

THE HITACHI Scientific Instrument NEWS

December, 1966 Vol. 9 No. 6.



■ HU-200 形日立電子顕微鏡

上野定寧*・片桐信次郎**

加速電圧 200 kV の電子顕微鏡を完成したので、ここに装置の概要を紹介する。従来の 100 kV 電顕では、2,000~3,000 Å 程度の金属薄膜の透過像観察が精一杯であり、かつその試料作製は非常にむずかしい。しかるに加速電圧を高くして厚い金属の観察ができれば、試料の作製が容易になるばかりでなく BULK な金属の特性を知ることができるので金属関係の応用分野からは「より高い加速電圧」の要求が強い。

先に加速電圧 300 kV, 500 kV, 1,000 kV 超高压電子顕微鏡が開発されその有用性は認められているが、製作費がかさむこと、装置が大形化する等のことから、広い需要層を得るのは難しいと考えられる。

筆者らはかかる観点において「高い加速電圧」と「安い価格」とを両立させるとともに、操作性・信頼性に優れ、しかも分解能等の性能を 100 kV 電顕 (HU-11B) に比肩できるものを目標に HU-200 を開発した。

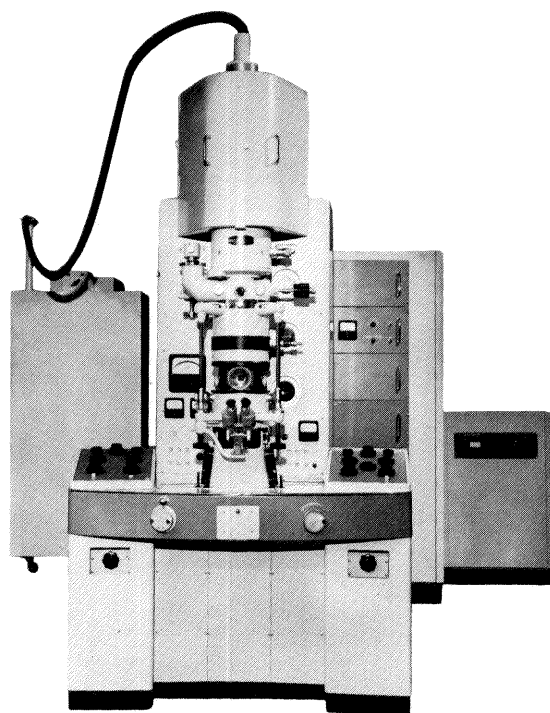
1. 加速電源

第1図にブロック図を示す。まず加速電圧はセレン整流器を用いた16段の Cockcroft-Walton 整流回路を高周波 (20 kc) の発振器と交流増幅器で駆動して発生させている。

電圧の安定化法は抵抗 R で検出し、直流増幅器で変化分を増幅した後、交流増幅器のスクリーン変調により負帰還をかけるいわゆる高周波の発振制御方式である。(100 kV 電顕は商用周波の直列制御方式) フィラメントはコンデンサ C で絶縁し、30 kc の高周波電力で点火させている。高压部は大気圧のフロンガスタンクに納め、タンクから電子銃までは絶縁ゴムケーブルを用いている。第2図にタンクの内部写真を示す。

2. X線防御

加速電圧を上げた場合に生ずる技術的障害は X 線の発生である。X 線は加速電圧を 100 kV から 200 kV に上げると実験的に約60倍に増加する。本装置では所要の鉛遮蔽をほどこすことによ



って漏洩 X 線量を国際的な許容量以下におさえた。

目次

1. HU-200 形日立電子顕微鏡
……………上野定寧, 片桐信次郎…… 1
2. MPF-2 形日立分光蛍光光度計による大気
汚染物中の多環芳香族炭化水素の分析……松下秀鶴…… 3
3. EPS-3T 形日立自記分光光度計の諸性能について
……………小森律夫, 須藤建吾…… 6
4. 標準けい光溶液によるけい光分光光度計の補正
……………国分 決, 小林美佐子……10

* 日立製作所那珂工場 電子装置部

**日立製作所那珂工場 中研分室

3. 鏡 体

照射系の軸調整，非点収差補正はすべて電氣的に行なえるようになっている。試料室，試料微動，絞り，観察室，カメラ室等は 100 kV 電頭と同じ部品を用いた。レンズ系はアンペアターンを 100 kV の約 1.5 倍としたため，その分だけ外径が大きくなっている。また設計的に対物レンズの焦点距離，色収差係数，球面収差係数はいずれも 100 kV と同等に押えている。第 3 図に鏡体断面図を示す。

4. 電 子 銃

高圧ケーブル端末は 100 kV と同じ碍子絶縁による一段加速単極電子銃とし，フィラメント交換は第 4 図のごとくモーター駆動により極めて容易に行なえる構造とした。

電子銃の陽極は真空中で電氣的に加熱・脱ガスが行なえる構造

にして，電子銃室内を常に「清浄な真空」に保つよう考慮した。

これによりフィラメント交換などのために曝気した場合でも，すみやかに最高加速電圧が印加可能な真空状態にすることができるので極めて能率的である。

5. 配 置

装置は第 5 図に示すような構成である。100 kV 電頭とはほぼ同じ部屋・設備で据付ができる。前頁の写真は装置の外観写真である。

6. 主な仕様

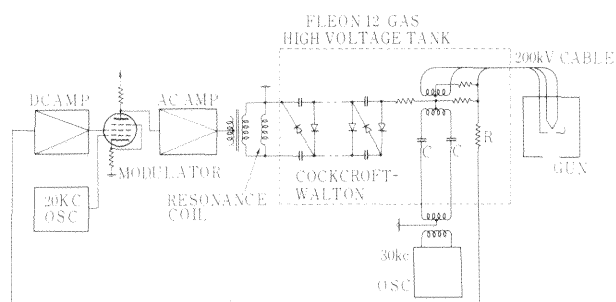
加 速 電 圧：(50 kV)，100 kV，125 kV，150 kV，

175 kV，200 kV

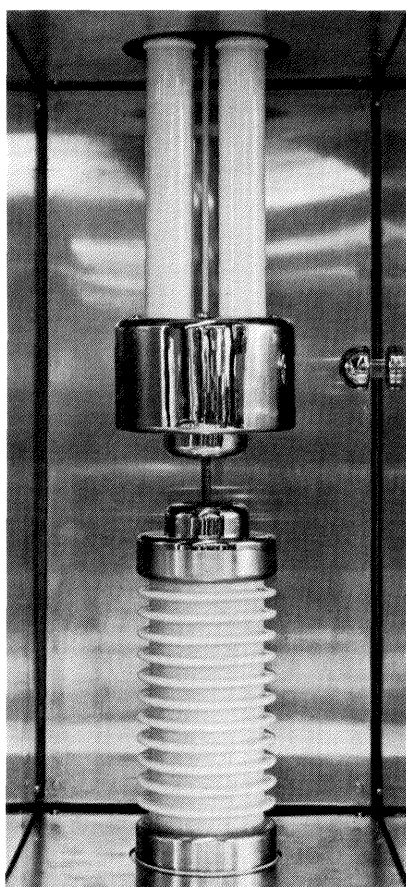
加速電圧安定度： $1 \times 10^{-5}/\text{min}$

分 解 能： $10 \text{ \AA}$

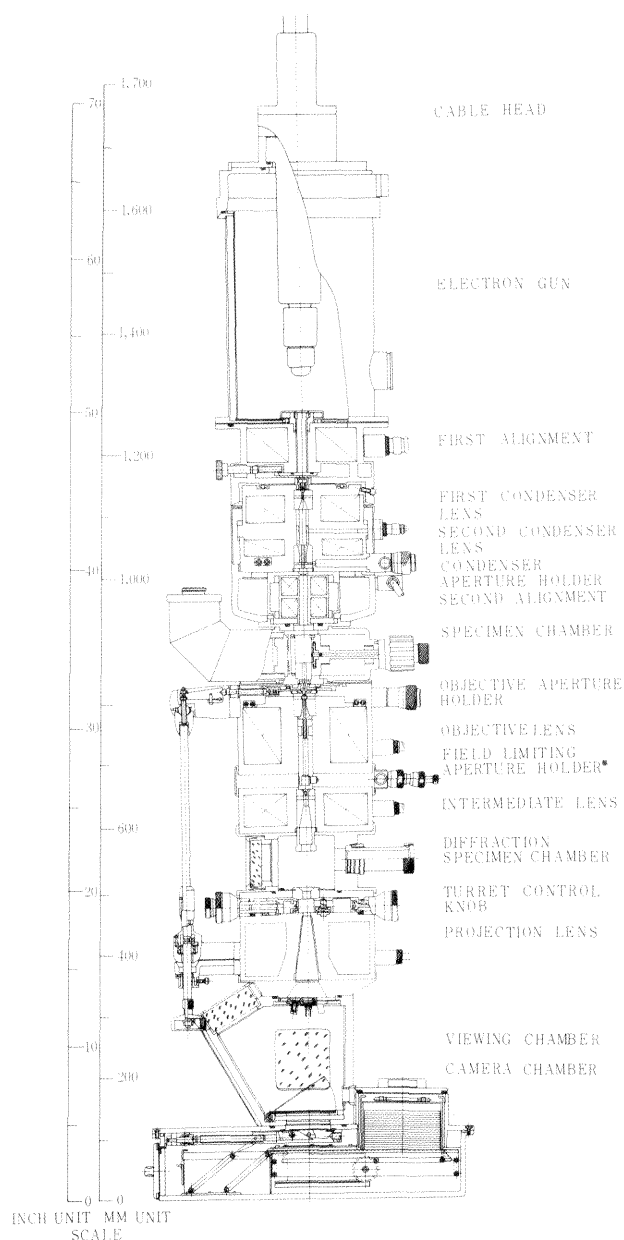
倍 率： $\times 1,000 \sim \times 200,000$



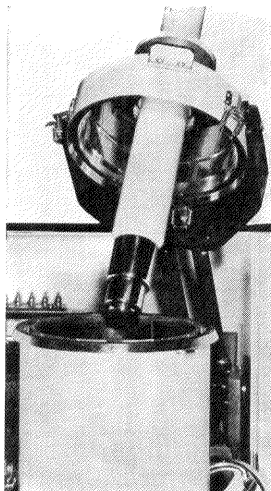
第 1 図 200 kV 加速電源ブロック図



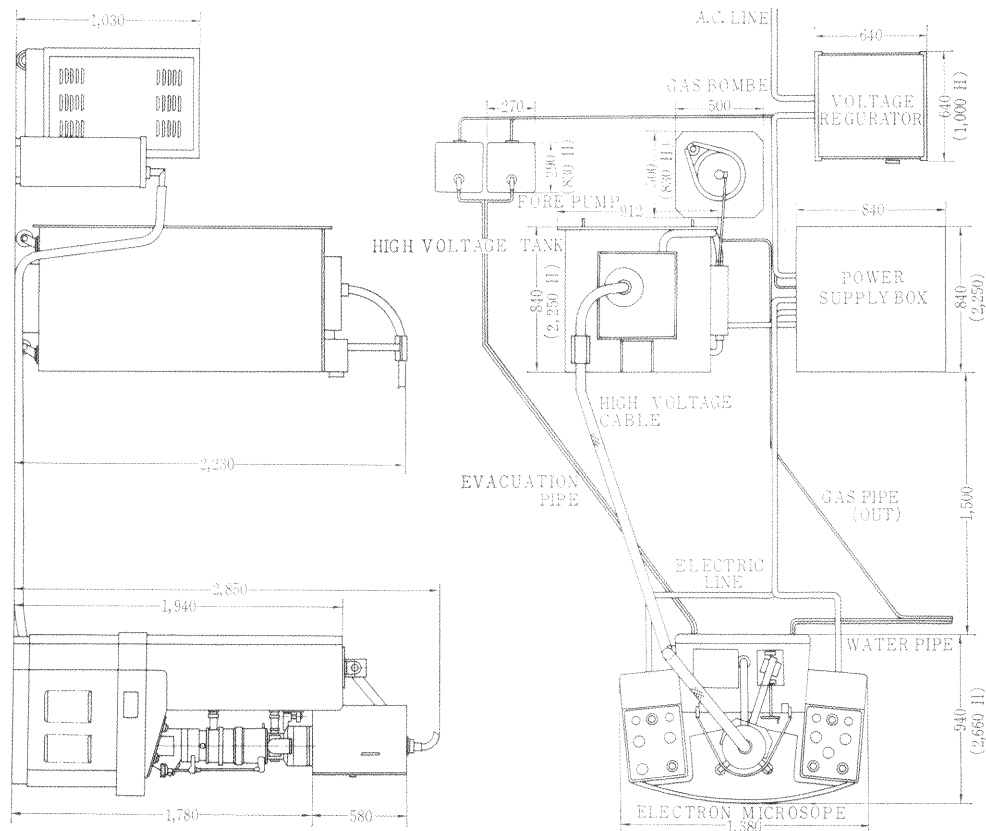
第 2 図 高圧タンク内部



第 3 図 鏡体断面図



第4図 電子銃部



第5図 配置図

■ MPF-2 形日立分光蛍光光度計による大気汚染物中の多環芳香族炭化水素の分析

松下 秀 鶴*

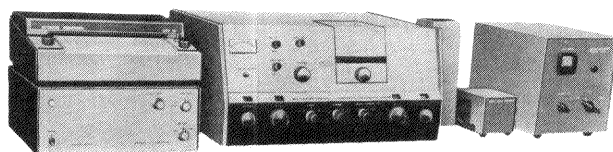
1. はじめに

π 電子を有する化合物は紫外線照射下で一般に蛍光を発するということはよく知られた事実である。この蛍光は化合物に特有なスペクトルをあたえるから、これを利用して化合物の同定、定量、さらには電子励起状態での挙動等の諸物性をしらべることができる。筆者は現在、大気汚染物中にふくまれる多環芳香族炭化水素類の同定ならびに定量をおこなっているが、この研究にMPF-2形日立分光蛍光光度計はとても有効である。それは



松下 秀 鶴

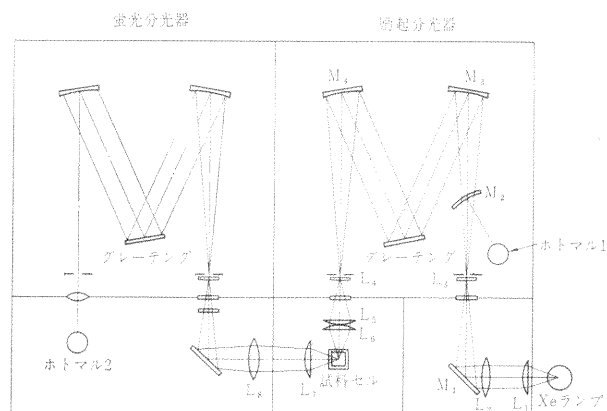
- i) 分析感度がすぐれているため極微量物質の分析が可能である。
 - ii) 蛍光スペクトルだけでなく励起スペクトルも測定できるので物質の同定がより正確になる。
 - iii) 種々の励起波長で蛍光スペクトル、また、種々の蛍光波長で励起スペクトルを測定しうるので混合試料中の特定物質の蛍光、励起両スペクトルをつよくうき上げることができる。
- の3点に要約できるかと思う。そこで、ここでは大気汚染物中の多環芳香族炭化水素を例にとり上記の特長を記述することにする。



MPF-2 形 日立分光蛍光光度計

る。

なお、第1図は MPF-2 形日立分光蛍光光度計の光学系統図を示したものである。

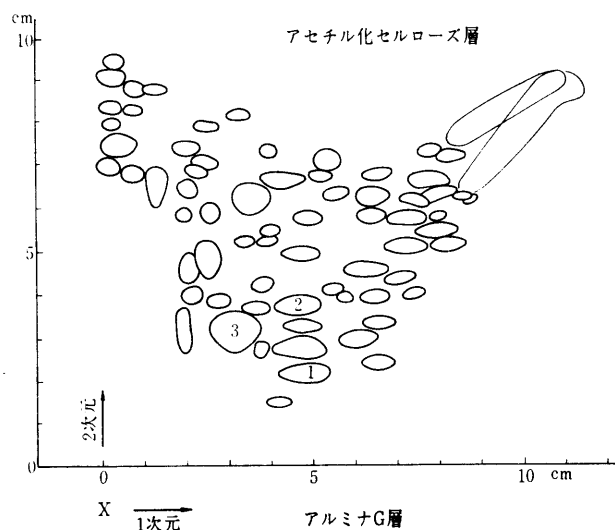


第1図 MPF-2 形日立分光蛍光光度計の光学系統図

* 労働省 労働衛生研究所 理学博士

2. 大気汚染物中の二、三の多環芳香族炭化水素の分析例

第2図は東京都の大気中浮遊煤塵を真空昇華処理してえた抽出物の2層2次元薄層クロマトグラムである。ここで1次元展開はアルミナG薄層上、n-ヘキサン—エーテル(19:1, V/V)を用いておこない、2次元展開は26%アセチル化セルローズ薄層上、メタノール—エーテル—水(4:4:1, V/V)を用いておこなった。なお、薄層上に分離されたスポットは365および253 mμ紫外線照射下の蛍光により検出した。この図から大気汚染物中には非常に数多くの多環芳香族炭化水素が存在することがわかるであろう。これらのスポットを分析するにあたり、まず、各スポットを切抜いて小試験管に入れ、吸着媒に付着した多環芳香族炭化水素をベンゼンで抽出する。この後、抽出液を分光蛍光光度計にかける。

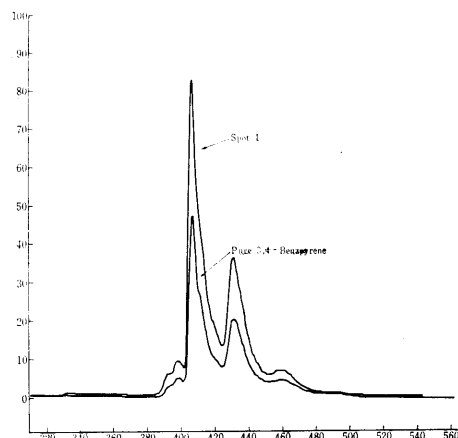


第2図 大気汚染物の真空昇華抽出物の2層2次元薄層クロマトグラム

第3図は薄層クロマトグラム上のスポット1(3,4-benzpyrene fraction)の抽出液の蛍光スペクトルと純粋な3,4-benzpyrene溶液のそれとを示したものである。この図から3,4-benzpyrene fractionはほとんど完全に純粋であることがわかる。このことは第4図に示した両者の励起スペクトルの比較からも支持される。このように純粋に物質が単離される場合、分光器のスリットを抜けてもかまわないから極微量濃度まで定量できるようになる。3,4-benzpyreneの場合、0.001 μg/mlでも精度よく定量できることがたしかめられた。吸収スペクトルからの定量では1 μg/ml程度の濃度が精密定量に必要であることを考え合わせると、いかに本装置が極微量物質の分析に適しているかわかるであろう。

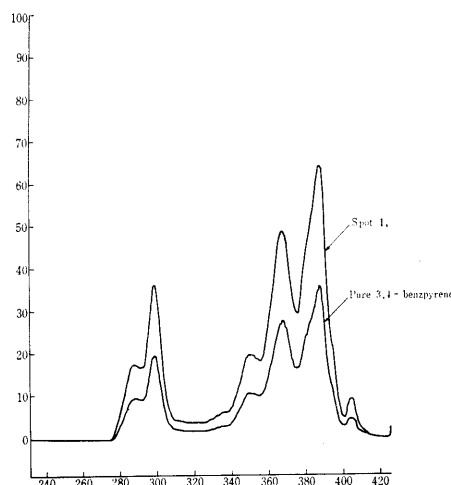
第5図は薄層上のスポット2の抽出液の蛍光スペクトルである。これは第3図のスペクトルとよく似ている。したがって、蛍光スペクトルだけでは両者は同一物質と同定される危険性がある。これに対して、第6図の励起スペクトルと第4図のそれとを比較すれば両者は明らかに異なることがわかる。このように蛍光スペクトルだけでなく、励起スペクトルも併せ用いれば多環芳香族炭化水素類の同定をあやまりなく、容易におこなうことができ

る。なおスポット2の化合物は11,12-benzofluorantheneである。



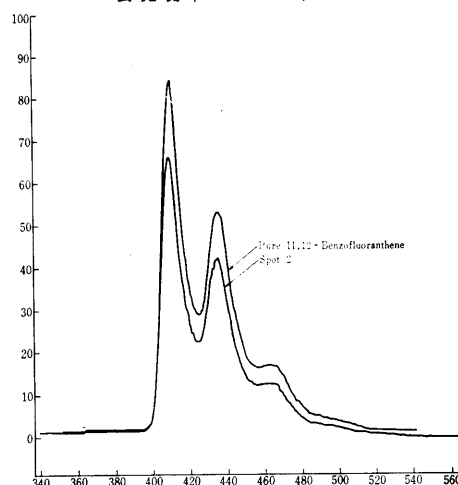
第3図 大気汚染物の薄層クロマトグラム上のスポット1と純粋3,4-benzpyreneの蛍光スペクトル

測定条件	スリット幅 (mμ)	波長 (mμ)
励起側	3.0	297
蛍光側	2.35	—



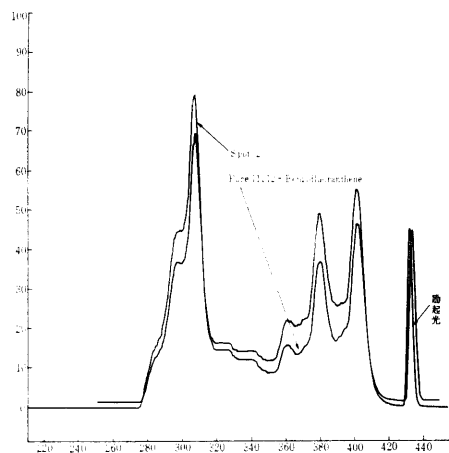
第4図 大気汚染物の薄層クロマトグラム上のスポット1と純粋3,4-benzpyreneの励起スペクトル

測定条件	スリット幅 (mμ)	波長 (mμ)
励起側	3.0	—
蛍光側	2.3	430



第5図 大気汚染物の薄層クロマトグラム上のスポット2と純粋11,12-benzofluorantheneの蛍光スペクトル

測定条件	スリット幅 (mμ)	波長 (mμ)
励起側	4	308
蛍光側	2.2	—



第6図 大気汚染物の薄層クロマトグラムのスポット2と純粋 11,12-benzofluoranthene の励起スペクトル

測定条件	スリット幅 (mμ)	波 長 (mμ)
励 起 側	3.0	—
蛍 光 側	3.0	434

本分光蛍光光度計は励起波長を種々かえて蛍光スペクトルをとることができ、さらに蛍光波長を種々かえて励起スペクトルをとることができるから混合物中の特定の多環芳香族炭化水素をつよく浮き上げることができる。第7～11図はこの例を示す。

第7図は薄層クロマトグラム上のスポット3の抽出液に301mμの励起光をあてた時に得られた蛍光スペクトルである。この図から 360～420 mμ、440 mμ および 470～540 mμ にあらわれるピークはそれぞれ異なった化合物に由来するのではないかと想定される。そこで、蛍光側の波長をそれぞれ 416、442 および 540 mμ に設定して励起スペクトルをとると第8～10図に示す3つの異なったスペクトルが得られた。従ってスポット3には少なくとも3種の化合物が混在していると考えられる。つぎに、混在化合物のそれぞれを浮き上がらせた蛍光スペクトルを得るには上記の3つの励起スペクトルを重ね合わせてみて、他の物質との重なりのもっとも少ない波長を励起光にえらんで蛍光スペクトルをとってやればよい。

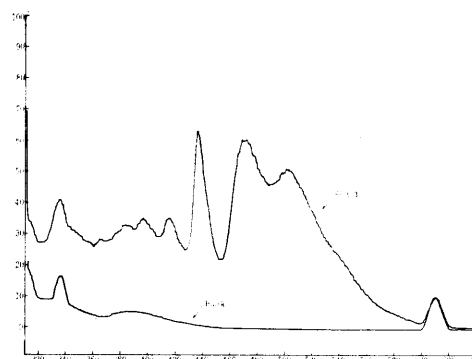
第11図は第9図の励起スペクトルに対応する蛍光スペクトルである。これらと純粋な anthanthrene の蛍光、励起両スペクトルはかなりよい一致を示すから、スポット3には anthanthrene がふくまれていることがわかった。このように混合物中の特定物質だけを強く浮き上がらせたスペクトルは励起、蛍光の両側に明るい分光器をそなえた分光蛍光光度計によりはじめてうるようになる。

以上のべた手法を用いて、現在までに3,4-benzofluoranthene, perylene, 1,12-benzperylene, chrysene, 1,2-benzanthracene, fluoranthene 等約20種の物質の同定をおこなったが、その他の薄層上のスポットの同定も現在進行中である。

3. おわりに

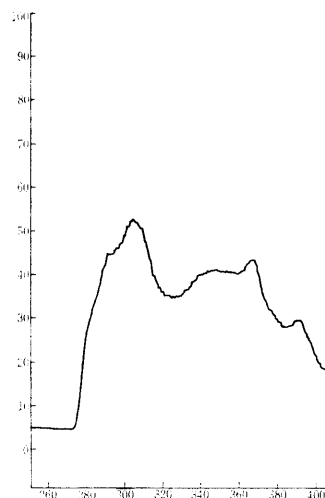
ここでは大気汚染物中の多環芳香族炭化水素の分析を例としてMPF-2型分光蛍光光度計の特長をのべたが、このほか本装置の利点として測定操作が比較的簡単で、かつ安定した結果がえられる

ことなどがあげられる。したがって本装置は蛍光を発する各種化合物の分析や物性の研究に有力な武器となるものと考えられる。



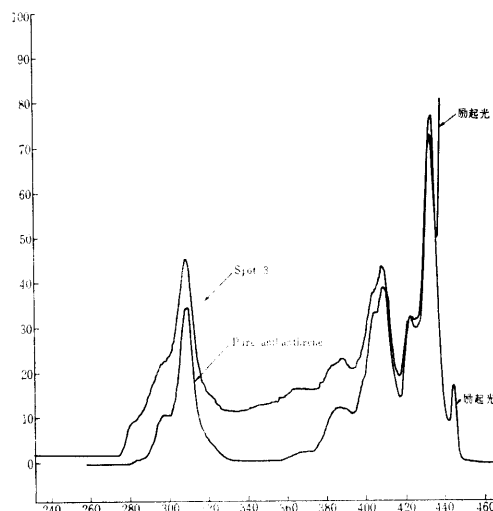
第7図 大気汚染物の薄層クロマトグラムのスポット3抽出物の蛍光スペクトル

測定条件	スリット幅 (mμ)	波 長 (mμ)
励 起 側	6.0	301
蛍 光 側	4.0	—



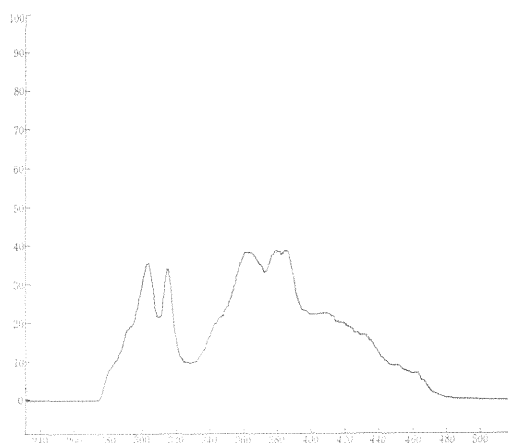
第8図 大気汚染物の薄層クロマトグラムのスポット3抽出物の励起スペクトル

測定条件	スリット幅 (mμ)	波 長 (mμ)
励 起 側	4.0	—
蛍 光 側	6.0	416



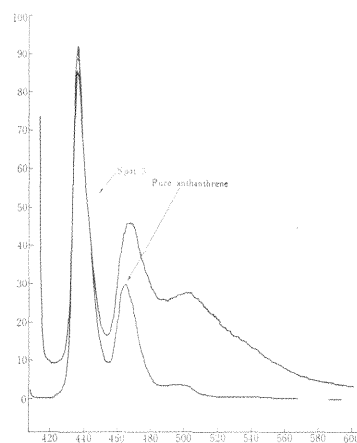
第9図 大気汚染物の薄層クロマトグラムのスポット3抽出物と純粋 anthanthrene の励起スペクトル

測定条件	抽 出 物		純 粋 物 質	
	スリット幅 (mμ)	波 長 (mμ)	スリット幅 (mμ)	波 長 (mμ)
励 起 側	3.5	—	2.0	—
蛍 光 側	0.5	442	3.0	446



第10図 大気汚染物の薄層クロマトグラムのスポット3抽出物の励起スペクトル

測定条件	スリット幅 (mμ)	波 長 (mμ)
励起側	3.5	—
蛍光側	7.0	540



第11図 大気汚染物の薄層クロマトグラムのスポット3抽出物と純粋 anthanthrene の蛍光スペクトル

測定条件	抽 出 物		純 粋 物	
	スリット幅 (mμ)	波 長 (mμ)	スリット幅 (mμ)	波 長 (mμ)
励起側	6.0	406	3.0	402
蛍光側	3.0	—	2.0	—

■ EPS-3T 形日立自記分光光度計の諸性能について 小 森 律 夫*・須 藤 健 吾*

日立製作所では、自記分光光度計を製作し始めてから約10年になるが、この実績を採り入れて、日立 EPS-3T 形自記分光光度計を完成した。その特長は、

- 1) 波長目盛が等間隔(波長リニア方式)である。
- 2) 測光方式および電気回路(Hold 回路システム)を変えたため、特に高濃度物質の測定が有利となった。
- 3) 全トランジスタ化した。
- 4) 混濁試料の測定ができる。

等である。本報告は、その機能、応用例について述べる。

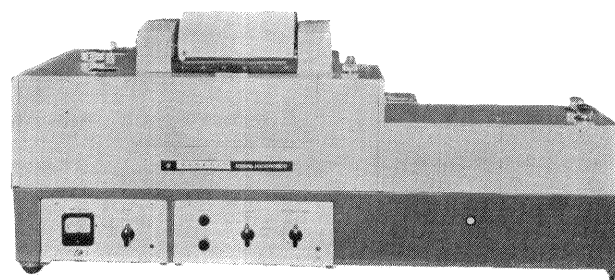
特長および応用測定

1) 波長等間隔

波長等間隔方式を採用した。これは文献発表、照合などに極めて便利なものである。一般に紫外、可視域では全波長域の測定を必要としない場合が多く、せいぜい100 mμの波長範囲にわたって測定すればことたりる場合が多い。検量線作製および試料測定の場合は、目的とする波長付近のみ記録することがあり、可視域で例をとると、340~700 mμであるから、少なくとも3コのスペクトルを1枚のチャートに分割して記録が可能である。分散リニアの分光光度計では、一つの記録に1枚のチャートを必要とするが、EPS-3T 形は波長リニアであるから、単にチャート上の記録位置をずらせばよい。

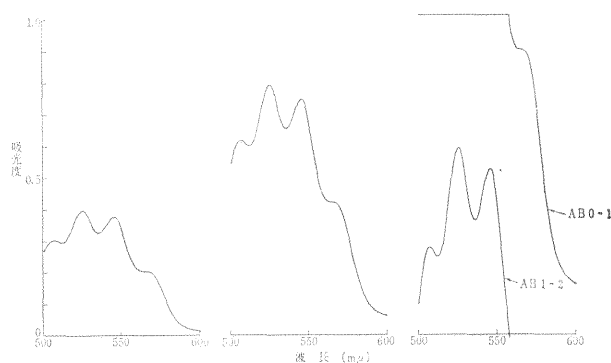
また紫外域と可視域の接点にある部分を連結したい場合(波長

* 日立製作所那珂工場 応用課

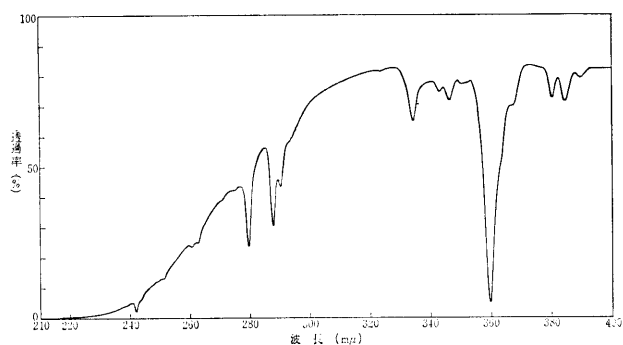


340~360 mμ) 付近には、各領域とも等間隔であるから連結記録ができる。

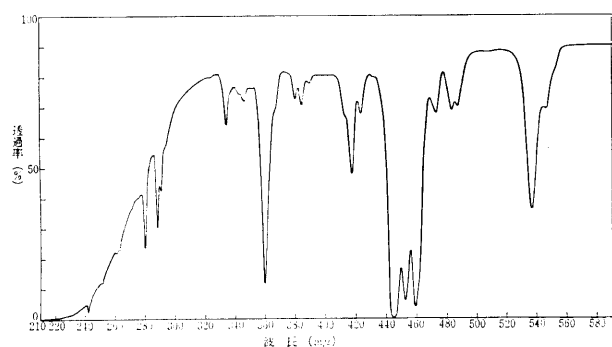
第1, 2図(a, b)にその例を示す。なお、本器の波長守備範囲は185 mμ~2,500 mμであり、遠紫外域の測定例を第3図に示した。



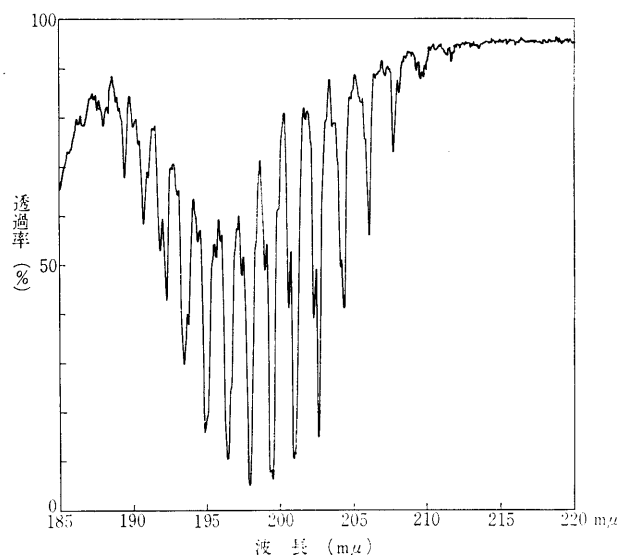
第1図 過マンガン酸カリによる分割記録
(1枚のチャートに記録)



第2図(a) 紫外域と可視域の連続記録 (ホロニウムガラスフィルタによる)



第2図(b) 紫外域と連続記録 (ホロニウムガラスフィルタによる)



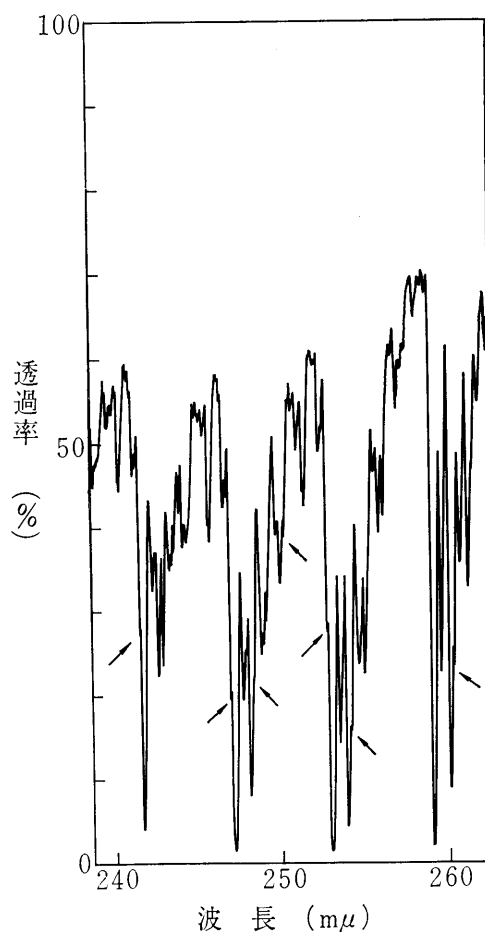
第3図 二硫化炭素蒸気による記録

2) 重水素放電管

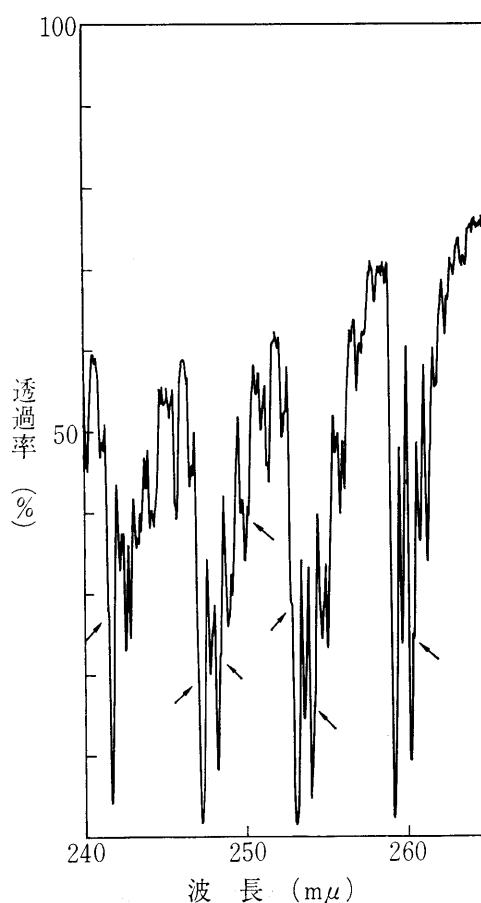
従来の分光光度計の紫外域用光源は、水素放電管であったが、この装置では、重水素放電管（自社製）を採用し、エネルギーは約3倍に増加した。このためスリット幅が狭くなり、したがって分解能は約2倍に達する。第4図に重水素放電管を使用した場合のベンゼン蒸気の吸収スペクトル、第5図に水素放電管の場合の記録を示した。ノ印を付した位置における吸収を比較すると明らかであるように、微細構造の分離がよくなっている。

3) 差スペクトル

高濃度溶液の差スペクトルの測定が最近問題となっている。第6図は蒸留水を標準としたときのKMnO₄水溶液の吸収スペクトル



第4図 ベンゼン蒸気による分解能 (重水素放電管)



第5図 ベンゼン蒸気による分解能 (水素放電管)

ルである。その最大吸収は、吸光度で約 3.5 である。次に上記の KMnO_4 水溶液を、標準側と試料側におく。当然 KMnO_4 水溶液の吸収のあるところではスリットが開き、吸収の少ないところでは、スリットが狭くなる。

この状態で 0 Abs ラインを記録させたのが②である。ほぼ完全に補償されていることがわかる。このことから吸光度 4~5 におよぶ試料でも、差スペクトル法によって測定が可能であることがわかる。第 7 図(a)の①①'はシクロヘキサン（試薬特級）の吸収スペクトルを示す。ベンゼンが含まれているのは明らかであり、最大吸収は吸光度 1.2 である。

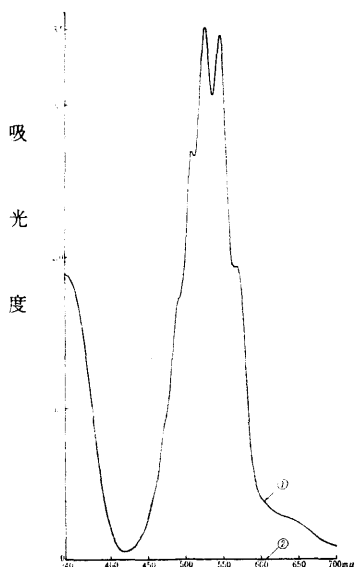
上記と同様に、標準側、試料側において差スペクトルをみると、②に示すように Abs 0 ラインは、ほぼ完全に補償されている。次に①①'のシクロヘキサン中に適量のベンゼンを加えた場合の吸収スペクトルを第 7 図(b)に示す。標準光路には①①'のシクロヘキサンを入れて、既にシクロヘキサン中に含有されているベンゼンを補償させている。検量線は、よい直線性を示している。これらの結果から本器の迷光が少ないこと、急激な光量変化に應ずる、優れた電気的動作特性を有していることがわかる。

4) 検量線の拡張、拡大

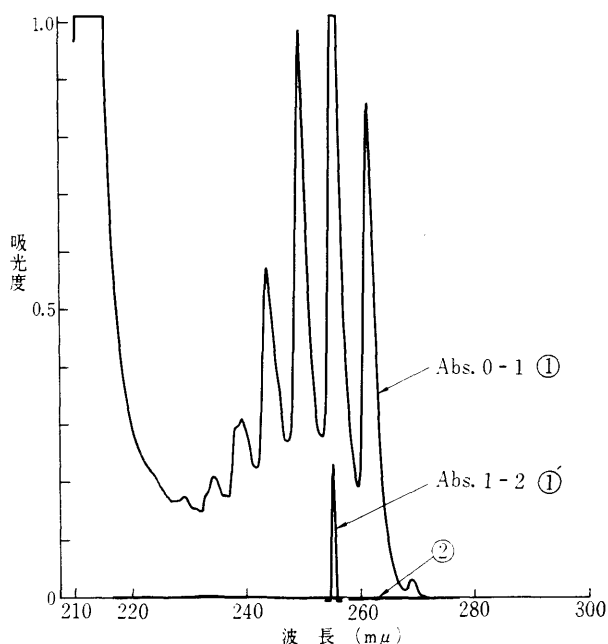
近年の分析対象には、濃度範囲が大きく変動している場合が多い。たとえば、ニッケル地金中の Cu, Fe, 廃水中のアンモニアや Fe, Si, 鉄鋼中の Mn, Mo などである。またアルミニウム再生地金 1~8 種のように 1% 近い Mn 成分を有するものから、電気用アルミニウム地金中の 0.01% Mn 成分という例もある。この場合、濃度を吸光度 0.1~1.0 付近に選択希釈することはきわめて厄介な作業である。試料はかり取り量を単純、一定化するためにも検量線の高濃度域への拡張、低濃度での拡大によって変動試料群を一括処理できることが望ましい。

“差スペクトル”で述べたように、EPS-3T 形では、高濃度まで測定できるけれども、定量する場合に実際の濃度範囲まで直線性があるか測定したので、その例を第 8, 9 図に示す。

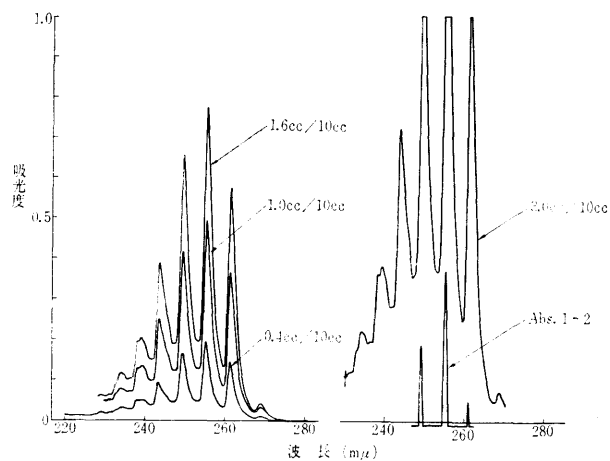
この結果から、紫外域では吸光度 5 程度、可視域では 4 程度ま



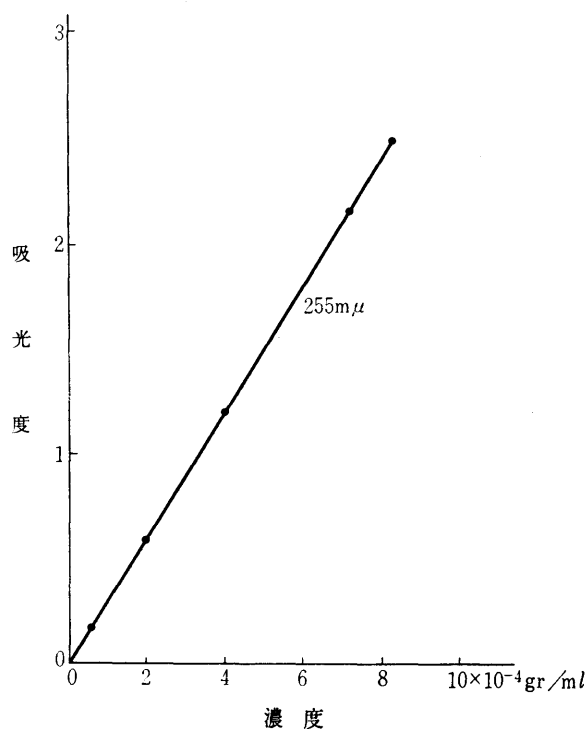
第 6 図 過マンガン酸カリによる差スペクトル



第 7 図(a) シクロヘキサンによる差スペクトル



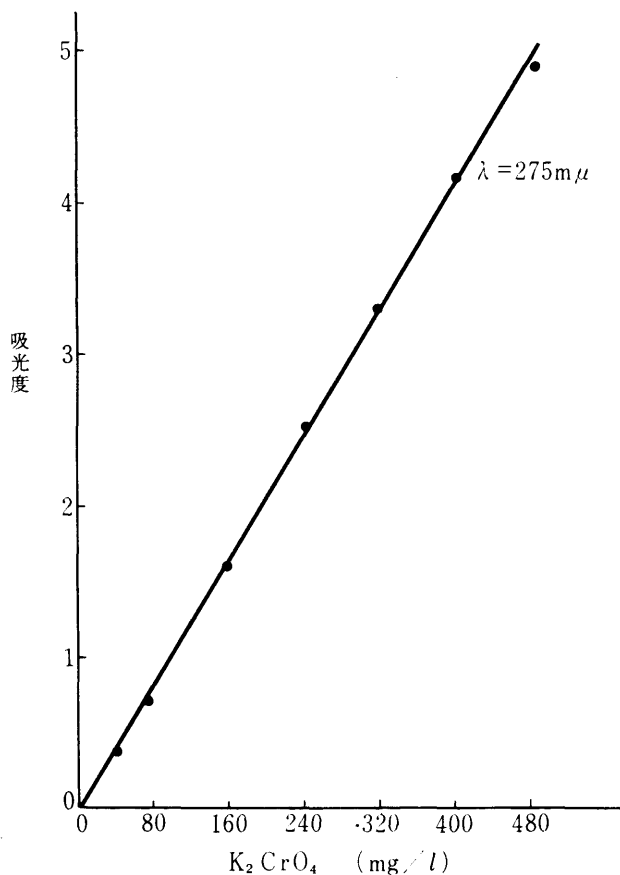
第 7 図(b) シクロヘキサン中のベンゼンの吸収



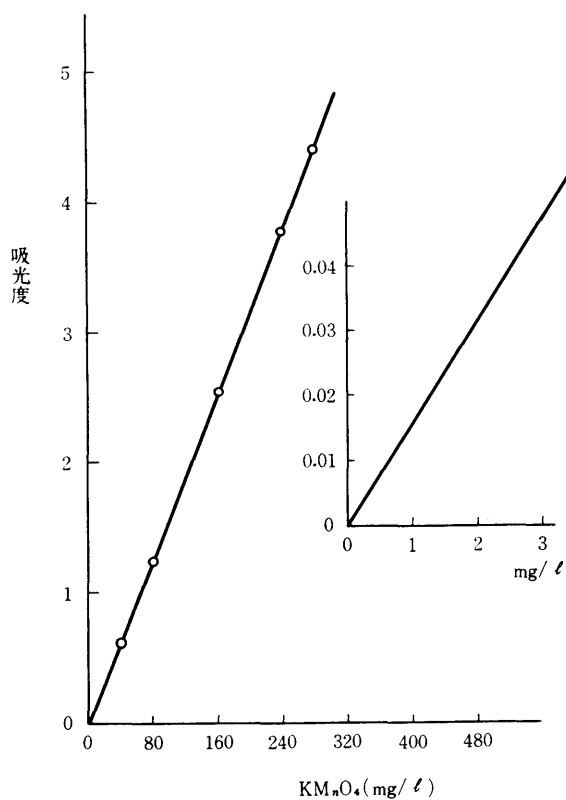
第 7 図(c) シクロヘキサン溶媒におけるベンゼンの検量線

で検量線は直線範囲内にあることが確認された。

また低濃度領域では90~110%スケール(吸光度換算で0.046~0.0414)を使用して吸光度0.002まで定量が可能である。



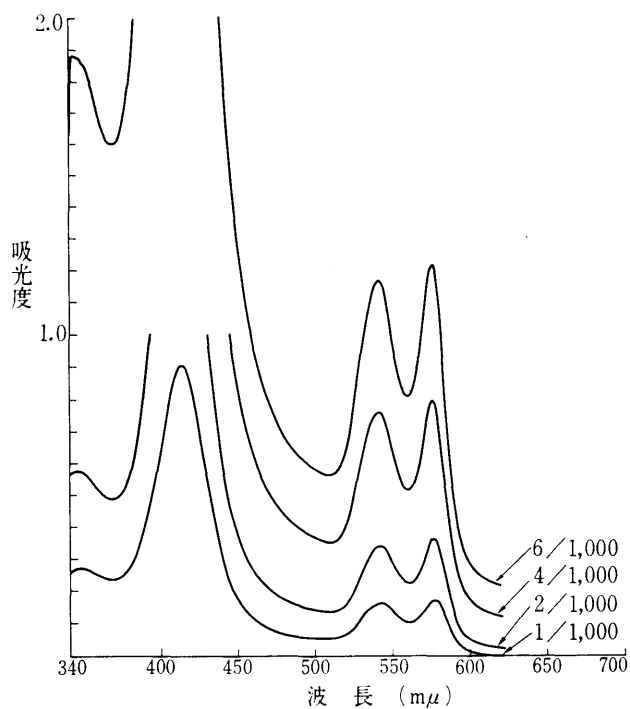
第8図 クロム酸カリウムの検量線



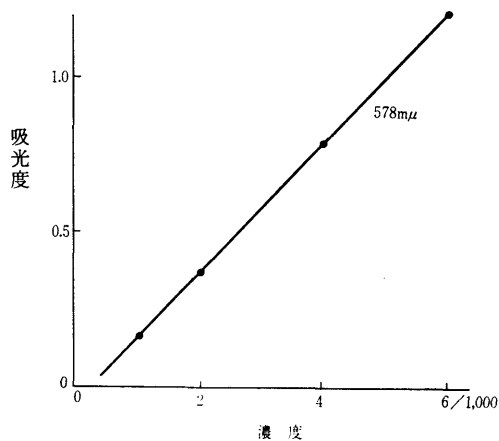
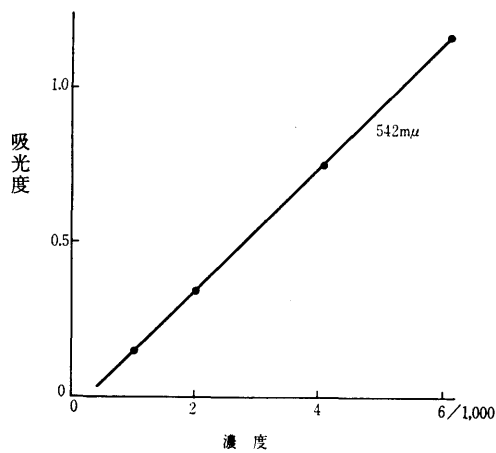
第9図 過マンガン酸カリの検量線

5) 混濁試料の測定

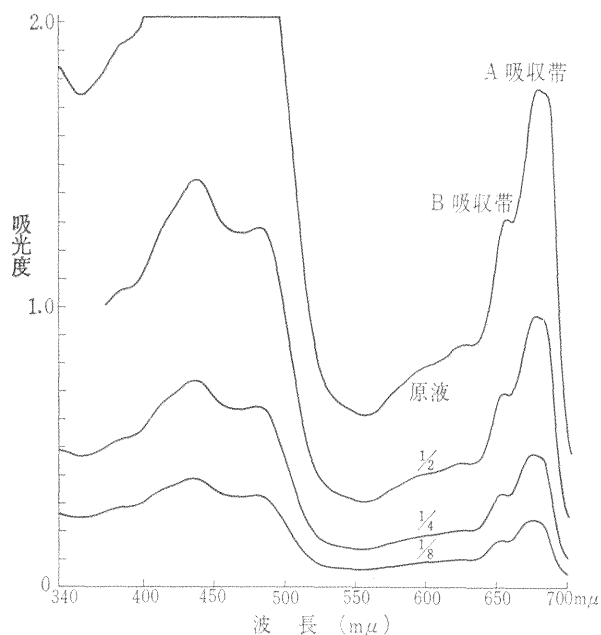
積分球方式による付属装置を開発したので測定例を示した。第10図にネズミ血液、第11図にクロレラの吸収スペクトルを示した。ネズミ血液は生理食塩水で稀釈し、その定量性を測定、クロレラは蒸留水にて稀釈した。いずれも、検量線は良好である。また、クロロフィルのB吸収帯が分離されている。



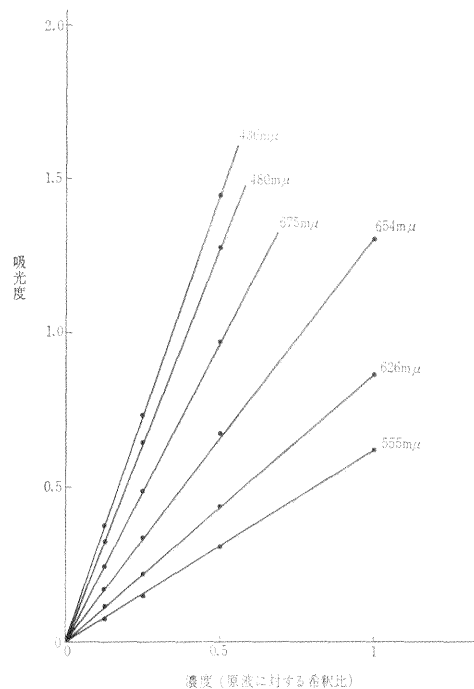
第10図(a) ネズミの血液の吸収スペクトル



第10図(b) ネズミ血液の検量線



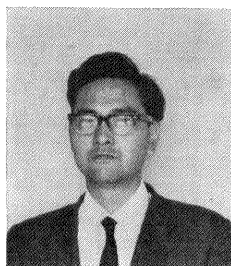
第11図(a) クロレラの吸収スペクトル



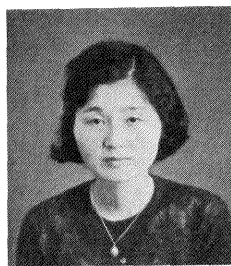
第11図(b) クロレラの検量線

標準けい光溶液によるけい光分光光度計の補正

国 分 決*・小林美佐子*



国 分 決



小林美佐子

けい光光度計を使用してけい光スペクトルを測定するに当たって、多くの要素を補正しなければ正しいけい光スペクトルは得られない。分光感度の補正を求める方法はいくつか考えられるが¹⁾は複雑な手続きを必要とするものもある。ここでは最も簡単な標準溶液を用いる方法の具体的な手続を紹介し参考資料としたい。

Lippert ら²⁾はタングステン標準リボン電球、標準水銀灯を使用してけい光光度計の分光感度を綿密に補正した。その結果に基づき5種類の溶液について正しいけい光スペクトルを単位波数あたりの光子数をけい光極大の値にたいする相対値として求めた。単一溶液で全波数範囲を補正することはできないから適当にけい光スペクトルの重なりあったいくつかの溶液を用いて目的の波数範囲の補正係数を求めればよい。実用上は β -Naphthol, m-Dimethylaminonitrobenzene, 4-Dimethylamino-4' nitrostilbene の3種を用いれば30~11 kKの波数範囲を含み十分であるが、ここでは5種全部を使って補正係数を求めた。第1表は補正に必要な数値であり、第1図はこれを図示したものである。

* 北海道大学 応用電気研究所

I 補正の方法

けい光光度計は日立 EPU 水晶プリズムモノクロメーターと浜松テレビ PM-49 光電子増倍管の組合せから成立っている。励起は観測方向と直角になされ、 β -Naphthol では 313 m μ の輝線、その他は 365 m μ の輝線で行なった。

5種類の溶液についてスリット幅を0.2 mmに保って見かけのけい光スペクトルの測定を行なった。文献²⁾に記載されている正しいけい光スペクトルを $f_0(\nu)$ とし、任意尺度で測定された見かけのけい光スペクトルを $f(\nu)$ とする。まず Quinine sulfate について $f_0(\nu)/f(\nu)$ を求める。そこで $cf_0(\nu)/f(\nu) = F'$ とし補正係数 F が任意的に波数 23 kK において 1.00 になるように定数 c を決める。先に求めた $f_0(\nu)/f(\nu)$ と c の積から Quinine sulfate についての $F(\nu)$ が求められる。

この溶液だけでは波数範囲が狭いので他の溶液も使用しなければならない。例えばより高波数側では β -Naphthol が使用される。Quinine sulfate と β -Naphthol の $f_0(\nu)$ の値は 23 kK で非常に近い。いま β -Naphthol に関連した諸量を ν' をつけて表わすことにする。前と同様に β -Naphthol についての補正係数 $F'(\nu')$ が求まるがこれでは $F(\nu)$ との関係がつかないから統一した尺度に直す必要がある。 $f_0(\nu) \approx f_0'(\nu')$ 即ち 23 kK において $F(\nu)$ と $F'(\nu')$ の尺度を合わせるわけである。 $f_0'(\nu')/f'(\nu')$ を求める。 $c'f_0'(23)/f'(23) = F'(23) = F(23)$ と置き c' を求める。これから $c'f_0'(\nu')/f'(\nu') = F'(\nu')$ と β -Naphthol についての補正係数が求まる。

低波数側では Quinine sulfate の $f_0(\nu)$ は 20.5 kK で 84.5 であ

第1表 比較標準用のけい光スペクトル (Lippert 等)

4-ジメチルア ミノ-4'-ニト ロスチルベン 10 ⁻³ mol/l 溶媒：0-ジク ロルベンゼン 室温		m-ジメチルア ミノニトロベ ンゼン 10 ⁻⁴ mol/l 溶媒：30 Vol% ベン ゼン 70 Vol% ヘ キサン室温		3-アミノフタ ルイミド 5×10 ⁻⁴ mol/l 溶媒：0.1N H ₂ SO ₄ 室温		キニーネ 10 ⁻³ mol/l 溶媒：0.1N H ₂ SO ₄ 室温		β-ナフトール 2×10 ⁻⁴ mol/l 溶媒：酢酸-酢酸ソーダ緩衝液 1/50 N, pH 4.62								
σ	f/f _{max}	σ	f/f _{max}	σ	f/f _{max}	σ	f/f _{max}	σ	f/f _{max} (%)							
(kK)	(%)	(kK)	(%)	(kK)	(%)	(kK)	(%)	(kK)	20℃	21℃	22℃	23℃	24℃	25℃		
10.5	12.5	12	2.0	14	1.5	15	0	18.5	—	—	—	—	—	—		
10.75	18.5	12.25	4.0	14.25	3.0	15.25	1.5	17.75	—	—	—	—	—	—		
11	24.5	12.5	6.0	14.5	5.0	15.5	3.0	19	6.0	6.0	6.0	6.0	6.5	6.5		
11.25	32.5	12.75	8.5	14.75	7.5	15.75	4.5	19.25	7.0	7.0	7.0	7.0	7.5	8.0		
11.5	41.5	13	11.0	15	10.0	16	6.0	19.5	8.5	8.5	8.5	9.0	9.0	9.5		
	50.5		13.5		13.0		7.5		10.0	10.5	10.5	11.0	11.5	12.0		
12	60.0	13.5	17.0	15.5	16.0	16.5	9.5	20	12.5	13.0	13.0	13.5	14.0	14.5		
	70.5		20.0		19.0		11.5		15.5	16.0	16.0	16.5	17.0	17.5		
12.5	80.5	14	23.5	16	22.0	17	14.0	20.5	19.0	19.5	19.5	20.0	20.5	21.0		
	89.0		27.5		25.5		16.0		23.0	23.5	24.0	24.5	25.5	25.5		
13	95.0	14.5	31.0	16.5	29.5	17.5	18.0	21	27.5	28.0	28.5	29.5	30.0	30.5		
	98.5		35.5	16.75	33.5		20.5		33.0	33.5	34.0	35.0	35.5	36.5		
13.5	100.0	15	40.5	17	38.5	18	24.0	21.5	39.0	39.5	40.0	41.0	42.0	43.0		
	98.0		45.0		44.0		28.5		45.0	45.5	46.0	47.0	48.0	49.5		
14	94.0	15.5	50.0	17.5	50.0	18.5	34.5	22	51.5	52.0	52.5	53.5	55.0	56.5		
	88.0		55.5		56.5		40.5		58.0	58.5	59.5	60.5	62.0	63.5		
14.5	81.0	16	61.5	18	65.0	19	46.0	22.5	64.5	65.0	66.0	67.5	68.5	70.0		
	72.0		68.0		73.0		52.5		70.5	71.5	72.5	74.0	75.0	76.5		
15	61.5	16.5	73.0	18.5	82.5	19.5	58.5	23	76.0	77.0	78.0	79.5	81.0	82.5		
	51.0		78.0		90.0		65.0		81.0	82.0	83.0	84.5	86.0	87.5		
15.5	41.0	17	82.5	19	95.0	20	71.5	23.5	84.5	85.5	86.5	88.0	89.5	91.0		
	32.0		87.0		98.5		78.5		86.5	87.5	88.5	90.0	91.5	93.0		
16	24.0	17.5	91.5	19.5	100.0	20.5	84.5	24	86.5	87.5	89.0	90.0	91.5	93.0		
	17.5		95.0		98.5		90.0		85.5	86.5	87.0	88.5	90.0	91.5		
16.5	13.0	18	97.5	20	94.5	21	95.0	24.5	82.5	83.5	84.5	86.0	87.5	89.0		
	9.0		99.5		87.5		98.5		79.0	79.5	80.5	82.0	83.0	84.0		
17	6.0	18.5	99.5	20.5	77.5	21.5	100.0	25	75.0	75.5	76.0	77.0	78.0	79.0		
	4.0		97.5		66.0		99.5		70.0	70.5	71.0	72.0	73.0	74.0		
17.5	2.5	19	93.5	21	53.0	22	98.0	25.5	66.0	66.5	67.0	68.0	69.0	69.5		
	2.0		87.0		39.5		94.5		62.5	62.5	63.0	64.0	65.0	65.5		
18	1.5	19.5	80.0	21.5	28.0	22.5	89.0	26	60.5	61.0	61.0	62.0	62.5	63.0		
極大 13.5	100.0		71.5		17.5		82.5		60.5	61.0	61.0	62.0	62.5	62.5		
		20	61.0	22	11.0	23	74.0	26.5	63.0	63.0	63.5	64.0	64.5	65.0		
			51.0		6.0		65.5		67.5	67.5	67.5	68.5	69.0	69.5		
		20.5	41.5	22.5	3.0	23.5	55.5	27	73.0	73.0	73.0	74.5	74.5	75.0		
			32.5		1.5		46.0		79.5	79.5	79.5	80.5	81.0	81.0		
		21	23.5	23	1.0	24	37.5	27.5	87.0	87.0	87.0	87.5	87.5	87.5		
			16.0				29.5		93.0	93.0	93.0	93.5	93.5	94.5		
		21.5	10.5	極大 19.5	100.0	24.5	21.0	28	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.5	
			6.0				15.0		100.0	100	100.0	100	100	100.0		
		22	3.0			25	10.5	28.5	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0		
			2.1				6.5		93.0	93.0	93.0	93.0	93.0	93.0		
		22.5	1.5			25.5	4.0	29	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0		
							2.5		76.0	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0		
		極大 18.4	100.0			26	1.0	29.5	60.5	60.5	60.5	60.5	60.5	60.5	60.5	
						極大 21.6	100.0	30	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0	
									22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	
									9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	
訂 正 本 S. I. News Vol. 9 No. 5. (October. 1966) 19頁所載の■RSP-2形 日立ラビッドスキャン形分光光度計による酵素活性の測定 の執筆者 山本定明と、20頁所載の■ラビッドスキャンの使用経験の執筆者大場操 兄 の写真が入れ違っております。お詫びの上、 謹しんで訂正させて頂 きます。									30.5	—	—	—	—	—		
									極大 1 23.9	87.0	88.0	89.0	90.5	92.0	93.5	
									極大 2 28.2	100	100	100	100	100	100	

り 3-Aminophthalimide の $f_0(\bar{\nu})=77.5$ と近いからこの点で両者の尺度を揃え、 β -Naphthol のときと同様な手続を行なう。

このような操作により全域にわたる補正係数が求まる。 $f_0(\bar{\nu})$ の値が小さいところでは誤差の混入を避けられないから、けい光スペクトルの重なった領域では $f_0(\bar{\nu})$ の値の大きい方から求めた $F(\bar{\nu})$ を採用する。

こうして得られた補正係数を第2図に示す。実用的には 19~26 kK の間では補正を必要としないことがわかる。18 kK より低波数で補正係数が急激に増加するのはこの領域で光電子増倍管 PM-49 の感度が低下するためである。ここでの例ではプリズムモノクロメーターを使用しているため波数分散が比較的均一であるからスリット幅の影響は小さい。

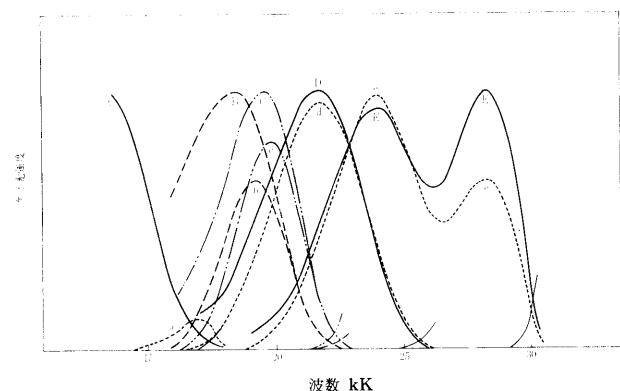
ここで用いた標準溶液はいずれも幅広い構造のないけい光スペクトルを示すとともに吸収スペクトルとの重なりが小さいためにスリット幅の影響、濃度の変化による誤差が小さい。また β -Naphthol を除いては温度の影響も室温付近ではない。しかし β -Naphthol では温度、使用する緩衝溶液の濃度、pH 値により大きく影響されるから注意が必要である。

II 試料の調製

i) β -Naphthol Benzene より再結晶後、真空昇華する。pH 4.62 の N/50 酢酸-酢酸ソーダ緩衝液 2×10^{-4} Mol/l の濃度に溶解する。

ii) Quinine sulfate 硫酸塩より稀アンモニア水で Quinine を沈澱させ、乾燥後 0.1 N 硫酸に溶解させる。

iii) 3-Aminophthalimide まず 3-Nitrophthalic Acid (I) のアンモニウム塩を作る。³⁾ (1) の 1 Mol を少量の熱水に溶解さ



第1図 標準試料のけい光スペクトル

大文字は正しいけい光スペクトル、小文字は見かけのけい光スペクトル

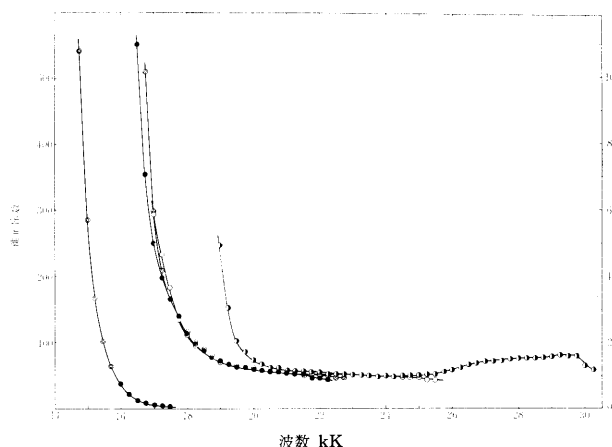
A. 4-Dimethylamino-4'-nitrostilbene B. m-Dimethylaminonitrobenzene
C. 3-Aminophthalimide D. Quinine sulfate
E. β -Naphthol

せる。溶液をアンモニア水で中和する。過剰のアンモニアは蒸発させる。さらに 1 Mol の (I) を加え、溶液を冷却する。(I) の酸性アンモニウム塩 (II) が定量的に析出する。(II) を熱するとおよそ 225°C で分解する。水蒸気が出なくなるまで加熱を続ける。冷却して 3-Nitrophthalimide (III) の黄色の結晶を得る。⁴⁾ Alcohol-Acetone (1:2) から再結晶する。

20.5 gr. の (III) を少量ずつ 90 gr. の SnCl_2 を 600 ml の 10 N HCl に溶解した液に加える。全部の (III) を加えきらないうちに沈澱が生じはじめる。反応温度は 40°C を超えないようにする。反応混合物を 4 時間攪拌し、一晩放置する。200 ml の 10 N HCl を加え溶液を冷却する。沈澱を初め水から再結晶し、アンモニア水で中和する。次に Ethanol から再結晶して 3-Aminophthalimide を得る。⁵⁾ M.P. 267°C.

iv) m-Dimethylaminonitrobenzene 市販品を Acetone-Benzene から再結晶する。M.P. 59~60°C.

v) 4-Dimethylamine-4'-nitrostilbene 0.05 Mol (7.5 gr.) の p-dimethylaminobenzaldehyde, 0.05 Mol (9 gr.) の P-Nitro phenylacetic Acid, および 2.5 gr. の Piperidine の混合物を 116°C に 1 時間保つ。生成物を初め 95% Ethanol, 次いで Chloroform から再結晶する。M.P. 250°C.



第2図 補正係数

◎ 4-Dimethylamino-4'-nitrostilbene から求めたもの。
● m-Dimethylaminonitrobenzene ◎ 3-Aminophthalimide
○ Quinine sulfate ● β -Naphthol
左端の曲線は左側の尺度、その他は右側の尺度。

参考文献

- 1) 国分 洪:「けい光スペクトル」日本化学会編、実験化学講座(続) 11 “電子スペクトル” P.61, 丸善 (1965).
- 2) E. Lippert, W. Nägele: I. Seibold-Blankenstein, U. Staiger, W. Voss: Z. Anal. Chem., **170**, 1 (1959).
- 3) M. T. Bogert and V. J. Chambers: J. Am. Chem. Soc., **27** 652 (1905).
- 4) M. T. Bogert and L. Boroschek: ibid., **23**, 747 (1901).
- 5) R. J. Argauer and C. E. White: Anal. Chem, **36** 368 (1964).

THE HITACHI Scientific Instrument News Vol. 9 No. 6

昭和 41 年 11 月 20 日印刷

非 売 品

編集人 藤 森 慶 一

発行所 株式会社日立製作所

昭和 41 年 12 月 1 日発行

年 6 回 毎偶数月発行

発行人 白 川 義 雄

印刷所 株式会社日立印刷所