

太幡利一 \* 山之内裕子 \*

アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ABS)は、溶血性があるとか、その毒性について学会で問題となっているものであるが、現在実害として、環境衛

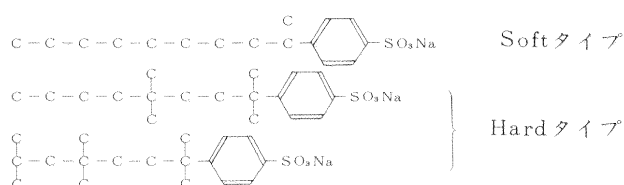


生上の問題点となっていることは、河川の自浄作用、あるいは下水処理場などにおける汚水の好氣的分解能力をABSの発泡が阻害ないし低下させるということである。

このような中性洗剤は、脂肪酸石鹼のように、生物学的に分解し易いものと違って、きわめて安定なものであり、その1部は分解されても、殆んどが地下水、表流水として河川に流れ込んでしまう。

西独では、河川および浄水場における発泡が問題となり、中性洗剤に関する一連の法律を公布した。その規格として、生物学的に分解し易く、水処理に好ましい洗剤を開発するためであって、現在この種の洗剤としてSoftタイプとHardタイプとがあるが、この法律ではSoftの程度、すなわち洗剤の分解率を少なくとも80%以上でなければならないとしている。

SoftタイプとHardタイプの代表的な構造は次の様である。



一般に、水中バクテリアによる洗剤の分解は、端の  $\text{CH}_3$ -基が酸化されて  $\text{CHO}$ -基もしくは、 $\text{COOH}$ 基になり、順次進行してゆくものとされ、また第一級炭素および第二級炭素は、最も分解され易く、第四級炭素は最も分解されにくいとされている。このことから分解容易な洗剤の研究と分解能力の高度なバクテリアの探索が必要である。アメリカの水道水中の規格によれば、飲料水中のABSの濃度は、0.5ppmとなっているが、これは直接の毒性を云々するためでなく一種の汚染指標と解すべきであろう。

### 〈実験操作〉

われ、われは、このABSのもつ発螢光性を利用して、水道水中のABS量の検出を試みた所、従来法（Long

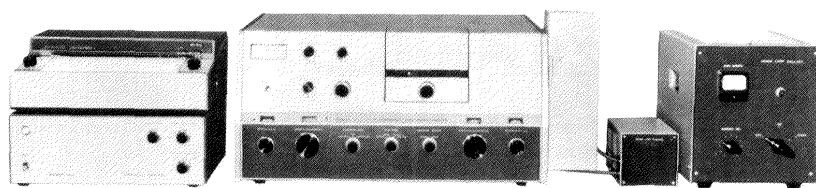


図1 MPF-2A形日立分光蛍光光度計

well-Maniece のメチレンブルー・クロロホルム比色法) のような、わずらわしい方法を用いなくても、ABS を含む水道水を素焼筒で濾過後、直接キュベットに入れてその水溶液について、MPF-2A 型日立分光蛍光光度計により 318m $\mu$  のキセノン光を照射し、励起した蛍光 (360 m $\mu$ ) をとりだすことだけで、その蛍光量と ABS 濃度とは、0.1ppm $\sim$ 100ppm の濃度範囲で直線性を示すことを認めたので、ABS で汚染された河川水の浄水過程を追跡するため、あるいは、下水の汚染度の一指標として鋭敏で、又、簡易な定量法として充分な再現性を認めた。なお、本法を行なう際に煮沸、PH を酸性或いはアルカリ性により ABS 溶液の発蛍光性は殆んど妨害されない。また中圧水銀燈をとりつけた日立 203 型蛍光分光光度計を用いるときは、314m $\mu$  の輝線を励起光として発する蛍光 360m $\mu$  付近の強度を測定しても充分実用に供し得る。

〈備考〉

差分法 有効成分 $=100-(10.7+0.6+0.1)=88.6\%$   
これとEpton法有効成分86.7%との差は分析期日の差よりも、むしろ分析方法の差に基づくと考えられる。

## 目次

### ■中性洗剤の螢光法による簡易測定法

太幡利一 山之内裕子…… 1

■RSP-2形日立ラピッドスキャン分光光度計用

ミキリング付属装置 高島洋平……2

## ■分光器と私——日立分光光度計 124形 柴田 進…4

【203形日立分光蛍光光度計による 主ストークス

## ■203形日立分光蛍光光度計による 主ストークス

ラマン線の観測……………大倉洋甫 渡辺芳彦……5

## ■分析用超遠心機の新しい

ダブルセクターセルについて ……岡島 慶明…… 7

■微量潤滑油の熱分解ガスクロマトグラフィーによる鑑別法について……………益子賢蔵…………

鑑別法について……………益子賢蔵…………8

## ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 規格

## 公称分析値

|              |       |
|--------------|-------|
| 水分           | 10.7% |
| 未反応分         | 0.60% |
| アルコール不溶分     | 0.10% |
| pH(0.25%水溶液) | 7.8   |

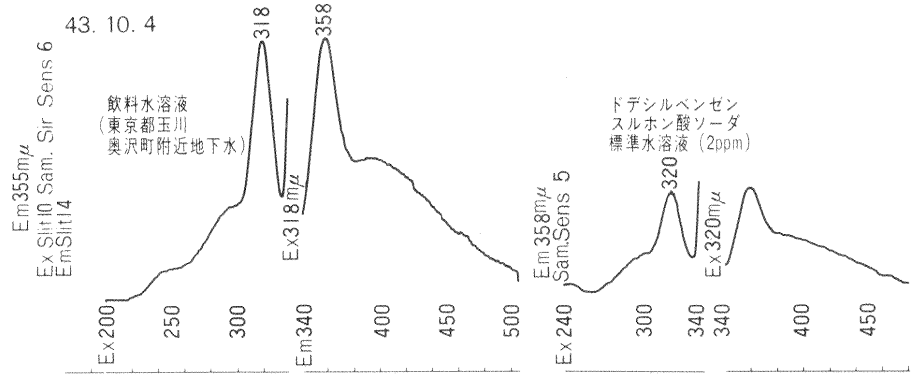
原料ドデシルベンゼンはオロナイトケミカル社製

(注: 従ってハート型と推定される)

当研究室における分析値:

Epton法有効成分 86.7%

(昭和43年8月13日 分子量 348.5として)



## ■RSP-2形日立ラピッドスキャン分光光度計用 ミキシング付属装置

高島 洋平 \*

日立ラピッドスキャン分光光度計の主な用途は化学反応の追跡と迅速性の要求される大量試料の測定であり、現在まで実際に活用されている分野もこの2つに限られている。この中でも化学反応の追跡面における応用は特に多く、これはさらに溶液の混合に伴う反応追跡と、そうでない場合、たとえば光化学反応などの測定に分けられる。ここで述べるミキシング付属装置は前者の用途に使われる装置で、2種の異なる溶液を瞬間的に混合し、その後の反応に伴う吸収変化をRSP-2形分光光度計で測定するものである。

この種の装置はラピッドフロー装置、またはストップフロー装置という名で米国および日本で発表され、市販もされている。これらの装置の特長は高速混合と微量試料にあり、名の示すとおりストップフロー法による測定が主である。測定波長は固定であり、そのため光度計には単光束のものが使われている。混合時間は1~2 msec、一回当りの試料消費量は0.2mlと発表されている。

今度RSP-2形用として開発されたミキシング装置(図1)は同じくラピッドフロー装置であって、その特長はRSP-2形分光光度計と組合せて高速混合状態における吸収スペクトルを測定するために、コンティニュアスフロー法を応用している点にある。結果として得られる吸収スペクトルは複光束によって補償され、光源や検知器の特性を打消した形になっている。コンティニュアスフローの時間はRSP-2形の波長走査時間には等しく、約200msecである。フローの時間が非常に短いため、ストップフロー法とそれほど変らない試料量で吸収スペクトルによる反応追跡ができる。これまでの概念によれば、コンティニュアスフロー法とは膨大な量の試料を要するものであったが、ラピッドスキャン分光光度計を使用する限り試料量についてはストップフロー法と大差ない。この装置はコンティニュアスフロー法と同時にストップフロー法による測定の機能を持っているので、反応速度や測定試料量に応じて適当に両者を使い分けることができる。

## 測定原理

図2にミキシングセルの原理図を示す。溶液A、BはP点で混合し、反応測定はq点で行なわれる。P点での

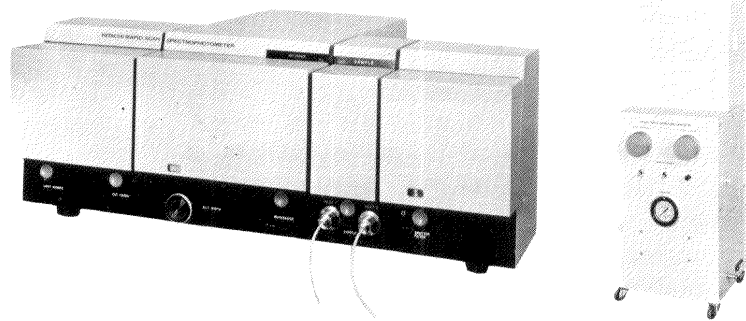


図1 ミキシング付属装置外観 (RSP-2組込)

反応時間を零と仮定すれば、q点の反応時間tはPq間を溶液が移動する時間に等しく、次のように表わされる。

$$t = \frac{v}{V} \quad (1)$$

ただし v: Pq間の容積  
V: 混合後の流速

コンティニュアスフロー法は観測点の位置(v)と流速(V)の適当な組合せによって、いくつかの定常的な反応時間(t)を作り出し、その状態で測定を行なう方法である。これに対しストップフロー法は反応時間(t)ができるだけ小さくなるように観測点の位置(v)および流速(V)を選んでおき、流れを急速に止めてその後の状態の変化を追跡する方法である。したがってこの場合の反応時間(t)は流れが停止してからの経過時間(t')の影響が入り、次のように表わされる。

$$t = \frac{v}{V} + t' \quad (2)$$

この説明で明かなように、コンティニュアスフロー装置としては定常的な流れを作り出す他に観測点の位置と流速のどちらか、あるいは両方を適当に変化できる必要がある。ストップフロー装置の場合はこの必要はないが、流れの停止が確実に行なえなければならない。なお、式(1)、(2)では観測点の位置を光束の中心qに限って考えたが、実際には光束はある広がりを持ち、光路長も零ではない。これらの影響は測定誤差として効いてくる。

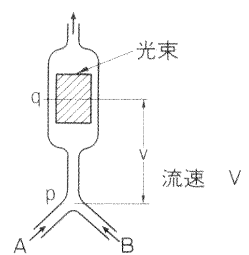


図2 測定原理図

\* 日立製作所 那珂工場

## 装置の説明

この装置の主要部分の構造を図3に示す。この図の中で観測セルとミキサーだけがセルコンパートメントとして分光器本体に組込まれ、他(リザーバ、シリンジ等)はフロージェネレータとして別のユニットに入っているが、その主な理由はピストン押上げの際の衝撃を分光器に伝えないためである。両者の間はテフロンチューブで接続される。ミキサーはギブソン形8ジェットである。溶液はミキサーの入口で一旦混合し、ミキサー内部で十分攪拌される。観測セルは内径3mm、光路長10mmで溶液は光軸と平行に流れる。ミキサーと観測セルの間の容積は高速ストップフロー(波長固定で測定)の場合、デッドボリウムとして扱われ少ない程良いが、コンティニュアスフローの場合には反応時間と密接な関係を持ち、必ずしも少ない程良いとは限らない。この装置ではデッドボリウムの異なる2個のセルを、用途に応じて使い分けにしている。高速ストップフロー用のセルはデッドボリウムが0.016mlで、観測点での反応時間の最少は3.5msec(計算値)である。コンティニュアスフローの場合、観測点での反応時間を変化させる必要があるが、これを流速の変化によって行なう。流速の範囲は15~2ml/secで、反応時間で表わすと10~100msecの変化になる。

三方コックはテフロン製で、これはリザーバからシリンジへの試料吸入とシリンジからミキシングセルへの試料注入の切替えに使われる。2個のシリンジは恒温のための金属ブロックの中に入っている。試料の混合比は1対1を標準とするが、違った径のシリンジと組合せることによって簡単な整数比の値にすることもできる。標準シリンジの内径は12mm、プランジャーの有効ストロークが50mmで、1個のシリンジの容量は5mlである。プランジャーの頭部はテフロン製である。プランジャーを押し上げるピストンはいわゆるハイドロチェックシリンダーと呼ばれるもので、圧縮空気で駆動し油圧で速度制御を行なう構造になっている。作動はすべて電磁弁によるため、操作が簡単でかつ再現性にすぐれている。実際の測定時の始動停止は電氣的な制御回路によって行なわれる。ピストンの押上速度は光電的に測定されてmsec/mmの単位で表示管に表示される。

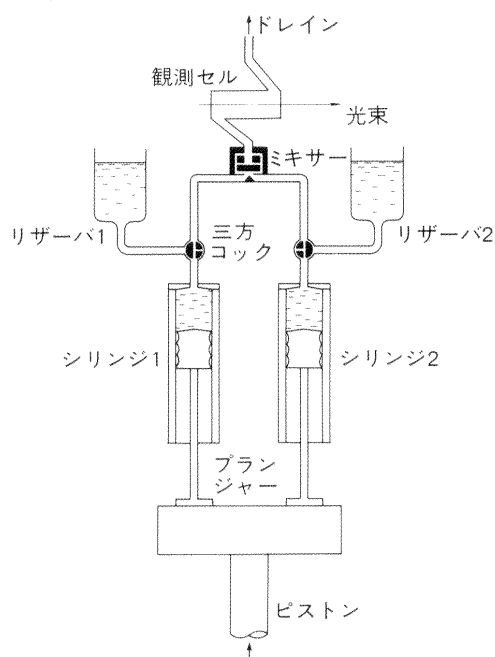


図3 ミキシングセルの構造

この装置による測定法はコンティニュアスフローとストップフローの両方であることはすでに述べたが両者の使い分けは反応速度と試料量による。コンティニュアスフローとストップフローの必要試料量の差は大きくはないが、それでも約5ml対3mlと2倍程度の違いがあるので、生化学のように非常に貴重な試料を扱う場合にはストップフロー法で測定せざるを得ない。反応速度によるコンティニュアスフロー法の限界は主としてキャピテーションで決まる。高速の流れにおいてはキャピテーションは避け難く、この装置の場合反応時間が10msec以下の領域でキャピテーションが起る。したがってこの領域では波長を固定にし、ストップフロー法で測定せざるを得ない。測定すべき反応時間の範囲に応じたフロー法の使い分けを示したのが図4である。

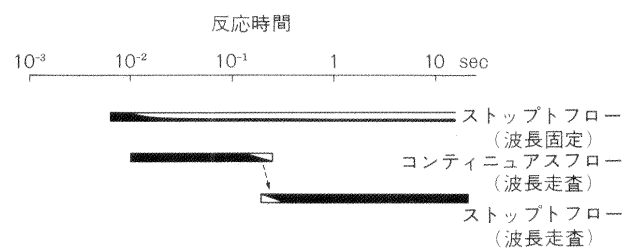


図4 反応時間とフロー法

次にこの装置の主な仕様を示す。

|              |                                                 |
|--------------|-------------------------------------------------|
| 測定方法         | コンティニュアスフロー法 および<br>ストップフロー法                    |
| 最少混合時間       | 7msec(ストップフロー)<br>10msec(コンティニュアスフロー)           |
| 流速           | 15ml/sec~2ml/sec(光路長10mm)                       |
| セル容量         | 0.07ml                                          |
| ミキサー容量       | 0.016ml                                         |
| チューブ内デッドボリウム | 各1.2ml                                          |
| シリンジ容量       | 標準 5ml                                          |
| リザーバ容量       | 各30ml                                           |
| 1回当りの必要試料量   | 0.5ml(7msecストップフロー)<br>1.0ml(10msecコンティニュアスフロー) |

## 測定例

ビタミンCによるDCPIPの還元反応の測定結果を図5に示す。この図で一番上のスペクトルがコンティニュアスフロー法による測定を示し、他はそれに続くストップフロー法による測定結果である。各スペクトルの反応時間は上より順に10msec, 2sec, 4, 6, 8, 10, 20 secとなっている。

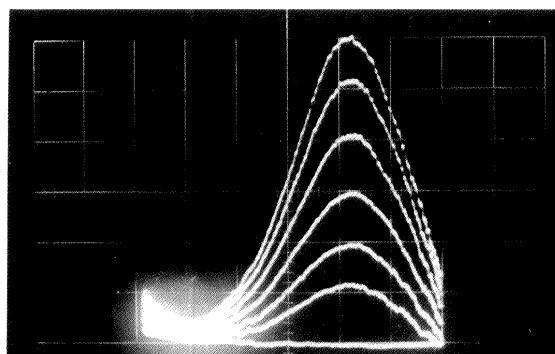


図5 ビタミンCによるDCPIPの還元反応

|      |                |      |                                                            |
|------|----------------|------|------------------------------------------------------------|
| 波長範囲 | VIS(400~700nm) | 最終濃度 | ビタミンC: $5 \times 10^{-3}M$<br>DCPIP: $2.5 \times 10^{-6}M$ |
| 縦軸   | Abs. 0.5フルスケール | pH   | 7.0 in M/10 phosphate buffer                               |
| 流速   | 12.5ml/sec     | 温度   | 16°C                                                       |

## ■分光器と私——日立分光光度計 124形

柴田 進\*

この項自分がたどって来た跡をふりかえり、なにか一条の運命の糸にあやつられているような気がするがある。それは若い学生時代になじみになりはしたが、その後長い間袂を分っていた道具に再びひきあわされ、親密な交際をさせて貰っていることである。分光器がそれである。

30年以上前、医学生であった私は講義をさぼって病理学教室にいりびたっていた。当時の京都大学医学部病理学教室には新しい器械がいくつか設備されていた。アダム・ヒルガーの分光器もその一つで、随分高価な実験装置だと噂にきいていた。これは四方の壁と天井を鉛板で張った地下の一室に置かれ、黒いカーテンで外部からの光を遮断してあった。鉄線の間に電弧をとばし可視域から紫外域にわたって連続的な輝線スペクトル光線を得、尿、血清、脳脊髄液、時には動物の臓器の吸収スペクトルを調べるのであった。このような研究は当時新進気鋭の講師であった天野重安先生（後に京大教授）がウィルヒョウの細胞病理学の欠陥を補うために体液病理学を建設しようとして手をつけられたもので、学業に熱心でなかった学生の私はそのお手伝いをさせていたものである。その頃指針として私が座右に置いたのは柴田雄次教授の“分光化学”であった。

ところが、ヒルガーの分光器はプリズムこそすぐれた分光能を発揮するものであったかも知れないが、実に図体が大きく、スリットの前に光源（鉄線アーク燈）を置き、本体の後端に乾板をいれた写真枠をとりつけてあった。キュヴェットは液層の厚さをすこしずつかえ、0、1、2、……mmと云う風に段々のばして、そのたびにスリットを一定時間開放して液層を通過した光線をプリズムを経て乾光板面に投射した。従ってキュヴェットとスリットを取り扱う者と、写真乾板枠を次々にうごかしてあげて行く者と、2人が呼吸をあわせて働かないと吸収スペクトルを調べることができなかった。おまけに検査の成功は、乾板を暗室内で現像し定着液に移し、赤ランプをつけて透かして見た時にはじめて確認できるのである。乾板を光線に暴露さすために悠々1時間以上働き、現像して見たところ吸収スペクトルが認められなかった場合にはがっかりして一氣にくたびれが出たものである。

学生時代にこのような経験はしたが、その後私は戦争などのため分光器と関係のない生活を送り、17年前に宇部の医科大学に来てベックマン型の分光光度計を買って貰った時には本当に感激した。学生の時苦勞した思い出に比べると、この分光器はすべてが便利で、しかも正確、精密になっていたからである。そればかりでなくこの分光器は偶然か或いは運命によってか私達が遺伝性黒血症（田村・高橋病）の本態をしらべ、それが異常血色素症の一つであることを明かにする仕事をした場合に有力な武器となってくれた。この異常血色素は現在 Hb M<sub>Iwate</sub> と呼ばれているが、我が国にはこの他に Hb M<sub>Osaka</sub>、Hb M<sub>Kurume</sub> および Hb M<sub>Akita</sub> など多くの Hb M が分布していて、これらによって起る病気を調べた際に私達はいつもこの分光光度計の厄介になった。

Beckman型分光光度計を使って見て、もしこれが発明されて居らず、ヒルガーの古い分光鏡しか私達の手許になかったら Hb M 症の検出や研究は殆んど不可能であった

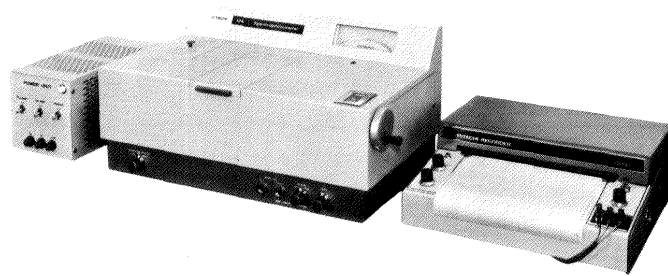


図1 124形 日立分光光度計

だろうと、しみじみ感じたものである。それでも Hb M 症の患者血液を入手し、それからオキシヘモグロビン型および酸性メトヘモグロビン型溶血液をつくり、Hb M に特有の可視域吸収スペクトルを描画するには数時間を要し、すこし手間どると1日かゝるのであった。かなりの労働である。

ところが私達は昨年幸運にも日立の分光光度計 124 を入手することができた。これはダブルビームの光学系を有し、これまでのものとちがって盲検液とサンプルを交互に光路に入れる操作を要せず、盲検液のキュヴェットを光路に一旦いれたら、そのあとはサンプル液のキュヴェットだけをぬきさして吸光度を測ることが出来るようになっている。その上にこれには自記記録装置をつけられるので、黒血症の溶血液などは盲検液と被検溶血液を別々のキュヴェットにいれて、キュヴェットホルダーにそれぞれさし込み、自記記録装置のスイッチをいれたら、約5分で自動的に必要とする吸収曲線を手に入れる。最近私達のところに或る町から紫監症の患者の血液が送られて来たが、その溶血液を日立分光光度計 124 にかけて、その日の中に Hb M 症の一つに相違ないと同定することができた。それはこれまでの Beckman 型（手動）分光光度計では望むべくもない優秀な能率で、私達は成果に全く満足したものであった。10年前の私は分光光度計による体液の吸収曲線描画が病気の診断にこれほど直接役立つ例があろうとは思わなかった。しかし今後は私にとって日立分光光度計 124 は手ばなすことの出来ない道具になってしまった。図2および図3にそれを用いた診断例を紹介しよう。

溶血液の調製：——二重蔞酸またはクエン酸ソーダで凝固を阻止した血液を遠心沈澱して赤血球層を集め、充分な量の生理的食塩水で3回洗滌と遠心沈澱をくりかえし、上層をすて赤血球層だけにし、これに等容積の蒸留水およびトルエン1～2mlを加え、栓をしてはげしく振盪してから遠心沈澱し、下層のヘモグロビン溶液を集める。そのヘモグロビン(Hb)濃度は約10g/dlである。

試薬：——(1)0.1Mリン酸緩衝液(pH7.8)。0.1M(すなわち35.8g/dl)Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>・12H<sub>2</sub>O水溶液6容に0.1M(すなわち13.6g/dl)KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>水溶液4容を混合する。

(2)20g/dl K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>液。(1)のリン酸緩衝液(0.1M, pH7.0)にK<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>を20g/dlの割合にとかしたものを。

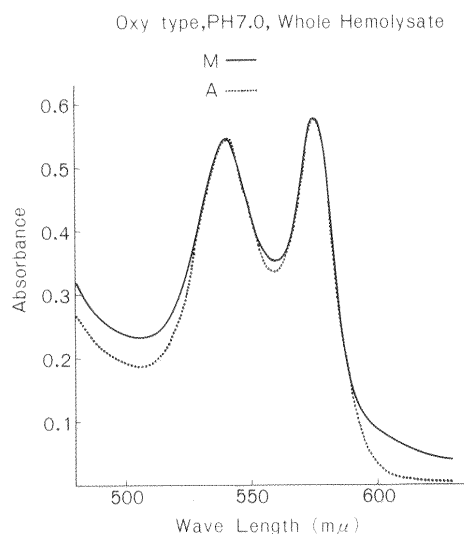
操作：——O<sub>2</sub>Hb型ヘモグロビン溶液は溶血液20μlをリン酸緩衝液(0.1M, pH7.0)3.0mlに混和してつくる。

Met Hb型ヘモグロビン溶液は次のようにして調製する。すなわち溶血液0.3mlに20g/dl K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>液20μlを

\* 山口大学 医学部 第三内科

混じて室温に30分以上置き、この混合液 $20\mu\text{l}$ をとり、リン酸緩衝液(0.1M, pH7.0)3.0mlに混合する。

これらを直ちに日立分光光度計124(自記記録装置つき)にかけて吸収曲線を描画する。



所見：——正常の Oxy Hb 型溶血液は図2に見る通り鮮鋭な $\alpha$ および $\beta$ 峰を有しているが、Hb M症のそれはこれら両峰のすそが高く、両峰の間にはさまれた谷が浅い。

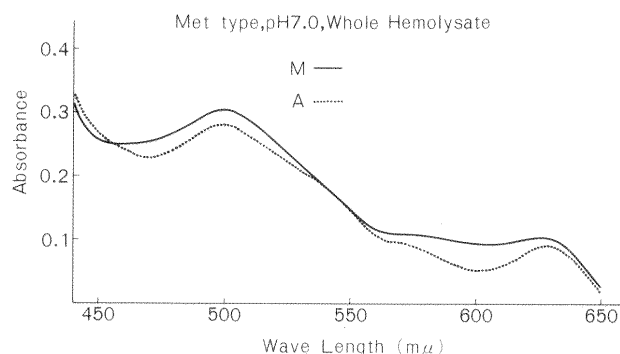
また met Hb 型溶血液では正常人のメトヘモグロビンに見られる $600\text{m}\mu$ を中心とする谷をHbM症では欠いている。これらが診断に役立つ決定的に重要な異常所見である。

◀図2 HbM症のO<sub>2</sub> Hb型溶血液の吸収曲線

A ..... 正常人のO<sub>2</sub> Hb M——HbM症のO<sub>2</sub> Hb

▼図3 HbM症のmtHb型溶血液(pH7)の吸収曲線

A ..... 正常人のもの M——HbM症のもの



## ■203形 日立分光蛍光光度計による主ストークスラマン線の観測とその蛍光定量分析への応用

大倉 洋甫\* 渡辺 芳彦\*

明るい光学系を有する分光蛍光光度計を用いると、光源として使用する水銀灯の輝線の溶媒への照射によって発生する最強ストークスラマン線を容易に観



測することができ、光度計の感度設定の基準として用い得る、一般に高感度で蛍光分析を行う際、目的物質の蛍光帯が溶媒のラマン線と重なる場合には測定が困難となるから、感度を下げ、ラマン線強度を目的の蛍光強度の1/10以下となるようにするか、またはラマン線と蛍光帯が重なり合わない励起波長を蛍光物質の励起スペクトル領域に選んで分析を行うのが普通である。後者のようにしてラマン線と蛍光帯を分離できれば、ラマン線強度を蛍光強度の基準として使用することができ、<sup>1)</sup> 明るい光学系を有する分光蛍光光度計が定量分析にきわめて有用となる。本稿では203型分光蛍光光度計を使用して溶媒類の最強ストークスラマン線を観測した結果とラマン線強度を利用する蛍光定量分析の例として硫酸キニーネの定量について述べる。

### 1. ラマン線の観測

分光蛍光光度計を高感度にセットし、機器に附属した中圧水銀灯の254, 265, 280, 297, 303, 313, 365, 405および $436\text{m}\mu$ の各輝線が無蛍光セル( $10\times 10\text{mm}$ )に入れた溶媒に照射し、発生するラマン線を測定した、水およびエタノールの例を図1および図2に示す、測定されたラマン線の極大波長は照射光との波数差(水では $3380\text{cm}^{-1}$ 、エタノールでは $2920\text{cm}^{-1}$ )より計算した波長と光度計の波長精度( $\pm 2\text{m}\mu$ )以内の誤差で良く一致した。この様子を表Iにまとめた。

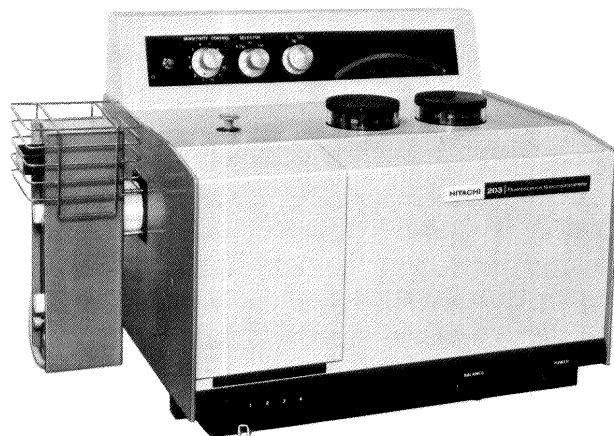


図1 203形 日立分光蛍光光度計

水において $436\text{m}\mu$ の輝線照射によって生ずるラマン線( $511\text{m}\mu$ )は観測しにくい。この理由として励起側gratingのブレイズ波長( $300\text{m}\mu$ )の関係、使用光電子増倍管(H TV R-106)の $510\text{m}\mu$ 附近における感度の低下および $436\text{m}\mu$ の輝線強度がや、弱いことなどが考えられるが、光源の光軸をきわめて正確に調整すると観測が容易となる。

エタノールでは254, 280,  $297\text{m}\mu$ の各輝線に対応するラマン線(それぞれ $274, 305, 325\text{m}\mu$ )は測定しにくい。これらの輝線は弱い、または附近の輝線との分離が完全でなく、したがってラマン線が弱い、または重り合うためであろう。

上記の溶媒のほか、クロロホルム、四塩化炭素、シクロヘキサン、メタノールなどの主なラマン線も容易に測定することができる。

\*九州大学 薬学部

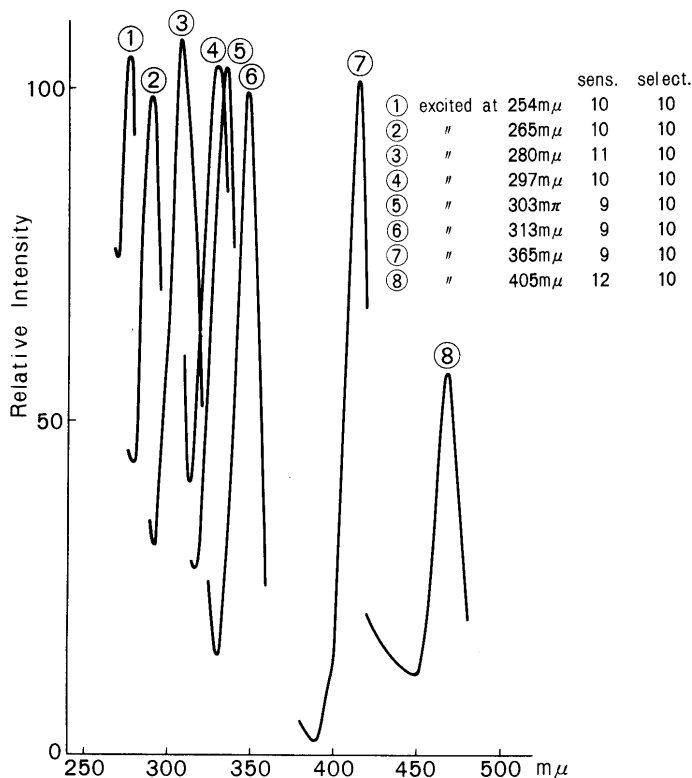


図2 水銀輝線による水のラマン線

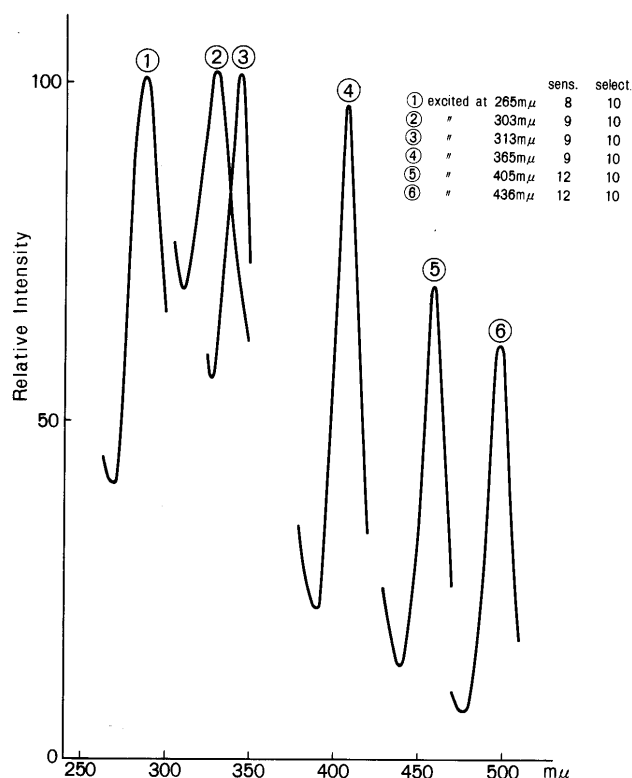


図3 水銀輝線によるエタノールのラマン線

表I 水およびエタノールの最強ストークスラマン線の極大波長 (mμ)

| 照射波長<br>(水銀輝線<br>の波長) | ラ マ ン 線 |       |          |       |
|-----------------------|---------|-------|----------|-------|
|                       | 水       |       | エ タ ノ ール |       |
|                       | 観 測 値   | 計 算 値 | 観 測 値    | 計 算 値 |
| 254                   | 277.5   | 277.5 | (276)    | 274.0 |
| 265                   | 290.0   | 291.0 | 287.5    | 287.4 |
| 280                   | 307.5   | 307.9 | (304)    | 305.4 |
| 297                   | 330.0   | 329.8 | (325)    | 324.8 |
| 303                   | 335.0   | 336.6 | 330.0    | 331.4 |
| 313                   | 350.0   | 350.0 | 342.5    | 344.7 |
| 365                   | 415.0   | 415.8 | 407.5    | 408.5 |
| 405                   | 470.0   | 468.8 | 460.0    | 458.9 |
| 436                   | (509)   | 511.0 | 500.0    | 499.2 |

( ): 測定が困難なもの

## 2. ラマン線を基準とする蛍光定量分析とその例としての硫酸キニーネの定量

先に述べたように強度基準とするラマン線と蛍光帯が分離できる励起波長を選ぶことができ、さらに被検蛍光物質の検量線が直線である場合には、溶媒のラマン線強度と濃度既知の被検物質の蛍光強度との比をあらかじめ求めておき、必要に応じてラマン線強度に対する検体の蛍光強度の比を求め、先に求めた比を用いて定量することができるから、定量分析を容易に行うことができる。このような目的に203型分光蛍光光度計を使用して良好な結果を得ることを硫酸キニーネの定量を行なって確認した。

硫酸キニーネ(0.1N硫酸溶液)の検量線はその検出限界である0.005μg/mlから0.02μg/mlに亘って直線であり、蛍光極大波長は450mμにある。365mμの輝線で励起すると水に基づくラマン線は415mμに現われ、硫酸キニーネ

の蛍光帯と一部重なるが、313mμの輝線で励起するとラマン線は350mμに現われ、蛍光帯とほとんど重ならない。したがって313mμを励起波長に選んだ。

光度計の感度を上げ、350mμにおけるラマン線強度を30~50%の一定値( $I_R$ )になるようにセットし、標準キニーネ溶液(濃度 $C_s$ )(0.01μg/mlの溶液がよい)の450mμにおける蛍光強度( $I_s$ )と0.1N硫酸の蛍光強度( $I_b$ )を測定し、ラマン線強度との比 $R_s = I_s - I_b / I_R$ を求めておく、つぎに $R_s$ を求めたときと同じ測定条件で、ラマン線の強度が $I_R'$ のときの検体の蛍光強度( $I_x$ )をとブランクの蛍光強度( $I_b'$ )を求め、比 $R_x = I_x - I_b' / I_R'$ を算出する。検体の濃度( $C_x$ )は  $C_x = C_s R_x / R_s$  から求められる。

このような定量分析の精度は測定条件の再現性に支配され、特に測定温度、溶存酸素の量の再現に留意しなければならない。測定機器のセットに関する再現性は一般に容易と考えられるが、203型光度計では励起および蛍光の両側のスリットは固定であるので、励起および蛍光の波長精度の再現には特に有利である。本光度計による硫酸キニーネの定量では定量誤差は±3%であった。

1で述べたごとく、203型光度計ではほとんど全部の水銀輝線によるラマン線を観測することができるから、適当な励起波長を選ぶことも容易で、多くの蛍光物質の微量定量分析をラマン線強度を基準として行うことが可能と思われる。

### ●文献

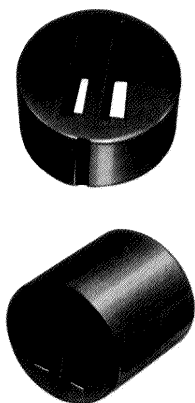
1) C. A. Parker : Analyst, **84**, 446(1959)。

## ■分析用超遠心機の新しいダブルセクターセルについて

岡 島 慶 明 \*

ダブルセクターセルは最初Philpot, J. St. L., Cook, G. H.<sup>(1)</sup>等により、1948年考案され、その後Beams, J. W., Dixon, H. M.<sup>(2)</sup>, Milch, L. J.<sup>(3)</sup>などにより干渉光学系用セルとして利用されてきた。現在では、その用途は非常に広く、シュリーレン光学系、紫外吸収光学系にも利用され、なくてはならないセルとなってきた。

このセルの外形は図1(I)に示す通りである。



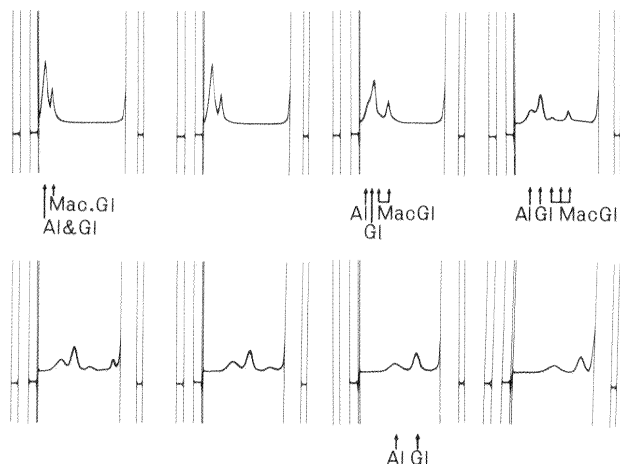
(A)  
扇形容器の片方に溶媒を他方に溶液を入れる。容量は共に約0.5 ml用意すれば良い。  
図1-(B)は(A)の模式図である。

図1 ダブルセクターセルの外形

セルは2つの扇形をした容器を有し、片方には溶媒を、他方には溶液を入れ、溶媒と溶液との屈折率の差、あるいは吸収の差だけを写真または記録計に取りおさめることができる。

このように従来のシングルセクターセルと比較し、ダブルセクターセルはたえず回転中の溶媒と溶液との比を同時にキャッチすることができるので、広い分子量分布をもったサンプルなどにも適用され、主成分およびそれよりも小さな、あるいは大きな物質の微量な存在をも検出することができる。

また不純物質の存在の有無も容易に検出することができる。図2, 3にこのダブルセクターセルを使用した実験例を示す。図に示すごとく沈降物質の各組成の濃度算出もこのセルを用いれば従来不明確であったベースラインを明瞭に示すので非常に精度が良くなる。



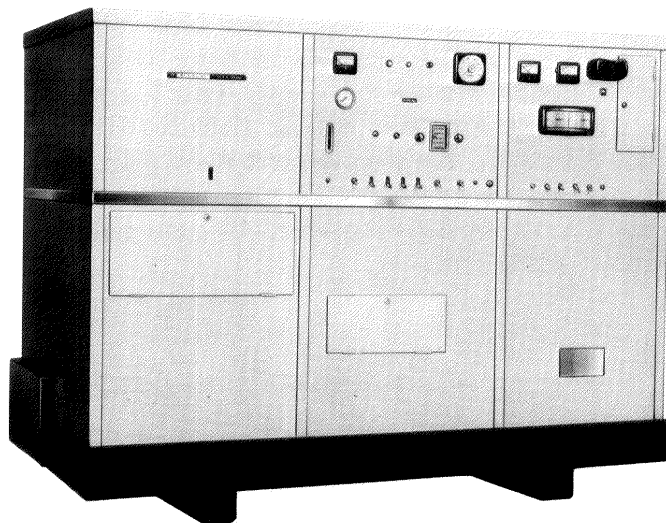
血清をPhos. Bufferにて1%の濃度に希釈し測定した例。

測定条件 回転数60,000rpm. シュリーレン角度 70°

最高回転到 (3) 5分 (3) 17分 (5) 50分 (7) 80分

達後の時間 (2) 8分 (4) 35分 (6) 65分 (8) 95分

図2 ダブルセクターセルの使用例

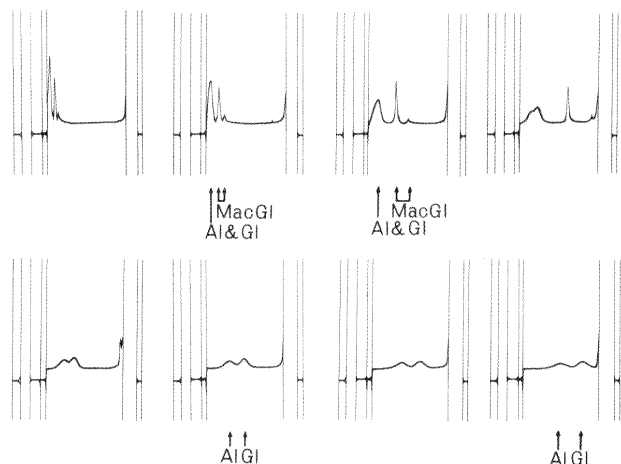


UCA-1A形 日立分析用超遠心機

ダブルセクターセルは、また主成分の沈降と共に、尿素、蔗糖、ならびに緩衝液イオン等低分子の沈降を伴うような多成分系の沈降測定にも非常に有効なセルであり現在では必ずこのセルを使用されているといっても過言ではない。

このような実験系では溶媒自身がセルのトップからボトムにかけ濃度勾配を作るので、従来のシングルセクターセルでは、あたかも低分子がサンプル中に存在し、それがまだ沈降しないような様子を程し、また逆にセルボトムには大きな分子量を有した物質が沈降しているような様子を程する。しかもこの状態は時間の経過とともに変化する。したがってシングルセクターセルでこのような系を実験する場合、出来るだけ条件を同一にし、溶媒と溶質との、実験を各々別々に行ない、データーを比較し、溶媒の沈降をキャンセルする必要があった。

ダブルセクターセルを使用することによりこのような必要はなくなり一度の実験ですむようになった。



血清をPhos. BufferにてTotal Botein 1%の濃度に希釈し、測定した例。

測定条件 回転数60,000rpm. シュリーレン角度 70°

最高回転到 (1) 2分 (3) 14分 (5) 41分 (7) 71分

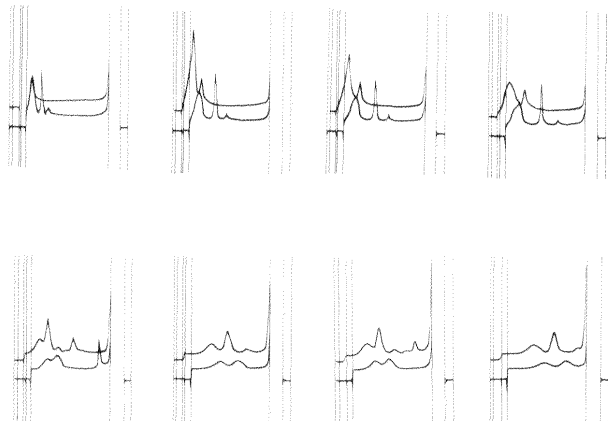
達後の時間 (2) 5分 (4) 26分 (6) 56分 (8) 86分

図3 ダブルセクターセルの使用例



このような非常に優れた利点をもっているにもか、わらず、このセルがそれほど利用されていなかったのはセルの材質上、強度の点から回転数に上限をもうけざるを得なく、比較的低速回転数（約40,000rpmまで）での使用しかゆるされなかった点にある。

ここに記述したダブルセクターセルは材質にジュラルミンを使用し、最高回転数60,000rpm、約300,000 Gに耐え得るセルである。したがって今まで標準セルとして使用していたジュラルミンのシングルセクターセルでの実験はすべてこのダブルセクターセルで行い得るわけである。



写真II)に示した実験を同時に行ったもの。血清像の上側に現われている像が(b)に、又下側には(a)に相当するものである。

測定条件 回転数60,000rpm シュリーレン角度 70°

最高回転数 (1) 6分 (3) 15分 (5) 36分 (7) 66分

達後の時間 (2) 12分 (4) 18分 (6) 51分 (8) 81分

写真IIに示す(a), (b)の図2の実験をダブルセクターセル及びウェッジウインドーを用い1回の実験ですませた例。

図4 ダブルセクターセルおよびウェッジウインドーの使用例

図4に示した例は60,000rpmで回転した血清のパターンである。詳細についての条件は写真の下の説明文を参照下さい。図4は図2, 3の2つの試料セルを使い、同時に測定した例である。

図3が上側、図2が下側にでている。これはダブルセクターセルにウェッジウインドーを使用したもので、1つのローターに2つのセルを入れ、片方のセルは平らな普通のウインドーを、他方には1°の角度をもつ傾斜したウインドーを用い、このセル全体の像を上側にずらす方法を用いたものである。

したがってダブルセクターセルにウェッジウインドーを併用することによりつぎのような利点が得られる。

- 一回の実験で同時に二つの異った試料を測定でき、単位時間あたりの測定量が増え、効率が良くなる。
- サンプルに化学的、あるいは物理的処理をしたものと、コントロールサンプルとを同時に測定できるので、時間のファクターを含め、その他の実験条件を一定にして比較でき、精度のよいデータを得ることができる。
- 最高回転数は従来の40,000rpmから60,000rpmまで上げられるので、比較的低分子量の蛋白質を含め、ほとんどのサンプルに適用できる。

#### 参考文献

- Philpot, J. St. L., and Cook, G. H.: Research 1, 234 (1948)
- Beams, J. W., and Dixon, H. M., III: Rev. Sci. Instr. 24, 228. (1953)
- Milch, L. J.: Lab. Invest. 2, 441 (1953)
- Putnam, F. W., (Editor): The Plasma Proteins, Vol. 1, Academic press.

## ■微量潤滑油の熱分解ガスクロマトグラフィーによる鑑別法について

### 1. まえがき

潤滑油の試験法については沢山の報告<sup>1)~7)</sup>が見られるが、微量試料については、それらの試験法が必ずしも適正なものではない。そこで微量潤滑油の鑑別法として、Capillary gas chromatography<sup>8)</sup>と熱分解法<sup>9)~13)</sup>について検討した。

本報告では、Capillary columnと水素炎イオン化検知器(以下FIDと略す)を併用して、次の点につき検討を行った結果、若干の知見が得られたのでここに報告する。

- 熱分解ガスクロマトグラフィーの最適条件の選定
- 熱分解クロマトグラムの再現性(熱分解パターン)
- 潤滑油の異同識別
- 活性炭を用いての精製操作による再現性への影響

### 2. 実験材料

実験材料としては表1に示す21種類の市販潤滑油を使用した。実験材料の過、不足の関係から試料番号1から19までは異同識別に、11と21は再現性に、17と20は活性炭精製の試料とした。

### 3. 熱分解ガスクロマトグラフィーの最適条件の検討

#### 3.1 測定条件

装置：日立ガスクロマトグラフKGL-2A型  
(FID付)

カラム：U-45 Golay column 0.25φ×45m

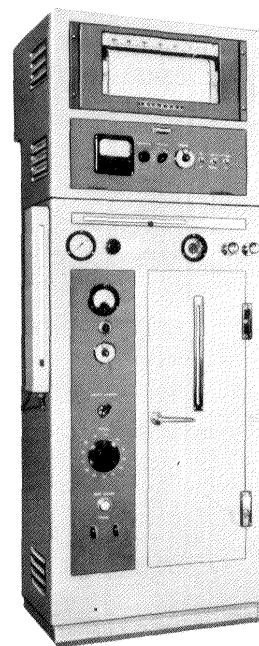
カラム温度：80°C

キャリア・ガス：He, 1.0kg/cm<sup>2</sup>

表1 実験材料

| 試料番号 | 試料名         | 会社名  |
|------|-------------|------|
| 1    | 60スピンドル油    | 三菱石油 |
| 2    | 特60スピンドル油   | "    |
| 3    | 150冷凍機油     | "    |
| 4    | 20モーター油     | "    |
| 5    | シルバー20モータ油  | "    |
| 6    | 特30モーター油P   | "    |
| 7    | ダイヤモンド110   | "    |
| 8    | 20Wダイヤエンジン油 | "    |
| 9    | 20W-30ダイヤ油  | "    |
| 10   | 10WダイヤHD油   | "    |
| 11   | 30WダイヤHD油   | "    |
| 12   | 30ダイヤHDZ油   | "    |
| 13   | 30ダイヤHDS-3油 | "    |
| 14   | 一号マシン油      | 昭和石油 |
| 15   | 60スピンドル油    | "    |
| 16   | 30モーター油     | "    |
| 17   | 特140タービン油   | "    |
| 18   | 350Bディーゼル油  | "    |
| 19   | 2サイクルエンジン油  | "    |
| 20   | 20W40エンジン油  | 日本石油 |
| 21   | 30ネオスワロール   | 丸善石油 |

益子賢蔵\*



KGL-2A形  
日立ガスクロマトグラフ

\* 茨城県警察本部 鑑識課



記録感度：×1, ×10, ×30

記録速度：10mm/min

熱分解装置：日立Pyrolyzer KP-1型

熱分解時間：20秒

熱分解温度：後述

本実験を通じて一般的装置および測定条件は上記の通りであるが、熱分解ガスクロマトグラフィーにおいて最も重要な条件は適正な熱分解温度と試料量であるので、これらを決定するのに次の実験を行なった。

### 3.1.1 溶媒の影響

熱分解ガスクロマトグラフに導入する試料量は、再現性および装置内のガス流路(特にGolay column)汚染防止の点からも出来るだけ微量であることが望ましい。そこで、装置に導入する試料を適当な溶媒で希釈して微量とする方法を用いた。その際の溶媒は余り揮発性であると希釈操作中の誤差が大となり一定量採取が困難となるが、逆に不揮発性の溶媒であると、熱分解生成物への影響が大きいので、これらの点を考慮してベンゾールを溶媒として選んだ。

熱分解パターンへの溶媒影響を検討するために、サンプリングに必要なベンゾール10 $\mu$ lを熱分解用のpipetter(内部に石英綿をつめて、こぼれないようにしておく)に入れ、85 $^{\circ}$ C空気浴中で蒸発させてブランクテストを行なった。その結果を図1に示す。85 $^{\circ}$ C12分ではpeakが存在するが、20分では殆んど認められない。従って試料を希釈採取する際85 $^{\circ}$ Cで20分間加温すれば、溶媒ベンゾールが試料採取の目的を達して、しかも熱分解パターンへの影響はないものと考えられる。

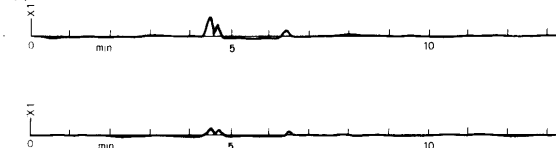


図1 上段はベンゾール10 $\mu$ lをピペッターにとり85 $^{\circ}$ C air over 中で12分間加温したもののピログラム  
下段は同上を20分間加温したもののピログラム

### 3.1.2 熱分解温度の決定

再現性のある熱分解パターンを得るためには、熱分解温度とその一定性が、最大の要因である。

潤滑油の最適熱分解温度を決定するために、550 $^{\circ}$ C, 600 $^{\circ}$ C, 650 $^{\circ}$ C, 700 $^{\circ}$ C, 750 $^{\circ}$ Cの5種類の熱分解温度を設定し、同一試料量(1.9mg)の熱分解パターンを求めた。その結果は図2～6に示すごとく同一試料でも熱分解パターン(以下Pyrogramと云う)が、温度によって変化することがわかる。すなわち、熱分解温度が低いとPyrogramのピーク数は多いが、ピークの高さがない。反対に熱分解

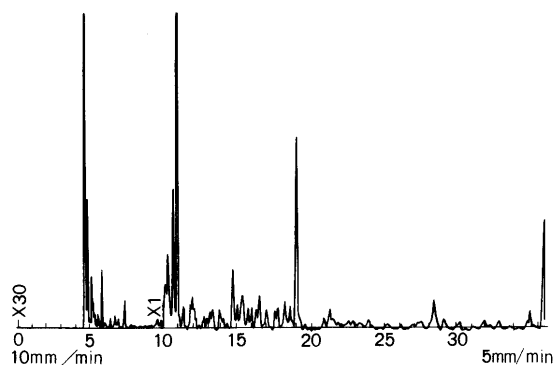


図2 三菱石油30ダイヤHD油(1.9mg)のピログラム  
熱分解温度 550 $^{\circ}$ C

温度が高くなるとピーク高さは高くなるがPyrogramのピーク数が少なくなる。試料が微量で、しかも異同識別に有効な熱分解温度として550～750 $^{\circ}$ Cの範囲では潤滑油のPyrogramのピーク数が多く、しかもピーク高さの高い650 $^{\circ}$ Cを最適熱分解温度とした。

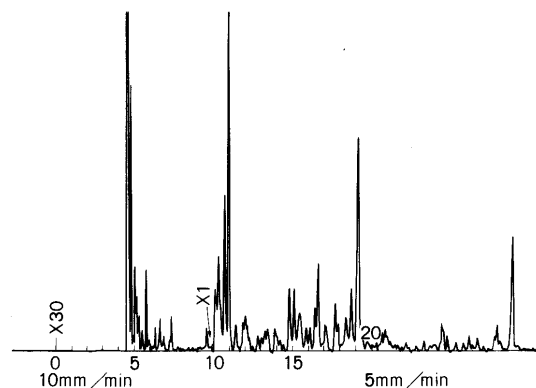


図3 三菱石油30ダイヤHD油(1.9mg)のピログラム  
熱分解温度 600 $^{\circ}$ C

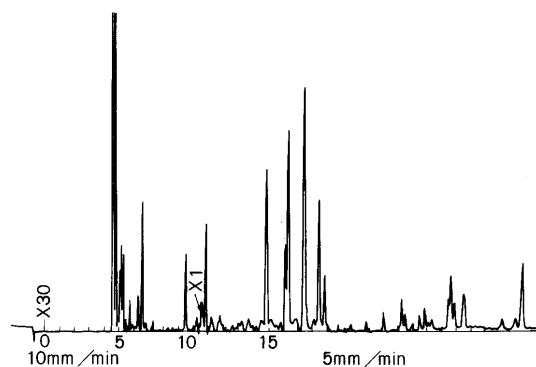


図4 三菱石油30ダイヤHD油(1.9mg)のピログラム  
熱分解温度 650 $^{\circ}$ C

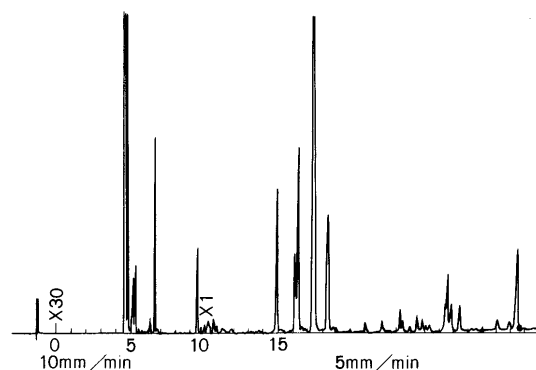


図5 三菱石油30ダイヤHD油(1.9mg)のピログラム  
熱分解温度 700 $^{\circ}$ C

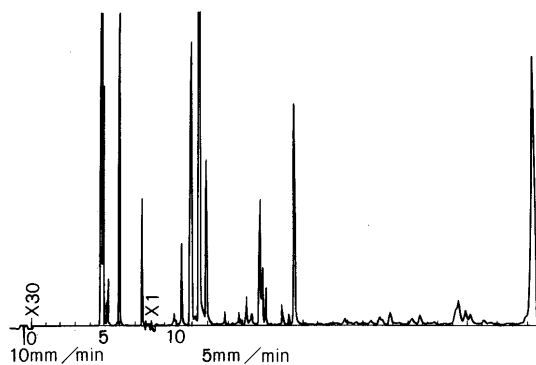


図6 三菱石油30ダイヤHD油(1.9mg)のピログラム  
熱分解温度 750 $^{\circ}$ C

### 3.2 導入試料作成方法

試料油1滴(約9.8mg)を注射針を用いて、先のとがった小遠沈管(内容5ml)にとり、これにベンゾール25 $\mu$ lを加えてよくふりまぜる。この中10 $\mu$ lを石英綿をつめたpipetterに入れ、85°C空気浴中で正確に20分間加温してベンゾールを蒸発させて検体とした。

### 4. Pyrogramの再現性の検討

潤滑油の異同識別の基礎的根拠、実試料鑑定の際の汚染、または変質試料の抽出精製等の操作を論ずる場合にPyrogramの再現性は非常に大切であり、再現性が得られなければ本法の使用は無意味となる。そのため熱分解ガスクロマトグラフィーを行なうには、上述した条件の他に次のような点にも充分注意し、同一条件で測定する必要がある。

- 一般的なガスクロマトグラフィーに見られるような再現性に影響する因子(試料量、キャリア・ガス流量、カラム温度などの変動および検知器、カラムに充てん剤の変質等)
- Pipetterにつめる石英綿および石英管の触媒的作用
- 熱分解室を加熱しているヒータ線の巻き方の粗密さによって分離管中におかれた試料の位置にもと

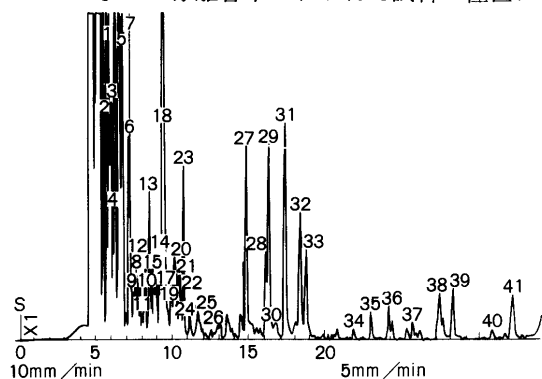


図7 三菱石油30ダイヤモンド110油(2.3mg)のピログラム  
熱分解温度 650°C

表2. 30ダイヤHD(三菱石油)のピログラム比高値再現性

| ピーク<br>No. | 実験番号    |        |        |         |         | 偏差   |
|------------|---------|--------|--------|---------|---------|------|
|            | 1       | 2      | 3      | 4       | 5       |      |
| 1          | 1.26    | 1.23   | 1.15   | 1.10    | 1.30    | 0.20 |
| 2          | 0.76    | 0.75   | 0.68   | 0.65    | 0.78    | 0.13 |
| 3          | 0.93    | 0.93   | 0.88   | 0.87    | 0.97    | 0.10 |
| 4          | 0.85    | 0.85   | 0.86   | 0.86    | 0.81    | 0.05 |
| 6          | 0.81    | 0.80   | 0.73   | 0.69    | 0.83    | 0.14 |
| 8          | 0.26    | 0.27   | 0.24   | 0.23    | 0.28    | 0.05 |
| 12         | 0.38    | 0.41   | 0.38   | 0.37    | 0.38    | 0.04 |
| 13         | 0.53    | 0.55   | 0.51   | 0.48    | 0.53    | 0.07 |
| 14         | 0.37    | 0.39   | 0.36   | 0.35    | 0.37    | 0.04 |
| 17         | 0.24    | 0.26   | 0.23   | 0.22    | 0.24    | 0.04 |
| 19         | 0.23    | 0.24   | 0.22   | 0.20    | 0.22    | 0.04 |
| 20         | 0.28    | 0.30   | 0.28   | 0.27    | 0.29    | 0.03 |
| 21         | 0.24    | 0.25   | 0.22   | 0.22    | 0.24    | 0.03 |
| 23         | 0.75    | 0.75   | 0.67   | 0.61    | 0.76    | 0.14 |
| 27         | 1.00    | 1.00   | 1.00   | 1.00    | 1.00    | 0    |
| (mm)       | (105.5) | (98.0) | (98.5) | (101.5) | (121.5) |      |
| 28         | 0.54    | 0.56   | 0.54   | 0.56    | 0.57    | 0.03 |
| 29         | 1.26    | 1.28   | 1.26   | 1.29    | 1.27    | 0.03 |
| 31         | 1.46    | 1.46   | 1.53   | 1.54    | 1.45    | 0.09 |
| 32         | 0.84    | 0.86   | 0.85   | 0.86    | 0.90    | 0.06 |
| 33         | 0.39    | 0.40   | 0.34   | 0.32    | 0.40    | 0.08 |
| 38         | 0.34    | 0.37   | 0.36   | 0.36    | 0.33    | 0.04 |
| 39         | 0.29    | 0.27   | 0.23   | 0.25    | 0.27    | 0.06 |
| 41         | 0.25    | 0.24   | 0.22   | 0.20    | 0.22    | 0.04 |

づいて、分解温度が異なるので、常に定位置に挿入する。

こゝで、三菱石油製品30ダイヤHD油および丸善石油製品30ネオスワロールについて各5回測定して再現性を求めた。溶出の順序に従って番号を付し、潤滑油のピーク番号とした。図7、8参照。ピーク番号27を標準として各ピークの比高値をとると表2、3のごとくであった。この表から理解されるように、比高値の偏差が大部分は0.1以内にあり、一部0.2またはこれに近いものも二、三あるが、それらはいずれもピーク番号1、2、6、23に限られるのでこれらのピークに注意すれば良い。従って測定条件さえ良ければ、潤滑油のPyrogramの再現性はかなり良好なものと考えられる。

### 5. 潤滑油間の異同識別

実験に用いた各種潤滑油Pyrogramの間には、かなりのピークの高低差が認められ、単に外見上のPyrogramの比較だけでもかなり異同識別が可能である。その一例を表4に示した。各潤滑油間で極めて類似しているものは8組、やゝ類似しているものは23組、完全に相違すると見られる組は171組中140組で、異同識別上82%と極めて高い確率となる。

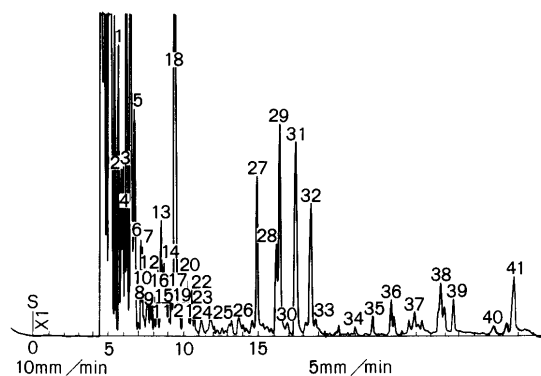


図8 三菱石油60スピンドル油(2.3mg)のピログラム  
熱分解温度 650°C

表3. 30ネオスワロール(丸善石油)のピログラム比高値再現性

| ピーク<br>No. | 実験番号    |         |         |         |         | 偏差   |
|------------|---------|---------|---------|---------|---------|------|
|            | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       |      |
| 1          | 1.36    | 1.51    | 1.40    | 1.38    | 1.45    | 0.15 |
| 2          | 0.92    | 1.04    | 0.95    | 0.95    | 1.01    | 0.12 |
| 3          | 1.05    | 1.13    | 1.06    | 1.08    | 1.10    | 0.08 |
| 4          | 0.71    | 0.72    | 0.68    | 0.72    | 0.74    | 0.06 |
| 6          | 0.82    | 0.93    | 0.85    | 0.86    | 0.91    | 0.11 |
| 8          | 0.33    | 0.37    | 0.34    | 0.35    | 0.35    | 0.04 |
| 12         | 0.39    | 0.43    | 0.40    | 0.42    | 0.41    | 0.04 |
| 13         | 0.71    | 0.76    | 0.72    | 0.72    | 0.73    | 0.05 |
| 14         | 0.43    | 0.45    | 0.43    | 0.44    | 0.43    | 0.02 |
| 17         | 0.34    | 0.35    | 0.33    | 0.35    | 0.33    | 0.02 |
| 19         | 0.40    | 0.32    | 0.31    | 0.31    | 0.31    | 0.09 |
| 20         | 0.49    | 0.43    | 0.41    | 0.41    | 0.41    | 0.08 |
| 21         | 0.40    | 0.38    | 0.36    | 0.35    | 0.36    | 0.05 |
| 23         | 0.38    | 0.85    | 0.79    | 0.75    | 0.80    | 1.10 |
| 27         | 1.00    | 1.00    | 1.00    | 1.00    | 1.00    | 0    |
| (mm)       | (129.0) | (136.0) | (131.0) | (130.0) | (127.0) |      |
| 28         | 0.43    | 0.45    | 0.45    | 0.44    | 0.44    | 0.02 |
| 29         | 0.89    | 0.92    | 0.91    | 0.90    | 0.89    | 0.03 |
| 31         | 1.17    | 1.15    | 1.15    | 1.16    | 1.17    | 0.02 |
| 32         | 0.59    | 0.60    | 0.62    | 0.59    | 0.59    | 0.03 |
| 33         | 0.39    | 0.46    | 0.44    | 0.40    | 0.44    | 0.07 |
| 38         | 0.26    | 0.26    | 0.27    | 0.27    | 0.26    | 0.01 |
| 39         | 0.27    | 0.30    | 0.29    | 0.28    | 0.29    | 0.03 |
| 41         | 0.26    | 0.26    | 0.27    | 0.27    | 0.25    | 0.02 |

次に各潤滑油の Pyrogram の比高値をとり、外見上類似した31組の Pyrogram のピークの比高値差を求めると更に高い確率で異同識別が可能となり本法の有効さが分る。表5にその一例を示した。然しながらこの Pyrogram の比高値差から類似した潤滑油相互間の種別上の共通性はあまり認められない。したがって、熱分解ガスクロマトグラフィーによって潤滑油の種別を推定することは困難である。

#### 6. 精製操作のPyrogramへの影響

実際の潤滑油の鑑定では多かれ少なかれ汚染または、変質の状態で実験室に持込まれる場合が多い。そのため鑑定に先立って抽出、精製操作が必要である。これらの前処理によって潤滑油間の異同識別に支障があつては、本実験の目的に反するので次のような実験を行なった。

エーテルで2回洗滌し使用する熱分解温度以上で熱処理した活性炭（武田薬品製白鷺印200mesh）を、内径7mm、長さ360mmのガラスカラムにつめ、エーテルに溶かした試料を1ml/minの速度加圧法で流下させる。試料が完全に流出するまでエーテル添加を繰り返す。この時の加圧は酸素を用い圧力にして0.02~0.1 kg/cm<sup>2</sup>程度である。カラム・クロマトグラフィーによって精製した潤滑油のエーテル溶出液を、湯煎上で加熱し、エーテルを蒸発させた残渣を前述したサンプリング法にて、熱分解ガスクロマトグラフィーの検体とする。

そこで、活性炭量と試料量との相互関係を検討した。すなわち試料量を100mg一定量として、活性炭量を0.25~1.50gと変化させた場合と、活性炭量を0.5g一定量として試料量を25~300mgに変化させた場合の精製回収率について検討した。試料には、昭和石油製品特140タービン油と、日本石油製品20W40エンジン油を用いた。その結果を表6、7に示した。この表より、一定試料量を用いた場合、エー

表4. 各試料間のピログラムによる外見的異同識別結果

| 試料 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 |
|----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 1  | — | — | — | — | — | — | — | — | — | —  | —  | —  | —  | ±  | —  | —  | —  | —  | —  |
| 2  | — | — | — | — | — | — | — | — | — | —  | —  | —  | —  | —  | ±  | —  | —  | —  | —  |
| 3  | — | — | — | — | ± | — | — | — | — | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | ±  | —  | —  |
| 4  | — | — | — | — | — | — | — | — | — | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | ±  |
| 5  | — | — | ± | — | — | — | — | — | — | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | ±  | —  | —  |
| 6  | — | — | — | — | — | — | — | — | ± | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | ±  |
| 7  | — | — | — | — | — | — | — | + | — | ±  | +  | ±  | —  | —  | —  | +  | ±  | +  | +  |
| 8  | — | — | — | — | — | — | + | — | — | +  | ±  | —  | —  | —  | —  | +  | —  | ±  | ±  |
| 9  | — | — | — | — | — | ± | — | — | — | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  |
| 10 | — | — | — | — | — | — | ± | — | — | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | ±  | —  |
| 11 | — | — | — | — | — | — | + | + | — | —  | —  | ±  | —  | —  | —  | +  | —  | —  | ±  |
| 12 | — | — | — | — | — | — | ± | ± | — | —  | ±  | —  | —  | —  | —  | ±  | —  | ±  | ±  |
| 13 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  |
| 14 | ± | — | — | — | — | — | — | — | — | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  |
| 15 | — | ± | — | — | — | — | — | — | — | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  |
| 16 | — | — | — | — | — | — | + | + | — | —  | +  | ±  | —  | —  | —  | —  | —  | ±  | ±  |
| 17 | — | — | ± | — | ± | — | ± | — | — | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  |
| 18 | — | — | — | — | — | — | + | ± | — | ±  | —  | ±  | —  | —  | —  | ±  | —  | —  | ±  |
| 19 | — | — | — | ± | — | ± | + | ± | — | —  | ±  | ±  | —  | —  | —  | ±  | —  | ±  | —  |

〔註〕 +…極めて類似、±…類似、—…完全相違  
(8組) (23組) (140組)

表5. 類似潤滑油間のピログラム比高値差と再現性  
偏差との比較による異同識別（その1）

| 資料<br>No. 1<br>No. 2<br>No. 3<br>No. 4<br>No. 5<br>No. 6<br>No. 7<br>No. 8<br>No. 9<br>No. 10<br>No. 11<br>No. 12<br>No. 13<br>No. 14<br>No. 15<br>No. 16<br>No. 17<br>No. 18<br>No. 19<br>No. 20<br>No. 21<br>No. 22<br>No. 23<br>No. 24<br>No. 25<br>No. 26<br>No. 27<br>No. 28<br>No. 29<br>No. 30<br>No. 31<br>No. 32<br>No. 33<br>No. 34<br>No. 35<br>No. 36<br>No. 37<br>No. 38<br>No. 39<br>No. 40<br>No. 41<br>判定 | No. 1 と 14 | No. 2 と 15 | No. 3 と 5 | No. 3 と 17 | No. 14 と 17 | No. 5 と 17 | No. 6 と 9 | No. 6 と 19 | No. 7 と 8 | No. 7 と 10 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------|-----------|------------|-------------|------------|-----------|------------|-----------|------------|
| 資料<br>No. 1<br>No. 2<br>No. 3<br>No. 4<br>No. 5<br>No. 6<br>No. 7<br>No. 8<br>No. 9<br>No. 10<br>No. 11<br>No. 12<br>No. 13<br>No. 14<br>No. 15<br>No. 16<br>No. 17<br>No. 18<br>No. 19<br>No. 20<br>No. 21<br>No. 22<br>No. 23<br>No. 24<br>No. 25<br>No. 26<br>No. 27<br>No. 28<br>No. 29<br>No. 30<br>No. 31<br>No. 32<br>No. 33<br>No. 34<br>No. 35<br>No. 36<br>No. 37<br>No. 38<br>No. 39<br>No. 40<br>No. 41<br>判定 | ±          | ±          | ±         | ±          | ±           | ±          | ±         | ±          | +         | ±          |
| 1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | +0.2~      | —          | +0.07     | -0.01      | +0.02       | -0.08      | —         | -0.1~      | -0.14     | -0.18      |
| 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | +0.05      | -0.06      | +0.06     | +0.01      | +0.03       | +0.05      | -0.16     | -0.27△     | -0.08     | -0.12      |
| 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | +0.04      | -0.04      | +0.01     | -0.07      | +0.10       | -0.08      | -0.06     | -0.06      | -0.12△    | -0.09      |
| 4                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | +0.04      | -0.01      | -0.02     | -0.05      | +0.03       | -0.03      | +0.09△    | +0.17△     | -0.19△    | +0.04      |
| 6                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | +0.08      | -0.11      | -0.06     | -0.06      | +0.02       | 0          | -0.10     | -0.06      | -0.05     | -0.06      |
| 8                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 0          | -0.03      | -0.01     | -0.03      | +0.03       | -0.02      | -0.04     | 0          | +0.02     | -0.02      |
| 12                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | +0.02      | 0          | -0.02     | -0.03      | +0.05       | -0.01      | 0         | +0.01      | -0.02     | +0.01      |
| 13                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | -0.03      | -0.04      | 0         | 0          | +0.06       | 0          | -0.01     | -0.12      | -0.05     | -0.05      |
| 14                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | -0.03      | -0.02      | +0.01     | 0          | -0.01       | +0.01      | 0         | -0.06      | -0.04     | 0          |
| 17                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 0          | -0.01      | 0         | 0          | +0.02       | 0          | -0.01     | -0.03      | 0         | -0.02      |
| 19                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | +0.03      | +0.03      | +0.02     | +0.04      | +0.02       | +0.02      | +0.01     | 0          | +0.03     | -0.01      |
| 20                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | +0.04      | +0.02      | +0.01     | 0          | 0           | -0.01      | -0.01     | -0.10      | +0.01     | -0.01      |
| 21                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | +0.01      | 0          | +0.08△    | 0          | -0.02       | -0.08△     | -0.03     | -0.06      | +0.01     | -0.03      |
| 23                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | +0.06      | -0.08      | -0.07     | -0.09      | +0.04       | -0.02      | -0.08     | +0.04      | +0.08     | -0.03      |
| 27                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 0          | 0          | 0         | 0          | 0           | 0          | 0         | 0          | 0         | 0          |
| 28                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | +0.02      | +0.10      | -0.10△    | -0.10△     | -0.01       | 0          | +0.01     | +0.06△     | +0.02     | +0.01      |
| 29                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | +0.08△     | +0.1~△     | -0.17△    | -0.22△     | -0.17△      | -0.05△     | 0         | +0.03      | -0.05△    | +0.04      |
| 31                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | +0.13△     | +0.05~     | -0.04     | -0.03      | -0.03       | +0.01      | +0.09     | +0.19△     | -0.06     | +0.11△     |
| 32                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | +0.02      | +0.11△     | -0.14△    | -0.18△     | -0.10       | -0.04      | 0         | +0.15      |           | +0.03      |
| 33                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | +0.03      | -0.02      | -0.03     | +0.01      | -0.03       | +0.04      | -0.04     | -0.01      | +0.15△    | -0.01      |
| 38                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | +0.03      | +0.04      | -0.08△    | -0.05      | -0.06△      | +0.03      | +0.02     | +0.07△     | +0.05     | +0.04      |
| 39                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | +0.03      | +0.01      | -0.08△    | -0.06      | -0.13△      | +0.02      | -0.03     | +0.05      | +0.06     | -0.01      |
| 41                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | -0.03      | 0          | -0.11△    | -0.08      | -0.07       | +0.03      | +0.03     | +0.05      | +0.01     | +0.11△     |
| 判定                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | —          | —          | —         | —          | —           | ±          | +         | —          | —         | ±          |

+0.1~△〔註〕 △印は再現性偏差より0.03以上差のあるもの

〔註〕 △印は " 0.02 差のあるもの

表6. 一定試料の活性炭量変化に伴う精製回収率の変化

| 試料           | 実験番号 | 活性炭量   | 試料量     | 溶出量    | 回収率(%) | エーテル量 |
|--------------|------|--------|---------|--------|--------|-------|
| 日立20W40エンジン油 | 1    | 0.25g  | 108.7mg | 95.3mg | 87.8   | 30ml  |
|              | 2    | 0.50 " | 104.4 " | 85.7 " | 88.0   | 50 "  |
|              | 3    | 0.75 " | 105.1 " | 81.1 " | 77.2   | 60 "  |
|              | 4    | 1.00 " | 98.3 "  | 73.4 " | 74.5   | 70 "  |
|              | 5    | 1.50 " | 103.5 " | 75.6 " | 73.2   | 90 "  |
| 昭和特140タービン油  | 1    | 0.25 " | 101.6 " | 92.5 " | 90.9   | 30 "  |
|              | 2    | 0.50 " | 102.8 " | 89.7 " | 87.3   | 50 "  |
|              | 3    | 0.75 " | 103.0 " | 87.9 " | 85.3   | 60 "  |
|              | 4    | 1.00 " | 98.9 "  | 82.8 " | 83.7   | 70 "  |
|              | 5    | 1.50 " | 101.7 " | 82.5 " | 81.2   | 90 "  |

テルの量は活性炭量が増加するにつれて増量する必要があるが、活性炭量を一定とした場合、試料量を増してもエーテルの量は余り変化しない。ついで、一定試料量を用いた場合活性炭量の大きい方が収率は悪くなるが、回収率の変化が少ない。また活性炭量を一定とした場合試料量の小さい方が同様の傾向を示す。収率は悪くても、均一な組成を得ることが大切である。

これらの結果より活性炭による潤滑油の精製は、試料量を出来るだけ少量にして、活性炭量を多くすることが望ましい。試料量が50mg程度ならば、活性炭量は1.00gを必要とするものと思われる。

このようにして得た精製潤滑油と、元の潤滑油について、再現性を調べてみると、表8、9のようになる。二・三のピークを除いては前述した再現性における各ピークの比高値偏差の範囲内にあることが分り、汚染、変質した潤滑油でも同一処理方法、同一条件で測定するならば異同識別は充分可能であることが分った。

## 7. まとめ

市販潤滑油を試料として熱分解ガスクロマトグラフィーの条件選定、サンプリング法、汚染潤滑油の精製法などについて検討した結果次のような結論を得た。

- 1) 試料量が極めて微量でよいので、実際の鑑定の場合に微量付着物についても充分活用できる。
- 2) 最適熱分解温度を選び、その充分な規正を行えば、Pyrogramの外見上は勿論のこと、各ピークの比高値をとることにより極めて良好な再現性が得られる。
- 3) 潤滑油間の異同識別は高い確率で行なえるが、種類の推定は困難である。
- 4) 活性炭による精製潤滑油はその処理条件が多少異っても、得られるPyrogramに殆んど影響しないので、汚染または変質した潤滑油でも充分活用できるものと考えられる。
- 5) 活性炭による潤滑油の精製に関しては、試料量を少なくして活性炭量を多くした方が、熱分解ガス

表7. 一定活性炭量を用いて試料量の変化に伴う精製回収率の変化

| 試料           | 実験番号 | 活性炭量 | 試料量     | 溶出量     | 回収率(%) | エーテル量 |
|--------------|------|------|---------|---------|--------|-------|
| 日立20W40エンジン油 | 1    | 0.5g | 26.2mg  | 17.0mg  | 64.9   | 50ml  |
|              | 2    | "    | 52.0 "  | 42.2 "  | 81.7   | "     |
|              | 3    | "    | 100.5 " | 83.5 "  | 83.1   | "     |
|              | 4    | "    | 200.7 " | 176.7 " | 87.8   | 60ml  |
|              | 5    | "    | 301.3 " | 276.2 " | 91.7   | "     |
| 昭和特140タービン油  | 1    | "    | 29.0 "  | 18.1 "  | 62.4   | 50ml  |
|              | 2    | "    | 51.1 "  | 41.7 "  | 81.5   | "     |
|              | 3    | "    | 100.4 " | 87.5 "  | 87.1   | "     |
|              | 4    | "    | 195.7 " | 178.6 " | 91.2   | 60ml  |
|              | 5    | "    | 257.2 " | 239.4 " | 93.0   | "     |

クロマトグラフィーの良い試料となる。

現在市販されている潤滑油の種類は膨大な数にのぼり、更に今後交通産業の進展に伴い益々増加の一途をたどるのを考慮すると、今回行なった実験だけで、潤滑油全体の鑑別法を確立することは困難であるが、他の分析法との併用や、熱分解ガスクロマトグラフィーの測定条件の研究などを行えば、今まで困難とされていた微量潤滑油の鑑定に少しでも役立てば幸いである。今後は、さらに潤滑油の各種別の特性とPyrogramの関係、また実際に汚染あるいは加熱、燃焼等によって変質された潤滑油の組成変化を追究し、潤滑油鑑別法における参考としたい。

終りに本実験を行なうに当たり、懇切な御指導と実験材料を賜った科学警察研究所火災研究室阿部博氏に深謝する。

## 文 献

- 1) 益子賢蔵：科警研報告15 3号, 325(1962)
- 2) "：油類共同研究会報告4号, 18(1966)
- 3) 佐藤正弘：" 4号, 35(1966)
- 4) 田中昭, 佐藤正弘：油類共同研究会報告5号, 3(1967)
- 5) 佐藤正弘：油類共同研究会報告5号, 8(1967)
- 6) "：科警研報告21 2号, 137(1968)
- 7) F. C. A. Killer & R. Amas: J. of Inst. of Petrol. **52** 319(1966)
- 8) W. N. Sanders, J. B. Maynard: Anal. Chem. **40**, 3, 527(1968)
- 9) 山口哲雄：油類共同研究会報告5号, 13(1967)
- 10) 益子賢蔵：" 5号, 29(1967)
- 11) Mario Aviet & Herbert E. Schwyer: Ind. Eng. Chem. **4**, (3), 215(1965)
- 12) Jan Knotnerus: Ind. Eng. Chem. **6**, (1), 43(1967)
- 13) Russell Sutton, & W. E. Harris: Can. J. of Chem. **45** (23), 2913(1967)

THE HITACHI Scientific Instrument News Vol. 12 No. 1

昭和44年1月20日印刷

非 売 品

編集人 藤 森 慶

発行所 株式会社日立製作所

昭和44年2月1日発行

年6回毎偶数月発行

発行人 白 川 義 雄

印刷所 株式会社日立印刷所