

The HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT DIGEST

DEC. 1971

No. 63

機器分析化学所感

藤永 太一郎*



分析化学とはどのような学問であるのか、また機器分析はどのような位置を占めどのように考えたらよいのであろう。このことは斯学の研究教育者の一人として実は絶えず考えてきた問題である。

科学は真理を探究するためにある。そのために、各種の手段を講じ(方法論)、それによって多くの事柄を知り(各論)そして普遍的な法則を考える(理論)、といった事をする。そして化学の分野において方法論を担当するのは分析化学である。Ostwaldも云っているように「化学変化が関与するすべての現象の解明のために、科学の歴史の初めから分析化学は真剣に開発されてきた。化学の歴史は分析化学データの蓄積そのものである」といってよいであろう、分析化学ひいては機器分析の研究者は真実を明らかにする為の手段を提供するのが任務の第一である。それにもかかわらず分析化学者であって、市販の装置を購て既存の方法でデータを出し、結果のみを討議する人が多い。この態度は好意的に見ても無機有機化学者、物理化学者の態度というべきであって、悪しざまに言えば、応用分析化学者でしかない。

一例を筆者の専門の電極電位の測定にとって進歩のあとを振り返ってみたい。溶液と金属の接触電位差を定量的に測定しようにしたのはポテンシオメーターであり、その功績はPoggendorff (1796-1877) に負うところが大きいと思われるが、当初その示零点の検出にはLippmannの毛管電気計が貢献した。筆者の卒業論文生時代にはやっと可動線輪型の鏡検流計が実用化の時代に入っていたが、一方で直流増巾による真空管電圧計(VTVM)がボツボツ進歩的な研究者に自作使用され始めていた。VTVMは斯学にとって一つのエポックであった。感度がうんと高くなったからである。金属電極のみでなくガラス電極や極微小電極の電位が容易に研究できるようになった。然し増巾器の不安定性のために、交流増巾が可能になる迄は、機器分析は大学の研究者のものであって、今日のように大衆のものとは到底なり得なかったのである。ところが電子管自動平衡測定法が機器分析を大衆化した時点から奇しくも応用分析者が著増し、分析化学者が激減して了ったのである。

先述した通り分析化学は方法論の化学である。電位差測定法に関連して最近格別の進展をし注目を浴びているのは何といってもPungor (ハンガリー)らに始まるイオン選択性電極であろう。ガラス電極によって水素イオンを測定したように、各種の金属非金属イオンは勿論アミノ酸のような有機化合物にまで及ぶ特異的な電

極が開発され、この開発は膜電極の理論にまで遡って革新をもたらしている。

一方、オートメーション化とコンピュータ化によってこの分野からも著るしい情報を提供し得るようになった。特にポルタメトリー、イオン選択性電極よりの豊富な情報は将来の公害分析ひいては環境化学の中心的方法論となるであろう。

今日ではこの電位測定法をサーボ機構に組込む方法論が幾つか展開している。それはポテンシオスタット法、ガルバノスタット法による反応機構解析からひいては腐蝕防蝕研究に到る応用まで及んでおり、またPHスタットは生物化学反応機構解析から廃水の自動制御にまで応用され、その量的貢献は既に茫大なのである。

最近筆者の研究室では次に述べるような研究を開始した。それは一言で云えば分析化学反応条件のプログラム化という事である。例えば水酸化第二鉄の沈殿を生成させる際に、10時間かけてpHを2から8まで上昇させる、それも毎分0.01ずつ定速度で上昇させる、という風にプログラム化された方法で行なうのである。このようにして生成する沈殿は試薬を急速に添加する普通の沈殿とも又いわゆる均質沈殿法による沈殿とも性質が違ふと思われる。このような方法はまだ殆んどなされていないと考え、今春日本化学会年会において言及したところであるが、なおまた同様の方法的解析と展開は他の多くの機器分析の分野においても可能である事を申し添えて本稿の責を終えたいと思う。未だまだ身のまわりに未開発の方法が山積しており機器分析研究の将来は洋々としているのである。

目次

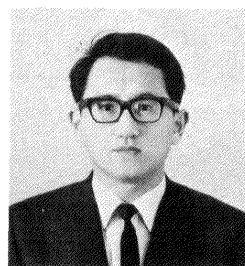
■巻頭言	機器分析化学所感	藤永太一郎	1
■展望	原子吸光分光光度計の進歩	内野興一	2
■新製品紹介	RM-50GC形日立GC質量分析計		8
	156形日立デジタル2波長分光光度計		9
■新機種紹介	073形日立ガスクロマトグラフ		10
■新製品紹介	500形日立自動分析装置		11
	HG-1形平沼水銀濃度計		12

* 京都大学 理学部 教授、理博



原子吸光分光光度計の進歩

内 野 興 一*



原子吸光法という全く新しい分析法が提唱されてから10数年になる。それまで、かなり困難とされていたマグネシウムやカルシウムの分析が容易にできるということ、まず注目され、吸収現象の本質的な解明や実用化のための研究などが始められた。それから、およそ5年経って、海外ではパーキンエルマ社、およびヒルガー社、国内では日立製作所が相前後して原子吸光光度計を製品化した。他の分析法では測定しにくいといういくつかの元素の分析に有効というだけでなく、共存物の影響を受けにくい、いいかえれば分析法としての選択性にすぐれているという性質を持っていて、そのほかの元素の分析にも利用価値が大きいということがわかり始めた頃であった。

ここで、原子吸光法とはその名が示す通り、原子蒸気の吸収を測定して試料濃度を求めるという分析法である。これに対し、従来からある比色法は分子による吸収を利用した分析法である。すなわち、どちらも吸光測定であるから装置としてはかなり似かよったものであるといえる。ただ、ちがう点は被測定物が分子のままでよい、原子にしなくてはならないかということである。このことによって装置としていくつかの相違点がでてくる。比色法では被測定物はそのまま溶媒に溶かしておけばよい。通常、キュベットと呼ばれる透明な容器に入れて測定される。原子吸光法では、原子の状態にするための部分、たとえば、バーナが必要になる。すなわち、比色計でキュベットになっている部分をバーナに置きかえたものが原子吸光光度計というわけである。また、分光学的にみると、比色法にくらべて吸収スペクトルの巾が極端にせまいため、光源としては輝線スペクトルを放射するものが必要になる。通常、ホローカソードランプが用いられる。このようなわけで、初期の原子吸光光度計は従来からある分光光度計にホローカソードランプを点灯できるようにして吸光部にバーナを設置した付属品タイプであった。しかし、原子吸光法本来の性能を発揮させるためには分光器部分も独自の様式のものが必要され、原子吸光専用器に発展していった。というのは先に述べた通り、吸収スペクトルの巾がせまいため分解能はかなり高いものが必要であり、しかも、光源ランプはなるべく低い電流で点灯することによって吸収感度も向上し、寿命も長くなるという性質があるため、分光器としては明るいものが必要である。従来からある汎用の分光光度計も、分解能に関しては原子吸光測定の要求を充分満せるものは多いが、比色法ではその性質上、試料からの蛍光など種々の影響を少なくするために開口比は小さい方が有利であるところから明るさという点では原子吸光測定に不充分である。このようなわけで、実用化の研究が進むにつれて、専用器の要求が高まり、数多くの専用器が製品化された。

このような過程を経て、原子吸光光度計は工業製品の試験や臨床検査等で実用化され、また、最近では公害測定に不可欠のものとなっている。原子吸光光度計は製品化されてからまだ10年足らずであるが、その間、性能や使いやすさ、経済性など、すべての点で格段の進歩がなされた。とくに進歩の著しかった検出限界と能率向上ということに重点をしばって、これまでの歩みと将来の方向などについて展望してみることにしたい。

1 検出限界の進歩

原子吸光光度計の初期には測定可能な濃度の目安として“1%吸収”と“50%吸収”というものが用いられた。前者は、低濃度がどこまで測れるかという意味を持っており、また、後者は原子吸光法における検量線の直線性の上限に相当し、検量線作成の容易な範囲を示している。しかし、現在ではこの両者とも用いられることは少い。というのは測定したとき、ノイズが大きければ、たとえ1%の吸収があっても識別できないこともあり、また、逆に、ノイズが少なければ指示値を電氣的に拡大して1%よりはるかに小さい吸収を読み取ることができるからである。このため、現在では吸収値とノイズの大きさ双方を含ませるためS/N比の考え方を採り入れている。多くの場合、 $S/N=2$ を検出限界と定義している。検出限界とは、分析目的物があるかないかを見分けるために必要な最低限の濃度ということになる。すなわち、その物質を検出出来る最小限の単位ということになる。したがって分析値としてはこの単位の何倍かを要することになり、これは定量下限という言葉で呼ばれ、通常、検出限界の10倍程度とすることが多い。また、定量上限の方はバーナのむきを変えて感度を下げて測定できるし検量線の曲りは電氣的に補正することもできるために充分な余裕があり、とくに云々されなくなっている。

原子吸光光度計が最初に紹介されて以来、検出限界は格段に向上し、今もなお、進歩を続けている。一例として日立原子吸光光度計によるマグネシウムの検出限界の変遷を表1に示す。

表1 マグネシウムの検出限界

年	検 出 限 界	装 置
1962	30 ppb	RA-I
1964	16	139-0420
1966	3	207 (当初)*
1968	0.3	207
1970	0.06	208

* 納入后、全数に改造対策を行ない、すべて0.3ppbになっている。

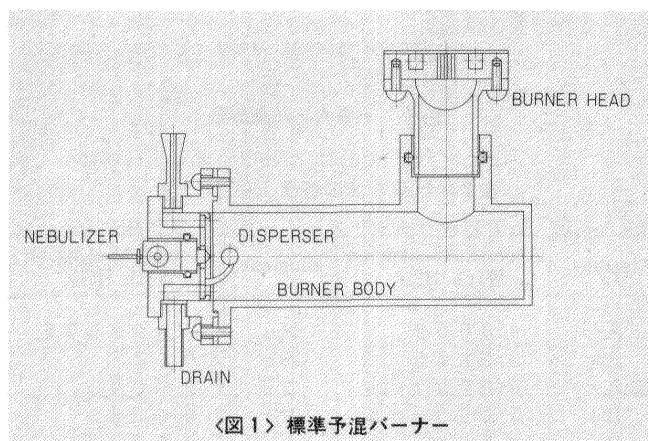
検出限界が低くなれば、それだけ低濃度が測定できることはもちろんであるが、高い濃度の測定にとっても有利な面がでてくる。すなわち、希釈して測定できるように試料量が少なくて済み、また粘性が高い試料でもらくに測定できる。また、最も重要なことは共存物による干渉が軽減、ないしは除去できるということである。たとえば、カルシウム測定におけるリン酸の干渉を考えてみよう。試料にはリン酸が1%程度含まれ、カルシウムは1ppm程度とすると、カルシウムの検出限界が1ppmの装置を使用すれば試料は原液のまま測定することになる。したがって、リン酸は1%共存しているままである。これに対し、定量下限が0.1ppmの装置を用いるとすれば試料は10倍に希釈して測定できるわけであるから、リン酸の共存濃度は0.1%となる。共存物の濃度が低ければそれだけ干渉は少ないわけである。

* 日立製作所 那珂工場 光装部 技師

1-1 バーナの性能向上

先に述べたように、検出限界は S/N で規定されているわけであるから検出限界を下げるには吸収(S)を増大するか、指示値のノイズ(N)を低減させるかの2通りの方法がある。

まず、吸収感度の増大について述べる。原子吸光法と比色法の相違点の1つに被測定物の状態がある。比色法では、被測定物そのものの吸収が測定されるため、装置によって、あるいは測定条件等によって吸収感度が異なるということはない。しかし、原子吸光法では試料はまず霧状にされ、そのうち微細なものだけがフレーム中に送り込まれて原子化される。しかも、その全部が原子化されるというわけではない。このようにしてできた原子蒸気を測定するわけであるから、測定されるのは試料中にあったものの一部ということになる。したがって、このときの原子化の効率を上げることによって吸収感度を増大することができる。



〈図1〉標準予混バーナー

微細な霧が沢山できるような、ディスペンサー(図1)というものが考案され吸収感度は数倍向上した。そして、フレーム中での原子化の効率を高くするという点で効果のあるのがスリットバーナである。これは従来、バーナの火口はスロットが1本であったのに対し、平行に3本設けたものである。このバーナーではフレームの横巾が広いため、その中心部は高温になり、原子化しやすい状態が得られる。

試料は、一般にフレーム中でいったん酸化物になってから原子状態に解離すると考えられている。この酸化物が解離しやすいか、あるいはそれより高温の亜酸化窒素アセチレン炎を使いわけると、比較的解離エネルギーが低いマグネシウムや銅などと中位のモリブデンなどは前者を、また解離エネルギーが高いアルミニウムなどには後者が用いられる。高温が得られるフレームとしてはこのほか、酸素アセチレン炎があるが感度、および取扱い易さ、燃焼音の低さなど総合的にみて、亜酸化窒素アセチレン炎が最もすぐれているため、難解離性元素の分析にはほとんどこのフレームが用いられる。このフレームに使用するためのバーナーが高温バーナである。

1-2 原子化部の改良

被測定物を多量にフレーム中に入れて、吸収感度を上げるという方法が考えられる。しかし試料としては、多くの場合水溶液であるから、単純に試料を多量にフレーム中に送り込むという方法を探ると、フレームの温度が低下して原子化の効率が下がるばかりでなく、共存物による干渉も多くなってしまう。また極端な場

合には炎が消えてしまう。そこで、まえもって、水を分離しておくことによって原子化の効率を落さず多量の原子蒸気を作るという方法が考案された。たとえば、パーキンエルマ社で製品化されたサンプリングポートである。(図2) 高融点のタンタルで作ったポートに試料を入れ、これを、まず、フレームに近付けて乾燥し、さらに灰化しておいてからフレーム中に入れ、高温に加熱して原子蒸気を発生させるというものである。この方法によれば、試料中の被測定物質はしゅん間的に気化し、高い原子密度が得られる。また、この方法はデルブスによってさらに発展させられ、デルブスカップ(図3)と呼ばれているニッケル製の小さなカップに試料を入れ、サンプリングポートと同様の操作を行なうものであるが、フレーム中にはパイプが置かれており、原子蒸気はこの中に導入されるようになっている。したがって、吸収光路程が長いので、いっそう高感度が得られる。血液中の鉛測定など、低濃度で、しかも、なるべく少い試料量で測定したい場合には非常に有効であるとされている。

還元気化法を併用したひ素測定法(図4)も、やはり、試料量を多くすることによる効果をねらったものである。ひ素化合物は発生期の水素によって還元され、アルシニングスとして気化するという性質を持っている。試料を酸性にしておき、亜鉛を加えて水素を発生させ、生成したアルシニングスをバーナに導いて、ここで原子化するという方法である。この方法で得られる検出限界は3ppb程度であり、通常の原子吸光法にくらべて約50倍もすぐれている。このため、現在の排水基準で定められている濃度を容易に測定することができる。

また、バーナは用いないが化学反応を利用する原子吸光法として水銀の分析がある。塩化第1スズなどを加えて試料中の水銀を還元し、金属蒸気としたものをセルに導びき、この吸収を測定するという方法(図5)である。この方法によると水銀の検出限界は0.02ppb程度であり、バーナを用いる方法にくらべて1000倍以上もすぐれている。この専用器としては、平沼水銀濃度計HG-1形がある。(図6)

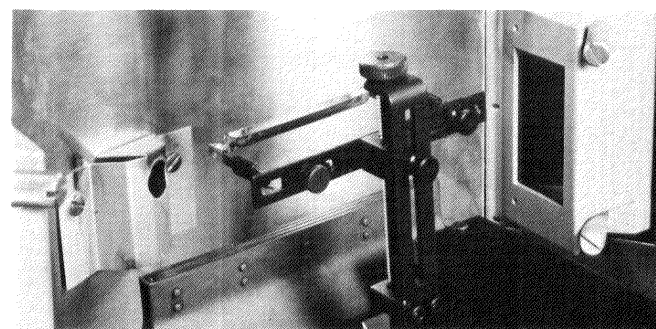


図2 サンプリングポート

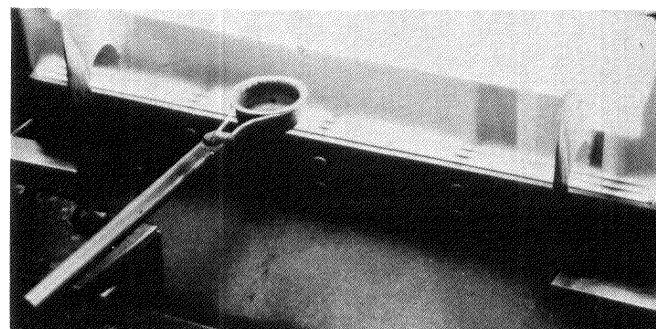


図3 デルブスカップ

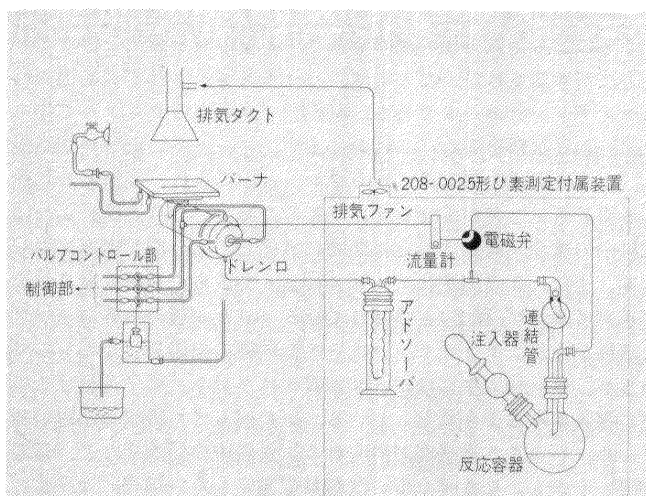


図4 ひ素の高感度測定

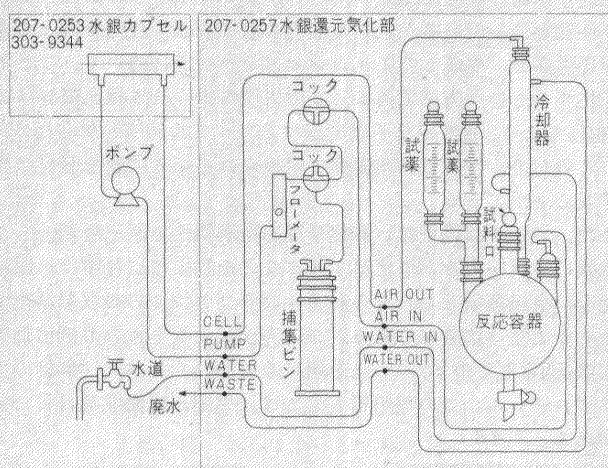


図5 水銀の高感度測定



図6 HG-1形平沼水銀濃度計

1-3 新しい原子化部

グラファイトのチューブに電流を流したとき得られるジュール熱によって被測定物を原子化する方法がルボフやマスマン等によって研究され、パーキンエルマ社を始めとする数社が製品化している。パーキンエルマ社のグラファイトアトマイザ (HGA-70) の原子化部の機能原理を(図7)に示す。

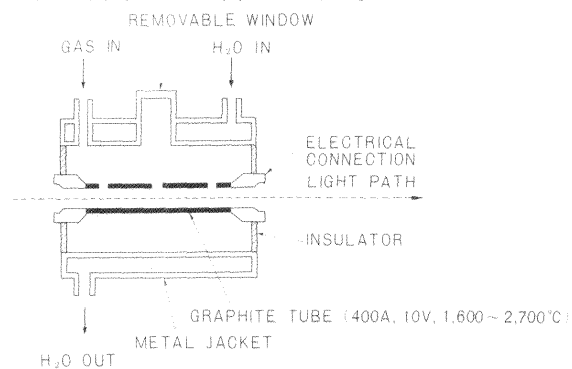


図7 HGA-70構造図

〈表2〉HGA法の感度 単位: μg

Element	Atomic Absorption With HGA	Element	Atomic Absorption With HGA
Al	0.0002	Mn	0.000007
Sb	0.0005	Hg	0.02
As	0.0002	Ni	0.0003
Be	0.000003	Pa	0.0003
Bi	0.0003	Pt	0.0007
Cd	0.000001	Ru	0.00004
Ca	0.000003	Si	0.00002
Ce	0.00007	Sr	0.00003
Cr	0.00002	Tl	0.00009
Co	0.0001	Sn	0.006
Cu	0.00005	Ti	0.0003
Ga	0.001	V	0.0003
Au	0.00006	Zn	0.000002
Pb	0.00002		

2ないし100 μl の試料をグラファイトチューブに注入すると、まず、乾燥(100°C)が行われ、次いで(230~1100°C)された後、原子化されて吸収ピークが記録される。この過程は所定の温度および時間にあらかじめプログラムしておくようになっており試料の注入さえ行えばあとは自動的に行なわれる。

この方式では被測定物が限られた場所ですべて原子化されるため、高感度が得られ、しかも、試料量はきわめて少なくてよい。

HGA-70による検出限界は(表2)に示す通りであり、非常に高感度といえる。

フレームを用いる場合との相違点は試料量および感度だけにとどまらない。フレームを用いて原子化した場合、たとえばリン酸の干渉を考慮しなければならない試料でも、灰化の段階でこれだけを蒸発除去することによってこの問題を解決するという使い方も考えられる。

このように種々な面ですぐれた特長を持っており、この方法は原子化部として今後、ますます重要性を増していくものと思われる。

1-4 既存バーナの再評価

バーナの形式には、予混形と全消費形の2種類がある。前者は噴霧された試料のうち微細なものだけがフレームに送り込まれ、大粒のものはドレンとして排出される。後者は試料霧がすべて炎の中に入ってしまうというものである。原子化の効率については一見、後者が優れているように思えるが、大粒の霧はフレーム中で原子化されるまでに到らず素通りしてしまうため、結局は両者ともほとんど差はない。しかし、後者は大粒の試料霧がフレーム中に存在することによる光散乱があるため、測定精度が劣るとか燃焼音が大きいというような欠点のために原子吸光測定用にはあまり用いられなかった。ところが、ある特殊なケースにおいては非常に有効であることが最近明らかにされた。ガソリン中の鉛を測定する場合である。鉛はアルキル化合物としてガソリンに添加されているから、四エチル鉛や四メチル鉛の混合物である。予混形バーナを用いて測定すると鉛濃度としては同じでも前者と後者では吸収感度が異なるというやっかいな現象がある。したがって、これらの混合比が分らないと鉛の分析値は得られないことになる。これに対して全消費形では両者とも同じ吸収感度になり、(図8)ガソリン中の鉛が容易に測定できる。なお、ガソリンはMIBK(メチルイソブチルケトン)などで希釈して測定するため、大粒な霧でもフレーム中で完全に分解され、前述の光散乱の問題は生じない。

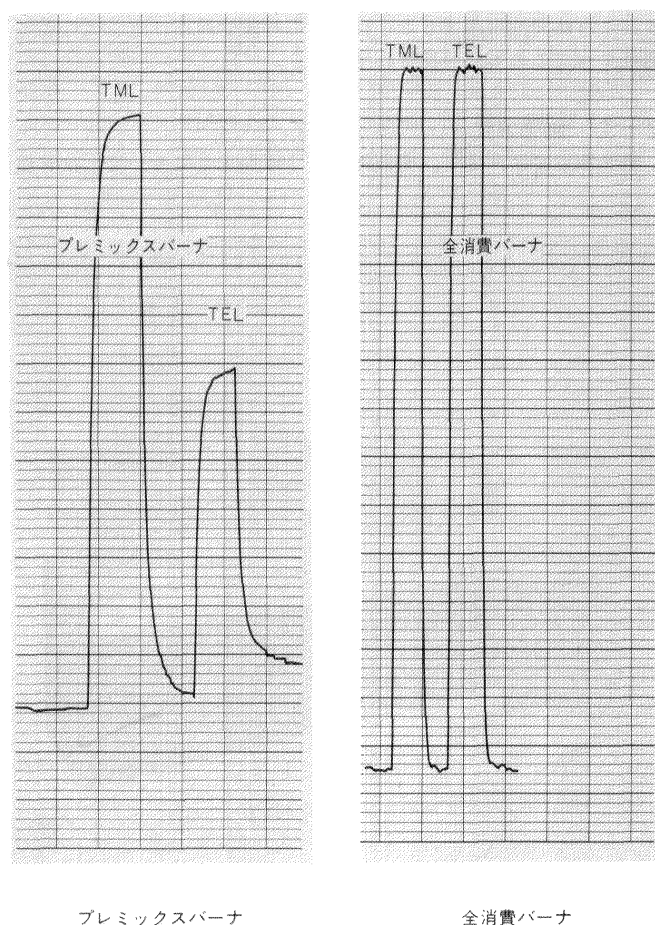


図8 有機鉛の測定(Pb: 10ppm, MIBK溶液)

1-5 ノイズの低減

表示値のノイズを少なくすることによってもS/Nは向上し、検出限界は下がる。すなわち、ノイズが少なければ吸収を拡大して読みとることができ、吸収感度が増大したのと全く同じ効果を得ることができる。いわゆるスケール拡大である。

原子吸光光度計におけるノイズには、光源の変動、受光部のノイズ、およびバーナにもとづくものなどがある。ホローカソードランプは中空の陰極とリング状の陽極とからなっており、内部には希ガスが封じられている。元素によって陰極の組成が異っており、たとえば銅ホローカソードランプの陰極は、銅を含む合金でできている。原子吸光法では測定される波長がほとんどの元素で紫外域であるため、まどの部分には石英が使用され、他の部分は硬質ガラスである。したがって、ガラスと石英を接合する必要があるわけであるが数年前までは接着剤が用いられた。このため、接着部から不純ガスが徐々に放出されて、点灯不良になってしまうことがしばしばあった。すなわち、ホローカソードランプは使用しなくても、次第に劣化してしまうというのがなかば常識であった。しかし、現在ではガラスと石英を数段もの中間ガラスを用いて溶着するという技術が進み、このような常識は一掃されてしまった。

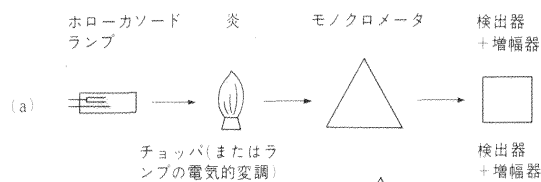


図9 直流増巾と交流増巾

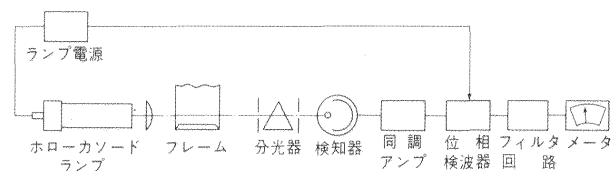


図10 ロックイン増巾器

〈表3〉 検出限界(水溶液)

元素名	測定波長(Å)	検出限界ppb	元素名	測定波長(Å)	検出限界ppb
Ag	3,281	1.5	Li	6,708	1.5
Al※	3,092	20	Mg	2,852	0.05
As	1,972	100	Mn	2,795	1
Au	2,428	3	Mo	3,133	50
B※	2,497	1,100	Na	5,890	1
Ba	5,536	110	Ni	2,320	3
Be※	2,349	1	Pb	2,833	8
Bi	3,067	50	Pd	2,476	3.5
Ca	4,227	1	Pt	2,659	20
Cd	2,288	1	Rh	3,435	4
Co	2,407	3	Sb	2,176	100
Cr	3,579	3	Si※	2,516	40
Cu	3,247	1	Sn	2,840	140
Fe	2,483	2	Sr※	4,607	2
Ge※	2,652	1,000	Ti※	3,643	40
Hg	2,537	160	V※	3,184	30
In	3,040	8	W※	2,551	500
K	7,665	5	Zn	2,138	1

注1 ※印は高温バーナ使用。

注2 検出限界は測定条件によつかなり変わる。



ホローカソードランプの光強度は非常に安定しており、バーナから発生するノイズに比べればはるかに少ない。したがって、全体からみれば一応除外して考えて差しつかえない。

次に検知器からのノイズであるが、通常、これも問題になるほど大きくない。原子吸光光度計の検知器として使用されている光電子増倍管は非常に微弱な光を検知する場合にはノイズを無視できないが、ホローカソードランプの光はこの種のノイズが発生するほど弱いものではない。

ノイズの発生源として最も問題になるのはやはり、バーナである。吸収そのものが変動するいわゆる本質的なノイズはバーナの改良によって解決されなければならない。しかし、このようにしても、どうしても除けない部分がある。フレイム発光に基づくものである。フレイム発光とは、フレイム自身がもっているOHバンドや遊離炭素などによる連続光および被測定物によって放射される輝線スペクトルである。これらがホローカソードランプから

の光といっしょに検知器に入射する。このような発光分の変動をいかに低くおさえるかが重要な課題になる。

分光光度計の付属品形式の場合にはホローカソードランプは直流点灯され、検知器からの信号は直流増巾され、メータに表示された。(図9) このため、フレイム発光はそのまま表示値に影響し検出限界を低下させていた。

フレイム発光は直流成分がほとんどであるから、光源をパルス点灯して、交流増巾方式(図9)にすることによって、フレイム発光を除去した原子吸光専用器が生まれた。その代表的な装置が207形である。

さらに進歩して、フレイム発光成分をより完全に除去するために同期検波方式(ロックイン方式)が考案された。この方式では光源のパルス点灯と同期して増巾器を作動させ、光源からの光だけを純粹に増巾している。(図10) 208形および403形など最新式の装置がこの方式である。208形による検出限界を(表3)に示す。

2 能率の向上

原子吸光法は、マグネシウムなど特定の数元素の分析を目的として出発したことは冒頭で述べた通りであるが、単にこれだけの用途だけであったなら今日の重要な位置を占めるに到らなかったかも知れない。たとえば、排水中のカドミウムの分析は、旧JIS法で比色法、ポーログラフ法だけであったが最近、原子吸光法が追加され、実際にはほとんどの場合、原子吸光法で行なわれている。このように、従来、他の分析法で測定されて来たものが原子吸光法におきかえられてきている。このようになった理由の1つに測定の迅速性が挙げられる。測定に要する時間の短縮がどのような過程をたどってなされて来たかということをふりかえてみよう。

2-1 直流増巾と交流増巾

吸光部に炎を使用しているために、試料を噴霧したとき、被測定元素自身が発光することは前節で述べた通りである。このため直流増巾方式の装置では試料を噴霧したとき、光源からの光が吸収されると同時に試料自身の発光が加わるから、吸収を知るためには発光分だけを別に測定しておいて差し引いてやるという操作が必要になる。これでは能率も悪く、また、試料も多く必要である。これは交流増巾することによって解決された。原子吸光専用器はすべてこの方式が採られている。

2-2 測光方式

吸光測定では、まず、光源強度を100%としておいて、次に試

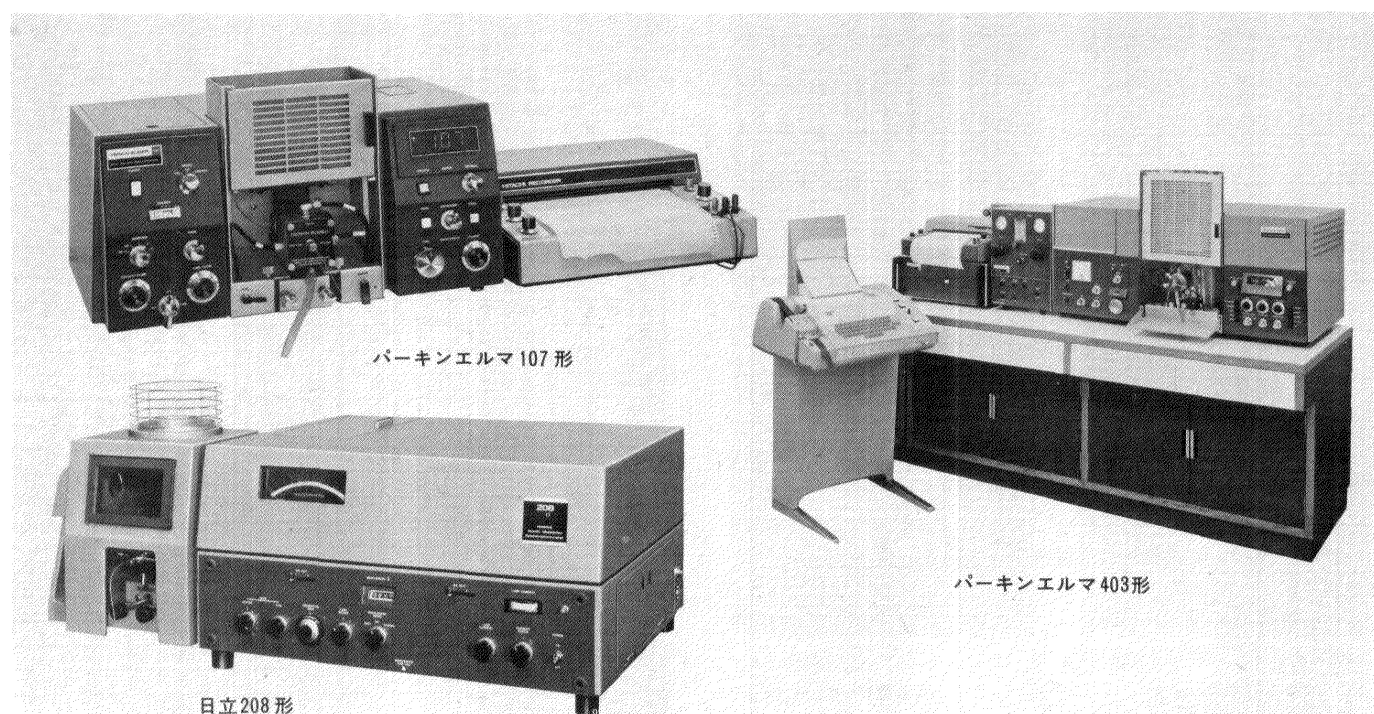


図11 各種の原子吸光分光光度計

料によって何%吸収されたかを読みとって、吸光度を算出するという手順をふむ。吸光度の算出には普通、換算表が用意されており、簡単に行なうことができる。しかし、測定するとき、ベースが100になっていない場合はまえもって、吸収%を計算しておかねばならないというやっかいなことになる。

原子吸光法で光源として使用されるホローカソードランプはその性質上、光強度が時間的に多少変動する。したがって前述のようなめんどろなことになるように、時々100%合せを行なわなければならないのが初期の装置であった。この操作を迅速にできるようにしたものがオートゼロ方式といわれるものである。蒸留水を噴霧しておいて、ボタンを押すだけでベースラインが補正される。

また、吸光度リニア方式ではベースラインが移動しても全くさしつかえなく、しかも、換算表といったものも不要である。ベースラインをどこにおいても記録チャート上でベースラインを起点として吸収巾だけを読みとれば良い。

光源強度が変動してもベースラインが移動しないようにする方法がダブルビーム式である。光源からの光を2つに分け、一方だけを炎の中を通して測定し、両者の比として表示するというものである。

2-3 濃度直読

スケール拡大は低濃度の測定に有効というだけでなく、前述の吸光度リニア方式と合わせて濃度を直読することができる。すなわち、検量線の作成を省略できるわけである。たとえば、スケール拡大しないで測定したとき、lppmの標準液による吸収が60目であった場合にはスケール拡大つまみをまわして100目吸収するように設定すれば、次に未知試料を測定して、吸収が80目であれば

検量線を作成するまでもなく、0.8ppmであることがわかる。

2-4 自動測定

測定条件を設定してしまえば、あとは試料の取り替えと測定値の読み取りの繰り返しだけである。このため、測定の自動化はかなり早くから実用化されて来た。たとえば、パーキンエルマAuto-200(図12)などがある。303形や403形で200試料の測定を自動的に行なうことができる。

2-5 データ処理

分析値をレポートにまとめるというような日常作業を自動化するシステムとして403形にTR-1形タイプライタ(図13)を接続する方式がある。タイプライタ読取装置に報告書の様式をプログラムしておいて、測定を行えば測定が終了したとき報告書も完成しているというものである。また、このシステムではパンチテープも同時に作成される。このテープによって報告書を複製したり、他のコンピュータに使用することができる。

3 まとめ

原子吸光法はとくに感度面、および測定の迅速化という点で急速な発展をとげ、他の分析法で分析困難な元素のみならず、従来、比色法等で分析されていた元素も原子吸光法におきかえるようになって来ている。また、最近、新しい原子化部としてのグラファイトアトマイザの出現や化学反応の併用などによって応用分野はますます広いものとなっていくと思われる。

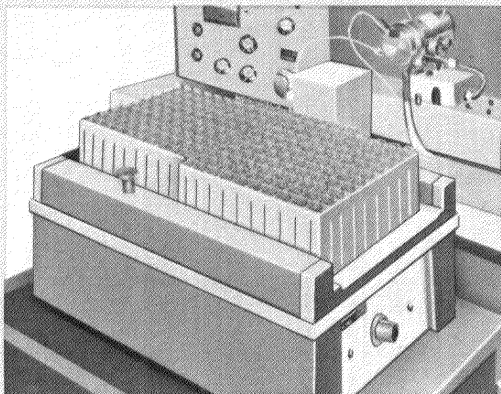


図12 Auto-200

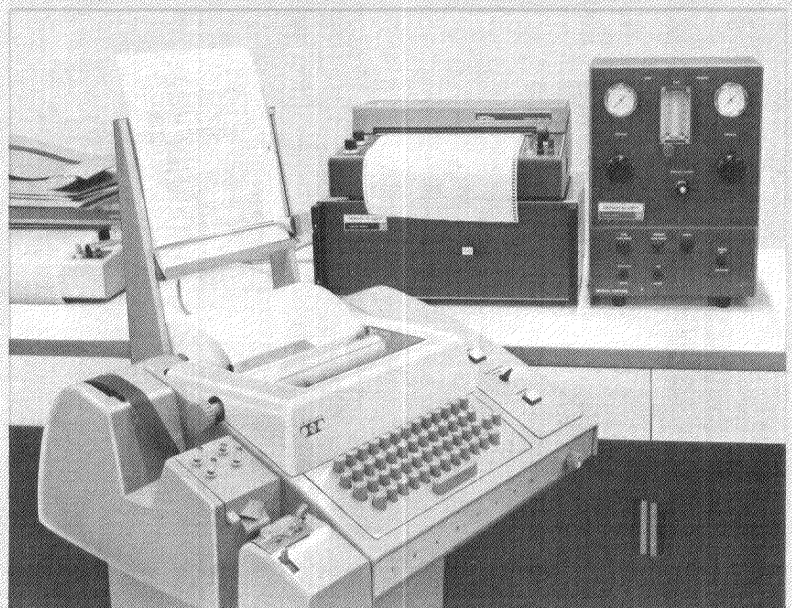


図13 403形用タイプライター TR-1形



経済的価格でコンパクト 大形機なみの高性能をもった本格的GC/MS RM-50GC形 日立GC質量分析計

RM-50GC形日立GC質量分析計は、063形日立ガスクロマトグラフと開放形にデザインされたRM-50形日立単収束質量分析計とを直結し、高感度検出器、広帯域アンプ、高速スキャナを装備してすぐれた総合性能を発揮する小形GC-MSシステムです。

とくに操作性を考慮したデザインになっていますので、試料注入後はスキャナのボタンを押すだけの簡単な操作でガスクロマトグラムとマススペクトルの両データが瞬時に得られます。

さらにミニコンピュータによるデータ処理システム、マススペクトルの解析には欠かせない高速マスマーカなど本システムのすぐれた性能を倍加する数々の特別付属装置が揃っています。

■特長

1. コンパクト機能的な新製品です

GC部、MS部を1ブロックにまとめ、床面積はわずか2m²と非常にコンパクトです。

2. 操作が容易です

試料注入、スキャニング、記録計読取りなどの全操作が坐ったままで行なえます。

3. 大形機なみの高性能です

コンパクト、経済的価格ながら性能は大形機なみです。

分解能: $M/\Delta M$ 5,000, 10%谷。

4. 高性能GC-MS直結装置を採用しています

GC-MS直結部のデッドボリュームはきわめて小さく、構造も簡単で、高分離のガスクロマトグラムとメモリ効果の少ないマスベクトルが得られます。

5. パックドカラム、ゴーレイカラム(特許)を使い分けられます

とくにゴーレイカラムを使用すればFID付ガスクロマトグラフ以上の感度と分離を示し、テルペン、香料、石油溜分などの分析に威力を発揮します。

6. コンピュータによるデータ処理ができます

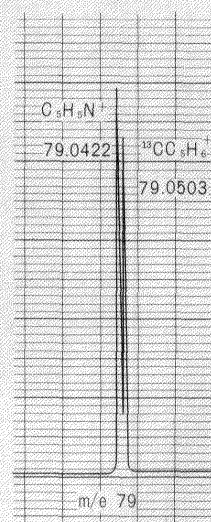
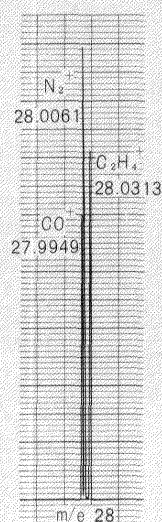
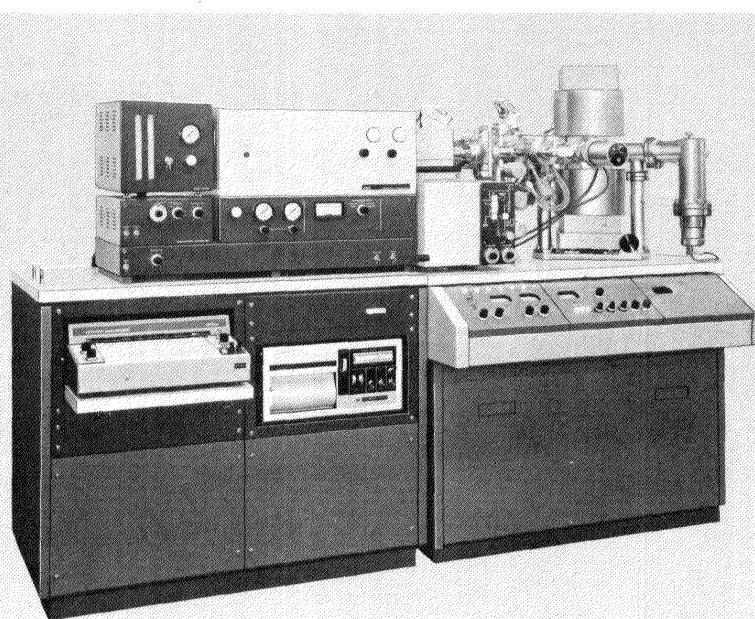
小形コンピュータによるオンラインデータ処理(特別付属品)で直ちにパターン係数などの処理結果をタイプアウトできます。

7. -70°Cまで冷却できる直接試料導入装置

新しく開発した直接試料導入装置により、気化しにくい試料、微量試料、熱分解しやすい試料も高感度で分析できます。また、冷却プローブ(特別付属品)を用いると室温で気化しやすい試料も容易に測定できます。試料交換も容易です。

8. 大形機なみの多能性を備えています

高速マスマーカ、間接試料導入装置など豊富な特別付属装置が揃っています。日立RMUシリーズの付属装置がそのまま使用できます。



吸光度0.01フルスケール 共存物のバックグラウンドを除去し 分光分析の定量範囲を拡大する I 56形日立デジタル2波長分光光度計

I 56形は、日立が新たに開発した、デジタル濃度直読方式の2波長分光光度計で、従来不可能であった二種混合試料中の一成分の定量を直接行うことができます。装置は非常に安定しており、操作はきわめて簡単で、2波長分光測光法をルーチン分析に広く応用することができ、分光分析の応用範囲を大幅に拡大します。

■特長

1 2波長測光方式をとっているため

- 1) 二種混合物の定量が、分離したりマスキングすることなく直接測定できます。
- 2) 基準点をABS=0だけでなく、どこにでも移動することができます。(バックグラウンドの除去が可能です)
- 3) フォトマルダイノードフィードバックシステムとともに、装置は非常に安定しています。最大拡大はABS 0-0.01フルスケールです。

2 濃度はデジタル表示です。

- 1) ABS 0-2フルスケールの測定ができます。
- 2) 濃度直読もできます。
- 3) プッシュボタン操作により、デジタル表示をホールドすることができます。
- 4) デジタルレコーダと接続して、測定値がプリントアウトされます。(特別付属品)
- 5) アナログ信号の10mV, 1Vの端子があります。

3 高速反応の測定ができます。

チョッピングスピードは200Hzです。

4 操作性がすぐれています。

すべての操作つまみが一ヶ所に集められています。

5 試料室は非常に自由度に富んでいます。

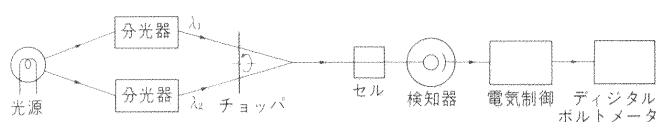
試料室が本体前面に飛び出しているため、あらゆる付属装置の装着が可能です。

6 第2試料室では2光束測定可能です。

7 ヘッドオン形フォトマルを使用すると混濁試料の測定ができます。

2波長分光測光法の原理

光源Lからの光が二つに分けられ、二つの回折格子G₁, G₂によって任意の異なる波長 λ_1 , λ_2 の二つの単色光に分光されます。そして一つの試料セルの同一場所に交互に照射され、その差透過率 ΔT , または差吸光度 ΔA を検出するものです。

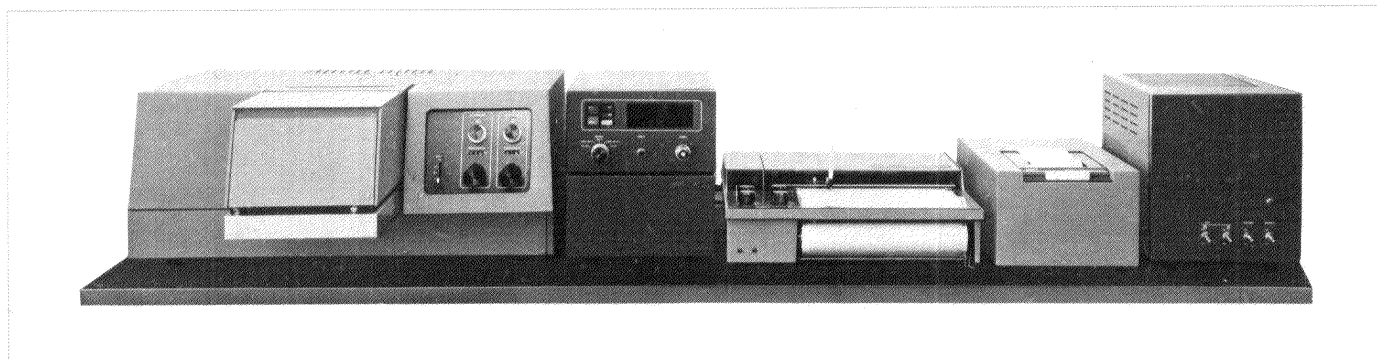


2波長分光測光法の概念

分光分析で、必ずしも光吸収に関する絶対量を知ることは必要ではありません。Beerの法則は一般に、吸収スペクトルの任意の波長で成立しています。したがって二つの波長 λ_1 , λ_2 に於ける吸光度の差 ΔA も、濃度に比例することは明らかであります。2波長分光測光法では目的成分の吸収スペクトルの波長を零点として、他の任意の波長との間の差吸光度を測定します。

■これによって、波長 λ_1 , λ_2 を適当に選んで、共存物による吸収のバックグラウンドをとり除くことができ、抽出分離などの操作を必要とせず、混合のまま直接定量することができます。

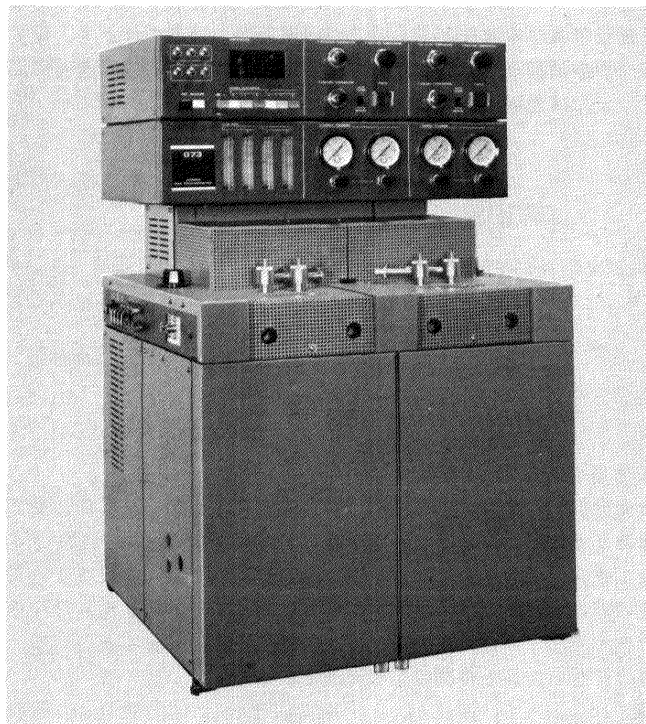
■また、対照セルは必要とせず、1個のセルで測定できるので、セル誤差がなく、数倍精度の高い分光分析が可能になり、さらに測光スケールの拡大ができるので微量分析が可能となります。





デュアルカラム槽による多様な操作 読み易いデジタル温度表示 FPD=フレイムホトメトリック検出器が使える 073形日立ガスクロマトグラフ

073形は、日立が全く新しいアイディアに基づいて開発した最高級の万能形ガスクロマトグラフです。多成分試料の高分離分析、微量成分の高感度分析、低沸点から高沸点にいたる組成試料の高エネルギー昇温分析、生体試料等微妙な物質の分析など、あらゆる分野の分析に、すぐれた総合性能を発揮します。

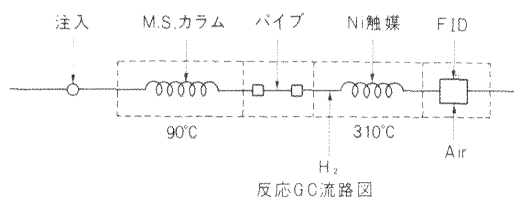


■特長

1. デュアルカラム槽は、無限の多様性をもっています。
(特許出願中)

1) 一方の恒温槽として使用し、たとえばCO、CO₂のNi触媒によるCH₄主成により、FIDで1ppm以下検出できます。

恒温槽の一つを反応槽として使用することができます。その応用として、人間呼気ガス中の微量メタン、一酸化炭素の分析をData1に示しています。



- 2) 2種類のカラムを別々のカラム温度で直列に接続して、最適の分析条件を選ぶことができます。
- 3) 一方の恒温槽を保温槽として使用し、これに保温ガスサンプルを収容して使用できます。
- 4) プレカット、アフターカット、バックフラッシュなどの装置を特別の保温槽なしで使用できます。
- 5) 全く2台のガスクロマトグラフとして使用できます。
- 6) 2つの間の壁をとりはずし、1つの広いカラム槽として、長いカラムを収容することができます。

2. 温度はデジタルで表示されます(特許出願中)

カラム槽、試料室、検出器などの温度は、ボタンを押すだけでデジタル値を読みとることができ、分析条件の正確な設定、測定ができます。

3. 分析操作を自動化できます。

ガス試料を分析する場合、試料導入からデータ処理まですべて自動化することができます。自動ガスサンプラー、自動温度プログラム、コンピュータによるデータ処理装置を使用することで、分析はすべて自動化できます。

4. ASTMに採用された高分離能コーレイカラム(特許No. 275383)が使用できます。

5. フレイムフォトメトリック検出器(FPD)が使えます。

酸素素炎で試料を燃焼し、フォトマルチプライヤーを用いて炎光光度を測定する検出器です。光学的フィルターを選ぶことで硫黄化合物または燐化合物に特有の高感度を示します。

6. いろいろな検出器を同時に用い、分析の多目的化がはかれます。
TCD(2個)、FID(4個)、ECD(2個)、FPD(2個)を組合せによっては最大6個まで同時に装着できます。これによって、たとえば、無機ガス中の微量有機ガスの分析(TCD-FID)、石油中の含硫黄化合物の分析(FID-FPD)など
・分析の多目的化がはかれます。

7. オンカラムオンディテクタ方式を採用しています。

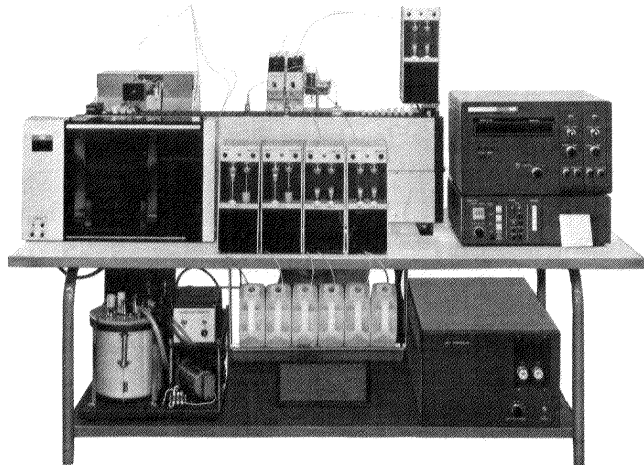
カラムのとりつけが簡単で、デッドスペースの全くない方式をとっています。今までの金属パイプ内での試料分解はなくなりました。

8. 1台分のスペースで2台分の働きをします。

073形は2台分の独立したガスクロマトグラフの機能を備えていますので、1台分のスペースで2台分の働きをします。

2チャンネル方式により 経済性と優れた多様性をそなえ ルーチン分析の自動化をさらに推進する 500形日立自動分析装置

500形は、このたび日立が新たに開発した2チャンネルの自動分析装置で、ルーチン分析から研究室用まで広範囲に適用することができ、コンパクトな装置です。分析項目の切り換えが容易にでき、操作ボタンを押すだけで短時間に微量試料を2成分まで自動的に分析し、高精度の分析値をプリントアウトします。



＜500形による代表的分析例＞

500形日立自動分析装置は、400形日立自動分析装置を母体に、汎用性を増した装置で、400形自動分析装置用分析法はもちろんのこと、多くの項目で、120検体/時の多数検体処理が可能になりました。(下表参照) これらの分析の他、除蛋白液や、抽出液も分析できますからルーチン分析の他、数多くの用途が期待できる装置です。またどの分析項目も処理温度及び処理時間が各種できていますから、適当に組み合わせることにより、能率よく、ルーチン分析作業を進めることができます。

■特長

1. 分析条件が広範囲に選べ、用手法がそのまま生かされます
 - 1) 6分～72分の反応時間が選べます。
 - 2) 処理温度(25℃, 37℃)が簡単に切り換えられます。
 - 3) 分析項目が簡単に変更できます。
2. 最大120検体/時まで分析できます
 - 1) 処理能力が大幅にアップしますので、多項目の検査ができます。
3. コンパクトな構成とユニットシステムの採用により、すぐれた操作性をそなえています
 - 1) 卓上形としても使用できます。
 - 2) 吸上げ位置が変更でき小形光度計の採用により、その近くに容易に移動できます。
 - 3) ユニットシステムにより、部品の供給、保守サービスが万全です。
4. 分析結果は迅速にプリントアウトされます
 - 1) 熟練を必要とせず、ワンタッチの全自動方式によって、データはデジタルでプリントアウトされます。
 - 2) I D(試料識別)機構により、試料のとり違いはありません。(特別付属品)
5. より高度のシステム化が展開できます
 - 1) 試料のとり違いをなくする I D装置(採血から分析結果まで)が取り付けられます。
 - 2) コンピュータへのオンライン用アウトプットが取り付けられます。(特別付属品)

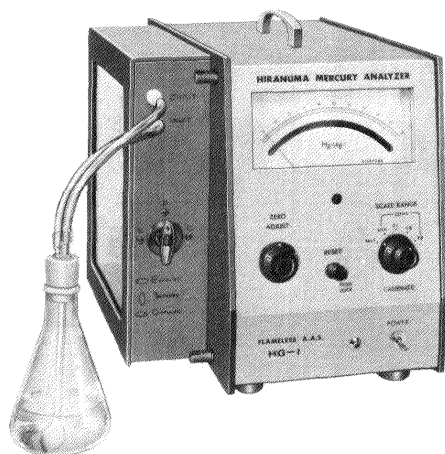
分 析 項 目	略 号	基 礎 と し た 分 析 方 法	検 体 量	測 定 波 長	分 析 条 件					
					温 度 25 °C			温 度 37 °C		
					処 理 時 間			処 理 時 間		
					6 分	18 分	36 分	6 分	18 分	36 分
アルカリフォスファターゼ	ALP	カイインドキシング法	40μl	540nm					○	○
酸フォスファターゼ	ACP	カイインドキシング法	100μl	540nm					○	○
コリンエステラーゼ(ΔPH)	CHE	柴田高橋法	100μl	570nm					○	○
総ビリルビン	BIL	ジェンドラシック法	100μl	600nm	○	○	○	○	○	○
直接ビリルビン	D-BIL	ジェンドラシック法	100μl	600nm		○	○		○	○
総蛋白	TP	ビュレーレット法	50μl	540nm	○	○	○	○	○	○
アルブミン ⁽¹⁾	ALB	ハブカ法 ⁽²⁾	50μl	480nm	○	○	○	○	○	○
アルブミン	ALB	フロムクレゾールグリーン法	20μl	630nm	○	○	○	○	○	○
チモール混濁試験	TTT	肝機能研究班	50μl	660nm			○			
硫酸亜鉛混濁試験	ZTT	肝機能研究班	50μl	660nm			○			
尿酸	UA	キャラウェイ法	100μl	660nm		○	○		○	○
尿素窒素	UN	ウレアーゼインドフェノール法	20μl	610nm					○	○
総コレステロール	CHO	リーベルマンバルカード	90μl	610nm			○		○	○
ロシアンミノベプチダーゼ	LAP	竹中高橋法	20μl	480nm					○	○
カルシウム	CA	オルトクレゾールフタレンコンプレクソン法	25μl	570nm	○	○	○	○	○	○
無機燐	IP	フィスケサバロウ法	100μl	660nm	○	○	○	○	○	○
グルタミクオキサロアセティックトランスアミナーゼ	GOT	ライトマンフランケル法	30μl	505nm						○
グルタミクパイルビクトランスアミナーゼ	GPT	ライトマンフランケル法	30μl	505nm						○
グルコース	GLU	グルコースオキシターゼ法	20μl	540nm		○	○		○	○
乳酸脱水素酵素	LDH	ヒドラーゾン法	20μl	540nm					○	○

○印は、分析可能な条件を示す。 注1、アルブミンのハブカ法では、検体ブランクが必要なため2チャンネル必要です。 注2、HABCA、4-ヒドロキシアゾベンゼンカルボン酸-(2)



微量水銀の分析に威力を発揮する 低価格で高性能の HG-1形平沼水銀濃度計

HG-1形は還元気化吸光法を採用した微量水銀測定専用器で、従来の複雑な操作と高価な装置を必要とした水銀の微量分析が簡単に、しかも経済的に行なうことができます。検出感度は $0.005 \mu\text{g}$ で、一般の原子吸光装置と同等以上の性能をもち、検査量 100ml で 0.05ppb の検出ができます。日本工業規格の工場排水試験法（JIS K0102還元気化法）にそった分析法ですから、工場排水のや食品、土壌、生化学などの分野に最適です。



■測定原理

試料中の有機・無機水銀は、硫酸と過マンガン酸塩の酸化剤により酸化されます。過剰の過マンガン酸塩を塩酸ヒドロキシルアミンで除去し、これに還元剤として塩化第一スズを加え、気化しやすい水銀にします。これにポンプを用いて空気を送り、水銀を気化し吸収セルに送り込み循環させます。水銀ランプの 253.7nm の光は、吸収セル中の水銀濃度に比例して吸収されます。このため直接水銀の量としてメーターの目盛から求められます。

■特長

1. フレームレス原子吸光法です
フレームレス原子吸光法を採用していますから、共存物質の影響をほとんど与えることなく、微量水銀の測定ができます。
2. 高感度です
ブレイヒート方式を採用していますので、 $0.005 \mu\text{g}$ と高級原子吸光装置と同等以上の検出感度をもっています。
3. 濃度が直読できます
曲り補正の回路がついていますので、濃度は直読できます。試料濃度によりフルスケールを $0.5, 1, 2, 3 \mu\text{g}$ に切替えて測定できます。また必要に応じて吸光度リニアでも測定できます。
4. 指針がふらつかないの読み取りが容易です
メーターの指針をホールドする回路が内蔵されていますので、指示値が最高を示した時点で読み取れます。
5. 迅速に測定できます
適当に前処理された試料は約2分位で測定ができます。
6. 操作は簡単です
だれにも操作できるよう、ツマミ類は少なく操作は簡単です。排気の水銀は吸収容器を取りつけてありますので安全です。
7. 動作は安定しています
豊富にICを使用しましたので、コンパクトで安定した動作をします。
8. 保守が容易です
ドライバーなしで内部の点検ができますから、光源の交換、セルの取りはずしが簡単にできます。

編集後記

- 本号の巻頭言は、京都大学 藤永先生にお願いいたしました。
- 本号の展望では、原子吸光分光光度計の進歩の跡と、最近の状況についてご紹介いたしました。
- 本号では、新製品、新機種あわせて5機種をご紹介いたしました。
- あなたのお近くに、日立理化学機器のユーザーでありながら、本S.I. DIGESTならびにS.I. Newsが配布されていない方々、またはユーザーでなくとも、S.I. News、S.I. DIGESTの配布をご希望の方がおられましたら、ご紹介下さる様お願い申し上げます。直ちに名簿に登録するために必要事項を記入して頂く用紙をお送り申し上げます。

THE HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT DIGEST
DEC. 1971. No. 63

昭和46年11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