

傾斜法による超薄切片の立体的電子鏡検 についての 2, 3 の問題

永 野 俊 雄*

連続超薄切片法による生物試料の立体的な解析法は有力な方法には違いないが、切片の厚さの関係から一つの限界がある。よく知られているように、通常使われる電子顕微鏡の被写界深度（視野の深さ、depth of field）は 0.2μ 以上もあり、通常の分解能よりも数百倍も大きく、また切片の厚さより数倍も大きい。このことは、光学顕微鏡のそれらと大変に異なるものである。このことから、たとえば、切片の厚さを $500\text{\AA}$ としても、ribosome, synaptic vesicle, microtubule, myofilament などの 3 次元の配列は、それらの大きさが切片の厚さの中にはいつてしまうので、2 次元の投影像として見えることになる。そこで切片を電子顕微鏡内でビームに対して任意の方位に傾斜させて像を記録すれば、これらの像によって切片内での各種構造物の立体的関係や像の解釈についての情報が得られる。切片上の 1 軸方向に傾斜した 1 対の電顕像から立体視することが可能であるが、単なる立体視だけでなく、切片の厚さ、傾斜軸の方向、傾斜角度などが定量的にわかれば、電顕像から切片内での 3 次元の座標が決められるわけである。しかし、倍率によって像が回転するので傾斜軸の電顕像上での正確な決定がむずかしいから、実際には、前もって各倍率での傾斜軸をグラフ上にプロットすることによって決める。生物試料の場合けい光板上で見られた構造が任意の軸で傾斜させることができると便利である。この点から結果的には同じことであるが、傾斜軸は固定していても、切片試料を電子顕微鏡内で回転させることができると、結局任意の軸で傾斜させることになり便利であると思われる。傾斜角の大きさは 20° 以内で十分立体視できる。 20° 以上では像が変化しすぎて立体視はむずかしいが、像の変化の結果から像の解析は可能である。たとえば、精巣間質細胞内のラインケの結晶はその切断面の結晶に対する角度によっていろいろのパターンを示すが、これを傾斜させることによって、あるパターンから別のパターンを再現させることができ、その結晶の 3 次元構造の理解に役立つ。

立体視するには、2 組のレンズを使用した立体鏡によって 1 対の写真が互いに溶けあって立体視できる。この装置は自作もできるが、比較的精密なものは市販されている（ニコン反射実体鏡など）。また、1 対の写真をスーパーインポーズして、その上に細かい平行なみぞのあるプラスチック板をかぶせて見る方法もある。慣れると、1 対の写真を一定の間隔で一定の距離に置いて両眼視す

ると互いに像が溶けあって立体視できるようになる。

このような方法によって Kelly¹⁾²⁾ は筋の Z 帯のフィラメントやデスモゾームに集合している細胞内細線維の立体的配列を解剖した。また、滑面小胞体の立体的構造が Sisson と Fahrenbach³⁾ によって研究されている。最近では超高压電子顕微鏡が生物切片試料の観察にも利用できるようになったので、厚い切片 ($0.5\sim 1.0\mu$) も観察が可能となった。これをステレオで見ることによって、染色体や核クロマチンの 3 次元構造の解明が可能となった。⁴⁾

以上簡単に立体的電子鏡検について記したが、詳しくは Gray と Willis⁵⁾ の総説を参照されたい。

参考文献

- 1) Kelly, D.E.: J. Cell Biol. **28** 51, 1966
- 2) Kelly, D.E.: J. Cell Biol. **34** 877, 1967 827
- 3) Sisson, J.K. and Fahrenbach, W.H.
: Am. J. Anat. **121** 337, 1967
- 4) Porter, K.R. and Hama, K.
: J. Cell Biol. **39** 157a, 1968(abstr.)
- 5) Gray, E.G. and Willis, R.A.
: J. Cell Sci. **3** 309, 1968

目 次

■ 傾斜法による超薄切片の立体的電子鏡検についての 2, 3 の問題	永野俊雄	1
■ 分光けい光光度計の臨床検査への応用、不純物によ る特異的けい光の補正法	臼井敏明	3
■ 原子吸光分析法とその応用	内野興一	4
■ GC 微量分取と IR、Mass 機器分析の コンビネーション	梶浦裕一	8
■ ECD 検出器付きガスクロマトグラフによる ライソオイル中の有機塩素化合物の分析	緒方正名、友国勝彦、赤木正育、木南富吉 三宅与志雄、須山淳一	10
■ RMH-2 形日立高分解能質量分析計	津山 齊	12
■ RM-6 K 形日立 Knudsen セル形質量分析計 について	矢野正義、藤本 績、青木伸吾	15

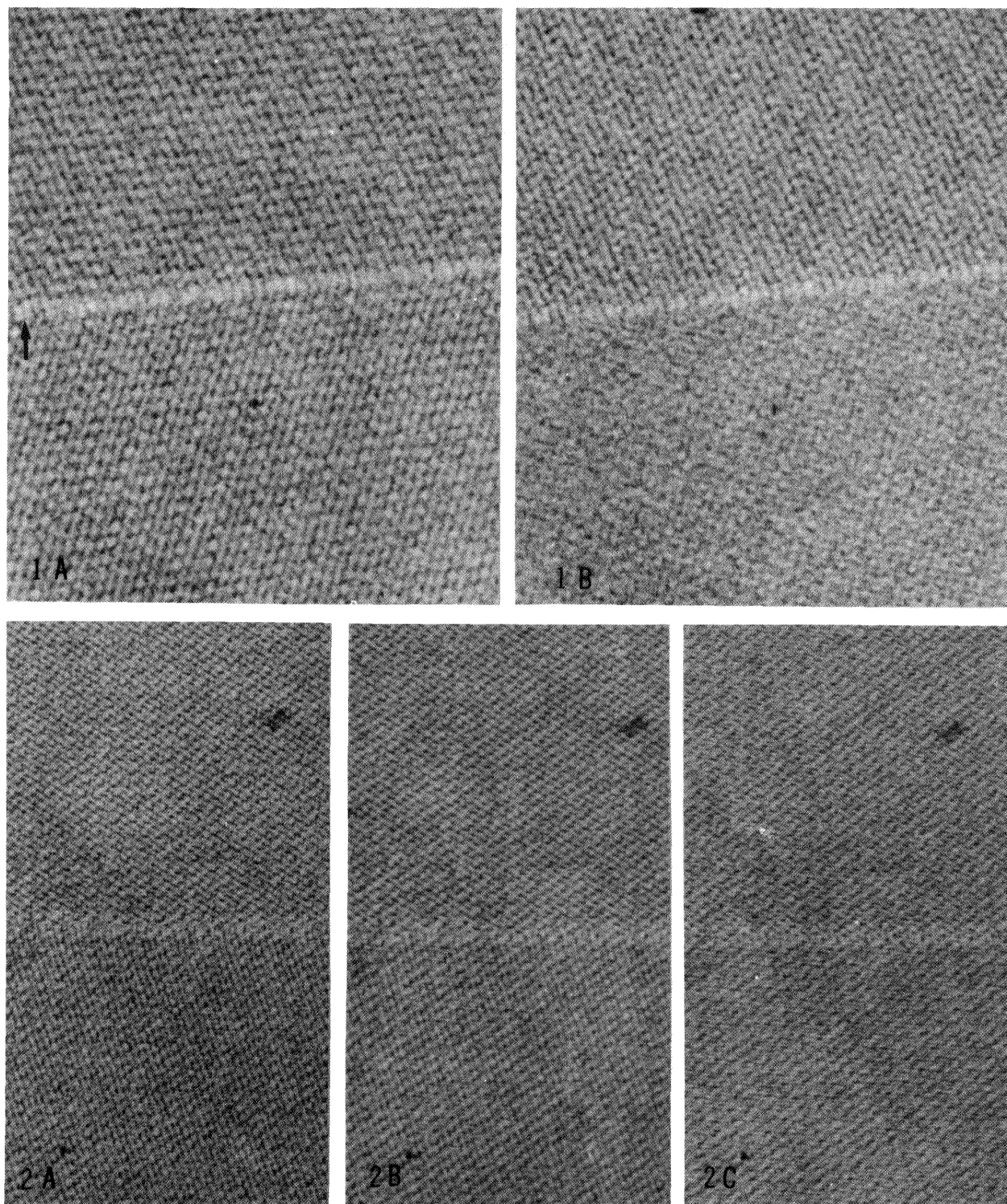


図 1

ヒト精巢間質細胞内のラインケの結晶

グルタルアルデヒド、オスミウム固定、エボン包埋、
ウラニウム、鉛 2 重染色、HU-11A75kVで撮影 HK-2AM傾斜装置使用
1 A と 1 B との角度差は 20° 。矢印は結晶の分割面を示す。(X35,000)

2 A, 2 B, 2 C はそれぞれ傾斜角が -10° 0° $+10^{\circ}$ である
(X20,000)

分光けい光光度計の臨床検査への応用； 不純物による非特異的けい光の補正法

白井敏明*

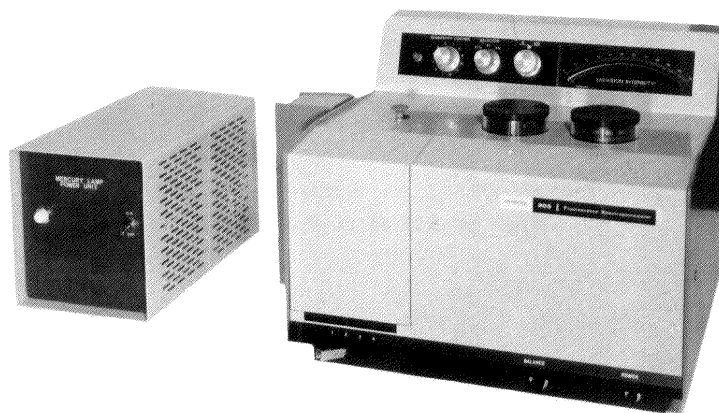
今日の日常臨床化学検査にはもっぱら比色分析、炎光分析が用いられているが、最近次第にけい光分析がこの分野に取入れられるようになってきた。これは、けい光分析が比色分析に比較して一般に10倍から100倍の感度をもっているためで、ビタミン分析、ホルモン分析のような超微量分析に応用されることが多い。しかし、高感度である反面、いろいろの混在物質による非特異的けい光によって測定精度が低下するおそれがあるので、十分特異性があるけい光反応を見い出さなければならないが、この反応の選択にも限界がある。ここではわれわれの改良した血中11-OHCS (11-ヒドロキシコルチコステロイド) の測定法を例にあげて、けい光測定における不純物による誤差の補正方法を記載する。

1. 測定方法

共栓(せん)付き20mlの試験管に血清1.0ml (0.3mlでも分析可能)をとり、0.1N-NaOHを0.2ml加え、さらに水3.8mlを加える。これに塩化メチレン(分光用溶媒)10mlを加えてよく振とう抽出する。上層を吸引除去したのち、 Na_2SO_4 を10g/dlの割合に含む0.1N-NaOH 1mlを加えて振とう洗じようする。上層を吸引除去してさらに10g/dl Na_2SO_4 1mlを加えて洗じようを繰り返し、上層を除去する。下層の塩化メチレンの5mlを別の試験管に移して硫酸(精密分析用)：メタノール混液(70：30^{V/V}) 5mlを加えて強く振とうする。20°C 30分放置後上層を除去し、下層をキューベットに移して203形日立分光けい光光度計でけい光を測定する。キセノンランプが利用できる場合は励起波長(exiter wavelength, λ_E)468m μ 、けい光波長(analyzer wavelength, λ_A)520m μ のけい光 F (468,520)を測定する。水銀ランプの場合には F (436,520)と F (436,470)の2点を測定して後記の補正式を用いて計算する。これと同時に血清の代わりに水1mlを用いた盲検試験、コルチゾール30 $\mu\text{g/dl}$ 溶液1mlを用いた標準試料を同様に分析して計算を行なう。

2. 抽出物中の不純物によるけい光の検出

上記の反応試料に対して励起波長を固定して照射し、けい光波長を少しずつ動かしてメータの読みが最大になる点を求め、けい光波長とメータの目盛を読取る。これを一定励起波長(λ_E)に対する最大けい光波長(λ_A^{max})と最大けい光強度(F^{max})とする。このようにして正常人血清抽出物について λ_E を連続的に変化させながらそれに対する λ_A^{max} と F^{max} とを求めると図1のような結果が得られる。この図で3つの明りような峰(F (315,360)； F (395,445)； F (470,520))と一つの片[F (350,425)]が認められた。このうち F (470,450)によって示される峰が目的とする11-OHCSである。これに対し、 F (395,445)は最大の峰となり、11-OHCSの峰と接近しているため、測定の際の汚染(contamination)の原因となる。この汚染を防ぐには、分光けい光光度計にキセノンランプを用いて十分選択された励起およびけい光波長(この場合は476m μ と520m μ)を使用する必要がある。



203形 日立分光けい光光度計

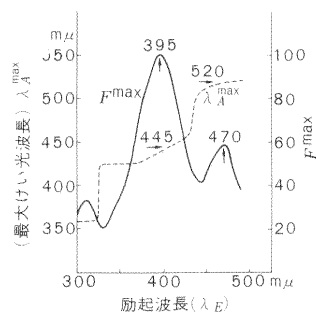


図1
励起波長(λ_E)に対する最大けい光波長(λ_A^{max})と最大けい光エネルギー(F^{max})の関係

3. 補正式による汚染の除去

上記のように両波長を十分選択した場合でもなお多少の不純物が混入することが考えられるし、水銀ランプしかもち合わせないために436m μ の波長を用いるとさらに汚染度が増加してくる。ここでは分光光度計をうまく利用してこの不純物を除く方法を提案する。

図2は励起光に水銀輝線の436m μ を用いて標準コルチゾールと血清抽出物とのけい光スペクトルを画いたもので、明らかに短波長側で強い不純物の汚染の影響を受けている。これは最大けい光波長520m μ においてもまだ強い汚染を残しているため、 F (468,520)を用いたのでは正確な測定はできない。そこで、けい光波長の2点でけい光エネルギーの測定を行ない(F (436,470)； F (436,520))、計算式で補正を行なう。この場合にはOAdj.と100Adj.つまみを固定して測定を行なう必要がある。われわれの経験では次の補正式を用いるとキセノンランプを使用した場合の F (468,520)値とよく相関することが認められた。

$$F(436,520) \text{ Corrected} = F(436,520) - 0.3 F(436,470) \quad (1)$$

これはあたかも、比色分析の場合の3点測定による、Allenの補正式に相等するものであるが、不純物のけい光スペクトルが直線とならないので三点法の採用は困難である。図3にキセノンランプを用いて F (476,520)によった11-OHCSの測定値に対する水銀輝線の436m μ を用いて測定した値とその補正值との相関を示したが、補正式を用いた場合は非常によい結果を与えるが、補正しない場合は約5 $\mu\text{g/dl}$ 高くなり、ばらつきも多いことがわかる。

*鳥取大学 医学部 付属病院 検査部長 助教授

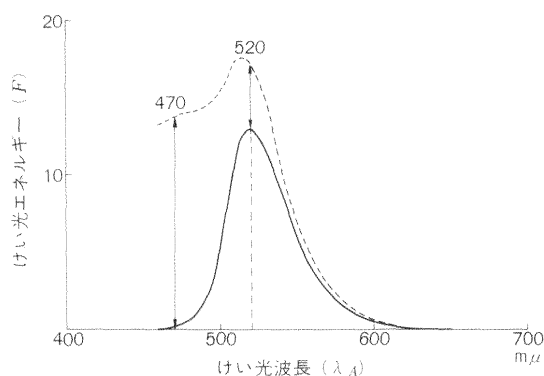


図2 励起波長436m μ におけるコルチゾール(実線)と血清抽出物(点線)のけい光スペクトル

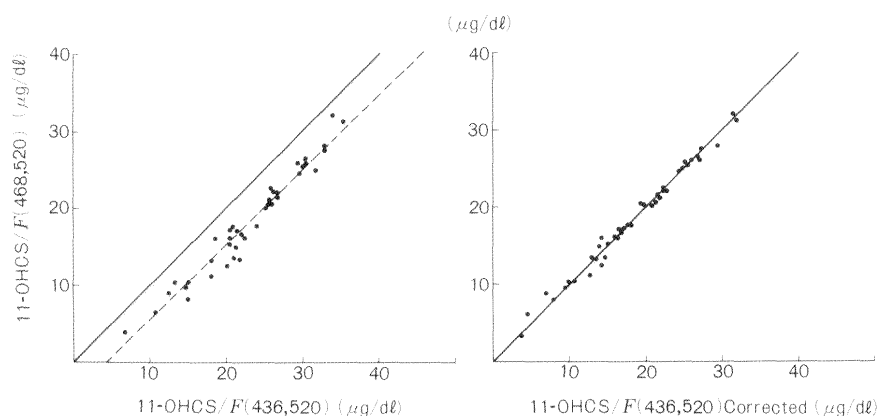


図3 励起光に468m μ と436m μ を使用した場合の11-OHCS測定値の比較

原子吸光分析法とその応用

内 野 興 一*

まえがき

原子蒸気によって特定の波長の光だけが吸収されるという現象は古くから知られていた。しかし、この現象が金属分析に応用できることが発見されたのは今からわずか10年前のことであった。この方法は原子吸光分析法と名付けられ、以来、理論面・実用面で数々の研究がなされ、急速に発展してきた。

原子吸光分析法は次にあげるような大きな特長をもっている。

- (1) 選択性にすぐれているので試料の前処理を簡略化できる。
- (2) 共存元素の干渉が少なく、また、あったとしても、その除去あるいは補正が簡単である。
- (3) 検出感度が高い。
- (4) 分析条件の設定がほかのいかなる分析法より容易である。



207形 日立原子吸光光度計

(5) 水溶液はもちろん有機溶媒溶液でもよいこと。

このように多くのすぐれた特長があるため、近年、原子吸光分析装置の普及はめざましく、研究部門および生産部門など各方面で盛んに使用されており、その数は全世界で4,000台以上といわれている¹⁾。

1. 応用方面

原子吸光分析法は分析化学が必要なほとんどすべての分野で利用されている。原子吸光分析装置をもっている200ヶ所の分析室についてその用途を調べた結果は表1に示すとおりである¹⁾。原子吸光分析法はあらゆる方面での日常分析に盛んに用いられており、とりわけ、臨床検査および生化学、農業、金属工業、鉱業、化学工業などの分

*日立製作所那珂工場

野では特に積極的にとり入れられていることがわかる。

たとえば、金属工業分野では次にあげるような分析例が報告されている。

鉄鋼中のマンガン²⁾ およびアルミニウム³⁾

アルミ合金中のマンガン²⁾

フェロアロイ中のマンガン²⁾

鑄鉄中およびスラグ中のマグネシウム¹⁾

高純度アルミ中の鉄⁵⁾

亜鉛合金中のアルミニウム⁶⁾

このほかにも数多くの報告があるが、ほとんどの場合、試料を酸（塩酸、硝酸、過塩素酸など）で溶解し、単に水で希釈しただけで原子吸光分析を行ない、正確な定量値を得ている。これは原子吸光分析法が共鳴吸収であるために選択性が大きく、したがって、共存物を全く除去しなくてもよいが、あるいは簡単な除去だけでよいのである。一例として鉄鋼中のアルミニウムの分析における試料の処理法を原子吸光分析の場合と比色分析の場合を比較したものが図1である。

表 1

Materials analyzed routinely by AAS

Material	Elements Determined
Nonferrous Metallurgy:	
Copper-base alloys ^d	Sn, Pb, Zn, Fe, Ni, Sb, Mn, Al, Ag
Lead-base alloys ^d	Cu, Sb, Sn, Bi, Bi, Ag, Fe, Ca, N
Aluminum-base alloys ^d	Cu, Mn, Mg, Fe, Zn, Pb, Ni, Cr, Cd, Sn, Li
Zinc-base alloys ^d	Al, Mg, Cu, Cd, Pb
Magnesium-base alloys ^d	Al, Zn, Mn, Cu, Pb
Tin-base alloys ^d	Pb, Sb, Bi, Cu, Fe, Ag, Ni
Copper alloys ^d	Cd, Cr, Co, Bi, Se, Zn, Ag, Au, Sb, Pb, Ni
Copper, refined ^d	Pb, Fe, Ni, As, Sb, Te, Cd, Ag, Zn
Lead, refined ^d	Ag, Cu, Zn, Fe, Bi, Cd
Uranium ^d	Mg, Fe, Ni
Silicon ^d	Fe, Ca, Al, Mn, Cu
Pyrites ^d	Mg, Cu, Zn, Pb, Ca
Titanium alloys ^d	Al
Gold-silver-palladium alloys ^d	Au, Ag, and/or Pd
Cesium ^d	K, Rb, Na
Rubidium ^d	Cs, K, Na
Nrines ^d	Ca, Mg, Na, K
Nickel-base alloys ^w	Pb, Bi, Zn, Sn, Sb, Mg
Tantalum ^w	Mo, Fe
Molybdenum ^w	Pb
Sinter ^w	Cd, Pb, Na, K, Mg
Glass and Refractory Oxides:	
Glass ^d	Zn, Mn, Cu, Co, Ni, Sb, Fe, Ca, Sr, Cr, Mg, Li, Ba, (Na, K, Ca, Mg, Al, Ag) ^m
Ferite ^w	Sr, Pb, Mn
Inorganic Pigment ^m	Cu, Cr, Co, Mn, Zn, Fe, Ni
Agricultural:	
Soils ^d	Mg, Ca, K, Cu, Zn, Mn
Fertilizer ^d	Al, Pb, Ca
Phosphate rock ^d	Mg, Al, Fe
Miscellaneous:	
Plating solutions ^w	Co, Cu, Pb, Fe, Zn, Ni, Cd
Air pollutants ^w	Cu, Ca, Cd, Fe, Pb, Zn, Mn
Cement ^d	Ca, Al, Fe, Na, K, Mn, Mg
Lubricants ^d	Pb, Sb, Fe, Cr
Organic Compounds ^d	Fe, Cu, Ni, Cr, Mg
Grease residues ^w	Ca, Mg, Al, Ni, Fe, Cr, Pb, Cu, Li, Zn, Mn
Ferrous Metallurgy:	
Steel ^d	Cr, Mo, Ni, Mn, Al, Co, Pb, Cu, Mg, Co
High-temperature alloy ^d	Al, Ca, Mg, Pb
Ferrosilicon ^d	Ca, Al, Mg, Mn
Steel surface ^d	Cr
Zinc spelter ^d	Pb, Cd, Sb
Raw materials ^w	Si, Mg, Ca, Al, Cu, Pb, Zn
Cast iron pigs ^w on	Cu, Mn
Low-alloy steel ^w	Cu, Mn
Slags ^w	Pb, Zn, Cu, Fe, Mn, Ca, Mg, Ba, Sr, Al, Cr, Ni, Mo, Si
Stainless steel ^m	Cr, Ni, Mn, Cu, Mo, Co
Mining and Geochemistry:	
Carbonate and silicate rocks ^d	Al, Fe, Mn, Ti, Ca, Mg
Minerals ^m	Na, K, Ca, Mg, Al
Water Analysis:	
Waste water ^m	Zn, Cu, Na, K, Ca, Mg, Fe, Pb, Cr, Mn, Cd
Salt water ^m	Ca, Mg, Sr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn

^d Analyzed daily

^w Analyzed weekly

^m Analyzed monthly

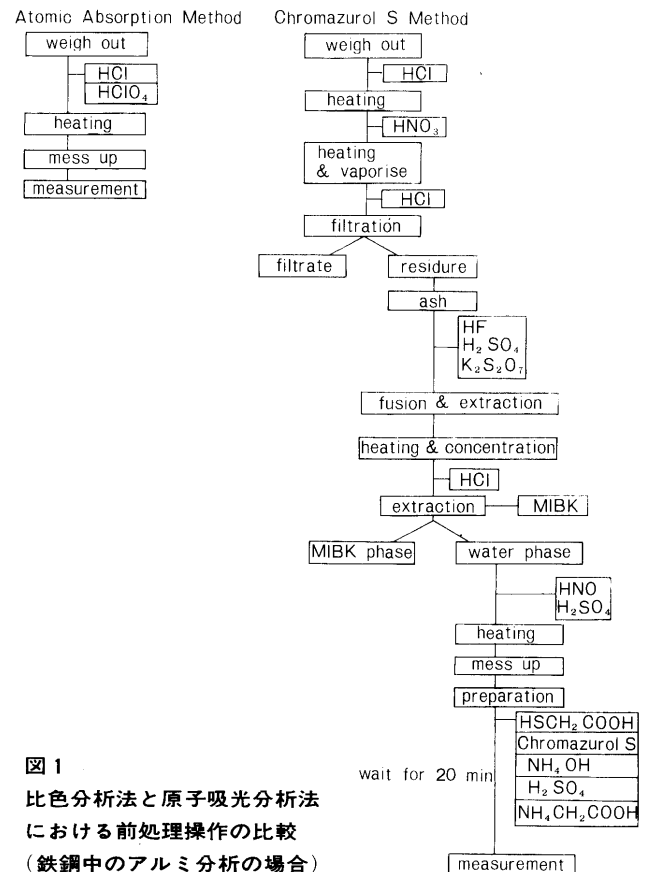


図 1

比色分析法と原子吸光分析法
における前処理操作の比較
(鉄鋼中のアルミ分析の場合)

比色分析法では共存する鉄を完全に除くために沈でん分離、抽出分離の操作が必要であるため20回の化学操作を行なわねばならないが、原子吸光分析法では4回の化学操作でよい。したがって、分析に要する時間は比色分析法に比べて1/5以下ですむという報告もある⁷⁾。この両分析法の比較は表2に示すとおりである。また、NBS標準試料を原子吸光分析法で分析し、その定量値と表示値とがよく一致したことも同時に報告されている⁸⁾。その比較表は表3に示すとおりである。

表 2 分析に要する時間の比較

比色分析法	元素	試料秤量 および溶解時間	分取、希釈および 試料添加など	測定時間	計
	Cr	8～10	29～41	2～3	39～54
	Ni	5～7	22～38	〃	29～48
	Mn	3～5	14～19	〃	19～27
	Cu	3～6	8～12	2～3	13～21
4成分分析所要時間				100～150	
同上平均値				125	
原子吸光分析法	元素	試料秤量 および溶解時間	分取、希釈および 標準液添加など	測定時間	計
	Cr	8～10	3～5	2～3	13～18
	Ni	0	〃	〃	5～8
	Mn	0	〃	〃	〃
	Cu	0	3～5	2～3	5～8
4成分分析所要時間				28～42	
同上平均値				35	

表 3 NBS Ni-Cr-Mo 鋼(No. 139A)の定量結果

元素	NBS表示値(%)	A.A.定量値(%)	差
Cu	0.096	0.095	-0.001%
Ni	0.510	0.515	+0.005%
Cr	0.486	0.49	+0.004%
Mn	0.780	0.775	-0.005%
C	0.404	-	-
Mo	0.183	-	-
P	0.013	-	-

原子吸光分析法が各方面に盛んに利用されるようになったもう一つの大きな理由は、分析法の組立て方が容易なことである。比色分析法でも発光分析法でも分析目的元素が異なった場合はもちろん、試料の種類が異なってもそれに応じた分析法を組立てなければならず、それには少なくとも1人のスペシャリストを必要とし、かつ、長時間にわたる研究が必要である。これに対し、原子吸光分析法の場合は検量線の直線性がよいという特性を生かして標準添加法をとれば、元素や試料の種類が異なっても正確な分析値をうることができる。

2. 分析可能な元素

原子吸光分析法で直接に分析できる元素はきわめて多い。むしろ分析したという報告のない元素をあげるほうが早いぐらいである。ただし希ガス族およびハロゲン族の全元素、酸素、いおう、ポロニウム、窒素、リン、炭素、水素などの非金属元素は今のところ分析できない。金属元素で分析の報告がないのはウラン以外のアクチノイド元素およびフランシウム、ラジウム、テクネチウム、オスミウム、イリジウム、セリウムである。

原子吸光分析法によって直接測定できない物質でもそれと定量的に結合する相手の物質によって定量する方法がある。たとえば、フタル酸を定量するのにそれをネオクプロイン銅錯体とし、メチルイソブチルケトンに抽出し、この銅を定量して間接的にフタル酸を求めることもできる。

3. 検出限界

装置の性能を表現する要素として検出感度あるいは検出限界というものがよく用いられる。検出感度とは1%の吸収を与える濃度を意味し、検出限界とは指示値のふらつきの2倍の大きさの信号 ($S/N=2$) を与える濃度のことである。なお、分析するのに適当な濃度は検出限界値の10倍から200倍ぐらいであるといわれている。

近年、原子吸光法による検出限界は格段に低い濃度になり、最も感度の高いマグネシウムでは水溶液の場合、0.0003ppm(実には0.00000003%)が検出でき、多くの元素で0.001ppmオーダーの濃度が検出可能である。現在、原子吸光分析法によって得られる検出限界の一例として207形日立原子吸光分光光度計による検出限界を表4に示す。

表4 検出限界(水溶液)

	ppb		ppb
Ag	5	Mg	0.3
Al*	100	Mn	2
Au	11	Mo	120
B*	50,000	Na	2
Ba	2,000	Ni	8
Be*	2	Pb	20
Bi	100	Pd	15
Ca	5	Pt	200
Cd	3	Rh	50
Co	25	Sb	750
Cr	5	Si*	250
Cu	6	Sn	900
Fe	8	Sr	20
Hg	1,500	Ti*	800
In	70	V*	60
K		W	30,000
Li	8	Zn	2

注(1)*印は高温バーナ使用。

(2)検出限界は測定条件によってかなり変わります。

4. 分析法

化学的な干渉を与える物質が試料中に共存している場合にはこれに起因する誤差を取除く手段を講じる必要がある。化学的干渉は、リン酸イオンや硫酸イオンのような陰イオンによって起こるもの、アルミニウムやチタン、けい素のような陽イオンによるものおよび醋酸、糖、たん白のように燃焼に関係するものとに大別される。

分析しようとする元素がフレイムの中で前述のイオンと結びついてそれぞれ、りん酸塩や硫酸塩、アルミン酸塩、チタン酸塩、けん酸塩などを作るが、これと化合物は解離しにくいので吸光度が減少する。また、燃焼に関係する物質がある場合には燃焼条件が変わるため、吸光度も変わる。干渉の除去方法として次のようなものが一般的である。

- (1) ランタンまたはストロンチウムを過剰に添加することによって、これと陰イオンとで化合物を作らせ干渉を除く。
- (2) 干渉を起こす陰イオンを過剰に加え、干渉の大きさを一定にする。
- (3) 鉄化合物や銅化合物のような解離エネルギーの小さなものを多量に共存させ、これの緩衝作用によって干渉を一定にする。
- (4) 共存物質の成分が不明の場合または干渉が容易にとり除けない場合には標準添加法を用いる。
- (5) 共存物質を抽出法または沈でん法によって取除く。あるいは、測定目的元素を抽出法によって取出す。

原子吸光分析法によって測定するためにはまず試料を溶解しなければならない。溶解方法は各試料の性質や組成に依存するのでここでは省略するが、溶解された試料を装置で測定するのに必要な処理方法は次に挙げるいずれかを適用するのが普通である。

1. 希釈するだけで測定する。
 - a. 共存成分が少ない場合
例：水質分析など
 - b. 緩衝作用をもつ物質が多量に共存する場合
例：鉄合金、銅合金中のマンガン、ニッケル
2. ストロンチウムまたはランタンを添加する。
例：セメント中のカルシウム

血清中のカルシウムおよびマグネシウム

3. 共存物質を沈でん分離法または抽出分離法によって除去する。

例：鉄鋼中のニッケルおよびマグネシウム

4. 測定しようとする元素のみを抽出する。M I B K - A P D C法が最もよく用いられる。

- a. 干渉が複雑な場合
例：尿中の鉛、銅
- b. 高感度を必要とする場合
例：水道水中のクロム

5. 標準添加法

- a. 試料の組成が不明の場合
例：排水中のクロム
- b. 油性の試料を灰化しないで測定する場合
例：植物油中のカルシウム

5. 装置

原子吸光分析装置は光源、バーナ、分光器および検知増幅部から構成される。その基本的な配列は図2のとおりである。試料（溶液）は霧状にされて炎の中にはいり、ここで高温により分解され原子蒸気となる。この中を光源からの光が通過するとその原子特有の波長の光だけが吸収される。そのときの吸収の量は原子蒸気に比例するので、吸収の強さから試料中の濃度を知ることができる。

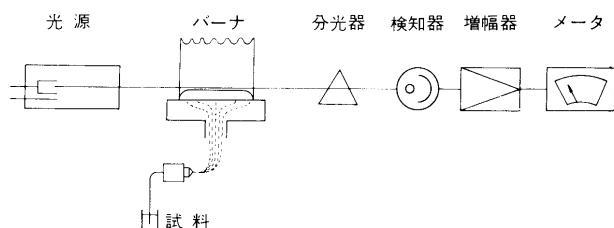


図2 原子吸光分析装置の基本構成

光源としては各種の元素のホローカソードランプが用意されており、分析しようとする元素に相当するランプを使って測定する。ホローカソードランプとして必要な条件は輝線がシャープで、かつ、強力、安定、長寿命なことである。

バーナにはプレミックスタイプとトータルコンサンブションタイプとがあるが、前者が一般的である。燃料ガスとしてはアセチレン、プロパン、水素などが用いられ、また助燃ガスとしては空気、亜酸化窒素、酸素などが使われる。マグネシウム、カルシウム、鉄などのように一般的な元素を分析するには空気アセチレン炎が使用されることが多いが、アルミニウム、けい素などのように耐火性の元素の分析には高温の亜酸化窒素アセチレン炎が用いられる。このように、元素や、試料の種類に応じて炎の種類を使い分けることが原子吸光分析で最も大切なことのひとつである。バーナとして最も重要な条件は、試料を効率よく原子化できる高感度を得られ、しかも安定なことである。

原子蒸気によって吸収が起こる波長（共鳴線）だけを分光器で選び出してフォトマルチプライヤで検知する。検知された信号は増幅されメータまたはレコーダに指示される。

実際の装置の一例として、207形日立原子吸光分光光度計の光学系統図を図3に示す。

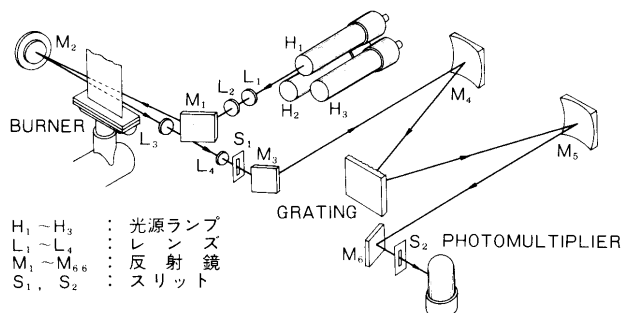


図3 207形日立原子吸光分光光度計の光学系

ホローカソードランプは点灯後しばらく待ち、光強度が安定してから測定を行なう必要があるが、次に使用する予定のホローカソードランプをあらかじめ点灯して安定化しておけば直ちに次の元素の測定に移ることができる。

207形日立原子吸光分光光度計では3本のホローカソードランプが同時に点灯できるため、次々と各種の元素の測定をすることができる。バーナは、特に原子化効率の高い高性能なプレミックス形を標準としているが、用途により、プレミックスアドマイザバーナ、高温バーナ、プロパンバーナと容易に交換できるようになっている。分光器は、分解能が高く、しかも明るい大形分光器が採用されており、共鳴線だけを選び出すことができる。検知器は、砒（ひ）素のように短波長で測定するものからカリウムのように長波長で測定されるものまで使用可能な特別に選ばれた光電子増倍管が取り付けられている。吸収の強さは電氣的に対数変換されてメータに指示される濃度リニアスケール方式を採用しているから、読取値から直ちに濃度を求めることができ、データ処理が非常に簡単迅速である。また、スケール拡大が可能で、しかも、拡大率は連続可変なので濃度直読が可能である。

結 言

原子吸光分析法は共鳴吸収測定であるため非常に選択性にすぐれており、試料処理が非常に簡単で迅速な分析できること、高感度である。などの長所をもつため、近年急速に多くの分析室でとり入れられており比色分析法とおき変わりつつある。今後ともこの傾向は続くものと思われる。

参考文献

- (1) L.L.Lewis: Anal.Chem, **40** 28A (Oct.1968)
- (2) Atsuya: Bunseki Kagaku **15** 672 (1966)
- (3) Endo: " **16** 364 (1967)
- (4) Goto: " **13** 111 (1964)
- (5) Atsuya: " **14** 592 (1965)
- (6) Nishimura: Bunseki Kagaku **16** 602 (1967)
- (7) Otsu: Hitachi S.I. News **10** 9 (1967)
- (8) Kumamaru: Anal.Chem. Acta, **32** 438 (1966)

GC微量分取とIR, Mass機器分析 のコンビネーション

梶 浦 裕 一*

香料界において、天然香料のにおいを人工的に再現させるために、原油中の微量成分の分析技術の発達が必要です。現在、微量成分の分離同定は一般に、GC分取と機器分析のコンビネーションで行なわれているが、微量成分の分取に適した簡便で効率のよいトラップ装置はまだ十分なものができていないようである。筆者はKBrで粉末をテフロンチューブに詰めた簡単なトラップ装置を考案し、それを用いてGC分取を行ない、それをそのままマイクロ錠剤にしてIR, Mass測定を行なう簡便法を数種の液体試料に応用して、良好な結果をうることができた。すなわち、citronellal, benzyl acetate, β -phenylethyl alcoholのそれぞれ0.1 μ lをgas-chromatographに注入し、そのeffluentより明瞭なIR, Massスペクトルが得られた。KBrマイクロ錠剤法によるIR微量測定の報告は、固体試料については多数あるが、液体試料についてはまだほとんどないようである。今回、液体試料についても良好な結果が得られたことは、この簡便法が各種の香料精油類の分析に有効な手段として利用できることを示すものと思われる。

1. 実験

1.1 トラップ装置

図1のような簡便なものもを考案した。すなわちテフロンチューブ(2.5cm $\times$ 2mm I.D.)に脱脂綿を軽く詰めたものに、あらかじめ180 $^{\circ}$ Cで3時間乾燥したKBr粉末約2.5mg

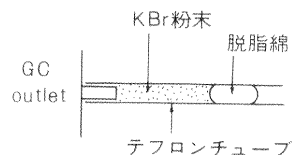


図1 KBrトラップ装置

を詰め、チューブの両端をガラス棒で栓(せん)をして防湿した。分取時は栓を取り、KBr部分にドライアイス破片をあてて冷却しながら行なった。分取後はチューブ内のKBrを一たんめのう乳鉢に移し、摩擦混合してから、日立製マイクロ錠剤成形器で錠剤とした。

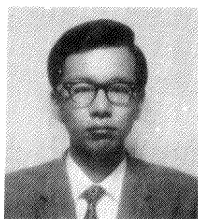
1.2 KBrトラップ法と普通トラップ法との比較

citronellal 0.8 μ lを使って、両者の分取効率の比較を行なった。

普通トラップ法は当研究所で従来用いられているもので、長さ10cm外径2mmのガラス管の一端にテフロンチューブを付けてGC outletにはめ込み、ドライアイスで冷却しながら分取を行なうものである。

分取後、エーテル0.5mlで管内の試料をめのう乳鉢に移し、冷風でエーテルを除去した後、KBr粉末25mgを加えて摩擦混合してから錠剤とした。ビームコンデンサを付けたEPI-G2形日立赤外分光光度計で両者のIRスペクトルを測定した結果を図2および3に示す。

両図を比較すれば、KBrトラップ法の優秀性は明瞭である。



梶 浦 裕 一

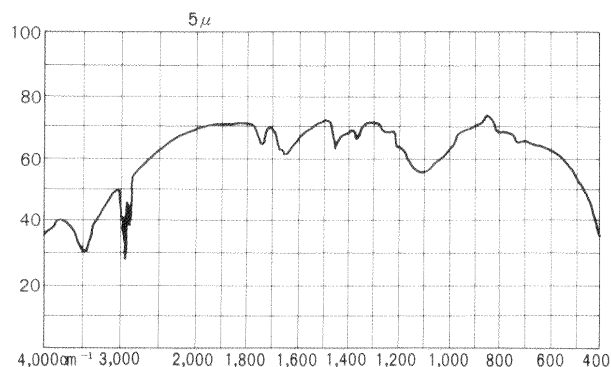


図2 Citronellal 0.8 μ l 普通トラップ法

Slit: $\sqrt{2}$ N, Gain: 2.5, Scan Speed: 6 min

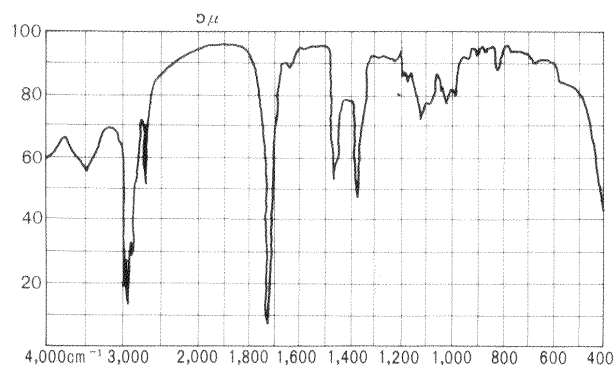


図3 Citronellal 0.8 μ l KBrトラップ法

Slit: $\sqrt{2}$ N, Gain: 2.5, Scan Speed: 6 min

1.3 KBrトラップ法による微量分取の限界

limonene, citronellal, benzyl acetate, β -phenylethyl alcoholの4種を等量混合した試料をGCで図4のように分離させ、それぞれを分取した。各々0.1 μ l, 0.2 μ l, 0.5 μ lに相当するピークを分取したが、limoneneを除いて、3者とも0.1 μ lで図5, 6, 7に示すように、十分に明瞭なスペクトルが得られた。ただし、limoneneは0.5 μ lでも明瞭なスペクトルは得られなかった。

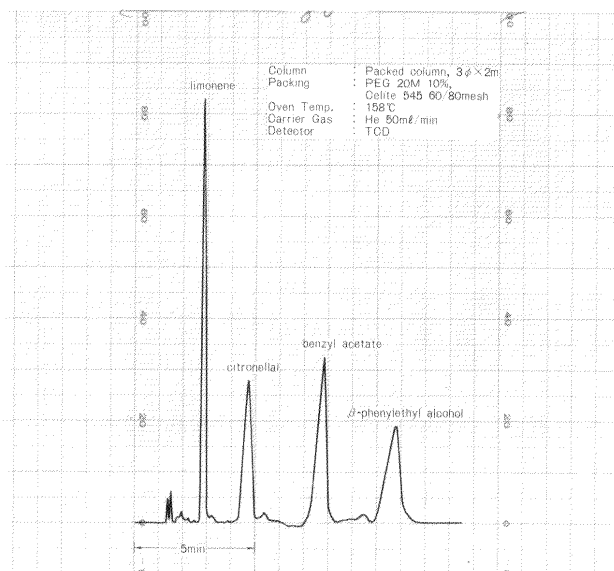


図4 G.Cによる試料の分離

* 高砂香料研究所

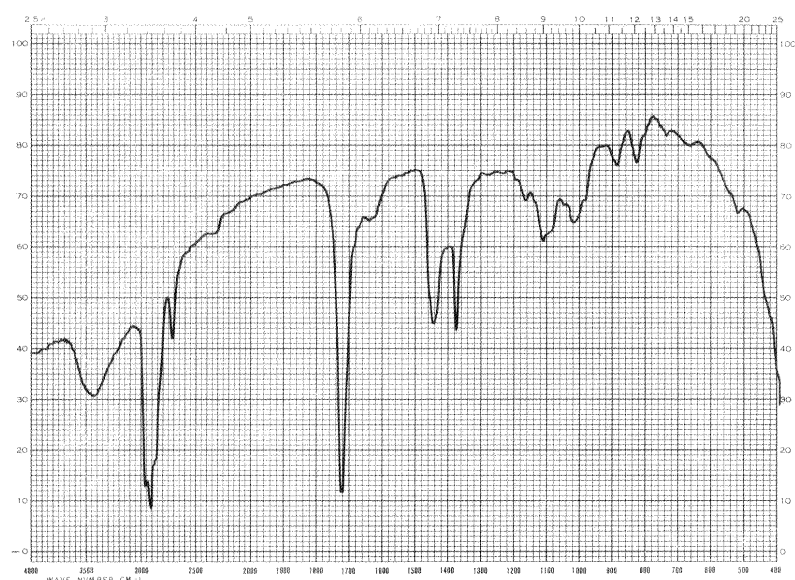


図5 Citronellal 0.1 μ l
Gain : 2.5
Speed : 20min

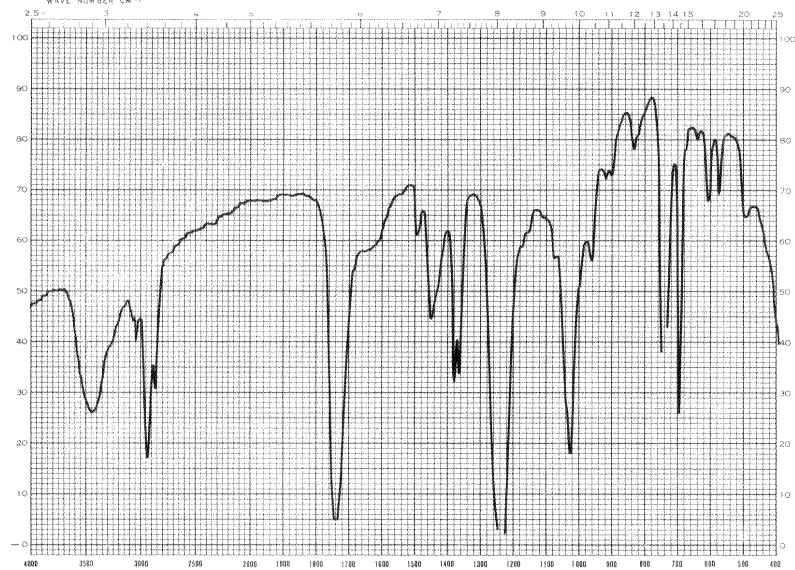


図6 Benzyl acetate 0.1 μ l
Gain : 2.5
Speed : 20min

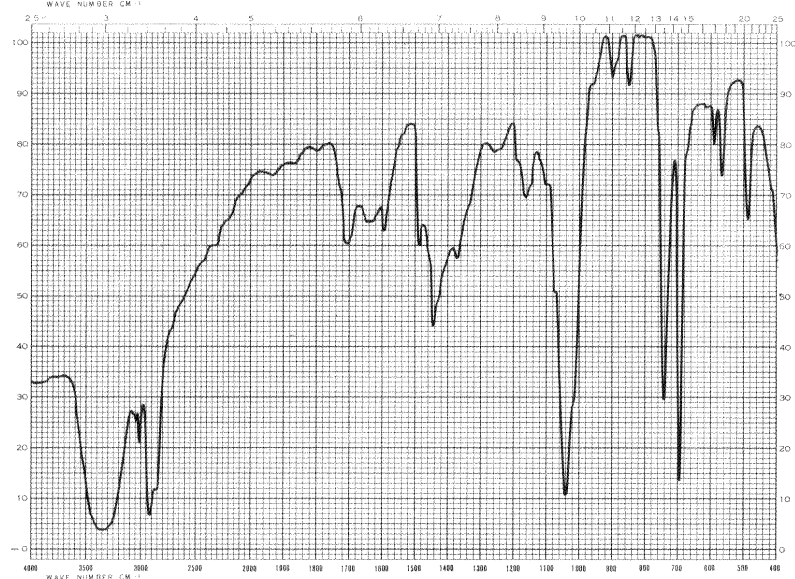


図7 β -Phenylethyl alcohol 0.1 μ l
Gain : 2.5
Speed : 20min

1.4 Mass スペクトル測定

IR 測定を終えた各錠剤をそのままRMU-6E 形日立質量分析計の試料室にそう入して検討した結果, limoneneを除いて3者とも0.2 μ lに相当する錠剤より十分明りようなスペクトルをうることができ, ここに, GC 微量分取-IR測定-Mass測定のコンビネーションが確立された。

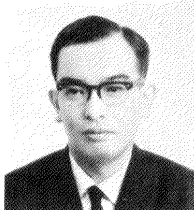
2. 考 察

以上のように, KBrトラップ法は微量成分分析に有効な手段であるが, その欠点は, 比較的軽い成分の分取がうまくいかないこと, 5 μ 以下の短波長側のベースラインが下降することおよびKBrの吸湿性による水の吸収が出現することなどである。筆者は今後, これらの点の克服に努力するつもりである。

ECD検出器付ガスクロマトグラフによる ライスオイル中の有機塩素化合物の分析

緒方正名* 友国勝磨* 赤木正育*
木南富吉* 三宅与志雄* 須山淳一*

電子捕獲検出器(ECD)は1960年にLovelockらによって開発された放射線イオン化検出器である。この検出器の感度は試料成分の電子捕獲力、いかえれば電子親和力の大小によって決定されるものである。



緒方正名

ハロゲンや酸素元素を含んだ化合物、すなわちハロゲン基、ニトロ基カルボキシル基などを有する物質や有機金属化合物(有機水銀)などのいわゆる電子親和力の大きい物質に対してはきわめて高い感度を示す。したがって、親和性の大きい成分の検出にははなはだ感度がよいが、逆に親和性の小さい成分、たとえば、普通の炭化水素などに対しては感度が悪く、これを利用すれば感度の悪い溶媒中に含まれる微量成分の分析が可能となるわけである。

われわれはECD検出器を有するガスクロマトグラフによってライスオイル中の有機塩素化合物を追跡したが、その成績を以下に記述する。

北九州を中心とする西日本一帯においてライスオイルによる油症の発生が昭和43年10月初旬に報告された。問題となったライスオイルが岡山県においても使用されていることからその原因物質の検索が行なわれた。

われわれはカ○製¹⁾の43年2月製品のライスオイルについて分析を行なった結果、有機水銀についてはECD検出器によるガスクロマトグラフ法の定量法で0.01ppm以下であった。また、無機水銀については0.05ppm以下であり、水銀による中毒の可能性は否定された。ライスオイルのよう素価について特に差異は認められず、油の変敗は否定された。

中毒症状が有機塩素化合物中毒のそれに類似していることから、有機塩素の分析法に従ってクリーンアップし、ECD検出器によるガスクロマトグラフ分析を行なったところ、10数個のピークを認め、有機塩素化合物の混入が想定された。そこで、農業に使用されている有機塩素化合物であるB.H.C., D.D.T. Dieldrin, Aldrin, Endrin, P.C.N.B., C.P.M.C.について定性分析を行なったが、いずれも問題となるピークは認められなかった。

11月2日、九州大学の稲神馨教授によって、カ○製ライスオイル中にカネクロール400の混入が発表された。われわれは同日、カ○王²⁾場で熱媒体として使用されていたといわれるカネクロール400(主成分として塩化ジフェニールを含む)を入手し、ガスクロマトグラフ分析を行なったところ、カ○製ライスオイル中に含まれる10数種のピークが完全に一致し、塩化ジフェニールの混入が確認される。カ○製ライスオイルの中で塩化ジフェニールが確認されたのは昭和43年2月3日～14日の製品で、2月3日～5日のものが最も高かった。



K23E形 日立ガスクロマトグラフ

1. 実験方法

1.1 試料

岡山県における各地の保健所から採取したライスオイルを用いて分析を行なった。

1.2 分析法

(a) サンプル精製法

AOAC法³⁾に準じて行なった。ライスオイル試料5gを採取し、n-ヘキサン15mlに溶解し、これにn-ヘキサン飽和アセトニトリル30mlを加えて有機塩素化合物を振とう抽出し、これを3回繰返す。

あらかじめ2%食塩水700mlとn-ヘキサン100mlを入れた1ℓ分液ロートにアセトニトリル層を移し、有機塩素化合物をアセトニトリル層よりn-ヘキサン層に移した後、n-ヘキサン層をばう硝で脱水の後、約10mlまで濃縮し、フロリジル(60～100メッシュ)2gのカラム層に吸着させる。そしてまずn-ヘキサン(188):エーテル,(12)混液200mlで抽出したものをA液、n-ヘキサン(170):エーテル(30)混液で抽出したものをB液とする。

両液をそれぞれ濃縮して5mlとし、これをガスクロマトグラフ用サンプルとした。

(b) ガスクロマトグラフ法

ECD検出器付きガスクロマトグラフ、K23E形日立ガスクロマトグラフ(ECD専用器)を使用した。分析条件は以下のとおりである。

Column	ガラスカラム	2 m, 3 mm φ
Packing	Silicone DC-11	5 %
Support	Chromosorb W.AW	80～100 mesh
Carrier Gas		0.9 kg/cm ²
Column Temp.		190°C
Detector Temp.		205°C
Attenuation		×50
Chart Speed		5 mm/min

濃度の算出には、ガスクロマトグラムよりのカネクロ

*岡山大学医学部 公衆衛生学教室

ール 400 の濃度については、最も高いピークより以後の保持時間の長いピーク（6 ピーク）を主として、各ピークの面積を測定し重量比より算出を行なった。

（c）けい光X線分析

Geigerflex30431P（理学電機）を用いて測定を行なった。標準直線はカネクロール400(KC400)をn-ヘキサンに溶かし種々の希釈系列を作り、この液をカネクロールを含まないライスオイルに加えて0,200,400,600,800,1,000,1,200,1,400ppmの標準液を作り、Geigerflexを用いてカウントし標準直線を作製した。そして検査試料のGeigerflexのカウント数より標準直線に合わせて試料中のカネクロール含量を求めた。

2. 実験成績

図1はカネクロール400 ガスクロマトグラムと2月7日製カ〇〇油、ライスオイルのそれを重ねて記入している。図に示すとおり、カネクロールの保持時間の短い側

の8つのピーク（1～7, 14）を除いた約19個のピーク（1,8～22,23～26）は各々重なり合うことが明らかとなった。特に、ピーク12以後は成分比もほとんど一致を示している。1～4までのピークは1月22日製のカ〇〇油のガスクロマトグラムに認められているので、油に混入したカネクロール400以外の農薬その他によるものと思われる。以上の成績からカネクロール400がカ〇〇ライスオイルに混入していることが証明された。なお、図2の示すようにカネクロール400のガスクロマトグラムはカネクロール300, 500などの製品のそれとは明らかに異なっていた。すなわち、カネクロール300のガスクロマトグラムは400のそれに比べて保持時間が短いことが多く、カネクロール500のクロマトグラムは保持時間の長いことが多かった。

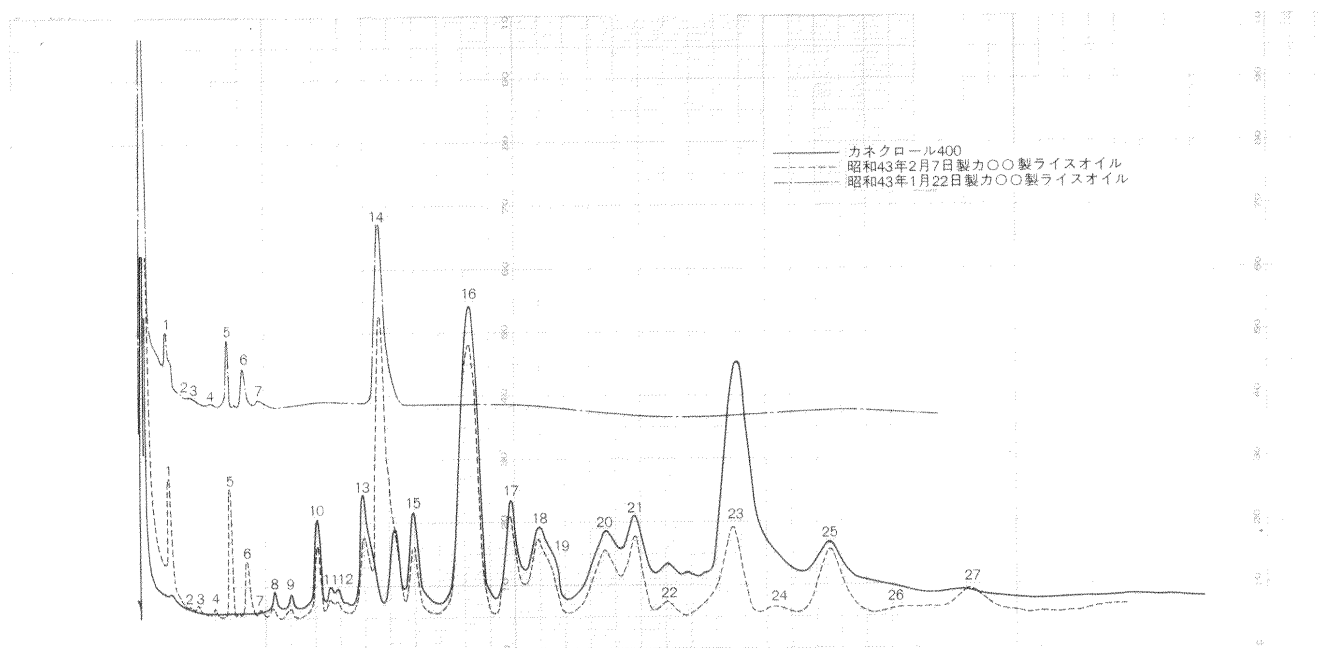


図1 カネクロール400とカ〇〇製ライスオイルのガスクロマトグラフ

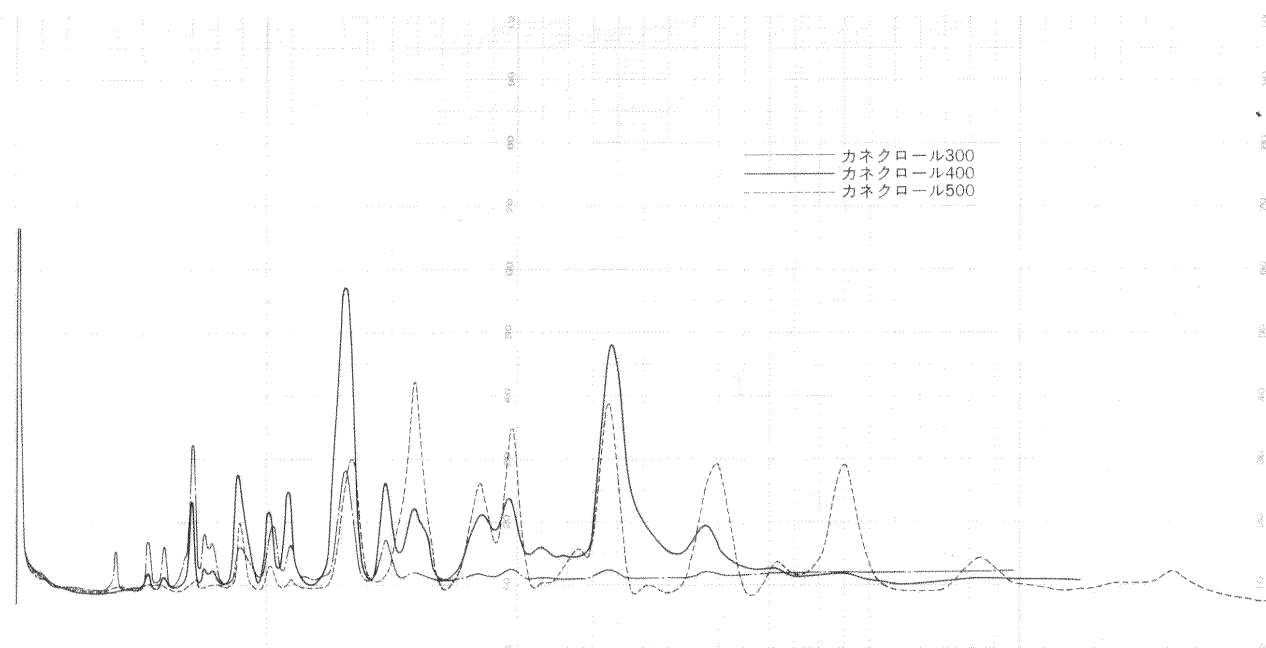


図2 カネクロール300、カネクロール400、カネクロール500のガスクロマトグラフ

図3はカ〇〇製ライスオイル中のカネクロール400を製造月日別に塩化ジフェニールをガスクロマトグラフ法とけい光X線法の両方で測定した値をガスクロマトグラフ法によるカネクロールの最高値を100%として示しているが、両者の測定値はほぼ平行している。カネクロールは2月2日の製品には認められないが、2月3日の製品では急激に最高値を示し、以後2月14日まで漸次減少を示している。この事実は2月3日を中心とした作業工程中にカネクロールの漏えいなどの条件が加わったことを推定させるものと考ええる。

カネクロール400の主成分は四塩化ジフェニールといわれている。四塩化ジフェニールはカ〇〇油症の臨床所見である座創様皮膚炎を生ずる可能性があることがJonesおよびAldenによって述べられており⁶⁾、またMillerらに

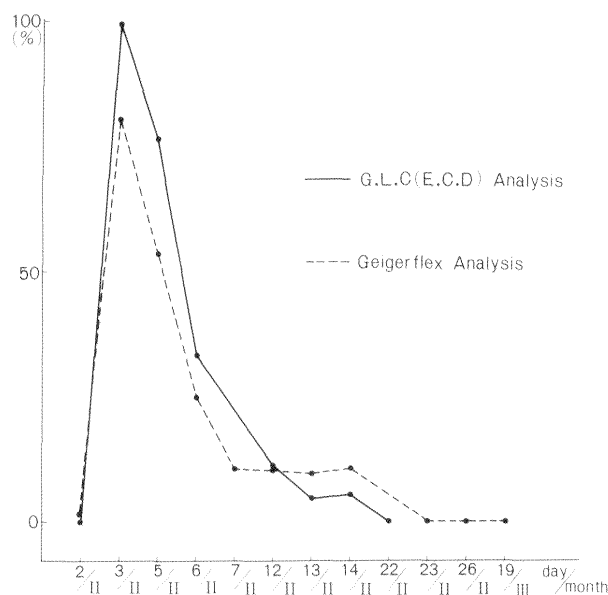


図3 カ〇〇製ライスオイルのカネクロール(KC400)含量の推移(ガスクロマトグラフおよびけい光X線分析)

よって肝障害を起こすことが指摘されているので⁷⁾、今後の食品の製造工程の監視上、ECD検出器付きガスクロマトグラフによる食用油中の有機塩素化合物の定期分析は今後必要であると考ええる。

結 論

カ〇〇製ライスオイルの中毒物質については、その製造過程において塩化ジフェニール(カネクロール)を熱媒体として使用しているとの報告により、カネクロール300,同400,同500,同600,同1,000,塩化トリフェニールを試験した結果、カネクロール400のピークがカ〇〇製ライスオイル中に含まれる塩素化合物のピークと完全に一致した。また同時にけい光X線による測定を行なったが、両測定成績は比較的良好に一致した。カ〇〇製ライスオイル中のカネクロール400の含有量は昭和43年2月2日の製品は認められないが、2月3日製造のものは最高値を示し、14日のものまでカネクロール400が漸次減少することが確認された。したがって、カ〇〇製ライスオイル中へのカネクロール混入は2月3日より始まったものと考えられる。

参考文献

- 1) L.R.Goldbaum, E.L. Schloegel and A.M. Dominguez; Progress in chemical Toxicology, 1, 20, 1963, Academic Press, New York, London.
- 2) 電子捕獲検出器取扱説明書, Hitachi, Ltd, Tokyo, Japan
- 3) 油症研究所班; 油症診断基準, 昭和40年10月
- 4) Association of official agriculture chemicals; Official method of analysis 47, A.O.A.C. Washington, U.S.A. (1955)
- 5) 理学電機株式会社; X線分析のしおり
- 6) Jones, J.W. and Alden, H.S.; Arch. Dermatol and Syphilol, 33, 1022 (1936)
- 7) Miller, J.W.; Public Health Reports, U.S. 59, 1085. (1944)

RMH-2形 日立高分解能質量分析計

津 山 齊*

緒 言

当社は有機化合物研究用の高分解能質量分析計として、さきにRMU-6E形二重収束質量分析計¹⁾を開発し種々の成果をあげてきた。従来は分解能10,000~20,000程度のものが使用されていたが、諸技術の進歩にともない、50,000以上の装置によってデータの迅速処理方式を採用して精密質量測定の高性能化が要請されるようになった。これらの情勢に対処するため、今回比較的大形の Nier-Johnson 形二重収束質量分析計の開発を行なった。本試作開発にあたっては、昭和41年度の通産省鉱工業技術試験研究補助金の交付を受けて着手した。42年春、本装置の組立てを完了し、装置の基礎性能に関する実験検討を行なったが、このほどほぼ所期の成果を達成した。

*日立製作所 中央研究所

1. 装置の概要

本装置の試作目標は、第1に分解能50,000以上、第2に質量測定精度の最高値 10^{-6} を設定して基準設計を行なった。装置のイオン光学諸常数は、電場部の偏向軌道半径 $A_e=50\text{cm}$ 、偏向角 $\phi_e=70^\circ$ 、像倍率 $M_e=0.555$ 、磁場部は、偏向半径 $A_m=40\text{cm}$ 、偏向角 $\phi_m=70^\circ$ 、像倍率 $M_m=1.06$ とした。したがって、全像倍率 $M=M_e M_m=0.588$ であり、光学系の全軌道長は2.95mである。分解能(一次近似値)は、イオン源、コレクタのスリット幅をそれぞれ0.005mm、0.0028mmとした場合、71,700である。本装置の基準配置図を図1に、諸常数を表1に示した。また、以上の設計基準による試作装置の配置図を図2に示した。

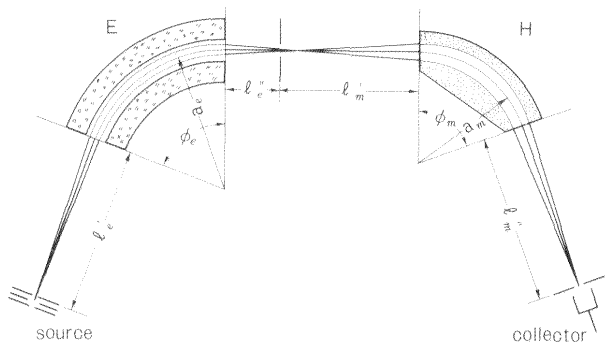


図1 RMH-2形日立高分解能質量分析計の原理図

表1 本装置のイオン光学諸常数

a_e	500mm	a_m	400mm
ϕ_e	70°	ϕ_m	70°
f_e	357.96mm	f_m	425.67mm
g_e	-55.96mm	g_m	145.59mm
l'_e	589.33mm	l'_m	547.17mm
l''_e	142.68mm	l''_m	596.80mm
Me	0.555	M_n	1.06

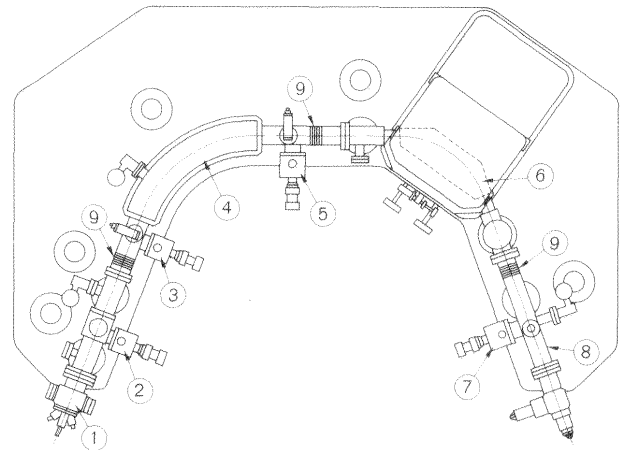
$M = M_e M_m = 0.588$
 $R = 71,700$ where $b'_e = 0.005\text{mm}$
 $S_e = 0.0028\text{mm}$
 $L = 2950.4\text{mm}$ (the total length of the ion path)

図2に示すように、イオン源とコレクタはほぼ対称に配置され、外観上のバランス、操作性とも、RMU-6D形より改善を期した。イオン源部、電場部、磁場部、コレクタ部に至る分析管はほぼそれぞれの部に分かれているが、これらはいずれも1台の強固な大形ベンチの上に組立て配置することによって、組立て精度の向上を図った。イオン源は平行板形静電レンズと試料気体ノズル噴射方式を採用した新しい大強度イオン源を開発使用した。イオン加速電圧は分解能、イオン軌道長を考慮して最高9,600Vを採用したから、高耐圧化には十分に注意して製作した。電場部は普通の円筒形電極であるが、電極間のギャップは20mmで、電場電圧はイオン加速電圧の8%の電圧が中点接地で印加される。速度分散係数は775mmである。磁場部は、励磁電源をトランジスタ化したため低インピーダンスの励磁コイルを用いた。磁極間げきは13mm、最大磁場強度は約7,500Gであり、このときのイオン加速電圧9,600Vでの質量測定範囲は M/e 450である。最低2,400Vで M/e 1,800まで5段切換え使用可能である。イオン源、コレクタ、 α 、 β の各スリットは新機構の精密可変スリットを開発した。これらは0~0.4mmまで連続可変で、 μ の単位でその幅値をカウンタにより読取ることができ、水平位置（ $\pm 2\text{mm}$ ）および傾斜（ $\pm 2^\circ$ ）が調整可能である。

また、本装置の排気系には特に意を用いてある。図2に見られるように、5個の排気系を採用して、 10^{-8} torrの到達真空度を目標とした。排気系は5個とも全く同一のものを使用し、各系は圧縮空気バルブ、水冷パッフル、液体窒素トラップ、油拡散ポンプ（排気速度350ℓ/s、使用油DC-705）、油回転ポンプ（100ℓ/s）、低真空用圧縮空気バルブから成り、個別でも、同時でも操作が可能である。到達真空度は条件で多少異なるが $8 \sim 20 \times 10^{-8}$ torr

が得られた。

電源部のうち、今回の試作では特に磁石励磁電源、電場電源に留意した。電場電圧（ V_e ）と磁場強度（ B ）の所要安定度は、目標分解能（ R ）と質量分析計の基本式から、 $\frac{1}{R} = \left| \frac{\Delta M}{M} \right| = 2 \left| \frac{\Delta B}{B} \right| + \left| \frac{\Delta V_e}{V_e} \right| \dots (1)$ の関係式で考慮した。すなわち、 $R=50,000$ とすると、 $2 \left| \frac{\Delta B}{B} \right| + \left| \frac{\Delta V_e}{V_e} \right| \leq 2 \times 10^{-5} \dots (2)$ を満足する $\frac{\Delta B}{B}$ 、 $\frac{\Delta V_e}{V_e}$ であればよい。したがって、これらの安定度が分解能を低下する原因とならないためにそれぞれの安定度は $1 \sim 3 \times 10^{-5}$ 以下におさえることを目標とした。以上を設計基準として電源を試作したが、励磁電流安定度は $3 \times 10^{-6}/\text{min}$ 、電場電圧安定度は入力電圧 $\pm 5\%$ の変化に対して 1×10^{-5} であったから、所期分解能に対して十分な値であると思われる。



- ① イオン源
- ② イオン源スリット
- ③ α -スリット
- ④ 電場部
- ⑤ β -スリット
- ⑥ 主電磁石
- ⑦ コレクタスリット
- ⑧ 二次電子増倍管
- ⑨ ペロー

図2 RMH-2形日立二重収束質量分析計配置図

3. 実験結果と検討

3.1 分解能

はじめに、2、3のパラメータによって装置のイオン光学特性を実験検討したのち、 $M/e=28$ における $\text{CO-N}_2\text{-C}_2\text{H}_4$ のトリプレットでフラットピークでの完全分離分解能として15,000~18,000の値が得られるまで調整を行なった。この状態でコレクタスリット幅を2~3 μ に絞ったときのスペクトルを図3に示した。これと同一条件の低速走査スペクトルから分解能を概算すると、完全分離分解能は約41,000、限界分解能は85,000~90,000が得られた。この値はRMU-6E形の装置の限界分解能37,000の約2.3~2.4倍で、装置の規模を規格化しても20%程度の実質向上である。この原因はイオン加速電圧の増大、真空度の向上、スリット工作精度の向上などが考えられる。

次に、 $M/\Delta M$ 値の大きなダブルレットによる分解能検討を行なった。 $\text{CHO}^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ は $M=29$ で質量差 $\Delta M=0.44\text{mu}$ （ミリマスユニット）であるから $M/\Delta M=65,900$ である。この試料としてはフォルムアルデヒドと30%濃縮窒素素の混合試料を用いた。このスペクトルを図4に示したが、8%谷65,900の分解能である。さらに高質量による分解能の測定を図5に示すような $M/\Delta M$ の値70,800、89,100のダブルレットによって行なった。試料はテトラクロロエチレン C_2Cl_4 とキセノン Xe の混合物で質量数 M と質量差 ΔM はそれぞれ129,131,1.82mu、1.48muである。

このスペクトルは10%谷89,100の分解能最大値を示している。これは記録計としてビジコードを使用し、ピークの谷の落込みが記録計のオーバーシュートによるものでないことを示した。この場合コレクタスリット幅はほぼ 1μ であったが、イオン源スリット幅は $3\sim 5\mu$ と推定される。本装置はNier¹⁾が以前発表したものとほぼ同一規模であるが、Nierの装置の 1μ スリット使用時75,000の分解能と比較してもそんな色ないので、ほぼ所期以上の性能を示したものとといえよう。

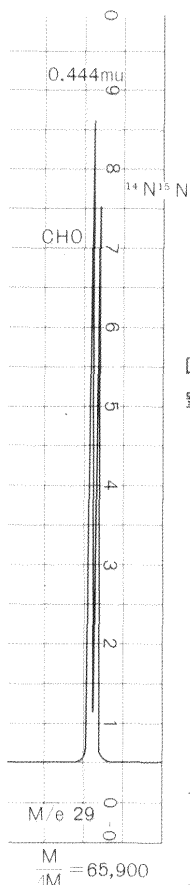


図4 フォルムアルデヒドと30%濃縮重窒素混合試料によるM/e29のダブルット

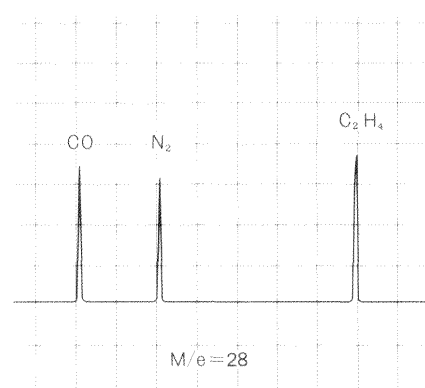


図3 CO-N₂-C₂H₄混合試料のM/e28におけるトリプレット

3.2 準安定イオンの検出

n-デカンの親イオン ($C_{10}H_{22}^+$) が C_2H_4 を放出解離して生ずる $C_8H_{18}^+$ (質量数113) のイオンは準安定イオンを現出する。この検出にははじめて $C_8H_{18}^+$ のピーク位置に装置を固定したのち、イオン加速電圧を上げてエネルギーの失った準安定イオンを正軌道にして測定する。この加速電圧で磁場を掃引して純準安定イオンのスペクトルを測定したときのM/e 112 から 116 までのピークを図6に示した。このうち115のピークは McLafferty教授³⁾の実験では検出されなかった極微量イオンである。イオン量も 10^{-16} A 程度のイオン電流に相当し、検出感度はきわめて高いと考えられる。この実験結果は一例にすぎないが、このほかブレカーサスペクトル法⁴⁾による実験結果では既知の試料に対して、従来ははっきり認められていなかった準安定イオンの解裂現象も観測され、準安定イオンを用いて行なう有機分子の構造解析研究に対して有力な知見を得られることが確認された。

結 言

試作した大形高分解能質量分析計の概要と分解能その他をごく簡単に報告した。本装置で得られた10%谷89,100の分解能は製品としての二重収束質量分析計としては最高のもので、一応満足できる結果と考えられる。緒言にのべたデータ処理機による精密質量測定実験結果は別途報告する予定である。

参考文献

- 1) 津山, 中島, 小池, 野田, 緒方, : 質量分析, 29号, 1 (1965)
- 2) K.S. Quisenberry, T.T. Scolman and A.O. Nier : Phys. Rev., **102**, 1071 (1956)
- 3) T.W. Shanon, T.E. Mead, C.G. Warmer and F.W. McLafferty; Anal. chem., **39** 1748 (1967)
- 4) 津山, 岡本, 三谷, 広瀬, 野田, 中嶋, 小池, 藤本 : 質量分析, **16**, 361 (1968)

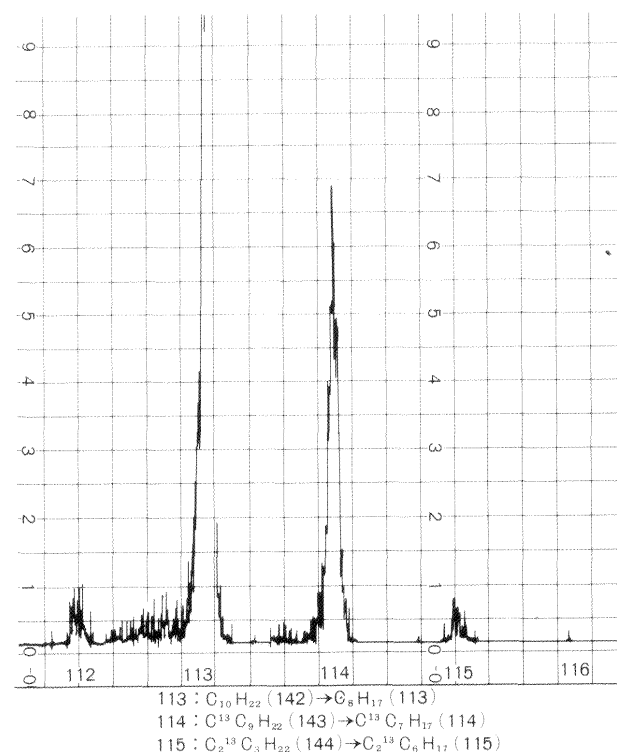


図6 M/e112から116までのn-デカンの純準安定イオンスペクトル

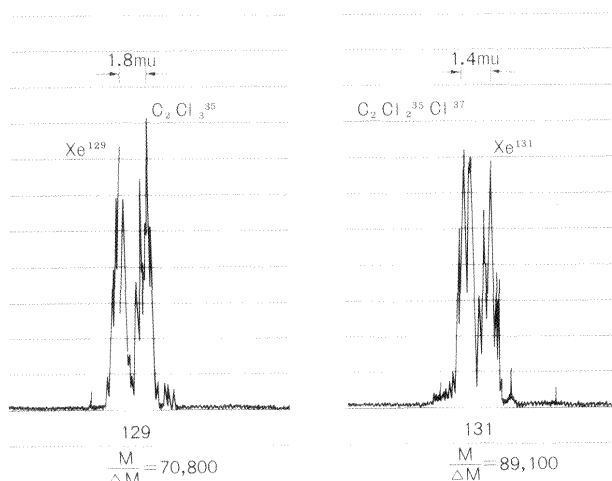


図5 テトラクロロエチレンとキセニンの混合試料におけるM/e129と131のダブルット

RM-6K形 日立Knudsenセル形質量分析計について

矢野正義* 藤本 績* 青木伸吾*

1. 緒 言

近年、質量分析法における固体分析の一方法としてKnudsenセルを用いることが特に高温化学反応、物理化学的分野において行なわれはじめています。

Knudsenセルは測定対象とする試料を入れて高温に加熱することができ、任意の温度において平衡状態にある試料蒸気または他物質との反応生成気相分を噴出させることができるように適当な位置に小さな穴を有する容器で、これをイオン源の近くに設置し、加熱気化して分析するものである。

このような装置による測定例は、たとえば、高温におけるアルミニウム-アルミナ系から放出される蒸気の研究¹⁾、黒鉛の昇華熱の測定²⁾、アルカリ土類金属の酸化物の昇華熱の測定³⁾、⁴⁾、水と酸化物の反応熱の測定⁵⁾、⁶⁾など多くの事例がすでに報告されている。

このような状況を背景として、われわれはRMU-6形質量分析計に装着可能な装置としてMS-1040形Knudsenセルイオン源の開発に引続き、MS-1041形へのモデルチェンジを進めてきた。本装置は、ふく射および電子衝撃加熱によりKnudsenセルの最高加熱温度2,500℃を目標として、大部分の金属、無機化合物を測定対象とすることを考えた。以下装置の概略を説明し、本装置により得られた質量スペクトルを例示する。

2. 装 置

2.1 MS-104形Knudsen セルイオン源

図1はMS-1041形Knudsenセルイオン源を装備したRM-6K形質量分析計である。

Knudsenセルは図2に示すような形状と寸法で、上部のふたを取って試料充填を行ない、このふたの中央部に試料ガス噴出口がある。側壁部には熱電対孔、黒体孔がある。Knudsenセル材質には測定試料に応じて反応性の少ない物質が選ばれるのが適当だが、われわれは普通のタンタルを使った。セルの周囲に加熱電子源となるメッシュフィラメントを設け、それを囲んで6層の熱シールド板を配置している。メッシュフィラメントは図3に示すように、

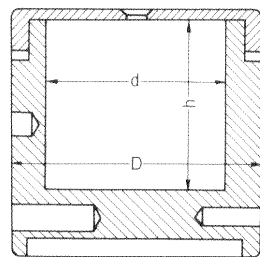


図2 Knudsenセル断面図

D=15
d=11
h=10
(単位mm)

0.2φタングステン線をかご形円筒にあみ、各交点を点溶接したもので、リード線とサポートを兼ねた円筒部と一体になっている。このフィラメント形状は加熱に際して機械的に強く、また安定であり、本装置の大きな特長と

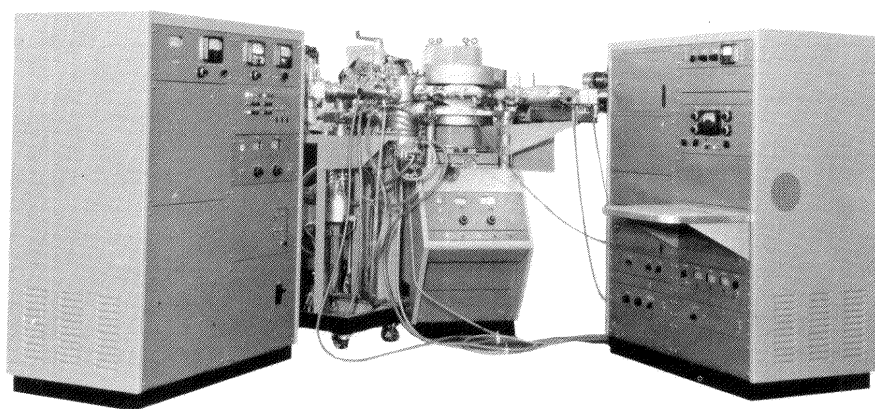


図1 RM-6K形 日立Knudsenセル形質量分析計

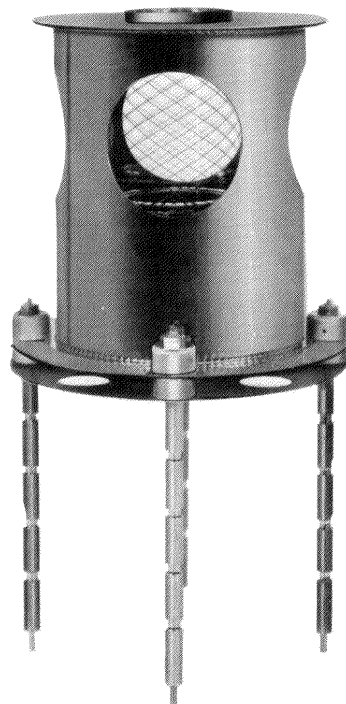


図3 メッシュフィラメント

なっている。

Knudsenセルを中心とする加熱部分とイオン源部とは図4に示すように仕切っており、真空容器の外から操作できる試料分子ビームシャッターを設けた。また、イオン化箱はKnudsenセルの上部約60mmの位置にある。

イオン源は通常的气体用イオン源と同様、電子衝撃によりイオン化する方式で、イオン化電子コリメータ用の永久磁石を内蔵形にしたことと、イオン光学系が約90mm長くなるのでこの補正のために静電イオンレンズを設けたことのほかは、RMU-6形質量分析計用イオン源T-2N形と同じ考え方のものを使用している。

試料交換、加熱部分の点検などの際は、図5のようにKnudsenセル、耐熱支持部、熱的電気的絶縁部とこれらのマウントフランジとが一体の状態装置から取りはずせる構造となっている。

*日立製作所 那珂工場

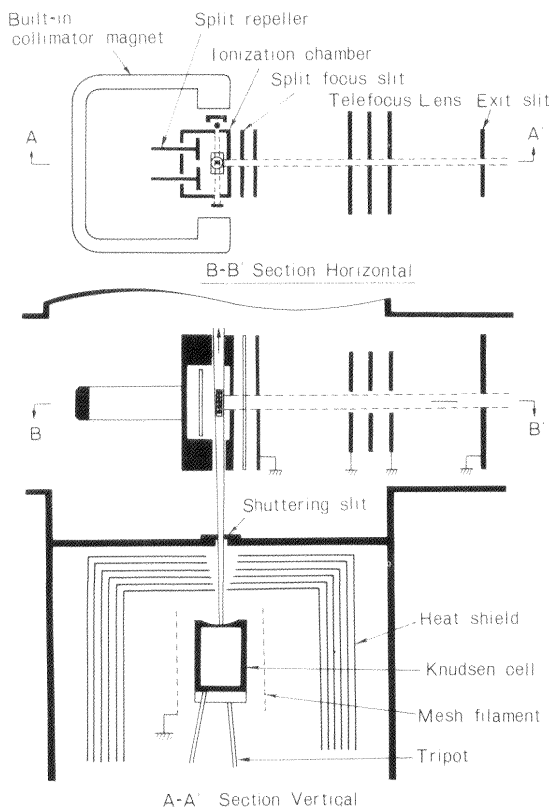


図4 Knudsenセルイオン源断面図

このほかイオン化箱に対するKnudsenセル位置のアラインメント機構、温度測定のための蒸着防止マスク付き観察窓2カ所、ハウジングおよび絶縁部用水冷パイプなどが取付けられて本体を構成している。

温度測定はタングステン／タングステン・レニウムの高温熱電対と観察窓を通しての光学的方法とが可能である。

2.2 排気系

前掲の図4に示すようにイオン源室とKnudsenセル室とは仕切って差動排気を行なうようにした。清浄な真空をうるためのトラップ付きMV-122形イオン源室排気系と高温下で多量のアウトガスを速やかに排気するためのトラップなしMV-123形Knudsenセル室排気系の2系統があり、後者には試料交換などによりハウジング内に大気を導入した際に初期排気用として使用するためのバイパス排気系が設けられている。これらの系統図を図6に示す。

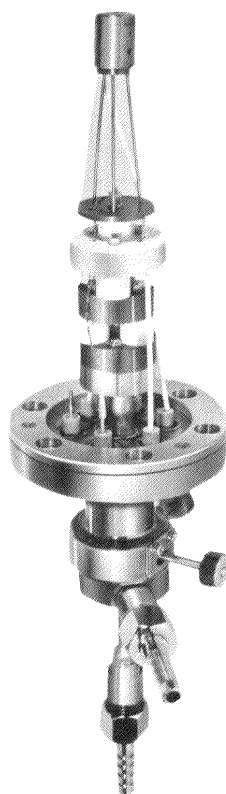


図5 Knudsenセルアセンブリ

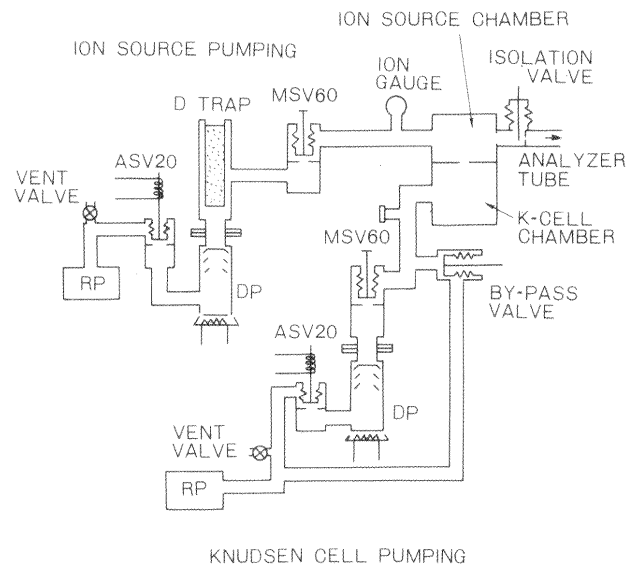


図6 排気系統図

2.3 MS-154形加熱電源

電子加速用直流高電圧は、100 V 交流電圧を昇圧、整流後真空管6CA7（14本並列）で直列制御し、この真空管の動作範囲をカバーするため、さらにサーボ機構を通して入力側SCRにフィードバックすることにより出力500 Vから2,000 Vの全域において 1×10^{-4} 以下の安定度（最大出力電流1.2 A）を得ている。

加熱電子源フィラメントの加熱電源は、SCRで整流平滑化して最大出力直流10 V、90 Aをうる一方、エミッション電流（熱電子電流）の変動を検出し、制御回路を介してSCRにフィードバックし、フィラメント加熱電流を増減することによりエミッション電流の制御を行なって安定度 1×10^{-3} 以下を得ている。さらにフィラメントからの熱電子を効率よくKnudsenセルに集中し、電子の熱シールド板への衝突を防ぐために熱シールド板へも-50 Vの電圧をかけるようにした。

3. Knudsenセルイオン源による質量スペクトル

適当な大きさの塊状または適当量の粉末の試料をKnudsenセルに充てんし、加熱蒸発させて得られるスペクトルを図7～14に示す。これらの物質の温度に対する性質は下表に示すとおりである。それぞれの測定温度を各図中に示す。

試料名	融点(°K)	沸点(°K)	10^{-2} torrの蒸気圧になる温度(°K)	図示番号
Ag	1,234	2,435	1,300*	図7
Cu	1,357	2,846	1,530*	図8
Nd ₂ O ₃ (粉末)	—	—	1,950~2,350 ⁽⁹⁾	図9
MnSe	—	—	1,664 ± 5 ⁽¹⁰⁾	図10
Fe-Ni (合金)	—	—	2,073*	図11
Mo	2,890	4,924	2,800*	図12
Cu-Sn (合金)	—	—	1,553*	図13
α アルミナ (粉末)	—	—	2,373~2,573*	図14

注 *測定温度

図7 Ag107, Ag109はそれぞれの位置にあるHydrocarbonのバックランド（質量差約 $\frac{1}{100}$ ）を完全分離したものである。

図9 Nd₂O₃においてM/e141, 155はバックグラウンドで、その前後にNdのアイソトープピークがそれぞれ見られる。

図11における $M/e70$ の Al_2O_3 は試料とKnudsenセルのタンタルとの反応を防ぐために内装したアルミナが分解して現れたものである。

図12 (a) は $2,400^\circ C$ におけるバックグラウンドで (b) はこの直後に得られたスペクトルで、モリブデンの同位元素に対応する質量数でのパタンの変化から少量のモリブデンの蒸発が起こっていると推定される。

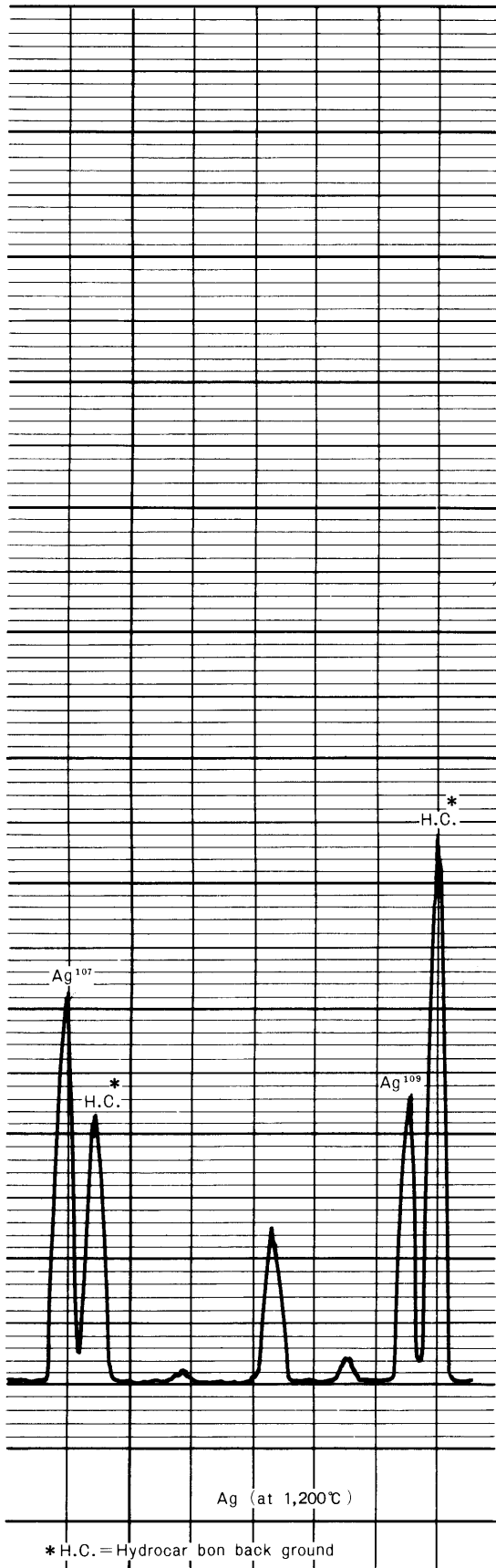


図 7

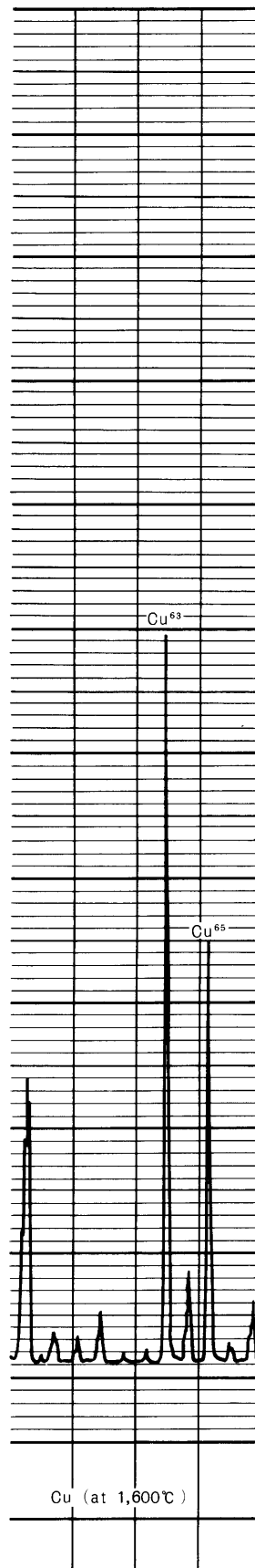


図 8

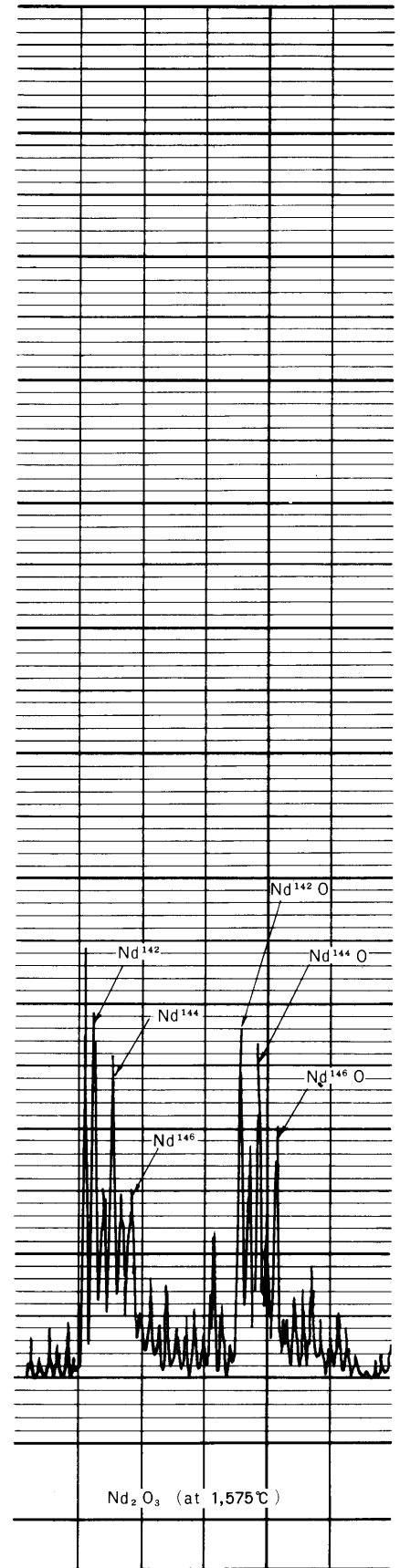


図 9

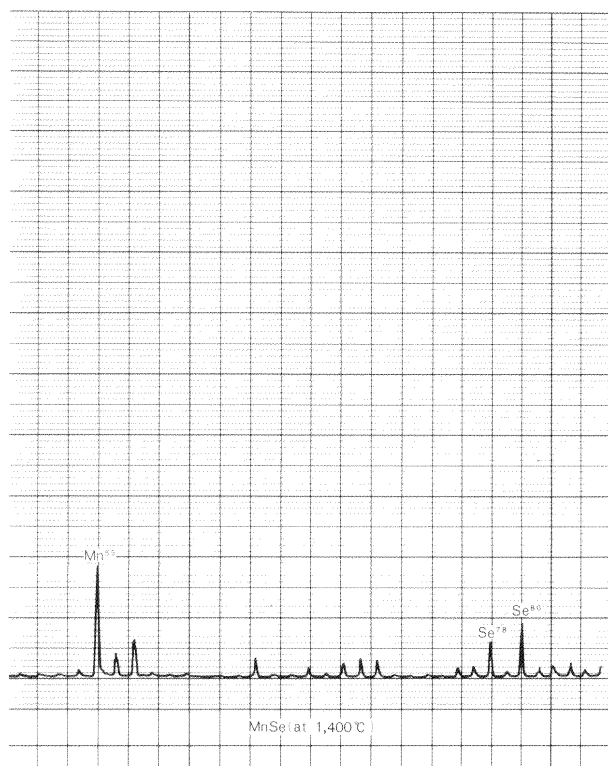


図10 MnSe (at 1,400°C)

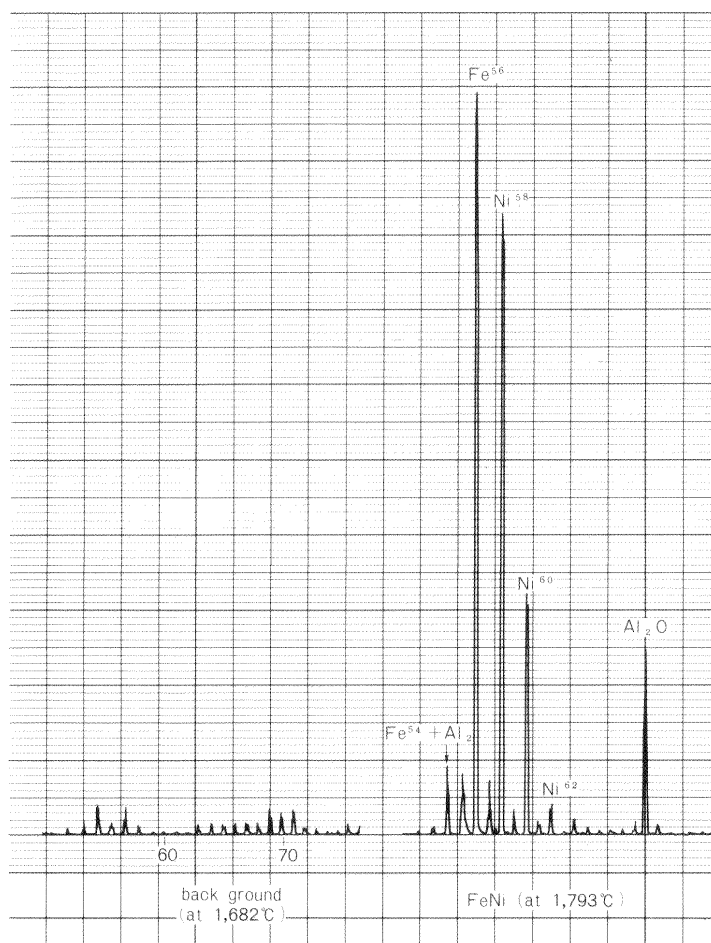


図11

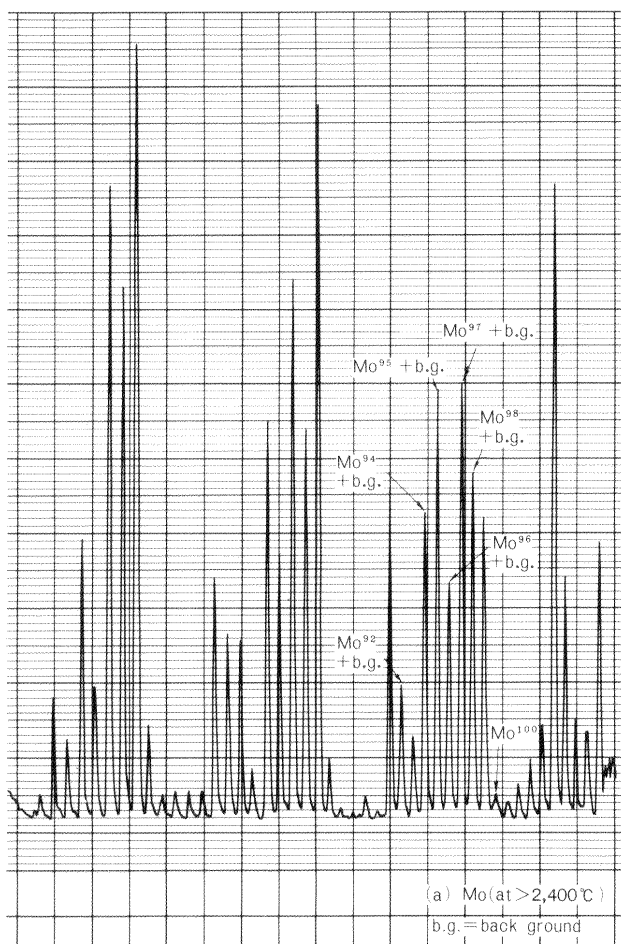


図12 (a)

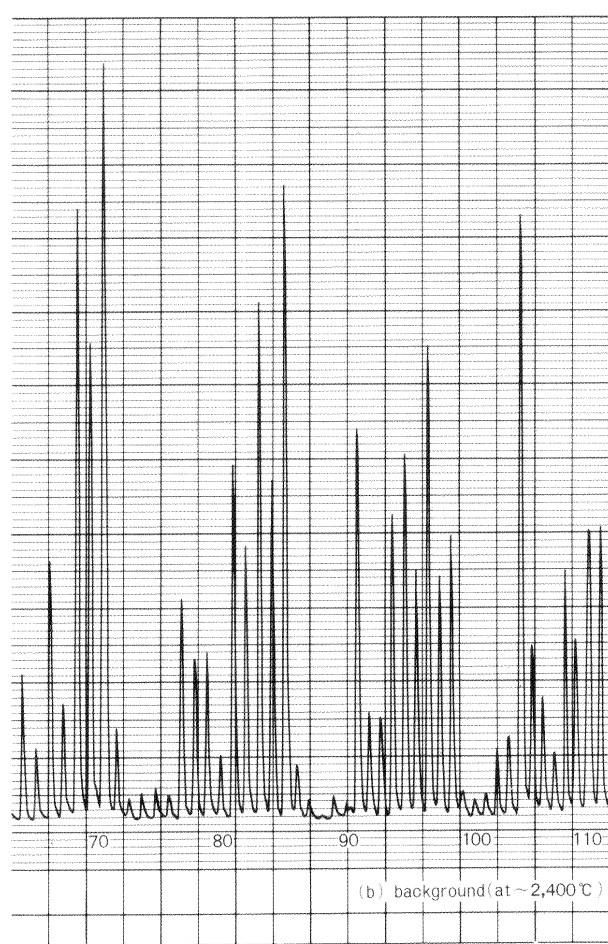


図12 (b) background (at 2,400°C)

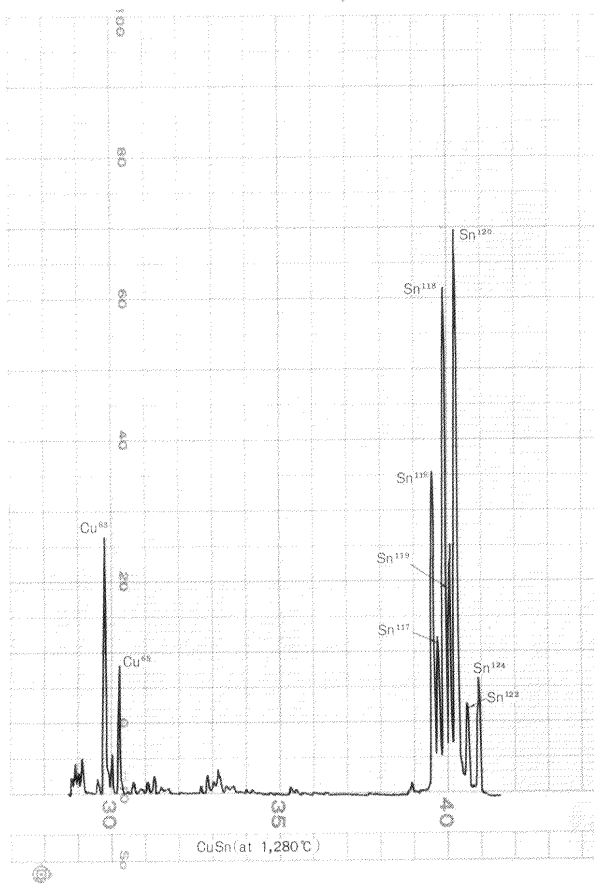
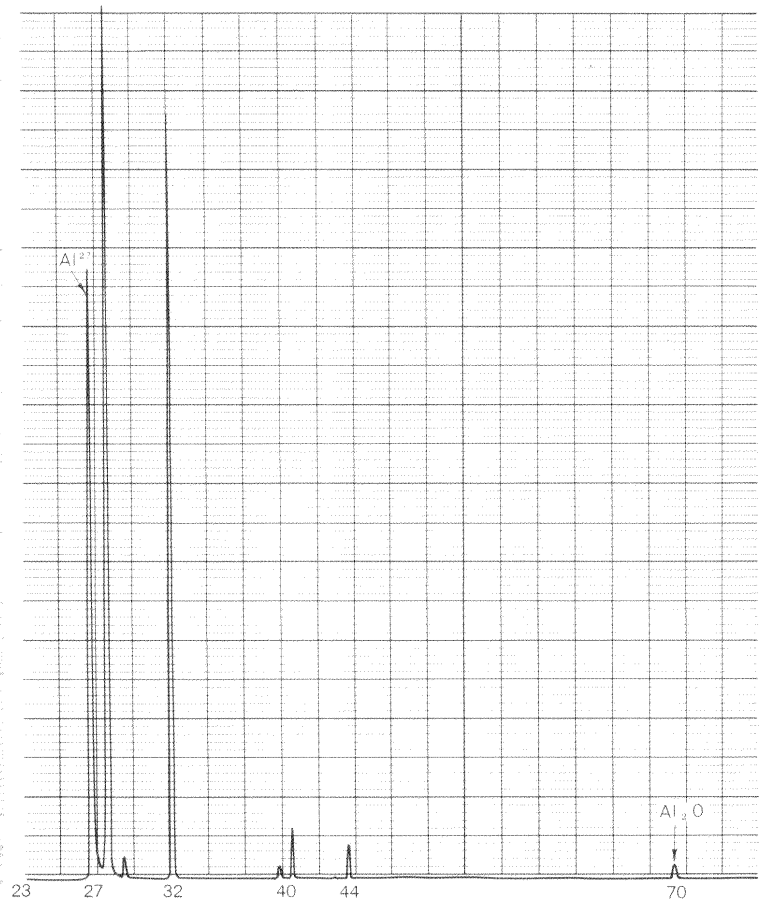


図13図 CuSn (at 1,280°C)

図14 Al₂O₃ (at 2,100~2,300°C) 70

以上示したような質量スペクトルを一つの情報源として蒸気圧、蒸発熱やまた反応熱などを調べていくわけであるが、今回は2、3の質量スペクトルの例と、応用例としてFe⁵⁶、Cr⁵²の出現電圧の測定結果を図15および16に示す。

なお、本装置における分解能は有機物の測定における場合は必要ではないと考えられるが、 $M/e28$ においてC₂H₄-N₂が図17のように約90%谷まで分離するデータが得られているので、 $M/\Delta M \approx 1,000$ (90%谷) となり、ほぼ満足すべき値である。

本装置の設計・製作の段階では名古屋大学工学部桐原教授、松本助教授に種々ご教示いただいた。また、米国Rensselaer Polytechnic InstituteのDr.H.Wiedemeierには1週間にわたり実際に装置を動かしていただき、メッシュフィラメントを使用していることおよびKnudsenセル自体およびその周辺の機械的、熱的安定性がよい。などの点については他メーカーよりすぐれているとのことであった。これらのご指導、ご助言に深く感謝する次第である。

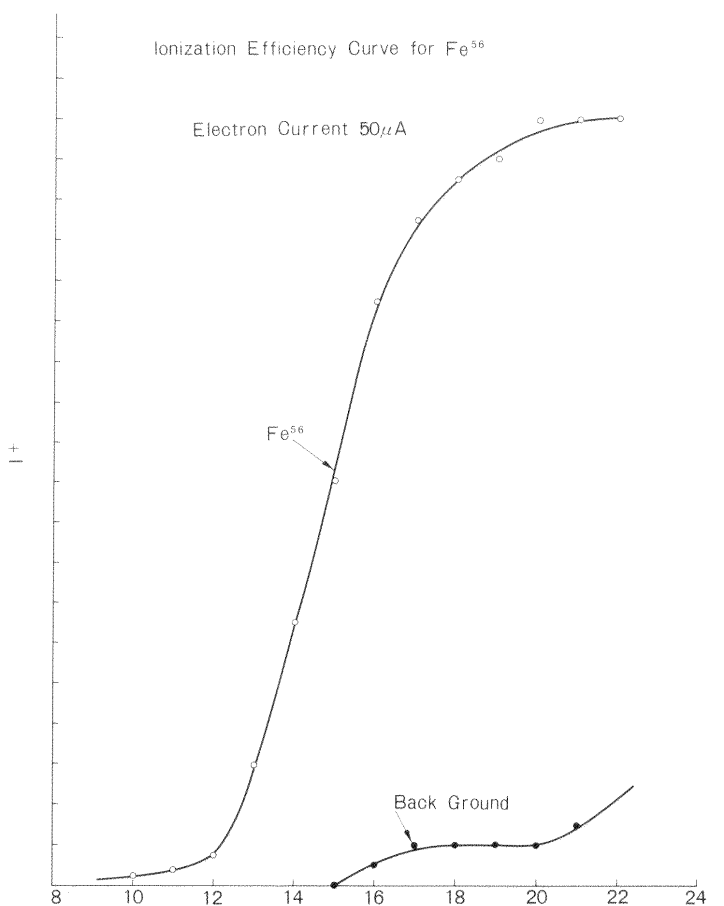
Ionization Efficiency Curve for Fe⁵⁶

図15 Electron Energy (Volts)

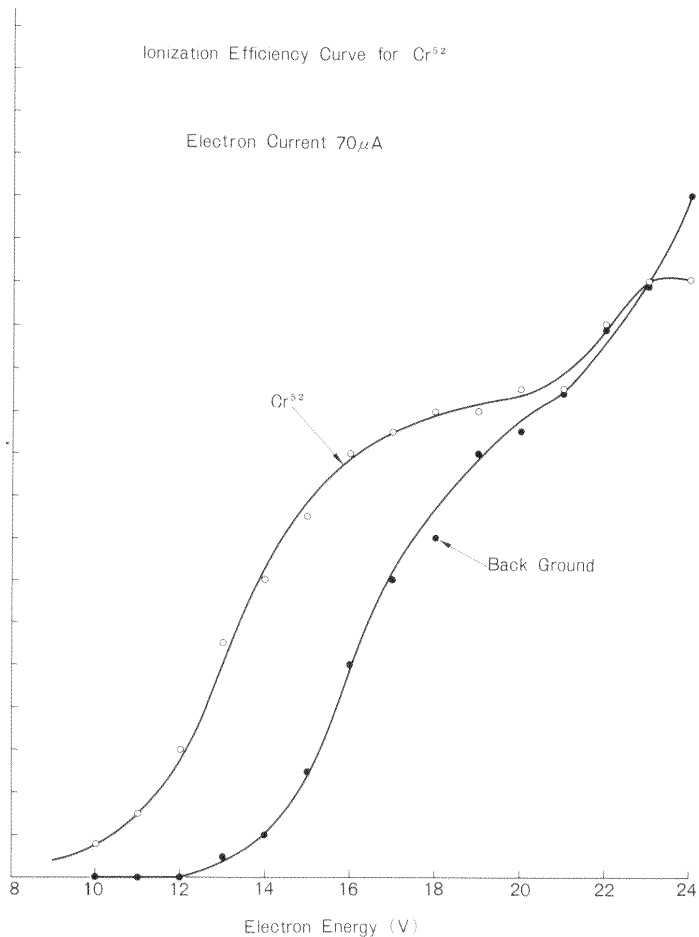


図16

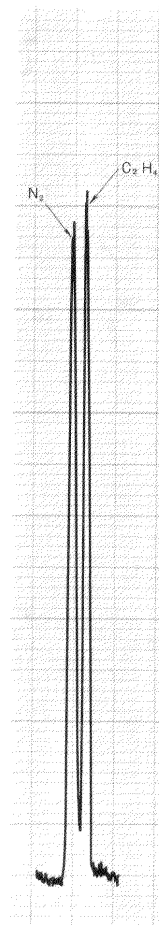


図17

 N_2 - C_2H_4 の分離($M/\Delta M=1,100$)

参考文献

- 1) Porterほか2 : J.Chem.Phys. 23 339 (1955)
- 2) Chupkaほか1 : J.Phys.Chem. 59 100 (1955)
- 3) Chupkaほか2 : J.Chem.Phys. 30 827 (1959)
- 4) Inghramほか2 : ibid 23 2159 (1955)
- 5) Potterほか2 : ibid 23 1347 (1955)
- 6) Berkowitzほか : ibid 29 653 (1958)
- 7) Schoonmakerほか : ibid 30 283 (1949)
- 8) Berkowitzほか1 : ibid 37 1853 (1962)
- 9) Campbellほか1 : High Temperature Materials & Technology 66
- 10) Wiedemeirほか1 : J.Chem. Phys. 42 2765~69 (1965)

THE HITACHI Scientific Instrument News Vol.12 No.4

昭和44年7月20日印刷

非 売 品

編集人 石 川 直 成

発行所 株式会社日立製作所

昭和44年8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