

THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

DECEMBER

1969

Vol. 12

No. 6

HU-12形日立高性能電子顕微鏡の概要

赤堀 宏* 片桐 信次郎**

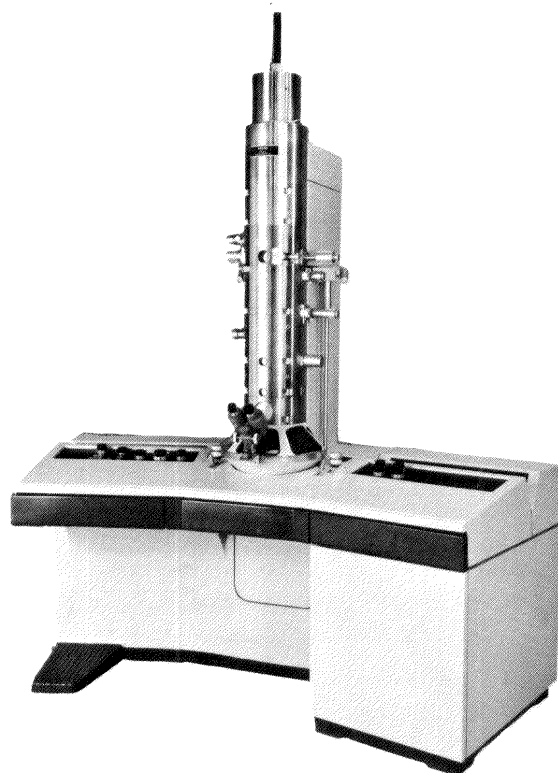
日立製作所は、1970年代の代表的電子顕微鏡となることを目標にHU-12形を開発した。日立電子顕微鏡の性能は先のHU-11E形によって広く認められているが、応用分野の拡大に伴い一層の性能向上が要求されるとともに、一般機器の自動化が家庭にまで浸透した現在においては、電子顕微鏡といえども操作の簡易化が要求され、限られた熟練者でなければ操作できないということは、も早社会の実情に合わなくなってきた。ここに、日立中央研究所、日立研究所および那珂工場における基礎研究の蓄積を投入して性能、操作面とも世界最高級機を目標に試作を行なったHU-12形日立高性能電子顕微鏡についてその概要を報告する。

HU-12形の試作目標として、(1)操作性の向上により特別な訓練を必要とせず、日常研究からきわめて高度の研究まで単純な操作で使いこなせること、(2)磁気回路の完全軸対称化により、加速電圧切換や倍率変換、焦点調節にも電子光学軸に狂いを生ぜず常に最高の状態で運転されること。(3)装置の運転状態は自動的に制御され特別な監視を必要とせず、使用者は本来の電顕観察に精力を集中できること。(4)強固な構造と磁気シールドの完備により設置場所の制約を緩和すること、などにおき、外観デザインも複雑な装置であるという印象を与えないよう単純な形に近代感覚を盛り込む一方、重厚さを失わないように考慮した。

1 鏡体構成

HU-12形の構成は、大別して、電顕本体部、排気装置、電源部に分けることができる。このうち、排気装置の大部分と電源の操作部は本体架台に組込まれている。

電顕鏡体(電子光学系)はダブルコンデンサ、4段拡大レンズ系より成っている。電子銃は25kVから125kVの広い加速電圧範囲に応じられるようにカソードとアノード間の距離を外部から調節可能にし、加速電圧切換装置と連動させて自動的に最適距離に設定するようにした。電子銃は電磁偏向装置によって傾斜、水平調節を行ない、第1コンデンサレンズの上部に設置された軸調整モニタによって電子線の進行方向を監視しながら電子線を正確にレンズ系に導入することができる。照射系としてのダブルコンデンサレンズはさらに強励磁にして収差を減らし、きわめて輝度の高い電子源を作ること成功した。試料面上のスポットサイズは第1コンデンサレンズの励磁を切換えることにより $1\mu\phi$ から $20\mu\phi$ まで変換できる。試料に対する入射電子線の傾斜や水平調節は2段の電磁



目次

- HU-12形日立高性能電子顕微鏡の概要
……赤堀 宏、片桐信次郎…… 1
- MPF-2 A形日立分光けい光光度計用薄層クロマト
付属装置……大西 靖、塚田正道…… 3

ガスクロマトグラフィ特集

- 有機元素分析の進歩—026形日立CHN分析計に寄せて—
……木村栄作…… 7
- GC-MSに見られるある種のBack Groundについて
……植田伸夫、有賀敏夫…… 9
- 電子計算機によるガスクロマトグラフのオンライン
データ処理……大島昌三、三戸岡憑之、西下孝夫
吉川 宏、佐々木朋昭、名越重明……12
- 低温ガスクロマトグラフィ
……渡辺忠一、中村 亨、上田信男……14
- K-23E形日立ガスクロマトグラフによる残留農薬の
分析……半田八十三……17

偏向装置で行なう。

この偏向コイルは同時に $\pm 3^\circ$ までの暗視野観察や交番電流を重畳しての焦点合わせ装置にも兼用している。

試料室は6個の試料が同時に装てんできる。微動皿(さら)には回転装置が設置されているので、フィルムの長さ方向に合わせて自由に試料を回転できる。コンタミ防止装置として試料室の排気管内にコールドトラップを、またレンズのギャップ内にコールドフィンガを組込んだ。

結像レンズ系は、対物レンズ、中間レンズ、第1投射レンズ、第2投射レンズの4段拡大方式で、4つのレンズの組合わせにより最低600倍から最高50万倍まで歪(わい)像収差、軸外色収差とも最適条件で使用できるようになっている。各レンズはコンデンサレンズを含めて各個独立した磁気回路を構成し、これを磁気しゃへい円筒の中に包み込んだ構造になっているので、外部磁界に対してもきわめて安定である。

制限視野絞りはエアロック装置によって取りはずしが可能で、ここに低倍率用試料ホルダを装着すれば第2試料室としても使用できる。観察倍率は100倍から5,000倍まで、きわめて高解像度の観察が行なえるから光学顕微鏡との比較が容易である。

第1および第2投射レンズの間には高分散電子回折試料室があり、第2投射レンズの操作によりカメラ長を500mmから5mまで自由に変換できる。また、第2投射レンズの下にも同じ試料ホルダが装着できる。この場合はカメラ長は395mm固定である。両回折試料室ともエアロック装置によって試料交換ができる。

観察室には3方向に大きい窓を設け、直径190mmの大形スクリーンの像を数人が同時に観察することを可能にした。大スクリーンの中央には直径120mmの開閉可能なスクリーンを設けシャッタとして使用するほか、双眼顕微鏡に対向させて焦点合わせに利用する。さらに第2回折試料室には75×100mmのけい光板があり軸調整に利用しているが、このけい光板の像は下の大けい光板よりも約4倍明るいから電子線照射に弱い試料の観察には特に有効である。

カメラ室はシャッタ連動の自動送り、二重露出防止式であるが、スイッチ切換によってボタン操作にもなる。撮影フィルム上にはフィルム番号のほか、加速電圧、レンズ使用条件、倍率が同時記録される。1枚のフィルムを1視野撮りにするか2視野撮りにするかは真空外より自由に切換えが可能で、マスクサイズとフィルム送りの切換えが1つのツマミの操作で行なえる。

2 排気装置

排気系は全バルブを圧縮空気によって駆動するニューマチックバルブを採用した。排気操作はその目的に応じてシーケンスを組み、目的のボタンを押すだけであとは自動的に切換わる。鏡体の主排気は4インチの油拡散ポンプ、カメラ室は別に2インチの油拡散ポンプで排気し、両方の拡散ポンプを2インチのブースターポンプで排気している。ブースターポンプと油回転ポンプの間にはバッファータンクを設け、バルブ切換え時の油蒸気の逆流を防止している。液体空気を冷却剤とするコールドトラップを試料室排気管と4インチ拡散ポンプの上部の2個所に設け拡散ポンプ油の逆流を防止している。試料室排気管のコールドトラップを取除きイオンポンプの取付けが可能で、油拡散ポンプで予備排気後、イオンポンプを動作させれば試料室と電子銃室はさらに高真空中に保つこ

とができる。このときは主排気管の途中にガスの逆流を防止するしや断バルブを設けるようになっている。電子銃室、試料室、カメラ室はそれぞれ切換スイッチ式の自動バルブによってエアロックすることができる。油回転ポンプは主排気用、予備排気用の2台を使用している。

3 電源部

電源は交流一直流変換を主体とする電力供給電源と制御を中心とする操作部とに分け、前者を別キャビネットに収容して電顕本体部への交流配線を極力少なくした。高圧発生装置は商用周波数を人力とする倍圧整流方式を採用し、別タンクに収納された基準抵抗によって変動分を検出、増幅して負帰還させるものである。出力電圧は25, 50, 100, 125kVの5段切換えで125kVにおける安定度は $3 \times 10^{-6} / \text{min}$ を保証している。電子銃のフィラメントは直流によって点火され、バイアス電圧はセルフバイアスに加えて0から1,500Vまで連絡可変の固定バイアス電圧が印加できるから、ポイントフィラメントを理想的状態で使用することができる。

レンズ励磁電源はトランジスタ回路による低電圧大電流方式を採用し、基準抵抗を温度制御することにより $1 \times 10^{-6} / \text{min}$ (対物)の安定度を保証している。結像レンズ系と第2コンデンサレンズの電流制御信号は1個の切換スイッチから発せられ、倍率設定と同時に対物電流もほぼ正焦点に近い値に設定され同時に終像の明るさも一定に保たれるいわゆるズームレンズ方式を採用した。したがって、最低倍率から最高倍率まで倍率を変化させてもスクリーン上の終像は明りよう度を失うことがない。もちろん、試料支持用メッシュの曲りや裏おもての差による焦点位置のずれは避けがたいので、そのための微調整は可能である。焦点調節はステップ方式で、最微調は50 A/ノッチで次は500 A/ノッチ、5,000 A/ノッチ5 μ /ノッチの4段である。ズーム方式を解除して各レンズ単独調節も可能であり、また、ズームから電子回折への切換えもボタン操作で自由に行なえる。図1に操作パネルの全景を示す。引出しのパネルにはおもに装置の始動停止および軸調整用スイッチが収納され、通常の観察用スイッチはテーブル面上の主操作盤に配置してある。装置の運転状態を監視するメータやパイロットランプ類はテーブルの一部にV字形溝こうを設けその斜面に取付けてある。V溝の対面には各電源ユニットのチェック端子を設け、記録計やオシロスコープを接続して電源ユニットの動作状態を調べることができる。

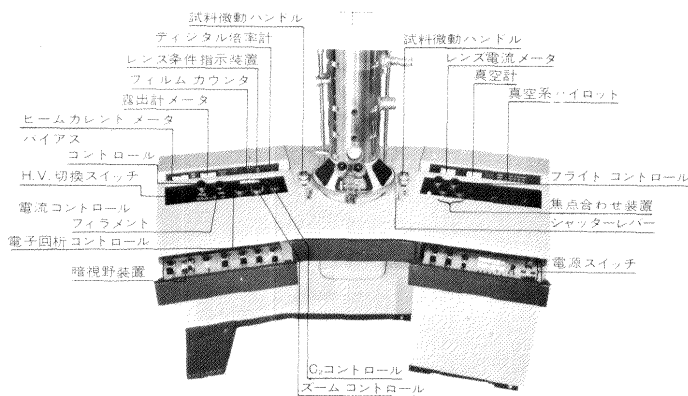


図1 HU-12形日立高性能電子顕微鏡操作パネル

4 性能と操作性

電子顕微鏡としての主要性能は下記のごとくである。

1. 加速電圧 25, 50, 75, 100, 125kV 5段切換
2. 電流安定度 対物レンズ $1 \times 10^{-6}/\text{min}$
中間レンズ $5 \times 10^{-6}/\text{min}$
その他のレンズ $1 \times 10^{-5}/\text{min}$
3. 倍率範囲 高分解能 1,000~500,000×
高コントラスト 600~300,000×
制限視野 4,000~250,000×
低倍率観察用 100~5,000×
4. 分解能 3 Å (点分解能) 2 Å (格子像)
5. 電子回折 制限視野 カメラ長200mm~2 m
分解能指数 5×10^{-6}
高分散回折 カメラ長500mm~5 m
(固定505mm)
高分解能回折 カメラ長395mm固定
6. 真空度 5×10^{-6} Torr (試料室)

操作上の特長としてあげられるのは、観察が容易であるということである。機械的調整は工場において厳密に行なわれ、使用者は電氣的調節だけを行なえばよい。試

料を装てんし電子線を出してスキヤンのボタンを押せば190mmの大スクリーンいっぱいメッシュ像が現われる。希望の視野を中心に置きズームのボタンを押せば任意の倍率に拡大される。一度焦点を合わせておけば倍率変換をしても焦点はほぼ一定に保たれるから撮影前に若干の焦点補正を行なうだけでよい。

カメラを自動にしておけばフィルムは常に撮影位置にきている。全自動露出計が組込まれているからシャッタを開けば適正露出後電子線は自動的にしゃ断される、と同時にフィルム上にはパネル上に指示されているものと全く同じ撮影条件が記録され、シャッタを閉じるとフィルムは次の新しいものと交換される仕組みになっている。卓上は従来のメータパネルのような突起がなく平板状であるからきわめて広く、照明は眼を刺戟しないように配慮してある。片袖(そで)形なので操作中の動作が容易で、また足元が自由で長時間使用しても疲労を感じない。

以上紙数の関係で散漫な記述に終始したが、各部の特性に関しては稿を改めて報告する。この電顕が真にユーザーに愛される装置として育てられることを祈るものである。

MPF-2A形 日立分光けい光光度計用 薄層クロマト付属装置

大西 靖* 塚田正道*

1 はじめに

物質を分離し分析する手段として、分離能率がよく、分離時間が早く、取扱いが容易であるという点で、薄層クロマトグラムが広く利用されている。これまでは薄層プレートに展開した試料をスパチュラでかき取り、溶媒に溶かしてから、その溶液を分光光度計で測定する方法が多くとられている。

けい光分析による微量試料の定量性と薄層クロマトグラムの迅速性を100%生かすために、試料を薄層プレートに展開した状態のまま測定することができる装置をMPF-2A形日立分光けい光光度計の付属装置として開発した。

本装置を用いて2, 3の試料を測定し、けい光分析および吸光分析における検量線の直線性の範囲および吸光分析における反射法と透過法について検討したので報告する。

2 装置について

本装置のブロックダイヤグラムを図1に示す。光源を出た光は励起側分光器で単色化された後、試料室内のミラーで上方に導かれ、薄層用スリットを経て、薄層プレートに展開された試料に照射される。試料から下方に向けて対射されたけい光は試料室内のミラーでけい光側分光器に導かれ、検知器で電気信号に変換された後増幅されて記録計に指示される。

薄層プレートは200×200mm以下の任意の大きさのものがセットできる。また、ろ紙やセルローズに展開した試料もガラスプレートにはさんで直接測定することがで



薄層クロマト付属装置

きる。

けい光測定では、展開された試料の励起スペクトルおよびけい光スペクトルの測定による定性分析はもとより、薄層プレートを駆動することにより、けい光強度曲線を測定して定量分析も可能である。

吸収測定では、励起側およびけい光側分光器の波長を同じ波長にセットし、薄層プレートからの反射光を測定して、試料の濃度を求めることもできるし、また薄層プレートの上に置かれたヘッドオン形の光電子増倍管で透過光を測定して濃度を求めることもできる。

* 日立製作所 那珂工場

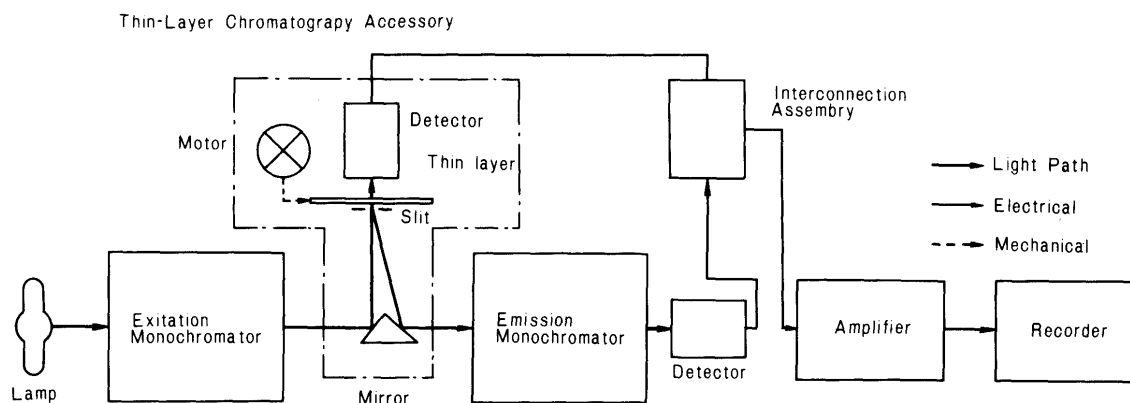


図1 薄層クロマト付属装置のブロックダイアグラム

装置のおもな仕様

1. 測定波長範囲

励起側	200~600m μ
	(200~700m μ) *
けい光側	220~650m μ
	(220~800m μ) *
- * 検知器に光電子増倍管 R-136 を使用したとき、
2. 薄層プレートの大きさ 200×200mm以下のものはすべてセットできる。
3. 薄層スリット

○0.2×6, 1×6	2×6 mm
○1×1, 2×2, 5×5	mm
4. プレート駆動距離

X方向	180mm (手動のみ)
Y方向	180mm
	(自動および手動)
5. プレート駆動速度

Low	25mm/min
High	50mm/min
6. チャート送り プレートの駆動と同期
7. 測定モード

定性分析	励起, けい光
スペクトルの測定	
定量分析	けい光強度の測定, 濃度測定
8. 特別付属品 薄層用光電子増倍管(R-189)

3 けい光分析

最近空気汚染で問題になっている発がん物質の3, 4-ベンツパイレンと1, 12-ベンツペリレンの種々の濃度のものを200×200mmの薄層プレートに展開した試料を用いた。

吸着剤にはアセチル化セルローズを用い、試料を展開した後ポリマで表面をコーティングした。

3.1 励起およびけい光スペクトル

濃度0.1 μ gの3, 4-ベンツパイレンの励起およびけい光スペクトルを図2に示す。これらのスペクトルは試料を溶媒に溶かし、10mmセルに入れて測定した結果とよく一致している。励起およびけい光側に適当なフィルタを入れることにより、濃度0.001 μ gの3, 4-ベンツパイレンのけい光スペクトルをきれいに記録することができた(図3)。

測定条件の詳細については図2および3を参照のこと。

3.2 定量測定

励起波長を299m μ に、けい光波長を408m μ にセットし、薄層プレートを25mm/minの速度で駆動して測定した1, 12-ベンツペリレンのけい光強度曲線を図4に示す。

本図に見るように、けい光測定では試料の展開されていない部分が非常にめめらかなので精度よく定量分析ができる。

検量線作成のための面積計算はデジタル形の積分器を用いて行なった。約20mmの間隔で薄層プレートに展開された試料は同一試料なのでその展開位置はほぼ同じ高さになっているが、濃度によりいくらか違っている。

したがって面積計算をするときは、各スポットごとに最高の感度を得られるように薄層プレートの位置を調整して測定した。その結果は図5に見るように濃度0.001 μ gから0.1 μ gでよい直線性を示している。

一方、3, 4-ベンツパイレンを濃度0.01 μ gから5 μ gにわたって測定して求めた検量線を図6に示す。これでも濃度が0.1 μ g以上で検量線は少し曲っている。SAWICKI等も薄層プレートでのけい光分析における試料濃度は、0.01 μ gから1 μ gの範囲で定量線性がよいと報告している¹⁾。

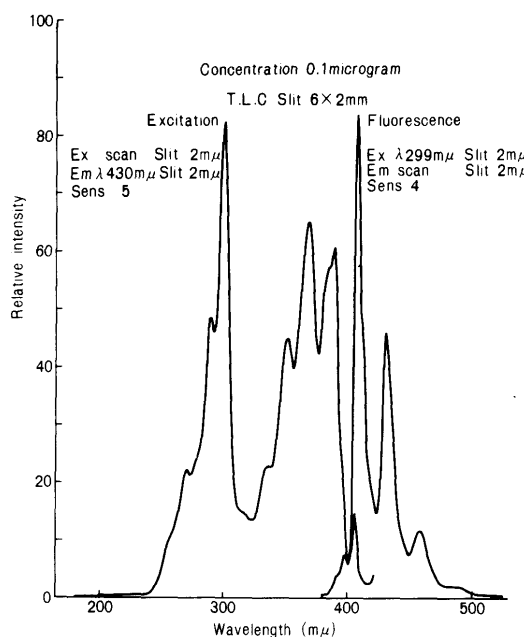


図2 3, 4-ベンツパイレン励起けい光スペクトル

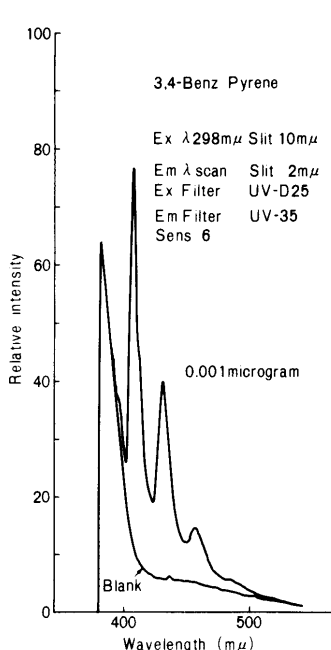


図3 3,4-ベンツパイレンの
けい光スペクトル

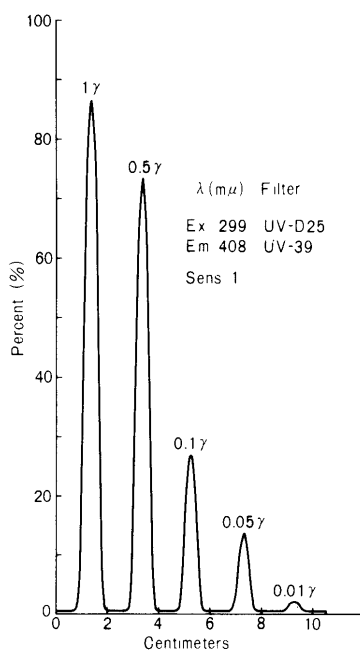


図4 1,12-ベンツペリレンの
けい光強度曲線

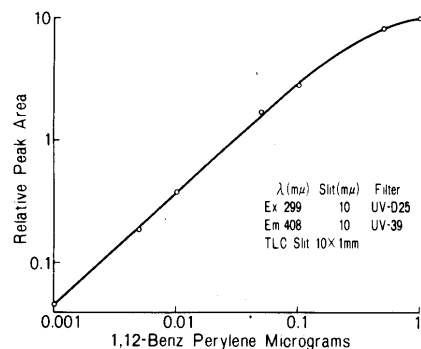


図5 1,12-ベンツペリレンの検量線

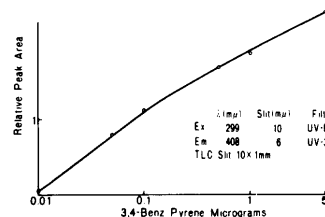


図6 3,4-ベンツパイレンの検量線

4 吸光分析

本分析のための試料として、アクリジニエローを水で溶かし、それをマイクロピペットで採取して、ろ紙の上に点滴したものをを用いた。

ろ紙は東洋濾紙(株)のNo.50を使用し、これを2 mm 厚のガラスプレートの間にはさんで測定した。

4.1 吸収スペクトルの測定

濃度0.5μgのアクリジニエローを測定した。

透過法では、まず薄層プレートブランクの部分を励起側分光器の波長340mμから560mμにわたって測定し、次に測定条件を変えないで試料の部分で測定した結果を図7に示す。

両スペクトルとも、波長400mμから500mμの間にキセノンランプの輝線が見られる。これを各波長ごとに計算して求めたスペクトルを図8に示す。

一方、反射法では励起およびけい光側波長を同じ波長にセットし、まず薄層プレートブランクの部分で90%ふらせておき、測定条件を変えないで試料の部分で測定する。この操作を各波長ごとに繰り返して測定した結果を図9に示す。

図8には本付属装置を用いて反射法および透過法で測定した2つの吸収スペクトルと、濃度12ppmのアクリジニエローを10 mmセルに入れて、EPS-3T形日立分光光度計で測定した吸収スペクトルを表わしている。

試料が溶液の場合には、吸収ピークが波長438mμなのに、ろ紙上の試料の吸収ピークは波長448mμで、溶液の場合に比べて10 mμほど長波長にシフトしている。

4.2 定量測定

0.5μgから20μgまでの濃度のアクリジニエローを同一ろ紙の上に点滴した試料の濃度曲線を反射法および透過法で測定した結果を図10に示す。測定波長は430mμで、薄層スリットには1×6 mmのものをを用いた。

反射法で測定した濃度曲線のベースラインの凹凸(おうとつ)は透過法に比べてはるかに少なく、濃度曲線の面積計算がやりやすい。各スポットごとに最高の吸収を示すように試料の位置を調整してデジタル形積分器で

面積を計算して求めた検量線を図11に示す。

反射法と透過法とで検量線の傾きはほぼ同じであるが、透過法のほうがバラツキが大きい。これはベースラインの凹凸が大きいためである。検量線は0.5μgから10μgの濃度範囲ではよい直線性を示している。Morton Beroza等も種々の殺虫剤について反射法で測定し、同じ結果を得ている²⁾

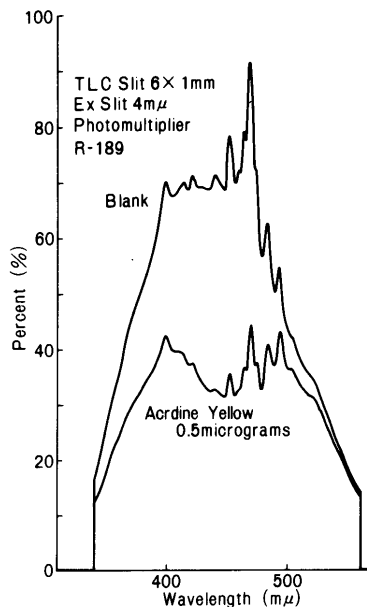


図7
透過によるアクリジ
ニエローの測定

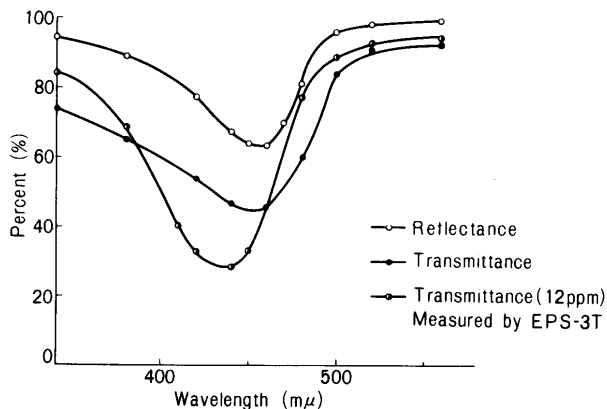


図8
アクリジニエローの
吸収スペクトル

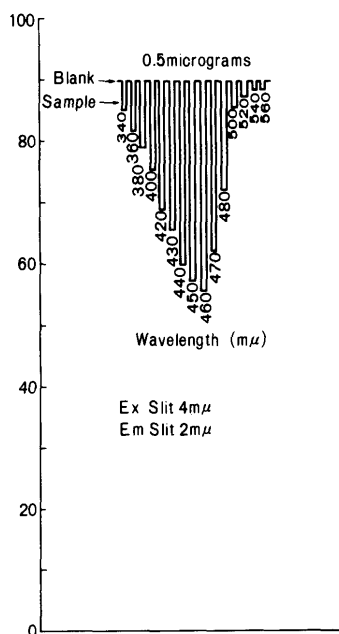


図9 反射によるアクリジイエローの測定

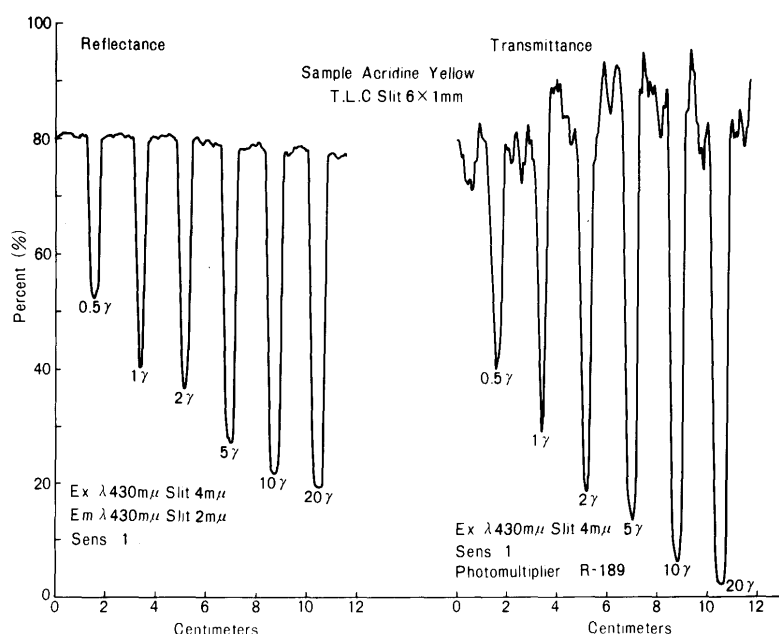


図10 アクリジイエローの濃度曲線

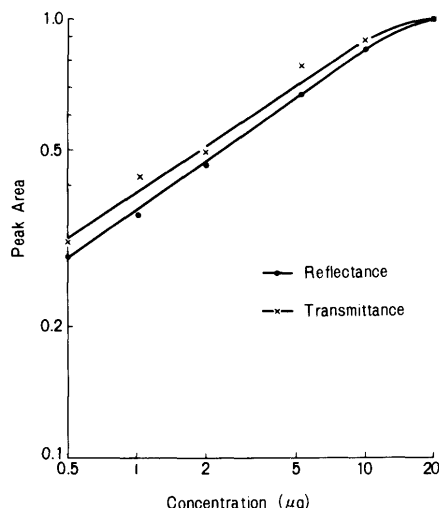


図11 アクリジイエローの検量線

5 まとめ

MPF-2 A形 日立分光けい光光度計用薄層クロマト付層装置を使って、薄層プレートおよびろ紙に展開した試料をそのままけい光法または吸光法で測定する実験を行なったが、結果をまとめてみると次のようになる。

けい光分析

- (1) 微量試料の励起、けい光スペクトルの測定が可能であり、薄層プレート上の試料を容易に定性できる。

- (2) 試料濃度が $1\mu\text{g}$ 以下になるように展開して定量分析を行なうのがよい。

吸光分析

- (1) 試料を溶液の状態で測定したときの吸収ピークと薄層プレートやろ紙に展開した場合の吸収ピークとがずれるので、測定波長は後者のピーク波長に合わせるべきである。
- (2) 透過法に比べ、反射法で測定したほうが濃度曲線のベースラインがなめらかなので、定量分析に適している。
- (3) 試料濃度が $0.1\mu\text{g}$ から $10\mu\text{g}$ の範囲にはいるよう薄層プレートに展開して定量するのがよい。

以上のことからけい光分析と吸光分析を併用することにより広い濃度範囲にわたって試料の定量が可能である。

終わりにのぞみ、本実験についてご指導ならびにご協力いただいた労働衛生研究所 松下秀鶴氏に心より感謝いたします。

参考文献

- 1) E. Sawicki, T. W. Stanley and W. C. Elbert
J. Chromatog., **20**(1965) 348.
- 2) Morton Beroza and K. R. Hill, Anal. Chem
40, 1608(1968)

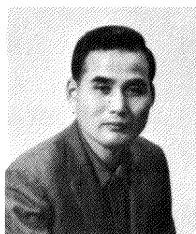
ガスクロマトグラフィ特集

有機元素分析の進歩

—026形日立CHN分析計に寄せて—

木村 栄作*

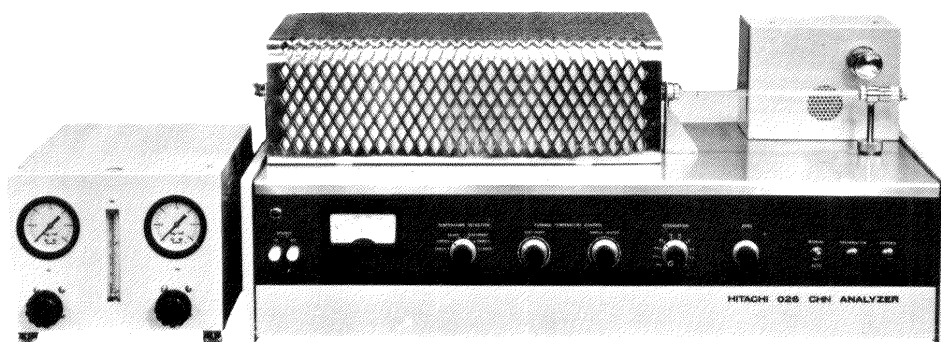
元素分析の歴史は産業革命-1760年-と同じ程度に古い。革命期の産業界が動力の発明によって生産体系を革新しつつあ



木村 栄作

るとき、元素分析はようやくその揺籃(ようらん)時代を迎えたにすぎなかった。最初に取上げたのはフランスのLavoisier-質量不変の法則(1774年)の発見者-で、はじめから有機物中に存在する元素の相対的割合を決めることを目指したが、当時(1784年)はまだ技術が未熟であったために完成にいたらなかった。しかし、元素(CH)の同定には十分であったし、それによって、それらの相対量の概算値を求める方法が見出されたことの意義は深い。それから数種の革命的な進歩の飛躍を重ねつつ今日に至っているわけだが、昔は、外から直接制御できない燃焼管内や、吸収管内の化学反応を適当に進めるために、装置の温度や圧力や流量など人手を使って調節したものである。それが今日では、その物理的または化学的状態が希望状態からどれくらいずれているかを計器で測り、そのズレの情報を知って体系を希望する状態に維持できるようにする管理方式つまりこれまでの経験的見地から探索する方法が科学的な管理方式に代わってきたこと、それが分析化学の世界で今昔の違いの最大のものといえよう。

だいぶ昔の話だが私自身も、あの原理まるだしの古典的Pregl法(この装置は教育的に意味がある。それは、原理まるだしの測定だし、また本当の精密測定の手順を覚えるのに役立つからである。私のところでは教育用として部屋の片すみに組立ててある)を扱っていたことがある。いまでもそのときの情景をはっきり思い浮べることができる。冷たい感じのする部屋に、赤さびた鉄製台に石英の燃焼管が置かれ、その左右にとりどりのガラス器具が、ちょうど操作手順を示した模型図のように順序よく組立てられていて(ストンデスク上約2mの幅に)、その中ほどの燃焼管に巻いた鉄網をガスバーナーで赤熱しながらピンセットで押進めつつ操作したものである。この古色ソウ然たる装置を使っていたころは学術的測定装置としての要素が濃く、操作に手間がかかっても、また少々取扱いがむずかしくとも、もっぱら精度の高いことが要求されていた。そのため、特別な人が、特別の注意を払わなければ使えないものであってもさしつかえなかったのである。情報化時代の今日ではとても通用しない内容である。いまでもこそ冷暖房設備は珍しくないが、昔は夏は汗ダク、冬は底冷えするといった冷熱地獄に悩ま



日立026形CHN分析計

されながら無表情な装置やはかりとニラメッコの生活を続けてきたものである。

そのうち、産業界では省力化・自動化が叫ばれ、人手に代って自動機械を使い、物を入れればあとは機械操作で製品が出てくるという生産様式が一般的になった。われわれの分析装置もそのように何とか自動化できないものかと、いくたびも歎息したものである。この気持ちは私一人のみならず、多くの分析者がいつも心に願っていたことである。しかし、Lavoisierの時代-ガラス鐘に酸素を満たし、その中で試料を小さなランプを熱源として燃焼させ、炭素をCO₂、水素をH₂Oとした-からこのかた、操作には、ほとんど何の変化-人を中心という観点から-も見られなかったのである。それは燃焼-化学反応という測定の基本的原理に全く変化がなかったからである。その間の進歩といえば、1831年のLiebigおよびDumasによるCHおよびN分析法の現代的手法の創案、1911年からはじまったPreglによる微量法の確立、1950年ころの電熱燃焼法と半自動化の試み、1955年ころの迅速法と自動化の確立ぐらいである。ここで重要なことはクールマン微量化学はかりの完成であり、これなしではPreglといえどもあの偉大な功績をあげることはできなかったのである。

ところが、ここ数年間、つまり1960年代になって、装置やはかりに寄せていた分析者の長い夢が実現するという大事件が起きた。1 mg以下の微量でCHNが同時に測定できる分析機器-ガスの熱伝導度を利用した分析計-ができたのである。最初と最後を除けば、吸収管やガス体積をいちいち測らないでも、物を燃焼管に入れたあとは時間を待つだけで、それぞれの計数値が自動的に表示されるような装置ができたのである。いままでの最も迅速化された装置でも、CHとNは別々の装置で15分くらいはかかった操作が、これでは10分前後ですんでしまう。まさに、元素分析史上、いな、化学史上、画期的な事態が発生したのである。また、これと同時に、超微量化学はかりが開発(1951年)されたことも、この新しい分析技術を生み出す大きな力となったことを忘れてはならない。

* 東京大学薬学部

このような装置をはみ出した最大の原因は、実に電子技術の進歩にはかならない。すでにこの誌上で紹介された026形日立CHN分析計もこの種の最も進んだ装置といえよう。かくて微量分析室の風景は Liebig-Dumas 以来140年ぶりに変わってきた。もう、装置にかじりついて面倒をみる必要もなくなった。このことはかつての Pregl 法がわれわれの先輩たちに強く印象づけられ、のちのちまでの語り草となっているのと同様に、現在分析に従事している人達にはいずれなつかしい思い出となるであろう。

それほど大きな変革が何によって起こったかといえば、それには二つあるが、一つは計測しようとする化学量がエレクトロニクスを利用して容易に電氣量に変換できるようになったことであり、他は優秀な計測器ができたことである。

この画期的な装置とは一体どんなものであろうか。従来の装置では、まず試料を燃焼分解してから、化学的 engineering を経て、次に適当な計器で計測するのが手順であったが、新しい装置では、装置自身が計測する能力をもち、所定の工程が終わると同時に計測が終わって計測量が一挙に表示されるようになった。CHNの同時定量ということは、一貫した流れの中で酸化($C \rightarrow CO_2$, $H \rightarrow H_2O$)・還元(N_2O , NO , $NO_2 \rightarrow N_2$)の二つの反応を同時に行なわせることになるので、試料は必然的に不活性ガス中で燃焼させるということになる。しかし燃焼にはどうしても酸素が必要であるから、少量酸素を効率よく与える方法の改革がここに起きてくる。試料の燃焼は装置における初期操作であるから、完べきであることが要求される(はかり操作ではなおさらのこと)。“毫り(ごうり)の差は千里の誤り”ということわざがあるが、銘記すべきことがらである。理想的燃焼法とは、常識的には純酸素ふん囲気中の燃焼ということになるが、実際には、“あちらを立てればこちらが立たぬ”で、還元銅の寿命と供給酸素量との相反する問題には苦勞させられる。では、この基本的な要求が実際にはどのような形で果たされているか。一つの実用器(026形日立CHN分析計)でみてみよう。

これに用いる試料そう入器は、白金製シリンダ(そう入したとき試料の燃焼室になるところ)にステンレス管の長い柄を付けた吸収漏斗状のもので、その後端から酸素を流入させるようにしてある。また、この方式をさらに発展させたものが二重管法で、試料の燃焼部分を二重にして、その内管を酸素、外管をキャリアガスというように各流路を独立させている。したがって、この内管はそう入器の案内管としても使われることになる。前法ではそう入器自身が酸素流路の役割をもっている(詳細は後記文献を参照)、酸素は、初期のうちは試料を燃焼するときだけ供給するようにしていたが、現在は計量酸素をキャリアガスでパルス状に送る方法をとっている。両者の間に差はないが、使いやすさという考慮から後者が採用されている。ここに到着くまでには、試料のそう入時間と酸素バンドの燃焼域到達時間を一致させるのに難儀したものだが、記録計という利器を使えば簡単に処理-酸素ブランクの図形と試料ピークとを対比させる-できるのである。これで、ともかく燃焼問題は解決をみたのである。

現代の新技术を集めた装置を特長づけるものに電子回路がある。中をあけてみれば一目りよう然、ズラリ並んだ回路板が目にはいる。カラム温度を自動制御するものの電気炉の温度を調整するもの、電圧を一定にするものなどであるが、いずれも共通していることは、エレクトロニクスの進歩が常にあずかっていることはいまでもない。かつてなぞの材料といわれた半導体-1833年-の新しい電気材料の進歩は装置のために新しい道を開いてくれた。まさに半導体による装置の雄飛時代といえる。

この中の特色あるものを拾ってみよう。その一つは数年前、位相角を自由に变えて電圧を調整する交流位相制御素子が製品化されたことである。小形軽量のこの素子は、これまでの鉄のかたまりのような重くて図体の大きい電圧調整器(スライダック)を追放し、機器小形化を招来した。市販されているFLS(Five layer switch)は日立の製品で、026形CHN分析計はそれを取り入れた機器第1号のようである。そのほか、SCR(silicon controlled rectifier)で知られているシリコン整流制御素子によるカラム温度の制御、ツェナーダイオード(Zener diode)によるブリッジ供給電圧の制御などにより、従来は予想もできなかったそれらの安定化ができるようになり、いままで機器で果たせなかった許容誤差0.3%の壁をみごと打破することができたのである。デジタル積分計も近代科学技術-変換器の進歩-の産物であり、従来分析者の最後の仕事となっていた周期終了後の計量を自動的に計測してくれるので、分析者の仕事は大へん楽になった。計量結果の高速表示にプリンターが使われたのもその流れの一つとみてよい。

このようにデジタル方式の計測法が進んできたので、旧来の記録計の使命も変わってきた。一つの方向として工程中の変動を追跡する道具としての仕様がある。記録図形は測定過程を連続的に描き出すものであるから、流れの中で起こる種々の現象を捕えて観察すれば、異常原因の発見と必要な訂正操作が即刻できるというものである。モニター記録計といわれる理由はそれによってつけられた名称である。

以上は電子技術部分の効用であるが、GC方式を基本とする装置は成分を精密に分離したのち、その量を測るという定量分析のオーソドックスな手法をとっているから、これまでのGCの豊富な経験と技術を生かせるという有利さもある。元素分析ではその成分が常に CO_2 , H_2O , N_2 というようにはじめから決まっているので、それらの分析的分離の条件は容易に得られる。これに加えて無機ガス分離用の新しいカラム充てん剤-多孔性高分子ビーズ-が出てからは単一カラムによる3成分分離が可能となり、この方面の発達を刺激したことは古いことではある。

日常分析で一番最初につきあたる問題に特殊元素を含む試料の取扱いがある。これについて、026形日立CHN分析計を使って得られた資料からいえることは、その大部分が従来法の対策をそのまま適用できることである。これまでに扱った特殊元素を列挙すると、Na, K, F, Mg, Ca, Ba, Mn, Co, Fe, Ni, Pd, Cu, Hg, B, Si, Pなどである。このほかやっかいなものに揮発性液体試料がある。はじめ旧来法を試みたが効果が薄かったので、いろいろ工夫して、石英毛细管の両端をアルミはくのせんで密封する方法を考案し、実用している。

人間の欲には限りがない。一たん、あるものが完成されると、さらに新しいものを要求するようになる。この装置の拡大応用もそれにつながるものがある。そこで、この装置のように、ガスに共通な物理性を測定的基础としているものでは、当然、ほかの元素への拡張が要求されるはずである。元素分析の技術者ならば、つぎの応用装置としてすぐ念頭に浮ぶのが酸素分析である。この応用の場合その基本形まで改良するようではあまり意味がないので、何とか原形をくずさず移行させる妙案はないものかと、あれこれやっているうち、CHNとOの定量(酸素はCuO酸化法)では、分離成分が全く同じ($C, H, N \rightarrow CO_2, H_2O, N_2, O \rightarrow CO_2$ これに付随して N_2, H_2O は前もって除去)であることに気づき、ただちに実行、検討したところ、ズバリ適中、かくてCHN分析計の酸素分析への道が開かれたのである。

現在は化学機器の時代である。化学機器は分析機器が大部分を占めるが、それも実際には、分子構造、化学構造、反応機構の研究に役立つものである。これらの機器はこれまで、すべて最終結果を人が直接それを見て判断していた。ちょうど医者がレントゲン写真をみて病状を判断するのと同様である。しかし、最近では、それら一つ一つの計測量を数量的に判断する観測器の試用がはじまってきた。それは人間による観測に代わって計測器の

かたまりのような観測器、いいかえれば機器とコンピュータを直結した装置が作り出されて総合判断を下せるまでに発展してきたからである。元素分析計もその系の一つとして今後扱われるようになるのではないかと思う。

元素分析は科学の進んだ今日でも、有機化合物の構造決定に最終的に重要-戦時の機械化された戦車や飛行機がどんなに巨大な力があろうとも、最後のとどめをさすのは歩兵である-であり、それであるから、さらにその時代にふさわしい進展が望まれるのである。

参考文献

- (1) 木村栄作：日本分析化学会有機微量分析研究懇談会編「有機微量定量分析」pp292～363 (1969) 南江堂
- (2) 木村栄作：日本分析化学会関東支部編「有機元素分析-進歩編」分析化学シリーズ6 (1967) 教研
- (3) 木村栄作：日本分析化学会関東支部編、第13回機器分析講習会テキスト pp1～17 (1969)
- (4) 木村栄作：日本薬学会東北支部第30回例回特別講演テキスト「有機元素分析の現状と動向」pp1～8 (1969)
- (5) 木村栄作：分析化学, 15, 699 (1968)
- (6) 木村栄作：日本分析化学会編「新版分析化学便覧」有機編-元素分析 (1970年予定) 丸善
- (7) 木村栄作：電気学会雑誌, 最近の分析機器-有機微量分析装置 (1970年予定)

GC-MSに見られるある種のBack Groundについて

植田 伸夫* 有賀 敏夫*

K53-RMS-4という組合わせのGC-MSを使用しているうちに得られるフラグメントパターンの中に、ガスクロマトグラフの運転操作に由来する非常に特長あるバックグラウンドが現われることを毎回経験したので、その問題を整理してみた。

たとえば, Ethylene glycol succinate を Celite 545 HMDSに15%の割合いでコーティングし内径3mm長さ2mのガラスカラムに充てんし、シリコンパッキンを用いて試料気化室(ガラス製)ならびにヘリウムセパレータ(ガラス製)と接続した全ガラス流路系で、170

～200℃で分析を行なうと、図1に示すようなフラグメントパターンがバックグラウンドとして得られた。図1にはその一部しか示されないが、high mass領域は、規則正しい74m/eの繰返しのパターンをもって1391m/eまで達していることが観察された。もちろんこれ以上のフラグメントがあるか否かは、現在の装置の限界をこえるのでわか



らない。ベースピークは多くの場合73m/eに観測された。

このバックグラウンドが単一な原因に由来するかどうかは不明であるが、液相、担体を種々に組合わせたカラムを作り、直接導入系より液相を導入することにより得た結果を次表のように配列してみた。

* 東京大学医学部生化学教室

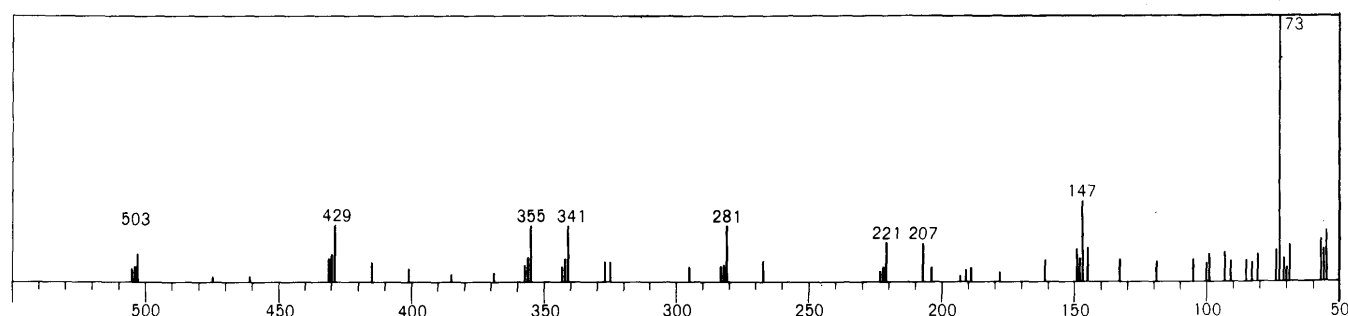


図1

	液相	液相支持体	系	74の繰返しをもつ特長的バックグラウンド
1	EGS	Celite 545 HMDS	GC-MS	≡
2	SE-30	"	"	≡
3	OV-17	Celite 545 HMDS	"	≡
4	OV-17	Anakrom SD	"	≡
5	(-)	Celite 545 HMDS	"	≡
6	(-)	Anakrom SD	"	≡
7	(-)	Gas Chrom CLZ	"	≡
8	(-)	Gas Chrom RPおよびP	"	+~±
9	(-)	Isolite N4	"	≡
10	(-)	日立担体	"	≡~±

最初は液相を疑ってみたが、このほかにUcon LB 550 X, DEGS, XE-60でも、細部における差はあるが(特にXE-60では明りょうな差がある)基本的に74m/eの繰返しを顕著に観察することから、支持体にその原因を求めたところ、液相をコーティングしない場合にも同じバックグラウンドを測定することができた。ことにヘキサメチルジシラザンによりシラン処理をしたもの(Celite 545 HMDS)、ジクロロジメチルジランにより処理したもの(Gas Chrom CLZ)、またHighly silanised としるされているAnakrom SD、Gas Chrom Qでは強く観測されたので、シラン処理によるものと考えたが、Gas Chrom RPやP、また国産のIsolite N4、日立担体など、単に酸、アルカリ洗じようまたは全く洗じよう処理をしていないものまで、ときに強いバックグラウンドを観測するので、はなはだ困惑してしまった。

そこで、われわれの装置が全ガラスに改装され、その接続部に用いられているシリコンパッキンが、GC-MSの持続性としてカラム部分が大気圧に対して若干陰圧になるところから、シリコンパッキンより蒸発してきたものとも考えて、思いきってシリコンパッキンを直接導入系で250℃まで加熱して、マスフラグメントパターンを観測してみたが、確かに基本的に74m/eの繰返ししのパターンが出るが、GC-MSで毎回観察しているものとはケタ違いに弱いシグナルしか得られなかった。そこで再びGC-MSの系に戻し、全く空(から)のカラムを装着してバックグラウンドを見てみると、74m/e繰返ししのバックがかなり強く出るときわめて微弱にしか出ない場合とがあることがわかった。結果的には次のようになった。全くの処女カラムを用いるとバックグラウンドは非常に小さい(全くないというわけではない)。これに Celite 545 HMDSを詰めてバックグラウンドを測定すると、典型的な

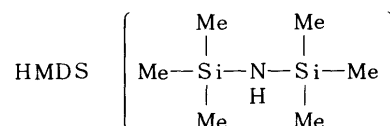
強いバックグラウンドが測定される。このカラムから Celite 545 HMDSをたたき出して、再び空のカラムとしてバックグラウンドを測定すると、かなりの強度で典型的なバックグラウンドが測定され、その強度はきわめて徐々に減少してゆくようである。

ヘリウムセパレータを含めてMS本体側で発生したバックグラウンドではないことは、セパレータ入口にめくらぶたをかけたり、GCの温度を下げると観測されなくなることからも判断される。

さらに、直接導入系でSE-30のボタンを見ると、常にバックグラウンドとして観察されるボタンと一致したが、OV-17(メチルフェニルシリコン)EGSは異なったボタンを示した。

以上で、この74m/e繰返ししのバックグラウンドの追求はやめてしまったが、現在次のように考えている。SE-30などメチルシリコン系の液相、シラン処理をされた支持体、パッキンのシリコンゴムなどはいずれもこのバックグラウンドを出す原因でありうる。また、そのような液相なり支持体なりを充てんしたところのあるカラムや、またけい酸誘導体を分析した履歴のあるカラム自体も、同様にバックグラウンドを出しうる。

このような観点から、バックグラウンドのボタンを解釈すれば、できないこともない。しかし、たとえば、HMDS処理をされた支持体から、なぜ同じメチルシリコンポリマのようなバックが得られるかちょっと不思議である。ちなみに図2に間接導入系で得た



のマスパターンを掲げておく。

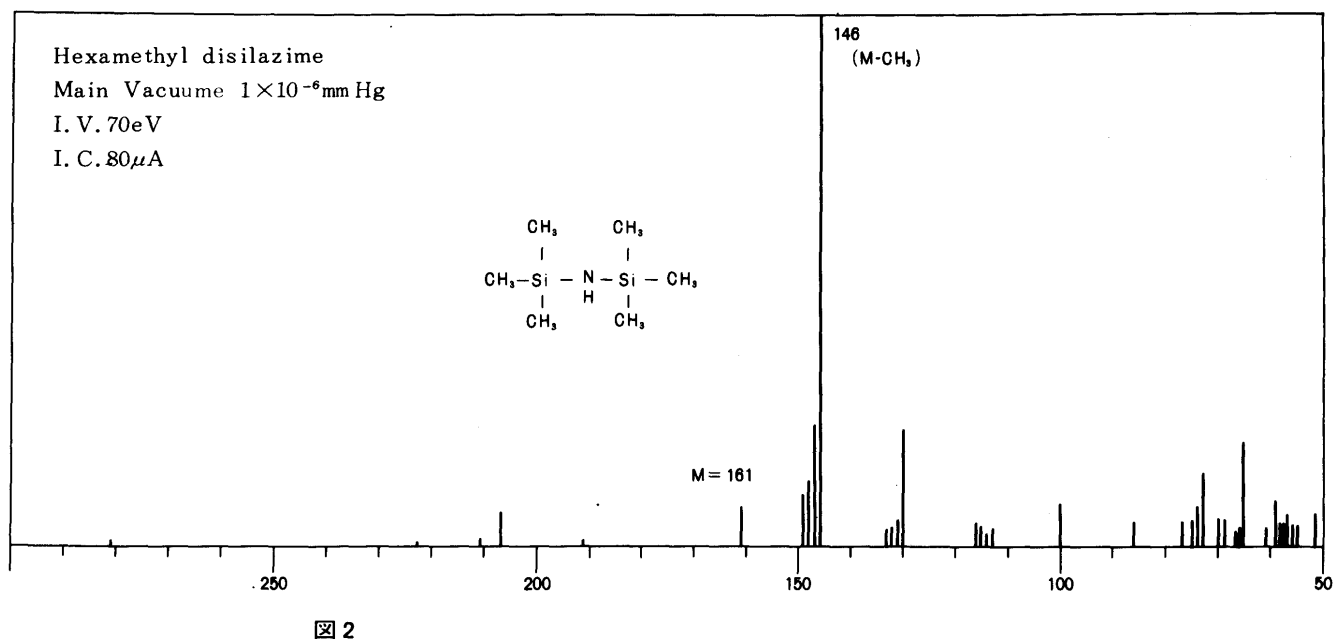
なお、このバックグラウンドはときに分析のじゃまになり非常にぐあい悪いことが多いが、非常に安定しているのでときには内部標準としてうまく利用することもできる。

あとがき

筆者らはGC-MSを使用し始めて日時も浅く、この方面の知識も十分ではない。以上記載したこともすでに明らかになった事実かもしれないし、考え方に誤りがあるかもしれない。大方のご叱声を乞う次第である。

表1 バックグラウンドのパターン

m/e 73	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{Si}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
m/e 74	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{Si}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
m/e 147	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
m/e 221	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{Si}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{Si}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
m/e 503-74=429	
429-74=355	
355-74=281	
281-74=207	



電子計算機によるガスクロマトグラフの オンラインデータ処理

大島 昌三* 三戸岡 憲之* 西下 孝夫*
吉 川 宏** 佐々木 朋昭** 名越 重明**

1 緒 言

分析は第一に正確であることを使命とするが、それと同時に、迅速かつ能率的であり、一刻も早くデータが得られるものであることが要求される。

丸善石油（株）では新研究所建築を機会に、将来分析作業量が増加することを予測して、これを迅速かつ能率的に処理するとともに精度の向上を図る目的で分析棟のセンターに小形電子計算機を設置して各種の分析機器からのデータ信号をオンライン処理させる構想をたて、日立製作所と共同して小型電子計算機による分析データ処理システムの開発研究に着手した。その第一歩としてガスクロマトグラフ10台のオンラインデータ処理システムを完成したので、ここにその概要を述べる。

2 装 置

電子計算機はDEC社製PDP-8/1形を使用した。（なお、日立では現在HITAC 10形小形コンピュータを完成し、同機を中央処理装置として使用するガスクロマトグラフ16台用オンラインデータ処理装置を開発した。）この装置のコアメモリー容量は8kWであり、このほかに外部記憶装置として32kWの磁気ディスクを付属させ、また64チャンネルのマルチプレクサを内蔵した12ビットのA-Dコンバータを設けた。

オンライン処理用のガスクロマトグラフには、日立製K23およびK53形パーキンエルマー製188および881型および国産他社の製品を使用した。またカラムには充てんカラムあるいは毛管カラムのいずれかを使用できるように、また検出器にはTCD、FIDあるいはECDのいずれかを使用できるようにプログラムならびにインターフェイスを工夫した。

3 システムの概要

図1にガスクロマトグラフデータ処理システムの概略を示す。

10台のガスクロマトグラフは各々アウトプットユニットに接続されており、最大10Vの高電圧レベルに増幅されたガスクロマトグラフからのアナログ信号がアウトプットユニットに送られる。アウトプットユニットにはこのほかに、中央処理装置からデバイスセレクトユニットを通してレ

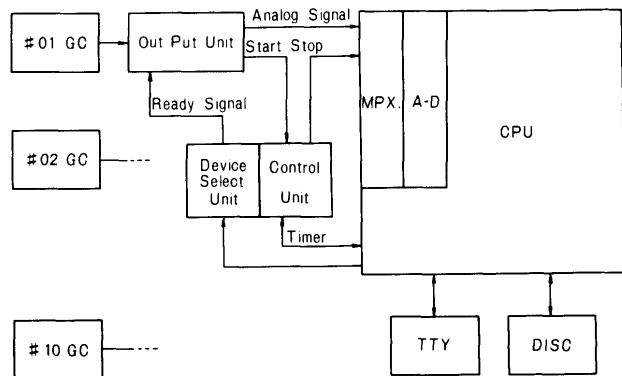


図1 ガスクロマトグラフデータ処理システムの概略

ディ信号が送られ、レディ信号がアウトプットユニットにはじめて中央処理装置がデータ処理待機の状態になる。一方、アウトプットユニットからは、コントロールユニットを通してスタートまたはストップ信号がまた直接アナログ信号がマルチプレクサに送られ、アナログ信号は直ちにA-Dコンバータでデジタル信号に変換される。

アウトプットユニットからスタート信号が中央処理装置に送られると、コントロールユニットに仕組まれたタイマにより、中央処理装置は一定周期でデータのサンプリングを始める。中央処理装置はこのサンプリング値をもとにピーク判定を行ない、ピークの始まりを看破したらサンプリング値を積算するとともに、あとの計算に必要ないくつかのデータをディスクに転送する。

データをどのようにサンプリングさせ、どのように処理させるかについては、あらかじめ中央処理装置にその旨指示を与えておく。これをイニシャルセットと呼び、テレタイプのコピーボードを用いて行なう。その一例を図2に示した。

```

/ 102469
/ #01, P, 02, 0100, 3, 11, 0280-0400, 1000,
  0327, 1, 01, 0600-0750

#01      : ガスクロマトグラフ番号
P        : カラムの種類(充てん[P]または毛管[G])
02       : ノイズレベル
0100     : ドリフトレベル
3        : 濃度計算法
          1 : 絶対検量線法
          2 : 相対法
          3 : 内標準法
11       : 検量線係数表番号
0280-0400: 内標準ピークの流出範囲(s)
1000     : 試料採取量
0327     : 内標準物質の添加量
1        : 検出器の種類
          1 : FID
          2 : TCD
          3 : ECD
01       : シーケンス番号
0600-0750: ショルダとして解析すべきピークの流出範囲(s)
  
```

図2 イニシャルセット

アウトプットユニットよりストップ信号が中央処理装置に送られると、中央処理装置はサンプリングを中止し、ディスクに転送されたデータをコアに呼戻してピーク面積の補正計算と濃度計算を行ない、直ちにその結果をテレタイプに印字する。このときの書式を図3に示した。

本システムでは1回の分析で最大60ピーク、最長150 min(9,000s)まで測定処理が可能である。ピーク面積は図4に示すように分割測定される。ショルダピークとし

GC. NO. 1	SEQ. NO. 1	DATE 10/24/69			
COLUMN	PACKED	TABLE NO. 11	DETECTOOR:FID		
NO.	RET.TIME(s)	PEAK AREA	CONT.(wt %)	FACTOR	COMPOUND
1	52	996	0.0003	1.150	
2	183	54431	0.0141	1.037	
3	350	130458092	32.7000	1.000	
4	687	2382615	0.6240	1.075	
5	1215	93146505	28.3207	1.213	

図3 データのプリントアウトフォーマット

て処理する必要があるときには、イニシャルセットでピークを指示することにより、ショルダとしての解析が可能になる。ピーク面積のダイナミックレンジは、アンプの増幅率を特殊回路を用いることによって 10^5 にとることができ、これにピーク幅を考慮すると 10^6 は十分に保証され、ppmオーダまでの測定が可能になる。

本システムでは、10台のガスクロマトグラフを並列運転しながら同時にデータ処理させることが可能で、データの打出しも任意に行なうことができる。

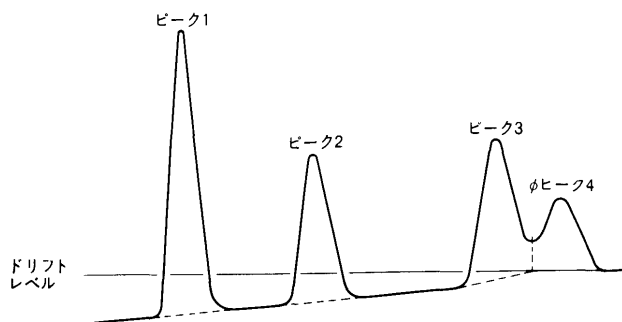


図4 ピークの分割と面積測定

4 ピーク面積の測定精度

図5に示すような非常に鋭いピークについて、従来用いていたプランメータ法と本システムによる面積測定の精度を比較し、表1の結果を得た。これより、本システムはプランメータ法に比べて測定精度が10倍も高いことがわかる。実際、鋭いピークをプランメータで測定することは非常にむずかしく、かつ長時間を必要とする。上記のデータをうるのに約40分を必要としたが、本システムによるデータ処理時間はわずか数分にすぎない。以上のことから、本システムによればデータ処理が非常に能率的であるうえ、精度も著しく向上されることが立証された。

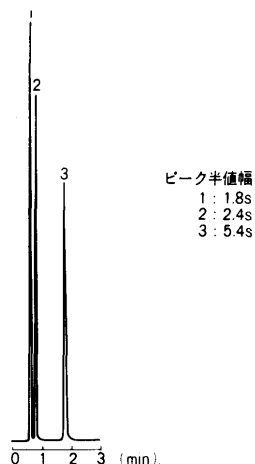


図5 ガスクロマトグラム

表1 ピーク面積の測定精度

	PLANIMETER			GC-CPU SYSTEM		
	PEAK 1	PEAK 2	PEAK 3	PEAK 1	PEAK 2	PEAK 3
1	37.98	37.33	24.69	37.36	37.58	25.06
2	36.73	36.36	26.91	37.15	37.76	25.09
3	35.86	38.82	25.32	37.23	37.63	25.14
4	36.13	37.93	25.94	37.03	37.72	25.25
5	37.20	35.89	26.91	37.18	37.74	25.09
MEAN	36.78	37.27	25.95	37.19	37.67	25.13
C. V.	2.31	3.17	3.78	0.35	0.21	0.32

注 C. V. 変動係数(%)

5 保持時間の再現性

本システムでは、中央処理装置がスタート信号を受けたときを0としてピーク頂点までの時間を保持時間とし、秒単位で表わされる。実測される保持時間には、試料注入と同時にアウトプットユニットのスタートボタンを押す人的動作の不正確さが含まれるがそれでも表2に示す程度のデータは容易に得られる。本システムでは、5min以内で $\pm 1s$ 、10~20minで $\pm 5 \sim 10s$ 程度の違いしか認められず、ガスクロマトグラフが安定な状態で作動するかぎり、保持時間の再現性はきわめて良好である。

表2 保持時間の再現性

PEAK NO.	1	2	3	4	5
1	18	18	18	18	18
2	34	34	34	34	34
3	45	45	45	45	45
4	72	72	72	72	72
5	87	87	87	87	87
6	102	102	102	102	102
7	190	190	191	190	190
8	336	337	337	337	336

6 結 言

本システムは、ほかの積分計におけると同様、ピークの立上がり鋭いほどピーク判定が容易である。また従来のプランメータ法や三角法では測定不可能であった非常に鋭いピークや小ピークについても面積測定を容易にかつ精度よく行なうことができる。ガスクロマトグラフでは流出の早いものほどピークは鋭い。換言すれば、流出の早いピークほど本システムによるデータ処理が容易である。このためには、分離効率を低下させない範囲で、できるだけピークを短時間に留出させるようにすればよく、このことはまた分析時間の短縮にもつながるのである。すなわち、本システムは単に面積測定やデータ計算の迅速、能率化に効果があるばかりでなく、分析法の改良とあいまって、作業能率を倍加させる効果をもつ。ここに本システムによる分析の迅速化の促進という新しいメリットを見出すとともに、ガスクロマトグラフ分析における迅速化の限界の追求という新しい興味が発見された。

低温ガスクロマトグラフィ

渡辺 忠一*中 村 亨*上田 信男*

まえがき

ガスクロマトグラフの恒温槽(そう)を簡単に室温より-50℃まで冷却する063形ガスクロマトグラフにより、次の実験を行なった。(1)カラム恒温槽の冷却、(2)カラム温度を固定相の融点(以下、M. P. という)付近に保ったときの保持容量、理論段数、Enthalpyなどの変化測定、(3)低温ガスクロマトグラフィの分析例。

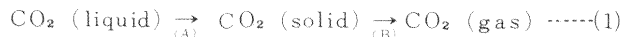
1 実験、結果

1.1 カラム恒温槽の冷却

ガスクロマトグラフィ(以下、GCという)の恒温槽またはカラムだけを低温に保つ方法はこれまで種々行なわれている。しかし、それらはいずれも装置の複雑性、温度再現性などの点においていろいろ問題がある。そこで、われわれは非常に簡単な方法で冷却できる装置を新しく完成した。

図1 液体炭酸ガスの気化潜熱を利用した冷却システム⁵⁾を示す。

CO₂ (liquid) がポンプ圧約70 kg/cm²の高圧で、キャピラリーパイプから恒温槽に噴出され、次の過程により恒温槽が冷却される。



恒温槽は(A)の過程で生じた微粒子状のCO₂ (solid) がファンにより恒温槽全体に送られ、(B)過程で気化し(気化潜熱132cal/g)、熱を奪われて冷却される。槽内温度は白金低抗体を槽内に置き、ヒーターで加熱制御される。さらに冷却速度を早めるため、図1のQuickとControlキャピラリーパイプによりCO₂ (liquid) の流量差を生じさせ、多量のCO₂ (liquid) をQuickで流し、設定温度到達後にバルブをしめ、適当な低抗をもったControlだけで冷却される。⁶⁾以上の冷却装置により、低温分析が可能になった。

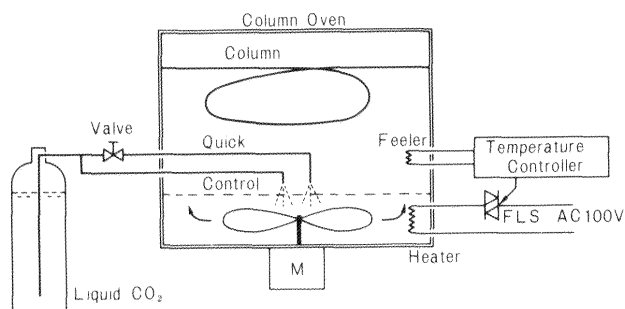
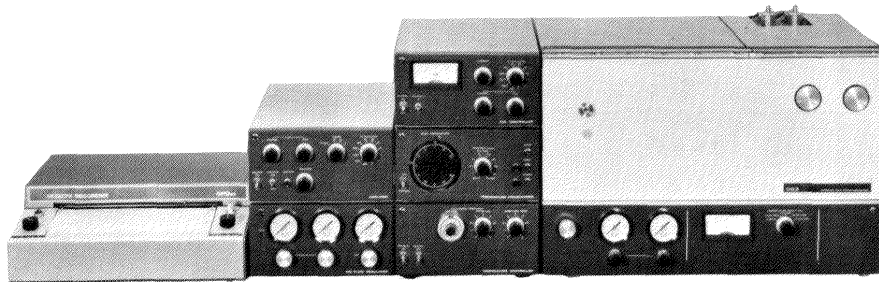


図1 Subambient System of Model 063

1.2 固定相のM. P. (融点)付近の挙動

カラム恒温槽を固定相のM. P. 近くに保った場合、固定相の変化により、保持容量、理論段数、およびそれらのデータからEnthalpyの変化を実験した。それらの結果を図2、3および表1、2に示す。Fig. 2、3は固定相温度と液相1gあたりの比保持容量(Specific Retention Volume) V_g との関係を示す。図3のA点においてわずかに V_g が上昇している。これはSE30の状態変化(液体→半固体)のためである。SE30は-60℃付近で完全に固



体状態に変化するが、図2からは顕著な変化が見られない。M. P. 付近で V_g の変化が顕著なのは図3のPEG 20Mについてであり、カラム温度が60℃付近で V_g が増大し、相変化が生じている。これらの状態における理論段数変化は表1に示した。M. P. が-38.5℃をもつ Squalane は-31℃において理論段数が激減し、相変化を示している。PEG 20Mについては、M. P. 付近で理論段数が極小値をもっている。図2、3に示されているように保持時間は急に増大している。

図3で得られた関係から、液相1gあたりの補正保持容量 V_g^T を利用して温度変化による熱変化を求めた結果を表2に示す。

$$V_g^T = R \cdot T / \gamma^\circ \cdot p^\circ \cdot ML \cdots (2)$$

$$\Delta G_e^\circ = R \cdot T \ln \gamma^\circ \cdots (3)$$

$$\Delta H_e^\circ = \partial(\Delta G_e^\circ / T) / \partial(1/T) = R \cdot \partial(\ln \gamma^\circ) / \partial(1/T) \cdots (4)$$

V_g^T : Specific retention Volume

R : Ideal gas Constant

T : Column temperature

γ° : Activity coefficient

p° : Vapour pressure of the solute at the temperature of the measurement

M : Molecular weight of the stationary phase

ΔG_e° : Free energy

ΔH_e° : Enthalpy

ただし、添字の e は理想溶液と実際の溶液とにおける状態量の差、添字の o は無限希釈溶液における値を示す。

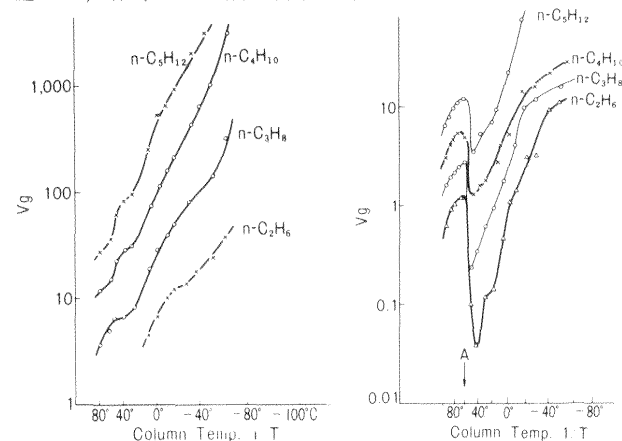


図2 図3 RETENTION BEHAVIOR

分析条件

Column: SE30 10% chromo
sorb W 1m3φ
carrier Gas: N₂ 30ml/min
pi/po: 1.6

分析条件

Column: PEG 20% 2m3φ
Carrier Gas: N₂ 30ml/min
pi/po: 2

表1 Effect of Temperature on Efficiency

	Squalane 15m (0.25) n-C ₄ H ₁₀	n-C ₅ H ₁₂	PEG 20M 2M 20% n-C ₇ H ₁₆	
-31℃		500	0℃	1500
-13℃	3000	3000	+10℃	900
-1℃	90000	9000	+50℃	250
+11℃	17400	11000	+65℃	260
+32℃	23000	11600	+90℃	500

図中数字はNumber of theoretical platesを示す

表2 Heats of Solution and Adsorption(Kcal/mol)
PEG 20M, 20%

	ΔH_s	ΔH_{A_1}	ΔH_{A_2}	ΔH_A (Chromosorb W) *
C ₄ H ₈	—	-0.99 *	-3.3 *	4.0
C ₂ H ₆	—	-3.0	-4.7 *	5.5
		(0 ~ -90)	(-90 ~ -120)	
n-C ₄ H ₁₀	-4.8	-3.9	-7.3	7.2
		(+50 ~ -40)	(-40 ~ -60)	
n-C ₅ H ₁₂	-4.7	-4.9	-9.6	7.7
		(+50 ~ -20)	(-20 ~ -40)	
	(+100 ~ +60)			(+90 ~ -50)

注 (1)図中の()は温度範囲を示す。
(2)*はAltenau による。

表2において、 H_{A1} と H_{A2} の値が大きく変動している原因は、担体にコーティングしている液相が、低温により相変化で一部はがれたために生ずる、担体の吸着熱の影響によるものと推測される。Pescok⁷⁾らは、液相量を変化させM. P. 付近での拳動を測定し、液相量が多いほど固体状態での ΔH_A が大であることを示している。試料注入量の変化については、Altenau⁸⁾が実験し、気液から気固クロマトへの変化を認めている。

2 低温GCの応用

低温GCによる分析は、1962年以後種々の分野で広く利用されているが、さらにすぐれた分析信頼度の大きな低温装置により、より広範囲な応用が予測される。低温分析の応用は次の分野などに広く用いられている。

- (1)GCを用いた固定相の研究
- (2)排気ガス、不活性気体、低級炭化水素
- (3)ビール、酒、ぶどう酒などの揮発成分
- (4)肉、野菜、果物、コーヒーなどの香気成分
- (5)プラスチック、こん包材料、建築材料中の残留溶媒
- (6)熱分解GCの初期成分
- (7)石油系などの広沸点成分

3 063形GCを用いた応用例

(1). 前項の(6)および(7)の性質を示すタバコの煙の分析データを図4(1)~(3)に示す。図4(1)は通常のゴーレイ・カラムによる分析である。タバコの煙の成分が熱分解的な成分を有しているため、初期成分の分析がよくない。また、成分の大部分を占めるニコチンが10 min後に大きなピークとなって現われ、分析の障害となっている。図4(2), (3)は、以上の問題を低温GCとゴーレイのオンカラム法⁹⁾により解決した図である。図4(2)は図4(1)と同じカラムを用いたデータであるが、両図を比較すると図4(2)は初期成分の分離がよく、ニコチンのピークがDipenteneの後に流出するため、定量感度が上がっていることがわかる。またこの図は試料がキャピラリの非常に狭い範囲に理想的な状態でトラップされていることを示している。図4(3)は特に炭化水素の分離がすぐれているSqualaneカラムを用いた例で、AcetonitrilとBenzene間

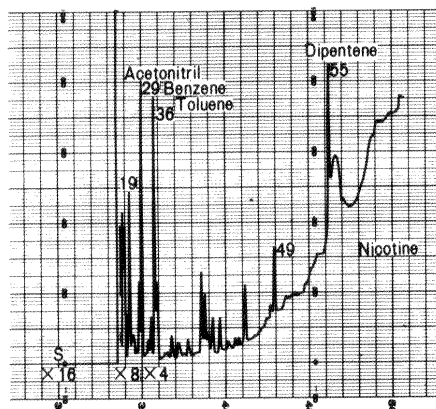


図4-1

分析条件

Column : R-45(0.25)
Ucon LB-550X
Temp. oven : 30 ~ 110℃ (5℃/min)
Inje. : 200℃
Dete. : 200℃
Carrier gas : N₂ 1ml/min
Sample : Cigarette Smoke 2cc
Split ratio : 1/100
Chart speed : 10mm/min

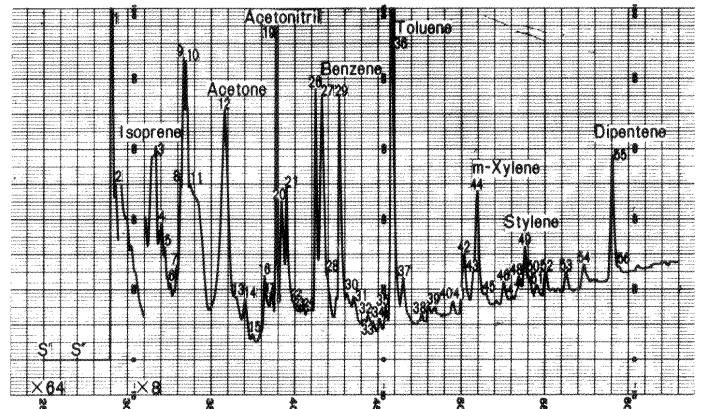


図4-2

分析条件 Temp oven: -5 ~ 110℃ (5℃/min)
Split ratio 1:0 (on column)
○他の条件は図4(1)と同じ。
○S'…試料注入、トラップ時点
S'…トラップ終了点、昇温開始点

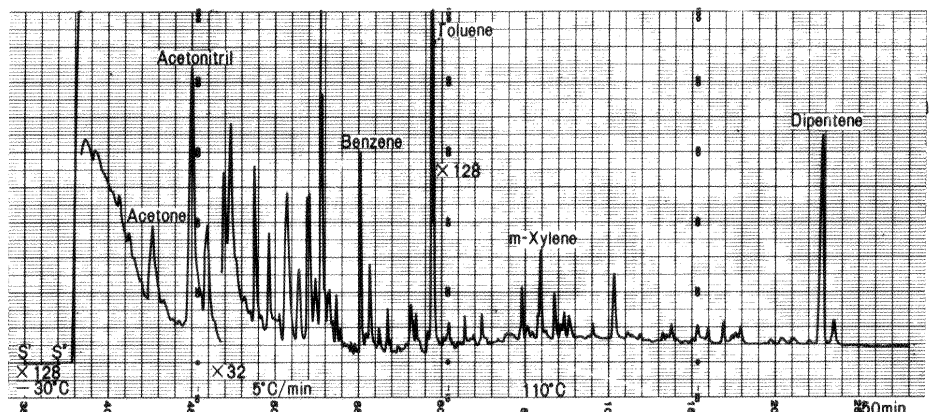


図4-3

分析条件 Column : U-45(0.25) Squalane
Temp oven : -30 ~ 110℃ (5℃/min)
S, S'およびその他の条件は図4(1)と同じ

の分離がよいことを示している。

(2). 図5にトランス油などに溶解している不活性ガス、低級炭化水素混合ガスの分析を示す。CO, CO₂が分離し他成分も対象的なピークとして示されている。

(3). 図6に空気の実験を示す。Ar, O₂が完全分離し、さらに20°C/minで昇温することによりN₂が流出している。

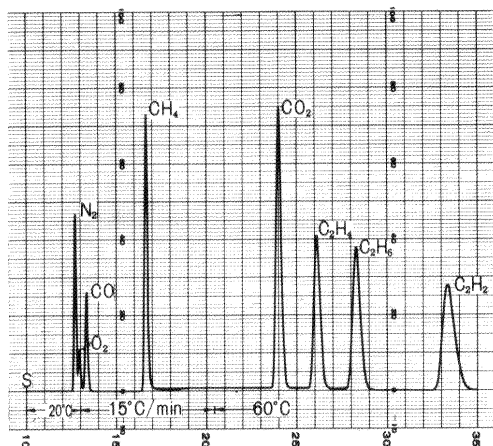


図5

分析条件

Column: Porapak Q, 2m + Porapak T, 2m
Temp. oven: -20 ~ 60°C
15°C/min
Detec.: 100°C
Carrier gas: He 20ml/min
Detec.: TCD 120mA
Chart Speed: 10mm/min

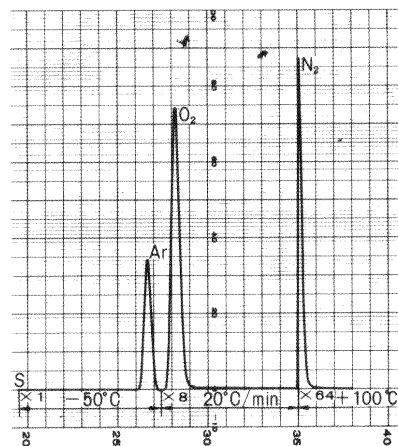


図6

分析条件

Column: Molecular Sieve 5A 3m
Temp. oven: -50 ~ 100°C 20°C/min
Detec.: 100°C
Carrier gas: He 60ml/min
Detec.: TCD 120mA
Chart speed: 10mm/min

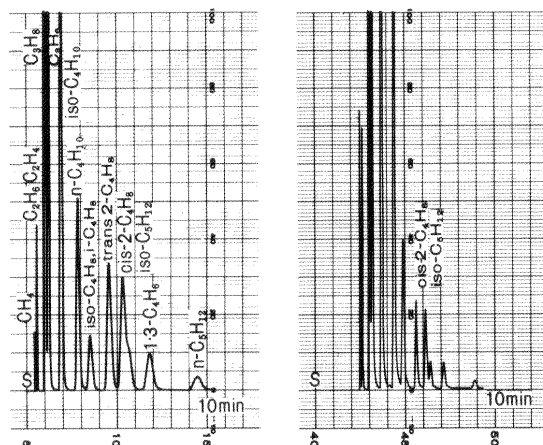


図7-1, 図7-2

分析条件

		図7(1)	図7(2)
Column		Di-n Butyl Maleate 20% 2m	
Temp	oven	-5°C	10°C
	Detec.	150°C	150°C
Carrier gas		He 40ml/min	N ₂ 1ml/min
Chart Speed		10 mm/min	10 mm/min

参考文献

- 1) R. S. Porter and J. F. Johnson: Anal. Chem. **33**, 1152(1961)
- 2) J. M. Trowell: Anal. Chem. **37**, 1152(1965)
- 3) Charles Merritt, Jr. and J. T. Walsh: Anal. Chem. **35**, 110(1963)
- 4) Charles Merritt, Jr., J. T. Walsh, Philips Issenberg and K. J. Mc Carthy: J. of Gas Chrom. **314**, (1964)
- 5) 特許出願中
- 6) 特許出願中
- 7) Pescok, R. L., de Yllana, A., Abdul Karim. A.: Anal. Chem. **36**, 452, (1964)
- 8) A. G. Altenau, R. E. Krammer, D. J. McAdoo and C. Merritt, Jr: J. of Gas Chrom. March, 96, (1966)
- 9) 特許出願中
- 10) Charles. Merritt, Jr., J. T. Walsh, D. A. Forss, Pio Angelini and S. M. Swift: Anal. Chem. **36**, 1502(1964)
- 11) R. J. Cvetanovic, F. J. Duncan and E. Falconer: Cana. J. of Chemis. **41**, 2095(1963)
- 12) Adams, D. F., Koppe, R. K.: Tappi, **43**, 602(1960)
- 13) Drew, C. M., Schowen, R. L. and Smith, S. R.: Novorel Report 5809, February, 1958.

25) の長いカラムを用いると, cis-C₄H₁₀とiso-C₄H₁₀が常温においても分離する。

以上がGCの応用例であるが、ほかには、肉、コーヒーなどの香気成分の分析^{31), 10)}, n-Heptaneを用いてH₂, N₂, CO, O₂, Ar,¹⁾の順にこれらを分析、広沸点を含む炭化水素の分析¹⁰⁾, AgNO₃を用いて重水素を含むオレフィンの分析¹¹⁾, 大気汚染の分析¹²⁾その他¹³⁾広く応用されている。

また冷却装置により次のように使用することもできる。特に(2)については広く用いられると推測される。

(1)恒温槽過渡を急速に下げ昇温時の分析時間を短縮することができる。

(2)カラム温度を室温付近で正確に制御できるので、周囲温度、試料室温度、検出器温度などの影響を防ぐことができる。

結 び

恒温槽を簡単に室温以下(-50°Cまで)に冷却できる063形ガスクロマトグラフにより固定相の融点付近における挙動を実験した。挙動は気液クロマトグラフィから気固クロマトグラフィに変化し、それに伴い、保持容量、理論段数、Enthalpy、試料注入量などが変化している。低温ガスクロマトグラフィの応用は現在広く、揮発成分、不活性気体、香気成分などに用いられるが、さらにゴーレイカラムのオンカラム法により、より広範囲に利用されるものと予測される。

終わりに本研究をご指導くださったお茶の水女子大、山西教授、専売中研 鍋木部長に深く感謝いたします。

K-23E形 日立ガスクロマトグラフによる 残留農薬の分析

-主として有機塩素系農薬について-

半田八十三*

はじめに

1958年Coulson¹⁾らは農薬の分析にガスクロマトグラフィ(GC)を応用した。その後塩素および硫黄化合物の分析に特異性を示すMicro-coulometric gas chromatography^{2), 3)}を報告している。1960年にLovelock, Lipsky⁴⁾によって開発された電子捕獲形検出器(Electron Capture Detector, 以下ECD)というハロゲン、カルボニルなどの親電子性原子を含む化合物の検出にきわめて高い感度を示すことから、果実および野菜などに含まれている超微量の残留農薬分析に不可欠の検出器となっている。

残留農薬問題に対処して、厚生省は1968年3月、りんご、ぶどう、きゅうりおよびトマトの4種の農産物について、 γ -BHC, p, p'-DDT, ひ素、鉛およびパラチオンの5種の農薬の残留許容量を設定し、あわせてこれらの残留農薬の試験法を公布した。

これらの試験法のうち、 γ -BHC, p, p'-DDT およびパラチオンについてはガスクロマトグラフ法を採用している。

ここに³H (Tritium) を放射線源としたK-23E形日立ガスクロマトグラフによる分析例の一部を紹介する。

1 前処理

農産物個々の農薬の付着量にはかなり大きな差がある。その原因はおもに農薬の散布法および作物の形態などによるものである。したがって、試料は同一ロットよりできるだけ多量を採取し、分析部位(表1)について1回の分析に約1kgを使用し、営業用ミキサーに入れ、水分含量の少ない果実や野菜などは適量の精製水を加え混合粉砕均質化して試験に供した。

表1 分析部位の例

農産物	分析部位
りんご	へた、花おちおよび芯(しん)の部分を除く。
ぶどう	実をそのまま、皮および種子ごと。
なし	果皮、へた、芯を除く。
きゅうり	つるを除く。
トマト	へたを除く。
キャベツ	よごれた外側の葉、芯を除く。

2 試薬、試液

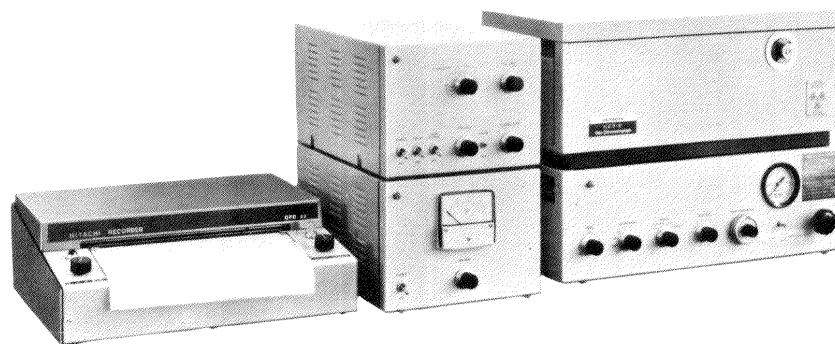
有機溶媒はJIS規格特級品および1級品を蒸留してクロマトグラム上に特殊なピークを示さないものを用いた。

硫酸ナトリウム(無水): JIS規格特級品を用いた。

フロリジル: Floridin Co. 製60~100meshのものを熱水で洗い風乾後、650℃で3時間加熱活性化して用いた。

水: 蒸留水をn-ヘキサンで洗い、その抽出液がクロマトグラム上に特殊なピークを示さないものを用いた。

標準農薬: Poly Science Corporation 製のものをを用いた。

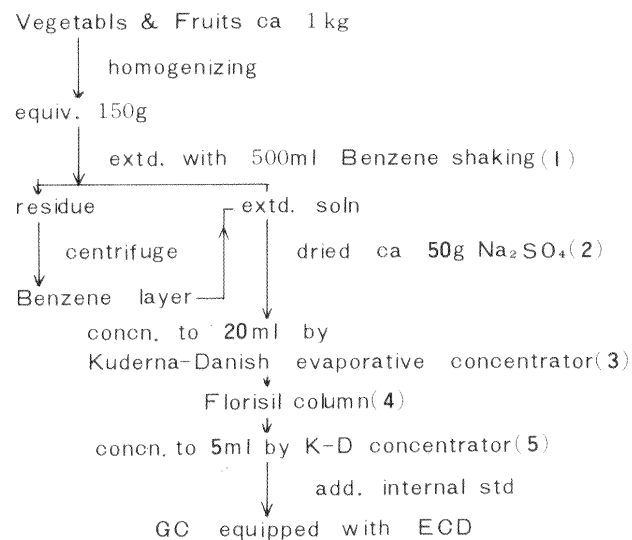


K-23E形日立ガスクロマトグラフ

3 実験方法

表2の実験操作のように実験した。(1)2min振りまぜ、15min放置を4回繰返す。(2)ときどき振りまぜ、1h放置後ろ過する。(3)ろ液200mlを用いる。(4)フロリジル3g充てんカラム(10×200mm)に濃縮液5mlを注入してn-ヘキサンで展開する。(5)最初の流出液20mlを用いる。

表2 有機塩素系農薬の実験操作



4 実験成績

図1は、公定法に準じた抽出法で、りんごの有機塩素系農薬のDC-11 5%カラム(担体はクロモソルブG 60~100 meshを酸洗後 Hexamethyl-disilazaneでシラン処理を施したものを用いた)による分析例である。図2は同じカラムでの標準農薬のクロマトグラムである。なお、図3には図1の試料のPEGA 2%カラムのクロマトグラムを示した。

アルドリン、ディルドリン、エンドリンなどはFlorisilに強く吸着されるので、エーテル・石油エーテル(15:85)混液による溶出を試みた(図4)。図5に同一試料をn-ヘキサンで溶出したクロマトグラムを示した。りんご、ぶどう中の農薬の残留量の実験値は表3のとおりである。表4はわが国の4農産物5農薬の許容量である。

* 東京都市場衛生検査所

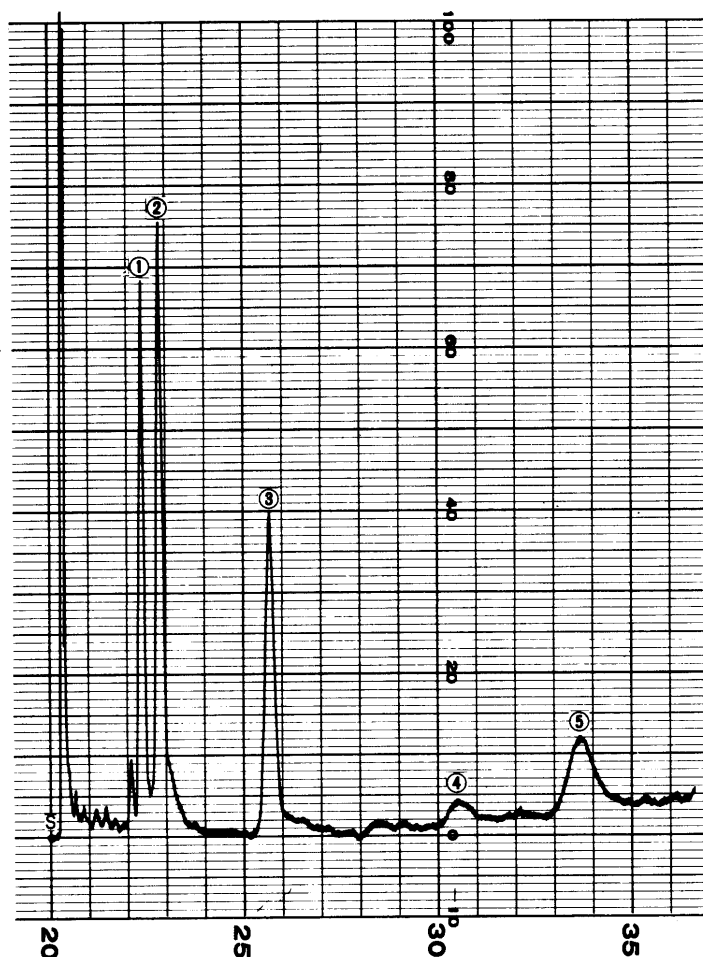


図 1

図 1 リンゴの分析例

分析条件

SAMPLE	: Apple
SIZE	: 1.5 μ l
COLUMN	: DC-11 5% 3 ϕ 2m
CARRIER GAS	: 40 ml/min
DILUENT GAS	: 60 ml/min
COLUMN TEMP.	: 200 $^{\circ}$ C
INJECTION TEMP.	: 225 $^{\circ}$ C
DETECTOR VOLT	: 30V
ATTENUATION	: x 20
INSTRUMENT	: K-23E
CHART SPEED	: 5 mm/min

- 1) α -BHC
- 2) γ -BHC
- 3) Aldrin
- 4) o, p'-DDT
- 5) p, p'-DDT

図 2 標準農薬のクロマトグラム

分析条件

SAMPLE SIZE	: 1 μ l
COLUMN	: DC-11 5% 3 ϕ 2m
CARRIER GAS	: 40 ml/min
DILUENT GAS	: 60 ml/min
COLUMN TEMP.	: 200 $^{\circ}$ C
INJECTION TEMP.	: 225 $^{\circ}$ C
DETECTOR VOLT	: 30V
ATTENUATION	: x 20
INSTRUMENT	: K-23E
CHART SPEED	: 5 mm/min

- 1) 0.07ng α -BHC
- 2) 0.23ng γ -BHC
- 3) 0.14ng Heptachlor
- 4) 0.22ng Aldrin
- 5) 0.04ng Heptachlorepoxyde
- 6) 0.24ng Dieldrin

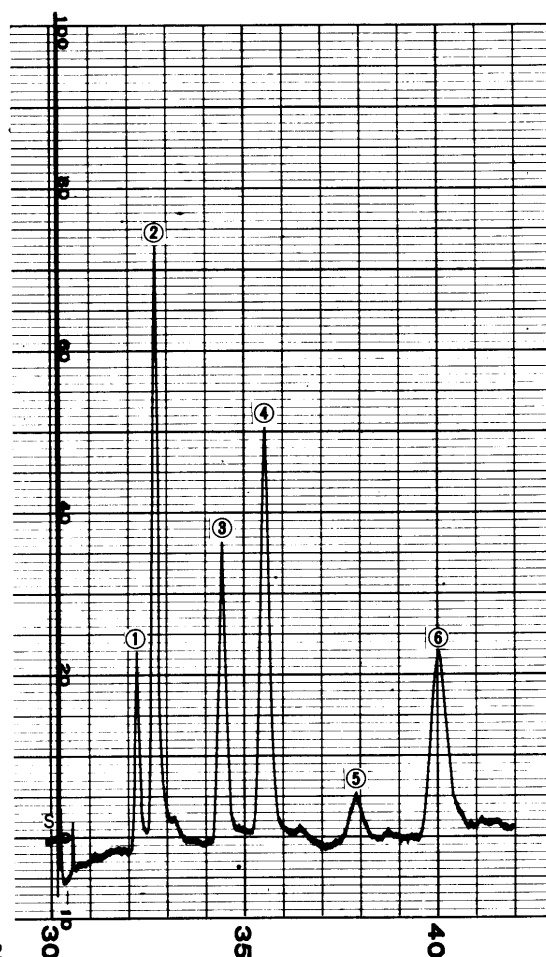


図 2

図 3 リンゴのクロマトグラム

分析条件

SAMPLE	: Apple
SIZE	: 1 μ l
COLUMN	: PEGA 2% 3 ϕ 1m
CARRIER GAS	: 40 ml/min
DILUENT GAS	: 60 ml/min
COLUMN TEMP.	: 190 $^{\circ}$ C
INJECTION TEMP.	: 225 $^{\circ}$ C
DETECTOR VOLT	: 30V
ATTENUATION	: x 20
INSTRUMENT	: K-23E
CHART SPEED	: 5 mm/min

- 1) Aldrin
- 2) α -BHC
- 3) γ -BHC
- 4) o, p-DDT
- 5) p, p'-DDT

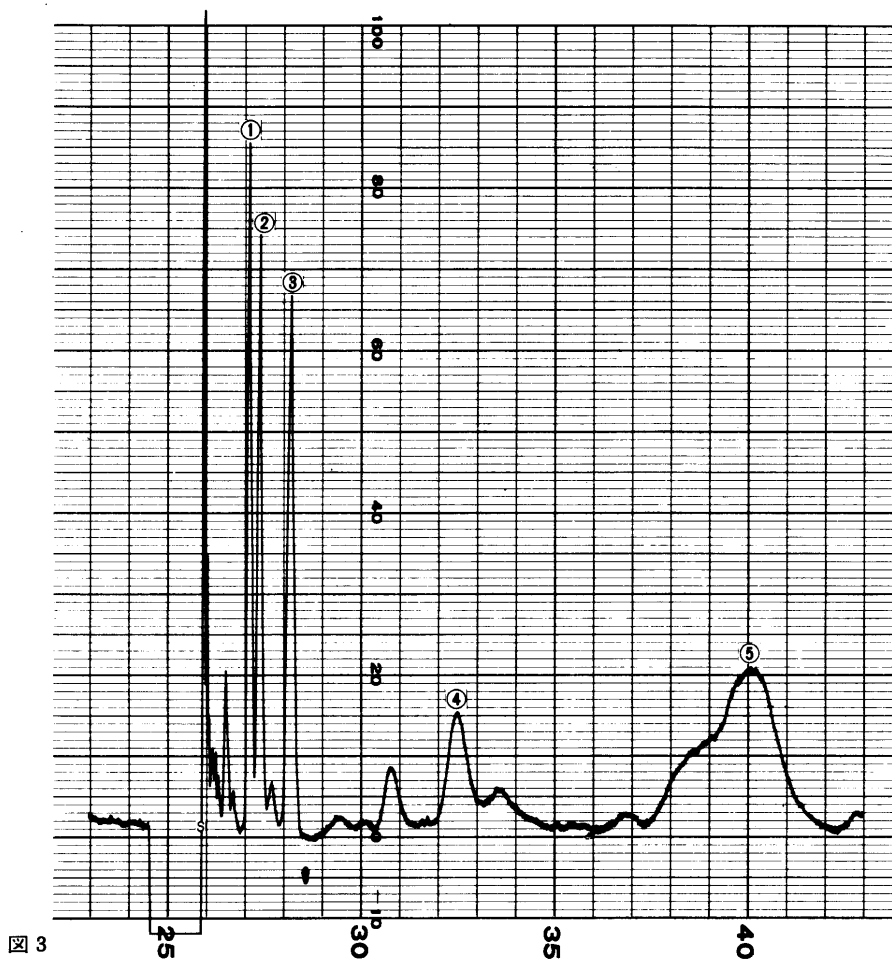


図4 ぶどうの15%エーテル溶出のクロマトグラム

分析条件
 SAMPLE
 Grape
 SIZE
 0.8 μ l
 COLUMN
 GF-1 2% 3 ϕ 2m
 N_2 { 20 ml /min
 70 ml /min
 COLUMN TEMP.
 180 $^{\circ}$ C
 INJECTION TEMP.
 225 $^{\circ}$ C
 DETECTOR VOLT
 30V
 ATTENUATION
 x 20
 INSTRUMENT
 K-23E
 CHART SPEED
 5mm/min

- 1) γ -BHC
 2) γ -BHC
 3) Dieldrin

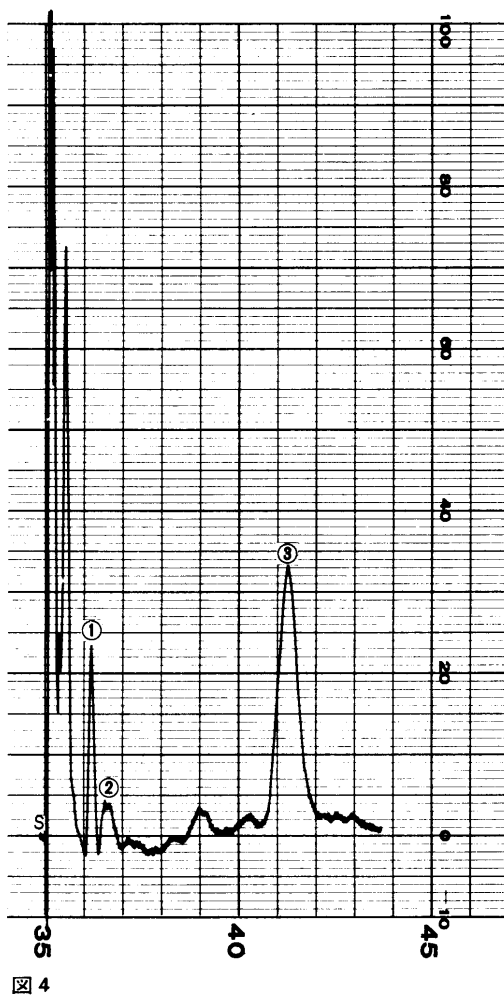


図5 ぶどうのn-ヘキサン溶出のクロマトグラム

分析条件
 SAMPLE
 Grape
 SIZE
 1.2 μ l
 COLUMN
 GF-1 2% 3 ϕ 2m
 CARRIER GAS
 N_2 { 20 ml /min
 70 ml /min
 DILUENT GAS
 DILUENT GAS
 COLUMN TEMP.
 180 $^{\circ}$ C
 INJECTION TEMP.
 225 $^{\circ}$ C
 DETECTOR VOLT
 30V
 ATTENUATION
 x 20
 INSTRUMENT
 K-23E
 CHART SPEED
 5mm/min

- 1) α -BHC
 2) γ -BHC
 3) p, p'-DDT

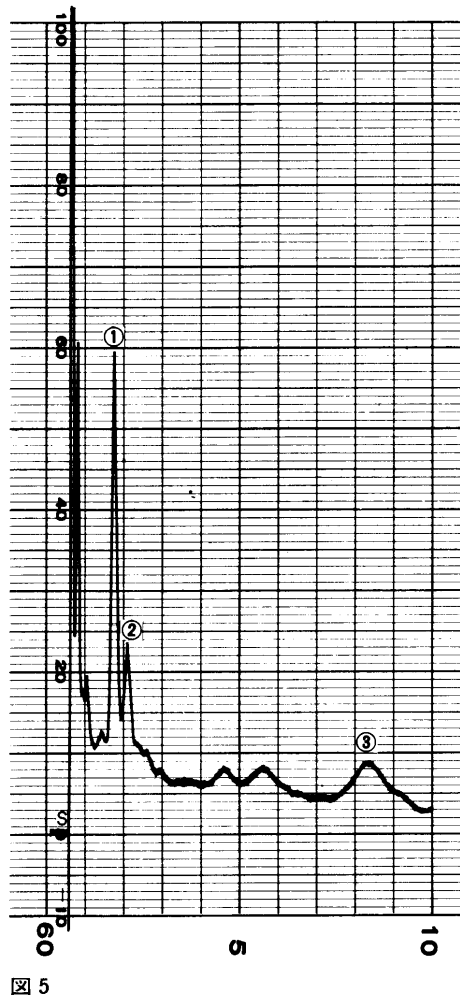


表3 りんご、ぶどう中の農薬残留量 単位 ppm

	α -BHC	γ -BHC	p,p'-DDT	Parathion
りんご	0.03	0.03	0.3	0.07
ぶどう	0.06	0.02	0.01	—

表4 残留農薬許容量 単位 ppm

	α -BHC	p,p'-DDT	パラチオン	ヒ素 (As ₂ O ₃ として)	鉛
りんご	0.5	1.0	0.3	3.5	5.0
ぶどう	"	0.5	"	1.0	1.0
トマト	"	"	"	"	"
きゅうり	0.5	0.5	0.3	1.0	1.0

おわりに

現在、K-23E形日立ガスクロマトグラフを残留農薬分析専用器として使用しているが、ECDのcontaminationを極力防ぐため、抽出精製した未知試料はK-53形日立ガスクロマトグラフ（FID、ガラスオンカラム）によるスクリーニングを行ない、ECDの検出感度に応じた最適量の試料注入に努めている。また、溶媒中の不純成分によって起こるcontaminationはECDの感度の減衰と寿命に大きく作用するので、使用溶媒はすべて全ガラス蒸留装置で蒸留し、十分に初留分および後留分を除いた留分を用いている。

最小検出量の信頼度95%の信頼限界はSignal/Noise=2で γ -BHC $0.095 \geq m \geq 0.065$ pg, p,p'-DDT $0.432 m \geq 0.31$ pgである。

参考文献

- 1) D. M. Coulson, L. A. Cavanagh, J. Stuart: J. Agr. Food Chem., **7**, 250(1959)
- 2) D. M. Coulson, L. A. Cavanagh, J. E. Devries, B. Wlther: J. Agr. Food Chem., **8**, 399(1960)
- 3) Carroll C. Cassil, F. A. Gunther: Residue Review, **1**, 37(1962)
- 4) J. E. Lovelock, S. R. Lipsky: J. Am. Chem. Soc., **82**, 431(1960)
- 5) 田辺弘也: 食品衛生研究, **18**, 813(1968)

THE HITACHI Scientific Instrument News

Vol. 12 No.6

昭和44年11月20日印刷

昭和44年12月1日発行

非売品

年6回毎偶数月発行

編集人 石川直成

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