

THE HITACHI Scientific Instrument NEWS

April, 1965 Vol. 8 No. 2

 Hitachi, Ltd.

目 次

1. H-60 形 日立高分解能核磁気共鳴分析計を使用して
.....山崎喜三郎・市村孝道..... 1
2. ESR による溶液中のフリーラジカルの測定
.....磯部太郎・岩泉正基..... 87
3. PSA-2 形 日立光走査迅速粒度分布測定装置.....牟田明徳..... 110
4. 質量分析計によるアミノ酸メチルエステルの簡便操作にもとづく測定（その1）
.....佐藤 弘・中島康雄..... 114

H-60 形 日立高分解能核磁気共鳴分析計を使用して

山崎喜三郎*・市村孝道*

第二次大戦中 12.7 極連装高角砲用高射器を皮切りに、戦後はデボスク比色計に始まって、今日の高分解能核磁気共鳴装置に至るまで、永年、日立製作所の各種の測定器を終始、用兵家の立場で使ってきたので、その間に感じられたことを含めて、主として H-60 形、日立高分解能核磁気共鳴装置（以下 H-60 形と略す）の使用雑感を述べてみる。



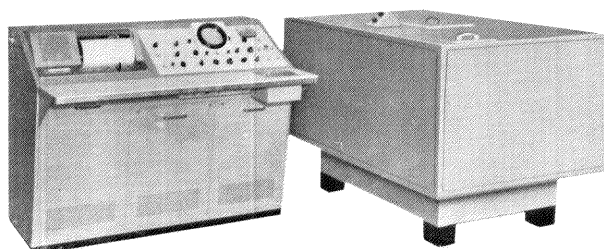
機器選定の一般的条件

その前に、われわれが分析機器の選定、ならびに使用に際して、どのようなことを基準にしているかを明らかにしておこう。

(1) 仕事の方向とレベルを見きわめて、購入機器の組み合わせをきめる。

たとえば、合成化学が主体なのか、生物学の研究が主体である

* 山之内製薬（株）中央研究所 測定課



H-60 形 日立高分解能核磁気共鳴分析計

かによって、リストの上位に電子顕微鏡を入れるか否かがきまらうであろう。また、製品化を目標に開発研究を行なうのか、反応機構の精密な研究を行なうのかによって、E S R装置を手元に置くか否かがきまらうであろう。一方、品質管理の道具としての機器であれば種類を多くせずに同一機種を複数でそろえる必要もでてくるであろう。要するに、とにかく興味にひかれて余分なものまで購入し勝ちなので仕事とのバランスをよく考えて機器の組み合わせをきめている。以上のことは、ごく当然のことであるが、最も経済的な設備計画は企業体にとって欠かせないことと思うので、常に、念頭に置くように心掛けている。

(2) 動作信頼度ができるだけ高くなるようにする

機器の選定・使用条件はこの一言につきる。

機器の信頼度とは、機器が一定の期間、遭遇する使用条件のもとで意図された目的動作を完遂する確率をいう。選定の際には信頼度を数量化して比較することは困難であるが、ある程度の目処を付けることができる。動作信頼度は固有信頼度と使用信頼度との積で表わされ、さらに固有信頼度は設計信頼度と保守信頼度との積で表わされ、使用信頼度は保守信頼度と操作信頼度との積で表わされる。

固有信頼度は主として製造者側に由来し、使用信頼度は主として使用者側に由来する。

$$(\text{動作信頼度}) = (\text{固有信頼度}) \times (\text{使用信頼度})$$

$$(\text{固有信頼度}) = (\text{設計製造信頼度}) \times (\text{保守信頼度})$$

$$(\text{使用信頼度}) = (\text{保守信頼度}) \times (\text{操作信頼度})$$

結局

$$(\text{動作信頼度}) = (\text{設計製造信頼度}) \times (\text{保守信頼度})^2 \times (\text{操作信頼度})$$

となる。

具体的には、選定の際にはまず目的の機器をよくながめることが必要である。検知器の構造・取付位置、電源の安定性などはいうに及ばず、ハンダ付けが無駄なく確実に行なわれているか、ボルトやビスがナニごちゃまぜに使わず、必要に応じて統一されているか、ヒューズは最適なものが用いられ点検しやすい場所にまとめられているか、可動部は後日のサービスを十分考慮に入れて造られているか、……などをよく調査することにより、設計製造面での気の使い方がうかがえる。また営業員と製造技術者との説明に食い違いがないメーカーを選択することも重要なことである。これらは、一見固有信頼度とはなんら関係がないように思われるが、意外に大きく響くものである。

保守の条件は動作信頼度を高めるうえに最も大切なものである。設置条件、製造者側ならびに使用者側の保守に携わる人員とその能力、保守の方策・手順・頻度などはすべて保守信頼度を左右する要因となる。

ここですべての製造者側に望みたいことは、機器は使用者側に貸与しているつもりで面倒をみてもらいたいことである。このことは、後日まで部品を無料で交換しろということではなく、機器の能力の限界を使用者側に良く納得させ、また取扱説明書に表現

しきれない点検調整法などを指導していただきたいということである。幸い、日製産業は、これらに対し良く指導してくださるので感謝している。

一方、使用者は手まめに手入れをする心掛けが欲しい。特に測定器に対しては振動と埃には細心の注意を払うにこしたことはない。一見事故と思われる100%ラインのフラツキなども、良く清掃することで解決することが多い。また機器の能力を十分に認識しその範囲内で精度ならびに再現性の良いデータを得ることも必要である。われわれの研究所では、研究員に対するサービス機関である測定課において、おもな分析機器を集中管理しているが、課員各人の専門分野から各機器の諸性質を検討し、その結果を持ち寄って、どのような使い方をすれば良いか、さらにどのような応用操作が可能で、有効確実な情報量はどの程度かを見きわめるように努力している。

これらについては購入以前にも検討はするものの、細部にわたっての調査は簡単にできないので、購入してから実務をやりながら内部機構の諸性質(固有の癖)を良く知るように努めている。どの機器でも、一通り知るまでには3~6カ月位はかかるようである。このようにして始めて保守方策が立つし、操作員の能力も向上し操作信頼度は一段と向上する。われわれ、測定課では、各研究室に分散している分析機器の点検、調整も行なっているので、サービスノートを各機器について記録している。このノートは特に形式を設けずに課員各人が気軽に何でも記入している。これを見るとその機器の履歴と癖が良くのみだめ信頼調査に役立つ。丈夫で長持ちさせる秘訣は、よく掃除をし、始業点検をおこたらず、健康診断を数多くやることにある。これさえ守れば正確さ(Accuracy)と精度(Precision)は自ら保たれる。

努力に恨みなかりしか、無精に亘るなかりしか――。

H-60形 選定の理由

X: 市場に顔を出していないH-60形を購入した理由は?

Y: それは永久磁石を用いているからである。

X: 物の本によれば永久磁石を使用した装置では、実用的には40 Mcが限度とされているが?

Y: その文献は古いのである。

見学者の大多数の人々が、現在の高分解能核磁気共鳴装置(以下、H. R. NMRと略す)が一般に電磁石が使用されているにもかかわらず、何故、市場に出ていない永久磁石を用いたものを購入したのかと尋ねる。

われわれは決して奇を衒ったのではなく、納入台数がどうであろうとわれわれが調査した範囲においては、固用信頼度はA級に属し、われわれの使用目的からみて最適と判断したからである。われわれは共鳴現象の研究をするためではなく、I R分光計とともにH. R. NMRを道具として、化学構造を確認推定することが目的なので、操作と保守に手間のかからないものを望むのは当然であろう。

H-60形は設置するための付帯設備や工事が不要であることも

大きな魅力となった。電磁石タイプであると厳しい室温のコントロールを始めとし、水温、水質に対する細い配慮、さらに街中であるため設置室の磁気シールドまで要求されるので、われわれの資力ではいささか考えざるを得ない。消費電力についても永久磁石タイプであるため、当然ながら少なくすむ。

H-60 形は購入当時、H¹ 以外の核種を測定し得る装置は完成していなかったが問題にしなかった。(現在はH-60形の特別付属品として、F⁹, B⁵, P¹⁵ などの核種が商品化されているけれども) われわれとすれば、H¹ の情報さえ適確につかめれば、ほぼ、目的は達せられるからである。元来分析機器は単能機である方が望ましいとわれわれは考えている。

停電したとき、永久磁石は誠に不便である。しかし年間を通じてみたとき、2～3時間の連続停電などは、現今、ほとんど考えられない。たとえあっても1～2日の損失ですむので、毎日2時間前後調整や安定待ちに取られる電磁石よりも結果的には有利である。また恒温槽で保護されているので温度依存性の点から見ると永久磁石タイプのほうがはるかに有利である。われわれはこのように考えているが、しかもなお、日立製作所において、停電対策として、最近、永久磁石恒温槽と水晶発振器の温度コントロール電源に停電と同時にバッテリーから自動的に供給される停電保護装置を完成しているようである。

残る問題は分解能と再現性のことであるが、一般的にいうならば分析機器は、オリンピックではあるまいし、分解能の世界記録を発表したところで何の役にも立たない。むしろ常時安定した分解能が得られてこそ役に立つ機器といえる。実用的な乗物でいうならば、最高速度よりも巡航速度のほうが大切な要素であると同様である。H-60 形については、再三、日立製作所那珂工場に足を運び、数多くのデーターを検討した結果、分解能に関しても市場に出ている機器に比べて、いささかの遜色もなく、再現性についてはむしろすぐれているので意にかなったわけである。

選定に当って前述の一般的な問題点も同時に比較検討したことはいうまでもない。以上が購入に至るまでの概況である。さて使ってみてどうであろうか、わずか1ヶ年の経験なので間違えて判断をしている点があるかも知れないが気がついたままを述べてみよう。

H-60 形 使用雑感

当研究所に市販一号機が入ったため、多くの見学者がこれらの人達から他の機種での操作上の情報、および2～3の同一サンプルの比較データーが得られたので、それらも念頭に入れて述べてみたいと思う。最初にことわっておかなければならないことはH-60 形をオペレートしている者は、電気、機械についてはまったくの素人の化学屋であるということである。

見学者に良く聞かれることは、操作について一番不便に感ずるところはどこかということである。実際不便を感じているところは特別にはないが、2～3述べてみる。しかし、これは本質的な見方というより、Negative な見方ともいえるので、それをことわ

っておく。そのことは H. R. NMR の重要な Factor ではなく、本質的なものを完全に対策し、安定に、そして高性能に保つために生じてくる点であるとわれわれは考えている。

(1) 操作について

永久磁石が恒温槽にはいつているため、試料の出し入れに試料室のふたを開閉する手間がかかること、また溶媒を変えた試料のときは、Phase Adjust, Amplitude Adjust をしなおさなければならないが調整に要する時間はおおの2～3秒以内である。

試料管を予熱できる Pre Heater 室で試料管のタービン位置の調節ができるのは親切である。日立製作所では試料管はすべて封管できるよう、長めに作られているので、シリコンキャップで栓を行ない測定する際は、Pre Heater 室のふたにひっかかってしまうため特別注文により短い試験管を作ってもらっている。

(2) 分光部について

分光部には、CRO 系、RECORDER 系、H₁ LEVEL、積分スイッチ、分散吸収のつまみ、磁場調整ヘリポットなどがある。

分光部操作については、調整用つまみが機能的に配列されているので、ほとんど不便はないが、積分する際、CRO 上でベースラインを合わせ、一度通常の記録を行ない、ベースラインの再確認を行なった後、積分記録を行っており、三回の操作が必要になる。

また一寸したことであるが、レコーダー右端のパイロットランプ(白色)が少し明るすぎるため、青のテープを被せ使用している程度で、その他は CRO が見やすい場所についており、操作上関係のないスイッチ類は、表に出ていないこと、誰が行なっても、誤操作ができないようになっていることなど、メーカーの親切心がうかがえる。

(3) 保守について

いままでの事故は(1)真空管(12AU7)の劣化、1本 (2)ディテクター部のネジしめつけ不良 (3) スピンナーエアー漏れ (4) 分光器とマグネット部へのコネクター接触不良 (5) CRO 系の可変抵抗断線による事故である。

H-60 は、電気関係の事故に対しては、分解能制御ユニットパネルに内蔵されているメーターで、スイッチ1つで各部の電圧が点検できるので、かなり故障の発見が早くできる。しかし、取扱説明書に記載されていないで、われわれが点検する範囲を越すものについては、電気回路を読む力が必要になってくる。

取扱説明書については、かなり親切に書かれており、取扱説明書のみで H-60 形の操作は完全にできるだろう。しかしながら、配線図については、われわれの知識ではいささか難解なところが見受けられる。

恒温槽は $\pm 2/10,000^{\circ}\text{C}$ にコントロールしているため、温度リークに関しては、かなり気を配っている。反面、恒温槽内の事故や清掃をするさい、手間がかかると思う。内部の清掃をすることを考えて、プローブの出し入れが手軽にできるようにしたらよいかと思う。

(4) 再現性について

当研究所は四方道路に囲まれ、かなりの交通量を示している。
H-60 形を設置している部屋は道路に一番近くに面しており、かなりの外部磁場の影響を受けることが予想されたので、H-6004 磁気妨害除去装置を付属品として設置している。

H-6004 を取り付けないときで、事実大きいときで 6 cps 近くの動きがみられた。(10 ppm 測定、フルスパン 600 cps) 定性的な仕事をしている場合、この程度動いても大きな問題ではないが、しかし、スロースイープ (60 cps 程度) のチャートを得ようとする場合には H-6004 の併用を推めたい。

積分器の再現性についても良好であり、カタログ仕様をそのままのみにしても間違いはないと思う。(第 2 図)

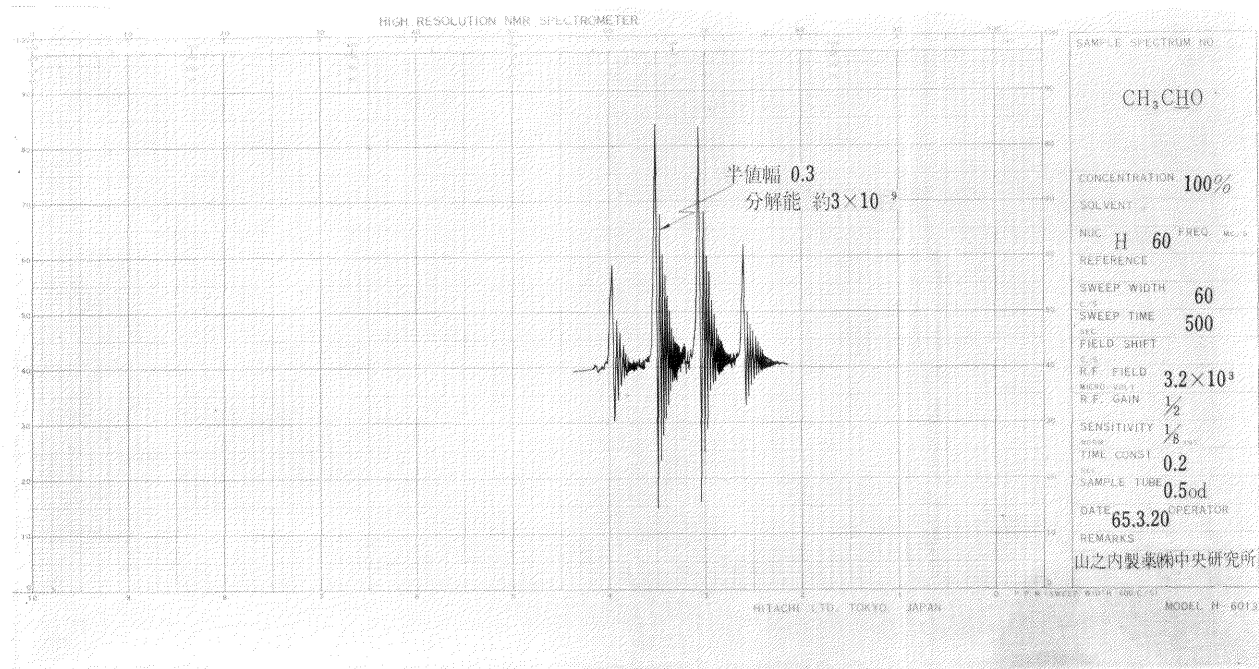
(5) 安定性について

装置の安定性については、日立が化学者のための H. R. NMR と自慢するだけあって、まず申し分ない。現在、国内にある H. R. NMR 装置の中で、当、H-60 が一番安定にフルに活用していると断言できるのではなかろうか。

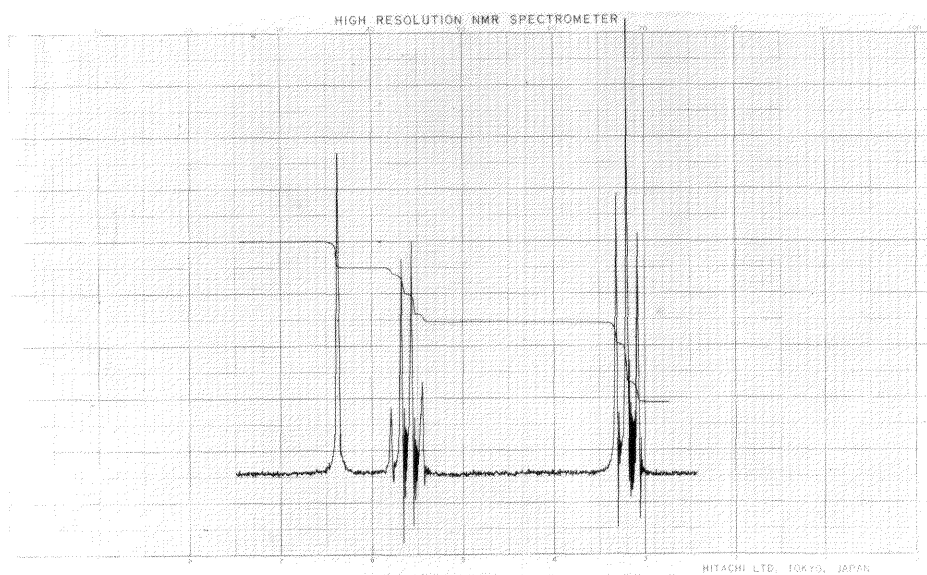
マグネットの経年変化について、大変気にする見学者もいるが現在の技術からすれば、まず信頼するのが妥当ではなかろうか。メーカーでは温度、振動などをあたえ、減磁して商品化しているので――

(6) 分解能について

現在の使用時の分解能は、カタログ性能 1×10^{-8} より、はるかにすぐれ、常に $3 \sim 5 \times 10^{-9}$ を保っている。一度調整すれば、あ



第 1 図 CH₃CHO の CHO グループ
(注) 半値幅 0.3 目盛……0.18 cps



第 2 図 C₂H₅OH (acidified) の通常スペクトルと積分データ

とはY軸だけですみ、測定するたびにあるいは1時間とか、2時間おきに調整するとかということはほとんどなく、ときには試料管による影響で、調整する程度である。サンプリングさえ終えていけば1検体10分もあればチャートを得ることができる。現在1日(実動7時間)20~30検体は容易に処理している。

分解能調整は、われわれの経験では少なくとも2日間、普通3日間ぐらいいは無調整で 5×10^{-9} の値は保たれている。われわれは日曜をはさんで5日間、 5×10^{-9} の分解能を保持したことがある。(設置室の空調は夜間止めて帰っている。)

(7) 電流シム——Golay Coil——について

Golay Coil 調整は、いわゆるカレントシム調整にあたるものであるが、これには9枚(X, Y, Z, X², Y², BAR, QAUD 1, QAUD 2, BAR²)のGolay Coil(磁場補正項を図表化した、プリント配線の銅板)が使われており、原理的にはおのおの独立項であるが、実際には2~3の組み合わせが見られ、いずれも前

記の分解能が得られている。一度それらの組み合わせをメモしておけば、ヘリポットの読みが、あまり変わらない目盛で容易に再現できるし、新しい組み合わせをとる場合には30分から1時間あれば、もとの分解能にもっていける。この分解能調整には、多少の経験が必要と思われる。

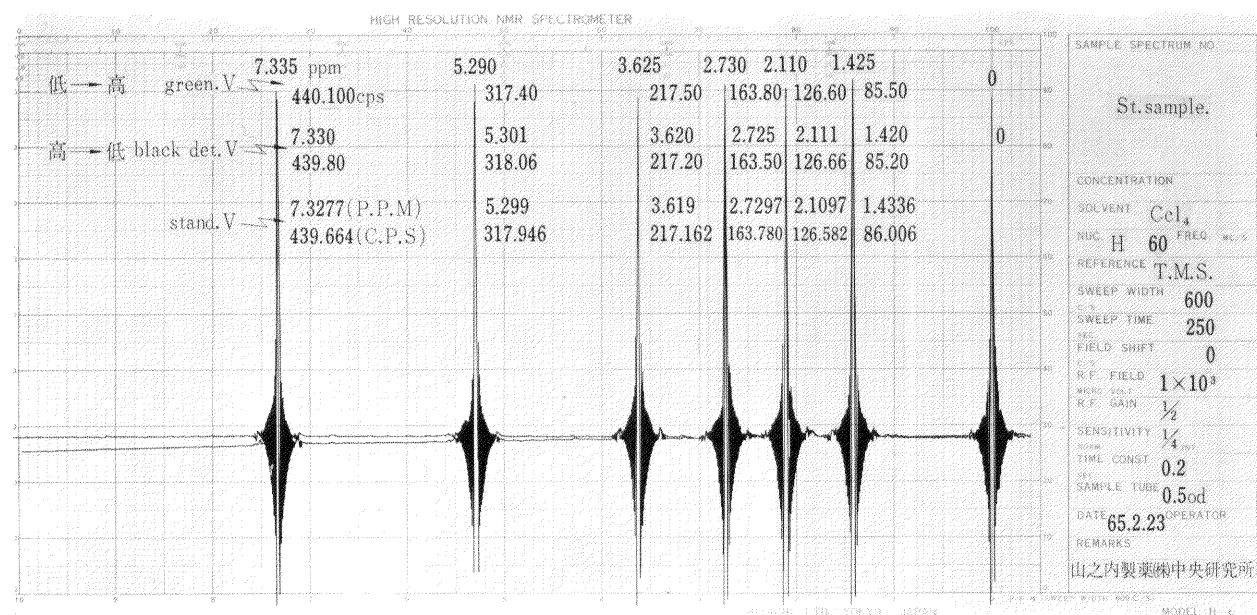
(8) 標準試料に於ける性能テスト結果

機器分析実験法講座“核磁気共鳴法”(額田健吉著、オーム社発行)P117に、磁場較正精度チェック用標準試料の作成法が明記されているのでテストしたところ、下表の様な結果が得られた。(第3図)

この結果により、本体内蔵のサイドバンド法300cpsシグナルでチェックするのみで充分という確信が得られた。また、正常Sweepと逆Sweepの位置再現性は予期していた値よりはるかに優れている。

また、同じ標準試料を用い、1時間余の連続運転を行なったと

試料名	濃度	37°Cに於けるcps	補正cps(34°C)	逆Sweep(高→低)	正常Sweep(低→高)
テトラメチルシラン	3%	0	0	cps 0 ppm	cps 0 ppm
シクロヘキサン	2%	85.98	86.006	85.20 (1.420)	85.56 (1.425)
アセトン	3%	126.72	126.582	126.66 (2.111)	126.60 (2.110)
1,1,1-トリクロロエタン	18%	163.84	163.780	163.50 (2.725)	163.80 (2.730)
P-ジオキサン	2%	217.24	217.162	217.20 (3.620)	217.50 (3.625)
P-ジクロロメタン	8%	318.06	317.946	318.06 (5.301)	317.40 (5.290)
クロロホルム	18%	430.82	439.664	439.80 (7.330)	440.100 (7.335)



第3図 標準 Sample を用い正常及び逆スイープに於ける較正精度
(注) 正常スイープのベースラインが上っているのは試料管を予熱せずに、直ちに測定したためである。

ころ 1.5 cps 程度のドリフトしか認められず，“優れた安定性”という期待は十分に立証された。H-60 形の性能チェックした室調条件は，時間外でもあり，エアコンをきられてから1時間後のデータであることも付記したい。(第4図)

(9) その他について

記録紙は Varian 社にしろ，日本電子社にしろ，フルスケールがほしい 500 cps 止りであるのに対し，600 cps あることはたしかに便利である。欲をいうならば，記録紙の大きさを Varian 社程度の大きさにしたらと思う。

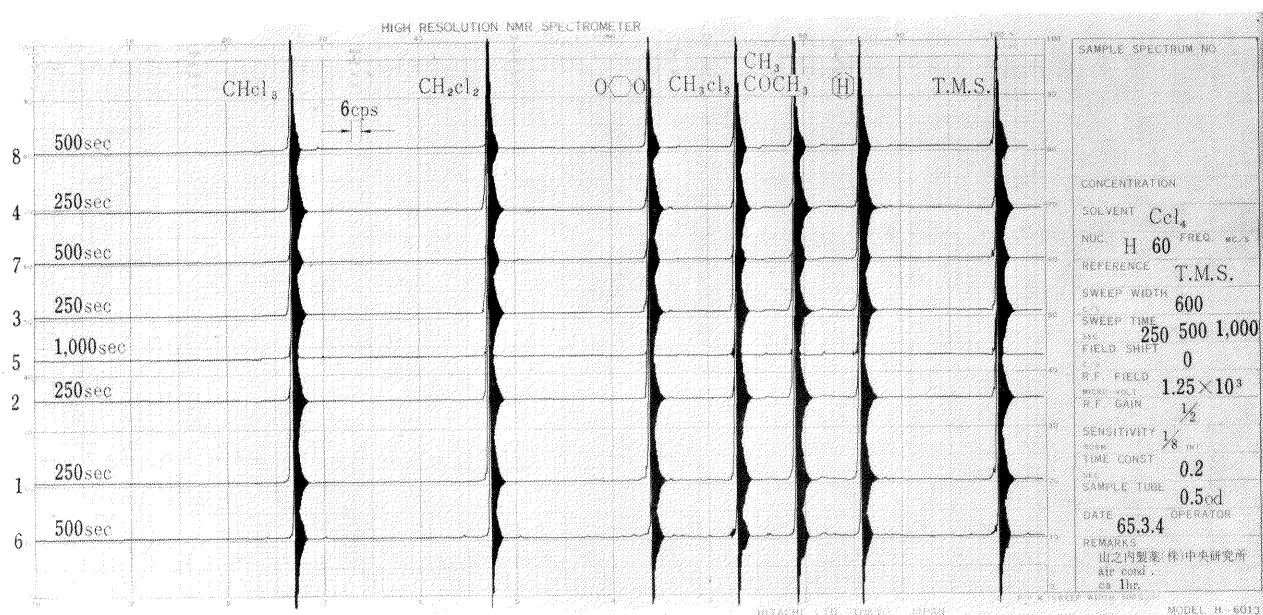
チャート送りは逆送り(高磁場から低磁場へ)もできること，またスピナー用圧力計などは非常に便利である。

チャートスピードは，125, 250, 500, 1,000 sec と四段切換えであるが，これで十分である。実際に使用しているのは，125,

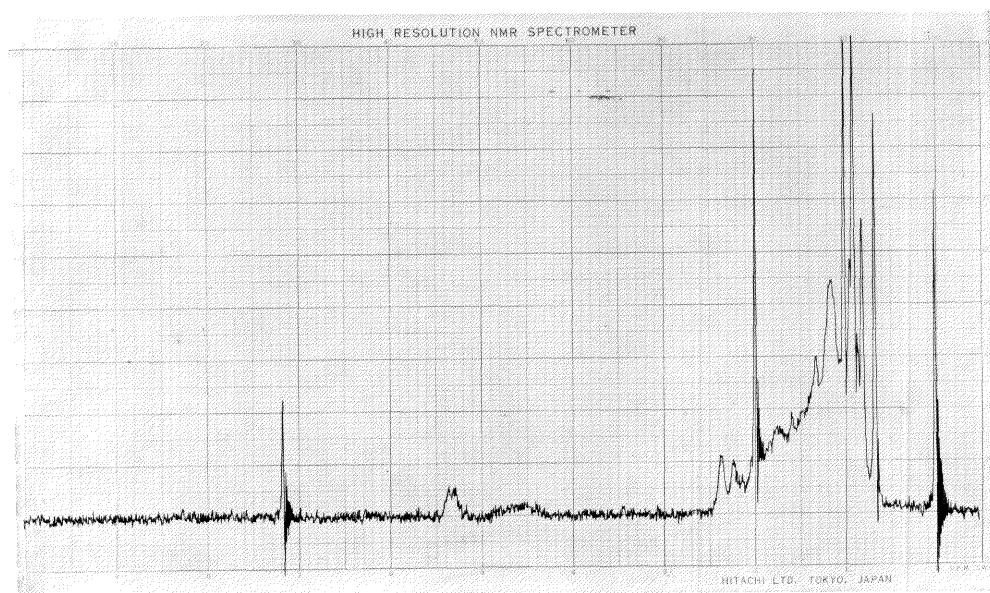
250, 500 sec であり，これ以外は使用したことが少ないし，今のところ必要も感じていない。

較正用サイドバンドはスイッチの切換えで 300 cps が簡単にはいるようになっているが，較正済のチャートを使用しているので，ほとんど活用していない。サイドバンド使用法は考えようによっては，装置的にはノルマルな状態でないと考えられるのなるべく避けている。

以上，H-60 形について述べてみたが，われわれの研究進展度合は，H-60 形の併用により以前と比べ早くなっていることは事実であるが，いずれも研究途上のことでもあり，今回は H-60 形の使用感想程度にとどめ，また，その機会がきたら別の観点から報告いたしたいと思っている。



第4図 磁場安定性データ(1時間余)



第5図

ESR による溶液中のフリーラジカルの測定

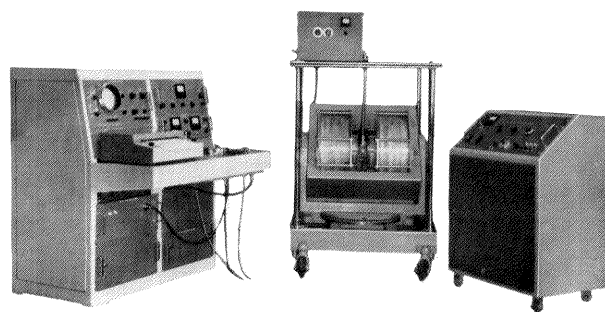
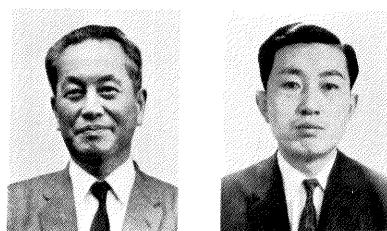
磯部 太郎*, 岩 泉 正 基*

1945年、ソ連の Zavoisky により始められた電子スピン共鳴 (ESR) は、最近の急速なスペクトロメーターとその付属装置の発達にともない、化学の分野においてもこれを用いた広汎な研究が行なわれるようになった。ESRの方法は、従来の常磁性物質の研究手段と比較すると、次の点で極めてすぐれた方法であるといえる。すなわち、測定の対象が固体、液体、気体全般にわたること、さらにスペクトルの解析により常磁性分子の電子構造、ひいては結晶構造、固体物性など詳細かつ豊富な知識が得られるなどである。

溶液中のラジカルを測定の対象とする場合、固体中に捕捉されたラジカルなどの場合とは違って、ラジカル分子および周囲の溶媒分子の tumbling motion により anisotropic な magnetic dipole-dipole interaction は無視されるようになる。そのため観測される ESR スペクトルは isotropic な所謂 Fermi の相互作用に基づく超微細構造のみとなる。この超微細構造の線幅は溶液の濃度に依存し、濃度が大きい場合には radical-radical dipolar broadening をおこし超微細構造は不鮮明となる。このような影響を取り去るためには通常 10^{-3} mol/l あるいはそれ以下の濃度の溶液で測定することが要求される。したがってこのような試料の測定には必然的に ESR スペクトロメーターは高感度のものが要求されることになる。以上のような分子間相互作用による線幅の broadening は不對電子の交換が可能であるような異種分子が混在している場合、たとえば一電子還元によって生ずる陰イオンラジカルにその親分子がまざっているような場合にも観測される。また酸素の存在なども線幅の broadening を招く原因となる。固体中に捕捉されたラジカルの場合には線幅は少なくとも数 Gauss 以上におよぶのであるが、このような相互作用のない、溶液中のラジカルではその線幅は普通 100 ミリ Gauss 以下となる。また一般的にいってラジカル内には不對電子と coupling しうる核が数多く存在し、20~30 Gauss 程度の全吸収幅の間に 100 以上の吸収線を有するようなスペクトルが少なくない。溶液中のラジカルを測定する際に分解能のよいスペクトロメーターが要求される所以である。

以下、溶液中にあるラジカルの ESR スペクトルの例として、日立 MPU-3B 形 X-バンド ESR スペクトロメーターにより 100 kc 磁場変調のもとで測定して得た結果の一つを紹介する。

第1図は十分に脱水、脱ガスされたテトラヒドロフラン (T.H.F.) 中でアセナフチレンをナトリウムと反応させて得たラジカルの ESR スペクトルである。溶液は初め淡黄色から反応の進行にともない黄褐色となりさらに緑色となるが、ESR スペクトルは黄褐色の状態では得られ、緑色の状態では吸収線は消失する。実際の反応は 0.1 mol/l 程度で行なったが、第1図に示したスペクトルはこれを十分に稀釈して (約 10^{-3} mol/l あるいはそれ以下) 得た



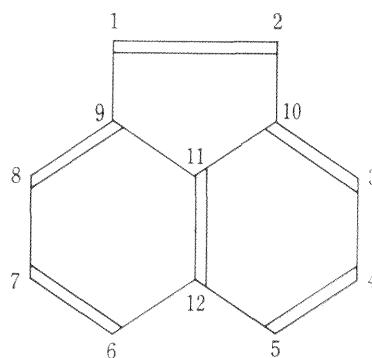
日立電子スピン共鳴分析計

ものである。このスペクトルはアセナフチレンのもつ2個ずつ等価な4種のプロトンとの coupling を考えることで説明できる。すなわち、得られたラジカルはアセナフチレンがナトリウムで還元されてできたアセナフチレン陰イオンラジカルであると考えられる。第1図 (b) は 5.87 Gauss, 4.95 Gauss, 3.09 Gauss, 0.71 Gauss なる結合定数を持つ4種の2個ずつ等価なプロトンとの coupling を基に作図したスペクトルの再構成図で実測の第1図 (a) とよく一致する。 π 電子系に不對電子を持つこの種のラジカルのプロトンの結合定数は、そのプロトンが結合している炭素原子上の不對電子密度と比例関係にあることが McConnell¹⁾ら

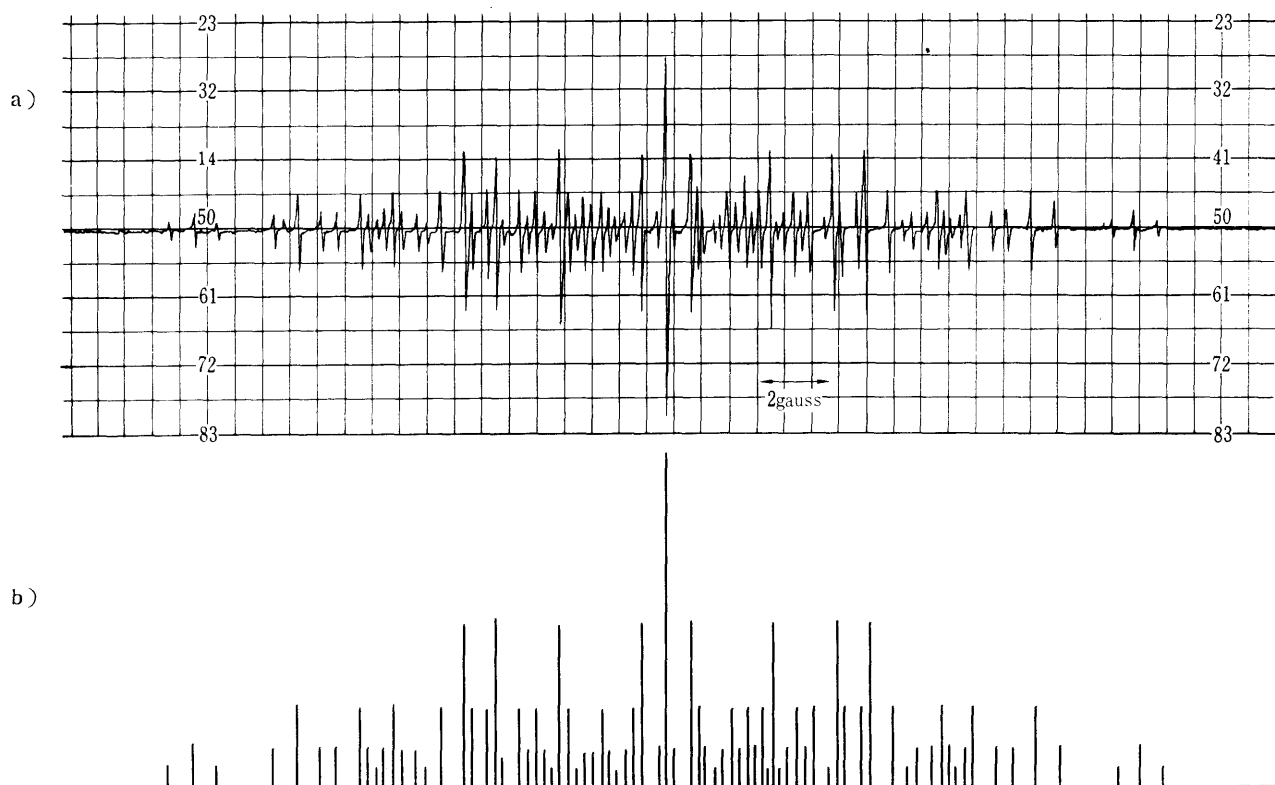
第1表 アセナフチレン陰イオンラジカルの hyperfine coupling

プロトンの 位置	※1 実測値	計 算 値	
		Hückell の方法	McLachlan の方法
1,2	3.06	3.28	2.90
3,8	4.51	4.76	4.74
4,7	0.46	0.04	0.99
5,6	5.60	5.61	5.92

※1 金属イオンとのイオン対生成による影響の小さい DMF 溶媒の場合の測定値を示した。



* 東北大学非水溶液化学研究所, 理博



第1図 THF 中ナトリウム還元で生じたアセナフチレン陰イオンラジカルの ESR スペクトル

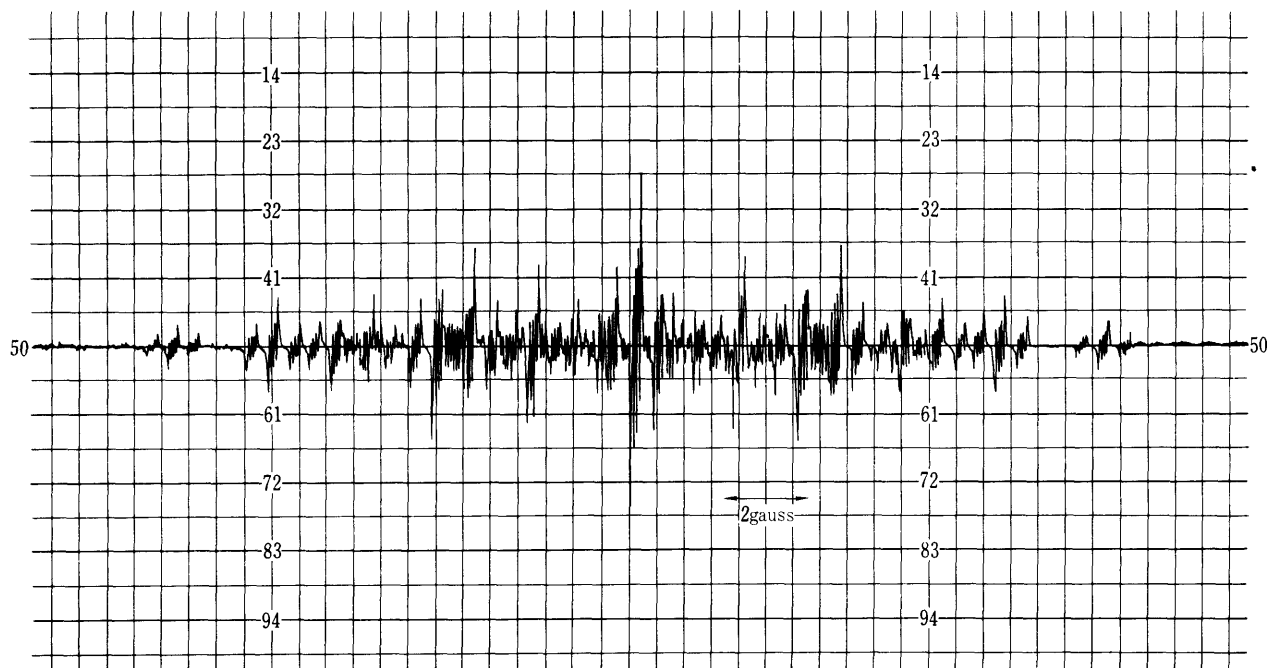
(a) 実測されたスペクトル

(b) 5.87 gauss, 4.95 gauss, 3.09 gauss, 0.71 gauss なる4種の結合定数を仮定して作図した再構成図

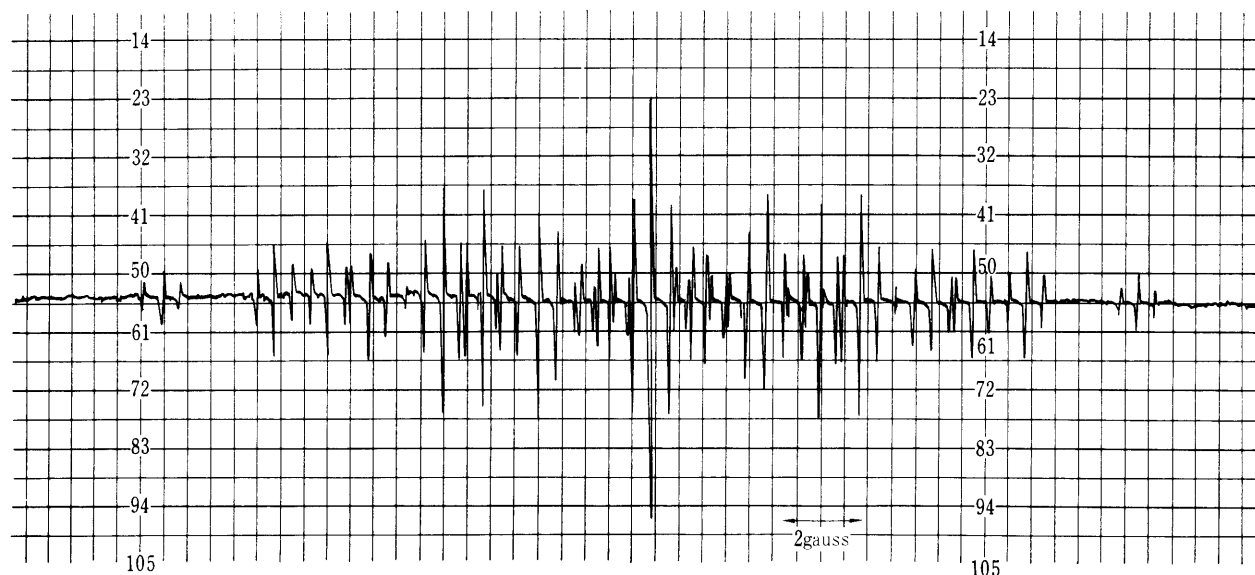
によって示されたが、理論的に評価されたアセナフチレン陰イオンラジカルのスピン分布との対応から以上の結合定数は第1表のように帰属される。なお第1表には理論的に評価された結合定数をも併記した。実験値と理論値との一致は比較的によい。以上のような有機化合物とアルカリ金属との反応は芳香族炭化水素、ニトロ化合物、ニトリル、エステル類、含窒素複素環式化合物その他についても行なわれそれぞれの陰イオンラジカルがつくられている。

一般に以上のような陰イオンラジカルの ESR スペクトルには陽イオン（還元の際生ずる金属イオン）とのイオン対生成の影響

がみられる場合が少なくない。アセナフチレン陰イオンラジカルの場合にも、用いるアルカリ金属や、溶媒の違いによりスペクトルは変化し、ジメトキシエタン中ルビジウム、セシウムで還元した場合、テトラヒドロフラン中カリウム、ルビジウム、セシウムで還元した場合、またジオキサン中で還元した場合にはすべてのアルカリ金属につきそれぞれプロトンによる超微細構造の他にこれら金属イオンとの coupling による異なった微細構造が現れてくる。一例として第2図にジオキサン中でカリウム金属によって還元して得たアセナフチレン陰イオンラジカルの ESR スペクトルを示した。この場合には第1図の各吸収線がおのおの等価な吸



第2図 ジオキサン中カリウム還元で生じたアセナフチレン陰イオンラジカルの ESR スペクトル

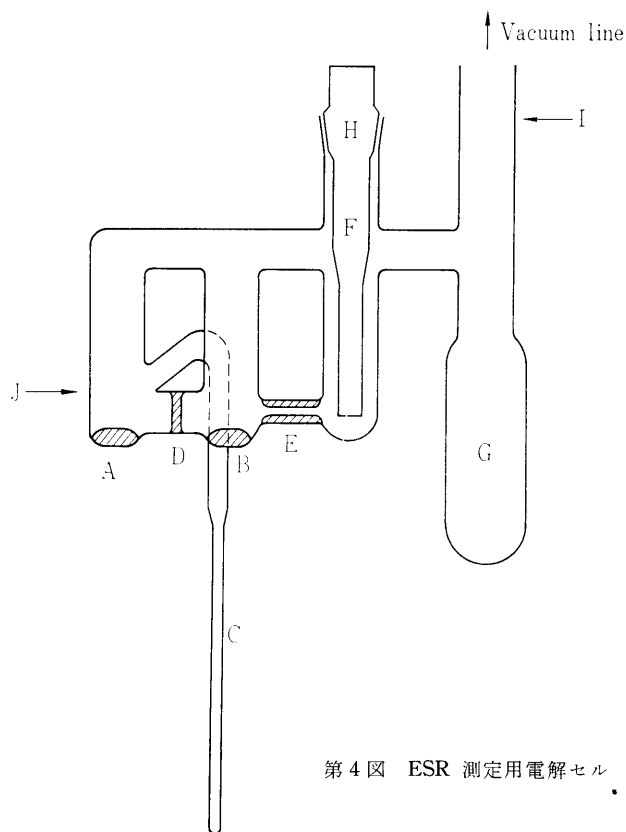


第3図 ジメチルホルムアミド中で電解還元により生じたアセナフチレン陰イオンラジカルの ESR スペクトル

収強度を持つ4本の線に分離している。これは核スピン量子数 $3/2$ を有する ^{39}K との coupling によるものと考え説明される。スペクトル図からカリウムとの結合定数 90 ミリガウスが得られる。ここで free な ^{39}K の結合定数が 82.38 ガウスであることを考えあわせると、この場合のカリウムイオン上での不対電子密度はおおよそ 1.1×10^{-3} であることがわかる。同様にしてジオキサソ中でアセナフチレン陰イオンラジカルとイオン対を作っているアルカリ金属イオン上での不対電子密度はリチウムの場合 9.8×10^{-4} 、ナトリウムで 1.9×10^{-4} 、セシウムで 7.5×10^{-4} であることがわかった。

一方、この種のラジカルは電極反応によっても得られる場合が少なくない。アセナフチレンの場合、ジメチルホルムアミドを溶媒としたポーログラムにおいて、第1段波として -1.63 V (対 S.C.E.) なる半波電位を持つ一電子可逆の還元波がみられる。したがって第1段の還元波に相当する電位で定電位電解を行えば、陰極に生じてくるものはアセナフチレンの陰イオンラジカルと考えられる。第3図はジメチルホルムアミドを溶媒、tetra-*n*-propylammonium perchlorate を電解支持塩、水銀極を陰、陽両極にそれぞれ用いて電解した場合に、陰極に生じたアセナフチレン陰イオンラジカルの ESR スペクトルである。この種の実験によりポーログラムの上からのみ論じられてきたいままでの電極反応機構が、ESR スペクトルからも検討することができるようになるので、きわめて有意義であると考えられる。またこのような方法で種々のラジカルを作り、その構造化学的問題を検討していくことも意義深いことであると思う。第4図はこの実験に使用した ESR スペクトル観測用の電解セルのスケッチである。

以上は溶液状態にあるラジカルの測定例の一端を示したに過ぎないが、最近では電子線照射によって得られるラジカルを液体の状態で測定するようなことも行なわれるようになり、更にまた有機反応機構、光化学反応、生化学などにも次々と応用面が開拓されていくようである。



第4図 ESR 測定用電解セル

- | | |
|-------------|---------------------------|
| A : 水銀陰極 | D : sintered glass filter |
| B : 水銀陽極 | E : キャピラリー |
| C : ESR 測定管 | F : 甘汞電極 |

まず測定試料および電解支持塩を入れた G に Vacuum line をととして、あらかじめ精製、脱ガスされた溶媒を蒸留により入れる。このとき H 部はすり合せの栓によって封じられている。溶媒が蒸留された後、窒素またはアルゴンガスを Vacuum line をとおし電解セルにつめ、さらに H 部の栓を取りはずし、ここから窒素またはアルゴンガスを流通させながら、甘汞電極または甘汞電極接続用の飽和塩化カリウム溶液を入れた F を装填する。F の先端には濾紙がつめられ電解液と接続する。

このあと I 部から電解セルは封じ切られる。セルを傾けることにより溶液を G 部から陰極、陽極および甘汞電極部へ入れる。このとき液面が矢印 J 部へくるようにする。電解終了後電解セルを傾けることにより陰極部の液を測定管 C へ流し込み測定を行なう。

- 文献 1) H. M. McConnell, J. Chem. Phys., **24**, 632 (1956)
2) A. D. McLachlan, Mol. Phys., **3**, 233 (1960)

PSA-2 形 日立光走査迅速粒度分布測定装置

牟田 明徳*

工業原料はほとんどが粉体であり、粉体の粒度分布が製品の特性を決定するものであることは明らかである。手近かな例を拾ってもセラミックス、粉末冶金製品、セメント、研磨剤、鉱石、医薬品、化粧品、合成樹脂など数えきれないものである。

近代工業の進歩に伴い粉体の粒度分布の重要性は認識が新たになり、あらゆる知識と技術がこの測定に導入されており、工業的に使われ市販されている装置も少なくない。簡単なものとしては島津の沈降天秤方式、静興貿易、応用理科の沈降光学方式があり、米国 Shaples 社の乾式沈降計量方式の Micromerograph、Coulter Electronics 社の湿式で粒子を細孔を通過させその抵抗変化パルスを計測する Coulter Conter、顕微鏡写真を光走査しパルスの計測する装置は高価であるが英国 Rank Cintel 社、Casella Electronic 社、独逸 Carl Zeiss 社より市販されており、エロゾル粒子からの散乱光をパルスにして計測する装置が Royco 社米国で開発されている等がある。しかしこれらの装置は精度や再現性の点でいずれも問題があり、操作が繁雑であったり測定に長時間を要する等の欠点がある。

測定法の原理

本測定法は全く新しい測定原理の適用によるもので、液体中に粒子を懸濁させ、これを攪拌して粒子を均一に分布させ、放置すると時間の経過とともに粒子は Stokes の法則に従って沈降し、粒径の相異のため液中に粒子の濃度分布を生ずる。そこで一定時間後に光学的にこの粒子濃度分布を測定し、光電変換を行ない記録紙上にこの様子を画かしめ、これを解析して粒度分布を求めるものである。

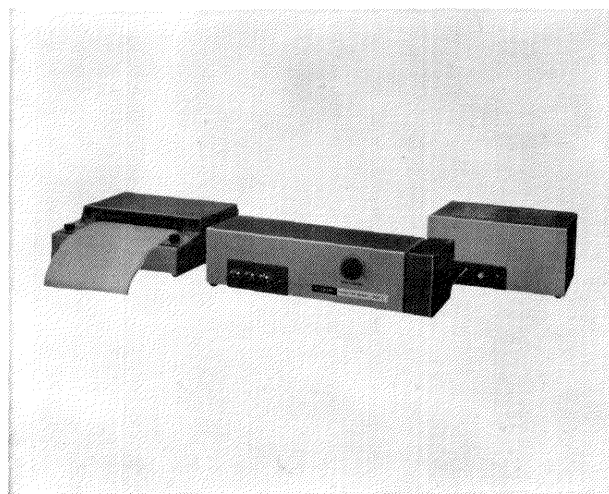
装 置

本装置の外観は第 1 図のようで、第 2 図にその光走査部の内部を示した。第 3 図にその構造を略図で画いたがこれに基づいて説明する。光源①のタングステンランプからの光が②③④⑤のレンズとスリットでコリメートされ、反射鏡⑥で方向をかえられて回転凹面鏡⑦で反射される。この回転凹面鏡の軸にはアーム⑧が固定されていて、モーター⑩で回転される二乗カム⑨の周辺に沿ってローラー⑪が移動する。したがって回転凹面鏡は液の深さの二乗に比例する速度で回転し、反射された光束はこの速度でセル⑨を光走査する。セルの前方にはレンズ⑧がありこのレンズの焦点が回転凹面鏡の中心にあるように設置してある。したがってレンズ⑧を通った光束は常に液面に平行な光束となりセルを深さ方向に走査する。セルを透過した光束はレンズ⑩を経てその焦点に置かれたフォトマル⑪光電面の同じ位置にはいる。この光電が記録計⑫に導入され透過光強度を記録し、一方記録用紙は時間送りされているので記録用紙上には透過光強度 I と深さ h の平方根の ($I \sim \sqrt{h}$) 曲線第 4 図が画かれる。

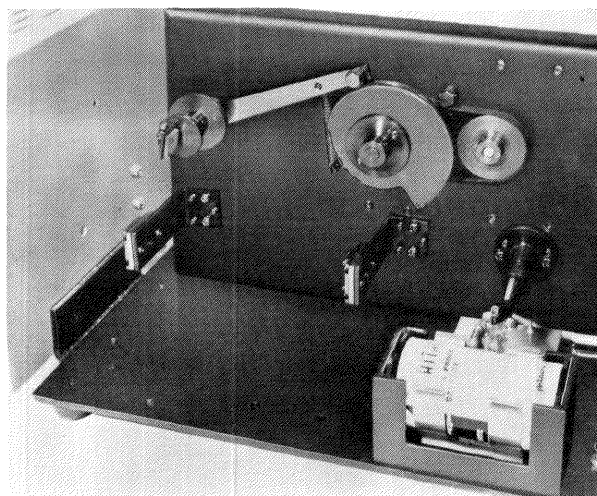
理 論

粒子が半径 $0 \sim \infty$ の分布をもつとすると、Lambert-Beer の法則から、均一に攪拌された状態 ($t = 0$) では次の関係式が成り立つ。

$$\log \frac{I_0}{I} = \pi l \int_0^\infty r^2 n(r) dr \dots\dots\dots (1)$$

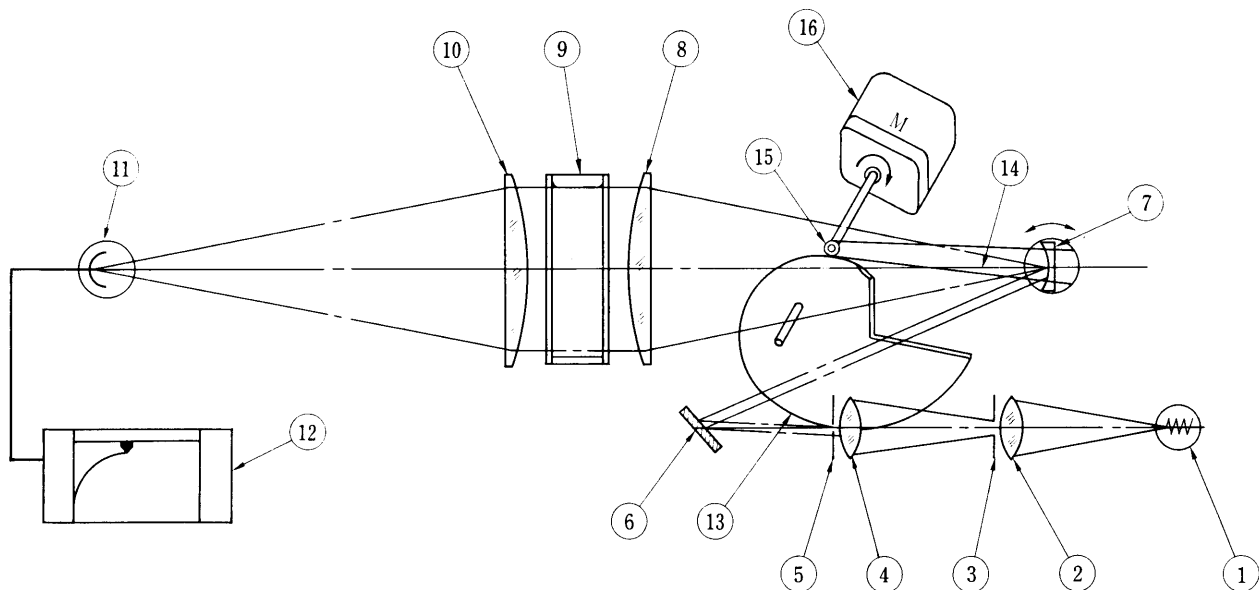


第 1 図 PSA-2 形 粒度分布測定装置



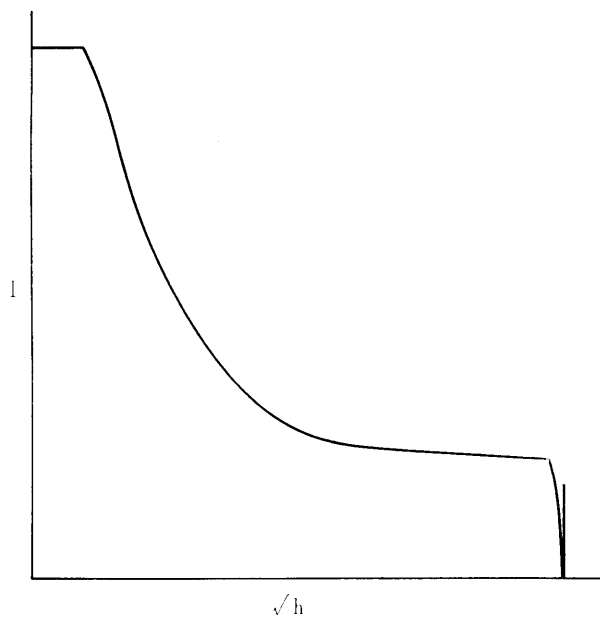
第 2 図 PSA-2 形 粒度分布測定装置光走査部内部

* 日立製作所 中央研究所

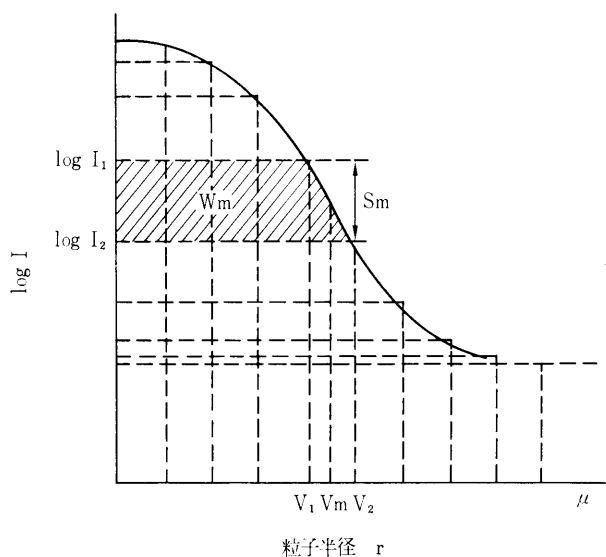


- | | | | |
|-------------|----------------|-----------------|----------|
| 1. W ランプ | 5. スリット | 9. セル | 13. 二乗カム |
| 2. コンデンサレンズ | 6. 平面鏡 | 10. コリメーティングレンズ | 14. アーム |
| 3. シボリ | 7. 凹面鏡 | 11. ホトマル | 15. ローラ |
| 4. レンズ | 8. コリメーティングレンズ | 12. 記録計 | 16. モーター |

第3図 PSA-2形一装置の機構説明図



第4図 $I \sim \sqrt{h}$ 曲線



第5図 $\log I \sim r$ 曲線

ただし、 I_0 、 I は各々粒子濃度0および懸濁液を透過した光の強度、 l は液の厚さ、 r は粒子半径、 $n(r)$ は半径 r の粒子の個数である。

次の瞬間から均一に分散された粒子は一斉に沈降を始め、Stokesの法則に従って半径 r の大きい粒子程速く沈降する。したがって一定時間 t 秒後の h_1 と h_2 の深さの透過光強度を I_1 、 I_2 とすると

$$\log I_1 - \log I_2 = \pi l \int_{r_1}^{r_2} r^2 n(r) dr \quad \dots\dots\dots (2)$$

の関係が成り立つ。

前述のように記録紙上には第4図の($I \sim \sqrt{h}$)曲線が画かれるから、この I を $\log I$ になおし、Stokesの関係式

$$r = \sqrt{\frac{9\eta h}{2g(\rho_d - \rho_m)t}} = A\sqrt{h} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ただし、 η は液の粘性係数、 g は重力の加速度、 ρ_d 、 ρ_m は各々粒子および液の比重、 A は常数、を用いて $\sqrt{h}$ を r に換算すると第5図に示す($\log I \sim r$)曲線が得られる。

第5図で S_m と記した長さは(2)式から明らかなように単位体積中の r_1 と r_2 の間の粒子の断面積の総和に比例する量で、これから容易に粒子の面積粒度分布を画くことができる。粒子の単

位体積中の重量 W_m は

$$W_m = C r_m S_m \dots\dots\dots (4)$$

ただし、 r_m は $r_1 \sim r_2$ の平均半径、 C は常数である、によりあらわされ、第5図で斜線をほどこした部分の面積に相当する。したがってそれぞれの粒子半径につきこの計算を行なえば後で第8～10図に示すような重量粒度分布の histogram が得られる。

実験方法と曲線の解析方法

実験操作はセルに蒸留水またはグリセリン水溶液のような液を入れ、試料粉末数 10mg を採り液中に入れて攪拌棒でよく攪拌する。この際粉末の分散が悪いときにはヘキサメタ磷酸ソーダのような保膜コロイドを少量添加する。攪拌停止後30秒ないし5分中の一定時間に装置を駆動し7秒間で記録紙上に第4図のような($I \sim \sqrt{h}$) 曲線を画かせる。

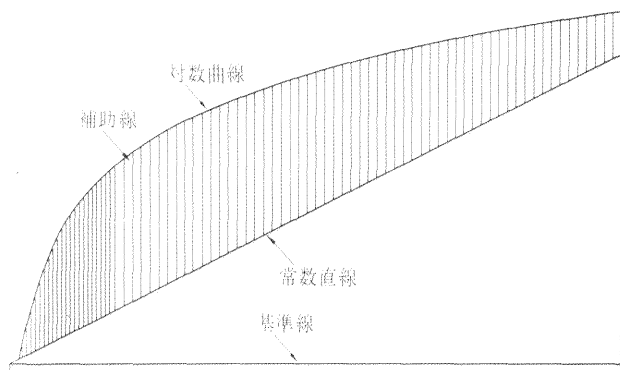
この I を $\log I$ になおすには第6図に示した常数—対数変換スケールを使用する。このスケール基準線を記録紙の基底線と合わせ平行移動して($I \sim \sqrt{h}$) 曲線上の I 値を常数値と合わせ、その真上の対応する対数值を記し、この点を結べば記録紙上に容易

に $\log I$ 曲線が画かれる。 $\sqrt{h}$ から r への換算は(3)式の常数 A を求めれば容易にできる。このようにして第5図の($\log I \sim r$) 曲線が画かれるが、これから粒度分布曲線を得るのは前節で述べたとおりである。

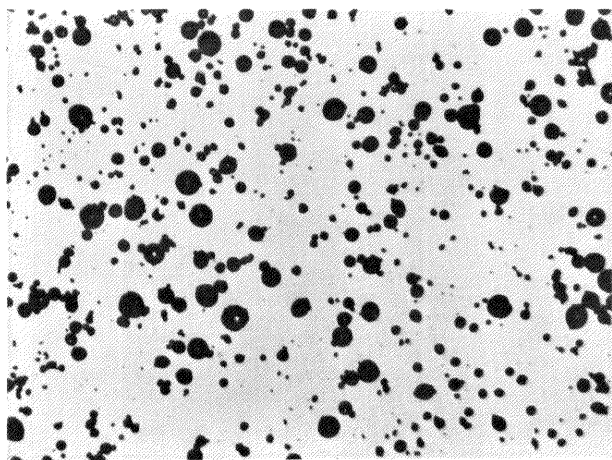
本測定法の精度と応用例

本測定方法が正確な値を与えることを見るため、理想球状モデルとして第7図に示した球状銅粉を試作し、光学顕微鏡写真の数千個の粒子を測定して出した粒度分布と本測定方法による粒度分布の比較を行なった。その結果は第8図に示すように良い一致がたしかめられた。

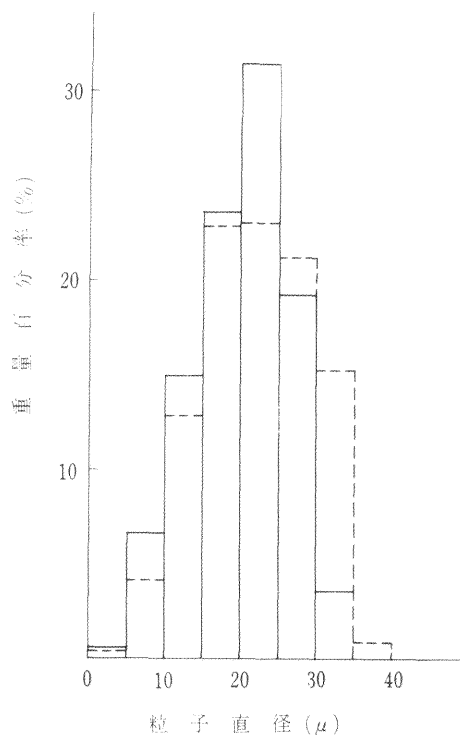
34年に本装置の試作機が開発されて以来数多くの測定がなされているが、ここではカーボランダム粉末と硝子球の測定結果を顕微鏡法と対比して第9図と第10図に示す。この場合も両測定法の良い一致が見られ、硝子球のような一見透明な物質でも Lambert Beer の法則が成立し、本測定法により正確な粒度分布が得られることがわかる。



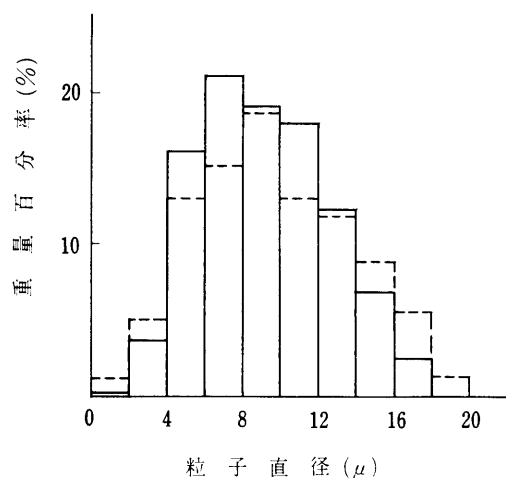
第6図 常数—対数変換スケール



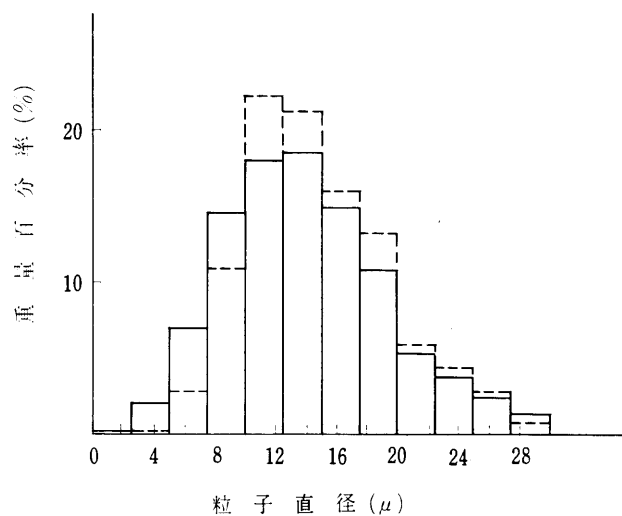
第7図 球状銅粉試料 $\times 100$



第8図 球状銅粉の粒度分布 PSA-2 形による結果と顕微鏡法による結果の比較
実線 PSA-2 形
点線 顕微鏡法



第9図 カーボランダム の粒度分布 PSA-2 形
による結果と顕微鏡法による結果比較
実線 PSA-2 形
点線 顕微鏡法



第10図 球状ガラス粉の粒度分布 PSA-1 形によ
る結果と顕微鏡法による結果の比較
実線 PSA-2 形
点線 顕微鏡法

結 言

本測定方法は測定原理が従来の装置と異なり、装置は簡単であるにもかかわらず、精度、再現性ともに良く、測定時間が極めて短いのが特長で、使用する試料の量も少なくてすむ。第1表に沈降天秤法との比較例を示す。

なお測定原理より由来して、一度に測定し得る粒度分布範囲も

きわめて広く $0.2\mu\sim 100\mu$ 以上にも及ぶし、時間を変えて測定曲線を続けて撮れるため感度の最高条件を選べ、数値の検討にも役立つ。

以上述べたように独特な方式の装置であるから、研究室、現場をとわず各分野に広く利用されるものと考えている。

第1表 本測定方法と沈降天秤法の比較

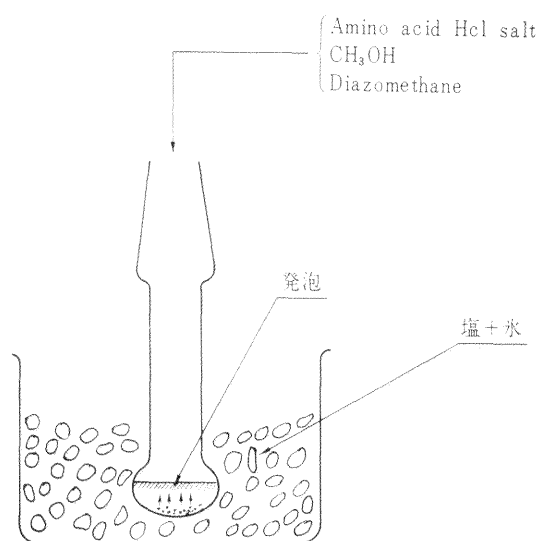
試 料	比 重	本 測 定 法			沈 降 天 秤 法		
		媒液及び体積	試料重量	測定時間	媒液及び体積	試料重量	測定時間
カーボランダム	3.12	水+0.1%	45~60 mg	2分~3分	水+0.1%	9 g	2~4 時間
		ヘキサメタリンサン 140 cc			ヘキサメタリンサン 360 cc		
蛍光物質	3.18	"	65~80 mg	50~70秒	"	9 g	1~2 時間

質量分析計によるアミノ酸メチルエステルの 簡便操作にもとづく測定 (その 1)

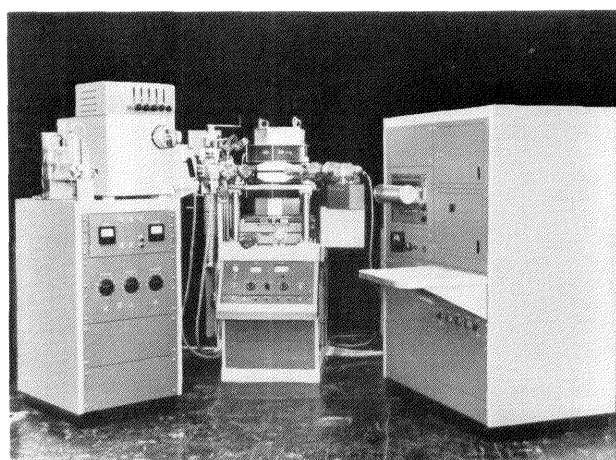
佐 藤 弘*・中島 康雄**

質量分析計によるアミノ酸分析は蛋白質化学の発展とともに近年著しい成果を示してきている。天然型 L-アミノ酸の要求も次第に増大し、天然型アミノ酸は有機化学的に D L-のアミノ酸の合成も得られるのできわめて活発になっている。しかし質量分析計による定量性からみて、蛋白加水分解物から直接 L-アミノ酸を調製した試料をそのまま Free の状態で測定することはそれほど困難とはされていないが、K. Biemann⁽¹⁾ 等の報告の多くは塩酸塩による Fischer-esterification にてアミノ酸のエチルエステルまたはメチルエステルの化学的な前処理をほどこしたものが、より簡単に測定されている。

筆者などは上記のエステル化方法と測定をさらに簡便化するために、質量分析計の試料導入装置を利用した実験を試みた。つぎに質量分析計の試料導入装置は、試料を加熱する気化瓶も含むアナライザーまでを一定温度に保つ温度調節器と、試料気化瓶を直接予備排気できる系をも具備した全系が硬質ガラスで構成されているものである。質量分析計によるアミノ酸のエステル化は、これらの利点からガラス製の試料気化瓶を利用して極微量の秤量した Free のアミノ酸を直接試料気化瓶内で、diazomethane によって化学反応を起こさせアミノ酸メチルエステルとする。これに用いた溶媒は上述の予備排気系にて他に影響なく溜去される。のうちそのままの状態から試料は気化され、たやすくマススペクトルの得られることがわかった。以下アミノ酸メチルエステルとする化学的な前処理法の操作と、それに供した試料のマススペクトルの結果を示す。



第 1 図 試料気化瓶を用いたエステル反応



RMU-6 D 形 日立質量分析計

アミノ酸エステル化から溶媒溜去、 試料気化までの方法

1) Amino acid HCl salt よりメチルエステルとする法

a) diazomethane 溶液の作り方

40% KOH	 6 ml
ether	20 ml
Nitrosomethylurea	 2.6 g

塩水冷下で攪拌しながら Nitrosomethylurea Comp. を少量づつ加え30分後、冷やした分液ロートで分液し、エーテル液を苛性カリ (KOH) で乾燥する。

b) 試料気化瓶を用いたエステル化法

質量分析計の試料瓶を利用して、測定に必要なアミノ酸の微量を秤量し直接試料瓶に投入する。(第 1 図参照)

Amino acid HCl salt	few μ g
CH ₃ OH	0.2~0.4 ml
diazomethane	0.2 ml (2 mol aquir 以上)

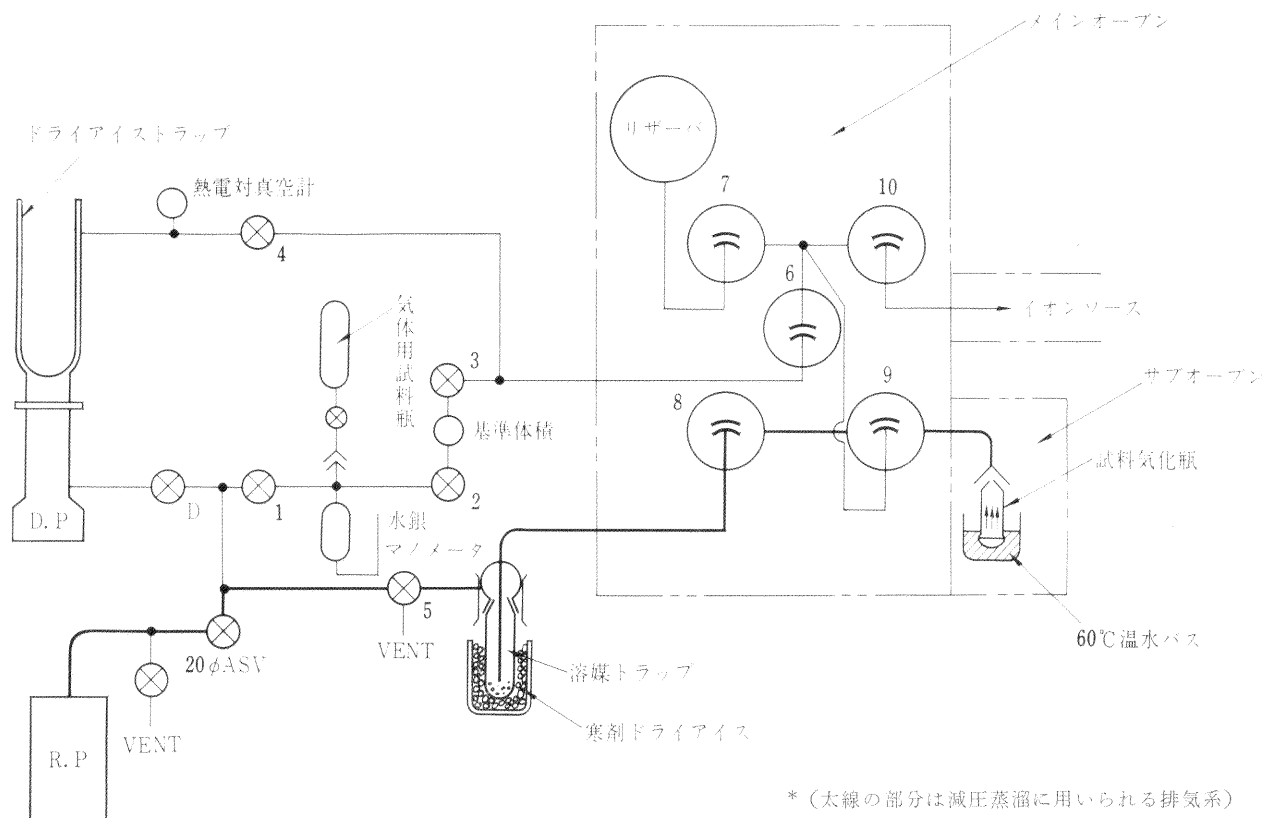
上記アミノ酸の微量が反応し発泡がおさまってから、エーテルを溜去し試料導入装置を利用した減圧蒸溜を行なう。(第 2 図参照)

減圧蒸溜後試料は温水バスを取り除きそのまま高真空のもとで加熱気化され、試料導入系によってアナライザーへ結ばれる。これらの操作にて行なった試料のアミノ酸はメチオニルメチルエステルのマススペクトルを Fig. 1 に示した。

これらはつぎの測定条件のもとで行ない Fig. 2 に示したフラグメンテーションからも容易に解析をみることができた。

Set up molecular m/e	600 Max.	Ion Source Temp.	200°C
Chamber Volt.	70 eV	Evaporation Temp.	150°C
Total Emission	80 μ A	Sensitivity	10 ⁹ Ω
Target Current	60 μ A	(E.M) H. V voltage	1 kV

* 日立製作所 那珂工場 応用開発係
** 日立製作所 那珂工場 電子装置設計課



第2図 試料導入系を用いた減圧蒸溜

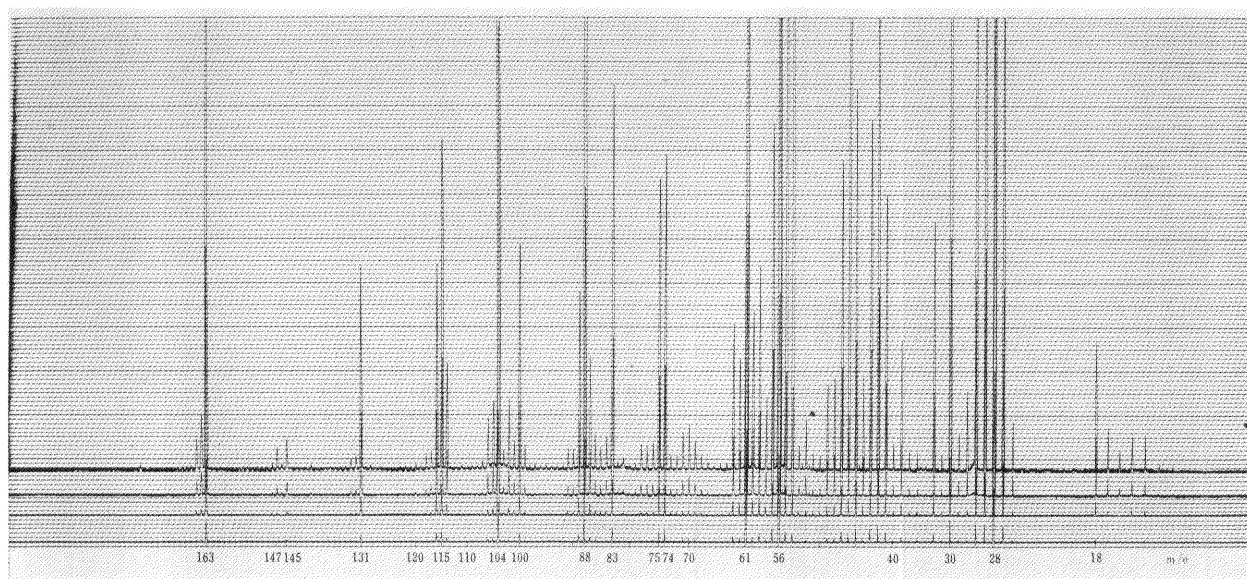


Fig. 1 Mass Spectrum of Methionine methyl ester

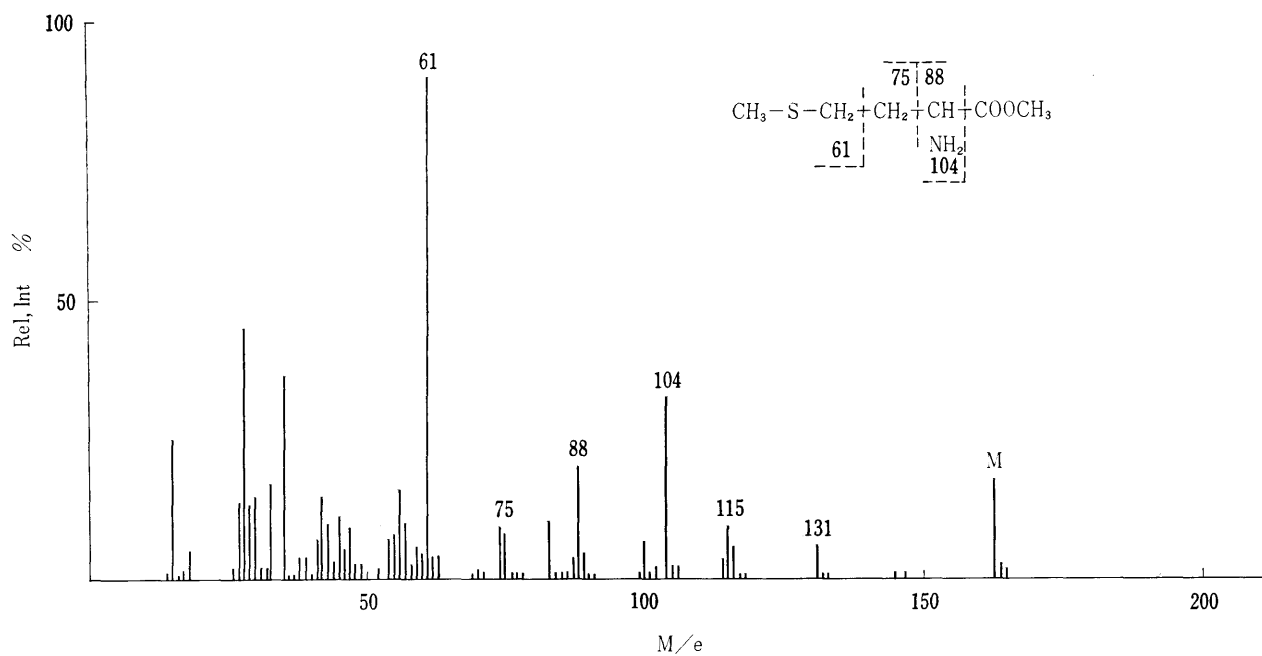


Fig. 2 Fragmentation of Methionine methyl ester

最後に本実験に際し種々ご指導を賜った東北大学理学部非水研，北原教授，船水氏に厚く感謝いたします。

1) K. Biemann, J. Seibl and F. Gapp, J. Am. chem. Soc.

83 3795 (1961)

THE HITACHI Scientific Instrument News Vol. 8 No. 2

昭和40年3月20日印刷

昭和40年4月1日発行

非売品

年6回毎偶数月発行

編集人 麓 吉 治

発行人 白 川 義 雄

発行所 株式会社日立製作所

印刷所 株式会社日立印刷所