



THE HITACHI

SCIENTIFIC INSTRUMENT
NEWSApril 1970
Vol.13 No.2

現代に生きる道

藤原 鎮男*

現代に生きる化学者がとるあるいは志向する道にはつぎの3つがあるように思う。

- 1 英雄積極型
- 2 悲観型
- 3 専門型

第1の英雄積極型というのは要するに肯定型、前進の思考形式をとりうる人の道であり、科学者が、科学の道に励むことが善であり、

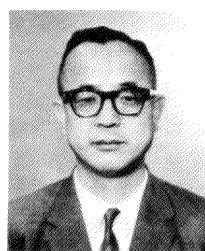
科学の進歩が社会の進歩であるとして、実際にその視点において善をし、社会に貢献する人である。

第2のタイプの人は自らの職業にも、人間たることにすらも疑いをもち、場合によってはそれを否定さえして、そういう思考で時を送る人である。

第3のタイプは第1、第2のタイプに見るような思弁に余り関心をもたず、ひたすらに自己の職分に研さんする人である。

わたくしがなぜこのようなことを考えるようになったかという、昨年秋ごろから学生の思考のパターンに、この分類への分極が顕著に見られるようになり、それを強く意識させられたからかと思う。当時わたくしはこの分類の各々のタイプの学生に、どうやって自分のタイプの利点と欠点をつかみ、対処してゆくべきかについて私見を述べた。今、それを、ここにもう一度述べさせていただこうと思うが、ただ、その後の時勢の動きはきわめて早く、特に第2の型について当時進歩的と思った考えも今は社会一般の常識となった点もある。それで、若干のためらいも感ぜられるがあえて述べることにする。

第1の道は第一等の業績を追求する道である。そしていかにしたらそれを果たしうるかの工夫がその関心事となる。我が国には真の独創性がないとされ、また、根本的な第一級の仕事がないといわれるがはたしてどうか。筆者は最近吉川幸次郎氏の所論⁽¹⁾を読み、古代日本文化が中国文化の模倣にしかすぎぬという単純な見方は正しくなく、日本文化に独創的優秀さがあると正統的歴史学者によって論証されるのを見て、衷心欣快の情を覚えた。すなわち東海の孤島とよぶ僻遠の地にあっても、また、大規模なシステム工学の背景がなくとも、第1の道での成功を現代に実現することも可能のように見える。筆者は昨夏オーストラリアに行く機会を得た。今日の世界の化学工業に根本的に貢献した原子吸光分析法の発祥の地



藤原 鎮男

として、また赤外用の回折格子の世界の原本をきっている実験室のあるところとして、モナシュ市の国立科学研究所物理化学部は特別の感懐をもって参観したが、その他の見学地にも共通して筆者が最も感動し、わが国の欠点と感じたのは、どの研究室もどの装置も、世界市場の市販第一級の装置であれ、あるいは全手製のものであれ、とにかくどこにも自家の工作工場の手になる改良ないし付随部があり、それが最終の性能を決めているのを見たことであった。そしてこれが原子吸光を生み、回折格子の原本を生む伝統かと思った。

第1の道を成功させるためには時代の趨勢をよく知ること必要であろう。第1次大戦以前は個人的努力なり講座規模での活動で十分であったろうが、第2次大戦後はそれでは不十分であり、科学の多角化、多面化への対応が必要であるといわれている。しかし、単なる規模の拡大が望みどおりの成果を与えないことも明らかである。

規模の拡張の形態をみると、単に小なるものを加算したもの(加成型)から複合型へ、さらには単能大型のものに移っているか、いずれの型にも実例があり、今日その成否の判定を十分くだしうるかに見える。加成的なものとしてはデパート、総合大学であろう。複合的なものには、欧州原子核連合研究所、米国ノースカロライナ州のTriangle Research Lab、一企業内ではGEのResearch and Develop Centerその他があげられよう。また、単能大型のものにはフランスのリヨンにある触媒研、わが国の物性研、原子力研などがこの範ちゅうにはいるであろう。

上記のそれぞれについて詳論するのは興味ある題目である。しかし、多次元社会が今後の未来像であると考え

目 次

■現代に生きる道	藤原鎮男
■水素および酸素の天然同位体比の微小変動の測定	堀部純男
■R-20A形日立高分解能核磁気共鳴装置による ¹³ C測定例	藤枝邦美
■海水分析用連続比色装置の試作	綿拔邦彦
■205形日立蛍光光度計について	内野興一
■205形日立蛍光光度計を使用して	斉藤正行
■熱分解——ガスクロマトグラフィのフィンガプリントテクニクの取扱い	荒木 峻, 保母敏行

* 東京大学理学部

(1) 吉川幸次郎全集第17巻「受容の歴史：日本漢学小史」
筑摩書房 昭和45

られるので、それへの適応性を保持することおよび多角的情報化時代に対処するために、個人レベルでもグループレベルでも完全有効な協同動作ができることが、今後の第1の道での成功の要件と考え、各単位のサイズを維持して、しかも各々の疎にして密な連繋を可能にするような複合型を検討するのが最も適当であろう。

また、そういうことに適する人間でチームを作ることこそ今日最も必要であると感じるのである。

第2の道は現時点では社会常識となった。公害、ジャンボジェットなどわれわれを憂慮させる事態は山積している。ただ、ここで指摘したいのは、そういう悲観をうながす材料が実は人類にとっての新しい問題提起なのであり、学問でいうと今迄と逆の学問がスタートをきったと考えられ、見方をかえれば実は勇躍して立ち向かうべき新事態といえないことはないということである。

それは近代科学が分化し、細分された分科の中で行なわれてきた進歩がゆきづまり、新しくそれらの分科を全体的に統一し、帰納することを志向する目標が姿と現わしたということである。

さらに、客観的にみて、それが全体の利益になるとして、第2の問題に経済性の裏打ちが与えられる時代になってきていることも注意する必要がある。たとえば、火力発電用の水蒸気中のごく微量の金属イオンを除去することは、タービンの性能の保持に役立ち、発電コストの維持に大きな意義をもつという。清浄な水と空気の維持

のために米国はアポロ計画以上の費用をそそぐという。それは、見方をかえれば、第2の問題を前向きにとらえるのに、それだけの経済活動が行なわれると云ってよいであろう。ここで思い起こすのはルーズベルト以来の米国の科学政策である。1929年の恐慌以来やや向うべき大目標を見失っていたアメリカのトップレベルの科学技術者たちは、TVA(テネシーバレーの開発)の企画を与えられ、勇躍して社会の夜明けに尽くす自負をもって活動した。TVAが一段落しても、その科学者集団は離散せず、そのままアマゾンの開拓とアフリカ、コンゴの緑地化という次のプロジェクトを与えられて、それに向かっているという。このことは伝聞で、あるいは事実と反する点があるかとも思うが、要は、第2の思考は近代に避けがたいタイプであるだけに、個人であれ、団体であれ、有能な人々をして無益・有害な袋小路の思考型式に陥らないように有効なチをうつことが緊喫の重要事であると考えるのである。

さて、許された紙数も尽きたが、最後に第3の道＝専門型がある。若い学生諸君はこれを馬鹿と呼び、目覚めよと叱咤(しった)するが、筆者にはこの第3の道が実は最もけわしく、かつ最も力をもつものに思われる。

これこそがすべての道に通ずる道であり、すべてを求む道ではないかと思う。ここでは、第3の道に努めることが第1、第2の道の正路を知ることになるということだけを述べておく。

水素および酸素の天然同位体比の微小変動の測定

堀部 純男*

地球上における水、けい酸塩、炭酸塩、硫酸塩中の水素および酸素の同位体比は、それらの化合物が地球上を循環する場合にあずかる化学反応または平衡状態によって左右される。したがって、それらの同位体比を測定することによって、地球上における水の循環の機構や岩石の生成についての知識をうることができる。Nier(1947)によって開発された複式コレクタおよびUreyら(1950)による複式試料導入方式と測定回路の採用によって、これらの同位体比の天然における微小な変動を測定することが可能である。現在では、世界中の多くの研究機関で、このUrey方式による測定によって地球科学的研究が行なわれている。

地球科学的研究においては、同位体比の絶対値よりは相対的な変動のほうがより重要である。そこで、試料の同位体比を表わすには、標準試料の同位体比よりの偏差(δ 値)を用いる。一般に、この偏差は小さいので、パーミル(‰)単位で表わされることが多い。

すなわち

$$\delta(\%) = (R/R_0 - 1) \times 1,000$$

R, R_0 はそれぞれ未知、標準試料の同位体比である。標準試料としては標準平均海水(SMOW)が用いられている。

筆者の研究室においては、イオン半径5 cmのNier形の分析管にT-2L形イオン源、2つの独立のコレクタを取付けた小形の重水素質量分析計を用いて、水素の同位体比の変動の測定を行なっている。また、RMU-6形質量分

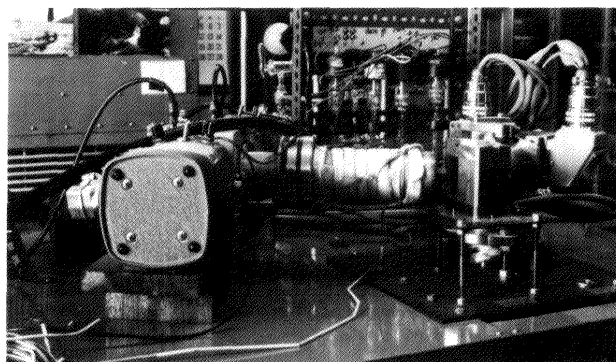


図1 重水素質量分析計

析計をUrey方式にした同位体比質量分析計によって、主として酸素の同位体比の変動の測定を行なっている。これらの質量分析計の詳細は「質量分析」, 14, 113-120(1966)に発表してある。これらの質量分析計では、水素の同位体比(δD)は $\pm 0.2\%$ 、酸素の同位体比($\delta^{18}O$)は $\pm 0.02\%$ の精度で測定できるが、 δ 値の大きい場合には、 δ 値の $\pm 0.5\%$ がUrey方式を用いる限り限度であろう。また、標準試料の同位体比に比べて著しく同位体比の大きいものを測定することは、分析管・試料導入系の汚染によって、残留効果が著しくなるおそれがある。したがって、Urey方式は同位体比の微小な変動を測定するには威力を発揮するが、濃度範囲の広いものを測定する場合には利点は発揮できない。

* 東京大学 海洋研究所

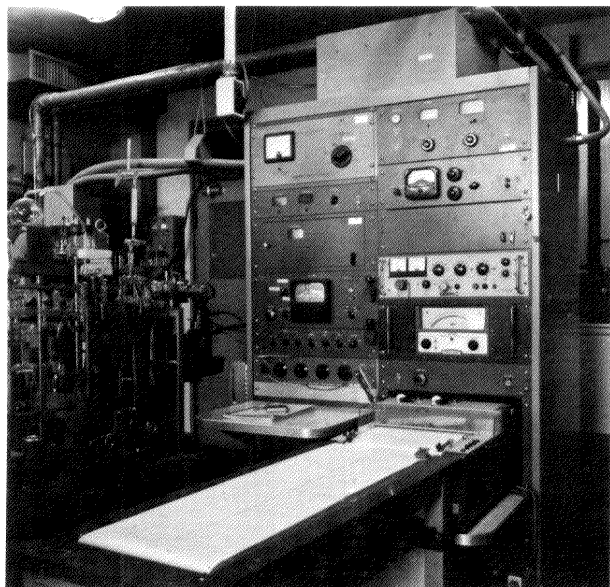


図2 Urey式導入系を装着したRMU-6形日立質量分析計

水素の同位体比の測定には、水素ガスを試料とする。しかし、いくぶん精度を犠牲にしてもよい場合は、水を試料として導入系中で高温のウランと反応させて水素ガスを作ることでもある。酸素の場合には、試料を二酸化

炭素に変える必要がある。二酸化炭素の ($M/e=46$) / ($M/e=44$) 比を測定するが、その中には炭素の同位体比の変動も含まれているので、計算によって $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比を算出する。

異なった研究室で測定された結果の中には、系統的誤差および測定のための標準試料の同位体比の相異が含まれている。そこで、国際原子力機関(IAEA)が中心となって、これらの同位体比の測定を行なっている研究室が同一の試料を分析することを試みた。配布された試料は No.1 (陸水), No.2 (表面海水), No.3 (グリーンランドの陸水) の3種類とNBSの同位体参考資料No.1, No.1aであって、世界中で12の研究機関が参加した。水素の結果は表1に、酸素の結果は表2に示してある。また、表3には参加した研究機関を掲げてある。この結果より見ると、研究機関によって、それらの値が異なっている。そこで、報告を検討した結果、各研究機関が用いている測定のための標準試料の値が正しくないのか、または同時に配布されたNBSの同位体参考資料 (No.1 および No.1a) がよくなかったのではないかと想像された。その結果、新たに試料を作って、各研究機関で測定する試みがなされた。この結果は間もなく発表されることと思われる。

表1 水素の同位体比

研究機関 番 号	試 料		
	IAEA No1	IAEA No2	IAEA No3
1	-61.7 ± 0.5	$+2.3 \pm 0.4$	-220.6 ± 0.5
2	-62.5 ± 1.0	-2.5 ± 1.0	-215.2 ± 1.0
4	-62.2 ± 1.1	$+2.3 \pm 1.4$	-220.3 ± 1.3
5	-61.3 ± 1.0	-1.5 ± 1.0	
6	-62.1 ± 0.9	$+0.7 \pm 0.7$	-221.7 ± 1.1
7	-60.6 ± 0.5	$+3.6 \pm 0.4$	-221.8 ± 0.3
10	-62.8 ± 1.4	$+2.6 \pm 0.7$	-221.7 ± 1.0
11	-65.7 ± 0.6	$+1.8 \pm 0.6$	-235.5 ± 0.6
12	-62.41 ± 0.12	$+2.06 \pm 0.06$	-222.6 ± 0.15

表2 酸素の同位体比

研究機関 番 号	試 料		
	IAEA No1	IAEA No2	IAEA No3
1	-8.88 ± 0.04	$+0.58 \pm 0.03$	-29.36 ± 0.05
2	-10.84 ± 0.4	-1.51 ± 0.4	-30.58 ± 0.44
3	-9.02 ± 0.11	$+0.19 \pm 0.10$	-29.39 ± 0.14
5	-8.71 ± 0.08	$+0.20 \pm 0.09$	-29.33 ± 0.29
6	-9.09 ± 0.08	$+0.33 \pm 0.08$	-29.42 ± 0.13
7	-8.99 ± 0.03	$+0.49 \pm 0.04$	-29.40 ± 0.06
8	-8.93 ± 0.02	$+0.35 \pm 0.02$	-29.11 ± 0.03
9	-9.12	$+0.31$	-29.26
11	-9.17 ± 0.04	$+0.20 \pm 0.04$	-29.17 ± 0.04
12	-8.95 ± 0.04	$+0.29 \pm 0.01$	-29.34 ± 0.01

表3 参加した研究機関

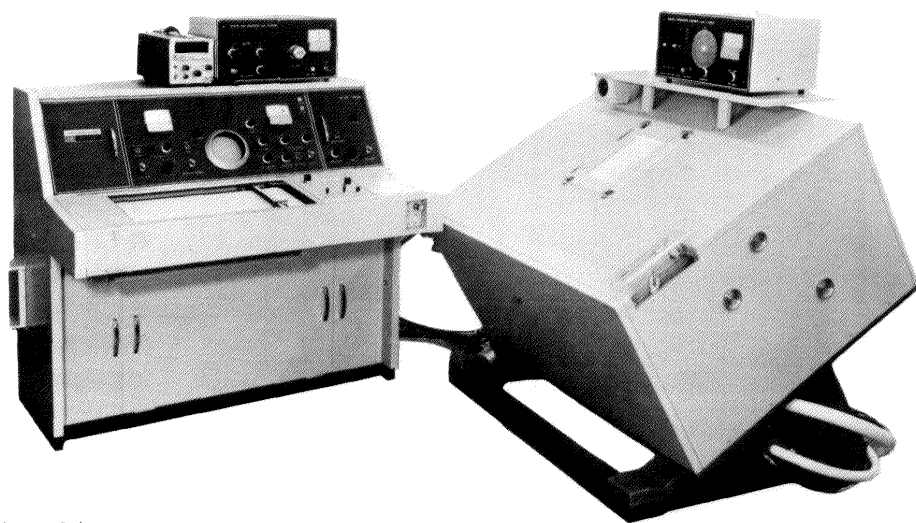
番号	研 究 機 関 名
1	Univ. of Copenhagen (デンマーク)
2	Centre d' Etudes Nucléaires de Saclay (フランス)
3	Univ. de Paris (フランス)
4	Univ. of Iceland (アイスランド)
5	Weizmann Inst. of Science (イスラエル)
6	Laboratorio Geologia Nucleare (イタリア)
7	東大・海洋研 (日本)
8	Natuurkundige Laboratorium der Rijks-Universiteit Groningen (オランダ)
9	Enrico Fermi Institute (アメリカ)
10	National Center for Atmospheric Research (アメリカ)
11	US. Geological Survey, Denver (アメリカ)
12	Univ. of California, San Diego (アメリカ)

R-20A形 日立高分解能核磁気共鳴装置による ^{13}C 測定例—— R-208PWDプロトン・ワイドバンドデカップラ応用による ^{13}C NMR

藤枝 邦美*

1. 緒 言

有機化合物の骨格を形成している炭素原子のうち、磁気モーメントを有する約1%の ^{13}C ($I=\frac{1}{2}$)のNMRを利用すると、その化合物の構造の研究に貴重な情報をうることができる。すなわち、 ^{13}C は ^1H に比べケミカルシフトが大きく(約300ppm)、C-Cのスピン結合は無視できるうえにプロトンとのスピン結合はほとんど $(2n+1)$ 則に従い、 ^{13}C 原子の軌道状態、結合状態を忠実に反映し、水素核の結合していない ^{13}C についての直接的な知見が得られるなどの特長を有する。さらに、生体化合物など ^{14}C に代わってトレーサとして使用されはじめている。しかし、 ^{13}C はその有用性にもかかわらず、 ^1H に比べその測定がきわめて少ないのは、測定上の困難さによっている。つまり、 ^{13}C は天然存在比が1,107%であるうえに、 ^1H に比べてその相対感度は 1.59×10^{-2} (磁場一定での比較)であり、十分な検出感度(S/N)が得られないことに最大の原因がある。しかも、大部分の化合物は ^1H とのスピン結合により分裂し、さらにシグナルの強度を減ずる。したがって、S/Nの向上を図るために、測定試料管の大形化、エレクトロニクスの改良、磁場強度の増大、計算機を用いて多数回掃引してS/Nの向上を図るTime Averagingなどの測定上の開発改良がなされてきた。しかし、測定にはかなりの時間を必要とすることから、さらに改善が望まれていた。この見地から、上記の方法手段に加うるに核二重共鳴を利用して、プロトンと ^{13}C とのスピン結合を消去させると同時に、C-H間のNuclear Overhauser効果によるシグナル強度の増加¹⁾²⁾を図ることにより、飛躍的にS/Nを改善させることができた。ここでこの目的のため新たに製品化されたワイドバンドデカップラとその測定例をチオフェン誘導体の ^{13}C スペクトルについてその概要を示す。



2. 装 置

R-208PWDプロトン・ワイドバンドデカップラ(図1)は、 ^{13}C -H間のプロトンデカップルばかりではなく、X- $\{H\}$ ($X=^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}$)のような ^1H 以外の核種とプロトンとのスピン結合をも消去することができるようになっている。このワイドバンドデカップラは、R-201SDスピンドカップラといっしょに使用され、R-201SDの出力(60MHz)を一定レベルの白色雑音でFM変調して、その出力を電力増幅することにより、最大約20V (50 Ω 負荷)が得られる。変調周波を変えることにより、 ^1H の共鳴周波数範囲約2 kHz (30ppm)の全域にデカップリングに必要な照射エネルギー(Hz)を加えることができ、さらに必要に応じてそのバンド幅を2~300Hzに可変して測定することができる。また、測定の都合により、R-201SDの出力を増幅した通常のプロトンデカップラとして使用することもできる。 H_2 は検出コイルと直交するヘルムホルツコイルに加えられて、試料の ^1H のNMRを行なう。

実際の使用はR-20A形 日立高分解能核磁気共鳴スペクトロメータ測定核種のRFユニット(^{13}C の場合中心周波数15,085MHz)、さらに、デカップリングを行なっても1

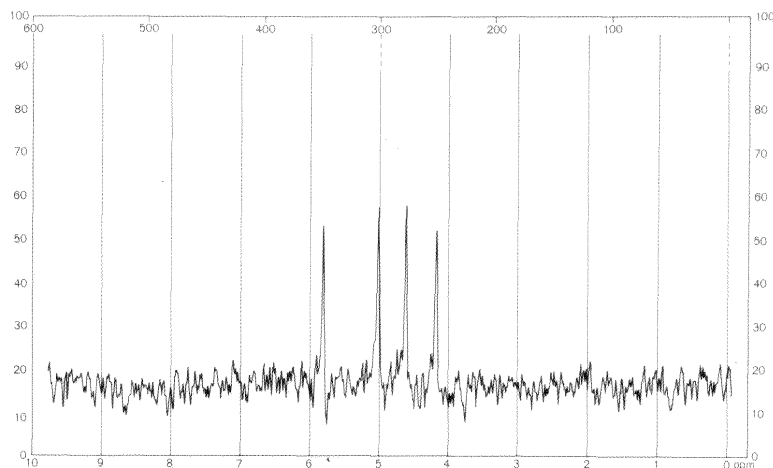


図1 R-208PWDプロトン・ワイドバンドデカップラ応用による ^{13}C NMR
3-メチルチオフェンのプロトンスピンデカップラによるチャート

*日立製作所 那珂工場

回の掃引で十分な S/N が得られない場合は S/N 改善のための計算機と組合わせて使用する。そのシステムを図 2 に示す。

測定には8mm o.d. 試料管をスピニングして使用した。通常の全スペクトル測定は2~3hから7~8hで約150~600回の掃引を行なっているが、デカップリングスペクトルについては1~15minの掃引でスペクトルを得た。シフトについてはデカップリングスペクトルより周波数カウンタで直読した。

3. 応用測定例：単置換チオフェンの ^{13}C スペクトル

複素環化合物の環を形成している ^{13}C はその異原子の影響により、ベンゼン類芳香化合物とは異なった反応性を有するが、これは環の電子状態が異なっていることに主因があるものと推察される。この電子状態の様子はNMRスペクトルにおいて、きわめて明りょうに検知することができる。ここで環の2,3 一位に置換基を導入し、その ^{13}C NMRスペクトルを測定し、ケミカルシフト、結合定数を得て、環の状態を調べた。

3・1 ケミカルシフト

核のケミカルシフトは外部磁場の外に化合物中の核の位置によって、外部磁場以外の磁気的な因子が加わるためである。この因子は電子による核へのしゃへいと考えられており、その大きさ σ は

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_F + \lambda_a + \lambda_w + \lambda_{s0} \lambda_{\bar{v}} \dots$$

ここに λ_0 : 電子密度

 λ_F : 電場の効果 λ_a : 磁気的異方性 λ_w : ファンデルワールス効果 $\lambda_{sol v}$: 溶媒効果

として表わされる。このうち、 λ_E は電子による反磁性電流によるしゃへい定数(λ_d)，電子による常磁性電流のしゃへい定数(λ_p)に分けられ、 ^{13}C 核の場合シフトを左右しているおもな原因はこの λ_p によると考えられている。

核Aについては(2)式で示される。

$$\sigma_p^A = -2 \langle \gamma^3 \rangle_{2p} \chi_{2p}^A \quad (2)$$

ここに $\langle r^3 \rangle$: 炭素の2P軌道半径の平均

 χ_{2p}^A : 2P 軌道による
常磁性磁化率

具体的には、電気陰性度といった数値と関連があり、 χ_p は～数 $10 \times 10^{-30} \text{ cm}^3 \text{ esu}$ で σ_p^A の大きさは数 10

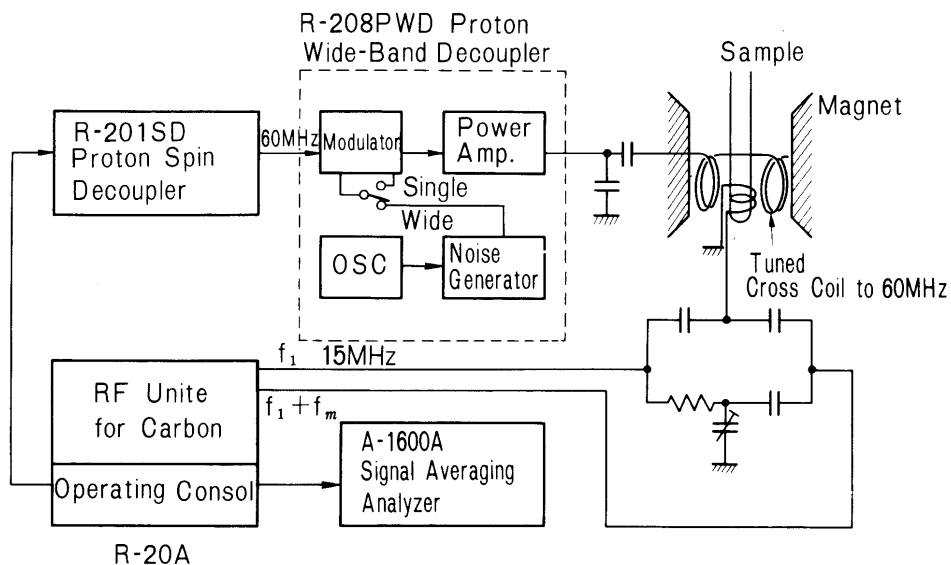


図2 ブロックダイアグラム

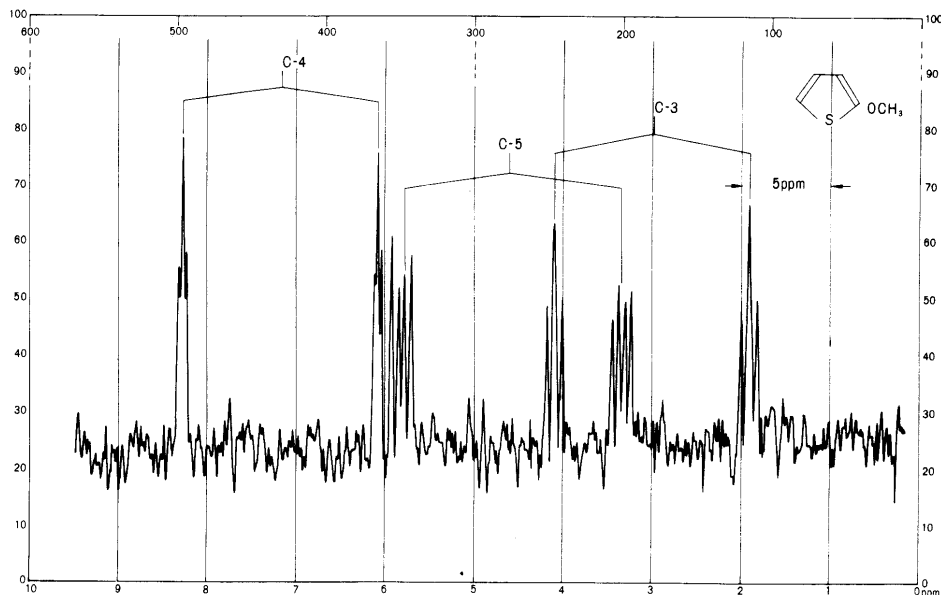


図3 2-メトキシチオフエンの ^{13}C NMR

～数100ppmに及ぶ。

チオフェンの ^{13}C スペクトルの化学シフトを表1に示した。

チオフェンの測定スペクトラムのアサインメントは次のようになった。たとえば、2- OCH_3 チオフェンの場合(図4), J_{CH} を有するスペクトルはデカップリングにより68.0, 81.1, 88.9ppm(シフト値はすべて ^{13}CS , 外部基準)にシフト値をもち、各々168.1, 189.6, 166.5Hzの分裂を示すことから、2位以外の炭素、すなわち3,4,5位の ^{13}C によるシグナルと推定できる。これらの分裂スペクトルはさらに微細な分裂を示し、 $J_{\text{CH}}=168.1\text{Hz}$ のものはTriplet-Triplet, $J_{\text{CH}}=166.5\text{Hz}$ のそれはQuarlet-

Quarletに分裂を示す。今までに測定された5員環のプロトンスペクトル³⁾より $J_{\text{caH}} > J_{\text{cbH}}$ であることと芳香環^{4), 5), 6)}において観測された $J_{\text{CCH}} < J_{\text{CCCH}}$ であることを考慮すると、 $J_{\text{CH}}=189.6\text{Hz}$ のスペクトルは α -Carbonで5位の ^{13}C , $J_{\text{CH}}=168.1\text{Hz}$ は β -Carbonのうち4位, $J_{\text{CH}}=166.5\text{Hz}$ のスペクトルは3位の ^{13}C によるスペクトルといえる。以上をまとめると図4に示すスペクトルとなる(図4参照)。

ほかの化合物についても同様に考察してその帰属を決定した。

同様に3置換体について、3- OCH_3 チオフェンについての一例としてスペクトルを図6に示す。

表の結果、(1)シフトに関しては、エチレン系で得られたオレフィン類の炭素とはほぼ同様であり、プロトンスペクトルにおいて著しい。環電流による影響は無視できると考えられる。(2)置換の直接結合している ^{13}C については、2-, 3-位置置換体ともにそのシフト値の変化が最大で、 CS_2 より $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{CHO}-$, CH_3- , CO_2CH_3- , $\text{Br}-$, $\text{I}-$, の順となる。この差は電子状態が単にI-effect, M-effectといった電子の局在化ということだけでは説明できず、隣接基による影響(たとえば、アニソトロピー)も考えてよさそうである。(3)置換された位置についてはさらに2-位置置換化合物のほうが3-より10ppm以上バラツキの程度が大きいが、オルソ位の置換基とS原子の lone pair 電子の相互関係、立体的な因子、電子間の反発による結合角の変化による影響などが考慮されて

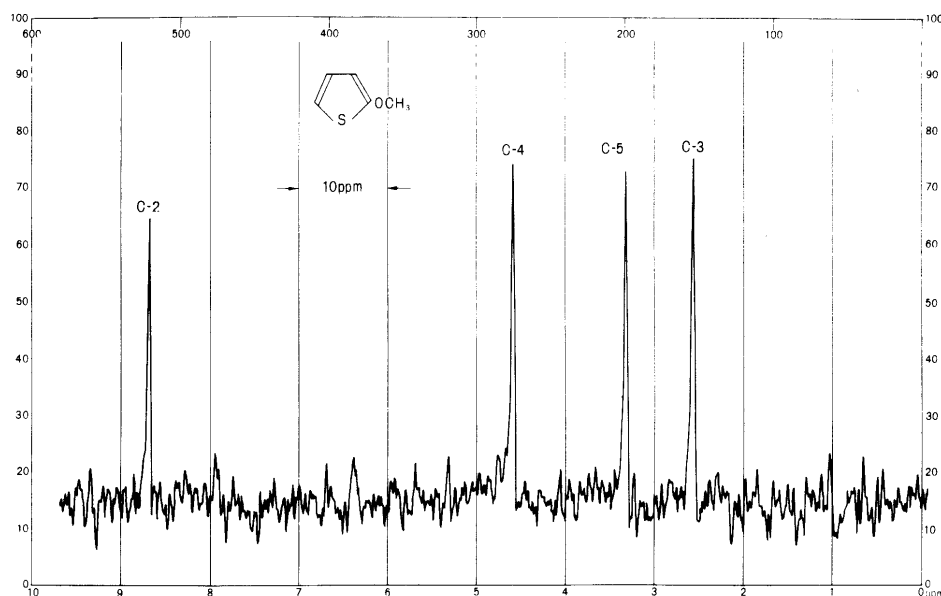


図4 2-メトキシチオフェンのプロトンスピンドカップラ

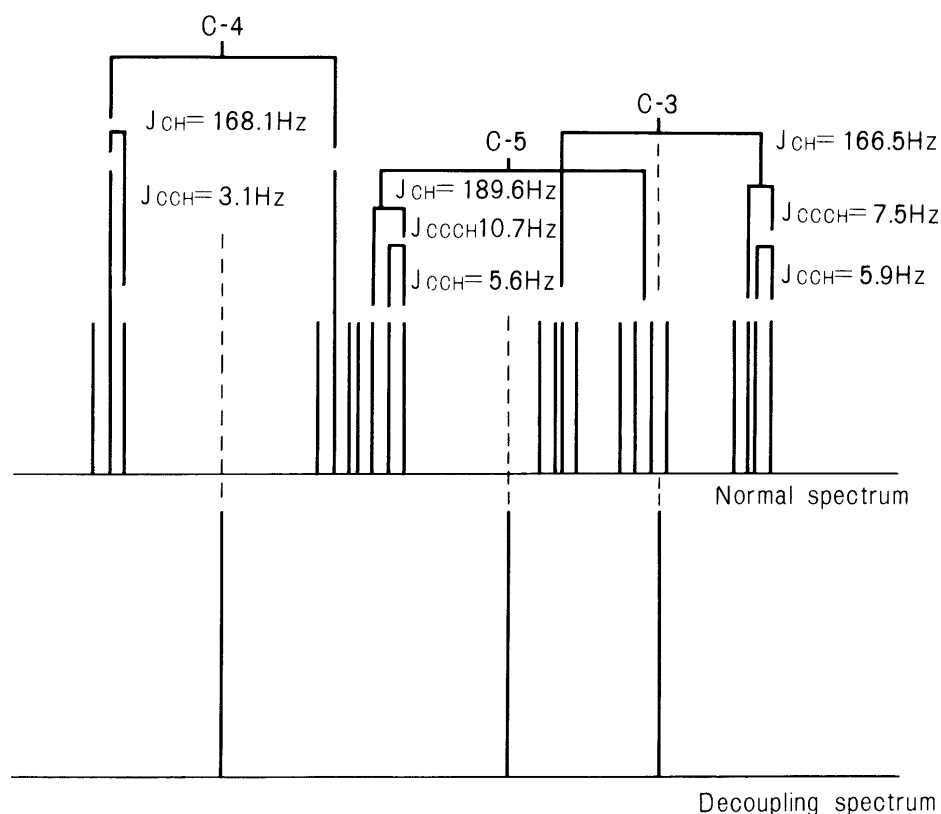


図5 2-メトキシチオフェンの測定結果よりの予想スペクトル

よいと思われる。その大きさの程度と物理的・化学的パラメータとの相関は考慮中であるベンゼンモノ置換体の電気陰性度との相関⁷⁾については報告されている。(4)他の位置の¹³Cシフトの変化の状態は、置換基に対してm-位の炭素についてはほとんど変化はなく、O-, P-($-\text{S}-$ を $-\text{C}=\text{C}-$ とみると⁸⁾)については、置換基の配向の状態より環の共鳴効果によると考えられよう。

3.2 結合定数

デカップリングスペクトルだけでは正確なアサインは不可能なので、さらに各スペクトル部分のみを拡大して測定した。そのスペクトル例を2-CHOチオフェンで示す。(図7)。また、その測定結果を表2、表3に示す。

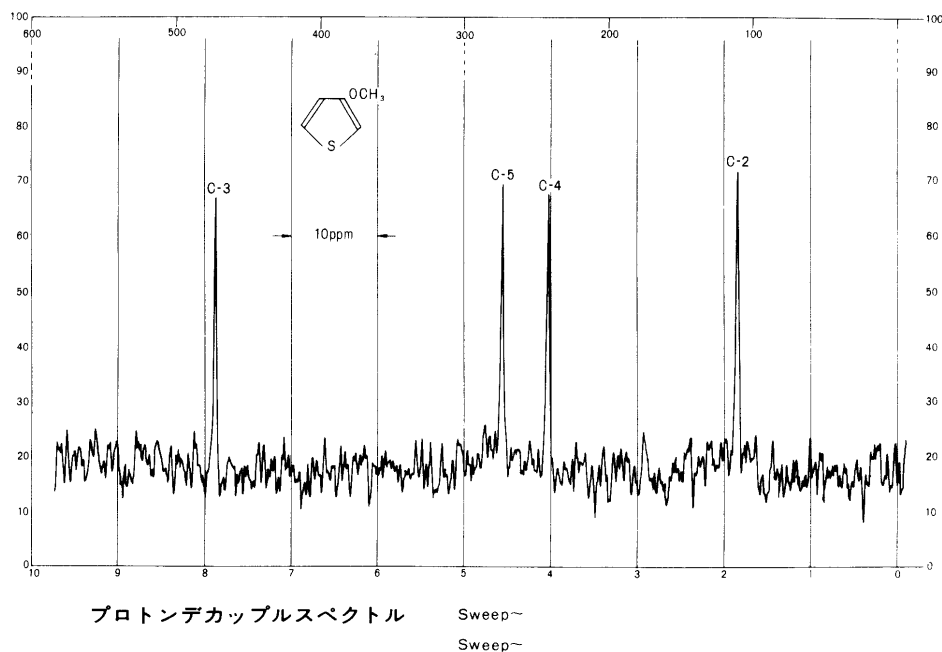
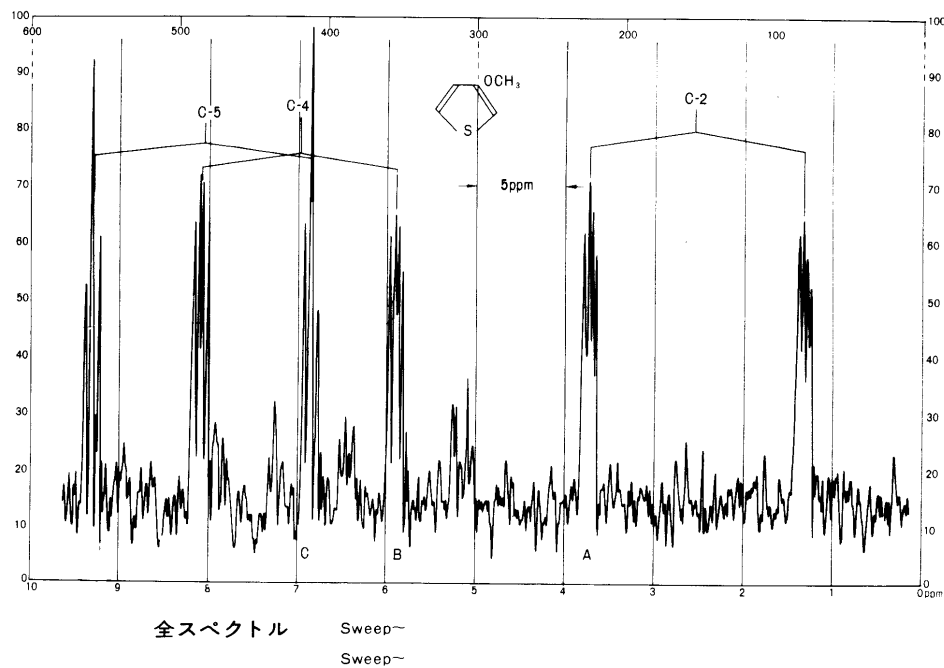
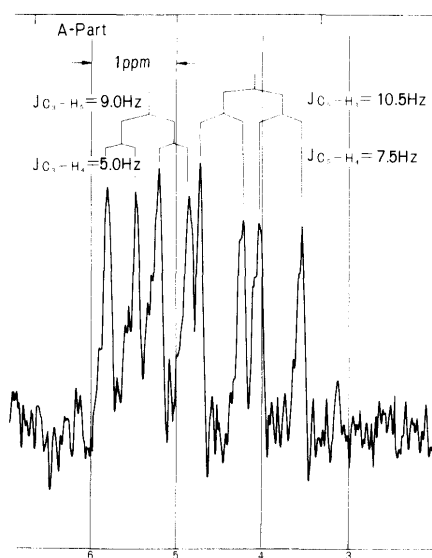
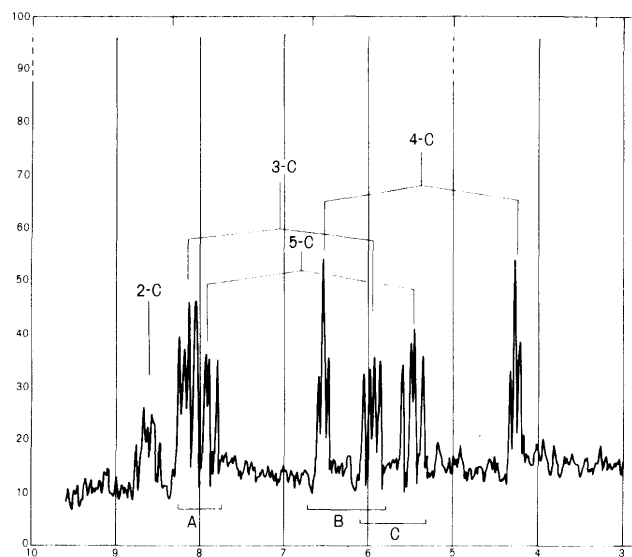
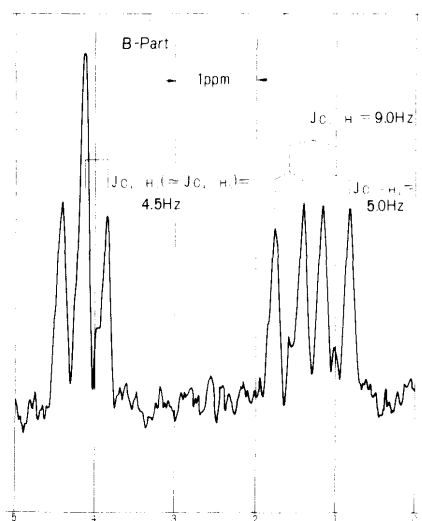


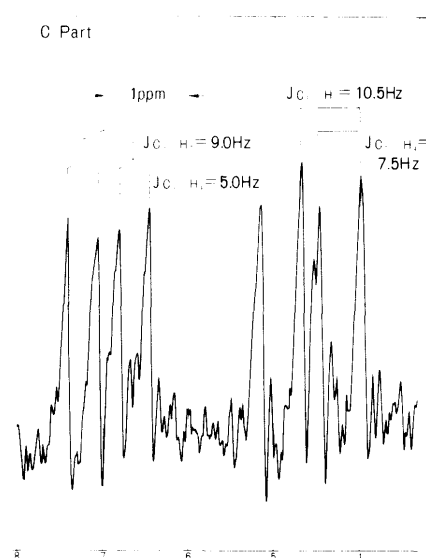
図6 3-メトキシチオフェンの¹³Cスペクトル



A部分拡大スペクトル



B部分拡大スペクトル



C部分拡大スペクトル

図7 2-ホルミルチオフェンの拡大スペクトル

参考文献

- 1) J.D Baldeschwieler and E.W.Randall: Chem. Rev. **63**, 81, (1963) **63**
- 2) K.F.Kuhlman and D.M.Grant: J.Am.Chem. Soc. **86**, 2977, (1964)
- 3) K.Tori, and T.NakagaWa: J.phys.Chem. **68**, 3163, (1964) wa
- 4) One example for 5-Memberring T.F.Page, J.T.Alger and D.M.Grant: J.Am.Chem.Soc **87**, 5833, (1965)
- 5) J.H.Goldstein, and G.S.Reddy: J.Chem.phys. **36** 2644 (1962)
- 6) G.Govil: J.Am. Chem. Soc(A) 1420 (1967)
- 7) H.Spieseket and W.G.Shneider: J. Chem. Phys., **35**, 731 (1961)
- 8) A. Streitwieser: "Molecular Orbital Theory for Organic Chemist" John Wiley & Sons Inc, New York, London (1961) P117.

海水分析用連続比色装置の試作

綿 拔 邦 彦*

■海水の現場分析

海水中の化学成分は、採取後できるだけ早く分析することが必要である。また、海の様相を知るために多数の試料を連続的に採取しなければならないこともある。このように多数の試料を迅速に処理するために、分析操作を1段階でも少なくする工夫が必要であり、自動分析、連続分析のための装置の開発が必要となる。

筆者はKH-67-1(1967年8月)とKH-68-4(1968年10月より1969年3月)の2回、東京大学海洋観測船白鳳丸に乗船し、海水の現場分析を行なった。ここではこのときに用いた連続比色分析装置について述べることにする。

KH-67-1ではSilicate-Siの分析にシーケンシャルサンプラが用いられた。これは101日立分光光度計用に設計されたもので、サイホンを利用した簡単な装置であるが、次つぎと試料を処理することができる。(図1)サイホン利用によるセルの洗浄(液の入換え)はかなり能率がよく、20%程度のtransmittanceを示す試料を測定したのち、蒸留水の1回の洗浄で99%、2回で99.9%に回復する。しかし、廃液パイプに金属部分があるため、酸性の溶液を長時間入れておくのは好ましくない。この分析の記録はレコーダに書かせるが、光度計の操作は手動で行なった。

KH-68-4では、フローセルが使用されたが、これは139日立分光光度計で自動ピペット、フラクションコレ

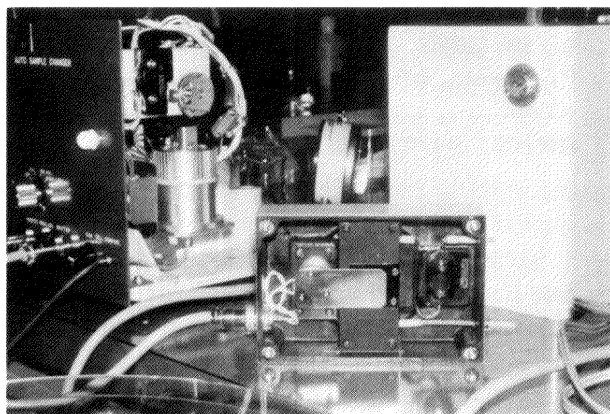
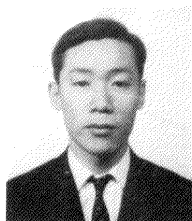


図 1

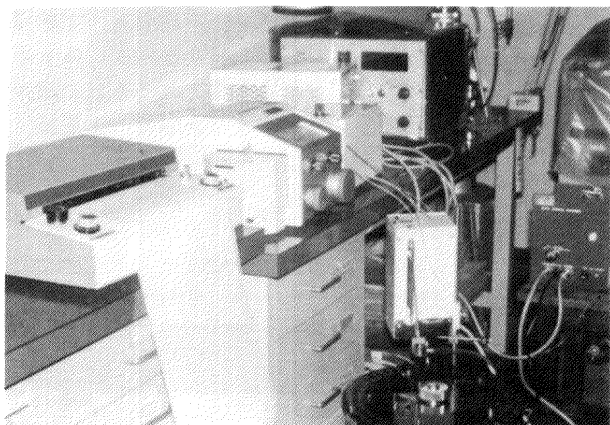


図 2

* 東京大学教養学部 化学教室

クタ、レコーダと併用して自動分析装置として使用された。(図2)

この装置の概要を図3に示す。この装置を作るにあたり次のような問題があった。

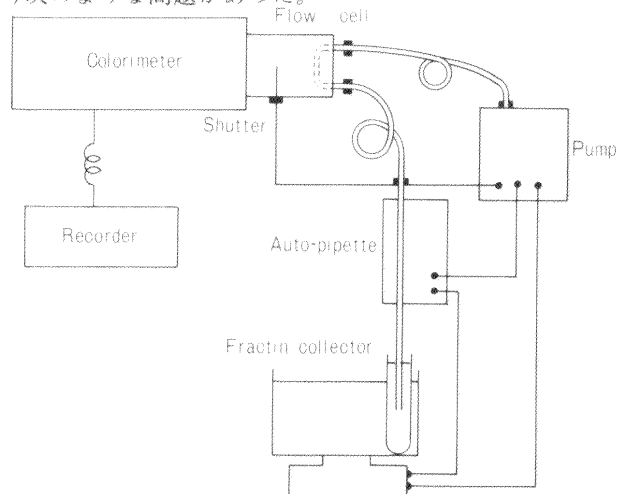


図3 Diagram of the apparatus used in flow cell method for the determination of nitrate

■マイクロスイッチの改良

用いたフローセルは図4に示すようなもので、試料溶液がセルを満たしA点に達したときシャッタが開き、このときの吸光度を記録計が記録する。排液が行なわれて液が再びA点を通るとき、シャッタが閉じるようにセッ

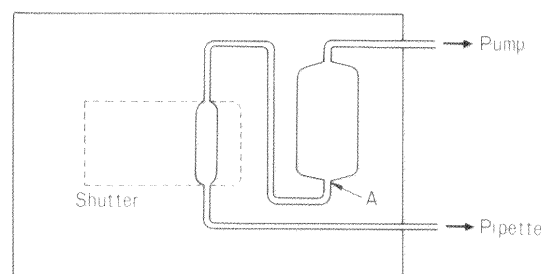


図 4 Flow cell

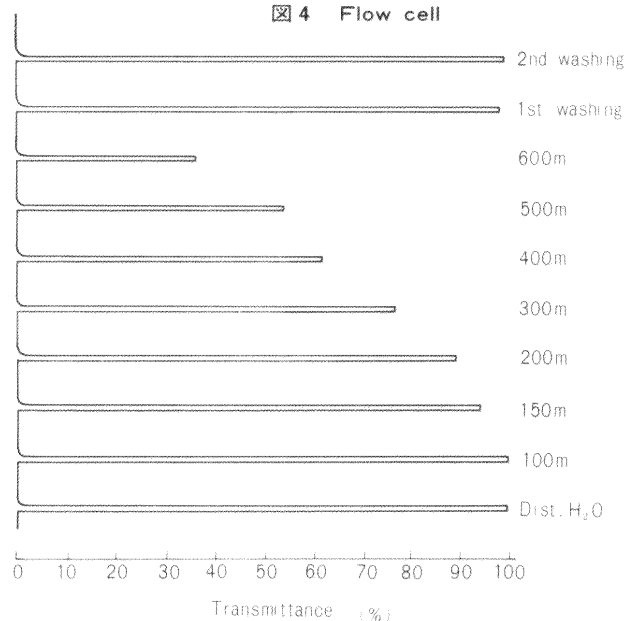


図5 One of the record of determination of nitrate-N

トされた。市販品ではシャッタの開いている時間が約3秒で、これでは分光光度計のレスポンス“fast”側にしても十分なレスポンスは得られず、記録計の針は一瞬にして吸光度を記録するだけである。そこで、新しいツメを作り、8秒間シャッタが開くようにした結果、図5に示すように、ある時間一定吸光度を記録するようにすることができた。シャッタの開いている時間はこれより長くすることもできるが、試料溶液がセルを満たさないうちにシャッタが開いたり、セルが空になったときにもシャッタが開いていたりしてまずい。ポンプ、オートピペットのストローク、溶液輸送用のチューブの長さなどから適当な長さに定めるべきである。

■フラクショナルコレクタ

普通のフラクショナルコレクタはある方向にはツメにより動くが、逆の方向には自由に動くようになっている。これでは動揺の激しい船上では用いいることができない。そこでいずれの方向にもツメで動く柴田化学製のものを利用した。この場合には比色管で発色させた試料をフラクショナルコレクタ用の試験管に移す必要があり不便である。比色管そのものをセットできるようなフラクショナルコレクタが望ましいが、これは製作可能である。

■海水分析用連続比色装置の動作

これらのものをセットしたときの装置の動きを図6に示す。同図には、オートピペット、ポンプピストン、分光光度計のシャッタ、フラクショナルコレクタの動きが示してある。ポンプの周期が60秒であるため1サイクルは60秒で、これにマイクロスイッチが付いている。

まず、ピペットが下がり、試料溶液中にはいる。この間ポンプはゆっくりと吸入行程にはいる。ピペットが下で停止して試料の吸入が続けられる。12秒後にピペットが上昇を始める。ピペットが完全に上昇し終わるとわずかに傾き、その先端は排水用受け皿の上にくる。20秒後ポンプは排水行程にはいり試料溶液を排出する。排出液は排水パイプを通り試料には戻らない。再びピペットが下がり、同じ操作を繰り返す。このときはシャッタが開き、吸光度を記録する。排水が終わるとフラクショナルコレク

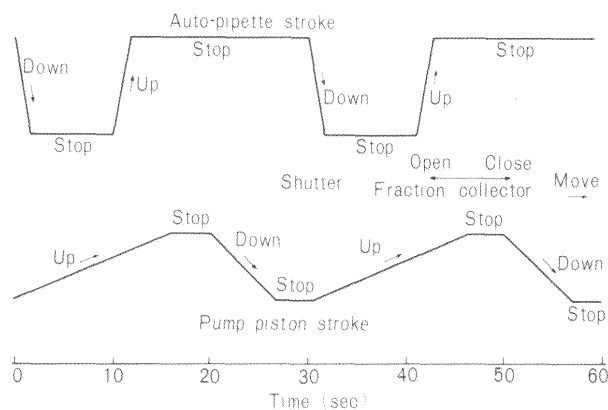


図6 Movement of apparatus

タがひとつ送られ操作は終了する。この操作では最初の1回はセルの洗浄に使用され、2回目にセルにはいった試料で吸光度が測定される。nitrate-Nの測定を行った例を図5に示す。

同図に示すように30% transmittanceの測定後、1回の洗浄で98.5%、2回の洗浄で99.9%に回復する。また、15回～20回の操作中のブランクのずれはおよそ1%である。

この装置により連続的に1分間1試料を処理することができる。この場合、発色がじゅうぶん安定であるものについて行なうのが望ましいことはいうまでもない。発色時間に制限のあるものでは操作はめんどうになる。

この装置を実際に船上で使用すると種々の問題が生ずるが、これらは改良によって解決できるもので、このような装置が今後も利用されることになろう。

これらの装置の開発は東京大学海洋研究所堀部純男教授、坪田博行助教授の努力によるものである。

参考文献

- 1) 黒田正男: The Hitachi Scientific Instrument News, 8 360 (1965)
- 2) P.G.Brewer, J.P.Riley: Deep Sea Research 12 765 (1965)
- 3) 綿抜邦彦: 分析化学 18 1280 (1969)

205形 日立炎光光度計について

内野 興一*

炎光光度計は臨床検査室において血清および尿中のNa、Kの測定に不可欠の分析機器といわれている。特に近年、分析すべき検体数の急激な増加と医学の進歩により一層能率的に、しかも、厳密な分析値が必要とされてきている。このような要求にこたえるために開発された装置が205形日立炎光光度計である。本装置は、リチウム内部標準による積分方式を採用して測定精度を向上させ、また、2元素同時定量方式および濃度直読方式によって能率向上を図っている。このため、従来の炎光光度計によって得られる分析値よりさらに有効数字を1ケタ多く測定することができ、そのうえ、100検体についてNaとKとを測定するのに要する時間は、標準液による較正、

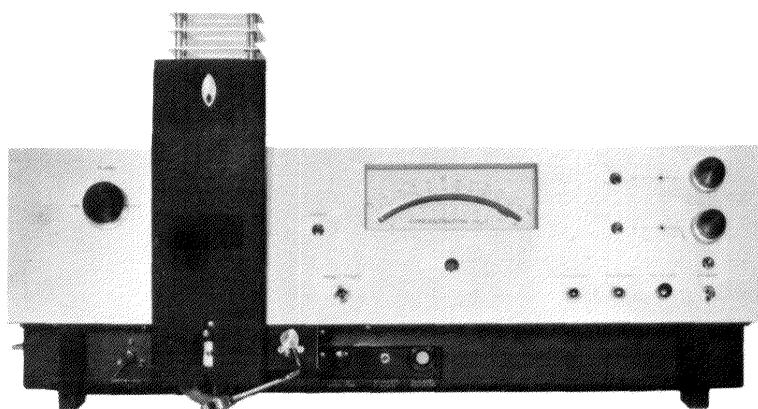


図1 日立205形 炎光光度計

* 日立製作所 那珂工場

検体の測定、測定値の書き写し、検体の取換えなどを行なってもわずか1時間程度ですむ。

■能率の向上

臨床検査におけるNa、Kの測定のように多数の検体を連続して測定するという分析作業において、分析を迅速化するには炎光光度計として次のような機能を備えていることが望ましい。

- (1) Na、Kが同時に測定できる。
- (2) 検量線を作成する必要がある。
- (3) 標準液による再校正の回数が少ない。

また、迅速な測定の条件として見落とされがちであるが、メータの指針にふらつきがある場合には読取るのに予想外の時間と労力が必要となる。これは時間の浪費ということばかりでなく、測定者を疲労させ、読み誤りを引き起こすことさえ考えられる。したがって次のような条件もまた大せつである。

- (4) メータの指針が静止していること。

以上、あげた条件を満足させるため、205形日立炎光光度計では次のような方式が採用されている。

- (1) 2元素同時定量方式
- (2) 濃度直読方式
- (3) リチウム内部標準方式により高度の再現性を得ているので1回の濃度校正で長時間にわたって測定を継続できる。
- (4) 積分方式を採用しているのでメータの指針のふらつきは全くない。

■精度の向上

臨床検査分野におけるNa、Kの定量でもう1つ重要なことは分析精度である。分析精度は炎光光度計自体の性能に基づく部分と測定者の熟練度に基づく部分とに分けられる。

装置上の問題は、試料の吸入速度の変動、あるいはフレームの燃焼条件の変化などによって測定値が変わるといものである。これはリチウム内部標準方式によって解決することができる。

リチウム内部標準方式とは、分析しようとする検体にあらかじめ一定量のリチウムを添加しておき、これを炎の中に導入すれば炎からは分析しようとするNa、Kの光および添加されたLiの光が放射され、これらを同時に観測し、Na、KをそれぞれLiとの比として測定するという方式である。たとえば、試料の吸入速度が減少して炎から放射される強度が減っても、その減り方の程度は3元素とも同じであるから、Na/LiおよびK/Liの値は変わらない。すなわち、Li内部標準方式によれば炎からの放射強度の変化は測定値に影響を与えない。この方式を採用することにより非常に再現性が得られ、測定値の信頼性はきわめて高くなる。

測定者の熟練度に基づく部分としては、測定者の読取り精度がある。炎から放射される光の強度は、本来、ある程度の変動をもっている。したがって、光強度を電気信号に変換しただけで直接メータに表示させると、その指示値はふらつきをもつことになるが、ふらついている指示値の中心値を正確に読取るにはかなりの熟練を必要とする。これを解消する手段として信号量を一定時間積分し、ホールドした値をメータに表示すれば指示値は全く静止しており、この場合の読取り精度は測定者の熟練の程度によらない。

Li内部標準方式および積分方式は、測定精度を向上さ

せるばかりでなく、前項で述べたように能率向上にもすぐれた効果をあげることができる。

■装置の構造

205形炎光光度計はLi内部標準方式と積分方式とを巧みに組合わせることによって、Na、Kともに測定値の変動係数0.6%以下という非常に再現性の実現できた。

図2に本装置の動作原理図を示す。炎からは試料中のNa、Kおよび添加されたLiの光が放射される。これらの光は炎の回りに置かれた干渉フィルタを通過して、Na、KおよびLiの光に分けられ、それぞれの検知器にはいて電気信号に変えられる。それぞれの電気信号は独立した積分器で同時に積分されていき、リチウムの積分器の信号量が一定量になったとき、NaおよびKの積分値を同時にホールドし、まずNaの値がメータに表示され、次いでKの値が表示される。

さらに、より一層再現性を高めるため、本装置では特別に開発された安定性の高いしかも燃焼音のないバーナが採用されている。バーナの点火は燃料ガスのコックと連動して自動的に点火される。

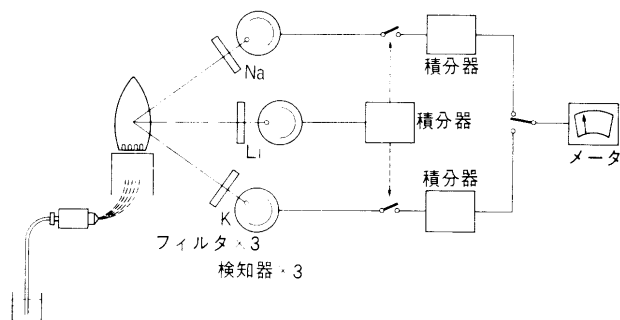
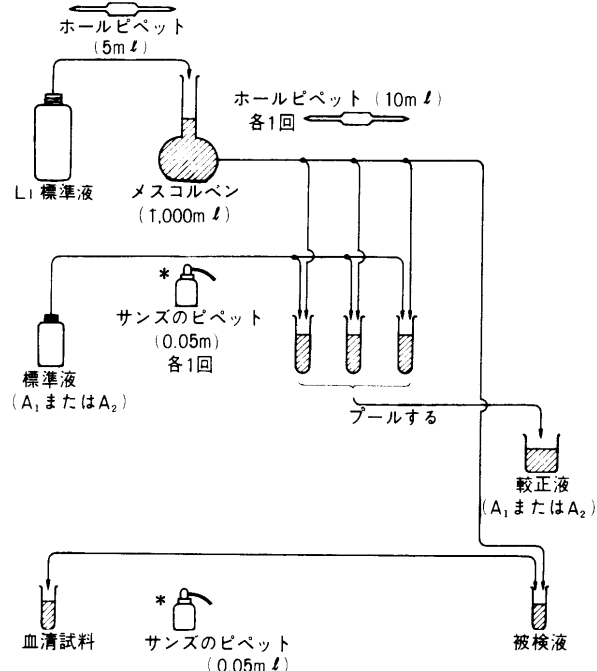


図2 動作原理

■測定方法

本装置には血清用、尿用の標準セットが付属されており、これによって濃度目盛の校正および検体の分析が容易に行なえる。校正液および被検液の調製のフローチ



* 同じものを使用する。ペダーソンのビペットももちろん使用できる。その場合には、標準液、血清試料とも同じペダーソンのビペットを使用する。

図3 校正液、被検液の調製の一例

ャートは図3に示すとおりで、標準および検体はすべてLi希釈液によって希釈する。本装置のメータは図4に示すとおりで、図3で調製されたA₁校正液でA₁合わせを、A₂校正液でA₂合わせを行なって、装置を校正する。測定者は測定すべき検体を次々に測定し、その濃度をメータの目盛から直読する。

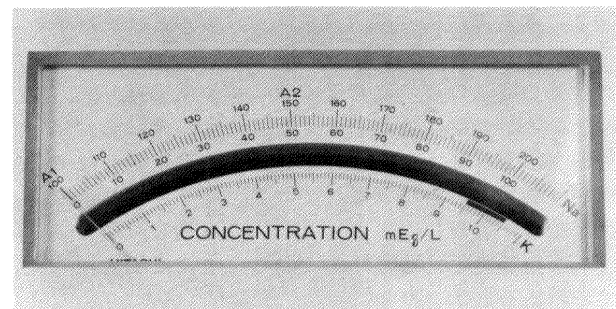


図4 日立205形 炎光光度計のメータ

■測定モード

メータによって濃度を読みとるという方法が基本であるが、デジタルボルトメータあるいはレコーダに表示することも可能である。デジタルボルトメータの場合は、1台でNa、Kを順次読出すことも、2台を用いてNa、Kを別々に同時に表示することもできる。また、オートダイリユータ、オートサンプラなどと組合わせての自動測定を行なう場合を考慮して積分開始、印字指令、元素識別などの信号端子を備えている。

■測定例

同一血精試料を300回繰返して測定し、その30回ごとの測定値について変動率を計算した結果は表1に示すとおりであり、再現性は非常に良好であった。また300回の測定に要した時間は標準液による濃度校正、測定および測定値の読取りなどすべての時間を合計して、約2時間半であった。

種々な標準血清を測定した結果は表2に示すとおりであり、標準血清の表示値とよく一致していた。

表1 測定値の変動率

元素 No.	Na	K
	%	%
1	0.21	0.17
2	0.19	0.45
3	0.15	0.45
4	0.14	0.20
5	0.13	0.28
6	0.14	0.21
7	0.12	0.18
8	0.14	0.31
9	0.13	0.16
10	0.19	0.16

濃度：Na 151mEq/L 積分時間： 5 秒
 K 5.5 " 測定回数： 各30回

表2 標準血清の分析

標準血清	元素	表示値	測定値
CALIBRATE①	Na	122 mEq/L	122.4 mEq/L
	K	3.5	3.58
" ②	Na	134	133.8
	K	5.0	4.97
CALIBRATE③	Na	147	147.1
	K	6.5	6.49
LABTROL	Na	144	142.2
	K	4.4	4.32
MONITROL	Na	139	138.9
	K	4.2	4.26
VERSATOL	Na	140	140.3
	K	5.1	5.07

205形日立炎光光度計を使用して

齊藤正行*

やっと日立らしい炎光光度計ができたと感じたのが私の第一印象である。

まず、本器による分析値が信頼できるものであるかどうかを検討するため、国際的に広く用いられているVersatal系を用いて検量線を吟味してみた結果が図1である。まず問題ないと思う。次に、本器に付属している標準水溶液はNa、K、Liだけで、被検液中にはCa、Mg、などが混在するので、それらの干渉が心配されるが、Verstalはそれらが被検材料と同様な条件であり干渉なしと考えてよさそうである。しかし、念のために同じく第一化学より市販されている混合標準水溶液を被検液代わりに採量測定したところ表1のような表示値を示し、問題ない

と考える。

こういう根本問題を解決したのち、本器の再現性をわたくしなりに調べてみた。条件としては、本体をセットする際に右側面パネルを調整し、以後毎日の測定の際にはここはふれないで前面パネルだけを用いるという実用性を要求した。その成績は表2に示すとおりで十分満足すべきものであった。この際バーナへの水冷はこれをストップしてもあまり変化は見られなかった。しかし、理論上は水冷をしたほうが無難であろう。

実際に用いてみて最も注意すべき点は、標準液の作成と試料の作成を全く同じピペットで行なうということである。この点は最近超微量採量がルーチン化されたため

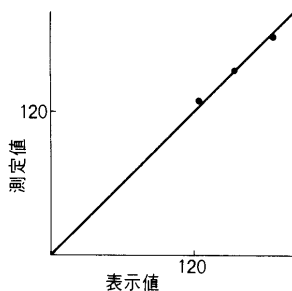
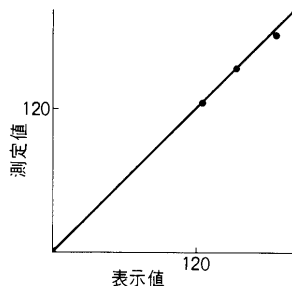
* 東京大学 医学部 付属病院分院

特に気を付けなければならない点で、たとえば、Sanzのピペットで0.02mlの標準液をとりLi液4.0mlを入れ(201:1)たのと、200mlメスコルベンにLi液を目盛まで入れそれにホールピペットで同じ標準液を1.0ml加えたのでは必ずしも同じとはならない。しかし、実際に患者試料は前者によるのであるから、後者をもって目盛を合わせると被検液の値が低めまたは高めに出るという現象が生ずる。したがってあらかじめこの差を吟味し、差がなければラッキーとして後者を規準とし、差があるとき

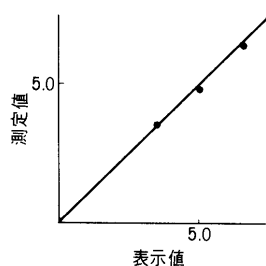
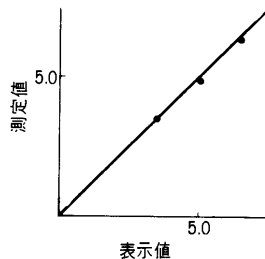
図1 Reference Serum による検量線

条件：国際的に市販されているVersatal系の検量曲線作成用Reference serum "Calibrate" を用いた。

Calibrateの表示値			M205による測定値	
Na	122		123	122
"	134		134	134
"	147		146	146



Calibrateの表示値			M205による測定値	
K	3.5		3.5	3.5
	5.0		4.9	4.8
	6.5		6.4	6.4



は前者で毎回標準液を5本くらい作り、これを全部まぜて(ピペッティングの誤差を平均化して精度を上げる)規準液として用いるのが無難のように思う。それと念のためにVarsatal系で検量線を吟味してみることである。

今後、本器に望むことは測定の自動化である。血清を並べてスイッチを押すと自動希釈されて次々と炎光光度計に吸込まれて行き、データがプリントアウトされるというシステム化されたものに発展させてほしい。

表1 Ca, Mg の干渉

条件：Na, KだけをLi液で希釈したものを規準とし、Ca, Mgを含むNa, K液を測定

この混合液の表示値は Na 145 mEq/L

測定値	
Na	K
145	4.9
146	5.1
145	4.9
146	5.0
145	5.0
146	5.1
145	5.0
145	5.0
146	5.0
145	5.0

K 5 "
Ca 5 "
Mg 3 "

つまり

Na の $\bar{x}$ = 145.4 C.V. = 0.35%

K の $\bar{x}$ = 5.0 C.V. = 1.33%

表2 再現性

(1) 同時に同一標準水溶液を反覆して

測定値	
Na	K
149.5	5.0
150	5.0
"	5.1
"	5.05
"	5.0
"	"
"	"
"	"
"	"
150	5.0

つまり

Na : C.V. = 0.1%

K : C.V. = 0.7%

(2) 同時に同一血清を反覆して

測定値	
Na	K
142, 140	4.1 4.1
140, 140	4.1 4.1
140, 139	4.1 4.05
140, 139	4.1 4.0
140, 140	4.1 4.1

つまり

Na : C.V. = 0.58%

K : C.V. = 0.9 %

しかし、Naの142は推計学的に棄却できるので、それを除くとC.V. = 0.35%となる。

(3) 同一血清を毎日反覆して(二重測定の平均)

測定値	
Na	K
139	4.85
138	4.95
138.5	4.8
138	4.85
138	"
139	"
139	4.85
138.5	4.9
138	4.7

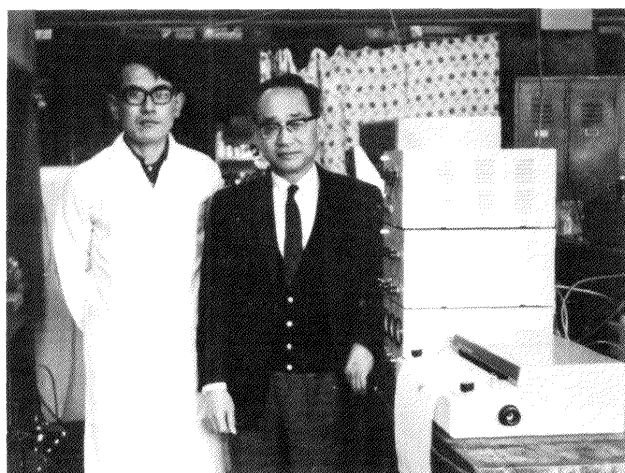
つまり

Na : C.V. = 0.19%

K : C.V. = 1.68%

熱分解-ガスクロマトグラフィの フィンガプリントテクニクの取扱い

荒 木 峻*, 保母 敏行*



保母 敏行

荒 木 峻

はじめに

ある化合物を質量分析計にかけて質量スペクトルをうる場合、また、赤外線分光器により赤外線吸収スペクトルをうる場合などに得られるスペクトルは、化合物と1対1に対応している。そのため、スペクトルすなわちいわゆる指紋（フィンガプリント）を調べることで、対象化合物の同定ができる。

同様に、熱分解-ガスクロマトグラフィにおいて、得られるパイログラムをフィンガプリントとして解釈できれば、また1つのフィンガプリントテクニクとすることができるようになる。しかし、おもに高分子化合物に対して適用されている従来の熱分解-ガスクロマトグラフィは、熱分解の方法、装置の形状、ふん囲気などがまちまちであり、統一的にパイログラムをフィンガプリントと見せせないという問題点がある。

最近、この点について少しでも改善して、標準的装置を作ろうとする努力がなされている。

一方、著者らは低分子量領域においても同定手段として使える熱分解-ガスクロマトグラフ装置の試作およびそのガスクロマトグラフ溶出成分への適用を目的とし、種々検討している。

以下に熱分解-ガスクロマトグラフィのフィンガプリントテクニクの取扱いに関する研究状況について概観してみたい。

1 従来の研究

1.1 高分子化合物

高分子化合物の熱分解生成物をガスクロマトグラフにより分離し、得られるクロマトグラムから分析を行なうという方法は、1954年 Davison ら¹⁾により最初に提案された。

高分子化合物は、そのままの形では気相で分析を行なうガスクロマトグラフィの対象にならないことはいうまでもない。そこで、高分子化合物を化学反応や熱分解などによって低分子化合物に変えてガスクロマトグラフにかけて分析しようという考えが基礎になってこの手法が発達した。

すなわち、高分子化合物の定性分析、高分子分解機構および構造解析の分野で種々の試みがなされ、成果をあげてきた。^{2)~16)} また、同様のことが天然有機化合物の分析にも利用されている。^{17)~18)} ここで一番問題となるのは熱分解装置である。今日までにフィラメント法、加熱炉法、封管法そのほか種々のものが考案され、検討されている。これらの方法のうち、前2者はキャリヤガス流路中で行なえるため、よく使われている。しかし、研究者により装置の材質、分解温度、分解ふん囲気などがまちまちである。また、再現性に一番大きく影響する分解温度の調整がむずかしい。そのために、一般性のあるデータとして利用できないという問題があった。

これに対し、最近、レーザーによる分解法¹⁵⁾ およびキューリー一点温度を利用する誘導加熱熱分解法^{16)~19)} が注目されるようになった。これは、パイログラムが単純であるという特長と再現性がよいなどの理由からである。特に、キューリー一点温度を利用した方法は、安価であること、分解温度が一定に設定できることなどのため熱分解の標準的方式となり、広い範囲の高分子化合物に適用されて、フィンガプリントテクニクの1つとなりうるものと思われる。

1.2 低分子量化合物

高分子化合物への熱分解-ガスクロマトグラフィの適用の成果が認められるにつれて、低分子量化合物への適用の価値も検討されるようになってきた。

一方、ガスクロマトグラフ溶出成分の同定法として利

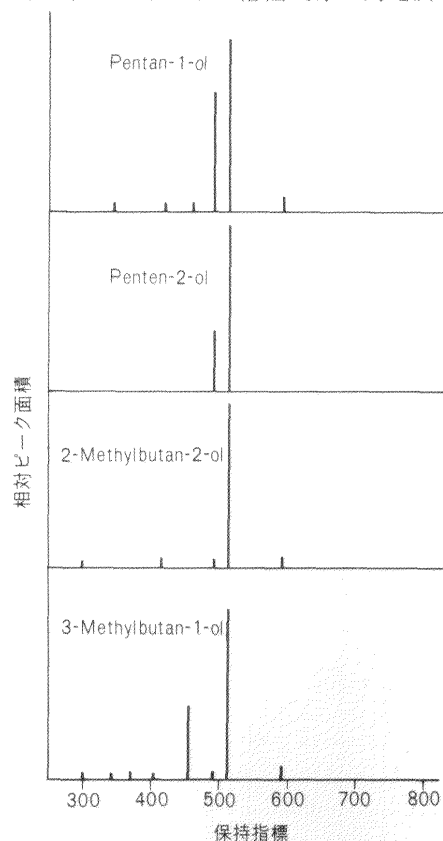


図1 アルコール熱分解生成物の保持指標による表示²⁰⁾

* 東京都立大学 工学部

用できるのではないかという考えからも検討されはじめている。

低沸点化合物の熱分解法は、ほとんど熱分解炉法である。これは、キャリアガス流路中に石英、ステンレスあるいは金などのパイプを接続し、この部分を加熱して試料を分解するものである。しかし、この方法は高分子化合物の場合と同様に、熱分解部の構造、材質ばかりでなく、設定条件も研究者ごとに異なるため、得られるデータの相互の比較がむずかしいし、また、その表示法もまちまちである。次に2、3の例を示す。

Dhont²⁰⁾は、クロモソープのつまった石英管を炉の中

に置き、出口をガスクロマトグラフ分離管につなぎ検討している。対象とした試料は脂肪族アルコールである。得られるパイログラムは生成する炭化水素によるものである。Dhontはこのパイログラムを保持指標を使って表示している。図1に結果の一部を示す。

Wolfら²¹⁾は、ステンレス管(外径 $\frac{3}{8}$ in, 長さ 14 in)を熱分解管として200~1,000°Cの間で用い、20種の化合物に対し適用している。この場合、化合物の種類に応じて分解温度を変えている。結果の表示法も複雑で、パイログラム上の成分をその含有量に応じて、表示する方法をとっている。

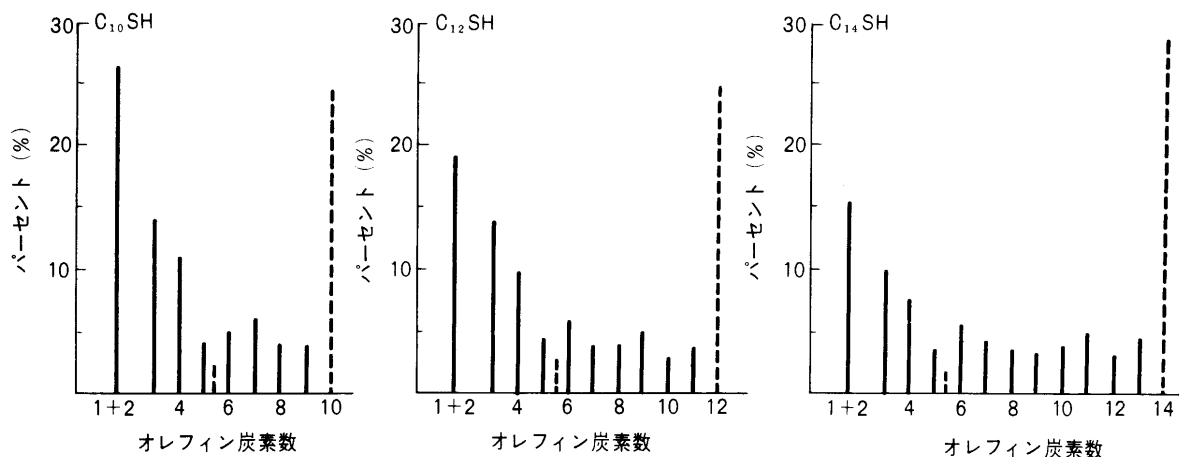


図2 メルカプタンの熱分解ヒストグラム²²⁾

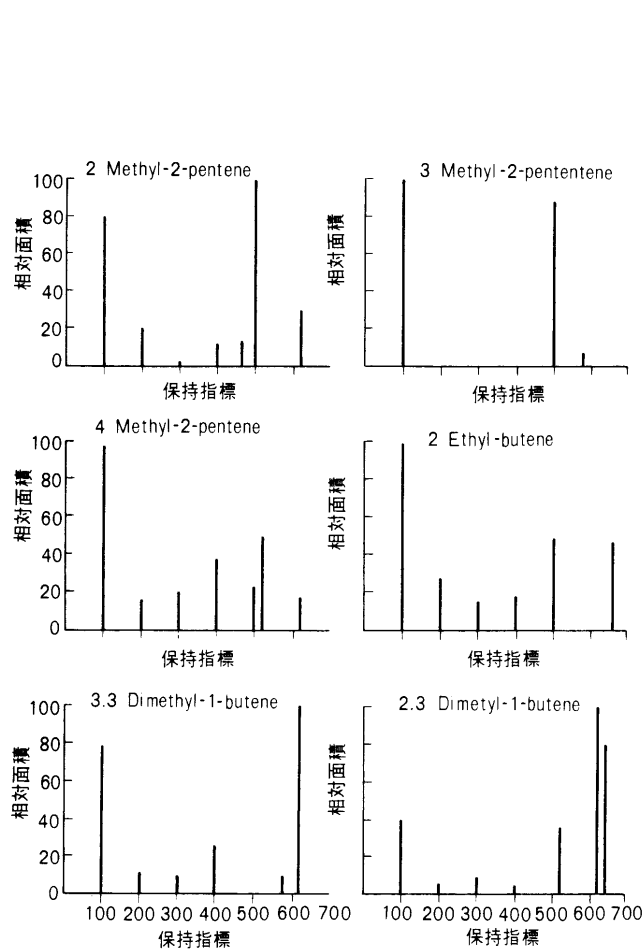


図3 C_6H_{12} 異性体のパイログラム²³⁾

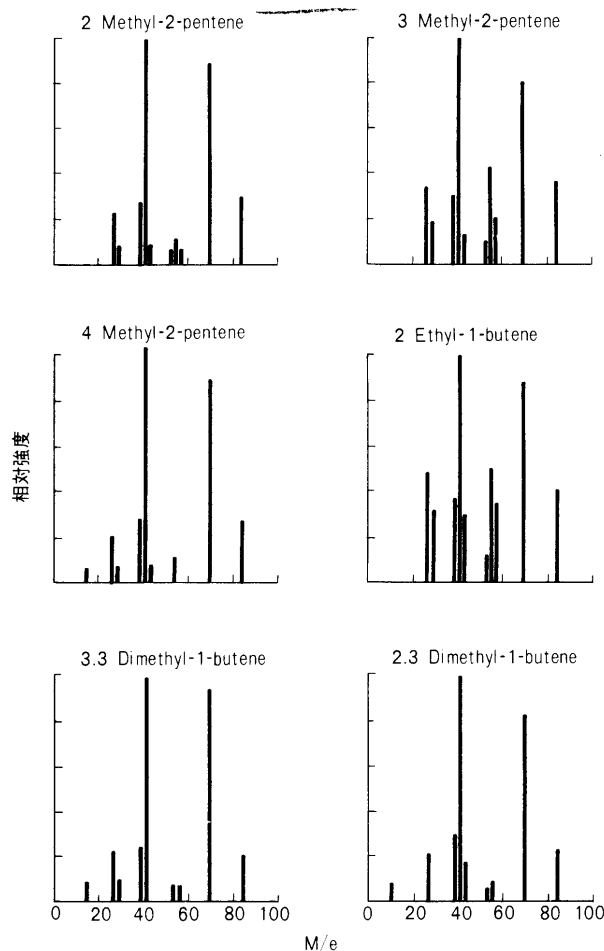


図4 C_6H_{12} 異性体の質量スペクトル²³⁾

Levyら²²⁾は、ガスクロマトグラフ溶出成分を同定する目的で装置を試作している。長さ90cmの細い石英管をコイル状に巻いて炉の中に入れ、熱分解装置としている。炭化水素、エステル、アルコール、メルカプタンなどを対象とし、ヘリウム気流中580～650℃においてパイログラムを得ている。Levyらはパイログラムを質量スペクトルにたとえており、特長的なものが得られることを報告している。表示法としては図2に示すように、オレフィン炭素数を横軸にとって表示している。

さらに、Fanterら²³⁾は、内径0.04in、長さ20inの金のパイプを直径1/8inに着いて炉内に入れ、熱分解装置としている。各種炭化水素について600℃で熱分解し、パイログラムを得ている。6種のC₆H₁₂異性体についての結果を図3に示す。図4に示す同じ化合物の質量スペクトルと比べてこの方法のすぐれていることがわかる。この表示法のほかに、Fanterらは保持指標に区切りをつけて、たとえば525～529の間にはモルパーセントでどのくらい

の大きさのピークがあるかを表示し整理する方法もっている。

以上に示したように、各人各様な分解炉を用いて検討している。そのため、それぞれの結果を比較するうえで障害が生じていることは明らかであろう。

なお、熱分解管および充てん物の材質としては、Verzele²⁴⁾は、金が一番不活性であり、フィンガプリントテクニックに利用するには最適としている。

また、結果の表示法で、保持指標を共通の目盛とすることはむずかしくないものと思われる。熱分解法ではないが、Juvetら²⁵⁾も光分解生成物のガスクロマトグラムの表示に図5に示すように保持指標を用いている。

熱分解法以外の分解法としては、Thompsonら²⁶⁾およびBerozaら^{27)～30)}による接触水添分解反応を用いた方法が注目される。これは、試料を炭素骨格を保持した飽和炭化水素に変えて同定しようとするもので、有利な方法の1つである。

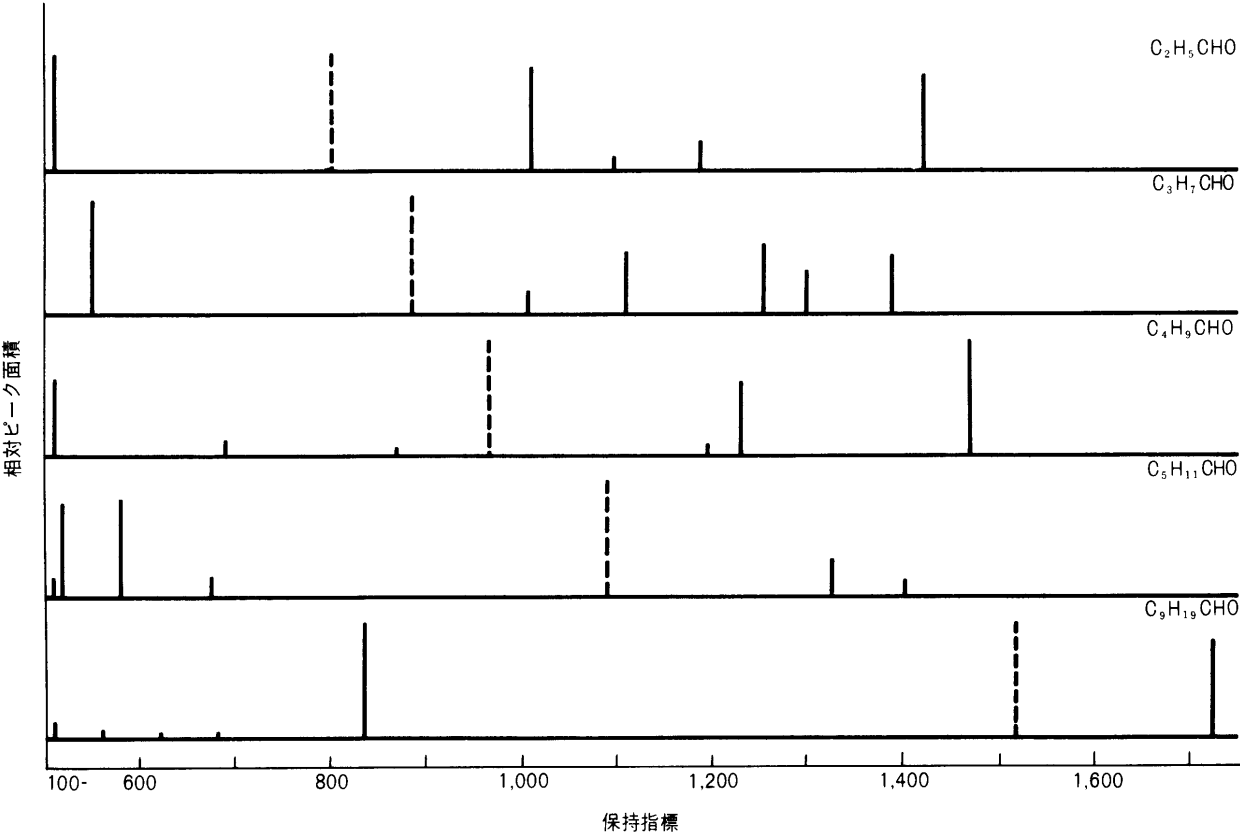


図5 n-アルデヒドの光分解²⁵⁾(点線は親ピークの位置)

1.3 著者らの方法

著者らは活性アルミナを充てんしたステンレス管(内径4.8mm、長さ8.3cm)を分解管とする装置を作り、フィンガプリントテクニックによるガスクロマトグラフ溶出成分の同定を行なうべく検討を進めている。^{31)～37)}図6、図7にその概要を示す。ガスクロマトグラフ溶出成分の一部を特殊な流路切換エックを用いて熱分解流路に送り込み、着目成分だけを分解してパイログラムをうることができる装置である。

この装置をC₆～C₁₀アルキルベンゼン、C₁～C₄脂肪族アルコール、酢酸エステル、酪酸エステル、ケトンなどに適用した。その結果、パイログラム上に現われる成分は大部分が炭化水素であり、そのほかに水および一酸化炭素があることがわかった。パイログラムの特長は、炭

素骨格を保存した炭化水素のピークが大きいことにある。ほかの炭化水素のピークについても化合物ごとにその生成率が異なり、それぞれを十分区別できる。水と一酸化炭素の生成比は、もとの化合物がアルコールであるかエステルであるかを判定する場合などに補助的に役立つ情報となる。

以上の結果は応用範囲もまだ狭く、今後多種類の化合物に適用して検討する必要がある。その場合も、基本的には炭化水素を生成させて、それらによるパイログラムから同定することを考えている。これは、保持指標を使ってフィンガプリントとして表示する場合、炭化水素類の保持指標のデータが多いこと、したがって解析も楽であることなどの理由によっている。

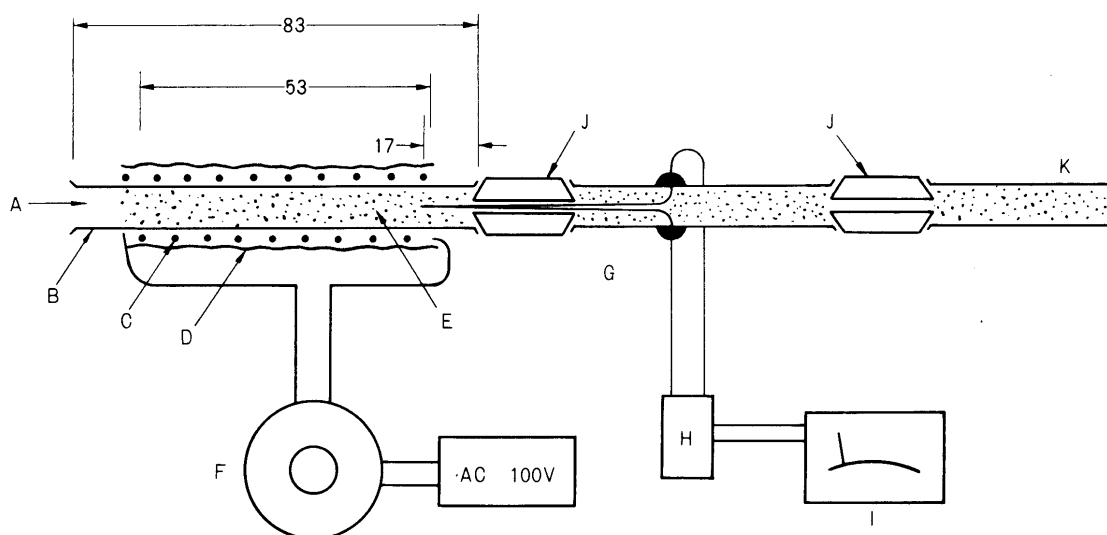


図6 熱分解装置

- | | |
|---------------------|-------------------------------|
| A : 試料 | B : ステンレス管(4.8mm i.d.×83mm L) |
| C : ニクロム線 | D : ガラストープ |
| E : アルミナ(40~60メッシュ) | F : トランス |
| G : 熱電対(Pt/Pt-Rh) | H : 零接点 |
| I : メータ | J : ジョイント |
| K : 分離管 | |

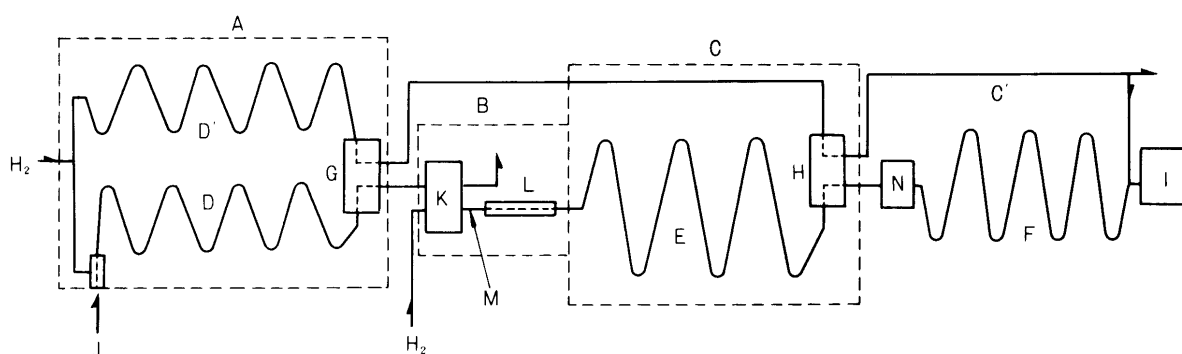


図7 流路系

- | | |
|--------------------|----------------|
| A, C : ガスクロマトグラフ | B : 熱分解室 |
| D, E, F : 分離管 | G, H : 熱伝導度検出器 |
| I : 水素炎イオン化検出器 | J, M : 試料導入口 |
| K : 試料採取装置 | L : 熱分解管 |
| N : 芳香族化合物および水除去装置 | |

2 将来の方向

以上のように、熱分解-ガスクロマトグラフィは現在、ガスクロマトグラフィの技術、知識だけで、ガスクロマトグラフ溶出成分そのほかの同定を可能とするものと考えられる。すなわち、この方法の確立により、迅速に、しかも安価、簡便に溶出成分の同定ができ、質量分析計や赤外線分光器の助けを必要としなくなることになる。

したがって、この方法の確立のためには残されている問題の解決が望まれる。以下に問題点の指摘とその解決の方向を探ってみたい。

まず第一に、再現性のよい結果が得られる装置が望まれる。現在、接触の反応の起こらない装置の中で一番すぐれていると思われるものは金を分解管としたものであり、次に石英であろう。一方、材質がよくても分解温度を一定にできなければ再現性が悪くなるため、温度制御の簡単なものが必要となる。

次に装置の形、キャリアガスすなわちふん囲気を統一する必要がある。これにより、得られるデータ相互の比較が可能になる。

また、得られるデータの表示法を統一する必要がある。グラフの場合、横軸には時間に対応するものが選ばれる。一般に保持指標をもとにする方法が採用されており、今後ますます普及するものと思われる。保持指標は異なる研究者、装置によるデータを比較する場合、より一致をみるからである。縦軸は現在まちまちで、モル%、面積%、最大ピークに対する面積比などが用いられている。モル%はピークの同定をしなければ求められないため使用不可能である。あとの2者は検出器の種類による差が大きい。直線領域の広いフレイムイオン化検出器の利用を標準とし、最大ピークに対する面積比を用いるのが適当と思われる。なお、この表示法と関係してパイロ

グラムをうる際の分離管をできるだけ限定し、分離管相互の保持指標の変換法を考える必要があろう。

以上、第1に再現性のすぐれている装置、第2に同じ装置およびその温度がどこでも、だれでも再現でき、互にデータの比較ができる装置、第3に化合物と1対1に対応したパイログラムが得られる装置を目標にする必要がある。これらの点を考慮し、著者らはガスクロマトグラフ溶出成分に適用できる装置の開発を検討している。全体像としては図7に示したものを基本にする。普通のカスクロマトグラフに熱分解装置を接続する。そのうしろに分解生成物を分離する第2のカスクロマトグラフを設ける。この第2のカスクロマトグラフは2つの恒温槽をもち、1つは低温用、もう1つは中高温用で、昇温および昇圧のできるものが望ましい。パイログラムの記録は2ペン式記録計による。

以上熱分解-ガスクロマトグラフィをフィンガプリントテクニックとする見方について概観したが、この分野に興味をおもちの方の参考になれば幸である。

文 献

- 1) W.H.T.Davison, S.Slaney, A.L.Wragg; Chem.Ind. (London), 1356 (1954)
- 2) G.C.Hewitt, B.T.Whitham; Analyst, **86**, 643(1961)
- 3) S.G.Perry; J.Gas Chromatog., **2**, 54(1964)
- 4) G.M.Brauer; J.Polymer Sci., Pt. C(8) **3** (1965)
- 5) J.Voigt, W.G.Fischer; Chemiker Ztg., **88**, 919 (1964)
- 6) B.Kelb, K.H.Kaiser; J.Gas Chromatog., **2**, 233(1964)
- 7) C.E.R.Jones, G.E.J.Reynolds; ibid., **5**, 27(1967)
- 8) J.L.Cotter, G.J.Knigt, W.W.Wright.; ibid., **5**, 86 (1967)
- 9) R.S.Lehrle, J.C.Robb; ibid., **5**, 89 (1967)
- 10) M.Vacherot; ibid.; **5**, 155 (1967)
- 11) J.Martinez, G.Guiochon; ibid., **5**, 146 (1967)
- 12) R.S.Lehrle, J.C.Robb; Nature **183**, 1671(1959)
- 13) A.Barbow, R.S.Lehrle, J.C.Robb; Polymer **2**, 27(1961)
- 14) G.Groten; Anal.Chem., **36**, 1206(1964)
- 15) O.F.Folmer, Jr., L.V.Azarrage; J.Chromatographic Sci., **7**, 667 (1969)
- 16) F.W.Willmott; "Advanced in Chromatography 1969" p222 Ed A.Zlatkis(1969)
- 17) G.W.Girling; J.Appl.Chem., **13**, 77(1963)
- 18) C.Kan Jr., J.R.Comberiati, W.C.Warner; Anal. Chem., **35**, 1441(1963)
- 19) F.A.Lehmann, G.M.Brauer; ibid., **33**, 673(1961)
- 20) J.H.Dhont; Analyst, **89**, 71(1964)
- 21) T.Wolf, D.M.Rosie; Anal.Chem., **39**, 725(1967)
- 22) E.J.Levy, D.G.Paul; J.Gas Chromatog., **5**, 136(1967)
- 23) D.L.Fanter, J.Q.Walker, C.J.Wolf; Anal.Chem., **40**, 2168(1968)
- 24) M.Verzele, K.V.Cauwenberghe, J.Bouche; J.Gas Chromatog., **5**, 114(1967)
- 25) R.S.Juvet Jr., R.L.Tanner, J.C.Y.Tsao; J.Gas Chromatog., **5**, 15(1967)
- 26) C.J.Thompson, H.J.Coleman, R.L.Hopkins, H.T.Rall; J.Gas Chromatog., **5**, 1 (1967)
- 27) M.Beroza; Anal.Chem., **34**, 1801(1962)
- 28) M.Beroza, R.Sarmiento; ibid., **36**, 1744(1964)
- 29) M.Beroza, R.Sarmiento; ibid., **35**, 1353(1963)
- 30) M.Beroza; ibid., **37**, 1040(1965)
- 31) 荒木峻, 保母敏行; 分析化学, **17**, 148(1968)
- 32) 荒木峻, 保母敏行; 同上, **17**, 440(1968)
- 33) 保母敏行; 分析機器, **7**, 35(1969)
- 34) 荒木峻, 保母敏行; 日化第21年会講演要旨集 **2**, P 1028 (1968)
- 35) 荒木峻, 保母敏行, 島田征人; 同上, P 1029(1968)
- 36) 荒木峻, 保母敏行, 篠田和男; 同上22年会講演要旨集 **II** P 1125(1969)
- 37) 荒木峻, 保母敏行, 篠田和雄; 日本分析化学会第18年会講演要旨集 **B 100**(1969)

THE HITACHI Scientific Instrument News
Vol. 13 No.2

昭和45年3月20日印刷 昭和45年4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 日立印刷株式会社