

■日立HXA-1形 微小部X線分析装置（電子顕微鏡付属装置）の

酸化膜構造解析への応用

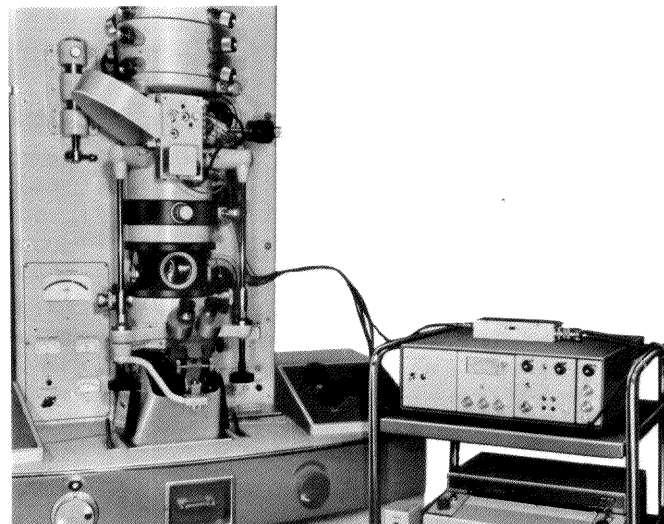
中山 忠行*

1. はじめに

金属合金表面に各種環境下で生成する耐食耐酸化性薄膜あるいは腐食生成物の構造組成については、すでに主として電子回折あるいはX線回折の観察によって多くの有益な知見が得られている。しかしながらこれら生成物には数種の、しかもイオン半径の近似した金属イオンを含む同構造化合物の生成が予想されることが多々ある。たとえばFe-Cr-Ni系ステンレス鋼表面の酸化膜のように、 NiCr_2O_4 、 NiFe_2O_4 、 FeCr_2O_4 、 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{O}$ 、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ あるいは Fe_3O_4 などスピネル型酸化物または Cr_2O_3 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ などコランダム型酸化物の生成が推論されるが、きわめて薄い酸化膜の場合には電子回折透過法によってその構造についての知見は得られるものの、それぞれの結晶構造について格子定数が近似するためその構成要素を明確にすることは容易でない。まして表面生成物がきわめて微細な結晶もしくは非晶質物質から成る場合には電子回折的にもその同定はもとより構成成分を知ることはまったく不可能である。

また合金成分元素あるいは腐食環境下からの微量元素の表面生成物への固溶のように、結晶型への影響を与えない程度の微量固溶のさいには、これら元素の生成物結晶構造への寄与を把握することは一段と困難となる。とくに金属材料の酸化に関しては表面に生成した酸化物結晶欠陥が、酸化機構に重要な役割りを演ずることから、材料表面に生成した酸化膜中の微量元素の検出はきわめて意義のあることである。

そのほか金属材料中の非金属介在物の電子回折的同定にさいしても、その構成成分が把握できれば回折像の解析にあたりきわめて有益な知見となることは言をまたない。すなわち物質構造の電子回折的研究にエレクトロン・プローブ・マイクロアナライザ観察の併用はいたって有効であり、しかも腐食生成物など複雑な



組成の予測される化合物、あるいは試料が微量もしくは薄膜の場合その物質同定にあたってはとくに不可欠の手段といっても過言ではない。

著者は日立のHU-11D形電子顕微鏡とこれに付属したHXA-1形エレクトロン・プローブ・マイクロアナライザを用いて18-8ステンレス鋼およびタンタル表面に生成させた酸化薄膜の電子回折透過観察と同時に、これら薄膜の同一箇所が与える特性X線スペクトル分析を試み明確な知見を得たので、こゝにご紹介し、今後かゝる分野の研究にあたって何らかご参考になれば幸いと思う。

2. 18-8 ステンレス鋼表面の酸化薄膜

前述のように一般にFe-Cr-Ni系合金表面には酸化物としてスピネル形およびコランダム形構造の生成が知られているが、各構造のものにはそれぞれ格子定数の類似した数種の酸化物があり、生成酸化物層がきわめて薄い場合には電子回折法によるその同定は困難である。

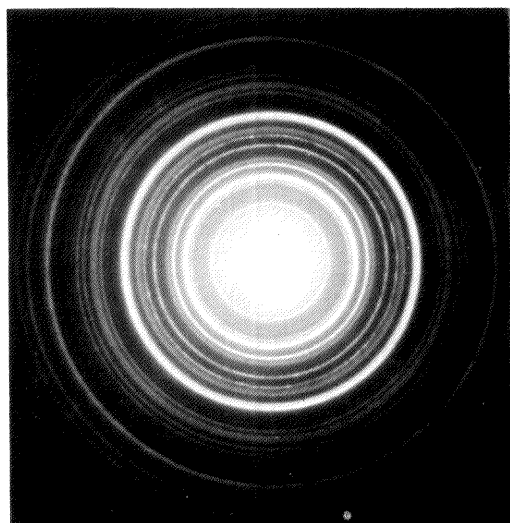


図1 18-8ステンレス鋼表面に空気中で700°C、15分間加熱により生成したコランダム形酸化物皮膜の与えた回折像 (Eacc=50kV)

目 次

■日立HXA-1形微小部X線分析装置（電子顕微鏡付属装置）の酸化膜構造解析への応用	中山 忠行	1
■日立高性能電子顕微鏡 HU-11Ds形の開発	赤堀 宏 浅井孝行 五十嵐義一 吉田仙治 寺門貞夫	3
■アミノ酸分析計の醸造への応用	石家駿治	4
■アミンのカスクロマトグラフィ(続)	富田功一	8
■関東ロームと粘土の正しい粒度分布 液中沈降粒度分布測定法の問題点について	牟田明徳 渡辺薫樹	10
■026形日立CHN分析計による、超微量試料の炭素、水素、窒素同時定量	有川喜次郎 川副重義 中村 享 返田武雄	12
■139-0310形 日立角形マイクロセル付属装置について	渡辺 寧 須藤健吾	13

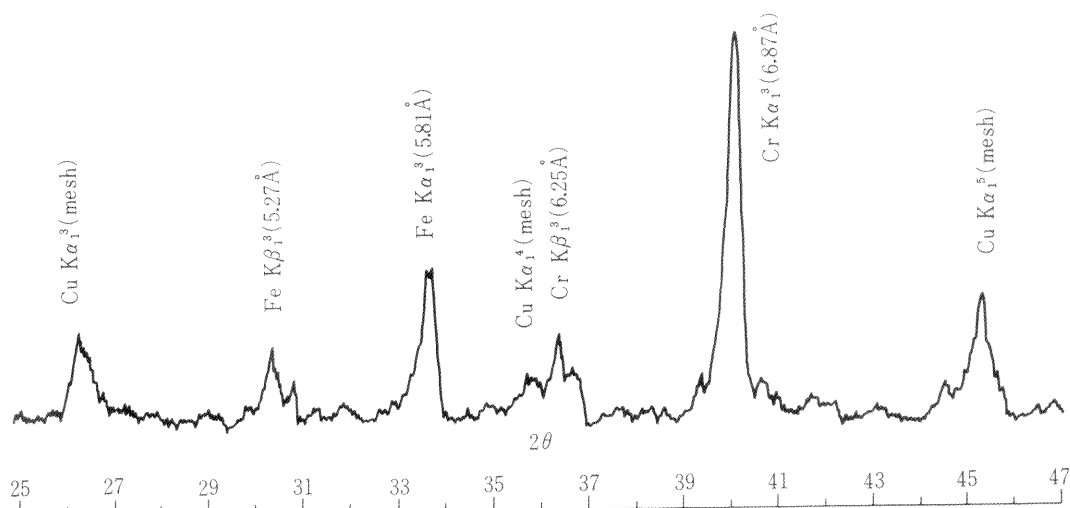


図2 18-8ステンレス鋼表面に生成したコランダム形酸化皮膜の与えた特性X線スペクトル図 ($I_s=1 \times 10^{-9}A$, $E_{acc}=25kV$, $F.S.=50cps$)

著者はエメリー紙研磨した18-8ステンレス鋼板を空气中で $700^\circ C$ 、5分間加熱してその表面に数 $100\text{\AA}$ の干渉皮膜を生成させ、ブローメタノール溶液でこの酸化薄膜を別離後まず $50kV$ の加速電子線で図1に示すような回折像を得た。この回折像は1、2本のきわめて弱い未知の回折線を含むが、その主体はコランダム形酸化物の与える回折線から成り、したがって酸化膜はステンレス鋼の組成から $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ⁽¹⁾、 Cr_2O_3 ⁽²⁾あるいは $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ ⁽³⁾のいずれか、もしくはこれらの混合から成ることが推論される。この3つの酸化物の格子面間隔を比較すると $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ の両者のものはきわめて類似し、本結果もそのいずれにも近い面間隔を与え透過像の精密測定によってその判別を下すことは危険である。そこで同一視野の電子・プローブ・マイクロアナライザ分析を電子の加速電圧を $25kV$ に落として試みたが、図2に示すようにCrとFeの存在が明確となった。電子回折結果と本結果から18-8ステンレス鋼表面酸化膜は $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ もしくはこれと $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の混晶であることが明白となったわけである。

3. タンタル表面の高温水中生成酸化膜

99.97%の純度のタンタル板を用いて、脱イオン水を入れたオートクレーブ中で $300^\circ C$ 、1時間湿酸化を行なったところ、表面には黄褐色の干渉皮膜が生成した。この酸化薄膜をフッ酸の希薄水溶液で剥離前後と同条件で電子回折透過観察したところ図3に示すように明瞭にルチル構造化物の存在を示した。したがってこの酸化膜は TaO_2 ⁽⁴⁾からなるかタンタル板中に微量含まれる、ニオブ(0.005%)あるいは鉄(0.001%)、もしくはオートクレーブ中から水の中に溶出したFeイオン(0.045mg/100ml)の酸化物中への固溶による $(\text{Ta, Nb, Fe})\text{O}_2$ なるタピオライト⁽⁵⁾の生成が予想されるが、回折像のみからその判定はできない。しかしながらこの酸化膜の同一視野の特性X線スペクトル観察結果はNbの存在を示さなかったが、図4から明白のようにTa以外にFeの存在を示した。このことからタンタル表面に高温水中で生成したルチル形酸化物の組成は $(\text{Ta, Fe})\text{O}_2$ であることが明確となり、しかもこのタピオライト中のFeは、タンタルの同一試料表面に $300^\circ C$ 、1時間の高温水蒸気処理で生成した酸化膜が、同じルチル形 TaO_2 から成っていた事実から、タンタル中の微量成分としてのFeが寄与していると考ええるよりオートクレーブから水の中に溶出したFeイオンに基因することが推論された。

以上の二つの実験例からも明確のように電子回折法と電子・プローブ・マイクロアナライザ分析の併用が、酸化膜の構造解析にきわめて有意義であることが判った。

終りに本研究を行なうにあたり終始ご懇篤なご助力を賜った日立製作所藤森課長ならびに上野武夫氏に深甚なる謝意を表します。

参考文献

- (1) A. S. T. M. Card No. 13-534
- (2) A. S. T. M. Card No. 6-0504
- (3) A. S. T. M. Card No. 2-1357
- (4) N. Schönberg, Acta. Chem. Scand., **8** (1954)240.
- (5) C. O. Hutton, Am. Min., **43** (1958)112.

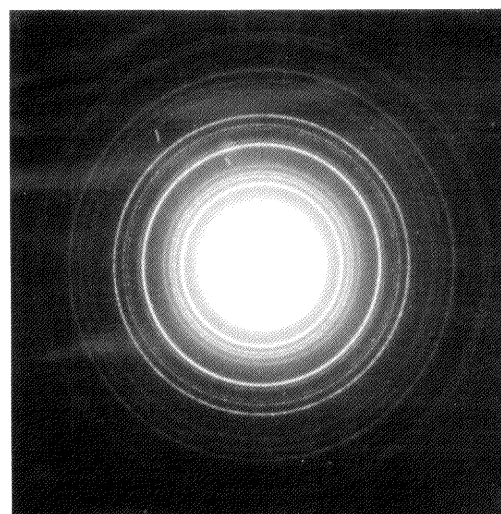


図3 タンタル表面に高温水中($300^\circ C$ 、1時間)で生成したルチル形酸化皮膜の与えた回折像 ($E_{acc}=50kV$)

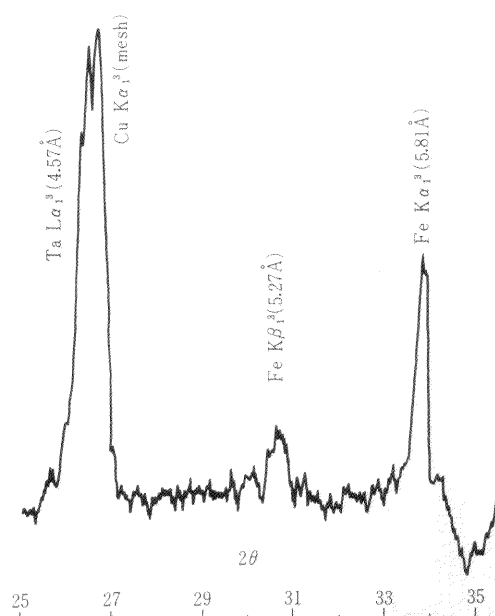


図4 タンタル表面に生成したルチル形酸化皮膜の与えた特性X線スペクトル図 ($I_s=7.5 \times 10^{-9}A$, $E_{acc}=25kV$, $F.S.=50cps$)

■日立高性能電子顕微鏡HU-11Ds形の開発

赤堀 宏*, 浅井孝行*, 木村 力*, 五十嵐義一*, 吉田仙治*, 寺門貞夫*

吾々は前回、性能に直接関係ある電子光学的軸調整装置に改良を加えたHU-11D形を発表したが、今回は真空排気系と補助的操作装置に改良を加えてHU-11Ds形を開発した。図1はHU-11Dsの外観である。以下主な改良点について記述する。

1. 電子銃に電磁式傾斜装置を採用した。フィラメントの先端がウエネルトシリンダの中心にない場合には、電子線が曲がって放射されることがあるが、これを電磁的に補正して正確に第1コンデンサレンズに入るようにすることができる。これによって、第1コンデンサレンズの励磁電流を変化させても、クロスオーバースポットの動きをきわめて少なくすることができる。

2. 電子銃室のみをエアロックできるようにしたので、フィラメント交換の時間を短縮できるばかりでなく、鏡体を真空中に保つことにより試料室のアンチコンタミトラップを動作させたままにできるので、試料のコンタミネーションを少なくすることができる。

3. 試料室の排気管を太くして中にコールドトラップを設置し、排気系統からの有機ガスの侵入を防止した。このトラップの容量は約500ccの液体窒素が入り、一回の注入で夏期でも6時間以上連続使用が可能である。

4. 投射レンズは倍率の異なる2個のボールビーズをモータドライブ式ターレットで交換できるようにした。軸調整は電磁式に行なう。倍率変換を従来の連続可変の他に、22ステップによるステップ変換方式を採用し、各ステップの倍率を倍率表示板にランプ表示する如くした。倍率範囲は1,000倍から50,000倍、6,000倍から30万倍で、更に約300倍の広視野像が得られるので視野選択が容易である。

5. 蛍光板の直径を120mmにして広い視野が観察できるようにした。焦点合せ用と軸調整用の蛍光板も設置されている。

6. フィルム送りをモータ駆動式にし、ボタン操作で確実に撮影位置にくるようにした。枚数表示はデジタルカウンタで示している。

このモータ駆動はカメラのエアロックと連動しており、エアロックを完全に開かなければ動作しないようになっている。

7. 排気系を大きいシングルマニホールドにしてコンダクタンスの増大を図った。図2は排気系統を示す。メインバルブと補助バルブを真空計と連動させて、ボタン操作によるオートマチックコントロール方式にした。真空計はピラニゲージとペニングゲージの組合わせて、 10^{-6} Torrから 10^{-4} Torrの間が測定できる。高圧保護スイッチはペニングゲージによって迅速正確に動作させ、高圧安定回路の保護を完全にした。全排気管をステンレス製にして加熱焼出しを可能にしたばかりでなく、拡散ポンプ油にポリフェニルエーテルを採用して油蒸気の逆流を押しえ、試料室後方のコールドトラップとの相乗効果により試料のコンタミネーション、および電子銃への有機ガスの侵入を防止した。

8. 予備フィルムの真空乾燥器を大きくした。54枚、3マガジンが同時に乾燥できるので、大量撮影にも十分応じることができる。この乾燥器の一隅には小さな棚を設けてあり、真空保管を必要とする試料や重要部品の格納ができる。

9. 操作盤は左(図3-a)が主としてコンデンサコントロールと倍率変換。右(図3-b)が電子銃コントロールと焦点調節が有機的に配置してある。

補助操作盤は左に排気操作とレンズ電流計、KVメータ、ビームメータを配置、右にスイッチパネル、露出計、倍率表示盤、フィルム送り、ガン傾斜コントロールが配置してある。

以上の改良により、操作は一段と容易になり、誤操作も防止されたので、注意力を本来の像観察に集中できるようになった。このことは電子顕微鏡が有効に活用されるということになり、研究成果の向上にもつながるものと信じている。HU-11Ds形の性能仕様は下記の如くである。

加速電圧 25, 50, 75, 100kV, 安定度 $3 \times 10^{-6}/\text{min}$.

倍率 300倍固定、1,000~300,000倍連続可変及びステップ変換、倍率直続式

分解能 3.8Å(工場試験) 4.5Å(納入先試験)

電子回析分解能指数、高分解能回折 1×10^{-5}

カメラ長 400~4000mm

制限視野回折 5×10^{-5} 100~500mm

電子銃 フィラメント直流点火、4V4A

バイアス電圧、半固定 0~1,000V連続可変

対物レンズ電流安定度 $1.5 \times 10^{-6}/\text{min}$

焦点変化 100Å/ノッチ、800Å/ノッチ、8000Å/ノッチ、

15μ/ノッチ、各22ステップ

0.3mm 6ステップの5段階、全段ステップ変換

試料室到達真空度 トラップを使用しないとき、 $<1 \times 10^{-6}$ Torr

トラップを使用したとき、 $<1 \times 10^{-6}$ Torr

投射レンズ、低倍、高倍用ボールビーズ自動切換式

露出計 測定範囲 10^{-6} Å/cm²~ 10^{-12} Å/cm²、全自動シャッタ付

安全装置 高圧安全装置 真空計と連動、設定点 8×10^{-4} Torr

真空安全装置 ピラニゲージにより主バルブ開閉

断水安全装置 D.P.ヒータ電流遮断、警報器付

高圧安全装置 放電等の過電流により保護リレー動作

入力電源 周波数 50, または 60%

電圧 90, 100, 115, 200, 220, 240 V

容量 3.5 kVA

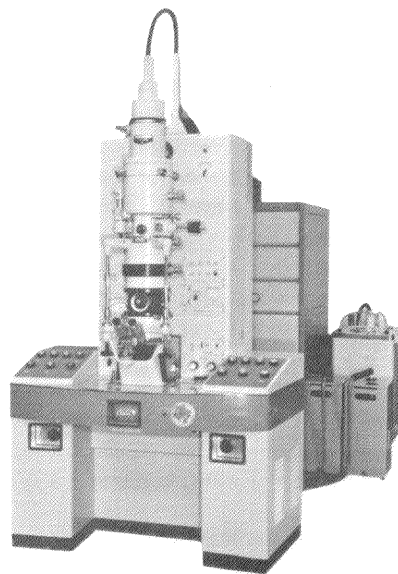


図1 HU-11Ds外観

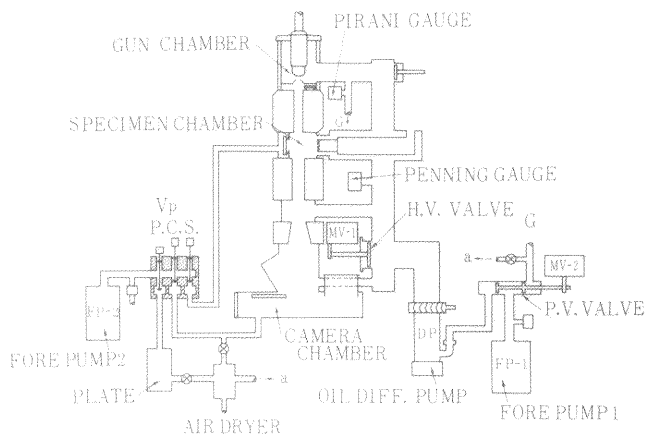


図2 HU-11Ds形の排気系統図

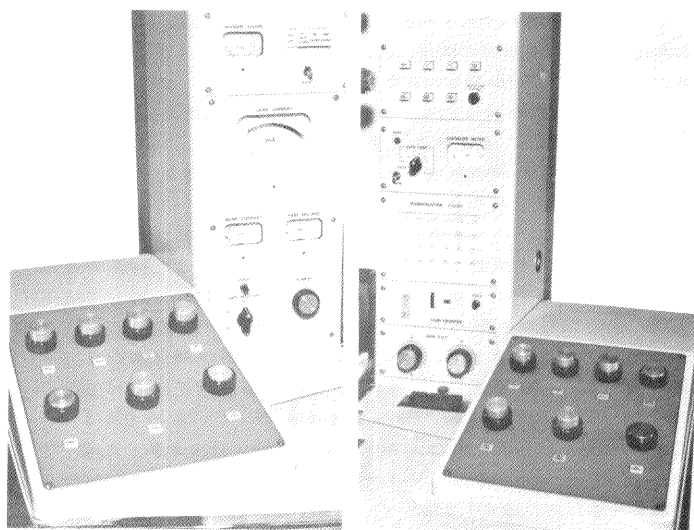


図3 操作盤

*日立製作所 那珂工場、電装部。

1. はじめに

一口に「酒」と言っても醸酵法、蒸溜法、混成法によるものがありその種類は極めて多い。一般に蒸溜酒（しょうちゅう、ウイスキー、ブランデー、ウォッカ等）は香気品質に大きく影響するためガスクロマトグラフィーが工程管理にとり入れられ合理的に生産される様になった。しかし一方比較的空素含量が高く、旨味が官能検査上重要な位置を占める醸酵酒、特に清酒、合成酒、および味淋については、従来は一般成分分析の一つとしてフォルモール滴定法によるアミノ酸含量を示すにすぎず、アミノ酸の種類、その含有量、量比を示すものは極めて少なかった。その理由として個々のアミノ酸を定性又は定量する方法は、紫外線吸収スペクトル法、Bioassay法、同位元素利用法、電気泳動法、呈色又は沈澱反応法等があるが何れも操作が複雑であり、比較的簡単なペーパークロマト法も長時間を要するためと思われる。こゝにPartridge(1949~50)、Spackman, Stein, Moore (1951~58)により考案されたアミノ酸分析計が脚光を浴びてきたのである。



本稿は、清酒および味淋のアミノ酸組成に関する研究と、もち米やとうもろこし粉の酵素的分解—消化において、アミノ酸分析計を用いた結果を示し、2、3考察を加えたものである。

2. アミノ酸組成

a) 清酒について。アミノ酸は清酒1ℓ中1.5~5g含まれ呈味成分として重要である。従来12種のアミノ酸が存在すると報告されていたが、ペーパークロマトグラフィーでGly, Ser, Valが、又Bioassay法によりMet, Thr, Ileuが認められ計18種が確認されている。山本等¹⁾はその種類と量が味とどのような相関関係にあるかを調べるため自動アミノ酸分析計(日立KLA-2形)を用いて分析した。その結果を表1、2に示す。表2で交叉が多い程品質の異った清酒と考えられるが、確かにアミノ酸の種類(何れも18種)のみならずその量比が酒の品質決定に重要であることが判る。尚、清酒には塩類や蛋白質量が少ないし、又糖分や有機酸が可成り多量含まれているが、水浴上で約半量にまで減圧濃縮しアルコールを除くのみでアミノ酸自動分析計により正確なデーターがえられ一般に清酒にはAla, Glu, Arg, Gly, Serが比較的多く含まれていることが判ってきた。

b) 味淋について。成分的に、味淋の旨味に最も関係深いのは糖成分に次いでアミノ酸であり、井上²⁾の謂う第一区分態窒素(蛋白質)や第二区分態窒素(ペプチド)は最近行われている原料米の加圧蒸餾法等の処理で著しく少なくなっている。味淋のアミノ酸組成については、渡部等²⁾はペーパークロマトグラフィーにより、井上等³⁾はPulp discを用いたBioassay法により検討しているが、最近竹内等⁴⁾・今井等⁵⁾はアミノ酸自動分析器により、夫々原料(水稻と陸稻; もち米ととうもろこし)か味淋のアミノ組成におよぼす影響を研究している。これらのデーターをまとめると表3の如くなる。乃ち水稻と陸稻の各味淋の間には大差はないが前者にはアミノ酸の含量がや、多くTryが少量ながら存在し、後者にはCys, が認められる。又とうもろこしの味淋はPro, が多いが他のアミノ酸はもち米の味淋と殆んど差がないことが判る。兎に角、清酒に比してGlu, とAspが多く存在しこれが味淋独特の要因の旨味の一つと考えられる。

c) もち米およびとうもろこし粉の酵素消化について。味淋は蒸米、米麴、アルコールを混合し2~3ヶ月熟成させて造られるが、著者はそのモデル実験としてもち米粉、とうもろこし粉の夫々10%の基質にタカジアスターゼを0.2%添加し、pH5.6、20℃で消化して5.48時間目の遊離のアミノ酸を分析計KLA-3B型で定量し観察した。その結果を表4に示す。尚、この試料は消化液を2~3倍に稀釈したものであるが、例えば、もち粉の消化液では図1に示す様に比較的アミノ酸の分割がはっきりしているのである。この結果とうもろこし粉はもち米に比しLys, Hisが多くArgが少ない。又、Glu, Asp, Pro, Valが多くTyr, Serが少ない。48時間目ではもち米の消化液の1.5倍のアミノ酸が遊離されとうもろこし粉は味淋の原料として充分使用しうることが認められた。

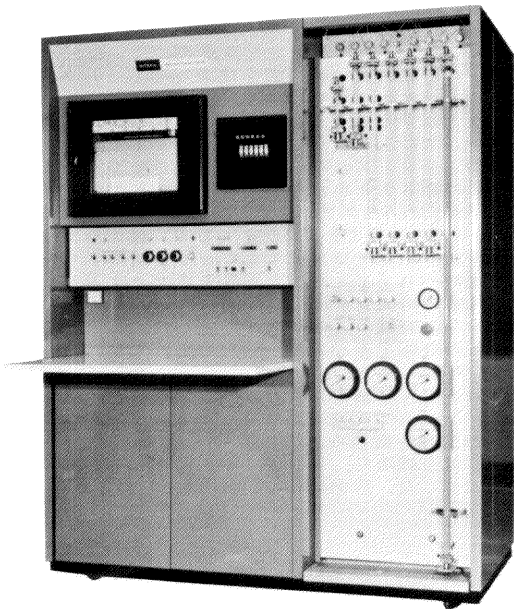


図1 KLA-3B形日立アミノ酸分析計

表1 清酒中のアミノ酸の含量

アミノ酸	A	B	C
Asp	6.9	4.6	4.6
Thr	3.9	3.0	1.5
Ser	17.4	11.3	11.8
Glu	28.2	15.3	16.8
Pro	12.1	13.7	15.5
Gly	12.4	10.3	12.4
Ala	28.7	23.6	26.1
Cys	微量	微量	微量
Val	10.9	10.7	7.3
Met	4.6	4.2	1.8
Ileu	8.4	6.4	4.4
Leu	18.9	16.5	11.2
Tyr	14.5	14.4	10.6
Phe	9.8	8.9	4.9
Tvy	1.9	1.0	1.3
Lys	18.7	8.8	8.8
His	3.2	2.6	2.2
Arg	21.8	28.2	29.2
MH ₃	1.6	1.9	1.7
総計	223.9	185.4	172.1

A, B, Cは夫々醸造所の区別(mg/l)単位である。

表2 アミノ酸の量的順位

	A	B	C
多	Ala	Arg	Arg
	Glu	Ala	Ala
	Arg	Leu	Glu
	Leu	Glu	Pro
	Lys	Tyr	Gly
	Ser	Pro	Ser
	Tyr	Ser	Leu
	Gly	Val	Tyr
	Pro	Gly	Lys
	Val	Phe	Val
	Phe	Lys	Phe
	Ileu	Ileu	Asp
	Asp	Asp	Ileu
	Met	Met	His
	Thr	Thr	Met
	His	His	Thr
	Try	NH ₃	NH ₃
少	NH ₃	Try	Try

*合同酒精(株) 中央研究所

3. むすびに

醸造界では、酒類の品質管理や工程管理の分析はもとより、基礎的および開発的な研究が広く行われる様になり、従って蛋白質やアミノ酸の解析も非常に頻繁に行われる様になった現在、ほんの2～3時間で全アミノ酸を定量しうるKLA-3B形に大いに期待したいものである。

- 1) 山本, 新田 : 醸.協., 58, 1067 (1963)
- 2) 渡部 : 合技法, 36, 292 (1961)
- 3) 井上 : 醸.協., 57, 332 (1962)
- 4) 竹内 : 醸.協., 60, 447 (1965)
- 5) 今井 : 醸.協., 61, 1029 (1966)
- 6) 池田 : 醸.協., 60, 9, (1965)

表3 味淋中のアミノ酸含量 (mg/100ml)

アミノ酸	竹内らの結果 ⁴⁾		今井らの結果 ⁵⁾		井上ら ³⁾ (Bioassay)	呈味 ⁶⁾
	水 稲	陸 稲	もち米	とうもろこし		
Lys	13.7	7.1	4.0	5.9	16.20	温和な甘味
His	6.0	6.2	0.6	3.2	11.00	微 苦 味
Arg	16.2	17.3	3.3	9.6	32.00	弱 苦 味
Asp	26.6	26.0	22.9	17.7	9.58	微 酸 味
Thr	11.2	11.6	8.7	9.6	8.00	微 甘 味
Ser	18.5	18.7	16.4	13.5	18.00	爽快甘味
Glu	55.7	59.0	54.9	53.0	43.00	強旨酸味
Pro	24.9	12.7	12.0	26.2	14.80	甘 酸 味
Gly	12.6	14.1	11.6	11.6	10.70	爽快甘味
Ala	21.2	21.8	17.1	20.6	19.20	強 甘 味
Cys	—	1.3	1.3	0.7	—	無 味
Val	19.8	18.6	13.1	14.7	13.15	甘 味
Met	5.4	5.0	5.0	4.3	4.60	弱 苦 味
Ileu	13.0	13.1	8.6	9.5	53.50	微甘苦味
Leu	26.0	25.9	18.5	26.3	60.00	微甘収斂味 ^(レ)
Tyr	7.7	6.8	13.8	10.0	16.62	無 味
Phe	12.7	12.7	9.2	9.8	19.10	弱 苦 味
Try	3.1	Trace	—	—	9.60	弱 甘 味

表4 もち米ととうもろこしの消化時の遊離アミノ酸

アミノ酸	基質 消化時間		とうもろこし	
	5	48	5	48
Lys	0.286	0.300	0.181	0.440
His	0.057	0.238	0.159	0.345
Arg	—	0.611	0.215	0.163
Asp	0.042	0.259	0.389	0.481
Thr	0.133	0.281	0.226	0.363
Ser	0.037	9.504	0.341	0.340
Glu	0.203	0.420	0.491	0.636
Pro	±	0.210	0.234	0.352
Gly	0.208	0.362	0.167	0.256
Ala	0.226	0.496	0.251	0.425
Val	0.136	0.379	0.160	0.465
Met	0.063	0.211	0.063	0.146
Ileu	0.059	0.159	0.084	0.129
Leu	0.144	0.462	0.211	0.462
Tyr	0.133	0.249	0.135	0.199
Phe	0.092	0.204	0.119	0.157
NH ₃	0.995	0.099	0.481	1.172

(μM)

もち粉の消化液の分析

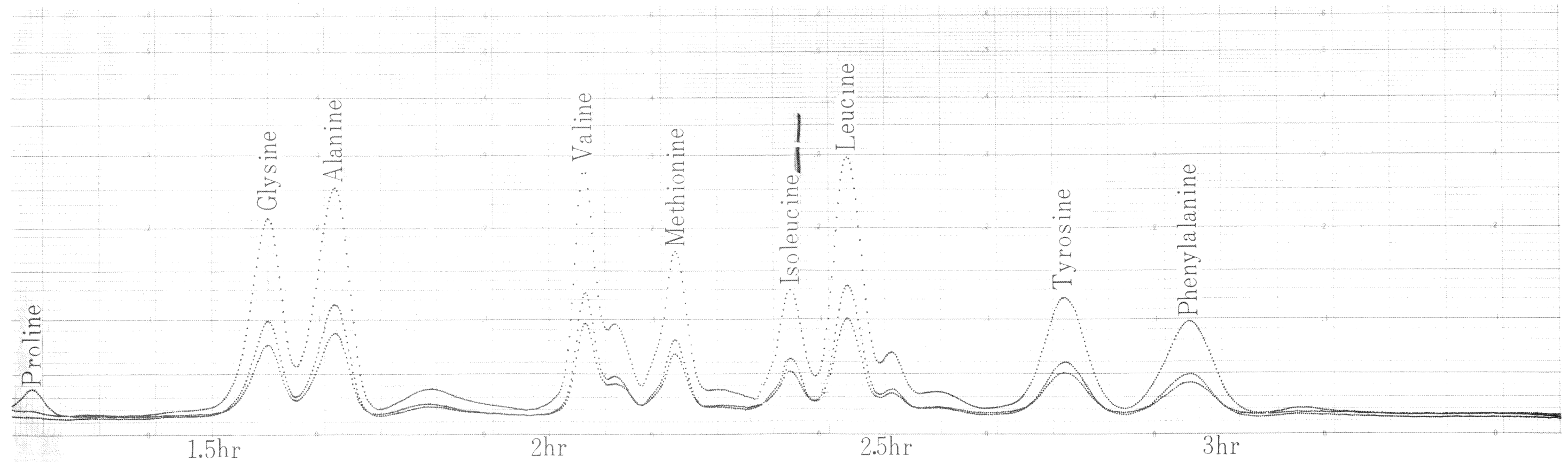
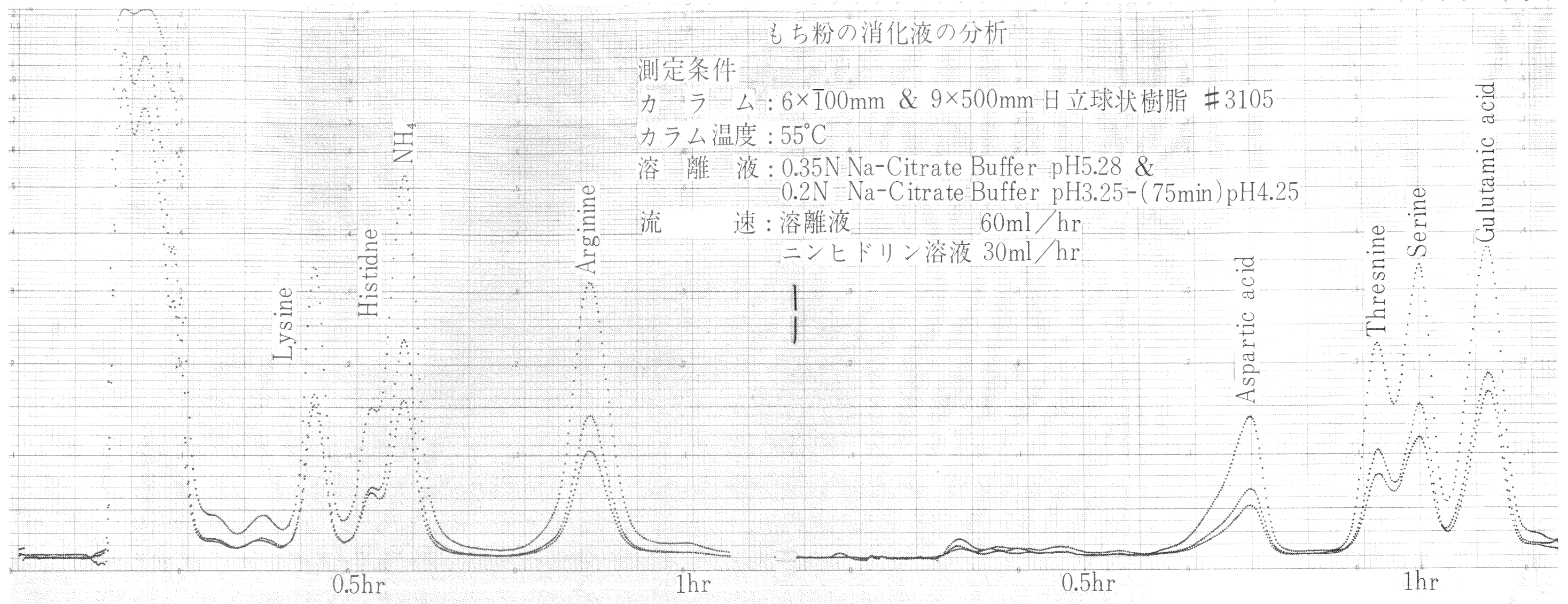
測定条件

カラム : 6×100mm & 9×500mm 日立球状樹脂 #3105

カラム温度 : 55°C

溶離液 : 0.35N Na-Citrate Buffer pH5.28 &
0.2N Na-Citrate Buffer pH3.25-(75min)pH4.25

流速 : 溶離液 60ml/hr
ニンヒドリン溶液 30ml/hr

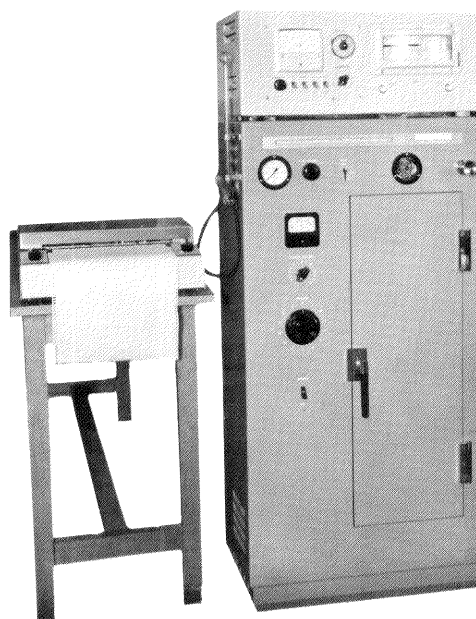


実際の材料についての工夫と検討

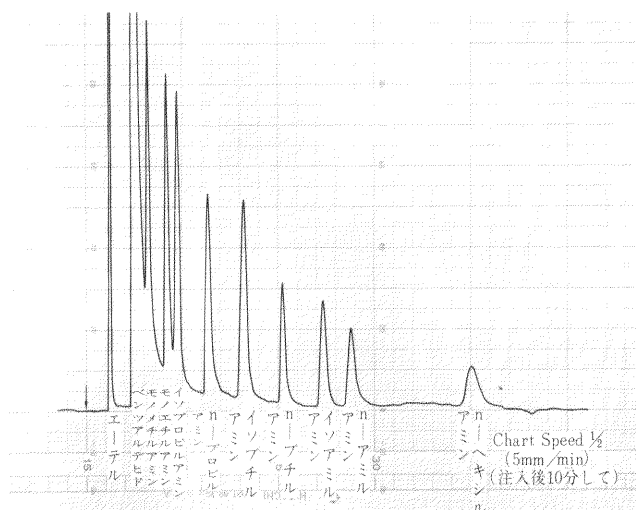
James, et al.², James³によれば、Liquid Paraffin(30%), Lubrol MO(30%)とかUndecanol 単独またはUndecanolとParaffinとの混合物を液相としてアンモニヤとメチルアミン、また各種低沸点脂肪族アミンを分析している。しかし著者が低濃度水溶液を注入試料として追試をしたところでは、これらの液相は紛らわしいピークを生じ易く、未知の成分についての定性分析には向かない。しかしこれらの中ではLubrol MOが幾らかよいような結果を得ている。またCyanosiliconはこの他各成分の保持時間が接近しており、7 mのカラムを用いてもなお完全な分離は期待し難い。PEG 20M+KOHのカラムも低沸点脂肪族アミン類に対しては同様であるが、高沸点のアミンやDiamine群に対しては割り合い良いピークを画き、水溶液のために出現する邪魔なピークも初めの方に2, 3個現われるのみである故、特にこれと紛らわしいこともない。著者はかかる低沸点のアミン特にトリメチルアミンやジメチルアミンの如きものの生物学的材料からの抽出には、18°Cにおける通気によったが、空気をそのまま通気させず、必ず、6NH₂SO₄、蒸留水、3個のアルカリ性過マンガン酸カリ溶液、蒸留水を通して洗滌しアミン類と反応し易い成分を除去した空気を通じて、得られた有機成分を、すべてシリコン処理した冷却ガラス管内に捕捉して、これを注入試料としたのである。そしてこの場合充填剤としてはTriethanolamineを20~25%の割り合いに、HMDS処理したChromosorb Wに塗ったものを用いた。液相の割り合いは少なくとも20%を必要とし、10%程度かまたはこれ以下ではたとえHMDS処理した担体の場合でも、テーリング甚だしく、従ってアミン類の分離も芳しくなかった。またこれより当然その最高使用温度で長時間使用すると液相が次第に蒸散し、テーリングを起こし易いので連続使用延日数20日程度で、充填剤を新しいものに交換した。またこの充填剤の欠点として、どうしても液相のTriethanolamine中には微量のMonoethanolamineが含まれ、稀薄水溶液、はては純水の注入試料に対してもこれがカラムから追い出されてピークを画くが、そのRetention timeが非常に大なる故、余り目ざわりではない。このMonoethanolamineのピークは製品毎にむらがあるので注意を要する。ところでこの方法ではカラム温度を100°C以上にはあげられないので沸点の高いアミンやイソプロパノールアミンなどの如きAminoalcoholには向かない。また第1アミン特にn-モノアミン類については吸着性のためか感度が低く実用にならない。そこで別の方法を考えねばならぬ。Fales & Pisano⁴はSzymanski編の著書の中で揮発性の強い種々のアミン類も、安定性のあるDerivativeにすることによってSilicon GreaseとかPEGとかの如きありふれた液相を用いても分析出来ると述べ、彼は専らSilicon SE-30を愛用して、揮発性の強い低沸点第1アミン及び第2アミンを、p-tosylamide (p-Toluensulfonyl chlorideとアミンを反応させるとき生ずるDerivativeにしてうまく分析している。また彼は、Benzenesulfonyl chlorideでも同様分析出来るとし、もっと感度をあげるためには2・4-dinitrofluorobenzeneとかp-nitrobenzenesulfonyl chlorideの如きものと反応させるとよいと言う。しかし、第2アミンたとえばジメチルアミンを除き感度もそれほど高くなく、各種アミンのDerivative同志の分離も思った程良くなかった。またVanden Heuvel, Gardiner & Horning⁵はKetoneと反応させSchiffの塩基として注入するとか、ビリジンを触媒としてエステル(たとえば酢酸エチル、n-酪酸エチル)と反応させNH₂-基をacetyl化とかButyryl化して試料とするなど工夫している。また著者は3・5-dinitrobenzoyl chlorideと反応させてDerivativeをつくって試料としてみた。しかしこれらのDerivativeには一長一短がある上、テーリングが著しく、ジメチルアミンの如き第2アミンを除き実用にはならないような成績であった。そこで著者はAldehydeと反応させてSchiffの塩基をつくって試みたところ、意外にも、図8に示すように感度もよく、各種第1アミン間の分離も極めて良好であった。この場合試薬は特級のBenzaldehydeを使用し、カラムはSilicon SE-30を5%の割り合いにChromosorb Wに塗った充填剤を使用したのである。この方法で生物学的材料からの圧搾汁液を同様通気させ0.5ccのBenzaldehyde中にそのアミン含有の空気を通ずることによって簡単にSchiffの塩基をつくり得て、カラム温度120°Cで分析



富田功---*



KGL-2B形 日立ガスクロマトグラフ



8

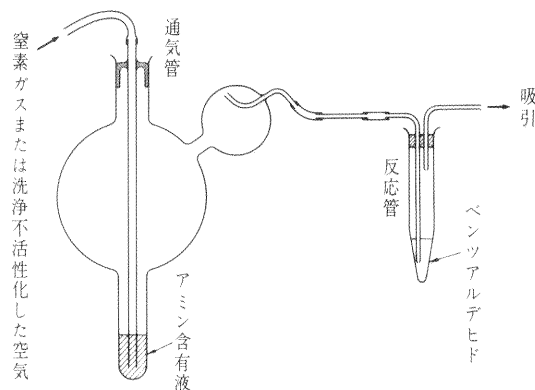


図9 アミン含有液（水溶液若しくは死体臓器の圧搾液）からのSchiff塩基の作製方法

* 広島大学 医学部 法医学教室

し実用化出来た。ただ欠点は1〜2日中に注入しないと残ったBenzaldehydeが酸化し安息香酸の大きなテーリングのあるピークが出現して邪魔になると言うだけである。次に沸点の高いアミン特にAralkylamineやDiamine類またAminoalcoholについてはこれらをすべて一様に分析出来るようにするのは少々困難のことであるが、Schiff塩基としたDiamine, Phenylethylamineについてはカラム温度200°C前後で分析出来た。また生物学的材料からの圧搾汁液をCCl₄とともに振盪し、得られたCCl₄層に稀塩酸を加えつつアミンの塩化物を水層に移行させ、巧みに純水とCCl₄を用いて、脂肪や脂肪酸の如き夾雑物を除き最後にKOHかNaOHを加えて再び遊離のアミンとして、CCl₄溶液または水溶液となした試料をアルカリ処理担体にPEG20Mを20%の割合に塗った充填剤を用いることにより、これらをかなり感度よく、しかも極めて良好な分離を示すように分析出来た。即ち、150〜200°Cの温度でイソプロパノールアミン、モノエタノールアミン、ブトレシン、メチルメルカプトプロピルアミン、カダベリン、 α -フェニルエチルアミン、 β -フェニルエチルアミンの順序にピークが得られた。これに対し、沸素樹脂担体にSilicon SF-96を塗った充填剤では或程度テーリングが認められ感度も悪かった。またCincotta & Feinland¹⁴⁾はアルカリ処理した担体にVcon lubricant 50-Hb-5100を塗った充填剤を用いてDiamineのみならず、Triamine, TetramineからGuanidine, Melamineまで分析しているようである。

最後にPhenolic amineやCatecholamineについては、そのOH基のためか殆どのカラムにおいて吸着されてしまっていてピークが得られない。ただ5%の割合にSilicon SE-30を塗った充填剤の場合感度は悪いが、Fales & Pisano⁷⁾の言う如くテーリングの認められるピークが得られるようである。更にParker et al⁸⁾、Fontan et al⁹⁾、Honegger & Honegger¹³⁾はこれらの試料の一部をPEG20Mをアルカリ処理した担体に5%の割合に塗った充填剤を用いて分析しているが、池川¹⁰⁾の言うようにかかるアミンのすべてはこれでは検出し難く、Sen et al¹¹⁾の如くアミンの-NH₂基をTrimethylsilyl化(Tetrahydrofuranに溶解後HMDSとTrimethylchlorosilaneとを加えて振盪)すれば-OH基が何個ついているamineであっても検出出来る。しかしこれでAdrenalinなどでもピークが得られるが、溶媒のピークが大きくてかなり邪魔になるようであった。

最後にアルカロイドの分析であるが、Vanden Heuvel et al¹⁵⁾はいわゆるステロイドカラムを使用することにより分解や吸着なしに分析することに成功して以来、Kazyak et al¹⁶⁾やHorning et al¹⁷⁾によりいろいろ研究されている。要するにガラスカラムを用いその内面や担体を処理してアルカロイドの分解や吸着を防ぐ必要があるとともに試料によっては液相のSilicon SE-30の濃度も問題であり、一般には1%前後、場合によってはこれ以下の低濃度液相がよいようである。

む す び

以上述べたように揮発性アミンもSchiff塩基にするとか充填剤の種類を選べば非常に感度よく分析出来るし、その他のアミンやアルカロイドも試料を処理するとか充填剤に工夫を施せば、かなり感度よくよく分析出来るものである。

参 考 文 献

- 1) Burchfield, H. P. & Storrs, E. E.: Biochemical Applications of Gas chromatography, 279, Academic Press, (1962)
- 2) James, A. T.; Martin, A. J. P. & Smith, G. H.: Biochem. J., 52, 238 (1952)
- 3) James, A. T.: Ibid. 52, 242 (1952)
- 4) Szymanski, H. A.(ed.): Biomedical Applications of Gas Chromatography, 39, Plenum Press (1964)
- 5) Vanden Heuvel, W. J. A.; Gardiner, W. L. & Horning, E. C.: Anal. Chem. 36(8), 1550 (1964)
- 6) Anon.: Aerograph Research Notes, Spring, Pagel, Wilkens Instrument & Research Inc., Walnut Creek, California
- 7) Fales, H.M. & Pisano, J. J.: Anal. Biochem. 3, 337(1962)
- 8) Parker, K. P., Fontan, C. R. & Kirk, P. L.: Anal. Chem., 34 1345 (1962)
- 9) Fontan, C. R.; Smith, W. C. & Kirk, P. L.: Ibid, 35, 591(1963)
- 10) 池川民夫: 日本臨床, 22 (3), 480 (昭39)
- 11) Sen, N. P. & McGeer P. L.: Biochem. Biophys. Res. Comm. 13, 390(1963)
- 12) Knight, H. S.: Anal. Chem. 30, 2030 (1958)
- 13) Honegger, C. G. & Honegger, R.: Nature 184, 550 (1959)
- 14) Cincotta, J. J. & Feinland, R.: Anal. Chem. 34(7), 774 (1962)
- 15) Vanden Heuvel, W. J. A.; Sweeley, C. C. & Horning, E. C.: J. Am. Chem. Soc. 82, 3481 (1960)
- 16) Kazyak, L. & Knoblock, E. C.: Anal. Chem., 35, 1448(1963)
- 17) Horning, E. C. & Vanden Heuvel, W. J. A.: Ann. Rev. Biochem., 32, 709 (1963)

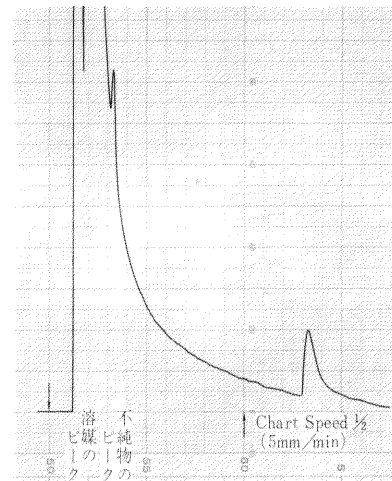


図10

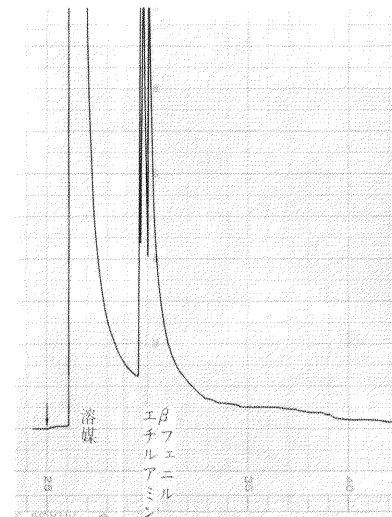


図11

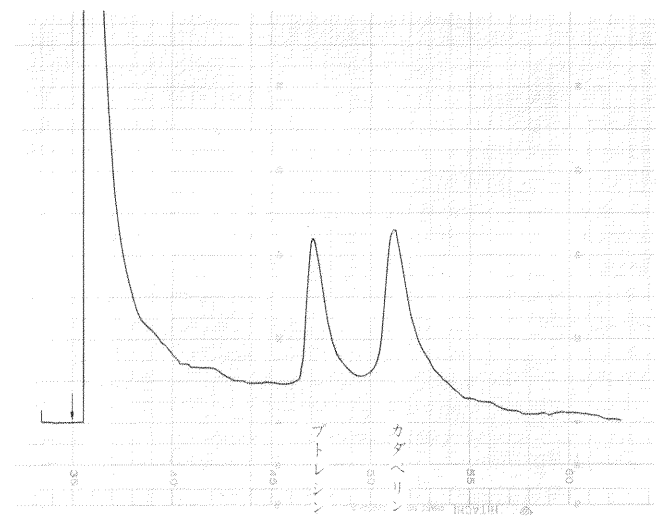


図12

が12時間、PSAが20分程度でPSAでは粒度分布算出のための計算時間を入れても一試料1時間以内で粒度分布が求まる。これらの装置による測定結果を各土壌試料ごとに累積重量粒度分布曲線で示すと図1～図3のようになる。これらの曲線を比較するとアンドレアゼンビベットと沈降天秤による測定結果はPSAの測定結果と著しく異り、ことに 1μ 以下の微粒子の含有量がPSAでは数%以下であるのに他の二つのものは20%から40%の値を示している。そこでこれらの測定法のいずれとも測定原理を異にする電子顕微鏡と光学顕微鏡の写真から粒度分布の測定を行った。その結果を図1～図3中に書き加えた。アンドレアゼンビベットや沈降天秤のような従来の沈降法が正しい粒度分布を与えるかどうかを調べるため、12時間静置した懸濁液の深さ2cmのところからビベットで懸濁液を吸引し、この吸引液中の粒子を電子顕微鏡で調べた。Stokesの式から計算するとこれらの粒子の最大直径は 0.75μ でなければならないのに実際は図4に一例を示したように、はるかに大きな粒子が含まれていることがわかり、それから得られた粒度分布曲線は明らかに正しくないことが証明された。従来の液中沈降法がこのように正しくない結果を与える原因として最も大きいものは、懸濁液中に発生する対流であると思われる。対流は早い場合は数分位、遅くとも1時間以内に発生する。PSAの場合には短時間で測定が行われるので対流の影響はなく、もし対流が発生すれば測定曲線に波が生じ、対流の発生を鋭敏に感知しうる。液中沈降法における誤差の原因として考えられるものには対流のほかに懸濁液の濃度、粒子の吸光係数、粒子の形状の影響などがある。懸濁液の濃度は粒子間の干渉や凝集に影響するもので、容積濃度で0.05%以下が必要だと云われており、⁽²⁾この点でも従来の液中沈降法には問題がある。粒子の吸光係数は光を使用する測定法で光の波長と同じ位の粒径の粒子を測定する場合には問題となるもので、Dr. Roseの報告によると図5のようになっている。⁽³⁾実験の場合は理論値ほど大きな値にはならないが、 $1\sim 5\mu$ の粒径では2～3倍となる。土壌の場合これによる誤差はほとんど問題とならないので図1～3にはこの補正はしていないが、これを行えばPSAの測定結果はもう少し顕微鏡の測定結果に近づく。粒子の形状の影響としては、沈降法はStokes径であり顕微鏡法では投影径であるから、形状の換算として顕微鏡の場合には厚さを測定して平均径を求める必要がある。関東ロームは大体球形であるが、粘土の場合厚さが表面積径の $\frac{1}{4}$ 位であり、平均径として0.7倍くらいになる。一方形状による流体の抵抗の変化が生じPrerrinの式より球の場合の0.9倍位になり表面の凹凸などを考えると一層小さくなる。これら両者の影響は誤差としては小さいものである。図1、2、の粘土については顕微鏡法の測定曲線に粒子の厚さが表面直径の $\frac{1}{4}$ とした場合の補正曲線も示した。なお、一般の粉体はほとんどが微小粒子を含んでいるため比重の大きい金属粉などを別とすれば大体このような問題が生じてくる。従来の液中沈降法は曲線は得られるが、それから求めた粒度分布には問題のある場合が多い。

参考文献

- 1) A. Muta et al ; "Particle Size Analysis Conference" 1966. Loughborough G. B
- 2) M. W. G. Burt ; Proc. Soc. Analyt. Chem. July. (1966) P. 118
- 3) H. E. Rose ; J. Appl. Chem. Vol. 2 (1952) P. 80

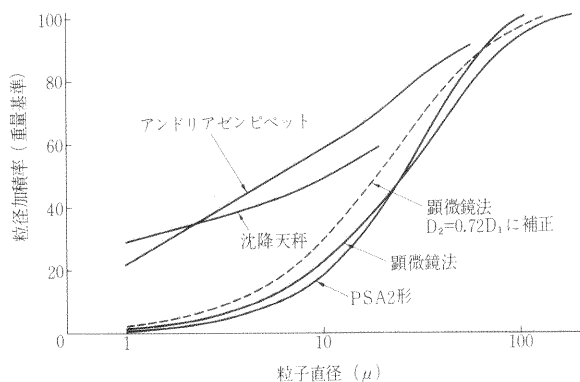


図1 各種測定法による粘土1の測定結果

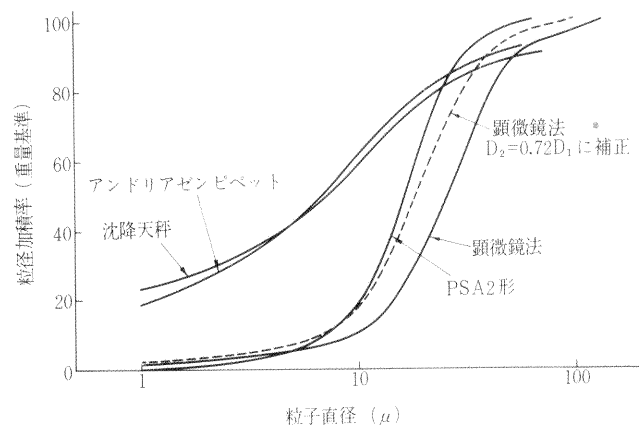


図2 各種測定法による粘土2の測定結果

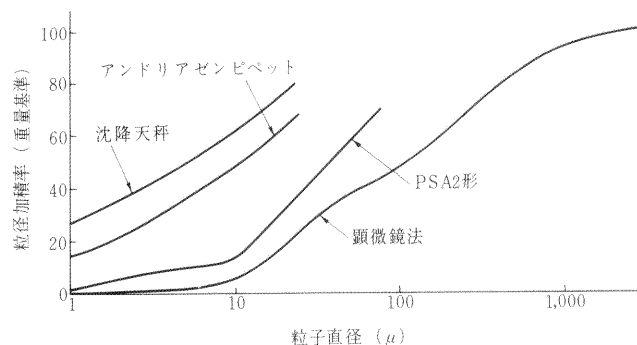


図3 各種測定法による関東ロームの測定結果

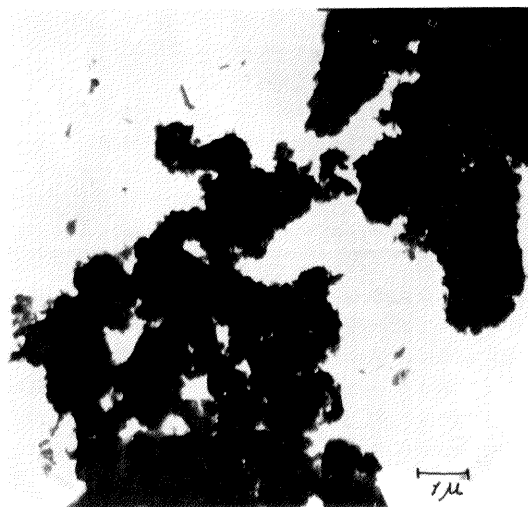


図4 粘土(大手町)12hr 静山後深さ2cmの所から吸上げたもの。

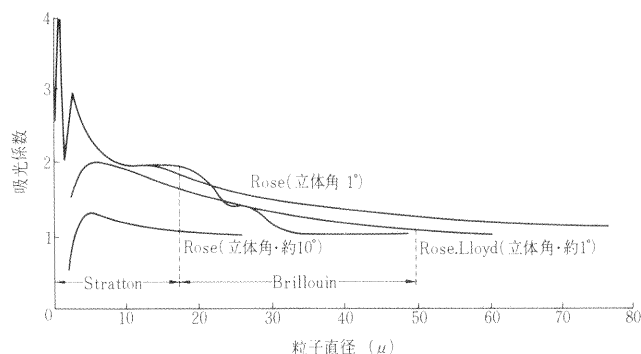


図5 吸光係数のStrattonおよびBrillouinによる理論値とRoseおよびLloydによる実験値。

■O26形日立CHN分析計による超微量試料の炭素水素窒素同時定量

有川喜次郎*, 川副重義*, 中村 亨**, 返田武雄**

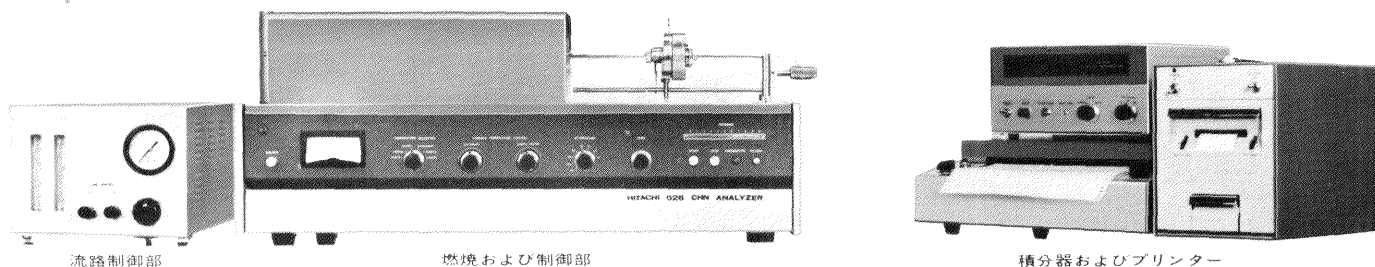


図1 O26形日立CHN分析計

有機化合物における炭素、水素および窒素の定量分析法はPregl及びDumasらによって基礎づけられた。その後電気炉加熱方式の採用、燃焼助剤および天秤の性能改善などによって、定量操作の簡易化および迅速化に努力がはらわれ、当初に比較して著しい進歩をとげた。しかし吸収管のひょう量などに手間がかかり、迅速化には限界がある。また分析操作において高度の技術と熟練を必要とする点が少ない。またDumasの窒素分析法は炭素水素分析の燃焼測定法と原理的に異なるため、3元素を同時に分析することは不可能であった。

これに対し、近年ガスクロマトグラフの発達に伴ないその原理を元素分析に適用することが試みられて来た。

ガスクロマト法の適用にあたっては、試料燃焼に特殊な静的あるいは動的燃焼法が工夫されている。このほか燃焼生成ガスをクロマト法により分離せず、適当な吸収管との組み合わせにより熱伝導度検出器で検出する方法も開発されている。今回ガスクロマト方式のCHN分析計を完成したがこれによる超微量試料中の炭素、水素および窒素の同時定量について紹介する。

原理および装置の概要

有機化合物の燃焼生成ガス (N_2 , CO_2 , および H_2O) をガスクロマト法により正確に判定するには

- (1) 試料の瞬間的完全燃焼
- (2) 生成ガスの完全分離
- (3) 各成分のピーク面積の正確な測定
- (4) カラム恒温槽およびブリッジ電流の安定性

が必要である。外観写真を図1に示す。この装置の大きな特長の1つは、試料燃焼部にある。検出器に熱伝導度方式をとっているためヘリウムをキャリアーガスとして用いている。このような不活性ガスの流れの中で試料を瞬間的に完全燃焼させるために、白金製円筒形の燃焼室を設けた。燃焼室はキャリアーガス流路中で移動させることが出来る。試料を燃焼室に入れここに酸素を一定時間流した状態で、燃焼部に導入する。このため不活性ガスの流れの中においても、試料を理想的な純酸素雰囲気中で瞬間的に燃焼することが可能となった。試料量は、検出器の感度が高いため超微量で充分である。即ち0.5mgの有機試料を燃焼した時の燃焼生成ガスは約1ml発生する。ガスクロマトグラフとしてはこの試料量は検出定量に充分である。試料量が超微量であればある程、試料の燃焼は短時間で終われ、カラムによる試料の分離は向上する。次に試料の燃焼の難易によりクロマトグラムのピークの形状が変化することが考えられる。しかし試料が完全燃焼する限りピークの積は試料量に比例する。従って、同一元素の単位重量当りの面積値は、試料の種類燃焼操作によらなくなる。

図2に流路図を示す。燃焼炉にて試料は燃焼され、生じた燃焼生成ガスは、キャリアーガスに運ばれ、酸化銅が、銀が、還元銅が、を通りカラムに至る。この間銀がではハロゲン及びイオウが取り去られ、還元がでは過剰酸素が除去され、又窒素酸化物は、窒素に還元される。従ってカラムには燃焼生成ガスとして N_2 , CO_2 , H_2O が混合状態で導入される。これをカラムで分離し熱伝導度検出器で検出、3つのピークを持つクロマトグラムが得られる。検出器の出力を直接積分器にとり、各ピーク面積を自動的に積分しその結果を印字する。

各種試料の測定

定量方法は次の様にして行う。先づ元素成分のわかった標準試料を計りとり、分析して各元素の単位重量当りの積分値を計算し

ておく。次に未知試料を計りとり、分析を行い、その各元素の積分値より、先に計算した標準試料の単位重量当りの積分値より元素の重量を逆算し試料の重量との比より成分比を求める。標準試料を8-Hydroxyquinolineとした場合、Benzoic acid及び2,4-Dinitrochlorobenzeneの計算例を表1～表3に示す。

表4に各種試料の測定結果を示す。測定条件は次の通り

標準物質	Acetanilide
試料加熱炉温度	950°C
固定炉温度	900°C
銀加熱炉温度	500°C
還元銅加熱炉温度	600°C
キャリアーガス	He 50ml/min
燃焼ガス	O_2 20ml/min 15秒
カラム温度	80°C
分析時間	6分

表4から明らかなように、測定値はすべて理論値の±0.3%に入っている。これは各元素の単位重量当りの積分値が、一定であることを示している。この結果はCHN分析計が従来の重量法にかわり、日常の元素分析に充分使用出来ることを示している。

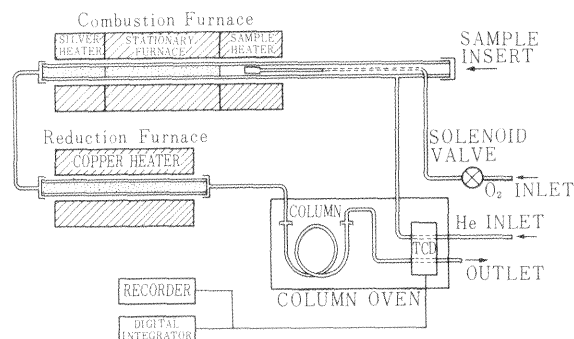
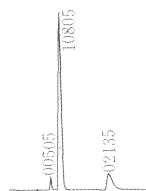


図2 流路図

CALIBRATION DATA SHEET

- A. Standard Name: 8-Hydroxyquinoline
 B. Standard Weight: 537.20μg
 C. Theoretical Percentages: 9.65% N 74.47% C 4.86% H
 E. Integrated Values: 505 (count) N 10,805 (count) N 2,135 (count) H
 F. Sensitivities: $K = \frac{\text{Integrated value (count)}}{\text{Theoretical weight (μg)}}$
 $K_N = \frac{505 \text{ (count)}}{51.84 \mu\text{g}} = 9.742$, $K_C = \frac{10,805 \text{ (count)}}{400.05 \mu\text{g}} = 27.01$
 $K_H = \frac{2,135 \text{ (count)}}{26.11 \mu\text{g}} = 81.77$

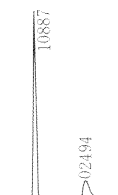


* 日立製作所 日立研究所

** 日立製作所 那珂工場

DATA SHEET FOR SAMPLES

A. Sample No: 3
 B. Sample Name: Benzoic acid
 C. Sample Weight: 586.43
 D. Theoretical Percentages: 68.85% C 4.95% N
 E. Sensitivities: $K_c=27.01 \left(\frac{\text{count}}{\mu\text{g}} \right)$ $K_H=81.77 \left(\frac{\text{count}}{\mu\text{g}} \right)$
 F. Integrated value: C: 10887 (count) H: 2494 (count)
 G. Calculated weights and Percentages: Weight (μg) of
 N, C, or H in a sample = $\frac{\text{Integrated value (count)}}{\text{Sensitivity K } \left(\frac{\text{count}}{\mu\text{g}} \right)}$
 Weights 403.07 μg C, 30.50 μg H
 Percentage of N, C, or H in a sample = $\frac{\text{Weight}(\mu\text{g}) \times 100}{\text{Sample weight}}$
 Percentages 68.73% C, 5.20% H



DATA SHEET FOR SAMPLES

A. Sample No. 2
 B. Sample Name: 2, 4 Dinitrochloro benzene
 C. Sample Weight: 880.05 μg
 D. Theoretical Percentages: 13.85% N 35.58% C 1.49% H
 E. Sensitivities:
 $K_N=9.742 \left(\frac{\text{count}}{\mu\text{g}} \right)$, $K_C=27.01 \left(\frac{\text{count}}{\mu\text{g}} \right)$, $H_H=81.77 \left(\frac{\text{count}}{\mu\text{g}} \right)$
 F. Integrated Value N: 1,195 (count) C: 8,471 (count) H: 1,167 (count)
 G. Calculated Weights and Percentages: Weight (μg) of
 N, C, or H in a sample = $\frac{\text{Integrated value (count)}}{\text{Sensitivity K } \left(\frac{\text{count}}{\mu\text{g}} \right)}$
 Weight 122.66 μg N, 313.62 μg C, 14.27 μg H
 Percentage of N, C, or H in a sample = $\frac{\text{Weight}(\mu\text{g}) \times 100}{\text{Sample weight}}$
 Percentages 13.94% N, 35.64% C, 1.62% H

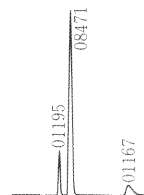


表 4 各種試料の分析結果

Sample	weight (μg)	C (%)			H (%)			N (%)		
		theoretical value	analytical value	deviation	theoretical value	analytical value	deviation	theoretical value	analytical value	deviation
p-Brom acetanilide	480.79	44.89	44.90	+0.01	3.77	3.82	+0.05	6.54	6.37	-0.17
Nicotinic acid	314.80	58.30	58.19	-0.11	4.09	4.05	-0.04	11.38	11.15	-0.23
Hippuric acid	623.73	60.33	60.60	+0.27	5.06	5.27	+0.21	7.82	7.66	-0.16
Thiourea	768.90	15.78	15.95	+0.17	5.30	5.32	+0.02	36.80	36.56	-0.24
Antipyrine	443.25	70.19	70.47	+0.28	6.43	6.72	+0.29	14.88	14.80	-0.08
Acetone 2,4 dinitrophenylhydrazone	551.10	67.02	67.21	+0.19	7.31	7.37	+0.06	7.82	7.64	-0.18
Vanillin	439.93	63.15	63.31	+0.16	5.30	5.25	-0.05	—	—	—
Cholesterol	332.00	83.87	83.92	+0.05	11.99	12.10	+0.11	—	—	—
Sucrose	499.59	42.11	42.03	-0.08	6.48	6.55	+0.07	—	—	—
Guaiacal carbonate	578.40	65.69	65.88	+0.19	5.14	4.96	-0.18	—	—	—
Diphenylthiourea	549.10	68.39	68.47	+0.08	5.30	5.30	0	12.27	11.98	-0.29
Ethylaminobenzoate	674.50	65.44	65.74	+0.30	6.71	6.84	+0.13	8.48	8.24	-0.24
Benzoic acid	442.20	68.85	68.69	-0.16	4.95	4.82	-0.13	—	—	—
2,4 dinitrochlorobenzene	803.95	35.57	35.72	+0.15	1.49	1.41	-0.08	13.83	13.94	+0.11
8-Hydroxyquinoline	581.80	74.47	74.25	-0.22	4.86	4.92	+0.06	9.65	9.65	+0.02

139-0310形 日立角形マイクロセル付属装置について

渡辺 寛* 須藤健吾*

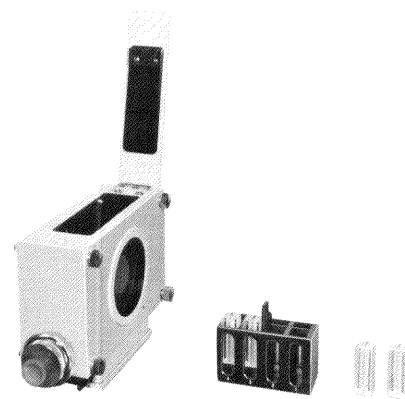
139形分光光度計は発売以来4年を経過し、すでに4,000台以上の生産実績をもつに到った。

139形は各種付属装置が使えることが、その一つの特長になっている。その中からセル関係の付属品をえらんで整理してみると下記のようになる。

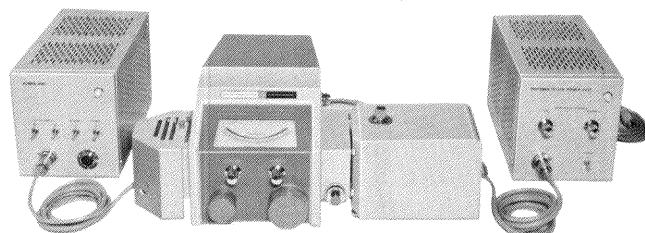
139形のセル関係付属品一覧

- 1) 139-0280 長吸収セル付属装置
光路長, 50mm, 100mm
試料量 12.7ml, 25.4ml
- 2) 139-0290 フローセル付属装置
試料を流しながら透光度の変化を測定する。
光路長 5mm
- 3) 139-0300 ミクロセル付属装置
光路長, 50mm
試料量, 0.6ml
- 4) 139-0310 角形マイクロセル付属装置
光路長 10mm
試料量 0.3ml
- 5) 139-0940 スイクエンシャルサンプラー

*日立製作所 那珂工場



139-0310形 日立角形マイクロセル付属装置



139-0310形を装備した139形日立分光光度計

試料注入口に試料を流し込むと、その試料が前の試料を送りだしてセルの中におさまるので、試料入れ替えの手間がはぶける装置であるが、濃度差の小さい、5ml～10mlを1回の測定に使用できるような試料を、多数測定するのに適している。

光路長 10mm

6) 139-0950 オートサンブルチェンジャ

フラクションコレクタおよび記録計と組み合わせて多数の試料をまったく自動的に測定し記録するものである。試料の吸入量は1回につき約2mlである。

光路長 5mm。

さて本題である角形マイクロセル付属装置に入るが、

まずセルの内寸法は、幅が2mm、光路長が10mm、深さが37mmとなっており、試料の必要量は0.3mlである。なお外寸法は12.8mm×12.8mm×38mmである。

139形の分光器からは2mmよりも幅の広い光束が出て来るのでまずスリットを用いて光束をしぼり、セルの内壁に光があたらないようにしてセルに入射させる。このために光量が減少するが、139形は感度に余裕があるので測定波長域は、標準のセルを用いた場合とまったく変りはない。セルは石英製の外、ガラス製もあり、320mμ以上の波長域で使用できる。

角形マイクロセルではセルの内幅がせまいので試料室内でセルを切替えたとき、セルが正しい位置からずれてもはずれた位置に止ると光束がセル壁にかかるようになり、測定誤差を生むことになる。

この装置のセル室は、切替誤差をさけるような機構および精度をもっており、高い測光精度を保って測定できる。

この付属装置によりReference 1個、Sample 3個の切替え測定が標準セルとまったく同様に行なうことができる。

なお139形の普及形である101形にも角形マイクロセルが使用できる。この機構やセルの寸法等は139形とは異なるが、5mm、10mm、20mm光路長の角形マイクロセルが使用できる。感度の高い波長域では試料の量を小さくすることができるので、最小の場合には10mmセルで0.2mlで測定できる。5mmセルの場合はこの半で、0.1mlで測定可能である。

これらの角形マイクロセルは微量試料の測定に広く利用されることを期待しているが、次にその応用例を紹介する。

前述の様に角形マイクロセルでは最少量0.3mlあれば測定できるのでこれまで多量の血清を使っていた血清中の鉄と銅の定量に用いてみた。その結果従来の1/10の血清で測定することが可能であることがわかった。

そこで和光純薬製、エフイーテストキット、シーユーテストキットを使用し、下表のように操作し、測定定量した。

この時の吸収曲線、検量線例を図1及び図2に示す。

以上のことから血清中の鉄銅の定量に角形マイクロセルを使うことは非常な利点があると云えよう。

又他の成分の分析にも角形マイクロセルを用いることにより更に微量分析が可能になろう。

血清鉄注) 表1

	Sample	Standard*	Blank
	0.2ml	0.1ml	(水)0.1ml
第一液	0.2ml	0.1ml	0.1ml
	80～95°C		
	2分間加熱		
第二液	0.2ml	0.1ml	0.1ml
	遠心分離		
	2500rpm15分		
	上澄0.3ml		
第三液	0.1ml	0.1ml	0.1ml
波長535mμでBlankを対照として測定			

計算 血清中の鉄μg/dl = $\frac{\text{Sampleの吸光度}}{\text{Standardの吸光度}} \times 200$
*鉄200μg/dl溶液

血清銅注) 表2

	Sample	Standard**	Blank
	0.2ml	0.1ml	(水)0.1ml
第一液	0.2ml	0.1ml	0.1ml
	80～95°C		
	2分間加熱		
第二液	0.2ml	0.1ml	0.1ml
	遠心分離		
	2500rpm15分		
	上澄0.3ml		
第三液	0.1ml	0.1ml	0.1ml
波長480mμでBlankを対照として測定			

計算 血清中の銅μg/dl = $\frac{\text{Sampleの吸光度}}{\text{Standardの吸光度}} \times 200$
**銅200μg/dl溶液

注 原法又は詳しい分析法は和光純薬、エフイーテストキット、シーユーテストキット説明書を参考にされたい。

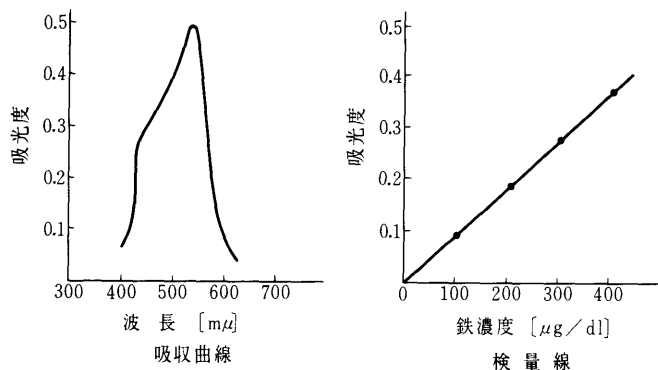


図1

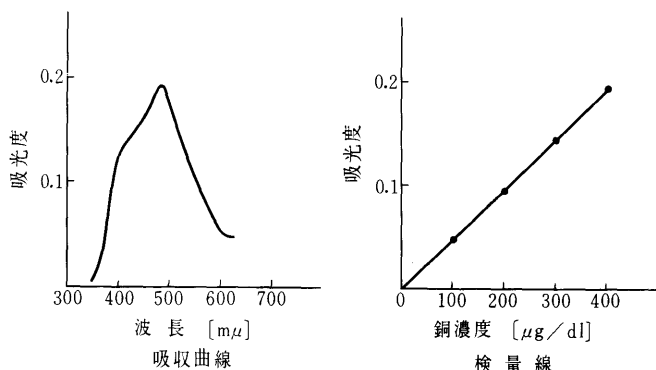


図2

THE HITACHI Scientific Instrument News Vol. 10 No. 6

昭和42年11月20日印刷

昭和42年12月1日発行

非売品

年6回毎偶数月発行

編集人 藤 森 慶 一

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

Printed in Japan RN-TF(H)