

The HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT DIGEST

APR. 1971
No. 59

機器分析の過去と将来

不破敬一郎*



初めに、過去20年間、私自身が身近かに体験した機器分析に関する出来事を、二、三申し述べさせて頂くことにする。

予期以上に長期の滞米期間を終って、私は一昨年夏帰国し東京大学農芸化学科の新分析研究室に奉職することになった。その後間もなく、化学教室の先輩のご厚意で、Adam Hilger社製のConstant Deviation Type Spectrometerが何もない私の部屋に届けられた。それは一目で時代物と分かる古い分光計であり、昔柴田雄次先生がLondonから持ち帰られたものであり、その後無機分析教室に保管され、私が学生の頃CaFの可視帯を肉眼観測するのに使用したものである。この分光計を久し振りに眺めて、時代の移り変わりを痛感せざるを得なかった。

その頃機器分析という言葉は存在しなかった。ルツボとピーカーを使用して行なう珪酸塩岩石の全化学分析に依って、“分析化学”のimageが代表されていた。いかに忠実にテキストブックの方法に従って、ていねいに手際良く各操作を行なうかにより、分析結果の良否が左右される。前人の経験に基づいて蓄積された処方に対しては、理屈抜きに従うべきものであった。このやり方は是非については、機器分析がその後大幅に取って代った現在においても、軽々しく否定的結論を下すことはできないけれども、その後20年を経過した今日では、それが“分析化学”の主役ではなくなったことは、何人も異論がないであろう。

当時現在の機器分析の基本と考えられる数種の方法がすでに行なわれ、進展の兆が現われていたことを忘れてはいけない。

Duboscq 比色計、Pulfrich比色計は岩石中のチタン、マンガン、磷のColorimetryに使用されていたし、前述の可視部分光計の他に同じAdam Hilger社のE 2型が定性発光分光分析にすでに活躍していた。このE 2型も古典的分光器であるが、これは現在も化学教室で使用中のために、私の新研究室には頂けなかった。昭和20年代の後半になると、米国のJarrell-Ash、Baird社等より、大型格子分光写真器、赤外分光装置、質量分析装置が相次いで東大工学部総合研究室に入り、全学的使用に供せられるようになった。現今のクロマトグラフ法の始まりとなったイオン交換樹脂が紹介され、“ビキニの灰”とともに、核分裂生成物の微量分析に必須の役目を果たすことになった。それはまた、一連の放射能関係の機器分析の発展に連なる。

私はこの時点において（昭和30年）米国に留学し、その後14年間はBostonにいたため、この期間における機器の発展は当地の研究室を通じて知り得たものである。

* 東京大学、農学部、農芸化学、分析研究室、理博

弧光、火花、炎光の昔から行なわれていた三つの励起光源の中で、炎光法をアルカリおよびアルカリ土類以外の重金属元素に適用しようという試みが、たとえば、シアン—酸素炎のような高温炎を用いて活発に行なわれた。にもかかわらず、高温炎による発光定量が期待通りの実用性を示さずに低迷している間に、炎中の発光の代りに吸光を用いるという試みがオーストラリアにおいて、突如として開始され、原子吸光法の素晴らしい発展につながった。

生化学の著しい進歩に誘発されて分子生物学の分野が開けたのは、他ならぬ測定機器の進歩によるものである。アミノ酸分析装置をはじめ、蛋白質、核酸等生体高分子の分離精製に各種のクロマトグラフ法が開始された。われわれの研究室は旋光分散をenzymologyに適用した最初の研究室の一つである。その初期の結果が研究室内の発表会で論ぜられた時に、これは必ず高分子の研究に必須の手段になるであろうと話し合ったものである。まさしくその通りになり、生物物理化学系の研究においては、O.R.D., CD (Optical Rotatory Dispersion, Circular Dichroism)の測定が現在珍らしいものではなくなった。

外国の学会での展示会場で日本のメーカーの方々のboothを訪れることは、実に愉快なことである。私の渡米当時にはそれが皆無であったのが、しだいに機器製作の発展とともに現われ出し、諸外国に勝るとも劣らない装置が開発されるようになったことは誠に喜ばしい。electron spectroscopyのことについて私が最初（3ページにつづく）

目次

■ 巻頭言	機器分析の過去と将来……………不破敬一郎…………… 1
	有機化合物の構造決定……………菱田真三郎…………… 2
	日立理化学機器センターのご利用を…………… 4
■ 新機種紹介	R-24形日立高分解能核磁気共鳴装置…………… 6
	S S M-2形日立走査電子顕微鏡…………… 7
	3 2 3形日立自記分光光度計…………… 8
	P S -16形Perkin-Elmer Photoelectron Spectrometer…………… 8
■ 展示会案内	日本医学会総会 学術展示……………10
	日立医学用理化学機器展……………10



有機化合物の構造決定

菱田 真三郎*

有機化合物を取扱う時に、その構造を知することは、基本的な問題である。構造を知る方法には、化学的方法と物理的方法の二つがあるが、近年における後者の比重は極めて大きいものである。

従来の化学的方法といわれる古典的手法は、物質の単離精製、元素分析、分子量決定、誘導体生成による官能基の確認、化学反応による有意義な分解、分解生成物について同様な操作のくりかえしによる既知物質への誘導、分解反応過程の考察による構造の組立てという過程をたどる方法で、化学反応を主とするので、かなりの量の試料と時間、広範な有機化学の知識を必要とする。

物理的方法は、分子がもつ種々のエネルギー準位の転移に関する挙動を、分子の構造と経験的に関連づけて構造を知る方法である。現在有機化合物の構造決定に広く用いられている物理的方法には、可視、紫外、赤外、核磁気共鳴、質量スペクトル等がある。これらのスペクトル測定に必要な試料量は、化学的方法に比べて極めて少量であり、かつ測定時間も極めて短い。

化学的方法とか物理的方法といっても、単独に用いられるわけではなく、彼来からも両者は併用されている。最近では多種類のスペクトルが容易に測定可能となり、構造との関係も多く、成果が蓄積されて、物理的方法が主、化学的方法が従といわれる時代になっている。これらスペクトルが有機化合物の構造決定で、どの様に利用されているか、を極めて簡単にのべることにする。

(1) 可視、紫外スペクトル

もっとも古くから利用されている可視、紫外スペクトルは波長範囲200m μ —900m μ でえられるスペクトルで、分子の電子構造によるエネルギー吸収のパターンである。ケトン、アルデヒド、芳香族等 π 電子、非結合電子の特定の電子構造をもつ化合物は特性的吸収スペクトルをあたえる。吸収極大($\lambda_{\max}$ m μ)のおおよその位置を数例について下に示す。

RCH=CHR (180—190m μ), RCH=CH $\cdot$ CH=CHR (220—240m μ) RCOR (190m μ , 270—290m μ), RCOCH=CHR (220—240m μ) RCOOH (205—210m μ), 置換ベンゼン (E吸収帯 200—265m μ , B吸収帯 255—300m μ)

一般に共役系が長くなると、吸収極大は長波長側へ移動する。

スペクトルの吸収位置から、 π 電子系を主とした部分構造を知るには、もっとも有力な方法といえる。

可視、紫外スペクトル測定機器として日立製品に次のものがある。手動式；101形(波長範囲220—900m μ)、139形(195—900m μ)、181形(200—900m μ)、自記式；124形(195—800m μ)、EPS—3T形(185—2500m μ)、356形(二波長、185—850m μ)、RSP—2形(ラビッドスキャン、220—700m μ)、蛍光用；204形(220—650m μ)、MPF—2A (200—700m μ)

(2) 赤外スペクトル

分子振動のエネルギー準位の転移による、エネルギー吸収のパターンが赤外スペクトルである。通常は2.5 μ —15 μ (4000 cm^{-1} —650 cm^{-1})の波長範囲が用いられるが、最近では20 μ —100 μ (500 cm^{-1} —10 cm^{-1})の遠赤外領域のスペクトルも測定可能となっている。

分子振動には化学結合軸にそった伸縮振動と、原子価角の変化による変角振動の2種類があつて、多数の原子からできている分子は多数の分子振動の組合わせをもつので、スペクトルは複雑と

なる。この複雑なすべての吸収帯も同一化合物であれば完全に一致するので、化合物の同定には極めて有力な手段として使用される。

7.5 μ —11 μ の領域は分子内の複雑な振動のため、構造の変化が吸収帯の位置に大きく影響するが、OH、C=Oの伸縮振動のように分子の他の部分の影響を受けることの少ない分子振動は、いかなる分子にあつてもその吸収帯の振動数は狭い範囲の数値を示すので、赤外スペクトルから官能基を確認することは容易である。数例を下に示す。

(単位 cm^{-1})

—CH₃ (2962, 2872, 1450, 1375)

—CH₂— (2926, 2853, 1465, 720)

—C=C— (1660—1640), —C=C—C=C— (1600付近)

—C=C—H (3000以上, 1400—1200, 1000付近)

—OH (3700—3500), —NH (3500—3300, 1650—1580, 900—650)

R—CO—R (1725—1705), —C=C—C=O (1690—1670)

R—CO—H (1740—1720, C—H 2750) RCOOR (1740, 1200付近)

—C $\equiv$ N (2230付近)

赤外スペクトルは固態、液態、気態いずれの状態でも測定できるのも広範囲に利用される一因である。最近では光束を絞ることにより極めて微量の試料(数 γ)でも測定できるようになった。

日立製品には下記の機種がある。(波長範囲, cm^{-1} を示す)

215形 (4000—650), EPI—G₃形 (4000—400)

621形 (4000—200), 225形 (5000—200), 遠赤外用; FIS—21形 (500—10), FIS—3形 (400—30), 070形 (干渉形, 440—10) EPI—L (700—200)

(3) 核磁気共鳴スペクトル

原子核の電荷は、原子核の軸のまわりを回るスピン運動をしている。電荷の角運動量はスピン数(I)であらわされ、外部均一磁場内で原子核のとりうる配向数は2I+1であらわされる。I=1/2のプロトンは二つの配向をもち、一つは低エネルギー状態の外部磁場に平行で、他は高エネルギー状態の外部磁場に逆平行の配向である。低エネルギー状態から高エネルギー状態への転移のエネルギー吸収のパターンが、核磁気共鳴スペクトルとなる。分子内の各プロトンは、それぞれ異なる環境におかれているので、外部磁場の力の受け方に差が生じ、転移に必要なエネルギーにも差が生ずる。このため異なる環境にあるプロトンは、スペクトルの異なる位置にあらわれ、構造とスペクトルとの関連がつけられる。スペクトル上の位置は通常テトラメチルシランのメチル基を基準とした化学シフト(δ または $\tau=10-\delta$, ppm)であらわされる。 δ 値の数例を下に示す。

CH₃—R (0.9), R—CH₂—R (1.2—1.5), CH₃OR (3.3—3.5)

RCOOCH₃ (3.7付近), R—O—CH₂—R (3.5付近), RCOOCH₂R (4.0付近) C=C—H (5.0—6.0), 芳香族プロトン (7.5—8.0)

RCHO (10—11)

アルコール、フェノールの水酸基プロトンは溶媒、濃度、温度によって δ 値が大きく変化する。

近接し、異なる環境にあるプロトン間には、化学結合電子を介して相互作用が存在して、それぞれのプロトンのピークは相手のプロトン1個に関して2本に分裂する。この現象をスピン—スピン結合(J, Hz)と称する。デカップリング法等を用いてスピ

*日立製作所、那珂工場、副技師長、理博



ンスピン結合しているプロトンの相互関係を知れば、プロトンの位置関係を知ることができる。可視、紫外、赤外スペクトルでは特定のグループの存在を単独に知ることが可能であるが、核磁気共鳴スペクトルはそれらグループの相対位置、すなわち炭素原子の結合順序を決めるのに特色がある。また核磁気共鳴スペクトルにおいては、それぞれのプロトンに属するピークの面積は、そのプロトン数に比例していることも構造と関係づけるのに有利である。

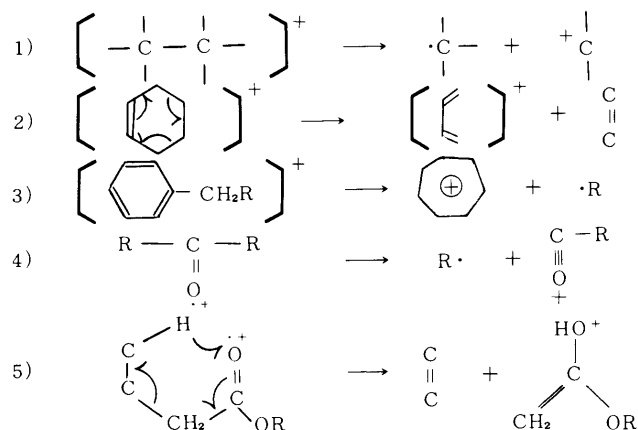
プロトン以外の原子核として ^{13}C 、 ^{31}P 、 ^{19}F 等の異種核のスペクトルも利用されているが、 ^{13}C のスペクトルは有機化合物の構造決定手段として注目されている。

核磁気共鳴スペクトルの短所として、他の物理的方法に比して試料量が多い(約10%の試料濃度)が、最近では多数回の測定を積算する方法が使われて、0.1%程度の濃度でも測定が可能となった。

日立製品としてR-20B (60MHz)、R-22 (90MHz)、R-24 (超小型、60MHz)がある。

(4) 質量スペクトル

気化させた有機化合物に電子流(15-70 eV, 通常70 eV)をあてると、分子は電子を失って正のイオン(分子イオン、通常一価の電荷)となり、さらに原子間結合が切れて種々の断片のイオン(フラグメントイオン)が生成する。生成したイオンは加速され、磁場を通過して質量/電荷に従って分離される。質量/電荷に対する各イオンの強度パターンが質量スペクトルである。原子間結合のきれ方、切断の難易は分子構造に関係があるので、質量スペクトルは分子の構造を知る手がかりとなる。結合切断の二、三の模式を下に示す。



(1ページよりつづく)

にその具体的な報告を聞いたのは、帰国寸前のシンポジウムであったが、帰ってみると、日本の人々の間にはそれがすでに広く知られているので驚くとともに、理工機器の分野において日本の知識と水準が、世界のそれに完全にcatch-upしていることを感じた。

以上思い出すままに過去より現在までをたどってみたのであるが、それでは一体この分析機器の将来はどういうことになるであろうか、恐らく現在予測できないような発展が見られるであろうということと、そしてそれは一面において、各研究者をますます途惑わせるような目覚しい発展であろうことが考えられる。ここにおいてわれわれは、高度に発達した機械文明と、個人の能力との関係という、すこぶる重大な問題に思いをいたさねばならない。

この事に関して、過去20年間で最も私の印象に残っている出来事として、A. Walsh博士による原子吸光、C. H. Jownes博士

イオンの分離に磁場のみを使用する単収斂形分析計では分解能が低く質量数(整数)を知るのみであるが、電場、磁場を用いる二重収斂型ではミリマス単位の精度で測定ができる。低分解能では $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ と $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ は同一質量数228を示すのみで区別できないが、高分解能スペクトルでは、それぞれ228.115および228.094を示して両者を区別できる。すなわち分子イオン、フラグメントイオンの元素組成をすることができるので、分子イオンからは分子式、フラグメントイオンからは脱離した原子団をしり、分子の構造を確認するのに極めて有力な方法である。

高分解能スペクトルのデータ処理は人手によると煩雑であるので、最近ではコンピュータによる処理が行なわれている。

日立製品にはこれらの目的のため下記の機種がある。

RMS-4型(簡易形、分解能2,500、質量範囲1-1,200)

RMU-6L型(単収斂、10,000、1-4,000)

RMU-7L型(二重収斂、20,000、1-4,000)

RMH-2型(二重収斂、75,000、1-4,800)

(5) 分離装置と分析装置の結合

上述の物理的方法は化学的方法に比して簡便ではあるが、一般に試料には同程度以上の純度が求められる。分離精製は極めて多大の労力を必要とするので、分離後とり出すことなく、そのまま分析装置に導くことが試みられている。現在広く実用化されているものとしてガスクロマトグラフィーと質量分析計の結合(GC-MS)がある。ガスクロマトグラフィーで分離された多数の成分はそのまま質量スペクトルを与えるので、保持時間のみによる成分の構造推定よりも確実な情報をうることができる。

今後も機器の方向として分離と分析の結合が種々試みられることと思う。

分離機器として日立製品には下記のものがある。

ガスクロマトグラフィー;063形,K-53形,023形

液体クロマトグラフィー;034形,アミノ酸分析計;KLA-3B形

既存の分析機器の応用面の拡大が日々検討されているとともに、機器の改良、新機器の開発、新しい物理的方法の研究も日々進展していることを思うと、有機化合物の構造決定の将来の姿はどうなっていくか興味あるものがある。

によるLaser beam開拓の二つをあげることができる。

分光学の始まりとともに知られていた原子吸収が、少しも実用化されずに、分析機器として原子発光にのみ人々が努力を向けていたのは、誠に不思議なことであった。A. Walsh博士が、ある日突然にその事に気づいて、原子吸光法の発端となった。またNew YorkのCentral Parkを散歩しながら、ふとC. H. Jownes博士の頭に浮かんだlight amplificationのideaは、その道の諸先輩の不可能であろうという意見を越えて、Laser beamの活目すべき発展を導き出した。

常人が全く思いがけないところに、重大な未開拓分野が隠れていることを、そしてそれは注意深い一個人の頭の中に最初に顕現するものであることを示す事例であって、20年後の科学の様相に対しても、一つの暗示を与えるものではないだろうか。



日立理化学機器センターのご利用を

日立理化学機器センターは、日立・那珂工場製品を中心とする国産理化学機器と、PERKIN-ELMERをはじめとする輸入理化学機器を、一堂に展示し常に運転状態にセットされている、わが国で初めての「総合理化学機器センター」です。

昨年8月オープン以来、ユーザー各位のご利用件数は、毎月増加の一途を辿っており、大方の好評をいただいております。

4月現在の展示機種は、右の通りで、ユーザーご自身による試運転、試料測定のほか、随時、特定のテーマについての講習会、ならびに新製品発表会、さらに弊社営業マンの実習等も行なっております。すでに昨年10月には、公害測定講習会を開催し、本年2月には、R-24形、日立高分解能核磁気共鳴分析装置の発表会を実施いたしました。

日立産業が自信をもって、おすすめできる世界的レベルの製品を、落ち着いた雰囲気でご納得のゆくまで、ご自身の手で、徹底的にチェックしていただける便利なラボラトリーです。

お気軽にお立ち寄りになって、ご利用くださいようお願いをします。

1. 豊富な新鋭機種をそろえました

あらゆる分野をカバーするよう、さまざまな理化学機器を常設しました。ご研究の関連機器を、同時にご検討いただけるので、たいへん便利です。

2. 確信いくまで試運転できます

これでいい、と思われるまでテストしてみてください。ご検討に必要な実験器具、材料などはいっさい揃えてあります。

3. センター要員がお手伝いします

専門のトレーニングを受けたセンター要員が、装置の実験のお手伝いをいたします。もちろん、技術的なご質問やご相談も歓迎いたします。

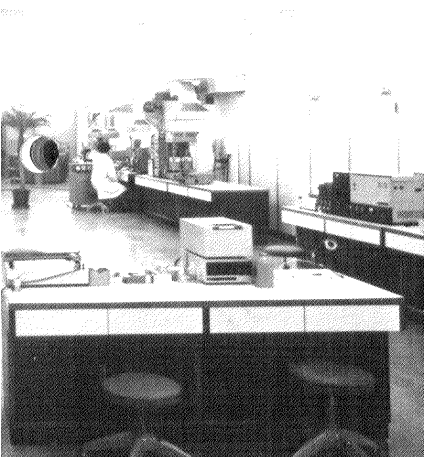
4. 第2、第3の研究室としてどうぞ…

参考文献をはじめ、測定データなどのテクニカルインフォメーションも豊富です。また随時、新製品のデモンストレーションなども行ないます。

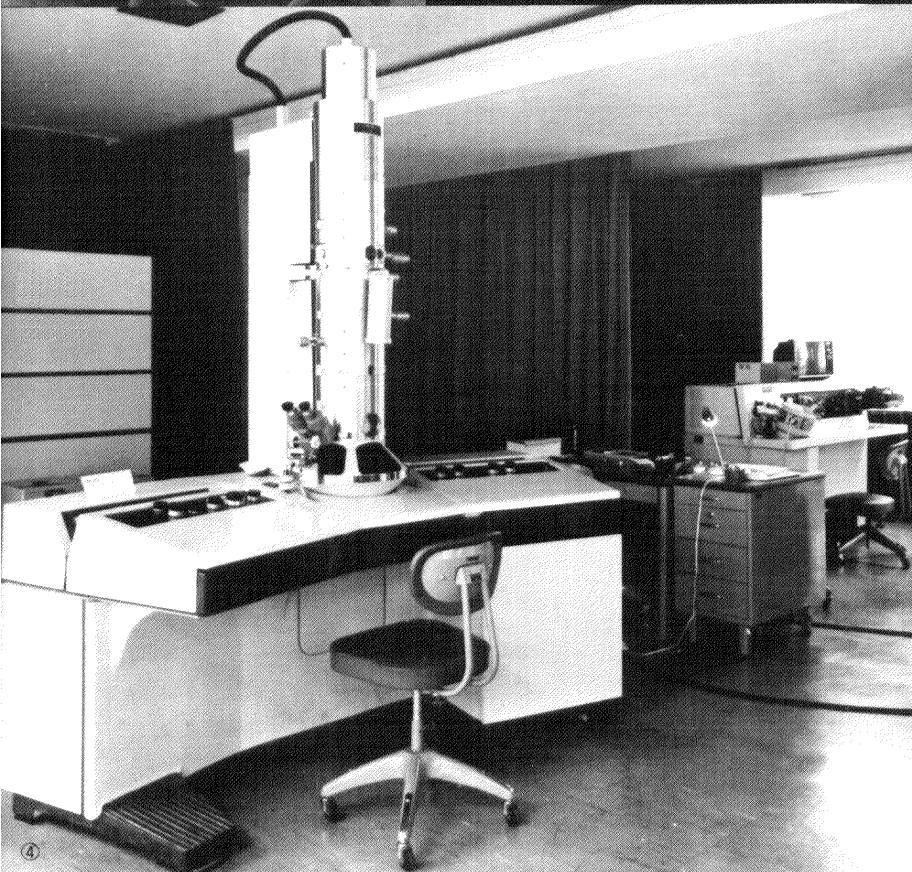
5. 気軽に立ち寄れる便利さ

都心にいながらにして、ゆっくりとご検討いただけます。機器の種類、情報の提供ともに工場と変わらないので、ご満足いただける結果が得られます。





- ① RMS-4形日立質量分析計
およびガスクロマトグラフ
- ② F-21形PE分取ガスクロマト
グラフおよび 日立原子吸光分光
光度計
- ③ R-20B形 日立高分解能核磁
気共鳴装置
- ④ HU-12形 日立電子顕微鏡
- ⑤ 全景



4月現在の展示機種

HU-12形	日立電子顕微鏡
SSM-2形	日立走査電子顕微鏡
R-20B形	日立高分解能核磁気共鳴装置
R-24形	日立高分解能核磁気共鳴装置
RMS-4形	日立質量分析計
EPS-3T形	日立自記分光光度計
124形	日立ダブルビーム分光光度計
139形	日立分光光度計
181形	日立分光光度計
101形	日立分光光度計
MPF-2A形	日立分光けい光光度計
204形	日立分光けい光光度計
403形	Perkin-Elmer原子吸光分光光度計
208形	日立原子吸光分光光度計
EPI-G3形	日立赤外分光光度計
215形	日立赤外分光光度計
205形	日立炎光光度計
SPR-3形	平沼光電反射計
M-5形	日立-堀場pHメータ
D-5形	日立-堀場pHメータ
H-5形	日立-堀場pHメータ
F-5形	日立-堀場pHメータ
F-5<SS>形	日立-堀場pHメータ
RAT-101S形	平沼滴加制御式万能滴定記録装置
18PR-3形	日立冷却遠心機
GLC-1形	Ivan Sorvall 低速遠心機
023形	日立ガスクロマトグラフ
K-53形	日立ガスクロマトグラフ
063形	日立ガスクロマトグラフ
900形	Perkin-Elmer ガスクロマトグラフ
F-11形	Perkin-Elmer ガスクロマトグラフ
F-21形	Perkin-Elmer 自動分取ガスクロマトグラフ
DSC-1B形	Perkin-Elmer 差動走査熱量計
TMS-1形	Perkin-Elmer 熱物性試験機
PSA-2形	日立粒度分布測定装置
115形	日立分子量測定装置
16HS形	日立高速度カメラ
16S形	ナックフィルム自動解析機
HUS-3B形	日立真空蒸着装置
MT-1形	Ivan-Sorvall®ポーター®超ミクロ トーム
MT-2B形	Ivan-Sorvall®ポーター®超ミクロ トーム
LS-500形	堀場液体シンチレーションスペク トロメータ
CHROMALOG 2形	KENT積分器



ローコスト、コンパクトタイプ 60MHz, プロトン専用のパーソナルNMR R-24形 日立高分解能核磁気共鳴装置

このたび、新たに発売いたしましたR-24形は、日立が有機化学、化学工業、化学教育等の各分野の専門家の意見をもとに、日立RシリーズNMR装置製作の経験と技術を結集して開発した、ローコスト、コンパクトタイプの、60MHzのプロトン専用のNMR装置です。

定価は、360万円と、従来の装置に比較して大幅に低廉でありながら、分析に必要な諸性能を備え、操作は容易で、分解能は1週間以上にわたって安定です。

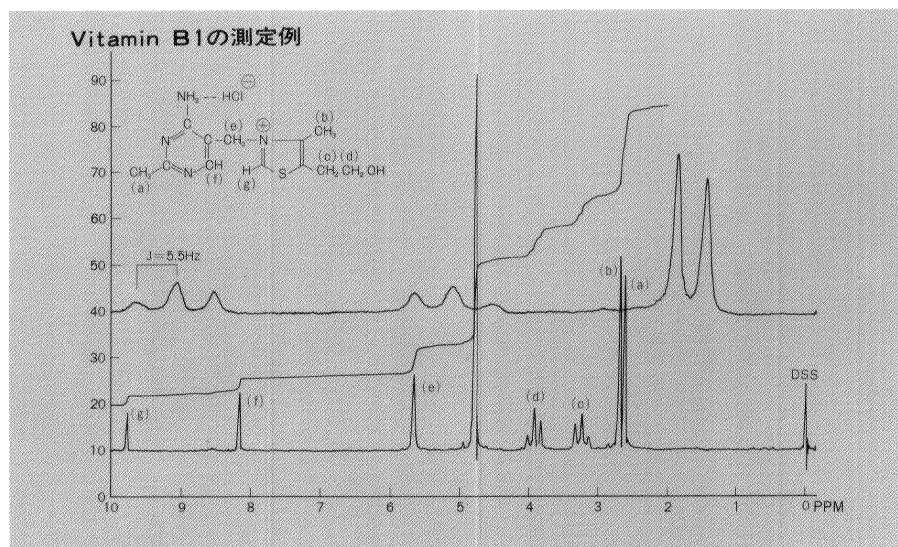
赤外分光光度計と併せてお使いください。

■特長

1. プッシュボタン操作により、スペクトルが容易に得られます。
2. 便利なユニット構造を採用、万一の故障にも内部の交換が容易です。
3. 可搬形で移動が簡単です。
4. 消費電力は、定常使用時、わずか150Wです。
5. ICを利用した、信頼性の高い回路を採用しています。
6. 密閉形の高安定度の永久磁石を採用し、長期間にわたり、高分解能が無調整で維持できます。
7. 室温は、16~30℃の範囲で許容できます。

8. 最初の電源投入後、短時間で測定可能状態に入ります。
9. 最新形の日立QPD形記録計を採用、自動連続測定ができ、また自動停止します。
10. コンピュータによるデータ処理も可能です。
11. 標準試料量は、わずか200 μ lです。
12. 回転がきわめて安定な、3枚羽根タービンを採用、安定した試料回転ができます。

13. 試料室のフタの開閉により、自動的に試料の導入や取出しができる新しい試料導入機構を採用しています。
14. 大形スクリーンのオシロスコープ（特別付属品）が接続できる構造になっていますので、記録計と切替えて使用でき、教育用や、記録する必要のないチェックに便利です。
15. 信号レベル表示回路により、試し書きしなくても、最大ピークがチャートフルスケールに一致します。
16. 掃引時間は、NORMAL/INTEGRALと連動して自動的に切替えられます。
17. プッシュボタン一つでスケールが拡大し、1 Hz/目でJの正確な読み出しができます。
18. 15 KHz 磁場変調と、恒温槽に収めた1 C回路によって、ベースラインは安定です。
19. 試料ごとの位相調整は不要です。
20. TMSの位置は、測定前に、10 ppmライン上で合わせることができます。
21. 積分や、スケール拡大を行なうとベースラインは自動的にシフトします。手動も可能です。
22. H₁レベルや時定数は、NORMAL/INTEGRALと連動して、最適な測定条件に自動的に切替えられます。
23. 非使用時、LOCK-ONにしますと、信号位置を見失うことがありません。さらにメータを見ながら、分解能調整が行なえます。





性能 応用範囲が大幅に向上した、SSM-2形 日立走査電子顕微鏡

SSM-2形 日立走査電子顕微鏡はこのたび、性能 応用範囲が大幅に向上した、新しい仕様によりお納めすることになりました。変更箇所および変更後の仕様は下記の通りです。

1. 分解能は、 $250\text{\AA}$ を保証します。
2. 加速電圧は5KV、および10KVを加え、このクラス最高の5、10、20KVの3段可変となりました。
 - チャージアップ現象の少ない5KV
 - ソフトトーンの10KV
 - 鮮鋭なコントラスト、イージーケアに使用して実用性の高い20KV
 いずれも自由に駆使できます。
3. 高倍撮影時のレンズ設定条件そのまま観察できる、ラピッドスキャンニングモードが可能です。
4. 新たに、価値ある付属装置を追加しました。
 - 視野中心で試料回転ができる試料傾斜装置。
 $-35^{\circ} \sim +60^{\circ}$ までのきわめて広い傾斜範囲をもち、ステレオ撮影も可能です
 - ステレオ写真撮影が手軽に行なえる、立体写真用試料傾斜装置。
 - 着脱の容易な透過電子像装置
 20KVの加速電圧により、強力な透過力を発揮します。

■特別附属装置

1. 大形フィルム用カメラ、およびフード（各種アダプタあり）
2. TVスキャン附属装置
3. 試料傾斜装置
4. 立体写真用試料傾斜装置
5. 透過電子像装置
6. 表面電位像装置

■仕 様

分 解 能	250 $\text{\AA}$
加 速 電 圧	5、10、20KV
倍 率	$\times 20 \sim \times 20,000$
電子光学系	2段レンズ縮小系
電 子 銃	プリセタードヘアピン形 フィラメント、 半固定バイアス方式、 ポイントフィラメント、取 付可能
試 料	大きさ 最大15mm ϕ $\times$ 10mmt
	微 動 $\pm 7\text{mm}$ (X Y 方向)
	回 転 360°
	傾 斜 35°

検出モード	2次電子像、電圧コントラスト像（特別付属品）TVスキャンニング像（特別付属品）透過電子像（特別付属品）
表 示 器	観察、撮影用CRT名1個 12cm $\times$ 9cm
表 示 時 間	1.7S 観察用 5S、10S 焦点合わせ 40S、 撮影用 0.2S 制限視野
排 気 時 間	鏡 体 8min 試料交換 30s
消 費 電 力	100, 115, 220, 240V 1.6KVA 50/60HZ
冷 却 水 量	2 ℓ /min
大 き さ 重 さ	本体 幅150cm $\times$ 奥行73.5cm $\times$ 高さ104cm 430kg 電源 幅60cm $\times$ 奥行40cm $\times$ 高さ71cm 100kg R P 幅27cm $\times$ 奥行30cm $\times$ 高さ63cm 27kg





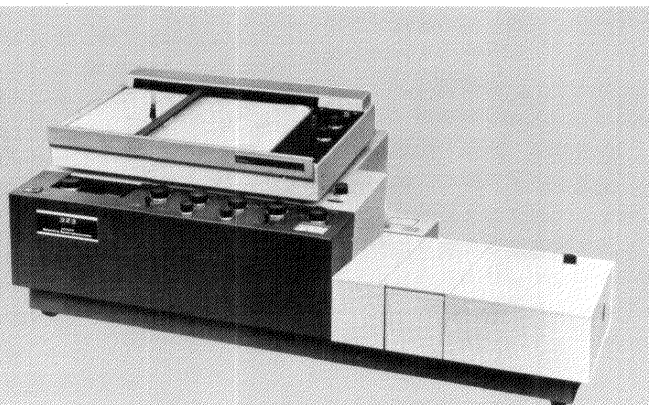
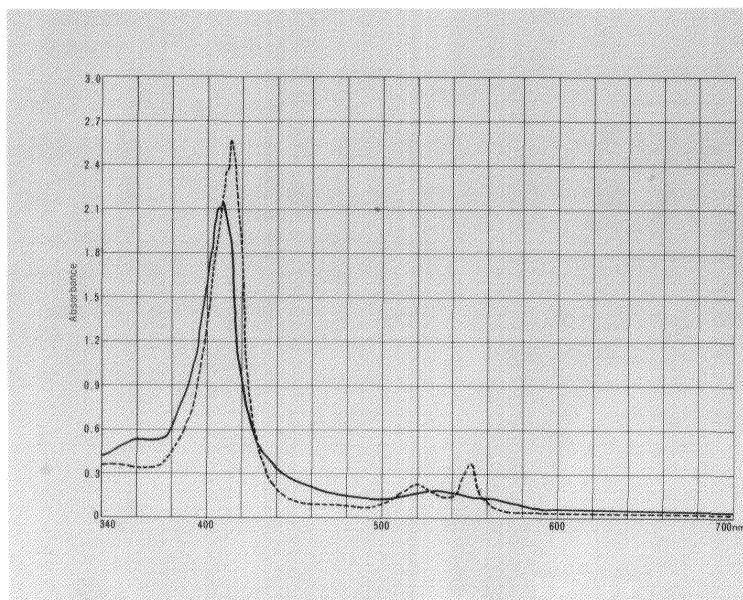
吸光度 0 ～ 3 スケールによる測定ができる 323形 日立自記分光光度計

323形は、日立が新たに開発したダブルビーム比記録の卓上形自記分光光度計で、迷光がきわめて少なく、測光スケールは、吸光度の場合 0～1, 0～2, 0～3, 1～2, 0～0.4の5種類が選択できますので、高濃度試料の測定、スペクトルのわずかな差の検出に威力を発揮します。試料室は、大きなスペースをもち、EPS-3T形の豊富な付属装置を共用することができます。

■特 長

1. 迷光がきわめて少ない利点を生かし吸光度 0～3のスケールを備えていますので、高濃度試料の測定が、精度よく行なえます。
2. スケール拡大は、最高拡大率が20倍ですので、低濃度試料や、スペクトルのわずかな差を検出するのに有効です。
3. 波長軸の信号がパルス的に取出せる機構を備えていますので、コンピュータと接続して、データ処理ができます。

4. 光源 検知器は自動切替方式です。
5. リピートスキャン機構を内蔵しており、同一波長範囲を繰返し走査して反応追跡が行なえます。
6. 新しい平面記録計を採用しましたので、スペクトルを記録しながら、その全部を観察できます。
7. 積分球付属装置を用いますと、生細胞懸濁液のような濁った試料も測定できます。試料を透明化する手段のないときまた、化学変化を起こし易いときに活用できます。
8. 試料室は大きなスペースがあり、光路長0.1～100mmの吸収セル および応用測定のための付属装置の組込みが容易です。液体や気体を試料室に流すための導入管、排出管も備えています。



測定例

cytochrome C は410 nm附近に強い吸収帯があり、さらに500～550nmにかけて吸収帯があります。この二つの吸収帯の強さの比が**吸光度 0～3 スケール**を用いて直接測定できます。

理論化学の測定に威力を発揮する PERKIN-ELMER MODEL PS-16 PHOTOELECTRON SPECTROMETER

PS-16形光電子スペクトロメータは、このたび、英国PERKIN-ELMER社が、新たに開発した装置で、ヘリウムを励起し、そのPhoton (21.21eV=584Å) をガス状の試料に照射し、試料より放出される光電子のエネルギーを、エネルギー順に記録計に記録し、放出される電子のエ

ネルギー分布を知る装置です。

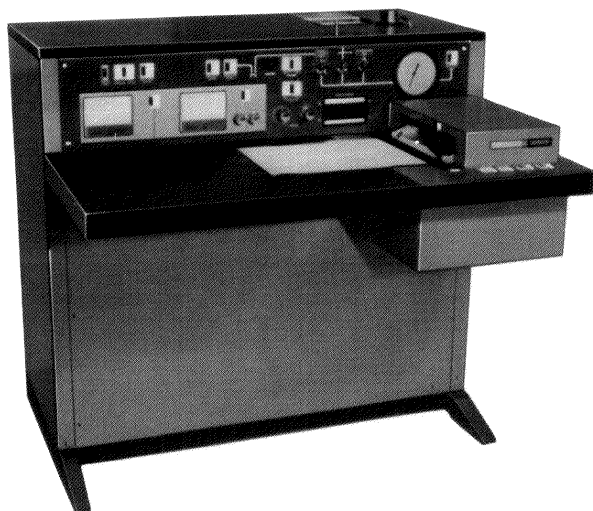
$$E = h\nu - I$$

E : 放出電子のエネルギー
I : イオン化ポテンシャル
h : プランクの定数
ν : 周波数

上記のアインシュタインの関係式は物

理化学の実験で長い歴史を持っております。ロビンソンおよびド・プロイはX線を使用して種々の元素内における電子の分布状態を研究しています。しかしながら、約半世紀前のこの基礎的な研究からは、この方法の可能性をさらに高めるような商品化された分析機器を生みだしていません。

最近になり、放出電子のエネルギーを分析することにより、イオン化ポテンシャルを知り、十分な分解能があれば、分子の殻エネルギー・レベル・パターンの基本型を直接的に見ることが可能である、ということが認められるようになりました。したがって、この測定は理論化学にとっては明らかに重要なことであります。



この方法が非常に単純であり直接的である理由は、 E と I とが直線的な関係にあり、従って I は殻エネルギー E によって決ってくるといことです（コプマンの理論）。 $h\nu$ が十分に大きければ、各々の殻は Photoelectron Spectrum に於いては、それに属する電子群（バンド）として表わされ、これ等のバンドのオーダー及び間隔は殻エネルギー・レベルのダイヤグラムを再現します。

かくして、各々のバンドは、内部に正孔（Positive hole）を持った外形上の励起状態に於ける分子イオンの形成に対応しております。この分子イオンの状態はそれ自身不安定であり、外殻電子の“落ちこみ（Fall-in）”が見られ、この時に放出されるエネルギーが Photon として現われるか、電離のため費やされるか、又は他の電子の放出（オージェ電子）となります。

それ故、Photoelectron Spectrum に於けるバンドは当初のイオン化状態の寿命 τ に比例した個有の呼吸（Breath） h/τ を持つことになります。このバンドの広がり（個有の Breadth）の主たる原因は、もし回転エネルギー帯（Rotational Envelope、その中は KT = 室温に於いて $0.024V$ ）とスピン軌道の分極による有効限界を考慮しなければ、非常に小さなエネルギー（Valence Shell, Photoelectron Spectra）で引き起こされるイオン解離によるものであるということが研究により説明されております。

1,000eV（核電子）オーダーを越えるエネルギーに対しての自然放出の寿命は 1eV のオーダーのライン巾が現われ、これが主因となります。

然しながら、より低い光子エネルギー

であっても、観察されるバンド巾が 1eV 又はそれ以上であることが、しばしば見られ、多かれ少なかれ通常微細構造を示すことがあります。これはイオン化が形状の変化を伴う確率より示されます。即ち、イオンの振動状態に於ける振動量子に対応した量だけ、プランク・コンドンの係数で定まる確率で、放出電子のエネルギーが減少する可能性があります。回転因子に於ける変化

も加味されるなら、最終的に次式が与えられます。

$$E = h\nu - I_{1,2,3,\dots} - E_{\text{vib}} - E_{\text{rot}}$$

この種の振動微細構造には、放出電子の結合特性（Bonding characteristic）に関する情報も含まれており、従って分子構造の異なる軌道分布についての情報も含まれることになります。それ故、最も情報に富んだ Photoelectron Spectrum を得るためには、結合に於いて現われる全ゆる可能な振動状態を判別できる様な、エネルギー分解能を備えたアナライザーが求められなければなりません。複雑な分子に対して、その様な全てを判別できる分解能を求めることは実用上不可能なことであり、回転エネルギー帯（ $\sim KT$ ）の中によって実用上の限界が決められます。この限界は数ヶ所の研究所に於いて、実験的に求められています。

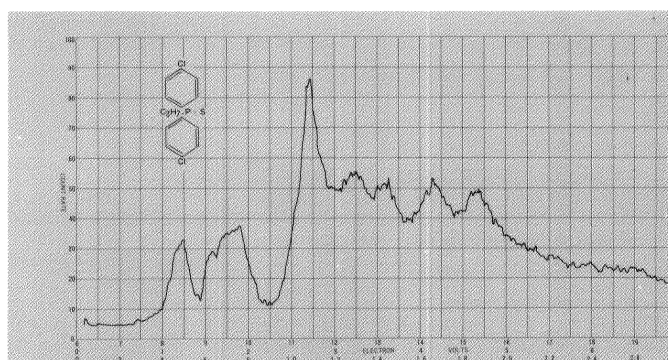
PS-16 形 Photoelectron Spectrometer は、ヘリウムの DC 放電による $584\text{\AA}$ （21.21eV）の光を利用したターナー博士の原理に基づき開発されたものです。放電管のデザインと運転パラメータに特別の注意が払われており、 $584\text{\AA}$ で 99% のスペクトル純度と、1 meV のライン幅を得ることに成功しております（試料に達する光量レベルを、著しく低下させる光源用モノクロメータは、使用していません）。

興味ある化合物においては、振動エネルギーのギャップは、10 meV から 100 meV の間にあり、21.21eV（ $584\text{\AA}$ ）のエネルギー源を使用すれば、分解能 500 であれば、約 5 eV のエネルギー（21.21eV - 結合エネルギー 16.21eV）で放出される電子の振動構造を分解するのに十分です。これは電場掃引タイプの簡単なアナライザーで得ることができます。

PS-16 型は収差補正電極を持った 127° 円筒アナライザーを用いています。

直線型のスリットは、放電管の出力と簡単にマッチさせることができ、効率の高い光電子の量を得ることができます。磁場シールドには“mu-metal”を使用しており、外部環境の影響を最少に押え、サンプリング機構の近くに、加熱ヒーター等の付属品を置けるようにしております。

微細構造は気体の時にのみ見られますので、サンプリング機構はガス及び蒸気圧の高い液体のみを扱う様に設計されております。液体及び固体でも 200°C に於いて、蒸気圧が $10^{-1} \sim 10^{-2}$ Torr のものであれば、ターゲット・チエンバーに直接導入することが可能ですが、この場合には加熱が必要です。



■測定例

分子量の大きな化合物を“加熱プローブ”を使って測定した例です。単純な分子の場合に認められる微細構造が、ここでは分子の内部振動のために不明瞭になっています。しかし、この付属装置により UV 光電子スペクトロスコピーの応用はずっと広くなり、ガスクロマトグラフや質量分析計で扱える試料は殆ど測定できるようになりました。

この付属装置は一部の無機化合物にも適用でき、例えば沃化タリウム（融点 425°C ）の測定例もあります。大部分の有機化合物は普通 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ の加熱で充分です。



■日本医学会総会 学術展示

来たる、昭和46年4月3日～7日にわたり、東京において開催される、日本医学会総会、併設の学術展示用として、日立製作所は、400形日立臨床検査自動分析装置2台 HITAC-10形、日立小形コンピュータによる、12チャンネルの臨床検査用データ処理システムを提供いたします。

会 場 東京都立産業会館 台東館

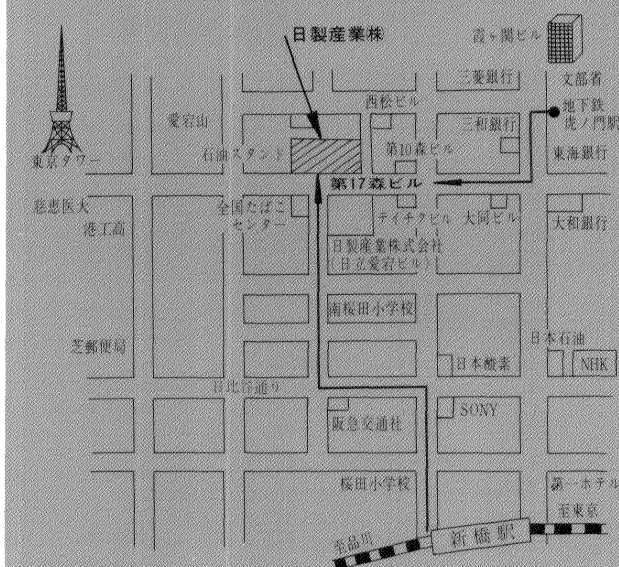
■日立医学用理化学機器展

来たる昭和46年4月5日～7日にわたり、日製産業株式会社、日立理化学機器センターにおいて、日立臨床用理化学機器、日立医学研究用理化学機器の展示会を開催いたします。400形日立自動分析装置をはじめ臨床検査ルーチン、ならびに医学研究における省力化を推進し、測定精度、再現性、経済性の向上に寄する多数の新製品を展示、実演いたしますので、ぜひご来場の上、ご覧くださいませようお願いいたします。

会 場 日製産業株式会社 日立理化学機器センター
東京都港区芝西久保桜川町2番地（第17森ビル）

交 通 国電：新橋駅下車 徒歩10分
地下鉄：銀座線 虎ノ門駅下車 徒歩5分
日比谷線 丸の内線 霞ヶ関駅下車 徒歩10分
日比谷線 神谷町駅下車 徒歩10分

日立理化学機器センター案内図



編集後記

- 本DIGESTは、長らく発行を中止いたしまして申し訳ございません。1969年8月号、No. 57/58に続き、本号No. 59をお送り致します。
- 本号の巻頭言は、東京大学、農学部教授、不破先生にお願いいたしました。次回は、東京工業試験所、土屋部長にお願いしております。
- THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS に対する投稿を歓迎いたします。日立理化学機器による、未発表、または既発表の研究報文を御提供頂ければ幸いです。
- 本DIGESTに関する御意見・御希望をお寄せ頂ければ幸いです。

THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT DIGEST NO. 59

APRIL, 1971

昭和46年3月20日 発行
年6回 毎偶数月発行
発行人 加賀喜三郎
編集人 岩井孝之
発行所 日製産業株式会社
精機企画室
印刷所 日立印刷株式会社