c) 等高干渉像

電子顕微鏡像では、立体情報を得ることはむづかしいが、干渉像にすると電顕像の上に干渉縞が重畳される。

(b)では厚さの変化によって干渉縞がシフトし、(c)では等高線が直接に得られる。



大雑把な推定はできても、ぼけた像から物体の情報を正確に読み出すことは原理的に不可能である。それに対し、干渉顕微法によって磁性薄膜を観察すれば、ピンボケにする必要もなく、電子顕微鏡像の上で磁化分布を干渉縞のまがりとして直接に読み出すことが可能になる!⁷⁾

4. まとめ

電界放射形電子顕微鏡を開発した。その性能は次の通りである。

4.1 電子線の干渉性(単色性)の向上により、色収差の効果減少し、 $0.88\text{\AA}$ の格子記録を破る $0.62\text{\AA}$ の格子分解能が得られた。

4.2 電子線の干渉性(輝度)の向上により、これまで200本が限度であったバイプリズム干渉縞を3,000本撮影することができた。

この干渉性のよい電子線を使って電子線ホログラフィ法の実験を行ない、つぎの結果を得た。

4.3 電子線ホログラフィの再生像は、これまで分解能は数 $10\text{\AA}$ で電顕像に劣っていたが、 $1.2\text{\AA}$ の格子像まで再生できるようになり、電顕像に匹敵できるまでに至った。

4.4 現在の電子顕微鏡の分解能向上を阻止している電子レンズの球面収差を、電子線ホログラフィの再生段階で光学的に補正し、球面収差のない高分解能電子顕微鏡像を得ることに成功した。

4.5 電子線ホログラフィの再生段階でMach-Zehnder干渉計を用いることにより、干渉顕微像を得ることができた。これにより、従来の電顕像では観察できなかった厚さの分布が、像に重畳された干渉縞のまがりとして観察できるようになった。

■参考文献

- 1) K. Yada and T. Hibi: "Fine Lattice Fringes around $1\text{\AA}$ Resolved by the Axial Illumination" J. Electron Microsc. 18 (1969) 266~271.
- 2) A. Tonomura, A. Fukuhara, H. Watanabe and T. Komoda: "Optical Reconstruction of Image from Fraunhofer Electron-Hologram" Jpn. J. Appl. Phys. 7 (1968) 295.
- 外村, 渡辺: "電子線ホログラフィ" 日本物理学会誌 23 (1968) 683~684.
- 渡辺, 外村: "電子線ホログラフィ" 日本結晶学会誌 11 (1969) 23~24.
- 3) A. Tonomura, T. Matsuda, J. Endo, H. Todokoro and T. Komoda: "Development of a Field Emission Electron Microscope" J. Electron Microsc. 28 (1979) 1~11.
- 4) K. Yada, K. Shibata and T. Hibi: "A High Resolution Electron Interference Microscope and Its Application to the Measurement of Mean Inner Potential" J. Electron Microsc. 22 (1973) 223~230.
- 矢田慶二: "電子顕微鏡とそれによる Mean Inner Potential の測定" 日本結晶学会誌 17 (1975) 226~237.
- 5) A. V. Crewe and J. Wall: "A Scanning Microscope with $5\text{\AA}$ Resolution" J. Mol. Biol. 48 (1970) 375~393.
- 6) A. Tonomura and T. Komoda: "Field Emission

Electron Microscope" J. Electron Microsc. 22 (1973) 141~147.

T. Someya et al.: "On Development of a 100 kV Field Emission Electron Microscope" Optik 41 (1974) 225~244.

J. Munch: "Experimental Electron Holography" Optik 43 (1975) 79~99.

M. Troyon: "Use of a Field Emission Gun in Transmission Electron Microscopy" Optik 46 (1976) 439~450.

7) T. Matsuda, A. Tonomura and T. Komoda: "Observation of Lattice Images with a Field Emission Electron Microscope" Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) 2073~2074.

8) A. Tonomura, T. Matsuda and T. Komoda: "Two Beam Interference with Field Emission Electron Beam" Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) 1137~1138.

9) D. Gabor: "Microscopy by Reconstructed Wave Fronts: I" Proc. R. Soc. London A197 (1949) 454~487.

D. Gabor: "Microscopy by Reconstructed Wave Fronts: II" Proc. Phys. Soc. B64 (1951) 449~469.

10) I. Weingärtner, W. Mirandé and E. Menzel: "Enhancement of Resolution in Electron Microscopy by Image Holography" Optik 30 (1969) 318~322.

I. Weingärtner, W. Mirandé und E. Menzel: "Holographie bei Teilkohärenz, III Theorie zur Bildebenen-Holographie" Optik 31 (1970) 335~353.

11) A. Tonomura, T. Matsuda and J. Endo: "High Resolution Electron Holography with Field Emission Electron Microscope" Jpn. J. Appl. Phys. 18 (1979) 9.

12) A. Tonomura, T. Matsuda and J. Endo: "Spherical-Aberration Correction of an Electron Lens by Holography" Jpn. J. Appl. Phys. 18 (1979) 1373~1377.

外村, 松田, 遠藤: "電子線ホログラフィ" 電子顕微鏡 14 (1979) 47~52.

13) F. Zernike: "Phase Contrast, a New Method for the Microscopic Observation of Transparent Objects." Part 1 Physica 9 (1942) 686~693. ibid. Part 2 Physica 9 (1942) 974~986.

14) 山本忠昭: "干渉顕微鏡" 応用物理 36 (1967) 158~179.

K. Snow and R. Vandewarker: "An Application of Holography to Interference Microscopy" Appl. Opt. 7 (1968) 549~554.

15) A. Tonomura, J. Endo and T. Matsuda: "An Application of Electron Holography to Interference Microscopy" Optik 53 (1979) 143~146.

外村彰, 松田強, 遠藤潤二: "電子線ホログラフィの最近の進歩" 応用物理 48 (1979)

16) 松本和也: "高次回折波による高感度干渉法" 応用物理 41 (1972) 1027~1032.

17) 外村彰, 松田強, 遠藤潤二, 有井達夫, 美浜和弘: "電子線ホログラフィによるコバルト微粒子の磁区観察" 物理学会講演会(昭和54年10月: 愛媛大学)

X-560形日立微小部走査X線分析装置用X線自動計測システム

神田 公生* 大高 正* 山田 理*

1. はじめに

X-560形日立微小部走査X線分析装置は、高分解能走査形電子顕微鏡と同時に、X線マイクロアナライザとして微小領域の元素分析を可能としたユニークな装置として広く御愛用頂いております。その応用分野は金属、鉱物などの材料関係からエレクトロニクス、半導体方面の物性研究あるいは医学、生物分野まで幅広く利用されております。

X-560には波長分散形X線分析器と、エネルギー分散形X線分析器の二種類の分光器を同時に取付けることが出来、それぞれの分光器の特長を最大限に生かすことが出来ます。(エネルギー分散形についてはTHE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS SPRING 1979 VOL. 22 NO. 1で解説致しました。)日立製作所では今回、X-560の波長分散形X線分析装置用としてコンピュータによるX線自動計測システムを開発致しました。このシステムによりX線分光器の駆動、X線計測、定量計算へのデータ打出しを自動的にかつ高速度で行うことが出来ます。X-560形の高いX線分析性能に加えて分析能率を飛躍的に向上させることになります。

2. 装置の構成

FIG. 1にX-560形にX線自動計測システムを組合せた装置全体を示します。左側よりレコーダ、X線自動計測部、及びX-560形(WDX 2チャンネル装備)を示します。

マイクロコンピュータ部はX-560形のX線測定部コンソールに収納されており駆動電源はX-560本体より分配されます。

3. 特 長

3.1 フレキシブルな計測機能

広範囲な分析目的に応じて、コンピュータに組み込まれた測定命令を1ヶづつ、あるいはプログラムした複数ヶの測定命令を連続的に実行させることができます。

3.2 簡単な操作

プッシュボタン操作で、分光器の駆動から分析データの打出しまでコンピュータが制御しますので、簡単な操作で各種の分析モードを得ることができます。

3.3 定量計算システム

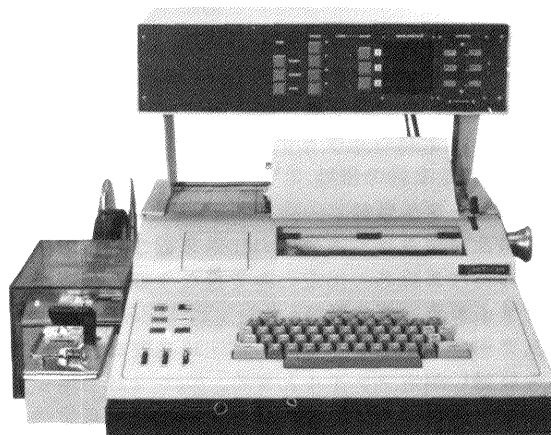
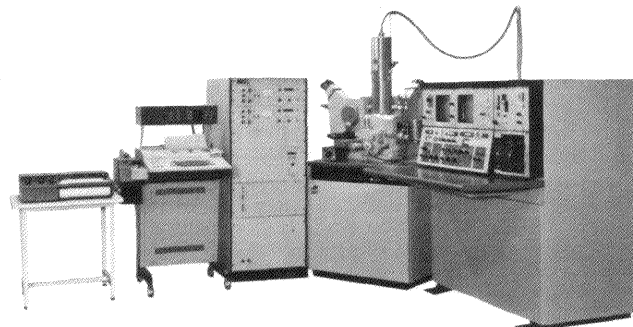
測定されたデータはオンライン(あるいはオフライン)でZAF法やBence & Albee法などの定量補正計算処理ができるので精度の高い分析ができます。

3.4 高速定性分析

パルスモータ駆動による分光器の高速走査を行ないながら、指定された波長位置での測定データを得る高速定性分析モードにより迅速な定性分析ができます。

3.5 ピークサーチによるX線自動計測

X線ピークの最大強度を自動的に検出するピークサーチモードにより、高精度定量分析のための測定データを自動



X-560形日立微小部走査X線分析装置用X線自動計測システム

的に、かつ迅速に得ることができます。

3.6 使いやすく見やすい操作パネル

機能的に配置されたプッシュボタン、見やすいデジタル波長表示、データタイプライタとコントロールパネルの一体化により操作が容易で確実です。

4. 装置の概要

本X線自動計測システムはX-560形用として開発された高速自動計測システムで、分光器の駆動、X線計測、定量計算へのデータ打出しをコンピュータにより自動制御します。FIG. 2に操作部の写真を示します。

操作部は操作パネルとデータタイプライタより成り全ての指示をここから与えることが出来ます。

4.1 操作パネルからの指示

操作スイッチ

START	始動スイッチ
COUNT	スケーラスタートスイッチ
STOP	停止スイッチ、プログラム入力及び作動中の中断、停止

分光器駆動スイッチ……分光器のマニアル駆動

連続駆動スイッチ : LONG, STOP, SHORTの3段切替

モメンタリー " : 押している間だけ分光器駆動

分光器駆動速度切替スイッチ

RAPID : 約50mm/min FAST : 5mm/min

* 日立製作所 郡珂工場 電子装置設計部

MEDIUM : 1.9mm/min **SLOW** : 0.5mm/min

波長表示……表示は波長値 (Å), 表示桁数 5 桁
分光結晶設定スイッチ……使用している結晶の種類により
設定

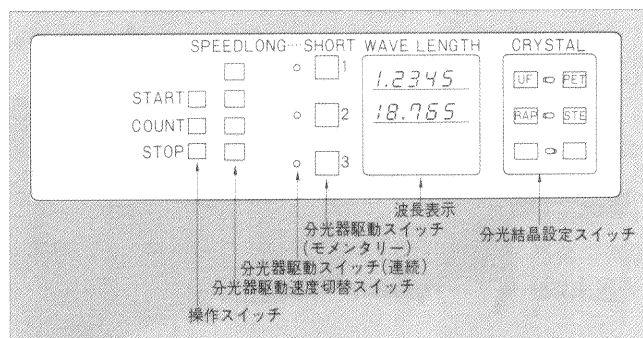


図1 操作パネル

4.2 データタイプライタからの指示

データタイプライタからは、X線自動計測システムの測定命令を指示し自動計測を進行させます。

測定命令は下記の通りです。

4.2(1) 測定準備の機能

(1) 波長テーブル登録

元素名と対照させて波長値の登録を行なう。以後の測定は元素の特性X線名の指定のみで行なうことが可能。

(2) ファイルテーブル登録

波長テーブルの中から実際の測定に必要な元素の特性X線名を登録し測定ファイルとする。

(3) 波長テーブル、ファイルテーブルの読出し

各テーブルの確認、削除、追加を行なうために用いる。

(4) 測定条件の登録

試料番号、加速電圧など定量計算に必要な数値の登録を行なう。

(5) ユーティリティ

ピークサーチのサンプリング時間など定数の設定を行なう。

(6) 波長テーブルの紙テープパンチ

登録されている波長テーブルを保存する。

4.2(2) 測定機能

(1) マニュアル操作

分光器の手動操作、X線強度の測定および印字も可能。

(2) 元素指定による分光器設定

波長テーブルに登録されている元素の特性X線名を指定し、その特性X線の波長位置へ分光器を設定する。

(3) ファイルテーブルによる分光器設定

ファイルに登録されている元素の波長位置へ分光器を設定する。

(4) X線強度の測定

X線強度およびバックグラウンドを測定し印字する。

(5) 試料電流の測定

試料電流値を測定し印字する。

(6) ピークサーチ

X線強度の最大値を自動的に検出し、波長値を印字すると共に、最大値位置に分光器を設定する。

⑦ 高速定性分析

ピークの存在が予測される波長位置を自動的に走査し、存在したピークの波長値、強度を印字する。元素の含有の有無を短時間で判定できる。

⑧ ピークトップ位置波長の登録

波長テーブルに登録されている波長値 (例えば理論値) を実際にピークが出現した波長値に書きかえが可能。

4.2(3) 測定プログラムモードの登録

① プログラムモードの登録

測定プログラムの開始と終了を指定する。

② 測定命令群のくり返し

一連の測定機能を順次くり返して測定することが可能。

③ プログラムモードの一時中断

測定プログラムの途中で一時的に中断させることが可能。

4.2(4) データの収集、整理のための機能

① 測定データの記憶開始と解除

一連の測定中、有用なデータのみを指定してデータエリアに記憶させることができる。

② 収集データの読出し

データエリアに記憶されている測定データをチャンネル別、標準/未知試料別にまとめて印字する。

(異常データのチェック、削除などに用いる。)

4.2(5) 定量補正計算機能

ZAF法、Bence & Albee法が用意されており、測定後ただちにオンラインで定量補正計算を行なうことができる。

多数の試料を測定し、定量補正計算をまとめて行なう場合には、いったん紙テープにデータを出力しておき、そのデータを用いてオフラインで行なうこともできる。

(注) 定量計算処理は全測定操作終了後に行ないます。

4.2(6) 測定例

上記した機能別に分離した単独命令を、組み合わせることにより連続的、または断続的に分析目的に合った手順で能率の良い測定をすることができます。

測定法の一例として自動計測により定量分析を行う場合の測定手順を下記に紹介します。

① データの入力

キーボードより、測定元素の波長、測定条件などを入力します。ルーチンワークの場合には紙テープによる入力もできます。

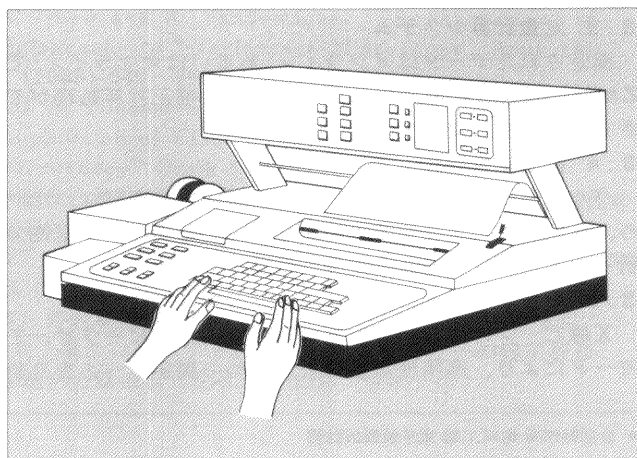


図2 データ入力

② 測定プログラムの作成

分析目的に応じた測定手順をキーボードより入力します。ルーチンワークの場合には紙テープによる入力もできます。

③ 測定開始

コントロールパネルの **START** ボタンを押して測定を開始します。

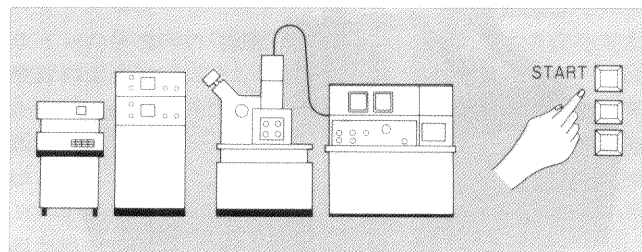


図3 測定開始

④ 測定データの打出し

分光器は指定された測定波長点でその最大強度およびバックグラウンドの強度を計数し、データをプリントアウトします。またデータを紙テープにパンチアウトすることもできます。

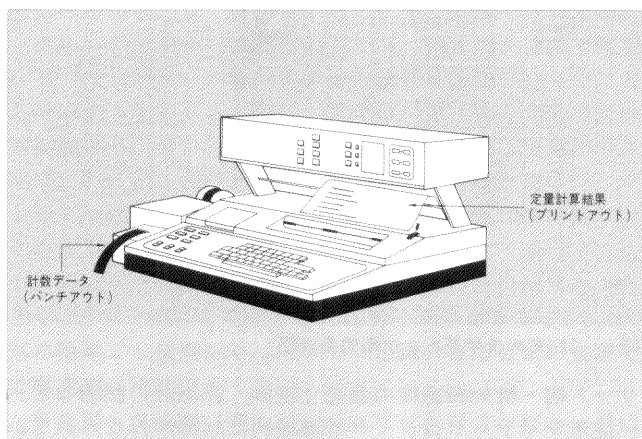


図4 計数データの打出し

⑤ 定量補正計算

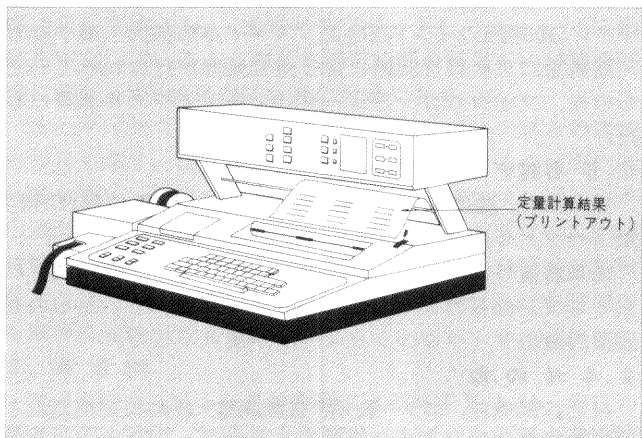


図5 定量補正計算

測定終了後、オンラインで定量補正計算が実行され、定量計算結果がプリントアウトされます。

定量補正計算はZAF法、Bence & Albee法のいずれも

実行できます。多数の試料を測定し、定量補正計算をまとめて行なう場合には、いったん紙テープにデータを出力しておき、そのデータを用いてオフラインにて行なうこともできます。

5. 仕様

5.1 波長表示

デジタル、オングストローム(Å)表示、表示桁数 5桁

5.2 制御チャンネル数

2チャンネル(最大3チャンネルまで可能)

5.3 分光器走査速度

0.5mm/min, 1.9mm/min, 5mm/min, 高速(4段切替え)

5.4 測定命令機能

ダイレクトモード(単一測定命令の実行モード)

プログラムモード(連続測定命令の実行モード)

マニュアルモード(マニュアル測定モード)

5.5 定量補正計算機能

ZAF法(最大15元素)

Bence & Albee法(最大30元素)

6. 応用データ

SUS304の定量分析例を示します。

加圧電圧は20kV、プローブ電流は 1×10^{-8} Aで分析したものです。DATA LISTはX線のピーク強度、バックグラウンド強度をもとにK-Valueを求めたデータで定量計算を行なう場合の基礎データです。

下に示す「RESULT」はZAFによる定量補正を行なった結果を示します。「CONTENT」が補正後の濃度で、重量濃度で示されます。

この結果からSUS304がCr 18%, Ni 9.1%, Mn 1.5%, Fe 70.9%, という組成であることがわかります。

*****DATA LIST*****				
No.	ATOM	LIN	ATNO.	K-VAL
1	CR	1	24	.201652
2	MN	1	25	.014318
3	FE	1	26	.709473
4	NI	1	28	.080566
5	MO	2	42	1.287E-03

図6 定量分析例

*****RESULT*****						
SAMPLE NO. 100						
HV=20						
ITER=4						
ATOM	LIN	ATNO.	K-VAL	CONCENT	F(X)	
CR	1	24	.201652	.179955	.938517	
MN	1	25	.014318	.0146206	.951792	
FE	1	26	.709473	.732749	.924185	
NI	1	28	.080566	.0909247	.845597	
MO	2	42	1.287E-03	1.72324E-03	.5523	

図7 ZAFによる定量補正

マイクロコンピュータは如何に寄与したか—320形日立自記分光光度計—

小森 律夫* 松平 俊次* 遠山 恵夫** 前田 芳夫** 秋友 信雄**

1. はじめに

半導体技術の目覚ましい進歩は、今やマイクロコンピュータ全盛時代を出現し、多方面に浸透しつつある。

“マイコン”は子供の世界でも日常会話にのぼる勢いである。当然ながらその有用性は分析機器分野でも積極的に取り上げられて、分光機器のマイクロコンピュータ化は急速に進展しつつある。最初のマイクロプロセッサ MCS-4 が発表されたのは1971年末であるから、8年余り経つ¹⁾ 短期間にこれだけの普及、一般化が進んだのは、初期のミニコン並みの機能の実現と低価格化及び周辺LSIの発展によるところが大きい。分光分析の分野では1975年頃からマイクロコンピュータ化が普及し始めた。初期のマイクロコンピュータがプログラマブル電卓を指向したように、この分野でもデータ演算の面で活用され始め、測色計算やけい光分光光度計におけるバックグラウンド補正、二波長分光光度計のベースライン補正などに付属装置として使用された^{2),3),4)} また赤外分光光度計では波数走査など主に機器の制御による自動化と機能増強を主眼にマイクロコンピュータが装置に内蔵されるようになった。

1976年日立製作所では、紫外・可視・近赤外(190~2,600 nm)の波長域をもつ日立340形自記分光光度計を製作⁵⁾ し、世界に先がけて16ビットプロセッサを用いて機器のコントロールと共に、一部の測光信号処理を行った。その後、データ処理機能も増強し応用測定プログラム(log ϵ , $1/\lambda$, 4次微分……)を備えたキーボード付属装置⁶⁾を開発、多機能化に努めた。

さらに今回は波長校正などの自動校正、自動調整機能など、コンピュータ化を進めた日立320形自記分光光度計(以下320形と略す)を製作販売し好評を得ている。これは全てキー操作で指令し、まさにマイクロコンピュータ活用の自記分光光度計で、いくつかの応用プログラムを内蔵し、また各種応用プログラムも特別付属品として用意されている。以下320形の応用例について述べる。

2. 320形におけるマイクロコンピュータの機能

図1に本装置の機能系統図を示す。光源を出た光はダブルモノクロメータで単色化され、試料側、対照側の光路を交互に通ってフォトマルに入り、電気信号に変換される。電気信号はプリアンプを経た後A/D変換され、透過率(%T)や吸光度(ABS)の演算などはすべて内蔵コンピュータで演算処理される。フォトマル感度の最適化フィードバック制御や波長走査などの制御もコンピュータにより行なわれる。本装置におけるマイクロコンピュータの役割を大別すると次のようになる。

2.1 コントロールの機能

波長走査の制御、光源・フィルタなどの自動切替え、ス



320形日立自記分光光度計

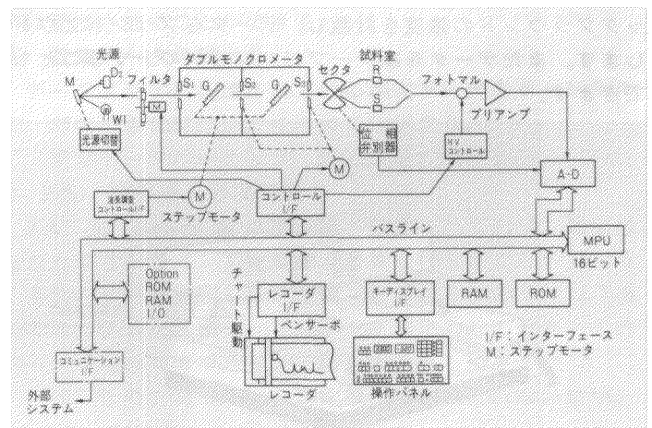


図1 320形の光学系および電気系統図

リット幅・検知器感度の最適化制御、記録計の制御など。

従来ワイヤードロジックや機械的に制御が行なわれていたものをマイクロコンピュータ化したものである。

2.2 信号処理の機能

波形処理、透過率(%T)や吸光度(ABS)の演算、ベースライン(100%Tライン)の補正、スケールの拡大・縮小など。

従来主にアナログ回路により信号処理が行なわれていたものを、マイクロコンピュータによるデジタル演算にした。

2.3 各種データ処理の機能

微分演算、濃度演算、Log ϵ 演算、繰返し積算処理(CAT)、差スペクトル演算、 $1/\lambda$ スケール記録など。

従来装置外部にオンラインまたはオフラインで接続されたミニコンなどのデータ処理装置で行なわれていたものを、装置内蔵のマイクロコンピュータが肩代りした。

2.4 その他

自己診断機能、エラー表示、自動調整・自動校正機能など。

従来手動または人為的に行なわれていたものを、マイクロコンピュータにより自動化した。

マイクロコンピュータによる制御は、また機械部品のエレクトロニクスへの置き替えによる信頼性の向上にも大いに寄与する。一例を上げればマイクロスイッチ類の大幅な

* 日立製作所 那珂工場 応用技術センター

** 日立製作所 那珂工場 光学装置設計部

削減や、駆動系のギヤのバルスモータ化などである。装置の複雑な機構の削減は小形化に連なり、電源部の内装化に発展するし、必然的に部品事故の低減、稼働率が高まることになる。

信号処理はマイクロコンピュータの得意とするところで、性能の向上と省力化につながる。

マイクロコンピュータを内蔵とした直接の動機はベースラインの平坦性の“改善”である。周知のように自記分光光度計の主目的は正確な吸収スペクトルの提供にあり、このためにはベースライン(100%ライン, Abs. Oライン)の平坦度が不可欠である。従来の自記分光光度計は、製作当初はともかく長期的には光学素子(主に回転ミラ)のアンバランスを惹起し全波長域にわたり平坦性は保持し得ない。このため透過率目盛で $\pm 0.5\%$ が世界的に常識とされている。多くの微調抵抗器を手動で調整するため、多大の手間と時間を費していた。マイクロコンピュータは、これを一挙に解決した。あらかじめ微小波長間隔毎の試料側信号と標準側信号の比を記録しておいて、これに基づき補正演算を行なって出力することにより、平坦化が簡単かつ正確に行える。このためベースラインは全域にわたり ± 0.001 Abs.以内に押え得る。また操作もワンタッチで簡潔明瞭である。

また、デジタル演算にともない、アナログ方式で常用していたシャッタや0%Tの手動調整が不要となったことも特筆すべきである。即ち、アナログ方式の分光光度計は零合わせが、日常的であり特に高濃度測定では慎重かつ正確に合わせる必要があり、しかも若干の経験を要した。デジタル処理では、細分化したデジタル量に変換され、その後の演算はすべてコンピュータが誤差なく処理するため、特に高濃度試料での正確な測定に効力を発揮する。たとえば、吸光度4を測定するにはあらかじめ0%Tを0.001%の精度で手動調整せねばならず至難の業で従来の装置では事実上不可能であった。

またデータ処理に関していえばマイクロコンピュータは関数計算に適し、“特技”と言っても過言ではない。物性研究などで吸収位置と遷移エネルギーの関係を論ずる場合には、波長を波数や周波数のエネルギー表示に手計算で換算し、同様に吸光度から $\log \epsilon$ を求めてプロットして $\log \epsilon - 1/\lambda$ 曲線を作成している。このため測定時間の幾倍もの時間を整理に要するが320形では直接に記録できる。

またマイクロコンピュータは上位コンピュータとの連結の役目も果す。従来はユーザの手で結合させるのは専門的知識を要し、非常に困難であった。マイクロコンピュータ内蔵装置では汎用インターフェースを用いた方式としてEIA規格RS-232-Cを用いれば種々のコミュニケーションが可能となり、普及しつつあるパーソナルコンピュータなどへも簡単に接続ができる。

3. 測定例

マイクロコンピュータの内蔵による%T又はAbs.測定の最適範囲の設定、波長拡大の選択、光源切換位置の選定など機能の多様化は利用範囲を広げるし安定度やベースラインの平坦度の顕著な改善は、性能を大きく向上させ、コンピュータの機能を利用して初めて可能になった測定法もある。そこで、マイクロコンピュータを駆使した典型的な応

用例について述べる。

3.1 バックグラウンドの消去

妨害となる物質の吸収または透過スペクトルを、あらかじめ微小間隔毎に記憶させ、これを混合物のスペクトルから差し引き、真のスペクトルを得ることができる。図2にベンゼン、エチルアルコール混合溶媒のスペクトルの消去を一例として示した。

ベンゼンのするどい吸収ピークも平坦化できる。補正する波長間隔を狭めるとそれだけ補正ポイントが単位波長当り濃密になり集中化の効果が表われ平坦度は向上する。

また図3にはフェノール・シクロヘキサン溶液の吸収スペクトルを示したが、シクロヘキサン溶媒中の不純物ベンゼンの吸収ピークが、フェノールの吸収に重畳して、本来のフェノールの吸収スペクトルを著しく損傷している。シクロヘキサン溶媒をあらかじめ消去しておけば正しいフェノールの吸収スペクトルが得られる。

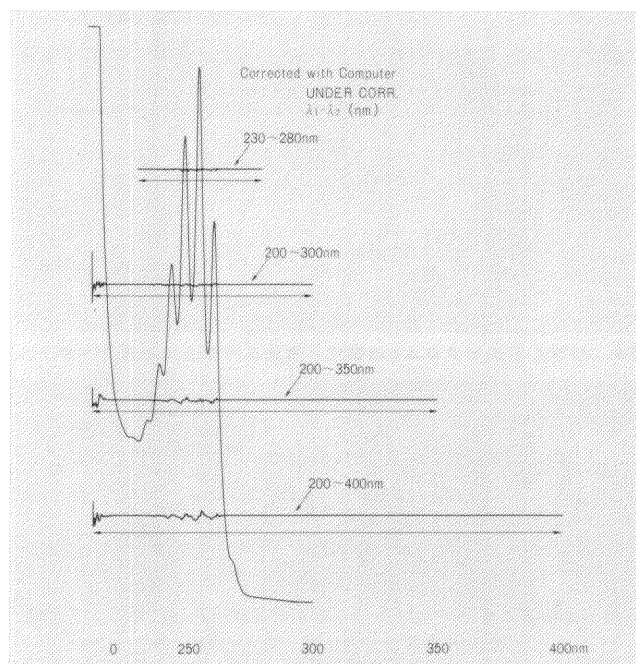


図2 ベンゼンエチルアルコール混合溶媒の消去

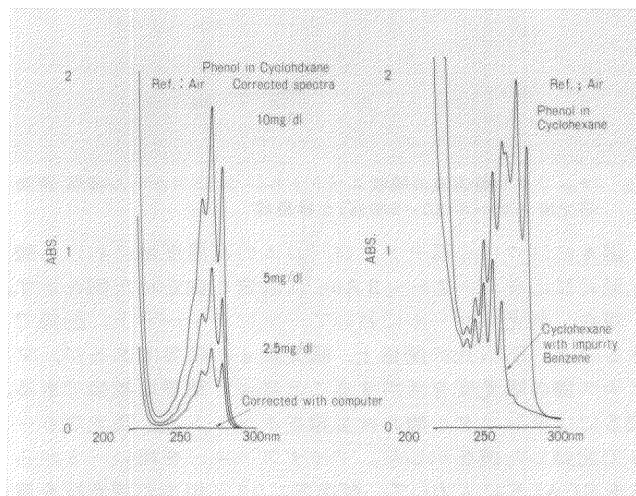


図3 フェノールのシクロヘキサン溶液の吸収スペクトル (シクロヘキサン溶媒の消去)

3.2 マイナス吸光度領域への拡大

生化学分野では、差スペクトルによる物性研究や定量が盛んに行われておりその代表的例としてミトコンドリアやチトクロムCの測定がある。従来の分光光度計ではマイナス側に余裕が少なく、マイナス0.5吸光度程度が限度であった。このためそれ以上の場合には、試料を希釈するか吸収セルの厚さを変える必要があった。

本装置ではマイクロコンピュータを用いたディファレンシャル・フィードバック方式により、マイナス側吸光度の測定範囲を著しく拡大でき、 $-3 \sim +4$ Abs. の広い測定範囲が可能となった。

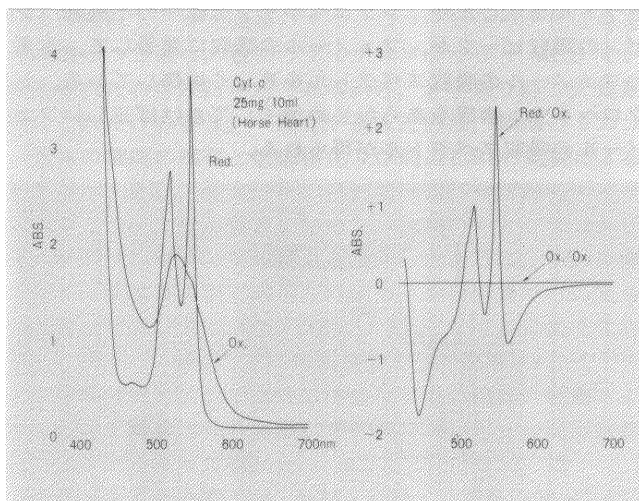


図4 ウマ心筋チトクロムcの酸化・還元スペクトルと差スペクトル

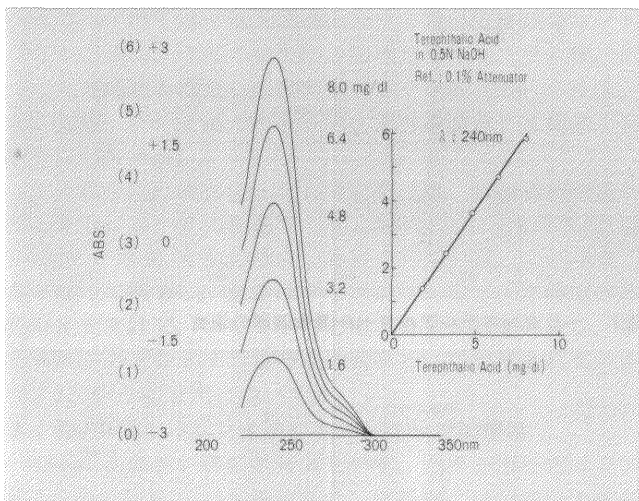


図5 テレフタル酸溶液の吸収スペクトル(-3~+3スケール使用、実効吸光度スケールは0~6相当)と検量線

図4にはウマ心筋チトクロムcの高濃度域における酸化還元反応を、 $-2 \sim +3$ Abs. に設定し測定した例を示す。

現在、測光スケールにおいて一気にチャート上に記録できるのは、S/N比の関係上、吸光度4が限界であるが、マイナス側の吸光度を活用することにより簡単に拡張できる。図5にはテレフタル酸の検量線をチャート上、吸光度0~6で記録した例を示した。マイナス・キーを用い-3から3をSCALEに入力して、標準側に0.1%相当の減光板を置き、ベースラインを下げて0位置に移動させて各濃度にお

ける吸収スペクトルを記録したものである。吸光度6の位置(100%目盛)は当然ながら吸光度3相当であるのは明らかであろう。

このようにマイナス吸光度スケールを活用することにより高い吸光度を良質なS/N比で記録できることになる。なお320形はダブルモノクロメータを採用しており迷光量が少いため吸光度6付近まで直線性が保持されている。

また測光スケールのマイナス、プラスの吸光度目盛の按分は自在である。

3.3 $\log \epsilon$, $1/\lambda$ への変換

先に述べたように物性研究や錯塩化学の分野における理論的な取り扱いには横軸をエネルギー表示、即ち波数(cm^{-1}), eV, 周波数(T Hz)等に、また縦軸を分子吸光係数の対数で表現する。このため従来の吸光度、波長のそれぞれの値を換算しプロットして $\log \epsilon - 1/\lambda$ 曲線を描いていた。この換算作業には多大の時間と手間を必要とする。マイクロコンピュータは、直接に $\log \epsilon - 1/\lambda$ のスペクトルに演算し記録してくれるので大いに省力化に役立つ。

図6にはニッケルの錯化合物の吸収スペクトルを $\log \epsilon - 1/\lambda$ 曲線で示した。なお、 $-\log \epsilon$ も可能でありスケールの設定は任意である。 $(\log \epsilon, 1/\lambda)$ 破線記録、オートレンジなどは特別付属装置) また、破線記録もマイクロコンピュータの利点で一枚のチャートにいくつかの吸収スペクトルを併記する場合に有効である。

図7にはナフタセンの吸光度のスペクトル(a)と $\log \epsilon$ のスペクトル(b)を示す。吸光度スケールでは濃度を1/2にすれば、スペクトルも1/2になるが、 $\log \epsilon$ スケールでは、平行移動である。すなわち図中の①ではナフタセンの分子吸光係数 ϵ (1 mol/l当りの) の対数で記録②では、 $\log \epsilon$ モードのファクタを変えずに、ナフタセンの濃度を1/2とした時の吸収スペクトルを併記した。(b)の記録から明らかなように濃度に関しては平行移動であり、スペクトルの形状は

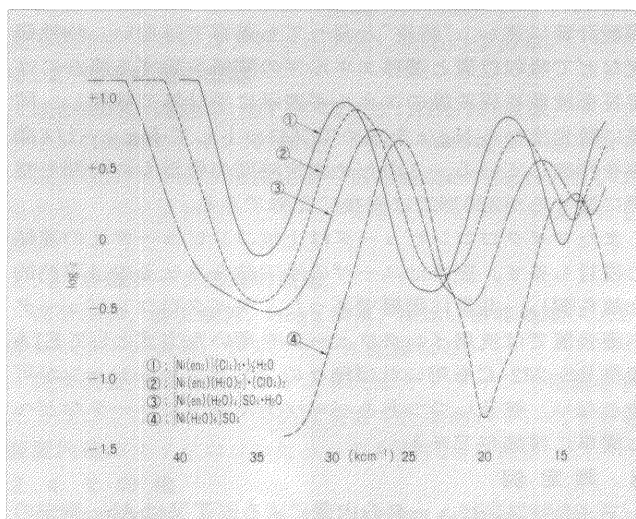


図6 ニッケルのアコ、エチレンジアミン系錯塩の吸収スペクトル($\log \epsilon - 1/\lambda$ 曲線)

- ① 過塩素酸塩
- ② ジアコ・ビスエチレンジアミン・ニッケル過塩素酸塩
- ③ テトラアコ・エチレンジアミン・ニッケル硫酸塩
- ④ 硫酸ニッケル

変化しないから物質の同定にも利用できる。また吸収スペクトルに強弱が著しいときにも一方を強調するために、他方を犠牲にしたり濃度調製を配慮する必要もない。このように $\log \epsilon$ スケールでは、吸収スペクトルの全容がバランスよく記録できる効果もある。

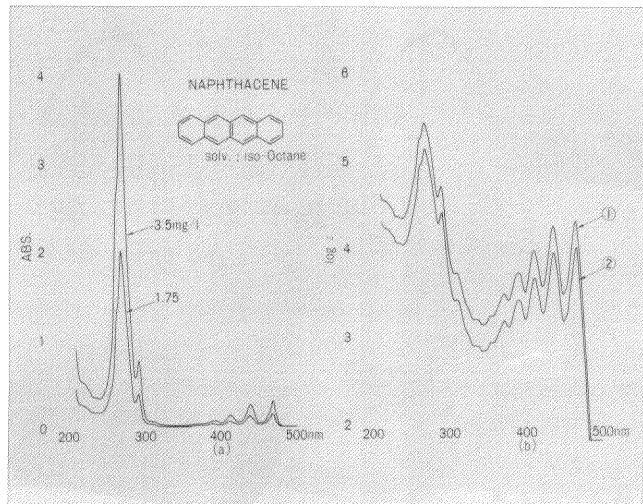


図7 ナフタセン・イソオクタン溶液の吸収スペクトル

3.4 高次微分

最近、吸光分析への微分測光の応用が注目されている。これはバックグラウンドの影響を除去し“吸収スペクトルの肩”の波長位置の確認や定量分析に効力を発揮する。

図8には、R102号赤食用色素に硝酸ホルミウムを混合してR102号赤食用色素の吸収スペクトルにショルダ成分として重畳する硝酸ホルミウムを、1～4次微分スペクトルにより記録した例を示す。R102号赤食用色素の吸収スペクトルは高次微分にすすむにつれて“姿”を消し4次微分では、ほぼ平坦となる。それと反対にショルダ成分はすどく、選択的に抽出記録できる。

$\Delta A_{peak-trough}$ 値を求めれば検量線は良い比例性を示し定量が可能である。

図9には、ヒト、ウシ、ニワトリの血清中のアルブミンの吸収スペクトルと4次微分スペクトルを示した。吸収ス

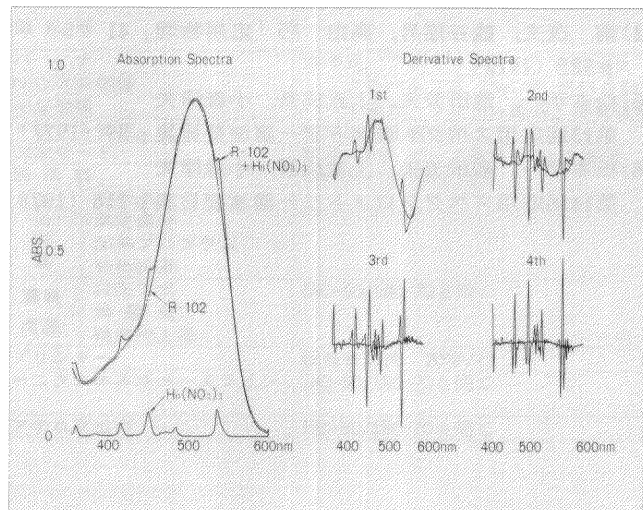


図8 R102号赤食用色素、硫酸ホルミウムの吸収スペクトルと各次(1～4次)微分スペクトル

ペクトルからはほぼ似通った“形”でこれからは差異が認められないが、4次微分スペクトルでは明らかに違いが判る。即ちウシは矢印に示すように3本のピークが、ヒト、ニワトリは2本である。またヒト、ニワトリの間には260nmと290nm附近のピークの強弱に差が見出せる。このように単なる吸収スペクトルからは、詳細な情報が得られないが微分することによって新たな知見が得られる場合もある。特に隠れたショルダ成分を顕在化させるのに効果がある。

図10には、チロシンとフェニルアラニンの2種混合試料の吸収スペクトルを示す。チロシンにおける吸収スペクトルの傾斜部(250～280nm)にフェニルアラニンの吸収が重畳してショルダを形成している。

図11には同試料の4次微分スペクトルを記録したが、245～280nm間のチロシンの吸収スペクトルは、ほぼ完全に消去されフェニルアラニンの微分スペクトルのみが得られている。

$\Delta A_{peak-trough}$ 値は、濃度に比例しよい検量線が得ら

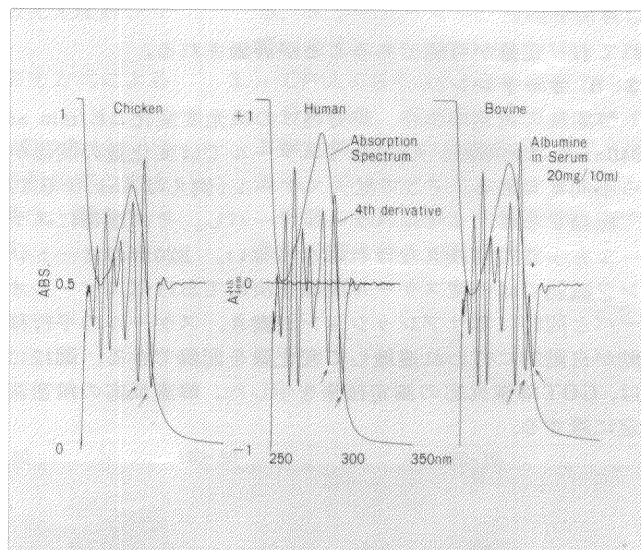


図9 人、牛、鶏の血清中アルブミンの吸収スペクトルと4次微分スペクトル 試料御提供 名古屋大学長谷川先生

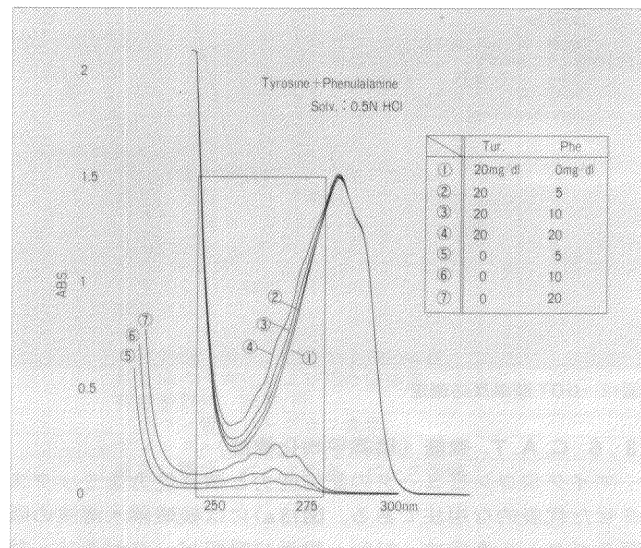


図10 チロシン、フェニルアラニン混合溶液の吸収スペクトル

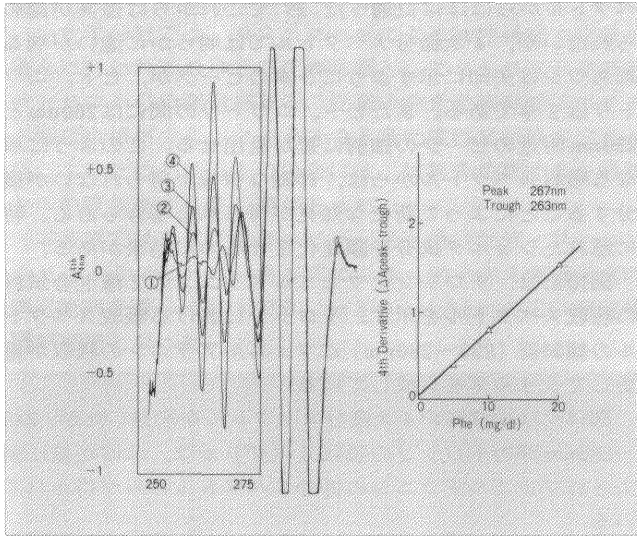


図11 チロシン、フェルアラニン混合溶液の4次微分スペクトルと検量線

れており定量が可能であることが評価される。

3.5 オートレンジ

酵素反応測定の場合、毎分当りの吸光度変化 $\Delta E/\text{min}$ at 340nmを求めるが、Abs. 0-1スケールでは変化量の関係から不向きである。そこで拡大スケール(例えばAbs. 0-0.1)で記録すると、すぐにスケールオーバーし、その度毎にスケールを手動で切換えなければならない。320形のオートレンジ機能では一度スケール間隔を決めておけばスケールオーバーと同時に零サプレッションが働き、スケールの平行移動が自動的に行われ連続して変化量を記録できる。図12には、GOT酵素反応の測定結果を示した。酵素反応の精密測定に適する。

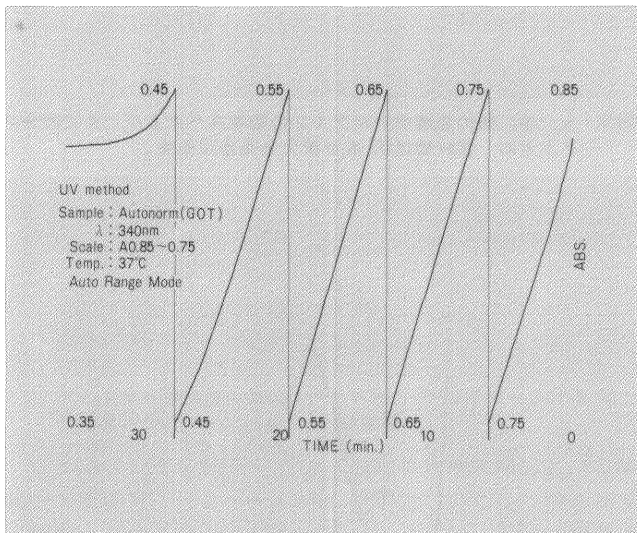


図12 GOT 酵素反応測定

3.6 C. A. T. 機能 (積算平均化機能)

マイクロコンピュータの記憶能力と演算能力をミックスさせた代表的な用法である。図13 a)には硫酸銅水溶液の吸収スペクトルを示す。810nm附近に吸収ピークがあり、長波長のため検知器感度の限界に近く且つ高濃度(吸光度4)

でありノイズが目立ってくる。b)にはC. A. Tモードにより5回積算平均化した場合を示したがS/N比は大幅に改善され、吸収スペクトルの平滑化に役立つ。

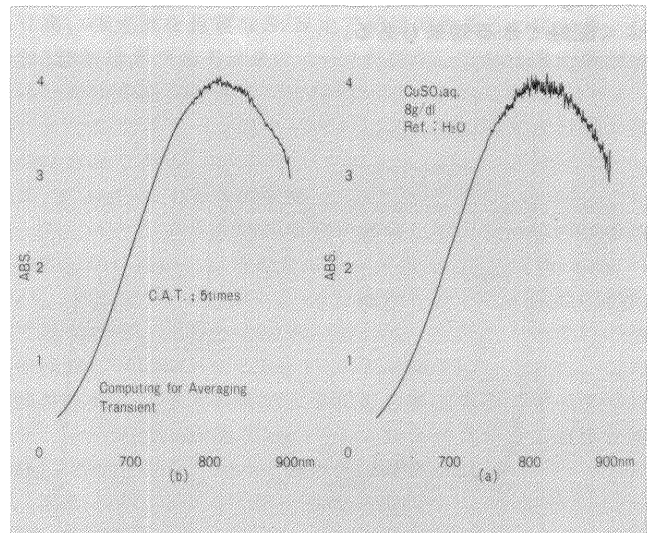


図13 硫酸銅水溶液の吸収スペクトル(積算平均化によるS/N比の改善)

4. おわりに

以上のようにマイクロコンピュータによる全制御の320形について主として機能面における応用例について述べた。

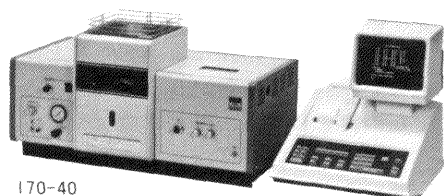
マイクロコンピュータの自記分光光度計への内蔵は、利用面を大きく拡張できる。装置の多機能化、高精度化、高い信頼性に貢献する。また保守性も大いに改善されて自己診断プログラムなどにより保守の容易化にもつながる。従来、極めて困難であった測定(たとえばショルダ成分の定量—微分測光—)なども簡単にできるようになった。吸光分析法の拡大にも役立ち将来性が期待できる。

参考文献

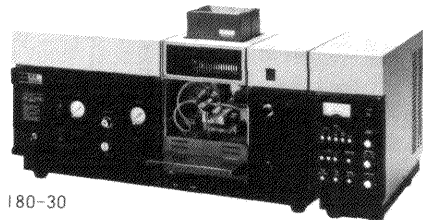
- 1) 前田芳夫「計測技術」日工 第6巻12号(1979)
- 2) 湯川 清「加工技術」4 <3>(1976)
- 3) 仙石正行, 三間光男, 馬場護郎「日立評論」56 <9> p 829 (1974)
- 4) 南 茂夫, 銭谷福男, 高山 巧「応用物理」41 <5> p 521 (1972)
- 5) 松本孝一, 前田芳夫, 上武成吾, 小森律夫 第13回応用スペクトロメトリー講演要旨集 p 39 (1977)
- 6) 松本孝一, 前田芳夫, 上武成吾, 小森律夫 第14回応用スペクトロメトリー講演要旨集 p 116 (1978)

Topics

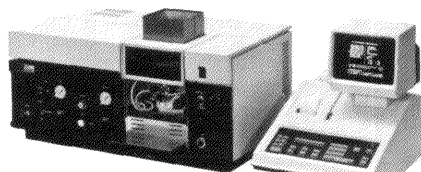
データ処理機能をもつ
マイクロコンピュータ、
CRT内蔵の高感度原子
吸光分光光度計シリーズ機
170-40/180-30/180-50
180-70日立原子吸光
分光光度計



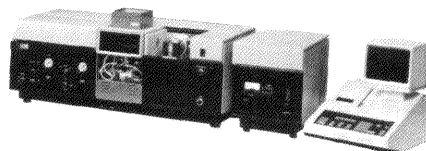
170-40



180-30



180-50



180-70

たえずユニークな最新鋭装置を生み出してきた「原子吸光の日立」が、その技術の全てを結集し、自信をもって世に送り出した新原子吸光光度計シリーズです。

- 大形分光器と高性能測光方式による感度の向上
- μ -CPUによる測光精度の向上
- μ -CPU, CRTによる分析能率の向上など、盛沢山の特長を持つ、新シリーズ、原子吸光光度計です。

■特 長

1. 大形分光器と高性能測光方式により感度向上

大形分光器による光量の有効利用、光量のバランスと低揮度側の光量の有効利用ができる、3段切替式ビームコンバイナ、バックグラウンド補正精度向上の高速パルス点灯周波数など、ユニークな機構を内蔵しています。

2. 測光精度の向上策を導入しています。

内蔵の μ -CPUにより、校正値の平均化、測定ミス校正値の除外、最小2乗法と2次曲線近似の検量線自動作成、ベースラインドリフト補正、標準添加法での測定などの機能の他に、誤動作、機能の異常を確認できる、エラーメッセージ機能を保有しています。

3. μ -CPU, CRTによる分析能率の向上

分析条件、測定条件、グラフアイト炉加熱条件、分析結果がCRT上に表示、プリンタ印字もできます。

対話方式により、分析条件、測定条件の書き替えができます。

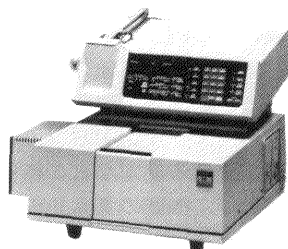
項目	形式	170-40	180-30	180-50	180-70
分析モード		原子吸光・炎光			偏光ゼーマン、原子吸光・炎光
BKG補正		—	D ₂ LAMP法		偏光ゼーマン法
μ -CPU		μ -CPU	アナログ	μ -CPU	
波長範囲		190—900nm			
分光器		ツェルニターナ、大形グレーティング 1800本/mm, 64×64mm 分散度 1.2nm/mm			
スリット		固定	4 段		
ホローカソードランプ		単装式 2 本, 同時点灯	ターレット 4 本装着, 2 本同時点灯, 1500Hz 変調		
重水素ランプ		—	熱陰極形 3,520Hz		
光合成		—	3 段式ビームコンバイナ		
偏光部		—			水晶ローションプリズム 回転数 1,650rpm 光学系 ラムステン
バーナ		水冷式、プレミックス形、自動点火			
N ₂ O/AIR切替		シンクロバルブ式 (N ₂ O時 燃料自動増量)			
安全機構		バーナ識別、フレイム監視、停電後再起動防止、ガス洩れチェック			
ドリフト補正		時間加重直線近似		時間加重直線近似	時間加重直線近似
測定モード		直示、積分、ピーク高さ、ピーク面積	直示、積分	直示、積分、ピーク高さ、ピーク面積	
表示計		180-50/180-70と同じ	メータ	ブラウン管およびデジタルメータ	
表示内容		分析条件 測定条件 加熱プログラム 分析結果	— — — —	各元素に関し、バーナ用、グラフアイトアトマイザ用不揮発メモリ内蔵 分析、測定、表示、補正各モードの選択および校正値の設定 各元素毎の不揮発メモリ内蔵 報告書様式	
濃度表示		校正方式 検量線 精度向上策	180-50/180-70と同じ — —	4 点 (ブランク含) 式 2 次曲線近似および最小 2 乗法併用 校正値の平均化および除外値指定	
プリンター		報告書形式 20 字/行	記録計	報告書形式 20 字/行	
モニタエネルギーベースライン		180-50/180-70と同じ	メータ	ブラウン管にバークラフ表示	
アナログ出力		180-50/180-70と同じ	メータ 直示、積分	デジタルメータ (吸光度 4 桁) 表示 直示、積分、ピーク高さ、ピーク面積	



調整つまみのまったくない、
使い易くコンパクトなダブル
ビーム分光光度計。

220形

日立ダブルビーム分光 光度計



124形、200形シリーズの分光技術と、最新のマイクロコンピュータ技術を結集し、使い易くコンパクト設計に徹した220形日立ダブルビーム分光光度計が完成しました。

■特 長

1. 調整つまみがありません。

つまみの調整は個人差を生む大きな要因です。220形はつまみを追放、個人差なしに常に再現性の良いデータが得られます。

2. コンピュータによる誤差のない演算処理。

透過率と吸光度の変換、0%T合わせ、100%T合わせなど、すべての演算はコンピュータが正確に行ないます。長期にわたる使用ののちも、誤差は起りません。

3. 自動校正機能を内蔵

POWERスイッチをONにするたびにマイクロコンピュータが波長精度などの性能校正と、機構系の確認を自動的に行ない、常に安心して高い精度の測定ができます。

4. 床面積は最小限におさえました。

幅622mm、奥行656mm、記録計、電源内蔵で、電源コード1本を接続するだけで組立ては完了です。

5. 大型試料室の採用

光束間隔100mm、試料室の幅120mm、奥行300mm、深さ140mmで、320形日立自記分光光度計と全く同一の試料室を採用しており、付属装置の互換性があります。

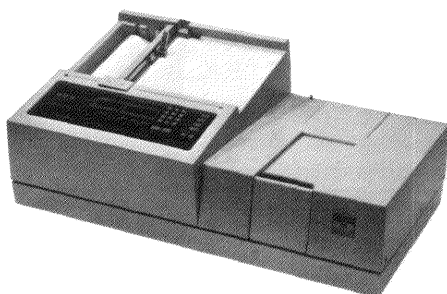
■主な仕様

波長範囲	190～900nm
波長精度	±0.3nm
100%Tライン平坦度	±0.2%T
迷光	0.07%以下(220nm)
バンドパス	0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 4nm
ベースライン補正	CPU演算
光源切替	自動
オートゼロ	内蔵
時間記録	内蔵

320形の波長範囲を更に
のばし、近赤外域まで測
定可能な自記分光光度計。

330形

日立自記分光光度計



技術満載型の320形を更に充実させ、波長範囲を2,500nmまでのばした330形が完成しました。最近益々需要が増

える近赤外域での分析に強力な味方ができました。

■特 長

1. 紫外、可視、近赤外域を一気に記録することができます。

検知器の切替、光源の切替波長も希望の波長に移動でき、また、全波長域にわたるベースラインも正しく記憶することができます。

2. 高い分解能

187～2,500nmの全域を2組のグレーティングで分散しています。紫外域では0.07nmの高い分解を、近赤外域では最大24nmの明るいバンドパスを得ることができます。

3. 操作法は320形同様キータッチ

操作パネルの操作法は320形と同等で、すべてキータッチ。万一誤った操作をしても、マイクロコンピュータが正しい操作法を教えてくれます。

■主な仕様

分光器	グレーティング・グレーティングダブルモノクロ
波長範囲	187～2,500nm
波長精度	±0.2nm(UV-VIS) ±1nm(NIRV)
迷光	0.0001%(220nm)
測光レンジ	ABS-3～+4 %T 0～9999
濃度直読	—999～9999
オートゼロ	有効範囲—0.3～2ABS オート100%合せ兼用
バックグラウンドの消去	全自動消去
記録計モード	重ね書き、つづけ書き、停止、オートポジション方式
微分	1～4次 $\Delta\lambda$: 1～10
波長プログラム	内蔵10波長
繰返し条件設定	繰返し回数1～9999回 インターバル 0～9999分
N ₂ ガスバージ	可能

<編集後記>

■本号の巻頭言は、島内先生にお願いしました。分析機器のソフトウェアは、試料の前処理から、データの演算、ファイル、検索に至るまで、きわめて多岐にわたっていますが、マイコンに支えられたソフトとハードの一体となった分析機器に関して、示唆に富んだ、夢の多い所見を述べて頂きました。

■新日鉄の谷野先生には、S-700日立FE-SEMに、鉄鋼中の軽元素の検出が可能なECONシステムを装着しての分析例について報告して頂きました。

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 マーケティング部
東京都港区虎ノ門1丁目26番5号 第17森ビル
〒150 電話 ダイアルイン 東京(03)504-7211

THE HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
SPRING 1980 Vol. 23 No. 1

発行 昭和55年4月1日
(年4回 発行)

発行人 湯川 清

編集人 小沢恭一 岩井孝之

発行者 株式会社 日立製作所 計測器事業部

〒105 東京都港区虎ノ門1丁目26番5号第17森ビル

電話 ダイアルイン 東京(03)504-7866

印刷所 日立印刷株式会社