

THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

February
1967
Vol. 10
No. 1

■EPI-L形 日立赤外分光光度計による遠赤外スペクトルの測定

島内武彦*・中川一朗*・石井紀彦*・小山泰*・朝永淳*

最近遠赤外スペクトルの測定が有機化合物、無機化合物について行われ、化学の研究に役立っている。この領域のスペクトルは多くの有用な情報を持っているが、その難点は測定しやすい分光器が今まで得られないことにあった。今度新しく発売された日立EPI-L赤外分光光度計は実際に研究室で使ってみると大変工合がよい。比較的短い時間で波長 200cm^{-1} までのスペクトルが得られる。ノイズも少なく、光路が短いせいか水蒸気による妨害も、乾燥空気をフラッシュすることによりきれいに除かれる。最近われわれのところで測定したスペクトルを次に示す。

1. 有機化合物 (図1)

ペプチド結合をもつ化合物において、 $700\text{cm}^{-1}\sim 200\text{cm}^{-1}$ の領域にはN-H面外変角、C=O面内面外変角、骨格変角振動が現われる。これらは、化合物のコンホメーションにより、相互の振動の結合状態が変化して、吸収帯の配列に顕著な変化をもたらす。従って、この領域のスペクトルが、将来、蛋白質、ポリペプチドの構造を研究する際、極めて重要であることは明らかである。吸収帯の帰属も重水素置換化合物のスペクトルを比較検討することにより、かなりうまくいくことがわかってきた。図1はペプチド結合を二つもつ化合物の、ある重水素置換体の測定結果であるが、数本のはっきりした吸収帯を示している。 $700\text{cm}^{-1}\sim 500\text{cm}^{-1}$ はC=O面内、面外変角、 500cm^{-1} 以下は骨格変角振動である。数値は目盛の読みと較正した波数である。岩塩領域を測定したKBr discを用いて 250cm^{-1} までの測定が可能である。但、referenceに試料を入れないdiscを使用する方がよい。微量の試料と短い時間で測定できることが、この測定方法と分光器の特長である。

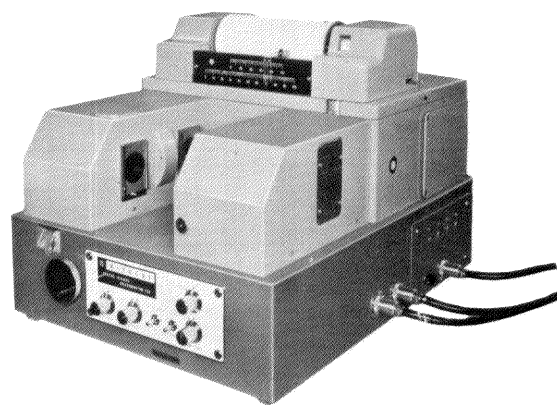
2. 高分子物質 (図2～図5)。

高分子物質において、 $700\sim 200\text{cm}^{-1}$ の領域には、高分子特有の吸収帯を持つものと考えられる。一例として、トリアセテートセルロースのスペクトルが図2～5である。この分子において、この領域に現れるスペクトルとして、CCC変角振動等が考えられるが、この吸収帯より、各々のunit内におけるコンホメーション、すなわち、axial bondsか、equatorial bondsかに関しての情報が得られる。又各々のunit相互のコンホメーションに関しても情報が得られると考えられる。

他の高分子物質についても同様、この領域のスペクトルよりそれらの研究上、重要な情報が得られると考えられる。

なお、測定の際は、試料を膜状にしたものを用い、図2～5は各々、試料の厚さを、 0.018mm 、 0.025mm 、 0.038mm 、 0.050mm としたものである。

3. 有機金属化合物 (図6～図10)。



EPI-L形 日立赤外分光光度計

金属-炭素結合を持つ有機金属化合物の骨格振動スペクトルは、主として 700cm^{-1} 以下の遠赤外領域に現われる。ここではその一例として、有機ケイ素化合物のうち、 Si-O-Si 結合によって骨格が形成されているメチルポリシロキサン(シリコーン)の遠赤外吸収スペクトルを図6～図10に示す。これらの分子の特性的な吸収は、ほとんど $700\sim 200\text{cm}^{-1}$ の領域に現われ、振動スペクトルの研究に重要な意味を持っている。図6～図9は鎖状の分子のスペクトルを示しているが、 $700\sim 500\text{cm}^{-1}$ の領域には Si-C 及び Si-O 伸縮振動による吸収、 $400\sim 200\text{cm}^{-1}$ の領域には骨格変角振動による吸収が現われている。これらの吸収帯は、鎖が長くなるにつれて分裂していく事が示されている。図10は Si-O-Si 結合により形成される環を持つ分子である。 $400\sim 300\text{cm}^{-1}$ に強い吸収があるが、これは主として環の変角振動によるものであり、この分子に特有の吸収帯である。

目次

■EPI-L形 日立赤外分光光度計による遠赤外スペクトルの測定	島内武彦, 中川一朗, 石井紀彦, 小山泰, 朝永淳	1
■HS-7D形 日立電子顕微鏡	赤堀 宏, 福島龍一郎, 佐藤 恒	4
■HUS-4形 日立真空蒸着装置の特性	赤堀宏, 朝日昇	5
■薬学領域における原子吸光分析の応用	血清中の亜鉛の定量 佐藤 影, 高橋正直	7
■日立オートサンプルチェンジャ	橋本汎, 森谷一夫, 長藤昭直	10
■115形 日立分子量測定装置の分子量依存性について	小森律夫, 山田英雄	11
■PSA-2形 日立光走査迅速粒度分布測定装置による測定法と、微粒子の測定例	藤原喜延	13

* 東京大学 理学部 島内研究室

4. 金属錯塩 (図11～図15)。

金属錯塩における中心金属イオンと配位子の間の結合の伸縮振動による吸収帯が、 700cm^{-1} よりも高波数の岩塩領域に現われることはきわめて稀で、ほとんどの場合 $700\sim 200\text{cm}^{-1}$ のいわゆるCsBr領域に存在する。それは結合の強さが有機化合物の場合に比べてずっと弱いからであるが、配位結合の研究、金属錯塩の振動スペクトルの研究にとって $700\sim 200\text{cm}^{-1}$ の領域専用の分光器はもっとも有効なものである。研究例を図11～図15に示す。この領域に数本のはっきりした吸収帯が存在するが、配位結合の伸縮振動、キレート環の環特有振動、などである。

図11, 図12は $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^{2+}$ イオン(en: エチレンジアミン)のトランスおよびシスの幾何異性によるスペクトルの相異を示しているが、岩塩領域においては顕著な相違は見られ

ないのに、この領域においては著しい相違がある。対称中心を有するトランス異性体はより簡単なスペクトルを示し、シス異性体では吸収帯の数が増加し、スペクトルが複雑になっている。図13はトリス錯体 $(1:3)[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ のスペクトルであるが、対称性によって図12の1:2のシス錯体によりスペクトル線の本数は少くなっている。

図14, 15は $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ のスペクトルであるが、それぞれ陽イオン(外圏イオン)が 2K^+ , Ca^{2+} ; 2Na^+ , Ba^{2+} とちがっている。この外圏イオンの相違が錯イオン内の振動の吸収帯の波数と強度に影響を与えていることを示している。

以上あげた例からわかるように、 $700\sim 200\text{cm}^{-1}$ の領域のスペクトルの研究は、金属錯塩における配位結合の研究と錯体の構造決定にきわめて有効である。

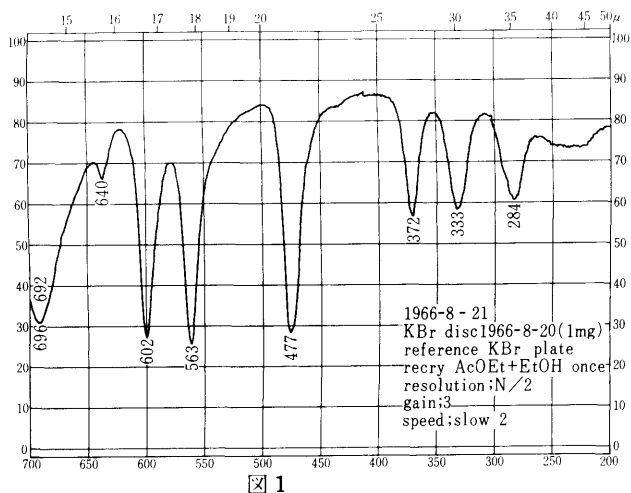


図 1

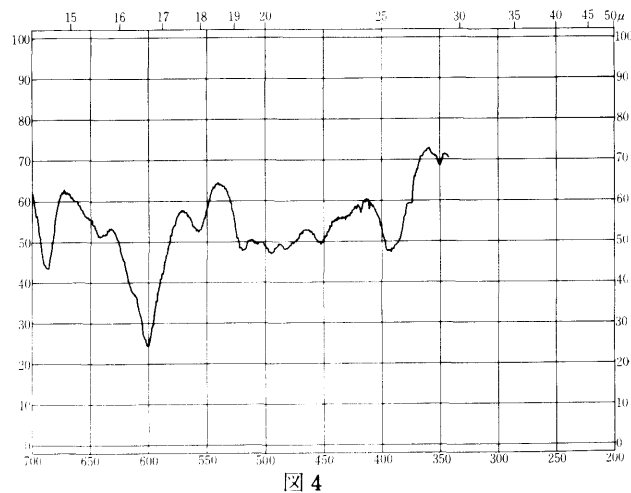


図 4

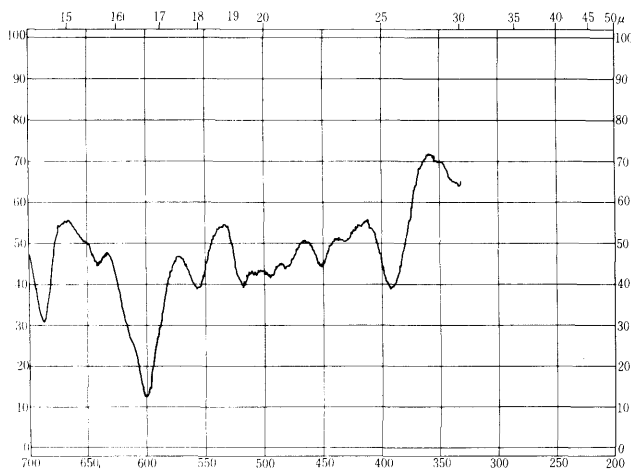


図 2

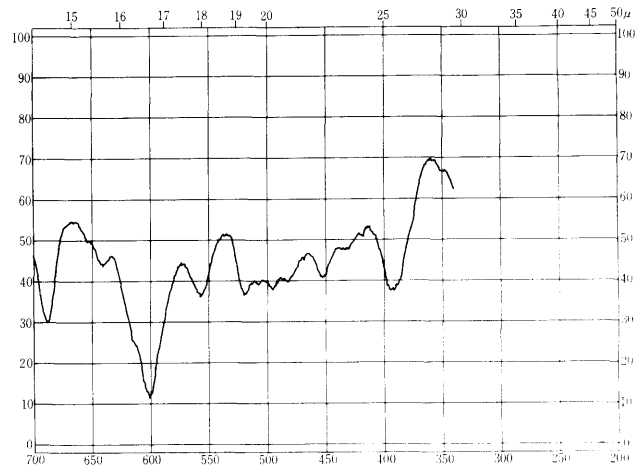


図 5

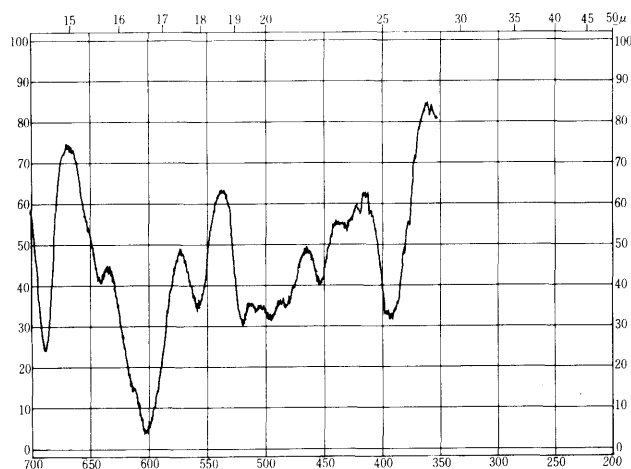


図 3

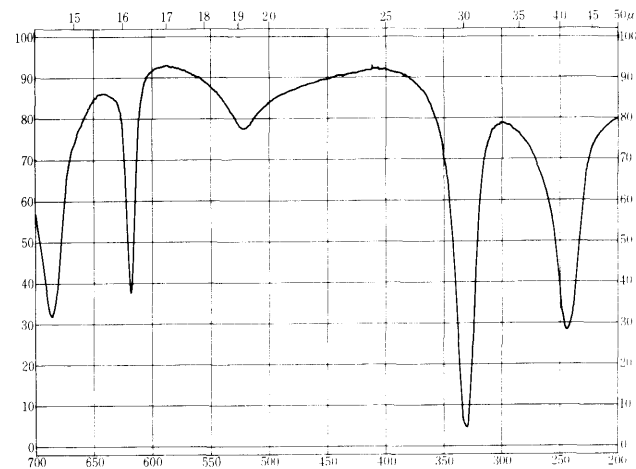


図 6

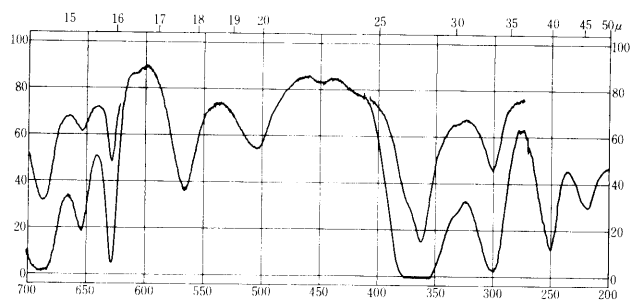


図 7

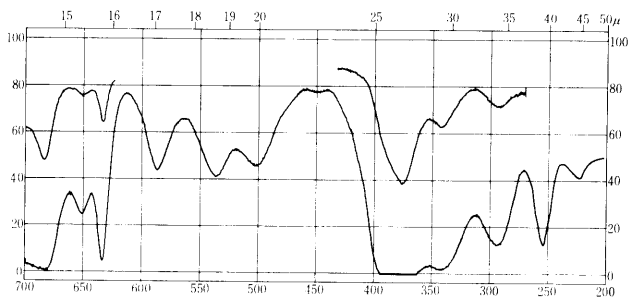


図 8

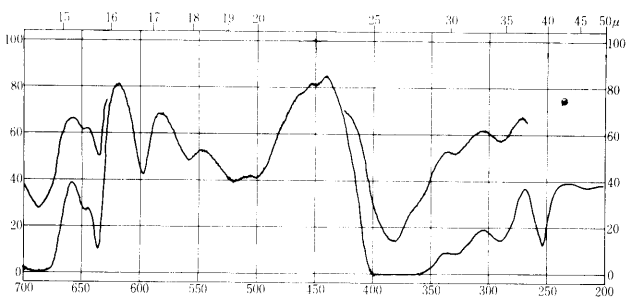


図 9

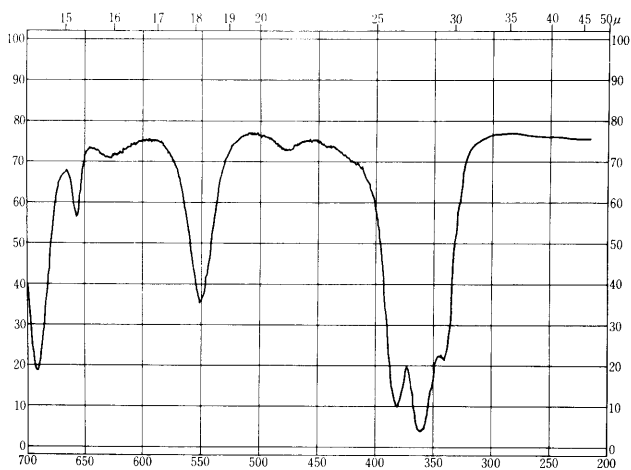


図10

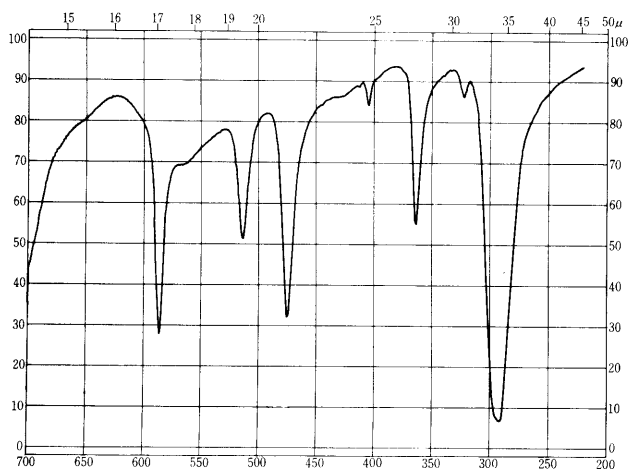


図11

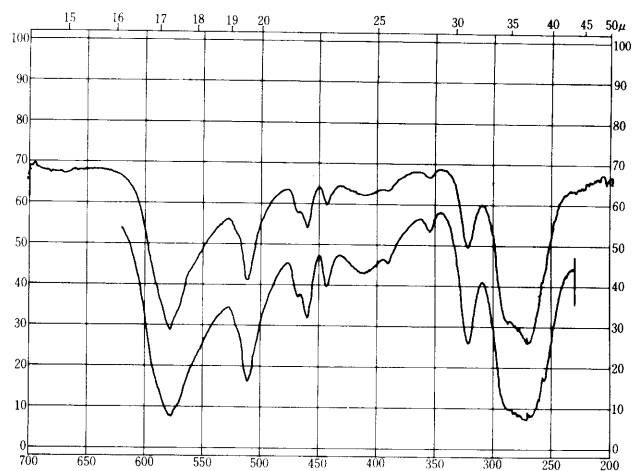


図12

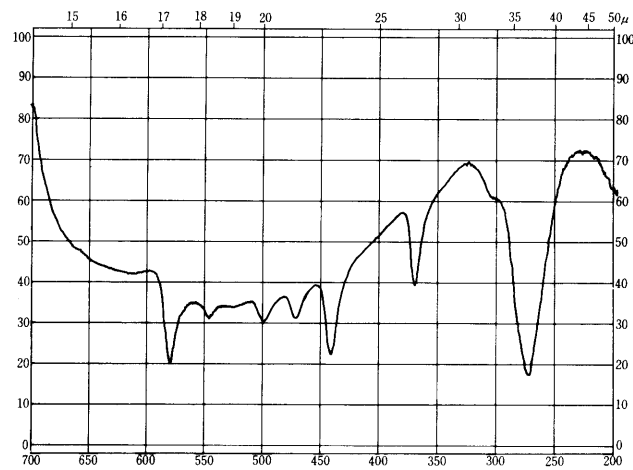


図13

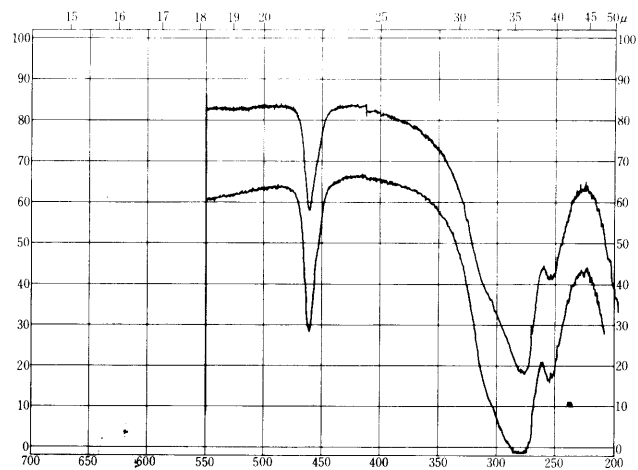


図14

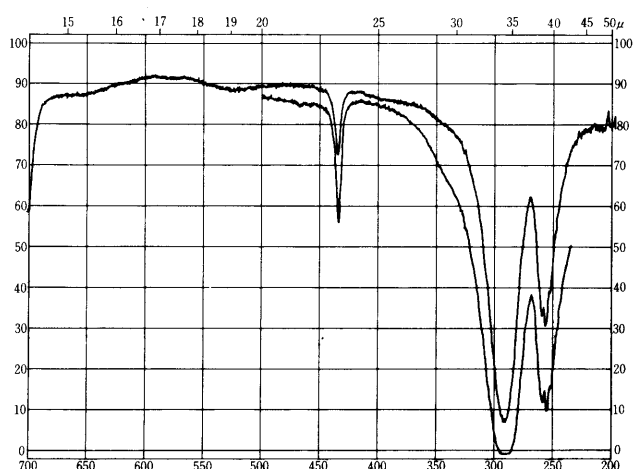


図15

HS-7形の優れた性能と簡易な操作性とは、発売以来好評を博し既に300台以上を納入している。発売当時シングルコンデンサで最高倍率5万倍、分解能15Åであったものが、市場の要望に答えてダブルコンデンサとし、対物レンズにスチグマートを採用してから倍率は8万倍に、分解能も10Åを保証できるようになり、同種機種中では最高性能を誇って来た。このように操作簡便なるにもかかわらず大形顕微鏡なみの性能は多くの愛好者を生んだばかりでなく、更に多くの期待を寄せられ本機の育成に貴重な御意見を賜わっている。今回これらの御意見を取り入れて性能および機能を改善しHS-7D形(第1図)を完成した。以下その要点を述べる。

1. 性能面の改良

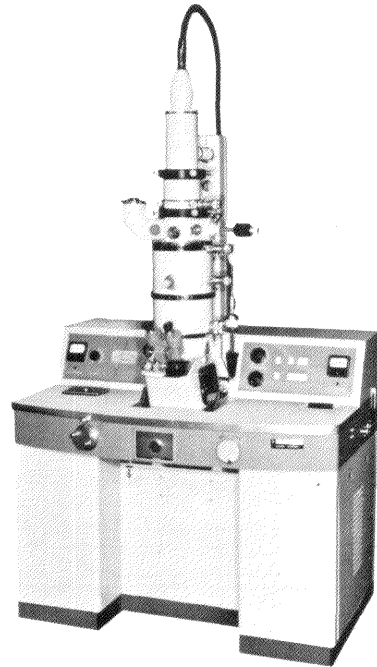
性能面で特に改良された点は高圧発生装置を含めた電源回路全般の安定度向上である。高圧発生装置においては安定化回路中に高圧出力リップル補償回路を採り入れてリップルを含めた出力安定度を $5 \times 10^{-5}/\text{min}$ に入れた。レンズ電流安定回路では高信頼度トランジスタを採用し、基準抵抗の温度特性を向上させて出力電流安定度を $5 \times 10^{-5}/\text{min}$ に改善した。したがって80%を永久磁石で励磁している対物レンズの総合安定度は $1 \times 10^{-5}/\text{min}$ となり、加速電圧の向上と相まって分解能は7Å保証が可能となった。第3図は塩化白金カリ(100)面の撮影例である。

電子銃にも若干の改良を加えてビーム効率を向上させることに成功し、倍率は最高10万倍を保証できるようになった。

2. 操作面の改良

HS-7Sでは対物電流の微調節をバリオームで行ない、これをステップ式に区切って使用していたが、これを固定抵抗分割の完全ステップ式に変更した。この対物電流変換は低倍率では粗く、高倍率では細かく調節できるように分割してある。これは使用者からみると大変便利なもので、低倍率では焦点深度が深いから焦点調節は粗い方がピント合せが容易であり、高倍率では焦点深度が浅くなるので細かい調節が必要となる。しかも、スルーホークスを行なうにはその焦点位置付近での電流変換が等間隔に行なわれなければならない。HS-7Dでは最も粗い電流調節の変化巾を数段階に設定し、倍率を設定すればその倍率に適した変化巾の場所にてのみピントが合うようにしてある。焦点調節はこの粗調節を含めて4段階に調節器を設け、最も微調節の場合の1ステップの焦点変化巾は500Å、低倍率の箇所では1ステップは1,200Åとなる。

暗室操作を常とする電子顕微鏡において、終像観察の難易



第1図

は得られた写真の良否に関係することは勿論、肉体的疲労にも大きく影響する。本機には大きく、明るい蛍光板を採用して視野選択を容易にし、ピント合せ用の双眼ルーペも大形電子顕微鏡用のものを標準装備として採用したので、10万倍に於いても極めて容易に焦点合わせが行なえる。

対物レンズ電流を完全ステップ調節式にしたため、基準抵抗の増設を必要とし、操作盤はやや大きくなった。しかしこれは試料微動ハンドルや各レンズ調節器との間隔に余裕をもたせられる結果となり操作性が向上した。また操作盤の上面も広く大きくなり、露出計や付属装置電源などの設置用補助テーブルとして使用できるようになった。(第2図)

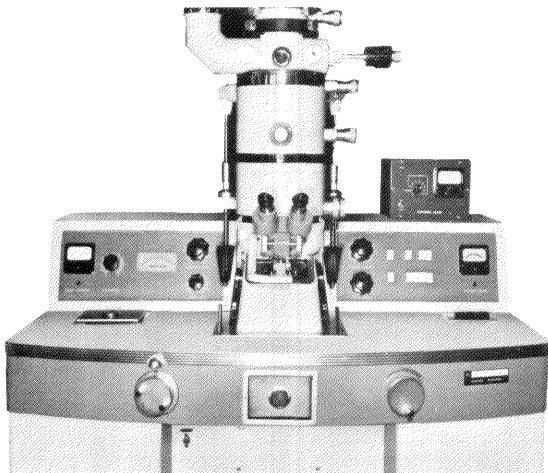
3. HS-7Dの技術的諸元

以上の如き改良を行なった本機の性能その他は下記の如くである。

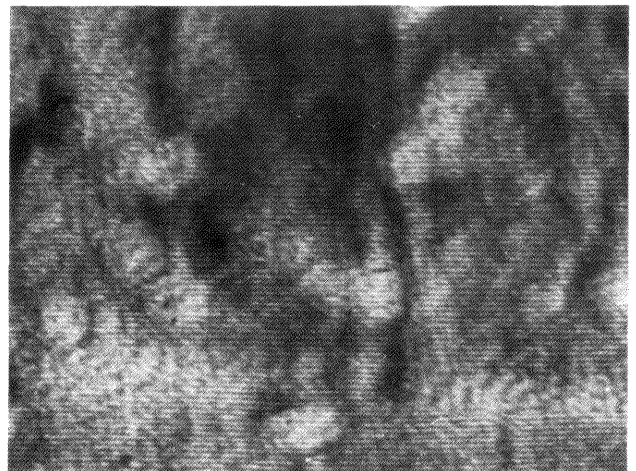
加速電圧	50KV	安定度	$5 \times 10^{-5}/\text{min}$
分解能	7Å	(塩化白金カリの6.9Å格子で証明する。)	
倍率	1000~100,000倍	連続可変	
電子回折分解能指数	制限視野回折	2×10^{-5}	
	高分解能回折	5×10^{-6}	

レンズ電流励磁方式

第1コンデンサ	永久磁石励磁
第2コンデンサ	電磁石励磁 安定度 $1 \times 10^{-4}/\text{min}$
対物レンズ	永久磁石80%、電磁石20%励磁、 安定度 $1 \times 10^{-5}/\text{min}$
中間レンズ	電磁石励磁 安定度 $5 \times 10^{-5}/\text{min}$



第2図



第3図

* 日立製作所 那珂工場 電装部

照射レンズ 永久磁石励磁
 照射系ダブルコンデンサ方式
 スポットサイズ $5\mu\phi$ (試料上)
 照射角 10° ラジアン、 $\pm 2^\circ$ 傾斜可能
 第2コンデンサ絞り $0.5, 0.3, 0.3, 0.15\text{mm}\phi$
 結像系 三段レンズ方式
 試料微動範囲 $2\text{mm}\phi$ ドリフト $0.5\text{\AA}/\text{sec}$ 以下
 対物レンズ焦点距離 3.5mm 、固有非点隔差 0.8μ 以内。
 対物レンズスチグマトル付、 0.05μ 以下に補正可能
 ステップフォーカス方式 (最小 $500\text{\AA}$)
 対物レンズ絞り $70, 50, 30, 20\mu\phi$
 視野制限絞り $500, 250, 150, 50\mu\phi$
 投射レンズ ダブルボールビース、ターレット方式

観察室 3方向観察窓
 カメラ $80\times 120\text{mm}$ フィルム 18枚装填
 $50\times 75\text{mm}$ 36視野撮り
 エアロック方式 予備乾燥器付
 真空排気系
 2.5インチ油拡散ポンプ $120\ell/\text{sec}$. 1台
 3VPC油回転ポンプ $50\ell/\text{min}$ 2台
 フッシュボタンモーター駆動バルブ方式
 高压連動安全装置付ビラニ真空計採用
 消費電力
 入力電圧 $100\text{V}\pm 5\text{V}$ 50または60サイクル
 消費電力 2kW
 冷却水 $2\ell/\text{min}$

■HUS-4形日立真空蒸着装置の特性

電子顕微鏡の試料作製のみならず一般真空実験用にHUS-4形真空蒸着装置を開発した。本機の特長は新設計の排気系を採用し、極めて大きい排気速度をもたせた事とコールドトラップを有効に使用して高真空が容易に得られるようにしたことである。また、補助室を取りつけ、これに試料冷却装置、試料加熱装置を取りつけて -100°C 以下から、 $+700^\circ\text{C}$ 以上までの試料処理を可能にした。真空バルブ操作はできる限り単純化したので誰にでも使いこなすことができる。以下本蒸着装置の諸特性を述べて使用上の参考に供する。

1. 本体の特性

第1図は本装置の外観写真である。①のガラス鐘は内径23cm、高さ23cmである。電極ボールは4本あり、各電極は5対の組合わせで使えるように配線してある。その切換えはパネル正面②のセレクターツマミで行なう。電極への最高電圧は20V、電流は連続3A、5秒以内5Aまで可能である。電流調節はトランスの一次側をスライダックで行なう。(第2図参照)

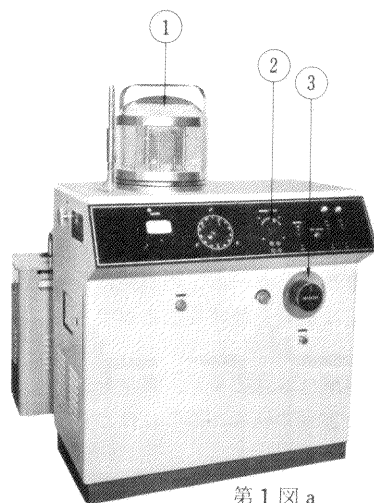
第3図は排気系のバルブを示すものである。①は高真空側のメインバルブ、②はガラス鐘の予備排気と油拡散ポンプの補助排気を切換えるセレクタバルブである。第4図に排気系統図を示す。油拡散ポンプからメインバルブを通してガラス鐘までのパイプは特に太く短くし排気抵抗をできるだけ小さく設計してある。ガラス鐘入口でのコンダクタンスは $100\ell/\text{sec}$ 、油拡散ポンプは $250\ell/\text{sec}$ の排気速度を有するから、蒸着中の放出ガスに対する排気速度としても充分余裕がある。

Fore Pumpとしての油回転ポンプは3VPC、または4VPC日立真空ポンプを使用するように設計してあるが、 $50\ell/\text{min}$ 以上の排気速度のものであればよい。3VPCを使用したときの到達真空度、排気時間を第5図に示す。ガラス鐘内が大気圧である点から出発して60分で $1\times 10^{-5}\text{Torr}$ に達している。第4図に示すようにこの排気系にはコールドトラップも使用可能になっている。本装置には電子顕微鏡のコンタミ防止用トラップをそのままコールドトラップとして利用できる。第5図の—●—は排気途中でトラップに液体チッ素を注入し、トラップの効果を見たもの、—×—はトラップを動作状態におき、ガラス鐘内が大気圧状態から出発した排気時間を見たもので、コールドトラップの効果がよく現われている。

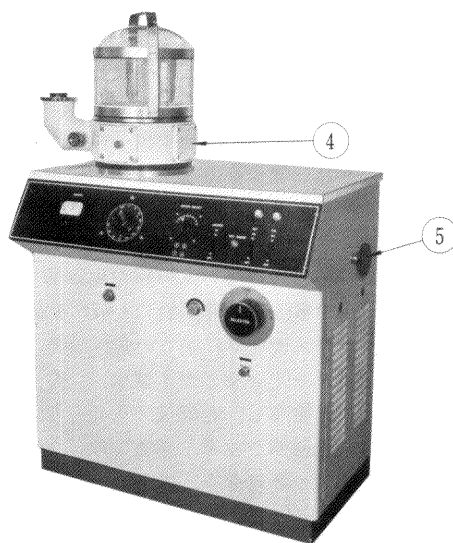
2. 蒸着装置用付属装置の特性

蒸着される試料を色々な状態におくことは物質の性質を究明する上に大いに興味あることで、例えば結晶の形態変化を知るためには加熱装置、冷却装置が必要になる。加熱装置は主として形態変化が室温以上にあるものに使用され、冷却装置は室温以下に変態点を有するもの、あるいは室温では不安定な物質、冷却により結晶化する物質などの試料処理に有用

赤堀 宏* 朝日 昇*



第1図 a



第1図 b



第2図

* 日立製作所 那珂工場 電装部

である。

本装置のためには加熱装置と冷却装置が用意してある。本装置の場合は付属装置用補助室をガラス鐘の下に取りつける。第1図b, および第6図は補助室を取りつけた状態を示すもので冷却用コールドトラップ①が取り付けられている。このコールドトラップは電子顕微鏡用のものがそのまま使用できる。補助室にコールドトラップを使用したときのガラス鐘内の真空度を第7図に示す。トラップ効果は排気系トラップよりも大きい。この冷却トラップは加熱装置と同時取り付けが可能であるから、加熱時の発生ガスを取り除くのに有効である。

第6図の加熱装置②は先端の円形台③が試料台で180度回転できる。温度特性を第8図に示す。この実験ではコントローラ④として電子顕微鏡付属装置用のものを用いたが、直流の必要はないから出力12Vのトランスの1次側をスライダックで調節してもよい。加熱炉は電子顕微鏡用加熱装置の炉を利用しているが、最高電流2A、700℃が限度である。冷却装置はコールドトラップに取りつけられた伝熱板の先端に180度回転できる試料台があり、これを真空外から操作する。この冷却装置の冷却特性を第9図に示す。冷却剤として液体窒素を使用した場合、室温より -100°C 以下に冷却できる。この装置には30Wのヒータが取り付けられているから、ある程度の温度コントロールが可能である。

第10図は蒸発源である。カーボン蒸着用のターミナル①は図の如き板バネ式で、カーボンの先端は同一線上を水平移動するように設計してあるから、カーボンの消耗によって先端がズレることなく、安定に蒸発を続けることができる。

3. 本装置の用途

真空を利用する実験は非常に多く、真空を利用した生産工業も発展の一途をたどっている。ここにはごく手近な利用法を列挙して参考に供する。

1) 電子顕微鏡試料としてのレプリカ膜作製は真空蒸着法が最も正確である。見ようとする表面の凹凸をプラスチックで型取りし、この面にカーボンを真空蒸着する。プラスチックを溶剤で溶解除去すれば凹凸を写しとったカーボンレプリカ膜ができる。

2) シャドウイング法は表面の凹凸や粒子の形などを立体的に見ようとするときに利用する方法で電子顕微鏡写真に立体観とコントラストを与える。蒸着する物質はクロムや金など重金属がよい。

3) 電子顕微鏡試料の補強。薄い支持膜や生物切片にはカーボンを薄く真空蒸着すると電子線照射にも破れず安定である。

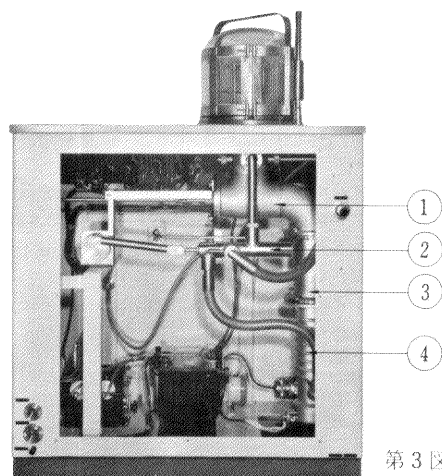
4) 真空メッキ。プラスチックに美しい金メッキ、銀メッキができる。ユリヤ、メラミンなどガス放出の少ないプラスチックにクリアラッカを塗布し、乾燥後アルミニウムを真空蒸着する。この上に黄色透明ラッカを塗布すれば金メッキとなり無色ラッカなら銀メッキになる。ラッカの色でどのような色調にもなる。

5) 光学用フィルタや増透膜も真空蒸着法で作られる。蒸着物質は金属や無機化合物で単層蒸着、多層蒸着で希望のフィルタができる。

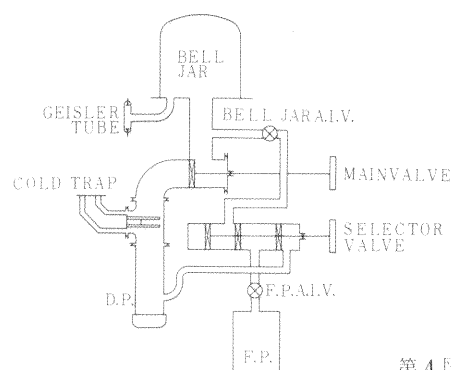
6) 真空溶解、真空精練など金属の純化精練には真空が最適である。特にマグネシウム、カルシウム、チタン、ジルコニウムなどの活性金属には真空精練が効果を発揮する。

7) 金属単結晶膜の作製には岩塩やマイカのへき解面に金属を真空蒸着すると、その結晶面にそって単結晶膜が成長する。これをエピタキシャル結晶と呼び金属の原子的特性を調べるのに役立つ。

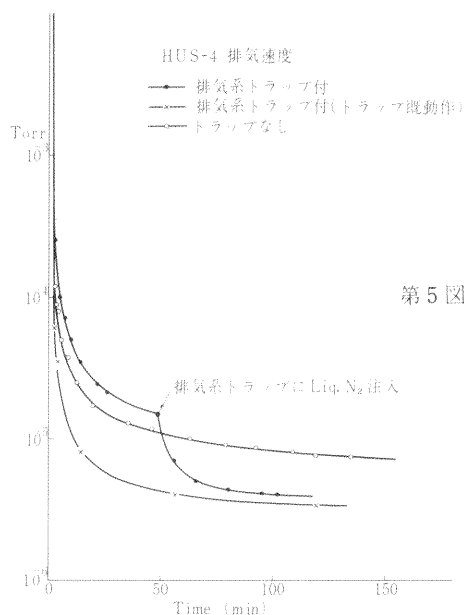
この他生物試料やバクテリアの凍結乾燥など真空を利用した試料処理は数多い。本装置がこれらに少しでも役立てば幸である。



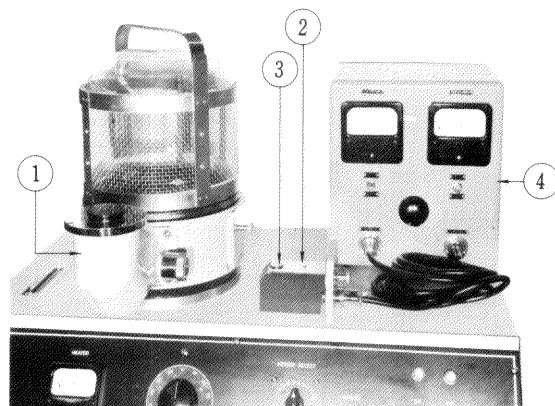
第3図



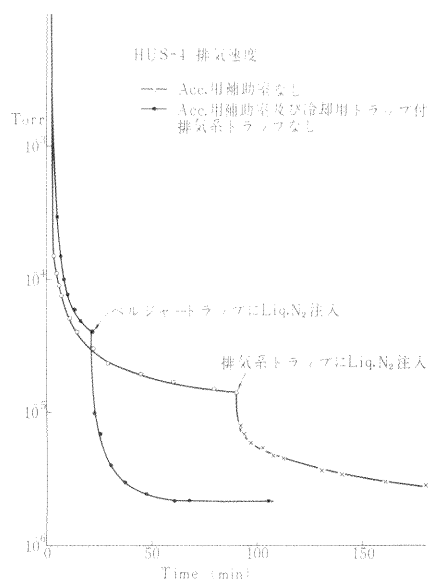
第4図



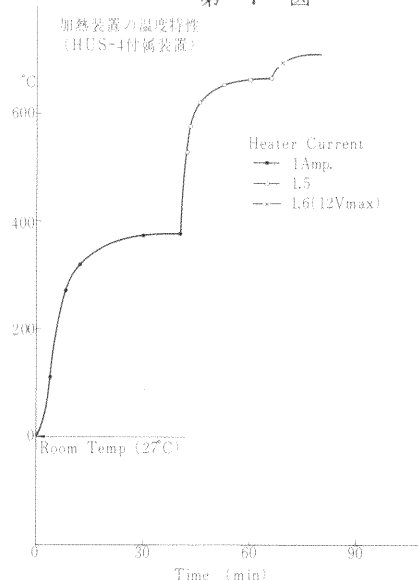
第5図



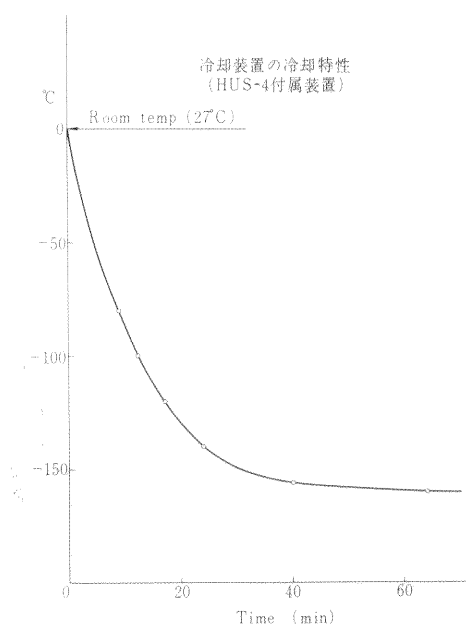
第6図



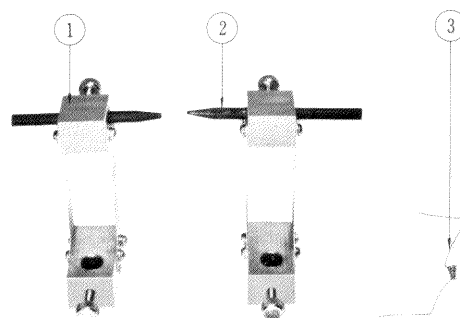
第 7 図



第 8 図



第 9 図



第 10 図

薬学領域における原子吸光分析の応用

佐藤 彰*・高橋正直**

(第1報) 血清中の亜鉛の定量

はじめに

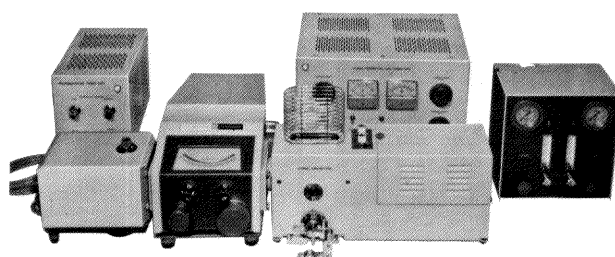
原子吸光分析 (Atomic Absorption Spectrophotometry…以下 A. A. S と略す) は 1955 年 Walsh¹⁾ によって確立され、1958 年ニュージーランドの Allan²⁾ とオーストラリアの Lavid³⁾ らによって開拓された新しい分析法である。わが国においても武内、鈴木氏⁴⁾ らが国産機 (日立 RA-1 形、原子吸光分析装置など) による分析体系をまとめてから次第に農業化学、工業化学を始めとし、医学薬学面にも応用されつつある。A. A. S の原理は試料溶液を霧状とし、炎光部 (Burner) に導くと、試料中の元素は熱解離により原子状となり、このフレーム中を各元素特有の共鳴線と同じ波長 (Zn ならば 213.9m μ) をもった光を通すと、試料中の濃度に応じた光が吸収され、この吸光度を測定して定量分析を行うものである。次にこの分析法の利点であるが、先ず第 1 に検体処理の簡易化という点より言えば正に革期的なもので液状であれば直ちに Burner より導入出来、化学分析



佐藤 彰



高橋 正直



* 岩手県衛生研究所 化学試験部長

** 岩手県衛生研究所 化学試験部

で最も注意を必要とする他の共存物質の干渉は殆んど無視してよい。次に感度、分析所要時間の点であるが、従来の蛍光分析で分析不可能な物質を容易に測定出来、殊にZnは0.05 ppm, Mgに至って0.025ppmという驚ろくべき感度を持つ新しい機器が出現、一検体の定量に要する時間は僅か4~5秒という数値で、自記記録の装置もAttachし得るという。次に本器の欠点というべきものは共鳴線を放射する中空放電管(Hollow Cathod Lamp) が各元素毎に備えて、実験目的元素に従い交換しなければならないことで、しかも相当高値であるという点であろう、併し、これも検体をまとめて測定すれば相当経済的に有利となる筈である。当所においては日常衛生化学の領域における試験、研究を行っているが、飲料水、温泉、空気、食品、医薬品などの中に含有される有害性金属類を分析す機会が極めて多くA. A. Sはその点より言って極めて利用度の高い分析機器である。昨年末幸いにも全国衛研に先がけてこの機器が設置されたのを機に今後の能率的で正確なデータが提供されるものと期待される。今回は先づ血清中の亜鉛量の検討を行い2.3の知見を得たので第1報として報告する次第である。

1. 実験方法ならびに結果

1-1 実験期間：昭和40和1月10日より1月20日に至る期間。

1-2 実験対象：当所に開業医又は病院より依頼される患者血清20例と研究用豚血清及び馬血清をそれぞれ5例づつ合計30例について実験に供した。

1-3 実験方法

1-3-1：機器日立製139形分光光度計付属0420原子吸光付属装置

1-3-2：検体の前処理

各血清0.2mlをあらかじめ水1.80mlを秤取したA. A. S用セル中にOswald型Pipetteを用いて採取したのちよく混和し直ちにSprayする。

1-3-3：検量線の作製

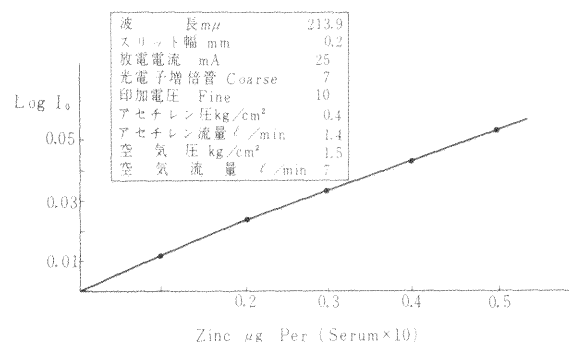
人血清の亜鉛定量の際にPeter Bent BrghamHospital (Boston) のRodert Mc hay and Bert L Valler氏ら5) は牛のすい臓より得られた酵素Carboxyl Peptidase Aを用いてZnのStandardとしているが、入手困難なので私達はTab1に示すとき血清模擬溶液⁶⁾を調整した次に血清10倍希釈で分析を行ったのでTab1の母液5mlを50mlのメスフラスコにとり、0.8g/dlゼラチン液9mlを加え、0.2g/dlコレステリン、アルコール溶液2mlを添加よく混和し、純水を画線まで追加して混和後これをBlank用とした。

次に標準亜鉛溶液(純度99.99%)の金属亜鉛0.500gを少量のHClに溶かした標準原液(1ml=1.0mgZn)を用いて0.01mg/ml希釈液を調製したのち、Tab2の如き標準溶液を用いて検量線(Fig2)を作成した。

Tab.1. 模 疑 血 清 処 方		
化学物質名	濃 度	所要ml数
Nacl	1 M	17.0
Kcl	"	0.5
Cacl ₂	01 M	2.5
Mgcl ₂	"	0.8
(NH ₄) ₂ HPO ₄	"	1.5
尿 素	3.	1.0
グルコース	8 %	10.0
純水を加えて100mlとする。		

Tab2 標 準 液 処 方

使用液	セルNo.	1	1	2	3	4	5
Zn標準液0.01mg/ml		0.50ml	1.00	1.50	2.00	2.50	0.00
ブランク用母型		49.50	49.00	48.50	48.00	47.50	50.00
r/ml Zn 標準液		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.00
Log I ₀	値	0.011	0.023	0.033	0.043	0.055	0.000



1-3-4：血清中亜鉛の定量値

検量線作成諸条件を同一にして各試料について分析を行い定量値を得た。その結果をTab3に示す。

Tab3 原子吸光法による血清中のZn定量値

(人血清)

氏名	Zn $\mu\text{g}/\text{ml}$	氏名	Zn $\mu\text{g}/\text{ml}$
A	0.80	K	1.65
B	1.65	L	1.75
C	0.80	M	1.75
D	2.00	N	1.20
E	0.80	O	1.20
F	1.95	P	1.20
G	2.20	Q	1.65
H	0.95	R	0.51
I	1.10	S	1.65
J	1.15	T	0.51
最大値 2.20		最小値 0.51	
平均値 1.32			

(豚血清)

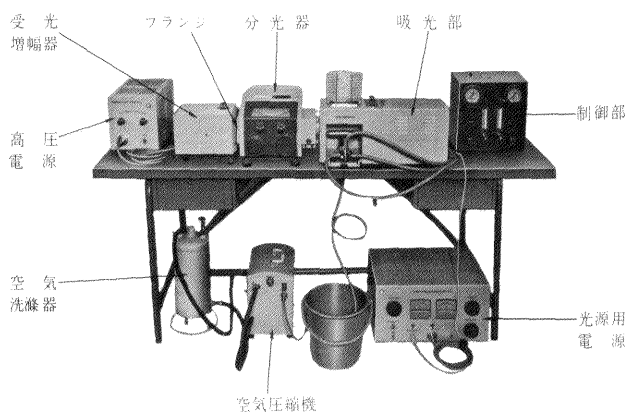
(馬血清)

種 類	Zn $\mu\text{g}/\text{ml}$	種 類	Zn $\mu\text{g}/\text{ml}$
A	1.20	A	0.51
B	1.10	B	0.51
C	1.40	C	1.10
D	1.20	D	1.65
E	1.55	E	1.95
最大値	1.40	最大値	1.95
最小値	1.10	最小値	0.51
平均値	1.29	平均値	1.14

2. 考 察

2-1 分析法の吟味

A. A. Sによる生物学的物質中のZn定量法は、生物学的物質中のZnの定量のために開発されたといってもよく、前処理として灰化したり、沈殿を作ったりする分解を必要としない。従来のこれらの定量法はチチゾーン塩として、生物学的物質中のZnの微量化学的定量法は一般に抽出処理が行われて来た。即ち灰化後有機溶媒で洗滌し、或いはトリクロール酸を用いて沈殿をつくり、たん白や防害物質を除去する操作があった。これらは正確であるが一般的に非常に時間と熟練



者による分析技術を必要とした。併しA. A. Sを用いる定義は2つある。一つは迅速性、一つは精確度である。迅速性は予備操作、器械の調整、検量線の作成に30分程必要とするが、あとの検体中の亜鉛の定性定量は数秒で行なわれるという点、一つは精確度1 ml中0.1~0.3のZnが干渉物質の存在下で99%以上の精度をもって定量されるということである。又前処理は且に純水によって血清を5~10倍に希釈するのみで何等灰化或いは試薬による汚染、或いは取扱の際に生ずる損失の危険は全くさけられる点にある。このような点からA. A. Sを用いて生物学的物質(血清、尿 etc)中Zn定量は正に革命期の出発である。と前述のBoston Peter Bent Brigham HospitalのPhalo. Pulido氏らは論述している。それで私達は新しいA. A. S法と従来のヂチゾン法(灰化、除たん白法)とポーラロ法の分析上の比較を今までの文献上、経験上より割出してみた。それがTab4に示すとおりである。次にA. A. Sの得られたデータを100とした場合の既述の分析結果の比較をTab5に示した。これよりみてもA. A. Sは検体採取量、所要時間、再現性などよりみて革命的な分析法であることがわかった。

Tab4 血清中亜鉛分析法

No. 分析法	採取量ml	所要時間				再現性	個人差
		前処理	試薬調製	操作	合計		
1 光電比色法	2	14	4	3	21	不良	大
2 ポーラログラフ法	2	1.4	0.2	1	15.2	良	小
3 原子吸光法	0.2	0.2	0.5	0.1	0.8	最良	無

1. 診察Vol16, No.5 血中微量金属検査法, 中尾氏ら
2. "
3. Anal. chem. Vol136. No.13 Determination of Zinc in Biological Materials by Atomic Absorption Spectrophotometry Fuwa. Pablo Pulido氏ら

Tab5 血清亜鉛定量値

試料名	原子吸光	ポーラロ	比色(ヂチゾン試液)	
			灰化法	除たん白法
人血清 I	1.10	1.10	1.00	0.90
" O	1.20	1.30	1.20	1.00
" Q	1.65	1.50	1.45	1.00
豚血清 C	1.40	1.60	1.20	1.20
馬血清 C	1.10	1.10	0.90	1.00
平均値	1.29	1.32	1.15	1.09
百分率	100	102	89	85

2-2 分析結果の吟味

前述のPablo Pulido氏らの報文Determination of Zinc Biological Materials by Atomic Absorption Spectrophotometry 7) で人血清、人尿のZn定量値が紹介されているのでTab 6に示す。

Tab6

NO of analysis	μg of Zn/ml of urine	μg of Zn/ml of serum
1	0.78	1.27
2	0.76	1.26
3	0.78	1.25
4	0.78	1.25
5	0.76	1.22
6	0.78	1.22
8	0.75	1.18
7	0.75	1.22
9	0.80	1.18
Average	0.774	1.227

この表よりみると血清は尿の約2倍で血清は割合平均した値が得られている。これを前述のTab3と比較すると人血清はAverage 1.32なのでPablo Pulido 氏らの報告より少し多い値が得られた。これらを標準値として考えると欧米人と日本人の食生活環境の差も考慮する必要があるであろう勿論血球中の亜鉛量は血清より5倍以上も多く存在するので、血液としてはZn量は6~7 / mlと報告⁸⁾ されている。又J. W. Monier Williams⁹⁾もma-mma-lianのBloodの中のZn量を6to7p.p.mと記述しているが血清中のZn量はあまり報告されていない。

中尾喜久氏の発表によれば¹⁰⁾血清、赤血球亜鉛をPolarographyにより測定したところ急性肝炎、肝硬度などの症状の場合Zn量の変動がみられ、臨床的にも血清Znの定量が重視されるといっている。参考までに同氏の測定値をTab7に示す。

Tab7 疾患と血液中の亜鉛

姓名	Age	Sex	血清Zn	赤血球Zn	疾患名
A I	20	♂	0.74	16.40	急性肝炎
H M	40	♂	0.70	9.12	"
M N	46	♀	0.58	18.46	"
Y O	36	♀	0.94	13.32	"
N T	18	♂	1.90	6.30	再生不良性貧血
I N	41	♂	0.58	12.60	肝硬変
T V	60	♀	0.35	15.00	胆石症
I Y	64	♂	0.68	16.25	両性貧血
Average			0.80	13.43	

群馬大・医・中尾・堀内・奈良：診察Vol. 16. No.5 Polarograph法

2-3 Znの生化学的意義

九大温研の八田秋氏¹¹⁾ はZnの生化学的意義を次のように論じている。Znの成人全身長は2~4g, 1日の所要量は12~25mg, こう丸、卵巣、前立腺、すい臓、脳下垂体、骨、毛髪、爪、胃の粘膜、各種酵素、Carboanhydrase, Phosphatase, uricaso)などに多く含まれており、従ってこれらの臓器の機能と密接に関連している。それらを要約すると、

- ①成長の促進(骨格、爪、毛髪)
- ②代謝の調節(N-同化とC O₂交換を促す)
- ③抗糖尿病作用(adrenaline性glycogen分解の抑制(Inshurin増産)
- ④強精(男女性Hormon増産)
- ⑤無酸症の是正(Hystamin性塩酸分泌の強化)
- ⑥酸、塩基平衡の調節(腎酵素を促進)
- ⑦副腎皮質Hormon増産などがあげられる。

そこで各種物質の微量成分の分析には是非無機性VitaminといわれるCu, Zn, Mn, Co, などの定量研究が望ましいものと結んでいる。又中央温研の服部安蔵氏¹²⁾ は人間の亜鉛1日の必要量は特に高く、人肝中にはCu 5mg, Mn2 mgを含むに對し、Znは実に39mgの大量を含む、このものは例えば、巢卵障害に対する作用の如き生殖器機能に対する関係がよく知られている。また脂肪過多症に対する作用では脳下垂体と同じ作用があり、またアドレナリンを抑制するインシュリン類似の機能を持つ、特に他の微量成分と異なることは糖尿病に對して著効を有することである。血液中の血清Znとエレクトロシチンとが相抗関係にあることは重視されている(H, Wolffの説)、著量の亜鉛は、多くの水または海産動物の体内に含まれている……と論述している。いづれにしても人体における神秘的な化学反応の調節が血清Zn量より調察し得るとすれば、今後の公衆衛生の向上に寄與し得るものと考えられる。

3. おわりに

今回血清中のZnの定量に関し新しい分析法である原子吸光分析器を用いてみたが、従来の分析法にはみられない迅速光、正確性が立証された。血清Znの定量目的は各種疾病の臨

床診断の補助になるばかりでなく、常に生体の神秘的なHormon酵素などの調節状況を把あくすると共に、最近問題にされつつあるZnの発癌性物質¹³⁾ ¹⁴⁾ ¹⁵⁾ という点より言っても、人体臓器、排せつ物、水、食品などに含有されるZnを迅速、精確に定量を行なわねばならない。今後さらに生化学的にも薬学的各種試料について分析を試み逐次報告する予定である。最後に原子吸光分析装置につき種々御指導いただいた日立製作所精機部各位に感謝します。

なお本研究会は岩手医学会1月例会(S. 40. 1. 30)に発表した。

4. 参考文献

1) A. Waesh. Spectrochim. Acta 7, 108(1955)

- 2) J. EAllam. Analyst 83, 466(1958)
- 3) D. Jlavid, Analyst 83, 655(1958)
- 4) 武内, 鈴木: 原子吸光分析法(南江堂), (1964, 2, 1)
- 5) Bertl, Vallee, Anal. chem, Vol 36, No. 33407~11(19684)
- 6) 村松義, 臨床化学分析法(分析科学講座7-D) 共立出版45~49(1957)
- 7) Pahlpoluido. Anal. Chem, Vol 36No. 13, 2407~11(1964)
- 8) 山田幸孝: 食品中の微量元素, 日本食品衛生協会, 36~37(1962)
- 9) G. W. Monier-William, Trace Element in Food
- 10) 中尾喜久: 診療Vol 16, No. 5 90~92(1963)
- 11) 八田秋: 温泉科学Vol 15, No. 2 98~99(1964)
- 12) 服部安蔵: 温泉の指針, 広川書店309(1959)
- 13) 佐藤彰: 日本公衆衛生学雑誌Vol 18. No. 5 487~502(1961)
- 14) " : ケミカルタイムス No. 4 14~16(1968)
- 15) " : 岩手県衛生研究所年報第6号 39~44 (1963)

■日立オートサンプルチェンジャ

はじめに

最近分析技術方面における自動化は、エレクトロニクスの発展と相まって長足の進歩をとげている。たとえばアミノ酸分析装置などは、いわゆる分析技術のオートメーション化を具体化したものであり、一般の吸光測定も自動化が促進されつつある。自動化にともなう問題の一つは当然のことながら装置が高価となり一般的でなくなることである。このほど研究室等にある基礎的な機器を関連運動させることにより吸光測定を自動化する装置を開発した。

機構

第1図にこの装置の概略を示す。この装置は①あらかじめ配置された試料を移動させる試験管移動台(フラクションコレクター)、②139形分光光度計または101形分光光度計、③ポンプ、ピペット等を動作させる制御部、④記録計の四つの部分からなっている。試料吸い上げポンプはシリンダー型ポンプでカムにより往復運動させている。測定用セルは石英製の10mmのフローセルを使用しそのセルの下部はテフロンチューブで連結されており、その先端はピペット状で試験管内に下降(上昇)するようになっている。またセル上部はテフロンチューブによりポンプに接続してありその中間にポンプ内に直接試料が入らないように空気溜がある。これらの一連の装置の動きは第2図(a)に示すように全てマイクロスイッチ等により関連運動しているわけであるが一測定30秒で終り、同じ運動をくり返して次の試料の測定を行う。動作は先ず排出用の余剰空気をポンプで吸入し次に試験管内の試料液中にチューブ先端ピペットが下降しポンプで試料を一定量(2.5 ml)吸入し試料をセル内に導入する。試料がセル内に導入されると同時に分光光度計に取付けてある自

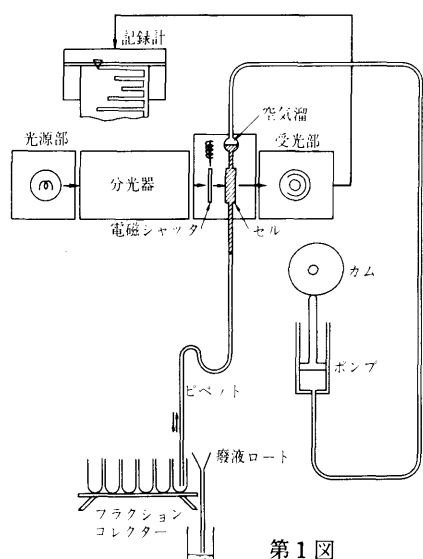
橋本 汎*・森谷 一夫*・長藤 昭正*

動シャッターが開かれ測定値が記録計に記録される。一方測定中にピペットは上昇して試験管外に出ている。測定が終るとシャッターは閉ざされポンプの排出運動が始まる。排出運動は先ず試料が排出され次に始めに吸入しておいた余剰空気によって測定セルおよびチューブ内の洗浄を行うようになっている。排出が終ると直ちに試験管移動台(フラクションコレクター)の駆動が始まり次の試料に移る。こうして再び余剰空気の吸入、ピペットの下降とくり返される。またこの装置は試料溶液を吸入してからさらに空気を吸入してピペットとセル間の余分な試料を無くして試料量を最小限にしている。さらに試料の排出の際には元の試験管にもどすことも排液として廃棄することもできるようになっている。さらに正確な測定を要する場合は第2図(B)に示すように同じ試料に対して第2図(A)の行程を2度行い1度目はシャッターを開かず2度目にシャッターを開いて測定する。すなわち1回目は試料にて測定セル内およびチューブ内を洗浄することになるので2度目に測定する値は真の値になるのである。以上のような操作をまとめると測定対象によりつぎのように操作順を変えることができる。

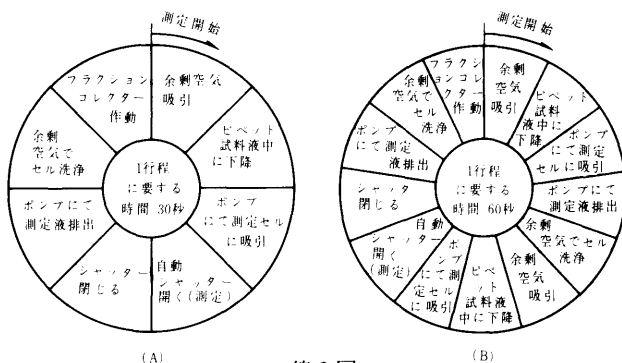
1. 試料吸入——測定——廃棄——次の試料を吸入
2. 試料吸入——廃棄——吸入——測定——廃棄——次の試料吸入
3. 試料吸入——測定——試験管にもどす——次の試料吸入
4. 試料吸入——試験管にもどす——吸入——測定——試験管にもどす——次の試料吸入

実験とその結果

第3図に水および濃度の異った5種類のKMnO₄水溶液の試料を作り同濃度のものをフラクションコレクターに4本ずつ配置して測定した結果を示す。これによると濃度の異ったものに移る場合約1%Tの前試料の影響がでていたことがわかった。同濃度のものの2回目、3回目、4回目の測定は前試料の影響がほとんど認められなかった。前試料の影響は各データからまとめてみると下記の様な結果となった。



第1図



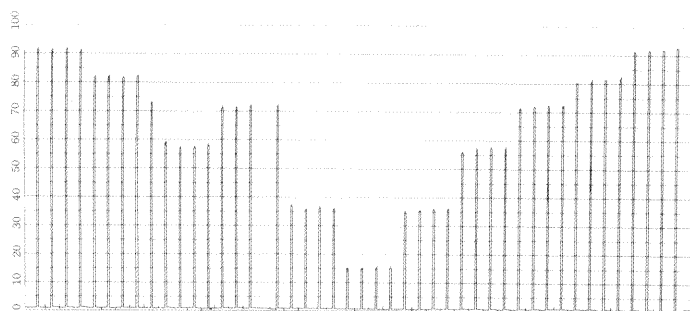
(A)

第2図

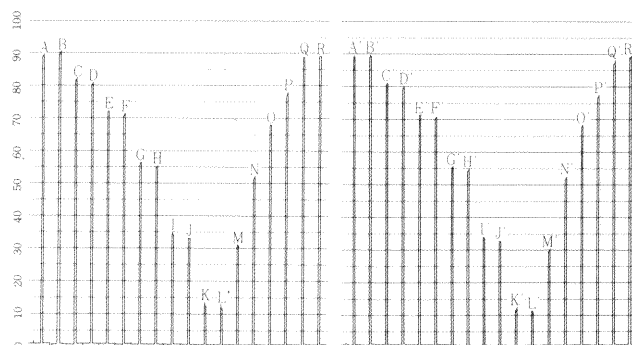
(B)

1. 測定法を(1)の方法で行った場合の前試料の影響
透過率97%(吸光度0.013)→透過率25%(吸光度0.602)の
場合は透過率で3%の誤差であった。
透過率25%(吸光度0.602)→透過率97%(吸光度0.013)の
場合は透過率で10%の誤差であった。
2. 測定法を(2)の方法で行った場合の前試料の影響
透過率97%(吸光度0.013)→透過率25%(吸光度0.602)の
場合は透過率で0.3%の誤差であった。
透過率25%(吸光度0.602)→透過率97%(吸光度0.013)の
場合は透過率で0.7%の誤差であった。

また第4図は透過率89%~11%の間の18種の濃度の異った
KMnO₄水溶液の試料を2回測定してその再現性をみたもので
ある。このデーターからみると誤差は0.5% T以下であった。
139形(101形)分光光度計自体のドリフトは実験の結果普通の
実験にはほとんどさしつかえないが長時間の運転をする場合



第3図

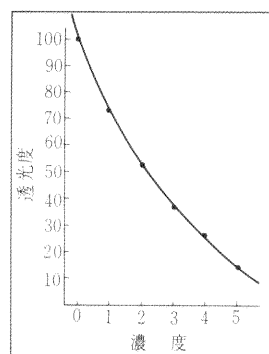


第4図

は多少誤差としてあらわれるのでチェックを要する場合があ
ると考えられる。このため、シャッタを閉じてO点をチェッ
クする必要がある。また100点チェックについては測定始め
と終りに基準試料を測定すればよいと考えられる。しかしな
がら、粘性の高い試料、高濃度の試料が不規則に混じって来
るような場合には、誤差が大きくなるので使用には充分注意
する必要がある。フラクションコレクターに試料、蒸留水
と交互におくのも一法と考えられる。

データー処理について

データー理についてはその各試料の濃度を読みとる場合、
記録紙には Transmittance が記録されるため濃度にするに
は換算しなければならないが、第5図に示すようにあらかじめ
測定前に測定しようとする試料の濃度内で既知濃度のもの
を5種類ほど作り記録紙に書かせてそのデーターから透明板に
濃度と Transmittance とのグラフを第5図のように作っ
ておくとその透明板を記録紙に重ねるだけで読みとることがで



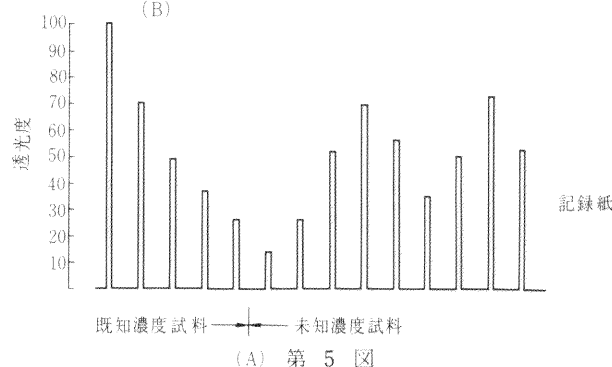
透明板

できるので簡単に濃度
を知ることができデー
タ処理に非常に便利で
ある。

おわりに

検量線

この装置完成に当っ
て、大阪大学医学部大
学院中央研究室、奥村、
黒田両先生の御協力に
対して、深く感謝致し
ます。



既知濃度試料 ———— 未知濃度試料

(A) 第5図

■115形日立分子量測定装置の分子量依存性について

小森律夫*・山田英雄*

1 緒言

115形日立分子量測定装置は、オリゴマー領域の分子量
測定を蒸気圧差方式により行うものである。従来の諸方式に
比較して、

- 1) 精度の向上
- 2) 測定技術の不用
- 3) 少量の試料
- 4) 短時間測定

5) 物質の分解、溶解の不足、膜の破損の恐れがない
等の利点があり、在来装置の欠点の除去に成功した。有機化
成化学、薬学等の分野で応用が期待される。

2. 分子量依存性 (検量線)

未知物質の分子量を求めるためには、既に分子量が明ら
かな標準物質で、定数を定める必要がある。この定数は、溶媒
により異なる。即ち Clausius-Clopeynon の式から結論的
に、1)式が得られる。

$$\frac{W_2}{M_2} = \frac{W_1}{M_1} \cdot \frac{L_e}{R \cdot T^2} \cdot \Delta T \dots \dots \dots (1)$$

W₂ : 溶液中の溶質の重量
M₂ : 溶質の分子量
W₁ : 溶液中の溶媒の重量
M₁ : 溶媒の分子量



L_e : 溶媒の潜熱
R : 気体定数
T : 溶媒蒸気の温度

1) 式を整理して、
$$M_2 = \frac{W_2}{\frac{W_1}{k \cdot \Delta T}} = \frac{W_2}{C_m} \dots\dots\dots (2)$$

2) 式が得られる。C_mは、検量線から得られたモル濃度である。この場合、基本的には分子量によって、この（溶媒＋装置）の定数が一定でなくてはならない。若し分子量により定数が変化する場合、更正曲線を必要とし、極めて面倒になる。よく使用されている代表的な溶媒について、既知物質でチェックした結果を第1表（ベンゼン溶媒）及び第2表（クロロホルム、水、メチルエチルケトン溶媒）に示した。分子量による依存性はなく一定であり、既知物質1ヶで検量線を作成して測定が可能であることが明らかである。第1図に検

第1表 分子量と定数との関係(ベンゼン溶媒)

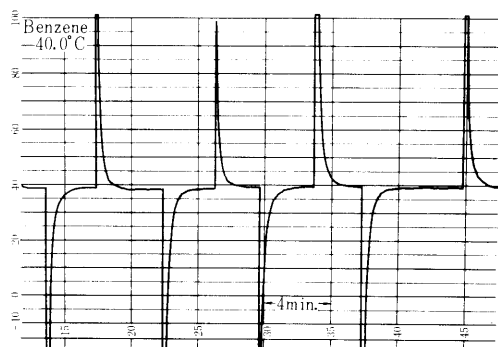
標準物質	化学式	分子量	ΔR/C*	K**	実測分子量
ナフタレン		128.16	141.3	1.81×10 ⁴	127.0
α-ナフトール		144.16	123.8	1.785	145.0
デフェニルアミン		169.22	106.8	1.807	168.1
ビレ ン		200.2	88.9	1.78	201.9
ベ ン ジ ル		210.22	85.4	1.795	210.22
トリフェニール		230.18	78.2	1.80	229.5
トリフェニールホスフェート	(C ₆ H ₅ O) ₃ P=O	326.28	54.07	1.76	332.0
コレステロール		386.67	46.7	1.805	384.1
トリステアリン	C ₅₇ H ₁₁₀ O ₆	891.46	20.15	1.796	890.7

- 註) 1. * ΔRは、測定ダイヤルの読み、Cは、溶質の重量(g)/溶媒の重量 kg
 2. ** Kは真分子量× $\frac{\Delta R}{C}$
 3. 実測分子量は、ベンジルのKを基準として計算した。
 4. 恒温槽温度 40℃

第3表 各溶媒における検出感度及び回復時間

溶 媒	恒温槽温度	検出感度	回復時間	溶 媒	恒温槽温度	検出感度	回復時間
ベ ン ゼ ン	40℃	180	約1.5分	M I B K	55	55	2.5
クロロホルム	25	460	2	ヒ リ ジ ン	55	85	6
エチレンクロライド	25	250	3	ト ル エ ン	55	95	4
メチレンクロライド	25	380	3	D M F	70	65	8
四 塩 化 炭 素	40	340	0.5	水	40	31	2
シクロヘキサン	40	160	1.5	テトラヒドロフラン	30	290	8
エタノール	40	70	6	m-クレゾール	60	10	15
メタノール	40	60	6	n-ヘフタン	30	215	2
メチルエチルケトン	40	190	8				
O-キシレン	40	55	10				
ジオキサン	35	135	10				
アセトン	30	150	3				
酢酸エチル	30	190	5				
N-N-ジメチルアセトアミド	55	21	20				

註 1) 検出感度は、10⁻²mol/kg当りのΔRダイヤルの読みで表した。
 (抵抗値換算ではΔR1目当り0.2Ω)



第2図 ベンゼン溶媒のベースライン

第2表 分子量と定数との関係

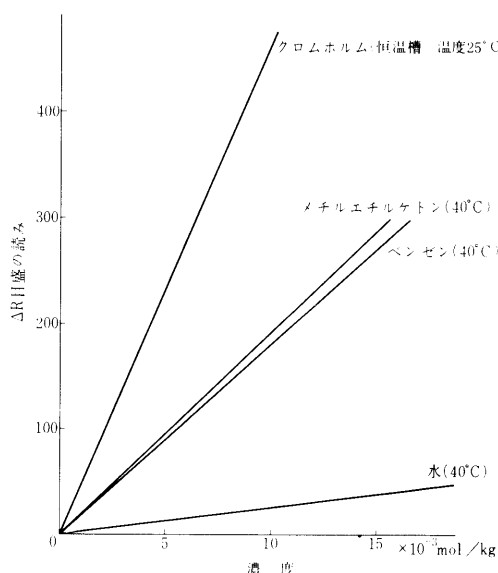
溶 媒	標準物質	分子量	ΔR/C	K	実測分子量
(恒温槽温度 25℃)	クロロホルム	128.16	356.9	4.77×10 ⁴	130.0
	α-ナフトール	144.16	324.4	4.67	143.5
	ビ レ ン	200.2	229.7	4.60	202.0
	ベ ン ジ ル	210.22	220.7	4.64	210.22
	トリフェニール	230.18	203.2	4.68	228.3
	コレステロール	386.67	121.6	4.696	381.5
水 (40℃)	トリステアリン	891.46	51.9	4.627	894.0
	尿 素	60.06	39.3	2.36×10 ³	660.08
	ア ラ ニ ン	89.10	26.6	2.36	888.7
	グリセリン	92.1	25.2	2.32	93.5
	ラフィノール	594.52	3.8	2.366	593.1
メチルエチルケトン (40℃)	ブドウ糖	180.16	13.4	2.36	180.3
	α-ナフトール	144.16	135.2	1.95×10 ⁴	142.0
	ベ ン ジ ル	210.22	91.3	1.92	210.22
	トリステアリン	891.46	21.8	1.943	882.0

量線(ΔR-C_m曲線)を示した

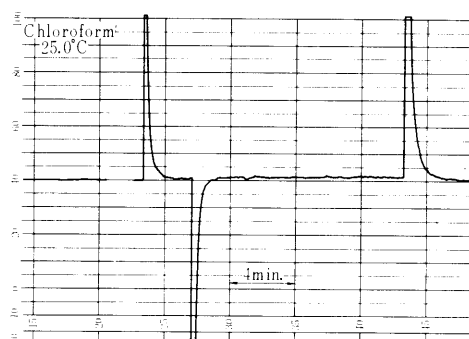
2. 溶媒

本器は原理的に、物質を溶液化する必要がある、このため多くの溶媒が使用可能であることが、必須条件である。第3表に、現在まで開発した溶媒を示した。溶媒は市販特級試薬を用いた。現在まで特に精製の必要は認められない。検出感度は、溶媒によって個有のものであり、蒸発の潜熱及び外圧等に関係するものと思われる。又回復時間を同表に併記した。なお代表的な溶媒のベースラインの安定性を第2～5図に示した。

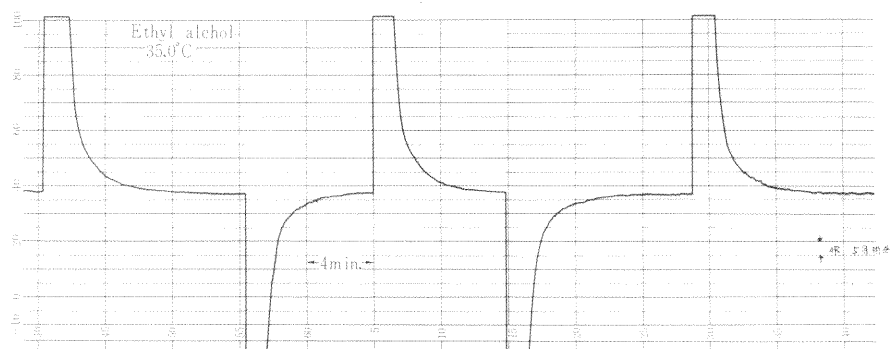
参考文献 オリゴマーの分子量測定(早大理工研報告1963)
 篠原 土田 川田



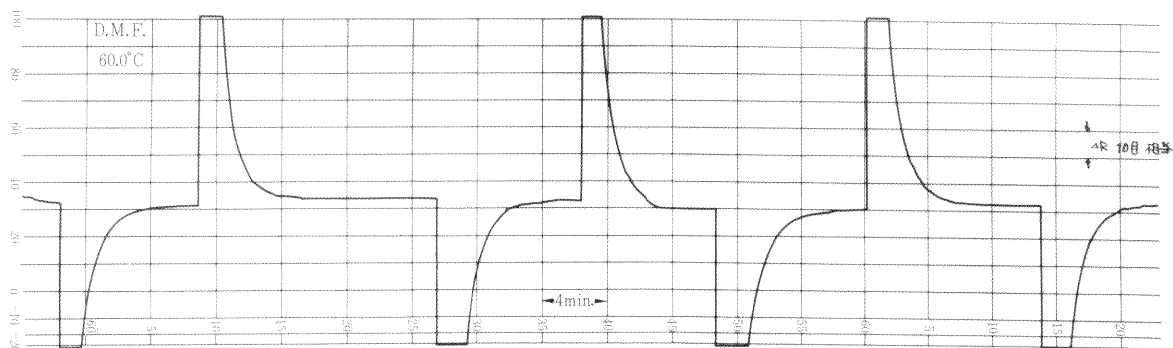
第1図 各溶媒の検量線



第3図 クロロホルム溶媒のベースライン



第4図 エチル・アルコール溶媒のベースライン



第5図ジ・メチルホルムアミド溶媒のベースライン

■PSA-2形 日立光走査迅速粒度分布測定装置による測定法と微粒子の測定例

藤原 喜延*

〔1〕 概 要

粉体を原材料或いは製品として扱っている、いわゆる粉体工業は非常に多くある。それらの工業界では古くから粉体の粒度や粉度分布が品質や特性に影響していることは知られていたが、今迄適当な測定器がなかったこともあいまって、粉体に関する研究は少なく、そのため他の工業界に比べ発展が遅れているきらいがあった。しかし近年急に粉体の粒度や粒度分布が重要視されるようになってきた。それに従って測定器もいろいろと考案され市販されだしてくるようになってきた。ところが実際の工業界において粉碎、混合、分級或いは輸送などの効率とか効果を調べようとするところの粉体の粒度は約数10ミクロン以下の微粉体を扱っているものが多いが、そのようなところでは粉体の粒子が沈降してくるまでまって測定する方法では非常な長時間と手間を要するために使用されず、そのため何らかの方法で間接的に求める方法が普及し始めてきた。その一つに光を使用して行う光透過法がある。今回日立において開発した光走査方式による粒度分布測定装置は今迄特に難点とされていた精度、再現性、測定時間などの問題を全面的に解決したもので、ほかにも数多くの特長を有している。本報では測定の方法と微粒子での応用測定例について示す。

〔2〕 測 定 法

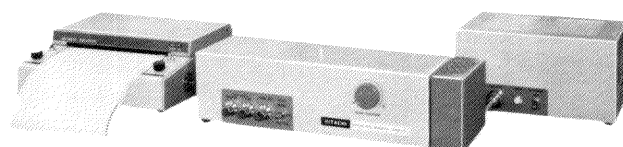
①分散媒の選定

選定に際して考慮せねばならぬ点を挙げれば次のようになる。

- (I) 粉体が分散媒によって凝集を起こしはしないか。
- (II) 粉体が分散媒で溶解されはしないか。
- (III) 粉体粒子が分散媒によって膨潤を起こしはしないか。
- (IV) 粉体が分散媒と化学反応を起こしはしないか。
- (V) 粉体粒子が適当な速度で沈降してくれるような粘度や密度の分散媒であるか。
- (VI) 測定上測定者などに危険がありはしないか。

分散媒として一般に用いられるのは水であるが本装置のように使用量のごく少ないものでは比較的価格の高い液体でも使用できるし、測定もきわめて短時間で終るのでかなり蒸発速度の速い有機溶媒でも使用することができる。この場合分散媒の安定度はわずかの他物質の存在によって著しく変化することがあるのでできるだけ純度の高いものを使うことが肝要である。参考のために表1に各種粉体に対する分散媒と分散剤を示す。

②分散剤の添加量と選定



試料によっては分散媒によく分散しなかったり、液中で凝集してしまったりしてどうしてもうまく測定できない場合がある。これは粉体粒子表面と分散媒との相互作用による現象でこの力を中和し単粒子に分散させる作用をするのが分散剤である。よく使用されるものとして無機関係ではヘキサメタリン酸ソーダとかピロリン酸ソーダなど、有機関係では中性洗剤などがある。また最近分散剤の一種として多くの界面活性剤が市販されているが、これらは分子内に親水性原子団と親油性原子団をもっているので、例えば親油性の粒子表面では親油基を粒子側に親水基を外側に向けて吸着し粒子全体として親水性にする効果がある。従って疎水性の粉体でもよい分散状態を得ることができる。しかしながらその添加量が過剰になると二重に吸着し逆に凝集してしまう現象などがあるのでその添加量については十分検討する必要があると同時に前述のことを考慮して分散剤の選定をする必要がある。

例えば試料として亜鉛粉末をとり、それに分散剤としてヘキサメタリン酸ソーダを用いてその添加量をかえ分散度合による粒度分布への影響をみたのが第1図である。図からわかるように試料の分散度合をあげるために添加する分散剤には最適添加量がある。従って最適添加量の範囲で測定を行うことは当然である。またこの結果からでもわかるように添加する量が多すぎると逆に効果が少なくなってくる。これは量が過剰になると前述のように粒子表面の帯電状態が異状になり粒子が凝集してくるので結果は凝集粒子を示し、完全に分散した場合の単粒子の大きさを示さないことになる。

各種分散剤の添加量をかえて最適添加量を求め、中でも一番分散効果のよい分散剤を選ぶわけである。第2図に示すのは亜鉛粉末に対する分散剤の種類による粒度分布への影響を示したものである。

③試料濃度

* 日立製作所 那珂工場 応用開発課

光透過方式では他の方式と異なり粒度分布は試料の絶対量に関係なく、そのうえ測定セルも非常に小さい。従って使用試料量も数10…数100分の1という微量でよい。例えばピペット法や沈降天秤法では5～10(g)位必要となるが本法では数10～100(mg)位で十分でありその巾を大中に変化しても測定上支障はない。従って試料を測定する場合その量に関して比較的气をつかう必要は少ない。しかしながら極端に濃度を濃くしたり、薄くしたりすると光が全然透過されなかったり、濃度勾配が殆んど表われなかったりして測定できかねる場合があるので試料によって一番精度よく測定できる濃度を選ぶ必要がある。例えばガラス粉の場合には重量パーセントで0.1～0.4(%)位、亜鉛粉末では0.04～0.08(%)位、酸化チタンで0.02～0.05(%)位である。

〔3〕 測定例

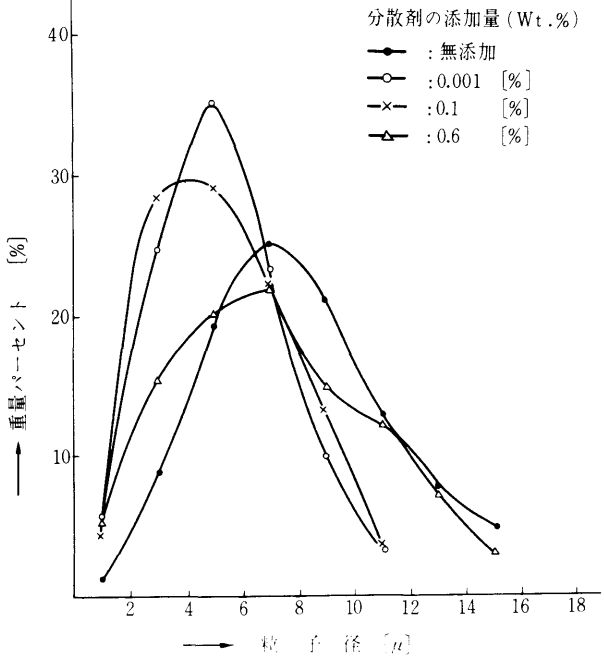
第3図～第15図に示すのは本装置で特に効果のある微粒子の応用測定例である。第16～18図には弁柄と硫酸バリウムと酸化チタンの顕微鏡写真を示す。

〔4〕 結 言

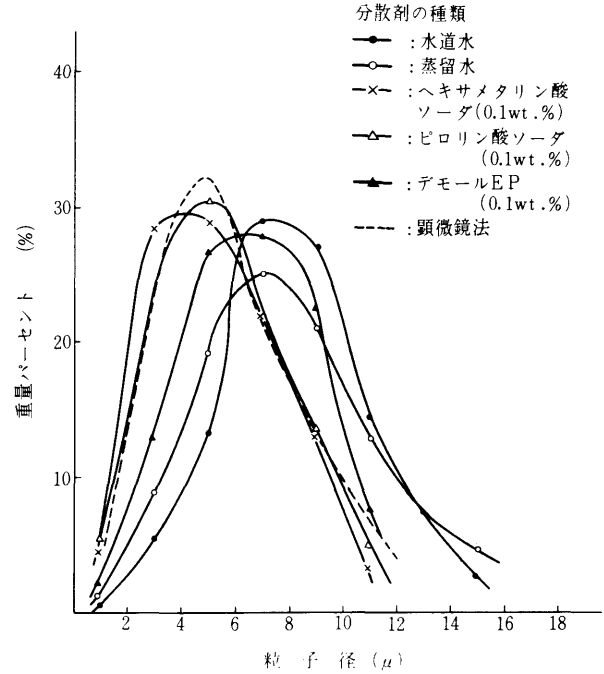
表1 各種粉体に対する分散媒と分散剤

試料	分散媒	試料	分散媒
Cu	シクロヘキサノール	WC	W-NaHMP
Zn	ブタノール	SiC	W-NaHMP
Al	シクロヘキサノール	螢石	W-NaHMP
Zr	W-NaHMP	石灰石	W-NaPP
Sn	シクロヘキサノール	マゼキサ	W-NaHMP
Mo	W-Na-Oleat	白陶土	W-NaHMP
W	メタノール	焼石膏	ブタノール
Fe	ブタノール	Garnet	W-NaHMP
Pb	W-NaHMP	活性炭	W
Ni	W-グリセロール	グレートモ	W-NaHMP
Co	W-グリセロール	クレイ	W-NaHMP
CuO	シクロヘキサノール	電粉	W-NaHMP
Cu ₂ O	シクロヘキサノール	上石	W-NaHMP
ZnO	シクロヘキサノール	カオリン	W-NaHMP
Al ₂ O ₃	シクロヘキサノール	クリオリ	W-NaPP
SiO ₂	シクロヘキサノール	トロマイ	W-NaPP
TiO ₂	シクロヘキサノール	長石	W-NaPP
ZrO ₂	シクロヘキサノール	イモノ砂	W-NaPP
PbO	シクロヘキサノール	珪藻土	W-NaPP
Pb ₂ O ₄	シクロヘキサノール	水晶石	W-NaPP
Fe ₂ O ₃	シクロヘキサノール	石英	W-NaPP
Sb ₂ O ₃	シクロヘキサノール	黄鉄鉱	エチレングリコール
CaO	シクロヘキサノール	土壌	W-NaHMP
Y ₂ O ₃	シクロヘキサノール	ボロン	W-NaPP
CrO ₃	シクロヘキサノール	カーボン	W-NaHMP
MnO ₂	シクロヘキサノール	グラファイト	シクロヘキサノール
WO ₃	シクロヘキサノール	コークス	W-リノール酸 Na
MgCO ₃	シクロヘキサノール	石炭	W-リノール酸 Na
CaCO ₃	シクロヘキサノール	セルローズ	ベンジン
CaWO ₄	シクロヘキサノール	プラスチック	W+カチオン活性剤
Ca ₃ (AsO ₄) ₂	シクロヘキサノール	塩化ビニル	W-中性洗剤
Ca ₃ (PO ₄) ₂	シクロヘキサノール	砂糖	ブタノール
BaCO ₃	シクロヘキサノール	グリセリン	ブタノール
BaSO ₄	シクロヘキサノール	DDT	W-中性洗剤
HgCl ₂	シクロヘキサノール	BHC	W-リノール酸 Na
KCl	シクロヘキサノール	ポリエチ	ブタノール
ZrSiO ₄	シクロヘキサノール	メラミン	ブタノール
ガラス	W-NaHMP	石炭酸ホル	ヘキサン
セメント	W-NaPP	樹脂	ブタノール
クロムイ	W-NaHMP	染料	イソオクタン
エロー	シクロヘキサノール	ベニシリン	ペブタン
		穀粉	エタノール
		ココア	イソブタノール
		デンアン	エチレングリコール
		粉ミルク	シクロヘキサノール
		甘露糖	W
			ブタノール
			オクチルアルコール
			ブタノール
			アミルアルコール

測定の際に考慮する問題について検討した結果と本測定法が光走査方式であるため特に効果のある微粒子の測定例を示した。それらの測定例からでもわかるように簡単に測定できるともにかつ測定時間が非常に短いなど多くの特長を有している。従って、今迄他の方式でうまく測定できなかった分野でもきわめて広く研究用とか品質管理用を問わず使用できる装置である。

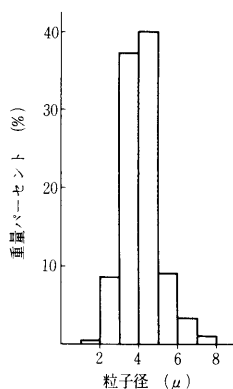


第1図 分散剤の添加量による粒度分布への影響

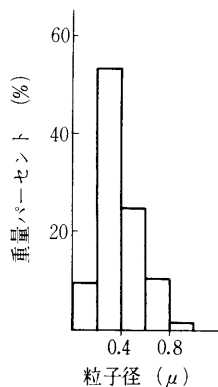


第2図 分散剤の種類による粒度分布への影響

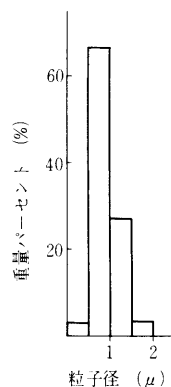
W：水 NaHMP：ヘキサメタリン酸ソーダ NaPP：ピロリン酸ソーダ
*印……pHにより多少水に溶けるので微粒の場合注意を要する。



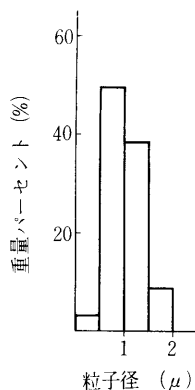
第3図 研摩材(A2000)の粒度分布
測定条件：密度：3.61 (g/cm^3)
分散媒：ノルマルブチルアルコール
かくはん後の沈降時間：5分
測定温度：28℃



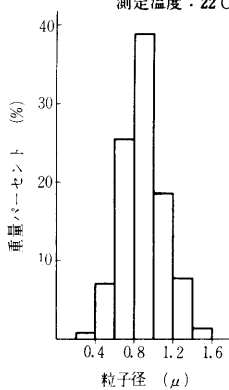
第7図 硫酸バリウムの粒度分布
測定条件：密度：4.5 (g/cm^3)
分散媒：水
分散剤：ヘキサメタリン酸ソーダ
かくはん後の沈降時間：7分
測定温度：22℃



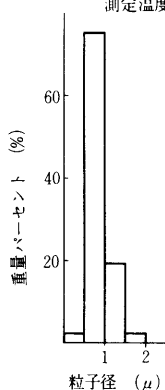
第11図 酸化亜鉛の粒度分布
測定条件：密度：5.6 (g/cm^3)
分散媒：水
分散剤：ヘキサメタリン酸ソーダ
かくはん後の沈降時間：4分
測定温度：23℃



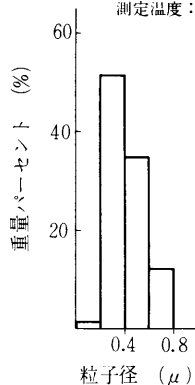
第4図 弁納の粒度分布
測定条件：密度：5.2 (g/cm^3)
分散媒：水
分散剤：ヘキサメタリン酸ソーダ
かくはん後の沈降時間：23分
測定温度：26℃



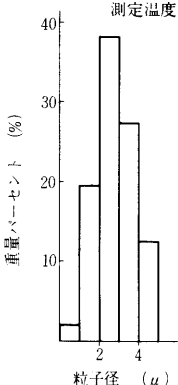
第8図 カオリンの粒度分布
測定条件：密度：2.58 (g/cm^3)
分散媒：水
分散剤：ヘキサメタリン酸ソーダ
かくはん後の沈降時間：17分
測定温度：28℃



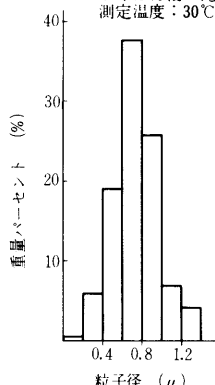
第12図 酸化チタン(a)の粒度分布
測定条件：密度：3.9 (g/cm^3)
分散媒：水
分散剤：ヘキサメタリン酸ソーダ
かくはん後の沈降時間：25分
測定温度：30℃



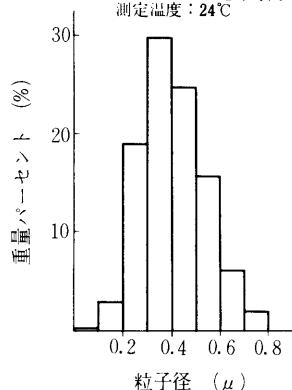
第5図 シリカの粒度分布
密度：2.2 (g/cm^3)
分散媒：水
分散剤：ヘキサメタリン酸ソーダ
かくはん後の沈降時間：20分
測定温度：24℃



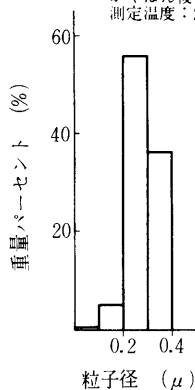
第9図 二酸化マンガンの粒度分布
測定条件：密度：5.2 (g/cm^3)
分散媒：水
分散剤：ヘキサメタリン酸ソーダ
かくはん後の沈降時間：12分
測定温度：25℃



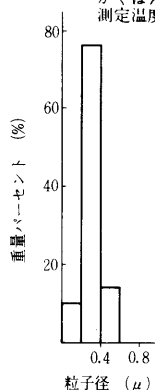
第13図 酸化チタン(b)の粒度分布
測定条件：密度：4.2 (g/cm^3)
分散媒：水
分散剤：ヘキサメタリン酸ソーダ
かくはん後の沈降時間：24分
測定温度：22℃



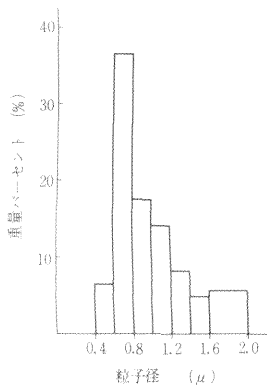
第6図 アルミナの粒度分布
密度：3.99 (g/cm^3)
分散媒：水
分散剤：ヘキサメタリン酸ソーダ
かくはん後の沈降時間：5分
測定温度：24℃



第10図 酸化イットリウムの粒度分布
測定条件：密度：4.84 (g/cm^3)
分散媒：水
分散剤：ヘキサメタリン酸ソーダ
かくはん後の沈降時間：4分
測定温度：24.5℃

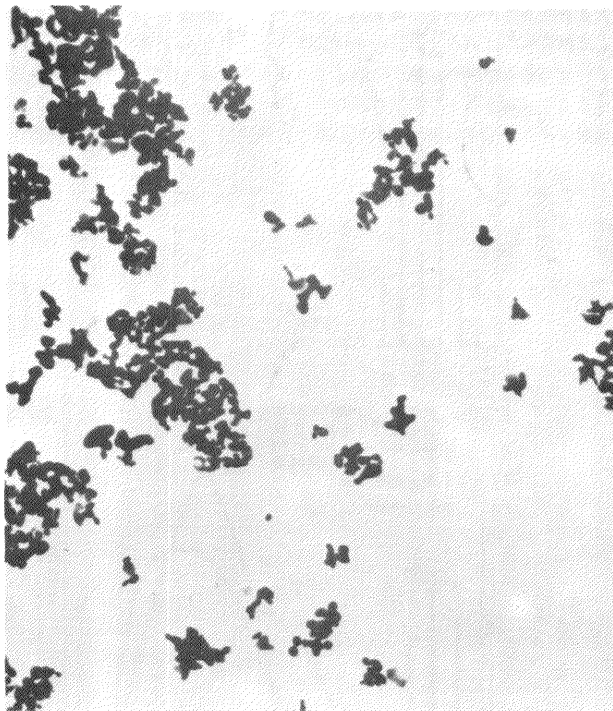


第14図 有機顔料の粒度分布
測定条件：密度：1.5 (g/cm^3)
分散媒：水
分散剤：中性洗剤
かくはん後の沈降時間：50分
測定温度：28℃

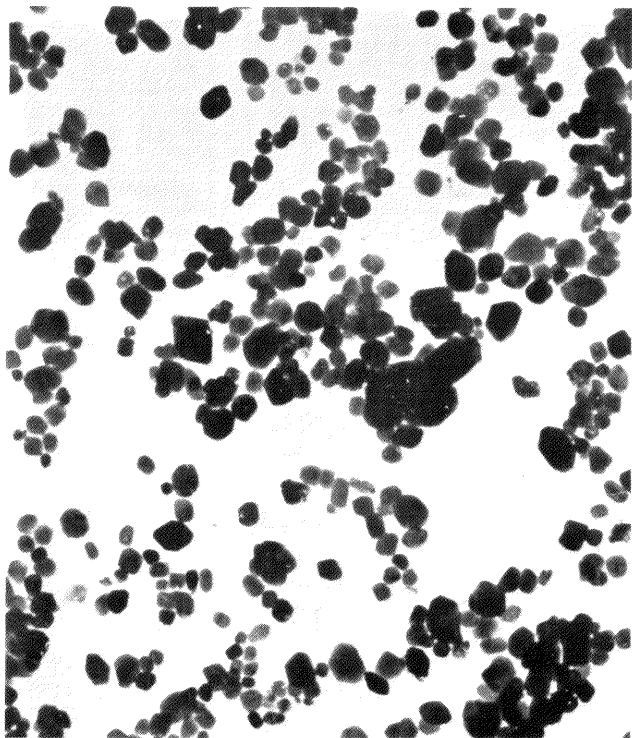


第15図

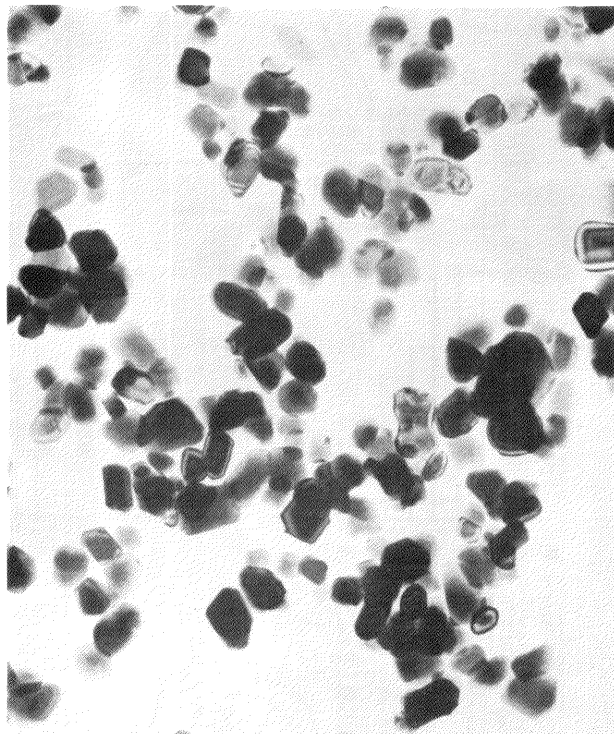
測定条件 す、の粒度分布
 密度：2.073 (g/cm^3)
 分散媒：水
 分散剤：ヘキサメタリン酸ソーダ
 かくはん後の沈降時間：18分
 測定温度：25℃



第16図 弁納の顕微鏡写真 × 6,000



第17図 硫酸バリウムの顕微鏡写真 × 5,000



第18図 酸化チタンの顕微鏡写真 × 20,000

THE HITACHI Scientific Instrument News Vol. 10 No. 1

昭和 42 年 1 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 42 年 2 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